



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104561947 B

(45)授权公告日 2017.12.19

(21)申请号 201410667902.0

(22)申请日 2014.09.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104561947 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据

61/873,391 2013.09.04 US

(73)专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 刘锋 M·A·热兹尼克

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉

(51)Int.Cl.

C23C 18/31(2006.01)

(56)对比文件

CN 102605356 A, 2012.07.25,

CN 1408899 A, 2003.04.09,

US 4248632 A, 1981.02.03,

EP 0317092 A1, 1989.05.24,

EP 0139090 A1, 1985.05.02,

审查员 张改璐

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

用包含碱性稳定吡嗪衍生物的催化剂化学
镀金属化电介质

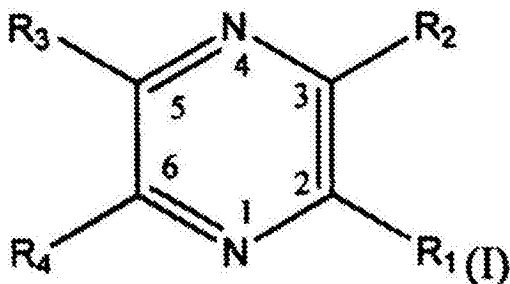
(57)摘要

环上含有一个或多个给电子基团的吡嗪衍生物在水性碱性环境中被用作催化金属络合剂,以催化金属包覆和未包覆基体上的化学镀金属镀。所述催化剂是单体且不含锡和抗氧化剂。

1. 一种方法包括：

a) 提供一种包含电介质的基体；

b) 将水性碱性催化剂溶液施加到包含电介质的基体上，水性碱性催化剂包括金属离子和一种或多种具有如下通式结构的吡嗪衍生物的单体络合物：



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以相同或不同，是氢、直链或支链 C_1 - C_5 烷基、 $-N(R)_2$ 、直链或支链氨基 C_1 - C_5 烷基、乙酰基、直链或支链羟基 C_1 - C_5 烷基，或直链或支链 C_1 - C_5 烷氧基，并且其中 R 可以相同或不同，是氢或直链或支链 C_1 - C_5 烷基，且附加条件是 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少1个不是氢；

c) 将还原剂施加于包含电介质的基体；和

d) 将包含电介质的基体浸入碱金属镀浴中以在包含电介质的基体上化学镀金属。

2. 权利要求1所述的方法，其中所述的一种或多种吡嗪衍生物选自2,6-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙酰吡嗪、氨基吡嗪、乙基吡嗪、甲氧基吡嗪、3,4-二甲基吡嗪和2-(2-羟乙基)吡嗪。

3. 权利要求1所述的方法，其中所述的一种或多种吡嗪衍生物与金属离子的摩尔比为1:1至4:1。

4. 权利要求1所述的方法，其中所述的金属离子选自钯、银、金、铂、铜、镍和钴。

5. 权利要求1所述的方法，其中基体上的金属为铜、铜合金、镍或镍合金。

6. 权利要求1所述的方法，其中所述水性碱性催化剂溶液的pH为8.5或更高。

7. 权利要求6所述的方法，其中所述水性碱性催化剂溶液的pH为9或更高。

8. 权利要求1所述的方法，其中所述包含电介质的基体还包括多个通孔。

9. 权利要求8所述的方法，其中所述包含电介质的基体还包括金属覆层。

用包含碱性稳定吡嗪衍生物的催化剂化学镀金属化电介质

发明领域

[0001] 本发明涉及用包含碱性稳定吡嗪衍生物的催化剂化学镀金属化电介质。更具体地,本发明涉及用包含碱性稳定吡嗪衍生物的催化剂代替钯/锡胶体催化剂来金属化电介质。

[0002] 发明背景

[0003] 传统的印刷电路板 (PCB) 由层压绝缘电介质基体组成,该基体通过借助钻孔和电镀通孔 (PTH) 以形成电路板的对立面和/或内层的连接。化学镀是众所周知的制备表面上金属涂层的方法。电介质表面的化学镀需要预先沉积催化剂。最常用的催化或活化层压绝缘电介质基体区域的方法是在化学镀之前,在酸性氯化物介质中用锡-钯胶体水溶液处理电路板。胶体由锡 (II) 离子稳定层包裹的金属钯核组成。 $[\text{SnCl}_3]^-$ 复合物外壳作为表面稳定基团来避免胶体在混悬液中凝聚。

