

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において、銅表面をエッチングレジストやソルダーレジスト等で被覆する際、密着性を向上させるために銅表面を粗化することが行われている。粗化の方法としては、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、銅表面に深い凹凸が形成されるため、ソルダーレジスト等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

[0003] 特許文献1：特開平9-41162号公報

特許文献2：特開平9-41163号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、プリント配線基板の銅配線の狭ピッチ化（微細配線化）が急速に進んできており、ソルダーレジスト等との密着性を向上させる目的で銅配線表面をマイクロエッチング剤で粗化すると、エッチング量によっては銅配線の幅が狭くなることによる高抵抗化や、断線等といった不具合が生じるおそれがある。そのため、低エッチング量でもソルダーレジスト等との密着性を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

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。

[0005] 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。そのため、ソルダー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 μm 以上）が必要とされる。そのため、微細配線が必要なプリント配線基板においては、銅配線の高抵抗化を抑制することが困難となる可能性がある。

[0006] 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銅と樹脂等との密着性を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

[0007] 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、分子量17～400のアミノ基含有化合物及びポリマー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、前記アミノ基含有化合物の濃度をA重量%とし、前記ポリマーの濃度をB重量%としたときに、A/Bの値が50～6000である。

[0008] 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。

[0009] 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、分子量17～400のアミノ基含有化合物及びポリマー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。

[0010] 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

[0011] 本発明によれば、銅層の表面に特徴的な細かい凹凸を形成できるため、低エッチング量でも銅と樹脂等との密着性を維持できる。これにより、例えば微細配線が必要なプリント配線基板のソルダーレジスト被覆工程の前処理に適用した場合は、銅配線の高抵抗化や断線を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]はんだ耐熱性試験において、評価結果◎のテストピースの表面写真。
[図2]はんだ耐熱性試験において、評価結果○のテストピースの表面写真。
[図3]はんだ耐熱性試験において、評価結果×のテストピースの表面写真。
[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箔の表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500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箔の表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度真上、倍率3500倍）。
[図6]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箔の断面の走査型電子顕微鏡写真（倍率10000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箔の表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率3500倍）。
[図8]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箔の表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率10000倍）。
[図9]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箔の表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率10000倍）。
[図10]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箔の表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度45°、倍率10000倍）。
[図11]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箔の表面の走

査型電子顕微鏡写真（撮影角度 45° 、倍率10000倍）。

[図12]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箔の表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度 45° 、倍率10000倍）。

[図13]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箔の表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度 45° 、倍率10000倍）。

[図14]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箔の表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度 45° 、倍率10000倍）。

[図15]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箔の表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度 45° 、倍率10000倍）。

[図16]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箔の表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度 45° 、倍率10000倍）。

[図17]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配線パターンの表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度 45° 、倍率1000倍）。

[図18]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配線パターンの表面の走査型電子顕微鏡写真（撮影角度 45° 、倍率1000倍）。

発明を実施するための形態

[0013] <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、分子量17～400のアミノ基含有化合物（以下、単に「アミノ基含有化合物」ともいう）及びポリマー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。

[0014] （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り、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pKa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。

[0015] 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、0.1～10重量%がより好ましい。

[0016] (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、pKaが5以下の有機酸を使用することが好ましい。pKa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。

[0017] 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。

[0018] (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し、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しうる化合物が挙げられる。

。前記ハロゲン化物イオン源は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形成する観点から、塩化物イオン源を配合することが好ましい。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。

[0019] 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、0.1～20重量%がより好ましい。

[0020] (アミノ基含有化合物)

アミノ基含有化合物は、後述するポリマーと共に、銅層表面に細かい凹凸を形成するために配合される。アミノ基含有化合物としては、分子量17～400であり、かつアミノ基を有する化合物である限り特に限定されないが、溶解性の観点から、分子量17～250のアミノ基を有する化合物が好ましい。上記「アミノ基」とは、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、及び $-NRR'$ のいずれかを指し、上記R、R'はそれぞれ独立に置換基を有しても良い炭化水素基を指す。なお、本発明で用いられるアミノ基含有化合物は、上述した有機酸、及び後述するポリマーの低分子量成分とは異なる化合物である。

