

УДК 004.023

**В. В. Петров, А. А. Крючин, Є. В. Боднар,
А. В. Панкратова, Т. П. Дорошенко, В. О. Заболотний**

Інститут проблем реєстрації інформації НАН України
вул. М. Шпака, 2, 03113 Київ, Україна

Вплив фізико-хімічних параметрів процесу гальванічного осадження нікелю на характеристики штампів для тиражування компакт-дисків

Розглянуто вплив хімічного складу, температури, швидкості потоку електроліту, зміни густини струму у процесі вироощування гальваноматриць на однорідність, механічні напруження та шорсткість поверхні штампів.

Ключові слова: гальванопластика, електроліт, внутрішні напруження, сульфамат нікелю, штамп.

Вступ

Гальванопластика є одним з базових технологічних процесів отримання штампів для тиражування компакт-дисків, дифракційних ґраток, голограм [1]. У роботі [2] пропонується використання гальванічного осадження магнітних матеріалів у вигляді стовбчастих структур для створення носіїв інформації з високою роздільною здатністю. У зазначених галузях застосування до гальванічних осадів висуваються досить жорсткі вимоги наявності домішок, відсутності значних механічних напружень та дефектів кристалічної структури. Для тиражування компакт-дисків широко застосовують нікелеві штампи товщиною (295 ± 5) мм та діаметром 140 мм. Одна сторона штампів, створеного у процесі осадження, є копією поверхні диску-оригіналу з записаною у вигляді мікрорельєфу інформацією (рис. 1), а інша — дзеркально полірованою. До штампів додатково висуваються наступні вимоги:

— не повинно бути дефектів таких як пітінг (характерний для гальванічних осадів дефект у вигляді мікроотворів на поверхні осадів) і дендритів (утворення ниткоподібних кристалів та деревоподібних відростків);

— мінімальні внутрішні напруження;

— мікротвердість приблизно 300 HV_{100} ;

— шорсткість $R_a \approx 0,5\text{--}1,5$ мкм.

© В. В. Петров, А. А. Крючин, Є. В. Боднар, А. В. Панкратова, Т. П. Дорошенко, В. О. Заболотний

Завдання дослідження полягало у вивченні процесу швидкісного (> 5 мкм/хв) вирощування нікелевих осадів та розробці малогабаритного екологічно безпечно-го для обслуговуючого персоналу реактора для гальванічного осадження штампів, які використовуються при тиражуванні компакт-дисків.

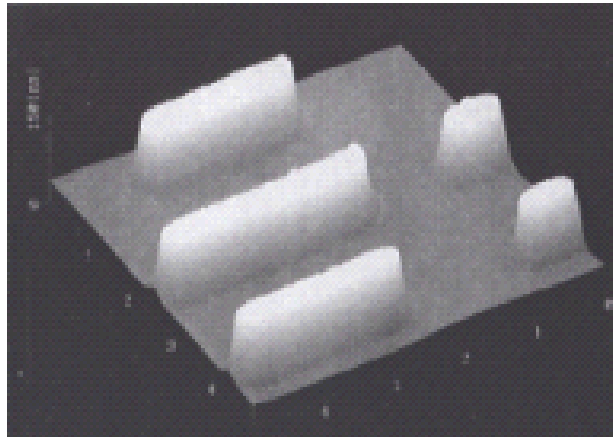


Рис. 1. Загальний вигляд інформаційної поверхні нікелевого штамп

Аналіз умов для отримання штампів із визначеними властивостями

Для вирощування штампів для тиражування компакт-дисків застосовується сульфаміновокислий електроліт, основним компонентом якого є сульфамат нікелю $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$. Його широке застосування пов'язано з тим, що отримані осадки мають низькі, відносно інших електролітів, внутрішні напруження, висока розчинність сульфамату нікелю ≈ 900 г/л дозволяє значно підвищити густину струму.

