第一章 镀通孔及化学铜制程

一、功用 Purposes

多层板经钻孔后即进行镀通孔（Plated Through Hole）之湿制程，其主要目的是去除经钻孔后介质层产生的胶渣（Smear），并使孔壁内非导电的树脂及补强材如玻〇等进行金属化，以便进行后续的电镀层制程，完成层与层之间电性的导通。

二、流程系列 Flow Systom

镀通孔流程之前,通常须先完成除胶渣之制程：

去毛头→除胶渣→镀通孔

2.1 去毛头 Debur

去毛头的主要目的是钻孔后所造成孔边残留铜屑（Bur）,一般去毛头是以 水平滚轮刷磨，其材质有分为尼龙刷、不〇布或陶瓷刷轮，以刷压控制刷磨的强度，另外用于小孔也会以高压水洗及加入少许磷酸或湿润剂于水槽中以求铜面均匀。

2.2 除胶渣 Desmear

除胶渣的目的不单只是除胶渣而已，另一个作用是产生粗化的表面以使化学铜能紧密的附着于介质层上。胶渣的产生是由于钻孔（机械钻孔或雷射成孔）时，树脂与钻头摩擦产生高热溶解，冷却后附着于表或孔内、孔壁、孔底等处。

2.2.1 去胶渣的四种方法

浓硫酸法（sulfuric acid）、重铬酸法（Chromic Acid）、电浆法（Plasma）与〇性高锰酸法（Permanganate）。

A.浓硫酸法：硫酸法由于使用高浓度 96~98%硫酸，经 7 秒冲洗放热处理时间，为保持固定的粗糙度必须一直更新添加新鲜的浓硫酸，操作危险性高，且咬蚀表面光滑无方向性，表面粗糙度无法一致，并不常用。

B.铬酸法：咬蚀速度快，但咬蚀表面无方向性，表面粗糙度无法一致，且目前六价铬为环保局列管毒性化学物质第二类致癌的危险，加上废水处理不容易，已渐渐被淘汰。

C.电浆法：电浆法是将电路板放入真空度为 200mbar 与功率 2000W 高频的电能环境中约 20 分钟，所用的气体为 CF_4 O_2, N_2，传统多层板中由于仅以电浆法来去除孔内胶渣效果差，因此多辅以湿制程去胶渣，但目前主要的应用有四：一为通孔与微盲孔除胶渣，由于高纵横比小孔药液循环交换不易，电浆法穿透性好，正好可以解决高纵横比通孔除胶渣的问题。二为〇氟龙材质的表面活化，〇氟龙软化点低，有很强的拒水性，用一般湿制程无法达到，除胶渣及造成表面粗化的效果，三为清楚干净残渣及软板保护层的蚀刻，四为清楚雷射微盲孔的积碳。

D.〇性高锰酸〇法：使用高猛酸钠或钾去对基材表面进行氧化反应，可咬蚀出较均匀的表面，同时锰离子可由再生机进行氧化再生，使槽液安定，为一般电路板厂所普遍接受的除胶渣制程。

不同去胶渣处理方法比较如附表 1：

去胶渣处理方法的比较

	铬酸法	浓硫酸法	〇性高锰酸〇	电浆法
制程	湿式	湿式	湿式	干式

槽液组成	铬酸 850~1000g/L	浓硫酸 92%以上	高锰酸〇 40~80g/L	
处理条件	50~70℃， 30~120sec	25~40℃， 10~60sec	50~80℃， 5~20min	
作业性	〇	×	〇	〇
槽液管理	〇	×	〇	◎
树脂适应性	△	×	〇	◎
槽液寿命	〇	×	〇	-
洗净性	×	◎	〇	◎
化学铜密着性与披覆性	△	×	◎	×
量产性	〇	〇	〇	×
废水处理	×	×	△	◎

2.1 〇性高锰酸〇法制程机理

去胶渣的主要程序有三：即膨润→粗化咬蚀→还原中和。在后面进行分别阐述：

2.1.1 膨润

膨润主要目的是用于极性小分子穿透并与环氧树脂作用，降低环氧树脂的键结能，以利于后续除胶渣段的发挥作用，以及产生粗化表面，一般的操作温度为 70~80℃。一般膨润剂有两种，一种为醚醇类与烯铵类。醚醇类其主要作用为醚醇的极性分子较小，会渗入环氧树脂分子间，形成类似氢键结合进而产生膨润的效果，烯铵类膨润剂较为强烈，会与胶渣中的硬化剂

