

高密度线路板微蚀液的研制

张卫东^{1,2}, 王玉芹^{1,2}, 何志荣^{1,2}, 潘树恩^{1,2}, 刘杰恒^{1,2}

(1. 中国广州分析测试中心, 广州 510070; 2. 广东省分析测试技术公共实验室, 广州 510070)

[摘要] 以微蚀液稳定性、微蚀速率、微蚀后的亮度和粗糙度为考量,通过实验分析,确定了高密度线路板微蚀液中主要组分硫酸和双氧水,以及清洗剂、光亮剂、有机溶剂、稳定剂的用量,获得了一种新型微蚀液,并确定了微蚀温度。用该微蚀液对线路板进行处理,可以获得光亮、粗糙的表面,从而使线路板表面与干膜的贴合力提高;此外,该微蚀液的微蚀速率高,稳定可控,能适应高密度线路板的规模化生产。

[关键词] 高密度线路板; 微蚀液; 配方

[中图分类号] TG176

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0072-03

Research on Microetchant for High Density Printed Circuit Board

ZHANG Wei-dong^{1,2}, WANG Yu-qin^{1,2}, HE Zhi-rong^{1,2}, PAN Shu-en^{1,2}, LIU Jie-heng^{1,2}

(1. Testing Technology, Chinese National Analytical Center, Guangzhou, 510070 China;

2. Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis, Guangzhou, 510070 China)

[Abstract] A new microetchant and formulation for high density printed circuit board were developed. Based on the stability, etching rate of the microetchant, the surface brightness and roughness after etching, the microetchant was mainly consist of sulfuric acid and hydrogen peroxide. The amount of cleaning agents, brighteners, organic solvents, stabilizers and the reaction temperature were also determined. It can make the surface of the circuit board bright and rough. The affinity of metal surface and dry film can be improved. The rate of etching was high, stable and controlled and it can be used on PCB large scale production.

[Key words] high density printed circuit board; microetchant; formulation

蚀刻工艺是目前制造印刷线路板(printed circuit board, PCB)不可缺少的一个重要步骤。随着电子产品的小型化、数字化、多功能化,以及电子元件向高集化发展,印制线路板中的金属导线除了起电流导通的作用外,还需起着信号传输线的作用,正朝着高精度(导线宽度与间距为0.05~0.08 mm)、高密度(两焊盘间布4~5根导线)的方向飞速发展,线路板上的线路制作越来越精细,制作难度越来越高。

在线路板内层的制作过程中,微蚀工艺起到非常重要的作用,微蚀出粗糙、光亮的表面,有利于机械结合力与化学结合力的提高,使干膜与线路板表面贴合牢固。目前广泛使用的PCB微蚀液有过硫酸钠、过硫酸氢钾复合盐和双氧水三种体系^[1]。其中过硫酸钠与过硫酸氢钾复合盐体系的微蚀速率低($<2 \mu\text{m}/\text{min}$),微蚀后粗糙度 Ra 值小,光亮度不足,不利于后续的光学检测(AOI),易产生扫描不准的现象。普通型的

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 微蚀液^[2-3]处理时,溶铜量大,微蚀速率稳定,受铜离子浓度影响小,处理的铜面粗糙度大,并且氧化剂 H_2O_2 对环境友好。因此,文中在普通型 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 微蚀液的基础上,研制了新型改性微蚀液,使其能达到高密度线路板微蚀液的要求。

1 配方研究

1.1 清洗剂的选择

在覆铜板加工和运输过程中,铜面上不可避免地会产生一些脏物,如手指印、胶迹、氧化点,若不清除干净,铜表面活性不足,会引起干膜与铜面的接合不牢,从而引起后续工序中发生较多的断路,合格率低。

清除基板表面的污物要选择合适的表面活性剂,其与双氧水和硫酸的配合尤其重要。普通清洗剂(如AES, AEO, K12等)的去油污力强,但清除手指印和表

[收稿日期] 2012-06-29; **[修回日期]** 2012-07-25

[基金项目] 广东省科技计划项目资助(2010B010800038)

