

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15104**

(13) **С1**

(46) **2011.12.30**

(51) МПК

**С 23С 18/48** (2006.01)

(54)

**РАСТВОР ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ  
МЕДНО-КОБАЛЬТОВОГО ПОКРЫТИЯ**

(21) Номер заявки: а 20100551

(22) 2010.04.09

(71) Заявители: Белорусский национальный технический университет; Государственное научное учреждение "Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(72) Авторы: Якубовская Светлана Владимировна; Кульбицкая Людмила Викторовна; Бабаскина Светлана Юрьевна; Корбит Александр Анатольевич (ВУ)

(73) Патентообладатели: Белорусский национальный технический университет; Государственное научное учреждение "Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(56) ТОЧИЦКИЙ Т.А. и др. Электролитически осажденные наноструктуры. - Минск: Издательский центр БГУ, 2002. - С. 293.  
JP 9-316649 А, 1997.  
SU 240441, 1969.  
RU 2167218 С2, 2001.  
RU 2101395 С1, 1998.  
ВУ 6770 С1, 2005.

(57)

1. Раствор для химического осаждения медно-кобальтового покрытия, содержащий серноокислую медь, серноокислый кобальт, калий-натрий виннокислый, гидроксид натрия, карбонатсодержащее соединение, 37 %-ный раствор формальдегида и воду, **отличающийся** тем, что в качестве карбонатсодержащего соединения содержит карбонат аммония и дополнительно содержит аминокусусную кислоту и высокомолекулярное неионогенное поверхностно-активное вещество при следующем соотношении компонентов, г/л:

серноокислая медь	50
серноокислый кобальт	10-50
калий-натрий виннокислый	165-190
гидроксид натрия	53-62
карбонат аммония	25-60
37 %-ный раствор формальдегида	22,2-29,6
аминокусусная кислота	3-13
высокомолекулярное неионогенное поверхностно-активное вещество	0,008-0,012
вода	остальное.

2. Раствор по п.1, **отличающийся** тем, что в качестве высокомолекулярного неионогенного поверхностно-активного вещества содержит блоксополимер окисей этилена и пропилена.

Изобретение относится к области химического осаждения медно-кобальтовых (Cu-Co) покрытий на поверхность неметаллических материалов, в том числе дисперсных, например алмазных порошков, графитов, карбидов, сульфидов, оксидов, нитридов металлов, и может быть использовано в гальванотехнике, порошковой металлургии, электротехниче-

## ВУ 15104 С1 2011.12.30

ской и машиностроительной промышленности при изготовлении изделий с металлическими покрытиями, алмазного инструмента и т.п.

Как известно, основным требованием к растворам для химического осаждения металлов и их сплавов является обеспечение высокой скорости процесса при достаточной стабильности раствора. Состав и качество покрытий, а также равномерность нанесения их на покрываемую поверхность и прочность сцепления с основой также определяются, прежде всего, составом раствора химического осаждения покрытий. Сведения о формальдегидных растворах для осаждения покрытий Cu-Co немногочисленны и не позволяют решать поставленную задачу получения ровных сплошных покрытий заданного состава. В связи с этим существует необходимость разработки составов раствора химического осаждения покрытий Cu-Co, отвечающего перечисленным требованиям.

Известен медно-формальдегидный раствор для химического нанесения покрытий Cu-Co на поверхность неметаллических материалов [1], содержащий: сернистую медь - 0,14 моль/л; калий-натрий виннокислый - 0,6 моль/л; гидроксид натрия - 1,25 моль/л; формальдегид - 1,2 моль/л. Раствор содержит также сульфат кобальта, концентрация которого варьируется от 0,0036 до 0,13 моль/л.

