

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl. ⁸ <i>C25D 3/38</i> (2006.01)	(45) 공고일자 2006년01월26일
	(11) 등록번호 10-0546989
	(24) 등록일자 2006년01월20일

(21) 출원번호	10-1999-7004258	(65) 공개번호	10-2000-0053278
(22) 출원일자	1999년05월13일	(43) 공개일자	2000년08월25일
번역문 제출일자	1999년05월13일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/006786	(87) 국제공개번호	WO 1998/26114
국제출원일자	1997년12월04일	국제공개일자	1998년06월18일

(81) 지정국	국내특허 : 캐나다, 일본, 대한민국, 미국,
----------	---------------------------

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 툭셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

(30) 우선권주장 19653681.2 1996년12월13일 독일(DE)

(73) 특허권자 아토테크 도이칠란드 게엠베하
독일 데-10553 베를린 에라스무스 슈트라세 20-24

(72) 발명자 생케케르트
독일 데-13409베를린레지덴쓰슈트라쎄112

담스볼프강
독일 데-13437베를린헤름스도르퍼슈트라쎄53아

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 남궁용

(54) 구리층을 일렉트로리티크 디포지트하는 방법

요약

특히, 인쇄 회로기판상에 구리층을 일렉트로리티크 디포지트 (electrolytic deposit) 하는 방법은 다음의 단계를 가진다: 일렉트로리티크 디포지트시 용해되는 전기전도성 기판 및 양극이 구리 이온, 디포지트 배쓰의 전기 전도성을 증가시키는 화합물, 구리층의 재료 특성에 영향을 미치는 첨가제, 전기화학적으로 가역가능한 산화환원반응계의 추가 화합물, 및 첨가제 또는 첨가제의 혼합물을 포함하는 디포지트 배쓰와 접촉시키는 단계를 가진다. 기판과 양극은 전원에 연결되고 구리층은 펄스 전류 또는 펄스 전압 방법에 의해 기판상에 디포지트된다. 이러한 공정은 양호한 광학적 및 기계적 특성을 갖는 금속 층이 배쓰내에서 단지 단시간내에 디포지트되도록 한다.

명세서

발명의 상세한 설명

본 발명은 특히, 인쇄 회로 기판의 제조시 짧은 준비시간으로 구리층을 일렉트로리티크 디포지트 (electrolytic deposit) 하는 방법에 관한 것이다.

인쇄 회로 기판 상에 구리를 디포지트하는데는 여러 요건이 존재한다: 한편으로는, 구리층은 재료 특성에 관련하여 특정 요건을 반드시 만족시켜야 한다. 예컨대, 열충격 (288 °C 의 용융 주석/납 땜납에 10초 동안 한번 이상 침지되는) 이 가해질 때 구리층은 어떠한 균열도 형성하지 않아야 한다. 또한, 구리층은 전 코팅 표면에서 광택이 있고, 평탄하며, 가능한 균일한 두께여야 한다. 또한, 디포지트 공정은 다루기 쉽고 경제적이어야 한다.

일렉트로리티크 구리 디포지트에는 통상적으로 일렉트로리티크 디포지트 동안에 분해하는 구리 양극이 사용된다. 이러한 양극은 판, 바아 또는 구 형태이다. 판과 바아는 적절한 고정 수단에 의해서 전원에 접속된다. 구는 통상적으로 티타늄으로 이루어진 특별제작한 바스켓에 들어가고, 이 바스켓은 적절한 고정 수단에 의해서 전원에 접속된다.

이들 양극은 디포지트 중에, 구리가 디포지트 배쓰 (deposit bath)로부터 디포지트되는 것과 거의 같은 속도로 분해되기 때문에, 디포지트 용액내 구리의 함량은 거의 일정하다. 따라서 디포지트되는 구리를 보충할 필요가 없다.

