

УДК 621.3.049.75

В. Б. Дроздович, доцент; И. И. Курило,
мл. н. сотр.; И. М. Жарский, профессор;
Р. И. Карпович, мл. н. сотр.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ РЕЦИКЛА "ТРАВЛЕНИЕ-РЕГЕНЕРАЦИЯ" ДЛЯ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ

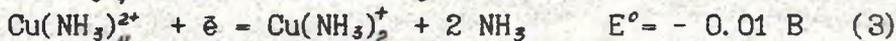
Copper etching and electrochemical regeneration processes using ammonium persulphate etching solution for reversed cycle "etching-regeneration" creation are investigated.

Одной из важнейших экологических и экономических проблем в производстве печатных плат является сброс концентрированных отработанных травильных растворов (ОТР). Современные требования охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов обуславливают необходимость при разработке технологии травления схем печатного монтажа не только решения проблемы управления процессом травления, но также утилизации цветных металлов и регенерации ОТР [1].

В настоящей работе исследованы процессы травления меди и регенерации ОТР на основе персульфата аммония (ПА) методом прямого электролиза с целью создания рецикла "травление-регенерация".

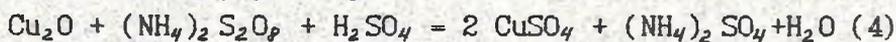
Исследования проводили на модельной лабораторной травильной установке, а также в бездиафрагменном и двухкамерном электролизерах. В последнем анодное и катодное пространства разделены хлориновой диафрагмой. В качестве анода использовали свинец, легированный оловом и сурьмой, катодом - гладкий титан. Электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод при температуре опытов. В качестве исходного использовали травильный раствор (ТР), содержащий, г/л: ПА - 100-120, серной кислоты - 8-10. Максимальное содержание меди в ОТР составляло 30-35 г/л. Травлению подвергались заготовки из фольгированного стеклотекстолита марки СТФ-2-35-03 при плотности загрузки 13-15 дм²/л. В процессе травления контролировались температура, поверхностный Redox потенциал, концентрации компонентов и состояние поверхности фольгированного диэлектрика.

Изменение Redox потенциала в процессе травления отражено на рис. 1. Известно [3], что ПА в кислых растворах является достаточно устойчивым и сильным окислителем ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 2,01\text{В}$). В то же время поверхностный потенциал фольгированного диэлектрика соответствует компромиссному потенциалу Redox систем Cu^{2+}/Cu , $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ и Cu^{+}/Cu с учетом активного комплексообразования:



Как известно [1], в ТР на основе ПА на поверхности фольгированного диэлектрика формируется малорастворимый слой Cu_2O , который является р-полупроводником. При этом изменяется механизм травления: катодная и анодная стадии процесса будут пространственно разделены и восстановление персульфат-ионов будет происходить на границе пленка-раствор, а окисление меди до ионов меди(I) - на границе металл-пленка. Через пленку будет происходить миграция ионов меди(I).

Таким образом, скорость травления будет зависеть от толщины формируемой на поверхности фольгированного диэлектрика пленки. Перемешивание ТР ускоряет обмен вещества между реакционной зоной и общим объемом раствора и способствует более активному растворению пленки [2]:



В этом случае основными потенциалобразующими системами будут Cu^{2+}/Cu и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ (рис. 1).

В отсутствие перемешивания в реакционной зоне у поверхности фольгированного диэлектрика ощущается некоторый недостаток ионов окислителя и избыток ионов меди. Следовательно, основными потенциалобразующими системами будут Cu^{+}/Cu и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$, что соответствует увеличению поверхностного потенциала (рис. 1).

Интенсификация процесса травления при перемешивании свидетельствует о наличии диффузионных ограничений. Однако более существенное влияние на скорость травления оказывает температура (рис. 2). Наряду с этим, низкие значения компромиссных потенциалов свидетельствуют о значительной катодной

поляризации процесса травления. Следовательно, можно утверждать, что лимитирующей стадией является процесс разряда персульфат-ионов.

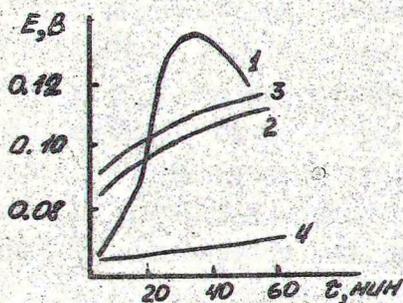


Рис. 1. Изменение поверхностного Redox потенциала в процессе травления.

Без перемешивания: 1-без термостатирования, t нач. 25°C ; 2- 35°C ; 3- 50°C ; 4-перемешивание, 25°C .

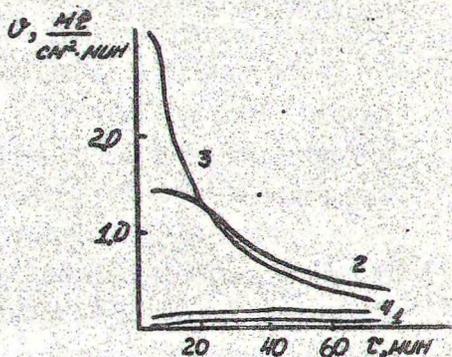
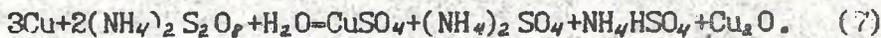
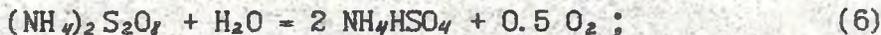


Рис. 2. Изменение скорости травления.

