

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



(19) **ВУ** (11) **6770**
(13) **С1**
(51)⁷ **С 23С 18/40**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(54) **РАСТВОР ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ**

(21) Номер заявки: а 20010080

(22) 2001.01.31

(46) 2005.03.30

(71) Заявитель: Белорусский националь-
ный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Якубовская Светлана Влади-
мировна; Кульбицкая Людмила Вик-
торовна; Зайцев Валентин Алексеевич;
Марцинкевич Эдуард Адамович; Корбит
Александр Анатольевич; Старовойтов
Александр Семенович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский нацио-
нальный технический университет (ВУ)

(57)

1. Раствор для химического меднения, содержащий серноокислую медь, калий-натрий виннокислый, 37 %-ный раствор формальдегида, гидроксид натрия, углекислый натрий, стабилизирующие добавки и воду, **отличающийся** тем, что в качестве стабилизирующих добавок содержит ферроцианид калия и неионогенное поверхностно-активное вещество и дополнительно содержит уксуснокислый кобальт при следующем соотношении компо-
нентов, г/л:

серноокислая медь	10-50
калий-натрий виннокислый	45-200
37 %-ный раствор формальдегида	4,1-24,8
гидроксид натрия	47-54
углекислый натрий	4-20
ферроцианид калия	0,02-0,05
неионогенное поверхностно-активное вещество	0,05-0,60
уксуснокислый кобальт	2-4
вода	остальное.

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

(56)

Гурылев В.В. и др. Исследование процессов и совершенствование технологии в про-
изводстве полимерных материалов и стекла. - Иваново, 1974. - С. 119-120.

Шалкаускас М. и др. Химическая металлизация пластмасс. - Ленинград: Химия, 1985. -
С. 96-97.

SU 1138433 А, 1985.

SU 1312119 А1, 1987.

JP 01263278 А, 1989.

SU 983149, 1982.

EP 0107087 А1, 1984.

US 4002786, 1977.

DE 4113262 А1, 1992.

ВУ 6770 С1

Изобретение относится к химической металлизации неметаллических материалов, в том числе дисперсных, например алмазных порошков, графитов, карбидов, сульфидов, оксидов, нитридов и др., в частности к их меднению, 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 - 10-40; калий-натрий виннокислый - 25-65; углекислый натрий - 4-17; гидроксид натрия - 10-18; 29 %-ный формальдегид - 13-22 и стабилизирующую добавку - 1.

Раствор стабилен в течение длительного времени, скорость процесса составляет ~ 4-6 мкм/ч.

Однако, полученные покрытия характеризуются неоднородностью химического состава. Согласно данным рентгенофазового анализа, помимо металлической меди покрытие включает примеси закиси меди, что приводит к повышению в ~3-4 раза удельного сопротивления покрытия в сравнении с аналогичным показателем для чистой металлической меди. Компоненты раствора обеспечивают недостаточно высокую адгезию осаждаемой меди к покрываемой поверхности, что сказывается и на равномерности покрытия. По данным микроскопических исследований доля покрытой медью поверхности с использованием этого раствора составляет 70-80 %.

Известен раствор для химического меднения неметаллических материалов [2], содержащий (г/л): сернокислую медь - 10-12; калий-натрий виннокислый - 50-60; углекислый натрий - 2-3; гидроксид натрия - 10-12; 37-40 %-ный раствор формальдегида - 10-12 мл/л; тиосернокислый натрий - 0,5-1 мг/л и хлористый никель - 2-3.

Раствор стабилен при длительном использовании, однако, характеризуется низкой скоростью осаждения меди 0,8-1 мкм/ч. Содержание в составе раствора ионов никеля способствует увеличению сцепления осаждаемого металла с покрываемой поверхностью и, соответственно, равномерности его осаждения. Площадь покрытой медью поверхности с использованием этого раствора составляет ~ 95-100 %. Помимо металлической меди покрытие включает примеси закиси меди, образование которой связано, вероятно, с обеспечением заданных в рецептуре количеств гидроксида натрия невысоких начальных значений pH, при которых в тартратных растворах вероятно пассивация меди, что в свою очередь приводит к повышению в ~2-2,5 раза удельного сопротивления покрытия.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является раствор [3], содержащий (г/л): сернокислую медь - 10; калий-натрий виннокислый - 50; углекислый натрий - 1,6; гидроксид натрия - 20; формальдегид - 6, тиосернокислый натрий - 0,006, этилендиамин - 93-115 и хлористый никель - 1,9.

