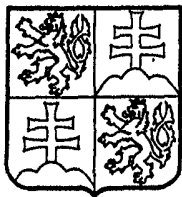


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 560

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 23 C 18/40

(21) FV 3554-87.P
(22) Přihlášeno 18 05 87

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 03 09 91

(75) Autor vynálezu

ŠÍR ZDENĚK ing.,
ČAPKA MARTIN ing. CSc.,
HORÁK MICHAL,
ZÁRUBA JIŘÍ, PRAHA
VILÍM JINDŘICH ing. CSc., STŘEDOKLUKY
NOVOTNÝ MILOŠ ing., ŘÍČANY
HETFLÉJŠ JIŘÍ ing. DrSc., PRAHA

(54)

Chemická bezproudová léčebná lázeň

(57) Chemická bezproudová léčebná lázeň, obsahující rozpustnou sůl měďnatou, hydroxid alkalického kovu, formaldehyd, komplexující činidla typu 1,1',1'',1'''-(1,2-*etandiyl*dinitrilo)tetrakis(2-propanol) a N,N'-1,2-*etandiyl*bis/N-(karboxymethylglycin)/, alifatickou alfa-hydroxykyselinu, poly(etylenoxid), případně rozpustnou sůl rtuťnatou, kyanid alkalického kovu, povrchově aktivní látku, rozpustnou sloučeninu drahého kovu, metanol a $1 \cdot 10^{-6}$ až $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l některého ze selenokyanátokomplexů rtuti, palladia, platiny, rhodia v kombinaci s $1 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l urychlovače typu 2,2'-bipyridyl nebo 1,10-fenantrolin.

V technické praxi je rozšířeno používání bezproudových chemických lázní, schopných vylučovat kovový povlak na různé kovové povrchy, resp. na povrchy nekovové, předem vhodným způsobem aktivované. Funkce takových lázní je v podstatě založena na redukci kovů z roztoků jejich solí, resp. komplexních sloučenin, působením vhodného redukčního činidla. Složení takových lázní je upraveno tak, aby k vylučování kovu docházelo pouze na kovových površích a na plochách, obsahujících částice katalyticky aktivní pro tento děj, tzn. aby nedocházelo k vylučování kovu nebo jeho oxidu v objemu lázně nebo na stěnách provozních nádob. Mezi těmito chemickými bezproudovými pokovovacími lázněmi zaujímají zvlášť významné místo chemické bezproudové mědicí lázně, zejména s ohledem na jejich využití v elektrotechnice při výrobě plošných spojů. S rozvojem technologie plošných spojů je spojeno zvýšení požadavků na uživatelské parametry těchto lázní, a to především s ohledem na tempo vylučování mědi, kvalitu vyloučené měděné vrstvy, dlouhodobou životnost a provozní spolehlivost.

Chemická bezproudová mědicí lázeň v podstatě obsahuje tyto základní složky: zdroj mědnatých iontů, nejčastěji síran mědnatý; komplexující činidlo, tvořící s mědnatými ionty komplexy přiměřeně stabilní i v alkalickém prostředí (např. kyselina vinná, etylendiamintetraoctová, hydroxyalkylderiváty etylendiaminu, polyetylenpolyaminy apod.); zdroj hydroxidových iontů, nejčastěji hydroxid sodný; redukční činidlo, nejčastěji formaldehyd nebo paraformaldehyd; různá aditiva, vesměs ve velmi nízkých až stopových koncentracích, která ovlivňují jednotlivé fáze redukčního pochodu, případně zabráňují průběhu vedlejších reakcí nebo eliminují produkty vedlejších reakcí a současně příznivě ovlivňují kvalitu vyloučené mědi. Motivy vedoucí k volbě komplexujícího činidla a aditiv jsou shrnuty např. v článcích Saubestre E. B.: *Plating* (6), 583 (1972) nebo Gemmler a kol.: *Metalloberfläche* 38, 487 (1984).

