



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 178 347**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
07.09.88

(51) Int. Cl.⁴ : **C 23 F 1/46**

(21) Anmeldenummer : **84112630.3**

(22) Anmeldetag : **19.10.84**

(54) **Verfahren zum automatischen Regenerieren von Kupferchlorid-Ätzlösungen.**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
23.04.86 Patentblatt 86/17

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **07.09.88 Patentblatt 88/36**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT DE FR GB

(56) Entgegenhaltungen :
DE-A- 2 156 699

DE-A- 2 537 757

FR-A- 2 022 757

GB-A- 955 000

US-A- 3 880 685

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, Nr. 2, 10. Januar 1983, Seiten 160-161, Nr. 7189a, Columbus, Ohio, US;
V.P. BAZALEI u.a.: "Regeneration of copper(II) chloride pickling solutions" & IZV. SEV.-KAVK. NAUCHN. TSENTRA VYSSH. SHK., TEKH. NAUKI 1982, (1), 84-6
Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(73) Patentinhaber : **IBM DEUTSCHLAND GMBH**
Pascalstrasse 100
D-7000 Stuttgart 80 (DE)
DE
International Business Machines Corporation
Old Orchard Road
Armonk, N.Y. 10504 (US)
FR GB AT

(72) Erfinder : **Bissinger, Werner Dieter**
Dresdener Strasse 25
D-7032 Sindelfingen (DE)

(74) Vertreter : **Kreidler, Eva-Maria, Dr. rer. nat.**
Schönaicher Strasse 220
D-7030 Böblingen (DE)

EP 0 178 347 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingegangen, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum automatischen Regenerieren von Kupferchlorid-Ätlösungen, bei dem Ätzmittel aus der Ätzkammer abgezogen und in einer gesonderten Regeneriereinheit mit Wasserstoffperoxid und Salzsäure regeneriert, mit Wasser verdünnt und dann wieder der Ätzkammer zugeführt wird.

- 5 Es ist bekannt, daß gedruckte Schaltungen durch Ätzen von mit Kupfer bzw. mit einer Kupferlegierung kaschierten Isolierstoffplatten mit einer salzauren Kupfer(II)chlorid-Lösung hergestellt werden können. Nachteilig an der Verwendung einer Kupferchloridlösung als Ätzmittel ist jedoch, daß diese sich schnell erschöpft und ständig regeneriert werden muß, um annehmbare Ätzzeiten zu gewährleisten. Das während des Ätzens von Kupfer mit Kupfer(II)chlorid gebildete Kupfer(I)chlorid nach der Gleichung

10



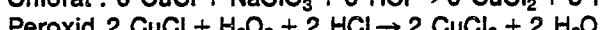
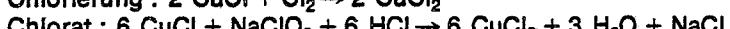
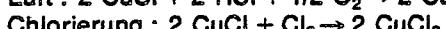
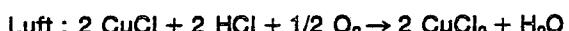
muß während der Regenerationsphase durch die Zugabe eines geeigneten Oxidationsmittels wieder zu Kupfer(II)chlorid aufoxidiert werden. Als am häufigsten verwendete Oxidationsmittel kommen entweder Pressluft, die durch Fritten am Boden eines Standbehälters zugeführt werden kann (DE-C 12 07 183), oder Chlorgas (US-A 3 083 129 und DE-C 16 21 437), oder Natriumchlorat (DE-C 12 25 465), oder Wasserstoffperoxid und Salzsäure (DE-C 18 07 414 und Z. Elektronik, 1969 Heft 11, Seiten 335 und 336, «Moderne Ätzverfahren für Druckschaltungen») in Frage.

15

Bei dem zuletzt beschriebenen Verfahren werden die wässrigen Lösungen von Wasserstoffperoxid und Salzsäure über die Messung des Redoxpotentials in die Ätzmaschine zudosiert. Bei Potentialänderung erfolgt gemäß DE-C 18 07 414 die Dosierung in der Weise, daß das erste, den Salzsäurezufluß regelnde Ventil deutlich vor dem zweiten, den H₂O₂-Zufluß regelnden Ventil geöffnet und deutlich nach dem H₂O₂-Ventil geschlossen wird, wodurch gewährleistet ist, daß immer ein HCl-Überschuß in der Lösung vorhanden ist. Außerdem ist dem Ausführungsbeispiel der deutschen Patentschrift entsprechenden US-Patentschrift 3 880 685 zu entnehmen, daß die Ätlösung eine 10 %ige Konzentration an HCl aufweist, was einer Konzentration von 120 g/l HCl bei 20 °C entspricht. Bei Zugabe von H₂O₂ zu einer so stark sauren Lösung findet keine Zersetzung desselben statt.

In vereinfachter Darstellung finden bei der Regeneration mit den zuvor beschriebenen Oxidationsmitteln folgende Reaktionen statt:

30



35

Eine Regenerierung der verbrauchten Ätlösung kann gemäß DE-C 20 08 766 auch mit sauerstoffhaltigem Gas und Rückgewinnung des geätzten Kupfers durch Elektrolyse erfolgen. Unter den zuvor beschriebenen Regenerationsverfahren war bisher das Peroxid-Verfahren aus Kostengründen und wegen seiner hohen Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute das günstigste.

