

СТАБИЛИЗАТОРЫ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ**М.С. Солопчук, Н.С. Григорян, Н.А. Аснис, Т.А. Ваграмян, П.О. Шмелькова, О.И. Бардина**

Мария Сергеевна Солопчук (ORCID 0000-0002-0852-1957), Неля Сетраковна Григорян (ORCID 0000-0001-8668-2433), Наум Аронович Аснис (ORCID 0000-0002-5392-0869), Тигран Ашотович Ваграмян (ORCID 0000-0002-8447-235X), Полина Олеговна Шмелькова (ORCID 0000-0003-1614-3973), Ольга Игоревна Бардина (ORCID 0000-0002-4702-5745)*

Кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ул. Миусская площадь, 9, Москва, Российская Федерация, 125047
E-mail: mariya.solopchuk.96@mail.ru, grigoryan.n.s@muctr.ru, asnis.n.a@muctr.ru, vagramian.t.a@muctr.ru, pshmelkova@mail.ru, bardinaoi@yandex.ru *

Работа посвящена исследованию влияния различных соединений на стабильность раствора химического меднения, содержащего в качестве хелатирующего агента Трилон Б. Стабильность растворов химического меднения оценивалась ускоренным методом - как время до начала интенсивного разложения раствора после введения в 250 мл нагретого до 75 °С раствора химического меднения 0,15 мл раствора коллоидного палладиевого активатора. В качестве стабилизаторов были исследованы как известные, применяемые в настоящее время, так и вновь подобранные соединения. В числе первых исследованы серу- и/или азотсодержащие органические и неорганические соединения такие, как: диэтилдитиокарбамат натрия, 2,2'-дипиридил, тиосемикарбазид, гексацианоферрат (III) калия, гексацианоферрат (II) калия, тиомочевина, тиогликолевая кислота, диметилглиоксим, роданид калия в концентрациях 1 – 50 мкмоль/л. Показано, что при содержании в растворе стабилизаторов в установленных для каждого соединения оптимальных концентрациях наибольшую стабильность имеют растворы, содержащие диэтилдитиокарбамат натрия, тиогликоловую кислоту, тиосемикарбазид, тиомочевину (в порядке убывания стабилизирующего действия), т.е. соединения, содержащие связь сера-углерод. С учетом этого, были подобраны и исследованы в качестве стабилизаторов другие серусодержащие соединения в т.ч. и гетероциклические: α -липоевая кислота, тиамин хлорид, метилоранж, нитрозо-р-соль, метиленовый синий и СПАДНС (натриевая соль 2-(псульфофенилазо)-1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислоты). Кроме того, были исследованы азотсодержащие соединения, ранее не применявшиеся в растворах химического меднения в качестве стабилизаторов: никотин, пиридоксин, Янус Грин В (8-(4-диметиламинофенил) диазенил-N, N-диэтил-10-фенилфеназин-10-ий-2-амин хлорид), нигрозин, однако, растворы химического меднения в присутствии этих соединений не показали высокой стабильности. Установлено, что наиболее эффективными, сопоставимыми по действию с используемыми в настоящее время стабилизаторами, являются α -липоевая кислота и тиамин хлорид. Преимуществами последних являются их доступность и низкая токсичность.

Ключевые слова: печатные платы, раствор химического меднения, стабильность растворов, стабилизаторы

Для цитирования:

Солопчук М.С., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Шмелькова П.О., Бардина О.И. Стабилизаторы растворов химического меднения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 100–107. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6708.

For citation:

Solopchuk M.S., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Vagramyan T.A., Shmelkova P.O., Bardina O.I. Stabilizers of solutions of chemical copper plating. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 100–107. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6708.

STABILIZERS OF SOLUTIONS OF CHEMICAL COPPER PLATING

M.S. Solopchuk, N.S. Grigoryan, N.A. Asnis, T.A. Vagramyan, P.O. Shmelkova, O.I. Bardina

Mariya S. Solopchuk (ORCID 0000-0002-0852-1957), Nelya S. Grigoryan (ORCID 0000-0001-8668-2433), Naum A. Asnis (ORCID 0000-0002-5392-0869), Tigran A. Vagramyan (ORCID 0000-0002-8447-235X), Polina O. Shmelkova (ORCID 0000-0003-1614-3973), Olga I. Bardina (ORCID 0000-0002-4702-5745)*

