

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4143262号
(P4143262)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int.Cl.

F I

H O 5 K 3/38 (2006.01)

H O 5 K 3/38 B

C 2 3 C 22/52 (2006.01)

C 2 3 C 22/52

請求項の数 19 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-531043 (P2000-531043)	(73) 特許権者	597075328
(86) (22) 出願日	平成11年1月25日 (1999.1.25)		アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシ
(65) 公表番号	特表2002-503041 (P2002-503041A)		ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ
(43) 公表日	平成14年1月29日 (2002.1.29)		ツング
(86) 国際出願番号	PCT/DE1999/000244		ドイツ連邦共和国 デー・1 0 5 5 3 ベ
(87) 国際公開番号	W01999/040765		ルリン エラスムスシュトラーセ 2 0
(87) 国際公開日	平成11年8月12日 (1999.8.12)	(74) 代理人	100091867
審査請求日	平成17年9月1日 (2005.9.1)		弁理士 藤田 アキラ
(31) 優先権主張番号	198 06 190.0	(72) 発明者	グリーザー ウド
(32) 優先日	平成10年2月3日 (1998.2.3)		ドイツ連邦共和国 デー・1 3 5 9 9 ベ
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ルリン カナールシュトラーセ 1 アー
(31) 優先権主張番号	198 30 037.9	(72) 発明者	マイヤー ハイน์リヒ
(32) 優先日	平成10年6月26日 (1998.6.26)		ドイツ連邦共和国 デー・1 4 1 0 9 ベ
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ルリン ビスマルクシュトラーセ 8 ベ
			ー
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅表面の前処理のための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅表面とプラスチックサブストレートとの間に密着した結合がその後に形成されることを可能とするために、

- a. 過酸化水素、
- b. 少なくとも一種の酸並びに
- c. 窒素を含有し、複素環内にイオウ原子、セレン原子又はテルル原子を有さない少なくとも一種の五員環の複素環式化合物

を含む第 1 溶液に銅表面を接触させることによって銅表面を前処理する方法において、上記銅表面をその後に

- d. スルフィン酸、セレン酸、テルル酸、複素環内に少なくとも一個のイオウ原子、セレン原子及び／又はテルル原子を含む複素環式化合物、並びにスルフォニウム塩、セレノニウム塩及びテルロニウム塩からなる群からの少なくとも一種の付着促進化合物を含む第 2 溶液と接触させ、その際にスルフォニウム塩、セレノニウム塩及びテルロニウム塩が、一般式 (1) で表され、

(式 1)

その際、A = S、Se 又は Te、

R₁、R₂ 及び R₃ = アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、フェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基で、その際に R₁、R₂ 及び R₃ は同じか又は異なるものであって、また

X⁻ = 無機あるいは有機酸の陰イオン又は水酸化物であるような、
ことを特徴とする銅表面の前処理方法。

【請求項 2】

芳香族スルフィン酸並びに化学式 (2) で表される化合物：



10

R₄, R₅ 及び R₆ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基
又は R₇-(CO)-基で、R₇ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基又は置換
フェニル基で、その際に R₄, R₅ 及び R₆ は同じか又は異なるものである
ような化合物からなる群からのスルフィン酸が付着促進化合物として選択されることを特
徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ホルムアミジンスルフィン酸を、付着促進化合物として選択されることを特徴とする前
記請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4】

20

芳香族スルフィン酸が、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、クロロベンゼ
ンスルフィン酸、ニトロベンゼンスルフィン酸及びカルボキシベンゼンスルフィン酸から
なる群からの芳香族スルフィン酸が付着促進化合物として選択されることを特徴とする請
求項 1 及び 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール及びチアトリアゾールから
なる群からの少なくとも一種の付着促進化合物として選択されることを特徴とする請求
項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

化学式 (3) で表される化合物：

30



R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フ
ェニル基、ハロゲン、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、水酸基、アル
コキシ基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アミノカル
ボニル基、R₁₂-CONH基で、R₁₂ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニ
ル基又は置換フェニル基で、その際に R₈, R₉, R₁₀, 及び R₁₁ は同じか又は異な
り、またチオフェン環に縮合した単又は複素環式の環の一部でありえる
ような化合物からなる群からの少なくとも一種のチオフェンが付着促進化合物として選
択されることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

