



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C23F 1/46 (2018.05); C23G 1/36 (2018.05)

(21)(22) Заявка: 2017139213, 13.11.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.11.2017

Дата регистрации:
01.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.11.2017

(43) Дата публикации заявки: 13.05.2019 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 01.08.2019 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

115162, Москва, ул. Шаболовка, 59, корп. 1, кв.
25, Тураев Дмитрий Юрьевич

(72) Автор(ы):

Тураев Дмитрий Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Тураев Дмитрий Юрьевич (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2334023 C1, 20.09.2008. RU
2132408 C1, 27.06.1999. DD 272878 A1, 25.10.1989.
CN 102019430 A, 20.04.2011.

(54) РЕАГЕНТНЫЙ МЕТОД РЕГЕНЕРАЦИИ МЕДНО-АММИАЧНОГО РАСТВОРА ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу регенерации медно-аммиачно-хлоридного или медно-аммиачно-сульфатного раствора травления меди с помощью гидразина или водного раствора гидразина с концентрацией 1-99 мас.%. Одна заранее рассчитанная часть общего объема отработанного раствора травления меди, подлежащего регенерации, смешивается с раствором гидразина для восстановления ионов одно- и двухвалентной меди до металлической меди, осадок которой отделяется декантацией или фильтрованием. Процесс восстановления ионов двухвалентной меди можно ограничить получением ионов одновалентной меди, которые осаждаются добавлением в раствор соли

аммония, выпавший осадок соединения одновалентной меди отделяют от раствора. После отделения осадка меди или соединения одновалентной меди объем раствора травления меди, прошедший обработку гидразином, смешивается с другой заранее рассчитанной частью общего объема отработанного раствора травления меди, который не проходил обработку раствором гидразина. После смешивания полученный раствор подвергают аэрации кислородом воздуха. После аэрации медно-аммиачно-хлоридный или медно-аммиачно-сульфатный раствор травления меди готов к повторному использованию. 2 з.п. ф-лы, 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C23F 1/46 (2018.05); *C23G 1/36* (2018.05)

(21)(22) Application: **2017139213, 13.11.2017**

(24) Effective date for property rights:
13.11.2017

Registration date:
01.08.2019

Priority:

(22) Date of filing: **13.11.2017**

(43) Application published: **13.05.2019** Bull. № 14

(45) Date of publication: **01.08.2019** Bull. № 22

Mail address:

**115162, Moskva, ul. Shabolovka, 59, korp. 1, kv.
25, Turaev Dmitriy Yurevich**

(72) Inventor(s):

Turaev Dmitriy Yurevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Turaev Dmitriy Yurevich (RU)

(54) **REAGENT METHOD FOR REGENERATION OF COPPER-AMMONIA SOLUTION OF COPPER ETCHING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: one pre-calculated part of total volume of spent solution of etching of copper subject to regeneration is mixed with solution of hydrazine for reduction of ions of mono- and bivalent copper to metal copper, sediment of which is separated by decantation or filtration. Process of reducing divalent copper ions can be limited by obtaining univalent copper ions, which are precipitated by adding ammonium salts to the solution, and the precipitated residue of the univalent copper compound is separated from the solution. After separating copper precipitate or univalent copper compound, volume of etching solution of copper, which

has been treated with hydrazine, is mixed with another pre-calculated part of total volume of spent solution of etching copper, which is not treated with solution of hydrazine. After mixing, obtained solution is subjected to aeration with air oxygen. After aeration copper-ammonium-chloride or copper-ammonium-sulphate solution of copper etching is ready for repeated use.

EFFECT: invention relates to a method of regenerating a copper-ammonium-chloride or copper-ammonium-sulphate solution of etching copper using hydrazine or an aqueous solution of hydrazine with concentration of 1–99 % by weight.

3 cl, 2 ex

Использование: в производстве печатных плат.

Изобретение относится к способу регенерации (восстановления работоспособности) медно-аммиачного раствора травления меди реагентным методом.

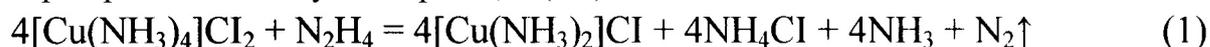
Предлагаемый способ позволяет регенерировать медно-аммиачный раствор
5 травления меди.

