

К. х. н. О. ГИЛЕНЕ

Литва, г. Вильнюс, Институт химии

Дата поступления в редакцию

11.06 1998 г.

Оппоненты А. М. ДОБРОВОЛЬСКИЙ,
М. Г. ВЕТЧИНКИНА

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СТАБИЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ И ТРАВЛЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Предлагаемые трилонатные растворы с добавлением глицина позволяют значительно улучшить качество покрытий и снизить количество производственных отходов.

The proposed threelonat solutions with adding of glytsine allow considerably to improvement quality of coating and to lower production wastes.

Химическое меднение широко используется в производстве печатных плат для металлизации сквозных отверстий. При этом образуется много труднообезвреживаемых отходов, что делает такое производство одним из наиболее загрязняющих окружающую среду.

Наиболее широко используют растворы химического меднения, которые в большинстве случаев обеспечивают нанесение лишь тонких (0,1–0,5 мкм) токопроводящих слоев, требующих дальнейшего электрохимического утолщения.

Для нанесения относительно толстых (до 5 мкм) слоев в течение короткого времени известные трилонатные растворы не пригодны, т. к. вводимые в них стабилизаторы сильно замедляют процесс автокаталитического восстановления меди и снижают производительность раствора.

Настоящая работа посвящена получению раствора, свободного от указанных недостатков.

Наиболее перспективными для осаждения относительно толстых покрытий являются трилонатные (ЭДТА) растворы, содержащие глицин, который стабилизирует растворы и значительно улучшает качество (пластичность) покрытий [1]. Действие глицина объясняется его способностью связывать формальдегид в соединение, диссоциация которого сильно зависит от температуры, поэтому химическое осаждение меди в растворах с глицином проводят лишь при повышенных температурах. Присутствие глицина снижает скорость непродуктивного разложения формальдегида в щелочных растворах (реакция Каннишцаро).

Влияние глицина на скорость осаждения покрытий зависит от состава раствора, и особенно от наличия других стабилизирующих добавок. В их отсутствие скорость осаждения снижается, особенно когда концентрация глицина превышает концентра-

цию формальдегида (табл.1). Стабилизирующие добавки, такие как диэтилдитиокарбамат натрия и калий железистосинеродистый, снижают тормозящее действие глицина, а скорость осаждения меди остается достаточно высокой даже при больших (0,24 моль/л) концентрациях глицина.

Таблица 1

Скорость осаждения меди из растворов, содержащих (моль/л) Cu(II) – 0,04, трилон Б – 0,12, CH₂O – 0,18

Концентрация глицина, ммоль/л	pH	Температура, °C	Скорость осаждения, мкм/ч	
			Раствор без добавок	Раствор с 0,5 мг/л диэтилдитиокарбамата и 2 мг/л K ₄ FeCN ₆
0	12,5	50	14,6	12,0
30	12,5	50	13,0	12,0
60	12,5	50	12,0	10,6
120	12,5	50	4,7	9,3
240	12,5	50	0,1	9,3
60	12,5	30	0	3,3
60	12,5	60	12,1	10,0
60	12,5	70	12,0	10,6
60	12,5	80	14,6	11,3
60	12,5	90	10,6	9,3
60	12,0	50	0,1	3,3
60	12,2	50	2,5	4,8
60	12,3	50	8,6	6,2
60	12,8	50	4,3	8,7
60	13,0	50	3,2	7,3

Влияние pH на скорость осаждения покрытий в растворах с глицином остается примерно таким же, как и в трилонатных растворах без глицина: скорость максимальна при pH≈12,5 и снижается при дальнейшем увеличении или снижении pH.

С повышением температуры до 50°C увеличивается скорость осаждения меди, в интервале 50...80°C она остается постоянной и снижается при дальнейшем увеличении температуры до 90°C.

Качество покрытий в большой степени зависит от скорости их осаждения: при скорости осаждения 5–7 мкм/ч покрытия получаются светлыми и гибкими, при более высоких — становятся серыми и даже черными.

Таблица 2

Расход веществ при длительном использовании растворов химического меднения, содержащих 0,5 мг/л диэтилдитиокарбамата натрия

Состав раствора, ммоль/л				рН	Средняя скорость осаждения, мкм/ч	Расход, ммоль		CH ₂ O:Cu (моль: моль)
Cu(II)	ЭДТА	Глицин	CH ₂ O			Cu(II)	CH ₂ O	
40	100	60	260	12,4	6,1	350	1240	3,2
40	100	60	180	12,4	5,3	420	1280	3,0
60	120	60	260	12,5	8,2	370	1360	3,6
60	120	60	320	12,4	8,2	310	1220	3,9
60	120	60	140	12,5	7,1	350	1150	3,3
60	150	60	180	12,5	8,0	425	1440	3,4

Растворы, содержащие глицин, высокостабильны. Дополнительные стабилизирующие добавки, названные выше, нужны лишь для облегчения эксплуатации растворов — процесс дольше протекает с постоянной скоростью, тем самым обеспечивая постоянное качество покрытий.

