

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕМЕНТАРНЫХ ОВР ПРИ ТРАВЛЕНИИ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Мальгин А.М., Чегодаев Д.А.
научный руководитель канд. хим. наук Королева Г.А.
Сибирский федеральный университет

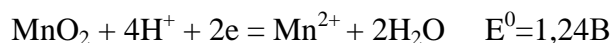
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) играют большую роль в природе и технике. С их применением получают металлы, органические и неорганические вещества, проводят анализ и очистку различных соединений, природных и сточных вод.

Известно использование ОВР при изготовлении печатных плат, применяемых в составе любого современного изделия радиоэлектроники. Это пластины из диалектика, на поверхности которых расположены токопроводящие полосы металла (в нашем случае фольгированная медь) в соответствии с заданной электрической схемой. В процессе изготовления печатных плат проводят избирательное травление (окисление) пленки меди, нанесенной на полимер. Вытравливание меди с пробельных мест печатной платы осуществляют с использованием растворов, содержащих сильные окислители, в специально подобранной среде (кислой или щелочной) для связывания растворенной меди в соли или в комплексные соединения.

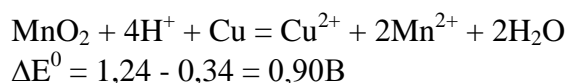
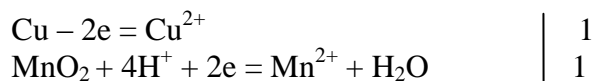
Это типичный окислительно-восстановительный процесс, в котором функцию восстановителя выполняет медь. Медь – это малоактивный металл, проявляющий степени окисления +1, +2. Степень окисления +1 менее устойчива, но может быть стабилизирована за счёт реакций комплексообразования. В качестве окислителя могут быть использованы следующие вещества - хлорное железо, персульфат аммония, хлорная медь, пероксид водорода, хромовая кислота, хлорит натрия и другие типичные окислители. При этом выбор подходящего окислительного раствора будет определяться стоимостью реактивов, скоростью протекания процесса, возможностью утилизации образующихся продуктов.

Важной характеристикой окислительно-восстановительной реакции является величина её Э.Д.С ($\Delta E^0 = E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{вос}}$). Чем выше ΔE^0 , тем больше величина константы равновесия, тем в большей мере реакция будет необратимой.

Окислителем, представляющим промышленный интерес для многих химических процессов, является пиролюзит (MnO_2). Его обычно используют в кислотной среде, создаваемой серной или соляной кислотами:



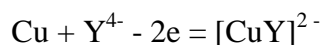
Применяя этот окислитель для травления меди получим:



Известно, что стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары можно изменить, если окисленная или восстановленная формы вступают в реакцию комплексообразования. При этом, связывание в комплекс

окисленной формы понижает, а восстановленной формы повышает стандартный потенциал системы.

Если в качестве лигандов использовать раствор ЭДТА, то в полуреакции окисления вышеупомянутой системы в комплекс будет связываться окисленная форма:

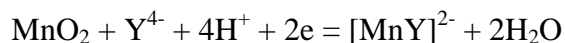


где: Y^{4-} – полностью ионизированная форма ЭДТА,
 $[\text{CuY}]^{2-}$ – комплексонат меди.

Устойчивость образующегося комплексоната характеризуется константой образования β_{CuY} . Стандартный электродный потенциал полуреакции с учетом комплексообразования может быть рассчитан по формуле:

$$E^0_{[\text{CuY}]^{2-}/\text{Cu}, \text{Y}^{4-}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0,059/2 = 0,34 - 0,55 = - 0,21\text{В}$$

В полуреакции восстановления окислителя комплексонат будет образовывать восстановленную форма:



$$E^0_{\text{MnO}_2, \text{Y}^{4-}, \text{H}^+ / [\text{MnY}]^{2-}} = E^0_{\text{MnO}_2, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} + 0,059/2 \cdot \lg \beta_{[\text{MnY}]^{2-}} = 1,24 + 0,059/2 \cdot \lg 14,04 = 1,24 + 0,41 = 1,65\text{В}$$

Таким образом, Э.Д.С. модернизированной реакции возросла:
 $\Delta E^0 = 1,65 - (- 0,21) = 1,86\text{В}$

