

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4249291号
(P4249291)

(45) 発行日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月23日(2009.1.23)

(51) Int.Cl.

H05K 3/18 (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01)

F 1

H05K 3/18
C25D 7/00G
J

請求項の数 6 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-192270
 (22) 出願日 平成10年6月3日(1998.6.3)
 (65) 公開番号 特開平11-177214
 (43) 公開日 平成11年7月2日(1999.7.2)
 審査請求日 平成17年3月24日(2005.3.24)
 (31) 優先権主張番号 868092
 (32) 優先日 平成9年6月3日(1997.6.3)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591016862
 ローム・アンド・ハース・エレクトロニクス・マテリアルズ、エル.エル.シー.
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
 (74) 代理人 100102668
 弁理士 佐伯 肇生
 (72) 発明者 エドワード・シー・カップル
 アメリカ合衆国02401マサチューセツ州ブロックトン トスカ・ドライブ 143

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電解めつき方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒドロキシアンモニウム還元剤、及び第4級ホスホニウム基または第4級アンモニウム基のようなカチオン基を含んでいる高分子電解質を含有し、pHが0.5~1.5である単一の酸水溶液でプリント回路基板表面を処理する工程、並びに処理された表面を、炭素質粒子で全ての表面を分散させて覆い、かつ電解金属メッキ溶液で電解メッキできるようにするために、炭素質粒子の分散水溶液に接触させる工程からなる、金属と非金属の領域を有するプリント回路基板表面の中の孔の壁を金属化する方法。

【請求項 2】

ヒドロキシアンモニウム還元剤が、硝酸ヒドロキシアンモニウムである請求項1に記載の方法。 10

【請求項 3】

酸水溶液が、硫酸又はスルホン酸を含有するものである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

酸水溶液が、界面活性剤を含有するものである請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

炭素質粒子が、グラファイト及びカーボンブラックからなる群から選択されたものである請求項1~4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

炭素質粒子が、グラファイトから製造されたものである請求項1~5のいずれかに記載

の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、プリント回路基板の製造のための処理方法に関する。より詳しくは、本発明は、直接電解めっきのための半導体層として炭素質コーティングを用いるプリント回路基板製造のための金属めっき方法に関する。さらに詳細にいえば、本発明は、その目的とするところの、連係した欠陥 (interconnect defects) による影響を著しく減じるようなプリント回路基板を提供するためのいくつかの段階を含む直接めっき方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

従来の方法では、非導電性表面は、非導電性表面が無電解で金属を析出するように触媒反応をさせたのち、外部電源を用いることなくこの触媒化表面に金属を析出する無電解めっき液と接触させることを含む一連の段階によって金属化される。金属めっきは、所望の厚さの金属析出が形成されるのに充分な時間続けられる。無電解金属析出に続いて、無電解金属析出物は、必要に応じて、所望の厚さになるまで金属の電着によって無電解金属被膜上に強化される。無電解金属析出物が電気めっきを可能とする導電性被膜として機能するので、電着が可能なのである。

20

【0003】

無電解金属めっきに対して有用な触媒組成物は当業者には公知であり、本明細書にも参照されている米国特許第3,011,920号を含む多くの刊行物の中に開示されている。この発明の触媒は、スズ-貴金属触媒型コロイドの水性懸濁物から成る。このような触媒で処理された表面においては、触媒型コロイドによって触媒化された無電解めっき液中の還元剤の酸化によって無電解的に形成される金属析出物の生成が促進される。

【0004】

無電解めっき液は、溶液中に溶解金属も還元剤も含む水溶液である。溶液中に溶解金属と還元剤とが一緒に存在すると、触媒性金属スズ触媒と接触する金属がめっきされる結果となる。しかしながら、溶液中に溶解金属と還元剤とが一緒に存在すると溶液が不安定にもなり、そのようなめっき液では容器の壁面に無差別に金属が析出することもある。このような場合は、めっき操作を中断して、タンクからめっき液を抜き出した後、タンクの壁部と底部をエッティング操作により洗浄しなければならない。使用中はめっき液を注意深く制御すること、及び無差別な析出を防ぐがめっき速度も遅くする安定剤を溶液中に入れるこにより、無差別な析出を避けることができる。

30

【0005】

処理される非導電性表面に金属を直接析出させることができる“直接めっき法”によって無電解めっき液の使用を避ける努力がこれまで行われてきた。本明細書でも参照されている米国特許第3,099,608号に開示されているのもそのような方法の1つである。この特許に開示されている方法には、非導電性表面にコロイド状パラジウム粒子の本質的な非導電性膜を形成するスズ-パラジウムコロイドで非導電性表面を処理することが含まれる。これは、無電解金属析出の場合のめっき触媒として使用されるのと同じスズ-パラジウムコロイドである。理由は充分分かっていないが、析出は導電性表面から伝播と成長によって起こるにもかかわらず、電気めっき液から非導電体の触媒化表面に直接電気めっきすることが可能である。従って、析出は導電性表面と触媒化非導電性表面の界面で始まる。この析出は、この界面から触媒化表面に沿ってエピタキシャルに成長する。従って、この方法を使った基板上への金属析出は速度が遅い。更に、析出の厚さが不均一で最も厚い析出が導電性表面を含む界面で起こるのに対して、最も薄い析出がその界面から最も遠い個所で起る。

40

【0006】

米国特許第3,099,608号の方法の改良法が、本明細書でも参照されている英國特

50

許第2,123,036号に記載されている。この特許に記載されている方法によると、触媒作用の後に、非導電性表面上の金属性の地点で析出を妨げることなく、めっきによって形成される金属表面上で金属の析出を妨げると言われる添加剤を含む電気めっき液から表面を電気めっきする。このようにして、全体のめっき速度が付随的に速くなつて金属の地点で選択的析出が起こると言われる。この特許によると、金属の地点は、前記米国特許第3,099,608号と同じ方法で、即ちスズ-パラジウムのコロイドの溶液中に非導電性表面を浸漬することによって、形成されるのが好ましい。析出を抑制する筈の電気めっき液中の添加剤は、染料、界面活性剤、キレート化剤、増白剤、レベリング剤から成る群から選ばれる1種として記載されている。そのような物質の多くは従来からの電気めっき液用添加剤である。

