



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **67693** (13) **U**
(51) МПК
C23F 1/02 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2010 06594</p> <p>(22) Дата подання заявки: 31.05.2010</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.03.2012</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 12.12.2011, Бюл.№ 23</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.03.2012, Бюл.№ 5</p>	<p>(72) Винахідник(и): Хоботова Еліна Борисівна (UA), Ларін Василь Іванович (UA), Сгорова Лілія Михайлівна (UA), Даценко Віта Василівна (UA), Добрян Михайло Олександрович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Петровського, 25, м.Харків, 61002 (UA)</p>
---	---

(54) РОЗЧИН ДЛЯ РОЗМІРНОГО ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ МІДІ ТА α -ЛАТУНЕЙ НА ОСНОВІ ХЛОРИДУ ЗАЛІЗА (III)

(57) Реферат:

Розчин для розмірного хімічного травлення міді та α -латуней на основі хлориду заліза(III), який містить хлорид заліза(III) та хлоридвмісну добавку. Як хлоридвмісну добавку використовують хлорид амонію.

UA 67693 U

Корисна модель належить до області розмірного хімічного травлення міді і її сплавів та може бути використана на підприємствах радіоелектронної і приладобудівної промисловості, де застосовують травильні розчини на основі хлориду заліза(III).

Відомо розчин для розмірного хімічного травлення міді та її сплавів (Заявка 98020711, Україна, С23F1/02. Розчин для розмірного хімічного травлення міді та її сплавів/ Пашуля П.Л., Листвак Б.І., Попель О.М. - Заявл.11.021998р., Опубл. 15.11.2000р., Бюл. № 6/2000), який містить залізо хлорне, щавлеву кислоту, калійнатрію тартрат, бензотриазол, воду, який відрізняється тим, що додатково містить мідь хлорну і поліетиленгліколь ПЕГ-115 у такому співвідношенні складників, г/л: залізо хлорне 270...300, мідь хлорна 20...30, кислота щавлева 50...70, калійнатрію тартрат 20-40, бензотриазол 0,3-0,7, поліетиленгліколь ПЕГ-115 0,5...0,8 та вода до 1 л.

Травлення рельєфів на сплавах міді здійснюють у травильній машині роторного типу. Швидкість обертання роторів 530 об/хв. Час наскрізного протравлювання мідної фольги товщиною 50 мкм - 60 с. Фактор травлення 20. Чистота поверхні травлення добра. Недоліком цього розчину є те, що до його складу входять органічні речовини, що значно збільшує вартість травильного розчину (ТР), а також те, що приведені характеристики травлення спостерігаються при температурі розчину 32 °С, що потребує додаткового підігріву розчину.

Також відомо розчин (Повышение качества травления путем оптимизации рабочих параметров при травлении печатных плат и фасонных деталей. Verbesserung des Atzfaktors durch Optimierung der Arbeitsparameter beun Atzen von decterplatten und Formteilen /Bogenschte A.F., Lostan G.L., Mieta H./"Yalvanotechnik" № 2, 1079. - С.133-143 (нем), РЖХ 12Л332, 1979) для травлення друкованих плат, виготовлених з міді, та його оптимальний склад, а саме - 2,5 М FeCl₃ з додаванням 0,75М HCl. До недоліків даного розчину можна віднести насамперед те, що використовується для збільшення концентрації Cl у ТР летюча соляна кислота, а також те, що для зменшення бокового підтравлення додається органічна речовина - 0,25 г/л бензотриазол та вводиться гліцерин для досягнення густини розчину 5-10 сП, що призводить до додаткових економічних витрат.

