

# 硫酸铜浓度对微蚀速率的影响

(武汉 709 所印制板厂 430074) 谢陈难 胡朝晖

**摘要** 详细分析了硫酸铜浓度对过硫酸钠体系微蚀速率的影响, 并对其机理进行了探讨。

**关键词** 硫酸铜 过硫酸钠 微蚀速率

## The Effect of the Consistence of $\text{CuSO}_4$ Upon the Etching Speed

Xie Chennan Hu Zhaohui

**Abstract** This article analyses in detail how the cupric sulfate concentration affects the etching speed of the sodium persulfate system. It also talks about the mechanism of reaction.

**Key words** cupric sulfate sodium persulfate etching speed

### 1 前言

目前 PCB 常用的微蚀体系有两种: 双氧水体系和过硫酸钠体系。由于双氧水易分解, 而稳定剂的价格又较为昂贵, 因此过硫酸钠体系的应用较广。微蚀的作用是在铜层表面形成微观粗糙的表面, 以增强与镀铜层的结合力。微蚀深度太浅会导致镀铜层结合力不足, 在后工序分层或脱落; 微蚀太深不仅增加药品的消耗, 更严重的还会造成蚀铜过度甚至孔壁空洞。本文将主要分析硫酸铜浓度对过硫酸钠体系微蚀速率的影响并探讨其机理。

### 2 微蚀速率分析

影响微蚀速率的因素很多, 主要因素分析见图 1 所示。

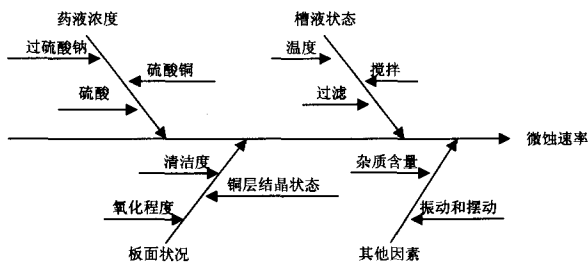
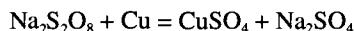


图1 影响微蚀速率的因素分析

在正常工作情况下, 板面状况和槽液状态一般比较稳定, 不易发生大的变化, 而杂质含量的影响又具有较大的不确定性, 因此本文不对这几种因素进行讨论, 而只对影响微蚀速率的常见因素——药液的浓度进行分析。

在过硫酸钠体系中, 微蚀的主反应式为:



在一般的情况下, 反应速率应随着反应物浓度的上升而增加, 同时随着反应产物浓度的上升而下降。因此, 反应速率会随着过硫酸钠浓度的上升而增加, 这一点是毋庸置疑的。但同时, 从反应式中也可以看出, 硫酸铜是反应产物, 因此理论上当硫酸铜浓度升高时, 微蚀速率应降低。但实际情况是不是这样的呢?

### 3 硫酸铜浓度的影响

本次实验采用失重法对微蚀速率进行测定。具体方法为:

①每次实验取三块标准样片 (5cm × 5cm), 清洗干净, 用滤纸吸干表面水分;

②将样片于 110℃ 下干燥约 20 分钟;

③自然冷却后称重, 记为  $W_1$  (单位: g, 精确到四位小数);

④在烧杯中进行模拟微蚀实验, 时间 2 分钟;

⑤样片取出后迅速清洗干净, 用滤纸吸干表面水分;

⑥与②同样条件下干燥, 自然冷却后称重, 记为  $W_2$ ;

⑦计算公式:

微蚀速率 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) =  $(W_1 - W_2) / (\rho \times S \times 2 \times 2) = (W_1 - W_2) / 0.089$

式中:

$\rho$  —— 铜的密度,  $8.9\text{ g}/\text{cm}^3$ ;

$S$  —— 样片面积,  $25\text{ cm}^2$ 。

在实验中, 除了硫酸铜浓度变化外, 其余因素均保持不变, 其中过硫酸钠浓度为  $30\text{ g}/\text{L}$ , 硫酸浓度为  $6\%$ , 温度为  $30^\circ\text{C}$ 。具体实验数据见表 1, 变化趋势见图 2。

