

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5380593号
(P5380593)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.

C 2 5 D 5/34 (2006.01)

F I

C 2 5 D 5/34

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-184061 (P2012-184061)	(73) 特許権者	591016862
(22) 出願日	平成24年8月23日 (2012. 8. 23)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク
(62) 分割の表示	特願2007-210538 (P2007-210538)		ク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
	の分割		アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01
原出願日	平成19年8月10日 (2007. 8. 10)		752、マールボロ、フォレスト・ストリ
(65) 公開番号	特開2012-255217 (P2012-255217A)		ート 455
(43) 公開日	平成24年12月27日 (2012. 12. 27)	(74) 代理人	110000589
審査請求日	平成24年8月23日 (2012. 8. 23)		特許業務法人センダ国際特許事務所
		(72) 発明者	林 慎二郎
			埼玉県さいたま市大宮区上小町395番地
			上小ハイツ203号室
		(72) 発明者	瀧口 久範
			埼玉県さいたま市西区三橋5丁目964-
			1 グレイスヒル三橋1 206号室

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅めっき方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電気銅めっき処理を行う前に臭化物イオンを含む溶液により被めっき物を処理する工程を有する銅めっき方法であって、前記臭化物イオンを含む溶液が少なくとも0.75mg/Lの臭化物イオンを含む前処理液であり、銅めっき液が、銅イオン、電解質、塩化物イオン、および臭化物イオンを含み、塩化物イオンと臭化物イオンの前記銅めっき液中の含有量が下記式(1)、(2)および(3)：

【数1】

$$(C1 - 30) / 20 < Br < (130 + C1) / 20 \quad (1);$$

$$50 - C1 < 10 \times Br \quad (2);$$

$$10 < C1 \quad (3)$$

10

の関係を満たす、方法。

【請求項2】

電気銅めっき処理を行う前に臭化物イオンを含む溶液により被めっき物を処理する工程を有する銅めっき方法であって、前記臭化物イオンを含む溶液が少なくとも0.75mg/Lの臭化物イオンを含むプレディップ酸性溶液であり、銅めっき液が、銅イオン、電解質、塩化物イオン、および臭化物イオンを含み、塩化物イオンと臭化物イオンの前記銅め

20

つき液中の含有量が下記式(1)、(2)および(3)：

【数2】

$$(C1 - 30) / 20 < Br < (130 + C1) / 20 \quad (1);$$

$$50 - C1 < 10 \times Br \quad (2);$$

$$10 < C1 \quad (3)$$

の関係を満たす、方法。

【請求項3】

電気銅めっき処理を行う前の処理工程で用いる臭化物イオンを含む溶液が、界面活性剤をさらに含む、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

銅めっき液が析出促進剤をさらに含む、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の方法により形成された銅めっき皮膜を有する、プリント回路基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、銅めっき方法に関する。より詳しくは、本発明は、金属上に20μm程度までの膜厚を有する銅めっき層を形成する場合に好適な、電気銅めっき前処理液およびそれを用いた銅めっき方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電気銅めっきは、様々な工業用途に用いられている。例えば、装飾めっき皮膜、腐食保護用皮膜にも用いられている。また、プリント回路基板や半導体の製造などの電子工業においても用いられている。回路基板の製造においては、銅めっきは、プリント回路基板の表面に形成される配線層や基板の表面間を貫通するスルーホールの上の導電層へ適用される。

【0003】

銅張積層板、プリント配線版、ウエハーなどの物品に金属皮膜を形成するための電気めっき方法は、一般に、基板表面に付着した油脂成分を除去するための脱脂工程、水洗いの後に硫酸などによる酸活性工程、任意に水洗をし、電気めっき処理工程が行われる。脱脂工程においては、被めっき物表面に付着した油脂成分を除去するためリン酸などの酸性分および界面活性剤などの添加剤を含む酸性溶液を用いて被めっき物を処理する。酸活性工程においては、硫酸を主成分とする酸性溶液により被めっき物を処理し、被めっき物上の金属表面に残存する酸化物を除去する。この酸活性工程に用いる酸性溶液をプレディップ浴と呼ぶこともある。一般的な酸性銅めっき液は、硫酸銅塩などから溶解する銅イオン、めっき浴に伝導性を付与するのに十分な量の硫酸などの電解質およびめっき皮膜の均一性や品質などを改善するための光沢剤または銅析出促進剤(ブライトナー)、高分極剤(レベラー)、界面活性剤、銅析出抑制剤などを含有する。

【0004】

プリント回路基板の製造に用いられる電気銅めっき液においては、光沢剤、レベリング剤、界面活性剤などを用いることにより、基板上に光沢を有し均一に堆積した銅めっき皮膜が得られることが知られている。硫酸銅および硫酸を含む硫酸銅めっき液組成物の添加剤として、ポリアルキレンオキシドと塩化物イオンを添加するめっき液(例えば、特許文献1)が知られている。かかる特許公報には、塩化物イオンと臭化物イオンとが同等の作用を有し、また、塩化物イオンと臭化物イオンとを銅めっき液に添加することができる旨が開示されている。また、硫酸銅めっき液として、有機物添加剤および塩化物イオンを含

