發明專利說明書 200417304

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：92132879

※ 申請日期：92/11/24　　※IPC 分類：H05K3/46

壹、發明名稱：（中文/英文）

（中文）蝕刻液

（英文）

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

（中文）美克股份有限公司

（英文）MEC COMPANY LTD.（メック株式会社）

代表人：（中文/英文）

前田和夫 / Kazuo MAEDA

住居所或營業所地址：（中文/英文）

（中文）日本國兵庫縣尼崎市東初島町 1 番地

（英文）

國　籍：（中文）日本　（英文）Japan

參、發明人：（共 3 人）

姓　名：（中文/英文）

(1)栗山雅代

(2)大串亮

(3)秋山大作

住居所地址：（中文/英文）

（中文）(1)日本國兵庫縣尼崎市東初島町 1 番地　メック株式会社研究所內

(2)~(3)同(1)

（英文）

國　籍：（中文）日本　（英文）Japanese

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☑ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002/12/06；2002-355849
2.
3.
4.
5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.
2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可對鎳、鉻或鎳·鉻合金進行蝕刻的蝕刻液。

【先前技術】

印刷電路基板一直廣泛用作電氣製品及電子機器的布線用零件。印刷電路基板是在酚樹脂及環氧樹脂等絕緣性基材表面上由銅形成布線圖案的構件。其中，由於將聚醯亞胺薄膜等可撓性薄膜用作絕緣性基材的可撓性基板不僅可以彎曲折疊，且電動機周圍等可動部分也可以使用，並具有既薄且輕等優點，所以需要量日益增大。此外，作為用於液晶顯示模組(liquid crystal module)用封裝的基材，可撓性基板的需求也一直在增加。可撓性基板的製造已知有各種方法，但其中從易於形成微細布線的角度考慮，濺鍍法是最受關注的（例如參照專利文獻1）。

上述濺鍍法由如下步驟構成。首先，在聚醯亞胺薄膜等基材上，形成一層作用為基材和銅的接著劑的薄鎳層、鉻層或鎳·鉻合金層，藉由只對在其上構成布線電路的部分進行電解電鍍，形成銅層。然後再經由蝕刻，將未形成銅層的部分的鎳、鉻或鎳·鉻合金層除去，從而形成布線電路。對於用以除去上述多餘的鎳、鉻或鎳·鉻合金層而進行的蝕刻，一般使用以氯化鐵為主要成分的蝕刻液。

但是，當使用以氯化鐵為主要成分的蝕刻液對鎳、鉻或鎳·鉻合金進行蝕刻時，存在著銅層也受到腐蝕的問題。如

果銅層變薄變細，則具有完成後的布線電路電阻增大或易發生斷線等問題。此外，如果銅層變薄變細，還存在產率降低、製造成本增大等問題。

[專利文獻 1]

日本專利特開 2000-252625 號公報（第 2-3 頁，圖 2）

【發明內容】

（發明所欲解決之問題）

有鑒於這種情況，本發明的目的在於提供一種可對鎳、鉻或者鎳·鉻合金進行蝕刻，同時能抑制對銅腐蝕的蝕刻液。

（解決問題之手段）

為實現上述目的，本發明的蝕刻液，由含有可溶解鎳、鉻或鎳·鉻合金的酸成分和具有銅離子捕捉功能的銅腐蝕抑制成分構成。

本發明的發明人等為解決上述問題，針對蝕刻液的組成成分進行了一連串的研究。結果發現，當使用酸成分取代氯化鐵作為溶解鎳、鉻或鎳·鉻合金的成分，並再添加具有捕捉銅離子功能的成分作為銅腐蝕抑制成分時，即使溶解了鎳、鉻或鎳·鉻合金，仍能抑制銅的溶解，於焉完成了本發明。另外，由於溶出至蝕刻液的銅離子進一步促進了銅的溶解，所以，利用上述銅腐蝕抑制成分對這些銅離子的捕捉，可抑制銅的溶解。