디포지트 배쓰에 소량의 첨가제를 공급함으로써, 일렉트로리티크 디포지트된 층은 특정한 재료 특성을 갖는다. 첨가제는 주로 유기물질이며, 인쇄 회로 기판을 제조하기 위하여 설정된 디포지트 조건하에서, 일반적으로 소량의 유기물질이 소모된다. 특정 품질을 유지하기 위하여, 소모된 유기 첨가제에 대응하여 보충된다. 그러나, 첨가제는 균일 전착성 (throwing power), 즉 전 코팅 표면상에서의 구리의 균일한 두께를 단지 미소하게 개선시킨다.

다른 타입의 양극은 디포지트 처리 중에 외부 치수가 변하지 않는 불용성 양극이다. 이들 양극은 높은 양극 과전압을 방지하기 위하여 백금과 같은 촉매 금속으로 코팅될 수 있는 티타늄 또는 납과 같은 불활성 금속으로 이루어진다.

불용성 양극이 사용되는 경우에, 디포지트 배쓰의 구리이온 농도를 유지시키기 위하여, 농축된 형태의 구리 이온을 포함하는 적절한 용액을 첨가하는 것과 같은 적절한 조치가 행해져야 한다. 최근에 제안된 옵션은, 구리를 산화시키는 철 (III) 이온 또는 다른 금속 이온을 첨가하여 분리 처리 용기에서 구리 성분을 화학적으로 용해함으로써, 구리 이온을 보충하는 것이다 (DD 215 589 B5, DD 261 613 A1, DE-P 43 44 387 A1). 구리를 용해하여 형성된 철 (II) 이온은 양극에서 철 (III) 이온으로 재산화되며, 구리 이온이 풍부해진 용액이 구리를 디포지트하기 위하여 기판에 공급된다. 구리 이온 농도의 정상 평형 (stationary equilibrium)은 구리 성분을 담고 있는 처리 용기와 디포지트 용기 사이에 디포지트 용액을 연속적으로 순환시켜 설정된다. 첨가된 철 이온은 디포지트된 구리층의 재료 특성을 제어하기 위하여 첨가된 유기 화합물의 산화 분해를 또한 억제한다. 불용성 양극 배쓰가 이들 이온 없이 사용되는 경우, 화합물들은 매우 빠르게 분해하여, 유용한 금속층이 얻어질 수 없다.

불용성 양극을 사용하는 방법은 복잡하고, 구리 이온 농도를 유지하기 위하여는 철 이온 농도, 디포지트 용액 순환 속도, 구리 성분의 표면과 형상 및 선택된 구리 디포지트 유동과 관련된 다른 변수를 정교하게 설정할 필요가 있다. 또한, 구리층의 재료 특성에 영향을 가하기 위하여 디포지트 배쓰에 첨가된 첨가제는, 조건이 나쁘면, 불용성 양극에서 분해될 수 있으며 재료 특성이 신뢰있게 얻어질 수 없다. 또한, 상술한 자료에 인용된 조건하에서, 철이온의 첨가는 천공된 홀의 측면과 인쇄 회로 기판의 외부에서 구리층 두께의 균일성을 해친다는 것이 관찰되었다. 따라서, 가용성 양극 방법이 바람직하다.

직류 대신에 펄스 전류 또는 펄스 전압 방법이 사용되는 경우 (펄스 도금), 균일 전착성은 통상적으로 개선된다 (WO A 89/07162, "Pulse Plating of Copper for Printed Circuit Board Technology", M.R. Kalantary, D.R.Gabe, M.Goodenough, Metal Finishing, 1991, p.21-27). 인쇄 회로 기판에 구리를 디포지트할 때, 특히 홀에서의 국부적 전류 밀도가 낮을 지라도 특히 작은 천공홀에서 충분한 두께의 금속층이 얻어진다.

