

(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2017-155335

(P2017-155335A)

(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)

|                                |                |             |
|--------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                   | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>C 2 3 C</b> 18/30 (2006.01) | C 2 3 C 18/30  | 4 K O 2 2   |
| <b>H 0 5 K</b> 3/18 (2006.01)  | H 0 5 K 3/18 A | 5 E 3 4 3   |

審査請求 有 請求項の数 11 O L 外国語出願 (全 17 頁)

|              |                            |          |                       |
|--------------|----------------------------|----------|-----------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2017-23624 (P2017-23624) | (71) 出願人 | 591016862             |
| (22) 出願日     | 平成29年2月10日 (2017.2.10)     |          | ローム アンド ハース エレクトロニッ   |
| (31) 優先権主張番号 | 15/056, 196                |          | ク マテリアルズ エルエルシー       |
| (32) 優先日     | 平成28年2月29日 (2016.2.29)     |          | Rohm and Haas Elect   |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)                    |          | ronic Materials LLC   |
|              |                            |          | アメリカ合衆国、マサチューセッツ O 1  |
|              |                            |          | 7 5 2、マールボロ、フォレスト・ストリ |
|              |                            |          | ート 4 5 5              |
|              |                            | (74) 代理人 | 110000589             |
|              |                            |          | 特許業務法人センダ国際特許事務所      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン性触媒を用いて基板を無電解金属メッキする水平方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】イオン性触媒を用いて無電解金属メッキする水平方法の提供。

【解決手段】a) 前記基板を清浄化し、調整することと、b) 前記基板をマイクロエッチングすることと、c) 安息香酸及び安息香酸の塩と、任意に、1つ以上の緩衝剤とから成る水性酸性予備浸漬組成物を提供することと、d) 前記水性酸性予備浸漬組成物を前記基板に適用することと、e) イオン性触媒を前記基板に適用することと、f) 前記イオン性触媒を含む前記基板に還元剤を適用することと、g) 無電解金属メッキ浴を、前記触媒を含む前記基板に適用して、前記基板を金属メッキすることと、を含む、無電解金属メッキする水平方法。

【選択図】なし

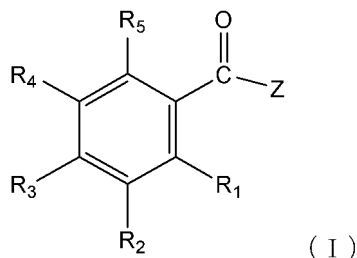
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板を無電解メッキする水平方法であって、

- a) 前記基板を清浄化し、調整することと、
- b) 前記基板をマイクロエッチングすることと、
- c) 以下の式を有する 1 つ以上の化合物であって、

## 【化 1】



10

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及び  $R_5$  は独立して、水素、直鎖または分枝 ( $C_1$  -  $C_4$ ) アルキル、ハロゲン化物、 $NH_2$ 、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $OH$ 、アシル、( $C_1$  -  $C_4$ ) アルコキシ、及びベンゾイルから選択され、 $Z$  は、 $OY$  またはベンゾイルであり、式中、 $Y$  は、水素、ハロゲン化物、またはアルカリ金属カチオンである、化合物と、任意に、1 つ以上の緩衝剤とから成る水性酸性予備浸漬組成物を提供することと、

20

- d) 前記水性酸性予備浸漬組成物を前記基板に適用することと、
- e) イオン性触媒を前記基板に適用することと、
- f) 前記イオン性触媒を含む前記基板に還元剤を適用することと、
- g) 無電解金属メッキ浴を、前記触媒を含む前記基板に適用して、前記基板を金属メッキすることと、を含む、水平方法。

## 【請求項 2】

前記 1 つ以上の緩衝液は、アルカリ金属水酸化物から選択される、請求項 1 に記載の水平方法。

## 【請求項 3】

前記 1 つ以上の緩衝液は、硝酸から選択される、請求項 1 に記載の水平方法。

30

## 【請求項 4】

前記イオン性触媒は、パラジウム、白金、及び金から選択される、1 つ以上の金属イオンを含む、請求項 1 に記載の水平方法。

## 【請求項 5】

前記イオン性触媒の錯化剤は、複素環窒素化合物である、請求項 1 に記載の水平方法。

## 【請求項 6】

前記複素環窒素化合物は、ピリミジン誘導体、ピラジン及びピリジン誘導体から選択される、請求項 5 に記載の水平方法。

## 【請求項 7】

前記ピラジン誘導体は、2, 6 - ジメチルピラジン、2, 3 - ジメチルピラジン、2, 5 - ジメチルピラジン、2, 3, 5 - トリメチルピライジン、2 - アセチルピラジン、アミノピラジン、エチルピラジン、メトキシピラジン、3, 4 - ジメチルピラジン、及び 2 - (2' - ヒドロキシエチル) ピラジンから選択される、請求項 6 に記載の水平方法。

40

## 【請求項 8】

前記ピリミジン誘導体は、ウラシル、バルビツール酸、オロト酸、チミン、2 - アミノピリミジン、6 - ヒドロキシ - 2, 4 - ジメチルピリミジン、6 - メチルウラシル、2 - ヒドロキシピリミジン、4, 6 - ジクロロピリミジン、2, 4 - ジメトキシピリミジン、2 - アミノ - 4, 6 - ジメチルピリミジン、2 - ヒドロキシ - 4, 6 - ジメチルピリミジン、及び 6 - メチルイソシトシンから選択される、請求項 6 に記載の水平方法。

## 【請求項 9】

50

前記ピリジン誘導体は、4 - ジメチルアミノピリジン、4 - アミノピリジン、2 - アミノピリジン、4 - (メチルアミノ)ピリジン、2 - (メチルアミノ)ピリジン、2 - アミノ - 4 , 6 - ジメチルピリジン、2 - ジメチルアミノ - 4 , 6 - ジメチルピリジン、4 - ジエチルアミノピリジン、2 - (ピリジン - 3 - イル) - 酢酸、2 - アミノ - 3 - (ピリジン - 3 - イル) - プロピオン酸、2 - アミノ - 3 - (ピリジン - 2 - イル) - プロピオン酸、3 - (ピリジン - 3 - イル) - アクリル酸、3 - (4 - メチルピリジン - 2 - イル) アクリル酸、及び3 - (ピリジン - 3 - イル) - アクリルアミドから選択される、請求項 6 に記載の水平方法。

【請求項 10】

前記水性酸性予備浸漬組成物の pH は、7 未満である、請求項 1 に記載の水平方法。

10

【請求項 11】

前記基板は、複数の貫通孔、ビア、またはそれらの組み合わせを備える、請求項 1 に記載の水平方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無電解金属メッキの間に触媒の性能を維持または向上させ、基板への良好な金属付着を提供するために、イオン性触媒を用いて基板を無電解金属メッキする水平方法に関する。より具体的には、本発明は、水平無電解金属メッキプロセスの間の望まれない起泡及びスカム形成を低減または抑制することによって、無電解金属メッキの間に触媒の性能を維持または向上させ、基板への良好な金属付着を提供するために、イオン性触媒を用いて基板を無電解金属メッキする水平方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

