

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4686113号  
(P4686113)

(45) 発行日 平成23年5月18日(2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日(2011.2.18)

(51) Int.Cl. F I  
C 2 5 D 5/56 (2006.01) C 2 5 D 5/56

請求項の数 15 (全 24 頁)

|               |                               |           |                     |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2002-591550 (P2002-591550)  | (73) 特許権者 | 597075328           |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年5月13日(2002.5.13)         |           | アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシ |
| (65) 公表番号     | 特表2004-526869 (P2004-526869A) |           | ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ |
| (43) 公表日      | 平成16年9月2日(2004.9.2)           |           | ツング                 |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2002/005250             |           | ドイツ連邦共和国 デー・10553 ベ |
| (87) 国際公開番号   | W02002/095091                 |           | ルリン エラスムスシュトラーセ 20  |
| (87) 国際公開日    | 平成14年11月28日(2002.11.28)       | (74) 代理人  | 100091867           |
| 審査請求日         | 平成17年1月24日(2005.1.24)         |           | 弁理士 藤田 アキラ          |
| 審査番号          | 不服2008-19205 (P2008-19205/J1) | (74) 代理人  | 100154612           |
| 審査請求日         | 平成20年7月29日(2008.7.29)         |           | 弁理士 今井 秀樹           |
| (31) 優先権主張番号  | 101 24 631.5                  | (72) 発明者  | チェチュカ レギーナ          |
| (32) 優先日      | 平成13年5月18日(2001.5.18)         |           | ドイツ連邦共和国 デー・14476 グ |
| (33) 優先権主張国   | ドイツ(DE)                       |           | ロース グリーニッケ ポツダマー ショ |
|               |                               |           | セー 88               |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非導電基板の直接電解金属被膜

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

非導電の基板表面を直接電解金属被覆するための方法において、

a . 上記基板表面を水溶性ポリマーと接触させること、

b . 上記基板表面を過マンガン酸塩溶液で処理すること、

c . 上記基板表面を、少なくとも一種のチオフェン化合物と、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸及びエタンジスルホン酸からなる群から選択された少なくとも一種のアルカンスルホン酸とを含有する、酸性水溶液か水ベースの酸性マイクロエマルジョンかで処理することにより、単一のプロセスステップで導電ポリマー層を形成すること、

d . 上記基板表面を電解めっきすることを順に行い、

上記水溶性ポリマーは、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリビニルイミダゾール及びアルキルアミン酸化エチレン共重合体からなる群から選択され、

上記少なくとも一種のチオフェン化合物は、3 - ヘテロ置換チオフェン及び3 , 4 - ジヘテロ置換チオフェンからなる群から選択される方法。

## 【請求項2】

請求項1の方法において、上記過マンガン酸塩溶液が酸性である方法。

## 【請求項3】

請求項1と2のいずれかに記載の方法において、上記過マンガン酸塩溶液が2 . 5 ~ 7の範囲のpHに調整される方法。

## 【請求項4】

10

20

請求項 2 と 3 のいずれかに記載の方法において、上記過マンガン酸塩溶液が 3 . 5 ~ 5 の範囲の pH に調整される方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法において、上記過マンガン酸塩溶液が pH 値を調整するために少なくとも一種の緩衝化合物を備えて成り、該緩衝化合物が、磷酸、二水素磷酸塩又は水素磷酸塩である方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の方法において、上記過マンガン酸塩溶液が pH 値を調整するために少なくとも一種の緩衝化合物を備えて成り、該緩衝化合物が、ホウ酸又はホウ酸塩である方法。

10

【請求項 7】

請求項 5 に記載の方法において、該緩衝化合物が、ホウ酸又はホウ酸塩をさらに有する方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法において、上記少なくとも一種のアルカンサルホン酸がメタンサルホン酸である方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法において、上記少なくとも一種のアルカンサルホン酸の濃度を調整することにより、溶液またはマイクロエマルジョンの pH が 0 ~ 3 の範囲にある方法。

20

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法において、上記少なくとも一種のアルカンサルホン酸の濃度を調整することにより、溶液またはマイクロエマルジョンの pH が 1 . 5 ~ 2 . 1 の範囲にある方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法において、上記少なくとも一種のチオフェン化合物が、3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン、3 - メトキシチオフェン、3 - メチル - 4 - メトキシチオフェン及びそれらの誘導体からなる群から選択される方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法において、上記溶液またはマイクロエマルジョンがさらに少なくとも一種の界面活性剤を含有する方法。

30

【請求項 13】

請求項 12 の方法において、上記少なくとも一種の界面活性剤がエトキシレート界面活性剤からなる群から選択される方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法において、上記溶液またはマイクロエマルジョンがさらに、上記少なくとも一種のアルカンサルホン酸の少なくとも一種の塩を含有する方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法において、ステップ d において上記基板表面が電解銅めっきされる方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チオフェン化合物のポリマーから成る溶液やマイクロエマルジョンを利用する、非導電性の基板表面を直接電解金属被膜（金属化）するための方法に関する。該方法はより具体的には、プリント基板や他の回路担体を製造するのに利用することができる。それは、プリント基板や回路担体における非常に小さな直径のスルーホールをめっきするのに特に適している。

電気めっき法が、プリント基板や他の回路担体における回線及び他の導電領域を創出す

50

るのに利用されている。これらの方法を用いて、回線及び他の導電領域が銅から作られる。この目的のために時々、直接電解法が利用されてきた。該方法では、無電解めっきを利用することなく電解質法で、非導電性の基板表面に銅皮膜を直接析出することになる。非導電基板は、例えばエポキシ樹脂から作られる。

【背景技術】

【0002】

長年の間、改良が繰り返し提案されてきた。その基本原理はいつも、先ず基板表面に導電性のベース皮膜を形成し、次にその導電皮膜を電解銅めっきするというものである。使用される導電性のベース皮膜は、とりわけ、コロイド状のパラジウム/すず活性剤（これらもまた例えば後処理により硫化物に変えられる）によって作られ得る皮膜である。他の物としては、非導電性の表面にカーボン皮膜状のベース皮膜を析出することである。ヘテロ環式モノマー化合物の酸化により調製された、固有の導電ポリマーを利用することもまた提案されている（非特許文献1）。

10

【0003】

特許文献1は、プリント基板における穴（bore hole）の内壁で導電コーティングが形成される可能性を示す。それによれば、プリント基板の穴が先ず作られ、次に樹脂スミアを取り除き、穴の内壁をコンディショニングし、銅表面をエッチングすることにより調製される。基板は次に、導電性ポリマーの懸濁液に接触させられる。懸濁液は好ましくは、それが内壁のコンディショニングされた表面にしっかり吸着するように調製される。その後、調製された基板が直接電解めっきされ得る。使用される導電ポリマーは例えば、ポリアニリンとポリピロールである。

20

【0004】

基板表面に導電ポリマーのパターンを創出する方法が、特許文献2に詳述されている。この方法により、アニリン溶液や、フラン、ピロール、チオフェン、さらには3,4-エチレンジオキシチオフェンのようなヘテロ環式化合物の溶液が、例えば鉄(III)塩、銅(I)塩、セリウム(IV)塩及びクロム(III)塩のような酸化剤、または有機酸化剤とともに基板表面に析出され、そこで乾燥させられ、次いで例えば紫外線放射にさらされる。導電ポリマーが、さらされていない領域で形成される一方、さらされた部分の電気伝導率は比較的高いままである。

【0005】

別の方法では、一般的にエポキシ樹脂から成るプリント基板の表面が、これら表面でまず二酸化マンガンの皮膜を作る際、固有の導電ポリマー皮膜を形成するために調製される。該二酸化マンガン皮膜でコーティングされた表面が、次いでヘテロ環式モノマー溶液に接触させられる。フラン、ピロール、チオフェンがヘテロ環式モノマーとして使用される。

