

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4033611号  
(P4033611)

(45) 発行日 平成20年1月16日(2008.1.16)

(24) 登録日 平成19年11月2日(2007.11.2)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>C23F</b>	<b>1/18</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C23F</b>	<b>1/18</b>	
<b>H05K</b>	<b>3/38</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H05K</b>	<b>3/38</b>	<b>B</b>

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-229472 (P2000-229472)	(73) 特許権者	000114488 メック株式会社 兵庫県尼崎市東初島町1番地
(22) 出願日	平成12年7月28日(2000.7.28)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(65) 公開番号	特開2002-47583 (P2002-47583A)	(72) 発明者	栗井 良浩 兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内
(43) 公開日	平成14年2月15日(2002.2.15)	(72) 発明者	亀田 悦司 兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内
審査請求日	平成17年8月23日(2005.8.23)	(72) 発明者	中村 幸子 兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅または銅合金のマイクロエッチング剤およびそれを用いるマイクロエッチング法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫酸および過酸化水素からなる主剤と、フェニルテトラゾール、ベンゼンスルホン酸類、および塩素イオン源からなる助剤とを含む水溶液からなる銅または銅合金のマイクロエッチング剤であって、

前記ベンゼンスルホン酸類が、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホサリチル酸、m-ニトロベンゼンスルホン酸、p-アミノベンゼンスルホン酸から選ばれたものであるマイクロエッチング剤。

【請求項2】

前記フェニルテトラゾールが、1-フェニルテトラゾール、5-フェニルテトラゾール、-NH<sub>2</sub>基または-SH基を置換基として有するもの、およびカルシウム、銅、またはナトリウムとの金属塩であるもの、から選ばれたものである請求項1に記載のマイクロエッチング剤。

【請求項3】

前記硫酸の濃度が、60~220g/リットルである請求項1に記載のマイクロエッチング剤。

【請求項4】

前記過酸化水素の濃度が、5~70g/リットルである請求項1に記載のマイクロエッチング剤。

10

20

## 【請求項 5】

前記塩素イオンの濃度が、1～60 ppmである請求項1に記載のマイクロエッチング剤。

## 【請求項 6】

前記フェニルテトラゾールの濃度が、0.01～0.4 g/リットルである請求項1又は2に記載のマイクロエッチング剤。

## 【請求項 7】

銅または銅合金の表面を、硫酸および過酸化水素からなる主剤と、フェニルテトラゾール、ベンゼンスルホン酸類、および塩素イオン源からなる助剤とを含む水溶液に接触させ、0.5～3 μmエッチングしてその表面を粗化するマイクロエッチング法であって、

前記ベンゼンスルホン酸類が、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホサリチル酸、m-ニトロベンゼンスルホン酸、p-アミノベンゼンスルホン酸から選ばれたものであるマイクロエッチング法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、プリント配線板の製造等に有用な銅または銅合金のマイクロエッチング剤、およびそれを用いるマイクロエッチング法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

多層プリント配線板は、絶縁層で隔てられた複数層の導電層を有する積層板である。前記多層プリント配線板には、内側が銅めっきされた貫通孔が形成されており、それによって各導電層が電氣的に接続されている。

前記導電層は銅からなり、前記絶縁層は樹脂からなるが、銅と樹脂とは接着性に劣っている。そこで、銅の樹脂に対する接着性を向上させるため、一般に銅表面を高温の強アルカリ性水溶液で処理して銅表面に微細な針状の酸化銅を形成する黒化処理とよばれる処理が行なわれている。

## 【0003】

しかし、銅表面に形成された針状の酸化銅は、貫通孔のめっき工程において、酸性のめっき液に溶解しやすいという問題がある。この酸化銅が溶解する現象は、ハローイングと呼ばれている。また、黒化処理は作業性が悪く、時間がかかるという問題もある。そこで、この問題を回避するため、針状の酸化銅をその形状を保持したまま還元剤によって銅に還元し、酸性のめっき液に溶解しにくくする方法も採用されている。しかし、この方法は工程数が増加し、望ましくない。

## 【0004】

このため、工程数が少なく、生産性に優れた方法として、硫酸および過酸化水素を主剤とするマイクロエッチング剤により銅表面を粗化し、樹脂に対する接着性を向上させる方法が検討されている。

