

(19)



(10) **LT IP1580 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

- (21) Paraiškos numeris: **IP1580** (51) Int. Cl. (2006): **C23F 1/10**
C23F 1/46
H05K 3/06
- (22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 10**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 06 26**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: **1433/90, 1990 07 05, AT**
PCT/EP91/01159, 1991 06 22, EP
- (71) Pareiškėjas:
ELO-CHEM Aetztechnik GmbH, Drosteweg 21, D-7758 Meersburg, DE
- (72) Išradėjas:
Berndt LINDINGER, AT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Rita LAURINAVIČIŪTĖ, Gedimino pr. 45-6, LT-01109, Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Elektrolizės būdu regeneruojamas tirpalas spausdintų plokščių ėsdinimui
- (57) Referatas:
—

ELEKTROLIZĖS BŪDU REGENERUOJAMAS TIRPALAS SPAUSDINTŲ PLOKŠČIŲ ĖSDINIMUI

Išradimas susijęs su ėsdinimo pagreitinimu ištirpdant varį ir vario lydinius. Konkrečiau, išradimas susijęs su ėsdinimo šarminėmis priemonėmis, naudojamomis plokščių gamyboje, pagreitinimu.

Gaminant spausdintas plokštes, kaip taisyklė, naudojamas padengtas variu izoliacinis pagrindas. Reikalingos laidininkų trajektorijos spausdintoje plokštėje gaminamos trafaretiniu spausdinimu arba fotografijos būdu padengiant vario paviršių plokštės trajektorijų vaizdu, kuris yra trajektorijų rezisto vaizdas. Nepadengti rezistu vario paviršiai ištirpinami tinkamomis ėsdinimo priemonėmis.

Kitame būde, naudojamame dvipusių spausdintų plokščių gamyboje, spausdina paviršių, kurį vėliau reikės nuėsdinti, ir, tokiu būdu, palieka laisvas spausdintos plokštės laidininkų trajektorijas ir trumpiklių kontaktus, sujungiančius trajektorijas skirtinguose plokštės pusėse. Tai leidžia galvaniskai sutvirtinti laidininkų trajektorijas, variu padengti kiaurymes ir, šių priemonių dėka, galvaniskai nusodinti metalinį rezistą (Sn , Sn/Pb - metaliniai rezistai). Po to, organinis rezistas, kuriuo buvo padengta plokštė, nuimamas ir po juo likęs varis ištirpinamas tinkamomis ėsdinimo priemonėmis. Spausdintos plokštės laidininkų trajektorijos ir trumpiklių kontaktai tarp sluoksnių nuo ištirpinimo yra apsaugoti metaliniu rezistu.

Jeigu, gaminant vienpuses spausdintas plokštes ėsdinimui naudojamos rūgštinės ėsdinimo priemonės, tai dvipusių spausdintų plokščių gamybai yra būtinas šarminių priemonių panaudojimas. Kaip optimali ėsdinimo priemonė naudojamas vario tetraaminchloridas, kuris turi pakankamą ėsdinimo greitį, silpną foninį ėsdinimą, mažai veikia metalinį rezistą ir turi geras vario sugėrimo savybes.

Šio, žinomo, būdo trūkumu yra tai, kad išėsdintą varį galima išskirti iš tirpalo tik naudojant daug kainuojančius būdus, kurių vartotojas negali realizuoti ir todėl reikia regeneruoti išnaudotą tirpalą. Regeneruoti tirpalą galima brangiu vario tetraaminchlorido nuklenksminimo būdu, bet vartotojui paprasčiau išnaudotą tirpalą grąžinti gamintojui. Daugiau nei 6 milijonai litrų ėsdinimo priemonių kiekvieną dieną transportuojama Egipto keliais. Pavojus akivaizdus.

Problema galima būtų išspręsti tik sukūrus ėsdinimo priemones sulfato pagrindu, iš kurių ištirpusį varį galima nusodinti elektrolizės būdu.

Realizavus šį būdą ėsdinimo priemonė gali cirkuliuoti tarp ėsdinimo įrengimo ir vario nusodinimo įrengimo, ir nėra būtinybės, nežiūrint į nuostolius, ją regeneruoti. Gautą varį galima pelningai parduoti.

Šiems privalumams priešpastatomas ėsdinimo priemonių, kuriose naudojama vario tetraaminsulfatas trūkumas, kad ėsdinimo greitis, lyginant jį su vario tetraaminchlorido bazėje pagamintomis priemonėmis, yra 30% mažesnis. Ėsdinimo greičio sumažėjimas prailgina ėsdinimo proceso trukmę ir sumažina produkcijos kiekį. Šį trūkumą galima būtų kompensuoti naudojant didesnius ėsdinimo modulius arba panaudojant greitintuvus, žymiai padidinančius ėsdinimo greitį.

