

明 細 書

発明の名称：

銅のマイクロエッチング剤及びその補給液、並びに配線基板の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、銅のマイクロエッチング剤及びその補給液、並びに配線基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] プリント配線基板の製造過程において、銅層表面に感光性樹脂（フォトリジスト）を用いてめっきレジスト又はエッチングレジストを形成し、パターンニングを行うことが広く行われている。例えば、セミアディティブ工法では、絶縁基板上に無電解めっきにより「シード層」と呼ばれる銅層が形成され、このシード層上にめっきレジストが形成された後、電解銅めっきにより、シード層上のレジスト開口部にパターンめっきが行われパターン化された金属配線が形成される。

[0003] シード層等の銅層上にレジスト等の樹脂層を形成するための前処理として、銅層表面を粗化することが行われている。粗化処理は、銅層表面を活性化させるという目的のほかに、銅層表面を粗化することによってアンカー作用でレジストとの密着性を向上させるという目的もある。

[0004] 粗化方法としては、下記特許文献 1 に記載された特定の高分子化合物を含むマイクロエッチング剤や、下記特許文献 2 に記載された特定の有機酸を含むマイクロエッチング剤により、銅層表面を粗化する方法が知られている。これらの粗化方法によれば、銅層表面に深い凹凸が形成されるため、銅層表面とレジストとの密着性を向上させることができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 9－4 1 1 6 2 号公報

特許文献2：特開平 9－4 1 1 6 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 近年、レジストが形成される銅層の薄層化（無電解めっき等を採用することによる薄層化）が進んでいる。例えば、セミアディティブ工法では、レジストが形成されたシード層上にパターンめっきにより金属配線を形成後、金属配線非形成部のシード層をエッチングによって除去する必要がある。シード層の除去を容易とし、かつシード層除去時の配線の細りを抑制するためには、銅層（シード層）の厚みはできる限り薄いことが好ましい。
- [0007] このような銅層の薄層化に伴い、銅層表面の粗化处理が困難なケースが増えてきたため、銅層表面の活性化処理を希硫酸による除錆に変更するケースが増えてきている。一方で、形成されるパターンの細線化に伴って、希硫酸活性処理では銅層表面とパターニングされたレジストとの密着性が低下する傾向があり、生産性の低下が問題となりつつある。より具体的には、銅層表面に形成された感光性樹脂層は、露光後に炭酸ナトリウム水溶液等の現像液で現像され、その現像パターンが次工程でめっきレジスト又はエッチングレジストとして利用されるが、めっき工程又はエッチング工程でレジストの密着性が確保できなければ、所望の配線パターン形状が得られなくなる。
- [0008] 上記特許文献 1 及び特許文献 2 に記載のマイクロエッチング剤は、銅層表面に深い凹凸を形成することにより密着性を向上させるものであるため、レジスト等の樹脂との密着性を維持するには、ある程度のエッチング量（例えば $1.5\ \mu\text{m}$ 以上）が必要とされる。そのため、セミアディティブ工法においてめっきレジストを形成するための前処理として、例えば厚み $1\ \mu\text{m}$ 以下の無電解めっき膜（シード層）の粗化に上記マイクロエッチング剤を適用すると、通常の場合では無電解めっき膜全体が除去されてしまう可能性がある。また、無電解めっき膜全体が除去されるのを防止するために、エッチング量を少なくすると、粗化ムラが生じ易くなるため、無電解めっき膜とめっきレジストとの均一な密着性を確保するのが困難となる。その結果、めっきレジストパターンの部分的な欠陥が生じて所望の配線パターン形状が得られな

くなるおそれがある。よって、低エッチング量でもレジスト等の樹脂との密着性を均一に維持できるマイクロエッチング剤の開発が要請されている。なお、「エッチング量」とは、深さ方向の平均エッチング量（溶解量）を指し、マイクロエッチング剤により溶解した銅の重量、比重及び銅表面の前面投影面積から算出される値である。以下の「エッチング量」についても同様である。

[0009] 本発明は、上記のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、低エッチング量でも樹脂等との密着性を均一に維持できるマイクロエッチング剤、及びこのマイクロエッチング剤に添加される補給液、並びに前記マイクロエッチング剤を用いた配線基板の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の銅のマイクロエッチング剤は、第二銅イオン、有機酸、ハロゲン化物イオン、ポリマー及びノニオン性界面活性剤を含む水溶液からなる。前記ポリマーは、ポリアミン鎖及び／又はカチオン性基を有し、かつ重量平均分子量が1000以上の水溶性ポリマーである。本発明のマイクロエッチング剤は、前記ハロゲン化物イオンの濃度をA重量%とし、前記ポリマーの濃度をB重量%とし、前記ノニオン性界面活性剤の濃度をD重量%としたときに、 A/B の値が2000～9000であり、かつ A/D の値が500～9000であることが好ましい。

[0011] 本発明の配線基板の製造方法は、銅層を含む配線基板を製造する配線基板の製造方法であって、前記銅層の表面に前記本発明のマイクロエッチング剤を接触させて前記表面を粗化する粗化处理工程を有する。

[0012] 本発明の補給液は、前記本発明の製造方法において前記マイクロエッチング剤に添加される補給液であって、有機酸、ハロゲン化物イオン、ポリマー及びノニオン性界面活性剤を含む水溶液からなる。前記ポリマーは、ポリアミン鎖及び／又はカチオン性基を有し、かつ重量平均分子量が1000以上の水溶性ポリマーである。

