

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5236648号
(P5236648)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(51) Int.Cl. F I
H05K 3/18 (2006.01) H05K 3/18 B

請求項の数 13 (全 22 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2009-527272 (P2009-527272) | (73) 特許権者 | 501407311 |
| (86) (22) 出願日 | 平成19年9月7日(2007.9.7) | | エンソン インコーポレイテッド |
| (65) 公表番号 | 特表2010-503226 (P2010-503226A) | | アメリカ合衆国06516 コネチカット |
| (43) 公表日 | 平成22年1月28日(2010.1.28) | | 州 ウェスト・ハーベン フロンテージ・ |
| (86) 国際出願番号 | PCT/IB2007/053617 | | ロード 350 |
| (87) 国際公開番号 | W02008/029376 | (74) 代理人 | 100062225 |
| (87) 国際公開日 | 平成20年3月13日(2008.3.13) | | 弁理士 秋元 輝雄 |
| 審査請求日 | 平成22年8月18日(2010.8.18) | (72) 発明者 | ラホビッツ, アガータ |
| (31) 優先権主張番号 | 06018728.3 | | ドイツ連邦共和国 40764 ランゲン |
| (32) 優先日 | 平成18年9月7日(2006.9.7) | | フェルド, エリザベート-ゼルバート-ス |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | トラッセ 4 エントン インコーポレイ |
| (31) 優先権主張番号 | 06018729.1 | | テッド内 |
| (32) 優先日 | 平成18年9月7日(2006.9.7) | | |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解めっき銅金属配線で絶縁性基板の表面を金属配線するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電解めっき銅金属配線で絶縁性基板の表面を金属配線するための方法であって、前記方法は次からなる：

絶縁性基板を酸化剤からなる反応開始剤組成物と接触させ、前記絶縁性基板表面上に酸化物皮膜を形成し；

酸化物皮膜をその上にもつ絶縁性基板の表面を、絶縁性基板の表面に導電性ポリマーを形成するために少なくとも1つの複素環式芳香族分子、酸、そして少なくとも0.85 g/LのMn(II)イオンの初期濃度を提供するに十分な量のMn(II)イオン源からなる触媒組成物とを接触させ；

導電性ポリマーをその上にもつ絶縁性基板の表面を銅イオン源および酸からなる電解堆積組成物と接触させ；その後

外部電子源を供給して、前記導電性ポリマー上に前記電解堆積組成物から銅を電解堆積する。

【請求項2】

前記Mn(II)イオン源が0.85 g/Lから30 g/L未満のMn(II)イオンの初期濃度を提供するために十分な量で添加される請求項1の方法。

【請求項3】

前記Mn(II)イオン源が少なくとも2 g/LのMn(II)イオンの初期濃度を提供

するために十分な量で添加される請求項 1 の方法。

【請求項 4】

前記 Mn (I I) イオン源が 2 g / L ~ 10 g / L の Mn (I I) イオンの初期濃度を提供するために十分な量で添加される請求項 1 の方法。

【請求項 5】

前記 Mn (I I) イオン源が、MnSO₄、次亜リン酸マンガン、およびその組み合わせからなるグループから選ばれる請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 6】

前記触媒組成物がさらに前記電解銅堆積のための銅イオン源からなる請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 7】

前記酸化物皮膜および前記酸が少なくとも 1 つの複素環式芳香族分子と反応を開始し、それによって導電性ポリマーを形成する請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 8】

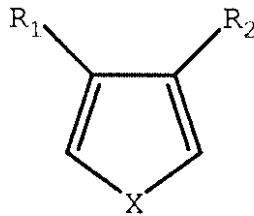
前記開始剤組成物が 40 g / L ~ 70 g / L の過酸化マンガンからなり、絶縁性基板の表面の酸化物皮膜が酸化マンガン (I V) 皮膜であり、前記酸化マンガン (I V) 皮膜および酸が少なくとも 1 つの複素環式芳香族分子と反応を開始し、それによって導電性ポリマーを形成する請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 9】

導電性ポリマーを形成するために少なくとも 1 つの複素環式芳香族分子がシクロペンタジエンから誘導される請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 10】

導電性ポリマーを形成するための少なくとも 1 つの複素環式芳香族分子が次の構造をもつ請求項 9 の工程：

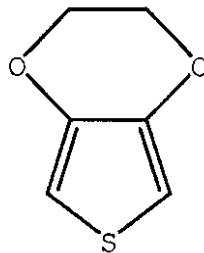


ここで、X は O、S、および N から選ばれ；かつ

R₁ および R₂ は水素；ハロゲン；1 から 8 の炭素原子をもつ置換あるいは非置換アルキルグループ；1 から 8 の炭素原子をもつ置換あるいは非置換アルコキシグループの中からそれぞれ独立して選ばれる。

【請求項 11】

導電性ポリマーを形成するための少なくとも 1 つの複素環式芳香族分子が次の構造式によって表される 3,4-エチレンジオキシチオフエンである請求項 10 の工程：



【請求項 12】

前記酸が硫酸、リン酸、スルホン酸、アルキルスルホン酸、ポリマー性スルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリリン酸、イセチオン酸、スルホコハク酸、p-トルエンスル

10

20

30

40

50

ホン酸、それらの塩およびこれらの組み合わせからなるグループから選ばれる請求項 1 から請求項 1 1 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 1 3】

前記触媒組成物がさらにメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、高級アルコール、ポリアルコール、DMF（ジメチルホルムアミド）、メチルエチルケトン、クメンスルホン酸塩、N-メチルピロリドン、トリグリム、ジグリム、トルエンスルホン酸のアリカリ金属塩あるいはこれらのエチルエステル、水溶性のアルカリ溶液、あるいはこれらの組み合わせを含むグループから選ばれる溶媒からなる請求項 1 から請求項 1 2 のいずれか 1 項の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明はPCB製造に一般的に使用される誘電性基板の穿孔した貫通孔および複数のマイクロビア（以下マイクロビアスと称す）の側壁を金属配線する工程のような誘電性基板の表面を金属配線するための工程に関する。

【0002】

[発明の背景]

非導電性ポリマー性樹脂の金属配線における電気導電性ポリマーの使用はPCB製造においてエポキシ樹脂基板の金属配線に対してHup e等（US5,194,313）によって開示された。ここに記載された方法は過マンガン酸塩のような酸化剤でポリマー性樹脂基板の露出表面の酸化を含み、ポリマー化する複素環式芳香族分子および酸からなる触媒溶液から導電性ポリマーの堆積に続く。実施例の触媒組成物はピロール、フランそしてチオフェンであった。複素環式芳香族分子はポリマー性樹脂基板の酸化露出表面上でポリマー化し、そして堆積したポリピロール、ポリフラン、あるいはポリチオフェンはエポキシ樹脂基板の露出表面を電気導電性とし電解銅めっきを受けることができる。例えば、工程は引き続き銅めっきのための銅被覆積層片に穿孔した貫通孔の露出側壁を電気導電性にするために使用された。優位に、酸化段階はエポキシ樹脂の露出場所、すなわち、穿孔した貫通孔の側壁 - に対して選択的であり、そして銅積層をポリマー化する触媒にならなかった。

20

【0003】

Jonas等（US5,403,467）はポリマー性樹脂基板を電解銅めっきできるように使用する特殊な導電性ポリマーであるポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）を開示した。

30

【0004】

現在実施されているように、プラスチック基板の貫通孔およびマイクロビアスの金属配線はいくつかの段階：穿孔する、調整する、洗浄する、酸化する、洗浄する、触媒化する、洗浄する、そしてめっきする - を含む。

【0005】

従来の工程（すなわち無電解銅、パラジウム、あるいはグラファイト工程）はPCB製造に使用される形の銅めっきエポキシ樹脂に効果的であるけれども、機会は工程そしてそこで個々の段階を最適化するために存在する。例えば、必要性はより少ない組成物を使用する、より簡単な工程のために存在し、少ない溶液廃棄物となり、そしてより速い処理量をもつ。

40

【0006】

[発明の要約]

それ故、この発明の種々な観点で、電子部品の製造で誘電性基板の金属配線のための改善された工程が注目される。

【0007】

短く言えば、本発明は電解めっき銅電気配線で基盤の表面を金属配線する工程を目指し、工程は電解組成物に基板を浸漬することによって電気導電性ポリマー上に銅を電解的に

50

堆積することからなり、ここで電解組成物は約5と約135 g/L、望ましくは約5と約70 g/Lの間の銅イオン濃度を提供する銅イオン源からなり、そして約0.5と約3.5、望ましくは約1.5と約3.5の間のpHをもつ。

【0008】

本発明の観点は電解めっき銅配線で誘電性基板の表面を金属配線する工程を目指し、工程は、誘電体基板の表面に電気導電性ポリマーを形成するために、電気導電性ポリマーを形成するための前駆体、電解堆積のための銅イオン源および酸からなる組成物に浸漬することからなり、そして前記電気導電性ポリマー上に銅を電解的に堆積するため電子の外部源を供給する。