У той же час використання сульфаматного електроліту, а також особливості вимог до штампів вимагають виконання наступних умов:

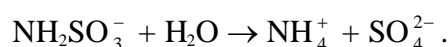
- постійного очищення електроліту від домішок;
- підтримання з досить високою точністю ($55 \pm 0,5$ °C) температури електроліту;
- забезпечення інтенсивної циркуляції електроліту біля ТЕНів для запобігання локального підвищення температури;
- підтримання швидкості потоку не нижче 20 л/хв для змиву бульбашок водню з поверхні катода та недопущення локального перегріву електроліту при високих щільностях току ($18 \div 22$) А/дм², необхідних для вирощування штампів за 50–70 хв.

Сульфаміновокислий електроліт є дуже чутливим до домішок. Навіть невеликі кількості іонів деяких металів можуть значно впливати на процес нарощування, що приводить до появи різних дефектів. Вплив іонів деяких металів та їх допустимі концентрації наведені в табл. 1. Для очищення від неорганічних забруднень у ванні підготовки встановлено електроочищення електроліту при струмі 0,1–1 А/дм². Крім неорганічних речовин електроліт дуже чутливий до органічних забруднень, внаслідок чого електроліт має періодично пропускатися крізь активоване вугілля.

Таблиця 1. Вплив іонів деяких металів на процес вирощування нікелевих осадів у сульфаміновокислому електроліті

Домішки	Допустима концентрація, 10^{-6}	Вплив домішок	Звичайний рівень забруднення у чистій ванні, 10^{-6}
Залізо	200	Збільшення напружень і твердості, зменшення пластичності.	< 10
Мідь	10	Зменшення пластичності й виходу по струму. Темний колір.	0,1
Цинк	10	Зменшення пластичності й виходу по струму. Розтріскування осадів.	< 0,1
Свинець	2	Зменшення твердості. Зменшення пластичності нікелю після нагрівання.	< 0,1
Алюміній	6	Підпалення осадів.	0
Хром, три- або шестивалентний	2	Зменшення пластичності й виходу по току.	0

Сульфамат-іон має здатність до гідролізу при високих температурах та низькому рН (табл. 2), яке відбувається за схемою



Іони амонію, які утворюються внаслідок гідролізу, негативно впливають на процес нарощування та не піддаються виведенню з електроліту, тому необхідно підтримувати температуру електроліту і не допускати перегріву ванни вище 70 °С та зменшення рН нижче 3.

Таблиця 2. Вплив рН та концентрації сульфамату нікелю на його гідроліз

Концентрація сульфамату нікелю, г/л	Температура, °С	рН	Збільшення концентрації іонів амонію через 336 годин, г/л
300	70	2,0	9,7
		4,0	0,95
		5,5	0,1
450	70	2,0	–
		4,0	0,33
		5,5	0,1
600	70	2,0	8,5
		4,0	8,18
		5,5	0,1
600	65	4,0	0,035

Для вирощування нікелевих штамів найчастіше використовується водний електроліт такого складу:

Компонент	Концентрація
$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	500–600 г/л
H_3BO_3	30–50 г/л
NiCl_2	2–10 г/л

Борна кислота застосовується для підвищення буферних властивостей електроліту. Її концентрація може вільно варіюватись у зазначених межах, не сильно впливаючи на процес. Іони хлору впливають на підвищення процесу розчинення анодного нікелю та для запобігання пасивації катоду при підвищенні густини струму, але іони хлору впливають на напруження осадів, значно збільшуючи їх, тому небажано збільшувати їх концентрацію. В якості анодів автори застосували S-нікель, в якому присутня сірка у кількості 0,02 %, що значно знижує потенціал розчинення нікелю.

Дослідження процесу вирощування нікелевих штамів у малогабаритному реакторі

Для підготовки, очищення та стабілізації температури електроліту були обрані традиційні схеми ванни підготовки електроліту та циркуляційної системи (рис. 2). Механічний та вугільний фільтри можуть розміщуватись як у додатковій водній бані ($t = 53\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$), так і у ванні підготовки. Якість отриманих штамів у значній мірі залежить від ступеня очищення електроліту та рівня стабілізації температури та кислотності електроліту.