[0004] 在活化过程中,基于钯的胶体被吸附在绝缘基体上,例如环氧树脂或聚酰亚胺,来激发化学镀铜沉积。理论上,对于化学镀金属沉积,催化剂颗粒在电子从还原剂转移到镀浴金属离子的过程中起到了载体的作用。尽管化学镀铜工艺的実施受到许多因素影响,例如沉积溶液的组成和配体的选择,活化步骤是控制化学镀沉积速率和机制的关键因素。钯/锡胶体作为金属化学镀的活化剂已经在商业上使用几十年了,其结构已经被广泛的研究。然而,它对空气的敏感性和高成本给改进或替代留下了空间。

[0005] 虽然胶体钯催化剂提供了好的服务,但它具有许多缺点,随着印刷电路板制造质量的提高变得越来越突出。近年来,随着电子设备尺寸的减小和性能的提升,电子电路的封装密度变得更高,且进一步要求化学镀后无缺陷。因此对于可靠的替代催化剂组合物的需求是巨大的。胶体钯催化剂的稳定性也是令人担忧的。如上所述,钯/锡胶体由锡 (II) 离子层稳定且其抗衡离子可以防止钯聚集。锡 (II) 离子很容易被氧化成锡 (IV),因此胶体不能维持其胶体结构。温度和振荡促进了氧化。如果使锡 (II) 浓度降到接近零,钯颗粒的尺寸就会变大,聚集并且沉淀。

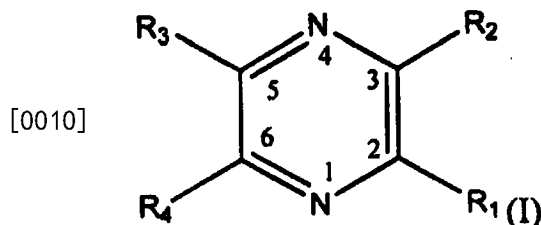
[0006] 为了寻找新的和更好的催化剂已经做出了相当大的努力。例如,由于钯的高成本,许多尝试指向了开发非钯或双金属替代催化剂。以往,问题包括它们对于电镀通孔并不是十分有活性或足够可靠。此外,这些催化剂通常经过放置后活性逐渐减弱,这一改变使得这些催化剂不可靠且对于商业应用是不切实际的。US 4248632公开了一种用于化学镀非钯/锡催化剂。该催化剂包括催化金属络合物,例如钯或替代金属如银和金,含氮配体和酸性基团;然而,酸性环境对于催化性能是关键的。酸性环境通常会引起电介质基体上产生不希望有的腐蚀金属覆层,导致有缺陷的制品产生。这个问题在印刷电路板的生产中是非常普遍的,板通常被铜大量地包覆,因此在工业上酸性环境是非常不希望有的。

[0007] 优选地,金属包层电介质在碱性环境下化学镀,但许多非-钯/锡催化剂在这种条件下是不稳定和不可靠的。US 5503877公开了另一种既可以在酸性又可以在碱性环境中使用的非-钯/锡催化剂。该催化剂包括催化金属例如钯、银或金,含氮配体和溶剂组分;但是,催化剂必须首先延长加热的时间以形成低聚物/多聚物,否则它的活性不够。而且,长时间

的加热和随后的冷却封装,由于在大规模催化剂制备中增加的人力和设备费用,会导致较高的成本。因此,仍然需要一种钯/锡的替代催化剂。

[0008] 发明概述

[0009] 方法包括提供包含电介质的基体;将水性碱性催化剂溶液施加于包含电介质的基体,水性碱性催化剂包括金属离子和一种或多种具有如下通式结构的吡嗪衍生物的络合物:



[0011] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以相同或者不同,可以是氢、直链或支链(C_1 - C_5)烷基, $-N(R)_2$ 、直链或支链氨基(C_1 - C_5)烷基、乙酰基、直链或支链羟基(C_1 - C_5)烷基,或直链或支链(C_1 - C_5)烷氧基,其中 R 可以相同或不同,可以是氢或直链或支链(C_1 - C_5)烷基,且附加条件是 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少一个不是氢;将还原剂施加于包含电介质的基体;并将包含电介质的基体浸入碱金属镀浴中,在电介质基体上化学镀金属。

