



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I636122 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：105131464

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C09K13/04 (2006.01)

C23C18/24 (2006.01)

H05K3/18 (2006.01)

H05K3/38 (2006.01)

(30)優先權：2015/09/30 美國

14/870,738

(71)申請人：麥克達米德尖端股份有限公司 (美國) MACDERMID ACUMEN, INC. (US)
美國(72)發明人：皮爾遜 特雷弗 PEARSON, TREVOR (GB)；赫德曼 羅德里克 D HERDMAN,
RODERICK D. (GB)；查帕內里 羅山 V CHAPANERI, ROSHAN V. (GB)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 358831

US 2011/0311433A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 21 頁

(54)名稱

蝕刻浴處理

TREATMENT OF ETCH BATHS

(57)摘要

一種維持在含錳(III)離子之電解質的硫酸溶液中之硫酸濃度的方法。該方法包括步驟 a)從該電解槽將一部分電解質移出至一附屬桶；b)在該附屬桶中處理該經移出的電解質部分，以從該電解質部分移除水分；及 c)讓該經處理的電解質部分返回該電解槽。該經移出的電解質部分係藉由在附屬桶中讓乾氣體通過該電解質表面上方以從該電解質吸收水分及恢復在該電解質中的硫酸濃度而進行處理。

A method of maintaining a concentration of sulfuric acid in an electrolyte comprising manganese(III) ions in a solution of sulfuric acid. The method includes the steps of a) removing a portion of the electrolyte from the electrolytic cell to an annex tank; b) treating the removed portion of the electrolyte in the annex tank to remove moisture from the portion of the electrolyte; and c) returning the treated portion of the electrolyte to the electrolytic cell. The removed portion of the electrolyte is treated by passing a dry gas over the surface of the electrolyte in the annex tank to absorb moisture from the electrolyte and restore the concentration of sulfuric acid in the electrolyte.

