(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0142236
(43) 공개일자 2019년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/40 (2006.01) *C23C 18/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 18/40 (2013.01)
C23C 18/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0069942
(22) 출원일자 2019년06월13일
심사청구일자 2019년06월13일
(30) 우선권주장
62/685,351 2018년06월15일 미국(US)

(71) 출원인
롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
(72) 발명자
알레호 엠. 리프시츠 아리비오
미국 01752 매사추세츠 말버러 포레스트 스트리트 455
패트리샤 검블리
미국 01752 매사추세츠 말버러 포레스트 스트리트 455
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **무전해 구리 도금 조성물 및 기판에 구리를 무전해 도금하는 방법**

(57) 요 약

안정한 무전해 구리 도금욕은 기판 상의 구리 침착 속도를 향상시키기 위해 이미다졸륨 화합물을 포함한다. 무전해 구리 도금욕으로부터의 구리는 저온에서 높은 도금 속도로 도금될 수 있다.

(52) CPC특허분류
C23C 18/405 (2013.01)
(72) 발명자
마이클 립슈츠
미국 01752 매사추세츠 말버러 포레스트 스트리트 455
펭 리우
미국 01752 매사추세츠 말버러 포레스트 스트리트 455
캐서린 물저
미국 01752 매사추세츠 말버러 포레스트 스트리트 455
사라 웬
미국 01752 매사추세츠 말버러 포레스트 스트리트 455

명 세 서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 구리 이온 소스, 하나 이상의 이미다졸륨 화합물, 하나 이상의 착물화제, 하나 이상의 환원제, 및 선택적으로 하나 이상의 pH 조절제를 포함하고, pH가 7보다 큰 무전해 구리 도금 조성물.

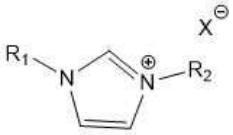
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 이미다졸륨 화합물이 적어도 0.5 ppm의 양으로 존재하는 무전해 구리 도금 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 이미다졸륨 화합물은 하기 화학식:

[화학식 I]



(여기서, R_1은 선형 또는 분지형, 비치환 (C_1-C_{10})알킬, 선형 또는 분지형 (C_1-C_{10})알콕시, 선형 또는 분지형 하이드록시(C_1-C_{10})알킬, 아미노(C_1-C_{10})알킬, 벤질, 페닐, 카보벤족시, 카보메톡시, (C_6-C_{10}) 헤테로환 질소기 및 알릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, R_2는 선형 또는 분지형, 비치환 (C_1-C_{10})알킬, 선형 또는 분지형 (C_1-C_{10})알콕시, 선형 또는 분지형 하이드록시(C_1-C_{10})알킬, 아미노(C_1-C_{10})알킬, 벤질, 페닐, 카보벤족시, 카보메톡시 및 (C_6-C_{10}) 헤테로환 질소기로 이루어진 군으로부터 선택되고, X^-는 반대 음이온임)을 갖는 무전해 구리 도금 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 착물화제는 주석산칼륨나트륨, 주석산나트륨, 살리실산나트륨, 에틸렌디아민 테트라아세트산의 나트륨염, 니트릴로아세트산 및 그 알칼리 금속염, 글루콘산, 글루코네이트, 트리에탄올아민, 변성 에틸렌디아민 테트라아세트산, s,s-에틸렌 디아민 디숙신산, 히단토인 및 히단토인 유도체로부터 선택되는 무전해 구리 도금 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 환원제는 포름알데히드, 포름알데히드 전구체, 포름알데히드 유도체, 붕소수소화물, 치환된 붕소수소화물, 보레인, 당류, 및 차아인산염으로부터 선택되는 무전해 구리 도금 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 보조 촉진제, 계면활성제, 결정립 미세화제 및 안정화제로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 추가로 포함하는 무전해 구리 도금 조성물.

청구항 7

무전해 구리 도금 방법으로서,

a) 유전체를 포함하는 기판을 제공하는 단계;

b) 상기 유전체를 포함하는 기판에 촉매를 도포하는 단계;

c) 하나 이상의 구리 이온 소스, 하나 이상의 이미다졸륨 화합물, 하나 이상의 착물화제, 하나 이상의 환원제,

및 선택적으로 하나 이상의 pH 조절제를 포함하고, pH가 7보다 큰 무전해 구리 도금 조성물을 상기 유전체를 포함하는 기판에 도포하는 단계; 및

d) 상기 유전체를 포함하는 기판에 상기 무전해 구리 도금 조성물로 구리를 무전해 도금하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 하나 이상의 이미다졸륨 화합물이 적어도 0.5 ppm의 양으로 존재하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 무전해 구리 도금 조성물은 안정화제, 계면활성제, 결정립 미세화제 및 보조 촉진제로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 무전해 구리 도금 조성물은 40℃ 이하인 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 촉매는 팔라듐 촉매인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무전해 구리 도금이 저온에서 높은 무전해 구리 도금 속도를 가지며, 무전해 구리 도금 조성물이 안정적인, 무전해 구리 도금 조성물 및 기판에 구리를 무전해 도금하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 무전해 구리 도금이 저온에서 높은 무전해 구리 도금 속도를 가지며, 무전해 구리 도금 조성물이 안정적이고, 무전해 구리 도금 조성물이 이미다졸륨 화합물 또는 이의 염을 포함하는, 무전해 구리 도금 조성물 및 기판에 구리를 무전해 도금하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 무전해 구리 도금욕은 다양한 유형의 기판에 구리를 침착시키기 위한 금속배선 산업에서 널리 사용된다. 인쇄 회로 기판의 제조에서, 예를 들어, 무전해 구리욕은 후속 전해 구리 도금을 위한 베이스로서 스루홀 및 회로 경로의 벽면에 구리를 침착시키기 위해 사용된다. 무전해 구리 도금은 또한 필요에 따라, 구리, 니켈, 금, 은 및 기타 금속을 추가로 도금하기 위한 베이스로서 비전도성 표면에 구리를 침착시키기 위한 장식용 플라스틱 산업에 사용된다. 현재 상업적으로 사용되는 무전해 구리욕은, 욕을 보다 안정하게 하고 도금 속도를 조절하고 구리 침착물을 밝게 하기 위해 수용성 2가 구리 화합물, 2가 구리 이온을 킬레이트화하기 위한 킬레이트제 또는 착물화제, 예컨대 에틸렌디아민 테트라아세트산의 로셸염 및 나트륨염, 환원제, 예컨대 포름알데히드, 및 포름알데히드 전구체 또는 유도체, 및 다양한 첨가제를 함유한다.

[0003] 그러나, 무전해 구리욕 내의 모든 성분이 도금 전위에 영향을 미치는 것은 아니므로, 특정 성분 및 작업 조건에 대해 가장 바람직한 도금 전위를 유지하기 위해 농도가 조절되어야 함을 이해해야 한다. 내부 도금 전압, 침착 품질 및 속도에 영향을 미치는 다른 요인은 온도, 교반의 정도, 상기 언급된 기본 성분의 종류와 농도를 포함한다.