Відомо розчин (Etchant for wire, method of manufacturing wire using etchant, thin film transistor array panel including wire and manufacturing method thereof: Пат. 7141180 США, МПК С09К13/00 (2006.01) Samsung Electronics Co., Ltd Park Hong-Sick, Kang Sung-Chul, Cho Hong-ge.№ 10/607316; Заявл. 25.06.2003, Опубл. 28.11.2006. Приор. 25.06.2002, № 2002-35752 (Корея Республіка), МПК 252179.1Англ. РЖХ 08.07-19 Л104П), що використовують у процесі травлення печатних плат, до складу якого входять:

нітрати заліза	від 1 до 5%
азотна кислота	від 1 до 5%
оцтова кислота	від 1 до 20%
гексаметилентетраамін	від 0,05 до 1%
неіонізована вода	решта.

Не зважаючи на те, що до складу цього ТР (травильного розчину) також входять солі заліза, основним недоліком його є наявність багатьох компонентів та використання органічних складових, що значно підвищує його вартість. Крім того цей ТР доцільно використовувати в тому разі, коли електропровідний шар плати виготовлено зі Ag або двох чи трикомпонентних сплавів Ag та Cu, Mg, Al і ін., вміст яких складає від 0,01 до 20 ат.%

Як прототип обрано розчин (Исаев В.В., Козлова Н.В., Флеров В.Н., Кучеренко В.И. Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на процесс размерного травления меди и его электрохимические стадии в железохлоридных растворах//Известия вузов. Химия и химическая технология.- 1981, 24, № 5. - С.604-607. РЖХ 18Л273, 1981), на основі FeCl₃ з добавками KCl та NH₄Cl, завдяки присутності яких у ТР спостерігається значне підвищення швидкості процесу травлення міді та її сплавів. Ефективність впливу добавок хлоридів до 0,5-0,8 моль/л в розчинах пов'язано з прискоренням розчинення плівки CuCl, що утворюється на поверхні міді у процесі травлення.

Істотним недоліком даного розчину є те, що його склад забезпечує тільки високу швидкість процесу, але ж якісне та ефективне травлення спостерігається у тому випадку, коли травильний розчин одночасно має декілька оптимальних характеристик, що забезпечують рівномірність процесу травлення по компонентам сплаву на рівні високої швидкості процесу.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення розчину для травлення міді та α-латуней, який шляхом використання як добавки іншої хімічної сполуки та визначення концентрації компонентів розчину забезпечить досягнення оптимальних параметрів травлення.

Поставлена задача вирішується тим, що в відомий розчин для розмірного хімічного травлення міді та α-латуні на основі хлорного заліза, який містить хлорид заліза (III) та

хлоридвмісну добавку, згідно з корисною моделлю, як хлоридвмісна добавка додається хлорид амонію, при такій концентрації компонентів травильного розчину: хлорид заліза (III) - 1,5 моль/л, хлорид амонію 0,75 - 1,0 моль/л.

Заявлений розчин одержують шляхом звичайного розчинення компонентів у воді.

5 Дана корисна модель базується на розрахунку та виборі кількісних критеріїв хімічного розчинення міді та α -латуней (на прикладі сплаву Л-62) у хлоридних розчинах.

Приклад 1. Стосується підтримання високої швидкості процесу.

Для створення розчину високошвидкісного травлення латуні показниками можуть бути значення швидкості травлення у різні періоди циклу травлення; різниця між максимальною (10 v_{max}), середньою (v_{med}) і мінімальною (v_{min}) швидкостями травлення латуні; крутизна наростання швидкості з підвищенням концентрації іонів окислювача або ліганда (іонів Cl^-), тобто $\Delta v / \Delta \Sigma C_{Cl^-}$.

Швидше усього швидкість розчинення латуні зростає при збільшенні концентрації NH_4Cl в інтервалах:

15 1,5 М - 2,0 М у розчині 1,0 М $FeCl_3$;

0,5 М - 1,0 М у розчині 1,5 М $FeCl_3$.

