

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6814844号
(P6814844)

(45) 発行日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月23日(2020.12.23)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 18/40 (2006.01) C 2 3 C 18/40
C 2 3 C 18/30 (2006.01) C 2 3 C 18/30

請求項の数 10 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2019-103419 (P2019-103419)	(73) 特許権者	591016862
(22) 出願日	令和1年6月3日(2019.6.3)		ローム アンド ハース エレクトロニク ク マテリアルズ エルエルシー
(65) 公開番号	特開2019-218627 (P2019-218627A)		Rohm and Haas Elect ronic Materials LLC
(43) 公開日	令和1年12月26日(2019.12.26)		アメリカ合衆国、マサチューセツ ット 01752、マールボロ、フォレスト・ストリ ート 455
審査請求日	令和1年6月17日(2019.6.17)		
(31) 優先権主張番号	62/685, 351	(74) 代理人	110000589
(32) 優先日	平成30年6月15日(2018.6.15)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

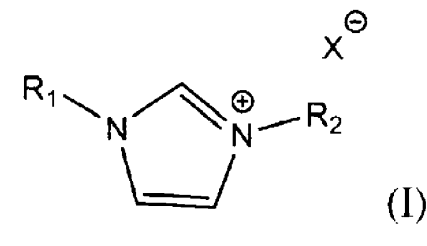
(54) 【発明の名称】 無電解銅めっき用組成物および基材上に銅を無電解めっきするための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無電解銅めっき用組成物であって、1種または複数の銅イオン源、1種または複数のイミダゾリウム化合物、1種または複数の錯化剤、1種または複数の還元剤および任意選択的に1種または複数のpH調節剤を含み、前記無電解銅めっき用組成物のpHは、7よりも大きく、前記1種または複数のイミダゾリウム化合物は、式：

【化 1】



(式中、R₁は、直鎖状または分岐状の非置換(C₁-C₁₀)アルキル、直鎖状または分岐状の(C₁-C₁₀)アルコキシ、直鎖状または分岐状のヒドロキシ(C₁-C₁₀)アルキル、アミノ(C₁-C₁₀)アルキル、ベンジル、フェニル、カルボベンゾキシ、カルボメトキシ、(C₆-C₁₀)複素環式窒素基およびアリルからなる群から選択され、およびR₂は、直鎖状または分岐状の非置換(C₁-C₁₀)アルキル、直鎖状ま

たは分岐状の ($C_1 - C_{10}$) アルコキシ、直鎖状または分岐状のヒドロキシ ($C_1 - C_{10}$) アルキル、アミノ ($C_1 - C_{10}$) アルキル、ベンジル、フェニル、カルボベンゾキシ、カルボメトキシおよび ($C_6 - C_{10}$) 複素環式窒素基からなる群から選択され、および X^- は、塩化物イオン、臭化物イオン、フッ化物イオン、ヨウ化物イオン、水酸化物イオン、酢酸イオン、及びアルキル硫酸イオンからなる群から選択されるカウンターアニオンである) を有する、無電解銅めっき用組成物。

【請求項 2】

前記 1 種または複数のイミダゾリウム化合物は、少なくとも 0.5 ppm の量である、請求項 1 に記載の無電解銅めっき用組成物。

【請求項 3】

前記 1 種または複数の錯化剤は、酒石酸カリウムナトリウム、酒石酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩、ニトリロ酢酸およびそのアルカリ金属塩、グルコン酸、グルコン酸塩、トリエタノールアミン、変性エチレンジアミン四酢酸、S, S'-エチレンジアミンニコハク酸、ヒダントインならびにヒダントイン誘導体から選択される、請求項 1 に記載の無電解銅めっき用組成物。

【請求項 4】

前記 1 種または複数の還元剤は、ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒド前駆体、ホルムアルデヒド誘導体、ホウ水素化物、置換されたホウ水素化物、ボラン、サッカライドおよび次亜リン酸塩から選択される、請求項 1 に記載の無電解銅めっき用組成物。

【請求項 5】

二次促進剤、界面活性剤、結晶成長抑制剤および安定剤から選択される 1 種または複数の化合物をさらに含む、請求項 1 に記載の無電解銅めっき用組成物。

【請求項 6】

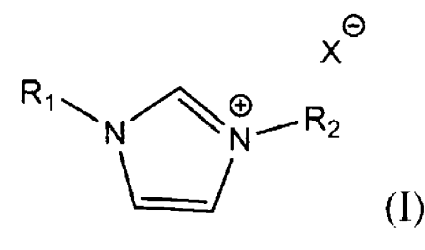
無電解銅めっきの方法であって、

a) 誘電体を含む基材を提供する工程、

b) 前記誘電体を含む前記基材に触媒を適用する工程、

c) 前記誘電体を含む前記基材に無電解銅めっき用組成物を適用する工程であって、前記無電解銅めっき用組成物は、1 種または複数の銅イオン源、1 種または複数のイミダゾリウム化合物、1 種または複数の錯化剤、1 種または複数の還元剤および任意選択的に 1 種または複数の pH 調節剤を含み、前記無電解銅めっき用組成物の pH は、7 よりも大きく、前記 1 種または複数のイミダゾリウム化合物は、式：

【化 2】



(式中、 R_1 は、直鎖状または分岐状の非置換 ($C_1 - C_{10}$) アルキル、直鎖状または分岐状の ($C_1 - C_{10}$) アルコキシ、直鎖状または分岐状のヒドロキシ ($C_1 - C_{10}$) アルキル、アミノ ($C_1 - C_{10}$) アルキル、ベンジル、フェニル、カルボベンゾキシ、カルボメトキシ、($C_6 - C_{10}$) 複素環式窒素基およびアリルからなる群から選択され、および R_2 は、直鎖状または分岐状の非置換 ($C_1 - C_{10}$) アルキル、直鎖状または分岐状の ($C_1 - C_{10}$) アルコキシ、直鎖状または分岐状のヒドロキシ ($C_1 - C_{10}$) アルキル、アミノ ($C_1 - C_{10}$) アルキル、ベンジル、フェニル、カルボベンゾキシ、カルボメトキシおよび ($C_6 - C_{10}$) 複素環式窒素基からなる群から選択され、および X^- は、塩化物イオン、臭化物イオン、フッ化物イオン、ヨウ化物イオン、水酸化物イオン、酢酸イオン、及びアルキル硫酸イオンからなる群から選択されるカウンターア

10

20

30

40

50

ニオンである)を有する、工程、および

d) 前記無電解銅めっき用組成物を用いて、前記誘電体を含む前記基材上に銅を無電解めっきする工程を含む方法。

【請求項7】

前記1種または複数のイミダゾリウム化合物は、少なくとも0.5ppmの量である、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記無電解銅めっき用組成物は、安定剤、界面活性剤、結晶成長抑制剤および二次促進剤から選択される1種または複数の化合物をさらに含む、請求項6に記載の方法。

【請求項9】

前記無電解銅めっき用組成物は、40以下である、請求項6に記載の方法。

【請求項10】

前記触媒は、パラジウム触媒である、請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無電解銅めっき用組成物および基材上に銅を無電解めっきするための方法であって、無電解銅めっきは、低温で高い無電解銅めっき速度を有し、および無電解銅めっき用組成物は、安定である、無電解銅めっき用組成物および方法に関する。より詳細には、本発明は、無電解銅めっき用組成物および基材上に銅を無電解めっきするための方法であって、無電解銅めっきは、低温で高い無電解銅めっき速度を有し、および無電解銅めっき用組成物は、安定であり、無電解銅めっき用組成物は、イミダゾリウム化合物またはその塩を含む、無電解銅めっき用組成物および方法に関する。