10

【0007】

前記の方法には制約がある。電気めっきの米国特許、英國特許のいずれの方法も電気めっきされる金属析出の開始及び伝播に導電性表面を必要とする。従つて、導電性表面に極く近い領域の非導電性基板の金属めっき液にこれらを適用することには限界がある。更に、実際、金属の地点を持つ表面は耐久性がなく、電気めっきの段階の前に用いられる化学処理組成物には耐えないことが判っている。この理由から、この方法をプリント回路板製造に用いると、ボイド形成という重大な問題が生じ、この方法によって製造した回路板の受け入れが拒絶される結果となる。

【0008】

米国特許第3,099,608号及び英國特許第2,123,036号の方法の欠点を克服する、非導電体の直接電気めっき法の改良方法が、本明細書でも参照されている米国特許第4,895,739号、第4,919,768号、第4,952,286号および第5,276,290号に記載されている。これらの特許の方法によると、前記の英國特許に開示されているような無電解めっき触媒を硫黄溶液のようなカルゴゲンの水溶液で処理して、触媒表面をカルコゲニド表面に変化させる。触媒表面をカルコゲニド転換被膜へ変えることによって、形成される被膜は、より丈夫で、より導電性にもなるので、金属化の間、無電解めっき触媒はこの表面から脱着しない。従つて、前記特許の方法によって、パターン化されためっき法で使用されるこれらの溶液のような、別の状況では触媒層を侵すような成分の溶液を用いてプリント回路板を形成することが可能である。

20

【0009】

前記特許の方法は、英國特許の方法よりも極めて優れた改良点を持っている。しかしながら、プリント回路板用基板のような、非導電性部と金属部とを有する基板上で吸着型触媒性金属を硫化物溶液で処理すると、硫化物前駆体溶液の溶液と接触した金属表面上に硫化物が生成する。従つて、この方法をプリント回路板の製造に使用すると、触媒性金属も、プリント回路板基板の銅張り即ち導電体も強固に固着した硫化物に変わる。硫化銅を電気めっきの前に除去しないと、銅と、この銅の上に後で析出する金属との間の結合力が弱まる場合がある。

30

【0010】

非導電体の直接電気めっきの別の方法が、引用して本明細書に組み入れられている米国特許第4,619,741号に開示されている。この特許の手順によると、非導電性基板を、カーボンブラックの分散物で被覆したのちに乾燥する。めっきが必要とされない表面から被覆を除去したのちに、基板の残りの部分を前記の参考文献に記載されている手順を用いてめっきする。この手順には幾つかの固有の問題がある。例えば、カーボンブラックは導電性が小さい、従つて実際にはカーボンブラック分散物を形成する前に、その導電性を高めるためにカーボンブラック粒子を有機イオノマー、又はポリマーで処理しなければならないと思われる。更に、処理中及び電気めっきの前には、カーボンブラック分散物は下地基板に極めて弱くしか接着しないので、めっき段階の前に基板から剥離しやすい。この結果、めっき中にボイドが形成される。加えて、基板への接着力が弱いので、めっき後に金属析出物が基板から分離しやすい。このことにより、多層プリント回路板作製において金属化された孔と中間層との間の層間接続の欠陥となることがある。

40

50

【0011】

スルーホール壁を金属化する場合に最近利用される直接めっき法では、導電性被膜を形成するためにグラファイト分散物が使われる。グラファイトを使用してスルーホール壁に導電性被膜を形成することは公知であり、本明細書でも参照されている米国特許第2,897,409号に開示されている。例えば、本明細書でも参照されている米国特許第4,619,741号、第5,389,270号及び第5,611,905号には最近の方法が開示されている。これらの特許に記載されている手順によると、カーボンブラック又はグラファイトの分散物をスルーホールに通して、スルーホール壁にこの分散物の被膜を形成する。この被膜を焼成して乾燥することにより“固定化する”と、従来の方法での、電気めっきには充分に導電性のある、カーボンブラック又はグラファイトの導電性層が得られる。

10

【0012】

【発明の解決しようとする課題】

前記の方法では、両面(double sided)及び多層(multilayer)プリント回路基板製品の処理方法における本質的な用途が見出されている。グラファイト被膜(graphite coating)を用いる多層プリント回路基板の一般的な処理方法は、水洗の工程を排し、エポキシ回路基板基質(epoxy circuit board substrate)を軟化させるために溶剤による前処理工程、及び、過マンガン酸溶液のような多孔質構造を形成したり、エポキシ基質の表面を活性化させる酸化剤による処理工程、残った過マンガン酸を除去するための中和剤による処理工程を含み、さらに付け加えることのできる処理工程として、ガラスエッティング腐食液(glass etchant)、による処理工程、その後続いて施されたグラファイト層の吸着作用を起こす電荷調整の溶液(charge modifier)による処理工程、グラファイト水性分散物中への基質の浸せきによるグラファイト層の形成、エポキシ表面へグラファイト層を密着(bond)させるいくつかの乾燥工程、エポキシ表面からはグラファイトを除去することなしに銅表面からグラファイトを除去するためのマイクロエッティング腐食液(micro etchant)による処理工程、パターン形成及びめっき(plating)などの工程を含んでいる。

