

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05K 3/07

C25F 3/02 C25F 7/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02817658.8

[43] 公开日 2004 年 12 月 8 日

[11] 公开号 CN 1554215A

[22] 申请日 2002.9.9 [21] 申请号 02817658.8

[30] 优先权

[32] 2001.9.10 [33] SE [31] 0102994-1

[86] 国际申请 PCT/SE2002/001602 2002.9.9

[87] 国际公布 WO2003/024172 英 2003.3.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.10

[71] 申请人 奥博杜卡特股份公司

地址 瑞典马尔默

[72] 发明人 约兰·弗伦内松 古斯特·比宁斯

比亚尔尼·比亚尔纳松

珍妮·舍贝里

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

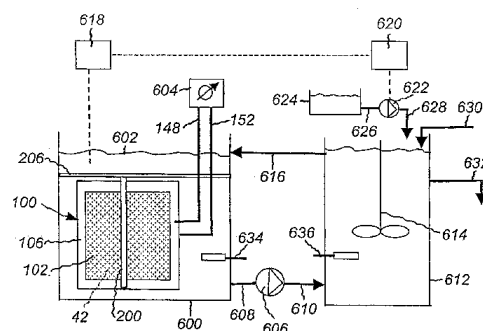
代理人 王永刚

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 12 页

[54] 发明名称 腐蚀卡上的铜的方法

[57] 摘要

本发明通过在阴极(102)和卡(42)之间施加电压,借此使卡(42)构成阳极,实现对卡上的铜的腐蚀。阴极(102)和卡(42)浸没在电解液中,该电解液包括第一组分,其可以从处于离子态的第一状态,该离子具有第一正氧化数的金属原子,还原为处于离子态的第二状态,该离子具有第二正氧化数的所述金属原子,第二正氧化数小于所述第一正氧化数。电解液中用于将第一状态还原为第二状态的第一氧化还原电势大于电解液中用于将二价铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势。在腐蚀期间,卡上的金属铜被氧化为带正电的铜离子,而第一组分从第一状态还原为第二状态。因为没有金属铜沉淀在阴极上,从而改良了卡上腐蚀结构的品质。



1. 一种腐蚀板 (2;42) 上的铜的方法, 该方法中在阴极 (12;58,66;102,104) 和构成阳极的板 (2;42) 之间施加电压, 阴极 (12;58,66;102,104) 和板 (2;42) 浸没在电解液中, 其特征在于, 电解液至少含有第一组分, 其能够从处于离子态的第一状态还原为处于离子态的第二状态, 第一状态中的离子具有第一正氧化数的金属原子, 第二状态中的离子包括具有第二正氧化数的所述金属原子, 第二正氧化数小于所述第一正氧化数, 电解液中用于将第一状态还原为第二状态的第一氧化还原电势大于电解液中用于将二价铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势, 板 (2;42) 上的金属铜被氧化并被转换为带正电的铜离子, 而第一组分从它的第一状态还原为它的第二状态。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中第一组分从如下的组中选择: Fe、Mn、Ce 及其无机和有机络合物。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中第一组分是 Fe, 其以 Fe^{3+} 或其前体的形式添加到电解液中。

4. 根据前述任何一个权利要求的方法, 其中电解液腐蚀板上的铜的能力, 在没有施加电压的情况下, 相当于 6-100nm/s 的腐蚀速度。

5. 根据前述任何一个权利要求的方法, 其中一种第二组分也添加在电解液中, 该第二组分能够从处于离子态的第一状态还原为处于离子态的第二状态, 第一状态中的离子具有第一正氧化数的金属原子, 第二状态中的离子包括具有第二正氧化数的所述原子, 第二正氧化数小于所述第一正氧化数, 电解液中用于将第二组分从第一状态还原为第二状态的第三氧化还原电势低于电解液中用于将二价铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中第二组分是 Sn, 其优选地以 0.005-0.4mol/l 的浓度存在于电解液中。

7. 根据前述任何一个权利要求的方法, 其中电解液还含有浓度为 0.01-0.5mol/l 的氟离子, F^- 。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中电解液还含有浓度为 0.03-1.5mol/l 的氯离子, Cl^- 。

9. 根据前述任何一个权利要求的方法, 其中所施加的电压为 0.5-6V。

10. 根据前述任何一个权利要求的方法, 其中第一组分的浓度为 0.02-0.7mol/l。

11. 前述任何一个权利要求的方法, 其中向电解液添加至少两种不同的第一组分。

12. 根据前述任何一个权利要求的方法, 其中电解液的 pH 为 -0.5 至 4.0。

13. 根据前述任何一个权利要求的方法, 其中电解液用再生剂处理, 再生剂为强氧化剂如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 用于将第一组分从第二状态转变为第一状态。

14. 根据前述任何一个权利要求的方法, 其中电解液中用于将第一组分的所述第二状态还原为第三状态的第四氧化还原电势低于氢气的氧化还原电势。

15. 一种用于腐蚀板 (2;42) 上的铜的设备, 该设备包括电压发生器 (604)、阴极 (12;58,66;102,104) 和容器 (600), 阴极被布置成与电压发生器 (604) 的负极柱相连, 容器被布置成包含电解液, 且阴极 (12;58,66;102,104) 和板 (2;42) 浸没在电解液中, 板 (2;42) 与电压发生器 (604) 的正极柱相连构成阳极, 其特征在于, 容器 (600) 布置成接收至少含有第一组分的电解液, 第一组分能够从处于离子态的第一状态还原为处于离子态的第二状态, 第一状态中的离子具有第一正氧化数的金属原子, 第二状态中的离子包括具有第二正氧化数的所述金属原子, 第二正氧化数小于所述第一正氧化数, 电解液中用于将第一状态还原为第二状态的第一氧化还原电势大于电解液中用于将二价铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势。

16. 根据权利要求 15 的设备, 其中一个再生容器 (612) 布置成接收来自容器 (600) 的电解液, 再生容器 (612) 具有用于添加再生

剂以便将第一组分从第二状态转变为第一状态的装置(620,622,624,626,628), 和用于将如此再生的电解液重循环到所述容器(600)的装置(616)。

17. 根据权利要求15或16的设备, 其中板(2;42)的第一平坦侧(6;46,52)与阴极(12;58,66;102,104)面向板(2;42)的第一平坦侧(202)之间的距离(H;H1,H2)小于10mm。

18. 一种电化学腐蚀板(2;42)上的铜时使用的电解液, 其中在阴极(12;58,66;102,104)和构成阳极的板(2;42)之间施加腐蚀电压, 阴极(12;58,66;102,104)和板(2;42)浸没在电解液中, 其特征在于, 电解液至少含有第一组分, 其能够从处于离子态的第一状态还原为处于离子态的第二状态, 第一状态中的离子具有第一正氧化数的金属原子, 第二状态中的离子包括具有第二正氧化数的所述金属原子, 第二正氧化数小于所述第一正氧化数, 电解液中用于将第一状态还原为第二状态的第一氧化还原电势大于电解液中用于将二价铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势。

19. 根据权利要求18的电解液, 其包括浓度为0.02-0.7mol/l的Fe。

20. 根据权利要求18或19的电解液, 其包括浓度为0.005-0.4mol/l的Sn。

21. 根据权利要求18-20任何一个中的电解液, 其包括浓度为0.01-0.5mol/l的氟离子, F^- 。

22. 根据权利要求21中的电解液, 其包括浓度为0.03-1.5mol/l的氯离子, Cl^- 。

腐蚀卡上的铜的方法

技术领域

本发明涉及腐蚀卡或板上的铜的方法，在该方法中，在阴极和构成阳极的板之间施加电压，阴极和板浸没在电解液中。

本发明还涉及用于腐蚀板上的铜的设备，该设备包括电压发生器、布置为与电压发生器负极相连的阴极和布置为包含电解液的容器，并且阴极和板浸没在电解液中，板被布置为与电压发生器的正极相连以构成阳极。

本发明还涉及在电化学腐蚀卡上的铜时所使用的电解液，在该腐蚀中，在阴极和构成阳极的板之间施加电压，阴极和板浸没在电解液中。

背景技术

在板上，例如在用于制造电路板的铜层压板（laminates）上，制造图形，例如电导体时，经常利用腐蚀除去导电层的一些部分。

板通常具有非导电材料的薄片，在该薄片的一个或两个水平面上设置有铜层。通常，在铜层上施加光敏涂层。使用照相处理（photographic process）将期望的图形从母片（master）或模板转移到涂层，之后除去包围该图形的涂层部分。在腐蚀操作中，已除去涂层的位置上的铜层被腐蚀掉，而仍然被涂层覆盖的铜层部分则保留铜层。腐蚀通常作为电化学腐蚀加以执行，其中在阴极和构成阳极的板之间施加电压，阳极和阴极都浸没在导电的电解液中。这种腐蚀方法在例如 EP 0 889 680 和 WO 98/10121 中被公开。电化学腐蚀的一个问题是待腐蚀掉的铜层部分需要与电压源连续地电接触。如果在腐蚀期间，铜层部分失去了该电接触，该部分会形成不能被腐蚀掉的“岛”。另一个问题是铜层中被氧化成铜离子的铜将在阴极上还原并再次形成

金属铜。因为这种沉淀并不是均匀地分布在阴极的整个表面，所以阴极和板之间的距离在板的整个水平面上会有不同。由此，腐蚀效果在板的整个水平面上也会有不同，这意味着板的某些部分会过腐蚀，而一些部分会腐蚀不充分。为了避免这些问题，板与阴极之间的距离必须很长，以至于由于铜沉积导致的距离的改变相对于它的大小并不显著。如果阴极和板之间的距离很长，就需要在板与阴极之间施加高电压以获得期望的电流密度从而产生足够的腐蚀速度。然而，如果施加高电压，电导体不能获得期望的尺寸。这反过来阻止板上的电导体获得预期的传导和电阻性能，使得必须丢弃大量已经腐蚀的板。

发明内容

本发明的目的是消除或者减少上述的缺点，并提供一种腐蚀板的方法，所述方法效率高，并且使所腐蚀的板具有低缺陷率。

更特别地，本发明提供了一种腐蚀板上的铜的方法，该方法中，在阴极和构成阳极的板之间施加电压，阴极和板浸没在电解液中，该方法的特点在于该电解液至少含有第一组分，其能够从处于离子态的第一状态，该离子具有第一正氧化数的金属原子，还原为处于离子态的第二状态，该离子包括具有第二正氧化数的所述金属原子，第二正氧化数小于所述第一正氧化数，电解液中用于将第一状态还原为第二状态的第一氧化还原电势大于电解液中用于将二价铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势，板上的金属铜被氧化为带正电的铜离子，同时第一组分从第一状态还原为第二状态。

本发明的另一个目的是消除或者减少上述的缺点，并提供一种用于腐蚀板的设备，该设备允许高效地腐蚀板，并使所腐蚀的板具有低缺陷率。

更特别地，本发明提供了一种用于腐蚀板上的铜的设备，该设备包括电压发生器、布置成与电压发生器负极相连的阴极和布置成包含电解液的容器，并且阴极和板浸没在电解液中，板被布置成与电压发生器的正极相连以构成阳极，所述设备的特点在于容器被布置成接收

至少含有第一组分的电解液,第一组分能够从处于离子态的第一状态,该离子具有第一正氧化数的金属原子,还原为处于离子态的第二状态,该离子包括具有第二正氧化数的所述金属原子,第二正氧化数小于所述第一正氧化数,电解液中用于将第一状态还原为第二状态的第一氧化还原电势大于电解液中用于将二价铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势。

本发明的另外一个目的是消除或者减少上述缺点,并提供一种用于腐蚀板的电解液,该电解液允许高效地腐蚀板,并使所腐蚀的板具有低缺陷率。

更特别地,本发明提供了一种在电化学腐蚀板上的铜时使用的电解液,在该腐蚀中,在阴极和构成阳极的板之间施加电压,阴极和板浸没在电解液中,该电解液的特点在于它至少含有第一组分,其能够从处于离子态的第一状态,该离子具有第一正氧化数的金属原子,还原为处于离子态的第二状态,该离子具有第二正氧化数的所述金属原子,第二正氧化数小于所述第一正氧化数,电解液中用于将第一状态还原为第二状态的第一氧化还原电势大于电解液中用于将二价铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势。

本发明进一步的优点和特点在下面的说明以及附加权利要求中将显现出来。

附图说明

现在将通过无限制的实施例并参考附图更详细地说明本发明。

图 1a 是显示用于腐蚀铜层压板一个平面侧的盒子 (cassette) 的侧视图。

图 1b 显示了图 1a 中盒子沿直线 Ib-Ib 的构造。

图 2a 是显示用于腐蚀铜层压板两个平面侧的盒子的侧视图。

图 2b 显示了图 2a 中盒子沿直线 IIb-IIb 的构造。

图 3a 是显示用于腐蚀铜层压板两个平面侧的盒子的另一个实施例的侧视图。

图 3b 显示了图 3a 中盒子沿直线 IIIb-IIIb 的构造。

图 3c 以大比例尺显示了图 3b 中的区域 IIIc。

图 3d 显示了图 3a 中盒子沿直线 IIId-IIId 的构造和处于开启位置 (open position)。

图 3e 显示了图 3a 所示盒子中的阳极框 (frame)。

图 4a 显示了流动发生管 (flow-generating pipe)，其具有喷嘴并在阴极的整个平坦侧上移动。

图 4b 显示了图 4a 中的管沿直线 IVb-IVb 的构造。

图 4c 显示了图 4a 中的管沿直线 IVc-IVc 的构造。

图 4d 以大比例尺显示了图 4b 中的区域 IVd。

图 4e 是显示管的可选择实施例的剖面图，该管在它面对阴极的一侧上具有多个圆孔形的喷嘴。

图 4f 显示了图 4e 所图解的管沿箭头 IVf 方向观察的构造。

图 5a 显示了条棒状流动发生器 (flow-generating means)，其在阴极的整个平坦侧上移动。

图 5b 显示了图 5a 中的条棒沿直线 Vb-Vb 的结构。

图 6 显示了条棒的可选择实施例。

图 7 显示了条棒的另一个可选择实施例。

图 8 示意地显示了用于腐蚀铜层压板的设备。

具体实施方式

在本发明及权利要求书中，术语“板”是指具有铜层的薄片。板能够，例如，具有基片，诸如用聚酯、玻璃纤维增强的环氧树脂塑料、陶瓷或玻璃制成的薄片，在其一个或多个表面上具有铜层。其中一个实例是铜层压板，例如具有铜层并用于为电子工业制造电路板的强化环氧树脂塑料薄片。“板”还指用固体铜制造的薄片。

