申請日期	86.2.17
案號	86101820
類別	C23G 1/06

（以上各欄由本局填註）

公告本

A4
C4

89. 2. 11
修正本

419532

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	銅及銅合金之微蝕劑組成物
	英文	Composition of microetching agent for copper or copper alloy
二、發明創作人	姓名	(1)洪 隆 久 (2)中 川 登 志 子
	國籍	日 本
	住、居所	(1)日本國兵庫縣尼崎市東初島町1番地 メシク株式會社內 (2)同(1)
三、申請人	姓名（名稱）	美克股份有限公司 （メシク株式會社）
	國籍	日 本
	住、居所（事務所）	日本國尼崎市東初島町1番地
	代表人姓名	前 田 耕 作

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

日　本　國（地區）　申請專利，申請日期：1996-3-5 案號：8-47585　，☑有　☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

[發明之詳細說明]

[發明之技術領域]

本發明係關於一種在銅表面及銅合金（以下，簡稱為銅）表面之處理上，有用之微蝕劑。

[先前技術]

在印刷電路基板之製造中，在利用蝕刻用阻劑及焊錫用阻劑來被敷住銅表面之時，為了提高其接著性，所以對銅表面，進行研磨。在該研磨之方法中，係有拋光研磨、翻滾研磨等之機械研磨、和微腐蝕（化學研磨），但是，在具有細線圖形之基板之處理中，則適合使用微腐蝕。一般在微腐蝕中，銅表面係被腐蝕掉1～5μm左右。

並且，在焊錫修補作業之前及電子零件構裝之前，為了除去銅表面之氧化皮膜以提升其焊錫接合性，所以也進行微腐蝕。在前述之微腐蝕中，通常係使用以硫酸和過氧化氫為主成份之水溶液，或者以過硫酸鹽為主成份之水溶液。

[發明所欲解決之問題]

但是，隨著其形成在印刷電路基板上之電路圖形之高密度化，所以焊錫用阻劑也正在徒向來之熱硬化型，來轉移成相當適合於細線圖形之形成之紫外線硬化型。但是，這種紫外線硬化型焊錫用阻劑，和向來之焊錫用阻劑相比較起來，其和銅表面之間的接著性不良，所以在藉由向來之微腐蝕所得到之表面上，其接著性並不理想，因此，在往後之鍍金作業、焊錫修補作業、及電子零件構裝等之時，會發生阻劑皮膜之剝離及膨脹。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（2）

另一方面，即使在焊錫修補作業之中，由於在印刷電路基板上之表面構裝零件用之焊墊會增加，所以在藉由向來之微腐蝕所得到之表面上，其焊錫接合性並不理想，因此會產生焊錫接合不良。

本發明之目的，係提供一種可以使銅表面呈粗面化而成為具有相同當良好之和焊錫用阻劑等之間的接著性之很深的凹凸之形狀，並且成為適合於焊錫接合性之表面狀態之微蝕劑。

[解決問題之手段]

因此，本發明者為了達成前述之目的，經過全力研究之結果，發現到，可以藉由其在以硝酸或者硫酸、及硝酸鐵或者硫酸鐵為主成份之微蝕劑中，含有不飽和羧酸、該不飽和羧酸之鹽類或其無水物，而解決前述問題，以完成本發明。

[發明之實施形態]

在本發明中，係至少使用一種硝酸或者硫酸，以作為所溶解之銅之抗衡離子。硝酸等之含有量，係為0.5～30%（重量%，以下皆相同），最好為3～15%。在前述之含有量未滿0.5%之狀態下，則對於銅表面具有氧化能力，但是作為所溶解銅之抗衡離子之絕對量，則不足夠，所以所溶解的銅變少，另一方面，即使當前述含有量超過30%，在實用上也無幫助，而僅是變得不經濟。

在本發明中所使用之硝酸鐵或者硫酸鐵，係為了提升其腐蝕速度而配合的。硝酸鐵等之含有量，係為0.5～30%，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（3）

最好為3～15%。在前述之含有量未滿0.5%之狀態下，則無法得到所需要之腐蝕速度，但是超過30%時，則會促進有害之氮氧化物之發生。一般市面上所販賣之硝酸鐵及硫酸鐵，係為包含有結晶水之含水鹽類；可以使用前述之市面上所販賣之硝酸鐵及硫酸鐵，作為本案之銅及銅合金之微蝕劑用。

此外，在本發明中，為了將銅表面腐蝕成其具有很深凹凸之形狀，所以配合有不飽和羧酸、該不飽合羧酸之鹽類或其無水物。作為前述不飽和羧酸等，則使用水溶性者。作為該具體例子，則可以列舉出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、檸康酸、分解烏頭酸、丙炔酸、甲基丙炔酸、及乙炔二羧酸等，而作為前述這些的鹽類，則可以列舉出鈉鹽、及鉀鹽等。並且，作為前述無水物，則可以列舉出無水順丁烯二酸、無水分解烏頭酸、及無水檸康酸等。

此外，這些不飽和羧酸等，也可以併用2種以上者。並且，此時之混合比，則可以隨意。

不飽和羧酸等之含有量，係為0.1～20%，最好為1～20%。在前述含有量未滿0.1%之狀態下，則銅表面之粗面化能力會變得不足，另一方面，當前述含有量超過20%時，則不容易溶解在水中，在實用上並無幫助，而僅是造成不經濟。

並且，在本發明之微蝕劑中，可以按照其需要，而添加各種之添加劑等。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（4）

本發明之微蝕劑之使用方法，並無特別之限定，例如可以列舉出，對著所處理之銅或者銅合金進行吹射及吹附之方法，及將銅浸漬在表面處理劑中之方法等。

本發明之微蝕劑，可以廣泛地使用在銅之化學研磨等。特別是，在處理過之銅的表面上，形成有很深之凹凸，所以和半固化聚酯膠片、焊錫用阻劑、乾式薄膜阻劑、及電著用阻劑等樹脂之間的密著性相當良好，並且，焊錫接合性也相當優越之表面。因此，對於其包含有針閘陣列（PGA）用及球閘陣列（BGA）用之各種印刷電路基板之製造上，係非常地有用。此外，當使用在其製造多層印刷電路基板時之內層基板之銅表面之粗面化之時，則可以製造出和半固化聚酯膠片之間的接著強度良好、並且耐敲擊性卓越之表面。並且也可以使用在IC引線架之表面處理上，係非常有效的。

以下，則列舉出實施例及比較例，以使本發明之微蝕劑變得更明確。

（實施例1～12及比較例1～6）

混合如表1所示之成份，以調整出本發明之微蝕劑。接著，藉由前述微蝕劑，在30℃、10秒鐘之條件下，對於在其表面上電鍍有銅之印刷電路基板用之銅箔積層板來進行噴射處理，以使得表面呈粗面化。在所得到之表面上，塗敷上焊錫用阻劑（PSR-4000、太陽墨水製造（股）製），然後進行曝光、顯影、及硬化（二次硬化）。

接著，遵照JIS K 5400之8．5．2，在完成硬化之焊錫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（5）

用阻劑上，附上寬1mm之棋盤格上之割傷，藉由室溫（大約20℃）而將其浸漬放置在3.5%之鹽酸水溶液中10分鐘之後，再進行水洗、及乾燥。接著，同樣地按照JIS K 5400之8.5.2，以進行其藉由玻璃紙膠帶所進行之剝離試驗，以目視觀察其附著在玻璃紙膠帶上而被剝離掉之焊錫用阻劑，然後根據以下之基準而評定其接著性。其結果正如表1及表2所顯示的。

◎：焊錫用阻劑完全沒有貼附在玻璃紙膠帶上。

○：僅有少部份焊錫用阻劑貼附在玻璃紙膠帶上。

×：在玻璃紙膠帶之相當廣泛之範圍內，貼附有焊錫用阻劑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（6）

表 1

實施例	成分	重量%	結果
1	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 丙烯酸 水	5(硝酸濃度3.4) 15(硝酸鐵濃度9.0) 3 77	○
2	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 順丁烯二酸 水	15(硝酸濃度10.1) 5(硝酸鐵濃度3.0) 10 70	○
3	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 分解烏頭酸 水	10(硝酸濃度6.8) 12(硝酸鐵濃度7.2) 3 75	◎
4	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 反丁烯二酸二鈉 水	12(硝酸濃度8.1) 10(硝酸鐵濃度6.0) 5 73	○
5	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 無水順丁烯二酸 水	12(硝酸濃度8.1) 12(硝酸鐵濃度7.2) 5 71	○
6	H_2SO_4(62.5%) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 無水順丁烯二酸 水	8(硫酸濃度5.0) 10 5 77	○

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（7）

實施例	成分	重量%	結果
7	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 無水順丁烯二酸 水	1(硝酸濃度0.7) 10(硝酸鐵濃度6.0) 10 79	○
8	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 無水順丁烯二酸 水	44(硝酸濃度29.7) 5(硝酸鐵濃度3.0) 3 47	○
9	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 無水順丁烯二酸 水	10(硝酸濃度6.8) 0.9(硝酸鐵濃度0.5) 5 84.1	○
10	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 無水順丁烯二酸 水	10(硝酸濃度6.8) 50(硝酸鐵濃度30.0) 1 39	○
11	HNO_3(67.5%) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 分解烏頭酸 水	5(硝酸濃度3.4) 5(硝酸鐵濃度3.0) 0.1 89.9	△
12	H_2SO_4(62.5%) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 丙烯酸 水	8(硫酸濃度5.0) 10 20 62	△

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（８）

表　2

比較例	成　　分	重量％	結果
1	硫酸 35％H_2O_2 水	10 5 85	×
2	過硫酸鈉 硫酸 水	10 1 89	×
3	HNO_3(67.5％) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 水	15 15 70	×
4	HNO_3(67.5％) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 丙二酸 水	12 12 5 71	×
5	HNO_3(67.5％) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 無水琥珀酸 水	12 12 3 73	×
6	H_2SO_4(62.5％) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 水	8 10 82	×

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（9）

［發明之效果］

藉由本發明之微蝕劑，來對銅或者銅合金進行處理，使半固化聚酯膠片和阻劑等樹脂之間的接著性呈良好，並且也可以形成在焊錫接合性上相當良好之表面。而且，由於所得到之表面，比起藉由向來之微腐蝕所得到之表面，其光澤較少，所以可以得到所謂在作為感光性樹脂之底材之場合時可以提高其解像度之效果、及藉由印刷電路基板之電路之自動光學檢查機（AOI）所進行之檢查的錯誤動作比較少的效果。因此，本發明之微蝕劑係為可以充份應付今後圖形之細線化及高密度化正不斷地進步當中之印刷電路基板製造之微蝕劑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：　銅及銅合金之微蝕劑組成物　）

本發明係關於一種銅及銅合金之微蝕劑，係提供一種可以使銅表面呈粗面化而成具有相當良好之和焊錫用阻劑等之間的接著性之很深的凹凸之形狀，並且成為適合於焊錫接合性之表面狀態之微蝕劑。

該銅及銅合金之微蝕劑，其特徵為：係由含有硝酸或者硫酸之至少一種，硝酸鐵或者硫酸鐵之至少一種、及不飽和羧酸、及該不飽和羧酸之鹽類或者其無水物之至少一種的水溶液所組成的。

英文發明摘要（發明之名稱：Composition of microetching agent for copper or copper alloy

A microetching composition for copper or copper alloys comprising, (a) nitric acid or sulfuric acid, or both, (b) ferric nitrate or ferric sulfate, or both, (c) at least one component selected from a group consisting of unsaturated carboxylic acids, salts of unsaturated carboxylic acid, and anhydrides of unsaturated carboxylic acid, and (d) water. The composition can produce a copper or copper alloy surface exhibiting excellent adhesion to resins such as prepregs and resists and superior solderability. The composition is suitable for the manufacture of printed wiring boards with highly integrated fine line patterns.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1.一種銅及銅合金之微蝕劑組成物，其特徵為：係由含有0.5～30重量%之硝酸或者硫酸之至少一種、0.5～30重量%之硝酸鐵或者硫酸鐵之至少一種、及0.1～20重量%之水溶性之不飽和羧酸、該不飽和羧酸之鹽類或者其無水物之至少一種的水溶液所組成的。

2.一種銅及銅合金之微蝕劑組成物，其特徵為：係由含有0.5～30重量%之硝酸或者硫酸之至少一種、0.5～30重量%之硝酸鐵或者硫酸鐵之至少一種、及0.1～20重量%之丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、檸康酸、分解烏頭酸、丙炔酸、甲基丙炔酸、或乙炔二羧酸、前述這些酸類之鈉鹽或鉀鹽、無水順丁烯二酸或無水分解烏頭酸之至少一種的水溶液所組成的。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

申請日期	86.2.17
案號	86101820
類別	C23G 1/06

（以上各欄由本局填註）

公告本

A4
C4

89. 2. 11
修正本

419532

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	銅及銅合金之微蝕劑組成物
	英文	Composition of microetching agent for copper or copper alloy
二、發明創作人	姓名	(1)洪 隆 久 (2)中 川 登 志 子
	國籍	日 本
	住、居所	(1)日本國兵庫縣尼崎市東初島町1番地 メシク株式會社內 (2)同(1)
三、申請人	姓名（名稱）	美克股份有限公司 （メシク株式會社）
	國籍	日 本
	住、居所（事務所）	日本國尼崎市東初島町1番地
	代表人姓名	前 田 耕 作

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製