



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8401752**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Oplossen van metalen onder gebruikmaking van furanderivaten.**

⑤1 Int.Cl.: C09K 13/06, H05K 3/06.

⑦1 Aanvrager: Dart Industries Inc. te Northbrook, Illinois, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. G. Jacobson c.s.
Octrooibureau Los en Stigter B.V.
Weteringschans 96
1017 XS Amsterdam.

②1 Aanvraag Nr. 8401752.

②2 Ingediend 30 mei 1984.

③2 Voorrang vanaf 22 augustus 1983.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 525080 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 18 maart 1985.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Oplossen van metalen onder gebruikmaking van furanderivaten.

De uitvinding heeft betrekking op het oplossen van metalen in een waterig bad met zwavelzuur en waterstofperoxyde erin, en in het bijzonder op een nieuwe badsamenstelling, die in staat is het oplossen bij hoge snelheden te bewerkstelligen. Volgens een specifieke uitvoeringsvorm van de uitvinding gaat het om het etsen van koper bij de vervaardiging van gedrukte schakelborden.

Zoals bekend in de techniek wordt bij het vervaardigen van gedrukte elektronische schakelingen gebruik gemaakt van een laminaat van koper en een tegen etsen bestand materiaal, gewoonlijk kunststof. Een algemene methode voor het verkrijgen van schakelingen is het maskeren van het gewenste patroon op het koperoppervlak van het laminaat met behulp van een beschermend materiaal, dat ontoegankelijk is voor de inwerking van een etsoplossing. Bij een volgende etsbewerking worden de onbeschermd gebieden van het koper weggeëtsd, terwijl de gemaskeerde gebieden in tact blijven en de gewenste door de kunststof gedragen schakeling opleveren. Het beschermingsmateriaal kan een kunststofmateriaal, een inkt of een soldeer zijn.

In de laatste jaren ging de industrie hoe langer hoe meer over op waterstofperoxyde-zwavelzuursystemen voor het etsen van elektronische schakelborden vanwege de lage kosten van de etsoplossingen en vanwege het betrekkelijk gemak waarmee koper uit de afgewerkte etsoplossingen kan worden teruggewonnen.

De toepassing van waterstofperoxyde als bestanddeel in etsoplossingen gaat echter gepaard met een aantal problemen. Het is een alom bekend feit, dat de stabiliteit van waterstofperoxyde in een zwavelzuur-waterstofperoxydeoplossing nadelig wordt beïnvloed door de aanwezigheid van zwaar-metaalionen, zoals koperionen. Dit betekent dat naar mate de etsing voortschrijdt en het koperiongehalte van de etsoplossing daarbij toeneemt de etsingsnelheid ernstig afneemt tengevolge van ontleding van het waterstofperoxyde in het etsbad, dat spoedig uitgeput raakt. Teneinde de capaciteit van deze etsbaden te verbeteren zijn er diverse stabili-

8401752

lisatoren voorgesteld en gebruikt met enig succes voor het tegengaan van de ontleding van waterstofperoxyde tengevolge van de aanwezigheid van koperionen.

Ofschoon een aanzienlijke vertraging van de ontleding
5 van het door metaalionen geïnduceerde waterstofperoxyde kan worden verkregen door de toevoeging van een geschikte stabilisator bleken de etssnelheden van de gestabiliseerde waterstofperoxyde-zwavelzuuretsbaden in het algemeen nogal laag te zijn, waardoor er behoefte aan bestond het een en ander
10 te verbeteren, in het bijzonder bij hoge koperionconcentraties. Voorgesteld is derhalve in de stand der techniek een katalysator of promotor toe te voegen, teneinde de etssnelheid te verbeteren. Specifieke voorbeelden van dergelijke katalysatoren zijn de metaalionen, zoals beschreven in het
15 Amerikaanse octrooischrift nr. 3.597.290, zoals de ionen van zilver, kwik, palladium, goud en platina, die alle een lagere oxydatiepotentiaal hebben dan die van koper. Andere voorbeelden zijn die, welke genoemd zijn in het Amerikaanse octrooischrift nr. 3.293.093, d.w.z. fenacetine, sulfathiazool en zilverion, of de diverse combinaties van elk van de
20 bovengenoemde drie componenten met dibasische zuren, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift nr. 3.341.384, of met de fenylurea of benzoëzuren uit het Amerikaanse octrooischrift 3.407.141 of met de ureum en thioureumderivaten
25 uit het Amerikaanse octrooischrift nr. 3.668.131.

