



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 23 F 1/00
C 09 K 13/06

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTCHRIFT A5

11

638 567

<p>21 Gesuchsnummer: 11458/78</p>	<p>73 Inhaber: Dart Industries Inc., Los Angeles/CA (US)</p>
<p>22 Anmeldungsdatum: 07.11.1978</p>	
<p>30 Priorität(en): 08.11.1977 US 849575</p>	<p>72 Erfinder: Moenes Lewis Elias, Canfield/OH (US) Philip David Readio, Sparta/NJ (US)</p>
<p>24 Patent erteilt: 30.09.1983</p>	
<p>45 Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1983</p>	<p>74 Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p>

54 Verfahren zum Auflösen von Metallen.

57 Zum Auflösen von Metallen wird eine wässrige Lösung verwendet, die 0,2 bis 4,5 Gramm Schwefelsäure pro Liter, 0,25 bis 8 Gramm Wasserstoffperoxyd pro Liter und eine wirksame Menge eines Promotors enthält. Der Promotor ist gewählt aus

(a) durch eine oder zwei Hydroxylgruppen substituierten Cycloparaffinen mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring und

(b) durch eine oder zwei Hydroxylgruppen substituierten Alkylcycloparaffinen mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring, bei denen jede der Alkylgruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält und an ein unsubstituiertes Kohlenstoffatom im Ring gebunden ist.

Die Auflösung von Metallen, z.B. Kupfer oder Kupferlegierungen, mit dieser Lösung erfolgt mit hoher Geschwindigkeit. Die Ätzgeschwindigkeit wird durch das Vorhandensein von Chlorid- oder Bromidionen verhältnismässig wenig beeinflusst.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Auflösen von Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Metall mit einer wässrigen Lösung in Berührung bringt, die 0,2 bis 4,5 Grammol Schwefelsäure pro Liter, 0,25 bis 8 Grammol Wasserstoffperoxyd pro Liter und eine wirksame Menge eines Promotors, der aus

(a) durch eine oder zwei Hydroxylgruppen substituierten Cycloparaffinen mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring und

(b) durch eine oder zwei Hydroxylgruppen substituierten Alkylcycloparaffinen mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring, bei denen jede der Alkylgruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält und an eine unsubstituiertes Kohlenstoffatom im Ring gebunden ist.

gewählt ist, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Promotor in einer Konzentration von mindestens 0,01 Grammol pro Liter, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,5 Grammol pro Liter, vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung Natriumphenolsulfonat als Stabilisator enthält, um die abbauende Wirkung von Schwermetallionen auf das Wasserstoffperoxyd zu verringern.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoffperoxydkonzentration zwischen 1 und 4 Grammol pro Liter liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelsäurekonzentration zwischen 0,3 und 4 Grammol pro Liter liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Promotor Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cycloheptanol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol oder 1,4-Cyclohexandiol verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Metall Kupfer oder eine Kupferlegierung verwendet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man es in Gegenwart von Chlorid- oder Bromidionen in einer Menge von mehr als 2 und bis zu 50 ppm ausführt.

9. Mittel zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wässrige Lösung ist, die 0,2 bis 4,5 Grammol Schwefelsäure pro Liter, 0,25 bis 8 Grammol Wasserstoffperoxyd pro Liter und eine wirksame Menge eines Promotors, der aus

(a) durch eine oder zwei Hydroxylgruppen substituierten Cycloparaffinen mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring und

(b) durch eine oder zwei Hydroxylgruppen substituierten Alkylcycloparaffinen mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring, bei denen jeder der Alkylgruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält und an ein unsubstituiertes Kohlenstoffatom im Ring gebunden ist, gewählt ist, enthält.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Promotor in einer Konzentration von mindestens 0,01 Grammol pro Liter, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,5 Grammol pro Liter, vorliegt.

11. Mittel nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem Natriumphenolsulfonat als Stabilisator enthält, um die Abbauwirkung von Schwermetallionen auf das Wasserstoffperoxyd zu verringern.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoffperoxydkonzentration zwischen 1 und 4 Grammol pro Liter liegt.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelsäurekonzentration zwischen 0,3 und 4 Grammol pro Liter liegt.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Promotor Cyclopentanol, Cyclohe-

xanol, Cycloheptanol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol oder 1,4-Cyclohexandiol ist.

15. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es freie Chlorid- oder Bromidionen in einer Menge über 2 und bis zu 50 ppm enthält.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Auflösen von Metallen in einer wässrigen Lösung, die die Auflösung mit hohen Geschwindigkeiten zu bewirken vermag. Eine spezifische Ausführungsform der Erfindung bezieht sich auf das Ätzen von Kupfer bei der Herstellung von Trägerplatten für gedruckte Schaltungen.

Wie dem Fachmann bekannt ist, wird bei der Herstellung von gedruckten elektrischen Schaltungen ein Laminat aus Kupfer und einem gegen Ätzen beständigen Material, gewöhnlich Kunststoff, verwendet. Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung der Schaltungen besteht darin, dass man das gewünschte Muster auf der Kupferoberfläche des Laminates mit einem Ätzschutzmaterial maskiert, das für die Einwirkung der Ätzlösung undurchlässig ist. In einer anschliessenden Ätzoperation werden die ungeschützten Flächen des Kupfers weggeätzt, während die maskierten Flächen intakt bleiben und die gewünschte Schaltung auf dem Kunststoffträger ergeben. Das Ätzschutzmaterial kann ein Kunststoffmaterial, eine Druckfarbe oder ein Lot sein.

In den letzten Jahren hat sich die Verwendung von Wasserstoffperoxyd-Schwefelsäure-Systemen zum Ätzen der Trägerplatten für elektronische Schaltungen immer mehr durchgesetzt, weil die Ätzlösungen billig sind und Kupfer und seine Verbindungen verhältnismässig leicht aus den verbrauchten Ätzlösungen zurückgewonnen werden können.

Jedoch sind mit der Verwendung von Wasserstoffperoxyd als Bestandteil der Ätzmittel viele Probleme verbunden. Es ist eine wohlbekannte Tatsache, dass die Stabilität von Wasserstoffperoxyd in einer Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd-Lösung durch das Vorhandensein von Schwermetallionen, wie Kupferionen, nachteilig beeinflusst wird. Somit fällt beim Fortschreiten des Ätzvorganges und der damit verbundenen Zunahme des Kupferionengehaltes in dem Ätzmittel die Ätzgeschwindigkeit stark ab, weil sich das Wasserstoffperoxyd in dem Ätzbad zersetzt, das dadurch bald erschöpft wird. Um die Leistungsfähigkeit dieser Ätzmittel zu verbessern, wurden verschiedene Stabilisatoren vorgeschlagen und mit einem gewissen Erfolg verwendet, um die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd infolge des Vorhandenseins von Kupferionen zu vermindern.

Beispielsweise werden niedere gesättigte aliphatische Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol und Butanol, in der US-PS Nr. 3 597 290 als stabilisierende Zusätze geoffenbart, die für angesäuerte, Wasserstoffperoxyd enthaltende Kupferätzlösungen geeignet sind. Ein Nachteil dieser stabilisierten Lösungen besteht darin, dass sie gegen das Vorhandensein von Chlorid- oder Bromidionen ausserordentlich empfindlich sind und dass daher Vorsorge getroffen werden muss, um diese Ionen vor dem Gebrauch aus dem Ätzsystem zu entfernen, z.B. durch Entionisieren oder durch Ausfällen der verunreinigenden Ionen, beispielsweise mit einem Silbersalz. Die Alkohole sind im allgemeinen bei den bei Ätzprozessen erforderlichen erhöhten Temperaturen auch ziemlich flüchtig, weshalb beim Gebrauch wesentliche Verluste an den Stabilisatoren auftreten.