[0004] 무전해 구리 도금욕에서, 성분들은 연속적으로 소모되어 욕이 끊임없이 변화 상태에 있으므로, 소모된 성분은 주기적으로 보충되어야 한다. 장기간에 걸쳐 실질적으로 균일하게 구리를 침착시키면서 높은 도금 속도를 유지하도록 욕을 제어하는 것은 매우 어렵다. 일반적으로, 0.6 μm/5 min. 초과의 무전해 구리 도금 속도가 매우 바람직하지만, 특히 40℃ 미만과 같이 무전해 도금 온도가 낮은 경우를 포함해 거의 달성되지 않는다. 수회의 금속 회전율(MTO)에 걸친 욕 성분의 소모 및 보충은, 예를 들어 부산물의 축적을 통한 욕 불안정의 원인이 될 수도 있다. 따라서, 이러한 욕, 및 특히 도금 전위가 높은 욕, 즉 고활성 욕은 사용에 따라 불안정해지고 자발적으로 분해되는 경향이 있다. 이러한 무전해 구리욕 불안정은 표면을 따라 불균일하거나 불연속적인 구리 도금을 초래할 수 있다. 예를 들어, 인쇄 회로 기판의 제조에서, 구리 침착물에 최소한의 틈이나 간격을 가지고, 바람직하게는 그러한 틈이나 간격 없이, 벽면 상의 구리 침착물이 실질적으로 연속적이고 균일하도록 스루홀 벽면에

무전해 구리 도금하는 것이 중요하다. 구리 침착물의 이러한 불연속성은 궁극적으로, 결함이 있는 인쇄 회로 기판이 포함된 모든 전기 장치의 오작동을 초래할 수 있다.

[0005] 전술한 안정성 문제를 해결하기 위해, "안정화제"라는 라벨로 분류된 다양한 화학 화합물이 무전해 구리 도금욕에 도입되었다. 무전해 구리 도금욕에 사용된 안정화제의 예는 이황화물 및 티올과 같은 황 함유 화합물이다. 그러나, 많은 안정화제는 무전해 구리 도금 속도를 낮추고, 또한 높은 농도에서 촉매 독으로 작용하여, 도금 속도를 감소시키거나 도금을 억제하고 도금욕의 성능을 저하시킬 수 있다. 낮은 도금 속도는 무전해 구리 도금 성능에 해가 된다. 무전해 구리 도금 속도는 또한 온도에 의존하므로, 높은 안정화제 농도로 인해 속도가 줄어들 때, 도금 온도를 높이면 속도를 증가시킬 수 있다. 그러나, 작업 온도의 증가는 부산물 축적을 증가시킬 뿐만 아니라 부반응에 의해 욕 첨가제를 감소시켜, 안정화제 농도를 증가시키는 효과 중 일부를 무효화함으로써 무전해 구리욕의 안정성을 감소시킬 수 있다. 그 결과, 대부분의 경우, 사용되는 안정화제의 양은 높은 도금 속도를 유지하는 것과 장기간에 걸쳐 안정한 무전해 욕을 달성하는 것 사이에서 신중하게 절충되어야 한다. 무전해 구리 도금에서 속도의 증가는 작업 온도를 낮추고, 예컨대 가요성 기판 상의 구리 침착물의 내부 응력을 낮추고, 금속배선의 전반적인 유지비를 감소시키기 위한 핵심 전략이다.

[0006] 따라서, 기판에 밝고 균일한 구리 침착물을 제공하기 위해 저온에서 무전해 구리 도금의 속도를 높일 수 있는 무전해 구리 도금욕을 위한 첨가제가 필요하다.

발명의 내용

[0007] 본 발명은 하나 이상의 구리 이온 소스, 하나 이상의 이미다졸륨 화합물, 하나 이상의 착물화제, 하나 이상의 환원제, 및 선택적으로 하나 이상의 pH 조절제를 포함하고, pH가 7보다 큰 무전해 구리 도금 조성물에 관한 것이다.

[0008] 본 발명은 또한 무전해 구리 도금 방법으로서,

[0009] a) 유전체를 포함하는 기판을 제공하는 단계;

[0010] b) 유전체를 포함하는 기판에 촉매를 도포하는 단계;

[0011] c) 하나 이상의 구리 이온 소스, 하나 이상의 이미다졸륨 화합물, 하나 이상의 착물화제, 하나 이상의 환원제, 및 선택적으로 하나 이상의 pH 조절제를 포함하고, pH가 7보다 큰 무전해 구리 도금 조성물을, 유전체를 포함하는 기판에 도포하는 단계; 및

[0012] d) 유전체를 포함하는 기판에 무전해 구리 도금 조성물로 구리를 무전해 도금하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0013] 이미다졸륨 화합물은 40℃ 이하의 낮은 도금 온도에서 무전해 구리 도금 속도를 증가시킬 수 있다. 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물 및 방법은 또한 낮은 도금 온도에서도 스루홀 벽면 피복성을 개선할 수 있다. 낮은 도금 온도는 원치 않는 부반응에 의해 일어나거나 분해되는 무전해 구리 도금 조성물 첨가제의 소모를 감소시켜 보다 안정한 무전해 구리 도금 조성물을 제공하고, 무전해 구리 도금 공정의 운용 비용을 낮춘다.

[0014] 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물은 이미다졸륨 화합물의 넓은 농도 범위에 걸쳐 안정적이다. 이미다졸륨 화합물 농도에 대한 넓은 작업창은 조성물 성분이 어떻게 보충되고 소모되는지에 관계없이 무전해 구리 도금 조성물의 성능이 실질적으로 변하지 않도록 이미다졸륨 화합물 농도를 주의 깊게 모니터링할 필요가 없음을 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 명세서 전체에 걸쳐 사용된 바와 같이, 문맥상 달리 명시하지 않는 한 하기의 약어는 다음의 의미를 갖는다: g = 그램; mg = 밀리그램; mL = 밀리리터; L = 리터; cm = 센티미터; mm = 밀리미터; μm = 미크론; ppm = 백만분율 = mg/L; min. = 분; ℃ = 섭씨도; g/L = 리터당 그램; DI = 탈이온화; Pd = 팔라듐; Pd(II) = +2 산화 상태의 팔라듐 이온; Pd⁰ = 이온 상태 대비 금속 상태로 환원된 팔라듐; wt% = 중량%; 및 T_g = 유리 전이 온도.

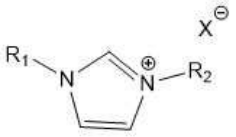
[0016] 달리 언급하지 않는 한, 모든 양은 중량%이다. 모든 수치 범위는 경계값을 포함하며 어떤 순서로도 조합될 수 있지만, 단 이러한 수치 범위의 합은 100%로 제한됨이 타당하다.

[0017] 용어 "도금" 및 "침착"은 본 명세서 전체에 걸쳐 상호 교환적으로 사용된다. 용어 "조성물" 및 "욕"은 본 명세서 전체에 걸쳐 상호 교환적으로 사용된다. 용어 "알킬"은 본 명세서에서 치환기를 갖는 것으로 달리 설명하지 않는 한, 탄소와 수소만으로 이루어진 C_nH_{2n+1}의 일반 화학식을 갖는 유기 화학기를 의미한다. 용어 "평균"은 샘플의 중간값에 상당한다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 양은 중량%이다. 모든 수치 범위는 경계값을 포함하며 어떤 순서로도 조합될 수 있지만, 단 이러한 수치 범위의 합은 100%로 제한됨이 타당하다.

[0018] 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물은 하나 이상의 구리 이온 소스, 하나 이상의 이미다졸륨 화합물, 하나 이상의 착물화제, 하나 이상의 환원제, 물, 및 선택적으로 하나 이상의 pH 조절제를 포함하고, 무전해 구리 도금 조성물의 pH는 7보다 크다.