Formulace těchto chemických mědicích lázní se stala předmětem řady patentních spisů, z nichž lze jako příklad uvést patentní spis Japan Kokai č. 75 101 233, patentní spis GB č. 1 500 435, patentní spis US č. 3 485 643, patentní spis US č. 3 492 135, patentní spis US č. 3 515 563, patentní spis US č. 3 607 317, patentní spis US č. 3 615 732, patentní spis US č. 3 615 735, patentní spis US č. 3 615 737, patentní spis US č. 3 635 758, patentní spis US č. 3 650 777, patentní spis US č. 3 663 242, patentní spis US č. 3 959 531, patentní spis US č. 4 124 399. Tyto patentní spisy dílčím způsobem řeší zejména požadavky na stabilitu lázně, pokud možno při zachování dostatečně vysokého tempa vylučování mědi a vysoké kvality depositu. Předmětem uvedených patentních spisů jsou kromě volby komplexujícího činidla pro měď zejména různá aditiva, která mají příznivě ovlivnit fyzikální vlastnosti vyloučené mědi nebo stabilitu lázně z hlediska balastního vylučování mědi nebo obojí. Nejčastějšími aditivami jsou kyanidy alkalických kovů nebo komplexní kyanidy (ferri-, ferro-), nitrily organických kyselin, thiosloučeniny anorganické i organické, sloučeniny kovů VIII. skupiny periodické soustavy prvků, sloučeniny prvků, které mohou existovat v několika oxidačních stavech, organické polymery (např. poly(etylenoxid), poly(vinylalkohol), poly(vinylpyrrolidon)), 2,2'-bipyridyl nebo 1,10-fenantrolin či příbuzné látky, tvořící stabilní komplexy s ionty Cu^+ a další.

Např. v patentním spisu US č. 3 615 732 je jako přídatek, zlepšující kvalitu depositu i stabilitu lázně, nárokována kombinace malých množství kyanidu, sloučenin prvků VIII. skupiny periodické soustavy, některých polyvalentních prvků (V, Nb, Mo, W, As, Sb, Bi, vzácné zeminy) a sloučenin, tvořících adiční sloučeniny s formaldehydem. V patentním spisu US č. 3 615 635 je kromě přídatku různých typů organických polymerů nárokován přídatek kombinace malých množství organokřemičitých sloučenin, sloučenin některých kovů VIII. skupiny a látek, tvořících adiční sloučeniny s formaldehydem (siřičitan, fosforitan). V patentním spisu US č. 3 663 242 je nárokován přídatek malých množství rtuťnaté soli v kombinaci s anorganickým kyanidem nebo organickým nitrilem nebo nízkomolekulárním alkinem. V patentním spisu US č. 3 492 135 je pro dosažení stability mědicí

lázně nárokován přídavek některé z několika desítek sloučenin selenu, převážně organických, v nichž je selen ve formálním oxidačním stavu "-1" nebo "-2".

I přes nesporný technický pokrok nejsou výše uvedené lázně ideální; mnohé nevytvářejí dostatečně tlusté vrstvy, jejich mědicí rychlost bývá příliš pomalá, případně nevytvářejí měděný povlak vhodný pro další technologické zpracování a především bývají obtížně provozovány po dlouhou dobu.

