

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C23F 1/16

(45) 공고일자 1992년08월03일
(11) 공고번호 특 1992-0006355

(21) 출원번호	특 1984-0000910	(65) 공개번호	특 1985-0002837
(22) 출원일자	1984년02월24일	(43) 공개일자	1985년05월20일

(30) 우선권주장	524,965 1983년08월22일 미국(US)
(71) 출원인	다아트 인더스트리이즈 인코포레이티드 케이. 에스. 커스너 미합중국 일리노이주 노스부룩 산더스 로드 2211(우 : 60062)

(72) 발명자	웡기창 미합중국 오하이오주 영스타운 아파트먼트 20 에스. 락쿤 로오드 2100(우 : 44515)
----------	--

(74) 대리인	장수길
----------	-----

심사관 : 서병령 (책자공보 제2881호)

(54) 락톤을 이용한 금속의 용해 방법 및 그 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

락톤을 이용한 금속의 용해 방법 및 그 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 황산 및 과산화수소를 함유하는 수용액조(液槽)에서 금속을 용해시키는 방법 및 금속을 빠른 속도로 용해시킬 수 있는 신규의 에칭(etching) 조성물에 관한 것이다. 특히 본 발명은 인쇄 회로 기판을 생산함에 있어서 구리를 에칭시키는 방법에 관한 것이다.

본 기술 분야에서 공지된 바와 같이, 인쇄 전자 회로를 생산함에 있어서 구리 및 레지스트 물질(통상 플라스틱을 사용함)의 라미네이트(laminate)가 이용된다. 이 회로를 얻는 일반적인 방법으로는 에칭액의 작용을 받지 않는 레지스트 물질을 라미네이트의 구리 표면상에 필요로 하는 형태로 도포시키고, 이어서 에칭하면 도포되지 않은 구리 표면은 에칭액에 의하여 에칭되는 반면에, 도포된 부분은 그대로 잔존하게 되므로, 플라스틱으로 보완된 필요로 하는 회로판을 제조하는 방법이 있다. 이 레지스트 물질로는 플라스틱, 잉크 또는 땜납을 사용할 수 있다.

과거 수년 동안 산업계에서는 이 에칭액의 생산비가 저렴하고 사용된 에칭액으로부터 구리를 비교적 쉽게 회수할 수 있기 때문에 전자 회로 기판을 에칭하는데 과산화수소-황산계를 점차적으로 더 많이 사용하게 되었다.

그런데, 에칭액 중의 한 성분으로서 과산화수소를 사용하는 데에는 여러가지 문제점들이 발생되었다. 황산-과산화수소 용액 중의 과산화수소의 안정성은 구리이온과 같은 중금속 이온의 존재에 의해 결정적인 영향을 받는다는 사실은 이미 공지된 사실이다. 그래서, 에칭이 진행되어 에칭액의 구리 이온 함량이 증대됨에 따라, 액조 중의 과산화수소가 분해됨으로써 에칭 속도가 급격히 저하된다. 이 에칭액들의 기능을 개선하기 위하여 여러가지 안정제들이 제안되었으며 이 안정제들은 구리 이온의 존재로 인한 과산화수소의 분해를 감소시키는 데에 다소 성공적으로 사용되었다.

금속 이온에 의한 과산화수소의 분해는 적당한 안정제를 첨가시킴으로써 상당히 지연되지만 일반적으로 안정화된 과산화수소-황산 에칭제의 에칭 속도가 크게 저하되며, 특히 고농도의 구리 이온의 존재시에 개선할 필요가 있다. 이에 에칭 속도가 개선되도록 촉매 또는 촉진제를 첨가시키는 방법이 종래의 기술에서 제안되었다. 이러한 촉매의 특수한 예로서는 미합중국 특허 제3,597,290호에 기재된 은, 수은, 팔라듐, 금 및 백금 이온들과 같은 금속 이온들이며, 이것들은 구리 이온 보다 더 낮은 산화 전위를 갖는다. 기타 예로서는 미합중국 특허 제3,293,093호에 기재된 페나세틴, 술파티아졸 및 은이온 또는 미합중국 특허 제3,341,384호에 기재된 이 염기산과 상기 세가지 성분들 중의 어느 한 성분과의 혼합물 또는 미합중국 특허 제3,407,141호에 기재된 페닐우레아 또는 벤조산과 상기 세가지 성분들 중의 어느 한 성분과의 혼합물 또는 미합중국 특허 제3,668,131호의 요소 및 티오우레아 화합물과 상기 세가지 성분들 중의 어느 한 성분과의 혼합물이 있다.