30

【0006】

特許文献3が、先ず例えば過マンガン酸塩溶液における基板を前処理し、次にこうして表面に形成された二酸化マンガンの皮膜を、ピロール、フラン、チオフェンまたはそれらの誘導体と接触させる方法を開示する。次に表面は酸性溶液で処理され、導電ポリマーが形成される。次いで基板表面が電解銅めっきされ得る。

40

【0007】

特許文献4が、基板表面がアルカリ性過マンガン酸塩溶液で前処理され、二酸化マンガンの皮膜が形成されるという改良された方法を開示する。次にこの皮膜が、フラン、ピロール、チオフェンまたはそれらの誘導体のモノマー/オリゴマーを含有する酸性溶液に接触させられる。その過程で形成される導電ポリマー皮膜は次に、電解手段で直接銅めっきされ得る。

【0008】

初めのうち、固有の導電ポリマー皮膜を形成する際に利用されたヘテロ環式モノマー化合物はピロールだった。つい最近、チオフェン化合物から作られたポリマー皮膜の例があった。

50

## 【0009】

例えば特許文献5が、プリント基板における穴の内壁がアルカリ性過マンガン酸塩溶液で先ず前処理される過程を開示する。処理された壁が次にチオフェンのマイクロエマルジョンに接触させられ、得られたチオフェンの皮膜が固有の導電ポリマー皮膜を形成するように酸化させられる。この目的のために、基板が酸に接触させられる。その後、電解手段で直接銅めっきが施され得る。あるいは、二つの過程に代えて一つの過程だけが実行されれば済むように、酸がチオフェン溶液に混ぜられてもよい。しかしこの参考文献は、これらの条件下でマイクロエマルジョンの安定性が劣る場合は、別々に（先ずチオフェン化合物で、次に酸で）処理することが勧められると言及する。好ましいチオフェン化合物は3,4-アルキレンジオキシチオフェンであり、さらに具体的には3,4-エチレンジオキシチオフェンである。マイクロエマルジョンは、5～100nmの液滴の直径を有するエマルジョンとして定義され、溶液に界面活性剤を加えることにより形成される。上記界面活性剤は、n-アルキル-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-スルホン酸塩、n-アルキル-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-ベンゼンスルホン酸塩、n-アルキル-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-トリメチルアンモニウム塩、n-ジアルキル-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-ジエチルアンモニウム塩、n-アルキル-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-カルボン酸塩、オリゴエチレン酸化モノアルキルエーテル(C<sub>6-18</sub>EO<sub>2-30</sub>)、n-アルキル-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-酸化ジメチルアミン、n-アルキル-(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-ジメチル酸化ホスフィンまたはオリゴエチレン酸化物モノアリールエーテルである。さらにマイクロエマルジョンはアルコールを含有する。用いられる酸は、とりわけ、ポリスチレンスルホン酸やポリビニルスルホン酸のような高分子ポリスルホン酸である。

10

20

## 【0010】

さらに、特許文献6は、プリント基板における穴の内壁をアルカリ性過マンガン酸塩溶液で処理することによって、該壁を二酸化マンガンの皮膜で先ずコーティングし、次に該壁を水ベースの3,4-エチレンジオキシチオフェンのマイクロエマルジョンと接触させる方法を開示する。最後に導電性のポリチオフェン皮膜が、内壁と酸との接触による酸化によって形成される。その後、電解手段による直接めっきが実行され得る。酸としては例えば、ポリスチレンスルホン酸、ナフタレン-1,5-ジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸が指摘されている。

## 【0011】

特許文献7が、ピロールおよび/またはピロールの誘導体を利用する別な方法を開示する。この方法において、酸性アルカリ過マンガン酸塩溶液が二酸化マンガンの皮膜を形成するのに使用される。過マンガン酸塩溶液は、0～6のpHを有するのが好ましい。pHは、例えばメタンスルホン酸、スルホコハク酸、イセチオン酸のようなスルホン酸を加えることによって調整される。この場合、モノマー溶液はピロールおよび/またはその誘導体を含有しており、燐酸と緩衝添加剤で酸性にされる。

30

## 【0012】

特許文献8がさらに、酸性またはアルカリ性過マンガン酸塩溶液での処理により、酸化剤として必要とされる二酸化マンガンの皮膜を形成する方法を開示する。この文献において、8～10のpHを有する、4～8重量%の過マンガン酸カリウム溶液を使用することが特に好都合であると証明され、容認可能な結果が、他の濃度とpH値を有する過マンガン酸カリウム溶液でもまた得られたと記されている。スルーホールを明けられたプリント基板が、70g/リットルの過マンガン酸カリウム及び10g/リットルのホウ酸の溶液に浸される例が記述されている。他の過程は実質的に特許文献5に示された過程と対応し、この参考文献もまた酸がチオフェン誘導体と同時に使用され得ると指摘する。この場合、燐酸を酸として使用することが提案されている。

40

## 【0013】

特許文献9が、プリント基板におけるスルーホールを金属被覆するための方法を開示する。この方法は、先ず基板表面に二酸化マンガン皮膜を形成し、次に表面をピロール及びメタンスルホン酸を含有する酸性溶液で処理することから成る。溶液がピロールの代わりにチオフェンを含有していても良い。この処理により、導電ポリマー皮膜が形成される。

50

この導電皮膜は最後に電解作用で金属被覆され得る。ピロールの代わりにチオフェンやアニリンを使用することは、これらモノマーを産業規模でうまく適用させるのが比較的難しいため、不利だろうとこの文献で論じられている。例えば、チオフェンは比較的高い毒性を有し、ポリアニリン薄膜とポリチオフェン薄膜の両方はポリピロール薄膜ほど伝導性が良くないので、結局基板の金属被覆が難しくなる。

【0014】

公知の方法を使用するとある問題が生じることが判明した。

1) 穴が極めて小さい時(すなわち、例えばそれらが50 ~ 100 μmの直径を有する時)、プリント基板における穴の内壁を容易に且つ満足のいくようにめっきすることができない。

10

【0015】

2) 特に穴の直径が比較的大きい時は、ある程度、穴の内壁をほとんど満足のいくようにめっきすることができる。しかしながらこれらの場合、再現性が満足のものではない。

【0016】

3) さらに、ボイドが穴の内壁の金属皮膜で散発的に観測される。その原因は確認できなかった。

【0017】

【特許文献1】ヨーロッパ特許出願第0731192号公開公報

【特許文献2】米国特許第5447824号明細書

20

【特許文献3】国際公開第89/08375号明細書

【特許文献4】国際公開第91/08324号明細書

【特許文献5】米国特許第5575898号明細書

【特許文献6】米国特許第6007866号明細書

【特許文献7】ヨーロッパ特許第0581823号公報

【特許文献8】DE19903108A1

【特許文献9】ヨーロッパ特許出願第0457180号公開公報

【非特許文献1】Handbuch der Leiterplattentechnik (PCB技術のマニュアル)、3巻、Guenther Herrmann編集、Eugen G. Leuze出版、ドイツ、80 ~ 89ページ

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

ゆえに本発明の目的は公知の方法の問題を避け、さらに具体的には、ボイドが引き続いて生じる金属皮膜に形成することなく、プリント基板における穴が再現可能にめっきされ得る手段を見出すことである。用いられる方法はより具体的には、一様で再現可能なように、極めて小さい穴をコーティングするのに適するよう意図されている。

【0019】

ゆえに本発明の目的は、非導電の基板表面を直接電解金属被覆するための方法を提供することである。

本発明のさらなる目的は、プリント基板材料を直接電解金属被覆するための方法を提供することである。

40

【0020】

本発明の別の目的は、プリント基板における穴を直接電解金属被覆するための方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明に従って、非導電の基板表面を直接電解金属被覆するための方法は、以下のステップから成る：