Department of Innovative Materials and Corrosion Protection, Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: mariya.solopchuk.96@mail.ru, grigorian.n.s@muctr.ru, asnis.n.a@muctr.ru, vagramian.t.a@muctr.ru, pshmelkova@mail.ru, bardinaoi@yandex.ru*

The work is devoted to the study of the effect of various compounds on the stability of electroless copper plating solution containing Trilon B. as a chelating agent. The stability of electroless copper plating solutions was estimated by the accelerated method as the time before the start of intensive decomposition of the solution after the introduction of 0.15 ml of colloidal palladium activator solution heated to 75 °C in 250 ml. As stabilizers, both known, currently used, and newly selected compounds were investigated. Sulfur- and/or nitrogen-containing organic and inorganic compounds such as: sodium diethyldithiocarbamate, 2,2'-dipyridyl, thiosemicarbazide, potassium hexacyanoferrate (III), potassium hexacyanoferrate (II), thiourea, thioglycolic acid, dimethylglyoxime, potassium rhodanide in concentrations in the range of 1 - 50 μmol/l were among the first studied. It is shown that when the stabilizers are contained in the solution at the optimal concentrations set (for each compound), solutions containing sodium diethyldithiocarbamate, thioglycolic acid, thiosemicarbazide, thiourea (in descending order of stabilizing action), i.e. compounds containing a sulfur-carbon bond, have the greatest stability. With this in mind, other sulfur-containing compounds, including heterocyclic ones, were selected and studied as stabilizers: α-lipoic acid, thiamine chloride, methyl orange, nitroso-p-salt, methylene blue and SPADNS (sodium salt of 2-(psulfophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acids). In addition, nitrogen-containing compounds that were not previously used in electroless copper plating solutions as stabilizers were also studied: nicotine, pyridoxine, Janus Green B (8-(4-dimethylaminophenyl) diazenyl-N, N-diethyl-10-phenylphenazine-10-ium-2-amine chloride), nigrosine, however. Solutions of electroless copper plating in the presence of these compounds did not show high stability. It has been established that the most effective, comparable in effect to the stabilizers currently used, are α-lipoic acid and thiamine chloride. The advantages of the latter are their availability and low toxicity.

Key words: printed circuit boards, electroless copper plating solution, solution stability, stabilizers

ВВЕДЕНИЕ

Процесс химического меднения обладает такими достоинствами, как: равномерность осажденного покрытия, однородность физико-механических свойств покрытий, высокая скорость осаждения, высокая производительность, простота эксплуатации, низкая стоимость необходимых материалов и оборудования, высокая электропроводность покрытий [1, 2]. Благодаря этому процесс химического меднения широко применяется для различных целей, например, для декоративной отделки в системе многослойных покрытий; для создания защитного слоя от электромагнитного излучения в радиоэлектронике; для металлизации углеродных волокон и графитового порошка; для получения первичного металлического слоя на диэлектрике, в частности, в производстве печатных плат (ПП) [3-5].

Технологический процесс изготовления ПП предусматривает осаждение слоя химической меди толщиной до 1 мкм с последующим доразмачиванием гальванической меди до 25-30 мкм.

Производство ПП непрерывно усложняется, разрабатываются более сложные изделия, которые содержат большее количество слоев, уменьшается ширина проводников и зазоров токопроводящего рисунка, уменьшается диаметр отверстий и соотношение диаметра отверстия к толщине печатной платы (аспектное отношение). Класс точности ПП возрастает с уменьшением диаметров отверстий и с увеличением толщины платы, значения аспектного отношения современных ПП достигают величин 0,125; 0,100; 0,083 и менее, что приводит к ужесточению требований к качеству металлизации [6].

Российские производители ПП в процессах химического меднения используют в основном импортные композиции.

Отечественные растворы химического меднения [7] обладают низкой стабильностью, поскольку являются термодинамически неустойчивыми системами, подверженными самопроизвольному разложению в процессе эксплуатации и хранения.

Известно, что на стабильность растворов химического меднения оказывают влияние следующие факторы: концентрация реагирующих веществ; рабочая температура процесса; плотность загрузки деталей; присутствие в растворе мельчайших механических взвесей, попадающих в раствор с химикатами, с водой или в виде пыли из воздуха. Одной из причин каталитической активности мелких частиц является их повышенная поверхностная энергия, которая обусловлена малым радиусом кривизны поверхности. Для предохранения раствора от каталитического действия примесей в него вводят специальные вещества – стабилизаторы [2, 8, 9].

