

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96124417

※申請日期：96.7.5

※IPC 分類：C23C 18/40, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

18/38 (2006.01)

環保之無電鍍銅組成物

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ELECTROLESS COPPER COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯電子材料有限公司

ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS, L. L. C.

代表人：(中文/英文)(簽章) 弗里基 達瑞爾 P/FRICKEY, DARRYL P.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·麻州 01752·馬爾柏洛·森林街 455 號

455 Forest Street, Marlborough, MA 01752, U. S. A.

國籍：(中文/英文) 美國/U. S. A.

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 波爾 馬克 A / POOLE, MARK A.

2. 寇利 安德 J / COBLEY, ANDREW J.

3. 西屈 阿魅克 / SINGH, AMRIK

4. 海特 德柏屈 V / HIRST, DEBORAH V.

國籍：(中文/英文) 1. 至 4. 英國/United Kingdom

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 2006年7月7日 60/819,246（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關環保的鹼性無電鍍銅組成物。更明確地說，本發明係有關能提供改良的銅沈積之環保的鹼性無電鍍銅組成物。

【先前技術】

無電鍍銅鍍覆組成物(plating composition)，亦稱為鍍浴(bath)，係廣泛地用在金屬化工業中，以將銅沉積於各式各樣的基材。於印刷線路板的製造中，例如，該無電鍍銅鍍浴係用於將銅沉積於通孔(through-hole)及電路通道(circuit path)作為後續電解銅鍍覆的基底。無電鍍銅鍍覆亦用於裝飾性塑膠工業中，以將銅沉積於非導電表面作為進一步鍍覆銅、鎳、金、銀及其它所需金屬之基底。現今在商業上使用的典型鍍浴含有二價銅化合物、二價銅離子的螯合劑或錯合劑、甲醛還原劑及各式各樣的添加劑，以使該鍍浴更加安定、調整該鍍覆速率及使該銅沉積物明亮。雖然許多此等鍍浴是成功的且被廣泛地使用，但由於甲醛的毒性之故，該金屬化工業仍在尋找不含甲醛之替代性無電鍍銅鍍覆浴。

甲醛已知為眼睛、鼻子及上呼吸道刺激物。動物研究顯示甲醛為體外之突變劑(mutagen)。根據 WATCH 委員會報告(WATCH/2005/06-管制化學品作用的工作團隊-英國健康及安全委員會的小組委員會)(WATCH/2005/06-Working group on Action to Control Chemicals-sub committee with

UK Health and Safety Commission), 在 2000 年之前已進行超過五十份流行病學研究，提出甲醇與鼻咽癌/鼻癌之間的關聯，但並未經過最終證實。然而，美國的 IARC(國際癌症研究機構；International Agency for Research on Cancer) 所進行之更近期的研究顯示有足夠流行病學證據證實甲醛在人體內造成鼻咽癌。於是，INRS(法國機構)提出提案至歐洲共同體分類及標記工作群組(European Community Classification and Labelling Work Group)將甲醛自等級 3 致癌物重新分類為等級 1 致癌物。此舉將使得甲醛的使用及處理受到更多的限制，包含無電鍍銅的配方。因此，在金屬化工業中，對於用以替代甲醛之相當的或經改良的還原劑係有所需求。此等還原劑必須與現行的無電鍍銅製程相容；提供所欲的能力及可靠性，而且符合成本目標。

有人建議使用次磷酸鹽作為甲醛的替代品；但是，含有此化合物之鍍浴的鍍覆速率一般而言都太慢。包括例如硼氫化物鹽及二甲基胺硼烷(DMAB)等在內的化合物亦作為還原劑使用。然而，此類含硼化合物經嘗試有各種不同程度的成效。再者，此等化合物比甲醛昂貴而且也有健康及安全上的爭議。DMAB 具有毒性。此外，所得的硼酸鹽釋放至環境中對作物具有不利的影響。

除了該等環境問題之外，金屬化工業亦需要不會由於成分不相容性而負面地影響鍍覆浴的安定性之替代性還原劑。再者，該等鍍浴在鍍浴安定性及銅沈積物品質方面必須符合工業標準。該等鍍浴應該不會形成氧化銅沈澱物。

銅沈積物必須至少符合背光值(backlight value)的工業標準而且消除或降低互連件缺陷(ICD)形成的可能性。

典型地，大於 4 的背光值表示無電鍍銅鍍浴在基材上沈積充分均勻的銅層以提供可靠的導電度。此外，此等值表示良好的銅黏著力(adhesion)。不良的黏著力經常造成電子物件的 ICD。舉例來說，具有良好黏著力的均勻銅沈積物對於印刷線路板的通孔壁係重要的。在該等通孔壁上的均勻銅沈積物將使多層印刷線路板的相鄰線路板之間能得到最適宜的電氣連通(electrical communication)。良好的黏著力將防止板子之間的 ICD(亦即，在沈積的銅中間層之間的界面處之暗線)。由於缺陷性銅沈積物，以致電子物件的二相鄰板子之間的電氣連通不足，因而將造成該物件的操作故障。因此，具有良好的背光值之無電鍍銅鍍浴對金屬化產業係重要的。

美國專利案第 6,660,071 號揭示不含甲醛的無電鍍銅鍍浴。該無電鍍銅鍍浴包括作為甲醛替代物之乙醛酸。該無電鍍銅鍍浴也包括作為反應加速劑的羧酸類，以加速該還原劑的氧化反應。此等酸為乙醇酸、乙酸、甘胺酸、草酸、丁二酸、蘋果酸、丙二酸、檸檬酸及氨基三乙酸。該鍍浴據稱具有相當於含有甲醛作為還原劑之鍍浴的鍍覆反應速率。