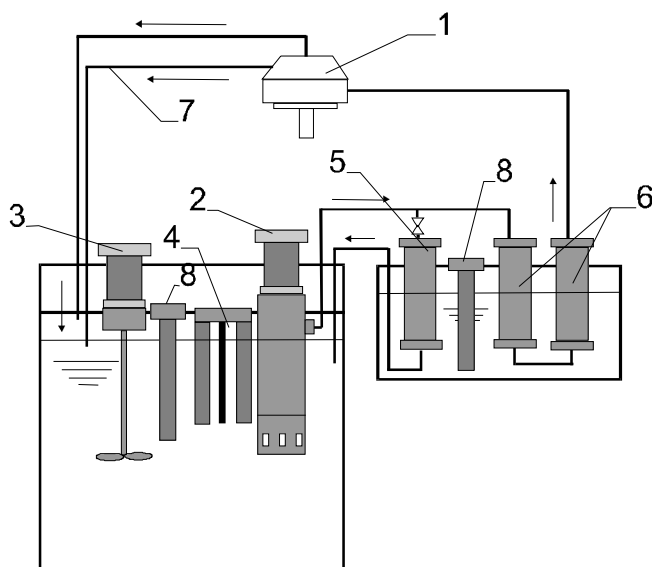


Рис. 2. Циркуляційна система гальванічної установки: 1 — реактор; 2 — насос; 3 — пристрій для перемішування електроліту; 4 — електроочистка; 5 — вугільний фільтр; 6 — механічні фільтри; 7 — сифон; 8 — ТЕН

Досвід вирощування штамів для тиражування грамплатівок та компакт-дисків показав необхідність циклічного обертання електроліту навколо підкладки. Цим забезпечується як рівномірність процесу гальванічного осадження металу,

так і уникнення утворення бульбашок водню на поверхні катоду, які екранують зростаючий нікелевий осад та приводять до виникнення отворів (лунок) на поверхні осаду (пітінг). Запропоновано дві головні конструкції реакторів, що забезпечують рівномірність процесу нарощування нікелю: реактор з нерухомим катодом і реактор з рухомим катодом.

У першій конструкції реактора електроди занурені у невелику робочу ванну, катод розташований паралельно аноду і під кутом 45° до поверхні електроліту та обертається навколо своєї осі. Це забезпечує високу однорідність осадів за товщиною та можливістю зміни площі аноду і катоду. Більшість технологічних установок гальванопластики виготовляють з рухомим катодом. Деякі недоліки таких установок пов'язані із забрудненням зони біля ванни продуктами зносу щіток двигуна обертання катоду та необхідністю ручної зміни оператором металізованого диску-оригіналу над відкритою ванною.

У другій конструкції реактора рівномірна циркуляція електроліту вздовж поверхні катоду забезпечується за рахунок подачі електроліту під тиском крізь систему отворів (кількість отворів 6–12). Осі каналів, крізь які подається електроліт, спрямовані не до центру катоду, а зміщені на $30\text{--}60^\circ$. Крім того, для більш ефективного змивання бульбашок водню з катоду вони можуть бути нахилені на $5\text{--}10^\circ$ до площини катоду.

Загальний вигляд реактора з нерухомим катодом, розробленого авторами, наведено на рис. 3. Запропонована конструкція реактора є герметичною, що забезпечує відсутність випаровування електроліту та зручність експлуатації.

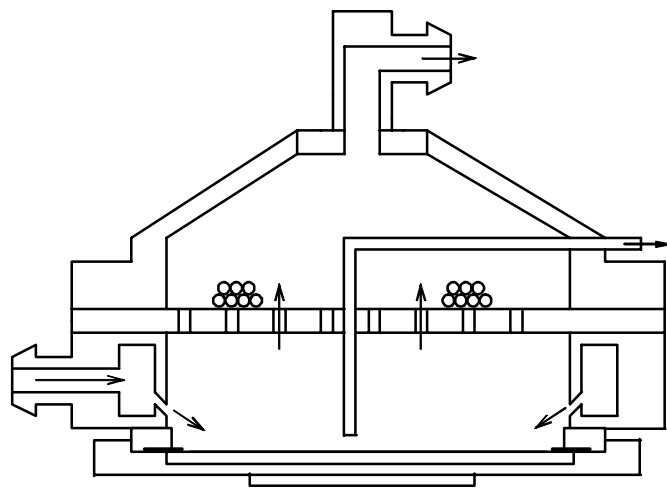


Рис. 3. Схема гальванічного реактора струминного типу

При дослідженні процесу вирощування штампів у реакторі циклотронного типу головну увагу було приділено визначенню умов отримання осадів з мінімальними механічними напруженнями та шорсткістю.

