



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103510089 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201310217858.9

H05K 3/06(2006.01)

(22)申请日 2013.06.03

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103510089 A

CN 1889812 A,2007.01.03,说明书第3-5
页.

(43)申请公布日 2014.01.15

CN 1889812 A,2007.01.03,说明书第3-5
页.

(30)优先权数据

2012-147081 2012.06.29 JP

CN 1520469 A,2004.08.11,权利要求1-3,
说明书第1-4页.

2013-055307 2013.03.18 JP

CN 1177954 C,2004.12.01,说明书第2-9
页.

(73)专利权人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都

CN 101487122 A,2009.07.22,说明书第2-9
页.

(72)发明人 高桥健一 池田和彦

JP 特开2000-282265 A,2000.10.10,全文.

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

审查员 漆海清

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

G23F 1/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

蚀刻用液体组合物和使用其的多层印刷电
路板的制造方法

(57)摘要

本发明提供蚀刻用液体组合物和使用其的多层印刷电路板的制造方法,所述蚀刻用液体组合物效率良好地去除作为制造多层印刷电路板的半加成法中的晶种层的化学铜镀层,同时一并
进行布线表面的致密粗化处理。本发明的多层印刷电路板的制造中使用的蚀刻用液体组合物包含0.2~5质量%的过氧化氢、0.5~8质量%的硫酸、0.3~3ppm的卤素离子和0.003~0.3质量%的四唑类。

1. 一种蚀刻用液体组合物, 其为多层印刷电路板的制造中使用的蚀刻用液体组合物, 其包含

0.2~5质量%的过氧化氢、

0.5~8质量%的硫酸、

0.3~3ppm的氯离子、和

0.003~0.3质量%的四唑类,

并且能够以化学铜镀层的溶解速度与电解铜镀层的溶解速度之比为3以上进行蚀刻处理。

2. 根据权利要求1所述的蚀刻用液体组合物, 其中, 所述四唑类为选自由1H-四唑、1-甲基四唑、5-甲基四唑、1,5-二甲基四唑和1,5-二乙基四唑组成的组中的一种以上。

3. 一种多层印刷电路板的制造方法, 其为包括对在基板上实施的化学铜镀层和电解铜镀层进行蚀刻处理而形成铜布线的方法,

使用包含0.2~5质量%的过氧化氢、0.5~8质量%的硫酸、0.3~3ppm的氯离子和0.003~0.3质量%的四唑类的蚀刻用液体组合物, 以所述化学铜镀层的溶解速度与所述电解铜镀层的溶解速度之比为3以上进行蚀刻处理。

4. 根据权利要求3所述的多层印刷电路板的制造方法, 其中, 在半加成法中, 将所述化学铜镀层去除, 同时使所述电解铜镀层粗化, 形成所述铜布线。

5. 根据权利要求3或4所述的多层印刷电路板的制造方法, 其中, 进行蚀刻处理, 使得所述铜布线的比表面积为1.2~2,

其中, 铜布线的比表面积是铜布线的每1 μm 长 \times 1 μm 宽的单位区域的表面积, 铜布线的比表面积是用扫描隧道显微镜观测所述铜布线的表面时得到的值。

6. 根据权利要求3或4所述的多层印刷电路板的制造方法, 其中, 所述四唑类为选自由1H-四唑、1-甲基四唑、5-甲基四唑、1,5-二甲基四唑和1,5-二乙基四唑组成的组中的一种以上。

蚀刻用液体组合物和使用其的多层印刷电路板的制造方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请是基于日本专利申请2012-147081主张巴黎公约的优先权的申请。因此,本申请包含全部该日本专利申请中公开的事项。

技术领域

[0003] 本发明涉及蚀刻用液体组合物和使用其的多层印刷电路板的制造方法,更详细而言,涉及用于电气、电子设备等的多层印刷电路板的制造中使用的蚀刻用液体组合物、和包括对在基板上实施的化学铜镀层和电解铜镀层进行蚀刻处理而形成铜布线的多层印刷电路板的制造方法。

