

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6491689号  
(P6491689)

(45) 発行日 平成31年3月27日 (2019.3.27)

(24) 登録日 平成31年3月8日 (2019.3.8)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C23C</b> 18/28	<b>(2006.01)</b>	C23C	18/28
<b>C23C</b> 18/16	<b>(2006.01)</b>	C23C	18/16 A
<b>H05K</b> 3/18	<b>(2006.01)</b>	H05K	3/18 B

請求項の数 8 外国語出願 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-91861 (P2017-91861)	(73) 特許権者	591016862
(22) 出願日	平成29年5月2日 (2017.5.2)		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2017-210682 (P2017-210682A)		Rohm and Haas Elect ronic Materials LLC
(43) 公開日	平成29年11月30日 (2017.11.30)		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	平成29年5月10日 (2017.5.10)		
(31) 優先権主張番号	15/165,276	(74) 代理人	110000589
(32) 優先日	平成28年5月26日 (2016.5.26)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無錫イオン性銀含有触媒による基材のスルーホール及びビアの無電解金属被覆

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無電解金属めっき方法であって、

a) 誘電材料、金属クラッド、並びにスルーホール及びビアのうちの1つ以上から選択される複数のフィーチャを含む基材を提供することと、

b) 前記誘電材料、前記金属クラッド、及び前記複数のフィーチャを含む前記基材に、過マンガン酸塩、並びにモリブデン酸アニオン、リン酸アニオン、オルトバナジン酸アニオン、メタバナジン酸アニオン、ヒ酸アニオン、ホウ酸アニオン、アンチモン酸アニオン、タングステン酸アニオン、ジルコン酸アニオン及びヘキサフルオロジルコン酸アニオンから選択される1種以上の錯化アニオンを含むアルカリ溶液を適用することと、

c) 前記誘電材料、前記金属クラッド、及び前記複数のフィーチャを含む前記基材に、1種以上のモノマー、1種以上のオリゴマー、1種以上の導電性ポリマーまたはそれらの混合物を含む溶液を適用して、前記基材の前記誘電材料上及び前記複数のフィーチャ内に導電性ポリマーコーティングを形成することと、

d) 前記導電性ポリマーを有する前記基材であって、前記誘電体材料、前記金属クラッド、及び前記複数のフィーチャを含む前記基材に、銀イオンと、前記銀イオンとの配位構成要素を形成するための1種以上のリガンド剤であって、アミン、有機複素環式化合物、アミノ酸、チオール、チオエーテル、エーテル、アルコール、アミド、イミン、アセチレン、及びエステルから選択される1種以上のリガンド剤とを含む無錫イオン触媒を適用して、前記銀イオンを銀金属に還元することと、

10

20

e) 前記導電性ポリマー及び前記銀金属を含む前記基材の前記誘電材料上及び前記複数のフィーチャ内に無電解金属めっきすることと、を含む、無電解金属めっき方法。

【請求項 2】

前記 1 種以上のモノマーが、共役を含むモノマーから選択される、請求項 1 に記載の無電解金属めっき方法。

【請求項 3】

共役を含む前記 1 種以上のモノマーが、ピロール、チオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、アニリン、ドーパミン及びセレノフェンから選択される、請求項 2 に記載の無電解金属めっき方法。

【請求項 4】

前記無錫イオン触媒が、パラジウムイオン、白金イオン、ルテニウムイオン、ロジウムイオン及びイリジウムイオンのうちの 1 種以上をさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の無電解金属めっき方法。

【請求項 5】

前記無電解金属めっきする金属が、銅またはニッケルである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の無電解金属めっき方法。

【請求項 6】

前記誘電体材料及び前記複数のフィーチャを含む前記基材に溶媒膨潤剤を適用することをさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の無電解金属めっき方法。

【請求項 7】

前記誘電材料及び前記複数のフィーチャを含む前記基材に調整剤を適用することをさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の無電解金属めっき方法。

【請求項 8】

前記金属クラッドが、銅である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の無電解金属めっき方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無錫イオン性銀含有触媒による基材のスルーホール及びビアの無電解金属被覆に関する。より具体的には、本発明は、基材上に均一な金属沈着を提供し、銀の浸漬めっきを抑制するための、無錫イオン性銀含有触媒による基材のスルーホール及びビアの無電解金属被覆に関する。

【背景技術】

【0002】

高密度相互接続 (HDI) プリント回路基板 (PCB) は、スルーホール及びビアのような金属被覆されたフィーチャによって一体化された、絶縁材料によって分離された多層の銅相互接続を含有する。スルーホール及びビアの金属被覆のための最も一般的な方法は、無電解銅である。ほとんどの無電解銅用触媒は、コロイド状パラジウムまたはイオン性パラジウムのいずれかに基づく。活性化プロセスでは、エポキシまたはポリイミドなどの絶縁基材上にパラジウムベースのコロイドを吸着させて、無電解銅沈着を活性化する。理論的には、無電解金属沈着のために、触媒粒子は、めっき浴中で還元剤から金属イオンへの電子の移動の経路における担体としての役割を果たす。無電解銅プロセスの性能は、めっき溶液の組成及び銅のためのリガンドの選択などの多くの要因によって影響を受けるが、活性化ステップは、無電解金属沈着の速度及び機構を制御するための重要な要素である。パラジウム/錫コロイドは、何十年もの間、無電解金属沈着のための活性化剤として商業的に使用されており、その構造は広範に研究されている。コロイドは、錫 (II) イオンの安定化層によって取り囲まれた金属パラジウムコアを含む。[SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>錯体のシェルは、懸濁液中のコロイドの凝集を避けるための表面安定化基として作用する。しかし、その空気に対する敏感性と高コストは、改善または代替手段の余地を残す。

【0003】

10

20

30

40

50

コロイド状パラジウム触媒は良好な有用性を提供しているが、製造されたプリント回路基板の品質が向上するにつれてますます顕著になっている多くの欠点を有する。近年、電子機器の小型化や高性能化に伴い、電子回路の実装密度が高くなってきており、無電解めっき後に欠陥のないことが要求される。信頼性に対するより大きな要求の結果として、代替りの触媒組成物が必要とされる。コロイド状パラジウム触媒の安定性も懸念事項である。上記のように、パラジウム/錫コロイドは錫(II)イオンの層によって安定化され、その対イオンはパラジウムが凝集するのを防ぐことができる。錫(II)イオンは容易に錫(IV)に酸化され、コロイドはそのコロイド構造を維持することができない。この酸化は、温度及び攪拌の増加によって促進される。錫(II)濃度をゼロ近くまで低下させると、パラジウム粒子はサイズが大きくなり、凝集し、沈殿し得る。

10

**【0004】**

イオン触媒は、現在使用されているコロイド触媒に比べていくつかの利点を有する。第1に、イオン触媒は、錫(II)イオンが存在しないことにより、また触媒イオンが既に酸化状態にあることから、酸化環境に対してより耐性がある。さらに、イオン触媒は、基材のすべての凹部に深く浸透して、粗いフィーチャの均一な被覆をもたらすことができる。最後に、イオン性錯体は、より少ない触媒材料を沈着させるので、細線化技術に必要な残留導電率の低下及び触媒消費の低減をもたらす。

