

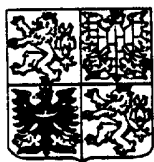
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 606

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1020-92**

(22) Přihlášeno: 22. 06. 91

(30) Právo přednosti:
05. 07. 90 AT 90/1433

(40) Zveřejněno: 13. 01. 93

(47) Uděleno: 23. 09. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 11. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 23 F 1/34

C 23 F 1/46

(73) Majitel patentu:
**ELO-CHEM Ätztechnik GmbH, Meersburg,
DE;**

(72) Původce vynálezu:
Lindinger Bernd, Pressbaum, AT;

(54) Název vynálezu:
**Elektrolytický regenerovatelný leptací
roztok**

(57) Anotace:
Elektrolytický regenerovatelný leptací roztok k leptání desek vodičů a tvarových dílců z mědi a slitin mědi, s obsahem síranu tetramomědnatého, amoniaku, síranu amonného, chloridu amonného, popřípadě dusičnanu amonného, jakož i katalyzátoru zvyšujícího rychlost leptání, který obsahuje jako katalyzátor vanad nebo některou sloučeninu vanadu v množství od 1 mg do 99 mg na jeden litr leptacího roztoku, počítáno jako vanad.

CZ 281 606 B6

Elektrolytický regenerovatelný leptací roztok

Oblast techniky

Vynález se týká elektrolytický regenerovatelného leptacího roztoku k leptání desek vodičů a tvarových dílců z mědi a slitin mědi, s obsahem síranu tetramomědnatého, amoniaku, síranu amonného, chloridu amonného popřípadě dusičnanu amonného, jakož i katalyzátoru zvyšujícího rychlost leptání.

Dosavadní stav techniky

Při výrobě desek vodičů se zpravidla vychází ze základního materiálu povlečeného mědi. Žádané dráhy vodičů se vyrobí tak, že obrazec drah vodičů se nanese na povrch mědi síťovým tiskem nebo fotograficky jako odolný obrazec. Povrch mědi nepokrytý odolným obrazcem se odleptá vhodným leptacím prostředkem.

Jiný způsob, používaný u dvouvrstevných desek vodičů potiskne později odleptaný povrch a ponechá volné dráhy vodičů a průchodné spoje. Potom se dráhy vodičů galvanicky zesílí, vývrty se galvanicky pomědí a přes oba útvary se galvanicky nanese odolný povlak z cínu nebo slitiny cínu a olova. Potom se zpočátku nanesený organicky odolný povlak sloupne a pod ním ležící měď se rozpustí vhodným leptacím prostředkem. Dráhy vodičů a průchodné spoje jsou před rozpouštěním chráněny kovovým odolným povlakem.

Zatímco k výrobě jednovrstevných desek spojů se používají kyselá leptací prostředky, při výrobě desek s průchodnými spoji vyžaduje použitá technika kovových odolných povlaků použití alkalických leptacích prostředků. Jako optimální leptací prostředek se posadil chlorid tetramomědnatý, který kromě dostatečné rychlosti leptání nevykazuje téměř žádné podleptání, nenapadá podstatně kovový odolný povlak a má vysokou schopnost přijímání mědi.

Nedostatky tohoto známého způsobu leptání spočívají v tom, že odleptaná měď může být znovuzískána pouze velmi nákladným způsobem, což nemůže být prakticky provedeno uživatelem a upotřebený roztok musí být zneškodněn. To se může provést nákladným odstraněním jedovatosti z komplexního chloridu tetramomědnatého, nebo, což je pro uživatele jednodušší, převzetím upotřebeného roztoku výrobcem. Pouze v oblasti ES se takto ročně dopravuje po silnicích více než 6 milionů litrů leptacího prostředku. Míra ohrožení je evidentní.

Problém mohl být vyřešen teprve vyvinutím leptacího prostředku na bázi síranu, ze kterého může být rozpouštěná měď odloučena elektrolyticky, je ji tedy možno znovu získat. Leptací prostředek při tom může být mezi leptacím zařízením a recyklačním zařízením veden v okruhu a nemusí být obnovován až na ztráty. Znovuzískaná měď může být se ziskem prodána.

Proti tomu stojí nevýhoda síranu tetramomědnatého jako leptacího prostředku, že ve srovnání s chloridem tetramomědnatým má asi o 30 % nižší rychlost leptání, což znamená delší časy leptání, a tím menší vyrobené množství. Tato nevýhoda může být vyrovn-

nána delšími leptacími moduly nebo nasazením urychlovače, který značně zvětšuje rychlost leptání.