[0012] 水性碱性催化剂可用来在电介质基体材料和也包含金属覆层的基体上化学镀金属。水性碱性催化剂贮存稳定并且在化学镀金属甚至碱性化学镀金属环境中是稳定的。与传统的锡/钯催化剂相比它们不容易被氧化,即使这种水性碱性催化剂不含抗氧化剂。它们不需要强酸来制备或保持稳定性,因此它们比传统催化剂的腐蚀性小。它们不需要锡化合物稳定,并且可以不含卤素,因为卤素是有腐蚀性的。另外,不需要长时间加热形成稳定的催化活性金属配体络合物,因此提供了一种更有效的化学镀方法。该催化剂使得在制造印刷电路板的通孔及填充过程中能够实现良好的金属覆盖。

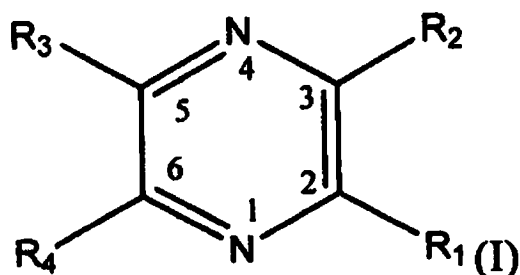
[0013] 发明的详细说明

[0014] 下面给出的在本发明说明书全文中使用的缩写具有以下含义,除非在文中清楚指明其他含义:g=克;mg=毫克;mL=毫升;L=升;cm=厘米;m=米;mm=毫米; μ m=微米;ppm=百万分之;M=摩尔; $^{\circ}$ C=摄氏度;g/L=克/升;DI=去离子;Pd=钯;wt%=重量百分数;和 T_g =玻璃化转变温度。

[0015] 术语“给电子基团”是指通过共振或感应电子回迁提供一些它的电子密度给共轭 π 体系,从而使得 π 体系更具亲核性的原子或官能团。术语“单体”或“单分子”表示一个单一的分子,其可以与一个或多个相同或相似的分子结合。术语“低聚物”表示两个或三个单体结合形成单个分子。术语“多聚物”表示两个或多个单体结合或两个或多种低聚物结合形成单个分子。术语“印刷电路板”和“印刷线路板”在本说明书中可以互换使用。术语“镀”和“沉积”在本说明书中可以互换使用。所有的用量是重量百分数,除非另有说明。所有的数值范围包含端值和可以任何次序组合,除非在逻辑上这个数值范围被限制总和为100%。

[0016] 水性碱性催化剂溶液包括选自银、金、铂、钯、铜、钴和镍的金属离子与一个或多个具有如下通式结构的吡嗪衍生物络合化合物的络合物,:

[0017]



[0018] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以相同或不同,可以是氢、直链或支链(C_1 - C_5)烷基; $-N(R)_2$ 、直链或支链氨基(C_1 - C_5)烷基、乙酰基、直链或支链羟基(C_1 - C_5)烷基,或直链或支链(C_1 - C_5)烷氧基,其中 R 可以相同或不同,可以是氢或直链或支链(C_1 - C_5)烷基,且附加条件是 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少一个不是氢。除了氢以外, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是给电子基团。优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以相同或不同,可以是氢、(C_1 - C_2)烷基、 $-NH_2$ 、乙酰基、(C_1 - C_2)烷氧基或羟基(C_1 - C_3)烷基,附加条件是 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少一个是给电子基团。更优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是相同或不同的,可以是氢或甲基,附加条件是 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少两个是甲基。最优选的, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中两个是甲基,其余是氢。

[0019] 这种吡嗪衍生物的例子有2,6-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙酰吡嗪、氨基吡嗪、乙基吡嗪、甲氧基吡嗪和2-(2-羟乙基)吡嗪。

[0020] 金属离子的来源包括任何在本领域和文献中已知的常用的水性金属盐,它可以提供具有催化活性的金属。可以使用一种类型的催化金属离子或者将两种或多种催化金属离子混合使用。这些盐提供金属离子的量为20ppm至2000ppm,优选25ppm到500ppm。银盐包括,但不限于硝酸银、醋酸银、三氟醋酸银、甲苯磺酸银、三氟甲磺酸银、氟化银、氧化银、硫代硫酸钠银和氰化银钾。钯盐包括,但不限于氯化钯、醋酸钯、氯化钾钯、氯化钠钯、四氯钯酸钠、硫酸钯和硝酸钯。金盐包括,但不限于氰化金、三氯化金、三溴化金、氯化金钾、氰化金钾、氯化钠金和氰化钠金。铂盐包括,但不限于氯化铂和硫酸铂。铜盐包括,但不限于硫酸铜和氯化铜。镍盐包括,但不限于氯化镍和硫酸镍。钴盐包括,但不限于醋酸钴、氯化钴、溴化钴和硫酸铵钴。优选的金属离子是银、钯和金离子。更优选的金属离子是银和钯。最优选的离子是钯。

