[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C23F 1/26
C23F 1/28

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310118884.2

[43] 公开日 2004 年 6 月 23 日

[11] 公开号 CN 1506496A

[22] 申请日 2003.12.4
[21] 申请号 200310118884.2
[30] 优先权
[32] 2002.12.6 [33] JP [31] 2002 - 355849
[71] 申请人 美格株式会社
地址 日本国兵库县
[72] 发明人 栗山雅代 大串亮 秋山大作

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 戈 泊 程 伟

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 蚀刻液

[57] 摘要

本发明提供一种可将镍、铬或镍·铬合金迅速溶解，并可抑制铜腐蚀的蚀刻液。它是将 1 ~ 50 重量%的硫酸、0.1 ~ 20 重量%的盐酸、0.01 ~ 20 重量%的具有捕捉铜离子功能的铜腐蚀抑制成分与水配制成蚀刻液。上述铜腐蚀抑制成分可以是例如含有硫原子、且含有至少一种选自氨基、亚氨基、羧基、羰基及羟基中的取代基的碳原子数为 7 以下的化合物；噻唑；噻唑类化合物；苄烷铵以及烷基醇酰胺等。

ISSN1008-4274

1. 一种蚀刻液，其特征在于，含有可溶解镍、铬或镍·铬合金的酸成分和具有捕捉铜离子功能的铜腐蚀抑制成分。

2. 如权利要求 1 所述的蚀刻液，其特征在于，

所述铜腐蚀抑制成分选自含有硫原子、且含有至少一种选自氨基、亚氨基、羧基、羰基及羟基中的取代基的碳原子数为 7 以下的化合物；噻唑；噻唑类化合物；苄烷铵以及烷基醇酰胺中的至少一种。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的蚀刻液，其特征在于，所述酸成分至少为硫酸和盐酸中的一种。

4. 如权利要求 1 所述的蚀刻液，其特征在于，酸成分占全体蚀刻液的比例为 1～70 质量%，铜腐蚀抑制成分占全体蚀刻液的比例为 0.01～20 质量%。

5. 如权利要求 1 所述的蚀刻液，其特征在于，所述蚀刻液为水溶液，其中，硫酸相对于全体蚀刻液的比例为 1～50 质量%，盐酸相对于全体蚀刻液的比例为 0.1～20 质量%，而所述铜腐蚀抑制成分相对于全体蚀刻液的比例为 0.01～20 质量%。

蚀刻液

技术领域

本发明涉及一种可对镍、铬或镍·铬合金进行蚀刻的蚀刻液。

背景技术

印制电路板一直广泛用作电气制品及电子设备的布线用部件。印制电路板是在酚醛树脂及环氧树脂等绝缘性基材表面上由铜形成电路布图的部件。其中，由于将聚酰亚胺薄膜等挠性薄膜用作绝缘性基材的挠性基板不仅可以弯曲折叠，且电动机周围等可动部分也可以使用，并具有既薄且轻等优点，所以需要量一直在增大。此外，作为用于液晶组件用成套组件的基材，挠性基板的需求也一直在增加。挠性基板的制造已知有各种方法，但其中从易于形成微细布线的角度考虑，溅镀法是最受关注的（例如参照专利文献 1）。

上述溅镀法由如下工序构成。首先，在聚酰亚胺薄膜等基材上，形成一层起到基材和铜的接着剂作用的薄镍层、薄铬层或很薄的镍·铬合金层，只对在此基础上构成布线回路的部分进行电解电镀，形成铜层。然后再通过蚀刻将未能形成铜层的部分的镍、铬或镍·铬合金层除去，从而形成布线回路。对于用以除去上述多余的镍、铬或镍·铬合金层而进行的蚀刻，一般使用以氯化铁为主要成分的蚀刻液。

但是，当使用以氯化铁为主要成分的蚀刻液对镍、铬或镍·铬合金进行蚀刻时，存在着铜层也受到腐蚀的问题。如果铜层变薄变细，则完成后的布线回路电阻增大或易发生断线等问题。此外，如果铜层变薄变细，还存在收率降低、制造成本增大等问题。

[专利文献 1]：特开 2000-252625 号公报（第 2-3 页，图 2）

发明内容

鉴于这种情况，本发明的目的在于，提供一种可对镍、铬或者镍·铬合金进行蚀刻，同时还能抑制对铜的腐蚀的蚀刻液。

为实现上述目的，本发明的蚀刻液，由含有可溶解镍、铬或镍·铬合金的酸成分和具有铜离子捕捉功能的铜腐蚀抑制成分构成。

本发明的发明人等为解决上述问题，围绕蚀刻液的组成成分进行了大量研究。结果发现，当用酸成分取代氯化铁作为溶解镍、铬或镍·铬合金的成分、并在此基础上再添加用作铜腐蚀抑制成分的具有捕捉铜离子功能的成分时，在镍、铬或镍·铬合金溶解的同时，还能抑制铜的溶解，由此完成了本发明。另外，由于由蚀刻液析出的铜离子进一步促进了铜的溶解，所以，利用上述铜腐蚀抑制成分对这些铜离子的捕捉而可抑制铜的溶解。

