

一种新型单过硫酸氢钾/磷酸微蚀体系在 PCB 微蚀中的应用

伊洪坤¹, 王维仁²

(1. 东莞市富默克化工有限公司, 东莞 523000; 2. 东莞市仁吉电子材料有限公司, 东莞 523000)

[摘 要] 介绍了一种新型微蚀刻体系,其组分主要包括单过硫酸氢钾复合物、磷酸及稳定剂等,研究了温度、组分用量、铜含量等因素对蚀刻的影响。结果表明:温度对该蚀刻体系的影响较大,以 37~43℃ 范围为宜;磷酸在稳定剂的存在下可维持槽液 pH 值稳定,提高处理效果,其用量为 1.6%~2% 时有利于蚀刻;单过硫酸氢钾复合物在 50~100 g/L 为宜,通过控制其用量可获得所需的蚀刻量;铜含量对蚀刻速率影响较大,当铜含量上升时,需不断添加微蚀液以维持一定蚀刻量。与传统蚀刻体系相比,该微蚀刻体系具有蚀刻量低、更容易控制、药液更稳定等特点,能更好地满足 PCB 蚀刻的要求。

[关键词] 单过硫酸氢钾;磷酸;稳定剂;微蚀刻

[中图分类号] TG176

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0075-03

Study on the Application of New Potassium Monopersulfate and Phosphoric Acid Microetchant in PCB Industry

YI Hong-kun¹, WANG Wei-ren²

(1. Formochem Applied Material Co., Ltd., Dongguan, 523000 China;

2. Dongguan Renji Material Co., Ltd., Dongguan, 523000 China)

[Abstract] An advanced etching agent that contains Potassium Monopersulfate, phosphoric acid and stabilizing agent is introduced in this paper and the effect factors such as the temperature, concentration, copper content were studied during the etching process. The result indicates that the effect of the temperature on etching rate is great, and the optimum temperature is between 37℃~43℃, not too high or too low; the phosphoric acid between 1.6% to 2% is more helpful for etching and stabilized the pH value, improved the effect of the treatment in the presence of the stabilizers; PPS content between 50~100 g/L is appropriate and flexible to control the etching rate; with the increase of copper content, more microetch solution must be continually added in order to maintain the required etching rate due to its great impact. This etching system is more controllable etching rate and more stable than traditional H₂SO₄/H₂O₂, SPS/H₂SO₄ and Potassium Monopersulfate-sulfuric acid etching system to meet the request of increased roughness and low etching rate.

[Key words] potassium monopersulfates; phosphoric acid; stabilizing agent; micro-etching

随着集成电路的快速发展,线路板层数逐渐增多,而厚度要求越来越薄,这就对金属的表面处理提出了更高的要求。蚀刻是印刷电路(PCB)板加工过程中的一个重要部分,适当的微蚀刻可以增加板面粗糙度,提高粘接力,延长 PCB 板的使用寿命。常见的微蚀体系有过硫酸铵/硫酸(或磷酸)^[1]、过硫酸钠/硫酸^[2]、过硫酸钾(或双氧水)/硫酸^[3-7]、酸性和碱性氯化铜、硝酸/硝酸盐^[8]等。过硫酸铵/硫酸(或磷酸)、过硫酸钠(或过硫酸钾)/硫酸体系存在稳定性差、催化剂毒性大、槽液寿命短、蚀刻量过大等问题;双氧水/硫酸体系

中,双氧水的热稳定性差,易分解,且稳定剂价格昂贵,生产成本较高;氯化铜蚀刻体系具有蚀刻速率稳定、蚀刻均匀、易再生、生产成本低等优点,但由于“水池”效应,易生成含亚铜的铜络离子,无法避免侧蚀;硝酸/硝酸盐体系在反应过程中会产生红棕色气体,对环境污染很大,不适于生产。文中介绍了一种新型微蚀体系——单过硫酸氢钾复合物/磷酸/稳定剂,该体系具有蚀刻量稳定可控、药液寿命长等特点,并考察了温度、单过硫酸氢钾浓度、磷酸浓度、铜含量及稳定剂浓度等对蚀刻速率的影响。

