

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.: C 23 f, 1/00
C 23 g, 1/36
C 23 b, 5/48

62

Deutsche Kl.: 48 d1, 1/00
48 d2, 1/36
48 a, 5/48

10

11

21

22

43

44

Auslegeschrift 2 008 766

Aktenzeichen: P 20 08 766.5-45

Anmeldetag: 23. Februar 1970

Offenlegungstag: —

Auslegungstag: 29. Juli 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zum Regenerieren einer kupferhaltigen Ätzlösung, insbesondere für die Herstellung von gedruckten Schaltungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH, 6000 Frankfurt

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Lembke, Helmut; Pagel, Klaus; 3000 Hannover

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DT-AS 1 223 653

DT 2008 766

ORIGINAL INSPECTED

Bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen wird von kupferkaschierten Platten das nicht für Leiterbahnen benötigte Kupfer durch Ätzen entfernt. Die zu ätzenden Platten werden entweder durch ein Bad mit der Ätzlösung geführt oder mit der Ätzlösung besprüht.

Ein bekanntes Ätzmittel für Kupfer und Kupferlegierungen besteht aus einer Lösung von Eisen(III)-Chlorid. Beim Ätzen von Kupfer bildet sich Eisen(II)-Chlorid und Kupferchlorid. Da die verbrauchte Ätzlösung nicht in den Abwasserkanal geleitet werden darf, muß sie mit Natronlauge neutralisiert werden. Dadurch entsteht im Wasser gelöstes Natriumchlorid (Kochsalz), und es wird Eisen- und Kupferhydroxid ausgefällt, was sich als Schlamm absetzt, der in stillgelegte Bergwerke abgefahren werden muß. Das abgeätzte Kupfer und die aufgewendeten Chemikalien gehen also verloren.

Günstiger ist es, wie bekannt ist, als Ätzmittel eine Kupfer(II)-Chloridlösung mit einem Zusatz von Salzsäure zu verwenden, weil sich dann die Möglichkeit der Regenerierung der Ätzlösung ergibt. Außerdem läßt sich die schließlich dabei entstandene, mit Kupfer stark angereicherte Kupferlösung verwerten, z. B. zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln oder auch zur Herstellung von reinem Kupfer. Die chemische Reaktion, die beim Ätzen mit Kupfer(II)-Chlorid stattfindet, läßt sich wie folgt beschreiben:



Das entstandene Kupfer(I)-Chlorid wird, wie bekannt ist, durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid oder mit sauerstoffhaltigem Gas (Luft), zweckmäßig in einem Ätzbad getrennten Gefäß (deutsche Patentschrift 1 207 183), unter Mitwirkung der Salzsäure in Kupfer(II)-Chlorid umgewandelt:



Sorgt man dafür, daß im zeitlichen Mittel etwa soviel Kupfer(I)-Ionen zu ätzfähigen Kupfer(II)-Ionen oxydiert werden, wie beim Ätzvorgang entstehen, erhält man einen zunehmenden Kupferüberschuß in der Lösung. Um den Gehalt der Ätzlösung an Kupfer(II)-Ionen konstant zu halten, muß man kontinuierlich oder taktweise Ätzlösung mit Kupferüberschuß entnehmen und zugleich das entnommene Volumen durch eine wäßrige Lösung gleichen Volumens ersetzen, die die durch die Regenerierung verbrauchte und mit dem Austauschvolumen entnommene Salzsäure ersetzt.

Somit ergeben sich die folgenden Nachteile dieses Ätz- und Regenerier-Verfahrens:

- a) Der ständig produzierte Kupferüberschuß erfordert einen Austausch von Teilen der Ätzlösung;
- b) für die Regenerierung wird ständig Salzsäure verbraucht, die gekauft, gelagert und nachgefüllt werden muß.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das beschriebene, bereits vorteilhafte Regenerierungsverfahren weiter so zu verbessern, daß die erwähnten Nachteile beseitigt sind.

