

# Nyomtatott huzalozású lemezek csatlakozóinak aranyozása

DR. STEINER IVÁN  
Mikroelektronikai Vállalat



## ÖSSZEFOGLALÁS

A nyomtatott huzalozású lemezek csatlakozósávjait elektrolitikus úton leválasztott kopásálló kemény arany réteggel kell bevonni. A csatlakozósávok megbízhatóságának leglényegesebb tényezői a keménység, a pórusmentesség és a sima felület. Az aranyozás minőségét (pórusosság, Co-tartalom stb.) különböző paraméterek, mint a leválasztást hőmérséklet, idő, áramsűrűség és az adalékanyag-koncentráció függvényében vizsgálták. A kísérleteket savas, citrátos aranyfürdőben végezték. Megvizsgálták a fürdő  $\text{Co}^{2+}$  és  $\text{Co}^{3+}$  koncentrációját, valamint a leválasztott réteg kristályszerkezetét, tapadását és pórusosságát. Az eredményeket grafikonon, metallográfiai metszeteken, SEM felvételeken és atomabszorpciós spektroszkópia útján mutatják be. A vizsgálatok alapján megállapították az optimális leválasztási feltételeket.

## 1. Bevezetés

A nyomtatott huzalozású lemezek csatlakozósávjai a lemezeknek a rendszer többi részével való biztonságos összekötését szolgálják. A csatlakoztatás ebben az esetben közvetlenül, szintén aranyozott dugaszolószávkokkal történik. A biztonságos érintkeztetés, azaz a lehető legkisebb érintkezési ellenállás megvalósításához elsősorban a csatlakozók felületének korrózióállósága és a számos ki- és bedugaszolásaival kapcsolatos megbízhatóság céljából a felület kopásállósága a legfontosabb követelmény.

A fenti követelmények kielégítésére a legmegfelelőbbnek a csatlakozósávok felületeinek kemény arannyal történő galvanikus aranybevonata felelt meg. Ezt a bevonatot a felületre elektrolitikusan leválasztott kb. 2–2,5  $\mu\text{m}$  vastagságú kobalttal ötvözött aranyrétegből valósítják meg. Az aranyban a vörösréz alsó rétegbe való bediffundálása megakadályozásának a céljából a vörösréz hordozórétegre először 5–6  $\mu\text{m}$  vastag elektrolitikus nikkellréteget választanak le.

Az arany árának rendkívüli növekedése egyre szükségesebbé tette az érintkezőkön az arany mennyiségének a lehető legnagyobb mértékű csökkentését. Ez többféleképpen történhet:

1. Az aranybevonat vastagságának, illetve az aranyozott felületnek a lecsökkentése (szelektív aranyozás).
2. Az arany mellett kevésbé nemes fémeket tartalmazó ötvözetek leválasztása.
3. Az arany helyettesítése más nemesfémekkel, vagy kevésbé nemes fémek ötvözeteivel.
4. Az arany helyettesítése az ötvözőfémekkel. Ilyen pl. a palládium–nikkel, vagy ón–ólom bevonat.

Miután az arany által biztosított igen csekély érintkezési ellenállás, a kemény arany (kobalttal ötvözött) kiváló kopásállósága és az oxidálódással szembeni ellenállósága egyéb fémek, ill. ötvözetek alkalmazásával nehezen közelíthető meg, az Egyesült Államokban bevezetett gyakorlat alapján az arany-megtakarítást elsősorban az aranyréteg vastagságának a csökkentésével, ill. szelektív aranyozással kívánják elérni. Az Egyesült Államokban az aranyréteg minimális vastagságát 0,7  $\mu\text{m}$ -ben állapították meg, a nálunk előírt minimális 1,5  $\mu\text{m}$  vastagsággal szemben. A jelenlegi hazai előírások és gyakorlatok szerint a csatlakozósávokra 2,0–2,5  $\mu\text{m}$  vastag aranyréteget választanak le.

## DR. STEINER IVÁN

Vegyészdiplomáját az Eötvös Loránd Tudományegyetemen szerezte. Először az Egyesült Izzó Kutatólaboratóriumában, majd a Konverta Gyárban dolgozott, majd 20 évig a Híradástechnikai Anyagok Gyárában mint főkonstruktor, főtechnológus, majd mint főmérnök

híradástechnikai és elektromechanikai alkatrészek fejlesztését irányította. 1976 óta a HIKI-ben, ill. a MEV-ben dolgozik mint főosztályvezető. Művelt szakmai területe elsősorban a nyomtatott huzalozások és a mágneses anyagok.

gus, majd mint főmérnök híradástechnikai és elektromechanikai alkatrészek fejlesztését irányította. 1976 óta a HIKI-ben, ill. a MEV-ben dolgozik mint főosztályvezető. Művelt szakmai területe elsősorban a nyomtatott huzalozások és a mágneses anyagok.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Lúgos aranyfürdők

Az arany az ezüsthöz hasonlóan csak igen kis túlfeszültségű negatív potenciált igényel az ionos állapotból a fémes állapotba történő redukcióhoz, így a szabad ionokat tartalmazó oldatokból az alapfémen a mártáskor gyorsan, azonban nem tapadó bevonat képződik. Az ilyen elektrolitokból nagyszemcsés bevonatok válnak le [1].

Az aranyat először alkálikus cianid oldatokból választották le. Az állandó színű kemény aranyötvözeteknek az alkálikus cianid oldatból történő leválasztása azonban korlátozott, mivel a cianid-ionokkal komplexeket képező kobalt, nikkel, vagy egyéb ötvözőfémek folyamatos együttleválasztásához a szabad cianid pontos ellenőrzése szükséges [1].

F. Volk megállapította [2], hogy a szabad cianidot kis értéken kell tartani. Ettől kezdve az aranycianidok helyett (mely esetben szabad cianid volt szükséges) az aranyat  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  alakban adagolták. Ennek ellenére a szabad cianid felhalmozódása nehézségeket okozott és a fürdő állandó vegyi elemzése volt szükséges.

