



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 264 700

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 23 C 18/40

(21) PV 8972-84
(22) Přihlášeno 23 11 84

(40) Zveřejněno 13 11 86
(45) Vydáno 14 12 90

(75)
Autor vynálezu

ČAPKA MARTIN ing. CSc., HETFLEJŠ JIŘÍ ing. DrSc., PRAHA,
JANŠTA LUBOMÍR ing., UHERSKÝ OSTROH,
MACHOVSKÝ JOSEF ing., MATOUŠEK TOMÁŠ ing.,
ŘEŘICHA ROMAN RNDr. CSc., ŠÍR ZDENĚK ing., PRAHA,
VILÍM JINDŘICH ing. CSc., STŘEDOKLUKY

(54)

Chemická bezproudová léčicí lázeň

(57) Chemická bezproudová léčicí lázeň vytvářející tlusté kovové vrstvy tvořená 0,002 až 0,6 mol/l vodným roztokem měďnatých iontů v přítomnosti jejich komplexujícího činidla obecného vzorce $R^1R^2N-Y-NR^3R^4$, kde R^1, R^2, R^3, R^4 představují 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methylenkarboxy, případně methylenkarboxylátovou skupinu a Y představuje ethylenovou a cykloxylenovou skupinu, v množství definovaném molárním poměrem tohoto činidla k měďnatým iontům v rozmezí 0,75 až 2,5, s obsahem formaldehydu, případně paraformaldehydu v množství 0,03 až 1,3 mol/l, v níž pH je nastaveno přidavkem hydroxidu alkalických kovů do oblasti hodnot 10 až 14, jejíž prostředí je upraveno přidavkem poly(alkylenoxidu) o mol. hmotnosti 500 až 1 000 000 v množství 0,1 až 10 g/l, kyanidu alkalického kovu v množství 0 až 0,01 mol/l a povrchově aktivní látky v množství 0,05 až 5g/l, pracující v rozmezí provozních teplot 20 až 70 °C a obsahující 1×10^{-8} až 1×10^{-4} mol/l iontů rtuti.

Vynález se týká chemické bezproudové léčicí lázně vytvářející tlusté kovové vrstvy.

V technické praxi je rozšířeno používání chemických lázní schopných vylučovat kovové povlaky na různé kovové event. nekovové materiály. Funkce těchto lázní je principiálně založena na vyredukování kovů z roztoků jejich iontových solí účinkem přítomného redukčního činidla. Prostředí těchto lázní je upraveno tak, aby docházelo k vylučování kovů pouze na plochách obsahujících katalyticky aktivní částice pro tento redukční proces, tzn. nedochází k vyredukování kovů v objemu lázně a na stěnách provozních van. Mezi těmito chemickými redukčními láznemi pro pokovování zaujímají zvlášť významné místo chemické bezproudové léčicí lázně, zejména s ohledem na jejich využití v elektrotechnice při výrobě plošných spojů. S rozvojem technologie plošných spojů je spojeno zvyšování požadavků na uživatelské parametry těchto lázní, a to zejména s ohledem na jejich schopnost vylučovat tlusté měděné vrstvy, dlouhodobou životnost, kvalitu vyloučené měděné vrstvy a provozní spolehlivost. Formulace těchto lázní je předmětem řady patentů, například Japan Kokai 75 101 233, Brit. pat. 1 500 435, US pat. 3 485 643, US pat. 3 515 563, US pat. 3 607 317, US pat. 3 615 737, US pat. 3 635 758, US pat. 3 650 777, US pat. 3 959 531, US pat. 4 124 399, které dle způsobem vyspecifikované požadavky řeší.

Komplexně jsou vyspecifikované technické požadavky splněny formulací chemické bezproudové léčicí lázně podle vynálezu.

