

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84112630.3

51 Int. Cl.⁴: C 23 F 1/46

22 Anmeldetag: 19.10.84

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.04.86 Patentblatt 86/17

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB

71 Anmelder: IBM DEUTSCHLAND GMBH
Pascalstrasse 100
D-7000 Stuttgart 80(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE

71 Anmelder: International Business Machines Corporation
Old Orchard Road
Armonk, N.Y. 10504(US)

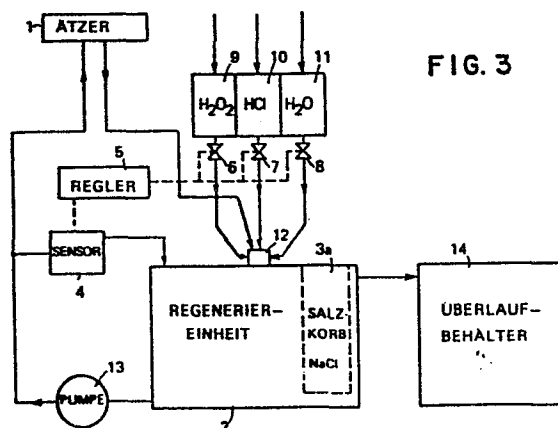
84 Benannte Vertragsstaaten:
FR GB AT

72 Erfinder: Bissinger, Werner Dieter
Dresdener Strasse 25
D-7032 Sindelfingen(DE)

74 Vertreter: Kreidler, Eva-Maria, Dr. rer. nat.
Schönaicher Strasse 220
D-7030 Böblingen(DE)

54 Verfahren zum automatischen Regenerieren von Kupferchlorid-Ätzlösungen.

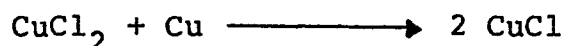
57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum automatischen Regenerieren von Kupferchlorid-Ätzlösungen, bei der das Regenerieren in einer von der Ätzkammer gesonderten Regeneriereinheit (2) mit Wasserstoffperoxid und Salzsäure vorgenommen wird. Die Zugabe von Wasserstoffperoxid wird durch eine Redoxelektrode gesteuert, während Salzsäure und Wasser in berechneten Mengen zudosiert werden. Wasserstoffperoxid und Salzsäure werden in einem Oxidationsreaktor (12) zu unterchloriger Säure umgesetzt und unmittelbar danach mit der zu regenerierenden Kupfer(I)chloridhaltigen Ätzlösung, welche mindestens die zur Aufoxidation der Kupfer(II)ionen erforderliche Menge Salzsäure enthält, zusammengeführt. In der Regeneriereinheit (2) ist ein Salzkorb (3a) mit festem Natriumchlorid bzw. neben derselben ein Salztank (3b) mit einem Überlauf zur Regeneriereinheit vorgesehen, die die Konstanthaltung der Natriumchloridkonzentration der Ätzlösung ermöglichen. Die Erfindung umfaßt auch eine Vorrichtung zum automatischen Regenerieren von Kupferchlorid-Ätzlösungen.



Verfahren zum automatischen Regenerieren von Kupferchlorid-Ätzlösungen

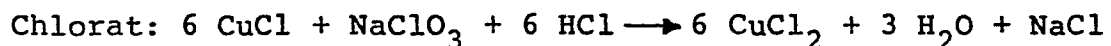
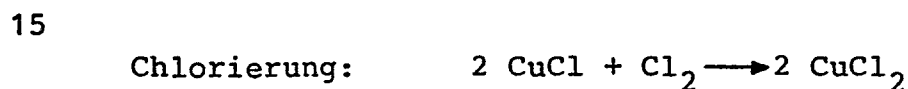
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum automatischen Regenerieren von Kupferchlorid-Ätzlösungen, bei dem Ätzmittel aus der Ätzkammer abgezogen und in einer gesonderten Regeneriereinheit mit Wasserstoffperoxid und Salzsäure regeneriert, mit Wasser verdünnt und dann wieder der Ätzkammer zugeführt wird.

Es ist bekannt, daß gedruckte Schaltungen durch Ätzen von mit Kupfer bzw. mit einer Kupferlegierung kaschierten Isolierstoffplatten mit einer salzsauren Kupfer(II)chloridlösung hergestellt werden können. Nachteilig an der Verwendung einer Kupferchloridlösung als Ätzmittel ist jedoch, daß diese sich schnell erschöpft und ständig regeneriert werden muß, um annehmbare Ätzzeiten zu gewährleisten. Das während des Ätzens von Kupfer mit Kupfer(II)chlorid gebildete Kupfer(I)chlorid nach der Gleichung



muß während der Regenerationsphase durch die Zugabe eines geeigneten Oxidationsmittels wieder zu Kupfer(II)chlorid aufoxidiert werden. Als am häufigsten verwendete Oxidationsmittel kommen entweder, Pressluft, die durch Fritten am Boden eines Standbehälters zugeführt werden kann (DE-C 12 07 183), oder Chlorgas (US-A 3 083 129 und DE-C 16 21 437), oder Natriumchlorat (DE-C 12 25 465), oder Wasserstoffperoxid und Salzsäure (DE-C 18 07 414 und Z. Elektronik, 1969 Heft 11, Seiten 335 und 336, "Moderne Ätzverfahren für Druckschaltungen") in Frage.