40

Aus der DE-A 2 156 699 ist ein Verfahren zum automatischen Regenerieren von Kupfer-Ätzmitteln bekannt, in dem zur Aufoxidation von Kupfer(I)chlorid zu Kupfer(II)chlorid H₂O₂ und HCl eingesetzt werden. Gemäß diesem Verfahren wird bei Feststellung eines bestimmten Ätzmittelverbrauchs dem Kreislauf zunächst eine dem Verbrauch entsprechende Menge Wasserstoffperoxid und erst nach einer Pause die zugehörige voreingestellte Menge Salzsäure zugegeben. Aufgrund dieser Verfahrensführung hat sich das Peroxid bereits mit dem Ätzmittel in der Ätzkammer vermischt, bevor die Salzsäure in den Kreislauf eintritt. Durch dieses zeitliche Nacheinander der Peroxid- und Salzsäurezugabe soll der gesamte Kreislauf und die Ätzkammer als Reaktionstank ausgenutzt werden. Diese Verfahrensführung kann jedoch nur eingehalten werden, wenn das Ätzmittel von sich aus eine hohe Salzsäurekonzentration aufweist, um eine Zersetzung des zugegebenen Peroxids zu vermeiden. Die auf dieses Verfahren ausgelegte Vorrichtung ist gekennzeichnet durch die Einschaltung eines Venturirohres auf der Druckseite einer Pumpe zwischen Zulauf und Ablauf zu bzw. von der Ätzkammer und mindestens zwei Sauganschlüssen und Magnetventile zu Vorratsbehältern für Wasserstoffperoxid bzw. Salzsäure. Die Vorrichtung wird in der Weise betrieben, daß Peroxid und Salzsäure in zeitlichem Nacheinander dem Ätzmittel zudosiert werden.

55

Aus DE-A 2 942 504 ist eine Kupfer(II)chlorid-haltige Ätlösung für das Ätzen von Kupfer auf Leiterplatten bekannt, die anstelle von Salzsäure ein Alkalichlorid insbesondere Kaliumchlorid, als Komplexbildner verwendet. Dort ist beschrieben, daß sich die Ätlösung in einfacher Weise durch Einleiten von Luft regenerieren läßt. Dieses Verfahren läßt sich zwar im Laboratoriumsmaßstab durchführen, ist aber wegen der sehr niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit und der für die Regeneration benötigten hohen Luftvolumina in großtechnischem Maßstab beispielsweise bei Plattenzahlen > 1 000 pro Tag, wirtschaftlich nicht durchführbar. Nachteilig ist auch, daß die Lufoxidation ein Filtrieren des dabei gebildeten Kupfer(II)hydroxids erfordert, aus dem durch Lösen in Säure und anschließende

Elektrolyse Kupfer in metallischer Form gewonnen werden kann. Dieses Verfahren läßt sich nicht in einem geschlossenen Kreislauf verwirklichen, weil das in Form von Kupferhydroxid anfallende Kupfer aus der Ätzlösung schlecht filtrierbar ist.

- Ausgehend von diesem Stand der Technik ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Regenerieren erschöpfter Kupferchlorid-Ätzlösungen anzugeben, das kontinuierlich und vollautomatisch durchführbar ist und praktisch mit 100 %igem Wirkungsgrad arbeitet. Das erfindungsgemäße Regenerationsverfahren verwendet für die Regenerierung Wasserstoffperoxid und Salzsäure, wobei die Salzsäurekonzentration in der Ätzlösung sehr niedrig gehalten wird und die fehlenden Chloridionen durch Zugabe von Natriumchlorid und Aufrechterhaltung einer konstanten Natriumchloridkonzentration in der Ätzlösung bereitgestellt werden.

- Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Regeneriererverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem Oxidationsreaktor oder statischen Mischer eine der zu regenerierenden Kupfer(I)ionen-Konzentration entsprechende Menge Wasserstoffperoxid mit der stoechiometrischen Menge Salzsäure zu unterchloriger Säure umgesetzt wird und diese unmittelbar danach mit der zu regenerierenden Ätzlösung, welche eine Salzsäurekonzentration unter 20 ml/l 32%iger HCl aufweist und Natriumchlorid als Komplexbildner enthält, zusammengeführt wird.

- Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen niedergelegt. Die Erfindung umfaßt auch eine Regeneriervorrichtung zur Durchführung der automatischen Regenerierung von Kupferchlorid-Ätzlösungen.

- Das erfindungsgemäße Verfahren, mit dem die durch Ätzen von Kupfer mit Kupfer(I)ionen angeregerte Kupfer(II)chlorid-Ätzlösung kontinuierlich regeneriert werden kann, wird anhand der Figuren 1 bis 4 und der speziellen Beschreibung näher erläutert.

Es stellen dar :

- Fig. 1 die bei der Regenerierung von Kupfer(I)chlorid im Oxidationsreaktor ablaufenden chemischen Reaktionen ;

Fig. 2 eine Ausführungsform des Oxidationsreaktors ;

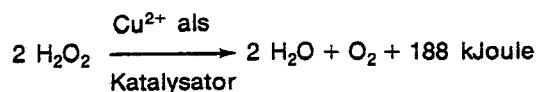
Fig. 3 eine Regeneriereeinheit mit der Zudosierung von Natriumchlorid nach dem « Salzkorbprinzip » ;

Fig. 4 eine Regeneriereeinheit mit der Zudosierung von Natriumchlorid nach dem « Salztankprinzip ».

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Ätzen und Regenerieren in gesonderten Vorrichtungen vorgenommen, wobei die Ätzlösung zwischen beiden Vorrichtungen kontinuierlich und mit hoher Geschwindigkeit im Kreislauf geführt wird. Das Volumen des Regeneriertanks ist dabei wesentlich größer ausgelegt als das des Ätzers, so daß im Bedarfsfalle mehrere Ätzer an dieselbe Regeneriereinheit angeschlossen werden können.