- a. 基板表面を水溶性ポリマーに接触させ、
- b. 基板表面を過マンガン酸塩溶液で処理し、

50

c. 基板表面を、少なくとも一種のチオフェン化合物と、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸及びエタンジスルホン酸から成る群から選択された少なくとも一種のアルカンスルホン酸とを含有する、酸性水溶液か水ベースの酸性マイクロエマルジョンかで処理することにより、単一のプロセスステップで導電ポリマー層を形成し、

d. 基板表面を電解金属被覆する。

ここで、水溶性ポリマーは、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリビニルイミダゾール及びアルキルアミン酸化エチレン共重合体からなる群から選択され、少なくとも一種のチオフェン化合物は、3-ヘテロ置換チオフェン及び3,4-ジヘテロ置換チオフェンからなる群から選択される。

【0022】

過マンガン酸塩溶液は酸性が好ましく、溶液のpHは2.5~7までの範囲が好ましく、特に3.5~5までが好ましい。

過マンガン酸塩溶液を酸性にするために、溶液はpH値を調整するため少なくとも一種の緩衝化合物(buffer compound)を有するのが良い。該緩衝化合物は、燐酸、二水素燐酸塩及び水素燐酸塩を有する群から選択される。

【0023】

その代わりに、過マンガン酸塩溶液がアルカリ性でも良い。このような状況で過マンガン酸塩溶液がpH値を調整するため、少なくとも一種の緩衝化合物を有するのが良い。該緩衝化合物はホウ酸及びホウ酸塩から成る群から選択される。

【0024】

酸性水溶液や水ベースの酸性マイクロエマルジョンが、少なくとも一種のチオフェン化合物と、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸及びエタンジスルホン酸から成る群から選択された少なくとも一種のアルカンスルホン酸とを含有する。好ましい酸はメタンスルホン酸である。チオフェン化合物やアルカンスルホン酸が、この溶液やマイクロエマルジョンにおいて使用されると記述される限りは、それは、それぞれ単一のチオフェン化合物やアルカンスルホン酸と、それぞれいくつかのチオフェン化合物やアルカンスルホン酸の両方を表す。

【0025】

適したチオフェン化合物は、非導電の表面に吸着した二酸化マンガンを反応し、アルカンスルホン酸の作用で自然に導電ポリマー薄膜を形成するという能力により特徴付けられる。その上、チオフェン化合物は自然に元の場所で重合してはならない。適当な条件下でチオフェン化合物はさらに、水溶液、または水ベースのマイクロエマルジョンを創出できるよう意図されている。

【0026】

アルカンスルホン酸の濃度は、pHを調整することで決定できる。溶液やマイクロエマルジョンにおけるpHは、約0~3の範囲で、好ましくは約1.5~2.1の範囲で調整される。溶液がチオフェン化合物の元の場所での重合に抗して確実に安定していなければならないという事実に従って、濃度の上限が決定される。アルカンスルホン酸の濃度が高ければ高いほど、溶液やマイクロエマルジョンは益々酸性になり、チオフェン化合物は益々、自然に元の場所で重合しやすくなる。濃度の上限はチオフェン化合物の性質次第であり、ゆえに全てのチオフェン化合物に対して同じレベルに決定できるわけではない。濃度の下限もまたチオフェン化合物の重合する傾向次第である。この場合、チオフェン化合物が基板表面に吸着した二酸化マンガ薄膜と反応することにより、ポリマー薄膜が酸に影響されて難なくすぐに形成されるようにしなければならない。

【0027】

チオフェン化合物は好ましくは、3-ヘテロ置換チオフェン(3-heterosubstituted thiophenes)と3,4-ジヘテロ置換チオフェン(3,4-diheterosubstituted thiophenes)から成る群から選択される。本発明のさらに好ましい実施形態においてチオフェン化合物は、3,4-エチレンジオキシチオフェン、3-メトキシチオフェン、3-メチル-4-メトキシチオフェン、及びそれらの誘導体から成る群から選択される。原則的には、他のチオフェン

10

20

30

40

50

誘導体もまたもちろん利用され得る。しかし、それらはポリマー皮膜の実現可能な電気伝導率という機能をもとに選択される。

【0028】

チオフェン化合物の濃度が、約0.001モル/リットル～約1モル/リットルの範囲で、より具体的には約0.005モル/リットル～約0.05モル/リットルの範囲で調整され得る。

【0029】

酸性溶液や水ベースの酸性マイクロエマルジョンが、非導電の基板表面を直接電解金属被覆するための本発明に従う方法において利用される。該方法と溶液やマイクロエマルジョンにより、公知の問題を避けることができる。

10

【0030】

1. 二酸化マンガ皮膜が非導電の表面で形成する際に固有の導電ポリマー皮膜が単一のプロセスステップで形成されるプロセス手順が一方で用いられる。多くの他の提案された方法と異なり、先ず非導電の表面をモノマー溶液でぬらす必要がなく、それゆえ基板のぬれた表面を酸と接触させる必要がない。これに関連した利点は、再現可能なように元の場所でポリマー皮膜の形成が常に進行して、溶液が非導電の表面に付着し、ある表面領域に蓄積して他の領域はそのままであるということがないので、コストを削減する簡略された過程と改良された再現性とにある。

【0031】

2. 例えば50～100μmの極めて小さい直径を有する穴の壁でさえ、大量生産の条件下でポイドが金属皮膜において生じる恐れがなく、容易にめっきされ得る。

20

【0032】

3. さらに、形成されるポリマー皮膜の電気伝導率が極めて高い。該伝導率は非常に高いので、プリント基板における狭くて長い穴の内壁でさえ、早く確実にめっきすることが可能になる。

【0033】

4. ポリマー皮膜を形成するのに使用されるモノマー溶液およびモノマーマイクロエマルジョンの安定性は、まさに本発明に従って選択された条件下(酸性モノマー溶液や酸性モノマーマイクロエマルジョンを利用)で非常に高い。古い溶液やマイクロエマルジョンを用いてさえ、十分に高い電気伝導率を有するポリマー皮膜を創出することが可能である。古くなった後でさえ、上記溶液やマイクロエマルジョンで作られ得るポリマー皮膜の電気伝導率は、最小で $1 \times 10^{-5}$  (1/ )になる。それに反して、モノマー溶液やモノマーマイクロエマルジョンが古い時で本発明に従う条件が整わない時(例4、6、10～17)には、電気抵抗は明らかにこの値を超える。

30

【0034】

5. 最初の導電金属皮膜を形成するための無電解めっきは好ましくは、行われぬ方がよい。

【0035】

もちろん、新しいものを調整することが必要になるまでに、プリント基板を製造するのに使用される酸性溶液や酸性マイクロエマルジョンが長い有効保存期間を有することが要求される。有効保存期間を延ばそうとして、処理溶液やマイクロエマルジョンが多量のオーバーフローと新しい溶液での同時補充によって絶えず新しくされる方法は、この問題を解決しない。これらの条件において、短い時間間隔の製造中断ならば実際には避けられるだろう。しかしながら、多量の比較的高価な薬品が使い尽くされることになる。その上大量の汚水が発生し、出費のかさむ処置が必要になるだろう。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

本発明はプリント基板及び他の回路担体の製造に適用できる。より具体的には、半導体構成部品が収容され、あるいは収容されていない両タイプのハイブリッド回路担体の製造に適用できる。関連する回路担体は、例えばいわゆるマルチチップモジュールである。該

50

モジュールは、いくつかの層に配されたいくつかの回線面を一般的に備えており、同様に他の回路担体（母板）に設けられていてもよい。現在の適用において、プリント基板という用語はいかなる回路担体をも示す。この基板は一般的に、能動/受動電子部品や部品群を収容し、それらに電氣的に接触し、該部品と部品群を互いに及び他の部品に電氣的に接続するように働き、電気接続するために電気回路構成を備えたような回路担体を有する。よって該回路担体は従来の積層回路担体であるだけでなく、例えばプラスチックから作られた実質的な三次元回路担体（いわゆる三次元プリント基板）であっても良い。

