

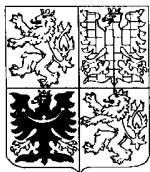
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4244

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14.05.1999**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.05.1998**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19822076**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.07.2001**
(Věstník č. 7/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/EP99/03321**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/60188**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 25 D 21/14

(71) Přihlašovatel:
BLASBERG OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH,
Solingen, DE;

(72) Původce:
Hupe Jürgen, Langenfeld, DE;
Kronenberg Walter, Köln, DE;
Breitkreuz Eugen, Pa-Te-City, TW;
Schmergel Ulrich, Solingen, DE;

(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob galvanického poměďování substrátů

(57) Anotace:
Způsob galvanického poměďování substrátů za použití nerozpustných anod v kyselých měďicích lázních s odděleným doplňováním spotřebovaných měďnatých iontů, při kterém se hlavní množství měďnatých iontů přímo přivádí ve formě uhličitanu měďnatého a/nebo zásaditého uhličitanu měďnatého, bez použití membrán a pomocných elektrolytů, do zvláštní nádrže, která je připojena v bypasu k pracovnímu elektrolytu, přičemž uvolňovaný plynný CO₂ se uvolňuje ve zvláštní nádrži.

CZ 2000 - 4244 A3

Způsob galvanického pomědování substrátů

Oblast techniky

Předmětem předloženého vynálezu je způsob galvanického pomědování substrátů za použití nerozpustných anod v kyselých pomědovacích lázních s odděleným doplňováním spotřebovaných iontů mědi.

Dosavadní stav techniky

Použití nerozpustných anod k pokovování desek tištěných spojů, zejména v horizontálně průtočných zařízeních, vyžaduje kontinuální doplňování iontů mědi v pracovním roztoku zvnějšku, neboť odpadá rozpouštění měděných anod v pracovním elektrolytu. Zároveň se musí doplňovat organické přísady k elektrolytu, které jsou potřebné pro dosažení fyzikálních vlastností vylučované měděné vrstvy jakož i jejího rozdělení po materiálu.

Podle DE-A 44 05 741 se to provádí rozpouštěním kovu ve zvláštním "regeneračním článku". Pro nezbytné urychlení tohoto procesu se přidávají redoxsystémy. Přitom jednak je obtížné uvést do roztoku potřebná množství iontů mědi, jednak v důsledku přítomnosti redoxsystému nastává do značné míry nekontrolovatelná změna organických přísad rozkladnými procesy probíhajícími na anodě. To značně ztěžuje dosažení reprodukovatelné kvality vylučování po delší době provozu, neboť organické aditivační systémy, sestávající z více různých organických sloučenin, se mohou snadno dostat mimo rovnováhu a mimo kontrolu. Prostřednictvím redox procesů vznikají vedlejší produkty, které dále mění charakteristiky lázně popř. vylučování. Kromě toho, oxidační degradace způsobuje nezbytnost přidávat do pracovního elektrolytu větší množství

organických přísad. To opět značně zvyšuje výrobní náklady a popřípadě musí být korigováno příslušnými čistícím opatřeními, např. filtrací přes aktivní uhlí. To vše je neekonomické a kontraproduktivní.

V DE 195 39 865 je popsán způsob, který se obejde bez přídavného redoxsystému. Přitom je v odděleném regeneračním prostoru umožněno doplňování iontů kovů pomocí rozpustné anody. Zároveň se používá pomocná katoda, která se pomocí volby vhodného prostředku udržuje bez vylučování kovu. Další provedení tohoto roztoku předpokládá, že nerozpustné anody elektrolytického článku se nacházejí v pomocném anolytu, který je od elektrolytu oddělen prostřednictvím membrány nepropustné pro anionty. Za nevýhodu se přitom považuje to, že množství kovových iontů potřebná při stárnutí produkce jen obtížně rozpouštějí v dostatečném množství, popř. jsou nutné velké objemy regeneračního prostoru s velkým počtem anod. Ani zde se nelze vyhnout dvojímu rozkladu organických látek v procesu.

V zásadě se ukázalo nepříliš ekonomickým a ekologickým, pracovat sice s nerozpustnými anodami, ale doplňovat do procesu kovové ionty rozpouštěním kovových anod v bypasu.

V EP 667 923 je popsán způsob elektrolytického povlákání např. oceli mědí z elektrolytu obsahujícího dvojfosforečnan měďnatý, za použití nerozpustných anod, povlečených např. platinou nebo oxidem iridia. Nezbytné doplňování měďnatých iontů se provádí prostřednictvím přísadky hydroxidu měďnatého. Přitom je třeba dbát na to, aby dvojfosforečnanový elektrolyt byl provozován v alkalické oblasti pH, zatímco např. pro pokovení desek tištěných obvodů je dáána přednost elektrolytu s kyselinou sírovou.