Цель изобретения: разработать способ регенерации медно-аммиачного раствора
травления меди реагентным методом. Желательно, чтобы способ регенерации
существенно не увеличивал объем исходного раствора и не вносил в раствор травления
каких-либо веществ, которые потом сложно будет удалить. Способ, в первую очередь,
10 должен обеспечивать высокую скорость регенерации часто используемых в
промышленности медно-аммиачных растворов травления меди, в частности: медно-
аммиачно-хлоридного и используемого реже медно-аммиачно-сульфатного раствора
травления меди.

Из уровня техники известны медно-аммиачно-хлоридные растворы травления меди,
15 получаемые действием избытка раствора аммиака на хлорид двухвалентной меди.

Концентрация ионов двухвалентной меди в таком свежем растворе равна 31-52 г/л,
рН=8,5-10,5 [1]. В процессе травления меди образуется отработанный раствор, в котором
суммарная концентрация ионов меди (одно- и двухвалентной) может увеличиваться до
100-150 г/л, что приводит к уменьшению скорости травления металлической меди,
20 несмотря на процесс химического окисления ионов одновалентной меди до ионов
двухвалентной меди кислородом воздуха, происходящий при осуществлении процесса
травления печатных плат в травильной машине струйным методом [1]. Отработанный
раствор травления меди подвергают регенерации. Известен реагентный способ
восстановления работоспособности отработанного медно-аммиачно-хлоридного
25 раствора травления меди, заключающийся в добавлении к нему окислителя - раствора
пероксида водорода [2]. Этот способ позволяет окислить ионы одновалентной меди
до ионов двухвалентной меди и одновременно снизить концентрацию ионов
двухвалентной меди за счет разбавления раствора, поскольку для регенерации
используется разбавленный раствор пероксида водорода. Недостатки способа -
30 образуется избыток (излишек) объема раствора травления меди, содержащий токсичный
компонент - ионы меди, который придется обезвреживать. Способ невозможно
применить для регенерации отработанных растворов, содержащих высокую (100-150
г/л) концентрацию ионов только двухвалентной меди (такие растворы имеют
пониженную скорость травления и, соответственно, качество травления из-за
35 повышенной плотности и более низкого значения рН [1]) из-за отсутствия в них ионов
одновалентной меди. Таким образом, регенерация отработанного медно-аммиачно-
хлоридного раствора травления меди, содержащего ионы одновалентной меди,
введением раствора окислителя приводит не только к восстановлению его
работоспособности, но и к образованию излишков объема раствора травления меди,
40 содержащего токсичные ионы меди.

Сущность изобретения: требуемый объем подлежащего регенерации отработанного
медно-аммиачно-хлоридного раствора травления меди (в том числе содержащего
только ионы двухвалентной меди) делится на две расчетные части. К первой части
раствора добавляется при перемешивании расчетное количество сильного
45 восстановителя - гидразина, N₂H₄, при этом при комнатной температуре достаточно
быстро протекают следующие реакции (1-3):





Реакции (1)-(3) протекают, поскольку стандартный электродный потенциал
 5 восстановления аммиачного комплексного соединения одновалентной меди до
 металлической меди равен -0,12 В, стандартный электродный потенциал восстановления
 аммиачного комплексного соединения двухвалентной меди до металлической меди
 равен -0,05 В [3], стандартный электродный потенциал восстановления аммиачного
 10 комплексного соединения двухвалентной меди до аммиачного комплексного соединения
 одновалентной меди равен -0,01 В [5], а электродный потенциал окисления гидразина
 равен -1,16 В (при pH=14), -0,923 В (при pH=10) и -0,805 В (при pH=8) [4].

При добавлении расчетного количества гидразина, как в чистом виде, так и в виде
 водного раствора с концентрацией 1-99% (масс. %), к отработанному медно-аммиачно-
 15 хлоридному раствору травления меди происходит восстановлению ионов одно- и
 двухвалентной меди до металлической меди, которая выделяется в виде осадка
 коричневого цвета, согласно уравнениям реакции (2) и (3). В зависимости от условий,
 кроме осаждения металлической меди, возможно еще и образование осадка Cu_2O . После
 завершения реакций (2) и (3), бесцветный прозрачный водный раствор, содержащий
 преимущественно хлорид аммония, аммиак и возможное остаточное количество
 20 гидразина, отделяется (декантируется или быстро отфильтровывается) от коричневого
 осадка порошкообразной меди и смешивается со второй расчетной частью
 отработанного медно-аммиачно-хлоридного раствора травления меди, не
 подвергавшейся обработке гидразином. Если изначально расчетный объем части
 отработанного раствора травления меди, который будет подвергаться обработке
 25 гидразином, был равен расчетному объему второй части исходного отработанного
 медно-аммиачно-хлоридного травильного раствора, который не будет подвергаться
 обработке гидразином, то при смешивании объемов этих растворов суммарная
 концентрация ионов меди уменьшится в два раза по отношению к исходной суммарной
 30 концентрации ионов меди в отработанном растворе травления меди (без учета
 разбавления при использовании гидразина в виде раствора и остаточной концентрации
 ионов меди в растворе, подвергнувшемся обработке гидразином). Остатки гидразина
 в растворе, получившемся при смешивании обработанного и исходного раствора,
 прореагируют с избытком ионов двухвалентной меди с образованием ионов
 одновалентной меди согласно реакции (1). Далее полученный раствор загружают в
 35 травильную машину с функцией струйного травления, но печатные платы в эту
 травильную машину не загружают. В этом случае, при включении травильной машины,
 кислород воздуха имеет хороший контакт с травильным раствором, и ионы меди
 окисляются кислородом воздуха до ионов двухвалентной меди. По истечении
 определенного времени травильную машину останавливают, а регенерированный
 40 раствор сливают в соответствующую емкость.