10

20

30

40

50

まず、臭素イオンまたはヨウ素イオンを含むめっき液（例えば、特許文献2）や硫黄、窒素の少なくとも一つのヘテロ原子を含有する化合物、アルキレンオキシド化合物およびエピクロルヒドリンの反応生成物を含むめっき液（例えば、特許文献3）などが知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第2,931,760号明細書

【特許文献2】特開昭63-186893号公報

【特許文献3】特開2004-250777号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、近年、ポリイミド樹脂などを基材とするフレキシブルプリント回路基板を製造する場合などには、基板の耐折特性や屈曲性を損なう恐れから、基板上に形成される導電回路層を厚くすることについて一定の制限が存在する。しかしながら、一般的に、従来知られている電気銅めっき液を用いて20 μ m程度までの比較的薄い厚さの銅めっき層を堆積すると、得られた銅めっき層は良好な外観および物性を有していなかった。すなわち、銅めっき層の厚さが20 μ m程度より薄い場合には、銅めっき皮膜の表面は、下地金属の表面粗さや析出する銅めっき粒子の大きさなどに依存し、均一で良好な光沢を有する銅めっき皮膜を得ることが困難であった。

20

【0007】

本発明は、銅めっき皮膜が比較的薄い場合であっても、均一に析出しかつ平滑な表面を有し、鏡面光沢を有する銅めっき皮膜を堆積することができる銅めっき方法を提供することを目的とする。特に、本発明は、銅張積層板上の銅めっきやプリント回路基板の導体回路を形成するための銅めっきにおいて薄付けの銅めっきを形成する場合に、均一かつ平滑な表面を有し、鏡面光沢を有する銅めっき皮膜を形成することができる電気銅めっき方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決するために、銅めっき方法および前処理液を鋭意検討した結果、銅めっき方法において電気銅めっき処理を行う前に、臭化物イオンを含む溶液により被めっき物を処理することにより、比較的薄い厚さの銅めっき皮膜であっても、優れた光沢を有しかつ均一に析出し、平滑な表面を有する銅めっき皮膜が堆積することができることを見出し、本発明に至った。

30

【0009】

本発明は、一つの態様として、少なくとも0.75mg/Lの臭化物イオンを含む前処理液と被めっき物とを接触させた後、銅めっき液を用いて電気銅めっきにより銅めっきを析出することを特徴とする銅めっき方法、を提供する。

【0010】

本発明は、他の態様として、少なくとも0.75mg/Lの臭化物イオンを含むプレディップ酸性溶液に被めっき物を接触させ、銅めっき液を用いて電気銅めっきにより銅めっきを析出することを特徴とする銅めっき方法、を提供する。

40

【0011】

本発明は、また、少なくとも0.75mg/Lの臭化物イオンを含むプレディップ酸性溶液と被めっき物とを接触させ、水洗した後、銅めっき液を用いて電気銅めっきにより銅めっきを析出することを特徴とする銅めっき方法、を提供する。

【0012】

さらに本発明は、他の態様として、少なくとも0.75mg/Lの臭化物イオンを含む前処理液と被めっき物とを接触させた後、銅めっき液を用いて電気銅めっきにより銅めっ

50

きを析出する銅めっき方法であって、銅めっき液が銅イオン、電解質および塩化物イオンと臭化物イオンとを含み、塩化物イオンと臭化物イオンの前記銅めっき液中の含有量が下記式(1)、(2)および(3)の関係を満たすことを特徴とする、銅めっき方法；

【0013】

【数1】

$$(C1-30) / 20 < Br < (130+C1) / 20 \quad (1);$$

$$50-C1 < 10 \times Br \quad (2);$$

$$10 < C1 \quad (3)$$

10

【0014】

(式中、C1は銅めっき液組成物中の塩化物イオン濃度(mg/L)、Brは銅めっき液組成物中の臭化物イオン(mg/L)である)

を提供する。

【0015】

本発明の他の態様は、少なくとも0.75mg/Lの臭化物イオンを含む電気銅めっき用前処理液、を提供する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の銅めっき方法を用いることにより、比較的薄い厚さの銅めっき皮膜を析出する場合であっても、優れためっき外観を有し、かつ、均一に析出し、平滑な表面を有する銅めっき皮膜を析出することが可能である。鏡面光沢を有する、薄い厚さの銅めっき皮膜は、フレキシブルプリント回路基板の回路形成に有用である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明について詳細に説明する。

