

信息技术应用

印刷电路板酸性氯化铜蚀刻液 电解再生的优化流程

刘梦真,常艳,张文,王宇新*

(天津大学化工学院,化学工程联合国家重点实验室,天津化学化工协同创新中心,
天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室,天津 300350)

摘要:新提出了 2 种优化的酸性氯化铜蚀刻液电解再生流程,使用 MATLAB 编程,对蚀刻液电解再生的新、旧流程进行了计算。结果显示,新提出的流程析出氯气风险更低。按照优化的电解流程进行实验操作,所得各流股浓度和计算基本一致,且铜以致密铜板形式沉积回收,避免了铜粉中杂质夹带等问题。

关键词:酸性氯化铜蚀刻液;电解再生;流程优化

中图分类号:TQ15

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0204-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.047

Optimized processes for electrolytic regeneration of acidic CuCl₂ etchant for PCB fabrication

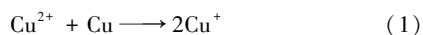
LIU Meng-zhen, CHANG Yan, ZHANG Wen, WANG Yu-xin*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Two optimized electrolytic regeneration processes for acidic CuCl₂ etchant are proposed. MATLAB is used to calculate the existing and newly proposed processes for electrolytic regeneration of etchant. The calculation results show that the newly proposed processes are of markedly lower risk of chlorine evolution. The optimized electrolytic processes are experimentally operated and the results are in agreements with the calculation conclusion. Moreover, the recovered copper is in the form of dense plate, so that the drawbacks associated with copper powder can be avoided.

Key words: acidic CuCl₂ etchant; electrolytic regeneration; process optimization

印刷电路板(PCB)是各种电子产品的基础部件,生产过程的重要一环是蚀刻加工。蚀刻加工时,蚀刻液中二价铜离子 Cu(II)将铜箔上不需要的金属铜原子氧化,生成一价铜离子 Cu(I):



随着蚀刻的进行,酸性氯化铜溶液中 Cu(I)浓度逐渐升高,Cu(II)浓度逐渐降低。当蚀刻液中 Cu(I)浓度超过 0.05 mol/L 后,蚀刻液将变为蚀刻废液,不能再继续使用^[1]。据统计,我国印制电路板行业每天约产生 6 000 t 蚀刻废液,其中有大约一半为酸性氯化铜蚀刻废液,这些蚀刻废液若处理不当将造成环境的严重污染和资源的巨大

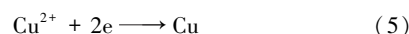
浪费^[2]。

酸性氯化铜蚀刻液目前普遍采用化学法再生。但化学法存在回收率低、需要添加化学药剂、易造成污染等缺点。为了克服化学法的缺陷,人们提出了用电解法再生酸性氯化铜蚀刻液并回收金属铜^[3]。电解中阴、阳极可能发生的反应为:

阳极反应



阴极反应



收稿日期:2018-03-23;修回日期:2018-07-04

基金项目:天津市科技支撑计划项目(15ZCZDSF00040)

作者简介:刘梦真(1994-),女,硕士生;王宇新(1960-),男,博士,教授,研究方向为燃料电池,通讯联系人,yxwang@tju.edu.cn。

另外,如式(1)所示的刻蚀反应也会在阴极室发生。这部分反应可以与式(4)所示的反应合并考虑。

尽管已经有许多关于酸性蚀刻液电解再生回收研究^[4-14],但是已经报道的技术均有不完善之处,如需要补充消耗掉的盐酸、回收的铜沉积成铜粉、需要变电压操作或间歇操作、氯气析出等。电解再生回收方法难于达到理想的要求,有2方面的根源。一是蚀刻废液中 Cu(I) 的浓度很低,而氯离子浓度高,造成再生蚀刻时阳极容易析氯。二是蚀刻废液中 Cu(II) 的浓度高,造成在阴极沉积的金属铜被 Cu(II) 氧化,产生新的 Cu(I)。经过前期研究^[15-17],采用石墨毡材料的三维穿流阳极,已经较好解决了氯气析出的问题。本文中提出了2个优化的电解再生流程,并用 MATLAB 编程对已经报道的流程和新提出的流程进行了模拟计算,以分析比较新、旧流程中析出氯气风险的大小以及操作弹性。还按照新提出的优化流程进行了实验操作,比较了实验和计算结果。

