

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5360703号
(P5360703)

(45) 発行日 平成25年12月4日(2013.12.4)

(24) 登録日 平成25年9月13日(2013.9.13)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 3 F	1/28	(2006.01)	C 2 3 F 1/28
C 2 3 F	1/44	(2006.01)	C 2 3 F 1/44
H O 1 L	21/308	(2006.01)	H O 1 L 21/308 F
H O 5 K	3/06	(2006.01)	H O 5 K 3/06 M

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-262945 (P2008-262945)	(73) 特許権者	000114488
(22) 出願日	平成20年10月9日(2008.10.9)		メック株式会社
(65) 公開番号	特開2009-185377 (P2009-185377A)		兵庫県尼崎市東初島町1番地
(43) 公開日	平成21年8月20日(2009.8.20)	(74) 代理人	110000729
審査請求日	平成23年7月8日(2011.7.8)		特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2008-4707 (P2008-4707)	(72) 発明者	片山 大輔
(32) 優先日	平成20年1月11日(2008.1.11)		兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		会社内
		(72) 発明者	栗井 雅代
			兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式
			会社内
		審査官	國方 康伸

最終頁に続く

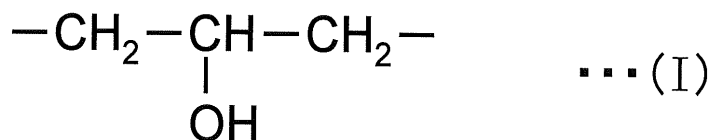
(54) 【発明の名称】 エッチング液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硝酸又は硫酸と、過酸化水素と、水とを含むニッケルのエッチング液において、
下記式(I)、下記式(II)及び下記式(III)から選択される少なくとも1つの繰り返し
し単位を有する重合体を含むことを特徴とするエッチング液。

【化1】



に記載のエッチング液。

【請求項 6】

前記硝酸又は硫酸の濃度が、1.0重量%～38.5重量%であり、
前記過酸化水素の濃度が、0.0175重量%～17.5重量%である請求項1～5の
いずれか1項に記載のエッチング液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硝酸又は硫酸と、過酸化水素と、水とを含むニッケルのエッチング液に関する。

10

【背景技術】

【0002】

T A B (Tape Automated Bonding) 用フレキシブル基板や、B G A (Ball Grid Array) パッケージ用基板を含むプリント配線板の電極や配線、あるいは半導体製品の電極などの製造においては、電解めっきや無電解めっきによってニッケル皮膜を形成する工程がある。このとき、不要な部分に形成されたニッケル皮膜は、エッチング液によって除去される。

【0003】

前記電極や配線は複数の金属からなるため、ニッケル皮膜を除去する際には、ニッケル以外の金属を浸食しないことが要求される。例えばセミアディティブ法によるプリント配線板の製造においては、ガラス布エポキシ樹脂含浸板やポリイミドフィルムなどの絶縁基材上に、無電解ニッケルめっきやニッケル蒸着をした後、レジストで回路の逆パターンを形成し、電解銅めっきによってレジストで覆われていないニッケル上に銅回路を形成し、つぎにレジストを除去し、その後露出したニッケルをエッチングする。この場合に使用されるニッケルエッチング液には、銅回路を浸食せずにニッケルをエッチングすることが要求される。

20

【0004】

銅を浸食しないでニッケルを除去するエッチング液としては、従来、硝酸などの酸と過酸化水素とを含むエッチング液が使用されてきた。これらの硝酸 - 過酸化水素系のニッケルのエッチング液には、通常、銅の浸食を抑制するための添加剤が添加されている（例えば、特許文献1～8参照）。

30

【0005】

【特許文献1】特公昭62-11070号公報

【特許文献2】特公昭62-14034号公報

【特許文献3】特公昭62-14035号公報

【特許文献4】特表昭58-500765号公報

【特許文献5】特開平6-57454号公報

【特許文献6】特開平9-228075号公報

【特許文献7】特開2001-140084号公報

【特許文献8】特開2005-36256号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、これらのエッチング液であっても銅の浸食の抑制が充分ではなく、市場では銅の浸食がさらに抑制されたニッケルエッチング液が要望されている。

