

(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2006-44233

(P2006-44233A)

(43) 公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B</b> 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 J	4 F 1 0 0
<b>H 0 1 B</b> 5/14 (2006.01)	H 0 1 B 5/14 Z	4 J 0 0 2
<b>C 0 8 L</b> 101/12 (2006.01)	C 0 8 L 101/12	5 G 3 0 7
<b>C 0 8 K</b> 5/34 (2006.01)	C 0 8 K 5/34	
<b>C 0 8 K</b> 5/36 (2006.01)	C 0 8 K 5/36	
審査請求 未請求 請求項の数 24 O L 外国語出願 (全 36 頁)		

(21) 出願番号 特願2005-183260 (P2005-183260)  
 (22) 出願日 平成17年6月23日 (2005.6.23)  
 (31) 優先権主張番号 102004030388.6  
 (32) 優先日 平成16年6月23日 (2004.6.23)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(71) 出願人 504224957  
 オルメコン・ゲーエムペーハー  
 ドイツ連邦共和国、デー－２２９４９・ア  
 メルスベック、フエルデイナント・ハルテ  
 ン・シュトラッセ・７  
 (74) 代理人 100078499  
 弁理士 光石 俊郎  
 (74) 代理人 100074480  
 弁理士 光石 忠敬  
 (74) 代理人 100102945  
 弁理士 田中 康幸  
 (74) 代理人 100120673  
 弁理士 松元 洋

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性重合体の被覆を持つ物品およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】銅または銅合金の層および導電性重合体の層を持ち、プリント配線基板として、又はプリント配線基板の製造に特に適している被覆品を提供する。

【解決手段】 (i) 少なくとも1つの非導電性基層、(ii) 少なくとも1つの銅および/または銅合金層、および(iii) 少なくとも1種の導電性重合体を含有する層を持つ被覆品。この被覆品は、銅または銅合金層(ii)が、基層(i)と導電性重合体を含有する層(iii)との間に位置することを特徴とする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- ( i ) 少なくとも 1 つの非導電性基層、
- ( ii ) 少なくとも 1 つの銅および / または銅合金層、および
- ( iii ) 少なくとも 1 種の導電性重合体を含有する層

を持つ被覆品において、

前記銅または銅合金層 ( ii ) が、前記基層 ( i ) と前記導電性重合体を含有する層 ( iii ) との間に位置する

ことを特徴とする被覆品。

## 【請求項 2】

10

請求項 1 において、

前記層 ( iii ) が、 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  の層厚さをもつ被覆品。

## 【請求項 3】

請求項 2 において、

前記層 ( iii ) が、 $500\text{ nm}$  未満の層厚さをもつ被覆品。

## 【請求項 4】

請求項 3 において、

前記層 ( iii ) が、 $200\text{ nm}$  未満の層厚さをもつ被覆品。

20

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかにおいて、

前記層 ( iii ) が、少なくとも 1 種の非導電性成分と少なくとも 1 種の導電性重合体とを含有する被覆品。

## 【請求項 6】

請求項 5 において、

前記層 ( iii ) が、前記層 ( iii ) の質量を基準にして  $5\text{ 重量}\% \sim 98\text{ 重量}\%$  の導電性重合体を含有する被覆品。

30

## 【請求項 7】

請求項 5 又は 6 において、

前記非導電性成分が重合体である被覆品。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかにおいて、

前記層 ( iii ) が、少なくとも 1 種の錯化剤を含有する被覆品。

## 【請求項 9】

40

請求項 8 において、

前記錯化剤が、ベンゾイミダゾール類、イミダゾール類、ベンゾトリアゾール類、チオ尿素、イミダゾール - 2 - チオン類、およびそれらの混合物から選ばれる被覆品。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかにおいて、

前記導電性重合体が、ポリアニリン ( P A n i )、ポリチオフェン ( P T h )、ポリピロール ( P P y )、ポリ ( 3、4 - エチレンジオキシチオフェン類 ) ( P E D T )、ポリチエノ - チオフェン ( P T T )、それらの誘導体、およびそれらの混合物から選ばれる被覆品。

50

## 【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれかにおいて、  
少なくとも 1 種の導電性重合体を含有する重合体配合物が前記導電性重合体として用いられる  
被覆品。

## 【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれかにおいて、  
前記基層 ( i ) が、エポキシド、エポキシド複合体、テフロン、シアン酸エステル、セラミック、セルロース、セルロース複合体、カード用厚紙、および / またはポリイミドを含有する  
被覆品。

10

## 【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれかにおいて、  
前記基層 ( i ) が、0 . 1 ~ 3 mm の層厚さを持つ  
被覆品。

## 【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれかにおいて、  
前記層 ( ii ) が、5 ~ 2 1 0  $\mu$  m の層厚さを持つ  
被覆品。

## 【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれかにおいて、  
前記層 ( ii ) と前記層 ( iii ) との間に位置する金属または合金層 ( iv ) をさらに持つ  
被覆品。

20

## 【請求項 1 6】

請求項 1 5 において、  
前記層 ( iv ) が、銀、スズ、金、パラジウムまたはプラチナを含有する  
被覆品。

## 【請求項 1 7】

請求項 1 5 又は 1 6 において、  
前記層 ( iv ) が、1 0 ~ 8 0 0 nm の層厚さを持つ  
被覆品。

30

## 【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれかにおいて、  
プリント配線基板の形態にある  
被覆品。

## 【請求項 1 9】

請求項 1 8 の被覆品を製造する方法であって、  
( 1 ) 銅または銅含有合金の層を基層の表面上に適用し ;  
( 2 ) 工程 ( 1 ) で製造した前記層を構造化し ;  
( 3 ) 前記構造化した銅または銅合金層上に少なくとも 1 種の導電性重合体を含有する  
層を適用する  
方法。

40

## 【請求項 2 0】

請求項 1 9 において、  
工程 ( 1 ) の後、前記銅または銅合金層 ( ii ) を洗浄に付す  
方法。

## 【請求項 2 1】

請求項 1 9 又は 2 0 において、  
工程 ( 1 ) の後、または前記洗浄後、前記銅または銅合金層 ( ii ) を酸化的前処理に付す

50

方法。

【請求項 2 2】

室温で液状で導電性重合体を含有する分散媒を含有する分散液の、プリント配線基板の防蝕および／またははんだ付け性の喪失防止への使用。

【請求項 2 3】

請求項 2 2 において、

前記分散液が、非導電性成分、錯化剤、粘度調整剤、流動補助剤、乾燥補助剤、光沢改良剤、艶消剤、およびそれらの混合物から選ばれる少なくとも 1 種の成分をさらに含有する

使用。

【請求項 2 4】

請求項 2 2 又は 2 3 において、

前記分散媒が、水、水と混和する有機溶媒、またはそれらの混合物を含有する使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅または銅合金の層および導電性重合体の層を持ち、プリント配線基板として、又はプリント配線基板の製造に特に適している被覆品に関する。

【背景技術】

【0002】

銅は、最も広範に使用されている我々の時代の金属材料の一つである。銅は宝石に準ずる程度に貴重な金属であるが、この材料は容易に酸化でき、この性質は銅の使用特性に悪影響を与えることが多い。これ自身目に見える形で現れるだけでなく、特に実際の技術的不利益も引き起こす。後にはんだ付け法で組み立てられるプリント配線基板の被覆時や、導体として用いられる銅線、または銅管に特定の問題が発生する。微粒銅粉末は、酸化から保護されない限り製造も使用もほとんど不可能である。

【0003】

銅には通常、鉄や鋼のような保護被覆を設けない。このような保護被覆はラッカの場合、数層で適用しなければならないことが多い。代わりに、銅腐食に対する防御として、例えばイミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、ベンゾトリアゾール類、チオ尿素、およびイミダゾール - 2 - チオンのような、銅と錯体を形成する物質が主として用いられる。