無電解メッキは、プリント回路基板産業において最も重要な金属化技術のうちの 1 つである。近年、マイクロビア及び貫通孔を有するもの等の高密度プリント回路基板は、イオン性触媒を用いた水平プロセスモードにおいて処理される頻度が高い。これは、金属化学物質が、マイクロビア、特に、1 : 1 以上の高アスペクト比を有するそれらのマイクロビアの底面に達することを可能にするより有益な流体力学にある程度起因する。

30

【0003】

イオン性溶液に基づく触媒は、水平メッキシステムにおけるコロイド触媒に対していくつかの重要な利点を有する。イオン性触媒錯体は、第二スズイオン等の外来性金属イオンが存在しないために、水平コンベヤー機器において典型的に見られる高速攪拌等の酸化性環境に対する本質的に優れた安定性を有する。さらに、イオン性触媒錯体は、容易なプロセス制御での広範な動作パラメータを維持しながら、高アスペクト比のマイクロビアの底面の浸透及び表面活性化を可能にする。最後に、これらの触媒は、これらの錯体設計に見られる細線技術に必要な低減した残留伝導率を提供する。コンベヤーシステムが薄いコア処理をより容易に取り扱うことが可能であることを考慮すると、高密度相互接続では、水平処理が、好ましい技術である。さらに、向上した溶液流は、一貫した触媒適用及び化学処理を通じて、プリント回路基板パネルの両側の錯体微細構造の均一性要件を容易に満たし得る。しかしながら、水平システムにおける高速溶液攪拌は、界面活性剤含有溶液を起泡させ、気泡及び界面活性剤分子がマイクロビアの底部の内側に捕捉される可能性があり、信頼性の課題をもたらす。

40

【0004】

アルキルフェノキシポリエトキシエタノール、ポリオキシエチレンポリマー、及び直鎖アルキルベンゼンスルホン酸等の界面活性剤は、イオン性触媒及びコロイド触媒のより良好な吸着のために、回路基板を処理するための湿潤剤として使用されている。水平プロセスメッキモードにおいて、これらの界面活性剤水溶液は、それらを通して空気が泡立つと

50

きに起泡する。それらが、触媒ステップの前の予備浸漬溶液として使用されるとき、界面活性剤及び気泡は、触媒浴内に巻き込まれ得る。イオン性パラジウム触媒等のイオン性触媒は、パラジウムイオン及び有機キレート剤を含む。イオン性触媒浴はまた、触媒部分のオリゴマーまたはポリマーの性質に起因して、水平プロセスモードにおいても起泡する。イオン性触媒浴モジュール内に巻き込まれた予備浸漬界面活性剤は、触媒気泡をよりゆっくり消散させ、より長く留まらせ、触媒溶液表面上のスカム形成に繋がり得る。そのような起泡及びスカム形成は、触媒浴からの触媒の損失に繋がり得る。加えて、気泡及びスカムは、マイクロビア及び貫通孔を塞ぎ、欠陥のある回路基板に繋がり得る。したがって、気泡及びスカム形成を低減または抑制し、同時に、無電解金属化のために基板表面への触媒の良好な吸着を可能にする予備浸漬製剤が必要である。

10

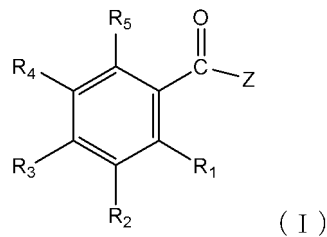
#### 【発明の概要】

#### 【0005】

基板を無電解メッキする水平方法は、基板を清浄化し、調整することと、基板をマイクロエッチングすることと、以下の式を有する1つ以上の化合物であって、

#### 【0006】

#### 【化1】



20

#### 【0007】

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及び $R_5$ は独立して、水素、直鎖または分枝( $C_1 - C_4$ )アルキル、ハロゲン化物、 $NH_2$ 、 $NO_2$ 、 $SO_3H$ 、 $OH$ 、アシル、( $C_1 - C_4$ )アルコキシ、及びベンゾイルから選択され、 $Z$ は、 $OY$ またはベンゾイルであり、式中、 $Y$ は、水素、ハロゲン化物、直鎖または分枝( $C_1 - C_4$ )アルキル、フェニル、またはアルカリ金属カチオンである、化合物と、任意に、1つ以上の緩衝剤とから成る水性酸性予備浸漬組成物を提供することと、水性酸性予備浸漬組成物を基板に適用することと、イオン性触媒を基板に適用することと、イオン性触媒を含む基板に還元剤を適用することと、無電解金属メッキ浴を、触媒を含む基板に適用して、基板を金属メッキすることと、を含む。

30

#### 【0008】

水平方法の予備浸漬は、水平無電解金属メッキプロセスの間のイオン性触媒溶液の起泡及びスカム形成を低減または防止し、したがって、イオン性触媒の損失を防止する。スカムは、混入し、触媒の損失を生じさせ得る。加えて、気泡及びスカムは、貫通孔及びビアを遮断し、したがって、そのような特徴の金属化を抑制し得る。基板へのイオン性触媒の適用の間、好ましくは、活発な溶液攪拌が触媒浴及び基板に適用されて、イオン性触媒を基板内の何らかの貫通孔及びビアに浸透させる。概して、プリント回路基板金属化のためのイオン性触媒は、起泡しやすく、したがって、活発な攪拌は、起泡を悪化させる。予備浸漬は、触媒浴中の望まれない起泡及びその後のスカム形成を低減または防止する。さらに、基板へのイオン性触媒の吸着を向上させる目的のために、多くの従来の予備浸漬製剤に含まれる界面活性剤は、水平方法の予備浸漬から除外される。そのような界面活性剤は、典型的には、起泡するか、または起泡を誘発する。起泡を低減または抑制することに加えて、予備浸漬はまた、基板へのイオン性触媒の良好な吸着も可能にする。イオン性触媒の良好な吸着は、基板上ならびに貫通孔及びビア等の基板内の何らかの特徴における良好な無電解金属メッキを達成するために不可欠である。

40

#### 【図面の簡単な説明】

50

## 【 0 0 0 9 】

【図 1】複数の基板に対する貫通孔の無電解銅メッキのバックライト性能の図であり、2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸またはアスコルビン酸を含有する水性酸性予備浸漬溶液が、貫通孔を調製するために使用された。

【図 2】複数の基板に対する貫通孔の無電解銅メッキのバックライト性能の図であり、タンニン酸を含有する水性酸性予備浸漬溶液が、貫通孔を調製するために使用された。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 0 】