Dicy 发生反应，破坏反应结构进而被去胶渣剂分解。

在膨润槽中影响树脂咬蚀主要有，膨润剂浓度、温度、浸泡时间以及 PH 值其关系如图 1：

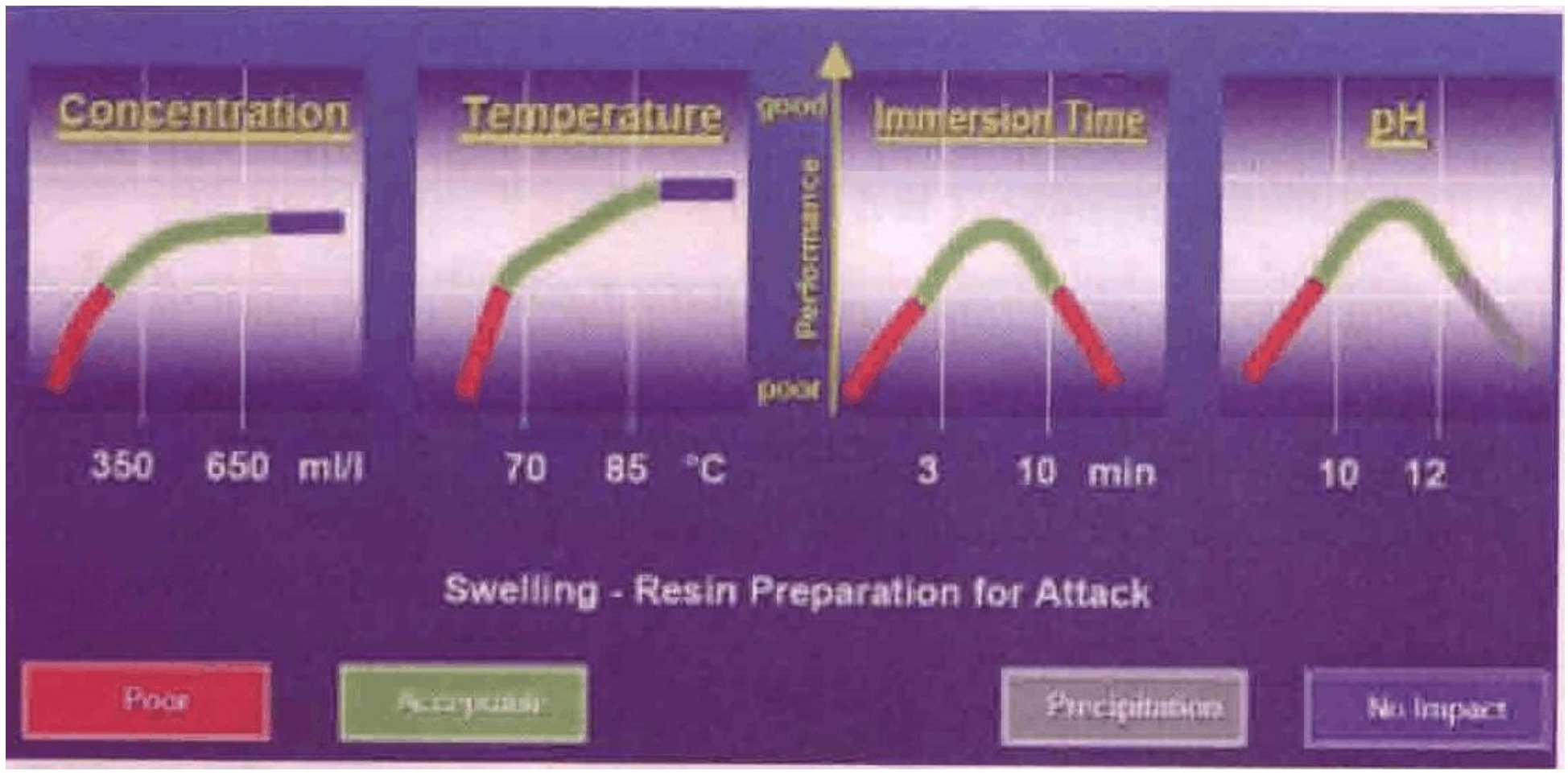
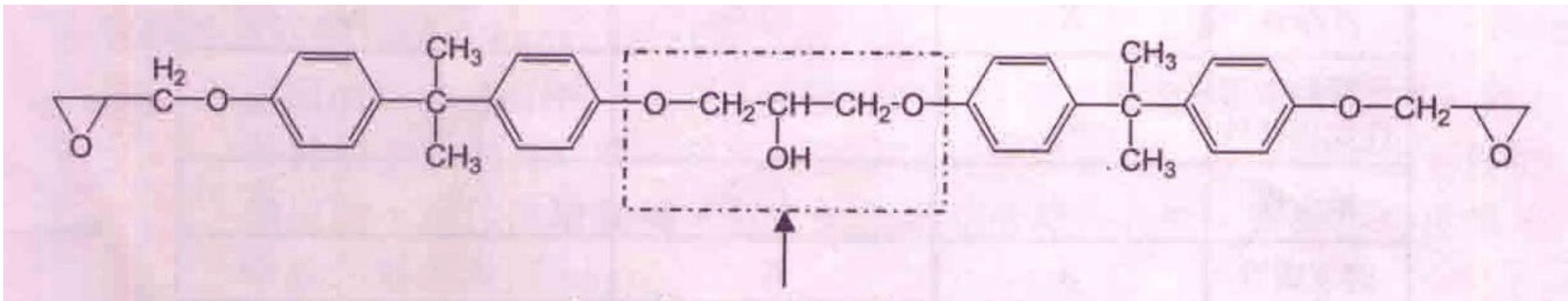


