

М.С. Капица, доцент; Н.П. Иванова, доцент; И.М. Жарский, профессор

## СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПЕРЕКИСНЫЕ РАСТВОРЫ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ

In this article the possibility to create stabilized hydrogen peroxide etching solutions of copper was used.

Травление меди является одной из основных операций в производстве печатных плат, определяющей точность воспроизведения рисунка печатной схемы.

При негативном и позитивном методах изготовления печатных плат могут быть использованы медно-аммонийные щелочные растворы. Однако сейчас более перспективными являются фоторезисты водощелочного проявления, которые несовместимы при негативном методе с медно-аммонийными щелочными растворами, т. к. рабочий предел рН в этих растворах составляет 8,5–9,5, поэтому на производстве возвращаются к кислым травильным растворам.

Среди кислых травильных растворов в производстве печатных плат известны следующие: железо-хлоридные, медно-хлоридные, хромовокислые и перекисные. Наиболее перспективными по своим характеристикам являются перекисные травильные растворы. Они обладают достаточно высокой скоростью травления, высокой емкостью по меди и наименее экологически опасны. Однако в этих растворах достаточно высокая скорость саморазложения перекиси водорода, особенно в присутствии ионов меди. Поэтому целью исследований был выбор стабилизатора, позволяющего подавить процесс саморазложения и использовать эти растворы на производстве более эффективно.

Среди травильных растворов были рассмотрены солянокислые и сернокислые перекисные травильные растворы следующих составов [1]:

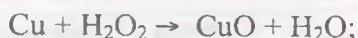
1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 80 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 340 г/л;

2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 70 г/л,  $\text{HCl}$  – 85 г/л.

На рис. 1 представлена зависимость скорости травления от времени и температуры в перекисном хлоридном и перекисно-сульфатном растворе травления при комнатной температуре и при нагревании.

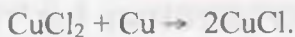
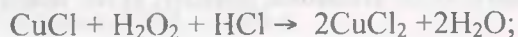
На основании результатов можно сделать вывод, что солянокислые травильные растворы целесообразно использовать для процесса травления при повышенной температуре 40–45°C, а сернокислые – для процесса микротравления при комнатной температуре. Процесс микротравления используется для создания микрошероховатости на поверхности фольги для увеличения адгезии между медной фольгой и фоторезистом, фольгой и осажденным слоем химической меди. Для этой цели необходимо стравить  $\approx 1$  мкм медной фольги и очень высокие скорости травления в этом случае необязательны.

Травление проводится в установке струйного типа, где время травления составляет от 1 до 1,8 мин, однако даже за это время в растворе накапливается определенное количество меди, которое влияет на скорость травления. Для интенсификации травления, как видно из графика, изначально в раствор целесообразно вводить некоторое количество ионов меди до 10 г/л. В процессе травления меди происходят следующие реакции:



По мере накопления в растворе солей меди этот раствор практически не отличается от медно-хлоридного. Поэтому, предположительно, травление протекает по следующему

механизму: одновалентная медь окисляется перекисью водорода до двухвалентного состояния, которая затем является травящим агентом.



Зависимость скорости травления меди в перекисном растворе от состава и температуры

