

[19] Patents Registry
The Hong Kong Special Administrative Region
香港特別行政區
專利註冊處

[11] 1237381 B
CN 106661738 B

[12] **STANDARD PATENT (R) SPECIFICATION**
轉錄標準專利說明書

[21] Application no. 申請編號
17111505.6

[51] Int. Cl.
C23F 1/18 (2006.01)

[22] Date of filing 提交日期
08.11.2017

[54] OXIDATION OF COPPER IN A COPPER ETCHING SOLUTION BY THE USE OF OXYGEN AND/OR AIR AS AN
OXIDIZING AGENT
通過使用氧氣和/或空氣作為氧化劑在銅蝕刻溶液中氧化銅

[30] Priority 優先權 01.04.2014 EP 14163061.6	
[43] Date of publication of application 申請發表日期 13.04.2018	
[45] Date of publication of grant of patent 批予專利的發表日期 11.12.2020	
[86] International application no. 國際申請編號 PCT/EP2015/057166	
[87] International publication no. and date 國際申請發表編號及日期 WO2015/150448 08.10.2015	
CN Application no. & date 中國專利申請編號及日期 CN 201580017483.9 01.04.2015	
CN Publication no. & date 中國專利申請發表編號及日期 CN 106661738 10.05.2017	
Date of grant in designated patent office 指定專利當局批予專利日期 19.11.2019	

[73] Proprietor 專利所有人 SIGMA ENGINEERING AB 西格瑪工程集團 Box 2097 S-650 02 Karlstad SWEDEN	
[72] Inventor 發明人 ANDERSSON, Mats 馬茨 安德森	
[74] Agent and / or address for service 代理人及/或送達地址 AWA ASIA LIMITED Suite 1411, 14/F Leighton Centre 77 Leighton Road, Causeway Bay HONG KONG	



(21)申请号 201580017483.9

(22)申请日 2015.04.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106661738 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据
14163061.6 2014.04.01 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/057166 2015.04.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/150448 EN 2015.10.08

(73)专利权人 西格玛工程集团
地址 瑞典卡尔斯塔德

(72)发明人 马茨·安德森

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 胡秋玲 郑霞

(51)Int.Cl.

C23F 1/18(2006.01)

(56)对比文件

US 3306792 ,1967.02.28,
GB 1142024 ,1969.02.05,
CN 1082511 A,1994.02.23,
CN 102912375 A,2013.02.06,
DE 2942504 A1,1979.10.19,
CN 102730742 A,2012.10.17,
CN 102942278 A,2013.02.27,
JP 59222583 A,1984.12.14,
EP 0304687 A2,1989.03.01,
DE 19700470 A1,1998.07.16,
DE 102006037084 A1,2007.05.16,
CN 101215062 A,2008.07.09,
CN 101717111 A,2010.06.02,
CN 103011253 A,2013.04.03,

审查员 肖峰

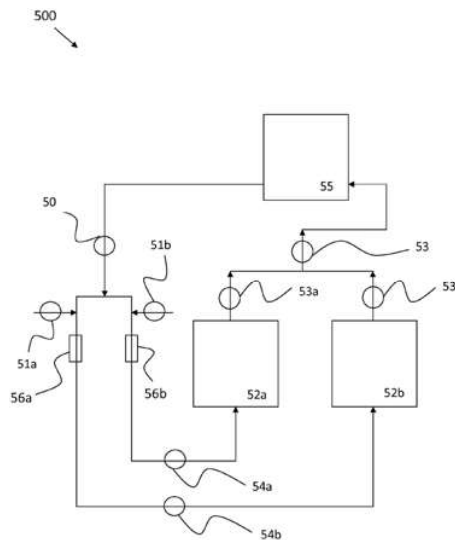
权利要求书3页 说明书13页 附图6页

(54)发明名称

通过使用氧气和/或空气作为氧化剂在铜蚀刻溶液中氧化铜

(57)摘要

本发明涉及通过使用氧气和/或空气作为氧化剂、在铜蚀刻溶液中氧化铜的工艺,该工艺包括以下步骤:a)将氧化剂引入包含 Cl^- 和 Cu^+ 的酸性还原的铜蚀刻溶液中,b)搅拌在步骤a)中获得的溶液,并且从而允许反应 $2\text{Cu}^+ + 1/2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 发生,从而产生氧化的铜蚀刻溶液,氧化的铜蚀刻溶液包含比还原的铜蚀刻溶液少的 Cu^+ 。本发明的优点是,本发明至少在氧化的速度和蚀刻的品质方面提供改进的工艺。



1. 一种在铜蚀刻溶液中氧化铜的工艺, 通过使用氧气和/或空气作为氧化剂 (21, 31, 41, 51a, 51b), 所述工艺包括以下步骤:

a) 将所述氧化剂引入包含 Cl^- 和 Cu^+ 的酸性还原的铜蚀刻溶液中;

b) 搅拌在步骤a) 中获得的所述溶液; 并且

从而允许反应 $2\text{Cu}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 发生, 从而产生氧化的铜蚀刻溶液 (23, 33, 43, 53a, 53b), 所述氧化的铜蚀刻溶液 (23, 33, 43, 53a, 53b) 包含比所述还原的铜蚀刻溶液 (20, 30, 40, 50) 少的 Cu^+ ,

其中所述还原的铜蚀刻溶液包含在从81g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0.01g/L至20g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从0.01mol/L至1mol/L的范围内的浓度的 $\text{HCl}(\text{aq})$ 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

2. 根据权利要求1所述的工艺, 其中, 在铜蚀刻溶液中氧化铜的所述工艺是在包括由进料管道流体地连接的蚀刻机 (45, 55) 和氧化反应器 (22, 32, 42, 52a, 52b) 的系统中。

3. 根据权利要求2所述的工艺, 其中, 所述氧化剂被引入到在所述进料管道中包含 Cl^- 和 Cu^+ 的所述酸性还原的铜蚀刻溶液中。

4. 根据权利要求2或3所述的工艺, 其中, 在步骤a) 中获得的所述溶液在所述氧化反应器中被搅拌。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的工艺, 其中, 所述步骤b) 通过至少一个搅拌器来进行。

6. 根据权利要求4所述的工艺, 其中, 所述步骤b) 通过至少一个搅拌器来进行。

7. 根据权利要求5所述的工艺, 其中, 所述步骤b) 通过叶轮来进行。

8. 根据权利要求6所述的工艺, 其中, 所述步骤b) 通过叶轮来进行。

9. 根据权利要求2-3和6-8中任一项所述的工艺, 其中, 所述工艺还包括使所述氧化剂与所述酸性还原的铜蚀刻溶液在所述进料管道中混合的步骤。

10. 根据权利要求4所述的工艺, 其中, 所述工艺还包括使所述氧化剂与所述酸性还原的铜蚀刻溶液在所述进料管道中混合的步骤。

11. 根据权利要求5所述的工艺, 其中, 所述工艺还包括使所述氧化剂与所述酸性还原的铜蚀刻溶液在所述进料管道中混合的步骤。

12. 根据权利要求1-3、6-8和10-11中任一项所述的工艺, 其中, 所述还原的铜蚀刻溶液和所述氧化的铜蚀刻溶液分别地具有在从20°C至60°C的温度。

13. 根据权利要求4所述的工艺, 其中, 所述还原的铜蚀刻溶液和所述氧化的铜蚀刻溶液分别地具有在从20°C至60°C的范围内的温度。

14. 根据权利要求5所述的工艺, 其中, 所述还原的铜蚀刻溶液和所述氧化的铜蚀刻溶液分别地具有在从20°C至60°C的范围内的温度。

15. 根据权利要求9所述的工艺, 其中, 所述还原的铜蚀刻溶液和所述氧化的铜蚀刻溶液分别地具有在从20°C至60°C的范围内的温度。

16. 根据权利要求12所述的工艺, 其中, 所述还原的铜蚀刻溶液和所述氧化的铜蚀刻溶液分别地具有在从45°C至55°C的范围内的温度。

17. 根据权利要求13-15中任一项所述的工艺, 其中, 所述还原的铜蚀刻溶液和所述氧化的铜蚀刻溶液分别地具有在从45°C至55°C的范围内的温度。

18. 根据权利要求16所述的工艺, 其中, 所述还原的铜蚀刻溶液和所述氧化的铜蚀刻溶液分别地具有50°C的温度。

19. 根据权利要求17所述的工艺, 其中, 所述还原的铜蚀刻溶液和所述氧化的铜蚀刻溶液分别地具有50°C的温度。

20. 根据权利要求1-3、6-8、10-11、13-16和18-19中任一项所述的工艺, 其中, 所述氧化的铜蚀刻溶液包含在从80g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0g/L至19.5g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从0.01mol/L至1mol/L的范围内的浓度的 HCl (aq) 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

