

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 240 589**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
07.02.90

(51)

Int. Cl.⁴: **C23C 18/16**

(21)

Anmeldenummer: **86105002.9**

(22)

Anmeldetag: **11.04.86**

(54)

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

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.87 Patentblatt 87/42

(73)

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

(84)

Benannte Vertragsstaaten: **DE**

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.02.90 Patentblatt 90/6

(73)

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

(84)

Benannte Vertragsstaaten: **FR GB IT**

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(72)

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

(56)

Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 386 491

(74)

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

EP 0 240 589 B1

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 zur Regenerierung eines stromlosen Verkupferungsbades, welches einen Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure oder dergleichen enthält.

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 0 088 852 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 wiedergewinnenden Komplexbildners, vorzugsweise der EDTA, eingegangen.

In der FR-A 2 386 491 ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von Badbestandteilen wäßriger stromloser Metallisierungsbäder beschrieben, bei dem der Kupfergehalt eines erschöpften Verkupferungsbades durch Ausfällen des Kupfers als metallisches Kupfer abgesenkt und der Komplexbildner durch Ansäuern ausgefällt wird. Die ausgefallene EDTA wird in NaOH gelöst und ihrer Wiederverwendung zugeführt. Der wässrige Rückstand des Bades, der noch etwa 1 g/l EDTA und 10 mg/l Cu enthält, wird einer Elektrolyse unterworfen, bei der sich die restliche EDTA zersetzt und das restliche Kupfer an der Kathode abgeschieden wird.

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 Austauscherharzes. 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 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:

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.

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-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 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 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 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 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:

$CuSO_4 \times 5H_2O$	g/l	7.5–12
EDTA	g/l	35–60
Gafac RE-610*	g/l	0.25 ± 0.1
NaCN	mg/l	7–20
Formaldehyd (37%ig)	ml	2–4.5
pH (NaOH)		11.7 ± 0.1
Temperatur	°C	73 ± 0.5
* Warenzeichen der General Aniline and Film Corporation.		

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

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.

5 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 Ethylendiamintetraessigsäure ein Produkt erhalten wurde, welches stark mit Zersetzungsprodukten verunreinigt war und nach Aminen roch. Durch zahlreiche Labor-
10 Untersuchungen 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.

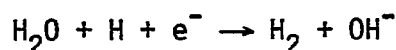
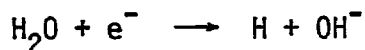
Wenn Amine, insbesondere Ethylendiamin (d), im Verkupferungsbad vorhanden sind, wirkt sich dies negativ auf die Kornstruktur der abgeschiedenen Kupferschicht aus. In Gegenwart von Aminen wird aus dem Verkupferungsbad eine grobkörnige Kupferschicht abgeschieden, in der bei späterem Erhitzen, beispielsweise 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.

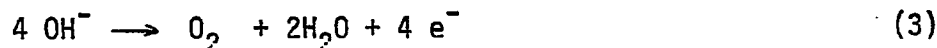
Bei der Aufarbeitung chemischer Verkupferungsbäder wird in der Elektrolysezelle, in der in der einfachsten Anordnung Kupferkathoden zwischen Anoden aus Edelstahl angeordnet sind, an den Kupferkathoden ein galvanischer Niederschlag von Kupfer gemäß der folgenden Reaktionsgleichung gebildet:



Als unerwünschte, aber nicht unterdrückbare Nebenreaktion findet an den Kathoden auch eine Wasserzersetzung 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 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 Elektrolyseeinheit 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:

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

5 wobei ϵ v_i 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:

$$10 \quad i_{\text{lim}} = f([Cu^{2+}]; t)$$

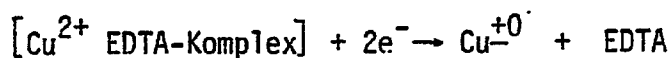
Die Abhängigkeit des Potentials und der Stromdichte von der Kupferionenkonzentration gewinnt an Bedeutung, wenn bereits viel Kupfer durch Elektrolyse abgeschieden ist. Dann können die Werte für das Grenzpotential bzw. für die Grenzstromdichte erreicht werden, bei denen eine Zersetzung der EDTA stattfindet.