本明細書にわたって使用されるとき、下記に示される略語は、文脈上明らかに他の意味を示さない限り、以下の意味を有する：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、mm = ミリメートル、ppm = 万分率 = mg / L、mol = モル、° = 摂氏度、g / L = グラム毎リットル、DI = 脱イオン、wt % = 重量パーセント、T<sub>g</sub> = ガラス転移温度、ハロゲン化物 = 塩素、臭素、及びフッ素。

10

## 【 0 0 1 1 】

用語「メッキ」及び「析出」は、本明細書にわたって同じ意味で使用される。用語特徴は、貫通孔、ビア、またはマイクロビア等の基板の表面上または基板内の構造を意味する。用語「ビア」は、マイクロビアを含む、プリント回路基板内で見られる何らかのサイズのビアを含む。用語「水平方法」は、プリント回路基板に対するパネルが、無電解金属化プロセスの間にメッキ溶液を含む種々の溶液を通過しながら、コンベヤー上の水平位置で処理され、溶液攪拌は、典型的には、フラッドバー / 噴霧バーによって提供され、垂直金属化プロセスにおけるラック攪拌より活発であることを意味する。用語「垂直方法」は、プリント回路基板に対するパネルが、ラックに固定され、金属メッキ溶液を含む金属化の調製中に、溶液中に垂直に浸漬されることを意味する。用語「即時」または「即時に」は、介在するステップが存在しないことを意味する。全ての量は、別途示されない限り、重量パーセントである。不定冠詞「1つの(a)」及び「1つの(an)」は、単数及び複数を指す。全ての数値範囲は、包括的であり、そのような数値範囲が合計で100%になることに制約されることが明らかである場合を除いて任意の順番で組み合わせ可能である。

20

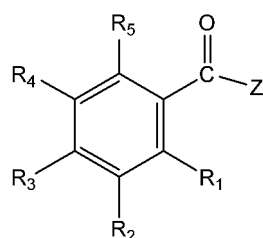
## 【 0 0 1 2 】

本発明は、無電解金属メッキの水平方法に関し、水性酸性予備浸漬は、以下の式の化合物を有する。

30

## 【 0 0 1 3 】

## 【化 2】



40

## 【 0 0 1 4 】

式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及びR<sub>5</sub>は独立して、水素、直鎖または分枝(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキル、塩化物、フッ化物、または臭化物等のハロゲン化物、NH<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H、OH、アシル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルコキシ、及びベンゾイルから選択され、Zは、OYまたはベンゾイルであり、式中、Yは、水素、塩化物、フッ化物、または臭化物等のハロゲン化物、直鎖または分枝(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキル、フェニル、あるいはナトリウムまたはカリウム等のアルカリ金属カチオンである。

## 【 0 0 1 5 】

好ましくは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及びR<sub>5</sub>は独立して、水素、直鎖または分枝(C

50

C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル、塩化物、NH<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H、OH から選択され、好ましくは、Z は、OY であり、好ましくは、Y は、水素、塩化物、直鎖または分枝 (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキルまたはナトリウムである。より好ましくは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及び R<sub>5</sub> は独立して、水素、メチル、tert - ブチル、NH<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>H、及び OH から選択され、より好ましくは、Y は、水素、メチル、またはナトリウムである。最も好ましくは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及び R<sub>5</sub> は独立して、水素及び OH から選択され、最も好ましくは、Y は、水素またはナトリウムである。

【0016】

そのような化合物は、安息香酸及び安息香酸の塩、例えば、安息香酸ナトリウム及び安息香酸カリウム、安息香酸のエステル、例えば、安息香酸メチル、安息香酸 n - ブチル、安息香酸フェニル、安息香酸のアルキル類似体、例えば、2 - メチル安息香酸、3 - メチル安息香酸、4 - メチル安息香酸、及び 4 - tert - ブチル安息香酸、安息香酸のアシル類似体、例えば、2 - ベンゾイル安息香酸、クロロ安息香酸、例えば、2 - クロロ安息香酸、3 - クロロ安息香酸、4 - クロロ安息香酸、2, 4 - ジクロロ安息香酸、及び 2, 5 - ジクロロ安息香酸、アミノ安息香酸、例えば、2 - アミノ安息香酸、3 - アミノ安息香酸、及び 4 - アミノ安息香酸、ニトロ安息香酸、例えば、2 - ニトロ安息香酸、3 - ニトロ安息香酸、及び 4 - ニトロ安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、例えば、2 - ヒドロキシ安息香酸、3 - ヒドロキシ安息香酸、及び 4 - ヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシ安息香酸、例えば、3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 5 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 6 - ジヒドロキシ安息香酸、2, 4 - ジヒドロキシ - 6 - メチル安息香酸、2, 3 - ジヒドロキシ安息香酸、3, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシ安息香酸、例えば、3, 4, 5 - トリヒドロキシ安息香酸及び 2, 4, 6 - トリヒドロキシ安息香酸、3, 4, 5 - トリメトキシ安息香酸及び 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメトキシ安息香酸を含むがこれらに限定されない。最も好ましい化合物は、ジヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシ安息香酸、及びそれらのナトリウム塩である。

【0017】

式 (I) の化合物は、5 ppm ~ 30 g / L、好ましくは、10 ppm ~ 20 g / L、より好ましくは、20 ppm ~ 10 g / L、さらにより好ましくは、30 ppm ~ 3 g / L の量で水性酸性予備浸漬中に含まれる。

【0018】

任意に、水性酸性予備浸漬溶液は、1 つ以上の緩衝剤を含み得る。そのような緩衝剤は、水酸化ナトリウムまたはカリウム等のアルカリ金属水酸化物及び硫酸、硝酸、または塩酸等の無機酸から選択される。好ましくは、硝酸は、使用される酸である。水性酸性予備浸漬中に含まれる緩衝液は、イオン性触媒の性能に干渉し得る酸及び塩基を除外する。緩衝液は、7 以下、好ましくは、2 ~ 4 の pH を維持する量で予備浸漬に含まれる。

【0019】

イオン性触媒の安定性及び性能に干渉し得る水性酸性予備浸漬溶液から酸及び塩基を除外することに加えて、界面活性剤もまた除外される。水性酸性予備浸漬溶液は、式 (I) の 1 つ以上の化合物、水、及び任意に、1 つ以上の緩衝液で構成される。好ましくは、水性酸性予備浸漬溶液は、式 (I) の 1 つ以上の化合物、水、及び 1 つ以上の緩衝液で構成される。好ましくは、緩衝液は、望ましい酸 pH を提供する量の水酸化ナトリウム及び硝酸である。

【0020】

水性酸性予備浸漬溶液は、基板及び基板内の何らかの特徴のマイクロエッチング後に、基板に適用される。基板を噴霧することによってか、または予備浸漬に基板を浸すことによって、予備浸漬が適用され得る。予備浸漬は、室温 ~ 60 °C、好ましくは、室温 ~ 30 °C の温度で維持される。