[0013] なお、前記本発明における「銅」は、銅からなるものであってもよく、銅

合金からなるものであってもよい。また、本明細書において「銅」は、銅又は銅合金を指す。また、前記本発明における「銅層」は、銅配線パターン層も含む。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、低エッチング量でも銅層表面と樹脂等との密着性を均一に維持できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]一実施例のマイクロエッチング剤により粗化处理された銅層表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

[図2]一実施例のマイクロエッチング剤により粗化处理された銅層表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

[図3]一実施例のマイクロエッチング剤により粗化处理された銅層表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

[図4]一実施例のマイクロエッチング剤により粗化处理された銅層表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

[図5]一実施例のマイクロエッチング剤により粗化处理された銅層表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

[図6]比較例のマイクロエッチング剤により粗化处理された銅層表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

[図7]比較例のマイクロエッチング剤により粗化处理された銅層表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

[図8]比較例のマイクロエッチング剤により粗化处理された銅層表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

[図9]比較例のマイクロエッチング剤により粗化处理された銅層表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

[図10]比較例のマイクロエッチング剤により粗化处理された銅層表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率5000倍）。

発明を実施するための形態

[0016] <マイクロエッチング剤>

本発明の銅のマイクロエッチング剤は、第二銅イオン、有機酸、ハロゲン化物イオン、ポリマー及びノニオン性界面活性剤を含む水溶液からなる。以下、本発明の銅のマイクロエッチング剤に含まれる各成分について説明する。

[0017] (第二銅イオン)

第二銅イオンは、銅を酸化するための酸化剤として作用するものである。第二銅イオン源を配合することによって、マイクロエッチング剤中に第二銅イオンを含有させることができる。第二銅イオン源としては、例えば有機酸の銅塩や、塩化第二銅、臭化第二銅、水酸化第二銅、酸化第二銅等があげられる。前記銅塩を形成する有機酸は特に限定されないが、エッチング速度を適正に維持する観点から、後述する pK_a が5以下の有機酸が好ましい。前記第二銅イオン源は2種以上を併用してもよい。

[0018] 第二銅イオンの濃度は、エッチング速度を適正に維持する観点から、0.01～20重量%が好ましく、0.1～20重量%がより好ましく、0.1～10重量%がさらに好ましい。

[0019] (有機酸)

有機酸は、第二銅イオンによって酸化された銅を溶解させる機能を有すると共に、 pH 調整の機能も有する。酸化された銅の溶解性の観点から、 pK_a が5以下の有機酸を使用することが好ましい。 pK_a が5以下の有機酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸等の飽和脂肪酸；アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等の不飽和脂肪酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸；マレイン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸；安息香酸、フタル酸、桂皮酸等の芳香族カルボン酸；グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸等のオキシカルボン酸、スルファミン酸、 β -クロロプロピオン酸、ニコチン酸、アスコルビン酸、ヒドロキシピバリン酸、レブリン酸等の置換基を有するカルボン酸；及びそれらの誘導体等があげられる。前記有機酸

は2種以上を併用してもよい。

[0020] マイクロエッチング剤中の有機酸の濃度は、酸化された銅の溶解性の観点から、0.1～30重量%が好ましく、0.5～25重量%がより好ましい。

[0021] (ハロゲン化物イオン)

ハロゲン化物イオンは、銅の溶解を補助し、密着性に優れた銅層表面を形成する機能を有する。ハロゲン化物イオン源を配合することによって、マイクロエッチング剤中にハロゲン化物イオンを含有させることができる。ハロゲン化物イオン源としては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン等のイオン源が例示できる。具体的には、塩酸、臭化水素酸、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化銅、臭化銅、塩化亜鉛、塩化鉄、臭化錫等が挙げられる。ハロゲン化物イオン源としては、これらの他、溶液中でハロゲン化物イオンを解離する化合物が挙げられる。前記ハロゲン化物イオンは2種以上を併用してもよい。なかでも、密着性に優れた銅層表面を均一に形成する観点から、塩化物イオンが好ましい。なお、例えば塩化第二銅は、ハロゲン化物イオン源と第二銅イオン源の両方の作用を有するものとして使用することができる。

[0022] マイクロエッチング剤中のハロゲン化物イオンの濃度は、密着性に優れた銅層表面を形成する観点から、0.01～20重量%が好ましく、0.1～10重量%がより好ましく、0.5～5重量%がさらに好ましい。

[0023] (ポリマー)

本発明で用いられるポリマーは、ポリアミン鎖及び／又はカチオン性基を有し、かつ重量平均分子量が1000以上の水溶性ポリマーである。前記ポリマーは、上述したハロゲン化物イオンと共に、密着性に優れた銅層表面を形成するために配合される。水溶性の観点から、重量平均分子量が1000から五百万のポリマーが好ましい。なお、上記「重量平均分子量」は、ゲル浸透クロマトグラフ分析によりポリエチレングリコール換算で得られる値である。

