



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 115 791**  
**A1**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 84100326.2

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 23 F 1/00, C 25 B 9/00

Anmeldetag: 13.01.84

Priorität: 03.02.83 DE 3303594

Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH**, Postfach 50,  
D-7000 Stuttgart 1 (DE)

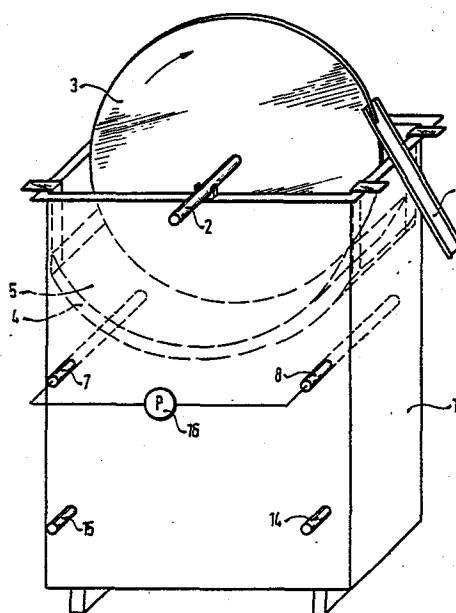
Veröffentlichungstag der Anmeldung: 15.08.84  
Patentblatt 84/33

Erfinder: **Ott, Rudi, Dr., Dipl.-Chem.**, Stuttgarter Weg 10,  
D-7145 Markgröningen (DE)  
Erfinder: **Reith, Heribert**, Rastatter Strasse 15,  
D-7000 Stuttgart 31 (DE)

Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT

### Verfahren und Vorrichtung zur Regenerierung einer kupferhaltigen Ätzlösung.

Es werden ein Verfahren und eine Vorrichtung angegeben, die zur Regenerierung einer kupferhaltigen Ätzlösung, die Kupfer(II)-Chlorid sowie Alkalichlorid als Komplexbildner enthält, dient. An einer Kathode bildet sich bei einer Stromdichte von 40–400 A/dm<sup>2</sup> Kupfer in Pulverform, während sich an einer Anode bei einer Stromdichte von 1–100 A/dm<sup>2</sup> Chlor bildet, das Kupfer(I)-Chlorid zu Kupfer (II)-Chlorid oxidiert. Nach diesem Verfahren können auch Ätzlösungen behandelt werden, die neben Kupfer noch Zink durch Ätzen von Messing oder Tombak enthalten, wobei ein Pulvergemisch aus Kupfer und Zink entsteht. – Die Vorrichtung weist eine rotierende, scheibenförmige Kathode auf, von deren Stirnfläche das Metallpulver durch eine Abstreifvorrichtung entfernt wird.



4 13 01 8

0115791

R. 18338

14.1.1983 Pf/Jä

Robert Bosch GmbH, Stuttgart

Verfahren und Vorrichtung zur Regenerierung einer  
kupferhaltigen Ätzlösung

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Regenerierung einer kupferhaltigen Ätzlösung nach der Gattung des Anspruchs 1 sowie von einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 5. Aus der DE-OS 29 42 504 ist es bekannt, zum Ätzen von Kupfer eine kupfer(II)-chloridhaltige Ätzlösung einzusetzen, die als Komplexbildner ein Alkalichlorid, insbesondere Kaliumchlorid, enthält. Eine solche Ätzlösung, die insbesondere bei der Leiterplattenfertigung eingesetzt wird, hat gegenüber den herkömmlichen Ätzlösungen, die Salzsäure als Komplexbildner enthalten, den Vorteil, daß sie eine höhere Ätzgeschwindigkeit aufweist, daß keinerlei Salzsäurenebel in der Abluft und keine Korrosionserscheinungen an den Maschinen auftreten. Sie läßt sich sowohl in einem Sprühautomaten als auch in einem Tauchprozeß, der in einen Galvanisierautomaten integriert ist, einsetzen. Eine solche Ätzlösung läßt sich zwar durch Einleiten von Luft regenerieren, was den sonst üblichen Einsatz von Wasserstoffperoxid überflüssig macht, jedoch erfordert diese Luftoxidation ein Filtrieren des dabei gebildeten Kupfer(II)-Hydroxids,

...

aus dem schließlich durch Lösen in Säure und anschließende Elektrolyse Kupfer in metallischer Form gewonnen werden kann. Dieses Verfahren läßt sich indessen nicht in einem geschlossenen Kreislauf verwirklichen, da das in Form von Kupferhydroxid anfallende Kupfer aus der Ätzlösung schlecht filtrierbar ist.

#### Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs hat demgegenüber den Vorteil, daß die  $\text{CuCl}_2/\text{KCl}$ -Ätzlösung mit Hilfe einer Elektrolysezelle in ihrer Zusammensetzung in optimaler Weise konstant gehalten wird, d. h. es wird im Prinzip nur das abgeätzte Metall aus der Lösung entfernt bei gleichzeitiger Konstanthaltung des  $\text{CuI/II}$ -Redoxpotentials. Es tritt kein Chemikalienverbrauch auf, die Regenerieranlage läßt sich sehr kompakt bauen und ist daher sehr gut für die Einbeziehung in eine Fertigungsstraße geeignet.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Verfahrens möglich. Besonders vorteilhaft ist es, im Falle des Ätzens von Legierungen, die neben Kupfer unedlere Metalle wie z. B. Zink enthalten, wenn man die Regenerieranlage mit einer kathodischen Stromdichte zwischen 100 und 400  $\text{A/dm}^2$  und bei einem pH-Wert über 1,0 betreibt, da in diesem Falle nicht nur das Kupfer in Pulverform, sondern gleichzeitig auch das Zink in Pulverform abgeschieden wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des obengenannten Verfahrens mit den kennzeichnenden Merk-

Kathodenoberfläche über ebenfalls nicht dargestellte Kohlebürsten auf die sich drehende Kupferwelle und von da über die isolierte Kupferscheibe auf die Stirnfläche aus Titan erfolgt. In dem Behälter 1 ist parallel zur Stirnfläche der Scheibe 3 und mit geringem Abstand zur Stirnfläche die Anode 4 angeordnet, die aus Titan, Niob oder Tantal besteht, das mit Platin, Iridium oder nichtstöchiometrischen Platinmetalloxidverbindungen beschichtet ist, wobei entweder Vollmaterial oder Streckmetall eingesetzt werden kann. - Zwischen der als Kathode dienenden Kupferscheibe 3 und der Anode 4 befindet sich eine poröse Zwischenwand 5 aus elektrisch nicht leitendem Material wie einem grobporigen Kunststoffmaterial aus Polypropylen oder Polyäthylen, die dazu dient, die durch die Umwälzpumpe 16 verursachte starke Badbewegung von der Kathode 3 fernzuhalten, ohne den Elektrolytaustausch zu behindern, die Zwischenwand hat also keine Diaphragma-Funktion, sondern dient lediglich als Strömungsberuhiger. - Am Behälterrand befestigt, mit losem Kontakt zur Stirnfläche der Kathode 3 befindet sich eine Abstreifvorrichtung 6. Bei der drehenden Bewegung der Scheibe 3 wird so der an der Kathode abgeschiedene Kupferschlamm abgestreift und rutscht mit Hilfe einer Wasserspritzspülung in einen nicht dargestellten Auffangbehälter. Das Spritzspülwasser wird im Kreislauf eingesetzt. Nach Erreichen einer vorgegebenen Kupferschlamm-Menge und einer bestimmten Salzkonzentration im Spülwasser wird der Inhalt des Auffangbehälters zur Fest-Flüssigabtrennung (Dekanter, Filter) weitergepumpt.

Die zu regenerierende Ätzlösung wird aus der Ätzanlage über den Zulauf 14 der Regenerieranlage zugeführt und fließt über den Ablauf 15 der Ätzanlage wieder zu. In

...

4 13 0 1 0 4

0115791

- 3 -

18338

malen des Anspruchs 5 hat den Vorteil, daß sie sich in einer kompakten Einheit bauen läßt und daß durch die Art der Ausführung der Kathode sich das Metallpulver, das an dieser Kathode abgeschieden wird, kontinuierlich aus dem Kreislauf entfernen läßt.

#### Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Figur 1 eine perspektivische Darstellung der Regenerieranlage und Figur 2 einen Teilschnitt durch die scheibenförmige Kathode.