【0004】

そのような有機錯化剤は明らかに安価で、加工しやすいが、多くの欠点を示す。したがって、イミダゾール類またはベンゾイミダゾール類を含む配合は蟻酸を含有することが多く、他の有機酸を含有することもあり、それらは不快な臭気があり、腐食性があり、毒性の面で不利益を与える。さらに、熱安定性が低い。

【0005】

したがって、プリント配線基板の製造において腐食からの防護のため、銅は例えば金、銀またはスズなどの他の金属で被覆することが多い。これにより、酸化により極めて短時間に失われる、銅接点と銅めっきされたドリル穴のはんだ付け性が保持される。

【0006】

普通のはんだ付け可能な最終表面と、それらの技術面、経済面、環境面、毒性面の長所と短所の全体像は、"Alternative Technologies for Surface Finishing Cleaner Technology for Printed Wired Board Manufacturers", EPA, Office of Pollution Prevention and Toxics, June 2001, EPA 744-R-01-001に開示されている。

【0007】

一般に、金属被覆はプリント配線基板に極めて適しているが、多くの欠点も示す。金による被覆は金価格が高いので高価であるだけでなく、金属の適用に特殊な工程も必要とする。例えば、金はいわゆる水平プラントでは化学的に適用できず、垂直プラントでしか適

10

20

30

40

50

用できないが、これには高い処理費用が追加される。

【0008】

銀の適用は再現性が低く、必要なプラントは調整が困難である。

【0009】

スズは、例えばオルメコン社のオルメコンCSN-プロセスにおけるような有機金属の助けを借りて適用されるとき、特に技術的、経済的観点から明らかに申し分がない。しかしながら、その沈着には原則として数分かかり、高い処理能力を保证するには相当する大型のプラントが必要となる。

【0010】

EP0807190B1からは金属蒸着材料の製造方法が知られている。この方法においては、金属蒸着される材料がはじめに固有導電性重合体で被覆され、次に固有導電性重合体は還元により活性化され、最後に金属が非電気化学的に適用され、被覆された材料は金属のイオンの溶液と接触される。この方法は、スズを銅上に沈着させるのに特に適しており、プラスチック面の金属蒸着にも特に適している。

【0011】

EP0407492B1は、基板を固有導電性重合体の薄層で被覆する方法を開示している。この方法においては、例えばポリアニリンが準安定分散液から基板上に非電気化学的に沈着される。基板としては、なかんずく金、プラチナ、鉄、銅、アルミニウムのような金属が述べられている。銀よりも貴でない金属の場合、導電性重合体の層は金属酸化物層の形成をもたらす、とりわけ防蝕に適しているはずである。

【0012】

EP0656958B1は、鉄、鋼、銅およびアルミニウムなどの防蝕された金属材料の製造方法に関する。この方法においては、固有導電性重合体の層が金属材料上に適用され、その後、被覆された材料が酸素含有水でパッシベーション（表面安定化処理）される。導電性重合体の適用だけでは十分な防蝕が保証されないため、金属材料はパッシベーション後に防蝕被覆を施されるのが好ましいことが指摘されている。導電性重合体は防蝕被覆の適用前に再び除去できる。

【0013】

【特許文献1】欧州特許第0807190号明細書

【特許文献2】欧州特許第0407492号明細書

【特許文献3】欧州特許第0656958号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第0700573号明細書

【非特許文献1】"Alternative Technologies for Surface Finishing Cleaner Technology for Printed Wired Board Manufacturers", EPA, Office of Pollution Prevention and Toxics, June 2001, EPA 744-R-01-001

【非特許文献2】Wessling et al., Eur. Phys. J. E 2, 2000, 207-210

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、銅または銅合金の層を持つ被覆品であって、一方では銅または銅合金が有効に酸化から守られ、他方では銅または銅合金のはんだ付け性が貯蔵中に失われることを防止する被覆品を利用可能とすることである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

この目的は、以下を持つ被覆品により達成される：

- (i) 少なくとも1つの非導電性基層、
- (ii) 少なくとも1つの銅および/または銅合金層、および
- (iii) 少なくとも1種の導電性重合体を含有する層。

【0016】

この被覆品は、銅または銅合金層(ii)が基層(i)と導電性重合体を含有する層(ii) 50

i) との間に位置することを特徴とする。

【0017】

本発明による解決策は、現在の技術水準では予測しようがないほど、導電性重合体による被覆だけで銅を酸化と腐食から有効に守ることができる、という点で驚くべきことである。銅と銅合金のはんだ付け性を保持することについては改善が预期されないのは事実であった。現在の技術水準によると、導電性重合体の層は、銀より貴でない金属の表面上に薄い金属酸化物の層を形成させる。しかしながら、そのような酸化物層の形成は、銅のはんだ付け性を失わせる実質的な原因である。

【0018】

層 (iii) の厚さは  $1\text{ }\mu\text{m}$  未満であることが好ましい。これは、層が厚いほど大きい効果が得られるであろう、という一般の期待に反する。層 (iii) の厚さは少なくとも約  $10\text{ nm}$  であることが好ましい。特に好ましいのは  $500\text{ nm}$  未満、特に好ましくは  $200\text{ nm}$  未満の層厚さである。

【0019】

この層は少なくとも1種の導電性重合体を含含有しており、これは有機金属の形態で用いられるのが好ましい。この物質群からの様々な物質の組み合わせが使用できる。本発明の枠内では、別記しない限り、重合体は有機重合体を意味するものと解される。

【0020】

“固有導電性重合体”とも呼ばれる電気伝導性重合体または導電性重合体は、小さい分子化合物(単量体)から構成され、重合により少なくとも低重合体となり、したがって化学結合により結合された少なくとも3つの単量体単位を含含有し、中立(非導電)状態で共役  $n$ -電子系を示し、酸化、還元またはプロトン付加(“ドーピング”と呼ばれることが多い)により導電性のイオン型に変換できる物質を意味するものと解される。導電性は少なくとも  $10^{-7}\text{ S/cm}$  であり、通常は  $10^5\text{ S/cm}$  未満である。

【0021】

ドーピング剤としては、例えばヨウ素、過酸化物、ルイス酸およびプロトン酸が酸化によるドーピングの場合に用いられ、例えばナトリウム、カリウム、カルシウムが還元によるドーピングの場合に用いられる。

【0022】

導電性重合体は化学的に組成が極めて多様であることができる。単量体としては、例えばアセチレン、ベンゼン、ナフタレン、ピロール、アニリン、チオフェン、フェニレンスルフィド、ペリナフタレンその他、およびスルホアニリン、エチレンジオキシチオフェン、チエノ-チオフェンその他のようなそれらの誘導体、およびそれらのアルキルまたはアルコキシ誘導体、またはスルホネート、フェニル、その他側基のような他の側基を持つ誘導体が有用である。上記の単量体の組み合わせも単量体として使用できる。そのためには、例えばアニリンおよびフェニレンスルフィドが結合されて、次にこれらのA-B二量体が単量体として用いられる。目的に応じ、例えばピロール、チオフェンまたはアルキルチオフェン類、エチレンジオキシチオフェン、チエノ-チオフェン、アニリン、フェニレンスルフィドその他が互いにA-B構造に結合でき、次に低重合体または重合体に変換できる。

【0023】

ほとんどの導電性重合体は温度の上昇と共に導電性が多かれ少なかれ高度に増大し、これにより、それらが非金属導体と判る。他の導電性重合体は、温度の上昇と共に導電性が低下することから、少なくとも室温に近い温度範囲において金属の挙動を示す。金属挙動を認識するさらに別の方法は、低温(ほぼ0 Kまで低下)での温度に対する導電性のいわゆる“還元活性化エネルギー”をプロットすることである。導電性への金属貢献を行う導体は、低温で曲線の正の勾配を示す。そのような物質は“有機金属”と呼ばれている。

【0024】

有機金属はそれ自体知られている。Wessling et al., Eur. Phys. J. E 2, 2000, 207-210によると、非金属導体の状態から少なくとも部分的金属導体への遷移は、固有導電性