儘管有不含甲醛的無電鍍銅鍍浴，但是仍然需要不含甲醛且環保並能提供工業上可接受的銅沈積物之無電鍍銅鍍浴。

【發明內容】

於一態樣中，本發明組成物包括一種或多種銅離子來源、一種或多種巯基羧酸(thiocarboxylic acid)、乙醛酸及其鹽、以及一種或多種鹼性化合物以將該組成物維持於鹼性。

於另一態樣中，本發明方法包括 a) 提供基材；以及 b) 使用無電鍍銅組成物在該基材上無電沈積銅，該無電鍍銅組成物包含一種或多種銅離子來源、一種或多種巯基羧酸、乙醛酸及其鹽、以及一種或多種鹼性化合物以將該組成物維持於鹼性。

於又一態樣中，本發明方法包括：a) 提供具有複數個通孔的印刷線路板；b) 去除該等通孔的膠渣；以及 c) 使用無電鍍銅組成物在該等通孔壁上沈積銅，該無電鍍銅組成物包含一種或多種銅離子來源、一種或多種巯基羧酸、乙醛酸及其鹽、以及一種或多種鹼性化合物以將該組成物維持於鹼性。

於再一態樣中，該無電鍍銅組成物可包括一種或多種額外的金屬離子以在基材上沈積銅合金。此額外的金屬離子包括錫及鎳。

該無電鍍銅組成物不含甲醛而且環保又安定。該環保之無電鍍銅組成物提供如超過 4 的背光值所顯示的均勻銅沈積物。此外，該等銅沈積物對其基材具有如沒有 ICD 所顯示之良好黏著力。

【實施方式】

當用於本說明書全文中時，除非內文中另行清楚地指

明，否則下列所提供的縮寫具有下述意義：g=公克；mg=毫克；ml=毫升；L=公升；cm=公分；m=米；mm=毫米； μm =微米；min.=分鐘；s=秒；ppm=每百萬份中之份數； $^{\circ}\text{C}$ =攝氏度數；M=莫耳濃度；g/L=每公升公克數；重量%=重量百分比；T_g=玻璃轉移溫度；及達因(dyne)=1 公克-公分/平方秒=(10^{-3} 公斤)(10^{-2} 米)/平方秒= 10^{-5} 牛頓。

術語「印刷電路板」與「印刷線路板」在此說明書全文中可相互交換使用。術語「鍍覆(plating)」與「沈積」在此說明書全文中可相互交換使用。達因為力的單位。除非另行註釋，否則所有的量皆為重量百分比。所有數值範圍皆包含上、下限值，除了此等數值範圍邏輯上必然受到總和至多 100%之限制外，餘皆可以任何順序組合使用。

鹼性無電鍍銅組成物不含甲醛而且係環保的。該鹼性無電鍍銅組成物在基材上提供具有良好黏著力的均勻銅沈積物。該鹼性無電鍍銅組成物包括一種或多種銅離子來源、一種或多種巖基羧酸、乙醛酸及其鹽、以及一種或多種鹼性化合物以將該組成物維持於鹼性。習知添加劑也可包括在該組成物中。添加劑包括，但不限於，一種或多種錯合劑、抗氧化劑、安定劑(例如彼等能調整機械性質，提供速率控制，精製晶粒結構(refine grain structure)而且調整沈積物應力者)、緩衝劑、界面活性劑及一種或多種合金化金屬來源。

銅離子來源包含，但不限於，銅的水溶性鹵化物、硝酸鹽、乙酸鹽、硫酸鹽及其它有機及無機鹽。一種或多種

此類銅鹽的混合物可用來提供銅離子。實例包含：硫酸銅，例如，五水合硫酸銅；氯化銅；硝酸銅；氫氧化銅；及胺基磺酸銅。該組成物中可使用習知用量的銅鹽。該組成物中銅離子的濃度範圍可介於 0.5 公克/公升至 30 公克/公升，或例如 1 公克/公升至 20 公克/公升，或例如 5 公克/公升至 10 公克/公升。

螯合劑係選自一種或多種巰基羧酸類。此類酸包括，但不限於，具有下列化學式的化合物：



其中 X_1 為 -H 或 -COOH； X_2 為 -H 或 -SH； r 及 s 為正整數，其中 r 為 0 至 2，或 0 或 1；以及 s 為 1 或 2。此巰基羧酸的實例為巰基乙酸 (thioglycolic acid)、巰基丙酸 (thiopropionic acid)、巰基丁二酸 (thiomalic acid) 及二巰基二丁二酸 (dithiodisuccinic acid)。此等巰基羧酸類與乙醛酸及其鹽類相容而且經由防止氧化銅形成而安定該等無電鍍銅組成物。巰基羧酸類係以 0.01 ppm 至 20 ppm，或例如 0.25 ppm 至 10 ppm，或例如 0.5 ppm 至 5 ppm 的量內含於該無電鍍銅組成物中。

乙醛酸及其鹽類係作用為還原劑而且可替代不環保的甲醛，據悉甲醛為致癌物質。乙醛酸並非致癌物質。乙醛酸的含量為 10 公克/公升至 100 公克/公升，或例如 20 公克/公升至 80 公克/公升，或例如 30 公克/公升至 60 公克/公升。