## 【0005】

例えば特許第2740768号明細書には、無機酸、過酸化水素、トリアゾール等の腐食防止剤および界面活性剤を含有する水溶液により、銅表面を粗化することが記載されている。また、特開平10-96088号公報には、無機酸、過酸化水素、アゾールおよびハロゲン化物を含有する水溶液により銅表面を粗化することが記載されている。また、特開平11-21517号公報には、酸、過酸化水素等の酸化剤、トリアゾール等の腐食防止剤およびハロゲンイオンを含有する水溶液により、銅表面を粗化することが記載されている。

## 【0006】

また、特開平11-29883号公報には、硫酸、過酸化水素およびテトラゾール誘導体を含有する水溶液により、銅表面を粗化することが記載されている。また、特開平11-

10

20

30

40

50

315381号公報には、無機酸、過酸化水素およびアミンを含有する水溶液により銅表面を粗化することが記載されている。また、特開平11-140669号公報には、無機酸、過酸化水素およびアルカンスルホン酸等の安定剤を含有する水溶液により、銅表面を粗化することが記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記マイクロエッチング剤を用いる方法においても、樹脂との接着性が不十分であったり、銅を処理し続けていると褐色ないし黒色の析出物が生じる場合があり、さらなる改良が求められている。

従って、本発明は、上記従来の欠点を克服し、樹脂との接着性が向上し、かつ連続して銅または銅合金を処理しても褐色ないし黒色の析出物の生じることのない銅または銅合金のマイクロエッチング剤およびそれを用いるマイクロエッチング法を提供することを目的とする。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らの研究によれば、従来の硫酸および過酸化水素を主剤とするマイクロエッチング剤に、新規な組み合わせの助剤を用いることにより、銅または銅合金の表面を十分に粗化することができ、かつ連続して銅または銅合金を処理しても褐色ないし黒色の析出物の生じることのないことを見出し、本発明を完成した。

【0009】

即ち、本発明は、硫酸および過酸化水素からなる主剤と、フェニルテトラゾール、ベンゼンスルホン酸類、および塩素イオン源からなる助剤とを含む水溶液からなる銅または銅合金のマイクロエッチング剤、ならびに銅または銅合金の表面を、硫酸および過酸化水素からなる主剤と、フェニルテトラゾール、ベンゼンスルホン酸類、および塩素イオン源からなる助剤とを含む水溶液に接触させ、0.5～3μmエッチングしてその表面を粗化することを特徴とするマイクロエッチング法である。

20

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のマイクロエッチング剤における硫酸の濃度は、エッチング速度やエッチング液の銅溶解許容量に応じて調整されるが、通常60～220g/リットル、好ましくは90～220g/リットルである。硫酸の濃度が60g/リットル未満ではエッチング速度が遅くなり、一方220g/リットルをこえても濃度の増加に見合うエッチング速度の増加がなく、また硫酸銅の結晶が析出しやすくなる。

30

【0011】

本発明に用いられる過酸化水素の濃度は、エッチング速度や表面粗化能力に応じて調整されるが、通常5～70g/リットル、好ましくは7～56g/リットルである。過酸化水素の濃度が5g/リットル未満ではエッチング速度が遅く、銅表面を十分に粗化できず、一方70g/リットルを超えるとエッチング速度が速くなりすぎて一様なエッチングができなくなり、また銅表面を十分に粗化できなくなる。

【0012】

本発明のマイクロエッチング剤には、前記硫酸および過酸化水素からなる主剤に加え、過酸化水素の分解を抑制し、かつ表面を粗化させるために、助剤としてフェニルテトラゾールと塩素イオン源が配合される。本発明においては、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾールなどの種々のアゾール類のうちでも、特にフェニルテトラゾールを使用することにより、銅表面が十分に粗化され、過酸化水素の分解が著しく抑制されるという効果がえられる。

40

【0013】

前記フェニルテトラゾールとしては、例えば1-フェニルテトラゾール、5-フェニルテトラゾール等があげられるが、水に溶解させやすいという点から5-フェニルテトラゾールが好ましい。なお、前記フェニルテトラゾールとしては、前記効果を発現させるもので

50

ある限り、 $-NH_2$ 基、 $-SH$ 基などの置換基を有していてもよく、カルシウム、銅、ナトリウムなどとの金属塩であってもよい。

【0014】

前記フェニルテトラゾールの濃度は、粗化形状やエッチング液の銅溶解許容量に応じて調整されるが、 $0.01 \sim 0.4$  g / リットルが好ましく、さらに $0.03 \sim 0.35$  g / リットルが好ましい。フェニルテトラゾールの濃度が $0.01$  g / リットル未満ではエッチング速度が遅くて十分に粗化することができず、 $0.4$  g / リットルを超えると液中に安定に溶解させにくくなる。

