

УДК 621.794.42:546.56+547.312:547.217.1+541.28.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА КІНЕТИКУ І МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ ТРАВЛЕННЯ МІДІ ХЛОРИДОМ ЗАЛІЗА(III)

Ортікова В.В., Чундак С.Ю., Бузаш В.М.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Прогрес технології виготовлення комутуючих елементів, в тому числі плат друкованого монтажу (далі по тексту ПДМ) і розвиток виробництва мікроелектроніки, радіоелектронної апаратури – два тісно взаємозв'язаних процеси. Використання ПДМ дозволяє механізувати операції монтажу та паяння радіоелектронної апаратури. Виробництво ПДМ – складний процес, який включає численні фізико-хімічні операції. Незалежно від технологічної схеми їх виготовлення, хімічні процеси тут займають провідне місце, широко використовуються гетерогенні окисно-відновні процеси, в тому числі і каталітичні (травлення міді) [1-3].

На сьогоднішній день на більшості підприємств використовується технологія виготовлення ПДМ, що дозволяє одноразове використання травильних розчинів і, як наслідок цього - соціальні і економічні втрати, обумовлені великими витратами хімікатів, незворотними втратами протравленої міді, забрудненням навколишнього середовища [4-7].

Тому, вельми актуальною являється проблема регенерації травильних розчинів і створення замкнутих технологічних процесів виробництва ПДМ, яка включає в себе регенерацію окисника і металу та їх повернення в народне господарство, зниження витрат реагентів і води за рахунок виключення стадії нейтралізації та знешкодження відпрацьованих розчинів [8]. Це в свою чергу призводить до необхідності розробки нових конструкцій і технологічних процесів виготовлення ПДМ.

Останнім часом розроблено численні ресурсозберігаючі технології вилучення міді з відпрацьованих травильних розчинів та регенерації травника, зокрема – FeCl_3 [9, 10].

Метою даної роботи являється дослідження впливу органічних добавок на кінетику і механізм процесу травлення ПДМ у водних розчинах хлориду заліза(III) в різних умовах, вивчити вплив на кінетику травлення міді температури і на основі цього запропонувати рекомендації щодо інтенсифікації процесів їх травлення.

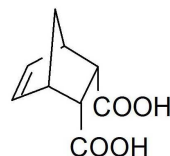
Експериментальна частина.

Вихідні речовини.

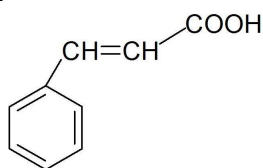
В якості вихідного травильного розчину був приготований травильний розчин хлориду заліза(III) ($\rho = 1,325 \text{ г/см}^3$), вітчизняного виробництва $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4147-74). При такому значенні густини розчину, концентрація FeCl_3 в розчині складає 438 г/дм^3 або $2,7 \text{ моль/дм}^3$ або $230 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$ і знаходиться в рекомендованому технологічним регламентом інтервалі концентрації хлориду заліза(III) ($\rho = 1,32 - 1,40 \text{ г/см}^3$) [2].

Як добавки при дослідженні процесу травлення були використані органічні речовини:

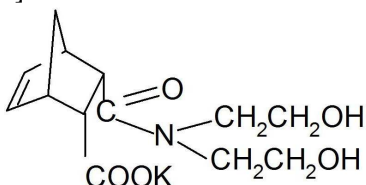
I – біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбонова кислота:



II – корична кислота:



III – біцикло[2.2.1]гепт-5-єн-ендо-2-карбокс-(N,N-диетанол)-амід-3-карбоксилат калію [10]:



Дані добавки використовувались як продажні препарати з подальшою їх очисткою шляхом перекристалізації.

Загальна методика вивчення травильної здатності залізохлоридного травильного розчину вітчизняного виробництва при різних температурах в залежності від природи добавок.

Для проведення дослідів брали травильний розчин вітчизняного виробництва $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\rho = 1,32-1,40 \text{ г/см}^3$, ГОСТ 4147-74). Для вивчення можливості методів прискорення процесу травлення були використані добавки I-III вказані вище.

Дослід (1) проводили в статичних умовах при температурі 20°C . Кожен з чотирьох стаканів ємністю 100 см^3 заповнюють травильним розчином об'ємом 50 см^3 розчину FeCl_3 . В перші три стакани з травильним розчином додавали ту чи іншу добавку в кількості 5 г/дм^3 , четвертий стакан з стандартним травильним розчином хлориду заліза(III) залишили без добавки.