該等組成物中也可包括界面活性劑。該等組成物中可

包括習知界面活性劑。此等界面活性劑包括離子型(例如陽離子型及陰離子型界面活性劑)、非離子型及兩性界面活性劑。該等界面活性劑的混合物亦可使用。界面活性劑於該等組成物中的含量可為 0.001 公克/公升至 50 公克/公升，或例如 0.01 公克/公升至 50 公克/公升。

陽離子界面活性劑包含，但不限於，鹵化四烷基銨、鹵化烷基三甲基銨、羥乙基烷基咪唑啉、鹵化烷基苯甲烴銨(alkylbenzalkonium halide)、乙酸烷基胺(alkylamine acetate)、油酸烷基胺(alkylamine oleate)及烷基胺乙基甘氨酸。

陰離子型界面活性劑包含，但不限於，烷基苯磺酸鹽、烷基或烷氧基萘磺酸鹽、烷基二苯基醚磺酸鹽、烷基醚磺酸鹽、烷基硫酸酯、聚氧伸乙基(polyoxyethylene)烷基醚硫酸酯、聚氧伸乙基烷基酚醚硫酸酯、高級醇磷酸單酯、聚氧伸烷基烷基醚磷酸(磷酸鹽)及磺酸基琥珀酸烷基酯鹽。

兩性界面活性劑包含，但不限於，2-烷基-N-羧甲基或乙基-N-羥乙基或甲基咪唑鎗甜菜鹼類、2-烷基-N-羧甲基或乙基-N-羧甲氧基乙基咪唑鎗甜菜鹼類、二甲基烷基甜菜鹼類、N-烷基- β -胺基丙酸類或其鹽類、以及脂肪酸醯胺丙基二甲基胺乙酸甜菜鹼類。

典型地，該界面活性劑為非離子型。非離子型界面活性劑包括，但不限於，烷基苯氧基聚乙氧基乙醇、具有自 20 至 150 個重複單元之聚氧伸乙基聚合物、以及聚氧伸乙

基 (polyoxyethylene) 和聚氧伸丙基 (polyoxypropylene) 之嵌段共聚物 (block copolymer)。界面活性劑可依習知用量使用。

抗氧化劑包括，但不限於，一元、二元及三元酚，其中的一個或多個氫原子可未經取代或經 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、低碳數烷基或低碳數烷氧基取代；對苯二酚；鄰苯二酚；間苯二酚；氫醌 (quinol)；五倍子酚；偏苯三酚；間苯三酚；癒創木酚；五倍子酸；3,4-二羥苯甲酸；酚磺酸；甲酚磺酸；對苯二酚磺酸；鄰苯二酚磺酸；鄰苯二酚-3,5-二磺酸鈉 (tiron)；及其鹽類。抗氧化劑係以習知用量包含於該組成物中。

該等無電鍍銅鍍覆組成物中包括鹼性化合物以維持 pH 值至少為 9。高鹼性 pH 值係理想的，因為還原劑的氧化電位隨該 pH 值的增加而轉移至較大負值，因而使得該銅的沉積作用是熱力學上有利的。典型地，該等無電鍍銅鍍覆組成物具有 10 至 14 之 pH 值。更典型地，該等無電鍍銅鍍覆組成物具有 11.5 至 13.5 之 pH 值。

一種或多種可提供在熱力學上有利的 pH 範圍內的鹼性組成物之化合物都可使用。鹼性化合物包括，但不限於，一種或多種鹼性氫氧化物，例如，氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鋰。典型地，係使用氫氧化鈉、氫氧化鉀或其混合物。更典型地，係使用氫氧化鉀。此等化合物的含量可為 5 公克/公升至 100 公克/公升，或例如自 10 公克/公升至 80 公克/公升。

該等無電鍍組成物中也可包括一種或多種合金化金屬，以形成銅的合金。此等合金化金屬包括，但不限於，鎳及錫。銅合金的實例包括銅/鎳及銅/錫。該銅合金典型為銅/鎳。

鎳離子來源可包括一種或多種習知鎳的水溶性鹽。鎳離子來源包括，但不限於，硫酸鎳及鹵化鎳。鎳離子來源可以習知用量內含於該等無電鍍合金化組成物中。鎳離子來源的含量典型為 0.5 公克/公升至 10 公克/公升，或例如 1 公克/公升至 5 公克/公升。

錫離子來源包括一種或多種習知錫的水溶性鹽。錫離子來源包括，但不限於，硫酸錫、鹵化錫及有機磺酸錫。錫離子來源可以習知用量內含於該等無電鍍組成物中。錫離子來源的含量典型為 0.5 公克/公升至 10 公克/公升，或例如 1 公克/公升至 5 公克/公升。

該鹼性無電鍍銅及銅合金組成物中可包括其他添加劑以修飾該組成物達到最理想的性能。此等添加劑之中許多為習知用於無電鍍銅及銅合金組成物者且為此技藝中所熟知。

視需要的習知添加劑包括，但不限於，含硫化合物，例如，巰基吡啶、巰基苯并噻唑、硫脲；化合物，例如，吡啶、嘌呤、喹啉、吡啶、吡啶、咪唑、吡啶及其衍生物；醇類，例如，炔醇、烯丙醇、芳基醇及環狀酚；經羥基取代之芳族化合物，例如，3,4,5-三羥基苯甲酸甲酯、2,5-二羥基-1,4-苯醌及 2,6-二羥基萘；羧酸，例如，檸檬酸、酒