Однако независимо от концентрации сульфата кобальта в пределах указанного интервала в растворе металлизации максимально возможная концентрация кобальта в осаждающемся сплаве не превышает 3-4 %. В связи с этим получать на металлируемой поверхности сплавы заданного состава в широком диапазоне отношений Cu/Co не представляется возможным. Кроме того, при осаждении покрытий Cu-Co на поверхность дисперсных образцов из данного раствора наблюдается большое количество восстановленной меди в объеме раствора. Электронно-микроскопические исследования образцов алмазного порошка с нанесенным на его поверхность покрытием из данного раствора показали, что покрытие распределяется на поверхности алмазных частиц неравномерно. Доля покрытой поверхности при этом составляет 70-75 %.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является раствор для химического осаждения медно-кобальтовых покрытий следующего состава [2]: сернистая медь - 15 г/л; калий-натрий виннокислый - 60 г/л; сернистый кобальт - 2-45 г/л; гидроксид натрия - 15 г/л; карбонат натрия - 3 г/л и формальдегид - 15 мл/л. Осаждение сплава из этого раствора проводят при комнатной температуре.

При осаждении покрытий из этого раствора (в зависимости от концентрации в нем сульфата кобальта) содержание кобальта в получаемых сплавах  $Cu_{1-x}Co_x$  можно варьировать от 3 до 50 %. Однако скорость процесса осаждения металлов невысока и не превышает 1 мкм/ч. По данным микроскопических исследований, доля покрытой сплавом поверхности с использованием этого раствора составляет 75-80 %, покрытие неровно наносится на покрываемую поверхность, а частицы кобальта неравномерно распределены в матрице меди. Кроме того, при осаждении Cu-Co-покрытия на поверхность порошков отмечен большой процент восстанавливаемой в объеме меди (до 25-30 %), что указывает на невысокую стабильность раствора.

Увеличить скорость осаждения покрытия из данного раствора можно повысив pH раствора (в этом растворе pH ~ 9-10) либо температуру проведения процесса. Однако в обоих случаях при такой рецептуре раствора это влечет за собой значительное увеличение процента восстанавливаемой в объеме меди (до 50-70 %), а также некоторое восстановление в объеме кобальта.

Задачей, решаемой изобретением, является повышение стабильности раствора и скорости осаждения покрытий Cu-Co заданного состава на поверхность порошков, а также повышение равномерности получаемого покрытия и доли покрываемой сплавом поверхности.

Задача решается тем, что раствор для химического осаждения медно-кобальтового покрытия, содержащий сернистую медь, сернистый кобальт, калий-натрий виннокислый, гидроксид натрия, карбонатсодержащее соединение, 37 %-ный раствор формальдегида и воду, в качестве карбонатсодержащего соединения содержит карбонат аммония и допол-

## ВУ 15104 С1 2011.12.30

нительно содержит аминокусную кислоту и высокомолекулярное неионогенное поверхностно-активное вещество при следующем соотношении компонентов, г/л:

сернокислая медь	50
сернокислый кобальт	10-50
калий-натрий виннокислый	165-190
гидроксид натрия	53-62
карбонат аммония	25-60
37 %-ный раствор формальдегида	22,2-29,6
аминокусная кислота	3-13
высокомолекулярное неионогенное поверхностно-активное вещество	0,008-0,012
вода	остальное.

В качестве высокомолекулярного неионогенного поверхностно-активного вещества раствор содержит блоксополимер окисей этилена и пропилена.

Предложенный раствор содержит комбинацию стабилизирующих добавок различной природы, включающую карбонат аммония, высокомолекулярное неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) (блоксополимер окисей этилена и пропилена) и аминокусную кислоту, одновременное использование которых совместно с тартратным комплексообразователем в указанных количествах оказывает супераддитивное действие на стабильность раствора как в отношении меди, так и в отношении кобальта. Используемый калий-натрий виннокислый является наиболее оптимальным комплексообразователем для данного раствора из известных для растворов меднения, обеспечивающим одновременное связывание катионов меди и кобальта в устойчивые комплексы. Дополнительное снижение концентрации свободных катионов как меди, так и кобальта в растворе осуществляется за счет образования прочных комплексных соединений обоих катионов с аминокусной кислотой, а также достаточно сильных комплексов с аммонийными группами. Соотношение взаимодействующих компонентов выбрано так, чтобы в растворе металлизации образовывались комплексы меди (II) и кобальта (II), взаимодействующие с восстановителем с образованием только металлических меди и кобальта. Высокомолекулярное неионогенное ПАВ, содержащееся в растворе металлизации, также способствует локализации восстановления в объеме катионов за счет создания защитного полимолекулярного слоя на уже образовавшихся зародышах металлов в объеме раствора, изолируя их и препятствуя их росту и агрегации. Суммарное действие предлагаемых соединений в указанных количествах дает возможность ограничить процесс самопроизвольного восстановления металлов до 2-5 %.