【0021】

基板は、イオン性触媒を適用する前に、30 秒 ~ 3 分間水性酸性予備浸漬溶液と接触したまま留まる。基板が水性酸性予備浸漬溶液と接触している時間の間、予備浸漬溶液が、

10

20

30

40

50

貫通孔及びビア等の基板特徴に入り、基板特徴内及び基板特徴の全体にわたって濃縮され、かつ基板にわたる予備浸漬の均一な分配を確実にするように、予備浸漬溶液は攪拌される。攪拌は、フラッドバー及び噴霧バー等の溶液を攪拌するために使用される、何からの適した従来の装置を使用して行われ得る。攪拌の速度は、基板のサイズ及び基板上の特徴の数に応じて異なり得る。気泡発生は抑制されるか、またはわずかである。

【0022】

水性酸性予備浸漬を含む基板は、その後、基板への予備浸漬溶液の適用と、基板へのイオン性触媒の適用との間に何からの洗浄ステップなしに、水性イオン性触媒溶液と接触する。攪拌は、前の速度で継続するか、または触媒を、基板にわたって、かつ特徴内に均一に分配させるように、必要に応じて増減し得る。気泡発生は、もしある場合は、形成されるスカムの量が、無電解金属メッキの間の触媒の損失を生じさせないように、抑制されるか、またはわずかである。

10

【0023】

イオン性触媒は、錯化剤またはキレート剤及び金属イオンを含む。好ましくは、イオン性触媒は、水性及びアルカリ性である。水性アルカリ性触媒溶液は、好ましくは、金、白金、パラジウムから選択される金属イオンと、錯化剤またはキレート剤等の1つ以上の複素環窒素化合物との錯体を含む。好ましくは、複素環窒素化合物は、ピリジン、ピリミジン、及びピラジン誘導体から選択される。

【0024】

ピリジン誘導体は、4 - ジメチルアミノピリジン、4 - アミノピリジン、2 - アミノピリジン、4 - (メチルアミノ)ピリジン、2 - (メチルアミノ)ピリジン、2 - アミノ - 4, 6 - ジメチルピリジン、2 - ジメチルアミノ - 4, 6 - ジメチルピリジン、4 - ジエチルアミノピリジン、2 - (ピリジン - 3 - イル) - 酢酸、2 - アミノ - 3 - (ピリジン - 3 - イル) - プロピオン酸、2 - アミノ - 3 - (ピリジン - 2 - イル) - プロピオン酸、3 - (ピリジン - 3 - イル) - アクリル酸、3 - (4 - メチルピリジン - 2 - イル) アクリル酸、及び3 - (ピリジン - 3 - イル) - アクリルアミドを含むがこれらに限定されない。

20

【0025】

ピリミジン誘導体は、ウラシル、バルビツール酸、オロト酸、チミン、2 - アミノピリミジン、6 - ヒドロキシ - 2, 4 - ジメチルピリミジン、6 - メチルウラシル、2 - ヒドロキシピリミジン、4, 6 - ジクロロピリミジン、2, 4 - ジメトキシピリミジン、2 - アミノ - 4, 6 - ジメチルピリミジン、2 - ヒドロキシ - 4, 6 - ジメチルピリミジン、及び6 - メチルイソシトシンを含むがこれらに限定されない。

30

【0026】

ピラジン誘導体は、2, 6 - ジメチルピラジン、2, 3 - ジメチルピラジン、2, 5 - ジメチルピラジン、2, 3, 5 - トリメチルピライジン、2 - アセチルピラジン、アミノピラジン、エチルピラジン、メトキシピラジン、及び2 - (2' - ヒドロキシエチル)ピラジンを含むがこれらに限定されない。

【0027】

金属イオン源は、当技術分野及び文献において既知のパラジウム、金、及び白金の従来の水溶性金属塩のいずれかを含む。一種類の触媒金属イオンが使用され得るか、または2つ以上の触媒金属イオンの混合物が使用され得る。そのような塩は、20 ppm ~ 2000 ppm、好ましくは、25 ppm ~ 500 ppmの量で金属イオンを提供するように含まれる。パラジウム塩は、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウムカリウム、塩化パラジウムナトリウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、硫酸パラジウム、及び硝酸パラジウムを含むがこれらに限定されない。金塩は、シアン化金、三塩化金、三臭化金、塩化金カリウム、シアン化金カリウム、塩化金ナトリウム、及びシアン化金ナトリウムを含むがこれらに限定されない。白金塩は、塩化白金及び硫酸白金を含むがこれらに限定されない。好ましくは、金属イオンは、パラジウム及び金イオンである。より好ましくは、金属イオンは、パラジウムである。

40

50

## 【 0 0 2 8 】

水性アルカリ性触媒溶液中に含まれる複素環錯化剤またはキレート剤及び1つ以上の金属イオンの量は、錯化剤またはキレート剤対金属イオンのモル比が、1 : 1 ~ 4 : 1、好ましくは、1 : 1 ~ 2 : 1となる量である。水性触媒溶液のpHは、四ホウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、またはアルカリ金属水酸化物、例えば、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウム、あるいはそれらの混合物等の塩を用いて、アルカリ性pHに調節される。水性アルカリ性触媒溶液のpH範囲は、8以上、好ましくは、9以上、より好ましくは、9 ~ 13、最も好ましくは、9 ~ 12である。水性アルカリ性触媒は、スズ、スズイオン、及び抗酸化剤を含まない。

## 【 0 0 2 9 】

基板への触媒の適用後及び金属化前に、1つ以上の還元剤が、触媒された基板に適用されて、金属イオンをそれらの金属状態まで還元する。金属イオンを金属に還元することで既知の従来の還元剤が、使用され得る。そのような還元剤は、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム、アスコルビン酸、イソ-アスコルビン酸、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン水和物、ギ酸、及びホルムアルデヒドを含むがこれらに限定されない。好ましくは、還元剤は、次亜リン酸ナトリウム及びジメチルアミンボランである。より好ましくは、還元剤は、ジメチルアミンボランである。還元剤は、金属イオンの全てを金属に還元する量で含まれる。そのような量は、概して、従来の量であり、当業者によって周知である。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の水性酸性予備浸漬を用いる水平金属化方法は、半導体、金属張基板及び金属張りされていない基板、例えば、プリント回路基板等の種々の基板を無電解金属メッキするために使用され得る。そのような金属張プリント回路基板及び金属張りされていないプリント回路基板は、ガラス繊維等の繊維を含む、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、及びそれらの組み合わせ、及び上記の含浸された実施形態を含む。好ましくは、基板は、金属張プリント回路基板または配線基板である。