Bei dem zuletzt beschriebenen Verfahren werden die wässrigen Lösungen von Wasserstoffperoxid und Salzsäure über die Messung des Redoxpotentials in die Ätzmaschine zudosiert. Bei Potentialänderung erfolgt gemäß DE-C 18 07 414 die
 5 Dosierung in der Weise, daß das erste, den Salzsäurezufluß regelnde Ventil deutlich von den zweiten, den H_2O_2 -Zufluß regelnden Ventil geöffnet und deutlich nach dem H_2O_2 -Ventil geschlossen wird, wodurch gewährleistet ist, daß immer ein HCl -Überschuß in der Lösung vorhanden ist.
 10 In vereinfachter Darstellung finden bei der Regeneration mit den zuvor beschriebenen Oxidationsmitteln folgende Reaktionen statt:



Eine Regenerierung der verbrauchten Ätzlösung kann gemäß DE-C 20 08 766 auch mit sauerstoffhaltigem Gas und Rückgewinnung des geätzten Kupfers durch Elektrolyse erfolgen.
 25 Unter den zuvor beschriebenen Regenerationsverfahren war bisher das Peroxid-Verfahren aus Kostengründen und wegen seiner hohen Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute das günstigste.

30 Aus DE-A 2 942 504 ist eine Kupfer(II)chlorid-haltige Ätzlösung für das Ätzen von Kupfer auf Leiterplatten bekannt, die anstelle von Salzsäure ein Alkalichlorid, insbesondere Kaliumchlorid, als Komplexbildner verwendet. Dort ist beschrieben, daß sich die Ätzlösung in
 35 einfacher Weise durch Einleiten von Luft regenerieren

- läßt. Dieses Verfahren läßt sich zwar im Laboratoriums-
maßstab durchführen, ist aber wegen der sehr niedrigen
Reaktionsgeschwindigkeit und der für die Regeneration
benötigten hohen Luftvolumina in großtechnischem Maß-
5 stab beispielsweise bei Plattenzahlen > 1000 pro Tag,
wirtschaftlich nicht durchführbar. Nachteilig ist auch,
daß die Luftoxidation ein Filtrieren des dabei gebilde-
ten Kupfer(II)hydroxids erfordert, aus dem durch Lösen
in Säure und anschließende Elektrolyse Kupfer in metal-
10 lischer Form gewonnen werden kann. Dieses Verfahren läßt
sich nicht in einem geschlossenen Kreislauf verwirklichen,
weil das in Form von Kupferhydroxid anfallende Kupfer aus
der Ätzlösung schlecht filtrierbar ist.
- 15 Ausgehend von diesem Stand der Technik ist die Aufgabe
der Erfindung, ein Verfahren zum Regenerieren erschöpfter
Kupferchlorid-Ätzlösungen anzugeben, das kontinuierlich
und vollautomatisch durchführbar ist und praktisch mit
100%igem Wirkungsgrad arbeitet. Das erfindungsgemäße Re-
20 generationsverfahren verwendet für die Regenerierung Was-
serstoffperoxid und Salzsäure, wobei die Salzsäure in
niedriger Konzentration eingesetzt wird und die fehlen-
den Chloridionen durch Zugabe von Natriumchlorid und Auf-
rechterhaltung einer konstanten Natriumchloridkonzentra-
25 tion in dem Ätzmittel bereitgestellt werden.

- Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Regene-
rierverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß in
einem Oxidationsreaktor eine der zu regenerierenden
30 Kupfer(I)ionenkonzentration entsprechende Menge Wasser-
stoffperoxid mit der stöchiometrischen Menge Salzsäure
zu unterchloriger Säure umgesetzt und unmittelbar danach
mit der zu regenerierenden Ätzlösung, welche mindestens
die zur Aufoxidation der Kupfer(I)ionen erforderliche
35 Menge Salzsäure und Natriumchlorid als Komplexbildner
enthält, zusammengeführt wird.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen niedergelegt. Die Erfindung umfaßt auch eine Regeneriervorrichtung zur Durchführung der automatischen Regenerierung von Kupferchlorid-Ätzlösungen.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren, mit dem die durch Ätzen von Kupfer mit Kupfer(I)ionen angereicherte Kupfer(II)-chlorid-Ätzlösung kontinuierlich regeneriert werden kann, wird anhand der Figuren 1 bis 4 und der speziellen Beschreibung näher erläutert.

10

Es stellen dar:

FIG. 1 die bei der Regenerierung von Kupfer(I)chlorid im Oxidationsreaktor ablaufenden chemischen Reaktionen;

15

FIG. 2 eine Ausführungsform des Oxidationsreaktors;

FIG. 3 eine Regeneriereinheit mit der Zudosierung von Natriumchlorid nach dem "Salzkorbprinzip";

20

FIG. 4 eine Regeneriereinheit mit der Zudosierung von Natriumchlorid nach dem "Salztankprinzip".

25

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Ätzen und Regenerieren in gesonderten Vorrichtungen vorgenommen, wobei die Ätzlösung zwischen beiden Vorrichtungen kontinuierlich und mit hoher Geschwindigkeit im Kreislauf geführt wird. Das Volumen des Regeneriertanks ist dabei wesentlich größer ausgelegt als das des Ätzers, so daß im Bedarfsfalle mehrere Ätzer an dieselbe Regeneriereinheit angeschlossen werden können.