[0024] 前記ポリマーの具体例としては、第4級アンモニウム塩型スチレン重合体、第4級アンモニウム塩型アミノアルキル（メタ）アクリレート重合体、第4級アンモニウム塩型ジアリルアミン重合体、第4級アンモニウム塩型ジアリルアミン-アクリルアミド共重合体等の第4級アンモニウム塩型ポリマーや、ポリエチレンイミン、ポリアルキレンポリアミン、アミノアルキルアクリルアミドの塩の重合体、カチオン性セルロース誘導体等があげられる。前記塩としては、例えば塩酸塩等があげられる。前記ポリマーは、2種以上を併用してもよい。なかでも銅層表面に細かい凹凸を形成することによって、低エッチング量でも銅層表面と樹脂等との密着性を均一に維持する観点から、第4級アンモニウム塩型ポリマー、ポリエチレンイミン及びポリアルキレンポリアミンから選ばれる1種以上が好ましく、第4級アンモニウム塩型ポリマーがより好ましい。また、前記ポリマーとしては、樹脂や繊維の帯電防止剤、廃水処理用の高分子凝集剤、毛髪用リンスのコンディショニング成分等として市販されているものを用いてもよい。

[0025] マイクロエッチング剤中の前記ポリマーの濃度は、密着性に優れた銅層表面を形成する観点から、0.00001～1重量%が好ましく、0.0001～0.1重量%がより好ましく、0.0002～0.1重量%がさらに好ましい。

[0026] （ノニオン性界面活性剤）

本発明のマイクロエッチング剤には、銅層表面を均一に粗化する観点から、ノニオン性界面活性剤が配合される。マイクロエッチング剤中のノニオン性界面活性剤の濃度は、銅層表面を均一に粗化する観点、及び処理中の泡立ちを抑制する観点から0.00001～0.1重量%が好ましく、0.00001～0.1重量%がより好ましく、0.0001～0.01重量%がさらに好ましい。なお、本発明で利用できるノニオン性界面活性剤は、ポリアミン鎖を有していないものである。

[0027] 前記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、多価アルコールエステルポリオキシエチレン付加物、高級アルコールポリオキシエチレン付加物、アル

キルフェノールポリオキシエチレン付加物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物などのポリオキシアルキレン付加物を挙げることができる。前記ノニオン性界面活性剤は2種以上を併用してもよい。なかでも、銅層表面を均一に粗化する観点から、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物が好ましい。

[0028] 前記ノニオン性界面活性剤のHLB (Hydrophile-Lipophile Balance) は、銅層表面を均一に粗化する観点から、6～10が好ましい。HLBが6～10のノニオン性界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフィノール440 (アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物、日信化学社製、HLB=8)、エマルゲン404 (ポリオキシエチレンオレイルエーテル、花王社製、HLB=8.8)、ニューコール2303-Y (ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、日本乳化剤社製、HLB=9.1)などが挙げられる。

[0029] 本発明では、前記ハロゲン化物イオンの濃度をA重量%とし、前記ポリマーの濃度をB重量%とし、前記第二銅イオンの濃度をC重量%とし、前記ノニオン性界面活性剤の濃度をD重量%としたときに、 A/B の値が2000～9000、かつ A/D の値が500～9000となるように、各成分を配合することが好ましい。これにより、銅層表面を適切な速度で均一に粗化できるため、低エッチング量でも銅層表面と樹脂等との密着性を均一に維持できる。また、エッチング量を減らすことができるため、マイクロエッチング剤の更新頻度を減らすことができ、ランニングコストの低減が図られる。銅層表面を均一に粗化する観点から、上記 A/B の値は、好ましくは2100～9000、より好ましくは2200～9000、さらに好ましくは2400～9000である。同様の観点から、上記 A/D の値は、好ましくは1000～9000、より好ましくは1000～8500である。

[0030] また、 A/C の値は、0.30～1.40が好ましく、0.30～1.00がより好ましく、0.35～1.00がさらに好ましく、0.35～0.95が特に好ましい。 A/C の値が前記範囲内であれば、銅層表面の粗化形

状がより均一になる傾向がある。

[0031] (他の添加剤)

本発明のマイクロエッチング剤には、上記以外の成分が含まれていてもよい。例えば、本発明のマイクロエッチング剤には、粗化处理中のpHの変動を少なくするために有機酸のナトリウム塩やカリウム塩やアンモニウム塩等の塩や、銅の溶解安定性を向上させるためにエチレンジアミン、ピリジン、アニリン、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等の錯化剤を添加してもよく、必要に応じてその他の種々の添加剤を添加してもよい。これらの添加剤を添加する場合、マイクロエッチング剤中の添加剤の濃度は、0.0001～20重量%程度である。

[0032] 本発明のマイクロエッチング剤は、前記の各成分をイオン交換水等に溶解させることにより容易に調製することができる。

[0033] <配線基板の製造方法>

本発明の配線基板の製造方法は、銅層を含む配線基板を製造する配線基板の製造方法であって、前記銅層の表面に上述した本発明のマイクロエッチング剤を接触させて前記表面を粗化する粗化处理工程を有する。なお、銅層を複数層含む配線基板を製造する場合は、複数の銅層のうち一層だけを本発明のマイクロエッチング剤で処理してもよく、二層以上の銅層を本発明のマイクロエッチング剤で処理してもよい。