Нами была проверена возможность использования рассмотренной системы для травления. В качестве среды использовали ацетатный буферный раствор с pH = 5,5. В этих условиях образуются устойчивые комплексонаты меди и марганца. Параметры проведения опыта приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты травления меди в ацетатном растворе, содержащем ЭДТА и MnO_2

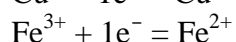
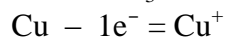
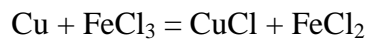
Условия проведения опыта	30 см ³ ацетатно-буферного раствора + 30 см ³ 0,1 М ЭДТА + m(MnO ₂) = 0,1293 г.			
Время травления, мин	0	1	3	10
Масса полоски меди, г	0,063	0,061	0,059	0,058
Убыль массы меди, г	0	0,002	0,004	0,005
Степень травления, %	0	3,2	6,3	7,9

Как следует из полученных данных, процесс протекает крайне медленно, что не позволяет рекомендовать его для практического применения. Таким образом, высокое значение Э.Д.С. не всегда соответствует высокой скорости протекания процесса.

Как правило, в реакциях окисления-восстановления скорость процесса определяется природой взаимодействующих частиц и, прежде всего, механизмом переноса электрона. С высокой скоростью протекают те реакции, в которых окисленная и восстановленная формы отличаются только числом электронов. При этом, если в каждой

из окислительно-восстановительных пар переносится одинаковое число электронов, то реакцию называют комплементарной. Комплементарные реакции, зачастую, протекают быстрее некомплементарных, для которых характерны многостадийность и образование промежуточных соединений.

В качестве комплементарной реакции следует рассматривать процесс травления меди хлоридом железа (III):



Были проведены опыты по использованию для травления фольгированной меди 4М и 2М растворов FeCl_3 (таблица 2).

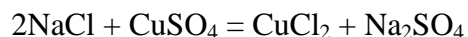
Таблица 2

Результаты травления меди раствором хлорида железа(III)

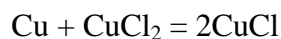
Молярная концентрация FeCl_3 , моль/л	Время травления, мин	Масса полоски меди, г	Степень травления, %
4 М	0	0,110	0
	2	0,048	56,4
	4	0,006	94,5
	5	0	100
2 М	0	0,111	0
	2	0,054	51,4
	3	0,019	82,9
	4	0,002	98,2
	5	0	100

В обоих случаях наблюдается высокая скорость процесса, хотя Э.Д.С. этой реакции незначительна ($\Delta E^0 = 0,77 - 0,52 = 0,25\text{В}$)

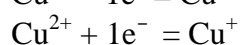
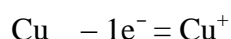
Дополнительно для окисления меди мы использовали раствор хлорида меди (II). Этот реактив был получен нами следующим образом. Готовили раствор хлорида натрия, к полученному раствору добавляли сухую навеску медного купороса. В результате реакции образования CuCl_2 раствор приобретал тёмно-зелёную окраску:



Полученным раствором проводили травление (окисление) меди:



Этот процесс также относится к комплементарным реакциям:



Данных по использованию раствора хлорида меди (II) приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты травления меди раствором хлорида меди (II)

Условия приготовления раствора для травления	В 100 см ³ воды растворить 30 г NaCl и 25 г CuSO ₄ · 5H ₂ O					
Время травления, мин	0	2	4	5	6	7
Масса полоски меди, г	0,116	0,085	0,047	0,028	0,015	0
Степень травления меди, %	0	26,7	59,4	75,9	87,1	100

Применяемые в работе окислители - растворы хлорида железа (III) и хлорида меди (II) легкодоступны, имеют низкую стоимость. Их использование не приводит к образованию экологически опасных продуктов. Так, раствор FeCl₃ после его употребления может быть заменен свежим, а старый раствор направлен в очистные сооружения. В них для извлечения меди из отработанного раствора его пропускают через стальную стружку и в результате контактного обмена металлическая медь осаждается в виде рыхлого порошка на стальной стружке и может быть использована в качестве вторичного сырья.

Таким образом, в результате проделанной работы нами установлено:

1) Связывание в комплекс окисленной формы -MnO₂ раствором ЭДТА при pH = 5,5 увеличивает потенциал системы, но не приводит к высоким скоростям процесса окисления фольгированной меди.

2) Для целей травления печатных плат наиболее удобно и эффективно использовать комплементарные окислительно - восстановительные реакции, сопряженные пары которых теряют и приобретают по одному электрону.