Pateikto išradimo tikslas yra ėsdinimo proceso pagreitinimas.

Šiam tikslui pasiekti, įprastai, naudojami tirpalai, susidedantys iš vario tetraaminsulfato, amoniako, amonio sulfato ir amonio chlorido arba druskų, turinčių atitinkamus jonus. Ėsdinimo tirpalai be halogenidų, taip pat, gali būti panaudoti aprašomame būde. Kitas priedas, padedantis išvengti Pb/Sn, Sn - ėsdinimo rezistų oksidavimosi ir pasyvuoti anodinę bipoliarinio elektrodo pusę, yra fosforo rūgštis arba tirpus fosforas. Junginiai, kurie pakeičia dalį sulfato nitratu, gali būti greitintuvais pagal pateikiamą išradimą.

Anksčiau minėtais tirpalais gaunamas didžiausias 30 - 35 mikrometrų vario per minutę ėsdinimo greitis.

Pagal pateiktą išradimą, panašių tirpalų ėsdinimo greitį galima katalizuoti tiksliai dozuojuant vanadžio, vanadatų arba kitų vanadžio druskų priedą, taigi galima gauti žymų ėsdinimo greičio padidėjimą, kuris apytiksliai siekia iki 40 - 50 mikrometrų vario per minutę.

Pateikto išradimo objektu yra elektrolizės būdu regeneruojamas tirpalas spausdintų plokščių ir fasoninių detalių iš vario arba jo lydinių ėsdinimui sudedantis iš vario tetraaminsulfato, amoniako, amonio sulfato, amonio chlorido ir, jeigu reikalinga, amonio nitrato, o taip pat, iš ėsdinimo greitį padidinančio, katalizatoriaus. Duotas tirpalas nuo panašių ėsdinimo tirpalų skiriasi panaudojimu kaip katalizatoriaus tokio vanadžio arba vanadžio junginio kiekio, įvedamo į ėsdinimo tirpalą, kad viename ėsdinimo tirpalo litre būtų nuo 1mg iki 99mg vanadžio.

Ėsdinimo tirpalų, realizuotų pagal išradimą pavyzdžiai:

- Pirmasis tirpalas: 60 - 120 g Cu/l
- 150 - 200 g SO₄/l
- 0,5 - 5 g Cl/l
- 1 - 99 mg V/l

Antrasis tirpalas: 60 - 120 g Cu/l
 120 - 170 g SO₄/l
 10 - 100 g NO₃/l
 0,5 - 5 g Cl/l
 1 - 99 mg V/l

Trečiasis tirpalas: 60 - 120 g Cu/l
 120 - 170 g SO₄/l
 10 - 100 g NO₃/l
 0,5 - 5 g Cl/l
 0,5 - 20 g PO₄/l
 1 - 99 g V/l

Tirpaluose 1 - 3 papildomai yra amoniako, nustatančio šarminę tirpalo pH.

Žinoma, kad ėsdinimo greitis priklauso nuo temperatūros ir pH didumo. Pagal išradimą realizuotam ėsdinimo tirpalui, temperatūros nuo 35 C° iki 60 C°, esant pH nuo 8,1 iki 8,8 buvo gautos kaip optimalios.

Vanadis arba vanadžio junginiai, kaip katalizatoriai, ėsdinimo tirpaluose, pagamintuose vario tetraaminsulfato pagrindu, yra žinomi (paraiška patentui VFR Nr.13305319). Tačiau, šioje paraiškoje aprašyti tirpalai, dėl jiems būdingų trūkumų, nebuvo pritaikyti praktikoje.

Taigi, pagal paraišką patentui VFR Nr.13305319, nustatius, kad panaudotame ėsdinimo tirpale yra SO₄ jonai ir nėra Cl, reikalaujama, kad visiškai nebūtų halogeno.

Toks, pripažintas neracionaliu, reikalavimas pateiktame išradime nekeliamas.

Taip pat, ypatingai nepatenkinamos kokybės yra recirkuliacijos įrenginiuose, naudojančiuose tirpalus, aprašytus paraiškoje patentui gauti VFR Nr.13305319, nusodintas varis. Pirmiausia, dėl vario nuosėdų trapumo, antra - vario nuosėdos nėra pakankamai tvirtai surištos ir lengvai tepasi ir, galiausiai, jas yra sunku nuimti nuo katodo (žiūrėti paraišką patentui gauti VFR Nr. 13429902 ir žemiau pateiktą pavyzdį).