1 电解工艺流程及模拟计算

1.1 电解再生工艺流程分析

从式(1)可知,蚀刻过程中,蚀刻液中 Cu(I) 和总铜浓度会升高。而电解再生中,蚀刻液在阳极室发生式(2)所示的氧化反应,即把 Cu(I) 氧化成 Cu(II),但起不到降低总铜浓度的目的。为降低蚀刻废液总铜浓度,须有一总铜浓度比蚀刻废液低的稀释阳极液流股5(参见表1中各流程图)和其混合,使总铜浓度降到要求值。阴极液在阴极室发生式(4)和(5)所示的还原反应,使阴极液中 Cu(II) 浓度降低、Cu(I) 浓度升高,并且总铜浓度降低。为了维持阴极浓度处于稳态,进入阴极室的补充阴极液流股6需满足总铜浓度比阴极室的高,且 Cu(I) 浓度比阴极室的低。

如表1中所示,原有的2种电解再生流程中,稀释阳极液流股5来自阴极入液流股0或者阴极出液流股1,但均是和阳极出液流股4混合之后成为再生蚀刻液流股7。原有2种流程中,补充阴极液流股6来自蚀刻液流股2或者阳极出液流股4,汇入到阴极入液流股1中。

阳极室发生 Cu(I) 氧化为 Cu(II) 的反应(2),但是也有可能发生析出氯气的反应(3),尤

其是 Cu(I) 浓度较低的情况下。原流程采用了先电解再稀释(稀释过程会增高 Cu(I) 浓度)的方法进行电解再生,这样会使阳极室内的 Cu(I) 浓度比较低,更容易析出氯气。为了避免原流程更容易析出氯气的问题,提出了新的电解再生流程。新流程和原有流程的关键不同就是稀释阳极液流股5和蚀刻液流股2混合形成 Cu(I) 浓度较高的阳极进液流股3,而非原有流程中的汇入阳极出液流股4而形成再生蚀刻液流股7。

1.2 电解再生工艺系统方程与模拟计算

原有和新提出的各种电解再生过程均需要满足不因具体流程而变的守恒方程。基于式(1)所示的蚀刻反应,蚀刻废液与再生液中 Cu(I) 和 Cu(II) 浓度应满足:

$$C_{21} - C_{71} = 2(C_{72} - C_{22}) \quad (6)$$

阳极室 Cu(I) 浓度改变与电解电流 I 之间需满足方程:

$$(C_{31} - C_{41})V_3 = I\eta_3/F \quad (7)$$

电流密度和电流 I 之间的关系应满足方程:

$$i = I/S \quad (8)$$

基于式(4)和(5)所示的还原反应,阴极室进、出液中 Cu(I) 和 Cu(II) 浓度与电解电流 I 之间应满足方程:

$$(C_{01} + C_{02} - C_{11} - C_{12})V_0 = I\eta_2/2F \quad (9)$$

$$C_{11} = C_{01} + I\eta_1/FV_0 \quad (10)$$

阴极侧液相中铜含量守恒,则稀释阳极液流股5和补充阴极液流股6中 Cu(I) 和 Cu(II) 浓度与电流 I 之间应满足方程:

$$(C_{51} - C_{61})V_5 = I\eta_1/F \quad (11)$$

$$(C_{62} - C_{52})V_5 = I\eta_1/F + I\eta_2/2F \quad (12)$$

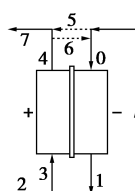
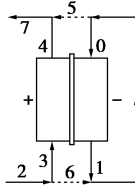
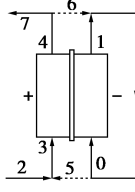
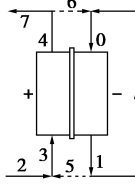
另外假设液体体积不因其中铜浓度变化而变化,则有:

$$V_0 = V_1, V_3 = V_4, V_2 = V_7, V_5 = V_6 \quad (13)$$

其中, C_{xy} 表示流股 x 中的 y 价铜离子的浓度; V_x 为流股 x 的流率; η_1 为阴极室 Cu(II) 转化为 Cu(I) 的表观电流效率(包含了蚀刻导致的 Cu(II) 减少和 Cu(I) 增加); η_2 为阴极室 Cu(II) 转化为金属铜电流效率; η_3 为阳极 Cu(I) 转化为 Cu(II) 的电流效率; F 为法拉第常数; S 为阴极有效面积; i 为电流密度。

与不同电解流程所对应的守恒关系方程分别在表1中,方程中各浓度和流率的标记规则与上述相同。

表 1 电解再生流程与对应守恒方程汇总表

流程	流程体系	流股混合情况	流股混合方程
1 Cemco-Fsl ^[7]		补充阴极液流股 6 汇入阴极进液流股 0	$C_{01} = [C_{11}(V_0 - V_5) + C_{61}V_5] / V_0$ (14)
			$C_{02} = [C_{12}(V_0 - V_5) + C_{62}V_5] / V_0$ (15)
		稀释阳极液流股 5 汇入再生蚀刻液流股 7	$C_{71} = [C_{41}(V_3 - V_5) + C_{51}V_5] / V_3$ (16)
			$C_{72} = [C_{42}(V_3 - V_5) + C_{52}V_5] / V_3$ (17)
2 蒋玉思等 ^[11] Oxley 等 ^[9]		补充阴极液流股 6 与阴极出液流股 1 混合	$C_{01} = (C_{11}V_0 + C_{61}V_5) / (V_0 + V_5)$ (18)
			$C_{02} = (C_{12}V_0 + C_{62}V_5) / (V_0 + V_5)$ (19)
		稀释阳极液流股 5 汇入再生蚀刻液流股 7	$C_{71} = [C_{41}(V_3 - V_5) + C_{51}V_5] / V_3$ (20)
			$C_{72} = [C_{42}(V_3 - V_5) + C_{52}V_5] / V_3$ (21)
3 改进 I		补充阴极液流股 6 与阴极出液流股 1 混合	$C_{01} = (C_{11}V_0 + C_{61}V_5) / (V_0 + V_5)$ (22)
			$C_{02} = (C_{12}V_0 + C_{62}V_5) / (V_0 + V_5)$ (23)
		稀释阳极液流股 5 汇入阳极进液流股 3	$C_{31} = [C_{21}(V_3 - V_5) + C_{51}V_5] / V_3$ (24)
			$C_{32} = [C_{22}(V_3 - V_5) + C_{52}V_5] / V_3$ (25)
4 改进 II		补充阴极液流股 6 汇入阴极进液流股 0	$C_{01} = [C_{11}(V_0 - V_5) + C_{61}V_5] / V_0$ (26)
			$C_{02} = [C_{12}(V_0 - V_5) + C_{62}V_5] / V_0$ (27)
		稀释阳极液流股 5 汇入阳极进液流股 3	$C_{31} = [C_{21}(V_3 - V_5) + C_{51}V_5] / V_3$ (28)
			$C_{32} = [C_{22}(V_3 - V_5) + C_{52}V_5] / V_3$ (29)

注:0 为阴极进液流股;1 为阴极出液流股;2 为蚀刻液流股;3 为阳极进液流股;4 为阳极出液流股;5 为稀释阳极液流股;6 为补充阴极液流股;7 为再生蚀刻液流股。