在本发明中，具有铜层的板被电化学地腐蚀。在这一处理中，阴极与电压发生器的负极柱相连，板的铜层与电压发生器的正极柱相连从而成为阳极。阴极和板都浸没在电解液中。

根据本发明的电解液具有一定的氧化还原电势。该氧化还原电势是该电解液氧化能力的尺度，并取决于所含的组分、组分的浓度和电解液的温度。如果某一反应的氧化还原电势低于电解液的氧化还原电势，该反应将向左侧进行，如通常所书写的并在本说明书中使用的。该种类型的反应中所包含组分的形态称为氧化还原对。当电解液中存在数个氧化还原对时，具有最高氧化还原电势的氧化还原对将被还原，也就是说，反应将向右进行，相反，具有最低氧化还原电势的氧化还原对将被氧化，也就是说，反应将向左进行。这样，铜的氧化还原反应能够写作：



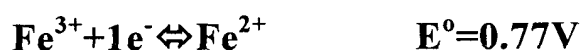
在所含全部组分的浓度依赖活度（concentration-dependent activity）为 1、温度为 298°K 时，氧化还原对的氧化还原电势等于氧化还原对的标准电极电势 E° 。大量的氧化还原对都能够查到标准电极电势的表值。因此，在估计氧化还原反应向哪个方向进行时，标准电极电势便非常有用。上述铜还原反应的标准电极电势 E° 大约是 0.34V。在下文的说明中，出于实际应用的原因，在比较不同氧化还原对的氧化还原电势时，使用的是标准电极电势。但是，要记住在实际电解液中的氧化还原电势是在当前温度和当前活度下的氧化还原电势，并不是确定反应方向和速率的标准电极电势，这是很重要的。

除水以外，电解液还含有第一组分。第一组分具有处于离子态的第一状态，该离子具有第一正氧化数的金属原子，和处于离子态的第二状态，该离子包括具有第二正氧化数的所述金属原子，第二正氧化数小于所述第一正氧化数。所述金属原子优选的是 Fe、Ce 或 Mn，更优选的是 Fe。所述金属原子能够包含在复合离子中，或者这样的金属原子的离子。

当在阴极和处于板的铜层形式的阳极之间施加电压时，电子离开阳极并被带到阴极。在阳极上，发生铜的氧化，其中所述的铜氧化还原反应向左进行，并产生铜离子。根据下文的说明，由于电解液的性质，在阴极上不会有铜沉淀。

电解液中用于将第一组分从第一状态还原为第二状态的第一氧化还原电势高于电解液中用于根据上面的反应公式还原铜的第二氧化还原电势。这样，在同时含有铜离子和第一组分的电解液中，第一组分将被还原，而不是铜离子。随着第一组分从处于离子态的第一状态，该离子具有第一正氧化数的金属原子，还原为处于离子态的第二状态，该离子包括具有第二正氧化数的所述金属原子，第二正氧化数小于所述第一正氧化数，第一组分的还原不会在阴极上发生任何的沉淀，因为第一组分的第二状态为离子。第一组分的第一和第二状态都应当是相对容易在电解液中溶解的离子。如果这些离子容易溶解，则在阴极或阳极上沉淀盐的风险会小，即使在阴极和阴极附近可能出现的离子局部浓度较高的情况下也是如此。适当的是，第一组分的第一和第二状态在电解液中的溶解度至少为大约 0.05mol/l。

能够在根据本发明的方法中使用的第一组分是铁，Fe。Fe 具有处于 Fe^{3+} 形式的第一状态，和处于 Fe^{2+} 形式的第二状态。该氧化还原对的氧化还原反应能够写作：



将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的标准电极电势 E° 大约为 0.77V，也就是说，高于还原 Cu^{2+} 的标准电极电势。在同时含有 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的电解液中， Fe^{3+} 将在阴极上还原为 Fe^{2+} ，然而，只要溶液中存在任何的 Fe^{3+} ， Cu^{2+} 将保持处于离子态。这样，只要电解液中存在任何的 Fe^{3+} ，阴极上就不会发生沉淀，这使得板与阴极之间的距离有可能比先前可能获得的距离大大缩短并且更加均匀。

按照平常的见解，铜被认为比所谓的红色形式 (red forms) 更低廉 (less precious)，红色形式 (red forms) 包含在标准电极电势高于上述 0.34V 的氧化还原对中。当两个氧化还原对混合在电解液中时，具有较高氧化还原电势的氧化还原对的反应方向将向右进行，而具有较低氧化还原电势的氧化还原对的反应方向将向左进行。当金属铜，Cu，浸没在含有处于第一状态的第一组分的电解液中时，第一组分将从第一状态还原为第二状态，而铜被氧化为铜离子， Cu^{2+} ，因为用于

将第一组分从第一状态还原为第二状态的第一氧化还原电势大于用于将铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势。这样，第一组分将化学地腐蚀板的铜层上的铜。该化学腐蚀与电压无关。结果，第一组分有助于腐蚀“岛”，也就是，铜层上需要被腐蚀掉但与电压发生器的正极失去了电接触的部分。这增加了高品质板的数量，并允许腐蚀板上更复杂的结构。使用 Fe 作为第一组分，板的铜层上的铜的化学腐蚀根据如下的简化反应进行：

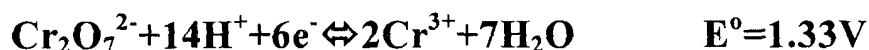
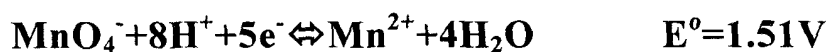


根据本发明，这样地同时进行化学和电化学腐蚀，其中使用了第一组分，其防止阴极上的沉淀并能够化学地腐蚀板的铜层上的铜。另一个优点是，如果有任何的铜，与预期相反，沉淀在阴极上，则第一组分也会化学地腐蚀这些铜，这样保持阴极清洁，不会发生沉淀。

许多其它的组分能够用作第一组分。该种第一组分的实例是锰，Mn，和铈，Ce。用于将这些第一组分从第一状态还原为第二状态的氧化还原反应具有如下的公式和标准电极电势， E^0 ：

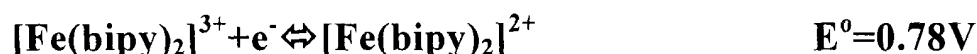


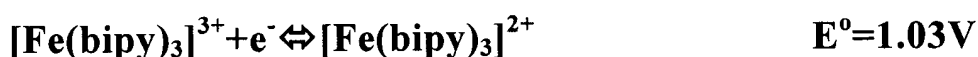
除了上述的 Fe、Mn 和 Ce 之外，这些物质的无机和有机络合物以及多种其它的物质也适合于用作第一组分。而且，还能够利用大量不同的复合离子。这些第一组分及其氧化还原反应的实例是：



在上述实例中，离子内含有金属原子，即 Mn 或 Cr，该离子在还原反应中从第一正氧化数变为第二正氧化数，该第二正氧化数小于所述第一正氧化数。

通过研究氧化还原对的标准电极电势表，有可能发现更多能够用作第一组分的化合物。有机络合物的实例是铁二嘧啶（ferric bipyridine）， $[\text{Fe}(\text{bipy})_2]^{3+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ：





优选地，第一组分的第一状态和第二状态对健康和环境是无害的，或者仅仅是中等有害的。第一组分还优选的是能够以最低成本在商业上获得的。

根据本发明的腐蚀是电化学和化学腐蚀。优选地，大多数腐蚀是电化学腐蚀，因为这能够减少下腐蚀（underetching）。从板的铜层上除去的铜，大约 70-90%，优选地大约为 80%，应当用电化学腐蚀除去，剩下的大约 30-10%，优选地为大约 20%的铜用化学腐蚀除去。因此，电解液的化学腐蚀效应不应当不必要的强大。化学腐蚀速度定义为被化学腐蚀的铜层每单位时间的厚度减少。已经发现，化学腐蚀速度，也就是，电解液在未施加电压时腐蚀铜层的能力，应当是大约 6-100nm/s，优选的大约是 10-70nm/s。期望的化学腐蚀速度取决于将要在板上制得的电导体的尺寸。在腐蚀具有宽度大约为 50 μm 的电导体的板时，其中铜层的厚度通常为大约 18-35 μm 或者更小，通常优选地使用较低的化学腐蚀速度，例如 10-50nm/s，更优选的是大约 30nm/s。在宽度大约为 20 μm 的电导体中，应当使用具有更低的化学腐蚀速度的电解液，例如 10-20nm/s。

第一组分的浓度适当地为大约 0.02-0.7mol/l，优选的大约为 0.05-0.5mol/l。浓度的选择必须考虑用于将第一组分从第一状态还原为第二状态的氧化还原电势和所期望的化学腐蚀效应。因此发现，当第一组分处于 Fe 的形态时，合适的是使用浓度为大约 0.1-0.5mol/l 的 Fe^{3+} 。当腐蚀小的结构时，例如上述宽度为 50 μm 的电导体以及甚至更薄的导体，Fe 的浓度适当的为大约 0.05-0.3mol/l 的 Fe^{3+} 。

电解液中用于将第一组分从第一状态还原为第二状态的氧化还原电势与电解液中用于将二价铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势之间的差异越大，第一组分的浓度应当越低，以便使化学腐蚀速度不会过高。这样，当使用 Ce 时， Ce^{4+} 的浓度应当比使用 Fe 时 Fe^{3+} 的浓度低得多。在第一组分浓度较低的情况下，电解液中移动的离子数目会减少。这导致了极化，其意味着在阴极缺乏带正电的离子，而在

阳极缺乏带负电的离子。高度的极化需要增加所施加的电压以提供足够的电流密度，从而获得足够的腐蚀速度。然而，增加电压，会发生上述有关导体尺寸的问题。

优选地，第一氧化还原电势应当小于大约 1.0V，但大于大约 0.4V，以便提供合适的化学腐蚀速度。在本文中，特别优选的组分是 Fe。在通行的温度和浓度下， Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的氧化还原电势相对较低。因此，有可能维持相对较高的 Fe^{3+} 浓度，其减小了极化，不会过大地增加腐蚀效应。 Fe^{3+} 是小离子，其可以移动并高效地从阴极获得电子，从而减小了极化。

在某些情况下，使用两种不同的第一组分是受人关注的。当使用第一状态为高氧化性的第一组分时，例如 Ce，在使用 Ce 的情况下，其第一状态为例如 Ce^{4+} ，有时可以便利地再添加一种第一组分，例如 Fe。Fe 能够以 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 的形式添加。在 Ce^{4+} 存在的情况下， Fe^{3+} 的化学腐蚀效应非常有限。然而，由于它的电荷以及它能够以比 Ce^{4+} 更高的浓度添加而不会在电解液中导致过高的氧化还原电势的事实， Fe^{3+} 将减小电解液中的极化。结果，在电解液中给定的期望电流密度下，能够减小电压，其减少了下腐蚀。

通常向电解液中与第一组分一起添加第二组分是适当的。第二组分能够从处于离子态的第一状态，该离子具有第一正氧化数的原子，还原为处于离子态的第二状态，该离子包括具有第二正氧化数的所述原子，第二正氧化数低于所述第一正氧化数，电解液中用于将第二组分从第一状态还原为第二状态的第三氧化还原电势低于电解液中用于将二价铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势。这样，第二组分不能腐蚀铜。另一方面，第二组分对电解液中离子的迁移具有正效应 (positive effect)。结果，第二组分减小了电解液中的极化，这使得有可能在更低的电压下提供期望的电流密度，从而减少了下腐蚀。合适的第二组分是那些在电解液中可移动并能够高效地减小极化的物质。因此，第二组分应当具有高电荷、小尺寸，并且不应当与水或沉淀物联系。优选地，第二组分是 Sn。Sn 能够以 Sn^{4+} 的形式存在，其

能够根据如下的氧化还原反应还原为 Sn^{2+} :



这样，第二组分在阴极上获得电子并被还原。然而，在大体积电解液中，这些电子会提供给第一组分，从而使其从第一状态还原为第二状态，而第二组分被氧化成它的第一状态。结果，第二组分似乎起电子载体的作用。因为用于将第二组分从第一状态转变为第二状态的第三氧化还原电势低于用于将铜离子还原为金属铜的第二氧化还原电势，所以不会有发生第二组分沉淀的危险，因为铜离子和第一状态的第一组分都会氧化第二状态的第二组分，使其转变为第一状态。必然地，第二组分的第三状态，该状态能够不带电荷或者构成带正电的离子，其比第二组分的第二状态具有更低的电荷，也会被铜离子和第一状态的第一组分氧化。

第二组分的浓度合适的为大约 $0.005\text{-}0.4\text{mol/l}$ ，优选地大约为 $0.05\text{-}0.2\text{mol/l}$ ，更优选地为大约 0.1mol/l 。

Sn^{2+} 在电解液中的溶解度有限，这意味着 Sn^{2+} 的浓度必须保持很低。然而已经发现，向电解液添加氟化氢， HF ，能够增加 Sn 的溶解度，这样，大量适合于减少极化的 Sn 能够存在于电解液内，而没有任何 Sn 的沉淀，例如处于 SnO_2 的形态。其原因是 SnF_4 非常容易溶解。已经发现，电解液适合于具有浓度大约为 $0.01\text{-}0.5\text{mol/l}$ 的 F^- 。已经发现，在含有 HF 的电解液中，根据上面所述，适合于采用大约 $0.005\text{-}0.4\text{mol/l}$ 的 Sn 浓度。 HF 的添加降低了 pH ，这增加了许多离子，包括 Fe^{3+} 的溶解度。 HF 另外的优点是向电解液添加了处于 H^+ 和 F^- 形态的小而可移动的离子，其减小了极化。

还发现， HF 的添加具有极化降低效应（polarisation-reducing effect），即使当电解液中不存在 Sn 时也是如此。这意味着氟离子 F^- 能够以例如 HF 或 NaF 的形式添加到电解液中，以减小极化，与电解液中是否存在 Sn 无关。

电解液中必须含有带负电的离子，它们是电解液中带正电离子的补偿离子（counterion）。这些带负电的离子应当使存在于电解液中

的铜离子，以及第一组分和，如果存在的话，第二组分中带正电的离子具有良好的溶解度。为了避免沉淀，不应当超过电解液所含离子的盐等的溶解度极限。

而且，在电化学腐蚀期间，带负电的离子不应当导致任何气体产生，它们也不应当腐蚀铜。合适的补偿离子的例子是硫酸根离子， SO_4^{2-} ，和氟离子， F^- ，它们都使铜离子和铁离子具有良好的溶解度。特别是 F^- 离子是非常小而且可移动的离子，借此有助于减少腐蚀期间电解液中的极化。在某些情况下，氯离子， Cl^- ，是较不合适的补偿离子，因为它趋向于导致不均匀的腐蚀和点蚀，也就是，金属目标中不期望的蚀坑（pit erosion），金属目标例如浸没在电解液中的电导体、导线等。