**【 0 0 3 7 】**

非常に多数の異なる方法が、非常に複雑な回路担体を製造するのに利用されている。一つのバリエーションは、誘電体（樹脂）でコーティングされた銅箔（全体の厚さ約 40 ~ 100 μm）（RCC：樹脂被覆銅）から始まり、次に様々な配線面を作ることにある。これは、例えば誘電体面及び銅皮膜が交互に析出されることにより実現され得る。接続されるべきプリント回路面を分ける誘電体層を通る穴（直径 50 ~ 150 μm のマイクロピア）を作り、穴の壁を金属被覆することにより、電気接続経路が上記面の間に形成される。特に有利なバリエーションでは穴が先ず作られる。ここでは、直径約 150 ~ 250 μm の穴が、穴が形成されるべき場所において銅皮膜に形成される（コンフォーマルマスク）。次に、こうして得られた銅のない領域の中心にレーザーで穴があげられる。次に本発明に係る方法が、穴とそれに対応する周辺領域をめっきするために実行される。

**【 0 0 3 8 】**

溶液やマイクロエマルジョンは水性である。つまり、該溶液やマイクロエマルジョンを形成する溶剤の大部分が水ということである（少なくとも 50 体積%）。さらにそれは他の溶剤を、より具体的には有機溶剤を、さらに具体的には低脂肪族アルコール、エステル及びエーテルエステルを含み得る。特許文献 5 の対応する説明によれば（言及によりここに組み込まれる）、マイクロエマルジョンは極めて小さい液滴（直径 5 ~ 100 nm）を含有するエマルジョンである。これが、マイクロエマルジョンが光学的に透明であることの原因である。それらはまた熱力学的に安定しており、つまりマイクロエマルジョンはそれらが製造された後、長い時間の間に二つの可視相に分離しないと言える。液滴の直径は、疎水相が親水相に乳化されるエネルギー入力（混合操作）と無関係である。その限りで、そこで開示される説明及び指示は本願に含まれる。

**【 0 0 3 9 】**

チオフェン化合物の性質次第で、溶液とマイクロエマルジョンのどちらかが形成され得る。チオフェン化合物がやや疎水性の性質を有するならば、マイクロエマルジョンがいくぶん形成するだろう。やや親水性の化合物を用いれば、その逆になる。溶液やマイクロエマルジョンの存在（形成）は、水の他にさらなる有機溶剤（これら付加的な溶剤は可溶化剤として作用する）を添加することによりさらに制御可能である。

**【 0 0 4 0 】**

マイクロエマルジョンを形成するために、少なくとも一種の界面活性剤がエマルジョンに含有され得る。溶液やマイクロエマルジョンで用いられる界面活性剤がここで述べられる場合、それは単一の界面活性剤といくつかの界面活性剤の両方に関わっている。該界面活性剤がエマルジョンを安定化させる。特に好適な界面活性剤は、エトキシレート界面活性剤を有する群から選択されるものである。エマルジョンは、例えば特許文献 5 でも示されるエトキシレート界面活性剤を含有し得る。その限りで、そこで開示される説明と指示は、言及によってここに組み込まれる。

**【 0 0 4 1 】**

界面活性剤化合物は、親水性エトキシレート鎖及び疎水性残留物を有する。マイクロエマルジョンを安定化させるのに特に好適な界面活性剤は、トリスチレンフェノールエトキシレートである。長さの異なるエトキシレート鎖を有する化合物は、安定効果という点で異なる。これらの化合物を使用すると、水中のチオフェンのマイクロエマルジョンはある温度範囲で透明なだけである。該溶液は上限温度以上及び下限温度以下で解乳化して混濁する。疎水性の残留物を含有する界面活性剤を有するマイクロエマルジョンは、エトキシレート

10

20

30

40

50

鎖が長ければ長いほど温度範囲における上限が高くなり、解乳化しないことが分かった。

【0042】

驚くことに、疎水性の残留物や異なる長さのエトキシレート鎖を有する様々な界面活性剤の混合物を加えることにより、解乳化の観測されない温度間隔が広がり得ることが分かった。最長で30のEO鎖長さを有する第一の界面活性剤と、最長で35のEO鎖長さを有する第二の界面活性剤が利用されている時、マイクロエマルジョンが解乳化しようとならない温度範囲は特に広くなり得る。この観測は、チオフェンおよび/またはその誘導体を有する水性のマイクロエマルジョンに当てはまるだけでない。この発見はまた、水に可溶性でない、あるいは限定的にのみ水に可溶性の化合物のエマルジョンにもまた当てはまる。

【0043】

界面活性剤はより具体的には、約0.3グラム/リットル~約250グラム/リットルの濃度範囲に、好ましくは約1.4グラム/リットル~約14グラム/リットルの濃度範囲で含有され得る。

【0044】

前述の成分に加えて、アルカンスルホン酸の少なくとも一種の塩がさらに含有され得る。溶液やマイクロエマルジョンで使用されるアルカンスルホン酸の塩がここで言及される時、それはアルカンスルホン酸の単一の塩、アルカンスルホン酸のいくつかの塩及びいくつかのアルカンスルホン酸のいくつかの塩に関わっている。

【0045】

上記アルカンスルホン酸の塩を形成するために、アルカリ陽イオン、アルカリ土類陽イオン、アンモニウム陽イオン、テトラアルキルアンモニウム陽イオン(さらに具体的にはテトラメチルアンモニウム陽イオン)、さらに亜鉛陽イオン、スズ陽イオン及びアルミニウム陽イオンを有する群から選択される塩の陽イオンを用いることが好ましい。特にアルカンスルホン酸のカリウム塩、さらに具体的には、メタンスルホン酸カリウムとそれと対応する高めの同族体が、特に有利な効果を示すことが判明した。

【0046】

溶液やマイクロエマルジョンに含有されアルカンスルホン酸やその塩から生じるスルホン酸塩陰イオンの濃度が、約0.001モル/リットル~約2モル/リットルの範囲で、好ましくは約0.08モル/リットル~約0.8モル/リットルの範囲で調整され得る。その塩の濃度は、溶液やマイクロエマルジョンにおけるアルカンスルホン酸の濃度から、この濃度を減ずることにより得られる。塩はより具体的には、約0.001モル/リットル~2モル/リットルの濃度範囲で含有され得る。

【0047】

前述の塩は、溶液とマイクロエマルジョンのどちらかに別々に加えられ得る。または例えば水酸化ナトリウムのような、対応する塩基がアルカンスルホン酸を過剰に含有する溶液やマイクロエマルジョンに加えられ得る。

【0048】

溶液やマイクロエマルジョンがさらに、該溶液やマイクロエマルジョンの表面張力をできるだけ減少させる能力から選択された湿潤剤を含有してもよい。そのような溶液やマイクロエマルジョンは、穴の内側により容易に到達し得るので、極めて小さな直径を有する穴を処理するのに特に適している。

【0049】

溶液やマイクロエマルジョンは、本発明に係るプロセスで有利に利用され得る。この方法により、無電解めっきを使用することなく、金属皮膜が樹脂表面に簡単に析出することができる。

【0050】

プロセスは以下のプロセスステージを有する：

- a. 基板表面を水溶性ポリマーに接触させ、
- b. 過マンガン酸塩溶液を用いて、非導電の基板表面に二酸化マンガンの皮膜を形成し、
- c. 基板表面をチオフェン溶液やチオフェンマイクロエマルジョンで処理し、

10

20

30

40

50

d. 基板表面を電気めっきする。

【0051】

二酸化マンガンの皮膜を樹脂表面に形成するために（上記プロセスのステップb）、基板が過マンガン酸塩溶液と接触させられる。

樹脂表面をコンディショニングするために、基板が先ず水溶性ポリマーと接触させられる。水溶性ポリマーは、表面をぬらし、きれいにし、コンディショニングできる洗浄剤/コンディショナー液として利用され得る。水溶性ポリマーは、次の過マンガン酸塩溶液で処理することにより、二酸化マンガンを誘電体領域に目的に違って析出させる働きをする。FR4基材（難燃材エポキシ樹脂/グラスファイバー複合材料）だけでなく、グラスファイバー以外の強化材料を有する積層板（すなわち、例えばテトラフルオロポリマー、アラミドおよび/またはセラミクスから作られた織物状材料を有する積層板）と、樹脂材料（ガラス転移温度 $T_g > 140$ 、例えば320までを有する）を有する積層板もまた、プリント基板を製造するのにしばらくの間利用されてきたので、二酸化マンガンの皮膜を確実に形成させる上記のような水溶性ポリマーが必要とされている。