[0021] アミノ基含有化合物の具体例としては、アンモニア、アンモニウムイオン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、アニリン、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が例示できる。アンモニウムイオン等のイオンは、その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含有させることができる。アミノ基含有化合物は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観点から、アンモニア、アンモニウムイオン及びエチレンジアミンから選ばれる1種以上が好ましい。なお、例えば塩化アンモニウムは、ハロゲン化物イオン源とアンモニウム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アミノ基含有化合物の濃度は、銅層表面に細か

い凹凸を形成する観点から、0.005～20重量%が好ましく、0.1～10重量%がより好ましい。

[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、上述したアミノ基含有化合物と共に、銅層表面に細かい凹凸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、銅層表面に細かい凹凸を形成する観点から、0.0001～0.01重量%が好ましく、0.0002～0.005重量%がより好ましい。

[0026] 本発明では、前記アミノ基含有化合物の濃度をA重量%とし、前記ポリマーの濃度をB重量%としたときに、A/Bの値が50～6000となるように両成分を配合する。これにより、銅層表面に、樹脂との密着に適した特徴

的な細かい凹凸が形成されるために、低エッチング量でも銅と樹脂との密着性を維持できる。よって、本発明のマイクロエッチング剤を例えば微細配線が必要なプリント配線基板のソルダーレジスト被覆工程の前処理に適用した場合は、銅配線幅を容易に維持できるため、銅配線の高抵抗化を抑制することができる。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る。これにより、ランニングコストの低減が容易となる。銅層表面に樹脂との密着に適した細かい凹凸を形成する観点から、上記 A/B の値は、好ましくは $100 \sim 6000$ 、より好ましくは $300 \sim 6000$ である。

[0027] また、本発明では、前記ハロゲン化物イオンの濃度を C 重量%とし、前記ポリマーの濃度を B 重量%としたときに、 C/B の値が $1500 \sim 15000$ であることが好ましく、 $1600 \sim 15000$ であることがより好ましく、 $1800 \sim 15000$ であることがさらに好ましい。 C/B の値が前記範囲であれば、樹脂との密着に適した細かい凹凸が銅層表面に形成され易くなる。同様の観点から、前記第二銅イオンの濃度を D 重量%とし、前記ポリマーの濃度を B 重量%としたときに、 D/B の値が $1500 \sim 10000$ であることが好ましく、 $1500 \sim 9500$ であることがより好ましく、 $1500 \sim 9000$ であることがさらに好ましい。

[0028] (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、消泡剤としてノニオン性界面活性剤を添加してもよい。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。また、粗化処理中の 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等の塩を添加してもよく、銅の溶解安定性を向上させるためにピリジン等の錯化剤を添加してもよい。その他必要に応じて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、 $0.0001 \sim 20$ 重量%程度である。

[0029] 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。

[0030] <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処理工程を有する。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。

[0031] 前記粗化処理工程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10～40℃とし、スプレー圧0.03～0.3MPaで5～120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10～40℃とし、5～120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。

[0032] 本発明では、前記マイクロエッチング剤に接触させた後の前記銅層の表面のL*値が、70以下であることが好ましく、40～70であることがより好ましい。L*値は、L*a*b*表色系（JIS Z 8729）における明度L*であり、後述する実施例に記載の方法で測定される。L*値が小さいほど銅層表面の凹凸が細くなる傾向がある。また、銅層表面に樹脂との密着に適した細かい凹凸が形成されている場合、L*値が前記範囲内となる傾向がある。

[0033] 前記銅層の表面のL*値は、マイクロエッチング剤の配合比率を調整したり

、エッチング量を調整したりすることにより、上記範囲内に制御することができる。すなわち、本発明の一実施形態では、銅層表面のL*値が前記範囲となるように、マイクロエッチング剤の配合比を調整したり、エッチング量（エッチング時間）を調整することができる。例えば、本発明の製造方法において、マイクロエッチング剤で銅層表面を粗化処理した後、粗化処理後の銅層表面のL*値をモニターしながら、後述する補給液の添加量や補給液の添加のタイミングを制御することもできる。なお、L*値は銅層表面の凹凸形状の評価するための指標の1つであり、必ずしも銅層表面の凹凸形状や凹凸の大きさと1対1で対応するものではない。そのため、樹脂等との密着に最適な銅層表面のL*値は、マイクロエッチング剤の組成等に応じて変化する場合がある。

