

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **14626**

(13) **С1**

(46) **2011.08.30**

(51) МПК

C 23C 18/40 (2006.01)

(54)

РАСТВОР ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

(21) Номер заявки: а 20091702

(22) 2009.12.01

(71) Заявители: Белорусский национальный технический университет; Государственное научное учреждение "Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(72) Авторы: Якубовская Светлана Владимировна; Кульбицкая Людмила Викторовна; Бабаскина Светлана Юрьевна; Судник Лариса Владимировна; Корбит Александр Анатольевич; Смоляк Василий Васильевич; Сычева Ольга Анатольевна (ВУ)

(73) Патентообладатели: Белорусский национальный технический университет; Государственное научное учреждение "Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(56) ВУ 6856 С1, 2005.

EP 0331907 А1, 1989.

RU 2238347 С1, 2004.

RU 2114212 С1, 1998.

JP 63011676 А, 1988.

JP 09111464 А, 1997.

SU 1029637 А1, 1993.

(57)

Раствор для химического меднения, содержащий серноокислую медь, натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, 37 %-ный раствор формальдегида, гидроксид натрия, неионогенное и катионоактивное поверхностно-активные вещества, соль аммония, соединение кобальта и воду, **отличающийся** тем, что в качестве соли аммония содержит уксуснокислый аммоний, в качестве соединения кобальта - уксуснокислый кобальт и дополнительно содержит триэтаноламин и гексаметиленetetрамин при следующем соотношении компонентов, г/л:

серноокислая медь	30-40
натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	45-75
раствор формальдегида	12,4-18,6
гидроксид натрия	49-56
неионогенное поверхностно-активное вещество	0,008-0,012
катионоактивное поверхностно-активное вещество	0,005-0,007
уксуснокислый аммоний	12-17
уксуснокислый кобальт	2-4
триэтаноламин	5-10
гексаметилентетрамин	1-3
вода	остальное.

Изобретение относится к области химического меднения и нанесения композиционных покрытий с медной матрицей на поверхность дисперсных материалов, например алмазных порошков, графитов, карбидов, сульфидов, оксидов, нитридов металлов, и может

быть использовано в гальванотехнике, порошковой металлургии, электротехнической и машиностроительной промышленности при изготовлении изделий с металлическими покрытиями, алмазного инструмента и т.п.

Как известно, первостепенным требованием к растворам химического меднения является обеспечение высокой скорости процесса при достаточной стабильности раствора. Качество медного покрытия также во многом определяется составом раствора химического меднения. Основными оценочными критериями покрытий являются химический состав, а также прочность сцепления их с основой, косвенной оценкой которой может являться доля покрытой медью поверхности и равномерность нанесения их на покрываемую поверхность.

Известен раствор для химического меднения поверхности металлов и диэлектриков [1], содержащий (г/л): пентагидрат сернокислрой меди - 5-30; натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты - 20-60; гидроксид натрия - 9-15; диэтилдитиокарбамат натрия - 1-5 мг/л; гексацианоферриат калия - 1-5 мг/л; нонилфенолполигликолиевый эфир с 10 эпоксигруппами - 0,1-0,5; 38-40 %-ный раствор формальдегида - 5-15 мл/л; трихлорид сурьмы - 2-6 мг/л, а также дисперсный наполнитель (оксиды кремния, титана, карбид кремния, корунд, алмазный и металлический порошки и др.), вносимый в раствор в количестве, зависящем от размера его частиц: 5-60 нм - 0,5-20 и 1-20 мкм - 1-40.

При осаждении как медного, так и композиционного покрытий на сплошную поверхность этот раствор обеспечивает хорошую стабильность (не более 5-10 % восстанавливаемой в объеме раствора меди). Скорость образования покрытий при этом относительно высока и составляет от 4 до 6,5 мкм/ч. Покрытия хорошо сцеплены с основой и характеризуются однородностью химического состава. Доля покрытой медью поверхности составляет 95-100 %, композиционным покрытием - 80-95 %. Как медное, так и композиционные покрытия достаточно равномерно распределены на покрываемой поверхности.

