

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **8058**  
(13) **С1**  
(46) **2006.04.30**  
(51)<sup>7</sup> **С 23С 18/30**

(54) **РАСТВОР ДЛЯ АКТИВИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ  
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПЕРЕД ХИМИЧЕСКОЙ  
МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ**

(21) Номер заявки: а 20030743  
(22) 2003.07.18  
(43) 2005.03.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)  
(72) Авторы: Якубовская Светлана Владимировна; Кульбицкая Людмила Викторовна; Будейко Николай Леонович; Корбит Александр Анатольевич (ВУ)

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

(56) JP 62290878 A, 1987.  
JP 03153879 A, 1991.  
SU 427097, 1974.  
SU 1164311 A, 1985.  
SU 1235989 A1, 1986.

(57)

Раствор для активирования поверхности неметаллических материалов перед химической металлизацией, содержащий кислоту соляную, хлориды палладия, олова и натрия и стабилизирующую добавку, **отличающийся** тем, что в качестве стабилизирующей добавки содержит тиомочевину при следующем соотношении компонентов, г/л:

кислота соляная, 36 %-ная	28,0-56,0
хлорид палладия	0,3-0,5
хлорид олова	20,0-30,0
хлорид натрия	10,0-30,0
тиомочевина	0,04-0,05.

Предлагаемое изобретение относится к области химического нанесения металлических покрытий, а именно к подготовке поверхности порошковых материалов, например алмазных порошков, графитов, карбидов, сульфидов, оксидов, нитридов металлов и др., для химической металлизации и, в частности, для меднения, и может быть использовано в гальванотехнике, порошковой металлургии, электротехнической и машиностроительной промышленности при изготовлении изделий с металлическими покрытиями, алмазного инструмента и т.п.

Известен активирующий раствор поверхности неметаллических материалов перед химической металлизацией, представляющий собой раствор солей драгоценных металлов (палладия, золота и др.) [1, 2].

Этот раствор обеспечивает высокое качество активирования для большинства неметаллических материалов, способствующее осаждению ровного, практически полностью покрывающего поверхность частиц порошка медного покрытия. Однако для формирования каталитических центров на металлируемой поверхности при использовании такого активирующего раствора необходима вспомогательная операция, состоящая из предвари-

## BY 8058 C1 2006.04.30

тельной обработки поверхности раствором сенсibilизатора (хлористого олова, гипофосфита натрия и др. восстановителей). Многостадийность подготовки поверхности к металлизации усложняет процесс меднения порошковых материалов, приводит к дополнительным затратам, что делает его менее технологичным.

В последнее время все более широкое применение находят совмещенные активирующие растворы, содержащие одновременно соль активатора и восстановитель. Такие растворы в сравнении с активирующими растворами отдельного активирования являются более экономичными и позволяют расширить круг металлируемых поверхностей. В частности, сокращение числа операций при меднении порошкообразных материалов, например алмазных порошков, позволяет значительно сократить потери дорогостоящего алмазного сырья, упростить технологический процесс и снизить стоимость металлизации.

Однако совмещенные активирующие растворы неустойчивы и без дополнительного введения стабилизирующих добавок достаточно быстро гидролизуются, что ограничивает их применение. Активация поверхности совмещенными растворами, как правило, по качеству уступает традиционному способу активирования, в частности, такие растворы имеют гораздо более низкую эффективность активации, что приводит к снижению средней скорости процесса меднения. Кроме того, при активации совмещенными растворами медное покрытие получается менее ровным, доля покрываемой поверхности при этом меньше. В особенности эта закономерность проявляется при меднении порошкообразных материалов.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является раствор для активирования поверхности неметаллических материалов перед химическим нанесением медных покрытий, содержащий:  $\text{PdCl}_2$  - 0,1-1,0 г/л,  $\text{HCl}$  (36 %) – 10-50 мл,  $\text{NaCl}$  - 50-150 г/л,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 3-30 г/л,  $\alpha$ ,  $\alpha^1$  - дипиридил - 1-100 мг/л [3].

Индукционный период саморазложения указанного активирующего раствора за счет введения стабилизирующей добавки  $\alpha$ ,  $\alpha^1$  - дипиридила в зависимости от используемых концентраций компонентов увеличивается от 15 до 30 дней.

Однако введение добавки  $\alpha$ ,  $\alpha^1$  - дипиридила в совмещенный активирующий раствор приводит к понижению его эффективности активации до  $0,01-0,015 \text{ с}^{-1}$ , в особенности, при меньших концентрациях в нем хлорида палладия (0,1-0,6 г/л). Доля покрываемой медью поверхности порошкообразных материалов при активации этим раствором также невелика и снижается с понижением концентраций палладия в указанном интервале до 40-50 %. Для увеличения эффективности активации и доли покрываемой медью поверхности частиц порошка в этих случаях необходимо вводить стадию акселерации, т.е. дополнительно после активирования обрабатывать поверхность растворами восстановителя для обеспечения сорбированным на металлируемой поверхности частицам катализатора активности, достаточной для инициирования реакции химической металлизации, что сводит на нет преимущества способа активации металлируемой поверхности совмещенным раствором.