[0034] 本発明では、樹脂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、0.05 μ m以上であることが好ましく、0.15 μ m以上であることがより好ましい。また、微細配線が必要なプリント配線基板のソルダーレシスト被覆工程の前処理等において、エッチング量を低減して配線の高抵抗化や断線を抑制する観点から、エッチング量が1.0 μ m以下であることが好ましく、0.7 μ m以下であることがより好ましい。これらを総合すると、銅層の表面を粗化する際のエッチング量は、0.05 μ m～1.0 μ mであることが好ましく、0.15 μ m～0.7 μ mであることがより好ましい。

[0035] 本発明では、前記粗化処理工程後、生成したスラ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、スラットの除去性も高いことから塩酸が好ましい。スラットの除去性の観点から、前記酸性水溶液の酸濃度は、0.3～35重量%であることが好ましく、1～10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15～35℃とし、スプレー圧0.03～0.3MPaで3～30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15～35℃とし、3～30秒間の条件で洗浄することが好ましい。

[0036] 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、分子量17～400のアミノ基含有化合物及びポリマー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。補給液を添加する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。

[0037] 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0.1～20重量%、分子量17～400のアミノ基含有化合物0.05～20重量%、及びポリマー0.0001～0.02重量%の範囲であれば、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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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樹脂との密着に適した特徴的な細かい凹凸が形成されており、プリプレグ、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）用を含む種々のプリント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、微細配線が必要なプリント配線基板のソルダーレジスト被覆工程の前処理に適用した場合は、エッチング量を低減できるため、銅配線の高抵抗化を抑制することができる。

実施例

[0041] 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。

[0042] <マイクロエッチング剤による処理>

厚み $35\mu\text{m}$ の銅箔を絶縁基材の両面に張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板（日立化成社製、製品名：MCL-E-67、 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 、厚み 0.2mm ）を試験基板として用意した。次に、表1-1～表1-5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 0.05MPa の条件で上記試験基板の片面にスプレーし、当該試験基板の片面において $0.5\mu\text{m}$ のエッチング量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10秒間浸漬した後、水洗を行い、乾燥させた。なお、表1-1～表1-5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。

[0043] なお、表1-1に示す比較例1のマイクロエッチング剤は、上述した特許文献1（JP A 9-41162）の実施例1のマイクロエッチング剤と同一の配合である。ここで使用されている「エポミンP-1000」はポリマー含有量が30重量％の水溶液であるため、特許文献1の実施例1（以下の表1-1に示す比較例1）のマイクロエッチング剤は、ポリマーの濃度（B）が 0.00015 重量％となる。

[0044] <はんだ耐熱性試験による密着性評価>

上記乾燥後の試験基板のエッチング処理面に、ガラス布エポキシ樹脂含浸プリプレグ（日立化成社製、製品名：GEA-67N、厚さ0.1mm）を積層プレス（プレス圧：30MPa、温度：170℃、時間：60分）により張り合わせた。次いで、積層した基板の周辺部を切り取ってテストピースを作製した。このテストピースを120℃（相対湿度：100%）中に2時間放置した後、JIS C 6481に準じて220℃の溶融はんだ浴中に30秒間浸漬した。そして、浸漬後の各テストピースを目視にて観察して、膨れが全く見られなかったものを3（図1参照）、最大径が1mm未満の膨れがあったものを2（図2参照）、最大径が1mm以上の膨れがあったものを1（図3参照）として評価した。結果を表1-1～表1-5に示す。なお、銅箔と樹脂の密着性が良好であれば膨れは見られない。

[0045] <L*値による粗化面評価>

上記乾燥後の試験基板のエッチング処理面について、任意に3箇所選択し、コニカミノルタ社製色彩色差計（型式：CR-10）によりL*値を測定して、その平均値を算出した。結果を表1-1～表1-5に示す。