30

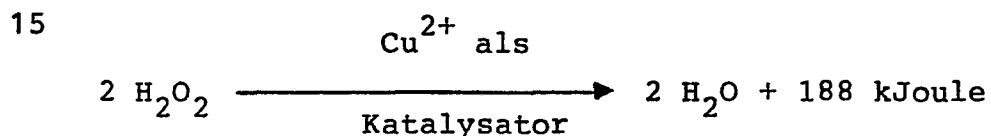
Beim Ätzen mit Kupfer(II)chlorid entsteht nach der Gleichung: $\text{Cu} + \text{CuCl}_2 \longrightarrow 2 \text{CuCl}$ Kupfer(I)chlorid, das im

35

Ätzbad praktisch unlöslich ist und durch die Ausbildung eines inhibierenden Films auf der Oberfläche des zu ätzen-
den Kupfers bereits bei geringer Konzentration die Ätz-
geschwindigkeit der Ätzlösung merklich verlangsamt. Es
5 ist deshalb erwünscht, die beim Ätzvorgang entstehende
Kupfer(I)chlorid-Menge möglichst niedrig zu halten, bzw.
das Kupfer(I)chlorid rasch wieder zu Kupfer(II)chlorid
zu oxidieren. Das Kupfer(I)chlorid kann in den Ätzlösungen
zwar durch Chloridionen komplex in Lösung gehalten wer-
10 den, wobei diese gemäß dem Stand der Technik durch Gehal-
te der Ätzlösung an konzentrierter Salzsäure von größer
200 ml/l bereitgestellt werden. Nachteilig an diesen stark
salzsauren Lösungen ist jedoch, daß die Lebensdauer der
Ätzmaschinen und Regeneriereinheiten herabgesetzt und
15 auch die Qualität des geätzten Leiterzugbildes durch
Unterätzungen beeinträchtigt wird, was vor allem bei
den heute erwünschten Leiterzugbreiten von kleiner 100 µm
nicht mehr tolerierbar ist. Der Salzsäuregehalt der
Kupferchlorid-Ätzlösungen soll deshalb gemäß der Erfin-
20 dung auf Gehalte unter etwa 30 ml HCl_{konz.}/l abgesenkt
und das fehlende Chlorid in Form von Natriumchlorid zuge-
geben werden. Dieses erhöht die Ätzraten der Ätzlösungen
wesentlich mehr als die zuvor genannten hohen Salzsäure-
gehalte. Bei hohen Natriumchloridgehalten kann die Ätz-
25 lösung durch die starke Bindung des einwertigen Kupfers
in Form des $[CuCl_2]$ -Komplexes auch wesentlich mehr Cu^{1+}
aufnehmen als dies bei stark salzsauren Lösungen der Fall
wäre. Beispielsweise kann mit einer Ätzlösung mit einem
Natriumchloridgehalt von etwa 3 Mol/l noch bei einem
30 Kupfer(I)-Gehalt von etwa 20 g/l zufriedenstellend geätzt
werden. Daß der Gehalt der Ätzlösungen an Salzsäure im
erfindungsgemäßen Verfahren nicht ganz auf Null gesenkt
werden kann, wie es beispielsweise in der DE-A 29 42 504
beschrieben ist, ist darauf zurückzuführen, daß anstelle
35 des dort beschriebenen Regenerieverfahrens durch Einlei-
ten von Luft hier mit Wasserstoffperoxid regeneriert wird,
GE 984 020

welches mit der stöchiometrisch erforderlichen Menge an HCl zu der eigentlich wirksamen unterchlorigen Säure und Wasser umgesetzt werden muß (FIG. 1). Dieses Verfahren ist, wie bereits eingangs ausgeführt, in großtechnischem Maßstab wesentlich effektiver als das Regenerieren durch Einleiten von Luft.

Bisher (DE-C 18 07 414) wurde das zur Regenerierung der Ätzlösung benötigte Wasserstoffperoxid direkt der Ätzlösung zudosiert. Hierbei war eine hohe Salzsäurekonzentration der Ätzlösung unerlässlich, weil sich bei niedriger Salzsäurekonzentration das H_2O_2 unter dem katalytischen Einfluß der Kupfer(II)ionen entsprechend der Gleichung:



sofort zersetzt. Um diese katalytische Zersetzung zu unterbinden, läßt man erfindungsgemäß das H_2O_2 mit der für die Reaktion benötigten Mindestmenge an Salzsäure unmittelbar vor Zugabe zu der zu regenerierenden Ätzlösung entsprechend der Gleichung:



reagieren. Durch die unterchlorige Säure, die sehr instabil ist, wird das Kupfer(I)chlorid im Oxidationsreaktor unmittelbar nach ihrer Entstehung nach folgender Reaktionsgleichung :



praktisch mit 100%igem Wirkungsgrad zu Kupfer(II)chlorid aufoxidiert. Das zur Verdünnung der Ätzlösung auf die gewünschte Konzentration benötigte Wasser wird der Regene-
GE 984 020

riereinheit (FIG. 3) bzw. dem Salztank (FIG. 4) über eine separate Leitung zugeführt.

In FIG. 1 sind die bei der Oxidation ablaufenden chemischen Reaktionen formelmäßig dargestellt. In FIG. 2 ist ein Oxidationsreaktor dargestellt, in dem die in FIG. 1 angegebenen Reaktionen ablaufen. Die Kupfer(I)-chloridhaltige Ätzlösung strömt durch das zentrale Rohr. Über die seitlichen Leitungen werden Wasserstoffperoxid und Salzsäure in der Weise zudosiert, daß sie kurz vor dem Zusammentreffen mit der zu regenerierenden Ätzlösung zu unterchloriger Säure und Wasser reagieren. In der Ätzlösung reagieren dann, wie im unteren Teil des Oxidationsreaktors formelmäßig dargestellt ist, zwei Moleküle Kupfer(I)chlorid mit einem Molekül der gebildeten unterchlorigen Säure und einem Molekül Salzsäure zu zwei Molekülen Kupfer(II)chlorid und Wasser. Durch die rechts außen eingezeichnete Leitung wird Wasser zudosiert, um die gewünschte Konzentration der Ätzlösung an Kupfer(II)-ionen ständig aufrechtzuerhalten.