图 1 表浓度对咬蚀关系，显示浓度高咬蚀能力提高但高于上限则咬蚀能力不会再升高，第2 图则表示温度上升咬蚀能力上升，第 3 图显示浸置时间太短或太长咬蚀能力皆下降。第 4 图表示酸〇值在 10~12 间咬蚀能力最佳。

2.2.2 去胶渣

去胶渣段主要目的是针对环氧树脂胶渣与碎片加以氧化与分解，同时对介质层表面予以粗化，其反应机构如下：



高锰酸根优先攻击的键结区

主要反应为：

（1） $C+4KMnO_4+4KOH \rightarrow 4K_2MnO_4+CO_2+2H_2O$

(2)$3C+4KMnO_4+2H_2O \rightarrow 4KMnO_2+3CO_2+4KOH$

（3）

然而六价锰并不稳定，且会水解为其价与四价锰如下方程式：

（4）$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO2\downarrow + 4KOH$

由于六价锰会产生不溶性的污泥，因此为降低二氧化锰副产物的产生，可用再生法将六价锰再生为七价锰，如下所示：

（5）

一般使用高猛酸钠或高锰酸钾粉末作为配槽药剂，高猛酸钠原子量低有效成分多，溶解度也较佳却较贵，常用于水平去胶渣线，高锰酸钾溶解度低但较便宜，一般用于垂直去胶渣线。但高阶电路板线为了避免去胶渣剂的累积，多数已改用高猛酸钠系统，取代高锰酸钾系统，

再生方法有两种：一为添加再生〇，另一则为电极还原法，使用再生机，反应如下：

阳极反应 ：

$H_2O \rightarrow H_2$

$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$ 產生污泥

$MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$

阴极反应：

$MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^-$

一般设计为中心为不〇〇阴极棒，也有部份使用导电性更佳的金属材质，周围则为不〇〇或钛金属等阳极网，再生效率则与阴极的面积比与导电性有关，如图 2，为求更好再生效果，循环系统除与主槽的循环外也必须加

上内部循环，如图 3：

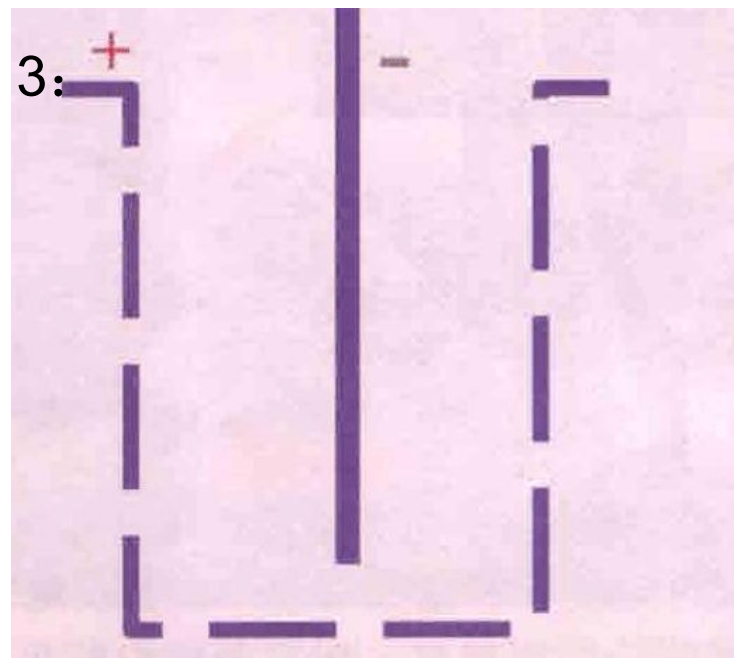


图 2：传统再生机使用金属网为阳极，金属棒为阴极，然而因$MnO_4 \rightarrow MnO_2$ 会产生淤泥副产物，为降低淤泥产生必须降低阴极反应的进行，因此提高阳极反应增加阳极金属网面积，如此可提高再生机的再生效率。

