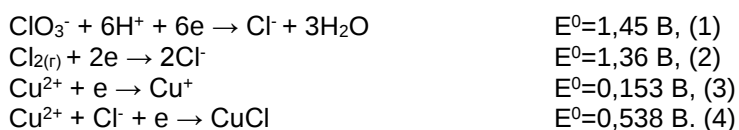


Корисна модель стосується розмірного хімічного травлення міді та може бути використана на підприємствах радіоелектронної і приладобудівної промисловості, де застосовують травильні розчини на основі купрум(II) хлориду.

Відомий спосіб (ЕР 2 927 347 А1), що полягає у введенні окисника у вигляді газоподібного кисню (повітря) у відпрацьований кислий розчин для травлення міді на основі CuCl_2 для окиснення іонів Cu(I) і регенерації травильного розчину. Перевагами цього способу є велика контактна поверхня при створенні бульбашок окисника, виключення присутності шкідливих газів. Недоліками способу є варіювання масоперенесення кисню з газоподібного стану у рідку фазу при широкому інтервалі розміру бульбашок кисню, збільшення енерговитрат на підтримку температури 50-55 °С, широкий концентраційний інтервал компонентів розчину: CuCl_2 - (80-260) г/л; HCl - (1-12) моль/л, введення добавок з різними катіонами, що впливає на процес травлення міді (NaCl , KCl , NH_4Cl , MgCl_2 , CaCl_2).

Відомий спосіб регенерації відпрацьованого розчину травлення міді на основі CuCl_2 (Adaikkalam P., Srinivasan G.N., Venkateswaran K.V. (2002) The electrochemical recycling of printed-wiring-board etchants. JOM, Vol. 54), що полягає у відбиранні частини розчину для підтримання постійної концентрації іонів Купруму і послідовному додаванні до основного об'єму травильного розчину окисника у вигляді NaClO_3 для окиснення іонів Cu(I) до Cu(II) . Недоліком способу є зміна складу травильного розчину при регенерації, а саме підвищення рН в результаті протікання реакції відновлення хлорат-іонів ClO_3^- до хлорид-іонів Cl^- .

Як найближчий аналог вибрана травильна система на основі CuCl_2 (JP2001348685A), у якій компонент NaClO_3 використовується для окиснення іонів Cu(I) до Cu(II) з підтриманням його концентрації в інтервалі 0-1 моль/л і постійного значення рН. Недоліком найближчого аналога є занадто широкі значення діапазонів рН і концентрації NaClO_3 , відсутність обґрунтування верхнього значення $C(\text{NaClO}_3)=1,0$, що не зв'язано з концентрацією Cu^+ -іонів; накопичення у травильному розчині продуктів відновлення інших запропонованих окисників для Cu^+ -іонів; втрата частини Купрум-іонів і неможливість процесу травлення за $\text{pH}=3$ в результаті утворення Cu(OH)_2 ; недостатня кислотність травильного розчину ($\text{pH}>0,5$) при неправильному твердженні, про утворення небезпечних ClO_2 і Cl_2 при $\text{pH}<0,5$, що неможливо при меншому значенні окисно-відновного потенціалу реакцій ΔE^0 між ClO_3^- і Cl^- -іонами (0,09 В) порівняно з ΔE^0 при взаємодії ClO_3^- -іонів з Cu^+ -іонами вільними (1,297 В), або у вигляді CuCl (0,912 В):