Nach dem Zusammentreffen von H_2O_2 , HCl und der zu regenerierenden Ätzlösung ist eine freie Fallstrecke für die Ätzlösung bis zu ihrem Eintritt in die Regeneriereinheit 2 vorgesehen. Es ist auch vorteilhaft, zwischen dem Vorratsbehälter 9 für H_2O_2 und dem Oxidationsreaktor 12 eine Unterbrechung anzuordnen (nicht dargestellt). Anstelle des beschriebenen Oxidationsreaktors kann für die Umsetzung von H_2O_2 und HCl und die Aufoxidation des Kupfer(I)chlorids mit $HClO$ auch ein statischer Mischer verwendet werden.

Für ein kontinuierliches Verfahren ist die automatische Führung der zuvor beschriebenen Oxidation von Kupfer(I)-ionen zu Kupfer(II)ionen Voraussetzung.

Die für das Ätzen von Kupfer mit Kupfer(II)chlorid-Lösungen günstigsten Konzentrationen der Badbestandteile wurden aufgrund von Versuchen ermittelt.

5		Mol/l	g/l
	Cu^{2+}	1,5	95 g/l $\text{Cu}^0 \hat{=} 256 \text{ g/l } \text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
	Cu^{1+}	0,063-0,095	4 - 6
10	HCl	0,10	3,6 $\hat{=} 10 \text{ ml/l } 32\%$ iger HCl
	NaCl	3,6 4,0	215 (Salztank) 240 (Salzkorb)

15 Temperatur T: 45 - 55°C

Die Cu^{2+} -Ionenkonzentration der Ätzlösung kann im Bereich von 80 bis 170 g/l schwanken. Die höchste Ätzrate, die für die Herstellung von Feinleiterzügen erwünscht ist, wird bei einer Konzentration von 95 g/l Cu^{2+} erreicht. Die Konzentration der Ätzlösung wird dann auf $\pm 1 \text{ g/l}$ konstant gehalten.

Die Cu^{1+} -Ionenkonzentration sollte in einem Bereich von 4 - 6 g/l liegen. Es wäre zwar einfacher die Ätzlösung vollständig aufzuoxidieren, d. h. $[\text{Cu}^{1+}] = 0$. Ein kleiner Anteil an Kupfer(I) Ionen in der Ätzlösung ist aber erwünscht, weil einwertiges Kupfer als "Flankenschutz" wirkt. Darunter versteht man, daß die Seitenwände der aus dem Kupfer herausgeätzten Leiterzugbahnen mit einem schützenden, gelartigen Film überzogen werden, der eine stärkere Unterätzung der Leiterzüge verhindert. Es wurde festgestellt, daß sich nur mit HCl-armen, nicht vollständig ausregenerierten Kupferchlorid-Ätzlösungen Lei-

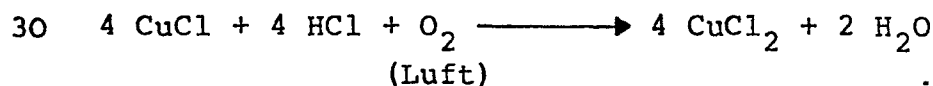
terplatten mit feinsten Linien herstellen lassen. (s. a. DE-C 18 07 414).

Der Gehalt an 32%igen Salzsäure kann zwischen 8 und 20 ml
5 pro Liter Ätzlösung schwanken. Es sein noch einmal darauf
hingewiesen, daß Ätzlösungen gemäß dem Stand der Technik
200 ml/l und darüber an konzentrierter Salzsäure enthal-
ten. Durch den hohen Gehalt der erfindungsgemäß verwen-
deten Ätzlösungen an Natriumchlorid können, wie bereits
10 zuvor ausgeführt, größere Mengen Cu^{1+} komplex in Lösung
gehalten werden, so daß mit Kupfer(II)chlorid-Ätzlösungen
mit einem Gehalt von bis zu 20 g/l Cu^{1+} noch in befrie-
digender Weise geätzt werden kann.

15 Zur Regenerierung der zuvor beschriebenen Ätzlösungen
bei deren Anreicherung an Kupfer(II)chlorid werden gemäß
der Erfindung Wasserstoffperoxid und Salzsäure verwen-
det. Theoretisch errechnet sich ein Verbrauch von 1,36 l
35%igem Wasserstoffperoxid, 3,1 l 32%iger HCl, 2,4 kg
20 Natriumchlorid (Salzkorbprinzip) bzw. 2,15 kg Natrium-
chlorid (Salztankprinzip) und 5,7 l Wasser für die Re-
generierung von 1 kg Kupfer. Aus den zuvor angegebenen
Mengen ergibt sich ein Verhältnis der Zudosierung von
 $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 1 : 4,2 : 2,3$.

25

Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß diese Werte
theoretisch berechnet wurden und Verluste durch Absau-
gen und die Nebenreaktion



auftreten.

35 Die praktischen Werte für die Zudosierung müssen daher

beim Einfahren der Anlage ermittelt werden. Im Betrieb wird dann, wie nachfolgend beschrieben wird, nur die Zugabe an Oxidationsmittel mit einer Redoxelektrode gesteuert, während Salzsäure und Wasser in berechneten
5 Mengen aus den Dosiertanks zufließen.