[0019] 바람직하게, 하나 이상의 이미다졸륨 화합물은 하기 화학식을 갖고,

[0020] [화학식 I]

[0021] 

[0022] 여기서, R_1은 선형 또는 분지형, 비치환 (C_1-C_{10})알킬, 선형 또는 분지형 (C_1-C_{10})알콕시, 선형 또는 분지형 하이드록시(C_1-C_{10})알킬, 아미노(C_1-C_{10})알킬, 벤질, 페닐, 카보벤족시, 카보메톡시, (C_6-C_{10}) 헤테로환 질소기 및 알릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, R_2는 선형 또는 분지형, 비치환 (C_1-C_{10})알킬, 선형 또는 분지형 (C_1-C_{10})알콕시, 선형 또는 분지형 하이드록시(C_1-C_{10})알킬, 아미노(C_1-C_{10})알킬, 벤질, 페닐, 카보벤족시, 카보메톡시 및 (C_6-C_{10}) 헤테로환 질소기로 이루어진 군으로부터 선택되고, X^-는 반대 음이온이다. 더 바람직하게, R_1은 선형 또는 분지형, 비치환 (C_2-C_4)알킬 및 벤질로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게, R_2는 메틸 및 에틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 알킬이고, 가장 바람직하게, R_1은 에틸, 부틸 및 벤질로 이루어진 군으로부터 선택되고, 벤질이 바람직하고, 가장 바람직하게, R_2는 메틸이다.

[0023] 바람직하게, X^-는 할로겐, 수산화물, 아세트산염, 포름산염, 황산염, 알킬황산염, 예컨대 메틸 황산염, 헥사플루오로인산염, 테트라플루오로붕산염, 토실레이트, 트리플레이트, 탄산염, 탄산수소염, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 인산염, 디메틸 인산염, 디시안아미드, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 트리플루오로(트리플루오로메틸)붕산염, 또는 알킬설폰산염, 예컨대 메탄 설폰산염이다. 더 바람직하게, X^-는 염화물, 브롬화물, 불화물 및 요오드화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로겐이다. 더 바람직하게, 할로겐은 염화물 및 브롬화물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 가장 바람직하게, 할로겐은 염화물이다.

[0024] 전술한 이미다졸륨 화합물의 예는 1-(2-메톡시에틸)-3-메틸이미다졸륨 염화물, 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 염화물, 1-알릴-메틸이미다졸륨 염화물, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 브롬화물, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 염화물, 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨 염화물 및 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 아세트테이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 수산화물 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 메탄 설포네이트이다.

[0025] 본 발명의 더 바람직한 이미다졸륨 화합물은 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 염화물이고, 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물이 가장 바람직한 이미다졸륨 화합물이다.

[0026] 본 발명의 이미다졸륨 화합물 또는 이의 염은 0.5 ppm 이상, 바람직하게는 1 ppm 내지 50 ppm, 더 바람직하게는 2 ppm 내지 30 ppm, 훨씬 더 바람직하게는 2 ppm 내지 20 ppm, 가장 바람직하게는 5 ppm 내지 20 ppm의 양으로 포함된다.

[0027] 구리 이온 및 반대 음이온의 소스는 구리의 수용성 할라이드, 질산염, 아세트산염, 황산염 및 기타 유기염 및 무기염을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 구리염 중 1종 이상의 혼합물이 구리 이온을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 예로서 황산구리, 예컨대 황산구리 5수화물, 염화구리, 질산구리, 수산화구리 및 설파민산구리가 있다. 바람직하게, 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물 중의 하나 이상의 구리 이온 소스는 0.5 g/L 내지 30 g/L, 더 바람직하게는 1 g/L 내지 25 g/L, 훨씬 더 바람직하게는 5 g/L 내지 20 g/L, 더욱 바람직하게

는 5 g/L 내지 15 g/L, 가장 바람직하게는 10 g/L 내지 15 g/L의 범위이다.

[0028] 착물화제는 주석산칼륨나트륨, 주석산나트륨, 살리실산나트륨, 에틸렌디아민 테트라아세트산(EDTA)의 나트륨염, 니트릴로아세트산 및 그 알칼리 금속염, 글루콘산, 글루코네이트, 트리에탄올아민, 변성 에틸렌디아민 테트라아세트산, S,S-에틸렌 디아민 디숙신산, 히단토인 및 히단토인 유도체를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 히단토인 유도체는 1-메틸히단토인, 1,3-디메틸히단토인 및 5,5-디메틸히단토인을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게, 착물화제는 주석산칼륨나트륨, 주석산나트륨, 니트릴로아세트산 및 그 알칼리 금속염, 예컨대 니트릴로아세트산의 나트륨염 및 칼륨염, 히단토인 및 히단토인 유도체 중 하나 이상으로부터 선택된다. 바람직하게, EDTA 및 그 염은 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물에서 배제된다. 더 바람직하게, 착물화제는 주석산칼륨나트륨, 주석산나트륨, 니트릴로아세트산, 니트릴로아세트산 나트륨염, 및 히단토인 유도체로부터 선택된다. 훨씬 더 바람직하게, 착물화제는 주석산칼륨나트륨, 주석산나트륨, 1-메틸히단토인, 1,3-디메틸히단토인 및 5,5-디메틸히단토인으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게, 착물화제는 주석산칼륨나트륨 및 주석산나트륨으로부터 선택된다. 가장 바람직하게, 착물화제는 주석산칼륨나트륨(로셸염)이다.

[0029] 착물화제는 10 g/L 내지 150 g/L, 바람직하게는 20 g/L 내지 150 g/L, 더 바람직하게는 30 g/L 내지 100 g/L, 훨씬 더 바람직하게는 35 g/L 내지 80 g/L, 가장 바람직하게는 35 g/L 내지 55 g/L의 양으로 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물에 포함된다.

[0030] 환원제는 포름알데히드, 포름알데히드 전구체, 포름알데히드 유도체, 예컨대 파라포름알데히드, 붕소수소화물, 예컨대 수소화붕소나트륨, 치환된 붕소수소화물, 보레인, 예컨대 디메틸아민 보레인(DMAB), 당류, 예컨대 포도당(글루코스), 글루코스, 소르비톨, 셀룰로스, 사탕수수당, 만니톨 및 글루코노락톤, 차아인산염 및 이의 염, 예컨대 차아인산나트륨, 하이드로퀴논, 카테콜, 레소르시놀, 퀴놀, 피로갈롤, 하이드록시퀴놀, 플로로글루시놀, 과이어콜, 갈산, 3,4-디하이드록시벤조산, 페놀설폰산, 크레졸설폰산, 하이드로퀴논설폰산, 카테콜설폰산, 티론 및 전술한 모든 환원제의 염을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게, 환원제는 포름알데히드, 포름알데히드 유도체, 포름알데히드 전구체, 붕소수소화물 및 차아인산염 및 이의 염, 하이드로퀴논, 카테콜, 레소르시놀, 및 갈산으로부터 선택된다. 더 바람직하게, 환원제는 포름알데히드, 포름알데히드 유도체, 포름알데히드 전구체, 및 차아인산나트륨으로부터 선택된다. 가장 바람직하게, 환원제는 포름알데히드이다.

[0031] 환원제는 0.5 g/L 내지 100 g/L, 바람직하게는, 0.5 g/L 내지 60 g/L, 더 바람직하게는, 1 g/L 내지 50 g/L, 훨씬 더 바람직하게는, 1 g/L 내지 20 g/L, 더욱 바람직하게는, 1 g/L 내지 10 g/L, 가장 바람직하게는, 1 g/L 내지 5 g/L의 양으로 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물에 포함된다.

[0032] 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물의 pH는 7보다 크다. 바람직하게, 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물의 pH는 7.5보다 크다. 더 바람직하게, 무전해 구리 도금 조성물의 pH는 8 내지 14, 훨씬 더 바람직하게는 10 내지 14, 더욱 바람직하게는 11 내지 13, 가장 바람직하게는 12 내지 13의 범위이다.