**【0005】**

イオン性銀触媒は、パラジウムに比べて銀のコストがはるかに低いので、使用するのに有利であろう。しかしながら、パラジウムとは対照的に、銀触媒は低い触媒活性、すなわち、より長いめっき開始時間及びより遅い無電解沈着速度、及び相互接続欠陥を引き起こす銅上へのイオン性銀の急速浸漬めっき、などに悩まされる。イオン性銀触媒の最も一般的に遭遇する形態は、錫(II)/銀(I)活性化に基づく。これらのシステムでは、最初に基材が強酸により、続いて錫(II)、次いで銀(I)により活性化される。錫(II)/銀(I)触媒系の広範な採用は、浸漬めっき、錫(II)吸着に必要な強酸性エッチング及び錫(II)の代替を支持する工業的傾向によって阻止されてきた。したがって、イオン性銀触媒を用いて金属を無電解めっきする改善された方法が必要とされている。

20

**【発明の概要】****【0006】**

無電解金属めっき方法は、誘電材料及び複数のフィーチャを含む基材を提供することと、過マンガン酸塩及び1種以上の錯化アニオンを含むアルカリ溶液を、誘電体材料及び複数のフィーチャを含む基材に適用することと、1種以上のモノマー、1種以上のオリゴマー、1種以上の導電性ポリマーまたはそれらの混合物を含む溶液を、誘電体及び複数のフィーチャを含む基剤に適用して、誘電体上及び複数のフィーチャ内に導電性ポリマーコーティングを形成することと、銀イオンを含む無錫イオン触媒を、該誘電材料を含む該基材に適用して、銀イオンを銀金属に還元することと、誘電体材料上及び基材の複数のフィーチャ内に金属を無電解めっきすることと、を含む。

30

**【0007】**

本発明は、錫イオンを使用しない、より活性なイオン性銀触媒を可能にする。さらに、イオン性銀触媒は、錫(II)イオンが存在せず、また触媒銀イオンが既に酸化状態にあることから、酸化環境に対してより耐性がある。無錫イオン性銀触媒は、基材のすべての凹部に深く浸透して、粗いフィーチャの均一な被覆をもたらすことができ、そしてイオン性銀錯体の均一な被覆は、より少ない触媒材料を沈着させ、細線化技術に必要な残留導電率の低減及び触媒消費の低減をもたらす。無錫イオン性銀触媒はまた、従来のパラジウム触媒に使用されるはるかに高価なパラジウムイオンの必要性を排除するか、または少なくとも低減する。本発明の方法はまた、スルーホール及びビアのような金属クラッド基材のフィーチャの金属めっきを可能にしながら金属クラッド基材の金属クラッド部分上の望ましくない銀浸漬めっきを抑制する。基材の金属クラッド部分上への浸漬銀めっきの障害は、無電解金属めっき中の金属クラッド基材における欠陥形成を防止する。

40

**【発明を実施するための形態】**

50

## 【0008】

本明細書全体にわたって使用されているように、以下の略語は、文脈上そうでないとする明確な指示がない限り、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、1インチ当たり2.54cm、m = メートル、mm = ミリメートル、 $\mu\text{m}$  = ミクロン、ppm = 百万分率 = mg/L、M = モル、 $^{\circ}\text{C}$  = 摂氏度、g/L = 1リットル当たりのグラム、DI = 脱イオン化、Ag = 銀、Mo = モリブデン； $\text{AgNO}_3$  = 硝酸銀、 $\text{NaMnO}_4$  = 過マンガン酸ナトリウム、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  = リン酸二水素ナトリウム、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  = モリブデン酸ナトリウム、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 硫酸、 $\text{NaOH}$  = 水酸化ナトリウム、Pd = パラジウム、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  = 硝酸パラジウム、EO/PO = エチレンオキシド/プロピレンオキシド、wt% = 重量パーセント、 $T_g$  = ガラス転移温度、SY-1141 = Shengyi製ラミネート1141。

10

## 【0009】

「電子供与基」という用語は、共鳴または誘導電子吸引を介して共役系に電子密度の一部を供与し、それにより系をより求核性にする原子または官能基を意味する。「フィーチャ」という用語は、スルーホールまたはビアを意味する。「プリント回路基板」という用語は、「プリント配線基板」と同義である。用語「リガンド」は、配位結合によって金属イオンに結合して配位構成要素を形成する原子または分子を意味し、そのような原子または分子は、中性であるかまたは負に帯電して金属イオンに結合する、利用可能な電子対を有することができる。用語「当量」は、モル当量を意味する。用語「めっき」及び「沈着」は、本明細書を通して交換可能に使用される。用語「モノマー」は、別の分子に結合してポリマーを形成することができる分子を意味する。「オリゴマー」という用語は、他の分子またはオリゴマーに結合してポリマーを形成することができる2つ、3つまたは4つのモノマーのような少数のモノマー単位を有する分子を意味する。用語「a」及び「an」は、単数形及び複数形を指す。指定されていない限り、すべての溶液は水性ベースであるため、溶媒として水を含む。他に記載がない限り、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、そのような数値範囲が最大100%になるまで制限されることが論理的である場合を除いて、包括的であり、任意の順序で組み合わせ可能である。

20

## 【0010】

本発明は、高い触媒活性を提供し、銀浸漬めっきを抑制する、導電性ポリマーと組み合わせた銀イオン含有触媒を使用するの、スルーホール及びビアなどのフィーチャを含む誘電体材料の基材の無電解金属めっきに関する。基材は、金属クラッドまたは非クラッドであってもよい。好ましくは、無電解金属めっきされる基材は、誘電体材料及びスルーホールまたはビアまたはそれらの組み合わせなどの複数のフィーチャを有する金属クラッド基材である。金属クラッドは、銅または銅合金であることが好ましい。基材は、プリント回路基板であることが好ましい。基材を水ですすぎ、洗浄し、酸性過硫酸ナトリウム水溶液などの従来の洗浄組成物を用いて脱脂する。必要に応じて、洗浄に続いて、基材内の貫通孔の壁をデスマア処理する。誘電体の準備もしくは軟化またはスルーホールのデスマア処理は必要に応じて、溶媒膨潤剤の適用によって開始することができる。

30

## 【0011】

従来の溶媒膨潤剤を使用することができる。特定のタイプは、誘電材料のタイプに応じて変化し得る。どの溶媒膨潤剤が特定の誘電材料に適しているかを決定するために、簡単な実験を行うことができる。誘電体の $T_g$ は、しばしば使用される溶媒膨潤剤のタイプを決定する。溶媒膨潤剤には、グリコールエーテル及びその関連エーテルアセテート、フェノキシエタノール及び1-メチル-2-ピロリドンが含まれるが、これらに限定されない。グリコールエーテル及びそれらの関連するエーテルアセテートの従来の量を使用することができる。市販の溶媒膨潤剤の例は、CIRCUIPOSIT(登録商標)Hole Prep 3303及びCIRCUIPOSIT(登録商標)Hole Prep 4120溶液(Dow Advanced Materialsから入手可能)である。

40

## 【0012】

50

必要に応じて、溶媒膨潤剤を基材に適用する前、適用中または適用後に、基材を調整剤で処理することができる。従来の調整剤を使用することができる。調整剤には、1種以上のカチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、錯化剤及びpH調整剤または緩衝剤が含まれるが、これらに限定されない。市販の酸性調整剤の例は、CIRCUIPOSIT（登録商標）調整剤3320A及び3327溶液（Dow Advanced Materialsから入手可能）である。適切なアルカリ性調整剤には、これに限定されないが、1種以上の第4級アミン、ポリアミン及び脂肪族アミンを含有する水性アルカリ性界面活性剤溶液が含まれる。他の調整剤の例は、エタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン及びポリ（ビニルイミダゾール）である。市販のアルカリ性界面活性剤の例は、CIRCUIPOSIT（登録商標）Conditioner 231, 3325, 813及び860配合物である。必要に応じて、基材及びフィーチャを水ですすぐ。

