



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ПАТЕНТАМ
И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)

ПАТЕНТ

2080414

№ _____

на **ИЗОБРЕТЕНИЕ**

"Способ травления и ре "Генерации" травильного раствора на основе персульфата аммония"

Патентообладатель (ли): Белорусский технологический институт им .С.М.Кирова(ВУ)

Автор (авторы): Дроздович Валерий Брониславович (ВУ) ,
Курило Ирина Иосифовна (ВУ), Жарский Иван Михайлович (ВУ) и
Карпович Руслан Иосифович (ВУ)

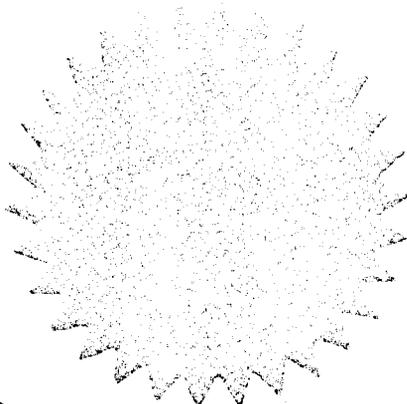
Приоритет изобретения 6 августа 1993г.

Дата поступления заявки в Роспатент 6 августа 1993г.

Заявка № 93040301

Зарегистрирован в Государственном
реестре изобретений 27 мая 1997г.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ РОСПАТЕНТА





(19) RU (11) 2080414 (13) Cl

(51) 6 C 23 G 1/36, C 25 F 7/02

Комитет Российской Федерации
по патентам и товарным знакам

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**
к патенту Российской Федерации

1

(21) 93040301/02 (22) 06.08.93
(46) 27.05.97 Бюл. № 15
(72) Дроздович Валерий Бронислави-
вич (BY), Курило Ирина Иосифовна (BY),
Жарский Иван Михайлович (BY), Карпович
Руслан Иосифович (BY)
(71) (73) Белорусский технологический ин-
ститут им.С.М.Кирова (BY)
(56) Авторское свидетельство СССР N
827598, кл. С 23 G 1/36, 1982. Патент ГДР
N 212229, кл. С 23 G 1/36, 1984.
(54) СПОСОБ ТРАВЛЕНИЯ И РЕГЕНЕРА-
ЦИИ ТРАВЛЬНОГО РАСТВОРА НА
ОСНОВЕ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ
(57) Изобретение относится к электрохи-
мическому производству и может быть ис-
пользовано для регенерации отработанных
травильных растворов в производстве печ-
чатных плат. Способ травления и регене-

2

рации травильного раствора на основе пер-
сульфата включает химическое травление
и электрохимическую регенерацию отрабо-
танного травильного раствора в двухкамер-
ном электролизере, разделенном
катионообменной мембраной, при этом от-
работанный травильный раствор подают в
анодную камеру электролизера, а в катод-
ную камеру - сернокислый раствор сульфа-
та меди, полученный путем растворения
двойной соли $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, вы-
падающей в осадок из отработанного тра-
вильного раствора при его охлаждении
после 6 - 7 циклов процесса "травление-
регенерация", при этом медь извлекают до
концентрации 1,5 - 2 г/л, а в качестве
катода используют титан с гладкой поверх-
ностью. 1 табл.

RU
2080414
Cl

RU 2080414 Cl

Изобретение относится к электрохимическому производству и может быть использовано для регенерации отработанных травильных растворов (ТР) производства печатных плат.

Известен способ травления и регенерации ТР на основе персульфата аммония (ПА), включающий химическое травление и электрохимическую регенерацию [1]. Электрохимическую регенерацию ведут непосредственно в процессе химического травления путем размещения электродов в ТР при катодной и анодной плотностях тока 1500 - 2000 и 500 - 1000 А/м² соответственно с дозированной плачей концентрированной перекиси водорода. В качестве катода используют графит, в качестве анода - платину. Электролиз ведут при температуре 50 - 55°C.

Однако данный способ мало эффективен, так как в процессе электролиза на катоде происходит активное разложение персульфатона, в связи с этим существенно снижается катодный выход по току меди. Кроме того, при повышенных температурах (50 - 55°C) крайне осложняется анодный синтез ПА [2]. Проведение электрохимической регенерации непосредственно в ванне травления приводит к возникновению биполярного эффекта, что вызывает неравномерность травления. Вместе с этим существенным недостатком данного способа является также использование больших количеств перекиси водорода, что приводит к разбавлению раствора и дополнительным экономическим затратам.

Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ травления и трехстадийной регенерации травильного раствора с использованием двухкамерного электролита с разделением катодного и анодного пространств катионообменной мембраной [3]. Отработанный ТР предварительно поступает на первую ступень в электролизер, где извлекается более 60% меди при плотности тока 50 - 200 А/м² и температуре 50°C в присутствии ингибирующих добавок. После этого раствор подается на вторую ступень регенерации в катодное пространство двухкамерного электролизера, где происходит полное извлечение меди и разложение ПА при катодной плотности тока 500 - 2000 А/м². Затем раствор из катодной камеры переводят в анодную, где в присутствии ингибирующих добавок (тиоцианата, хлорида, мочевины и др.) в количестве 0,05 - 0,5 г/л при плотности тока 4000 - 7000 А/м² синтезируется необходимое

количество персульфатов с анодным выходом по току 85,1% при условии отсутствия пероксомоносльфатов, которые резко понижают анодный выход по току. Полученные растворы персульфатов используют в ванне травления.

Недостатком этого способа является многостадийность и сложность аппаратного оформления. Проведение процесса извлечения меди в бездиафрагменном электролизере и в бездиафрагменном электролизере и в катодном пространстве двухкамерного электролизера приводит к полному разложению персульфатов и, следовательно, снижению катодного выхода по току меди, что вызывает значительное увеличение энергозатрат. При этом также отсутствует возможность получения компактных катодных осадков меди. Кроме того, полное извлечение меди с низким выходом по току существенно увеличивает длительность процесса регенерации. Использование добавок различного типа на первой и третьей стадиях регенерации приводит к накоплению в растворе продуктов их деструкции, получаемых в процессе электролиза, что осложняет травление и приводит к необходимости периодической очистки.

Для устранения указанных недостатков предложен способ травления и регенерации ТР на основе ПА в двухкамерном электролизере, разделенном катионообменной мембраной, включающий химическое травление и электрохимическую регенерацию, в котором для регенерации отработанный ТР подают в анодную камеру, а в катодную камеру подают сернокислый раствор сульфата меди, полученный путем растворения двойной соли $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадающей в осадок из отработанного ТР при его охлаждении после 6 - 7 циклов процесса "травление-электрохимическая регенерация" при этом медь извлекают не полностью, а в качестве катода используют титан.

Ввиду невысокой концентрации кислоты в отработанный ТР в процессе электролиза токоперенос через мембрану в основном осуществляется катионами и аммонием, которые переходят в катодную камеру. Наблюдаемое при этом падение рН в анодной камере, вызванное диффузией ионов водорода, увеличивает перенапряжение выделения кислорода и тормозит побочную реакцию его образования. Это вызывает увеличение выхода по току ПА. Так как в катодной камере находится раствор с достаточно высоким содержанием ионов меди, в процессе электролиза на катоде при плотности тока 100 -

200 А/м² формируется компактный осадок меди с выходом по току 80 - 95%.

Извлечение из меди ведут не полностью, т.к. при достижении концентрации меди в католите 1,5 - 2,0 г/л резко падает катодный выход по току и значительно ухудшается качество осадка. Для устранения этого необходимо снижать плотность тока, что существенно увеличит длительность процесса и повысит энергозатраты. Поэтому извлечение меди целесообразно проводить до остаточных концентраций 1,5 - 2,0 г/л. Наличие остаточных количеств меди в анолите позволяет стабилизировать параметры на стадии травления.

В качестве катода используют гладкий титан, который ввиду пассивации обеспечивает легкость съема катодного осадка, обладает высокой коррозионной стойкостью и длительным ресурсом работы.

При увеличении числа циклов "травление - электрохимическая регенерация" наблюдается увеличение скорости травления, что объясняется накоплением в растворе сульфата аммония и образованием более стойких аммиачных комплексов. Однако это приводит к некоторому снижению катодного выхода по току. Поэтому после проведения 6 - 7 циклов "травление - электрохимическая регенерация" отработанный ТР охлаждают до 7 - 10°C и отделяют выпавший осадок двойной соли $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а раствор направляют в катодную камеру электролиза для синтеза ПА.

