

①②

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: 84108467.6

⑤① Int. Cl.†: **C 23 F 1/46**

②② Anmeldetag: 18.07.84

③① Priorität: 23.08.83 DE 3330349

⑦① Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH, Postfach 50,  
D-7000 Stuttgart 1 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.05.85  
Patentblatt 85/21

⑦② Erfinder: **Ott, Rudi, Dr. Dipl.-Chem., Stuttgarter Weg 10,  
D-7145 Markgröningen (DE)**  
Erfinder: **Reith, Herbert, Rastatter Strasse 5,  
D-7000 Stuttgart 31 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT**

⑤④ **Verfahren zur elektrochemischen Kompensation der Luftoxidation bei der elektrochemischen Regenerierung von chloridhaltigen Kupferätzlösungen.**

⑤⑦ Es wird ein Verfahren vorgeschlagen, das bei der elektrochemischen Regenerierung von Kupferätzlösungen Anwendung findet und der elektrochemischen Kompensation der Luftoxidation von Cu(I) dient. Die Ätzlösung wird durch eine Regenerieranlage geleitet, die eine Kathode und eine unlösliche Anode aufweist, an die eine Gleichspannung angelegt wird, so dass an der Kathode metallisches Kupfer abgeschieden wird, während sich an der Anode Chlor bildet, das Kupfer(I)-chlorid zu Kupfer (II)-chlorid oxidiert. Um die Zerlegung von Wasser in gasförmigen Sauerstoff und Wasserstoffionen zu ermöglichen und auf diese Weise der Lösung neue Wasserstoffionen zuzuführen und damit einen Anstieg des pH-Wertes zu verhindern, ist die Anode von einem porösen, als Diaphragma wirkenden Material umgeben, das den Zutritt von Chlorionen an die Anode hemmt. Als poröses Material hat sich insbesondere ein Polypropylen-Filtertuch bewährt, das in Form von Streifen auf Stoss um die Anode herumgewickelt wird.

**EP 0 141 905 A1**

R. 18897

19.8.1983 Pf/Kc

- 1 -

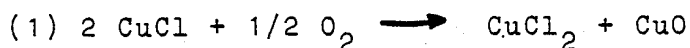
0141905

ROBERT BOSCH GMBH, 7000 Stuttgart 1

Verfahren zur elektrochemischen Kompensation der Luftoxidation bei der elektrochemischen Regenerierung von chloridhaltigen Kupferätzlösungen

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren nach der Gattung des Hauptanspruchs. In Ätzlösungen für Metalle, die Kupfer (II)-chlorid oder Eisen(III)-chlorid enthalten, wird das beim Ätzen entstehende Kupfer(I)-chlorid bzw. Eisen(II)-chlorid zu einem Teil durch den Sauerstoff der Luft wieder zum CuII oder FeIII oxidiert gemäß der Reaktionsgleichung

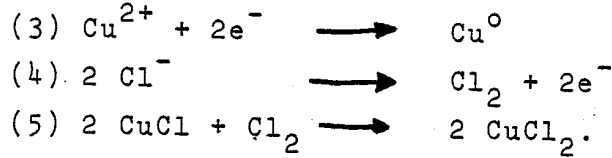


Das dabei intermediär entstehende Kupfer(II)-Oxid reagiert nach (2) unter Verbrauch von zusätzlicher Salzsäure weiter



Diese Nebenreaktion macht sich durch einen pH-Anstieg bei chloridhaltigen Kupferätzlösungen bemerkbar. Die Luftoxidation von CuCl tritt ganz besonders in Erscheinung, wenn die Ätzlösung zum Sprühätzen eingesetzt wird, da dann die der Luft ausgesetzte Lösungsoberfläche besonders groß ist.