[收稿日期] 2012-09-13; **[修回日期]** 2012-10-16

[作者简介] 伊洪坤(1983—),女,吉林人,硕士,研发工程师,主要从事 PCB 特用化学品研究开发。

1 蚀刻速率的测定

配制微蚀液(所用原料硫酸氢钾复合物、磷酸、磷酸氢二钾均为分析纯),将微蚀液加热至一定温度,保持恒温搅拌状态。微蚀刻基体为 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的铜片,清洗后吹干表面水分,于室内自然干燥 5 min ,再将其直立在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱内干燥 15 min ,然后取出放在密封的干燥器内,于硅胶上方冷却 30 min 。将铜片放入微蚀液中浸泡 1 min ,通过失重法测定蚀刻速率,即浸泡前称取质量 m_1 ,浸泡后取出并迅速清洗干净,用与浸泡前相同的干燥方法进行干燥,称取质量 m_2 ,蚀刻速率 $v(\mu\text{m/s})$ 按下式计算:

$$v = \frac{m_1 - m_2}{S \times t \times \rho} \times 753$$

式中: $m_1 - m_2$ 为被蚀刻掉的铜箔质量(g); S 为铜板面积, m^2 ; t 为时间, s ; ρ 为铜密度, g/cm^3 ; 753 为系数。

2 工艺条件对蚀刻速率的影响

2.1 温度的影响

按单过硫酸氢钾质量浓度为 70 g/L ,磷酸用量为 1.5% (体积分数,后同),稳定剂质量浓度为 17 g/L 配制微蚀液,分别考察不同温度下的蚀刻速率,结果如图 1 所示。图 1 中,蚀刻速率随温度的升高先逐渐上升,当温度超过 $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,蚀刻速率趋于平缓。这可能是因为单过硫酸氢钾在此时开始分解,导致蚀刻速率不再上升,而且分解物的溶解度较低,会形成颗粒悬浮于药液中,甚至残留于板面。可见,温度是影响蚀刻速率的一个重要因素,所以根据不同的蚀刻要求选择合适的蚀刻温度至关重要,温度太高或太低都不利于蚀刻,以 $37 \sim 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间为宜。

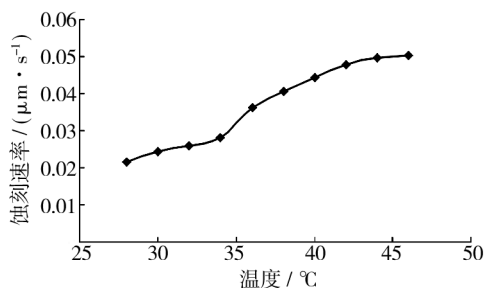


图 1 温度对蚀刻速率的影响

Fig. 1 Effects of Temperature on etching rate

2.2 磷酸用量的影响

磷酸为蚀刻体系提供酸性环境,参与了蚀刻反应:
 $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KHSO}_5 + 3\text{Cu} = \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{KHSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

按单过硫酸氢钾质量浓度为 70 g/L ,稳定剂质量浓度为 17 g/L ,改变磷酸用量配制微蚀液,在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行微蚀刻,图 2 为磷酸用量对蚀刻速率的影响。从图 2 可以看出,随着磷酸用量的增加,蚀刻速率总体呈上升趋势,在用量为 $1.6\% \sim 2\%$ 的范围内,蚀刻速率上升较快,磷酸用量为 $1.2\% \sim 1.6\%$ 及 2% 以上时,蚀刻速率基本不变。这主要源于稳定剂对微蚀液蚀刻速率的缓冲作用,当磷酸用量在 $1.2\% \sim 1.6\%$ 范围内时,稳定剂有效控制了微蚀液的酸度值,使酸度的变化有一个缓冲范围,有效地抑制了反应的发生,也正是因为磷酸和稳定剂的这种反应机理,蚀刻速率非常稳定,不会出现急剧的变化。因此根据蚀刻要求,可以通过调节磷酸用量使槽液更稳定。