20

【0013】

これら処理工程全体は、めっき処理工程の数からいっても非常に長時間となってしまう。加えて、該処理工程は著しい数の処理の連係による欠陥(interconnect defects: ICDs)を産み、そして、これらの欠陥を持って仕上がった回路を結局処分するか、または再加工(rewaorking)するかといったことも排してしまう。

30

非常に望ましいのは、処理方法を改良するために処理工程の数を減少して、さらに処理工程の連係及び適用範囲による欠陥の影響(incidence of interconnect and coverage of defects)を減少させることである。特に、処理工程全体の手順を減じながらこれらの欠陥を減少させることが非常に望まれることである。

40

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、カーボンブラック又はグラファイト粒子(以下、炭素質被膜または炭素質分散物ともいわれる)の分散物を用いるプリント回路基板などを直接電解めっきするための改良方法である。加えて、本発明によれば、過マンガン酸溶液を用いた処理及び予めの炭素質被膜形成に続き、先行技術にある溶液に代えて中和及び過マンガン酸の残りを除去し、回路基板基質の表面の電荷を調整する単一の処理溶液が用いられる。該単一溶液はヒドロキシル基で置換された低分子量アミン、高分子電解質及び有機酸を含有している。

【0015】

本発明は単一溶液に数種の処理用液を組み合わせることにより処理工程の数を減らす利点を提供するにもかかわらず、十分に解明されていない理由で、本発明はさらに、回路製造

50

において連係による欠陥著しく減少させたり、排するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明は、非導電体の表面上に金属析出物を所望される種々の工業製品の製造に好適である。しかしながら、本発明は、プリント回路板基板の少なくとも1つの表面上に銅張りを有する、プリント回路板の加工に特に有用である。このような理由から、主としてプリント回路板製造に関して以下に説明する。

【0017】

プリント回路板製造において、最も広く使用されている基板は、ガラス纖維で充填されて、少なくとも1つの表面が銅張り、又は多層回路加工に使用されるような銅張り中層のエポキシ基板である。当業者に知られているように、エポキシは特定の目的に対しては他の樹脂と置き換えたり混合できる。他の回路基板基質はポリイミド、テフロン及びマイラーのフィルム (film of Mylar) のようなフレックスフィルム (flex film) を含む。

10

【0018】

炭素質分散物を用いた両面プリント回路板の製造では、最初の工程は、スルーホール (through-holes) をドリル又はパンチ又は当業者に公知の他の任意の方法によって形成されることを含む。これらの孔は引き続き回路の層の間に導電性の貫通路 (conductive pathway) を作るため金属化めっき (metallized) される。

20

同様に、炭素質導電被膜を用いる多層回路基板の製造において、あるひとつの工程が多層の積み重なりによる回路層の間に導電性貫通路を作るために金属めっきすることに続くバイアス (vias) の形成を含む。孔及びバイアスの形成に続き、所望により清浄にして基板を脱脂し、孔及びバイアスの壁を柔軟にする (soften) ため有機溶剤を用いて洗浄する従来の工程を設けることもできる。好適な有機溶剤としては、米国特許第4,515,829号にも開示されているような酸素化工ポキシ溶剤などが挙げられる。これらの溶媒には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート及びブチルセロソルブなどがある。

【0019】

溶媒による処理に続き、孔壁のスメアを除去する。孔壁の一般的なスメア除去は、よく使われる過マンガン酸溶液による処理方法ではあるが、硫酸、クロム酸、過マンガン酸塩又はプラズマエッティングを用いてスルーホール壁のスミアを除去する処理を含むものである。用いられる過マンガン酸溶液はpHが11を超すアルカリ性で、一般的にはpHの範囲が11.5~14.0にある。過マンガン酸は、溶液の1Lあたり少なくとも2gの量が用いられる。

30

【0020】

スミアを除去したあと、回路基板基材をスルーホール壁から孔の方へ突き出ているガラス纖維を除去するためガラス用エッティング液で回路板基板を処理することもできる。スメア除去に過マンガン酸を利用する際、過マンガン酸の残りは基材に上の残りを中和し、マンガン酸の残りを溶かす溶液で除去される。

40

このような溶液は、通常酸性過酸化物またはアルカリアミン及び界面活性剤などである。中和の工程に続き、炭素質被膜分散物を有する粒子により担持された (carried) 電荷と反対の電荷を孔壁に付与するため孔壁が電荷調整される (charge modifield)。電荷調整の工程のために選ばれる材料としては高分子電解質がある。一般的に、高分子電解質はポリマー鎖に沿って多数の荷電基を持つポリマーであり、その荷電基は基板に吸着された分散粒子の電荷とは反対の電荷を持っている。金属めっきの処理方法で使用される高分子電解質は、本明細書でも参照されている英国特許第1,338,491号、並びに米国特許第4,478,883号、第4,554,182号、第4,701,350号及び第4,969,979号を含む多数の刊行物に開示されている。

【0021】

50

本発明によれば、中和及び電荷調整の工程が单一の工程として組み合わされている。好適な還元剤については、本発明でも参照されている英國特許出願第2,134,140A号及び前記の米国特許第4,515,829号に開示されている。好適な還元剤には、酸性化された塩化第1スズ溶液により得られる第1スズイオン、重硫酸イオン、塩化ヒドロキシルアミンや硝酸化ヒドロキシルアミンなどのヒドロキシルアミン類、ホルムアルデヒド、糖等が挙げられる。好ましい還元剤としては、溶液1L中約1～100gの濃度、好ましくは1L中5～50gの範囲内で用いられる硝酸化ヒドロキシルアミンのようなヒドロキシルアミンが挙げられる。