【0015】

前記塩素イオン源としては、塩素イオン源としては、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩酸等があげられる。 10

【0016】

前記塩素イオン源の濃度は、粗化形状やエッチング速度に応じて調整されるが、塩素イオンとして $1 \sim 60$  ppmが好ましく、さらに $2 \sim 10$  ppmが好ましい。塩素イオン濃度が $1$  ppm未満では銅表面を十分に粗化できず、一方 $60$  ppmを超えた場合もエッチング速度が遅くなり、銅表面を十分に粗化できなくなる。

【0017】

本発明のマイクロエッチング剤には、マイクロエッチング剤を連続して使用して多量の銅または銅合金を処理する場合の過酸化水素の分解を抑制するため、ベンゼンスルホン酸類を添加することが好ましい。前記ベンゼンスルホン酸類は、マイクロエッチング剤中では、過酸化水素により酸化され、褐色ないし黒色の沈澱を生じることが知られている（特開平11-140669号公報）。 20

【0018】

本発明においては、ベンゼンスルホン酸類がフェニルテトラゾールと併用されることにより、褐色の沈澱を生じることなく過酸化水素の分解抑制作用が発現する。前記ベンゼンスルホン酸類としては、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、*m*-キシレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホサリチル酸、*m*-ニトロベンゼンスルホン酸、*p*-アミノベンゼンスルホン酸があげられる。

【0019】

前記ベンゼンスルホン酸類の濃度は、液中の過酸化水素の安定性に応じて調整されるが、 $10$  g / リットル以下が好ましく、さらに $2 \sim 4$  g / リットルが好ましい。ベンゼンスルホン酸類は、濃度が $10$  g / リットルをこえても添加量の増加に見合う過酸化水素の安定効果の向上は見られない。 30

【0020】

本発明のマイクロエッチング剤には、消泡剤、界面活性剤などの種々の添加剤を、必要に応じて添加してもよい。

【0021】

本発明のマイクロエッチング剤は、前記の各成分を水に溶解させることにより容易に調整することができる。前記水としては、イオン交換水が好ましい。

【0022】

前記マイクロエッチング剤の使用方法としては、例えば銅または銅合金にマイクロエッチング剤をスプレーする方法、マイクロエッチング剤中に銅または銅合金を浸漬する方法などがあげられる。 40

【0023】

エッチング量は、銅表面に接触させる樹脂の種類などにより適宜設定すればよいが、 $0.5 \sim 3$   $\mu$ mが好ましく、さらに $1 \sim 2.5$   $\mu$ mが好ましい。前記エッチング量が $0.5$   $\mu$ m未満では、銅表面を十分に粗化することができず、一方 $3$   $\mu$ mを超えても樹脂との接着性の向上は得られない。なお、本明細書にいうエッチング量とは被処理剤のエッチング前後の重量変化と銅の表面積、密度から算出したエッチング深さをいう。エッチング量は、マイクロエッチング剤の組成、温度、エッチング時間により調製することができる。マ 50

イクロエッチング剤を使用する際の温度は通常20～40の範囲であり、エッチング時間は通常10～120秒の範囲である。

【0024】

前記のごとき本発明のマイクロエッチング剤で処理された銅または銅合金の表面は、粗化されて深い凹凸が一様に形成されており、樹脂との接着性に優れた表面である。例えば多層プリント配線板の製造に用いる場合、まず内層基板の銅を脱脂し、水洗したのち、本発明のマイクロエッチング剤をスプレーして0.5～3μmエッチングし、銅表面を粗化する。ついで水洗し乾燥する。えられた内層基板をプリプレグと積層プレスすると、銅表面の凹凸によるアンカー効果でプリプレグと物理的に強固に接合される。

これにより、例えばリフローはんだ付け時にプリント配線板に熱ストレスがかかっても、銅とプリプレグとの界面で剥離が生じない。

10

【0025】

本発明のマイクロエッチング剤は、種々の用途に使用することができる。例えば、前記プリプレグの他、ソルダーレジスト、ドライフィルムレジスト、電着レジスト、接着剤等の樹脂との接着性を向上させることができる。特にビルドアッププリント配線板の層間絶縁樹脂との接着性を向上させるためにも有効である。さらにリードフレームの表面処理にも有用であり、封止樹脂との接着性を向上させることができる。