## 【 0 0 3 1 】

本発明の水平金属化方法は、貫通孔及びビア等の基板の特徴を無電解金属メッキするために使用され得る。従来の欧州バックライトプロセスを使用して、貫通孔及びビアの壁を金属メッキする性能が判定され得る。欧州バックライトプロセスにおいて、基板は、可能な限り金属メッキされた壁を露出させるように、貫通孔またはビアの中心の最も近くの断面で切断される。各基板から横断面が取り出して、貫通孔またはビア壁の被覆率を判定する。横断面は、試料の背面に光源を有する従来の光学顕微鏡下に置かれる。金属析出の品質は、顕微鏡下で可視の試料を通して透過する光の量によって判定される。透過した光は、不完全な無電解金属覆が存在するメッキされた貫通孔またはビアの領域のみで可視である。光が透過せず、断面が完全に黒に見える場合、欧州バックライトスケールで完全な金属被覆を示す5に等級付けされる。光が、何らかの暗い領域なく断面全体を通過する場合、これは、壁上に非常にわずかな金属析出しが存在しないことから全く金属析出が存在しないことを示し、断面は、0に等級付けされる。断面が、いくらかの暗い領域及び明るい領域を有する場合、壁上に部分的な金属メッキが存在し、試料は、0 ~ 5に等級付けされる。

## 【 0 0 3 2 】

安息香酸誘導体を含む水性酸性予備浸漬を用いる本発明の水平方法は、4 ~ 5、好ましくは、4 . 3 ~ 5、より好ましくは、4 . 5 ~ 5を超える、平均的な欧州バックライト値を可能にする。より好ましい範囲内で、4 . 6 ~ 4 . 7の平均的な欧州バックライト値が典型的である。無電解金属メッキ産業において、4を超える平均的な欧州バックライト値が望ましく、4 . 5 ~ 5の平均的な値が好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

熱可塑性樹脂は、アセタール樹脂、アクリル、例えば、アクリル酸メチル、セルロース系樹脂、例えば、酢酸エチル、プロピオン酸セルロース、セルロースアセートブチレー

10

20

30

40

50

ト、及び硝酸セルロース、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及びコポリマー、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、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及びコポリマー、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、塩化ビニル - アセタートコポリマー、塩化ビニリデン、及びビニルホルマールが含まれるがこれらに限定されない。

【 0 0 3 4 】

熱硬化性樹脂は、フタル酸アリル、フラネ、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、及びフェノール - フルフラールコポリマー（単独でまたはブタジエンアクリロニトリルコポリマーもしくはアクリロニトリル - ブタジエン - スチレンコポリマーと合せて）、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、及びポリエステルが含まれるがこれらに限定されない。

10

【 0 0 3 5 】

水平方法は、低または高  $T_g$  樹脂で基板をメッキするために使用され得る。低  $T_g$  樹脂は、 $160$  未満の  $T_g$  を有し、高  $T_g$  樹脂は、 $160$  以上の  $T_g$  を有する。典型的には、高  $T_g$  樹脂は、 $160 \sim 280$  または例えば  $170 \sim 240$  等の  $T_g$  を有する。高  $T_g$  ポリマー樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及びポリテトラフルオロエチレンブレンドを含むがこれらに限定されない。そのようなブレンドは、例えば、ポリフェニレンオキシド及びシアン酸エステルを有する PTFE を含む。高  $T_g$  を有する樹脂を含むポリマー樹脂の他のクラスは、エポキシ樹脂、例えば、二官能性及び多官能性エポキシ樹脂、ビマレイミド/トリアジン及びエポキシ樹脂（BTエポキシ）、エポキシ/ポリフェニレンオキシド樹脂、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ァイド（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）及びポリブチレンテレフタレート（PBT）、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、及びこれらの複合体を含むがこれらに限定されない。

20

【 0 0 3 6 】

水性酸性予備浸漬溶液を用いる水平方法は、従来の水性アルカリ性無電解金属メッキ浴と共に使用され得る。触媒は、無電解メッキされ得る何らかの金属を無電解析出するために使用され得ることが想定されるが、好ましくは、金属は、銅、銅合金、ニッケル、またはニッケル合金から選択される。より好ましくは、金属は、銅及び銅合金から選択される。最も好ましくは、銅は、金属である。市販の無電解銅メッキ浴の例は、CIRCUP O S I T（商標）6550 無電解銅浴（Dow Advanced Materials, Marlborough, MA から入手可能）である。

30

【 0 0 3 7 】

典型的には、銅イオン源は、水溶性ハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、ならびに銅の他の有機及び無機銅塩が含まれるがこれらに限定されない。銅イオンを提供するために、そのような銅塩のうちの 1 つ以上の混合物が使用され得る。例として、硫酸銅、例えば、硫酸銅五水和物、塩化銅、硝酸銅、水酸化銅、及びスルファミン酸銅が挙げられる。従来の量の銅塩が組成物中に使用され得る。概して、組成物中の銅イオン濃度は、 $0.5 \text{ g/L} \sim 30 \text{ g/L}$  に及び得る。

40

【 0 0 3 8 】

1 種以上の合金化金属もまた、無電解組成物中に含まれ得る。そのような合金化金属は、ニッケル及びスズを含むがこれらに限定されない。銅合金の例として、銅/ニッケル及び銅/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。

【 0 0 3 9 】

ニッケル及びニッケル合金無電解浴のためのニッケルイオン源は、1 つ以上の従来のニッケルの水溶性塩を含み得る。ニッケルイオン源は、硫酸ニッケル及びハロゲン化ニッケ

50

ルを含むがこれらに限定されない。ニッケルイオン源は、従来の量で無電解合金化組成物中に含まれ得る。典型的には、ニッケルイオン源は、0.5 g/L ~ 10 g/L の量で含まれる。

#### 【0040】

好ましくは、金属メッキされる基板は、誘電材料及び複数の貫通孔、ビア、またはそれらの組み合わせを有する金属張基板、例えば、プリント回路基板である。基板は、水で洗浄され、清浄化され、脱脂され、続いて、貫通孔壁またはビアをスミア除去する。典型的には、誘電体を準備または軟化すること、または貫通孔またはビアのスミア除去は、溶剤膨潤の適用と共に開始する。

#### 【0041】

何らかの従来の溶剤膨潤が使用され得る。誘電材料の種類に応じて、具体的な種類は異なり得る。誘電体の例は、上記に開示されている。どの溶剤膨潤が特定の誘電材料に適しているかを判定するために、簡単な実験が行われ得る。誘電体の  $T_g$  は、使用されるべき溶剤膨潤の種類を判定することが多い。溶剤膨潤は、グリコールエーテル及びそれらの関連するエーテルアセタートを含むがこれらに限定されない。従来の量のグリコールエーテル及びそれらの関連するエーテルアセタートが使用され得る。市販の溶剤膨潤の例は、CIRCUPOSIT (商標) Conditioner 3302、CIRCUPOSIT (商標) Hole Prep 3303、及びCIRCUPOSIT (商標) Hole Prep 4120 溶液 (Dow Advanced Materials から入手可能) である。