In den FIGUREN 3 und 4 sind Regeneriervorrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Nach FIG. 3 ist ein Ätzer 1 an eine Regeneriereinheit 2 angeschlossen. Die Vorratsbehälter 9, 10 und 11 sind für Wasserstoffperoxid, Salzsäure und Wasser vorgesehen. Die zu regenerierende Ätzlösung wird dem Oxidationsreaktor 12 zugeführt. Gemäß FIG. 3 erstrecken sich Leitungen von den Vorratsbehältern 9, 10 und 11
10 zum Oxidationsreaktor 12. Über einen Regler 5 steuert eine Redoxelektrode (Sensor) 4 in Abhängigkeit von dem gemessenen Potential das Öffnen des Magnetventils 6, damit die genau erforderliche Menge an Wasserstoffperoxid der zu regenerierenden Ätzlösung zufließt. Über
15 den Regler 5 werden auch die Magnetventile 7 und 8 betätigt, damit Salzsäure und Wasser in berechneten Mengen aus den Dosiertanks 10 und 11 dem Oxidationsreaktor 12 zufließen. Anstelle der Magnetventile können für die Dosierung auch Dosierpumpen eingesetzt werden. In der
20 Regeneriereinheit 2 ist ein Salzkorb 3a angeordnet, in dem stets festes Natriumchlorid vorhanden ist. Die Ätzlösung strömt mit konstanter Durchlaufgeschwindigkeit durch die Messzelle (Sensor) 4. Die Pumpe 13 sorgt dafür, daß das regenerierte Ätzmittel zurück zur Ätzeinrichtung
25 geführt wird. Überschüssige, durch den Ätz- und Regenerierprozeß sich ständig neu bildende Ätzlösung fließt über einen Überlauf in den Überlaufbehälter 14. Die überschüssige Ätzlösung wird zur Rückgewinnung von Kupfer an eine Kupferhütte verkauft.
30

Gemäß FIG. 4 ist anstelle des offenen Salzkorbs in der Regeneriereinheit 2 ein geschlossener Salztank 3b vorgesehen. Wasser wird dann vom Vorratsbehälter 11 nicht in den Oxidationsreaktor 12, sondern direkt in den Salztank 3b zudosiert. Von dort ist ein Überlauf zur Regeneriereinheit 2 vorgesehen.

Zur Steuerung der Chemikalienzugabe zu der zu regenerierenden Ätzlösung, d. h. zur Einhaltung der zuvor beschriebenen vorteilhaften Konzentrationen der Chemikalien wird eine Redoxelektrode verwendet, mit der das angestrebte Ziel mit großer Genauigkeit erreicht werden kann. Es wird das Redoxpotential gemessen, das sich zwischen dem Halbelement $\text{Au}, \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ und einer Vergleichselektrode, z. B. einer Kalomelektrode, einstellt. Dieses Potential ist abhängig vom Konzentrationsverhältnis (Aktivitätsverhältnis) $\text{Cu}^{2+} : \text{Cu}^{+}$, wobei jedoch nicht reine Redoxpotentiale gemessen werden, sondern ein Mischpotential, das auch vom Natriumchloridgehalt der Ätzlösung und von der Flüssigkeitsströmung V, mit der die Ätzlösung durch den Sensor fließt, abhängig ist.

Die NERNST'sche Gleichung für die Potentialeinstellung lautet dann in vereinfachter Form:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{+}}} + \left\{ f([\text{NaCl}]) + f(V) \right\}$$

Wenn die Temperatur, der Natriumchloridgehalt und V konstant gehalten werden, ist das Redoxpotential nur noch von Cu^{2+} und Cu^{+} abhängig:

$$E = f(\text{Cu}^{2+} : \text{Cu}^{+})$$

Die konstante Durchlaufgeschwindigkeit durch die Meßzelle wird dadurch erreicht, daß eine kleine Menge Ätzlösung aus der Regeneriereinheit 2 kontinuierlich in einem Nebenkreislauf durch die Meßzelle (Sensor 4), der ein Reduzierventil und ein Durchflußmesser vorgeschaltet sind (nicht dargestellt), zirkuliert. Die Natriumchloridkonzentration wird dadurch konstant gehalten, daß entweder mit einer an Natriumchlorid gesättigten Lösung oder mit einer Lösung, deren Konzentration zwar unter dem Sättigungsgrad liegt aber konstant ist, gearbeitet wird. Eine an Natriumchlorid gesättigte Ätzlösung wird dadurch erhalten, daß in der Regeneriereinheit 2 ein Salzkorb 3a angeordnet wird, in dem stets festes Natriumchlorid vorhanden ist (FIG. 3). Die den Salzkorb durchströmende Ätzlösung nimmt bis zu ihrem Sättigungsgrad etwa 4 Mol/l Natriumchlorid auf, was 234 g/l Natriumchlorid entspricht.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird zur Einstellung und Aufrechterhaltung einer konstanten Natriumchloridkonzentration ein Salztank 3b verwendet, dessen Inhalt von der Regeneriereinheit 2 getrennt ist. Am Boden des geschlossenen Salztanks 3b (FIG. 4) befindet sich festes Natriumchlorid. Zur Einstellung der gewünschten Konzentration an Natriumchlorid in der Ätzlösung wird bei dieser Ausgestaltung das Wasser aus dem Vorratsbehälter 11 nicht wie beim Salzkorbprinzip (FIG. 3) der Regeneriereinheit direkt, sondern dem Salztank 3b zudosiert. Über einen Überlauf gelangt dann gesättigte Kochsalzlösung in die Regeneriereinheit 2 (FIG. 4). Nach diesem Prinzip kann in der Ätzlösung ebenfalls eine konstante Natriumchloridkonzentration eingestellt werden. Sie liegt bei etwa 3,6 Mol/l Natriumchlorid, was 212 g/l Natriumchlorid entspricht und ist damit etwas niedriger als die einer gesättigten Kochsalzlösung. Die Ätzgeschwindigkeit wird

