

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C23C 3/02

(45) 공고일자 1989년 11월 27일
(11) 공고번호 89-004785

(21) 출원번호	특 1985-0004562	(65) 공개번호	특 1986-0000409
(22) 출원일자	1985년 06월 26일	(43) 공개일자	1986년 01월 28일

(30) 우선권주장 59-136041 1984년 06월 29일 일본(JP)
(71) 출원인 히다찌 가세이 고오교 가부시끼가이사 요꼬야마 료오지
일본국 도오쿄도 신쥬꾸꾸 니시신쥬꾸 2쵸메 1방 1고

(72) 발명자 마쓰자끼 이사오
일본국 나가노시 담바지마-3-쵸메 818-2
도노끼 겐지
일본국 유끼시 신뿌꾸지 8085
이시바시 다께히코
일본국 오야마시 오야마 770-4
요꼬노 하루끼
일본국 유끼시 미하라시쵸 1-6021-2
(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 서병령 (책자공보 제1697호)

(54) 무전해 도금용 증감(增感)제 및 기질의 증감법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

무전해 도금용 증감(增感)제 및 기질의 증감법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 무전해 도금용 증감제와 증감제로써 기질을 증감시키는 방법에 관한 것이다.

플라스틱 박판 등과 같은 전기 절연 기질에 회로를 형성시키는 인쇄회로기판의 제작 분야에는 무전해 구리도금을 포함한 무전해 도금 기술이 광범위하게 이용된다. 이경우에 무전해 도금할 기질을 무전해 도금용에 침지하기 전에 증감처리, 즉 기질상에 무전해 도금에 대한 촉매핵(catalytic nuclei)을 형성시키는 처리를 한다. 이를테면, 육중의 등이온이 상기 촉매핵 주위에서 금속등으로 석출하여 등막(copper film)으로 성장함으로써 회로가 형성된다. 전기절연 기질을 증감시키기 위해서는 무전해 도금의 촉매핵으로서 작용하는 미립의 금속 팔라듐, 은, 구리, 또는 니켈이 기질의 표면에 형성되어야 한다. 일례로서 종래 기술에서 상기 목적을 위한 팔라듐 입자는 다음과 같은 반응식에 따라 생성한다.



상기 $\text{PdCl}_2\text{-SnCl}_2\text{-HCl}$ 증감시스템은 미합중국 특허 제3, 011, 920호 및 제3, 960, 573호에 개재되어 있다. Sn 및 Cl을 포함한 많은 불순물을 함유하는 $\text{PdCl}_2\text{-SnCl}_2\text{-HCl}$ 증감시스템은 강산성이기 때문에 시스템에 노출되는 장치가 손상되고, 다층 회로 기판에서 내층 회로에 핑크-링(pink-ring)현상이 야기된다.

내층 회로의 핑크-링현상은 다음과 같이 발생한다.

다층 인쇄 회로기판의 제작 방법은 동접합(clad) 박판을 식각(부식)(etching)하여 회로를 형성시키고, 상기 내층 회로와 프리프래그(prepreg)(종이 및 유리섬유와 같은 기지재료를 열경화성 수지에 함침시켜 건조한 제품)을 하나씩 번갈아 중첩시키며, 맨 윗층에는 등박(copper foil) 또는 한쪽에 구리가 접합된 박판을 중첩시키고, 상기 적층제의 전체를 가열 및 단일체로 압착하며, 윗층의 동을 처리하여 내층 회로의 패턴에 상응하는 회로를 형성시킨 다음, 희망하는 위치에서 층을 뚫어(내층 회로의 일부를 포함) 관통구를 형성시키고, 이어서 무전해 도금으로써 각 관통구의 내벽상에 금속층

을 형성시킨다. 상기 공정에서 내층 회로의 표면에 동산화물(통상 1~3 μm 두께)을 피복하여 각각의 내층회로와 이것과 접하고 있는 프리프레그와의 접착력을 향상시킨다. 각 관통구의 내벽은 무전해 도금하기 전에 증감시킨다. 상기 증감 처리에 $\text{PdCl}_2\text{-SnCl}_2\text{-HCl}$ 증감 시스템이 사용될 때, 관통구에 노출된 산화물 피복의 일부가 염산에 용해되고, 내층 회로의 표면과 프리프래그 수지층 간의 계면에 염산이 확산하여 박리(delamination)현상을 야기시킨다. 이것이 핑크-링 현상이며, 이러한 현상이 야기될 때 접착강도와 절연 저항이 저하될 것이다.