40

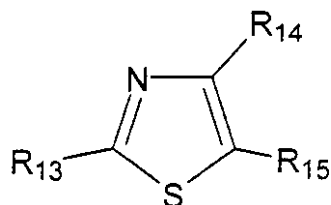
【請求項 7】

アミノチオフェンカルボン酸、そのエステル及びアミドからなる群からの少なくとも一
種類のチオフェンが付着促進化合物として選択されることを特徴とする請求項 5 及び 6 の
いずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

50

化学式(4)で表される化合物：



(4)

R₁₃, R₁₄, R₁₅ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ハロゲン、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、R₁₆-CONH基で、R₁₆ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基で、その際にR₁₃, R₁₄及びR₁₅は同じか又は異なり、またチアゾール環に縮合した単又は複素環式の環の一部でありえる
 ような化合物からなる群からの少なくとも一種類のチアゾールが付着促進化合物として選択されることを特徴とする請求項5～7のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項9】

アミノチアゾール及び置換アミノチアゾールからなる群からの少なくとも一種類のチアゾールが付着促進化合物として選択されることを特徴とする請求項5～8のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項10】

アミノチアジアゾール及び置換アミノチアジアゾールからなる群からの少なくとも一種類のチアジアゾールが付着促進化合物として選択されることを特徴とする請求項5～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

トリメチルスルフォニウム塩、トリフェニルスルフォニウム塩、メチオニンアルキルスルフォニウム塩及びメチオニンベンジルスルフォニウム塩からなる群からの少なくとも一種類のスルフォニウム塩が付着促進化合物として選択されることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

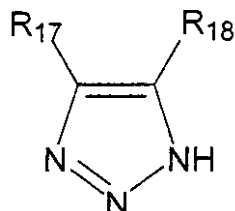
【請求項12】

トリアゾール、テトラゾール、イミダゾール、ピラゾール及びプリンからなる群からの少なくとも一種類の化合物が窒素含有五員環の複素環式化合物として選択されることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項13】

化学式(5)で表される少なくとも一種類のトリアゾール：



(5)

40

R₁₇, R₁₈ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、アミノ基、フェニル基、置換フェニル基、カルボキシアルキル基で、その際にR₁₇及びR₁₈は、同じか又は異なり、またトリアゾール環に縮合された単-又は複素環の一部でありえる
 ようなトリアゾールが窒素含有五員環の複素環式化合物として選択されることを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項14】

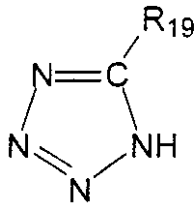
ベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール及びジメチルベンゾトリアゾールからなる群からの少なくとも一種類のトリアゾールが窒素含有五

50

員環の複素環式化合物として選択されることを特徴とする請求項 1 2 及び 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

化学式 (6) で表される少なくとも一種のテトラゾール：



(6)

10

R₁₉ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲンアルキル基、アミノ基、フェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、R₂₀-CONH基で、R₂₀ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基である

ようなテトラゾールが窒素含有五員環の複素環式化合物として選択されることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 6】

5-アミノテトラゾール及び 5-フェニルテトラゾールからなる群からの少なくとも一種のテトラゾールが窒素含有五員環の複素環化合物として選択されることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 5 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 1 7】

上記第 1 溶液中の成分 b のために、硫酸が酸として選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 1 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 8】

プリント配線回路基板内層とプラスチック樹脂層との間に密着した結合を形成すべく、銅層を有するプリント配線回路基板を前処理するための請求項 1 ～ 1 7 のいずれか一項に記載の方法の使用法。

【請求項 1 9】

銅層とプラスチックからなるレジストとの間に密着した結合を形成すべく、銅層を有するプリント配線回路基板を前処理するための請求項 1 ～ 1 7 のいずれか一項に記載の方法の使用法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は銅表面を前処理するための方法に関するものである。当該前処理後には、プラスチックサブストレートと前処理された銅表面との間で密着した結合が形成される。溶液は好ましくは、プリント配線回路基板に代表される導体プレートの銅層乃至皮膜を有する内層の前処理に用いられ、その目的とするところは、その後に導体プレート内層と導体プレート・合成樹脂内層の間の密着結合を形成し、並びにプラスチックでなるレジストに銅皮

