



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102666927 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201080044372. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 08. 31

G23F 1/30(2006. 01)

(30) 优先权数据

12/573, 298 2009. 10. 05 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/047284 2010. 08. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02011/043881 EN 2011. 04. 14

(71) 申请人 麦克德米德尖端有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 凤凯胜 奈尔什·卡帕迪亚

史蒂文·A·卡斯塔尔迪

约翰·甘杰

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

代理人 刘激扬

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

用于挠性配线板的镍-铬合金剥离剂

(57) 摘要

本发明公开了一种镍-铬合金蚀刻组合物，其包含硫酸、氯离子源、和具有-2至+5氧化态的硫原子的硫化合物，其中氯离子源包括盐酸或氯化钠、氯化钾或氯化铵，硫化物为例如硫代硫酸盐、硫化物、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐和五硫化二磷，该蚀刻组合物可在铜电路的存在下有效地去除镍-铬合金。

1. 一种用于蚀刻印刷配线板以去除镍 - 铬合金层的蚀刻组合物, 该蚀刻溶液包含:
 - a) 酸, 其是从由硫酸、磷酸、硝酸、磺酸、氨基磺酸及前述一种或多种的组合所组成的组群中选出的;
 - b) 卤素离子源; 和
 - c) 硫化合物, 其包含具有 -2 至 +5 氧化态的硫原子。
2. 如权利要求 1 所述的蚀刻组合物, 其中该酸包含硫酸。
3. 如权利要求 1 所述的蚀刻组合物, 其中该卤素离子源为氯离子源。
4. 如权利要求 3 所述的蚀刻组合物, 其中该氯离子源是从由盐酸、氯化钠、氯化钾、氯化铵及前述一种或多种的组合所组成的组群中选出的。
5. 如权利要求 1 所述的蚀刻组合物, 其中该硫化合物包含从由硫化钠、硫化钾、硫化铵、硫化氢钠、硫化氢钾、硫化氢铵、亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸铵、亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、亚硫酸氢铵、焦亚硫酸钠、焦亚硫酸钾、焦亚硫酸铵、硫代硫酸钠、硫代硫酸钾、硫代硫酸铵、五硫化二磷及前述一种或多种的组合所组成的组群中选出的硫化合物。
6. 如权利要求 5 所述的蚀刻组合物, 其中该硫化合物包含硫代硫酸钠。
7. 如权利要求 1 所述的蚀刻组合物, 其中该硫酸在该蚀刻组合物中的浓度为每升溶液含有约 200 至约 500 毫升硫酸。
8. 如权利要求 7 所述的蚀刻组合物, 其中该硫酸在该蚀刻组合物中的浓度为每升溶液含有约 250 至约 400 毫升硫酸。
9. 如权利要求 1 所述的蚀刻组合物, 其中该硫化合物的浓度在约 180 至约 500ppm 之间。
10. 如权利要求 9 所述的蚀刻组合物, 其中该硫化合物的浓度在约 190 至约 300ppm 之间。
11. 一种有选择地蚀刻配线板的方法, 其中该印刷配线板包含电绝缘基材、金属黏结层和铜层, 该方法包含在一定温度下将该挠性配线板浸没于蚀刻溶液中一段时间, 所述温度和时间足以去除该金属黏结层, 其中该金属黏结层包含镍 - 铬合金并且其中该蚀刻溶液蚀刻少于 2 μ in 的铜, 该蚀刻溶液包含:
 - i) 酸, 其是从由硫酸、磷酸、硝酸、磺酸、氨基磺酸及前述一种或多种的组合所组成的组群中选出的;
 - ii) 卤素离子源; 和
 - iii) 硫化合物, 其包含具有 -2 至 +5 氧化态的硫原子。
12. 如权利要求 11 所述的方法, 其中该酸包含硫酸。
13. 如权利要求 11 所述的方法, 其中该蚀刻溶液维持在约 45 至约 50°C 之间的温度。
14. 如权利要求 11 所述的方法, 其中该挠性配线板与该蚀刻溶液接触约 30 至约 90 秒。
15. 如权利要求 11 所述的方法, 其中该卤素离子源为氯离子源。
16. 如权利要求 15 所述的方法, 其中该氯离子源是从由盐酸、氯化钠、氯化钾、氯化铵及前述一种或多种的组合所组成的组群中选出的。
17. 如权利要求 11 所述的方法, 其中该硫化合物包含从由硫化钠、硫化钾、硫化铵、硫化氢钠、硫化氢钾、硫化氢铵、亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸铵、亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、亚硫酸氢铵、焦亚硫酸钠、焦亚硫酸钾、焦亚硫酸铵、硫代硫酸钠、硫代硫酸钾、硫代硫酸铵、五