Задачей, решаемой изобретением, является обеспечение стабильности раствора для активирования поверхности неметаллических материалов при одновременном увеличении его эффективности активации и повышении доли покрываемой медью поверхности зерен порошкообразных материалов.

Задача решается следующим образом: раствор для активирования поверхности неметаллических материалов перед химической металлизацией, содержащий кислоту соляную, хлориды палладия, олова, натрия и стабилизирующую добавку, в качестве стабилизирующей добавки содержит тиомочевину при следующем соотношении компонентов, г/л:

кислота соляная, 36 %-ная	28,0-56,0
хлорид палладия	0,3-0,5
хлорид олова	20,0-30,0
хлорид натрия	10,0-30,0
тиомочевина	0,04-0,05.

# ВУ 8058 С1 2006.04.30

Предложенный раствор для активирования поверхности неметаллических материалов в качестве стабилизирующей добавки содержит серу- и азотсодержащее соединение - тиомочевину, стабилизирующее действие которой в сочетании с хлорид-анионами дает возможность увеличить индукционный период саморазложения раствора до 2-3 недель, тогда как раствор такого же состава, но без добавки, при хранении в открытом сосуде на воздухе разлагается в течение ~ 10 дней.

Кроме того, содержащаяся в указанных количествах в растворе для активирования добавка тиомочевины приводит к повышению его эффективности активации (А) - величине, обратной индукционному периоду химического меднения, измеренному в секундах от момента погружения образца в раствор металлизации до его явного потемнения в результате осаждения металла и появления на его поверхности пузырьков водорода.

Механизм такого действия добавки заключается в хемосорбции серусодержащего поверхностного соединения на коллоидных частицах активатора в растворе, препятствующей их коагуляции и этим содействующей осаждению на активируемой поверхности более мелкозернистого слоя активатора. Адсорбция на активируемой поверхности более мелких частиц активатора способствует их более плотной упаковке. При этом эффективность активации, зависящая от плотности каталитических центров, повышается, а также растет вероятность формирования высоких концентраций первичных зародышей меди и, соответственно, доли покрываемой медью поверхности порошкообразных материалов. Помимо этого, хемосорбированные на осажденных на металлизированной поверхности частицах катализатора молекулы тиомочевины, вероятно, способствуют повышению их химической активности по принципу гетерогенного катализа с соответственным увеличением начальной скорости реакции химического меднения.

Раствор для активирования готовят смешением равных объемов солянокислых растворов  $PdCl_2$  и  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , вливая при перемешивании раствор хлорида олова в раствор хлорида палладия. Исходные растворы готовят с концентрацией соляной кислоты такой же, как и в получаемом растворе для активирования, а концентрацией  $PdCl_2$  и  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  вдвое больше. После смешения исходных растворов в полученный раствор при перемешивании добавляют хлорид натрия и тиомочевину. При активировании поверхности порошкообразных материалов предлагаемым активирующим раствором рекомендуемая плотность загрузки порошка составляет 100-150 г/л.

**Пример 1.** (По прототипу). 750 кар. алмазного синтетического порошка фракции 10/7 мкм обезжиривают в 15 %-ном растворе гидроксида натрия в течение 5 мин при 70 °С, промывают в горячей дистиллированной воде, затем обрабатывают в течение 3-5 мин при постоянном перемешивании в 1 л раствора для активирования состава, г/л:

кислота соляная, 36 %-ная	42,0-49,0
хлорид палладия	0,4
хлорид олова	25,0-30,0
хлорид натрия	50,0
$\alpha, \alpha^1$ -дипиридил	0,05,

после чего промывают дистиллированной водой и металлизуют в растворе химического меднения, например, в растворе Вейна:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  - 7 г/л; тартрат К-Na - 22,5 г/л;  $Na_2CO_3$  - 2 г/л; NaOH - 4,5 г/л;  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  - 2г/л;  $CH_2O$  (40 %-ный) - 26 мл/л.