石酸、琥珀酸、蘋果酸、丙二酸、乳酸、乙酸及其鹽；胺類；胺基酸；水溶性金屬化合物，例如，金屬氯化物及金屬硫酸鹽；矽化合物，例如，矽烷、矽氧烷及低至中等分子量的聚矽氧烷；鍍及其氧化物和氫化物；以及聚伸烷基二醇(polyalkylene glycol)、纖維素化合物、烷基苯基乙氧基化物及聚氧伸乙基化合物(polyoxyethylene compound)；以及安定劑，例如，嗒吡、甲基哌啶、1,2-二-(2-吡啶基)乙烯、1,2-二-(吡啶基)乙烯、2,2'-二吡啶基胺、2,2'-聯吡啶、2,2'-聯嘧啶、6,6'-二甲基-2,2'-聯吡啶、二-2-吡啶基酮(di-2-pyridylketone)、N,N,N',N'-四伸乙二胺、萘、1,8-噻啶、1,6-噻啶、四硫富瓦烯(tetrathiafulvalene)、三聯吡啶、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸及2,2'-二苯甲酸。此等添加劑於該無電鍍銅組成物中的含量可為0.01ppm至1000ppm，或例如自0.05ppm至10ppm。

其他習知的添加劑包括，但不限於，羅謝耳鹽(Rochelle salt)、伸乙二胺四乙酸之鈉鹽、氨基乙酸及其鹼金屬鹽、三乙醇胺、經修飾之伸乙二胺四乙酸例如：N-羥基伸乙二胺三乙酸鹽、經羥烷基取代之二伸烷基三胺如：五羥基丙基二伸乙三胺、以及化合物如：N,N-二羧甲基L-麩胺酸四鈉鹽。此外，亦可包含s,s-伸乙二胺二琥珀酸及N,N,N',N'-肆(2-羥丙基)伸乙二胺(伸乙基二氨基)四-2-丙醇。典型地，此等添加劑係使作用為錯合劑以保持溶液中的銅(II)。此等錯合劑可以習知用量包含於該組成物中。典型地，此等錯合劑的含量為自1公克/公升至50公克/公

升，或例如 10 公克/公升至 40 公克/公升。

該等鹼性無電鍍銅組成物可用於在導電性及非導電性基材二者上沈積銅。該等鹼性無電鍍銅組成物可依許多此技藝中已知的習知方法使用。典型地，銅沈積在 20°C 至 80°C 的溫度進行。更典型地，該等無電鍍組成物在 30°C 至 60°C 的溫度沈積銅。將欲鍍覆銅的基材浸在該無電鍍組成物中或將該無電鍍組成物噴在該基材上。可使用習知的鍍覆時間將該銅沈積在該基材上。沈積作用可進行 5 秒至 30 分鐘；無論如何，鍍覆時間可根據所欲之銅厚度予以改變。

基材包括，但不限於，包含無機及有機物質的材料，例如，玻璃、陶瓷、瓷器、樹脂、紙、布及其組合。經金屬被覆 (metal-clad) 及未被覆 (unclad) 的材料亦為可利用該無電鍍銅或銅合金組成物予以鍍覆之基材。

基材亦包括印刷電路板。此等印刷電路板包括金屬被覆及未被覆之熱固性樹脂、熱塑性樹脂及其組合，包含纖維，例如玻璃纖維，以及前述各者的浸漬具體例。

熱塑性樹脂包括，但不限於，縮醛樹脂；丙烯酸系 (acrylics)，例如，丙烯酸甲酯；纖維素樹脂，例如，乙酸乙酯、丙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素及硝酸纖維素；聚醚；尼龍 (nylon)；聚乙烯；聚苯乙烯；苯乙烯摻合物，例如，丙烯腈苯乙烯與共聚物、以及丙烯腈-丁二烯苯乙烯共聚物；聚碳酸酯；聚氯三氟乙烯；以及乙烯系聚合物 (vinylpolymer) 與共聚物，例如，乙酸乙烯酯、乙烯醇、乙烯縮丁醛 (vinyl butyral)、氯乙烯、氯乙烯-乙酸酯共聚物、

二氯乙烯及乙烯縮甲醛(vinyl formal)。

熱固性樹脂包括，但不限於，鄰苯二甲酸烯丙酯、呋喃、三聚氰胺-甲醛、酚-甲醛及酚-糠醛共聚物，其係單獨存在或是與下列各者化合：丁二烯丙烯腈共聚物或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚丙烯酸系酯、矽酮(silicone)、尿素甲醛、環氧樹脂、烯丙基樹脂、鄰苯二甲酸甘油酯及聚酯。