21. 根据权利要求4所述的工艺, 其中, 所述氧化的铜蚀刻溶液包含在从80g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0g/L至19.5g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从0.01mol/L至1mol/L的范围内的浓度的 HCl (aq) 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

22. 根据权利要求5所述的工艺, 其中, 所述氧化的铜蚀刻溶液包含在从80g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0g/L至19.5g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从0.01mol/L至1mol/L的范围内的浓度的 HCl (aq) 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

23. 根据权利要求9所述的工艺, 其中, 所述氧化的铜蚀刻溶液包含在从80g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0g/L至19.5g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从0.01mol/L至1mol/L的范围内的浓度的 HCl (aq) 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

24. 根据权利要求12所述的工艺, 其中, 所述氧化的铜蚀刻溶液包含在从80g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0g/L至19.5g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从0.01mol/L至1mol/L的范围内的浓度的 HCl (aq) 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

25. 根据权利要求17所述的工艺, 其中, 所述氧化的铜蚀刻溶液包含在从80g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0g/L至19.5g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从0.01mol/L至1mol/L的范围内的浓度的 HCl (aq) 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

26. 一种氧化的铜蚀刻溶液, 通过根据权利要求1至25中任一项所述的工艺可获得。

27. 一种印刷电路板, 通过使用权利要求26所述的氧化的铜蚀刻溶液蚀刻可获得。

28. 权利要求26的氧化的铜蚀刻溶液用于蚀刻印刷电路板的用途。

29. 一种用于氧化铜蚀刻溶液的系统, 允许反应

$2\text{Cu}^{+1}/_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 发生, 所述系统包括:

- 蚀刻机 (45, 55), 其具有用于还原的铜蚀刻溶液 (20, 30, 40, 50) 的出口;
- 氧化反应器 (22, 32, 42, 52a, 52b), 其具有用于所述氧化反应器的混合的铜蚀刻溶液 (34, 44, 54a, 54b) 的入口和用于所述氧化反应器的氧化的铜蚀刻溶液 (23, 33, 43, 53a, 53b) 的出口, 所述氧化反应器还包括至少一个搅拌器; 以及

- 进料管道, 其连接在所述蚀刻机的所述出口和所述氧化反应器的所述入口之间, 所述进料管道包括用于为氧气和/或空气的氧化剂 (31, 41, 51a, 51b) 的入口,

其中所述至少一个搅拌器被放置成靠近所述氧化反应器的所述入口。

30. 根据权利要求29所述的系统, 其中, 用于还原的铜蚀刻溶液的所述入口被布置在所述氧化反应器的底部中, 并且用于所述氧化的铜蚀刻溶液的所述出口被布置在所述氧化反应器的顶部处。

31. 根据权利要求29至30中任一项所述的系统, 其中, 所述至少一个搅拌器是叶轮。

32. 根据权利要求29至30中任一项所述的系统,其中,所述氧化反应器还包括内部循环系统,所述内部循环系统包括至少一个泵和至少一个文丘里注射器。

33. 根据权利要求31所述的系统,其中,所述氧化反应器还包括内部循环系统,所述内部循环系统包括至少一个泵和至少一个文丘里注射器。

通过使用氧气和/或空气作为氧化剂在铜蚀刻溶液中氧化铜

[0001] 发明技术领域

[0002] 本发明涉及通过使用氧气和/或空气作为氧化剂在铜蚀刻溶液中氧化铜的工艺, 以及通过该工艺可获得的氧化的铜蚀刻溶液。本发明还涉及通过使用氧化的铜蚀刻溶液蚀刻可获得的印刷电路板, 以及氧化的铜蚀刻溶液的用途。本发明还涉及用于氧化铜蚀刻溶液的系统。

[0003] 背景

[0004] 蚀刻现在是在印刷电路板的生产中通常使用的技术。在印刷电路板的生产中, 基底比如塑料层压板涂覆有导电材料比如铜的层。在铜层的顶部上, 光化学地提供例如有机聚合物的保护层以选择性地覆盖铜层的某些部分。涂覆的基底在蚀刻机被蚀刻, 在蚀刻机中将涂覆的基底暴露于铜蚀刻溶液的连续的流, 从而蚀刻掉铜层的未被保护层覆盖的至少一部分, 使铜层的保护部分未被蚀刻以产生印刷电路板的导电层。

[0005] 在常规的蚀刻工艺中, 氧化剂比如例如过氧化氢、氯酸钠或包括臭氧或氯气的气体, 被用于再氧化蚀刻机中的所使用的铜蚀刻溶液。然而, 这类氧化剂被认为是侵蚀性的化合物, 其负面地影响工作环境以及在更宽泛的角度来看负面地影响环境。

[0006] EP 0048381 B1教导用于再生盐酸氯化铜铜蚀刻溶液的可选择的工艺, 其中, 蚀刻和再生在单独的设备中实现, 铜蚀刻溶液在该单独的设备之间循环。铜蚀刻溶液从蚀刻机中被抽吸并且喷射到容纳氧气的钟形物中。

[0007] 尽管有EP 0048381 B1中的可选择的工艺, 本领域中仍存在对于在铜蚀刻溶液中再生铜的改进的工艺的需求。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明的目的是提供在铜蚀刻溶液中再生铜的改进的工艺, 比如在铜蚀刻溶液中氧化铜的改进的工艺。由于例如环境方面, 合意的氧化剂是氧气和/或空气。

[0010] 本发明人已经惊人地发现比在EP 0048381 B1中所教导的工艺更有效的工艺技术。本发明基于以下概念: 在液体铜蚀刻溶液中产生气态氧化剂的气泡, 以及混合该溶液, 而不是如现有技术中将液体铜蚀刻溶液的液滴喷射到气态氧化剂中。本发明的工艺在至少氧化的速度和蚀刻的品质方面改进。这至少部分地归因于两相之间的传质速率取决于两相之间相接触的面积以及两相各自的密度。本发明人已经发现, 在连续的液相中比在相反情况下提供具有相对高的接触表面的气态气泡更容易且更有效。此外, 气体的密度通常比液体的密度低得多。

[0011] 在混合后, 该工艺通过促进来自氧气和/或空气的氧气传质到液体溶液中, 从而允许氧化反应发生, 而创造性地在氧气和/或空气和还原的铜蚀刻溶液之间提供较大的接触表面。

[0012] 根据本发明的第一方面, 该目的以及其他目的由通过使用氧气和/或空气作为氧化剂在铜蚀刻溶液中氧化铜的工艺来实现, 该工艺包括以下步骤:

[0013] a) 将氧化剂引入包含 Cl^- 和 Cu^+ 的酸性还原的铜蚀刻溶液中;

[0014] b) 搅拌在步骤a) 中获得的溶液; 并且

[0015] 从而允许反应 $2\text{Cu}^+ + 1/2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 发生,从而产生氧化的铜蚀刻溶液,氧化的铜蚀刻溶液包含比还原的铜蚀刻溶液少的 Cu^+ 。

[0016] 在本发明的实例中,提供了通过使用氧气和/或空气作为氧化剂在铜蚀刻溶液中氧化铜的工艺,其中,该工艺包括以下步骤:

[0017] a) 将氧化剂引入包含 Cl^- 和 Cu^+ 的酸性还原的铜蚀刻溶液中;

[0018] b) 混合在步骤a)中获得的溶液;

[0019] 从而允许反应 $2\text{Cu}^+ + 1/2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 发生,从而产生氧化的铜蚀刻溶液,氧化的铜蚀刻溶液包含比还原的铜蚀刻溶液少的 Cu^+ 。

[0020] 氧化的铜蚀刻溶液包含的 Cu^+ 的量低于还原的铜蚀刻溶液中的 Cu^+ 的量。

[0021] 还原的铜蚀刻溶液的pH低于7,允许消耗游离质子即 $\text{H}^+(\text{aq})$ 的反应 $2\text{Cu}^+ + 1/2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 发生。酸性pH通常由 $\text{HCl}(\text{aq})$ 提供。

[0022] 本发明人已经惊人地发现,氧气和/或空气能够在本发明的工艺中被用作氧化剂,尽管以下事实:氧气和空气两者具有大体上低于常规的氧化剂比如过氧化氢、氯酸钠或包括臭氧或氯气的气体的氧化能力。然而,已经发现氧气和/或空气仍然满足本发明工艺的氧化能力的所需要的水平,能够实现合意的工艺蚀刻速度并且满足总工艺条件。

[0023] 替换常规的氧化剂比如过氧化氢和氯酸钠的优点是,可以消除有害气体的存在,从而改进其中这类剂被常规使用的工作环境。因此,可以改进用于维护工作的环境。另外的优点是环境不友好的化合物例如常规的氧化剂本身或其任何衍生物或来自它们的氧化反应的任何副产物的较少排放物。