Takové zvýšení rychlosti leptání je cílem předloženého vynálezu.

Používané leptací roztoky sestávají obvykle ze síranu tetramomédnatého, amoniaku, síranu amonného a chloridu amonného nebo ze solí odpovídajících iontů. Popisovanému způsobu také odpovídají leptací roztoky prosté halogenidů. Další přísada pro zamezení oxidace odolného povlaku z cínu nebo slitiny cínu a olova a k vytvoření pasivity anodové strany bipolárních elektrod je kyselina fosforečná nebo některý rozpustný fosforečnan. Také složení, která nahrazují část množství síranu dusičnanem, mohou být podle vynálezu urychlena.

Popsaná známá složení dosahují rychlosti leptání asi 30 až 35 μm mědi za 1 minutu.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je elektrolytický regenerovatelný leptací roztok k leptání desek vodičů a tvarových dílců z mědi a slitin mědi, s obsahem síranu tetramomédnatého, amoniaku, síranu amonného, chloridu amonného, popřípadě dusičnanu amonného, jakož i katalyzátoru zvyšujícího rychlost leptání, jehož podstata spočívá v tom, že leptací roztok obsahuje jako katalyzátor vanad nebo některou sloučeninu vanadu ve množství od 1 mg do 99 mg na 1 litr leptacího roztoku, počítáno jako vanad.

Výhodně obsahuje leptací roztok na jeden litr 63,60 až 127,20 g mědi, 0,530 až 5,35 g chloridu amonného, 6,40 až 83,20 g dusičnanu amonného, 237,75 až 277,40 g síranu amonného, jakož i amoniak v množství, postačujícím k nastavení hodnoty pH na 8,1 až 8,8.

Leptací roztok obsahuje také výhodně 0,1 až 20 g/l roztoku fosforečnanu ve formě kyseliny fosforečné nebo soli kyseliny fosforečné.

Další výhodné provedení leptacího roztoku spočívá v tom, že na jeden litr roztoku obsahuje 330 g pentahydrátu síranu mēdnatého, 80 g síranu amonného, 4 g chloridu amonného, 4 g hydrogenfosforečnanu amonného, 90 mg oxidu vanadičného a amoniak v množství, postačujícím k nastavení hodnoty pH na 8,4.

Jako možná provedení lze uvést tři složení leptacích roztoků. Množství složek jsou uvedena na 1 litr roztoku.

1. Roztok: 60 až 120 g Cu, 150 až 200 g SO_4 , 0,5 až 5 g Cl, 1 až 99 mg V.
2. Roztok: 60 až 20 g Cu, 120 až 177 g SO_4 , 10 až 100 g NO_3 , 0,5 až 5 g Cl, 1 až 99 mg V.
3. Roztok: 60 až 120 g Cu, 120 až 170 g SO_4 , 10 až 100 g NO_3 , 0,5 až 5 g Cl, 0,5 až 20 g PO_4 , 1 až 99 mg V.

Všechny tři uvedené roztoky obsahují navíc amoniak k nastavení alkalické hodnoty pH.

Těmito opatřeními podle předloženého vynálezu se přesně dávkovaným přidáním vanadu, vanadanů nebo jiných solí vanadu může zvýšit rychlost leptání katalyzovaných leptacích roztoků na hodnoty asi od 40 do 50 μm mědi za jednu minutu.

Je známo, že rychlost leptání je závislá na teplotě a na hodnotě pH. Pro leptací roztok podle předloženého vynálezu jsou optimální teploty od 35 °C do 60 °C a hodnoty pH od 8,1 do 8,8.

Vanad, popřípadě sloučeniny vanadu jsou jako katalyzátory pro leptací roztoky na bázi síranu tetramoednatého o sobě známé z patentového spisu DE-A1 33 05 319, avšak tam předepsaná složení nenalezla žádné rozšíření v praxi, protože popisované leptací roztoky měly závažné nedostatky.

Tak například patentový spis DE-A1 33 05 319 vyžaduje absolutní nepřítomnost halogenů, když pro leptací roztok je jako význak uvedeno, že obsahuje ionty SO_4 a je prostý chloru.

Takový požadavek, zjištěný jako ne zcela smysl mající, není pro předložený vynález formulován.