Активирующий раствор не разлагается при хранении в открытом сосуде на воздухе в течение ~3 недель за счет образования устойчивых комплексов катионов с  $\alpha, \alpha^1$ -дипиридилем. Эффективность активации этого раствора составляет 0,01-0,015 с<sup>-1</sup>. Микроскопические исследования показали, что доля покрытой медью поверхности алмазных зерен не превышает 45-50 %, медь неравномерно распределена на поверхности частиц. Последующая обработка алмазных частиц раствором акселератора, представляющим собой щелочной раствор слабого восстановителя, дает возможность увеличить эффективность активации активирующего раствора до 0,06-0,065 с<sup>-1</sup>. Доля покрытой медью поверхности зерен

## ВУ 8058 С1 2006.04.30

алмаза, предварительно активированной данным раствором и подвергнутой акселерации, повышается до 75-80 %, однако, согласно микроскопическим исследованиям, покрытие на ней распределено недостаточно равномерно.

**Пример 2.** 750 кар. алмазного синтетического порошка фракции 5/3 мкм обезжиривают в 15 %-ном растворе гидроксида натрия в течение 5 мин при 70 °С, промывают в горячей дистиллированной воде, затем обрабатывают в течение 3-5 мин при постоянном перемешивании в 1 л раствора для активирования состава, г/л:

кислота соляная, 36 %-ная	40,0
хлорид палладия	0,3
хлорид олова	25,0
хлорид натрия	15,0
тиомочевина	0,04,

после чего промывают дистиллированной водой и металлизуют в растворе химического меднения, например в растворе Вейна:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 7 г/л; тартрат К-Na - 22,5 г/л;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 2 г/л; NaOH - 4,5 г/л;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 2 г/л;  $\text{CH}_2\text{O}$  (40 %-ный) - 26 мл/л.

Раствор для активирования не разлагается при хранении в открытом сосуде на воздухе в течение 3 недель за счет образования достаточно устойчивых комплексов катионов с аминогруппой, а также сложных комплексов анионного типа с участием хлорид-анионов. Эффективность активации этого раствора составляет  $0,095 \text{ с}^{-1}$ . Микроскопические исследования показали, что доля покрытой медью поверхности алмазных зерен не менее 90-95 %, медь равномерно распределена на поверхности частиц.

**Пример 3.** 750 кар. алмазного синтетического порошка фракции 10/7 мкм, обезжиренного по примеру 2, обрабатывают в течение 3-5 мин при постоянном перемешивании в 1 л раствора для активирования состава, г/л:

кислота соляная, 36 %-ная	35,0
хлорид палладия	0,4
хлорид олова	30,0
хлорид натрия	25,0
тиомочевина	0,045,

после чего подвергают химическому меднению по примеру 2.

Индукционный период саморазложения активирующего раствора в открытом сосуде на воздухе 2,5-3 недели. Эффективность активации этого раствора составляет  $0,1 \text{ с}^{-1}$ . Микроскопические исследования показали, что доля покрытой медью поверхности алмазных зерен не менее 90-95 %, медь равномерно распределена на поверхности частиц.

**Пример 4.** 750 кар. алмазного синтетического порошка фракции 40/28 мкм, обезжиренного по примеру 2, обрабатывают в течение 3-5 мин при постоянном перемешивании в 1 л раствора для активирования состава, г/л:

кислота соляная, 36 %-ная	50,0
хлорид палладия	0,5
хлорид олова	30,0
хлорид натрия	25,0
тиомочевина	0,05,

после чего подвергают химическому меднению по примеру 2.

Индукционный период саморазложения активирующего раствора в открытом сосуде на воздухе не менее 2,5 недель. Эффективность активации раствора составляет  $0,15 \text{ с}^{-1}$ . Согласно микроскопическим исследованиям, доля покрытой медью поверхности алмазных зерен составляет 95-98 %, медь равномерно распределена на поверхности частиц, зерна имеют правильную округлую форму одинакового размера.

В таблице приведены примеры, характеризующие влияние состава раствора для активирования поверхности неметаллических материалов на стабильность раствора и характеристики процесса меднения.

# ВУ 8058 С1 2006.04.30

## Влияние состава раствора для активирования поверхности неметаллических материалов на стабильность раствора и характеристики процесса меднения

№ п/п	Состав раствора для активирования					Индукционный период саморазложения раствора, сут	А, с <sup>-1</sup>	Доля покрытой медью поверхности алмазного порошка фракции 40/28 мкм, %
	PdCl <sub>2</sub> , г/л	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, г/л	HCl (36 %-ная), г/л	NaCl, г/л	Тиомочевина, г/л			
1	0,3	20,0	28,0	10,0	0,04	18-20	0,08	90-95
2	0,4	25,0	42,0	20,0	0,045	16-18	0,095	90-95
3	0,5	30,0	56,0	30,0	0,05	16-18	0,14	95-98
4	0,25	25,0	42,0	20,0	0,045	20-25	0,025	25-30
5	0,55	25,0	42,0	20,0	0,045	13-15	0,14	95-98
6	0,4	15,0	42,0	20,0	0,045	14-17	0,09	85-90
7	0,4	35,0	42,0	20,0	0,045	25-30	0,04	65-70
8	0,4	25,0	21,0	20,0	0,045	13-15	0,08	90-95
9	0,4	25,0	63,0	20,0	0,045	20-25	0,075	45-50
10	0,4	25,0	42,0	5,0	0,045	13-15	0,1	90-95
11	0,4	25,0	42,0	35,0	0,045	25-30	0,05	35-40
12	0,4	25,0	42,0	20,0	0,035	14-16	0,05	70-75
13	0,4	25,0	42,0	20,0	0,055	25-30	0,07	80-85
14	0,4	25,0	42,0	20,0	-	10-12	0,035	35-40