背景技术

[0004] 伴随近年来的电子设备的小型化、轻量化、高度功能化,印刷电路板强烈要求铜布线的微细化和多层化。

[0005] 作为形成微细布线的制造方法之一,有半加成法。该布线形成法在绝缘材料上形成被称为晶种层的金属层(作为金属层,通常使用化学铜镀层),在其表面形成抗镀层,然后进行曝光、显影,形成抗蚀图案。然后,施行电解镀铜,剥离抗蚀剂,蚀刻去除晶种层,形成铜布线。

[0006] 进而,为了多层化而在通过上述记载形成的铜布线上层叠层间绝缘材料,与上述记载同样地形成布线。最外层的布线的情况下,为了保护除外部连接端子以外的铜布线而在铜布线上涂布阻焊剂、被称为覆盖层的树脂。

[0007] 为了使铜布线与层间绝缘材料、阻焊剂等树脂的密合性良好,通过抛光研磨、磨砂研磨等机械处理、粗化剂等化学研磨处理使铜表面粗化。

[0008] 一直以来,作为半加成法中的晶种层的化学铜镀层的蚀刻去除处理(通常被称为闪蚀(flash etching)处理)和用于多层化的铜布线表面粗化处理分别通过各自的工序(化学试剂)进行。

[0009] 作为化学铜镀层的蚀刻用液体组合物,公开了:含有过氧化氢、硫酸、唑类、溴离子的蚀刻用液体组合物(日本特开2006-13340号公报,专利文献1);以包含硫酸、过氧化氢、苯并三唑衍生物为特征的蚀刻剂(日本特开2009-149971号公报,专利文献2);以包含过氧化氢、硫酸作为主成分且包含唑类作为添加剂为特征的蚀刻用液体组合物(日本特开2006-9122号公报,专利文献3)等。现有的化学铜镀层的蚀刻用液体组合物由于无法使布线表面粗化,与层间绝缘材料等树脂的密合性不良,因而无法同时进行化学铜镀层的去除和布线粗化处理。

[0010] 另外,作为铜布线粗化剂,公开了:含有含氧酸(oxo acid)、过氧化物、唑类、50mg/L以下的卤化物的蚀刻用液体组合物(日本特开2000-64067号公报,专利文献4);包含硫酸、过氧化氢、苯基四唑类和硝基苯并三唑类、氯离子的蚀刻用液体组合物(日本特开2009-191357号公报,专利文献5);含有硫酸、过氧化氢、苯基四唑、氯离子源的微蚀刻剂(日本特

开2002-47583号公报,专利文献6);含有硫酸、过氧化氢、5-氨基四唑、除5-氨基四唑以外的四唑化合物、磷酸系整合剂的表面粗化剂(日本特开2009-19270号公报,专利文献7);含有硫酸、过氧化物、四唑化合物、电位高于铜的金属离子的微蚀刻用液体组合物(日本特开2004-3020号公报,专利文献8);含有过氧化氢、硫酸、苯并三唑类、氯离子的表面粗化处理液(日本特开2005-213526号公报,专利文献9);由如下的水溶液形成的微蚀刻剂(日本特开2000-282265号,公报专利文献10)等,即,该水溶液包含由无机酸和铜的氧化剂形成的主剂以及由唑类和蚀刻抑制剂形成的主剂。现有的液体由于化学铜镀层的溶解速度并不大于电解铜镀层的溶解速度,因而利用半加成法形成微细布线变得困难。

[0011] 现有的粗化剂(蚀刻剂)对铜表面进行几 μm 的蚀刻而使铜表面粗糙化,通过物理(锚固)效果确保了铜与层间绝缘材料等树脂的密合。但是,近年来,铜布线宽度从以往的30~50 μm 微细化至15 μm 以下、最小至几 μm ,现有的粗化剂(蚀刻剂)由于铜布线宽度细化增大,布线的消失或铜布线表面的粗糙度大(深度方向的凹凸大),因而担心断线的产生、传输损耗的问题。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于,效率良好地去除作为制造多层印刷电路板的半加成法中的晶种层的化学铜镀层、同时将用于多层化的布线与层间绝缘材料等树脂的密合性优异的布线表面的致密粗化处理一并处理的蚀刻用液体组合物、及使用其的印刷电路板的制造方法。

