

乙醇胺碱性蚀铜液的研究

李德良¹, 王丹², 罗洁¹, 龙丽娟¹, 彭芸¹,

(1. 中南林业科技大学环境工程研究所, 湖南 长沙 410004;

2. 长沙意贯环保高新技术有限公司, 湖南 长沙 410008)

[摘要] 为了开发一种新型碱性蚀刻液以代替传统的氨类蚀刻液, 该蚀刻液的组成特点是以铜-乙醇胺络合物、氯离子和碱性 pH 缓冲液作为主要成分。分别采用静态吊片蚀刻法和动态喷淋蚀刻研究方法探索了其最佳配方和操作条件, 结果表明在铜离子浓度为 85~95 g/L, 氯离子浓度 3.5~4.5 mol/L, 乙醇胺浓度 4.5~5 mol/L, 添加剂浓度 0.5~1.5 g/L, pH 为 8.5~9.0, 操作温度为 55~60 ℃ 时, 其蚀刻状态最佳, 相应的静态和动态蚀刻速率分别达 6 μm/min 和 20 μm/min, 与氨类蚀刻液的对应指标相当, 且防侧蚀指标更高。结论是该碱性蚀刻液在生产配制、使用和再生循环过程中无废气排放, 技术指标优越, 具有良好的工业应用前景。

[关键词] 蚀铜液; 乙醇胺; 蚀刻速率; 侧蚀因子

[中图分类号] TG178

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0028-04

Study on an Ethanolamine-containing Alkaline Etching Solution

LI De-liang¹, WANG Dan², LUO Jie¹, LONG Li-juan¹, PENG Yun¹

(1. Central South University of Forest and Technology, Changsha 410004, China;

2. Changsha Es-Crown Environmental Hi-tech Co., Ltd., Changsha 410008, China)

[Abstract] An environment-friendly alkali-etcher was studied to replace the traditional ammonia etcher. It was characterized by the solution containing copper-ethanolamine complex, chlorine and alkali-buffer as the main components. Static and spray etching methods were used to get its optimum operating parameters. The results show that the novel etcher is as good as ammonia type in its quality index especially for the undercutting factor, and can meet the PCB standards. Its etching rate reaches 6 μm/min and 20 μm/min for static and spray process respectively, when maintaining its copper concentration (85~95) g/L, chlorine (3.5~4.5) mol/L, ethanolamine (4.5~5) mol/L, additive (0.5~1.5) g/L, pH 8.5~9.0 and temperature (55~60) ℃. It can be concluded that the novel etcher is a competitive alternative for the etching process, and will benefit the PCB consumers in high quality and no discharge of waste gas in its making-up, usage including regeneration and recycling, and after-use treatments.

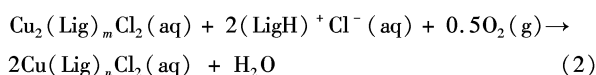
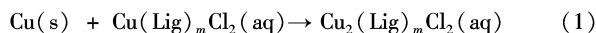
[Key words] Etcher; Ethanolamine; Etching rate; Undercutting factor

0 引言

印制线路板(PCB)是现代电子工业的基础,其最初的原料是覆铜板即1层厚度为8~40 μm厚的铜箔,通过感光材料“曝光-显影”后实现所谓的图形转移,线路(Circuits)上留有抗蚀层而非线路部分裸露出来,线路图形的形成是通过对这些非线路部分的选择性溶解即蚀刻而获得的。铜蚀刻液^[1-3],就是一种能快速干净地溶解铜的溶液,但不能显著地溶解图形下的铜,后者称为侧蚀(凹蚀)。蚀刻的应用技术指标包括蚀刻速度和侧蚀因子,前者要求≥18 μm/min,后者即侧蚀因子定义为铜箔厚度与线路图形下面凹蚀深度的比值,要求≥2.5。蚀刻液一般按