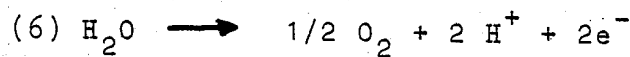
Derartige Ätzlösungen wie beispielsweise  $\text{CuCl}_2$ -Salzsäure oder  $\text{CuCl}_2$ -Alkalichlorid, lassen sich durch entsprechende Elektrolyseeinrichtungen elektrochemisch nach den chemischen Gleichungen (3), (4), (5) regenerieren:



Ein derartiges, mit Alkalichloriden arbeitendes Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Regenerierung einer kupferhaltigen Ätzlösung ist in der DE-OS 33 03 594 beschrieben. Bei konventionellen Elektrodenanordnungen, wie sie auch in der soeben genannten DE-OS vorgesehen sind, erfolgt die anodische Teilreaktion (4) in chloridhaltigen Lösungen in der Regel mit 100 % Chlorausbeute. In der Praxis stehen diesen 100 % Chlorausbeute jedoch verschiedene störende Nebenreaktionen gegenüber, nämlich zum einen eine kathodische Reduktion von Wasserstoffionen und zum anderen die oben bereits erwähnten Reaktionen (1) und (2). Diese Nebenreaktionen machen sich auch bei der elektrochemischen Regenerierung von Kupferätztlösungen infolge des Verbrauchs an HCl durch eine Erhöhung des pH-Wertes sowie durch eine unerwünschte Chlorgasentwicklung bemerkbar.

#### Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs hat demgegenüber den Vorteil, daß an der Anode neben der normalerweise bevorzugten Chloridoxidation auch eine elektrochemische Zerlegung von Wasser in gasförmigen Sauerstoff und Wasserstoffionen gemäß der Reaktionsgleichung



realisiert werden kann. Der bei dieser Reaktion entstehende

Sauerstoff entweicht im wesentlichen gasförmig aus der Ätzlösung, da die Löslichkeit für Sauerstoff im Gegensatz zu derjenigen für Chlor nur sehr gering ist. In der Lösung verbleiben die Wasserstoffionen, die in der gewünschten Weise dafür sorgen, daß der pH-Wert im wesentlichen konstant bleibt und somit die insbesondere beim Sprühätzen auftretende Luftoxidation von  $\text{CuCl}$  kompensiert wird.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Verfahrens möglich. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Polypropylen-Filtertuch-Material, das in Streifen geschnitten und auf Stoß um die Anode herumgewickelt wird, um auf diese Weise Spalte oder Öffnungen in der Umhüllung zu belassen, damit das Sauerstoff-Chlor-Gemisch von der Anode entweichen kann.

#### Beschreibung eines Ausführungsbeispiels

In einer Ätzanlage wurden Leiterplatten nach dem Sprühätzverfahren geätzt, indem die Ätzlösung mit einem Druck von 2,5 bar auf die Leiterplatten gesprüht wurde. Die Ätzlösung hatte ein Volumen von 660 l, enthielt 150 g/l  $\text{KCl}$  und 50 g/l  $\text{Cu}$  und hatte eine Temperatur von  $50^{\circ}\text{C}$ . Diese Lösung wurde von der Ätzanlage in eine Regenerieranlage gepumpt, wie sie in der DE-OS 33 03 594 beschrieben ist. Dabei waren zwei Zellen hintereinander geschaltet und die Anoden bestanden aus Titanstäben von 8 mm Durchmesser mit einer Iridiumoxidbeschichtung. Die Anodenoberfläche betrug pro Zelle  $14,3 \text{ dm}^2$ . Das Anodenmaterial war mit einem Filtertuch aus Polypropylen in Form von 8 mm breiten Streifen umwickelt derart, daß die Streifen aneinander stoßen, um Spalte in der Umhüllung zu erhalten, damit die an der Anode freigesetzten Gase Sauerstoff und

Chlor entweichen können. In den hintereinander geschalteten Regenerierzellen floß ein Strom von 550 A bei einer Spannung von 19,5 V. Um zu verhindern, daß mehr Chlor gebildet als für die Oxidation benötigt wird, erfolgte eine Steuerung des elektrochemischen Vorgangs durch Erfassen der Kupfer (I)-Ionen mit Hilfe des Redoxpotentials und Abschaltung des Stroms bei einem Wert von 375 mV. Wurde die Regenerieranlage gefahren, ohne daß Leiterplatten geätzt wurden, so fiel der pH-Wert von anfänglich 2,5 auf etwa 1,9 nach etwa 1 1/2 Stunden. Wurde dagegen sprühgeätzt, ohne daß die Regenerieranlage eingeschaltet war - und dies entspricht auch etwa den Verhältnissen bei eingeschalteter Regenerieranlage, aber ohne die Umhüllung der Anoden -, so stieg der pH-Wert im Verlauf von etwa 20 Minuten von 1,9 auf 2,5. Wurde dagegen sprühgeätzt und gleichzeitig regeneriert, so blieb der pH-Wert konstant auf 2,0, was bedeutet, daß unter diesen Umständen die vorzugsweise beim Sprühätzen auftretende Luftoxidation von Cu(I) kompensiert war.