[作者简介] 张卫东(1964—),男,广东茂名人,工程师,主要从事化工产品的研发。

面氧化层的效果差,并且它们具有长链分子结构,易产生气泡残留在贴膜与基板表面之间,生产中很难清除,使得线路制作时发生短路。笔者所在项目组采用了低碳链脂肪醇磷酸单酯($C_nH_{n+1}OPO_3H_2, n \leq 6$),既有清洗作用,又有光亮作用;此外还加入了少量低分子量的有机溶剂(环己酮),环己酮能溶于水,对油污有较强的溶解作用,5 g/L 的用量即可满足去油污效果。该初始配方的组成及清洗效果见表 1。

表 1 初始配方及清洗效果

Tab. 1 The initial formulation and efficiency

成分	用量	功能
30% 双氧水	400 mL/L	氧化剂
硫酸	350 g/L	提供酸度
丁醇磷酸酯	6 g/L	润湿剂、清洗剂
环己酮	5 g/L	溶剂
AEO(AES、K12)		清洗剂
水	229 g	
覆铜板微蚀效果	多泡、清洁、低亮度	

1.2 光亮剂的选择

H_2O_2/H_2SO_4 微蚀液对线路板进行表面处理时,会使线路板表面生成氧化铜和氧化亚铜,这是造成线路板表面颜色暗红的主要原因。清洗剂对油污、胶迹等粘附性脏物的清除效果好,但无法去除氧化物等,因此若采用表 1 的配方进行微蚀处理,会使得线路板表面光亮不足,甚至呈暗红色,这易造成干膜与铜面结合力不足。为了使铜微蚀后保持表面光亮,需加入光亮剂,光亮剂具有加速清除铜表面氧化层的作用。

笔者在表 1 初始配方的基础上,以其中的丁醇磷酸酯作为光亮剂,再加入乙酸作为光亮促进剂。乙酸的用量以 0.1% ~ 0.4% (全文涉及用量的百分数均为质量分数)为宜,可保证微蚀速率稳定,光亮好,尤以加入量 0.2% (即 2 g/L)的效果最优,光亮好于加入 5% 的磷酸。乙酸的质量分数达 1% 时,微蚀速率成倍增长。丁醇磷酸酯添加量为 4 ~ 10 g/L 较为合适,如果过量,微蚀后的铜面易发生黄变。乙酸与丁醇磷酸酯具有协同效果,能快速清除手指印和氧化物,微蚀出光亮的表面。这可能是由于丁醇磷酸酯有润湿作用,乙酸与氧化铜和氧化亚铜发生反应生成易于溶解的铜盐,使 CuO (或 Cu_2O) 被快速清除。

1.3 粗糙度对微蚀效果的影响

由于双氧水的氧化作用,线路板表面形成疏松不均的氧化铜或氧化亚铜,裸露的铜优先被双氧水氧化,而被氧化铜或氧化亚铜遮盖的地方,要清除覆盖物后才能继续氧化,因而形成了微观上凹凸不平的粗糙表面。但这种表面粗糙度不足 ($Ra < 0.25$),不能对贴膜的结合力有所贡献。为进一步提高粗糙度,分析了双

氧水与铜的作用过程:在氧化过程中,线路板表面附近新生成的铜离子浓度高,在合适的条件下,容易形成一层微小的硫酸铜结晶,阻碍了结晶层下面的铜的氧化,从而形成了凹凸不平的粗糙表面。可见提供易于形成硫酸铜结晶的条件,有利于粗糙度的提高。因此,通过调整有机溶剂丁醇(或乙二醇丁醚、乙醇等)、硫酸和其它无机盐(如氯化铝等)的添加量,可得到粗糙度 Ra 值在 0.35 ~ 0.45 (TR101 粗糙度仪检测)的粗糙光亮表面,如图 1 所示。