[0046]

[表1-1]

	配合成分		アミノ基含有化合物(A)		ポリマー(B)	ハロゲン化物イオン(C)		第二銅イオン(D)	濃度比			はんだ耐熱性	L*値
	成分名	濃度 (重量%)	種類	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	種類	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	A/B	C/B	D/B		
実施例1	塩化ナトリウム	2.50	アンモニウムイオン	1.4	0.00045	塩化物イオン	3.4	1.7	3107	7527	3720	3	69.0
	蟻酸ナトリウム	2.50											
	酢酸アンモニウム	6.00											
	蟻酸	5.00											
	エポミンP-1000*1	0.00150											
	塩化第二銅・二水和物	4.50											
実施例2	塩化ナトリウム	4.00	アンモニウムイオン	0.05	0.00090	塩化物イオン	4.3	1.7	52	4773	1860	3	70.0
	蟻酸ナトリウム	2.50											
	酢酸アンモニウム	0.20											
	蟻酸	5.00											
	エポミンP-1000*1	0.00300											
	塩化第二銅・二水和物	4.50											
実施例3	塩化ナトリウム	2.50	エチレンジアミン	1.0	0.00045	塩化物イオン	3.4	1.7	2222	7527	3720	3	69.3
	蟻酸ナトリウム	2.50											
	エチレンジアミン	1.00											
	蟻酸	5.00											
	エポミンP-1000*1	0.00150											
	塩化第二銅・二水和物	4.50											
比較例1	塩化アンモニウム	4.00	アンモニウムイオン	1.3	0.00015	塩化物イオン	2.7	1.8	8960	17707	11667	1	70.1
	酢酸	7.00											
	エポミンP-1000*1	0.00050											
	酢酸第二銅	5.00											
比較例2	塩化アンモニウム	8.00	アンモニウムイオン	2.7	0.00015	塩化物イオン	5.3	2.1	17920	35413	13800	1	76.0
	蟻酸	2.00											
	エポミンP-1000*1	0.00050											
	蟻酸第二銅	5.00											
比較例3	塩化ナトリウム	4.00	エチレンジアミン	1.0	0.00015	塩化物イオン	2.4	1.8	6667	16160	11667	1	77.1
	アクリル酸	20.00											
	エポミンP-1000*1	0.00050											
	酢酸第二銅	5.00											
	エチレンジアミン	1.00											

*1: 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

[表1-2]

	配合成分		アミノ基含有化合物(A)		ポリマー(B)		ハロゲン化物イオン(C)		濃度比			はんだ 耐熱性	L値
	成分名	濃度 (重量%)	種類	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	種類	濃度 (重量%)	A/B	C/B	D/B		
実施例4	臭化ナトリウム	2.50											
	蟻酸ナトリウム	2.50											
	酢酸アンモニウム	6.00											
	蟻酸	5.00											
	エホシnP-1000 ^{*1}	0.00150											
実施例5	臭化第二銅	4.50											
	臭化ナトリウム	2.50											
	酢酸ナトリウム	2.50											
	酢酸アンモニウム	6.00											
	蟻酸	5.00											
比較例4	エホシnP-1000 ^{*1}	0.00150											
	塩化第二銅・二水和物	4.50											
	塩化ナトリウム	5.00											
	蟻酸ナトリウム	2.50											
	酢酸アンモニウム	0.10											
比較例5	蟻酸	5.00											
	エホシnP-1000 ^{*1}	0.00400											
	塩化第二銅・二水和物	7.00											
	塩化ナトリウム	5.00											
	蟻酸ナトリウム	2.50											
比較例6	酢酸アンモニウム	12.00											
	蟻酸	5.00											
	エホシnP-1000 ^{*1}	0.00140											
	塩化第二銅・二水和物	7.00											
	塩化ナトリウム	5.00											
比較例7	蟻酸ナトリウム	2.50											
	酢酸アンモニウム	0.10											
	蟻酸	5.00											
	エホシnP-1000 ^{*1}	0.00230											
	塩化第二銅・二水和物	7.00											
比較例7	塩化ナトリウム	4.00											
	蟻酸ナトリウム	2.50											
	酢酸アンモニウム	0.20											
	蟻酸	5.00											
	エホシnP-1000 ^{*1}	0.00400											
比較例7	塩化第二銅・二水和物	4.50											
	臭化ナトリウム	2.50											
	酢酸ナトリウム	2.50											
	酢酸アンモニウム	6.00											
	蟻酸	5.00											

