

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-121107

(P2008-121107A)

(43) 公開日 平成20年5月29日(2008.5.29)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C23C 18/40 (2006.01)		C23C	18/40	4K022
H05K 3/18 (2006.01)		H05K	3/18	F 5E343

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-178610 (P2007-178610)	(71) 出願人	591016862
(22) 出願日	平成19年7月6日(2007.7.6)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ, エル. エル. シー.
(31) 優先権主張番号	60/819249		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
(32) 優先日	平成18年7月7日(2006.7.7)	(74) 代理人	110000589
(33) 優先権主張国	米国 (US)		特許業務法人センダ国際特許事務所
		(72) 発明者	マーク・エイ・プール
			アメリカ合衆国マサチューセッツ州01545、シュルーズベリー、ソロー・サークル・4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホルムアルデヒドを含有しない無電解銅組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ホルムアルデヒドを含有しない環境にやさしく、かつ、安定で均一な銅堆積物をもたらす無電解銅メッキ組成物および無電解銅メッキ方法の提供。

【解決手段】一以上の銅イオン源と、ヒダントインおよびヒダントイン誘導体から選択される一以上のキレート化剤 20 ~ 150 g/L と、還元剤として 10 ~ 100 g/L のピルブアルデヒドとを含む無電解銅メッキ組成物、および、該組成物を用いる複数のスルーホールを含むプリント配線板の無電解銅メッキ方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

一以上の銅イオン源と、ヒダントインおよびヒダントイン誘導体から選択される一以上のキレート化剤と、ピルブアルデヒドとを含む組成物。

【請求項 2】

キレート化剤が、20 g/L ~ 150 g/L の範囲である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

ヒダントイン誘導体が、1 - メチルヒダントイン、1, 3 - ジメチルヒダントイン、5, 5 - ジメチルヒダントインおよびアラントインから選択される、請求項 1 記載の組成物。

10

【請求項 4】

ピルブアルデヒドが、10 g/L ~ 100 g/L の範囲である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

一以上の追加の金属イオンを更に含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】

a) 基体を提供し、
b) 一以上の銅イオン源と、ヒダントインおよびヒダントイン誘導体から選択される一以上のキレート化剤と、ピルブアルデヒドとを含む無電解銅組成物を用いて、前記基体上に銅を無電解的に堆積させること、
を含む方法。

20

【請求項 7】

a) 複数のスルーホールを含むプリント配線板を提供し、
b) スルーホールをデスミア処理し、
c) 一以上の銅イオン源と、ヒダントインおよびヒダントイン誘導体から選択される一以上のキレート化剤と、ピルブアルデヒドとを含む無電解銅浴を用いて、スルーホールの壁上に銅を堆積させること、
を含む方法。

【請求項 8】

無電解銅組成物が、一以上の追加の金属イオンを更に含む、請求項 7 記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はホルムアルデヒドを含有しない無電解銅組成物を対象としたものである。より詳細には、本発明は、安定しており、均一な銅堆積物をもたらす、環境に優しい、ホルムアルデヒドを含有しない無電解銅組成物を対象としたものである。

【背景技術】**【0002】**

浴としても知られている無電解銅メッキ組成物は、様々な種類の基体に銅を堆積させるため、メタライゼーション産業において広範に使用されている。例えば、プリント配線板の製造においては、無電解銅浴は、その後に行われる電解銅メッキの基礎としてスルーホールおよび回路パス中に銅を堆積させるために使用されている。また、無電解メッキは、装飾プラスチック産業において、必要に応じて更に銅、ニッケル、金、銀および他の金属をメッキするための基礎として、非導電性の表面上に銅を堆積させるためにも使用されている。今日商業的に使用されている典型的な浴は、二価銅化合物、それらの二価銅イオンに対するキレート化剤または錯化剤、ホルムアルデヒド還元剤、ならびに浴をより安定化させ、メッキ速度を調節し、および銅堆積物に光沢性を持たせるための様々な添加剤を含んでいる。このような多くの浴は首尾よく広範に使用されているが、メタライゼーション産業は、ホルムアルデヒドが本質的に有する毒性のため、ホルムアルデヒドを含んでいない代替的な無電解銅メッキ浴を探し求めている。

40

50

【0003】

ホルムアルデヒドは、目、鼻および上気道に対する刺激物質であることが知られている。動物実験は、ホルムアルデヒドがインビトロ突然変異誘発であることを示している。監視委員会の報告(WATCH/2005/06-化学品管理作業のワーキンググループ-UK健康および安全委員会の副委員会(Working group on Action to Control Chemicals-sub committee with UK Health and Safety Commission))によれば、2000年以前に実施された50件以上もの疫学的研究は、ホルムアルデヒドと鼻咽腔/鼻腔癌との関連性を示唆したが、決定的ではなかった。しかし、米国のIARC(国際癌研究機関(International Agency for Research on Cancer))により実施されたより最近の研究は、ホルムアルデヒドがヒトにおける鼻咽腔癌の原因であることを示す十分な疫学的証拠が存在したことを示した。その結果として、INRS(フランスの機関)は、ホルムアルデヒドをカテゴリ-3からカテゴリ-1の発癌性物質へ再分類すべく、分類・表示欧州委員会の作業グループ(European Community Classification and Labelling Work Group)に提案書を提出した。これは、無電解銅配合物における使用および取り扱いを含め、ホルムアルデヒドの使用および取り扱いを一層制限する。従って、メタライゼーション産業においては、ホルムアルデヒドに取って代わる同等または改善された還元剤に対するニーズが存在する。そのような還元剤は、現存する無電解銅プロセスと適合するものでなければならず、望ましい能力および信頼性をもたらし、原価目標に見合ったものでなければならない。