Выпавший кристаллический осадок растворяют в сернокислом растворе и направляют в катодное пространство электролизера. После электроосаждения меди раствор вновь используют для растворения осадка.

Из литературных источников неизвестен способ травления и регенерации травильных растворов на основе ПА, в котором отработанный травильный раствор подается в анодную камеру, а в катодную - сернокислый раствор сульфата меди, полученный путем растворения двойной соли $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадающей в осадок из отработанного ТР при его охлаждении после 6 - 7 циклов процесса травление - регенерация" и нами предлагается впервые.

Изобретение поясняется примером.

Пример 1. Заготовки из фольгированного стеклотекстолита марки СТФ-2-35-03 хими-

чески травят в растворе, содержанием, г/л: ПА-120, серная кислота - 10.

В процессе травления по мере насыщения раствора по меди температуру повышают от 30 до 50°C. Содержание меди с отработанным ТР составляет 15 г/л. Регенерацию отработанного ТР проводят в анодной камере двухкамерного электролизера, где катодное и анодное пространства разделены катионообменной мембраной марки МК-40.

В катодную камеру подают сернокислый раствор сульфата меди с концентрацией ионов меди 30 г/л. В качестве анода используют платину, катода - гладкий титан. Электролиз ведут при катодной и анодной плотностях тока 15 и 7000 А/м² соответственно. При этом на катоде формируется компактный осадок меди с катодным выходом по току 96%.

По окончании процесса регенерации концентрации меди в католите составляет 2 г/л, а концентрация ПА в анолите - 110 г/л. После корректировки (добавления 10 г/л ПА), раствор направляют в ванну травления.

После проведения шести циклов "травление-регенерация" отработанный ТР охлаждают до температуры 10°C и отделяют выпавший кристаллический осадок. Полученный раствор, содержащий 65 г/л ПА, направляют в анодную камеру электролизера. Выпавший осадок двойной соли $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 М серной кислоте и направляют в катодную камеру электролизера. Начальная концентрация меди в католите составляет 30 г/л.

Результаты травления и регенерации представлены в таблице.

Как видно из таблицы в предложенном способе по сравнению с прототипом коэффициент использования персульфата аммония выше в 2 раза, у предлагаемого 80 - 85%, у прототипа 30 - 40%. Кроме того, катодный выход по току составляет в предлагаемом способе 80 - 96%, что более чем на 30% выше, чем у прототипа.

Таким образом, предложенный способ травления и регенерации позволяет интенсифицировать, упростить и удешевить процесс за счет уменьшения числа стадий процесса, снижения энергозатрат, использования оптимальных концентраций травящих компонентов, многократного и эффективного использования реагентов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ травления и регенерации травильного раствора на основе персульфата аммония, включающий химическое травление и

электрохимическую регенерацию отработанного травильного раствора в двухкамерном электролизере, разделенном катионообмен-

ной мембраной, отличающийся тем, что при регенерации отработанный травильный раствор подают в анодную камеру электролизера, а в катодную камеру - сернокислый раствор сульфата меди, полученный путем растворения двойной соли $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадающей в оса-

док из отработанного травильного раствора при его охлаждении после 6 - 7 циклов процесса травление - регенерация, при этом медь извлекают до концентрации 1,5 - 2 г/л, а в качестве катода используют титан с гладкой поверхностью.

Показатель	Кратность использования ТР							Прототип
	1	2	3	4	5	6	7	
Скорость травления, $\text{мг/см}^2 \cdot \text{мин}$	0,45	0,51	0,59	0,62	0,62	0,57	0,59	
Катодный ВТ меди, %	96	92	90	91	88	85	95	не более 60
Коэффициент использования ПА, %	87	85	86	83	80	82	87	30-40
Наличие дополнительных ПА вводимых компонентов, г/л	ПА 10	ПА 10	ПА 10	ПА 10	ПА 10	ПА 10	ПА 10	ингибирующие добавки 0,05-0,5 двукратно; Na_2SO_4 42-142; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 40-132; H_2SO_4 200-300
Количество ступеней регенерации				1				3

Заказ *26w* Подписное
ВНИИПИ, Рег. ЛР № 040720

113834, ГСП, Москва, Раушская наб., 4/5

121873, Москва, Бережковская наб., 24 стр. 2.

Производственное предприятие «Патент»