

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 79104574.3

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 F 1/00**

22 Anmeldetag: 19.11.79

30 Priorität: 22.11.78 DE 2850564

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.06.80 Patentblatt 80/12

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH FR GB IT NL SE

71 Anmelder: Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
Postfach 1913  
D-5170 Jülich(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:  
CH FR GB

71 Anmelder: Faul, Wolfgang  
Kopernikusstrasse 20  
D-5170 Jülich(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE IT NL SE AT

71 Anmelder: Luft, Harald  
In den Domänen 1  
D-5162 Niederzier-Hambach(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE IT NL SE AT

71 Anmelder: Kastening, Bertel, Prof. Dr.  
Lofotenstrasse 21  
D-2000 Hamburg 73(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE IT NL SE AT

72 Erfinder: Faul, Wolfgang  
Kopernikusstrasse 20  
D-5170 Jülich(DE)

72 Erfinder: Kastening, Bertel, Prof. Dr.  
Lofotenstrasse 21  
D-2000 Hamburg 73(DE)

72 Erfinder: Luft, Harald  
In den Domänen 1  
D-5162 Niederzier-Hambach(DE)

74 Vertreter: Garbeck, Hans, Dr.-Ing.  
Artilleriestrasse 14  
D-5170 Jülich(DE)

**EP 0 011 799 A1**

54 **Verfahren und Vorrichtung zum Regenerieren einer Kupfer(II)-Chlorid und/oder Eisen(III)-Chlorid enthaltenden Ätzlösung in einer Elektrolysezelle.**

57 Es wird ein Verfahren zum Regenerieren einer beim chemischen Bearbeiten metallischer Oberflächen verwendeten, Kupfer(II)-Chlorid und/oder Eisen(III)-Chlorid enthaltenden Ätzlösung sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens angegeben. Die Regeneration der Ätzlösung erfolgt in einer Elektrolysezelle (2), die zwischen Anode (8) und Kathode (9) ein Diaphragma oder eine Ionenaustauschermembran (10) aufweist. Die Ätzlösung durchströmt die Elektrolysezelle zur anodischen Oxidation von Kupfer(I)- und/oder Eisen(II)-Ionen, die bei der Ätzung der metallischen Oberfläche (5) gebildet werden.

Um bei der Regeneration eine Entwicklung von Chlor zu vermeiden, ohne daß in der Ätzlösung die Umwelt belastende, toxisch wirkende Stoffe entstehen, sind im Anodenraum (12) der Elektrolysezelle in der Ätzlösung Aktivkohlepulverteilchen suspendiert. Bevorzugt sind die Aktivkohlepulverteilchen in der Ätzlösung in einer Konzentration zwischen 5 und 25 Gew.-% enthalten.

./...

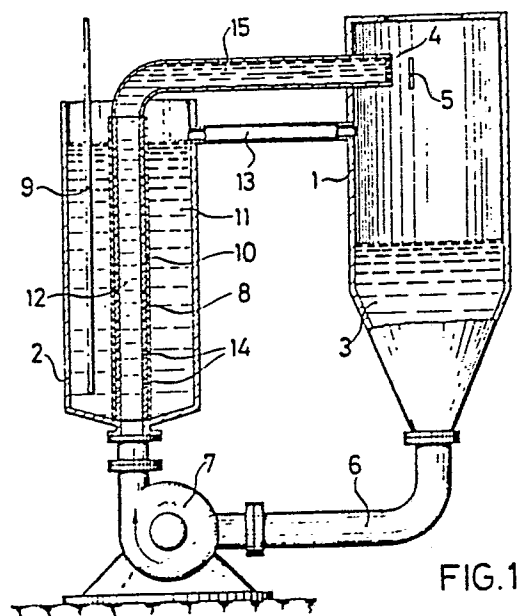


FIG.1

Verfahren und Vorrichtung zum Regenerieren einer  
Kupfer(II)-Chlorid und/oder Eisen(III)-Chlorid  
enthaltenden Ätzlösung in einer Elektrolysezelle