多孔性材料包括，但不限於，紙、木材、玻璃纖維、布及纖維，例如，天然及合成纖維，例如：棉質纖維及聚酯纖維。

該等鹼性無電鍍銅組成物可用於鍍覆低 T_g 樹脂及高 T_g 樹脂兩者。低 T_g 樹脂具有低於 160°C 之 T_g ，而高 T_g 樹脂具有 160°C 及高於 160°C 之 T_g 。典型地，高 T_g 樹脂具有 160°C 至 280°C 之 T_g ，或例如自 170°C 至 240°C 之 T_g 。高 T_g 聚合物樹脂包括，但不限於，聚四氟乙烯(PTFE)及聚四氟乙烯摻合物。此等摻合物包括，例如，PTFE 與聚氧化二甲苯(polyphenylene oxide)及氰酸酯摻合。包含高 T_g 樹脂之其他種類的聚合物樹脂包括，但不限於，環氧樹脂，例如，雙官能及多官能環氧樹脂、雙馬來醯亞胺/三吡及環氧樹脂(BT 環氧樹脂)、環氧樹脂/聚氧化二甲苯樹脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚碳酸酯(PC)、聚氧化二甲苯(PPO)、聚苯醚(PPE)、聚苯硫醚(PPS)、聚砜(PS)、聚醯胺、聚酯(如：聚對苯二甲酸乙二酯(PET；polyethyleneterephthalate)及對苯二甲酸丁二酯(PBT；polybutyleneterephthalate))、聚醚

酮(PEEK)、液晶聚合物、聚胺基甲酸酯、聚醚醯亞胺、環氧樹脂及其複合材料。

於一具體實施例中，該鹼性無電鍍組成物可用於將銅沉積於印刷電路板的通孔壁或導孔(via)壁。該無電鍍組成物可用於製造印刷電路板的水平及垂直製程兩者。

於一具體實施例中，係藉由鑽孔或衝切(punching)或任何此技藝中已知的其他方法在印刷電路板中形成通孔。於通孔形成後，以水及習知有機溶液沖洗該板以清潔並去除該板的油污，接著再去除該通孔壁的膠渣。典型地，去除該通孔膠渣的步驟是由施加溶劑溶脹劑(solvent swell)開始。

任何習知的溶劑溶脹劑皆可用於去除通孔的膠渣。溶劑溶脹劑包括，但不限於，二醇醚及其相關之醚乙酸酯。可使用習知用量的二醇醚及其相關之醚乙酸酯。此等溶劑溶脹劑為此技藝中所熟知。商業上可購得之溶劑溶脹劑包括，但不限於，CIRCUPOSIT CONDITIONER™ 3302、CIRCUPOSIT HOLE PREP™ 3303及CIRCUPOSIT HOLE PREP™ 4120(得自Rohm and Haas Electronic Materials, Marlborough, MA)。

視需要地，以水沖洗該通孔。接著將促進劑施加至該通孔。習知的促進劑皆可使用。此等促進劑包括硫酸、鉻酸、鹼性過錳酸鹽或電漿蝕刻。典型地，係使用鹼性過錳酸鹽作為促進劑。商業上可購得之促進劑的實例為CIRCUPOSIT PROMOTER™ 4130，得自Rohm and Haas

Electronic Materials, Marlborough, MA。

視需要地，再次以水沖洗該通孔。接著將中和劑施加至該通孔以中和該促進劑所留下之任何殘留物。習知的中和劑皆可使用。典型地，該中和劑為含有一種或多種胺之鹼性水溶液、或是含有 3 重量%過氧化物及 3 重量%硫酸的溶液。視需要地，以水沖洗該通孔並使該印刷電路板乾燥。

在去除膠渣之後，可施加酸性或鹼性調整劑 (conditioner) 至該通孔。習知的調整劑皆可使用。此等調整劑可包含一種或多種陽離子型界面活性劑、非離子型界面活性劑、錯合劑及 pH 調節劑或緩衝劑。商業上可購得之酸性調整劑包括，但不限於，CIRCUPOSIT CONDITIONER™ 3320 及 CIRCUPOSIT CONDITIONER™ 3327，得自 Rohm and Haas Electronic Materials, Marlborough, MA。適當的鹼性調整劑包括，但不限於，含有一種或多種四級胺及聚胺的鹼性界面活性劑水溶液。商業上可購得之鹼性界面活性劑包括，但不限於，CIRCUPOSIT CONDITIONER™ 231，3325，813 及 860，得自 Rohm and Haas Electronic Materials。視需要地，在調整 (containing) 後以水沖洗該通孔。

調整後，接著微蝕刻該通孔。習知的微蝕刻組成物皆可使用。微蝕刻是刻意用來在經曝露之銅 (例如：內層及表面蝕刻) 提供微粗糙化的銅表面，以增強隨後經沉積之無電鍍及電鍍物的黏著力。微蝕刻劑包括，但不限於，60 公克

/公升至 120 公克/公升的過硫酸鈉，或是氧單過硫酸鈉或鉀(sodium or potassium oxymonopersulfate)及硫酸(2%)混合物，或是一般的硫酸/過氧化氫。商業上可購得之微蝕刻組成物的實例包括：CIRCUPOSIT MICROETCH™ 3330，得自 Rohm and Haas Electronic Materials。視需要地，以水沖洗該通孔。

接著將預浸劑(pre-dip)施加於該經微蝕刻之通孔。預浸劑的實例包含 2%至 5%的鹽酸或含 25 公克/公升至 75 公克/公升氯化鈉之酸性溶液。視需要地，以冷水沖洗該通孔。

接著將催化劑施加至該通孔。任何習知的催化劑皆可使用。催化劑的選擇係取決於欲沉積在該通孔壁的金屬種類。典型地，該催化劑為貴金屬及非貴金屬之膠狀體(colloid)。此等催化劑為此技藝中所熟知，許多此等催化劑為商業上可購得或可依據文獻製備。非貴金屬催化劑的實例包括：銅、鋁、鈷、鎳、錫及鐵。典型地，係使用貴金屬催化劑。適當的貴金屬膠狀體催化劑包括，例如，金、銀、鉑、鈮、銻、銻、鈳及鐵。更典型地，係使用銀、鉑、金及鈮的貴金屬催化劑。最典型地，係使用銀及鈮。適當的商業上可購得之催化劑包括，例如，CIRCUPOSIT CATALYST™ 334 及 CATAPOSIT™ 44，得自 Rohm and Haas Electronic Materials。該通孔視需要可於施加催化劑後以水沖洗。