Також недоліками найближчого аналога є відсутність даних про концентрацію CuCl_2 , до якої регенерують травильний розчин, і значення показників травлення міді (швидкість травлення, ємність розчину за Купрум-іонами, фактор травлення, можливість шламоутворення на поверхні міді) після регенерації травильного розчину; неоднозначність показника, за яким приймають рішення про регенерацію розчину, а саме окисно-відновного потенціалу системи, який сильно варіює при присутності у розчині двох окисників (іони ClO_3^- та Cu^{2+}) і двох відновників (іони Cl^- та Cu^+); відсутність скидання частини відпрацьованого травильного розчину для підтримання постійного об'єму травильного розчину без чого або збільшується об'єм розчину або зростає концентрація CuCl_2 на початок циклу.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення трикомпонентного розчину травлення міді на основі CuCl_2 , NaClO_3 і HCl з вузькими концентраційними інтервалами, що обґрунтовані протіканням певних окисно-відновних реакцій, і з забезпеченням високих показників травлення міді: швидкості процесу, ємності травильного розчину по Купрум-іонам, фактору травлення, відсутності шламоутворення на поверхні міді, при здійсненні безперервності травлення міді за рахунок відбору частини відпрацьованого розчину при подачі сигналу рН-датчиками, додаванні компонентів NaClO_3 і HCl і повної регенерації CuCl_2 .

Поставлена задача вирішується тим, що у травильному розчині вузькі концентраційні інтервали компонентів дорівнюють, моль/л: CuCl_2 - 0,75-1,5, HCl - 0,6-0,8, NaClO_3 - 0,05-0,1, коригування розчину після травлення починають з відбору частини об'єму ΔV з поверненням очищених вод в об'єм розчину, що коригується, і додаванням NaClO_3 в кількості, що забезпечує повне окиснення Cu(I) і досягнення вихідної оптимальної концентрації компонента.

Технічний результат, що досягається при використанні корисної моделі, полягає у зниженні матеріалоемності при вузьких концентраційних інтервалах компонентів травильного розчину, високих швидкості травлення міді, ємності травильного розчину за Купрум-іонами, факторі травлення, відсутності шламоутворення на поверхні міді, безперервності циклу травлення при регенерації компоненту CuCl_2 як в процесі травлення, так і при коригуванні компонентом NaClO_3 , раціональному

водоспоживанні, отриманні побічного продукту купрум(II) хлороксиду, що володіє фунгіцидними властивостями.

Суть корисної моделі пояснюється фігурами, на яких зображено:

фіг. 1 - залежності швидкості травлення міді в розчині на основі CuCl_2 і HCl з добавками NaClO_3 ;

фіг. 2 - залежності швидкості травлення міді: початкової, у середині циклу, кінцевої та ємності розчинів від концентрації NaClO_3 у розчині на основі CuCl_2 і HCl , який не перемішується;

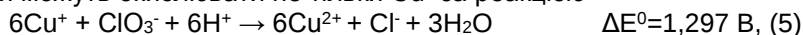
фіг. 3 - креслення, на якому зображено технологічну схему безперервного циклу травлення міді при використанні натрію хлорату.

Відомості, які підтверджують можливість здійснення корисної моделі

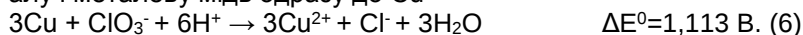
Спосіб реалізується наступним чином (див. креслення). З травильної ванни (1) при подачі сигналу рН-датчиком (2) про перевищення критичного значення рН частину відпрацьованого травильного розчину за допомогою дозатора (3) і насоса (4) направляють до резервуара (5) для осадження сполук Купруму (переважно купрум(II) хлороксиду), які потім утилізують. Частину травильного розчину, що залишився, із травильної ванни (1) за допомогою насоса (4) направляють до резервуару (6) на стадію коригування складу. У резервуар (6) з мішалками (7) за допомогою дозатора (8) із ємності (9) додають натрію хлорат, потім додають воду за допомогою насоса (10) із резервуара (5) і доводять об'єм розчину до значення об'єму травильної ванни при додаванні чистої води. Після цього до резервуара (6) у режимі перемішування додають концентровану хлоридну кислоту за допомогою насоса (11) із резервуара (12) до досягнення необхідного значення рН, який контролюють рН-датчиком (13). Далі відкоригований травильний розчин із резервуара (6) за допомогою насоса (14) повертають до травильної ванни (1) на стадію травлення.