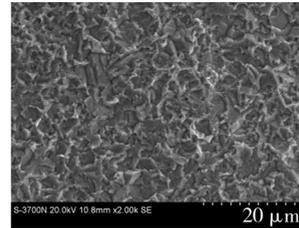


图 1 粗糙度 $Ra = 0.35$ 的铜表面 SEM 形貌

Fig. 1 The SEM of copper surface with Ra 0.35

图 2 为以硫酸 250 g/L,30% 双氧水 280 mL/L,乙酸 2 g/L 为基础配方,研究丁醇浓度对粗糙度 Ra 值影响的结果。从图 2 可知,丁醇用量为 25 g/L 时,即可获得较高的 Ra 值。硫酸、双氧水和乙酸对粗糙度都有一定影响,实际生产中只要使 Ra 值达到 0.35 ~ 0.40 即可满足要求。

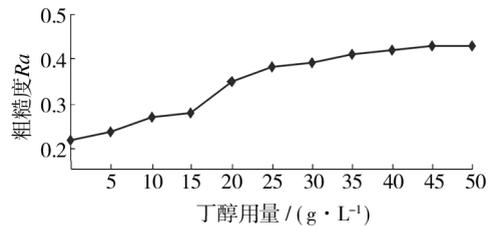


图 2 丁醇用量与粗糙度的关系

Fig. 2 The relationship between the concentration of butylalcohol and surface roughness

1.4 温度的选择

采用硫酸 150 g/L + 30% 双氧水 400 mL/L 的配方,研究温度与微蚀速率的关系,结果如图 3 所示。当温度升高时,分子之间的碰撞加速,反应速度加快,微

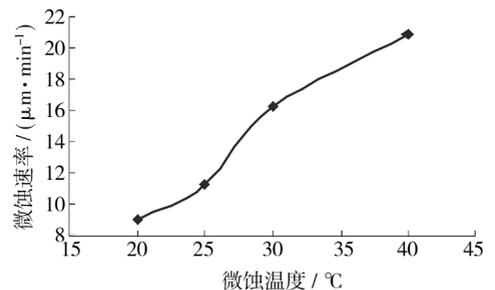


图 3 温度与微蚀速率的关系

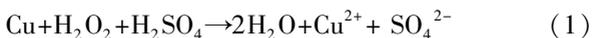
Fig. 3 The relationship between temperature and etching rate

蚀速率随之增加。温度对微蚀速率的影响很大,温度若发生变化,微蚀速率也会变化,速率不稳定则会造成偏蚀量大(最大微蚀深度和平均微蚀深度之差与平均微蚀深度的百分比,要求10%以下),甚至会造成蚀刻工序中发生断路。因此,生产需控制恒温,依据配方的设计和生产需要,通常控温在30℃。

1.5 双氧水和硫酸用量的选择

在一定温度(30℃)下,硫酸用量为280 g/L时,双氧水用量与微蚀速率呈线性关系。双氧水因参与反应而不断消耗,所以微蚀速率是不断变化的,随着双氧水的减少,微蚀速率呈线性降低,要使速率稳定,必须补充双氧水。

当硫酸用量在0~10%范围内增加时,微蚀速率呈非线性快速增长;在10%~18%范围内增加时,微蚀速率呈非线性缓慢增长;而在18%~40%范围内增加时,微蚀速率呈近似线性递减。硫酸浓度相对较低时,反应式(1)向右进行顺利,随着硫酸浓度增大,微蚀速率增大;硫酸浓度达到一定值后, SO_4^{2-} 过量,阻碍了反应式向右进行,同时由于酸度的增大有利于双氧水的稳定,因此随着硫酸浓度增大,微蚀速率下降。