指定代表圖：

符號簡單說明：

2 . . . 陰極

4 . . . 陽極

6 . . . 電解質溶液

8 . . . 附屬桶

10 . . . 溶液注入口

12 . . . 溶液排出口

14 . . . 乾空氣注入口

16 . . . 乾空氣來源

18 . . . 乾空氣排出口

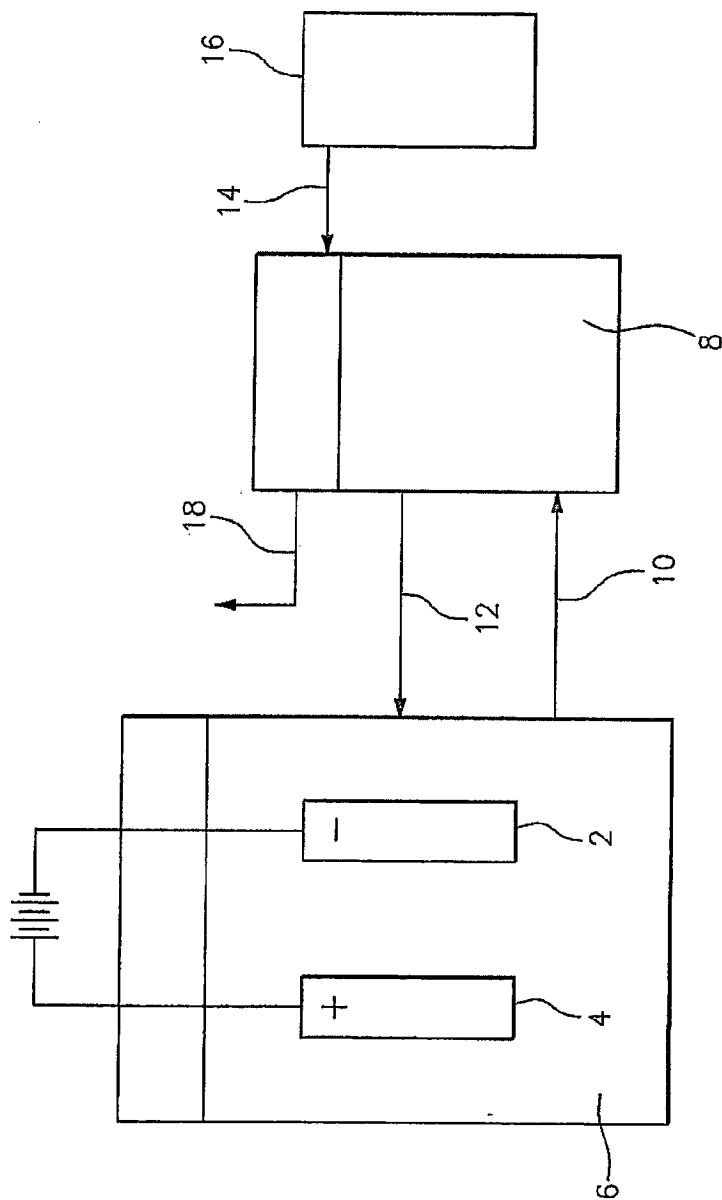


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

蝕刻浴處理

TREATMENT OF ETCH BATHS

【技術領域】

【0001】本發明廣泛關於一種用以製備一能於上面接受金屬電鍍之非導電基材的蝕刻劑。

【先前技術】

【0002】爲了多種目的，技藝上已熟知使用金屬對非導電基材(即，塑膠)進行電鍍。塑膠模造物之生產相對不貴且電鍍金屬的塑膠能使用於許多應用。例如，電鍍金屬的塑膠可使用於裝飾及電子裝置的製造。該裝飾用途的實施例包括汽車組件，諸如飾件。該電子用途的實施例包括印刷電路，其中以選擇性圖案電鍍的金屬包括印刷電路板導體，及使用於 EMI 遮蔽之電鍍金屬之塑膠。ABS 樹脂係最常見用於裝飾目的之電鍍塑膠，同時酚及環氧樹脂係最常見用於印刷電路板之製造的電鍍塑膠。

【0003】在多種消費品之製造時會於塑膠表面上使用電鍍。塑膠模造物之生產相對不貴且經電鍍的塑膠能使用於許多應用中，包括汽車飾件。塑膠之電鍍包含有許多階段。第一階段包括蝕刻該塑膠以提供隨後金屬塗層之機械黏附力及提供一合適於鈀觸媒吸附的表面，其中典型會施用該鈀觸媒以從自催化鎳或銅電鍍方法催化該初始金屬層沈積。在此之後，可施加銅、鎳及/或鉻沈積。

【0004】塑膠構件之初始蝕刻係整體製程的基本部分。但是，僅有某些型式的塑膠構件合適於電鍍。最常見用於電鍍的塑膠型式係丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)或 ABS 與聚碳酸酯之摻合物(ABS/PC)。ABS 由二種相組成。第一相係由丙烯腈/苯乙烯共聚物組成的相對硬相及第二相係較軟的聚丁二烯相。

【0005】歷史上，此材料幾乎唯一使用高度有效作為 ABS 及 ABS/PC 之蝕刻劑的鉻酸與硫酸之混合物進行蝕刻。在該聚合物骨架中，該塑膠的聚丁二烯相包括雙鍵，其會由鉻酸氧化，因此造成曝露在塑膠表面處的聚丁二烯相完全分解及溶解，此對該塑膠表面提供有效蝕刻。

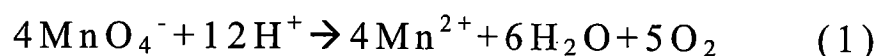
【0006】但是，鉻酸係一種已識別出的致癌物且已逐漸進行管制而在需要其之任何可能的地方以較安全的代用品置換鉻酸之使用。鉻酸蝕刻劑之使用亦已熟知且具有嚴重的缺點，包括使得其廢棄困難的鉻化合物毒性、鉻酸殘餘物殘餘在聚合物表面上會抑制無電沉積、及在處理後從聚合物表面沖洗掉鉻酸殘餘物困難。

【0007】早期嘗試係集中在使用過錳酸鹽離子來置換使用鉻酸進行塑膠蝕刻。由 Tubergen 等人在美國專利案號 4,610,895 中描述出使用過錳酸鹽與酸組合，該專利其全文於此以參考方式併入本文。晚後，在 Bengston 的美國專利公開案號 2005/019958 中建議使用過錳酸鹽與離子鈹活化階段組合，該專利其全文於此以參考方式併入本文。由 Satou 在美國專利公開案號 2009/0092757 中描述出使用酸性過錳酸鹽溶液與過鹵離子(例如，過氯酸鹽

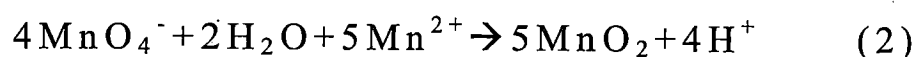
或過碘酸鹽)組合，該專利其全文於此以參考方式併入本文。最後，由 Enthone 在國際公開案號 WO 2009/023628 中描述出在缺乏鹼金屬或鹼土金屬陽離子下使用過錳酸鹽離子，該專利其全文於此以參考方式併入本文。