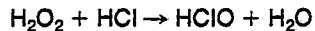
- Beim Ätzen mit Kupfer(II)chlorid entsteht nach der Gleichung : $Cu + CuCl_2 \rightarrow 2 CuCl$ Kupfer(I)chlorid, das im Ätzbad praktisch unlöslich ist und durch die Ausbildung eines inhibierenden Films auf der Oberfläche des zu ätzenden Kupfers bereits bei geringer Konzentration die Ätzgeschwindigkeit der Ätzlösung merklich verlangsamt. Es ist deshalb erwünscht, die beim Ätzvorgang entstehende Kupfer(I)chlorid-Menge möglichst niedrig zu halten, bzw. das Kupfer(I)chlorid rasch wieder zu Kupfer(II)chlorid zu oxidieren. Das Kupfer(I)chlorid kann in den Ätzlösungen zwar durch Chloridionen komplex in Lösung gehalten werden, wobei diese gemäß dem Stand der Technik durch Gehalte der Ätzlösung an konzentrierter Salzsäure von größer 200 ml/l bereitgestellt werden. Nachteilig an diesen stark salzauren Lösungen ist jedoch, daß die Lebensdauer der Ätzmaschinen und Regeneriereinheiten herabgesetzt und auch die Qualität des geätzten Leiterzugbildes durch Unterätzungen beeinträchtigt wird, was vor allem bei den heute erwünschten Leiterzugbreiten von kleiner 100 µm nicht mehr tolerierbar ist. Der Salzsäuregehalt der Kupferchlorid-Ätzlösungen soll deshalb gemäß der Erfindung auf Gehalte unter etwa 30 ml HCl 32 %ig/l abgesenkt und das fehlende Chlorid in Form von Natriumchlorid zugegeben werden. Dieses erhöht die Ätzraten der Ätzlösungen wesentlich mehr als die zuvor genannten hohen Salzsäuregehalte. Bei hohen Natriumchloridgehalten kann die Ätzlösung durch die starke Bindung des einwertigen Kupfers in Form des $[CuCl_2]$ -Komplexes auch wesentlich mehr Cu^{1+} aufnehmen als dies bei stark salzauren Lösungen der Fall wäre. Beispielsweise kann mit einer Ätzlösung mit einem Natriumchloridgehalt von etwa 3 Mol/l noch bei einem Kupfer(I)-Gehalt von etwa 20 g/l zufriedenstellend geätzt werden. Daß der Gehalt der Ätzlösungen an Salzsäure im erfindungsgemäßen Verfahren nicht ganz auf Null gesenkt werden kann, wie es beispielsweise in der DE-A 29 42 504 beschrieben ist, ist darauf zurückzuführen, daß anstelle des dort beschriebenen Regenerierverfahrens durch Einleiten von Luft hier mit Wasserstoffperoxid regeneriert wird, welches sich bei zu niedriger Salzsäurekonzentration der Ätzlösung sofort zersetzt. Dieses Verfahren ist, wie bereits eingangs ausgeführt, in großtechnischem Maßstab wesentlich effektiver als das Regenerieren durch Einleiten von Luft.

- Bisher (DE-C 18 07 414) wurde das zur Regenerierung der Ätzlösung benötigte Wasserstoffperoxid direkt der Ätzlösung zudosiert. Hierbei war eine hohe Salzsäurekonzentration der Ätzlösung unerlässlich, weil sich bei niedriger Salzsäurekonzentration das H_2O_2 unter dem katalytischen Einfluß der Kupfer(II)ionen entsprechend der Gleichung :



sofort zersetzt. Um diese katalytische Zersetzung zu unterbinden, läßt man erfindungsgemäß das H₂O₂ mit der für die Reaktion benötigten Mindestmenge an Salzsäure unmittelbar vor Zugabe zu der zu regenerierenden Ätzlösung entsprechend der Gleichung :

5



reagieren. Durch die unterchlorige Säure, die sehr instabil ist, wird das Kupfer(I)chlorid im Oxidationsreaktor unmittelbar nach ihrer Entstehung nach folgender Reaktionsgleichung :

10



praktisch mit 100 %igem Wirkungsgrad zu Kupfer(II)chlorid aufoxidiert. Das zur Verdünnung der Ätzlösung auf die gewünschte Konzentration benötigte Wasser wird der Regeneriereinheit (Fig. 3) bzw. dem Salztank (Fig. 4) über eine separate Leitung zugeführt.

15

In Fig. 1 sind die bei der Oxidation ablaufenden chemischen Reaktionen formelmäßig dargestellt. In Fig. 2 ist ein Oxidationsreaktor dargestellt, in dem die in Fig. 1 angegebenen Reaktionen ablaufen. Die Kupfer(I)chloridhaltige Ätzlösung strömt durch das zentrale Rohr. Über die seitlichen Leitungen werden Wasserstoffperoxid und Salzsäure in der Weise zudosiert, daß sie kurz vor dem Zusammentreffen mit der zu regenerierenden Ätzlösung zu unterchloriger Säure und Wasser reagieren. In der Ätzlösung reagieren dann, wie im unteren Teil des Oxidationsreaktors formelmäßig dargestellt ist, zwei Moleküle Kupfer(I)chlorid mit einem Molekül der gebildeten unterchlorigen Säure und einem Molekül Salzsäure zu zwei Molekülen Kupfer(II)chlorid und Wasser. Durch die rechts außen eingezeichnete Leitung wird Wasser zudosiert, um die gewünschte Konzentration der Ätzlösung an Kupfer(II)ionen ständig aufrechtzuerhalten.

20

Nach dem Zusammentreffen von H₂O₂, HCl und der zu regenerierenden Ätzlösung ist eine freie Fallstrecke für die Ätzlösung bis zu ihrem Eintritt in die Regeneriereinheit 2 vorgesehen. Es ist auch vorteilhaft, zwischen dem Vorratsbehälter 9 für H₂O₂ und dem Oxidationsreaktor 12 eine Unterbrechung anzurufen (nicht dargestellt). Anstelle des beschriebenen Oxidationsreaktors kann für die Umsetzung von H₂O₂ und HCl und die Aufoxidation des Kupfer(I)chlorids mit HClO auch ein statischer Mischer verwendet werden.

25

Für ein kontinuierliches Verfahren ist die automatische Führung der zuvor beschriebenen Oxidation von Kupfer(I)ionen zu Kupfer(II)ionen Voraussetzung.

Die für das Ätzen von Kupfer mit Kupfer(II)chlorid-Lösungen günstigsten Konzentrationen der Badbestandteile wurden aufgrund von Versuchen ermittelt.

