



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36396 (13) A

(51) 6 C23F1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОБРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АМІАЧНИХ РОЗЧИНІВ ТРАВЛЕННЯ МІДІ

(21) 99126811

(22) 14.12.1999

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Хоботова Еліна Борисівна, Ларін Василь Іванович, Даценко Віта Василівна, Юрченко Оксана Григорівна, Шиленко Тетяна Володимирівна

(73) Хоботова Еліна Борисівна, Ларін Василь Іванович, Даценко Віта Василівна, Юрченко Оксана Григорівна, Шиленко Тетяна Володимирівна

(57) Спосіб обробки відпрацьованих аміачних розчинів травлення міді, який включає введення в розчин  $\text{HCl}$ , висадження міді у вигляді малорозчинних сполук, відділення осаду від фільтрату, та його повернення в процес травлення, який **відрізняється** тим, що обробку травильного, розчину ведуть, додаючи 5,0 М  $\text{HCl}$ , осад сполук міді, що утворюється в кількості 70-94%, розчиняють у водно-аміачній суміші (1:1) і змішують з фільтратом в об'ємному співвідношенні 2:3.

Винахід, що пропонується, належить до галузі хімічної обробки міді і може бути використаний у процесі виготовлення мікросхем на підприємствах приладобудівної та радіоелектронної промисловості, що використовують мідно-аміачні розчини.

Технологія, що застосовується зараз на підприємствах, передбачає одноразове використання травильних розчинів, що призводить до значних збитків витравленої міді, витрат хімікатів, забруднення навколишнього середовища. Мета підвищення ефективності процесу виготовлення друкованих плат включає в першу чергу зменшення кількості викидів відпрацьованих аміачних травильних розчинів, що містять комплексні іони  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , за допомогою розчинів, що містять  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  або з  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  одержанням малорозчинного сульфиду міді (заявка ФРН №2257364, кл. С 02 С 5/02, 1974). Недоліком такого методу є мала придатність осаду сульфиду міді, поступове його накопичення, що недоцільно з екологічної точки зору, забруднення травильного розчину сульфід-іонами при багаторазовій обробці розчину. Найбільш близьким за технічною сутністю і досягнутим результатом є метод обробки відпрацьованого аміачного травильного розчину при додаванні до нього розчину  $\text{HCl}$ , осадження міді у вигляді важкорозчинної сполуки, відокремлення осаду від розчину, його обробка 5%-ним розчином сегнетової солі з додаванням 1%-ного розчину  $\text{NaOH}$  і повернення утвореного після осадження розчину до процесу травлення міді (А. С. СРСР №1303631, МКІ С 23 G1/36, 1987). Недоліками такого методу є: накопичення великої кількості важкорозчинних

сполук (шламів), що містять мідь, з яких потрібно або утилізувати мідь, або рекомендувати їх для використання в інших технологічних процесах;

використання хлористоводневої кислоти високої концентрації (1:6, тобто  $\approx 65$  моль/л);

застосування для очищення вміщуючи мідь шламів додаткових реактивів, сегнетової солі та їдкого натру, що робить процес дорожчим;

наступне забруднення вміщуючи мідь осадів за рахунок поглинання гідроксидом міді вуглекислого газу повітря з переходом до основного карбонату міді  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{CuCO}_3$ , де  $n \leq 1$ .

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу обробки відпрацьованих аміачних розчинів травлення міді шляхом здійснення заявленої послідовності операцій способу та умов їх проведення, внаслідок чого зменшується кількість малорозчинних сполук, що містять мідь, при їх використанні для утворення коригуючих розчинів.

Поставлена задача вирішується завдяки тому, що у відомому способі обробки введення в розчин  $\text{HCl}$  викликає висадження міді у вигляді малорозчинних сполук, відділення осаду від фільтрату та його повернення в процес травлення, згідно винаходу обробку травильного розчину ведуть додаванням 5,0 М  $\text{HCl}$ , осад сполук міді, що утворюється в кількості 70-94%, розчиняють у водно-аміачній суміші (1:1) і змішують з фільтратом в об'ємному співвідношенні 2:3.

Використання у способі обробки відпрацьованих аміачних розчинів вказаної послідовності опе-

рацій з додаванням 5,0 М НСІ в травильний розчин, розчиненням утвореного осаду сполук міді, що беруться у кількості 70-94%, в водно-аміачній суміші (1:1) та змішуванням утвореного розчину з фільтратом в об'ємному співвідношенні 2:3 дозволяє зменшити кількість використаних осаджених сполук міді для утворення травильного розчину.