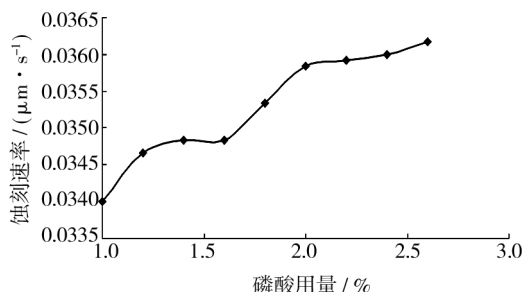


图 2 磷酸用量对蚀刻速率的影响

Fig. 2 Effects of H_3PO_4 concentration on etching rate

2.3 稳定剂用量的影响

按磷酸用量为 1.5% ,单过硫酸氢钾质量浓度为 70 g/L ,改变稳定剂用量配制微蚀液,在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行微蚀刻,研究稳定剂用量对蚀刻速率的影响。从图 3 可以看出,当稳定剂质量浓度在 $17 \sim 26\text{ g/L}$ 范围内时,蚀刻速率相对稳定。这是由于稳定剂中含有 HPO_4^{2-} ,在酸性环境中参与如式(1)和(2)的反应,当微蚀液酸性增强时,会促进反应向正方向进行,导致蚀刻速率加快;当微蚀液酸性变弱时,反应向逆方向进行,使得蚀刻速率下降。稳定剂可以在很大范围内缓冲溶液的 pH 值,使溶液保持氧化剂发挥作用所需的最佳酸度值,有利于控制稳定的蚀刻量;此外,稳定剂的存在还

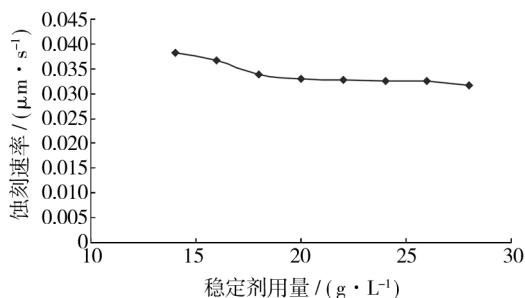
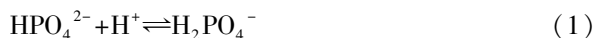


图 3 稳定剂用量对蚀刻速率的影响

Fig. 3 Effects of Stabilizer concentration on etching rate

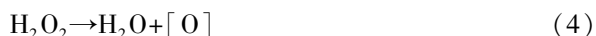
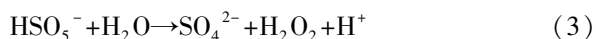
可以使微蚀液的添加量大大减少,延长槽液寿命,降低人力、物力,节省生产成本。



2.4 单过硫酸氢钾复合物用量的影响

按磷酸用量为 1.5%,改变单过硫酸氢钾质量浓度配制微蚀液,在 37 °C 进行微蚀刻,研究单过硫酸氢钾用量对蚀刻速率的影响。

对铜的蚀刻是基于氧化-还原反应进行的,单过硫酸氢钾复合物在微蚀液中发生如下反应:



因此水解后的产物氧化性很强,可使铜氧化为硫酸铜:



随着单过硫酸氢钾复合物活性氧含量的增加,蚀刻体系的有效成分增多,因此蚀刻速率随之升高。图 4 表明,单过硫酸氢钾质量浓度在 80 g/L 以下时,随着用量的增加,蚀刻速率呈线性上升,上升较快;单过硫酸氢钾质量浓度超过 80 g/L 时,蚀刻速率趋于稳定,在 0.041 ~ 0.043 $\mu\text{m}/\text{s}$ 范围内。在 PCB 微蚀刻中,单过硫酸氢钾复合物通常的用量范围为 50 ~ 100 g/L。

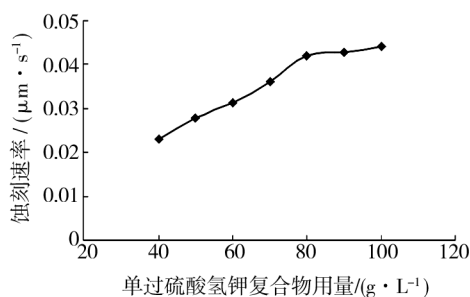


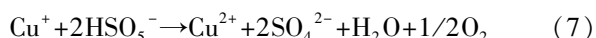
图 4 单过硫酸氢钾复合物用量对蚀刻速率的影响

Fig. 4 Effects of potassium monopersulfate compound concentration on etching rate

