

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ ДОМІШОК НА ОПТИМІЗАЦІЮ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ МІДНИХ СПЛАВІВ

Єгорова Л. М.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Анотація. Подано огляд та аналіз впливу органічних сполук на оптимізацію технологічного процесу хімічного травлення мідних сплавів. Розглянуто особливості застосування органічних сполук як добавок до розчинів травлення міді та її сплавів. Наведено інформацію, що пояснює вплив органічних сполук на кінетику й механізм процесу травлення плат друкованого монтажу та процесів комплексоутворення.

Ключові слова: органічні добавки, травлення, розчини, мідь, сплави.

Вступ

Через стрімкий розвиток науково-технічного прогресу для людства актуальним стає складне питання – охорона найважливіших складових навколишнього середовища (земля, вода, повітря), схильних до сильного забруднення техногенними відходами та викидами, що призводить до окислення ґрунту та води, руйнування озонового шару землі та кліматичних змін. Промислова політика всього світу призвела до таких незворотних та суттєвих змін у навколишньому середовищі, що це питання (охорона навколишнього середовища на підприємстві) стало загальносвітовою проблемою та змусило державні апарати розробити довгострокову екологічну політику [1].

Найбільшої шкоди навколишньому середовищу наноситься під час скидання у відкриті водоймища промислових стічних вод металургійних заводів і підприємств радіоелектронної промисловості.

Вони мають складний хімічний склад і високий рівень забруднення високотоксичними речовинами, що визначається як різноманітністю сировини, що переробляється, так і багатостадійністю виробничих процесів і широким асортиментом застосовуваних реактивів і матеріалів [1–6].

Аналіз публікацій

На сьогодні актуальними є проблеми очищення води від іонів важких і 25 кольорових металів у гальванічних виробництвах та у виробництві плат. Найпоширеніші реагентні технології вилучення цих металів з води не забезпечують необхідної ефективності очищення води для її повторного використання, призводять до утворення та накопичення токсичних шлаків, які продовжують накопичуватись на територіях підприємств.

Виготовлення друкованих плат є комплексом складних технологічних процесів. Виробництво використовує низку електролітів і технологічних розчинів, які є джерелами забруднення навколишнього природного середовища. Після скидання відпрацьованих травильних розчинів необхідно їх знешкодити, щоб не допустити підвищення рівня екологічної небезпеки. Обстеження довели, що підприємства, які виготовляють друковані плати, скидають цілий спектр металів – мідь, залізо, нікель, хром тощо. [2]. Велика кількість вітчизняних науковців, зокрема Е. Б. Хоботова, В. І. Ларін, В. Л. Філіпчук, В. М. Рогов, В. В. Гочарук, С. С. Душкін, В. О. Терновцев, П. Д. Хоружий, В. М. Шмандій, М. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик та ін., у своїх роботах досліджували питання розроблення технологій знешкодження скидів промислових підприємств [1–3].

Мета та постановка задачі

Аналіз процесу застосування органічних сполук як компонентів травильних розчинів для оптимізації їхнього складу та прогнозування перспектив впровадження в технологічний процес травлення.

Застосування органічних сполук

для оптимізації травильних розчинів

Зменшення рівня забруднення довокілья відходами гальванічного виробництва та друкованих плат можна досягнути як створенням нових екологічно безпечних технологій, так і оптимізацією технологічного процесу травлення. Оптимізувати хімічне травлення друкованих плат можна завдяки підбору складу розчину [7] Під час процесу розроблення рецептур травильних розчинів основну увагу звертали на високі швидкості хімічного оброблення, застосування дешевших і доступ-

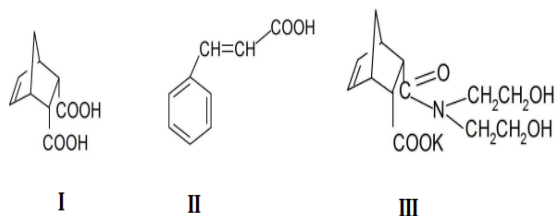
них хімікатів, найбільш повне використання окиснювача, збільшення ємності розчину щодо стравленої міді [8].