10

## 【0013】

必要に応じて、溶媒膨潤剤及び調整の後、マイクロエッチングを基材のフィーチャに適用することができる。従来の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には、60g/L～120g/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またはカリウム、ならびに硫酸（2%）混合物またはジェネリック硫酸/過酸化水素が含まれるが、これらに限定されない。市販のマイクロエッチング組成物の例は、Dow Advanced Materialsからいずれも入手可能なCIRCUIPOSIT（登録商標）Microetch 3330 Etch溶液及びPREPOSIT（登録商標）748 Etch溶液である。必要に応じて、基材を水ですすぐ。必要に応じて、マイクロエッチングの後、調整剤を基材に適用することができる。調整剤の種類は上記のものである。必要に応じて、基材を水ですすぐ。

20

## 【0014】

次いで、基材及びフィーチャは、水性過マンガン酸塩の1種以上の供給源を含有する水性アルカリ性過マンガン酸塩溶液で処理される。水性過マンガン酸塩は、デスマア及びマイクロエッチングのようなステップを本発明の方法から除外することができ、したがって、多くの従来の無電解めっきプロセスよりも迅速な無電解めっき方法を可能にする。したがって、デスマア及びマイクロエッチングは、本発明から除外されるのが好ましい任意のステップである。水性過マンガン酸塩の供給源には、過マンガン酸ナトリウム及び過マンガン酸カリウム、過マンガン酸銅、過マンガン酸カルシウム、過マンガン酸リチウム、過マンガン酸マグネシウム及び過マンガン酸アンモニウムが含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、水性過マンガン酸塩の供給源は、過マンガン酸ナトリウム及び過マンガン酸カリウムである。アルカリ性過マンガン酸水溶液のpHは7超である。好ましくは、pHは11～14、より好ましくは11～12である。水性アルカリ溶液の温度は、30～95、好ましくは60～90である。過マンガン酸塩は、アルカリ性水溶液中に、20g/L～100g/L、好ましくは30g/L～80g/L、より好ましくは40g/L～60g/Lの量で含まれる。

30

## 【0015】

アルカリ性過マンガン酸水溶液は、好ましくは、1種以上の錯化アニオンを含む。これらのアニオンは、基材上の金属クラッド上に金属イオンとの金属錯体を形成する。アニオンには、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩などのリン酸アニオン、ピロリン酸塩及び高級ポリリン酸塩などのポリリン酸塩、モリブデン酸アニオン、水酸化物アニオン、オルトバナジン酸アニオン、メタバナジン酸アニオン、ヒ酸アニオン、ホウ酸アニオン、四ホウ酸アニオン、アンチモン酸アニオン、タンゲステン酸アニオン、ジルコネートアニオン、ヘキサフルオロジルコネートアニオン、及びトリクロム酸テトラクロム酸などのクロム酸アニオンが含まれるが、これらに限定されない。このようなアニオンは、水性アルカリ金属塩、例えばナトリウム、カリウム及びリチウム塩、マグネシウム、カルシウム、セシウム及びルビジウムの塩として含まれる。このような塩類には、リン酸塩として、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ナトリウムポリ（リ

40

50

ン酸)及びカリウムポリ(リン酸)、モリブデン酸塩として、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム及び水ニアンモニウム二モリブデン酸、水酸化物として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、クロム酸塩として、クロム酸カリウム、クロム酸ナトリウム、クロム酸カルシウム、重クロム酸カリウム、重クロム酸ナトリウム、及びバナジン酸塩として、オルトバナジウム酸ナトリウム、メタバナジン酸ナトリウムが含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、錯化アニオンはリン酸塩及びモリブデン酸塩である。より好ましくは、錯化アニオンはリン酸塩である。最も好ましくは、錯化アニオンは、リン酸水素、リン酸二水素及びそれらの混合物などのリン酸水素塩である。錯化アニオンを提供する水性塩は、0.1 g/L ~ 100 g/L、好ましくは10 g/L ~ 80 g/L、より好ましくは30 g/L ~ 70 g/Lの量で添加される。水性アルカリ溶液は、基材に1分~20分、好ましくは5分~15分、より好ましくは8分~12分間適用される。必要に応じて、基材を水ですすぐ。

10

## 【0016】

水性アルカリ性過マンガン酸水溶液を適用する前に、基材及びフィーチャを上記のような1種以上の調整剤で処理することが好ましい。触媒吸着を促進するようなスルーホールなどのめっきフィーチャにおける調整剤の従来の使用とは対照的に、本発明における調整剤の機能は、マンガンの沈着が不十分なガラスファイバーなどの誘電体の領域上に酸化マンガンの沈着を促進するために過マンガン酸塩のための還元当量を提供することである。

## 【0017】

水性アルカリ性過マンガン酸溶液を基材に適用した後、モノマー、オリゴマー及び導電性ポリマーの1種以上を含有する水溶液を基材に適用する。モノマー及びオリゴマーは共役を有する。水溶液は、pH 2 ~ 7、好ましくは5 ~ 7、より好ましくはpH 6 ~ 7を有することができる。モノマー、オリゴマー及び導電性ポリマーの1種以上を含む水溶液を室温で30秒~5分間、好ましくは30秒~2分間基材に適用する。

20

## 【0018】

過マンガン酸塩、好ましくは錯化アニオンで処理された基材に1種以上のモノマー及びオリゴマーを含有する水溶液を適用すると、モノマー、オリゴマーまたはそれらの混合物が基材の誘電材料上で重合して、導電性ポリマーコーティングを形成する。重合プロセスは、UV光または他の人工光または供給熱などの電磁エネルギーを基材に直接適用することなく、周囲条件下で室温で起こる。基材が銅クラッド基材などの金属クラッド基材である場合、金属クラッド部分上に重合が全くないか無視できる程度のスルーホール及びピアの壁を含む基材の誘電部分上で実質的に重合が起こる。理論に縛られるものではないが、水溶液が金属クラッド基材に適用される場合、錯化アニオンは基材上の金属と錯体を形成して金属上にコーティングを形成し、これにより金属クラッド上に過マンガン酸が沈着することを実質的に抑制するため、基材の金属クラッド部分に実質的な重合は起こらない。水溶液が1種以上の導電性ポリマーを含む場合、導電性ポリマーは、過マンガン酸で被覆された基材の部分に沈着して導電性ポリマーコーティングを形成する。必要に応じて、この方法の次のステップの前に、基材を水ですすぐ。

30

## 【0019】

共役を有するモノマーは、ピロール及びピロール誘導体、例えばn-メチルピロール及び3,4-エチレンジオキシピロール、チオフェン及びチオフェン誘導体、例えば3,4-エチレンジオキシチオフェン及び2,3-ジヒドロチオエノ[3,4-b][1,4]ジオキシン-2-カルボン酸(2,3-dihydrothioeno[3,4-b][1,4]dioxine-2-carboxylic acid)、フラン及びフラン誘導体、例えば3-メチルフラン及びフラン-3-メタノール、アニリン及びアニリン誘導体、例えば置換アニリン、例えばo-アニシジン及びo-トルイジン、N-置換アニリン、アニリン-2-スルホン酸、ドーパミン、セレノフェンなどのスルホン化及びカルボキシル化アニリン、3,4-エチレンジチオフェンなどのチオエーテル及びこれらのモノマーのオリゴマーが含まれるが、これらに限定されない。

40

## 【0020】

50

導電性ポリマーには、ポリ(アニリン)及びポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリスチレンスルホネートが含まれるが、これらに限定されない。

【0021】

上述のモノマー、オリゴマー及び導電性ポリマーは、水溶液中に0.1g/L~100g/L、好ましくは0.5g/L~50g/L、より好ましくは1g/L~20g/L含まれる。