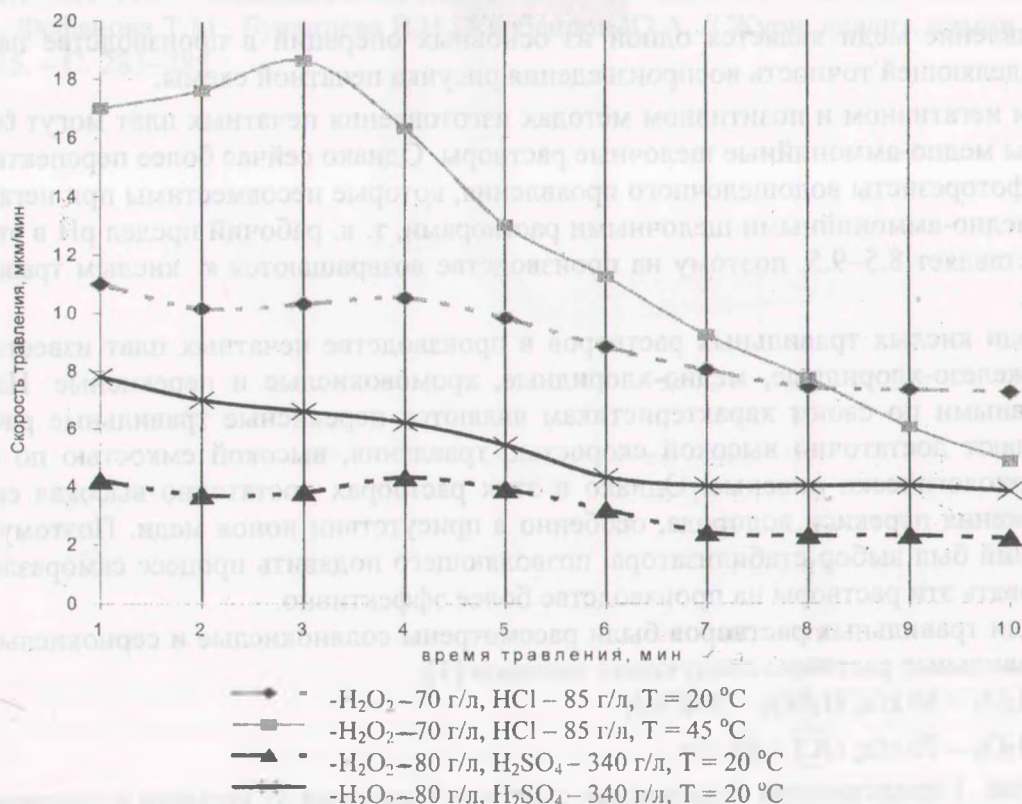


Рис.

На стабилизирующую способность перекиси оказывают влияние как режимы эксплуатации (рН, T), так и наличие в растворе примесей каталитически активных металлов.

«Стабильность» – способность перекиси сохранять активный кислород в течение длительного времени.

Для увеличения эффективности использования перекиси водорода, т. е. снижения скорости ее саморазложения, в раствор вводят специальные добавки – стабилизаторы, среди которых наиболее распространены сульфоновые кислоты [ 2].

Для стабилизации перекиси были исследованы следующие стабилизаторы в растворе состава  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 70 г/л,  $\text{HCl}$  – 85 г/л,  $\text{Cu}^{2+}$  – 10 г/л: СТ-1; СТ-2; СТ-3 – до 5 г/л; БЭСМ – 1.6 г/л;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и др. [3]. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние стабилизаторов на характеристики перекисного травильного раствора

Название стабилизатора	Концентрация, г/л	Скорость травления, мкм/мин	Относительное содержание перекиси, мас.% после ч			
			24	48	96	120
Без стабилизатора	0	16.3	55	42	30	19
Сульфарсазен	2	17.0	87	84	80	78
СТ-1	2	26.5	85	80	75	75
СТ-2	2	24.0	86	79	74	60



1	2	3	4			
			24	48	96	120
СТ-3	4	25.0	70	64	59	58
Сульфосалициловая кислота	3	22.0	70	63	53	52
Мочевина	2	21.0	62	48	46	44
БЭСМ	1.6	16.5	65	50	43	42
Дифенилкарбазин	2	9.0	66	58	51	47
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3	31.0	50	33	21	5.2
SnCl <sub>2</sub>	2	22.1	51	33	20	6.5

Из приведенных данных можно сделать вывод: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub> – проявили себя как ускорители не только процесса травления, но и разложения перекиси водорода, сульфарсазен, СТ-1, СТ-2, СТ-3, БЭСМ, мочевина как стабилизаторы. Однако использование сульфарсазена на производстве исключается вследствие обильного пенообразования, что недопустимо в установке струйного типа, в которой и проводится процесс травления.