На виробництві друкованих плат використовують різноманітні травильні розчини. Їхню основу становлять окиснювач (іони Fe^{3+} , Cu^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ або H_2O_2), комплексотворювач (іони Cl^- , Br^- або аміни) і розчинник (вода, водно-органічні середовища).

У процесі використання можна як змінювати концентрації компонентів розчинів відомого складу задля їх корегування, так і створювати нові склади травильних розчинів, щоб збільшити ефективність процесу розчинення міді або посилити в травильних розчинах певних властивостей. Щоб створити оптимальний склад травильного розчину, він має задовольняти основним вимогам, а саме:

- наявність високої швидкості травлення;
- точність формування зображення;
- велика ємність по міді;
- простота регенерації та невисока вартість.

Автори роботи [9] дослідили вплив органічних домішок на кінетику та механізм процесу травлення плат друкованого монтажу у водних розчинах хлориду заліза(III) в різних умовах, вивчили вплив на кінетику травлення міді температури і на основі цього запропонували рекомендації щодо інтенсифікації процесів їх травлення. Як вихідний травильний розчин був використаний травильний розчин хлориду заліза (III) ($\rho = 1,325 \text{ г/см}^3$) вітчизняного виробництва $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4147-74). Як домішки під час дослідження процесу травлення були використані органічні речовини: I – біцикло[2.2.1]-гепт-5-єн-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 (рис. 1):



I – біцикло[2.2.1]-гепт-5-єн-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

Рис. 1. Органічні домішки до травильного розчину на основі FeCl_3 [9]

У роботі [9] також наведені результати вивчення впливу температури за наявності органічних домішок на процес травлення міді залізохлоридним травильним розчином (рис. 2).

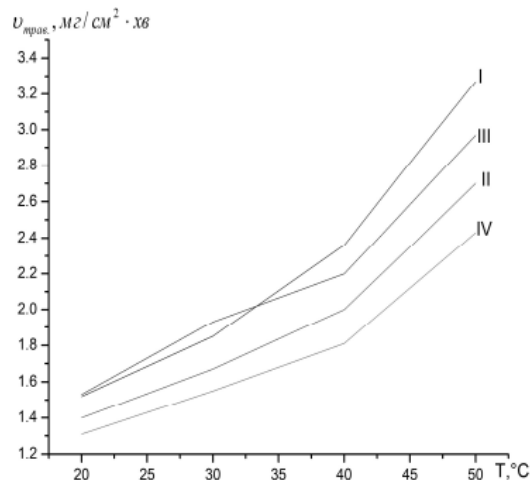


Рис. 2. Залежність середньої швидкості травлення міді травильним розчином хлорного заліза(III) від температури протягом перших 20 хв травлення за наявності домішок I, II, III і без домішки IV [9]

Як зазначили у своєму дослідженні автори, спостерігається закономірне збільшення швидкості травлення за перші 20 хвилин процесу травлення. Водночас швидкість травлення визначається мінімальними значеннями у випадку травлення розчином без домішки, максимальним – за наявності органічної домішки III (рис. 2). Автори визначили, що максимально ефективною в процесі травлення міді(I) є домішка III, що обумовлено утворенням π -комплексів CuCl на поверхні міді, а також σ -комплексів електронодонорних груп домішки III з міддю(I) (рис. 3) [9].

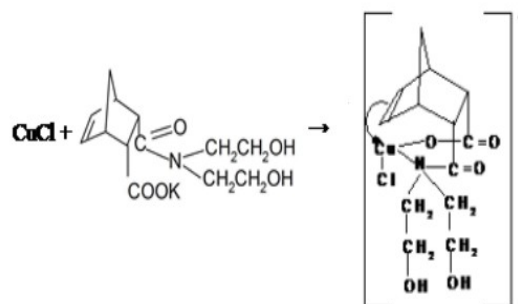


Рис. 3. Механізм дії біцикло[2.2.1]-гепт-5-єн-ендо-2-карбокс-(N,N-диетанол)-амід-3- карбоксилат калію

Також процес застосування органічних домішок у травильних розчинах під час тра-

влення берилієво-мідних сплавів досліджується в [10]. Автори зазначають, що велику кількість берилієво-мідних сплавів містить кобальт, і коли такі сплави дисперсійно гартуються, у мідній матриці утворюються зерна інтерметалевої сполуки кобальт-бериліду. Отриману двофазну систему важко відполірувати звичайними методами електролітичного травлення.

