(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C23C 18/28

(45) 공고일자 1991년12월09일
(11) 공고번호 특1991-0009982

(21) 출원번호	특1984-0006021	(65) 공개번호	특1985-0002846
(22) 출원일자	1984년09월28일	(43) 공개일자	1985년05월20일

(30) 우선권주장 536,925 1983년09월28일 미국(US)

(71) 출원인 롬 앤 하스 컴페니 윌리암 이. 람버트 III세
미합중국, 펜실바니아 19105 필라델피아 인디펜던스 멀 웨스트

(72) 발명자 제임스 와트슨 닐리
미합중국, 펜실바니아 19025, 드레셔 마틴 레인 504

(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 서병령 (책자공보 제2589호)

(54) 촉매화 방법 및 촉매계

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

촉매화 방법 및 촉매계

[도면의 간단한 설명]

제1도는 700배로 확대된 유리 현미경 슬라이드상에 융착된 촉매 입자의 단일층의 사진이고,

제2도는 700배로 확대된 통상 크기의 분쇄된 이온교환 수지와 접촉된 유리 현미경 슬라이드의 사진이며,

제3도는 본 발명의 방법에 따라 형성한 무전해 용착층을 포함하는 절단된 통공벽의 PTH 역광 사진이고,

제4도는 통상의 무전해 용착공정을 이용하여 형성한 무전해 용착층을 포함하는 절단된 통공벽의 PTH 역광 사진이며,

제5도는 분쇄된 앰버라이트® IRA-400 이온 교환 수지 현탁 수용액을 1분 동안 침강시킨 후의 700배율로 확대된 노르마르스키 시차 간섭 콘트라스트 사진이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 표면에서 화학반응을 실시하거나 촉매화하는 방법 및 이 방법에서 사용되는 콜로이드 분산액 또는 용액에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 중합체 전체에 분포된 활성제를 함유하고 3마이크로미터 미만의 직경을 갖는 양전하-하전된 중합체 입자의 안정한 콜라이드 수분산액, 및 양전하-하전된 중합체의 접착 단일층을 표면에 용착한 다음 용착된 단일층을 적당한 반응물과 접촉시키기 위한 상기 안정한 분산액의 용도에 관한 것이다. 중합체 전체에 분포된 촉매적 활성제 또는 반응제는 이하 "활성제"라 부른다. "중합체 입자"란 용어는 활성제가 가용성 중합체 전체에 분포될 때 불용성으로 되는 수용성 중합체 뿐만 아니라 분포된 활성제를 함유하는 수불용성 중합체도 의미한다. 초기에 수용성이건 수불용성이든 간에, 분포된 활성제를 함유하는 중합체들을 이하 "촉매"계(system)라 한다. 촉매계는 도전성 금속층을 인쇄 회로판의 표면과 그에 형성된 통공(throuth-hole)의 벽에 완전 무전해 용착하는 것을 촉매화하는데 특히 유용하다.

본 명세서에서 "단일층"이라고 하는 것은 1분자 두께의 양전하-하전된 가용성 중합체의 표면 피복물 또는 층, 또는 활성제를 함유하는 1입자 두께의 양전하-하전된 중합체 입자의 층을 뜻한다. 단일층은 접착성 중합체에 의한 표면상의 부분적 또는 완전 피복물 모두를 포함한다.

무전해 용착이란 외부에서 전원을 공급하지 않고 도전성, 비도전성, 또는 반도전성 기판상에 금속 피복물을 화학적 용착하는 것을 의미한다. 무전해 용착은 금속 피복물을 플라스틱에 배치하고(플라스틱 위의 도금이라 함), 금속에 배치하여, 내식성 및/또는 내마모성을 제공하는데 이용되며, 이는

구리같은 도전성 금속의 소정 패턴 또는 접착성 표면 피복물을 인쇄회로판의 제조에서처럼 유전성 기판에 용착하는데에 바람직한 상업적인 방법이다.

무전해 용착을 달성하기 위한 요인은 기판에 촉매 핵형성 중심(catalytic nucleating center)을 제공하는 것인데, 핵형성 중심 또는 부위에서 금속원소의 금속이온으로의 환원 및 기판위의 금속 용착이 일어난다.

인쇄회로판의 제조시, 에폭시/유리 적층체와 같은 플라스틱 판넬이 기판으로서 사용된다. 기판은 금속피복을 형성하면서 그 표면의 한쪽 또는 양쪽에 적층된 구리박막 같은 금속 박막을 가질 수 있다. 양쪽 두면이 회로를 형성하기 위해 사용될 때는, 원하는 위치에서 기판에 구멍을 뚫음으로써 양표면 사이를 연결한다. 표면사이에 그리고 그 위에 연속 전기 통로를 제공하기 위해서 통공의 벽과 기판 표면은 무전해 용착에 의해 도전성을 갖도록 제조되어야 한다. 기판표면과 통공벽에 무전해 용착을 수행하여, 이를테면 전기 도금한 다음 회로의 광저항 영상에 의해 전기 회로에 허용할 수 있는 두께로 용착된 금속층을 형성한다.

종래의 모든 무전해 용착법에는 일반적인 가공단계가 이용된다. 기판표면은 주의깊게 세정, 식각 및 세척되어야 한다. 기판은 또한 촉매 핵형성 부위의 용착을 위해 조절되어야 한다. 조절된 기판은 기판 표면에 촉매적 핵형성 부위를 용착하기 위한 촉매계로 처리한다. 이어서, 촉매계의 안정성을 위지하기 위해서 촉매계와 함께 전형적으로 사용되는 보호콜로이드를 제거하기 위해 촉매적 기판을 촉진시킨다. 그 다음, 무전해 금속염과 환원제의 용액에 촉매적 기판을 침지함으로써 구리 또는 니켈 같은 의도한 도전성 금속의 무전해 용착을 실시한다. 그 다음은 무전해 용착이 자가촉매적으로 진행된다.