接著使用上述鹼性無電鍍組成物將銅鍍覆於該通孔壁。鍍覆時間與溫度係如上所述。

將銅沉積於該通孔壁之後，視需要以水沖洗該通孔。視需要地，可將抗銹蝕組成物(anti-tarnish composition) 施加至該沉積於通孔壁之金屬。習知的抗銹蝕組成物皆可使用。抗銹蝕組成物的實例包括：ANTI TARNISH™ 7130 及 CUPRATEC™ 3(得自 Rohm and Haas Electronic Materials)。該通孔可視需要在超過 30°C 的溫度以熱水沖洗，接著可將該板乾燥。

於一替代性具體例中，該通孔可在去除膠渣後以鹼性氫氧化物溶液處理，以製備用於無電沉積銅的通孔。此鍍覆通孔或導孔之替代性具體例典型地係在製備用於鍍覆之高 T_g 板時使用。使該鹼性氫氧化物溶液接觸該通孔 30 秒至 120 秒，或例如 60 秒至 90 秒。於該去除通孔膠渣及鍍覆通孔的步驟之間施加該鹼性氫氧化物組成物，使該通孔壁受到催化劑良好的覆蓋，致使銅覆蓋於該壁。該鹼性氫氧化物溶液為氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液及其混合物。該氫氧化物含量為 0.1 公克/公升至 100 公克/公升，或例如自 5 公克/公升至 25 公克/公升。典型地，該氫氧化物於該溶液中之含量為 15 公克/公升至 20 公克/公升。典型地，該鹼性氫氧化物為氫氧化鈉。如果該鹼性氫氧化物溶液為氫氧化鈉及氫氧化鉀之混合物，該氫氧化鈉及氫氧化鉀的重量比為 4:1 至 1:1，或例如自 3:1 至 2:1。

視需要地，可添加一種或多種界面活性劑至該鹼性氫氧化物溶液。典型地，該界面活性劑為非離子型界面活性劑。該界面活性劑降低表面張力以賦予該通孔適當的濕

潤。施用該界面活性劑後，該通孔的表面張力範圍為自 25 達因/公分至 50 達因/公分，或例如自 30 達因/公分至 40 達因/公分。當使用該鹼性氫氧化物溶液來處理小通孔以防止扇形崩口形成(flaring)時，配方中典型係包含該界面活性劑。小通孔之直徑範圍典型為 0.2 毫米至 0.5 毫米。相對地，大通孔之直徑範圍典型為 0.5 毫米至 1 毫米。通孔的深寬比(aspect ratio)範圍可自 1:1 至 20:1。

界面活性劑於鹼性氫氧化物溶液中的含量為 0.05 重量%至 5 重量%，或例如自 0.25 重量%至 1 重量%。適當的非離子型界面活性劑包括，例如：脂族醇類，例如，烷氧基化物。此等脂族醇類具有環氧乙烷、環氧丙烷或其組合，以產生於分子內具有聚氧伸乙基鏈或聚氧伸丙基鏈之化合物，該鏈亦即：由重複的(-O-CH₂-CH₂-)基團、或重複的(-O-CH₂-CH-CH₃)基團或其組合所構成的鏈。典型地，此等醇烷氧基化物為具有 7 至 15 個碳的直鏈或分支鏈碳鏈，以及 4 至 20 莫耳(mole)的乙氧基化物，典型地 5 至 40 莫耳的乙氧基化物以及更典型地 5 至 15 莫耳的乙氧基化物之醇乙氧基化物。

許多此類醇烷氧基化物為商業上可購得者。商業上可購得之醇烷氧基化物的實例包括，例如直鏈一級醇乙氧基化物，例如，NEODOL 91-6、NEODOL 91-9 (每莫耳的直鏈醇乙氧基化物中具有平均 6 至 9 莫耳環氧乙烷之 C₉-C₁₁醇)，以及 NEODOL 1-73B (每莫耳的直鏈一級醇乙氧基化物中具有平均 7 莫耳環氧乙烷摻合物之 C₁₁醇)。兩者皆可

得自 Shell Oil Company, Houston Texas。

在該通孔以鹼性氫氧化物溶液處理後，可將該通孔以酸性或鹼性調整劑處理。接著將該通孔進行微蝕刻並施加預浸劑，隨後再施加催化劑。接著將該通孔無電鍍覆銅。

在將該通孔鍍覆銅之後，可使該基材進行進一步的處理。進一步的處理可包括光成像的習知處理以及於該基材上進一步的金屬沉積，舉例而言，例如銅、銅合金、錫及錫合金之電解金屬沉積。

雖不欲受理論所限制，但巯基羧酸類螯合劑與乙醛酸的組合能使得銅經控制地自催化沉積 (autocatalytic deposition) 於基材上。此等螯合劑與乙醛酸的組合將防止在鍍浴中形成氧化銅 (Cu_2O)。在許多不含甲醛之習知無電鍍銅鍍覆溶液中，於高 pH 範圍時容易形成氧化銅。此類氧化銅的形成將使無電鍍銅組成物不安定且妨礙銅沉積於基材上。抑制該氧化銅的形成將使得該自催化製程能夠在高 pH 值範圍操作，而在高 pH 值範圍時銅的沉積作用為熱力學上有利的。