[0024] 本发明人还已经惊人地发现,本发明的工艺在被蚀刻的印刷电路板的翼部(flang)处提供改进的蚀刻特性。通过使用本发明的工艺,翼部得到比可以通过常规工艺获得的更直的竖直剖面,预示改进的蚀刻因子。因此,印刷电路板的导电部分可以被布置成彼此更接近,而不危害印刷电路板的品质。因此,本发明的工艺可以允许具有可接受的品质的更紧凑的印刷电路板。改进的蚀刻可能至少部分地归因于通过混合促进的铜的改进的氧化。

[0025] 另一优点是氧气和/或空气的氧化剂提供比常规的氧化剂更经济的可选物。相对于将氧化剂作为原材料,成本节约可以是至少80%,比如至少90%。

[0026] 另一优点是,如果盐酸的游离酸的浓度相比于常规的蚀刻溶液中被保持为低的,则存在除去聚积在系统中的过量的铜的整体工艺的可能性。该技术还被描述于WO 2009/008801中。对于术语“铜蚀刻溶液”,在本文中意指包含铜的蚀刻溶液。铜被溶解于蚀刻溶液中并且呈 Cu^+ 和/或 Cu^{2+} 的形式。铜蚀刻溶液是水溶液。

[0027] 对于术语“氧化剂”,在本文中意指比如氧气和/或空气的化合物,其能够从另一原子、离子或分子接受电子。在本发明工艺中,氧气和/或空气在氧化反应(ii): $2\text{Cu}^+ + 1/2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 中充当氧化剂并接受来自 Cu^+ 的电子,从而 Cu^+ 被氧化成 Cu^{2+} 。

[0028] 对于术语“还原的铜蚀刻溶液”,在本文中意指水性铜蚀刻溶液,其中一定量的二价铜离子(Cu^{2+}) 在蚀刻反应(i)中已经被还原成一价铜离子(Cu^+)。还原的铜蚀刻溶液是在氧化反应器上游离开蚀刻机的铜蚀刻溶液。

[0029] 对于术语“氧化的铜蚀刻溶液”,在本文中意指水性铜蚀刻溶液,其中一定量的二价铜离子(Cu^{2+}) 经由氧化反应(ii)已经被氧化成二价铜离子(Cu^{2+})。氧化的铜蚀刻溶液包含

比还原的铜蚀刻溶液低的 Cu^+ 的含量。氧化的铜蚀刻溶液是离开氧化反应器的铜蚀刻溶液。

[0030] 对于术语“混合的溶液”，在本文中意指与氧化剂混合的中间铜蚀刻溶液。在混合的溶液中，氧化剂至少部分地溶解于液相中。混合的溶液通过例如叶轮和/或静态混合器或工业中已知的任何其他混合装置来混合。混合的溶液可以存在于氧化反应器中。混合的溶液还可以存在于进料管道中，在用于氧化剂的进料管道的入口的下游。中间铜蚀刻溶液可以包括氧化的铜蚀刻溶液和还原的铜蚀刻溶液的混合物。中间铜蚀刻溶液包含的 Cu^+ 的含量在还原的铜蚀刻溶液的 Cu^+ 的含量和氧化的铜溶液的 Cu^+ 的含量之间。

[0031] 对于术语“氧化反应器”，在本文中意指连续反应器、管式反应器、或管道或间歇反应器。

[0032] 对于术语“搅拌”，在本文中意指混合的具体类型，即通过搅拌器进行的主动混合。该搅拌可以通过例如进一步减小氧化反应器中氧化剂的气泡的大小来改进气相和液相之间的传质速率。该搅拌器可以增加反应 $2\text{Cu}^+ + 1/2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 的氧化速度。搅拌器可以具体可移动的部分比如挡板，其机械地减小氧化剂的气泡的大小。本发明人已经注意到，通过增加挡板的速度，可以获得较高收率的引入的氧化剂。本发明人相信，步骤b)中的搅拌可能是用于在提供氧化剂的满意的且工业适用的氧化速度上在铜蚀刻溶液中氧化铜的工艺的成功的关键因素。搅拌器可以是工业中已知的任何搅拌器，搅拌器在操作期间可以减小氧化剂的气泡的大小。在某些实例中，在混合期间在蚀刻溶液的液相中形成的氧气气泡的直径可以是至多5mm，比如在从0.001mm至5mm的范围内，或比如在从0.01mm至1mm的范围内。氧气气泡优选地在两相(气相和液相)之间提供大接触表面。优选地，气泡存在于液体本体中，而不是氧气反应器内部的液体表面处。

[0033] 在某些实施方案中，在铜蚀刻溶液中氧化铜的工艺是在包括由进料管道流体地连接的蚀刻机和氧化反应器的系统中。

[0034] 在某些实施方案中，氧化剂被引入在进料管道中包含 Cl^- 和 Cu^+ 的酸性还原的铜蚀刻溶液中。

[0035] 在某些实施方案中，步骤a)中获得的溶液在氧化反应器中搅拌。

[0036] 在某些实施方案中，从氧化反应器中离开的产生的氧化的铜蚀刻溶液包含比从蚀刻机中离开的还原的铜蚀刻溶液少的 Cu^+ 。

[0037] 在某些实施方案中，还原的铜蚀刻溶液包含至少 2.5mol/L 的浓度的 Cl^- 。在其他实施方案中，还原的铜蚀刻溶液包含至少 3mol/L 、比如至少 3.5mol/L 或比如至少 4mol/L 的浓度的 Cl^- 。具有最低的氯离子浓度的优点是确保反应速度保持在较高水平下。

[0038] 在某些实施方案中， Cl^- 来源于铜、铵、碱金属和碱土金属的氯盐以及盐酸。在某些实施方案中，包含 Cl^- 的化合物选自由 HCl 、 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 NH_4Cl 组成的组中。

[0039] 在某些实施方案中，步骤b)通过至少一个搅拌器比如叶轮来进行。

[0040] 在某些实施方案中，该工艺还包括使氧化剂与酸性还原的铜蚀刻溶液在进料管道中混合的步骤。

[0041] 在某些实施方案中，混合通过至少一个静态混合器来进行。

[0042] 在某些实施方案中，氧化反应器中的压力低于进料管道中的压力。

[0043] 在某些实施方案中，步骤a)发生在氧化反应器的上游。

[0044] 在某些实施方案中，步骤b)发生在布置在氧化反应器上游和氧化反应器内部的进

料管道中。

[0045] 在某些实施方案中,发生在氧化反应器上游的步骤b)通过用于获得湍流的至少一个静态混合器来进行,并且其中发生在氧化反应器内部的步骤b)通过用于获得搅动的至少一个叶轮来进行。

[0046] 在某些实施方案中,在进料管道中存在超压,并且其中超压优选地在从0.01巴至15巴的范围内。

[0047] 进料管道中的压力必须超过由氧化反应器中的液体施加在氧化反应器的入口上的压力。所施加的压力取决于存在于氧化反应器中的液体的高度和密度。因此,氧化反应器内部的压力通常低于进料管道内部的压力。增加进料管道中的压力的优点是,氧气在液体中的溶解度增大,从而促进氧化反应。从质量转移的观点来看有利的是,在氧化反应器中的压降之后,小气泡在反应器的整个液体体积中从过饱和的液体中产生。

[0048] 在某些实施方案中,氧化反应器是连续反应器,大小被选择为确保最佳的工艺条件,其允许充分混合以在反应器的整个体积中形成湍流。

[0049] 在某些实施方案中,多个氧化反应器并联联接。在某些实施方案中,多个氧化反应器串联联接。

[0050] 在某些实施方案中,还原的铜蚀刻溶液和氧化的铜蚀刻溶液具有在从20℃至60℃、比如45℃至55℃的范围内的温度、或比如约50℃的温度。混合的溶液、还原的铜蚀刻溶液和氧化的铜蚀刻溶液的温度优选地在从45℃至55℃的范围内,并且更优选地在从50℃至55℃的范围内。一方面,蚀刻反应在低于45℃时变得不合意地慢。另一方面,蚀刻机对高于55℃的温度敏感。然而,氧化反应通过相对高的温度来促进。优选地,溶液的温度在系统中保持在大体上恒定的值。例如,系统的氧化反应器和/或管道可以分离。

[0051] 在某些实施方案中,氧化的铜蚀刻溶液包含在从80g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0g/L至19.5g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从1mol/L至4mol/L的范围内的浓度的 HCl (aq) 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

[0052] 在某些实例中,还原的铜蚀刻溶液包含在从81g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0.5g/L至20g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从1mol/L至4mol/L的范围内的浓度的 HCl (aq) 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

[0053] 在某些实施方案中,还原的铜蚀刻溶液包含在从81g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0.01g/L至20g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从1mol/L至4mol/L的范围内的浓度的 HCl (aq) 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

[0054] 在某些实施方案中,氧化的铜蚀刻溶液包含在从80g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0g/L至19.5g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从0.01mol/L至1mol/L的范围内的浓度的 HCl (aq) 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内、比如在从3.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