硫化二磷及前述一种或多种的组合所组成的组群中选出的硫化合物。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其中该硫化合物包含硫代硫酸钠。

19. 如权利要求 12 所述的方法,其中该硫酸在该蚀刻组合物中的浓度为每升溶液含有约 200 至约 500 毫升硫酸。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中该硫酸在该蚀刻组合物中的浓度为每升溶液含有约 250 至约 400 毫升硫酸。

21. 如权利要求 11 所述的方法,其中该硫化合物的浓度在约 180 至约 500ppm 之间。

22. 如权利要求 21 所述的方法,其中该硫化合物的浓度在约 190 至约 300ppm 之间。

用于挠性配线板的镍 - 铬合金剥离剂

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及用于有选择地蚀刻挠性配线板而不侵蚀其上的铜表面的蚀刻组成物。

背景技术

[0002] 对用于电子装置的配线板,由于挠性配线板的可挠性、厚度薄且质量轻,从而对挠性配线板的需求持续地增加。挠性配线板也用作半导体封装体及液晶模组封装体的基材。挠性配线板的典型组成结构包括作为电绝缘基材的聚酰亚胺薄膜、薄型金属黏结层(tiecoat)、铜晶种层及电镀铜层。黏结层及晶种层例如可使用真空沉积技术施用。该工艺包括聚酰亚胺的等离子体前处理、溅射沉积黏结层及晶种层金属和电镀铜。黏结层金属典型地为铬基合金或镍基合金,其用来提升黏着性。铜晶种层的目的是提供足够的导电性以使电镀达到最终铜厚度。随后,基板经过光成像、蚀刻及剥离等步骤处理以形成细线配线板。

[0003] 细线配线的形成可通过一步蚀刻法或二步蚀刻法完成,其中一步蚀刻法包括光成像、同时蚀刻铜和 Ni/Cr 合金、然后剥离抗蚀剂;二步蚀刻法包括光成像、蚀刻铜、剥离抗蚀剂及随后蚀刻 Ni/Cr 合金。

[0004] 用于一步蚀刻法的蚀刻化学试剂传统上包含氯化铜或氯化铁/盐酸溶液或高锰酸溶液。随着光致抗蚀剂浸出进入氯化铜或氯化铁/盐酸蚀刻剂中, Ni/Cr 合金的蚀刻速率通常被减缓。该蚀刻法也可能造成铜的过度溶解。对高锰酸蚀刻剂而言,由于 MnO_2 反应产物的钝化作用而使 Ni/Cr 的蚀刻减慢;且需要使用草酸或抗坏血酸的“中和”步骤来移除 MnO_2 ,以维持良好的蚀刻速率。为了解决由一步蚀刻产生的问题,已开发出多种二步蚀刻法,其中 Ni/Cr 合金的蚀刻是在光阻剂被剥离后实施的。此种蚀刻法需要具有选择性,以便蚀刻溶液在不侵蚀铜的条件下去除非期望的 Ni/Cr 铬合金。

[0005] 若干关于酸性铬蚀刻溶液的专利已建议这些类型的性质。例如, Carman 的第 2, 230, 156 号美国专利(其主题通过引用的方式整体地并入此处)描述了一种含有盐酸和二羟基醇的铬蚀刻溶液,该二羟基醇含有比羟基更多的碳原子;以及 Murray 的第 2, 687, 345 号美国专利(其主题通过引用的方式整体地并入此处)描述了一种含有氯化钙及乙二醇的铬蚀刻溶液。此外, Abulafia 等人的第 4, 160, 691 号美国专利(其主题通过引用的方式整体地并入此处)描述了一种含有盐酸和脂肪族醇(如甘油)的铬蚀刻溶液。前述溶液皆为酸性铬蚀刻溶液,其推测地可去除铬而极少或不会侵蚀铜。如此,这些蚀刻剂适合用于蚀刻 Ni/Cr 合金层。