同时为提高去胶渣能力，增加药液置换次数，去胶渣槽液的循环非常重要，必须增加槽液循环的搅动次数及搅动方式，一般循环方式如图3 所示

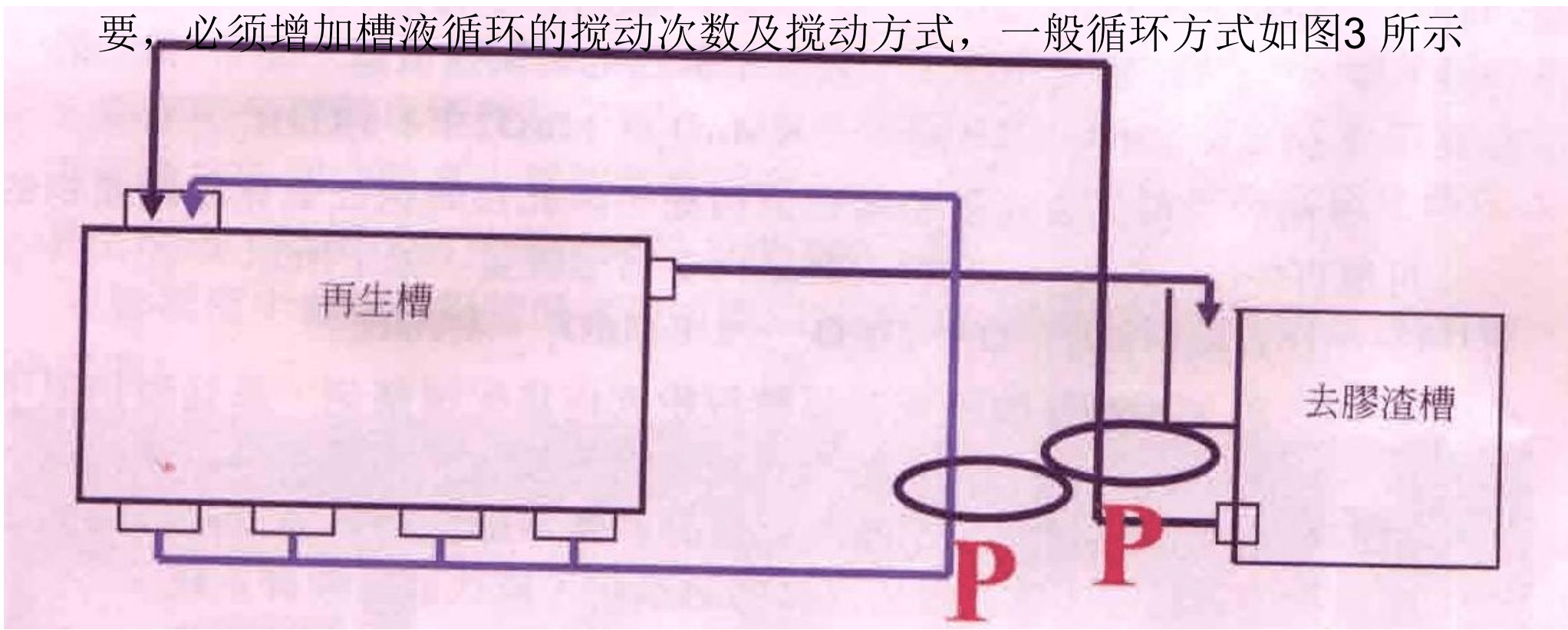


图 3：半加成制程再生机除了槽液外部循环外，本身尚须内部循环。

去胶渣槽Mn＋7 会因再生机的再生作用使Mn＋6 再生成Mn＋7，同时Mn＋6 浓度也会下降，其反应如图 4 与图 5

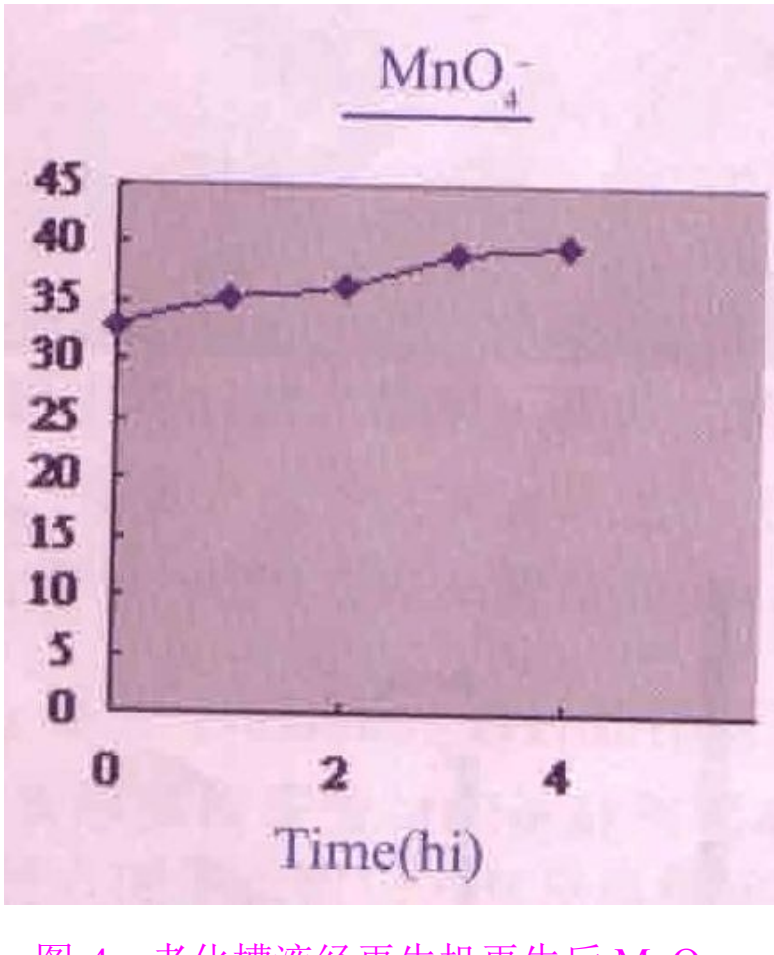


图 4,：老化槽液经再生机再生后 MnO_4^- 浓度不断上升

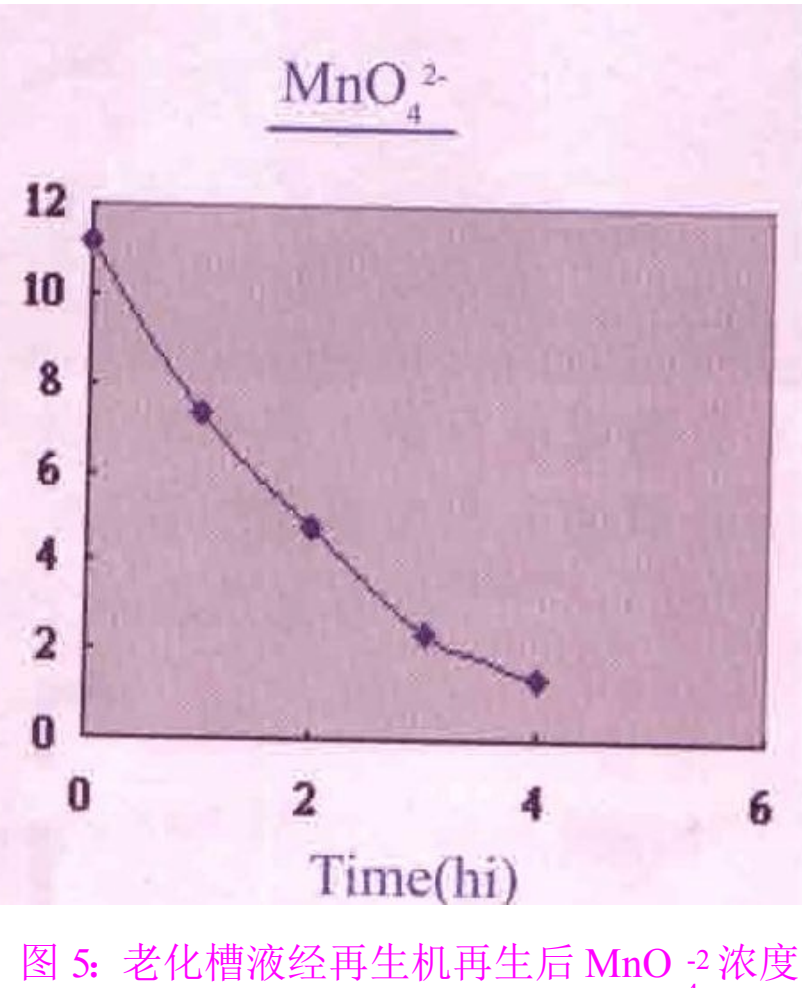


图 5：老化槽液经再生机再生后 MnO_4^{-2} 浓度下降，显示由六价锰以氧化成七价锰

高锰酸槽液会因槽液老化而造成比重升高，咬蚀能力变差，造成后续电镀层的抗撕强度降低。在高锰酸槽液中影响反应的因子有Mn+7、Mn+6、氢氧化钠浓度、浸置时间与浓度，与咬蚀能力关系如图 6 所示（以去胶渣液对特殊覆晶载板ABF 材质的SH-9K 咬蚀作为实验）：