완전 무전해 금속층을 기판 표면 및 통공벽에 용착할 필요가 있기 때문에, 안정한 조절계 (conditioning system)와 촉매계를 사용하여 충분한 수의 활성 촉매 핵형성 부위를 제공함과 동시에 무전해 금속층의 두께를 최대한으로 크게 하고, 공정단계 및 시간을 축소시키며, 촉매금속의 손실 및 탈활성화를 최소화하고 재생가능하게 하여야 한다.

기판 표면과 통공벽상의 무전해 용착의 피복물을 검사하기 위한 개량된 기술, 다층 인쇄회로의 출현, 완전한 통공도금과 같은 상질의 요건 때문에 과거 20년 동안 이 분야에서 수많은 개량이 행해져 왔지만, 종래의 조절계와 촉매계는 오늘날 점차적으로 엄격해지는 조건을 만족시키지 못하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 결함의 한 예로서, 종래의 무전해 용착법으로는 통공벽이 완전 피복되지 않고, 더우기 불완전한 통공벽 용착이 가스방출을 촉진하거나 용착된 금속으로부터 통공에 휘발성 물질을 침투시켜, 납성분을 회로에 납땜하는 동안 무전해 금속층에 기공(blow-hole)을 형성하게 되는 것을 들 수 있다.

본 발명은 그의 다른 장점중에서 특히 공정단계와 촉매 손실을 줄이면서도 더 두꺼운 접착성 무전해 금속층을 기판표면 및 통공벽에 완전하게 피복한, 종래의 촉매계보다 크게 개량된 무전해 용착공정 및 촉매계에 관한 것이다.

비금속 몸체를 금속화하는 초기 방법은 미국특허 제2,430,581호에 기술되어 있다. 이 방법은 초산니켈과 같은 용착될 금속염과 환원제의 용액을 이용하였다. 촉매는 염화팔라듐 같은 백금족 금속의 가용성염 용액이었다. 폴리비닐알콜 같은 보호콜로이드가 불안정한 촉매용액으로부터 팔라듐 금속의 조기 침전을 방지하기 위해 제안되었다. 이 방법은 자발적으로 반응용기를 도금하여 비경제적이었다.

다음으로, 염산중의 염화제일주석 같은 제일주석염의 기판 증감용액, 및 염산중의 염화팔라듐 같은 촉매 용액을 이용하는 개량된 2단계 방법이 소개되었다. 제일주석 이온은 기판에 난용성 팔라듐 금속이 용착하는 것을 위해 팔라듐 이온을 제로상태까지 감소시키는 작용을 하였다. 그러나, 무전해 금속 및 금속 피복물과 유전성기판 사이의 부적당한 결합이 형성되었으며 피복물에 용착된 금속은 샌딩(sanding) 또는 버프연마(buffing)에 의해 제거되어야 한다. 이는 비용이 많이 들고 시간이 오래 걸리고 가끔 적층재를 파괴하였다. 결합 및 그 다음의 제거가 빈약하면 피복된 통공벽 경계에서 부적당한 결합을 초래한다. 또 이 방법은 종종 균일하지 않고 재생이 불가능하며 촉매의 활성이 갑자기 떨어져 촉매를 자주 갈아주어야 한다.

미국 특허 제3,011,920호는 개량된 단일 단계 촉매를 기술하고 있다. 염화제일주석을 함유하는 기판 증감제는 염화 팔라듐과 혼합되어 촉매금속의 콜로이드 분산액을 형성하였다. 또한 혼합된 계중에서 염화제일주석은 응집 및 조기 침전에 대해 촉매를 안정화하면서 촉매에 대한 보호콜로이드로서 작용하였다. 촉매를 안정화시키기 위해서는 팔라듐 이온에 대한 과잉의 제일주석이온이 필요하였다. 선택적인 촉진 단계에서 촉매 금속이 기판에 용착된 후와 무전해 응착전에 촉매금속으로부터 보호콜로이드를 제거할 것을 제안하였다. 알칼리성 물질 또는 바람직하기로는 염산과 같은 희석산을 사용하는 촉진 단계는 무전해 금속을 기판에 강하게 흡착 및 결합한다고 기술되었다. 촉진제의 낮은 pH(약 1이하의 pH)는 촉매 안정성을 유지하는데 필요하다고 기술되었다.

미국 특허 제3,562,038호에서는 먼저 기판을 선택적으로 거칠게 하거나 화학적으로 처리함으로써 주석산/팔라듐 콜로이드-촉매를 기판에 접착하는 것을 기재하고 있다. 이 기술은 기판에 소정의 무전해 패턴을 용착하는데 유용한 것으로 기재되어 있다. 기판에 대한 성질과 다른 촉매에 대한 흡수 및/또는 보유성질을 갖는 종래 크기의 이온교환 수지를 함유하는 접착성 피복물이 먼저 기판에 배치되었다. 양이온 교환수지가 콜로이드 농도가 낮은 표면을 떠나는 양전하 콜로이드 촉매 입자를 제거함과 동시에 음이온 교환수지는 양성 콜로이드 촉매 입자를 잡아다녀 콜로이드 촉매농도를 높히는 것으로 기재되어 있다. 또한, 미국 특허 제3,672,938호는 미국 특허 제3,011,920호에서와 같은 콜로이드 분산액중의 촉매 보다는 진용액중의 제일주석 팔라듐 촉매에 관한 것이었다.

촉진 단계가 이들 단일 단계 촉매와 함께 이용되지 않을때는, 부적당한 무전해 용착이 성취되었다. 촉진 단계는 촉매로부터 대부분의 주석을 제거하였다. 제거되지 않은 주석은 무전해 용착을 위한 촉매작용을 억제하기 때문에, 촉진 단계가 없으면 무전해 욕조에서 무전해 용착이 서서히 개시되었다.