1.3 参数及计算方法

本文中的计算中,各工艺和操作参数取值汇总于表 2。使用 MATLAB 软件编程,分别对 4 种电解再生流程进行模拟计算。

表 2 计算参数取值汇总

参数	数值
电极面积 $S / (\text{m}^2)$	0.16
电流密度 $i / (\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	300
阴极 Cu(II) 转为金属铜电流效率 $\eta_2 / \%$	90
阴极 Cu(II) 转为 Cu(I) 电流效率 $\eta_1 / \%$	5
阳 Cu(I) 极转为 Cu(II) 电流效率 $\eta_3 / \%$	95
蚀刻液流股 2 中 Cu(I) 浓度 $C_{21} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.1
蚀刻液流股 2 中 Cu(II) 浓度 $C_{22} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.7
再生蚀刻液流股 7 中 Cu(I) 浓度 $C_{71} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.02
蚀刻液处理速率 $V_2 / (\text{L} \cdot \text{h}^{-1})$	20

2 计算结果分析与实验验证

2.1 4 种电解流程的总体比较

表 1 中列出的 4 种电解流程的主要模拟计算结果如表 3 所示。

表 3 显示,流程 3 和流程 4 相比,除了稀释阳极液流股流率 V_5 ,稀释阳极液流股中的 Cu(I) 浓度 C_{51} 和 Cu(II) 浓度 C_{52} 不同之外,其他的均相同。而流程 3 和流程 4 除了前文所述的稀释阳极液流股 5 和补充阴极液流股 6 去向不同之外,无其他的不同。这也恰恰使流程 3 与流程 4 的各个流股中的浓度除 C_{51} 、 C_{52} 外无其他不同。

从表 3 中可以看到,流程 1、流程 2 的阳极进液流股 3 中的 Cu(I) 浓度 C_{31} 、阳极出液流股 4 中的 Cu(I) 浓度 C_{41} 比流程 3、流程 4 的低。蚀刻液的再生既需要将铜离子稀释(引入稀释阳极液流股 5),

表3 4种流程的模拟计算结果汇总

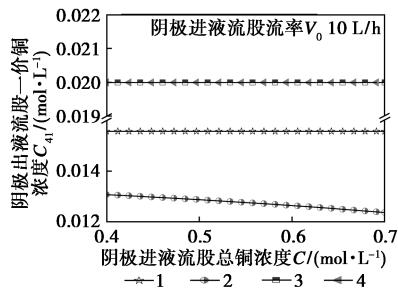
流程	1	2	3	4
补充阴极液流股浓度/(mol·L ⁻¹)				
一价铜 C ₆₁	0.0156	0.24	0.02	0.02
二价铜 C ₆₂	1.78	0.31	1.74	1.74
稀释阳极液流股浓度/(mol·L ⁻¹)				
一价铜 C ₅₁	0.16	0.10	0.16	0.15
二价铜 C ₅₂	0.30	1.70	0.30	0.40
稀释阳极液流股流率 V ₅ /(L·h ⁻¹)				
	0.60	0.58	0.66	0.62
阴极部分浓度/(mol·L ⁻¹)				
进口一价铜 C ₀₁	0.15	0.24	0.15	0.15
进口二价铜 C ₀₂	0.40	0.31	0.40	0.40
出口一价铜 C ₁₁	0.16	0.25	0.16	0.16
出口二价铜 C ₁₂	0.30	0.22	0.30	0.30
阳极部分浓度/(mol·L ⁻¹)				
进口一价铜 C ₃₁	0.100	0.100	0.102	0.102
进口二价铜 C ₃₂	1.70	1.70	1.66	1.66
出口一价铜 C ₄₁	0.0156	0.0128	0.02	0.02
出口二价铜 C ₄₂	1.78	1.79	1.74	1.74

注:阴极进液流股流率 V₀ 为 10 L/h, 阴极进液流股总铜浓度为 0.55 mol/L。

又需要氧化 Cu(I) [电解氧化 Cu(I) 为 Cu(II)]。流程 1、流程 2 的蚀刻液是先发生电解反应, 再引入 Cu(I) 浓度比阳极液高的稀释阳极液流股 5, 而引入此流股会使阳极液中的 Cu(I) 浓度升高, 故先发生电解反应的流程 1、流程 2 中的 C₃₁、C₄₁ 会较低。