과산화수소-황산 에칭제를 사용함으로써 빈번히 발생되는 또 다른 문제점은 극소량의 염소 또는 브롬 이온의 존재로도 에칭 속도에 나쁜 영향을 나타내므로 통상적으로 보통의 수도물을 에칭 용액의 제조시에 사용할 수 없다는 것이다. 그러므로 물을 탈이온화시키거나 오염된 이온들을 침전시켜(예컨대, 가용성

은염의 형태로 첨가시킨 은 이온들로써) 이를 이온을 제거시킬 필요가 있다.

유리 염소 및 브롬 이온의 존재로 인하여 발생되는 문제점과 더불어 에칭 속도가 낮아지는 상기 문제점이 은 이온의 사용으로 해결되는 듯하지만, 과산화수소-황산 에칭 용액의 제조시에 은 이온을 사용하는 방법에는 여전히 몇 가지 단점들이 있다. 그 중의 한가지는 은이 고가라는 사실이다. 또 한가지는 은 이온이 요구되는 정도로 에칭 속도를 촉진시키지 않는다는 사실이다.

따라서 본 발명의 목적은 금속을 용해시키는데 사용되는 신규하고 고성능인 에칭 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 한가지 목적은 금속, 예컨대 구리 또는 구리 합금을 고속도로 용해시키는 개선된 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 비교적 고농도의 염소 및 브롬 이온이 존재하여도 영향을 받지 않는 에칭 조성물 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 기타 목적은 후술하는 발명의 상세한 설명에 의해서 명백해질 것이다.

본 발명에 의하여 황산 약 0.2~4.5그램몰/리터, 과산화수소 약 0.25~8그램몰/리터 및 락톤, 특히 γ -부티로락톤, ϵ -카르포락톤 또는 γ -발레로락톤과 같은 첨가제 촉매량의 수용액으로 구성되는 조성물을 제조한다.

촉매의 농도가 약 2밀리몰/리터 이상을 유지할 경우에 금속의 용해 속도가 확실히 개선되었다. 바람직하게는 농도가 약 5~50밀리몰/리터 범위내로(이 보다 더 높은 농도로 사용할 수 있지만) 유지될 때이다. 그런데, 이 보다 더 과량을 사용하여도 특별한 부가적인 잇점은 나타나지 않는다.

이 용액의 황산 농도는 약 0.2~4.5그램몰/리터를 유지해야 하며 약 0.3~4그램몰/리터가 바람직하다. 황산 농도가 0.2그램몰/리터보다 낮은 경우에는 에칭 속도가 떨어지며, 에칭액 중의 과산화수소의 분해가 높게 된다. 한편, 황산 농도가 4.5그램몰/리터를 초과하는 경우에는 작업에 별 지장은 없으나, 에칭 속도가 오히려 저하되는 경향이 있으므로 낭비일 뿐이다.

이 용액 중의 과산화수소 농도는 약 0.25~8그램몰/리터의 범위내이며, 1~약 4그램몰/리터로 제한하는 것이 바람직하다. 과산화수소의 경우에 있어서, 농도 하한치, 즉 0.25그램몰/리터는 에칭 용액에 산화력을 제공하는 데 필요한 최소량이다. 과산화수소는 산화제이기 때문에 금속이 에칭됨에 따라서 소비되므로, 최소량보다 높은 농도로 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 과산화수소를 0.25그램몰/리터보다 낮은 농도로 사용하는 경우에는 에칭 속도가 작업이 불가능할 만큼 떨어지며, 더우기 이 농도에서는 균일한 에칭을 기대할 수 없다. 한편, 과산화수소의 농도가 증가됨에 따라서 구리 또는 구리 합금을 더 많이 산화시키기 위한 산화제 시약의 능력은 배가된다. 그러나, 과산화수소의 농도가 8그램몰/리터를 초과하는 경우에는 에칭을 수행할 수는 있지만, 용해된 구리로 인한 과산화수소의 고분해 때문에 작업이 경제적으로 이루어지지 않는다.

