

硝酸型酸性蚀刻液蚀刻工艺的研究

李佳, 李德良, 莫凌

(中南林业科技大学, 长沙 410004)

[摘要] 研究了以硝酸为主成分的酸性蚀刻液。采用静态蚀刻的实验方法,通过测定蚀刻液对印制电路板铜箔的蚀刻速率和侧蚀量,考察了几个独立因素的影响。结合正交实验得出硝酸型酸性蚀刻液的最佳组分及工艺条件为: Cu^{2+} 质量浓度为 (140 ± 10) g/L,硝酸浓度为 (2.5 ± 0.5) mol/L,温度为 (50 ± 5) °C。在该条件下,静态蚀刻速率可达到 $10 \mu\text{m}/\text{min}$,且侧蚀量小。此外,还考察了抑烟剂对蚀刻速率的影响。

[关键词] 硝酸; 硝酸铜; 蚀刻液

[中图分类号] TG176; TN405

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0087-03

Study on Nitrate Acidic Etcher

LI Jia, LI De-liang, MO Ling

(Central South University of Forest and Technology, Changsha 410004, China)

[Abstract] Acid etcher which nitric acid is the main component has been studied. Static etching method was used to investigate the influencing of several independent factors by measuring the etching rate of PCB in etching solution and undercutting level. The orthogonal test result shows that the best components and process conditions of nitrate acidic etcher are the concentration of copper ion (140 ± 10) g/L, the concentration of nitric acid (2.5 ± 0.5) mol/L, the temperature (50 ± 5) °C connecting with orthogonal experiment. In this condition, the etching rate reaches $10 \mu\text{m}/\text{min}$ for static process and undercutting level is low. Moreover, the effects of smoke suppressant on etching rates have been discussed.

[Key words] nitric acid; cupric nitrate; etcher

目前用于印制电路板(PCB)中的蚀刻液主要有 6 种类型^[1-3]:酸性氯化铜、碱性氯化铜、三氯化铁、过硫酸铵、硫酸/铬酸和硫酸/双氧水蚀刻液,它们均有一定的优点和特殊用途,其中以酸性和碱性氯化铜蚀刻液在印制电路板制造中应用最广。这类含氯离子的蚀刻体系具有蚀刻速率稳定、蚀刻均匀、易再生、生产成本低^[4-5]的主要优点,但由于“水池”效应易生成含亚铜的铜络离子而无法避免侧蚀。随着 PCB 技术的发展,线宽、线距越来越小,因此开发出侧蚀更小的蚀刻液成为必要。

理论上讲,以硝酸为基础的蚀刻液可以做到几乎没有侧蚀,达到蚀刻的线条侧壁接近垂直。迄今为止,尚未见不含氯离子的硝酸型蚀刻液的详细报道。文中拟以硝酸为蚀刻液的主成分,初步得出硝酸型酸性蚀刻液的最佳组分及工艺条件。

1 实验过程

1.1 流程^[5]

除油(洗洁精清洗)→流动水洗→去氧化膜(1%稀 HCl 浸泡 1 min)→去离子水洗→热风干燥→分析天平称重→蚀刻→擦洗干净→热风干燥→分析天平称重。

1.2 实验方法

实验材料为一定面积大小的线路板铜箔(密度为 $8.93 \text{ g}/\text{cm}^3$)。采用静态悬挂试验进行蚀刻,改变蚀刻液中 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 的浓度及蚀刻温度等,测试线路板铜箔的蚀刻速率,蚀刻时间为 3 min。

采用失重法计算蚀刻速率,计算公式如下:

$$u = \Delta m / (S \cdot 8.93 \text{ g}/\text{cm}^3 \cdot t) \times 10^{-3}$$

[收稿日期] 2010-03-31; **[修回日期]** 2010-05-18

[基金项目] 湖南省环境科学学科建设项目资助(2006180)

[作者简介] 李佳(1983—),女,湖南常德人,硕士研究生,主攻废蚀刻液的分离工艺和再生过程监测研究、蚀刻液的循环再生工艺研究和清洁生产。

式中: u 为蚀刻速率,即单位时间内蚀刻液蚀刻铜的厚度, $\mu\text{m}/\text{min}$; Δm 为蚀刻质量, mg ; S 为蚀刻面积, mm^2 ; t 为蚀刻时间, min 。

发生在抗蚀层图形下面导线侧壁的蚀刻称为侧蚀,侧蚀的程度以侧向蚀刻的宽度来表示。

2 实验结果和讨论

2.1 Cu^{2+} 浓度对蚀刻速率的影响

固定蚀刻液中硝酸浓度为 2 mol/L , 温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 蚀刻时间为 3 min 。图 1 为实验中蚀刻速率随 Cu^{2+} 浓度增大的变化趋势。