Обґрунтування проведення способу безперервного травлення міді при використанні натрію хлорату та досягнення технічного результату підтверджується визначенням оптимальних концентраційних інтервалів компонентів травильного розчину, проведенням спеціальних досліджень щодо визначення швидкості травлення, ємності травильних розчинів за Купрум-іонами, фактора травлення, а також визначенням значення кислотності розчину для початку коригування травильного розчину, величини об'єму відпрацьованого травильного розчину, що відбирають на початку коригування, кількості NaClO_3 , що додають до розчину, та ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1. Стосується обґрунтування можливості протікання певних окисно-відновних реакцій, що базується на порівнянні значень їх окисно-відновних потенціалів ΔE^0 . Реакції, що протікають при травленні міді полягають в окисненні міді, найчастіше до ступеня окиснення Cu^+ , і послідовного окиснення іонів Cu^+ до Cu^{2+} , що сприяє збільшенню стабільності травильного розчину, продовженню процесу травлення, збільшенню ємності розчину за Cu^{2+} -іонами і відсутності шламоутворення на поверхні мідних плат за рахунок малорозчинних сполук Cu(I) . В розчині CuCl_2 з додатковим компонентом NaClO_3 крім окисника Cu^{2+} присутній ще більш сильний окисник ClO_3^- , про що свідчить більш високе значення E^0 електродної реакції (1), яка розглядається як основна, порівняно з (3). ClO_3^- -іони можуть окислювати не тільки Cu^+ за реакцією

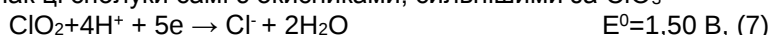


алу і металеву мідь одразу до Cu^{2+}



В першу чергу, буде протікати реакція (5) з більшим значенням ΔE^0 . Тобто компонент NaClO_3 забезпечує саморегенерацію травильного розчину.

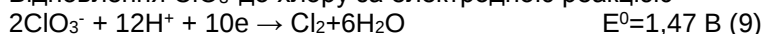
Також можливі електродні реакції відновлення ClO_3^- до ClO_2 ($E^0 = 1,15 \text{ В}$) і до HClO_2 ($E^0 = 1,21 \text{ В}$), однак ці сполуки самі є окисниками, сильнішими за ClO_3^-



і можуть окислювати як Cu^+ , так і металеву мідь, тим самим сприяючи травленню.

Аніонний склад травильного розчину не змінюється, так як продуктом реакцій (5)-(8) є хлорид-іони.

Відновлення ClO_3^- до хлору за електродною реакцією



не відбувається з причини недостатньої кислотності розчину.

Приклад 2. Стосується обґрунтування оптимальних інтервалів концентрацій компонентів за серіями експериментальних даних по визначенні швидкості травлення і вмісту Купрум-іонів у розчині при варіюванні концентрацій CuCl_2 , NaClO_3 і HCl (таблиця 1).

Таблиця 1

Залежність вихідної швидкості травлення міді та ємності травильного розчину за Купрум-іонами від співвідношення компонентів розчину*)

Концентрації компонентів травильного	Вихідна швидкість	Ємність травильного
--------------------------------------	-------------------	---------------------

розчину, моль/л			травлення міді $\cdot 10^{-4}$, кг/м ² ·с	розчину, моль/л
CuCl ₂	HCl	NaClO ₃		
0,75	0,80	0,10	11,0	1,16
1,50	- « -	- « -	20,2	2,00
1,00	- « -	- « -	14,5	1,36
0,50	- « -	- « -	8,5	0,60
2,00	- « -	- « -	21,9	2,32
0,75	0,60	0,10	10,8	1,12
- « -	0,80	- « -	11,0	1,16
- « -	0,70	- « -	10,8	1,14
- « -	0,50	- « -	10,0	0,88
« -	1,00	- « -	10,6	0,90
0,75	0,80	0	9,8	1,02
- « -	- « -	0,05	10,2	1,19
- « -	- « -	0,10	11,0	1,16
- « -	- « -	0,075	10,7	1,17
- « -	- « -	0,01	9,0	1,03
- « -	- « -	0,20	12,0	1,10

*) Для компонентів зі змінною концентрацією результати наведені в наступному порядку: для нижньої, верхньої межі, у середині інтервалу, за межами оптимального інтервалу менше та більше.