단점으로는, 배쓰가 만들어진 후, 구리층의 재료 특성을 개선하기 위하여 유기 첨가제를 첨가하더라도 디포지트 동안에 거친 구리가 얻어질 수 있다는 것이다 (그 일부는 덴드라이트 조직). 그러한 디포지트된 층의 표면은 촉감이 거칠고 둔탁하며 불규칙한 열룩이 있다. 또한, 이들 층은 연성은 매우 낮아 열충격 예컨대 구리층에서의 납땜에 의해 균열이 형성된다. 새로운 배쓰가 생성된 후, 상황은 장시간 후에 개선될 것이다. 이 기간 중에 구리는 배쓰에서 연속적으로 디포지트되고, 배쓰 성분은 통상의 소모에 대응하여 연속적으로 충전된다. 이는 50-100 A×h/l 의 소정 전류 흐름에서 배쓰의 사용에 따라 7-14 일 또는 그 이상이 걸릴 것이다 ("Analytik von sauren Kupferbaedern", B. Bressel, Galvanotechnik, 76 (1985), p.1972). 이러한 기간 동안에, 인쇄 회로 기판은 사용할 수 없을 정도로 시각적 및 기계적 특성을 만족하지 못한다. 이러한 장기간의 디포지트 배쓰 준비기간에 의해 실질적으로 비용이 상승한다.

따라서 본 발명은 종래 방법의 단점을 피하고 특히 경제적인 방법을 찾는데 주안점을 두었다. 디포지트된 구리층은 코팅 표면의 전 위치에서 가능한 한 두께가 균일해야 하며 충분히 만족스러운 시각적 및 기계적 특성 (예컨대 광택도, 파단 시의 연신율, 및 인장강도)을 가져야 한다. 또한, 인쇄회로기판의 천공홀과 외부에, 288°C 땀납 배쓰에서 10 초 동안 복수회 침지하여도 균열없이 견딜 수 있는 약 25 μ m의 층을 제조할 수 있어야 한다. 상기한 특징은 처리액을 준비한 후 매우 얇은 디포지트 기간 (얇은 준비단계) 후에, 예컨대 10 A \times h/l (암페어 · 시간/리터) 미만, 바람직하게는 1 A \times h/l의 전하교환 (charge exchange) 후에 달성되어야 한다.

이 문제는 제 1 항에 따른 방법에 의해서 해결되며, 유리한 실시예는 종속항에 나타낸다.

구리 이온, 디포지트된 금속의 재료 특성에 영향을 주는 일종 이상의 화합물, 및 일종 이상의 용매 또는 용매 혼합물을 포함하는 디포지트 배쓰 준비시간 (즉, 새로운 배쓰가 만들어진 후, 디포지트 배쓰에서 유용한 구리층이 디포지트될 수 없는 시간) 이 하나 이상의 가용성 양극, 예컨대 구리와, 펠스-전류 또는 펠스-전압 전기도금법을 사용하여 매우 얇아질 수 있다. 유용층은 소량의 철이온이 디포지트 용액에 첨가되는 경우에 10 A \times h/l의 전하 교환, 바람직하게는 5 A \times h/l의 전하 교환 후 얇아질 수 있다. 이들 조건하에, 빈번하게는 1 A \times h/l 미만이 인쇄 회로 기판상에 양질의 구리코팅을 얻기 위한 배쓰를 준비하는데 필요하다. 어떤 경우에는 준비시간이 완전히 제거될 수 있다.

철이온 첨가에 의한 기대하지 않은 효과는, 통상적으로 디포지트 배쓰에 첨가되어 음극에서 감소되는 광택제로 사용되는 유기 황 화합물의 산화에 이들 이온의 촉매 효과때문이라고 고려된다.

본 발명에 따른 효과는 다른 산화환원반응계의 화합물이 소량 존재하는 때에 역시 관찰된다. 철 화합물외에 다음의 원소들의 화합물 또한 유용하다: 비소, 세륨, 크롬, 코발트, 금, 망간, 몰리브덴, 백금, 루테늄, 사마륨, 티타늄, 바나듐, 텡스텐 및 주석.