Tyto nedostatky řeší chemická bezproudová mědicí lázeň tvořená vodným roztokem, obsahujícím 0,025 až 0,085 mol/l rozpustné měďnaté soli, např. síranu, dusičnanu nebo octanu, 0,10 až 0,45 mol/l formaldehydu nebo ekvivalentní množství paraformaldehydu, 0,04 až 0,2 mol/l komplexujícího činidla typu 1, 1', 1'', 1'''-(1,2-etandiyldinitrilo)-tetraetanol nebo 1,1',1'',1'''-(1,2-etandiyldinitrilo)tetrakis(2-propanol), dále v koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ až $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l N,N'-1,2-etandiylbis/N-(karboxymethyl)glycin/ nebo trans-N,N'-1,2-cyklohexandiylbis/N-(karboxymethyl)glycin), resp. jejich dvojsodné soli, dále až $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l vodorozpustné rtuťnaté soli, např. chloridu, dusičnanu, síranu, octanu, $1 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l alifatické alfa-hydroxykyseliny, např. kyseliny glykovové, mléčné, vinné, jablečné, dále 0,2 až 5 g/l polyetylenoxidu o střední molekulové hmotnosti 2 000 až 6 000, dále stopy až 5 g/l povrchově aktivní látky, vybrané ze skupiny alkylsulfonátů nebo fosfátů oxyetylovaných alifatických alkoholů, dále stopy až $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l kyaniidu alkalického kovu, dále stopy až 0,8 mol/l metanolu, případně stopy až $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l rozpustné sloučeniny ze skupiny chlorid palladnatý, kyseliny chloroplatičitá, chloroplatičitan, chloroplatnatan, chlorozlatitan alkalického kovu, podle vynálezu, jejíž podstatu spočívá v tom, že obsahuje přídavek $1 \cdot 10^{-6}$ až $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l sloučenin ze skupiny selenokyanátortuťnatan, selenokyanátopalladnatan, selenokyanátoplatnatan, selenokyanátorhoditan alkalického kovu v kombinaci s $1 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-3}$ m l/l látky, vybrané ze skupiny 2,2'-bipyridyl, 2,2'-bichinolyl, 1,10-fenantrolin, 4,7-difenyl-1,10-fenantrolin, 2,9-dimetyl-1,10-fenantrolin, 2,9-dimetyl-4,7-difenyl-1,10-fenantrolin.

Tato chemická bezproudová mědicí lázeň odpovídá technickým požadavkům moderní technologie vytváření měděných povlaků a především požadavkům na dobré prokovení otvorů oboustranně plátovaných desek. Tato lázeň se vyznačuje dostatečnou rychlostí vylučování mědi v širokých mezích koncentrací základních složek, vyloučený deposit vyhovuje po všech stránkách standardním požadavkům a lázeň je stabilní v širokém rozmezí teplot i při dlouhodobém používání a opakovaném doplňování vyčerpaných složek lázně.

Výhodou lázně je, že se skládá z komerčně dostupných komponent a její složení umožňuje upravovat uživatelské parametry tak, aby vyhovovaly technologickým požadavkům na stabilitu lázně a rychlost vylučování mědi při dodržování požadovaných fyzikálních vlastností depositu. Provozní parametry lázně lze rovněž ovlivňovat přídavkem některých nízkomolekulárních alifatických alkoholů. Např. přídavek metanolu významně ovlivňuje stupeň využití použitého redukčního činidla pro vylučování mědi z lázně; přídavek isopropanolu zlepšuje rozpustnost některých komponent.

Dále uvedené příklady objasňují složení lázně podle vynálezu a její mědicí schopnost, aniž by vynález vymezovaly nebo omezovaly. Ve všech případech bylo pro přípravu vzorků pro pokovování použito vrstveného dielektrika o tloušťce 1,5 mm, oboustranně plátovaného měděnou fólií o tloušťce 35 μ m v kvalitě FR 4 (označení, jímž je jednoznačně definována kvalita použitého materiálu podle standardu National Electrotechnical Manufacturers Association) s nebo bez vnitřních vodivých vrstev. Četnost otvorů o průměru 1 mm byla zhruba 335/dm². Z tohoto materiálu byly připraveny destičky o rozměrech přibližně 37 x 45 mm. Byly připraveny mědicí lázně různého složení, jak je specifikováno v následujících příkladech. Plocha pokovovaných destiček byla volena tak, aby zatížení lázně bylo v mezích 1,0 až 2,0 dm²/l. Destičky byly předem zaleptány, odmaštěny a aktivovány běžným postupem.

