

## 应用技术

## 过硫酸氢钾复合盐与过硫酸钠在 PCB 微蚀刻中的对比研究

吴彩虹,李沛弘,杨万秀,宋海鹏

(上海安而信化学有限公司,上海 200001)

[摘要] 通过失重法进行微蚀速率测定,对过硫酸氢钾复合盐与过硫酸钠在 PCB 微蚀刻中的应用效果进行了对比研究。分析了 SPS 浓度、KMPS 浓度对蚀刻速率的影响,阐明了硫酸浓度、硫酸铜含量与 KMPS、SPS 蚀刻速率的各自关系。试验结果表明:过硫酸氢钾体系的性能优于过硫酸钠体系。

[关键词] 过硫酸氢钾复合盐;微蚀刻;过硫酸钠;PCB

[中图分类号]TG172

[文献标识码]B

[文章编号]1001-3660(2007)01-0078-03

## Comparative Study on Potassium Monopersulfate Compound and Sodium Persulfate in the PCB Micro-etch Field

WU Cai-hong, LI Pei-hong, YANG Wan-xiu, SONG Hai-peng

(Shanghai Ansin Chemical Co., Ltd., Shanghai 200001, China)

[Abstract] The application of Potassium Monopersulfate Compound and Sodium Persulfate in PCB micro-etch was studied comparably by loss-weight to measure the micro-etch velocity. The effects of SPS and PMPS concentration on the etching velocity were analyzed, and the relations of  $H_2SO_4$  and  $CuSO_4$  concentration with KMPS and SPS etching velocity were showed respectively. Experiments indicate that the performance of Potassium Monopersulfate Compound system is more excellent than that of sodium persulfate.

[Key words] Potassium monopersulfate; Micro-etch; Sodium persulfate; PCB

## 0 引言

传统 PCB 工艺常用的微蚀体系为过氧化物体系,主要有双氧水和过硫酸钠两种体系<sup>[1-3]</sup>。双氧水易分解,而稳定剂的价格又较为昂贵,铜离子对过硫酸盐体系有催化作用,这些客观问题使以上两种体系均存在稳定性差、蚀刻速率不稳定、蚀刻效果不理想等缺点,不能很好地满足当前的蚀刻要求<sup>[4]</sup>。目前有一种新型微蚀刻剂——过硫酸氢钾复合盐面世,单过硫酸氢钾复合盐(Potassium Monopersulfate Compound)又名 OXONE,以下简称 KMPS 或 PMPS。该体系的活性组分是  $KHSO_5$ ,它是单过硫酸的酸式盐,作为复合盐的一个组成部分以  $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$  存在。该物质有非常强大而有效的非氯氧化能力,已逐渐成为 PCB 行业新一代的微蚀体系。本文将过硫酸钠(简称 SPS)与过硫酸氢钾两种体系在 PCB 微蚀刻中的应用进行研究对比。

## 1 试验

### 1.1 试验器材

过硫酸氢钾复合盐(上海安而信化学有限公司,分析纯)、

$CuSO_4$ (哈尔滨化工试剂厂,分析纯)、98% 硫酸(上海华谊化学有限公司,分析纯)、铜板(单面板),过硫酸钠(爱建德固赛(上海)引发剂有限公司,分析纯)。

### 1.2 试验方法

试验采用失重法对微蚀速率进行测定。

1) 每次试验取 1 块标准样片(40mm×40mm),清洗干净,用滤纸吸干表面水分;

2) 将样片于 110℃ 下干燥约 20min;

3) 自然冷却后称重,记为  $W_1$ (单位:g,精确到 4 位小数);

4) 在烧杯中进行模拟微蚀试验,时间 2min;

5) 样片取出后迅速清洗干净,用滤纸吸干表面水分;

6) 与 2) 同样条件下干燥,自然冷却后称重,记为  $W_2$ ;

7) 计算公式:  $v = (W_1 - W_2) / (\rho \cdot S \cdot 2) = \Delta m / (A \cdot \rho \cdot t)$

式中, $v$  为蚀刻速度,  $\mu m/min$ ;  $S$  为铜板的单面面积,  $mm^2$ ;  $\Delta m$  为蚀刻质量,  $mg$ ;  $A$  为蚀刻面积,  $mm^2$ ;  $\rho$  为铜箔密度,  $8.9 g/cm^3$ ;  $t$  为蚀刻时间,  $min$ 。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 浓度对蚀刻速率的影响

根据蚀刻工艺要求,以温度为 40℃,硫酸体积比为 3% 条件下,考察两体系不同浓度对蚀刻速率的影响,试验结果如图所示。

从图 1、图 2 中可以看出,随着浓度的增高,两体系的蚀刻

[收稿日期]2006-10-10

[基金项目]上海市科研计划项目(055958043)

