

印制线路板新腐蚀液的研究

贵州大学化学系腐蚀液小组

一、前言

印制线路板的制造是电子工业中一项基础性的工作。在制造印制线路板时,需用大量腐蚀液,这是伴随电子工业的发展而提出的一项研究课题。我国长期以来广泛使用三氯化铁腐蚀液,这种腐蚀液有许多缺点:不能应用于反镀法(铅锡合金)新工艺,原材料耗量大,腐蚀质量不稳定,工人劳动条件差,废旧溶液回收和再生工艺复杂,电耗量大等。由于废液难于处理,大都采取不加处理而直接排放的办法,这样既浪费了国家资源,又严重污染了环境。我们研究成功的两个腐蚀液配方有如下的优点:

1. 腐蚀速度快、容量大、效果好、成本低;
2. 适用于丝网漏印板和 Pb-Sn 合金板,为国内实行反镀法创造了条件;
3. 操作简便,易于建立自动化工艺线,可大大改善劳动条件;
4. 金属铜易回收,母液再生后可循环使用,既能充分利用原料,又保护环境。

国外关于印制线路板腐蚀液的研究工作大致可归纳为如下几类:(1) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 腐蚀液;(2) $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 腐蚀液;(3) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 腐蚀液;(4) FeCl_3 腐蚀液;(5) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{CrO}_4$ 腐蚀液;(6) NaClO_2 腐蚀液;(7) Cu(II) 盐腐蚀液;(8) 电腐蚀法。

我们曾系统地将近100种腐蚀液配方*进行了试验,权衡利弊,确认 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 这类腐蚀液比其它腐蚀液为好。我们还对此类腐蚀液中的几个配方进行了条件试验。这几个

配方是: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-AgNO}_3\text{-非那西汀}$; $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-磺胺噻唑-非那西汀}$; $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-磺胺噻唑-苯脲}$; $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-AgNO}_3\text{-苯脲}$ 。实验结果表明,这些配方各有自己的优点,而 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-AgNO}_3\text{-非那西汀}$ 则比较全面,是比较满意的一个配方。在此基础上,我们进一步研究了 Pb-Sn 合金板的腐蚀问题,提出了 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-AgNO}_3\text{-非那西汀}$ 新配方。限于篇幅,我们仅介绍这两个配方的实验结果。

二、实验部分

1. 实验方法

实验数据都是用浸入腐蚀法测定的。将敷铜箔板插入腐蚀液中进行腐蚀,即计时量温。溶液的体积为 200 毫升,铜箔面积约为 60 厘米²,厚度为 50—60 微米。每次取样测定 H^+ 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 和 H_2O_2 的浓度时,均用 200 毫升容量瓶量取。

实验中所用的非那西汀为医用品, H_2O_2 为工业品, H_2SO_4 和 AgNO_3 都为三级试剂。

测酸用 NaOH 滴定,以甲基橙为指示剂。测 H_2O_2 用 KMnO_4 容量法。测铜用铜氨络合物比色法和碘量法。测银用 AgCl 比浊法。

在筛选配方时,除浸入法外,还使用了喷射法和泼溅法,以比较腐蚀速度。结果表明,喷射法比浸入法的速度一般要快 1—2 倍。

浸入法操作简便,我们在进行 10 升、20 升、40 升的扩大实验时也用这种方法。

* 编者注:由于篇幅所限,配方表存本刊编辑部

2. 条件实验

我们主要做了 H_2SO_4 和 H_2O_2 的起始浓度、添加剂、温度和铜的积累量等四方面的条件实验。我们实验确定的配方为：

- (1) H_2SO_4 20% (重量)
 H_2O_2 10%
 $AgNO_3$ 300ppm
 非那西汀 400ppm
 温度 45—65°C
 腐蚀起始速度
 60 微米/分 (50—65°C)

- (2) H_2SO_4 20%
 H_2O_2 10%
 H_3PO_4 1%
 $AgNO_3$ 1000ppm
 非那西汀 400ppm
 温度 50—60°C
 腐蚀起始速度
 70 微米/分 (50—65°C)

配方(1)国外资料上曾有报导,但所用 H_2SO_4 和 H_2O_2 的浓度不一致,其腐蚀容量约为 80 克/升。我们所用的两个配方腐蚀容量一般可达 100—120 克/升。