【0022】

還元剤に加えて、单一処理用液は、さらに高分子電解質を含む。高分子電解質は巨大分子化合物 (macromolecular compound) であり、好ましい極性溶媒、通常は水、に溶解するとき、自然に得られる、又は、その巨大分子鎖に沿って分布している多数の電気素量 (elementary charge) を得るようになる。めっき処理方法における高分子電解質の使用は、前記の特許、詳細には米国特許第4,478,883号及び同第4,701,350号に開示されている。本発明の組成物に用いられている高分子電解質は水溶性であり、好ましくは第4級ホスホニウム基または第4級アンモニウム基のようなカチオン基を含んでいる。このような原料は一般的に知られている。ハーキュルズ社 (Hercules Inc.) のレテンポリマー (the Reten polymers) も好ましい原料である。高分子電解質の濃度は、限度が広範囲に亘っており、好ましくは約1～150g/Lの範囲内、より好ましくは約5～40g/Lの範囲内にある。好ましい高分子電解質としては、第4級アミン類が挙げられる。

【0023】

生成物の3番目の成分として、酸が含まれる。硫酸及びリン酸のような弱い鉱酸も用いられるが、好ましくは有機酸、より好ましくはスルホン酸、さらに好ましくはメタンスルホン酸、エタンスルホン酸等の低級分子量アルキルスルホン酸が用いられる。スルホン酸は20～150g/Lの量、好ましくは50～100g/Lの量で用いられる。通常、該酸使用量は、0ないし2.5の範囲、好ましくは0.2ないし2.5の範囲のpH値を持つ組成物を提供するのに十分な量である。

【0024】

本発明の組成物に必要に応じて加えられる成分は、界面活性剤である。本発明での使用に適した界面活性剤には次のようなものがある：ペンシルヴァニア州フィラデルフィア市のRohm and Haas社から販売されているTRITON X-100またはTORTON X-102；ミネソタ州セントポール市のMinnesota Mining & Manufacturing社から販売されているFLUORAD (登録商標) FC-120, FC-430, FC-431, FC-129、及びFC-135アニオン系フルオロケミカル界面活性剤；R.T.Vanderbilt社の販売するDARVAN No.1；Eastern Color and Chemicalから販売されているECCOWET LF；Petro Chemical社から販売されているPETROLULF；Oliven社から販売されている、POLYTERGENT B-SERIES界面活性剤等である。

この他の界面活性剤については前記の特許文献に開示されている。これらの界面活性剤は、1～50g/Lの濃度、好ましくは2～25g/Lの範囲内の濃度で使用されてよい。

【0025】

本発明の組成物に必要に応じて加えられる成分は、スメア除去に続き貫通孔の内部に突き出たガラス纖維を除去するためのガラスエッティング腐食液である。知られているガラスエッティング腐食液であれば、どれでも使用できるが、溶液中1～25g/Lの量のバイフッ化アンモニウム (ammonium bifluoride) が好ましい。

【0026】

前記の該单一溶液は垂直または水平のめっき処理方法のいずれに使用してもよい。好ましくは昇温で、より好ましくは25～80の範囲内の温度で、さらに好ましくは40～50

0 の温度で用いる。

該溶液は浸せきまたはスプレーまたは当業者に公知の他のどの方法によつても、基質に適用することができる。浸せきの場合は、処理されるべき基質が1~10分の範囲にわたる時間、好ましくは3~8分の範囲にわたる時間、該溶液に浸せきされる。スプレーによる場合は、処理時間は1/2~1分の範囲に短縮される。好ましくは、スプレーは泡生成を阻害するため水中にあるスプレーバー(submerged spray bars)を用いて仕上げる。

【0027】

該単一溶液を用いる本発明のめっき処理方法は、めっき処理手順におけるめっき工程の数を減らす利点を提供する。しかしながら、該処理方法は、加えて、予期せぬ利点をも提供する。このような利点のひとつに、スローイング・パワー(throwing power)の軟度(consistency)の改良がある。より重要なこととして、本発明のめっき処理方法は、相互連結不良及びボイド(interconnect defects and voids)の範囲が著しく減少した回路基板の完成品を製造する。当業者には知られているように、相互連結不良とは、孔壁内部の銅箔断面とめっきされた銅の間の不十分な結合により起きた孔壁内部の銅箔(copper foil)とめっきされた銅との間の分離による欠陥である。この欠陥は、めっき処理の間、銅箔表面上に何らかの成分の残りがあったために起きるのかもしれない。

【0028】

相互連結の欠陥(interconnect failures)は基板の切断及び電子顕微鏡により観察できる。相互連結不良(interconnect defects)の原因は、図面の第1図から第3図にかけて、図中に表されている。第1図には、バイアスまたは貫通孔2を有する多層基板1の断面図が示されている。積層は上部銅クラッド層(top copper clad layer)3を有し、相互連結銅箔4がエポキシ層5のような誘電体により分離しており、炭素質被膜6により被覆されている。第1図には、炭素質被膜が銅クラッディング(copper cladding)3の表面上と銅箔4のインターフェース上にあり、孔壁内部の誘電表面(dielectric surfaces)5にもある。第2図には、炭素質被膜6が誘電表面5上にそのままの状態であるが、孔壁内部の銅箔4の断面及び銅クラッディング3の表面からは完全に除去されていることが示されている。この方法で処理された孔壁のめっきは該孔の相互連結不良を排除する結果が強く望まれる。第3図は、孔壁内部の銅表面から炭素質被膜の除去が成功していないものを示している。第3図では、炭素質被膜がまだそのまま誘電表面5に残っているが、炭素質被膜のいくつかの残りが銅箔4と上部銅表面3にも残っていることを示す。このような不完全な除去は、銅表面とそこに続く電解析出された金属被膜との間に炭素質被膜が残してしまう。これが、相互連結不良を起こすのである。

【0029】

第4図は、貫通孔の断面の電子顕微鏡写真で、銅箔とめっきされた銅との密接な結合を示す。第5図は、第3図に示されているようなグラファイトの不完全な除去から起きた相互連結不良を示す電子顕微鏡写真である。