[0006] 此外, Lillie 等人的第 6, 841, 084 号美国专利(其主题通过引用的方式整体地并入此处)描述了一种用以蚀刻包含镍铬合金的电阻材料来制成埋入式电阻器的方法。但此种溶液的蚀刻速率随着下述比值的增高而显著降低:暴露于蚀刻溶液的铜表面积(CsA)与暴露于蚀刻溶液的 Ni/Cr 合金表面积(RSA)之比。此比值(下称 CSA/RSA 比值)可达到其中 Ni/Cr 合金的蚀刻受抑制的数值。

[0007] 此外,已经发现有些 Ni/Cr 合金蚀刻溶液可能溶解沉积在铜表面上以提供电阻箔的剥离强度及储存寿命的表面处理,其包括但不限于:如 Matsuda 等人的第 6,969,557 号美国专利中描述的黏着性促进处理;如 Subramanian 的第 7,510,743 号美国专利中描述的隔热层处理;如 Vigezzi 等人的第 4,915,797 号美国专利中描述的防玷染前处理和树脂防腐剂涂覆处理。此项问题例如可通过使用用以蚀刻包括镍-铬合金的电阻材料的蚀刻溶液加以解决,该蚀刻溶液包含盐酸和硫脲。

[0008] Kuriyama 的第 7,285,229 号美国专利(其主题以引用的方式整体地并入此处)描述了一种有选择地蚀刻选自镍、铬、镍-铬和钯的至少一种金属的蚀刻方法。该蚀刻方法涉及两种蚀刻溶液,该蚀刻溶液含有盐酸、含硫原子的具 7 个以下碳原子的化合物、和噻唑。金属需要置于蚀刻溶液的时间为至少约 2 至 5 分钟。

[0009] 最后,第 W02007/040046 号国际专利申请(其主题以引用的方式整体地并入此处)描述了一种用于镍-铬合金的蚀刻溶液,该蚀刻溶液可充分去除镍-铬合金层,并且在蚀刻期间,蚀刻剂中铜浓度升高时其蚀刻能力不会减低。

[0010] 用于镍-铬合金的蚀刻剂的典型特征在于含有至少下列组分:硫酸或磺酸、盐酸或氯化物、及亚硝酸盐。

[0011] 期望提供一种用以蚀刻铜电路间镍-铬合金而不会有害地侵蚀铜的改良蚀刻溶液。

[0012] 为此,本发明提供一种用以蚀刻包含镍-铬合金的黏结层或电阻层的蚀刻溶液,其含有:盐酸;从由硫酸、磷酸、硝酸、磺酸、氨基磺酸及前述中的一种或多种的组合所组成的组群中选出的酸;和包含硫原子的硫化合物,所述硫原子的氧化态为 -2 至 +5,该硫化物包括但不限于如亚硫酸盐、硫代硫酸盐及硫化物。

发明内容

[0013] 本发明的一个目的是提供一种能够蚀刻铜电路间的黏结层材料或电阻材料而不会不利地侵蚀铜表面的溶液。

[0014] 本发明的另一个目的是提供一种蚀刻剂,其提高镍-铬合金的蚀刻速率而不会不利地蚀刻铜表面。

[0015] 本发明的另一个目的是提供一种蚀刻剂,当 CSA/RSA 比相当大时,该蚀刻剂适当地蚀刻镍-铬合金。

[0016] 为此,本发明一般地涉及一种用以有选择地蚀刻印刷配线板以去除镍-铬合金层而不会不利地侵蚀铜的电阻蚀刻组合物,该电阻蚀刻溶液包含:

[0017] a) 酸,其是从由硫酸、磷酸、硝酸、磺酸、氨基磺酸及前述的一种或多种的组合所组成的组群中选出的;