#### 【0042】

溶剤膨潤後、任意に、促進剤が適用される。従来の促進剤が使用され得る。そのような促進剤は、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を含むがこれらに限定されない。典型的には、アルカリ性過マンガン酸塩は、促進剤として使用される。市販の促進剤の例は、CIRCUPOSIT (商標) Promoter 4130 及びCIRCUPOSIT (商標) MLB Promoter 3308 溶液 (Dow Advanced Materials から入手可能) である。任意に、基板及び貫通孔またはビアは、水で洗浄される。

#### 【0043】

その後、中和剤が適用されて、促進剤によって残された何らかの残留物を中和する。従来の中和剤が使用され得る。典型的には、中和剤は、1つ以上のアミン、または3重量% ~ 25重量%の過酸化水素及び3重量%の硫酸の溶液を含有する水性酸性溶液である。市販の中和剤の例は、CIRCUPOSIT (商標) MLB Neutralizer 216-5 (Dow Advanced Materials から入手可能) である。任意に、基板及び貫通孔またはビアは、水で洗浄され、その後、乾燥される。

#### 【0044】

中和後、その後、調整剤が適用される。酸性またはアルカリ性調整剤は、貫通孔もしくはビアまたは両方の種類の特徴を含む基板をメッキするときに適用される。従来の調整剤が使用され得る。そのような調整剤は、1つ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、及びpH調整剤または緩衝液を含む。市販の酸性調整剤の例は、CIRCUPOSIT (商標) Conditioner 3320A 及び3327 溶液 (Dow Advanced Materials から入手可能) である。適したアルカリ性調整剤は、1つ以上の四級アミン及びポリアミンを含有する水性アルカリ性界面活性剤溶液を含むがこれらに限定されない。市販のアルカリ性界面活性剤の例は、CIRCUPOSIT (商標) Conditioner 231、3325、813、及び860 製剤である。任意に、基板及び貫通孔は、水で洗浄される。

#### 【0045】

その後、好ましくは、調整の直後にマイクロエッチングが続く。従来のマイクロエッチング組成物が使用され得る。従来のマイクロエッチングが使用され得る。マイクロエッチングは、メッキされた無電解金属のその後の付着及びその後の電気メッキを向上させるた

10

20

30

40

50

めに、露出された金属のミクロ粗面化金属表面（例えば、内部層及び表面エッチ）を提供するように設計される。マイクロエッチングは、 $60\text{ g/L} \sim 120\text{ g/L}$ の過硫酸ナトリウムまたはオキシモノ過硫酸ナトリウムまたはオキシモノ過硫酸カリウム、及び硫酸（2%）混合物、または一般的な硫酸／過酸化水素を含むがこれらに限定されない。市販のマイクロエッチング組成物の例は、CIRCUPOSIT（商標）Microetch 3330 Etch溶液及びPREPOSIT（商標）748 Etch溶液（両方ともDow Advanced Materialsから入手可能）である。任意に、基板は、水で洗浄される。

#### 【0046】

その後、本発明の予備浸漬は、マイクロエッチング後、好ましくは、マイクロエッチング直後に適用される。水性安息香酸及び安息香酸誘導体予備浸漬溶液は、上記に説明されている。予備浸漬溶液の適用後及びイオン性触媒の適用前に水洗浄はない。予備浸漬温度は、室温 $\sim 60$ 、好ましくは、室温 $\sim 30$ である。

10

#### 【0047】

その後、イオン性触媒は、何らかの介入する方法ステップなく、基板に適用される。市販のイオン性触媒の例は、CIRCUPOSIT（商標）6530 Catalyst（Dow Advanced Materialsから入手可能）である。適用は、基板を触媒の溶液に浸すことや、または従来の装置を使用して噴霧することによって等、当技術分野で使用される従来の方法によって行われ得る。触媒滞留時間は、水平機器の場合、 $25\text{ 秒} \sim 120\text{ 秒}$ に及び得る。触媒は、室温 $\sim 80$ 、好ましくは、 $30 \sim 60$ の温度で適用され得る。基板ならびに貫通孔及び何らかのビアは、触媒の適用後及びその後の方法ステップの前に洗浄される。

20

#### 【0048】

その後、還元性溶液は、基板に適用されて、触媒の金属イオンをそれらの金属状態まで還元する。還元性溶液は、基板を還元性溶液中に浸すことによってか、または還元性溶液を基板上に噴霧することによって適用され得る。溶液の温度は、室温 $\sim 65$ 、好ましくは、 $30 \sim 55$ に及び得る。無電解金属メッキ浴の適用前の、還元性溶液と触媒された基板との間の接触時間は、 $30\text{ 秒} \sim 2\text{ 分}$ に及び得る。

#### 【0049】

基板ならびに貫通孔及びビアの壁は、その後、無電解浴を使用して、銅、銅合金、ニッケル、またはニッケル合金等の金属で無電解メッキされる。好ましくは、銅は、貫通孔及びビアの壁にメッキされる。メッキ時間及び温度は、従来通りであり得る。典型的には、金属析出は、 $20 \sim 80$ 、より典型的には、 $30 \sim 60$ の温度で行われる。基板が、無電解メッキ浴中に浸され得るか、または無電解浴が、基板上に噴霧され得る。典型的には、無電解メッキは、 $5\text{ 分} \sim 30\text{ 分}$ 間行われ得るが、しかしながら、メッキ時間は、望ましい金属の厚さに応じて異なり得る。メッキは、ホルムアルデヒドまたはグリオキシル酸ベースの還元剤等の他の還元剤を用いて、アルカリ性環境において行われる。典型的には、メッキ溶液のpHは、 $10$ 以上、好ましくは、pHは、 $11$ 以上、より好ましくは、pHは、 $12 \sim 13.5$ 、最も好ましくは、pHは、 $12.5 \sim 13.5$ である。

30

#### 【0050】

任意に、変色防止剤が、金属に適用され得る。従来の変色防止剤組成物が使用され得る。変色防止剤の例は、ANTI TARNISH（商標）7130溶液（Dow Advanced Materialsから入手可能）である。基板は、任意に、水で洗浄され得、その後、基板は、乾燥され得る。

40

#### 【0051】

さらなる処理は、光イメージング及び基板上へのさらなる金属析出、例えば、銅、銅合金、スズ、及びスズ合金の電解金属析出等による従来の処理を含み得る。

#### 【0052】

以下の実施例は、本発明をさらに例示するよう含まれるが、本発明の範囲を限定するようには意図されない。

50

## 【 0 0 5 3 】

## 実施例 1

3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸ベースの予備浸漬及びドデシルベンゼンスルホン酸予備浸漬水溶液の気泡高さの比較