В першому стакані добавка I, в другому – добавка II, в третьому – добавка III, в четвертому стакані – чистий травильний розчин.

В кожен стакан опускали попередньо зважені обезжирені мідні пластинки, які мають приблизно однакову поверхню. Через 20 хвилин мідні зразки виймали із травильного розчину, промивали їх проточною водою, сушили до сталої маси, а потім зважували.

Такого роду дослід проводили через 20, 30, 40, 50 хвилин та годину. Травлення мідних пластинок продовжували до тих пір, доки в проміжку між двома зважуваннями маса мідних пластинок не виявлялась майже постійною ($m=0 \pm 0,01 \text{ г}$). В даному досліді процес травлення складав 12 годин.

За аналогічною методикою проведено дослід 2, 3 і 4 при температурі 30, 40 і 50°C відповідно.

На основі даних дослідів 1-4 побудовані графіки залежності швидкості травлення міді розчином хлорного заліза(III) ($\rho = 1,325$) від температури і часу контактування для добавок I-III.

Для побудови даних графіків був здійснений розрахунок залежності швидкості травлення від часу ($\text{мг/см}^2 \cdot \text{хв}$):

$$v_{\text{травл.}} = \frac{\Delta m, (\text{мг})}{S, (\text{см}^2) \times \tau, (\text{хв})},$$

де: Δm - втрата маси мідної пластинки, мг; S - поверхня мідної пластинки, см^2 ; τ - час травлення, хв.

На рис. 1 і в таблицях 1-3 приведені результати вивчення впливу температури в присутності органічних добавок на процес травлення міді залізохлоридним травильним розчином.

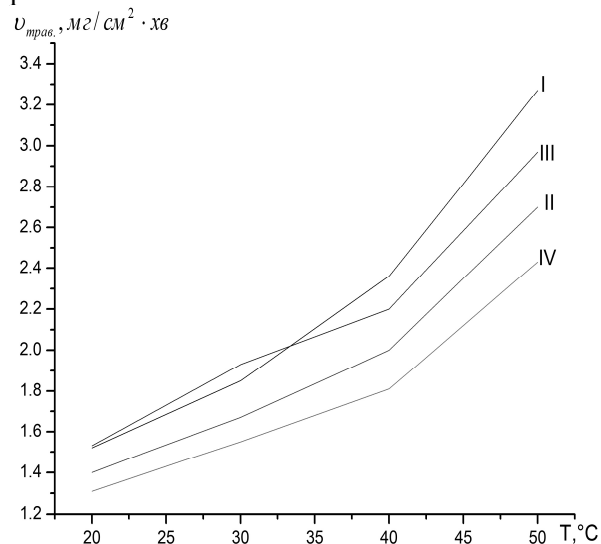


Рис. 1. Залежність середньої швидкості травлення міді травильним розчином хлорного заліза(III) від температури протягом перших 20 хв травлення в присутності добавок I, II, III і без добавки IV.

Таблиця 1. Залежність середньої швидкості травлення міді залізохлоридним травильним розчином ($V=50 \text{ см}^3$, $\rho = 1,325 \text{ г/см}^3$) від природи добавки і температури розчину за перші 20 хвилин травлення.

№ п/п	°C	Середня швидкість травлення, мг/см ² ×хв, %			
		I	II	III	Без добавки, IV
1.	20	1,52	1,40	1,53	1,31
		116,03 %	106,87 %	116,79 %	100 %
2.	30	1,85	1,67	1,93	1,55
		119,35 %	108,06 %	124,51 %	100 %
3.	40	2,36	2,00	2,20	1,81
		130,38 %	110,49 %	121,54 %	100 %
4.	50	3,27	2,70	2,97	2,43
		134,56 %	111,11 %	122,22 %	100 %

Як видно з приведених даних спостерігається закономірне підвищення швидкості травлення за перші 20 хвилин процесу травлення. При цьому швидкість травлення характеризується мінімальними значеннями у випадку травлення розчином

без добавки, максимальним – в присутності добавки III. Найбільш чутливими до підвищення температури виявились розчини з добавками I і III, менш чутливим – з добавкою II.