【背景技術】

【0002】

無電解銅めっき浴は、金属被覆産業において各種のタイプの基材上に銅を析出させるために広く使用されている。たとえば、プリント回路基板の生産では、無電解銅浴を使用して、スルーホール壁面およびそれに続く電気分解法の銅めっきのためのベースとしての回線経路上に銅を析出させる。無電解銅めっきは、装飾プラスチック産業において、非導電性の表面上に必要なに応じて銅、ニッケル、金、銀および他の金属をさらにめっきするためのベースとして銅を析出させるためにも使用される。今日商業的に使用されている無電解銅浴には、以下のものが含まれる：水溶性の二価の銅化合物、二価の銅イオンをキレート化するためのキレート化剤または錯化剤、たとえばロッシェル塩およびエチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩、還元剤、たとえばホルムアルデヒドおよびホルムアルデヒドの前駆体または誘導体ならびに浴の安定性を向上させ、めっき速度を調節し、かつ銅の析出物の光沢を向上させるための各種のさらなる添加剤。

【0003】

しかしながら、無電解銅浴中のそれぞれの成分は、めっき性能に影響を及ぼし、そのため濃度を調節して特定の構成成分および操作条件で最も望ましいめっき性能が得られるようにしなければならないことが理解されるべきである。内部めっき電位差、析出物の品質および析出速度に影響する他の因子としては、温度、攪拌の程度、上述の基本的構成成分のタイプおよび濃度などが挙げられる。

【0004】

無電解銅めっき浴中では、それらの成分は、連続的に消費されて、その浴の変化状態が一定となるため、それらの消費された成分を定期的に補充しなければならない。長期間にわたり、銅を実質的に均等に析出させながら高いめっき速度を維持できるように浴を調節することは、極めて困難である。一般的には、0.6μm/5分を超える無電解銅めっき速度が非常に望ましいが、特に40未満などの低い無電解めっき温度で達成されることは稀である。数回の金属ターンオーバー(MTO)で浴成分の消費と補充とを繰り返すと、たとえば副反応生成物の蓄積などが原因となって浴の不安定性がもたらされる恐れもあ

10

20

30

40

50

る。したがって、そのような浴、特に高いめっき性能を有する浴、すなわち活性の高い浴は、不安定となり、使用するにつれて自然と劣化を起しやすくなる。そのような無電解銅浴の不安定性は、表面に沿った不均質または不連続な銅めっきをもたらす恐れがある。たとえば、プリント回路基板の生産の場合、スルーホールの上面に無電解的に銅をめっきして、その壁面上に析出させた銅が実質的に連続的で均質であり、その銅の析出物中の割れ目または隙間が最小限であり、好ましくは存在しないようにすることが重要である。銅の析出物におけるそのような不連続性は、最終的に、そのような欠陥を有するプリント回路基板が含まれる各種の電子デバイスの動作不良の原因となる可能性がある。

【 0 0 0 5 】

前述のような安定性の問題に対処するために、「安定剤」の名称で類別される各種の化合物が無電解銅めっき浴に導入されてきた。無電解銅めっき浴において使用されてきた安定剤の例としては、硫黄含有化合物、たとえばジスルフィドおよびチオールが挙げられる。しかしながら、安定剤の多くは、無電解銅めっき速度を低下させ、さらに高い濃度では触媒毒となり、めっき速度を低下させたり、またはめっきを不能とさせたりして、そのめっき浴の性能を損なう可能性がある。めっき速度の低下は、無電解銅めっき性能にとって好ましくない。無電解銅めっき速度は、温度依存性でもあり、そのため、高い安定剤濃度が原因で速度が低下した場合、めっき温度を上げることによって速度を上げることが可能である。しかしながら、操作温度を高くすると、副生物の蓄積が多くなることによって無電解銅浴の安定性が低下し、さらに副反応によって浴添加剤も減少し、そのため、安定剤の濃度を上げた効果の一部が損なわれる恐れもある。その結果、ほとんどの場合、使用する安定剤の量は、高いめっき速度を維持することと、長期間にわたって無電解浴を安定に維持することとの間での慎重な妥協点でなければならない。無電解銅めっきにおける速度の加速は、作業温度の低下、たとえばフレキシブルな基材上に析出させた銅の内部応力の低下および金属被覆の総合的なランニングコストの低下のための重要な戦略である。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

したがって、低温で高い無電解銅めっき速度を可能にして、基材上に光沢がある均質な銅の析出物を与える、無電解銅めっき浴のための添加剤が必要とされている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、無電解銅めっき用組成物であって、1種または複数の銅イオン源、1種または複数のイミダゾリウム化合物、1種または複数の錯化剤、1種または複数の還元剤および任意選択的に1種または複数のpH調節剤を含み、無電解銅めっき用組成物のpHは、7よりも大きい、無電解銅めっき用組成物に関する。

【 0 0 0 8 】

本発明は、無電解銅めっきの方法であって、

- a) 誘電体を含む基材を提供する工程、
- b) 誘電体を含む基材に触媒を適用する工程、
- c) 誘電体を含む基材に無電解銅めっき用組成物を適用する工程であって、無電解銅めっき用組成物は、1種または複数の銅イオン源、1種または複数のイミダゾリウム化合物、1種または複数の錯化剤、1種または複数の還元剤および任意選択的に1種または複数のpH調節剤を含み、無電解銅めっき用組成物のpHは、7よりも大きい、工程、および
- d) 無電解銅めっき用組成物を用いて、誘電体を含む基材上に銅を無電解めっきする工程

を含む方法にも関する。

【 0 0 0 9 】

イミダゾリウム化合物は、40 以下の低いめっき温度での無電解銅めっき速度を上昇させることが可能である。本発明の無電解銅めっき用組成物および方法は、低いめっき温度でもスルーホールの良好な壁面被覆をさらに可能にする。めっき温度を下げることに

10

20

30

40

50

り、望ましくない副反応によって生じるかまたは分解する無電解銅めっき用組成物の添加剤の消費が抑制され、それにより、より安定な無電解銅めっき用組成物が得られ、および無電解銅めっきプロセスの運転コストが低下する。

【0010】

本発明の無電解銅めっき用組成物は、イミダゾリウム化合物の広い濃度範囲にわたって安定である。イミダゾリウム化合物の濃度について操作範囲が広いことは、組成物の成分がどのように補充および消費されるかに関係なく、無電解銅めっき用組成物の性能が実質的に変化しないため、イミダゾリウム化合物濃度を慎重に監視する必要がないことを意味する。

【発明を実施するための形態】

10

【0011】

本明細書を通じて、下記の略号は、文脈的に異なることが明示されない限り以下の意味を有する：g = グラム；mg = ミリグラム；mL = ミリリットル；L = リットル；cm = センチメートル；mm = ミリメートル； μm = ミクロン；ppm = 百万部あたりの部数 = mg/L ；min. = 分； $^{\circ}\text{C}$ = 摂氏温度；g/L = 1リットルあたりのグラム数；DI = 脱イオン化；Pd = パラジウム；Pd(II) = +2の酸化状態にあるパラジウムイオン；Pd $^{\circ}$ = イオン状態と比較してその金属状態に還元されたパラジウム；重量% = 重量パーセント；およびTg = ガラス転移温度。

【0012】

特に断らない限り、すべての量は、重量パーセントである。すべての数値範囲は、両末端を含み、かついかなる順序でも組み合わせられ得るが、ただし、そのような数値範囲を合計したものが100%となることが論理的である場合を例外とする。