30

	Mol/l	g/l
40	Cu ²⁺	1,5 95 g/l Cu° ≈ 256 g/l CuCl ₂ · 2 H ₂ O
	Cu ¹⁺	0,063-0,095 4 - 6
45	HCl	0,10 3,6 ≈ 10 ml/l 32%iger HCl
	NaCl	3,6 4,0 (Salztank) (Salzkorb)

50

Temperatur T : 45-55 °C.

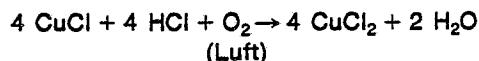
Die Cu²⁺-Ionenkonzentration der Ätzlösung kann im Bereich von 80 bis 170 g/l schwanken. Die höchste Ätzrate, die für die Herstellung von Feinleiterzügen erwünscht ist, wird bei einer Konzentration von 95 g/l Cu²⁺ erreicht. Die Konzentration der Ätzlösung wird dann auf ± 1 g/l konstant gehalten.

Die Cu¹⁺-Ionenkonzentration sollte in einem Bereich von 4-6 g/l liegen. Es wäre zwar einfacher die Ätzlösung vollständig aufoxidieren, d. h. [Cu¹⁺] = 0. Ein kleiner Anteil an Kupfer(I)ionen in der Ätzlösung ist aber erwünscht, weil einwertiges Kupfer als « Flankenschutz » wirkt. Darunter versteht man, daß die Seitenwände der aus dem Kupfer herausgeätzten Leiterzugbahnen mit einem schützenden, gelartigen Film überzogen werden, der eine stärkere Unterätzung der Leiterzüge verhindert. Es wurde festgestellt, daß sich nur mit HCl-armen, nicht vollständig ausregeniereten Kupferchlorid-Ätzlösungen Leiterplatten mit feinsten Linien herstellen lassen. (s. a. DE-C 18 07 414).

Der Gehalt an 32 %iger Salzsäure kann zwischen 8 und 20 ml pro Liter Ätzlösung schwanken. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß Ätzlösungen gemäß dem Stand der Technik 200 ml/l und darüber an konzentrierter Salzsäure enthalten. Durch den hohen Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten Ätzlösun-

gen an Natriumchlorid können, wie bereits zuvor ausgeführt, größere Mengen Cu¹⁺ komplex in Lösung gehalten werden, so daß mit Kupfer(II)chlorid-Ätlösungen mit einem Gehalt von bis zu 20 g/l Cu¹⁺ noch in befriedigender Weise geätzt werden kann.

- Zur Regenerierung der zuvor beschriebenen Ätlösungen bei deren Anreicherung an Kupfer(I)chlorid
- 5 werden gemäß der Erfindung Wasserstoffperoxid und Salzsäure verwendet. Theoretisch errechnet sich ein Verbrauch von 1,36 l 35 %igem Wasserstoffperoxid, 3,1 l 32 %iger HCl, 2,4 kg Natriumchlorid (Salzkorbprinzip) bzw. 2,15 kg Natriumchlorid (Salztankprinzip) und 5,7 l Wasser für die Regenerierung von 1 kg Kupfer. Aus den zuvor angegebenen Mengen ergibt sich ein Verhältnis der Zudosierung von H₂O₂ : H₂O : HCl = 1 : 4,2 : 2,3.
- 10 Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß diese Werte theoretisch berechnet wurden und Verluste durch Absaugen und die Nebenreaktion



- 15 auftreten.
- Die praktischen Werte für die Zudosierung müssen daher beim Einfahren der Anlage ermittelt werden. Im Betrieb wird dann, wie nachfolgend beschrieben wird, nur die Zugabe an Oxidationsmittel mit einer Redoxelektrode gesteuert, während Salzsäure und Wasser in berechneten Mengen aus den
- 20 Dosiertanks zufließen.

In den Figuren 3 und 4 sind Regeneriervorrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Nach Fig. 3 ist ein Ätzer 1 an eine Regeneriereinheit 2 angeschlossen. Die Vorratsbehälter 9, 10 und 11 sind für Wasserstoffperoxid, Salzsäure und Wasser vorgesehen. Die zu regenerierend Ätlösung wird dem Oxidationsreaktor 12 zugeführt. Gemäß Fig. 3 erstrecken sich Leitungen von den Vorratsbehältern 9, 10 und 11 zum Oxidationsreaktor 12. Über einen Regler 5 steuert eine Redoxelektrode (Sensor) 4 in Abhängigkeit von dem gemessenen Potential das Öffnen des Magnetventils 6, damit die genau erforderliche Menge an Wasserstoffperoxid dem Oxidationsreaktor zufließt. Über den Regler 5 werden auch die Magnetventile 7 und 8 betätigt, damit Salzsäure und Wasser in berechneten Mengen aus den Dosiertanks 10 und 11 dem Oxidationsreaktor 12 zufließen. Anstelle der

30 Magnetventile können für die Dosierung auch Dosierpumpen eingesetzt werden. In der Regeneriereinheit 2 ist ein Salzkorb 3a angeordnet, in dem stets festes Natriumchlorid vorhanden ist. Die Ätlösung strömt mit konstanter Durchlaufgeschwindigkeit durch die Messzelle (Sensor) 4. Die Pumpe 13 sorgt dafür, daß das regenerierte Ätlösung zurück zur Ätzvorrichtung geführt wird. Überschüssige, durch den Ätz- und Regenerierprozeß sich ständig neu bildende Ätlösung fließt über einen Überlauf in den Überlaufbehälter

35 14. Die überschüssige Ätlösung wird zur Rückgewinnung von Kupfer an eine Kupferhütte verkauft.

Gemäß Fig. 4 ist anstelle des offenen Salzkorbs in der Regeneriereinheit 2 ein geschlossener Salztank 3b vorgesehen. Wasser wird dann vom Vorratsbehälter 11 nicht in den Oxidationsreaktor 12, sondern direkt in den Salztank 3b zudosiert. Von dort ist ein Überlauf zur Regeneriereinheit 2 vorgesehen.

