

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 240 589
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 86105002.9

(51)

Int. Cl. 4: **C23C 18/16**

(22)

Anmeldetag: 11.04.86

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.87 Patentblatt 87/42

(64)

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71)

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

(64)

DE

(71)

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

(64)

FR GB IT

(72)

Erfinder: **Bissinger, Werner D.**
Dresdener Strasse 25
D-7032 Sindelfingen(DE)

(74)

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

(54)

Verfahren zur Regenerierung eines stromlosen Verkupferungsbades und Vorrichtung zur Durchführung desselben.

(57)

Es wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Regenerierung eines stromlosen Verkupferungsbades mit einem Gehalt an einem Komplexbildner, vorzugsweise Ethylendiamintetraessigsäure beschrieben. Aus der zu regenerierenden komplexbildnerhaltigen Badlösung wird der Kupfergehalt durch Elektrolyse auf einen Wert unter 20 mg/l abgesenkt und anschließend der Komplexbildner durch Ansäuern ausgefällt und wiedergewonnen. Nach Auflösen in einer alkalischen Elektrolytlösung wird diese dem stromlosen Verkupferungsbad wieder zugeführt. Das Verfahren wird vorzugsweise zur Regenerierung von Ethylendiamintetraessigsäure angewendet. Es wird eine besonders reine, von Nebenprodukten freie Ethylendiamintetraessigsäure erhalten, wenn der pH-Wert während der Elektrolyse konstant gehalten wird, eine anodische Stromdichte von i_+ von 100 A/m² nicht überschritten und die anodische Stromdichte während der Elektrolyse entsprechend der Elektrolysekennlinie oder in Stufen abgesenkt wird.

EP 0 240 589 A1

Verfahren zur Regenerierung eines stromlosen Verkupferungsbades und Vorrichtung zur Durchführung desselben

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung eines stromlosen Verkupferungsbades, welches einen Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure oder dergleichen enthält. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Chemisch, d.h. ohne Anschluß an eine äußere Stromquelle arbeitende Verkupferungsbäder finden z.B. zur Beschichtung von Kunststoffoberflächen, zur gleichmäßigen Beschichtung von Teilen komplizierter Geometrie, insbesondere bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen nach dem semiadditiven oder volladditiven Verfahren Anwendung. Allen chemisch arbeitenden Bädern ist gemeinsam, daß der Vorrat an -schichtbildendem Metall in gelöster Form in das Bad eingebracht werden muß. Um eine brauchbare Abscheidung zu erzielen, muß jedoch die Konzentration an freiem Metall stark begrenzt werden. Hierzu werden Komplexbildner verwendet, welche das Metallkation maskieren und dieses nur im Rahmen des Komplexbildungsgleichgewichts in kleinsten Mengen für die Beschichtungsreaktion zur Verfügung stellen. Um die Konzentration an freien Metallkationen auf das notwendige Maß zu begrenzen, werden die Komplexbildner dem Bad häufig in mehrfachem Überschuß zugegeben. Am häufigsten wird als Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) verwendet.

Damit der nach dem stromlosen Verfahren abgeschiedene Kupferfilm hervorragende physikalische Eigenschaften aufweist, verglichen mit solchen stromlos abgeschiedenen Filmen, die nur als leitender Dünnschicht für eine Durchführungsöffnung wirken und nach dem subtraktiven Verfahren hergestellt werden und auf denen ein Kupferaufbau durch elektrolytische Abscheidung erfolgt, ist es erforderlich, die Zusammensetzung des stromlosen Verkupferungsbades so genau wie möglich zu kontrollieren, damit seine Konzentration so gleichmäßig wie möglich ist und die Bildung von Nebenprodukten so niedrig wie möglich zu halten. Letzteres ist besonders bei der Wiedergewinnung des Komplexbildners, vorzugsweise der Ethylendiamintetraessigsäure, welche in hohen Konzentrationen im stromlosen Verkupferungsbad vorhanden ist, zu beachten.

Bisher wurde nach der europäischen Patentanmeldung O 088 852 ein Teil oder das ganze den Komplexbildner enthaltende Verkupferungsbad dem Verkupferungstank entnommen, der Kupfergehalt des Bades durch Ausfällen des Kupfers als metallisches Kupfer oder als Kupferoxid oder durch Elektrolyse abgesenkt und der Komplexbildner anschließend durch Ansäuern ausgefällt. Der so wiedergewonnene Komplexbildner wurde dem anodischen Teil einer Zelle mit einer Kupferanode, die von dem kathodischen Teil mit der Kathode durch eine Ionenaustauschermembran getrennt ist, wieder zugeführt. Dann wurde Gleichstrom an beide Elektroden angelegt und die Lösung aus dem anodischen Teil der Zelle in das stromlose Verkupferungsbad zurückgeführt. In diesem Verfahren wird nicht näher auf die Bedingungen, unter denen die Elektrolyse zur Absenkung des Kupfergehaltes in dem zu regenerierenden Verkupferungsbad durchzuführen ist und auf den Einfluß dieser Bedingungen auf die Reinheit des wiederzugewinnenden Komplexbildners, vorzugsweise der EDTA, eingegangen.