Een ander vaak voorkomend probleem, dat gepaard gaat met de toepassing van waterstofperoxyde-zwavelzuuretsbaden is het feit, dat de etsingsnelheden nadelig worden beïnvloed door de aanwezigheid van zelfs kleine hoeveelheden
30 chlorideionen of bromideionen, en waardoor doorgaans normaal leidingwater niet gebruikt kan worden voor de bereiding van de etsoplossing. Het gevolg hiervan is, dat deze ionen worden verwijderd hetzij door deionisatie van het water, hetzij door precipitatie van de verontreinigende
35 ionen, bijv. met zilverionen, toegevoegd in de vorm van een oplosbaar zilverzout.

Ofschoon zilverionen een algemene oplossing voor dit probleem bieden en met name ten aanzien van lage etssnelheden, alsmede voor het probleem, dat wordt veroorzaakt door

de aanwezigheid van vrije chloride en bromideionen kleven er toch nog enkele nadelen aan de toepassing van zilverionen bij de bereiding van waterstofperoxyde-zwavelzuuretsoplossingen. Een van deze problemen is de hoge kosten van
5 zilver. Een ander probleem is dat zilverionen geen bijdrage leveren voor het verhogen van de etssnelheid tot de gewenste hoogte.

Het doel van de uitvinding is derhalve het verschaffen van een nieuwe zeer efficiënte waterige samenstelling
10 voor het oplossen van metalen.

Een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een verbeterde methode voor het oplossen van metalen, bijv. koper of koperlegeringen bij hoge snelheden.

Nog een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een etssamenstelling en etsmethode, die ongevoelig
15 zijn voor relatief hoge concentraties aan chloride en bromideionen.

Andere doelen van de uitvinding zullen duidelijk zijn aan de hand van de hierna volgende gedetailleerde beschrijving.
20 ving.

De uitvinding verschaft een samenstelling, die een waterige oplossing is van 0,2-4,5 g.mol/l zwavelzuur, 0,25-8 g.mol/l waterstofperoxyde en een katalytische hoeveelheid van een furanderivaat, in het bijzonder tetrahydrofurfurylal-
25 cohol of tetrahydrofuran. Andere geschikte verbindingen zijn 2-methoxytetrahydrofuran en methyltetrahydrofurfurylether.

Significant verbeterde metaaloplossingssnelheden worden verkregen, wanneer de concentratie van de katalysator wordt gehouden op een waarde van ca. 2 millimol./l en hoger. De concentratie ligt bij voorkeur tussen 5-50 millimol./l,
30 ofschoon hogere waarden ook geschikt zijn. De toepassing van dergelijke overmatige hoeveelheden gaat echter niet met bijzonder exta voordelen gepaard.

De zwavelzuurconcentratie van de oplossing dient te worden gehouden op 0,2-4,5 g.mol/l en bij voorkeur tussen
35 0,3 en 4 g.mol/l. De waterstofperoxydeconcentratie van de oplossing dient te worden gehouden globaal tussen 0,25-8 g.mol/l en bij voorkeur tussen 1 en 4 g.mol/l.

Het overige gedeelte van de oplossing is water, dat

geen speciale behandeling behoeft ter verwijdering van vrije chloride en bromideionen tot de conventionele concentratie van 2 dpm of minder. Noch is het vereist enig andere verbinding toe te voegen, zoals een oplosbare zilverzout aan de oplossing, teneinde de chloride en bromideverontreinigingen neer te slaan, die anders nadelig zouden zijn voor de etsbewerking. Gebleken is, dat de samenstellingen volgens de uitvinding relatief grote hoeveelheden van de verontreinigingen kunnen bevatten, bijv. 50 dpm en zelfs hoger zonder enige merkbare nadelige invloed op de etssnelheden.

De oplossingen mogen ook andere diverse ingrediënten bevatten, zoals de welbekende stabilisatoren, te gebruiken voor het tegengaan van de door zwaar-metaalionen geïnduceerde ontleding van waterstofperoxyde. Voorbeelden van geschikte stabilisatoren zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften nrs. 3.537.895, 3.597.290, 3.649.194, 3.801.512 en 3.945.865. De bovenvermelde octrooischriften maken deel uit van de stand der techniek. Vanzelfsprekend kunnen diverse andere verbindingen met soortgelijk voordeel worden gebruikt mits zij een stabiliserende werking hebben op aangezuurde waterstofperoxyde metaalbehandelingsoplossingen.