Ниже перечислим особенности проведения процесса регенерации.

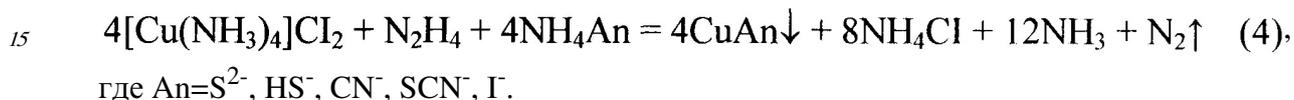
Количество добавляемого гидразина должно быть достаточным и учитывать
 возможность протекания реакции неполного восстановления ионов двухвалентной
 меди до ионов одновалентной меди по реакции (1).

45 Количество добавляемого гидразина должно быть достаточным (рекомендуется
 взять гидразин в небольшом 1-10% избытке против стехиометрии), чтобы реакции (2)
 и (3) полностью завершились. Отсутствие заметных количеств ионов одновалентной
 меди в обработанном гидразином растворе, резко затормозит процесс окисления

металлической меди кислородом воздуха, поскольку промежуточным окислителем являются ионы двухвалентной меди, которые способны реагировать с металлической медью.

Для минимизации разбавления (увеличения объема) регенерируемого раствора травления меди рекомендуется использовать гидразин в виде гидразин гидрата, $N_2H_4 \times H_2O$, содержащего N_2H_4 в концентрации 20,6 М.

Для минимизации расхода гидразин гидрата можно ограничить процесс реакцией (1), однако, в этом случае необходимо подобрать такой реагент-осадитель, который переведет ионы одновалентной меди в осадок (обладающий малым значением произведения растворимости, $PP < 10^{-12}$) в аммиачно-восстановительной среде. К таким реагентам можно отнести сульфид-, гидросульфид, цианид, роданид-, и, в меньшей степени, йодид-ионы, которые рекомендуется добавлять в регенерируемый раствор в виде соединений с катионом аммония, согласно реакции (4).



Получившийся в таком случае осадок, содержащий ионы одновалентной меди должен быть отделен от аммиачного раствора в условиях ограничения доступа кислорода воздуха.

При протекании реакций (1), (2), (3) и (4) высвобождаются хлористый аммоний и аммиак, которые необходимы для травления меди.

Поскольку гидразин и аммиак токсичны, то процесс регенерации необходимо проводить под хорошо действующим вытяжным устройством.

Доступ кислорода воздуха необходимо ограничить, поскольку кислород воздуха окисляет ионы одновалентной меди до ионов двухвалентной меди, а ионы двухвалентной меди окисляют металлическую медь до ионов одновалентной меди. В связи с этим процесс регенерации рекомендуется проводить в емкости из химически стойкого материала (пластмасса, стекло), которую необходимо неплотно закрыть (прикрыть) крышкой для предотвращения повышения давления в емкости выделяющимся газообразным азотом. Выделяющийся газообразный азот препятствует доступу кислорода воздуха к регенерируемому раствору.

После завершения реакций (2) и (3) обработанный гидразином раствор, практически не содержащий ионов меди, отделяется от осадка металлической меди и смешивается с расчетным объемом исходного отработанного раствора. Получившийся раствор загружают в травильную машину с функцией струйного травления без загрузки печатных плат. При включении травильной машины кислород воздуха окисляет следовые остаточные количества гидразина, а также ионы одновалентной меди в ионы двухвалентной меди. По истечении определенного количества времени травильную машину выключают и полностью регенерированный медно-аммиачно-хлоридный раствор травления меди сливают в соответствующую емкость.