Медно-кобальтовый сплав характеризуется хорошими адгезионными свойствами как на сплошной, так и на порошкообразной поверхности, так как доказано, что добавление в раствор меднения катионов кобальта значительно увеличивает сцепление покрытия с подложкой.

Карбонат аммония и аминокусная кислота, кроме комплексообразующей роли, играют роль буферизирующих добавок, дающих возможность поддерживать необходимый для восстановления металлов pH в процессе металлизации, что позволяет проводить процесс практически без снижения скорости вплоть до полного осаждения меди. Более того, карбонат-анион оказывает ускоряющее влияние на процесс металлизации в тартратных растворах. Повышению скорости осаждения металлов также способствует проведение процесса при повышенной температуре 45-50 °С. При этом скорость процесса осаждения сплава достигает 5-7 мкм/ч.

Высокомолекулярное неионогенное ПАВ, помимо стабилизирующей функции, выполняет функцию смачивающего агента, предотвращающего образование на поверхности сплава питтинга за счет блокировки активных центров и этим, во-первых, повышающего чистоту осаждаемого покрытия и, во-вторых, способствующего поддержанию постоянной скорости процесса, так как пассивация замедляет процесс осаждения сплава вплоть до

# ВУ 15104 С1 2011.12.30

полной его остановки. Кроме того, блоксополимер окисей этилена и пропилена обеспечивает равномерность нанесения покрытия на покрываемую сплавом поверхность, а также равномерность распределения металлов в сплаве. Благодаря вводимому в раствор блоксополимеру окисей этилена и пропилена поверхность порошков при металлизации данным раствором покрывается сплавом на 95-98 %.

При приготовлении раствора компоненты растворяют при перемешивании в дистиллированной воде в следующем порядке: калий-натрий виннокислый, карбонат аммония, сернокислый кобальт, аминокусусная кислота, гидроксид натрия до достижения рН ~ 13,0, сернокислая медь, ПАВ и 37 %-ный раствор формальдегида, после чего раствор доводят гидроксидом натрия до необходимого значения рН. Объем раствора берется из расчета необходимого весового содержания меди на алмазном порошке. Перед металлизацией раствор предварительно разогревают до температуры 40-50 °С, вводят металлируемый порошок и проводят процесс металлизации его поверхности при указанном интервале температур до исчезновения голубого оттенка раствора, т.е. до полного восстановления меди из раствора.

## Пример 1.

25 г алмазного порошка фракции 40/28 мкм, предварительно обезжиренного в течение 5 мин в 15 %-ном горячем растворе NaOH, после промывки горячей водой сенсibilизированного в течение 2 мин в 20 %-ном солянокислом растворе хлористого олова, после последующей промывки горячей водой активированного в течение 5 мин в солянокислом растворе хлористого палладия концентрации 0,8-0,1 г/л, после промывки водой и высушивания на воздухе помещают в 1 л раствора следующего состава, г/л:

сернокислая медь	50
сернокислый кобальт	10
калий-натрий виннокислый	165
гидроксид натрия	53
карбонат аммония	25
37 %-ный раствор формальдегида	22,2
аминокусусная кислота	3
высокомолекулярное неионогенное поверхностно-активное вещество	0,008
вода	остальное.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН ~ 13.