[0034] 前記粗化处理工程において、銅層の表面にマイクロエッチング剤を接触させる方法は特に限定されないが、例えば処理される銅層表面にマイクロエッチング剤をスプレーする方法や、処理される銅層をマイクロエッチング剤中に浸漬する方法等があげられる。スプレーする場合は、マイクロエッチング剤の温度を15～35℃とし、スプレー圧0.03～0.3MPaで30～60秒間の条件でエッチングすることが好ましい。浸漬する場合は、マイクロエッチング剤の温度を15～35℃とし、30～90秒間の条件でエッチングすることが好ましい。なお、浸漬する場合には、銅のエッチングによっ

てマイクロエッチング剤中に生成した第一銅イオンを第二銅イオンに酸化するために、バブリング等によりマイクロエッチング剤中に空気の吹き込みを行うことが好ましい。なお、本発明のマイクロエッチング剤は、使用後の廃液処理が容易であり、例えば中和、高分子凝集剤等を利用する一般的な簡便な方法で処理できる。

[0035] 本発明では、樹脂等との密着性を向上させる観点から、前記銅層の表面を粗化する際のエッチング量が、 $0.03\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、本発明を薄層化された銅層にめっきレジストを形成する際の前処理工程等に適用した場合に、エッチング量を低減して当該銅層全体が除去されることを防止する観点から、エッチング量が $1.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0036] 本発明では、前記粗化処理工程後、生成したスマットを除去するために、粗化した銅層の表面を酸性水溶液で洗浄することが好ましい。洗浄に使用する酸性水溶液としては、塩酸、硫酸水溶液、硝酸水溶液等が使用できるが、粗化形状への影響が少なく、スマットの除去性も高いことから塩酸が好ましい。スマットの除去性の観点から、前記酸性水溶液の酸濃度は、 $0.3\sim 35$ 重量%であることが好ましく、 $1\sim 10$ 重量%であることがより好ましい。洗浄方法は特に限定されず、粗化した銅層表面に酸性水溶液をスプレーする方法や、粗化した銅層を酸性水溶液中に浸漬する方法等があげられる。スプレーする場合は、酸性水溶液の温度を $15\sim 35^{\circ}\text{C}$ とし、スプレー圧 $0.03\sim 0.3\text{MPa}$ で $3\sim 30$ 秒間の条件で洗浄することが好ましい。浸漬する場合は、酸性水溶液の温度を $15\sim 35^{\circ}\text{C}$ とし、 $3\sim 30$ 秒間の条件で洗浄することが好ましい。

[0037] 前記粗化処理工程は、前記マイクロエッチング剤に、有機酸、ハロゲン化物イオン、ポリマー及びノニオン性界面活性剤を含む水溶液からなる補給液を添加しながら前記銅層の表面を粗化する工程であることが好ましい。これにより、処理中のマイクロエッチング剤中の各成分の濃度を適正に維持する

ことができる。補給液の添加量や補給液の添加のタイミングについては、各成分の濃度管理幅等に応じて適宜設定すればよい。補給液中の各成分は、上述した本発明のマイクロエッチング剤に含まれる成分と同様である。

[0038] 前記補給液中の各成分の濃度は、処理に用いるマイクロエッチング剤の初期濃度等に応じて適宜調整されるが、例えば有機酸0.5～30重量%、ハロゲン化物イオン0.01～20重量%、ポリマー0.0001～1重量%、及びノニオン性界面活性剤0.0001～1重量%の範囲内であれば、処理中のマイクロエッチング剤中の各成分の濃度を容易に維持することができる。

[0039] 前記補給液は、前記の各成分をイオン交換水等に溶解させることにより容易に調製することができる。

[0040] 本発明のマイクロエッチング剤による処理の後、樹脂との密着性をさらに向上させるために、例えば米国特許第3645772号明細書に開示されているように、アゾール類の水溶液やアルコール溶液で処理してもよい。また、本発明のマイクロエッチング剤による処理の後、ブラウンオキサイド処理やブラックオキサイド処理とよばれる酸化処理を行なってもよい。

[0041] 本発明のマイクロエッチング剤は銅層表面の粗化等に広く使用することができる。特に処理された銅層の表面には凹凸が均一に形成されており、プリプレグ、めっきレジスト、エッチングレジスト、ソルダーレジスト、電着レジスト等の樹脂との密着性が良好である。また、はんだ付け性にも優れた表面であるため、ピングリッドアレイ（PGA）用やボールグリッドアレイ（BGA）用を含む種々の配線基板の製造に特に有用である。さらにリードフレームの表面処理にも有用である。なかでも、薄層化された銅層、例えば5 μm 以下の銅層、特に銅スパッタ膜、銅蒸着膜、銅めっき膜等の厚みが1 μm 以下の銅層は、従来のマイクロエッチング剤では均一な粗化処理が困難なため、本発明の効果が有効に発揮される。なお、配線基板に含まれる銅層の厚みは、通常0.3 μm 以上である。

[0042] 特に、本発明のマイクロエッチング剤は、セミアディティブ工法により配

線基板を製造する際のシード層の表面粗化に好適に用いられる。すなわち、本発明によれば、低エッチング量でも銅層（シード層）表面が均一に粗化されるため、シード層の厚みが例えば $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下と小さい場合でも、シード層全体が除去されるとの不具合を生じることなく表面を粗化して、レジストとの密着性を高めることができる。セミアディティブ工法では、本発明のマイクロエッチング剤により銅層（シード層）の表面が粗化された後、銅層上にレジストが形成される。その後、電解めっきにより銅層上のレジスト開口部に金属配線（一般には銅配線）が形成され、レジストが除去（剥離）された後、エッチングにより金属配線非形成部の銅層が除去される。