然而，惊奇地发现，如果电解液中存在氟离子， F^- ，通过同时向电解液添加氯离子 Cl^- 能够改良腐蚀结构，例如电导体的品质。特别优选的是电解液同时含有 F^- 、 Sn^{4+} 和 Cl^- 。在同时添加了 HF 的电解液中，合适的氯离子， Cl^- ，的浓度是 $0.03\text{-}1.5\text{mol/l}$ ，优选的是 $0.1\text{-}0.5\text{mol/l}$ 。氯离子， Cl^- ，能够以例如 NaCl 或氢氟酸， HCl ，的形式添加到电解液中。

在某些情况下，适当地添加更多的化合物以进一步减小极化而不腐蚀铜层。这些合适化合物的例子是 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ 和 HBF_4 。这些化合物能够以大约 $0.05\text{-}0.4\text{mol/l}$ 的浓度适当地添加到电解液中。

电解液中用于将第一组分从所述第二状态还原到第三状态的第四氧化还原电势低于所述第二氧化还原电势。结果，第一组分的第二状态不能够通过还原为第一组分的第三状态化学地腐蚀铜，这是有利的，因为正如已经提到的，化学腐蚀效应不应当过高。如果第一组分的第三状态是不带电荷的形态，则是有利的，因为阴极上出现的任何沉淀都是铜的沉淀而不是溶液中存在的第一组分的沉淀。再优选的是所述第四氧化还原电势低于产生氢气的氧化还原电势。如果电解液意外地耗尽了第一状态的第一组分和铜离子，氢气的产生将防止第一组分在阴极上沉淀。这样，用于将上述的第一组分从第二状态还原为第

三状态的氧化还原电势，以及用于产生氢气的氧化还原电势能够写作如下：



这样， Fe^{2+} 、 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 都不会腐蚀板上的铜，从而阴极上不会有 Fe、Ce 或 Mn 的沉淀。

电解液的 pH 应当优选的为大约 -0.5 至 4，更优选的为大约 0 至 2。较低的 pH 能够改良所含组分的溶解度，并且由于可移动氢离子浓度的增加减小了极化。pH 能够通过例如硫酸， H_2SO_4 ，加以调节。电解液的温度通常设定在大约 20-50°C。在腐蚀板上较小的结构时，例如宽度为大约 50 μm 或者更小的电导体，合适的温度为大约 20-35°C，优选的为大约 30°C。在腐蚀较大的结构时，温度应当适当地更高，例如 35-50°C，因为更高的温度能够增加化学腐蚀速度。

在腐蚀板的方法中，板和阴极浸没在上述类型的电解液中。板平坦侧上的铜层与电压发生器的正极相连从而构成阳极，阴极与电压发生器的负极相连。然后在铜层和阴极之间施加大约 0.5-6V 的电压，优选的为大约 1-3V，以电解地并且化学地腐蚀板，同时测量电流。当一定时间之后电流降低时，这表示铜层被大量地腐蚀掉了，关闭电压发生器。作为选择，腐蚀在恒定电流下发生，同时测量电压，当电势上升时，关闭电流。然后，允许板在电解液中保留更长的时间，同时发生纯化学腐蚀形式的终末腐蚀。

根据优选方法，电解液流优选地连续地从容器中排除，在容器中板和阴极浸没在电解液中。排出的液流被引导到再生罐（regeneration tank）中。在再生罐中添加再生剂（regenerant），其能够将第一组分从第二状态氧化为第一状态。因此，再生剂具有用于还原的第五氧化还原电势，其大于用于将第一组分从第一状态还原为第二状态的第一氧化还原电势。适当再生剂的一个例子是过硫酸钠， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中过硫酸根离子的氧化还原反应如下:



在和第一氧化还原电势低于上述第五氧化还原电势的第一组分的接触中, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 会因此被还原, 而第一组分会从第二状态氧化为第一状态。如果第一组分是 Fe, 则会发生如下的反应:



当第一组分从第二状态转变为第一状态时, 再生的电解液被泵回到容器内, 其中板和阴极浸没在电解液中。电解液的再生也能够特殊的再生罐内或者在预期包含板和阴极的容器内分批地 (batchwise) 进行。

如上所述, 用于还原 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的所述第五氧化还原电势如此之高, 以至于 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 也能够将 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{3+} , 将 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} 。可以理解, 理论上, 在腐蚀板上的铜时, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 能够用作第一组分。但是在大多数情况下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 会产生过高的化学腐蚀效应, 使得不能用作第一组分。也不可能用简单的方式再生 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 。

在还原 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 时, 生成了两个硫酸根离子, SO_4^{2-} 。这是有利的, 因为这些硫酸根离子能够作为在腐蚀板上铜层时产生的铜离子的补偿离子。硫酸铜具有高的溶解度, 因此在硫酸铜的浓度变得过高之前, 一定量的电解液能够使用相对较长的时间。一些电解液适合于连续地排出, 从而保持硫酸铜含量低于溶解度极限, 同时在电解液内添加水及第一和第二组分以补偿所排出的电解液。因为硫酸铜含量通常在板的表面处局部较高, 该处硫酸铜的沉淀将是有害的, 所以适当地是, 不要允许大体积电解液中铜离子的含量超过大约 1mol/l 。

第一和第二组分能够以盐的形式添加, 该盐中含有处于第一或第二状态的第一和第二组分。例如, Fe 能够以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 Fe^{3+} 形式或者以 FeSO_4 的 Fe^{2+} 形式添加。在后面的情况中, FeSO_4 被适当地添加到再生容器中并用再生剂例如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加以处理, 从而从 Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+} , 其随后在腐蚀中使用。这样, FeSO_4 起到作为生成 Fe^{3+} 的前体的作用。

取出电解液样品，并分析处于第一状态的第一组分的含量。当使用Fe作为第一组分时， Fe^{2+} 的含量能够通过滴定高锰酸离子加以分析。从该分析得到的 Fe^{2+} 含量以及从已知的原始 Fe^{3+} 含量，能够计算出 Fe^{3+} 的当前量。这样，保证在腐蚀板的容器内一直有足够浓度的处于第一状态的第一组分。足够浓度的处于第一状态的第一组分是必需的，以避免铜沉淀在阴极上，并提供期望的化学腐蚀效应。但是，应当避免过多地使用再生剂，因为这会导致不必要的强大的化学腐蚀效应。向再生罐内添加再生剂根据对处于第一状态的第一组分含量的分析加以控制。还有可能引入自动取样和/或控制再生剂的添加。

腐蚀期间施加的电压根据待腐蚀的结构、电解液的性质(nature)和阴极与板之间的距离加以选择。在小结构中，例如宽度为 $50\mu\text{m}$ 和更小的电导体，使用低电压，例如 $0.5\text{-}3\text{V}$ 的电压，是有利的，因为下腐蚀效应在薄导体中更加显著。此外，板的铜层放置得离阴极越近，一定腐蚀速度所需的电压越低。因此，阴极与板之间的距离保持得尽可能地短是有利的，特别是在腐蚀小结构时。根据本发明，避免了阴极上的沉淀，并且在整个腐蚀处理期间，阴极与板之间的距离在板的平坦侧上能够保持得小而均匀。然而，当腐蚀很大的板时，也可能增加阴极与板之间的距离。由电解液导致的极化的减小，使得有可能与先前技术相比增加阴极与板之间的距离，然而使用相同的电压和电流密度。结果，在这种大板中，减小了对板和阴极中的不规则的敏感程度，而不会增加下腐蚀。

实例 1

如下所述，用水和化合物制备了多种电解液混合物。在除酮(one)以外的所有情况中，均使用每升水 100g 盐。阴极和阳极浸没在电解液中，彼此的距离为 1cm ，在阴极和阳极之间施加 2.0V 的电压。阳极呈圆形表面形式，直径为 2cm 。表1显示了不同电解液混合物中测得的电流。

表 1. 不同电解液混合物中测得的电流

添加到水中的化合物	电流 (A)
FeSO₄	0.09
Fe₂(SO₄)₃	0.23
CuSO₄	0.17
Na₂S₂O₈	0.26
CuSO₄+Fe₂(SO₄)₃+Sn(SO₄)₂+HF*	0.40

*该电解液混合物每升水中含有 20g CuSO₄、80g Fe₂(SO₄)₃、8g Sn(SO₄)₂ 和 15g HF。

如表 1 所示，含有 Cu²⁺、Fe³⁺、Sn⁴⁺和 HF 的电解液提供了显著升高的电流，从而比仅含有铜离子的电解液具有更低的极化。

实例 2

呈用于制造电路板的铜层压板形式的板具有 2.5 x 2.5 cm 的尺寸。铜层压板的平坦侧具有厚度为 18μm 的铜层，铜层上提供有光敏涂层。照相处理 (photographic process) 用于将图形从母片转移到涂层。图形包含 50μm 的导线/间隙，也就是说，导线，例如电导体，和间隙的宽度为大约 50μm。电解液通过将 Fe₂(SO₄)₃ 和 CuSO₄ 溶解在水中成为浓度为 0.25mol/l Fe³⁺ 和 0.05mol/l Cu²⁺ 加以制备。电解液的 pH 通过硫酸调节到 pH=0.6。然后，将铜层压板和薄片状阴极放置在含有所述电解液的容器中。在铜层压板和阴极之间施加 2V 的电压，并且测得电流密度大约为 2A。电解液中 Fe³⁺ 的量大大超过待腐蚀的铜的量，这使得在腐蚀处理期间不需要再生。铜层压板平坦侧与面对板的阴极平坦侧之间的距离为 8mm。电解液的温度为 35℃。板以这种方式腐蚀大约 100s。当电流开始下降时，关闭电压，冲洗铜层压板除去电解液和残留的涂层。

在检查面对铜层压板的阴极平坦侧时，没有发现沉淀和任何其它的物质。在显微镜下检查铜层压板的铜层时，发现铜层压板上被腐蚀的导线侧面有一些磨损。在铜层压板上没有发现铜“岛”的痕迹。

实例 3

铜层压板在与实例 2 相同的实验条件下,除了向电解液中添加了 Cl^- 浓度为 0.25mol/l 的量的 NaCl 以外,进行腐蚀。

阴极上没有观察到沉淀。在显微镜下检查经过腐蚀的铜层压板时,发现被腐蚀的导线侧面有大范围的磨损,在一些位置上,导线完全折断。在铜层压板上也能够观察到铜“岛”的痕迹。因此,氯离子的添加似乎恶化了腐蚀结果。

实例 4

铜层压板在与实例 2 相同的实验条件下,除了向电解液中添加了 Cl^- 浓度为 0.25mol/l 的量的 NaCl 和 F^- 浓度为大约 0.05mol/l 的量的 HF 以外,进行腐蚀。

在阴极上没有观察到沉淀。当在显微镜下检查铜层压板的铜层时,发现铜层压板上被腐蚀的导线侧面非常光滑。导线没有折断,也没有发现铜“岛”。然而,导线的上侧面显示有下腐蚀的标记,也就是说,电解液腐蚀了涂层下面的铜。因此,向电解液添加氯离子和氟离子改良了腐蚀结果。

实例 5

铜层压板在与实例 4 相同的实验条件下,除了向电解液中添加了浓度为 0.07mol/l 的 Sn^{4+} 和浓度为大约 0.14mol/l 的 $(\text{BF}_4)^-$ 以外,进行腐蚀。

在阴极上没有观察到沉淀。当在显微镜下检查铜层压板的铜层时,发现铜层压板上被腐蚀的导线侧面非常光滑。导线没有折断,也没有发现铜“岛”。导线的上侧面显示出有限的下腐蚀标记,具有很高的品质。因此,实例 5 中使用的电解液产生了极好的腐蚀结果。

优选实施例的描述

图 1a 和 1b 显示了用于将处于铜层压板 2 形式的板制造成电路板的盒子 (cassette) 1。铜层压板 2 具有用聚酯制成的不导电基部 (base) 4。在平坦侧 6 上,铜层压板 2 安置有厚度大约为 $35\mu\text{m}$ 的铜层 8。铜

层8预备在最终电路板上构建电导体的部分用处于薄抗蚀层10形式的薄涂层加以涂覆,薄抗蚀层10在腐蚀期间保护铜层8的这些部分。盒子1具有处于导电金属网形式的阴极12,导电金属网用耐酸钢(例如SS2343)制成,该阴极12焊接在阴极框14上,使阴极框14与阴极12具有良好电接触,阴极框14用耐酸钢组合部件制成。绝缘体16,其处于环氧树脂粘合剂电绝缘层的形式,加强阴极12与阴极框14的粘着,保护网,防止焊接接缝被腐蚀,并使阴极12与用耐酸钢组合部件制成的阳极框18绝缘。阳极框18向铜层压板2的铜层8挤压,从而与铜层8具有良好的电接触。支持框20向铜层压板2的基部4挤压。多个夹钳(clamp)22将支持框20,从而将铜层压板2,压向阳极框18、绝缘体16、阴极12和阴极框14,其中夹钳通过螺钉24夹紧并用电绝缘材料如PEEK(聚醚醚酮塑料)(polyetheretherketone plastic)制成,PEEK结合成很高的硬度并具有良好的电绝缘性质。绝缘体16和阳极框18都有限制良好的厚度,使得铜层压板2的铜层8与阴极12之间的距离H在铜层压板2平坦侧6的整个表面上都恒定。

电压发生器26向阴极导线28提供负电压,向阳极导线30提供正电压。阴极导线28向阴极框14,从而向阴极12提供负电压。阳极导线30向阳极框18,从而向铜层压板2的铜层8提供正电压。

图2a和2b显示了用于腐蚀处于铜层压板42形式的板以制造电路板的盒子40。铜层压板42具有用聚酯制成的不导电基部44。在第一平坦侧46上,铜层压板42具有厚度为大约35 μ m的铜层48。铜层48将要在最终电路板上构建电导体的部分用薄抗蚀层50涂覆。在它的第二平坦侧52上,铜层压板42具有厚度为大约35 μ m的铜层54。铜层54将要在最终电路板上构建电导体的部分用薄抗蚀层56涂覆。盒子40具有第一阴极58,其与阴极12的类型相同。第一阴极58焊接在第一阴极框60上,该框与上述的阴极框14属于同一类型。处于环氧树脂粘合剂电绝缘层形式的第一绝缘体62增强第一阴极58与第一阴极框60的粘着,保护焊接接缝,并使第一阴极58与用耐酸钢部件制成的第一阳极框64绝缘。第一阳极框64向铜层压板42第一平坦

