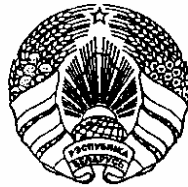


# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 6856

(13) С1

(51)<sup>7</sup> С 23С 18/40

(54)

## РАСТВОР ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

(21) Номер заявки: а 20010079

(22) 2001.01.31

(46) 2005.03.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Якубовская Светлана Владимировна; Кульбицкая Людмила Викторовна; Зайцев Валентин Алексеевич; Марцинкевич Эдуард Адамович; Корбит Александр Анатольевич; Старовойтов Александр Семенович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(57)

1. Раствор для химического меднения, содержащий сернокислую медь, натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, формальдегид, гидроксид натрия, хлоридсодержащее соединение и поверхностно-активное вещество, **отличающийся** тем, что в качестве хлоридсодержащего соединения содержит хлористый кобальт, в качестве поверхностно-активного вещества - смесь неионогенного и катионактивного поверхностно-активных веществ и дополнительно содержит углекислый аммоний при следующем соотношении компонентов, г/л:

сернокислая медь	30-40
натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	45-75
формальдегид	12,4-18,6
гидроксид натрия	49-56
хлористый кобальт	2-4
неионогенное поверхностно-активное вещество	0,08-0,12
катионактивное поверхностно-активное вещество	0,005-0,007
углекислый аммоний	12-17.

2. Раствор по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества содержит соединение, выбранное из группы оксиэтилированных алкилфенолов, а в качестве катионактивного поверхностно-активного вещества - соединение, выбранное из класса четвертичных аммониевых солей.

(56)

JP 63162879 A, 1988.

SU 1520143 A1, 1989.

JP 56136969 A, 1981.

JP 60125378 A, 1985.

JP 03020474 A, 1991.

EP 0132594 A1, 1985.

RU 2114212 C1, 1998.

ВУ 6856 С1

# ВУ 6856 С1

Изобретение относится к химической металлизации неметаллических материалов, в том числе дисперсных, например алмазных порошков, графитов, карбидов, сульфидов, оксидов, нитридов и др., 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, основными требованиями к растворам химического меднения являются обеспечение высокой скорости процесса при достаточной стабильности раствора. Качество медного покрытия также во многом определяется составом раствора химического меднения. Основными критериями оценки покрытий являются химический состав, а также прочность сцепления его с основой, косвенной оценкой которой может являться доля покрытой медью поверхности и равномерность нанесения их на покрываемую поверхность.

В связи с этим существует необходимость разработки составов раствора химического меднения, отвечающего перечисленным требованиям.

Известен раствор для химического меднения неметаллических материалов [1], содержащий (г/л): сернокислую медь - 40; натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты - 100; углекислый натрий - 11; гидроксид натрия - 50; сернокислый никель - 4; 40 % - ный раствор формальдегида - 20 мл/л и роданин - 0,004.

Раствор стабилен в течение 3-4 часов, скорость процесса составляет ~ 5-6 мкм/ч. Покрытия хорошо сцеплены с основой и характеризуются однородностью химического состава. Доля покрытой поверхности составляет 100 %. Однако микроскопические исследования показали, что покрытие недостаточно равномерно распределено на покрываемой поверхности. Достигнуть некоторого увеличения скорости процесса при данных условиях меднения 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 влечет за собой снижение стабильности раствора (15-30 мин) и, кроме того, при более высоких рН значительно ослабевает положительное влияние на адгезию покрытия с основой вводимых для этой цели катионов никеля, в то время как замедляющее действие этих катионов реакции осаждения меди возрастает. В связи с этим скорость процесса повышается незначительно (6-7 мкм/ч), а медное покрытие получается плохо сцепленным с подложкой. Доля покрытой поверхности при этом составляет 80-85 %.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является раствор [2], качественный состав которого представляет собой: сернокислая медь, натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, гидроксид натрия, хлоридсодержащее соединение, формальдегид и неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) - полиэтиленгликольалкиловый эфир.

Раствор стабилен в течение 5-7 часов. Покрытия характеризуются однородностью химического состава.