본 발명에 따라 문제점을 해결하기 위하여, 디포지트 배쓰에 3-500 mg/l 바람직하게는 25-100 mg/l의 농도로 상기 화합물을 첨가하면 충분하다. 이들 농도는 디포지트 배쓰에서 화합물의 상기 성분의 함량에 관한 것이다.

배쓰에 철 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 철 (II) 또는 철 (III)이 배쓰에 혼합되는지는 중요하지 않는다. 얇은 작동 시간 후에, 배쓰에 첨가된 철 (II) 또는 철 (III) 화합물의 평형이 일어난다.

통상의 광택제, 습윤제 (wetting agent) 및 다른 종래의 첨가제가 다음과 같이 전해액에 첨가되면, 펠스 전류가 사용될 때 준비시간이 매우 감소되거나 없어진다. 첨가제는 거칠고 무단 구리 표면의 형성을 방지한다. 또한, 이들 배쓰로부터 디포지트된 구리층은 균열의 생성없이 다수의 땀납 충격 테스트 (288 °C에서 10초)를 견딘다. 또한, 이 방법은 구리 배쓰에 철이 첨가되는 종래 방법에 의해서 만들어진 층과는 달리 디포지트된 구리층이 코팅면의 전 위치에서 균일한 두께를 갖는다는 이점이 있다.

본 발명에 따른 효과를 얻기 위하여 사용될 수 있는 화합물은, 아세트산염, 브롬화물, 탄산염, 염화물, 플루오르화물, 황산염, 4플루오르화붕산염, 인산염, 과염소산염, 시트르산염, 푸마르산염, 글루콘산염, 메탄 술폰산염과 철 (II) 또는 철 (III) 이온의 옥살산염, 또는 상술한 다른 성분의 화합물이 있다.

본 발명에 따른 철 화합물을 표 1에 기재되어 있다.

성공적으로 시험된 다른 화합물들을 표 2에 기재하였다. 그러나, 고비용 때문에 이들의 사용은 제한된다.

구리 배쓰의 기본 조성은 다양하게 변경될 수 있다. 일반적으로, 다음 조성의 수용액이 사용된다.

황산구리염 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 20 - 250 g/l

바람직하게는 80 - 140 g/l 또는

180 - 220 g/l

황산 50 - 350 g/l

바람직하게는 180 – 280 g/l 또는

50 – 90 g/l

염화물 이온 0.01 – 0.18 g/l

바람직하게는 0.03 – 0.10 g/l

황산 구리 대신에, 다른 구리염이 적어도 부분적으로 사용될 수 있다. 황산은 전체 또는 일부가 플루오르화 봉산, 메탄 술 폰산 또는 다른 산으로 대체될 수 있다. 염화물 이온은 시약-등급의 알칼리 염화물 (예컨대, 염화나트륨), 또는 염산의 형태로 첨가된다. 할로겐화물 이온이 이미 첨가제로 있는 경우에는 염화나트륨의 일부 또는 모두가 첨가되지 않는다.

또한, 종래의 광택제, 평활화제(leveling agent), 습윤제 또는 다른 종래의 첨가제가 배쓰에 포함될 수 있다. 특정 재료 특성을 가진 광택있는 구리 디포지트(copper deposits)를 제조하기 위하여, 일종 이상의 수용성 황화합물(바람직하게는 수용성 유기 황화합물)과, 산소 함유 고분자 화합물이 디포지트 배쓰에 첨가된다. 또한, 질소 함유 황화합물, 폴리머 질소 화합물 및/또는 폴리머 폐나조늄(phenazonium) 화합물과 같은 첨가제가 사용될 수 있다.

이들 각각의 화합물은 다음의 농도 범위로 준비된 배쓰에 존재한다.

종래의 산소 함유 고분자 화합물 0.005 – 20 g/l

바람직하게는 0.01 – 5 g/l.

종래의 수용성 유기 황화합물 0.0005 – 0.4 g/l

바람직하게는 0.001 – 0.15 g/l.