10

20

【0004】

次亜リン酸塩がホルムアルデヒドに対する代替物として提案されている。しかし、この化合物を含有する浴のメッキ速度は一般的に遅すぎる。

【0005】

米国特許第5,897,692号は、ホルムアルデヒドを含有しない無電解メッキ溶液を開示している。例えば水素化ホウ素塩およびジメチルアミンボラン(DMAB)などの化合物が還元剤として含まれている。しかし、そのようなホウ素含有化合物の試みの成功率は様々であった。更に、これらの化合物はホルムアルデヒドよりも高価であり、また、健康上および安全上の問題も有している。DMABは有毒である。その上、結果として生じるホウ酸塩は、環境に放出されると農作物へ悪影響を与える。

30

【特許文献1】米国特許第5,897,692号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、ホルムアルデヒドを含んでおらず、且つ安定であり、許容可能な銅堆積物をもたらす、且つ環境にも優しい無電解銅浴に対するニーズが尚も存在する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

一つの態様において、組成物は、一以上の銅イオン源と、一以上のヒダントインおよびヒダントイン誘導体から選択される一以上のキレート化剤と、ピルブアルデヒドを含む。

40

【0008】

別の態様においては、方法は、a) 基体を提供し；b) 一以上の銅イオン源と、ヒダントインおよびヒダントイン誘導体から選択される一以上のキレート化剤と、ピルブアルデヒドとを含む無電解銅組成物を用いて、前述の基体上に銅を無電解的に堆積させること；を含む。

【0009】

更なる態様において、方法は、a) 複数のスルーホールを有するプリント配線板を提供し；b) 前述のスルーホールをデスマリア処理し；並びにc) 一以上の銅イオン源と、ヒダ

50

ントインおよびヒダントイン誘導体から選択される一以上のキレート化剤と、ピルブアルデヒドとを含む無電解銅組成物を用いて、前記スルーホールの壁上に銅を堆積させること；を含む。

【0010】

更に別の態様においては、本無電解銅組成物は、基体上に銅合金を堆積させるため、一以上の追加の金属イオンを含んでいてもよい。かかる追加の金属イオンには、スズおよびニッケルが包含される。

【発明の効果】

【0011】

本無電解銅浴は、ホルムアルデヒドを含んでおらず、従って、環境に優しい。この環境に優しい無電解銅メッキ組成物は、保管中、並びに銅の堆積中に安定している。その上、この環境に優しい無電解銅浴は、均一な銅堆積物をもたらす。それらの銅堆積物は、均一なピンク色の滑らかな外観を有しており、且つ一般的に、商業的に許容可能な無電解銅浴に対して要求される産業基準を満たす。また、無電解銅組成物は、商業的に許容可能な速度で銅をメッキする。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

この明細書全体を通じ、使用されている場合、以下で与えられている省略記号は、文脈が他を明確に示していない限り、以下の意味を有している：g = グラム；mg = ミリグラム；ml = ミリリットル；L = リットル；cm = センチメートル；2.54 cm / インチ；m = メートル；mm = ミリメートル； μm = ミクロン；min. = 分；ppm = 100 万分の1； $^{\circ}\text{C}$ = 摂氏温度；M = モル；g / L = 1リットル当たりのグラム数；wt % = 重量百分率； T_g = ガラス転移温度；および $\text{dyn} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{秒}^2 = (10^{-3} \text{ Kg}) (10^{-2} \text{ m}) / \text{秒}^2 = 10^{-5} \text{ ニュートン}$ 。

20

【0013】

「プリント回路基板」および「プリント配線板」という用語は、この明細書全体を通じ、互換可能に使用される。「メッキ」および「堆積」という用語は、この明細書全体を通じ、互換可能に使用される。ダインは力の単位である。すべての量は、他に注記されていない限り、重量百分率である。すべての数値範囲は、境界値を含み、且つかかる数字範囲が合計して100%に制限されることが論理的である場合を除き、任意の順序で組合せ可能である。

30

【0014】

無電解銅組成物は、ホルムアルデヒドを含んでおらず、かつ環境に優しい。また、それらは、保管中、及び無電解銅堆積中に安定している。本組成物は、均一なサーモンピンクの外観を有する銅堆積物をもたらす。本組成物は、一以上の銅イオン源；ヒダントインおよびヒダントイン誘導体から選択される一以上のキレート化剤；ならびにピルブアルデヒド；を含んでいる。また、通常の添加剤も本組成物に含められ得る。添加剤は、これらに限定するものではないが、一以上の錯化剤、安定剤（例えば機械的な特性を調節し、速度調整をもたらす、粒状組織を精緻化し、堆積応力 (deposit stress) を改変する安定剤など）、緩衝剤並びに一以上の合金化金属源を包含する。

40

【0015】

銅イオン源には、これらに限定するものではないが、水溶性のハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、ならびに他の有機および無機の銅の塩が包含される。一以上のかかる銅塩の混合物を、銅イオンをもたらすために用いてもよい。例としては、硫酸銅（例えば硫酸銅五水和物など）、塩化銅、硝酸銅、水酸化銅およびスルファミン酸銅が挙げられる。通常の量の銅塩が本組成物において用いられ得る。本組成物における銅イオン濃度は、0.5 g / L ~ 30 g / L の範囲であってよく、または例えば 1 g / L ~ 20 g / L など、もしくは例えば 5 g / L ~ 10 g / L などの範囲であってよい。

【0016】

キレート化剤は、一以上のヒダントインおよびヒダントイン誘導体から選択される。ヒ

50

ダントイン誘導体としては、これらに限定するものではないが、1-メチルヒダントイン、1,3-ジメチルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントインおよびアラントインが挙げられる。典型的には、キレート化剤はヒダントインおよび5,5-ジメチルヒダントインから選択される。より典型的には、キレート化剤は5,5-ジメチルヒダントインである。かかるキレート化剤は、20 g/L ~ 150 g/Lの量で本組成物に含まれ、または例えば30 g/L ~ 100 g/Lなどの量、もしくは40 g/L ~ 80 g/Lなどの量で本組成物に含まれる。