Desgewenst kunnen stoffen worden toegevoegd, waarvan bekend is, dat zij ondersnijding, d.w.z. zij etsing of laterale etsing beletten. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn de in de Amerikaanse octrooischriften nrs. 3.597.290 en 3.773.577 beschreven stikstofverbindingen, welke octrooischriften eveneens een deel der stand der techniek uitmaken. Volgens de onderhavige uitvinding is echter de toepassing van dergelijke toevoegsels niet noodzakelijk, vanwege de snelle etssnelheden, welke verkregen worden ten gevolge van de opname van de thiosulfaatcatalysator in de etssamenstellingen.

De oplossingen zijn in het bijzonder geschikt voor het chemisch graveren en etsen van koper en koperlegeringen, of schoon ook andere metalen en metaallegeringen kunnen worden opgelost met de oplossingen volgens de uitvinding, bijv. ijzer, nikkel, zink en staal.

Bij toepassing van de oplossingen voor het oplossen van een metaal worden de conventionele procesomstandigheden

8401752

voor het desbetreffende metaal toegepast. Zo wordt bijvoorbeeld voor het etsen van koper de gebruikelijke temperatuur van 40-60° C en bij voorkeur 49-57° C toegepast.

De oplossingen zijn bij uitstek geschikt als etsbaden ongeacht of dompel- of sproei- of sproei- of sproei-technieken worden toegepast. De met de onderhavige samenstellingen te verkrijgen etssnelheden zijn extreem hoog, bijv. etstijden in de orde van grootte van 0,5-1 min bij het etsen van koperlaminaten met 305 g./m² koper. Vanwege deze ongebruikelijk hoge etssnelheden zijn de samenstellingen in het bijzonder aantrekkelijk als etsbaden bij het vervaardigen van gedrukte schakelborden, waarbij het vereist is dat een naar verhouding groot aantal werkstukken per tijdseenheid worden verwerkt en wel om economische redenen alsmede voor het tot een minimum beperken van de ongewenste laterale etsing of ondersnijding van de randen onder het beschermingsmateriaal. Een ander belangrijk voordeel van de uitvinding is dat er schone etsen worden verkregen.

De volgende voorbeelden dienen ter verduidelijking van de uitvinding.

VOORBEELD I

Er werden etsproeven uitgevoerd in een DEA-30 sproei-etsinrichting met waterstofperoxyde-zwavelzuur etsbaden. Er werden koperlaminaten met een koperdeklaag van 305 g./m² behandeld bij 52° C met de etsoplossingen. De controle-etsoplossing (voorbeeld I) bevatte 15 vol.% 66° Baume zwavelzuur (2,7 g.mol/l), 12 vol.% 55 gew.% waterstofperoxyde (2,4 g.mol/l) en 73 vol.% water. Bovendien bevatte de oplossing 15,75 g./l kopersulfaatpentahydraat en 1 g/l natriumfenolsulfonaat. De etstijd, d.w.z. de tijd die nodig was voor het volledig weg-etsen van het koper van een bord bedroeg 6 min voor de controleetsoplossing van voorbeeld I.

VOORBEELD II

Dit voorbeeld werd uitgevoerd exact op dezelfde wijze als voorbeeld I, behalve dat aan de controle-etsoplossing 0,6% tetrahydrofurfurylalcohol werd toegevoegd. De opname van de katalysator in de etsoplossing resulteerde in een drastische afname in de etstijd van 6 min. tot 1 min. en 15 sec., d.w.z. dat de etssnelheid werd verhoogd met een factor

8401752

meer dan 6.

VOORBEELD III

Dit voorbeeld werd exact uitgevoerd als voorbeeld I, behalve dat aan de contrôle-etsoplossing 2,0% tetrahydrofuran werd toegevoegd. De opname van de katalysator resulteerde in een drastische afname in de etstijd van 6 min. tot 1 min. en 15 sec. d.w.z. dat de etssnelheid toenam met een factor meer dan 6.