10

【0052】

コンディショナーは、好ましくは約20ミリグラム/リットル～約10グラム/リットルの濃度で水溶性ポリマーを含有する。そこに含有される好ましい水溶性ポリマーは、少なくとも一種の高分子アミンを、より具体的にはポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリビニルイミダゾール及びアルキルアミン酸化エチレン共重合体を有する群から選択された化合物である。以下の化合物もまた水溶性ポリマーとして使用するのに好適である：ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸樹脂、ポリアクリルアミド及びポリビニルピロリドン。

20

【0053】

さらに、水に加えて、コンディショナーは、約10ミリリットル/リットル～約200ミリリットル/リットルの濃度範囲の水溶性有機溶剤を含有し得る。該水溶性有機溶剤はより具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールのエーテル及びエステルを半分ずつ、例えばジエチレングリコールモノエチルエーテルを有する群から選択された少なくとも一種の化合物である。以下の溶剤もまた好適である：エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ジオキサン、ブチロラクトン、N-メチル-ピロリドン、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド。溶剤は、何も混ぜないでまたは水で希釈して利用され得る。

30

【0054】

コンディショナーはさらに、湿潤効果を高めるために少なくとも一種の湿潤剤を含有し得る。アルキルエトキシレート及びアリールエトキシレートが特に好適である。

その上コンディショナーは、アルカリ化剤を含有し得る。現在のアルカリ化剤の全て、例えば、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 及び $\text{HCO}_3^-$ が使用され得る。

【0055】

基板は好ましくは、高い温度（例えば約25からコンディショナーの沸点までの温度範囲、好ましくは約60～約85）でコンディショナーと接触させられる。処理されるべき表面での液体の対流の強さ次第で、処理時間は約15秒～約15分になる。浸漬技術が用いられている時は好ましい処理時間は約2分～約6分に、水平技術が用いられている時は約15秒～約2分に選択される。

40

【0056】

コンディショナーは、過マンガン酸塩溶液によって次に二酸化マンガンの皮膜を創出するのを助長するように働くだけでなく、細かい穴が簡単にぬれるようにし、それでそこに含まれる空気を完全にそこから追い出すようにもまた働く。

【0057】

場合によっては膨らむことになる樹脂表面が、二酸化マンガンの薄膜を形成するように次

50

に過マンガン酸塩溶液で処理される。酸性過マンガン酸塩溶液が、非常にコンパクトでほんの少し穴のあいた二酸化マンガン皮膜を形成するのに特に適することが分かった。そのような二酸化マンガン皮膜により、該二酸化マンガン皮膜を形成するためにアルカリ性過マンガン酸塩溶液を用いる時よりも、かなり容易に樹脂表面の再現可能な金属被覆が達成できる。二酸化マンガンのコンパクトな皮膜は明らかにより安定的で、基板処理のプロセスにおいて二酸化マンガンの粒子が皮膜から離れ、溶液に入り込み、そこで問題を起こすという傾向が少ない。総合的な試験において、アルカリ性過マンガン酸塩溶液を用いて形成された二酸化マンガンの量が、酸性溶液を用いた際に得られたものよりもはるかに多いことがさらに分かった。引き続いて導電ポリマー皮膜を形成する間、二酸化マンガンの皮膜はポリマー皮膜のためにしばしば、完全に使い尽くされるわけではないようである。ゆえに、モノマーが該二酸化マンガンと反応した後でさえ、二酸化マンガンの残留物がポリマー層と樹脂表面の間で発見され得る。これにより、樹脂表面に次に施される金属皮膜の粘着性が不足することになり得る。

10

## 【0058】

過マンガン酸塩溶液は、過マンガン酸塩、より具体的には例えば過マンガン酸ナトリウムおよび/または過マンガン酸カリウムのような、アルカリ過マンガン酸塩を含有する。溶液における過マンガン酸ナトリウムの濃度は、例えば約30グラム/リットル～約200グラム/リットルの範囲に、好ましくは約60グラム/リットル～約100グラム/リットルの範囲に設定され得る。過マンガン酸塩が50グラム/リットルまでの濃度で利用されるならば、可溶性の低い過マンガン酸カリウムが使用され得る。過マンガン酸ナトリウムは、その良好な溶解度のために高めの濃度において好まれる。

20

## 【0059】

アルカリ性過マンガン酸塩溶液を用いて二酸化マンガン皮膜を創出することにより、スラッジ ( $MnO_2$ ) が多量に制御できずに形成すると共に、マンガン酸塩 ( $MnO_4^{2-}$ ) が生成することになる。さらに、二酸化マンガン皮膜は非常にかさばり、それで二酸化マンガン皮膜と、導電ポリマー皮膜形成のために用いられるモノマーとの反応がおそらく数量で表されない。前述の欠点のために、次に形成されるポリマー皮膜は満足できる電気伝導率を備えていない。そして、プリント基板の製造プロセスのさらなるステップにおいて、より具体的には過酸化水素を含有する酸性溶液での処理の間に(例えば、フルパターンめっき処理において)、問題が生じる。この問題は、プロセスで酸素が生成される間に、二酸化マンガンの残留量が酸性の還元溶液によって溶解されるという事実によるものである。このようにして、導電皮膜において欠陥が生じ得る。

30

## 【0060】

それに反して、二酸化マンガン皮膜を形成するために酸性過マンガン酸塩溶液を使用すると、灰褐色でつや消し仕上げの、粒子が非常に小さな二酸化マンガン皮膜が形成される。該皮膜は比較的薄いコンパクトで、ゆえに溶液やマイクロエマルジョンを用いてポリマー皮膜を形成するのに素晴らしく適している。その結果、ポリマー皮膜が形成される際、二酸化マンガンの残留物が残るといった恐れがない。それで、還元薬品を利用するプリント基板の製造プロセスのさらなるステップで、問題が生じることはない。さらに、過マンガン酸塩溶液は、 $MnO_2$  (二酸化マンガン) に後に分解する(不均化反応を起こす)ことになるマンガン酸塩 ( $MnO_4^{2-}$ ) を形成する傾向がない。ゆえにスラッジの強力な形成が避けられる。よって酸性過マンガン酸塩浴は対応するアルカリ性の浴よりも、かなり安定している。

40

## 【0061】

特筆すべきは、二酸化マンガン皮膜を形成するために、アルカリ性溶液の代わりに酸性過マンガン酸塩溶液を使用すると、ポリマー皮膜の電気伝導率が驚くことに10倍増加するということである。

## 【0062】

約2.5～約7の範囲のpHを有する過マンガン酸塩溶液が特に適することが分かった。pHは好ましくは、約3.5～約5の範囲で調整される。

50

酸性過マンガン酸塩溶液によって二酸化マンガン皮膜を創出する公知の方法と対照してみると、pHを調整するための少なくとも一種の第一緩衝化合物が好ましくは、酸性過マンガン酸塩溶液の成分として利用される。該緩衝化合物は、燐酸、二水素燐酸塩、好ましくはアルカリ二水素燐酸塩、水素燐酸塩、好ましくはジアルカリ水素燐酸塩、アルカリ（つまり、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウム）を有する群から選択される。これらの化合物により、過マンガン酸塩溶液のpHを先に述べた、約2.5～約7の値に、より具体的には約3.5～約5の値に調整できる。