【0022】

モノマー、オリゴマー、導電性ポリマーまたはそれらの混合物を含有する水溶液は、1種以上の酸を含む。酸は、有機酸または無機酸またはそれらの混合物であってもよい。そのような有機酸には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸及びプロパンスルホン酸などのアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のアリルスルホン酸類、エタンジスルホン酸、プロパンジスルホン酸等のジスルホン酸類、ポリスチレンスルホン酸等の高分子スルホン酸類、クエン酸、シュウ酸、グリコール酸などの炭素系酸が含まれるが、これらに限定されない。無機酸には、スルファミン酸及びタウリンなどのアミノスルホン酸、硫酸及びリン酸が含まれる。好ましくは、酸は、ベンゼンスルホン酸及びp-トルエンスルホン酸などのアリルスルホン酸及びポリスチレンスルホン酸から選択される。酸は、モノマー、オリゴマー及び導電性ポリマー粒子を可溶化するために含まれる。好ましくは、酸は5g/L~40g/L、より好ましくは10g/L~30g/Lの量で含まれる。最も好ましくは、酸は、モノマー、オリゴマー及び導電性ポリマー濃度の1~4モル当量の量で含まれる。溶液のpHは、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどの無機塩基または酸の共役塩基で調整することができる。

10

20

【0023】

必要に応じて、モノマー、オリゴマー、導電性ポリマーまたはそれらの混合物の水溶液は、1種以上の界面活性剤を含有する。このような界面活性剤には、カチオン界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤が含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、非イオン性界面活性剤は、水性モノマー溶液中に含まれる。界面活性剤は、0.05g/L~10g/Lの量で含まれる。

【0024】

非イオン性界面活性剤には、アルキルフェノキシポリエトキシエタノール、20~150の繰り返し単位を有するポリオキシエチレンポリマー及びポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロックコポリマーが含まれるが、これらに限定されない。

30

【0025】

カチオン界面活性剤には、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、アルキルアミノレエート及びアルキルアミノエチルグリシンが含まれるが、これらに限定されない。

【0026】

アニオン性界面活性剤には、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(リン酸塩)及びアルキルスルホサクシネートを含むが、これらに限定されない。

40

【0027】

両性界面活性剤には、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及び脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタインが含まれるが、これらに限定されない。

【0028】

50

重合後、導電性ポリマーを含有する基材に無錫イオン性銀触媒を適用する。銀イオンは、基材のスルーホール及びビアの壁を含む誘電体材料上の導電性ポリマーによって銀金属に還元される。基材が金属クラッドされている場合、基材の金属クラッド部分に実質的にポリマーが存在しないため、金属クラッド部分上の銀イオンは実質的に還元されない。理論に縛られるものではないが、銀イオン還元を導電性ポリマーで被覆された誘電材料上の銀金属に限定することは、金属クラッド部分上に望ましくない浸漬銀めっきを防止する。さらに、複合アニオンで被覆された金属クラッドは、浸漬銀めっきの抑制に寄与すると考えられている。イオン触媒は、室温で基材に適用される。1分～5分かけて行われる。望ましくない銀浸漬めっきが起こる可能性があるため、時間は5分を超えないことが好ましい。次いで、基材をDI水ですすぎ、無電解浴中への触媒溶液の引き込みを減少させる。

10

## 【0029】

1種以上の銀イオンの供給源が、水性の無錫銀イオン触媒に含まれる。好ましくは、銀イオンの1種以上の供給源は水溶性銀塩であるが、水分散性銀塩は控えめに使用することができる。このような銀塩には、硝酸銀、酢酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トシル酸銀、トリフレート酸銀、フッ化銀、酸化銀、チオ硫酸ナトリウム銀及びシアン化カリウム銀が含まれるが、これらに限定されない。銀塩は、無錫水性イオン触媒内に、6 mg/L～6 g/L、好ましくは30 mg/L～3 g/L、より好ましくは130 mg/L～1.3 g/Lの銀イオン濃度を提供する量で含まれるが、これらに限定されない。

## 【0030】

水性イオン触媒のpHは5超である。pHを、四ホウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウムまたはカリウムまたはナトリウムの水酸化物またはそれらの混合物などのアルカリ金属水酸化物塩で調整することができる。pHを調整するために使用することができる酸は、これらに限定されないが、硫酸及び硝酸が含まれるが、しかし、pH範囲を調整するために塩酸は除外される。好ましくは、水性銀イオン触媒溶液のpH範囲は、6～9、より好ましくは6～7である。

20

## 【0031】

好ましくは、水性イオン触媒は、配位結合によって銀イオンとリガンドを形成して配位構成要素を形成する1種以上のリガンド形成剤を含む。理論に縛られるわけではないが、リガンド形成剤は、浸漬銀めっきの抑制に寄与し得る。このようなリガンド形成剤には、アミン、有機複素環化合物、アミノ酸、チオール、チオエーテル、エーテル、アルコール、アミド、イミン、有機酸、アセチレン及びエステルが含まれる。好ましくは、リガンド形成剤は、孤立電子対を有する有機複素環式化合物、アミノ酸、チオエーテル及び有機酸から選択されるが、これらに限定されない。より好ましくは、リガンド形成剤は、孤立電子対を有する有機複素環式化合物、アミノ酸及び有機酸から選択される。最も好ましくは、リガンド形成剤は、孤立電子対を有する有機複素環式化合物から選択される。1種以上のリガンド形成剤は、1種以上のリガンド対銀イオンのモル当量が好ましくは1モル当量～10モル当量、より好ましくは1モル当量～6モル当量であるように水性イオン触媒に含まれる。そのようなモル当量比は、所望の銀イオン還元電位を達成するのを助ける。

30

## 【0032】

アミンには、第2アミンなどのアルキルアミン、及びトリエチルアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミンなどの第三アミンが含まれるが、これらに限定されない。

40

## 【0033】

孤立電子対を有する有機複素環化合物には、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、及びプリン誘導体が含まれるが、これらに限定されない。ピリミジン誘導体には、ウラシル、チミン、2-アミノピリミジン、6-ヒドロキシ-2,4-ジメチルピリミジン、6-メチルウラシル、2-ヒドロキシピリミジン、4,6-ジクロロピリミジン、2,4-ジメトキシピリミジン、2-アミノ-4,6-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4,6-ジメチルピリミジン、6-メチルイソシトシンが含まれるが、これらに限定されない。ピラジン誘導体には、2,6-ジメチルピラジン、2,3-ジメチルピラジン、2,5-ジメチルピラジン、2,3,5-トリメチルピラジン、2-アセチルピラジン、アミノピ

50

ラジン、エチルピラジン、メトキシピラジン及び2-(2'-ヒドロキシエチル)ピラジンが含まれるが、これらに限定されない。ピリジン誘導体には、ポリ(ビニルピリジン)が含まれるが、これに限定されない。

【0034】

アミノ酸には、メチオニン、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、リシン、アルギニン、ヒスチジン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン、フェニルアラニン、チロシン、トリプトファン、システイン及びセリンなどのα-アミノ酸が含まれるが、これらに限定されない。

【0035】

チオールには、チオフェノール、チオサリチル酸、4-メルカプトフェニル酢酸及び2-メルカプトプロピオン酸が含まれるが、これらに限定されない。

10

【0036】

チオエーテルには、2,2'-(エチレンジチオ)ジエタノールが含まれるが、これに限定されない。

【0037】

エーテルには、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、EO/PO及びクラウンエーテルの共重合体が含まれるが、これらに限定されない。