40

【0002】

【従来の技術】

プリント配線回路基板は、いくつかの部分工程乃至プロセス部分を経て製造され、それらプロセスでは銅表面は有機系サブストレートに密着した結合（付着力のある結合）をしていなければならない。いくつかの場合では、形成された結合力の付着性（密着性）が、さらに非常に長い期間に渡って保証されるよう求められる。また別の場合では、密着した結合がほんの短期間だけ求められる場合があり、それは例えば有機系のサブストレートがプリント配線回路基板の製造工程中だけ銅表面に残留する場合が当てはまる。例えばプリン

50

ト配線回路基板上に導体列（コンダクターライン）を作るために使われる乾燥性のフィルムレジストは、銅表面に対する密着した結合が、プリント配線回路基板製造中のみ保証される必要がある。導体列作成が終了後そのレジストは再び除去される。

【0003】

付着力を高める最も簡単な方法は、銅表面を密着結合形成前にエッチングし、その際に表面粗化することである。ここではマイクロエッチング溶液、例えば過酸化水素又はペルオキソ二硫酸ナトリウムの硫酸塩溶液を使う。

【0004】

別の方法は、US-A-3, 645, 772に記述されている。それによると銅表面のための前処理溶液が使われ、それには例えば5-アミノテトラゾールが含まれている。

10

【0005】

特に多層プリント配線回路基板のためのラミネート（積層化）工程では、長期間の安定性が必要である。このためには銅表面にさらに別の前処理方法が必要とされる。

【0006】

多層プリント配線回路基板の製造では、多くのプリント配線回路基板の内層を、絶縁された（別個）の合成樹脂層（いわゆるプレプレグで、グラスファイバー網で強化されたエポキシ樹脂箔）とともにラミネート化する。ラミネートの内部結合は、プリント配線回路基板の耐用年数中ずっと保持されていなければならない。このためには内層上にある銅皮膜、好適には導体列構造は、表面処理される必要がある。この問題を解決するために、様々な方法が開発された。

20

【0007】

ラミネート法を施す前に材料を前処理するために通常用いられる方法は、銅表面に酸化皮膜を形成することにある。これは黒色又は褐色酸化方法として知られた工程で、酸化形成のために極めて攻撃的な反応条件が調整される。この方法の欠点は、合成樹脂層に付着性をもたらした酸化皮膜が、酸性、特に塩酸塩処理溶液に対しての耐性があまりないことで、そのためにプリント配線回路基板内のスルーホールめっきのために次に行われる工程で、侵食され、侵食個所ではがれが生じ、再び付着性を失う（ピンクリングpink ring-現象で、プリント配線回路基板内のホールのすぐ周辺に元来黒色である酸化皮膜が変色することによって、外から黒色酸化皮膜の侵食が確認でき、そこでは内層のばら色の銅皮膜がリング状の欠損として見分けがつく。ウェッジボイドwedge void-現象では、黒色酸化皮膜上に酸性処理溶液による侵食によって銅内層と隣接するプリント配線回路基板樹脂との間に亀裂が生じ、プリント配線回路基板内の処理されたホールによる顕微鏡図で欠損が認識できる。）

30

【0008】

上述の問題は、酸化皮膜をラミネート工程前に表面全体を還元（リダクション）することによって解決される。還元された酸化皮膜は、スルーホールのめっきに使われる化学薬品に対して、通常の黒色酸化皮膜より安定性が優れている。しかしながら付加的な還元ステップによってコストが著しく高くなってしまう。その上還元処理に使われる化学薬品は空気中での酸化に対して耐性がないために、めっき浴の耐用期間と補充化学薬品の保存性が制限される。この問題は、JP-A-08097559により、還元された銅の酸化皮膜を引き続き保護皮膜で具備し、それによってアミノチアゾール-及び／又はアミノベンゾチアゾール-化合物を含有する水性溶液で処理されることによって解決される。しかしながらそのことによって、一方では還元薬品のコストが高いという問題並びにその酸化耐性が欠乏しているということ、他方でまた皮膜の酸に対する脆さというものが完全に回避されていない。