【0009】

本発明のさらなる観点は電解的にめっきする銅金属配線で誘電性基板の表面を金属配線するための工程を含み、工程は、誘電体基板の表面に電気導電性ポリマーを形成するために、誘電性基板の表面に電気導電性ポリマーを形成するための前駆体および少なくとも約0.1 g/L、望ましくは少なくとも約0.85 g/LのMn(II)の当初濃度を提供するに十分な量であるMn(II)イオン源からなる触媒組成物中に基板を浸漬し、そして前記電気導電性ポリマー上に銅を堆積することからなる。

【0010】

本発明の他の目的及び特徴は部分的に明らかでありそして部分的に以下に指摘する。

【0011】

本発明はPCB製造に一般的に使用されるポリマー性樹脂基板の穿孔した貫通孔およびマイクロピアスの側壁のような誘電性基板の露出した表面の電気配線に有用な触媒組成物そして電解的銅めっき組成物の発見に軸がある。本発明の記載は穿孔した貫通孔およびマイクロピアスの側壁を金属配線することに焦点を当てるけれども、本発明の金属配線は一般的に誘電性基板への金属配線にもまた適用できる。例えば、金属配線の工程は単数あるいは複数の銅積層あるいは多層銅積層基板のようなプリント回路板の製造において誘電性基板の表面を金属配線するために使用できる。

【0012】

触媒組成物そして電解銅めっき組成物は従来の金属配線工程で知られている工程と異なりそしてしばしばより簡単な化学薬品によって特徴づけられ、そして従来の金属配線工程よりも少ない段階そして高い電流密度を採用する金属配線工程で有益である。これらの付随する優位性の全ては少ない溶液廃棄物、高い処理量、そして高い品質のめっきPCB製品となる金属配線工程を生む。

【0013】

さらに完全に下記に記載するように、本発明の観点の中でポリマー化できる複素環式芳香族分子、およびMn(II)の増補剤源のような電気導電性ポリマーを形成するために前駆体からなる触媒組成物の提供が特筆される。他の観点で単一の溶液が誘電性表面を電気導電性に変えそして電解堆積によって銅金属配線を堆積する両方のために使用される。この溶液はポリマー化できる複素環式芳香族分子からなる触媒組成物および電解銅めっき組成物の両方の種々な成分を組み合わせる。この工程は優位に溶液を殆ど使用せずそして中間の洗浄を省く。なお他の観点で、例えば、従来の工程よりもほぼ小さい桁であるpH2の桁で銅めっきを容易にする導電性ポリマー堆積および銅めっき操作が提供される。

【0014】

本発明の金属配線工程は如何なる誘電性基板材にも適用できる。プリント回路用の適切な基板材料は、例えば、繊維強化エポキシ樹脂基板(すなわち、熱硬化性樹脂で熱および圧力下で一緒に結合される繊維材料の層)を含む。通常、エポキシ樹脂基板はエポキシ樹脂システムで結合された連続-細線ガラス布からなる。エポキシ樹脂基板の特別の例は次を含む: G-10はガラス繊維布シートで強化されたエポキシ樹脂からなる基板である; FR-4はG-1と同様に自己-消費基板である; G-11はガラス布およびエポキシ混合物である; そしてFR-5はG-11の炎耐性変形物である。FR-4基板はRogers Corporation(Chandler, AZ)から利用できるようにセラ

10

20

30

40

50

ミック粒子で強化される。他の樹脂はポリフェニレンエーテル、シアン酸エステル、およびビスマルイミド/トリアジンを含む。

【0015】

金属配線のための基板である追加的な誘電性材料はセラミックス、ガラス、テフロン（登録商標）、ガラス繊維強化テフロン（登録商標）、セラミック強化テフロン（登録商標）、ポリスチレン、およびポリイミド（柔軟な板応用）を含む。

【0016】

上記の材料に加えて、例えば、基板はシリコン、 SiO_2 、ガリウムヒ素、アルミナ、チタニア、あるいはジルコニアのような無機酸化物のような半導体材料からなる。

【0017】

PCB基板を製造するために、上記の誘電性基板が従来の工程によって銅ホイルで片側あるいは両側上に積層化される。通常使用される積層は $18\mu m$ の厚さの銅被覆である。多層回路板は上記基板材料によって分離されそして支持される16の銅層まで積み重ねることによって形成される。銅層間の電氣的接続を形成するために、PCB基板は貫通孔（PCBあるいは多層回路板の全深さを通して延びる孔）およびブラインドビア（PCBあるいは多層回路板の一部に延びる孔）で、カーバイド刃そしてレーザー穿孔によるように穿孔される。穿孔された貫通孔およびブラインドビアは本発明の金属配線を使用して金属配線される。

【0018】

代わりに、本発明の金属配線工程は、例えば、連続組み上げ技術において使用されるように裸の誘電性基板の全表面を金属配線をするために使用される。本発明の工程を使用する銅堆積/電解めっきの後、PCB基板は貫通孔およびブラインドビアで穿孔され、本発明の金属配線を使用してまた金属配線される。

【0019】

なお他の代わりに、銅薄層PCB基板の貫通孔およびブラインドビアの金属配線は銅電導パターンの形成と同時に行うことができる。

【0020】

PCBを通る孔は典型的にカーバイド刃で穿孔される。非常に小さいビアが要求される時、ビアはレーザーによって形成される。レーザー穿孔ビアは、マイクロピラスと言われ、一般的に孔内に劣った表面仕上げを有し、これらが金属配線の問題となる。これらの孔はマイクロピラスと言われる。工業は $150\mu m$ 以下の直径をもちそして高いアスペクト比をもつような幅よりもより深くできるマイクロピラスの方向に動いている。アスペクト比は典型的に少なくとも約 $0.5:1$ であり、そしてある場合には約 $1:1$ である。この説明において、アスペクト比はビア開口の幅に対するビア深さの比である。全板を通すよりもむしろ、銅層のいくらかのみ接続する孔を作るとは制御された深さの穿孔、レーザー穿孔で、あるいは銅積層の前にPCBの個々のシートを事前穿孔することによってまた可能である。これらの孔は内部の銅層を外部の銅層に接続するときブラインドビアと言われ、あるいは2つあるいはそれ以上の内部銅層を接続するとき埋込ビアと言われる。貫通孔およびブラインドビアの壁は本発明の金属配線を使用して金属配線される。

【0021】

本発明の金属配線はPCB製造で通常使用されるガラス繊維強化エポキシ樹脂材料のような誘電性材料基板を金属配線することができる。工程は穿孔された貫通孔あるいはマイクロビアの側壁を銅でめっきするために適用されそして裸の誘電性基板の表面を金属配線するためにまた使用できる。1つの実施態様において、非導電性基板を電気導電性にしてそして電解銅めっきをできるようにするための段階は次を含む：

【0022】

1. 誘電性基板の露出された表面（貫通孔あるいはマイクロビアの側壁のような）を露出された表面を湿潤するように基板を調整溶液に曝露することにより調整する。

【0023】

2. 水洗浄する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

3 . 酸化剤からなる組成物で貫通孔あるいはマイクロビアの誘電性材料の調整され露出された表面を酸化する。

【 0 0 2 5 】

4 . 水洗浄する。

【 0 0 2 6 】

5 . 誘電性材料の酸化され露出された表面上に電気導電性ポリマーを堆積しそしてその表面を電気導電性にするためにポリマー化可能は複素環式芳香族分子および酸からなる触媒溶液で触媒化する。

【 0 0 2 7 】

6 . 水洗浄する。

【 0 0 2 8 】

基板はそれから陽極および電解銅メッキ組成物からなる電解銅メッキ浴に電気導電性ポリマーをもつ誘電性基板の表面を曝露しそして電子の外部源を適用することによって金属配線される。

【 0 0 2 9 】

上記の金属配線調整剤溶液はドイツ特許申請 DE 4 2 0 5 1 9 0 に記載される組成からなり、その全体をここに参照として組み入れられる。例えば、前記調整剤溶液は窒素を含む複素環式芳香族分子を少なくとも 0 . 0 0 1 %、架橋剤および pH 緩衝剤を含む。実施例の窒素を含む芳香族分子はピリジン、キノリン、ピロール、インドール、アクリジン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、キノアゾリン、フェナジン、シンノリン、プテリジン、カルバゾール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、ベンゾイミダゾール、プリン、イソインドール、それらの誘導体、およびそれらの混合物を含む。実施例の調整剤溶液は Enthone Inc. (West Haven, Conn.) から利用できそして Envision (登録商標) HDI 調整剤 7 3 1 0、Envision (登録商標) DMS - E 調整剤 7 0 1 0、Envision (登録商標) DMS - E 調整剤 7 0 1 5、および Envision (登録商標) DMS - E 調整剤 7 3 1 0 を含む。