2.5 铜含量的影响

按磷酸用量为 1.5%,单过硫酸氢钾质量浓度为 70 g/L 配制微蚀液,在 37 °C 进行微蚀刻,研究铜含量对蚀刻速率的影响。

理论上讲,铜在微蚀液中发生如下反应:



一般而言,随着铜含量的增加, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的氧化还原电位也逐渐上升,反应(6)的速率会加快,导致铜的蚀刻速率上升;同时, Cu^{2+} 是反应产物,其浓度的增加会阻碍反应的进行,使得正反应减慢,逆反应加快。但图 5 中,蚀刻速率随着铜含量的增加先逐渐下降,当铜

含量达到 10 g/L 时,蚀刻速率非常低,此时单过硫酸氢钾中的有效成分已被消耗掉绝大部分。实验中并未出现铜含量上升,蚀刻量增加的现象,可能是由于反应(7)较慢,阻碍了正反应的进行。若添加单过硫酸氢钾将蚀刻速率提高到初始微蚀液的水平,从图 5 可以看出,蚀刻速率下降得更快。这是由于槽液中铜含量提高,在一定程度上抑制了正反应的发生,铜含量越高,要维持一定蚀刻量所需添加的单过硫酸氢钾就会越多,当铜含量达到 20 g/L 左右时,继续添加单过硫酸氢钾,蚀刻速率也达不到要求,此时就需更换槽液。可见,铜含量对槽液寿命的影响很大。

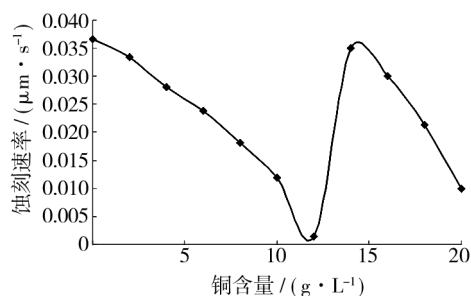


图 5 铜含量对蚀刻速率的影响

Fig. 5 Effects of Cu^{2+} concentration on etching rate

2.6 蚀刻效果验证

图 6 为铜片经该单过硫酸氢钾/磷酸体系蚀刻后的表面形态,可以看出铜面光滑、连续、不粗糙,蚀刻效果非常好,并且通过调整微蚀液的浓度,可以满足不同蚀刻量的要求,从而获得具有一定表面粗糙度且均一、连续的蚀刻表面。

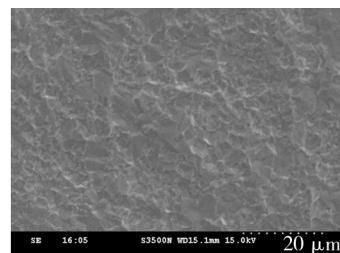


图 6 单过硫酸氢钾/磷酸体系蚀刻后的铜面 SEM 形貌

Fig. 6 SEM etched by potassium monopersulfate compound/ H_3PO_4 system

3 结语

以上研究表明,与传统微蚀体系相比,单过硫酸氢钾/磷酸微蚀体系具有蚀刻速率更均一、可控、化学性质稳定、储藏容易、药液持久稳定、易于分析等特点,并且能获得更加均一、连续的表面效果,是适用于印刷电路板的理想蚀刻体系。

(下转第 127 页)

此外,硝酸预浸还对氧化膜起到了扩孔的作用,使得氧化膜在随后磷铬酸浸泡中的有效溶解面积增大。硝酸预浸对氧化膜的溶解和扩孔作用,使得硝酸预浸磷铬酸法测得的质量损失率均大于磷铬酸法测得的质量损失率。

3 结语

在封孔质量检测中引入硝酸预浸,一方面严格了对封孔质量的要求,另一方面也使得封孔质量合格与否的鉴别与筛选更加灵敏。硝酸预浸主要是使阳极氧化膜发生溶解,并起到扩孔的作用。对于封孔质量好的试样,由于引入硝酸预浸而增加的质量损失率通常都低于 10 mg/dm^2 ;而对于封孔质量不好的试样,此质量损失率增加值则随着试样在磷铬酸浸泡中质量损失率的增加而增大。

[参 考 文 献]

[1] 韩东锐,张波,欧家才,等. 微弧氧化 6061 铝合金的腐

(上接第 77 页)