【0038】

アルコールには、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール、エタノール、メタノール、フェノールが含まれるが、これらに限定されない。

20

【0039】

アミドには、2-ピロリドン、ポリビニルピロリドン及びN,N-ジメチルアセトアミドが含まれるが、これらに限定されない。

【0040】

有機酸には、ピコリン酸ニコチン酸、酢酸、プロピオン酸、キナルジン酸、バルビツール酸及びオロチン酸が含まれるが、これらに限定されない。

【0041】

エステルには、メチルイソニコチネート、γ-ブチロラクトンが含まれるが、これらに限定されない。

30

【0042】

必要に応じて、1種以上の追加の貴金属イオンを触媒中に銀イオンとともに含むことができる。そのような貴金属イオンには、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムが含まれる。好ましくは、金属イオンはパラジウムイオンである。理論に縛られるものではないが、銀イオンと同様に、これらの金属のイオン種は、金属イオンがそれらの金属酸化状態還元される導電性ポリマーの還元電位よりも正の電位で1種以上のリガンド形成剤と配位構成要素を形成する。貴金属イオンに対する1種以上のリガンドのモル当量が1当量~10当量であるように1種以上のリガンド形成剤が水性イオン触媒に含まれることが好ましい。

40

【0043】

パラジウム塩には、パラジウムトリフラート、パラジウムトシレート、パラジウムトリフルオロアセテート、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、塩化カリウムパラジウム、塩化ナトリウムパラジウム、四塩化パラジウム酸ナトリウム、硫酸パラジウム及び硝酸パラジウムが含まれるが、これらに限定されない。パラジウム塩は、0.01g/L~10g/L、好ましくは0.05g/L~0.5g/Lの濃度のパラジウムイオンを提供する量で水性イオン触媒に含まれる。

【0044】

白金塩には、塩化白金及び硫酸白金が含まれるが、これらに限定されない。白金塩は、0.01g/L~10g/L、好ましくは0.05g/L~0.5g/Lの白金イオン濃

50

度を提供するように水性イオン触媒に含まれる。

【0045】

ルテニウム塩には、三塩化ルテニウム及びアンモニア化オキシ塩化ルテニウムが含まれるが、これらに限定されない。ルテニウム塩は、 $0.01\text{ g/L} \sim 10\text{ g/L}$ 、好ましくは $0.2\text{ g/L} \sim 2\text{ g/L}$ の濃度のルテニウムイオンを提供する量で水性触媒に含まれる。

【0046】

ロジウム塩には、水和三塩化ロジウム、酢酸ロジウムが含まれるが、これらに限定されない。ロジウム塩は、 $0.01\text{ g/L} \sim 10\text{ g/L}$ 、好ましくは $0.2\text{ g/L} \sim 2\text{ g/L}$ の量のロジウムイオンを提供する量で含まれる。

10

【0047】

イリジウム塩としては、水和三塩化イリジウム、三臭化イリジウムが含まれるが、これらに限定されない。イリジウム塩は、 $0.01\text{ g/L} \sim 10\text{ g/L}$ 、好ましくは $0.2\text{ g/L} \sim 2\text{ g/L}$ の量のイリジウムイオンを提供する量で含まれる。

【0048】

水性イオン触媒は、プリント回路基板などの、金属クラッドされたまたは金属クラッドされていない基材などの、種々の誘電体含有基材を無電解金属めっきするのに使用することができる。このような金属クラッドされたまたは金属クラッドされていないプリント回路基板は、ファイバーガラスのようなファイバーを含む、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、及びそれらの組み合わせ、及びこれらの含浸された実施形態を含むことができる。好ましくは、基材は金属クラッドプリント回路または配線基板である。

20

【0049】

熱可塑性樹脂としては、アセタール樹脂、メチルアクリレートなどのアクリル樹脂、エチルアセテート、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、及びセルロースナイトレートなどのセルロース樹脂、ポリエーテル、ナイロン、ポリエチレン、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン及びコポリマーならびにアクリロニトリル-ブタジエンスチレンコポリマーなどのスチレンブレンド、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、ビニルアセテート、ビニルアルコール、ビニルブチラル、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、及びビニルホルマールなどのビニルポリマー及びコポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0050】

熱硬化性樹脂としては、アリルフタレート、フラン(furane)、メラミン-ホルムアルデヒド、単独またはブタジエンアクリロニトリルコポリマーもしくはアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマーと調合されたフェノール-ホルムアルデヒド及びフェノール-フルフラールコポリマー、ポリアクリル酸エステル、シリコン、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、ならびにポリエステルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0051】

触媒は、低 $T_g$ 樹脂及び高 $T_g$ 樹脂の両方を用いて基材をめっきするために使用することができる。低 $T_g$ 樹脂は、 $160$ 未満の $T_g$ を有し、高 $T_g$ 樹脂は、 $160$ 以上の $T_g$ を有する。典型的には、高 $T_g$ 樹脂は、 $160 \sim 280$ 、または例えば $170 \sim 240$ などの $T_g$ を有する。高 $T_g$ ポリマー樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)及びポリテトラフルオロエチレンブレンドが挙げられるが、これらに限定されない。そのようなブレンドとしては、例えば、ポリフェネイレン(polyphenylene)オキシド及びシアン酸エステルを含むPTFEが挙げられる。高い $T_g$ を有する樹脂を含む他の種類のポリマー樹脂としては、エポキシ樹脂、例えば二官能及び多官能エポキシ樹脂、ピマレイミド/トリアジン及びエポキシ樹脂(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)、ポリフェネイレン(polyphenylene)エーテル(PPE)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリ

40

50

スルホン（PS）、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）及びポリブチレンテレフタレート（PBT）などのポリエステル、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体が挙げられるが、これらに限定されない。

【0052】

水性イオン触媒は、プリント回路基板のスルーホール及びビアの壁上に金属を無電解沈着させるために使用することができる。触媒は、プリント回路基板を製造する水平及び垂直のプロセスの両方で使用することができる。

【0053】

水性イオン触媒は、従来の水性アルカリ無電解金属めっき浴とともに使用することができる。触媒は、無電解めっきすることができる任意の金属を無電解沈着させるために使用され得ることが想定されるが、好ましくは、金属は、銅、銅合金、ニッケルまたはニッケル合金から選択される。より好ましくは、金属は銅及び銅合金から選択され、最も好ましくは、銅はめっきされた金属である。市販の無電解銅めっき浴の例は、CIRCUPOSIT（登録商標）880無電解銅浴（Dow Advanced Materials、Marlborough、MAから入手可能）である。

【0054】

典型的には、銅イオン供給源としては、水溶性ハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、ならびに銅の他の有機塩及び無機塩が挙げられるが、これらに限定されない。そのような銅塩のうちの1種以上の混合物を使用して、銅イオンを提供してもよい。例としては、硫酸銅五水和物、塩化銅、硝酸銅、水酸化銅、及びスルファミン酸銅などの硫酸銅が挙げられる。従来の量の銅塩が組成物中に使用され得る。概して、組成物中の銅イオン濃度は、0.5 g/L ~ 30 g/Lの範囲であってよい。

【0055】

1種以上の合金金属も、無電解組成物中に含まれていてよい。そのような合金金属としては、ニッケル及び錫が挙げられるが、これらに限定されない。銅合金の例としては、銅/ニッケル及び銅/錫が挙げられる。典型的には、銅合金は、銅/ニッケルである。