【0030】

先行技術にあるように中和液と調節液(conditioning solution)が分離液として用いられるとき、ICDsの発生率は30%までになることもある。本発明の単一溶液が用いられるときはICDsの発生率は2%以下まで落ち、通常1%以下で、他のすべてのめっき処理工程も同様である。

【0031】

上記の前処理に続いて、従来の方法におけるその次の工程は、基板を炭素質粒子で処理することを含む。前述のように、それらの粒子はカーボンブラック(無定形)又はグラファイト(結晶性)、又は両者の混合物でもよい。この炭素は、分散物の約0.1~約20重量%までの量、好ましくは分散物の約0.5~約10重量%までの量で存在してよい。この炭素は、約0.05~約50ミクロンの範囲の平均粒径で、一般的には、約0.3~約50

10

20

30

40

50

5.0ミクロンの範囲内の粒径である。性能という観点から、この粒径範囲ではより小さい方の粒子が好ましい。好適な粒径のグラファイト粒子は、50ミクロンを超える粒径の原料グラファイトを湿式粉碎、即ちミリングして、より細かい粒子のスラリーを作ることにより調製できる。適当な粒径のグラファイト粒子は、微細な炭素を既に含む粒子をグラファイト化することによっても形成できる。

【0032】

カーボンブラックとグラファイトの両方を使用する場合、カーボンブラックの粒子はグラファイトの粒子より実質的に小さいかも知れない。グラファイトとカーボンブラックの比は、約1:100～約100:1、好ましくは約1:10～約10:1まで変動できる。

【0033】

本発明において有用なカーボンブラックは、実質的には米国特許第5,139,642号に記載されているものでよい。本明細書において有用と考えられる幾つかの市販のカーボンブラックとしては、マサチューセッツ州ボストン市の、Cabot社の販売する、CABOT MONARCH 1300；同製造業者のCABOT XC-72R導電性グレード；ミシガン州ポートヒューロン市のAcheson Colloids社が販売する、ACHESON ELECTRODAG 230；ニューヨーク州ニューヨーク市のColumbian Carbon社製のCOLUMBIAN RAVEN 3500；及び同様な粒径及び分散特性を持つ他の導電性カーボンブラックが挙げられる。

【0034】

本明細書において有用なグラファイトは実質的には米国特許第5,139,642号に記載されているようなものでもよいし、合成物でも天然産でもよい。本明細書において有用と考えられる適当な市販のグラファイト及びグラファイト分散物には次のようなものがある：日本国、東京都、昭和電工（株）が販売する、ULTRAFINE GRAPHITE；Acheson Chemical社が販売するAQUADAG E；ニュージャージー州アズベリー市のAsbury Graphite Mills社が販売する、MICRO 440；同じくAsbury社が販売するGRAPHITE 850；イリノイ州ハーヴェイ市のMetal Lubricants社の販売するGRAFO 1204B；ニュージャージー州レイクハースト市のDixon Productsが販売する、GRAPHOKETE 90；日本国、石山市の日本グラファイト工業株式会社が販売するNIPPON AUP(0.7ミクロン)；及び同様な電気的、分散特性を持つその他のグラファイト類。合成グラファイトが好ましい。合成グラファイトは、2400を超える温度で炭素源を熱処理（グラファイト化）することによって形成される。

【0035】

電気めっき処理方法において導電性被膜を形成するために使用される従来の炭素質分散物のもう1つの成分は、炭素粒子を結合させる水溶性又は水分散性結合剤である。結合剤によって、電気めっきの場合に導電性にされる非導電性（即ち、誘電性）基板の表面に、分散物した炭素粒子が付着しやすくなると考えられる。結合剤は約0%～約15重量%まで、好ましくは約0.2～約10重量%まで存在してよい。

【0036】

結合剤は、天然もしくは合成ポリマー、重合可能なモノマー、又は炭素粒子に付着することもアニオン性分散剤を受け入れることもできる（後に詳述する）他の粘着性のある、もしくは固体物質（又はその前駆体）が好ましい。例えば、結合剤は、単糖類及び多糖類（又はもっと広く、炭水化物及びアニオン系ポリマー）から成る群から選ばれる水溶性又は水分散性物質がよい。単糖結合剤には、テトロース、ペントース及びヘキソースがある。本明細書において使用されると考えられる多糖（二糖以上の高級糖類を含む）結合剤としては、スクロース、マルトース、フルクトース、ラクトース、スタキオース、マルトペントース、デキストリン、セルロース、コーンスター、他のデンプン、及び多糖ゴム類が挙げられる。多糖ゴム類には、アガー、アラビア、キサンタン、ペクチン、アルギナート、トラガカント、デキストラン及び他のゴム類が含まれる。多糖類誘導体には、酢酸セルロース、硝酸セルロース、メチルセルロース、及びカルボキシメチルセルロースが含まれ

10

20

30

40

50

る。ヘミーセルロース多糖類としては、d - グルコ - d - マンナン、d - ガラクト - d - グルコ - d - マンナン等が挙げられる。アニオン系ポリマーとしては、アルキルセルロース又はカルボキシアルキルセルロース、それらの低及び中粘度アルカリ金属塩（例えば、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、すなわち“CMC”）、セルロースエーテル、及びニトロセルロースが挙げられる。

【0037】

結合剤として使用するために本明細書において使用できるアクリル系物質には、重合可能なモノマー及びポリマー、例えば、アクリルラテックスとして広く知られているエマルジョン型ポリマーがある。モノマーとしては、アクリルアミド、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。アクリル系ポリマーとしては、前記のモノマーのいずれか1種あるいはそれ以上のポリマー；ポリアクリルアミドポリマー；ポリアクリル酸；ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリイソプロピルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリイソブチルアクリレート、ポリベンチルアクリレート、ポリヘキシルアクリレート、ポリヘプチルアクリレート、ポリオクチルアクリレート、及びポリイソボニルアクリレートのようなアクリル酸エステルポリマー；及びその他のポリアクリレート類が挙げられる。