【0063】

第一緩衝化合物は、好ましくは約1グラム/リットル～約90グラム/リットルの濃度範囲で、酸性過マンガン酸塩溶液に含有される。

10

二酸化マンガン皮膜を形成するための酸性過マンガン酸塩溶液はまた、pHを調整するためのホウ酸やホウ酸塩を含有し得る。エッチング溶液におけるこの物質の濃度は、好ましくは約1グラム/リットル～約20グラム/リットルの範囲になる。ホウ酸やホウ酸塩が緩衝化合物として単独で利用され、第一緩衝化合物が使用されなければ、過マンガン酸塩溶液のpHは約9に調整される。しかしこの場合、酸性過マンガン酸塩溶液の利点は生かされない。しかし、ホウ酸及びホウ酸塩はまた第一緩衝化合物と組み合わせて利用され得る。

【0064】

酸性過マンガン酸塩溶液はまた、例えば溶液の表面張力を減少させるための湿潤剤のようなさらなる成分を含有し得る。フッ素化湿潤剤が特に好適である。

20

酸性過マンガン酸塩溶液の温度は、より具体的には約55～約95の範囲の値に、好ましくは約65～約90の範囲の値に調整される。

【0065】

酸性過マンガン酸塩溶液における基板の処理時間は、約30秒～約6分の範囲になる。浸漬技術を用いる時、処理時間は約2分～約6分の範囲になり、水平技術を用いる時、それは約1分～約3分の範囲になる。

【0066】

その後で基板は水洗いされ、さらなる処理なしで酸性モノマー溶液や酸性モノマーマイクロエマルジョンと接触させられる。該溶液は室温に近い温度（すなわち、例えば25）に調整される。この溶液における処理時間は選択された方法次第で、約30秒～約5分に、より具体的には約45秒～約2分になる。

30

【0067】

次に基板は電解作用によりめっきが、より具体的には銅めっきが施される。

原則として、以下の手順が考えられる：

例えば、内部に銅皮膜のないガラスファイバー強化エポキシ樹脂（FR4）で成るシンプルなプリント基板材料が処理される際、以下のプロセス手順が用いられ得る：

e) コンディショニング

-水洗

f) 二酸化マンガン皮膜の形成

-水洗

40

g) モノマー溶液やモノマーマイクロエマルジョンによるポリマー皮膜の形成

-水洗

h) 酸洗い

i) 電解めっき

【0068】

プロセスステップeは、樹脂表面を水溶液中の水溶性ポリマーで調製することにある。該水溶液は次の過マンガン酸塩処理のために、有機溶剤及び湿潤剤および/またはアルカリ化剤の場合によっては含有する。二酸化マンガン皮膜（ステップf）と導電ポリマー皮膜（ステップg）が次に既述のように形成される。その後、プリント基板が、例えば硫酸や過酸化水素の水溶液のような酸性洗浄剤でさらに処理されても良い。次に、露出した銅

50

表面が、例えば5重量%の硫酸溶液によって酸洗いされる(ステップh)。指示されたように、基板は好ましくは、先に実施されたステップで残った溶液の粘着残留物を除去するために、上述の各プロセスステップの間で脱イオン水ですすがれる。三ステップの水洗が、ステップfとgの間で実行され得る。第一と第三の水洗ステップは水で実施され、第二ステップは、例えば硫酸、リン酸および/またはメタンサルホン酸を含有する酸性水溶液で実行される。第二の酸性水洗ステップにより、ポリマー皮膜を創出する前に、露出した銅表面に場合によっては形成する酸化銅の皮膜を除去することができる。最後に、導電性表面が電解めっきを、より具体的には銅めっきを施される(プロセスステップi)。

#### 【0069】

銅めっき浴の代わりに、ニッケル、すず、亜鉛、鉛、鉄、金、パラジウム、銀、コバルト、それらの合金、またはそれらと他の元素の合金を析出するための浴のような、他の好適なめっき浴も利用できる。基板は好ましくは電解銅めっきされる。この目的のために、硫酸銅めっき浴が利用できる。該浴は、硫酸銅や硫酸に加えて、少量の塩化物と、コーティングの物理的性質に影響する添加物を有する。これらは例えば、光沢剤やレベリング剤である。

#### 【0070】

多層プリント基板やマイクロビア製品のような複雑な回路を製造するために、以下のプロセス手順が用いられる：

#### A) デスマリアプロセス：

##### a) 膨潤

-水洗

##### b) 過マンガン酸塩溶液によるエッチング

-水洗

##### c) 還元による二酸化マンガンの除去

-水洗

#### B) 前処理：

##### d) エッチングによる洗浄

-水洗

#### C) 導電ポリマーの生成(本発明に係る方法)：

##### e) コンディショニング

-水洗

##### f) 二酸化マンガンの形成

-水洗

##### g) 導電ポリマーの形成

-水洗

##### h) 酸洗い

##### i) 電解めっき

#### 【0071】

複雑な回路を作る際、先ず樹脂スマリアがエッチングによって穴から除去される(デスマリアプロセス；ステップb)。この目的のために、誘電体のタイプに応じて、表面がエッチングおよび/または洗浄される。レーザーで穴をあけられた基板における穴や対応皮膜での穴のあけられたエポキシ樹脂領域から樹脂スマリアを除去するために、誘電体表面は例えば、過マンガン酸塩を含有するアルカリ性の、熱い溶液で処理されても良い。これにより生成した二酸化マンガンが、次に導電ポリマー皮膜を形成するのに用いられないならば、それは再び誘電体表面から除去されなければならない(プロセスのステップc)。この処理は、亜硫酸塩、ヒドロキシルアンモニウム塩、過酸化水素のような還元剤か、好ましくは酸性溶液中における他の還元剤により実行され得る。過マンガン酸塩を含有する溶液で樹脂表面をエッチングするために、これら樹脂表面はエッチングの前に有機膨潤剤によって処理され得る(プロセスのステップa)。一般に知られている膨潤剤はこの目的のために利用され得る。過マンガン酸塩以外の樹脂をエッチングするための薬剤、例えば濃硫酸

10

20

30

40

50

、三酸化硫黄またはクロム酸、並びに酸化プラズマガスや $CF_4$ および/またはArのような不活性ガスを含有するプラズマガスを利用するプラズマプロセスが代わりに利用され得る。誘電体がエポキシ樹脂を基に形成されなければ、好ましくは他のエッチング剤が使用される。有機溶剤は、例えばポリアミドのためのアルカリ水酸化物と、例えばセラミックスのための溶解塩とを有する。プラズマエッチング法は、汎用的な適用性のため様々な他の基板材料に用いられる。

#### 【0072】

水洗は好ましくは、前述のプロセスステップの間で実行される。

デミアプロセスは、前処理に先行する。該前処理は露出した銅表面を洗浄することにある。該銅表面はエッチングされ、酸性の過酸化水素溶液やペルオキソ二硫酸塩溶液 (ca 10 roate solution) によって、または酸性ペルオキソ二硫酸塩溶液 (より具体的にはナトリウム、カリウムまたはペルオキソ二硫酸アンモニウムの溶液) で洗浄される (プロセスステップd)。しかし、プロセスのステップcにおいて、銅が硫酸の過酸化水素溶液によって十分に洗浄された時は、このステップは不要である。

#### 【0073】

次に、導電ポリマー皮膜を形成する方法を実行する。プロセスのプロセスステップeは再び、次の過マンガン酸塩による処理のために樹脂表面を、水溶液中の水溶性ポリマーによって調製することにある。該溶液は、有機溶剤、湿潤剤および/またはアルカリ化剤の場合によっては含有する。次に二酸化マンガン皮膜が形成され (プロセスのステップf)、次いで導電ポリマー皮膜が詳述されたように形成される (プロセスのステップg)。最後に、金属が電解作用により析出される。この目的のために、露出した銅表面が、例えば5重量%の硫酸溶液で先ず酸洗いされる (プロセスのステップh)。その後、導電性の表面が電解めっきされる。より具体的には銅めっきされる (プロセスのステップi)。上に示されるように、水洗いはプロセスステップの間で実行され得る。この場合もまた、三ステップの水洗がプロセスステップfとgの間で実施され得る。第一と第三水洗ステップはそれぞれ水で実行され、第二水洗ステップは酸性水溶液で実行される。