Таблиця 2. Залежність середньої швидкості травлення міді залізохлоридним травильним розчином ($V=50 \text{ см}^3$, $\rho = 1,325 \text{ г/см}^3$) від природи добавки і температури розчину за 360 хвилин травлення, 1 робочу зміну.

№ п/п	°C	Середня швидкість травлення, мг/см ² ×хв, %			
		I	II	III	Без добавки, IV
1.	20	0,57	0,51	0,61	0,47
		121,27 %	108,51 %	129,78 %	100 %
2.	30	0,63	0,57	0,65	0,54
		116,66 %	105,55 %	120,37 %	100 %
3.	40	0,69	0,64	0,70	0,62
		111,29 %	103,22 %	112,90 %	100 %
4.	50	0,75	0,71	0,74	0,68
		110,29 %	104,41 %	108,82 %	100 %

Таблиця 3. Залежність середньої швидкості травлення міді залізохлоридним травильним розчином ($V=50 \text{ см}^3$, $\rho = 1,325 \text{ г/см}^3$) від природи добавки і температури розчину за 600 хвилин травлення.

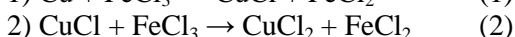
№ п/п	°C	Середня швидкість травлення, мг/см ² ×хв, %			
		I	II	III	Без добавки, IV
1.	20	0,38	0,34	0,39	0,33
		115,15 %	103,03 %	118,18 %	100 %
2.	30	0,39	0,38	0,40	0,36
		108,33 %	105,55 %	111,11 %	100 %
3.	40	0,42	0,40	0,41	0,39
		107,69 %	102,56 %	105,12 %	100 %
4.	50	0,46	0,44	0,45	0,42
		109,52 %	104,76 %	107,14 %	100 %

Слід зазначити, що вплив температури на кінетику процесу травлення міді розчином хлориду заліза(III) в наш час добре вивчений і описані дані залежності широко використовуються в промисловому виробництві ПДМ

[9, 10]. Такий фактор як збільшення концентрації травильного розчину, також має свої розумні межі використання (робоча температура 40-75°C) [8].

За рахунок використання інтенсивного перемішування, а ще ефективніше – при подачі травильного розчину до травильної плати через форсунки, процес травлення міді хлорним залізом переводять із дифузійного в кінетичний. Це являється ще одним з факторів, які дозволяють збільшити швидкість травлення та інтенсифікувати виробництво ПДМ.

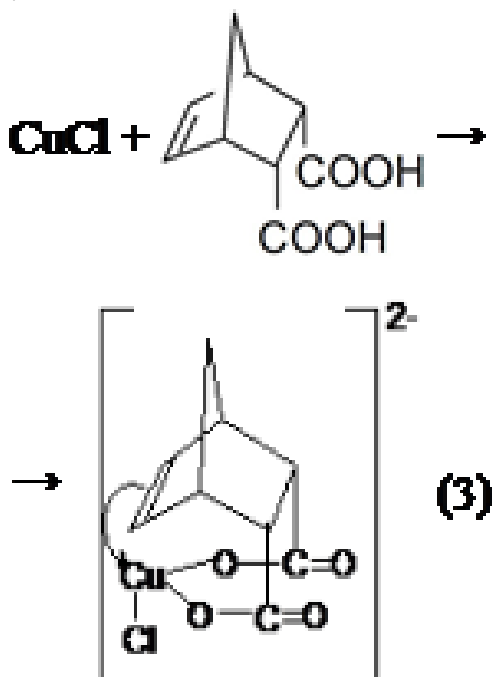
Травлення міді залізохлоридним травильним розчином проходить у дві стадії:



Більш перспективними на наш погляд, являються добавки, які дозволяють досягати значного прискорення процесу травлення при порівняно низьких співвідношеннях добавок.

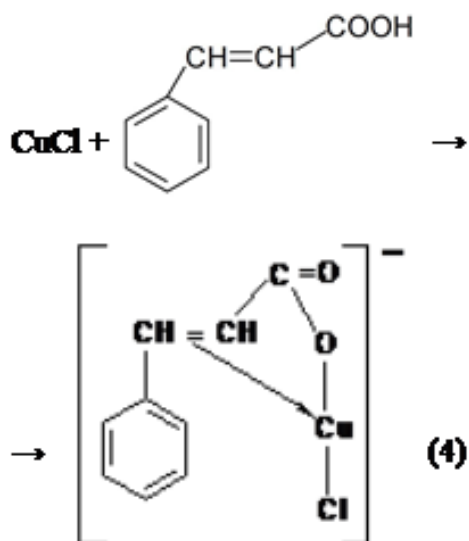
Співвідношення FeCl_3 до добавок (I-III) перебувають у межах 0,027; 0,034 та 0,016 моль/дм³ відповідно.