実施例

[0043] 次に、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定して解釈されるものではない。

[0044] <マイクロエッチング剤による処理>

試験基板として、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚の無電解銅めっき膜を有する基材を用意した。次に、表1-1～表1-6に示す各マイクロエッチング剤（ 25°C ）を用いて、スプレー圧 0.1 MPa の条件で上記試験基板の無電解銅めっき膜上にスプレーし、銅のエッチング量が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ となるようにエッチング時間を調整してエッチングした。次いで、水洗を行い、温度 25°C の塩酸（塩化水素濃度：3.5重量％）にエッチング処理面を15秒間浸漬した後、水洗を行い、乾燥させた。なお、表1-1～表1-6に示す各マイクロエッチング剤の配合成分の残部はイオン交換水である。

[0045] <走査型電子顕微鏡観察による粗化の均一性評価>

上記処理後の試験基板のうち、実施例1, 2, 6, 9, 10及び比較例2, 3～5, 7のマイクロエッチング剤で処理した基板の無電解銅めっき膜表面を走査型電子顕微鏡（SEM）（型式JSM-7000F、日本電子社製）で観察した。図1（実施例1）、図2（実施例2）、図3（実施例6）、図4（実施例9）、図5（実施例10）、図6（比較例2）、図7（比較例3）、図8（比較例4）、図9（比較例5）、及び図10（比較例7）は、

SEM観察の際に撮影したSEM写真（撮影角度 45° 、倍率5000倍）である。図1～5（実施例）と図6～10（比較例）の比較から、 A/B の値を2000～9000の範囲とし、かつ A/D の値を500～9000の範囲とすることによって、低エッチング量であっても銅層表面を均一に粗化できることが分かる。なお、粗化ムラがある場合は、通常、密着性にもムラができ、密着不良をおこすおそれがある。

[0046] <テープ剥離試験>

上記処理後の試験基板の無電解銅めっき膜表面に日立化成工業社製ドライフィルム（品番RY-3325、厚み $25\mu\text{m}$ ）を貼り合わせ、露光パターンとしてライン/スペース=0.3mm/0.7mmのフォトマスクを用いて、 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光条件で露光した。次いで、1重量%炭酸ナトリウム水溶液（ 25°C ）を用いて、スプレー処理（スプレー圧0.08MPa、スプレー時間30秒）にて現像した。次いで、現像後のレジストパターンの上にセロハンテープ（商品名セロテープ、品番CT405AP-18、ニチバン社製）を指で押して密着させた後、当該セロハンテープを引き剥がしてレジストパターンの剥がれの有無を確認した。結果を表1-1～表1-6に示す。

[0047] <ドット残存率>

上記処理後の試験基板の無電解銅めっき膜表面に旭化成社製ドライフィルム（サンフォートSPG-102、厚み $10\mu\text{m}$ ）を貼り合わせ、露光パターンとしてドット/スペース= $20\mu\text{m}\phi/40\mu\text{m}$ （ドット数：255ドット）のフォトマスクを用いて、 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光条件で露光した。次いで、1重量%炭酸ナトリウム水溶液（ 25°C ）を用いて、スプレー処理（スプレー圧0.05MPa、スプレー時間60秒）にて現像した。次いで、現像後のドット残存数を計数し、下式によりドット残存率を算出した。結果を表1-1～表1-6に示す。なお、ドット残存率が高いほど、銅表面とレジストとの密着性が均一に維持されていると評価できる。

$$\text{ドット残存率 (\%)} = \text{ドット残存数} / 255 \text{ ドット} \times 100$$

[0048] [表1-1]

	配合成分	濃度 (重量%)	ハロゲン化物イオン(A)		ポリマー(B) 濃度 (重量%)	ノニオン性界面活性剤(D) 濃度 (重量%)	濃度比		テープ 剥離試験	ドット残存率 (%)
			種類	濃度 (重量%)			A/B	A/C		
比較例 1	塩化ナトリウム	1.30	塩化物 イオン	0.79	0.00080	0.0010	986	789	剥がれ 有り	32
	塩酸ナトリウム	6.00								
	塩酸	5.00								
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0040								
	酸化第二銅	1.30								
比較例 2	サーフィノール440 ^{*2}	0.0010	塩化物 イオン	0.97	0.00050	0.0010	1942	971	剥がれ 有り	63
	塩化ナトリウム	1.60								
	塩酸ナトリウム	6.00								
	塩酸	5.00								
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0025								
実施例 1	酸化第二銅	1.50	塩化物 イオン	1.21	0.00050	0.0010	2427	1214	剥がれ 無し	91
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0010								
	塩化ナトリウム	2.00								
	塩酸ナトリウム	6.00								
	塩酸	5.00								
実施例 2	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0025	塩化物 イオン	1.82	0.00050	0.0010	3641	1821	剥がれ 無し	95
	酸化第二銅	1.80								
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0010								
	塩化ナトリウム	3.00								
	塩酸ナトリウム	6.00								
実施例 3	塩酸	5.00	塩化物 イオン	0.97	0.00040	0.0015	2427	647	剥がれ 無し	85
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0020								
	酸化第二銅	1.30								
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0015								
	塩化ナトリウム	1.60								