【0017】

ピルブアルデヒドは還元剤として機能するものであり、環境に優しくない発癌性物質のホルムアルデヒドに取って代わるものである。ピルブアルデヒドは、10 g/L ~ 100 g/Lの量で含まれ、または例えば20 g/L ~ 80 g/Lなどの量、もしくは例えば30 g/L ~ 60 g/Lなどの量で含まれる。

10

【0018】

また、界面活性剤も本組成物に含まれ得る。通常の界面活性剤を本組成物に含めることができる。かかる界面活性剤には、イオン性、非イオン性および両性界面活性剤が包含される。イオン性界面活性剤には、通常のアニオン性およびカチオン性界面活性剤が包含される。典型的には、これらの界面活性剤は非イオン性である。非イオン性界面活性剤の例は、アルキルフェノキシポリエトキシエタノール、20個から150個までの反復単位を有するポリオキシエチレンポリマー、ならびにポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンのブロックコポリマーである。界面活性剤は通常量で使用され得る。典型的には、界面活性剤は0.5 g/L ~ 20 g/Lの量で使用され、または例えば1 g/L ~ 10 g/Lなどの量で使用される。

20

【0019】

pHを9およびそれ以上に高く維持するため、アルカリ性化合物が無電解銅メッキ組成物に含められる。pHが高くなると還元剤についての酸化電位がより負方向の値へシフトされ、これにより、銅堆積が熱力学的に好ましいものになるため、高いpHが望ましい。典型的には、無電解銅メッキ組成物は10 ~ 14のpHを有している。より典型的には、無電解銅メッキ組成物は11.5 ~ 13.5のpHを有している。

【0020】

望ましいpH範囲内のアルカリ性組成物をもたらす一以上の化合物が使用され得る。アルカリ性化合物には、これらに限定するものではないが、一以上のアルカリ性水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどが包含される。典型的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはそれらの混合物が使用される。より典型的には、水酸化ナトリウムが使用される。このような化合物は5 g/L ~ 100 g/Lの量で使用されてよく、または例えば10 g/L ~ 80 g/Lなどの量で使用されてよい。

30

【0021】

また、銅の二元合金または三元合金を形成するため、無電解組成物に一以上の合金化金属も含めることができる。かかる合金化金属には、これらに限定するものではないが、ニッケルおよびスズが包含される。銅合金の例としては、銅/ニッケルおよび銅/スズが挙げられる。典型的には、銅合金は銅/ニッケルである。

40

【0022】

ニッケルイオン源には、一以上の通常の水溶性のニッケルの塩が包含され得る。ニッケルイオン源には、これらに限定するものではないが、硫酸ニッケルおよびハロゲン化ニッケルが包含される。また、ニッケルイオン源は、無電解合金化組成物に通常量で含められ得る。典型的には、ニッケルイオン源は0.5 g/L ~ 10 g/Lの量で含められ、または例えば1 g/L ~ 5 g/Lなどの量で含められる。

【0023】

スズイオン源には、一以上の通常の水溶性のスズの塩が包含され得る。スズイオン源には、これらに限定するものではないが、硫酸スズ、ハロゲン化スズおよび有機スルホン酸

50

スズが包含される。スズイオン源は、無電解組成物に通常量で含まれ得る。典型的には、スズイオン源は 0.5 g/L ~ 10 g/L の量で含まれ、または例えば 1 g/L ~ 5 g/L などの量で含まれる。

【0024】

場合によって、無電解銅組成物は、一以上の通常の添加剤を含んでよい。そのような通常の添加剤には、これらに限定するものではないが、イオウ含有化合物、例えばメルカプトコハク酸、ジチオジコハク酸、メルカプトピリジン、メルカプトベンゾチアゾール、チオ尿素など；例えばピリジン、プリン、キノリン、インドール、インダゾール、イミダゾール、ピラジンおよびそれら誘導体などの種々の化合物；アルコール、例えばアルキナルコール、アリルアルコール、アリールアルコールおよび環状フェノールなど；ヒドロキシ置換芳香族化合物、例えばメチル-3,4,5-トリヒドロキシベンゾエート、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノンおよび2,6-ジヒドロキシナフタレンなど；カルボン酸、例えばクエン酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、マロン酸、乳酸、酢酸およびそれらの塩など；アミン；アミノ酸；水溶性金属化合物、例えば金属の塩化物および硫酸塩など；ケイ素化合物、例えばシラン、シロキサンおよび低分子量から中間的な分子量までのポリシロキサンなど；ゲルマニウム、ならびにゲルマニウムの酸化物および水素化物；ならびにポリアルキレングリコール、セルロース化合物、アルキルフェニルエトキシレートおよびポリオキシエチレン化合物；ならびに安定剤、例えばピリダジン、メチルピペリジン、1,2-ジ-(2-ピリジル)エチレン、1,2-ジ-(ピリジル)エチレン、2,2'-ジピリジルアミン、2,2'-ビピリジル、2,2'-ビピリミジン、6,6'-ジメチル-2,2'-ジピリジル、ジ-2-ピリルケトン、N,N,N',N'-テトラエチレンジアミン、ナフタレン、1,8-ナフチリジン、1,6-ナフチリジン、テトラチアフルパレン、テルピリジン、フトル酸、イソフトル酸および2,2'-ニ安息香酸など、が包含される。このような添加剤は、無電解銅組成物に 0.01 ppm ~ 1000 ppm の量で含めることができ、または例えば 0.05 ppm ~ 10 ppm などの量で含めら得る。

【0025】

他の任意の添加剤には、これらに限定するものではないが、ロッシェル塩、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩、ニトリロ酢酸およびニトリロ酢酸のアルカリ金属塩、トリエタノールアミン、修飾されたエチレンジアミン四酢酸、例えばN-ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸など、ヒドロキシアルキル置換ジアルカリトリアミン、例えばペンタヒドロキシプロピルジエチレントリアミンなど、および種々の化合物、例えばN,N-ジカルボキシメチル-L-グルタミン酸四ナトリウム塩などが包含され得る。また、s,s'-エチレンジアミンニコハク酸およびN,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン(エチレンジニトリロ)テトラ-2-プロパノールも包含され得る。このような添加剤は、典型的には、溶液中に銅(II)を保つための錯化剤として使用される。そのような錯化剤は本組成物に通常量で含まれてよい。典型的には、錯化剤は 1 g/L ~ 50 g/L の量で含まれ、または例えば 10 g/L ~ 40 g/L などの量で含まれる。