酸碱性分类^[4-7],至今为止碱性蚀刻液均为氨性蚀刻液,它以氨和铵盐组成的缓冲溶液为主要成分,另含有一些微量成分以提高速度或防止侧蚀^[8-13],其操作温度45~50 ℃、pH值为8~9。氨性蚀刻液存在的问题有:1)蚀刻板面易形成碱式氯化铜等沉积物而阻碍蚀刻的进行并使侧蚀加大;2)氨耗量很大,PCB蚀刻工序每吨蚀刻液有50 kg以上的氨逸出,蚀刻后的废蚀刻液含氨和铵盐达100 kg/t以上,其生产配制、运输、使用和使用后的处理过程都有大量氨气逸出,对生产车间和周边环境的负面影响十分突出,即使采用3R(回收、再生、循环)技术^[14-16]对其进行处理,仍无法根除易挥发性氨的一系列问题,研究无废气排放的环境友好型碱性蚀刻液十分必要。

碱性蚀刻过程的化学反应为($n, m = 2, 3, 4$; Lig = NH₃、乙醇胺等):

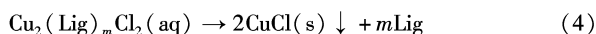
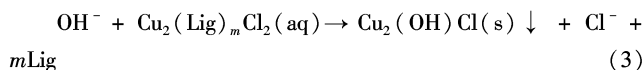


蚀刻过程易发生的副反应为:

[收稿日期] 2007-10-18

[基金项目] 国家科技部2005年度创新基金资助项目(05C26224301143)

[作者简介] 李德良(1963-),男,湖南长沙人,教授,博士,研究方向:化工冶金。



氨的沸点很低,0℃时,其饱和蒸气压为 443.7 kPa,铜-氨络合物的稳定常数 $\lg \beta$ 为 12.6;当 Lig 为乙醇胺时,常压下其沸点 171℃,65℃时蒸气压仅为 0.89kPa^[17],铜-乙醇胺络合物的 $\lg \beta$ 为 15;不难发现,乙醇胺挥发性很低,它与铜形成络合物时的热力学趋势明显优于氨。本文采用乙醇胺作为核心组分、对其形成的新型碱性蚀刻液的蚀刻指标开展了研究,以探讨它替代氨性蚀刻液的技术可能性。

1 试验方法

1.1 试验材料

乙醇胺(EA, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)、氯化铜、盐酸、氢氧化钠、碳酸钠、N-甲基-2-巯基咪唑均为分析纯,购自广州化学试剂厂;18 μm 厚的双面覆铜板由东莞生益电子公司提供,将其裁成 2mm × 60mm 大小的实验样片进行蚀刻性能测定,用于对比的蚀刻液外样取自维用长城电路公司的蚀刻机内,经检测,其铜浓度为 115.8g/L、氯离子为 158.6g/L、碳酸根为 3.9g/L, pH 为 8.2。

1.2 仪器设备

动态喷淋蚀刻法的实验装置系自行设计并委托专业设备厂家加工,它包括喷嘴、循环泵、贮液器、加热器、温控温显器等元器件,可以在恒温 and 固定的喷淋压力下对样片进行喷射蚀刻。

1.3 研究方法

铜-乙醇胺络合物 $[\text{Cu}(\text{EA})_2]\text{Cl}_2$ 、指定 pH 的乙醇胺-乙醇胺盐酸盐碱性缓冲溶液是采用乙醇胺、氯化铜和盐酸等为原料按有关合成方法^[18-19]分别制备,实验溶液的 pH 采用盐酸、碳酸钠和氢氧化钠进行调节,并通过 pHs-3C 型酸度计进行测定,溶液碱度、铜和氯离子浓度等均采用化学滴定法测定。在一定的温度和 pH 下分别采用静态吊片和动态喷淋蚀刻法对溶液的蚀刻速率和侧蚀因子进行测定,其中蚀刻速率是根据实验样片的铜箔厚度和蚀刻干净所用的时间算出,侧蚀因子由维用长城电路公司进行显微切片检测,蚀刻液循环再生及指标分析按文献[15]。

2 结果与讨论

本研究是采用静态吊片蚀刻法进行单因素试验以确定新型碱性蚀刻液各组分的适宜浓度范围和操作温度,然后采用动态喷淋蚀刻法对新型碱性蚀刻液的蚀刻指标进行检测。

2.1 铜离子浓度对蚀刻速率的影响

以总氯离子浓度为 $[\text{Cl}^-]_t = (3.7 \pm 0.1) \text{ mol/L}$, 总乙醇胺浓度为 $[\text{EA}]_t = (4.7 \pm 0.1) \text{ mol/L}$, 温度 $\theta = (60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时, pH = (9 ± 0.1) 为背景,考察了不同铜浓度对新型蚀刻液蚀刻速度的影响如图 1 所示。