При использовании данного раствора для осаждения меди на поверхность дисперсных материалов резко снижается стабильность системы, а также скорость основного процесса осаждения меди на покрываемую поверхность. Так, при осаждении из этого раствора медных покрытий на поверхность алмазного порошка с различной зернистостью наблюдается большой процент восстанавливаемой в объеме раствора меди (25-30 %), а скорость процесса образования медного покрытия снижается до 1-0,5 мкм/ч. В еще большей степени снижает эти характеристики введение в раствор дисперсного наполнителя. Кроме того, микроскопические исследования показали, что покрытие неравномерно распределяется на покрываемой поверхности.

Поскольку осаждение покрытия авторы [1] уже проводят при повышенной температуре, повысить скорость процесса при данных условиях его проведения помимо введения добавок ускорителей можно только повысив рН раствора химического меднения (в этом растворе он не превышает 12,5). Однако при указанном качественном и количественном подборе компонентов повышение рН до 13-13,5 приводит к еще большему снижению стабильности раствора, а повышение скорости восстановления меди на алмазных частицах из такого раствора (4-5,5 мкм/ч) происходит в основном за счет саморазложения раствора (процент восстанавливаемой в объеме раствора меди составляет 50-70 %). Доля покрытых частиц алмазного порошка при этом невелика и составляет 35-45 %.

В связи с этим существует необходимость разработки составов стабильного раствора химического меднения, отвечающего перечисленным выше требованиям, т.е. способного осаждать на дискретную поверхность как медные, так и композиционные с медной матрицей ровные покрытия с высокой скоростью процесса.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является раствор для химического меднения [2], содержащий сернокислую медь, натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, формальдегид, гидроксид натрия, хлористый кобальт, углекислый аммоний и смесь неионогенного и катионоактивного поверхностно-активных веществ при следующем содержании компонентов, г/л:

ВУ 14626 С1 2011.08.30

сернокислая медь	30-40
натриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты	45-75
углекислый аммоний	12-17
хлористый кобальт	2-4
неионогенное поверхностно-активное вещество	0,008-0,012
катионоактивное поверхностно-активное вещество	0,005-0,007
гидроксид натрия	49-56
формальдегид (37 %)	12,4-18,6.

Прототип содержит комбинацию стабилизирующих добавок, включающую углекислый аммоний, неионогенное (оксиэтилированный алкилфенол) и катионоактивное (четвертичная аммониевая соль) ПАВ, одновременное введение которых в указанных количествах оказывает аддитивное действие на стабильность раствора. При осаждении меди на алмазный порошок из этого раствора восстановление меди в объеме раствора происходит не более чем на 2-4 %. Скорость процесса металлизации высока и составляет 10-15 мкм/ч, что обеспечивается ускоряющим влиянием как высокого начального рН процесса, так и наличием в составе раствора карбонат-анионов. Согласно микроскопическим исследованиям, доля покрытой медью поверхности алмазных зерен составляет 98-100 %, медь равномерно распределена на поверхности частиц, зерна имеют правильную округлую форму одинакового размера.

Однако при введении в данный раствор дисперсного наполнителя (TiO_2 , TiN , Al_2O_3 и т.д.) для получения на алмазных порошках композиционного покрытия (КП) наблюдается значительное снижение стабильности раствора и скорости процесса образования покрытия. Это происходит потому, что частицы наполнителя блокируют некоторое количество активных центров, на которых протекает автокаталитическая реакция восстановления катионов меди, этим снижая ее скорость. В то же время частицы дисперсной фазы могут сами в какой-то степени катализировать процесс объемного разложения раствора, снижая его стабильность. Как показали исследования, эта тенденция прямо пропорциональна увеличению количества вводимой дисперсной фазы и обратно пропорциональна размеру частиц этой фазы. Так, при проведении процесса образования композиционного покрытия на поверхность алмазного порошка в присутствии диоксида титана в количестве от 5 до 40 г/л происходит снижение скорости до 5-2,5 мкм/ч и восстановление меди в объеме раствора до 35-60 %. Причем сравнительно высокая скорость реакции восстановления меди обусловлена высокой скоростью превалирующего процесса саморазложения раствора. Понижение стабильности раствора и скорости процесса образования покрытия влечет за собой снижение количества композиционного покрытия. Микроскопические исследования показали, что доля покрытой композиционным покрытием поверхности алмазных зерен не превышает 35-50 %, покрытие распределяется на поверхности частиц неравномерно.