【0026】

無電解銅および銅合金組成物は、導電性基体および非導電性基体のどちら上にも銅または銅合金を堆積させるために使用することができる。無電解組成物は、当技術分野において知られている多くの通常の方法で使用することができる。典型的には、銅または銅合金の堆積は、20 ~ 80 の温度で行われる。より典型的には、無電解組成物は、30 ~ 60 の温度で銅または銅合金を堆積する。銅または銅合金でメッキされるべき基体が無電解組成物中に浸漬され、または無電解組成物が基体上に噴霧される。基体上に銅または銅合金を堆積させるために通常メッキ時間が用いられ得る。堆積は5秒間から30分間までの時間で行われ得る。しかし、メッキ時間は、その基体上で望まれている銅または銅合金の厚みに依存して変わり得る。

【0027】

10

20

30

40

50

銅および銅合金のメッキ速度は $0.01\mu\text{m}/20\text{分} \sim 3\mu\text{m}/20\text{分}$ の範囲であってよく、または例えば $0.5\mu\text{m}/20\text{分} \sim 2\mu\text{m}/20\text{分}$ などの範囲であってよい。典型的には、銅および銅合金のメッキ速度は $0.5\mu\text{m}/20\text{分} \sim 3\mu\text{m}/20\text{分}$ の範囲であり得る。 $0.01\mu\text{m}/20\text{分}$ より下の速度での銅の堆積は遅すぎ、そのような速度での堆積プロセスはメタライゼーション産業に利用することができない。 $3\mu\text{m}/20\text{分}$ を超える速度は速すぎ、不十分な付着状態をもたらし並びに相互接続欠陥を招く。更に、前述のメッキ速度は、触媒の存在下における銅堆積の有効性を指示している。最適なメッキ速度は、良好な粒状組織および機械的特性を示唆している。

【0028】

基体には、これらに限定するものではないが、無機および有機の基体を含む種々の材料、例えばガラス、セラミックス、磁器、樹脂、紙、布およびそれらの材料の組合せなどが包含される。メタルクラッドおよびアンクラッド材料 (metal-clad and unclad materials) も、無電解銅および銅合金組成物でメッキされ得る基体である。

10

【0029】

また、基体には、プリント回路基板も包含される。かかるプリント回路基板には、繊維、例えば繊維ガラスなどをはじめとして、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂およびそれらの組合せを伴うメタルクラッドおよびアンクラッド、ならびに前述の材料の含浸された実施形態を伴うメタルクラッドおよびアンクラッドが包含される。

20

【0030】

熱可塑性樹脂には、これらに限定するものではないが、アセタール樹脂、アクリル系、例えばアクリル酸メチルなど、セルロース樹脂、例えば酢酸エチル、プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロースおよび硝酸セルロースなど、ポリエーテル、ナイロン、ポリエチレン、ポリスチレン、スチレンブレンド、例えばアクリロニトリルスチレンおよびコポリマー、ならびにアクリロニトリル-ブタジエンスチレンコポリマーなど、ポリカーボネート、ポリクロロトリフルオロエチレン、ならびにビニルポリマーおよびコポリマー、例えば酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルブチラール、塩化ビニル、ビニルクロライドアセテートコポリマー、塩化ビニリデンおよびビニルホルマールなどが包含される。

【0031】

熱硬化性樹脂には、これらに限定するものではないが、フタル酸アリル、フラン、メラミン-ホルムアルデヒド、フェノール-ホルムアルデヒドおよびフェノール-フルフラールコポリマー、の単独、またはこれらと、ブタジエンアクリロニトリルコポリマーまたはアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマーを混ぜ合わせたもの、ポリアクリル酸エステル、シリコン、尿素ホルムアルデヒド、エポキシ樹脂、アリル樹脂、フタル酸グリセリルおよびポリエステルが包含される。

30

【0032】

多孔質材料には、これらに限定するものではないが、紙、木材、繊維ガラス、布および繊維、例えば天然繊維および合成繊維など、例えば綿繊維およびポリエステル繊維などが包含される。

【0033】

無電解銅および銅合金組成物は、低 T_g 樹脂および高 T_g 樹脂の両方をメッキするために使用することができる。低 T_g 樹脂は 160 より低い T_g を有しており、高 T_g 樹脂は 160 およびそれ以上の T_g を有している。典型的には、高 T_g 樹脂は $160 \sim 280$ の T_g を有しており、または例えば $170 \sim 240$ などの T_g を有している。高 T_g ポリマー樹脂には、これらに限定するものではないが、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) およびポリテトラフルオロエチレンブレンドが包含される。そのようなブレンドには、例えばポリエチレンオキsidおよびシアン酸エステルを伴うPTFEが包含される。高い T_g を有する樹脂を含む他の種類のポリマー樹脂には、これらに限定するものではないが、エポキシ樹脂、例えば二官能性および多官能性エポキシ樹脂、ビマレイミド/トリアジンおよびエポキシ樹脂 (BTエポキシ)、エポキシ/ポリフェニレンオキシ

40

50

ド樹脂など、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリスルホン（PS）、ポリアミド、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）およびポリブチレンテレフタレート（PBT）など、ポリエーテルケトン（PEEK）、液晶ポリマー、ポリウレタン、ポリエーテルイミド、エポキシ、並びにそれらの複合物が包含される。

【0034】

ある実施態様においては、無電解組成物は、プリント回路基板のスルーホールまたはビアの壁に銅または銅合金を堆積させるために使用することができる。無電解組成物は、プリント回路基板の製造における水平プロセスと垂直プロセスとのどちらにおいても使用することができる。