2.2 析出氯气风险分析

阳极出液流股 Cu(I) 浓度 C₄₁ 随阴极进液流股总铜浓度 C 变化情况如图 1 所示。



阴极进液流股流率 V₀ 10 L/h

图1 阴极进液流股总铜浓度 C 对阳极出液流股一价铜浓度 C₄₁ 的影响

图 1 显示, 流程 3、流程 4 的阳极出液流股 4 中

的 Cu(I) 浓度 C₄₁ 比流程 1、流程 2 的高。流程 1 和流程 2 中, 阳极进液流股 3 和阳极出液流股 4 中更低的 Cu(I) 浓度看似无关紧要, 但这只是由于在模拟中隐含假定了电解槽各极室中流体均处于全混态, 而且模拟中没有考虑氯气析出反应和操作条件对回收铜形态的影响。实际电解过程中, 极室中不会全混合, 所以并非是 Cu(I) 完全氧化后才开始发生析氯。实际上, 阳极室中 Cu(I) 浓度越低, 则析氯的可能性越高。为避免析氯, 流程 1 和流程 2 中可通过降低稀释阳极液流股 5 中的 Cu(I) 浓度来使阳极进液流股 3 和阳极出液流股 4 中 Cu(I) 浓度不致太低。但其代价或是需要动态操作和控制^[12], 或是只能回收粉状的金属铜^[5] (通过加大电流密度, 降低阴极 Cu(II) 转化为 Cu(I) 的电流效率 η_2 , 进而降低稀释阳极液流股 5 中的 Cu(I) 浓度 C₅₁)。因此, 流程 1、流程 2 的 C₄₁ 比流程 3、流程 4 的低, 这意味着流程 1、流程 2 析出氯气的风险更大。

2.3 实验和模拟计算结果比对

选取析出氯气风险低的流程 3 进行了实际操作实验。电解槽的阴、阳极室被 AMI-7001 阴离子交换膜隔开。用石墨毡 (半径 50 mm, 厚度 10 mm) 填充阳极室作为阳极, 石墨板作为集流体。阴极室中用铜片 (沉积铜有效区域半径 50 mm) 作为阴极。电解操作温度为 50℃。采用氮气保护方法避免实验中电解液因与空气接触而被其中的氧气氧化。按照深圳恩达电路公司提供的工艺数据, 配制的蚀刻液含有 1.7 mol/L CuCl₂+0.1 mol/L CuCl+2.0 mol/L NaCl+2.0 mol/L HCl, 阴极进液含有 0.4 mol/L CuCl₂+0.15 mol/L CuCl+2.0 mol/L NaCl+2.0 mol/L HCl。可以注意到, 为实验而配制的蚀刻液和阴极进液中多了计算中未涉及的 HCl 和 NaCl (见表 2)。这些物质不参与反应, 但影响铜的蚀刻速度和溶液浓度等, 所以模拟计算时可以简化处理, 而实验中不能省略。而阴极进液中的 HCl 和 NaCl 的浓度与蚀刻液中的相同, 是为了使电解过程中的流股交换不影响再生前后蚀刻液中的 HCl 和 NaCl 含量。根据电解槽的尺寸, 电解再生实验时采用的蚀刻液处理速率 V₂ 由模拟计算时的 20 L/h 减为 0.98 L/h。实验中其他各个流股的流率也都同比例地缩小。因此, 阴极进液流股流率 V₀ 是 0.49 L/h, 稀释阳极液流股流率 V₅ 是 0.032 L/h。实验结果和计算结果汇总于表 4。

表 4 计算值和实验值的比较

阴极部分浓度			阳极部分浓度		
流程	计算 3	实验 3	流程	计算 3	实验 3
进口一价铜 C_{01}	0.15	0.16	进口一价铜 C_{31}	0.102	0.102
进口二价铜 C_{02}	0.40	0.40	进口二价铜 C_{32}	1.66	1.65
出口一价铜 C_{11}	0.16	0.17	出口一价铜 C_{41}	0.020	0.018
出口二价铜 C_{12}	0.30	0.29	出口二价铜 C_{42}	1.74	17.4