200 ppm の C I R C U P O S I T ( 商 標 ) 6 5 3 0 イオン性パラジウム触媒の 1 リットルのアルカリ性水溶液を、加工浴として調製した。200 mL の触媒溶液を、2 つの 1 リットルガラスビーカーに添加した。10 ppm の 3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸予備浸漬溶液を、攪拌棒で混合しながら 1 つのビーカーに添加した。硝酸及び水酸化ナトリウムを、3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸溶液に添加して、2 の pH を得た。この溶液を、その後、触媒溶液に添加した。10 ppm のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムアニオン性界面活性剤予備浸漬溶液を、第 2 のビーカーに添加した。触媒浴への予備浸漬溶液の添加は、水洗浄なしで触媒を予備浸漬溶液へ巻き込む水平プロセスをシミュレートした。

10

## 【 0 0 5 4 】

プラスチック管を通してガラス管に接続される設備圧縮空気出口からのパージした空気を、触媒及び予備浸漬を含む各溶液に 20 分間 2 リットル / 分で適用して、溶液の泡立ちを誘発させて、水平無電解金属メッキプロセスに典型的である攪拌をシミュレートした。20 分後、空気を止め、各溶液中の気泡高さを、各ビーカーに隣接する従来のセンチメートル単位の定規で直ちに測定した。3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸及びイオン性触媒を含んだ溶液は、7 cm の気泡高さを有した。対照的に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びイオン性触媒を含んだ溶液は、13 cm の気泡高さを有した。5 分間のアイドリング後、気泡高さを再び測定した。3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸及びイオン性触媒を含んだ溶液は、0.5 cm の気泡高さを有した。対照的に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びイオン性触媒を含んだ溶液は、6 cm の気泡高さを有した。結果は、ドデシルベンゼンスルホン酸を含んだ溶液とは対照的に、3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸を含有する溶液は、イオン性触媒溶液中の気泡形成の量を有意に減少させたことを示した。

20

## 【 0 0 5 5 】

## 実施例 2

2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸及びアスコルビン酸を含有する予備浸漬溶液のメッキ性能

2 つの予備浸漬溶液を調製した。一方の溶液は、2.5 g / L の 2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸を DI 水に添加することによって調製した。第 2 の溶液は、3 g / L のアスコルビン酸を DI 水に添加することによって調製した。各溶液中の酸濃度は、0.016 モル / L だった。各溶液の pH を、水酸化ナトリウム及び硝酸の希釈水溶液で 2 に調節した。複数の貫通孔を含有する以下の銅張エポキシ樹脂積層板を 2 つずつ提供した：Taiwan Union Technology Corporation からの TUC - 662、Shengyi Technology からの SY - 1141、Nanya Plastics からの NPGN - 150、Isola からの 370HR、及び Elite Material, Co., Ltd. からの EM - 355。各積層板の厚さは、2 mm で、貫通孔の直径は、1 mm だった。各積層板を、2, 4 - ジヒドロキシ安息香酸を含有する水性酸性予備浸漬溶液またはアスコルビン酸を含有する水性酸性予備浸漬で処理した。以下の方法により、各積層板を調製し、無電解銅でメッキした。

30

40

## 【 0 0 5 6 】

1. 各銅張積層板を、C I R C U P O S I T ( 商 標 ) 2 1 1 スウェラ、C I R C U P O S I T ( 商 標 ) 2 1 3 過マンガン酸塩酸化剤、及び硫酸 / 過酸化水素中和剤浴を適用することによってスミア除去した。

## 【 0 0 5 7 】

2. その後、各積層板を、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及び緩衝液を含有した 4 % C I R C U P O S I T ( 商 標 ) C o n d i t i o n e r - C l e a n e r 2 3 1 の水性調整剤溶液中に 40 で 2 分間浸すことによって調整し、その後、各積層板を、2 分間流動水道水で洗浄した。

50

## 【 0 0 5 8 】

3. その後、積層板を、硫酸及び過硫酸ナトリウムベースの P R E P O S I T ( 商 標 ) 7 4 8 E t c h 溶液中に、室温で 1 . 5 分間浸して、積層板の貫通孔をマイクロエッチングし、その後、2 分間流動 D I 水で洗浄した。

## 【 0 0 5 9 】

4. 各積層板を、2 , 4 - ジヒドロキシ安息香酸またはアスコルビン酸を含んだ予備浸漬のいずれかに、室温で 4 5 秒間浸し、予備浸漬溶液の適用直後及びその後のステップの前に水洗浄は行わなかった。いずれの予備浸漬でも起泡は観察されなかった。

## 【 0 0 6 0 】

5. 各積層板を、2 0 0 p p m の C I R C U P O S I T ( 商 標 ) 6 5 3 0 イオン性パラジウム触媒の水性アルカリ性イオン性触媒溶液中に 4 0 で 9 0 秒間浸し、続いて、流動水道水で 2 分間洗浄した。

10

## 【 0 0 6 1 】

6. その後、積層板を、ジメチルアミンボランベースの C I R C U P O S I T ( 商 標 ) 6 5 4 0 還元剤溶液中に 3 0 で 9 0 秒間浸して、パラジウムイオンをパラジウム金属に還元し、その後、1 . 5 分間流動 D I 水で洗浄した。

## 【 0 0 6 2 】

7. 活性化された積層板を、C I R C U P O S I T ( 商 標 ) 6 5 5 0 無電解銅浴中に、4 2 で 6 分間浸して、貫通孔に銅をメッキした。

## 【 0 0 6 3 】

8. 銅メッキ後、積層板を、流動水道水で 4 分間洗浄し、その後、送風で乾燥させた。

20

## 【 0 0 6 4 】

可能な限り銅メッキされた壁を露出させるように、各積層板を、貫通孔の中心の最も近くの断面で切断した。各基板から横断面を取り出して、貫通孔壁の被覆率を判定した。欧州バックライト等級スケールを使用した。各基板からの横断面を、試料の背面に光源を有する 5 0 X 倍率の従来の光学顕微鏡下に置いた。銅析出の品質を、顕微鏡下で可視の試料を通して透過する光の量によって判定した。透過した光は、不完全な無電解銅被覆が存在したメッキされた貫通孔の領域においてのみ可視であった。光が透過せず、断面が完全に黒く見えた場合、バックライトスケールで貫通孔壁の完全な銅被覆を示す 5 に等級付けされた。光が、何らかの暗い領域なく、断面全体を通過した場合、これは、壁上に非常にわずかな銅金属析出しか存在しないことから全く銅金属析出が存在しないことを示し、この断面は 0 に等級付けされた。断面が、いくらかの暗い領域及び明るい領域を有した場合、それらは、0 ~ 5 に等級付けされた。最低限 1 0 の貫通孔を検査し、基板ごとに等級付けした。

30

## 【 0 0 6 5 】

図 1 は、2 , 4 - ジヒドロキシ安息香酸 ( 2 , 4 - D H B A ) を含有する予備浸漬で処理した積層板の貫通孔の無電解メッキと、アスコルビン酸予備浸漬で処理した積層板を比較したバックライト性能図である。図は、積層板ごとのバックライト値の範囲及び積層板ごとの平均バックライト値を示す。バックライト値を下記の表にも列挙する。