Раствор обеспечивает стабильность в течение длительного времени и позволяет получать покрытия практически чистой металлической меди ($\rho = \sim 2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м), однако скорость процесса меднения при этом не превышает 1 мкм/ч. Одной из причин низкой скорости процесса является усиление замедляющего действия ионов никеля при ведении процесса при более высоких значениях pH (>13), обеспечивающихся заданным количеством гидроксида натрия. При этом значительно ослабевает положительное действие катионов

ВУ 6770 С1

никеля на адгезию с поверхностью покрываемого материала - наблюдаемая площадь покрытой медью поверхности составляет не более 80-85 %.

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

Задача решается следующим образом:

1. Раствор для химического меднения, содержащий серноокислую медь, калий-натрий виннокислый, 37 %-ный раствор формальдегида, гидроксид натрия, углекислый натрий, стабилизирующие добавки и воду, в качестве стабилизирующих добавок содержит ферроцианид калия и неионогенное поверхностно-активное вещество и дополнительно содержит уксуснокислый кобальт при следующем соотношении компонентов, г/л;

серноокислая медь	10-50
калий-натрий виннокислый	45-200
37 %-ный раствор формальдегида	4,1-24,8
гидроксид натрия	47-54
углекислый натрий	4-20
ферроцианид калия	0,02-0,05
неионогенное поверхностно-активное вещество	0,05-0,60
уксуснокислый кобальт	2-4
вода	остальное.

2. Раствор в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества содержит соединение, выбранное из группы оксиэтилированных алкилфенолов.

Предложенный раствор содержит комбинацию стабилизирующих добавок различной природы, включающую ферроцианид калия и неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) - оксиэтилированный алкилфенол, аддитивное действие которых в сочетании карбонат-анионами в указанных количествах дает возможность раствору сохранять полную стабильность в течение 5-7 ч непрерывной работы. 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 уксуснокислого кобальта способствует одновременному повышению скорости восстановления меди за счет ускоряющего действия ацетат-аниона (6-15 мкм/ч), а также прочности сцепления покрытия с основой за счет положительного влияния катионов кобальта, что позволяет получать на 97-100 % покрытую медью поверхность напр. алмазных порошков. Повышение равномерности распределения и чистоты осаждаемого медного покрытия обеспечивается также присутствием в составе раствора оксиэтилированного алкилфенола. Для более высококонцентрированных из представленных растворов химического меднения (30-50 г/л CuSO_4) 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: калий-натрий виннокислый, углекислый натрий, ферроцианид калия, уксуснокислый кобальт, гидроксид натрия до достижения рН ~13, серноокислая медь, оксиэтилированный алкилфенол и 37 %-ный раствор формальдегида, после чего полученный раствор доводят гидроксидом натрия до необходимого рН. 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 сенсибилизированного в течение 2 мин в 20 %-ном солянокислом растворе хлористого олова, после

ВУ 6770 С1

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:

сернокислая медь	10
калий-натрий виннокислый	45-50
37 %-ный раствор формальдегида	4,1-6,2
гидроксид натрия	47,0-48,5
углекислый натрий	4-6
ферроцианид калия	0,02
оксиэтилированный алкилфенол	0,05-0,07
уксуснокислый кобальт	2,0-2,3
вода	остальное.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН, находящегося в интервале 12,8-13,0.

Процесс химмеднения характеризуется достаточно высокой скоростью осаждения покрытия (6-8 мкм/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. Рентгенофазовый анализ показал, что покрытие на 95-100 % представляет собой металлическую медь. Осажденной в объеме меди незначительные количества. Удельное электрическое сопротивление покрытия составляет $2,18-2,20 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

Пример 2.

25 г алмазного порошка фракции 40/28 мкм, активированного по примеру 1, помещают в 1 л раствора следующего состава, г/л:

сернокислая медь	20
калий-натрий виннокислый	70-80
37 %-ный раствор формальдегида	8,3-10,3
гидроксид натрия	49,0-51,3
углекислый натрий	7-10
ферроцианид калия	0,025-0,035
оксиэтилированный алкилфенол	0,13-0,20
уксуснокислый кобальт	2,5-3,0
вода	остальное.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН, находящегося в интервале 13,0-13,3.

Скорость осаждения медного покрытия из этого раствора составляет 7-10 мкм/ч. Покрытие имеет розовый медный цвет. Поверхность алмазных зерен на 98-100 % покрыта медью, 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. Удельное электрическое сопротивление покрытия составляет $1,98-2,04 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

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	30
калий-натрий виннокислый	140-150
37 %-ный раствор формальдегида	12,4-14,5
гидроксид натрия	50,8-52,0

ВУ 6770 С1

углекислый натрий	12-15
ферроцианид калия	0,040-0,045
оксиэтилированный алкилфенол	0,30-0,45
уксусноокислый кобальт	3,0-3,5
вода	остальное.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН, находящегося в интервале 13,1-13,4.