Šis trūkumas pateiktame išradime pašalinamas palaikant vanadžio koncentraciją tirpale diapazone nuo 1 mg/l iki 99 mg/l. Taigi vanadžio koncentracija nusodintame varyje yra labai maža (10 mikrogramų viename grame vario) ir todėl nesukelia nei varinio katodo trupėjimo, nei vario sluoksnio ant jo teplumo.

Ėsdinimo procesas supaprastintai gali būti aprašytas šia lygtimi:



Pakartotinas Cu^{+} oksidavimas iki Cu^{++} vyksta veikiant oro deguonimi. Kadangi, ėsdinimo greitis priklauso nuo Cu^{++} jonų koncentracijos, tai ji nustatoma kartu su pakartotino oksidavimosi greičiu, kuris, priklausomai nuo ėsdinimo mašinos, gali labai keistis (dėl oro padavimo, išpurškimo slėgimo. ir t.t).

Išradimą detaliau paaiškina žemiau pateiktas pavyzdys.

PAVYZDYS.

Tirpalas ėsdinimui, susidedantis iš 330 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 30g amonio sulfato, 4g amonio chlorido, 90mg V_2O_5 ir 4g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, atitinkamai vienam litrai tirpalo, kurio pH lygus 8,4 buvo užduotas amoniaku, buvo panaudotas ėsdinimo modulyje, kurio darbo temperatūra buvo 50°C , išėsdinti vienpusės spausdintas plokštės ir spausdintas plokštės su sluoksnius sujungiančiais kontaktais. Nepertraukiamos gamybos metu pasiekiamas apie 40 mikrometrų vario per minutę ėsdinimo greitis.

Elektrolizės metu varis gali būti nusodinamas ant katodo ir gali būti lengvai nuimamas nuo katodo kaip vientisa plėvelė.

Pavyzdys palyginimui (pagal paraišką patentui gauti VFR Nr.13305319).

Paraiškoje patentui gauti VFR Nr.13305319 žinomas techninis sprendimas buvo patobulintas pateikiant "optimalų tirpalą". Šio ėsdinimo tirpalo vienas litras buvo sudarytas iš 0,787 mol. vario tetraaminsulfato, 0,45 mol. amonio sulfato, 0,45 mol. amoniako ir 1g amonio monovanadato. Tirpalo pH buvo 9,6. Padengtų variu spausdintų plokščių ėsdinimo bandymų metu buvo gauti panašūs ėsdinimo greičiai, kaip buvo pateikiama paraiškoje išradimui gauti VFR Nr.13305319. Tačiau, toliau vykdant ėsdinimo tirpalo regeneraciją elektrolizės būdu, priešingai, surištų vario nuosėdų nebuvo gauta: nusodintas varis nėra tvirtai surištas, tepus ir labai sunkiai atskiriamas nuo nusodinimui naudojamo elektrodo.

APIBRĖŽTIS

1. Elektrolizės būdu regeneruojamas tirpalas spausdintų plokščių ir fasoninių detalių iš vario ir vario lydinių ėsdinimui, susidedantis iš vario tetraamino sulfato, amoniako, amonio sulfato, o, taip pat ėsdinimo greitį padidinančio katalizatoriaus, besiskiriantis tuo, kad į ėsdinimo tirpalą kaip katalizatorius yra įvedamas toks vanadžio arba vanadžio junginio kiekis, kad viename ėsdinimo tirpalo litre būtų nuo 1mg iki 99mg vanadžio.

2. Tirpalas pagal punktą 1, besiskiriantis tuo, kad vienas litras tirpalo sudeda iš nuo 1 iki 2 mol. vario, nuo 0,01 iki 0,1 mol. amonio chlorido, nuo 0,1 iki 1,3 mol. amonio nitrato, nuo 1,8 iki 2,1 mol. amonio sulfato, o, taip pat, iš pakankamo kiekio amoniako pH didumui iki 8,1 - 8,8 nustatyti.

3. Tirpalas pagal punktus 1 - 2, besiskiriantis tuo, kad vienas litras tirpalo susideda iš 330g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 80g amonio sulfato, 4g amonio chlorido, 4g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 90mg V_2O_5 ir iš pakankamo kiekio amoniako pH didumui iki 8,4 nustatyti.

4. Tirpalas pagal punktus 1 - 3, besiskiriantis tuo, kad į vienas litras tirpalo papildomai įjungia nuo 0,1g iki 20g fosfatų, įvestų kaip fosforo rūgštis arba kaip fosforo rūgšties druskos.