Механізм дії біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2,3-дис-дикарбонової кислоти наступний:

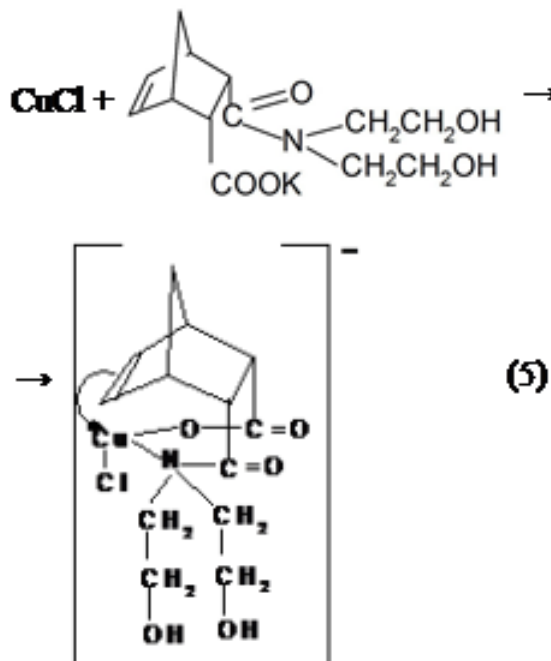


Механізм дії коричної кислоти наступний (4):

Утворений при цьому водорозчинний комплекс CuCl із коричнею кислотою, завдяки чому поверхня мідної пластинки звільняється від малорозчинного у воді CuCl .



Механізм дії біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2-карбокс-(N,N-диетанол)-амід-3-карбоксилат калію наступний:



Згідно літературних даних [8-10] процес травлення міді у водних розчинах FeCl_3 протікає у дві стадії згідно рівнянь хімічних реакцій 1, 2. Для прискорення процесу травлення міді можна використати органічні добавки I-III. Сам механізм дії вищезгаданих добавок полягає у взаємодії їх із малорозчинним у воді CuCl і утворенням за рахунок цього координаційних сполук. При цьому процес розчинення CuCl відбувається досить складно, тому, що добавки I-III

можуть реагувати з йоном міді двоюко: за рахунок утворення π -комплексів із подвійними зв'язками цих лігандів, а також атомів кисню (добавки I і II) карбоксильної групи, а також у випадку добавки III за рахунок атому кисню карбоксилу та атомів азоту і спиртових атомів кисню диетаноламідної групи.

Слід зауважити, що у випадку добавки III атоми кисню диетанольної групи у кислому середовищі можуть в принципі і не координуватися йонами міді(I), внаслідок протонування їх за рахунок наявності в травильному розчині наявної HCl: рН робочого травильного розчину має знаходитись в області 1,95 на початку роботи травильного розчину.

А в кінці роботи травильного розчину воно повинно зрости не більше 2,62, бо вище цього значення рН у травильних розчинах внаслідок гідролізу $FeCl_3$ при підвищених температурах можуть з'являтися гідролізовані часточки $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$.

Це в свою чергу може призвести до їх осадження на поверхні ПДМ, що значно погіршує їх електрофізичні властивості.

Однак, внаслідок хелатного ефекту у випадку добавки III координація атомів кисню диетанольних груп все-таки можлива, як це видно із рівнянь реакцій 3-5.

Цикли комплексоутворення – регенерація органічних добавок, які прискорюють процес травлення міді(I), будуть протікати до завершення використання травника хлориду заліза(III) [8].

Необхідна умова для використання добавок π -донорного типу – належна їх розчинність у воді, а точніше – в залізохлоридному травильному розчині. Внаслідок цього коло можливих потенційних добавок помітно звужується. Крім того, далеко не останню роль при виборі добавок, які прискорюють травлення міді хлоридом заліза(III) відіграють і економічні фактори: завжди буде бажано підібрати більш доступну добавку, яка серійно випускається в промисловості.

Підвищення гідрофільності добавки III забезпечувалось диетаноламідним угрупованням. Добавка III нами була синтезована згідно методики, приведеної в [11].