【 0 0 3 0 】

調整剤溶液への誘電性材料の露出された表面は表面を湿潤することにより次の段階の酸化のために表面を調整する。酸化の前の孔およびビアの湿潤化は、穿孔される PCB 基板に一般化されつつある約 1 0 0 μ m 以下、あるいは 5 0 μ m 以下の小さい直径をもつ孔およびビアに優位である。誘電性基板は、例えば、曝露方法が貫通孔そして マイクロビアの側壁のような誘電性基板の露出された基板を適当に湿潤するという条件で、溢流、浸漬、あるいは噴霧のような手段によって調整剤溶液に曝露される。曝露は典型的に約 3 0 から約 5 0、あるいは約 4 0 から約 6 5 のような約 3 0 から約 6 5 の間の温度で、約 2 分から 5 分間、あるいは約 1 分から 3 分間のような約 1 分から約 6 分間である。

【 0 0 3 1 】

上記の金属配線工程の反応開始組成物は酸化剤からなる。酸化剤はマンガン (VII) 化合物、マンガン (VI) 化合物、ヨウ素 (VII) 化合物、およびセリウム (IV) 化合物のような既知のクラスの酸化物から選ばれる。上記の化合物は望ましくは酸素化合物である。例えば、酸化剤は過マンガン酸塩、マンガン酸塩、そして過ヨウ素酸塩の間から選ばれる。望ましい酸化剤は過マンガン酸塩で、ナトリウム塩あるいはカリウム塩として提供される。過マンガン酸塩が反応開始剤溶液中の酸化剤であるとき、誘電性材料の調整された表面の曝露は露出した誘電体表面を酸化しそしてそこに堆積した酸化マンガン (IV) (MnO₂) フィルムをもつ表面を生じる。この表面はポリマー化に対して酸化剤として働く。続くポリマー化の間、表面の MnO₂ は消費され、そして Mn (II) イオンが形成される。酸化マンガン (IV) フィルムの密度は半導体の反応開始剤溶液中の酸化剤濃度、曝露時間、そして曝露方法のような因子に依存する。典型的に反応開始剤溶液中のマンガン酸化物濃度は約 6 0 g / L のような約 4 0 g / L と約 7 0 g / L の間である。反応開始剤組成

10

20

30

40

50

物は酸化マンガ(IV)堆積を改善するためにイオン性あるいは非イオン性表面活性剤のような付加的な湿潤剤を含む。

【0032】

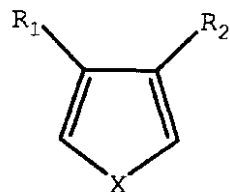
典型的に、反応開始剤組成物は、約5と約7の間のpH、さらに典型的に約6のpHに組成物を緩衝するために、通常ホウ酸である緩衝剤からなる。リン酸が製造の間pH調整のため使用される。反応開始剤成分は当業者に知られておりそして開示されており、例えば、DE 4 1 1 3 6 5 4で、その全体において発表されたように参照としてここに組み入れられる。

【0033】

ポリマー性樹脂剤基板の調整された表面は、曝露方法が誘電性基板の露出され調整された表面上に約4 mg / dm²と約6 mg / dm²の間のような約1 mg / dm²と約10 mg / dm²の間の調整された表面にMnO₂密度をもつ酸化マンガ(IV)フィルムを製造するに適しているという条件で、溢流、浸漬、あるいは噴霧のような方法によって反応開始剤溶液に曝露される。曝露は典型的に約80と約90の間の温度で約3と約6分の間である。実施例の反応開始剤溶液はEnthone Inc. (West Haven, Conn.)から利用できそしてEnvision (登録商標) HDI 反応開始剤 7320、およびEnvision (登録商標) DMS-E 反応開始剤 7020を含む。

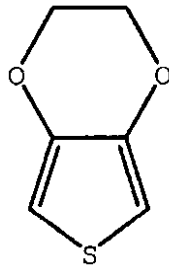
【0034】

上記の金属配線工程の触媒溶液はポリマー化可能な複素環式芳香族分子のような電気導電性ポリマーを形成するための前駆体、そして酸を含む。過マンガ酸塩、そして酸からなる反応開始剤溶液から堆積した酸化マンガ(IV)のような反応開始剤溶液に含まれる酸化剤から堆積したフィルム製品は、ポリマー性樹脂剤基板の酸化表面上に電気導電性ポリマーを形成する複素環式芳香族分子のポリマー化を触媒化する。複素環式芳香族分子は次の構造をもつシクロペンタジエン(すなわち2個の2重結合をもつ5員環)複素環式環から誘導される：



ここで、XはO、S、およびNから選ばれ、そして

R₁およびR₂は水素；ハロゲン；1から4の炭素原子のような1から8の炭素原子をもつ置換あるいは非置換アルキルグループ；1から4の炭素原子のような1から8の炭素原子をもつ置換あるいは非置換アルコキシグループの間からそれぞれ独立して選ばれる。置換あるいは非置換アルコキシグループは望ましくは酸素原子によって5員複素環式環に結合される。1つの実施態様で、R₁およびR₂はこれらが結合する原子と一緒に5員環あるいは6員環を形成する。例えば、5員環あるいは6員環は3あるいは4の炭素原子をもつ置換あるいは非置換アルキルグループ、あるいは1あるいは2の炭素原子をもつ置換あるいは非置換アルキルジオキシグループから形成される。望ましくは、置換あるいは非置換アルキルジオキシグループは酸素によって5員複素環式環に結合される。望ましくは、複素環式芳香族分子はポリチオフェンが良好な導電性および工程能力を示すので、Xが硫黄である置換あるいは非置換チオフェンである。望ましい置換体は、構造が5員チオフェン環および6員ジエテル環からなる混合環システムからなるような2つの酸素原子によって5員チオフェン環に結合された非置換エチレンジオキシグループである。この3,4-エチレンジオキシチオフェンとして知られる材料はポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)にポリマー化し、その優れた導電性のために望ましい電気導電性ポリマーである。望ましい3,4-エチレンジオキシチオフェンは次に示される：



【 0 0 3 5 】

触媒組成物は湿潤性を高めるための市販で利用できる乳化剤および酸からなる。触媒組成物に含まれる適当な酸は硫酸、リン酸、スルホン酸、アルキルスルホン酸、ポリマー性スルホン酸（望ましくはポリスチレンスルホン酸）、ポリリン酸、イセチオン酸、スルホコハク酸、アリルスルホン酸（例えば、p - トルエンスルホン酸）、およびそれらの塩を含む。酸は約 0 . 1 g / L と約 5 0 g / L の間の濃度で添加される。触媒組成物は水素リン酸、二水素リン酸、および酢酸のアルカリ金属塩のような緩衝剤を使用して適当な pH に緩衝される。触媒組成物中の使用に適した溶媒はメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、高級アルコール、ポリアルコール、DMF（ジメチルホルムアミド）、ケトン、さらに特殊なメチルエチルケトン、クメンスルホン酸塩、N - メチルピロリドン、トリグリム、ジグリム、トルエンスルホン酸塩あるいはこれらのエチルエステルのアルカリ金属塩、水溶性のアルカリ溶液、あるいはこれらの混合物を含む。

10

20

【 0 0 3 6 】

触媒組成物への誘電性基板の酸化された表面の曝露は酸化された表面上の MnO_2 フィルム、ポリマー化可能な複素環式芳香族分子、および酸の間の反応を開始し、ポリマー化を起こしそして誘電性基板の露出され酸化された表面に電気電導性ポリマーの堆積を起こす。曝露は溢流、浸漬、あるいは噴霧によりそして典型的に室温あるいは少し低い室温で約 2 分と約 4 分の間のような約 1 分と約 8 分の間で起きる。実施例の触媒溶液は Enthone Inc. (West Haven, Conn.) から利用できそして Envision (登録商標) HDI 触媒 7350、および Envision (登録商標) DMS - E 触媒 7050 を含む。

【 0 0 3 7 】

本発明の 1 つの観点で、触媒組成物は $Mn(II)$ イオンの補給源からなる。従来の工程で、絶縁性基板の露出した表面は通常上記のように過マンガン酸塩で酸化される。過マンガン酸塩は表面を酸化するので、 $Mn(VII)$ イオンは $Mn(IV)$ イオンに還元され、誘電性基板の上に $Mn(IV)$ 酸化物 (MnO_2) のフィルムを生成する。上記で説明したように、 $Mn(IV)$ 酸化物 (MnO_2) はポリマー化可能な複素環式芳香族分子のポリマー化を開始し、かくして表面に電気電導性ポリマーフィルムを形成する。ポリマー化反応は $Mn(II)$ イオンを含む触媒組成物で促進される。触媒組成物中の $Mn(II)$ イオン濃度は製造された板における使用程度そして溶液の容量に依存する。次の $Mn(II)$ イオン濃度はこれらの使用寿命の終わりで正常の PCB 製造ののち得られた触媒組成物で測定された：(1) Envision (登録商標) DMS - E 触媒 7050 を使用して $4.7 m^2$ 積層 / L の処理後約 $125 mg Mn(II) / L$ そして (2) Envision (登録商標) HDI 触媒 7350 を使用して $3.5 m^2$ 積層 / L の処理後約 $120 mg Mn(II) / L$ 。新しく調整された溶液はもし $Mn(II)$ イオンがあるとしても殆ど含まない。