[0021] 组成水性碱性催化剂的组分可以任何次序组合。本领域和文献中已知的任何合适的方法都可用于制备水性催化剂;而且,不需要加热吡嗪衍生物和金属离子络合物催化剂来形成活性形态。在水性催化剂溶液中吡嗪衍生物配合物和一种或多种金属离子的用量是这样的,络合物与金属离子的摩尔比为1:1到4:1,优选1:1到2:1。通常,一种或多种配合物首先溶解于足量的水中。一种或多种金属离子供体溶解于极少量的水,然后与络合溶液混合,通过搅拌形成均匀的水溶液。通常催化剂溶液的制备是在室温下,但一定的加热可以加速组分的溶解。水性催化剂溶液的pH值用盐调节至碱性pH值,所述盐例如四硼酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸钠或碱金属氢氧化物例如氢氧化钠或氢氧化钾或其混合物。水性碱性催化剂溶液的pH范围为大于等于8.5,优选大于等于9,更优选为9到13,最优选为9到12。水性碱性催化剂不含有锡、锡离子和抗氧化剂。优选地,水性碱性催化剂不含卤素。

[0022] 随后将催化剂应用与基体,并且在金属化之前将一种或多种还原剂应用于催化底物以将金属离子还原为它们的金属状态。已知的将金属离子还原为金属的常用还原剂都可以使用。这些还原剂包括,但不限于二甲基胺硼烷、硼氢化钠、抗坏血酸、异抗坏血酸、次磷

酸钠、水合肼、甲酸和甲醛。优选的还原剂是次磷酸钠。还原剂加入的量要足够将所有金属离子还原成金属。所述用量通常是本领域技术人员公知的常规用量。

[0023] 水性碱性催化剂可用于化学镀金属各种基体,如半导体、金属包覆和未包覆的基材如印刷电路板。这种金属包覆和未包覆的印刷电路板可以包括热固性树脂、热塑性树脂和它们的组合物,包括纤维例如玻璃纤维,并经过上述方法浸透。优选的基体是金属包覆的印刷电路或线路板。

[0024] 热塑性树脂包括,但不限于缩醛树脂、丙烯酸树脂,如丙烯酸甲酯、纤维树脂,例如乙酸乙酯、丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素和硝酸纤维素、聚醚、尼龙、聚乙烯、聚苯乙烯,苯乙烯混合物,例如丙烯腈-苯乙烯及其共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚碳酸酯,聚氯三氟乙烯,以及乙烯基聚合物及其共聚物,例如乙酸乙烯酯、乙烯醇、乙烯-丁二烯-缩醛、氯乙烯、氯乙烯-乙酸酯共聚物、偏二氯乙烯和乙烯基甲酯。

[0025] 热固性树脂包括,但不限于邻苯二甲酸烯丙酯、呋喃、三聚氰胺-甲醛、苯酚-甲醛和苯酚-糠醛共聚物,它们单独使用或与丁二烯-丙烯腈共聚物或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚丙烯酸酯、硅酮、脲甲醛、环氧树脂、烯丙基树脂、邻苯二甲酸甘油酯和聚酯组合使用。

[0026] 催化剂可用于在基体上镀上具有低和高 T_g 的树脂。低 T_g 树脂的 T_g 低于 160°C ,高 T_g 树脂的 T_g 为 160°C 以上。通常高 T_g 树脂的 T_g 为 160°C 到 280°C 或例如 170°C 到 240°C 。高 T_g 聚合物树脂包括,但不限于,聚四氟乙烯 (PTFE) 和聚四氟乙烯混合物。这种混合物包括,例如,PTFE与聚苯醚 (polyphenylene oxide) 和氰酸酯。其它类型的聚合物树脂,包含具有高 T_g 的树脂,包括但不限于,环氧树脂,如双官能团和多官能团环氧树脂,双马来酰亚胺/三嗪和环氧树脂 (BT环氧树脂)、环氧树脂/聚苯醚树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚碳酸酯 (PC)、聚亚苯基氧化物 (PPO)、聚苯醚 (PPE)、聚苯硫醚 (PPS)、聚砜 (PS)、聚酰胺、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT),聚醚酮 (PEEK)、液晶聚合物、聚氨酯、聚醚酰亚胺、环氧树脂以及它们的混合物。