Jelentős technológiai előrehaladást jelentett Rinke és Duva [3] azon megállapítása, hogy a  $\text{KAu}(\text{CN})_2$

Beérkezett: 1984. IX. 5. (A).

pH=3 értékig is stabil. Így megszüntethető volt a szabad cianid jelenléte és a kobalt, nikkelt, vagy egyéb fémek az arannyal együtt folyamatosan voltak leválaszthatók és kemény bevonatokat valósítottak meg.

A savas aranyfürdők az 1960-as években gyorsan elterjedtek. Az úgyszólván kizárólag  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  alapú oldatok pH-ja 3,0–6,0-ig terjed, az ötvözet oldatok pH értéke pedig 3,0–5,0 között fekszik. A  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  mellett az oldatok vezető sókat, például szervesetlen, vagy szerves savak sóit, különösképpen citrátokat, vagy foszfátokat is tartalmaznak. Ezenkívül az együttleválasztás céljára az ötvözőfém komplex- és kelát vegyületeit is tartalmazzák.

## 2.2. Savas elektrolitok

A savas aranyfürdők az alábbi csoportokra oszthatók [1]:

- Aranyötvözet oldatok.
- Tiszta aranyoldatok.
- Előaranyozó elektrolitok.

Ez utóbbiak aurocianid és auricianid oldatokra oszthatók.

Megállapították, hogy a savas aranyoldatokból a nikkelt vagy a kobalt egyenletesebben választhatók le és ugyanakkor a bevonat keménysége és egyéb tulajdonságai is előnyösen változnak. Ezt a lehetőséget azonban a gyakorlatban csak jóval később használhatták ki, mivel ismeretes volt, hogy a vörösréz és az ezüstöző elektrolitok 5,5, illetve 6,5 pH alatt szétbomlanak és feltételezték, hogy az arany-cianidos oldatok hasonlóképpen viselkednek [1].

A savas aranyozó elektrolitok jelentősége és az elektrolitok fejlődése az 1950-es évek végén gyorsult meg a nyomtatott huzalozások elterjedésével. A nyomtatott huzalozású lemezek csatlakozószávjainak aranyozásához (ami a jelen tanulmány tárgyával is összefügg) hagyományos alkális elektrolitokat alkalmaztak, ami a következő hátrányokkal járt:

- A nagy hőmérsékletű és nagy pH értékű aranyfürdők megtámadták a vörösréz fólia és az alaprétegelés (fenolgyanta papír vagy epoxigyanta-üvegszövet) közötti ragasztóréteget.
- A bevonatok kopásállósága a tiszta aranybevonat viszonylagos lágysága következtében korlátozott volt.

Rinker [4] kis mennyiségű ezüst együttleválasztására vonatkozó eljárása keményebb és finom bevonatot eredményezett (kisebb leválasztási hőmérsékleten), azonban ez nem jelentett teljes megoldást.

Rinker [5] és Erhardt [6] egymástól függetlenül megállapította, hogy a  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  3,0 pH-ig szétbomlás nélkül stabil marad. Atwater [7] pH=1,8 oldatot ajánlott, ez azonban túl kis érték volt a  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ -nek, mint utántöltő oldatnak a gyakorlati alkalmazásához.

### 2.1.1. Elektrolitok aranyötvözet bevonatok előállítására

Az első  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  alapú savas aranyelektrolitot Rinker és Johns [8] ismertette és szabadalmaztatta [9]. Ez az elektrolit a  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ -en kívül vizes oldat-

ban az ötvözőfém sóját is tartalmazza, szerves sav/só, általában citromsav/citrát keverékkel 3,5 pH-ra puffertolva. A pH puffertolásán kívül a citrát az ötvözőfémekkel, például kobalttal vagy nikkellel komplexet is képez, melyből a fémionok szabályozható módoú választhatók le.

Az irodalom számos komplexképzőt ismertet, melyek általában aminok, mint például tetraetilén-pentamin [10] és EDTA [11], [12]. Ezek összetételét az I. táblázat tartalmazza.

I. táblázat

Összetevő, illetve feltétel	Fürdőösszetétel (g/dm <sup>3</sup> ) és működési feltételek		
	Rinker—Duwa [5]	Ostrow—Nobel [10]	Parker—Powers [11—12]
Au ( $\text{KAu}(\text{CN})_2$ alakban)	8	4	12
Citromsav	40	120	105
Nátriumcitrát	40		
Tetraetilén-pentamin		20	
Foszforsav			12,6 cm <sup>s</sup>
In [ $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ alakban]	5		
Ni ( $\text{Ni}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7$ alakban)		2,5	
Co ( $\text{CoK}_2$ EDTA alakban)			1
pH	3—5	4,0	3—4,5
Hőmérséklet, °C	szobahőmérséklet	40	35
Áramsűrűség, A/m <sup>2</sup>	0,5—2·10 <sup>2</sup>	2·10 <sup>2</sup>	0,5—10 <sup>2</sup>

A savas aranyozási eljárás általában az ötvözőfém (Co, Ni, In) kis mennyiségű együttleválásával jár, melyet só, komplex vagy kelát alakjában adagolnak a katódon történő leválás céljára. Lényeges a fém és a szabad komplexképző viszonylagos koncentrációja. Például Co esetében bizonyos felesleges mennyiségű nem-komplex Co sónak kell jelen lenni az EDTA oldatokból történő együttleváláshoz, mivel a Co nem válik le a Co—EDTA komplexekből. Az EDTA kompondnál kisebb pH értékű Co komplexek elegendő iont bocsátanak ki az ellenőrizhető együttleváláshoz a komplex pH értékétől és a jelenlevő szabad komplexképző mennyiségétől függően [1].

Ezzel szemben komplexképző anyagot nem tartalmazó oldatokból a savas pH tartományban a fémionok igen gyorsan válnak ki. Például savas foszfátos  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  oldatokból igen csekély mennyiségű Co vagy Ni jelenlétében a fémionokat hatásosan puffertoló oldat jelenléte nélkül is jól ellenőrizhető együttleválás következik be.

Másrésről viszont bizonyos komplexképzők, mint a tetraetilén-pentamin, 5,0 pH fölött hatásosabbak. A szerves sav/só oldatok előnyeit az a tény jelenti, hogy ez a környezet mind a hidrogénion, mind a fémion aktivitására pufferként hat, így a folyamat ellenőrzése viszonylag egyszerű [1].