Zur Steuerung der Chemikalienzugabe zu der zu regenerierenden Ätlösung, d. h. zur Einhaltung der zuvor beschriebenen vorteilhaften Konzentrationen der Chemikalien wird eine Redoxelektrode verwendet, mit der das angestrebte Ziel mit großer Genauigkeit erreicht werden kann. Es wird das Redoxpotential gemessen, das sich zwischen dem Halbelement Au, Cu²⁺/Cu⁺ und einer Vergleichselektrode, z. B. einer Kalomelektrode, einstellt. Dieses Potential ist abhängig vom Konzentrationsverhältnis (Aktivitätsverhältnis) Cu²⁺ : Cu⁺, wobei jedoch nicht reine Redoxpotentiale gemessen werden, sondern ein Mischpotential, das auch vom Natriumchloridgehalt der Ätlösung und von der Flüssigkeitsströmung V, mit der die Ätlösung durch den Sensor fließt, abhängig ist.

Die NERNST'sche Gleichung für die Potentialeinstellung lautet dann in vereinfachter Form :

50

$$\varepsilon = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} + \{f[\text{NaCl}] + f(V)\}$$

Wenn die Temperatur, der Natriumchloridgehalt und V konstant gehalten werden, ist das Redoxpotential nur noch von Cu²⁺ und Cu⁺ abhängig :

$$\varepsilon = f(\text{Cu}^{2+} : \text{Cu}^+)$$

Die konstante Durchlaufgeschwindigkeit durch die Meßzelle wird dadurch erreicht, daß eine kleine Menge Ätlösung aus der Regeneriereinheit 2 kontinuierlich in einem Nebenkreislauf durch die Meßzelle (Sensor 4), der ein Reduzierventil und ein Durchflußmesser vorgeschaltet sind (nicht dargestellt), zirkuliert. Die Natriumchloridkonzentration wird dadurch konstant gehalten, daß entweder mit einer an Natriumchlorid gesättigten Lösung oder mit einer Lösung, deren Konzentration zwar unter dem Sättigungsgrad liegt aber konstant ist, gearbeitet wird. Eine an Natriumchlorid gesättigte Ätlösung wird dadurch erhalten, daß in der Regeneriereinheit 2 ein Salzkorb 3a angeordnet wird, in dem stets festes

Natriumchlorid vorhanden ist (Fig. 3). Die den Salzkorb durchströmende Ätzlösung nimmt bis zu ihrem Sättigungsgrad etwa 4 Mol/l Natriumchlorid auf, was 234 g/l Natriumchlorid entspricht.

- In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird zur Einstellung und Aufrechterhaltung einer konstanten Natriumchloridkonzentration ein Salztank 3b verwendet, dessen Inhalt von der Regeneriereinheit 2 getrennt ist. Am Boden des geschlossenen Salztanks 3b (Fig. 4) befindet sich festes Natriumchlorid. Zur Einstellung der gewünschten Konzentration an Natriumchlorid in der Ätzlösung wird bei dieser Ausgestaltung das Wasser aus dem Vorratsbehälter 11 nicht wie beim Salzkorbprinzip (Fig. 3) der Regeneriereinheit direkt, sondern dem Salztank 3b zudosiert. Über einen Überlauf gelangt dann gesättigte Kochsalzlösung in die Regeneriereinheit 2 (Fig. 4). Nach diesem Prinzip kann in der Ätzlösung ebenfalls eine konstante Natriumchlorid-Konzentration eingestellt werden. Sie liegt bei etwa 3,6 Mol/l Natriumchlorid, was 212 g/l Natriumchlorid entspricht und ist damit etwas niedriger als die einer gesättigten Kochsalzlösung. Die Ätzgeschwindigkeit wird dadurch nur geringfügig erniedrigt. Vorteilhaft an dieser Ausführungsform ist, daß z. B. bei vorübergehender Stilllegung der Anlage, in den Rohrleitungen kein Natriumchlorid auskristallisieren kann, was bei gesättigter Kochsalzlösung der Fall sein könnte. Die Temperatur der Regenerieranlage wird über einen Wärmeaustauscher (nicht dargestellt) auf einem Wert im Bereich von 45-55 °C mit einer Genauigkeit von ± 1 °C konstant gehalten.

- Wenn, wie zuvor beschrieben, Natriumchloridkonzentration, Durchlaufgeschwindigkeit V durch die Meßzelle (Sensor 4) und Temperatur konstant gehalten werden, dann ist das Redoxpotential nur noch von dem Verhältnis $Cu^{2+} : Cu^+$ abhängig. Das Potential der Elektrode wird positiv, wenn die Konzentration von Cu^{2+} steigt und erreicht einen Maximalwert, wenn die Konzentration der Kupfer(I)ionen = 0 ist. Es ist jedoch erwünscht, die Kupfer(I)ionen nicht vollständig zu Kupfer(II)ionen aufzuoxidieren, weil einwertiges Kupfer einer Unterätzung der Leiterzugbahnen durch Flankenschutz entgegenwirkt und damit das Ätzen viel feinerer Leiterzugmuster ermöglicht. Es wurde auch festgestellt, daß die Änderung des Redoxpotentials im Bereich kleiner Kupfer(I)ionen-Konzentrationen viel stärker ist als bei höheren Konzentrationen. Zwischen 2 und 5 g/l Cu^{1+} beträgt die Potentialdifferenz z. B. immer 26,5 mV. Es ist daher günstig, die Badzusammensetzung in diesem Bereich mit Hilfe des Redoxpotentials zu regeln. Da sich der Wert der Potentialdifferenz von 26,5 mV aber mit der Kupfer(II)ionenkonzentration und der Temperatur verschiebt, muß man zu einer genauen Regelung der Oxidation von Cu^+ zu Cu^{2+} die Temperatur in engen Grenzen halten.