20

【0013】

「めっき」および「析出」という用語は、本明細書を通じて相互に置き換え可能として使用される。「組成」および「浴」という用語は、本明細書を通じて相互に置き換え可能として使用される。「アルキル」という用語は、本明細書において置換基を有すると記述されていない限り、炭素および水素のみから構成され、一般式： $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ を有する有機の化学基を意味する。「平均」という用語は、サンプルの平均値と均等である。特に断らない限り、すべての量は、重量パーセントである。すべての数値範囲は、両末端を含み、かついかなる順序でも組み合わせられ得るが、ただし、そのような数値範囲を合計したものが100%となることが論理的である場合を例外とする。

30

【0014】

本発明の無電解銅めっき用組成物は、1種または複数の銅イオン源、1種または複数のイミダゾリウム化合物、1種または複数の錯化剤、1種または複数の還元剤、水および任意選択的に1種または複数のpH調節剤を含み、無電解銅めっき用組成物のpHは、7よりも大きい。

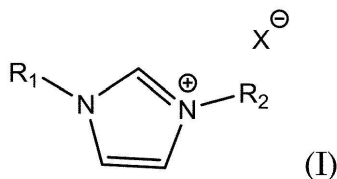
【0015】

好ましくは、1種または複数のイミダゾリウム化合物は、式：

【0016】

【化1】

40



【0017】

(式中、R₁は、直鎖状または分岐状の非置換(C₁ - C₁₀)アルキル、直鎖状または分岐状の(C₁ - C₁₀)アルコキシ、直鎖状または分岐状のヒドロキシ(C₁ - C₁₀)アルキル、アミノ(C₁ - C₁₀)アルキル、ベンジル、フェニル、カルボベンゾキ

50

シ、カルボメトキシ、(C₆ - C₁₀)複素環式窒素基およびアリルからなる群から選択され、およびR₂は、直鎖状または分岐状の非置換(C₁ - C₁₀)アルキル、直鎖状または分岐状の(C₁ - C₁₀)アルコキシ、直鎖状または分岐状のヒドロキシ(C₁ - C₁₀)アルキル、アミノ(C₁ - C₁₀)アルキル、ベンジル、フェニル、カルボベンゾキシ、カルボメトキシおよび(C₆ - C₁₀)複素環式窒素基からなる群から選択され、およびX⁻は、カウンターアニオンである)を有する。より好ましくは、R₁は、直鎖状または分岐状の非置換(C₂ - C₄)アルキルおよびベンジルからなる群から選択され、より好ましくは、R₂は、メチルおよびエチルからなる群から選択されるアルキルであり、最も好ましくは、R₁は、エチル、ブチルおよびベンジルからなる群から選択され、好ましいのはベンジルであり、最も好ましくは、R₂は、メチルである。

10

【0018】

好ましくは、X⁻は、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、酢酸イオン、ギ酸イオン、硫酸イオン、アルキル硫酸イオン、たとえばメチル硫酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、トシレートイオン、トリフレートイオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、ビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミドイオン、リン酸イオン、ジメチルリン酸イオン、ジシアナミドイオン、ビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミドイオン、トリフルオロ(トリフルオロメチル)ホウ酸イオンまたはアルキルシルホン酸イオン、たとえばメタンスルホン酸イオンである。より好ましくは、X⁻は、塩化物イオン、臭化物イオン、フッ化物イオンおよびヨウ化物イオンからなる群から選択されるハロゲン化物イオンである。より好ましくは、ハロゲン化物イオンは、塩化物イオンおよび臭化物イオンからなる群から選択され、最も好ましくは、ハロゲン化物イオンは、塩化物イオンである。

20

【0019】

上述のイミダゾリウム化合物の例としては、以下のものが挙げられる：1 - (2 - メトキシエチル) - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド、1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド、1 - アリル - メチルイミダゾリウムクロリド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムプロミド、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド、1 - メチル - 3 - オクチルイミダゾリウムクロリドおよび1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヒドロキシドおよび1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムメタンスルホネート。

30

【0020】

より好ましい本発明のイミダゾリウム化合物は、1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドおよび1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドであり、ここで、1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドが最も好ましいイミダゾリウム化合物である。

【0021】

本発明のイミダゾリウム化合物またはその塩は、0.5 ppm以上、好ましくは、1 ppm ~ 50 ppm、より好ましくは2 ppm ~ 30 ppm、さらにより好ましくは2 ppm ~ 20 ppm、最も好ましくは5 ppm ~ 20 ppmの量で含まれる。

40

【0022】

銅イオンおよびカウンターアニオンの出発源としては、銅の水溶性のハライド、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩ならびに他の有機および無機の塩などが挙げられるが、これらに限定されない。そのような銅塩の1種または複数の混合物を使用して銅イオンを得ることもできる。例は、硫酸銅、たとえば硫酸銅五水和物、塩化銅、硝酸銅、水酸化銅およびスルファミン酸銅である。本発明の無電解銅めっき用組成物中の1種または複数の銅イオン源は、好ましくは、0.5 g/L ~ 30 g/L、より好ましくは1 g/L ~ 25 g/L、さらにより好ましくは5 g/L ~ 20 g/L、さらにより好ましくは5 g/L ~ 15 g/L、最も好ましくは10 g/L ~ 15 g/Lの範囲である。

50

【 0 0 2 3 】

錯化剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：酒石酸カリウムナトリウム、酒石酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）のナトリウム塩、ニトリロ酢酸およびそのアルカリ金属塩、グルコン酸、グルコン酸塩、トリエタノールアミン、変性エチレンジアミン四酢酸、S, S - エチレンジアミンニコハク酸、ヒダントインならびにヒダントイン誘導体。ヒダントイン誘導体としては、1 - メチルヒダントイン、1, 3 - ジメチルヒダントインおよび5, 5 - ジメチルヒダントインが挙げられるが、これらに限定されない。錯化剤を酒石酸カリウムナトリウム、酒石酸ナトリウム、ニトリロ酢酸およびそのアルカリ金属塩、たとえばニトリロ酢酸のナトリウムおよびカリウム塩、ヒダントインおよびヒダントイン誘導体の1種または複数から選択することが好ましい。本発明の無電解銅めっき用組成物からEDTAおよびその塩を除外することが好ましい。錯化剤は、酒石酸カリウムナトリウム、酒石酸ナトリウム、ニトリロ酢酸、ニトリロ酢酸のナトリウム塩およびヒダントイン誘導体から選択されることがより好ましい。錯化剤を酒石酸カリウムナトリウム、酒石酸ナトリウム、1 - メチルヒダントイン、1, 3 - ジメチルヒダントインおよび5, 5 - ジメチルヒダントインから選択することがさらにより好ましい。錯化剤を酒石酸カリウムナトリウムおよび酒石酸ナトリウムから選択することがさらに好ましい。錯化剤は、酒石酸カリウムナトリウム（ロッシェル塩）であることが最も好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

錯化剤は、本発明の無電解銅めっき用組成物中に10 g / L ~ 150 g / L、好ましくは20 g / L ~ 150 g / L、より好ましくは30 g / L ~ 100 g / L、さらにより好ましくは35 g / L ~ 80 g / L、最も好ましくは35 g / L ~ 55 g / Lの量で含まれる。

20

【 0 0 2 5 】

還元剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒド前駆体、ホルムアルデヒド誘導体、たとえばパラホルムアルデヒド、ホウ水素化物、たとえばホウ水素化ナトリウム、置換されたホウ水素化物、ボラン、たとえばジメチルアミンボラン（DMAB）、サッカライド、たとえばブドウ糖（グルコース）、グルコース、ソルビトール、セルロース、ショ糖、マンニトールおよびグルコノラクトン、次亜リン酸およびその塩、たとえば次亜リン酸ナトリウム、ヒドロキノン、カテコール、レスルシノール、キノール、ピロガロール、ヒドロキシキノール、フロログルシノール、グアイアコール、没食子酸、3, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、ヒドロキノンスルホン酸、カテコールスルホン酸、タイロンならびに上述の還元剤のすべての塩。還元剤は、ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒド誘導体、ホルムアルデヒド前駆体、ホウ水素化物および次亜リン酸およびその塩、ヒドロキノン、カテコール、レスルシノールならびに没食子酸から選択されることが好ましい。還元剤は、ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒド誘導体、ホルムアルデヒド前駆体および次亜リン酸ナトリウムから選択されることがより好ましい。還元剤は、ホルムアルデヒドであることが最も好ましい。