게다가, 촉진 단계가 없으면 상당량의 주석이 무전해 욕조중에 도입되고, 또한 무전해 도금의 질뿐만 아니라 도금 속도가 감소되었다. 따라서, 팔라듐 촉매에 대한 다른 보호콜로이드를 만들고 촉매계의 pH를 증가시키는 시도가 행해졌다. 미국 특허 제3,681,257호에서는 수소화된 계란 흰자위와 초산으로 처리된 수산화리튬으로부터 형성된 보호콜로이드를 이용하였다. 이 콜로이드는 불안정하고 제조하기 힘들며, 상업적으로 사용하기에 시간이 많이 소모되었다. 그의 다른 수용성 보호 중합체도 또한 일본 특허 제J4 9063623호에 제안되었으나, 이들도 상업적으로 인정받지 못했다.

미국 특허 제3,900,320호에서는 촉매 금속염, 중합체 결합제 및 용매를 함유하는 예비도금, 비수용액을 이용하였다. 예비도금 용액은 특별히 세척 또는 식각하지 않고 기판에 직접 도포될 수 있기 때문에, 이 발명의 목적은 공정의 단계를 줄이고 기판을 더 좋게 피복하는데에 있었다. 이후, 예비도금 용액은 무전해 용착전에 피복물을 열분해함으로써 건조 및 경화시켰다. 이 기술은 피복물과 무전해 금속 사이의 중합체 결합제로부터 형성된 제2영구 유전층에 그를 도입할 때 전기 도전성을 약화시켰기 때문에 부적당하였다. 또한, 고온에서 피복물을 열분해하면 기판을 손상시키는 경향이 있었다.

촉매 락커를 이용하는 미국 특허 제4,253,875호에도 유사한 시도가 설명되어 있으나, 락커는 안정한 분산액이 아니었고 락커의 두께도 완전한 통공벽 용착에 부적당하였다. 또한, 이 락커는 미국 특허 제3,900,320호에서처럼 제2유전층을 채용하였다.

미국 특허 제3,347,724호에서는 접착성 수지 기재 및 분산된 촉매제와 함께 촉매 잉크를 이용하였다. 수지 결합제는 촉매 입자들 서로를 절연하는 작용을 하여, 느리고 불균일한 무전해 용착을 초래하였다.

약 1이하의 pH는 기판, 특히 플라스틱 기판을 공격하고 플라스틱 랙(rack)은 그 공정을 통해 기판을 움직인다.

미국특허 제3,904,792호에서는 요오드 보다는 부가적인 "외부" 할로겐화물 이온으로 염산을 대치시킴으로써 낮은 pH 문제를 경감시키는 것이 시도되었다. 일반적으로 전해질 농도가 낮은 조성물로 전자장치를 작동시키는 것이 매우 바람직하기 때문에 상기 용액은 오로지 절충적인 것이었다.(참조:Technical Report AFML-TR-78-203(1978), Air Force Materials Laboratory, Wrigth-Patterson Air Force Base.)

미국 특허 제4,001,470호에서는 보호콜로이드 대신 검아라빅 또는 젤라틴을 사용하고, 염산 촉진제 대신 1종 이상의 카르복실산을 사용하였다.

미국 특허 제4,004,051호에서는 중합된 알킬 나프탈렌술폰산 및 그 염과 같은 유기 현탁제와, 디메틸아민 붕소 및 수소화 붕소나트륨 같은 비착화합 환원제를 촉매 금속염 용액과 혼합함으로써 촉진단계를 없앴다. 이들 계에서는 증가된 약 3.5를 이용하게 하여 그 결과 성취된 무전해 용착이 여전히 부적당하였다.

통공벽의 무전해 용착을 위한 주석-팔라듐 촉매의 단점은 문헌(Through-Hole plating without Palladium Catalysts, D. A. Luke, Transactions of the Institute for Metal Finishing, Vol. 60, (1982), pp.97～101)에 기재되어 있다. 상기 문헌에서는 팔라듐 촉매의 수명을 제한하게 되는 구리 피복물에 대한 유리산 공격, 다층판의 산화물 피복 구리 중간층에서의 유리산에 의해 야기된 부식문제, 및 주석-팔라듐 촉매계와 관련된 문제인 활성 팔라듐 흑색 스멋(smut)의 발생을 지적하고 있다. 팔라듐 스멋은 무전해 욕조에서 불안정성을 유발하여 비벼내지 않으면 무전해 접착이 빈약해지는 것을 기재하고 있다. 상기 문헌에서는 피복을 촉진하기 위해 기판 표면을 조절할 필요성에 대해서 설명하고 있다. 기판 표면은 전형적으로 음전하를 띄기를 때문에, 주석산-팔라듐 촉매를 사용할 때, 접착성을 얻기 위해서 4차 암모늄염 같은 양이온 습윤제를 함유하는 세척기에서 침지에 의해 표면을 부분적으로 중화할 필요가 있다. 그러나, 상기 문헌에서 이 조건은 완전한 피복물을 얻기에 충분하지 않을 것이라는 것을 나타내고 있다. 상기 문헌에서는 주석-팔라듐 촉매 대신에 보호유기 콜로이드 및 환원제와 함께 수성 콜로이드 구리 활성제의 사용을 제한하고 있다. 또한, 상기 문헌에서는 이 콜로이드 구리로 촉매 용착하기 위한 도전성 표면을 제공하기 위해서, 에폭시-유리, 폴리이미드 및 PTFE 기판에 대한 무전해 피복을 증진시키도록 기판 표면에서 발생기 수소를 생성시키기 위해 수초동안 낮은 전압을 기판에 가해야 한다는 것을 나타내고 있다. 그러나, 이 전압 감지는 비도전성 통공벽을 조절하기에 적당하지 않다.