[0013] 本发明人等发现效率良好地去除作为制造多层印刷电路板的半加成法中的晶种层的化学铜镀层、同时将用于多层化的布线与层间绝缘材料等树脂的密合性优异的布线表面的致密粗化处理一并处理的蚀刻用液体组合物、及使用其的印刷电路板的制造方法,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明如下所示。

[0015] 1.一种蚀刻用液体组合物,其为多层印刷电路板的制造中使用的蚀刻用液体组合物,其包含

[0016] 0.2~5质量%的过氧化氢、

[0017] 0.5~8质量%的硫酸、

[0018] 0.3~3ppm的卤素离子、和

[0019] 0.003~0.3质量%的四唑类。

[0020] 2.根据上述1所述的蚀刻用液体组合物,其中,前述四唑类为选自由1H-四唑、1-甲基四唑、5-甲基四唑、1,5-二甲基四唑和1,5-二乙基四唑组成的组中的一种以上。

[0021] 3.根据上述1或2所述的蚀刻用液体组合物,其中,前述卤素离子为选自由氟离子、氯离子、溴离子和碘离子组成的组中的一种以上。

[0022] 4.一种多层印刷电路板的制造方法,其为包括对在基板上实施的化学铜镀层和电解铜镀层进行蚀刻处理而形成铜布线的方法,

[0023] 使用包含0.2~5质量%的过氧化氢、0.5~8质量%的硫酸、0.3~3ppm的卤素离子和0.003~0.3质量%的四唑类的蚀刻用液体组合物进行蚀刻处理。

[0024] 5.根据上述4所述的多层印刷电路板的制造方法,其中,在半加成法中,将前述化学铜镀层去除,同时使前述电解铜镀层粗化,形成前述铜布线。

[0025] 6. 根据上述5所述的多层印刷电路板的制造方法,其中,在前述化学铜镀层的溶解速度与前述电解铜镀层的溶解速度之比为3以上的条件下进行蚀刻处理。

[0026] 7. 根据上述4~6中的任一项所述的多层印刷电路板的制造方法,其中,进行蚀刻处理,使得前述铜布线的比表面积为1.2~2。

[0027] (其中,铜布线的比表面积是铜布线的每1 μm 长 \times 1 μm 宽的单位区域的表面积,铜布线的比表面积是用扫描隧道显微镜观测前述铜布线的表面时得到的值。)

[0028] 8. 根据上述4~7中的任一项所述的多层印刷电路板的制造方法,其中,前述四唑类为选自由1H-四唑、1-甲基四唑、5-甲基四唑、1,5-二甲基四唑和1,5-二乙基四唑组成的组中的一种以上。

[0029] 9. 根据上述4~8中的任一项所述的多层印刷电路板的制造方法,其中,前述卤素离子为选自由氟离子、氯离子、溴离子和碘离子组成的组中的一种以上。

[0030] 本发明的印刷电路板制造方法由于能够在以往困难的利用半加成法的印刷电路板制造中效率良好地去除作为晶种层的化学铜镀层,同时将用于多层化的布线与层间绝缘材料等树脂的密合性优异的布线表面的致密粗化处理一并处理(在一个工序中处理),因而产业上的利用价值极高。由此,通过选择性地去除作为晶种层的化学铜镀层,能够抑制布线宽度减少量,防止断线、缺失。

附图说明

[0031] 图1为实施例4的铜表面的三维图像($\times 30000$)。

[0032] 图2为比较例8的铜表面的三维图像($\times 30000$)。

[0033] 图3为实施例6的布线截面电子显微镜照片($\times 3000$)。

[0034] 图4为比较例11的布线截面电子显微镜照片($\times 3000$)。

具体实施方式

[0035] 本发明的蚀刻用液体组合物包含过氧化氢、硫酸、卤素离子和四唑类,优选还包含水。过氧化氢的浓度为0.2~5.0质量%、优选为0.3~3.0质量%、进一步优选为0.4~2.5质量%、特别优选为0.5~2.0质量%。过氧化氢的浓度为0.2~5.0质量%时,可得到良好的铜的溶解速度,经济上也优异。