[作者简介]李沛弘(1970-),男,河南南阳人,高工,硕士,主要从事化工新型材料及其应用研究。

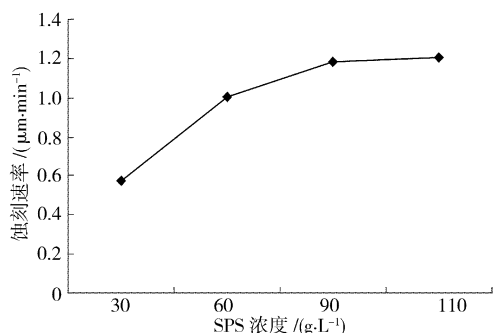


图1 SPS 浓度对蚀刻速率的影响

Figure 1 Effects of SPS concentration on etching velocity

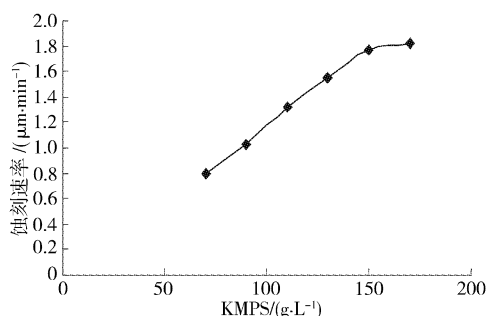


图2 KMPS 浓度对蚀刻速率的影响

Figure 2 Effects of PMPS concentration on etching velocity

速率均上升, KMPS 体系的蚀刻速率与浓度呈线性关系, SPS 体系也接近线性增加。两体系相比, KMPS 体系速率随浓度的线性关系更好, 因此, 蚀刻速率更均一, 更稳定, 不会有瞬时的速率大变化, 具有很好的可控性。同时, 从试验结果可以看出, 在浓度达到 110g/L 后, KMPS 体系的蚀刻速率比 SPS 体系要高, 而且增长也更快, 从经济的角度来说, KMPS 体系能带来更大的经济价值。另外, SPS 溶解速度很慢, 在未完全溶解时蚀刻速率比较慢, 一旦溶解完成蚀刻速率迅速上升, 很难控制。

## 2.2 硫酸含量对蚀刻速率的影响

硫酸在 KMPS 体系中起着非常重要的作用, 它作为一个反应物参加到 KMPS 蚀刻反应中, 主要发生的反应为:

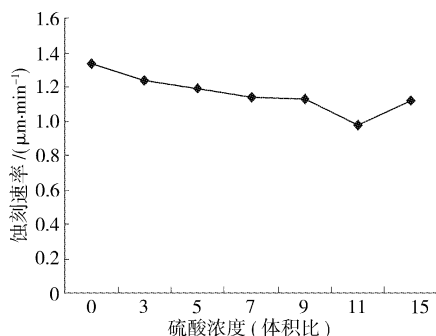
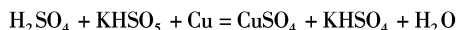


图3 硫酸浓度对 KMPS 蚀刻速率的影响

Figure 3 Effects of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on KMPS etching velocity

图3、图4为固定浓度、温度下不同硫酸含量对蚀刻速率的影响。从图3可以看出, 随着硫酸浓度的增加, 蚀刻速率几乎呈线性下降, 从理论上讲, 反应速率应该随反应物浓度的增加而增加, 但实际试验结果与其正好相反, 这主要是由于产物中  $\text{HSO}_4^-$

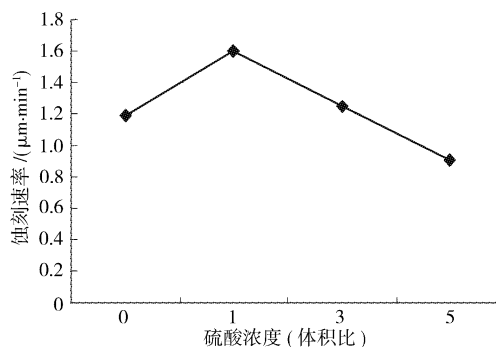
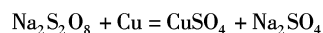


图4 硫酸浓度对 SPS 蚀刻速率的影响

Figure 4 Effects of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on SPS etching velocity

的存在,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  增加,  $\text{HSO}_4^-$  也随之增加, 因此, 有效地抑制了正反应的发生, 也正是因为单过硫酸氢钾体系的这种反应机理, 使其蚀刻速率非常稳定。根据蚀刻要求, 可以通过调节硫酸浓度选择合适的蚀刻速率, 一般来说, 硫酸的浓度选择在 1% ~ 5% 为宜。

对于 SPS 体系, 从图4中可以看出, 随着硫酸浓度的增加, 蚀刻速率先上升后下降。这主要是因为在该体系中, 蚀刻机理为:



在硫酸浓度增加不高的情况下,  $\text{SO}_4^{2-}$  的增加有利于与反应中的  $\text{Cu}^{2+}$  结合, 使反应向正反应方向进行, 当硫酸增加到一定程度时, 反应产物中的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度大大增加, 抑制了反应的进程, 因此, 随着硫酸浓度的增加, 蚀刻速率反而下降, 有一个突变的过程, 蚀刻速率不是很容易控制。

## 2.3 硫酸铜含量对蚀刻速率的影响

硫酸铜含量对过硫酸钠蚀刻体系的影响很大, 因此, 我们也研究了  $\text{Cu}^{2+}$  浓度对单过硫酸氢钾体系的影响。图5、图6分别为不同硫酸铜含量情况下单过硫酸氢钾体系与过硫酸钠体系的蚀刻速率情况。

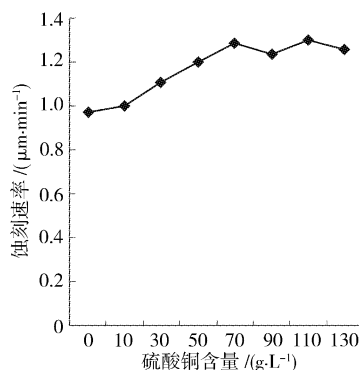


图5 硫酸铜含量对 KMPS 体系蚀刻速率的影响

Figure 5 Effects of CuSO<sub>4</sub> concentration on KMPS etching velocity

一般来说, 蚀刻速率应该随着反应产物的浓度升高而降低, 但是从图5表明, 随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加, 蚀刻速率反而增加, 并且当硫酸铜含量达到 70g/L 后, 速率趋于稳定。这可能是由于在蚀刻过程中, 除了  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KHSO}_5 + \text{Cu} = \text{CuSO}_4 + \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  这一反应外, 同时还存在着另外一个反应:  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$ , 随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  的氧化还原电位也逐渐上升, 因此, 从宏观上反应出微蚀速率的上升。但当  $\text{Cu}^{2+}$  浓度达到一定值后, 它对两种反应的效应趋于平衡, 因此, 蚀刻速率

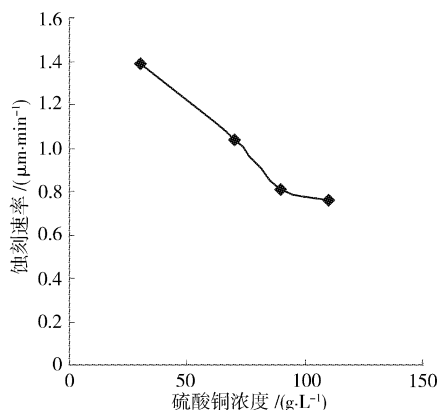


图6 硫酸铜含量对SPS体系蚀刻速率的影响

Figure 6 Effects of CuSO<sub>4</sub> concentration on SPS etching velocity

也就趋于稳定。当硫酸铜含量继续增加到 130g/L 时,蚀刻速率基本保持一稳定值。由此可以看出,该体系的容铜量相当大,按含铜量计算为 28g/L,而过硫酸钠体系的容铜量为 25g/L。

图6的试验结果表明:在硫酸铜存在条件下,过硫酸钠体系的蚀刻速率迅速下降,随着铜离子浓度的增加,蚀刻速率不断下降,反应难控制,对铜板的蚀刻程度也很不均一,可能导致大量废板的产生。

从上面的分析可以看出,硫酸铜含量对过硫酸氢钾复合盐体系的影响并不大,而过硫酸钠的体系有着非常大的影响。这主要是因为 Cu<sup>2+</sup> 不能够催化单过硫酸氢钾的氧化反应,但可以显著催化过硫酸盐的氧化反应。过硫酸化合物的氧化反应比起单过硫酸化合物更加复杂,前者通常是通过难以控制的自由基反应进行的。这也是单过硫酸氢钾体系相对过硫酸钠体系的蚀刻速率更稳定、更可控的又一原因。

图7为经过KMPS体系蚀刻铜板的电镜照片。可看出,

(上接第77页)

