(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116982416 A
(43)申请公布日 2023.10.31

(21)申请号 202280016626.4

(22)申请日 2022.03.28

(30)优先权数据
2021-057055 2021.03.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.08.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/014915 2022.03.28

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/210507 JA 2022.10.06

(71)申请人 株式会社东芝
地址 日本东京都
申请人 东芝高新材料公司

(72)发明人 佐佐木亮人 加藤宽正 平林英明

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 周欣

(51)Int.Cl.
H05K 3/38(2006.01)

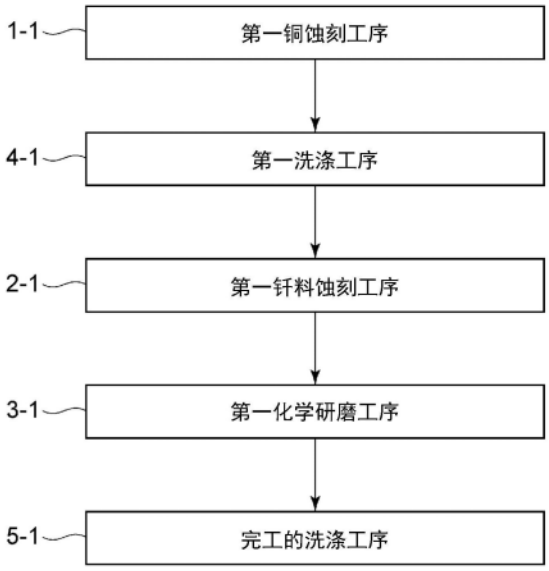
权利要求书2页 说明书21页 附图7页

(54)发明名称

陶瓷电路基板的制造方法

(57)摘要

一种陶瓷电路基板的制造方法，其特征在于，其是在陶瓷基板的至少一个面上介由钎料层而接合有铜板的陶瓷电路基板的制造方法，上述钎料层不含Ag，且含有Cu及Ti和选自Sn或In中的1种或2种，上述制造方法具备以下工序：准备在上述铜板的图案形状间上述钎料层的一部分变得裸露的陶瓷电路基板，将上述钎料层的上述一部分进行化学研磨的化学研磨工序；用含有选自过氧化氢及过氧二硫酸铵中的1种或2种的pH为6以下的蚀刻液，将经化学研磨的上述钎料层的上述一部分进行蚀刻的钎料蚀刻工序。



CN 116982416 A

1.一种陶瓷电路基板的制造方法,其特征在于,具备以下工序:

准备介由不含有Ag且含有Cu、活性金属和选自Sn及In中的1种以上的第1元素的钎料层在陶瓷基板的至少一个面上接合有铜构件的接合体的工序;

对所述铜构件的一部分和所述钎料层中所含的以Cu及所述第1元素作为主要成分的层进行蚀刻的第一铜蚀刻工序;

使用含有选自过氧化氢及过氧二硫酸铵中的1种或2种的pH为4以上且12以下的蚀刻液,对所述钎料层中所含的活性金属反应层进行蚀刻的第一钎料蚀刻工序;和

对通过所述第一钎料蚀刻工序而露出的所述钎料层的端部进行化学研磨的第一化学研磨工序。

2.根据权利要求1所述的陶瓷电路基板的制造方法,其特征在于,所述陶瓷基板的长边的长度为100mm以上。

3.根据权利要求1～权利要求2中任一项所述的陶瓷电路基板的制造方法,其特征在于,所述陶瓷基板的长边的长度为200mm以上。

4.根据权利要求1～权利要求3中任一项所述的陶瓷电路基板的制造方法,其特征在于,所述陶瓷电路基板具备经蚀刻的所述铜构件彼此之间的距离为2mm以下的部位。

5.根据权利要求1～权利要求4中任一项所述的陶瓷电路基板的制造方法,其中,所述蚀刻液进一步包含氟化铵和pH稳定化剂。

6.根据权利要求5所述的陶瓷电路基板的制造方法,其中,所述pH稳定化剂为选自HBF_4、EDTA、NTA、CyDTA、DTPA、TTHA、GEDTA、甘氨酸、二羧酸、三羧酸、羟基羧酸及它们的盐中的1种以上。

7.根据权利要求1～权利要求6中任一项所述的陶瓷电路基板的制造方法,其中,所述蚀刻液的pH为4.0以上且6.0以下。

8.根据权利要求1～权利要求7中任一项所述的陶瓷电路基板的制造方法,其特征在于,在所述第一铜蚀刻工序中,将所述铜构件的所述一部分及所述钎料层中所含的所述层使用氯化铁或氯化铜中的任1种以上进行蚀刻。

9.根据权利要求1～权利要求8中任一项所述的陶瓷电路基板的制造方法,其中,在所述第一钎料蚀刻工序及所述第一化学研磨工序之后,进一步具备将所述接合体洗涤的洗涤工序。

10.根据权利要求1～权利要求9中任一项所述的陶瓷电路基板的制造方法,其中,所述陶瓷基板为氮化物系陶瓷基板。

11.根据权利要求1～权利要求10中任一项所述的陶瓷电路基板的制造方法,其特征在于,在所述第一铜蚀刻工序中,通过在所述铜构件上涂布抗蚀剂之后将所述铜构件的所述一部分蚀刻,从而将所述铜构件加工成图案形状。

12.根据权利要求11所述的陶瓷电路基板的制造方法,其特征在于,在将所述铜构件蚀刻后,对除去了所述抗蚀剂的所述接合体进行所述第一钎料蚀刻工序。

13.根据权利要求1～权利要求12中任一项所述的陶瓷电路基板的制造方法,其特征在于,所述第一钎料蚀刻工序一边对所述接合体施加超声波一边进行。

14.根据权利要求1～权利要求13中任一项所述的陶瓷电路基板的制造方法,其特征在于,在所述第一化学研磨工序后,进行将所述铜构件蚀刻的第二铜蚀刻工序。

15.根据权利要求1～权利要求14中任一项所述的陶瓷电路基板的制造方法,其特征在于,作为完工的洗涤工序,进行洗涤水的流量为1.3L(升)/分钟以上的洗涤工序。

16.根据权利要求15所述的陶瓷电路基板的制造方法,其特征在于,所述完工的洗涤工序之后的干燥工序在70%以下的湿度的风为20m/s以上且150m/s以下的范围内进行。

陶瓷电路基板的制造方法

技术领域

[0001] 实施方式涉及陶瓷电路基板的制造方法。

背景技术

[0002] 功率模块的高输出化正在进展。伴随于此，半导体器件的动作保证温度变高，达到175℃以上。因此，对于搭载半导体器件的陶瓷电路基板，也要求热循环测试(TCT)特性的提高。

[0003] 例如，在国际公开第2017/056360号公报(专利文献1)中，记载了在铜板侧面设置倾斜结构、及接合层的突出部尺寸的最优化。在专利文献1中，得到了优异的TCT特性。特别是根据专利文献1，认为优选将接合层的突出部的尺寸最优化。

[0004] 为了控制接合层的突出部的尺寸，进行了钎料层的蚀刻。例如，在国际公开第2019/054294号公报(专利文献2)中，公开了钎料层的蚀刻工序。在专利文献2中，将化学研磨工序与蚀刻工序组合。通过这样的方法，能够控制接合层的突出部的尺寸。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2017/056360号

[0008] 专利文献2:国际公开第2019/054294号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 如专利文献1中所示的那样，在陶瓷基板与铜板的接合中使用了活性金属接合法。在活性金属接合法中，使用了含有作为活性金属的Ti的钎料。在陶瓷基板为氮化物系陶瓷基板的情况下，钎料中的Ti与陶瓷基板反应而形成氮化钛(TiN)层。陶瓷电路基板的蚀刻工序需要将接合层和氮化钛层这两者除去。

[0011] 因此，在陶瓷电路基板的蚀刻工序中，使用了各种药液。在专利文献2中，除去钎料层的药液与除去氮化钛层的药液不同。若反复进行蚀刻工序，则药液逐渐劣化。药液的劣化会导致蚀刻精度的降低。因此，若反复进行蚀刻工序，则会产生接合层的突出部的尺寸不均的问题。

[0012] 本发明是用于应对这样的课题的发明，提供提高了蚀刻工序中使用的药液的耐久性的陶瓷电路基板的制造方法。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 实施方式的陶瓷电路基板的制造方法的特征在于，其具备以下工序:准备介由不含有Ag且含有Cu、活性金属和选自Sn及In中的1种以上的第1元素的钎料层在陶瓷基板的至少一个面上接合有铜构件的接合体的工序;对上述铜构件的一部分和上述钎料层中所含的以Cu及上述第1元素作为主要成分的层进行蚀刻的第一铜蚀刻工序;使用含有选自过氧化氢及过氧二硫酸铵中的1种或2种的pH为4以上且12以下的蚀刻液，对上述钎料层中所含的

活性金属反应层进行蚀刻的第一钎料蚀刻工序;和对通过上述第一钎料蚀刻工序而露出的上述钎料层的端部进行化学研磨的第一化学研磨工序。

附图说明

[0015] 图1是例示第一实施方式的工序图。

[0016] 图2是例示第二实施方式的工序图。

[0017] 图3是例示第三实施方式的工序图。

[0018] 图4是例示第四实施方式的工序图。

[0019] 图5是例示第五实施方式的工序图。

[0020] 图6是例示实施方式的制造工序的截面图。

[0021] 图7是例示陶瓷电路基板的一部分的平面图。

具体实施方式

[0022] 实施方式的陶瓷电路基板的制造方法的特征在于,其具备以下工序:准备介由不含有Ag且含有Cu、活性金属和选自Sn及In中的1种以上的第1元素的钎料层在陶瓷基板的至少一个面上接合有铜构件的接合体的工序;对上述铜构件的一部分和上述钎料层中所含的以Cu及上述第1元素作为主要成分的层进行蚀刻的第一铜蚀刻工序;使用含有选自过氧化氢及过氧二硫酸铵中的1种或2种的pH为4以上且12以下的蚀刻液,对上述钎料层中所含的活性金属反应层进行蚀刻的第一钎料蚀刻工序;对通过上述第一钎料蚀刻工序而露出的上述钎料层的端部进行化学研磨的第一化学研磨工序。

[0023] 陶瓷电路基板是介由钎料层将陶瓷基板与铜板接合而得到的构件。

[0024] 作为陶瓷基板,可列举出氮化硅基板、氮化铝基板、氧化铝基板、氧化铝氧化锆基板等。例如,陶瓷基板的板厚为0.2～0.8mm。例如,氮化硅基板的热导率为80W/m·K以上,三点弯曲强度为600MPa以上。例如,氮化铝基板的热导率为150W/m·K以上,三点弯曲强度为300～550MPa。例如,氧化铝基板的热导率为20～40W/m·K,三点弯曲强度为400～500MPa。

[0025] 氧化铝氧化锆基板是含有氧化锆和氧化铝的基板。氧化铝氧化锆基板的热导率为20～40W/m·K,三点弯曲强度为450～600MPa。关于氮化硅基板,由于强度高,因此能够使基板薄型化至0.33mm以下。氮化铝基板具有高热导率。此外,氧化铝基板及氧化铝氧化锆基板的热导率低,但这些基板廉价。陶瓷基板的种类可以根据目的而适当选择。此外,氮化硅基板及氮化铝基板被称为氮化物系陶瓷。氧化铝基板、氧化铝氧化锆基板、及氧化锆基板被称为氧化物系陶瓷。此外,氮化硅基板等是含Si陶瓷。氧化铝基板、氧化铝氧化锆基板、及氮化铝基板等是含Al陶瓷。

[0026] 铜构件优选由无氧铜制成。该无氧铜是纯度为99.96wt％以上的铜。若铜构件中的氧多,则在活性金属接合时,有可能接合强度降低。铜构件可以是铜板,也可以是形成于钎料层上的铜的膜。此外,铜构件也可以由铜与碳的复合材料制成,且具有在铜中存在石墨的层那样的结构。以下,对铜构件为铜板的情况进行说明。

[0027] 铜板的板厚优选为0.2mm以上。通过使板厚厚达0.7mm以上,能够提高铜板的散热性。板厚的上限没有特别限定,但优选5mm以下。若板厚超过5mm,则有可能将铜板与陶瓷基板接合时的接合体的翘曲变大。此外,变得难以通过蚀刻将铜板加工成图案形状。铜板可以

分别接合于陶瓷基板的两面，也可以仅接合于陶瓷基板的单面。更优选铜板接合于陶瓷基板的两面。在两面接合有铜板的情况下，这些铜板的厚度可以相同，也可以互不相同。若考虑量产性，则这些铜板的厚度优选为相同。在对铜板赋予图案形状(电路形状)时，所赋予的图案形状的个数没有特别限定。可以在铜板的1处设置图案形状，也可以在铜板的多处设置图案形状。

[0028] 钎料层的特征在于，不含有银(Ag)，且含有Cu、Ti、及第1元素。第1元素为选自Sn及In中的1种以上。这里，将不含有Ag的钎料也称为无Ag钎料。“不含有银”是指银的含量为0.01wt％以下。0.01wt％以下表示可以以不可避免的杂质程度含有。此外，在陶瓷基板与铜板的接合中，使用活性金属接合法。在活性金属接合法中，使用含有Ti(钛)作为活性金属的钎料。一般的活性金属钎料含有Ag(银)、Cu(铜)及Ti(钛)。Ag与Cu是一起形成共晶的成分。通过形成AgCu共晶，使接合性提高。关于含有Ag的钎料层，在铜板的蚀刻中使用氯化铁、氯化铜等氯化物的情况下，形成了氯化银(AgCl)。该氯化银的溶解度非常低，蚀刻性差。因此，对含有Ag的钎料层进行蚀刻的药液容易劣化。若药液劣化，则需要更换药液。若药液的更换频率提高，则成为成本提高的要因。通过使用不含有Ag的钎料层，能够提高药液的耐久性。此外，将不含有Ag的钎料层与含有Ag的钎料层进行比较时，若对相同量进行蚀刻，则不含有Ag的钎料层能够缩短蚀刻时间。此外，还能够减少蚀刻次数。从这点出发，也能够提高药液的耐久性。此外，在专利文献2中，为了将氯化银除去，在钎料层的蚀刻工序之前需要化学研磨工序。

[0029] 钎料层以Cu(铜)和Ti(钛)作为必须成分。Cu是成为钎料层的母材的成分。此外，Ti是活性金属，是与陶瓷基板反应而形成Ti反应层的成分。通过具有该Ti反应层，能够提高陶瓷基板与铜板的接合强度。在氧化物系陶瓷基板中，Ti反应层中氧化钛(TiO_2)成为主体。此外，在氮化物系陶瓷基板中，Ti反应层中氮化钛(TiN)成为主体。作为氧化物系陶瓷基板，可列举出氧化铝基板、氧化锆基板、氧化铝氧化锆基板等。此外，作为氮化物系陶瓷，可列举出氮化铝基板、氮化硅基板等。在这些TiN层中，也可以含有钎料成分的铜等。这里，将氮化钛(TiN)层称为活性金属反应层。此外，有时也将活性金属反应层称为活性金属钎料层。作为活性金属，也可以添加Zr、Hf、Nb等其他的活性金属，但该情况下所使用的活性金属的量与Ti合计优选为25质量％以下。在该活性金属钎料层中，还存在包含铜、锡、或铟的部位。

[0030] 此外，钎料层含有Sn(锡)或In(铟)中的1种或2种。Sn或In具有降低钎料的熔点的效果。钎料也可以含有C(碳)。碳能够提高钎料的流动性。为了在大型的陶瓷基板上涂布钎料，优选钎料的流动性良好。

[0031] 在钎料中，在将粉末原料整体设定为100质量％时，Cu的含量优选为20质量％以上且90质量％以下。此外，Ti的单质或化合物的含量优选0.5质量％以上且25质量％以下。Ti的单质或化合物以Ti或氢化钛(TiH_2)添加。此外，Sn或In的含量合计优选为5质量％以上且50质量％以下。C的含量优选为0质量％以上且5质量％以下。例如，在钎料包含Cu、Ti、Sn的情况下，设定为Cu+Ti+Sn＝100质量％。此外，在钎料包含Cu、TiH_2、Sn、C的情况下，设定为Cu+TiH_2+Sn+C＝100质量％。

[0032] 使用上述钎料，制造陶瓷基板与铜板的接合体。作为使用了上述钎料的接合方法，有将钎料成分与溶剂混合并制成糊剂状而涂布的方法、将合金箔等加工成规定的形状而接合的方法等。如果是使用了糊剂的接合方法，则能够减少加工成规定的形状的工夫，因此优

选。这里，将溶于溶剂(含有有机化合物)中的上述钎料称为钎料糊剂。将钎料糊剂涂布于陶瓷基板上，在其上配置铜板。之后，进行加热接合工序。钎料糊剂的涂布厚度优选为10μm以上且100μm以下的范围内。钎料糊剂的涂布厚度进一步优选为10μm以上且60μm以下的范围内。此外，加热接合工序的温度优选为650℃以上且900℃以下的范围内。接合工序的气氛优选真空中(10^{-3}Pa以下)或不活泼气氛。不活泼气氛表示氧浓度低的气氛。作为不活泼气氛，优选氧分压为5％以下。该不活泼气氛可列举出氮气氛中、氩、氖、氦、氙等稀有气体气氛中等。设定为该真空中或不活泼气氛也可以在加热前进行。经由加热接合工序，钎料糊剂成为钎料层。

[0033] 陶瓷基板的长边的长度也可以为100mm以上。此外，陶瓷基板的长边的长度也可以为200mm以上。通过陶瓷基板的长边变长，变得能够获取多个。获取多个是将大型的陶瓷电路基板分割来制造多个陶瓷电路基板的方法。在像这样获取多个的情况下，优选在陶瓷基板中形成划线槽。划线槽的形成的时机没有特别限定。形成的时机可以是铜构件接合前，也可以是接合后的任意时机。此外，在与铜构件的接合前形成划线槽的情况下，更优选相对于所烧结的陶瓷基板形成划线槽。划线槽的形状可以为点形状、线形状、它们的组合，也可以为其他的形状。此外，划线槽可以具有贯通的部位，也可以不具有。划线槽的形状没有特别限定。此外，也可以不同于划线槽的形成而另外设置断开(分割)工序。进而，在接合体中，也可以根据需要形成缺口部或贯通孔等。像这样，上述接合体的具体的形状是任意的，没有特别限定。如下文所述的那样，准备在大型的陶瓷基板上接合有铜板的接合体。通过使用大型的陶瓷基板，能够准备大型的接合体。对铜板实施蚀刻加工，赋予目标图案形状后，通过实施划线加工而将陶瓷电路基板分割。通过将大型的接合体分割，能够提高量产性。陶瓷基板的长边的长度的上限没有特别限定，但优选为500mm以下。若陶瓷基板的长边的长度超过500mm，则有可能陶瓷基板变得过重而搬运作业的负荷增加。陶瓷基板的短边的长度没有特别限定，但优选为50mm以上。此外，陶瓷基板各边的长度也可以相同。根据实施方式的陶瓷电路基板的制造方法，即使陶瓷基板成为大型，蚀刻性也良好。需要说明的是，实施方式的陶瓷电路基板的制造方法也可以适用于长边低于100mm或短边低于50mm的陶瓷基板。

[0034] 接合体的陶瓷基板与铜板的纵向及横向上的尺寸差优选为±2mm以内。陶瓷基板与铜板的纵横尺寸优选实质上相同。此外，在接合体中，优选在陶瓷基板的两面接合有铜板。通过在两面接合铜板，能够对表面和背面的任一铜板赋予图案形状。

[0035] 此外，对于接合体，也可以在上述陶瓷基板的相同的面上设置铜板图案间的距离为2mm以下的部位。铜板图案间的距离表示通过蚀刻而赋予电路图案后的相邻的铜板彼此的最短距离。在铜板侧面具备倾斜形状的情况下，倾斜形状彼此的最短距离为铜板图案间的距离。

[0036] 只要是实施方式的陶瓷电路基板的制造方法，即使是铜板图案间的距离为2mm以下的微细图案，也能够成品率良好地制造。即，即使是长边长度为100mm以上的大型基板并且铜板图案间距离为2mm以下的陶瓷电路基板，成品率也良好。此外，铜板图案间距离为2mm以下表示最窄的图案间距离为2mm以下。即，只要有最窄的图案间距离为2mm以下的部位，则也可以有图案间距离超过2mm的部位。

[0037] 图1表示实施方式的陶瓷电路基板的制造工序的一个例子。

[0038] 实施方式的制造方法具备准备接合有铜板的陶瓷铜接合体的工序、第一铜蚀刻工

序、第一钎料蚀刻工序、第一化学研磨工序和完工的洗涤工序。在第一铜蚀刻工序中，对铜板和以铜锡或铜铟中的任1种以上作为主要成分的层进行蚀刻。在第一钎料蚀刻工序中，用含有选自过氧化氢及过氧二硫酸铵中的1种或2种的pH为4以上且12以下的蚀刻液，对钎料层的一部分即活性金属反应层进行蚀刻。在第一化学研磨工序中，将通过第一钎料蚀刻工序而露出的钎料层的端部进行化学研磨。在完工的洗涤工序中，将经处理的接合体(陶瓷电路基板)进行洗涤。

[0039] 在第一铜蚀刻工序中，陶瓷铜接合体中的铜板和以上述钎料层的铜锡或铜铟作为主要成分的层被蚀刻。通过铜板的蚀刻，对铜板赋予图案形状。换言之，在蚀刻后，与图案对应的铜板残留，图案间的铜被除去。此外，通过以铜锡或铜铟作为主要成分的层被蚀刻，在铜板的图案形状间，活性金属反应层变得裸露。以铜锡或铜铟作为主要成分的层表示含有40％以上的铜锡及铜铟中的1种或2种的区域。以下，将以铜锡或铜铟作为主要成分的层称为“铜合金层”。活性金属反应层是钎料层的一部分。通过第一铜蚀刻工序，准备活性金属反应层变得裸露的接合体。

[0040] 在铜蚀刻工序中，在想要作为图案而残留的部位涂布抗蚀剂。在铜蚀刻工序中，主要使用氯化铁或氯化铜的水溶液。氯化铁或氯化铜对于将铜板、铜层、铜锡层、铜铟层等进行蚀刻是有效的。另一方面，通过氯化铁或氯化铜，无法将含有活性金属的活性金属反应层进行蚀刻。因此，如果利用第一铜蚀刻工序，则能够使活性金属反应层变得裸露的部位存在。由于钎料层不含有Ag，因此通过一次的蚀刻工序能够对铜板与铜合金层这两者进行蚀刻。

[0041] 根据需要，也可以在铜蚀刻工序后进行洗涤工序。需要说明的是，对于铜板及铜合金层的蚀刻，也可以使用氯化铁($FeCl_3$)作为氯化铁，也可以使用氯化亚铜(I)(CuCl)作为氯化铜。

[0042] 氯化铁或氯化铜的水溶液的浓度没有特别限定，但优选为0.2wt％以上。通过像这样操作，可高效地进行蚀刻。此外，作为上述水溶液的浓度，优选为50wt％以下。若超过50wt％而多，则有可能无法调整蚀刻的速度，引起过度蚀刻。在将氯化铜与氯化铁混合的情况下，它们的水溶液的合计的浓度优选为上述的范围内。包含氯化铁或氯化铜的水溶液的浓度的更优选的范围为5wt％以上且40wt％以下。

[0043] 铜板和铜合金层的蚀刻工序可以仅执行1次，也可以分成2次以上的步骤来执行。此外，在第一铜蚀刻工序后，也可以在铜板图案间残存少量的铜合金层。

[0044] 在接下来的钎料蚀刻工序中，用含有选自过氧化氢及过氧二硫酸铵中的1种或2种的蚀刻液，对上述钎料层的一部分即活性金属反应层进行蚀刻。

[0045] 钎料蚀刻工序中使用的钎料蚀刻液的pH优选为4以上。若pH低于4，则有可能对钎料层进行蚀刻的速度变得过快。为了提高陶瓷电路基板的TCT特性，残留钎料突出部(接合层突出部)是有效的。钎料突出部表示在俯视的情况下在铜板图案间从铜板向面内方向突出的部分。俯视表示从相对于陶瓷基板表面垂直的方向观察的情况。面内方向是与陶瓷基板表面平行的方向。若钎料层的蚀刻速度过快，则变得难以控制钎料突出部的尺寸。

[0046] 此外，钎料蚀刻液的pH优选为12以下。若pH超过12而大，则有可能碱性过强而变得难以调整蚀刻速度。对溶液的液性与pH的关系进行说明。pH低于7的水溶液为酸性水溶液。pH为7的水溶液为中性水溶液。pH超过7而大的水溶液为碱性(碱性)水溶液。这里，考虑过氧

化氢和过氧二硫酸铵各自的液性(为酸性、中性、碱性中的哪一种)。过氧化氢水溶液为酸性水溶液。过氧二硫酸铵水溶液也为酸性水溶液。因此,为了将含有选自过氧化氢及过氧二硫酸铵中的1种或2种的水溶液的液性设定为中性或碱性,需要与碱性的水溶液混合,有可能必要的溶质量增加而成本增加。作为与碱性的溶液混合而将蚀刻液的液性设定为碱性的方法,例如可列举出与氢氧化钠等混合而调整pH的方法。为了调整为pH为12以下的碱性的水溶液,产生添加其他成分的必要。若考虑成本,则液性优选为酸性(pH低于7)。

[0047] 在钌料蚀刻液为酸性(pH低于7)的情况下,若其pH超过6而大,则对钌料层蚀刻的速度变慢。因而,钌料蚀刻液的pH更优选为4.0以上且6.0以下。

[0048] 钌料蚀刻液的pH进一步优选为4.0以上且5.8以下。若为该范围,则能够兼顾钌料突出部的控制和蚀刻速度的控制。

[0049] 在含有选自过氧化氢及过氧二硫酸铵中的1种或2种的pH为4以上的蚀刻液中,更优选混合含氟化合物。作为含氟化合物,可列举出氟硼酸、氟化铵、氟化氢、六氟磷酸、三氟乙酸(TFA)等。含氟化合物优选为氟化物。氟化物中,进一步优选含有选自氟硼酸、氟化铵、氟化氢中的1种以上。此外,上述的氟化物都不为强碱。因此,不易对控制pH造成不良影响。1种以上表示可以是仅1种,也可以将2种或3种混合。

[0050] 进而,在含有选自过氧化氢及过氧二硫酸铵中的1种或2种的pH为4以上的蚀刻液中,更优选包含pH稳定化剂。

[0051] 含有选自过氧化氢及过氧二硫酸铵中的1种或2种的pH为4以上的蚀刻液更优选含有过氧化氢,且含有氟化铵作为含氟化合物。含有过氧化氢和氟化铵的水溶液进一步优选含有pH稳定化剂。

[0052] 过氧化氢(H_2O_2)或过氧二硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)具有除去Cu的效果。这些成分可以将Cu离子化而除去。通过将液性设定为酸性(特别是将pH设定为6以下),离子化的效果提高。此外,过氧化氢或过氧二硫酸铵还具有作为将活性金属、Sn、In、碳氧化的氧化剂的效果。例如,在钌料中使用Ti的情况下,在氮化物系陶瓷基板上形成了TiN(氮化钛)。上述的蚀刻成分具有将Ti或TiN变化为TiO_2的效果。同样地,具有将钌料中的Sn或Sn的氮化物变化为SnO_2的效果。关于In等也同样。

[0053] 因此,含有过氧化氢或过氧二硫酸铵的蚀刻液对活性金属反应层的除去是有效的。此外,即使在对铜构件及铜合金层的蚀刻工序中残存少量的铜合金层,含有过氧化氢或过氧二硫酸铵的蚀刻液也能够将残存的铜合金层除去。

[0054] 过氧化氢优选具有JIS-K-1463(2007)中所示的品质。关于JIS-K-1463,参照ISO6352-2。此外,过氧二硫酸铵优选具有JIS-K-8252(2010)中所示的品质。

[0055] 氟化铵(NH_4F)作为氧化物的蚀刻剂发挥功能。氟化铵能够将活性金属氧化物由氧化物变化为含有氟原子的化合物或其离子。例如,能够将TiO_2变化为$TiOF_2$或TiF_6^{2-}等而除去。此外,在氟化铵中,也包含氟化氢铵($(NH_4)HF_2$)。此外,TiO_2等氧化物除了如上述那样通过过氧化氢(H_2O_2)或过氧二硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)这样的氧化剂而形成以外,有时也在与氧化物系陶瓷的接合时形成。

[0056] pH稳定化剂能够使氟化铵与选自过氧化氢及过氧二硫酸铵中的1种或2种的混合溶液的pH稳定化。pH稳定化剂优选为选自HBF_4、EDTA、NTA、CyDTA、DTPA、TTHA、GEDTA、甘氨酸、二羧酸、三羧酸、羟基羧酸及它们的盐中的1种以上。如果是这些pH稳定化剂,则能够将

pH调整为4以上且6以下的范围内。

[0057] pH稳定化剂优选为HBF_4。通过使用HBF_4，能够将pH调整为4.0以上且5.8以下。HBF_4是四氟硼酸。HBF_4也称为氟硼酸。

[0058] 在HBF_4中，也可以组合选自EDTA、NTA、CyDTA、DTPA、TTHA、GEDTA、甘氨酸、二羧酸、三羧酸、羟基羧酸及它们的盐中的1种以上。

[0059] EDTA、NTA、CyDTA、DTPA、TTHA、GEDTA、甘氨酸、二羧酸、三羧酸、羟基羧酸及它们的盐被称为螯合剂。螯合剂具有抑制Cu的析出的效果。钎料层含有Cu。若进行钎料层的蚀刻，则在蚀刻液中Cu离子增加。若Cu离子超过一定量，则Cu析出。一旦蚀刻的Cu再次析出，则蚀刻速度降低。此外，若添加螯合剂，则能够降低蚀刻液的pH。作为螯合剂，优选选自CyDTA、甘氨酸、二羧酸、三羧酸、羟基羧酸及它们的盐中的1种。这些螯合剂是容易与Cu离子形成络合离子的材料。此外，作为螯合剂，在使用选自CyDTA、甘氨酸、二羧酸、三羧酸、羟基羧酸及它们的盐中的1种的情况下，蚀刻液中的含量优选为0.01wt％以上且5wt％以下。如果为该含量，则能够将蚀刻液的pH调整为4.0以上且5.8以下的范围内。

[0060] 在将过氧化氢与氟化铵与pH稳定化剂的质量的合计设定为100wt％时，过氧化氢的含量优选为5wt％以上且90wt％以下。此外，氟化铵的含量优选为2wt％以上且45wt％以下。此外，pH稳定化剂的含量优选为2wt％以上且50wt％以下。若为该范围内，则能够有效地利用各个成分的作用。此外，能够提高将钎料蚀刻时的氧化还原电位(ORP)。由此，能够加快钎料蚀刻的速度。

[0061] 过氧化氢、氟化铵及pH稳定化剂优选分别制成水溶液并混合。在含过氧化氢的水溶液中，过氧化氢的含量优选为5wt％以上且70wt％以下。在含氟化铵的水溶液中，氟化铵的含量优选为5wt％以上且60wt％以下。在含pH稳定化剂的水溶液中，pH稳定化剂的含量优选为5wt％以上且60wt％以下。

[0062] 将含过氧化氢的水溶液、含氟化铵的水溶液及含pH稳定化剂的水溶液混合来制备钎料蚀刻液。也可以在钎料蚀刻液中混合水而稀释。在将含过氧化氢的水溶液、含氟化铵的水溶液及含pH稳定化剂的水溶液的合计设定为1L(升)时，也可以混合0.5～2L的水。此外，优选充分地搅拌而均匀地混合。作为搅拌而混合的方法，例如可列举出使用磁力搅拌机等搅拌子并使搅拌子旋转而混合的方法、使用搅拌机而混合的方法、使用泵的方法等。

[0063] 水的品质优选满足JIS-K-0557(1998)。在JIS-K-0557中示出A1～A4的品质。关于JIS-K-0557，参照ISO3696。此外，所使用的蚀刻液的成分整体中包含的杂质量越少越优选。通过减少蚀刻液中包含的杂质，能够进一步降低溶液的更换次数。关于蚀刻液中添加的水以外的溶液，也优选其纯度高。

[0064] 在将过氧二硫酸铵与氟化铵与pH稳定化剂的质量的合计设定为100wt％时，优选过氧二硫酸铵的含量为20wt％以上且95wt％以下、氟化铵的含量为3wt％以上且55wt％以下、pH稳定化剂的含量为2wt％以上且60wt％以下。若为该范围，则能够有效利用各个成分的作用。此外，能够提高将钎料蚀刻时的氧化还原电位(ORP)。通过提高氧化还原电位(ORP)，蚀刻速度变快。因此，通过提高氧化还原电位(ORP)，能够将进行钎料蚀刻的速度控制为可残留钎料突出部的程度并加快。

[0065] 将含过氧二硫酸铵的水溶液、含氟化铵的水溶液及含pH稳定化剂的水溶液混合来制备钎料蚀刻液。钎料蚀刻液也可以与水混合而稀释。在将含过氧二硫酸铵的水溶液、含氟

化铵的水溶液及含pH稳定化剂的水溶液的合计设定为1L(升)时,也可以混合0.5L以上且2L以下的水。此外,优选充分地搅拌而均匀地混合。水优选为满足JIS-K-0557(1998)的品质的纯水。在JIS-K-0557中示出A1～A4的品质。

[0066] 通过使用含有上述的过氧化氢或过氧二硫酸铵的钌料蚀刻液对钌料层进行蚀刻,能够缩短蚀刻时间。如果钌料层的厚度为60μm以下,则能够以30分钟以下进行蚀刻。

[0067] 钌料蚀刻工序优选一边介由钌料蚀刻液对接合体施加超声波一边进行。这里,超声波作为10kHz以上的频率的音波来定义。超声波的频率优选为10kHz以上且100kHz以下。若频率低于10kHz,则有可能不能充分得到施加超声波的效果。另一方面,若超过100kHz而大,则有可能施加超声波的效果过大而变得难以控制蚀刻速度。

[0068] 通过一边施加超声波一边进行钌料蚀刻工序,能够进一步缩短钌料蚀刻时间。通过一边施加超声波一边进行钌料蚀刻工序,能够将1次的钌料蚀刻工序的时间设定为15分钟以下。需要说明的是,钌料蚀刻工序的时间的下限没有特别限定,但优选1分钟以上。低于1分钟时,钌料层的除去效果、钌料层的氧化效果容易变得不充分。若这些效果小,则有可能变得需要第3次以后的钌料蚀刻工序。若钌料蚀刻工序的次数增加,则导致陶瓷电路基板的制造装置的大型化。

[0069] 在进行2次以上钌料蚀刻工序的情况下,也可以改变钌料蚀刻液或蚀刻条件(温度、时间、超声波等)。

[0070] 在钌料蚀刻工序中,将钌料蚀刻液加热至30℃以上且70℃以下也是有效的。通过进行加热,能够增加蚀刻液中包含的分子的动能,使钌料的蚀刻反应活跃。另一方面,若加热的温度超过70℃而高,则有可能蚀刻速度变得过快而无法控制。因此,在将蚀刻液加热的情况下,优选设定为70℃以下。此外,在加热时,可以总是保持一定的温度,也可以按照温度成为30℃以上且70℃以下的方式仅以必要的时间进行加热。

[0071] 钌料蚀刻液的量设定为接合体完全浸没的量。此外,在各蚀刻工序之间、蚀刻工序与化学研磨工序之间,优选各水溶液尽可能不互相混合。当各水溶液互相混合时,在基板表面大量附着有前工序中使用的水溶液的情况下,有时该溶液的成分对下一工序造成不良影响。因此,在各蚀刻工序之间、蚀刻工序与化学研磨工序之间,也可以插入洗涤工序。在不进行洗涤工序的情况下,可以使基板倾斜而使水溶液成分脱落,也可以使用控水笼或网等使水溶液成分脱落。或者,可以自然干燥,也可以吹拂空气、氮、或不活泼气体等而将水溶液吹跑。

[0072] 在钌料蚀刻工序之后,进行化学研磨工序。化学研磨工序包括将上述钌料层的端部进行化学研磨的工序。在化学研磨工序后存在未完全除去的钌料层的情况下,再次进行钌料蚀刻工序是有效的。此外,更优选在钌料蚀刻工序之后及化学研磨工序之后,进行洗涤工序。通过进行洗涤工序,能够防止钌料蚀刻液或化学研磨液残留而对下一工序造成不良影响。

[0073] 在上述钌料层中,有时在活性金属反应层的蚀刻时,铜离子接受电子而析出铜。该铜的析出起因于铜离子与钛、氢离子相比氧化还原电位高,容易接受电子。即起因于铜的离子化倾向小于钛、氢的离子化倾向。这里,所谓离子化倾向是成为一价的阳离子的容易性。即,离子化倾向小的原子难以变成离子,容易接受电子。铜离子由铜板或钌料中的铜产生。若存在析出的铜,则变得无法控制突出部的形状及长度。因此,在化学研磨工序中,变得需

要除去像这样在钎料层端部析出的铜。在化学研磨工序中，优选使用含有硫酸或盐酸的化学研磨液。化学研磨液也可以含有硫酸及盐酸这两者，但优选含有硫酸及盐酸中的仅一者。化学研磨液优选将硫酸水溶液、盐酸水溶液、或硫酸与过氧化氢混合而成的水溶液。硫酸水溶液也包含含有硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)等硫酸盐的水溶液。

[0074] 硫酸的品质优选满足JIS-K-8951(2006)。盐酸的品质优选满足JIS-K-8180(2015)。JIS-K-8951及JIS-K-8180对应于ISO6352-2。此外，硫代硫酸钠的品质优选满足JIS-K-8638(2011)。关于JIS-K-8638，参照ISO6352-2。

[0075] 关于硫酸水溶液，硫酸浓度优选为0.5wt％以上且25wt％以下的范围内。关于盐酸水溶液，盐酸浓度优选为0.5wt％以上且20wt％以下的范围内。关于将硫酸与过氧化氢混合而成的水溶液，硫酸与过氧化氢的合计优选为0.5wt％以上且30wt％以下的范围内。各个浓度低于0.5wt％时，有可能化学研磨的效果不足。若浓度超过30wt％而多，则有可能化学研磨效果变得过高。若化学研磨效果变得过高，则变得难以调整钎料突出部的尺寸。因此，硫酸、盐酸、过氧化氢各自的浓度优选为0.5wt％以上且20wt％以下的范围内。更优选各浓度为1wt％以上且10wt％以下的范围内。此外，作为硫酸水溶液使用硫代硫酸钠水溶液的情况下，优选添加0.01wt％以上且1wt％以下的螯合剂。通过添加螯合剂，能够降低pH。

[0076] 1次的化学研磨工序优选5分钟以下。若超过5分钟而长，则有可能使铜板表面粗糙。如果为5分钟以下，则铜板的表面粗糙度Ra成为2μm以下。此外，如果将化学研磨工序时间设定为20秒以上且2分钟以下，则能够维持铜板的表面粗糙度Ra为1μm以下的平坦面。因此，即使将在铜蚀刻工序时涂布于铜板表面的抗蚀剂剥离后进行钎料蚀刻工序，也能够制成铜板表面粗糙度Ra为0.1μm以上且1μm以下的平坦面。能够避免抗蚀剂与钎料蚀刻液或抗蚀剂与化学研磨液反应而引起不良情况。

[0077] 在1次的化学研磨工序中，也可以使用2种以上的化学研磨液。即，可以在1次的化学研磨工序中使用含有某种成分的化学研磨液进行化学研磨后，使用含有其他成分的化学研磨液进行化学研磨。此外，在进行2次以上的化学研磨工序的情况下，也可以对每个工序改变化学研磨液、条件(时间等)。此外，通过进行第二钎料蚀刻工序，能够整理突出部的形状。因此，优选根据需要进行第二钎料蚀刻工序。此外，进一步优选在第二钎料蚀刻工序之后，与第一钎料蚀刻工序之后同样地具有第2化学研磨工序。通过像这样具有第2化学研磨工序，能够将第二钎料蚀刻工序中析出的铜除去。这里，对化学研磨与蚀刻的词语的区别使用进行说明。“化学研磨”是指与表达为“蚀刻”的工序相比被除去的量少的工序。在像这样使用上述的溶液进行蚀刻或化学研磨时，可以对多块接合体同时进行蚀刻、化学研磨，也可以对接合体一块一块地进行蚀刻或化学研磨。同时进行各工序的接合体的块数没有特别限定。此外，在使用各蚀刻溶液或化学研磨溶液进行的工序中，溶液的使用方法没有特别限定。在蚀刻或溶液化学研磨工序中，可以相对于加有各溶液的容器以任意的朝向放入接合体，也可以像喷雾那样将各溶液吹附于接合体。

[0078] 完工的洗涤工序是最后的洗涤工序。以后，有时也将完工的洗涤工序简称为洗涤工序。

[0079] 在洗涤工序中，实施选自水洗涤、碱洗涤、及醇洗涤中的1种以上。作为水洗涤，有浸渍型和水流型。所谓浸渍型是在蓄积有水的洗涤槽中浸渍接合体的方法。所谓水流型是对洗涤水赋予流动的方法。水流型有喷淋型和对洗涤槽内的洗涤水赋予水流的方法。在设

置喷嘴而调整流量的方法中，也可以为在基板的表背两面设置喷嘴而对表背一次性进行洗涤的方法。通过像这样对表背一次性进行洗涤，能够更有效地将接合体进行洗涤。

[0080] 此外，也可以在蚀刻工序后及化学研磨后设置洗涤工序。在这样的洗涤工序中，可以进行通常的水洗涤，也可以为控制了流量的水洗涤。通常的洗涤工序是在水洗涤槽中浸渍接合体的方法。如上述那样，在纯水中浸渍接合体的情况下，浸渍时间只要为10秒～10分钟即可。此外，各个洗涤工序可以为间歇式或连续式中的任一种。间歇式是将多个接合体收纳于洗涤笼中而进行洗涤工序的方法。连续式是一边将多个接合体用传送带搬送一边进行洗涤工序的方法。在进行洗涤时，也可以介由水而施加超声波。通过施加超声波，能够期待提高洗涤效率的效果。此外，在各蚀刻工序或化学研磨工序后之后，作为下一工序进行蚀刻工序或化学研磨工序的情况下，也可以将下一工序的溶液的成分少量添加到洗涤水中。通过像这样将下一工序的溶液的成分添加到洗涤水中，能够抑制下一工序的溶液因洗涤而稀释。

[0081] 在仅进行水洗涤的情况下，优选至少实施一次以上水流型水洗涤工序。特别是关于洗涤工序，最后的完工的洗涤工序优选为水流型的水洗涤工序。在仅进行水洗涤的情况的洗涤工序中，水流型的洗涤工序的次数也可以多。此外，在一次的洗涤工序中，也可以将多个洗涤方法组合。这些洗涤优选不仅导体部，而且接合体整体被洗涤。此外，通过在各蚀刻工序之间、蚀刻工序与化学研磨工序之间也进行洗涤，能够防止不同组成的水溶液彼此混合，能够减少蚀刻液的更换次数、用于调整成分的药液的追加次数。因此，更优选在各蚀刻工序之间、蚀刻工序与化学研磨工序之间也设置洗涤工序。

[0082] 在水洗涤中，流量优选为1.3L(升)/分钟以上。如果流量为1.3L/分钟以上，则可充分得到将附着于铜板表面的水溶液的成分冲洗掉的效果。流量低于1.3L/分钟时，有可能冲洗的效果不足。例如，就将接合体浸渍并放置于积存有水的洗涤槽中的方法而言，由于流量不足，无法充分得到将水溶液的成分冲洗掉的效果。需要说明的是，流量的上限没有特别限定，但优选为10L/分钟以下。若流量超过10L/分钟而大，则有可能水压过高而铜板表面发生变形。因此，水洗涤的流量优选为1.3L/分钟以上且10L/分钟以下。更优选水洗涤的流量为1.5L/分钟以上且6L/分钟以下。

[0083] 作为流量的调整方法，可列举出使积存于洗涤槽中的水循环而进行控制的方法、使用喷嘴进行控制的方法等。流量优选使用喷嘴进行控制的方法。使用喷嘴更容易控制流量。在使积存于洗涤槽中的水循环的方法中，若水的量变多，则有可能变得难以控制流量。在使用喷嘴的情况下，按照从喷嘴喷射的水的流量成为1.3L/分钟以上的方式设定。此外，可以对该水施加超声波，也可以将碳酸或氧溶于水中。

[0084] 喷嘴与接合体的距离优选为5cm以上且40cm以下的范围内。该距离进一步优选为5cm以上且20cm以下的范围内。若为该范围内，则变得容易调整与接合体接触的水的量。从喷嘴喷射的水的着落形状有点型、圆型、椭圆型形、扁平型、四边形型等各种形状。对于喷嘴的类型，可以适用圆锥型、扇型等各种形态。在利用喷嘴时，可以每1块接合体使用多个喷嘴，也可以对表导体部和背导体部同时进行洗涤。此外，洗涤优选对接合体表面整体进行。在像这样设置喷嘴来调整流量并对接合体表面整体进行洗涤的方法中，也可以为在基板的表背两面设置喷嘴并对表背一次性进行洗涤的方法。通过像这样对表背一次性进行洗涤，能够更有效地进行洗涤。

[0085] 着落于接合体上的水量优选每1个喷嘴为0.01L/(分钟·cm^2)以上且0.1L/(分钟·cm^2)以下的范围内。将着落于接合体的水量称为着落水量。着落水量表示从上观察接合体时每1cm^2着落的水量。接合体上的着落水量的调整可以通过来自上述的喷嘴的水量、喷嘴类型、与喷嘴的距离等来调整。从喷嘴喷射水时,也可以一并进行空气喷射。在洗涤工序中,也可以赋予超声波。一边将接合体搬送一边进行洗涤工序也是有效的。此时,为了提高洗涤效率(液体的回收效率)、设置面积效率,也可以使接合体倾斜。所谓倾斜是接合体的至少1个边的方向不与相对于重力方向垂直的水平面平行。水平面与上述至少1个边之间的角度进一步优选为10度以上且低于90度。将来自喷嘴的流量设定为1.3L/分钟以上、一边将接合体搬送一边将接合体上的着落水量设定为每1个喷嘴0.01L/分钟/cm^2以上且0.1L/分钟/cm^2以下的范围内的方法是有效的。

[0086] 水的品质优选满足JIS-K-0557(1998)。JIS-K-0557中,示出A1～A4的品质。关于JIS-K-0557,参照ISO3696。

[0087] 碱洗涤是指用pH为10以上的碱性水溶液将接合体洗涤的工序。作为pH为10以上的碱性水溶液,可列举出有机碱、金属氢氧化物、金属氢氧化物与弱酸的盐等的水溶液。特别是在使用金属氢氧化物及其盐的情况下,作为该金属的种类,可列举出锂、钾、钠、钡、钙等。若K_b(碱解离常数)过小,则必要的溶质量增加,因此作为所使用的金属氢氧化物及其盐的金属的种类,优选选自钾、钠、锂中。

[0088] 特别是若考虑成本,则优选氢氧化钠、偏硅酸钠、碳酸钠、磷酸钠、焦磷酸钠,优选包含选自这些钠化合物中的1种以上的水溶液。进一步优选含有0.5质量%以上且5质量%以下的这些成分的水溶液。碱洗涤具有将铜板表面的抗蚀剂等有机物除去而抑制蚀刻液的污染的效果。

[0089] 这些碱性水溶液的纯度优选高。纯度更优选为96质量%以上。若纯度小于96质量%,则有可能洗涤液的更换次数增加。此外,纯度进一步优选为98质量%以上。该纯度(质量%)是将溶剂与碱性的化合物(在混合的情况下为这些化合物之和)的质量之和除以水溶液整体的质量后乘以100并赋予%而得的值。

[0090] 在抗蚀剂中,经常使用有机化合物。有机化合物的极性比水低,因此有机化合物具有溶于有机溶剂的性质。因此,在抗蚀剂中使用有机化合物的情况下,也可以使用醇类或酮类进行洗涤。作为醇,可列举出异丙醇、甲醇、丁醇、己醇、乙醇等。此外,作为酮类,可列举出丙酮等。若也考虑有机化合物的溶解性、挥发性,则优选乙醇或异丙醇。异丙醇的CAS登记号67-63-0,就IUPAC名而言为2-丙醇。异丙醇有时也称为IPA或异丙基醇。

[0091] 这些除了水、溶剂成分以外的醇类的纯度优选为99质量%以上。关于用于洗涤的醇类或酮类,若除了水、溶剂成分以外的纯度小于99质量%,则有可能洗涤液的更换次数增加。

[0092] 此外,在醇洗涤中,也可以将2种以上的醇混合使用。进而,也可以将醇与水混合。在将醇与水混合的情况下,所使用的水的品质优选满足JIS-K-0557(1998)。也可以在醇类中添加丙酮等酮类作为溶剂。即,醇洗涤中使用的溶液优选除了水或溶剂以外的杂质量为1质量%以下。将使用醇类的洗涤称为醇洗涤。

[0093] 若考虑成本方面,则作为洗涤方法,与醇洗涤相比,优选碱洗涤或水洗涤。此外,也可以在碱洗涤之后进行水洗涤等将多个洗涤方法组合。此外,优选在这些洗涤工序之后设

置干燥工序。

[0094] 通过进行以上那样的洗涤工序，能够降低蚀刻液的更换次数。此外，洗涤工序优选在除去抗蚀剂的工序之后进行。在进行多次除去抗蚀剂的工序的情况下，优选每次进行洗涤工序。

[0095] 上述洗涤方法优选作为完工洗涤工序来进行。完工洗涤工序是在陶瓷电路基板的制造工序中最后进行的洗涤工序。例如，在最后进行抗蚀剂除去工序的情况下，通过上述洗涤方法来执行最后的抗蚀剂除去工序之后的洗涤，其他的抗蚀剂除去工序后的洗涤也可以为通常的水洗涤。该情况下，优选将最后的抗蚀剂除去工序后的洗涤工序的时间设定为比其他的洗涤工序的时间长。

[0096] 作为洗涤方法，还有使用氯系洗涤剂的方法。就氯系洗涤剂而言，有可能铜板表面的氯量增加。氯量的增加在将电路基板与半导体器件的接合层或镀膜接合时，有可能对接合的可靠性造成不良影响。因此，氯系洗涤剂与上述的洗涤方法相比不优选。此外，使用水蒸汽或臭氧水的洗涤工序有可能使铜板氧化，因此不优选。因此，优选水洗涤、碱洗涤、或醇洗涤的洗涤工序。

[0097] 通过以上的工序，能够制造实施方式的陶瓷电路基板。具体而言，通过至少1次的铜蚀刻工序对铜构件赋予图案形状，通过至少1次的钎料蚀刻工序将钎料层截断，从而接合体被加工成陶瓷电路基板。也可以通过钎料蚀刻工序之后的化学研磨工序将钎料层截断，接合体被加工成陶瓷电路基板。

[0098] 干燥工序也可以为自然干燥。为了高效地干燥，优选在干燥工序中，至少进行1次以上利用容易挥发的溶液的处理、离心力处理、送风处理等。此外，在进行1次以上的洗涤工序的情况下，优选在洗涤工序之后具有至少一次以上的干燥工序。该干燥工序的时机特别优选包含完工的洗涤工序之后。在洗涤工序中使用例如水的情况下，若该水大量附着于接合体上，则在执行下一工序的情况下，有可能稀释蚀刻液或化学研磨液的成分。由此，与不具有干燥工序的情况相比，有可能下一工序的溶液的更换次数增加。在完工的洗涤工序之后具有干燥工序的情况下，通过与自然干燥相比有效地使接合体干燥，成品率提高。此外，通过有效的干燥，与使用自然干燥的情况相比与氧相接触的时间短，因此氧化少。

[0099] 作为干燥工序，可列举出利用容易挥发的溶液的处理、离心力处理、送风处理等。也可以将多个干燥工序组合。也可以相对于洗涤后的接合体使用甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、或丙酮等酮类等容易挥发的溶剂将残留的水冲洗掉。此外，醇类与酮类也可以混合使用。此时，若考虑引火性等安全方面，则优选使用异丙醇。此外也可以使洗涤后的接合体旋转并使用离心力将残留的水滴除去。

[0100] 此外，也可以使接合体倾斜。该倾斜是指在将存在于相对于重力方向垂直的平面上的任意的方向设定为水平方向时接合体的任1条以上的边的方向相对于该水平方向不平行的状态。此时，在将由水平方向和重力方向构成的角度设定为90度时，由水平方向和接合体的任1条以上的边的方向构成的角度进一步优选为10度以上且90度以下。该接合体的方向进一步优选为倾斜。通过像这样将接合体的方向设定为倾斜，附着于接合体上的水滴变得容易随着重力而脱落。作为该使其倾斜的方法，例如可列举出使接合体的对角线变得倾斜等。

[0101] 此外，也可以按照接合体的对角线相对于重力方向变得大致平行的方式竖立而使

其干燥。

[0102] 优选相对于像这样操作而一定程度干燥的接合体，送风干燥空气或氮气，将残留的水滴吹跑。送风空气、干燥空气、或氮气的方法有时也称为气刀。该气刀为鼓风的一种。

[0103] 为了使像这样操作而得到的接合体进一步可靠地干燥，也可以使10℃以上的温度、70％以下的湿度的风以20m/s以上且150m/s以下的风速与接合体接触。将像这样使风与接合体接触的干燥工序称为鼓风。此外该鼓风工序中的优选的风的温度为10℃以上且150℃以下，更优选15℃以上且低于100℃。若超过该温度，则有可能铜构件表面因热而氧化。此外，鼓风工序中的优选的湿度为5％以上且70％以下。若湿度大于70％，则有可能干燥工序所花费的时间变长。为了使湿度小于5％，有可能成本增加。风速优选为20m/s以上且150m/s以下。风速进一步优选为20m/s以上且100m/s以下。若风速过小，则干燥花费时间。此外，若风速过大，则有可能对铜板的搬送造成不良影响。在进行该干燥工序时，通过组合其他的干燥工序，能够缩短在采用利用温风的干燥工序时接触温风的干燥时间，抑制因温风的热而引起的导体部即铜板表面的氧化。因此，也可以将多个干燥工序组合。

[0104] 图1是例示出第一实施方式的陶瓷电路基板的制造方法的工序图。

[0105] 第一实施方式的制造方法具备：准备接合体的工序、第一铜蚀刻工序1-1、第一洗涤工序4-1、第一钎料蚀刻工序2-1、第一化学研磨工序3-1和完工的洗涤工序5。就接合体而言，陶瓷基板与铜构件接合。

[0106] 在第一铜蚀刻工序中，铜构件及铜合金层被蚀刻。在第一洗涤工序4-1中，经第一铜蚀刻工序处理的接合体被洗涤。在第一钎料蚀刻工序中，通过第一铜蚀刻工序而露出的活性金属反应层被蚀刻。在第一化学研磨工序中，在通过第一钎料蚀刻工序而露出的钎料层的端部析出的铜被除去。在完工的洗涤工序中，接合体(陶瓷电路基板)被洗涤。

[0107] 根据需要，也可以在第一钎料蚀刻工序与第一化学研磨工序之间进行洗涤工序及干燥工序中的1种以上。1种以上表示也可以进行干燥工序和洗涤工序这两者。

[0108] 图2是例示出第二实施方式的陶瓷电路基板的制造方法的工序图。第二实施方式的制造方法在完工的洗涤工序之前进行2次的洗涤工序，这点与第一实施方式不同。第二实施方式的制造方法具备：第一铜蚀刻工序1、第一洗涤工序4-1、第一钎料蚀刻工序2-1、第二洗涤工序4-2、第一化学研磨工序3-1和完工的洗涤工序5-1。在第一钎料蚀刻工序2-1之后和第一化学研磨工序3-1之后，分别设置了洗涤工序。通过分别进行洗涤工序，能够防止蚀刻液或化学研磨液残留于接合体上。此外，在洗涤工序后，根据需要进行干燥工序。

[0109] 图3是例示出第三实施方式的陶瓷电路基板的制造方法的工序图。第三实施方式的制造方法具备：第一铜蚀刻工序1、第一钎料蚀刻工序2-1、第一化学研磨工序3-1、第二钎料蚀刻工序2-2和第二化学研磨工序3-2。如图3中所示的那样，钎料蚀刻工序及化学研磨工序也可以反复进行。钎料蚀刻工序与化学研磨工序交替执行。也可以在钎料蚀刻工序与化学研磨工序之间执行洗涤工序。第三实施方式的制造方法在通过第一钎料蚀刻工序2-1及第一化学研磨工序3-1无法将钎料层充分除去的情况下是有效的。第二钎料蚀刻工序2-2中使用的钎料蚀刻液的成分可以与第一钎料蚀刻工序2-1中使用的钎料蚀刻液的成分相同，也可以不同。第二化学研磨工序3-2中使用的化学研磨液的成分可以与第一化学研磨工序3-1中使用的化学研磨液的成分相同，也可以不同。也可以在第二化学研磨工序3-2之后进一步进行钎料蚀刻工序及化学研磨工序。也可以在钎料蚀刻工序与化学研磨工序之间进行

洗涤工序及干燥工序中的1种以上。

[0110] 图4是例示出第四实施方式的陶瓷电路基板的制造方法的工序图。第四实施方式的制造方法与第三实施方式相比进一步具备完工的洗涤工序5-1及完工的干燥工序5-2。完工的洗涤工序5-1在最后的化学研磨工序之后进行。完工的干燥工序5-2在完工的洗涤工序5-1之后进行。

[0111] 图5是例示出第五实施方式的陶瓷电路基板的制造方法的工序图。第五实施方式的制造方法与第三实施方式相比进一步具备第二铜蚀刻工序1-2。第二铜蚀刻工序在第一化学研磨工序之后执行。如图5中所示的那样，也可以在第二铜蚀刻工序1-2之后进行第二钎料蚀刻工序2-2及第二化学研磨工序3-2。之后，也可以与图4中所示的例子同样地，进行完工的洗涤工序5-1及完工的干燥工序5-2。

[0112] 针对通过实施方式的制造方法而得到的陶瓷电路基板的其他工序没有特别限定。例如，可以在完工的洗涤工序之前设置涂布防锈剂的工序，也可以设置对所得到的电路基板实施镀覆处理的工序。此外，可以在赋予了图案形状的铜构件上直接搭载半导体器件而制成半导体装置，也可以介由软钎料层或银层而搭载半导体器件。此外所使用的防锈剂可以为苯并三唑系化合物等，也可以为非苯并三唑系。涂布防锈剂的工序的时机没有特别限定，但进一步优选在涂布防锈剂后设置完工的洗涤工序。

[0113] 图6(a)～图6(d)是例示出实施方式的陶瓷电路基板的制造工序的截面图。在图6(a)～图6(d)中，10为接合体，11为陶瓷基板，12为钎料层，13为铜板。钎料层12包含铜合金层12a和活性金属钎料层12b。活性金属钎料层12b位于陶瓷基板11与铜合金层12a之间。

[0114] 图6(a)例示出所准备的接合体。在陶瓷基板的一个面上，介由钎料层而接合有铜板。通过第一铜蚀刻工序，将铜板的一部分除去。如图6(b)中所示的那样，在对铜板赋予的图案形状彼此之间，活性金属钎料层变得裸露。需要说明的是，这里，通过蚀刻被截断成多个、赋予了电路形状的铜构件为了说明的方便也称为“铜板”。图6(c)是通过第一钎料蚀刻工序而变得裸露的活性金属钎料层的一部分被除去的状态。在钎料层12的端部，存在蚀刻液中的Cu析出的析出物12c。图6(d)表示第一化学研磨工序后的状态。通过第一化学研磨工序，钎料层端部的析出物12c被除去。在析出物被除去后，钎料层12中从铜板向侧方突出的部分为钎料突出部12d。

[0115] 例如，图6(c)及图6(d)中所示的状态的接合体的图案形状彼此被电绝缘，成为陶瓷电路基板。

[0116] 虽然未图示，但在第一钎料蚀刻工序后钎料层有可能残存的情况下，也可以如图3及图4中例示的那样，进行第二钎料蚀刻工序及第二化学研磨工序。根据需要，也可以在第二钎料蚀刻工序之后进行第三钎料蚀刻工序及第三化学研磨工序。此外，在图6中，示出了针对设置于陶瓷基板的表面的铜板及钎料层的蚀刻工序。在陶瓷基板的背面也介由钎料层而接合有铜板的情况下，可以根据需要对背面的铜板及钎料层也进行蚀刻工序。此外，通过连续地制造多个陶瓷电路基板，在钎料蚀刻液的浓度发生变化时，加注必要量的蚀刻液。关于化学研磨液也同样。

[0117] 作为钎料蚀刻液的浓度变化的标准，在过氧化氢的浓度从初期浓度降低10～20wt％时，加注减少部分的过氧化氢是有效的。使用过氧二硫酸铵的情况也同样。过氧化氢或过氧二硫酸铵作为活性金属钎料层成分的离子化或氧化剂发挥功能。通过发挥这些功

能，开始活性金属钎料层的蚀刻工序。由于过氧化氢或过氧二硫酸铵被消耗，因此它们的浓度的变化在蚀刻液组成中最显著。因此，优选确认它们的浓度变化而设定为补充的标准。此外，若过氧化氢或过氧二硫酸铵减少，则钎料蚀刻液的pH发生变化。测定钎料蚀刻液的pH而补充的方法也是有效的。

[0118] 钎料蚀刻液的消耗量根据被蚀刻的活性金属钎料层的面积而改变。在一次性对多块陶瓷电路基板进行蚀刻的情况下，设定为被蚀刻的活性金属钎料层的合计面积。优选一边确认钎料蚀刻液的成分量、pH一边进行补充的方法。需要说明的是，也可以采用一边将钎料蚀刻液全部更换一边进行钎料蚀刻工序的方式。

[0119] 此外，钎料层由于不含有Ag，因此与含有Ag的钎料层相比，能够延长蚀刻液的寿命。如上述那样，变得能够减少钎料蚀刻工序的次数或缩短处理时间等。由此，能够延长蚀刻液的寿命。作为一个例子，在进行3次含有Ag的钎料层的蚀刻工序的情况下，不含有Ag的钎料层的蚀刻工序为1次或2次就足够。由于处理次数减少，因此能够延长蚀刻液的寿命。

[0120] 此外，在钎料蚀刻工序的次数及处理时间相同的情况下，能够降低蚀刻液的浓度。相对于含有Ag的钎料层的蚀刻液，能够将蚀刻液浓度设定为40wt％以上且70wt％以下的范围内。作为一个例子，设定为使用含有30wt％的过氧化氢的钎料蚀刻液对含有Ag的钎料层进行蚀刻处理。在对不含有Ag的钎料层进行蚀刻时，可以在过氧化氢浓度为12wt％以上且21wt％以下的范围内进行处理。

[0121] 针对铜板及钎料层的铜合金层的第一铜蚀刻工序是将活性金属钎料层进行蚀刻加工之前的对接合体的加工。在第一铜蚀刻工序中，优选通过在铜板上涂布抗蚀剂后将铜板及铜合金层进行蚀刻加工，将这些构件加工成图案形状。通过涂布抗蚀剂，能够任意地改变图案形状及图案间的距离。

[0122] 优选在第一铜蚀刻工序之后，将除去抗蚀剂的接合体进行钎料蚀刻加工。通过除去抗蚀剂，能够防止抗蚀剂与钎料蚀刻液或化学研磨液反应而产生不良情况。若抗蚀剂发生反应，则有可能钎料蚀刻液的pH超过6。

[0123] 需要说明的是，作为pH稳定化剂，在使用HBF_4与螯合剂的组合的情况下，即使在残留抗蚀剂的状态下对钎料层进行蚀刻，也能够防止钎料蚀刻液的pH超过6。

[0124] 如果利用实施方式的陶瓷电路基板的制造方法，则能够将钎料蚀刻工序的次数设定为例如2次以下。此外，1次的钎料蚀刻工序的时间也能够设定为15分钟以下，因此对铜板的损伤也少。因此，即使除去抗蚀剂而进行钎料蚀刻工序，也能够将铜板的表面粗糙度Ra设定为0.2μm以上且1μm以下。若将铜板的表面粗糙度Ra设定为0.2μm以上且1μm以下，则铜板的与模塑树脂的密合性提高。在陶瓷电路基板上搭载有半导体器件的半导体装置通过树脂而模塑。为了提高铜板与树脂的密合强度，进行使铜板表面变得粗糙的工序。如果是实施方式的陶瓷电路基板的制造方法，则通过进行钎料蚀刻工序，能够控制铜板表面的表面粗糙度。因此，也可以不进行喷砂处理等特别地使铜板表面变得粗糙的工序。从这点出发，制造效率也提高。特别适于经树脂模塑的陶瓷电路基板的制造方法。

[0125] 如果是以上那样的陶瓷电路基板的制造方法，则能够将1次的钎料蚀刻工序的时间缩短至15分钟以下、进而7分钟以下。此外，即使图案间的距离变得窄至2mm以下、进而1.5mm以下，也能够制造陶瓷电路基板。此外，即使如上述那样图案间的距离变短，与使用含有银的钎料的情况相比，也能够抑制离子迁移的发生。这是由于与铜相比离子迁移的发生

在银中容易引起。此外，能够使钎料突出部的尺寸以10μm以上且200μm以下、进而10μm以上且100μm以下残留。即，能够控制图案间的距离和钎料突出部的尺寸，并且缩短钎料蚀刻工序的时间。此外，即使每1块陶瓷电路基板的钎料变得裸露的合计面积宽至2000mm^{2}以上，也能够成品率良好地制造陶瓷电路基板。

[0126] 此外，由于在钎料层中不含有Ag，因此即使是大型的陶瓷电路基板，也能够成品率良好地制造。所得到的陶瓷电路基板也可以根据需要进行分割而获取多个的工序。此外，也可以使用预先进行了划线加工的陶瓷基板来制造陶瓷电路基板。

[0127] (实施例1～5、比较例1)

[0128] 作为陶瓷基板，准备氮化硅基板(基板厚度为0.32mm、热导率为90W/m·K、三点弯曲强度为650MPa)、氮化铝基板(基板厚度为0.635mm、热导率为180W/m·K、三点弯曲强度为350MPa)。将氮化硅基板表示为“Si_3N_4”，将氮化铝表示为“AlN”。

[0129] 此外，准备厚度为0.3mm、0.5mm、0.8mm的3种铜板。将厚度为0.3mm的铜板表示为“铜板1”，将厚度为0.5mm的铜板表示为“铜板2”，将厚度为0.8mm的铜板表示为“铜板3”。

[0130] 陶瓷基板的纵横尺寸如表1中所示的那样。此外，铜板的纵横尺寸与陶瓷基板的纵横尺寸分别相同。

[0131] 表1

[0132]

	陶瓷基板		铜板	
	材质	纵(mm)×横(mm)	表铜板	背铜板
实施例1	Si_3N_4	250×200	铜板2	铜板2
实施例2	Si_3N_4	300×250	铜板3	铜板3
实施例3	Si_3N_4	350×250	铜板3	铜板3
实施例4	AlN	200×150	铜板1	铜板1
实施例5	AlN	250×200	铜板2	铜板2
比较例1	Si_3N_4	250×200	铜板3	铜板3

[0133] 接着，使用表2中所示的活性金属钎料，进行加热接合工序而制造接合体。实施例中使用不含有Ag的钎料，比较例中使用含有Ag的钎料。

[0134] 表2

[0135]

	钎料层	
	钎料成分（质量%）	钎料层的厚度(μm)
实施例1	Cu(71.8)-Sn(23)-TiH_2(5)-C(0.2)	30
实施例2	Cu(66)-Sn(24)-TiH_2(10)	40
实施例3	Cu(71.7)-Sn(20)-TiH_2(8)-C(0.3)	15
实施例4	Cu(78)-Sn(18.5)-TiH_2(3)-C(0.5)	30
实施例5	Cu(68)-Sn(21)-TiH_2(11)	20
比较例1	Ag(59)-Cu(25)-Sn(13)-TiH_2(3)	30

[0136] 相对于实施例及比较例的接合体，在表面侧的铜板上涂布抗蚀剂之后，进行蚀刻加工而将铜板加工成图案形状。对于铜板及铜合金层的蚀刻，使用了氯化铁水溶液。关于铜

板图案，分别设置图案间距离为1.5mm的部位和2.0mm的部位。通过及铜合金层的蚀刻加工，制作钎料层变得裸露的接合体。作为变得裸露的钎料层的面积，将每1块接合体的合计面积(mm^2)示于表3中。

[0137] 表3

[0138]

	变得裸露的钎料层的合计面积 (mm^2)
实施例1	2500
实施例2	3000
实施例3	4500
实施例4	2000
实施例5	2500
比较例1	2500

[0139] 接着，准备表4中所示的钎料蚀刻液和表5中所示的化学研磨液。关于钎料蚀刻液，示出将过氧化氢(H_2O_2)、氟化铵(NH_4F)、及pH稳定化剂的质量的合计设定为100wt％时的质量比。按照分别成为表3中所示的质量比的方式以水溶液混合。对于pH稳定化剂，使用了氟硼酸(HBF_4)。此外，示出相对于含过氧化氢(H_2O_2)的水溶液、含氟化铵(NH_4F)的水溶液、含pH稳定化剂的水溶液的合计1L混合的纯水的量(L:升)。此外，示出钎料蚀刻液的pH。

[0140] 表5中示出了所使用的化学研磨液和其含量(wt％)。表5的柠檬酸为螯合剂的一种，为三羧酸。

[0141] 表4

[0142]

	钎料蚀刻液				
	H_2O_2 (wt%)	NH_4F (wt%)	HBF_4 (wt%)	纯水(L)	pH
钎料蚀刻液1	30	34	36	1.0	5.3
钎料蚀刻液2	25	40	35	0.8	5.6
钎料蚀刻液3	35	35	30	1.7	5.0
钎料蚀刻液4	65	20	15	1.2	4.9

[0143] 表5

[0144]

	化学研磨液(wt%)	
化学研磨液1	H_2O_2(9wt%)+硫酸(2wt%)	纯水
化学研磨液2	盐酸(5wt%)	纯水
化学研磨液3	$Na_2S_2O_3$(20wt%)+ 柠檬酸 (0.1wt%)	纯水

[0145] 将实施例及比较例的接合体、钎料蚀刻液1～4、及化学研磨液1～3组合，进行了表6中所示的陶瓷电路基板的制造方法。在各个例子中，将在铜板的图案形状间钎料层变得裸露的部位除去。此外，在钎料蚀刻工序之后及化学研磨工序之后，进行5分钟利用纯水的洗

涤工序。

[0146] 钎料蚀刻工序将一边施加“超声波”一边进行的情况表示为“×超声波”。此外，超声波的频率设定为10～100kHz的范围内。此外，一边将钎料蚀刻液加温至30～60℃一边进行蚀刻工序。

[0147] 表6

[0148]

	钎料蚀刻工序（第1次）	化学研磨工序（第1次）	钎料蚀刻工序（第2次）	化学研磨工序（第2次）
实施例1	钎料蚀刻液 1×3分钟×超声波	化学研磨液 1×30秒	钎料蚀刻液 1×3分钟×超声波	化学研磨液 1×1分钟
实施例2	钎料蚀刻液 2×2分钟	化学研磨液 2×1分钟	-	-
实施例3	钎料蚀刻液 3×3分钟×超声波	化学研磨液 1×1分钟	钎料蚀刻液 3×2分钟×超声波	化学研磨液 1×3分钟
实施例4	钎料蚀刻液 4×3分钟×超声波	化学研磨液 3×2分钟	-	-
实施例5	钎料蚀刻液 2×4分钟×超声波	化学研磨液 1×2分钟	-	-
比较例1	钎料蚀刻液 1×5分钟×超声波	化学研磨液 1×1分钟	钎料蚀刻液 1×5分钟×超声波	化学研磨液 1×1分钟

[0149] 每1次对30块接合体实施钎料蚀刻工序。对于所得到的接合体，调查钎料突出部的残存量。求出在铜板的图案形状间从铜板端部的钎料突出部的长度落入20μm以上且60μm以下的范围的区域的比例。

[0150] 图7是例示出陶瓷电路基板的一部分的平面图，是用于说明上述区域的比例的算出方法的示意图。图7中，示出了通过铜蚀刻工序而截断的铜板13-1及13-2。在铜板13-1与铜板13-2之间，形成有槽T。在俯视的情况下，在铜板13-1与铜板13-2之间，见到钎料突出部12d-1及12d-2。在将图案形状彼此连结的第1方向D1上，测定从铜板13-1的侧面至钎料突出部12d-1前端为止的长度作为钎料突出部的长度L1。此外，在第1方向D1上，测定从铜板13-2的侧面至钎料突出部12d-2前端为止的长度作为钎料突出部的长度L2。测定沿着槽T的第2方向D2上的图案形状间的长度L3。第2方向D2与第1方向D1正交。第1方向D1及第2方向D2与面内方向平行。在钎料突出部12d-1及12d-2各自中，确定长度L1及L2这两者在20μm以上且60μm以下的范围W1内的区域。测定所确定的区域的第2方向D2的长度L4。将铜板的图案形状间的长度L3设定为100，算出长度L1及L2这两者落入范围W1内的比例(L4/L3)。此外，还进行铜板的表面粗糙度Ra(μm)的测定。将其结果示于表7中。

[0151] 表7

[0152]

	区域的比例(%)	铜板的表面粗糙度Ra(μm)
实施例1	100	0.6

实施例2	94	0.5
实施例3	100	0.4
实施例4	99	0.4
实施例5	98	0.7
比较例1	85	0.6

[0153] 如由表获知的那样，如果利用实施例的陶瓷电路基板的制造方法，则能够控制钎料突出部的尺寸。因此，即使是大型的陶瓷电路基板，也能够成品率良好地进行制造。此外，就比较例1而言由于钎料层含有Ag，因此在陶瓷电路基板大型化时，成品率降低。根据实施例，由于减少蚀刻工序的次数，因此蚀刻液的寿命也延长。

[0154] (实施例6～7)

[0155] 准备表8中所示的钎料蚀刻液5、6。钎料蚀刻液5的浓度为钎料蚀刻液1的浓度的约一半。钎料蚀刻液6的浓度为钎料蚀刻液2的浓度的约一半。

[0156] 表8

[0157]

	钎料蚀刻液				
	H_2O_2 (wt%)	NH_4F (wt%)	HBF_4 (wt%)	纯水(L)	pH
钎料蚀刻液5	15	18	16	1．0	5.2
钎料蚀刻液6	10	22	18	0．8	5.4

[0158] 以与比较例1同样的条件进行钎料蚀刻工序。以将比较例1的钎料蚀刻液1替换成钎料蚀刻液5的例子作为实施例6。以将比较例1的钎料蚀刻液1替换成钎料蚀刻液6的例子作为实施例7。与比较例1同样地调查钎料突出部的残存量、及铜板表面的表面粗糙度。将其结果示于表9中。

[0159] 表9

[0160]

	区域的比例(%)	铜板的表面粗糙度Ra(μm)
实施例6	94	0.6
实施例7	90	0.6

[0161] 如由表9获知的那样，实施例即使降低钎料蚀刻液的浓度，与比较例相比也得到良好的结果。获知通过为不含有Ag的钎料，即使降低钎料蚀刻液的浓度也可得到良好的结果。从这点也获知能够延长钎料蚀刻液的寿命。

[0162] 此外为了调查完工的洗涤工序的效果，对各种残渣量进行调查。该测定方法通过后述的使用XPS的方法来进行。

[0163] 将各实施例中的洗涤方法、流量及干燥工序示于表10中。表中记载的“无”表示未进行该工序。此外，洗涤工序中的“IPA”表示使用异丙醇进行洗涤。“碱”表示使用pH为10以上的碱性溶液进行洗涤。此外，关于洗涤方法，记载了流量(L/分钟/cm^2)的数字的情况表示使用了喷嘴。“浸渍”的记载表示将接合体浸渍于洗涤槽中。“无”表示未进行洗涤工序。

[0164] 接着对干燥工序进行说明。干燥工序中的自然干燥是不特别将附着于表面的水滴除去等而将接合体静置的方法。倾斜是通过将接合体倾斜放置来减少水滴的附着量的方

法。“丙酮”表示使用了丙酮。“鼓风”表示使用了鼓风。

[0165] 表10

[0166]

	抗蚀剂除去后的洗涤工序的流量（L/分钟/cm^2）			各蚀刻或化学研磨工序后的干燥工序的方法		
	铜板蚀刻工序后	钎料蚀刻工序后	完工的洗涤工序时	铜板蚀刻工序后	钎料蚀刻工序后	完工的洗涤工序后
实施例 1	0.1	无	0.01	自然干燥	无	鼓风
实施例 2	0.01	IPA	0.08	倾斜	鼓风	鼓风
实施例 3	0.02	浸渍	0.1	丙酮	自然干燥	鼓风
实施例 4	浸渍	浸渍	碱	鼓风	无	自然干燥
实施例 5	无	无	0.03	无	无	鼓风
实施例 6	0.04	0.05	0.05	鼓风	倾斜	鼓风
实施例 7	浸渍	浸渍	浸渍	鼓风	自然干燥	鼓风
比较例 1	无	无	浸渍	无	无	自然干燥

[0167] 调查表10中所示的洗涤方法与残渣的相关及洗涤方法与各溶液的耐久性的相关。将其结果示于表11中。蚀刻液的更换在过氧化氢的浓度由初期浓度降低10～20wt％时进行。在表11中，在将铜构件表面中的氮、氧、碳及铜的量设定为100原子％时，将氮、氧、及碳分别为30原子％以下的情况记载为“○”。将氮、氧、及碳分别超过30原子％的情况记载为“×”。对于表面中的原子量的测定，使用了XPS分析。作为XPS分析装置，使用了SSI公司X探针。在XPS分析中，使用AlKα射线(hν＝1486.6eV)，X射线的光斑直径设定为直径1mm。此外，耐久性是蚀刻液的耐久性。将至蚀刻速度降低20％为止的使用次数表示为耐久性。

[0168] 表11

[0169]

	铜板表面			各液的耐久性	
	碳量 (at%)	氧量 (at%)	氮量 (at%)	钎料蚀刻液	化学研磨液
实施例1	○	○	○	8	6
实施例2	○	○	○	10	10
实施例3	○	○	○	5	7
实施例4	○	○	○	7	4
实施例5	○	○	○	3	3
实施例6	○	○	○	6	5
实施例7	○	×	×	5	6
比较例1	×	×	×	2	2

[0170] 如由表10及表11获知的那样，完工的洗涤方法与残渣量存在相关，如果是浸渍以外的洗涤方法，则能够减少残渣。

[0171] 因此，通过进行完工的洗涤工序，变得能够提供残渣少的基板。由此，表示能够提供例如在安装半导体器件等时由各种残渣产生的不良影响少的好用的基板。此外由表10获知，通过在各蚀刻工序或化学研磨工序中在该工序彼此之间具有洗涤工序或干燥工序，能够进一步降低下一工序的蚀刻液的更换频率。

[0172] 以上，对本发明的几个实施方式进行了例示，但这些实施方式是作为例子而提出的，并不意图限定发明的范围。这些新颖的实施方式可以以其他的各种方式来实施，在不脱离发明的主旨的范围内，可以进行各种省略、置换、变更等。这些实施方式、其变形例包含于发明的范围、主旨中，同时包含于权利要求书中记载的发明和其同等的范围内。此外，上述的各实施方式可以相互组合而实施。