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

$$20 \quad c) \quad \epsilon_{\text{Kathode}} = E_0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln p_{H_2} \quad \text{und}$$

$$25 \quad d) \quad \epsilon_{\text{Anode}} = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln p_{O_2}$$

30 Der Hauptreaktion:



35 wirkt die EMK, welche eine Funktion von

40 p_{H_2} und p_{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 abzuschheidende Kupfer, stark ab. Dadurch wird eine sehr lange Elektrolysezeit erforderlich, bis der gewünschte Restkupfergehalt von etwa 20 mg/l Cu erreicht wird.

45 Wenn beispielsweise 15 m³ Additivbad mit einem Gehalt an 8 g/l CuSO₄ x 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 $\bar{\eta}$ (Cu, 24 h) nur 18 %. Der weit- aus größere Anteil, d.h. die restlichen 82 % der aufgewendeten Elektrizitätsmenge werden für die Wasserzersetzung und für Nebenreaktionen verbraucht. Für die ersten 10 Stunden errechnet sich eine mittlere kathodische Stromausbeute, bezogen auf das abzuschheidende 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.

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

60 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 vorgenannten Ausführungsbei-

spiel mit einem Inhalt der Elektrolysezelle von 15 m^3 sind bei einer Elektrolytbewegung von 20 Volumina pro Stunde eine Elektrolytumlaufmenge von 300 m^3 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 Elektrolysiereinheit angeordnet sind und wird von dort wieder zu den Einblasrohren zurückgeführt. Im oberen Teil von Fig. 5 ist eine Seitenansicht einer Elektrolysiereinheit 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 Elektrolysiereinheit einen Puffertank anzuordnen (nicht dargestellt), in den der Elektrolyt aus den Überlaufkästen und von dort über die Einblasrohre zurück zu den Elektroden geführt wird.

Außer der Elektrolytbewegung ist die Stromdichte im Verfahren der vorliegenden Erfindung von ausschlaggebender Bedeutung. In den meisten Elektrolyseprozessen zur Gewinnung oder zur Elektroaffination von Kupfer, bei denen in der Regel mit konstanter Stromdichte über die gesamte Elektrolysierzeit 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 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/m^2 und in Ausnahmefällen auch bei 300 A/m^2 . Diese verhältnismäßig hohen Stromdichten können wegen der elektrochemischen Zersetzung der Ethylendiamintetraessigsäure bei diesen Stromdichtewerten im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht angewendet 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 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 $77,1 \text{ m}^2$ und 38 Edelstahl anoden mit einer aktiven Gesamtfläche von Σf von $88,9 \text{ m}^2$. Die maximalen Stromdichten betragen dann $i_{- \text{max}} = 70 \text{ A/m}^2$ und $i_{+ \text{max}} = 60,7 \text{ A/m}^2$, wobei die anodische Stromdichte \leq der kathodischen Stromdichte ist, damit bei einer Belegung der Anode mit Sauerstoff, welche nicht ganz zu unterdrücken ist, 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 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 Elektrolysierzeit, unterteilt nach Stunden, und in Spalte 2 der Abfall der mittleren kathodischen Stromausbeute $\bar{\eta}_-$ in Prozent in Abhängigkeit von der Elektrolysierzeit (Spalte 1) dargestellt. Diese Experimente wurden bei einer konstanten anodischen Stromdichte i_+ von 100 A/m^2 durchgeführt. In Spalte 3 ist die erfindungsgemäß vorgeschlagene Absenkung der anodischen Stromdichte i_+ in A/m^2 angegeben und in Spalte 4 die hierfür einzustellende Stromstärke I in A. In Spalte 5 sind die mittleren kathodischen Stromausbeuten $\bar{\eta}_-$ für die in Spalte 3 angegebenen anodischen Stromdichten angegeben. Eine deutliche Verbesserung gegenüber den Werten von Spalte 2 (konstante anodische Stromdichte) ist ersichtlich.