30

【 0 0 2 6 】

還元剤は、本発明の無電解銅めっき用組成物中に0.5 g / L ~ 100 g / L、好ましくは0.5 g / L ~ 60 g / L、より好ましくは1 g / L ~ 50 g / L、さらにより好ましくは1 g / L ~ 20 g / L、さらにより好ましくは1 g / L ~ 10 g / L、最も好ましくは1 g / L ~ 5 g / Lの量で含まれる。

40

【 0 0 2 7 】

本発明の無電解銅めっき用組成物のpHは、7よりも大きい。本発明の無電解銅めっき用組成物のpHは、7.5よりも大きいことが好ましい。無電解銅めっき用組成物のpHは、より好ましくは、8 ~ 14、さらにより好ましくは10 ~ 14、さらにより好ましくは11 ~ 13、最も好ましくは12 ~ 13である。

【 0 0 2 8 】

50

任意選択的に、しかし好ましくは、1種または複数のpH調節剤は、無電解銅めっき用組成物のpHをアルカリ性のpHに調節するために本発明の無電解銅めっき用組成物に含まれ得る。有機および無機の酸および塩基を含めて酸および塩基を使用して、そのpHを調節することができる。無機酸もしくは無機塩基またはそれらの混合物を使用して、本発明の無電解銅めっき用組成物のpHを調節することが好ましい。無電解銅めっき用組成物のpHを調節するのに適した無機酸としては、たとえば、リン酸、硝酸、硫酸および塩酸が挙げられる。無電解銅めっき用組成物のpHを調節するのに適した無機塩基としては、たとえば、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが挙げられる。水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたはそれらの混合物を使用して無電解銅めっき用組成物のpHを調節することが好ましく、水酸化ナトリウムを使用して本発明の無電解銅めっき用組成物のpHを調節することが最も好ましい。

10

【0029】

任意選択的に、しかし好ましくは、1種または複数の安定剤は、本発明の無電解銅めっき用組成物に含まれ得る。安定剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：2, 2'-ジピリジルおよび誘導体、4, 4'-ジピリジル、フェナントリンおよびフェナントリン誘導体、チオリンゴ酸、2, 2'-ジチオニコハク酸、メルカプトコハク酸、システイン、メチオニン、チオニン、チオ尿素、ベンゾチアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、2, 2'-チオニ酢酸、3, 3'-チオジプロピオン酸、3, 3'-ジチオジプロピオン酸、チオ硫酸塩ならびにグリコール、たとえばポリプロピレングリコールおよびポリエチレングリコール。

20

【0030】

そのような任意選択的な安定剤は、本発明の無電解銅めっき用組成物中に0.1ppm~20ppm、好ましくは0.5ppm~10ppm、より好ましくは0.5ppm~5ppm、最も好ましくは0.5ppm~2ppmの量で含まれる。

【0031】

任意選択的に、しかし好ましくは、1種または複数の二次促進剤は、本発明の無電解銅めっき用組成物に含まれ得る。そのような二次促進剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：遊離窒素塩基、たとえばグアニジン、グアニジン誘導体、たとえばグアニジン塩酸塩、ピリジンおよびピリジン誘導体、たとえばアミノピリジン、ジ-およびトリ-アルキルアミン、たとえばトリメチルアミンおよびトリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンおよびエチレンジアミン四酢酸ならびにニッケル(II)塩、たとえば硫酸ニッケル(II)。好ましい二次促進剤の一例は、グアニジン塩酸塩である。

30

【0032】

そのような二次促進剤は、0.1ppm~500ppm、好ましくは0.2~15ppm、より好ましくは0.3ppm~10ppm、最も好ましくは0.3ppm~5ppmの量で含まれ得る。

【0033】

任意選択的に、1種または複数の界面活性剤は、本発明の無電解銅めっき用組成物に含まれ得る。そのような界面活性剤としては、イオン性、たとえばカチオン性およびアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤および両性界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の混合物を使用することも可能である。界面活性剤は、組成物中に0.001g/L~50g/Lの量、好ましくは0.01g/L~50g/Lの量で含まれ得る。

40

【0034】

カチオン性界面活性剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：テトラ-アルキルアンモニウムハライド、アルキルトリメチルアンモニウムハライド、ヒドロキシエチルアルキルイミダゾリン、アルキルベンザルコニウムハライド、アルキルアミンアセテート、アルキルアミンオレエートおよびアルキルアミノエチルグリシン。

【0035】

アニオン性界面活性剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：

50

アルキルベンゼンスルホネート、アルキルまたはアルコキシナフタレンスルホネート、アルキルジフェニルエーテルスルホネート、アルキルエーテルスルホネート、アルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸エステル、高級アルコールリン酸モノエステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸（リン酸エステル）およびアルキルスルホコハク酸エステル。

【 0 0 3 6 】

両性界面活性剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：2 - アルキル - N - カルボキシメチルまたはエチル - N - ヒドロキシエチルまたはメチルイミダゾリウムベタイン、2 - アルキル - N - カルボキシメチルまたはエチル - N - カルボキシメチルオキシエチルイミダゾリウムベタイン、ジメチルアルキルベタイン、N - アルキル - - アミノプロピオン酸またはその塩および脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン。

10

【 0 0 3 7 】

界面活性剤がノニオン性であることが好ましい。ノニオン性界面活性剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：アルキルフェノキシポリエトキシエタノール、20 ~ 150 個の繰り返し単位を有するポリオキシエチレンポリマーおよびポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのランダムおよびブロックコポリマー。

【 0 0 3 8 】

任意選択的に、1 種または複数の結晶成長抑制剤は、本発明の無電解銅めっき用組成物中に含まれ得る。結晶成長抑制剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：シアニドおよびシアニド含有無機塩、たとえばヘキサシアノ鉄酸カリウム、2 - メルカプトベンチアゾール、2, 2' - ビピリジンおよび2, 2' - ビピリジン誘導体、1, 10 - フェナントロリンおよび1, 10 - フェナントロリン誘導体、酸化バナジウム、たとえばメタバナジン酸ナトリウムおよびニッケル塩、たとえば硫酸ニッケル (II) 。結晶成長抑制剤は、当業者に周知の量で添加される。

20

【 0 0 3 9 】

好ましくは、本発明の無電解銅めっき用組成物は、1 種または複数の銅イオン源（対応するアニオンを含む）、式 (I) を有する1 種または複数のイミダゾリウム化合物、1 種または複数の錯化剤、1 種または複数の還元剤、水、任意選択的に1 種または複数のpH調節剤、任意選択的に1 種または複数の安定剤、任意選択的に1 種または複数の結晶成長抑制剤、任意選択的に1 種または複数の界面活性剤および任意選択的に1 種または複数の二次促進剤からなり、ここで、無電解銅めっき用組成物のpHは、10 ~ 13である。