---

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Rege-  
nerieren einer beim chemischen Bearbeiten metallischer  
Oberflächen verwendeten Ätzlösung, die Kupfer(II)-Chlorid  
und/oder Eisen(III)-Chlorid enthält, in einer zwischen  
5 Anode und Kathode ein Diaphragma oder eine Ionenaustau-  
schermembran aufweisenden Elektrolysezelle, die von der  
Ätzlösung zur anodischen Oxidation der bei der Ätzung  
der metallischen Oberfläche gebildeten Kupfer(I)- und/  
oder Eisen(II)-Ionen durchströmt wird, sowie auf eine  
10 Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Kupfer(II)-Chlorid und/oder Eisen(III)-Chlorid sind als  
Oxidationsmittel in Ätzlösungen zur Bearbeitung metal-  
lischer Oberflächen bekannt. Sie werden zur Herstellung  
15 von Leiterplatten oder gedruckten Schaltungen eingesetzt,  
wobei von Kunststoffplatten, die ein- oder doppelseitig  
kupferkaschiert sind, nach Abdecken der die Schaltung  
bildenden Flächen mit einer Schutzschicht der übrige  
Teil der Kupferkaschierung abzuätzen ist. Auch zur Aus-

bildung des Oberflächenreliefs von Druckereiwalzen werden die Ätzlösungen verwendet. Neben Oberflächen aus Kupfer oder Kupferlegierungen werden auch Stahl oder Hartmetalle geätzt.

5

Um die Verfahren wirtschaftlich zu gestalten, werden die verbrauchten Ätzlösungen regeneriert und wieder aufgearbeitet, vergleiche Bruch et al, "Leiterplatten", Leuze Verlag, Saulgau, 1978. Dabei wird insbesondere bei der Ätzung von Kupfer angestrebt, das in der Ätzlösung enthaltene Kupfer zurückzugewinnen.

10

Für eine kontinuierliche Wiederaufarbeitung der Ätzlösung sind elektrochemische Verfahren geeignet, wobei die Ätzlösung in eine Elektrolysezelle eingeführt wird, an deren Anode das zur Ätzung dienende Oxidationsmittel regeneriert wird. Wird Eisen(III)-Chlorid als Ätzmittel verwendet, so wird das beim Ätzen gebildete Eisen(II)-Chlorid zu Eisen(III)-Chlorid oxidiert. In gleicher Weise lassen sich Ätzlösungen, die Kupfer(II)-Chlorid als Oxidationsmittel enthalten, regenerieren. Das nach Abtragen der Kupferoberfläche in der Elektrolytlösung enthaltene Kupfer(I)-Chlorid wird an der Anode der Elektrolysezelle wieder in Kupfer(II)-Chlorid überführt. Nachteilig ist dabei jedoch die Chlorentwicklung an der Anode, die zu erheblicher Belastung der Umwelt und zum Verbrauch des Oxidationsmittels führt.

20

25

Zur Verhinderung der Chlorgasentwicklung ist es aus DE-OS

25 37 537 bekannt, eine Kupferchlorid als Oxidationsmittel enthaltende Ätzlösung durch Einleiten in einen Kathodenraum einer Elektrolysezelle unter Zugabe von Salzsäure und Wasserstoffperoxid zu regenerieren, wobei der  
5 Anodenraum der Elektrolysezelle durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt ist. Der Anodenraum enthält eine Natriumhydroxidlösung. Das Natriumhydroxid dient zur Aufnahme des sich an der Anode bei der Regeneration der Ätzlösung entwickelnden Chlors. Es reagiert mit dem  
10 Natriumhydroxid unter Bildung von Natriumhypochlorit. Nachteilig ist bei diesem Verfahren der hohe Verbrauch an Chemikalien. Neben Natriumhydroxid muß auch Salzsäure und Wasserstoffperoxid zugesetzt werden, um die Ätzbedingungen in der Ätzkammer konstant zu halten. Nachteilig  
15 ist darüber hinaus die toxische Wirkung des im Anodenraum gebildeten Natriumhypochlorits, dessen Verarbeitung aufwendig ist.