Але в першій серії величина швидкості розчинення сплаву мала, у другій серії вона у середньому вище у 1,35 разу. Тому з позиції високошвидкісного травлення сплаву і стійкого зростання швидкості розчинення в області більш низьких концентрацій іонів хлору доцільно використовувати серію розчинів 1,5 М $FeCl_3 + n$ М NH_4Cl . Збільшення концентрації NH_4Cl вище 20 1,0 М вряд чи доцільно, так як швидкість травлення латуні практично не змінюється, а витрата реагентів зростає, що можна спостерігати на кривій 3, фіг. 1. На фіг. 1 представлена залежність швидкості розчинення латуні Л-62 від концентрації хлорид-іона у розчині:

де:

1 - 1,0 М $FeCl_3 + n$ М NH_4Cl ;

25 2 - 1,0 М $FeCl_3 + n$ М HCl ;

3 - 1,5 М $FeCl_3 + n$ М NH_4Cl ;

4 - 1,5 М $FeCl_3 + n$ М HCl ;

5 - 2,0 М $FeCl_3 + n$ М NH_4Cl .

Слід зауважити, що недоцільно використання як хлоридвмісної добавки летючої соляної 30 кислоти, так як різниця у значеннях швидкості травлення латуні у розчинах з однаковими концентраціями $FeCl_3$ та хлоридвмісного компонента, введенного у вигляді різних сполук, лежить у межах похибки вимірювання. Отже, як основну добавку для створення високошвидкісних травильних розчинів можна розглядати хлорид амонію NH_4Cl .

Приклад 2. Стосується підтримання рівномірності процесу травлення в часі. Для підбору 35 складу розчину тривалого високошвидкісного травлення, актуальна перевірка стабільності процесу травлення латуні в часі. Основні показники швидкості травлення за цикл: максимальна, мінімальна і середня в часі швидкість травлення сплаву, різниці між значеннями швидкості травлення латуні за цикл травлення. Для розчинів з добавкою NH_4Cl простежується кореляція: чим вище максимальне значення швидкості травлення, тим більше кут нахилу кривих в 40 координатах $v-t$, тобто тим швидше зменшується швидкість травлення в часі, що видно на фіг. 2, на якій відображено зміння швидкості травлення латуні Л-62 в часі у розчинах складу, моль/л:

1 - 1,5 М $FeCl_3 + 0,5$ М NH_4Cl ;

2 - 1,5 М $FeCl_3 + 0,75$ М NH_4Cl ;

45 3 - 1,5 М $FeCl_3 + 1,0$ М NH_4Cl ;

4 - 1,5 М $FeCl_3 + 2,0$ М NH_4Cl .

Кількісні характеристики травлення для складів розчинів, що рекомендуються як 50 високошвидкісні, повинні одночасно відрізнятися найбільш високими відмінностями між значеннями швидкостей травлення латуні ($v_{max} - v_{min}$), ($v_{max} - v_{med}$) і ($v_{med} - v_{min}$). Ці показники оптимально характеризують здатність розчину до тривалого високошвидкісного травлення сплаву. Бажано практичне застосування травильних розчинів, для яких швидкість розчинення сплаву протягом початкового періоду підвищується або зменшується не різко, а у середині циклу стабілізується на проміжному рівні, тобто залежність $v-t$ характеризується ступінчастим характером (фіг. 2, крива 2). Склад розчину 1,5 М $FeCl_3 + 1,0$ М NH_4Cl відповідає вимогам 55 високошвидкісного травлення за всіма вище переліченими показниками.

Приклад 3. Стосується забезпечення великої «ємності» розчину по іонам металів - 60 компонентам сплаву, тобто максимальну концентрацію іонів міді та цинку у розчині до початку випадіння в осад сполук Cu і Zn перемінного складу. Втрата маси ОДЕ (дисковий електрод, що обертається) в кінці циклу відповідає максимальній концентрації іонів міді і цинку в травильному розчині C_{max} , тобто його «ємності». Найбільш «ємними» по серіях розчинів є склади:

у розчині складу 1,0 М FeCl₃+0,75 М NH₄Cl ємність - 28,25 г/л;

у розчині складу 1,0 М FeCl₃+0,5 М HCl ємність - 34,16 г/л;

у розчині складу 1,5 М FeCl₃+0,5 М NH₄Cl ємність - 41,78 г/л.