이 용액의 잔여 부분은 유리 염소 및 브롬 이온들을 2ppm 또는 그 미만의 통상 농도가 되도록 제거하기 위한 어떤 특수한 예비 처리를 필요로 하지 않는 물을 사용하여 제조한다. 에칭 처리에 유해한 염화물 또는 브롬화물의 오염 물질을 침전시키기 위하여 용액에 가용성은 염과 같은 어떤 화합물을 첨가할 필요가 없다. 본 발명의 조성물은 에칭 속도에 어떤 악영향을 미치지 않고 50ppm 또는 그 이상의 비교적 다량의 상기오염 물질을 함유할 수 있다는 것을 발견하였다.

또한 이 용액은 과산화수소의 분해를 유도하는 중금속 이온을 중화시키기 위하여 사용된 공자의 안정제와 같은 기타 여러가지 성분들을 함유할 수 있다. 적당한 안정제는 예를 들면, 미합중국 특허 제3,537,895호, 미합중국 특허 제3,597,290호, 미합중국 특허 제3,649,194호, 미합중국 특허 제3,801,512호 및 미합중국 특허 제3,945,865호에 기재되어 있다. 상기 특허들은 참고적으로 본 명세서에 기술하였다. 물론 용액을 처리하는 산성화된 과산화수소 금속에 안정화 효과를 갖는 기타 여러가지 화합물을 중의 어떤 것을 사용하여도 같은 잇점을 갖는다.

또한, 필요한 경우에 언더커팅(undercutting), 즉 측면 에칭을 방지하기 위하여 공지된 임의의 첨가제들을 첨가시킬 수 있다. 이러한 화합물의 예로서는 미합중국 특허 제3,597,290호 및 제3,773,577호에 기재된 질소 화합물을 들 수가 있다. 이 두가지 특허는 참고로 본 명세서에 기술하였다. 그런데 본 발명에서는 에칭 조성물에 락톤 촉매를 함유시킴으로써 빠른 에칭 속도가 얻어지기 때문에 이와 같은 첨가제를 사용할 필요가 없다.

이 용액은 특히 구리 및 구리 합금의 화학적 분말화 및 에칭에 유용하다. 기타 금속 및 합금, 예컨대, 철, 니켈, 아연 및 강철도 본 발명의 용액으로 용해시킬 수 있다.

금속을 용해시키기 위하여 본 발명의 용액을 사용할 때 처리되는 금속의 통상의 조작 조건을 이용한다. 그래서 구리를 에칭시킬 때 통상적으로 약 105°F(40.56°C) 내지 140°F(60°C)의 온도를 유지시켜야 하며, 조작 온도를 약 120°F(48.89°C) 내지 약 135°F(57.2°C)로 유지시키는 것이 바람직하다.

이 용액은 침지 또는 분무식 에칭 방법에 사용되는 에칭제로서 매우 바람직하다. 본 발명의 조성물에 의한 에칭 속도는 매우 신속하다. 예컨대 1oz/ft²의 구리를 함유하는 구리 라미네이트를 에칭시킬 때 약 0.5~1분 정도의 에칭 시간이 소요되는 것이 보통이다. 에칭 속도가 대단히 빠르기 때문에 본 발명의 조성물은 인쇄 회로 기판을 제조하는 데 에칭제로서 특히 유용하다. 이 회로 기판은 레지스트 물질 밑에 있는 단부의 불리한 측면 에칭 또는 언더커팅을 최소한도로 줄이기 위함은 물론 경제적 이유로 단위 시간당 비교적 많은 수의 작업량을 처리할 필요가 있다. 본 발명의 또 한가지 잇점은 선명하게 에칭시킬 수 있다는 것이다.

본 발명의 실시예를 들면 다음과 같다.