[0027] 催化剂可以用于在电介质材料和印刷电路板的通孔或通孔孔壁上沉积金属。该催化剂可以用于制造印刷电路板的水平和垂直两加工。

[0028] 该水性催化剂可以用于传统的水性碱性化学镀金属镀浴。尽管催化剂可用于化学镀沉积任何金属是可以预见的,优选的,金属选自铜、铜合金、镍或镍合金。更优选的,金属选自铜和铜合金,最优选的金属是铜。一个商业上可购得的无电铜镀浴例子是 CIRCUPOSITTM880 化学镀铜镀浴 (来自马萨诸塞州马尔伯勒陶氏先进材料 (Dow Advanced Materials))。

[0029] 通常铜离子的来源包括,但不限于水溶性卤化物、硝酸盐、乙酸盐、硫酸盐和其它铜的有机和无机盐。一种或多种这样的铜盐的混合物可以用于提供铜离子。例子包括硫酸铜,例如五水硫酸铜、氯化铜、硝酸铜、氢氧化铜和氨基磺酸铜。常规量的铜盐可用于组合物中。通常组合物中铜离子浓度范围是 0.5g/L 到 30g/L 。

[0030] 化学镀组合物中还可以包含一种或多种合金金属。这种合金金属包括,但不限于镍和锡。例如铜合金包括铜/镍和铜锡。典型的铜合金是铜/镍。

[0031] 镍和镍合金化学镀浴的镍离子来源可以包括一种或多种常用的水溶性镍盐。镍离子的来源包括,但不限于,硫酸镍和卤化镍。镍离子源可以常规的量包含在化学镀合金组合

物中。通常组合物包含镍离子源的量为0.5g/L至10g/L。

[0032] 催化剂可以使用在基体上化学镀金属的常规步骤；而且，水性碱性催化剂不需要加速步骤，像许多常规工艺一样，锡使钯金属暴露以进行化学镀。因此，当使用催化剂时不包括加速步骤。优选地，催化剂应用于将要进行化学镀金属的基体表面上，接着将还原剂施加于催化的基体上，然后进行金属镀浴。化学镀金属的参数，例如温度和时间可以是常规的。化学镀金属镀浴的pH为碱性。常规的基体处理方法，如基体表面的清洗或除油、粗糙化或微粗糙化表面、蚀刻或微蚀刻表面、应用溶剂溶胀、通孔去污以及各种漂洗和防锈处理都可以使用。这些方法和配方是本领域公知的和在文献中公开的。

[0033] 优选的，镀金属的基体是金属包覆的含有电介质材料和许多通孔的基体，例如印刷电路板。印刷电路板用水漂洗和清洁并去除油污，接着将通孔壁去污。通常预处理或软化电介质或通孔去污是先用溶剂溶胀。

[0034] 可以使用任何常规的溶剂溶胀。具体类型可以根据电介质材料的类型而变化。电介质的例子已在上文中公开。可以通过小实验来确定对于特定的电介质材料哪一种溶剂溶胀是合适的。电介质的 T_g 通常决定了要使用溶剂溶胀的类型。溶剂溶胀包括，但不限于乙二醇醚及其相关的乙醚乙酸酯。可以使用常规用量的乙二醇醚及其相关的乙醚乙酸酯。商用溶剂溶胀的例子是CIRCUPOSITTMConditioner 3302、CIRCUPOSITTMHole Prep 3303和CIRCUPOSITTMHole Prep 4120溶液（可以从陶氏先进材料(Dow Advanced Materials)获得）。

[0035] 在溶剂溶胀之后，可以使用一种助催化剂(promoter)。可使用常规的助催化剂。这种助催化剂包括硫酸、铬酸、碱性高锰酸盐或等离子刻蚀。通常碱性高锰酸盐用作助催化剂。商用的助催化剂的例子是CIRCUPOSITTMPromoter 4130和CIRCUPOSITTMMLB Promoter 3308溶液（可以从陶氏先进材料(Dow Advanced Materials)获得）。可选地，基体和通孔用水冲洗。