Ch. J. Raub és munkatársai [13] a szerves anyagokat tartalmazó Co- és Ni-tartalmú aranybevonatok tulajdonságait vizsgálták a hőmérséklet és az áram-sűrűség függvényében. Megállapították, hogy a Co-tartalom a hőmérséklet növelésével csökken és a Co-tartalom erősen függ a pH értékétől. A Co-koncentráció 0,02 A/m<sup>2</sup> áramsűrűség fölött erősen csökken és a növekvő Co-koncentráció az oldat határfokát nagymértékben csökkenti. Hasonlóképpen az oldatban a használat alatt képződött Co<sup>3+</sup> cianid komplexből a Co nem épül be a rétegbe és így ennek Co-tartalma csökken. A közlemény nem tér ki a fenti jelenségeknek a bevonat keménységére gyakorolt hatására.

Y. Okinaka és C. Wolowodiuk a cianoaurát(III) képződést vizsgálta cianoaurát(I) tartalmú közömbös és savas aranyfürdőkben [14]. Megállapították, hogy a cianoaurát(III) képződés lecsökkenti az elektrolízis hatásfokát, mivel ennek arannyá történő redukálásához mólónként három farádra van szükség, míg egy mól Au(I) redukálásához csak egy farádra van szükség. Így az Au(III) képződést a minimálisra kell csökkenteni a rétegvastagság megőrzése céljából. A legegyszerűbb módszer, azaz az áramsűrűség vagy az idő megnövelése nem mindig alkalmazható, ezért a platina-anód helyett a kevésbé polarizálódó, például RuO<sub>2</sub> és TiO<sub>2</sub> keverékével bevont titán anód alkalmazását javasolják. A képződő Au<sup>3+</sup> mennyisége hidrazin adagolásával is csökkenthető. Aktív szén kezelés is eltávolítja az Au<sup>3+</sup>-ionokat, azonban ezzel együtt jelentős mennyiségű Au<sup>4+</sup> is eltávolítódik.

Megjegyzik, hogy a keményaranyozó elektrolitok hatásfokát egyéb tényezők (Au<sup>4+</sup>-és Co<sup>2+</sup>-koncentráció, pH, hőmérséklet, keverés) is befolyásolják, ezért ezeknek a változóknak a pontos szabályozása is lényeges.

H. Leidheiser és munkatársai [15] a kobalt vegyi állapotát vizsgálták a kobalttal keményített aranyrétegekben. A rétegeket 10,0–100,0 A/m<sup>2</sup> áramsűrűséggel 32–50 °C-on, pH=4,3–4,9 mellett 30–300 perces idővel választották le, 57 Co-tal adalékolt citrátos és kevert citrátos-foszfátos elektrolitokból. Mössbauer emissziós spektroszkópiával elemi kobalt, β-CoOOH és azonosíthatatlan termék (valószínűleg cianid) jelenlétét mutatták ki a rétegekben. A vizsgálatokat különböző öregítési idők (1–24 nap) után hajtották végre.

Az ötvözött aranyrétegek pulzáló leválasztását vizsgálta C. J. Raub és A. Knödler [16] és megállapították, hogy ezen a módon tömör és feszültségmentes rétegek állíthatók elő. A pulzáló leválasztás megnöveli a réteg Co tartalmát, viszont a szén, a nitrogén, a hidrogén és az oxigéntartalom jelentősen csökken.

W. F. Fluchmann és munkatársai [17] a pulzáló áramnak az arany–kobalt rétegek szerkezetére és tulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgálták. Hagyományos, citráttal pufferolt és Co-tartalmú rétegeket választottak le folyamatos módon és különböző be- és kikapcsolási időkkel (10–20 ms bekapcsolási és 200–300 ms kikapcsolási idők, 10,0 A/m<sup>2</sup> áramsűrűséggel, 30 °C-on. Folyamatos leválasztás esetében 5–50 Å méretű és körülbelül 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup> sűrűségben jelentkező pórusokat és zárványokat észleltek,

míg pulzáló leválasztás esetében nagyobb szemcséket és a pórusok és zárványok teljes hiányát észleltek. A pulzáló leválasztás esetében az érintkezési ellenállás és a fajlagos villamos ellenállás értéke csökkent, viszont a kopásállóság is csökkent.

A kopásállóság csak a többi tulajdonság (duktilitás, fajlagos villamos ellenállás, érintkezési ellenállás, kötési szilárdság) rovására növelhető.

Ezért kettős rétegek alkalmazását ajánlják például érintkezők részére, egy alsó, minimális pórusosságú pulzáló árammal és egy felső, folytonos árammal leválasztott, kopásálló rétegből álló rétegpárral.

A cianidos-citrátos aranyfürdők leválasztási viszonyait az optimális leválasztási paraméterek meghatározásához a Sandia laboratóriumban J. W. Dini és H. R. Johnson [18] vizsgálták. Felhasználták Ehrhardt, Eisemann és Ginsberg korábbi eljárásait, melyekben a keményaranyozó elektrolitok nyolc leválasztási változójának hatását vizsgálták. Plackett-Burman elemzéssel megállapították, hogy hat változó közül az aranytartalom kívül elsősorban az áramsűrűség, a hőmérséklet és az adalékanyag (ötvözőfém) koncentráció a leglényegesebbek, és így az optimális leválasztási paraméterek viszonylag kevesebb számú kísérlettel határozhatók meg.

R. Sard és G. Baker [19] az érintkezőkkel kapcsolatos követelményeket foglalják össze. Kiemelik, hogy az érintkezőkben alkalmazott arany mennyiségének csökkentésével csak az arany árának rendkívüli növekedése után kezdtek foglalkozni. Így alakultak ki a szelektív aranyozó eljárások és a rétegvastagság csökkentésére irányuló erőfeszítések. Foglalkoznak a megbízhatóságot befolyásoló tényezőkkel (légnedvesség és légszennyezés hatásával). Ismertetik az alkalmazott alsó réteg (például nikkal) előnyös és hátrányos hatásait, a keménység és a felületi érdesség jelentőségét. Összefoglalóan megállapítják, hogy az aranyréteg szükséges vastagságát elsősorban a pórusmentesség határozza meg, ebből a szempontból a keménység és a felületi érdesség csak másodlagos jelentőségűek. Túlságosan nagy (400 HVC<sub>25</sub>) keménység már a réteg elridegését idézheti elő.