*1: 大阪有機化学工業社製、第4級アンモニウム塩型ポリマーの20重量%水溶液、ポリマーの重量平均分子量は20万

*2: 日信化学工業社製、ノニオン性界面活性剤(アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物、HLB=8、有効成分100重量%)

[0049]

[表1-2]

	配合成分	濃度 (重量%)	ハロゲン化物イオン(A)		ポリマー(B)	ノニオン性界面活性剤(D)		濃度比		テープ 剥離試験	ドット残存率 (%)
			種類	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	A/B	A/C			
実施例4	塩化ナトリウム	3.30	塩化物 イオン	2.00	0.00040	0.0010	5006	2003	剥がれ 無し	92	
	蟻酸ナトリウム	6.00									
	蟻酸	5.00									
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0020									
	酸化第二銅	2.80									
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0010									
実施例5	塩化ナトリウム	4.00	塩化物 イオン	2.43	0.00030	0.0010	8091	2427	剥がれ 無し	91	
	蟻酸ナトリウム	5.00									
	蟻酸	9.00									
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0015									
	酸化第二銅	4.00									
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0010									
実施例6	塩化ナトリウム	2.94	塩化物 イオン	1.78	0.00020	0.0010	8921	1784	剥がれ 無し	90	
	蟻酸ナトリウム	6.00									
	蟻酸	5.00									
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0010									
	酸化第二銅	2.80									
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0010									
実施例7	塩化ナトリウム	0.70	塩化物 イオン	0.42	0.00014	0.0005	3034	850	剥がれ 無し	88	
	蟻酸ナトリウム	5.00									
	蟻酸	5.00									
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0007									
	酸化第二銅	2.00									
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0005									
実施例8	塩化ナトリウム	1.30	塩化物 イオン	0.79	0.00024	0.0010	3287	789	剥がれ 無し	85	
	蟻酸ナトリウム	5.00									
	蟻酸	5.00									
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0012									
	酸化第二銅	2.00									
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0010									

*1: 大阪有機化学工業社製、第4級アンモニウム塩型ポリマーの20重量%水溶液、ポリマーの重量平均分子量は20万
 *2: 日信化学工業社製、ノニオン性界面活性剤(アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物、HLB=8、有効成分100重量%)

[表1-3]

	配合成分	濃度 (重量%)	ハロゲン化物イオン(A)		ポリマー(B) 濃度 (重量%)	アニオン性界面活性剤(D) 濃度 (重量%)	濃度比		テープ 剥離試験	ドット残存率 (%)
			種類	濃度 (重量%)			A/B	A/C		
比較例3	塩化ナトリウム	3.50	塩化物イオン	2.12	0.00020	0.0010	10620	2124	剥がれ 有り	48
	蟻酸ナトリウム	6.00								
	蟻酸	5.00								
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0010								
	酸化第二銅	3.00								
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0010								
比較例4	塩化ナトリウム	3.10	塩化物イオン	1.88	0.00050	0.0002	3762	9406	剥がれ 無し	65
	蟻酸ナトリウム	6.00								
	蟻酸	5.00								
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0025								
	酸化第二銅	1.80								
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0002								
実施例9	塩化ナトリウム	2.90	塩化物イオン	1.76	0.00050	0.0002	3520	8799	剥がれ 無し	89
	蟻酸ナトリウム	6.00								
	蟻酸	5.00								
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0025								
	酸化第二銅	1.80								
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0002								
比較例5	塩化ナトリウム	3.00	塩化物イオン	1.82	0.00050	0.0045	3641	405	剥がれ 無し	62
	蟻酸ナトリウム	6.00								
	蟻酸	5.00								
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0025								
	酸化第二銅	1.80								
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0045								
実施例10	塩化ナトリウム	3.00	塩化物イオン	1.82	0.00050	0.0030	3641	607	剥がれ 無し	85
	蟻酸ナトリウム	6.00								
	蟻酸	5.00								
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0025								
	酸化第二銅	1.80								
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0030								

*1: 大阪有機化学工業社製、第4級アンモニウム塩型ポリマーの20重量%水溶液、ポリマーの重量平均分子量は20万

*2: 日信化学工業社製、アニオン性界面活性剤(アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物、HLB=8、有効成分100重量%)

[表1-4]

	配合成分	濃度 (重量%)	ハロゲン化物イオン(A)		ポリマー(B) 濃度 (重量%)	ノニオン性界面活性剤(D) 濃度 (重量%)	濃度比		テープ 剥離試験	ドット残存率 (%)
			種類	濃度 (重量%)			A/B	A/C		
実施例11	塩化ナトリウム	3.00								
	蟻酸ナトリウム	6.00								
	蟻酸	5.00	塩化物 イオン	1.82	0.00050	0.0010	3641	1821	剥がれ 無し	95
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0025								
	酸化第二銅	2.10								
	サーフィナル440 ^{*2}	0.0010								
実施例12	塩化ナトリウム	3.00								
	蟻酸	5.00	塩化物 イオン	1.82	0.00050	0.0010	3641	1821	剥がれ 無し	92
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0025								
	酸化第二銅	2.80								
		サーフィナル440 ^{*2}	0.0010							
実施例13	塩化ナトリウム	3.00								
	酢酸ナトリウム	6.00	塩化物 イオン	1.82	0.00050	0.0010	3641	1821	剥がれ 無し	94
	酢酸	5.00								
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0025								
		酸化第二銅	2.80							
	サーフィナル440 ^{*2}	0.0010								
実施例14	臭化ナトリウム	2.50								
	蟻酸ナトリウム	6.00	臭化物 イオン	1.94	0.00050	0.0010	3880	1940	剥がれ 無し	90
	蟻酸	5.00								
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0025								
		酸化第二銅	2.80							
	サーフィナル440 ^{*2}	0.0010								