GE 984 020

- 5 dadurch nur geringfügig erniedrigt. Vorteilhaft an dieser Ausführungsform ist, daß z. B. bei vorübergehender Stilllegung der Anlage, in den Rohrleitungen kein Natriumchlorid auskristallisieren kann, was bei gesättigter Kochsalzlösung der Fall sein könnte. Die Temperatur der Regenerieranlage wird über einen Wärmeaustauscher (nicht dargestellt) auf einem Wert im Bereich von 45 - 55°C mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten.
- 10 Wenn, wie zuvor beschrieben, Natriumchloridkonzentration, Durchlaufgeschwindigkeit V durch die Meßzelle (Sensor 4) und Temperatur konstant gehalten werden, dann ist das Redoxpotential nur noch von dem Verhältnis $\text{Cu}^{2+} : \text{Cu}^+$ abhängig. Das Potential der Elektrode wird
- 15 positiv, wenn die Konzentration von Cu^{2+} steigt und erreicht einen Maximalwert, wenn die Konzentration der Kupfer(I)ionen = 0 ist. Es ist jedoch erwünscht, die Kupfer(I)ionen nicht vollständig zu Kupfer(II)ionen aufzuoxidieren, weil einwertiges Kupfer einer Unterätzung
- 20 der Leiterzugbahnen durch Flankenschutz entgegenwirkt und damit das Ätzen viel feinerer Leiterzugmuster ermöglicht. Es wurde auch festgestellt, daß die Änderung des Redoxpotentials im Bereich kleiner Kupfer(I)ionen-Konzentrationen viel stärker ist als bei höheren Konzentrationen. Zwischen 2 und 5 g/l Cu^{1+} beträgt die
- 25 Potentialdifferenz z. B. immer 26,5 mV. Es ist daher günstig, die Badzusammensetzung in diesem Bereich mit Hilfe des Redoxpotentials zu regeln. Da sich der Wert der Potentialdifferenz von 26,5 mV aber mit der Kupfer-
- 30 (II)ionenkonzentration und der Temperatur verschiebt, muß man zu einer genauen Regelung der Oxidation von Cu^+ zu Cu^{2+} die Temperatur in engen Grenzen halten.

In der Praxis wird die Potentialdifferenz über einen Verstärker auf einem Meßgerät angezeigt und mit einem Schrei-

35

ber aufgezeichnet. Das Meßgerät ist mit einem Fühler versehen, der entsprechend der Potentialdifferenz in der Ätzlösung vom Zeiger des Meßgeräts passiert wird. Dabei wird ein Magnetventil geöffnet, bzw. eine Dosierpumpe betätigt,
5 um Wasserstoffperoxid aus einem Vorratsbehälter in den Oxidationsreaktor über der Regenerieranlage zuzudosieren. Salzsäure und Wasser werden in berechneten Mengen zudosiert.

- 10 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, in großtechnischem Maßstab verbrauchte Kupferchlorid-Ätzlösungen zu regenerieren. Hierzu werden in bekannter Weise Wasserstoffperoxid und Salzsäure verwendet. Die Ätzlösungen enthalten aber sehr viel weniger Salzsäure
15 als bisher bekannte Ätzlösungen. Tatsächlich wird Salzsäure nur in der Menge zudosiert, die stöchiometrisch zu Umsatz mit Wasserstoffperoxid zu unterchloriger Säure erforderlich ist. Die Aktivität des Ätzbades wird durch Zugabe von Natriumchlorid wesentlich erhöht.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zum automatischen Regenerieren von Kupferchlorid-Ätzlösungen, bei dem Ätzmittel aus der Ätzkammer abgezogen und in einer gesonderten Regeneriereinheit mit Wasserstoffperoxid und Salzsäure regeneriert, mit Wasser verdünnt und dann wieder der Ätzkammer zugeführt wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß in einem Oxidationsreaktor oder statischen Mischer eine der zu regenerierenden Kupfer(I)ionen-Konzentration entsprechende Menge Wasserstoffperoxid mit der stöchiometrischen Menge Salzsäure zu unterchloriger Säure umgesetzt und unmittelbar danach mit der zu regenerierenden Ätzlösung, welche mindestens die zur Aufoxidação der Kupfer(I)ionen erforderliche Menge Salzsäure und Natriumchlorid als Komplexbildner enthält, zusammengeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Zugabe des Wasserstoffperoxids über das Redoxpotential des Ätzmittels geregelt wird und Salzsäure und Wasser in berechneten Mengen zudosiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Zugabe der Regenerationsmittel derart gesteuert wird, daß die Kupfer(I)ionen-Konzentration zwischen 2 und 5 g/l gehalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Salzsäurekonzentration des Ätzmittels unter 20 ml/l 32%iger HCl gehalten wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Salzsäurekonzentration des Ätzmittels zwischen 8 und 10 ml/l 32%iger HCl gehalten wird.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Ätzmittel an Natriumchlorid gesättigt ist.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Sättigungskonzentration des Ätzmittels an Natriumchlorid in der Weise aufrechterhalten wird,
daß bei der Zudosierung der berechneten Mengen
15 Wasser in die Regeneriereinheit festes Natriumchlorid in einem Salzkorb in derselben in Lösung geht.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Natriumchloridkonzentration auf einem konstanten Wert, vorzugsweise auf einem Wert von 3,6 Mol/l gehalten wird.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Natriumchloridkonzentration des Ätzmittels von 3,6 Mol/l in der Weise aufrechterhalten wird, daß bei Zudosierung der berechneten Menge
30 Wasser festes Natriumchlorid in einen von der Regeneriereinheit getrennten Salztank in Lösung geht, und gesättigte Kochsalzlösung über einen Überlauf in die Regeneriereinheit gelangt.

10. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Temperatur des Ätzmittels auf einer Temperatur zwischen 45 und 55°C gehalten wird.

5

11. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß durch das Regenerieren und Zudosieren von Wasser die Gesamtkonzentration des Ätzmittels auf
folgenden Werten gehalten wird:

10

1,5 Mol/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;
2 - 5 g/l Cu^+ ;
4 Mol/l NaCl (Salzkorb) oder
3,5 Mol/l NaCl (Salztank) und
8 - 20 ml/l 32%iger HCl.