### 3. Kísérleti rész és eredmények

A vizsgálatok célja a vékonyabb (1 μm vastag), kobalttal ötvözött aranyrétegek leválasztás-paramétereinek, valamint a leválasztott aranyrétegek tulajdonságainak a megállapítása, és ennek alapján az ilyen rétegek megbízható alkalmazásának az eldöntése volt.

A vizsgálatok további célja a meghatározott leválasztási feltételek alapján az 1 μm vastag kobalttal ötvözött aranyrétegeknek a csatlakozószávon történő leválasztása és az iparban való bevezetése volt. Ez a közeljövőben ugyanis mintegy 10–20 millió Ft megtakarítást eredményezhet.

A csatlakozószávek aranyozásával szemben támasztott követelmények az alábbiak:

Tisztaság:	99,8
Bevonat sűrűsége:	16,7 ± 1 g/dm <sup>2</sup>
Pórusosság:	1 μm vastag réteg esetében 50 pórus/cm <sup>2</sup>

2  $\mu\text{m}$  vastag réteg esetében

15 pórus/ $\text{cm}^2$

3  $\mu\text{m}$  vastag réteg esetében

4 pórus/ $\text{cm}^2$

Keménység: 120–190 kp/ $\text{mm}^2$  HVM

Kopásállóság: 500 be- és kidugaszolás

A kísérleti feltételeket elsősorban *J. W. Dini* és *H. R. Johnson* már említett [18] Planckett-Burman elemzése, valamint a nyomtatott huzalozású lemezek csatlakozósávjai aranyozásának üzemi feltételeit figyelembe véve állapítottuk meg.

Elektrolitként Magyarországon a csatlakozósávok aranyozásához elterjedten alkalmazott SEL-REX gyártmányú AUTRONEX CC, Co adalékanyagú kálium-aranycyanidos citrátsó elektrolitot alkalmaztunk. Az elektrolit összeállításához hazai gyártmányú alt. tisztaságú  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ -t, adalékanyagul pedig AUTRONEX CC „B” adalékot használtunk, amely literenként 3 g Co-t tartalmaz.

Ugyanezen aranytartalom mellett (8 g/l Au), különböző kobalttartalmú elektrolitokat készítettünk, 0,45, 0,90, 1,80, 2,25 és 2,70 g/l Co-tartalommal, a Co hatásának megvizsgálása céljából. Az aranyrétegeket az iparban általánosan használt FR-4 minőségű 35  $\mu\text{m}$  vastag vörösréz-fóliával borított rétegelt lemezekre választottuk le, az alaplamezeket a szokványos módon előkezeltük. Az anód platinaháló volt. A katód (vörösrézzel borított rétegelt lemez) felülete 3600  $\text{mm}^2$ , az anódé kb. 3300  $\text{mm}^2$  volt. A leválasztásokat 250  $\text{cm}^3$ -es, keverővel ellátott Hull-cellában hajtottuk végre. A 250  $\text{cm}^3$ -es Hull-cellában a cellára adott 1 A-es áramsűrűség esetében az áramsűrűség a katód felületén az anódhoz legközelebb eső pontot 0  $\text{cm}$ -nek véve, a katód hosszúságában a II. táblázat szerint oszlik meg [20].

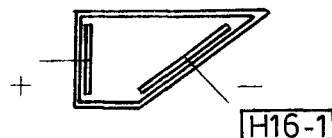
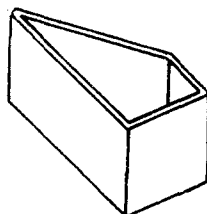
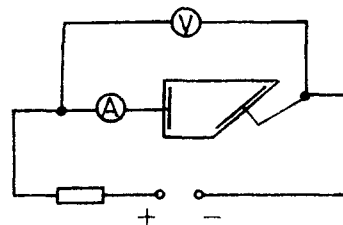
**Áramsűrűségek a 250  $\text{cm}^3$ -es Hull-cellában 1 A-es áramerősség esetében a katód hosszúsága mentén**

II. táblázat

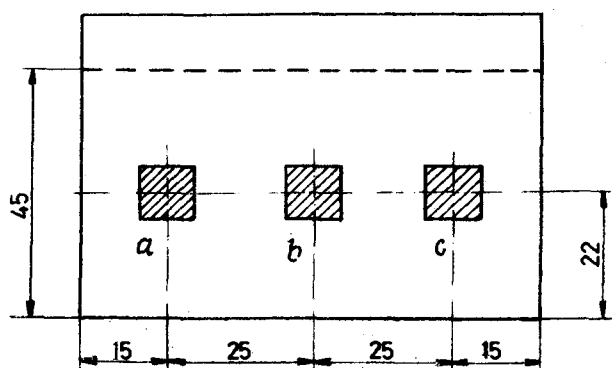
Távolság a 0-ponttól $\text{cm}$ -ben	Áramsűrűség, $\text{A}/\text{m}^2$
0	—
1	500
1,5	418
2	352
2,5	301
3	260
3,5	225
4	194
4,5	167
5	143
5,5	122
6	102
6,5	84
7	67
7,5	51
8	36

A leválasztásokat 25  $^\circ\text{C}$ , 35  $^\circ\text{C}$ , 45  $^\circ\text{C}$  és 55  $^\circ\text{C}$ -on végeztük, 1, 2, 3 és 4 perc ideig. Az elektrolit pH-ja minden esetben 4,9–5 volt, ezt citromsavas, káliumcitrátsó pufferoldattal állítottuk be.

A cellafeszültség 2,0 V volt. A kísérleti elrendezést az 1. ábra mutatja, a mintavételezés helyeit a próbatesteken pedig a 2. ábra. A Hull-cellában az „a”, „b” és „c” mintavételezési felületen az áramsűrűség



1. ábra. Kísérleti elrendezés



H16-2

2. ábra. Mintavételezési helyek

84  $\text{A}/\text{m}^2$ , 194  $\text{A}/\text{m}^2$ , ill. 418  $\text{A}/\text{m}^2$  volt. A fenti kísérleti feltételekkel (ieválasztási idő, leválasztási hőmérséklet, fürdőösszetétel, áramsűrűség) 240 db próbatestet kaptunk, amelyeken a következő vizsgálatokat hajtottuk végre.