[0036] 接下来施加中和剂来中和助催化剂留下的一些残余物。可以使用常规的中和剂。通常中和剂是含有一种或多种胺的水性酸溶液或3wt%过氧化氢和3wt%硫酸的溶液。一个商用的中和剂的例子是CIRCUPOSITTMMLB Neutralizer 216-5。可选地，基体和通孔用水冲洗并干燥。

[0037] 中和之后，在镀通孔时使用一种酸性或碱性调节剂。可以使用常规的调节剂。这种调节剂可以包含一种或多种阳离子表面活性剂、非离子型表面活性剂、络合剂和pH调节剂或缓冲剂。商用的酸性调节剂的例子是CIRCUPOSITTMConditioners 3320和3327溶液（来自陶氏先进材料(Dow Advanced Materials)）。合适的碱性调节剂包括，但不限于含有一种或多种季胺和聚胺的水性碱性表面活性剂溶液。商用的碱性表面活性剂的例子是CIRCUPOSITTMConditioners 231、3325、813和860制剂。可选地，基体和通孔用水冲洗。

[0038] 调节之后可进行微蚀刻。可以使用常规的微蚀刻组合物。微蚀刻是为了在暴露的金属上（例如内层和表面蚀刻）形成微粗糙化的金属表面以增强后续的化学镀金属及后来的电镀制品的粘附力。微蚀刻剂包括，但不限于60g/L到120g/L的过硫酸钠或氧代单过硫酸钠或氧代单过硫酸钾和硫酸(2%)的混合物，或者普通的硫酸/过氧化氢。商用的微蚀刻组合物的例子是CIRCUPOSITTMMicroetch 3330蚀刻溶液和PREPOSITTM748蚀刻溶液，两者均来自陶氏先进材料(Dow Advanced Materials)。可选地，基体用水冲洗。

[0039] 可选地,预浸液可以应用于微蚀刻的基体和通孔。预浸液的例子包括有机盐,例如酒石酸钾钠、碳酸钠或柠檬酸钠、0.5%到3%的硫酸或25g/L到75g/L的硫酸钠酸性溶液。

[0040] 然后将水性碱性催化剂施加到基体上。可以使用本领域常用的方法施加,例如将基体浸入催化剂溶液中使用常规设备喷涂。催化剂的停留时间范围可以是1分钟至10分钟,通常垂直设备为2分钟至8分钟,水平设备为25秒至120秒。催化剂的使用温度为常温至80℃,通常为30℃至60℃。可选地,基体和通孔在应用催化剂后可以用水冲洗。

[0041] 然后将还原溶液施加到基体上以将催化剂的金属离子还原为它们的金属状态。还原溶液的施加可以通过将基体浸入还原溶液或将还原溶液喷涂到基体上。溶液的温度范围可以从室温到65℃,通常为30℃至55℃。在化学镀金属镀浴之前,还原溶液和催化基体的接触时间范围可以是30秒至5分钟。

[0042] 然后用化学镀浴对基体和通孔壁进行化学镀金属,例如铜、铜合金、镍或镍合金。优选将铜镀在通孔壁上。镀覆时间和温度可以是常规的。通常金属沉积是在20℃至80℃的温度下进行,更典型的是30℃至60℃。基体可以浸入化学镀浴中或将化学镀浴喷涂到基体上。典型地,化学镀可以进行5秒至30分钟;然而,镀覆时间可以根据所需金属的厚度而变化。镀覆是在碱性环境中进行,以防止任何不希望覆盖在基体上金属的锈蚀。通常镀液的pH为8以上,优选pH为8.5以上,更优选pH为9至13,最优选pH为9至12。

[0043] 可选地,可以对金属使用防锈剂。可以使用常规的防锈组合物。一个防锈剂的例子是ANTI TARNISH™ 7130溶液(来自陶氏先进材料(Dow Advanced Materials))。基体可以可选地用水冲洗,然后将板干燥。