10

【0035】

ある実施態様においては、スルーホールは、ドリル穿孔もしくは打ち抜き、または当技術分野において知られている任意の他の方法によりプリント回路基板に形成される。スルーホールの形成後、それらの基板は、清浄しかつ基板を脱脂するため、水および通常の有機溶液ですすぎ洗いされ、続いて、スルーホール壁のデスマリア処理が行われる。典型的には、スルーホールのデスマリア処理は溶媒膨潤剤の適用から始まる。

【0036】

任意の通常の溶媒膨潤剤を用いてスルーホールのデスマリア処理が行われ得る。溶媒膨潤剤には、これらに限定するものではないが、グリコールエーテルおよびそれらの関連する酢酸エーテルが包含される。通常量のグリコールエーテルおよびそれらの関連する酢酸エーテルが使用され得る。そのような溶媒膨潤剤は当技術分野において広く知られている。商業的に入手可能な溶媒膨潤剤としては、これらに限定するものではないが、CIRCULOPOSIT CONDITIONER（商標）3302、CIRCULOPOSIT HOLE PREP（商標）3303およびCIRCULOPOSIT HOLE PREP（商標）4120（マサチューセッツ州マールボロのローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズから入手することができる）が挙げられる。

20

【0037】

任意に、スルーホールは水ですすぎ洗いされる。その後、プロモーター（promoter）がスルーホールに適用される。通常のプロモーターを使用することができる。かかるプロモーターには、硫酸、クロム酸、アルカリ性過マンガン酸塩またはプラズマエッチングが包含される。典型的には、アルカリ性過マンガン酸塩がプロモーターとして使用される。商業的に入手可能なプロモーターの一例は、マサチューセッツ州マールボロのローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズから入手することができるCIRCULOPOSIT PROMOTER（商標）4130である。

30

【0038】

任意に、スルーホールは再び水ですすぎ洗いされる。その後、プロモーターによって残されたあらゆる残留物を中和するため、中和剤がスルーホールに適用される。通常中和剤を使用することができる。典型的には、中和剤は、一以上のアミンを含有するアルカリ性水溶液、または3重量%の過酸化物質および3重量%の硫酸の溶液である。任意に、スルーホールが水ですすぎ洗いされ、その後、それらのプリント回路基板が乾かされる。

40

【0039】

デスマリア処理の後、酸性またはアルカリ性のコンディショナーがそれらのスルーホールに適用されてもよい。通常コンディショナーを使用することができる。かかるコンディショナーは、一以上のカチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、錯化剤およびpH調節剤または緩衝剤を含んでよい。商業的に入手可能な酸性コンディショナーには、これらに限定するものではないが、マサチューセッツ州マールボロのローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズから入手することができるCIRCULOPOSIT CONDITIONER（商標）3320およびCIRCULOPOSIT CONDITIONER（商標）3327が包含される。好適なアルカリ性コンディショナーには、こ

50

れらに限定するものではないが、一以上の第四級アミンおよびポリアミンを含有する、アルカリ性界面活性剤水溶液が包含される。商業的に入手可能なアルカリ性界面活性剤には、これらに限定するものではないが、ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズから入手することができるCIRCUPOSIT CONDITIONER（商標）231、3325、813および860が包含される。任意に、それらのスルーホールは、コンディショニング後、水ですすぎ洗いされる。

【0040】

コンディショニングに続いて、スルーホールのマイクロエッチングが行われる。通常のマイクロエッチング組成物を使用することができる。マイクロエッチングは、堆積される無電解メッキおよび電気メッキのその後の付着力を高めるため、露出された銅に微細に粗面化された銅表面（例えば内層および表面エッチ）をもたらしべく設計されている。マイクロエッチには、これらに限定するものではないが、60 g/L ~ 120 g/Lの過硫酸ナトリウムまたはペルオキシ硫酸カリウムもしくはナトリウムおよび硫酸（2%）混合物、または一般的な硫酸/過酸化水素が含まれる。商業的に入手可能なマイクロエッチング組成物の一例としては、ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズから入手することができるCIRCUPOSIT MICROETCH（商標）3330が挙げられる。任意に、これらのスルーホールは水ですすぎ洗いされる。

10

【0041】

その後、マイクロエッチされたスルーホールにプレディップが適用される。プレディップの例としては、2% ~ 5%の塩酸、または25 g/L ~ 75 g/Lの塩化ナトリウムの酸性溶液が挙げられる。任意に、これらのスルーホールは冷水ですすぎ洗いされる。

20

【0042】

その後、これらのスルーホールに触媒が適用される。任意の通常触媒を使用することができる。触媒の選択は、スルーホールの壁に堆積させるべき金属の種類に依存する。典型的には、触媒は貴金属および非貴金属のコロイドである。かかる触媒は当技術分野において広く知られており、多くのものが商業的に入手可能であり、または文献から調製することができる。非貴金属触媒の例としては、銅、アルミニウム、コバルト、ニッケル、スズおよび鉄が挙げられる。典型的には貴金属触媒が使用される。好適な貴金属コロイド触媒としては、例えば金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウムおよびオスミウムが挙げられる。より典型的には、銀、白金、金およびパラジウムの貴金属触媒が使用される。最も典型的には、銀およびパラジウムが使用される。商業的に入手可能な好適な触媒には、例えばローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズから入手することができるCIRCUPOSIT CATALYST（商標）334およびCATAPOSIT（商標）44が包含される。場合によって、これらのスルーホールは、触媒の適用後、水ですすぎ洗いされてもよい。

30

【0043】

その後、スルーホールの壁は、上記の如き無電解組成物を用いて銅または銅合金でメッキされる。典型的には、銅がスルーホールの壁にメッキされる。また、メッキ時間およびメッキ温度については、上記で説明されている。