- Rétegvastagság-mérés (minden próbatesten).
- Szerkezetvizsgálatok (SEM felvételeken, kiválasztott próbatesteken).
- Mikrokeménység-mérés (kiválasztott próbatesteken).
- Pórusosságvizsgálat (kiválasztott próbatesteken).
- Réteg tapadásának vizsgálata (kiválasztott próbatesteken).

Mértük ezen kívül az elektrolitok teljes Co-tartalmát, valamint a használt fürdők  $\text{Co}^{2+}$ - és  $\text{Co}^{3+}$ -tartalmát. A kapott rendkívüli mennyiségű adat ismertetésére a közlemény keretén belül nem térhetünk ki, így csak az eredmények szempontjából döntő jelentőségű adatokat tárgyaljuk.

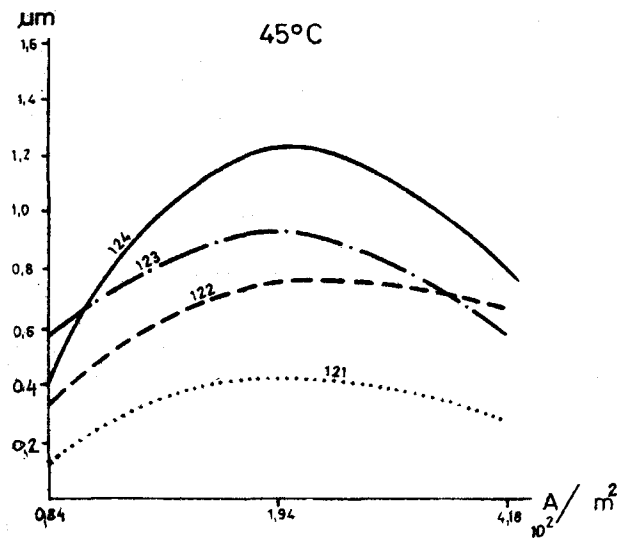
A rétegvastagság-méréseket Microderm MP 800 típusú  $\beta$ -sugárzás-visszaverő berendezéssel mértük. A kapott rétegvastagságokat 5 áramsűrűség függvényében különbözőképpen ábrázoltuk. Először egy meghatározott hőmérsékletre vonatkozó diagramra az 1, 2, 3 és 4 perces leválási rétegvastagságokat tün-

tettük fel. Jellemzők erre a 3. és a 4. ábra diagramjai, ahol ezeket összehasonlítva, a hőmérséklet, az adalékanyag-koncentráció hatása érzékelhető.

A rétegvastagságokat a következőkben az áram-sűrűség függvényében úgy ábrázoltuk, hogy egy meghatározott adalékanyag koncentrációjára vonatkozó diagramon a 25 °C, 35 °C, 45 °C és 55 °C-on levált rétegvastagságok vannak feltüntetve. Jellemzők erre az 5. és 6. ábrák, ahol az adalékanyag-koncentráció hatása észlelhető. Végül a rétegvastagságot az áram-sűrűség függvényében úgy ábrázoltuk, hogy egy meghatározott hőmérsékletre vonatkozó diagramon a különböző adalékanyag-koncentrációkon levált rétegvastagságok vannak feltüntetve. Jellemzők erre a 7. és 8. ábrák, melyek összehasonlítása jól mutatja az adalékanyag-koncentráció hatását az ugyanazon idő alatt és hőmérsékleten levált rétegvastagságra. A rétegvastagság-mérésekből egyértelműen megállapítható volt, hogy kb. 1 µm vastag réteget megbízhatóan 3–4 perc alatt lehet leválasztani, legkedvezőbb adalékanyag-koncentráció 1,8 g/l Co volt és a leválasztás kedvező hőmérséklete 35–45 °C. Ugyanakkor azt is megállapítottuk, hogy a kedvező áram-sűrűség kb. 180–220 A/m<sup>2</sup>, kisebb áram-sűrűségek esetében, mint a diagramokból is megállapítható, a levált réteg természetesen vékonyabb, nagy áram-sűrűségek mellett pedig polarizálódás következtében a leválás korlátozott.

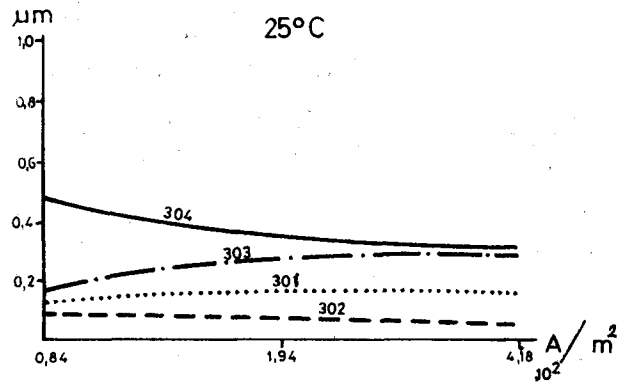
A rétegvastagság-méréseket az elektronmikroszkópos szerkezetvizsgálatok teljes mértékben alátámasztották.

Kis (0,45 g/l Co) adalékanyag-koncentrációk esetében kisebb (25 °C-os) hőmérsékleten az áram-sűrűség növekedésével egyre erősebb dendrites szerkezet képződik (9. és 10. ábra). Ugyanez a jelenség mutatkozott 55 °C esetében is (11. ábra). Ugyanakkor 45 °C-on egyenletesebb leválás mutatkozott (12. ábra). A legkedvezőbb szerkezet a közepes (1,80 g/l) Co-tartalom mellett, közepes (~200 A/m<sup>2</sup>) áram-sűrűsége



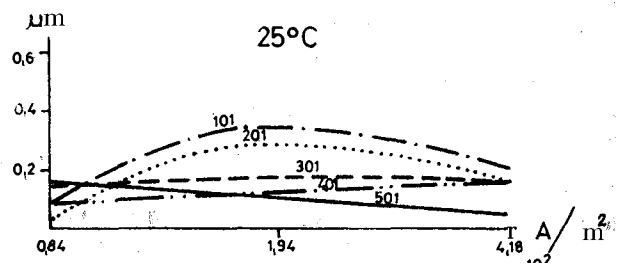
H16-3

3. ábra. A rétegvastagság az áram-sűrűség függvényében 1,80 g/l adalékanyag esetében 45 °C-on. 121 = 1 perc; 122 = 2 perc; 123 = 3 perc; 124 = 4 perc alatt