本明細書を通じて使用される略語は、他に明示されない限り、次の意味を有する。

g = グラム； mg = ミリグラム； ° = 摂氏度； min = 分； m = メートル； cm = センチメートル； μm = ミクロン(マイクロメートル)； L = リットル； mL = ミリリットル； A = アンペア； mA/cm² = 1平方センチメートルあたりのミリアンペア； ASD = 1平方デシメートルあたりのアンペア； dm² = 平方デシメートル。すべての数値範囲は、別途明示されていない限り境界値を含み、さらに任意の順序で組み合わせ可能である。すべての量は、別途明示されていない限り、重量パーセントであり、すべての比は重量によるものである。

30

本明細書を通じて用語「めっき液」および「めっき浴」は、同一の意味をさし、交換可能なものとして使用される。用語「ブライトナー」は、電気めっき浴のめっき析出速度を増大させる作用を有する有機化合物添加剤を意味し、用語「析出促進剤」および用語「光沢剤」と同一の意味をさし、交換的に使用される。用語「析出抑制剤」は、用語「キャリア」と同一の意味をさし、電気めっきにおいて金属のめっき析出速度を抑制する作用を有する有機化合物添加剤を意味する。用語「レベラー」または「レベリング剤」は、電気めっきにおいて、実質的に平坦な析出金属層のを形成する作用を有する有機化合物を意味する。用語「アルカン」、「アルカノール」または「アルキレン」とは、それぞれ直鎖または分岐鎖アルカン、アルカノールまたはアルキレンをいう。

40

【0018】

本発明は、例えばビルドアッププリント回路基板、フレキシブルプリント回路基板、ウエハーなどの被めっき物を、少なくとも0.75mg/Lの臭化物イオンを含む処理液と接触させ、その後銅めっき液を用いて電気銅めっきにより銅めっきを析出することを特徴とする銅めっき方法である。

【0019】

50

本発明の臭化物イオンを含む処理液は、電気銅めっき処理の直前に被めっき物と接触させられる前処理液であってもよく、また、酸活性工程で用いられるプレディップ酸性溶液であっても良い。すなわち、

(i) 被めっき物を脱脂処理する工程；

(i i) 酸活性処理を行う工程；

(i i i) 臭化物イオンを含む前処理液と被めっき物を接触させる工程；

(i v) 電気銅めっきする工程；

を含む電気銅めっき方法とすることができる。各工程の間に、被めっき物を水洗いすることは本発明の方法により得られる効果に影響は無く、必要に応じて、各工程の間に水洗いすることができる。

【 0 0 2 0 】

また、酸活性処理で用いるプレディップ酸性溶液中に臭化物イオンを添加することにより、上記工程 (i i) と (i i i) とを同時に行うこともできる。臭化物イオンを添加したプレディップ酸性溶液で被めっき物を処理し、次いで臭化物イオンを含む前処理液で被めっき物を処理することもできる。

【 0 0 2 1 】

本発明において、臭化物イオンを含む前処理液は、臭化物イオンを含む水溶液であることが好ましい。水溶液中の臭化物イオンは、少なくとも 0.75 mg/L 以上、好ましくは少なくとも 1 mg/L 以上、より好ましくは少なくとも 2 mg/L 以上の量で添加される。上記臭化物イオンは、前処理液に、 1000 mg/L まで、好ましくは 100 mg/L まで添加されることができる。臭化物イオンを含む前処理液には、他の化合物、界面活性剤、酸、腐食防止剤など含むことができるが、好ましくは、臭化物イオンと水からなる水溶液である。水としては、脱イオン水、水道水、蒸留水などを用いることができる。

【 0 0 2 2 】

本発明において臭化物イオンは、前処理水溶液またはプレディップ酸性溶液に可溶性であり、臭化物イオン (臭素イオン) を供給することができる臭化物イオン源から供給されることが好適である。かかる臭化物イオン源としては、臭化水素、臭化カリウム、臭化ナトリウム、臭化マグネシウム、臭化銅 (I I)、臭化銀、プロモホルム、四臭化炭素、臭化アンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムプロマイドなどの、前処理液および銅めっき浴に悪い影響を与えない臭化化合物が挙げられる。これら臭化物イオン源は、単独でも2以上の組み合わせでも用いることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明において、プレディップ酸性溶液とは酸活性処理に用いられる、被めっき物上の金属表面に残存する酸化物を除去することを主な目的とする溶液である。プレディップ酸性溶液は、酸を含む水溶液であることが好ましい。具体的には、例えば、硫酸、メタンサルホン酸、フルオロホウ酸などの水溶液が挙げられる。酸は、単独でも2以上の混合であっても用いることができる。プレディップ酸性溶液は、上記酸を、1重量%から50重量%、好ましくは5重量%から20重量%の濃度で含む水溶液である。また、本発明のプレディップ酸性溶液は、任意の界面活性剤、臭化物イオン以外のハロゲンイオン、窒素原子含有有機化合物、硫黄原子含有有機化合物などを含んでも良い。