【0008】亦由 Stahl 等人在美國專利案號 3,625,758 中描述出過錳酸鹽溶液，該專利其全文於此以參考方式併入本文。Stahl 建議鉻酸與硫酸浴或過錳酸鹽溶液之任一種使用來製備該表面的適應性。此外，Courduvelis 等人的美國專利案號 4,948,630 描述出一種亦包括諸如次氯酸鈉的材料之熱鹼性過錳酸鹽溶液，其具有氧化電位高於過錳酸鹽溶液的氧化電位，該專利其全文於此以參考方式併入本文。Cane 的美國專利案號 5,648,125 描述出使用包含過錳酸鉀與氫氧化鈉的鹼性過錳酸鹽溶液，其中該過錳酸鹽溶液係維持在高溫下，即，在約 165°F 至 200°F 間，該專利其全文於此以參考方式併入本文。

【0009】在強酸性條件下，過錳酸鹽離子可根據下列反應與氫離子進行反應而產生錳(II)離子及水：



【0010】然後，藉由此反應所形成的錳(II)離子可根據下列反應與過錳酸鹽離子進行進一步反應而形成二氧化錳淤泥漿：

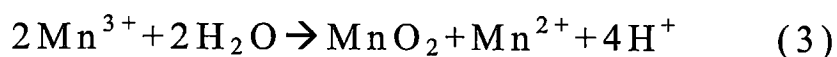


【0011】不管是藉由過錳酸鹽的鹼金屬鹽加入過錳酸鹽離子，還是藉由電化學使過錳酸鹽離子就地產生，這些以強酸性過錳酸鹽溶液為主的調配物本質上不穩定。

與鉻酸蝕刻比較，酸性過錳酸鹽之差的化學穩定性使得大型商業應用變得在效果上無用(effectively useless)。鹼性過錳酸鹽蝕刻更穩定，及廣泛使用在印刷電路板工業中來蝕刻以環氧樹脂為基底的印刷電路板。但是，鹼性過錳酸鹽對諸如 ABS 或 ABS/PC 塑膠非為有效的蝕刻劑及不太可能得到普遍商業青睞作為用於這些材料之蝕刻劑。

【0012】更近的研究已聚焦在使用三價錳作為用於包括 ABS 及 ABS/PC 塑膠之蝕刻劑。如例如在 Pearson 等人的美國專利公開案號 2013/0186862 中所描述，可藉由在強酸溶液中於低電流密度下電解二價錳離子可產生三價錳，其中該專利其內容全文於此以參考方式併入本文。

【0013】三價錳不穩定且具高氧化性(相對於標準氫電極的標準氧化還原電位係 1.51)。在溶液中，其經由下列反應非常快速地歧化成二氧化錳及二價錳：



【0014】但是，在強硫酸溶液中，三價錳離子變成亞穩及形成一種櫻桃紫/紅色硫酸鹽錯合物，其係一種合適於蝕刻 ABS 的媒質且具有許多超過先述技藝之無鉻蝕刻的優點。

【0015】雖然 Pearson 等人描述出使用磷酸與硫酸二者，該酸典型為硫酸，且錳(III)離子於強硫酸中之值得注意的穩定性在使用時提供下列優點；

1)在低電流密度下形成 Mn(III)離子，因此該方法的電力需求低。

2)陽極在非常低電流密度下進行操作，如此相對於陽極面積可使用較小的陰極來防止 Mn(III) 離子之陰極還原。此消除對隔離電解槽(divided cell)的需求及使得蝕刻劑再生槽的工程較簡單。

3)該方法不會產生過錳酸鹽離子，如此不可能在該溶液中產生七氧化二錳，其因為具有猛烈爆炸性係一種相當大的安全性危害物。

4)由於 Mn(III) 離子在強硫酸中的高穩定性，該蝕刻劑可以備用出售。

5)因為其它蝕刻方法係以過錳酸鹽為主，過錳酸鹽與 Mn(II) 離子反應的結果造成二氧化錳快速“淤泥漿化”及非常短的蝕刻壽命，但此對以 Mn(III) 為基礎的蝕刻來說，雖然其會隨著時間有一些歧化，但不會成為問題。

6) Mn(III) 的電解產物不會產生任何有毒氣體。雖然會在陰極產生一些氫氣，但由於低電流需求，此將少於由許多電鍍方法所產生者。

【0016】為了在 ABS 塑膠上獲得快速的蝕刻速率，需要使用高濃度的酸。雖然可使用磷酸，但硫酸通常較佳。必需存在硫酸鹽或硫酸氫鹽離子以與錳離子形成錯合物及需要至少 8M 的硫酸莫耳濃度以獲得好的蝕刻穩定性。

【0017】該硫酸濃度較佳為至少 8 莫耳濃度，更佳為在約 9 至約 15 莫耳濃度間。濃度低於約 9 莫耳濃度時，蝕刻速率變慢；及大於約 14 莫耳濃度時，錳離子在該溶液中的溶解度變低。為了有好的塑膠蝕刻，需要至少約 12M 的硫酸濃度以提供快速蝕刻。此具有減低錳離子在