Die Erfindung bezieht sich also auf das zuletzt beschriebene Verfahren zur Regenerierung einer beim Ätzen von Kupfer oder Kupferlegierungen in einem Ätzbad sich mit Kupfer(I)-Ionen anreichernden Kupfer(II)-Chlorid-Ätzlösung, die Salzsäure enthält, mit einer von dem Ätzbad gesonderten Einrichtung zum

Regenerieren der Ätzlösung mittels Oxydation durch sauerstoffhaltiges Gas, wobei die Ätzlösung in einem Kreislauf taktweise oder kontinuierlich durch das Ätzbad und durch die Einrichtung zum Regenerieren geführt wird. Die Erfindung besteht darin, daß innerhalb des Kreislaufs durch Elektrolyse der noch nicht oder bereits oxydierten Ätzlösung in einem Bad, welches durch ein Diaphragma in einen kathodischen, die Ätzlösung enthaltenden Raum und einen anodischen, einen halogenfreien Elektrolyten, insbesondere Schwefelsäure, enthaltenden Raum unterteilt ist, Kupfer in metallischer Form an der Kathode des elektrolytischen Bades abgeschieden und aus den gleichzeitig frei werdenden Chlorionen Salzsäure erzeugt wird.

Es ist eine Vorrichtung zum kontinuierlichen elektrolytischen Regenerieren von Kupferchlorid-Ätzlösungen bekannt. Sie bezweckt gleichzeitig eine Oxydation von Kupfer(I)-Chlorid in Kupfer(II)-Chlorid und eine Abscheidung von Kupfer. Das elektrolytische Bad ist mittels eines Diaphragmas in einen kathodischen und einen anodischen Raum unterteilt. Durch das Diaphragma soll eine Rückoxydation von Kupfer(I)-Ionen verhindert werden. Im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Verfahren dient das Diaphragma jedoch nicht zur Trennung von zwei verschiedenen Elektrolyten. Da also die zu regenerierende Ätzlösung sowohl durch den kathodischen als auch durch den anodischen Raum fließt, kann nicht verhindert werden, daß wenigstens ein Teil der bei den sich abspielenden chemischen Reaktionen entstehenden Chlorionen an der Anode als Chlorgas entweicht, das aus dem Kreislauf verlorengeht und wegen seiner Aggressivität unerwünscht ist.

Eine solche Entstehung von Chlor wird durch das erfindungsgemäße Verfahren vermieden, bei dem die Oxydation von Kupfer(I)-Chlorid in Kupfer(II)-Chlorid im wesentlichen nicht im elektrolytischen Bad, sondern außerhalb desselben vor oder nach der Elektrolyse stattfindet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht einen kontinuierlichen Kreislauf der Chemikalien in der Ätzlösung. Es müssen lediglich die durch Ausschleppung entstehenden Verluste an Chemikalien ersetzt werden. Außerdem ergibt sich zusätzlich der Vorteil, daß das abgeätzte Kupfer bereits innerhalb des Kreislaufs in reiner metallischer Form zurückgewonnen wird. Das Auswechseln der mit dem abgeschiedenen Kupfer überzogenen und als Kathode arbeitenden Platten des elektrolytischen Bades keine besonderen Schwierigkeiten.

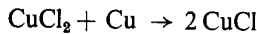
Versuche haben gezeigt, daß eine merkliche Abscheidung des Kupfers (statt Kupferchlorid) an der Kathode erst bei einem Mindestwert der an der Kathode wirksamen Stromdichte stattfindet. Bei der Dimensionierung der Elektrolyse ist deshalb darauf zu achten, daß die Stromdichte nicht zu klein ist.

Um das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig durchführen zu können, wird zweckmäßig die Abscheidung des Kupfers an der Kathode in Abhängigkeit von der im elektrolytischen Bad gemessenen Dichte der Ätzlösung so gesteuert, daß der Kupfergehalt der Ätzlösung konstant gehalten wird. Hierzu kann der Kreislauf der Ätzlösung in einen Regelkreis einbezogen werden, indem die Stromstärke im elektrolytischen Bad in Abhängigkeit von der im elektrolytischen Bad gemessenen Dichte der Ätzlösung selbsttätig geregelt wird.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung wird der bei der Elektrolyse zusätzlich an der Anode entstehende Sauerstoff abgefangen und für die vor oder nach der Elektrolyse stattfindende Oxydation der Ätzlösung verwendet.