30

【 0 0 4 0 】

より好ましくは、本発明の無電解銅めっき用組成物は、1 種または複数の銅イオン源（対応するアニオンを含む）、式 (I) を有する1 種または複数のイミダゾリウム化合物、1 種または複数の錯化剤、1 種または複数の還元剤、水、1 種または複数のpH調節剤、1 種または複数の安定剤、任意選択的に1 種または複数の結晶成長抑制剤、任意選択的に1 種または複数の界面活性剤および任意選択的に1 種または複数の二次促進剤からなり、ここで、無電解銅めっき用組成物のpHは、11 ~ 13である。

40

【 0 0 4 1 】

最も好ましくは、本発明の無電解銅めっき用組成物は、1 種または複数の銅イオン源（対応するアニオンを含む）、1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドおよび3 - ブチル - 3 - メチル - 1 H - イミダゾリウムクロリドからなる群から選択される1 種または複数のイミダゾリウム化合物、1 種または複数の錯化剤、1 種または複数の還元剤、水、1 種または複数のpH調節剤、1 種または複数の安定剤、任意選択的に1 種または複数の結晶成長抑制剤、任意選択的に1 種または複数の界面活性剤および任意選択的に1 種または複数の二次促進剤からなり、ここで、無電解銅めっき用組成物のpHは、12 ~ 13である。

【 0 0 4 2 】

50

本発明の無電解銅組成物および方法は、各種の基材、たとえば半導体、メタルクラッドおよび非クラッドの基材、たとえばプリント回路基板上に銅を無電解めっきするために使用することができる。そのようなメタルクラッドおよび非クラッドのプリント回路基板は、繊維ガラスなどの繊維を含む熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂およびそれらの組合せ、ならびにそれらを含浸させた実施形態を含むことができる。基材は、メタルクラッドのプリント回路または複数のスルーホールを有する配線盤であることが好ましい。本発明の無電解銅めっき用組成物および方法は、プリント回路基板を生産するための水平プロセスおよび垂直プロセスのいずれでも使用することができ、水平プロセスにおいて本発明の無電解銅めっき用組成物および方法を使用することが好ましい。

【0043】

熱可塑性樹脂としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：アセター樹脂、アクリル樹脂、たとえばアクリル酸メチル、セルロース系樹脂、たとえば酢酸エチル、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートブチレートおよびニトロセルロース、ポリエーテル、ナイロン、ポリエチレン、ポリスチレン、スチレンブレンド物、たとえばアクリロニトリル - スチレンコポリマーおよびアクリロニトリル - ブタジエン - スチレンコポリマー、ポリカーボネート、ポリクロロトリフルオロエチレンならびにビニルポリマーおよびコポリマー、たとえば酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルブチラール、塩化ビニル、塩化ビニル - アセテートコポリマー、塩化ビニリデンおよびビニルホルマール。

【0044】

熱硬化性樹脂としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：アリルフタレート、フラン、メラミン - ホルムアルデヒド、フェノール - ホルムアルデヒドおよびフェノール - フルフラールのコポリマー単独またはブタジエン - アクリロニトリルコポリマーまたはアクリロニトリル - ブタジエン - スチレンコポリマーとコンパウンディングしたもの、ポリアクリル系エステル、シリコーン、尿素ホルムアルデヒド、エポキシ樹脂、アリル樹脂、グリセリルフタレートおよびポリエステル。

【0045】

本発明の無電解銅めっき用組成物および方法を使用して、低 T_g および高 T_g のいずれの樹脂を含む基材も無電解銅めっきすることができる。低 T_g の樹脂は、160未満の T_g を有し、高 T_g の樹脂は、160以上の T_g を有する。典型的には、高 T_g の樹脂は、160 ~ 280 またはたとえば170 ~ 240 の T_g を有する。高 T_g ポリマー樹脂としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) およびポリテトラフルオロエチレンのブレンド物。そのようなブレンド物としては、たとえば、PTFEとポリフェニレンオキシドおよびシアネートエステルとのものが挙げられる。高 T_g を有する樹脂を含む他のタイプのポリマー樹脂としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：エポキシ樹脂、たとえば二官能および多官能のエポキシ樹脂、ビマレイミド/トリアジンおよびエポキシ樹脂 (BTエポキシ)、エポキシ/ポリフェニレンオキシド樹脂、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン、ポリカーボネート (PC)、ポリフェニレンオキシド (PPO)、ポリフェニレンエーテル (PPE)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリスルホン (PS)、ポリアミド、ポリエステル、たとえばポリエチレンテレフタレート (PET) およびポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエーテルケトン (PEEK)、液晶ポリマー、ポリウレタン、ポリエーテルイミド、エポキシならびにそれらの複合材料。

【0046】

本発明の無電解銅組成物を用いた無電解銅めっき方法では、任意選択的に基材を清浄化または脱脂し、任意選択的に粗面化またはマイクロ粗面化し、任意選択的に基材をエッチングまたはマイクロエッチングし、任意選択的に基材に溶媒膨潤を行ってスルーホールの汚れを取り、かつ任意選択的に各種の洗浄および曇り止め処理を使用することができる。

【0047】

本発明の無電解銅めっき用組成物および方法を用いて無電解銅めっきするための基材は

10

20

30

40

50

、誘電材料および複数のスルーホールを有するメタルクラッド基材、たとえばプリント回路基板であることが好ましい。任意選択的に、水を用いて基板を洗い流して、清浄化および脱脂した後、スルーホールの壁面の汚れを取る。誘電体のプレッビングもしくは軟化またはスルーホールの汚れ取りは、溶媒膨潤剤を適用することで開始させることができる。無電解銅めっきの方法は、スルーホールの壁面をめっきするためのものであることが好ましいものの、無電解銅めっきの方法を、ビアの壁面を無電解銅めっきするためにも使用することも想定される。

【0048】

慣用される溶媒膨潤剤を使用することができる。具体的なタイプは、誘電材料のタイプに合わせて変化させることが可能である。小規模の実験を行って、特定の誘電材料に対していずれの溶媒膨潤剤が適しているかを判断することができる。多くの場合、誘電体の T_g により、使用される溶媒膨潤剤のタイプが決められる。溶媒膨潤剤としては、グリコールエーテルおよびそれらに関連するエーテルアセテートが挙げられるが、これらに限定されない。当業者に周知のグリコールエーテルおよびそれらに関連するエーテルアセテートを慣用量で使用することができる。市販されている溶媒膨潤剤の例としては、以下のものが挙げられる：CIRCUPOSIT(商標)Conditioner 3302A、CIRCUPOSIT(商標)Hole Prep 3303およびCIRCUPOSIT(商標)Hole Prep 4120の溶液(Dow Advanced Materialsから入手可能)。

【0049】

溶媒膨潤後、任意選択的にプロモーターを添加することも可能である。慣用されるプロモーターを使用することができる。そのようなプロモーターとしては、硫酸、クロム酸、アルカリ性過マンガン酸塩またはプラズマエッチングなどが挙げられる。プロモーターとしてアルカリ性過マンガン酸塩を使用することが好ましい。市販されているプロモーターの例としては、以下のものが挙げられる：CIRCUPOSIT(商標)Promoter 4130およびCIRCUPOSIT(商標)MLB Promoter 3308の溶液(Dow Advanced Materialsから入手可能)。任意選択的に、水を用いて基材およびスルーホールを洗浄する。

【0050】

プロモーターを使用する場合、その後中和剤を適用して、プロモーターの後に残る残渣をすべて中和する。慣用される中和剤を使用することができる。中和剤は、1種もしくは複数のアミンを含む酸性水溶液であるか、または3重量%の過酸化水素と3重量%の硫酸との溶液であることが好ましい。市販されている中和剤の一例は、CIRCUPOSIT(商標)MLB Neutralizer 216-5である。任意選択的に、水を用いて基材およびスルーホールを洗浄してから乾燥させる。