該浴中的溶解度之效應及在操作溫度下錳離子於該浴中的最大溶解度係約 0.08M。較佳的是，該硫酸濃度係在約 12 至 13 莫耳濃度間，此足夠稀而允許水安全加入至該蝕刻及足夠強而最佳化該塑膠的蝕刻速率。在此硫酸濃度下，於較佳蝕刻操作溫度下可溶解最高約 0.08M 硫酸錳。為了最理想的蝕刻，應該在該溶液中達成儘可能高的錳離子濃度。

【0018】該錳(II)離子較佳為選自於由硫酸錳、碳酸錳及氫氧化錳所組成之群，然而在技藝中已知其它類似的錳(II)離子來源。該錳(II)離子的濃度範圍可在約 0.005 莫耳濃度至最高飽和之間。在一個具體實例中，該電解質亦包含膠體二氧化錳，其可自然由於錳(III)在溶液中歧化而形成至某些程度或可蓄意加入。

【0019】該錳(III)離子可藉由電化學方法藉由氧化錳(II)離子合宜地產生。此外，通常較佳的是，該電解質不包括任何過錳酸鹽離子。

【0020】可藉由以另一種錳離子更可溶的酸來部分置換硫酸而增加可溶解在該浴中的錳量。具有錳離子於該浴中必需的氧化穩定性及增加其溶解度能力二者之酸有甲烷磺酸及甲烷二磺酸。因為錳(II)在甲烷磺酸(及硫酸)中的溶解度比在甲烷二磺酸中更好，前者選擇產生較好的性能。因此，甲烷磺酸係較佳的額外酸及硫酸係較佳的主要酸。於此時，用以蝕刻 ABS 及 ABS/PC 塑膠的電解質可包括至少 8M 硫酸及包括約 0M 至約 6M 的甲烷磺酸或甲烷二磺酸，較佳為約 1M 至約 6M 的甲烷磺酸。

【發明內容】

【0021】在製造時使用這些 Mn(III) 蝕刻浴的主要問題之一為高硫酸濃度造成從大氣中吸收水分，此導致硫酸含量會隨著時間逐漸稀釋及蝕刻性能減低。該問題的程度會隨著週圍空氣條件(濕度及溫度)而改變，因此亦具季節性，且在熱、潮溼氣候下將遭遇到更多問題。

【0022】從該溶液移除水分及恢復想要的高硫酸濃度的方法之一為移除該浴的一部分並以新鮮材料置換該部分。但是，該經移除的部分則必需作為廢棄物進行處理，此一起產生與成本及環境相關的問題。

【0023】另一種方法為在該電解槽的電解質溶液上吹入經除溼的空氣以達成從該包括電解質浴的電解槽中蒸發出水。但是，為了讓此發生，在空氣中的水分壓必需低於在蝕刻浴中的水分壓。此外，因為該蝕刻浴在生產期間係對大氣開放，於生產槽上維持一乾空氣層係無法實行。此外，因為生產槽通常會被提取，乾空氣產生速率必需與提取速率相配，其可非常高(即，多於 1,000 立方公尺/小時)。

【0024】因此，在技藝中對克服先述技藝缺陷，維持酸性電解質中想要的硫酸濃度之改良方法存在有需求。

【0025】本發明的目標為提供一種在強硫酸溶液中包括錳(III)離子的電解質溶液。

【0026】本發明的另一個目標為提供一種在電解質中維持高硫酸濃度之改良方法。

【0027】本發明的又另一個目標為減低在電解質溶液中的水分吸收，其中該水分吸收可導致酸含量隨著時間逐漸稀釋。

【0028】為此目的，在一個具體實例中，本發明廣泛關於一種維持在含錳(III)離子之電解質的硫酸溶液中之硫酸濃度的方法，該方法其步驟包括：

- a)從該電解槽將一部分電解質移出至一附屬桶；
- b)於該附屬桶中處理該經移出的電解質部分以從該電解質部分移除水分；及
- c)讓該經處理的電解質部分返回該電解槽；

其中在該經處理的電解質部分中之水分係經移除或減低。

【圖式簡單說明】

【0029】

圖 1 描出根據本發明之電解系統的圖式。

【實施方式】

【0030】如於本文中所描述，本發明廣泛關於一種在含錳(III)離子電解質的硫酸溶液中之維持硫酸濃度的方法，該方法包含下列步驟：

- a)從該電解槽將一部分電解質移出至一附屬桶；
- b)於該附屬桶中處理該經移出的電解質部分以移除；
- c)讓該經處理的電解質部分返回該電解槽；

其中在該經處理的電解質部分中之水分係經移除或減低。

【0031】本發明採用從該電解槽移出一部分電解質及將其供給進封閉的附屬桶中進行處理以移除水分之方法。

【0032】如上所述，由於需要高硫酸濃度，從大氣吸收水分可導致酸含量隨著時間逐漸稀釋及亦導致蝕刻性能減低。此問題的程度會隨著週圍空氣條件(濕度及溫度)而改變，因此亦具季節性，而在熱、潮溼氣候時將遭遇到更多問題。如於本文中所描述般，從電解質溶液移除水分可讓該電解質溶液恢復高硫酸濃度。