Příklad 1

Mědicí lázeň obsahující

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,085 mol/l lázně
1,1',1'',1'''-(1,2-etandiyldinitrilo)-tetrakis(2-propanol)	0,20 mol/l
NaOH	0,45 mol/l
formaldehyd	0,15 mol/l
kyselina vinná	0,01 mol/l
poly(etylenoxid) m.v. 2000	5,0 g/l
N,N'-1,2-etandiylbis N-(karboxymetyl)-glycin, dvojsodná sůl	$5 \cdot 10^{-5}$ mol/l
KCN	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/l
HgCl_2	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/l
směs kyselých fosfátů oxyetylovaných alifatických	
alkoholů C_{11} až C_{15}	2,5 g/l
PdCl_2	$1 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$\text{K}_2(\text{Pt}/\text{SeCH}/_4)$	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/l
1,10-fenantrolin	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/l
i-propanol	$1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/l
metanol	0,044 mol/l

byla temperována na 40 ± 1 °C. Pohyb zboží v lázni byl zajištěn obvyklým způsobem. Po 20 minutách expozice byla tloušťka vrstvy depositu na povrchu měděné fólie 2,3 až 2,9 μm , v otvorech 2,9 až 3,4 μm . Vyloučený povlak byl lososově růžový, duktilní a na hranách otvorů tvrdý, jak prokázalo následné zpracování broušením.

Příklad 2

Lázeň obsahující

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,055 mol/l
1,1',1'',1'''-(1,2-etandiyldinitrilo)tetrakis(2-propanol)	0,087 mol/l
NaOH	0,35 mol/l
formaldehyd	0,14 mol/l
kyselina mléčná	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/l
poly(etylenoxid) m. v. 6 000	3,25 g/l
N,N'-1,2-etandiylbis/N-(karboxymetyl)-glycin/, dvojsodná sůl	$7,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l
K_2PtCl_4	$5 \cdot 10^{-7}$ mol/l
$\text{Na}_2/\text{Rh}(\text{SeCN})_6/$	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/l
$\text{K}_2/\text{Hg}(\text{SeCH})_4/$	$1 \cdot 10^{-6}$ mol/l
2,2'-bipyridyl	$8 \cdot 10^{-5}$ mol/l
i-propanol	0,016 mol/l
metanol	0,05 mol/l

byla temperována na 45 ± 1 °C. Po 35 minutách expozice byla tloušťka vrstvy depositu na povrchu měděné fólie 1,5 až 1,8 μm , v otvorech 2,2 až 2,9 μm . Vlastnosti povlaku byly stejné jako v příkladu 1.

Příklad 3

Lázeň obsahující

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,025 mol/l lázně
1,1',1'',1'''-(1,2-etandiyldinitrilo)tetraetanol	0,040 mol/l
NaOH	0,1 mol/l
paraformaldehyd	2,6 g/l
kyselina glykolová	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/l

poly(etylenoxid) m. v. 60 000 0,2 g/l
 N,N'-1,2-etandiylbis/N-(karboxymetyl)glycin/, dvojsodná sůl $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l
 octan rtuťnatý $7 \cdot 10^{-5}$ mol/l
 dodecylsulfonát sodný $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l
 $H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ $5 \cdot 10^{-7}$ mol/l
 $K_2(Pd/SeCN/4)$ $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l
 4,7-difenyl-1,10-fenantrolin $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l
 i-propanol 0,016 mol/l
 byla temperována na 38 ± 1 °C. Po 50 minutách expozice byla tloušťka vrstvy depositu na povrchu měděné fólie 0,6 až 1,1 μm , v otvorech 0,9 až 1,3 μm . Vlastnosti povlaku byly podobné jako v příkladu 1 a vhodné k dalšímu zpracování po galvanickém zesílení.

Příklad 4

Lázeň obsahující
 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,057 mol/l lázně
 1,1',1'',1'''-(1,2-etandiyldinitrilo)tetrakis(2-propanol) 0,084 mol/l
 NaOH 0,35 mol/l
 formaldehyd 0,14 mol/l
 kyselina jablečná $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l
 poly(etylenoxid) m. v. 20 000 1,80 g/l
 trans-N,N'-1,2-cyklohexandiylbis/N-(karboxymetyl)glycin/, dvojsodná sůl $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l
 NaCN $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l
 $KAuCl_4$ $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l
 $Na_2(Rh/SeCN/6)$ $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l
 2,9-dimetyl-4,7-difenyl-1,10-fenantrolin $8 \cdot 10^{-5}$ mol/l
 i-propanol 0,016 mol/l
 metanol 0,8 mol/l
 byla temperována na 35 ± 1 °C. Po 25 minutách expozice byla tloušťka vrstvy depositu na povrchu měděné fólie 1,0 až 1,3 μm , v otvorech 2,1 až 2,5 μm . Vlastnosti povlaku byly stejné jako v příkladech 1 a 2.