10

20

30

40

50

重合体の合成の完了後に一段摩擦または分散処理により実施できる。その方法技術の基礎はE P 0 7 0 0 5 7 3 Aに記載されている。このように、分散処理により導電性も増大し、用いた導電性重合体の化学組成は有意に変化しない。

【0025】

好ましい固有導電性重合体は上述の通りであるが、特に以下が例示できる：ポリアニリン(P A n i)、ポリチオフェン(P T h)、ポリ(3、4-エチレンジオキシチオフェン類)(P E D T)、ポリジアセチレン、ポリアセチレン(P A c)、ポリピロール(P P y)、ポリイソチアナフテン(P I T N)、ヘテロアリーレン基が例えばチオフェン、フランまたはピロールであり得るポリヘテロアリーレンビニレン(P A r V)、ポリ-p-フェニレン(P p P)、ポリフェニレンスルフィド(P P S)、ポリペリナフタレン(P P N)、ポリフタロシアニン(P P c)その他、およびそれらの誘導体(例えば単量体が側鎖または側基で置換されて形成されたもの)、それらの共重合体、およびそれらの物理的混合物。特に好ましいのはポリアニリン(P A n i)、ポリチオフェン(P T h)、ポリピロール(P P y)、ポリ(3、4-エチレンジオキシチオフェン類)(P E D T)、ポリチエノ-チオフェン(P T T)、およびそれらの誘導体とそれらの混合物である。もっとも好ましいのはポリアニリンである。

10

【0026】

層(iii)は、1種または数種の導電性重合体および/または有機金属から専らなることができるか、又は1種以上の導電性重合体と非導電性成分のような他の物質との混合物を含有することができる。変法によると、層(iii)は、導電性重合体/有機金属(または数種の組み合わせ)と非導電性重合体との混合物である重合体配合物を含有する。非導電性重合体として特に適しているのは、水溶性または水分散性重合体、特に、ポリスチレン-スルホン酸、ポリアクリル酸エステル類、ポリビニルブチレート類、ポリビニル-ピロリドン類、ポリビニルアルコール類、およびそれらの混合物である。導電性および非導電性重合体は1:1.5~1:20の割合で用いるのが好ましい。

20

【0027】

層(iii)はさらに添加剤、特に、粘度調整剤、流動補助剤、乾燥補助剤、光沢改良剤、艶消剤およびそれらの混合物を、好ましくは層(iii)の質量を基準にして各0.10~5重量%の濃度で含有することもできる。層(iii)は層(iii)の質量を基準にして5~98重量%、特に15~40重量%の導電性重合体を含有するのが好ましい。

30

【0028】

導電性重合体(類)/有機金属(類)と銅を錯化することができるような錯化剤との組み合わせが有利なことがあると判明している。好ましい錯化剤は、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、またはこれに匹敵する錯化剤、例えばベンゾトリアゾール類、チオ尿素、イミダゾール-2-チオン、およびそれらの混合物であって、比較的良好な熱安定性を特徴とするものである。

【0029】

基層(i)として、プリント配線基板技術で用いられる全ての材料が適しており、特に、エポキシドおよびエポキシド複合体、テフロン、シアン酸エステル、セラミックス、セルロースおよびセルロース複合体、例えば、カード用厚紙等、これらの物質に基づく材料、軟質基層、例えばポリイミドに基づくものである。基層は0.1~3mmの層厚さを持つことが好ましい。

40

【0030】

銅層または銅合金層(ii)は5~210μm、特に15~35μmの厚さを持つことが好ましい。

【0031】

層(ii)と層(iii)との間には、さらに金属または合金層(iv)を位置させることができる。層(iv)は銀、スズ、金、パラジウムまたはプラチナを含有するのが好ましい。好ましい態様によると、層(iv)は主として、すなわち、層(iv)の質量を基準にして50重量%より多い、1種または数種の上記金属を含有する。上記金属は、特に銅との合金

50

として存在できる。他の好ましい態様によると、層 (iv) は純粋な形態か又は合金の形態をした上記金属から専らなる。層 (iv) は 10 ~ 800 nm の層厚さを持つのが好ましい。層 (iv) は、このような金属または合金だけでなく、有機成分を層 (iv) の総質量を基準にして好ましくは 1 ~ 80 重量 % の濃度で含有することができる (金属含量 20 ~ 99 重量 %)。好ましい有機成分は導電性重合体または有機金属、またはチオ尿素やベンゾトリアゾール類のような有機銅錯化剤である。

#### 【0032】

本発明に係る被覆品はプリント配線基板の製造に特に適しており、この被覆品は基板とも呼ばれるプリント配線基板であることが好ましい。これらは、穴を持つ可能性がある電気部品の組み立てに用いられる薄板である。これらの穴は、例えば、それらの板の上面と下面との接続、はんだの供給、又ははんだ付けをさらに行うための部品の導線の収容に役立つ。

10

#### 【0033】

本発明に係る被覆品、特にプリント配線基板の製造には、

- (1) 銅または銅含有合金の層を基層の表面上に適用し；
- (2) 工程 (1) で製造した層を構造化し；
- (3) 構造化した銅または銅合金層上に少なくとも 1 種の導電性重合体を含有する層を適用する。

#### 【0034】

この方法の好ましい態様に従うと、工程 (1) の後、銅または銅合金層 (ii) を脱脂、洗浄する。このためには、物品を通常の市販の酸性または塩基性洗浄剤で処理するのが好ましい。硫酸およびクエン酸をベースにした洗浄剤、例えばオルメコン社の洗浄剤 ACL 7001 等、が好ましい。物品を約 2 分間 45 の洗浄浴に放置し、その後水で洗うのが好ましい。

20

#### 【0035】

さらに、工程 (1) の後、または洗浄後、銅または銅合金層 (ii) を酸化的に前処理する、例えば、表面を  $H_2O_2$  または無機過酸化剤でエッチングにより前処理することが好ましい。適当なエッチング液は市販されており、例えば、オルメコン社の過酸化水素含有溶液エッチ 7000 である。物品は約 2 分間 30 のエッチング液に放置するのが好ましい。

30

#### 【0036】

工程 (1) で製造された層はリソグラフィーまたはエッチング法により構造化するのが好ましく、これによりランドパターンが作られる。現在、工程 (1) と工程 (2) は、構造化された Cu 導体トラックの直接適用または同様の方法に置き換えることも可能である。

#### 【0037】

工程 (2) の後、必要であればドリル穴 (“穴”) を作り、その後これらの穴に銅めっきする。

#### 【0038】

上記方法の個々の工程の実施は、それ自体当業者に知られている。好ましくは、水洗いの後、物品を室温で液状の分散剤に分散させた導電性重合体 (類) または有機金属 (類) の分散液で処理することにより、物品に層 (iii) を適用する。この際、この分散液による処理は、例えば物品を当該分散液に浸漬するか、またはこの分散液を物品に塗布することにより行う。導電性重合体または重合体類はコロイド状の分散媒に含有されているのが好ましい。物品は室温で 1 分間分散液と接触させるのが好ましい。非導電性重合体や添加剤のような追加の成分は分散媒に溶解できるか、または分散媒にコロイド状に存在できる。分散媒としては、有機溶媒、好ましくは水と混和する有機溶媒、水、およびそれらの混合物が適している。水と混和する好ましい溶媒は、アルコール類、特に沸点が 100 より高く好ましくは 250 より低いアルコール類である。物品に分散液を塗布した後、塗布した物品を緩徐に乾燥し、必要であれば、所望の層厚さが得られるまで分散液をさらに