【0051】

中和後、酸またはアルカリ性のコンディショナーを適用する。慣用されるコンディショナーを使用することができる。そのようなコンディショナーとしては、1種または複数のカチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、錯化剤およびpH調節剤または緩衝剤などを挙げることができる。市販されている酸コンディショナーの例としては、以下のものが挙げられる：CIRCUPOSIT(商標)Conditioner 3320Aおよび3327溶液(Dow Advanced Materialsから入手可能)。好適なアルカリ性コンディショナーとしては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：1種または複数の四級アミンおよびポリアミンを含む界面活性剤のアルカリ性水溶液。市販されているアルカリ性界面活性剤の例は、CIRCUPOSIT(商標)Conditioner 231、3325、813および860配合物である(Dow Advanced Materialsから入手可能)。任意選択的に、水を用いて基材およびスルーホールを洗浄する。

【0052】

任意選択的に、コンディショニング後にマイクロエッチングすることもできる。慣用さ

10

20

30

40

50

れるマイクロエッチング組成物を使用することができる。マイクロエッチングは、曝露される金属上において微細に粗面化した金属表面を清浄にして与えるようにするものであり（たとえば、内側層および表面のエッチング）、それにより、めっきされた無電解銅およびその後の電気めっきの接着性を向上させる。マイクロエッチング剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：60 g/L ~ 120 g/Lの過硫酸ナトリウムまたはオキシモノ過硫酸ナトリウムもしくはオキシモノ過硫酸カリウムと硫酸（2%）との混合物または一般的な硫酸/過酸化水素。市販されているマイクロエッチング組成物の例は、CIRCUPOSIT（商標）Microetch 3330 Etch溶液およびPREPOSIT（商標）748 Etch溶液である（いずれもDow Advanced Materialsから入手可能）。任意選択的に、水を用いて基材を洗浄する。

10

【0053】

任意選択的に、マイクロエッチングされた基材およびスルーホールに対してプレディップを適用することも可能である。プレディップ剤の例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：有機塩、たとえば酒石酸カリウムナトリウムもしくはクエン酸ナトリウム、0.5% ~ 3%の硫酸もしくは硝酸または25 g/L ~ 75 g/Lの塩化ナトリウムの酸性溶液。市販されている酸性プレディップの一例は、プレディップCIRCUPOSIT（商標）6520酸溶液（Dow Electronic Materialsから入手可能）である。

【0054】

20

次いで、基材に触媒を適用する。触媒性金属を含め、無電解金属めっきに好適な各種の慣用される触媒が使用できると想定されるものの、本発明の方法では、パラジウム触媒を使用することが好ましい。触媒は、ノニオン性のパラジウム触媒、たとえばコロイド状のパラジウム - スズ触媒であり得るか、または触媒は、イオン性のパラジウムであり得る。触媒がコロイド状のパラジウム - スズ触媒である場合、加速工程を実施して、触媒からスズを除去して、無電解銅めっきのためのパラジウム金属を露出させる。触媒がコロイド状のパラジウム - スズ触媒である場合、水中0.5% ~ 10%の促進剤としての塩酸、硫酸またはテトラフルオロホウ酸を使用することにより加速工程を実施して、触媒からスズを除去して、無電解銅めっきのためのパラジウム金属を露出させる。触媒がイオン性の触媒である場合、方法から加速工程を除外し、代わりに、イオン性の触媒を適用した後に基材に還元剤を適用して、イオン性の触媒の金属イオンを還元させて、それらの金属状態とする（たとえば、Pd(II)イオンをPd⁰金属とする）。好適な市販されているコロイド状のパラジウム - スズ触媒の例は、CIRCUPOSIT（商標）3340触媒およびCATAPOSIT（商標）44触媒である（Dow Advanced Materialsから入手可能）。市販されているパラジウムのイオン性の触媒の一例は、CIRCUPOSIT（商標）6530 Catalystである。触媒は、基材を触媒の溶液中に浸漬させるか、または基材上に触媒溶液をスプレー塗布するか、または慣用される装置を使用して基材上に触媒溶液をアトマイズさせることによって適用することができる。触媒は、室温 ~ 80、好ましくは30 ~ 60の温度で適用することができる。触媒を適用した後、任意選択的に水を用いて基材およびスルーホールを洗浄する。

30

40

【0055】

金属イオンを金属に還元することが知られている慣用される還元剤を使用して、触媒の金属イオンをその金属状態まで還元させることが可能である。そのような還元剤としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない：ジメチルアミンボラン（DMAB）、ホウ水素化ナトリウム、アスコルビン酸、イソ - アスコルビン酸、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン水化物、ギ酸およびホルムアルデヒド。還元剤は、実質的に金属イオンの全部を金属まで還元させる量で加える。そのような量は、当業者に周知である。触媒がイオン性の触媒である場合、還元剤は、基材に触媒を適用した後かつ金属被覆をさせる前に適用する。

【0056】

50

次いで、基材およびスルーホールの壁面を、本発明の無電解銅めっき用組成物を使用して銅めっきする。本発明の無電解銅めっき方法は、40以下の温度で実施することができる。本発明の無電解銅めっき方法を室温～40の温度で実施することが好ましいが、無電解銅めっきは、より好ましくは、室温～35、さらにより好ましくは30～35、最も好ましくは30～34で実施する。本発明の無電解銅めっき用組成物中に基材を浸漬させ得るか、または基材上に無電解銅めっき用組成物をスプレーし得る。本発明の無電解銅めっき用組成物を使用する本発明の無電解銅めっき方法は、pHが7よりも高いアルカリ性環境で実施される。好ましくは、本発明の無電解銅めっき方法を7.5よりも高いpHで実施することが好ましく、無電解銅めっきをより好ましくは8～14、さらにより好ましくは10～13、さらにより好ましくは11～13、最も好ましくは12～13のpHで実施する。

10

【0057】

好ましくは、本発明の無電解銅めっきの速度は、40以下の温度で0.6 μ m/5分以上であり、より好ましくは、本発明の無電解銅めっきの速度は、35以下の温度で0.65 μ m/5分以上、たとえば0.65 μ m/5分～0.8 μ m/5分、さらにより好ましくは0.7 μ m/5分以上、たとえば0.7 μ m/5分～0.8 μ m/5分であり、最も好ましくは、無電解めっきは、30～34の温度で実施される。

【0058】

本発明の無電解銅めっき用組成物を使用した無電解銅めっき方法により、プリント回路基板のスルーホールの無電解銅めっきについて良好な平均バックライト値を得ることが可能になる。そのような平均バックライト値は、好ましくは、4.5以上、より好ましくは4.6～5、さらにより好ましくは4.7～5、最も好ましくは4.8～5である。そのような高い平均バックライト値が得られることから、本発明の無電解銅めっき用組成物を使用する本発明の無電解銅めっき方法を商業的な無電解銅めっきで使用することが可能になった（プリント回路基板産業では、実質的に4.5以上のバックライト値を必要としている）。本発明の無電解の銅金属めっき組成物および方法により、高いめっき速度でも、イミダゾリウム化合物またはその塩の広い濃度範囲にわたって均質な輝度の高い銅析出物を得ることが可能になった。

20

【0059】

以下の実施例は、本発明をさらに説明するためのものであり、本発明の範囲を限定しようとするものではない。

30

【実施例】

【0060】

実施例1

1-ベンジル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを含む無電解銅めっき浴の無電解銅めっき速度

4種の無電解銅めっき浴を調製する。4種のすべての浴は、以下の成分を含む。

【0061】

【表 1】

表 1

成分	浴 1	浴 2	浴 3	浴 4 (対照)
硫酸銅五水和物	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L
ロッシェル塩	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L
水酸化ナトリウム	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L
ホルムアルデヒド	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L
2,2'-ジチオニコハク酸	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm
1-ベンジル-3-メチルイミダゾリウムクロリド	2.5 ppm	10 ppm	20 ppm	-----
水	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで

10

20

【 0 0 6 2 】

それぞれの浴の pH は、1.3 である。浴 4 は、対照である。それぞれの浴を使用して、エポキシ基材上に銅めっきする。最初に下記のプロセスに従ってそれぞれのエポキシ基材を処理した後、無電解銅めっきを実施する。

30

- (1) Conditioner 231 を 45 で 1.5 分にわたって適用し；
- (2) DI 水を用い、室温で 2 分にわたって洗浄し；
- (3) pH = 2 の硝酸を用い、室温で 0.5 分にわたってプレディップし；
- (4) 100 ppm の C I R C U P O S I T (商 標) 6 5 3 0 イオン性パラジウム触媒を 40 で 1 分にわたって添加し；
- (5) DI 水を用い、室温で 1 分にわたって洗浄し；
- (6) 5 g / L のホウ酸および 0.6 g / L のジメチルアミンボランの水溶液を 30 で 1 分にわたって添加し；および
- (7) DI 水を用い、室温で 1 分にわたって洗浄する。

【 0 0 6 3 】

40

無電解銅めっきは、3.4 で 5 分にわたって実施する。めっき速度は、慣用される実験室用化学天秤を使用して、それぞれの基材を無電解銅めっきする前に秤量し、次いでめっきを実施した後にそれぞれの基材を秤量することにより求める。次いで、それぞれの基材における重量の差を使用して、積層物表面積 (= 2.5 cm²) および銅析出物の密度 (8.92 g / cm³) を用いて析出物の厚みを計算し、その値をめっき時間の長さで割ってめっき速度に変換する。それぞれの浴におけるめっき速度を表 2 に示す。

【 0 0 6 4 】

【表 2】

表 2

浴	めっき速度
1	0.69 $\mu\text{m}/5 \text{ min.}$
2	0.65 $\mu\text{m}/5 \text{ min.}$
3	0.65 $\mu\text{m}/5 \text{ min.}$
4 (対照)	0.5 $\mu\text{m}/5 \text{ min.}$

10

【 0 0 6 5 】

銅めっき浴中に 1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドを含めると、対照の浴 4 と比較してめっき速度が高くなる。1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドを含む浴からの銅析出物は、実質的に全部のエポキシ基材上で光沢がある均質な外観を与える。対照の浴からめっきした銅析出物は、不均質で粗く暗色の析出物を示し、光沢のある析出物の領域が微小である。

【 0 0 6 6 】

20

実施例 2

1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドおよびグアニジン塩酸塩を含む無電解銅めっき浴の無電解銅めっき速度

6 種の無電解銅めっき浴を調製する。それぞれの浴の pH は、1.3 である。浴は、表 3 に示す成分および量を含む。

【 0 0 6 7 】

【表 3】

表 3

成分	浴 5	浴 6	浴 7	浴 8	浴 9	浴 10 (対照)
硫酸銅 五水和物	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L
ロッシェル塩	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L
水酸化 ナトリウム	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L
ホルム アルデヒド	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L
2,2'- ジチオニコハク酸	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm
グアニジン 塩酸塩	0.4 ppm	0.4 ppm	0.4 ppm	0.4 ppm	0.4 ppm	0.4 ppm
1-ベンジル-3- メチルイミダゾ リウムクロリド	2.5 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	-----
水	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで

【 0 0 6 8 】

それぞれの浴を使用してエポキシ基材上に銅をめっきする。それぞれのエポキシ基材を処理した後、実施例 1 に記載したように無電解銅めっきする。無電解銅めっきは、3 4 で 5 分にわたって実施する。めっき速度は、実施例 1 に記載したのと同様に求める。それぞれの浴におけるめっき速度を表 4 に示す。

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

浴	めっき速度
5	0.74 $\mu\text{m}/5 \text{ min.}$
6	0.67 $\mu\text{m}/5 \text{ min.}$
7	0.79 $\mu\text{m}/5 \text{ min.}$
8	0.63 $\mu\text{m}/5 \text{ min.}$
9	0.7 $\mu\text{m}/5 \text{ min.}$
10 (対照)	0.5 $\mu\text{m}/5 \text{ min.}$

10

【0070】

無電解銅めっき浴中に 1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドを含めると、対照の浴 10 (グアニジン塩酸塩を含むが、1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドを含まない) と比較してめっき速度が高くなる。加えて、グアニジン塩酸塩を含む浴 10 (対照) は、実施例 1 の浴 4 (対照) と同様のめっき速度を有し、および浴 4 (対照) と同一の条件下でめっきされるが、ただし、浴 4 (対照) 中にはグアニジン塩酸塩が含まれていない。したがって、本発明の無電解銅めっき浴でめっき速度が高くなったのは、1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドのためである。

20

【0071】

1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドを含む浴からの銅析出物は、実質的に全部のエポキシ基材上で光沢がある均質な外観を与える。対照浴からめっきした銅析出物は、大きい領域の不均一で粗い析出物に混ざった小さい領域の光沢がある析出物を示す。

30

【0072】

実施例 3

1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリドを含む本発明のアルカリ性無電解銅水性組成物を用いたバックライト実験

表 5 に開示された成分および量を有する以下の本発明のアルカリ性無電解銅水性組成物を調製する。浴 11 は、慣用される pH メーター (Fischer Scientific から入手可能) を使用して室温で測定して 12.5 の pH を有する。

【0073】

【表 5】

表 5

成分	浴 11
硫酸銅五水和物	10 g/L
ロッシェル塩	40 g/L
水酸化ナトリウム	8 g/L
ホルムアルデヒド	4 g/L
2,2'-ジチオコハク酸	0.5 ppm
グアニジン塩酸塩	0.4 ppm
1-ベンジル-3-メチルイミダゾリウムクロリド	10 ppm
水	1 リットルになるまで

【 0 0 7 4 】

複数のスルーホールを有する 6 種の異なる FR / 4 ガラスエポキシパネルを準備する : TUC - 662、SY - 1141、IT - 180、370HR、EM825 および NPGN。パネルは、4 層または 8 層のいずれかの銅クラッドパネルである。TUC - 662 は、Taiwan Union Technology から入手され、および SY - 1141 は、Shengyi から入手される。IT - 180 は、ITEQ Corp. から入手され、NPGN は、Nanya から入手され、および 370HR は、Isola から入手され、および EM825 は、Elite Materials Corporation から入手される。パネルの T_g 値は、140 ~ 180 の範囲である。それぞれのパネルは、5 cm x 10 cm である。

【 0 0 7 5 】

それぞれのパネルのスルーホールは、以下のように処理する。

1. CIRCUPOSIT (商標) Hole Prep 3303 溶液を用い、80 で 6 分にわたってそれぞれのパネルのスルーホールの汚れ取りを行い；

2. 次に、水道の流水を用い、2 分にわたってそれぞれのパネルのスルーホールを洗浄し；

3. 次に、CIRCUPOSIT (商標) MLB Promoter 3308 の過マンガン酸塩水溶液を用い、80 で 8 分にわたってスルーホールを処理し；

4. 次に、水道の流水を用い、2 分にわたってスルーホールを洗浄し；

5. 次に、3 重量% 硫酸 / 3 重量% 過酸化水素中和剤を用い、室温で 2 分にわたってスルーホールを処理し；

6. 次に、水道の流水を用い、2 分にわたってそれぞれのパネルのスルーホールを洗浄し；

7. 次に、CIRCUPOSIT (商標) Conditioner 231 アルカリ性溶液を用い、45 で 1.5 分にわたってそれぞれのパネルのスルーホールを処理し；

