

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift :
09.09.87

Int. Cl.⁴ : **C 23 F 1/00**

Anmeldenummer : **81109230.3**

Anmeldetag : **29.10.81**

Verfahren zum Ätzen von Metalloberflächen.

Priorität : **10.12.80 DE 3046477**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :
16.06.82 Patentblatt 82/24

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **09.09.87 Patentblatt 87/37**

Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE FR GB LI LU NL SE

Entgegenhaltungen :
DE-A- 1 906 304
DE-A- 2 358 683
FR-A- 2 392 100
GB-A- 1 176 892
US-A- 3 756 957

Patentinhaber : **Gebr. Schmid GmbH & Co.**
Robert-Bosch-Strasse 34
D-7290 Freudenstadt (DE)

Erfinder : **Schmid, Dieter C., Ing. grad.**
Am Schäferstich 19
D-7290 Freudenstadt (DE)

Vertreter : **Hoeger, Stellrecht & Partner**
Uhlandstrasse 14c
D-7000 Stuttgart 1 (DE)

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 eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

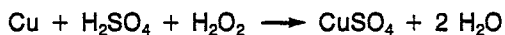
Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ätzen von Metalloberflächen, insbesondere gedruckten Schaltungen, wie es im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegeben ist.

Bei gedruckten Schaltungen, die mit Siebdruck oder einem Fotoresistmaterial beschichtet sind, ist das Ätzen mit Kupferchlorid und das Regenerieren mit Salzsäure/Wasserstoffperoxid bzw. Chlorgas bekannt. Bei Schaltungen, die Metalle als Ätzresistmaterial verwenden, wird allgemein mit ammoniakalkalischen Ätzmitteln geätzt, für Sonderfälle findet auch noch Eisen-III-chlorid bzw. Ammoniumpersulfat Verwendung.

Alle diese Ätzprozesse arbeiten zufriedenstellend, jedoch weisen sie den Nachteil auf, daß bei diesen Verfahren sehr große Mengen an verbrauchter, mit Kupfer angereicherter Ätzflüssigkeit anfallen, die zur Aufarbeitung in Tankwagen abtransportiert werden müssen. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig und gefährlich.

Diese Schwierigkeiten lassen sich grundsätzlich vermeiden, wenn man die Ätzung nach folgender Formel durchführt.



Das bei dieser Reaktion entstehende Kupfersulfat ist für weitere Verwendung geeigneter als Kupferchlorid. Außerdem besteht die Möglichkeit, innerhalb des Ätzprozesses einen geschlossenen Kreislauf ohne Abwasserprobleme zu schaffen und das abgeätzte Kupfer zurückzugewinnen.

Dieser Ätzprozess ist an sich bekannt, eine praktische Anwendung scheiterte aber bisher an dem Problem, daß Kupfer in der sauren Lösung katalytisch auf das Wasserstoffperoxid wirkt und dieses zersetzt, so daß einmal der Verbrauch des Peroxids unrentabel hoch wird und zum anderen durch die Gasbildung bei der Zersetzung des Peroxids die Ätzlösung im Kreislauf führenden Pumpen nicht gleichmäßig oder zum Teil gar nicht fördern, außerdem tritt eine unkontrollierbare Wärmebildung auf.

Um hier Abhilfe zu schaffen, sind eine Vielzahl von Versuchen bekannt, bei denen der Säure und Wasserstoffperoxid enthaltenden Ätzlösung Zusatzstoffe zugegeben werden, die die Zersetzung des Peroxids verhindern sollen. Keines dieser Verfahren hat sich jedoch praktisch durchsetzen können, da der Zusatz von Fremdstoffen immer zusätzliche Probleme und höhere Kosten verursacht.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein gattungsgemäßes Verfahren derart zu verbessern, daß die Probleme der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxids auch ohne Fremdzusätze gelöst werden.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs beschriebenen Art erfindungsgemäß durch die im kennzeichnenden Teil von Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst.

Es ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens also wesentlich, daß der Ätzlösung das Wasserstoffperoxid erst kurz vor dem Aufbringen auf die zu ätzende Schaltung oder sogar erst während des Aufbringens zugegeben wird, und zwar in einer Menge, die für den jeweiligen Ätzvorgang ausreicht, die aber so gering ist, daß nach dem Ätzvorgang in der von der Schaltung abtropfenden Lösung im wesentlichen kein Peroxid mehr enthalten ist. Die Zugabemenge des Peroxids läßt sich relativ leicht einstellen und regeln.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß eine katalytische Zersetzung des Peroxides in der nach dem Ätzvorgang gesammelten Ätzlösung nicht mehr stattfinden kann, da praktisch kein Peroxid in dieser Ätzlösung vorliegt. Die Ätzlösung kann daher in an sich bekannter Weise in einen Vorratstank zurückgepumpt und von diesem wieder für einen erneuten Ätzvorgang verwendet werden. Trotzdem verläuft der Ätzvorgang in der erwünschten Weise, denn im Reaktionsbereich, d. h. auf der Schaltung, wird der Ätzlösung die erforderliche Menge des Peroxides zugesetzt, so daß hier die gewünschte Zersetzung des Peroxides, Oxydation des Metalls und das Abätzen des Kupfers stattfinden.