Ein weiteres Verfahren zur Regeneration einer Kupfer(III)-  
20 Chlorid als Oxidationsmittel enthaltenden Ätzlösung in einer Elektrolysezelle wird in der DE-OS 26 50 912 beschrieben. Um die Chlorgasbildung an der Anode zu vermeiden, werden sowohl der Kupfergehalt der zu regenerierenden Ätzlösung als auch das Verhältnis von Kupfer(I)-  
25 zu Kupfer(II)-Ionen auf enge Bereiche begrenzt. Auch sind hohe Stromdichten in der Elektrolysezelle erforderlich. Neben einer aufwendigen Regelung zur Einstellung der vorgegebenen Konzentrationsgrenzen ist infolgedessen auch das Abscheiden des abgeätzten Kupfers an der Kathode der

Elektrolysezelle erschwert. Es bilden sich im wesentlichen schlammige Niederschläge.

- 5 Aufgabe der Erfindung ist es, die Ätzlösung durch Einführen in eine Elektrolysezelle unter Vermeidung der Entwicklung von Chlor in der Weise zu regenerieren, daß keine die Umwelt belastenden, toxisch wirkenden Stoffe entstehen und das Verfahren in einfacher Weise zu handhaben ist.
- 10 Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung bei dem Verfahren der oben genannten Art durch die in Patentanspruch 1 angegebenen Maßnahmen gelöst. Die in der Ätzlösung in der Anodenkammer der Elektrolysezelle suspendierten Aktivkohlepulverteilchen reagieren mit dem nach Regeneration
- 15 des Oxidationsmittels entstehenden Chlor unter Bildung von Chlorid-Ionen, wobei das Aktivkohlepulver oxidiert wird. Die Konzentration an Kupfer(II)- und/oder Eisen(III)-Chlorid in der Ätzlösung läßt sich bei Anwesenheit von Aktivkohleteilchen verhältnismäßig hoch halten. Vorteilhaft ist darüber hinaus, daß mit Ätzlösungen gemäß der
- 20 Erfindung bearbeitete, metallbeschichtete Werkstücke eine geringe Unterätzung der abgedeckten Oberflächenbereiche aufweisen. An der Kathode der Elektrolysezelle, die vom Anodenraum durch ein für die Aktivkohlepulverteilchen
- 25 undurchlässiges Diaphragma oder eine Ionenaustauschermembran abgeschirmt ist, sind die vom Ätzmittel abgetragenen und in Lösung gegangenen Metalle abscheidbar. Dies ist insbesondere für die Rückgewinnung von Kupfer von

wirtschaftlicher Bedeutung.

Bevorzugt werden der Ätzlösung Aktivkohlepulverteilchen in einer Konzentration zwischen 5 und 25 Gew.-% zugegeben.

- 5 Besonders geeignet sind für die Regeneration der Ätzlösungen in den Patentansprüchen 3 und 4 gekennzeichnete Aktivkohlepulverteilchen.

- Eine zweckmäßige Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Patentanspruch 4 angegeben. Die die Aktivkohlepulverteilchen enthaltende Ätzlösung wird zwischen Ätzkammer und Anodenraum im Kreislauf geführt, so daß neben einer kontinuierlichen Ätzung mit einer in ihrer Zusammensetzung unverändert bleibenden
- 10 Ätzlösung, insbesondere im Falle der Bearbeitung von Kupferoberflächen eine kontinuierliche Rückgewinnung von Kupfer ermöglicht wird. Das in Lösung gegangene Kupfer scheidet sich an der Kathode der Elektrolyse wieder ab. Vorteilhaft ist ferner die geringe Unter-
- 15 Ätzung der in der Ätzkammer mit einer Aktivkohlepulverteilchen enthaltenden Ätzlösung behandelten metallbeschichteten Werkstücke.
- 20

- Die Erfindung wird an Hand von Ausführungsbeispielen und einer in der Zeichnung schematisch dargestellten beispielhaften Vorrichtung näher erläutert.
- 25

Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, weist die Vorrichtung eine Ätzkammer 1 und eine Elektrolysezelle 2 auf, zwischen denen eine Ätzlösung 3 im Kreislauf geführt wird.