【0026】

前記樹脂としては、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、耐熱エポキシ樹脂、ポリイミド、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリフェニレンエーテルなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0027】

また、本発明のマイクロエッチング剤によって粗化された銅または銅合金の表面は、はんだ付け性やめっき膜の接着性にも優れているため、プリント配線板のはんだコートの前処理、電解めっき、無電解めっき等の前処理としても有用である。

【0028】

さらに、本発明のマイクロエッチング剤は、エッチング量によって処理後の銅または銅合金の光沢や色調を調節することができる。たとえば光沢を少なくすると、感光性樹脂の下地とした場合に解像度が向上する効果が得られ、またプリント配線板回路の自動光学検査機(AOI)の誤動作が少なくなるという効果が得られ、またプリント配線板をレーザーによって穿孔する場合は銅表面でのレーザー光の反射を少なくするという効果が得られる。次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

30

【0029】

【実施例】

実施例1～6(但し、実施例6は参考例)および比較例1～4(はんだ耐熱性)両面に厚さ18μm銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板(FR-4グレード)に、表1～3に示す組成のマイクロエッチング剤を25で30秒間スプレーし、銅表面をエッチングした。エッチング量は2μmであった(実施例1)。得られた表面を電子顕微鏡によって3500倍で観察した。結果を表1～3に示す。

【0030】

40

えられた銅張積層板の両面にガラス布エポキシ樹脂含浸プリプレグ(FR-4グレード)を積層プレスした後、周辺部を切り取り、テストピースを作製した。次にえられたテストピースにプレッシャークッカーにて121、100%RH、2気圧、4時間の負荷を与えた後、JIS C 6481に準じて270の溶融はんだ浴中に1分間浸漬し、はんだ耐熱性を評価した。結果を表1～3に示す。

【0031】

(引き剥がし強さ)

厚さ70μmの電解銅箔のS面に、表1～3に示す組成のマイクロエッチング剤を25で30秒間スプレーし、銅表面をエッチングした。えられた銅箔の処理面に、前記プリプレグを積層プレスした後、JIS C 6481に準じて幅1cmの銅箔を残して残りの

50

銅箔を除去し、引き剥がしき強さを測定した。結果を表 1 ~ 3 に示す。

【 0 0 3 2 】

(ハローイング)

両面に厚さ 35  $\mu$ m 銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板 (FR - 4 グレード) に、表 1 ~ 3 に示す組成のマイクロエッチング剤を 25 で 30 秒間スプレーし、銅表面をエッチングした。得られた積層板の両面に前記プリプレグを挟んで厚さ 18  $\mu$ m 銅箔を積層してプレスし、4 層基板を作製した。

得られた 4 層基板に、径 0.4 mm、回転数 7000 rpm のドリルで孔あけした。次に、得られた 4 層板を 4 規定の塩酸に 2 時間浸漬したのち取り出し、内層の銅箔が観察できるように水平研磨し、内層銅箔のハローの発生状況を顕微鏡により 100 倍で観察した。結果を表 1 ~ 3 に示す。

10

【 0 0 3 3 】

(析出物)

表 1 ~ 3 に示す組成のマイクロエッチング剤に、1 リットル当たり 30 g の銅を溶解させた後、25 で 168 時間放置し、析出物の有無を調べた。

結果を表 1 ~ 3 に示す。

【 0 0 3 4 】

比較例 5

マイクロエッチングの代わりに、亜塩素酸 180 g / リットル、水酸化ナトリウム 32 g / リットルおよびリン酸 3 ナトリウム 10 g / リットルを含有する水溶液に 70 で 5 分間浸漬する処理 (黒化処理) を行なって銅表面に黒色の酸化皮膜を形成し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 3 5 】

【表 1】

表1

実施例 番号	組成 (g/リットル)	マイクロエッチング後 の表面	はんだ耐熱性	引き剥がし強さ (N/mm)	ハローイング	析出物
1	硫酸 100 過酸化水素 30 5-フェニルテトラゾール 0.2 トルエンスルホン酸 2 塩化ナトリウム 3ppm (塩素イオン濃度) 残 イオン交換水	細かく深い凹凸が一樣 に形成されていた。	プリプレグの腐れなし	1.3	なし	なし
2	硫酸 100 過酸化水素 30 5-フェニルテトラゾール 0.2 フェノールスルホン酸 2 塩化ナトリウム 3ppm (塩素イオン濃度) 残 イオン交換水	同上	同上	1.3	なし	なし
3	硫酸 100 過酸化水素 30 5-フェニルテトラゾール 0.2 クレゾールスルホン酸 2 塩化ナトリウム 3ppm (塩素イオン濃度) 残 イオン交換水	同上	同上	1.3	なし	なし