Äthylenglycol, entweder in monomerer oder polymerer Form, ist eine weitere Verbindung, von der bekannt ist, dass sie angesäuerte Wasserstoffperoxydlösungen stabilisiert, die bei Metallauflösungsprozessen, wie dem Beizen von Kupfer

(siehe US-PS Nr. 3 537 895) und beim Ätzen von Kupfer (siehe US-PS Nr. 3 773 577) verwendet werden. Neben der stabilisierenden Wirkung hat Äthylenglycol nach den Lehren dieser Patente auch andere Vorteile, da es bei normalen Betriebstemperaturen verhältnismässig wenig flüchtig ist und die Ätz- bzw. Beizgeschwindigkeiten etwas erhöht. Jedoch sind diese Geschwindigkeiten trotzdem für viele Metallauflösungsprozesse noch zu gering, und das Problem der Chlorid- und Bromidempfindlichkeit ist auch bei diesen stabilisierten Metallbehandlungslösungen vorhanden.

Obgleich eine wesentliche Verzögerung der durch Metallionen eingeleiteten Wasserstoffperoxydzersetzung durch Zusatz geeigneter Stabilisatoren erzielt werden kann, sind die Ätzgeschwindigkeiten der stabilisierten Wasserstoffperoxyd-Schwefelsäure-Ätzmittel im allgemeinen ziemlich gering und bedürfen einer Verbesserung, insbesondere bei hohen Kupferionenkonzentrationen. Es wurde daher bereits vorgeschlagen, einen Katalysator oder Promotor zuzusetzen, um die Ätzgeschwindigkeit zu verbessern. Spezifische Beispiele derartiger Katalysatoren sind die in der US-PS Nr. 3 597 290 vorgeschlagenen Metallionen, wie Silber-, Quecksilber-, Palladium-, Gold- und Platinionen, die alle ein niedrigeres Oxydationspotential haben als Kupfer. Andere Beispiele sind aus der US-PS Nr. 3 293 093 bekannt, d.h. Phenacetin, Sulfathiazol und Silberionen, oder die verschiedenen Kombinationen beliebiger der obigen drei Komponenten mit zweibasischen Säuren, wie in der US-PS Nr. 3 341 384 offenbart, oder mit Phenylharnstoffen oder Benzoesäuren gemäss der US-PS Nr. 3 407 141 oder mit den Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen der US-PS Nr. 3 668 131.

Obgleich es somit scheint, dass Silberionen eine universelle Lösung für die oben diskutierten Probleme der geringen Ätzgeschwindigkeiten sowie die durch das Vorhandensein von freien Chlorid- und Bromidionen verursachten Probleme darstellen, gibt es immer noch gewisse Nachteile, die mit der Verwendung von Silberionen bei der Herstellung von Wasserstoffperoxyd-Schwefelsäure-Ätzlösungen verbunden sind. Einer dieser Nachteile ist der hohe Preis des Silbers. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass Silberionen die Ätzgeschwindigkeit immer noch nicht so stark erhöhen, wie dies wünschenswert wäre.

Ziel der Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Auflösung von Metallen. z.B. Kupfer oder Legierungen des Kupfers, mit hohen Geschwindigkeiten zur Verfügung zu stellen. Ein zweites Ziel der Erfindung besteht darin, ein neues, hochwirksames wässriges Mittel zum Auflösen von Metallen zur Verfügung zu stellen. Ein drittes Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Ätzen von Kupfer zur Verfügung zu stellen, wobei die Ätzgeschwindigkeiten durch das Vorhandensein von Chlorid- oder Bromidionen verhältnismässig wenig beeinflusst werden.

Die Erfindung bezieht sich somit auf ein Verfahren zum Auflösen von Metallen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Metall mit einer wässrigen Lösung in Berührung bringt, die 0,2 bis 4,5 Grammoll Schwefelsäure pro Liter, 0,25 bis 8 Grammoll Wasserstoffperoxyd pro Liter und eine wirksame Menge eines Promotors enthält, der aus:

(a) durch eine oder zwei Hydroxylgruppen substituierten Cycloparaffinen mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring und

(b) durch eine oder zwei Hydroxylgruppen substituierten Alkylcycloparaffinen mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen im Ring, bei denen jede Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält und an ein unsubstituiertes Kohlenstoffatom im Ring gebunden ist, gewählt ist.

Die Schwefelsäurekonzentration in der Lösung liegt vorzugsweise zwischen 0,3 und 4 Grammoll pro Liter. Die Wasserstoffperoxydkonzentration der Lösung liegt vorzugsweise im

Bereich von 1 bis 4 Grammoll pro Liter.