Було встановлено, що мінімальні механічні напруження можуть бути отримані в осадах при температурі $54\text{--}56^\circ\text{C}$ (рис. 4). Ці дані співпадають з раніш

отриманими для реакторів з рухомим катодом. При подальших дослідженнях температура електроліту підтримувалась рівною $(55 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

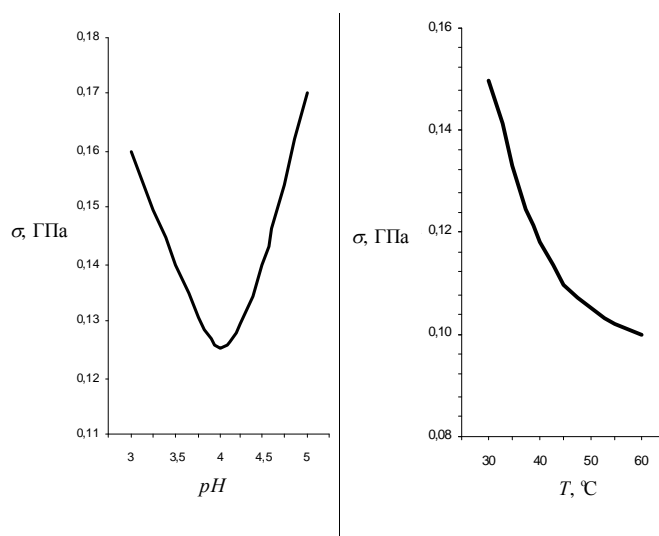


Рис. 4. Залежність механічних напружень у нікелевих осадах від рН і температури

Зміни механічних напружень виявились найбільш чутливими до змін кислотності електроліту. Кислотність електроліту змінювалась додаванням сульфамінової кислоти. Найменші напруження спостерігались при рН у діапазоні $4,1 \div 4,2$ (концентрація іонів хлору при цьому складала 6 г/л). Зміни кислотності електроліту суттєво впливали на шорсткість осадів. Збільшення шорсткості осадів при підвищенні кислотності електроліту може бути пояснена утворенням при високих рН ($> 4,4$) гідроксиду нікелю, включення якого до кристалічної ґратки нікелю веде до появи великої кількості дефектів. Вирощування осадів при низьких значеннях рН ($< 3,8$) неможливо внаслідок інтенсивного виділення водню на катоді, що приводить до пітінгу.

Намагання зменшити час вирощування штампів за рахунок підвищення густини струму приводить до зростання в них механічних напружень. Аналіз режимів роботи відомих установок вирощування штампів показав, що густини струму більш ніж 20 А/дм^2 не застосовуються.

Шорсткість осадів найбільш чутлива до забруднень електроліту і може вважатися критерієм оперативного контролю його необхідної чистоти. Шорсткість осадів із значенням не більше $R_a = 0,5 \div 1,0$ є придатною для виготовлення штампів. У процесі шліфування та поліровки тильної сторони осаду повинна бути отримана дзеркальна поверхня ($R_a = 0,05$) за 2–3 хвилини обробки без порушень структури штампів.

На характеристику штампів значно впливає початковий етап вирощування осаду, при якому формується шар металу, що дзеркально повторює рельєфну мікроструктуру (піпи) на поверхні металізованого диска-оригіналу. З одного боку проходження струму з високою густиною крізь тонку металеву плівку може призвести до її руйнування, а з іншого — при густині струму $0,1 \div 5,0 \text{ А/дм}^2$ з найбільшою швидкістю осаджуються домішки металів з електроліту. Це призводить до забруднення інформаційної поверхні штампів і зменшує кількість реплік, які мож-

ливо зробити. Штampi, отримані при дуже повільному (менш 0,01 А/с) зростанні анодного струму мали коефіцієнт відбиття на 20–25 % нижчий ніж при рекомендованих режимах підвищення струму. Суттєвої різниці між рекомендованими змінами анодного струму в початковий період зростання струму для реакторів з рухомим катодом і запропонованого нами для реактора струминного типу визначено не було.