Увеличение содержания в растворе используемых стабилизирующих добавок (особенно ПАВ) выше указанных в патенте способствует равномерности распределения покрытия на поверхности зерен алмаза, но приводит к резкому снижению скорости процесса металлизации (<1 мкм/ч), а также доли покрываемой поверхности (<30 %). Таким образом, предложенный качественный и количественный состав раствора химического меднения превосходно проявляет себя в качестве раствора для осаждения на дискретную поверхность медных покрытий, однако не обеспечивает высокую стабильность раствора и достаточно высокую скорость процесса при осаждении композиционных покрытий на основе меди и соответственно получение сплошного и равномерного композиционного покрытия на данной поверхности.

Задачей, решаемой изобретением, является повышение стабильности раствора и обеспечение достаточно высокой скорости осаждения композиционных покрытий на основе меди на дискретную поверхность, а также повышение равномерности получаемого покрытия.

BY 14626 C1 2011.08.30

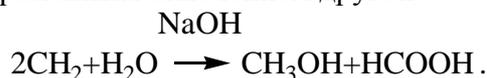
Задача решается тем, что раствор для химического меднения, содержащий сернокислую медь, натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, 37 %-ный раствор формальдегида, гидроксид натрия, неионогенное и катионоактивное поверхностно-активные вещества, соль аммония, соединение кобальта и воду, в качестве соли аммония содержит уксуснокислый аммоний, в качестве соединения кобальта - уксуснокислый кобальт, и дополнительно содержит триэтанолламин и гексаметиленetetрамин при следующем соотношении компонентов, г/л:

сернокислая медь	30-40
натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	45-75
раствор формальдегида	12,4-18,6
гидроксид натрия	49-56
неионогенное поверхностно-активное вещество	0,008-0,012
катионоактивное поверхностно-активное вещество	0,005-0,007
уксуснокислый аммоний	12-17
уксуснокислый кобальт	2-4
триэтанолламин	5-10
гексаметиленetetрамин	1-3
вода	остальное.

Для получения композиционных покрытий (КП) в предложенный раствор вводится дисперсная фаза (TiO_2 , TiN , Al_2O_3 , SiO_2 и т.д.) с размером частиц <1 мкм в количестве 5-10 г/л, с размером частиц 3-5 мкм в количестве 10-15 г/л.

Предложенный раствор имеет более высокое значение рН, что дает возможность проводить процесс осаждения КП с более высокой скоростью.

Как известно [3], повышение значений рН трилонатных растворов меднения выше 13 приводит к существенному снижению скорости в ходе осаждения медного покрытия. Кроме того, при высоком рН на металлизацию расходуется большой избыток формальдегида. Эти особенности обусловлены протеканием в данных условиях окислительно-восстановительной реакции Канниццаро, заключающейся в восстановлении одной молекулы формальдегида с одновременным окислением другой:



Данная реакция приводит к изменению начального мольного соотношения формальдегида и карбамида с соответственным увеличением дефицита формальдегида, требуемого на основную реакцию, что вызывает необходимость в избыточном его расходе, а также к значительному снижению рН реакционной среды в ходе меднения, что требует корректировки рН в процессе металлизации для поддержания постоянной скорости процесса. В противном случае скорость снижается вплоть до остановки процесса.