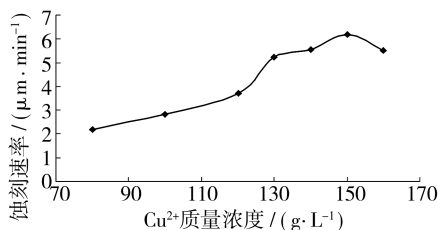


图 1 蚀刻速率随 Cu^{2+} 浓度增大的变化

Fig. 1 Trend of etching rate with Cu^{2+} concentration increasing

由图 1 可以看出,当 Cu^{2+} 质量浓度低于 150 g/L 时,蚀刻速率不断增加;当 Cu^{2+} 质量浓度超过 150 g/L 时,蚀刻速率下降。通过测定 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水和 5% 硝酸中的溶解度可知,蚀刻速率下降的原因是 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度有限。因此,硝酸体系蚀刻液中 Cu^{2+} 的质量浓度以 $130\sim 150\text{ g/L}$ 为宜。

2.2 硝酸浓度对蚀刻速率的影响

硝酸作为硝酸型酸性蚀刻液的主成分,其浓度肯定对蚀刻速率有影响,故研究了硝酸浓度的变化对蚀刻速率的影响。固定 Cu^{2+} 质量浓度为 150 g/L , 温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 蚀刻时间为 3 min 。图 2 为实验中蚀刻速率随硝酸浓度增大的变化趋势。

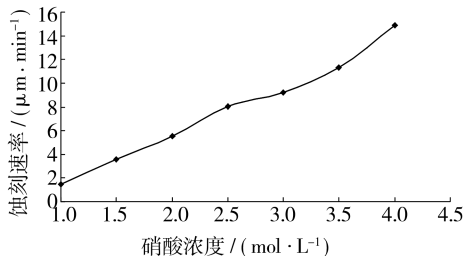


图 2 蚀刻速率随硝酸浓度增大的变化

Fig. 2 Trend of etching rate with nitrate concentration increasing

从图 2 可以看出,硝酸浓度对蚀刻速率的影响十分明显,蚀刻速率随着硝酸浓度的增大而增加。但当硝酸浓度超过 3 mol/L 时,反应过程中有红棕色刺激

性气体产生,对环境污染较大。所以,蚀刻液中硝酸浓度以 $2\sim 3\text{ mol/L}$ 为宜。

2.3 温度对蚀刻速率的影响

固定 Cu^{2+} 质量浓度为 150 g/L , 硝酸浓度为 2.5 mol/L , 蚀刻时间为 3 min 。图 3 为蚀刻速率随温度升高的变化趋势。

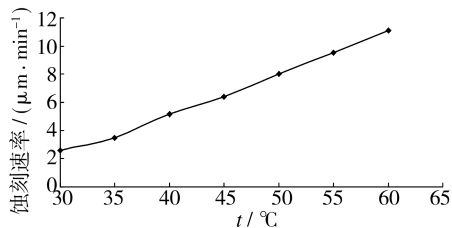


图 3 蚀刻速率随温度升高的变化

Fig. 3 Trend of etching rate with temperature increasing

从图 3 可以看出,蚀刻速率随着温度的升高而增加。温度升高,能加速溶液的流动性和降低蚀刻液的黏度,因而蚀刻速率增加,采用较高的蚀刻温度有利于提高生产效率。但是,蚀刻机箱体、管道和传送部位均为 PVC 材料制造,其软化变形温度约为 $55\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[6]; 此外,随着温度上升, HNO_3 自身分解,产生红棕色气体,既不利于成分控制,又加大了材料消耗和环境污染;加之在实际生产中,蚀刻速率并不是越快越好。综合考虑,适宜的工作温度应控制在 $45\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.4 蚀刻液组分最佳配比

通过以上实验分析可知,在硝酸型酸性蚀刻液中, Cu^{2+} 浓度、硝酸浓度和温度对蚀刻质量影响很大。针对这 3 个因素,以蚀刻速率和侧蚀量为评判依据,进行 3 因素 3 水平的正交实验,拟确定这 3 个影响因素的最佳取值。因素水平取值见表 1,实验方案及结果见表 2。

表 1 因素水平表

Tab. 1 Table of factors and levels

水平	因素		
	Cu^{2+} 质量浓度 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	硝酸浓度 /($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	温度 / $^{\circ}\text{C}$
1	120 ± 10	2 ± 0.5	45 ± 5
2	130 ± 10	2.5 ± 0.5	50 ± 5
3	140 ± 10	3 ± 0.5	55 ± 5