Концентраційний інтервал CuCl₂ 0,75-1,5 моль/л забезпечує окиснення металевої міді з високою швидкістю. При $C_{CuCl_2} < 0,75$ моль / л $< 0,75$ моль/л травлення йде повільно, ємність розчинів за Купрум-іонами низька. Перевищення C_{CuCl_2} значення 1,5 моль/л призводить до швидкого досягнення при травленні межі розчинності сполук Купруму.

Концентрація HCl 0,6-0,8 моль/л забезпечує необхідну кислотність для перебігу реакції окиснення сполук Cu(I) хлорат-іонами, досягнення високої ємності травильного розчину за Купрум-іонами при інтенсивному травленні. Початкове введення HCl дозволяє запобігти випаданню осаду Cu₂(OH)₃Cl. Концентрація HCl нижче 0,6 моль/л не забезпечує достатньої кислотності травильного розчину для окиснення Cu(I) хлорат-іонами. При $C_{HCl} > 0,8$ моль/л порушується стабільність розчину, отже знижується його ємність. У цьому випадку в ході процесу можливе утворення газів ClO₂ і Cl₂. Крім цього за високої кислотності розчиняється фоторезист друкованих плат і підвищується в'язкість травильних розчинів.

Концентраційний інтервал NaClO₃ 0,05-0,1 моль/л забезпечує підтримання високої швидкості травлення міді та ємності розчину за Cu²⁺-іонами як за рахунок окиснення Cu⁺- іонів (реакція 5), так і окиснення металевої міді одразу до Cu²⁺ (6). При виході за межі цього інтервалу знижується швидкість процесу і ємність розчину ($C_{NaClO_3} < 0,05$ моль/л) або тільки ємність розчину ($C_{NaClO_3} > 0,10$ моль/л).

Приклад 3. Стосується додаткового обґрунтування оптимального концентраційного інтервалу компонента NaClO₃. На фіг. 1 представлені залежності швидкості травлення міді в розчині, що не перемішується, зі складом 0,75 CuCl₂+0,8 HCl моль/л з добавками NaClO₃, моль/л: 1-0; 2-0,05; 3-0,1; 4-0,2; 5-0,4. Загальна концентрація іонів Купруму у розчині відповідає його ємності. При збільшенні концентрації NaClO₃ зростають швидкість травлення та ємність розчинів, що особливо проявляється

при ємності у середині циклу та в кінці травлення (фіг. 1, криві 1-3). При $C_{NaClO_3} > 0,2$ моль/л швидкість практично не змінюється, а ємність знижується (фіг. 1, криві 4, 5).

Фіг. 2 представляє залежність швидкості травлення міді: 1 - початкової; 2 - у середині циклу; 3 - кінцевої та 4 - ємності розчинів від концентрації NaClO₃ у розчині, який не перемішується, зі складом 0,75 CuCl₂+0,8HCl моль/л. Початкова швидкість травлення міді практично не змінюється зі зростанням

C_{NaClO_3} (фіг. 2, крива 1). Швидкості травлення Cu в середині і в кінці циклу збільшуються, досягаючи певної величини (фіг. 2, криві 2, 3). Ємність розчинів за Купрум-іонами екстремально залежить від

C_{NaClO_3} , найбільші значення спостерігаються при $C_{NaClO_3} = 0,05-0,2$ моль/л, які вважаються оптимальними для даного співвідношення компонентів (фіг. 2, крива 4). У загальному випадку

оптимальний інтервал вужче $C_{NaClO_3} = 0,05-0,1$ моль/л. При цьому ClO₃⁻-іони забезпечують часткову саморегенерацію розчину, але їх кількість не забезпечує перебігу небажаних реакцій з утворенням ClO₂ і хлору навіть за високої кислотності розчину.