Pd^{+2}(ad)经甲醛还原成钯原子，活化后水洗不足或浸泡太久者易形成 $Sn(OH)_2$ 或 $Sn(OH)_4$ 胶体，进而造成化学铜层的粗糙，一般〇性离子钯系统本身带螯合基可吸附于孔壁上，经还原剂作用即可将 Pd^{+2} 还原成 Pd^0 在孔壁上固着。所用还原剂为二甲基胺硼烷或氢硼化钠。

阴离子反应为：

$[Pd^{2+}\text{-}L]+2e^- \rightarrow Pd^0+L$

阳离子反应为：（二甲基胺硼烷为还原剂为例）

$(CH_3)NH\text{-}BH_3+3H_2O \rightarrow (CH_3)_2NH+H_3BO_3+2H^++2e^-+2H_2$

3.6 无电镀铜

无电镀铜又称化学析镀铜，为不经外加电流而能使金属从镀液中持续析镀到经过活化表面的一种氧化还原反应。

3.6.1 化学铜槽反应主要含有五种药剂，分别为铜〇、安定剂、螯合剂与还原剂

其主要反应为：

1、甲醛为还原剂，Y 为螯合剂的化学镀铜反应如式一：

$$Cu(11)Y+HCHO+3OH \rightarrow Cu^{0}+HCOO^{-}+Y^{2-}+2H_2O \text{————————————（1）}$$

2、析镀的铜镀层表面可催化甲醛还原铜错离子，同时产生氢气，反应如式二：