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

[表1-3]

	配合成分		アミノ基含有化合物(A)	ポリマー(B)	ハロゲン化物イオン(C)		濃度比			はんだ耐熱性	L*値
	成分名	濃度(重量%)			種類	濃度(重量%)	A/B	C/B	D/B		
実施例6	塩化ナトリウム	0.25	アンモニウムイオン	0.00094	塩化物イオン	3.3	1115	3480	2968	3	60.5
	塩酸ナトリウム	12.00									
	酢酸アンモニウム	4.50									
	塩酸	4.50									
	ユニセツスFPA1001L*2	0.00200									
	塩化第二銅・二水和物	7.50									
実施例7	塩化ナトリウム	0.25	アンモニウムイオン	0.00024	塩化物イオン	2.0	5949	8611	7123	3	68.6
	塩酸ナトリウム	12.00									
	酢酸アンモニウム	6.00									
	塩酸	4.50									
	ユニセツスFPA1001L*2	0.00050									
	塩化第二銅・二水和物	4.50									
実施例8	塩化ナトリウム	7.70	アンモニウムイオン	0.00059	塩化物イオン	7.6	1388	12899	4432	3	67.1
	塩酸ナトリウム	12.00									
	酢酸アンモニウム	3.50									
	塩酸	4.50									
	ユニセツスFPA1001L*2	0.00125									
	塩化第二銅・二水和物	7.00									
実施例9	塩化ナトリウム	10.00	アンモニウムイオン	0.00059	塩化物イオン	8.8	1388	14917	4116	3	62.6
	塩酸ナトリウム	12.00									
	酢酸アンモニウム	3.50									
	塩酸	4.50									
	ユニセツスFPA1001L*2	0.00125									
	塩化第二銅・二水和物	6.50									
実施例10	塩化ナトリウム	10.60	アンモニウムイオン	0.00059	塩化物イオン	9.1	1388	15536	4116	2	65.0
	塩酸ナトリウム	12.00									
	酢酸アンモニウム	3.50									
	塩酸	4.50									
	ユニセツスFPA1001L*2	0.00125									
	塩化第二銅・二水和物	6.50									

*2: センカ社製、第4級アンモニウム塩型ポリマーの47重量%水溶液、ポリマーの重量平均分子量は20万

[0049] [表1-4]

	配合成分		アミノ基含有化合物(A)		ポリマー(B)	ハロゲン化物イオン(C)		第二銅イオン(D)	濃度比			はんだ耐熱性	L*値
	成分名	濃度 (重量%)	種類	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	種類	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	A/B	C/B	D/B		
実施例11	塩化ナトリウム	4.50	アンモニウムイオン	1.0	0.00188	塩化物イオン	4.8	1.9	558	2579	1009	2	75.0
	蟻酸ナトリウム	12.00											
	酢酸アンモニウム	4.50											
	蟻酸	4.50											
	ユニセンスFPA1001L*2	0.00400											
	塩化第二銅・二水和物	5.10											
実施例12	塩化ナトリウム	4.50	アンモニウムイオン	1.0	0.00188	塩化物イオン	5.9	2.8	558	3132	1504	3	61.4
	蟻酸ナトリウム	12.00											
	酢酸アンモニウム	4.50											
	蟻酸	4.50											
	ユニセンスFPA1001L*2	0.00400											
	塩化第二銅・二水和物	7.60											
実施例13	塩化ナトリウム	4.50	アンモニウムイオン	1.0	0.00141	塩化物イオン	5.9	2.8	744	4176	2005	3	59.8
	蟻酸ナトリウム	12.00											
	酢酸アンモニウム	4.50											
	蟻酸	4.50											
	ユニセンスFPA1001L*2	0.00300											
	塩化第二銅・二水和物	7.60											
実施例14	塩化アンモニウム	3.00	アンモニウムイオン及びアンモニア	1.1	0.00080	塩化物イオン	2.0	1.4	1385	2490	1796	3	56.7
	アンモニア	0.10											
	蟻酸	5.00											
	H.C.ポリマー2L*3	0.00400											
	酸化第二銅	1.80											
	サーフィノール440*4	0.00100											
実施例15	塩化アンモニウム	1.52	アンモニウムイオン及びアンモニア	1.0	0.00100	塩化物イオン	1.0	1.8	1011	1009	1756	2	74.4
	アンモニア	0.50											
	蟻酸	5.00											
	H.C.ポリマー2L*3	0.00500											
	酸化第二銅	2.20											
	サーフィノール440*4	0.00100											