由图 1 可以看出,蚀刻速率受铜离子浓度的影响很大,适宜的铜浓度为 80~95g/L;这是由于铜离子 $\text{Cu}(\text{II})$ 是溶铜过程的

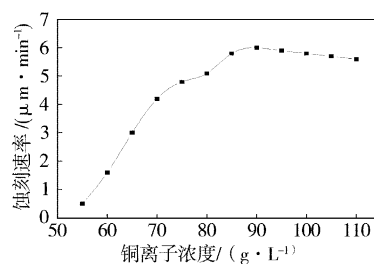


图 1 铜离子浓度对蚀刻速率的影响

Figure 1 The effect of cupric concentration on the etching rate

直接氧化剂,空气中的氧要通过它才能氧化铜。按照蚀刻原理的反应(1),应该是 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度越高时蚀刻速率越大,但当铜含量达到 95g/L 以上时,速率反而呈下降趋势,原因是铜含量太高时溶液的黏度和密度明显增加,导致所有反应物质尤其是氧气的传质速度减慢,因此,蚀刻化学反应(2)成为速度控制步骤。这是本蚀刻体系与氨-氯化铵体系的明显区别,后者黏度随 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度的变化较小。

2.2 pH 值对蚀刻速率的影响

以总氯离子浓度为 $[\text{Cl}^-]_t = (3.7 \pm 0.1) \text{ mol/L}$, 温度 $\theta = (60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时, $[\text{Cu}(\text{II})] = (85 \pm 2) \text{ g/L}$ 和 $[\text{EA}]_t = (4.7 \pm 0.1) \text{ mol/L}$ 为背景,考察了不同 pH 对新型蚀刻液蚀刻速度的影响如图 2 所示。

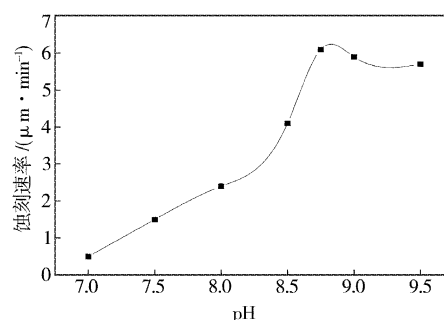


图 2 pH 值对蚀刻速率的影响

Figure 2 The effect of pH on the etching rate

由图 2 可以看出,蚀刻速率对溶液 pH 的依赖十分明显, pH 为 8.5~9.5 时蚀刻速率最大,原因是乙醇胺是一种有机弱碱, pH 较低意味着它会转化成阳离子 RNH_3^+ 而降低其络合铜的能力;而 pH 太高时则蚀刻反应(1)形成的中间态水溶性亚铜产物易转化为氯化物 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{Cl}$ 或氢氧化物沉淀物,如反应(3)所示,它们在铜箔表面生成钝化膜,阻碍溶铜反应的继续进行;这种特点在氨-氯化铵体系中更易发生,因为氨挥发而脱离反应体系对反应(3)更有利。

2.3 氯离子浓度对蚀刻速率的影响

以温度 $\theta = (60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时, pH = 9 ± 0.2 , $[\text{Cu}(\text{II})] = (85 \pm 2) \text{ g/L}$ 和 $[\text{EA}]_t = (4.7 \pm 0.1) \text{ mol/L}$ 为背景,在氯离子浓度 2~5mol/L 的范围内考察了不同氯离子浓度对蚀刻速度的影响如图 3 所示。

由图 3 可见,随着氯离子浓度的增大,溶液的蚀刻速度不断上升,当氯离子浓度达到 4.5mol/L 后趋于平缓。原因是在乙醇胺浓度和铜浓度较大的背景下,氯离子浓度太高也会引起溶液的密度和黏度变高,出现氧传质控制蚀刻速度的现象;因此适宜