Необхідно також провести розрахунок долі (n) іонів міді і цинку у відпрацьованих травильних розчинах. Для розчинів всіх серій n_{Cu} більше ніж n_{Zn} тобто «ємність» відпрацьованих травильних розчинів в основному «наповнена» іонами міді. Враховуючи склад латуні Л-62, цей чинник свідчить на користь рівномірності розчинення сплаву, оскільки переважання іонів цинку в розчині однозначно підтверджувало б знецинкування латуні. Із збільшенням концентрації іонів Cl⁻ добавки в розчинах (C_{Cl⁻}), n_{Cu} і n_{Zn} змінюються по-різному. Проте хід їх зміни прямо корелює із зміною коефіцієнтів селективності розчинення Z_{Cu} і Z_{Zn}, що можна спостерігати, наприклад, для серії розчинів складу 1,5 М FeCl₃+n М NH₄Cl на фіг. 3, на якій крива 1, це - сумарна максимальна концентрація іонів міді і цинку, крива 2 - доля іонів Zn та крива 3 - доля іонів Cu.

Приклад 4. Стосується забезпечення рівномірності розчинення компонентів сплаву. Розрахунок коефіцієнтів селективності компонентів сплаву дозволяє виділити розчини, в яких протікає рівномірне або близьке до такого розчинення Л-62. Подібними розчинами є ті, для яких найбільш близькі значення Z_{Cu} і Z_{Zn}, наприклад для серії розчинів 1,5 М FeCl₃+n М NH₄Cl, див. фіг. 4. На фіг. 4 представлена залежність коефіцієнтів селективності розчинення компонентів латуні Л-62 від концентрації добавки NH₄Cl в розчинах серії 1,5 М FeCl₃+n М NH₄Cl: 1-Z_{Zn}; 2-Z_{Cu}.

Приклад 5. Стосується вибору травильного розчину оптимального складу. Вибір складу травильних розчинів повинен забезпечувати досягнення оптимальних значень декількох параметрів травлення. Наприклад, високошвидкісними розчинами, що забезпечують велику «ємність» по компонентам сплаву, є розчини складу (моль/л):

серія 1,0 М FeCl₃+n М NH₄Cl - склад 1,0 FeCl₃+0,75 NH₄Cl;

серія 1,0 М FeCl₃+n М HCl - склади 1,0 FeCl₃+(0,5 - 0,75) HCl.

Для підтримання рівномірного травлення по компонентам сплаву на рівні високої швидкості треба використовувати розчин складу (моль/л) - 1,0 FeCl₃+1,5NH₄Cl.

У серії 1,0 М FeCl₃+n М HCl жоден з розчинів не забезпечує рівномірного травлення з високою швидкістю. Якщо досягається рівномірність розчинення сплаву, то воно протікає на рівні низьких концентрацій і навпаки.

Серія 1,5 М FeCl₃+n М NH₄Cl єдина, розчини якої в певному концентраційному інтервалі хлоридвмісної добавки забезпечують рівномірне, високошвидкісне і «високоємне» травлення. Оптимальний в цьому відношенні розчин складу (моль/л) 1,5 FeCl₃+1,0 NH₄Cl. Менш виражена оптимальність всіх показників у розчині (моль/л) 1,5FeCl₃+0,75NH₄Cl.

Таким чином, доцільно використовувати для травлення латуні Л-62 розчини складу (моль/л) 1,5 FeCl₃+(0,75-1,0) NH₄Cl.