Таким чином, можна зробити висновки, що дослідні добавки, особливо I і III представляють не тільки теоретичний, але і практичний інтерес для виробництва ПДМ. В зв'язку з доступністю і дешевизною придатні добавки I і III.

Висновки

1. Вивчено вплив органічних добавок: біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбонова кислота – I, корична кислота – II та біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2-карбокс-(N,N-диетанол)-амід-3-карбоксилат калію – III на кінетику процесу травлення міді(I) залізохлоридним травильним розчином при різних температурах.

2. Показано, що максимальна економічна ефективність дії добавок I-III досягнуто при молярному співвідношенні $\frac{FeCl_3}{I-II-III} = \frac{2,7 \text{ моль/дм}^3}{0,027-0,034-0,016}$.

3. Запропоновано механізм процесу травлення міді залізохлоридним травильним розчином у присутності добавок I-III.

4. Встановлено, що максимальною ефективністю при травленні міді(I) володіє добавка III, що обумовлено утворенням як π -комплексів $CuCl$ на поверхні міді, а також σ -комплексів електрондонорних груп добавки III з міддю(I).

5. Добавки біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбонова кислота та біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-2-карбокс-(N,N-диетанол)-амід-3-карбоксилат калію можуть бути рекомендовані для прискорення процесу травлення міді(I) водним розчином $FeCl_3$ у промисловому виробництві.

Література

1. Федулова А.А., Котов Е.П., Явич Э.Р. Химические процессы в технологии изготовления печатных плат. – М.: Радио и связь, 1981. – 133 с.
2. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. – Л.: Машиностроение, 1981. – 269 с.
3. Мевис А.Ф., Несвижский В.Б., Фефер А.И. Допуски и посадки деталей радиоэлектронной аппаратуры. – М.: Радио и связь, 2004. – 152 с.
4. Ненашев А.П. Конструирование радиоэлектронных средств. – Минск.: Высш. шк., 2002. – 432 с.

5. Соломахо В.Л., Томилин Р.И., Цитович Б.В., Юдовин Л.Г. Справочник конструктора-приборостроителя. – Минск.: Выш. школа, 2003. – 272 с.

6. Барканов Н.А., Бердичевский Б.Е., Верхопятницкий П.Д. и др. Справочник конструктора РЭА: Компоненты, механизмы, надежность. – М.: Радио и связь, 2005. – 384 с.

7. Черкасов С. Средства производства современных печатных плат. Оборудование и линии травления фирмы RESCO // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2005. – № 6. – С. 66-69.

8. Хоботова Э.Б. Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в хлоридных растворах // Автореф. дис. д-ра хим. наук. – Харьков, 2003. – 33 с.

9. Ларин В.И., Егорова Л.М., Хоботова Э.Б. и др. Изучение процессов химического и

электрохимического растворения меди в растворах хлорида железа(III) // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. – 2008. – № 820. – Серія Хімія. – Вип. 16(39). – С. 317-323.

10. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Егорова Л.М., Даценко В.В., Добрян М.А. Исследование процессов пассивации при растворении меди в растворах хлорида железа(III) в различных режимах // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. – 2008. – № 820. – Серія Хімія. – Вип. 16(39). – С. 332-340.

11. Ортікова В.В., Бузаш В.М., Чундак С.Ю. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з біцикло[2.2.1]-гепт-5-ен-ендо-цис-2-карбоксі-3-карбок(N,N-диетанол)-амідом. Будова, властивості та термічні перетворення // Вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. – 2007. – Вип. 17-18. – С. 208-215.

RESEARCH OF INFLUENCE OF ORGANIC ADDITIVES ON SPEED OF PROCESS AND THE MECHANISM OF ETCHING OF COPPER(I) IN THE CHLORIDE OF IRON(III)

Orticova V.V., Chundak S.Yu., Buzash V.M.

The influence of organic additives on speed of process of etching of copper (I) chloride by iron (III) chloride at various temperatures have been studied. The mechanism of copper (I) chloride etching process by iron (III) chloride in the presence of different additives have been investigated. The best results were observed for bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-endo-cis-dicarboxylic acid and bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-endo-2-carboxylic-(N,N-diethanol)-amide-3-carboxylic acid. These additives can be recommended for acceleration of process of copper (I) chloride etching by iron (III) chloride in industrial production.