Процесс химмеднения характеризуется высокой скоростью осаждения покрытия -11-15 мкм/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. Покрытие на 98-100 % представляет собой металлическую медь. Осажденной в объеме меди практически не наблюдается. Удельное электрическое сопротивление покрытия составляет $2,08-2,11 \cdot 10^{-8}$ Ом · м.

Пример 4.

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

сернокислая медь	40
калий-натрий виннокислый	170-190
37 %-ный раствор формальдегида	16,5-18,6
гидроксид натрия	51,8-53,0
углекислый натрий	18-20
ферроцианид калия	0,045-0,050
оксиэтилированный алкилфенол	0,4-0,6
уксусноокислый кобальт	3,5-4,0
вода	остальное.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН, находящегося в интервале 13,3-13,6.

Процесс химмеднения характеризуется высокой скоростью осаждения покрытия 13-15 мкм/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. Рентгенофазовый анализ показал, что покрытие практически на 100 % представляет собой металлическую медь. Осажденной в объеме меди наблюдаются незначительные количества. Удельное электрическое сопротивление покрытия составляет $1,89-1,93 \cdot 10^{-8}$ Ом · м.

Пример 5.

25 г алмазного порошка фракции 5/3 мкм, активированного по примеру 1, помещают в 1 л раствора следующего состава, г/л:

сернокислая медь	50
калий-натрий виннокислый	180-200
37 %-ный раствор формальдегида	20,7-24,8
гидроксид натрия	52,5-54,0
углекислый натрий	20
ферроцианид калия	0,05
оксиэтилированный алкилфенол	0,6
уксусноокислый кобальт	3,5-4,0
вода	остальное.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН, находящегося в интервале 13,3-13,6.

ВУ 6770 С1

Процесс химмеднения характеризуется высокой скоростью осаждения покрытия 13-15 мкм/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. Рентгенофазовый анализ показал, что покрытие практически на 100 % представляет собой металлическую медь. Осажденной в объеме меди наблюдаются незначительные количества. Удельное электрическое сопротивление покрытия составляет $1,85-1,90 \cdot 10^{-8}$ Ом · м.

При использовании комплексообразователя в количествах, меньших, чем в указанных интервалах для растворов меднения с заданной концентрацией меди получить устойчивые растворы химического меднения не удастся, большее же его содержание в растворе приводит к резкому снижению скорости процесса. Углекислый натрий играет роль дополнительной стабилизирующей добавки. Как в малоцентрированных растворах химического меднения (10-20 г/л CuSO_4), так и в высокоцентрированных (30-50 г/л CuSO_4) уменьшение содержания этого компонента в сравнении указанным на 0,1-0,2 г несколько снижает стабильность растворов (такая же тенденция, только в большей степени наблюдается и при уменьшении содержания таких добавок, как ферроцианид калия и оксиэтилированный алкилфенол, при этом стабильность раствора ограничивается 30-40 мин), а в высокоцентрированных растворах, кроме этого, наблюдается и снижение скорости процесса (~ 6 мкм/ч). Увеличение количества вводимого углекислого натрия в сравнении с указанным на 0,5-2 г в малоцентрированных растворах меднения не приводит к существенным изменениям показателей как самих растворов, так и осаждаемого покрытия, что делает это увеличение нецелесообразным; для высокоцентрированных растворов это увеличение способствует образованию рыхлых и темных покрытий. Независимо от заданной концентрации меди в составе раствора, увеличение содержания стабилизирующих добавок - ферроцианида калия и оксиэтилированного алкилфенола на 0,01-0,1 г в сравнении с указанным в интервалах для данной концентрации меди, приводит также к снижению качества осаждаемого покрытия. При введении уксуснокислого кобальта в количествах, меньших на 0,2 г чем указано в предложенной рецептуре для заданных концентраций меди, наблюдается снижение доли покрываемой медью поверхности алмазных зерен на 5-10 %, а также снижение скорости восстановления меди (5-8 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 уксуснокислого кобальта приводит к изменению состава покрытия. Таким образом, предложенный раствор химического меднения позволяет достичь очевидный эффект: получить стабильный раствор химического меднения как с низкой, так и с высокой концентрацией меди.

При этом с достаточно высокой скоростью происходит осаждение равномерного медного покрытия однородного состава.

Источники информации:

1. Патент СРР 93796, МПК С 25D 3/38, 1988.
2. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. - Л.: Химия, 1985. - С. 96.
3. Гурылев В.В., Савельева А.Д., Семенова Н.К. Исследование процессов и совершенствование технологии в производстве полимерных материалов и стекла. - Иваново, 1974. - С. 119-120.