【0044】

スルーホールの壁に銅または銅合金が堆積された後、これらのスルーホールは、任意に、水ですすぎ洗いされる。場合によっては、スルーホールの壁に堆積された金属に変色防止（anti-tarnish）組成物を適用してもよい。通常の変色防止組成物を使用することができる。変色防止組成物の例としては、ANTI TARNISH（商標）7130およびCUPRATEC（商標）3（ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズから入手可能）が挙げられる。これらのスルーホールは、場合によって、30 を超える温度の熱水洗浄液ですすがれ、その後、それらの基板を乾かしてもよい。

40

【0045】

代替的な実施態様において、スルーホールは、それらのスルーホールの銅または銅合金の無電解堆積の準備のため、デスミア処理後、アルカリ性水酸化物溶液で処理されてもよ

50

い。スルーホールまたはビアをメッキするためのこの代替的な実施態様は、典型的には、高 T_g 基板のメッキの準備をするときに使用される。このアルカリ性水酸化物溶液はスルーホールと30秒間～120秒間の時間接触させられ、または例えば60秒間～90秒間などの時間接触させられる。スルーホールをデスミア処理する工程とスルーホールをメッキする工程との間で行われるアルカリ性水酸化物組成物の適用は、銅または銅合金で壁を覆うことができるような、触媒によるスルーホール壁の良好な被覆率をもたらす。このアルカリ性水酸化物溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはそれらの混合物の水溶液である。これらの水酸化物は0.1g/L～100g/Lの量で含められ、または例えば5g/L～25g/Lなどの量で含められる。典型的には、これらの水酸化物は、その溶液中に15g/L～20g/Lの量で含められる。典型的には、このアルカリ性水酸化物は水酸化ナトリウムである。アルカリ性水酸化物溶液が水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとの混合物である場合には、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムは4:1～1:1の重量比であり、または例えば3:1～2:1などの重量比である。

10

20

30

40

50

【0046】

場合によっては、一以上の界面活性剤がこのアルカリ性水酸化物溶液に添加されてもよい。典型的には、それらの界面活性剤は非イオン性界面活性剤である。これらの界面活性剤は、表面張力を低減し、スルーホールの適切な濡れを可能にする。スルーホールに界面活性剤を適用した後の表面張力は25ダイン/cm～50ダイン/cmの範囲であり、または例えば30ダイン/cm～40ダイン/cmなどの範囲である。典型的には、界面活性剤は、押し広げを防止すべく、アルカリ性水酸化物溶液が小さなスルーホールを処理するために使用されるときに配合物に含められる。小さなスルーホールは、典型的には、直径が0.2mm～0.5mmまでの範囲である。その一方、大きなスルーホールは、典型的には、直径が0.5mm～1mmである。スルーホールのアスペクト比は1:1～20:1であり得る。

【0047】

界面活性剤は、アルカリ性水酸化物溶液中に0.05重量%～5重量%の量で含められ、または例えば0.25重量%～1重量%などの量で含められる。好適な非イオン性界面活性剤としては、例えば脂肪族アルコール、例えばアルコキシレートなどが挙げられる。そのような脂肪族アルコールは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはそれらの組合せを有し、分子内にポリオキシエチレン鎖またはポリオキシプロピレン鎖、即ち、反復する(-O-CH₂-CH₂-)基からなる鎖もしくは反復する(-O-CH₂-CH₂-CH₂-)基からなる鎖、またはそれらの基の組合せからなる鎖を有する化合物を形成している。典型的には、かかるアルコールアルコキシレートは、7個～15個の炭素の炭素鎖を有する直鎖状または分枝鎖状の4モル～20モルのエトキシレート、典型的には5モル～40モルのエトキシレート、より典型的には5モル～15モルのエトキシレートを有するアルコールエトキシレートである。

【0048】

かかるアルコールアルコキシレートの多くは商業的に入手可能である。商業的に入手可能なアルコールアルコキシレートの例としては、例えば直鎖状の第一級アルコールエトキシレート、例えばNEODOL 91-6、NEODOL 91-9(1モルの直鎖アルコールエトキシレート当たり平均で6モルから9モルまでのエチレンオキシドを有するC₉-C₁₁アルコール)およびNEODOL 1-73B(1モルの直鎖第一級アルコールエトキシレート当たり7モルの平均ブレンドのエチレンオキシドを有するC₁₁アルコール)などが挙げられる。どちらもテキサス州ヒューストンのShell Oil Companyから入手可能である。

【0049】

スルーホールをアルカリ性水酸化物溶液で処理した後、それらは、酸性またはアルカリ性のコンディショナーで処理され得る。その後、スルーホールはマイクロエッチされ、プレディップが適用され、続いて、触媒が適用される。この後、スルーホールは銅または銅合金で無電解的にメッキされる。

【 0 0 5 0 】

スルーホールに銅または銅合金がメッキされた後、それらの基体は更なる処理を受けてもよい。更なる処理には、光画像形成および基体への更なる金属の堆積、例えば電解的な堆積、例えば銅、銅合金、スズおよびスズ合金の電解的な堆積などによる通常の処理が含まれ得る。

【 0 0 5 1 】

理論により拘束されるものではないが、ピルブアルデヒドとの組合せにおけるキレート化剤ヒダントイン、1-メチルヒダントイン、1,3-ジメチルヒダントインおよび5,5-ジメチルヒダントインは、基体上への銅または銅合金の制御された自己触媒的堆積を可能にする。ピルブアルデヒドと組合せたこれらのキレート化剤は、浴中における酸化銅 (Cu₂O) の形成を防止する。酸化銅は、高いpH範囲において、ホルムアルデヒドを含んでいない多くの従来の無電解銅メッキ溶液中において形成されやすい。かかる酸化銅の形成は、無電解銅および銅合金組成物を不安定にし、基体上における銅および銅合金の堆積に欠陥を生じさせる。酸化銅の形成の抑制が、銅および銅合金の堆積が熱力学的に好ましい高いpH範囲で、自己触媒プロセスが機能することを可能にする。