Podstatou vynálezu je chemická bezproudová léčicí lázeň vytvářející tlusté kovové vrstvy tvořená 0,002 až 0,6 mol/l vodným roztokem měďnatých iontů v přítomnosti jejich komplexujícího činidla obecného vzorce $R^1R^2N-Y-NR^3R^4$, kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 představují 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methylenkarboxy, případně methylenkarboxylátovou skupinu a Y představuje ethylenovou a cyklohexylenovou skupinu, v množství definovaném molárním poměrem tohoto činidla k měďnatým iontům v rozmezí 0,75 až 2,5, s obsahem formaldehydu, případně paraformaldehydu v množství 0,03 až 1,3 mol/l, v níž pH je nastaveno přidavkem hydroxidu alkalických kovů do oblasti hodnot 10 až 14, jejíž prostředí je upraveno přidavkem polyalkylenoxidu o mol. hmotnosti 500 až 1 000 000 v množství 0,1 až 10 g/l, kyanidu alkalického kovu v množství 0 až 0,01 mol/l a povrchově aktivní látky v množství 0,05 až 5 g/l, pracující v rozmezí provozních teplot, 20 až 70 °C a obsahující 1×10^{-8} až 1×10^{-4} mol/l iontů rtuti. Uspokojivé vlastnosti lázně lze dále zlepšit přidavkem 1×10^{-5} až 1×10^{-3} mol/l α, α -bipyridylu, případně α -hydroxykyselin o 2 až 10 atomech uhlíku, jejichmi solemi, případně komplexy, s výhodou kyselinou glykolovou, mléčnou, vinnou, jablečnou, v množství 1×10^{-3} až 1×10^{-1} mol/l. Přídavek obsahuje 1×10^{-12} až 1×10^{-8} mol/l iontů ze skupiny platinových kovů, rovněž příznivě ovlivňuje vlastnosti lázně.

Jako zdroje měďnatých iontů je v lázni podle

vynálezu používáno rozpustných měďnatých solí, s výhodou vzhledem k nízké ceně a dobré rozpustnosti síranu měďnatého ve formě jeho pentahydrátu. Lze však použít i jiné měďnaté sole, například dusičnan, chlorid, případně octan měďnatý. Jako nejprístupnější komplexující činidlo se plně osvědčily tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin a tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, výhodně v kombinaci s deriváty kyseliny aminooctové, přednostně komerčně dostupné látky typu Chelaton. Jako redukčního činidla se používá především vodný roztok formaldehydu, lze však použít i paraformaldehydu. K úpravě alkality lázně se osvědčil hydroxid sodný, případně draselný. Mezi vhodné povrchově aktivní látky pro tuto aplikaci patří látky typu alkylpoly(glykoether)fosfátů, například dodávané pod komerčním názvem Slovařos, které vykazují vysokou stabilitu v silně alkalických prostředcích. Kyanidové ionty jsou do lázně dávkovány ve formě kyanidu draselného, případně kyanidu sodného. Rovněž používané poly(alkylenoxydy) patří do skupiny běžně komerčně dostupných látek. Jako zdroje iontů rtuti lze s výhodou použít chloridu rtuťnatého. Vhodné jsou však i další rozpustné sloučeniny rtuti, jako například dusičnan rtuťnatý.

Specifikované uživatelské parametry lázně lze příznivě ovlivnit přidavkem alkoholů, s výhodou isopropanolu a 1,10-fenantrolinu a jeho mečičit- a fenylderivátů, známých pod komerčními názvy Bathofenantrolin, Neokuproin a Bathokuproin.

Dále uvedené příklady charakterizují složení léčicí lázně podle vynálezu, aniž by jej vymezovaly nebo omezovaly.

Příklad 1

Byla namíchána chemická bezproudová léčicí lázeň tak, že v 83 l destilované vody byl rozpouštěn $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ na výslednou koncentraci 0,04 mol/l lázně, komplexující složka, N,N,N,N-tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin obchodního názvu Quadrol, na koncentraci 0,059 mol/l lázně. Dále bylo upraveno pH přidavkem 20 % vodného roztoku hydroxidu sodného, tj. na celkovou koncentraci 0,175 mol/l lázně a přidán kyanid draselný v koncentraci 5×10^{-2} mol/l lázně, dusičnan rtuťnatý ve formě jeho 1 % vodného roztoku za přítomnosti Chelatonu III ve vzájemném molárním poměru 1 : 2 v koncentraci 2×10^{-7} mol/l lázně. Nakonec byl přidán vodný roztok formaldehydu (37 %) na celkovou koncentraci 0,03 mol/l lázně a poly(ethylenglykol) PEG 4 000 v koncentraci $2,5 \times 10^{-4}$ mol/l lázně.