In der Ätzkammer 1 wird die Ätzlösung mittels einer Sprühdüse 4 auf die zu bearbeitende Oberfläche eines Werkstücks 5 aufgebracht. Die verbrauchte Ätzlösung fließt zum Boden der Ätzkammer 1 ab. Von dort wird sie über eine Saugleitung 6 von einer Lösungsmittelpumpe 7 abgesaugt und in die Elektrolysezelle 2 gepumpt. In der Elektrolysezelle ist zwischen Anode 8 und Kathode 9 ein Diaphragma oder eine Ionenaustauschermembran 10 eingesetzt, die den Kathodenraum 11 der Elektrolysezelle vom Anodenraum 12 trennt. Am Kathodenraum 11 ist für die im Kathodenraum enthaltene Lösung ein Überlauf 13 vorgesehen, der in die Ätzkammer 1 mündet. Im Ausführungsbeispiel besteht die Anode 8 aus Graphit und ist als Rohr ausgebildet, durch das die Ätzlösung hindurchfließt. Die Wand des Graphitrohres weist Durchbrüche 14 auf, um die Ätzlösung an das Diaphragma oder die Ionenaustauschermembran heranzuführen und den Ionenaustausch zwischen Anodenraum <sup>12</sup>11 und Kathodenraum <sup>11</sup>12 zu ermöglichen. An der Anode 8 wird das Oxidationsmittel der Ätzlösung regeneriert, an der Kathode 9 ist - falls die bearbeitete Oberfläche aus Kupfer oder einer Kupferlegierung besteht - das abgetragene Kupfer abscheidbar. Die wiederaufbereitete Ätzlösung strömt aus dem Anodenraum 11 über eine Druckleitung 15 zur Ätzkammer 1 zurück.

## 25 Ausführungsbeispiel 1

In Ätzlösungen mit verschiedenem Eisenchlorid-Gehalt wurden Aktivkohlepulverteilchen entsprechend einer Kon-

zentration von 15 Gew.-% Aktivkohlepulver bezogen auf das Gewicht der Ätzlösung suspendiert. In der Vorrichtung wurden insgesamt 1,4 l Ätzlösung im Kreislauf geführt.

An der Graphitanode wurde mit Hilfe eines Galvanostaten ein gleichbleibender Strom von 5 A eingestellt. Die Ätzlösung wurde dem Anodenraum mit einer Temperatur von etwa 50 °C entnommen und mittels der Sprühdüse 4 unter einem Druck von 1,5 bar aus etwa 4 cm Abstand auf ein Edelstahlblech gesprüht.

- 10 Gemessen wurde der Gewichtsverlust des Edelstahlblechs je Minute in Abhängigkeit vom Eisengehalt in der Ätzlösung. Bei einem Eisengehalt von 5 g/l in der Ätzlösung wurden 42 mg Edelstahl pro Minute abgeätzt. Die Ätzgeschwindigkeit nahm mit steigendem Eisengehalt zu und
- 15 erreichte bei einem Eisengehalt von 50 g/l einen Metallabtrag von 221 mg/min. Bei allen Versuchen konnte auch nach vollständiger Oxidation von Eisen(II)- zu Eisen(III)-Ionen ein Entweichen von Chlor aus der Elektrolysezelle bei gleichbleibendem Strom von 5 A nicht festgestellt
- 20 werden. Der Gewichtsverlust an Aktivkohlepulver betrug während der Bearbeitungszeit bis zu 5 Stunden unter 1 %.

#### Ausführungsbeispiel 2

- 25 In einer Kupferchlorid enthaltenden Ätzlösung wurden 15 Gew.-% Aktivkohlepulver suspendiert. In der Vorrichtung wurden in gleicher Weise wie im vorhergehenden Ausführungsbeispiel 1,4 l Ätzlösung im Kreislauf gefördert. An

der Graphitanode war ein gleichbleibender Strom von 5 A eingestellt. Die aus dem Anodenraum der Elektrolysezelle abgezogene Ätzlösung war auf eine Temperatur von etwa 50 °C aufgeheizt und wurde unter einem Druck von 1,5 bar  
5 mittels der Sprühdüse 4 auf ein Kupferblech aufgesprüht.