Действие стабилизаторов основано на том, что они, адсорбируясь на частицах с повышенной поверхностной энергией и являясь каталитическими ядами, снижают их каталитическую активность. При избытке стабилизатора он может адсорбироваться не только на более активной поверхности мелкодисперсных частиц, но и на поверхности покрываемых деталей, что приводит к снижению скорости основного процесса, поэтому концентрация стабилизаторов в растворе, как правило, не превышает нескольких мг/л [10].

Таким образом, повышение стабильности растворов химического меднения является актуальной проблемой, исследованию которой посвящена настоящая работа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

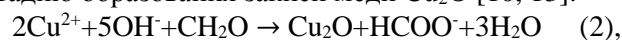
Химическое медное покрытие осаждали на тест-купоны, представляющие собой пластины нефольгированного диэлектрика FR-4 толщиной 1,5 мм с набором отверстий диаметром 0,2, 0,4, 0,8 и 1,0 мм.

Предварительная подготовка поверхности тест-купонов включала в себя следующие стадии: очистка-кондиционирование, микротравление, преактивация, активация, ускорение. Для реализации указанных стадий использовались композиции, применяемые отечественными производителями ПП [11]. После каждой стадии (за исключением стадии преактивации) тест-купоны промывались дистиллированной водой.

Для приготовления растворов химического меднения применялись реактивы квалификации «ч.» и «х.ч.», а также дистиллированная вода.

Для оценки стабильности растворов химического меднения использовался широко применяемый на практике метод ускоренного разложения раствора, впервые предложенный Шенбергом [12]. 250 мл раствора нагревали до 75 °С на водяной бане LOIP LB-212, затем добавляли 0,15 мл коллоидного палладиевого активатора [11] и фиксировали время начала интенсивного разложения раствора. Определенная по этой методике стабильность зарубежных растворов химического меднения составляет не менее 40 мин.

Как правило, перемешивание в растворах химического меднения осуществляется с помощью барботирования через раствор воздуха. Известно, что кислород относится к стабилизаторам окислительного типа [12]. Считается, что процесс восстановления меди протекает через некаталитическую стадию образования закиси меди Cu_2O [10, 13]:



которая в дальнейшем может диспропорционировать с образованием металлической меди, способствующей ускорению разложения раствора. Стабилизирующее действие кислорода в таком случае объясняется окислением одновалентной меди до Cu^{2+} .

Кроме того, кислород может снижать концентрацию восстановителя (формальдегида) за счет его окисления. С учетом изложенного эксперименты по оценке стабильности раствора проводились в отсутствие барботажа.

Скорость осаждения химических медных покрытий определялась гравиметрическим методом. Длительность процесса осаждения химической меди составляла 20 мин. Скорость процесса в мкм/ч рассчитывали по формуле:

$$\vartheta = \frac{3 \cdot \Delta m}{S \cdot \rho \cdot 10000}, \quad (1)$$

где Δm – масса химического медного покрытия, осажденного за 20 мин., г; S – площадь поверхности образца, см^2 ; ρ – плотность меди, $\text{г}/\text{см}^3$.

Для оценки качества химического медного покрытия в отверстиях диэлектрика использовали метод контроля сплошности слоя с применением подсветки, т.н. метод «Звездное небо» или «Backlight test» [14]. Данный метод заключается в контроле светопрозрачности стенки покрытого химической медью отверстия. Из медненных тест-купонов вырезали полоски шириной 2-3 мм, одна из торцевых сторон которых лежала в плоскости, проходящей через центры ряда отверстий. Далее

образцы подвергались осмотру с помощью микроскопа ($\times 80$), при этом образцы с обратной стороны освещались лампой мощностью 10-20 Вт, за счет чего непрокрытые места стенки отверстия выглядели как светящиеся точки на темном фоне. Качество покрытия после химической металлизации оценивалось по следующей шкале: D10 – отличное (отверстие совершенно черного цвета); D9, D8 – очень хорошее (наблюдаются отдельные мелкие светящиеся точки); D7 – удовлетворительное (небольшое количество точек, в т.ч. и более крупных); D6–D4 – плохое (покрытие частично отсутствует, волокна диэлектрика полностью открыты, пористая металлизация на диэлектрике); D3–D1 – очень плохое (фрагментарное покрытие или полное его отсутствие).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве базового был выбран раствор на основе широко распространенного хелатного соединения Трилона Б [15] следующего состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 7,9; Трилон Б 42,3; NaOH 16,5; формалин (37% масс.) 6,9 мл/л, аналогичный по составу базовой части многим российским и зарубежным растворам химического меднения [16].