[0033] 선택적으로, 그러나 바람직하게, 무전해 구리 도금 조성물의 pH를 알칼리성 pH로 조절하기 위해 하나 이상의 pH 조절제가 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물에 포함될 수 있다. pH를 조절하기 위해 유기 및 무기의 산과 염기를 비롯한 산과 염기가 사용될 수 있다. 바람직하게, 무기산 또는 무기 염기, 또는 이들의 혼합물이 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물의 pH를 조절하기 위해 사용된다. 무전해 구리 도금 조성물의 pH를 조절하는 용도에 적합한 무기산은, 예를 들어 인산, 질산, 황산 및 염산을 포함한다. 무전해 구리 도금 조성물의 pH를 조절하는 용도에 적합한 무기 염기는, 예를 들어 수산화암모늄, 수산화나트륨 및 수산화칼륨을 포함한다. 바람직하게, 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 이들의 혼합물이 무전해 구리 도금 조성물의 pH를 조절하기 위해 사용되고, 가장 바람직하게는, 수산화나트륨이 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물의 pH를 조절하기 위해 사용된다.

[0034] 선택적으로, 그러나 바람직하게, 하나 이상의 안정화제가 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물에 포함될 수 있다. 안정화제는 2,2'-디피리딜 및 유도체, 4,4'-디피리딜, 페난트롤린 및 페난트롤린 유도체, 티오말산, 2,2'-디티오디숙신산, 메르캅토숙신산, 시스테인, 메티오닌, 티오닌, 티오우레아, 벤조티아졸, 메르캅토벤조티아졸, 2,2'-티오디아세트산, 3,3'-티오디프로피온산, 3,3'-디티오디프로피온산, 티오황산염, 및 글리콜, 예컨대 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 이러한 선택적 안정화제는 0.1 ppm 내지 20 ppm, 바람직하게는 0.5 ppm 내지 10 ppm, 더 바람직하게는 0.5 ppm 내지 5 ppm, 가장 바람직하게는 0.5 ppm 내지 2 ppm의 양으로 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물에 포함된다.

[0036] 선택적으로, 그러나 바람직하게, 하나 이상의 보조 촉진제(accelerator)가 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물에 포함될 수 있다. 이러한 보조 촉진제는 유리 질소 염기(free nitrogen base), 예컨대 구아니딘, 구아니딘 유

도체, 예컨대 염산구아니딘, 피리딘 및 피리딘 유도체, 예컨대 아미노피리딘, 디알킬아민 및 트리알킬아민, 예컨대 트리메틸아민 및 트리에틸아민, N,N,N',N'-테트라키스(2-하이드록시프로필)에틸렌디아민, 및 에틸렌디아민 테트라아세트산, 및 니켈(II) 염, 예컨대 황산니켈(II)을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 보조 촉진제의 예는 염산구아니딘이다.

[0037] 이러한 보조 촉진제는 0.1 ppm 내지 500 ppm, 바람직하게는 0.2 내지 15 ppm, 더 바람직하게는 0.3 ppm 내지 10 ppm, 가장 바람직하게는 0.3 ppm 내지 5 ppm의 양으로 포함될 수 있다.

[0038] 선택적으로, 하나 이상의 계면활성제가 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물에 포함될 수 있다. 이러한 계면활성제는 이온성, 예컨대 양이온성 및 음이온성 계면활성제, 비이온성 및 양성이온성 계면활성제를 포함한다. 계면활성제의 혼합물이 사용될 수 있다. 계면활성제는 0.001 g/L 내지 50 g/L의 양, 바람직하게는 0.01 g/L 내지 50 g/L의 양으로 조성물에 포함될 수 있다.

[0039] 양이온성 계면활성제는 테트라-알킬암모늄 할라이드, 알킬트리메틸암모늄 할라이드, 하이드록시에틸 알킬 이미다졸린, 알킬벤잘코늄 할라이드, 알킬아민 아세테이트, 알킬아민 올리에이트 및 알킬아미노에틸 글리신을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 음이온성 계면활성제는 알킬벤젠설포네이트, 알킬 또는 알콕시 나프탈렌 설포네이트, 알킬디페닐 에테르 설포네이트, 알킬 에테르 설포네이트, 알킬황산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 황산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 페놀 에테르 황산 에스테르, 고급 알코올 인산 모노에스테르, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르 인산(인산염) 및 알킬 설포숙시네이트를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 양성이온성 계면활성제는 2-알킬-N-카복시메틸 또는 에틸-N-하이드록시에틸 또는 메틸 이미다졸륨 베타인, 2-알킬-N-카복시메틸 또는 에틸-N-카복시메틸옥시에틸 이미다졸륨 베타인, 디메틸알킬 베타인, N-알킬-β-아미노프로피온산 또는 이의 염 및 지방산 아미도프로필 디메틸아미노아세트산 베타인을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 바람직하게, 계면활성제는 비이온성이다. 비이온성 계면활성제는 알킬 페녹시 폴리에톡시에탄올, 20개 내지 150개의 반복 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 중합체 및 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌의 랜덤 및 블록 공중합체를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 선택적으로, 하나 이상의 결정립 미세화제가 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물에 포함될 수 있다. 결정립 미세화제는 시안화물 및 시안화물 함유 무기염, 예컨대 칼륨 헥사시아노페레이트, 2-메르캅토벤티아졸, 2,2'-바이피리딘 및 2,2'-바이피리딘 유도체, 1,10-페난트롤린 및 1,10-페난트롤린 유도체, 바나듐 산화물, 예컨대 메타바나듐산나트륨, 및 니켈염, 예컨대 황산니켈(II)를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 결정립 미세화제는 당업자에게 잘 알려진 양으로 포함된다.

[0044] 바람직하게, 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물은 상응하는 음이온을 포함하는 하나 이상의 구리 이온 소스, 화학식 I을 갖는 하나 이상의 이미다졸륨 화합물, 하나 이상의 착물화제, 하나 이상의 환원제, 물, 선택적으로 하나 이상의 pH 조절제, 선택적으로 하나 이상의 안정화제, 선택적으로 하나 이상의 결정립 미세화제, 선택적으로 하나 이상의 계면활성제, 및 선택적으로 하나 이상의 보조 촉진제로 이루어지고, 무전해 구리 도금 조성물의 pH는 10~13이다.

[0045] 더 바람직하게, 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물은 상응하는 음이온을 포함하는 하나 이상의 구리 이온 소스, 화학식 I을 갖는 하나 이상의 이미다졸륨 화합물, 하나 이상의 착물화제, 하나 이상의 환원제, 물, 하나 이상의 pH 조절제, 하나 이상의 안정화제, 선택적으로 하나 이상의 결정립 미세화제, 선택적으로 하나 이상의 계면활성제, 및 선택적으로 하나 이상의 보조 촉진제로 이루어지고, 무전해 구리 도금 조성물의 pH는 11~13이다.

[0046] 더 바람직하게, 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물은 상응하는 음이온을 포함하는 하나 이상의 구리 이온 소스, 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물, 및 3-부틸-3-메틸-1H-이미다졸륨 염화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 이미다졸륨 화합물, 하나 이상의 착물화제, 하나 이상의 환원제, 물, 하나 이상의 pH 조절제, 하나 이상의 안정화제, 선택적으로 하나 이상의 결정립 미세화제, 선택적으로 하나 이상의 계면활성제, 및 선택적으로 하나 이상의 보조 촉진제로 이루어지고, 무전해 구리 도금 조성물의 pH는 12~13이다.