표 3은 산소 함유 고분자 화합물의 예를 나타낸다. 표 4에는 몇가지 유용한 황화합물이 있다. 대응하는 작용기들이 수용성을 제공하기 위하여 화합물에 포함된다.

티오우레아(thiourea) 유도체 및/또는 폴리머 폐나조늄 화합물 및/또는 폴리머 질소 화합물이 다음의 농도로 사용된다.

0.0001 – 0.50 g/l,

바람직하게는 0.0005 – 0.04 g/l.

배쓰를 만들기 위하여, 각각의 성분들이 기본 조성물에 첨가된다. 배쓰의 작동 조건은 다음과 같다 :

pH : < 1,

온도: 15°C – 50 °C,

바람직하게는 25 °C – 40 °C

음극 전류 밀도: 0.5 – 12 A/dm²,

바람직하게는 3 – 7 A/dm²

펄스 전류는 적절한 펄스 발생기에 의해서 만들어진다.

펄스-전류 처리시, 전류는 (인쇄 회로 기판과 같은) 음극으로서 분극된 제품과 양극 사이에, 정전류적으로 설정되며 적절한 수단에 의해서 변조된다. 양극과 음극 사이의 전압이 자동적으로 발생한다. 펄스-전압 처리시, 전압은 제품과 양극 사이에서 정전위적으로 설정되며, 시간에 대하여 변조될 수 있는 전압을 만들기 위하여 시간에 대하여 변조된다. 이 경우에, 전류는 자동적으로 발생한다.

펄스 전류 발생기는 음극 및 양극 전류 펄스를 발생시키고 또한 일시적으로 전류를 0 으로 설정한다. 양극 펄스는 적어도 음극 펄스보다 강해야 한다. 양극 펄스는 음극 전류 펄스보다 2-3 배 강한 것이 바람직하다. 전반적으로, (음극) 디포지트 단계 동안에 흐르는 전하는 양극 단계에서의 전하보다 커야한다.

펄스는 0.1 msec. - 1 sec. 이어야 한다. 바람직한 펄스 지속시간은 0.3 msec. - 30 msec.이며; 음극 전류 펄스는 10 msec. - 30 msec. 가 바람직하고, 양극 전류 펄스는 0.3 msec. - 10 msec. 이고 특히 0.3 msec. - 3 msec. 이다. 특히 바람직한 전류 변조는 다음과 같다: 음극 단계는 10 msec 지속하고, 양극 단계는 0.5 msec 지속한다. 설정은 음극 펄스 (5 msec) 사이에 정지 (5 msec) 또는 양극 펄스 (1 msec) 를 둘으로써 개선될 수 있다. 몇몇 음극 또는 양극 펄스가 주기적으로 다른 세기로 설정될 수 있다. 이러한 유형의 변조를 만드는 장치는 종래기술이다.

디포지트 배쓰는 배쓰 표면을 강하게 교반시키기 위하여 강한 입사 흐름에 의해서 그리고 가능하게는 청정 공기의 송풍에 의하여 움직인다. 이는 음극과 양극으로의 물질의 이동을 최대화시켜서 높은 전류 밀도가 가능하다. 음극을 이동시키는 것도 각 표면으로 물질을 이동시키는데 도움이 된다. 높은 대류 및 전극 이동은 일정하고 확산제어된 디포지트를 만든다. 기판은 수평으로, 수직으로 이동 및/또는 진동에 의해 이동 가능하다. 디포지트 배쓰에 공기를 송풍하고 기판을 이동시키는 것 양쪽 모두 특히 효과적이다.

디포지트 공정에서 소모된 구리는 구리 양극에 의해서 전기화학적으로 보충된다. 인 0.02 - 0.067 중량% 를 함유하는 구리가 양극으로 사용된다.