С учетом литературных сведений [8, 10, 12, 17-23] в качестве стабилизаторов были выбраны применяемые в настоящее время серу- и/или азотсодержащие органические и неорганические соединения такие, как: 2,2'-дипиридил, диэтилдитиокарбамат натрия (ДЭДТКNa), тиосемикарбазид (ТСК), гексацианоферрат (III) калия или красная кровяная соль (ККС), гексацианоферрат (II) калия или желтая кровяная соль (ЖКС), тиомочевина, тиогликолевая кислота, тиогликолят аммония, диметилглиоксим (ДМГ) и роданид калия в концентрациях 1, 5, 10 и 50 мкмоль/л.

Зависимость стабильности раствора от природы и концентрации стабилизатора представлена в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, раствор без стабилизаторов разлагается в течение 10-12 с после введения в него, согласно методике, палладиевого активатора. Наибольшей стабильностью характеризуются растворы, содержащие в качестве стабилизаторов диэтилдитиокарбамат натрия, тиогликолевую кислоту + тиогликолят аммония, тиосемикарбазид, тиомочевину, – разложения растворов не происходит спустя 60 мин от начала эксперимента при определенных концентрациях стабилизатора. Растворы, содержащие диметилглиоксим и 2,2'-дипиридил в максимальных концентрациях,

разлагаются спустя 15-20 мин, а растворы, содержащие красную кровяную соль, желтую кровяную соль или роданид калия проявляют наименьшую стабильность – 7-9 мин.

С учетом того, что стабилизаторы могут существенно снизить скорость осаждения покрытия, было исследовано влияние наиболее эффективных стабилизаторов (№ 2, 4, 6, 7 табл. 1) на скорость осаждения покрытий (рис. 1).

Таблица 1

Зависимость стабильности раствора химического меднения от природы и концентрации стабилизирующих добавок

Table 1. Dependence of the stability of the electroless copper plating solution on the nature and concentration of stabilizing additives

№	Концентрация, мкмоль/л Соединение	Стабильность, мин			
		1	5	10	50
1	Без стабилизатора	0,17 – 0,2			
2	ДЭДТКNa	> 60	> 60	> 60	> 60
3	α -липовая кислота	40	> 60	> 60	> 60
4	Тиогликолевая к-та + тиогликолят аммония	44	49	> 60	> 60
5	Тиамина хлорид	35	50	> 60	> 60
6	Тиосемикарбазид	34	40	48	> 60
7	Тиомочевина	10	35	39	> 60
8	2,2'-дипиридил	4	7	10	20
9	Диметилглиоксим	3	7	9	18
10	ЖКС	3	6	9	15
11	Метиленовый синий	3	5	10	12
12	ККС	3	6	8	9
13	Роданид калия	2	3	5	7

С учетом полученных результатов, а также анализа структуры добавок были подобраны и исследованы в качестве стабилизаторов другие серу- и/или азотсодержащие соединения в т.ч. и гетероциклические: α -липовая кислота (витамин N), тиамина хлорид (витамин B1), никотин, пиридоксин, Янус Грин В, а также индикаторы метилоранж, нитрозо-р-соль, нигрозин, метиленовый синий и реагент СПАДНС.

Как видно из приведенных в табл. 1 и на рис. 1 данных, α -липовая кислота и тиамина хлорид не уступают по стабилизирующему действию диэтилдитиокарбамату натрия, тиосемикарбазиду, тиогликолевой кислоте в сочетании с тиогликолятом аммония и тиомочевине, а скорость осаждения покрытий в присутствии этих веществ несколько снижается, но остается в допустимых пределах (1,2-3,5 мкм/ч).

Стабильность растворов в присутствии таких соединений как метилоранж, нитрозо-р-соль, нигрозин, никотин, пиридоксин, Янус Грин В и СПАДНС не превышала 5 мин даже при их максимальной концентрации, а раствор в присутствии метиленового синего в максимальной концентрации разложился в течение 12 мин, что также является неудовлетворительным значением, поэтому скорость процесса химического меднения в присутствии этих соединений не определялась, и в дальнейших экспериментах они не участвовали.