[0047] 본 발명의 무전해 구리 조성물 및 방법은 반도체, 금속-피복 및 비피복 기판, 예컨대 인쇄 회로 기판과 같은 다양한 기판에 구리를 무전해 도금하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 금속-피복 및 비피복 인쇄 회로 기판은 열경

화성 수지, 열가소성 수지 및 이들의 조합(섬유, 예컨대 섬유 유리, 및 이들의 함침된 구현예를 포함)을 포함할 수 있다. 바람직하게, 기판은 복수의 스루홀을 갖는 금속-피복 인쇄 회로 또는 배선 기판이다. 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물 및 방법은 인쇄 회로 기판을 제조하는 수평 공정 및 수직 공정 모두에 사용될 수 있고, 바람직하게, 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물 및 방법은 수평 공정에 사용된다.

[0048] 열가소성 수지는 아세탈 수지, 아크릴, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 셀룰로스계 수지, 예컨대 에틸 아세테이트, 셀룰로스 프로피오네이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트 및 셀룰로스 나이트레이트, 폴리에테르, 나일론, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 스티렌 블렌드, 예컨대 아크릴로니트릴 스티렌 공중합체 및 아크릴로니트릴-부타디엔 스티렌 공중합체, 폴리카보네이트, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 및 비닐 중합체 및 공중합체, 예컨대 비닐 아세테이트, 비닐 알코올, 비닐 부티랄, 비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드-아세테이트 공중합체, 비닐리덴 클로라이드 및 비닐 포르말을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 열경화성 수지는 알릴 프탈레이트, 퓨란, 멜라민-포름알데히드, 페놀-포름알데히드 및 페놀-푸르푸랄 공중합체(단독 또는 부타디엔 아크릴로니트릴 공중합체 또는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체와 배합), 폴리아크릴 에스테르, 실리콘, 우레아 포름알데히드, 에폭시 수지, 알릴 수지, 글리세릴 프탈레이트, 및 폴리에스테르를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물 및 방법은 T_g가 낮은 수지와 T_g가 높은 수지를 모두를 갖는 기판을 무전해 구리 도금하는 데 사용될 수 있다. T_g가 낮은 수지는 160℃ 미만의 T_g를 갖고, T_g가 높은 수지는 160℃ 이상의 T_g를 갖는다. 일반적으로, T_g가 높은 수지는 160℃ 내지 280℃ 또는 예컨대 170℃ 내지 240℃의 T_g를 갖는다. T_g가 높은 폴리머 수지는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 블렌드를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 블렌드는, 예를 들어 폴리페닐렌 옥사이드 및 시아네이트 에스테르와 함께 PTFE를 포함한다. T_g가 높은 수지를 포함하는 다른 종류의 폴리머 수지는 에폭시 수지, 예컨대 이관능 및 다관능 에폭시 수지, 바이말레이미드/트리아진 및 에폭시 수지(BT 에폭시), 에폭시/폴리페닐렌 옥사이드 수지, 아크릴로니트릴 부타디엔스티렌, 폴리카보네이트(PC), 폴리페닐렌 옥사이드(PPO), 폴리페닐렌 에테르(PPE), 폴리페닐렌 설파이드(PPS), 폴리설폰(PS), 폴리아미드, 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 및 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에테르케톤(PEEK), 액정 폴리머, 폴리우레탄, 폴리에테르이미드, 에폭시 및 이들의 복합재를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 본 발명의 무전해 구리 조성물로 무전해 구리 도금하는 방법에서, 선택적으로 기판이 세정 또는 탈지되고, 선택적으로 조면화 또는 미세 조면화되고, 선택적으로 기판이 에칭 또는 마이크로 에칭되고, 선택적으로 용매 팽윤제가 기판에 도포되고, 스루홀이 디스미어 처리되고, 다양한 헹굼 처리 및 변색 방지 처리가 선택적으로 사용될 수 있다.

[0052] 바람직하게, 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물 및 방법으로 무전해 구리 도금될 기판은 유전체 재료 및 복수의 스루홀을 갖는 금속-피복 기판, 예컨대 인쇄 회로 기판이다. 선택적으로, 기판을 물로 헹굼 처리하고 세정 및 탈지한 후 스루홀 벽면을 디스미어 처리한다. 유전체의 예비 처리 또는 연화 처리, 또는 스루홀의 디스미어 처리는 용매 팽윤제의 도포와 함께 시작될 수 있다. 무전해 구리 도금 방법은 스루홀 벽면을 도금하기 위한 것이 바람직하지만, 무전해 구리 도금 방법은 비아 벽면을 무전해 구리 도금하는 데 사용될 수도 있다고 생각된다.

[0053] 종래의 용매 팽윤제가 사용될 수 있다. 구체적인 종류는 유전체 재료의 종류에 따라 달라질 수 있다. 특정 유전체 재료에 적합한 용매 팽윤제를 결정하기 위해 간단한 실험을 수행할 수 있다. 사용될 용매 팽윤제의 종류는 종종 유전체의 T_g에 의해 결정된다. 용매 팽윤제는 글리콜 에테르 및 이와 관련된 에테르 아세테이트를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 당업자에게 잘 알려진 통상적인 양의 글리콜 에테르 및 이와 관련된 에테르 아세테이트가 사용될 수 있다. 시판되는 용매 팽윤제의 예는 CIRCUPOSIT™ Conditioner 3302A, CIRCUPOSIT™ Hole Prep 3303 및 CIRCUPOSIT™ Hole Prep 4120 용액(Dow Advanced Materials로부터 입수 가능)이다.

[0054] 용매 팽윤 후, 선택적으로 프로모터가 도포될 수 있다. 종래의 프로모터가 사용될 수 있다. 이러한 프로모터는 황산, 크롬산, 알칼리성 과망간산염 또는 플라즈마 에칭을 포함한다. 바람직하게는, 알칼리성 과망간산염이 프로모터로 사용된다. 시판되는 프로모터의 예는 CIRCUPOSIT™ Promoter 4130 및 CIRCUPOSIT™ MLB Promoter 3308 용액(Dow Advanced Materials로부터 입수 가능)이다. 선택적으로, 기판 및 스루홀은 물로 헹굼 처리된다.

[0055] 프로모터가 사용되는 경우, 프로모터에 의해 남겨진 잔여물을 중화시키기 위해 이어서 중화제가 도포된다. 종래의 중화제가 사용될 수 있다. 바람직하게, 중화제는 하나 이상의 아민을 함유하는 산성 수용액 또는 3 wt% 과산화수소와 3 wt% 황산의 용액이다. 시판되는 중화제의 예는 CIRCUPOSIT™ MLB Neutralizer 216-5이다. 선택적으로, 기판 및 스루홀은 물로 헹굼 처리된 후 건조된다.

[0056] 중화 후에 산성 또는 알칼리성 컨디셔너가 도포된다. 종래의 컨디셔너가 사용될 수 있다. 이러한 컨디셔너는 하나 이상의 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 착물화제 및 pH 조절제 또는 완충제를 포함할 수 있다. 시판되는 산성 컨디셔너의 예는 CIRCUPOSIT™ Conditioners 3320A 및 3327 용액(Dow Advanced Materials로부터 입수 가능)이다. 적합한 알칼리성 컨디셔너는 하나 이상의 4급 아민 및 폴리아민을 함유하는 수성 알칼리 계면활성제 용액을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 시판되는 알칼리성 계면활성제의 예는 CIRCUPOSIT™ Conditioner 231, 3325, 813 및 860 배합제(Dow Advanced Materials로부터 입수 가능)이다. 선택적으로, 기판 및 스루홀은 물로 헹굼 처리된다.