$$Cu(11)Y+2HCHO+4OH \rightarrow Cu^{0}+2HCOO^{-}+Y^{2-}+2H_2O+2H_2 \text{————————（2）}$$

3、在〇性溶液中甲醛有一副反应产生甲醇，反应如式三：

$$2HCHO+OH^{-} \rightarrow CH_3OH+HCOO^{-} \text{————————————————————（3）}$$

4、甲醛与铜错离子间也有一副反应，产生氧化亚铜，反应如式四：

$$2Cu(11)Y+HCHO+5OH^{-} \rightarrow Cu_2O+HCOO^{-}+2Y^{2-}+3H_2O \text{————————————(4)}$$

5、氧化亚铜会产生副反应使镀液中到处产生铜离子，也就是所谓 Plate-out，反应式如式五：

$$Cu_2O+H_2O+Y^{2-} \rightarrow Cu^{0}+Cu(11)Y+2OH^{-} \text{————————————————————（5）}$$

因此甲醛量太少时会产生Plate-out,但当甲醛量不足时形成甲醛的副反应。

由于钯金属会吸附大量氢气，会使得反应式 2 加速进行，但由于槽液在开始操作时缺乏氢气常使活性不足，改变温度也易使槽液不稳定，故在操作前一般先以假镀板先行提升活性再做生产。