表 1 实验数据表

序号	硫酸铜浓度 (g/L)	微蚀速率 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
1	0	0.4188
2	10	0.4693
3	20	0.5150
4	30	0.6176
5	40	0.6532
6	50	0.6922
7	60	0.7053
8	70	0.7116
9	80	0.7180
10	90	0.7230
11	100	0.7262
12	110	0.7319
13	120	0.7360
14	130	0.7301
15	140	0.7237
16	150	0.7161

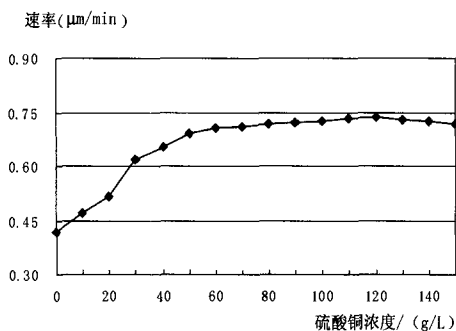
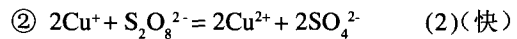


图 2 粗化速率变化趋势

从实验数据及趋势图中可以看出, 当硫酸铜浓度为零时, 微蚀速率反而是最低的, 随着硫酸铜浓度的升高, 微蚀速率也逐渐增加, 当硫酸铜浓度超过  $50\text{ g}/\text{L}$  后, 微蚀速率趋于稳定且维持在一个较高的水平上。

假如单纯考虑微蚀的主反应, 这种现象是不可能发生的。为了解释这种现象, 可以推测当溶液中存在  $\text{Cu}^{2+}$  时, 溶液中会发生副反应:



随着  $[\text{Cu}^{2+}]$  的增加,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  的氧化还原电位也逐渐上升, 因此副反应(1)的速率会加快, 导致铜的微蚀速率上升。同时, 由于  $\text{Cu}^{2+}$  是反应产物, 其浓度的增加也会阻碍反应的进行。但在一定范围内,  $[\text{Cu}^{2+}]$  的增加会加快微蚀速率, 从趋势图中可以看出, 这个范围大约是硫酸铜浓度小于  $50\text{ g}/\text{L}$ 。

但当  $[\text{Cu}^{2+}]$  增加到一定值时 (即当硫酸铜浓度大于  $50\text{ g}/\text{L}$  时),  $[\text{Cu}^{2+}]$  的增加所带来的两种效应逐渐平衡, 微蚀速率趋于稳定。这种稳定性一直延伸到硫酸铜浓度为  $150\text{ g}/\text{L}$ , 微蚀速率仍然没有明显变化的趋势。  $20^\circ\text{C}$  时每  $100\text{ g}$  水中硫酸铜的溶解度仅为  $20.7\text{ g}$ , 换算成饱和浓度为  $171\text{ g}/\text{L}$ , 即此时的硫酸铜浓度已接近饱和, 而微蚀速率仍保持稳定。

#### 4 结束语

本实验表明, 过硫酸钠体系微蚀药液在较低的硫酸铜浓度下的微蚀速率比较慢, 随着硫酸铜浓度的上升, 速率也逐渐增加。当硫酸铜浓度达到一定值时, 粗化速率会趋于平稳, 直到其浓度接近  $20^\circ\text{C}$  的饱和浓度时依然没有明显变化。这对于延长微蚀药液的使用寿命、降低成本、保证产品质量均有积极的意义。

需要指出的是, 本文的数据是在实验室条件下得出的。由于实验条件的不同, 所得出的数据也可能不一样, 但微蚀速率变化的趋势应该相同。

本文中对于微蚀速率变化的机理仅为个人的推理, 欢迎各位同仁或专家指正。PCI



#### 作者简介

谢陈难, 工程师, 2001年毕业于华中科技大学化学系, 现从事印制板湿法制程工艺技术的研究工作。