具体实施方式

上述铜腐蚀抑制成分，优选为选自含有硫原子、且含有至少一种选自氨基、亚氨基、羧基、羰基及羟基中的取代基的碳原子数为 7 以下的化合物；噻唑；噻唑类化合物；苄烷铵以及烷基醇酰胺中的至少一种。

上述选自含有硫原子、且含有至少一种选自氨基、亚氨基、羧基、羰基及羟基中的取代基的碳原子数为 7 以下的化合物具体可以举出下述例，例如硫脲、二氧化硫脲、N-甲基硫脲、1,3-二甲基硫脲、1,3-二乙基硫脲、乙撑硫脲、硫代巴比土酸等含有硫原子的尿素类化合物；巯基乙酸、β-巯基丙酸、2-巯基丙酸、2,2'-硫撑二乙酸、硫羟苹果酸、巯基琥珀酸、L-半胱氨酸、L(－)-胱氨酸等含有硫原子的羧酸；硫甘醇等含有硫原子的醇等。

作为上述噻唑系化合物的具体例，例如有 2-巯基苯并噻唑等。

作为上述苄烷铵的具体例，例如有烷基二甲基苄基氯化铵等氯化苄烷铵、溴化苄烷铵等。

作为上述烷基醇酰胺的具体例，例如有月桂酸单乙醇酰胺、硬脂酸单乙醇酰胺、油酸单乙醇酰胺、月桂酸二乙醇酰胺、硬脂酸二乙醇酰胺、油酸二乙醇酰胺等脂肪族烷基醇酰胺和芳香族烷基醇酰胺等。

上述腐蚀抑制成分中可添加铵盐和钠盐，而且既可单独使用也可两种以上并用。考虑到溶解性，上述苄烷铵和脂肪族烷基醇酰胺优选为分子量在 300 以下、脂肪族侧链的碳原子数在 22 以下，更优选为分

子量在200以下、脂肪族侧链的碳原子数在18以下。而铜腐蚀抑制成分的比例相对于全体蚀刻液在例如0.01～20质量%的范围内，优选为在0.1～10质量%的范围内，更优选为在1～5质量%的范围内。

上述酸成分，可举出例如硫酸、盐酸、氢氟酸等无机酸，甲酸、草酸、乙酸等有机酸，其中优选为硫酸、盐酸，特别优选为硫酸和盐酸的混合物。从蚀刻速度考虑，酸成分占全体蚀刻液的比例优选为1～70质量%的范围。当混合使用硫酸和盐酸时，从腐蚀速度考虑，硫酸相对于全体蚀刻液的比例优选为在1～50质量%的范围内，更优选为在3～30质量%的范围内，特别优选为在12.5～20质量%的范围内。而盐酸相对于全体蚀刻液的比例从腐蚀速度考虑，优选为在0.1～20质量%的范围内，更优选为在0.5～15质量%的范围内，特别优选为在7～10质量%的范围内。

通过将上述各种成分溶于水很容易调制成上述蚀刻液。作为上述用于调制的水，优选为离子交换水、纯水、超纯水等除去了离子性物质及杂质的水。

本发明的蚀刻液还可适度添加其它成分。作为这种其它成分，可举出例如可提高对被处理剂的浸润性的表面活性剂、使用溅射法时可抑制起泡的消泡剂、可防止铜变色的防锈剂等。

本发明的蚀刻液可使用例如浸渍法、溅射法等。而蚀刻液的使用温度优选为20～40℃。

对于本发明的蚀刻液的使用对象之一的镍·铬合金，没有特别的限制，例如，可举出镍／铬的摩尔比为6／1、7／1、1／3等的镍·铬合金。

本发明的蚀刻液不仅可迅速溶解镍、铬或镍·铬合金，且铜的溶解极少，所以，在用于从镍、铬或镍·铬合金与铜共存的材料中选择性溶解镍、铬或镍·铬合金时很有效。例如，在制造镍、铬或镍·铬合金上形成有铜布线的印制电路板或LSI等时就很有效。

下面对采用本发明的蚀刻液制造印制电路板的方法的一例进行说明。

即，首先，在聚酰亚胺薄膜等绝缘材料表面形成镍·铬合金层，接着，然后，仅使形成镀层保护构成镍·铬合金层回路的部分露出，此后，向镍·铬合金层通电形成电解铜镀层。而在将镀层保护除去后，使用本

发明的蚀刻液对镍·铬合金层进行蚀刻。对蚀刻方法没有特别限制，可使用溅射法、浸渍法等。通过这种蚀刻，可除去没有形成电解铜镀层部分的镍·铬合金层，进而形成铜布线。由于使用本发明的蚀刻液时的铜溶解极少，所以不会改变电解铜镀层的形状，而可形成铜布线。