30

40

【 0 0 3 8 】

製造条件で、副生産物の蓄積により有効な触媒組成物寿命は典型的に 7 日間あるいは約 $5 m^2$ 積層 / L の処理に制約される。副産物は触媒組成物中に溶液が古くなるにつれ形成され、ポリマーの電導性そしてかくして側面の銅成長にマイナスに影響する。通常側面の銅成長は数日の後 $2 mm / min$ の要求水準以下に落ちる。

【 0 0 3 9 】

50

出願人は触媒組成物にMn(II)イオンの補給源を意図的に添加することによって浴の寿命が実質的に改善されることを発見した。補給のMn(II)イオンを含む古い溶液から得られたポリマー層は補給のMn(II)イオンを含まない溶液と比較して高い導電性がある。側面の銅成長は、以下の実施例に証明するように触媒組成物にMn(II)イオンの補給源を添加することによって約50日に延ばされる有効な組成物寿命を越えて2mm/minの高水準で安定化される。望ましくは、Mn(II)イオンの補給源は約2g/Lと約10g/Lの間のような少なくとも1g/L、あるいは少なくとも約2g/Lの濃度にMn(II)イオンを添加する。触媒の調合で、少なくとも0.1g/Lの補給Mn(II)イオン、望ましくは0.85g/Lの添加は側面の銅成長を改善するに十分である。最適の安定化は約3g/Lの濃度でMn(II)イオンを添加することによって達成される。従って、触媒浴のMn(II)イオン濃度は約0.85g/Lと約30g/Lの間のような、約3g/Lのような約0.1g/Lと約30g/Lの間の当初のMn(II)イオン濃度を生成するように補給される。Mn(II)イオン源は溶解性マンガン塩、例えば、硫酸マンガンおよび次亜リン酸マンガンを含む。

10

【0040】

曝露によってポリマー性樹脂基板上に電気導性ポリマーを生成する触媒組成物にポリマー性樹脂基板の表面の曝露が洗浄段階によって続き、電解銅めっき組成物および陽極からなる電解銅めっき浴に曝露すること続く。電解銅めっき組成物は銅イオンおよび酸根からなる。電解銅組成物は当業者に知られている塩化物イオン、漂白剤、酸化防止剤、および結晶粒微細化剤のような添加物からまたなる。

20

【0041】

銅イオン源は硫酸銅、硫酸銅五水和物、酸化銅、炭酸銅、フルオロホウ酸銅、ピロリン酸銅、シアン化銅、ホスホン酸銅、およびメタンスルホン酸銅のような銅金属錯体を含む。1つの実施態様において、銅源は硫酸銅ベース源、すなわち硫酸銅あるいは硫酸銅五水和物である。他の実施態様において、銅源はメタンスルホン酸銅である。銅源が硫酸塩ベース源である実施態様において、銅の濃度は典型的に約5g/Lと約30g/Lの間あるいは約30g/Lと約75g/Lの間のような約5g/Lから約75g/Lの範囲である。メタンスルホン酸銅はさらに溶解性の銅源でありそして銅濃度は典型的に約75g/Lと約135g/Lの間のような約5g/Lから約75g/Lの範囲である。低い銅システムでは、銅イオン濃度は約8g/Lから約25g/Lの間のような約5g/Lと約30g/Lの間である。実施例の低い銅システムは8g/L銅イオン、10g/L銅イオン、20g/L銅イオン、あるいは25g/L銅イオンからなる。ある高い銅システムでは、銅イオン濃度は約35g/Lと約75g/Lの間のような約35g/Lと約135g/Lの間であり、望ましくは約35g/Lと約60g/Lの間、あるいは約75g/Lと約135g/Lの間、望ましくは約100g/Lと約135g/Lの間である。ある高い銅システムでは、銅イオン濃度は約48g/Lと約52g/Lの間のような約46g/Lと約60g/Lの間である。実施例の高い銅システムでは、銅イオン濃度は約40g/Lである。他の実施例の高い銅システムでは、銅イオン濃度は約50g/Lである。さらに他の実施例の高い銅システムでは、銅イオン濃度は約75g/Lである。さらに他の実施例の高い銅システムでは、銅イオン濃度は約135g/Lである。約5g/Lの銅濃度を達成するために、約19gの硫酸銅5水和物が1Lの溶液当りに添加される。約75g/Lの銅濃度を達成するために、約292gの硫酸銅5水和物が1Lの溶液当りに添加される。

30

40

【0042】

塩化物イオンは約40g/Lと約200g/Lの間、あるいは約10g/Lから約90g/Lの間のような200g/Lまでの水準で浴で使用される。塩化物イオンは他の浴添加剤の機能を高めるためこれらの濃度範囲で添加される。典型的な塩化物イオン源は塩酸そして塩化物のアルカリ金属塩、最も典型的に塩化ナトリウムを含む。

【0043】

当業者に知られる、漂白剤、酸化防止剤、および結晶粒微細化剤のような他の添加剤が添加される。望ましい電解銅メッキ添加剤はEnthone Inc. (West Ha

50

ven、Conn.) から利用できる Cuprostar (登録商標)

LP-1 で、約 4 mL/L、あるいは約 5 mL/L のような約 2 mL/L と約 8 mL/L の間、さらに望ましくは約 3 mL/L と約 6 mL/L の間の濃度で添加される。

【0044】

電解メッキ浴の酸源は硫酸、メタンスルホン酸、リン酸、ポリスチレンスルホン酸のようなある種のポリマー酸を含む。典型的に、従来の銅電解組成物においては、酸は約 200 g/L のような約 50 g/L と約 300 g/L の間、さらに典型的に 100 g/L と約 220 g/L の間の濃度で提供される。

【0045】

本発明の望ましい実施態様において、酸の濃度は、約 2 のような約 0.5 と約 3.5 の間、望ましくは約 1.5 と約 3.5 の間、さらに望ましくは約 1.5 と 2.5 の間の pH を達成するために約 0.1 g/L と約 30 g/L の間、さらに望ましくは約 1 g/L と約 3 g/L の間のように低く保たれる。例えば、硫酸は約 2 の pH 溶液を達成するために約 1 g/L の濃度で添加される。代わりに、1つの実施態様において、ポリスチレンスルホン酸のようなポリマー酸が約 2 の pH 溶液を達成するために約 2.5 g/L の濃度で添加される。本発明に従う 0.5 と 3.5 の間の pH を達成するために、1 g/L の桁の酸添加が約 0.5 g/L と約 10 g/L の間、あるいは約 0.5 g/L と約 5 g/L 間のよう

10

20

に使用される。これは少なくとも 50 g/L の酸、例えば約 200 g/L の硫酸を使用する従来の酸銅めっき浴と対照的である。従来の浴の pH は通常測定されないかあるいは測定できなく、酸度は g/L 酸の用語で特徴づけられている。この本発明の観点は電気導電性ポリマーで処理される誘電性基板上へのメッキと同様に、導電性基板上への従来のめっきに応用される。

【0046】

申請者は低い酸濃度もつ溶液でめっきをすることによって、従来のめっき浴を使用するよりも均一でそして付着性のある堆積が高い電流密度そして高い電圧で得られることを発見した。実質的に、高い導電性ポリマー上の側面銅成長は、例えば、連続ビルドアップ技術のように通常の銅被覆積層が使用できないプリント回路製造において裸の誘電性基板の表面金属配線を可能とすることに到達できる。

【0047】

導電性ポリマーで被覆した基板の表面金属配線の方法は US 特許 No. 6,589,593 (Hupé 等) に記述される。この方法は電解めっきに先立ち 2 つの追加的工工程段階プラス洗浄の導電性ポリマーの追加的処置を要求する。この方法で約 40 mm/min の大変高い側面銅成長が約 2 から 5 k Ω /インチの通常の抵抗をもつ非処理ポリマー上に約 4 mm/min と比較して従来の銅めっきで達成される。大変低い酸含有量をもつ電解銅めっき溶液を使用することにより、約 40 mm/min の大変高い側面銅成長が非処理ポリマーで達成できる。