*1: 大阪有機化学工業社製、第4級アンモニウム塩型ポリマーの20重量%水溶液、ポリマーの重量平均分子量は20万

*2: 日信化学工業社製、ノニオン性界面活性剤(アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物、HLB=8、有効成分100重量%)

[0052] [表1-5]

	配合成分	濃度 (重量%)	ハロゲン化物イオン(A)		ポリマー(B) 濃度 (重量%)	ノニオン性界面活性剤(D) 濃度 (重量%)	濃度比		テープ 剥離試験	ドット残存率 (%)
			種類	濃度 (重量%)			A/B	A/D		
比較例6	塩化ナトリウム	3.00	塩化物 イオン	1.82	0.00050	配合せず	3641	-	剥がれ 無し	63
	蟻酸ナトリウム	6.00								
	蟻酸	5.00								
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0025								
	酸化第二銅	2.80								
実施例15	塩化ナトリウム	2.90	塩化物 イオン	1.76	0.00045	0.0010	3911	1760	剥がれ 無し	90
	蟻酸ナトリウム	6.00								
	蟻酸	5.00								
	エホミンP-1000 ^{*3}	0.0015								
	酸化第二銅	2.80								
実施例16	サーフィノール440 ^{*2}	0.0010	塩化物 イオン	1.76	0.00044	0.0010	4000	1760	剥がれ 無し	95
	塩化ナトリウム	2.90								
	蟻酸ナトリウム	6.00								
	蟻酸	5.00								
	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0022								
実施例17	酸化第二銅	2.80	塩化物 イオン	1.76	0.00044	0.0010	4000	1760	剥がれ 無し	90
	サーフィノール440 ^{*2}	0.0010								
	塩化ナトリウム	2.90								
	蟻酸ナトリウム	6.00								
	蟻酸	5.00								
実施例18	H.C.ポリマー-2L ^{*1}	0.0022	塩化物 イオン	2.43	0.00044	0.0005	5517	4855	剥がれ 無し	94
	酸化第二銅	2.80								
	ニューコール2303-Y ^{*4}	0.0010								
	塩化ナトリウム	4.00								
	蟻酸ナトリウム	5.00								

*1: 大阪有機化学工業社製、第4級アンモニウム塩型ポリマーの20重量%水溶液、ポリマーの重量平均分子量は20万
 *2: 日信化学工業社製、ノニオン性界面活性剤(アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物、HLB=8、有効成分100重量%)
 *3: 日本触媒社製、ポリエチレニミンの30重量%水溶液、ポリマーの重量平均分子量は7万
 *4: 日本乳化剤社製、ノニオン性界面活性剤(ポリオキシアルキルエーテル、HLB=9.1、有効成分100重量%)

[0053] [表1-6]

	配合成分	濃度 (重量%)	ハロゲン化物イオン(A)		ポリマー(B) 濃度 (重量%)	ノニオン性界面活性剤(D) 濃度 (重量%)	濃度比		テープ 剥離試験	ドット残存率 (%)
			種類	濃度 (重量%)			A/B	A/C		
比較例7	塩化アンモニウム	4.00	塩化物 イオン	2.65	0.00015	配合せず	17695	-	剥がれ 有り	35
	酢酸	7.00								
	エホミンP-1000 ^{*3}	0.0005								
	酢酸第二銅・一水和物	5.50								
比較例8	塩化アンモニウム	8.00	塩化物 イオン	5.31	0.00015	配合せず	35389	-	剥がれ 有り	33
	蟻酸	2.00								
	エホミンP-1000 ^{*3}	0.0005								
	蟻酸第二銅・四水和物	7.00								
比較例9	塩化ナトリウム	4.00	塩化物 イオン	2.43	0.00015	配合せず	16182	-	剥がれ 有り	38
	アクリル酸	20.00								
	エホミンP-1000 ^{*3}	0.0005								
	酢酸第二銅・一水和物	5.50								
比較例10	エチレンジアミン	1.00	塩化物 イオン	1.67	0.00015	配合せず	11105	-	剥がれ 有り	33
	酢酸	5.00								
	エホミンP-1000 ^{*3}	0.0005								
	塩化第二銅・二水和物	4.00								
比較例11	グリコール酸	10.00	臭化物 イオン	1.43	0.00015	配合せず	9542	-	剥がれ 有り	48
	エホミンP-1000 ^{*3}	0.0005								
	臭化第二銅	2.00								
	酢酸	6.00								
比較例12	エホミンSP-200 ^{*5}	0.0001	臭化物 イオン	1.43	0.00010	配合せず	14605	-	剥がれ 有り	30
	臭化第二銅	2.00								