Процесс химического осаждения сплава Cu-Co характеризуется относительно высокой скоростью осаждения покрытия (5-7 мкм/ч). При этом медь полностью восстанавливается за 50-60 минут. Массовая доля кобальта в покрытии составляет 6-7 %. Процент восстанавливаемых в объеме раствора металлов (как меди, так и кобальта) не превышает 2-3 %. Покрытие имеет розовый цвет с желтоватым отливом. Микроскопические исследования показали, что доля покрытой сплавом поверхности алмазных зерен составляет 95-98 %, покрытие равномерно распределено на металлируемой поверхности, частицы кобальта равномерно распределены в медной матрице.

## Пример 2.

25 г алмазного порошка фракции 10/7 мкм, активированного по примеру 1, помещают в 1 л раствора следующего состава, г/л:

сернокислая медь	50
сернокислый кобальт	30
калий-натрий виннокислый	175
гидроксид натрия	58
карбонат аммония	45
37 %-ный раствор формальдегида	24,3
аминокусусная кислота	7

# ВУ 15104 С1 2011.12.30

высокомолекулярное неионогенное поверхностно-активное вещество	0,010
вода	остальное.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН ~ 13,0.

Скорость процесса химического осаждения сплава составляет 4-6 мкм/ч. Массовая доля кобальта в покрытии составляет 12-15 %. Процент восстанавливаемых в объеме раствора металлов (как меди, так и кобальта) не превышает 2-4 %. Покрытие имеет розовый цвет с желтоватым отливом. Микроскопические исследования показали, что доля покрытой сплавом поверхности алмазных зерен составляет 95-98 %, покрытие равномерно распределено на металлируемой поверхности, частицы кобальта достаточно равномерно распределены в медной матрице.

### Пример 3.

25 г алмазного порошка фракции 10/7 мкм, активированного по примеру 1, помещают в 1 л раствора следующего состава, г/л:

сернокислая медь	50
сернокислый кобальт	50
калий-натрий виннокислый	190
гидроксид натрия	62
карбонат аммония	60
37 %-ный раствор формальдегида	29,6
аминоуксусная кислота	13
высокомолекулярное неионогенное поверхностно-активное вещество	0,012
вода	остальное.

Указанные количества гидроксида натрия обеспечивают в растворе начальное значение рН ~ 13,0.

Скорость процесса химического осаждения сплава составляет 4-5 мкм/ч. Массовая доля кобальта в покрытии составляет 18-22 %. Процент восстанавливаемых в объеме раствора металлов (как меди, так и кобальта) не превышает 3-5 %. Покрытие имеет розовый цвет с желтоватым отливом. Микроскопические исследования показали, что доля покрытой сплавом поверхности алмазных зерен составляет 95-98 %, покрытие равномерно распределено на металлируемой поверхности, частицы кобальта достаточно равномерно распределены в медной матрице.

При использовании калия-натрия виннокислого в количествах меньших, чем в указанных интервалах для растворов металлизации с заданными концентрациями меди и кобальта, получить устойчивые растворы химической металлизации не удастся. Больше же его содержание в растворе ( $\geq 193$  г/л) приводит к резкому снижению скорости процесса. Карбонат аммония играет роль ускоряющей, буферизирующей и стабилизирующей добавки. Уменьшение содержания этого компонента ( $\leq 23$  г/л) в сравнении с указанным снижает стабильность растворов. При этом в условиях сохранения постоянства концентраций других компонентов наблюдается увеличение процента восстанавливаемых в объеме металлов до 7-10 %. Такая же тенденция наблюдается и при уменьшении содержания добавок, аминоксусной кислоты и блоксополимера окисей этилена и пропилена, при этом процент восстанавливаемых в объеме металлов возрастает до ~ 15 %. Кроме этого, уменьшение содержания блоксополимера окисей этилена и пропилена сопровождается понижением доли покрываемой сплавом поверхности до ~ 80 %, а также равномерности его осаждения на поверхности алмазных зерен. При уменьшении содержания карбоната аммония до  $\leq 23$  г/л в растворах, кроме этого, наблюдается и снижение скорости каталитического процесса до ~ 3 мкм/ч, обусловленное, прежде всего, некоторым снижением рН в ходе металлизации. Небольшое снижение скорости каталитического осаждения металлов происходит и при использовании аминоксусной кислоты в количествах  $\leq 2,5$  г/л, что можно

