

ELEKTROKEMIJSKO ISPITIVANJE KEMIJSKE DEPOZICIJE BAKRA

Ljubica Dragosavić

KLJUČNE REČI: kemijska depozicija bakra, štampana ploča, metalizacija rupa, rotirajuće elektrode, granična struja, Cu(OH)₂ EDTA - kompleks, ispitivanje elektrokemijsko, ABS plastika

SAŽETAK: Kemijska depozicija bakra je kemijski postupak, koji se masovno primenjuje u proizvodnji štampanih ploča i metalizaciji ABS-plastike. Postupak omogućuje nanošenje bakra na izolacionu podlogu, a zanimljiv je također za druga područja elektronike. Primjena elektrokemijskih metoda omogućuje promatranje mehanizma procesa "in situ".

Ovaj članak prikazuje redukciju bakra, kojoj prethodi dekompozicija Cu(OH)₂ EDTA - kompleksa.

ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE ELECTROLESS COPPER PLATING

KEY WORDS: electroless copper plating, printed boards, plated through hole, ring disc electrodes, limiting current, Cu(OH)₂ EDTA - complex, electrochemical testing, ABS plastics

ABSTRACT: Electroless copper deposition is a chemical process widely used in the printed circuits production and plating of ABS. This process enables deposition of copper on the insulating substrate and is attractive for other fields of electronics. Introduction of the electrochemical methods enables in situ observation of the process mechanisms.

This article demonstrates cathodic reduction of copper, preceded by Cu(OH)₂ EDTA complex decomposition.

UVOD

Primjena kemijske depozicije bakra u elektronskoj industriji datira dva desetljeća i u stalnom je porastu. Primjenjuje se masovno kod metalizacije rupa na štampanim pločama, metalizaciji ABS plastike, a također i za nanošenje bakra na silicij u tehnologiji poluvodiča.

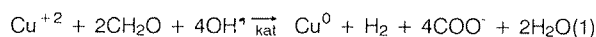
Kemijska depozicija bakra omogućuje nanošenje bakra bez vanjskog izvora struje, kako na metalnu, tako i na izolacionu podlogu. Radi se o redukciji bakra iz vodene otopine bakrene soli uz primjenu kemijskog agensa, koji daje elektrone, neobhodne za redukciju i izlučivanje bakra u metalnom obliku. Izlučeni sloj je finostrukturne, posjeduje duktilnost i električnu vodljivost, te visok stupanj čistoće.

Kod primjene na štampanim pločama bakar se najčešće nanosi u debljinama od 0,5/μm, ali je isto tako moguće nanositi slojeve od 25 μm. Postignuta debljina metalizacije ovisi o sastavu otopine i o vremenu izlučivanja.

Budući da je postupak kemijske depozicije bakra relativno skup u odnosu na galvanski proces, za nanošenje debljih slojeva primjenjuje se kemijski postupak zajedno s galvanskim.

Promatrano s kemijskog stanovišta kemijska depozicija bakra je redoks proces, u kojem dolazi do redukcije bakra iz stanja Cu(II) → Cu(0) pod utjecajem reducensa,

uglavnom formaldehida, kao što je prikazano jednadžbom:



Iz jednadžbe (1) su vidljivi i stehiometrijski odnosi: za redukciju jednog mola bakra potrebna su dva mola formaldehida i četiri mola lužine. Stvarni odnosi su nešto izmijenjeni i potrošak formaldehida je nešto veći zbog sporednih reakcija.

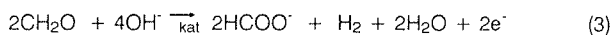
Budući da se redukcija bakra događa uz prijelaz naboja, proces je zapravo elektrokemijske prirode.

Gledano s elektrokemijskog stanovišta kemijska depozicija se sastoji od katodičkog i anodičkog procesa, koji se odvijaju istovremeno:

1. Katodički proces redukcije bakra:



2. Anodički proces oksidacije formaldehida:



Kao katalizator za odvijanje reakcije (3) odnosno sumarne reakcije (1) služi u početnoj fazi uglavnom paladij, a kasnije se proces odvija autokatalitički na bakru.

Otopina za kemijsko depoziciju sadrži:

- Bakrenu sol ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Kompleksant (EDTA)
- Lužinu (NaOH)
- Reducens (formaldehid)
- Stabilizator (organski spoj, koji u svojoj strukturi ima π elektrone)

Mehanizam izlučivanja bakra pomoću formaldehida mnogo je složeniji, nego što pokazuje jednačba (1) i odvija se u više stupnjeva, što dokazuju i novija istraživanja primjenom elektrokemijskih metoda.