3.6.2 沉积速率

化学铜依沉积速率可分低速铜、中速铜及高速铜三种，其特性比较如下

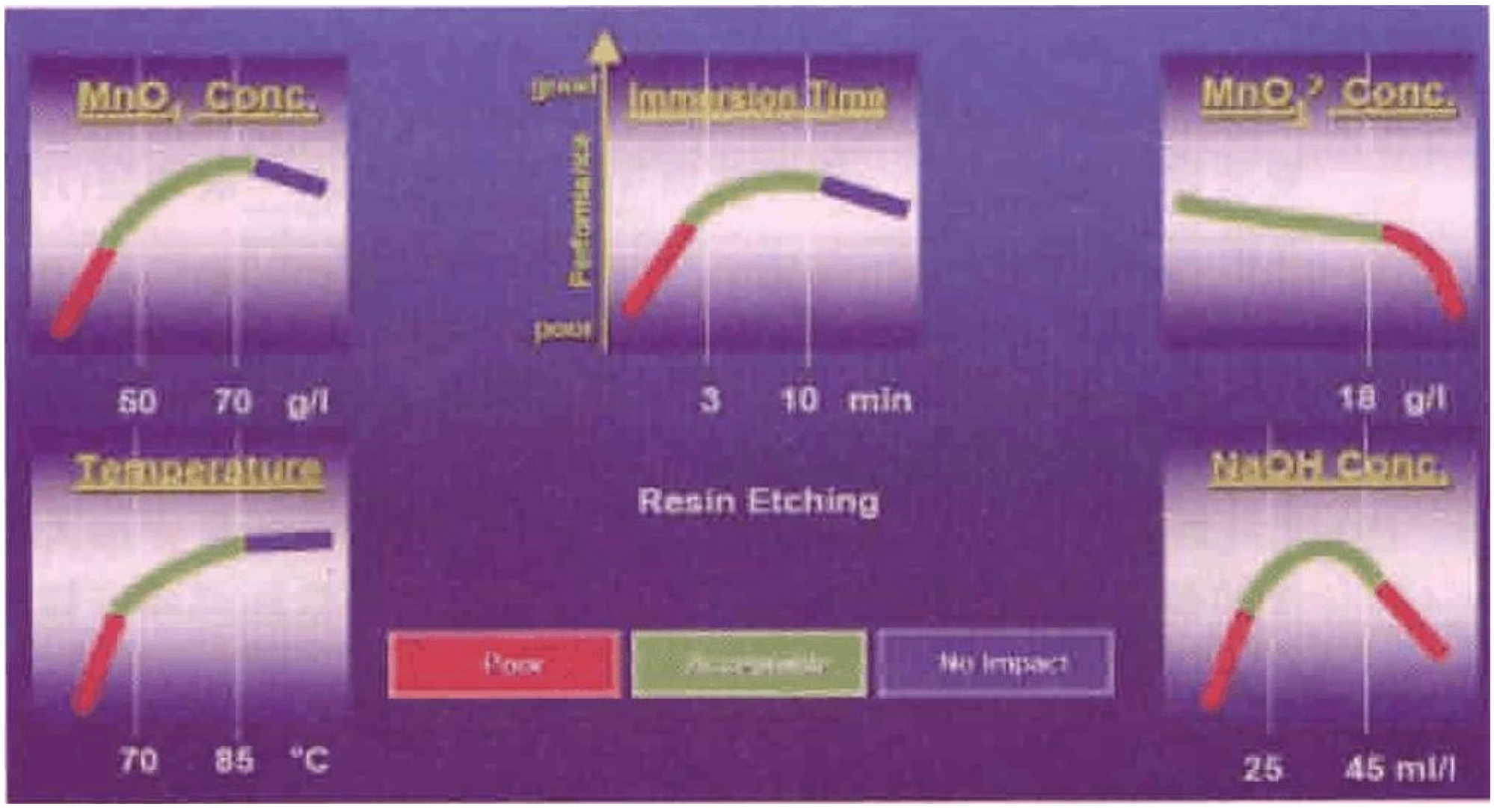


表 2：

图 6：红色表示咬蚀能力不足，绿色表示可以接受，蓝色表示无影响，上左一图显示 MnO_4 在操作范围内咬蚀能力与浓度成正比，超过浓度则无影响，上图中的浸置时间也有相同趋势，上右图当 MnO_4 增加则咬蚀能力下降，超过规则上限则咬蚀能力下降，下左图表示温度增加则咬蚀能力增加，右下图显示氢氧化钠在规则内咬蚀能力最佳。

2.3.3 还原中和

还原中和站主要目的是将残留于板面或孔内的二氧化锰及高锰酸〇，予以还原去除，一般使用酸性的还原剂。有些厂商会加入整孔剂，以利于后制程的进行。

在还原中和槽液中影响反应的因子有:中和剂、硫酸、铜浓度、浸置时间与温度，这些与咬蚀能力的关系如图 7 所示（以还原中和液对 ABF 式 SH-9K 材质的咬蚀作为试验）：