40

50



塗布する。塗布に適した分散液の製造と使用は現在の技術水準から知られている。例えば E P 0 4 0 7 4 9 2 B 1 を参照のこと。

【 0 0 3 9 】

水と水性溶媒は分散媒として好ましい。これらは、排出物の点で、またはんだ止めラッカのぬれを起こさないため、有利であるばかりでなく、良好な結果をもたらすことも判っている。これは、銅上の酸化過程は水性環境では特に速やかに進行するという点で驚くべきことであった。はんだ止めラッカは、組立工程中、はんだにより濡らされてはならないプリント配線基板の領域を遮蔽するのに用いられる。はんだ止めラッカは導電性重合体により濡らされてはならない。濡らされれば、接点間に短絡が起きると思われるからである。

10

【 0 0 4 0 】

好ましくは、蟻酸を含有しない分散液が用いられるが、他の酸および／または緩衝剤を分散液に含有させることができる。

【 0 0 4 1 】

特に適している分散液が市場で入手できる。例えば、ポリアニリンをベースにした分散液で、ポリアニリン - ポリスチレンスルホン酸配合物の水中分散液、例えば、オルメコン社の製品 D 1 0 1 2 や、ポリアニリン - ポリビニルピロリドンの水中分散液、例えば、オルメコン社の製品 D 1 0 2 1 である。

【 0 0 4 2 】

好ましくは 0 . 1 ~ 4 5 重量 %、特に好ましくは 5 ~ 3 5 重量 % の固有導電性重合体を含有する重合体配合物を純粋の固有導電性重合体の代わりに使用することも可能である。これらの重合体配合物は、固有導電性重合体だけでなく、他の重合体、共重合体または重合体混合物、例えばポリアミド類、ポリエステル類、ポリエチレンオキシドのようなポリエーテル類、例えば酢酸ビニルアクリル酸ブチルのような水性共重合体ラテックス類、または他の共重合体ラテックス類および／またはポリビニルアルコール類も含有する。特に好ましい他の重合体はポリアミド類である。

20

【 0 0 4 3 】

本発明に係る被覆品は、長期間貯蔵後に良好にはんだ付けできるだけでなく、数回はんだ付けできる、すなわち、多段はんだ付け法、いわゆるリフロー法で使用する、ことを特に特徴としている。この点で、本発明に係る被覆品により、金属最終表面を持つプリント配線基板にはんだ付け特性および老化特性を有意に近似させることができ、この被覆品は、はんだ付け性が損なわれることなく最長 1 2 ヶ月貯蔵でき、貯蔵後も数回はんだ付け可能である。これと対照的に、はんだ付け性を維持するために銅錯化剤のみ、いわゆる“ O S P ” ( 有機はんだ付け性保存剤 )、で処理した従来のプリント配線基板は、原則として 3 ~ 6 ヶ月貯蔵しただけで既にはんだ付け性を失い、もちろん多段リフロー法にも適さない。プリント配線基板は、はんだ付け角度が 9 0 ° 未満、好ましくは 6 0 ° 以下であればリフロー法に特に適しているとみなされる。O S P としては、蟻酸および／または酢酸を含有する、例えばベンゾトリアゾール系の酸性水性配合物が主に用いられている。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 4 4 】

以下、本発明を線図により非限定的実施態様でさらに説明する。図 1 は試験設計を持つプリント配線基板を示す。

40

【 0 0 4 5 】

実施例 1 ~ 2 : 被覆プリント配線基板の製造

エポキシ樹脂複合体プリント配線基板を、洗浄浴において 4 5 で 2 分間硫酸およびクエン酸をベースにした通常の市販洗浄剤 ( A C L 7 0 0 1 , オルメコン社 ) を用いて洗浄・脱脂した。このプリント配線基板は試験設計 ( 図 1 参照 ) を持ち、この試験設計は試験機関およびプリント配線基板メーカーのものと一致し、実際のプリント配線基板構造を模したものであった。これらの基板は、はんだ付け性が測定可能で、評価可能であった。次に、プリント配線基板を室温の水道水で水洗いし、その後、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含有エッチング液 ( エッ

50

チ 7 0 0 0 , オルメコン社) で 2 分間 3 0 で処理した。エッチング後、基板を再び室温の水道水で水洗いし、その後、表 1 に示した導電性有機重合体で被覆した。そのためには、基板を、当該重合体の水性分散液に室温で 1 分間浸漬した。その後、プリント配線基板を 4 5 ~ 7 5 で乾燥した。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

基板の被覆に用いた重合体

実施例	導電性重合体
1	ポリアニリン-ポリピロリドン配合物 <sup>1)</sup>
2	ポリアニリン-ポリピロリドン配合物 <sup>1)</sup> 銅錯化剤 <sup>2)</sup> を添加

<sup>1)</sup> D 1 0 2 1 , オルメコン社

<sup>2)</sup> ベンゾトリアゾール ( 2 M Z A , 四国社)

10

【 0 0 4 7 】

分散液 1 は固形分 1 . 2 5 重量 % であり、分散液 2 は固形分 1 . 2 5 重量 % であったが、分散液 2 における固形分は、固形分の質量を基準にして銅錯化剤を 6 重量 % 含有した。

【 0 0 4 8 】

実施例 3 ~ 4 : 被覆プリント配線基板の製造 ( 比較例 )

実施例 1 ~ 2 と同様に、プリント配線基板をベンゾトリアゾール系の通常の市販品 ( グリコートタフエース F 2 ( L X ) , 四国社 , 日本 , 実施例 3 ; およびエンテックプラス C u 1 0 6 A , エンソン O M I 社 , オランダ , 実施例 4 ) によりそれぞれの取扱説明書にしたがい被覆した。

20

【 0 0 4 9 】

実施例 5 : はんだ付け角度の測定

実施例 1 ~ 4 で製造したプリント配線基板の幾つかを促進老化法に付した。この方法においては、幾つかの基板を 1 0 0 で 1 時間貯蔵し、その他の基板は 1 4 4 で 4 時間貯蔵した。新たに作製した基板と 1 0 0 または 1 4 4 で老化させた基板のはんだ付け角度 ( 濡れ角度 : N F A 8 9 4 0 0 P または A N S I - J - S T D 0 0 3 I . E . C . 6 8 - 2 - 6 9 の基準に準拠 ) を通常の市販メニスコグラフ計 ( S T 6 0 型 , メトロンエレクト社 ) で測定した。この装置は、濡れ力を時間の関数として測定し、その数値を通常の手順ではんだ付け角度に換算するものである ( 説明書を参照 ) 。いずれの場合も、はんだ付け角度をリフローサイクルなしと、リフローサイクル 2 回の後と、リフローサイクル 3 回の後測定した。リフローサイクルは、繰返しのはんだ付け操作のシミュレーションに役立ち、H A 0 6 ホット - エア / クォーツ リフロー オープン ( C . I . F . / アセレクト社、フランス ) で実施した。この装置は温度プロフィールにより多数回のはんだ付けをシミュレートする。

30

【 0 0 5 0 】

はんだ付け角度の測定結果は表 2 に示す。

【 0 0 5 1 】

40

【表 2】

はんだ付け角度の測定結果<sup>1)</sup>

実施例	新規作成基板			1時間、100℃老化			4時間、155℃老化		
	SO 1回目	SO 2回目	SO 3回目	SO 1回目	SO 2回目	SO 3回目	SO 1回目	SO 2回目	SO 3回目
1	10	61	61	22	68	76	49	74	77
2	20	65	82	24	50	73	33	70	76
3*	29	68	99	30	39	91	70	102	93
4*	21	51	84	21	50	75	52	83	96

<sup>1)</sup> 鉛含有はんだ(Sn/Pb=60/40)で測定した2秒後のはんだ付け角度(°)

