

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H05K 3/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98120892.4

[43]公开日 1999年4月21日

[11]公开号 CN 1214610A

[22]申请日 98.9.29 [21]申请号 98120892.4

[30]优先权

[32]97.10.1 [33]US [31]08/940,125

[71]申请人 莫顿国际股份有限公司

地址 美国伊利诺斯州

[72]发明人 小T·约翰逊 J·T·法克勒

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从印刷电路板上去除焊料和锡的组合物及其方法

[57]摘要

本发明公开了一种去除印刷电路板铜基片上的锡和焊料以及其下的锡-铜合金的组合物和方法。所用的液体包括数量足以溶解锡和焊料的硝酸水溶液;数量足以溶解锡-铜合金的铁离子源;和数量足以显著提高印刷电路之间的电阻的卤离子源。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种用以从印刷电路板铜基片上去除锡或焊料及其下的锡-铜合金的组合物, 它包含:

5 硝酸水溶液;
 硝酸铁水溶液; 和
 达到饱和的卤离子。

2. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征还在于所述的卤离子包含氢氟酸、氢氯酸、氟化钠、氟化铵、氟化钾、氟化钠、和氟化钾中的至少一种。

10 3. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征还在于所述的硝酸水溶液是浓度为 69%(重量)的硝酸, 而所述的硝酸铁水溶液是浓度为 45%(重量)的硝酸铁。

4. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征还在于所述的硝酸水溶液占所述的组合物体积的 5—50%, 而所述的硝酸铁水溶液占所述的组合物体积的 1—50%。

15 5. 如权利要求 4 所述的组合物, 其特征还在于所述的卤离子约占所述的组合物重量的 0.1%。

6. 如权利要求 5 所述的组合物, 其特征还在于所述的硝酸水溶液是浓度为 69%(重量)的硝酸, 而所述的硝酸铁水溶液是浓度为 45%(重量)的硝酸铁。

7. 如权利要求 6 所述的组合物, 其特征还在于所述的卤离子包含氢氟酸、氢氯酸、氟化钠、氟化铵、氟化钾、氟化钠、和氟化钾中的至少一种。

20 8. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征还在于所述的硝酸水溶液占所述的组合物体积的 1-35%, 而所述的硝酸铁水溶液占所述的组合物体积的 5-25%。

9. 如权利要求 8 所述的组合物, 其特征还在于所述的卤离子约占所述的组合物重量的 0.1-10%。

25 10. 如权利要求 9 所述的组合物, 其特征还在于所述的硝酸水溶液是浓度为 69%(重量)的硝酸, 而所述的硝酸铁水溶液是浓度为 45%(重量)的硝酸铁。

11. 如权利要求 10 所述的组合物, 其特征还在于所述的卤离子包含氢氟酸、氢氯酸、氟化钠、氟化铵、氟化钾、氟化钠、和氟化钾中的至少一种。

12. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征还在于所述的硝酸水溶液占所述的组合物体积的 15-30%, 而所述的硝酸铁水溶液占所述的组合物体积的 15-20%。

30 13. 如权利要求 12 所述的组合物, 其特征还在于所述的硝酸水溶液是浓度为 69%(重量)的硝酸, 而所述的硝酸铁水溶液是浓度为 45%(重量)的硝酸铁。

14. 如权利要求 13 所述的组合物, 其特征还在于所述的卤离子包含氢氟酸、



氢氟酸、氟氢化钠、氟氢化铵、氟氢化钾、氟化钠、和氟化钾中的至少一种。

15. 一种用以从印刷电路板的铜基片上去除锡或焊料以及在其下的锡-铜合金的溶解金属的液体组合物，它包含：

数量足以溶解锡和焊料中的至少一种的硝酸水溶液

5 数量足以溶解锡-铜合金的硝酸铁水溶液；和

数量足以提高印刷电路之间的电阻的卤离子。

16. 如权利要求 15 所述的液体组合物，其特征还在于所述的卤离子包含氢氟酸、氢氟酸、氟氢化钠、氟氢化铵、氟氢化钾、氟化钠、和氟化钾中的至少一种。

10 17. 一种快速去除印刷电路板的铜基片上的锡和焊料中的至少一种以及其下的锡—铜合金的方法，该方法包括以下步骤：

提供一种包含硝酸水溶液、硝酸铁水溶液、和卤离子的组合物；和

将所述的组合物施用于所述的印刷电路板。

15 18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征还在于所述的提供组合物的步骤包括从氢氟酸、氢氟酸、氟氢化钠、氟氢化铵、氟氢化钾、氟化钠、和氟化钾中选取所述的卤离子。