Tabelle 1

	Elektro- lysiszeit t(h)	mittlere kathodi- sche Stromausbeute $\bar{\eta}_-$ in Prozent	erfindungsgemäß vorgeschla- gene Absenkung der anodi- schen Stromdichte i_+ in A/m ²	einzustellende Stromstärke I in Amp.	dazugehörige mittlere kathodische Strom- ausbeute $\bar{\eta}_-$ in Prozen
5	4	82	60	5400	82
	5	37	50	4500	51
10	6	27	40	3600	39
	7	20	40	3600	35
	8	14	30	2700	33
	9	8	30	2700	23
15	10	5	20	1800	21
	11	<1	Elektrolyse abgebrochen	—	—
20	konstante anodische Strom- dichte $i_+ = 100 \text{ A/m}^2$				

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 Wasserzer-
setzung und für unerwünschte Nebenreaktionen verschwendet. Aus der Tabelle ergibt sich über zehn Stunden gerechnet, bei konstanter anodischer Stromdichte von $i_+ = 100 \text{ A/m}^2$ 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 m ³
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.

Patentansprüche

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;
- 5 4. Auflösen des wiedergewonnenen 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.
- 10 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 durchgeführt wird.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Badumwälzung von 20 Volumina/h durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert während der Elektrolyse konstant gehalten wird.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Elektrolyse eine anodische Stromdichte i_a von 100 A/m² nicht überschritten wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Stromdichte während der Elektrolyse entsprechend der Elektrolysekennlinie oder in Stufen abgesenkt wird.
10. 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.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgefällte EDTA durch Auflösen in Natronlauge und erneutes Ausfällen mit H₂SO₄ gereinigt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, 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.

35 Revendications

1. Procédé pour la régénération d'un bain de dépôt chimique de cuivre ayant une teneur en un agent complexant, caractérisé par les stades opératoires suivants:
 1. la prélèvement continu ou intermittent de la solution de bain contenant l'agent complexant, à partir du
 - 40 2. l'abaissement de la teneur en cuivre de la solution de bain prélevée, à une valeur inférieure à 20 mg/l par électrolyse;
 3. l'acidification de la solution de bain ainsi obtenue, pour la précipitation de l'agent complexant et sa récupération;
 - 45 4. la dissolution de l'agent complexant récupéré, dans une solution alcaline d'un électrolyte et
 5. le recyclage de la solution dans le bain de dépôt chimique de cuivre.
2. Procédé pour la régénération d'un bain de dépôt chimique de cuivre selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent complexant est l'acide éthylènediaminetétra-acétique, le tartrate de potassium-sodium, l'éthylènediaminetétramine, la triéthanolamine ou la diéthanolamine.
- 50 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent complexant est l'acide éthylènediaminetétra-acétique.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse pour l'abaissement de la teneur en cuivre du bain sous circulation interne élevée.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse sous une circulation de bain d'environ 10 à 50 volumes/h.
- 55 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse sous une circulation de bain de 20 volumes/h.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on maintient la valeur du pH constante pendant l'électrolyse.
- 60 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pendant l'électrolyse, on ne dépasse pas une densité de courant anodique i_a de 100 A/m².
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on abaisse la densité de courant anodique pendant l'électrolyse de manière correspondante à la courbe caractéristique d'électrolyse ou par degrés.
- 65 10. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'après l'élimination des ions cuivre, on

précipite l'acide éthylènediaminetétra-acétique par acidification de la solution de bain à une valeur de pH inférieure à 2,0.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on purifie le EDTA précipité, par dissolution dans de la lessive de soude caustique et reprécipitation avec H_2SO_4 .

12. Procédé selon une ou plusieurs de revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on dissout le EDTA purifié, dans de la lessive de soude caustique et on l'envoie directement dans le bain de dépôt chimique de cuivre ou que l'on prépare un prémélange avec une solution de sulfate de cuivre et on envoie celui-ci dans le bain de dépôt chimique de cuivre.