SO はんだ付け操作

\* 比較実験

10

## 【0052】

表2の結果から、はんだ付け角度は老化の進行と共に、特にはんだ付けが反復されると共に、増大することが判る。本発明に係るプリント配線基板、および現在の技術水準でのプリント配線基板について1回目のはんだ付け操作におけるはんだ付け角度は、2度目の老化工程を実施した後も依然として匹敵する程度にあるが、時に90°の臨界値を超えるはんだ付け角度の大幅な増加(実施例3)が、2回目のはんだ付け操作における対照基板で既に認められる。3回目のはんだ付け操作においては、両対照基板のはんだ付け角度はどちらも90°より大きく、93°と96°であり、表面の濡れが悪くはんだ付け性が不十分であることを示している。これと対照的に、本発明に係る基板では、155℃で4時間貯蔵後のはんだ付け角度は2回目のはんだ付け操作から3回目のはんだ付け操作に移行しても増加が認められないので、これらの基板は老化状態にあっても繰返しのはんだ付け操作に無条件に適している。

20

## 【0053】

実施例6：被覆プリント配線基板の製造

試験設計(図1)のエポキシ樹脂複合体Cuプリント配線基板を、洗浄浴において45℃で2分間硫酸およびクエン酸をベースにした通常の市販洗浄剤(ACL7001, オルメコン社)を用いて実施例1にしたがい洗浄・脱脂した。次に、プリント配線基板を室温で3回(<1分間)水道水で水洗いし、その後、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含有エッチング液(マイクロエッチMET7000, 濃度:2容量%, オルメコン社)で2分間35℃で処理した。エッチング後、基板を再び室温で3回(<1分間)水道水で水洗いし、その後、導電性ポリアニリン(PA, 濃度:0.5%有機金属)の水性分散液で被覆した。そのためには、基板を、この分散液に35℃で約3分間浸漬した。その後、プリント配線基板を脱イオン水(50℃)で3回(<0.5分間)水洗いし、十分に乾燥させた。この処理の後、プリント配線基板には厚さ100~200nmの薄く均一で平坦な透明被覆があった。次に、実施例5に記載した方法ではんだ付け角度を測定した。結果を表3に示す。従来法でスズ(Sn)を被覆したプリント配線基板を対照とした。

30

40

## 【0054】

この結果から、本発明に係る被覆基板のはんだ付け性はスズ被覆基板のはんだ付け性と同等であることがわかる。

## 【0055】

【表 3】

はんだ付け角度の測定結果<sup>1)</sup>

被覆	リフロー2回	リフロー3回	100℃で1時間老化	155℃で4時間老化
PA <sup>2)</sup>	35°	45°	30°	40°
Sn <sup>3)</sup> *	29°	42°	—	18°

<sup>1)</sup> 鉛含有はんだ (Sn/Pb = 60/40) で測定したはんだ付け角度

<sup>2)</sup> 導電性ポリアニリン

<sup>3)</sup> スズ被覆

\* 比較実験

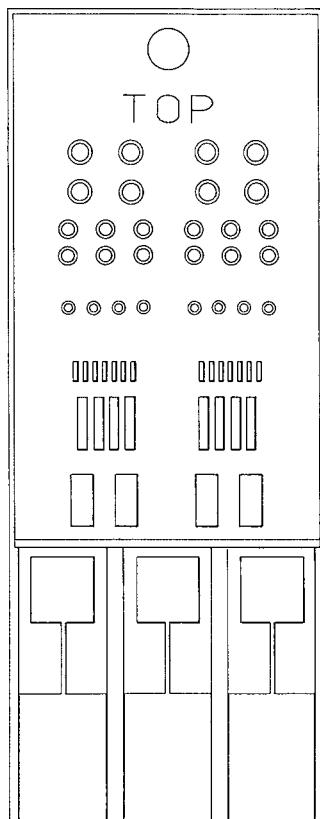
10

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図 1】試験設計を持つプリント配線基板を示す。

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ヴェッスリング ベルンハルト

ドイツ連邦共和国 2 2 9 4 1 パルクテアイデ ヴィーゼンヴェック 3 8

F ターム(参考) 4F100 AB01D AB17B AB21D AB24D AB25D AB31B AB31D AB40D AD00A AH08C

AJ04A AK01C AK18A AK49A AK53A AK80C AT00A BA03 BA04 BA07

BA10A BA10C CA30 DG10A EH46 EJ15 EJ85 EJ851 EJ86 GB43

JB03 JG01C JG04A JG04C YY00A YY00B YY00C YY00D

4J002 AA001 BM001 CE001 CM011 CM051 CN011 EU116 EU176 EV126 EV346

FD206 GF00 GQ00

5G307 GA05 GA06 GB01 GC02

【外国語明細書】

**Article with a Coating of Electrically Conductive**  
**Polymer and Process for Production Thereof**

The present invention concerns coated articles which contain a layer of copper or a copper alloy and a layer of an electrically conductive polymer and which are particularly suitable as printed circuit boards or for the production of printed circuit boards.

Copper is one of the most widely used metallic materials of our time. Although copper is a semiprecious metal, this material is readily oxidizable, which often has an adverse effect on its use properties. This manifests itself not only visually but also has

in particular practical technical disadvantages. Particular problems arise in the coating of printed circuit boards, which are then assembled in soldering processes, copper wires which are used as electrical conductors, or copper pipes. Finely divided copper powders are practically impossible to produce and use without oxidation protection.

Copper is normally not provided with protective coatings like iron and steel, which in the case of lacquers often have to be applied in several layers. Instead, as protection against copper corrosion, substances which form complexes with copper, such as for example imidazoles, benzimidazoles, benzotriazoles, thiourea and imidazole-2-thione, are predominantly used.

Such organic complexing agents are admittedly inexpensive and easy to process, however they display a number of disadvantages. Thus formulations with imidazoles or benzimidazoles often contain formic acid and sometimes other organic acids which smell unpleasant, are corrosive and have toxicological disadvantages. In addition, the thermal stability is low.

Therefore, in the production of printed circuit boards, for protection against corrosion copper is often coated with other metals such as for example gold, silver or tin, in order to preserve the solderability of the copper contacts and the copper-plated drill holes, which is lost in a very short time through oxidation.

An overview of common solderable final surfaces and their technical, economic, ecological and toxicological advantages and disadvantages are disclosed in "Alternative Technologies for Surface Finishing - Cleaner Technology for Printed Wired Board

Manufacturers", EPA, Office of Pollution Prevention and Toxics, June 2001, EPA 744-R-01-001.

Metallic coatings are in general very suitable for printed circuit boards, however they also display a number of disadvantages. Coatings with gold are expensive not only on account of the high gold price, but in addition require special processes for the application of the gold layer. For example, gold cannot chemically be applied in so-called horizontal plants but only in vertical plants, which results in additional high process costs.

The application of silver is poorly reproducible, and the necessary plants are difficult to regulate.

Tin is admittedly satisfactory from the technical and economic point of view in particular when it is applied with the aid of an organic metal, such as for example in the ORMECON CSN-process of Ormecon GmbH, however its deposition as a rule requires several minutes, which renders correspondingly large-sized plants necessary in order to ensure a high throughput.

From EP 0 807 190 B1, a process for the production of metallized materials is known, wherein the material to be metallized is first coated with an intrinsically conductive polymer, the intrinsically conductive polymer is then activated by reduction and finally the metal is applied in a non-electrochemical manner, in that the coated material is brought into contact with a solution of ions of the metal. The process is particularly suitable for the deposition of tin onto copper but also for the metallization of plastic surfaces.



EP 0 407 492 B1 discloses a process for the coating of substrates with thin layers of intrinsically conductive polymers, wherein for example polyaniline is non-electrochemically deposited from a metastable dispersion onto a substrate. As substrates, inter alia metals such as gold, platinum, iron, copper and aluminium are mentioned. With metals that are less noble than silver, the layers of conductive polymer lead to the formation of metal oxide layers and should be suitable inter alia for corrosion protection.

EP 0 656 958 B1 concerns a process for the production of corrosion-protected metallic materials such as iron, steel, copper and aluminium, wherein a layer of an intrinsically conductive polymer is applied onto a metallic material and then the coated material is passivated with oxygen-containing water. It is pointed out that the application of the conductive polymer alone does not guarantee adequate corrosion protection, and the metallic material is therefore preferably provided with a corrosion-protecting coating after the passivation. The conductive polymer can be removed again before the application of the corrosion-protecting coating.