【 0 0 2 4 】

上記界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系または両性の界面活性剤が挙げられ、特に非イオン性界面活性剤が好適である。好ましい非イオン性界面活性剤は、1分子内に、エーテル酸素原子を含むポリエーテルである。例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルアミン、エチレンジアミンのポリオキシアルキレン付加物等が挙げられ、好ましくは、ポリオキシエチレンモノブチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノブチルエーテル

10

20

30

40

50

、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのポリオキシエチレンモノアルキルエーテル、繰り返し数5から500のポリエチレングリコールまたはフェノールエトキシレートである。このような界面活性剤は、単独でも2以上の組み合わせでも用いることができる。

【0025】

プレディップ酸性溶液に含み得る、臭化物イオン以外のハロゲンイオンとしては、塩化物イオン（塩素イオン）、ヨウ素イオンなどが挙げられる。塩化物イオンは、プレディップ酸性溶液に可溶性であり、塩化物イオン（塩素イオン）を供給することができる塩化物イオン源から供給することが好適である。かかる塩化物イオン源としては、塩化水素、塩化ナトリウム、塩化銅、塩化アンモニウム、塩化リチウム、塩化カリウムなど、プレディップ酸性溶液および銅めっき浴に悪い影響を与えない塩化合物が挙げられる。ヨウ素イオンも同様に、プレディップ酸性溶液に可溶性であり、ヨウ素イオンを供給することができるヨウ素イオン源から供給することが好適である。これら塩化物イオン源およびヨウ素イオン源は、単独でも2以上の組み合わせでも用いることができる。

【0026】

プレディップ酸性溶液に含み得る窒素原子含有有機化合物としては、アミン化合物、アミド化合物、チオアミド化合物、アニリンまたはピリジン環を有する化合物、その他の複素環式化合物または縮合複素環式化合物、アミノカルボン酸などが挙げられ、例えば、アルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、アリールアルキルアミン、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン、ピリジン、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、チオ尿素、ジメチルチオ尿素、グリシン、ジアミノメチレンアミノ酢酸、N-メチルグリシン、ジメチルグリシン、 α -アラニン、システイン、グルタミン酸、アスパラギン酸、特開2004-250777号公報に開示されたイミダゾールとジエチレングリコールとエピクロロヒドリンと反応生成物などが含まれる。このような窒素原子含有有機化合物は、単独でも2以上の組み合わせでも用いることができる。

【0027】

プレディップ酸性溶液に含み得る硫黄原子含有有機化合物としては、1つまたは複数の硫黄原子を含有する、スルフィドまたはスルホン酸基を有する有機化合物、チオ尿素化合物、ベンゾチアゾール化合物などが挙げられる。スルフィドまたはスルホン酸基を有する有機化合物としては、例えば、分子内に $-S-CH_2O-R-SO_3M$ 構造を有する化合物または $-S-R-SO_3M$ 構造を有する化合物（式中、Mは水素またはアルカリ金属原子、Rは炭素原子3から8個を含むアルキレン基である）を含む。具体的には、例えば、N,N-ジメチル-ジチオカルバミン酸-(3-スルホプロピル)エステル；3-メルカプト-プロピルスルホン酸-(3-スルホプロピル)エステル；3-メルカプト-プロピルスルホン酸ナトリウム塩；3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸カリウム塩；炭酸-ジチオ-o-エチルエステル；ビススルホプロピルジスルフィド；ビス-(3-スルホプロピル)-ジスルフィド・ジナトリウム塩；3-(ベンゾチアゾリル-s-チオ)プロピルスルホン酸ナトリウム塩；ピリジニウムプロピルスルホベタイン；1-ナトリウム-3-メルカプトプロパン-1-スルホネート；N,N-ジメチル-ジチオカルバミン酸-(3-スルホエチル)エステル；3-メルカプト-エチルプロピルスルホン酸-(3-スルホエチル)エステル；3-メルカプト-エチルスルホン酸ナトリウム塩；3-メルカプト-1-エタンスルホン酸カリウム塩；炭酸-ジチオ-o-エチルエステル-s-エステル；ビススルホエチルジスルフィド；3-(ベンゾチアゾリル-s-チオ)エチルスルホン酸ナトリウム塩；ピリジニウムエチルスルホベタイン；1-ナトリウム-3-メルカプトエタン-1-スルホネート；チオ尿素、1,3-ジメチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素、アシルチオ尿素などのチオ尿素化合物などが挙げられる。