【0038】

他の結合剤として、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニルを含むビニル樹脂；ポリ（N - ビニル - 2 - ピロリドン）のようなピロリドン樹脂；ポリビニルアルコールのようなポリオール類なども使用できるし、ポリエチルイミン、メチルアミノエチル樹脂、塩化アルキルトリメチルアンモニウム等を含む結合剤を用いてもよい。オレフィン系アルコールのエステル、アミノアルキルエステル、エーテルアルコールのエステル、シクロアルキルエステル、及びハロゲン化アルコールのエステルを用いてもよい。

【0039】

結合剤の量の実用上の上限は、膜として析出したのち、組成物中の導電性固体の濃度を薄めて、生成した導電性被膜の導電率を著しく下げる量である。

【0040】

前述のように、炭素質分散物中の従来のもう1つの成分はアニオン系分散剤である。アニオン系分散剤は疎水性末端部と親水性末端部を持っている。アニオン系分散剤は、結合された炭素粒子を取り囲んでそれを分散させる作用をする。各アニオン系分散剤の疎水末端部は、結合剤の疎水領域に引きつけられるので、アニオン系分散剤のアニオン末端部が周囲の水性分散媒へ突き出ると考えられる。結合した各炭素粒子とその炭素粒子と結合するのに充分な量の分散剤があると、各粒子を取り囲むアニオン電荷の範囲では粒子が互いに反発して分散する。

【0041】

従来の系で使用されるアニオン系分散剤の量は、結合した炭素質粒子を水性分散媒の中に分散物させるのに充分な量である。その使用量は炭素質粒子のサイズ、及び炭素質粒子と結合する結合剤の量によって決まる。特定の場合に必要とされる分散剤の量を決めるために当業者に一般的な方法の1つは、結合した炭素質粒子へ分散剤の量を加え、ついにこの粒子が分散を起こす程の量までその量を徐々に増やしていくものである。分散剤のこの量は、分散剤を用いる従来のシステムにとって分散剤の最低有効量である。炭素質粒子の分散物の安定性に悪い影響を及ぼすことなく分散剤の添加量を増すことができるが、前述のように、過剰の分散剤によりボイドが発生する場合がある。確実に炭素質粒子が分散した状態にするには、分散剤を10パーセント過剰に加えることが推奨してきた。例えば、一般的にアニオン系分散剤は、約0.1%～約5重量%までの量で存在する。本発明によると、この量は本明細書において説明したように最低有効量まで減らすことができる。

【0042】

好適なアニオン系分散剤としてはアクリル系ラテックス、ポリアクリル酸アルカリ金属の水溶性、及び同様な物質が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0043】

本発明の組成物に必要に応じて加えられる成分は、分散剤と組み合わせて使用される界面活性剤である。界面活性剤の機能は、水性分散媒の表面張力を下げることによって、分散された炭素粒子を含む水性分散媒がスルーホールの中に自由に入り込むことができるようになることである。界面活性剤の第2の機能はポリマー系及びガラス基板の表面を潤滑させることである。これによってこれらの表面が炭素分散物で被覆されやすくなる。特定の場合に使用される界面活性剤の量は、界面活性剤自体によって変動する。使用に当たっては、界面活性剤の量は約0.01%～約10重量%まで、好ましくは約0.02%～約3重量%までの量で変動してよい。

【0044】

組成物のもうひとつの成分は、水性分散媒である。本明細書において使用する語句“水性分散媒”とは、80～100%が水であって残りの物質が水溶性有機組成物である任意の溶媒を意味している。典型的な水溶性有機組成物としては、メタノール、エタノール及びイソプロパノールのような低分子量のアルコール類が挙げられる。更に別の有機成分としては、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン及びエチレン又はプロピレングリコールのような溶媒が挙げられる。好ましくは、水性分散媒は水100%である。

【0045】

分散物は約3.0～約13.0までといった広いpH範囲にわたって使用されるが、好ましいのは約8.0～13.0までのpHであり、更に好ましくは、8.5ないし12の範囲内のpHである。pHはpH緩衝液によって維持できる。緩衝液は、多数の回路板を本発明の組成物で処理する過程で起こるかも知れないpHの変化を起さない、或いはその変化を最小限に抑える作用をする。一定又は殆ど一定のpHを維持することによって、その組成物は回路板毎に確実に再現されることになる。

【0046】

従来の方法では、炭素質分散物のpHにおいて相溶する銅エッティング液又は錯化剤が分散物へのもう1つの有用な添加剤である。この添加剤を使って、炭素質被膜を形成すると同時に銅張りをエッティングして、以下で説明する段階と組み合わせて炭素質被膜を銅表面から確実に除去しやすくする。有用なpH範囲内での使用に適した銅エッティング液及び錯化剤は当業者には公知であり、多くの刊行物に開示されている。好ましい群の物質は無電解銅めっき液の中に錯化剤として使用される物質である。そのような物質は、米国特許第3,728,137号及び第3,790,392号を含む多くの先行刊行物に開示されている。そのような物質としては、例えば、ロッセル塩、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩、ニトロソ三酢酸及びそのアルカリ金属塩、トリエタノールアミン、N-ヒドロキシエチレンジアミントリアセテートのような変性エチレンジアミン四酢酸、ペンタヒドロキシプロピルジエチレントリアミンのようなヒドロキシアルキル置換ジアルカリ性トリアミン等がある。好ましい群のアミンの1つは、テトラヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ペンタヒドロキシプロピルジエチレントリアミン、トリヒドロキシプロピルアミン、トリヒドロキシプロピルヒドロキシエチルエチレンジアミン等のようなヒドロキシアルキル置換第三級アミン類である。別の適当な群の物質は、比較的温和な銅エッティング液、特にアミン型エッティング液として使用される物質である。そのようなエッティング液は当業者には公知であり、米国特許第3,837,945号及び第4,280,887号を含む多くの刊行物に開示されている。そのような物質の例を挙げれば、前記の特許の中で開示されているような、テトラアミン第二銅及び第一銅塩のようなアンモニア及びアンモニウム塩及びアンモニア性ペルオキシ化合物がある。塩化第二鉄及びクロム酸/硫酸エッティング液のような強力なエッティング液は本発明の目的に対しては概ね望ましくない。分散剤に添加するために使用される物質は、銅張りと錯体を作り、理論通り銅張りの最上層だけを除去できる物質であるのが好ましい。しかしながら、溶解剤は、炭素質被膜物質が銅と接觸している間に約0.01～約50マイクロインチの銅、好ましくは0.1～1.0マイクロインチの銅をエッティングする程の強さを持つ試剤でなければならない。明らかに、どのような溶解剤を選択するかに加えて、溶解剤の侵入の深さはpH及び濃度によっても制御さ