#### 【0074】

本発明に係る方法は、従来型のめっき槽や、プリント基板が水平方向に搬送される間に様々な処理液体に接触させられる、いわゆる水平プラントの両方において使用され得る。

#### 【0075】

様々なプロセスステップの処理時間の典型的な範囲は表6に示され、浸漬技術と水平運搬方法で異なっている。

#### 【実施例】

#### 【0076】

本発明は以下の例によってさらに詳細に説明される：

例1～6：

0.5mm～0.3mmの直径の穴があいた、厚さ1.6mmの銅積層FR4プリント基板材料が、表1Aに示される手順に従って先ず処理され、その後すぐに表1Bに示される処理手順に従って湿潤状態で (乾燥させないで) 処理された。

#### 【0077】

作られたポリマー皮膜の電気抵抗 ( $k$ ) が、片面が銅コーティングされた5cm×5cmの大型FR4プリント基板部分で測定された。ポリマー皮膜が銅でコーティングされていない面に付着している。抵抗は、ポリマー表面と平行に1cm離れた測定点の間で決定された。

#### 【0078】

溶液の組成が表1Aと表1Bに一部示される。過マンガン酸塩浴P1及びP2の組成は表2を、モノマー浴の組成は表3を参照されたい。

モノマー浴M3とM4が、本発明に係る方法で用いた溶液やマイクロエマルジョンと対応しない。つまり、これらの浴で実施されたテストは比較試験 (例3、4、6) である。さらに過マンガン酸塩浴P1がアルカリ性で、過マンガン酸塩浴P2が酸性である。その結 50

果、最適な実施試験の唯一の例は、過マンガン酸塩浴 P 2 が利用された例 5 である。

【 0 0 7 9 】

表 4 が以下の結果を示す：表は一方で、皮膜の表面と平行に形成された導電ポリマー皮膜の抵抗を示す。表はさらに、プリント基板部分における穴の内壁の被覆度 (coverage) を示す。指標「D 1 0」は穴の内壁に電解作用で析出した銅皮膜が素晴らしい (連続的な) 被覆度であることを表す一方、指標「D 5」は僅かながら適度な被覆度であることを表す。

【 0 0 8 0 】

以下の結果が得られた：

例 1：

本発明の新たに調製されたマイクロエマルジョンを、アルカリ性の過マンガン酸塩溶液で FR 4 基板に形成された二酸化マンガンの皮膜と接触させた。このようにして得られたポリマー皮膜は大変低い抵抗を有した。さらに、 $2 \text{ A / d m}^2$  の比較的低い電流密度で、比較的短い時間 (2 分) だけの電気めっきの後に得られた金属での、穴の内壁におけるコーティング被覆度 (coating coverage) は素晴らしかった。

【 0 0 8 1 】

例 2：

この優れた結果はまた、五日間すでに使用されていたモノマー溶液でも確認できた。

【 0 0 8 2 】

例 3：

その後、本発明のマイクロエマルジョンに代わり、メタンスルホン酸の代わりにポリスチレンスルホン酸と、そのカリウム塩を含有するマイクロエマルジョンを用いたが、得られた結果はまた、ポリマー皮膜の電気伝導率及び電気めっきの後のコーティング被覆度については非常に良好だった。

【 0 0 8 3 】

例 4：

しかしながら、例 3 の優れた結果は、五日間すでに使用されていたモノマーエマルジョンではもはや得られなかった。

【 0 0 8 4 】

例 5 と 6 では、酸性の過マンガン酸塩溶液 P 2 が使用された。例 5 では、メタンスルホン酸を含有する古いマイクロエマルジョンが、本発明に従って使用された。これらの条件の下で、ポリマー皮膜の抵抗は 10 分の 1 の大きさに下げることができた。穴の内壁における銅コーティング被覆度は、1 分の電気めっきの時間の後、すでに優れていた。

【 0 0 8 5 】

メタンスルホン酸の代わりにポリスチレンスルホン酸を含有する、古いモノマー溶液 M 4 (例 6) で同じ試験を実施すると、得られたポリマー皮膜が適度な電気伝導率を有したにすぎない。この場合、アルカリ性過マンガン酸塩溶液の代わりに酸性過マンガン酸塩溶液を使用することによって、ポリマー皮膜の抵抗が下がることは認められなかった。それから、本発明に従うアルカンスルホン酸を含有するモノマー溶液やモノマーマイクロエマルジョンを同時に使用すると、酸性過マンガン酸塩溶液の有利な作用だけが得られると結論付けてよい。穴の内壁の銅コーティング被覆度もまた不十分だった。

【 0 0 8 6 】

例 7 ~ 17：

さらなる試験が、様々なモノマーで作られたポリマー皮膜の形成の違いを分析するために実施された。この場合、一方で新たに調製されたモノマーマイクロエマルジョンで作られたポリマー皮膜の抵抗と、他方で五日間経過したモノマーマイクロエマルジョンで作られたポリマー皮膜の抵抗が、例 1 ~ 6 で示される条件の下で決定された。

【 0 0 8 7 】

個々のマイクロエマルジョンの組成は、使用されたモノマーの性質が異なるだけである。全ての場合で、この物質の濃度、pH 値、エマルジョンに加えられた界面活性剤、及びそ

10

20

30

40

50

の濃度は全く同じであり、例 1 ~ 6 に従う条件と一致した。

【 0 0 8 8 】

結果が表 5 に要約される。

それによると、モノマー浴がちょうど調製された時と、該浴がすでに五日間使用されていた時の両方で、100k 以下の抵抗値が、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、エタンジスルホン酸で得ることができただけだった。他の全てのモノマーは、少なくともその対応するモノマー浴が古かった場合、電気伝導率の比較的低いポリマー皮膜を形成した。

【 0 0 8 9 】

例 18 ~ 23 :

3,4-エチレンジオキシチオフエンを含有するマイクロエマルジョンの温度安定性を最適化しようとして、様々な界面活性剤を含有する組成が試験された。これらの試験は、アルカンスルホン酸を含有しないマイクロエマルジョンに関し、それ以外は、アルカンスルホン酸を含有する溶液及びマイクロエマルジョンの濃縮物を構成するマイクロエマルジョンに関する。このような濃縮物は溶液及びマイクロエマルジョンを調製するのに使用され、このために水で希釈され、アルカンスルホン酸と場合によってはさらなる成分が加えられる。

【 0 0 9 0 】

各マイクロエマルジョンは、純粋な水性エマルジョンに8重量%のチオフエン誘導体を含有した。様々なトリスチレンフェノールエトキシレートが、エマルジョンに添加された。エトキシレート化合物(16、20、25、40個のエチレン酸化単量体(EO)単位を有する)のエトキシレート鎖を有するマイクロエマルジョンが作られ、分析された。マイクロエマルジョンにおけるそれぞれのエトキシレート化合物の濃度と、マイクロエマルジョンが透明な温度範囲が、表7に示されている。

【 0 0 9 1 】

表7により、EO鎖が長ければ長いほど、マイクロエマルジョンの透明な温度範囲が益々高くなることが示される。表7はまた、異なる長さのEO鎖を有する界面活性剤の混合物が使用されると、特に広い温度範囲が得られることも示す。

【 0 0 9 2 】

これまで記述された例及び実施形態は説明の為だけのものであり、様々な修正とその視点の変化及び上述した特徴の組み合わせが、当業者に対して提案され、上述した発明の精神と範囲及び請求項の範囲に含まれると理解されるものである。ここに引用された全ての刊行物、特許及び特許出願はこの結果として論及により組み込まれる。