【0028】

本発明のプレディップ酸性溶液に任意に添加されうる上記化合物は、プレディップ酸性

10

20

30

40

50

溶液の効果に悪い影響が出ない範囲の量で任意に添加され得る。例えば、プレディップ酸性溶液全体に対して、界面活性剤は0 ppmから200 ppm、好ましくは1 ppmから150 ppmの範囲、ハロゲンイオンは0 ppmから200 ppm、好ましくは100 ppm以下の範囲、窒素原子含有有機化合物は0 ppmから300 ppm、好ましくは0 ppmから150 ppmの範囲、硫黄原子含有有機化合物は0 ppmから10 ppm、好ましくは7 ppm以下の範囲、の量で添加され得る。

【0029】

本発明の銅めっき方法として、臭化物イオンをプレディップ酸性溶液に添加することにより、(ii)酸活性処理を行う工程と(iii)臭化物イオンを含む前処理液と被めっき物を接触させる工程とを同時に行うことができる。上記臭化物イオンは、プレディップ酸性溶液中に、少なくとも0.75 mg/L以上、好ましくは少なくとも1 mg/L以上、より好ましくは少なくとも2 mg/L以上の量で添加される。上記臭化物イオンは、プレディップ酸性溶液に、1000 mg/Lまで、好ましくは100 mg/Lまで添加されることができる。

10

【0030】

本発明の銅めっき方法は、(i)被めっき物を脱脂処理する工程に用いられる公知の脱脂溶液に臭化物イオンを添加することにより、本発明の効果を楽しむ得る。かかる場合の銅めっき方法は、脱脂処理工程において臭化物イオンを含む脱脂溶液と被めっき物とを接触させる工程、及び酸活性処理工程および銅めっき液を用いて電気めっきを行う工程を含む。

20

脱脂溶液に臭化物イオンを添加する場合、脱脂工程の溶液中の臭化物イオンの濃度は、少なくとも50 mg/L、好ましくは100 mg/L以上、より好ましくは200 mg/L以上である。

【0031】

本発明の銅めっき方法は、被めっき物と脱脂溶液とを液温10 ~ 70、好ましくは室温 ~ 50で、10秒から30分、好ましくは1分から5分の間接触させる脱脂工程、プレディップ酸性溶液と被めっき物とを液温10 ~ 70、好ましくは20から30で、10秒から10分、好ましくは30秒から5分の間接触させる工程、処理した被めっき物を臭化物イオンを含む前処理液で液温10 ~ 70、好ましくは20 ~ 30で、10秒 ~ 10分、好ましくは30秒 ~ 5分の間処理する工程および銅めっき液を用いて電気めっきを行う工程を含む。臭化物イオンをプレディップ酸性溶液または脱脂溶液に添加する銅めっき方法も、上記と同様の液温および時間で行うことができる。

30

【0032】

酸活性処理工程において臭化物イオンを含むプレディップ酸性溶液を用いる場合、本発明の銅めっき方法は、該酸活性処理工程の後に(iii)臭化物イオンを含む前処理液と被めっき物を接触させる工程を含んでも含まなくてもよい。また、かかる(iii)工程に代えて水洗いを行ってもよく、また酸活性処理工程に次いで電気銅めっき処理を行ってもよい。

【0033】

本発明において銅めっき液は、公知の銅めっき液を用いることができる。銅めっき液は、銅イオン、電解質および任意の添加剤が含まれ得る。

40

【0034】

上記銅イオンは、電気めっき浴中で少なくとも部分的に可溶性であり、銅イオンを供給することができる銅イオン源から供給することが好適である。かかる銅イオン源としては、銅塩が好ましく、例えば硫酸銅、塩化銅、酢酸銅、硝酸銅、フルオロホウ酸銅、メタンスルホン酸銅、フェニルスルホン酸銅、およびp-トルエンスルホン酸銅などが挙げられる。特に、硫酸銅またはメタンスルホン酸銅が好ましい。銅イオン源は、単独でも2以上の組み合わせでも用いることができる。このような金属塩は、一般に市販されており、精製をせずに用いることができる。

【0035】

50

銅イオンは、銅めっき液中に、銅イオンとして、10 g / L から 200 g / L、好ましくは 15 g / L から 100 g / L、より好ましくは 20 g / L から 75 g / L の範囲の量で存在するように供給される。

【0036】

上記電解質は、酸であることが好ましく、硫酸；酢酸；フルオロホウ酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸およびトリフルオロメタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸；フェニルスルホン酸、フェノールスルホン酸およびトルエンスルホン酸などのアリアルスルホン酸；スルファミン酸；塩酸；リン酸などが含まれる。特に、硫酸またはメタンスルホン酸が好ましい。これらの酸は、金属塩やハライドの形で供給することができ、単独でも2以上の組み合わせでも用いることができる。このような電解質は、一般に市販されており、精製せずに用いることができる。

10

【0037】

電解質は、銅めっき液中に、通常 1 g / L から 300 g / L、好ましくは 5 g / L から 250 g / L、より好ましくは 10 g / L から 200 g / L の範囲の量で存在する。