表 4 显示,计算结果和实验值基本相符。按照流程 3 进行电解再生实验,电解之后沉积铜的形貌如图 2 所示。沉积铜以铜板的形式附着在阴极极板的表面。尽管在电解槽阴极进口处有颗粒状的铜沉积,但整体上平整致密。

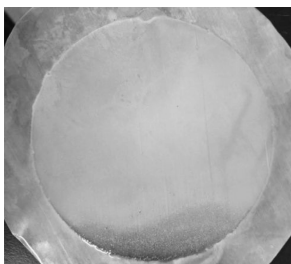


图 2 按照流程 3 电解得到的沉积铜典型形貌

3 结论

本文中提出了 2 种优化的酸性氯化铜蚀刻液电解再生流程,同时对新、旧流程进行了编程计算和比较。计算结果显示,新提出的 2 种流程析出氯气风险更低。根据优化的电解流程的计算结果进行实验操作,所得各流股浓度和计算基本一致,无析氯,且铜以致密铜板形式沉积回收。

参考文献

- [1] Cordani J L, Letize R A. Copper etchant compositions; US, 4784785 [P]. 1988-01-01.
- [2] 胡耀红, 赵国鹏, 谢素玲, 等. 印刷电路板含铜废蚀刻液的回用处理(一)[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(10): 32-35.
- [3] Cakir O. Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 175(1): 63-68.
- [4] 王红华, 蒋玉思. 酸性氯化铜液蚀刻化学及蚀刻液再生方法评述[J]. 印制电路信息, 2008, (10): 57-60.
- [5] Ott R, Reith R. Method and apparatus for regeneration of a copper-containing etching solution; US, 4508599 [P]. 1985-04-02.
- [6] Hai-Qing X U, Zhong H S, Yuan G W, et al. Review on electrolytic regeneration of acidic cupric chloride etchant [J]. Electroplating & Finishing, 2011, 30(9): 34-37.
- [7] Watson P, Brown A, Cemco-Fsl Hampshire E. Improved inner layer etching by simultaneous cupric regeneration & copper recovery system [C]. China Printed Circuit Association, 2008.
- [8] Oxley J E. Electrolytic regeneration of acid cupric chloride etchant; US, 5421966 [P]. 1995-06-06.
- [9] Oxley J E, Smialek R J, Putt R A. Apparatus and a process for regenerating a CuCl_2 etchant; US, 5705048 [P]. 1998-01-06.
- [10] Hillis M R. Method for the electrolytic regeneration of etchants for metal; US, 4468305 [P]. 1984-08-28.
- [11] 蒋玉思, 黄奇书, 张建华, 等. 印制电路板酸性蚀刻废液的膜电解再生[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(8): 53-56.
- [12] 曾振欧, 李哲, 杨华, 等. 铋-钨氧化物涂层阳极氧化再生酸性蚀刻液[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(11): 29-32.
- [13] 徐海清, 钟洪胜, 赵国鹏, 等. 膜电解法在线再生酸性蚀刻液及回收铜新技术[J]. 环境工程学报, 2013, 7(10): 3985-3991.
- [14] Yang Zhengyu, Huang Chengde, Wang Yuxin, et al. A new electrolytic method for on-site regeneration of acidic copper(II) chloride etchant in printed circuit board production [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(5): 6258-6268.
- [15] 吉小庆, 王宇新. 氮掺杂石墨毡用做电化学回收酸性蚀刻液阳极[J]. 化学工业与工程, 2016, 33(5): 50-55.
- [16] 刘梦真, 常艳, 张文, 等. 石墨毡电极与集流体的简单可靠粘接 [J/OL]. 化学工业与工程. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/12.1102.TQ.20171227.1501.015.html>.
- [17] 王春振, 张文, 王宇新. KOH 活化石墨毡阳极用于印刷电路板蚀刻液的电解再生 [J/OL]. 化学工业与工程. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/12.1102.TQ.20170112.1533.012.html>. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>