Geeignete, für die Erfindung brauchbare hydroxylsubstituierte Cycloparaffine sind Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cycloheptanol, 1,2-Cyclopentandiol, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cycloheptandiol, 1,3-Cycloheptandiol, 1,4-Cycloheptandiol sowie verschiedene andere Alkohole und Dirole, die von alkylsubstituierten Cycloparaffinen mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen abgeleitet sind, wie die Methylcyclohexanole. Diejenigen Verbindungen werden bevorzugt, die keine Alkylsubstituenten im Ring aufweisen.

Die obigen Verbindungen werden der Lösung in wirksamen Mengen zugesetzt, die gewöhnlich mindestens 0,01 Grammoll pro Liter, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Grammoll pro Liter, betragen.

Der Rest der Lösungen besteht mindestens zum grössten Teil aus Wasser. Es ist keine besondere Behandlung erforderlich, um freie Chlorid- oder Bromidionen aus der Lösung zu entfernen, da durch das Vorhandensein der cyclischen Alkohole oder Dirole eine genügende Unempfindlichkeit in Bezug auf diese Verunreinigungen hervorgerufen wird, die andernfalls eine starke Abnahme der Ätzgeschwindigkeit verursachen würden.

Die Lösungen können auch verschiedene andere Bestandteile, enthalten, wie beliebige der wohlbekannten Stabilisatoren, die verwendet werden, um dem durch Schwermetallionen eingeleiteten Abbau von Wasserstoffperoxyd entgegenzuwirken. Beispiele von geeigneten Stabilisatoren sind in den US-PS Nr. 3 537 895, Nr. 3 597 290, Nr. 3 649 194, Nr. 3 801 512 und Nr. 3 945 865 offenbart. Natürlich können beliebige andere Verbindungen mit einer stabilisierenden Wirkung auf angesäuerte Wasserstoffperoxyd-Metallbehandlungslösungen mit gleichem Vorteil verwendet werden.

Gewünschensfalls können auch beliebige der Additive, von denen bekannt ist, dass sie die Unterätzung, d.h. den Angriff des Ätzmittels an den Flanken, verhindern, zugesetzt werden. Beispiele derartiger Verbindungen sind die in den US-PS Nr. 3 597 290 und Nr. 3 773 577 beschriebenen Stickstoffverbindungen. Für die vorliegende Erfindung ist die Verwendung derartiger Additive aber nicht erforderlich wegen der hohen Ätzgeschwindigkeiten, die infolge des Zusatzes der durch eine oder zwei Hydroxylgruppen substituierten Cycloparaffine als Promotoren in die Lösungen erhalten werden.

Die Lösungen sind besonders brauchbar für das chemische Gravieren und Ätzen von Kupfer und Kupferlegierungen, aber auch andere Metalle und Legierungen können mit den vorliegenden Lösungen gelöst werden, z.B. Eisen, Nickel, Zink und Stahl.

Wenn die Lösungen zum Auflösen eines Metalles verwendet werden, können die für das spezielle Metall üblichen Arbeitsbedingungen angewandt werden. Somit sollten beim Ätzen von Kupfer Temperaturen zwischen ca. 40 und ca. 60 °C eingehalten werden, wobei die Arbeitstemperatur vorzugsweise zwischen ca. 49 und ca. 57 °C liegt.

Die Lösungen eignen sich hervorragend als Ätzmittel, wobei man entweder Tauchätzverfahren oder Sprühätzverfahren anwenden kann. Die mit den erfindungsgemässen Mitteln erhältlichen Ätzgeschwindigkeiten sind sehr hoch; z.B. sind Ätzdauern in der Grössenordnung von 1 bis ca. 1,5 typisch, wenn Kupferlamine geätzt werden, die 305 g Kupfer pro m² enthalten. Wegen dieser hohen Ätzgeschwindigkeiten sind die Mittel besonders vorteilhaft als Ätzmittel für die Herstellung von Trägerplatten für gedruckte Schaltungen, wobei es erforderlich ist, dass eine verhältnismässig grosse Anzahl von Werkstücken pro Zeiteinheit verarbeitet wird, und zwar sowohl aus wirtschaftlichen Gründen als auch zur Herabsetzung des schädlichen Angriffes des Ätzmittels an den Flanken bzw. der schädlichen Unterätzung unter dem Ätzschutzmate-