[0036] 硫酸的浓度为0.5~8.0质量%、优选为0.6~7.0质量%、进一步优选为0.8~6.0质量%、特别优选为1.0~5.0质量%。硫酸的浓度为0.5~8.0质量%时,可得到良好的铜的溶解速度,经济上也优异。

[0037] 卤素离子具有使铜或铜合金表面粗化的效果,铜或铜合金与树脂的密合性变得良好。卤素离子可列举出氟离子、氯离子、溴离子、碘离子,在它们当中,优选的是氯离子、溴离子,特别优选氯离子。卤素离子的浓度为0.3~3ppm、优选为0.5~3ppm、特别优选为0.5~2ppm。

[0038] 四唑类通过与卤素离子组合使用而具有使铜或铜合金表面微小地致密粗化的效果,从而提高铜或铜合金与层间绝缘材料等树脂的密合性。在四唑类当中,优选1H-四唑、1-甲基四唑、1-乙基四唑、5-甲基四唑、5-乙基四唑、5-正丙基四唑、5-巯基四唑、5-巯基-1-甲基四唑、1,5-二甲基四唑、1,5-二乙基四唑、1-甲基-5-乙基四唑、1-乙基-5-甲基四唑、1-异

丙基-5-甲基四唑、1-环己基-5-甲基四唑中的至少一种。进一步优选1H-四唑、1-甲基四唑、5-甲基四唑、5-乙基四唑、5-巯基-1-甲基四唑、1,5-二甲基四唑、1,5-二乙基四唑、1-乙基-5-甲基四唑,特别优选1H-四唑、1-甲基四唑、5-甲基四唑、1,5-二甲基四唑、1,5-二乙基四唑。四唑类的浓度为0.003~0.3质量%、优选为0.005~0.25质量%、特别优选为0.01~0.2质量%。

[0039] 从传输损耗的观点来看,铜布线的表面粗糙度(Ra值)优选为0.5 μm 以下、更优选为0.4 μm 以下、特别优选为0.3 μm 以下。超过0.5 μm 时,传输损耗出现问题的可能性高。

[0040] 化学铜镀层的溶解速度在各种条件下变化,例如,在30 $^{\circ}\text{C}$ 的处理条件下,优选为0.4~2 μm /分钟、更优选为0.6~2 μm /分钟、特别优选为0.8~1.5 μm /分钟。

[0041] 电解铜镀层的溶解速度在各种条件下变化,例如,在30 $^{\circ}\text{C}$ 的处理条件下,优选为0.1~0.5 μm /分钟、更优选为0.15~0.4 μm /分钟、特别优选为0.2~0.35 μm /分钟。

[0042] 化学铜镀层的溶解速度与电解铜镀层的溶解速度之比(化学铜镀层的溶解速度/电解铜镀层的溶解速度)优选为3以上、更优选为3.5以上且8以下、特别优选为4以上且7.5以下。化学铜镀层的溶解速度与电解铜镀层的溶解速度之比处于上述范围内时,能够效率良好地去除化学铜镀层,同时使电解铜镀层的表面粗化。

[0043] 铜箔的剥离强度(Peel强度)也依赖于作为对象的层间绝缘材料等树脂材料,优选为0.6kgf/cm以上、更优选为0.8kgf/cm以上、进一步优选为0.9kgf/cm以上、特别优选为1.0kgf/cm以上。

[0044] 关于本发明的蚀刻用液体组合物的使用温度,没有特别限制,优选为20~50 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为25~40 $^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选为25~35 $^{\circ}\text{C}$ 。使用温度为20 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,能够加快铜的溶解速度,为50 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,能够抑制过氧化氢的分解。

[0045] 关于本发明的蚀刻用液体组合物的处理时间,没有特别限制,优选为1~600秒、更优选为5~300秒、进一步优选为10~180秒、特别优选为15~120秒,根据金属表面的状态、蚀刻用液体组合物的浓度、温度、处理方法等各种条件适宜选择。