귀금속염을 종래 크기의 이온 교환 수지 비이드에 넣고 그 염을 0가 금속으로 환원하고 수지를 분쇄하는 것(미국 특허 제3,578,609호 및 제4,330,670호), 필름을 제조하기 위해 비결정의 가교된 기공이 없는 중합체 겔에 귀금속을 함침시키는 것(미국 특허 제3,997,472호), 관능화된 비닐 중합체와 함께 활성 금속의 콜로이드 분산액을 제조하는 것(미국 특허 제4,252,676호; 제4,252,677호; 및 제4,252,678호), 또는 귀금속을 활성탄 같은 다공성 내화 지지물내에 용착하는 것(미국 특허 제4,235,748호)이 공지되어 있지만, 인쇄회로판에 형성된 통공벽의 전 표면에 도전성 금속을 무전해 용착하는 것과 같이, 신속하고 완전한 화학반응을 위해 표면에 균일하게 분포된 활성제를 함유하는 입자 크기 직경 3마이크로미터 미만의 양전하 중합체 입자의 접착성 단일층을 용착하는데에 상기 방식중 어떤 것도 이용할 수 없는 것으로 밝혀졌다.

더우기, 합성 중합체-귀금속 촉매 콜로이드에 대한 최근의 연구는 완전 무전해 용착같은, 화학반응에 대한 음전하-하전된 표면위에 접착성 단일층으로서 양으로 하전된 초미크론 크기의 중합체 입자를 용착하기 위한 것이 아니고, 디올레핀의 선택적으로 수소화하여 모노올레핀으로 할 수 있는 능력에 집중되고 있다. 이들 연구는 문헌에 기술되어 있다[참조: A Polyion Complex-Supported Palladium Catalyst for Selective Hydrogenation of Conjugated Diolefins to Monolefins, Nakamura and Hirai, Chemistry Letters, pp.1197～1202(1976)(colloidal palladium supported on polyion complex of polyacrylic acid and polyethylene imine); Selective Hydrogenation of Conjugated Diolefins to Monolefins Catalyzed by a Polymer-Palladium complex, Nakamura and Hiral, Chemistry Letters, pp. 165～168(1976)(palladium chloride complexed with conventional

styrene-divinyl benzene copolymer with iminodiacetic acid groups); 및 Formation and Catalytic Functionality of Synthetic Polymer-Noble Metal Colloid, Hirai, J. Macromol. Sci. Chem., A 13(5), pp. 633~649(1979)(colloidal dispersion of noble metals in polyvinyl pyrrolidone).]

따라서 종래의 기술에서는 더 좋은 무전해 금속 피복물을 얻기 위하여 기판 표면과 통공벽을 촉매화하는 종래의 방법을 계량할 필요성을 인정했지만 종래의 촉매계를 사용할 때 일어나는 근본적인 모든 문제를 해결하지 못하였다. 또한, 최근에 개발된 중합체 금속 촉매는 완전한 무전해 금속 피복과 같은 도전성 및 비도전성 기판과 통공벽을 촉매화하기 위한 공정을 개량하는데 이용되지 않았다.

본 발명의 목적은 중합체전체에 분포된 활성제를 갖고 중합체 입자의 직경이 3마이크로미터 미만인 중합체의 강한 접착성 단일층을 용착한 후, 용착된 단일층을 적당한 반응물과 접촉시킴으로써, 표면에 대한 완전한 화학반응을 유도 또는 촉매화하기 위한 개량된 방법을 제공하는데에 있다.

또한, 본 발명의 목적은 인쇄회로판 표면과 통공벽에 촉매계로 완전 무전해 용착을 하기 위한 개량된 방법과 공정단계가 더 적어 종래의 촉매계보다 가공난점이 더 적은 방법을 제공하는데에 있다.

본 발명의 또다른 목적은 표면을 촉매화하기 위해 중합체 전체에 분포된 촉매제를 함유하는 양전하-하전된 중합체의 안정한 수성촉매계를 사용하는데 있으며, 이 촉매계는 넓은 pH 범위에서 활성이 있으며, 촉매계가 용착되는 표면이나 반응물에 악영향을 미치거나 오염시킬 수 있는 주석 및 기타 화합물이 없다.

본 발명의 또다른 목적은 촉매계가 개시하는 표면에서의 화학반응 속도가 효과적으로 조절될 수 있도록 표면에 용착된 활성제의 양이 용착된 표면적에 대해 조절될 수 있는, 표면을 촉매화하는데 유용한 안정한 촉매계를 제공하는데 있다.

본 발명은 중합체 전체에 분포된 활성제를 함유하는 양전하-하전된 가용성 또는 불용성 중합체의 단일층을 용착하기 위한 방법과 표면에서의 반응을 촉매화하거나 유도하기 위해서 1이상의 적당한 반응물과 용착된 단일층을 접촉시키는 방법을 제공하며, 여기서 활성제를 함유하는 불용성 중합체 입자는 3마이크로미터 미만의 직경을 갖는다. 활성제가 중합체 전체에 분포된 불용성 중합체 입자의 안정한 수분산액과, 또는 활성제가 중합체 전체에 분포된 가용성 중합체 용액과 표면을 접촉시키면 단일층이 표면에 용착된다.

본 발명자는 약 3마이크로미터 미만, 바람직하게는 1마이크로미터 미만의 직경을 갖고 활성제가 혼합된 양전하-하전된 불용성 중합체 입자의 수분산액이 안정한 촉매계를 형성하는 것을 알아냈다. 이 계는 중합체 입자의 접착성 단일층을 표면에 용착한 다음, 용착된 단일층을 1이상의 적당한 화학 반응물과 접촉시킴으로써, 표면에서 조절된 화학반응을 개시하는데 유용하다.

양전하-하전된 중합체 또는 양전하-하전된 표면은 물중에서 양이온이거나 양이온으로 될 수 있는 관능기를 갖는 어떠한 중합체 또는 양전하-하전된 표면에 관한 것이다. 중합체에서 각각의 양전하는 입자 전체의 전기적 중성을 유지하기 위해서 중합체 매트릭스내에서 이동 음이온에 의해 균형을 이룬다.