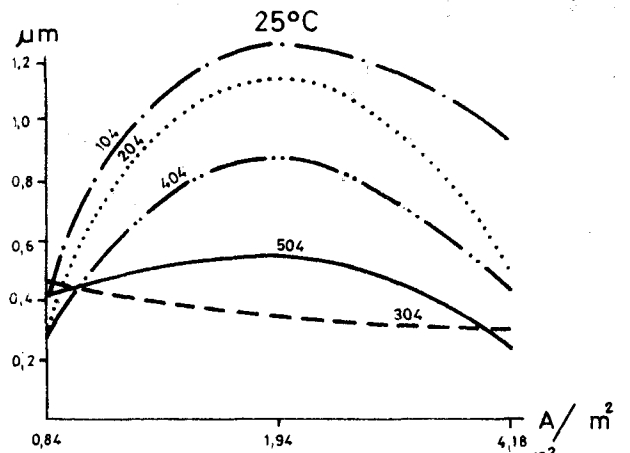
H16-4

4. ábra. A rétegvastagság az áram-sűrűség függvényében 0,90 g/l Co-adalékanyag esetében 25 °C-on. 301 = 1 perc; 302 = 2 perc; 303 = 3 perc; 304 = 4 perc alatt



H16-5

5. ábra. A rétegvastagság az áram-sűrűség függvényében 1 perc alatt 25 °C-on. 101 = 1,80 g/l; 201 = 0,45 g/l; 301 = 0,90 g/l; 401 = 2,45 g/l; 501 = 2,70 g/l Co-tartalom

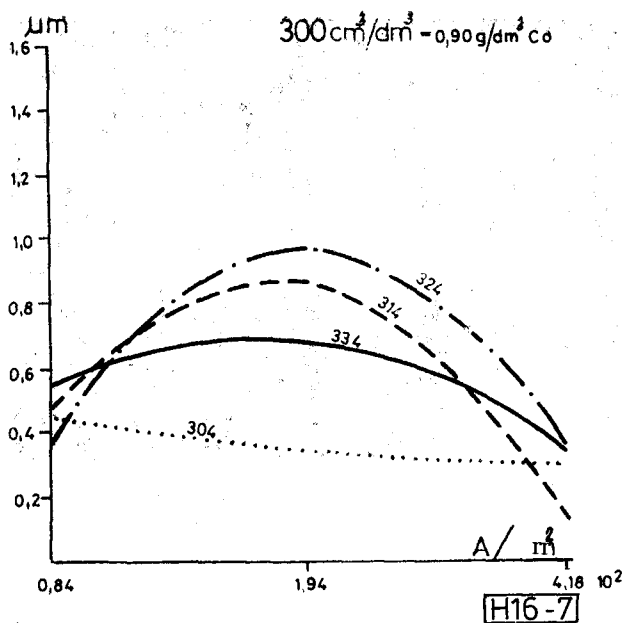


H16-6

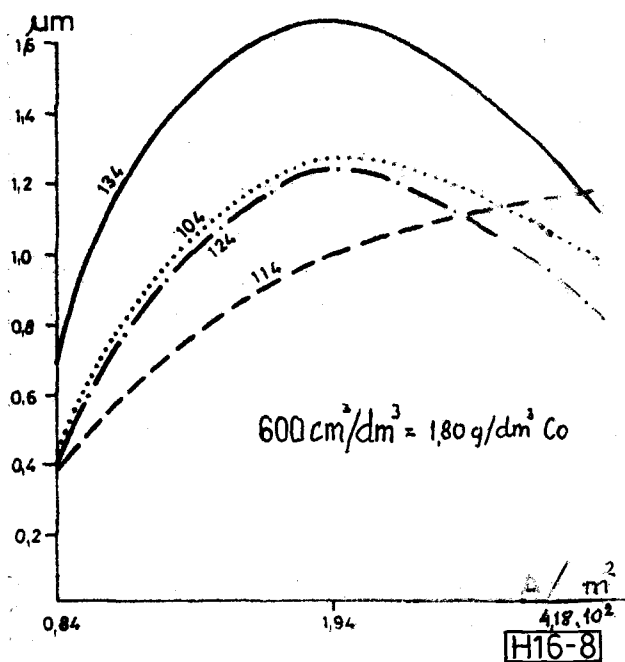
6. ábra. A rétegvastagság az áram-sűrűség függvényében 4 perc alatt 25 °C-on. 104 = 1,80 g/l; 204 = 0,45 g/l; 304 = 0,90 g/l; 404 = 2,45 g/l; 504 = 2,70 g/l Co-tartalom

gen 35 °C-on és 45 °C-on alakult ki. Ennek példáját mutatja a 13. ábra.

A nagyobb (2,25 g/l Co és 2,70 g/l Co) adalékanyag-koncentrációk esetében 200 A/m<sup>2</sup> feletti áram-sűrűségeken a hatások jelentősen csökkentek. Ugyanakkor megállapítható volt, hogy a nagy adalékanyag-koncentráció gátolja a leválást (14. ábra). Általában az



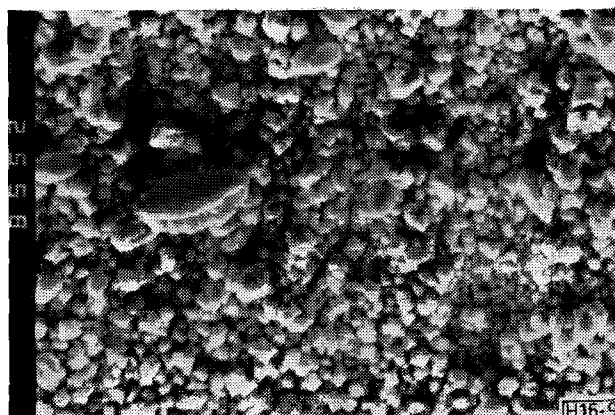
7. ábra. A rétegvastagság az áramsűrűség függvényében 4 perc alatt, 0,90 g/l Co-tartalom mellett. 304 = 25 °C; 314 = 35 °C; 324 = 45 °C; 334 = 55 °C



8. ábra. A rétegvastagság az áramsűrűség függvényében 4 perc alatt 1,80 g/l Co-tartalom mellett. 104 = 25 °C; 114 = 35 °C; 124 = 45 °C; 134 = 55 °C-on

áramsűrűség növekedésével a szemcseméret is csökkent.