40

【0009】

付着性を高めるための別の方法は、銅表面をアゾール化合物の水性又はアルコール溶液で処理することである。この種の方法は、例えばWO 96/19097 A1で公知である。それによると銅表面を、過酸化水素を0.1～20重量-%、無機酸、例えば硫酸、有機腐食防止剤、例えばベンゾトリアゾール、並びに湿潤剤を含む溶液で処理する。過酸化水

50

素のエッチング作用によって、銅表面はエッチングされ、表面にマイクロラフネス（微細な表面粗化）が形成される。

【0010】

さらにまたUS-A-4, 917, 758で公知のエッチング溶液は、しかしながらプリント配線回路基板材料上に銅クラディング（被覆）をエッチングするために使われる。この溶液には同様に過酸化水素、硫酸並びに窒素を含む化合物、好適にはアミノ安息香酸、アミノテトラゾール又はフェニル尿素が含まれる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

それ故に本発明の基礎をなす課題は、従来技術の欠点を回避し、とりわけ優れた結合密着でプラスチック表面への銅表面の接合を生み出す前処理法を見出すことである。当該方法は、簡単で、操作において確実で且つ費用がかからない。更に処理溶液において沈殿は形成されないであろう。更に上記溶液での処理によって、導体プレートを生産する場合の後続プロセスで、例えば導体プロセス材料でのスルーホールの金属化乃至金属めっきで問題（ピンクリング及びウエッジボイド形成）を引き起こさない材料結合も得られることが重要である。それ故に好ましくは、使用される前処理溶液は導体プレート製法での使用に適していよう。

【0012】

【課題を解決するための手段】

この課題は請求項1に係る方法によって解決する。

本発明による方法は、後続するプラスチックサブストレートとの密着結合の形成のために銅表面の前処理に用いられる。そのために銅表面、例えば銅箔を有したサブストレート又は銅箔で被覆された樹脂ラミネートは次の組成を有した第1溶液と接触させられる：

- a. 過酸化水素、
- b. 少なくとも一種の酸、及び
- c. 少なくとも一種の窒素含有の五員複素環式化合物（複素環中に硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を有しない）。

【0013】

その後、銅表面を有したサブストレートは、スルフィン酸、セレン酸、テルル酸、複素環に少なくとも1個の硫黄原子、セレン原子及び／又はテルル原子を含む複素環式化合物並びにスルフォニウム塩、セレノニウム塩及びテルロニウム塩からなる群からの少なくとも1種類の付着促進化合物を有する第2の溶液と接触する。スルフォニウム塩、セレノニウム塩及びテルロニウム塩は一般式（1）の化合物である：



ここで、A = S、Se又はTe、

R₁、R₂及びR₃ = アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、フェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基であって、R₁、R₂、R₃は同じであることも異なることもあり、

X⁻ = 無機酸又は有機酸又は水酸化物の陰イオンである。

【0014】

付着力を高める化合物（付着促進化合物）は、酸性、好適には硫酸性の溶液中に十分溶解するものが選ばれるべきである。

【0015】

本発明の根拠となっている課題は、とりわけまた請求項18及び19に従う方法の使用可

10

20

30

40

50

能性によっても解決される。それによって本発明に係る方法は、好適には銅皮膜を有するプリント配線回路基板内層の前処理に使われ、それによりプリント配線回路基板内層とプラスチック樹脂内層との間に密着した結合を形成することができ、また同様に銅皮膜を有するプリント配線回路基板の前処理に使われ、銅皮膜とプラスチックレジストとの間の密着した結合を形成することができる。

【0016】

本発明の優れた実施態様は、従属請求項に挙げられている。

第2溶液における好適なスルフィン酸は、芳香族スルフィン酸と、化学式(2)を有した付着促進化合物である。



ここで R_4 、 R_5 及び R_6 =水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、 $\text{R}_7-(\text{CO})$ -基で、 R_7 =水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基で、その際に R_4 、 R_5 及び R_6 は同じであることも異なることもある。

