

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **87108025.5**

(51) Int. Cl.³: **C 23 F 1/18**

(22) Anmeldetag: **03.06.87**

(30) Priorität: **09.07.86 DE 3623504**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.01.88 Patentblatt 88/2

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT Berlin**
und Bergkamen
Müllerstrasse 170/178 Postfach 65 03 11
D-1000 Berlin 65(DE)

(72) Erfinder: **Backus, Michael**
Regensburger Strasse 12a
D-1000 Berlin 30(DE)

(54) **Kupferätzlösungen.**

(57) Die Erfindung betrifft wässrige Kupferätzlösungen enthaltend übliche saure Ätzmedien auf Basis von Eisenchlorid, Kupferchlorid oder Peroxidverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Halogenverbindungen enthalten sind.

Diese Ätzlösungen finden Verwendung in Leiterplatten, insbesondere durchkontaktierte Leiterplatten, für die Elektrotechnik und Elektronik.

Die Anmeldung betrifft wässrige Kupferätzlösungen enthaltend übliche saure Ätzmedien auf Basis von Eisenchlorid, Kupferchlorid oder Peroxidverbindungen gemäß Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren gemäß Oberbegriff des Anspruchs 7 zur Ätzung von Kupfer auf Leiterplatten und durchkontaktierten Schaltungen.

Es ist bekannt, bei der Herstellung von Leiterplatten saure Ätzmedien zur Ätzung von Kupfer zu verwenden.

Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß es insbesondere bei Leiterplatten mit ein oder mehreren Metallkernen, wie zum Beispiel Eisen-Nickel- oder Eisen-Kobaltkernen, bedingt durch den unedlen Charakter der verwendeten Metalle zur Zementation von Kupfer kommt, was zur ungenügenden Haftung des anschließend zum Zwecke der Durchkontaktierung des chemisch abgeschiedenen Kupfers führt.

Außerdem weisen die derart geätzten Metallkerne den Nachteil einer starken Rückätzung auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Zurverfügungstellung einer Kupferätzlösung, welche eine Zementation von Kupfer auf unedlen Metallen und deren Legierungen verhindert und damit eine anschließende Haftfeste Abscheidung von Kupfer sogar bei Leiterplatten mit ein oder mehreren Metallkern-Lagern ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die wässrige Kupferätzlösung der eingangs beschriebenen Art gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß zusätzlich Halogenverbindungen enthalten sind.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kupferätzlösungen zur direkten, haftfesten Durchkontaktierung von Leiterplatten mit ein oder mehreren Metallkernen, insbesondere Eisen-Nickel- oder Eisen-Kobaltkern.

10 Die erfindungsgemäße Ätzlösung verhindert überraschenderweise eine Zementation von Kupfer und führt hierdurch bei der anschließenden chemischen Metallisierung zu einer außerordentlichen großen Kupfer-Metallkern-Haftung.

15 Als einwertige Metalläquivalente A der allgemeinen Formel AX sollen verstanden werden solche der Alkalimetalle, wie zum Beispiel Natrium oder Kalium, der Erdalkalimetalle, wie zum Beispiel Magnesium und Calcium und der Übergangsmetalle, wie
20 Eisen, Kupfer u.a.

Als Halogenverbindungen sind zum Beispiel Fluor, Chlor und Brom zu nennen.

25 Halogenverbindungen mit herausragender Wirksamkeit sind zum Beispiel Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumfluorid und Salzsäure.

Die gekennzeichneten Halogenverbindungen können jeweils für
30 sich oder in Mischung miteinander in Konzentrationen von 0,5 bis 50 g/Liter, vorzugsweise von 5 bis 20 g/Liter, in sauren Kupferätzlösungen erfindungsgemäß verwendet werden.

35

Es hat sich gezeigt, daß eine Ätzung ohne sudige, nicht haftende Abscheidung von Kupfer auf den Metallkernen von Leiterplatten im Falle peroxidhaltiger Ätzlösungen dann erreicht werden kann, wenn ein Zusatz von Halogenidionen zur Ätzlösung in der Weise erfolgt, daß das Konzentrationsverhältnis von Halogenid zu Kupfer (in g/Liter berechnet) im Bereich von 0,1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise zwischen 0,5 : 1 und 1,0 : 1, liegt.

Als saure Kupferätzlösung kommen alle üblich sauren Ätzmedien, wie solche auf Basis von Eisenchlorid, Kupferchlorid oder Peroxidverbindung, in Betracht.

Zu den Peroxidverbindungen gehören zum Beispiel Wasserstoffperoxid, Ammoniumpersulfat, Natriumperoxodisulfat u.a.