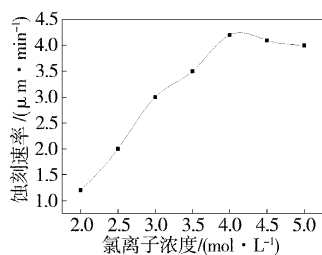


图3 氯离子浓度对蚀刻速率的影响

Figure 3 The effect of chloride concentration on the etching rate

的氯离子浓度为 $3.5 \sim 4.5 \text{ mol/L}$ 。

2.4 络合体乙醇胺浓度对蚀刻速率的影响

以温度 $\theta = (60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时, $\text{pH} = 9 \pm 0.1$, $[\text{Cu}(\text{II})] = (85 \pm 2) \text{ g/L}$ 和 $[\text{Cl}^-]_t = (3.7 \pm 0.1) \text{ mol/L}$ 为背景, 在乙醇胺总浓度为 $2.5 \sim 5.5 \text{ mol/L}$ 的范围内考察了不同乙醇胺浓度对蚀刻速度的影响如图4所示。

由图4可见, 当乙醇胺总浓度较低时, 溶液的蚀刻速率随其浓度的增大明显上升, 因为乙醇胺总浓度越高, 则游离乙醇胺的浓度越大, 而游离乙醇胺决定了可生成铜络合物的多少; 乙醇胺浓度接近 4.5 mol/L 时增长变慢, 而当乙醇胺浓度超过 5 mol/L 时出现轻微负增长, 其原因与2.1和2.3相同, 合适的乙醇胺操作浓度为 $4.5 \sim 5 \text{ mol/L}$ 。

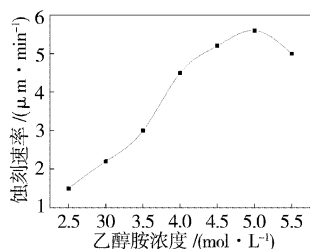


图4 乙醇胺浓度对蚀刻速率的影响

Figure 4 The effect of ethanolamine concentration on the etching rate

2.5 温度对蚀刻速率的影响

以 $[\text{Cu}(\text{II})] = (85 \pm 2) \text{ g/L}$, $[\text{Cl}^-]_t = (3.7 \pm 0.1) \text{ mol/L}$, 在乙醇胺浓度 $[\text{EA}]_t = (4.7 \pm 0.1) \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 9 \pm 0.1$ 为背景, 考察了不同溶液温度对蚀刻速度的影响如图5所示。

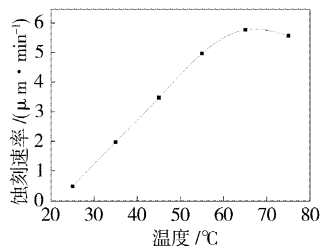


图5 温度对蚀刻速率的影响

Figure 5 The effect of temperature on the etching rate

根据范特霍夫规则可知: 蚀刻速率必随着温度的升高而明显加快, 但由于蚀刻过程是一个表面反应过程, 受表面传质控制, 因此温度升到一定时, 增速即不甚明显。从副反应(4)知, 温度过高时易使反应(1)形成的中间态亚铜产物分解为氯化亚铜, 阻碍溶铜反应的进行, 对氨蚀刻体系尤其如此; 比较氨、乙醇胺的挥发性和它们与铜形成的络合物 $\lg \beta$ 值可知, 氨蚀刻体系

的耐高温性远低于乙醇胺体系, 但综合考虑到蚀刻液对抗蚀层的破坏性和蚀刻设备(常为PVC或PP材质)的耐热性能, 将温度选择在 $55 \sim 65^\circ\text{C}$ 的范围内。

2.6 添加剂对蚀刻速率的影响

固定氯离子浓度为 $[\text{Cl}^-]_t = 3.5 \sim 4.0 \text{ mol/L}$, 总乙醇胺浓度为 $[\text{EA}]_t = 4.5 \sim 5 \text{ mol/L}$, 铜浓度 $[\text{Cu}(\text{II})] = (85 \pm 2) \text{ g/L}$, 温度 $\theta = (60 \pm 1)^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8.5 \sim 9$, 考察了蚀刻加速剂 N-甲基-2-巯基咪唑的最佳工作浓度范围如图6所示。