15

12. Regeneriervorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den vorhergehenden Ansprüchen, bestehend
aus Vorratsbehältern für Wasserstoffperoxid (9),
Salzsäure (10) und Wasser (11), wobei eine Redox-
elektrode (4) die Zugabe von Wasserstoffperoxid
steuert und für die Zudosierung berechneter Mengen
Salzsäure und Wasser Magnetventile (7, 8) oder Dosierpumpen vorgesehen sind,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorratsbehälter (9, 10, 11) über Verbindungsleitungen und Magnetventile (6, 7, 8) oder Dosierpumpen mit einem Oxidationsreaktor (12), dem
das zu regenerierende Ätzmittel aus der Ätzeinrichtung (1) zugeführt wird, verbunden sind und daß der
Oxidationsreaktor (12) an eine Regeneriereinheit
(2) angeschlossen ist, die eine Verbindungsleitung
mit einer Pumpe (13) zurück zur Ätzeinrichtung (1)
und einen Überlauf zum Überlaufbehälter (14) aufweist.

20

25

30

35

13. Vorrichtung nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Redoxelektrode (Sensor 4) in einem Neben-
kreislauf zwischen der Regeneriereinheit (2) und
5 der Verbindungsleitung zum Ätzer (1) vorgesehen
ist, welche über einen Regler (5) die Chemikalien-
zugabe steuert.
14. Vorrichtung nach Anspruch 12,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß in der Regeneriereinheit (2, FIG. 3) ein offener
Salzkorb (3a) für die Aufnahme von festem Natrium-
chlorid angeordnet ist.
- 15 15. Vorrichtung nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß neben der Regeneriereinheit (2, FIG. 4) ein
Salztank (3b) für die Aufnahme von festem Natrium-
chlorid angeordnet ist und für die Zudosierung von
20 berechneten Mengen Wasser eine Leitung zu dem Salz-
tank und ein Überlauf von diesem zur Regenerierein-
heit (2) vorgesehen sind.
16. Vorrichtung nach Anspruch 12,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß in dem Oxidationsreaktor (FIG. 2) ein inneres
Rohr für den Durchfluß der zu regenerierenden Ätz-
lösung vorgesehen ist und die Zuleitungen für H_2O_2
und HCl in diesem Rohr aufeinandertreffen und
30 letzteres unterhalb des Reaktionsbereiches von H_2O_2
und HCl endet.

