

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0073473 (43) 공개일자 2018년07월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C23C 18/20</i> (2006.01) <i>C23C 18/16</i> (2006.01) <i>C23C 18/38</i> (2006.01) <i>H05K 3/18</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C23C 18/2086</i> (2013.01) <i>C23C 18/1641</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2017-0174979 (22) 출원일자 2017년12월19일 심사청구일자 2017년12월19일 (30) 우선권주장 JP-P-2016-250043 2016년12월22일 일본(JP)		(71) 출원인 롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455 (72) 발명자 요시유키, 하키리 일본 959-1914 니가타 아가노-시 온나도 300 (74) 대리인 특허법인한성

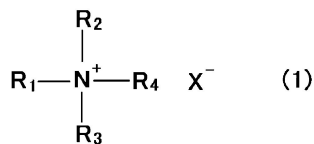
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 무전해 도금 방법

(57) 요약

하기 (a), (b) 및 (c) 단계를 포함하는, 기판 상에 무전해 도금을 수행하기 위한 본 발명의 방법:

(a) 기판을 하기 일반식 (1)로 표시되는 화합물을 함유하는 조성물과 접촉시키는 단계:



(식 중, R₁은 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 5 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴기이고, 상기 알킬기 또는 상기 아릴기는 하이드록실기, 카복실기, 할로젠 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 치환될 수 있다. R₂, R₃, 및 R₄ 각각은 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, 상기 알킬기는 하이드록실기, 카복실기, 또는 할로젠에 의해 치환될 수 있고, 여기서 R₂, R₃, 및 R₄ 중 적어도 하나는 R₁과 결합되어 고리를 형성할 수 있고, X는 상대 음이온이다); (b) 상기 기판을 촉매 조성물과 접촉시키는 단계; 및 (c) 상기 기판을 무전해 도금 조성물과 접촉시키는 단계.

(52) CPC특허분류

C23C 18/38 (2013.01)

H05K 3/181 (2013.01)

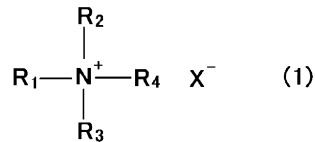
명세서

청구범위

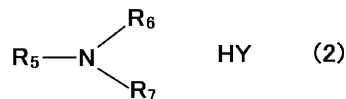
청구항 1

하기 (a), (b) 및 (c) 단계를 포함하는 기관 상에서 무전해 도금을 수행하는 방법:

(a) 기관을 하기 일반식 (1)로 표시되는 화합물을 함유하는 조성물과 접촉시키는 단계:



(식 중, R₁은 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 5 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴기이고, 상기 알킬기 또는 상기 아릴기는 하이드록실기, 카복실기, 할로젠 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 치환될 수 있고, R₁이 아릴기일 때, 아릴기 및 그것의 치환체의 탄소 원자의 총수는 6보다 적지 않다. R₂, R₃, 및 R₄ 각각은 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, R₂, R₃, 및 R₄의 알킬기는 하이드록실기, 카복실기, 또는 할로젠으로 치환될 수 있고, 여기서 R₂, R₃, 및 R₄ 중 적어도 하나는 R₁과 결합되어 1종 이상의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 고리를 형성할 수 있고, 하이드록실기, 카복실기, 할로젠 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 치환될 수 있고, 고리 및 그것의 치환체의 탄소 원자의 총수는 8보다 적지 않고, X는 상대 음이온이고, 500 이하의 분자량을 갖거나, 또는 하기 일반 식 (2)로 표시되는 화합물이다:



식 중, R₅는 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, 상기 알킬기는 하이드록실기, 카복실기, 할로젠 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기에 의해 치환될 수 있고, R₆ 및 R₇ 각각은 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, Y는 할로젠이고, 그리고 500 이하의 분자량을 갖는다.);

(b) 상기 기관을 촉매 조성물과 접촉시키는 단계; 및

(c) 상기 기관을 무전해 도금 조성물과 접촉시키는 단계.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 조성물에서 일반식 (1) 또는 (2)로 표시되는 상기 화합물의 함량은 0.1 내지 10 g/L인, 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 무전해 도금은 무전해 구리 도금인, 방법.

청구항 4

청구항 1에 따른 방법에 의해 수득된, 표면의 적어도 일부에 금속박을 갖는, 기관.

발명의 설명

기술 분야

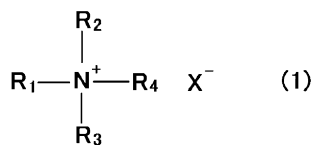
[0001] 본 발명은 수지 기관, 특히 인쇄 회로 기관 상의 무전해 금속 도금 방법에 관한 것이며, 더 상세하게는 특정 화합물을 함유하는 전처리 용액으로 수지 기관의 표면 상에 높은 접착력을 갖는 금속박을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 인쇄 회로 기판의 층들 간의 전기 접속은 일반적으로 쓰루 홀(through hole)로 공지된 매우 작은 홀을 통해 수행된다. 인쇄 회로 기판의 표면 상에 및 이들 쓰루 홀의 내벽 표면에 전도성 막을 형성하는 방법으로서, 양이온성 폴리머 및 계면활성제를 함유하는 전처리 용액 (또한 일명 컨디셔너)으로 처리하고, 팔라듐 및 기타 동종의 것을 함유하는 촉매를 적용하고, 그 다음 무전해 도금 방법에 의해 금속박을 형성하는 방법이 일반적으로 사용된다.
- [0003] 수지 기판과 전도성 막 사이의 접착력을 개선하기 위해, 일반적으로 컨디셔너 처리 전에, 주로 용매를 함유하는 처리 용액을 사용한 수지-팽윤 공정이 수행되고, 그 다음 주로 과망간산염을 함유하는 처리 용액을 사용한 조면화 공정이 수행되고, 그 다음 중화 공정에 의해 망간이 제거되는 일련의 디-스미어(de-smear)/조면화 공정이 수행된다. 디-스미어/조면화 공정은 수지 표면 상에 미세한 요철(unevenness)을 형성시켜 수지 기판과 전도성 막 사이의 고착 효과에 의한 접착력을 개선시킨다.
- [0004] 그러나, 주로 고착 효과에 의한 접착력을 제공하는 방법의 경우, 수지 기판 표면의 조도가 감소되면, 기판과 금속박 사이의 접착력도 낮아질 것이며, 높은 접착력을 갖는 도금 필름을 수득하는 것이 어려울 것이다. 따라서, 종래의 컨디셔너, 및 이 컨디셔너를 사용한 무전해 도금 방법 대신에 낮은 조도를 갖는 수지 기판의 표면 상에서 고르게 높은 접착력을 갖는 컨디셔너가 요구되고 있다.
- [0005] 일본 공개 특허 공보 번호 2006-77289에서는 한 분자 내에 적어도 2종의 아미노기를 갖는 화합물 (구체적으로, 비닐아민 (코)폴리머 또는 알릴아민 (코)폴리머)을 함유하는 무전해 도금용 전처리 용액을 개시하고 있다. 또한, 일본 공개 특허 공보 번호 2010-106337에서는 암모늄 수소 디플루오라이드를 양이온성 폴리머 및 비이온성 계면활성제를 함유하는 컨디셔너에 추가로 첨가함으로써 높은 접착력을 갖는 금속박을 형성하는 방법을 개시하고 있다.