rial. Ein weiterer wichtiger Vorteil der Erfindung besteht darin, dass saubere Ätzungen erzielt werden. Hinzu kommt noch der Vorteil, dass das Vorhandensein von freien Chlorid- oder Bromidionen, z.B. in Konzentrationen von über 2 ppm und bis zu 50 ppm, in den Lösungen geduldet werden kann, wobei nur eine sehr geringfügige Abnahme der Ätzgeschwindigkeiten eintritt. Somit kann gewöhnliches Leitungswasser zur Herstellung der Lösungen verwendet werden. Ferner wurde gefunden, dass die erfindungsgemäss als Promotoren verwendeten cyclischen Alkohole und Diole eine stabilisierende Wirkung auf das Wasserstoffperoxyd haben, wodurch der Bedarf für zusätzliche Wasserstoffperoxydstabilisatoren herabgesetzt wird. Ausserdem werden die Ätzgeschwindigkeiten der Lösungen durch hohe Kupferbelastungen verhältnismässig wenig beeinflusst.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele 1 bis 13

In dieser Reihe von Vergleichsversuchen wurden Kupferlamine (50,8 x 50,8 mm) mit einem Überzug von 305 g Kupfer pro m² (one ounce copper per square foot) unter Rühren der Tauchätzung in auf 53,9 °C (129 °F) gehaltenen Lösungen unterworfen. Jede der 800-ml-Lösungen enthielt 15 Vol.-% 66° Baumé-Schwefelsäure (2,7 Gramm pro Liter), 15 Vol.-% 50-gewichtsprozentiges Wasserstoffperoxyd (2,6 Gramm pro Liter) und 70 Vol.-% entweder entionisiertes oder destilliertes Wasser. Die Lösungen wurden mit 2,5 g Natriumphenolsulfonat pro Liter stabilisiert. Wenn weder Katalysator noch Chloridionen vorhanden waren (Beispiel 1), betrug die zur vollständigen Entfernung des Kupfers von einem Laminat erforderlichen Zeiten 270 Sekunden (entionisiertes Wasser) bzw. 190 Sekunden (destilliertes Wasser).

Die Ätzlösungen der Beispiele 2 bis 13 hatten die gleiche Zusammensetzung wie diejenige von Beispiel 1, enthielten aber ausserdem verschiedene durch Hydroxylgruppen substituierte Cycloparaffine, die in Tabelle I angegeben sind. Die Ergebnisse der Ätzversuche in den Beispielen 2 bis 10 zeigten, dass alle in den Rahmen der Erfindung fallenden Additive eine erstaunliche Verbesserung der Ätzdauer, die zur vollständigen Entfernung des Kupfers von der unteren Seite der Trägerplatte erforderlich war, bewirkten, und zwar sowohl in Abwesenheit von Chloridionen als auch in Gegenwart von erheblichen Mengen Chloridionen, d.h. 45 ppm zugesetzten Chloridionen. Dass die Merkmale der Erfindung von entscheidender Bedeutung sind, beweisen die schlechten Ergebnisse, die in den Beispielen 11 bis 13 erhalten wurden, in denen Additive verwendet wurden, die nicht den Bedingungen der Erfindung genügen.

Tabelle I

Beispiel	Additiv Name	Ätzdauer (s)		
		ml/l (g/l)	ohne Cl ⁻	mit Cl ⁻ (45 ppm)
1**	-	-	270 (190)*	-
2*	Cyclopentanol	20	90	125
3	Cyclohexanol	20	100	130
4*	Cycloheptanol	20	95	115
5*	2-Methylcyclohexanol	20	95	150
6*	3-Methylcyclohexanol	20	100	140
7*	4-Methylcyclohexanol	20	110	175
8	1,2-Cyclohexandiol	(10)	90	130
9	1,3-Cyclohexandiol	(10)	90	135
10	1,4-Cyclohexandiol	(20)	95	130
11*	Cyclooctanol	20	125	350
12*	1-Methylcyclohexanol	20	85	300
13**	Mesoinosit	(20)	190	-