30

【0048】

申請者は緩やかな pH のめっきが電流密度の増加を許し、また処理量を増加することを発見した。例えば、pH 2 での電解銅めっきは約 5 A/dm² と約 10 A/dm² の間の電流密度で実験室装置で高い品質の銅堆積を許した。比較の従来の強い酸の pH 電解浴が同じ実験室装置を使用したとき約 3 A/dm² よりも大きくない電流密度で典型的に高い品質の堆積でめっきできる。

40

【0049】

銅めっきがおおよそ 3.5 A/dm² よりも高い電流密度 (そしておおよそ 2 V よりも高い相応する電圧) で標準実験室装置で行われる実験室試験において、従来の銅浴は陰極に水素を発生するため分解する。従来の浴よりも少なくとも低い水素イオン濃度の桁である組成物を pH 2 に上げることによって、約 10 A/dm² の電流密度は水素の発生なしに適用されそして平滑な付着性の銅堆積を生成する。より高い適用できる電流密度/電圧はそれ故低い酸濃度/高い pH という事柄である。大規模の銅めっきにおいて、工業的装置は約 8 A/dm² と約 20 A/dm² の間のような 20 A/dm² までの電流密度の適

50

用(すなわち水平の“プッシュめっき板”を使用する)を従来の電解浴で許す。組成物を pH 2 で望ましい銅電解めっきにおいて、達成できる電流密度は従来の強い酸性の電解銅めっき浴で達成できる最大電流密度よりも 3 倍の大きさまで上げられる。

【0050】

さらに、銅めっきが標準実験室装置で行われる実験室試験において、平坦でそして均一の銅層が従来のめっき浴での 1 から 2 V に比較して 10 V まで上げた電圧で得られた。高い酸濃度で従来のめっき溶液に適用される高い電圧は焼けそしてそれによる受け入れがたい堆積を生成する。従って、高い適用できる電圧によって高い堆積速度および高い側面銅成長が達成できる。導電性ポリマーで被覆された基板の表面は少なくとも 3 倍速く銅によって被覆される。

10

【0051】

本発明の工程の他の実施態様において、触媒溶液は追加的に銅イオン源からなり、そして触媒溶液への曝露ののち起きる洗浄段階が省略される。この実施態様において、触媒溶液の組成および電解銅めっき組成物の組成は単一の組成に合体される。この組成物は誘電性基板の露出表面に電気導電性ポリマーを堆積しそして適用される電流で電気導電性ポリマー表面上に銅を堆積する両方ができる。これは前駆体モノマーのポリマー化および沈澱を触媒化する高い酸濃度のために通常の銅浴では可能ではない。

【0052】

実施例の触媒溶液 / 電解銅めっき組成物はポリマー化する複素環式芳香属分子、銅イオン源、酸、および電解銅めっき組成物に典型的に添加される他の添加物からなる。触媒溶液 / 電解銅めっき組成物の組成の同一性および濃度は実質的にそれぞれの溶液との関連において上記のそれらと同じである。

20

【0053】

この組み合わせられた溶液そして組み合わせられた操作の利点の間に、中間洗浄段階の省略、それぞれの触媒および電解めっき容器に対する必要性の省略、そして短縮される全体の工程時間がある。

【0054】

本発明の工程の実行において、上記の組成物は単一あるいは 2 重の銅積層 PCB あるいは多層回路基板の貫通孔およびマイクロビアの側壁に銅を堆積するために使用される。1 つの実施態様において、貫通孔およびマイクロビアの側壁上への銅めっきの工程は次の段階からなる：

30

【0055】

1 . 単一あるいは 2 重の銅積層 PCB あるいは多層回路基板の貫通孔およびマイクロビアをカーバイド刃あるいはレーザー穿孔機を使用して穿孔。

【0056】

2 . Envision (登録商標) DMS - E 調整剤 7015 (40 mL / L) に 3 分間、40 で基板を曝露することによって貫通孔およびマイクロビアの壁の露出された表面を調整。

【0057】

3 . 水洗浄。

40

【0058】

4 . Envision (登録商標) DMS - E 反応開始剤 7020 (60 g / L 過マンガン酸カリウムおよび 10 g / L ホウ酸、pH 6) に 3 分間、80 で基板を曝露することによって貫通孔およびマイクロビアの壁の露出され調整された表面(そして同時に Mn (IV) 酸化物を堆積)を酸化。

【0059】

5 . 水洗浄。

【0060】

6 . Envision (登録商標) HDI 触媒 7350A (15 mL / L、3, 4 - エチレンジオキシチオフエンおよび乳化剤を含む) および Envision (登録商標

50

) HDI 触媒 7350B (45 mL、ポリスチレンスルホン酸を含む) に基板を曝露することによって貫通孔およびマイクロビアの壁の酸化された表面に電気導電性ポリマーを堆積。

【0061】

7. 水洗浄。

【0062】

8. 次によって貫通孔およびマイクロビアの表面の電気導電性ポリマー上に銅を電解めっき。

【0063】

(a) 陽極および硫酸銅5水和物 (80 g/L)、硫酸 (pH2に到達するために1 g/L)、塩化物イオン (60 mg/L)、そして Cuprostar (登録商標) LP-1 添加剤 (5 mL/L) からなる電解めっき組成物からなる電解めっき浴に基板を曝露、そして

【0064】

(b) 貫通孔の壁およびマイクロビアスに銅を堆積するために基板に電流 (3 A、5 分間) を適用。

【0065】

上記の方法を使用して、高い品質の銅堆積がPCBの貫通孔およびマイクロビアあるいは多層回路基板に堆積される。上記の工程は事前の適用銅ホイルをもたない裸の誘電性エポキシ基板 (これはガラス繊維強化エポキシ樹脂基板) の上に銅積層をめっきするためにまた使用される。追加的に、上記の工程は貫通孔で事前穿孔された裸の誘電性エポキシ基板 (これはガラス繊維強化エポキシ樹脂基板) の片側あるいは両側に銅積層をめっきしそして貫通孔およびマイクロビアスの側壁の上に銅をめっきするために使用される。

【0066】

他の実施態様において、貫通孔およびマイクロビアスの上に銅をめっきする工程は次の段階からなる。

【0067】

1. 単一あるいは2重の銅積層PCBあるいは多層回路基板の貫通孔およびマイクロビアスをカーバイド刃あるいはレーザー穿孔機を使用して穿孔。

【0068】

2. Envision (登録商標) DMS-E 調整剤 7015 (40 mL/L) に3分間、40 で基板を曝露することによって貫通孔およびマイクロビアの壁の露出された表面を調整。

【0069】

3. 水洗浄

【0070】

4. Envision (登録商標) DMS-E 反応開始剤 7020 (60 g/L 過マンガン酸カリウムおよび10 g/Lホウ酸、pH6) に3分間、80 で基板を曝露することによってスルーホールおよびマイクロビアの壁の露出され調整された表面を酸化。

【0071】

5. 水洗浄

【0072】

6. Envision (登録商標) HDI 触媒 7350A (15 mL/L、3,4-エチレンジオキシチオフェンおよび乳化剤を含む) および Envision (登録商標) HDI 触媒 7350B (15 mL/L、ポリスチレンスルホン酸を含む)、硫酸銅5水和物 (80 g/L)、硫酸 (pH2を達成するために1 g/L)、塩化物塩イオン (60 mg/L)、および Cuprostar (登録商標) LP-1 添加剤 (5 mL/L) からなる触媒溶液/電解めっき組成物に3分間基板を曝露することによって貫通孔あるいはマイクロビアの壁の酸化された表面に電気導電性ポリマーを堆積。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

7. 貫通孔の壁およびマイクロビア上に銅を堆積するために電流 (1 から 2 A / d m ² 、 5 分間) 適用することによって導電性ポリマーをもつ貫通孔あるいはマイクロビアの壁の表面上に銅を電解めっき。

【 0 0 7 4 】

上記の方法を使用して、高い品質の銅堆積が P C B あるいは多層基板の貫通孔およびマイクロビアの壁の上にめっきされる。

【 0 0 7 5 】

なお他の実施態様において、本発明の工程は P C B あるいは多層基板の貫通孔およびマイクロビアの壁の上に銅をめっきするために使用され、銅導電パターンを生成するためにさらに工程化される。この工程の段階は次のようである。

10

【 0 0 7 6 】

1. 従来 of 工程あるいは上記の工程の 1 つによって銅で片側あるいは両側上に薄層化されたガラス繊維強化エポキシ樹脂を通す孔を穿孔。

【 0 0 7 7 】

2. 穿孔したスルーホール側壁上に電気導電性ポリマーフィルムを堆積するために調整剤、反応開始剤、および触媒組成物で穿孔した板を処理。

【 0 0 7 8 】

3. 銅箔に光レジストを適用。

【 0 0 7 9 】

銅導電パターンが暗くそしてマスクの残りが明るいパターンマスクを適用。

20

【 0 0 8 0 】

5. 銅導電パターンを決定する光箇所の下で感光性レジスト材料を不溶解性にする紫外線光でマスクを照射。

【 0 0 8 1 】

6. パターンマスクを除去。

【 0 0 8 2 】

7. 照射されない感光性レジスト (現像液に溶解、通常炭酸ナトリウムを含む) を溶解するアルカリ性現像液を適用。この場合、いわゆる追加的技術であるネガティブ像を生じる。感光性レジストは銅トラックが形成されるところを除去される。引き続き銅めっきは照射されたレジストと貫通孔あるいはビア間の “ 溝 ” に堆積される。