现将实验结果叙述于下:

(1) H_2SO_4 和 H_2O_2 的起始浓度

H_2SO_4 和 H_2O_2 是配方的基本组分,它们的起始浓度对能否获得最佳腐蚀容量起决定作用。

表 1 是 H_2O_2 的浓度实验结果。浓度低于 6% 时,反应平稳,腐蚀速度慢而恒定。增高 H_2O_2 浓度,对腐蚀速度和腐蚀容量都较有利,但浓度高时,反应剧烈, H_2O_2 损失较多。我们将起始浓度控制在 10%。

H_2SO_4 的浓度实验结果见表 2。高酸度对腐蚀不利,尤其是当溶液中 Cu^{2+} 浓度大时更明显。这可能是因为 H_2SO_4 浓度大时,硫酸铜的溶解度降低,沉积在铜表面的硫酸铜形成了一层保护膜阻碍了反应的进行。所以在腐蚀过程中,随着溶液中 Cu^{2+} 浓度的增

表 1 不同浓度 H_2O_2 的条件实验 (H_2SO_4 20% $AgNO_3$ 300ppm 非那西汀 400ppm)

H_2O_2 浓度	2%		6%		8.5%		10%		12%		附注		
	温度 (°C)	相对腐蚀*时间	温度 (°C)	相对腐蚀*时间	温度 (°C)	相对腐蚀*时间	温度 (°C)	相对腐蚀*时间	温度 (°C)	相对腐蚀*时间			
腐 蚀 情 况	50—60	22'	50—55	5'	50—56	52"	50—60	50"	50—62	50"			
			50—54	6'15"	50—59	1'10"	50—60	55"	50—60	53"			
			50—51	7'50"	50—58	1'48"	50—60	1'10"	50—60	1'			
			50—52	9'	50—57	3'	50—59	1'55"	50—60	1'30"			
			60—65	6'23"	50—56	4'	50—59	2'55"	50—60	2'15"			
			60—65	8'	50—54	6'50"	50—55	4'15"	50—59	3'30"			
			60—65	13'15"	60—65	7'30"	60—65	4'40"	60—66	2'20"			
					60—65	11'53"	60—65	5'	60—65	3'30"			
							60—65	6'45"	60—65	4'30"			
							60—65	12'20"	60—65	7'30"			
			铜的溶解总量 (克/升)	9.285		71.57		93.34		122.7		125.2	
H_2O_2 消耗总量 (克/升)	5.190		45.60		69.18		100.2		112.2				
每克 Cu 消耗 H_2O_2 克数	0.56		0.63		0.73		0.82		0.88		理论值: 0.53		

* 指在规定的实验条件(起始温度、板子大小、厚薄、溶液体积、铜含量等)下的腐蚀时间

表 2 不同酸度的条件实验 (H_2O_2 10% $AgNO_3$ 300ppm 非那西汀 400ppm)

Cu 积累量(克/升)	酸 度				温 度 (°C)
	15%	17.5%	20%	25%	
0	1'	52"	50"	55"	50—60
12.3	1'3"	1'	55"	1'	50—60
24.6	1'5"	1'	1' 5"	1' 5"	50—60
37.0	1'35"	1'25"	1'55"	3'50"	50—60
49.3	2'40"	1'58"	2'55"	9'10"	50—60
61.6	3'20"	2'40"	4'40"	11'	50—60
74.0	8'10"	3'35"	4'15"	7'	60—65
86.3	15'以上	6'20"	5'	12'	60—65
98.6		11'40"	6'45"		60—65
111.0			12'20"		

表 3 铜的浓度达 60 克/升时酸度的影响 (H_2O_2 7% $AgNO_3$ 300ppm 非那西汀 400ppm)

相对腐蚀时间	H_2SO_4 浓度			
	4.6%	6.9%	10%	18.4%
温度(°C)				
45—55	6'36"	3'10"	7'	10'4"