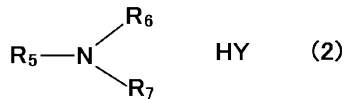
발명의 내용

- [0006] 따라서, 본 발명의 목적은 양이온성 폴리머 등을 사용한 종래의 컨디셔너보다 더 높은 접착력을 갖는 컨디셔너, 및 상기 컨디셔너를 사용한 무전해 도금 방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명자는 집중적인 연구를 수행하였고, 양이온성 폴리머 대신 컨디셔너에 특정 질소 화합물을 첨가하여 양이온성 폴리머보다 더 높은 접착력을 갖는 컨디셔너를 생성할 수 있음을 발견하였다. 본 발명은 이들 발견에 기초하여 달성되었다.
- [0008] 환언하면, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 기판 상에서 무전해 도금을 수행하는 방법에 관한 것이다:
- [0009] (a) 기판을 하기 일반식 (1)로 표시되는 화합물을 함유하는 조성물과 접촉시키는 단계:
- [0010] 화학식 1:



- [0011]
- [0012] 여기서 R_1 은 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 5 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴기이고, 상기 알킬기 또는 상기 아릴기는 하이드록실기, 카복실기, 할로젠 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 치환될 수 있고 여기서 R_1 이 아릴기일 때, 아릴기 및 그것의 치환체의 탄소 원자의 총수는 6보다 적지 않고, R_2 , R_3 , 및 R_4 각각은 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, R_2 , R_3 , 및 R_4 의 알킬기는 하이드록실기, 카복실기, 또는 할로젠으로 치환될 수 있고, 여기서 R_2 , R_3 , 및 R_4 중 적어도 하나는 R_1 과 결합되어 1종 이상의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 고리를 형성할 수 있고, 그리고 하이드록실기, 카복실기, 할로젠 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 치환될 수 있고, 고리 및 그것의 치환체의 탄소 원자의 총수는 8보다 적지 않고, X는 상대 음이온이고, 500 이하의 분자량을 갖거나, 또는 하기 일반 식 (2)로 표시되는 화합물이다:

[0013] 화학식 2



[0014]

[0015] 여기서 R₅는 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, 상기 알킬기는 하이드록실기, 카복실기, 할로젠 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기에 의해 치환될 수 있고, R₆ 및 R₇ 각각은 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이고, Y는 할로젠이고, 그리고 500 이하의 분자량을 갖는다;

[0016]

(b) 상기 기판을 촉매 조성물과 접촉시키는 단계; 및

[0017]

(c) 상기 기판을 무전해 도금 조성물과 접촉시키는 단계.

도면의 간단한 설명

[0018]

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에서 구리 도금된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 보여주는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 2는 실시예 2에서 구리 도금된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 보여주는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 3은 실시예 3에서 구리 도금된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 보여주는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 4는 실시예 4에서 구리 도금된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 보여주는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 5는 실시예 5에서 구리 도금된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 보여주는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 6은 비교 실시예 1에서 구리 도금된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 보여주는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 7은 비교 실시예 2에서 구리 도금된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 보여주는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 8은 비교 실시예 3에서 구리 도금이 실시된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 나타내는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 9는 비교 실시예 4에서 구리 도금이 실시된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 나타내는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 10은 비교 실시예 5에서 구리 도금이 실시된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 나타내는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 11은 비교 실시예 6에서 구리 도금이 실시된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 나타내는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 12는 비교 실시예 7에서 구리 도금이 실시된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 나타내는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 13은 비교 실시예 8에서 구리 도금이 실시된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 나타내는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 14는 비교 실시예 9에서 구리 도금이 실시된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 나타내는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

도 15는 비교 실시예 10에서 구리 도금이 실시된 마이크로비아 홀의 내벽 표면을 나타내는 SEM 사진 (배율: 2000배)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

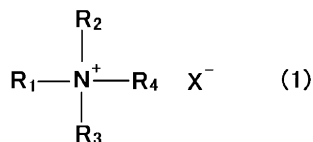
[0019]

본 명세서 전체에 걸쳐 사용된 약어는 달리 지정되지 않는 한 하기 의미를 갖는다.

[0020]

g = 그램; mg = 밀리그램; °C = 섭씨 온도; min = 분; m = 미터; cm = 센티미터; L = 리터; mL = 밀리리터; 및 N = 뉴턴. 모든 값의 범위는 경계 값을 포함하며, 임의의 순서로 조합될 수 있다. 또한, 퍼센트 (%)는 본 명세서에서 달리 언급되지 않는 한 중량%를 의미한다.

[0021] 본 발명의 방법의 제1 측면에서, 하기 일반식 (1):



[0022]

[0023] 에 의해 표시되는 화합물을 함유하고 500 이하의 분자량을 갖는 조성물이 사용된다. 일반 식 (1)에서, R₁은 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 5 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 아릴기이다. 상기 알킬기 또는 상기 아릴기는 하이드록실기, 카복실기, 할로젠 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 치환될 수 있다. R₁이 아릴기일 때, 아릴기 및 그것의 치환체의 탄소 원자의 총수는 6보다 적지 않고, 바람직하게는 6 내지 20이다. R₂, R₃, 및 R₄ 각각은 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. 상기 알킬기는 하이드록실기, 카복실기, 또는 할로젠으로 치환될 수 있다.