필요하다면, 기계적 및/또는 화학적 잔사를 제거하기 위하여 전해액 순환에 필터가 제공될 수 있다. 필터의 필요성은, 양극에서 인으로부터 발생하는 슬러지가 형성되지 않으므로 가용성 양극을 갖는 전해질 셀과 비교하여 더 작다.

통상적으로, 디포지트시에 처리되는 시편이 수직 또는 수평으로 유지되는 코팅 설비가 사용된다. 이러한 공정은 인쇄 회로 기판을 제조하기 위하여 사용하는것이 바람직하다. 다른 사용 가능성으로는, 위생기구, 자동차 부품 및 가구 부품과 같은 장식 목적을 위한 구리 도금 부품이다.

실시예

다음의 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 설명한다.

비교예 1

다음 조성의 구리 배쓰가 가용성 인-함유 구리 양극을 갖는 전해액 셀에 사용된다:

80 g/l 황산 구리 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),

180 g/l 황산 (conc.),

0.08 g/l 염화나트륨,

다음의 광택제를 사용한다:

1.5 g/l 폴리프로필렌 글리콜,

0.006 g/l 3-머캅토프로판(mercaptopropane)-1-솔폰산, 나트륨 염,

0.001 g/l N-아세틸티오우레아

구리층은 다음의 공정 변수에서 25 °C 전해액 온도에서 브러싱된 구리 적층물상에 펄스 전류에 의하여 디포지트된다.

음극 전류 : 세기 : 4 A/dm² 지속시간 : 10 msec

다음의 양극 전류 : 세기 : 8 A/dm² 지속시간 : 0.5 msec

거칠고 무딘 표면을 갖는 구리층이 얻어진다. 그러한 디포지트 필름의 파단 연신율 (breaking elongation) 은 단지 14 % 이다. 인쇄 회로 기판상에 디포지트된 구리층은 288 °C 에서 10 sec 의 단일 땜납 충격 테스트 후 여러 위치에서 균열이 보였다. 따라서 구리층은 원하는 품질 기준을 만족시키지 않았다.

비교예 2

비교예 1 을 반복하였다. 그러나, 배쓰에서의 디포지트를 장시간 계속하였고, 그후 이러한 예비-사용한 배쓰로부터 구리가 인쇄 회로 기판에 디포지트되었다 (전하 유속 : 20 A×h/l 디포지트 배쓰). 구리층의 외관은 비교예 1 에서의 외관에 비하여 현저히 개선되었다. 인쇄 회로 기판 상의 구리층은 광택이 있었고 더 이상 거칠지 않았다. 예비-사용된 배쓰로부터 형성된 층의 파단 연신율은 18 % 까지 개선되었다.

실시예 1

디포지트 개시시, 추가로 200 mg/l 황산철 (II) 5 수화물을 비교예 1 의 디포지트 배쓰에 첨가하였다. 새로 준비한 배쓰에서 인쇄 회로 기판 상에 구리층을 만들었고, 제 1 코팅된 인쇄 회로 기판 상의 구리층의 외관은 놀랍게 양호하였다 (광택이 있고, 거칠지 않음). 1 A×h/l 디포지트 배쓰의 전하 유속 후에 파단 연신율은 20 % 였다. 이러한 배쓰에서 디포지트된 구리층으로 코팅된 인쇄 회로 기판은 288 °C 에서 10 sec. 의 2 회 땜납 충격 테스트시 구리층에 균열의 발생없이 견뎠다. 구리층은 균일한 광택이 났다.

비교예 1 및 2 와 실시예 1 의 결과:

황산철 (II) 5 수화물의 첨가에 의하여, 펠스 전류가 사용되는 경우에 항상 있는 긴 준비 단계를 없앨 수 있었다. 1 - 2 A×h/l 디포지트 배쓰의 전류 흐름후 짧은 배쓰 준비시간 후에 디포지트 배쓰의 최적 기능이 얻어졌다.

비교예 3:

PCB 는 인쇄 회로 기판용 제조 설비에서 다음의 조성을 갖는 디포지트 배쓰에서 구리도금된다.