본 발명은 처음부터 물에 가용성이든 또는 불용성이든지간에 약 3마이크로미터 미만의 입자 크기 직경을 갖는 특정 양전하-하전된 중합체가 표면에 물이 존재할 때 광범위한 표면에 접착성 단일층을 형성할 수 있다는 것을 알아낸데서 비롯된다. 강한 접착성은 중합체와 표면사이의 정전기적 상호 작용의 결과로서 나타나지만, 접착 메카니즘(mechanism)을 정확하게 이해하는 것은 본 발명을 이용하는데 중요하지 않다.

또한, 접착성 단일층으로서 하전된 표면에 양전하-하전된 가용성 중합체를 용착한 후, 이 단일층을 1종 이상의 활성제와 접촉시킬 수 있다.

더우기, 수용성 촉매계를 형성하기 위해 양전하-하전된 가용성 중합체를 1종 이상의 활성제와 접촉시키고, 반응을 개시하기 위해 하전된 표면에 상기 촉매계를 접착적으로 용착할 수 있다.

표면 위에서 양전하-하전된 중합체의 특수한 접착이 활성제물 표면에 운반하고 이들 활성제를 표면에 용착하는데 유용하다. 활성제를 함유하는 중합체 입자를 표면에 강하게 접착하면 표면위의 활성제 농도가 높아진다. 중합체 입자의 단일층은 표면을 중합체 입자의 분산액에 단순히 침지함으로써 표면위에 형성된다. 적당한 활성제를 함유하는 중합체 입자의 수분산액을 이용함으로써 표면 반응이 증진될 수 있다.

촉매계를 제조하는데 유용하고 본 발명의 공정에 유용한 마이크로미터 이하 입자크기의 불용성 중합체는 본 발명에서 참고로 하는 발명의 명칭이 에멀젼 공중합체는 음이온 교환 수지인 미국특허 제 4,359,537호에 기재된 공중합체를 포함한다. 상기 특허의 에멀젼 공중합체는 스티렌 및 메타크릴산 에스테르 같은 모노에틸렌계 불포화 단량체 또는 그 단량체의 혼합물 다량과 디비닐벤젠 같은 폴리에틸렌계 불포화 가교 단량체 또는 그 단량체의 혼합물 소량으로 구성된 주로 구형의 가교 공중합체이다. 수불용성 가교 공중합체의 입자크기 직경은 약 0.01 내지 1.5마이크로미터의 범위일 수 있다. 약 0.01 내지 0.5마이크로미터의 직경을 갖는 좁은 분포의 마이크로미터 미만 입자 크기의 공중합체도 또한 제조될 수 있다. 약 1마이크로미터 미만, 바람직하게는 0.5마이크로미터 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.3마이크로미터 미만, 가장 바람직하게는 약 0.1마이크로미터의 입자크기 직경을 갖는 이들 중합체는 본 발명을 실시하는데 특히 유용하다.

가교된 공중합체 입자는 공중합체를 약염기 또는 강염기로 기능화함으로써 양으로 하전될 수 있다. 물중에서 양이온으로 이온화될 수 있고 중합체 입자와 함께 사용될 수 있는 관능기는 4차 암모늄기, 3차 아민, 2차 아민, 1차 아민 및 피리딘이 있으나 이들에 한정되지는 않는다.

강염기성 공중합체는, 예를들어 염화알루미늄 같은 루이스산 존재하에 클로로메틸에테르와 가교된 스티렌계 공중합체의 응결된 입자를 클로로메틸화하고 그 결과 형성된 중간체 공중합체를 트리메틸아민 같은 3차 아민으로 처리하여 4차 아민 염화물 관능기를 형성함으로써 제조될 수 있다. 이와는

달리, 강염기성 4차 아민 공중합체는 디메틸아미노프로필 아민 또는 디(3-디메틸아미노프로필)-아민과 같은 1차 또는 2차 아민기와 3차 아민기 모두를 함유하는 디아민으로 가교된 아크릴산 공중합체를 처리하고 그 결과 형성된 약염기성 수지를 염화메틸 같은 알킬 할로겐화물로 4차화 함으로써 제조될 수 있다.

약염기성 공중합체 수지는 예를들어, 스티렌 수지 경우에 3차 아민 대신에 1차 또는 2차 아민을 이용하고, 아크릴산 에스테르 공중합체 경우에 수지를 알킬 할로겐화물로 4차화 하지 않는 것 외에는 강염기성 수지에 대해 상술한 것과 똑같은 방법을 이용하여 제조할 수 있다.

하기에서 상세히 설명하는 바와 같이, 본 발명자는 강염기성 양이온 공중합체가 약염기성 공중합체보다 더 높은 pH에서 본 발명을 실시하는데에 더 바람직하다는 것을 알아냈다. 이들 가교된 공중합체는 수불용성인 반면, 안정한 콜로이드 수분산액 또는 수중 유액을 형성한다.

가교되지 않은 중합체도 본 발명을 실시하는데에 적당하다. 가교되지 않은 이들 중합체는 수용성이며 안정한 수용액을 형성한다. 가교되지 않은 중합체로서 특히 적당한 것은 에피클로로히드린 또는 산화 에틸렌으로 4차화된 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 중합체가 있다.

본 발명을 실시하는데 적당한 양전하-하전된 가용성 중합체 또는 유기 고분자 전해질로는 폴리 N,N-디메틸-3,5-메틸렌 피페리디늄염, 폴리에틸렌 이민, 디메틸 디알릴-암모늄 염의 중합체(여기서, 염 대응 이온은 염화물 이온과 같은 가용성 음이온 일 수 있음), 디에틸아민 또는 모노에틸아민과 에피클로로히드린의 공중합체, 상기 공중합체의 4차화 형태, 및 디에틸아미노에틸-클로라이드 하이드로클로라이드로 처리된 구아르검 같은 변형된 천연 유기 고분자전해질이 있다. 또한, 다음에 나타낸 3차 아민같이 물에서 양이온을 형성할 수 있는 염기성 부분을 포함하는 기타 중합체도 본 발명을 실시함에 있어서 가용성 중합체로서 사용될 수 있다: 트리메틸아민, 트리에틸 및 트리프로필아민, 디메틸에틸아민, 디에틸시클로헥실아민, 트리시클로헥실아민, 트리페닐아민, 디페닐에틸아민, 벤질디메틸아민, 벤질페닐메틸아민 등(Handbook of Chemistry and Physics, Weast, 63rd Ed.(1982-82)의 D-163 및 D-169면에 염기된 것 포함).