[0055] 在某些实例中,还原的铜蚀刻溶液包含在从81g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0.5g/L至20g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从0.01mol/L至1mol/L的范围内的浓度的 HCl (aq) 以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的 Cl^- 。

[0056] 在某些实施方案中,还原的铜蚀刻溶液包含在从81g/L至260g/L的范围内的总浓度的铜、在从0.01g/L至20g/L的范围内的浓度的 Cu^+ 、在从0.01mol/L至1mol/L的范围内的

浓度的HCl(aq)以及在从2.5mol/L至12mol/L的范围内的总浓度的Cl⁻。

[0057] 在某些实施方案中,氧化的铜蚀刻溶液包含在从104g/L至239g/L的范围内的总浓度的铜、在从3g/L至6g/L的范围内的浓度的Cu⁺、在从0.01mol/L至0.5mol/L的范围内的浓度的HCl(aq)以及在从3.4mol/L至7.7mol/L的范围内的总浓度的Cl⁻。

[0058] 在某些实施方案中,还原的铜蚀刻溶液包含在从105g/L至240g/L的范围内的总浓度的铜、在从5g/L至8g/L的范围内的浓度的Cu⁺、在从0.01mol/L至0.1mol/L的范围内的浓度的HCl(aq)以及在从3.4mol/L至7.7mol/L的范围内的总浓度的Cl⁻。

[0059] 在某些实施方案中,步骤b)发生在布置在氧化反应器上游和/或氧化反应器内部的进料管道内部。

[0060] 在另外的方面中,本发明提供通过根据本发明的工艺可获得的氧化的铜蚀刻溶液。

[0061] 在另一方面中,本发明提供通过使用根据本发明的氧化的铜蚀刻溶液来蚀刻可获得的印刷电路板。

[0062] 在另一方面中,提供根据本发明的氧化的铜蚀刻溶液用于蚀刻印刷电路板的用途。

[0063] 在另一方面中,提供允许反应 $2\text{Cu}^+ + 1/2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 发生的用于氧化铜蚀刻溶液的系统,其中系统包括:

- [0064] • 蚀刻机,其具有用于还原的铜蚀刻溶液的出口;
- [0065] • 氧化反应器,其具有用于氧化反应器的混合的铜蚀刻溶液的入口和用于氧化反应器的氧化的铜蚀刻溶液的出口,氧化反应器还包括至少一个搅拌器;以及
- [0066] • 进料管道,其连接在蚀刻机的出口和氧化反应器的入口之间,进料管道包括用于为氧气和/或空气的氧化剂的入口。

[0067] 本发明的该方面的效果和特征类似于上文关于本发明的先前方面所描述的那些效果和特征。

[0068] 系统可以适于允许反应 $2\text{Cu}^+ + 1/2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 在至少氧化反应器中发生,从而产生从氧化反应器中离开的氧化的铜蚀刻溶液,该氧化的铜蚀刻溶液包含比从蚀刻机中离开的还原的铜蚀刻溶液少的Cu⁺。

[0069] 氧化剂可以适于引入在进料管道中包含Cl⁻和Cu⁺的酸性还原的铜蚀刻溶液中。

[0070] 在某些实施方案中,用于还原的铜蚀刻溶液的入口被布置在氧化反应器的底部中,并且用于氧化的铜蚀刻溶液的出口被布置在氧化反应器的顶部处。

[0071] 在某些实施方案中,氧化反应器中的压力低于进料管道中的压力。

[0072] 在某些实施方案中,至少一个搅拌器被放置成靠近氧化反应器的入口。

[0073] 在某些实施方案中,至少一个搅拌器是叶轮。

[0074] 在某些实施方案中,氧化反应器包括至少两个搅拌器。

[0075] 在某些实施方案中,进料管道还包括至少一个静态混合器,至少一个静态混合器布置在用于氧化剂的入口的下游。

[0076] 在某些实施方案中,氧化反应器还包括内部循环系统,内部循环系统包括至少一个泵和至少一个文丘里注射器(venturi injector)。

[0077] 在某些实施方案中,叶轮包括挡板。

[0078] 附图简述

[0079] 现在参考附图,附图是示例性的实施方案,其中:

[0080] 图1是描绘根据本发明的通过使用氧气和/或空气作为氧化剂在铜蚀刻溶液中氧化铜的工艺的一个实例的流程图。

[0081] 图2是描绘将氧气和/或空气直接引入氧化反应器中的一个实例的示意性图示。

[0082] 图3是描绘将氧气和/或空气引入进料管道中的一个实例的示意性图示,该进料管道在氧化反应器上游引导还原的铜蚀刻溶液。

[0083] 图4是描绘本发明工艺的一个实例的示意性图示。

[0084] 图5是描绘本发明工艺的全规模实例(full scale example)的示意性图示。

[0085] 图6是印刷电路板的铜导体的横截面,印刷电路板已经使用包含大量酸的常规的铜蚀刻溶液在常规的蚀刻工艺中产生。

[0086] 图7是印刷电路板的铜导体的横截面,印刷电路板已经使用包含大量酸的常规的铜蚀刻溶液在本发明的工艺中产生。图8是通过印刷电路板的铜导体的横截面制备的印刷电路板的一部分,印刷电路板已经使用包含少量酸的改进的铜蚀刻溶液在本发明的工艺中产生。

[0087] 发明详述

[0088] 现在将分别参考图3-4和图5中的示意性图示更详细地描述根据本发明的两个实施方案的工艺实例。然而,首先将参考图1中的流程图和图2中示出的简单实施方案来描述工艺的一般概念。参考图6-8,将更详细地描述实验结果。

[0089] 图1示出根据本发明的通过使用氧气和/或空气作为氧化剂在铜蚀刻溶液中氧化铜的工艺100的流程图。在第一步骤101中,将氧化剂引入还原的铜蚀刻溶液中,还原的铜蚀刻溶液包括 Cl^- 和 Cu^+ 。在第二步骤102中,使在步骤101中获得的溶液混合以形成混合的溶液。混合步骤可以例如通过进料管道中的静态混合器和/或通过氧化反应器中的叶轮来进行。通常,混合通过至少一个叶轮,所谓的搅拌来进行。

[0090] 本发明的工艺通常发生在用于产生蚀刻的印刷电路板的系统中。这样的系统的两个主要部件是蚀刻机和氧化反应器,蚀刻机和氧化反应器例如通过进料管道而彼此直接流体地连接,从而形成闭合回路。在图2中,示意性地示出氧化反应器22。

[0091] 在蚀刻机中,印刷电路板与包含 Cu^{2+} 的铜蚀刻溶液接触,以便允许蚀刻反应(i)发生。

[0092] $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$ (i)

[0093] 将包含 Cu^{2+} 的氧化的铜蚀刻溶液引入蚀刻机中,并且随后进行蚀刻反应(i),获得包含比氧化的铜蚀刻溶液少 Cu^{2+} 的还原的铜蚀刻溶液。随后,还原的铜蚀刻溶液20从蚀刻机中除去并且经由进料管道供应到氧化反应器。

[0094] 在氧化反应器22中,还原的铜蚀刻溶液20根据氧化反应(ii)被氧化剂21即氧气和/或空气氧化,从而产生离开氧化反应器的氧化的铜蚀刻溶液23,并且其可以在蚀刻机中被再使用。

[0095] $2\text{Cu}^+ + 1/2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (ii)

[0096] 在图2中,示意性示出的连续氧化反应器可以具有 0.5m^3 的反应器体积。可以存在多于一个的连续氧化反应器,通常如图5中示出的并联的。可以选择液体稳态流,以便提供

液体在每个连续氧化反应器中的保留时间,以确保 Cu^+ 充分还原。这已知由技术人员通过改变反应器体积或多种反应器体积以及穿过反应器或多个反应器的液体流来完成。

[0097] 可以将氧化剂即纯氧气和/或空气引入在氧化反应器上游的还原的铜蚀刻溶液中,比如在进料管道中(例如在图3-4中所示)或在氧化反应器内部(例如在图2中所示)。氧化剂可以被引入进料管道中和引入氧化反应器中两者(未示出实施方案)。

[0098] 在图3-4中,氧气和/或空气31、41被引入在氧化反应器32、42上游引导还原的铜蚀刻溶液30、40的进料管道中,从而形成溶液34、44。进料管道流体地连接蚀刻机45(在图4中示出)和氧化反应器32、42。将溶液34、44经由氧化反应器32、42的底部引入氧化反应器32、42中。本文中的氧化反应器包括用于在氧化反应器中获得搅动的两个叶轮。叶轮中的一个被放置在靠近氧化反应器32、42的入口上方,氧化反应器32、42可以抽吸引入的溶液并且朝向氧化反应器32、42的周边喷射该溶液,其中,叶轮的挡板正在促进溶液中氧气的搅动。氧气气泡的大小被进一步减小,以便增大气相和液相之间的总接触表面,以促进氧气传质到液体溶液中。溶解的氧气然后可用于与该溶液中的 Cu^+ 和 H^+ 反应,以便将 Cu^+ 氧化成 Cu^{2+} 。相比于在还原的铜蚀刻溶液30、40中,包含较少的 Cu^+ 量的氧化的铜蚀刻溶液33、43从氧化反应器32、42的顶部离开氧化反应器32、42。