Mědicí lázeň o objemu 100 litrů byla umístěna v pracovní pokovovací vaně, konstruované ze svařovaného polypropylenu, vybavené topným elementem, filtrační jednotkou a pohybovým zařízením pro pokovovaný materiál se zdvihem 80 mm a s počtem zdvihů 15 x/min. Lázeň byla vzhřáta na pracovní teplotu 57 °C a koncentrace jednotlivých komponent byla průběžně analyticky kontrolována a během po-

kovovacího procesu pak udržována na optimální úrovni.

Vzorek pro pokovování byl připraven z materiálu DURAVER — E-102A fy Isola o rozměrech 60 mm × 140 mm. Pro bezproudové pomědňování byl předupraven podle postupu doporučeného fy Isola pro semiaditivní technologii. Aktivace byla provedena za použití chemikálií fy SHIPLEY, v posloupnosti roztoků Cataprep 404, Cataposit 44 a Accelerator 19.

Vzorek byl exponován v lázni 15 hodin, celková tloušťka vrstvy vyloučené mědi činila 38 μm. Vyloučená měď byla růžově zbarvena, lesklá, hladká a dobře tažná.

Příklad 2

Byla namíchána chemická bezproudová mědicí lázeň stejným postupem jako v příkladu 1 o složení:

CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0,036 mol/l lázně
Quadrol	0,053 mol/l
NaOH	0,25 mol/l
KCN	1 · 10 ⁻⁸ mol/l
HgCl ₂	2 · 10 ⁻⁷ mol/l
PdCl ₂	2 · 10 ⁻⁹ mol/l
Komplexon III	7,5 · 10 ⁻⁷ mol/l
Formaldehyd	0,12 mol/l
PEG 20 000	1 g/l

Pokovovací vana byla totožná s vanou v příkladu 1. Pracovní teplota mědicí lázně byla 30 °C. Vzorek pro pokovování, připravený stejným postupem a ze stejného materiálu jako v příkladu 1, byl v lázni exponován 1 hodinu, celková tloušťka vrstvy vyloučené mědi byla 7 μm. Vyloučená měď byla barvy růžové, lesklá a dobře tažná.

Příklad 3

Byla namíchána chemická bezproudová mědicí lázeň stejným postupem jako v příkladu 1 s tímto složením:

CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0,060 mol/l lázně
Tetrakis(2-hydroxyethyl)	
ethylen diamin	0,088 mol/l
KOH	0,225 mol/l
NaCN	5 · 10 ⁻⁸ mol/l
HgCl ₂	8 · 10 ⁻⁷ mol/l
PdCl ₂	1 · 10 ⁻¹⁰ mol/l
Komplexon IV	1 · 10 ⁻⁶ mol/l
Formaldehyd	0,065 mol/l
PEG 1 500	0,1 g/l
Slovafo 1-kyselé oxyethylovaný	0,002 g/l

Pokovovací vana byla totožná s vanou v příkladu 1. Pracovní teplota mědicí lázně byla 40 °C. Vzorek pro pokovování, připravený stejným postupem a ze stejného materiálu jako v příkladu 1, byl v lázni exponován 1 hodinu, celková tloušťka vrstvy vyloučené mědi byla 8 μm. Vyloučená měď byla barvy růžové, lesklá a dobře tažná.

Příklad 4

Byla namíchána chemická bezproudová mě-

dicí lázeň stejným postupem jako v příkladu 1 s tímto složením:

CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0,044 mol/l lázně
Quadrol	0,64 mol/l
NaOH	0,237 mol/l
KCN	1 · 10 ⁻⁷ mol/l
HgCl ₂	1 · 10 ⁻⁶ mol/l
PdCl ₂	5 · 10 ⁻¹⁰ mol/l
Komplexon II	1 · 10 ⁻⁶ mol/l
Formaldehyd	0,45 mol/l
Kyselina α-mléčná	1 · 10 ⁻² mol/l
Isopropylalkohol	1 ml/l
PEG	
o prům. m. v. 3 000	1 g/l
Slovafo 1-kyselé oxyethylovaný	0,002 g/l

Pokovovací vana byla totožná s vanou v příkladu 1. Pracovní teplota mědicí lázně byla 45 °C. Vzorek pro pokovování, připravený stejným způsobem a ze stejného materiálu jako v příkladu 1, byl v lázni exponován 1 hodinu, celková tloušťka vrstvy vyloučené mědi byla 5,5 μm. Vyloučená měď byla barvy růžové, lesklá a dobře tažná.