侧 46 上的铜层 48 挤压，从而与铜层 48 具有良好的电接触。盒子 40 还具有第二阴极 66，其与阴极 12 的类型相同。第二阴极 66 焊接在第二阴极框 68 上，该框与上述的阴极框 14 属于同一类型。处于环氧树脂粘合剂电绝缘层形式的第二绝缘体 70 增强第二阴极 66 与第二阴极框 68 的粘着，保护焊接接缝，并使第一阴极 66 与用耐酸钢部件制成的第一阳极框 72 绝缘。第二阳极框 72 向铜层压板 42 第二平坦侧 52 上的铜层 54 挤压，使阳极框 72 与铜层 54 具有良好的电接触。多个上述类型的夹钳 22 将阴极框 60、68，阴极 58、66，绝缘体 62、70 和阳极框 64、72 压向铜层压板 42。绝缘体 62、70 和阳极框 64、72 具有限制良好的厚度，使得铜层 48 与第一阴极 58 之间的距离 H1 以及铜层 54 与第二阴极 66 之间的距离 H2 分别在铜层压板 42 平坦侧 46 和 52 的整个表面上都恒定。然而，H1 和 H2 不需要是相同的距离，而是能够单独地根据各自平坦侧 46、52 的期望腐蚀加以调节。

第一电压发生器 74 向第一阴极导线 76 提供负电压，向第一阳极导线 78 提供正电压。第二电压发生器 80 向第二阴极导线 82 提供负电压，向第二阳极导线 84 提供正电压。阴极导线 76、82 向各自的阴极框 60、68，从而向各自的阴极 58、66 提供负电压。阳极导线 78、84 向各自的阳极框 64、72，从而向各自的铜层压板 42 铜层 48、54 提供正电压。两个电压发生器 74、80 能够向各自铜层 48、54 的腐蚀馈给相同的电压，或者独立调节的电压。同样，各个电压发生器 74、80 中断腐蚀的时间也能够独立地加以调节。如果期望具有相同的电压和时间设定，仅需要一个电压发生器就能够向两条阴极导线 76、82 提供负电压，向两条阳极导线 78、84 提供正电压。

图 3a-3e 显示了用于腐蚀铜层压板 42 平坦侧 46 和 52 的盒子 100 的另一个实施例，铜层压板 42 的类型与图 2b 所示的相同。盒子 100 具有处于金属网形式的第一阴极 102 和第二阴极 104，它们以上述的方式分别与第一和第二阴极框 106 和 108 连接。阴极 102、104 固定在各自的阴极框 106、108 内，这意味着阴极 102、104 的表面非常光滑，并且在盒子 100 中，各个阴极 102、104 与各自的平坦侧 46、52 之间

能够获得精确的距离。用不导电环氧树脂粘合剂制成的各个第一和第二胶线 (glue thread) 110 和 112 使各自的阴极 102 和 104, 以及各自的阴极框 106 和 108 与各自的第一和第二阳极框 114 和 116 绝缘。胶线 110、112 还保护阴极 102、104 和焊接接缝不被腐蚀。每个阴极框 106、108 分别具有的凹槽 (groove) 118 和 120, 其中布置有第一和第二绝缘体, 它们分别处于用 PEEK 制成的第一和第二周向电绝缘条带 122 和 124 的形式。第一阴极框 106 和第一阳极框 114 旋紧在第一条带 122 上, 每一个旋紧一个侧面, 其方式为在阴极框 106 和阳极框 114 之间设置一间隙 126, 从而这些框 106、114 之间没有电接触。间隙 128 以类似的方式在第二阴极框 108 与第二阳极框 116 之间形成。与图 1a-1b 和 2a-2b 所显示的实施例不同, 阴极框 106、108 与阳极框 114、116 之间处于间隙 126、128 形式的绝缘空间不是通过胶线 (glue thread) 110、112 提供, 而是通过电绝缘条带 122、124 提供。条带 122、124 比胶线 110、112 更容易以紧公差成形, 这意味着, 阴极 102、104 与铜层压板 42 的平坦侧 46、52 之间的距离将较精确, 并且在铜层压板 42 的整个表面上都相等。

阴极 102、阴极框 106、绝缘体 110、条带 122 和阳极框 114 形成第一部件 130, 而阴极 104、阴极框 108、绝缘体 112、条带 124 和阳极框 116 形成第二部件 132。部件 130、132 通过用电绝缘材料如 PEEK 制成的铰接 (hinge) 134、136 在盒子 100 的下部相互连接, 如图 3d 所示。铰接 134、136 也能够用与阴极框 106、108 其余部分相同的材料, 例如耐酸钢, 制成, 并且如果在阴极 102、104 上施加不同的电压, 铰接适合的是与阴极框绝缘。

每个条带 122、124 都设置有多个圆孔 138、140。在孔 138、140 内插入钕磁体 (neodym magnet) 142、144, 也称作 NdFeB。条带 122 中的磁体 142 吸引条带 124 中的磁体 144 但它们不接触, 第一部件 130 能够与第二部件 132 连接, 但在第一和第二部件 130 和 132 之间不出现任何的电接触。手柄 146 定位在盒子 100 的上部分, 如图 3a 所示, 用于在铜层压板 42 将要从盒子 100 移出时, 分离第一部件 130 与第二

部件 132 从而开启盒子 100。图 3d 显示了处于开启位置的盒子 100。图 3b 和 3c 显示了处于关闭位置并且插入了铜层压板 42 的盒子 100。

电压发生器（未显示）向第一阴极导线 148 和第二阴极导线 150 提供负电压，向第一阳极导线 152 和第二阳极导线 154 提供正电压。阴极导线 148、150 向各自的阴极框 106、108，从而向各自的阴极 102、104 提供负电压。阳极导线 152、154 向各自的阳极框 114、116，从而向各自的铜层压板 42 铜层 48、54 提供正电压。

阴极导线 148、150 和阳极导线 152、154 都用由耐酸钢制成的中空、方形组合部件 151 制成，并设置有铜内芯 153（inner core）以获得足够的导电性。方形组合部件 151，其保护各自的铜芯 153 不被腐蚀，焊接在各自的阴极框和阳极框上以提供良好的电接触。第二阴极框 108 设置有第一和第二导向器 156、158。导向器 156、158 可滑动地（slidably）安装在垂直滑板（vertical slide）160、162 上，垂直滑板允许盒子能够容易地移出或移入电解液浴槽。

阳极框 114 和 116 的一个侧面上具有沿着阳极框的内边缘延伸的凹槽部分 164，如参考阳极框 114 的图 3e 所示。宽度 BA 大约为 10mm 的凹槽部分 164 用于接合（engage）铜层压板 42 的铜层 48、54，其方式为使铜层压板 42 牢固地固定，并在各个阳极框 114、116 与各自的铜层 48、54 之间沿着铜层压板 42 的整个边缘获得良好的电接触。由于阳极框 114、116 之间铜层压板 42 沿着整个边缘的牢固固定，大铜层压板 42 和具有低刚性的铜层压板 42 也能够以 H1、H2 的距离腐蚀，其中 H1 和 H2 非常小但分别在铜层压板 42 的第一和第二平坦侧 46 和 52 的整个表面上都恒定。如联系阳极框 114 的图 3e 所示，阳极框 114 和 116 也具有多个螺钉孔 166，其用于将各个阳极框 114 和 116 与各自的电绝缘条带 122 和 124 旋紧。阳极框 114 和 116 还具有多个凹槽 168，其能够使各个磁体 142 和 144 将部件 130 和 132 固定在一起，从而使它们彼此如此接近以至于部件 130 和 132 很好地保持在一起。因此，本来平坦的条带 122、124 在与凹槽 168 相应的位置上分别具有突起（projection）123 和 125，如图 3c 所示，突起 123 和 125 各

自具有孔 138 和 140。在一个末端 170，每个阳极框 114 和 116 都有多个连接凸缘（flange）172，阳极导线 152 和 154 分别焊接在凸缘上。

通常适合的是，根据图 3c，用不同厚度的薄片钢制造多个阳极框 114、116。作为一个实例，能够制造厚度为 2、5、7 和 10mm 的阳极框 114、116。通过一系列这样的阳极框，给定盒子 100 中的距离 H1、H2 能够通过将合适厚度的阳极框 114、116 旋紧到各自的条带 122、124 上容易地加以改变。阳极框 114、116 的开孔 165 与铜层压板 42 待腐蚀的部分相应。通过制造具有更小开孔 165 的阳极框，具有更小平坦侧的铜层压板也能够盒子 100 内腐蚀。

阴极 12、58、66、102、104 用导电金属网制成，其优选地用耐酸钢制成。网适合地是用直径为大约 300-1000 μm 的金属丝制成，优选地为方形，金属丝编织在一起成为网。如果只使用少量的或细的丝线，则网的电阻会增加，这导致热量产生，和能够通过网的电流减小。如果使用太粗的丝线，则通过网的电解液流会增加。在丝线之间形成的筛网形式的开孔 13、59 应当为大约 0.3-2mm 见方。在开孔太小的情况下，网有被阻塞的危险，同时通过网的电解液流减小。在开孔太大的情况下，丝线的数量减少，电阻增加。这还会使铜层 8、48、54 的腐蚀更加不均匀，在实际的丝线下，腐蚀通常更加强大。

图 4a-4d 显示了处于管 200 形式的液流发生器的第一实施例。如图 4b 所示，网形的阴极 12 具有面向铜层压板 2 的第一平坦侧 202 和背离铜层压板 2 的第二平坦侧 204。管 200 是中空的方形组合部件，其粘着在处于轨道 206 形式的定位器上，轨道 206 布置成沿着阴极 12 的第二平坦侧 204 在箭头 P 的方向上移动管 200。当管到达第一末端位置 208 时，轨道 206 改变移动方向，并将管 200 沿着相反的方向朝第二末端位置 210 移动。泵 212 布置成在整个移动期间通过柔管 213 向管 200 供应电解液。重要的是，管 200 的移动以规则的速度在整个铜层压板 2 上或者至少在铜层压板 2 对不均匀腐蚀敏感的部分上进行。出于这个原因，末端位置 208、210 直接位于阴极 12 的外部，从而管 200 在转向之后并在管 200 通过铜层压板 2 的敏感部分之前，有时间

达到完全且规则的速度。由泵 212 供应给管 200 的电解液流通过流向阴极 12 第二平坦侧 204 的喷嘴 214, 通过阴极 12 并冲洗铜层压板 2 的平坦侧 6, 如图 4b 中的箭头所示, 借此, 实现了均匀而高效的腐蚀。喷嘴 214 在距阴极 12 的第二平坦侧 204 大约 10mm 的距离 H3 处结束。

重要的是, 电解液流在管 200 的长度方向上均匀。这正是为什么要在管 200 内布置节流板 (flow-restricting plate) 216, 如图 4b 和 4c 所示。从电解液流的入口 218 看, 节流板 216 减小了管 200 长度方向上的横截面。如图 4c 中的箭头所示, 电解液流被引导通过入口 218, 并以均匀电解液流的形式离开喷嘴 214。

阴极 12、铜层压板 2 和管 200 都浸没在电解液中。为了提供能够通过电解液和阴极 12 流向铜层压板 2 平坦侧 6 的电解液流, 在这些环境下, 离开喷嘴 214 的电解液流需要基本上为薄片状。图 4d, 其以大比例尺显示了图 4b 中的区域 IVd, 显示了一种提供这种薄片状电解液流的方法。在管 200 的一个壁 220 内, 安置呈沿着管延伸的第一间隙 222 形式的第一开口。宽度为 1.5mm 的间隙 222 在前室 (antechamber) 224 内结束, 前室 224 由纵向外壳 (longitudinal casing) 226 构成, 内宽 IB 为大约 20mm, 内长 IL 为大约 30mm。外壳 226 具有呈第二间隙 228 形式的第二开口, 其正好与开口 222 相对布置。第二间隙 228 具有第一壁 230 和第二壁 232。壁 230、232 彼此完全平行, 并且长度 L 为 5mm。壁 230、232 之间的距离, 也就是间隙 228 的宽度 W, 为 1.5mm。第二间隙 228 沿管 200 的延伸 LS 适当地大于铜层压板 42 的宽度, 铜层压板 42 上面放置了管 200。这是因为最靠近间隙 228 末端部分 234 和 236 的液流并不是足够地均匀以至获得对铜层压板 42 的良好腐蚀。

图 4e-4f 显示了图 4a-d 所示管 200 的可选择实施例, 其处于管 250 的形式。管 250 具有用于移动管 250 的设备 (图 4e 中未显示), 其类型与图 4a 中所示的轨道 206 相同。管 250 在最靠近阴极的壁 252 内具有第一行喷嘴 254 和第二行喷嘴 256。在图 4e-f 所示的实施例中, 喷嘴 254、256 内的压降 (pressure drop) 使得需要提供节流板, 以获得

均匀的沿着管 250 的电解液压力。

第一行中的喷嘴 254 和第二行中的喷嘴 256 在管 250 移动方向 P 的横向上呈交错关系,从而在管 250 于阴极 12 的第二平坦侧 204 上往复运动期间,铜层压板 2 的平坦侧 6 能够被良好地覆盖。喷嘴 254 和 256 为圆形,且它们的开口与阴极 12 的第二平坦侧 204 的距离 H4 为 10mm。每个喷嘴 254、256 都具有第一开口、前室 262 和第二开口,第一开口处于直径为 12mm 的圆形入口孔 258 的形式,第二开口处于圆形孔 264 的形式并形成于前室 262 最靠近阴极 12 的壁内。每个圆形孔 264 都处于直圆柱体的形式,直径为 3mm,长度为 5mm,且形成方式与上述联系管 200 的第二间隙 228 的形成方式相似。圆形喷嘴 254、256 提供了良好的沿着铜层压板 2 平坦侧 6 的电解液流,因为当具有基本上为薄片状流的喷射撞击铜层压板 2 的平坦侧 6 时,它会从各个喷嘴 254、256 向所有方向扩散。

图 5a-5b 显示了液流发生器的另一个实施例,其处于形成为刮板 (scraper) 300 的条棒形式。刮板 300,其是用耐酸钢制成的固体矩形组合部件,附着于固定在驱动马达 304 上的支持臂 302 上。马达 304 能够被沿着轨道 306 驱动,从而能够以上述联系图 4a-f 的方式在末端位置 (end position) 208、210 之间在阴极 12 的上方移动刮板 300。两个纵向壁板 308 和 310 构成了围绕如下空间的壁,其中刮板 300 在该空间中移动。在其最靠近阴极 12 的部分中,刮板 300 具有用不导电材料,如橡胶,制成的密封条带 312。密封条带 312 密封刮板 300 与阴极第二平坦侧 204 之间的空间。