【0056】

ニッケル及びニッケル合金の無電解浴のためのニッケルイオン供給源は、ニッケルの1種以上の従来の水溶性塩を含み得る。ニッケルイオン供給源としては、硫酸ニッケル及びニッケルハロゲン化物が挙げられるが、これらに限定されない。ニッケルイオン供給源は、無電解合金組成物中に従来の量で含まれていてよい。典型的には、ニッケルイオン供給源は、0.5 g/L ~ 10 g/Lの量で含まれる。

【0057】

基材及びスルーホール及びビアの壁は、次いで、無電解浴を使用した銅、銅合金、ニッケルまたはニッケル合金などの金属が無電解めっきされる。好ましくは、スルーホール及びビアの壁に銅がめっきされる。めっき時間及び温度は従来のものであってもよい。典型的には、金属の沈着は、室温 ~ 80 °C、より典型的には30 ~ 60 °Cの温度で行われる。基材を無電解めっき浴に浸漬してもよいし、無電解浴を基材上に噴霧してもよい。典型的には、無電解めっきは、1分 ~ 30分間行うことができるが、しかし、めっき時間は、所望の金属の厚さによって変更することができる。典型的には、めっき溶液のpHは8以上であり、好ましくは、pHは9 ~ 13である。

【0058】

必要に応じて、金属に変色防止剤を適用することができる。従来の変色防止組成物を使用することができる。変色防止の例は、ANTI-TARNISH（登録商標）7130溶液（Dow Advanced Materialsから入手可能）である。基材は、必要に応じて水ですすぎ、次いで基材を乾燥させることができる。

【0059】

更なる処理には、フォトイメージング、エッチング及びストリッピング及び、例えば、銅、銅合金、錫及び錫合金の電解金属沈着などの基材上への更なる金属沈着による従来の

10

20

30

40

50

処理が含まれる。

【0060】

以下の実施例は、本発明の範囲を限定するものではなく、本発明をさらに説明するためのものである。

【0061】

実施例1（比較）

1×0.5インチの両面SY-1141銅クラッドFR4ラミネートを、ステップとステップの間にDI水で30秒間すすぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1) 80mLの75g/Lの過硫酸ナトリウム水性洗浄液、1~2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、室温で1分間、そして

2) 80mLの2g/LのAgNO<sub>3</sub>の水性触媒、pH=6~7、室温で30秒間。

10

【0062】

銅クラッドラミネートを触媒溶液に浸漬した30秒の時間内に、ラミネートの銅クラッド部分上に急速な銀浸漬めっきが観察された。銅クラッドの実質的に全てが銀で被覆された。目に見えるピンクの銅クラッドはなかった。

【0063】

実施例2（比較）

2個の1×0.5インチの両面SY-1141銅クラッドFR4ラミネートを、ステップとステップの間にDI水で30秒間すすぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1) 80mLの75g/Lの過硫酸ナトリウム水性洗浄液、1~2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、室温で1分間、

2) 80mLの2g/LのAgNO<sub>3</sub>の水性触媒、2.54g/Lのジメチルピラジン、pH=6~7、室温で1個目のラミネートは30秒間、2個目のラミネートは5分間。銀イオンに対する2,6-ジメチルピラジンリガンドのモル当量は2:1であった。

20

【0064】

両ラミネートには実質的に浸漬銀めっきが施されていたが、それぞれのラミネートはいくつかの鮮やかなピンク銅クラッドを有していた。リガンド、2,6-ジメチルピラジン、の添加は、リガンドがイオン触媒に含まれていない上記実施例1のイオン性銀触媒と比較して、イオン触媒への銀浸漬めっきのいくらかの障害をもたらした。

【0065】

実施例3

1×0.5インチの両面SY-1141銅クラッドFR4ラミネートを、ステップとステップの間にDI水で30秒間すすぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1) 80mLの75g/Lの過硫酸ナトリウム水性洗浄液、1~2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、室温で1分間、

2) 200mLの水性アルカリ性過マンガン酸溶液と錯化アニオン溶液、NaMnO<sub>4</sub> 60g/L、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 10g/L、pH=9.3、60 で1分間、そして

3) 80mLの2g/Lの水性イオン性銀触媒AgNO<sub>3</sub>、2.54g/Lの2,6-ジメチルピラジン、pH=6~7、室温で5分間。2,6-ジメチルピラジンリガンドの銀イオンに対するモル当量は2:1であった。

30

40

【0066】

それぞれのラミネートをDI水ですすぎ、銀浸漬めっきの痕跡がないか調べた。上記実施例1の銅クラッドラミネートとは対照的に、実施例1の銀浸漬時間の10倍であるにもかかわらず、銅クラッドFR4ラミネートの銅クラッド部分を含むラミネート上に銀浸漬めっきは観察されなかった。錯化アニオン、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-及びリガンド、2,6-ジメチルピラジンは、両面銅クラッドFR4ラミネートの銅クラッド部分上の銀浸漬めっきを抑制するよう見られた。

【0067】

実施例4

両面SY-1141銅クラッドFR4ラミネート及び銅箔を除去した剥き出しのSY-

50

1141銅クラッドFR4ラミネートを次の溶液に浸漬し、各ステップ間においてDI水で30秒間すすいだ。

1) 80 mLの75 g/L過硫酸ナトリウム水性洗浄溶液、1~2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、室温で1分間、

2) 200 mLの水性アルカリ性過マンガン酸及び錯化アニオン溶液：60 g/LのNaMnO<sub>4</sub>、50 g/LのNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、pH=12.5、80 で10分間、

3) 80 mLのモノマー溶液：5 g/Lのピロール、28.8 g/Lのp-トルエンスルホン酸、pH=7、室温で1分間、

4) 80 mLの水性イオン性銀触媒：0.79 g/Lの2,6-ジメチルピラジンを有する0.25 g/LのAgNO<sub>3</sub>、pH=8.6、室温で2分間、そしてリガンドの銀イオンに対するモル当量は5:1であり、そして、

5) 80 mLのCIRCUIPOSIT (登録商標) 880無電解銅浴により無電解銅めっき、40 で10分間。

【0068】

両方のラミネートは、誘電体上に明るく均一な銅沈着を有していた。両面銅クラッドFR4ラミネートの銅クラッド部分には、観察可能な銀浸漬めっきはなかった。

【0069】

実施例5~7

3個の両面SY-1141銅クラッドFR4ラミネート及び3個の銅箔を除去した剥き出しのSY-1141銅クラッドFR4ラミネートを、ステップとステップの間にDI水で30秒間すすぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1) 80 mLの75 g/Lの過硫酸ナトリウム水性洗浄溶液、1~2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、室温で1分間、

2) 200 mLの水性過アルカリマンガン酸及び錯化アニオン溶液：60 g/LのNaMnO<sub>4</sub>、50 g/LのNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、pH=11、80 で10分間、

3) 80 mLのモノマー溶液：5 g/Lの3,4-エチレンジオキシチオフエン、13.4 g/Lのp-トルエンスルホン酸、10 g/Lのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、5 g/LのTERGITOL (登録商標) L-61界面活性剤、pH=7、室温で1分間、

4) 80 mLの水性イオン性銀触媒：リガンド (表参照) 及び2 g/LのAgNO<sub>3</sub>、pH6~7、室温で2分間、そして

4) 80 mLのCIRCUIPOSIT (登録商標) 880無電解銅浴により無電解銅めっき、50 で10または15分間。

【0070】

【表1】

実施例	リガンド	量
5	メチオニン	1.76 g/L
6	2,2'-(エチレンジチオール) ジエタノール	2.15 g/L
7	2,6-ジメチルピラジジン	6.4 g/L