[0018] b) 卤素离子源;和

[0019] c) 硫化合物,其包含具有 -2 至 +5 氧化态的硫原子。

[0020] 在另一个实施方式中,本发明一般地涉及一种有选择地蚀刻挠性配线板的方法,其中该挠性配线板包含电绝缘基材、金属黏结层和铜层,该方法包含在一定温度下将该挠性配线板浸没于能够去除该金属黏结层而不会不利地侵蚀铜层的蚀刻溶液中一段时间,并且所述时间和温度足以去除该金属黏结层而不会不利地侵蚀铜层,该蚀刻溶液包含:

[0021] i) 酸,其是从由硫酸、磷酸、硝酸、磺酸、氨基磺酸及前述的一种或多种的组合所组成的组群中选出的;

[0022] ii) 卤素离子源;和

[0023] iii) 硫化物,其包含具有 -2 至 +5 氧化态的硫原子。

具体实施方式

[0024] 本发明提供一种用以蚀刻黏结层材料或电阻材料(如镍-铬合金)的蚀刻溶液。该蚀刻溶液典型地包含卤素离子源;从由硫酸、磷酸、硝酸、磺酸、氨基磺酸及前述的一种或多种的组合所组成的组群中选出的酸;和包含具有 -2 至 +5 氧化态的硫原子的硫化物,该硫化物包括但不限于亚硫酸盐、硫代硫酸盐及硫化物等化合物,该蚀刻溶液用于蚀刻包含镍-铬合金的黏结层或电阻层。还确定了在蚀刻溶液中加入含有唑基的化合物可进一步改善蚀刻效率。

[0025] 为此,本发明一般地涉及一种用于有选择地蚀刻印刷配线板以去除镍-铬合金层而不会不利地侵蚀铜的蚀刻组合物,该蚀刻溶液包含:

[0026] a) 酸,其是从由硫酸、磷酸、硝酸、磺酸、氨基磺酸及前述的一种或多种的组合所组成的组群中选出的;

[0027] b) 卤素离子源;和

[0028] c) 硫化物,其包含具有 -2 至 +5 氧化态的硫原子。

[0029] 在一个实施方式中,镍-铬合金含有约 20% 的铬,并且该镍-铬合金层的厚度典型地为约 0.01 至 0.1 微米(μm)。

[0030] 在本发明的一个实施方式中,该酸包含硫酸。按 98% 重量的浓硫酸计,硫酸在该蚀刻溶液中的浓度典型地为每升溶液含有约 200 毫升至约 500 毫升硫酸,优选含有约 250 毫升至约 400 毫升。

[0031] 卤素离子源可优选地为从由盐酸、氯化钠、氯化钾、氯化铵及前述一种或多种的组合所组成的组群中选出的氯离子源。

[0032] 包含具有 -2 至 +5 氧化态硫原子的硫化物优选地包含从由硫化钠、硫化钾、硫化铵、硫化氢钠、硫化氢钾、硫化氢铵、亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸铵、亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钾、亚硫酸氢铵、焦亚硫酸钠、焦亚硫酸钾、焦亚硫酸铵、硫代硫酸钠、硫代硫酸钾、硫代硫酸铵、五硫化二磷及前述的一种或多种的组合所组成的组群中选出的硫化物。在一个实施方式中,包含具有 -2 至 +5 氧化态硫原子的硫化物包含硫代硫酸钠。在一个实施方式中,包含具有 -2 至 +5 氧化态硫原子的硫化物的浓度为约 180ppm 至约 500ppm,更优选约 190ppm 至约 300ppm。

[0033] 本发明还一般地涉及一种有选择地蚀刻配线板的方法,其中该挠性配线板包含电绝缘基材、金属黏结层和铜层,该方法包含在一定的温度下将该配线板浸没于能够去除该金属黏结层而不会不利地侵蚀铜层的蚀刻溶液中一段时间,并且所述时间和温度以去除该金属黏结层而不会不利地侵蚀铜层,该蚀刻溶液包含:

[0034] i) 酸,其是从由硫酸、磷酸、硝酸、磺酸、氨基磺酸及前述一种或多种的组合所组成的组群中选出的;