Bei einer vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, daß man der Ätzlösung nach jedem Ätzvorgang das abgeätzte Kupfer zumindest teilweise entzieht. Vorzugsweise entfernt man das Kupfer dabei elektrolytisch aus der Ätzlösung.

Bei Verwendung von Schwefelsäure ist es auch günstig, wenn das Kupfer durch Abkühlen der Ätzlösung und dadurch bedingtes Ausfällen von Kupfersulfat aus der Ätzlösung entfernt wird.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn man die Ätzlösung und das Wasserstoffperoxid getrennt auf die zu ätzende Schaltung aufsprüht. Dadurch wird jeder Kontakt des Peroxides und des abgeätzten Kupfers in der Ätzlösung mit Sicherheit vermieden, bevor sich die Substanzen im Reaktionsbereich treffen.

Die nachfolgende Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung dient im Zusammenhang mit der Zeichnung der näheren Erläuterung. Die Zeichnung zeigt eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Abätzverfahrens.

Der Ätzvorgang der mit Kupfer, einem Lack, Fotoresistmaterial oder Metallresist wie Bleizinn überzogenen, zwischen Führungswalzen 1 in horizontaler Richtung vorgeschobenen Leiterplatten erfolgt im Inneren eines Gehäuses 2, welches unterhalb der Vorschubbahn der Leiterplatten einen Auffangbehälter 3 für die von den Leiterplatten abtropfende Ätzlösung aufweist. Die Leiterplatten werden dabei längs der durch die Führungswalzen 1 gebildeten Vorschubbahn in das Gehäuse 2 eingeführt und verlassen dieses auf der gegenüberliegenden Seite wieder. In aus

der Zeichnung nicht ersichtlicher Weise sind dem Ätzgehäuse Stationen zum Vorbehandeln sowie Stationen zum Nachbehandeln der Leiterplatten vor- bzw. nachgeschaltet.

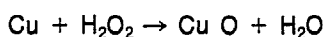
Zum Aufbringen der Ätzlösung auf die Leiterplatten befinden sich oberhalb und unterhalb der Vorschubbahn Sprühdüsen 4 bzw. 5, aus denen die Ätzlösung gegen die Leiterplatte gesprüht werden kann.

Die im Auffangbehälter 3 gesammelte Ätzlösung wird mittels einer geeigneten Pumpe 6 über eine Leitung 7 entweder einem Elektrolysegefäß 8 oder einer Kühlstation 9 zugeführt. Nach dem Durchlaufen des Elektrolysegefäßes bzw. der Kühlstation fördert eine Pumpe 10 die Ätzlösung in einen Sammelbehälter 11.

Aus diesem Sammelbehälter 11 wird die Ätzlösung mittels einer Pumpe 12 den Sprühdüsen 4 bzw. über eine Leitung 13 zugeführt. Außerdem wird aus einem vom Sammelbehälter 11 getrennten Vorratsbehälter für Oxidationsmittel dieses mittels einer Pumpe 15 der Leitung 13 zugeführt, so daß durch die Sprühdüsen ein Gemisch der Ätzlösung und des Oxidationsmittels auf die Leiterplatten aufgesprüht wird. Außerdem ist es möglich, das Oxidationsmittel gleichmäßig durch gesonderte Düsen zu versprühen.

Gemäß der Erfindung befindet sich in dem Sammelbehälter 11 im wesentlichen eine Säure, beispielsweise Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Das Oxidationsmittel im Vorratsbehälter 14 ist Wasserstoffperoxid.

Im Betrieb gelangt die Säure zusammen mit dem Wasserstoffperoxid auf die Leiterplatten. Dort läuft der Ätzprozess nach folgenden Formeln ab:



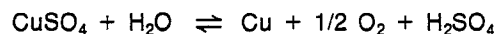
Anstelle der Schwefelsäure kann auch Phosphorsäure verwendet werden, wobei sich dann entsprechende Phosphate bilden.

Wesentlich ist dabei, daß die Zugabemenge des Peroxides derart dosiert wird, daß zwar der Ätzvorgang möglichst vollständig abläuft, daß aber andererseits in der von der Leiterplatte abtropfenden Ätzlösung praktisch kein Peroxid mehr enthalten ist. Dadurch sammelt sich im Auffangbehälter 3 im wesentlichen ein Gemisch aus Schwefelsäure (Phosphorsäure), Wasser und Kupfersulfat (Kupferphosphat).

Dieses Ätzmittel kann unmittelbar dem Sammelbehälter 11 zugeführt und mittels der Pumpe 12 erneut unter Zusatz der geeigneten Menge des Peroxids auf die Leiterplatten aufgebracht werden.