[0046] 关于利用本发明的蚀刻用液体组合物的处理方法,没有特别限制,利用浸渍、喷雾等手段。另外,关于处理时间,根据溶解的铜或铜合金的厚度适宜选择。

[0047] 铜的表面积[μm^2]可以通过用扫描隧道显微镜观测铜的表面来算出。即,铜的表面积[μm^2]可以在用扫描隧道显微镜观测铜的表面而得到三维形状数据之后,根据该三维形状数据算出。

[0048] 利用扫描隧道显微镜观察铜的表面时的倍率例如为30000倍。

[0049] 铜的比表面积等于将考虑铜表面的规定区域内的凹凸时的表面积除以假定该区域平坦时的表面积而得到的值。例如,其等于将考虑铜表面的5 μm 长 \times 5 μm 宽的区域内的凹凸时的表面积除以假设该区域平坦时的表面积(即,5 μm \times 5 μm =25 μm^2)而得到的值。

[0050] 铜的比表面积是考虑了铜表面的凹凸的值。因此,存在铜的表面越致密则铜的比表面积越大的倾向。此处所说的“致密”是指铜表面的凸部的每一个都微小且凸部密集的状态。

[0051] 扫描隧道显微镜是用于检测金属探针与试样之间流通的隧道电流的类型的显微镜。将前端尖锐的铂、钨等金属探针靠近试样之后,在它们之间施加微小的偏压时,由于隧道效应,隧道电流流通。通过以将该隧道电流保持一定的方式扫描探针,以原子水平观测试

样的表面形状。

[0052] 实施例

[0053] 以下通过实施例和比较例对本发明进行具体说明,但本发明不限于这些实施例。

[0054] • 表面积测定

[0055] 扫描隧道显微镜:使用SII NanoTechnology Inc.制L-traceII/NanoNaviIII工作站,以3万倍进行观测。

[0056] • 铜溶解量测定方法:通过以下的数学式利用质量法算出。

[0057] 溶解量=(处理前质量-处理后质量)/(处理面积×铜的密度)

[0058] (式中,铜的密度为 $8.96\text{g}/\text{cm}^3$ 。)

[0059] • 布线宽度测定

[0060] 金属显微镜使用Olympus Corporation制MX61L。

[0061] • 铜箔的剥离强度(Peel强度)测定

[0062] 剥离强度根据JIS C6481所规定的方法测定。

[0063] 实施例1

[0064] 将化学镀铜基板(尺寸 $15\text{cm}\times 15\text{cm}$,镀层厚度 $1\mu\text{m}$)、电解镀铜基板(尺寸 $15\text{cm}\times 15\text{cm}$,镀层厚度 $10\mu\text{m}$)用包含过氧化氢1质量%、硫酸3质量%、5-甲基四唑0.1质量%、氯离子1ppm的蚀刻用液体组合物在液温 30°C 、喷压 0.1MPa 下进行喷雾处理。通过处理前后的基板的质量差算出铜溶解量,算出每单位时间的铜溶解速度。进而,算出化学铜镀层溶解速度与电解铜镀层溶解速度之比。

[0065] 实施例2

[0066] 除了使用包含过氧化氢0.5质量%、硫酸2.5质量%、5-甲基四唑0.01质量%、1,5-二甲基四唑0.01质量%、氯离子1ppm的蚀刻用液体组合物之外,与实施例1同样进行。

[0067] 实施例3

[0068] 除了使用包含过氧化氢1.5质量%、硫酸4.5质量%、1-甲基四唑0.02质量%、1,5-二甲基四唑0.02质量%、溴离子3ppm的蚀刻用液体组合物之外,与实施例1同样进行。

[0069] 比较例1

[0070] 除了使用包含过氧化氢4质量%、硫酸9质量%、5-氨基四唑0.3质量%、氯离子10ppm的蚀刻用液体组合物(与专利文献4的实施例7同样的组成)之外,与实施例1同样进行。

[0071] 比较例2

[0072] 除了使用包含过氧化氢2.5质量%、硫酸13.7质量%、5-苯基四唑0.03质量%、4-硝基苯并三唑0.07质量%、氯离子8ppm的蚀刻用液体组合物(与专利文献5的实施例1同样的组成)之外,与实施例1同样进行。