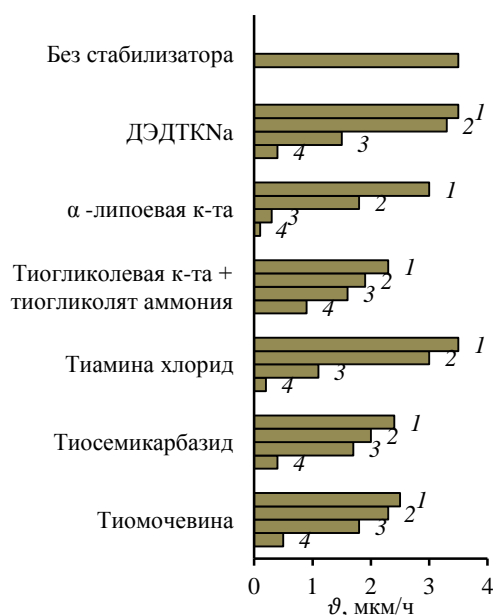


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения покрытий от концентрации стабилизаторов в растворе химического меднения. Концентрация стабилизатора (мкмоль/л): 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 50
 Fig. 1. Dependence of the deposition rate of coatings on the concentration of stabilizers in a solution of electroless copper plating. Stabilizer concentration ($\mu\text{mol/l}$): 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 50

Из рис. 1 видно, что с повышением концентрации стабилизатора в растворе скорость осаждения покрытия, как и следовало ожидать, снижается. Полученные результаты позволили выбрать лучшие стабилизаторы и диапазоны концентраций для каждого из них, в которых скорость осаждения покрытий удовлетворяет предъявляемым требованиям.

Было установлено, что при концентрации добавок более 5 мкмоль/л имеет место частичное непокрытие образцов. Поэтому содержание добавки в растворе не должно превышать этого значения.

Таким образом, на основании полученных результатов были выбраны соединения, обеспечивающие высокую стабильность растворов химического меднения (более 30 мин), не снижающие скорость формирования покрытий ниже минимально допустимой (1,2 мкм/ч), и определены их оптимальные концентрации (рис. 2).

ского меднения (более 30 мин), не снижающие скорость формирования покрытий ниже минимально допустимой (1,2 мкм/ч), и определены их оптимальные концентрации (рис. 2).

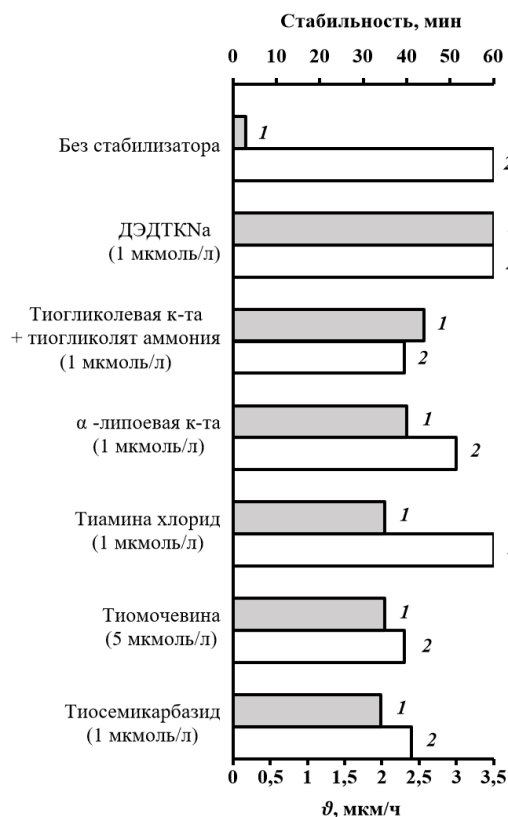


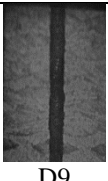

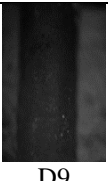
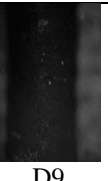



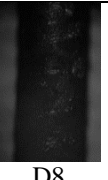



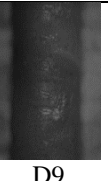


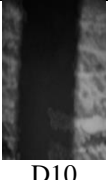







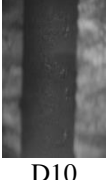

Рис. 2. Зависимость стабильности растворов и скорости осаждения покрытий от природы стабилизаторов при их оптимальных концентрациях в растворе: 1 – стабильность; 2 – скорость осаждения

Fig. 2. Dependence of the stability of solutions and the deposition rate of coatings on the nature of stabilizers (in optimal concentrations): 1 – stability; 2 – deposition rate

Таблица 2

Баллы по шкале международной методики «backlight test» для покрытий, осажденных в присутствии различных стабилизаторов (в оптимальных концентрациях)
 Table 2. Scores on the scale of the international technique "backlight test" for coatings deposited in the presence of various stabilizers (in optimal concentrations)