В настоящем изобретении решение задачи предотвращения протекания реакции Канниццаро при проведении процесса металлизации с высоким рН раствора обеспечивается содержанием в растворе уксуснокислого аммония, триэтанолламина и гексаметиленetetрамина. Уксуснокислый аммоний способствует увеличению буферной емкости раствора, что дает возможность снизить изменение рН в ходе металлизации. Триэтанолламин способствует поддержанию заданного показателя рН. Гексаметиленetetрамин снижает вероятность возникновения и протекания реакции Канниццаро при данных условиях проведения процесса меднения.

Таким образом, использование сочетания предложенных компонентов при указанном их соотношении в растворе меднения (совместно с ускоряющими компонентами) позволяет проводить процесс металлизации с высоким рН, обеспечивающим высокую начальную скорость, которая остается практически постоянной в течение всего процесса, т.к. наблюдаемое снижение рН в ходе реакции незначительно. При таком составе раствора металлизации требуется лишь небольшой избыток формальдегида по отношению к стехио-

ВУ 14626 С1 2011.08.30

метрическому количеству по реакции восстановления меди (3-3,5 моль CH_2O на 1 моль восстанавливаемой меди), что дает возможность сокращения расхода этого реагента. Нужно отметить, что в прототипе в связи с протекающей параллельно реакцией Канниццаро при проведении процесса меднения при рН выше 13,3-13,5 расход формальдегида составляет 4-5 моль CH_2O на 1 моль восстанавливаемой меди, а на поддержание высокой скорости требуется некоторая корректировка рН в ходе реакции восстановления меди. В предлагаемом варианте в такой корректировке нет необходимости.

Обеспечить стабильность данного раствора, в том числе и после введения в него дисперсной фазы, позволяет суммирующее воздействие комбинации вводимых в подобранных количествах компонентов с различным механизмом стабилизирующего воздействия: гексаметилентетрамин, уксуснокислый аммоний и триэтанолламин (поверхностно-активные азотсодержащие соединения) хемосорбируются на осаждаемых частицах меди и способствуют локализации процесса образования новых частиц меди в объеме; неионогенное ПАВ создает на поверхности мономолекулярный слой, препятствующий агрегации уже образованных в растворе частиц меди; катионоактивное ПАВ поглощает положительно заряженными мицеллами зародыши возникающих в объеме раствора отрицательно заряженных частиц меди, этим способствуя их изоляции.

Введение в состав раствора уксуснокислого кобальта способствует повышению скорости восстановления ионов меди за счет ускоряющего действия ацетатаниона. Ускоряющее действие этого аниона в несколько раз больше ускоряющего влияния как карбонатаниона, применяемого в прототипе, и, несмотря на экранирующее действие дисперсной фазы, будучи введенным в раствор в количествах, заданных в рецептуре (с учетом содержания этого аниона в добавке ацетата аммония), позволяет увеличить скорость процесса получения композиционного покрытия на дискретной поверхности до 4-6 мкм/ч. Кроме того, увеличивается адгезия покрытия с основой за счет положительного влияния катионов кобальта, что позволяет получать на 80-100 % покрытую медью поверхность алмазных порошков. Повышение равномерности распределения и чистоты осаждаемого медного покрытия обеспечивается также присутствием в составе раствора оксиэтилированного алкилфенола.

При приготовлении раствора компоненты растворяют при перемешивании в дистиллированной воде в следующем порядке: натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, уксуснокислый кобальт, триэтанолламин, гидроксид натрия до достижения рН~13,3, сернокислая медь, уксуснокислый аммоний, гексаметилентетрамин, неионогенное (оксиэтилированный алкилфенол) и катионоактивное (четвертичная аммониевая соль) ПАВ и 37 %-ный раствор формальдегида, после чего раствор доводят гидроксидом натрия до необходимого значения рН. Объем раствора берется из расчета необходимого весового содержания меди на алмазном порошке. Перед металлизацией раствор предварительно нагревают до температуры 40-50 °С, вводят дисперсную фазу, затем заданное количество алмазного порошка и проводят процесс меднения при постоянном перемешивании в указанном интервале температур до полного осветления раствора.