【0017】

好適にはホルムアミジンスルフィン酸が、付着力を高める化合物として第2溶液中に含まれる。芳香族スルフィン酸として、望ましくはベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、クロルベンゼンスルフィン酸、ニトロベンゼンスルフィン酸並びにカルボキシベンゼンスルフィン酸が用いられる。

【0018】

付着力を高める複素環化合物として、特にチオフエン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール及びチアトリアゾールが用いられる。

【0019】

好適なチオフエンは化学式(3)を有した化合物である：



R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} =水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ハロゲン、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、 $\text{R}_{12}-\text{CONH}$ 基で、 R_{12} =水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基、その際に R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は同じか又は異なり、またチオフエン環に縮合した単又は複素環式の環の一部でありえる。

【0020】

とりわけチオフエンではアミノチオフエンカルボン酸、そのエステル並びにアミドが優れている。例えば3-アミノチオフエン-2-カルボン酸メチルエステルが好ましく使われる。

【0021】

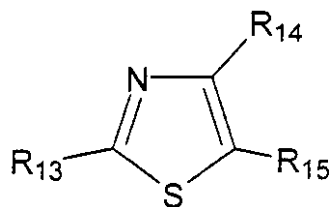
好適なチアゾールは化学式(4)を有した化合物である：

10

20

30

40



(4)

R₁₃, R₁₄, R₁₅ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ハロゲン、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、R₁₆-CONH基で、R₁₆ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基、その際にR₁₃, R₁₄ 及びR₁₅ は同じか又は異なり、またチアゾール環に縮合した単又は複素環式の環の一部でありえる。

10

【0022】

特にチアゾールとして、アミノチアゾール並びに置換アミノチアゾールが適している。さらに優れたチアジアゾールは、アミノチアジアゾールと置換アミノチアジアゾールからなる類属からなる付着力を高める化合物である。

【0023】

更にスルフォニウム塩として好適には、トリメチルスルフォニウム塩、トリフェニルスルフォニウム塩、メチオニンアルキルスルフォニウム塩及びメチオニンベンジルスルフォニウム塩が第2溶液に含有される付着力を高める化合物として使われる。

20

【0024】

前述の化合物に加えて、第2溶液に別の成分が含有されている。好ましくは第2溶液は第1溶液と同様に酸を、好適には無機酸を、特に好ましくは硫酸を含有する。更に、第2溶液に、例えば処理された銅表面での銅の溶解によっても生じ得る銅イオンが含有され得る。

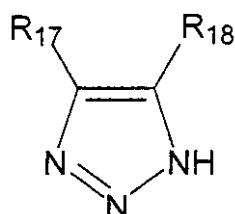
【0025】

第1溶液に、過酸化水素や酸の他に、追加的に窒素含有五員複素環化合物が含有される。この複素環化合物は複素環に硫黄原子、セレン原子、テルル原子を含まない。複素環化合物として、単環式及び多環式の縮合した環系が用いられ得る。例えば当該化合物は縮合環化ベンゼン環、ナフタリン環又はピリミジン環を含有可能である。これら化合物の選択のために、これらが酸性溶液において十分な溶解性を有すべきことが考慮される。好適にはトリアゾール、テトラゾール、イミダゾール、ピラゾール及びプリン又はそれらの誘導体が溶液に含有される。

30

【0026】

第1溶液はとりわけ複素環化合物として化学式(5)を有するトリアゾールを含有する：



(5)

40

R₁₇, R₁₈ = 水素、アルキル基、置換アルキル基、アミノ基、フェニル基、置換フェニル基、カルボキシアルキル基、その際にR₁₇ 及びR₁₈ は、同じか又は異なり、トリアゾール環に縮合された単-又は複素環の環の一部でありえる。