[0073] 比较例3

[0074] 除了使用包含过氧化氢3质量%、硫酸10质量%、5-苯基四唑0.02质量%、甲苯磺酸0.2质量%、氯离子3ppm的蚀刻用液体组合物(与专利文献6的实施例1同样的组成)之外,与实施例1同样进行。

[0075] 比较例4

[0076] 除了使用包含过氧化氢5.25质量%、硫酸12.5质量%、5-氨基四唑0.06质量%、5-甲

基四唑0.02质量%、1-羟基-乙烷-1,1-二磷酸0.4质量%的蚀刻用液体组合物(与专利文献7的实施例1同样的组成)之外,与实施例1同样进行。

[0077] 比较例5

[0078] 除了使用包含过氧化氢1.5质量%、硫酸9质量%、5-甲基四唑0.1质量%、四唑0.05质量%、钼1ppm的蚀刻用液体组合物(与专利文献8的实施例8同样的组成)之外,与实施例1同样进行。

[0079] 比较例6

[0080] 除了使用包含过氧化氢1.5质量%、硫酸5质量%、苯并三唑0.3质量%、氯离子5ppm的蚀刻用液体组合物(与专利文献9的实施例1同样的组成)之外,与实施例1同样进行。

[0081] 比较例7

[0082] 除了使用包含过氧化氢10质量%、硫酸16质量%、甲基三唑0.2质量%、亚磷酸1质量%的蚀刻用液体组合物(与专利文献10的实施例1同样的组成)之外,与实施例1同样进行。

[0083] [表1]

	组成	溶解速度 ($\mu\text{m}/\text{分钟}$)		速度比
		化学铜镀层	电解铜镀层	
实施例 1	过氧化氢 1 质量 %	1.2	0.3	4.0
	硫酸 3 质量 %			
	5- 甲基四唑 0.1 质量 %			
	氯离子 1ppm			
实施例 2	过氧化氢 0.5 质量 %	1	0.2	5.0
	硫酸 2.5 质量 %			
	5- 甲基四唑 0.01 质量 %			
	1,5- 二甲基四唑 0.01 质量 %			
	氯离子 1ppm			
实施例 3	过氧化氢 1.5 质量 %	2.4	0.6	4.0
	硫酸 4.5 质量 %			
	1- 甲基四唑 0.02 质量 %			
	1,5- 二甲基四唑 0.02 质量 %			
	溴离子 3ppm			
比较例 1	过氧化氢 4 质量 %	1.8	1.6	1.1
	硫酸 9 质量 %			
	5- 氨基四唑 0.3 质量 %			
	氯离子 10ppm			
比较例 2	过氧化氢 2.5 质量 %	2.5	2.2	1.1
	硫酸 13.7 质量 %			
	5- 苯基四唑 0.03 质量 %			
	4- 硝基苯并三唑 0.07 质量 %			
	氯离子 8ppm			
比较例 3	过氧化氢 3 质量 %	4.8	4.5	1.1
	硫酸 10 质量 %			
	5- 苯基四唑 0.02 质量 %			
	甲苯磺酸 0.2 质量 %			
	氯离子 3ppm			
比较例 4	过氧化氢 5.25 质量 %	6.3	5.8	1.1
	硫酸 12.5 质量 %			
	5- 氨基四唑 0.06 质量 %			
	5- 甲基四唑 0.02 质量 %			
	1- 羟基乙烷 -1, 1-二膦酸 0.4 质量 %			
比较例 5	过氧化氢 1.5 质量 %	2.6	2.3	1.1
	硫酸 9 质量 %			
	5- 甲基四唑 0.1 质量 %			
	四唑 0.05 质量 %			
	钨 1ppm			
比较例 6	过氧化氢 1.5 质量 %	2.0	1.8	1.1
	硫酸 5 质量 %			
	苯并三唑 0.3 质量 %			
	氯离子 5ppm			
比较例 7	过氧化氢 10 质量 %	4.2	4.0	1.1
	硫酸 16 质量 %			
	甲苯基三唑 0.2 质量 %			
	亚磷酸 1 质量 %			

[0084]