[0024]

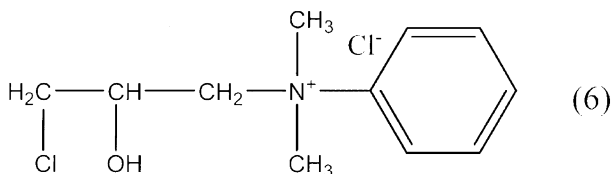
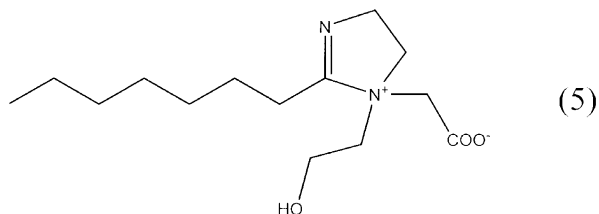
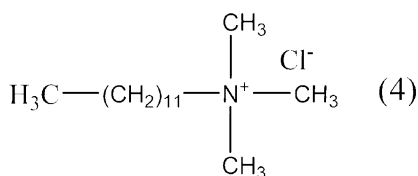
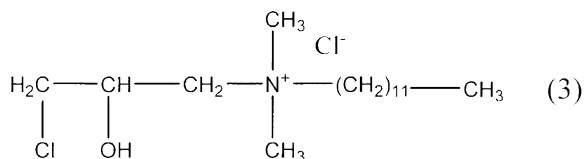
일반 식 (1)에서, R₂, R₃, 및 R₄ 중 적어도 하나는 R₁과 결합되어 1종 이상의 헤테로 원자를 함유할 수 있는 고리를 형성할 수 있거나, 또는 하이드록실기, 카복실기, 할로젠 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 치환될 수 있다. 고리 및 그것의 치환체의 탄소 원자의 총수는 8보다 적지 않고, 바람직하게는 8 내지 20이다. 고리를 형성하지 않는 R₁, R₂, R₃, 및 R₄의 나머지 것들은 상기에서 정의된 것과 동일하고, 그리고 상기 알킬기 또는 상기 아릴기는 하이드록실기, 카복실기 또는 할로젠에 의해 치환될 수 있다.

[0025]

X는 상대 음이온이다. 상기 상대 음이온은 특히 제한되지 않는다. 이들의 예는 염화물 이온, 브롬 이온, 아이오다이드 이온, 플루오라이드 이온, 수산화물 이온, 니트레이트 이온, 및 기타 동종의 것을 포함한다.

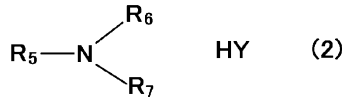
[0026]

일반 식 (1)에 의해 표시되는 화합물의 구체적인 예는 하기 화합물을 포함한다.



[0027]

[0028] 본 발명의 방법의 제2 측면에서, 하기 일반 식 (2):



[0029]

[0030] 에 의해 표시되는 화합물을 함유하고 500 이하의 분자량을 갖는 조성물이 사용된다. 일반 식 (2)에서, R₅는 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. 상기 알킬기는 하이드록실기, 카복실기, 할로젠 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기에 의해 치환될 수 있다. R₆ 및 R₇ 각각은 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. Y는 할로젠이다.

[0031] 일반 식 (2)에 의해 표시되는 화합물의 구체적인 예는 도데실아민 하이드로클로라이드, 1-(디메틸아미노) 도데칸, 12-아미노도데칸산, 및 기타 동종의 것을 포함한다.

[0032] 본 발명자는, 접착력이 상기 화합물을 사용함으로써 특징적으로 개선된다는 것을 발견하였다. 이것은 이론에 구속되지는 않지만, 하나만의 긴 알킬기를 갖고 나머지는 수소 원자 또는 짧은 알킬기를 갖는 화합물이 탁월한 친수성-친유성 밸런스를 가지며, 수지 기판 상에 쉽게 흡착되며, 동시에, 후속 촉매 적용 단계에서 촉매와 결합하기 쉽다고 여겨진다. 따라서, 높은 접착력을 갖는 금속박을 형성하는 것이 가능하다. 또한, 통상적으로 사용된 양이온성 폴리머가 수지에 높은 접착력을 갖더라도, 그것의 큰 분자량 때문에 쉽게 과-흡착되는 것으로 여겨진다. 따라서, 상대적으로 다량의 양이온성 폴리머가 수지 표면과 금속박 사이에 잔류하여 접착력을 악화시킨다.

[0033] 일반식 (1) 또는 (2)로 표시되는 화합물의 분자량은 500 이하, 바람직하게는 400 이하, 보다 바람직하게는 300 이하이다.

[0034] 컨디셔너에서 일반식 (1) 또는 (2)로 표시되는 화합물의 함량은 바람직하게는 0.1 내지 10 g/L, 더 바람직하게는 1 내지 8 g/L이다.

[0035] 본 발명에 사용된 컨디셔너의 특징 중 하나는 계면활성제를 함유하지 않아도 높은 접착력을 갖는 금속박을 형성할 수 있다는 것이다. 양이온성 폴리머를 함유하는 컨디셔너는 일반적으로 컨디셔너 성분의 쓰루 홀 및 블라인드 비아로의 침투성을 증가시키고, 유리 및 수지에 균일한 컨디셔닝 작용을 부여하기 위해 계면활성제를 함유한다. 그러나, 사용 조건에 따라, 계면활성제를 함유하는 컨디셔너는 액체 표면 상에 기포를 발생시켜 작업성을 악화시킬 수 있다. 일반식 (1) 또는 (2)로 표시되는 화합물을 사용함으로써, 본 발명의 컨디셔너는 심지어 계면활성제를 함유하지 않고서도 종래의 컨디셔너보다 더 높은 접착력을 나타낸다.