【0007】

本発明は、従来の技術の欠点を克服し、ニッケル以外の金属、特に銅の浸食を抑制できるニッケルのエッチング液を提供することを目的とする。

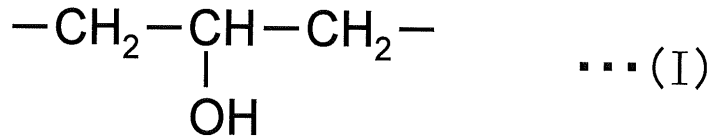
【課題を解決するための手段】

【0008】

50

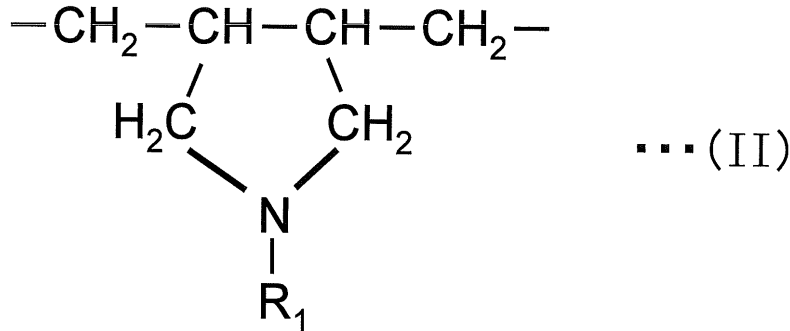
上記目的を達成するため、本発明のエッチング液は、硝酸又は硫酸と、過酸化水素と、水とを含むニッケルのエッチング液において、下記式(I)、下記式(II)及び下記式(III)から選択される少なくとも1つの繰り返し単位を有する重合体を含むことを特徴とするエッチング液である。

【化1】



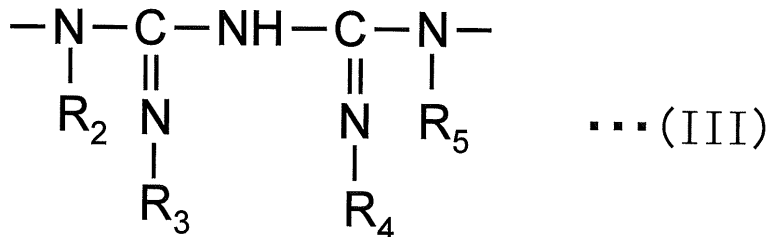
10

【化2】



20

【化3】



30

(ただし、 $R_1 \sim R_5$ は、水素、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、チオール基、スルホ基、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はベンジル基であり、同じであっても、異なってもよく、また、前記繰り返し単位内に含まれるアミンは第四級アンモニウム塩の形であってもよい。)

【0009】

なお、上記本発明のエッチング液は、ニッケルのエッチング液であるが、この「ニッケル」には、純ニッケルだけでなくニッケル合金も含まれる。また、後述する「銅」についても同様である。ここで、上記「合金」とは、例えば主金属が50重量%以上含まれる金属をいう。

40

【発明の効果】

【0010】

本発明のエッチング液によれば、上記式(I)、上記式(II)及び上記式(III)から選択される少なくとも1つの繰り返し単位を有する重合体を含むため、ニッケル以外の金属、特に銅の浸食を抑制できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のエッチング液は、硝酸又は硫酸と、過酸化水素と、水とを含むニッケルのエッチング液において、上記式(I)、上記式(II)及び上記式(III)から選択される少なくとも1つの繰り返し単位を有する重合体を含むことを特徴とする。本発明のエッチング液

50

では、上記重合体が、ニッケル以外の金属の浸食抑制剤となるため、ニッケルと他の金属が共存する被処理材からニッケルのみを選択的にエッチングすることができる。特に、上記他の金属が銅である場合は、上記重合体の浸食抑制剤としての機能がより有効に発揮される。

【0012】

本発明のエッチング液の酸成分は、過酸化水素で酸化されたニッケルを溶解する成分であり、ニッケルの溶解性が高いものとして、硝酸又は硫酸が使用される。また、酸成分は、補助酸化剤としてニッケルの酸化を促進する作用も有する。これら酸成分のうち、硫酸は、硝酸に比べて銅を溶解させる作用は小さいが、ニッケルを溶解させる作用も小さい。よって、作業時間の観点からは、本発明の酸成分として硝酸を用いるのが好ましい。

10

【0013】

上記エッチング液中の酸成分の濃度は、エッチング速度や、エッチング液のニッケルの溶解許容量に応じて調整されるが、1.0重量%～38.5重量%が好ましく、3.0重量%～27.0重量%がより好ましい。1.0重量%以上の場合、エッチング速度が速くなるため、ニッケルを速やかにエッチングすることができる。また、38.5重量%以下とすることにより、ニッケル以外の金属（特に、銅）の浸食を容易に抑制することができる。

【0014】

上記エッチング液中の過酸化水素の濃度は、エッチング速度やニッケルの除去能力に応じて調整されるが、0.0175重量%～17.5重量%が好ましく、0.035重量%～14.0重量%がより好ましく、0.35重量%～7.0重量%が更に好ましい。0.0175重量%以上の場合、エッチング速度が速くなるため、ニッケルを速やかに除去できる。一方、17.5重量%以下とすることにより、ニッケル以外の金属（特に、銅）の浸食を容易に抑制することができる。

20

【0015】

本発明のエッチング液には、浸食抑制剤として上記式(I)、上記式(II)及び上記式(III)から選択される少なくとも1つの繰り返し単位を有する重合体が配合されている。なお、この重合体は、上記式(I)、上記式(II)及び上記式(III)から選択される少なくとも1つの繰り返し単位と、他の繰り返し単位とからなる共重合体であってもよく、上記式(I)、上記式(II)又は上記式(III)からなる単独重合体であってもよく、上記式(I)、上記式(II)及び上記式(III)から選択される2つ以上の繰り返し単位からなる共重合体であってもよい。

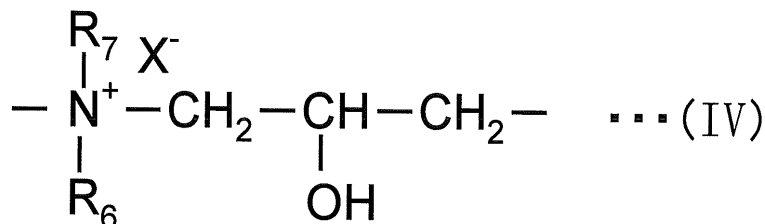
30

【0016】

上記式(I)で表される繰り返し単位を有する重合体は、例えばエピクロルヒドリンを単量体として用いた縮合体が例示でき、種類は特に限定されるものではなく、例えば市販の界面活性剤の中から適宜選択可能である。なかでも、ニッケルと銅が共存する被処理材からニッケルのみを選択的にエッチングするには、エピクロルヒドリンと窒素化合物とにより形成される繰り返し単位を有する重合体が好ましく、特に、下記式(IV)で表される繰り返し単位を有する重合体が好ましい。

【化4】

40



(ただし、R₆及びR₇は、水素、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、チオール基、スルホ基、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシル基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はベンジル基であり、同じであっても、異なってもよい

50

。また、X⁻は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、酢酸イオン又は炭酸イオンである。)

【0017】

上記式(IV)で表される繰り返し単位を有する重合体を用いることにより、ニッケルに対するエッチング速度(以下、「ER1」という)と、銅に対するエッチング速度(以下、「ER2」という)との比(ER1/ER2)を大きくすることができる。これにより、ニッケルと銅が共存する被処理材からニッケルのみを確実にエッチングすることができる。このような重合体としては、例えば、ジメチルアミン/エピクロルヒドリン縮合体、ジメチルアミン/アンモニア/エピクロルヒドリン縮合体、アジピン酸/ジメチルアミン/エピクロルヒドリン/ジエチレントリアミン縮合体などが挙げられる。なお、アンモニアを単量体として用いた場合、上記式(IV)で表される繰り返し単位中のR₆及びR₇は、いずれも水素となる。また、ジメチルアミンを単量体として用いた場合、上記式(IV)で表される繰り返し単位中のR₆及びR₇は、いずれもメチル基となる。

10

【0018】

上記式(II)で表される繰り返し単位を有する重合体は、例えばジアルキルアミンを単量体として用いた縮合体が例示でき、種類は特に限定されるものではなく、例えば市販の界面活性剤の中から適宜選択可能である。具体例としては、ジアルキルアミン塩酸塩からなる縮合体、ジアルキルアミン/アクリル酸/アクリルアミド縮合体などが挙げられる。なお、ジアルキルアミンを単量体として用いた場合、上記式(II)で表される繰り返し単位中のR₁は、水素となる。

20

【0019】

上記式(III)で表される繰り返し単位を有する重合体は、例えばジシアンジアミドを単量体として用いた縮合体が例示でき、種類は特に限定されるものではなく、例えば市販の界面活性剤の中から適宜選択可能である。具体例としては、ジシアンジアミド/ホルムアルデヒド縮合体、ジシアンジアミド/ジエチレントリアミン縮合体などが挙げられる。なお、ジシアンジアミドを単量体として用いた場合、上記式(III)で表される繰り返し単位中のR₂~R₅は、いずれも水素となる。

【0020】

本発明のエッチング液中の上記重合体の濃度は、0.0001重量%~3重量%未満が好ましく、0.0005重量%~1.5重量%がより好ましく、0.001重量%~1.0重量%が更に好ましい。上記範囲内であれば、ニッケルのエッチングを阻害しない程度に、ニッケル以外の金属の浸食を抑制できる。

30

【0021】

上記重合体は、全繰り返し単位の中で上記式(I)、上記式(II)及び上記式(III)から選択される少なくとも1つの繰り返し単位の占める割合が、10~100モル%であることが好ましい。ニッケル以外の金属の浸食をより効果的に抑制できるからである。なお、上記割合(モル分率)は、例えば、赤外線分析法(IR)、元素分析法、液体クロマトグラフィー等により、上記式(I)、上記式(II)、上記式(III)に含まれる官能基や特定の元素のモル数を求め、これらの値と数平均分子量との関係から算出できる。なお、単量体組成が決まっている場合は、単量体比率がモル分率になる。また、上記モル分率を求める際の分母は、上記重合体に含まれる最小の繰り返し単位の総モル数である。

40

【0022】

上記重合体は、重量平均分子量が100~100万であることが好ましく、100~50万であることがより好ましい。上記範囲内であれば、上記重合体の溶解性を妨げずに、ニッケル以外の金属の浸食をより効果的に抑制できる。

【0023】

本発明のエッチング液には、上述した成分以外にも、本発明の効果を妨げない程度に他の成分を添加してもよい。例えば、過酸化水素の安定剤として、クレゾールスルホン酸などのベンゼンスルホン酸類や、サリチル酸などのフェノール類を添加してもよい。これら他の成分の濃度は、例えば0.01~5重量%程度である。

50

【 0 0 2 4 】

さらに、銅の浸食抑制効果を促進するために、塩化物イオン源を添加してもよい。塩化物イオン源としては、例えば塩酸や、塩酸アニリン、塩酸グアニジン、塩酸エチルアミン等の塩酸塩や、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化亜鉛、塩化第二鉄、塩化第二銅、塩化ニッケル等の塩化物等が例示できる。これら塩化物イオン源の濃度は、塩化物イオンとして通常 1 ~ 6 0 p p m 程度である。

【 0 0 2 5 】

上記エッチング液は、上記の各成分を水に溶解させることにより、容易に調製することができる。上記水としては、イオン性物質や不純物を除去した水が好ましく、例えばイオン交換水、純水、超純水などが好ましい。

10

【 0 0 2 6 】

上記エッチング液は、各成分を使用時に所定の濃度になるように配合してもよく、濃縮液を調製しておき使用直前に希釈して使用してもよい。上記エッチング液の使用方法は、特に限定されない。また、使用時のエッチング液の温度は、特に制限はないが、ニッケル以外の金属の浸食を抑制した上で、より速やかにニッケルをエッチングするには 2 0 ~ 5 0 で使用することが好ましい。

【実施例】

【 0 0 2 7 】

次に、本発明に係るエッチング液の実施例について比較例と併せて説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定して解釈されるものではない。

20

【 0 0 2 8 】

表 1 に示す種類 (A ~ J) の重合体を用いて、表 2 に示す組成の各エッチング液を調製し、下記に示す測定方法により各項目について評価した。各エッチング液は、まず、酸及び過酸化水素をイオン交換水に溶解させた後、重合体を添加して調製した。配合する酸については、実施例 1 4 のみ硫酸を使用し、その他はいずれも硝酸を使用した。なお、表 1 に示す重量平均分子量は、低分子量 (重量平均分子量 : 5 0 以上 5 万未満) の場合は、Gonotec社製蒸気圧式分子量測定装置を用いて、サンプル濃度 5 重量 % (溶媒 : トルエン) の条件で測定した。また、高分子量 (重量平均分子量 : 5 万以上 3 0 万以下) の場合は、同社製メンブレン式分子量測定装置を用いて上記と同様の条件で測定した。

【 0 0 2 9 】

30

< ニッケルに対するエッチング速度 (E R 1) >

厚み 1 m m の圧延ニッケル板 (高純度化学研究所製) を 4 c m 角に切り出し、片面に保護テープを貼ったテストピースを用意した。そして、表 2 の各エッチング液を 1 0 0 m L ビーカーに入れ、ピンセットを用いて上記テストピースを各エッチング液 (2 5) に浸漬し、エッチング液中でテストピースを水平方向に揺動 (周期 : 2 秒) させながら、1 分間、エッチング処理した。そして、処理前後の各テストピースの重量から、下式により E R 1 ($\mu\text{m}/\text{min}$) を算出した。

$$E R 1 (\mu\text{m}/\text{min}) = (\text{処理前の重量}(\text{g}) - \text{処理後の重量}(\text{g})) \div \text{テストピース面積} (\text{m}^2) \div \text{ニッケルの密度} (\text{g}/\text{cm}^3) \div \text{浸漬時間} (\text{min})$$