[0044] 进一步的工艺可以包括常规的光成像处理和进一步在基体上沉积金属,例如电沉积金属,例如铜、铜合金、锡和锡合金。

[0045] 水性碱性催化剂可用来在电介质材料基体和包含金属覆层的基体上化学镀金属。水性碱性催化剂贮存稳定,且在化学镀金属过程中甚至在碱性化学镀金属环境下都是稳定的。与传统的锡/钯催化剂相比它们不容易被氧化,即使这种水性碱性催化剂不含抗氧化剂。它们不需要强酸来制备或保持稳定性,因此它们比常规催化剂腐蚀性小。它们不需要锡复合物来保持稳定性并且可以不含卤素,因为卤素可具有腐蚀性。而且,不需要长时间加热形成稳定和催化活性的金属配体配合物,提供了一种更有效的化学镀方法。该催化剂使得在制造印刷电路板的通孔和通孔填充过程中能够实现良好的金属覆盖。

[0046] 以下实施例不是用来限制本发明的范围,而是为了进一步解释本发明。

[0047] 实施例1

[0048] 一种催化剂,1升水中含有1000ppm钯离子和1020ppm 2,6-二甲基吡嗪,按照以下步骤制备:1.02g 2,6-二甲基吡嗪溶解于500mL去离子水。2.6克硝酸钯水合物溶于500mL去离子水并使用1μm的膜过滤。在搅拌棒搅拌下将2,6-二甲基吡嗪溶液缓慢加入钯溶液中。将混合物在室温下搅拌60分钟。使用与上面相同的步骤制备第二个和第三个催化剂,1升水中含有1000ppm钯离子和1020ppm 2,5-二甲基吡嗪或1150ppm 2,3,5-三甲基吡嗪。每个催化剂中络合剂与金属离子的摩尔比为1:1。

[0049] 将每种催化剂浓缩物等分然后用去离子水稀释以制备1升75-100ppm钯催化剂工作液。向催化剂溶液中加入2g四硼酸钠的作为缓冲剂。用1M NaOH或5%硝酸将各催化剂溶液的pH进一步调至9-9.5。然后按照以下方法使用催化剂化学镀来自南亚(NanYa)的无包层

层压材料NY-1140:

[0050] 1.将每个无包层层压材料浸于碱性的50℃的CIRCUPOSIT™ Conditioner 3325溶液或者46℃的酸性CIRCUPOSIT™ 3320A溶液中5分钟,然后用流动的自来水冲洗4分钟;

[0051] 2.在室温下将每个层压材料浸入基于硫酸和过硫酸钠的PREPOSIT™ 748刻蚀溶液中1分钟,然后用流动的去离子水冲洗剂冲洗4分钟;

[0052] 3.在40℃下将每个层压材料浸入三种水性碱性催化剂溶液的其中一种中5分钟,然后用流动的去离子水冲洗1分钟;

[0053] 4.然后在50℃下将层压材料浸入0.25M次磷酸钠溶液1分钟以将钯离子还原为金属钯,然后用流动的去离子水冲洗1分钟;

[0054] 5.在40℃下将活化的层压材料浸入CIRCUPOSIT™ 880化学镀铜镀浴中15分钟,以在层压材料上镀铜;

[0055] 6.在层压材料镀铜之后用流动的自来水冲洗4分钟。

[0056] 每个层压材料都经过了镀铜性能检查。所有层压材料表面区域完全被铜层覆盖,并且铜沉积物的外观光泽且均匀。它们都通过了透明胶带测试,层压材料显示出良好的粘附性。因此所有的催化剂都是有活性的,在制备过程中不需要加热。

[0057] 实施例2

[0058] 使用实施例1中制备的2,6-二甲基吡嗪催化剂溶液镀覆含通孔的包铜层压材料并与传统的胶体钯/锡催化剂相比较。提供了两组六个不同的含多个通孔的包铜板:TUC-662,SY-1141,SY-1000-2,IT-158,IT-180和NPG-150。TUC-662得自台湾积联科技股份有限公司(Taiwan Union Technology),SY-1141和SY-1000-2得自生益(Shengyi)。IT-158和IT-180得自联茂电子集团(ITEQ Corp),NPG-150得自南亚(NanYa)。板的T_g值范围是140℃至180℃。每个板是5cm*12cm并作如下处理:

[0059] 1.在80℃下将每一组板浸入CIRCUPOSIT™ MLB Conditioner 211溶液7分钟;

[0060] 2.然后将每个板的通孔用流动的自来水冲洗4分钟;

[0061] 3.然后在80℃下用CIRCUPOSIT™ MLB Promoter 3308水性高锰酸盐溶液处理通孔10分钟;

[0062] 4.然后用流动的自来水冲洗通孔4分钟;