[0036] 본 발명에 사용된 컨디셔너는 일반식 (1)로 표시되는 화합물 이외의 임의의 성분을 함유할 수 있다. 예를 들면, 상기 컨디셔너는 선택적 성분으로서 킬레이트제를 함유할 수 있다. 킬레이트제는 금속 이온이 컨디셔너에 용해될 때 금속 이온과 킬레이트 화합물을 형성함으로써 컨디셔너의 수명을 연장시키는 역할을 한다. 바람직한 킬레이트제의 예는 에탄올아민, 트리에탄올아민, 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 에틸렌디아민 n, n '디석신산 (EDDS), 및 이미노디아세트산 (IDA)을 포함한다. 킬레이트제의 첨가량은 바람직하게는 컨디셔너에 대하여 0.1 내지 0.2 mol/L이다.

[0037] 필요하다면, 본 발명에 사용된 컨디셔너는 또한 추가 선택적인 성분으로서 첨가제 예컨대 pH-조정제 및 기타 동종의 것을 함유할 수 있다. 본 발명에 사용된 컨디셔너는 바람직하게는 용매로서 물을 함유한다. 탈이온수, 수돗물, 및 기타 동종의 것과 같은 임의의 물이 사용될 수 있다. 또한, 알코올과 같은 용매는 물과 혼합되어 사용될 수 있다.

[0038] 수지 기판은 인쇄 회로 기판일 수 있으며, 인쇄 회로 기판은 유리 직물/수지를 가질 수 있다. 수지 기판은 쓰루 홀로 알려진 작은 홀 또는 블라인드 비아로 알려진 작은 비-쓰루 홀을 가질 수 있다. 더욱이, 고-성능 반도체 패키지 보드로 대표되는 고밀도 인쇄 회로 기판에서는, 기능성 절연 수지 물질 보드가 수지 기판으로 사용된다. 본 발명의 방법에서, 도금은 인쇄 회로 기판의 표면상 뿐만 아니라 쓰루 홀 등과 같은 홀이 기판에 존재한다면 홀의 내벽 표면 상에서 균일하게 침착될 수 있다.

[0039] 수지 기판의 예는 에폭시 수지, 시아네이트 수지, 비스말레이미드 트리아진 수지, 폴리아미드, ABS, 폴리페닐 에테르, 폴리설폰, 불소 수지, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리프로필렌, 및 액정 폴리머, 및 기타 동종의 것으로 제조된 기판을 포함한다.

[0040] 컨디셔너를 수지 기판과 접촉시키는 임의의 방법이 사용된다. 예를 들면, 처리는 필요하다면 소위 디-스미어링 또

는 조면화 공정에 적용한 후에 컨디셔너에 기판을 액침시키거나, 기판 상에 컨디셔너를 분무함으로써 수행될 수 있다. 액침시, 기판은 30 내지 60℃, 바람직하게는 40 내지 50℃의 온도에서 1 내지 10분, 바람직하게는 2 내지 6분 동안 컨디셔너에 액침될 수 있다.

[0041] 컨디셔너를 수지 기판과 접촉시킨 후, 수지 기판을 촉매 조성물과 접촉시켜 수지 기판의 표면 상에 촉매를 흡착시키는 촉매 적용 방법을 수행한다. 그러나, 수지 기판을 촉매 조성물과 접촉시키기 전에, 수지 기판을 과황산 나트륨, 과황산암모늄, 황산 및 과산화수소 혼합된 용액과 같은 수용액 중에 액침시키는 단계 (또한 일명 마이크로에치(microetch)) 및 수지 기판의 표면을 황산과 같은 산으로 세정하는 단계가 선택적으로 수행될 수 있다. 본 발명에 사용된 컨디셔너는 그와 같은 단계를 수행한 후에도 수지 기판의 표면 및 홀의 내벽 표면 상에서 잔류할 수 있으며, 충분한 양의 촉매가 수지 기판의 표면 및 차후의 촉매 적용 단계에서 홀의 내벽 표면 상에서 흡착될 수 있다. 마이크로에치 단계는 일반적으로 20 내지 35℃의 온도에서 0.5 내지 10분, 바람직하게는 1 내지 3분 동안 수용액을 사용하여 수행될 수 있으며, 산 세정 단계는 일반적으로 20 내지 35℃, 바람직하게는 25 내지 30℃의 온도에서 0.5 내지 5분, 바람직하게는 1 내지 3분 동안 수행될 수 있다.

[0042] 종래에 공지된 촉매 조성물이 사용될 수 있다. 촉매 조성물의 예는 팔라듐-주석 콜로이드 용액, 또는 팔라듐, 백금, 은 또는 구리와 같은 금속 이온을 함유하는 조성물, 및 기타 동종의 것을 포함한다. 예를 들면, CIRCUPOSIT™ ADV 8530 촉매 및 CIRCUPOSIT™ 6530 촉매 (둘 모두 Rohm and Haas Electronic Materials Co., Ltd.에 의해 제조됨)가 사용될 수 있다. 예를 들면, 촉매 조성물로서 CIRCUPOSIT™ ADV 8530 촉매를 사용하는 경우에, 수지 기판은 35 내지 60℃, 바람직하게는 40 내지 50℃의 온도에서 1 내지 10분, 바람직하게는 3 내지 5분 동안 촉매 조성물에 액침되고, 그 다음 팔라듐 이온의 환원 처리가 CIRCUPOSIT™ 6540 환원제로 수행될 수 있다.

[0043] 종래에 공지된 무전해 도금 조성물이 사용될 수 있다. 예를 들면, 금속 예컨대 구리, 니켈, 코발트, 철 등 또는 이들의 혼합물을 함유하는 무전해 도금 조성물이 사용될 수 있다. 무전해 구리 도금은 일반적으로 인쇄 회로 기판이 수지 기판으로 사용될 때 바람직하다. 예를 들면, CIRCUPOSIT™ 6550 무전해 구리, CIRCUPOSIT™ ADV 8550 무전해 구리, 및 CIRCUPOSIT™ 328 구리 혼합 농축물 (모두 Rohm and Haas Electronic Materials Co., Ltd.에 의해 제조됨)이 사용될 수 있다.

[0044] 실시예

[0045] 이하에서, 본 발명은 실시예를 참조하여 더 상세히 기재될 것이지만, 본 발명은 이들 실시예에 제한되지 않는다.