The object of the invention is to make available coated articles which contain a layer of copper or a copper alloy, wherein on the one hand the copper or the copper alloy is effectively protected against oxidation and on the other hand a loss of the solderability of the copper or the copper alloy during storage is prevented.

This object is achieved through a coated article which has

- (i) at least one electrically nonconductive base layer,

- (ii) at least one layer of copper and/or a copper alloy, and
- (iii) a layer which contains at least one electrically conductive polymer.

The article is characterized in that the copper or copper alloy layer (ii) is positioned between the base layer (i) and the layer (iii) containing the conductive polymer.

The solution according to the invention is surprising in that, as was not to be expected with regard to the state of the art, the coating with an electrically conductive polymer alone would allow an effective protection of copper against oxidation and corrosion. Certainly no improvement as regards the preservation of the solderability of copper and copper alloys was to be expected. According to the state of the art, layers of conductive polymer cause the formation of thin metal oxide layers on the surface of metals which are less noble than silver. The formation of such oxide layers is however substantially held responsible for the loss of the solderability of copper.

The thickness of the layer (iii) is preferably less than 1  $\mu\text{m}$ , which contradicts the general expectation, according to which a larger effect would be achieved with thicker layers. The thickness of the layer (iii) is preferably at least about 10 nm. Particularly preferred are layer thicknesses less than 500 nm, particularly preferably less than 200 nm.

The layer contains at least one electrically conductive polymer, which is preferably used in the form of an organic metal. Combinations of different substances from this substance class

can be used. In the context of this invention, if not otherwise stated, polymers are understood to mean organic polymers.

Electrically conductive polymers or conductive polymers, which are also described as "intrinsically conductive polymers", are understood to mean substances which are built up of small molecule compounds (monomers), are at least oligomeric by polymerization, and thus contain at least 3 monomer units which are linked by chemical bonding, display a conjugated  $\pi$ -electron system in the neutral (nonconductive) state and can be converted by oxidation, reduction or protonation (which is often described as "doping") into an ionic form which is conductive. The conductivity is at least  $10^{-7}$  S/cm and is normally less than  $10^5$  S/cm.

As doping agents, for example iodine, peroxides, Lewis and protic acids are used in the case of doping by oxidation, or for example sodium, potassium, calcium in the case of doping by reduction.

Conductive polymers can be chemically exceptionally diverse in composition. As monomers, for example acetylene, benzene, naphthalene, pyrrole, aniline, thiophene, phenylene sulphide, peri-naphthalene and others, and derivatives thereof, such as sulpho-aniline, ethylenedioxythiophene, thieno-thiophene and others, and alkyl or alkoxy derivatives thereof or derivatives with other side-groups, such as sulphonate, phenyl and other side-groups, have proved useful. Combinations of the aforesaid monomers can also be used as monomers. For this, for example aniline and phenylene sulphide are linked, and these A-B dimers then used as monomers. Depending on the objective, for example pyrrole, thiophene or alkylthiophenes, ethylenedioxythiophene, thieno-thiophene, aniline, phenylene sulphide and others can be bound together into A-B structures and these then converted into oligomers or polymers.

Most conductive polymers display a more or less strong rise in conductivity with increasing temperature, which identifies them as non-metallic conductors. Other conductive polymers display a metallic behaviour at least in a temperature range close to room temperature in that their conductivity decreases with increasing temperature. A further method of recognizing metallic behaviour consists in the plotting of the so-called "reduced activation energy" of the conductivity against the temperature at low temperatures (down to near 0 K). Conductors with a metallic contribution to the conductivity display a positive gradient of the curve at low temperature. Such substances are described as "organic metals".

Organic metals are known per se. According to Weßling et al., Eur. Phys. J. E 2, 2000, 207-210, the transition from the state of a nonmetallic to an at least partially metallic conductor can be effected by a single-step frictional or dispersion procedure after completion of the synthesis of the intrinsically conductive polymer, the process technology basis whereof is described in EP 0 700 573 A. In this way, through the dispersion procedure the conductivity is also increased, without the chemical composition of the conductive polymer used being significantly altered.

Preferred intrinsically conductive polymers are those mentioned above. In particular, the following can be mentioned as examples: polyaniline (PAni), polythiophene (PTh), poly(3,4-ethylenedioxythiophens) (PEDT), polydiacetylene, polyacetylene (PAc), polypyrrole (PPy), polyisothianaphthene (PITN), polyheteroarylene-vinylene (PArV), wherein the heteroarylene group can for example be thiophene, furan or pyrrole, poly-p-phenylene (PpP), polyphenylene sulphide (PPS), polyperinaphthalene (PPN), polyphthalocyanine (PPc) and others, and derivatives thereof

(which are for example formed with monomers substituted with side-chains or -groups), copolymers thereof and physical mixtures thereof. Particularly preferred are polyaniline (PAni), polythiophene (PTh), polypyrrole (PPy), poly(3,4-ethylenedioxythiophenes) (PEDT), polythieno-thiophene (PTT) and derivatives thereof and mixtures thereof. Most preferred is polyaniline.

The layer (iii) can consist exclusively of one or several conductive polymers and/or organic metals or contain mixtures of one or more conductive polymers with other substances such as electrically non-conductive components. According to a preferred version, the layer (iii) contains polymer blends, that is mixtures of conductive polymer / organic metal (or a combination of several) with electrically non-conductive polymers. Particularly suitable as non-conductive polymers are water-soluble or water-dispersible polymers, in particular polystyrene-sulphonic acid, polyacrylates, polyvinyl butyrates, polyvinyl-pyrrolidones, polyvinyl alcohols and mixtures thereof. Conductive and non-conductive polymers are preferably used in the ratio of 1 : 1.5 to 1 : 20.

The layer (iii) can also contain further additives, in particular viscosity modifiers, flow aids, drying aids, gloss improvers, flattening agents and mixtures thereof, preferably in a concentration of 0.10 to 5 wt. % additive based on the mass of the layer (iii). The layer (iii) preferably contains 5 to 98 wt. %, in particular 15 to 40 wt. % of conductive polymer, based on the mass of the layer (iii).

It has been found that a combination of the conductive polymer(s) / organic metal(s) with complexing agents such as are capable of complexing copper can be advantageous. Preferred

complexing agents are imidazoles, benzimidazoles or comparable complexing agents, such as benzotriazoles, thiourea, imidazole-2-thione and mixtures thereof, which are characterized by relatively good thermal stability.

As base layer (i), all materials used in printed circuit board technology are suitable, in particular epoxides and epoxide composites, Teflon, cyanate esters, ceramics, cellulose and cellulose composites, such as for example cardboard, materials based on these substances and flexible base layers, for example based on polyimide. The base layer preferably has a layer thickness of 0.1 to 3 mm.

The copper layer or copper alloy layer (ii) preferably has a thickness of 5 to 210  $\mu\text{m}$ , in particular 15 to 35  $\mu\text{m}$ .

Between the layer (ii) and the layer (iii), a further metal or alloy layer (iv) can be positioned. The layer (iv) preferably contains silver, tin, gold, palladium or platinum. According to a preferred version, the layer (iv) contains mainly, i.e. more than 50 wt. % based on the mass of the layer (iv), one or several of the said metals. The said metals can in particular be present as an alloy with copper. According to another preferred version, the layer (iv) consists exclusively of the said metals, either in pure form or in the form of an alloy. The layer (iv) preferably has a layer thickness of 10 to 800 nm. As well as the metal or the alloy, the layer (iv) can contain organic components, in a concentration of preferably 1 to 80 wt. % based on the total mass of the layer (iv) (metal content 20 to 99 wt. %). Preferred organic components are conductive polymers or organic metals, or organic copper complexing agents such as thiourea or benzotriazoles.