[0057] 선택적으로, 컨디셔닝 후에 마이크로 에칭이 수행될 수 있다. 종래의 마이크로 에칭 조성물이 사용될 수 있다. 마이크로 에칭은 도금된 무전해 구리와 이후 전기도금의 후속 밀착성을 향상시키기 위해, 노출된 금속에 미세 조면화된 금속 표면을 세정하여 제공(예를 들어, 내층 및 표면 에칭)하도록 설계된다. 마이크로 에칭액은 60 g/L 내지 120 g/L의 과황산나트륨 또는 옥시모노과황산 나트륨 또는 칼륨과 황산(2%)의 혼합물, 또는 일반 황산/과산화수소를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 시판되는 마이크로 에칭 조성물의 예는 CIRCUPOSIT™ Microetch 3330 Etch 용액 및 PREPOSIT™ 748 Etch 용액(둘 다 Dow Advanced Materials로부터 입수 가능)이다. 선택적으로, 기판은 물로 헹굼 처리된다.

[0058] 이어서 선택적으로, 마이크로 에칭된 기판 및 스루홀에 예비 침지액(pre-dip)이 도포될 수 있다. 예비 침지액의 예는 유기염, 예컨대 나트륨 칼륨 주석산염 또는 나트륨 구연산염, 0.5% 내지 3% 황산 또는 질산 또는 25 g/L 내지 75 g/L 염화나트륨의 산성 용액을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 시판되는 산성 예비 침지액의 예는 Pre-Dip CIRCUPOSIT™ 6520 산성 용액(Dow Electronic Materials로부터 입수 가능)이다.

[0059] 이어서, 촉매가 기판에 도포된다. 촉매 금속을 포함하는 무전해 금속 도금에 적합한 임의의 통상적인 촉매가 사용될 수 있다고 생각되지만, 바람직하게는 팔라듐 촉매가 본 발명의 방법에 사용된다. 촉매는 비이온성 팔라듐 촉매, 예컨대 콜로이드성 팔라듐-주석 촉매일 수 있거나, 촉매는 이온성 팔라듐일 수 있다. 촉매가 콜로이드성 팔라듐-주석 촉매인 경우, 촉매로부터 주석을 제거하고, 무전해 구리 도금을 위해 팔라듐 금속을 노출시키는 촉진 단계가 수행된다. 촉매가 콜로이드성 팔라듐-주석 촉매인 경우, 촉진제로서 염산, 황산 또는 테트라플루오로붕산을 물 중 0.5~10%로 사용해 촉매로부터 주석을 제거하고, 무전해 구리 도금을 위해 팔라듐 금속을 노출시키는 촉진 단계가 수행된다. 촉매가 이온성 촉매인 경우, 촉진 단계는 상기 방법에서 제외되고, 대신, 이온성 촉매의 금속 이온을 금속 상태로, 예컨대 Pd(II) 이온을 Pd^0 금속으로 환원시키기 위해 이온성 촉매의 도포 후에 환원제가 기판에 도포된다. 시판되는 적합한 콜로이드성 팔라듐-주석 촉매의 예는 CIRCUPOSIT™ 3340 촉매 및 CATAPOSIT™ 44 촉매(Dow Advanced Materials로부터 입수 가능)이다. 시판되는 팔라듐 이온성 촉매의 예는 CIRCUPOSIT™ 6530 Catalyst이다. 촉매는 기판을 촉매 용액에 침지시키거나, 기판에 촉매 용액을 분무하거나, 종래의 장치를 이용해 기판에 촉매 용액을 무화(atomization)시킴으로써 도포될 수 있다. 촉매는 실온 내지 80℃, 바람직하게는 30℃ 내지 60℃의 온도에서 도포될 수 있다. 기판 및 스루홀은 촉매의 도포 후에 선택적으로 물로 헹굼 처리된다.

[0060] 금속 이온을 금속으로 환원시키는 것으로 알려진 통상적인 환원제를 사용하여 촉매의 금속 이온을 금속 상태로 환원시킬 수 있다. 이러한 환원제는 디메틸아민 보레인(DMAB), 수소화붕소나트륨, 아스코르브산, 이소-아소코르브산, 차아인산나트륨, 히드라진 수화물, 포름산 및 포름알데히드를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 환원제는 실질적으로 모든 금속 이온을 금속으로 환원시키는 양으로 포함된다. 이러한 양은 당업자에게 잘 알려져 있다. 촉매가 이온성 촉매인 경우, 환원제는 촉매가 기판에 도포된 후 금속배선 공정 이전에 도포된다.

[0061] 이어서, 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물을 사용해 기판 및 스루홀 벽면이 구리로 도금된다. 본 발명의 무전해 구리 도금 방법은 40℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 바람직하게, 본 발명의 무전해 구리 도금 방법은 실온 내지 40℃의 온도에서 수행되고, 더 바람직하게, 무전해 구리 도금은 실온 내지 35℃, 훨씬 더 바람직하게는 30℃ 내지 35℃, 가장 바람직하게는 30℃ 내지 34℃에서 수행된다. 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물에 기판이 침지되거나, 무전해 구리 도금 조성물이 기판에 분무될 수 있다. 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물을 이용한 본 발명의 무전해 구리 도금 방법은 pH가 7보다 큰 알칼리 환경에서 수행된다. 바람직하게, 본 발명의 무전해 구리 도금 방법은 7.5보다 큰 pH에서 수행되고, 더 바람직하게, 무전해 구리 도금은 8 내지 14, 훨씬 더

바람직하게는 10 내지 13, 더욱 바람직하게는 11 내지 13, 가장 바람직하게는 12 내지 13의 pH에서 수행된다.

[0062] 바람직하게, 본 발명의 무전해 구리 도금 속도는 40℃ 이하의 온도에서 0.6 μm/5 min. 이상이고, 더 바람직하게, 본 발명의 무전해 구리 도금 속도는 35℃ 이하의 온도에서 0.65 μm/5 min. 이상, 예컨대 0.65 μm/5 min. 내지 0.8 μm/5 min., 훨씬 더 바람직하게는 0.7 μm/5 min. 이상, 예컨대 0.7 μm/5 min. 내지 0.8 μm/5 min.이고, 가장 바람직하게, 무전해 도금은 30℃ 내지 34℃의 온도에서 수행된다.

[0063] 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물을 이용한 무전해 구리 도금 방법은 인쇄 회로 기판의 스루홀 무전해 구리 도금을 위한 양호한 평균 백라이트 값을 가능하게 한다. 이러한 평균 백라이트 값은 바람직하게 4.5 이상, 더 바람직하게는 4.6 내지 5, 훨씬 더 바람직하게는 4.7 내지 5, 가장 바람직하게는 4.8 내지 5이다. 이러한 높은 평균 백라이트 값은 본 발명의 무전해 구리 도금 조성물을 이용한 본 발명의 무전해 구리 도금 방법이 상업적 무전해 구리 도금에 사용될 수 있도록 하고, 인쇄 회로 기판 산업은 실질적으로 4.5 이상의 백라이트 값을 필요로 한다. 본 발명의 무전해 구리 금속 도금 조성물 및 방법은 높은 도금 속도에서도 이미다졸륨 화합물 또는 이의 염의 넓은 농도 범위에 걸쳐 균일하고 밝은 구리 침착을 가능하게 한다.

[0064] 이하 실시예들은 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아니라 본 발명을 더 설명하기 위한 것이다.

[0065] 실시예 1

[0066] 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물을 함유하는 무전해 구리 도금욕의

[0067] 무전해 구리 도금 속도

[0068] 4개의 무전해 구리 도금욕을 준비한다. 4개의 욕은 모두 다음의 성분을 포함한다.