10

20

30

【表 1 A】

(デスマミア プロセス)

| プロセスステップ                                    |  | 温度 (°C) | 処理時間 (分) |
|---|--|---------|----------|
| a) 膨潤剤セキュリガント <sup>*</sup> (エーテルエステルの水溶液)   |  | 75      | 4        |
| — 水洗  |  |         |          |
| b) 過マンガン酸塩デスマミア/エッチング溶液 <sup>**</sup> )     |  | 85      | 10       |
| — 水洗  |  |         |          |
| c) 過酸化水素の硫酸水溶液                              |  | 45      | 1.5      |
| — 水洗  |  |         |          |
| d) エッチング洗浄剤セキュリガント <sup>*</sup> (酸性カロエテ水溶液) |  | 25      | 1        |

<sup>\*</sup>) アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツングの商品

<sup>\*\*</sup>) 60 g/l NaMnO<sub>4</sub>, 45 g/l NaOH, 8 g/l Na<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>

(導電ポリマーの生成 (本発明に係る方法))

| プロセスステップ  | 温度 (°C) | 処理時間 (分) |
|---|---------|----------|
| e) コンディショナーミックスコンパクトCP <sup>*</sup> ) (水溶性ポリマーの水溶液)<br>— 水洗 (3回)                        | 65      | 1        |
| f) 過マンガン酸塩溶液 (表2参照)<br>— 水洗1 (水で), 水洗2 (pH2.0の磷酸溶液で), 水洗3 (水で)                          | 85      | 1        |
| g) モノマー浴 (表3参照)<br>— 水洗 (3回)  | 25      | 1        |
| h) 酸洗い浴 (10重量%のH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )   |         |          |
| i) 電解銅めっき浴キヤプラシッドBL-CT <sup>*</sup> )<br>(亜硫酸の光沢剤を有する硫酸銅浴 (電流密度: 2 A/dm <sup>2</sup> )) |         | (表3参照)   |

<sup>\*</sup>) アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツングの商品

【表 2】

## (過マンガン酸塩浴)

| 過マンガン酸塩浴         | NaMnO <sub>4</sub> の濃度 (グラム/リットル) | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> の濃度 (グラム/リットル) | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> の濃度 (グラム/リットル) | pH 値 |
|------------------|-----------------------------------|---|---|------|
| P1 <sup>※)</sup> | 80                                | 10  | 0   | 8.8  |
| P2               | 80                                | 3   | pH3.5に達するまで<br>加えられた                          | 3.5  |

※) 浴は 1 リットル当たり 3 m<sup>2</sup> のプリント基板の素材板で古くされた一方で、  
全ての成分を断えず補充した (濃度維持のため)

10

20

30

40

【表 3】

(モノマー浴)

| 浴の名前 | 浴の組成   |
|------|--|
| M1   | ミクロエマルジョンにおいて、0.125ミリリットル/リットルの3,4-エチレンジオキシチオフェン<br>0.3モル/リットルのメタンスルホン酸カリウム<br>pH2.0までメタンスルホン酸を添加<br>3.5グラム/リットルのエトキシシレート界面活性剤               |
| M2   | ミクロエマルジョンにおいて、0.125ミリリットル/リットルの3,4-エチレンジオキシチオフェン<br>0.3モル/リットルのメタンスルホン酸カリウム<br>pH2.0までメタンスルホン酸を添加<br>3.5グラム/リットルのエトキシシレート界面活性剤<br>5日経過し、補充した |
| M3   | ミクロエマルジョンにおいて、0.125ミリリットル/リットルの3,4-エチレンジオキシチオフェン<br>pH2.0までポリスチレンスルホン酸を添加<br>3.5グラム/リットルのエトキシシレート界面活性剤                                       |
| M4   | ミクロエマルジョンにおいて、0.125ミリリットル/リットルの3,4-エチレンジオキシチオフェン<br>pH2.0までポリスチレンスルホン酸を添加<br>3.5グラム/リットルのエトキシシレート界面活性剤<br>5日経過し、補充した                         |

10

20

30

40

## (試験結果)

| 例 | 過マンガン酸塩浴 | モノマー浴 | 電解銅めっきの<br>めっき時間 (分) | 透過光試験※) | 抵抗 (kΩ) |
|---|----------|-------|----------------------|---------|---------|
| 1 | P1       | M1    | 2                    | D10     | 15      |
| 2 | P1       | M2    | 2                    | D10     | 25      |
| 3 | P1       | M3    | 2                    | D10     | 10      |
| 4 | P1       | M4    | 2                    | D7      | 130     |
| 5 | P2       | M2    | 1                    | D10     | 2       |
| 6 | P2       | M4    | 1                    | D5      | 130     |

※) 試験条件は次に示されている : Handbuch der Leiterplattentechnik (プリント基板技術のマニュアル), 3巻, Günther Herrmann 編集, Eugen G. Leuze 出版, ドイツ, 72, 73 ページ (指標D10: 穴の壁のコーティング被覆度が完全, D5: 物質の領域 (より具体的にはガラスファイバー領域) が銅で覆われていない, D1: 穴の壁がほとんど覆われていない)

【表 5】  
(試験結果)

| 例  | スルホン酸                 | 新たに調製された浴での抵抗 (k $\Omega$ ) | 古い浴での抵抗 (k $\Omega$ ) |
|----|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 7  | メタルスルホン酸              | 15                          | 25                    |
| 8  | エタンスルホン酸              | 30                          | 100                   |
| 9  | エタンジスルホン酸             | 15                          | 100                   |
| 10 | デカンスルホン酸              | >500                        | >20,000               |
| 11 | ナフタレン-1-スルホン酸         | 20                          | 120                   |
| 12 | ナフタレン-2-スルホン酸         | 25                          | 180                   |
| 13 | p-トルエンスルホン酸           | 25                          | 150                   |
| 14 | ピリジン-3-スルホン酸          | >500                        | >20,000               |
| 15 | トリフルオロメタンスルホン酸        | 80                          | 200                   |
| 16 | ポリスチレンスルホン酸           | 10                          | 130                   |
| 17 | ポリスチレンスルホン酸-マレイン酸共重合体 | >500                        | >20,000               |

10

20

【表 6】  
(処理時間)

|                   | 浸漬技術  | 水平技術   |
|-------------------|-------|--------|
| A) デスマiapプロセス     |       |        |
| a) 膨潤             | 0~10分 | 0~4分   |
| b) 過マンガン酸溶液でエッチング | 4~20分 | 2~8分   |
| c) 二酸化マンガンの除去     | 1~6分  | 30秒~2分 |
| B) 前処理            |       |        |
| d) エッチングによる洗浄     | 3~6分  | 30秒~2分 |
| C) 導電ポリマー皮膜の生成    |       |        |
| e) コンディショニング      | 2~6分  | 15秒~2分 |
| f) 二酸化マンガンの形成     | 2~6分  | 1~3分   |
| g) 導電ポリマーの形成      | 2~6分  | 1~3分   |

30

40

【表 7】

(ミクロエマルジョンの温度安定性)

| 例  | 界面活性剤 I<br>EO-群の数 | 濃度 [重量%]<br>界面活性剤 I | 界面活性剤 II<br>EO-群の数 | 濃度 [重量%]<br>界面活性剤 II | 温度範囲        |
|----|-------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-------------|
| 18 | 20                | 15                  | —                  | —                    | -10°C~+32°C |
| 19 | 25                | 15                  | —                  | —                    | 0°C~+45°C   |
| 20 | 40                | 15                  | —                  | —                    | +15°C~+60°C |
| 21 | 20                | 3.6                 | 40                 | 11.4                 | -5°C~+52°C  |
| 22 | 25                | 4.8                 | 40                 | 10.2                 | -5°C~+52°C  |
| 23 | 16                | 6.9                 | 60                 | 8.1                  | -5°C~+52°C  |

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 シュタンブ ルツ  
ドイツ連邦共和国 デー・13509 ベルリン ロイシュシュトラッセ 52

合議体

審判長 寺本 光生

審判官 鈴木 正紀

審判官 田中 永一

(56)参考文献 欧州特許出願公開第(EP, A2)0457180  
特開平7-288381(JP, A)