【實施方式】

上述銅腐蝕抑制成分，較佳為選自：含有硫原子，且含

有至少一種選自胺基、亞胺基、羧基、羰基及羥基中的取代基的碳原子數為7以下的化合物；噻唑；噻唑系化合物；苄烷銨(benzalkonium)；以及烷基醇醯胺中的至少一種。

上述含有硫原子，且含有至少一種選自胺基、亞胺基、羧基、羰基及羥基中的取代基的碳原子數為7以下的化合物具體可以舉出下述例，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、伸乙基硫脲、2-硫代巴比妥酸等含有硫原子的尿素系化合物；巯乙酸、β-巯丙酸、2-巯丙酸、2,2'-巯氧化二乙酸、硫代蘋果酸、巯琥珀酸、L-半胱胺酸、L(－)-胱胺酸等含有硫原子的羧酸；硫甘醇等含有硫原子的醇等。

作為上述噻唑系化合物的具體例，例如有2-巯苯并噻唑等。

作為上述苄烷銨的具體例，例如有氯化烷基二甲基苄基銨等氯化苄烷銨、溴化苄烷銨等。

作為上述烷基醇醯胺的具體例，例如有月桂酸單乙醇醯胺、硬脂酸單乙醇醯胺、油酸單乙醇醯胺、月桂酸二乙醇醯胺、硬脂酸二乙醇醯胺、油酸二乙醇醯胺等脂肪族烷基醇醯胺和芳香族烷基醇醯胺等。

上述腐蝕抑制成分可為銨鹽和鈉鹽，而且既可單獨使用也可兩種以上併用。若考慮到溶解性，上述苄烷銨和脂肪族烷基醇醯胺較佳為分子量在300以下、脂肪族側鏈的碳原子數在22以下，更佳為分子量在200以下、脂肪族側鏈的碳原子數在18以下。而銅腐蝕抑制成分的比例，相對於

全體蝕刻液係在例如 0.01～20 質量%的範圍內，較佳為在 0.1～10 質量%的範圍內，更佳為在 1～5 質量%的範圍內。

上述酸成分，可舉出例如硫酸、鹽酸、氫氟酸等無機酸，甲酸、草酸、乙酸等有機酸，其中較佳為硫酸、鹽酸，特佳為併用硫酸和鹽酸。從蝕刻速度考慮，酸成分占全體蝕刻液的比例較佳為 1～70 質量%的範圍。當併用硫酸和鹽酸時，從腐蝕速度考慮，硫酸相對於全體蝕刻液的比例較佳為在 1～50 質量%的範圍內，更佳為在 3～30 質量%的範圍內，特佳為在 12.5～20 質量%的範圍內；而從腐蝕速度考慮，鹽酸相對於全體蝕刻液的比例，較佳為在 0.1～20 質量%的範圍內，更佳為在 0.5～15 質量%的範圍內，特佳為在 7～10 質量%的範圍內。

經由將上述各種成分溶於水，可很容易地調製成上述蝕刻液。作為上述之用於調製的水，較佳為離子交換水、純水、超純水等除去了離子性物質及雜質的水。

本發明的蝕刻液還可適度添加其他成分。作為這種其他成分，可舉出例如可提高對被處理劑的浸潤性的界面活性劑、使用濺射法時可抑制起泡的消泡劑、可防止銅變色的防銹劑等。

本發明的蝕刻液可使用例如浸漬法、噴霧法（spray）等。而蝕刻液的使用溫度較佳為 20～40℃。

對於本發明的蝕刻液的使用對象之一的鎳·鉻合金，沒有特別的限制，例如，可舉出鎳／鉻的原子比為 6／1、7／1、1／3 等的合金。

本發明的蝕刻液不僅可迅速溶解鎳、鉻或鎳·鉻合金，且銅的溶解極少，所以，在用於從鎳、鉻或鎳·鉻合金與銅共存的材料中選擇性地蝕刻鎳、鉻或鎳·鉻合金時很有效。例如，在製造鎳、鉻或鎳·鉻合金上形成有銅布線的印刷電路基板或LSI等時很有效。

下面對採用本發明的蝕刻液製造印刷電路基板的方法的一例進行說明。

即，首先，在聚醯亞胺薄膜等絕緣材料表面形成鎳·鉻合金層，接著形成鍍層保護僅使構成鎳·鉻合金層電路的部分露出，此後，對鎳·鉻合金層通電而形成電解銅鍍層。然後，在將鍍層保護除去後，使用本發明的蝕刻液對鎳·鉻合金層進行蝕刻。對蝕刻方法沒有特別限制，可使用噴霧法、浸漬法等。經由這種蝕刻，可除去沒有形成電解銅鍍層部分的鎳·鉻合金層，進而形成銅布線。由於使用本發明的蝕刻液時的銅溶解極少，所以不會改變電解銅鍍層的形狀，而可形成銅布線。

作為其他印刷電路基板的製造方法，還有一種方法，即，先在絕緣材料表面形成鎳·鉻合金層，再在其上形成銅層，然後再用抗蝕劑膜覆在構成電路的部分，接著，再對未與銅蝕刻液接觸以使未覆有抗蝕劑膜的部分的銅進行蝕刻，此後，利用本發明的蝕刻液對露出的鎳·鉻合金層進行蝕刻。

（實施例）

下面，與比較例一起對本發明的實施例進行說明。

將下述表1所示的各成分混合，調製蝕刻液（實施例1～6、比較例1、2）。然後將利用濺鍍法形成之厚度為7.5nm的Ni88·Cr12合金膜的聚醯亞胺薄膜浸漬在40℃下的上述蝕刻液中，使Ni88-Cr12合金膜溶解，利用螢光X射線分析裝置對聚醯亞胺薄膜表面上的Ni和Cr進行測定，記錄至再也不能檢測出Ni、Cr為止所需之時間。其結果也一併示於下述表1中。另外，將長40mm、寬40mm、厚35μm、重0.50g的銅箔，在40℃下浸漬在表1所示的蝕刻液中60秒，根據重量變化研究銅的溶解量。其結果也一併示於下述表1中。

表1

	組成（質量%）		鎳·鉻溶解時間（秒）	銅箔重量變化（g）
實施例1	硫酸	3	30	－0.00
	鹽酸	10		
	硫脲	1		
	離子交換水	餘量		
實施例2	硫酸	25	30	－0.00
	鹽酸	7		
	巰乙酸	3		
	離子交換水	餘量		
實施例3	硫酸	15	30	－0.00
	鹽酸	15		
	β-巰丙酸	0.5		
	離子交換水	餘量		
實施例4	硫酸	5	60	－0.00
	鹽酸	8		
	N-甲基硫脲	2		
	離子交換水	餘量		
實施例5	硫酸	8	30	－0.00
	鹽酸	5		
	氯化月桂基二甲基苄基銨	0.2		
	離子交換水	餘量		

實施例 6	硫酸	3	30	－0.00
	鹽酸	15		
	月桂酸二乙醇醯胺	0.1		
	離子交換水	餘量		
比較例 1	硫酸	5	90	－0.07
	鹽酸	5		
	離子交換水	餘量		
比較例 2	氯化鐵	50	60	－0.16
	鹽酸	5		
	氯化銅	3		
	離子交換水	餘量		
實施例 7	硫酸	3	20	－0.00
	鹽酸	20		
	硫代醋乙酸	1		
	離子交換水	餘量		
實施例 8	硫酸	50	20	－0.00
	鹽酸	7		
	巯琥珀酸	3		
	離子交換水	餘量		
實施例 9	硫酸	15	30	－0.00
	鹽酸	15		
	2,2'-巯氧化二乙酸	0.5		
	離子交換水	餘量		
實施例 10	硫酸	1	40	－0.00
	鹽酸	0.5		
	二氧化硫脲	2		
	離子交換水	餘量		
實施例 11	硫酸	8	30	－0.00
	鹽酸	8		
	L-半胱胺酸	20		
	離子交換水	餘量		
實施例 12	硫酸	3	30	－0.00
	鹽酸	15		
	硫代水楊酸	0.1		
	離子交換水	餘量		
實施例 13	硫酸	50	20	－0.00
	2-胺基苯并噻唑	0.01		
	離子交換水	餘量		
實施例 14	鹽酸	20	20	－0.00
	硬脂酸二乙醇醯胺	0.1		
	離子交換水	餘量		
實施例 15	硫酸	1	30	－0.00
	甲酸	15		
	脲乙酸	10		
	離子交換水	餘量		