Приклад 4. Стосується оцінки точності травлення за допомогою фактора травлення К. Перерізи витравлених ділянок у більшості випадків мають форму трапеції, тому К розраховують за відношенням глибини витравленої ділянки x до відхилення у бічного травлення у верхній частині перерізу від його основи

$$K = \frac{x}{y}, \quad (10)$$

де $y = y_2 - y_1$, тобто різниця ширини основи трапеції y_2 та її верхньої частини y_1 . Чим менше відрізняється ширина верхньої частини трапеції від ширини нижньої частини перерізу, тим точнішим вважається процес травлення. Максимальна точність травлення відповідає $K \rightarrow \infty$ при $y \rightarrow 0$.

Фактор травлення визначали за допомогою тест-плат, що мали мідний шар товщиною 60 мкм, нанесений на хромовані (0,1 мкм) основи, виконані з оптичного борсилікатного скла марки К-8, з використанням захисного негативного фоторезисту ФН-11. Підтравлювання вимірювали на мікроскопі в перерізі плати, що перпендикулярний лінії рисунка на відстані 10 мм від краю. Результати експерименту наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Результати для розрахунку фактора травлення при проведенні процесу травлення міді в розчинах зі змінною концентрацією компонентів CuCl_2 і NaClO_3 і концентрацією HCl 0,8 моль/л; товщина шару міді 60 мкм

Концентрації компонентів травильного розчину, моль/л			y_2 , мкм	y_1 , мкм	y , мкм	К
CuCl_2	HCl	NaClO_3				
0,75	0,8	0,10	295,0	274,9	20,1	2,99
1,50	- « -	- « -	294,8	273,1	21,7	2,77
2,00	- « -	- « -	276,7	238,2	38,5	1,56
0,50	- « -	- « -	281,4	249,7	31,7	1,89
0,75	- « -	0,05	287,8	267,9	19,9	3,02
- « -	- « -	0,20	277,7	241,6	36,1	1,66
- « -	- « -	0,01	289,9	255,0	34,9	1,72

Таким чином, в травильних розчинах з оптимальним інтервалом компонента CuCl_2 (0,75-1,5 моль/л) в розчині 0,8М HCl +0,1М NaClO_3 моль/л К має значення 2,77-2,99.

При варіюванні концентрації компонента NaClO_3 (0,05-0,1 моль/л) в розчині 0,75 М CuCl_2 +0,8М HCl моль/л К дорівнює 2,99-3,02. Вихід за межі оптимальних концентрацій компонентів знижує значення фактора травлення до рівня менше 2.

Приклад 5. Стосується обґрунтування ефективності використання NaClO_3 , що спирається на експериментальні дані таблиці 1. Ємність травильного розчину складається із загальної кількості Купрум-іонів (Cu^+ і Cu^{2+}), що присутні в розчині. У відсутності NaClO_3 ємність травильного розчину складу ($\text{CuCl}_2 + \text{HCl}$) C_1 можна виразити наступним чином

$$C_1 = C_0 + a, \quad (11)$$

де C_0 - вихідна концентрація CuCl_2 в травильному розчині, моль/л;

a - кількість міді, моль/л, що розчинилася за рахунок реакції



У присутності компоненту NaClO_3 ємність C_2 травильного розчину дорівнює

$$C_2 = C_0 + b, \quad (13)$$

де b - кількість міді, моль/л, що розчинилася за рахунок реакцій (6) і (12) або

$$b = a + d, \quad (14)$$

де d - кількість міді, моль/л, що перейшла до розчину при її окисненні хлорат-іонами (реакція (6)). d також можна знайти за різницею ємностей травильних розчинів

$$d = C_2 - C_1. \quad (15)$$

Різниця ємностей розчинів (моль/л) 0,75 CuCl_2 +0,8 HCl +0,1 NaClO_3 і 0,75 CuCl_2 +0,8 HCl (таблиця 1) складає $d = 1,16 - 1,02 = 0,14$ моль/л. Значення b дорівнює $1,16 - 0,75 = 0,41$ моль/л. Тоді ефективність розчинення міді за рахунок окиснення хлорат-іонами складає

$$\frac{d}{b} \cdot 100\% = \frac{0,14 \cdot 100\%}{0,41} = 34\%.$$

За реакцією (6) витрата ClO_3^- -іонів втричі менше, ніж розчиняється міді. Частка витраченого NaClO_3 дорівнює

$$\frac{d}{3 \cdot C_{\text{NaClO}_3}} = \frac{0,14}{3 \cdot 0,1} = 0,47 \quad \text{або } 47 \%$$