* Zur Herstellung der Lösung wurde destilliertes Wasser verwendet. ** Vergleich

Es sollte besonders bemerkt werden, dass mit den erfindungsgemässen Lösungen beim Arbeiten in grossem Massstab, z.B. mit Hilfe von Sprühätzmethoden, durchwegs hervorragende Ergebnisse erhalten werden. Speziell ist die Erhöhung der Ätzgeschwindigkeit im Vergleich zu einer Vergleichslösung sehr viel ausgeprägter, und auch die eigentlichen Ätzdauern sind wesentlich kürzer, im typischen Falle um 1/3 bis 2/3 der Werte, die bei Anwendung der oben beschriebenen Tauchmethode in kleinem Massstab erhalten werden.

Beispiele 14 bis 16

Um die stabilisierende Wirkung der durch Hydroxylgruppen substituierten Cycloparaffine, die erfindungsgemäss als Promotoren verwendet werden, zu beweisen, wurde eine Vergleichslösung (Beispiel 14) mit der gleichen Zusammensetzung wie die Lösung von Beispiel 1 hergestellt, die ausserdem 38,2 g Kupferionen pro Liter enthielt, die in Form von 150 g Cuprisulfatpentahydrat pro Liter zugesetzt wurden. Die Lösung wurde unter dauerndem Rühren 24 Stunden lang auf 53,9 °C (129 °F) gehalten, und die Peroxydkonzentration wurde zu Anfang und dann periodisch während der Testdauer gemessen.

Die Beispiele 15 und 16 wurden in genau der gleichen Weise ausgeführt, wobei der Lösung aber ausserdem Cyclohexanol bzw. 1,4-Cyclohexandiol zugesetzt wurde. Der Zusatz dieser Promotoren führte zu einer wesentlich geringeren Zersetzung des Wasserstoffperoxyds während der gesamten Testdauer. Die betreffenden Daten sind in Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

Beispiel	Stabilisator	Zugesetzte Menge ml/l (g/l)	Vol.-% H ₂ O ₂ (50 gew.-%ig)			
			0 Std.	2Std.	Std.20	24 Std.
14*	keiner	-	14,8	10,4	0,3	0,2
15	Cyclohexanol	20	15,1	13,9	7,0	6,1
16	1,4-Cyclohexandiol (20)		15,1	13,8	5,5	4,5

* Vergleich

Beispiele 17 bis 19

Ätztests mit Wasserstoffperoxyd-Schwefelsäure-Ätzmitteln wurden in einem DEA-30-Sprühzähler ausgeführt. Kupferlamine mit einem Überzug von 305 g Kupfer pro m² (one ounce copper per square foot) wurden bei 125 °C mit diesen Ätzmitteln behandelt.

Die Vergleichsätzlösung (Beispiel 17) enthielt 20 Vol.-% 66° Baumé-Schwefelsäure (3,5 Gramm pro Liter), 10 Vol.-% 50-gewichtsprozentiges Wasserstoffperoxyd (1,8 Gramm pro Liter) und 70 Vol.-% entionisiertes Wasser. Ausserdem enthielt die Lösung 30 g Kupfersulfat-pentahydrat pro Liter und 1 g Natriumphenolsulfonat pro Liter. Die Ätzdauer, d.h. die Zeit, die erforderlich war, um das Kupfer vollständig von der Trägerplatte wegzuzätzen, betrug für die Vergleichsätzlösung von Beispiel 17 11,0 Minuten.

Beispiel 18 wurde genau wie Beispiel 17 ausgeführt, wobei der Vergleichslösung aber 1 Vol.-% Cyclohexanol zugesetzt wurde. Der Zusatz des Cyclohexanols zu der Ätzlösung führte zu einer erstaunlichen Abnahme der Ätzdauer von 11 Minuten auf ca. 43 Sekunden, d.h. die Ätzgeschwindigkeit wurde etwa um das Dreizehnfache erhöht. Die gleiche kurze Ätzdauer bzw. hohe Ätzgeschwindigkeit wurde in Beispiel 19 beobachtet, bei dem der Vergleichsätzlösung 2 Vol.-% Cyclohexanol zugesetzt wurden.