[실시예 1,2 및 3]

과산화수소-황산 에칭제를 사용하여 DEA-30 분무식 에칭기 중에서 에칭 시험을 실시하였다. 1oz/ft²의 구리 피막을 갖는 구리 라미네이트를 125°F(51.67°C)에서 상기 에칭제로 처리하였다. 비교 에칭액(실시예1)은 66° 보오메 황산 15용량%(2.7그램몰/리터), 55중량% 과산화수소 12용량%(2.4그램몰/리터) 및 물 73용량%를 함유하였다. 추가로, 이 용액은 CuSO₄ · 5H₂O 15.75그램/리터 및 페놀솔폰산 나트륨 1그램/리터를 함유하였다. 에칭 시간, 즉 실시예 1의 비교 에칭액으로 판에서 구리를 완전히 에칭시키는 데 소요되는 시간은 6분이었다.

실시예 2는 상기 비교 에칭액에 2.0%의 γ -부티로락톤 첨가시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 에칭액에 상기 촉매를 첨가함으로써 에칭 시간이 6분에서 1분 15초로 현저하게 단축되었다. 즉, 에칭 속도는 약 6배 이상 빨라졌다.

실시예 3은 상기 비교 용액에 0.6%의 ϵ -카프로락톤을 첨가시키는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 실시하였다. 이 에칭액에 상기 촉매를 첨가함으로써 에칭 시간이 6분에서 1분 15초로 현저하게 단축되었다. 즉, 에칭 속도는 6배 이상 빨라졌다.

실시예 3의 방법에서 ϵ -카프로락톤 대신 γ -발레로락톤을 사용하여 반복 실시한 결과 에칭 시간이 유사하게 단축되었다.

상술한 구체적 실시 방법에 따라서 여러가지 변형 및 개선 방법이 수행될 수 있다는 것은 본 기술 분야에 통상의 기술을 가진 자에게는 명백한 사실이다. 따라서 이 같은 변형은 모두 본 발명에 포함된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

황산 0.2 내지 4.5 그램몰/리터, 과산화수소 0.25 내지 8그램몰/리터 및 락тон 촉매량을 함유하는 수용액과 금속을 접촉시킴을 특징으로 하는 금속의 용해 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 락تون을 2밀리몰/리터 이상의 농도로 공급함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 락تون을 5 내지 50밀리몰/리터 범위내의 농도로 공급함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 과산화수소에 대한 중금속 이온들의 분해 작용을 감소시키기 위한 안정제로서 페놀솔폰산 나트륨을 상기 수용액에 첨가시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 과산화수소 농도를 1 내지 4그램몰/리터로 유지시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서 황산의 농도를 0.3 내지 4그램몰/리터로 유지시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 금속의 구리 또는 구리 합금인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 2ppm을 초과하는 유리 염소 또는 브롬 이온의 존재하에 용해 조작을 실시함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 락تون이 γ -부티로락تون인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 락تون이 ϵ -카프로락تون인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 락تون이 γ -발레로락تون인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

황산 0.2 내지 4.5그램몰/리터, 과산화수소 0.25 내지 8그램몰/리터 및 락تون 촉매량을 함유하는 수용액으로 구성됨을 특징으로 하는 금속 용해용 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 락톤을 2밀리몰/리터 이상의 농도로 공급함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 락톤을 5 내지 50밀리몰/리터 범위내의 농도로 공급함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15

제12항에 있어서, 과산화수소에 대한 중금속 이온의 분해 작용을 감소시키기 위한 안정제로서 페놀솔폰 산 나트륨을 첨가시킴을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16

제12항에 있어서, 과산화수소의 농도를 1 내지 4그램몰/리터로 유지시킴을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17

제12항에 있어서, 황산의 농도를 0.3 내지 4그램몰/리터로 유지시킴을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18

제12항에 있어서, 유리 염소 또는 브롬 이온을 2ppm을 초과하는 양으로 함유함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19

제12항에 있어서, 락تون이 γ -부티로락تون인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 20

제12항에 있어서, 락تون이 ϵ -카프로락تون인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 21

제12항에 있어서, 락تون이 γ -발레로락تون인 것을 특징으로 하는 조성물.