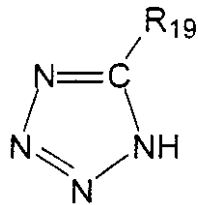
【0027】

第1溶液における特に好適な複素環化合物はベンゾトリアゾール、メチルベンゾチリアゾール、エチルベンゾトリアゾール及びジメチルベンゾトリアゾールである。

【0028】

50

更に第 1 溶液は付着促進化合物として化学式 (6) を有するテトラゾールを含有する：



(6)

R_{19} = 水素、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲンアルキル基、アミノ基、フェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、 R_{20} -CONH基で、 R_{20} = 水素、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基である。

【0029】

優れたテトラゾール化合物として、5-アミノテトラゾール並びに5-フェニルテトラゾールが使われる。優れたイミダゾール化合物としてベンツイミダゾールが用いられる。5-アミノテトラゾール、5-フェニルテトラゾール、ベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾール並びにエチルベンゾトリアゾールは、とりわけ第 1 前処理溶液への溶解性が高いためにまた扱いやすいために優れた化合物である。

【0030】

好適な組み合わせは、第 1 溶液中の窒素含有五員複素環化合物としてのベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、5-アミノテトラゾール及び5-フェニルテトラゾール、第 2 溶液中の複素環化合物としてのアミノチオフェンカルボン酸、そのエステル及びアミド、アミノチアゾール及び置換アミノチアゾールである。

【0031】

更に第 1 溶液は一般に銅表面のエッチングによって形成され溶液中に豊富化される銅イオンを含有する。

本発明に係る方法は、後続するプラスチックとの密着結合のために銅表面の極めて簡単な前処理を保証する。実質的に僅か 2 つの方法ステップが必要とされ、即ち、後続する有機系サブストレートとの結合の形成のために本発明に係る 2 種類の溶液で銅表面を処理することである。付着性は長期間後でも低下しない。

【0032】

第 1 溶液に窒素含有複素環化合物を含有しないか第 2 溶液に付着促進化合物を含有しないならば、結合のほぼそのような高い密着性が達成され得ない。更に本発明に係る付着促進化合物を含有しない溶液での前処理後の結合の長期間にわたる安定性は、付着促進化合物を含有する溶液を使用する場合よりも遥かに劣る。

【0033】

更に、プリント配線回路基板におけるスルーホールの金属化（めっき）に関して生じる問題、即ち、ピンクリングとウェッジボイドの形成が、これら補助化合物を前処理溶液において使用することによって回避される。なぜならば本発明に係る方法で生じる付着促進皮膜が優れた酸耐性を有し、ブラックオキシサイド（黒色酸化）皮膜及び還元されたブラックオキシサイド皮膜が塩酸溶液に対し幾分弱いからである。本発明に係る方法で処理した後で且つ結合が作り出される前に銅表面を希釈した酸で処理する時、有機系サブストレートとの結合の付着性が或る場合に改善されることさえ示された。好ましくはこのために塩酸が用いられ得る。更に当該方法は析出に対し十分に安定し抵抗力がある。

【0034】

本発明に係る方法の有利な効果は、付着促進化合物が前処理溶液の 1 つにおいて用いられ窒素含有五員複素環化合物が他の溶液において使用されない場合には所望の高い長期付着が生じないので、驚くべきことであった。窒素含有五員複素環化合物の使用だけでなく付着促進化合物も使用されることによって、銅表面は変色し、所望の結果が生じる。

【0035】

10

20

30

40

50

前処理を確実にするために通常銅表面をまずクリーニングする。ここでは従来のあらゆるクリーニング溶液を用いることができる。普通、湿潤剤並びに場合によっては錯化剤、例えばトリエタノールアミンを含む水性溶液を使う。

【0036】

クリーニングされた銅表面はすすぎ後、水に溶解した五員環の複素環式化合物（成分c）の一つを好ましくは0.1～10g／リットル、より好ましくは0.5～2g／リットルの濃度で含んだいわゆる前浸漬（プレディッピング）溶液と接触される。この処理によって、付着力を高める皮膜が次の処理ステップで確実に形成される。とりわけ皮膜形成が時に遅延することを回避し、この場合、皮膜形成は、表面が本発明に係る溶液に接触すると直ちに始まる。