№	Диаметр отверстия, мм			
	0,2	0,4	0,8	1,0
1	2	3	4	5
1				

1	2	3	4	5
2	 D9	 D9	 D9	 D9
3	 D10	 D10	 D10	 D8
4	 D8	 D10	 D9	 D9
5	 D10	 D10	 D10	 D10
6	 D9	 D10	 D10	 D10
7	 D10	 D10	 D10	 D9

Примечание: 1 – без стабилизатора; 2 – α -липоевая кислота; 3 – тиамин хлорид; 4 – тиогликолевая кислота + тиогликолят аммония; 5 – диэтилдитиокарбамат натрия; 6 – тиосемикарбазид; 7 – тиомочевина

Note: 1 – without stabilizer; 2 – α -lipoic acid; 3 – thiamine chloride; 4 – thioglycolic acid + ammonium thioglycolate; 5 – sodium diethyldithiocarbamate; 6 – thiosemicarbazide; 7 – thiourea

Для оценки качества металлизации отверстий в присутствии этих соединений (в их оптимальной концентрации) были проведены эксперименты по определению сплошности химического медного слоя методом «звездное небо».

Приведенные фотографии медных покрытий в отверстиях диэлектрика (табл. 2) свидетель

ЛИТЕРАТУРА

1. Sha W., Wu X., Keong K.G. Electroless Copper and Nickel-Phosphorus Plating: Processing, Characterisation and Modelling. Woodhead Publ. 2011. 301 p. DOI: 10.1533/9780857090966.

ствуют, что в присутствии в растворе химического меднения вышеуказанных стабилизаторов формируются покрытия хорошего или отличного качества.

ВЫВОДЫ

Показано, что наибольшую стабильность раствора химического меднения, содержащего (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 7,9; Трилон Б 42,3; NaOH 16,5; формалин (37% масс.) 6,9 мл/л, обеспечивают диэтилдитиокарбамат натрия, тиогликолевая кислота, тиосемикарбазид, тиомочевина, указанные в порядке убывания стабилизирующего действия.

Определены оптимальные концентрации диэтилдитиокарбамата натрия, тиогликолевой кислоты и тиосемикарбазида (1 мкмоль/л) и тиомочевины (5 мкмоль/л).

Подобраны новые, менее токсичные и более доступные, по сравнению с применяемыми в настоящее время, стабилизаторы раствора химического меднения и определены их оптимальные концентрации в растворе: α -липоевая кислота (1 мкмоль/л) и тиамин хлорид (1 мкмоль/л).

Определено, что скорость осаждения покрытия в присутствии новых стабилизаторов в оптимальных концентрациях несколько снижается, но остается в допустимых пределах.

Показано, что качество химических медных покрытий, сформированных в отверстиях ПП в растворах с новыми стабилизаторами, по качеству оценивается баллами D8–D9 (наблюдаются отдельные микроскопические точки), D10 (отверстие совершенно черного цвета) по шкале международной методики «backlight test».

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (№ проекта ВИГ-2022-015).

Коллектив авторов выражает благодарность ЦКП им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении исследований.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out with the financial support of the RCTU im. D.I. Mendeleev (Project N VIG-2022-015).

The team of authors would like to thank the TsKP im. DI. Mendeleev for help in research.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Sha W., Wu X., Keong K.G. Electroless Copper and Nickel-Phosphorus Plating: Processing, Characterisation and Modelling. Woodhead Publ. 2011. 301 p. DOI: 10.1533/9780857090966.