표 1

[0069]

성분	욕 1	욕 2	욕 3	욕 4 (대조)
황산구리 5수화물	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L
로셸염	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L
수산화나트륨	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L
포름알데히드	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L
2,2'-디티오-디숙신산	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm
1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물	2.5 ppm	10 ppm	20 ppm	----------
물	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤

[0070] 각각의 욕의 pH는 13이다. 욕 4는 대조이다. 각각의 욕을 사용해 에폭시 기판에 구리를 도금한다. 무전해 구리 도금 전에 각각의 에폭시 기판을 다음 공정에 따라 우선 처리한다.

[0071] (1) 45℃에서 1.5분 동안 Conditioner 231을 도포하고;

[0072] (2) 실온에서 2분 동안 탈이온수로 헹구고;

[0073] (3) 실온에서 0.5분 동안 질산 예비 침지액(pH = 2)으로 처리하고;

[0074] (4) 40℃에서 1분 동안 100 ppm의 CIRCUPOSIT™ 6530 이온성 백금 촉매로 처리하고;

[0075] (5) 실온에서 1분 동안 탈이온수로 헹구고;

[0076] (6) 30℃에서 1분 동안 5 g/L 붕산과 0.6 g/L 디메틸아민 보레인의 수용액으로 처리하고;

[0077] (7)실온에서 1분 동안 탈이온수로 헹군다.

[0078] 34℃에서 5분 동안 무전해 구리 도금을 수행한다. 무전해 구리 도금 전에 통상적인 실험실 분석 저울을 이용해 각각의 기판을 칭량하고 나서, 도금 후의 각각의 기판을 칭량하여 도금 속도를 측정한다. 이어서, 각각의 기판의 무게 차이와 라미네이트 표면적($25cm^2$) 및 구리 침착물의 밀도($8.92\ g/cm^3$)를 이용해 침착 두께를 산출하고, 이 값을 도금 시간 길이로 나누어 도금 속도로 환산한다. 각각의 욕에 대한 도금 속도를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0079]

욕	도금 속도
1	0.69 μm/5 min.
2	0.65 μm/5 min.
3	0.65 μm/5 min.
4(대조)	0.5 μm/5 min.

[0080] 구리 도금욕에 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물을 포함시키면 욕 4 대조에 비해 도금 속도가 증가한다. 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물을 함유하는 욕으로부터 형성된 구리 침착물은 실질적으로 모든 에폭시 기판 위에 밝고 균일하게 나타난다. 대조욕으로부터 도금된 구리 침착물은 소량의 밝은 침착물 영역이 있는 넓은 영역의 불규칙하고 거친 어두운 침착물을 나타낸다.

[0081] 실시예 2

[0082] 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물 및 염산구아니딘을 함유하는

[0083] 무전해 구리 도금욕의 무전해 구리 도금 속도

[0084] 6개의 무전해 구리 도금욕을 준비한다. 각각의 욕의 pH는 13이다. 욕은 표 3에 나타낸 성분 및 양을 포함한다.

표 3

성분	욕 5	욕 6	욕 7	욕 8	욕 9	욕 10 (대조)
황산구리 5수화물	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L
로셸염	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L
수산화나트륨	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L
포름알데히드	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L
2,2'-디티오-디숙신산	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm
염산구아니딘	0.4 ppm	0.4 ppm	0.4 ppm	0.4 ppm	0.4 ppm	0.4 ppm
1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물	2.5 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	--------
물	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤

[0085]

[0086] 각각의 욕을 사용해 에폭시 기판에 구리를 도금한다. 각각의 에폭시 기판을 실시예 1에 설명한 바와 같이 무전해 구리 도금 전에 처리한다. 34℃에서 5분 동안 무전해 구리 도금을 수행한다. 도금 속도는 실시예 1에 설명한 것과 동일한 절차에 의해 구해진다. 각각의 욕에 대한 도금 속도를 표 4에 나타내었다.

표 4

욕	도금 속도
5	0.74 μm/5 min.
6	0.67 μm/5 min.
7	0.79 μm/5 min.
8	0.63 μm/5 min.
9	0.7 μm/5 min.
10(대조)	0.5 μm/5 min.

[0087]

[0088] 무전해 구리 도금욕에 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물을 포함시키면 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물 없이 염산구아니딘을 포함한 욕 10 대조에 비해 도금 속도가 증가한다. 또한, 염산구아니딘을 포함한 욕 10(대조)은 실시예 1의 욕 4(대조)와 동일한 도금 속도를 나타내며, 욕 4(대조)에 염산구아니딘이 포함되지 않은 점을 제외하고 욕 4(대조)와 동일한 조건으로 도금된다. 따라서, 본 발명의 무전해 구리 도금욕의 도금 속도의 실질적인 증가는 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물 때문이다.

[0089] 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물을 함유하는 욕으로부터 형성된 구리 침착물은 실질적으로 모든 에폭시 기판 위에 밝고 균일하게 나타난다. 대조욕으로부터 도금된 구리 침착물은 넓은 영역의 불규칙하고 거친 침착물과 섞인 소량의 밝은 침착물 영역을 나타낸다.

[0090] 실시예 3

[0091] 1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물을 함유하는 본 발명의 수성 알칼리 무전해 구리 조성물을 이용한 백라이트 실험

[0092] 표 5에 나타낸 성분 및 양을 갖는 하기 본 발명의 수성 알칼리 무전해 구리 조성물을 제조한다. Fisher Scientific으로부터 입수 가능한 통상적인 pH 미터를 이용해 측정할 때 욕 11은 실온에서 12.5의 pH를 갖는다.

표 5

[0093]

성분	욕 11
황산구리 5수화물	10 g/L
로셸염	40 g/L
수산화나트륨	8 g/L
포름알데히드	4 g/L
2,2'-디티오숙신산	0.5 ppm
염산구아니딘	0.4 ppm
1-벤질-3-메틸이미다졸륨 염화물	10 ppm
물	1 리터

[0094] 복수의 스루홀을 갖는 6개의 상이한 FR/4 유리 에폭시 패널이 제공된다: TUC-662, SY-1141, IT-180, 370HR, EM825 및 NPGN. 패널은 4층 또는 8층의 구리-피복 패널이다. TUC-662는 Taiwan Union Technology로부터, SY-1141은 Shengyi로부터 입수한 것이다. IT-180은 ITEQ Corp.로부터, NPGN은 NanYa로부터, 370HR은 Isola로부터, EM825는 Elite Materials Corporation으로부터 입수한 것이다. 패널의 T_g 값은 140℃ 내지 180℃의 범위이다. 각각의 패널은 5 cm x 10 cm이다.

[0095] 각각의 패널의 스루홀을 다음과 같이 처리한다.