該等無電鍍銅組成物不含甲醛且係環保的。該等組成物在儲存期間及無電沉積期間是安定的。如背光值超過 4 所證實的，該等組成物在基材上沉積均勻的銅層。

下列實施例並非意圖限制本發明的範圍而是意圖進一步舉例說明本發明。

實施例 1 (比較性)

在八個低 Tg (150°C) FR4 環氧樹脂/玻璃多層疊層板 (multi-laminate board)(六層)及八個高 Tg (180°C) NELCO 4000-6 多層疊層板(六層)中鑽複數個通孔。接著，於下述水平除膠渣線性製程中去除各板中的通孔之膠渣：

1. 在 80°C 使用 240 公升的溶劑溶脹劑來處理各板子 100 秒。該溶劑溶脹劑為含 10% 二乙二醇單丁基醚、界面活性劑及 35 公克/公升氫氧化鈉的習知水溶液。

2. 接著使用冷水來沖洗該等板子。

3. 然後使用 550 公升 pH 為 12 的水性鹼性過錳酸鹽的鹼性促進劑在 80°C 處理各板子中的通孔 150 秒。

4. 接著使用冷水來沖洗該等板子。

5. 然後使用 180 公升由 3 重量%過氧化氫及 3 重量%硫酸構成的水性中和劑在室溫下處理各板子中的通孔 75 秒。

6. 接著使用冷水來沖洗該等板子。

7. 然後使用 190 公升水性酸性調整劑 CIRCUPOSIT CONDITIONER™ 3320 在 50°C 處理各板子 60 秒。

8. 接著使用冷水來沖洗各板子。

9. 然後使用 100 公升含 20 重量%過錳酸鈉及 10 重量%氫氧化鈉的鹼性水溶液在 50°C 處理各板子中的通孔 60 分鐘。蝕刻速率為 0.5 微米/分鐘至 1 微米/分鐘。

10. 接著使用冷水來沖洗該等板子。

11. 然後在室溫下將預浸漬劑施用於該等通孔 40 秒。該預浸漬劑為 Pre-dip™ 3340。

12. 接著使用 125 公升用於無電鍍銅金屬化該等通孔壁的催化劑在 40°C 底塗(prime)各板子的通孔 215 秒。該催化劑具有下列配方：

表 1

成分	用量
氯化鈀 (PdCl ₂)	1 公克
錫酸鈉 (Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O)	1.5 公克
氯化錫 (SnCl ₂)	40 公克
水	加到 1 公升

13. 接著使用冷水來沖洗該等板子。

14. 接著使用下表 2 中的習知無電鍍銅電鍍浴在四個 FR4 板子及四個 NELCO 板子的通孔壁鍍覆銅。鍍覆係於 pH 值 13.2 時在 55°C 進行 20 分鐘。

表 2

成分	用量
五水合硫酸銅	5 公克
甲醛	2.5 公克
氫氧化鉀	15 公克
伸乙基二胺四乙酸(EDTA)	36 公克
巯基羧酸(thiocarboxylic acid)	15 ppm
2,2-聯吡啶	11 ppm
水	加到 1 公升

15. 使用下表所示的無電鍍銅組成物來鍍覆其餘四個 FR4 板子及其餘四個 NELCO 板子的通孔壁。銅鍍覆係於 pH 值 13.2 時在 55°C 進行 20 分鐘。

表 3

成分	用量
五水合硫酸銅	5 公克
乙醛酸	5 公克
氫氧化鉀	10 公克
伸乙基二胺四乙酸(EDTA)	36 公克
巯基羧酸	15 ppm
2,2-聯吡啶	12 ppm
水	加到 1 公升

16. 在無電鍍銅沈積之後使用冷水來沖洗該等板子。

17. 接著從側面切開各板子以暴露出該等通孔之銅鍍覆壁。從各板子切開的通孔壁取下複數個 1 毫米厚的側片斷(lateral section)以使用歐洲背光分級標準來測定該等板子的通孔壁覆蓋。

圖形為用於測量該等通孔壁上的無電鍍銅的覆蓋之標準歐洲背光分級標準。將來自各板子的 1 毫米片斷置於 50X 放大倍率的習知光學顯微鏡下。經由在該顯微鏡下觀察到的光量來測定該銅沈積物的品質。若沒有見到光，該片斷為完全黑的，就根據背光分級標準評等為 5。這表示完全的銅覆蓋。若光通過整個片斷而沒有任何暗的區域，這表示該等壁上的銅金屬沈積非常少至沒有，並將該片斷評等為 0。若片斷具有部分暗的區域及亮的區域，就將片斷評等在 0 與 5 之間。

在經由顯微鏡來觀看該等片斷時，以人工計數各片斷的洞孔及間隙，使光通過彼等而觀察。記錄各片斷的洞孔

及間隙數目並且根據該背光分級標準得到該板子的背光值。測定各類型板子及鍍浴的平均背光值。

使用含甲醛的無電鍍銅配方鍍覆的 FR4 及 NELCO 板子分別具有 4.95 與 5 的平均背光值。使用含代替甲醛的乙醛酸之無電鍍銅組成物鍍覆的 FR4 及 NELCO 板子分別具有 4.65 與 4.3 的平均背光值。儘管含乙醛酸的無電鍍銅組成物的背光值稍微低於甲醛配方的值，但是該含乙醛酸的銅組成物具有超過 4 的背光值。此等值表示含乙醛酸的無電鍍銅配方可為金屬化工業所接受而且為不環保之甲醛的良好替代物。