Результати досліджень і рекомендації

У розробленому реакторі струминного типу отримано гальванічні осади, з яких після механічної обробки можуть бути отримані штampi для тиражування компакт-дисків.

При дослідженні процесу виготовлення штампів для тиражування компакт-дисків визначені головні типи дефектів, що роблять штampi непридатними до використання, а саме:

- виникнення отворів на поверхні штампів (пітінг);
- локальні збільшення товщини штампів, біля яких після механічної обробки залишаються кільцеві заглиблення, які відбиваються на поверхні компакт-дисків при тиражуванні;
- значна шорсткість осадів, що приводить до мікрозаглиблень на поверхні штампів;
- підвищені механічні напруження, що не дозволяють здійснювати процес лиття;
- нерівномірний розподіл товщини штампів (різновтовщинність перевищує 5 мкм).

Причини появи цих дефектів та методи їх усунення наведено у табл. 3.

Таблиця 3. Причини появи та методи усунення дефектів при виготовленні штампів для тиражування компакт-дисків

Дефект	Причина	Методи усунення
Пітінг	Утворення бульбашок водню на катоді внаслідок низького рН	Додавання сульфамінової кислоти
	Забруднення органічними речовинами	Очищення активованим вугіллям, додавання перекису водню
	Забруднення залізом.	Електроочищення.
	Висока густина струму	Зменшення напруги
Дендритоутворення, висока шорсткість	Забруднення електроліту механічними частками	Заміна механічних фільтрів
Висока крихкість, темні осади	Забруднення сполуками сірки	Довготривале електроочищення, додавання перекису водню
Високі внутрішні напруження	Занизьке або зависоке рН	Регулювання рН
	Довготривале затягування	Зменшення затягування
	Забруднення електроліту	Проведення комплексного очищення електроліту

Висновки

1. Реактори струминного типу дозволяють вирощувати нікелеві осади зі швидкістю до 5–6 мкм/хв. Вони придатні для виготовлення штампів для тиражування компакт-дисків за умов постійного очищення електроліту та стабілізації його температури з точністю $\pm 0,5$ °С.

2. Найбільший вплив на характеристики нікелевих штампів мають кислотність електроліту та ступінь його очищення.

3. Реактори струминного типу мають перевагу перед іншими типами реакторів завдяки циркуляції електроліту у замкненому об'ємі.

Подяки

Автори висловлюють щире подяку спеціалістам Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, які в різний час займались розробкою та виготовленням технологічного обладнання для дільниці гальванопластики, спеціалістам Інституту проблем матеріалознавства НАН України за проведення аналізів складу штампів та спеціалістам Інституту фізики напівпровідників за проведення аналізу поверхні штампів.

1. *Pohlman K.C.* The Compact Disk Handbook. — 2-d. ed.— Wisconsin (USA): A-R Editions. Inc., Madison, 1992. — 349 p.

2. *Todorovic M., Shultz S., Wong J., Scherer A.* Patterned Media: Giant Step in Magnetic Storage // Data Storage. — 1999. — N S. — P. 17–20.

3. *Антропов Л. А.* Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1965.

4. Технология гальванопластики: Справочное пособие / Садаков Г.А., Филимонов О.В. — М.: Машиностроение, 1979.

5. *Stain B.* A Practical Guide to Understanding, Measuring and Controlling Stress in Electroplated Metals / AESF Electroforming Symposium. — 1996.

6. *Alec Watson.* Nickel Sulphamate Solutions. — Nickel Development Institute, 1989.

7. *Peter T. Tang, Sc., Dr. Peter Leisner and Dr. Per Moller.* Improvements of Nickel Sepsit Characteristics by Pulse Plating. — Center of Advance Electroplating (CAG). The Technical university of Denmark.

Надійшла до редакції 01.04.2004