【 0 0 3 0 】

40

< 銅に対するエッチング速度 (E R 2) >

厚み 35 μm の銅箔 (古河サーキットfoil製 G T M P) を 4 c m 角に切り出し、片面に保護テープを貼ったテストピースを用意した。そして、表 2 の各エッチング液を 1 0 0 m L ビーカーに入れ、ピンセットを用いて上記テストピースを各エッチング液 (2 5) に浸漬し、エッチング液中でテストピースを水平方向に揺動 (周期 : 2 秒) させながら、1 分間、エッチング処理した。そして、処理前後の各テストピースの重量から、下式により E R 2 ($\mu\text{m}/\text{min}$) を算出した。

$$E R 2 (\mu\text{m}/\text{min}) = (\text{処理前の重量}(\text{g}) - \text{処理後の重量}(\text{g})) \div \text{テストピース面積} (\text{m}^2) \div \text{銅の密度} (\text{g}/\text{cm}^3) \div \text{浸漬時間} (\text{min})$$

【 0 0 3 1 】

50

また、各エッチング液について、上記ER1と上記ER2との比（ER1 / ER2）を算出した。各エッチング液のER1、ER2及びこれらの比（ER1 / ER2）を表2に示す。

【0032】

【表1】

種類	化審法*No.	CASNo.	重量平均分子量	単量体組成(モル比)
A	—	—	10万～12万	アジピン酸/ジメチルアミン/エピクロロヒドリン/ジエチレントリアミン (1/1/1/1)
B	7-(1518)	—	28万	ジメチルアミン/アンモニア/エピクロロヒドリン (1/1/2)
C	—	26063-69-4	11万	ジアリルアミン塩酸塩
D	7-(21)	—	2万～3万	ジシアンジアミド/ジエチレントリアミン (1/1)
E	6-(1898)	—	4万	ジアリルアミン/アクリル酸/アクリルアミド (1/1/1)
F	6-(1429)	—	4万～8万	ジメチルアミン/エチルメタクリレート四級化物
G	6-(1675)	30551-89-4	6万	ジアリルジメチルアンモニウムクロリド
H	7-(741)	9002-98-6 68130-97-2	7万	エチレンイミン
I	7-(741)	106899-94-9	300	エチレンイミン
J	7-(24)	—	1万～3万	ジメチルアミン/エピクロロヒドリン (1/1)

10

20

*化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律

【0033】

【表 2】

	重合体の種類	各成分の濃度(重量%)			エッチング速度(μ m/min)		エッチング速度比 ER1/ER2
		酸	過酸化水素	重合体	ER1	ER2	
実施例1	A	20	2.8	0.005	3.94	0.03	131.33
実施例2	B	20	2.8	0.005	4.86	0.04	121.50
実施例3	C	20	2.8	0.0025	6.78	0.07	96.86
実施例4	D	20	2.8	0.005	6.61	0.09	73.44
実施例5	D	20	2.8	0.01	5.51	0.06	91.83
実施例6	E	20	2.8	0.002	5.50	0.10	55.00
実施例7	D	2	7	0.005	1.23	0.02	61.50
実施例8	D	37	2	0.005	1.84	0.04	46.00
実施例9	A	20	0.05	0.0005	4.39	0.04	109.75
実施例10	A	20	7	0.05	9.02	0.04	225.50
実施例11	B	20	10	0.05	9.36	0.06	156.00
実施例12	C	20	14	0.05	11.69	0.22	53.14
実施例13	E	37	14	0.2	17.20	0.44	39.09
実施例14	B	30	7	0.05	1.05	0.01	105.00
実施例15	J	20	2.8	0.005	5.23	0.05	104.60
比較例1	F	20	2.8	0.05	5.59	1.59	3.52
比較例2	G	20	2.8	0.001	4.18	2.14	1.95
比較例3	H	20	2.8	0.003	5.50	0.65	8.46
比較例4	I	20	2.8	0.01	5.54	0.57	9.72
比較例5	不使用	20	2.8	—	6.41	3.30	1.94

10

20

【0034】

表 2 に示すように、本発明の実施例 1 ~ 15 によれば、比較例 1 ~ 5 に比べ、いずれもエッチング速度比 (ER1/ER2) を大きくすることができた。この結果から、本発明によれば、ニッケルとその他の金属 (銅等) が共存する被処理材からニッケルのみを選択的にエッチングできることが分かった。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-180172(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23F	1/00	-	4/04
H01L	21/306	-	21/308
H05K	3/02	-	3/08