80 g/l 황산 구리 (CuSO₄ ·5H₂O),

200 g/l 황산 (conc.),

광택제로서 다음을 사용한다.

1.0 g/l 폴리에틸렌 글리콜,

0.01 g/l 3-(벤조티아졸릴-2 티오) 프로필술폰산, 나트륨 염

0.05 g/l 아세트아미드

구리층은 다음 변수로 펠스 전류를 사용하여 디포지트된다.

1. 단계 : 음극 전류 : 세기: 6 A/dm², 지속시간 : 5 msec

1. 단계 : 전류 없음 : 세기: 0 A/dm², 지속시간 : 0.5 msec

1. 단계 : 음극 전류 : 세기: 6 A/dm², 지속시간 : 5 msec

1. 단계 : 양극 전류 : 세기: 10 A/dm², 지속시간 : 1 msec

34 °C 전해질 온도에서, 브러싱된 구리 적층물 상에서 매우 거친 감촉의 무딘 표면을 가진 구리층이 얻어진다. 동일한 전해액으로부터 형성된 구리 코팅을 갖는 인쇄 회로 기판은 2 회의 땜납 충격 테스트를 견디지 못하였다. 0.6 mm 직경의 천공홀에서 금속 분포는 단지 62 % 였다.

실시예 2

비교예 3에서의 디포지트 배쓰에 다음의 성분을 첨가하였다:

200 mg/1 염화철 (III) 6 수화물

먼저 양호한 외관과 기계적 재료 특성을 갖는 구리층을 얻었다. 구리표면의 광택은 균일하였다. 40 배율 현미경에서 덴드라이트는 발견되지 않았다. 이러한 층으로 코팅된 인쇄 회로 기판은 5 회의 땜납 충격 테스트 후에 균열을 보이지 않았다. 금속 분포는 65 %로 개선되었다.

비교예 3과 실시예 2의 결과: 철 이온을 첨가함으로써, 구리층의 불충분한 시각적 및 기계적 재료 특성을 피할 수 있었다.

종래 기술에서 명백히 인증되지 않았다면 모든 개시된 특징 및 이 개시된 특징의 조합은 본 발명의 주제이다.

표 1 : 철 화합물

- 철 (II) 에틸렌디아모늄 설페이트 테트라하이드레이트 및 그것의 무수물 형태
- 아세트산철(II)
- 브롬화철(II)
- 탄산철(II)
- 염화철(II) 4 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 푸마르산철(II)
- 클루콘산철(II) 2 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 메탄술폰산철(II)
- 옥살산철(II) 2 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 황산철(II) 6 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 철(II) 테트라플루오로보레이트 6 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 염화철(III) 6 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 시트르산철(III) 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 플루오르산철(III) 3 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 퍼클로산철(III) 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 인산철(III)
- 황산철(III) 수화물 및 그것의 무수물 형태

- 황산철(III) 5 수화물 및 그것의 무수물 형태

표 2 : 추가의 산화환원반응 화합물

- 황산세륨(IV)
- 디소듐 하이드로젠 아세네이트 7 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 헥사클로로플래티늄 (IV) 산 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 황산코발트(II) 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 황산망간(II) 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 크롬산나트륨
- 메타바나듐산 나트륨
- 메타텅스텐 나트륨
- 몰립덴산 나트륨
- 염화루테늄(III)
- 염화사마리움(III) 6 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 테트라클로로골드 (III) 산 수화물 및 그것의 무수물 형태
- 황산티탄
- 티나늄 옥사이드 설페이트 황산 복합체
- 황산주석(II)

표 3 : 산소함유 고분자 화합물

- 카르복실메틸셀룰로오스
- 노닐페놀 폴리글리콜 에테르
- 옥탄 디올-비스-(폴리알킬렌 글리콜 에테르)
- 옥탄올 폴리알킬렌 글리콜 에테르
- 올레산 폴리글리콜 에스테르
- 폴리에틸렌 프로필렌 글리콜
- 폴리에틸렌 글리콜
- 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르
- 폴리옥시프로필렌 글리콜