Пример 1

25 г алмазного порошка фракции 60/40 мкм, предварительно обезжиренного в течение 5 мин в 15 %-ном горячем растворе NaOH, после промывки горячей водой сенсibilизированного в течение 2 мин в 20 %-ном солянокислом растворе хлористого олова, после последующей промывки горячей водой активированного в течение 5 мин в солянокислом растворе хлористого палладия с концентрацией 0,8-0,1 г/л и промытого, помещают в 1 л раствора следующего состава, г/л:

сернокислая медь	30
натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	47
раствор формальдегида	11,5
гидроксид натрия	53,5

ВУ 14626 С1 2011.08.30

оксиэтилированный алкилфенол	0,011
четвертичная аммониевая соль	0,006
уксуснокислый аммоний	8,5
уксуснокислый кобальт	2,5
триэтаноламин	3
гексаметилентетрамин	0,8
вода	остальное.

Содержание диоксида титана с размером частиц <1 мкм в растворе составляет 7-10 г/л.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН, находящееся в интервале 13,5-13,8.

Процесс осаждения композиционного покрытия характеризуется достаточно высокой скоростью (4-5,5 мкм/ч). Количество восстанавливаемой в объеме меди не превышает 2-4 мас. %. Покрытие имеет бледно-розовый цвет. Микроскопические исследования показали, что доля покрытой композиционным покрытием поверхности алмазных зерен составляет 85-100 %. Покрытие равномерно распределено на поверхности частиц, зерна имеют округлую форму. Согласно данным рентгенофазового анализа, покрытие представляет собой смесь металлической меди и диоксида титана рутильной модификации. Количество соосаждаемого в КП диоксида титана составляет 3-4,5 мас. %.

Пример 2

25 г алмазного порошка фракции 10/7 мкм, активированного по примеру 1, помещают в 1 л раствора следующего состава, г/л:

сернокислая медь	35
натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	63
раствор формальдегида	13
гидроксид натрия	55
оксиэтилированный алкилфенол	0,013
четвертичная аммониевая соль	0,006
уксуснокислый аммоний	10
уксуснокислый кобальт	2,5
триэтаноламин	4
гексаметилентетрамин	0,85
вода	остальное.

Содержание диоксида титана с размером частиц <1 мкм в растворе составляет 7-10 г/л.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН, находящееся в интервале 13,7-13,9.

Скорость процесса осаждения композиционного покрытия составляет 5-6 мкм/ч.

Согласно микроскопическим исследованиям, доля покрытой композиционным покрытием поверхности алмазных зерен составляет 85-100 %, медь равномерно распределена на поверхности частиц, зерна имеют округлую форму. Покрытие имеет бледно-розовый цвет. Рентгенофазовый анализ показал, что покрытие представляет собой смесь металлической меди и диоксида титана рутильной модификации. Количество соосаждаемого в КП диоксида титана составляет 3,5-5 мас. %. Осажденной в объеме меди наблюдается не более 3-5 %.

Пример 3

25 г алмазного порошка фракции 10/7 мкм, активированного по примеру 1, помещают в 1 л раствора следующего состава, г/л:

сернокислая медь	40
натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	73
раствор формальдегида	15,5
гидроксид натрия	56
оксиэтилированный алкилфенол	0,013
четвертичная аммониевая соль	0,007

ВУ 14626 С1 2011.08.30

уксуснокислый аммоний	12,5
уксуснокислый кобальт	4
триэтаноламин	4,5
гексаметилентетрамин	1,2
вода	остальное.

Содержание диоксида титана с размером частиц <1 мкм в растворе составляет 7-10 г/л.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН, находящееся в интервале 13,7-13,9.

Скорость процесса осаждения композиционного покрытия составляет 5-6 мкм/ч. Количество осажденной в объеме меди составляет не более 3-5 %.