Как видно из описанных и представленных в таблице примеров, задача, решаемая изобретением, достигается только при использовании раствора для активирования при следующем содержании компонентов, г/л:

кислота соляная, 36 %-ная	28,0-56,0
хлорид палладия	0,3-0,5
хлорид олова	20,0-30,0
хлорид натрия	10,0-30,0
тиомочевина	0,04-0,05.

Как видно из данных таблицы, содержание хлорида палладия при концентрациях меньших, чем в указанных в предложенном растворе для активирования, не обеспечивает покрываемой поверхности каталитической активности, необходимой для осаждения на ней сплошного равномерного покрытия меди. Эффективность активации такого раствора невысока, а доля покрытой медью поверхности частиц алмазного порошка, активированных в этом растворе, не превышает 30 %. Использование раствора с концентрацией палладия выше предложенной приводит к некоторому снижению его устойчивости, тогда как на остальные рассматриваемые параметры не влияет, что дает основание считать нецелесообразным дальнейшее повышение концентрации дорогостоящего хлорида палладия.

К снижению устойчивости раствора для активирования приводит также снижение концентрации в нем хлорида олова менее 20 г/л, поскольку палладий в растворе, в основном, находится в виде комплексных соединений состава PdSn<sub>m</sub>Cl<sub>x</sub>, в связи с чем недостаточное количество олова при неизменной концентрации в растворе других соединений не дает возможности сохранять палладий в растворе длительное время. Введение хлорида олова в большом избытке по отношению к палладию с концентрацией его в растворе более 30 г/л способствует повышению устойчивости раствора, однако значительно снижает его эффективность активации.

# BY 8058 C1 2006.04.30

Так как хлорид-ионы принимают участие в комплексообразовании, недостаточное их содержание, вносимое в раствор активирования соляной кислотой ( $[HCl] < 28$  г/л) и хлоридом натрия ( $[NaCl] < 10$  г/л), резко снижает индукционный период саморазложения раствора. Увеличение кислотности раствора до  $[HCl]$  больше 56 г/л приводит к осаждению на активируемой поверхности частиц активатора крупных размеров, которые слабо удерживаются на поверхности алмазных зерен и при металлизации частично смываются, инициируя восстановление меди в объеме. Поэтому, несмотря на высокую эффективность активации такого раствора, доля покрытой медью поверхности при этом невелика. Увеличение содержания хлорида натрия снижает эффективность активации раствора и, соответственно, долю покрываемой медью поверхности алмазного порошка, что, вероятно, обусловлено невозможностью осаждения достаточного количества катализатора из устойчивых сложных комплексных соединений, а также способствует снижению качества медного покрытия. В связи с вышеизложенным введение в раствор необходимого количества хлорид-ионов рекомендуется за счет выбранного оптимального соотношения в нем соляной кислоты и хлорида натрия.

При введении тиомочевины в количествах меньших, чем указано в предложенной рецептуре, наблюдается снижение стабильности раствора. Увеличение количества вводимой добавки в сравнении с количествами, входящими в предлагаемый интервал, сопровождается увеличением индукционного периода саморазложения раствора для активирования, при этом показатели эффективности активации несколько снижаются вследствие возникающего затруднения осаждения необходимого количества катализатора на металлизированную поверхность из сложных комплексных соединений с участием тиомочевины, а также экранирующей способности серусодержащего соединения.

Таким образом, предложенный раствор для активирования поверхности неметаллических материалов позволяет получить достаточно стабильный активирующий раствор, обладающий хорошей активирующей способностью и позволяющий при одностадийной активации поверхности порошкообразных материалов обеспечивать такую каталитическую активность, при которой в результате последующего химического меднения металлом покрывается 90-98 % поверхности.

## Источники информации:

1. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. - Л.: Химия, 1985. - С. 54-68.
2. Патент Англии 1277145, МПК С 7 Р, 1972.
3. Патент Японии 62-290878, МПК С 23 С 18/20, 1987.