Для каждого стабилизатора имеется своя критическая концентрация, до которой он действует эффективно. При дальнейшем повышении концентрации может произойти разложение перекиси водорода.

Со стабилизаторами, которые показали наилучшие результаты по стабилизации перекиси водорода: СТ-1, СТ-2, СТ-3 и другие, были проведены исследования по определению оптимальной концентрации добавки.

Из диапазона от 0,5 до 3 г/л было взято несколько значений, с которыми и проводились исследования в растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 70 г/л, HCl – 85 г/л, Cu<sup>2+</sup> – 10г/л при t = 45 °С, результаты которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Влияние концентрации стабилизатора на содержание перекиси в растворе

Название стабилизатора	Концентрация, г/л	Относительное содержание перекиси, мас. % после ч		
		24	96	120
Без стабилизатора	0	55	30	19
СТ-1	0,5	67	60	53
	1	74	66	62
	1,5	78	69	65
	2,0	79	72	67
	2,5	79	73	68
	3	80	74	69
СТ-2	0,5	72	57	52
	1	74	63	60
	1,5	76	72	64
	2,0	77	74	65
	2,5	78	75	66
	3	79	76	67
СТ-3	2	63,2	56	53
	3	65,4	59	55
	4	70	59	58
Мочевина	0,5	57	34	20,4
	1	62,1	35	20,6
	2	62,7	37	21,0
	3	66,2	37	21,0
Тиомочевина	0,5	49	26	19,2
	1	54	28	19,4
	2	60,4	31	19,8

Использование в качестве стабилизаторов СТ-1 или СТ-2 дает хорошие результаты. Как видно из таблицы, с увеличением концентрации стабилизатора повышается его стабилизирующая способность.

В качестве оптимального интервала концентраций можно предложить 2–3 г/л, так как при этих концентрациях в растворе содержание перекиси сохраняется в необходимом пределе для сохранения скорости травления раствора.

Повышение концентрации стабилизатора нецелесообразно, в первую очередь, по экономическим причинам.

Необходимо сопоставить способность вещества стабилизировать перекись водорода со скоростью травления раствора в присутствии этих веществ (табл. 3).

Таблица 3

Скорость травления в зависимости от стабилизатора

Состав раствора, г/л	Концентрация, г/л	Скорость травления, мкм/мин
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70	
HCl	85	26,8
CuCl <sub>2</sub>	10	26,4
СТ-1	2	25,9
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70	
HCl	85	24,0
CuCl <sub>2</sub>	10	23,8
СТ-2	2	24,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70	
HCl	85	25,4
CuCl <sub>2</sub>	10	25,1
СТ-3	2	24,9

Присутствие в качестве стабилизаторов СТ-1, СТ-2 или СТ-3 в растворе состава H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 70 г/л, HCl – 85 г/л, Cu<sup>2+</sup> – 10г/л при t = 45 °С позволяет не только подавлять процесс разложения перекиси водорода, но и при этом повышать скорость травления в среднем до 25 мкм/мин.

Таким образом, проведенные исследования доказали, что присутствие в качестве стабилизаторов СТ-1, СТ-2 или СТ-3 в растворе состава H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 70 г/л, HCl – 85 г/л, Cu<sup>2+</sup> – 10г/л при t = 45 °С позволяет не только существенно подавлять процесс разложения перекиси водорода, но и при этом повышать скорость травления в среднем до 25 мкм/мин. Стабилизация травильного раствора с одновременным повышением скорости процесса травления делает возможным и перспективным использование данных растворов на производстве.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин В.А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат. Библиотечка гальванотехника. – М., 1994. – Вып. 2. – 141с.
2. Химия и технология перекиси водорода: Монография /Под ред. Г.А. Серышева. – Л.: Химия, 1984. – 172 с.
3. Пат. 1612508, С 01 В 15/037. Способ стабилизации перекиси водорода / А.В. Артемов, В.В. Павлова, Н.Н. Павлов. – № 4167722/26; Заявл. 25.12.1986; Опубл. 30.07.1994 // Изобретения. – 1995.