高,都应有最佳酸度与其相适应。

通过反复实验确定,当 Cu^{2+} 浓度达 60 克/升以上后, H_2SO_4 的浓度为 8—5% 最好(见表 3)。为了满足这一条件,要求 H_2SO_4 的起始浓度为 20% 左右。另一方面, H_2O_2 也要求有一个最佳的 H_2SO_4 浓度与其相适应。我们选定的 20% H_2SO_4 和 10% H_2O_2 是它们最好的比值。

(2) 添加剂的影响

添加剂用量小作用大,从图 1、图 2 和图 3 中可明显地看到其影响。寻找新的添加剂是腐蚀液研究中的一个重要内容。

在我们确定的两个配方中, $AgNO_3$ 的作用是催化溶解铜,图 2 表明,含量只要大于 50ppm 就行,一般使用 300ppm 足够。非那西汀对 H_2O_2 分解的抑制作用十分明显,但其机理目前尚不清楚。非那西汀还能提高腐蚀容量,这是由于防止了 H_2O_2 分解所致还是非那西汀本身有此作用,尚待进一步研究。 H_3PO_4 能有效地保护 Pb-Sn 合金镀层,减小侧腐蚀。

催化溶解铜,除 $AgNO_3$ 外,其它氧化电位比铜高的金属离子如汞、金、铂、钯等也可

以,但不如 $AgNO_3$ 有实用价值。 H_2O_2 的稳定

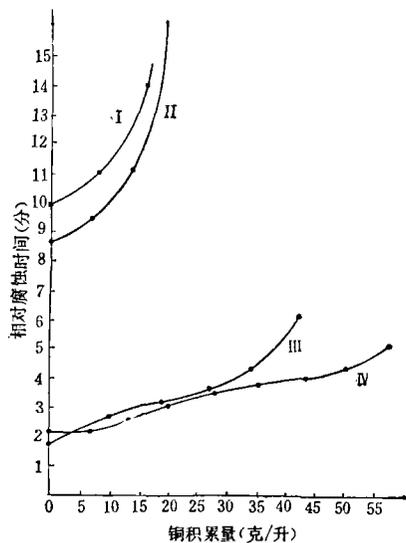


图 1 添加剂的影响

配方: H_2SO_4 18%, H_2O_2 8%, $AgNO_3$ 300ppm, 非那西汀 400ppm

温度: 45—50°C

- (I) 加非那西汀,不加 $AgNO_3$; $m_{H_2O_2} = 0.65$
- (II) 非那西汀和 $AgNO_3$ 都不加; $m_{H_2O_2} = 1.02$
- (III) 加 $AgNO_3$, 不加非那西汀; $m_{H_2O_2} = 1.39$
- (IV) 非那西汀和 $AgNO_3$ 都加; $m_{H_2O_2} = 0.79$