В данном растворе роль смачивающего агента, а также стабилизирующей и способствующей обеспечению равномерности образуемого покрытия добавки играет неионогенное ПАВ. Однако компоненты раствора обеспечивают недостаточно высокую адгезию осаждаемой меди к покрываемой поверхности, что сказывается на качестве покрытия. По данным микроскопических исследований доля покрытой медью поверхности с использованием этого раствора химического меднения составляет 75-80 %.

В качестве ускоряющей добавки используются соединения, содержащие  $Cl^-$  ионы (как правило, соли щелочных или щелочноземельных металлов.). Но скорость осаждения меди с таким составом компонентов не превышает 6-7 мкм/ч. Повышение рН раствора не дает желаемого результата, так как при этом значительно снижается стабильность раствора.

Задачей, решаемой изобретением, является увеличение стабильности раствора и скорости осаждения меди, а также повышение равномерности получаемого покрытия и прочности сцепления его с основой.

# BY 6856 C1

Задача решается следующим образом:

1. Раствор для химического меднения, содержащий сернокислую медь, натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, формальдегид, гидроксид натрия, хлоридсодержащее соединение и поверхностно-активное вещество, в качестве хлоридсодержащего соединения содержит хлористый кобальт, в качестве поверхностно-активного вещества - смесь неионогенного и катионактивного поверхностно-активных веществ и дополнительно содержит углекислый аммоний при следующем соотношении компонентов, г/л:

сернокислая медь	30-40
натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	45-75
формальдегид	12,4-18,6
гидроксид натрия	49-56
хлористый кобальт	2-4
неионогенное поверхностно-активное вещество	0,08-0,12
катионактивное поверхностно-активное вещество	0,005-0,007
углекислый аммоний	12-17.

2. Раствор в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества содержит соединение, выбранное из группы оксиэтилированных алкилфенолов, а в качестве катионактивного поверхностно-активного вещества - соединение, выбранное из класса четвертичных аммониевых солей.

Предложенный раствор содержит комбинацию стабилизирующих добавок различной природы, включающую углекислый аммоний, неионогенное (оксиэтилированный алкилфенол) и катионактивное (четвертичная аммониевая соль) ПАВ, одновременное введение которых в указанных количествах оказывает супераддитивное действие на стабильность раствора. Индукционный период восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе при этом возрастает до 20-24 ч. Соотношение взаимодействующих компонентов выбрано так, чтобы в растворе меднения образовывался комплекс меди (II), взаимодействующий с восстановителем с образованием только металлической меди. Введение в состав раствора хлористого кобальта способствует одновременному повышению скорости восстановления меди за счет ускоряющего действия хлорид-аниона (10-15 мкм/ч), а также прочности сцепления покрытия с основой за счет положительного влияния катионов кобальта, что позволяет получать на 97-100 % покрытую медью поверхность, например алмазных порошков. Повышение равномерности распределения и чистоты осаждаемого медного покрытия обеспечивается также присутствием в составе раствора оксиэтилированного алкилфенола. Ускоряющее влияние на процесс осаждения меди оказывает также содержание карбонат-анионов в количествах, заданных в рецептуре.

При приготовлении раствора компоненты растворяют при перемешивании в дистиллированной воде в следующем порядке: натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, хлористый кобальт, гидроксид натрия до достижения  $\text{pH} \sim 13$ , сернокислая медь, углекислый аммоний, катионактивное и неионогенное ПАВ и 37 %-ный раствор формальдегида, после чего раствор доводят гидроксидом натрия до необходимого значения  $\text{pH}$ . Объем раствора берется из расчета необходимого весового содержания меди на изделии. Перед металлизацией раствор предварительно разогревают до температуры 40-50 °С и процесс меднения проводят при указанном интервале температур до полного осветления раствора.

## Пример 1.

25 г алмазного порошка фракции 40/28 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 концентрации 0,8-0,1 г/л, помещают в 1 л раствора следующего состава, г/л:

# ВУ 6856 С1

сернокислая медь	30
натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	45-50
формальдегид	12,4-14,5
гидроксид натрия	49,0-51,5
хлористый кобальт	2,0-2,8
оксиэтилированный алкилфенол	0,08-0,10
четвертичная аммониевая соль	0,005-0,006
углекислый аммоний	12-15.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН, находящееся в интервале 13,3-13,5.