- In der Praxis wird die Potentialdifferenz über einen Verstärker auf einem Meßgerät angezeigt und mit einem Schreiber aufgezeichnet. Das Meßgerät ist mit einem Fühler versehen, der entsprechend der Potentialdifferenz in der Ätzlösung vom Zeiger des Meßgeräts passiert wird. Dabei wird ein Magnetventil geöffnet, bzw. eine Dosierpumpe betätigt, um Wasserstoffperoxid aus einem Vorratsbehälter in den Oxidationsreaktor über der Regenerieranlage zudosieren. Salzsäure und Wasser werden in berechneten Mengen zudosiert.

- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, in großtechnischem Maßstab verbrauchte Kupferchlorid-Ätzlösungen zu regenerieren. Hierzu werden in bekannter Weise Wasserstoffperoxid und Salzsäure verwendet. Die Ätzlösungen enthalten aber sehr viel weniger Salzsäure als bisher bekannte Ätzlösungen. Tatsächlich wird Salzsäure nur in der Menge zudosiert, die stöchiometrisch zu Umsatz mit Wasserstoffperoxid zu unterchloriger Säure erforderlich ist. Die Aktivität des Ätzbades wird durch Zugabe von Natriumchlorid wesentlich erhöht.

45 Patentansprüche

1. Verfahren zum automatischen Regenerieren von Kupferchlorid-Ätzlösungen, bei dem Ätzmittel aus der Ätkammer abgezogen und in einer gesonderten Regeneriereinheit mit Wasserstoffperoxid und Salzsäure regeneriert, mit Wasser verdünnt und dann wieder der Ätkammer zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Oxidationsreaktor oder statischen Mischer eine der zu regenerierenden Kupfer(I)ionen-Konzentration entsprechende Menge Wasserstoffperoxid mit der stoechiometrischen Menge Salzsäure zu unterchloriger Säure umgesetzt wird und diese unmittelbar danach mit der zu regenerierenden Ätzlösung, welche eine Salzsäurekonzentration unter 20 ml/l 32 %iger HCl aufweist und Natriumchlorid als Komplexbildner enthält, zusammengeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Wasserstoffperoxids über das Redoxpotential des Ätzmittels geregelt wird und Salzsäure und Wasser in berechneten Mengen zudosiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der Regenerationsmittel derart gesteuert wird, daß die Kupfer(I)ionen-Konzentration zwischen 2 und 5 g/l gehalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzsäurekonzentration des Ätzmittels zwischen 8 und 10 ml/l 32 %iger HCl gehalten wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzmittel an Natriumchlorid gesättigt ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sättigungskonzentration des Ätzmittels an Natriumchlorid in der Weise aufrechterhalten wird, daß bei der Zudosierung der

berechneten Mengen Wasser in die Regeneriereinheit festes Natriumchlorid in einem Salzkorb in derselben in Lösung geht.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumchloridkonzentration auf einem konstanten Wert gehalten wird.

5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumchloridkonzentration auf einem Wert von 3,6 Mol/l gehalten wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Natriumchloridkonzentration des Ätzmittels von 3,6 Mol/l in der Weise aufrechterhalten wird, daß bei Zudosierung der berechneten Menge Wasser zu einem von der Regeneriereinheit getrennten Salztank festes Natriumchlorid in Lösung geht und gesättigte Kochsalzlösung über einen Überlauf in die Regeneriereinheit gelangt.

10 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Ätzmittels zwischen 45 und 55 °C gehalten wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch das Regenerieren und Zudosieren von Wasser die Gesamtkonzentration des Ätzmittels auf folgenden Werten gehalten wird :

15 1,5 Mol/l CuCl₂ × 2 H₂O ;

2-5 g/l Cu⁺ ;

4 Mol/l NaCl (Salzkorb) oder

3,6 Mol/l NaCl (Salztank) und

20 8-20 ml/l 32 %iger HCl.

12. Regenerierzvorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den vorhergehenden Ansprüchen, bestehend aus Vorratsbehältern für Wasserstoffperoxid (9), Salzsäure (10) und Wasser (11), wobei eine Redoxelektrode (4) die Zugabe von Wasserstoffperoxid steuert und für die Zudosierung berechneter Mengen Salzsäure und Wasser Magnetventile (7, 8) oder Dosierpumpen vorgesehen sind, dadurch gekennzeichnet,

25 a) daß die Vorratsbehälter (9, 10) über Verbindungsleitungen und Magnetventile (6, 7) oder Dosierpumpen mit einem Oxidationsreaktor (12) verbunden sind, dem die zu regenerierende Ätlösung aus der Ätzvorrichtung (1) zugeführt wird ;

30 b) daß in dem Oxidationsreaktor ein inneres Rohr für den Durchfluß der zu regenerierenden Ätlösung vorgesehen ist, in dem die Zuleitungen für H₂O₂ und HCl aufeinandertreffen und das unterhalb des Reaktionsbereiches beider Komponenten endet ;

c) daß der Oxidationsreaktor (12) an eine Regeneriereinheit (2) angeschlossen ist, die eine Verbindungsleitung mit einer Pumpe (13) zurück zur Ätzvorrichtung (1) und einen Überlauf zu einem

35 Überlaufbehälter (14) aufweist ;

da) daß in der Regeneriereinheit (2) ein offener Salzkorb (3a) für die Aufnahme von festem Natriumchlorid angeordnet ist und für die Zudosierung von berechneten Mengen Wasser eine Leitung mit Magnetventil (8) oder Dosierpumpe zu der Regeneriereinheit vorgesehen ist, oder

40 db) daß neben der Regeneriereinheit (2) ein Salztank (3b) für die Aufnahme von festem Natriumchlorid angeordnet ist und für die Zudosierung von berechneten Mengen Wasser eine Leitung zu dem Salztank und ein Überlauf von diesem zur Regeneriereinheit (2) vorgesehen sind.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Redoxelektrode (Sensor 4) in einem Nebenkreislauf zwischen der Regeneriereinheit (2) und der Verbindungsleitung zum Ätzer (1) vorgesehen ist, welche über einen Regler (5) die Zugabe von H₂O₂ steuert.

