

## 研究蚀刻液稳定性的一种方法

傅玉婷, 巴俊洲, 蒋亚雄, 颜飞雪

(中国船舶重工集团公司第七一八研究所, 邯郸 056027)

**[摘要]** 为了得到更好的蚀刻效果, 有必要研究蚀刻液的稳定性, 因而研究方法显得尤为重要。研究了 3 组各成分含量不同的蚀刻液的稳定性, 通过原子发射光谱法测得蚀刻液中  $\text{Ni}^{2+}$  浓度, 并间接计算出腐蚀量, 对比考察了根据蚀刻速率-腐蚀量的关系和蚀刻速率-时间的关系研究蚀刻液稳定性这 2 种方法。实验结果证明: 根据蚀刻速率-腐蚀量的关系研究蚀刻液的稳定性具有可行性, 且更具优越性; 同时, 3 种蚀刻液中, 1B42 稳定性最好, 且该蚀刻液的最大金属腐蚀量为 3 g/L。

**[关键词]** 化学蚀刻; 蚀刻液; 稳定性

**[中图分类号]** TG176; TN305.7

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)01-0091-02

## A Method of Studying the Stability of Etching Solution

FU Yu-ting, BA Jun-zhou, JIANG Ya-xiong, YAN Fei-xue

(The 718th Research Institute of CSIC, Handan 056027, China)

**[Abstract]** In order to improve the effect of etching, it needed to study the stability of etching solution, and its method of studying was more important. Obtained the concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  by ICP-AES, then obtained the weight of etched metal, studied the stability of three types of solution with different concentration, found the relations between etching rate and etched weight, as well as etching rate and etching time, then compared the both of them. It shows that the relations between etching rate and etched weight had superiority and is viable for evaluating the stability of etching solution. Meanwhile, the stability of 1B42 is the best, and the solution's maximum of etched metal is more than 3 g/L.

**[Key words]** Chemic etching; Etching solution; Stability

化学蚀刻以其操作简单、成本低、加工周期短等优点, 在加工领域得到了广泛的应用。近几年来, 化学蚀刻为航空航天、船舶等行业的精密零件加工解决了很多难题, 如加工码盘等<sup>[1]</sup>。因此, 人们对化学蚀刻工艺的研究越来越多。蚀刻液的性能是影响蚀刻加工效果的决定因素之一, 其主要考核指标为腐蚀速率和稳定性, 其中, 稳定性是指蚀刻液在蚀刻过程中能保持腐蚀速率在一定范围内的性能, 它最终将影响产品蚀刻效果的一致性<sup>[2]</sup>, 所以对蚀刻液稳定性的分析是非常重要的。但是, 目前对蚀刻液稳定性的研究很少。本文采用王水型蚀刻体系, 以高 Ni 不锈钢为蚀刻材料, 确定了一种研究蚀刻液的稳定性的方法。

## 1 实验

### 1.1 实验原理与方法

现有文献考察蚀刻液的稳定性一般是建立蚀刻速

率与时间的关系, 但由于样品的表面积大小与蚀刻速率相互影响, 因此在蚀刻过程中, 不同蚀刻液中蚀刻相同时间的工件表面积不同, 其蚀刻速率不仅受蚀刻液的影响, 还会受到表面积大小的影响, 所以, 在同一个时间点上比较不同蚀刻液的蚀刻速率具有一定的误差, 蚀刻速率-时间的关系不能够客观地反映蚀刻液的稳定性。

在蚀刻过程中, 氧化物浓度降低, 氧化产物离子 (如  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等) 浓度增加是影响蚀刻液蚀刻能力的本质因素<sup>[3]</sup>。其他外界条件相同的情况下, 同一种蚀刻液中氧化物离子浓度一定时, 其蚀刻速率是一定的。所以, 建立蚀刻速率-腐蚀量的关系可以考察蚀刻液的稳定性, 不同蚀刻液之间也具有可比性。

由于间歇称重法对蚀刻腐蚀过程有干扰作用, 所以本实验中首先测出蚀刻液中  $\text{Ni}^{2+}$  含量与腐蚀量的标准关系曲线, 得到关系式; 再定时抽样, 用原子发射光谱检测蚀刻液中  $\text{Ni}^{2+}$  含量, 通过关系式间接得到某

时刻金属的腐蚀量。

## 1.2 实验步骤

### 1.2.1 蚀刻液的选取

以高 Ni 不锈钢(1Cr18Ni9Ti)为蚀刻材料,采用正交实验法确定 3 组腐蚀速率适中的王水型蚀刻液,具体成分及蚀刻速率见表 1。

表 1 不同蚀刻液及蚀刻速率

Tab.1 Different etching solutions and its concentration

编号	成分			10min 平均 蚀刻速率 $/(μ\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$
	FeCl <sub>3</sub> $/(g \cdot L^{-1})$	HCl $/(mL \cdot L^{-1})$	HNO <sub>3</sub> $/(mL \cdot L^{-1})$	
1B41	360	75	200	55.78
1B42	300	100	200	55.13
1B43	360	100	150	55.19