【0038】

銅めっき液に含み得る任意の添加剤としては、上記の、臭化物イオン、塩化物イオンまたはヨウ素イオンなどのハロゲンイオン、界面活性剤、窒素原子含有有機化合物、硫黄原子含有有機化合物などを用いることができる。

【0039】

ハロゲンイオンとして、銅めっき液に塩化物イオンと臭化物イオンとを含むことが好ましい。塩化物イオンと臭化物イオンの濃度は、銅めっき液組成物中の塩化物イオン濃度 (mg / L) を C1、銅めっき液組成物中の臭化物イオン (mg / L) を Br とした場合、下記式 (1) ないし (3) の関係を満たす濃度であることが好ましい。

20

【0040】

【数2】

$$(C1 - 30) / 20 < Br < (130 + C1) / 20 \quad (1)$$

$$50 - C1 < 10 \times Br \quad (2)$$

$$10 < C1 \quad (3)$$

30

【0041】

より好ましくは下記式 (4) および (5) の関係を満たすものである。

【0042】

【数3】

$$3 \leq Br \leq (70 + C1) / 15 \quad (4)$$

$$20 \leq C1 \quad (5)$$

【0043】

さらに好ましくは下記式 (6) および (7) の関係を満たす濃度である。

40

【0044】

【数4】

$$3 \leq Br \leq 6 \quad (6)$$

$$30 \leq C1 \quad (7)$$

【0045】

また、電気めっきにおいて可溶性陽極を用いる場合においては、銅めっき浴中の塩化物イオン濃度が 10 mg / L を超え 30 mg / L の範囲の場合に臭化物イオンが 2 から 8 mg / L、(mg / L)、銅めっき浴中の塩化物イオン濃度が 30 mg / L を超え 70 mg

50

/Lまでの範囲の場合に臭化物イオンが1から10mg/L、銅めっき浴中の塩化物イオン濃度が70mg/Lから100mg/Lまでの範囲の場合に臭化物イオンが2から10mg/L、であることが好ましい。銅めっき浴中の塩化物イオン濃度が30mg/Lを超え70mg/Lまでの範囲であり、臭化物イオン濃度が2から8g/Lの範囲である場合が特に好ましい。

【0046】

上記銅めっき液は、公知の析出促進剤を含有することができる。析出促進剤としては、上記の窒素原子含有有機化合物から選択される。

かかる析出促進剤は、様々な量で使用してもよく、一般的には、めっき浴1Lに対して少なくとも1mg、好ましくは少なくとも1.2mg、より好ましくは少なくとも1.5mgの量で使用し得る。例えば、析出促進剤は、銅めっき浴に1mg/Lから200mg/Lの範囲の量で存在する。本発明の銅めっき浴に特に有用な析出促進剤の量は、0mg/Lから50mg/Lである。

【0047】

銅めっき液に界面活性剤を用いる場合は、めっき浴中において、例えば、0g/L以上50g/L以下、好ましくは0.05g/L以上20g/L以下、より好ましくは0.1g/L以上15g/L以下の濃度とすることが好適である。

【0048】

銅めっき液組成物は、任意の順序で上記の成分を添加することにより調製することができる。例えば、銅イオン源および電解質を水に添加し、続けて塩化物イオン源および臭化物イオン源を添加し、必要によりレベリング剤、析出促進剤、界面活性剤などを添加することが好ましい。

【0049】

本発明の電気めっき方法としては、被めっき物と銅めっき液とを接触させ、被めっき物を陰極として電気めっきをすることにより行われる。電気めっき方法としては、公知の方法が採用し得る。バレルめっき、スルーホールめっき、ラックめっき、高速連続めっき等のめっき方法に対応して、めっき液の上記各成分の濃度は任意に選択される。

【0050】

上記電気めっき方法は、例えば、10~65℃、好ましくは室温~50℃のめっき浴温度で行なうことができる。

また、陰極電流密度は、例えば、0.01~100A/dm²、好ましくは0.05~20A/dm²の範囲で適宜選択される。

【0051】

電気めっき処理の間、めっき浴は無攪拌でも良いが、加工物揺動、スターラー等による攪拌、ポンプによる液流動、空気攪拌などの方法を選択することも可能である。

【0052】

本発明の銅めっき方法は、銅を電気めっきすることができるいかなる被めっき物に対しても有用である。このような被めっき物としては、例えば、プリント配線基板、集積回路、半導体パッケージ、リードフレーム、インターコネクタなどを挙げられる。特に、比較的薄い厚さの銅を堆積するリードフレーム、フレキシブルプリント配線基板などに有用である。

【0053】

本発明の銅めっき方法は、析出する銅めっき皮膜が20ミクロン以下、好ましくは15ミクロン以下、より好ましくは12ミクロン以下の膜厚であっても、ディンプル状のピットが無い優れた光沢を有し、均一に析出し、かつ、平滑な表面を有する銅めっき皮膜を堆積することができる。