2. **Swatilekha G.** Electroless copper deposition: A critical review. *Thin Solid Films*. 2019. V. 669. P. 641–658. DOI: 10.1016/j.tsf.2018.11.016.
3. **Sharma A., Cheon C.-S., Jung J.P.** Recent Progress in Electroless Plating of Copper. *J. Microelectr. Packag. Soc.* 2016. V. 23. N 4. P. 1–4. DOI: 10.6117/kmeps.2016.23.4.001.
4. **Hashmi S.** Comprehensive Materials Processing. Elsevier Science Ltd. 2014. 5474 p.
5. **Jothilakshmia S., Manikanda Kumarana T., Rekha S.** Studies of role of additives on electroless copper methane sulphonate an eco-friendly green bath. *J. Indian Chem. Soc.* 2020. V. 97. N 9b. P. 1514–1522.
6. **Чернышёв А.** Классы точности печатных плат и современные технологии. *Печатный монтаж*. 2009. № 6. С. 18–21.
7. ГОСТ 23770-79 Платы печатные. Типовые технологические процессы химической и гальванической металлизации. М.: Изд-во стандартов. 1995. 35 с.
8. **Balaramesh P., Venkatesh P., Rekha S., Hemamalini M.** Bath Parameters Affecting Electroless Copper Deposition - A Review. *Int. J. Innovat. Res. Stud.* 2014. V. 3. N 4. P. 168–181. DOI: 10.13140/RG.2.2.29085.33763.
9. **Schlesinger M., Paunovic M.** Modern electroplating. Wiley. 2010. 737 p. DOI: 10.1002/9780470602638.
10. **Шалкаускас М., Вашкялис А.** Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 144 с.
11. **Шкундина С.** Новые процессы и материалы в производстве печатных плат. *Технол. в электрон. пром-сти*. 2009. № 4. С. 16–20.
12. **Farid Hanna, Abdel Hamid Z., Abdel Aal A.** Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating. *Mater. Lett.* 2003. V. 58. P. 104–109. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00424-5.
13. **Jianhong L., Mingyong W., Xiaomei D., Jianhei Y., Jimmy Y., Shuqiang J.** Evaluation of $K_3Fe(CN)_6$ on Deposition Behavior and Structure of Electroless Copper Plating. *Electrochemistry*. 2019. V. 87. N 4. P. 214–219. DOI: 10.5796/electrochemistry.19-00010.
14. **Cobley A.J., Comeskey D.J., Paniwnyk L., Mason T.J.** Through hole plating of printed circuit boards using ultrasonically dispersed copper nanoparticles. *Circuit World*. 2010. V. 36. N 3. P. 9–13. DOI: 10.1108/03056121011066288.
15. **Шестаков К.В., Лазарев С.И., Полянский К.К.** Исследование кинетических и структурных характеристик мембран в процессе электродиализной очистки медьсодержащих растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 65–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5827.
16. **Милешко Л.** Перспективы повышения экологичности производства электронной техники. *Технологии техносфер. безопасн.* 2016. № 2 (66). С. 245–252.
17. **Balaramesh P., Jayalakshmi S., Absara Fdo S., Anitha V., Venkatesh P.** Thin film to nano copper deposition by special additives on an ecofriendly electroless bath. *Mater. Today: Proc.* 2021. V. 47. P. 1862–1867. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.03.513.
18. **Balaramesh P., Jayalakshmi S., Absara Fdo S., Anitha V., Venkatesh P.** Influence of organosulphur additives on autocatalytic copper thin film deposition. *Mater. Today: Proc.* 2021. V. 47. P. 2020–2024. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.212.
2. **Swatilekha G.** Electroless copper deposition: A critical review. *Thin Solid Films*. 2019. V. 669. P. 641–658. DOI: 10.1016/j.tsf.2018.11.016.
3. **Sharma A., Cheon C.-S., Jung J.P.** Recent Progress in Electroless Plating of Copper. *J. Microelectr. Packag. Soc.* 2016. V. 23. N 4. P. 1–4. DOI: 10.6117/kmeps.2016.23.4.001.
4. **Hashmi S.** Comprehensive Materials Processing. Elsevier Science Ltd. 2014. 5474 p.
5. **Jothilakshmia S., Manikanda Kumarana T., Rekha S.** Studies of role of additives on electroless copper methane sulphonate an eco-friendly green bath. *J. Indian Chem. Soc.* 2020. V. 97. N 9b. P. 1514–1522.
6. **Chernyshyov A.** Accuracy classes of printed circuit boards and modern technologies. *Pechatnyi Montazh*. 2009. N 6. P. 18–21 (in Russian).
7. ГОСТ 23770-79 Printed circuit boards. Standart processes of chemical and galvanic metallization. М.: Izd-vo standartov. 1995. 35 p. (in Russian).
8. **Balaramesh P., Venkatesh P., Rekha S., Hemamalini M.** Bath Parameters Affecting Electroless Copper Deposition - A Review. *Int. J. Innovat. Res. Stud.* 2014. V. 3. N 4. P. 168–181. DOI: 10.13140/RG.2.2.29085.33763.
9. **Schlesinger M., Paunovic M.** Modern electroplating. Wiley. 2010. 737 p. DOI: 10.1002/9780470602638.
10. **Shalkauskas M., Vashkialis A.** Chemical metallization of plastics. L.: Chemistry. 1985. 144 p. (in Russian).
11. **Shkundina S.** New processes and materials in the production of printed circuit boards. *Tekhnol. Elektr. Prom-sti*. 2009. N 4. P. 16–20 (in Russian).
12. **Farid Hanna, Abdel Hamid Z., Abdel Aal A.** Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating. *Mater. Lett.* 2003. V. 58. P. 104–109. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00424-5.
13. **Jianhong L., Mingyong W., Xiaomei D., Jianhei Y., Jimmy Y., Shuqiang J.** Evaluation of $K_3Fe(CN)_6$ on Deposition Behavior and Structure of Electroless Copper Plating. *Electrochemistry*. 2019. V. 87. N 4. P. 214–219. DOI: 10.5796/electrochemistry.19-00010.
14. **Cobley A.J., Comeskey D.J., Paniwnyk L., Mason T.J.** Through hole plating of printed circuit boards using ultrasonically dispersed copper nanoparticles. *Circuit World*. 2010. V. 36. N 3. P. 9–13. DOI: 10.1108/03056121011066288.
15. **Shestakov K.V., Lazarev S.I., Polyanskiy K.K.** Study of kinetic and structural characteristics of membranes in purification process of copper-containing solutions by electrodiolysis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 7. P. 65–71 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5827.
16. **Mileshko L.** Prospects for environmental friendliness increasing of the production of electronic equipment. *Tekhnol. Tekhnosfer. Bezopasn.* 2016. N 2 (66). P. 245–252. (in Russian).
17. **Balaramesh P., Jayalakshmi S., Absara Fdo S., Anitha V., Venkatesh P.** Thin film to nano copper deposition by special additives on an ecofriendly electroless bath. *Mater. Today: Proc.* 2021. V. 47. P. 1862–1867. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.03.513.
18. **Balaramesh P., Jayalakshmi S., Absara Fdo S., Anitha V., Venkatesh P.** Influence of organosulphur additives on autocatalytic copper thin film deposition. *Mater. Today: Proc.* 2021. V. 47. P. 2020–2024. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.212.