Teoretske osnove za primjenu elektrokemijskih metoda dao je dr. Milan Paunović, član istraživačkog tima u Kollmorgen Corporation, N.Y. USA.

Elektronske kompozicije u SAD i na dalekom Istoku, pri čemu vodeće mesto zauzima Kollmorgen Corporation, bave se u novije vrijeme također fundamentalnim istraživanjem mehanizma ovog procesa.

U RIZ - IETA ispitivana je kinetika kemijske depozicije bakra pomoću rotirajuće elektrode i cikličke voltometrije (Lj. Dragosavić: Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu 1987).

Ekperimentalni postupak

Predmet ispitivanja je bila otopina

- 0,05 mol dm^{-3} CuSO_4 - 0,075 mol dm^{-3}
- Na_2EDTA , 0,5 mol dm^{-3} NaOH - 0,077 mol dm^{-3}
- CH_2O

Za ispitivanje je korištena troelektrodna elektrokemijska ćelija otvorenog tipa.

Kao mjerna elektroda upotrebljena je:

- * disk elektroda $P=0,115 \text{ cm}^2$
- * bakreni lim $P=1 \text{ cm}^2$
- * pobakrena platina $P=0,0625 \text{ cm}^2$

Kao protuelektroda služio je bakreni lim $P=3,5 \text{ cm}^2$, a kao referentna elektroda zasićena kalomel elektroda (z.k.e.).

Mjerna elektroda je polarizirana pomoću potencioštata AMEL. Model 55/SU, a rezultati su registrirani pomoću pisaača Goerz Electro Typ 551.

Upotrijebljene su kemikalije čistoće p.a Kemika.

REZULTATI

A) Rotirajuća elektroda

Prednost rotirajuće mjerne elektrode u odnosu na stacionarnu je uspostavljanje definiranih hidrodinamskih

uvjeta, što ima za posljedicu dotok svježeg elektrolita na elektrodnu površinu, uspostavljanje stacionarnih uvjeta, te mogućnost određivanja graničnih struja. Dobivene struje predstavljaju mjerilo za intenzitet elektrodnog procesa.

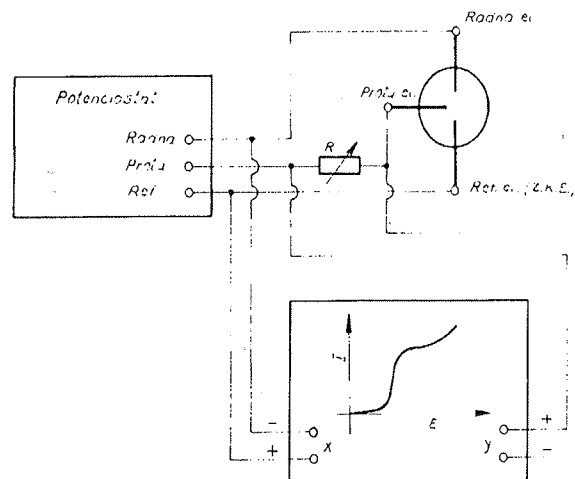
Granična struja ovisi o više varijabli i dana je Levičevom jednačbom:

$$I_g = 0,62 F A C_0 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (4)$$

- I_g = granična struja
- Z = broj izmijenjenih elektrona
- F = Faradayeva konstanta
- A = površina elektrode
- C_0 = koncentracija elektrolitne vrste
- D = difuzioni koeficijent
- ν = kinematički viskozitet
- ω = kutna brzina

Sl.2 predstavlja ovisnost graničnih struja o potencijalu uz brzine rotacije 300,900 i 1200 okretaja u minuti.