Согласно микроскопическим исследованиям, доля покрытой композиционным покрытием поверхности алмазных зерен составляет 80-100 %, медь равномерно распределена на поверхности частиц, зерна имеют округлую форму. Покрытие имеет бледно-розовый цвет. Рентгенофазовый анализ показал, что покрытие представляет собой смесь металлической меди и диоксида титана рутильной модификации. Количество соосаждаемого в КП диоксида титана составляет 3,5-5,5 %.

Пример 4

25 г алмазного порошка фракции 125/100 мкм, активированного по примеру 1, помещают в 1 л раствора следующего состава, г/л:

сернокислая медь	40
натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	73
раствор формальдегида	15,5
гидроксид натрия	56,5
оксиэтилированный алкилфенол	0,011
четвертичная аммониевая соль	0,007
уксуснокислый аммоний	12,5
уксуснокислый кобальт	4
триэтаноламин	5
гексаметилентетрамин	1
вода	остальное.

Содержание нитрида титана с размером частиц <1 мкм в растворе составляет 7-10 г/л.

Скорость процесса осаждения композиционного покрытия составляет 5-6 мкм/ч. Количество осажденной в объеме меди незначительно.

Согласно микроскопическим исследованиям, доля покрытой композиционным покрытием поверхности алмазных зерен составляет 95-100 %, медь равномерно распределена на поверхности частиц, зерна имеют округлую форму. Рентгенофазовый анализ показал, что покрытие представляет собой смесь металлической меди и нитрида титана. Количество соосаждаемого в покрытии нитрида титана составляет 4,5-6 %.

Пример 5

25 г алмазного порошка фракции 125/100 мкм, активированного по примеру 1, помещают в 1 л раствора следующего состава, г/л:

сернокислая медь	40
натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	73
раствор формальдегида	15,5
гидроксид натрия	56,5
оксиэтилированный алкилфенол	0,011
четвертичная аммониевая соль	0,007
уксуснокислый аммоний	12,5
уксуснокислый кобальт	4
триэтаноламин	4,5
гексаметилентетрамин	1
вода	остальное.

ВУ 14626 С1 2011.08.30

Содержание нитрида титана с размером частиц <1 мкм в растворе составляет 7-10 г/л.

Скорость процесса осаждения композиционного покрытия составляет 7 мкм/ч. Количество осажденной в объеме меди незначительно.

Согласно микроскопическим исследованиям, доля покрытой композиционным покрытием поверхности алмазных зерен составляет 95-100 %, медь равномерно распределена на поверхности частиц, зерна имеют округлую форму. Рентгенофазовый анализ показал, что покрытие представляет собой смесь металлической меди и нитрида титана. Количество инкорпорируемого в покрытие нитрида титана составляет 7-9 %.

При использовании натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в количествах меньших, чем в указанных интервалах для растворов меднения с заданной концентрацией меди, получить устойчивые растворы химического меднения не удастся. Большее же ее содержание в растворе (≥ 80 г/л) приводит к резкому снижению скорости процесса.

Уксуснокислый аммоний играет роль ускоряющей (совместно с уксуснокислым кобальтом), буферизирующей (одновременно с триэтанололамином) и стабилизирующей добавки. Уменьшение содержания этого компонента (<7 г/л) в сравнении с указанным снижает стабильность растворов. При этом в условиях сохранения постоянства концентраций других компонентов процент восстанавливаемой в объеме меди выше на 7-10 мас. %). Такая же тенденция наблюдается и при уменьшении содержания таких компонентов, как четвертичная аммониевая соль и оксиэтилированный алкилфенол, при этом процент восстанавливаемой в объеме меди возрастает до 15-20 мас. %, а также таких компонентов, как триэтанолламин и гексаметилентетрамин, при этом процент, восстанавливаемой в объеме меди возрастает до 10 мас. %. Кроме того, использование ПАВ в количествах меньших заданных интервалов значений для данной концентрации меди снижает равномерность осаждаемого на алмазные зерна покрытия. Увеличение количества стабилизирующих компонентов по отношению к заданным в растворах меднения приводит к снижению как скорости осаждения покрытия (в случае с азотсодержащими добавками скорость снижается до ~ 3 мкм/ч, в случае с ПАВ - до 1-2 мкм/ч), так и качества образующегося композиционного покрытия.