$m_{H_2O_2}$ 表示腐蚀 1 克铜消耗 H_2O_2 克数(平均值),理论值为 0.53 克

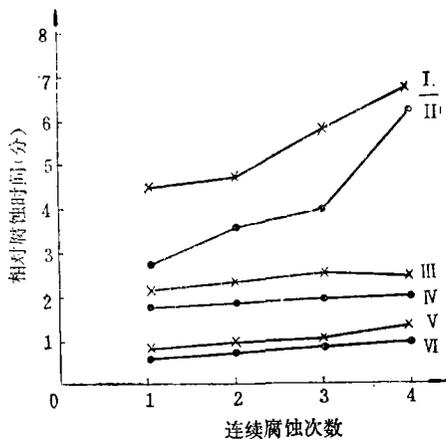


图2 AgNO_3 的加入量对腐蚀速度的影响

配方: H_2SO_4 20%, H_2O_2 10%, 非那西汀 400ppm
温度: $45-60 \pm 2^\circ\text{C}$

(I) 10ppm (II) 50ppm (III) 300ppm (IV)
500ppm (V) 1000ppm (VI) 2000ppm

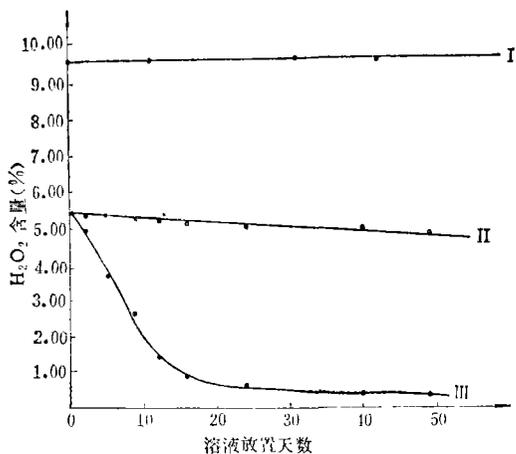


图3 H_2O_2 稳定性实验数据

- (I) 加非那西汀, 溶液无 Cu^{2+} (H_2O_2 9.52%, H_2SO_4 15.4%, AgNO_3 300ppm, 非那西汀 400ppm)
(II) 加非那西汀 (H_2O_2 5.4%, H_2SO_4 13.5%, Cu^{2+} 10.7 克/升, AgNO_3 300ppm, 非那西汀 400ppm)
(III) 不加非那西汀 (H_2O_2 5.39%, H_2SO_4 93.6%, Cu^{2+} 8.3 克/升, AgNO_3 300ppm)

剂很多, 如焦磷酸盐、锡酸盐、铝酸盐、脂肪醇、胺类化合物、蛋白质等都可以。但至今, 尚无一种理想的物质使 H_2O_2 在腐蚀过程中基本不分解。

(3) 铜的积累量

这是指在腐蚀过程中随着铜的不断溶解, 溶液中铜浓度的增加量。铜的积累量影

响腐蚀速度, 示于图4。腐蚀速度随溶液中铜浓度的增加而不断下降, 我们把速度下降到十分钟以上或不能再腐蚀时溶液中的含铜量(克/升)称做该腐蚀液的最大容量或腐蚀容量。这是一项重要性能指标。三氯化铁腐蚀容量定为 68.5 克/升。

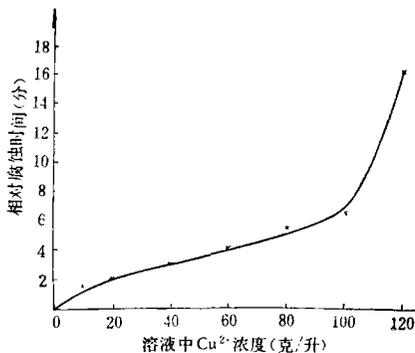


图4 铜的积累量与腐蚀速度的关系

配方: H_2SO_4 7.6%, H_2O_2 9.5%, AgNO_3 300ppm, 非那西汀 400ppm 温度: $45-65^\circ\text{C}$, 在 100 克/升和 120 克/升时是 $55-65^\circ\text{C}$

(4) 温度的影响

温度影响示于图5。温度高, 腐蚀速度快; 温度低, 腐蚀速度慢。但温度高, 也加速 H_2O_2 分解(特别是 65°C 以上), 造成浪费, 所以应合理选择使用温度。我们控制在 $45-65^\circ\text{C}$ 。当确定起始温度时, 必须考虑: (1) 铜的腐蚀是放热反应, H_2O_2 的分解也是放热反应, 因此腐蚀进行时温度要升高。腐蚀的板子越

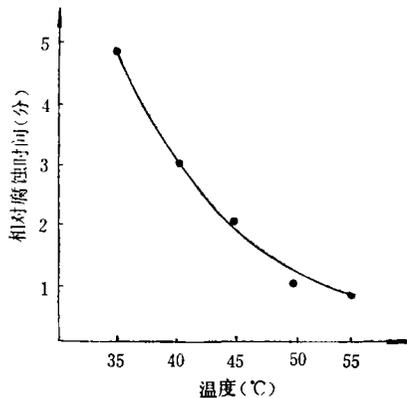


图5 温度的影响

配方: H_2SO_4 18%, H_2O_2 8%, AgNO_3 300ppm, 非那西汀 400ppm

多,温度升得越高;(2)溶液中铜的积累量小时,腐蚀速度快,温度也升得快且高。当溶液中铜的积累量大时,腐蚀速度慢,温度升得慢,甚至还要下降;(3)环境温度的影响。

3. Pb-Sn 合金板的腐蚀

反镀法新工艺中所用的板子,其抗腐蚀保护层主要有 Au、Ag、Sn-Ni 合金、Pb-Sn 合金等。其中 Pb-Sn 合金板因价格便宜,原料易得,适于大量使用。我们主要对 Pb-Sn 进行了一些实验工作,着重解决下面两个问题。