[0085] 实施例4

[0086] 将厚度35 μm 的电镀铜箔(尺寸150mm \times 150mm)的光泽面用包含过氧化氢1质量%、硫

酸3质量%、5-甲基四唑0.2质量%、氯离子1ppm的蚀刻用液体组合物在液温30℃、喷压0.1MPa下喷雾处理1分钟。由处理前后的铜箔的质量差算出铜溶解量,结果为0.3 μm 。接着,用扫描隧道显微镜以30000倍的倍率观测蚀刻后的铜箔表面。图1是此时观测得到的铜箔表面的三维图像。

[0087] 使用扫描隧道显微镜,测定蚀刻后的铜箔表面的5 μm 长 \times 5 μm 宽的区域内的表面积。其结果,铜箔的表面积为42.5[μm^2]。比表面积为42.5[μm^2]/25[μm^2]=1.7。

[0088] 将蚀刻后的铜箔通过真空热压层叠到层间绝缘树脂(三菱瓦斯化学株式会社制,商品名:HL832NS),制作覆铜层叠板。在该覆铜层叠板中,铜箔的被蚀刻的一侧的表面与层间绝缘树脂密合。使用由此得到的覆铜层叠板,测定铜箔的剥离强度(Peel强度)。其结果,铜箔的剥离强度为1.00kgf/cm。

[0089] 实施例5

[0090] 除了使用包含过氧化氢0.5质量%、硫酸2.5质量%、5-甲基四唑0.01质量%、1,5-二甲基四唑0.01质量%、氯离子1ppm的蚀刻用液体组合物之外,与实施例4同样进行。

[0091] 比较例8

[0092] 除了使用包含过氧化氢0.8质量%、硫酸4质量%、溴离子3ppm的蚀刻用液体组合物(与专利文献1的实施例1同样的组成)之外,与实施例4同样进行。

[0093] 比较例9

[0094] 除了使用包含过氧化氢2质量%、硫酸10质量%、1-(1,2-二羧基乙基)苯并三唑0.05质量%的蚀刻用液体组合物(与专利文献2的实施例4同样的组成)之外,与实施例4同样进行。

[0095] 比较例10

[0096] 除了使用包含过氧化氢2质量%、硫酸9质量%、苯并三唑0.025质量%、1,2,3-三唑0.1质量%、苯酚磺酸钠一水合物0.1质量%的蚀刻用液体组合物(与专利文献3的实施例1同样的组成)之外,与实施例4同样进行。

[0097] [表2]

	组成	表面积	Peel 强度 (kgf/cm)
[0098] 实施例 4	过氧化氢 1 质量%	1.7	1.00
	硫酸 3 质量%		
	5- 甲基四唑 0.2 质量%		
	氯离子 1ppm		
实施例 5	过氧化氢 0.5 质量%	1.6	0.90
	硫酸 2.5 质量%		
	5- 甲基四唑 0.01 质量%		
	1,5- 二甲基四唑 0.01 质量%		
	氯离子 1ppm		
比较例 8	过氧化氢 0.8 质量%	1.1	0.25
	硫酸 4 质量%		
	溴离子 3ppm		
比较例 9	过氧化氢 2 质量%	1.1	0.25
	硫酸 10 质量%		
	1-(1,2- 二羧基乙基)		
	苯并三唑 0.05 质量%		
比较例 10	过氧化氢 2 质量%	1.1	0.30
	硫酸 9 质量%		
	苯并三唑 0.025 质量%		
	1,2,3- 三唑 0.1 质量%		
	苯酚磷酸钠一水合物 0.1 质量%		

[0099] 实施例6

[0100] 对在树脂上形成有0.7 μ m化学铜镀层的基板(尺寸510mm \times 340mm)使用干膜抗蚀剂,对导体部实施厚度18 μ m的电解铜镀层。接着,用胺系抗蚀剂剥离液(三菱瓦斯化学株式会社制,产品名:R-100S)剥离抗蚀剂。用金属显微镜(Olympus Corporation制MX61L)测定导体部的布线宽度,其结果,布线宽度为10 μ m。接着,将晶种层的化学铜镀层(厚度0.7 μ m)用包含过氧化氢1质量%、硫酸3质量%、5-甲基四唑0.2质量%、氯离子1ppm的蚀刻用液体组合物(与实施例4同样的组成)在液温30 $^{\circ}$ C、喷压0.1MPa下喷雾处理1分钟,将化学铜镀层完全去除。使用金属显微镜(Olympus Corporation制,MX61L)测定去除晶种层(化学铜镀层)后的布线宽度的减少量,其结果,如图3所示,线宽减少量为0.5 μ m,良好。