10

【0037】

次いで上記表面は事前にすすぎをしないで、成分a、b及びcを含有する本発明に係る第1溶液において処理される。その後、付着液体をサブストレート表面から除去するためにサブストレートがすすがれ得る。次いで本発明に係る第2溶液にて処理が行われる。しかしながら銅表面は、更なるすすぎなしの第1溶液での処理後に直接でも、第2溶液と接触させることもできる。

【0038】

この処理に際して、銅表面は第1溶液における窒素含有五員複素環化合物と第2溶液における付着促進化合物の使用組み合わせの様式に応じて付着促進層の形成下に淡紅色（ピンク）から茶色に変色する。

20

【0039】

酸に関連した過酸化水素のマイクロエッチング作用によって、細かく粗い（マイクロラフな）銅表面が得られる。これが表面範囲を増大するので、後に形成される銅表面とプラスチックサブストレートの間の結合（ボンド）の付着性も高まり得る。銅表面の処理の際に見られる変色は、銅の薄い酸化皮膜による。その上その後に形成される付着性の高い結合は、有機系銅化合物の形成によりいっそう向上されると推測され、それはおそらく銅表面上に銅又は酸化銅、窒素含有化合物並びに付着力を高める化合物により生成されると思われる。

【0040】

酸として第1溶液中に好適には無機酸、特に優れた硫酸が含まれる。しかしながら基本的にはまたそれ以外の酸も使用可能である。

30

過酸化水素を分解しないように安定化させるために、第1溶液には追加的に別の化合物、例えばp-フェノールスルホン酸が含有される。

【0041】

溶媒として水並びにアルコールのような補助的な有機系溶媒の両方の溶液が含有可能であり、それにより例えばその中に含まれる成分、とりわけ窒素含有五員環の複素環式化合物乃至付着促進化合物の溶解性を高めることができる。

【0042】

付加的に当該溶液中に別の無機並びに有機系化合物が、例えば湿潤剤が含まれる。硫酸銅もまた第2溶液に含有される。

40

両溶液での処理は好適には温度20～60℃で行われる。処理時間は好適は10～600秒になる。温度を高く設定すればするほど、溶液はより早く作用する。そのため場合によっては極めて短い処理時間も選ばれ得る。しかしながら実用的な観点から、好適には中程度の温度、例えば35～45℃が選択され、それにより反応をより良好に制御可能とする。平均的な処理時間は20～90秒である。その上、温度が上昇すると溶液の或る成分の潜在的な非共溶性のために、例えば高温における湿潤剤の溶解性低下のために、温度の上限範囲を設定する必要がある。

【0043】

溶液において優れた調整温度範囲を以下に挙げる：

第1溶液：

50

硫酸、濃縮 10～250 g／リットル
 過酸化水素、30重量% 1～100 g／リットル
 五員環の窒素含有複素環式化合物 0.5～50 g／リットル

第2溶液：

硫酸、濃縮 10～250 g／リットル

付着力を高める化合物：

スルフィン酸、セレン酸及び／又はテルル酸

0.05～10 g／リットル

付着力を高める複素環式化合物 0.05～20 g／リットル

スルフォニウム-、セレノニウム-及び／又はテルロニウム塩

0.01～10 g／リットル

【0044】

上述の浴成分の最適濃度は、使用された窒素含有複素環式化合物並びに付着性を高める化合物の種類に左右される。

【0045】

本発明に係る方法での処理後、銅表面を再び、好適には温かい脱イオン水ですすぐ。次いで例えば熱い空気で乾燥する。

【0046】

必要とあれば銅表面をすすいだ後に稀釈酸で、好適には10重量%塩酸または10重量%硫酸で処理する。その際の処理時間は5秒～300秒が適する。酸での処理後、銅表面を新たに、好適には脱イオン水ですすぐ。

【0047】

本発明に係る溶液の耐用期限（寿命）を延ばすために好ましいのは、使用準備のできた処理溶液を上記方法の実施の直前に作ることである。例えば第1溶液の調製のために過酸化水素を、窒素含有複素環式化合物の硫酸溶液と混合する、あるいは使用直前に準備の整った溶液を補い、それにより個々の成分の所望の濃度に調整する。