[0035] ii) 卤素离子源;和

[0036] iii) 硫化物,其包含具有 -2 至 +5 氧化态的硫原子。

[0037] 本发明的发明人已确定在硫酸 / 盐酸系统中添加包含具有 -2 至 +5 氧化态硫原子的硫化物极大地提高了 Ni/Cr 的蚀刻速率,并且同时不会对铜表面产生不利的侵蚀。此外,一旦将此处所述的任一种硫化物添加至该酸溶液中,用以去除 Ni/Cr 合金的时间(从 2 至 5 分钟)剧减至 0.5 至 1.0 分钟。

[0038] 实施例

[0039] 实施例 1:

[0040] 将包含 240 毫升 / 升 (ml/l) 硫酸 (98%)、260 毫升 / 升盐酸 (36%) 和 500 毫升 / 升去离子水的溶液加热至 50°C。将挠性配线板样片 (coupon) 浸没 1 分钟,视觉上在 Ni/Cr 合金上几乎未观察到任何蚀刻。随后,向溶液中添加 200ppm 硫代硫酸钠。在 1 分钟内蚀刻去除 Ni/Cr 合金,电子色散光谱 (EDS) 无法检测到任何剩余的 Ni 或 Cr 残质。

[0041] 实施例 2:

[0042] 将包含 400 毫升 / 升硫酸 (98%)、600 毫升 / 升去离子水、70 毫升 / 升氯化钠、和 400ppm 硫代硫酸铵的溶液加热至 50°C。将挠性配线板样片浸没于该溶液内,在 1 分钟以内 Ni/Cr 合金被蚀刻去除。EDS 无法检测出任何 Ni 或 Cr 残质。

[0043] 实施例 3:

[0044] 将包含 400 毫升 / 升硫酸 (98%)、540 毫升 / 升去离子水、60 毫升 / 升盐酸、和 300ppm 五硫化二磷的溶液加热至 50°C。将挠性配线基板样片浸没于该溶液内,在 1 分钟以内 Ni/Cr 合金被蚀刻去除。EDS 无法检测出任何 Ni 或 Cr 残质。

[0045] 实施例 4:

[0046] 将包含 400 毫升 / 升硫酸 (98%)、540 毫升 / 升去离子水、60 毫升 / 升盐酸、和 200ppm 亚硫酸氢钠的溶液加热至 50°C。将挠性配线板样片浸没于该溶液内,在 1 分钟以内 Ni/Cr 合金被蚀刻去除。EDS 无法检测出任何 Ni 或 Cr 残质。

[0047] 实施例 5:

[0048] 将包含 400 毫升 / 升硫酸 (98%)、600 毫升 / 升去离子水、60 毫升 / 升盐酸、和 200ppm 硫化钠的溶液加热至 50°C。将挠性配线板取样片浸没于该溶液内,在 1 分钟以内 Ni/Cr 合金被蚀刻去除。EDS 无法检测出任何 Ni 或 Cr 残质。

[0049] 基于这些研究,根据本发明开发出的多种镍 / 铬蚀刻溶液。在一个实施方式中,本发明溶液可包含约 100 至 500 毫升 / 升硫酸,更优选约 300 至 400 毫升 / 升硫酸 (98% w/w); 约 50 ~ 70 毫升 / 升盐酸,更优选约 60 ~ 65 毫升 / 升盐酸 (36 ~ 38% w/w); 10 ~ 30 克 / 升 (g/L) 氯化铵,更优先约 20 克 / 升氯化铵; 和 100 ~ 300ppm, 优选约 200ppm 所述硫化物。所述成分的其他组合也可用于实施本发明。

[0050] 镍 - 铬合金的移除速率部分取决于浴温。在约 45 ~ 50°C, 该合金可在约 30 秒以内移除。在此条件下,铜上的蚀刻率只有约 1.0 至 2.0 μ in。

[0051] 用扫描电子显微术 (SEM) 及电子色散光谱术 (EDS) 检查铜电路附近的任何残质。当在距铜电路 2.0 微米的点施行 EDS 时,除了未经处理的对照样片外,经蚀刻的样片皆未显示任何 Ni/Cr 残质。