## ВУ 15104 С1 2011.12.30

также объяснить снижением буферности раствора. Увеличение количества вводимого карбоната аммония в сравнении с указанным в растворах меднения до  $\geq 65$  г/л способствует образованию рыхлых и темных покрытий, а также снижает скорость образования покрытия до 2-2,5 мкм/ч и содержание в сплаве кобальта до 4-5 мас. %, что, вероятно, можно объяснить избытком комплексообразователя в растворе. Увеличение содержания стабилизирующих добавок аминокислоты и блоксополимера окисей этилена и пропилена в сравнении с указанным в предложенной рецептуре для заданных концентраций кобальта в растворе приводит также к снижению качества осаждаемого покрытия и скорости его образования, обусловленному той же причиной, которая возникает при избытке карбоната аммония.

Проведение процесса осаждения сплава при использовании гидроксида натрия в количествах, меньших на 3-5 г, чем указано в рецептуре, сопровождается снижением скорости восстановления металлов ( $< 4$  мкм/ч). Увеличение количества щелочи в сравнении с количествами, входящими в предлагаемый интервал, на 5-7 г/л не влияет на скорость процесса (скорость даже увеличивается), однако при этом растет процент восстанавливаемых в объеме металлов (до  $\sim 10$  %) и снижается качество образующегося покрытия (покрытие получается темным). Кроме того, увеличение количества щелочи приводит к необходимости увеличения количества формальдегида, необходимого для протекания реакции восстановления катионов, поскольку, по всей вероятности, с повышением pH раствора увеличивается интенсивность протекания побочной реакции Канниццаро, требующей дополнительного расхода формальдегида. При указанном избытке щелочи в растворе металлизации на осаждение сплава требуется в 1,3-1,5 раза больший расход формальдегида.

Использование формальдегида в количествах меньших, чем заданные в рецептуре предлагаемого раствора металлизации, приводит к снижению скорости процесса осаждения металлов, введение его в количестве большем максимального в предлагаемом интервале нецелесообразно, т.к. это не оказывает заметного влияния как на процесс металлизации, так и на качество образующегося при этом покрытия.

Проведение процесса металлизации при температуре меньше нижнего предела указанного интервала ( $\leq 40$  °C) снижает как скорость восстановления металлов из раствора (2-3 мкм/ч), так и содержание кобальта в осажденном сплаве (не более 7 мас. %). Повышение температуры химической металлизации из предлагаемого раствора до 55-60 °C позволяет значительно увеличить скорость процесса, однако при этом резко возрастает реакция саморазложения раствора (процент восстанавливаемых в объеме металлов увеличивается до  $\sim 20-25$  %), а также снижается качество покрытия (покрытие получается более темным). Кроме того, повышение температуры проведения процесса, как и повышение pH раствора, влечет за собой дополнительный (непроизводительный) расход формальдегида (до 35-40 г/л) за счет интенсификации параллельно протекающей реакции Канниццаро.

Таким образом, предложенный раствор химического осаждения медно-кобальтовых покрытий позволяет достичь очевидного эффекта: получить стабильный раствор химической металлизации; при этом с относительно высокой скоростью осаждают равномерные медно-кобальтовые покрытия заданного состава как на сплошную, так и на порошкообразную поверхность.

Источники информации:

1. Степанова Л.И. и др. Вестник БГУ. - Серия 2. - 1978. - № 1. - С. 3-6.
2. Точицкий Т.А., Федосюк В.М. Электролитически осажденные наноструктуры. - Минск: БГУ, 2002. - С. 293.