An der Elektrolysezelle wurde auch nach vollständiger Oxidation von Kupfer(I)- zu Kupfer(II)-Ionen bei gleichbleibendem Strom von 5 A keine Chlorgasentwicklung festgestellt.  
10 gestellt. Der Gewichtsverlust an Aktivkohlepulver blieb nach 5 Betriebsstunden unter 1 %.

Eine Entwicklung von Chlor konnte bei Regeneration einer Eisen- und Kupferchlorid enthaltenden Ätzlösung, in der  
15 Aktivkohlepulver suspendiert worden war, auch nach Zugabe von 1 Mol/l Natriumchlorid nicht festgestellt werden.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Regenerieren einer beim chemischen Be-  
arbeiten metallischer Oberflächen verwendeten Ätzlö-  
sung, die Kupfer(II)-Chlorid und/oder Eisen(III)-  
Chlorid enthält, in einer zwischen Anode und Kathode  
5 ein Diaphragma oder eine Ionenaustauschermembran  
aufweisenden Elektrolysezelle, die von der Ätzlösung  
zur anodischen Oxidation der bei der Ätzung der  
metallischen Oberfläche gebildeten Kupfer(I)- und/  
oder Eisen(II)-Ionen durchströmt wird, d a d u r c h  
10 g e k e n n z e i c h n e t , daß im Anodenraum  
der Elektrolysezelle in der Ätzlösung Aktivkohlepul-  
verteilchen suspendiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -  
15 k e n n z e i c h n e t , daß in der Ätzlösung Aktiv-  
kohlepulverteilchen in einer Konzentration zwischen  
5 und 25 Gew.-% suspendiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h  
20 g e k e n n z e i c h n e t , daß die in der Ätzlö-  
sung suspendierten Aktivkohlepulverteilchen zuvor im  
Vakuum, in inerter oder reduzierender Atmosphäre bei  
einer Temperatur zwischen 900 und 1200 °C geglüht  
wurden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das Aktivkohlepulver  
über eine Stunde lang geglüht wurde.
- 5 5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem  
der vorhergehenden Ansprüche mit einer Ätzkammer und  
einer zwischen Anode und Kathode ein Diaphragma oder  
eine Ionenaustauschermembran aufweisenden Elektro-  
lysezelle, die mit der Ätzkammer über Flüssigkeits-  
10 leitungen zur Führung einer Kupfer(II)-Chlorid und/  
oder Eisen(III)-Chlorid enthaltenden, von einer Förder-  
pumpe zwischen Ätzkammer und Elektrolysezelle geförder-  
ten Ätzlösung verbunden ist, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Ätzlösung im Raum  
15 zwischen Ätzkammer (1) und Anodenraum (8) der Elek-  
trolysezelle (2) in der Ätzlösung suspendierte Aktiv-  
kohlepulverteilchen enthält.