Без перемешивания: 1-без термостатирования, t нач. 25°C ; 2- 35°C ; 3- 50°C ; 4-перемешивание, 25°C .

При проведении процесса травления без термостатирования (рис. 1) наблюдается экстремальный рост потенциала, что объясняется локальным разогревом поверхности фольгированного диэлектрика в результате протекания следующих реакций:



Рост pH в процессе травления объясняется расходом серной кислоты при окислении пленки Cu_2O , согласно уравнению (4), а также на разрушение образующихся медноаммиачных комплексов, присутствующих в растворе в виде аква-ионов. При достаточно высокой удельной загрузке изменение состава ТР происходит в первые 0.5-1.5 часа. При этом наибольшее влияние на изменение концентраций компонентов ТР оказывает температура. При увеличении температуры на $10-20^{\circ}\text{C}$ насыщение раствора со меди достигается в 2.5-3.0 раза быстрее. Однако увеличивать температуру выше 50°C нецелесообразно, так как значительно интенсифицируется процесс гидролиза ПА и есть

опасность разрушения диэлектрика.

Изложенные выше рассуждения имеют большое значение для оптимизации параметров процесса травления.

Проведенные потенциодинамические исследования в ОТР показали (рис. 3), что при потенциалах от -0.4 до $+0.34$ В происходит стадийный процесс восстановления ионов меди (II). При этом в области потенциалов от -0.05 до -0.4 В наблюдается предельный ток катодного восстановления меди. При более отрицательных потенциалах идет процесс катодного выделения водорода. Основным анодным процессом, протекающим на цинково-оловянном электроде, при средних плотностях тока ($1-3$ А/дм²) является выделение кислорода.

Для определения оптимальных условий утилизации меди путем прямого электролиза были проведены исследования рассеивающей способности ОТР в целевой ячейке Молера с разборным катодом. Установлено, что катодный выход меди по току снижается с увеличением плотности тока, что характерно для комплексных электролитов меднения. Тенденция уменьшения выхода по току меди также наблюдается в случае увеличения концентрации ПА, что можно объяснить катодным восстановлением персульфат-ионов с выходом по току около 70%, а также увеличением скорости травливания осажденной меди. Рассеивающая способность с ростом концентрации ПА увеличивается в связи с образованием аммиачных комплексов и достигает 80%.

Проведенные исследования показали, что для утилизации меди из ОТР на основе ПА целесообразно применение прямого электролиза при плотности тока $1.0-1.5$ А/дм² с получением качественного осадка. Перемешивание целесообразно только при низких концентрациях ПА.

В процессе электролиза наблюдается сильное уменьшение концентрации ионов персульфата, что объясняется их активным восстановлением на катоде и гидролизом, причем процесс гидролиза наиболее активно происходит в прикатодной области ввиду подщелачивания раствора. Разделение катодного и анодного пространств приводит к некоторому уменьшению скорости разложения ПА в анодном пространстве, что обусловлено уменьшением влияния вышеуказанных причин.

Установлено, что в процессе электролиза ОТР катодный выход по току изменяется от 90 до 10 % и для бездиафрагменного электролизера ВТк-г(т) имеет экстремальный характер (рис. 4). Такую закономерность можно объяснить изменением состава электролита в процессе электролиза.

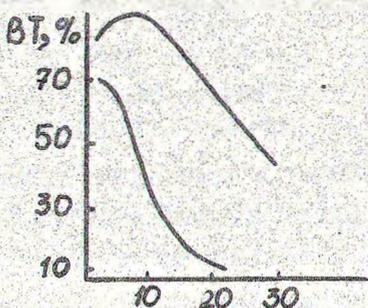
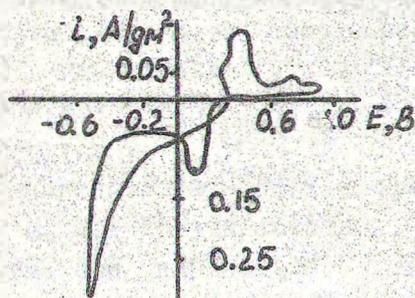


Рис. 3. Полная потенциодинамическая кривая.

Рис. 4. Изменение катодного выхода по току.

$v=0.05В/с$; электрод-титан. Электролизеры: 1-бездиафрагменный; 2-двухкамерный.

По окончании электролиза содержание меди в растворе не превышает 5-10 мг/л, что составляет менее 0.01% от первоначальной концентрации. Для создания замкнутого цикла "травление-регенерация" с целью снижения энергозатрат целесообразно проводить неполное извлечение меди, при этом остаточная концентрация ПА может составлять 70-80 г/л. Полученный состав раствора позволяет вернуть ему первоначальную травильную способность после корректировки по ПА.

Проведенные исследования показывают принципиальную возможность осуществления многократных рециклов "травление-регенерация" для ОТР на основе ПА путем прямого электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров В. Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. - М.: Радио и связь, 1988.
2. Ильин В. А. Технология изготовления печатных плат. - Л.: Машиностроение, 1984.
3. Справочник по электрохимии. /Под ред. Сухотина А. М. - Л.: Химия, 1981.