In der deutschen Offenlegungsschrift 3 340 305 ist ein Verfahren zur Entsorgung chemischer Metallisierungsbäder beschrieben, bei dem das Schwermetall durch selektiv arbeitende Ionenaustauscher aus der Lösung entfernt wird und die komplexbildnerhaltige Restlösung weiter aufgearbeitet werden kann. Dieses Verfahren ist jedoch nur auf die Abtrennung von Metallen aus solchen komplexbildnerhaltigen Lösungen anwendbar, deren Komplexbildungskonstante geringer ist als die des Austauschharzes. Dies trifft für EDTA nicht zu.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren zur Regenerierung von stromlosen Verkupferungsbädern anzugeben, bei dem der Kupfergehalt des Bades durch Elektrolyse abgesenkt wird und die Bedingungen für die Durchführung derselben so gewählt werden, daß bei der Weiteraufarbeitung der komplexbildnerhaltigen Restlösung ein sehr reiner Komplexbildner, insbesondere eine sehr reine Ethylendiamintetraessigsäure, welche frei von Nebenprodukten ist, erhalten wird.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Die Erfindung wird anhand der speziellen Beschreibung und der Figuren 1 bis 6 näher erläutert. Es stellen dar:

- Figur 1 ein Flußdiagramm für das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung;
- Figur 2 die Formeln von Zersetzungsprodukten, Aminen und weiteren Produkten;
- Figur 3 die Reaktionen, welche zwischen Anode und Kathode ablaufen;
- Figur 4 die Elektrolysestromwerte als Funktion der Elektrolysezeit;
- Figur 5 die Elektrolysezelle mit zwei Überlaufkästen für die interne Zirkulation des Elektrolyten und

Figuren 6A und 6B der Kupfergehalt des Verkupferungsbades in mg/l in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit in Stunden.

Nachfolgend wird das Flußdiagramm für das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung, das in Fig. 1 dargestellt ist, erläutert. Das stromlose Verkupferungsbad 12 in Behälter 11 enthält vier Grundbestandteile:

- 5 Kupferionen in zweiwertiger Form;
- Komplexbildner, damit das Kupfer in seiner zweiwertigen Form erhalten bleibt;
- Alkali zur Abpufferung überschüssiger Wasserstoffionen und Erhaltung des pH-Werts
- und Reduktionsmittel, z.B. Formaldehyd.

Das Bad kann Stabilisatoren, beispielsweise Cyanid und Netzmittel als weitere Zusätze enthalten.

- 10 Für eine Entleerung des Verkupferungsbehälters 11 zu Reinigungszwecken ist ein Behälter 15 mit Verbindungsleitungen 14 zwischen beiden Behältern vorgesehen. Eine Rohrleitung 16 führt von dem Verkupferungsbehälter 11 zu dem Auffangbehälter 17. Von dort gelangt das zu regenerierende Verkupferungsbad über Zuleitung 18 in die Elektrolysiereinheit 19, in der zwei Elektrodenblöcke 20 und 21 angeordnet sind. Die Elektrolysiereinheit 19 ist mit Überlaufkästen 22 versehen, wobei in einem eine pH-
- 15 Meßsonde 24 eingebaut ist und die Zudosierung von Natronlauge zur Einstellung und Erhaltung des pH-Werts über die Leitung 23 in den gegenüberliegenden Kasten erfolgt. Die Umwälzung des zu regenerierenden Verkupferungsbades innerhalb der Elektrolysiereinheit wird anhand von Fig. 5 gesondert beschrieben. Die Anzahl und die Abmessungen der Elektroden in jedem Elektrodenblock errechnen sich aus der Stromstärke I, der Stromdichte i und der Behältergröße. Die Elektroden sind wechselseitig in der Weise
- 20 angeordnet, daß immer eine Kathode zwischen zwei Anoden steht. Die Kathoden bestehen aus dünnen Kupferfolien, die Anoden aus Edelstahl.

- Die entmetallisierte Badlösung gelangt über Rohrleitung 25 aus der Elektrolysiereinheit in einen Behälter 26, in dem der Komplexbildner durch Absenkung des pH-Werts in den sauren Bereich ausgefällt wird. Hierzu wird eine Säure wie Schwefelsäure, Salzsäure oder dergl. über die Leitung 27 in den Behälter
- 25 26 zudosiert. Der für die Ausfällung geeignete pH-Bereich liegt im allgemeinen unter 4.0 und für EDTA unter 2.0, vorzugsweise unter 1.0. Außer Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) können auch andere Komplexbildner, die für die stromlose Verkupferung geeignet sind, beispielsweise Kalium-natrium-tartrat (Rochelle-Salz), Ethylendiamintetramin, Triethanolamin, Diethanolamin und dergl. aufgearbeitet werden.

- Die ausgefällte EDTA wird zweimal mit deionisiertem Wasser gewaschen, wobei das Waschwasser
- 30 über die Rohrleitung 31 in den Behälter 32 geführt wird. Anschließend kann die EDTA in Natronlauge noch einmal als Tetranatriumsalz gelöst und durch erneutes Ausfällen mit H_2SO_4 gereinigt werden. Die gereinigte Ethylendiamintetraessigsäure wird noch im gleichen Behälter (26) in Natronlauge, welche über Leitung 30 zudosiert wird, zum Tetranatriumsalz gelöst. Über Leitung 28 gelangt die Lösung von $EDTA-Na_4$ - (Tetranatrium-edetat) in einen Lagerbehälter 29 und wird dann über die Leitung 13 direkt in das chemische
 - 35 Verkupferungsbad 12 geleitet, oder es wird eine Vormischung mit Kupfersulfatlösung hergestellt, die dann ebenfalls dem chemischen Verkupferungsbad 12 im Behälter 11 zugeführt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein stromloses Verkupferungsbad mit folgenden Bestandteilen, Bereichen und Parametern verwendet:

40	$CuSO_4 \times 5 H_2O$	g/l	7.5 - 12
	EDTA	g/l	35 - 60
	Gafac RE-610*	g/l	0.25 ± 0.1
45	NaCN	mg/l	7 - 20
	Formaldehyd (37 %ig)	ml/l	2 - 4.5
	pH (NaOH)		11.7 ± 0.1
	Temperatur	°C	73 ± 0.5

- 50 * Warenzeichen der General Aniline and Film Corporation.

Bäder dieser Zusammensetzung sind beispielsweise beschrieben in der US-Patentschrift 3 844 799.

- 55 Die Konzentrationen der Bäder werden eingestellt, indem separat hergestellte Kupfersulfatlösung, Formalin, Natriumcyanidlösung und Natriumhydroxidlösung dem Bad zudosiert werden, wenn deren Konzentration unter einen bestimmten Wert gefallen ist.