Die Erfindung wird nachstehend an Hand der Zeichnung beschrieben, die ein Beispiel für eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitende Anlage zeigt.

In der Ätzeinrichtung 1 werden kupferkaschierte Isolierstoffplatten 2 mit der Ätzlösung 3 besprüht. Die Isolierstoffplatten 2 werden durch nicht dargestellte Öffnungen in den Seitenwänden der Ätzeinrichtung in diese hineingeführt und aus dieser herausgeführt. Die Ätzlösung 3 enthält Kupfer(I)-Chlorid, Kupfer(II)-Chlorid, Salzsäure und Wasser. Sie wird der Ätzeinrichtung 1 mittels einer Pumpe 4 in einem Rohrsystem 5, das innerhalb der Ätzeinrichtung 1 mit Öffnungen 6 versehen ist, zugeführt. Aus diesen Öffnungen 6 wird die Ätzlösung 3 auf die zu ätzenden kupferkaschierten Isolierstoffplatten 2 versprüht. Bei der Ätzung findet eine chemische Reaktion gemäß der Formel:



statt.

Da die Erfindung einen quasigeschlossenen Kreislauf schaffen soll, wird also dafür zu sorgen sein, daß nach der vorstehenden Gleichung dem Kreislauf der Ätzlösung durch das Ätzen in Form von CuCl zugeführte Kupfer später wieder entfernt wird. Der Ätzlösung ist im Sinne der Formel 1 Mol CuCl₂ zum Ätzen von 1 Mol Cu entnommen worden, während 2 Mol CuCl entstehen.

Eine Pumpe 8 pumpt die Ätzlösung durch ein Leitungssystem 7 in einen Oxydationsturm 9. Hier wird in bekannter Weise mittels einer Pumpe 10 ein sauerstoffhaltiges Gas durch ein an seinem Ende mit zahlreichen Öffnungen 12 versehenes Rohr 11 in die mit CuCl angereicherte Ätzlösung versprudelt. Es findet die folgende chemische Reaktion statt:

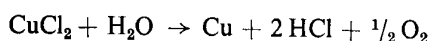


Die in der Ätzlösung entstehende Menge von 2 Mol CuCl wird also mit $\frac{1}{2}$ Mol O₂ und 2 Mol HCl zu 2 Mol CuCl₂ und 1 Mol H₂O umgesetzt.

Sinngemäß ist damit der in der Ätzeinrichtung versprühten und als Ausgangsprodukt betrachteten Ätzlösung 3 die durch das Ätzen entstehende Menge von 2 Mol CuCl wieder entnommen worden, während gleichzeitig 2 Mol CuCl₂ zugefügt worden sind. Da der Ätzlösung beim Ätzen 1 Mol CuCl₂ entnommen worden ist, bei der Oxydation aber 2 Mol CuCl₂ entstehen, ist somit ein Überschuß von 1 Mol CuCl₂ vorhanden. Ferner ergibt sich, daß 2 Mol HCl und $\frac{1}{2}$ Mol O₂ verbraucht wurden.

Die Ätzlösung wird nach der Oxydation durch ein Rohrsystem erfindungsgemäß in ein elektrolytisches Bad 13 geleitet. Mittels je eines Diaphragmas 14 wird das elektrolytische Bad 15 in mehrere kleine, anodische Räume 16, die z. B. Schwefelsäure enthalten, und einen großen, kathodischen Raum 17, durch den die Ätzlösung geleitet wird, geteilt. Die Elektroden 18 und 19 stellen Anode und Kathode der Elektrolyse dar.