【0054】

以下の実施例により本発明を説明するが、かかる実施例は例示にすぎず、本発明の範囲を制約するものではない。

【実施例】

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

実施例 1

20 mg / L の臭化ナトリウムを脱イオン水に添加し前処理溶液を準備した。

公知の方法によりアシッドクリーナー 1022B 酸性脱脂（ローム・アンド・ハース電子材料株式会社製）を用いて脱脂処理をした 10 cm × 5 cm の圧延銅箔を、室温の脱イオン水で 1 分間水洗いし、液温 25 にした 10 % 濃度の硫酸水溶液からなるプレディップ酸性溶液に 1 分間浸漬し、液温 25 の準備した前処理溶液に 1 分間浸漬した後、下記組成の銅めっき液を用いて、電気めっきにより銅を析出した。電気めっきは、含リン銅製可溶性陽極を用いて、液温 25 、電流密度 3 ASD の条件で、空気攪拌を行いつつ、8 ミクロンの厚さの銅めっき皮膜が析出するように電気めっきを行った。

得られた銅めっき皮膜を目視および金属顕微鏡 PME3（オリンパス株式会社製）により観察した。銅めっき皮膜は、均一に析出し、かつ平滑な表面を有し、ディンプル状ピットの存在しない良好な鏡面光沢の外観を有していた。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

銅めっき液（1）

硫酸銅五水和物	75 g / L	（銅として 19.1 g / L）	
硫酸		190 g / L	
塩化水素	51.4 mg / L	（塩化物イオンとして 50 mg / L）	20
ビスー（3-スルホプロピル）-ジスルフィド・ジナトリウム塩		4 mg / L	
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル （重量平均分子量 1100）		1.5 g / L	
特開 2004-250777 号公報に開示されたイミダゾールと ジエチレングリコールとエピクロロヒドリンと反応生成物		75 mg / L	
脱イオン水		残部	
pH 値		< 1	

【 0 0 5 7 】

実施例 2

臭化ナトリウムの量を 1 mg / L にしたことを除き、実施例 1 と同様に圧延銅箔上に銅めっき皮膜を析出した。得られた銅めっき皮膜は、均一に析出し、かつ平滑な表面を有し、ディンプル状ピットの存在しない良好な鏡面光沢の外観を有していた。

【 0 0 5 8 】

実施例 3

臭化ナトリウムの量を 50 mg / L にしたことを除き、実施例 1 と同様に圧延銅箔上に銅めっき皮膜を析出した。得られた銅めっき皮膜は、均一に析出し、かつ平滑な表面を有し、ディンプル状ピットの存在しない良好な鏡面光沢の外観を有していた。

【 0 0 5 9 】

比較例 1

臭化ナトリウムを添加せず、前処理溶液として脱イオン水を用いたことを除き、実施例 1 と同様に圧延銅箔上に銅めっき皮膜を析出した。得られた銅めっき皮膜は、均一に析出し、かつ平滑な表面を有していたが、ディンプル状ピットの存在が多数存在した光沢の外観を有していた。

【 0 0 6 0 】

実施例 4

10 重量 % 濃度の硫酸水溶液に 10 mg / L の臭化ナトリウムを添加しプレディップ酸性溶液を準備した。

公知の方法によりアシッドクリーナー 1022B 酸性脱脂（ローム・アンド・ハース電子材料株式会社製）を用いて脱脂処理をした 10 cm × 5 cm の圧延銅箔を、液温 25

10

20

30

40

50

にしたプレディップ酸性溶液に1分間浸漬した後、実施例1の銅めっき液を用いて、電気めっきにより銅を析出した。電気めっきは、含リン銅製可溶性陽極を用いて、液温25、電流密度3ASDの条件で、空気攪拌を行いつつ、8ミクロンの厚さの銅めっき皮膜が析出するように電気めっきを行った。

得られた銅めっき皮膜を目視および金属顕微鏡PME3（オリンパス株式会社製）により観察した。銅めっき皮膜は、均一に析出し、かつ平滑な表面を有し、ディンプル状ピットの存在しない良好な鏡面光沢の外観を有していた。

【0061】

比較例2

プレディップ酸性溶液に臭化ナトリウムを添加しないことを除き、実施例1と同様に銅めっき皮膜を析出した。

得られた銅めっき皮膜は、均一な析出をしたが、ディンプル状ピットが存在し、鏡面光沢を得ることができなかった。

【0062】

実施例5～9および比較例3～4

プレディップ酸性溶液中の臭化物イオンの濃度を表1に示すように調整したプレディップ酸性溶液を用いて、実施例4と同様に銅めっき皮膜を析出し、観察を行った。

これらの結果を表1に示す。表中、均一性の評価は、銅箔の中央部におけるめっき皮膜の膜厚に対する銅箔端部におけるめっき皮膜の膜厚の割合で評価し、5 = 20%未満の差、4 = 20%以上40%未満の差、3 = 40%以上60%未満の差、2 = 60%以上80%未満の差、1 = 80%以上の差、とした。銅めっき皮膜表面上のディンプル状ピットの評価は、5 = 確認できない、4 = 深さが浅いピットが確認できる、3 = ある程度の数の深さのあるピットが確認できる、2 = 深さのあるピットが多く確認できる、1 = 表面全体に深さがあるピットが確認できる、とした。NAとは、前処理液を用いていないことを意味する。