Die Konzentrationen der einzelnen Badbestandteile werden sorgfältig überwacht, die von Cu^{++} beispielsweise durch photometrische Messung; die von Formaldehyd über eine Reaktion mit Natriumsulfit, welche zu einer pH-Wert-Änderung führt; die von NaCN mit einer ionenselektiven Elektrode und die von NaOH mit einer Glaselektrode. Auch die Temperatur des Bades muß sorgfältig überwacht werden. Die Reaktionsprodukte aus der stromlosen Verkupferung aktivierter Oberflächen von Leiterplatten sind im wesentlichen Na_2SO_4 (Natriumsulfat) und HCOONa (Natriumformiat), welche während der Benutzung des Bades eine konstante Konzentration erreichen.

Wie anhand von Fig. 1 erläutert wurde, wird zur Regeneration des Verkupferungsbades in demselben zunächst der Kupfergehalt der Badflüssigkeit durch Elektrolyse auf eine Konzentration unter etwa 20 mg/l abgesenkt und anschließend der Komplexbildner durch Ansäuern ausgefällt.

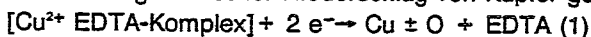
Es hat sich gezeigt, daß der Durchführung der Elektrolyse für die Absenkung des Kupfergehalts im Hinblick auf die Reinheit der wiedergewonnenen Ethylendiamintetraessigsäure entscheidende Bedeutung zukommt.

Es wurde nämlich festgestellt, daß bei den bisher durchgeführten Elektrolyseprozessen, bei denen mit konstanten anodischen und kathodischen und verhältnismäßig hohen Stromdichten gearbeitet wurde, bei der anschließenden Ausfällung der Ethylendiamin tetraessigsäure ein Produkt erhalten wurde, welches stark mit Zersetzungsprodukten verunreinigt war und nach Aminen roch. Durch zahlreiche Laboruntersuchungen konnten die in Fig. 2 formelmäßig dargestellten Zersetzungsprodukte I und die durch Rekombination freier Radikale gebildeten Amine II nachgewiesen werden. Im einzelnen sind dies: Tetramethylethylendiamin (a), Dimethylethylamin (b), N-Methyl-N'-dimethyl-diaminomethan (c), Ethylendiamin (d) und cyclische Amine (e). Als weitere Produkte III konnten Glycin (f), Iminodiessigsäure (g) und dergl. nachgewiesen werden.

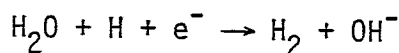
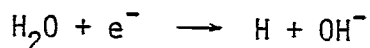
Wenn Amine, insbesondere Ethylendiamin (d), im Verkupferungsbad vorhanden sind, wirkt sich dies negativ auf die Kornstruktur der abgeschiedenen Kupferschicht aus. In Gegenwart von Aminen wird aus dem Verkupferungsbad eine grobkörnige Kupferschicht abgeschieden, in der bei späterem Erhitzen, beispielsweise während des Lötens, Risse gebildet werden können. Es ist auch bekannt, daß Amine mit anderen Bestandteilen des Bades, beispielsweise mit Formaldehyd zu s-Triazinderivaten reagieren können. s-Triazin wiederum, das auf Formaldehyd stabilisierend wirkt, hat auch einen negativen Effekt auf die Kornstruktur der abgeschiedenen Kupferschicht.

Anhand polarographischer Untersuchungen an Proben aus dem Verkupferungsbad konnte festgestellt werden, daß sich während der Elektrolyse, welche mit konstanter Stromdichte durchgeführt wird, etwa 10 % der im Bad enthaltenen EDTA zersetzen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch eine starke Belegung der Anoden mit Sauerstoff während der Elektrolyse eine Potentialänderung stattfindet und ein Potentialgrenzwert überschritten wird, ab dem eine anodische Zersetzung der EDTA einsetzt. Die Bedingungen für die Elektrolyse müssen deshalb so gewählt werden, daß diese Zersetzung der EDTA unterbleibt.

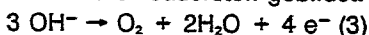
Bei der Aufarbeitung chemischer Verkupferungsbäder wird in der Elektrolysezelle, in der in der einfachsten Anordnung Kupfer kathoden zwischen Anoden aus Edelstahl angeordnet sind, an den Kupferkathoden ein galvanischer Niederschlag von Kupfer gemäß der folgenden Reaktionsgleichung gebildet:



Als unerwünschte, aber nicht unterdrückbare Nebenreaktion findet an den Kathoden auch eine Wasserzerersetzung nach folgendem Schema statt:



An der Anode wird in der stark alkalischen Lösung (pH-Wert von 11 bis 12) durch Elektronenentzug molekularer Sauerstoff gebildet:



Dieser Verbrauch an OH^- -Ionen während der Elektrolyse macht sich in einem Abfall des pH-Werts bemerkbar. Bei einem Anfangswert von $\text{pH} = 11.7$ beispielsweise, wird nach einer Elektrolysezeit von etwa 10 Stunden ein pH-Endwert von 9.4 erhalten. Da mit fallendem pH-Wert auch der Anteil an Zersetzungsprodukten ansteigt, wurde die Elektrolysereinheit mit einer Regelung versehen (24, 23 in Fig. 1), die den pH-Wert während der Elektrolyse konstant hält.

Die Reaktionen an Kathode und Anode sind stark vereinfacht in Fig. 3 wiedergegeben. Durch die galvanische Abscheidung von Kupfer an den Kathoden verarmt der Elektrolyt ständig an Kupferionen, bis die Elektrolyse bei einem Restgehalt von etwa 20 mg/l Cu abgebrochen wird. In der Praxis wird während der Elektrolyse ständig der Kupfergehalt des Elektrolyten gemessen. Bei Erreichen des gewünschten

Endwerts schaltet die Anlage automatisch ab.