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu bylo vytvořit měďnatý elektrolyt, s výhodou

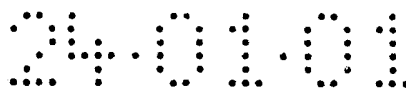
na bázi kyseliny sírové, vhodný pro použití nerozpustných anod, především v průtočných zařízeních, pro pokovování stejnosměrným proudem a/nebo pulzní reverzní pokovování, aniž by docházelo k silnému nepříznivému vlivu na organické přísady popř. ke zvýšené degradaci těchto organických látek popř. ke zvýšené tvorbě vedlejších produktů. Dále, doplňování kovových iontů by se mělo provádět tak, aby nedocházelo k dalším rušivým změnám organických látek v procesu. Provoz celého elektrolýzního systému včetně regenerace organických látek v procesu a regenerace měďnatých iontů musí být nákladově příznivý, úsporný z hlediska surovin a ekologický, aniž by docházelo ke kvalitativním nevýhodám. Mělo by být možno upustit od membrán a pomocných elektrolytů.

Tento úkol je podle vynálezu vyřešen tak, že bez použití membrán a pomocných elektrolytů se hlavní množství měďnatých iontů přivádí ve formě uhličitanu měďnatého a/nebo zásaditého uhličitanu měďnatého do zvláštní nádrže, připojené v bypasu k pracovnímu elektrolytu, přičemž uvolňovaný plynný CO_2 ve zvláštní nádrži.

S výhodou se používají léčivé lázně, které jako organické složky obsahují polymery, které se vyrábějí polymerací bifunkčních derivátů propanu s jedním nebo více nenasycenými alkoholy se 3 až 10 atomy uhlíku a jednou nebo více dvojnými a/nebo trojnými vazbami.

Tyto lázně jsou popsány například v EP-A 137 397. Tyto elektrolyty obsahují obecně jen složky, které během procesu elektrolýzy netvoří žádné produkty rozkladu a nijak negativně neovlivňují kvalitu vylučované sraženiny popř. rovnováhu systému. Ukázalo se, že právě tyto přísady jsou vhodné pro použití v průtočných zařízeních a inertními anodami.

Problém doplňování galvanicky vylučovaných měďnatých iontů



je podle vynálezu řešen přidáváním měďnatých solí. Přidávání síranu měďnatého nebo také čistého hydroxidu měďnatého je však vyloučeno, neboť prvním případě by se nebylo možné vyhnout nadměrnému obohacení elektrolytu síranovými ionty, a v druhém případě by neutralizační procesy negativně ovlivnily účinnost.

Ukázalo se, že přídavek uhličitanu měďnatého a/nebo zásaditého uhličitanu měďnatého, popřípadě ve spojení s malými množstvími jiných měďnatých solí, jako např. síranu měďnatého, do elektrolýzního systému vede k dobrým výsledkům ve smyslu úkolu vynálezu.

Protože při rozpouštění uhličitanu měďnatého se vytváří CO_2 a nastává tak znatelný vývoj plynu a zakalení roztoku, přijímají se opatření pro zamezení silného vlivu vývoje plynu na elektrolytické vylučování mědi.

Proto se provádí rozpouštění solí mědi ve zvláštní nádrži, která je v bypasu připojena k pracovnímu elektrolytu.

Nádrž je k tomu účelu vybavena míchadlem a topením pro urychlení a tedy zhospodárnění procesu rozpouštění. Velmi dobrá teplotní stálost přísad podle EP 137 397 způsobuje, že v průběhu procesu rozpouštění za zvýšené teploty prakticky nedochází ke snížení elektrochemické aktivity.

Nejsou nutné prakticky žádné zvláštní přísady aditiv, které zhoršují hospodárnost procesu, jak je většinou pozorováno v případě elektrolytů s více složkami. Napájení elektrolytu se s výhodou provádí prostřednictvím systému čerpadel s filtrační jednotkou. Tak je možno zcela zamezit narušování procesu elektrolýzy.