[0099] 在氧化反应器22、32、42、52中,压力相比于进料管道中的压力能够被降低,该进料管道引导还原的铜蚀刻溶液20、30、40、50和任选的氧化剂31、41、51。通常,氧化反应器中的压力在从0巴至0.1巴超压的范围内。由于压差,先前溶解的氧气的一部分在进入氧化反应器中后形成小的气泡。

[0100] 呈组合流(例如,在图3-5中示出)或呈单独流(例如,在图2中示出)的还原的铜蚀刻溶液和氧化剂,通常经由氧化反应器的底部被引入氧化反应器中。氧化的铜蚀刻溶液通常从氧化反应器的顶部除去。因而,氧化反应器的入口通常被布置在氧化反应器的底部中,并且氧化反应器的出口通常被布置在氧化反应器的顶部处。

[0101] 还原的铜蚀刻溶液和氧化的蚀刻溶液可以包括相对高或相对低含量的 HCl (aq) (参见表1)。在相对低含量的 HCl (aq) 的情况下,添加另外的氯盐以便确保 Cl^- 的总含量在两种溶液中(即在包含少量的酸的氧化的铜蚀刻溶液中和在包含少量的酸的还原的铜蚀刻溶液中)在从2.5mol/L至12mol/L的范围内。表1示出包含在还原的铜蚀刻溶液(分别包括低浓度的酸和高浓度的酸)和氧化的铜蚀刻溶液(分别包括低浓度的酸和高浓度的酸)中的不同的化合物的不同的浓度区间。

[0102] 相对高含量的 HCl (aq) 具有促进氧化反应的优点。

[0103] 相对低含量的 HCl (aq) 具有改进的蚀刻结果和改进的工作环境的优点。在低含量的 HCl (aq) 下,添加 Cl^- 的盐比如 NaCl 可能是必需的,以便与 Cu^+ 离子络合结合,使得这些离子将不负面地影响蚀刻速度。

[0104] 由此, Cl^- 的总浓度可以在分别包括低量的酸和高量的酸的两种铜蚀刻溶液中处于非常类似的水平。

[0105] 表1. 包含在氧化的铜蚀刻溶液(分别包括低量的酸和高量的酸)和还原的铜蚀刻溶液(分别包括低量的酸和高量的酸)中的不同的化合物的浓度区间。

[0106]

化合物	包括低量的酸的氧化的铜蚀刻溶液	包括高量的酸的氧化的铜蚀刻溶液	包括低量的酸的还原的铜蚀刻溶液	包括高量的酸的还原的铜蚀刻溶液
铜的总浓度[g/l]	80-260	80-260	81-260	81-260
Cu^+ [g/l]	0-19.5	0-19.5	0.5-20	0.5-20
HCl(aq) [mol/l]	0.01-1	1-4	0.01-1	1-4
总的 Cl^- [mol/l]	2.5-12	2.5-12	2.5-12	2.5-12

[0107] 氧化的铜蚀刻溶液中的 HCl(aq) 的浓度高于 0.01mol/L 。通过将 HCl(aq) 的浓度保持高于 0.01mol/L ,可以分别避免氢氧化铜的沉淀和对氧化反应(ii)的速度的负面影响。还已经分别在包含低量的酸的溶液和包含高量的酸的溶液中用在从 0.01g/l 至 20g/l 的范围内的 Cu^+ 的浓度进行了测试。

[0108] 继反应(i)后获得的具有低量的酸的还原的铜蚀刻溶液的化学组成的更具体的浓度范围在表2中示出。

[0109] 表2.继反应(i)后获得的具有低量的酸的还原的铜蚀刻溶液的组成

[0110]

铜的总浓度[g/l]	105-240g/L
Cu^+	5-8g/L
总的 Cl^-	3.4-7.7mol/L
HCl(aq)	0.05mol/L

[0111] 继反应(ii)后获得的具有低量的酸的氧化的铜蚀刻溶液的化学组成的更具体的浓度范围在表3中示出。

[0112] 表3.继反应(ii)后获得的具有低量的酸的氧化的铜蚀刻溶液的组成

铜的总浓度	104-239g/L
Cu^+	3-6g/L
总的 Cl^-	3.4-7.7mol/L $\text{CuCl}_2(+$ $\text{NaCl/KCl/NH}_4\text{Cl/MgCl}_2/\text{CaCl}_2)$
HCl(aq)	$> 0.01\text{mol/L}$, 比如 0.02mol/L

[0113]

[0114] 一价铜离子 Cu^+ 浓度与二价铜离子 Cu^{2+} 的浓度的比率通常在蚀刻机中保持大体上恒定。

[0115] 系统中铜 (Cu^+ 和 Cu^{2+} 组合) 的总含量通常保持大体上恒定。铜的总含量可以在从80g/L至260g/L的范围内。

[0116] 重要的是, 将还原的铜离子 Cu^+ 的浓度在氧化的铜蚀刻溶液中保持为低的。通过将高量的氯盐添加到铜蚀刻溶液中, 氯离子可以结合这些铜离子以形成络合物 CuCl_2^- , 其在蚀刻工艺期间根据反应 (iii) 形成络合物。合适的氯盐的实例是 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 和/或 NH_4Cl 。

[0117] $\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^-$ (iii)

[0118] 将氧化剂供应到还原的铜蚀刻溶液中可以通过阀而发生, 阀通过测量存在于蚀刻机中的铜蚀刻溶液中的氧化还原电势 (ORP) 的传感器来控制。传感器可以具有关于氧化还原电势的两个临界极值, 其中第一极值指示另外供给氧化剂的需求, 并且第二极值指示所需要的最大供应氧化剂的需求。当使用基于Pt电极的传感器, 具有 Ag/AgCl 电极作为参考, 约180g/L的二价铜离子浓度、约8g/L的一价铜离子浓度、对应于9.4mol/L的总氯的约3.5mol/L的氯化钠浓度时, 两个临界极值已经分别被测量为+510mV和+505mV。

[0119] 在上文的段落中介绍的工艺控制系统可以通过测量氧化还原电势感测蚀刻机中 Cu^+ 的水平。还原的铜蚀刻溶液中 Cu^+ 的增加的水平引起电势的下降, 最终下降至低于临界极值的值。在临界极值处, 给定的氧化剂流可以被供应至氧化系统。如果电势继续下降, 则氧化剂的气流可以被设定至相继较高的水平。最终, 在最低氧化还原电势的第二临界极值处, 供应最大气流的水平, 允许电势增加和氧化, 并且平衡的稳态情况可以在氧化反应器中达到。

[0120] 因此, 稳态流情况可以借助于工艺控制系统来获得, 其中具有相对较低含量的 Cu^+ 的氧化的铜蚀刻溶液平衡通过蚀刻反应的 Cu^+ 的产生, 使得一价铜离子的浓度保持在蚀刻机中所看到的基本恒定的水平。

[0121] 进料管道通常包括至少一个静态混合器, 优选地多个静态混合器, 使得在进料管道内部能够实现湍流和超压。通常, 氧化剂被引入进料管道中, 在静态混合器上游。湍流状态将确保溶解的氧气均匀分布在液相中。进料管道还可以包括阀, 该阀适于进一步调节进料管道内部的压力和保持湍流。在本文中, 进料管道具有1巴的超压。参考亨利定律 (Henry's Law), 超压增大氧化剂, 在本文中纯氧气, 在铜蚀刻溶液中的溶解度。

[0122] 实施例1: 包括该工艺的全规模测试

[0123] 全规模测试在包括两个氧化反应器的系统中进行, 该两个氧化反应器并联布置, 在图5中示意性地示出。每个氧化反应器的体积是 0.5m^3 。系统还包括由三个模块组成的蚀刻机55。蚀刻模块具有总共 1.2m^3 铜蚀刻溶液的工作容量。因此, 系统具有总共 2.2m^3 铜蚀刻溶液的总的工作容量。

[0124] 将还原的铜蚀刻溶液50经由进料管道从蚀刻机的底部供应到泵。常见的进料管道将还原的铜蚀刻溶液引导至泵, 并且从泵引导至氧化反应器52a-b, 还原的铜蚀刻溶液在两个并联的进料管道中被引导, 一个进料管道至每一个氧化反应器。