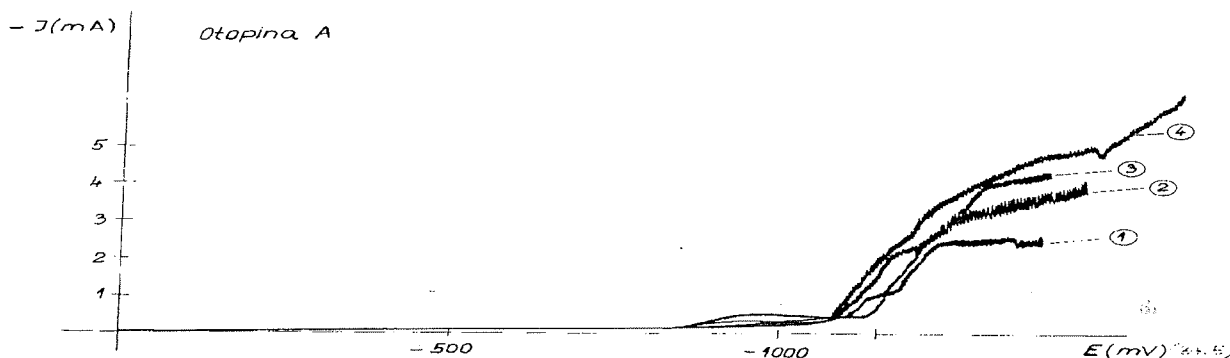
Promatranjem krivulja na sl.2 vidljivo je, da s porastom potencijala struja vrlo polagano raste sve do formiranja malog strujnog vrha na -950 mV(ZKE). Nakon toga slijedi strmi linearni porast. Visina platoa raste s povećanjem brzina rotacije.



Slika 1: Shema aparature

Na osnovu mjerenja i opažanja u okviru ovog rada kao i rezultata pronađenih u literaturi može se nedvojbeno zaključiti, da mali strujni vrh predstavlja proces koji prethodi redukciji bakra, a to je dekompozicija $\text{Cu}(\text{OH})_2$ EDTA kompleksa. Strmi linearni porast struje predstavlja redukciju bakra pod difuzijskom kontrolom.

Na osnovu izmjerenih graničnih struja može se pomoću Levičeve jednačbe izračunati broj izmijenjenih elektrona (z). Iznosi za (z) kreću se oko 1.48 što također upućuje na činjenicu, da izlučivanje bakra iz ispitivane otopine nije jednostavan proces izmjene elektrona, jer bi



Slika 2: Ovisnost graničnih struja o potencijalu

o tom slučaju (z) trebao biti dva, nego se radi o složenom procesu, koji se sastoji od (1) izlaska Cu(II) iz kompleksa i (2) redukcije Cu(II) → Cu(O).

Navedeni fenomeni mogu se osobito lijepo promatrati u svježe pripremljenoj otopini, koja sadrži:

$0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ - $0,075 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2 \text{ EDTA}$ - $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ (bez formaldehida).

Ako je u ispitanoj otopini prisutan i formaldehid dolazi do njegovog katalitičkog raspada na površini elektrode. Taj fenomen postaje prevladavajući i promatranje ostalih fenomena je otežano.

ZAKLJUČAK

Rotirajuća elektroda omogućuje ispitivanje procesa katodičke redukcije bakra, koja se događa u sumarnom procesu kemijske depozicije bakra iz lužnate otopine bakrene soli u prisustvu kompleksanta.

Bakar se u ispitivanoj otopini nalazi čvrsto vezan sa liganidom - EDTA, a zbog visokog pH nalazi se u formi $\text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ EDTA}$ - kompleksa. Za oslobađanje bakra iz kompleksa potrebno je elektrodu polarizirati na -950 mV (ZKE), gdje se formira mali strujni vrh. Redukcija bakra počinje nakon što je mali strujni vrh potpuno formiran, iz čega se može zaključiti, da redukcija počinje tek nakon što je na površini elektrode prisutno dovoljno oslobodenih Cu(II)-iona.

Rotirajuća elektroda se pokazala korisnom u ispitivanju pojava u procesu redukcije bakra i bila bi pogodna za ispitivanje ponašanja i primjene drugih liganada, koji sa Cu(II) stvaraju stabilne komplekse u cilju daljnjeg razvoja i pripreme komercijalnih otopina za kemijsku depoziciju bakra.

LITERATURA

1. Clyde F. Coombs: Printed Circuits Handbook, 3 izdanje, 1988, Mc Graw Hill, New York
2. Lj. Dragosavić: Metaliziranje rupa kod dvostranih štampanih krugova; Elektrotehnika 6, 1973.
3. Lj. Dragosavić: Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu 1987.
4. M. Paunović: Electrochemical Aspects of Electroless Deposition of Metals: Plating; Nov. 1968.
5. M. Paunović: Ligand Effects in Electroless Copper Deposition, J. Electrochem Soc. 3. 1977.
6. M. Paunović: Maximum Deposition Rate in Electroless Copper Plating; Plating; April 1983.
7. Perminder Bindra, Judith Roldan: Mechanisms of Electroless Metal Plating; J. Electrochem Soc., Nov. 1985.

Mr Ljubica Dragosavić, dipl. ing
RIZ-IETA
Božidarevićeva 13
41000 Zagreb

Prispelo: 07.01.1989

Sprejeto: 26.02.1989