【0063】

実施例10

1mg/Lの臭化ナトリウムをプレディップ酸性溶液に添加したことを除き、実施例2と同様にして銅めっき皮膜を析出し、得られた銅皮膜を観察した。結果を表1に示す。

【0064】

10

20

30

【表 2】

表 1

	臭化物イオン濃度 mg/L		均一性	外 観	ピット
	前処理液	プレディップ 酸性溶液			
実施例 1	20	0	5	平滑・鏡面光沢	5
実施例 2	1	0	5	平滑・鏡面光沢	5
実施例 3	50	0	5	平滑・鏡面光沢	5
比較例 1	0	0	5	平滑・光沢	1
実施例 4	NA	10	5	平滑・鏡面光沢	5
比較例 2	NA	0	5	平滑・光沢	1
比較例 3	NA	0.1	5	平滑・光沢	2
比較例 4	NA	0.5	5	平滑・光沢	3
実施例 5	NA	0.75	5	平滑・鏡面光沢	4
実施例 6	NA	1.0	5	平滑・鏡面光沢	5
実施例 7	NA	5.0	5	平滑・鏡面光沢	5
実施例 8	NA	10.0	5	平滑・鏡面光沢	5
実施例 9	NA	50.0	5	平滑・鏡面光沢	5
実施例 10	1.0	1.0	5	平滑・鏡面光沢	5

10

20

【0065】

臭化ナトリウムに代えて表 2 に示す臭化化合物を用いてプレディップ酸性溶液を準備し、実施例 4 と同様に銅めっき皮膜を析出し、観察を行った。

その結果を表 2 に示す。

【0066】

【表 3】

表 2

添加剤	添加量	臭化物イオンとして	均一性	平滑性	ディンプル状 ピット
臭化銅 (II)	17.9 mg/L	10 mg/L	4	良好	5
臭化水素酸	10.2 mg/L	10 mg/L	4	良好	5

30

【0067】

実施例 12

下記組成の銅めっき液を用いたことを除き、実施例 4 と同様に銅めっき処理を行った。得られた銅めっき皮膜は、均一に析出し、かつ平滑な表面を有し、ディンプル状ピットの存在しない良好な鏡面光沢の外観を有していた。

【0068】

40

【表 4】

銅めっき液 (2)

硫酸銅五水和物	75 g/L (銅として19.1 g/L)	
硫酸	190 g/L	
塩化水素	51.4 mg/L (塩化物イオンとして50 mg/L)	
臭化ナトリウム	5.15 mg/L	
ビスー (3-スルホプロピル)-ジスルフィド・ジナトリウム塩	4 mg/L	
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル (重量平均分子量1100)	1.5 g/L	10
特開2004-250777号公報に開示されたイミダゾールと ジエチレングリコールとエピクロロヒドリンと反応生成物	75 mg/L	
脱イオン水	残部	

【0069】

実施例 13

プレディップ酸性溶液に、さらに界面活性剤としてポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテルを100 ppm添加したことを除き、実施例4と同様に銅めっき処理を行った。

得られた銅めっき皮膜は、均一に析出し、かつ平滑な表面を有し、ディンプル状ピットの存在しない良好な鏡面光沢の外観を有していた。

20

【0070】

実施例 14

プレディップ酸性溶液にさらに塩化水素を塩化物イオンとして50 ppm添加し、銅めっき処理の直前に水洗いを行ったことを除き、実施例4と同様に銅めっき処理を行った。

得られた銅めっき皮膜は、均一に析出し、かつ平滑な表面を有し、ディンプル状ピットの存在しない良好な鏡面光沢の外観を有していた。

【0071】

実施例 15

析出する銅めっき皮膜を表3に示す厚さとなるように銅めっき処理の時間を調整したことを除き、実施例4と同様に銅めっき処理を行った。得られた銅めっき皮膜を実施例4と同様に關した結果を表3に示す。

30

【0072】

【表 5】

表 3

銅めっき皮膜厚 μm	均一性	平滑性	ディンプル状ピット
1	5	良好	4
3	5	良好	4
5	5	良好	5

40

フロントページの続き

審査官 瀧口 博史

- (56)参考文献 特開2006-283072(JP,A)
特開2003-003291(JP,A)
特開2003-293197(JP,A)
特開2001-152387(JP,A)
特開2002-363790(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25D 5/34
C25D 5/38