Claims

1. Process for regenerating an electroless copper plating bath containing a complexing agent, comprising the following steps:

1. continuously or intermittently withdrawing the bath solution containing the complexing agent from the electroless plating bath;

2. reducing the copper content in the withdrawn bath solution to a value below 20 mg by electrolysis;

3. acidifying the bath solution thus obtained by precipitating the complexing agent and recovering same;

4. dissolving the recovered complexing agent in an alkaline electrolyte solution, and

5. returning the solution to the electroless copper plating bath.

2. Process for regenerating an electroless copper plating bath according to claim 1, characterized in that the complexing agent is ethylenediamine tetraacetic acid, potassium sodium tartrate, ethylenediamine tetraamine, triethanolamine or diethanolamine.

3. Process according to claim 2, characterized in that the complexing agent is ethylenediamine tetraacetic acid.

4. Process according to claim 1, characterized in that the electrolysis for reducing the copper content of the bath is effected at a high internal bath circulation rate.

5. Process according to claim 4, characterized in that the electrolysis is carried out at a bath circulation rate of about 10 to 50 volumes/h.

6. Process according to claim 5, characterized in that the electrolysis is carried out at a bath circulation rate of 20 volumes/h.

7. Process according to claim 1, characterized in that the pH value is kept constant during electrolysis.

8. Process according to claim 1, characterized in that an anodic current density i_a of 100 A/m² is not exceeded during electrolysis.

9. Process according to claim 1, characterized in that the anodic current density during electrolysis is reduced according to the electrolysis characteristic or in steps.

10. Process according to claims 1 to 3, characterized in that, after removal of the copper ions, the ethylenediamine tetraacetic acid is precipitated by acidification of the bath solution to a pH value below 2.0.

11. Process according to claim 10, characterized in that the precipitated EDTA is purified by being dissolved in sodium hydroxide and by being reprecipitated with H_2SO_4 .

12. Process according to any one or a combination of the claims 1 to 11, characterized in that the purified EDTA is dissolved in sodium hydroxide solution and fed directly to the chemical copper plating bath, or that, using copper sulphate solution, a preliminary mixture is prepared which is fed to the copper plating bath.