*2: センカ社製、第4級アンモニウム塩型ポリマーの47重量%水溶液、ポリマーの重量平均分子量は20万

*3: 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

*4: 日信化学工業社製、ノニオン性界面活性剤

[0050]

[表1-5]

	配合成分		アミノ基含有化合物(A)		ポリマー(B)	ハロゲン化物イオン(C)		第二銅イオン(D)	濃度比			はんだ耐熱性	L*値
	成分名	濃度 (重量%)	種類	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	種類	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	A/B	C/B	D/B		
実施例16	塩化アンモニウム	2.30	アンモニウム イオン 及び アンモニア	0.9	0.00100	塩化物 イオン	1.5	1.8	923	1527	1756	3	66.2
	アンモニア	0.15											
	蟻酸	5.00											
	H.C.ポリマー-2L ^{*3}	0.00500											
	酸化第二銅	2.20											
	サーフィノール440 ^{*4}	0.00100											
実施例17	塩化アンモニウム	3.04	アンモニウム イオン 及び アンモニア	1.2	0.00100	塩化物 イオン	2.0	1.8	1171	2019	1756	3	64.2
	アンモニア	0.15											
	蟻酸	5.00											
	H.C.ポリマー-2L ^{*3}	0.00500											
	酸化第二銅	2.20											
	サーフィノール440 ^{*4}	0.00100											
実施例18	塩化アンモニウム	2.00	アンモニウム イオン 及び アンモニア	0.8	0.00036	塩化物 イオン	1.3	3.6	2144	3689	9975	3	70.0
	アンモニア	0.10											
	蟻酸	10.00											
	H.C.ポリマー-2L ^{*3}	0.00180											
	酸化第二銅	4.50											
	サーフィノール440 ^{*4}	0.00100											
実施例19	塩化アンモニウム	2.00	アンモニウム イオン 及び アンモニア	0.8	0.00035	塩化物 イオン	1.3	3.9	2206	3794	11058	2	74.2
	アンモニア	0.10											
	蟻酸	10.00											
	H.C.ポリマー-2L ^{*3}	0.00175											
	酸化第二銅	4.85											
	サーフィノール440 ^{*4}	0.00100											

*3: 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

*4: 日信化学工業社製、ノニオン性界面活性剤

あっても本発明の実施例はいずれも密着性評価が3又は2と良好であった。一方、比較例はいずれも1の評価であった。この結果から、本発明によれば、低エッチング量でも銅と樹脂との密着性を維持できることが分かる。

[0052] 実施例1および実施例2と比較例4～比較例7とを対比すると、これらの実施例および比較例のマイクロエッチング剤中に配合される化合物はいずれも同一であり、その配合量のみが異なっている。実施例1, 2では密着性評価が3であったのに対して、比較例4～7では、密着性評価が1であったことから、本発明においてはマイクロエッチング剤が所定の成分を含有するとともに、その配合比が所定範囲内とされることによって、低エッチング量でも銅と樹脂との密着性を維持できることが分かる。