Příklad 5

Lázeň obsahující
 octan měďnatý 0,045 mol/l
 1,1',1'',1'''-(1,2-etandiyldinitrilo)etanoltris(2-propanol) 0,080 mol/l
 NaOH 0,30 mol/l
 paraformaldehyd 3,20 g/l
 kyselina mléčná $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l
 poly(etylenoxid) m. v. 4 000 2,50 g/l
 trans-N,N'-1,2-cyklohexandiylbis/N-(karboxymetyl)glycin/, dvojsodná sůl $7,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l
 $Hg(ClO_4)_2$ $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l
 $K_2Pt(CN)_6$ $5 \cdot 10^{-7}$ mol/l
 $Na_2/Rh(SeCN)_6/$ $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l
 $Na_2/Hg(SeCN)_4/$ $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l
 2,2'-bichinolyl $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l
 KCN $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l
 i-propanol 0,035 mol/l
 metanol 0,08 mol/l
 byla temperována na 39 ± 1 °C. Po 25 minutách expozice zboží v lázni byla tloušťka vrstvy depositu na povrchu měděné fólie 0,9 až 1,3 μm , v otvorech 2,1 až 2,4 μm . Vlastnosti depositu byly stejné jako v příkladech 1, 2 a 4.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Chemická bezproudová léčebná lázeň, tvořená vodným roztokem, obsahujícím 0,025 až 0,085 mol/l rozpustné měďnaté soli, např. síranu, dusičnanu nebo octanu, 0,10 až 0,45 mol/l formaldehydu nebo ekvivalentní množství paraformaldehydu, 0,04 až 0,2 mol/l komplexujícího činidla typu 1,1',1'',1'''-(1,2-etandiyldinitrilo)tetraetanol nebo 1,1',1'',1'''-(etandiyldinitrilo)tetrakis(2-propanol), dále v koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ až $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l N,N'-1,2-etandiylbis/N-(karboxymetyl)glycin/ nebo trans-N,N'-1,2-cyklohexandiylbis/N-(karboxymetyl)glycin/, resp. jejich dvojsodné soli, dále stopy až $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l vodorozpustné rtuťnaté nebo rtuťnaté soli (např. chloridu, dusičnanu, síranu, octanu), $1 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l alifatické alfa-hydroxykyseliny, např. kyseliny glykolové, mléčné, vinné, jablečné, dále 0,2 až 5 g/l polyetylenoxidu o střední molekulové hmotnosti 2 000 až 60 000, dále stopy až 5 g/l povrchově aktivní látky, vybrané ze skupiny alkylsulfonátů nebo fosfátů oxyetylovaných alifatických alkoholů, dále stopy až $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l kyanidu alkalického kovu, dále stopy až 0,8 mol/l metanolu, případně stopy až $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l rozpustné sloučeniny ze skupiny chlorid palladnatý, kyselina chloroplatičitá, chloroplatičitan, chloroplatnatan, chlorozlatitan alkalického kovu, vyznačující se tím, že obsahuje přídavek $1 \cdot 10^{-6}$ až $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l sloučenin ze skupiny selenokyanátortuťnatan, selenokyanátopalladnatan, selenokyanátoplatnatan, selenokyanátorhoditan alkalického kovu v kombinaci s $1 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l látky, vybrané ze skupiny 2,2'-bipyridyl, 2,2'-bichinolyl, 1,10-fenantrolin, 4,7-difenyl-1,10-fenantrolin, 2,9-dimetyl-1,10-fenantrolin, 2,9-dimetyl-4,7-difenyl-1,10-fenantrolin.