Внаслідок чого під час обробки відпрацьованих аміачних розчинів невикористаних осаджених сполук міді залишається 30-6%, що обумовлює екологічність способу, що заявляється.

На фіг.1 показані залежності швидкості травлення міді від концентрації міді у розчині.

На фіг.2 показана схема технологічного процесу обробки відпрацьованого аміачного розчину.

Заявлений спосіб обробки здійснюється таким чином. Відпрацьований травильний розчин, що утворюється на лінії травлення 1 потрапляє у відстойник-осадник 2, де його обробку ведуть додаючи 5,0 М НСІ, яку подають з ємності 3. Обробку ведуть з метою нейтралізації і осадження надлишку міді. Шлам, що утворюється, поділяють на дві нерівні частини. Більша частина (70-94%) використовується для приготування мідно-аміачного розчину. Для цього шламу поступає до апарату-розчиннику 4. Антиструмом туди ж подають з ємності 5 водний розчин з концентрацією 8,0 М і з відстойника-осадника 2 фільтрат, отриманий після нейтралізації. Відбувається швидке розчинення шламу у псевдо розрідженому шарі. Отриманий травильний розчин знову надходить до лінії травлення міді 1. Цикл замикається.

Попередній вибір концентрації НСІ показав, що оптимальною є 5,0 моль/л. Така концентрація дозволяє здійснити осадження шламів невеликим об'ємом кислоти, що не приводить до значного збільшення об'єму фільтрату після осадження, кислота не "димить", тобто не порушуються вимоги техніки безпеки. Збільшення концентрації НСІ більш ніж 5,0 М веде до збільшення кількості шламів, що містять мідь, а зменшення нижче 5,0 М не дозволяє висадити необхідну кількість міді з травильного розчину.

Шлам, що утворюється при осажденні 5,0 М НСІ розчиняється у водному розчині аміаку в оптимальній кількості 70-94%. Розчинення такої кількості сполук, вміщуючих мідь, приводить до утворення травильних розчинів з концентрацією, яка забезпечує найбільшу швидкість травлення та ємність розчинів по міді. У випадку, коли кількість шламів менша, ніж 70% зостається багато неутілізованих сполук міді. Концентрація травильного розчину, який утворився, нижча за оптимальне значення. Якщо кількість шламів більша за 94%, то утворюються травильні розчини з концентрацією, більшою за оптимальне значення. Для них дуже низька ємність по міді та швидкість травлення.

Розчин аміаку для розчинення шламів має співвідношення компонентів  $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1$ . Якщо будуть переважати вода та співвідношення  $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}=1:2$ , то розчинення шламів відбувається повільно, зменшується концентрація аміаку у травильному розчині, який утворюється. Якщо у виробничому процесі лімітовано час розчинення шламів, то залишається надлишок осаджених сполук міді. Якщо співвідношення  $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}=2:1$ , то велика

витрата аміаку, збільшується його вміст у травильному розчині.

Розчин, який утворився після розчинення шламів, змішують з фільтратом після осадження у об'ємному співвідношенні 2:3. Збільшення цього співвідношення щодо вміщуючих мідь сполук (3:3; 4:3) приводить до утворення концентрованих травильних розчинів із заздалегідь заниженими швидкістю травлення та ємністю по міді. Зниження співвідношення (1:3; 0,5:3) призводить до збільшення кількості осаджених сполук міді, які залишилися невикористаними.

Приклади реалізації способу приведено у таблиці 1.

Осадження шламів проводили з відпрацьованих травильних розчинів з різними концентраціями іонів міді і при різних об'ємах НСІ. При додаванні до травильного розчину хлористоводневої кислоти рН фільтратів, що утворюються, зменшується (колонки 4 та 9), об'єми доданої кислоти наведено у колонці 5. При концентраціях іонів міді (II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ) у відпрацьованих розчинах від 0,84 до 0,99 моль/л необхідно додавати надлишок кислоти для нейтралізації та осадження сполук міді. При збільшенні  $\text{Cu}^{2+}$  осадження проходило і при додаванні НСІ у стехіометричній кількості (при  $\text{Cu}^{2+}=1,14$  моль/л) і при нестачі НСІ (при  $\text{Cu}^{2+}=1,26$  моль/л); в останньому випадку осадження починалось при співвідношенні  $\text{Cu}^{2+}:\text{HCl}=1:0,4$  (колонка 6). Тобто при збільшенні  $\text{Cu}^{2+}$  потрібний менший надлишок НСІ для осадження сполук міді. Кількість міді (у%), що знаходиться в осаді (колонка 10), збільшується при збільшенні  $\text{Cu}^{2+}$  - Таким чином, у більше відпрацьованих травильних розчинах (з більшою  $\text{Cu}^{2+}$ ) меншим надлишком хлористоводневої кислоти можна осадити більшу кількість міді.