[0101] 比较例11

[0102] 除了使用包含过氧化氢4质量%、硫酸9质量%、5-氨基四唑0.3质量%、氯离子10ppm的蚀刻用液体组合物(与比较例1同样的组成)之外,与实施例6同样进行。使用金属显微镜(Olympus Corporation制,MX61L)测定去除晶种层(化学铜镀层)后的布线宽度的减少量,其结果,如图4所示,线宽的减少严重,无法使用。

[0103] 由表1、表2的结果可知,用本发明的蚀刻用液体组合物进行处理时,化学铜镀层的溶解速度与电解铜镀层的溶解速度之比为3以上,因此能够选择性地溶解化学铜镀层,同时,由于能够使电解铜镀层表面致密地粗化,因而与层间绝缘树脂的剥离强度(Peel强度)强。

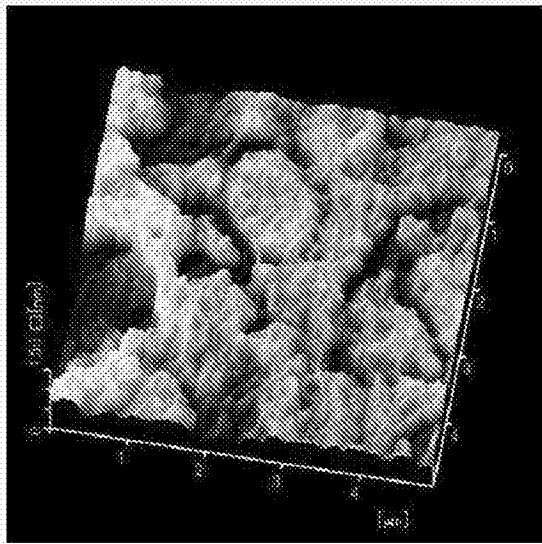


图1

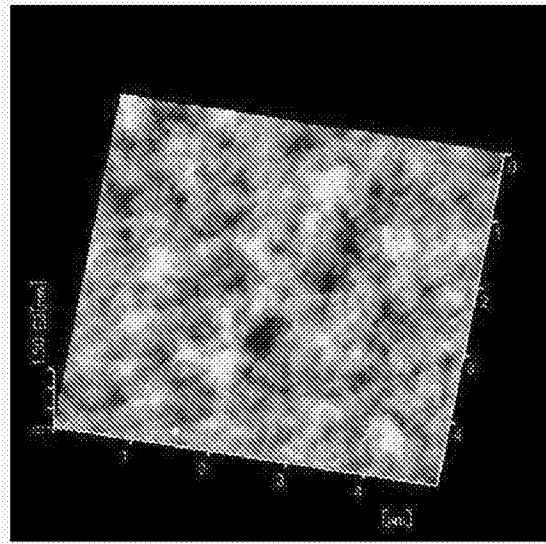


图2

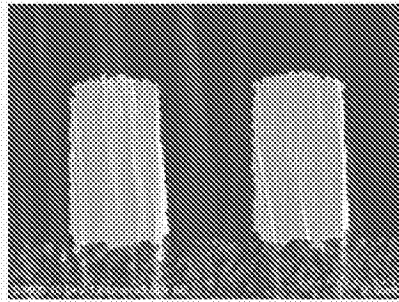


图3

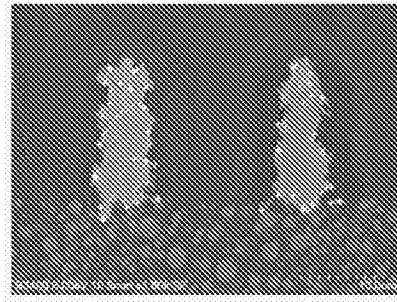


图4