10

20

30

40

50

れる。

【0047】

前述のように、エッティング液は銅をエッティングするのに充分な量で分散物へ添加される。好ましくは、エッティング液は分散物の約0.1から10重量%の量、より好ましくは分散物の0.5から5重量%の量で使用される。アミンの添加方法は簡単な混合法であり、本発明の構成要素を成すものではない。

【0048】

水酸化アンモニウムは銅張りの表面から銅イオンを適当に除去して、しかもpHを細かく制御するのに使えるので、水酸化アンモニウムは好ましいエッティング液である。

【0049】

炭素質分散物は従来の方法でも散られる。示されているような目的の孔を有する銅クラッド基質を用いて、基板は清浄にされ、洗浄され、本発明の中和剤と調整剤で処理され、それから分散物で処理される。分散物は、ウェット・コーティングを形成するため基質に適用される。その後、被膜は分散剤を除去するため乾燥される。炭素質被膜は、炭素質被膜の形成の間分散質による連続する銅エッティングの工程により金属銅表面から除かれる。これにより、所望で有れば、炭素質被膜はさらにエッティングすることなく、また、他の化学的処理工程をせずに除去される。例えば、加圧スプレーは、所望で有れば必要に応じたエッティング工程をできるのだが、銅エッティングの工程なしに炭素質被膜の除去ができる。

【0050】

炭素質被膜の形成と銅表面からの除去に続き、電解めっきの準備の部分となる。電解めっき処理手順は従来のものである。めっきの処理部分は、従来の電解めっきセル中の電極で行われる。電流密度は従来のもので、一般的には10~80amps/fss²である。実際に、めっき処理液に入る初期電流も従来どおりである。好ましくは、電流密度は15~30amps/fss²である。めっき液は温度が約室温~40に保たれている。めっき処理は所望の厚さが得られるまでの時間続けられる。回路基板製造のために、所望の厚さは0.5~2.0mils.であり、一般的には1~14.5mils.である。めっき時間は15~120分間が一般的で、好ましい電流密度で好ましい厚さの析出が得られるまでである。該処理方法による析出は均一な膜厚が得られ、欠陥もなく、めっきされた非伝導体表面への強い結合が得られる。結合力は回路基板製造に一般に用いられるwidth stand solder shockテストに耐えうる。

【0051】

実施例1

分散物は、Acheson Chemical社から購入したのち、Aquadag Eと確認された予備形成グラファイト分散物を使って調製する。この分散物には約1ミクロンの平均粒径を持つ粒子状グラファイトが約3.0重量%含まれている。分散物のpHは、銅エッティング剤としてもpH調整剤としても機能するアンモニアを添加することにより10.5に調整される。分散物に分散剤は含まれない。

【0052】

実施例2

次の例で、プリント回路板基板を本発明の手順に従って電気めっきする方法を説明する。この例で示されている全ての商品名の化学薬品は、マサチューセッツ州マルボロー市のL.L.C.、Shiple社から購入できる。

【0053】

入り口4と出口2を有する、14及び36ミルの孔の配列を含む4層回路の多層回路板に次の手順を施すことができる。

【0054】

工程1 予備洗浄及び調整

a. 回路コンディショナー3302有機エポキシ溶媒の水性アルカリ溶液に浸せき、70、10分間、水洗

b. M L B プロモーター3308、助触媒として市販されている過マンガン酸塩溶

10

20

30

40

50

液孔壁のスミアを 70 10 分間、除去したのち、水ですすぐ。

【0055】

c. 中性残査と変化した修飾物を下記の処方物で 48 度で 5 分間処理した。次いで水で洗った。

ヒドロキシアンモニウムニトレート (18% 溶液)	54 g / 1
メタンスルホン酸 (70% 溶液)	137 g / 1
界面活性剤 * 1	5 g / 1
ポリエレクトライト * 2	10 g / 1
水	全体が 11 になる量

【0056】

10

* 1 トリトン x 102 (ユニオンカーバイド社製) エチレンオキサイド 12 ~ 13 モル含有のオクチルフェノキシポリエトキシエタノール。

* 2 IPC 6660 (ケムリンクインダストリアル社製)

【0057】

ステップ2 (コンダクチブ粒子のコーティングから)

a. 例 1 の炭素性分散液を基質に適用し、スプレー モードで室温で 5 分間処理した。

b. 基質を代えながら、基質のコーティングを乾燥した。75 度で 20 分間。

【0058】

ステップ3

銅の表面のミクロエッチと銅クラディングからのコーティングの分散

20

201 b s. / in の圧力で、1 分間水でボードをスプレーした。銅の表面をクリーニングして銅表面をメタルプラッティングできるようにした。

【0059】

ステップ4

エレクトロポジット 272 (登録商標) 酸銅というメッキ浴を用いて、電流密度 20 am ps. / ft² で、20 度で 1 時間、銅の電気メッキした。そして 40 分間し、水で洗った。約 1.5 ミルの薄い沈積物を得た。