The articles according to the invention are particularly suitable for the production of printed circuit boards, and the articles are preferably printed circuit boards which are also described as boards. These are thin plates used for the assembly of electrical components, which can have holes. The holes serve for example for the connection of the upper and underside of the plates, for the supply of solder or for accommodating the leads of components for further soldering.

For the production of the coated articles according to the invention and in particular of printed circuit boards

- (1) a layer of copper or a copper-containing alloy is applied onto the surface of a base layer;
- (2) the layer produced in step (1) is structured; and
- (3) a layer which contains at least one electrically conductive polymer is applied onto the structured copper or copper alloy layer.

According to a preferred version of the process, the copper or copper alloy layer (ii) is degreased and cleaned following step (1). For this the articles are preferably treated with normal commercial acidic or basic cleaners. Cleaners based on sulphuric acid and citric acid, such as for example the cleaner ACL 7001 from Ormecon GmbH, are preferred. The articles are preferably left in the cleaning bath for about 2 minutes at 45°C and then washed with water.

In addition, it is preferable to pretreat the copper or copper alloy layer (ii) oxidatively following step (1) or after the cleaning, for example by etching the surface with  $H_2O_2$  or

inorganic peroxides. Suitable etching solutions are commercially available, for example the hydrogen peroxide-containing solution Etch 7000 from Ormecon GmbH. The articles are preferably left in the etching solution for about 2 minutes at 30 °C.

The layer produced in step (1) is preferably structured by lithographic or etching processes, whereby the land pattern is created. The steps (1) and (2) can nowadays also be replaced by the direct application of a structured Cu conductor track or similar processes.

Following step (2), drill holes ("holes") are optionally created, which are then copper-plated.

The implementation of the individual steps of the above process is known per se to the skilled person. Preferably the layer (iii) is applied to the article by treating this, after rinsing with water, with a dispersion of the conductive polymer(s) or organic metal(s) in a dispersion agent which is liquid at room temperature, for example by immersion of the article in the dispersion or by application thereof onto the article. The electrically conductive polymer or polymers are preferably contained in the dispersion medium in colloidal form. Preferably the article is contacted with the dispersion for about 1 minute at room temperature. Additional components, such as electrically non-conductive polymers and additives can be dissolved in the dispersion medium or also be present therein in colloidal form. As dispersion media, organic solvents, preferably organic solvents miscible with water, water and mixtures thereof are suitable. Preferred solvents miscible with water are alcohols, in particular alcohols with a boiling point of more than 100 °C and preferably below 250 °C. After the application of the dispersion onto the article, this is gently dried and if



necessary further dispersion is applied, until the desired layer thickness is attained. The production and use of dispersions suitable for coating is known from the state of the art, see for example EP 0 407 492 B1.

Water and aqueous solvents are preferred as the dispersion medium. These are advantageous not only with regard to emissions and the non-wetting of the solder stop lacquer; it has also been found that water and aqueous solvents yield better results. This was surprising in that oxidation processes on copper proceed particularly rapidly in an aqueous environment. Solder stop lacquer is used to mask the areas of the printed circuit board which must not be wetted by the solder during the assembly process. The solder stop lacquer should not be wetted by the conductive polymer, since otherwise this would cause short circuits between the contact points.

Preferably dispersions which contain no formic acid are used, however, other acids and/or buffers can be contained in the dispersions.

Particularly suitable dispersions are commercially obtainable, for example dispersions based on polyaniline, such as dispersions of polyaniline-polystyrenesulphonic acid blends in water, e.g. the product D 1012 from Ormecon GmbH, and dispersions of polyaniline-polyvinylpyrrolidone in water, e.g. the product D 1021 from Ormecon GmbH.

It is also possible for polymer blends with a content of preferably 0.1 to 45 wt. % and particularly preferably 5 to 35 wt. % of intrinsically conductive polymer to be used instead of the pure intrinsically conductive polymer. As well as intrinsically conductive polymer, these polymer blends contain other polymers,

copolymers or polymer mixtures, such as for example polyamides, polyesters, polyethers, such as polyethylene oxides, water-based copolymer latices, such as for example vinyl acetate butyl acrylate, or other copolymer latices and/or polyvinyl alcohols. Particularly preferred other polymers are polyamides.

The coated articles according to the invention are characterized in particular in that they not only can be soldered well after prolonged storage, but also are solderable several times, i.e. can be used in multistage soldering processes, so-called reflow processes. In this respect, by means of the coated articles according to the invention a significant approximation of the soldering and ageing properties to printed circuit boards with metallic final surfaces could be achieved, which can be stored for up to 12 months, without impairing their solderability, and which can be soldered several times after storage. In contrast to this, conventional printed circuit boards, which are treated with copper-complexing agents alone, so-called "OSP" (Organic Solderability Preservative), to maintain their solderability are as a rule already no longer solderable after storage for only 3 to 6 months, let alone suitable for multiple reflow processes. The printed circuit boards are regarded as particularly suitable for reflow processes if the soldering angle is less than 90°, preferably 60° or less. As OSP's, acidic, aqueous formulations based for example on benzotriazoles, which contain formic acid and/or acetic acid, are mostly used.

Below, the invention is further explained by means of a diagram and by non-limiting embodiments, wherein Figure 1 shows a printed circuit board with a test design.

## Embodiments

### Examples 1 to 2: Production of coated printed circuit boards

Epoxy resin composite printed circuit boards were cleaned and degreased using a normal commercial cleaner based on sulphuric acid and citric acid (ACL 7001, Ormecon GmbH) in a cleaning bath for 2 minutes at 45 °C. The printed circuit boards had a test design (see Figure 1), which has been agreed with test institutes and printed circuit board manufacturers and is modelled on real printed circuit board structures. These boards enable the solderability to be measured and assessed. Next, the printed circuit boards were rinsed with tap-water at room temperature and then treated with an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-containing etching solution (Etch 7000, Ormecon GmbH) for 2 minutes at 30 °C. After etching, the boards were again rinsed with tap-water at room temperature and then coated with the conductive organic polymers listed in Table 1. For this, the boards were immersed in an aqueous dispersion of the polymer in question at room temperature for 1 minute. After this, the printed circuit boards were dried at 45 to 75 °C.

**Table 1**  
**Polymers used for coating the boards**

Example	Conductive polymer
1	polyaniline-polypyrrolidone blend <sup>1)</sup>
2	polyaniline-polypyrrolidone blend <sup>1)</sup> with addition of a copper complexing agent <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> D 1021, Ormecon GmbH

<sup>2)</sup> Benzotriazole (2 MZA, Shikoku Co.)

Dispersion 1 contained 1.25 wt. % of solids and dispersion 2 1.25 wt. %, and in dispersion 2 the solids fraction contained 6 wt. % of the copper complexing agent, based on the mass of the solids fraction.

#### **Examples 3 and 4: Production of coated printed circuit boards (comparison)**

Analogously to Examples 1 to 2, printed circuit boards were coated with normal commercial agents based on benzotriazole in accordance with the respective use instructions (Gliccoat Tough Ace F2 (LX); Shikoku Co., Japan, Example 3 and Entek Plus Cu 106 A, Enthone OMI Co., Netherlands, Example 4).

#### **Example 5: Soldering angle measurement**

Some of the printed circuit boards produced in Examples 1 to 4 were subjected to an accelerated ageing process, in that some boards were stored for 1 hour at 100 °C and others for 4 hours at 144 °C. The soldering angle (wetting angle: according to the Standard NF A 89 400 P or ANSI-J-STD 003 I.E.C. 68-2-69) of the freshly prepared boards and those aged at 100 °C or 144 °C were determined with a normal commercial meniscograph (Type ST 60, Metronelec Co.). The device measures the wetting force against time and converts this to soldering angles by normal procedures (see manual). In each case, the soldering angle was measured with no reflow cycle, and after 2 and after 3 reflow cycles. The reflow cycles serve for the simulation of repeated soldering operations and were effected in an HA 06 Hot-Air/Quartz Reflow Oven (C.I.F./Athelec Co., France), which by means of temperature profiles simulates multiple soldering.