[0046] 하기 실시예 및 비교 실시예에서, 쓰루 홀의 내벽 표면 상의 도금 침착은 SEM 관찰로 평가되었다. 접착 강도도 하기 절차에 따라 평가되었다: 무전해 도금된 상기 기판의 표면을 실온에서 3분 동안 탈이온수로 세정하고 가열하고 건조시켰다(120℃, 30분). 그 다음, 도금될 물질의 표면을 황산을 함유하는 산 클리너 (35℃의 액체 온도, 2분)에 액침시켰다. 그 후에, 산 세정을 수행하고, 전해 구리 도금 처리를 전해 구리 도금 MICRO FILL™ EVF로 수행하였다. 생성된 도금된 물질의 표면을 실온에서 3분 동안 탈이온수로 세정하고, 그 다음 가열하고 건조시켰다 (180℃, 60분). 생성된 구리 도금 필름은 20 내지 25 μm의 필름 두께를 가졌고, 이 도금 필름은 1-cm 폭으로 절단되었다. 기재 수지와 도금 필름 사이의 접착 강도 (박리 강도)는 JIS C5012 인쇄 회로 기판 시험 방법에 따라서 50 mm/분의 인장 속도 및 90°의 각에서 INSTRON™ 5564 테스트를 사용하여 측정되었다.

[0047] 실시예 1 내지 5 및 비교 실시예 1 내지 10

[0048] 하기 수지 기판 1 내지 3이 처리될 물질의 수지 기판으로 사용되었다.

[0049] 수지 기판

[0050] 수지 기판 1: Ra: 100 (nm)

[0051] 수지 기판 2: Ra: 250 (nm)

[0052] 에폭시 수지 기판 3: Ra: 80 (nm)

[0053] 주석: Ra는 산술 평균 조도를 나타낸다.

[0054] 표 1 내지 3에 나타난 각각의 화합물을 표 1 내지 3에 나타난 양으로 탈이온수에 첨가하여 컨디셔너를 제조하였다. 수지 기판 1 내지 3을 과망간산염을 사용한 디-스미어링/조면화 공정에 적용하고, 그 다음 45℃의 온도에서 5분 동안 컨디셔너에 액침시켰다. 다음으로, 과황산나트륨을 사용하여 소프트 에칭(soft etching)을

수행하였다. 산으로 세정한 후, 알칼리성 팔라듐 촉매 (CIRCUPOSIT™ ADV 8530 촉매)를 사용한 촉매 부여 처리 및 CIRCUPOSIT™ 6540 환원제를 사용한 환원 처리를 수행하였다. 그 다음, 무전해 구리 도금액 (CIRCUPOSIT™ ADV 8550 무전해 구리)에 32℃의 온도에서 20분 동안 액침시켜 무전해 구리 도금을 수행하였다. 각각의 처리 사이에, 탈이온수로의 세정을 실온에서 2분 동안 수행하였다. 무전해 구리 도금 후 마이크로 비아 홀 내 도금 침착 상태를 SEM으로 관측하였다. 다음으로, 전해 구리 도금 처리를 수행하고, 그 다음 부착 시험을 수행하였다. 평가 결과는 또한 표 1 내지 3에 나타나 있다.

[0055]

실시예 1 내지 4에서, 상기 언급된 화합물 (3) 내지 (6)이 각각 컨디셔너의 화합물 (컨디셔너 성분)으로 사용되었고, 그리고 실시예 5에서는, 도데실아민 하이드로클로라이드가 사용되었다. 또한, 비교 실시예 1에서, 시험은 임의의 컨디셔닝 성분을 첨가함이 없이 탈이온수로만 수행되었다. 비교 실시예 2 내지 4에서는, 글리시딜트리메틸염화암모늄, 3-클로로-2-하이드록시프로필 트리메틸염화암모늄, 및 나트륨 도데실벤젠설포네이트가 각각 컨디셔닝 성분으로 사용되었다. 비교 실시예 5 내지 8에서, 모노에탄올아민, 트라이소프로판올아민, 트리에탄올아민, 및 테트라메틸암모늄 수산화물이 각각 컨디셔닝 성분으로 사용되었다. 비교 실시예 9 및 10에서는, 상업적 컨디셔너 231 및 3328이 각각 사용되었다 (둘 모두 Rohm and Haas Company에 제조되고, 양이온성 폴리머, 킬레이트제, 비이온성 계면활성제, 및 물을 함유함, pH: 약 10 및 1).

표 1

실시예		1	2	3	4	5
화합물		화합물(3)	화합물(4)	화합물 (5)	화합물 (6)	도데실아민 하이드로클로라이드
첨가량(g)		2.0	2.0	5.0	2.0	5.0
구리 침착 상태		양호 (도 1)	양호 (도 2)	양호 (도 3)	양호 (도 4)	양호 (도 5)
박리 강도 (kN/m)	수지 1	0.540	0.533	0.595	- (수행되지 않음)	0.515
	수지 2	0.508	0.486	0.408	- (수행되지 않음)	0.451
	수지 3	0.192	0.193	0.308	- (수행되지 않음)	0.213
포괄적인 평가		양호 (높은 박리 강도로 양호한 구리 침착)	양호 (높은 박리 강도로 양호한 구리 침착)	양호 (높은 박리 강도로 양호한 구리 침착)	양호	양호 (높은 박리 강도로 양호한 구리 침착)

[0056]

표 2

비교 실시예		1	2	3	4
화합물		-	글리시딜트리 메틸염화암모 늄	3-클로로-2- 하이드록시프 로필 트리메틸염화 암모늄	나트륨 도데실벤젠설풀 포네이트
첨가량 (g)		-	5	5	18
구리 침착 상태		거의 침착없음 (도 6)	거의 침착없음 (도 7)	거의 침착없음 (도 8)	거의 침착없음 (도 9)
박리 강도 (kN/m)	수지 1	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음
	수지 2	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음
	수지 3	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음
포괄적인 평가		불량 (불량한 구리 도금 침착)	불량 (불량한 구리 도금 침착)	불량 (불량한 구리 도금 침착)	불량 (불량한 구리 도금 침착)

[0057]

표 3

비교 실시예		5	6	7	8
화합물		모노에탄올아 민	트라이소프로 판올아민	트리에탄올아 민	테트라메틸암 모늄 수산화물
첨가량 (g)		20	42	40	24
구리 침착 상태		거의 침착없음 (도 10)	거의 침착없음 (도 11)	거의 침착없음 (도 12)	거의 침착없음 (도 13)
박리 강도 (kN/m)	수지 1	0.568	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음
	수지 2	0.413	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음
	수지 3	0.289	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음	불량한 침착으로 인해 수행되지 않음
포괄적인 평가		박리 강도는 양호하나 구리 도금 침착 불량	불량한 구리 도금 침착	불량한 구리 도금 침착	불량한 구리 도금 침착