## 【 0 0 6 6 】

40

## 【表 1】

表 1  
2, 4-DHBA

| 積層板     | バックライト範囲 | バックライト平均 |
|---------|----------|----------|
| 370HR   | 4.6～4.8  | 4.7      |
| EM-355  | 4.6～4.8  | 4.7      |
| NPGN    | 4.2～4.4  | 4.3      |
| SY-1141 | 4.70～4.8 | 4.7      |
| TU-662  | 4.6～4.75 | 4.7      |

10

## 【0067】

## 【表 2】

表 2  
アスコルビン酸

| 積層板     | バックライト範囲 | バックライト平均 |
|---------|----------|----------|
| 370HR   | 3.6～4    | 3.8      |
| EM-355  | 4.6～4.8  | 4.7      |
| NPGN    | 3.7～4    | 3.8      |
| SY-1141 | 3.7      | 3.7      |
| TU-662  | 3.5～3.7  | 3.6      |

20

## 【0068】

EM-355 積層板を除いて、メッキ結果は、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸で処理した積層板が、アスコルビン酸で処理した積層板より、貫通孔メッキ被覆において有意な向上を有したことを示した。結果は、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸が、アスコルビン酸より貫通孔において良好な吸着を有したことを示した。

## 【0069】

## 実施例 3

## 無電解銅金属化のための予備浸漬溶液としてのタンニン酸

22 g/L のタンニン酸を DI 水に添加することによって、タンニン酸の予備浸漬溶液を調製した。溶液中のタンニン酸濃度は、0.016 モル/L であった。溶液の pH を、水酸化ナトリウム及び硝酸の希釈水溶液で 2 に調節した。複数の貫通孔を含有する以下の銅張エポキシ樹脂積層板を提供した：Taiwan Union Technology Corporation からの TUC-662、Shengyi Technology からの SY-1141、Nanya Plastics からの NPGN-150、Isola からの 370HR、及び Elite Material, Co., Ltd. からの EM-355。各積層板を、水性タンニン酸予備浸漬溶液で処理した。いくつかの起泡を観察した。各積層板を、実施例 2 の方法により調製し、無電解銅でメッキした。

30

40

## 【0070】

可能な限り銅メッキされた壁を露出させるように、各積層板を、貫通孔の中心の最も近くの断面で切断した。各基板から横断面を取り出して、貫通孔壁の被覆率を判定した。欧州バックライト等級スケールを使用した。各基板からの横断面を、試料の背面に光源を有する 50X 倍率の従来の光学顕微鏡下に置いた。銅析出の品質を、顕微鏡下で可視の試料を通して透過する光の量によって判定した。透過した光は、不完全な無電解銅被覆が存在したメッキされた貫通孔の領域においてのみ可視であった。最低限 10 の貫通孔を検査し、基板ごとに等級付けした。光が透過せず、断面が完全に黒く見えた場合、バックライトスケールで貫通孔壁の完全な銅被覆を示す 5 に等級付けされた。光が、何らかの暗い領域なく、断面全体を通過した場合、これは、壁上に非常にわずかな銅金属析出しが存在しな

50

いことから全く銅金属析出が存在しないことを示し、この断面は0に等級付けされた。断面が、いくらかの暗い領域及び明るい領域を有した場合、それらは、0～5に等級付けされた。

【0071】

図2は、タンニン酸を含有する予備浸漬で処理した積層板の貫通孔の無電解メッキを示すバックライト性能図である。図は、積層板ごとのバックライト値の範囲及び積層板ごとの平均バックライト値を示す。バックライト値を下記の表にも列挙する。

【0072】

【表3】

表3

タンニン酸

| 積層板     | バックライト範囲 | バックライト平均 |
|---------|----------|----------|
| 370HR   | 3.5～4    | 3.7      |
| EM-355  | 3        | 3        |
| NPGN    | 3.5～3.7  | 3.6      |
| SY-1141 | 2.5～3    | 2.7      |
| TU-662  | 2～2.5    | 2.7      |

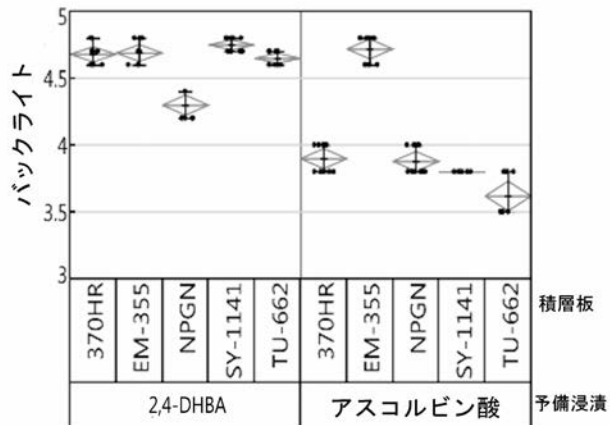
10

【0073】

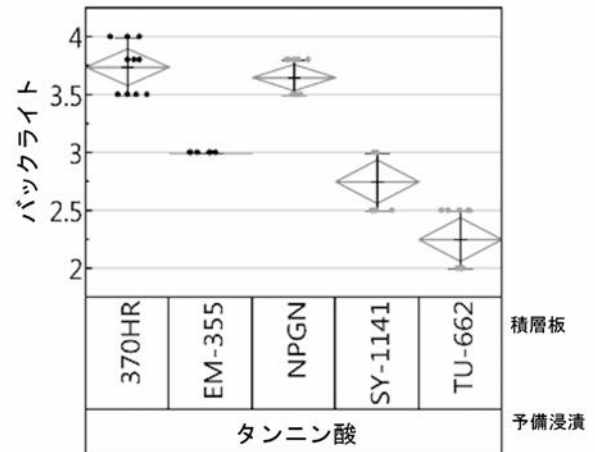
無電解銅メッキに対する平均バックライト値は、2.7もの低さから3.7しか及ばなかった。2,4-ジヒドロキシ安息香酸を含んだ予備浸漬と比べて、タンニン酸予備浸漬を使用した無電解銅メッキは、不十分であった。2,4-ジヒドロキシ安息香酸は、タンニン酸より貫通孔壁において良好な吸着を有した。

20

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 フェン・リウ

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 7 5 2 マールボロ フォレスト・ストリート 4 5  
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

(72)発明者 マリア・ルゼジニック

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 7 5 2 マールボロ フォレスト・ストリート 4 5  
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

F ターム(参考) 4K022 AA13 AA42 BA08 BA14 BA31 BA32 CA02 CA03 CA04 CA06  
CA15 CA16 CA22 DA01  
5E343 BB24 BB44 BB52 CC22 CC24 CC25 CC33 CC44 DD33 ER01  
GG08

【外国語明細書】  
2017155335000001.pdf