19. 如权利要求 17 所述的方法，其特征还在于所述的提供组合物的步骤包括以下步骤：

提供占所述的组合物体积 5-50%的硝酸水溶液；

提供占所述的组合物体积 1-50%的硝酸铁水溶液；和

20 提供占所述的硝酸和硝酸铁溶液总重量的 0.1-10%的卤离子。

20. 如权利要求 19 所述的方法，其特征还在于所述的提供组合物的步骤包括以下步骤：

提供浓度为 69%(重量)硝酸的硝酸水溶液；和

提供浓度为 45%(重量)硝酸铁的硝酸铁水溶液。



说明书

从印刷电路板上去除焊料和 锡的组合物及其方法

5

本发明概括地说涉及从印刷电路板上去除焊料和锡膜。更具体地，本发明涉及可使层叠片绝缘电阻提高而从印刷电路板的铜基片上去除焊料和锡膜及其下的锡铜合金的新颖方法和组合物。

10

一般的印刷电路板在绝缘底板上具有铜导体图形。通常通过电镀将锡或焊料涂敷在所述的铜基片上。标准焊料膜的标称厚度为 0.0003 英寸，标准锡膜的厚度也大致相同或稍薄。在锡/焊料膜涂敷在印刷电路板上以后，在铜与所述的膜之间会生成铜-锡合金薄膜。这铜-锡合金薄膜的厚度一般为 0.000002-0.000004 英寸，且其厚度随时间而增大。

15

在本说明书和权利要求书中，“焊料”包括用于电焊连接和用作铜腐蚀掩模或保护膜的各种低熔点合金和元素。这些涂层大多数是各种锡-铅合金，但也可以是包含银、铋、镉、铟和其它金属的合金。这些膜可用各种方法产生，如化学镀敷、化学沉积、化学置换和熔体浸渍。

20

在制造过程中，要将锡或焊料膜从铜基片上去除。过去一般使用两种类型的组合物来去除锡和焊料。以前最广泛使用的组合物是以包含过氧化氢和氟化物的酸性溶液为基础的。近年来，工业上改为广泛使用以包含铁离子的硝酸溶液为基础的配剂。

25

现有技术中的过氧化物—氟化物溶液是不理想的，因为在去除时发生放热反应，使溶液被加热至会使不稳定的过氧化物分解的温度，从而使溶液不能使用。因此，该溶液在使用时需要冷却。而且，过氧化物—氟化物溶液的作用比硝酸溶液缓慢。

30

硝酸溶液消除了过氧化物-氟化物溶液的问题。早期的硝酸基溶液包括双溶液系统。第一酸性溶液包含硝酸以去除锡或焊料。第二酸性溶液包含氯化铁、过硫酸铵、硫酸和过氧化氢的混合物、或酸性的过氧化物-氟化物混合物以溶解锡-铜合金。

另外，现有专利中已详细说明了用于单浴和喷涂硝酸/铁离子的去除方法中的基本组合物和方法。例如，美国专利 4,713,144 中的组合物使用了硝酸、铁离子



和氨基磺酸的混合物，它能快速地既去除锡/焊料膜又去除锡-铜合金，并使留下的铜表面光亮而均匀。

通信工业中的印刷电路板要求印刷电路之间的材料具有非常高的绝缘电阻，以防止电信号交扰至相邻电路。由于绝缘电阻低而引起的电信号交扰至相邻电路，例如，会使正在使用电话的人听到其他人的通话。

不完全的铜去除或腐蚀，或经过去除锡或焊料的操作后，在印刷电路板上留下各种金属或其它污染物，会使绝缘电阻较低。现有的硝酸/铁离子溶液配方并不能尽量提高印刷电路各线迹之间的绝缘电阻。