30

【 0 0 8 3 】

8. 曝出パターン上に p H 2 で電解銅めっき浴を使用して銅を 5 μ m の厚みに電解めっき。 2 5 μ m (通常の厚さ) に引き続きめっきのために高い酸濃度、例えば、約 2 0 0 g / L から約 2 5 0 g / L をもつ銅浴が使用される。

【 0 0 8 4 】

錫 - 鉛材料あるいは酸化を防止しそしてレジストパターンとして働く他のレジスト材料で銅導電体パターンを保護。

【 0 0 8 5 】

1 0 . 溶媒で残った感光性レジストを溶解。(市販で利用できる典型的に強いアルカリ性溶液に)。

40

【 0 0 8 6 】

1 1 . 銅ホイルを溶解、樹脂基板を曝露。銅導電性パターンはレジストによって保護されているので溶解されない。

【 0 0 8 7 】

1 2 . 金属性レジストを除去。

【 0 0 8 8 】

従って、本発明の工程は銅被覆誘電性基板の露出表面、例えば、誘電性基板を通して穿孔された貫通孔の側壁を、エポキシガラス強化繊維基板の片側上の銅積層とエポキシガラス強化繊維基板の反対の側上の銅積層との間に電気配線を確立するために、選択的に金属

50

配線するために使用される。工程はまた誘電性基板の全表面を金属配線するために使用される。

【0089】

次の実施例はさらに本発明を説明する。

【0090】

実施例1．PTH試験クーポン上にpH2をもつ修正電解銅めっき組成物から電解銅めっき。

PTH試験クーポン(FR-基板、5cm×5cm、厚さ1.6mm、両面に銅被覆、10孔列毎に0.2から0.8mm直径範囲の穿孔)が穿孔貫通孔の誘電性基板の露出表面を酸化するためにEnvisision(登録商標) DMS-E 調整剤 7015溶液およびEnvisision(登録商標) DMS-E 反応開始剤 7020溶液で処理された。両方の溶液はEnthone Inc.(West Haven, Conn.)から利用できる。これは穿孔貫通孔内の酸化表面に電気導電性ポリマーフィルムを堆積するために触媒溶液中でPTF試験クーポンを処理することにより続けられた。調整、反応開始、および触媒のパラメータは次のとおりであった：

1．PTH試験クーポンはEnvisision(登録商標) DMS-E 調整剤 7015 (1L、40mL/Lの濃度)に3分間、40 で攪拌し浸漬された。

2．クーポンは水で洗浄された。

3．調整されたPTH試験クーポンはEnvisision(登録商標) DMS-E 反応開始剤 7020 (1L、60g/L過マンガン酸カリおよび10g/Lホウ酸)で3分間、80 で攪拌し浸漬された。

4．クーポンは水で洗浄された。

【0091】

PTH試験クーポンはそれからEnvisision(登録商標) HDI 触媒 7350A (100mL/L、3,4-エチレンジオキシチオフェンおよび乳化剤)からなる溶液に3分間事前浸漬された。

【0092】

電解銅めっき組成物は次の成分そしておおよその濃度をもつpH2の組成物で準備された。

Envisision(登録商標) HDI 触媒 7350B (約50mL/L、ポリスチレンスルホン酸、pH2に達するに十分)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (100g/L、硫酸銅五水和物、おおよそ25g/L Cu (II)イオンで提供された)

Cuprostar(登録商標) LP-1 添加剤 (5mL/L)

【0093】

処理されたPTHクーポンは電流なしで3分間この電解銅めっき組成物に浸漬された。電流はそれから銅陽極を使用する銅堆積を反応開始するために供給され、そして銅堆積が5分間行われた。供給された電流密度は $1\text{A}/\text{dm}^2$ であった。クーポンはそれから被覆率について光学的に検査された。クーポンの全貫通孔および縁は完全に銅で被覆された。

【0094】

実施例2．DMS-E 標準背面光試験クーポン上に触媒組成を含む修正電解銅めっき組成物から電解銅めっき。

変化する貫通孔寸法をもつDMS-E 標準背部光試験クーポンがEnvisision(登録商標) DMS-E 調整剤 7015溶液およびEnvisision(登録商標) DMS-E 反応開始剤 7020溶液で穿孔貫通孔内の誘電性基板の露出表面を酸化するために処理された。両方の溶液はEnthone Inc.(West Haven, Conn.)から利用できる。調整および反応開始のパラメータは次のとおりであった：

1．試験クーポンはEnvisision(登録商標) DMS-E 調整剤 7015 (1L、40mL/Lの濃度)に3分間、40 で攪拌し浸漬された。

2．クーポンは水で洗浄された。

3. 調整された試験クーポンはEnvision (登録商標) DMS-E 反応開始剤 7020 (1 L、60 g/L 過マンガン酸カリウムおよび10 g/L ホウ酸) で3分間、80 で攪拌し浸漬された。

4. クーポンは水で洗浄された。

【0095】

電解銅めっき組成物は触媒溶液および銅めっき溶液の組成をもつて準備された。組成物はpH 1.8をもちそして次の組成およびおおよその濃度を含有した：

Envision (登録商標) HDI 触媒 7350A (10 mL/L)

Envision (登録商標) HDI 触媒 7350B (約12 mL/L、ポリスチレンスルホン酸)

CuSO₄ · 5H₂O (32 g/L、硫酸銅五水和物、おおよそ8 g/L Cu(II) イオンで提供された)

Cuprostar (登録商標) LP-1 添加剤 (4 mL/L)

リン酸 (約1 g/L、pH 1.8に達するに十分)

【0096】

クーポンは電流なしで3分間電解銅めっき浴に浸漬された。電流はそれから銅陽極を使用する浴に銅堆積を反応開始するために供給され、そして銅堆積が5分間行われた。供給された電流密度は1 A/dm²であった。クーポンはそれから被覆率について光学的に検査された。全てのクーポンの貫通孔および縁は完全に銅で被覆された。

【0097】

実施例3. DMS-E 標準背面光試験クーポン上に触媒組成を含む修正電解銅めっき組成物から電解銅めっき。

変化する貫通孔寸法をもつDMS-E 標準背面光試験クーポンがEnvision (登録商標) DMS-E 調整剤 7015 溶液およびEnvision (登録商標) DMS-E 反応開始剤 7020 溶液で穿孔貫通孔内の誘電性基板の露出表面を酸化するために処理された。両方の溶液はEnthone Inc. (West Haven, Conn.) から利用できる。これは穿孔貫通孔内の酸化表面に電気導電性ポリマーフィルムを堆積するために触媒溶液中で試験クーポンを処理することにより続けられた。調整および反応開始、および触媒のパラメータは次のとおりであった：

1. 試験クーポンはEnvision (登録商標) DMS-E 調整剤 7015 (1 L、40 mL/Lの濃度) に3分間、40 で攪拌し浸漬された。

2. クーポンは水で洗浄された。

3. 浸漬された試験クーポンをEnvision (登録商標) DMS-E 反応開始剤 7020 (1 L、60 g/L 過マンガン酸カリウムおよび10 g/L ホウ酸) で3分間、80 で攪拌し浸漬された。

4. クーポンは水で洗浄された。

【0098】

電解銅めっき組成物は触媒溶液および銅めっき溶液の組成をもつて準備された。化合物はpH 2をもちそして次の組成およびおおよその濃度を含有した：

Envision (登録商標) HDI 触媒 7350A (15 mL/L)

Envision (登録商標) HDI 触媒 7350B (約15 mL/L)

CuSO₄ · 5H₂O (40 g/L、硫酸銅五水和物、おおよそ10 g/L Cu(II) イオンで提供された)

Cuprostar (登録商標) LP-1 添加剤 (4 mL/L)

リン酸 (1 g/L)

硫酸 (2 g/L、約pH 1.5を生成するに十分)

【0099】

クーポンは電流なしで3分間電解銅めっき浴に浸漬された。電流は不溶解陽極を使用する浴に銅堆積を開始するために供給され、そして銅堆積が5分間行われた。供給された電流密度は1.5 A/dm²であった。クーポンはそれから被覆率について光学的に検査さ