【0033】如例如在 Pearson 等人的美國專利公開案號 2013/0186862 中所描述般，可藉由在電解槽中於至少一種酸中氧化一含錳(II)離子之電解質溶液來製備一含錳(III)離子的電解質，其中該電解槽包含一陽極及一陰極，在該陽極與陰極間施加一電流，其中該專利其內容全文於此以參考方式併入本文。

【0034】在較佳的具體實例中，緊密地監視該電解質溶液及特別是在該電解槽中的硫酸濃度，以便硫酸濃度及其它電解質浴構成物保持在該方法的較佳範圍。也就是說，如於本文中所描述，想要該硫酸濃度維持在較佳至少 8 莫耳濃度，更佳為在約 9 至約 15 莫耳濃度間。爲了好的塑膠蝕刻，需要至少約 12M 的硫酸濃度以提供快速蝕刻，其亦具有減低錳離子在該浴中的溶解度效應及錳離子於操作溫度下在該浴中的最大溶解度係約 0.08M。因此，若硫酸係存在於該電解質中的唯一酸時，該硫酸濃度選擇性但是較佳為維持在約 12 至 13M 間的程度。

【0035】在某些例子中，可想要以另一種鎂離子更可溶的酸置換一部分硫酸，諸如甲烷磺酸或甲烷二磺酸。在此例子中，該電解質可包括至少 8M 硫酸及約 0M 至約 6M 甲烷磺酸或甲烷二磺酸，較佳為約 1M 至約 6M 甲烷磺酸。

【0036】當在該電解質中的硫酸濃度減少至約 8M 左右時，依電解質的組成物而定，從該電解槽將一部分電解質移出至附屬桶進行處理以移除水分，因此將在該溶液中的硫酸濃度恢復至想要的程度。

【0037】處理該經移出的電解質部分一段能將硫酸濃度恢復至想要的程度所需要之時期，及此部分將依在該浴電解質中想要的硫酸濃度和該電解質已經消耗的硫酸濃度程度而定。在較佳的具體實例中，對該電解質進行處理約 1 分鐘至約 30 分鐘，更佳為約 5 至約 20 分鐘，直到在該經移出的部分中之硫酸已經達成想要的濃度。之後，可讓現時已恢復的浴電解質返回該主電解槽。

【0038】如上所述，該附屬桶係一封閉槽。一旦將一部分電解質移出至附屬桶，可在該封閉的附屬桶中於電解質溶液表面上方供給乾氣體。雖然可在本發明之實行上使用任何乾氣體，空氣由於其較低成本及一般可獲得性而通常較佳。乾氣體係一種具有水蒸氣的蒸氣分壓低於在欲處理的溶液中之水分壓的氣體。此外，亦要注意的是，諸如氮的乾氣體具有更高成本和由於可能窒息的潛在安全性問題。因此，該乾氣體注入物較佳為乾空氣注入物。

【0039】此外，該乾空氣來源可來自除濕器單元或可係壓縮空氣。壓縮空氣係許多工廠方便的乾空氣來源且通常容易獲得。因為壓縮會壓迫氣體水分，壓縮空氣本質上比週圍空氣更乾燥。對最小化濕度來說，壓縮空氣亦可在使用前通過乾燥劑艙(desiccant chamber)以進一步減低濕度。合適的去濕劑將由熟習該項技術者知曉及尤其可包括矽凝膠、氫氧化鈉及氯化鈣。

【0040】從乾空氣來源通過乾空氣注入口將乾空氣供給進該封閉的附屬桶中。該乾空氣的溫度典型維持在約 15 至約 30℃ 間，更佳為約 20 至 25℃，及具有初始濕度少於約 15%，更佳為少於約 5%，以從蝕刻劑浴移除水及控制在該浴中的水分吸收。

【0041】一旦該空氣在該封閉的附屬桶中通過電解質表面上方以從該電解質溶液吸收水分，現時的濕空氣可從該封閉的附屬桶經由空氣排出口移除而將濕空氣攜出該附屬桶。可將該空氣排出物排出至抽出導管，以便經由正常抽出從該系統移除濕空氣。因此，不需要強迫抽出濕空氣，此允許使用更低體積的乾空氣。

【0042】再者，使用合適尺寸的封閉附屬桶，此係選擇性，但是較佳為小於主生產槽，此可最小化及可能消除定期移除該蝕刻浴之需求。亦高度想要的是，從附屬桶移除水分的速率與在生產槽中之水分吸收速率相配或超過其。因此，進一步考慮到可以連續基礎或以分批方法操作該附屬桶。