因此，本发明的一个目的是提供一种新颖、改进的去除锡或焊料的组合物和方法，它能使印刷电路板具有提高的绝缘电阻。

本发明的这一和其它目的、其优点、特征和结果，将在以下的说明中更详细地说明。

本发明的主要目的是提供一种溶解金属的液体，用以从印刷电路板的铜基片上去除锡或焊料以及在其下的锡-铜合金。

本发明的另一目的是提供一种去除锡或焊料的脱膜组合物和方法，该组合物和方法能使印刷电路板具有提高的绝缘电阻。

本发明的再一目的是提供一种水溶液，该溶液可直接喷涂在电路板上，用以从印刷电路板的铜基片上去除锡或焊料以及在其下的锡-铜合金。

简而言之，本发明用以从印刷电路板的铜基片上去除锡和焊料以及在其下的锡-铜合金的组合物包括以下组分的水溶液：数量足以溶解焊料的硝酸；数量足以溶解锡-铜合金的铁离子；以及数量足以使印刷电路板的绝缘电阻显著提高的卤离子。更具体地，本发明的液态组合物基本为包括以下组分的水溶液：5-50%体积的浓度为69%(重量)的硝酸水溶液；1-50%体积的浓度为45%(重量)的硝酸铁；0.1%(重量)至饱和的卤离子；其余为水。

本发明的组合物是以硝酸、硝酸铁、和卤离子源作为主要组分的水溶液。

已知硝酸会溶解锡或焊料。也已知硝酸铁会溶解铜和锡-铜合金。此外，也已知包含过氧化物-氟化物的酸性锡和/或焊料脱膜剂能比硝酸基的锡和/或焊料脱膜剂提供更高的绝缘电阻。但并不知道在单一配方中的硝酸、硝酸铁、和卤离子的联合作用，结果会产生能为印刷电路提供提高的绝缘电阻的硝酸基脱膜溶液。在以下各段说明所指出的范围内的本发明组合物，会按所需的顺序产生所需的反应，以得到所需的脱膜效果。

所述的溶解金属的液体基本是包括以下组分的水溶液：数量足以溶解锡和/



或焊料的硝酸；数量足以溶解锡-铜合金的硝酸铁；以及数量足以从印刷电路板上去除金属和其它污染物从而使印刷电路的绝缘电阻显著提高的卤离子源。

5 为了实用目的，硝酸浓度的上限必需限定，以免损坏印刷电路板基片以及在其中使用锡或焊料脱膜溶液的设备。实际上(溶液中)硝酸的浓度没有必要高于约50%体积的浓度为69%(重量)的硝酸。浓度比40%体积低得多也可构成有用的锡/焊料脱膜溶液。

10 硝酸浓度的下限取决于可分配给焊料脱膜操作的时间，以及给定体积的焊料脱膜溶液在变成废液之前所期待其去除的焊料总量。如果这两方面的考虑都不重要的话，硝酸的含量可低至5%体积或更低的69%(重量)的硝酸，而仍能有效地去除铜上的锡和/或焊料。

15 但是，硝酸的浓度是决定焊料脱膜速率的重要因素。例如，如果经济因素要求将约0.0003英寸厚的电镀焊料在80°F下在1分钟之内去除，则在硝酸铁浓度约为5%体积的45%(重量)硝酸铁时，硝酸的浓度应至少为约10%体积的69%(重量)的硝酸。待去除金属的孔隙度、金属的厚度及其在板上的位置、以及板的寿命，都是影响清洁电路板所需时间的因素。

在室温或稍高于室温的温度下，含17%体积的浓度为45%的硝酸铁，而含15-20%体积的69%(重量)硝酸的溶液，可以在半分钟内脱去典型的0.0003英寸厚的电镀焊料层并去除锡-铜金属间合金层。硝酸铁的浓度较低时，脱去焊料和去除金属间合金层所需的时间增长，而浓度较高时，则可将该时间缩短至15-20秒。

20 本专利申请中所提出的组合物是硝酸铁、硝酸和卤离子的水溶液。

25 硝酸铁可从市场上以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 晶体的形式或以含45%(重量)无水 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液的形式购得。在主题组合物中硝酸铁的浓度可以表示为每升中所含 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的克数， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的重量百分数，每升中所含无水 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的克数，无水 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的重量百分数，或者45% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液的体积百分数。为了简单起见，较好将硝酸铁的浓度表示为45% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液的体积百分数。