Згідно з результатами, наведеними у таблиці, оптимальними умовами є такі, що відповідають таким вимогам:

- концентрація міді (II) у фільтраті не повинна перевищувати концентрацію міді (II) у початковому травильному розчині (оптимально 0,58 моль/л);
- хлористоводнева кислота повинна додаватися у такій кількості: співвідношення об'ємів відпрацьованого травильного розчину до 5,0 М НСІ = 1:1,6.

Таким вимогам відповідають умови осадження, що наведено у таблиці 1 із знаком (\*). У цих умовах відбувається незначне збільшення об'єму фільтрату, що компенсується наступними витратами при струнному травленні міді.

Наприклад, у зразках № 8-11 додавання НСІ у співвідношенні  $\text{Cu}^{2+}:\text{HCl}=1:1,2$  є оптимальною умовою осадження. Перевищення кількості доданої НСІ (зразок № 8) призводить до більш повного вилучення іонів міді з травильного розчину (до  $\text{Cu}^{2+}=0,43$  моль/л), що обумовлює більш істотне користування розчину.

Якщо осадження здійснювати при нестачі НСІ (зразок № 8), то у фільтраті залишається багато міді, що погіршує травильні характеристики розчину:

швидкість травлення та ємність розчину щодо стравленої міді.

Шлами, що утворюються при обробці розчину НСІ, піддавалися рентгенофазному аналізу. Певних фаз, що вміщують мідь, виявлено не було,

кожен із зразків містив 2-3 фази, кількісний склад яких у різних зразках був різним. Кількісні дані наведено у таблиці 2. Як можна побачити з результатів, мідь складає 30-41% маси осаду.

Можна припустити, що масу, яка залишається, містить хлорид амонію, аміак та воду, тобто склад осаду можна показати формулою  $kCuCl \cdot mNH_4Cl \cdot nNH_3 \cdot pH_2O$ . Значення  $k$ ,  $l$ ,  $m$  і  $n$ , швидше за все, не є цілими числами. Так як фази не були ідентифіковані, то не можливо більш докладніше визначити їх величину.

Аміак є першим компонентом, що виводять з рідкої фази при додаванні HCl. При додаванні більшого об'єму HCl осад повинен мати більший вміст міді, але дані таблиці 2 суперечать цьому. Поясненням, можливо, є включення до осаду більшої частки таких компонентів як  $NH_4Cl$  та  $H_2O$ .

Утворені шлами мають особливу властивість - вони добре розчиняються у концентрованому аміаку (12,84 моль/л) і водно-аміачних сумішах. Це робить можливим їх використання для створення коригованих розчинів.

Коригування фільтратів виконується таким чином: до 60% об'єму фільтрату додають такий об'єм коригуючого розчину, що складає 40% потрібного об'єму. Коригуючий розчин готували розчиненням частини осаду у концентрованому аміаку або водно-аміачній суміші. Розрахунок маси осаду проводили з урахуванням концентрації фільтрату і вмісту міді у шламів. Таким чином, щоб  $C_{Cu(2+)}$

У коригуючому розчині складала б початкову величину (оптимально 0,58 моль/л).

Характеристики відкоригованих травильних розчинів перевірялись на швидкість травлення міді ( $V$ ) і ємність розчинів щодо стравленої міді  $C_{Cu(2+)}$  за допомогою реєстрації кривих залежності  $V - C_{Cu(2+)}$ . Подібні криві надано на фіг.1 (криві 3-5). Ємність травильного розчину по міді дорівнює максимальній концентрації іонів міді у розчині під час висалювання ступок міді. Для порівняння на фіг. 1 наведено  $V - C_{Cu(2+)}$  криві для початкового травильного розчину (крива 1) і для фільтрату після осадження міді (крива 2). Якщо для коригування використовується концентрований аміак, то ємність отриманого розчину істотно перевищує ємність початкового травильного розчину (криві 1 та 3). Швидкості травлення відрізняються незначно при збереженні форми  $V - C_{Cu(2+)}$  - кривої, що забезпечує рівномірне травлення міді протягом усього процесу. Форма  $V - C_{Cu(2+)}$  - кривої для фільтратів інша (крива 2).