In der Regel werden je nach dem beabsichtigten Zweck schwefelsaure oder salzsaure Ätzlösungen verwendet.

5 Die Dauer der Behandlung beträgt zweckmäßigerweise etwa 1 bis 2 Min. bei Raumtemperatur, kann jedoch je nach gewünschtem Effekt auch bei kürzeren oder längeren Behandlungszeiten beziehungsweise niedrigeren oder höheren Temperaturen durchgeführt werden.

10 Anschließend werden die derart behandelten Platten gespült und dann in üblicher Weise aktiviert und chemisch metallisiert.

15 Es wurde weiterhin gefunden, daß die erfindungsgemäßen Kupfer-Ätzlösungen den Angriff des Ätzmediums auf den Metallkern der Leiterplatten dann vermeiden, wenn sie außerdem organische Verbindungen auf Basis von aliphatischen Aminen oder Alkoholen, Thioharnstoffen, aromatischen Thioverbindungen, Pyridiniumverbindungen, Pyrimidinverbindungen, alkoxylierten Alkoholen oder Phenolen in Konzentrationen von 0,005 bis 15 g/Liter, vorzugsweise von 0,01 bis 5 g/Liter enthalten.

25 Als solche Verbindungen sind zum Beispiel zu nennen: Triamylamin, Dicyclohexylamin, o-Tolylharnstoff, Thioharnstoff, o-Thiokresol, N-Laurylpyridiniumchlorid, N-Ethylpyridinium-Ethylsulfat, äthoxyliertes Nonylphenol, äthoxylierter Monylalkohol, N-Haptadecan-Trimethylendiamin (N; N-triäthoxyliert), N-Lauryl-Trimethyldiamin (N; N; N-triäthoxyliert), Vinylpyridinchlorid, Polyvinylpyridinium-Methylsulfat und Butindiol.

30 Die erfindungsgemäßen Kupfer-Ätzlösungen finden Verwendung zur Herstellung von Leiterplatten, insbesondere durchkontaktierten Leiterplatten, für die Elektrotechnik und Elektronik, zum Beispiel zur haftfesten Durchkontaktierung von sogenannten Metal-Core-Multilayer Boards.

35

Die erfindungsgemäß behandelten durchkontaktierten Leiter-
platten weisen ausgezeichnete Haftung des Kupfers auf dem
Metallkern bei gleichzeitiger reduzierter Rückkätzung der
unedlen Metallkern-Innenlager auf und überstehen bis zu
5mal den sogenannten Ölschock-Test, was einen großen techni-
schen Fortschritt bedeutet.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfin-
dung.

10

15

20

25

30

35

Beispiel 1:

Zusammensetzung einer erfindungsgemäßen Kupferätzlösung:

5	Schwefelsäure 97 %	100 ml/Liter
	Wasserstoffperoxid 30 %	70 ml/Liter
	8-Hydroxychinolin	80 mg/Liter
	Natriumchlorid	20 g/Liter
	Aliphatischer Alkohol, äthoxiliert x 14	1,5 g/Liter
10	Laurylpyridinum Chlorid	1,5 g/Liter
	Wasser	zu 1 Liter

Behandlungsdauer: $1,5 \pm 0,5$ Min.

Temperatur : 25 ± 2 °C.

15

20

25

30

35

Beispiel 2:

Zusammensetzung einer erfindungsgemäßen Kupferätzlösung:

5	Schwefelsäure 97 %	80 ml/Liter
	Wasserstoffperoxid 30 %	60 ml/Liter
	8-Hydroxychinolin	80 mg/Liter
	Kaliumfluorid	8 g/Liter
	Thioharnstoff	0,5 g/Liter
10	Butindiol	0,5 g/Liter
	Wasser	zu 1 Liter

Behandlungsdauer: $1,5 \pm 0,5$ Min.

Temperatur : 25 ± 2 °C.

15

~~20~~

25

30

35

Beispiel 3:

Zusammensetzung einer erfindungsgemäßen Kupferätzlösung:

5	Kupferchlorid $\text{CuCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	250 g/Liter
	Kaliumchlorid	100 g/Liter
	Salzsäure 36 %	100 ml/Liter
	Trihexylamin	1,5 g/Liter
	Ölsäure-Imidazolderivat, äthoxyliert x 30	2,0 g/Liter
10	Wasser	zu 1 Liter

Behandlungsdauer: $1 \pm 0,5$ Min.

Temperatur : 25 ± 2 °C.