Растворы с глицином отличаются длительностью использования. При длительной корректировке они накапливают значительное количество посторонних солей — сульфатов и формиатов, однако это не вызывает изменения скорости осаждения (табл. 2) и качества покрытий. Расход формальдегида в этих растворах выше, чем теоретически требуется для осаждения меди. Очевидно, концентрация глицина, недостаточная по сравнению с концентрацией формальдегида, не исключает реакции Канницаро. Повышение концентрации глицина значительно снижает скорость осаждения меди, на расход же формальдегида практически не влияет. Это, видимо, связано с разложением формальдегида на поверхности меди при повышенных температурах [2].

Возможность выделения наиболее дорогостоящего компонента растворов химического меднения — трилона (в виде H₄ЭДТА) — известна давно [3]. Использование оксалатов в качестве осадителя меди позволяет вернуть в производство основную часть как меди, так и трилона Б [4]. К отработанным растворам химического меднения добавляют щавелевую кислоту (примерно 6 г/л) или оксалат натрия и серную кислоту до рН≈2. При этом образуется нерастворимый осадок оксалата меди и малорастворимая кислота H₄ЭДТА. Растворимый комплекс трилоната меди возвращается в производство для приготовления свежего раствора химического меднения или для корректирования рабочего раствора, а малорастворимый осадок оксалата натрия используют для регенерации отработанных растворов (см. рисунок). Примечательно, что даже значительное (около 2 г/л) количество оксалата в растворе химического меднения не влияет ни на качество покрытий, ни на скорость осаждения. Таким образом, при применении оксалатов и изменении рН в

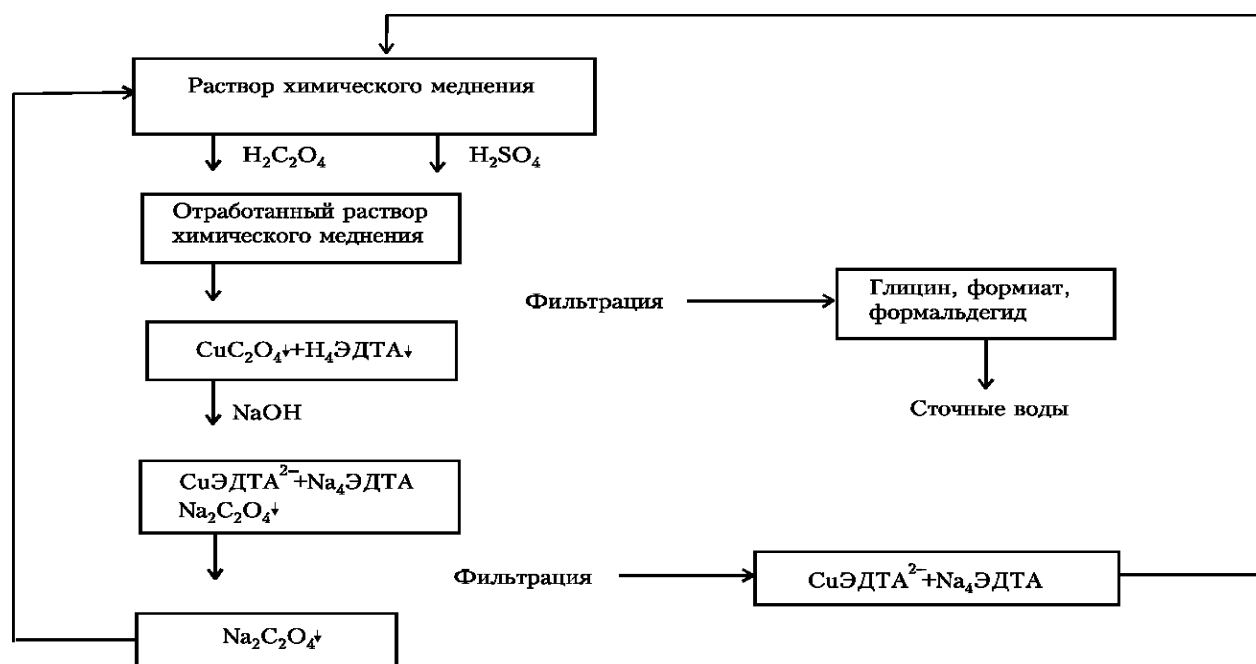


Схема регенерации отработанных растворов химического меднения

Таблица 3

Саморазложение перекиси водорода в процессе использования или хранения раствора, содержащего (г/л) $H_2SO_4 - 9$, $H_2O_2 - 44$, $Cu(II) - 11$