当刮板沿着箭头 P 的方向以合适的速度移动时,在刮板 300 之前形成压力波 314。因此,恰在刮板 300 之前的液面 316 高于恰在刮板 300 之后的液面 318。结果,压力波 314 将产生通过阴极 12 流向铜层压板 2 平坦侧 6 的电解液流,如图 5b 中的箭头所示,从而产生均匀而高效的腐蚀。在刮板 300 之后,电解液流将后退流过阴极 12。刮板 300 的高度 HS 为 100mm。盒子 1 水平地放置在电解液槽内。阴极 12 放置在比当刮板未移动时电解液所形成的液面低 50mm 的位置。取决于

刮板 300 移动的期望速度和通过阴极 12 的期望电解液流, 刮板 300 的高度 HS 能够在大约 20-250mm 的范围内选择, 阴极 12 放置在比所述电解液液面低合适距离的位置, 例如低大约 10-150mm。

当盒子 1 和刮板 300 都完全浸没在电解液中, 例如当盒子 1 垂直地放置在电解液槽内时, 也能够使用上述的刮板 300。在这种情况下, 必须使用盖板 (covering plate) (未显示), 其与阴极 12 平行并基本上覆盖阴极 12, 并相对于阴极布置在位于其附近的支持臂 302 的另一侧, 以便在上述的实施例中产生由液面 316 生成的表面效应 (surface effect)。

图 6 显示了液流发生器的另外一个实施例, 其处于双刮板 400 的形式。刮板 400 具有第一刮片 (blade) 402, 其安装有第一橡胶模 (rubber moulding) 404, 和第二刮片 406, 其安装有第二橡胶模 408。刮片 402、406 固定在管 410 两个相对侧上。支持臂 412 附着在管 410 上。支持臂 412 依次附着在组合泵唧与驱动单元 (combined pumping and driving unit) 414 上, 该单元布置在轨道 416 上。单元 414 布置成在阴极 12 的第二平坦侧 204 上往复移动刮板 400, 并将电解液流泵唧 (pump) 到管 410 内。管 410 装备有节流板 418 以提供均匀的沿着管 410 的电解液压力。管 410 具有纵向间隙 420, 电解液流流出它并向下通过阴极 12。当沿着箭头 P 的方向移动时, 双刮板 400 在自身之前产生压力波 422, 其方式与上述联系图 5a-b 的方式相似。压力波 422 产生通过阴极 12 并流向铜层压板 2 平坦侧 6 的液流 (在图 6 中, 如斜向下的箭头所示)。刮板 400 还产生基本上为薄片状的电解液流, 其通过间隙 420 离开管 410 并通过阴极 12 流向铜层压板 2 的平坦侧 6。参考图 5a-b 和图 4a-f 说明的效应的组合导致双刮板 400 在铜层压板 2 的平坦侧 6 处产生了极好的电解液搅动。

图 7 显示了液流发生器进一步的实施例, 其处于轧辊 (roller) 500 的形式。轧辊 500 布置成在阴极 12 的第二平坦侧 204 上滚动。轨道 502 布置成旋转地移动位于阴极 12 第二平坦侧 204 上方的轧辊 500, 如箭头 R 所示。当快速地沿着箭头 P 的方向移动阴极 12 上方的轧辊

500 时, 在轧辊 500 之前形成压力波 504。压力波 504 产生通过阴极 12 并流向铜层压板 2 平坦侧 6 的电解液流(在图 7 中用斜向下的箭头表示)。轧辊 500 适合的是用电绝缘材料, 如 PEEK 或聚丙烯制造。

可以理解, 作为一个实例, 当铜层压板 42 将要例如分别使用盒子 40 和 100 同时腐蚀铜层压板 42 的平坦侧 46、52 时, 也能够使用图 4-7 所示的液流发生器。在这种情况下, 第一液流发生器 200、250、300、400、500 布置在第一阴极 58、102 背离铜层压板 42 的第二平坦侧上, 而第二液流发生器 200、250、300、400、500 布置在第二阴极 66、104 背离铜层压板 42 的第二平坦侧上。然后, 第一和第二液流发生器能够同步地或彼此独立地移动。

液流发生器 200、250、300、400、500 适当地与阴极 12、58、102 电绝缘。正如已经说明的, 这一绝缘能够存在于与阴极有一定距离的液流发生器 200、250 内, 也能够存在于与阴极 12、58、102 相接触、用电绝缘材料制成的液流发生器 300、400、500 的部分内。

在非常大的铜层压板的情况下, 数个分离的液流发生器能够在相同的阴极 12、58、102 上移动以提供对铜层压板良好的覆盖, 而不需要高速移动液流发生器。

已经说明了当液流发生器 200、250、300、400、500 在各自的阴极 12、58、66、102、104 上移动时, 盒子 1、40、100 是如何保持静止的。还有可能同时移动盒子 1、40、100 和液流发生器 200、250、300、400、500, 或者移动盒子 1、40、100 并使液流发生器 200、250、300、400、500 保持静止。后面的选择能够在连续处理中使用, 在连续处理中, 盒子 1、40、100 通过传送装置移动经过大量的处理步骤。盒子 1、40、100 能够水平地移动, 也就是处于水平位置, 或者垂直地移动, 也就是处于垂直位置。

液流发生器 200、250、300、400、500 适当地相对于阴极 12、58、66、102、104 沿着箭头 P 的方向以 0.01-1m/s, 优选地为大约 0.02-0.5m/s 的速度移动。

为了保证基本上薄片状的液流流出喷嘴 214、254、256, 第二开

口 228、264 的长度 L 应当大于宽度 W 、 D 。第二开口 228、264 的宽度 W 和直径 D 应当为 0.4-10mm，优选地为 0.8-5mm。那么，第二开口 228、264 内的流速应当为大约 2-25m/s，优选地为 7-14m/s。

供应到管 200、250 的电解液流应当符合总电解液流为 5-500 $\text{l}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ ，优选地为 15-200 $\text{l}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。例如当泵 212 将 8 l/s 电解液流泵唧到管 200 内，且铜层压板 2 的第一平坦侧 6 的面积为 $0.45\text{m} \times 0.30\text{m}=0.135\text{m}^2$ 时，可获得 $8/0.135=59 \text{l}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 的总电解液流。当然，喷嘴 214 下的局部，电解液流会相当的高。

铜层压板 2 的铜层 8 与阴极 12 的第一平坦侧 202 之间的距离 H 适当为至多 100mm。当腐蚀具有薄电导体的铜层压板 42 时，也就是，当铜层 8 周围部分被腐蚀掉以后，余留在抗蚀层 10 下的电导体的宽度为大约 200 μm 或者更少时，距离 H 应当至多为大约 20mm，优选地为至多 10mm（在双面腐蚀中，提供给距离 $H1$ 和 $H2$ 的与此相同）。当腐蚀具有宽度为大约 50 μm 或小的电导体的铜层压板 42 时，可以应用更小的距离 H ，例如 $H1$ 、 $H2$ 为大约 5mm 或更小。喷嘴 214、254、256 的开口 228、264 与阴极 12 的第二平坦侧 204 的距离 $H3$ 、 $H4$ 适当地为大约至多 50mm，优选地为至多 25mm，更优选地为大约 5-15mm。

图 8 示意性地显示了用于腐蚀铜层压板 42 的设备。铜层压板 42 固定在上述类型的盒子 100 内。上述类型的第一管 200 通过轨道 206 在第一阴极 102 上方反复运动，并产生通过阴极 102 的电解液流。第二管（图 8 中未显示）以相应的方式产生通过阴极 104 的电解液流。盒子 100 和管 200 放置在腐蚀罐 600 内，且低于电解液的液面 602。电压发生器 604 通过阴极导线 148 向盒子 100 的阴极框 106 提供负电压，并通过阳极导线 152 向盒子 100 的阳极框提供正电压。泵 606 将电解液泵唧通过液体导管（conduit）608、610 到再生罐 612 内。装备有搅拌器 614 的再生罐 612 用于再生电解液从而维持设备的腐蚀能力。溢出管（overflow pipe）616 将再生的电解液引导回腐蚀罐 600。

如图 8 所示，测量设备 618 被布置用于测量电解液的腐蚀能力。

测量设备 618 能够用于手动或自动测量。测量设备 618 能够，例如，分析电解液中腐蚀性化合物的含量。测量设备 618 向定量给料设备（dosing device）620 发送信号。定量给料设备 620 控制将要用泵 622 从定量给料罐 624 通过导管 626、628 泵回到再生罐 612 中的再生化学品的量。再生罐 612 还具有用于馈给水和添加剂，如果有的话，到电解液中的导管 630，和用于排空电解液以避免不需要物质在电解液中累积的导管 632。腐蚀罐 600 和再生罐 612 分别装备有电加热器 634 和 636 以提供期望的腐蚀温度。

可以理解，对上述实施例的大量修改也包括在本发明的范围之内。

因此，阴极 12、58、66、102、104 能够以许多不同的方式加以设计。除了各种类型的网和金属编织物以外，彼此间隔一段距离放置的有孔板和条棒也能够用作阴极。重要的是，阴极具有良好的导电性和对电解液流有良好的渗透性，同时允许如下类型的腐蚀，其在板上不会由于电的原因产生任何不理想的图形。

为了获得更高的对电解液的耐久性，阴极适合地镀覆贵金属，例如金。相对地，盒子不需要具有良好导电性的部分能够用例如氧化铬涂层或环氧树脂涂层加以保护以抵抗电解液。

液流发生器 200、250、300、400、500 能够以各种动作相对于阴极 12、58、102 运动，动作包括例如旋转、振荡和以曲线运动，例如圆周运动，进行扫描。然而，上述的往复运动和扫描运动，其被认为是往复运动的一种类型，会产生最佳的腐蚀效果。移位装置（displacing means）能够包括，例如，花键轴（splined shaft）、具有可变移动方向的步进马达或传送带或链条。距离 H3、H4 能够适当地为 0.5-10cm。

绝缘体 16、62、70、122、124 能够用大量不同的电绝缘材料制成。例如可以使用环氧树脂粘合剂、聚四氟乙烯和 PEEK。重要的是，绝缘体应当具有精确且限制良好的厚度，从而使距离 H、H1 和 H2 在板 2、42 的整个平坦侧 6、46、52 上都精确。阳极框 18、64、72、114、116 也必须具有精确且限制良好的厚度。而且，10mm 或更小的距离 H、

H1、H2 需要阳极框制得很薄。电绝缘体布置成使阳极框与阴极和阴极框保持非常短的距离，但不要短到引起短路。伴随上述的短距离 H、H1、H2，需要对阳极框、阴极框、阴极和绝缘体的平整度提出高要求。然而，也是在提供这些短距离 H、H1、H2 时，可分割的盒子 1、40、100 允许对板 2、42 进行高效的腐蚀。特别是盒子 100 在这些例子中非常高效，盒子 100 具有两个部分 130、132，每一个所述部分都包括阴极 102、104、阴极框 106、108、绝缘体 110、112 和阳极框 114、116，其彼此粘合，且所述部分通过铰接 134、136 相互连接。

如果阴极和板并不彼此粘着，例如在连续处理中，也能够使用液流发生器 200、250、300、400、500，在连续处理中，板位于例如轧辊上在阴极下方传递，轧辊与随后成为阳极的板接触。液流发生器能够被固定或者可以移动，并产生通过阴极流向板的电解液流。然而，上述的盒子 1、40、100 是最有优势的。

盒子 1、40、100 还能够包括固体阴极，其用例如无孔的金属薄片制成。在这种盒子中，或者在腐蚀期间没有任何电解液的交换，或者通过阴极框/多个阴极框的侧面上的孔提供电解液流，该电解液流沿着板的表面经过。然而，阴极最有利的是具有开孔，如上所述。

用上述的方法和设备也能够腐蚀非铜金属层。这种金属层的例子是铬和镍层。然而，本发明在腐蚀薄铜层时特别方便。导电层的厚度能够为大约 $0.1\mu\text{m}$ 到大约 $1000\mu\text{m}$ 。当腐蚀铜层时，层的厚度通常为大约 $5\text{-}35\mu\text{m}$ 。

通过阴极的基本上为薄片状的电解液流适当地与板的平坦侧垂直地导向。然而在一些应用中，适当地用具有喷嘴的管将电解液流以不同的角度导向到板的平坦侧也是可以的。当使用至少两行圆形喷嘴 254、256 时，两行中的喷嘴能够例如沿着不同的方向导向，其在管下提供圆锥形喷射模式。

盒子 1、40、100 能够出于各种目的保持在一起。除了上述的磁体和夹钳之外，也能够使用绝缘螺栓、绝缘紧固件 (fastener) 等。如果，例如使用电绝缘支持框 20，或者如果要将两个阴极 58、66 连接

到相同的电压源上，也可以使用导电夹具，例如钢夹钳，从而将盒子压在一起，只要这些装置不与阳极框或板接触。

如上所述，盒子 1、40、100 能够以垂直和水平位置使用，以及自然地，以它们之间任意的角度使用。盒子 1、40、100 也能够分批方法，如上面参考图 8 的说明，和连续方法中使用。在连续方法中，盒子由传送装置在不同处理位置之间传送，传送装置可以包括例如辊、环形传送带或导轨（guide）。