При заміні частини аміаку на воду ємність травильного розчину змінюється і залежить від співвідношення компонентів у водно-аміачній суміші. Якщо додавати коригуючий розчин, що виготовлено на основі суміші  $H_2O:NH_3 = 2:1$ , то ємність значно зменшується (крива 4). Оптимальним є співвідношення  $H_2O:NH_3 = 1:1$  (крива 5). У цьому випадку значення швидкості травлення і ємності розчину практично однакові з початковими (крива 1).

Таблиця 1

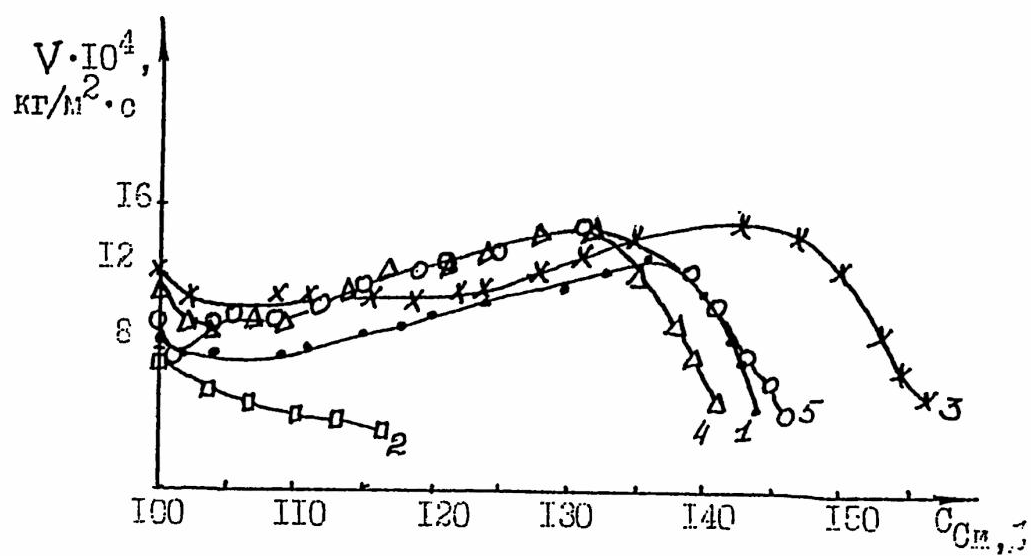
Основні характеристики процесу осадження шламів, що містять мідь, при різних умовах. Склад ВТР, моль/л :  $C_{Cu(2+)} + 2,44 NH_4Cl + 4,0 - NH_3$

№ зразку	$C_{Cu(2+)}$ у ВТР, моль/л	V, мл	pH ВТР	Об'єм доданої до ВТР HCl (5,0 моль/л), мл	Перевищення кількості доданої HCl по відношенню до стехіометричного співвідношення	$C_{Cu(2+)}$ у фільтраті після осадження, моль/л	V фільтрату, мл	pH фільтрату	Кількість міді в осаді, % від вихідної кількості
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,84	110	9,16	30	1:2,4*	0,48*	126	7,15	34,9*
2	0,84	110	9,16	34	1:2,7	0,42	126	7,25	43,3
3	0,84	110	9,16	42	1:3,4	0,23	128	7,41	68,8
4	0,99	100	9,1	24	1:1,4	0,58	109	7,36	36,4
5	0,99	100	9,1	28	1:1,6*	0,49*	110	7,50	45,5*
6	0,99	100	9,1	34	1:2,0	0,35	114	7,50	59,7*
7	0,99	100	9,1	41	1:2,4	0,20	106	7,34	78,6
8	1,14	112	8,75	26	1:1	0,62	110	7,80	47,0
9	1,14	112	8,75	31	1:1,2*	0,54	111	7,70	53,5*
10	1,14	112	8,75	36	1:1,4	0,43	107	7,80	63,9
11	1,14	112	8,75	42	1:1,6	0,31	112	7,55	72,8
12	1,26	111	8,41	12	1:0,4	0,97	112	8,0	42,4
13	1,26	111	8,41	19	1:0,6	0,80	96	7,9	45,1
14	1,26	111	8,41	25	1:0,8	0,64	106	7,9	51,5
15	1,26	111	8,41	31	1:1*	0,50*	125	7,85	55,8*