(1) 过腐蚀和侧腐蚀问题

H₂SO₄ 对 Pb-Sn 合金有轻微的腐蚀作用,所以要求该合金镀层有一定厚度。用第一种配方试验,厚度在 15 微米以上的板腐蚀后,其 Pb-Sn 合金保护层完好无缺。但由于小孔边缘及孔内的镀层较薄,容易出现缺损。所以腐蚀前,须对这些地方进行严格检查。为了尽量减小腐蚀时 H₂SO₄ 对 Pb、Sn 的轻微作用,我们试验了一些添加剂。图 6 表明,H₃PO₄ 可大大减小 H₂SO₄ 对 Pb-Sn 合金的腐蚀作用。这可能是 Pb 和 Sn 的磷酸盐更难溶解的原因。只要 Pb-Sn 合金保护层本身完整无缺,用配方(2)腐蚀,对厚度小于 10 微米的板也不会出现过腐蚀现象。

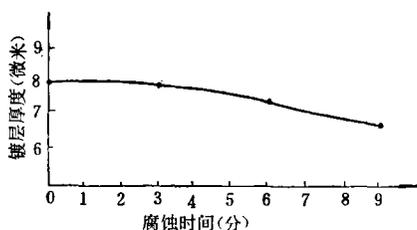


图 6 Pb-Sn 合金镀层在配方(2)溶液中的腐蚀情况
(厚度的测定方法见资料[1])

对于侧腐蚀问题未作定量研究,仅进行了定性观察。在正常操作过程中,我们用 5 倍放大镜观察用配方(1)腐蚀的板子,未发现侧腐蚀现象。但将腐蚀后的 Pb-Sn 合金板在溶液中长时间浸泡(65℃左右,20 分钟),发现有明显侧腐蚀。为了减少侧腐蚀,我们采

取加入 H₃PO₄ 和提高腐蚀速度的办法。将 AgNO₃ 量增到 1000ppm,起始温度升高到 50℃,就获得明显的效果。对高精度的 Pb-Sn 合金板,我们建议用喷射腐蚀法。

(2) 发黑和焊接问题

用本配方腐蚀 Pb-Sn 合金板时,有时 Pb-Sn 层有发黑现象。这是因为 H₂SO₄ 的起始浓度过低所致,当腐蚀到 H₂SO₄ 耗尽时,溶液中还剩下 H₂O₂,这时再腐蚀,被 H₂O₂ 氧化生成黑色的 SnO 已没有足够的 H₂SO₄ 使它溶解,因而使 Pb-Sn 合金线条发黑。在这种情况下,铜箔也会因生成黑色的 CuO 而变黑。发黑的板子并不报废,只须在溶液中补加酸再腐蚀一下就行。H₂SO₄ 的起始浓度低于 15% 时,溶液使用到最后就会出现此种现象。

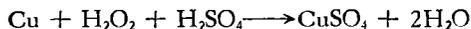
腐蚀后的 Pb-Sn 合金板直接进行焊接比较困难,因为 Pb-Sn 表面有一层氧化膜和难溶的金属盐类,因此要进行表面处理。处理方法是将腐蚀后的板子用水清洗后,再在下述溶液中浸 3—5 分钟(30—50℃)即可^[2]。经过这样处理后的 Pb-Sn 合金板焊接性能良好。

HBF ₄ (42%)	1 升
Sn(BF ₄) ₂ (45%)	0.5 升
硫脲	1 公斤
乙基溶纤素	0.5—1.5% (体积百分比)

4. 溶液的再生使用

(1) 回收硫酸铜

腐蚀液与铜的反应是:



由反应式看出,产物只有硫酸铜。可以采用不同的方法除去溶液中的铜^[3,4,5]。我们确定的高酸度结晶法不需要复杂的设备,操作简便,回收的硫酸铜可直接用于镀铜。

结晶法的关键是要解决除铜不干净的问题。铜除不干净则直接影响下次腐蚀时的腐蚀容量。因为最大容量是一个定值,如起始铜含量高,能溶去进的铜也就少了。我们对结晶酸度(即 H₂SO₄ 浓度)、温度、时间等条件