【0043】在某些錳(III)電解槽系統中，需要再生槽或至少較佳為維持該蝕刻劑於電解槽中之 Mn(III) 含量及防止 Mn(II) 離子積聚。因此，若存在有再生槽時，要考量的是，可對該再生槽使用再補充或以單一步驟維持在該電解質中的 Mn(III) 含量及從該電解質移除水以恢復該電解質之硫酸含量二者。在可供選擇的情況中，可對維持或再補充電解質的 Mn(III) 含量及對從電解質移除水使用分別的桶或槽。

【0044】如在圖 1 中所顯示，本發明的電解系統典型包含一電解槽，其包含一與電解質溶液 6 接觸的陰極 2；及一與電解質溶液 6 接觸的陽極 4。

【0045】如於本文中所描述，該電解質溶液 6 在一硫酸及選擇性一額外選自於由甲烷磺酸、甲烷二磺酸及其組合所組成之群的酸之溶液中包含錳(III)離子。該電解質溶液初始包括一於強酸中包含錳(II)離子之電解質溶液，其中該錳(II)離子會氧化成錳(III)離子。因此，一旦該電解質已經氧化而在硫酸中形成亞穩的錳(III)離子錯合物，可將可電鍍塑膠浸入該亞穩的錯合物中一段時間以蝕刻該可電鍍塑膠表面。該塑膠於該電解質中的浸入時間較佳為在約 10 至約 30 分鐘間。

【0046】之後，一旦該電解質浴 6 吸取水分及在該電解質溶液中之硫酸濃度被稀釋至某些程度時，可將至少一部分電解質浴循環至附屬桶 8 進行處理。因此，該電解質經由溶液注入口 10 進入封閉的附屬桶 8 中及讓該經處理的電解質經由溶液排出口 12 返回在該電解槽中的

電解質浴 6。乾空氣從乾空氣來源 16 經由乾空氣注入口 14 進入附屬桶 8 中。一旦乾空氣在附屬桶 8 中通過電解質溶液表面上方，經由乾空氣排出口 18 移除現時的濕空氣。

【0047】使用來從溶液移除水分的附屬桶 8 可係一乾空氣將通過溶液表面上方的封閉槽。任擇地，其可包括增加該溶液與乾空氣接觸的表面積之工具，例如，讓該電解質通過串接式托盤系統或將該溶液噴灑進該乾空氣環境中。此等實施例將增加蒸發速率，此造成僅需要有非常小的附屬桶。

【0048】本發明人已發現當該蝕刻溶液係於 65-70℃ 間時，該蝕刻溶液以每平方公尺的蝕刻溶液表面積約 70 克/小時之速率吸收水分。本發明人發現當該蝕刻溶液係在 65-70℃ 間時，使用乾空氣可以每平方公尺的蝕刻溶液表面積最高 400 克/小時之速率從類似的蝕刻溶液蒸發水分。

【0049】將可電鍍塑膠浸入該在硫酸中包含亞穩的錳(III)離子錯合物之電解質中，並將其溫度維持在 30 至 80℃ 間。蝕刻速率隨著溫度增加及低於 50℃ 時變慢。溫度上限係由欲蝕刻的塑膠本質決定。大於 70℃ 時 ABS 開始變形，因此在較佳的具體實例中，特別是當蝕刻 ABS 材料時，將電解質的溫度維持在約 50 至約 70℃ 間。

【0050】以此方式進行蝕刻的物件可使用習知用於電鍍塑膠的預處理來進行隨後的電鍍，或可使用該塑膠之經蝕刻的表面來提高塗料、漆或其它表面塗佈物的黏附力。

【0051】可使用在本文所描述之包括錳(III)與強硫酸的電解槽之陽極與陰極可包含多種材料。該陰極可包含選自於由下列所組成之群的材料：鉑、鍍鉑鈦、鈮、塗佈氧化鈮的鈦及鉛。在一個較佳具體實例中，該陰極包含鉑或鍍鉑鈦。在另一個較佳具體實例中，該陰極包含鉛。

【0052】該陽極亦可包含鍍鉑鈦、鉑、氧化鈮/鈮、鈮、摻雜硼的鑽石、或任何其它合適的材料。但是，雖然錳(III)離子與強硫酸(即，8-15 莫耳濃度)的組合可蝕刻 ABS 塑膠，該蝕刻劑亦對某些生產錳(III)離子所需要的電極非常具侵蝕性。特別是，具有鈦基材的陽極可由該蝕刻劑快速降解。其它陽極材料包括玻璃態碳、網狀玻璃態碳及編織碳纖維陽極、和鉛及合適的鉛合金，如例如由 Pearson 等人描述在美國專利公開案號 2013/0186862 中，其內容全文於此以參考方式併入本文。