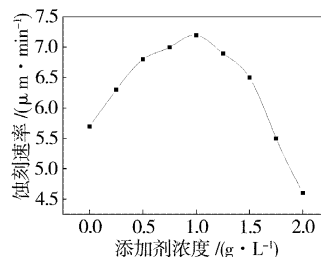


图6 添加剂适宜工作浓度的选择

Figure 6 The effect of the additive concentration on the etching rate

从图6可见, N-甲基-2-巯基咪唑是一种十分有效的蚀刻加速剂, 它可以将蚀刻速率提高25%以上; 但它有一个最佳工作浓度范围即 $0.5 \sim 1.5 \text{ g/L}$, 低于或高于此浓度范围时, 蚀刻速率会明显下降, 尤其是当其浓度太高 (1.75 g/L) 时, 蚀刻速率会低于空白值即成为减速剂; 这也是所有巯基添加剂的共性, 因为巯基化合物易与蚀刻过程中的过渡态亚铜离子形成中间产物, 当其浓度较低时会通过稳定亚铜离子以促进铜的溶解, 但当其浓度较高时则在铜面形成致密的沉淀膜而抑制铜的溶解。

2.7 新型碱性蚀刻液蚀刻性能指标

采用动态喷淋蚀刻法对新型碱性蚀刻液的蚀刻指标(侧蚀因子, 蚀刻容量, 蚀刻速度)进行了检测, 并与外样进行了比较, 结果如表1所示(蚀刻指标为2种蚀刻液分别经过50次循环再生后的平均值)。

表1 新型蚀刻液与氨类蚀刻液的蚀刻指标对比

Table 1 Etching index comparison of different etchers

蚀刻液类型	乙醇胺	氨
主成分浓度 $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{Cl}^-]_t 3.5 \sim 4.0$, $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]_t 4.5 \sim 5$	$[\text{Cl}^-]_t 4.5 \sim 5.0$, $[\text{NH}_3]_t 6.5 \sim 8$
操作条件:	$\theta = 55 \sim 60^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8.5 \sim 9$	$\theta = 45 \sim 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7.8 \sim 8.5$
侧蚀因子	2.8	2.6
蚀刻速率/ $(\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	20.5	20.8
蚀刻容量/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	95.6	136.2

由于新型碱性蚀刻液是为循环再生型蚀刻液体系研究开发的, 所以蚀刻容量的大小并不重要。表1的性能测试数据说明新型碱性蚀刻液已达到当前氨-氯化铵体系的技术水平, 尤其是对PCB品质影响最关键的侧蚀因子更大, 可完全替代氨挥发污染严重的传统碱性蚀刻液。

3 结 论

1) 采用静态吊片蚀刻法对新型乙醇胺碱性蚀铜液的适宜操作条件进行了研究, 所得结论如下: 1) 新型乙醇胺碱性蚀铜液的配方组成为: 85 ~ 95g/L 铜离子, 3.5 ~ 4.5mol/L 氯离子, 4.5 ~ 5mol/L 乙醇胺, 0.5 ~ 1.5g/L 的添加剂 N-甲基-2-巯基咪唑; 2) 新型乙醇胺碱性蚀铜液的最佳操作条件为: 蚀刻液的 pH 为 8.5 ~ 9.0, 蚀刻温度 55 ~ 60℃。

2) 采用动态喷淋蚀刻法对新型乙醇胺碱性蚀铜液及其循环使用的蚀刻效果进行了研究, 并与传统的氨性蚀铜液进行了对比, 所得结论如下: 新型乙醇胺碱性蚀铜液的蚀刻速率达到 20μm/min, 与传统氨类蚀刻液的蚀刻速率指标相当, 其侧蚀因子达到 2.8, 优于氨类蚀刻液, 具有良好的工业应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] Meier, Kurt. Method for producing etched circuits [P]. US Pat: 6653055, 2003-11-25
- [2] Kehl, Ralf. Process for working up ammoniacal metal solutions [P]. US Pat.: 6045763, 2000-04-04
- [3] Seki, Hitoshi. Etching reagent and method for manufacturing electronic device [P]. US Pat: 7229569, 2007-06-12
- [4] David M A. Increasing utilization efficiency of ferric chloride etcher in industrial photochemical machine [J]. J. Environ. Monit, 1998, (1): 103-108
- [5] Culpovich, Philip. Automatic etcher regeneration system with highly accurate sensor for monitoring etcher composition [P]. US Pat:

(上接第 18 页)

3 结 论

采用磁控反应溅射法制备了 AlN 薄膜。AlN 薄膜折射率为 2.0 ~ 2.4, 在 200 ~ 300nm 远紫外光范围内具有强烈的吸收; 在 400 ~ 760nm 波长范围内, 薄膜的透过率都在 88% 以上。红外吸收光谱中, 在 677cm⁻¹ 处存在 1 个强烈的吸收峰, 说明薄膜中已经形成了 AlN。