Основна складність полягає в тому, що анодні потенціали, що встановлюються на поверхнях двох фаз, призводять до переважного розчинення однієї з них. Інша фаза з'являється на поверхнях і краях, і це призводить до шорсткої поверхні.

У цьому винаході досягнута мета забезпечення складу електроліту та способу плавного травлення берилієво-мідних сплавів, зокрема берилієво-мідних сплавів, що містять кобальтовий берилід.

Спосіб плавного травлення поверхні деталі зі сплаву Be-Cu, який містить зерна кобальт-бериліду, складається з анодного травлення зазначеної деталі в електроліті такого складу:

- гідрофтористокремнієва кислота HSiF_6 ,
- етиленгліколь,
- гідрохлорид гідроксиламіну,
- ізопропіловий спирт.

Заслуговує на увагу досить ретельний аналіз питання впливу неводного розчинника на процес комплексоутворення іонів Купруму і Феруму в роботах вчених Є. Б. Хоботової і В. І. Ларіна [11]. Авторами визначено, що в технологічних процесах самовільного та анодного розчинення міді використовуються обмежена кількість неводних розчинників, серед яких спирти, ацетон, ацетонітрил, аміни тощо.

Органічні компоненти зазвичай діють через їхні поверхнево-активні властивості (ПАР). Органічні домішки, що мають властивості ПАР (неіонні та катіонні), по-різному впливають на процес травлення.

Так, тіомочевина знижує швидкість розчинення міді. Причиною є уповільнення анодної стадії процесу. Деякі домішки, зокрема оксикарбонові кислоти та їхні амонійні солі, алкіламіни, бензотріазол, збільшують швидкість травлення міді.

Такі розчини рекомендуються для швидкісного травлення виробів із міді та її сплавів. Бензотріазол сприяє більш рівномірному травленню міді внаслідок формування захисних плівок – продуктів взаємодії із Cl^- та Cu^+ іонами. Завдяки цьому не відбувається бічне підтравлювання провідників.

Властивості FeCl_3 як комплексу досліджені в деяких водно-органічних і неводних розчинниках середовища [11]. Визначено, що головною властивістю комплексів заліза (III) є їхня полімеризація в деяких розчинниках. У цьому випадку концентрація мономера залежить як від діелектричної проникності, так і від донорних властивостей неводного компонента.

У роботі також розглянуто утворення комплексів міді (II) з амінами. Їхні властивості змінюються в процесі заміни розчинника на неводний та під час додавання аміну до внутрішньої координаційної сфери метало-іону.

Рекомендовано використовувати розчини FeCl_3 (28–36 %) з домішками ацето- або акрилонітрилу (64–72 %) або з додатковим додаванням похідних аніліну у вигляді п-метоксианіліну. Механізм їхньої дії полягає в утворенні стійких комплексів із Cu(I) .

Ацетонітрил дозволяє збільшити швидкість травлення в 3 рази, а п-метоксианілін ще додатково в 1,8 рази.

Перевагами ацетонітрильних травильних розчинів є прискорення травлення зі зниженням температури ($t_{\text{опт.}} = 10^\circ\text{C}$), а також висока його точність [11].

Органічні домішки досить часто застосовують у таких технологічних процесах:

- інгібітори корозії: неорганічні та органічні інгібітори, зокрема бензиловий спирт, що використовуються для уповільнення травлення;

- поверхнево-активні речовини: вони знижують поверхневий натяг розчину, покращують змочуваність і забезпечують більш рівномірне травлення.