### 1.2.2 腐蚀量 $m$ 与 Ni<sup>2+</sup> 浓度变化关系的确定

将相同的不锈钢样品分别放入 4 个装有相同体积同种蚀刻液的烧杯中,设定搅拌速率为 400 r/min,浸泡时间分别为 15 min,30 min,45 min,60 min。反应时间一到,取出不锈钢样品称量,得出样品的腐蚀量,同时采用原子发射光谱测量反应后该蚀刻液中的 Ni<sup>2+</sup> 浓度,作腐蚀量  $m$  与 Ni<sup>2+</sup> 浓度的关系曲线,并对曲线进行拟合,得到该种蚀刻液中腐蚀量  $m$  与 Ni<sup>2+</sup> 浓度的对应关系式。

### 1.2.3 稳定性实验

按照 1B41,1B42,1B43 3 种配方配制 1L 蚀刻液进行实验,设定搅拌速率为 400 r/min,每隔 4 min 抽取 1 mL 蚀刻液,尽量保证每次抽取的位置相同且靠近不锈钢材料,试验时间为 1 h。采用原子发射光谱仪测得不同时刻蚀刻液中 Ni<sup>2+</sup> 的浓度,并通过腐蚀量  $m$  与 Ni<sup>2+</sup> 浓度的关系式换算得到该时刻样品的腐蚀量  $m$ ,作腐蚀量  $m$  与时间  $t$  的关系曲线。从  $m-t$  关系图中,通过拟合求导可得到任意时间点  $t$  或任意腐蚀量  $m$  对应的蚀刻速率  $v = dm/dt$ ,最终得到  $v$  随时间  $t$  变化的关系曲线和  $v$  随腐蚀量  $m$  变化的关系曲线,将 2 种曲线结果进行对比,选出合适的蚀刻液的稳定性分析方法。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 腐蚀量 $m$ 与 Ni<sup>2+</sup> 浓度关系式的确定

通过实验,得出样品腐蚀量  $m$  与蚀刻液中 Ni<sup>2+</sup> 浓度  $C_{Ni^{2+}}$  的关系曲线。图 1 为采用 1B41 蚀刻液所得的关系曲线,从图 1 可看出,两者大致呈直线关系,拟合图 1 可得到关系式:

$$m = 1.146 \times C_{Ni^{2+}} - 0.030 \quad (1)$$

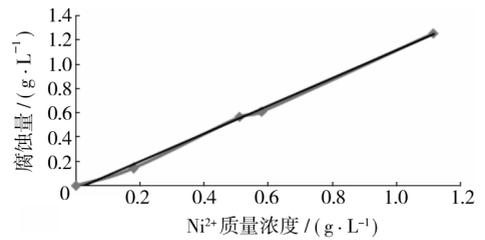


图 1 腐蚀量与 Ni<sup>2+</sup> 浓度的关系

Fig.1 Relation between etched weight and concentration of Ni<sup>2+</sup>

用同种方法得到 1B42,1B43 两种蚀刻液的关系式分别为: $m = 1.056C_{Ni^{2+}} - 0.018$ , $m = 1.162C_{Ni^{2+}} - 0.053$ 。

### 2.2 稳定曲线的建立

根据 1.2.3 中的方法得到 3 种蚀刻液中  $m$  与时间  $t$ 、蚀刻速率  $v$  与时间  $t$ 、蚀刻速率  $v$  与腐蚀量  $m$  的关系曲线,分别见图 2、图 3、图 4。

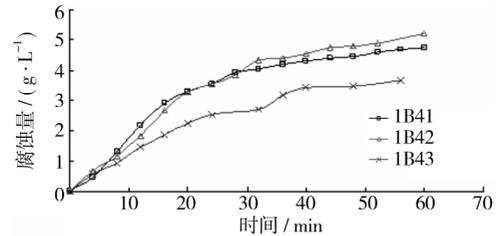


图 2 时间与腐蚀量的关系

Fig.2 Influence of temperature on etched weight

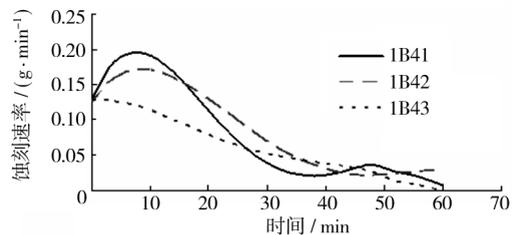


图 3 时间与蚀刻速率的关系

Fig.3 Influence of time on etching rate

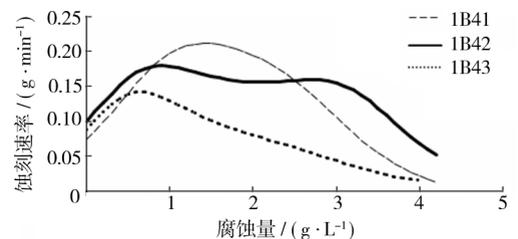


图 4 腐蚀量与蚀刻速率的关系

Fig.4 Influence of etched weight on etching rate

图 3 中,3 种蚀刻液蚀刻速率随时间的变化均未出现明显的稳定区,3 条曲线无法进行对比;而图 4 中则出现了明显的稳定区域,可对 3 种蚀刻液的稳定性进行对比。从图 4 中可以看出,1B41 最高蚀刻速率高