- 폴리프로필렌 글리콜
- 폴리비닐 알콜
- β -나프톨 폴리글리콜 에테르
- 스테아르산 폴리글리콜 에스테르
- 스테아릴 알콜 폴리글리콜 에테르

표 4 : 황화합물

- 3-(벤조티아조릴-2-티오) 프로필술폰산, 소듐 염
- 3-머캡토프로판-1-술폰산, 소듐 염
- 에틸렌디티오디프로필술폰산, 소듐 염
- 비스-(p-설포페닐)디설파이드, 디소듐 염
- 비스-(ω -설포부틸)디설파이드, 디소듐 염
- 비스-(ω -설포하이드로옥시프로필)디설파이드, 디소듐 염
- 비스-(ω -설포프로필)디설파이드, 디소듐 염
- 비스-(ω -설포프로필)설파이드, 디소듐 염
- 메틸-(ω -설포프로필)디설파이드, 디소듐 염
- 메틸-(ω -설포프로필)트리설파이드, 디소듐 염
- O-에틸-디티오탄산-S-(ω -설포프로필)에스테르, 포타슘 염
- 티오글리콜산
- 티오인산-O-에틸-비스-(ω -설포프로필)에스테르, 디소듐 염
- 티오인산-트리스-(ω -설포페닐)에스테르, 트리소듐 염

(57) 청구의 범위

청구항 1.

짧은 준비시간으로 구리층을 일렉트로리티크 디포지트 (electrolytic deposit) 하는 방법으로서,

- a) 구리 이온, 디포지트 배쓰의 전기 전도성을 증가시키는 일종 이상의 화합물, 구리층의 재료 특성에 영향을 미치는 일종 이상의 첨가제, 전기 화학적 가역 산화환원반응계의 일종 이상의 추가 화합물, 및 용매 또는 용매 혼합물을 포함하는 디포지트 배쓰를 준비하는 단계,
- b) 일렉트로리티크 디포지트시 분해되는 일종 이상의 양극 및 전기 전도성 기판을 상기 디포지트 배쓰에 접촉시키는 단계,

c) 상기 기판 및 양극을 전원에 접속시키고, 펄스 전류 또는 펄스 전압 방법을 사용하여 기판상에 상기 구리층을 디포지트하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 일렉트로리티크 디포지트하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 철, 비소, 세륨, 크롬, 코발트, 금, 망간, 몰리브덴, 백금, 루테늄, 사마륨, 티타늄, 바나듐, 텉스텐 또는 주석 원소 중 어느 하나 또는 그 이상의 화합물이 전기화학적 가역 산화환원반응계의 화합물로 사용되는 것을 특징으로 하는 일렉트로리티크 디포지트하는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 디포지트 용액은 3 내지 500 mg 원소/리터 디포지트 배쓰의 농도를 갖는 산화환원반응계의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 일렉트로리티크 디포지트하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 구리층을 디포지트하기 위하여, 연속적인 전류 및 전압 펄스가 기판에서 다른 세기로 설정되고, 상기 펄스중 하나 이상이 음극으로, 상기 펄스중 하나 이상이 양극이나 제로 (0)로 설정되는 것을 특징으로 하는 일렉트로리티크 디포지트하는 방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 전류 또는 전압 펄스의 지속시간은 0.3 msec 내지 30 msec 인 것을 특징으로 하는 일렉트로리티크 디포지트하는 방법.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 인쇄 회로 기판에 구리층을 일렉트로리티크 디포지트 (electrolytic deposit) 하는 것을 특징으로 하는 일렉트로리티크 디포지트하는 방법.

청구항 7.

제 3 항에 있어서, 상기 디포지트 배쓰의 농도는 25 내지 100 mg 원소/리터 인 것을 특징으로 하는 일렉트로리티크 디포지트하는 방법.