De procedure van voorbeeld III werd tweemaal herhaald onder gebruikmaking van respectievelijk 2-methoxytetrahydrofuran en methyلتetrahydrofurfurylether in plaats van tetrahydrofuran. Soortgelijke verlaging in de etstijd werd verkregen.

Het zal de vakman duidelijk zijn, dat veel variaties en modificaties kunnen worden aangebracht aan de bovenbeschreven uitvoeringsvormen. Al deze variaties en modificaties maken deel uit van de uitvinding.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het oplossen van een metaal, met
het kenmerk, dat een metaal in aanraking wordt ge-
bracht met een waterige oplossing van 0,2-4,5 g.mol/l zwavel-
zuur, 0,25-8 g.mol/l waterstofperoxyde en een katalytisch
5 effectieve hoeveelheid van een furan.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het
kenmerk, dat de furan wordt gebruikt in een concen-
tratie van tenminste 2 millimol/l.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het
10 kenmerk, dat de furan wordt gebruikt in een concen-
tratie van 5-50 millimol/l.

4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het
kenmerk, dat de waterige oplossing als stabilisator
natriumfenolsulfonaat bevat voor het verminderen van de
15 ontleding bevorderende werking van zwaar-metaalionen op het
waterstofperoxyde.

5. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het
kenmerk, dat de concentratie van waterstofperoxyde
wordt gehouden op een waarde tussen 1-4 g.mol/l.

20 6. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het
kenmerk, dat de concentratie van zwavelzuur wordt ge-
houden op een waarde tussen 0,3-4 g.mol/l.

7. Werkwijze volgens conclusies 1-6, met het
kenmerk, dat het metaal koper of een koperlegering
25 is.

8. Werkwijze volgens conclusies 1-7, met het
kenmerk, dat het oplossen wordt uitgevoerd in aanwe-
zigheid van vrije chloride of bromideionen in een hoeveel-
heid van meer dan 2 dpm.

30 9. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het
kenmerk, dat als furan tetrahydrofurfurylalcohol
wordt gebruikt

10. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het
kenmerk, dat als furan tetrahydrofuran wordt ge-
35 bruikt.

11. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het

8401752

k e n m e r k , dat als furan 2-methoxytetrahydrofuran wordt gebruikt.

12. Werkwijze volgens conclusies 1-8, m e t h e t k e n m e r k , dat als furan methyلتetrahydrofurfuryl-5 ether wordt gebruikt.

13. Samenstelling voor het oplossen van een metaal, m e t h e t k e n m e r k , dat deze een waterige oplossing is van 2,0-4,5 g.mol/l zwavelzuur, 0,25-8 g.mol/l waterstofperoxyde en een katalytisch effectieve hoeveelheid 10 van een furan.

14. Samenstelling volgens conclusie 13, m e t h e t k e n m e r k , dat het furan aanwezig is in een concentratie van tenminste 2 millimol./l.

15. Samenstelling volgens conclusie 14, m e t h e t k e n m e r k , dat het furan aanwezig is in een concentratie van 5-50 millimol./l.

16. Samenstelling volgens conclusies 13-15, m e t h e t k e n m e r k , dat deze bovendien een natriumfenol-sulfonaat als stabilisator bevat voor het verminderen van 20 de ontledende werking van zwaarmetaalionen op waterstofperoxyde.

17. Samenstelling volgens conclusies 13-16, m e t h e t k e n m e r k , dat de concentratie van waterstofperoxyde 1-4 g.mol/l bedraagt.

25 18. Samenstelling volgens conclusies 13-17, m e t h e t k e n m e r k , dat de concentratie van zwavelzuur 0,3-4 g.mol/l bedraagt.

19. Samenstelling volgens conclusies 13-18, m e t h e t k e n m e r k , dat deze meer dan 2 dpm vrije chlori-30 de of bromideionen bevat.

20. Samenstelling volgens conclusies 13-18, m e t h e t k e n m e r k , dat het furan tetrahydrofurfuryl alcohol is.

21. Samenstelling volgens conclusies 13-18, m e t h e t k e n m e r k , dat het furan tetrahydrofuran is.

22. Samenstelling volgens conclusies 13-18, m e t h e t k e n m e r k , dat het furan 2-methoxytetrahydrofuran is.

8401752

23. Samenstelling volgens conclusies 13-18, m e t
h e t k e n m e r k , dat het furan methyلتetrahydrofur-
furylether is.

8401752