15

20

25

30

35

Beispiel 4:**Zusammensetzung einer erfindungsgemäßen Kupferätzlösung:**

5	Natriumperoxodisulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	70 g/Liter
	Natriumhydrogensulfat	70 g/Liter
	Salzsäure 36 %	40 ml/Liter
	o-Thiocresol	0,5 g/Liter
	Nonylphenol, äthoxiliert x 9	2,5 g/Liter
10	Wasser	zu 1 Liter

Behandlungsdauer: $2 \pm 0,5$ Min.

Temperatur : 25 ± 2 °C.

15

20

25

30

35

Beispiel 5:

5 In einem 30 Liter Ätzbad folgender Zusammensetzung:

Schwefelsäure	97%	100 ml/Liter
Wasserstoffperoxid	30%	70 ml/Liter
Salzsäure	37%	14 ml/Liter
8-Hydroxychinolin		80 mg/Liter

10 Aliphatischer Alkohol,
äthoxiliert x 14

Laurylpyridinium Chlorid

werden 10 qm Zuschnitt eines kupferkaschierten Invar-
Kernleiterplattenmaterials für jeweils 1,5 Minuten

15 Behandlungsdauer bei ca. 25° C geätzt.

Hierbei lösen sich ca. 10 g/Liter Kupfer von der Kupfer-
kaschierung in das Ätzbad ab. Das anfänglich hohe Halogenid
Kupfer-Konzentrationsverhältnis sinkt auf 0,6 : 1 ab und
wird durch Zugabe von Salzsäure konstant gehalten.

20

25

30

35

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Wässrige Kupferätzlösungen enthaltend übliche saure Ätz-
medien auf Basis von Eisenchlorid, Kupferchlorid oder
5 Peroxid-Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß zusätz-
lich Halogenverbindungen enthalten sind.
2. Wässrige Kupferätzlösungen gemäß Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß als Halogenverbindungen der allgemeinen
10 Formel
- AX
- enthalten sind, worin A Wasserstoff, Ammonium oder ein
einwertiges Metalläquivalent und X ein Halogenatom dar-
15 stellen.
3. Wässrige Kupferätzlösungen gemäß Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Halogenverbindungen in Konzentrationen
von 0,5 bis 50 g/Liter, vorzugsweise von 5 bis 20 g/Liter,
20 enthalten sind.
4. Wässrige Kupferätzlösungen gemäß Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß das Konzentrationsverhältnis von
Halogenid zu Kupfer (in g/l berechnet) im Bereich von
25 0,1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise zwischen 0,5 : 1
und 1,0 : 1, liegt.
5. Wässrige Kupferätzlösungen gemäß Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß außerdem organische Verbindungen auf
30 Basis von aliphatischen Aminen oder Alkoholen, Thioharn-
stoffen, aromatischen Thioverbindungen, Pyridiniumverbin-
dungen, Pyrimidiniumverbindungen, alkoxylierten Alkoholen
oder Phenolen enthalten sind.

35

- 5 6. Wässrige Kupferätzlösungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Verbindungen in Konzentrationen von 0,005 bis 15 g/Liter, vorzugsweise von 0,01 bis 5 g/Liter, enthalten sind.
- 10 7. Verfahren zur Ätzung von Kupfer auf Leiterplatten und durchkontaktierten Schaltungen unter Verwendung von wässrigen Kupferätzlösungen gemäß Anspruch 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei Raumtemperatur durchgeführt wird.
- 15 8. Verfahren zur direkten, haftfesten Durchkontaktierung von Leiterplatten mit ein oder mehreren Metallkernen, insbesondere Eisen-Nickel- oder Eisen-Kobaltkernen, dadurch gekennzeichnet, daß die Leiterplatten mit wässrigen Kupferätzlösungen enthaltend übliche saure Ätzmedien auf Basis von Eisenchlorid, Kupferchlorid oder Peroxidverbindungen sowie zusätzlich Halogenverbindungen und gegebenenfalls organischen Verbindungen auf Basis von aliphatischen Aminen oder Alkoholen, Thioharnstoffen, aromatischen Thioverbindungen, Pyridiniumverbindungen, Pyrimidinverbindungen, alkoxylierten Alkoholen oder Phenolen bei Raumtemperatur behandelt und dann in üblicher Weise gespült, aktiviert und chemisch metallisiert werden.
- 20 25 9. Verfahren gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Leiterplatten für die Elektrotechnik und Elektronik.
- 30 10. Durchkontaktierte Leiterplatten, hergestellt nach Verfahren gemäß Anspruch 8 und 9.