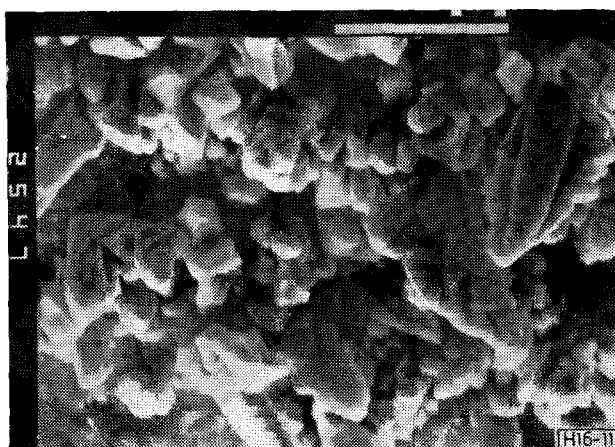
A levált rétegekről metallográfiai metszeteket is készítettünk. Erre mutat be példát a 15. ábra, ami az egyenletes és jól tapadó leválásra utal. Megvizsgáltuk a kobalttartalomnak a keménységre gyakorolt hatását is. A  $\text{Co}^{2+}$ -ionok az irodalom szerint a fürdő



9. ábra. Dendrites kristálynövekedés 0,45 g/l Co-tartalom esetében 25 °C-on 300–400  $\text{A}/\text{m}^2$  áramsűrűség mellett 4 perces leválasztáskor SEM 2000×

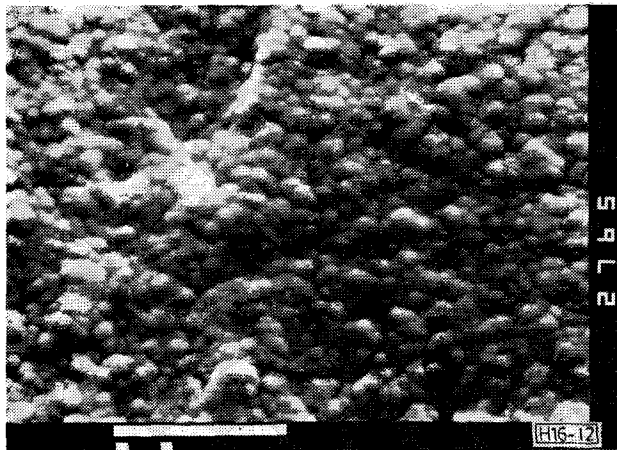


10. ábra. Dendrites szerkezet kialakulása 0,45 g/l Co-tartalom esetében 25 °C-on. 4 perces leválasztáskor 450  $\text{A}/\text{m}^2$  áramsűrűség mellett. SEM 2000×



11. ábra. Dendrites kristálynövekedés 0,45 g/l Co-tartalom esetében 55 °C-on 4 perces leválasztáskor 900  $\text{A}$  áramsűrűség mellett. SEM 3000×

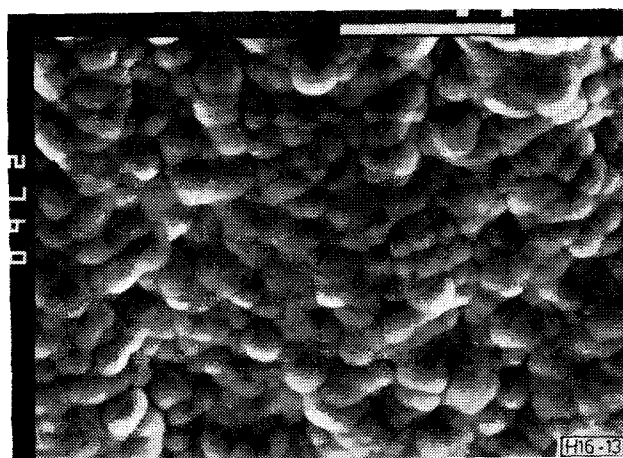
használata közben részben  $\text{Co}^{3+}$ -ionokká oxidálódnak, melyek már nem épülnek be a rétegbe, így hatástalanok. Atomabszorpciós mérésekkel megállapítottuk, hogy néhány órát üzemelt fürdőben a  $\text{Co}^{2+}$ -tartalomnak csupán 1–2%-a oxidálódik  $\text{Co}^{3+}$ -ionokká, és több száz órát üzemelt fürdőben is a  $\text{Co}^{2+}$ -nek csak kb. 10%-a alakult át  $\text{Co}^{3+}$ -ionokká.



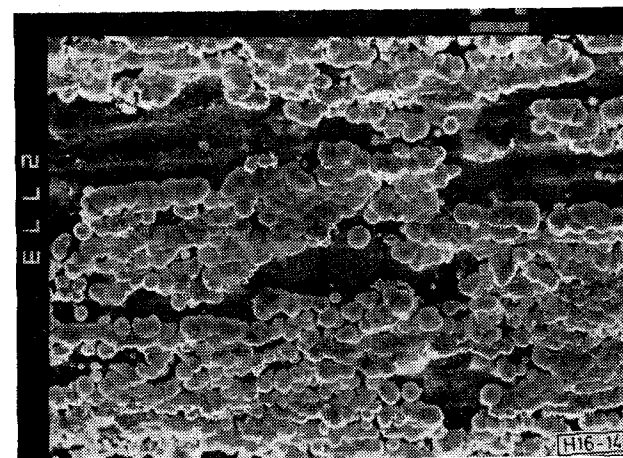
12. ábra. Rétegszerkezet 0,45 g/l Co-tartalom esetében 4 perc alatt 55 °C-on 400 A/m<sup>2</sup> áramsűrűség mellett. SEM 3000×



15. ábra. Réteg keresztmetszete 1,80 g/l Co-tartalom esetében 4 perc alatt 25 °C-on, 194 A/m<sup>2</sup> áramsűrűség mellett. SEM 3000×



13. ábra. Rétegszerkezet 1,80 g/l Co-tartalom esetében 4 perc alatt 25 °C-on, 194 A/m<sup>2</sup> áramsűrűség mellett. SEM 3000×



14. ábra. Rétegszerkezet 2,70 g/l Co-tartalom esetében 3 perc alatt 45 °C-on, 194 A/m<sup>2</sup> áramsűrűség mellett. SEM 1000×

A keménységmérések szerint a keménység csak az igen csekély (0,45 g/l) Co-tartalom mellett nem volt kielégítő, azaz ebben az esetben az érték 200 kp/mm<sup>2</sup> HVM alatt volt.