【0053】可施加在電解槽中的電流密度部分由在所選擇的陽極材料上之氧過電壓限制。至於實施例，在鍍鉑鈦陽極的情況中，電流密度大於大約 0.4 安培/平方公寸，陽極的電位足夠高而釋放出氧。這時候，錳(II)離子轉換至錳(III)離子的效率下降，因此任何電流密度的進一步增加係浪費。再者，在產生較高電流密度所需要的較高過電壓下操作該陽極趨向於在陽極表面處產生二氧化錳而非錳(III)離子。

【0054】此外，對有效率產生錳(III)離子來說，與陰極面積比較通常需要使用較大的陽極面積。較佳的是，

陽極對陰極的面積比率係至少約 10：1。通過這種方式，陰極可直接浸入電解質中而不需要具有隔離槽。雖然該方法可使用隔離槽安排進行工作，但此將引進不需要的複雜性及費用。

【0055】因此，由此可見本發明描述出一種能以一致且有效率的方式維持用以蝕刻 ABS 及 ABS/PC 塑膠的鎢(III)浴電解質溶液之硫酸含量的經改良的方法。

【符號說明】

【0056】

- 2 陰極
- 4 陽極
- 6 電解質溶液或電解質溶浴
- 8 附屬桶
- 10 溶液注入口
- 12 溶液排出口
- 14 乾空氣注入口
- 16 乾空氣來源
- 18 乾空氣排出口

I636122

發明摘要

※ 申請案號：105131464

※ 申請日：105/09/30

G09K 13/04 (2006.01)

G23C 18/24 (2006.01)

H05K 3/18 (2006.01)

※IPC 分類：*H05K 3/38* (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

蝕刻浴處理

TREATMENT OF ETCH BATHS

【中文】

一種維持在含錳(III)離子之電解質的硫酸溶液中之硫酸濃度的方法。該方法包括步驟 a)從該電解槽將一部分電解質移出至一附屬桶；b)在該附屬桶中處理該經移出的電解質部分，以從該電解質部分移除水分；及 c)讓該經處理的電解質部分返回該電解槽。該經移出的電解質部分係藉由在附屬桶中讓乾氣體通過該電解質表面上方以從該電解質吸收水分及恢復在該電解質中的硫酸濃度而進行處理。

【英文】

A method of maintaining a concentration of sulfuric acid in an electrolyte comprising manganese(III) ions in a solution of sulfuric acid. The method includes the steps of a) removing a portion of the electrolyte from the electrolytic cell to an annex tank; b) treating the removed portion of the electrolyte in the annex tank to remove moisture from the portion of the electrolyte; and c) returning the treated portion of the electrolyte to the electrolytic cell. The removed portion of the electrolyte is treated by passing a dry gas over the surface of the electrolyte in the annex tank to absorb moisture from the electrolyte and restore the concentration of sulfuric acid in the electrolyte.