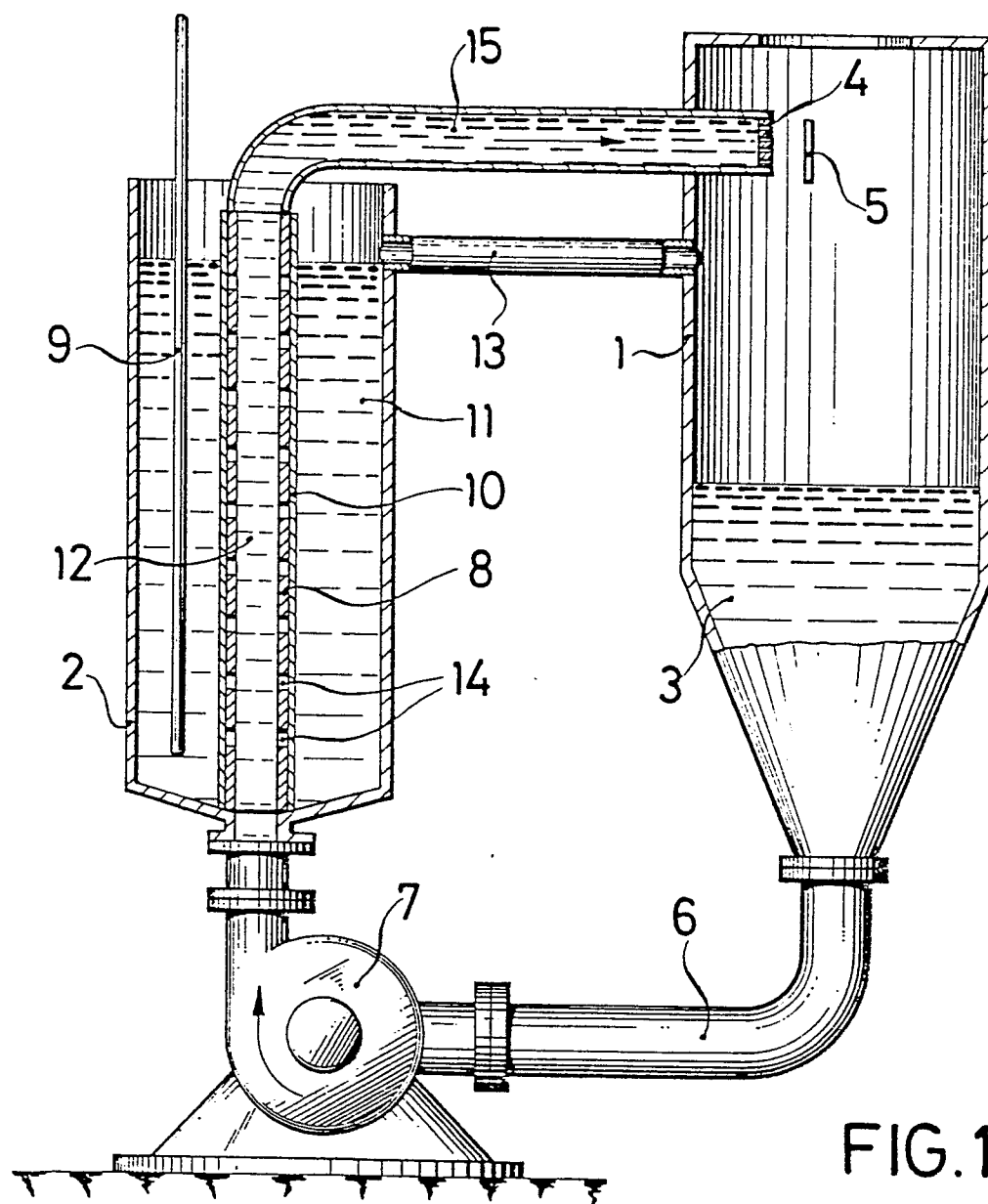


FIG.1



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0011799  
Nummer der Anmeldung  
EP 79 10 4574

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE              |                                                                                     |                   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kategorie                           | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| DA                                  | <u>DE - A - 2 650 912</u> (H. HOLLMULLER)                                           |                   | C 23 F 1/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| A                                   | <u>DE - A - 2 641 905</u> (V.I. KUTSCHE-RENKO)                                      |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| A                                   | <u>US - A - 2 748 071</u> (P. EISLER)                                               |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| PA                                  | INST. METAL FINISHING, 1979, Band 57, Nr. 2, Seiten 73-76<br>* Seite 75, Absatz 2 * |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|                                     | --                                                                                  |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| A                                   | <u>US - A - 3 033 793</u> (J.W. BRADLEY)                                            |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| A                                   | <u>FR - A - 2 153 379</u> (ROLLS-ROYCE)                                             |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|                                     | ----                                                                                |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|                                     |                                                                                     |                   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                                     |                                                                                     |                   | C 23 F 1/00<br>C 01 G 49/10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|                                     |                                                                                     |                   | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                     |                                                                                     |                   | X: von besonderer Bedeutung<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: nichtschriftliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E: kollidierende Anmeldung<br>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.          |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Recherchenort                       | Abschlußdatum der Recherche                                                         | Prüfer            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Den Haag                            | 26-02-1980                                                                          | TORFS             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |