



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.?: C 23 F 1/02  
C 09 K 13/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



**12) PATENTSCHRIFT A5**

11

**616 708**

21) Gesuchsnummer: 11275/75

22) Anmeldungsdatum: 01.09.1975

30) Priorität(en): 03.09.1974 NL 7411645

24) Patent erteilt: 15.04.1980

45) Patentschrift  
veröffentlicht: 15.04.1980

73) Inhaber:  
N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven  
(NL)

72) Erfinder:  
Gijsbertus Gerlach, Eindhoven (NL)  
John Joseph Kelly, Eindhoven (NL)

74) Vertreter:  
Bovard & Cie., Bern

**54) Aetzflüssigkeit für Aluminium oder Aluminiumlegierungen.**

57) Die Aetzflüssigkeit besteht aus einer Lösung von Alkalicarbonat und/oder Alkalihydroxid, Ferricyanid und Phosphat oder Phosphit. Das Carbonat ist in einer Menge zwischen 0,1 bis 2 Mol/l und das Ferricyanid in einer Menge zwischen 5 g/l und Sättigung vorhanden. Das Molverhältnis Hydroxid/Ferricyanid ist kleiner oder gleich 1. Der pH-Wert der Lösung beträgt mindestens 11,5. Das Aetzmittel ergibt einwandfreie Randschärfen.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Flüssigkeit zum selektiven Ätzen mit einer einwandfreien Randschärfe von Aluminium und Legierungen, deren Hauptbestandteil Aluminium ist, die aus einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von mindestens 11,5 aus einem Alkalicarbonat in einer Menge zwischen 0,1 und 2 Mol/l und/oder einem Alkalihydroxid und einem löslichen Ferricyanid in einer Menge zwischen 5 g/l und Sättigung besteht, wobei das Molverhältnis Hydroxid/Ferricyanid kleiner als oder gleich 1 ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung ausserdem ein lösliches Salz einer von 3- oder 5-wertigem Phosphoroxid abgeleiteten Säure enthält.

2. Erzeugnisse, die durch selektives Ätzen von Aluminium und Legierungen, deren Hauptbestandteil Aluminium ist, mittels der Ätzflüssigkeit nach Anspruch 1 mit einer einwandfreien Randschärfe hergestellt werden.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Flüssigkeit zum selektiven Ätzen mit einer einwandfreien Randschärfe von Aluminium und Legierungen, deren Hauptbestandteil Aluminium ist, die aus einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von mindestens 11,5 aus einem Alkalicarbonat in einer Menge zwischen 0,1 und 2 Mol/l und/oder einem Alkalihydroxid und einem löslichen Ferricyanid in einer Menge von zwischen 5 g/l und Sättigung besteht, wobei das Molverhältnis Hydroxid/Ferricyanid kleiner als oder gleich 1 ist.

Aluminium wird in der Halbleiterindustrie, namentlich in der sogenannten Dünnschichttechnik, vielfach verwendet, wobei sehr feine Muster durch Photoätztechniken hergestellt werden. Eine andere Anwendung ist als Elektrode in gewissen Typen von Wiedergabepaneeelen. Diese Elektroden weisen eine komplizierte Form auf und werden vorzugsweise ebenfalls mittels der Photoätztechnik hergestellt.

Aus der USA-Patentschrift 3 532 569 ist eine Ätzflüssigkeit bekannt, die aus einer wässrigen Lösung besteht, die mindestens 5 g/l bis zur Sättigung an einem Alkalimetall- oder Ammoniumferricyanid und 1/20 bis 2 Mol/l an Alkalimetallhydroxid für jedes Mol/l des genannten Ferricyanides enthält und die insbesondere zur selektiven Ätzung aufgedampfter Aluminiumschichten empfohlen wird. Von den bereits bekannten Ätzflüssigkeiten für Aluminium, wie der aus der USA-Patentschrift 3 281 293 bekannten Flüssigkeit, die  $\text{FeCl}_3$  und Persulfat enthält, unterscheidet sich dieses Ätzmittel durch die viel grössere Auflösung und die viel geringere Unterätzung, die bei ihrer Anwendung erreicht werden.

Es wurde gefunden, dass für Gegenstände grösserer Dicke, wie Federn oder Elektroden mit einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  und mehr, diese Ätzflüssigkeit keine befriedigenden Ergebnisse in bezug auf die Randschärfe der mit ihr erhaltenen Erzeugnisse lieferte. Auch ergaben sich Schwierigkeiten bei bimetalischen Systemen, bei denen feine Muster in Aluminiumfilz geätzt werden müssen, die teilweise mit einem edleren Metall überzogen sind. Konfigurationen dieser Art werden in der Dünnschichttechnik angewendet. Durch die galvanische Wirkung infolge des metallischen Kontakts wird mit den bekannten Bädern eine verstärkte Unterätzung in bezug auf eine Dünnschichttechnik erhalten, bei der der Überzug aus einem organischen Photolack besteht.

Die Erfindung bezweckt, ein Ätzmittel zu schaffen, das für Gegenstände grösserer Dicke eine einwandfreie Randschärfe liefert und für dünnere Schichten in bimetalischen Systemen eine viel geringere Unterätzung aufweist.

Die Ätzflüssigkeit aus einer wässrigen Lösung mit einem

pH-Wert von mindestens 11,5 eines Alkalicarbonats in einer Menge zwischen 0,1 und 2 Mol/l und/oder eines Alkalihydroxids und eines löslichen Ferricyanids in einer Menge zwischen 5 g/l und Sättigung, wobei das Molverhältnis Hydroxid/Ferricyanid kleiner als oder gleich 1 ist, ist nach der Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung ausserdem ein lösliches Salz einer von 3- oder 5-wertigem Phosphoroxid abgeleiteten Säure enthält.

Die mit diesem Bad erzielten Ergebnisse sind im Vergleich zu den mit dem bekannten Bad erzielten Ergebnissen viel günstiger, wie aus den vergleichenden Daten in den nun folgenden Ausführungsbeispielen hervorgehen würde.

1. Eine Aluminiumfolie mit einer Dicke von 200  $\mu\text{m}$  wird mit einem Photolack, wie Kodak KPR2, überzogen, hinter einem Negativ mit einem gewünschten Muster belichtet und entwickelt. Dann wird die Folie in einer Sprühätzmaschine mit einer auf 56°C erhitzten Ätzflüssigkeit der nachstehenden Zusammensetzung pro Liter geätzt:

25 g NaOH  
30 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
330 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

Diese Flüssigkeit ätzt mit einer Geschwindigkeit von 8  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Vergleichsweise wird eine identische Folie auf gleiche Weise bearbeitet, jedoch mit einer Ätzflüssigkeit mit folgender Zusammensetzung pro Liter:

25 g NaOH  
330 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

Die beiliegende Zeichnung zeigt zwei Mikrophotos mit einer Vergrösserung von 50. Fig. 1 stellt das Ergebnis mit der zuerst genannten Ätzflüssigkeit nach der Erfindung und Fig. 2 das Ergebnis mit dem zuletzt genannten bekannten Bad dar. Der Randschärfenunterschied ist besonders deutlich.

2. Auf einer Glasplatte wird durch Aufdampfen eine 0,4  $\mu\text{m}$  dicke Aluminiumschicht, darauf eine 0,1  $\mu\text{m}$  dicke Platinschicht und dann eine lichtempfindliche Galvanisierungsreservierungsschicht, wie «Aycoat positive resist» abgelagert. Durch Belichtung hinter einer Vorlage und Entwicklung wird die Reservierungsschicht ausserhalb des gewünschten Musters erhalten. Die Glasplatte wird nun gemäss diesem Muster mit einer Goldschicht mit einer Dicke von 1,0  $\mu\text{m}$  mittels eines üblichen galvanischen Vergoldungsbades verstärkt. Anschliessend wird die Reservierungsschicht und dann die freiliegende dünne Pt-Schicht durch sogenanntes «Sputterätzen» entfernt. Die nun freigelegte Aluminiumschicht wird unter Rühren der Flüssigkeit mit einer auf 24°C gehaltenen Ätzflüssigkeit weggeätzt, die die nachstehende Zusammensetzung pro Liter aufweist:

150 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
70 g  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$   
32 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

Die Ätzgeschwindigkeit dieser Flüssigkeit ist 0,2  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Eine identische Platte wird auf gleiche Weise bearbeitet, wobei jedoch das Aluminium mit dem obenstehenden Bad ohne Phosphat unter Zusatz von NaOH bis zu pH = 12 weggeätzt wird. Die Unterätzung betrug im ersteren Falle etwa 0,5  $\mu\text{m}$  und im letzteren Falle nicht weniger als 8,5  $\mu\text{m}$ .

Vergleichbare Ergebnisse werden erzielt, wenn das Orthophosphat durch Metaphosphat, durch Polyphosphat, durch Pyrophosphat oder durch Phosphit ersetzt wird.

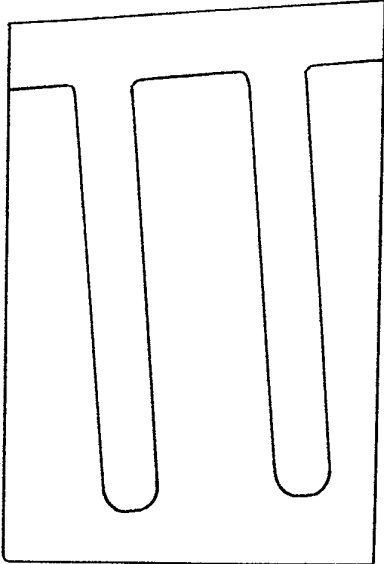


Fig.1

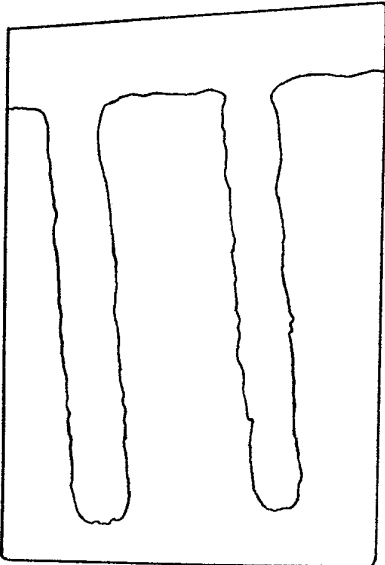


Fig.2