45

Claims

1. A process for automatically regenerating copper chloride etch solutions, wherein the etchant is withdrawn from the etch chamber and regenerated in a separate regeneration unit by means of hydrogen peroxide and hydrochloric acid, diluted with water and then fed back to the etch chamber, characterized in that in an oxidation reactor or a static mixer, a quantity of hydrogen peroxide corresponding to the copper(I) ion concentration to be regenerated is converted by means of the stoichiometric quantity of hydrochloric acid into hypochlorous acid, said hypochlorous acid being combined immediately

55 afterwards with the etch solution to be regenerated which contains a hydrochloric acid concentration of less than 20 ml/l of 32 % HCl and sodium chloride as a complexing agent.

2. The process according to claim 1, characterized in that the addition of the hydrogen peroxide is controlled by the redox potential of the etchant, and hydrochloric acid and water are added in computed quantities.

60 3. The process according to claim 2, characterized in that the addition of the regenerating agent is controlled such that the copper(I) ion concentration is kept between 2 and 5 g/l.

4. The process according to claim 1, characterized in that the hydrochloric acid concentration of the etchant is kept between 8 and 10 ml/l of 32 % HCl.

65 5. The process according to claim 1, characterized in that the etchant is saturated with sodium chloride.

6. The process according to claim 5, characterized in that the saturation concentration of sodium chloride in the etchant is maintained such that when the computed quantities of water are added in the regeneration unit, solid sodium chloride dissolves in a salt basket within said unit.

5 7. The process according to claim 1, characterized in that the sodium chloride concentration is kept at a constant value.

8. The process according to claim 7, characterized in that the sodium chloride concentration is kept at a value of 3.6 mol/l.

9. The process according to claims 7 and 8, characterized in that a sodium chloride concentration of 10 the etchant of 3.6 mol/l is maintained such that when the computed quantity of water is added, solid sodium chloride dissolves in a salt tank separated from the regeneration unit, and saturated sodium chloride solution reaches the regeneration unit through an overflow.

10 10. The process according to claim 1, characterized in that the temperature of the etchant is kept between 45 and 55 °C.

11. The process according to claim 1, characterized in that by regenerating and adding water, the 15 total concentration of the etchant is kept at the following values :

1.5 mol/l CuCl₂.2 H₂O ;

2.5 g/l Cu⁺ ;

4 mol/l NaCl (salt basket) or

20 3.6 mol/l NaCl (salt basket) and
8-20 ml/l of 32 % HCl.

12. A regeneration system for implementing the process according to any one of the preceding 25 claims, comprising storage tanks for hydrogen peroxide (9), hydrochloric acids (10) and water (11), a redox electrode (4) controlling the addition of hydrogen peroxide, and solenoid valves (7, 8) or dosing pumps for adding computed quantities of hydrochloric acid and water, characterized in that

a) the storage tanks (9, 10) are connected through connecting lines and solenoid valves (6, 7) or dosing pumps to an oxidation reactor (12) receiving the etch solution to be regenerated from the etch system (1) ;

30 b) the oxidation reactor comprises an internal tube for passing the etch solution to be regenerated, the supply lines for H₂O₂ and HCl merging in said tube, and said tube terminating below the reaction range of H₂O₂ and HCl ;

c) the oxidation reactor (12) is connected to a regeneration unit (2) which includes a connecting line with a pump (13) back to the etch system (1) and an overflow to an overflow tank (14) ;

35 d) the regeneration unit (2) includes an open salt basket (3a) for receiving the solid sodium chloride, and a line with a solenoid valve (8) or a dosing pump to the regeneration unit is provided for adding computed quantities of water, or

40 db) a salt tank (3b) is positioned adjacent to the regeneration unit (2) for receiving solid sodium chloride, and a line to the salt tank and an overflow from said tank to the regeneration unit (2) are provided for adding computed quantities of water.

13. The system according to claim 12, characterized in that a redox electrode (sensor 4) is provided in a secondary circuit between the regeneration unit (2) and the connecting line to the etch system, which controls the addition of H₂O₂ through a control means (5).

45

Revendications

1. Procédé pour la régénération automatique de solutions d'attaque chimique à base de chlorure de cuivre dans lequel l'agent d'attaque est évacué de la chambre d'attaque et régénéré dans une unité de 50 régénération séparée à l'aide de peroxyde d'hydrogène et d'acide chlorhydrique, dilué par l'eau et renvoyé dans la chambre d'attaque, caractérisé en ce que, dans un réacteur d'oxydation ou dans un mélangeur statique, on fait réagir une quantité de peroxyde d'hydrogène correspondant à la concentration en ions cuivreux à régénérer avec la quantité stoechiométrique d'acide chlorhydrique, avec formation d'acide hypochloreux qu'on envoie ensuite immédiatement dans la solution d'attaque à régénérer, qui est à une concentration en acide chlorhydrique inférieure à 20 ml d'HCl à 32 % par litre et contient du chlorure de sodium en tant qu'agent complexant.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'arrivée de peroxyde d'hydrogène est réglée par le potentiel d'oxydo-réduction de l'agent d'attaque et en ce que l'acide chlorhydrique et l'eau sont introduits en quantités calculées.

60 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'alimentation en agent régénérant est réglée de manière que la concentration en ions cuivreux se maintienne entre 2 et 5 g/l.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en acide chlorhydrique de l'agent d'attaque est maintenue entre 8 et 10 ml d'HCl à 32 % par litre.