Висновки

Отже, застосування органічних домішок у складі травильних розчинів забезпечує:

- контроль швидкості травлення: органічні інгібітори утворюють на поверхні сплаву адсорбційний шар, який уповільнює швидкість розчинення. Це дозволяє забезпечити рівномірне травлення та уникнути надмірного видалення матеріалу;

- поліпшення змочуваності: деякі домішки, зокрема поверхнево-активні речовини, можуть знижувати поверхневий натяг травильного розчину, покращуючи його змочування та забезпечуючи більш рівномірне видалення оксидів і забруднень з поверхні мідного сплаву.

- захист від перетравлення: органічні інгібітори вступають у конкурентну реакцію з

поверхню сплаву, що уповільнює процес травлення. Це особливо важливо під час травлення тонких мідних сплавів, зокрема друкованих плат, де цей процес запобігає надмірному видаленню міді;

– зменшення рівня утворення небажаних продуктів: додавання органічних речовин допоможе зменшити рівень утворення нерозчинних оксидів та інших побічних продуктів реакції, які можуть забруднювати поверхню сплаву або погіршувати якість травлення.

Література

1. Нестер А. А. Очистка стічних вод виробництва друкованих плат: монографія. Хмельницький: ХНУ, 2016. 219 с.
2. Walker P., Tarn W. H. Handbook of metal etchants: CRC Press LLC Boca Raton Boston London New York Washington, D.C. 1991. 1415 p.
3. Нестер А. А. Обґрунтування видобутку міді зі стічних вод. Металургійна та гірничорудна промисловість. 2018. № 5 (314). С. 94–98. DOI:10.33101/S005-4968296.
4. Нестер А. А., Корчик Н. М., Баран Б. А. Стічні води підприємств та їх очищення: монографія. Хмельницький: ХНУ, 2008. 171 с.
5. Нестер А. А. Обґрунтування видобутку міді зі стічних вод. Металургійна та гірничорудна промисловість. 2018. № 5 (314). С. 94–98. DOI:10.33101/S005-4968296.
6. Нестер А. А. Підвищення екологічної безпеки відпрацьованих вод. Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. 2011. № 2. С. 60–63.
7. Egorova L. M., Larin V. I., Datsenko V. V. Chemical Etching of Cu98Be Alloy in Electrolyte Solutions. Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2023. Vol. 59. P. 7–14. doi: <https://doi.org/10.3103/S1068375523010052>.
8. Оптимізація технологічного процесу розмірного травлення берилієвої бронзи в електролітах різного складу. Збалансований розвиток екосистем: сучасний стан і перспективи: колективна монографія / за заг. ред. Т. О. Чайки. Полтава: Видавництво ПП «Астрія», 2024. С. 33–43. ISBN 978-617-8231-88-0.
9. Ортікова В. В., Чундак С. Ю., Бузаш В. М. Дослідження впливу органічних добавок на кінетику і механізм процесу травлення міді хлоридом заліза(III). Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. 2012. № 2 (28). С.52–57.
10. United States. Method and composition for the electrolytic etching of beryllium-copper alloys: Pat. № US Cl 204-141, Ser. No. 565, 386; опубл. 15.07.1966.
11. Хоботова Е. Б., Ларін В. І., Єгорова Л. М. Хімічний розчин міді та її сплавів у розчинах різного складу та оптимізація технологічних процесів травлення металів: монографія. Харків: ХНАДУ, 2008. 224 с.