Указанная выше информация по регенерации гидразином отработанного медно-аммиачно-хлоридного раствора травления меди справедлива и для осуществления регенерации отработанного медно-аммиачно-сульфатного раствора травления меди.

Пример 1. 200 мл отработанного медно-аммиачно-хлоридного раствора травления меди с концентрацией ионов двухвалентной меди равной 120 г/л был поделен на две части: первая - объемом 135 и вторая - объемом 65 мл. К первой части раствора объемом 135 мл добавили 6,5 мл гидразин гидрата. После завершения реакции осадок меди отделили декантацией, а полученный раствор смешали со второй частью отработанного

раствора объемом 65 мл. Концентрация ионов меди в полученном растворе составила 39 г/л.

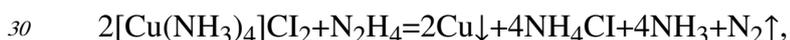
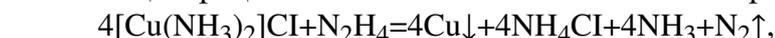
Пример 2. 200 мл отработанного медно-аммиачно-хлоридного раствора травления меди с концентрацией ионов двухвалентной меди равной 120 г/л был поделен на две части: первая - объемом 135 и вторая - объемом 65 мл. К первой части раствора объемом 135 мл добавили 19,5 г твердого роданида аммония, а после его растворения 3,2 мл гидразин гидрата. После завершения реакции осадок роданида меди отделили декантацией, а полученный раствор смешали со второй частью отработанного раствора объемом 65 мл. Далее раствор подвергли аэрации воздухом. Концентрация ионов меди в полученном растворе составила 39 г/л.

Источники информации

1. Ильин В.А. «Технология изготовления печатных плат». - Л. Машиностроение, 1984. - 77 с.
2. Ильин В.А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат. М., ВИНТИ, 1994, 142 с.
3. Справочник химика. т. 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы. М. - Л. 1965, 1004 с.
4. Краткий справочник по химии. Под общ. ред. Куриленко О.Д., Киев. Наукова думка 1974, 991 с.
5. Справочник по электрохимии. Под А.М. Сухотина. - Л. Химия, 1981. - 488 с.

(57) Формула изобретения

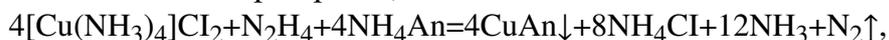
1. Способ регенерации медно-аммиачно-хлоридного или медно-аммиачно-сульфатного раствора травления меди реагентным методом, отличающийся тем, что в одной из двух заранее рассчитанных частей общего объема отработанного раствора травления меди ионы одно- и двухвалентной меди удаляют из него либо за счет их восстановления до осадка металлической меди гидразином или его водным раствором с концентрацией 1-99 мас.% согласно стехиометрии уравнений реакций:



либо за счет восстановления гидразином или его водным раствором с концентрацией 1-99 мас.% согласно стехиометрии реакции:



ионов двухвалентной меди до ионов одновалентной меди, которые удаляют добавлением в раствор сульфида или гидросульфида или роданида или йодида аммония согласно стехиометрии реакции:



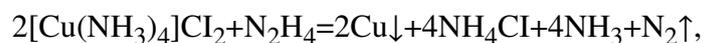
где $\text{An} = \text{S}^{2-}, \text{HS}^-, \text{SCN}^-, \text{I}^-$,

осадок металлической меди или осадок сульфида, роданида или йодида одновалентной меди отделяют, далее смешивают полученный раствор, очищенный от ионов меди, со второй частью общего объема отработанного раствора травления меди, который не обрабатывали гидразином, и получают раствор травления меди, содержащий ионы одно- и двухвалентной меди, который подвергают аэрации кислородом воздуха для окисления возможных остатков гидразина и ионов одновалентной меди до ионов двухвалентной меди, и получают раствор травления меди, содержащий ионы двухвалентной меди в концентрации, отвечающей диапазону значений для свежего раствора травления меди.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что аэрацию кислородом воздуха осуществляют в травильной машине без загрузки печатных плат.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что гидразин или его водные растворы с концентрацией 1-99 мас.% берут в избыточном количестве, взятым в 1-10% против

5 стехиометрии уравнений реакций:



где $\text{An} = \text{S}^{2-}, \text{HS}^-, \text{SCN}^-, \text{I}^-$.

15

20

25

30

35

40

45