Стабилизатор	Концентрация стабилизатора, г/л	Температура, °С	Остаток H_2O_2 , % мас.			
			$\tau=4$ ч	$\tau=8$ ч	$\tau=24$ ч	$\tau=72$ ч
Без стабилизатора	–	60	50	20	–	–
Метиловый красный	2	60	99,8	98	80	50
Метиловый оранжевый	0,1	60	100	98	85	79
	0,0005	20	100	–	85	73
Индикатор ПАН	2	90	100	83,4	–	–
	0,1	40	100	93,6	–	–
	0,1	20	100	100	100	100

производство может быть возвращено около 99,5% меди и 95% трилона Б.

При химическом осаждении относительно толстых слоев меди расходуется большее количество солей меди. Для растворов химического меднения подходит сульфат меди, полученный при травлении печатных плат перекисью водорода в сернокислых растворах. Преимущество таких растворов – высокая скорость травления и простота оборудования (любая термостойкая емкость, в которую могут быть погружены платы). Травление печатных плат происходит при повышенных (40–60°С) температурах. После корректировки по кислоте и после охлаждения из растворов осаждаются кристаллы сульфата меди высокой чистоты [5].

Перекись водорода легко разлагается в присутствии металлов, в т. ч. и ионов меди, особенно при повышенных температурах [6]. Поэтому такие растворы необходимо стабилизировать. Надежными стабилизаторами являются органические красители, такие как метиловый оранжевый, метиловый красный и др., цвет которых отличается от синего цвета сульфата меди. В таких случаях их концентрацию можно корректировать по цвету раствора [6]. Саморазложение перекиси водорода прекращается на длительное время (τ), что особенно важно при хранении растворов в нерабочее время (табл. 3).

Таблица 4

Расход перекиси водорода и стабилизатора при травлении меди и латуни в растворе, содержащем (г/л) $H_2SO_4 - 180$, $H_2O_2 - 30$

Стабилизатор	Температура, °С	Количество растворенного металла, г/л	Расход, г/л		H_2O_2 : (Cu+Zn) (моль: моль)
			H_2O_2	Стабилизатор	
Метиловый красный	40	210	110	2,3	1:1
	50	600	320	6,2	1:1
	90	320	170	5,8	1:1
Метиловый оранжевый	50	640	340	0,4	1:1
Индикатор ПАН	50	120	60	0,5	1:1

Подбор оптимальных концентраций компонентов раствора травления и поддержание их постоянными во время процесса травления позволяет достичь практически полного использования перекиси водорода (табл. 4). Расход стабилизатора значительно увеличивается с повышением температуры.

Так как растворение меди протекает с выделением теплоты, а платы погружаются в стационарные емкости, процесс травления необходимо вести при постоянном охлаждении раствора до 40–50°С. С другой стороны, с повышением температуры значительно увеличивается скорость травления. Оптимальный режим травления печатных плат зависит в основном от производственных потребностей.

Таким образом, предлагаемые растворы позволяют применить процесс химического меднения для осаждения сравнительно толстых покрытий. Возможность длительной корректировки и регенерации таких растворов значительно снижает количество производственных отходов. Эти растворы пригодны также для подтравливания печатных плат перед химическим меднением. Образующийся при травлении печатных плат сульфат меди не вредит ни стабильной работе растворов, ни качеству покрытий. Кроме того, сульфат меди является достаточно чистым и может быть применен для других целей, например как пестицид.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

- Mizumoto S., Nawafune H., Kawasaki M. et al. Mechanical properties of copper films deposited from electroless plating baths containing glycine // J. Metal finish soc. Japan. – 1986. – Vol. 36, N 2. – P. 64–69.
- Казенайте Н., Гилене О., Вашкялис А. Каталитическое окисление формальдегида на меди в щелочных растворах // Защита металлов. – 1989. – Т. 25, № 6. – С. 979–981.
- Honma H., Matsui H., Kahara N. Recovery and reuse of EDTA from electroless copper plating solutions // J. Metal finish soc. Japan. – 1976. – Vol. 27, N 4. – P. 195–196.
- Gyliene O, Salkauskas M. Metal recovey from electroless plating solutions by oxalate precipitation // Plating and surface finishing. – 1995. – N 10. – P. 61–63.
- Keating K., Gouch M. Peroxide/sulfuric acid etching for PC boards // Plating and surface finishing. – 1986. – Vol. 73, N 8. – P. 106–109.
- Пат. 2010034 России. Раствор для травления меди и ее сплавов / О. Гилене, М. Шалкаускас, М. Шарипов. Опубл. в Б. И., 1994, № 6.