활성제는 중합체의 이온 교환 성질을 이용하여 중합체 전체에 분포된다. 음이온 형태의 활성제는 이온교환되고 선택적으로 환원되어 중합체 매트릭스 전체에 활성제가 균일하게 분포된 분산액을 형성한다. 이는 가용성 혹은 불용성 중합체의 콜로이드 수분산액 또는 수용액을 활성제와 선택적 환원제와 각각 단순히 혼합함으로써 달성된다.

가용성 중합체를 함유하는 수용액의 경우에, 전형적으로 활성제가 중합체 매트릭스 전체에 분포되어 환원될 때 중합체 입자의 안정한 수분산액이 형성된다. 불용성 중합체가 활성제와 혼합될 때, 활성제는 또한 중합체 매트릭스 전체에 분포되고 콜로이드 분산액은 안정하게 된다.

중합체 전체에 분포될 수 있는 촉매적 활성제로는 촉매금속 또는 그 염이 있다. 촉매금속은 백금, 팔라듐, 로듐, 레늄, 루테늄, 오스뮴 및 이리듐을 포함하는 백금족 금속과 니켈, 주석, 구리, 코발트, 철, 은, 금 및 이들 혼합물 같은 기타 금속 또는 이 금속의 염이 있다.

후에 도입되는 시약과 반응할 수 있는 화합물은 어느 것이나 중합체 전체에 분포되어 활성제로 작용할 수 있다. 이들 반응제로는 과산화물, 보란, 아민-보란 같은 산화제 및 환원제와 산화성 및/또는 환원성 관능기를 갖는 화합물이 있다.

무전해 용착 촉매계의 제조에서는, 팔라듐이 바람직한 활성제이다. 수용액 또는 분산액중 염화물 형태의 중합체는 염화팔라듐 분말과 양호하게 혼합된다. 염화팔라듐은 중합체 매트릭스 전체에 분포된 관능기와 결합된 염화물 이온과의 테트라클로로팔리데이트($PdCl_4^{-2}$) 복합물을 형성한다. 원하는 촉매 함유도에 따라, 이온 팔라듐은 중합체 매트릭스 전체에 분포된 1이상의 관능기와 결합시킨다. 팔라듐 이온은 포름알데히드와 수산화나트륨 용액과 같은 적당한 환원제를 사용하여 금속원소(0원자가)로 선택적으로 환원시킨다. 금속이온을 순수금속 또는 0가 상태로 환원하자마자 활성촉매 금속은 중합체 매트릭스 전체에 분포되게 된다.

활성제를 불용성 또는 초기 가용성 중합체 전체에 분포함으로써 형성된 활성 콜로이드 분산액은 분산액으로부터 침전됨이 없이 활성제의 염을 환원한 후에 안정하게 남아 있게 된다. 분산액중 활성제의 농도는 분산액의 안정도에 영향을 미치지 않으면서 조절될 수 있다. 농도는 중합체의 단위중량당 활성제의 함량을 일정하게 유지하면서 분산액을 물로 희석함으로써 조절될 수 있다. 종래의 주석 팔라듐 촉매계는 희석하자마자 불안정해진다. 종래 분산액에서의 금속의 농도가 희석에 의해 감소된다면, 분산액으로부터 금속의 응결이 발생된다.

실시예 1 및 2는 초기에 물에 각각 불용성 또는 가용성인 강염기성 중합체로부터 촉매계 즉 촉매적 활성수분산액의 합성을 예시한다. 촉매계는 무수 중합체 1g당 원하는 함량의 촉매와 함께 농축된 분산액으로서 제조될 수 있으며, 이 촉매계는 안정한 작업 분산액의 제조방법을 위해 희석될 수 있다. 가공시 촉매 금속 손실, 예를들어 무전해 용착하는 동안 배출시 발생되는 손실은 촉매계를 희석함으로써 실제적인 분산액중 촉매제의 농도를 낮게 사용함으로써 최소한으로 줄일 수 있다. 실제적인 작업 분산액이란 것은 분산액과 표면사이에 실제적인 접촉시간내에 표면위에서 원하는 화학반응을 개시할 수 있는 촉매 또는 반응계를 뜻한다.

수많은 기판은 수용액에 도입될 때 음으로 하전된 표면을 형성한다. 본 발명의 안정한 수용액 또는 분산액의 양이온성 중합체는 정전기력에 의해 음으로 하전된 표면에 접착한다. 중합체는 똑같은 표면 전하를 갖기 때문에 서로 배척되며 음으로 하전된 표면에 똑같이 끌린다. 이로 인해 중합체는 표면위에 1분자 또는 입자 이하의 두께인 단일층을 형성할 수 있다.

제1도는 유리 현미경 슬라이드에 용착된 중합체 입자의 균일한 단일층을 나타낸다. 사진은 제이스 유니버셜 반사광 현미경과 표면윤곽에 민감한 노마르스키 시차간섭 콘트라스트법을 이용하여 700배율로 찍혀진 것이다.

활성제를 함유하는 중합체의 완전한 단일층의 용착이 표면에서의 신속하고 완전한 반응에 양호한 반면, 낮은 농도의 활성제를 함유하는 분산액의 부분단일층 피복은 효과적인 표면 반응에 적당하다. 일반적으로, 표면위의 완전한 단일층의 형성은 분산액중 활성제의 농도와는 무관하다. 농축 및 희석된 분산액 모두는 표면위에 똑같은 정도의 단일층 피복을 얻지만, 희석 분산액은 보다 농축된 분산액 보다는 완전한 단일층 피복이 발생하기 전에 더 긴 접촉시간 및/또는 더 효과적인 교반을 필요로 한다.