A rétegek porúságát elektrogramokon vizsgáltuk. A vizsgálatkor a réteget anódként nedves kadmiumszulfidos szűrőpapírt közbeiktatva alumíniumlemez katóddal szembe kapcsoljuk és 12 V áramforrással elektrolizálunk. A pórusok helyén a képződött rézszulfid barna foltokat képez.

A vizsgálatok alatt egyértelműen megmutatkozott, hogy a kb. 1 μm vastag, az 1,80 g/l Co-ot tartalmazó fürdőből 4 perc alatt, 35 °C-on 200 A/m<sup>2</sup> áramsűrűség mellett leválasztott réteg teljesen pórusmentes. Csekély és igen nagy adalékanyag-koncentráció, kis (100 A/m<sup>2</sup> alatti) és nagy (250 A/m<sup>2</sup> feletti) áramsűrűségeken pórusosodás jelentkezett. Ez egyébként egybevág a rétegvastagság-mérések értékeivel, amelyek szerint kis és nagy áramsűrűségek esetében a rétegvastagság csekély volt.

Az előző megállapításokat a tapadásvizsgálatok is alátámasztották. Ez a minőségi jellegű vizsgálat megfelelő ragasztószalag felhengerlését, majd leválasztását tartalmazza, amikor a rosszul tapadó réteg szemcséi a szalagra tapadnak. Az előzőekben említett feltételek mellett leválasztott rétegen leválás nem következett be. Erősebb leválás a nagy áramsűrűségekkel leválasztott rétegeken mutatkozott.

#### 4. Összefoglalás

A vizsgálatok eredményei alapján egyértelműen megállapíthatjuk, hogy megfelelő leválasztási feltételek mellett tömör, pórusmentes és megfelelő keménységű, kb. 1 μm vastag aranyrétegek valósíthatók meg, melyek megfelelnek a nyomtatott huzalozású lemezek csatlakozósávjainak bevonására. A vizsgálatok alapján a leválasztási feltételek az alábbiak:

Co-tartalom	1,7–1,9 g/l
hőmérséklet	30–40 °C
áramsűrűség	150–220 A/m <sup>2</sup>
idő	3–4 perc,

Az Au-tartalom (8 g/l), a pH 4,8–5) és a cellafeszültség (2,0 V) állandó értékek.

Az 1 μm vastag aranyrétegek alkalmazása jelentős költségmegtakarítást is eredményez.

## IRODALOM

- [1] *Reid, Frank H., Goldie, William: Gold Plating Technology.* Electrochemical Publications Ltd. 1974.
- [2] *Volk, E.: 2 812 299. sz. US szabadalom, 1957.*
- [3] *Rinker, E. C. és Duva, R.: 2 905 601. sz. US szabadalom, 1959.*
- [4] *Rinker, E. C.: 24 583. sz. US Re-issue, 1958.*
- [5] *Rinker, E. C. és Duva, R.: 3 104 211. sz. US szabadalom, 1963.*
- [6] *Ehrhardt, R. A.: Proc. Electroplat. Soc. 47. \*k. 1960. p. 78.*
- [7] *Atwater, A. H. és Julich, E. M.: 2 978 390. sz. US szabadalom, 1961.*
- [8] *Rinker, E. C. és Johns, E.: Iron Age, 181 k. 1958, 25. sz. p. 118.*
- [9] *Rinker, E. C. és Johns, E.: 2 905 601. sz. US szabadalom, 1961.*
- [10] *Ostrow, B. D. és Nobel, F. I.: 2 967 135. sz. US szabadalom, 1961.*
- [11] *Parker, E. A. és Powers, J.: 3 149 057. sz. US szabadalom, 1964.*
- [12] *Parker, E. A. és Powers, J.: 3 149 058. sz. US szabadalom, 1964.*
- [13] *Raub, C. J., Knödler, A. és Lendvay J.: The Properties of Gold Electrodeposits Containing Carbonaceous Material. Plating and Surface Finishing, 63. k. 1976, 1. sz. p. 35–40.*
- [14] *Okinaka, Y. és Wolowodiuk, C.: Cyanurate (III). Formation and its Effect on Current Efficiency in Gold Plating. J. of the Electrochem. Soc. 128. k. 1981, 2. sz. p. 288–294.*
- [15] *Leidheiser, Jr., H., Vértes, A., Varsányi, M. L. és Czakó-Nagy, I.: The Chemical State of Cobalt in Cobalt-Hardened Gold Electrodeposits. J. of the Electrochem. Soc. 126. k. 1979, 3. sz. p. 391–394.*
- [16] *Raub, C. J. és Knödler, A.: Pulse Plated Gold. Plating and Surface Finishing, 65. k. 1978, 8. sz. p. 32–34.*
- [17] *Fluchmann, W. F., Reid, F. H., Maüsli, P. A. és Steinemann, S. G.: Effect of Pulsed Current Plating on Structure and Properties of Gold-Cobalt Electrodeposits. Plating and Surface Finishing. 67. k. 1980, 6. sz. p. 62–65.*
- [18] *Dini, J. W. és Johnson, H. R.: Use of Strategy of Experimentation in Gold Plating Studies. Plating and Surface Finishing. 68. k. 1981. 2. sz. p. 52–56.*
- [19] *Sard, R. és Baker, R. G.: Significance of contact finish requirements. Plating and Surface Finishing. 67. k. 1980. 4. sz. p. 42–46.*
- [20] *Bárfai Béla és Bárfai Miklós: Galvanizálók kézikönyve. 1971.*