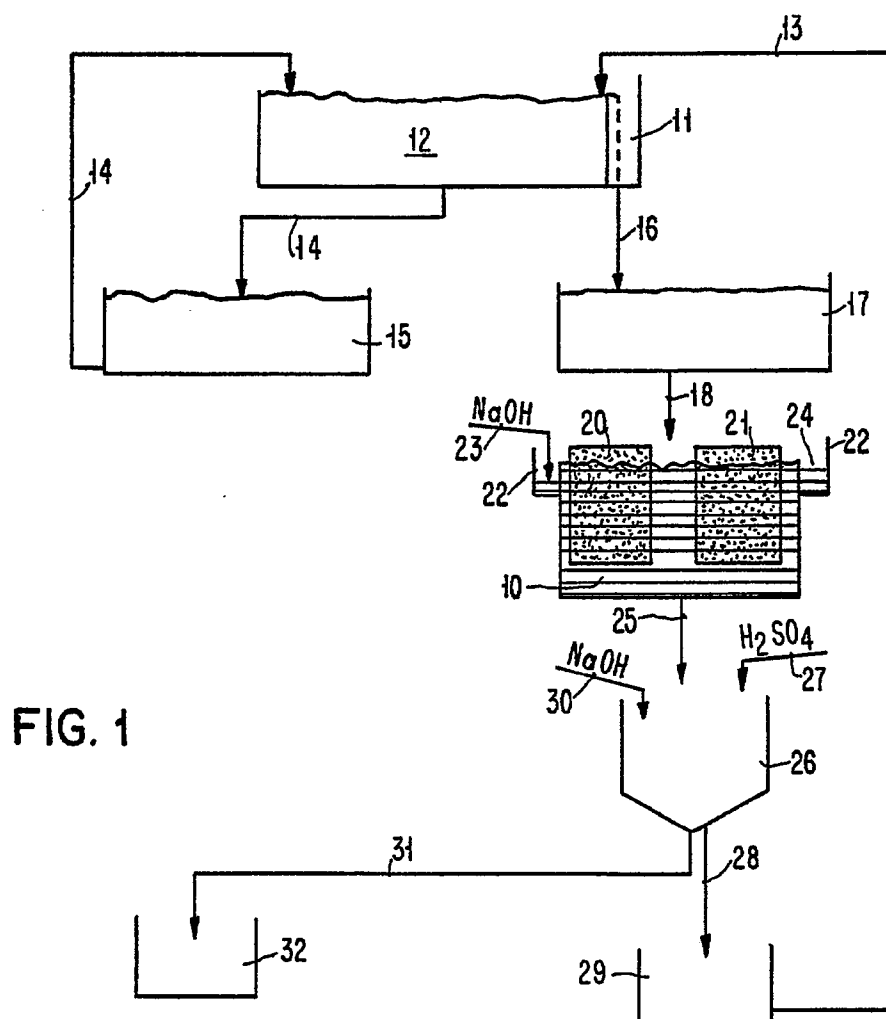


FIG. 1

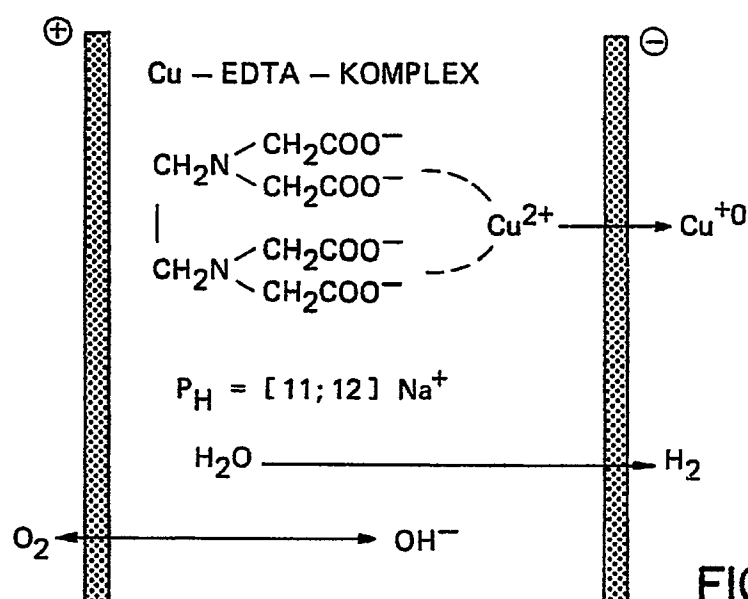
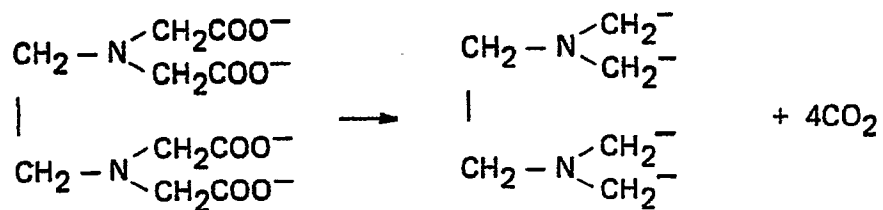
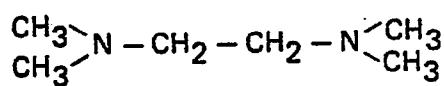