【0048】

銅表面を有する材料（ワークピース）の処理は通常の浸漬設備（ディッピング機械）においてなされ得る。プリント配線回路基板の処理では、いわゆる連続送り設備を用いると大変好ましいことが判明しており、その設備では基板は水平な搬送路に沿って設備内を通過して案内され、処理区間の最初と最後に設置された圧搾ローラによって浸漬される液体床（ベッド）を通して案内されることにより及び／又は適切なノズル、例えばスプレー乃至サーージノズルノズルを用いて処理溶液と接触させられる。プリント配線回路基板は、このために水平又は垂直に、又は要望に応じた別の角度で支えられ得る。

【0049】

【発明の実施の形態】

以下の例は本発明の更なる説明に用いられる。

実施例1：

次の成分を混合することにより第1及び第2の水性溶液が作られた：

第1溶液：

硫酸、96重量% 50ミリリットル

過酸化水素、水中で30重量% 40ミリリットル

ベンゾトリアゾール 10 g

硫酸銅(II)-五水化物 62 g

脱イオン水を加え1リットルにする

第2溶液

硫酸、96重量% 50ミリリットル

2-アミノチアゾール 8.0 g

硫酸銅(II)-五水化物 62 g

脱イオン水を加え1リットルにする

10

20

30

40

50

【0050】

両溶液を40℃に加熱した。銅箔（フィルム）（プリント配線回路基板品質、厚み約25μm）をまず60秒間第1溶液に浸漬し、次いで中間すすぎなしに第2溶液に60秒間浸漬された。その後、上記箔を温かい脱イオン水（50℃）ですすぎ、温かい空気で乾燥した。

【0051】

この銅箔は処理後、明るい茶色の色調であった。

その後、銅箔をプレプレグ（ガラスファイバー網で強化されたエポキシ樹脂箔（FR4樹脂）、タイプ2125MT、厚さ0.1μm、Dielektra社製、ドイツ）上に、銅箔及びプレプレグ箔を温度175℃、圧力2.5・10⁶Pa（25バール）で共にプレスす

10

【0052】

このプレプレグ箔上での銅箔のはく離強度を測定した。その結果は10.7～11.0N/cmのはく離強度であることが確かめられた。

【0053】

実施例2：

次の成分を混合することにより第1及び第2の水性溶液が作られた：

第1溶液：

硫酸、96重量%	50ミリリットル	
過酸化水素、水中で30重量%	40ミリリットル	
ベンゾトリアゾール	10g	
硫酸銅(II)-五水化物	62g	
脱イオン水を加え1リットルにする		

20

第2溶液

硫酸、96重量%	50ミリリットル
2-アミノチアゾール	8.0g
ベンゾトリアゾール	10g
硫酸銅(II)-五水化物	12g
脱イオン水を加え1リットルにする	

【0054】

30

両溶液を40℃に加熱した。銅箔（プリント配線回路基板品質、厚み約25μm）をまず60秒間第1溶液に浸漬し、その後に脱イオン水ですすぎ、次いで第2溶液に60秒間浸漬された。その後、上記箔を温かい脱イオン水（50℃）ですすぎ、温かい空気で乾燥した。

【0055】

この銅箔は処理後、明るい茶色の色調であった。

その後、箔をプレプレグ（例1の場合と同じ条件）と共に押圧し、結合のはく離強度を測定した。9.8～10.1N/cmの付着値が確かめられた。

【0056】

開示された全ての特徴と開示された特徴の組み合わせは、これらが公知であると明示的に述べられない限り、本発明の対象である。

40

フロントページの続き

(72)発明者 ホイフ ウヴェ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 16803 ステート カレッジ ウィルトシャイヤー ド
ライブ 607

審査官 豊島 ひろみ

(56)参考文献 特開平07-038254 (JP, A)
特開平08-097559 (JP, A)
特開平08-335763 (JP, A)
特開平07-292483 (JP, A)
特開平11-140669 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05K 3/38
C23C 22/00-22/86
C23F 1/00- 4/04