The results of the soldering angle measurements are shown in Table 2.

**Table 2**  
**Results of soldering angle measurement<sup>1)</sup>**

Ex.	Freshly produced boards			1 hr ageing at 100 °C			4 hrs ageing at 155 °C		
	1 <sup>st</sup> SO	2 <sup>nd</sup> SO	3 <sup>rd</sup> SO	1 <sup>st</sup> SO	2 <sup>nd</sup> SO	3 <sup>rd</sup> SO	1 <sup>st</sup> SO	2 <sup>nd</sup> SO	3 <sup>rd</sup> SO
1	10	61	61	22	68	76	49	74	77
2	20	65	82	24	50	73	33	70	76
3 <sup>*</sup>	29	68	99	30	39	91	70	102	93
4 <sup>*</sup>	21	51	84	21	50	75	52	83	96

<sup>1)</sup> Soldering angle in ° after 2 seconds, measured with lead-containing solder (Sn/Pb = 60/40)

SO Soldering operation

\* Comparison experiment

The results in Table 2 show that the soldering angles increase with increasing ageing and in particular with repeated soldering. While the soldering angles in the first soldering operation for the printed circuit boards according to the invention and the printed circuit boards according to the state of the art still lie at a comparable order of magnitude even after the second ageing step, a marked increase in the soldering angle, which sometimes already lies above the critical value of 90° (Example 3), is already observed with the comparison boards in the second soldering operation. In the third soldering operation, the soldering angles of both comparison boards are over 90°, at 93° and 96°, which indicates poor wetting of the surfaces and inadequate solderability. In contrast to this, with the boards according to the invention, after four hours' storage at 155 °C no increase in the soldering angle is detectable on transition from the second to the third soldering operation, so

that even in the aged state these boards are without reservation suitable for repeated soldering operations.

#### **Example 6: Production of coated printed circuit boards**

Epoxy resin composite Cu printed circuit boards with a test design (see Figure 1) were cleaned and degreased in accordance with Example 1 in a cleaning bath for 2 minutes at 45 °C using a normal commercial cleaner based on sulphuric acid and citric acid (ACL 7001, Ormecon GmbH). Next, the printed circuit boards were rinsed three times (< 1 min) at room temperature with tap-water and then treated with an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-containing etching solution (Micro Etch MET 7000, concentration: 2 vol. %, Ormecon GmbH) for 2 minutes at 35 °C. After etching, the boards were again rinsed 3 times (< 1 min) at room temperature with tap-water and then coated with an aqueous dispersion of electrically conductive polyaniline (PA, concentration: 0.5 % organic metal). For this, the boards were immersed in the dispersion for about 3 minutes at 35 °C. After this, the printed circuit boards were rinsed three times (< 0.5 min) with deionized water (50 °C) and then thoroughly dried. After the treatment, the printed circuit boards had a thin, uniform and planar, transparent coating with a thickness of 100 to 200 nm. Next the soldering angle was determined in the manner described in Example 5. The results are shown in Table 3. Printed circuit boards which had been coated with tin (Sn) in the conventional way served as a comparison.

The results show that the solderability of the coated boards according to the invention is comparable with that of tin-coated boards.

Table 3  
Results of soldering angle measurement<sup>1)</sup>

Coating	2 x reflow	3 x reflow	1 hr ageing at 100 °C	4 hrs ageing at 155 °C
PA <sup>2)</sup>	35°	45°	30°	40°
Sn <sup>3)</sup> *	29°	42°	-	18°

- 1) Soldering angle measured with lead-containing solder (Sn/Pb 60/40)  
 2) Electrically conductive polyaniline  
 3) Tin coating  
 \* Comparison experiment

### Patent Claims

1. Coated article, which has
  - (i) at least one electrically non-conductive base layer,
  - (ii) at least one layer of copper and/or a copper alloy, and
  - (iii) a layer which contains at least one electrically conductive polymer,**characterized in that** the copper or copper alloy layer (ii) is positioned between the base layer (i) and the layer (iii) containing the conductive polymer.
2. Coated article according to claim 1, wherein the layer (iii) has a layer thickness of 10 nm to 1  $\mu$ m.
3. Coated article according to claim 2, wherein the layer (iii) has a layer thickness of less than 500 nm.
4. Coated article according to claim 3, wherein the layer (iii) has a layer thickness of less than 200 nm.
5. Coated article according to one of the previous claims, wherein the layer (iii) contains at least one electrically non-conductive component and at least one electrically conductive polymer.
6. Coated article according to claim 5, wherein the layer (iii) contains 5 wt. % to 98 wt. % of electrically conductive polymer, based on the mass of the layer (iii).
7. Coated article according to claim 5 or 6, wherein the electrically non-conductive component is a polymer.



8. Coated article according to one of the previous claims, wherein the layer (iii) contains at least one complexing agent.
9. Coated article according to claim 8, wherein the complexing agent is selected from benzimidazoles, imidazoles, benzotriazoles, thiourea, imidazole-2-thiones and mixtures thereof.
10. Coated article according to one of the previous claims, wherein the electrically conductive polymer is selected from polyaniline (PAni), polythiophene (PTh), polypyrrole (PPy), poly(3,4-ethylenedioxythiophenes) (PEDT), polythienothiophene (PTT), derivatives thereof and mixtures thereof.
11. Coated article according to one of the previous claims, wherein a polymer blend with a content of at least one electrically conductive polymer is used as the electrically conductive polymer.
12. Coated article according to one of the previous claims, wherein the base layer (i) contains epoxide, epoxide composite, Teflon, cyanate ester, ceramic, cellulose, cellulose composite, cardboard and/or polyimide.
13. Coated article according to one of the previous claims, wherein the base layer (i) has a layer thickness of 0.1 to 3 mm.
14. Coated article according to one of the previous claims, wherein the layer (ii) has a layer thickness of 5 to 210  $\mu\text{m}$ .

15. Coated article according to one of the previous claims, which contains a further metal or alloy layer (iv), which is positioned between the layer (ii) and the layer (iii).
16. Coated article according to claim 15, wherein the layer (iv) contains silver, tin, gold, palladium or platinum.
17. Coated article according to claim 15 or 16, wherein the layer (iv) has a layer thickness of 10 to 800 nm.
18. Coated article according to one of the previous claims in the form of a printed circuit board.
19. Process for the production of a coated article according to claim 18, wherein
  - (1) a layer of copper or of a copper-containing alloy is applied onto the surface of a base layer,
  - (2) the layer produced in step (1) is structured; and
  - (3) a layer which contains at least one electrically conductive polymer is applied onto the structured copper or copper alloy layer.
20. Process according to claim 19, wherein the copper or copper alloy layer (ii) is subjected to cleaning following step (1).
21. Process according to claim 19 or 20, wherein the copper or copper alloy layer (ii) is subjected to an oxidative pretreatment following step (1) or after the cleaning.

22. Use of a dispersion which contains a dispersion medium which is liquid at room temperature and contains an electrically conductive polymer, for the prevention of the corrosion and/or the prevention of a loss of the solderability of printed circuit boards.
23. Use according to claim 22, wherein the dispersion contains at least one further component, which is selected from electrically non-conductive components, complexing agents, viscosity modifiers, flow aids, drying aids, gloss improvers, flatting agents and mixtures thereof.
24. Use according to claim 22 or 23, wherein the dispersion medium contains water, an organic solvent miscible with water or a mixture thereof.

### **Abstract**

Coated article, which has (i) at least one electrically non-conductive base layer, (ii) at least one layer of copper and/or a copper alloy, and (iii) a layer which contains at least one electrically conductive polymer. The article is characterized in that the copper or copper alloy layer (ii) is positioned between the base layer (i) and the layer (iii) containing the conductive polymer.

Fig.1