进行了实验。图7为不同酸度、不同温度下硫酸铜的溶解度。实验证明,高酸度结晶可有效地改善除铜不干净的状况。例如在20℃进行高酸度除铜,使再生以后的溶液含铜量都能达到20克/升以下,即使用再生后的溶液进行腐蚀仍有80—100克/升的腐蚀容量。在0℃时进行结晶,可得到含铜量10克/升以下的再生溶液。高酸度结晶所加入的硫酸量正是母液再生时所应补加的硫酸量,但须在结晶前加入。由于再生以后的溶液中含有一定量的铜,在计算H₂SO₄的加入量时,应考虑这部分铜,一般可按18%计算。

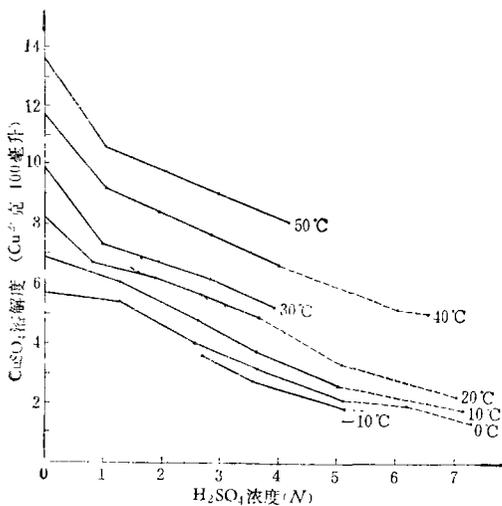


图7 硫酸铜在硫酸溶液中的溶解度

注: (1)虚线数据取自资料[6] (2)温度误差为±1℃

结晶所得的硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)的纯度约为98%。

(2) 母液再生使用

母液再生是通过补加原料的办法来完成。腐蚀后的溶液中除硫酸铜外,还有3—5% H₂SO₄, 2—3% H₂O₂和少量添加剂。结晶除铜以前,先测出H₂SO₄和H₂O₂的含量以及溶液的体积。随即加入200ppm非那西汀,待溶液冷至室温后,补加计量的H₂SO₄,冷却结晶。结晶温度应尽量低(20℃以下),才能保证再生后的溶液有较大的腐蚀容量。结晶完全后,滤出硫酸铜,用少量水洗涤。补加计量

的H₂O₂,使再生后溶液的H₂O₂量仍为10%左右。最后加入200ppm非那西汀,溶液即可使用。

AgNO₃的补加,根据我们的实验结果,母液使用五次以上才需补加一次,其量为300ppm。溶液中切忌引入氯化物、溴化物、碘化物。

三、结 论

1. 系统地研究了各类腐蚀液近100个配方,确定了H₂SO₄—H₂O₂—AgNO₃—非那西汀配方及其各组分的含量和使用条件。配方为:

H₂SO₄(试剂) 20%(重量百分比),
H₂O₂(工业品) 10%(重量百分比),
AgNO₃(试剂) 300ppm,
非那西汀 400ppm.
使用温度: 45—65℃.

2. 研究了Pb—Sn合金板的腐蚀问题,提出了新的配方:

H₂SO₄(试剂) 20%,
H₂O₂(工业品) 10%,
H₃PO₄(试剂) 1%,
AgNO₃(试剂) 1000ppm,
非那西汀(药用品) 400ppm.
使用温度: 50—65℃.

3. 研究了腐蚀液中回收硫酸铜和母液再生的条件。提出了高酸度回收硫酸铜的新方法。

参 考 资 料

- [1] 缪浩炳等,《材料保护》2, 32(1975).
- [2] CA, 81, 143358f (1974)
- [3] CA, 85, 148559q, 166192u (1976)
- [4] CA, 73, 82038n (1970)
- [5] CA, 82, 174040w (1975)
- [6] W. F. Linke, et al., "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", 4th. Ed. Vol. I (1958)

本工作得到八三〇厂和永青示波器厂的热情支持与帮助,张大龙等同志曾参与扩大实验,吴健生同志对本文提出一些宝贵意见,特此致谢。