Příklad 5

Byla namíchána chemická bezproudová mědicí lázeň stejným postupem jako v příkladu 1 s tímto složením:

CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0,05 mol/l lázně
Quadrol	0,073 mol/l
NaOH	0,25 mol/l
KCN	1 · 10 ⁻⁶ mol/l
HgCl ₂	8 · 10 ⁻⁶ mol/l
CuCl ₂	1 · 10 ⁻⁹ mol/l
PdCl ₂	1 · 10 ⁻¹² mol/l
Komplexon III	8 · 10 ⁻⁶ mol/l
Formaldehyd	0,1 mol/l
Kyselina α-mléčná	2 · 10 ⁻² mol/l
PEG 900 000	1 g/l
PEG 1 500	2 g/l

Pokovovací vana byla totožná s vanou v příkladu 1. Pracovní teplota mědicí lázně byla 45 °C. Vzorek pro pokovování, připravený stejným způsobem a ze stejného materiálu jako v příkladu 1, byl v lázni exponován 1 hodinu, celková tloušťka vyloučené mědi byla 6 μm. Vyloučená měď byla barvy růžové, lesklá a dobře tažná.

Příklad 6

Byla namíchána chemická bezproudová mědicí lázeň stejným způsobem jako v příkladu 1 s tímto složením:

CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0,055 mol/l lázně
Quadrol	0,081 mol/l
NaOH	0,35 mol/l
KCN	5 · 10 ⁻⁶ mol/l
HgCl ₂	2 · 10 ⁻⁵ mol/l
CuCl ₂	1 · 10 ⁻⁹ mol/l
H ₂ PtCl ₆	7 · 10 ⁻² mol/l
Komplexon III	5 · 10 ⁻³ mol/l
Formaldehyd	0,12 mol/l
Kyselina α-mléčná	6 · 10 ⁻² mol/l
α, α-dipyridyl	1 · 10 ⁻⁴ mol/l

5

6

Isopropylalkohol 1 ml/l
 PEG 1 500 1 g/l
 Slovafo 1-kyselý
 oxyethylovaný 0,002 g/l

Pokovovací vana byla totožná s vanou v příkladu 1. Pracovní teplota mědicí lázně byla

42 °C. Vzorek pro pokovování, připravený stejným způsobem a ze stejného materiálu jako v příkladu 1, byl v lázni exponován 1 hodinu, celková tloušťka vyloučené mědi byla 4 μm. Vyloučená měď byla barvy růžové, lesklá, jasná a dobře tažná.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Chemická bezproudová mědicí lázeň vytvářející tlusté kovové vrstvy tvořená 0,002 až 0,6 mol/l vodným roztokem měďnatých iontů v přítomnosti jejich komplexujícího činidla obecného vzorce $R^1R^2N-Y-NR^3R^4$, kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 představují 2-hydroxyetyl, 2-hydroxypropyl, metylenkarboxy, případně metylenkarboxylátovou skupinu a Y představuje etylenovou a cyklohexylenovou skupinu, v množství definovaném molárním poměrem tohoto činidla k měďnatým iontům v rozmezí 0,75 až 2,5, s obsahem formaldehydu, případně paraformaldehydu v množství 0,03 až 1,3 mol/l, v níž pH je nastaveno přidávkem hydroxidu alkalických kovů do oblasti hodnot 10 až 14, vyznačená tím, že její prostředí je upraveno přidávkem

polyalkylenoxidu o molekulové hmotnosti 500 až 1 000 000 v množství 0,1 až 10 g/l, kyanidu alkalického kovu v množství 0 až 0,01 mol/l a povrchově aktivní látky v množství 0,05 až 5 g/l, pracující v rozmezí provozních teplot 20 až 70 °C a obsahující $1 \cdot 10^{-8}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l iontů rtuti, $1 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l α , α' -bipyridylu a α -hydroxykyseliny o 2 až 10 atomech uhlíku, její soli, případně komplexu, s výhodou kyseliny glykolové, mléčné, vinné nebo jablečné, v množství $1 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l.

2. Chemická bezproudová mědicí lázeň podle bodu 1 vyznačená tím, že obsahuje $1 \cdot 10^{-12}$ až $1 \cdot 10^{-8}$ mol/l iontů ze skupiny platinových kovů.