따라서, 활성제의 최적농도를 결정하는데 있어서, 접촉시간, 활성제 손실, 과대 촉매화의 방지 또는 최소화, 즉 필요 이상으로 표면에의 촉매 용착과 표면에서의 반응 생성물의 목적화 균일도를 고려해야 한다. 가장 짧은 접촉 시간에 표면위에 완전 단일층을 형성하는 용액 또는 분산액중 활성제의 농도가 활성제 농도의 상한선을 설정한다. 활성제를 함유하는 불용성 중합체 입자의 완전한 단일층을 얻기 위하여 모든 중합체 입자가 똑같은 입자 크기 직경을 가질 필요는 없다. 그러나 바람직하게는 모든 중합체 입자의 직경이 거의 같을 때 가장 균일한 단일층이 형성된다.

물 존재하에 음전하를 갖는 표면은 양으로 하전된 중합체의 접착성 단일층으로 피복될 수 있다. 본 발명자는 또한 pH 약 9이하에서 구리금속과 같이 물중에서 완전 양성 표면 전하를 갖는 표면이 활성제를 함유하는 중합체의 접착성 단일층으로 피복될 수 있다는 것을 알아냈다(참조; G.A. Parks, "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems" Chem, Rev. 65, 177～198(1965)). 중합체는 표면위에 국부적인 음전하를 유도할 수 있는 강한 양성 표면 전하 때문에 양전하-하전된 표면에 접착할 수 있다고 믿어진다. 양으로 하전된 표면에 용착된 단일층은 종종 불완전하지만, 표면에서의 반응을 촉매화 또는 유도하는데에 유용하다.

양으로 하전된 중합체의 적어도 부분적인 단일층으로 용착될 수 있는 표면의 예로는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 이미드, 테플론, 아크릴 및 에폭시 같은 플라스틱; 유리 및 에폭시-유리 적층체; 구리, 니켈, 철 및 스테인레스 스틸 같은 금속; 그리고 규소 및 갈륨비소화물 같은 반도체 고체등이 있다.

본 발명자는 양으로 하전된 중합체 입자가 어떠한 pH값(pH 약 10 내지 12가 무전해 용착에 양호함)에서도 표면에 접착한다는 것을 알아냈다. 약염기성 중합체 입자는 pH 12 미만의 낮은 pH 값에서 완전한 단일층을 형성하는데, 그 이유는 중합체 아민기가 입자를 음으로 하전된 표면으로 이끄는 양전하 표면 전하를 제공하면서 양성자화 된다. pH 약 10에서, 약염기성 중합체(pKa 약 10)는 약 50%가 양성자화되거나 약 $\frac{1}{2}$ 양으로 하전되고, pH가 약 10이상으로 상승될 때 약염기성 중합체 입자는 덜 양으로 하전된다. pH 약 12에서 중합체 입자는 약 1% 양성자화 되고 그 표면에의 접착력은 실시예 6 및 7에서 예증된 바와 같이 크게 감소된다.

양이온 중합체 입자는 물로 세차게 세척하거나, 알콜 또는 케톤과 같은 용매를 사용하거나, 또는 염수같은 농축된 염용액을 사용함으로써 표면으로부터 간단히 제거될 수 없는 표면에 강하게 결합된다. 원하는 경우 표면으로부터 중합체 입자를 제거하기 위해서 주석-팔라듐 촉매의 경우처럼 온화하게 연마할 수 있다.

1 또는 수개의 서로 다른 활성제가 중합체 전체에 분포될 수 있다. 또한, 중합체는 서로 다른 활성제와 별도로 혼합된 다음 표면에서 동시에 용착될 수 있는 2개의 서로 다른 활성제의 혼합물을 함유하는 신규 활성계를 제조하기 위해 혼합될 수 있다. 불용성 중합체의 경우, 서로 융합될 수 없는 활성제는 불필요한 반응을 일으키지 않고 양호하게 함께 혼합될 수 있다.

활성제를 함유하는 양전하-하전된 중합체가 표면에 용착되는 방법에 따라 같거나 서로 다른 면적의 표면에 연속적으로 또는 동시에 서로 다른 반응을 실시하거나 촉매화하는데 단일 및 혼합된 촉매 또는 반응계를 여러가지로 혼합사용할 수 있다. 더우기, 또다른 촉매적 활성 금속염을 그의 순수형태로 환원하기 전에 하나의 촉매적 활성 금속염을 순수 금속으로 환원하거나, 또는 화학 반응물의 도입순서를 변경함으로써 각종 반응이 표면에서 연속적으로 실시될 수 있다. 연속적인 화합반응은 한 촉매계를 표면에 용착하고, 표면을 반응물과 접촉시키고, 제2촉매계를 용착한 다음, 한번 반응된 표면을 제2반응물과 접촉시킴으로써 실시할 수 있다. 그러므로, 소정의 면적 및 순서에 있어서 조절된 방법으로 표면에 화학반응을 촉매화하는데 본 발명을 이용하는 것은 제한되지 않는다.

본 발명의 촉매계는 중합체가 표면에 강하게 접착하고 작은 촉매 입자의 입자크기가 작기 때문에 인쇄회로관 표면 및 통공 벽의 완전 무전해 용착에 특히 유용하다. 본 발명의 무전해 용착 방법은 먼저 기판을 세척, 수세하고, 바람직하게는 식감함으로써 실시된다. 식각된 기판은 수세된 후 표면에서 단일층을 형성하기에 충분한 시간동안 수성 촉매계에 침지시킨다.