【0071】

銀イオンに対するリガンドのモル当量は、それぞれ実施例5,6及び7では1:1,1:1及び5:1であった。実施例5及び6の銅で無電解めっきしたラミネートを15分間めっきし、実施例7でめっきしたラミネートを10分間めっきした。めっき後、ラミネートをDI水ですすぎ、銅の沈着の品質及び銀浸漬めっきの兆候について分析した。すべてのラミネートは、明るく均一な銅沈着を有していた。いずれの銅クラッドラミネートの銅クラッド上にも観察できる銀浸漬めっきはなかった。

【0072】

実施例8

両面SY-1141銅クラッドFR4ラミネート及び銅箔を除去した剥き出しのSY-1141銅クラッドFR4ラミネートを、ステップとステップの間にDI水で30秒間すすぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1) 80 mLの75 g/Lの過硫酸ナトリウム水性洗浄溶液、1~2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、室温で1分間、

2) 200 mLの水性アルカリ性過マンガン酸及び錯化アニオン溶液：60 g/LのNaMnO<sub>4</sub>、50 g/LのNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、pH=11、80 で10分間、

3) 80 mLのモノマー溶液：5 g/Lのピロール、28.8 g/Lのp-トルエンシルホン酸、pH=7、室温で1分間、

4) 80 mLの水性イオン性銀触媒：0.36 g/Lのピコリン酸、0.5 g/LのAgNO<sub>3</sub>、pH6~7、室温で2分間、そしてリガンドの銀イオンに対するモル当量は1：1であり、そして、

5) 80 mLのCIRCUPOSIT (登録商標) 880無電解銅浴により無電解銅めっき、50 で10分間。

#### 【0073】

両方のラミネートは、明るく均一な銅沈着を有していた。いずれの銅ラミネートの銅クラッド上には観察できる銀浸漬めっきはなかった。

#### 【0074】

##### 実施例9

両面SY-1141銅クラッドFR4ラミネート及び銅箔を除去した剥き出しのSY-1141銅クラッドFR4ラミネートを、ステップとステップの間にDI水で30秒間すすぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1) 80 mLの75 g/Lの過硫酸ナトリウム水性洗浄溶液、1~2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、室温で1分間、

2) 200 mLの水性アルカリ性過マンガン酸及び錯化アニオン溶液、：60 g/LのNaMnO<sub>4</sub>、50 g/LのNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、pH=11、80 で10分間、

3) 80 mLのモノマー溶液：5 g/Lのピロール、28.8 g/Lのp-トルエンシルホン酸、pH6.5、室温で1分間、

4) 80 mLの水性イオン性銀触媒：0.5 g/LのAgNO<sub>3</sub>、0.36 g/Lのピコリン酸、pH=6.5、室温で2分間、そしてリガンドの銀イオンに対するモル当量は1：1であり、そして、

5) 80 mLのCIRCUPOSIT (登録商標) 880無電解銅浴により無電解銅めっき、50 で10分間。

#### 【0075】

両方のラミネートは、ラミネートの誘電体部分をコーティングする明るく均一な銅沈着を有していた。さらに、銅クラッド部分上にも観察できる銀浸漬めっきはなかった。

#### 【0076】

##### 実施例10

両面SY-1141銅クラッドFR4ラミネート及び銅箔を除去した剥き出しのSY-1141銅クラッドFR4ラミネートを処理し、無電解銅めっきするプロセスを、50 g/LのNaMnO<sub>4</sub>及び48 g/LのNaOHを含む水性アルカリ性過マンガン酸溶液以外は上記の実施例9のように繰り返した。両方のラミネートは、明るく均一な銅沈着を有していた。両面FR4ラミネートの銅クラッド部分上には観察できる銀浸漬めっきはなかった。イオン性銀触媒は良好な触媒作用を示した。

#### 【0077】

##### 実施例11

両面SY-1141銅クラッドFR4ラミネート及び銅箔を除去した剥き出しのSY-1141銅クラッドFR4ラミネートを、ステップとステップの間にDI水で30秒間すすぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1) 80 mLの75 g/Lの過硫酸ナトリウム水性溶液、1~2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、室温で

10

20

30

40

50

1 分間、

2) 200 mL の 60 g / L の  $\text{NaMnO}_4$ 、50 g / L の  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  の水性アルカリ性過マンガン酸溶液、 $\text{pH} = 11$ 、80 で 10 分間、

3) 80 mL のモノマー溶液：5 g / L のピロール、28.8 g / L の p - トルエンスルホン酸、 $\text{pH} 6.5$ 、室温で 1 分間、

4) 80 mL の水性銀及びパラジウム触媒：0.45 g / L の  $\text{AgNO}_3$ 、0.05 g / L の  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{pH} 6$ 、室温で 2 分間、

5) 250 mL の水性酸洗浄剤：DI 水及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{pH} = 3$  まで室温で 1 分間、そして

6) 80 mL の 880 無電解銅浴を使用して無電解銅めっき、40 で 10 分間。

10

【0078】

両方のラミネートは、ラミネートの誘電体部分をコーティングする明るく均一な銅沈着を有していた。さらに、銅クラッド部分上にも観察できる銀浸漬めっきはなかった。

【0079】

実施例 12

両面 SY - 1141 銅クラッド FR4 ラミネート及び銅箔を除去した剥き出しの SY - 1141 銅クラッド FR4 ラミネートを処理し、無電解銅めっきするプロセスを、60 g / L の  $\text{NaMnO}_4$ 、50 g / L の  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  及び 10 g / L の  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  を含む水性アルカリ性過マンガン酸溶液以外は上記の実施例 11 のように繰り返した。

【0080】

20

両方のラミネートは、明るく均一な銅沈着を有しており、両面 FR4 ラミネートの銅クラッド部分上には観察できる銀浸漬めっきはなかった。

【0081】

実施例 13

両面 SY - 1141 銅クラッド FR4 ラミネート及び銅箔を除去した剥き出しの SY - 1141 銅クラッド FR4 ラミネートを、ステップとステップの間に DI 水で 30 秒間すぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1) 80 mL の 75 g / L の過硫酸ナトリウム水性溶液、1 ~ 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、室温で 1 分間、

2) 200 mL の 60 g / L の  $\text{NaMnO}_4$ 、50 g / L の  $\text{NaH}_2\text{O}_4$  の水性アルカリ性過マンガン酸溶液、 $\text{pH} = 12.5$ 、80 で 10 分間、

30

3) 80 mL の 5 g / L のピロール、28.8 g / L の p - トルエンスルホン酸の水性モノマー溶液、 $\text{pH} = 7$ 、室温で 1 分間、

4) 80 mL の 0.225 g / L の  $\text{AgNO}_3$ 、0.025 g / L の  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、0.8 g / L の 2,6 - ジメチルフラジンを含有する水性金属触媒： $\text{pH} 6$  から 7、室温で 2 分間、そしてリガンドのパラジウムイオンに対するモル当量は 5 : 1 であり、そして、

5) 80 mL の CIRCUPOSIT (登録商標) 880 無電解銅浴を使用して無電解銅めっき、40 で 10 分間。

【0082】

40

両方のラミネートは、明るく均一な銅沈着を有しており完全に銅でめっきされていた。両面 FR4 銅のクラッド部分上には観察できる銀浸漬めっきはなかった。

【0083】

実施例 14

両面 SY - 1141 銅クラッド FR4 ラミネート及び銅箔を除去した剥き出しの SY - 1141 銅クラッド FR4 ラミネートを、ステップとステップの間に DI 水で 30 秒間すぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1) 80 mL の 75 g / L の過硫酸ナトリウム水性溶液、1 ~ 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、室温で 1 分間、

2) 200 mL の 60 g / L の  $\text{NaMnO}_4$ 、20 g / L の  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