Für die oben angegebenen chemischen Reaktionen an Kathode und Anode gelten die folgenden elektrochemischen Beziehungen a - d:

a) Durch die kathodische Abscheidung von Kupfer verarmt der Elektrolyt an Kupferionen. Es besteht deshalb eine Abhängigkeit des Potentials von der Kupferionenkonzentration, welche gegeben ist durch:

$$\epsilon_{\text{Kathode}} = E_0 + \frac{RT}{n_e \cdot F} \sum v_i \ln c[\text{Cu}^{2+}]$$

wobei ϵ die Summe aller Faktoren darstellt, die das Potential mit beeinflussen.

b) Auch die Stromdichte i ist konzentrationsabhängig, wobei die Grenzstromdichte in Abhängigkeit von der Kupferionenkonzentration und der Temperatur gegeben ist durch:

$$i_{\text{lim}} = f([\text{Cu}^{2+}]; t)$$

Die Abhängigkeit des Potentials und der Stromdichte von der Kupferionenkonzentration gewinnt an Bedeutung, wenn bereits viel Kupfer durch Elektrolyse abgeschieden ist. Dann können die Werte für das Grenzpotential bzw. für die Grenzstromdichte erreicht werden, bei denen eine Zersetzung der EDTA stattfindet.

Durch die Belegung der Elektroden mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff während der Elektrolyse werden diese zu Gaselektroden, deren elektromotorische Kraft der Kupferabscheidung entgegenwirkt:

$$c) \quad \epsilon_{\text{Kathode}} = E_0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln p_{\text{H}_2} \quad \text{und}$$

$$d) \quad \epsilon_{\text{Anode}} = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{O}_2}$$

Der Hauptreaktion:



wirkt die EMK, welche eine Funktion von

$$p_{\text{H}_2} \quad \text{und} \quad p_{\text{O}_2}$$

ist, entgegen.

Bei der Elektrolyse, welche mit konstanten, verhältnismäßig hohen Stromdichten arbeitet, sinkt durch den während der Elektrolyse ansteigenden Wasserstoff- und Sauerstoffanteil die Strom- und Energieausbeute, bezogen auf das abzuscheidende Kupfer, stark ab. Dadurch wird eine sehr lange Elektrolysezeit erforderlich, bis der gewünschte Restkupfergehalt von etwa 20 mg/l Cu erreicht wird.

Wenn beispielsweise 15 m³ Additivbad mit einem Gehalt an 8 g/l CuSO₄ · 5 H₂O (≙ 2,03 g/l Cu) bei einer konstanten Stromstärke von 6000 Ampere und einer Stromdichte von etwa 100 A/m² elektrolysiert werden, beträgt die mittlere kathodische Stromausbeute über 24 Stunden $\bar{\eta}_{(\text{Cu}, 24 \text{ h})}$ nur 18 %. Der weitaus größere Anteil, d.h. die restlichen 82 % der aufgewendeten Elektrizitätsmenge werden für die Wasserzerersetzung und für Nebenreaktionen verbraucht. Für die ersten 10 Stunden errechnet sich eine mittlere kathodische Stromausbeute, bezogen auf das abzuscheidende Kupfer, von 69 %. Nach weiteren 14 Stunden, insgesamt also nach 24 Stunden errechnet sich eine mittlere kathodische Stromausbeute von nur 18 %. In Fig. 4, rechte Seite, ist für dieses Ausführungsbeispiel der Elektrolysestrom I von 6000 A über der Elektrolysezeit t dargestellt. Es ist eine Elektrolysezeit t von 24 Stunden erforderlich, bis der gewünschte Kupfergehalt der Lösung von < 20 mg/l erreicht wird. Über 24 Stunden wird, wie bereits ausgeführt, eine mittlere kathodische Stromausbeute von nur 18 % erhalten.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist es erforderlich, die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung während der Elektrolyse so niedrig wie möglich zu halten und gebildete Gase so schnell wie möglich von den Elektroden zu entfernen, um die kathodische Stromausbeute, bezogen auf das abzuschheidende Kupfer zu verbessern und die Elektrolysezeit für die Absenkung auf den gewünschten Kupfergehalt von 20 mg/l zu verkürzen.

5 Eine Verkürzung der Elektrolysezeit hat auch zur Folge, daß weniger Nebenprodukte gebildet werden.

Die Entfernung der Gase von den Elektroden geschieht am besten durch hohe interne Badumwälzung während der Elektrolyse, wobei bei einer hohen Badumwälzung der Elektrolyt mit einer Elektrolytbewegung von etwa 10 bis 50 Volumina pro Stunde umgewälzt wird. Bei dem zuvor genannten Ausführungsbeispiel mit einem Inhalt der Elektrolysezelle von 15 m³ sind bei einer Elektrolytbewegung von 20 Volumina pro Stunde
10 eine Elektrolytumlaufmenge von 300 m³ pro Stunde umzuwälzen.

In Fig. 5 ist eine Vorrichtung dargestellt, in der die Elektrolytzirkulation durch Einblasrohre, welche unter den Elektroden angeordnet sind, bewirkt wird. Der Elektrolyt gelangt aus der Elektrolysezelle in Überlaufkästen, die beidseitig von dieser Elektrolysereinheit angeordnet sind und wird von dort wieder zu den Einblasrohren zurückgeführt. Im oberen Teil von Fig. 5 ist eine Seitenansicht einer Elektrolysereinheit
15 mit einer Elektrolysezelle und zwei Überlaufkästen und Einblasrohren unterhalb der Elektroden dargestellt. Im unteren Teil von Fig. 5 ist eine Ansicht derselben Vorrichtung von oben dargestellt. Wenn es aus Platzgründen möglich ist, ist es günstig, neben der Elektrolysereinheit einen Puffertank anzuordnen (nicht dargestellt), in den der Elektrolyt aus den Überlaufkästen und von dort über die Einblasrohre zurück zu den Elektroden geführt wird.