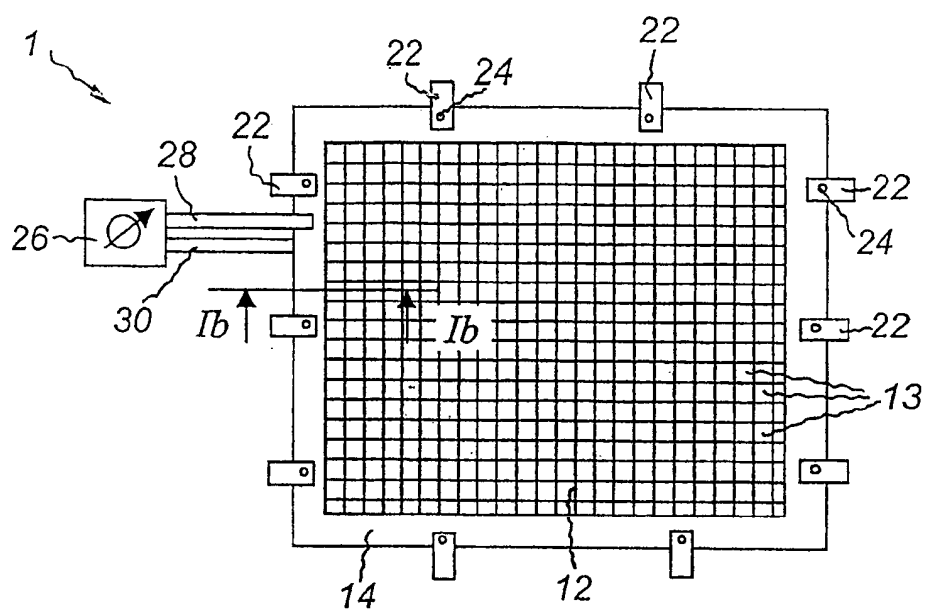


图1a

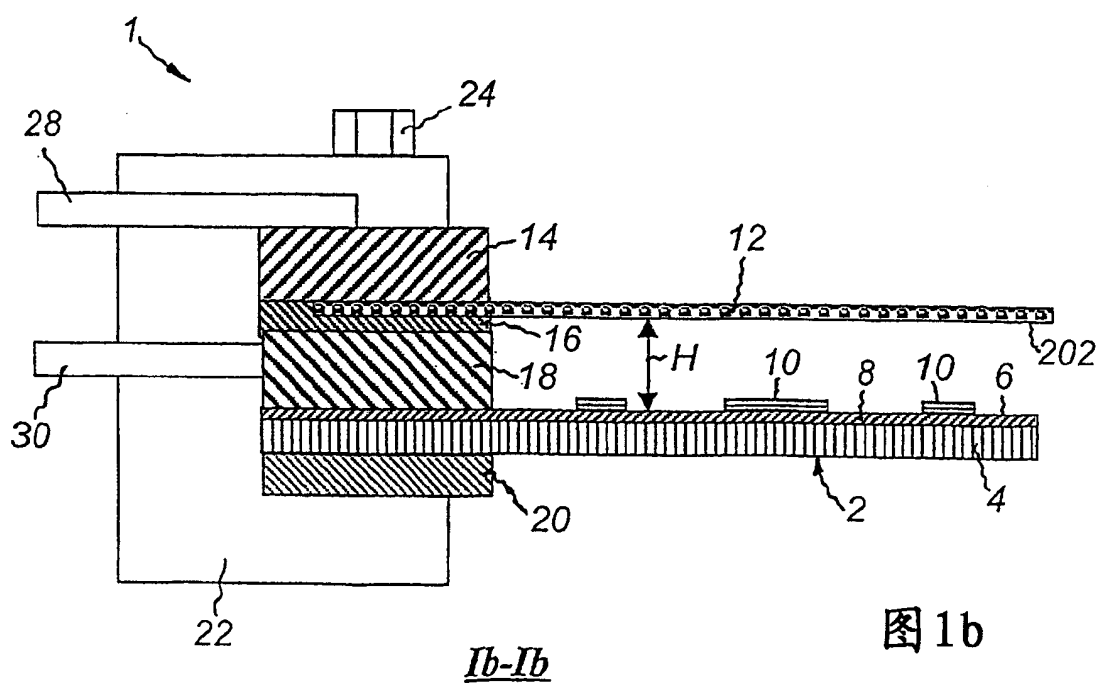


图1b

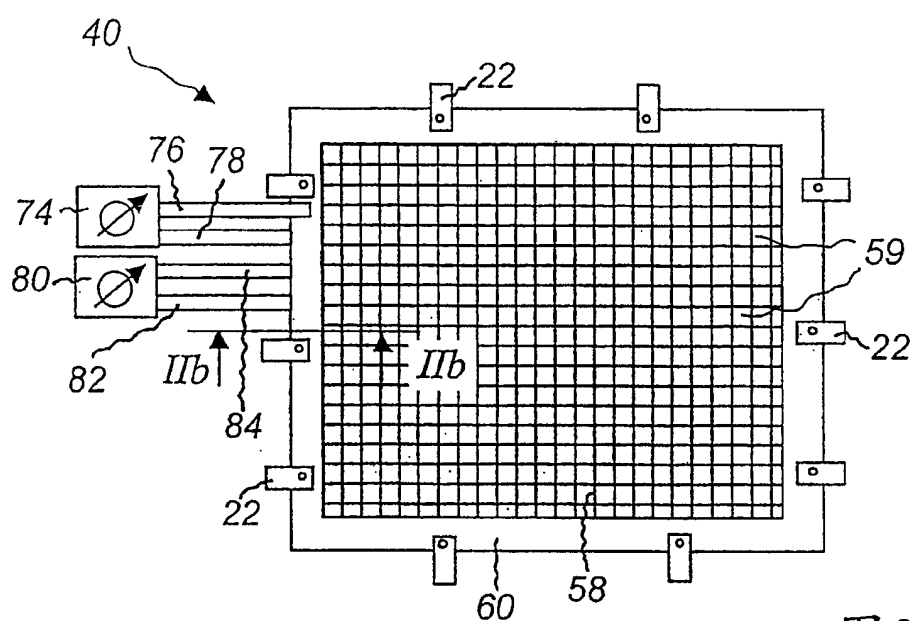


图 2a

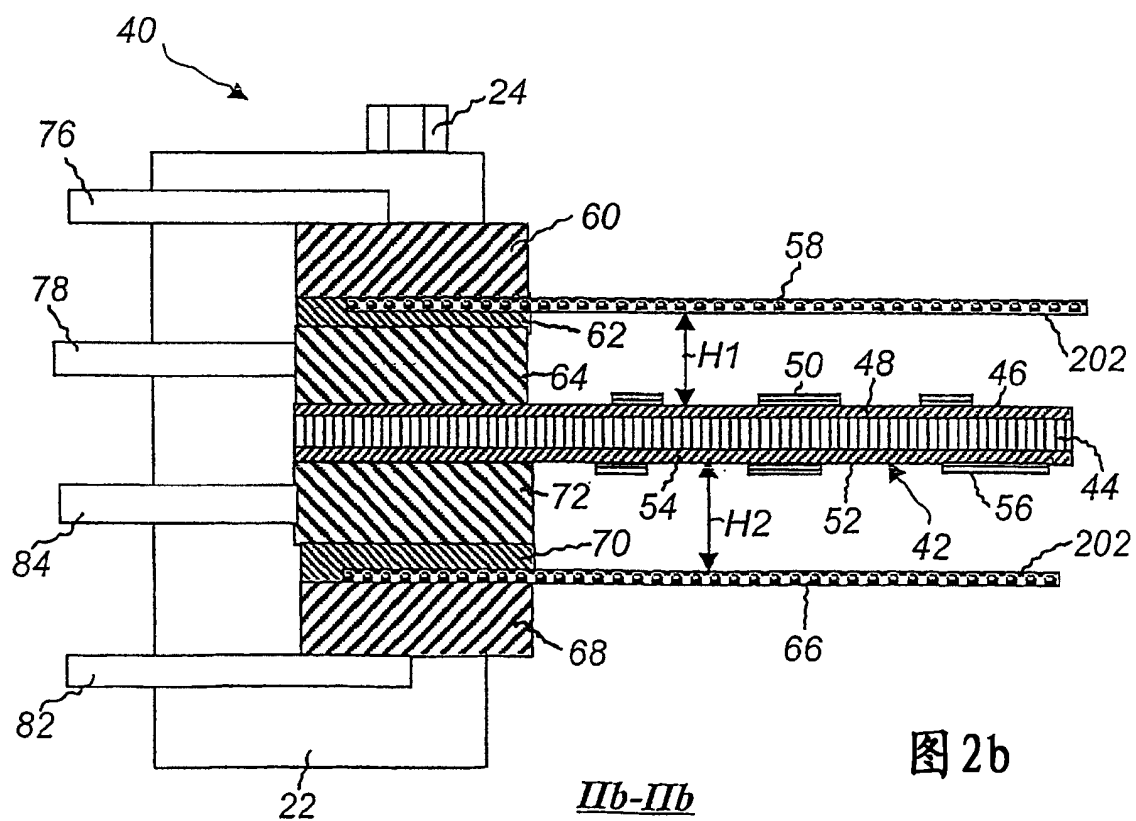


图 2b

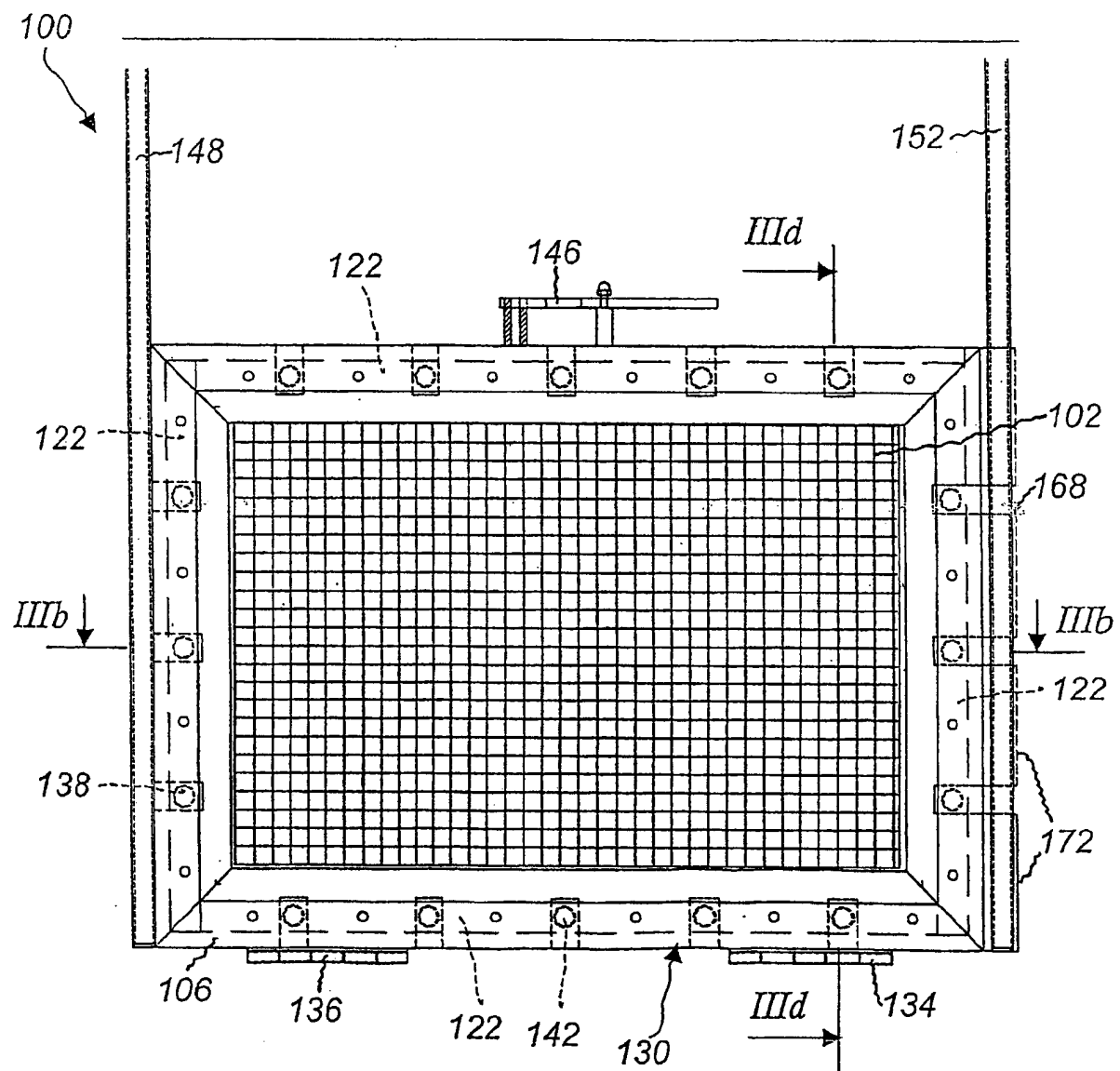
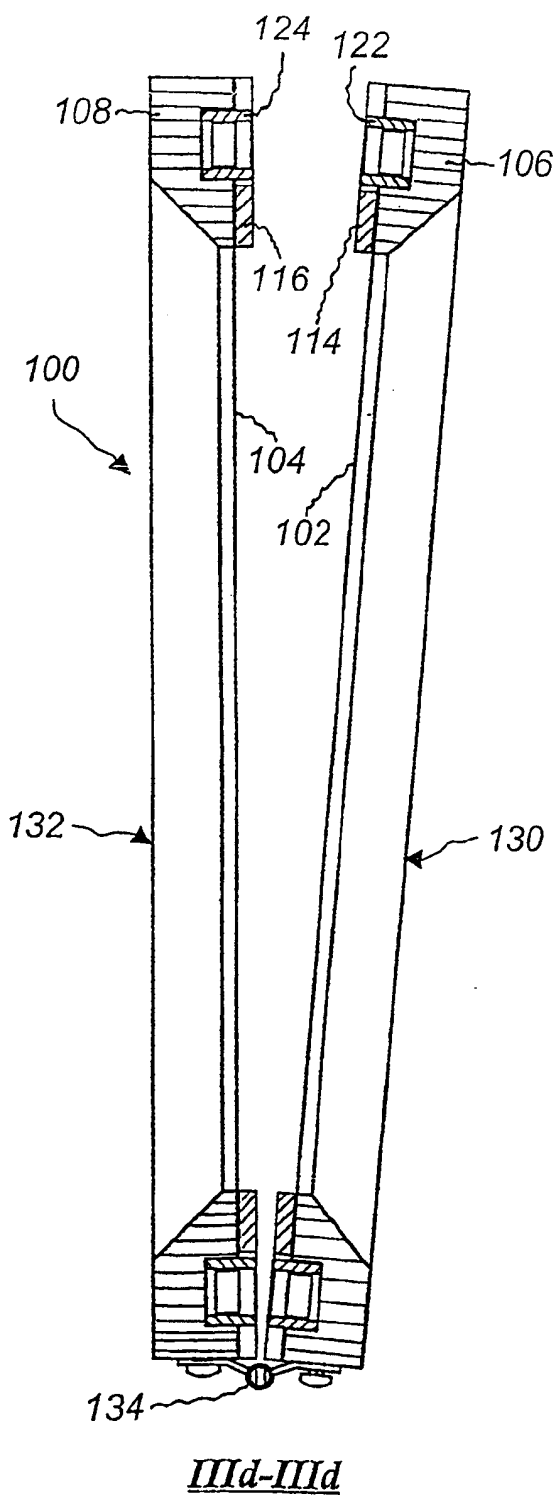
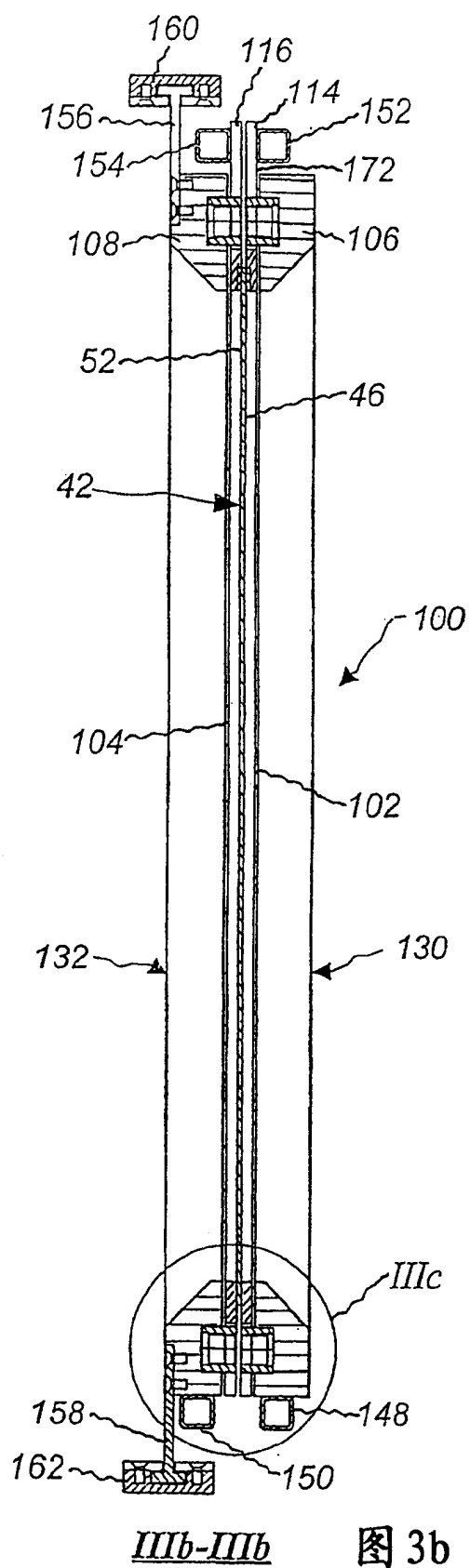