10

20

30

40

50

れた。全てのクーポンの貫通孔および縁は完全に銅で被覆された。

【0100】

実施例4．試験板上にpH2をもつ修正電解銅めっき組成物から電解銅めっき。

試験板（銅被覆が1.0cmの銅帯を除いて食刻されたER-4基板、誘電体の露出面積18cm×10cm）がEnvision（登録商標）DMS-E調整剤7015溶液およびEnvision（登録商標）DMS-E反応開始剤7020溶液で誘電性基板の露出表面を酸化するために処理された。両方の溶液はEnthone Inc.（West Haven, Conn.）から利用できる。これは酸化された露出誘電体表面に電気導電性ポリマーフィルムを堆積するために触媒溶液中で試験板を処理することにより続けられた。調整および反応開始、および触媒のパラメータは次のとおりであった：

1．試験板はEnvision（登録商標）DMS-E調整剤7015（5L、40mL/Lの濃度）に3分間、40で攪拌し浸漬された。

2．試験板は水で洗浄された。

3．浸漬された試験板はEnvision（登録商標）DMS-E反応開始剤7020（5L、60g/L過マンガン酸カリウムおよび10g/Lホウ酸）で3分間、80で攪拌し浸漬された。

4．試験板は水で洗浄された。

5．浸漬され酸化された試験板はEnvision（登録商標）HDI触媒7350A（10mL/L、3,4-エチレンジオキシチオフェンおよび乳化剤）、およびEnvision（登録商標）HDI触媒7350B（10mL/L、ポリスチレンスルホン酸）、およびリン酸（pHを2.0に調整するため）を含む触媒組成物（5L）に4分間浸漬された。

6．試験板は水で洗浄された。

【0101】

ポリマーはインチ当たり4kの抵抗をもった。

【0102】

電解銅めっき組成物は次の組成およびおおよその濃度をもつpH2の組成物で準備された。

H_2SO_4 （約1g/L硫酸、pH2.0に達するに十分）

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ （260g/L、硫酸銅五水和物、おおよそ65g/L Cu(II)イオンで提供された）

塩化物イオン（60mg/L）

Cuprostar（登録商標）LP-1添加剤（4mL/L）

【0103】

この浴は処理された試験板上に7.5Vの一定電圧で7分30秒間銅めっきをするために使用された。表面被覆率は24mm/minの側壁銅成長で99%の平坦で均一な銅層であった。浴は銅陽極が採用されそして空気攪拌を使用して攪拌された。

【0104】

比較のため表面の30%のみ同じ実験室装置で従来の銅浴を使用して被覆された。試験板は全く同じ条件で準備されそして20g/L Cu(II)イオン、200g/L硫酸、60mg/L塩化物イオンおよび4mL/L Cuprostar（登録商標）LP-1添加剤を含む従来の銅浴で1Vで7分30秒電解めっきされた。より高い電圧は非均一で、部分的に焼けた堆積となった。

【0105】

実施例5．試験板上にpH1.4をもつ修正電解銅めっき組成物から電解銅めっき。

試験板（銅被覆が1.0cmの銅帯を除いて食刻されたER-4基板、誘電体の露出面積10cm×10cm）が実施例4の段階1から段階6のように処理された。それから次の組成そしておおよその濃度をもつ溶液で電解めっきされた：

Stannostar（登録商標）A-135銅濃縮物（135g/L Cu

10

20

30

40

50

(II) イオンおよび約 40 g / L メタンスルホン酸を含む)、1 L 溶液に 640 mL / L の添加は約 85 g / L の Cu (II) イオンおよび約 25 g / L のメタンスルホン酸濃度となりそして約 0.6 の pH となる

水酸化ナトリウムが約 1.4 の pH に増加するために添加された

塩化物イオン (60 mg / L)

Cuprostar (登録商標) HMM 調合 (30 mL / L)。

【0106】

試験板は 5 V の一定電圧で 5 分間めっきされた。誘電体表面は完全に平坦で均一な銅層で被覆された。計算の側壁銅成長は 20 mm / min であった。

【0107】

添加される水酸化ナトリウム除き、比較のため同じ調合をもつ同一の銅浴 (非緩衝溶液は pH 0.6 をもった) で、表面は完全に同じめっき条件で被覆されるがしかし堆積は不均一である。

【0108】

メタンスルホン酸 (約 100 g / L)、Stannostar (登録商標) A-135 銅濃縮物 (640 mL / L)、塩化物イオン (60 mL / L)、および Cuprostar (登録商標) HMM 調合 (30 mL / L) を含む従来の銅浴は同じめっき条件で部分的に焼けた銅被覆板、受け入れがたい銅堆積を生じた。

【0109】

実施例 6. 試験板上に pH 1.5 をもつ修正電解銅めっき組成物から電解銅めっき。

試験板 (銅被覆が 1.0 cm の銅帯を除いて食刻された ER-4 基板、誘電体の露出面積 10 cm x 10 cm) が実施例 5 の段階 1 から段階 6 のように処理された。それから次の組成物としておおよその濃度をもつ溶液で電解めっきされた:

Stannostar (登録商標) A-135 銅濃縮物 (135 g / L Cu (II) イオンおよび約 40 g / L メタンスルホン酸を含む)、1 L 溶液に 640 mL / L の添加は約 85 g / L の Cu (II) イオン濃度および約 25 g / L のメタンスルホン酸濃度となりそして約 0.6 の pH となる

水酸化ナトリウムが約 1.5 の pH に増加するために添加された

塩化物イオン (60 mg / L)

Cuprostar (登録商標) HMM 調合 (30 mL / L)。

【0110】

試験板は 10 V の一定電圧で 2 分 30 秒間めっきされた。表面は完全に平坦で均一な銅層で被覆された。計算の側壁銅成長は 40 mm / min であった。

【0111】

実施例 7. 試験板上に pH 1.4 をもつ修正電解銅めっき組成物から電解銅めっき。

FR4 基板 (銅被覆が完全に食刻された、10 cm x 10 cm) が導電性ポリマーを堆積するために次のように処理された:

1. 試験板は Envision (登録商標) DMS-E 調整剤 7015 (40 mL / L の濃度) に 3 分間、40 で攪拌し浸漬された。

2. 試験板は水で洗浄された。

3. 浸漬された試験板は Envision (登録商標) DMS-E 反応開始剤 7020 (60 g / L 過マンガン酸カリウムおよび 10 g / L ホウ酸) で 3 分間、80 で攪拌し浸漬された。

4. クーポンは水で洗浄された。

5. 酸化された試験板を Envision (登録商標) HDI 触媒 7350A (15 mL / L、3, 4-エチレンジオキシチオフェンおよび乳化剤)、および Envision (登録商標) HDI 触媒 7350B (45 mL / L、ポリスチレンスルホン酸) を含む触媒組成物に室温で 4 分間浸漬された。

6. クーポンは水で洗浄された。

【0112】

10

20

30

40

50

ポリマー抵抗：インチ当り 3 k 。

【0113】

基板は実施例 6 に記述されるように接触で最初のポリマー還元を避けるために 2 V で 1 分間、それから 10 V で 5 分間銅浴で電解めっきされた。表面は完全に かわ、均一の銅層で被覆された。

【0114】

実施例 8 . 電気導電性にされた試験板上に強化的に添加された Mn (II) イオンからなる触媒組成物中で電解銅めっき。

試験板 (誘電体が露出されている 3 cm x 5 cm の面積を除く両側に銅被覆される 3 cm x 10 cm の寸法をもつ ER - 4 基板、) が Envisision (登録商標) DMS - E 調整剤 7015 溶液および Envisision (登録商標) DMS - E 反応開始剤 7020 溶液で誘電性基板の露出表面を酸化するために処理された。両方の溶液は Enthone Inc . (West Haven , Conn .) から利用できる。調整および反応開始のパラメータは次のとおりであった：

1 . 試験板は Envisision (登録商標) DMS - E 調整剤 7015 (1 L 、 40 mL / L の濃度) に 3 分間、 45 で攪拌し浸漬された。

2 . 試験板は水で洗浄された。

3 . 浸漬された試験板は Envisision (登録商標) DMS - E 反応開始剤 7020 (1 L 、 60 g / L 過マンガン酸カリウムおよび 10 g / L ホウ酸) で 3 分間、 80 で攪拌し浸漬された。

4 . 試験板は水で洗浄された。

【0115】

これは酸化された誘電性表面に電気導電性ポリマーフィルムを堆積するために触媒溶液に試験板の処置によって続けられた。A、B、C、および D の標識をつけた 4 つの触媒溶液がそれぞれ次の組成を含んで提供された。

Envisision (登録商標) HDI 触媒 7350 A (10 mL / L 、 3 , 4 - エチレンジオキシチオフエンおよび乳化剤)

Envisision (登録商標) HDI 触媒 7350 B (10 mL / L 、 ポリスチレンスルホン酸)

リン酸 (pH 2 に調整するために)