[0058]

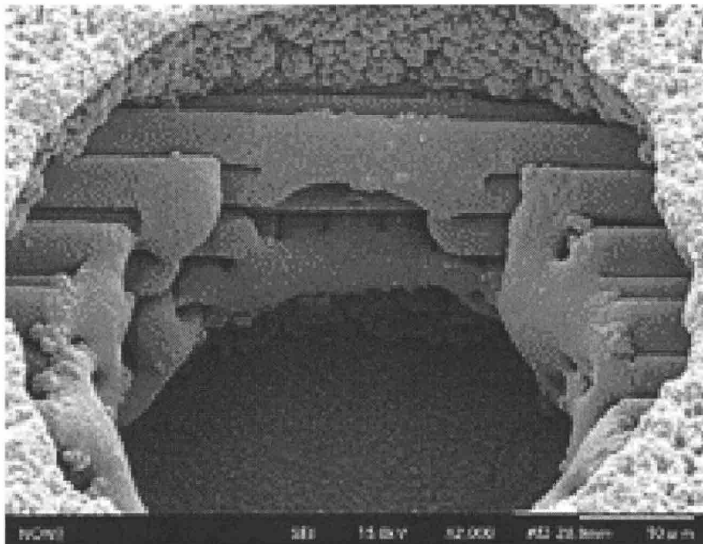
표 4

비교 실시예		9	10
상업적 컨디셔너		231	3328
구리 침착 상태		양호(도 14)	양호(도 15)
박리 강도 (kN/m)	수지 1	0.463	0.493
	수지 2	0.345	0.366
	수지 3	0.176	0.125
포괄적인 평가		양호한 구리 침착 그러나 낮은 접착 강도(박리 강도)	양호한 구리 침착 그러나 낮은 접착 강도(박리 강도)

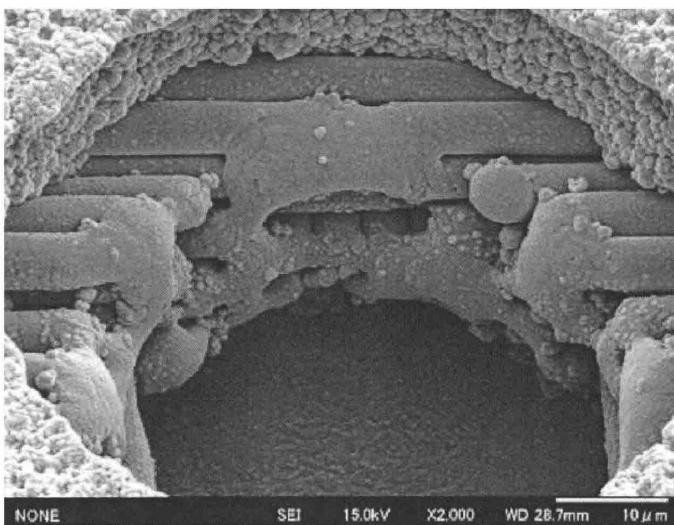
[0059]