图 3a



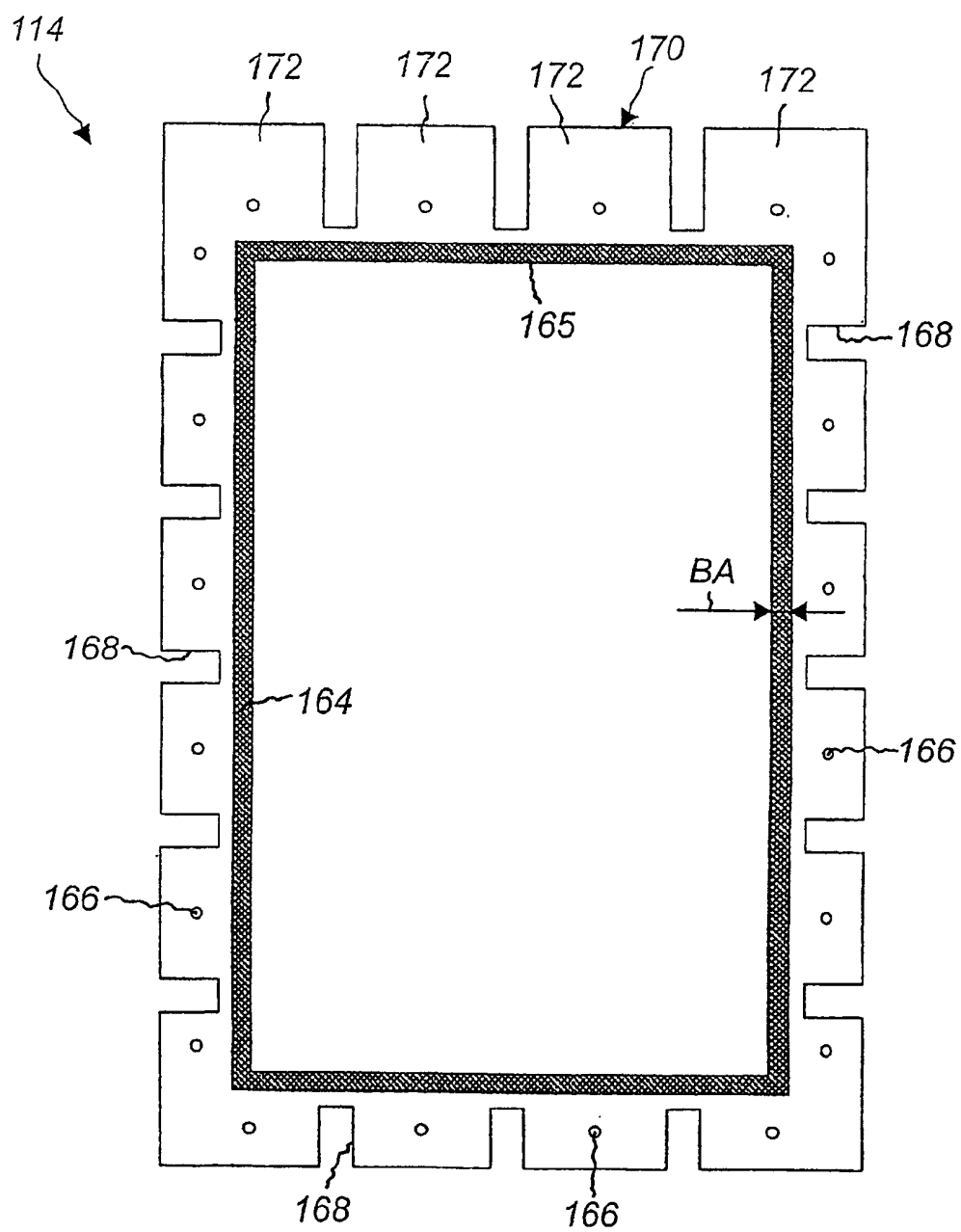


图 3e

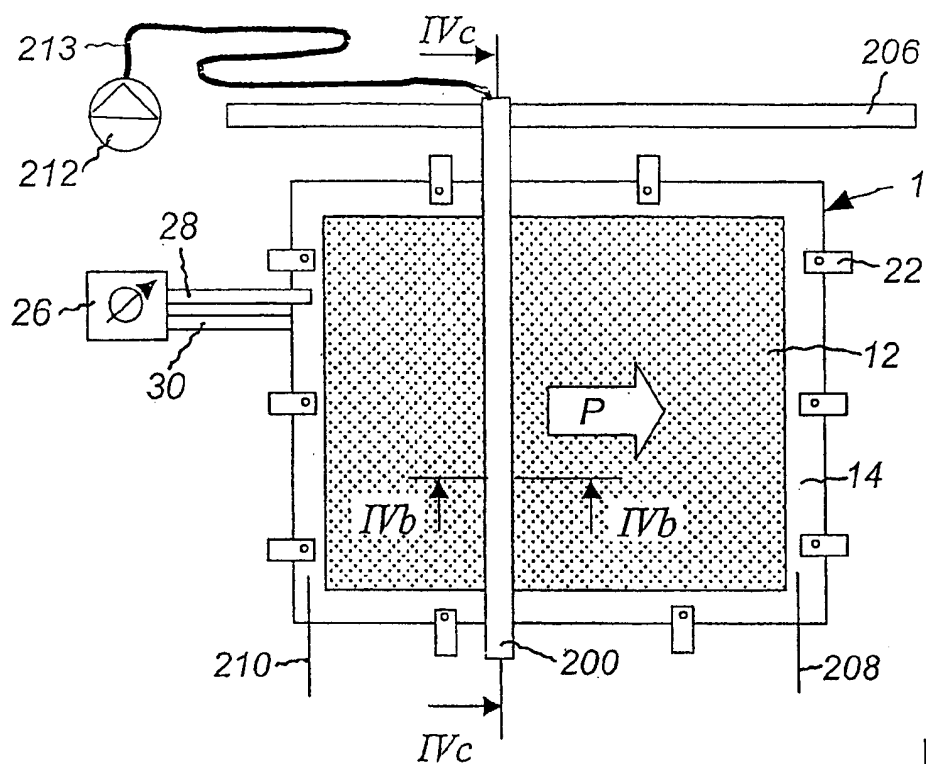


图 4a

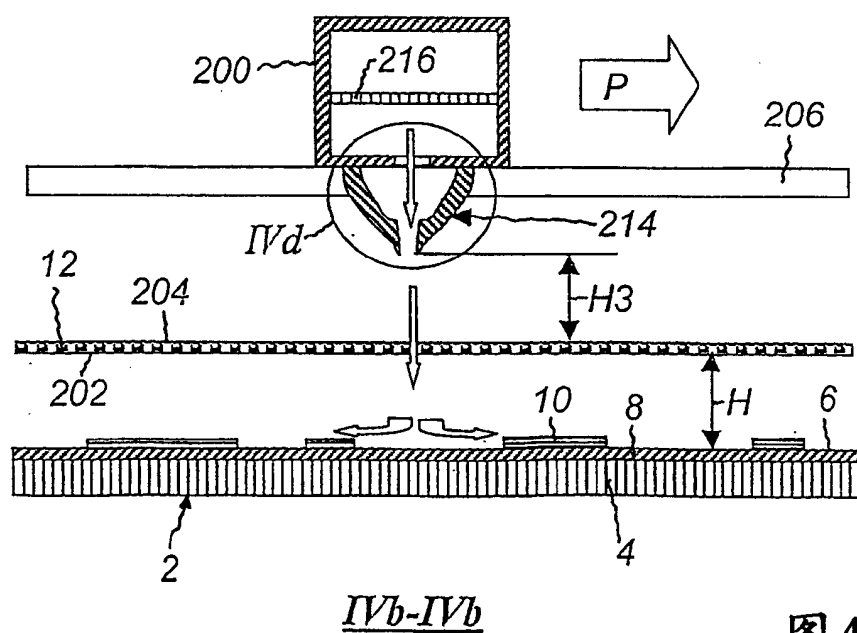


图 4b

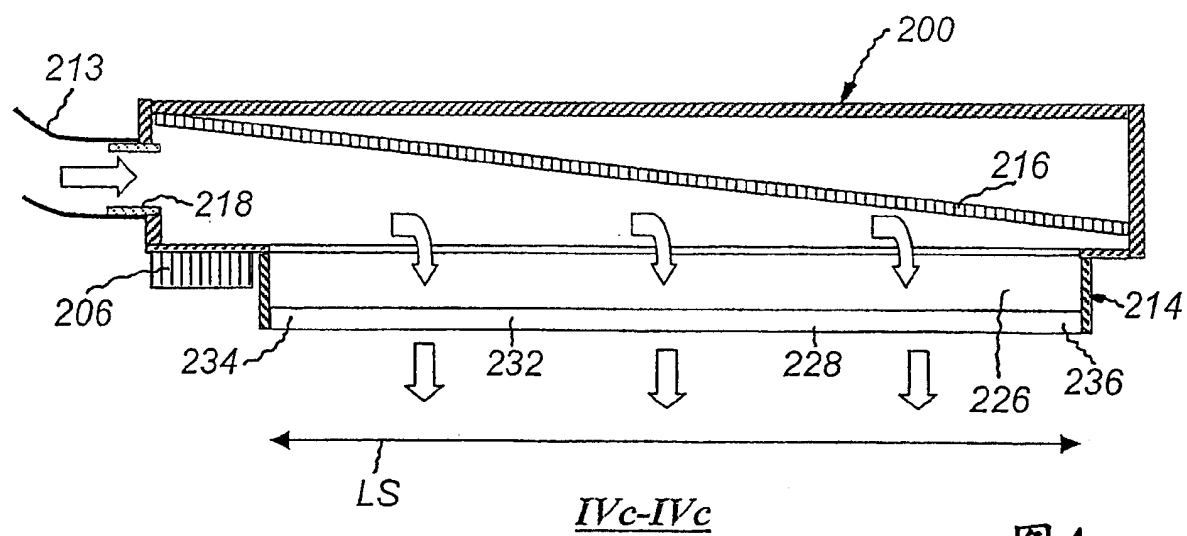


图 4c

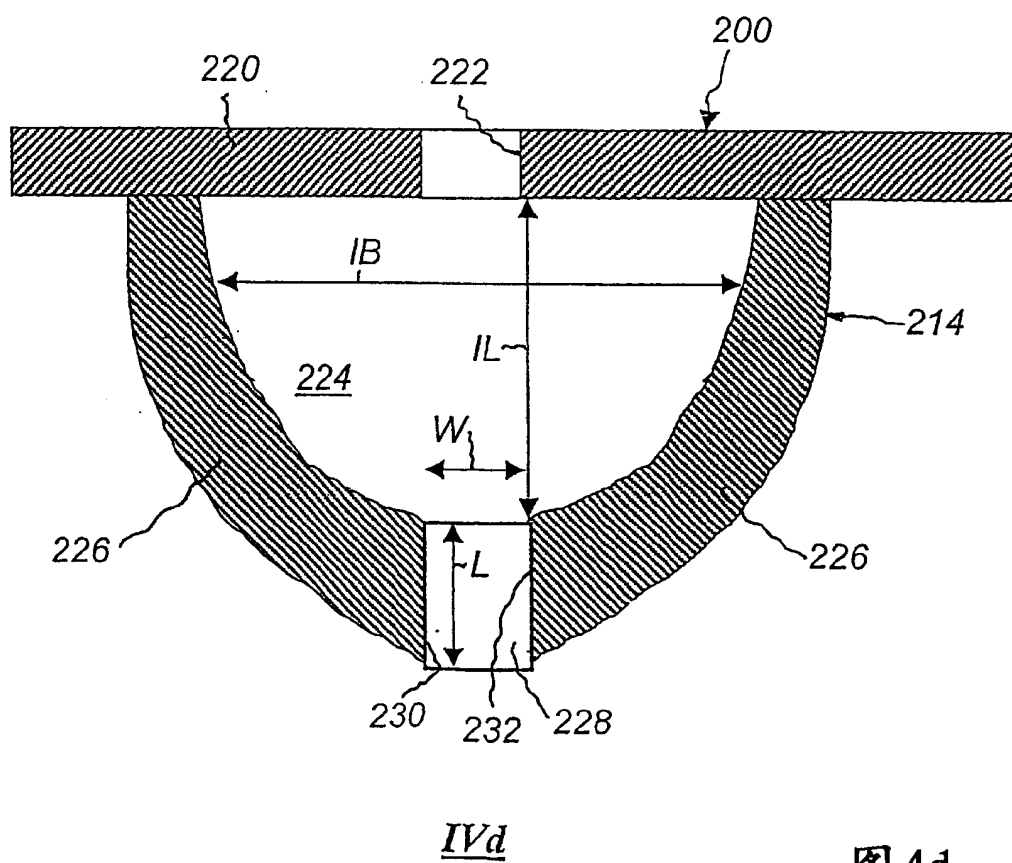
 IVd

图 4d

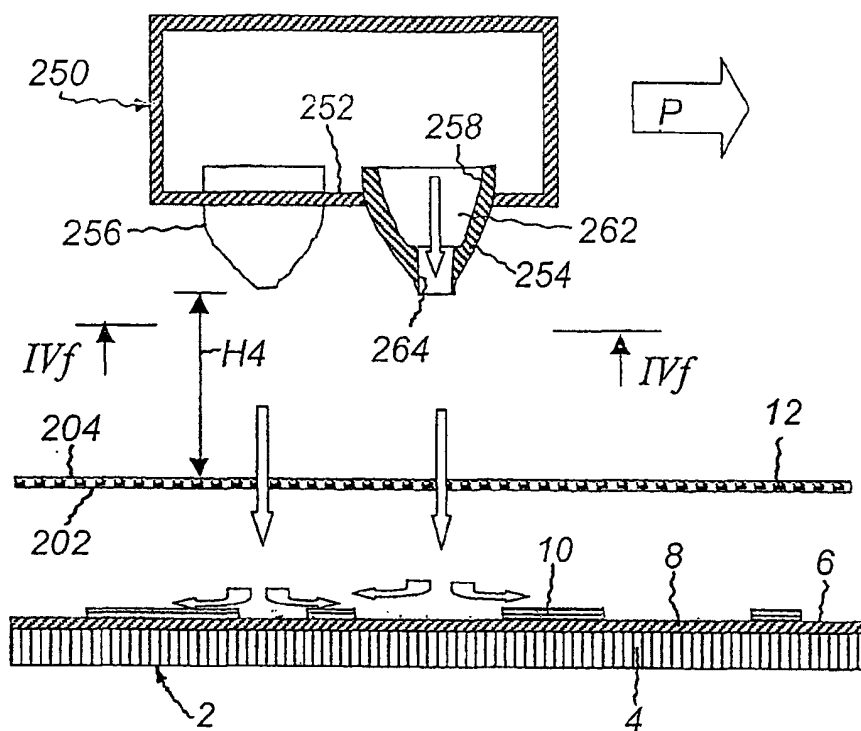