20 Außer der Elektrolytbewegung ist die Stromdichte im Verfahren der vorliegenden Erfindung von ausschlaggebender Bedeutung. In den meisten Elektrolyseprozessen zur Gewinnung oder zur Elektroraffination von Kupfer, bei denen in der Regel mit konstanter Stromdichte über die gesamte Elektrolysezeit gearbeitet wird, wird die vorteilhafteste Stromdichte nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten festgelegt. Ziel der vorliegenden Erfindung ist jedoch nicht die möglichst kostengünstige Abscheidung von Kupfer, sondern die
25 kostengünstige Rückgewinnung einer möglichst reinen Ethylendiamintetraessigsäure, die dem stromlosen Verkupferungsbad für den Leiterplattenprozess wieder zugeführt werden kann. Bei konventionellen Elektrolyseprozessen zur Kupfergewinnung liegen die anodischen und kathodischen Stromdichten bei Kupferelektrolyten vergleichbarer Konzentration bei etwa 200 A/m² und in Ausnahmefällen auch bei 300 A/m². Diese verhältnismäßig hohen Stromdichten können wegen der elektrochemischen Zersetzung der Ethylendiamintetraessigsäure bei diesen Stromdichtewerten im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht angewendet
30 werden. Versuche haben ergeben, daß für die Rückgewinnung einer reinen Ethylendiamintetraessigsäure in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine maximale anodische Stromdichte von $i_+ = 100 \text{ A/m}^2$ nicht überschritten werden darf.

Eine Elektrolyseanlage für das erfindungsgemäße Verfahren ist beispielsweise für eine maximale
35 Stromstärke $I_{\max}$ von 6000 A ausgelegt, sie wird jedoch nur mit einer Stromstärke von höchstens etwa 5400 A gefahren. Die Anlage enthält 36 Kupferkathoden mit einer aktiven Gesamtfläche Σf von 77,1 m² und 38 Edelstahlanoden mit einer aktiven Gesamtfläche von Σf von 88,9 m². Die maximalen Stromdichten betragen dann $i_{\max} = 70 \text{ A/m}^2$ und $i_{+ \max} = 60,7 \text{ A/m}^2$, wobei die anodische Stromdichte $\leq$ der kathodischen Stromdichte ist, damit bei einer Belegung der Anode mit Sauerstoff, welche nicht ganz zu unterdrücken ist,
40 der Potentialgrenzwert nicht überschritten wird, bei dem die Zersetzung der EDTA beginnt. Aus den Zahlenwerten ergibt sich, daß die Elektrolyseanlage nur mit etwa 60 % der höchstzulässigen anodischen Stromdichten gefahren wird. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit, daß durch anodische Oxidation störende Abbauprodukte der Ethylendiamintetraessigsäure gebildet werden, noch geringer.

Am vorteilhaftesten ist jedoch, um die Ausbildung störender Abbauprodukte ganz zu vermeiden, nicht
45 nur mit konstanten Stromdichten zu arbeiten, sondern mit Stromdichten, welche während der Elektrolyse entsprechend der Elektrolysekennlinie kontinuierlich oder in Stufen abgesenkt werden (linke Seite von Fig. 4).

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind in Spalte 1 die Elektrolysezeit, unterteilt nach Stunden, und in Spalte 2 der Abfall der mittleren kathodischen Stromausbeute $\bar{\eta}_k$ in Prozent in Abhängigkeit von der
50 Elektrolysezeit (Spalte 1) dargestellt. Diese Experimente wurden bei einer konstanten anodischen Stromdichte i_+ von 100 A/m² durchgeführt. In Spalte 3 ist die erfindungsgemäß vorgeschlagene Absenkung der anodischen Stromdichte i_+ in A/m² angegeben und in Spalte 4 die hierfür einzustellende Stromstärke I in A. In Spalte 5 sind die mittleren kathodischen Stromausbeuten $\bar{\eta}_k$ für die in Spalte 3 angegebenen anodischen Stromdichten angegeben. Eine deutliche Verbesserung gegenüber den Werten von Spalte 2
55 (konstante anodische Stromdichte) ist ersichtlich.

Tabelle 1

Elektrolysier- zeit $t(h)$	mittlere kathodische Stromausbeute $\bar{\eta}_-$ in Prozent	erfindungsgemäß vorgeschlagene Ab- senkung der anodi- schen Stromdichte i_+ in A/m^2	einzustellende Stromstärke I in Amp.	dazugehörige mittlere katho- dische Stromaus- beute $\bar{\eta}_-$ in Prozent
4 5 6 7 8 9 10 11	82 37 27 20 14 8 5 <1	60 50 40 40 30 30 20 Elektrolyse abge- brochen	5400 4500 3600 3600 2700 2700 1800 -	82 51 39 35 33 23 21 -
konstante anodische Stromdichte $i_+ = 100 A/m^2$				

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß in den ersten vier Stunden bei einer konstanten anodischen Stromdichte i_+ von 100 A/m² die mittlere kathodische Stromausbeute $\bar{\eta}$ ungefähr 80 % beträgt. Zwischen der vierten und fünften Stunde fällt die Stromausbeute bei derselben Stromdichte auf etwa 37 % ab. Nach etwa 12 Stunden ist die mittlere kathodische Stromausbeute auf einen Wert unter 1 % abgesunken, d.h. fast die gesamte elektrische Energie wird nicht mehr zur Kupferabscheidung sondern zur Wasserzersetzung und für unerwünschte Nebenreaktionen verschwendet. Aus der Tabelle ergibt sich über zehn Stunden gerechnet, bei konstanter anodischer Stromdichte von $i_+ = 100$ A/m² eine mittlere kathodische Stromausbeute $\bar{\eta}$ von 44 %.

Die mittlere kathodische Stromausbeute wird wesentlich besser, wenn mit zunehmender Elektrolysiszeit die anodische Stromdichte verringert wird (Spalte 3). Nach Tabelle 1 ist dann der Gesamtaufwand an elektrischer Energie:

$$\Sigma Q = \Sigma I \cdot t = 40500 \text{ A/h.}$$

Dies entspricht einer Stromausbeute, berechnet über zehn Stunden von $\eta = 69$ %, wobei der Berechnung ein mittlerer Kupfergehalt von 2,2 g/l zugrunde liegt.