Weiterhin ist es bei diesem Verfahren ohne weiteres möglich, das Kupfer aus der Ätzlösung zurückzugewinnen.

Dies kann entweder im Elektrolysegefäß 8 durch elektrolytische Abscheidung des metallischen Kupfers nach folgender Gleichung



erfolgen oder in der Kühlstation 9 durch Abkühlung der Ätzlösung und Ausfällung des Kupfersulfats. In diesem Falle ist es notwendig, der Ätzlösung Schwefelsäure im Überschuß zuzugeben bzw. die Sulfatverluste durch die Ausfällung des Kupfersulfats durch Zugabe zusätzlicher Schwefelsäure auszugleichen.

Dieses Vorgehen hat weiterhin den Vorteil, daß die dem Sammelbehälter 11 zugeführte Ätzlösung wenig Kupfer enthält, so daß bei einer Vermischung dieser kupferarmen Ätzlösung mit Peroxid aus dem Vorratsbehälter die katalytische Zersetzung des Peroxids herabgesetzt wird. Es ist durchaus möglich, die Mischung aus Ätzlösung und Peroxid bereits kurz vor dem Aufbringen auf die Leiterplatten herzustellen und durch gemeinsame Düsen zu versprühen.

In einem abgewandelten Ausführungsbeispiel sind für Ätzlösung und Peroxid getrennte Sprühdüsen vorgesehen, so daß das reaktionsfähige Gemisch erst auf den Leiterplatten selbst gebildet wird. In diesem Falle wird jede katalytische Zersetzung des Peroxids vor der eigentlichen Reaktion mit Sicherheit vermieden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Ätzen von Metalloberflächen, insbesondere gedruckten Schaltungen, bei welchem man das Metall (wie Kupfer) auf der Schaltung mittels einer Schwefelsäure oder Phosphorsäure und Wasserstoffperoxid enthaltenden Lösung abätzt und diese Lösung im Kreislauf führt und wiederholt zum Ätzen verwendet, dadurch gekennzeichnet, daß man der Lösung unmittelbar vor jedem Aufbringen oder beim Aufbringen auf die zu ätzende Schaltung nur soviel Wasserstoffperoxid zugibt, daß es gerade für einen Ätzvorgang ausreicht und nach dem Ätzvorgang im wesentlichen kein Wasserstoffperoxid in der Lösung enthalten ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Lösung nach jedem Ätzvorgang das abgeätzte Kupfer zumindest teilweise entzieht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kupfer elektrolytisch aus der Lösung entfernt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von Schwefelsäure das Kupfer durch Abkühlen der Lösung und dadurch bedingtes Ausfällen von Kupfersulfat aus der Lösung entfernt.

5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung und das Wasserstoffperoxid getrennt auf die zu ätzende Schaltung aufsprüht.

Claims

1. Process for etching metal surfaces, in particular printed circuits, wherein the metal (such as copper) is corroded off the circuit by means of a solution containing sulfuric acid or phosphoric acid and hydrogen peroxide and this solution is passed through a cycle and used repeatedly for etching; characterized in that hydrogen peroxide is added to the solution immediately prior to each application or during application to the circuit to be etched in such an amount that it is just sufficient for each etching procedure and substantially no hydrogen peroxide remains in the solution after the etching procedure.

2. Process as defined in claim 1, characterized in that after each etching procedure the copper corroded off is at least partially removed from the solution.

3. Process as defined in claim 2, characterized in that the copper is removed from the solution electrolytically.

4. Process as defined in claim 2, characterized in that when sulfuric acid is used the copper is removed from the solution by cooling said solution and thereby causing precipitation of copper sulfate.

5. Process as defined in any of the preceding claims, characterized in that the solution and the hydrogen peroxide are sprayed separately onto the circuit to be etched.

Revendications

1. Procédé de décapage de surfaces métalliques, en particulier de circuits imprimés, dans lequel on enlève par décapage le métal (le cuivre) qui se trouve sur circuits imprimés au moyen d'une solution contenant de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique et du peroxyde d'hydrogène et dans lequel on amène cette solution dans un circuit de recyclage et la réemploie de façon répétitive pour le décapage, caractérisé en ce que l'on ajoute à la solution, immédiatement avant toute application ou lors de l'application sur le circuit à décaper, que la quantité de peroxyde d'hydrogène qui suffit juste pour un processus de décapage ; en ce qu'après le processus de décapage il ne reste sensiblement pas de peroxyde d'hydrogène dans la solution.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on extrait au moins partiellement de la solution, après chaque processus de décapage, le cuivre enlevé par décapage.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on extrait le cuivre hors de la solution par voie électrolytique.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que si l'on utilise l'acide sulfurique, on extrait le cuivre de la solution par refroidissement de la solution et par la précipitation, qui en résulte, du sulfate de cuivre.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on pulvérise la solution et le peroxyde d'hydrogène séparément sur le circuit à décaper.

35

40

45

50

55

60

65

4