*3: 日本触媒社製、ポリエチレンジアミンの30重量%水溶液、ポリマーの重量平均分子量は7万

*5: 日本触媒社製、ポリエチレンジアミンの98重量%水溶液、ポリマーの重量平均分子量は1万

[0054] 表 1-1～表 1-6 の結果に示すように、 $0.1\ \mu\text{m}$ の低エッチング量で

あっても本発明の実施例はいずれもテーパー剥離試験において「剥がれ無し」であった。また、ボット残存率についても、本発明の実施例はいずれも 85%以上と高い値であった。一方、比較例は、少なくとも 1 つの評価項目で実施例に比べ劣る結果が得られた。特に、ボット残存率については、比較例はいずれも 65%以下の低い値であった。この結果から、本発明によれば銅層表面を均一に粗化できるため、低エッチング量でも銅とレジストとの密着性を均一に維持できることが分かる。

[0055] 各実施例および比較例についてより詳細に検討すると、実施例 1 (図 1)、実施例 2 (図 2) および実施例 6 (図 3) と、比較例 2 (図 6) および比較例 3 (図 7) との対比から、 A/B の値が所定の範囲内であるマイクロエッチング剤を用いることで、銅層表面の全体に均一な粗化形状が得られることがわかる。また、実施例 9 (図 4) および実施例 10 (図 5) と、比較例 4 (図 8) および比較例 5 (図 9) との対比から、均一な粗化形状を得るためには、 A/B の値に加えて、 A/D の値を所定範囲とすることが必要であることがわかる。

[0056] これらの結果から、本発明においては、マイクロエッチング剤中のハロゲン化合物イオン (A)、ポリマー (B)、およびニオン性界面活性剤 (C) の 3 つの成分の濃度比を所定範囲内とすることで、銅層の表面に均一な粗化形状が形成され、これによって低エッチング量でも銅層表面と樹脂等との密着性を均一に維持できものと考えられる。

[0057] 実施例 15 と実施例 16 とのボット残存率の対比から、マイクロエッチング剤中のポリマーとして、第 4 級アソモニウム塩型のポリマーが用いられることで、粗化の均一性が向上することが分かる。また、実施例 16 と実施例 17 とのボット残存率の対比から、マイクロエッチング剤中のニオン性界面活性剤として、アセチレングリコールポリオキシエチレン付加物が用いられることで、粗化の均一性が向上することが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 第二銅イオン、有機酸、ハロゲン化物イオン、ポリマー及びノニオン性界面活性剤を含む水溶液からなる銅のマイクロエッチング剤であって、
- 前記ポリマーは、ポリアミン鎖及び／又はカチオン性基を有し、かつ重量平均分子量が1000以上の水溶性ポリマーであり、
- 前記ハロゲン化物イオンの濃度をA重量%とし、前記ポリマーの濃度をB重量%とし、前記ノニオン性界面活性剤の濃度をD重量%としたときに、 A/B の値が2000～9000であり、かつ A/D の値が500～9000である、マイクロエッチング剤。
- [請求項2] 前記ハロゲン化物イオンの濃度が0.01～20重量%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] 前記ポリマーは、第4級アンモニウム塩型ポリマー、ポリエチレンイミン及びポリアルキレンポリアミンから選ばれる1種以上である請求項1又は2に記載のマイクロエッチング剤。
- [請求項4] 前記ノニオン性界面活性剤は、ポリオキシアルキレン付加物である請求項1～3のいずれか1項に記載のマイクロエッチング剤。
- [請求項5] 銅層を含む配線基板を製造する配線基板の製造方法であって、
- 前記銅層の表面に請求項1～4のいずれか1項に記載のマイクロエッチング剤を接触させて前記表面を粗化する粗化処理工程を有する、配線基板の製造方法。
- [請求項6] 前記マイクロエッチング剤に接触させる前の前記銅層の厚みが、1 μm 以下である請求項5に記載の配線基板の製造方法。
- [請求項7] 前記銅層の表面を粗化する際の深さ方向の平均エッチング量が、0.5 μm 以下である請求項5又は6に記載の配線基板の製造方法。
- [請求項8] 前記粗化処理工程後、粗化した銅層の表面を酸性水溶液で洗浄する請求項5～7のいずれか1項に記載の配線基板の製造方法。
- [請求項9] 前記粗化処理工程は、前記マイクロエッチング剤に、有機酸、ハロ

ゲン化物イオン、ポリマー及びノニオン性界面活性剤を含む水溶液からなる補給液を添加しながら前記銅層の表面を粗化する工程であり、

前記補給液中の前記ポリマーは、ポリアミン鎖及び／又はカチオン性基を有し、かつ重量平均分子量が1000以上の水溶性ポリマーである請求項5～8のいずれか1項に記載の配線基板の製造方法。

[請求項10]

請求項9に記載の配線基板の製造方法において前記マイクロエッチング剤に添加される補給液であって、

有機酸、ハロゲン化物イオン、ポリマー及びノニオン性界面活性剤を含む水溶液からなり、

前記補給液中の前記ポリマーは、ポリアミン鎖及び／又はカチオン性基を有し、かつ重量平均分子量が1000以上の水溶性ポリマーである、補給液。