Die verhältnismäßig komplizierten chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse lassen sich vereinfacht in der folgenden Formel zusammenfassen:



Daraus folgt, daß der obenerwähnte Überschuß in der Ätzlösung von 1 Mol CuCl₂ durch die Elektrolyse mit dem ebenfalls im Oxydationsturm entstehenden Überschuß von 1 Mol H₂O umgesetzt wird zu 1 Mol Cu, 2 Mol HCl und $\frac{1}{2}$ Mol O₂. Das an der Kathode abgeschiedene Kupfer entspricht in seiner Menge von 1 Mol genau der in der Ätzeinrichtung durch das Ätzen im Kreislauf zugeführten Menge abgeätzten Kupfers. Die zusätzlich entstehende Menge Salzsäure HCl von 2 Mol entspricht genau der Menge Salzsäure, die im Oxydationsturm 9 verbraucht wird.

Der im elektrolytischen Bad an der Anode frei werdende Sauerstoff O₂ wird dort abgefangen und durch das Rohr 11 dem Oxydationsturm 9 zugeleitet. Dort wird er zur Oxydation verwendet.

Damit ergibt sich ein quasigeschlossener Kreislauf, den das abzuätzende Kupfer durchläuft, ohne daß die einmal der Ätzlösung beigegebenen Chemikalien verbraucht werden.

Die Abscheidung des Kupfers durch die Elektrolyse wird in Abhängigkeit von der im elektrolytischen Bad 15 mit einem Meßgerät 20 gemessenen Dichte in einem Regelkreis selbsttätig geregelt. Das Potentiometer 21, das die Stromstärke im elektrolytischen Bad steuert, deutet die Regelung an.

Um gesundheitliche Schädigungen des Bedienungspersonals für die dargestellte Ätzanlage zu vermeiden, werden giftige Dämpfe und Abgase von einer Entlüftungsanlage 22 abgeführt.

Da es sich bei dem Verfahren nach der Erfindung in bezug auf die Ätzlösung um einen quasigeschlossenen Kreislauf handelt, kann die erfindungsgemäß in den Kreislauf geschaltete Elektrolyse sich auch direkt an den Ätzvorgang anschließen, wobei dann die Oxydation erst nach der Elektrolyse stattfindet. Es werden dann also in der Zeichnung die Einrichtungen 9 und 13 gegeneinander vertauscht. Bei einem solchen Ablauf des Verfahrens in der Reihenfolge Ätzen, Elektrolyse und Oxydation gelten die oben angeführten Formeln für die chemischen Reaktionen entsprechend.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Regenerierung einer beim Ätzen von Kupfer oder Kupferlegierungen in einem Ätzbad, insbesondere bei der Herstellung gedruckter Schaltungen aus kupferkaschierten Isolierstoffplatten, sich mit Kupfer(I)-Ionen anreichernden Kupfer(II)-Chlorid-Ätzlösung, die Salzsäure enthält, mit einer von dem Ätzbad gesonderten Einrichtung zum Regenerieren der Ätzlösung mittels Oxydation mit sauerstoffhaltigem Gas, wobei die Ätzlösung in einem Kreislauf taktweise oder kontinuierlich durch das Ätzbad und durch die Einrichtung zum Regenerieren geführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb des Kreislaufs durch Elektrolyse der noch nicht oder bereits oxydierten Ätzlösung in einem Bad, welches durch ein Diaphragma in einen kathodischen, die Ätzlösung enthaltenden Raum und einen anodischen, einen halogenfreien Elektrolyten, insbesondere Schwefelsäure, enthaltenden Raum unterteilt ist, Kupfer in metallischer Form an der Kathode des elektrolytischen Bades abgeschieden und aus den gleichzeitig frei werdenden Chlorionen Salzsäure erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

5

zeichnet, daß die Abscheidung des Kupfers an der Kathode in Abhängigkeit von der im elektrolytischen Bad gemessenen Dichte der Ätzlösung gesteuert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromstärke im elektrolytischen Bad in Abhängigkeit von der im elektrolytischen

6

Bad gemessenen Dichte der Ätzlösung selbsttätig geregelt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der bei der Elektrolyse zusätzlich an der Anode entstehende Sauerstoff abgefangen und für die vor oder nach der Elektrolyse stattfindende Oxydation der Ätzlösung verwendet wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