V dalším výhodném provedení vynálezu se použití roztoky pro leptání mědi ekologicky recyklují a prostřednictvím přídavku např. uhličitanu sodného převádějí na uhličitan

měďnatý. Takovéto roztoky pro leptání mědi zpravidla obsahují ionty mědi a minerální kyseliny, například kyselinu solnou, kyselinu sírovou a pod., a popřípadě oxidační prostředek a stabilizátory. Tyto leptací roztoky nyní mohou být shromažďovány. Vedmýcháváním vzduchu dále mohou být rozpuštěny zbytky anod nebo zbytky desek tištěných spojů, nacházející se v roztoku. Roztoky mohou být převedeny do druhé nádrže například přes filtr s aktivním uhlím. Následně se tento roztok pomocí např. louhu sodného nebo jiného vhodného alkalického roztoku nastaví na pH pod hodnotou pH vylučování $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Prostřednictvím této neutralizace je zamezeno uvolňování nadměrného množství CO_2 při reakci kyseliny s uhličitanem. Odsávací zařízení může být zmenšeno a může mít menší výkon, takže může pracovat hospodárněji. Za přídavku např. Na_2CO_3 za intenzivního míchání se tvoří CuCO_3 , který vypadává z roztoku. Zbývající roztok se vyčiří. Po dostatečné době reakce se zbývající čirý roztok opatrně zfiltruje. CuCO_3 se převrství vodou, rozmíchá se a celý proces se opakuje. Zbývající uhličitan měďnatý se vysuší a může se podle vynálezu použít k doplňování měďnatých iontů.

Pracovní parametry pro elektrolyt na bázi síranu měďnatého jsou následující:

		s výhodou
Cu ²⁺	15 až 40 g/l	20 až 30
H ₂ SO ₄	150 až 300 g/l	200 až 250
Cl ⁻	30 až 100 mg/l	60 až 80
přísady*	4 až 10 ml/l	4 až 10
pracovní teplota	20 až 50 °C	25 až 35

* Cuprostar LP-1 (jednosložková přísada podle EP 137 397)

Uvedené parametry se týkají především provozu s horizontálním tokem. Přitom se mohou použít kterákoliv pokovovací zařízení podle stavu techniky.

Měď vyloučená způsobem podle vynálezu je jemně krystalická, má hedvábný lesk, je téměř bez vnitřního pnutí, tažná, a vykazuje vysokou pevnost v tahu. Je lesklá, bez hrubostí nebo pórů. Bez problémů vyhovuje v oboru obvyklým zkouškám kvality (např. podle MIL SPEC 55 110). Elektrolyt vykazuje vynikající rovnoměrné rozdělení kovu po ploše a velmi dobrou schopnost rozprostření např. v otvorech desek tištěných spojů.

Příklady provedení vynálezu

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn na následujícím příkladu.

složení elektrolytu:

H ₂ SO ₄	192,5 g/l
Cu ²⁺	20,0 g/l
Cl ⁻	62 mg/l
přísada (LP-1)	6 ml/l
teplota	35 ± 1 °C

mechanické míchání lázně

anody: Pt-tahokov

proudová hustota 2 A/dm²

Po časovém úseku galvanizování 150 minut bylo vyloučeno 8,9 g/l mědi.

Obsah H₂SO₄ 204 g/l

Přídavek 15,5 g/l CuCO₃×Cu(OH)₂ (= 809 g/l Cu²⁺)

Obsah H₂SO₄ po přídavku 189,7 g/l

Druhý časový úsek galvanizování:

vyloučená měď: 9,1 g/l

obsah H₂SO₄ 202 g/l

Přídavek 15,8 g/l CuCO₃×Cu(OH)₂

Obsah H₂SO₄ 189 g/l

Kvalita vylučování z elektrolytu ve všech případech vyhověla technickým požadavkům.

Další používání tohoto elektrolytu nevedlo ani po 20 časových úsecích galvanizace k problémům.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob galvanického pomědování substrátů za použití nerozpustných anod v kyselých léčebných lázních s odděleným doplňováním spotřebovaných měďnatých iontů, **vyznačující se tím**, že hlavní množství měďnatých iontů se přímo přivádí ve formě uhličitanu měďnatého a/nebo zásaditého uhličitanu měďnatého, bez použití membrán a pomocných elektrolytů, do zvláštní nádrže, která je připojena v bypassu k pracovnímu elektrolytu, přičemž uvolňovaný plynný CO₂ se uvolňuje ve zvláštní nádrži.

1. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že léčebné lázně obsahují jako organické složky polymery, vyrobené polymerací bifunkčních derivátů propanu s jedním nebo více nenasycenými alkoholy se 3 až 10 atomy uhlíku a jednou nebo více dvojnými a/nebo trojnými vazbami.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že uhličitan měďnatý se vyrábí vylučováním z roztoků měďnatých solí pomocí uhličitanu sodného.

4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že roztok měďnatých solí se před vylučováním pomocí louhu sodného neutralizuje na pH pod hodnotou pH vylučování hydroxidu měďnatého.