Die Elektrolysiszeit läßt sich aus den experimentellen Daten in Tabelle 1 nach dem Faraday'schen Gesetz unter Zugrundelegung folgender Ausgangswerte

Elektrolytvolumen $V = 15$ m³

Kupfergehalt des Additivbades $m = 2,2$ g/l

Mittlere Stromstärke $I = 4050$ A

Mittlere kathodische Stromausbeute $\bar{\eta} = 69$ %

berechnen. Es errechnet sich eine Dauer t von 10 Stunden.

Nach diesen Berechnungen kann man davon ausgehen, daß die Elektrolyse bei Absenkung der Stromdichten während ihrer Dauer nach etwa zehn bis zwölf Stunden beendet werden kann, was gegenüber der bisherigen Rückgewinnungselektrolyse von Kupfer, bei der mit konstanter anodischer Stromdichte gearbeitet wird, eine Halbierung der Elektrolysiszeit bedeutet. Die kürzere Elektrolysiszeit hat auch zur Folge, daß weniger Zersetzungsprodukte der EDTA gebildet werden.

Fig. 6A zeigt die Abnahme des Kupfergehalts des Verkupferungsbades während der ersten vier Stunden der Elektrolyse. Fig. 6B zeigt die Abnahme des Kupfergehalts des Bades von der fünften zur zwölften Stunde der Elektrolyse, jeweils bei konstanter anodischer Stromdichte i_+ von 100 A/m². Bei Absenkung der anodischen Stromdichte während der Elektrolyse wird eine noch bessere mittlere kathodische Stromausbeute und eine weitere Verkürzung der Elektrolysiszeit erhalten.

Ansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung eines stromlosen Verkupferungsbades mit einem Gehalt an einem Komplexbildner, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

1. kontinuierliche oder intermittierende Entnahme der komplexbildnerhaltigen Badlösung aus dem stromlosen Verkupferungsbad;

2. Absenken des Kupfergehalts in der entnommenen Badlösung auf einen Wert unter 20 mg/l durch Elektrolyse;

3. Ansäuern der so erhaltenen Badlösung zum Ausfällen des Komplexbildners und seiner Wiedergewinnung;

4. Auflösen des wiedergewonnen Komplexbildners in einer alkalischen Elektrolytlösung und

5. Rückführen der Lösung in das stromlose Verkupferungsbad

2. Verfahren zur Regenerierung eines stromlosen Verkupferungsbades nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure, Kalium-natrium-tartrat, Ethylendiamintetramin, Triethanolamin oder Diethanolamin ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse zur Absenkung des Kupfergehalts des Bades bei hoher interner Badumwälzung durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Badumwälzung von etwa 10 bis 50 Volumina/h, vorzugsweise bei einer Badumwälzung von 20 Volumina/h durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert während der Elektrolyse konstant gehalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Elektrolyse eine anodische Stromdichte i_+ von 100 A/m² nicht überschritten wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Stromdichte während der Elektrolyse entsprechend der Elektrolysekennlinie oder in Stufen abgesenkt wird.

5 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethylendiamintetraessigsäure nach der Entfernung der Kupferionen durch Ansäuern der Badlösung auf einen pH-Wert unter 2.0 ausgefällt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgefällte EDTA durch Auflösen in Natronlauge und erneutes Ausfällen mit H₂SO₄ gereinigt wird.

10 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die gereinigte EDTA in Natronlauge gelöst und direkt dem chemischen Verkupferungsbad zugeführt wird, oder daß mit Kupfersulfatlösung eine Vormischung hergestellt und diese dem Verkupferungsbad zugeführt wird.

12. Regeneriervorrichtung für ein stromloses Verkupferungsbad bestehend aus

15 1. einer Elektrolysiereinheit 19 mit zwei Elektrodenblöcken (20, 21) und einer Vorrichtung (24, 23) zur Konstanzhaltung des pH-Werts; und

2. einer Einheit (26) zur Einstellung des pH-Werts der Lösung für die Ausfällung und Wiedergewinnung des Komplexbildners;

3. gegebenenfalls einer Vorrichtung (29) zur Zwischenlagerung der Lösung des Komplexbildners und

4. einer Rückführung (13) in das stromlose Verkupferungsbad (12).