硝酸可在市场上以69%(重量) HNO_3 水溶液的形式购得。同样，为了便于制备，硝酸含量最好表示为69%硝酸溶液的体积百分数。

30 卤离子可在市场上以各种酸和盐的水溶液形式以及各种粉状和片状的盐的形式购得。

在以下的实施例和权利要求中，硝酸的数量是按69%硝酸表示的，硝酸铁的数量是按45%硝酸铁表示的。所以采用这特定的组合，是因为这两种材料通常就



是在这样的浓度下出售和使用的。本领域的技术人员会理解，如果需要，也可以使用其它浓度，包括无水状态，而各组分的数值在其它浓度下可容易地变换为其它数值。

脱膜剂中三种功能性组分的较佳的范围是：

- 5 硝酸-约 5-50%体积的 69%硝酸水溶液，
硝酸铁-约 1-50%体积的 45%硝酸铁水溶液
卤离子-约 0.1%重量至饱和，其余为水。

更好的范围是：

- 10 硝酸-约 10-35%体积的 69%硝酸水溶液，
硝酸铁-约 5-25%体积的 45%硝酸铁水溶液
卤离子-约 0.1-10%重量，其余为水。

当前优选的特定组分范围是：

- 15 硝酸-约 15-30%体积的 69%硝酸水溶液，
硝酸铁-约 15-20%体积的 45%硝酸铁水溶液
卤离子-约 0.5-5%重量，其余为水。

在下面的实施例中陈述了组合物的具体例子及其作用。每一实施例都是至少包含三种功能性组分中的两种，并含有少量氨基磺酸以抑制铜的侵蚀，其余为水。其它抑制铜侵蚀的方式是本领域人所共知的。每个实施例中组合物的施用方法都是在 80-90°F 下将印刷电路板浸没在其中并搅拌。

20

测试过程

- 25 将用 Bellcore 规范(spec#)成像的、焊料镀覆的印刷电路板样品进行浸没-腐蚀。浸没-腐蚀后，用去离子水冲洗样品板，然后在 175 ° F 干燥 5 分钟。再将样品板放入 TennyTennyJr.温度/湿度室内在 35 °C 和 85%相对湿度下放置 24 小时。
用能测量 10^{12} 欧姆的电阻计测定使用 Bellcore 规范的印刷电路之间的电阻。将每一样品所测得的绝缘电阻进行平均。

- 30 为各样品准备一种基本溶液。该基本溶液包含： 19.5%的 67%硝酸， 15.9%的 45%硝酸铁，和 10 克/升的氨基磺酸。在各实施例中(除实施例 1)，卤化物是加入至 1 升基本溶液中。此外，在实施例 3 中加入了附加的氨基磺酸，以显示氨基磺酸对电阻的测量结果并无积极效果。

各实施例的配方和所得的电阻。



实施例 1

测试了基本溶液。所得的电阻为 1.15×10^{10} 。

实施例 2

- 5 在基本溶液中加入 50 克/升氟氢化钠。所得的电阻为 6.91×10^{11} 。结论：氟氢化钠显著提高了电阻。

实施例 3

- 10 在基本溶液中加入 50 克/升氟氢化钠和 40 克/升氨基磺酸。所得的电阻为 5.96×10^{11} 。结论：氨基磺酸对电阻无显著作用。

实施例 4

- 15 在基本溶液中加入 46 克/升氟氢化铵。所得的电阻为 9.55×10^{11} 。结论：氟氢化铵显著提高了电阻。

实施例 5

在基本溶液中加入 59.75 克/升氟化铵。所得的电阻为 8.80×10^{11} 。结论：氟化铵显著提高了电阻。

实施例 6

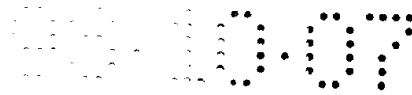
20 在基本溶液中加入 63 克/升氟氢化钾。所得的电阻为 9.40×10^{11} 。结论：氟氢化钾显著提高了电阻。

实施例 7

- 25 在基本溶液中加入 68 克/升氟化钠。所得的电阻为 8.46×10^{11} 。结论：氟化钠显著提高了电阻。

实施例 8

- 30 在基本溶液中加入 46 克/升氟化钾。所得的电阻为 1.71×10^{11} 。结论：氟化钾显著提高了电阻



实施例 9

在基本溶液中加入 68 毫升/升的 48%(重量)氢氟酸水溶液。所得的电阻为 9.95×10^{11} 。结论：氢氟酸显著提高了电阻。

5 实施例 10

在基本溶液中加入 66 毫升/升的 60%(重量)氟磷酸水溶液。所得的电阻为 8.31×10^{11} 。结论：氟磷酸显著提高了电阻。

实施例 11

10 在基本溶液中加入 152 毫升/升的 20 ° 波美(Baume)氢氯酸。所得的电阻为 7.04×10^{11} 。结论：氢氯酸显著提高了电阻。

在上述的每个实施例中，在所述的硝酸脱膜剂溶液中加入卤离子化合物都可显著提高印刷电路的电阻。