[0063] 5.然后在室温下用3wt%硫酸/3wt%过氧化氢中和剂处理通孔2分钟;

[0064] 6.然后用流动的自来水冲洗每个板的通孔4分钟;

[0065] 7.然后在50℃下用CIRCUPOSIT™ Conditioner 3325碱性溶液处理每个板的通孔5分钟;

[0066] 8.然后用流动自来水冲洗通孔4分钟;

[0067] 9.然后在室温下用1%硫酸和过硫酸钠蚀刻处理通孔2分钟。然后用流动的去离子水冲洗每个板的通孔4分钟;

[0068] 10.然后在室温下将一组板浸入CATAPREP™ 404预浸溶液中1分钟,接着在40℃下将板浸入含75ppm钯金属的CATAPOSIT™ 44钯/锡催化剂中5分钟;而将另一组板在40℃下浸入含有75ppm钯离子和75ppm 2,6-二甲基吡嗪的水性碱性催化剂中5分钟;

[0069] 11.然后在50℃下将经过含钯离子和2,6-二甲基吡嗪的水性碱性催化剂处理过的板浸入0.25M次磷酸钠还原剂溶液中1分钟;

- [0070] 12.然后用流动的去离子水冲洗所有的板2分钟;
- [0071] 13.然后在40℃下将板浸入CIRCUPOSIT™ 880化学镀铜镀浴中15分钟以在通孔壁上沉积铜;
- [0072] 14.然后用冷水冲洗镀铜的层压材料4分钟;
- [0073] 15.然后将每个镀铜的层压材料用压缩空气干燥;和
- [0074] 16用下述的背光方法检查层压材料通孔壁的镀铜覆盖。
- [0075] 每个板从最靠近通孔中心处横截断以尽可能暴露镀铜壁。所述横截面,自通孔中心不超过3mm厚,取自每个板以测定通孔壁的覆盖率。使用欧洲背光分级量表。将每个板的横截面放置在常规的50倍放大率光学显微镜下,光源在样品后面。在显微镜下通过测定透过样品的可见光量来确定铜沉积的质量。透射光只有在通孔上没有完全被化学镀铜覆盖的区域中才是可见的。如果没有光透过且截面完全显示黑色,背光测量直则被评定为5,表示通孔壁完全被铜覆盖。如果光透过整个截面没有任何黑暗区域,这表明在壁上几乎没有铜金属沉积,截面背光值评定为0。如果截面有一部分黑暗区域也有光亮区域,背光值为0到5之间。每个板要检查和评估最少十个通孔。
- [0076] 钯/2,6-二甲基吡嗪催化剂表现出与传统的钯/锡胶体催化剂基本上相同的背光值4.7-4.9。通常背光值4.5以上就表示该镀覆催化剂在商业上是可接受的。
- [0077] 实施例3
- [0078] 一种具有吸电子基官能团的吡嗪衍生物被用于制备离子催化剂,其中1升水含有1000ppm钯离子和1080ppm 2-氯吡嗪。1.08克2-氯吡嗪溶于500mL去离子水。2.6克硝酸钯水合物溶于500mL去离子水并用1μm的膜过滤。在室温和搅拌棒搅拌下将2-氯吡嗪溶液缓慢加入钯离子溶液中。在混合几分钟之后观察到黄色沉淀,表明制备产物不稳定。
- [0079] 实施例4
- [0080] 1升水中含有1000ppm银离子和1110ppm 2-(2'-羟乙基)吡嗪的离子催化剂由以下方法制备:用500mL去离子水溶解1.11克2-(2'-羟乙基)吡嗪。1.57g硝酸银溶解在500mL去离子水中。在搅拌棒搅拌下将2-(2'-羟乙基)吡嗪溶液缓慢加入到银溶液中。在室温下将混合物搅拌60分钟。络合剂与银离子的摩尔比为1:1。
- [0081] 然后取出等分的离子催化剂浓缩物并用去离子水稀释以制备1升250ppm银催化剂工作液。将碳酸钠加入催化剂溶液中以调节pH至9-9.5。然后按照实施例1中描述的方法用催化剂溶液化学镀来自南亚(NanYa)的未包层的层压材料NY-1140。层压材料预期具有光亮和均匀的铜沉积物,并且通过透明胶带测试显示出化学镀铜和层压材料之间具有良好的粘附性。