[0125] 贴近泵的下流, 两个进料管道中的每一个设置有包括阀的用于氧化剂的入口。阀通过传感器来控制。

[0126] 在用于氧化剂51a-b的入口的下流, 两个进料管道的每一个设置有静态混合器56a-b, 提供超压和湍流。

[0127] 在静态混合器和氧化反应器之间中,可以提供压力计和另外的阀以调节流体在进入每一个氧化反应器中之前的流量和超压。该实施例在0.8巴的超压下进行,参考亨氏定律,0.8巴的超压增大了氧化剂,在本文中纯氧气,在铜蚀刻溶液中的溶解度。

[0128] 进料管道被布置成使得其在氧化反应器的底部中形成用于混合的铜蚀刻溶液54a-b的入口。第一叶轮被布置在入口上方以便在氧化反应器的内部搅动混合的铜蚀刻溶液54a-b。叶轮产生湍流搅动,促进氧气在气相和液相之间传质并且进一步分布在液体体积中。第二叶轮布置在第一叶轮上方以提供进一步搅动。

[0129] 氧化反应器包括搅拌器,在本文中是叶轮,具有294rpm的速度,以便也在氧化反应器的内部形成搅动和湍流。优选地,选择搅拌器,以便允许在大体上整个反应器体积中搅动。搅动将氧气气泡分散在铜蚀刻溶液的液相中,在铜蚀刻溶液的液相和气泡的气相之间产生大的接触表面,从而通过促进氧气穿过气相和液相之间的接触表面的传质而加速氧化反应(ii)。由于液相中的湍流状态,已经经过相边界的氧气将均匀地分布在液相中,氧气在该液相中根据上文的反应(ii)被消耗。

[0130] 氧化反应器还包括内部循环系统,该内部循环系统包括泵和文丘里注射器。内部循环系统帮助在液相内产生小气泡,这增大了用于系统中的氧化剂的效率。

[0131] 在每一个氧化反应器52a-b的顶部处,布置用于氧化的铜蚀刻溶液53a-b的出口,在本文中是溢流口。来自两个氧化反应器中的每一个的出口流可以组合53并且连接到返回管道(return pipe),该返回管道流体地连接到蚀刻机55。

[0132] 在全规模测试中,使用具有相对低含量的HCl(aq)、约180g/L的二价铜离子浓度、约8g/L的一价铜离子浓度、对应于9.4mol/L的总氯的约3.5mol/L的氯化钠浓度的铜蚀刻溶液和以28Nm³/h的纯氧气流量,系统管理45kg铜/h的蚀刻负载,而不下降低于+505mV的氧化还原电势(ORP)。

[0133] 在全规模测试中,使用常规的pH电极来控制给料到蚀刻机中的铜蚀刻溶液中的浓盐酸的剂量,以便将HCl(aq)的浓度保持为恒定且低的,在本文中保持在0.05mol/L。此外,使用常规的密度传感器来控制给料到蚀刻机中的铜蚀刻溶液中的水的剂量,以便将铜的总浓度保持为恒定,在本文中保持在190g/L。密度的目标值是1.42g/cm³。

[0134] 表4.具体实施例中的参数

[0135]	两个氧化反应器中的每一个的体积	0.5m ³
	两个氧化反应器中的每一个的尺寸 (LxWxH)	0.74x0.74x1.34 m
	进料管道的直径	75mm
	三个蚀刻模块中的每一个的体积	0.4m ³
	铜蚀刻溶液在两个氧化反应器中的每一个内部的保留时间	0.05h
	铜的蚀刻负载	45kg/h
	氧化还原电势(ORP)	> + 505 mV
	液体体积流量	24m ³ /h
	纯氧气的气体体积流量	28Nm ³ /h
[0136]	氧化反应器内部的叶轮的速度	294rpm
	进料管道内部的超压	0.8 巴
	氧化反应器内部的超压	0 巴
	还原的铜蚀刻溶液的温度	50°C
	氧化的铜蚀刻溶液的温度	50°C
	铜蚀刻溶液中 HCl (aq)的浓度	0.05mol/L
	铜蚀刻溶液中铜的总浓度	190g/L
	铜蚀刻溶液的密度	1.42g/cm ³

[0137] 氧化反应器的通风设备连接到蚀刻机, 据此, 过量的氧化剂可以通过蚀刻线的过程通风 (process ventilation) 离开。离开的氧化剂可以再循环到氧化反应器。

[0138] 实施例2: 铜导体的蚀刻翼部

[0139] 如上文描述的, 印刷电路板的导体优选地具有带有竖直剖面的翼部。本发明工艺产生具有比常规工艺中获得的翼部更直的竖直剖面的翼部。以此方式, 印刷电路板的导体可以产生为更接近于彼此, 而不危害印刷电路板的品质。

[0140] 图6示出印刷电路板的一部分, 并且更具体地印刷电路板的铜导体60的横截面, 该印刷电路板已经使用包含高量的酸的常规的铜蚀刻溶液由常规的组合的蚀刻和氧化工艺来产生。

[0141] 在常规的蚀刻和氧化工艺中, 氧化剂是过氧化氢。将过氧化氢经由文丘里管添加

到蚀刻机。从而,铜的氧化发生在蚀刻机中。不进行额外的混合,除非混合自然发生在文丘里管以及由循环泵执行的在三个蚀刻模块之间的内部循环中。

[0142] 用于常规的蚀刻和氧化工艺的、包含如在蚀刻机中测量的高量的酸的常规的铜蚀刻溶液具有包括以下的组成:

[0143] 总铜:115g/L;

[0144] Cu^+ :2g/L;

[0145] HCl (aq) :3.5mol/L;

[0146] NaCl :0mol/L;

[0147] 总 Cl^- :7.1mol/L。

[0148] 铜导体在显微镜中被拍摄,允许铜导体的尺寸被测量。铜导体60具有上部宽度 x_2 、下部宽度 x_1 、第一翼部宽度 x_3 、和第二翼部宽度 x_4 。上部宽度 x_2 已经被测量为230.9 μm ,下部宽度 x_1 已经被测量为289 μm ,第一翼部宽度已经被测量为29.1 μm 并且第二翼部宽度 x_4 已经被测量为28 μm 。铜导体60的高度 y 是84 μm 。

[0149] 图7示出印刷电路板的一部分,并且更具体地印刷电路板的铜导体70的横截面,该印刷电路板已经使用常规的铜蚀刻溶液由与发明的氧化工艺组合的常规的蚀刻工艺来产生。

[0150] 在发明的氧化工艺中,氧化剂是氧气。将氧气添加到进料管道,在蚀刻机的下游和氧化反应器的上游。从而,铜的氧化发生在进料管道和/或氧化反应器中。混合使用一个静态混合器在进料管道中和/或使用两个叶轮在氧化反应器中进行。

[0151] 用于发明的氧化工艺的、包含如在蚀刻机中测量的高量的酸的常规的铜蚀刻溶液具有包括以下的组成:

[0152] 总铜:115g/L;

[0153] Cu^+ :2g/L;

[0154] HCl (aq) :3.5mol/L;

[0155] NaCl :0mol/L;

[0156] 总 Cl^- :7.1mol/L。

[0157] 铜导体在显微镜中被拍摄,允许铜导体的尺寸被测量。铜导体70具有上部宽度 x_2 、下部宽度 x_1 、第一翼部宽度 x_3 、和第二翼部宽度 x_4 。上部宽度 x_2 已经被测量为257.3 μm ,下部宽度 x_1 已经被测量为293.3 μm ,第一翼部宽度已经被测量为19.4 μm 并且第二翼部宽度 x_4 已经被测量为17.2 μm 。铜导体70的高度 y 是82.3 μm 。

[0158] 因此,铜导体70示出比图6的铜导体60小的翼部宽度。因此,相比于当使用常规的铜蚀刻溶液的常规的组的蚀刻和氧化工艺被使用时,使用常规的铜蚀刻溶液的发明的氧化工艺正在产生改进的印刷电路板。

[0159] 图8示出印刷电路板的一部分,并且更具体地印刷电路板的铜导体80的横截面,该印刷电路板已经使用包含低量的酸的铜蚀刻溶液由与发明的氧化工艺组合的常规的蚀刻工艺来产生。

[0160] 在发明的氧化工艺中,氧化剂是氧气。将氧气添加到进料管道,在蚀刻机的下游和氧化反应器的上游。从而,铜的氧化发生在进料管道和/或氧化反应器中。混合使用一个静态混合器在进料管道中和/或使用两个叶轮在氧化反应器中进行。

[0161] 用于发明的氧化工艺的、包含如在蚀刻机中测量的高量的酸的铜蚀刻溶液具有包括以下的组成：

[0162] 总铜：190g/L；

[0163] Cu^+ ：8g/L；

[0164] HCl (aq) ：0.05mol/L；

[0165] NaCl ：3.5mol/L；

[0166] 总 Cl^- ：9.4mol/L。

[0167] 包含低量的酸的铜蚀刻溶液具有比常规的铜蚀刻溶液显著低的 HCl (aq) 浓度。反而，包含低量的酸的铜蚀刻溶液的氯离子通过添加氯盐即 NaCl 来提供。