(下转第 96 页)

得的镀层厚度随 3 种因素取值的增加近似呈线性降低,表明电源设计为额定电压 12 V 可以得到理想的输出性能。

### 3.2.2 效率指标分析

图 6 为在恒电流模式下,电源工作效率的分析结果。可见,在恒电流密度模式下的电源,无论加工时间的取值怎么变化,都有稳定的工作效率。由于在电镀时,不同规格的工件获得理想镀层厚度所需的电镀时间是不同的,因此稳定的工作效率对不同规格的工件电镀不同时间的情况是有利的,表明恒电流密度模式下的电源的输出特性对工件形状的适应性广。在恒电流密度模式下,电源要保证镀槽内的电流基本均衡,随工件质量的变化,电源效率在某值上下波动,变化不大。从图 6 还可以看出,在该控制模式下,电源在 11~12 V 之间时有比较高的工作效率。

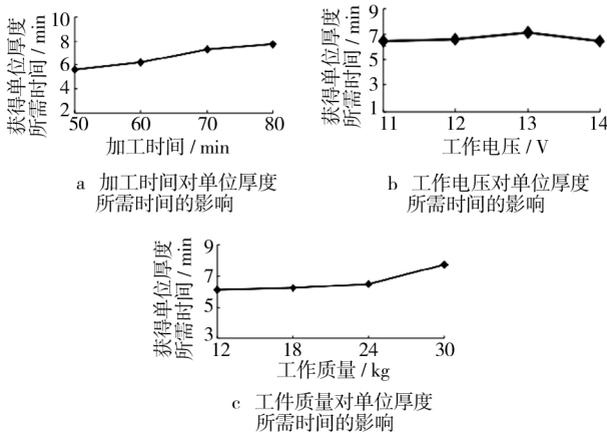


图 6 获得单位镀层所需时间随因素变化

Fig. 6 Time needed for unit coating with factor change

(上接第 92 页)

达 0.25 g/min,但是其整体速率不稳,呈一条抛物线,稳定性效果不好;1B43 最高蚀刻速率不高,低于 0.2 g/min,且速率不稳定(在失重为 1 g/L 时,速率就呈下降趋势);1B42 的稳定性效果最理想,最高速率也可达到 0.2 g/min,而且速率稳定平台区比较长,直到腐蚀量为 3 g/L 才呈现下降趋势。图 4 上还可看出,1B42 蚀刻液对 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的最大金属腐蚀量为 3 g/L,可以作为生产中何时更换或再生蚀刻液的一个判断指标。

## 3 结论

1) 根据蚀刻速率-腐蚀量的关系研究蚀刻液的稳定性具有操作简单、可靠性好的优点,适用于实验室操作。

## 4 结论

1) 实验数据表明,采用恒电流密度控制模式的电镀工艺过程控制系统在额定输出范围内具有较低的单位厚度能耗和较高的效率,工艺质量优良且对不同规格的电镀工件具有广泛的适应性。

2) 可根据工艺需求扩展系统功能,增加镀液温度、镀层厚度、应力等相关参数的在线监测,实现对多台电镀电源的协同控制。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 方战强,任官平. 能源审计原理与实施方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [2] 杨国清. 精密电镀电流的检测与数据换算[J]. 电工技术学报, 1999, 14(2): 69-72.
- [3] 向荣. 21 世纪我国电镀设备面临的挑战与对策[J]. 电镀与精饰, 1999, 21(5): 1-2.
- [4] 杜贵平. 高频开关电镀电源及其关键问题探讨[J]. 新技术新工艺, 2005, (6): 68-70.
- [5] 邱安生. 电镀层质量参数在线测量技术研究[J]. 电镀与环保, 1998, 18(2): 29-32.
- [6] 邱安生. 电镀电流参数在线测量[J]. 电镀与环保, 2007, 27(1): 32-36.

2) 在 3 种蚀刻速率适中的蚀刻液中筛选出了稳定性最好的蚀刻液 1B42, 可以将其作为后续实验的依据, 该蚀刻液的最大金属腐蚀量为 3 g/L。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 周翠花, 李代学. 光蚀刻不锈钢码盘制作中存在的问题及解决办法[J]. 光电工程, 2002, 29(2): 42-44.
- [2] Dale L Hook, Thomas J Engler. High energy DF chemical laser gain generator and related method for its fabrication[P]. United States Patent: US 6 813 304 B2, 2003-07-24.
- [3] 田波. 微带蚀刻工艺影响因素探讨[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 50-51.