References

1. Nester, A. A. (2016). Ochystka stichnykh vod vyrobnytstva drukovanykh plat: monohrafiia. Khmelnytskyi: KhNU. 219 s.
2. Walker, P., Tarn, W. H. (1991). Handbook of metal etchants: CRC Press LLC Boca Raton Boston London New York Washington, D.C. 1415 p.
3. Nester, A. A. (2018). Obhruntuvannia vydobutku midi z stichnykh vod. Metalurhiina ta hirnychorudna promyslovist. 2018. № 5 (314). S. 94–98. DOI:10.33101/S005-4968296.
4. Nester, A. A., Korchyk, N. M., Baran, B. A. (2008). Stichni vody pidpriemstv ta yikh ochyshchennia: monohrafiia Khmelnytskyi: KhNU. 171 s.
5. Nester, A. A. (2018). Obhruntuvannia vydobutku midi z stichnykh vod: Metalurhiina ta hirnychorudna promyslovist. 2018. № 5 (314). S. 94–98. DOI:10.33101/S005-4968296.
6. Nester, A. A. (2011). Pidvyshchennia ekolohichnoi bezpeky vidpratsovaniykh vod. Vymiriuvalna ta obchysliuvalna tekhnika v tekhnolohichnykh protsesakh. № 2. S. 60–63.
7. Egorova, L. M., Larin, V. I., Datsenko, V. V. (2023). Chemical Etching of Cu98Be Alloy in Electrolyte Solutions. Surf. Engin. Appl. Electrochem. Vol. 59. P. 7–14. doi: <https://doi.org/10.3103/S1068375523010052>.
8. Optymizatsiia tekhnolohichnoho protsesu rozmirnoho travlennia beryliievoi bronzy v elektrolitakh riznoho skladu. Zbalansovanyi rozvytok ekosystem: suchasnyi stan i perspektyvy: kolektyvna monohrafiia / za zah. Red. T. O. Chaiky. Poltava: Vydavnytstvo PP «Astraiia», 2024. S.33–43. ISBN 978-617-8231-88-0.
9. Ortikova, V. V., Chundak, S. Yu., Buzash, V. M. (2012). Doslidzhennia vplyvu orhanichnykh dobavok na kinetyku i mekhanizm protsesu travlennia midi khlorydom zaliza (III). Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia. № 2 (28). S.52–57: Pa. № US Cl 204-141, Ser. No. 565,386 United States. Method and composition for the electrolytic etching of beryllium-copper alloys; опубл. 15.07.1966.
10. United States. Method and composition for the electrolytic etching of beryllium-copper alloys: Pat. № US Cl 204-141, Ser. No. 565, 386; опубл. 15.07.1966.
11. Khobotova, E. B., Larin, V. I., Yegorova, L. M. (2008). Chemical solution of copper and its alloys in solutions of different composition and optimization of technological processes of metal etching: monograph. Kharkiv: KhNADU. 224 p.

Єгорова Лілія Михайлівна, канд. хім. наук,
доцент кафедри хімії та хімічної технології,
lilyaegorova@ukr.net,

тел.(050)402-78-95.

Харківський національний автомобільно-дорожній
університет, вул. Ярослава Мудрого, 25, 61002,
м. Харків, Україна.

Influence of organic additives on optimization of the technological process of chemical etching of copper alloys

Abstract. Problem. The greatest harm to the environment is caused by the discharge of industrial wastewater from metallurgical plants and enterprises of the radio-electronic industry into open water bodies. Currently, the problems of purifying water from heavy ions and 25 colored ions are relevant to metals in electroplating and circuit board production. After discharging spent etching solutions, they must be disposed of to prevent an increase in the level of environmental hazard. Studies of companies that manufacture printed circuit boards discharge a whole range of metals – copper, iron, nickel, chromium, etc. was shown. **Goal.** Evaluation of the use of organic compounds as components of etching solutions to optimize their composition and predict the prospects for their introduction into the etching process. **Methodology.** Systematic selection of sources, critical assessment of their content, summarization and presentation of information in a condensed form, as well as creation of own interpretation based on analysis of other authors' data. **Results.** A review and analysis of the influence of organic compounds on the optimization of the technological process of chemical etching of copper alloys was provided. The features of the use

of organic compounds as additives to etching solutions for copper and its alloys was considered. Information that explains the influence of organic compounds on the kinetics and mechanism of the etching process of printed circuit boards and complexation processes was provided. **Practical value.** A review and analysis of the issue of using organic compounds as components of etching solutions for printed circuit boards was provided. Examples of the use of etching solutions with various organic additives for etching copper and its alloys were shown. The material presented provides an idea of optimizing the etching process of printed circuit boards by selecting the composition of the etching solution and solving environmental issues in production.

Key words: organic additives, etching, solutions, copper, alloys

Egorova Liliya, Ph.D., associate professor
at Department of chemistry and chemical
technology

<https://orcid.org/0000-0003-3491-6335>,

lilyaegorova@ukr.net

Kharkov National Automobile and Highway
University, 25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv,
61002, Ukraine.