10

【 0 0 5 2 】

本無電解銅および銅合金組成物は、ホルムアルデヒドを含んでおらず、かつ環境に優しい。それらは、保管中および無電解堆積中に安定している。それらは、基体上に均一な銅または銅合金の層を堆積し、その層は、均一なサーモンピンクの外観を呈している。この均一なサーモンピンクの外観は、その銅堆積物が滑らかで微細に粒状化されていることを典型的に示している。細かな粒子は、良好な付着力、良好な被覆率および良好な機械的特性をもたらす。暗色の堆積物は、粗悪性、粗さおよびこぶ状の形態を示唆し得る。

20

【 0 0 5 3 】

以下の実施例は、本発明の範囲を限定することを意図したものではなく、本発明を更に例証することを意図したものである。

【 実施例 】

【 0 0 5 4 】

実施例 1

6つの水性無電解銅組成物はピルブアルデヒドおよび5,5-ジメチルヒダントインを含んでいた。これらの無電解銅組成物は、ホルムアルデヒドを含んでおらず、かつ環境に優しいものであった。それらを、それらの安定性、メッキ速度およびそれらの銅堆積物の品質について試験した。それぞれの水性無電解組成物は、少なくとも7g/Lの塩化銅 (CuCl₂·2H₂O)、47g/Lのピルブアルデヒドおよび64g/Lの5,5-ジメチルヒダントインを含んでいた。これらに加え、組成物2~6は、一以上の通常の錯化剤または追加のキレート化剤も通常の量で含んでいた。

30

【 0 0 5 5 】

無電解銅堆積の過程において、これらの組成物の温度は55℃に維持され、pHは13.2に維持された。銅は、20分間、基体上に堆積された。使用した基体は、寸法が1.5インチ×1.5インチ(2.54cm/インチ)の6個のアンクラッドFR4エポキシ/ガラス積層板であった。プリント回路基板はウイスコンシン州ラ・クロッセのIsola Laminate Systems Corp.から入手した。プロセスは以下の通りであった。

40

1. 各積層板の表面を、5%の水性酸性コンディショナーCIRCUPOSIT CONDITIONER (商標) 3327を含有する水性浴中に50℃で6分間浸漬した。

2. その後、各積層板を冷水で6分間すすぎ洗いした。

3. この後、各積層板に、室温で1分間、プレディップを適用した。このプレディップは、ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズから入手したPre-dip (商標) 3340であった。

4. その後、これらの積層板を、40℃において6分間、無電解銅メタライゼーションのための触媒で下塗りした。積層板は、それらの積層板を前述の触媒中に浸漬することに

50

より下塗りされた。触媒は以下の配合を有していた。

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

表 1

成分	量
塩化パラジウム (PdCl ₂)	1 g
スズ酸ナトリウム (Na ₂ SnO ₃ 3H ₂ O)	1.5 g
塩化スズ (SnCl ₂)	40 g
水	1リットルまで

10

【 0 0 5 7 】

5 . その後、これらの積層板を冷水で5分間すすぎ洗いした。

6 . この後、各積層板を、銅金属堆積のための上記無電解銅メッキ組成物のうちの一つに浸漬した。銅金属の堆積は20分間にわたって行われた。銅メッキが行われている間、赤色の沈殿物 (Cu₂Oの形成) は観測されなかった。

20

7 . この後、銅メッキされた積層板を冷水で2分間すすぎ洗いした。

8 . その後、銅メッキされた各積層板を脱イオン水で1分間すすぎ洗いした。

9 . 次いで、銅メッキされた各積層板を通常対流式オープンに入れ、105 で20分間乾燥させた。

10 . 乾燥後、銅メッキされた各積層板を、20分間、すなわち積層板が室温に冷却されるまで、通常の実験用デシケーターに入れた。

11 . 乾燥後の銅メッキされた各積層板を、銅堆積物の品質について観測した。5の場合を除き、すべてが良好または非常に良好な外観を呈し、5での外観は暗褐色であった (以下の表参照)。

30

12 . その後、銅メッキされた各積層板の重量を通常秤で計量し、記録した。

13 . 各積層板の重量を計量し、記録した後、積層板を3%硫酸 / 3%過酸化水素溶液に浸漬することにより、各積層板から銅堆積物がエッチングされた。

14 . その後、各積層板を冷水で3分間すすぎ洗いした。

15 . この後、各積層板を105 のオープンに20分間戻した。

16 . 次いで、これらの積層板を、20分間、すなわち積層板が室温になるまで、デシケーターに入れた。

17 . その後、これらの積層板の重量を計量し、エッチング前とエッチング後との重量差を決定した。それぞれの積層板での重量差が以下の表に示されている。

40

【 0 0 5 8 】

【表 2】

表 2

組成物	安定性	速度(μm/20分)	外観
1	沈殿物なし	0.0880	サーモンピンク
2	沈殿物なし	2.1560	サーモンピンク
3	沈殿物なし	0.4640	サーモンピンク
4	沈殿物なし	2.4880	サーモンピンク
5	沈殿物なし	0.0480	暗褐色
6	沈殿物なし	0.8480	サーモンピンク

10

【0059】

これらのすべての無電解銅組成物は安定していた。観測可能なCu₂O沈殿物は存在しなかった。一つの銅堆積物を除き、すべての銅堆積物がサーモンピンク色の外観を呈し、これは、これらの殆どの銅堆積物が微粒子状を有する均一なものであり、産業上の利用に適していることを示していた。組成物5からの堆積物の暗褐色の外観は、その銅堆積物の不動態化/酸化によりもたらされたものと考えられる。

20

【0060】

組成物の安定性および良好な銅の堆積に加え、メッキ速度は、0.01 μm / 20分を超え、3 μm / 20分より下であった。これらのメッキ速度は、本無電解銅組成物が触媒を用いて銅を堆積させるのに効果的であったことを示していた。従って、これらのメッキ速度は工業的なメタライゼーションにとって許容可能であった。