REAKTIONSDABLAUF IM OXIDATIONS-REAKTOR

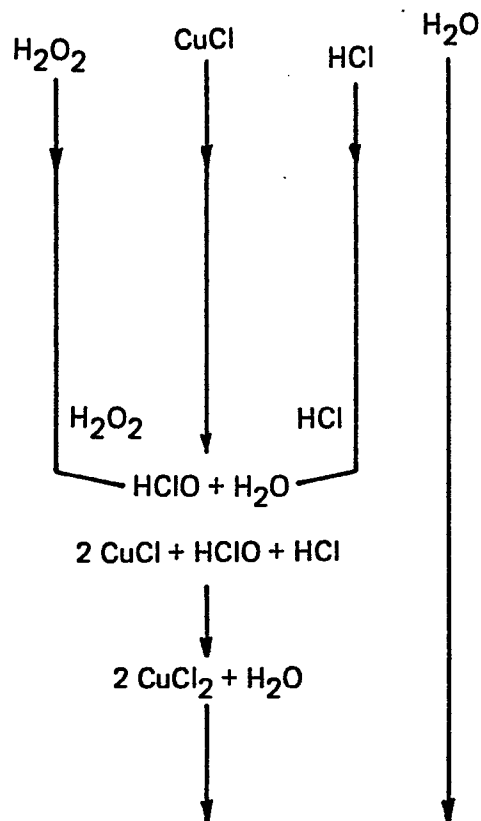


FIG. 1

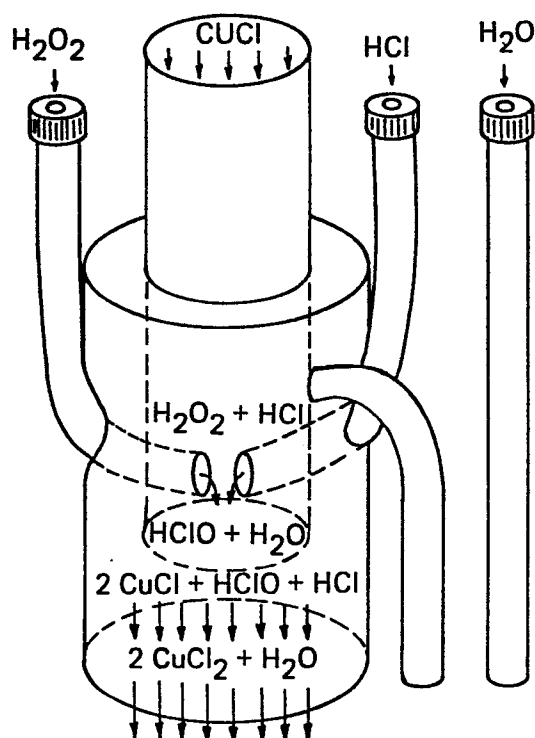
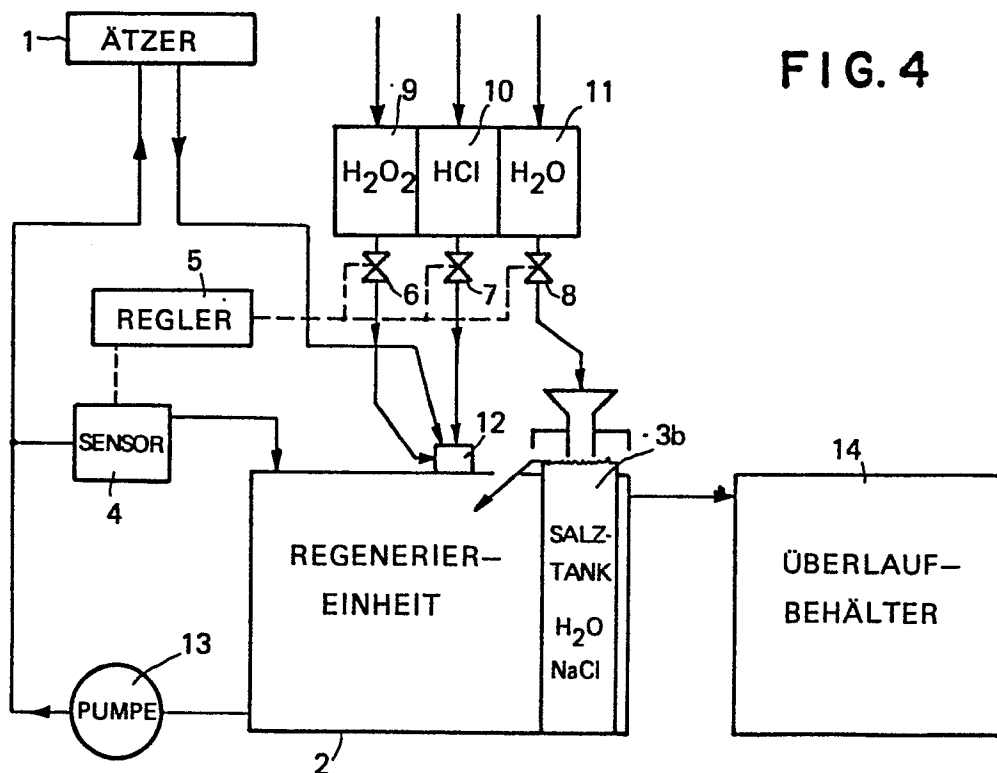
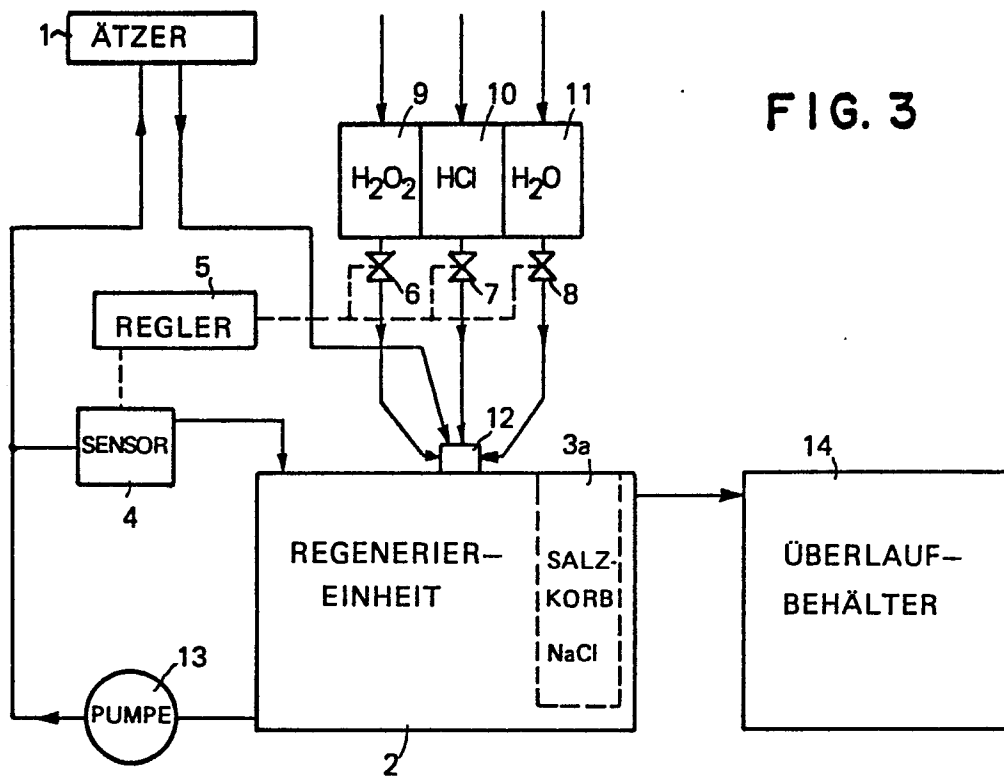


FIG. 2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0178347

Nummer der Anmeldung

EP 84 11 2630

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, Y	FR-A-2 022 757 (SABA SCHWARZWALDER APPARATE-BAU-ANSTALT) * Ansprüche; Seite 6, Zeile 3 - Seite 7, Zeile 1; Figuren 1, 2 * & DE - A - 1 807 414	1, 2, 12, 13	C 23 F 1/46
Y	DE-A-2 156 699 (CHEMCUT CORP.) * Anspruch 1 *	1, 2, 12, 13	
A	* Figuren 1-3 *	16	
A	GB-A- 955 000 (MARCONI COMPANY) * Anspruch 2 *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, Nr. 2, 10. Januar 1983, Seiten 160-161, Nr. 7189a, Columbus, Ohio, US; V.P. BAZALEI u.a.: "Regeneration of copper(II) chloride pickling solutions" & IZV. SEV.-KAVK. NAUCHN. TSENTRA VYSSH. SHK., TEKH. NAUKI 1982, (1), 84-6 * Zusammenfassung *	4-6, 8, 11	C 23 F 1/00
A	DE-A-2 537 757 (HITACHI)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19-06-1985	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			