Процесс химмеднения характеризуется достаточно высокой скоростью осаждения покрытия (10-12 мкм/ч). Индукционный период восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе при этом составляет ~24 ч. Покрытие имеет розовый медный цвет. Микроскопические исследования показали, что доля покрытой медью поверхности алмазных зерен составляет 98-100 %, медь равномерно распределена на поверхности частиц, зерна имеют правильную округлую форму одинакового размера. Согласно данным рентгенофазового анализа, покрытие на 95-100 % представляет собой металлическую медь. Осажденной в объеме меди незначительные количества.

## 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	60-65
формальдегид	14,5-16,5
гидроксид натрия	51-54
хлористый кобальт	3,5-3,8
оксиэтилированный алкилфенол	0,10-0,12
четвертичная аммониевая соль	0,005-0,006
углекислый аммоний	15-17.

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

Скорость процесса химмеднения составляет 13-15 мкм/ч. Индукционный период восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе при этом находится в пределах ~20-24 ч. Покрытие имеет розовый медный цвет. 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. Рентгенофазовый анализ показал, что покрытие практически на 100 % представляет собой металлическую медь. Осажденной в объеме меди наблюдаются незначительные количества.

## 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	70-75
формальдегид	16,5-18,6
гидроксид натрия	52,5-56,0
хлористый кобальт	3,5-4,0
оксиэтилированный алкилфенол	0,10-0,12
четвертичная аммониевая соль	0,006-0,007
углекислый аммоний	15-17.

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

# ВУ 6856 С1

Процесс химмеднения характеризуется достаточно высокой скоростью осаждения покрытия 13-15 мкм/ч. Индукционный период восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе при этом составляет ~20-24 ч. Покрытие имеет розовый медный цвет. Доля покрытой медью поверхности алмазных зерен составляет 98-100 %, медь равномерно распределена на поверхности частиц, зерна имеют правильную округлую форму одинакового размера. Рентгенофазовый анализ показал, что покрытие практически на 100 % представляет собой металлическую медь. Осажденной в объеме меди наблюдаются незначительные количества.

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 ( $\geq 80$  г/л) приводит к резкому снижению скорости процесса. Углекислый аммоний играет роль ускоряющей и стабилизирующей добавки. Уменьшение содержания этого компонента ( $\leq 11,8$  г/л) в сравнении с указанным снижает стабильность растворов (в условиях сохранения постоянства концентраций других компонентов при этом стабильность раствора снижается до 40-50 мин). Такая же тенденция наблюдается и при уменьшении содержания таких добавок, как четвертичная аммониевая соль и оксиэтилированный алкилфенол, при этом стабильность раствора ограничивается 2-3 ч. При уменьшении содержания углекислого аммония до  $\leq 11,8$  г/л в растворах кроме этого наблюдается и снижение скорости процесса до ~7 мкм/ч. Увеличение количества вводимого углекислого аммония в сравнении с указанным в растворах меднения до  $\geq 18$  г/л способствует образованию рыхлых и темных покрытий. Увеличение содержания стабилизирующих добавок - четвертичной аммониевой соли и оксиэтилированного алкилфенола в сравнении с указанным в интервалах для данной концентрации меди приводит также к снижению качества осаждаемого покрытия. При введении хлористого 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 (95-80 %), а также снижение скорости восстановления меди (8-10 мкм/ч). Увеличение количества вводимой добавки в сравнении с количествами, входящими в предлагаемый интервал, до 6-7 г/л нецелесообразно, т.к. не влияет ни на скорость процесса, ни на качество образующегося покрытия; дальнейшее же увеличение хлористого кобальта приводит к изменению состава покрытия. Таким образом, предложенный раствор химического меднения позволяет достигнуть очевидного эффекта: получить стабильный раствор химического меднения; при этом с достаточно высокой скоростью происходит осаждение равномерного медного покрытия однородного состава.

Источники информации:

1. Пиршина Л.А., Литовченко К.И., Кублановский В.С. // Хим. технология. - Киев. - 1980. - № 1. - С. 15-17.
2. Заявка 63162879 Япония, МПК<sup>4</sup> С 23С 18/40. Кондо Конзи, Номото Каору, Муракава Кацухико и т.д., Нипон дэнсо к. к. - № 61-308780; Заявл. 26.12.1996. Оpubл. 06.07.1988 // Кокай токкё кохо.