【0061】

実施例 2

6つの水性無電解銅組成物はピルブアルデヒドおよびヒダントインを含んでいた。それらをそれらの安定性、メッキ速度およびそれらの銅堆積物の品質について試験した。それぞれの水性無電解組成物は、少なくとも7 g / Lの塩化銅(CuCl₂ · 2H₂O)、47 g / Lのピルブアルデヒドおよび50 g / Lのヒダントインを含んでいた。これらの無電解銅組成物は、ホルムアルデヒドを含んでおらず、かつ環境に優しいものであった。これらに加え、組成物2~6は、一以上の通常の錯化剤または追加のキレート化剤を通常量で含んでいた。

30

【0062】

無電解銅堆積の過程において、これらの組成物の温度は55℃に維持され、pHは13.2に維持された。銅は、20分間、基体上に堆積された。使用した基体は、寸法が1.5インチ×1.5インチ(2.54 cm / インチ)の6個のアンクラッドFR4エポキシ/ガラス積層板であった。これらの積層板はウィスコンシン州ラ・クロッセのIsola Laminate System Corp.から入手した。プロセスは上述の実施例1で説明されているのと同じであった。これらの試験の結果が以下の表に示されている。

40

【0063】

【表 3】

表 3

組成物	安定性	速度($\mu\text{m}/20\text{分}$)	外観
1	赤色の沈殿物	0.4800	サーモンピンク
2	赤色の沈殿物	0.4800	サーモンピンク
3	沈殿物なし	1.0040	サーモンピンク
4	沈殿物なし	0.4360	サーモンピンク
5	沈殿物なし	0.4600	サーモンピンク
6	沈殿物なし	0.0800	暗褐色

10

【0064】

組成物 1 および 2 は、赤色の沈殿物 (Cu_2O) から明らかなように不安定であったが、これらの両組成物からの銅堆積物は均一且つ微粒子状であった。残りの無電解銅組成物は、安定しており、組成物 6 の場合を除き、微粒子状の均一なサーモンピンク色の堆積物をもたらした。暗褐色の外観は、その銅堆積物の不動態化 / 酸化によりもたらされたものと考えられる。

20

【0065】

組成物の安定性およびすべてにわたって良好な銅の堆積に加え、これらすべての本無電解組成物でのメッキ速度は、 $0.01 \mu\text{m}/20\text{分}$ を超え、 $3 \mu\text{m}/20\text{分}$ より下であった。また、これらのメッキ速度は、本無電解銅組成物が触媒の存在下において銅を堆積させるのに効果的であったことも示していた。従って、これらの速度は、工業的に適用するのに十分な速さであり、しかし相互接続欠陥を引き起こす程に速過ぎはしなかった。

【0066】

実施例 3

6 つの水性無電解銅組成物はピルブアルデヒドおよびアラントインを含み、これらの組成物をそれらの安定性、メッキ速度およびそれらの銅堆積物の品質について試験した。それぞれの水性無電解組成物は、少なくとも 7 g/L の塩化銅 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、 47 g/L のピルブアルデヒドおよび 79 g/L のアラントインを含んでいた。これらに加え、組成物 2 ~ 6 は、一以上の通常の錯化剤または追加のキレート化剤を通常の量で含んでいた。

30

【0067】

無電解銅堆積の過程において、これらの組成物の温度は 55°C に維持され、 pH は 13.2 に維持された。銅は、20 分間、基体上に堆積された。使用した基体は、寸法が $1.5 \text{ インチ} \times 1.5 \text{ インチ}$ (2.54 cm/インチ) の 6 個のアンクラッド FR4 エポキシ / ガラス積層板であった。これらの積層板はウィスコンシン州ラ・クロッセの *Isola Laminate Systems Corp.* から入手した。これらの組成物を試験するためのプロセスは上述の実施例 1 および 2 の場合と同じであった。結果が以下の表に示されている。

40

【0068】

【表 4】

表 4

組成物	安定性	速度($\mu\text{m}/20\text{分}$)	外観
1	沈殿物なし	0.0400	暗褐色
2	沈殿物なし	0.0400	暗褐色
3	沈殿物なし	0.0160	暗褐色
4	沈殿物なし	0.0680	サーモンピンク
5	沈殿物なし	0.0560	暗褐色
6	沈殿物なし	0.0640	サーモンピンク

10

【0069】

これらのすべての組成物は安定していた。赤色の沈殿物は観測されなかった。これらの浴でのメッキ速度も、それらの速度が $0.01 \mu\text{m}/20\text{分}$ を超え、 $3 \mu\text{m}/20\text{分}$ より下であったことから、工業的に許容可能であった。しかし、これら6つのうちの4つの組成物から暗褐色の堆積物がメッキされた。これは、不動態化/酸化により引き起こされたものと考えられた。更に、これらのうちの幾つかの組成物における高い安定性も、不十分な銅メッキの原因であったかもしれない。しかし、これらのうち2つの本無電解組成物、組成物4および6は、微細な粒状組織を伴う、均一なサーモンピンクの銅堆積物を有していた。従って、これら2つの本組成物は、許容可能な工業的性能を有していた。

20

フロントページの続き

(72)発明者 アンドルー・ジェイ・コブレイ
イギリス, ウェスト・ミッドランド州, シーブイ 5・9 イーワイ, コベントリ, アレスリー・ビレッジ, ヘンダーソン・クローズ・7

(72)発明者 アムリク・シン
イギリス, ウェスト・ミッドランド州, シーブイ 1・5 エイチエル, コベントリ, ヒルフィールズ, ライト・ストリート・3 5

(72)発明者 デボラ・ブイ・ハースト
イギリス, ウォーリックシャー州, シーブイ 1 1・4 エフエス, ナニートン, アトルバロ, コンウェイ・クローズ・2

F ターム(参考) 4K022 AA02 AA03 AA04 AA12 AA13 AA32 AA37 AA42 BA08 BA31
CA03 CA06 CA15 CA18 CA19 CA20 CA21 DA01 DB01 DB25
5E343 BB24 BB34 BB44 CC78 DD33 FF17 GG06 GG20

【外国語明細書】

2008121107000001.pdf

2008121107000002.pdf

2008121107000003.pdf