作为其它印制电路板的制造方法，还有一种方法，即，先在绝缘材料表面形成镍·铬合金层，再在此基础上形成铜层，然后再用抗蚀剂膜覆在构成回路的部分，接着，再对未与铜蚀刻液接触以致未覆有抗蚀剂膜的部分的铜进行蚀刻，此后，利用本发明的蚀刻液对露出的镍·铬合金层进行蚀刻。

实施例

下面，与比较例一起对本发明的实施例进行说明。

调制如下述表 1 所示的将各成分混合后得到的蚀刻液（实施例 1～6、比较例 1,2）。然后将利用溅射法形成厚度为 7.5nm 的 Ni88·Cr12 合金膜的聚酰亚胺薄膜浸渍在 40℃下的上述蚀刻液中，使 Ni88-Cr12 合金膜溶解，利用荧光 X 射线分析装置对聚酰亚胺薄膜表面上的 Ni 和 Cr 进行测定，记录至再也不能检测出 Ni、Cr 为止所需时间。其结果也一并示于下述表 1 中。另外，将长 40mm、宽 40mm、厚 35μm、重 0.50g 的铜箔在 40℃下浸渍在表 1 所示的蚀刻液中 60 秒，根据重量变化研究铜的溶解量。其结果也一并示于下述表 1 中。

表 1

	组成(质量%)		镍·铬溶解时间(秒)	铜箔重量变化(g)
实施例 1	硫酸	3	30	−0.00
	盐酸	10		
	硫脲	1		
	离子交换水	余量		
实施例 2	硫酸	25	30	−0.00
	盐酸	7		
	巯基乙酸	3		
	离子交换水	余量		
实施例 3	硫酸	15	30	−0.00
	盐酸	15		
	β-巯基丙酸	0.5		
	离子交换水	余量		

（续上页）

实施例 4	硫酸 盐酸 N-甲基硫脲 离子交换水	5 8 2 余量	60	−0.00
实施例 5	硫酸 盐酸 氯化月桂基二甲基苄基铵 离子交换水	8 5 0.2 余量	30	−0.00
实施例 6	硫酸 盐酸 月桂酸二乙醇酰胺 离子交换水	3 15 0.1 余量	30	−0.00
实施例 7	硫酸 盐酸 硫代乙酸 离子交换水	3 20 1 余量	20	−0.00
实施例 8	硫酸 盐酸 巯基琥珀酸 离子交换水	50 7 3 余量	20	−0.00
实施例 9	硫酸 盐酸 2,2'-硫撑二乙酸 离子交换水	15 15 0.5 余量	30	−0.00
实施例 10	硫酸 盐酸 二氧化硫脲 离子交换水	1 0.5 2 余量	40	−0.00
实施例 11	硫酸 盐酸 L-半胱氨酸 离子交换水	8 8 20 余量	30	−0.00
实施例 12	硫酸 盐酸 硫代水杨酸 离子交换水	3 15 0.1 余量	30	−0.00
实施例 13	硫酸 2-氨基苯并噻唑 离子交换水	50 0.01 余量	20	−0.00
实施例 14	盐酸 硬脂酸二乙醇酰胺 离子交换水	20 0.1 余量	20	−0.00

（续上页）

实施例 15	硫酸	1	30	−0.00
	甲酸	15		
	脲基乙酸	10		
	离子交换水	余量		
实施例 16	盐酸	10	30	−0.00
	草酸	5		
	丙酮缩氨基脲	5		
	离子交换水	余量		
实施例 17	盐酸	1	30	−0.00
	氢氟酸	10		
	硫代巴比土酸	4		
	离子交换水	余量		
实施例 18	硫酸	50	20	−0.00
	乙酸	15		
	L(−)-胱氨酸	20		
	离子交换水	余量		
实施例 19	硫酸	15	20	−0.00
	盐酸	10		
	2-氨基噻唑	5		
	离子交换水	余量		
比较例 1	硫酸	5	90	−0.07
	盐酸	5		
	离子交换水	余量		
比较例 2	氯化铁	50	60	−0.16
	盐酸	5		
	氯化铜	3		
	离子交换水	余量		

正如上述表 1 所示，在使用本发明的蚀刻液的实施例 1～6 中，可使镍·铬合金迅速溶解，而且不能确认铜箔有溶解。反之，在比较例 1、2 中，任何一例的镍·铬合金的溶解速度都很慢，且可确认有铜溶解。

发明的效果

如上所示，利用本发明的蚀刻液，可使镍、铬或镍·铬合金迅速溶解，并可抑制对铜的腐蚀。因此，如将本发明的蚀刻液用于印制电路板，则可防止铜布线变薄变细，同时能迅速除去镍、铬或镍·铬合金。