[参 考 文 献]

- [1] 王浩敏, 林更琪, 李震, 等. TiN 及 AlN 薄膜的制备和光学性能研究 [J]. 材料、结构及工艺, 2002, 23(4): 267-269
- [2] 杨克涛, 陈光辉. AlN 薄膜的研究进展 [J]. 山东陶瓷, 2005, 28(1): 17-20
- [3] 刘思用, 林立, 杨武保, 等. AlN 薄膜的离子反应镀工艺优化及分析 [J]. 表面技术, 2007, 36(3): 37-39
- [4] 乔保卫, 刘正堂, 李阳平, 等. 工艺参数对磁控反应溅射 AlN 薄膜沉积速率的影响 [J]. 西北工业大学学报, 2004, 22(2): 260-263
- [5] Igor V Svadkovski. Optical and mechanical properties of AlN thin films

6551521, 2003-06-16

- [6] Donald G B. Cupric chloride regeneration [J]. The Journal of Photo Chemical Machining Institute, 1991, (4): 15-17
- [7] David M A. The potential of oxygen for regeneration of spent ferric chloride etcher solutions [J]. The Journal of Photo Chemical Machining Institute, 1995, (6): 3-6
- [8] 李珍. 精细导线 PCB 图像转移研究 [J]. 印制电路信息, 2003, (7): 32-35
- [9] 叶瑾亮, 李伟浩. 碱性蚀刻盐的研制 [J]. 广东化工, 2002, (4): 2-4
- [10] 张杭贤. 碱性蚀刻的过程控制 [J]. 印制电路信息, 2005, (6): 43-46
- [11] 蔡坚, 马莒生. 蚀刻液中影响 Cu 蚀刻速度的因素研究 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(S1): 61-65
- [12] 吴伟明. 绿色缓蚀剂氨基酸在抑制金属腐蚀方面的应用 [J]. 表面技术, 2006, (6): 51-52
- [13] 寿莎. 蘸水笔蚀刻技术 (DPN) 影响因素分析 [J]. 表面技术, 2007, 35(2): 6-8
- [14] 李德良. 从含铜废液中分离铜的方法及其设备 [P]. 中国专利: CN0315367, 2003-08-25
- [15] Li D L. Selective separation of copper by membrane-electro-winning and the recycling of copper etchers [J]. J. Central South Uni., 2005, (S): 235-238
- [16] 李德良. 以溶剂萃取技术从 PCB 蚀铜液中回收铜的方法 [P]. 中国专利: CN101008052, 2006-11-07
- [17] 程能林. 溶剂手册 [M]. 3. 北京: 化学工业出版社, 2002. 906-907
- [18] 梁芳珍. 水杨醛缩乙醇胺 Cu(II) 配合物的合成和晶体结构 [J]. 无机化学学报, 2006, (1): 115-118
- [19] 尹业高, 李丹, 吴涛. Schiff 碱 Cu(II) 配合物的结构、光谱及电化学性质 [J]. 化学学报, 2002, 60(11): 2011-2016

deposited by reactive magnetron sputtering [J]. Journal of Xi'an Institute of Technology, 2006, 26(3): 237-241

- [6] 于毅, 赵宏锦, 高占友, 等. 直流磁控反应溅射制备硅基 AlN 薄膜 [J]. 压电与声光, 2005, 27(1): 55-58
- [7] 董浩, 黎明锴, 刘传胜, 等. 中频脉冲磁控溅射制备氮化铝薄膜 [J]. 武汉大学学报 (理学版), 2002, 48(3): 340-341

专利名称: 同时对物体进行涂层和成型的方法与装置

专利申请号: 02815425.8 公开号: CN1538883

申请日: 2002-08-07 公开日: 2004-10-20

申请人: 德国肖特·格拉斯公司

本发明涉及一种用于同时对物体进行涂层和成型的方法和装置, 其包括下列步骤: 将用于成型一成型物体的模具的两个半模组装在一起并使之贴合; 将一种注射材料注入到半模中, 以便形成一成型物体; 将成型物体抽成真空; 将一种气体通入到成型物体中; 在成型物体中引发等离子体, 以便在成型物体的内面上沉积一个涂层; 在结束涂层以后, 将所述半模相互分开, 以便放出成型物体。