8. 次に、水道の流水を用い、2 分にわたってスルーホールを洗浄し；

9. 次に、過硫酸ナトリウム / 硫酸エッチング溶液を用い、室温で 1 分にわたってスルーホールを処理し；

10. 次に、DI 水の流水を用い、1 分にわたってそれぞれのパネルのスルーホールを洗浄し；

11. 次いで、パネルを酸性の Pre-Dip CIRCUIPOSIT (商標) 6520 中に室温で 0.5 分浸漬させ、次いで CIRCUIPOSIT (商標) 6530 Catalyst (これは、イオン性のアルカリ性パラジウム触媒の水性濃縮物である) 中に 40 で 1 分浸漬させ (Dow Electronic Materials から入手可能)、触媒は、十分な量の炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムまたは硝酸を用いて緩衝処理されて 9 ~ 9.5 の触媒 pH を達成し、その後、DI 水を用い、室温で 1 分にわたってパネルを洗浄し;

12. 次いで、0.6 g/L のジメチルアミンボランおよび 5 g/L のホウ酸の溶液中にパネルを 30 で 1 分にわたって浸漬させて、パラジウムイオンを還元させてパラジウム金属とし、次いで DI 水を用い、1 分にわたってパネルを洗浄し;

13. 次いで、表 5 の無電解銅めっき用組成物中にパネルを浸漬させ、34、pH 12.5 で銅をめっきさせて、スルーホールの壁面上に銅を 5 分にわたって析出させ;

14. 次いで、水道の流水を用い、4 分にわたって銅めっきしたパネルを洗浄し;

15. 次いで、圧縮空気を用い、それぞれの銅めっきしたパネルを乾燥させ; および

16. 以下に記載するバックライト法を使用して、めっきの被覆状態についてパネルのスルーホールの壁面を調べる。

【0076】

それぞれのパネルについて、スルーホールの中央に可能な限り近くで切断して、銅めっきした壁面を露出させる。それぞれのパネルから、スルーホールの中心から 3 mm 以下の厚みの断面を取り出して、スルーホール壁面被覆を測定する。European Backlight Grading Scale を使用する。それぞれのパネルからの断面を慣用される光学顕微鏡の下に置き、サンプルの背後に光源を置いて 50 倍の倍率で測定する。サンプルを通過する、顕微鏡で見ることが可能な光の量により、銅析出物の品質を判定する。無電解被覆が不完全である、めっきしたスルーホールの領域内でのみ透過光が観察できる。光がまったく透過しなければ、そのセクションは、完全に暗くなるため、それをバックライトスケールで 5 と評価し、それは、スルーホールの壁面が銅で完全に被覆されていることを表す。光が暗い領域を一切有さず全セクションで通過した場合、これは、壁面上への銅金属の析出が極めてわずかであるかまたは全くないことを表すため、そのセクションには 0 の評点を与えた。セクションに明るい領域と共にある程度の暗い領域が存在する場合、それらを 0 ~ 5 と評価する。最低でも 10 個のスルーホールを検査して、それぞれのボードの評価付けを行う。4.5 より大きいバックライト値は、めっき産業において商業的に許容される触媒であることを示す。

【0077】

それぞれのタイプの FR / 4 ガラスエポキシパネルについての平均バックライト値を次の表に開示する。

【0078】

10

20

30

【表 6】

表 6

パネル	浴 11
370HR	4.8
EM825	4.7
IT-180	4.6
NPGN	4.6
SY-1141	4.4
TU-662	4.7

10

【 0 0 7 9 】

SY-1141 エポキシパネル以外のすべてのパネルで平均バックライト値が 4.5 を超えている。

20

【 0 0 8 0 】

実施例 4

メチルイミダゾリウム化合物を含む無電解銅めっき浴の無電解銅めっき速度

表 7 に開示された成分および量を有する以下の本発明のアルカリ性無電解銅水性組成物を調製する。浴は、慣用される pH メーター (Fischer Scientific から入手可能) を使用して室温で測定して 10 ~ 13 の範囲の pH を有する。

【 0 0 8 1 】

【表 7】

表7

成分	浴 12	浴 13	浴 14	浴 15	浴 16	浴 17
硫酸銅 五水和物	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L
ロッシェル塩	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L
水酸化 ナトリウム	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L
ホルムアルデヒド	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L
2,2'- ジチオニコハク酸	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm
1-エチル-3- メチルイミダゾ リウムクロリド	2 ppm	-----	-----	-----	-----	-----
1-(2- メトキシエチル)-3- メチルイミダゾ リウムクロリド	-----	5 ppm	-----	-----	-----	-----
1-ブチル-3-メチル イミダゾリウム メタンスルホネート	-----	-----	10 ppm	-----	-----	-----
1-ブチル-3-メチル イミダゾリウム ヒドロキシド	-----	-----	-----	20 ppm	-----	-----
1-エチル-3-メチル イミダゾリウム アセテート	-----	-----	-----	-----	30 ppm	-----
1-アリル-3-メチル イミダゾリウム クロリド	-----	-----	-----	-----	-----	35 ppm
水	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで	1 リットル になるまで

10

20

30

40

それぞれの浴を使用してエポキシ基材上に銅をめっきする。それぞれのエポキシ基材を処理した後、実施例 1 に記載したように無電解銅めっきする。無電解銅めっきは、34 で 5 分にわたって実施する。めっき速度は、実施例 1 に記載したのと同様に求める。

【0083】

それぞれの浴での無電解銅めっき速度は、 $0.6 \mu\text{m} / 5 \text{分}$ を超えている。浴からの銅析出物は、実質的に全部のエポキシ基材上で光沢がある均質な外観を与える。

【0084】

実施例 5

イミダゾリウム化合物を含む本発明のアルカリ性無電解銅水性組成物を用いたバックライト実験

実施例 4、表 7 に記載したのと同じの成分および量を有する 6 種のアルカリ性無電解水性銅めっき浴（浴 18 ~ 23）を調製するが、ただし、それぞれの浴は、15 ppm のメチルイミダゾリウム塩を含み、および浴の pH は、室温で 11 ~ 13 の範囲である。

【0085】

先に実施例 3 で記載したように、複数のスルーホールを有する 6 種の異なる FR / 4 ガラスエポキシパネルのそれぞれ 6 種を準備する：TUC - 662、SY - 1141、IT - 180、370HR、EM825 および NPGN。パネルを実施例 3 に記載したように処理し、および実施例 3 に記載したように無電解銅めっきするが、ただし、浴の温度は、34 であり、およびめっき時の pH は、12.5 である。

【0086】

めっきした後、それぞれのパネルについて、スルーホールの中央に可能な限り近くで切断して、銅めっきした壁面を露出させる。それぞれのパネルから、スルーホールの中心から 3 mm 以下の厚みの断面を取り出して、スルーホール壁面被覆を測定する。実施例 3 に記載したのと同様に、European Backlight Grading Scale を使用して浴のめっき性能を求める。バックライトの平均値は、4.5 ~ 4.7 の範囲である。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 アレホ・エム・リフシツ・アッリビオ
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 パトリシア・ガンブレ
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 マイケル・リブシャツ
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 フェン・リウ
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 キャサリン・ムルツァー
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 サラ・ウェン
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 特開2013-023693(JP,A)
 特開2016-029211(JP,A)
 特開2009-138258(JP,A)
 GAO Qiong et al., Effects of Ionic Liquid Namely 1-ethyl-3-methyl Imidazolium Fluoroboric Acid Solvent to Electroless Copper Plating, Plating & Finishing, 2012年 5月, Vol.34, No.5, P.1-4

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C23C 18/00-20/08
 JSTPlus(JDreamIII)