50

の水性アルカリ性過マンガン酸溶液、 $\text{pH} = 12$ 、 $80$  で  $10$  分間、

3)  $8\text{ml} \sim 80\text{ml}$  に希釈し  $\text{NaOH}$  で  $\text{pH}$  を調整することによって *Heraeus Clevios* (登録商標) *P HCV4* 濃縮物から調製した  $\text{pH} 11$  の  $80\text{ml}$  のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリスチレンスルホン酸導電性ポリマーの水性溶液、

4)  $80\text{ml}$  の  $0.5\text{g/L}$  の  $\text{AgNO}_3$ 、 $1.6\text{g/L}$  の 2,6-ジメチルフラジンを含有する水性金属触媒、 $\text{pH} 6 \sim 7$ 、室温で  $2$  分間、そしてリガンドの銀イオンに対するモル当量は  $5:1$  であり、そして、

5)  $80\text{ml}$  の *CIRCUIPOSIT* (登録商標) *880* 無電解銅浴、 $40$  で  $10$  分間。

10

#### 【0084】

両方のラミネートの誘電体は、完全に銅でめっきされ、銅沈着は、明るく均一であった。両面 *FR4* ラミネートのクラッド部分上には観察できる銀浸漬めっきはなかった。

#### 【0085】

##### 実施例 15

両面 *SY-1141* 銅クラッド *FR4* ラミネート及び銅箔を除去した剥き出しの *SY-1141* 銅クラッド *FR4* ラミネートを、ステップとステップの間に *DI* 水で  $30$  秒間すすぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1)  $80\text{ml}$  の  $75\text{g/L}$  の過硫酸ナトリウム水性溶液、 $1 \sim 2\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、室温で  $1$  分間、

20

2)  $200\text{ml}$  の  $60\text{g/L}$  の  $\text{NaMnO}_4$ 、 $20\text{g/L}$  の  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の水性アルカリ性過マンガン酸溶液、 $\text{pH} = 12$ 、 $80$  で  $10$  分間、

3)  $8\text{ml} \sim 80\text{ml}$  に希釈し  $\text{NaOH}$  で  $\text{pH}$  を調整することによって *Heraeus Clevios* (登録商標) *P HCV4* 濃縮物から調製した  $\text{pH} 11$  の  $80\text{ml}$  のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリスチレンスルホン酸導電性ポリマーの水性溶液、

4)  $80\text{ml}$  の  $0.5\text{g/L}$  の  $\text{AgNO}_3$ 、 $1.6\text{g/L}$  の 2,6-ジメチルフラジンを含有する水性金属触媒、 $\text{pH} 6 \sim 7$ 、室温で  $2$  分間、そしてリガンドの銀イオンに対するモル当量は  $5:1$  であり、そして、

5)  $80\text{ml}$  の *CIRCUIPOSIT* (登録商標) *6550* 無電解銅浴、 $40$  で  $10$  分間。

30

#### 【0086】

両方のラミネートの誘電体は、完全に銅でめっきされ、銅沈着は、明るく均一であった。両面 *FR4* ラミネートのクラッド部分上には観察できる銀浸漬めっきはなかった。

#### 【0087】

##### 実施例 16

ドリルで削孔されたスルーホールを有する 8 層 *SY-1141* 銅クラッド *FR4* ガラス/エポキシラミネートを、ステップとステップの間に *DI* 水で  $30$  秒間すすぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1)  $80\text{ml}$  の  $75\text{g/L}$  の過硫酸ナトリウム水性溶液、 $1 \sim 2\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、室温で  $1$  分間、

40

2)  $80\text{ml}$  の水性 *CIRCUIPOSIT<sup>TM</sup>* (登録商標) *Cleaner Conditioner 3325*、 $40$  で  $2$  分間、

3)  $200\text{ml}$  の  $60\text{g/L}$  の  $\text{NaMnO}_4$ 、 $20\text{g/L}$  の  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の水性アルカリ性過マンガン酸溶液、 $\text{pH} = 12$ 、 $80$  で  $10$  分間、

4)  $8\text{ml} \sim 80\text{ml}$  に希釈し  $\text{NaOH}$  で  $\text{pH}$  を調整することによって *Heraeus Clevios* (登録商標) *P HCV4* 濃縮物から調製した  $\text{pH} 11$  の  $80\text{ml}$  のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリスチレンスルホン酸導電性ポリマーの水性溶液、

5)  $80\text{ml}$  の  $0.5\text{g/L}$  の  $\text{AgNO}_3$ 、 $1.6\text{g/L}$  の 2,6-ジメチルフラジンを含有する水性金属触媒、 $\text{pH} 6 \sim 7$ 、室温で  $2$  分間、そしてリガンドの銀イオンに対するモル当量は  $5:1$  であり、そして、

50

を含有する水性金属触媒、pH 6 ~ 7、室温で2分間、そしてリガンドの銀イオンに対するモル当量は5 : 1であり、そして、

6) 80 mLのCIRCUPOSIT (登録商標) 880無電解銅浴、40 で15分間。

【0088】

ラミネートの銅クラッド部分上には、観察できる銀浸漬めっきはなかった。スルーホールを切断し、従来のバックライト等級法を使用して、スルーホール壁上にめっきされた銅の量を決定した。バックライトを1 ~ 5の尺度で等級分けした。バックライト等級1は、観察可能な銅沈着物を示さないが、バックライト等級5は、サンプル全体が銅めっきされたことを示す。1と5との間の等級は、いくつかの銅めっきを示す。サンプルのバックライト等級が高いほど、サンプル上に銅めっきが多くなる。スルーホールは実質的に銅で覆われ、エポキシリッチ領域を完全にカバーし、ガラスファイバーのいくらかのボイド形成を伴って、5のうち4.0等級を達成した。

10

【0089】

実施例17

8層SY-1141銅クラッドFR4ガラス/エポキシラミネートを、ステップとステップの間にDI水で30秒間すすぐ条件で次の溶液に浸漬した。

1) 80 mLの75 g/Lの過硫酸ナトリウム水性溶液、1 ~ 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、室温で1分間、

2) 80 mLの水性CIRCUPOSIT<sup>TM</sup> (登録商標) Cleaner Conditioner 3325、40 で2分間、

20

3) 200 mLの60 g/LのNaMnO<sub>4</sub>/L, 20 g/LのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>Oの水性アルカリ性過マンガン酸溶液、pH = 12, 80 で10分間、

4) 8 mL ~ 80 mLに希釈しNaOHでpHを調整することによってHeraeus Clevious (登録商標) PHCV4濃縮物から調製したpH 11の80 mLのポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリスチレンスルホン酸導電性ポリマーの水性溶液、

5) 80 mLの0.5 g/LのAgNO<sub>3</sub>、1.6 g/Lの2,6-ジメチルフラジンを含有する水性金属触媒、pH 6 ~ 7、室温で2分間、そしてリガンドの銀イオンに対するモル当量は5 : 1であり、そして、

30

6) 80 mLのCIRCUPOSIT (登録商標) 6550無電解銅浴、40 で15分間。

【0090】

ラミネートの銅クラッド部分上には、観察できる銀浸漬めっきはなかった。スルーホールを切断し、バックライトを1 ~ 5の尺度で等級分けした。スルーホールは実質的に銅で覆われ、エポキシリッチ領域を完全にカバーし、ガラスファイバーのいくらかのボイド形成を伴って、5のうち4.75等級を達成した。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ベンジャミン・ナーブ

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 越本 秀幸

(56)参考文献 特表平05 - 506125 (JP, A)

特開2013 - 047385 (JP, A)

特開2010 - 159468 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 18/00 - 20/08