[0053] <表面観察、断面観察>

厚み35 μm の電解銅箔を前記実施例1のマイクロエッチング剤による処理と同様の条件で処理した後、処理後の銅箔の表面及び断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。その際のSEM写真を図4～図6に示す。同様に前記比較例2のマイクロエッチング剤による処理と同様の条件で厚み35 μm の電解銅箔を処理し、その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。その際のSEM写真を図7に示す。図4と図7の比較から、本発明によれば、低エッチング量であっても銅層の表面全体に細かい凹凸を形成できることが分かる。本発明によれば、表面全体に細かい凹凸が多数形成されるために、銅層の表面積が大きくなり、低エッチング量であっても、樹脂等との高い密着性が得られるものと考えられる。

[0054] また、本発明のマイクロエッチング剤で得られた粗化形状と、上記A/Bの値が50～6000の範囲から外れるマイクロエッチング剤で得られた粗化形状とを詳細に比較するため、以下に示す手順でSEMによる観察を行った。

[0055] 厚み35 μm の電解銅箔を前記実施例1, 2, 7及び前記比較例1, 2, 4～7のマイクロエッチング剤による処理と同様の条件でそれぞれ処理した

後、処理後の銅箔の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8（実施例1）、図9（実施例2）、図10（実施例7）、図11（比較例1）、図12（比較例2）、図13（比較例4）、図14（比較例5）、図15（比較例6）、及び図16（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10000倍）である。

[0056] 実施例1（図8）、実施例7（図10）と、比較例1（図11）、比較例2（図12）、比較例5（図14）との比較から、本発明で規定されたA/Bの上限である6000の前後で異なる粗化形状が形成されることが分かる。また、実施例2（図9）と、比較例4（図13）、比較例6（図15）、比較例7（図16）との比較から、本発明で規定されたA/Bの下限である50の前後で異なる粗化形状が形成されることが分かる。即ち、A/Bが上限より小さい実施例1、7では、A/Bが上限より大きい比較例1、2、5に比べて細かい粗化形状が得られており、A/Bが下限より大きい実施例2では、A/Bが下限より小さい比較例4、6、7に比べて細かい粗化形状が得られている。比較例1、2、5及び比較例4、6、7の粗化形状は表面が平滑な錐形の凸部が連なったものであるのに対して、実施例1、7及び実施例2の粗化形状は凸部の表面にさらに微細な凹凸形状や突出部が形成されたものとなっている。このように、本発明のマイクロエッチング剤を用いると、銅層表面に特徴的な粗化形状が形成されるため、各実施例では、低エッチング量でも良好な密着性が得られたものと考えられる。

[0057] <ソルダーレジストに対する密着性評価>

厚み35 μ mの電解銅箔の片面に、前記実施例1及び比較例1のマイクロエッチング剤（25℃）をスプレー圧0.05MPaの条件でスプレーし、当該電解銅箔表面のエッチング量が以下の表2に示す値となるようにそれぞれ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℃の塩酸（塩化水素濃度：3.5重量%）にエッチング処理面を10秒間浸漬した後、水洗を行い、乾燥させた。乾燥後の各銅箔のエッチング処理面

に感光性液状ソルダーレジスト（日立化成工業社製、製品名：SR-7300G）を $20\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、硬化させた。次いで、ソルダーレジスト層表面に当て板として銅張積層板（日立化成社製、製品名：MCL-E-67）を両面テープで貼り付けた後、上記電解銅箔部分のみを幅 1cm のライン形状となるようにカットした。その後、JIS C 6481に基づいて、ライン形状にカットされた銅箔とソルダーレジスト層との間のピール強度（ N/mm ）を測定した。結果を表2に示す。

[0058] [表2]

	マイクロエッチング剤	エッチング量(μm)	ピール強度(N/mm)
試験例1	実施例1	0.5	0.753
試験例2		0.6	0.807
試験例3		0.7	1.005
試験例4		1.0	1.014
試験例5		1.3	1.019
試験例6		1.4	1.012
試験例7		1.5	1.015
試験例8	比較例1	0.5	0.469
試験例9		0.6	0.512
試験例10		0.7	0.551
試験例11		1.0	0.649
試験例12		1.3	0.793
試験例13		1.4	0.943
試験例14		1.5	1.003