FIG. 3

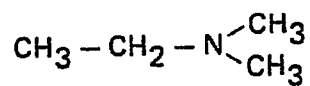
ZERSETZUNGSPRODUKTE I



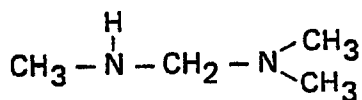
AMINE II



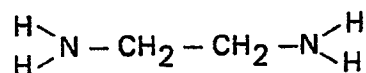
a



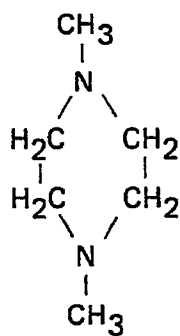
b



c

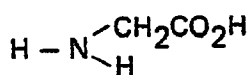


d

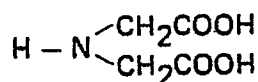


e

WEITERE PRODUKTE III



f



g

FIG. 2

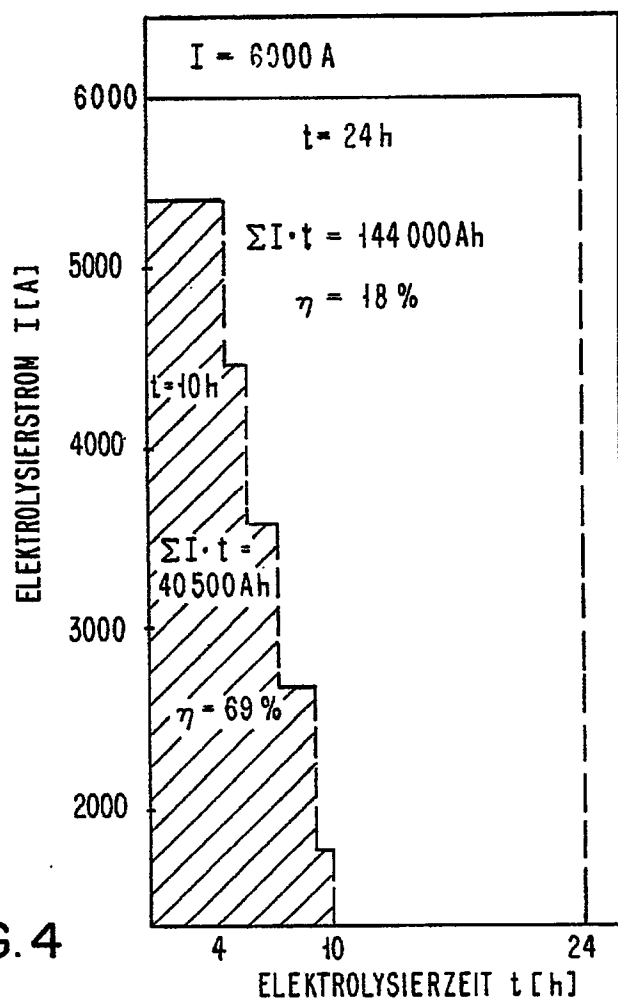


FIG. 4

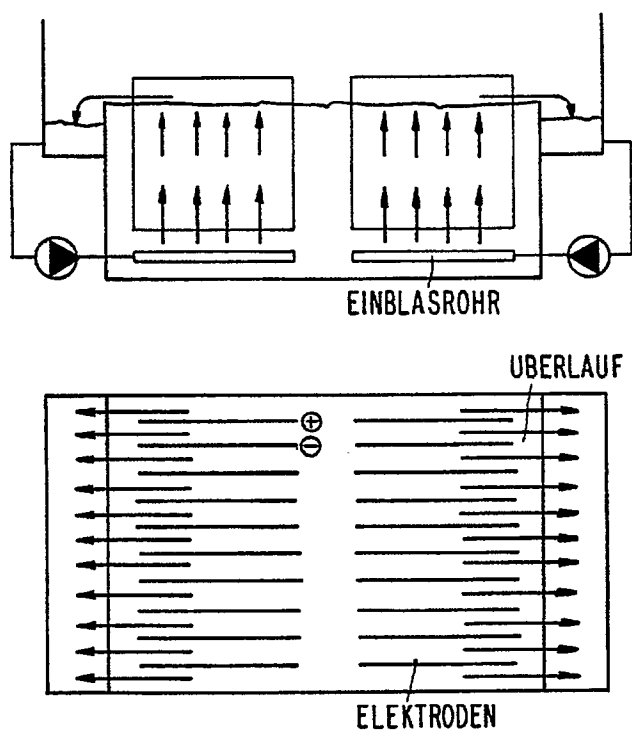


FIG. 5

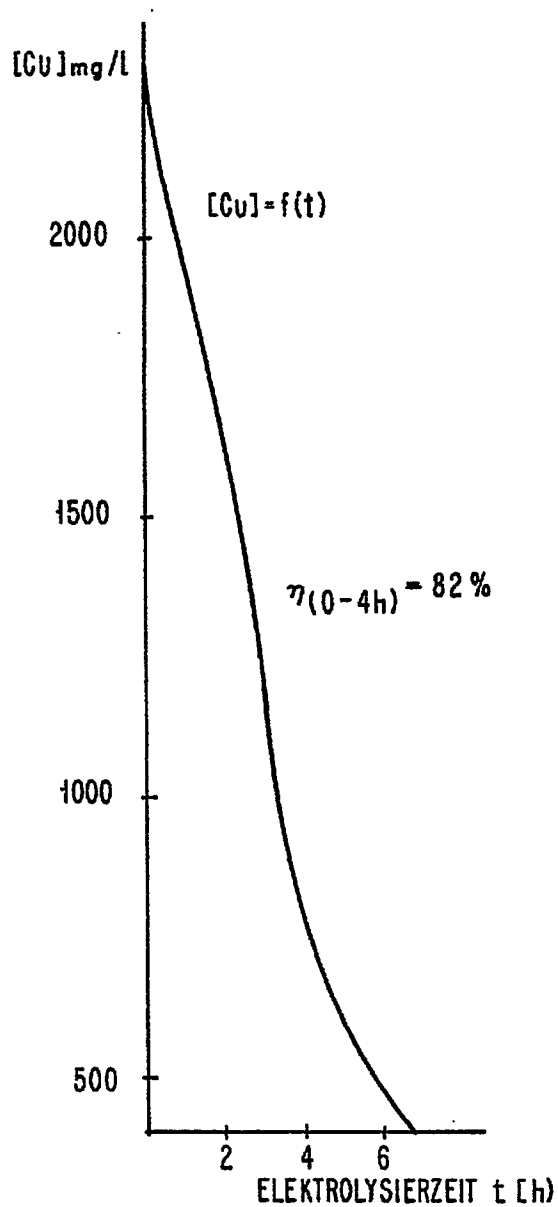


FIG. 6A

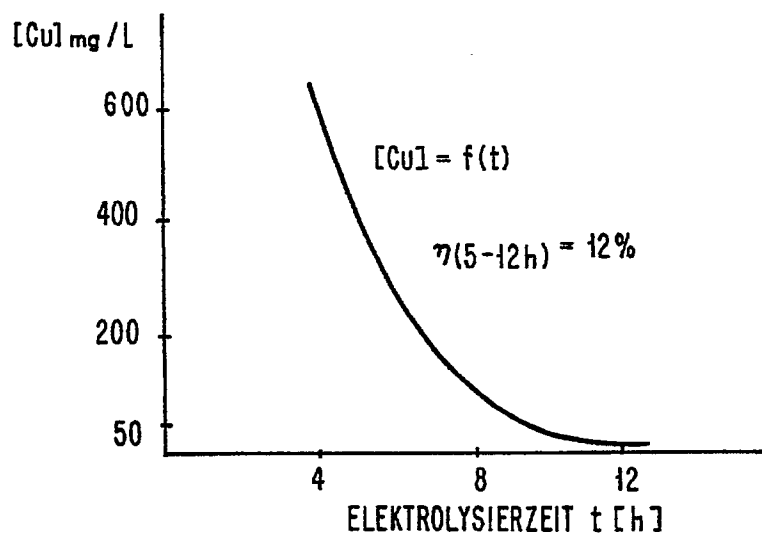


FIG. 6B