从表 2 的分析结果可知,对蚀刻速率和侧蚀量而言,均是硝酸浓度的影响最大,温度次之, Cu^{2+} 浓度的影响最小。综合考虑蚀刻速率越高越好,侧蚀量越少越好,该蚀刻液蚀刻工艺的最佳条件为: Cu^{2+} 质量浓度为 $(140 \pm 10)\text{ g/L}$, 硝酸浓度为 $(2.5 \pm 0.5)\text{ mol/L}$, 温度为 $(50 \pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在此工艺条件下进行 3 次验证实验,结果见表 3。

表 2 正交实验结果与分析

Tab.2 Result and analysis of orthogonal experiments

实验 编号	各因素水平值			蚀刻速率 /($\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	侧蚀量 / μm
	Cu^{2+} 质 量浓度	硝酸 浓度	温度		
1	1	1	1	3.606 8	20
2	1	2	2	10.283 7	15
3	1	3	3	6.672 3	18
4	2	1	3	4.12	20
5	2	2	2	8.408	17
6	2	3	1	7.759 4	18
7	3	1	3	6.308 3	18
8	3	2	1	5.837 1	19
9	3	3	2	9.014 6	16
$k_{\text{速}1}$	6.854	4.678	5.734		
$k_{\text{速}2}$	6.762	6.972	6.602		
$k_{\text{速}3}$	7.053	9.019	8.333		
$R_{\text{速}}$	0.291	4.341	2.599		
$k_{\text{侧}1}$	17.667	19.333	19.000		
$k_{\text{侧}2}$	18.333	17.000	17.000		
$k_{\text{侧}3}$	17.667	17.333	17.667		
$R_{\text{侧}}$	0.666	2.333	2.000		

表 3 验证试验结果

Tab.3 Result of verify experiment

实验编号	蚀刻速率/($\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	侧蚀量/ μm
1	10.112 5	16
2	10.145 8	14
3	10.130 6	15

从表 3 可以看出,在最佳工艺条件下进行蚀刻,蚀刻速率达到 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。实验中对蚀刻后的铜箔进行切片分析,发现侧蚀现象不明显。

2.5 抑烟剂对蚀刻速率的影响

实际操作中,硝酸型酸性蚀刻液中的硝酸有可能会产生发烟现象,因此还研究了抑烟剂对蚀刻速率的影响。固定 Cu^{2+} 质量浓度为 130 g/L,硝酸浓度为 2.5 mol/L,温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,蚀刻时间为 3 min。为了不影响蚀刻液中各组分的浓度,加入的抑烟剂体积不超过蚀刻液体积的 5%。实验结果见图 4。

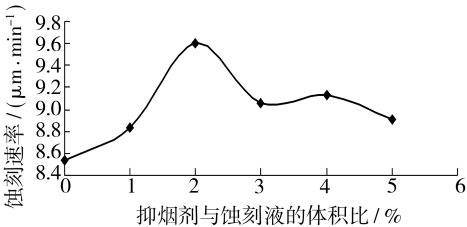


图 4 抑烟剂对蚀刻速率的影响

Fig.4 Effect of smoke suppressant on etching rate

从图 4 可见,加入体积不超过蚀刻液 5% 的抑烟剂,可以使蚀刻速率加快,尤其是当加入量为蚀刻液体积的 2%,蚀刻速率达到最大。因此,加入抑烟剂不仅可以抑制硝酸发烟,优化实际工作环境,还可以提高蚀刻速率。

3 结论

1) 铜箔在硝酸型酸性蚀刻液中静态蚀刻的蚀刻速率随温度升高而增加,从操作人员、设备运行情况和环境保护考虑,最适宜的工作温度为 45~55 $^{\circ}\text{C}$ 。

2) 以硝酸和硝酸铜为主成分的蚀刻液中,组分最佳配比为: Cu^{2+} 质量浓度为 (140 \pm 10) g/L,硝酸浓度为 (2.5 \pm 0.5) mol/L。采用该工艺,静态蚀刻速率可达到 10 $\mu\text{m}/\text{min}$,且侧蚀量小。

3) 在硝酸型酸性蚀刻液中加入 2% 的抑烟剂,不仅可以抑制硝酸发烟,而且可以使蚀刻速率提高。

[参 考 文 献]

[1] 蔡坚,马莒生,曹育文,等. Cu 在 FeCl_3 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.
[2] 蔡坚,马莒生,汪刚强,等. FeCl_3 溶液中影响 Cu 蚀刻速率的因素[J]. 中国有色金属学报,1998,8(S1):61-65.
[3] 肖鑫,关子良,龙有前,等. 铜和铜合金板图文装饰工艺[J]. 电镀与涂饰,1997,16(4):32-34.
[4] 张志祥. 氯酸钠/盐酸型蚀刻铜再生剂之论述[J]. 印制电路信息,2002,(3):41-42.
[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] 莫凌,李德良,杨焰,等. 碱性蚀刻液影响因素的研究[J]. 表面技术,2009,38(1):54-56.