[0059] 実施例1のマイクロエッチング剤を用いた場合（試験例1～7）は、エッチング量を $0.7\mu\text{m}$ とした試験例3においてピール強度が 1.0N/mm に達した。一方、比較例1のマイクロエッチング剤を用いた場合（試験例8～14）は、ピール強度 1.0N/mm に達するには $1.5\mu\text{m}$ のエッチング量が必要であり（試験例14）、実施例1は、比較例1よりも少ないエッチング量で同等のピール強度を達成できることが分かる。この結果は、実施例1のマイクロエッチング剤による粗化形状と、比較例1のマイクロエッチング剤による粗化形状の違いに起因するものと考えられる。つまり、上述したように実施例1のマイクロエッチング剤によれば、比較例1とは異なる特

徹的な細かい粗化形状が得られるため、低エッチング量でも銅と樹脂との密着性を確保できるものと考えられる。

[0060] <配線形状の対比>

試験基板として、ライン／スペース（L／S）＝ $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ で高さが $20\mu\text{m}$ の銅配線パターンを有する配線基板を用意した。この試験基板の銅配線パターンに、前記実施例1及び比較例1のマイクロエッチング剤（ 25°C ）をスプレー圧 0.05MPa の条件でスプレーし、上記<ソルダーレジストに対する密着性評価>において 1.0N/mm のピール強度に達したエッチング量となるようにそれぞれエッチング時間を調整してエッチングした。つまり、実施例1の場合は $0.7\mu\text{m}$ のエッチング量とし、比較例1の場合は $1.5\mu\text{m}$ のエッチング量とした。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10秒間浸漬した後、水洗を行い、乾燥させた。処理後の銅配線パターンを走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子社製、型式：JSM-7000F）で観察した。図17（実施例1）、及び図18（比較例1）は、SEM観察の際に撮影したSEM写真（撮影角度 45° 、倍率1000倍）である。

[0061] 図17と図18を比較すると、比較例1のマイクロエッチング剤を用いる場合、実施例1と同じピール強度を得るためには、銅配線の幅及び高さの両方を実施例1に比べて小さくせざるを得なくなり、配線の断面積が減少することが分かる。この結果から、本発明によれば、配線の断面積を大幅に減少させることなく樹脂との密着性を維持できるため、銅配線の高抵抗化を抑制できることが分かる。また、銅配線がさらに狭ピッチ化（微細配線化）された場合でも、断線等の不具合を生じ難いため、本発明は、特に配線ピッチ（ライン／スペース）の狭い微細配線のプリント配線基板の製造において有用といえる。

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、分子量17～400のアミノ基含有化合物及びポリマー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、
- 前記アミノ基含有化合物の濃度をA重量%とし、前記ポリマーの濃度をB重量%としたときに、 A/B の値が50～6000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をC重量%とし、前記ポリマーの濃度をB重量%としたときに、 C/B の値が1500～15000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] 前記第二銅イオンの濃度をD重量%とし、前記ポリマーの濃度をB重量%としたときに、 D/B の値が1500～10000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] 前記ポリマーの濃度が0.0001～0.01重量%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] 前記アミノ基含有化合物は、アンモニア、アンモニウムイオン及びエチレンジアミンから選ばれる1種以上である請求項1～4のいずれか1項に記載のマイクロエッチング剤。
- [請求項6] 前記ポリマーは、第4級アンモニウム塩型ポリマー、ポリエチレンジ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1～5のいずれか1項に記載のマイクロエッチング剤。
- [請求項7] 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1～6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8] 前記マイクロエッチング剤に接触させた後の前記銅層の表面の L^*

値が、70以下である請求項7に記載の配線基板の製造方法。

[請求項9] 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、0.05～1.0 μm である請求項7又は8に記載の配線基板の製造方法。

[請求項10] 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7～9のいずれか1項に記載の配線基板の製造方法。

[請求項11] 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、分子量17～400のアミノ基含有化合物及びポリマー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7～10のいずれか1項に記載の配線基板の製造方法。

[請求項12] 請求項11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、分子量17～400のアミノ基含有化合物及びポリマー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。