Zvláště neuspokojivá jsou však podle DE-A1 33 05 319 dosažená množství odloučené mědi v recyklačních zařízeních. Jednak byla odloučená měď příliš křehká, jednak nebyla soudržná, měla sklon ke drolení a bylo obtížné ji oddělit od katody, viz patentový spis DE-A1 34 29 902 a dále uvedeny srovnávací příklad.

Tyto nedostatky jsou koncentrací vanadu od 1 do 99 mg na jeden litr leptacího roztoku odstraněny, takže vanad odloučený spolu s mědí je v ní obsažen pouze v nepatrné koncentraci 10 $\mu\text{g/g}$ a tedy nezpůsobuje žádné zkřehnutí ani drolení měděných katod.

Leptací proces odpovídá ve zjednodušeném znázornění rovnici



Zpětná oxidace Cu^+ na Cu^{++} se děje vzdušným kyslíkem. Protože rychlost leptání závisí na koncentraci iontů Cu^{++} , je tato spoluurčena rychlostí zpětné oxidace, která může být velmi proměnlivá v závislosti na leptacím zařízení, například na přívodu vzduchu, jeho tlaku atd.

Vynález je blíže vysvětlen v následujících příkladech.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Leptací roztok obsahující 330 g pentahydrátu síranu mědnatého, 80 g síranu amonného, 4 g chloridu amonného, 90 mg oxidu vanadičného a 4 g hydrogenfosforečnanu amonného na 1 litr roztoku, jehož hodnota pH byla nastavena pomocí amoniaku na 8,4, byl pou-

žit v leptacím zařízení při pracovní teplotě 50 °C k odleptání desek vodičů jednostranně pokrytých mědi a desek s průchodnými spoji. Při plynulém provozu bylo dosaženo rychlosti leptání asi 40 µm mědi za jednu minutu.

Při elektrolytické regeneraci se měď odlučuje katodicky a může být z katody snadno stažena jako souvislá fólie.

Příklad 2 (srovnávací)

Byl proveden postup podle patentového spisu DE-A1 33 05 319 s "optimálním složením" leptacího roztoku v něm uvedeném. Tento leptací roztok obsahoval na jeden litr 179,04 g síranu tetramomědnatého, 59,4 g síranu amonného, 7,65 amoniaku a 1 g vanadanu amonného. Hodnota pH byla 9,65. Při pokusu leptání desek vodičů pokrytých mědi mohly být v podstatě dosaženy rychlosti leptání uvedené ve zmíněném patentovém spise DE-A1 33 05 319. Po následující elektrolytické regeneraci leptacího roztoku nebylo možné obdržet žádné souvislé nánosy mědi. Vyloučená měď nebyla pevně souvislá, měla sklon ke drolení a bylo možné jí jen špatně oddělit od elektrody použité k vyloučení mědi.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Elektrolyticky regenerovatelný leptací roztok k leptání desek vodičů a tvarových dílců z mědi a slitin mědi, s obsahem síranu tetramomědnatého, amoniaku, síranu amonného, chloridu amonného, popřípadě dusičnanu amonného, jakož i katalyzátoru zvyšujícího rychlost leptání, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje jako katalyzátor vanad nebo některou sloučeninu vanadu v množství 1 až 99 mg na jeden litr leptacího roztoku, počítáno jako vanad.
2. Elektrolyticky regenerovatelný leptací roztok podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že na jeden litr roztoku obsahuje 63,60 až 127,20 g mědi, 0,530 až 5,35 g chloridu amonného, 6,40 až 83,20 g dusičnanu amonného, 237,75 až 277,40 g síranu amonného, jakož i amoniak v množství, postačujícím k nastavení hodnoty pH na 8,1 až 8,8.
3. Elektrolyticky regenerovatelný leptací roztok podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje 0,1 až 20 g/l roztoku fosforečnanu ve formě kyseliny fosforečné nebo soli kyseliny fosforečné.
4. Elektrolyticky regenerovatelný leptací roztok podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že na jeden litr roztoku obsahuje 330 g pentahydrátu síranu mědnatého, 80 g síranu amonného, 4 g chloridu amonného, 4 g hydrogenfosforečnanu amonného, 90 mg oxidu vanadičného a amoniak v množství, postačujícím k nastavení hodnoty pH na 8,4.

Konec dokumentu