#### Beschreibung des Ausführungsbeispiels

Die Regenerieranlage besteht aus einem Behälter 1 aus Kunststoff oder isoliertem Metall mit einem Zulauf 14 und einem Ablauf 15 an die Ätzanlage sowie zwei Anschlüssen 7 und 8 für eine Umwälzpumpe 16. In dem Behälter 1 läuft eine kreisrunde, fest mit einer als kathodische Stromzuführung dienende Kupferwelle 2 verbundene Kupferscheibe 3, die als Kathode dient. Gemäß Figur 2 trägt die Kupferscheibe 10 an ihrem Umfang einen Kupferring 12, das Ganze ist mit einer Isolierung 11 aus PVC überzogen und auf die nicht isolierte Stirnfläche ein Titanreif 13 als Kontaktwerkstoff zur Ätzlösung aufgeschrumpft worden. Kupfer kann hier nicht als Kontaktwerkstoff dienen, da dieses sich in dem Ätzmedium auflöst. Die Kupferwelle 2 ist auf dem Behälterrand, wie in der Figur angedeutet, drehbar gelagert. Der Antrieb der Scheibe erfolgt über ein auf der Kupferwelle befestigtes, nicht dargestelltes Kunststoffzahnrad als elektrische Isolierung, während die Stromzuführung zur

...

der Regenerieranlage wurden mit der beschriebenen Ätzlösung bei kathodischen Stromdichten zwischen 50 und 150 A/dm<sup>2</sup> und Temperaturen zwischen 30 und 50 °C Stromausbeuten zwischen 0,9 und 1,15 g/Ah Kupfer in Pulverform erzielt.

Im folgenden Beispiel wurde ein Ätzlösung regeneriert, die abgeätztes Zink neben Kupfer enthält:

Cu: 50 g/l

KCl: 100 g/l

Zn: 20 g/l

Temperatur: 22 °C

pH-Wert: 1,5.

Bei einer kathodischen Stromdichte von 300 A/dm<sup>2</sup> wurde ein Metallpulver erhalten, das zu 58 % aus Kupfer und zu 42 % aus Zink besteht.

4 1 3 0 1 9

0115791

18338

- 5 -

der Regenerieranlage bildet sich bei Stromdurchgang an der Kathode 3 durch Entladung der Kupferionen bei sehr hohen Stromdichten metallisches Kupfer als sehr feinkristalliner Kupferschlamm. An der Anode bildet sich durch Entladung der Chloridionen Chlor, das sich in Wasser gut löst und durch die von der Umwälzpumpe 16 verursachte starke Badbewegung schnell im ganzen Behälter verteilt wird. Dieses Chlor oxidiert vorhandenes Kupfer(I)-Chlorid zu Kupfer(II)-Chlorid. Um zu verhindern, daß mehr Chlor gebildet als für die Oxidation benötigt wird, erfolgt eine Steuerung des elektrochemischen Vorgangs durch Erfassen der Kupfer(I)-Ionen mit Hilfe des Redoxpotentials und Abschaltung des Stroms bei einem Grenzwert, der bei etwa 390 mV liegt.

Es folgen jetzt Beispiele zur Regenerierung einer Ätzlösung, die beim Sprühätzen mit den folgenden Parametern eingesetzt wird:

Cu: 50g/l

KCl: 150 g/l

Redoxpotential: 390 mV

Temperatur: 45 °C

Druck: 2 bar

Ätzgeschwindigkeit: 38  $\mu\text{m}/\text{min}$

pH-Wert: 2,3

Die Regenerieranlage, wie sie hier benutzt wurde, besitzt ein Volumen von 210 l, die Kathode 3 einen Scheibendurchmesser von 500 mm mit einer eingetauchten Kathodenoberfläche von  $2 \text{ dm}^2$  während die Anodenoberfläche  $25 \text{ dm}^2$  beträgt. Die Umwälzpumpe 16 pumpt das gesamte Behältervolumen 25mal in der Stunde um. In

...