65 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent d'attaque est saturé en chlorure de sodium.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on maintient l'agent d'attaque à la concentration de saturation en chlorure de sodium en ce que, à l'introduction de la quantité calculée d'eau dans l'unité de régénération, du chlorure de sodium solide contenu dans un panier de sel passe en solution dans cette eau.
- 5 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on maintient constante la concentration en chlorure de sodium.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on maintient la concentration en chlorure de sodium au niveau de 3,6 mol/l.
9. Procédé selon les revendications 7 et 8, caractérisé en ce que l'on maintient l'agent d'attaque à une concentration en chlorure de sodium de 3,6 mole/l en ce que, à l'introduction de la quantité d'eau calculée dans un réservoir de sel séparé de l'unité de régénération, du chlorure de sodium solide passe en solution et une saumure saturée passe par l'intermédiaire d'un conduit de trop-plein dans l'unité de régénération.
- 10 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de l'agent d'attaque est maintenue entre 45 et 55 °C.
11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, par la régénération et par l'introduction d'eau, la concentration globale de l'agent d'attaque est maintenue aux valeurs suivantes :
- 15 20 1,5 mol/l de CuCl₂, 2 H₂O ;
2 à 5 g/l de Cu⁺ ;
4 mol/l de NaCl (panier de sel) ou bien
3,6 mol/l de NaCl (réservoir de sel) et
8 à 20 ml d'HCl à 32 % par litre.
- 25 12. Appareil de régénération pour la mise en œuvre du procédé selon les revendications qui précèdent, consistant en réservoirs pour la peroxyde d'hydrogène (9), l'acide chlorhydrique (10) et l'eau (11), avec une électrode d'oxydo-réduction (4) qui commande l'arrivée du peroxyde d'hydrogène et des vannes magnétiques (7, 8) ou des pompes doseuses prévues pour l'introduction des quantités calculées d'acide chlorhydrique et d'eau, caractérisé en ce que
- 30 a) les réservoirs (9, 10) sont reliés par des conduits de liaison et des vannes magnétiques (6, 7) ou des pompes à un réacteur d'oxydation (12) dans lequel la solution d'attaque à régénérer est introduite, en provenance de l'appareil d'attaque (1) ;
b) dans le réacteur d'oxydation, un tube intérieur est prévu pour le passage en écoulement de la solution d'attaque à régénérer, tube dans lequel des conduits d'alimentation en H₂O₂ et HCl se
- 35 35 rencontrent, et qui se termine au-dessous de la région dans laquelle les deux composants réagissent ;
c) le réacteur d'oxydation (12) est relié à une unité de régénération (2) équipée d'un conduit de liaison avec une pompe (13) retournant à l'appareil d'attaque (1) et d'un conduit de trop-plein menant vers un réservoir de débordement (14) ;
da) dans l'unité de régénération (2), un panier de sel ouvert (3a) a été disposé pour le logement de
- 40 40 chlorure de sodium solide et un conduit avec une vanne magnétique (8) ou pompe doseuse conduisant à l'unité de régénération a été prévu pour l'introduction de quantités calculées d'eau, ou bien
db) à côté de l'unité de régénération, on a disposé un réservoir de sel (3b) pour le logement de chlorure de sodium solide, et on a prévu un conduit menant au réservoir de sel et un conduit de trop-plein menant du réservoir de sel à l'unité de régénération (2) pour l'introduction des quantités calculées d'eau.
- 45 45 13. Appareillage selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'une électrode d'oxydo-réduction (détecteur 4) est prévue dans un circuit auxiliaire entre l'unité de régénération (2) et le conduit de liaison à l'appareil d'attaque (1), électrode qui commande, par l'intermédiaire d'un régulateur (5), l'introduction d'H₂O₂.

50

55

60

65

0 178 347

REAKTIONSABLAUF IM
OXIDATIONS-REAKTOR

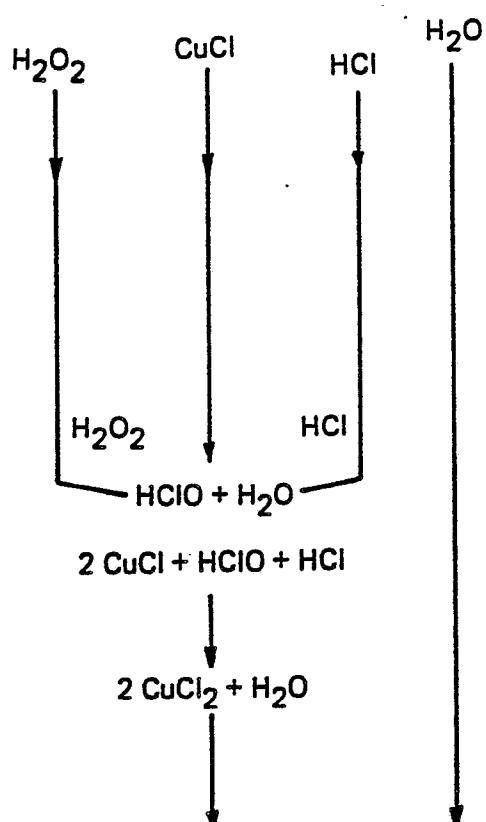


FIG. 1

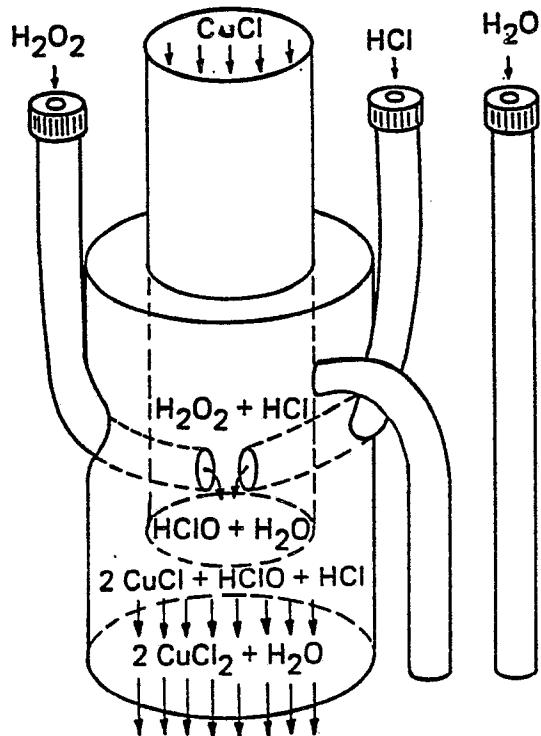


FIG. 2