[参 考 文 献]

- [1] 叶丙睿. 以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为主蚀刻剂的印制板蚀刻液浅谈[J]. 印制电路信息, 2009(4): 34—37.
- [2] 杨焰,李德良. 过硫酸盐/硫酸体系微蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 54—55.
- [3] 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.
- [4] 林金堵,龚永林. 现代印制电路板技术[M]. 上海: 中国印

(上接第 117 页)

- [4] 李廷希,赵玉花,李善停,等. 微乳液法制备聚苯胺及其表征[J]. 胶体与聚合物, 2011, 29(4): 154—156.
- [5] 曹友桂,章于川,郑广鹏. 导电聚苯胺复合材料的研究进展[J]. 广东化工, 2012, 39(2): 84.
- [6] 王利祥,王佛松. 高性能聚苯胺自支撑膜[J]. 中国科学: B 辑, 1989(9): 897—903.
- [7] ŠEDĚNKOVÁ I, PROKEŠ J, TRCHOVÁ M, et al. Conformational Transition in Polyaniline Films—Spectroscopic and Conductivity Studies of Ageing[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(2): 428—435.
- [8] 陈灵. 聚苯胺复合导电涂层研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2006.

蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(2): 29—35.

- [2] 江冶,张春刚,史凤岭,等. 提高铝合金黑色阳极化抗腐蚀性能工艺研究[J]. 涂装与电镀, 2009(1): 24—28.
- [3] GB/T 8753. 4—2005. 铝及铝合金阳极氧化 氧化膜封孔质量的评定方法 第 4 部分: 酸处理后的染色斑点法[S].
- [4] GB/T 8753. 3—2005. 铝及铝合金阳极氧化 氧化膜封孔质量的评定方法 第 3 部分: 导纳法[S].
- [5] GB/T 8753. 1—2005. 铝及铝合金阳极氧化 氧化膜封孔质量的评定方法 第 1 部分: 无硝酸预浸的磷铬酸法[S].
- [6] GB/T 8753. 2—2005. 铝及铝合金阳极氧化 氧化膜封孔质量的评定方法 第 2 部分: 硝酸预浸的磷铬酸法[S].
- [7] 朱祖芳. 铝合金表面处理膜层性能及测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 85—99.
- [8] ISO 3210—2010. Specifies Methods of Assessing the Quality of Sealed Anodic Oxidation Coatings on Aluminium and Its Alloys by Measurement of the loss of Mass after Immersion in Phosphoric Acid/Chromic Acid Solution[S].
- [9] ISO 7599—2010. Anodizing of Aluminium and Its Alloys—General Specifications for Anodic Oxidation Coatings on Aluminium[S].

制电路板行业协会, 2001: 145—147.

- [5] 田波. 微带蚀刻工艺影响因素探讨[J]. 表面技术, 2004, 33(2): 50—51.
- [6] 麦裕良,张小春,栾安博. 印制线路板内层黑氧化前处理微蚀液的研制[J]. 电镀与涂饰, 27(1): 30—32.
- [7] 李俊,吴延庭,刘德勋. 浅谈硫酸双氧水微蚀速率[J]. 印制电路信息, 2011(8): 28—31.
- [8] 李佳,李德良,莫凌. 硝酸型酸性蚀刻液蚀刻工艺的研究[J]. 表面技术, 2010, 39(8): 87—89.

- [9] 马利,胡睿. 乳液聚合法制备聚苯胺/聚乙烯醇电致变色膜[C]//玻璃钢学会第十五届全国玻璃钢/复合材料学术年会论文集. 北京: 中国硅酸盐学会, 2003.
- [10] PALANIAPPAN S, JOHN A. Polyaniline Materials by Emulsion Polymerization Pathway[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33: 732—758.
- [11] 黄美荣,李新贵,杨海军. 高含量聚苯胺水性微乳液的制备[J]. 涂料工业, 2005, 35(3): 1—6.
- [12] 马利,陈云,刘家河,等. 微乳液法合成纳米聚苯胺的研究[J]. 包装工程, 2005, 26(1): 57—58.
- [13] 马利,何艳,田庆军,等. 电致变色聚苯胺透明薄膜[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2001, 24(2): 132—134.