19. **Jayalakshmi S., Venkatesh P., BalaRamesh P.** Recent Advances in Electroless Copper Deposition – A Review. *Int. J. Adv. Res. Eng. Appl. Sci.* 2016. V. 5. N 8. P. 1-18.
20. **Absara Fdo S., Venkatesh P., Balaramesh P.** Studies on Plating Bath Requirements in Electroless Copper Deposition - A Review. *Int. J. Analyt. Exper. Modal Anal.* 2020. V. 12. N 6. P. 137-148.
21. **Anitha V., Venkatesh P., Balaramesh P.** Studies on the Influence of Electroless Copper Deposition Process – A Review. *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2018. V. 6. N 8. P. 629-635.
22. **Wang X., Li N., Yang Z., Wang Z.** Effects of Triethanolamine and $K_4[Fe(CN)_6]$ upon Electroless Copper Plating. *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. N 9. P. 500-502. DOI: 10.1149/1.3462980.
23. **Martins J.I., Nunes M.C., Tavares P.B.** Copper electroless plating in presence of cobalt ions using hypophosphite as reductant. *Corros. Prot. Mater.* 2016. V. 35. N 1. P. 6-14.
19. **Jayalakshmi S., Venkatesh P., BalaRamesh P.** Recent Advances in Electroless Copper Deposition – A Review. *Int. J. Adv. Res. Eng. Appl. Sci.* 2016. V. 5. N 8. P. 1-18.
20. **Absara Fdo S., Venkatesh P., Balaramesh P.** Studies on Plating Bath Requirements in Electroless Copper Deposition - A Review. *Int. J. Analyt. Exper. Modal Anal.* 2020. V. 12. N 6. P. 137-148.
21. **Anitha V., Venkatesh P., Balaramesh P.** Studies on the Influence of Electroless Copper Deposition Process – A Review. *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2018. V. 6. N 8. P. 629-635.
22. **Wang X., Li N., Yang Z., Wang Z.** Effects of Triethanolamine and $K_4[Fe(CN)_6]$ upon Electroless Copper Plating. *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. N 9. P. 500-502. DOI: 10.1149/1.3462980.
23. **Martins J.I., Nunes M.C., Tavares P.B.** Copper electroless plating in presence of cobalt ions using hypophosphite as reductant. *Corros. Prot. Mater.* 2016. V. 35. N 1. P. 6-14.

Поступила в редакцию 22.08.2022

Принята к опубликованию 13.12.2022

Received 22.08.2022

Accepted 13.12.2022