Решта NaClO_3 використана раніше на протікання реакції (5), що забезпечує часткове окиснення Cu^+ -іонів і саморегенерацію розчину.

Приклад 6. Стосується повноти окиснення Cu^+ -іонів за допомогою хлорат-іонів. При введенні у відпрацьований травильний розчин на основі CuCl_2 і HCl з концентрацією Cu^+ -іонів $2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л кількості NaClO_3 , що забезпечують концентраційний інтервал $3 \cdot 10^{-4}$ - $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Cu^+ -іони практично повністю окислюються (таблиця 3). В ході подальшого травлення їх концентрація збільшується незначно, досягаючи в кінці травлення величини $\sim 10^{-3}$ моль/л. Таким чином, на рівні низьких

концентрацій при даному співвідношенні $C_{\text{Cu}^+} : C_{\text{ClO}_3^-}$ відбувається практично повна саморегенерація травильного розчину. Тому загальну концентрацію Купруму після травлення можна прирівняти до концентрації Cu^{2+} -іонів.

Таблиця 3

Зміна концентрації Cu^+ -іонів при травленні міді в регенованих добавками NaClO_3 відпрацьованих травильних розчинах з вихідним складом, моль/л: Cu^{2+} - 2,1; Cu^+ - $2,9 \cdot 10^{-3}$; HCl - 0,8

$C_{\text{NaClO}_3} \cdot 10^{-4}$, моль/л	$C_{\text{Cu}^+} \cdot 10^{-4}$, моль/л	
	у середині циклу травлення	в кінці травлення
3,0	5,3	11,8
7,2	7,8	19,4
14,4	6,2	28,0
24,0	3,1	22,0

Приклад 7. Стосується визначення кислотності травильних розчинів на основі CuCl_2 і NaClO_3 для початку коригування травильного розчину. Протікання гідролізу забезпечує кисле середовище розчинів CuCl_2 , моль/л: 0,75 CuCl_2 - $\text{pH}=3,48$; 1,5 CuCl_2 - $\text{pH}=3,32$. Однак така кислотність недостатня для протікання реакцій (5) і (6) у присутності ClO_3^- -іонів. Запропоновані концентрації HCl 0,6-0,8 моль/л забезпечують інтервал $\text{pH}=0,1$ -0,22. В ході травлення H^+ -іони за рахунок HCl повністю витрачаються, тому необхідний контроль pH . Визначене за допомогою pH -датчиків критичне значення $\text{pH} \geq 3$ свідчить про необхідність зупинення травлення і проведення коригування кислотності додаванням концентрованої HCl до досягнення вихідного концентраційного інтервалу $C_{\text{HCl}}=0,6$ -0,8 моль/л або $\text{pH} = 0,1$ -0,22.

Приклад 8. Стосується проведення коригування складу травильного розчину. Першою стадією коригування є відбір частини відпрацьованого травильного розчину, який необхідний з причини концентрування розчину за Купрум-іонами. Частина об'єму розчину, що відбирають, ΔV складає

$$\Delta V = \frac{(C_2 - C_0) \cdot V}{C_2}, \quad (16)$$

де V - об'єм травильної ванни, л.