본 발명의 목적은 노출된 장치의 손상을 극소화 시키고 핑크-링 현상을 야기시키지 않은 무전해 도금용 증감제를 제공하기 위함이다.

본 발명에 따른 무전해 도금용 증감제로는 아미드에 용해된 팔라듐(II)화합물, 동(I)화합물, 동(I)화합물, 동(II)화합물 및 니켈(II)화합물 중 적어도 하나의 용액으로 구성한다.

본 발명에 적합한 아미드로는 포름아미드, 디메틸 포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸아릴아미드 및 이들 아미드의 혼합물로 구성된다.

본 발명에 적합한 팔라듐(II), 은(I), 동(I), 동(II), 니켈(II)의 화합물로서는 염화물, 불화물, 브롬화물, 요오드화물, 질산염, 황산염, 산화물, 황화물 및 상기 화합물의 혼합물이 있다. 특히 상기 화합물 중에서 염화물이 바람직하다.

상기 화합물을 전술한 각각의 아미드에 용해하고, 그 용액을 물 또는 알콜로 희석하여 화합물의 농도가 0.01~1.0wt%, pH가 3~14, 바람직하게는 11~13, 가장 바람직한 것은 11.5~12.5인 증감제를 제조한다. 상기 아미드에 용해된 화합물은 아미드와 착물(complex)을 형성하는 것으로 생각된다.

플라스틱 박판, 세라믹판, 플라스틱 성형제품 및 플라스틱 필름과 같이 도금시킬 기질을 증감제에 담근 다음, 환원 용액에 침지시켜서 팔라듐, 은, 구리 및/또는 니켈의 금속핵을 기질 표면에 형성시킨다.

여기에서 사용되는 적절한 환원 용액으로서는 포름알데히드, 염화주석(II), NaBH_4 , 포도당 등의 수용액 또는 알코올 용액을 사용한다. 그 농도는 0.01~10wt%가 좋으며, 바람직하게는 0.1~1wt%이고, pH는 3~14가 좋다.

상기 환원 물질은 단독으로 사용할 수도 있고, 서로를 조합하여 사용하거나 또는 완충 작용을 하는 안정화제와 조합하여 사용할 수 있는데, 예를들면 포름알데히드에는 메탄올, 염화주석(II)에는 염산 또는 NaBH_4 에는 수산화나트륨을 조합하여 사용할 수 있다.

무전해 도금은 도금을 위해 팔라듐 등의 핵이 형성되어 있는 기질을 무전해 도금용에 침지시켜 수행하며, 무전해 도금용은 통상 사용되는 구리, 니켈 등의 무전해 도금용액일 수 있다.

상기한 본 발명의 무전해 도금용 증감제에 침지하기 전에 도금시킬 기질을 예비 처리함으로써 증감 효과를 더욱 개선할 수 있다.

이러한 예비처리를 위해서는 0.1~10% 과산화수소 수용액, 이와 동일한 농도이며 황산으로 pH를 3~6으로 조절한 과산화수소 수용액, pH3~6의 염산, pH3~6의 황산, 물 알코올 또는 메틸 에틸 케톤 중의 0.1~10% 비스페놀 A형 에폭시수지 용액 0.1~10% 및 전술한 환원 용액을 사용할 수 있다.

무전해 도금용 증감제 및 환원 용액에 침지하는 대신에 상기 용액을 기질에 분사시킬 수도 있다.