图 4e

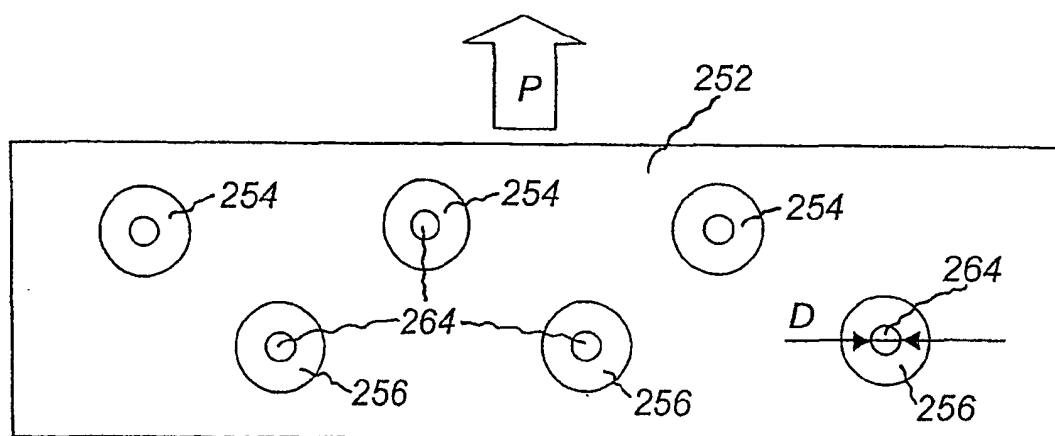
IVf-IVf

图 4f

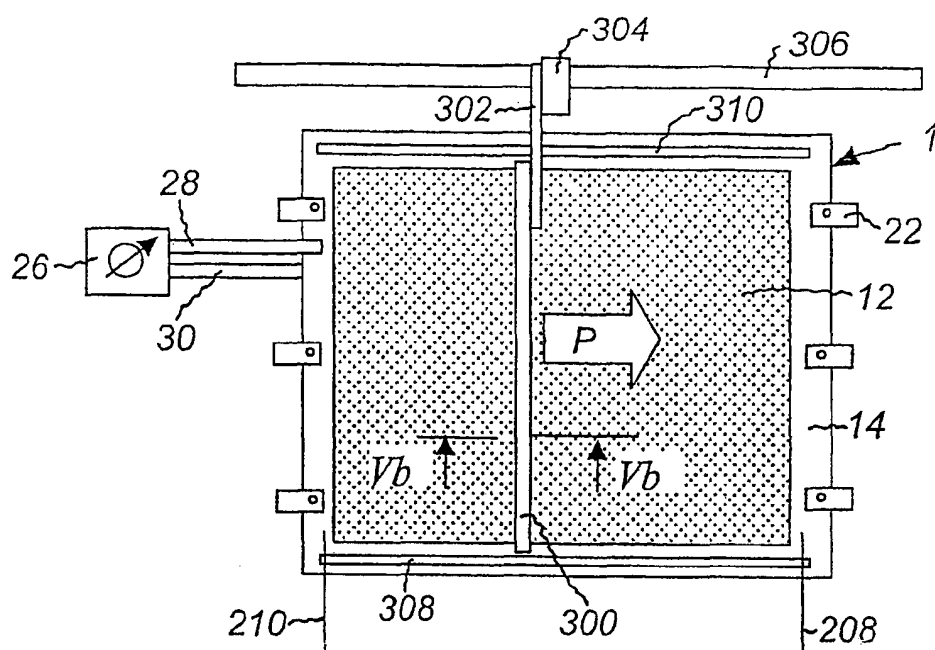


图 5a

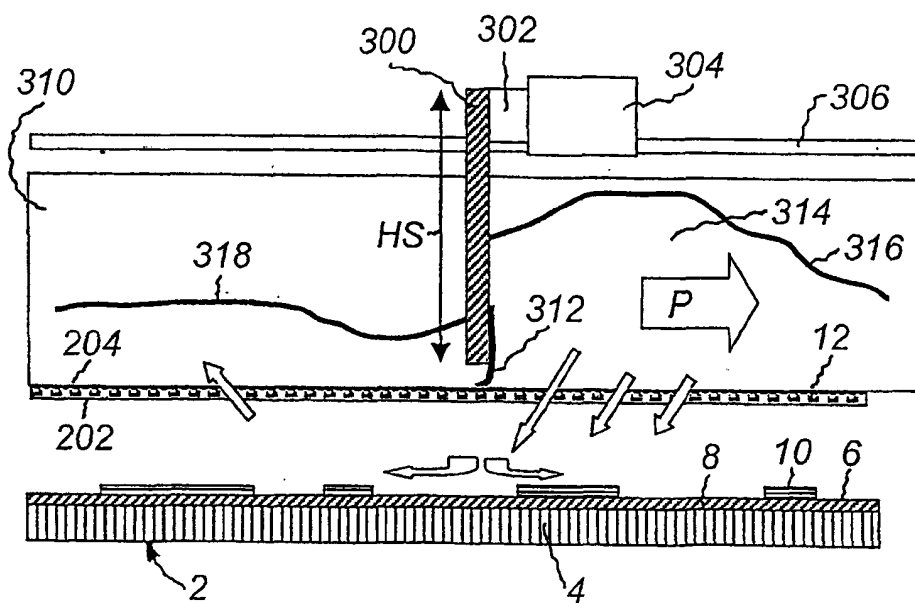
Vb-Vb

图 5b

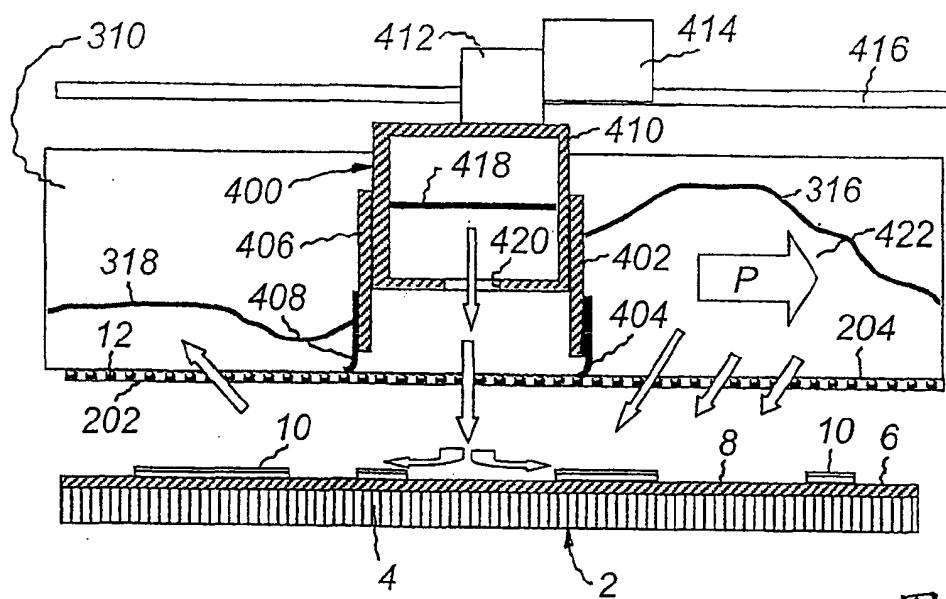


图6

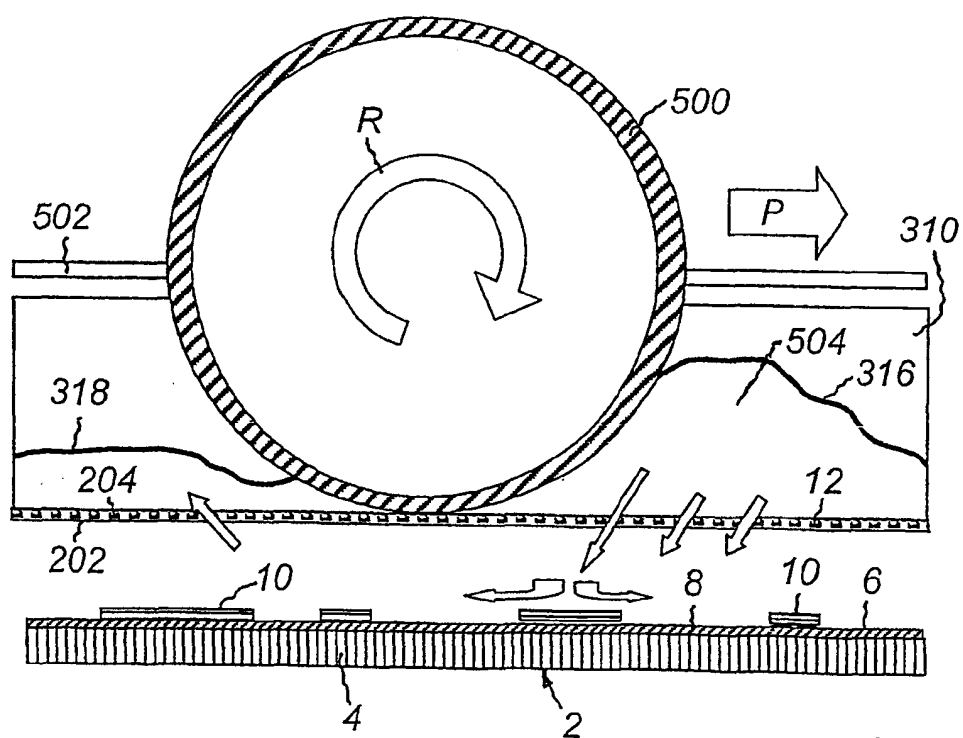


图7

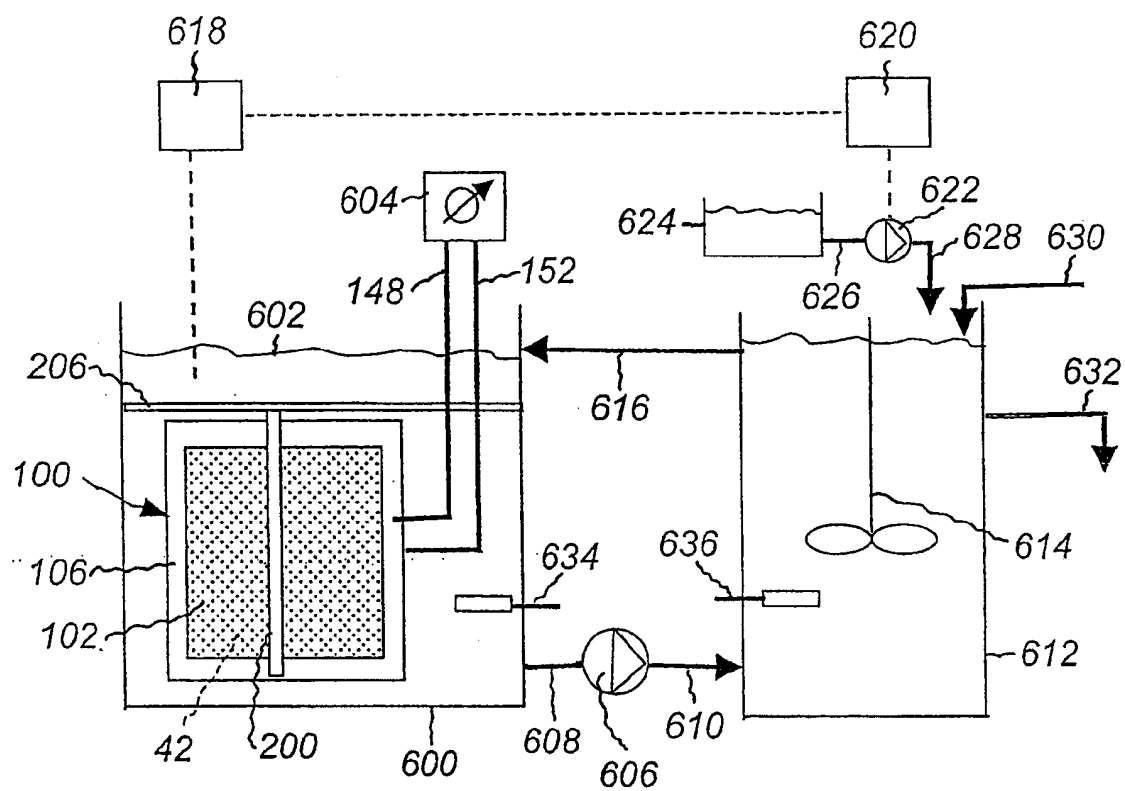


图 8