任何無電鍍銅組成物中都未觀察到氧化銅。因此，該無電鍍銅組成物係安定的。

在 100X 及 150X 放大倍率的光學顯微鏡下檢查該等片斷的 ICD。任何鍍浴類型的片斷都沒觀察到 ICD。

結果顯示該環保的乙醛酸之效能就像甲醛一樣而且為該不環保的甲醛之可接受的取代物。

實施例 2 (比較性)

在八個低 Tg (150°C) FR4 環氧樹脂/玻璃多層疊層板(六層)及八個高 Tg (180°C) NELCO 4000-6 多層疊層板(六層)中鑽複數個通孔。接著去除各板中的通孔之膠渣並且依上述實施例 1 的方式來鍍覆銅。

使用具有下列配方的鍍浴於四個 FR4 板子及四個 NELCO 4000-6 板子的通孔壁無電鍍覆銅：

表 4

成分	用量
五水合硫酸銅	5 公克
甲醛	2.5 公克
氫氧化鉀	15 公克
伸乙基二胺四乙酸(EDTA)	36 公克
巯基羧酸	15 ppm
水	加到 1 公升

使用具有下列配方的無電鍍組成物於剩下四個 FR4 板子及四個 NELCO 4000-6 板子的通孔壁鍍覆銅：

表 5

成分	用量
五水合硫酸銅	5 公克
乙醛酸	5 公克
氫氧化鉀	15 公克
伸乙基二胺四乙酸(EDTA)	36 公克
巯基羧酸	15 ppm
水	加到 1 公升

從側面切開該等板子以暴露出該等通孔之銅鍍覆壁。從各板子切開的通孔壁取下複數個 1 毫米厚的側片斷以使用歐洲背光分級標準來測定該等板子的通孔壁覆蓋。

在經由 50X 放大倍率的光學顯微鏡來觀看該等片斷時，以人工計數各片斷的洞孔及間隙。記錄各片斷的洞孔及間隙數目並且根據該背光分級標準得到該板子的背光值。測定各類型板子及電鍍浴的平均背光值。

使用含甲醛的無電鍍銅配方鍍覆的 FR4 及 NELCO 板

子分別具有 4.95 與 4.9 的平均背光值。使用含代替甲醛的乙醛酸之無電鍍銅組成物鍍覆的 FR4 及 NELCO 板子具有 4.8 與 4.9 的背光值。所有背光值都超過 4，包括得自使用含乙醛酸的組成物來鍍覆的板子之值。此等值表示含乙醛酸的無電鍍銅配方可為金屬化工業所接受而且為不環保的甲醛之良好替代物。

任何無電鍍銅組成物中都未觀察到氧化銅。因此，該無電鍍銅組成物係安定的。

在 100X 及 150X 放大倍率的光學顯微鏡下檢查該等片斷的 ICD。任何電鍍浴類型的片斷都沒觀察到 ICD。結果顯示該環保的乙醛酸之效能就像甲醛一樣而且為甲醛之可接受的取代物。

【圖式簡單說明】

第 1 圖說明 0 至 5 的歐洲背光分級標準以顯示通孔壁上的銅覆蓋量。

五、中文發明摘要：

本發明係揭示無電鍍銅及銅合金鍍覆浴。該無電鍍浴不含甲醛而且環保。該無電鍍浴係安定的而且在基材上沈積明亮的銅。

六、英文發明摘要：

Electroless copper and copper alloy plating baths are disclosed. The electroless baths are formaldehyde free and are environmentally friendly. The electroless baths are stable and deposit a bright copper on substrates.

十、申請專利範圍：

1. 一種組成物，包括一種或多種銅離子來源、一種或多種巰基羧酸(thiocarboxylic acid)、乙醛酸及其鹽、以及一種或多種鹼性化合物以將該組成物維持於鹼性。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該巰基羧酸具有下列化學式：



其中 X_1 為 $-\text{H}$ 或 $-\text{COOH}$ ； X_2 為 $-\text{H}$ 或 $-\text{SH}$ ； r 及 s 為正整數，其中 r 為 0 至 2，或 0 或 1；以及 s 為 1 或 2。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，復包含一種或多種錯合劑、羧酸、界面活性劑及抗氧化劑。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該鹼性化合物係選自氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鋰。
5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，復包含一種或多種額外的金屬離子。
6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該 pH 值至少為 9。
7. 一種方法，包括：
 - a) 提供基材；以及
 - b) 使用無電鍍銅組成物在該基材上無電沈積銅，該無電鍍銅組成物包括一種或多種銅離子來源、一種或多種選自巰基羧酸之螯合劑、乙醛酸及其鹽、以及一種或多種鹼性化合物以將該組成物維持於鹼性。
8. 一種方法，包括：

- a) 提供包括複數個通孔的印刷線路板；
- b) 去除該等通孔的膠渣；以及
- c) 使用無電鍍銅浴在該等通孔壁上沈積銅，該無電鍍銅浴包括一種或多種銅離子來源、一種或多種選自巰基羧酸之螯合劑、乙醛酸及其鹽、以及一種或多種鹼性化合物以將該組成物維持於鹼性。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無元件符號

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式