[실시예 1]

사전에 수산화나트륨, 염화칼륨 및 인산나트륨의 혼합물 수용액에 담구어 각각의 동 표면에 산화물 피복을 형성시킨 양면에 동접합된 유리 에폭시 박판(두께 1.6mm)에 관통구를 뚫은 다음, 포름아미드 중의 2.0 중량% PdCl_2 용액을 물로써 PdCl_2 농도를 0.1% 및 pH를 12.5로 희석시켜 준비한 증감제 용액에 5분 동안 침지하였다. 액체를 제거한 다음, 1% NaOH 수용액 중의 1% NaBH_4 용액에서 박판을 흔들면서 5분간 침지한 후, 무전해 도금 용액 CUST-201(Hirachi Chemical Co., Ltd. 의 상표명)에 20분 동안 침지한 후, 물로 씻었다. 무전해 동도금의 결과, 유리 에폭시 박판의 관통구 내벽에 구리가 균일하게 석출하였으며, 동표면을 덮고 있는 산화물 피복의 화학적 침식은 관측되지 않았다.

[실시예 2]

실시예 1에서와 같이 양면에 동접합된 유리 에폭시 박판(두께 1.6mm)에 산화물을 피복하여 관통구를 뚫는 다음 세척하였다.

이어서 0.1% NaOH 수용액 중의 1.0% NaBH_4 용액으로 상기 박판을 처리하였다.

포름아미드 중의 1% PdCl_2 용액을 0.3% NaOH 수용액으로 PdCl_2 농도가 0.05% 및 pH를 1.2로 희석하여 증감제를 제조하였다.

상기 증감제에 박판을 침지하여 5분 동안 잘 훈들어 주었다. 액체를 제거시킨 후, 0.1% NaOH 수용액 중의 10% NaBH_4 환원 용액으로 상기 박판을 처리하고, 이어서 무전해 동도금 용액 CUST-201(실시예 1과 동일)에 침지시킨 후, 물로 세척하였다. 상기 무전해 동도금의 결과, 박판의 관통구 내벽에 균일하게 구리가 석출하였으며, 동표면을 덮고 있는 산화물 박막의 화학적 침식은 관측되지 않았다.

본 발명에 따른 효과는 다음과 같다.

- (1) 용액의 pH가 3~14로서 무전해 도금용 증감제에 노출된 장치의 손상이 감소된다.
- (2) 도금을 균일하게 할 수 있다.
- (3) 다층 회로 기판의 내층 회로의 화학적 침식이 일어나지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

아미드에 용해된 팔라듐(II)화합물, 은(I)화합물, 동(I)화합물, 동(II)화합물 및 니켈(II)화합물 중에서 선택된 하나 이상의 용액과 물 또는 알코올로 구성되며 동산화합물을 화학적으로 침식하지 않은 무전해 도금용 증감제로서, 이 증감제의 pH범위가 11~130이고, 증감제에서 상기 금속화합물의 농도 범위가 0.01~1.0중량%임을 특징으로 하는 무전해 도금용 증감제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아미드가 포름아미드, 디메틸 포름아미드, 디에틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드 및 디메틸 아릴아미드로 구성되는 군에서 하나 이상 선택된 것임을 특징으로 하는 무전해 도금용 증감제.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속 화합물이 그 금속의 염화물, 불화물, 브롬화물, 요오드화물, 질산염, 황산염, 산화물 및 황화물로 구성되는 군에서 하나 이상 선택된 것임을 특징으로 하는 무전해 도금용 증감제.

청구항 4

무전해 도금할 기질을 증감시키기 위한 것으로서, 아미드에 용해된 팔라듐(II)화합물, 은(I)화합물, 동(I)화합물, 동(II)화합물 및 니켈(II)화합물 중에서 선택된 하나 이상의 용액과 물 또는 알코올로 구성되고 동산화물을 화학적으로 침식하지 않으며 pH범위가 11~130이고 상기 금속화합물의 농도 범위가 0.01~1.0중량%인 증감제를 이용하여 상기 기질을 처리한 다음, 환원 용액으로 상기 기질을 처리하여 상기 금속을 금속 형태로 기질에 부여함을 특징으로 하는 무전해 도금할 기질의 증감법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 아미드가 포름아미드, 디메틸 포름아미드, 디에틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드 및 디메틸 아릴아미드로 구성되는 군에서 하나 이상 선택된 것임을 특징으로 하는 무전해 도금할 기질의 증감법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속 화합물이 그 금속의 염화물, 불화물, 브롬화물, 요오드화물, 질산염, 황산염, 산화물 및 황화물로 구성되는 군에서 하나 이상 선택된 것임을 특징으로 하는 무전해 도금할 기질의 증감법.