在实际生产过程中,选择将硫酸用量控制在18%~40%范围内。在此区间,双氧水的消耗使微蚀速率降低,硫酸的消耗使微蚀速率上升,从而使速率的稳定成为可能。

同时调整双氧水与硫酸的量,观察微蚀速率的变化。温度均保持30℃,一组微蚀液中不加双氧水稳定剂,另一组微蚀液中加入双氧水稳定剂,即40 g/L环己胺和2 g/L聚丙烯酰胺(N-亚甲基硫酸钠),结果见表2。可见调整双氧水与硫酸的量,能够获得较宽的稳定速率范围。在高密度线路制造中,选择微蚀速率6~10 $\mu\text{m}/\text{min}$,可使偏蚀量低于10%。

表2 双氧水和硫酸用量与微蚀速率的关系

Tab.2 The relationship between the concentration of H_2O_2 and H_2SO_4 and etching rate

硫酸用量 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	双氧水用量 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	微蚀速率/($\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	
		不加双氧水稳定剂	加入双氧水稳定剂
360	120	9.4	8.6
330	110	9.3	8.9
300	100	10.1	9.1
270	90	9.8	8.8
240	80	9.5	8.4
210	70	9.1	8.3
180	60	8.3	7.3

1.6 稳定剂的选择

双氧水不稳定,在微蚀生成的铜离子的催化作用

下则更易分解。双氧水稳定剂种类繁多,如尿素、环己胺、聚丙烯酰胺(N-亚甲基硫酸钠)、胺基三甲叉膦酸、对羟基磺酸和双氰胺/甲素缩合物等。根据需要,可采用单一稳定剂或多种稳定剂复配,实验表明,多种稳定剂复配的效果更好。笔者在33%硫酸+11%双氧水组成的微蚀液中加入40 g/L环己胺和2 g/L聚丙烯酰胺(N-亚甲基硫酸钠),获得了很稳定的微蚀速率,进而降低偏蚀量,更有利于细密线路的制作。每升此工作液能以稳定的微蚀速率微蚀8 m^2 的线路板,且微蚀液稳定,储存一年不变质。如单一使用以上稳定剂,每升工作液微蚀约4 m^2 的线路板就不能再继续使用;如不加稳定剂,工作液会很快分解,不能储存。

2 配方设计结果

经过以上有关实验和讨论,认为硫酸和双氧水浓度的可选择范围较宽,在实际操作中考虑到环境与安全的需要,选择硫酸和双氧水相对低的使用浓度,筛选出的微蚀液配方为:硫酸250 g/L,30%双氧水300 mL/L,环己酮5 g/L,丁醇25 g/L,乙酸2 g/L,丁醇磷酸酯6 g/L,环己胺40 g/L,双氰胺/甲素缩合物3 g/L,聚丙烯酰胺(N-亚甲基硫酸钠)2 g/L,水余量。该配方配制的微蚀液稳定,微蚀速率高,微蚀的面板亮度高,粗糙度合适,可使膜与基板表面具有高的粘接度,能抵抗后续显影和蚀刻工序的侵蚀。

3 结语

研制的复合型 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 微蚀液配方,其微蚀速率较高。加入的丁醇磷酸酯和乙酸可使微蚀表面清洁光亮;加入适量的丁醇并提高硫酸浓度,可获得粗糙度Ra值达0.35~0.45的微蚀表面;以环己胺、聚丙烯酰胺(N-亚甲基硫酸钠)和双氰胺/甲素缩合物作为复合型稳定剂,可使微蚀液稳定性较高。采用此微蚀液,可以获得光亮、粗糙的表面,使得贴膜与线路板的结合力较高,偏蚀量低(小于10%),能适应自动化的高密度细线路制造。

[参考文献]

- [1] 吴彩虹,李沛弘,杨万秀,等. 过硫酸氢钾复合盐与过硫酸钠在PCB微蚀刻中的对比研究[J]. 表面技术,2007,36(1):78—80.
- [2] 李乙翘,陈长生. 印制电路[M]. 北京:化学工业出版社,2007:144.
- [3] 吴水清. 硫酸/过氧化氢蚀刻工艺[J]. 电镀与环保,1999,19(5):27—30.