圖式

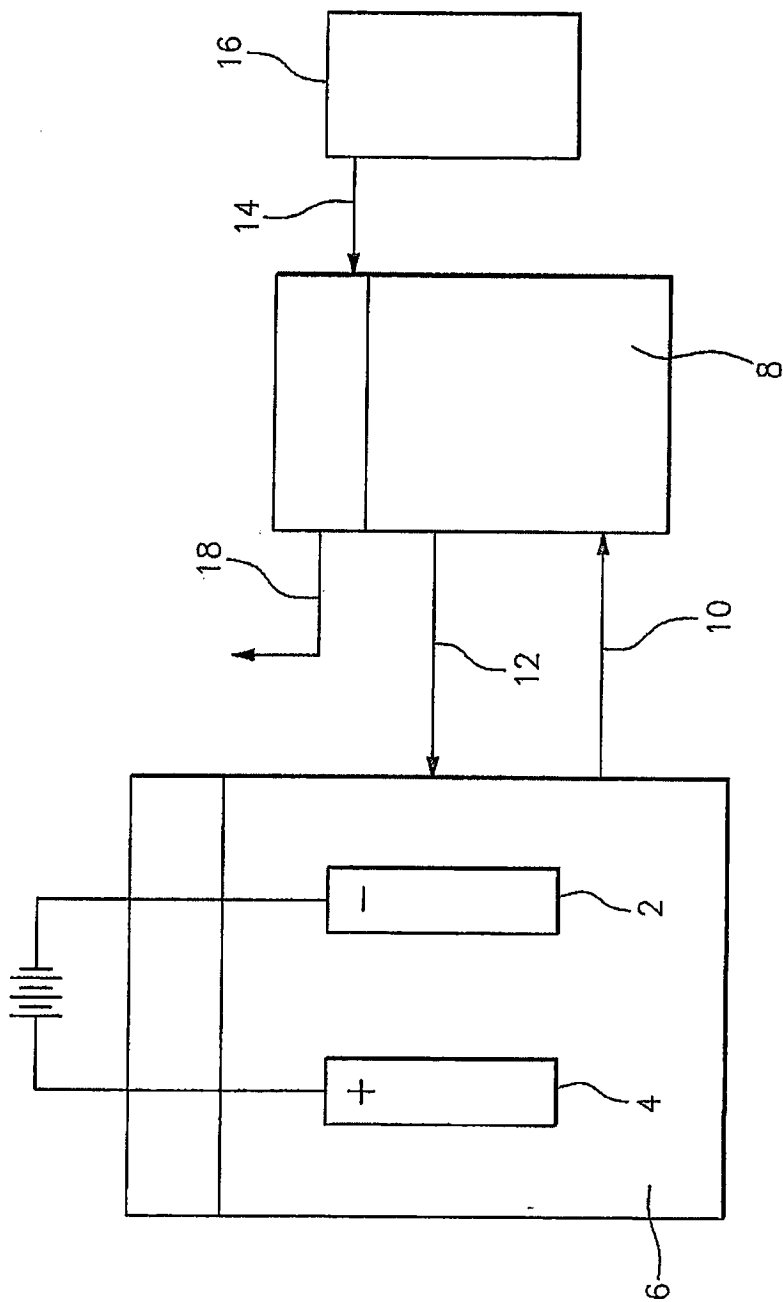


圖 1

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 2 陰 極
- 4 陽 極
- 6 電 解 質 溶 液
- 8 附 屬 桶
- 10 溶 液 注 入 口
- 12 溶 液 排 出 口
- 14 乾 空 氣 注 入 口
- 16 乾 空 氣 來 源
- 18 乾 空 氣 排 出 口

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種在含錳(III)離子之電解質的硫酸溶液中維持硫酸濃度的方法，該方法其步驟包括：
 - a) 從電解槽將該電解質的一部分移出至一實質上封閉的附屬桶；
 - b) 在該實質上封閉的附屬桶中供給乾氣體，來處理該經移出之電解質部分，以從該電解質部分移除水分，其中該乾氣體的水蒸氣分壓低於在要被處理的該經移出之電解質部分中之水蒸氣分壓；及
 - c) 讓該經處理的電解質部分返回該電解槽；其中在該經處理的電解質部分中之水分係經移除或減低。
2. 如請求項 1 之方法，其中該經移出之電解質部分係藉由在該實質上封閉的附屬桶中讓該乾氣體通過該電解質的表面上方而進行處理。
3. 如請求項 2 之方法，其中該乾氣體係經由乾氣體注入口供給在該表面上方。
4. 如請求項 2 之方法，其中該實質上封閉的附屬桶進一步包含一氣體排出口，當該乾氣體通過該電解質表面上方及吸收水分時，可藉此從該實質上封閉的附屬桶移除充滿水分的氣體。
5. 如請求項 4 之方法，其中該乾氣體係乾空氣。
6. 如請求項 2 之方法，其中該乾氣體的溫度係在約 15 至約 30℃ 間。
7. 如請求項 2 之方法，其中該乾氣體在其剛進入該實質

- 上封閉的附屬桶中時具有濕度低於約 15%。
- 8.如請求項 7 之方法，其中該乾氣體在其剛進入該實質上封閉的附屬桶中時具有濕度低於約 10%。
 - 9.如請求項 1 之方法，其中步驟 b)係以連續基礎進行。
 - 10.如請求項 1 之方法，其中步驟 b)係以分批基礎進行。
 - 11.如請求項 1 之方法，其中該含錳(III)離子之電解質係藉由在一電解槽中於至少一種酸中氧化一包含錳(II)離子溶液的電解質而製備，其中該電解槽包含一陽極及一陰極；在該陽極與該陰極間施加一電流；及氧化該電解質以形成錳(III)離子。
 - 12.如請求項 1 之方法，更在步驟 a)前包含監視於該電解質中該至少一種酸濃度的步驟。
 - 13.如請求項 1 之方法，其中步驟 b)係進行一段時間以從該電解質移除水分及恢復在該電解質中的硫酸濃度。
 - 14.如請求項 13 之方法，其中該一段時間係在約 1 至約 30 分鐘間之範圍。
 - 15.如請求項 13 之方法，其中該硫酸濃度係恢復到至少約 8 莫耳濃度。
 - 16.如請求項 15 之方法，其中該硫酸濃度係恢復到約 12 至約 13 莫耳濃度間。
 - 17.如請求項 8 之方法，其中該乾氣體係在進入該實質上封閉的附屬桶前通過一乾燥劑艙(desiccant chamber)。