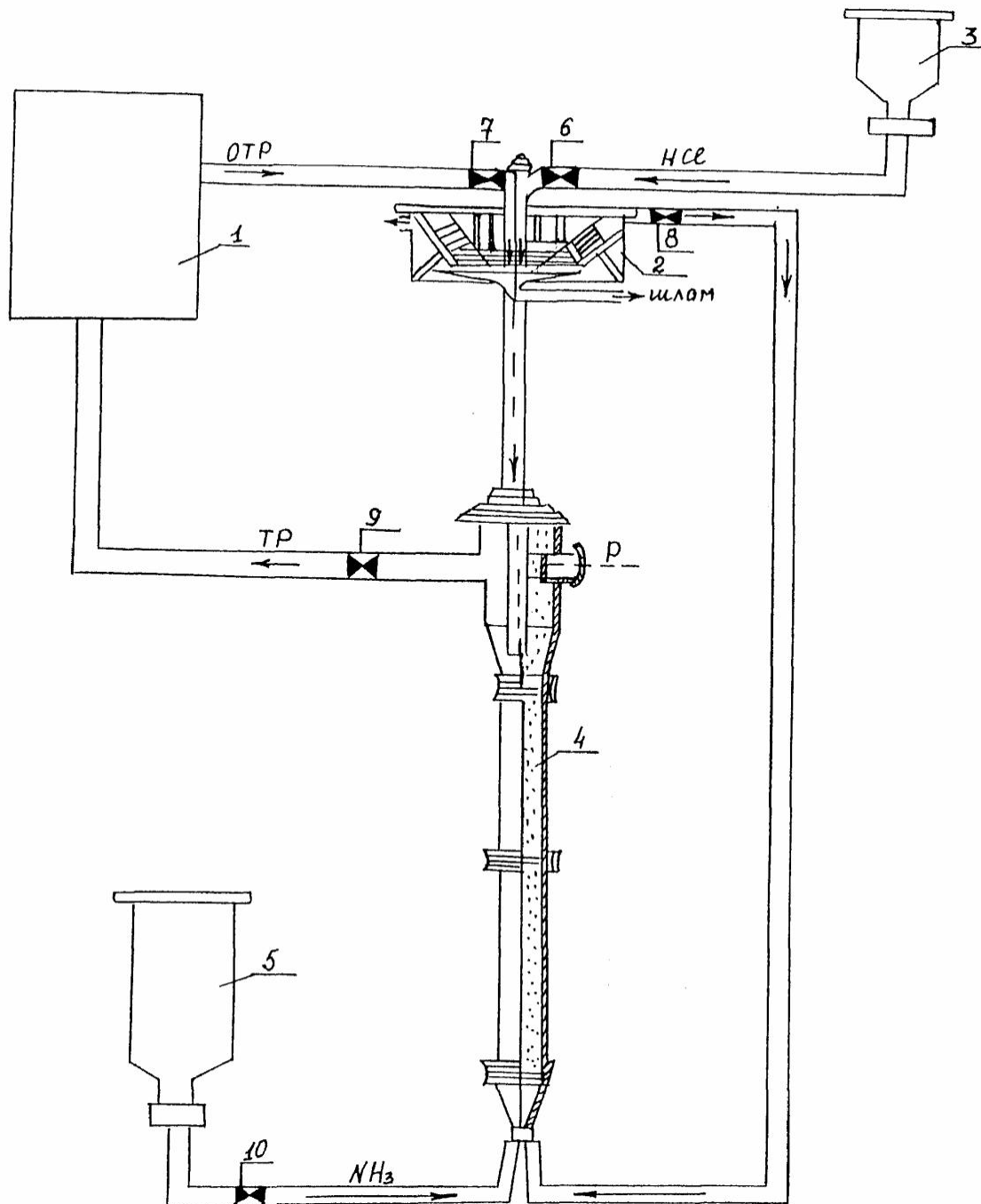
Таблиця 2

Вміст міді в осаджених шламах

№ зразку	% міді у шламі
1	38,1
2	34,3
3	29,9
4	34,9
5	34,9
6	41,9
7	41,3
8	37,5
9	36,9
10	33,7
11	34,3
12	34,9
13	38,8
14	39,4
15	-



Фіг. 1



Фіг. 2

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
 Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
 (044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60x84 1/8.  
 Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
 (044) 268-25-22