[0173] 符号的说明

[0174] 1-1、1-2…铜蚀刻工序

[0175] 2-1、2-2…钎料蚀刻工序

[0176] 3-1、3-2…化学研磨工序

[0177] 4-1、4-2…洗涤工序

[0178] 5-1…完工的洗涤工序

[0179] 5-2…完工的干燥工序

[0180] 10…陶瓷电路基板

[0181] 11…陶瓷基板

[0182] 12…钎料层

[0183] 12a…铜合金层

[0184] 12b…活性金属钎料层

[0185] 12c…铜析出物

[0186] 12d…钎料突出部

[0187] 13、13-1、13-2…铜板

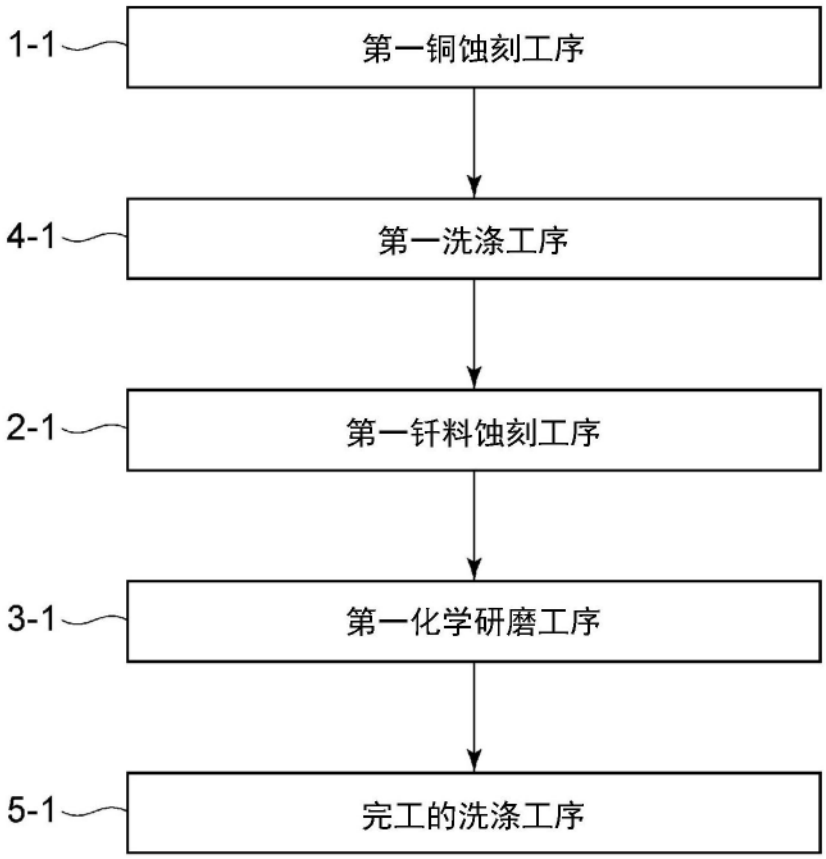


图1

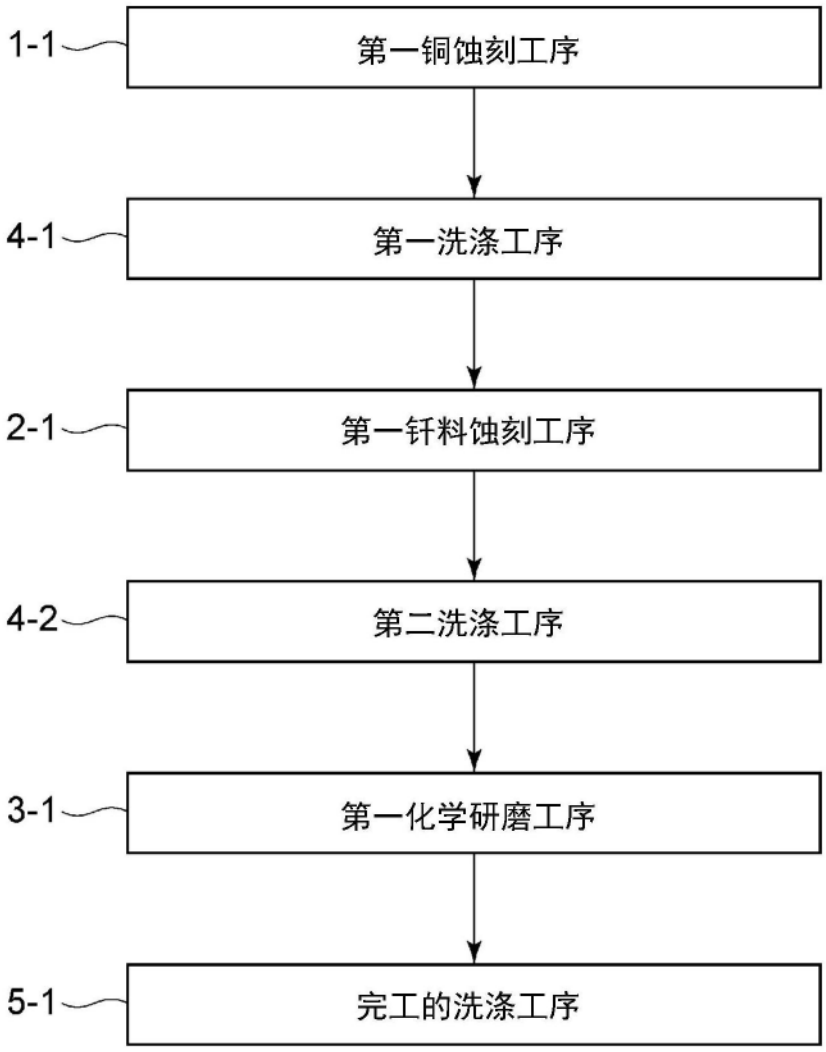

1-1
第一铜蚀刻工序
4-1
第一洗涤工序
2-1
第一钎料蚀刻工序
4-2
第二洗涤工序
3-1
第一化学研磨工序
5-1
完工的洗涤工序

图2

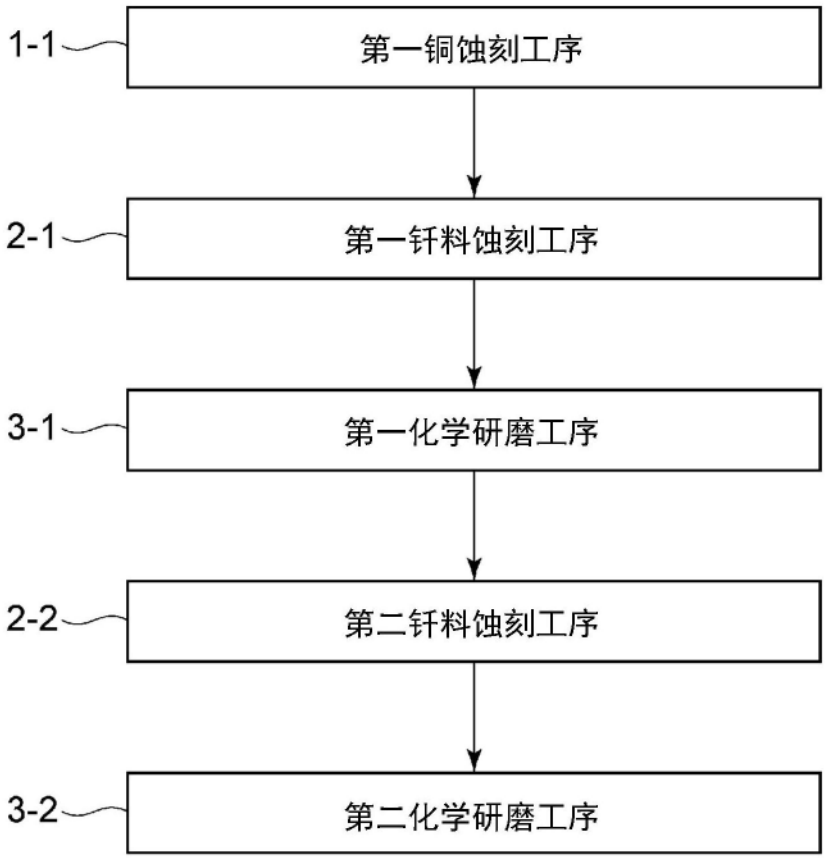


图3

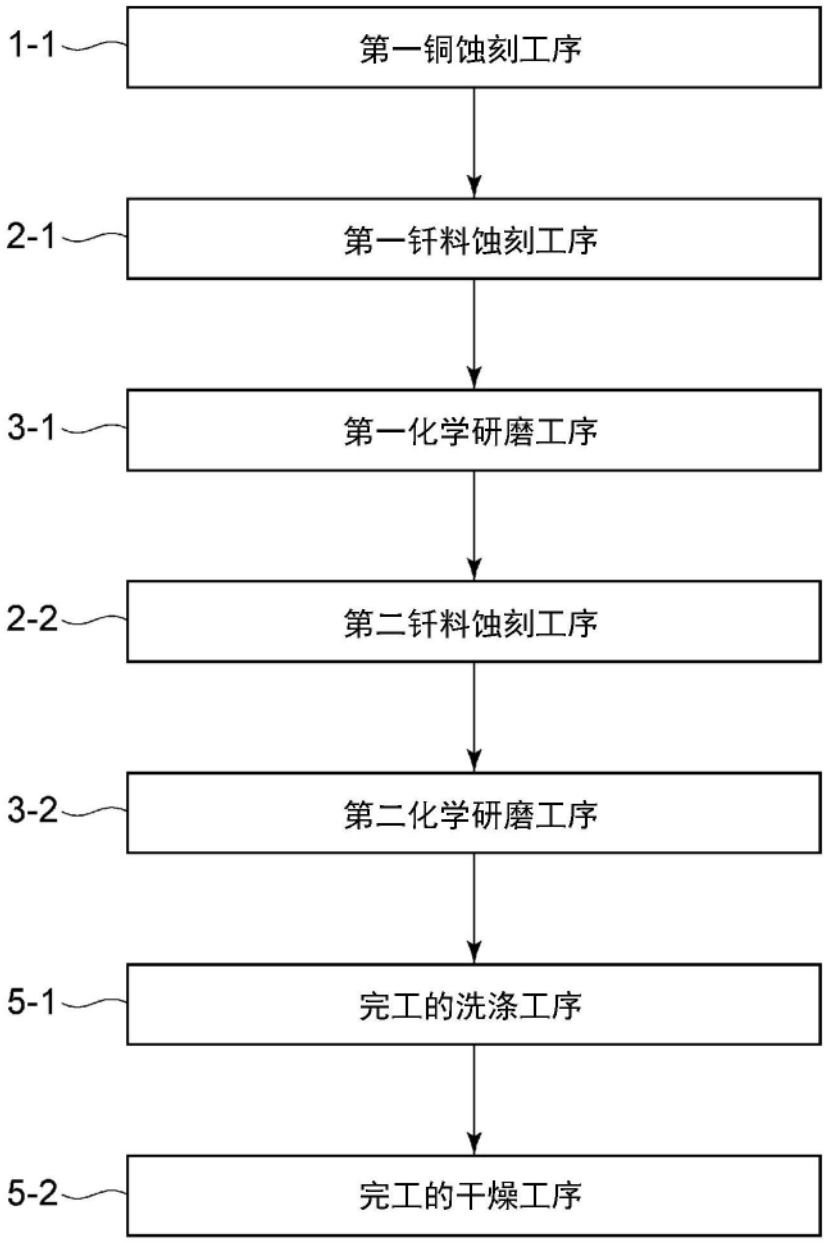

1-1
第一铜蚀刻工序
2-1
第一钎料蚀刻工序
3-1
第一化学研磨工序
2-2
第二钎料蚀刻工序
3-2
第二化学研磨工序
5-1
完工的洗涤工序
5-2
完工的干燥工序

图4

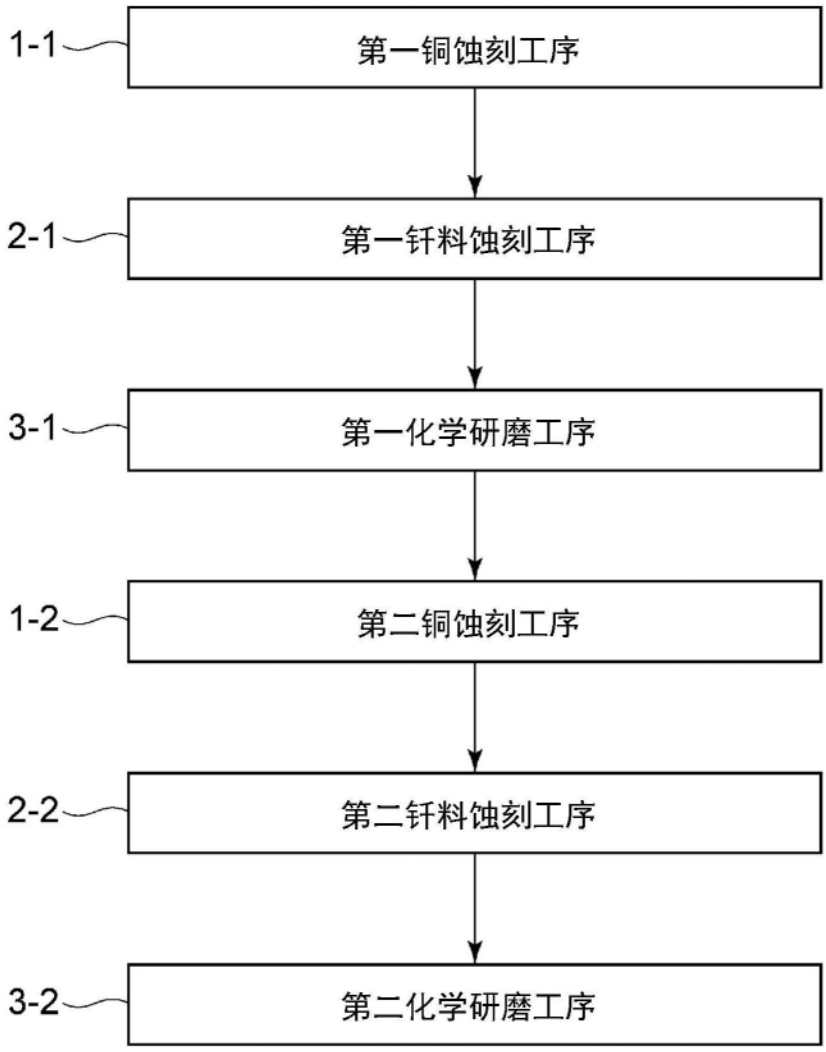

1-1
第一铜蚀刻工序
2-1
第一钌料蚀刻工序
3-1
第一化学研磨工序
1-2
第二铜蚀刻工序
2-2
第二钌料蚀刻工序
3-2
第二化学研磨工序

图5

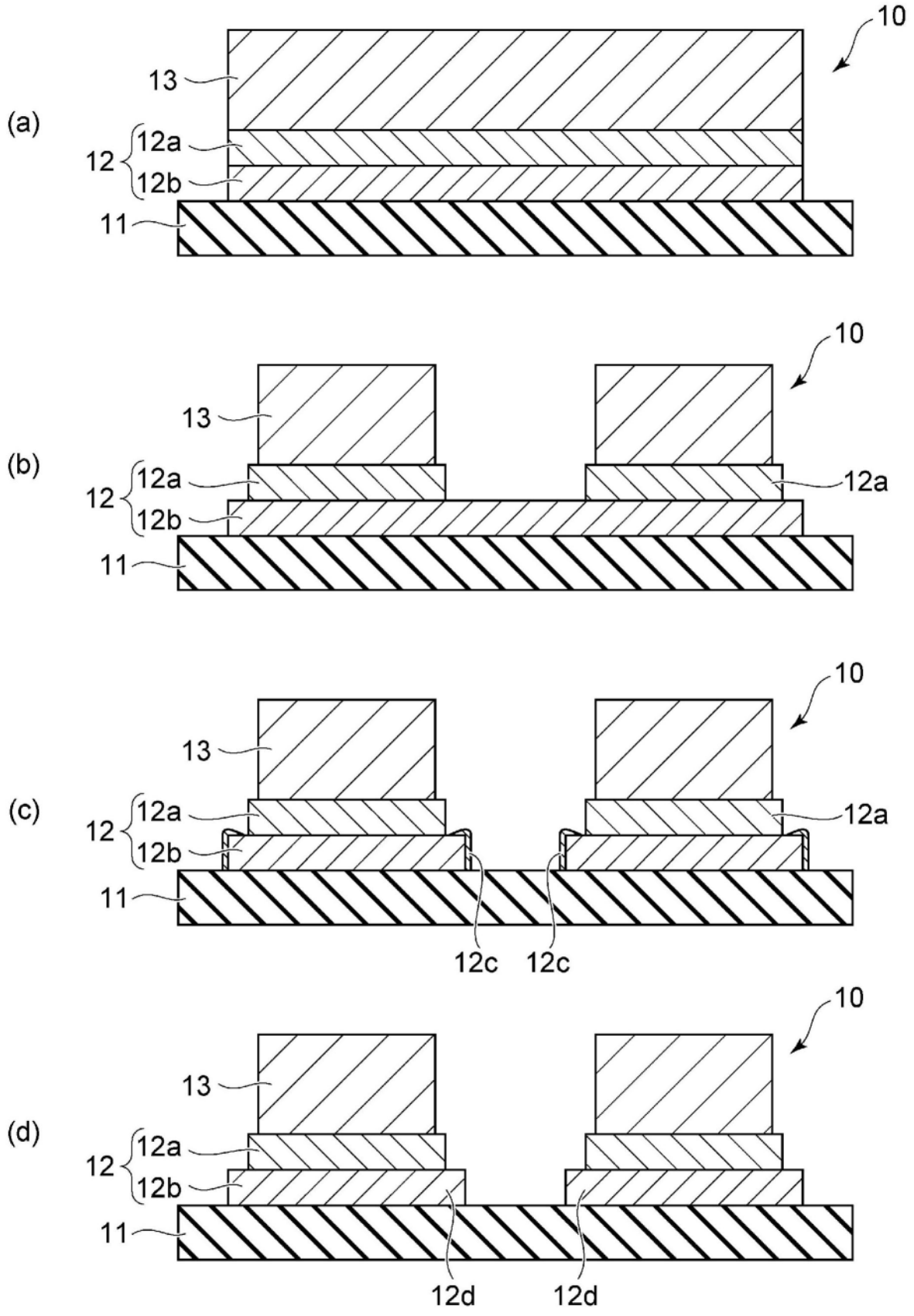

(a)
10
13
12
12a
12b
11
(b)
10
13
12
12a
12b
12a
11
(c)
10
13
12
12a
12b
12a
11
12c
12c
(d)
10
13
12
12a
12b
11
12d
12d

图6

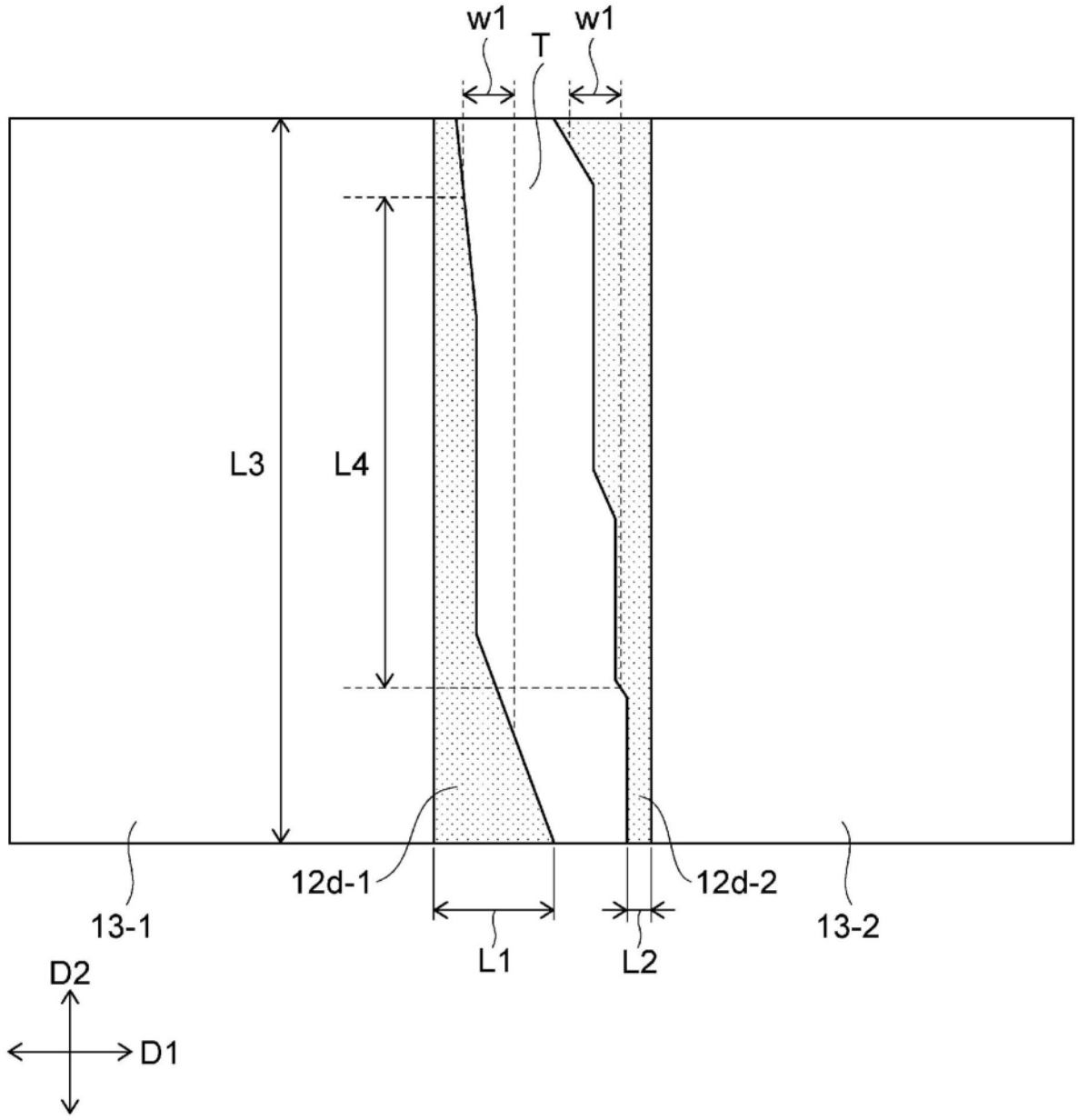


图7