Потім в травильний розчин додають компонент NaClO_3 у вигляді твердої солі у кількості, що необхідна для повного окиснення Cu(I) за реакцією (5) і забезпечення оптимального концентраційного інтервалу даного компоненту. Розрахунок концентрації Cu(I) , що залишилася у відпрацьованому травильному розчині, ведуть за рівнянням

$$C_{\text{Cu(I)}} = 2a - 6C_{\text{NaClO}_3} + 2d, \quad \text{моль/л}, \quad (17)$$

де C_{NaClO_3} - концентрація NaClO_3 , що відповідає оптимальному інтервалу 0,05-0,1 моль/л.

Для окиснення Cu(I) в розчині необхідно створити концентрацію ClO_3^- -іонів, що у 6 разів менше

$$C_{\text{NaClO}_3}^x = \frac{a - 3C_{\text{NaClO}_3} + d}{3} = \frac{C_2 - C_0 - 3C_{\text{NaClO}_3}}{3}, \quad \text{моль/л}. \quad (18)$$

З урахуванням об'єму розчину, що залишився на коригування, кількість доданого компоненту NaClO_3 дорівнює

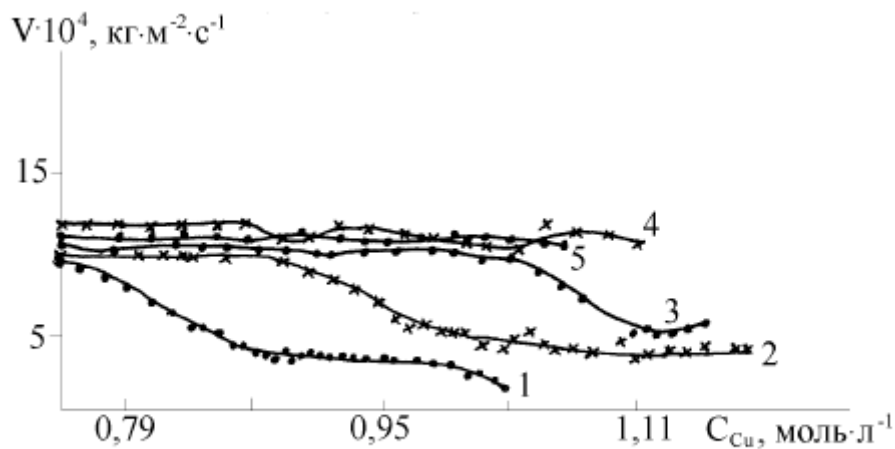
$$V_{\text{NaClO}_3}^x = \frac{C_0 \cdot V \cdot (C_2 - C_0 - 3C_{\text{NaClO}_3})}{3C_2}, \quad \text{моль}. \quad (19)$$

Кількість NaClO_3 , що необхідна для повного окиснення Cu(I) в розчині і забезпечення оптимального концентраційного інтервалу даного компоненту, складає

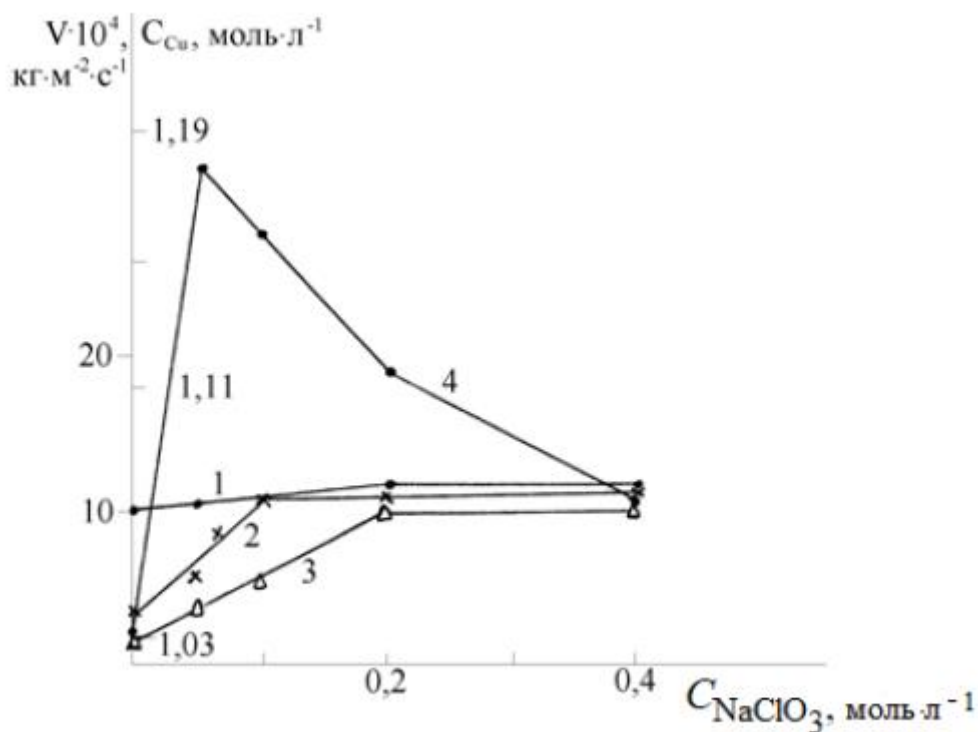
$$V_{\text{NaClO}_3} = C_{\text{NaClO}_3} \cdot V + \frac{C_0 \cdot V(C_2 - C_0 - C_{\text{NaClO}_3})}{3C_2}, \text{ моль} \quad (20)$$