[0096] 1. 각각의 패널의 스루홀을 CIRCUPOSIT™ Hole Prep 3303 용액으로 80℃에서 6분 동안 디스미어 처리하고;

[0097] 2. 이어서, 흐르는 수돗물로 각각의 패널의 스루홀을 2분 동안 헹구고;

[0098] 3. 이어서, 스루홀을 CIRCUPOSIT™ MLB Promoter 3308 과망간산 수용액으로 80℃에서 8분 동안 처리하고;

[0099] 4. 이어서, 흐르는 수돗물에서 스루홀을 2분 동안 헹구고;

[0100] 5. 이어서, 스루홀을 3 wt% 황산/3 wt% 과산화수소 중화제로 실온에서 2분 동안 처리하고;

[0101] 6. 이어서, 흐르는 수돗물로 각각의 패널의 스루홀을 2분 동안 헹구고;

[0102] 7. 이어서, 각각의 패널의 스루홀을 CIRCUPOSIT™ Conditioner 231 알칼리 용액으로 45℃에서 1.5분 동안 처리하고;

[0103] 8. 이어서, 흐르는 수돗물로 스루홀을 2분 동안 헹구고;

[0104] 9. 이어서, 스루홀을 과황산나트륨/황산 에칭 용액으로 실온에서 1분 동안 처리하고;

[0105] 10. 이어서, 흐르는 탈이온수로 각각의 패널의 스루홀을 1분 동안 헹구고;

[0106] 11. 이어서, 패널을 산성 Pre-Dip CIRCUPOSIT™ 6520에 실온에서 0.5분 동안 침지시키고 나서, 이온성 수성 알칼리 팔라듐 촉매 농축액인 CIRCUPOSIT™ 6530 Catalyst(Dow Electronic Materials로부터 입수 가능)에 40℃에서 1분 동안 침지시키고, 9~9.5의 촉매 pH를 달성하기에 충분한 양의 탄산나트륨, 수산화나트륨 또는 질산으로 촉매를 완충시킨 후, 패널을 실온에서 1분 동안 탈이온수로 헹구고;

[0107] 12. 이어서, 패널을 0.6 g/L 디메틸아민 보레인과 5 g/L 붕산의 용액에 30℃에서 1분 동안 침지시켜 팔라듐 이온을 팔라듐 금속으로 환원시킨 후, 패널을 탈이온수로 1분 동안 헹구고;

[0108] 13. 이어서, 패널을 표 5의 무전해 구리 도금 조성물에 침지시키고, 12.5의 pH 및 34℃에서 구리를 도금하고, 5

분 동안 스루홀 벽면에 구리를 침착시키고;

[0109] 14. 이어서, 흐르는 수돗물로 구리 도금 패널을 4분 동안 헹구고;

[0110] 15. 이어서, 각각의 구리 도금 패널을 압축 공기로 건조시키고;

[0111] 16. 후술하는 백라이트 공정을 이용해 패널의 스루홀 벽면에 대한 구리 도금 피복성을 검사한다.

[0112] 각각의 패널을 가능한 한 스루홀의 중심에 가장 가깝게 횡단면으로 절단하여 구리 도금된 벽면을 노출시킨다. 스루홀 벽면 피복성을 측정하기 위해 각각의 패널에서 스루홀의 중심으로부터 3 ㎜ 이하 두께의 횡단면을 취한다. 유럽 백라이트 등급 스케일이 사용된다. 각각의 패널로부터의 횡단면을 샘플 후방에 광원을 가진 50배 배율의 통상적인 광학 현미경 아래에 둔다. 구리 침착물의 품질은 샘플을 투과하는 현미경으로 볼 수 있는 빛의 양에 의해 결정된다. 투과된 빛은 도금된 스루홀 중 불완전한 무전해 피복이 있는 영역에서만 볼 수 있다. 빛이 투과되지 않고 단면이 완전히 검게 나타나는 경우, 스루홀 벽면의 완전한 구리 피복성을 나타내는 백라이트 스케일 5 등급으로 평가된다. 어두운 영역 없이 빛이 전체 단면을 통과하는 경우, 이는 벽면에 구리 금속이 거의 또는 전혀 침착되지 않은 것을 나타내고, 해당 단면은 0 등급으로 평가하였다. 단면이 어두운 영역뿐만 아니라 밝은 영역을 갖는 경우, 0과 5 사이의 등급으로 평가하였다. 최소 10개의 스루홀을 검사하고 각각의 기판에 등급을 매긴다. 4.5 이상의 백라이트 값은 도금 산업에서 상업적으로 허용되는 촉매를 나타낸다.

[0113] 각각의 유형의 FR/4 유리 에폭시 패널에 대한 평균 백라이트 값을 아래 표에 나타내었다.

표 6

[0114]

패널	욕 11
370HR	4.8
EM825	4.7
IT-180	4.6
NPGN	4.6
SY-1141	4.4
TU-662	4.7

[0115] SY-1141 에폭시 패널을 제외하고 평균 백라이트 값은 모두 4.5를 초과한다.

[0116] 실시예 4

[0117] 메틸이미다졸륨 화합물을 함유하는 무전해 구리 도금욕의 무전해 구리 도금 속도

[0118] 표 7에 나타낸 성분 및 양을 갖는 하기 본 발명의 수성 알칼리 무전해 구리 조성물을 제조한다. Fisher Scientific으로부터 입수 가능한 통상적인 pH 미터를 이용해 측정할 때 욕은 실온에서 10~13 범위의 pH를 갖는다.

표 7

성분	욕 12	욕 13	욕 14	욕 15	욕 16	욕 17
황산구리 5수화물	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L	10 g/L
로셸염	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L
수산화나트륨	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L	8 g/L
포름알데히드	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L	4 g/L
2,2'-디티오-디숙신산	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm
1-에틸-3-메틸이미다졸륨 염화물	2 ppm	-------	-------	-------	-------	-------
1-(2-메톡시에틸)-3-메틸이미다졸륨 염화물	-------	5 ppm	-------	-------	-------	-------
1-부틸-3-메틸이미다졸륨 메탄설포네이트	-------	-------	10 ppm	-------	-------	-------
1-부틸-3-메틸이미다졸륨 수산화물	-------	-------	-------	20 ppm	-------	-------
1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트	-------	-------	-------	-------	30 ppm	-------
1-알릴-3-메틸이미다졸륨 염화물	-------	-------	-------	-------	-------	35 ppm
물	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤	1 리터로 맞춤

[0119]

[0120] 각각의 욕을 사용해 에폭시 기판에 구리를 도금한다. 각각의 에폭시 기판을 실시예 1에 설명한 바와 같이 무전해 구리 도금 전에 처리한다. 34℃에서 5분 동안 무전해 구리 도금을 수행한다. 도금 속도는 실시예 1에 설명한 것과 동일한 절차에 의해 구해진다.

[0121] 각각의 욕에 대한 무전해 구리 도금 속도는 0.6 μm/5 min.을 초과한다. 상기 욕으로부터 형성된 구리 침착물은 실질적으로 모든 에폭시 기판 위에 밝고 균일하게 나타난다.

[0122] 실시예 5

[0123] 이미다졸륨 화합물을 함유하는 본 발명의 수성 알칼리 무전해 구리 조성물을 이용한 백라이트 실험

[0124] 각각의 욕이 15 ppm의 메틸이미다졸륨 염을 포함하고 욕의 pH가 실온에서 11~13의 범위인 점을 제외하고, 실시예 4의 표 7에서와 동일한 성분 및 양을 갖는 6개의 수성 알칼리 무전해 구리 도금욕(욕 18 내지 23)을 준비한다.

[0125] 복수의 스루홀을 갖는 6개의 상이한 FR/4 유리 에폭시 패널 6개가 각각 제공된다: 상기 실시예 3에 설명한 바와 같은 TUC-662, SY-1141, IT-180, 370HR, EM825 및 NPGN. 욕의 온도가 34℃이고 도금 중의 pH가 12.5인 점을 제외하고, 패널을 실시예 3에 설명한 바와 같이 처리하고 실시예 3에 설명한 바와 같이 무전해 구리 도금한다.

[0126] 도금 후, 각각의 패널을 가능한 한 스루홀의 중심에 가장 가깝게 횡단면으로 절단하여 구리 도금된 벽면을 노출시킨다. 스루홀 벽면 피복성을 측정하기 위해 각각의 패널에서 스루홀의 중심으로부터 3 ㎜ 이하 두께의 횡단면을 취한다. 실시예 3에 설명한 바와 같이 유럽 백라이트 등급 스케일을 사용해 욕의 도금 성능을 결정한다. 백라이트 평균 값은 4.5 내지 4.7의 범위이다.