20

25

30

35

40

45

50

55

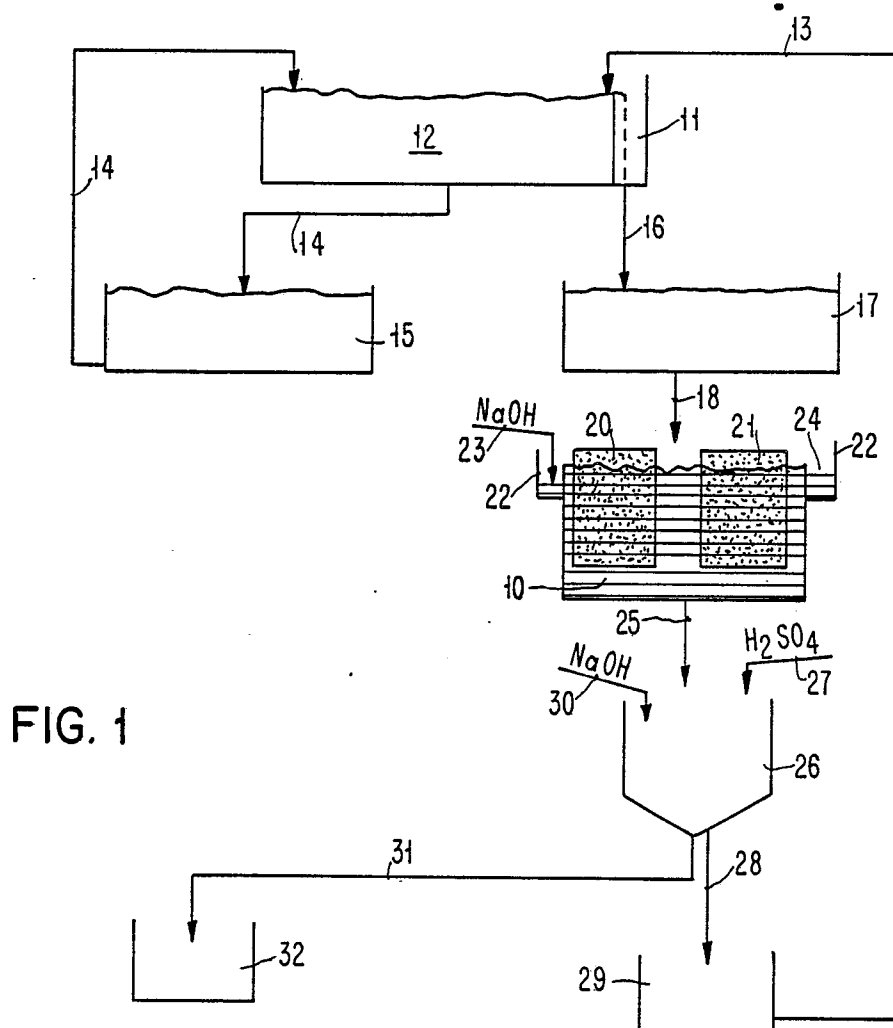


FIG. 1

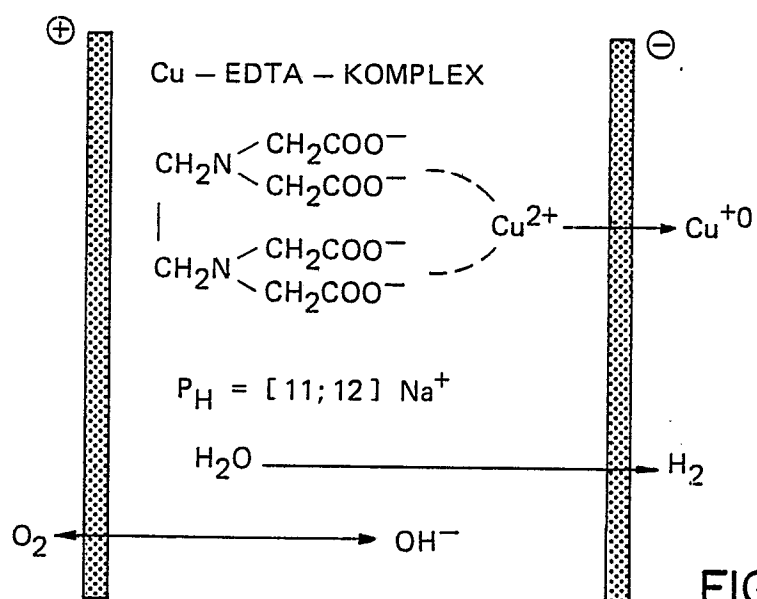
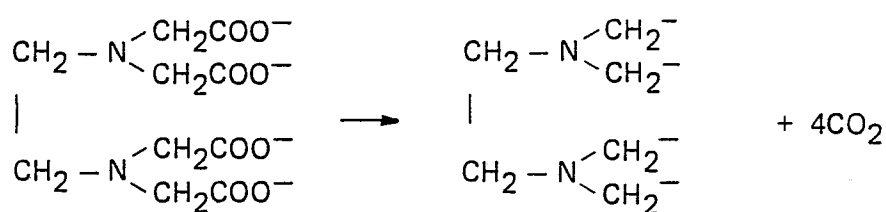
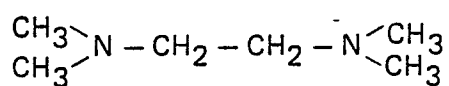