Использование суммирующего содержания буферизирующих компонентов уксуснокислого аммония и триэтанолламина помимо участия в стабилизации системы повышает буферность раствора таким образом, что рН в ходе процесса меняется незначительно и соответственно реакция протекает до конца практически с постоянной скоростью. Уменьшение содержания каждого из этих компонентов в сравнении с наименьшими количествами из указанных диапазонов приводит, во-первых, к снижению стабильности системы (о чем говорилось выше), во-вторых, к увеличению тенденции снижения рН в течение реакции восстановления меди (рН снижается до 12,3-12), что вызывает необходимость ее корректировки. Использование триэтанолламина в количестве большем, чем наибольшее значение указанного диапазона, приводит к снижению скорости процесса металлизации.

При снижении количества гексаметилентетрамина в составе раствора меднения по отношению к указанному в формуле изобретения повышается вероятность протекания реакции Канницаро. Так, при использовании раствора с содержанием этого компонента в количестве $\leq 0,7$ г/л для осаждения покрытия потребность в формальдегиде повышается до ~ 18 г/л, рН снижается до 12,5, что требует дополнительного введения щелочи для поддержания нужного значения рН.

При введении уксуснокислого кобальта в количествах меньших на 0,1-0,2 г, чем указано в предложенной рецептуре для заданных концентраций меди, наблюдается снижение доли покрываемой медью поверхности алмазных зерен (80-65 %), а также снижение скорости восстановления меди (2-2,5 мкм/ч). Увеличение количества вводимой добавки в сравнении с количествами, входящими в предлагаемый интервал, до 5-7 г/л нецелесообразно, т.к. не способствует большему увеличению скорости процесса, а также не влияет на

BY 14626 C1 2011.08.30

качество образующегося покрытия; дальнейшее же его увеличение приводит к изменению состава покрытия.

Введение дисперсной фазы (TiO_2 , TiN) с размером частиц <1 мкм в количестве 5-6 г/л снижает процент ее инкорпорации в покрытие (не более 2 %). Увеличение количества вводимой в раствор меднения дисперсной фазы данного фракционного состава до 12-15 г/л влечет за собой снижение скорости процесса образования покрытия (~ 2 мкм/ч), что обусловлено увеличивающимся препятствием транспортировке ионов и основных компонентов раствора увеличившимся количеством частиц дисперсной фазы в единице объема. Аналогичная тенденция наблюдается при снижении до 8 г/л (3,5 %) или увеличении до 17 г/л (4 мкм/ч) количества дисперсной фазы более крупной фракции по отношению к предлагаемым диапазонам ее использования. Однако допустимый интервал введения более крупнодисперсного наполнителя выше, что, вероятно, можно объяснить меньшим экранирующим эффектом за счет меньшего содержания частиц в единице объема в сравнении с высокодисперсной фазой при условии одинаковой концентрации их в растворе. Как видно, способность к инкорпорации в покрытие дисперсной фазы зависит не только от природы дисперсной фазы, но прежде всего от ее размера частиц.

Таким образом, предложенный раствор химического меднения позволяет достичь очевидного эффекта: получить стабильный раствор химического меднения; при этом с достаточно высокой скоростью происходит осаждение равномерного композиционного покрытия с медной матрицей.

Источники информации:

1. Pat. BG 106676 (A), C 23C 22/00. Solution for chemical copper platin / Dobрева E., Petrova-Nikolova M., Petrov Kh.
2. Патент РБ 6856, МПК С 23С 18/40. Раствор для химического меднения / С.В.Якубовская, Л.В.Кульбицкая, А.А.Корбит и др.
3. Шалкаускас М.И., Вашкялис А.Ю. Химическая металлизация пластмасс. - Л.: Химия, 1985. - 143 с.