R. 18338  
14.1.1983 Pf/Jä

Robert Bosch GmbH, Stuttgart

#### Ansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung einer kupferhaltigen Ätzlösung, die Kupfer(II)-Chlorid sowie Alkalichlorid als Komplexbildner enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Ätzlösung durch eine Regenerieranlage geleitet wird, die eine Kathode (3) und eine Anode (4) aufweist, an die eine Gleichspannung angelegt wird, so daß an der Kathode (3) bei einer kathodischen Stromdichte von  $40 - 400 \text{ A/dm}^2$  metallisches Kupfer als feinkristalliner Schlamm abgeschieden wird, während sich an der Anode (4) bei einer anodischen Stromdichte von  $1 - 100 \text{ A/dm}^2$  Chlor bildet, das Kupfer(I)-Chlorid zu Kupfer(II)-Chlorid oxidiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verhinderung der Bildung eines Chlorüberschusses an der Anode (4) der Strom bei einem Grenzwert von 390 mV des Redoxpotentials abgeschaltet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Ätzlösung zwischen 1 und 3 liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur gleichzeitigen Abscheidung von Kupfer und Zink im Falle des Ätzens von Messing oder Tombak die kathodische Stromdichte zwischen  $100 \text{ und } 400 \text{ A/dm}^2$  liegt.

...



5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß an der Anode hohe Turbulenzen und an der Kathode nur schwache Flüssigkeitsbewegungen vorhanden sind.

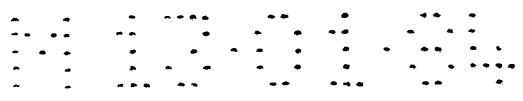
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Behälter (1) aus einem elektrisch isolierenden Material, auf dessen oberem Rand eine kreisrunde, durch eine als Stromzuführung dienende Achse (2) getragene, scheibenförmige Kathode (3) aufgesetzt ist, eine im Behälter (1) parallel zur Stirnfläche der Kathode (3) angebrachte Anode (4), eine zwischen Kathode (3) und Anode (4) angebrachte poröse Trennwand (5), eine am oberen Behälterrand befestigte Abstreifvorrichtung (6), die eine lose Verbindung zur Stirnfläche der Kathode (3) aufweist, sowie Anschlüssen (7) und (8) für eine Umwälzpumpe (16).

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (1) aus Kunststoff oder elektrisch isoliertem Metall besteht.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode (3) aus einer Kupferscheibe (10) besteht, die eine Isolierung (11) trägt, daß in die Stirnseite der Isolierung (11) ein Kupferring (12) mit Kontakt zur Kupferscheibe (10) eingelassen ist und daß aus dem Kupferring (12) und der Isolierung (11) bestehende Stirnseite der Kathode (3) einen Ring (13) aus Titan, Niob oder Tantal als Kontaktwerkstoff trägt (Figur 2).

9. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode (4) aus Titan, Niob oder Tantal in Form eines

...



0115791  
18338

- 3 -

Blech, Stab oder eines Streckmetalles besteht und eine Oberflächenbeschichtung aus Platin, Iridium oder nichtstöchiometrischen Platinmetalloxidverbindungen trägt.

10. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trennwand 5 aus einem grobporigen Gewebe oder perforierten Vollmaterial aus Polypropylen oder Polyäthylen besteht.

FIG. 1

3

2

6

5

4

7

8

P

16

15

14

1



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0115791

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 0326

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )														
X	DE-A-2 650 912 (H. HÖLLMÜLLER) * Ansprüche 1-7; Seite 10, Zeile 5 - Ende von Seite 11; Seite 25 *	1,2	C 23 F 1/00 C 25 B 9/00														
Y	* Ansprüche 8,9; Seite 17 *	6,8,10															
Y	DD-A- 45 299 (D. LINDNER) * Seiten 3,4; Figur *	6															
Y	DE-B-1 223 653 (SIEMENS AG) * Spalte 2, Zeile 33 - Ende *	6,8,10															
A	FR-A-1 213 119 (WESTERN ELECTRIC) * Zusammenfassung; Seiten 4,5; Figuren 2,5 *	1-3															
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, Nr. 2, 10. Januar 1983, Seiten 160,161, Nr. 7189a, Columbus, Ohio, USA V.P. BAZALEI et al.: "Regeneration of copper(II) chloride pickling solutions" & IZV. SEV.-KAVK. NAUCHN. TSENTRA VYSSH. SHK., TEKH. NAUKI 1982, (1), 84-86 * Zusammenfassung *	1	C 23 F 1/00 C 25 B 9/00 C 25 C 5/02														
A	US-A-3 825 484 (L.N. FRONSMAN)																
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-05-1984	Prüfer TORFS F.M.G.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0115791

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 0326

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
A	FR-A-2 156 249 (SHIPLEY)  -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-05-1984	Prüfer TORFS F.M.G.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</div> <div>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			