1 L にする水

【0116】

追加的に、次の濃度の強化的に添加された Mn ²⁺ イオンを含む 4 つの触媒溶液：

0 g / L の Mn ²⁺ イオンを含む溶液 A

3 g / L の Mn ²⁺ イオンを含む溶液 B

6 g / L の Mn ²⁺ イオンを含む溶液 C

10 g / L の Mn ²⁺ イオンを含む溶液 D

【0117】

上記の反応開始および調整処理ののち、試験板は上記の触媒溶液 A、B、C、および D で室温で 4 分間処理された。その後、曝露された誘電性表面に堆積した電気導電性ポリマーをとまう処理された試験板は Cuprostar (登録商標) LP - 1 電解銅めっき化学剤 (Enthone Inc . 、 West Haven , Conn . から利用できる) を使用して銅めっきされた。電流は 5 分間 2 A / dm ² で供給された。

【0118】

次の表は触媒溶液 A、B、C、および D で処理された板上で電解めっき銅から達成可能な側面銅成長速度を示しており、その時の溶液は：(1) 新しく調合、(2) 6 日経過、(3) 17 日経過、(4) 24 日経過であった。

| 触媒 | 調合 | 6日 | 17日 | 24日 |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A | 3.2mm/min | 1.6mm/min | 1.1mm/min | 1.3mm/min |
| B | 3.7mm/min | 3.1mm/min | 2.6mm/min | 2.7mm/min |
| C | 4.0mm/min | 2.8mm/min | 2.8mm/min | 3.1mm/min |
| D | 3.2mm/min | 2.8mm/min | 3.0mm/min | 2.8mm/min |

【0119】

10

強化した触媒溶液へのMn(II)イオンの添加は側面銅成長速度を綺麗に24日間維持した。対照的に、強化した添加Mn(II)イオンを含まない触媒溶液Aからの側面銅成長は溶液の調合後6日のみで実質的に減少した。

【0120】

実施例9. 電気導電性にされたPTH試験クーポン上に強化的に添加されたMn(II)イオンからなる触媒組成物中で電解銅めっき。

試験板(誘電体が露出されている3cm×5cmの面積を除く両側に銅被覆される3cm×10cmの寸法をもつER-4基板、)がEnvision(登録商標) DMS-E調整剤7015溶液およびEnvision(登録商標) DMS-E反応開始剤7020溶液で誘電性基板の露出表面を酸化するために、実施例8の段階1から4に

20

記載されたように処理された。

【0121】

これは酸化された誘電性表面に電気導電性ポリマーフィルムを堆積するために触媒溶液に試験板の処置により続けられた。A、B、C、DおよびEの標識をつけた5つの触媒溶液がそれぞれ次の組成を含んで提供された。

Envision(登録商標) HDI 触媒 7350A (12mL/L、3,4-エチレンジオキシチオフエンおよび乳化剤)

Envision(登録商標) HDI 触媒 7350B (12mL/L、ポリスチレンスルホン酸)

リン酸(pH2に調整するために)

1Lにする水

30

【0122】

追加的に、強化的に添加された硫酸マンガン水和物を含む触媒溶液は次のMn²⁺イオン濃度となる：

0g/LのMn²⁺イオンを含む溶液A

0.13g/LのMn²⁺イオンを含む溶液B

0.42g/LのMn²⁺イオンを含む溶液C

0.85g/LのMn²⁺イオンを含む溶液D

2.6g/LのMn²⁺イオンを含む溶液E

【0123】

40

上記の反応開始および調整処理ののち、試験板は上記の触媒溶液A、B、C、DおよびEで室温で4分間処理された。その後、曝露された誘電性表面に堆積した電気導電性ポリマーをとまう処理された試験板はCuprostar(登録商標) LP-1電解銅めっき化学剤(Enthone Inc.、West Haven、Conn.から利用できる)を使用して銅めっきされた。電流は5分間2A/dm²で供給された。溶液は調合後50日間に亘って試験された。次の側面銅成長は溶液の日数経過およびMn²⁺イオン濃度に従って測定された。

| 触媒 | 調合 | 17日後 | 23日後 | 36日後 | 50日後 |
|----|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| A | 3.3mm/min | 1.95mm/min | 1.8mm/min | 1.5mm/min | 0.5mm/min |
| B | 3.2mm/min | 2.4mm/min | 1.85mm/min | 1.4mm/min | 1.1mm/min |
| C | 3.5mm/min | 2.0mm/min | 1.9mm/min | 2.1mm/min | 1.3mm/min |
| D | 3.3mm/min | 2.1mm/min | 2.0mm/min | 2.3mm/min | 1.9mm/min |
| E | 3.6mm/min | 2.5mm/min | 2.9mm/min | 2.9mm/min | 2.4mm/min |

10

【0124】

側面銅成長の安定性は0.13g/Lと同様に少しMn²⁺イオンを添加することによって改善された。もっと、さらに増加した安定性がより高いMn(II)イオン濃度を使用することによって達成される。

【0125】

実施例10. 電気導電性にされた試験板上に強化的に添加されたMn(II)イオンからなる触媒組成物中で電解銅めっき。

試験板(誘電体が露出されている3cm×5cmの面積を除く両側に銅被覆される3cm×10cmの寸法をもつER-4基板、)がEnvision(登録商標) DMS-E調整剤7015溶液およびEnvision(登録商標) DMS-E反応開始剤7020溶液で誘電性基板の露出表面を酸化するために、実施例8の段階1から4で記載されたように処理された。

20

【0126】

これは酸化された誘電性表面に電気導電性ポリマーフィルムを堆積するために触媒溶液に試験板の処置により続けられた。A、B、およびCの標識をつけた3つの触媒溶液がそれぞれ次の組成を含んで提供された。

Envision(登録商標) HDI 触媒 7350A (15mL/L、3,4-エチレンジオキシチオフエンおよび乳化剤)

Envision(登録商標) HDI 触媒 7350B (50mL/L、ポリスチレンスルホン酸)

30

1Lにする水

【0127】

追加的に、強化的に添加された硫酸マンガン水和物あるいは次亜硫酸マンガン水和物を含む触媒溶液は次のMn²⁺イオン濃度となる：

いかなる追加的な組成もない溶液A

硫酸塩として添加された3g/LのMn²⁺イオンを含む溶液B

次亜硫酸塩として添加された3g/LのMn²⁺イオンを含む溶液C

【0128】

板は側面銅成長測定に対して前の実施例で記載したように処理されそして電解めっきされた。触媒溶液は調合後そして調合10日後、23日後、36日後直ちに試験された。電解めっきに先だって測定された導電性ポリマーの抵抗は硫酸マンガンよりも次亜硫酸マンガンによってより良い安定性を示した：

40

| 触媒 | 調合 | 17日後 | 23日後 | 36日後 |
|----|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| A | 4.5k Ω /inch | 16k Ω /inch | 50k Ω /inch | 300k Ω /inch |
| B | 4.0k Ω /inch | 8k Ω /inch | 13k Ω /inch | 12k Ω /inch |
| C | 4.5k Ω /inch | 6k Ω /inch | 11k Ω /inch | 10k Ω /inch |

【0129】

安定性の効果は相応する側面銅成長に一致した。

10

| 触媒 | 調合 | 17日後 | 23日後 | 36日後 |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A | 5.5mm/min | 1.9mm/min | 0.5mm/min | 0.4mm/min |
| B | 5.1mm/min | 2.8mm/min | 3.0mm/min | 3.2mm/min |
| C | 5.4mm/min | 4.0mm/min | 3.5mm/min | 4.4mm/min |

【0130】

本発明あるいは望ましい実施態様(s)の要素を導入するとき、冠詞“a”、“an”、“the”および“said”は一つあるいはそれ以上の要素があることを意味している。例えば、前述の説明および次の特許請求項が“an”に関連することは一つあるいはそれ以上の関連することがあることを意味している。用語“からなる(comprising)”、“含んでいる(including)”、および“もっている(having)”は包含する(inclusive)を意図しそしてリストに挙げた要素よりも他の付加的要素があることを意味している。

20

【0131】

種々の変型が本発明の範囲を逸脱することなく上記でなされているので、上記説明に含まれるそして付随する図面に示される全ての事柄は実証を説明しそして制約の意図はないことを意味している。本発明の範囲は付帯する特許請求範囲に定義されそして上記実施態様の修正は本発明の範囲を逸脱しないで行なわれる。

30

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 06018730.9

(32)優先日 平成18年9月7日(2006.9.7)

(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(72)発明者 グレックナー, アンドレアス

ドイツ連邦共和国 4 0 7 6 4 ランゲンフェルド, エリザベート - ゼルバート - ストラッセ 4
エントン インコーポレイテッド内

審査官 飛田 雅之

(56)参考文献 特開2008 - 190041 (JP, A)

特開2005 - 008941 (JP, A)

特開平05 - 287582 (JP, A)

特開2009 - 540055 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05K 3 / 18

C25D 5 / 34

H05K 3 / 22