【 0 0 3 6 】

【 表 2 】

表2

実施例 番号	組成 (g/リットル)	マイクロエッチング後 の表面	はんだ耐熱性	引き剥がし強さ (N/mm)	ハローイング	析出物
4	硫酸 100 過酸化水素 15 5-フェニルテトラゾール 0.05 クレゾールスルホン酸 1 塩化ナトリウム 2ppm (塩素イオン濃度) 残 イオン交換水	細かく深い凹凸が一樣 に形成されていた。	ブリブの膨れなし	1. 2	なし	なし
5	硫酸 200 過酸化水素 50 5-フェニルテトラゾール 0.35 クレゾールスルホン酸 10 塩化ナトリウム 10ppm (塩素イオン濃度) 残 イオン交換水	同上	同上	1. 3	なし	なし
6	硫酸 200 過酸化水素 50 5-フェニルテトラゾール 0.35 塩化ナトリウム 10ppm (塩素イオン濃度) 残 イオン交換水	同上	同上	1. 3	なし	なし

【 0 0 3 7 】

【 表 3 】

10

20

30

40



表3

実施例 番号	組成 (g/リットル)	マイクロエッチング後 の表面	はんだ耐熱性	引き剥がし強さ (N/mm)	ハローイング	析出物
比較例 1	硫酸 100 過酸化水素 30 フェノールスルホン酸 2 塩化ナトリウム 3ppm (塩素イオン濃度) 残 イオン交換水	細かく浅い凹凸が形成 されていた。	プリプレグの膨れあり	0.2	なし	なし
比較例 2	硫酸 100 過酸化水素 30 5-フェニルテトラゾール 0.2 イオン交換水	同上	同上	0.3	なし	なし
比較例 3	硫酸 100 過酸化水素 30 テトラゾール 0.2 塩化ナトリウム 3ppm (塩素イオン濃度) 残 イオン交換水	同上	同上	0.3	なし	なし
比較例 4	硫酸 100 過酸化水素 30 ベンゾトリアゾール 0.2 塩化ナトリウム 3ppm (塩素イオン濃度) 残 イオン交換水	同上	プリプレグの膨れなし	0.3	なし	茶褐色の 粘着物が 液面に 浮遊して いた
比較例 5	(黒化処理)	細かい針状の結晶が形 成されていた	同上	1.4	あり	-

## 【0038】

表1～3に示されるように、本発明のマイクロエッチング剤を用いると、プリプレグとの接着性に優れた細かく深い凹凸が形成された銅表面を得ることができた。

これに対し、アゾール類としてフェニルテトラゾール以外の化合物を用いた比較例1～3の場合には、銅表面に形成される凹凸が浅く、プリプレグとの接着性に劣っていた。

## 【 0 0 3 9 】

また、比較例 4 はアゾール類としてベンゾトリアゾールを用いたため、はんだ耐熱性は良好であったが、引き剥がし強さに劣っていた。しかも、ベンゾトリアゾールと過酸化水素との反応物と推定される析出物が生じていた。

そこで、実施例 1 のマイクロエッチング剤と比較例 4 のマイクロエッチング剤のそれぞれに、1 リットルあたり 30 g の銅を溶解させた後、25℃ で 168 時間放置し、過酸化水素の安定性を試験した。

その結果、実施例 1 のマイクロエッチング剤では過酸化水素の残存率は 95 % であったのに対し、比較例 4 のマイクロエッチング剤では過酸化水素の分解抑制作用が不十分で、その残存率は 70 % であった。

## 【 0 0 4 0 】

## 【 発明の効果 】

本発明により、樹脂との接着性が向上し、かつ連続して銅または銅合金を処理しても褐色ないし黒色の析出物の生じることのない銅または銅合金のマイクロエッチング剤およびそれを用いるマイクロエッチング法を提供することができる。

また、本発明のマイクロエッチング剤は、プリント配線板の製造工程で広く用いられている硫酸と過酸化水素とをベースとしたものであり、工程管理が容易で、かつ連続して使用することが可能である。

---

フロントページの続き

審査官 藤原 敬士

(56)参考文献 特開2000-064067(JP,A)  
特開平11-029883(JP,A)  
特開平11-140669(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23F 1/18  
H05K 3/38