Для доведення об'єму розчину, що коригується, до об'єму травильної ванни V в першу чергу додають воду, що утворилася при осадженні сполук Купруму із раніше відібраного об'єму травильного розчину. Потім додатково доливають чисту воду.

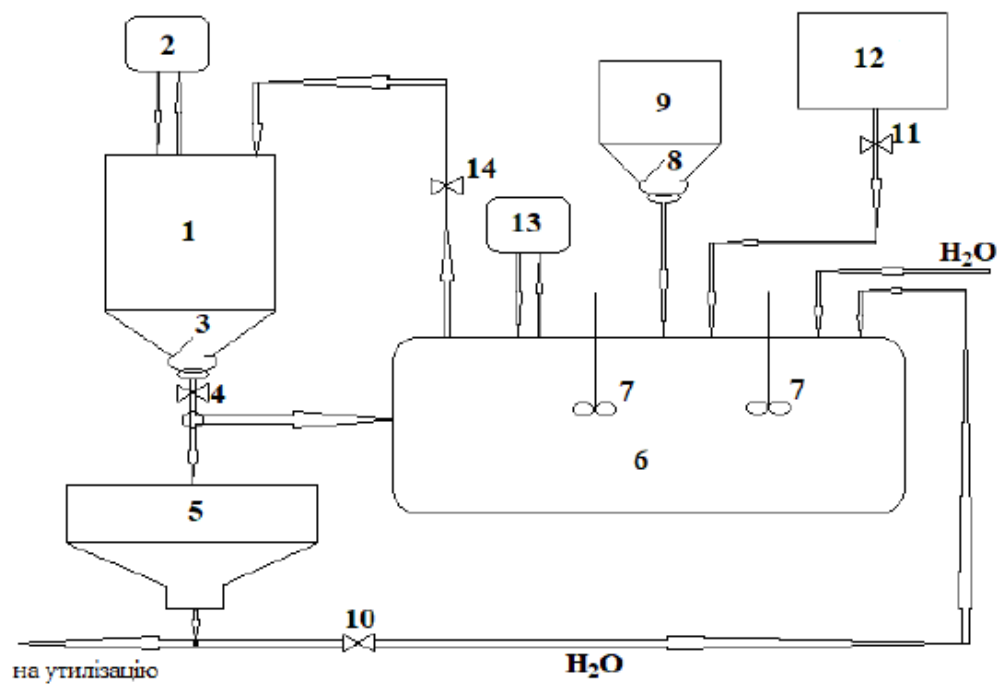
В останній стадії проводять коригування травильного розчину за кислотністю, додаючи концентровану кислоту HCl до досягнення оптимального значення $\text{pH} = 0,1-0,22$.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3