도면

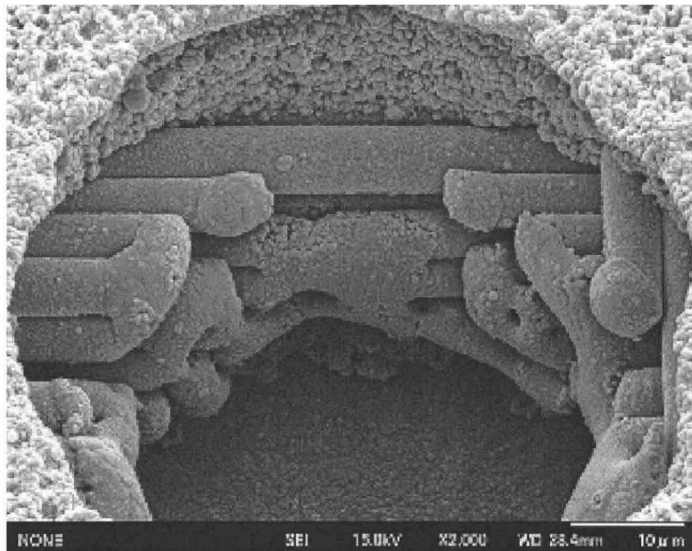
도면1



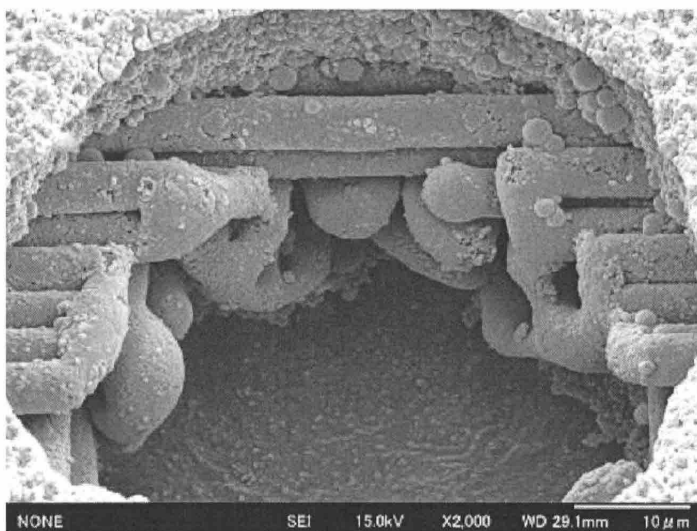
도면2



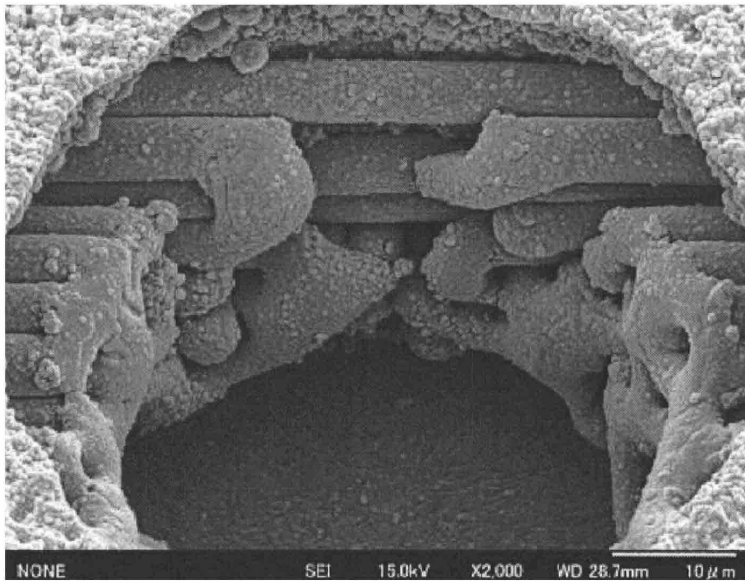
도면3



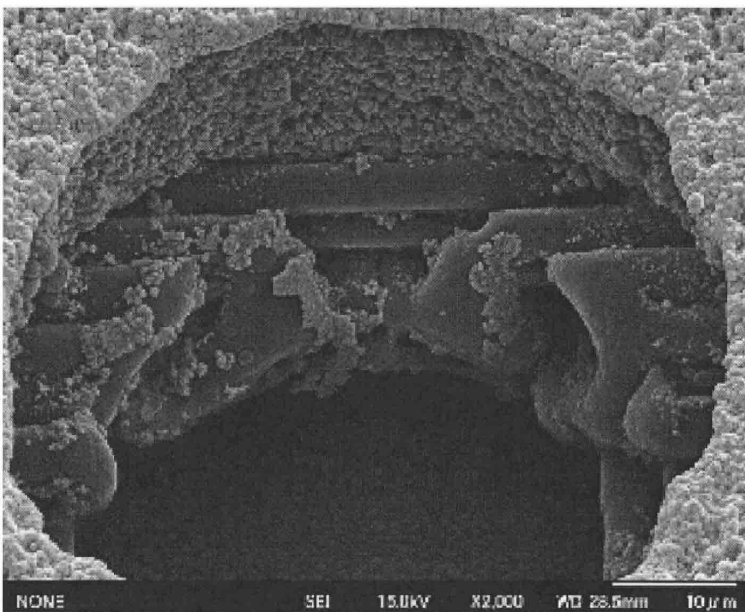
도면4



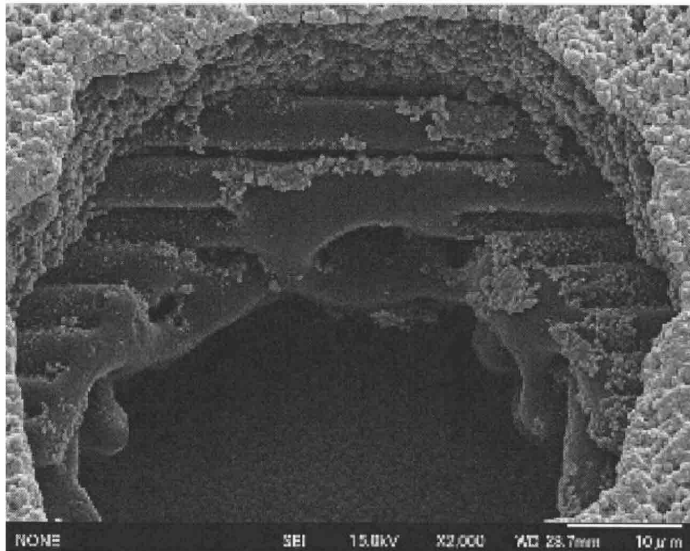
도면5



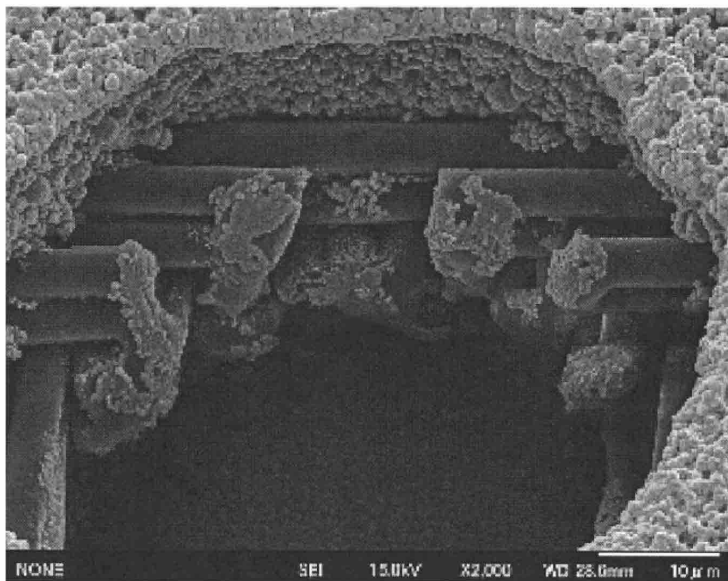
도면6