Versuche haben gezeigt, daß die Stromausbeute für die Reaktion nach Gleichung (6) abhängig ist von der Stromdichte, mit der die Regenerieranlage gefahren wird und beispielsweise bei 30 A/dm<sup>2</sup> bei 20 %, bei 50 A/dm<sup>2</sup> bei 45 % und bei 90 A/dm<sup>2</sup> schließlich bei 60 % liegt. Die Wahl der anodischen Stromdichte ist daher eine Möglichkeit, die Menge der gebildeten Wasserstoffionen an die Menge der durch die Luft oxidierten Cu(I)-Ionen anzupassen, indem man beispielsweise die anodische Stromdichte so steuert, daß der pH-Wert konstant auf beispielsweise 2,0 gehalten wird. Andere Möglichkeiten der Abstimmung der gebildeten H<sup>+</sup>-Menge auf die durch die Luft oxidierte Cu(I)-Ionen-Menge liegt in der Art der Anodenumhüllung, indem man hier die Porösität ändert oder die Anzahl und die Art der Gasspalten variiert.

Es sei noch betont, daß diese Art der Kompensation der Luftoxidation sich nicht nur bei Ätzlösungen, die als Komplexbildner Alkalichloride enthalten, verwirklichen läßt, sondern daß dies genauso gut möglich ist bei Ätzlösungen, die als Komplexbildner Salzsäure enthalten. Ebenso ist sie anwendbar auf Lösungen, die statt Kupferchlorid,  $\text{CuCl}_2$ , Eisenchlorid,  $\text{FeCl}_3$ , enthalten.

R. 18897  
19.8.1983 Pf/Kc

- 1 -

0141905

ROBERT BOSCH GMBH, 7000 Stuttgart 1

#### Ansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Kompensation der Luftoxidation bei der elektrochemischen Regenerierung von kupferhaltigen Ätzlösungen, wobei die Ätzlösung durch eine Regenerieranlage geleitet wird, die eine Kathode und eine unlösliche Anode aufweist, an die eine Gleichspannung angelegt wird, so daß an der Kathode metallisches Kupfer abgeschieden wird, während sich an der Anode Chlor bildet, das Kupfer(I)-chlorid zu Kupfer(II)-chlorid oxidiert, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode zwecks Zerlegung von Wasser in gasförmigen Sauerstoff und Wasserstoffionen von einem porösen, als Diaphragma wirkenden Material umgeben wird, das den Zutritt von Chlorionen an die Anode hemmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Material straff auf dem Anodenmaterial aufliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Anodenmaterial aus mit einem Platinmetall beschichtetem Titan, Niob oder Tantal, aus metalloxidbeschichtetem Titan, Niob oder Tantal, wobei die Oxide vorzugsweise solche der Platinmetalle sind, oder aus Graphit besteht.

...

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Material aus einem Filtermaterial besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Material aus Polypropylen-Filtertuch-Material besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polypropylen-Filtertuch-Material in Form von Streifen auf Stoß um die Anode herumgewickelt wird.





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-B-2 008 766 (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GmbH) * Ansprüche 1,4; Figur *	1	C 23 F 1/46
A	DE-A-2 650 912 (H. HÖLLMÜLLER) * Ansprüche 1,8,9; Figuren; Seite 16, letzter Absatz *	1,3	
A	DE-A-2 641 905 (KUTSCHERENKO)		
A	DE-A-2 241 462 (BACH & CO.)		
A	EP-A-0 011 799 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 F 1/00 C 25 B 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-12-1984	Prüfer TORFS F.M.G.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	