[0168] 铜导体在显微镜中被拍摄，允许铜导体的尺寸被测量。铜导体80具有上部宽度 x_2 、下部宽度 x_1 、第一翼部宽度 x_3 、和第二翼部宽度 x_4 。上部宽度 x_2 已经被测量为264.8 μm ，下部宽度 x_1 已经被测量为294.9 μm ，第一翼部宽度已经被测量为14.5 μm 并且第二翼部宽度 x_4 已经被测量为12.9 μm 。铜导体80的高度 y 是85 μm 。

[0169] 因此，铜导体80示出比图6的铜导体60和图7的铜导体70两者小的翼部宽度。因此，相比于当使用常规的铜蚀刻溶液的常规的组的蚀刻和氧化工艺，以及当使用常规的铜蚀刻溶液的发明的氧化工艺，分别被使用时，使用包含低量的酸的铜蚀刻溶液的发明的氧化工艺正在产生改进的印刷电路板。

100

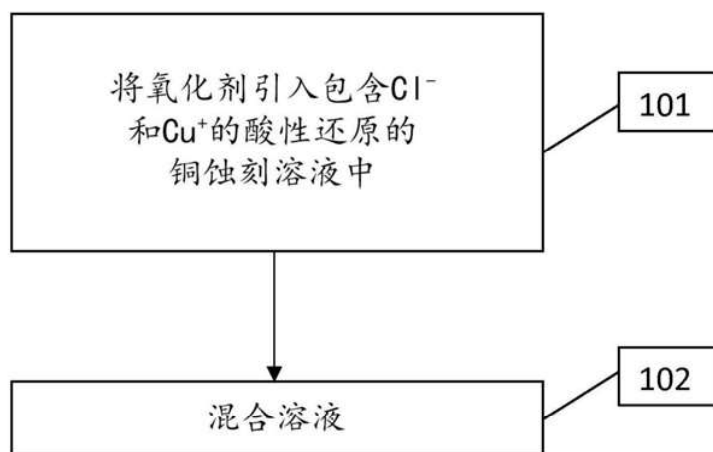


图1

200

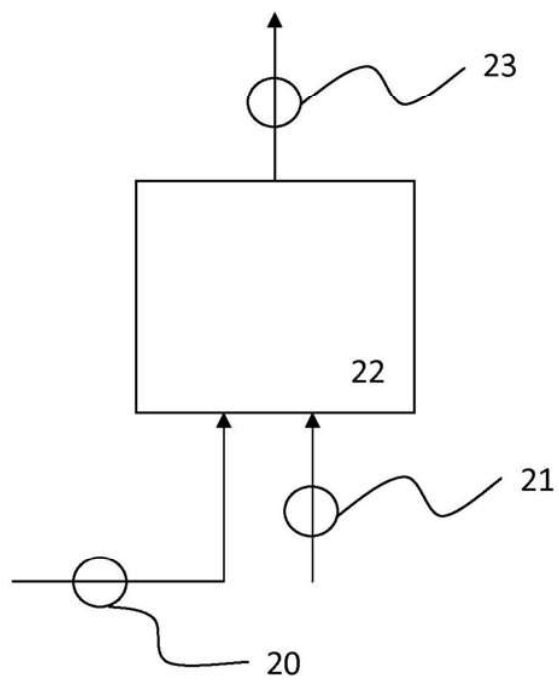


图2

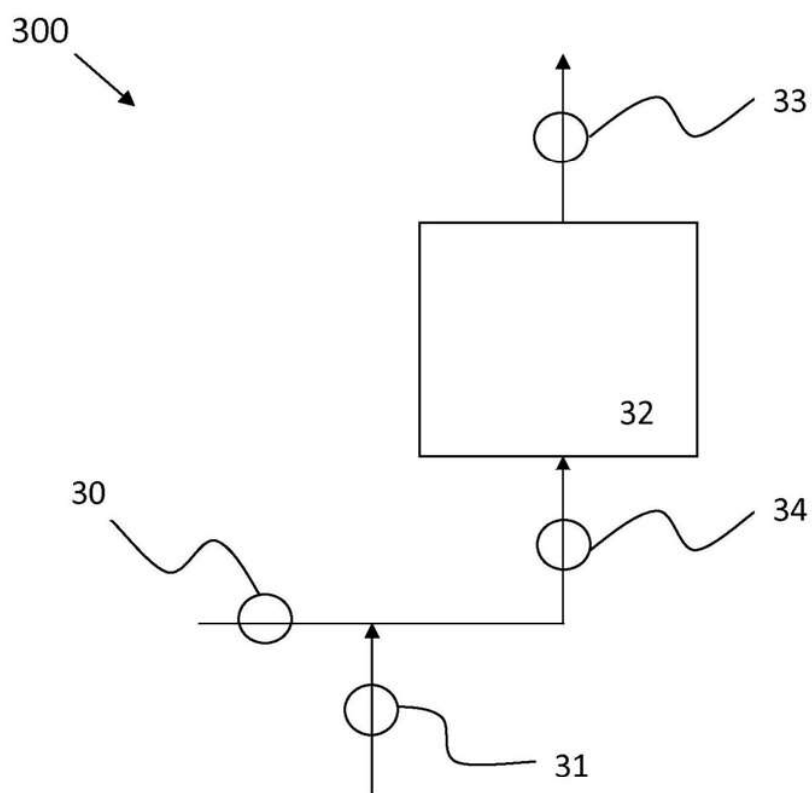


图3

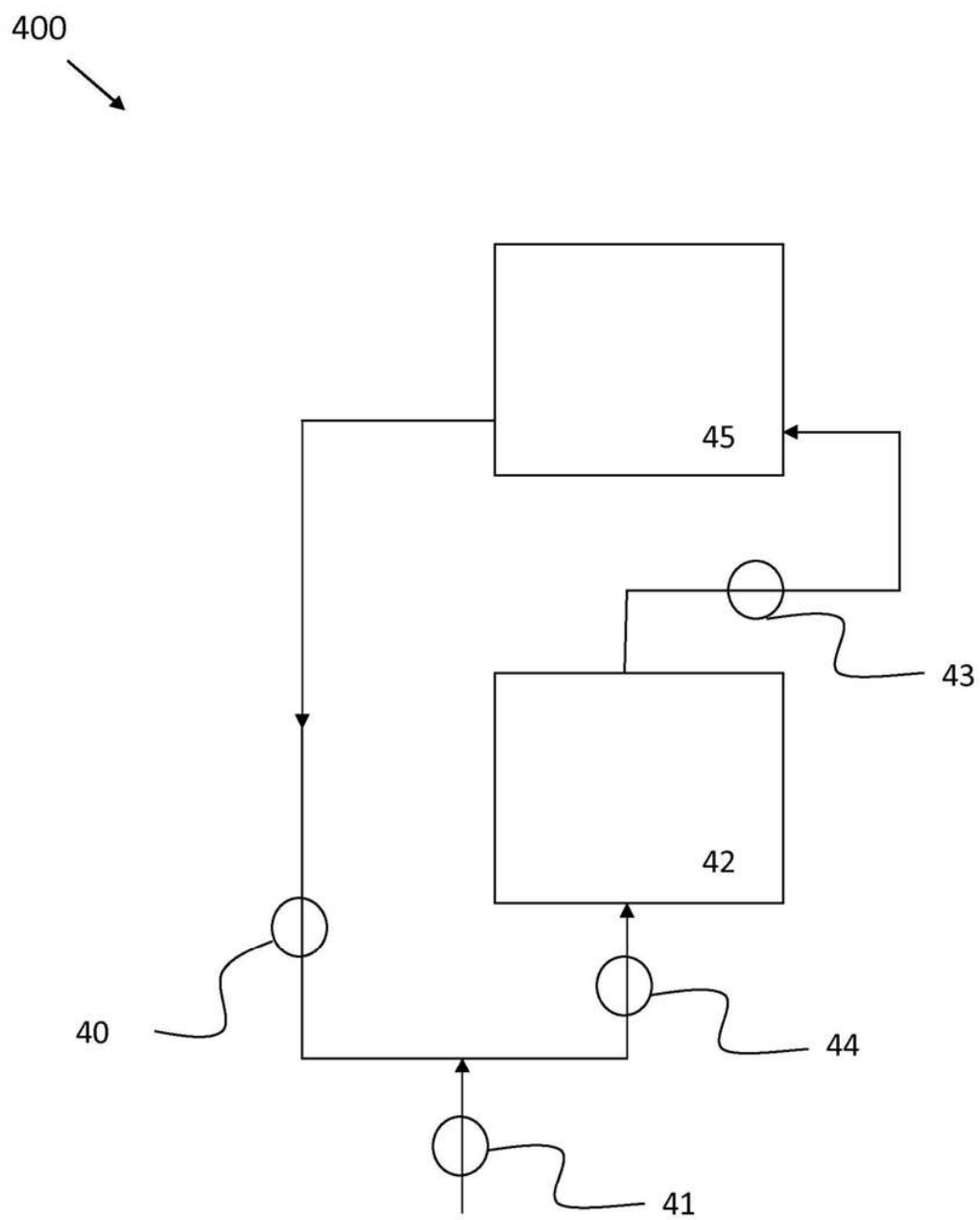


图4

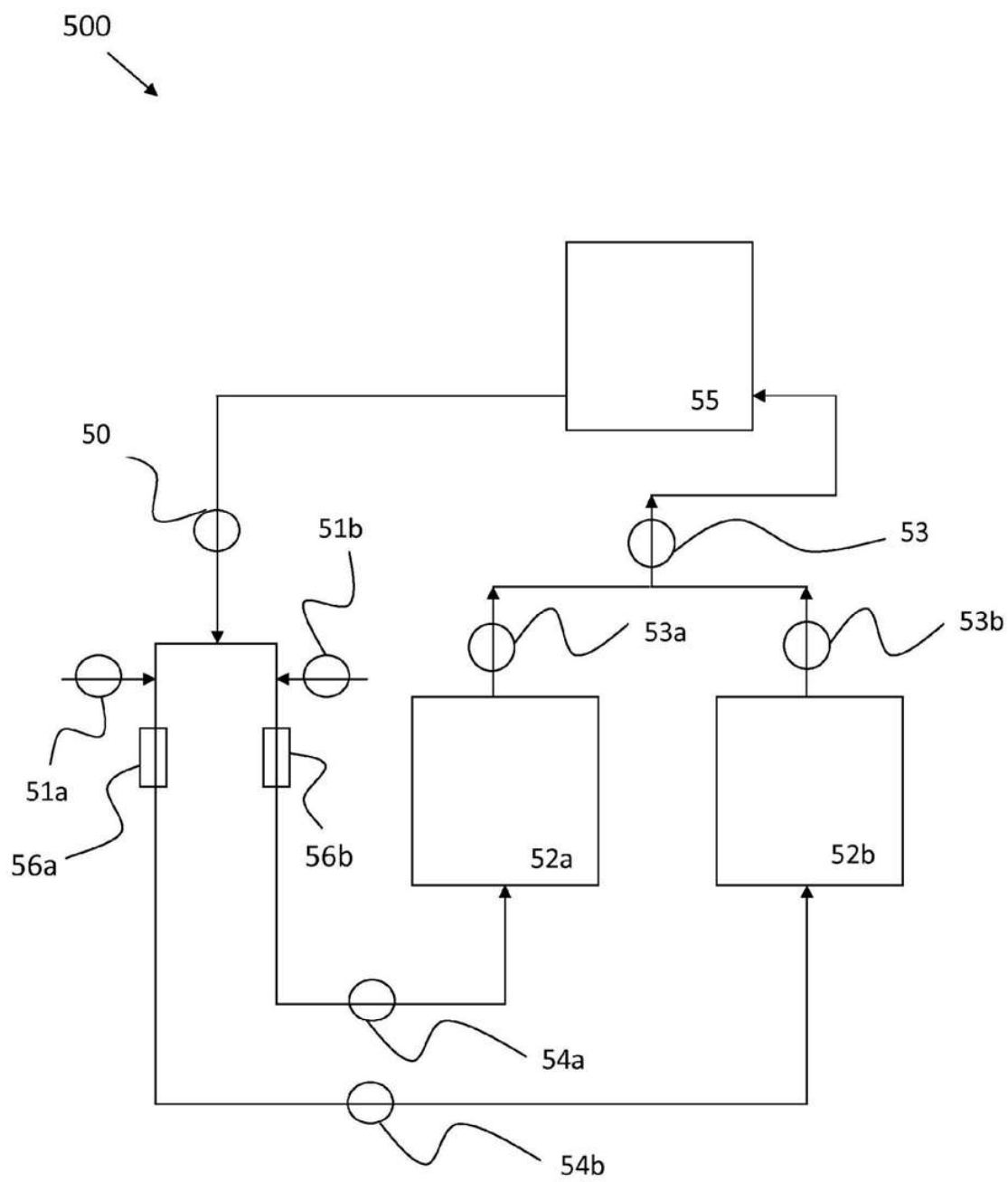


图5

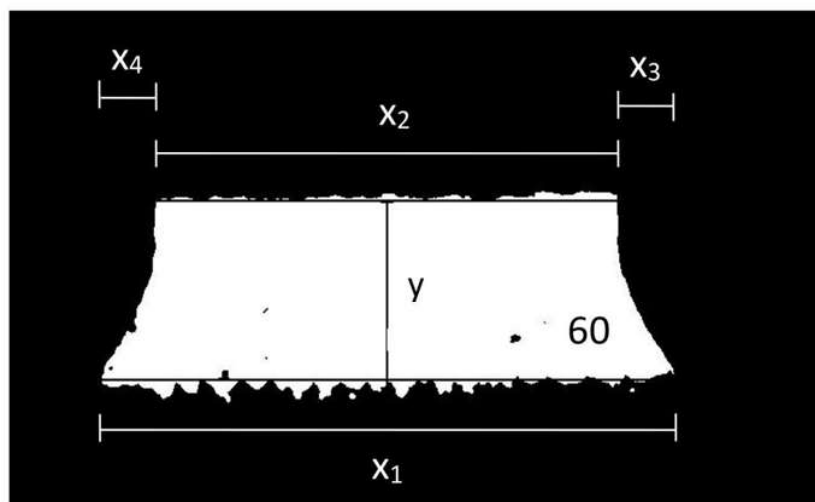


图6

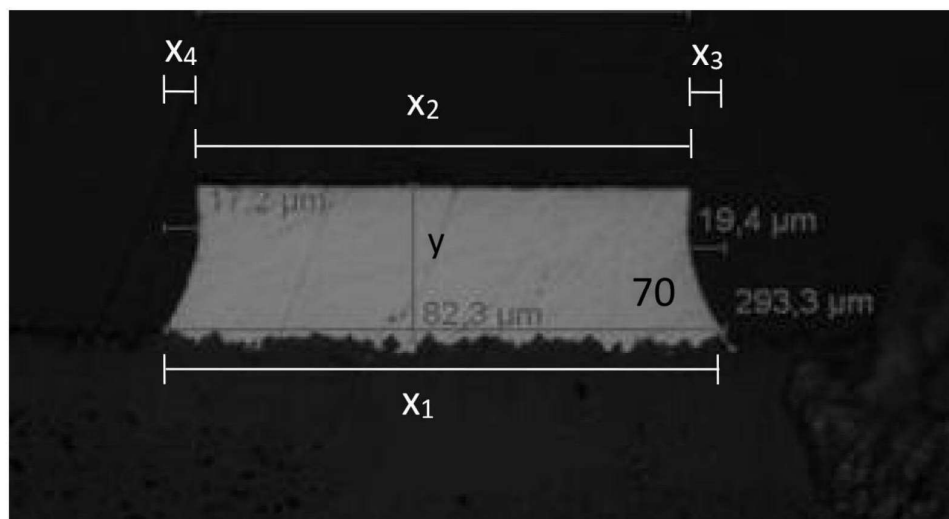


图7

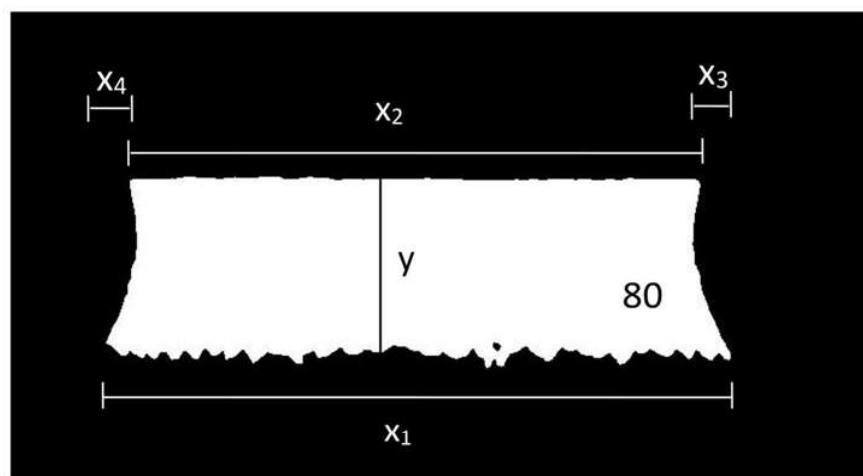


图8