實施例 16	鹽酸	10	30	－0.00
	草酸	5		
	丙酮縮胺脲	5		
	離子交換水	餘量		
實施例 17	鹽酸	1	30	－0.00
	氫氟酸	10		
	2-硫代巴比妥酸	4		
	離子交換水	餘量		
實施例 18	硫酸	50	20	－0.00
	乙酸	15		
	L(－)胱胺酸	20		
	離子交換水	餘量		
實施例 19	硫酸	15	20	－0.00
	鹽酸	10		
	2-胺基噻唑	5		
	離子交換水	餘量		

正如上述表 1 所示，在使用本發明的蝕刻液的實施例 1～6 中，可使鎳·鉻合金迅速溶解，而且無法確認到銅箔的溶解。反之，在比較例 1、2 中，任何一例的鎳·鉻合金的溶解速度都很慢，且可確認有銅的溶解。

（發明效果）

如上所示，利用本發明的蝕刻液，可使鎳、鉻或鎳·鉻合金迅速溶解，並可抑制對銅的腐蝕。因此，如將本發明的蝕刻液用於印刷電路基板，則可防止銅布線變薄變細，同時能迅速除去鎳、鉻或鎳·鉻合金。

伍、中文發明摘要：

本發明之目的為提供一種可將鎳、鉻或鎳-鉻合金迅速溶解，並可抑制銅腐蝕的蝕刻液。

本發明之解決方法是將1～50重量%的硫酸、0.1～20重量%的鹽酸、0.01～20重量%的具有捕捉銅離子功能的銅腐蝕抑制成分與水配製成蝕刻液。上述銅腐蝕抑制成分例如有：含有硫原子，且含有至少一種選自胺基、亞胺基、羧基、羰基及羥基的取代基的碳原子數為7以下的化合物；噻唑；噻唑系化合物；苄烷銨(benzalkonium)；以及烷基醇醯胺等。

陸、英文發明摘要：

拾、申請專利範圍：

1.一種蝕刻液，其特徵在於，含有可溶解鎳、鉻或鎳·鉻合金的酸成分；和具有捕捉銅離子功能的銅腐蝕抑制成分。

2.如申請專利範圍第1項之蝕刻液，其中，

上述銅腐蝕抑制成分係選自：含有硫原子，且含有至少一種選自胺基、亞胺基、羧基、羰基及羥基中的取代基的碳原子數為7以下的化合物；噻唑；噻唑系化合物；苄烷銨以及烷基醇醯胺中的至少一種。

3.如申請專利範圍第1或2項之蝕刻液，其中，上述酸成分為硫酸和鹽酸中的至少一種。

4.如申請專利範圍第1項之蝕刻液，其中，酸成分占全體蝕刻液的比例為1～70質量%，銅腐蝕抑制成分占全體蝕刻液的比例為0.01～20質量%。

5.如申請專利範圍第1項之蝕刻液，其中，上述蝕刻液為水溶液，硫酸相對於全體蝕刻液的比例為1～50質量%，鹽酸相對於全體蝕刻液的比例為0.1～20質量%，而上述銅腐蝕抑制成分相對於全體蝕刻液的比例為0.01～20質量%。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明:

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無