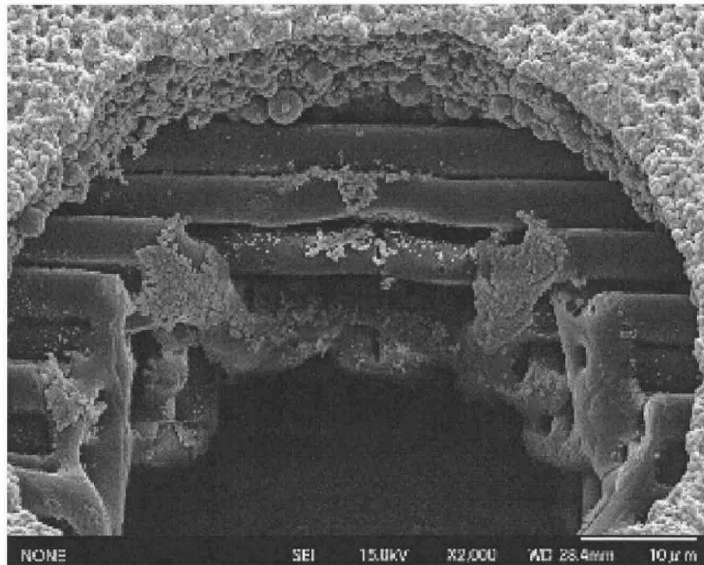
도면7



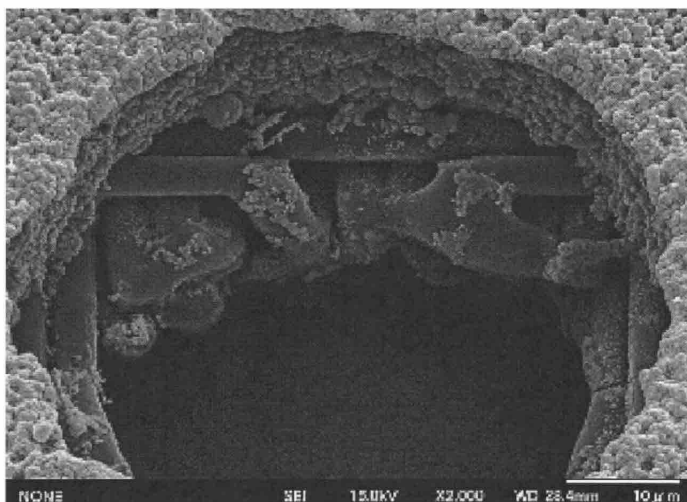
도면8



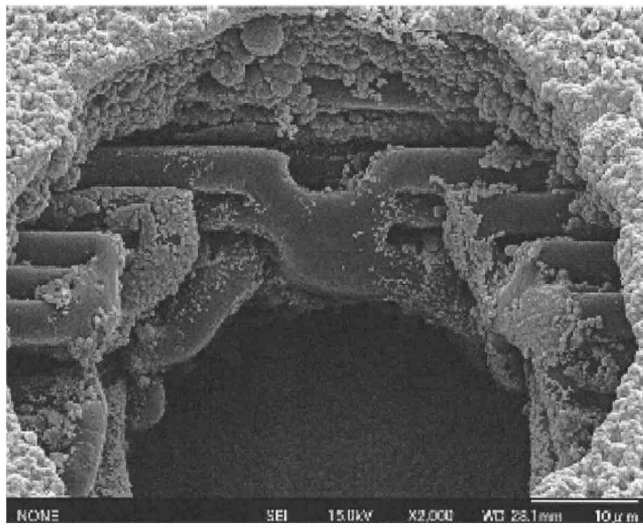
도면9



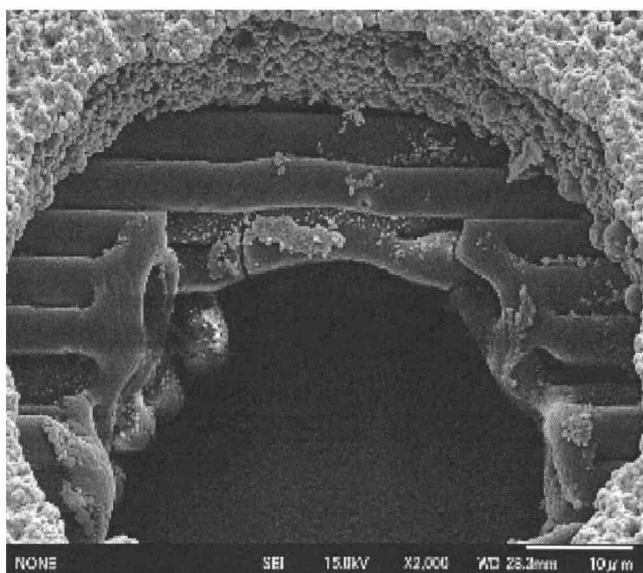
도면10



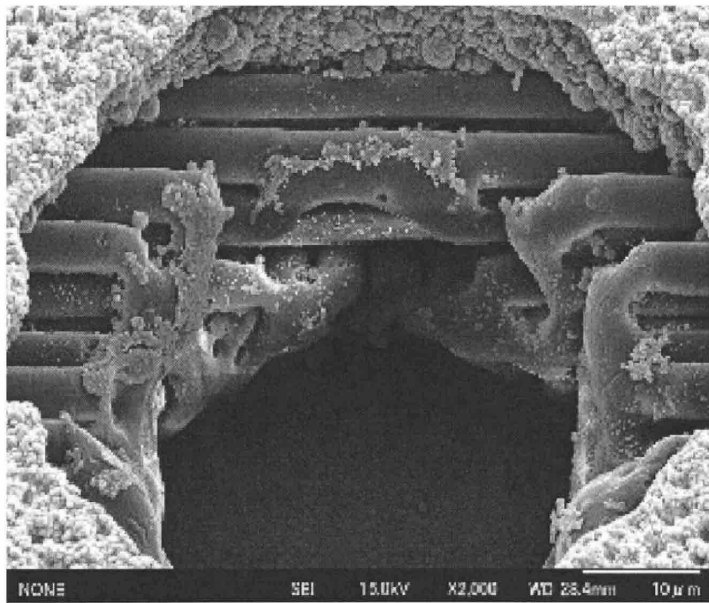
도면11



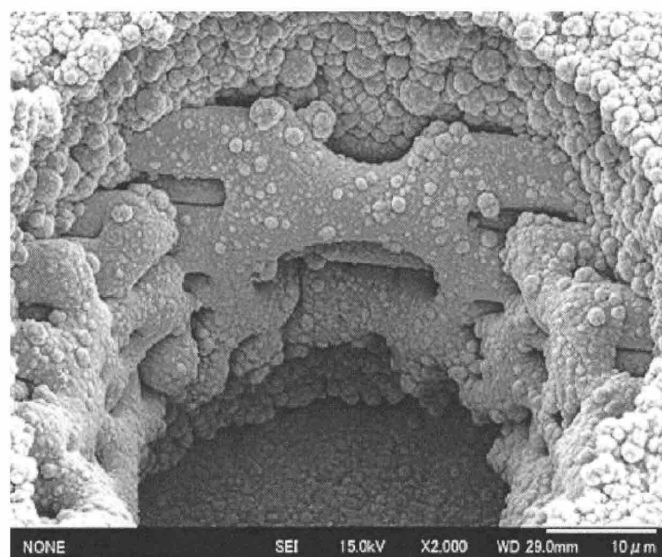
도면12



도면13



도면14



도면15