- [12] Higuera Hidalgo V, Belzunce Varela J, Martinex de la Calle J, et al. Characterization of NiCr flame and plasma sprayed coatings for use in high temperature regions of boilers[J]. Surface Engineering, 2000, (16):137-142
- [13] Higuera Hidalgo V, Belzunce Varela J, Fernandez Rico E. Erosion wear and mechanical properties of plasma-sprayed nickel and iron-based coatings subjected to service conditions in boilers[J]. Tribology International, 1997, (30):641-649
- [14] Levi T P, Licht K A, Tack A J. Corrosion performance of types 310s and 410 stainless steels in forming gas containing 1% H<sub>2</sub>S or 1% H<sub>2</sub>S/1% HCl at 600℃[J]. Materials at High Temperatures, 2001, (18): 65-70
- [15] Uusitalo M A, Vuoristo P M J, Mantyla T A. High temperature corrosion of coatings and boiler steels in reducing chlorine-containing atmosphere[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, (161):275-285
- [16] Li Xuefeng. Corrosion behaviours of two nickel-based coatings in H<sub>2</sub>S-containing environments[J]. Surface and Coating Technology, 2004 (183):212-215
- [17] Wang Buqian, Zheng Rongshui. Hot erosion behavior of carbide-metal composite coatings[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, (143/144):87-92
- [18] 张阁,周香林,张济山,等. 水轮机过流部件用高耐磨耐蚀涂层制备技术[J]. 表面技术, 2004, 2(1):4-7
- [19] 谭昌瑶,王钧石. 实用表面工程技术[M]. 北京: 新时代出版社, 1998.
- [20] 徐连勇,荆洪洋,霍立兴,等. 热喷涂技术在电站锅炉“四管”防护上的应用[J]. 湖北电力, 2003, 27(2): 48-50
- [21] Tamura H. Generation of a high velocity jet in the electro-thermal ex-

KMPS 体系蚀刻铜板的效果,表面统一光滑、连续、界面不粗糙,蚀刻效果非常完美。

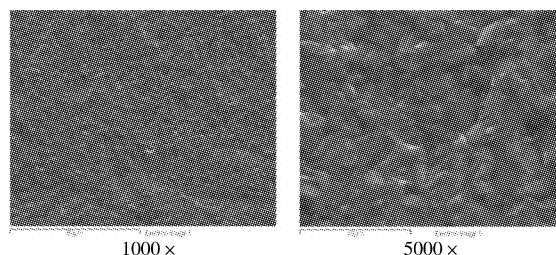


图7 经KMPS蚀刻后铜板的电镜照片

Figure 7 TEM of Cu broad etched by KMPS

### 3 结 论

通过以上的研究分析表明,过硫酸氢钾体系在 PCB 的微蚀中蚀刻速率均一可控,容铜量更大,铜面更加光滑,连续完美。而过硫酸钠体系相对溶解速度较慢,蚀刻速率难以控制,蚀刻效果较为粗糙、暗淡。因此,过硫酸氢钾体系是目前 PCB 行业较为理想的微蚀体系。

#### [参考文献]

- [1] 魏静,罗韦因.印刷线路板精细蚀刻的影响因素[J]. 表面技术, 2005, 34(2):49-55
- [2] 蔡坚,马莒生. Cu 在 FeCl<sub>3</sub> 溶液中的蚀刻研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 1998, 38(6):82-85
- [3] 田波. 微带蚀刻工艺影响因素探讨[J]. 表面技术, 2004, 33(2): 50-51
- [4] 吴水清. 硫酸 P 过氧化氢蚀刻工艺[J]. 电镀与环保, 1999, 19(5):27-30
- [5] explosion of conductive ceramic powders[J]. J of Thermal Spray Technology, 1998, 7(1):87-92
- [22] Demerbas A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals[J]. Energy Conversion and Management, 2001, 42:1357-1378
- [23] 马世宁,刘谦,李长青,等. 热电厂锅炉水冷壁热腐蚀治理技术及其应用[J]. 中国机械工程学报, 2002, 13(17): 1468-1471
- [24] Ak N F, Tekemir C, Ozdemir I, et al. NiCr coatings on stainless steel by HVOF technique[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, (173/174):1070-1073
- [25] 樊自拴,孙东柏,俞宏英,等. 超音速火焰喷涂技术研究进展[J]. 材料保护, 2004, 37(9):33-35
- [26] 徐海燕,周惠娣,陈建敏,等. 热喷涂高性能陶瓷复合涂层的研究进展[J]. 兰州理工大学学报, 2004, 6(30):5-8
- [27] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [28] Lou Hanyi, Wang Fuhui, Xia Banqie, et al. High-temperature oxidation resistance of sputtered micro-grain super alloy K38G[J]. Oxidation of Metals, 1992, (38):299-307
- [29] Lou Hanyi, Wang Fuhui, Zhu Shenlong, Xia Banqie, Zhang Lixin. Oxide formation of K38G super alloy and its sputtered micrograined coating[J]. Surface and Coating Technology, 1994, (63):105-114
- [30] 陈国锋,楼翰一. 溅射 Ni-8Cr-3.5Al 纳米晶涂层的抗高温氧化行为[J]. 金属学报, 2000, 36(1):59-61
- [31] 张晖,何宜柱. 纳米颗粒增强金属基复合涂层的进展研究[J]. 安徽工业大学学报, 2006, 1(23):21-25
- [32] Branagan D J, Breitsameter M, Meacham B E, et al. High-performance nanoscale composite coating for boiler applications[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2005, (14):196-204