1% のロスであった。

【0060】

実施例 3

30

ステップ1 c を次のように変更して実施例 2 と同様に行った。

次の中性剤 3314 を用いた。

【0061】

p - トルエンスルホン酸	10 g / 1
硫酸 (50% 溶液)	165 g / 1
ハイドロクロリックアシッド (37% 溶液)	1 g / 1
界面活性剤 * 1	5 g / 1
過酸化水素 (35% 溶液) * 2	50 g / 1
水	全体が 11 になる量

【0062】

40

* 1 トリトン x 55 (ユニオンカーバイド社製) アニオン性リン酸エステル。

* 2 還元剤として

【0063】

センシタイザー 2010 という修飾溶液

組成

炭酸カリウム・無水物	7.00 g / 1
ハイドロクロリックアシッド (37% 溶液)	0.01 g / 1
界面活性剤 * 1	1.50 g / 1
ポリエレクトライト * 2	6.00 g / 1
水	全体が 11 になる量

50

【0064】

*1 トリトンQS-15(ユニオンカーバイド社製)オキシエチレイテッドアルキルフェノキシエタノール。

*2 ナルコ8020(ナルコケミカルカンパニー社製)

【0065】

約30.5%であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、被膜形成直後の炭素質被膜で被覆された孔壁を示す。

【図2】 図2は、孔壁内部にめっきされた銅箔から炭素質被膜を適正に処理して除去した孔壁を示す。

10

【図3】 図3は、孔壁から炭素質被膜がうまく除去されていないものを示す。

【図4】 図4は、銅箔とめっきされた銅との密接な結合を示す、貫通孔断面の電子顕微鏡写真である。

【図5】 図5は、銅箔とめっきされた銅との結合がうまくいかず、連結不良を起こしている貫通孔断面の電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

1 多層基板

2 貫通孔

3 上部銅クラッド層

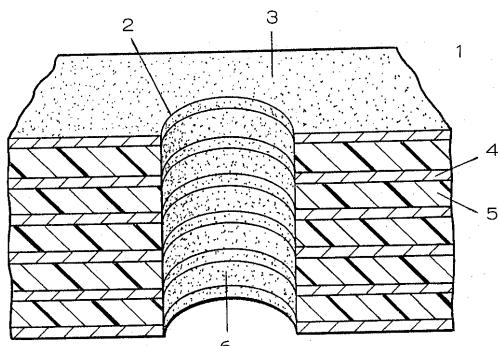
4 相互連結銅箔

5 誘電表面を有するエポキシ層

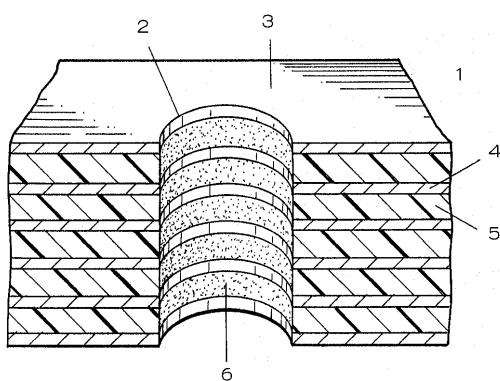
6 炭素質被膜

20

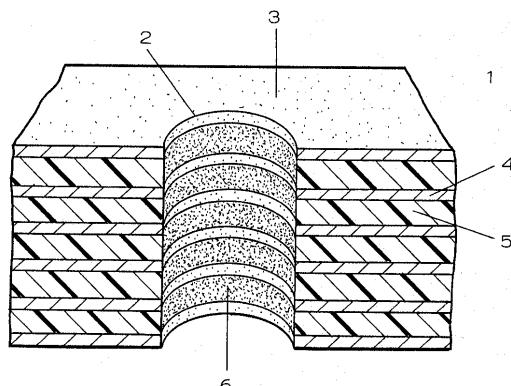
【図1】



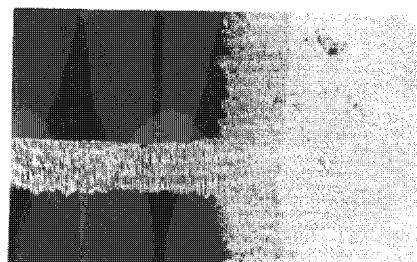
【図2】



【図3】

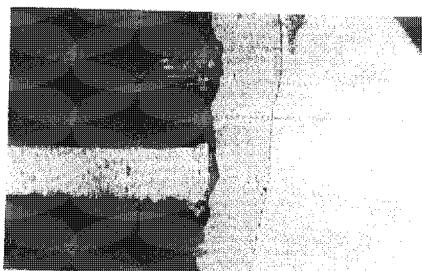


【図4】



図面代用写真

【図5】



図面代用写真

フロントページの続き

(72)発明者 マーク・ジェイ・カペッカス

アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州マルボロ ブロード・ストリート 33

(72)発明者 スティーブン・エム・フロリオ

アメリカ合衆国01748マサチューセッツ州ホプキンソン アッシュ・ストリート 66

(72)発明者 デイビッド・エル・ジャックス

アメリカ合衆国01534マサチューセッツ州ノースブリッジ フリーダムズ・ウェイ 51

審査官 千壽 哲郎

(56)参考文献 特開昭63-013394(JP,A)

特開平06-280089(JP,A)

特表平06-507449(JP,A)

特開平08-153970(JP,A)

特開平03-214792(JP,A)

特開平03-108793(JP,A)

特開平05-074768(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05K 3/18

C25D 7/00