FIG. 3

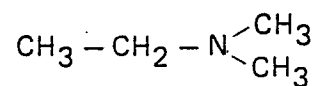
ZERSETZUNGSPRODUKTE I



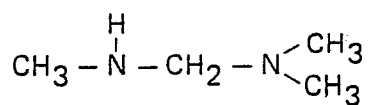
AMINE II



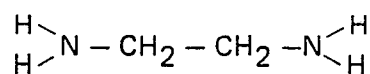
a



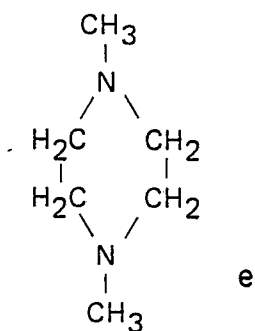
b



c

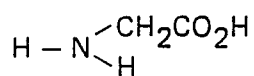


d

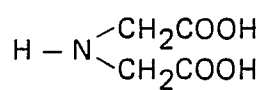


e

WEITERE PRODUKTE III



f



g

FIG. 2

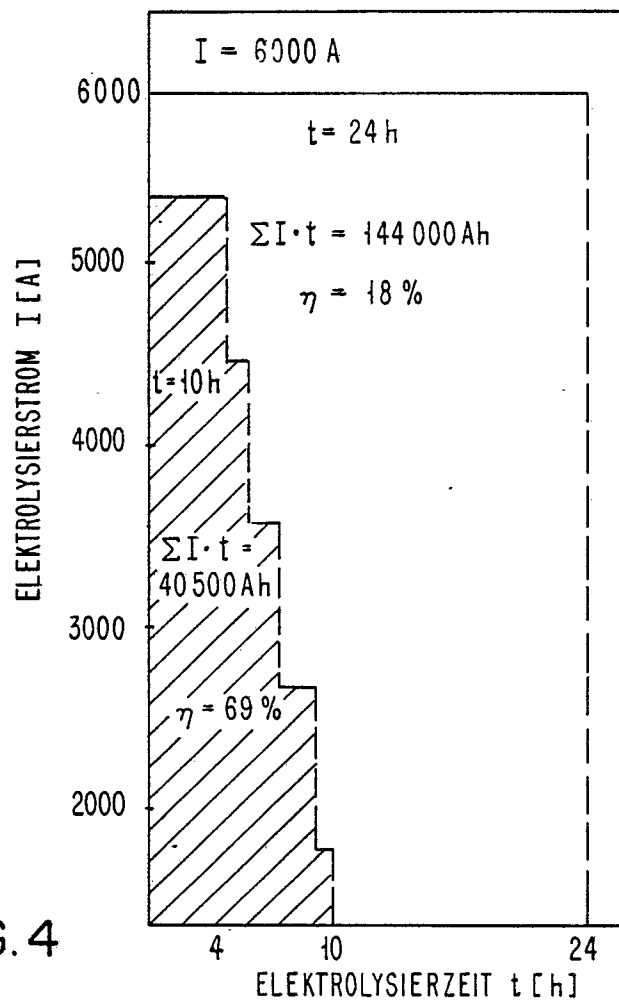


FIG. 4

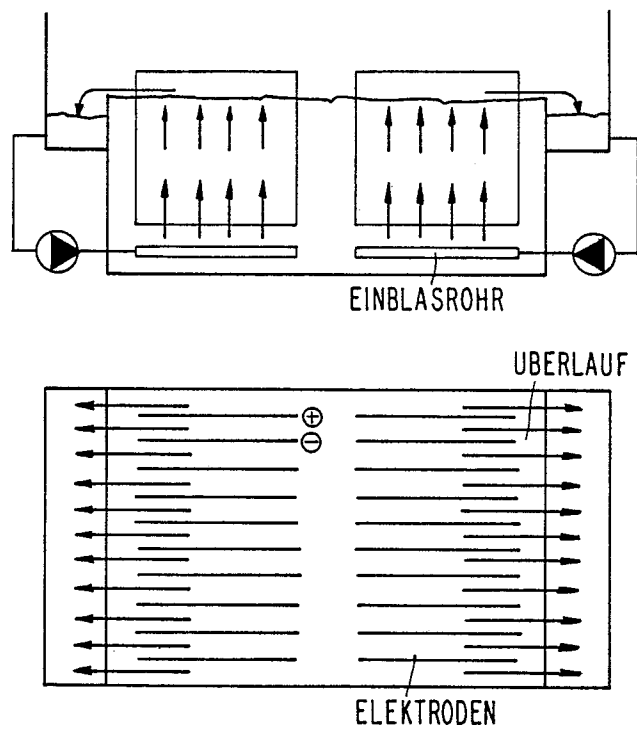


FIG. 5

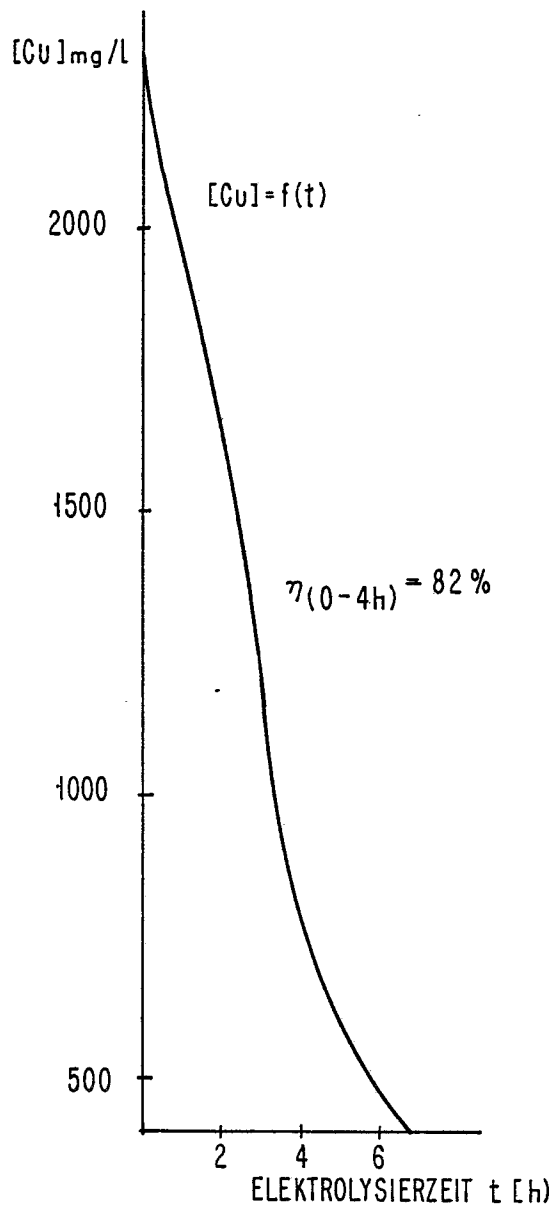


FIG. 6A

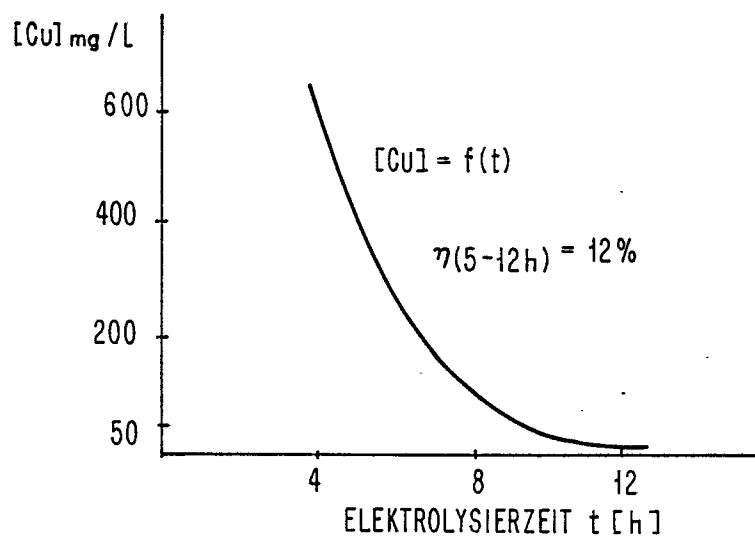


FIG. 6B



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	FR-A-2 386 491 (BROWN, BOVERI) -----		C 23 C 18/16
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 23 C C 02 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-12-1986	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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			