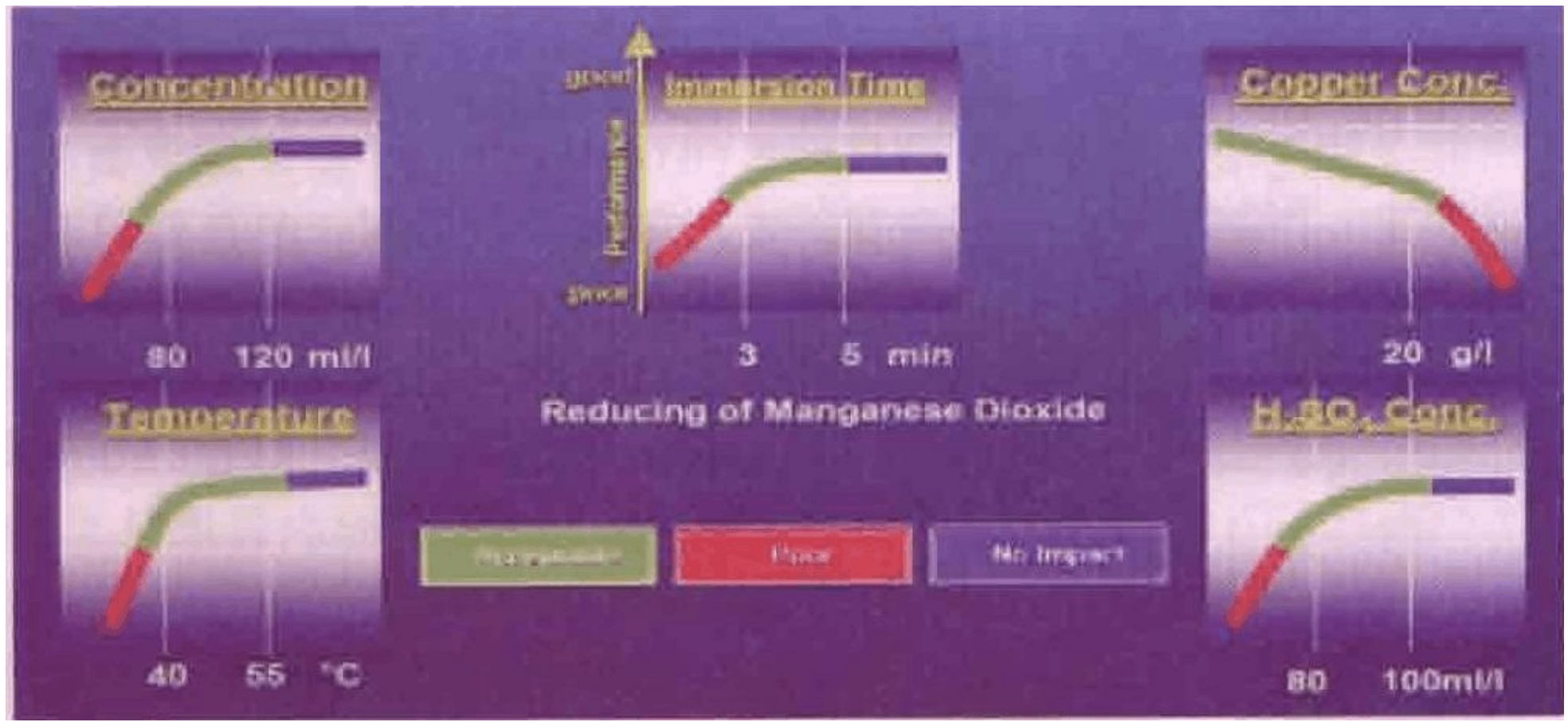


图 7：红色表示咬蚀能力差，绿色表示可以接受，蓝色表无影响，第 1 图显示中和剂在操作范围内咬蚀能力与浓度成正比。超过浓度则无影响，第2 图浸置时间也有相同趋势，第 3 图铜浓度增加则咬蚀能力下降，第 4 图表示温度增加则咬蚀能力增加，一般设定为 40~55℃，第 5 图显示硫酸浓度设定于 80~100ml/L,太低则咬蚀能力变差。

2.3.4 特殊处理

（1）有关机械钻孔后，对于玻〇的处理有两种方式，一种是加入整孔剂改变玻〇的电性，另一种方式为加入氟化氢（HF），氟硼酸（HBF4）等对玻〇进行咬蚀。

(2)对于软板材料聚亚〇胺的去胶渣，由于〇性去胶渣药液会攻击聚亚〇胺或接触层-聚压克力树脂，因此均改为非〇性去胶渣系统或使用电浆法去胶渣。

(3)尤其是半加成制程中，为提升去胶渣的效率，通常会加大循环量，外加振动或上下震荡，甚至加装超音波震荡于膨润或去胶渣槽以提升药液的贯孔能力。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
https://d.book118.com/476233144130010113