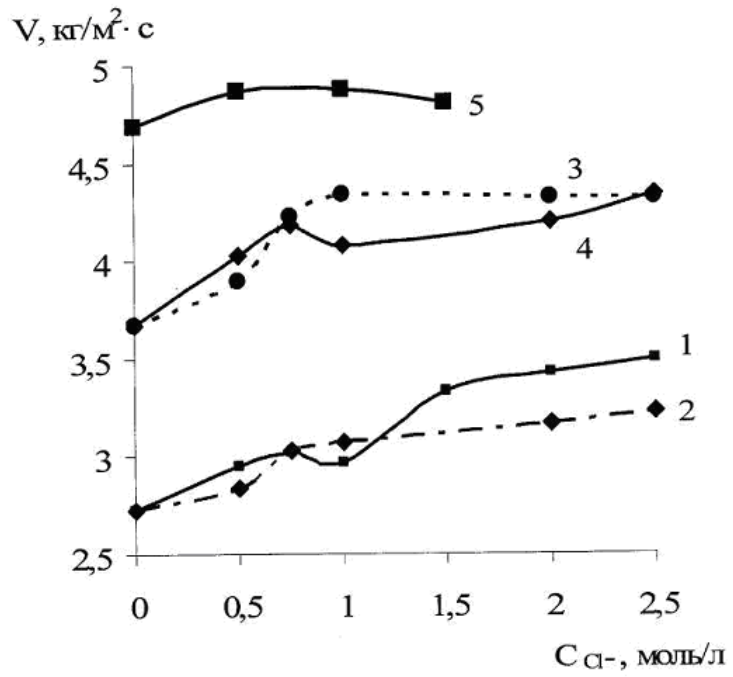
Запропонований склад розчину забезпечує не тільки високу швидкість процесу, але ще й рівномірне та «високоємне» травлення завдяки тому, що даний травильний розчин одночасно має декілька оптимальних характеристик.

40 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

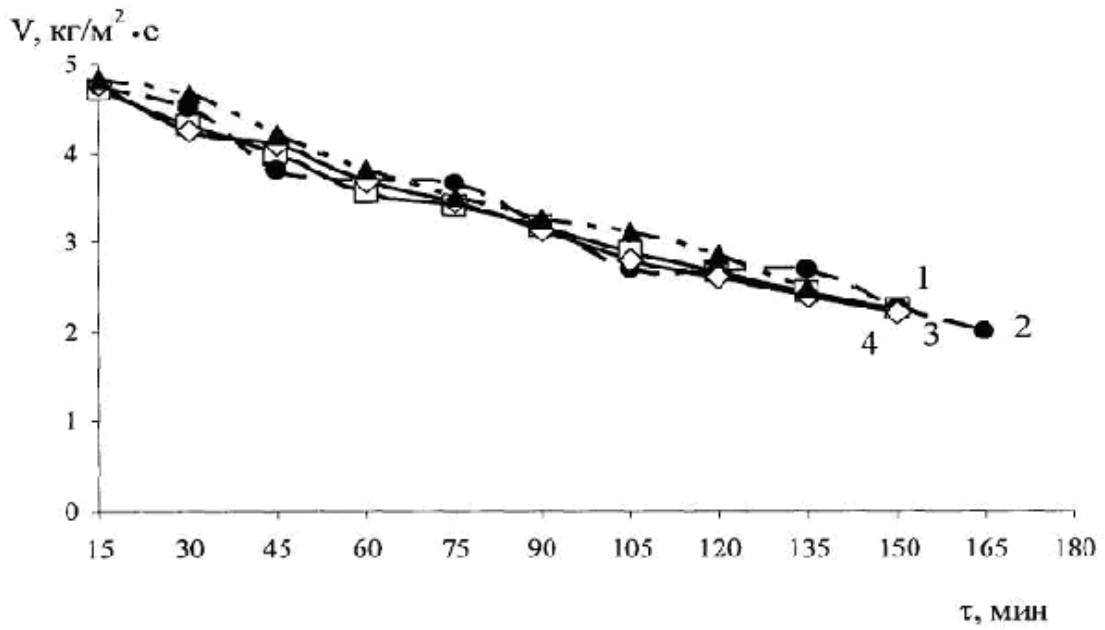
Розчин для розмірного хімічного травлення міді та α-латуней на основі хлориду заліза(III), який містить хлорид заліза(III) та хлоридвмісну добавку, який **відрізняється** тим, що як хлоридвмісну добавку використовують хлорид амонію, при такій концентрації компонентів травильного розчину:

хлорид заліза(III) 1,5 моль/л

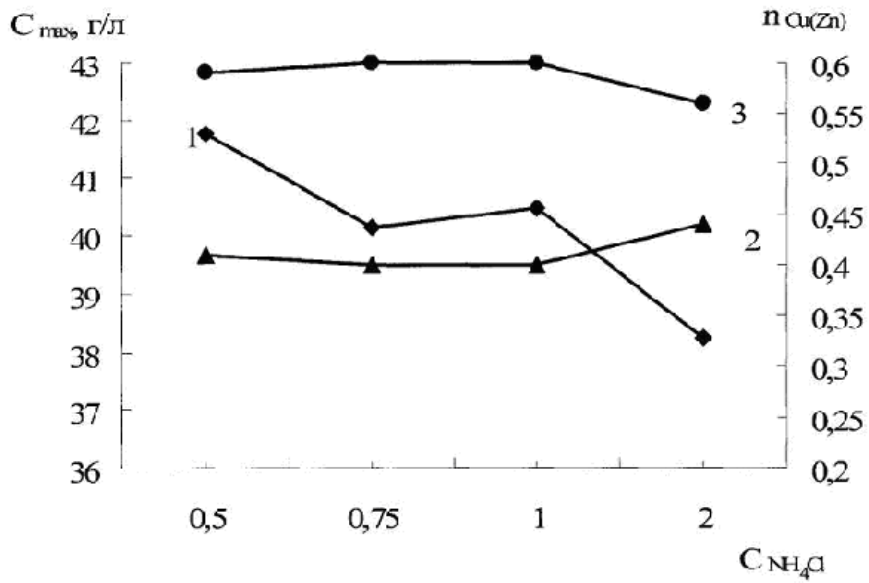
хлорид амонію 0,75-1,0 моль/л.



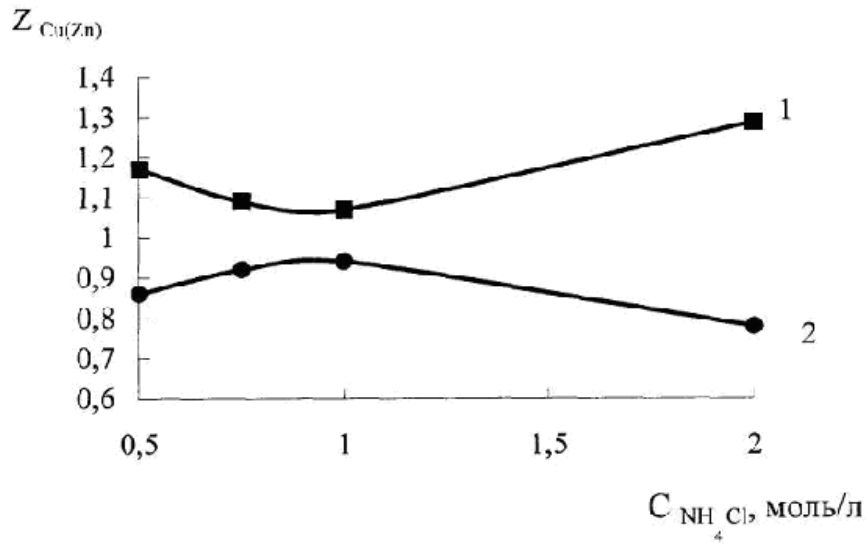
Фиг. 1



Фиг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601