기판은 촉매계와 접촉을 유지하기 위해서 그리고 단일층을 용착하는데 필요한 접촉시간을 짧게 하기 위해서 욕중에서 앞뒤로 주기적으로 이동시킨다. 전형적으로, 접촉시간은 촉매 분산액중 약 40ppm 촉매 금속의 농도로 25℃에서 약 5분으로 한다.(실시예 4 참조). 촉매 중합체 입자는 기판 표면과 통공벽에 접착성 단일층으로서 용착시킨다. 이어서 촉매화된 기판을 약 1분동안 세처욕조중에 둔다. 기판 표면 또는 통공벽에 용착되지 않은 불용성 중합체 입자를 한외여과에 의해 세척 욕조로부터 선택적으로 회수한 다음 촉매계로 재순환시킨다. 세척된 촉매화 기판을 큐포지트(cuposit)328Q® (Shipley Company 제품) 같은 적당한 무전해 금속 욕조중에 상기와 같이 주기적으로 이동시키면서 약 15분 동안 침지시킨다.

효과적인 무전해 용착을 위해 필요한 촉매 분산액 또는 촉매 욕조중의 팔라듐 같은 촉매물질의 농도는 종래의 주석-팔라듐계에서 요구된 팔라듐의 농도보다 약 6배 낮은 것으로 밝혀졌다.

무전해 용착을 위한 양이온 중합체 입자의 촉매작용은 그의 입자크기에 따라 달라진다. 입자직경을 작게 하면 수성 촉매계에서 이용될 수 있는 입자의 수를 증가시키고 일정한 접촉시간에서 기판과 통

공벽의 보다 완전한 피복을 형성하게 된다. 이 피복은 주석 안정제를 이용하는 촉매계에서 얻어지는 것보다 더 두꺼운 무전해 용착과 신속한 촉매 작용이 개시된다. 무전해 용착을 위해 효과적으로 이용될 수 있는 최대 입자 크기를 결정하기 위해서, 1 내지 10마이크로미터의 입자 크기 직경과 양전하-하전된 표면을 갖는 종래의 분쇄된 이온 교환 수지가 제조되어 유리슬라이드에 용착되었다. 약 3마이크로미터 이하의 직경을 갖는 분쇄된 입자는 세차게 세척한 후에도 표면에 접착할 수 있고 몇몇 다른 분야에 이용될 수 있다고 밝혀졌다. 그러나, 분쇄된 수지입자는 매우 좁은 입자 크기 분포와 매우 작은 직경으로 제조될 수 없기 때문에, 균일하고 완전한 접착성 단일층의 용착에 사용하는 실용성이 상기와 같이 제조되는 것으로서 약 0.1마이크로미터 정도의 직경과 더 좁은 범위의 입자크기를 갖는 더 작은 중합체 입자와 비교할 때 제한된다. 종래의 수지를 분쇄함으로는 충분한 수의 더 작은 접착성 분쇄중합체 입자를 얻기 어렵다는 점과 함께 3마이크로미터 이상으로 분쇄된 더 큰 수지입자는 표면에 접촉될 수 없다는 점으로 인해, 인쇄회로판 표면 및 특히 그의 내부에 형성된 통공벽을 완전 무전해 용착하는데에 분쇄된 수지를 함유하는 수성 촉매계를 실제적으로 이용하는 것은 불리하다.

본 발명자는 또한 종래의 주석-팔라듐 촉매계를 사용하기 전에 가용성 및 불용성 양이온 중합체가 표면 조절제로서 사용될 수 있음을 밝혀내었다. 양이온 중합체는 활성제와 혼합되지 않을 때, 접착성 단일층으로서 표면에 용착될 수 있다. 종래의 주석-팔라듐 촉매는 조절된 표면에 이용될 수 있으며 이와 같이해서 얻어진 무전해 용착 피복물은 종래의 계에 비해서 증진된다. 종래에는 양이온 중합체의 접착성 단일층을 표면에 용착하려면 표면에 대한 완전 무전해 용착을 위해 표면을 촉매화하는데 효과적인 것보다 적은 함량의 팔라듐을 함유하는 종래의 주석-팔라듐 촉매를 사용하였다.

무전해 용착을 위한 본 발명의 촉매계는 종래의 주석-팔라듐 촉매계보다 인쇄회로판의 통공벽에 더 적은 도금 공간을 형성하고 종래의 무전해 용착공정에서 사용된 주석 및 산 촉진제를 사용할 필요가 없다.

본 발명의 촉매계를 사용하는 기판 표면과 통공 벽의 완전한 피복물은 종래의 주석-팔라듐 촉매 보다도 무전해 도금 욕조에서 일정한 접촉시간에서 더 두꺼운 무전해 용착층을 형성한다. 용착층 두께는 전형적으로 25～30% 증가된다.

본 발명의 촉매계는 4차 암모늄 계면활성제와 같은 것으로 기판을 예비조절할 필요없이 표면에 강하게 접착하고 보호콜로이드를 제거하기 위한 촉진 단계를 필요로 하지 않기 때문에, 본 발명의 촉매계를 이용하는 무전해 용착 방법은 종래의 무전해 용착 방법보다 더 적은 단계와 더 짧은 시간으로 실시될 수 있다.

수성 촉매계는 공기중에서 매우 안정하다. 계가 재순환계에서 불용성 공중합체 분산액을 분무함으로써 공기에 노출될 때, 이 계는 안정하게 된다. 중합체 입자의 분산액은 공기중에서 완전 건조시킨 다음 촉매 활성을 저하시키지 않고 재수화 및 재현탁할 수 있다. 촉매계는 어떤 물리적 변화를 가져오지 않고 약 0℃ 내지 40℃에서 반복적으로 냉각 및 용해시킬 수 있다. 촉매계는 분산액의 pH에 따라 변하지만, 약 80℃ 내지 100℃의 온도에서 수주일 동안 열에 안정하다.

분산액중 촉매 금속 농도는 종래의 무전해 촉매계를 사용한 양보다도 6배 이상으로 더 낮을 수 있기 때문에, 세척한 후 기판위의 촉매를 제거함으로써 야기되는 촉매의 손실은 종래의 무전해 촉매계에 비해 감소된다.

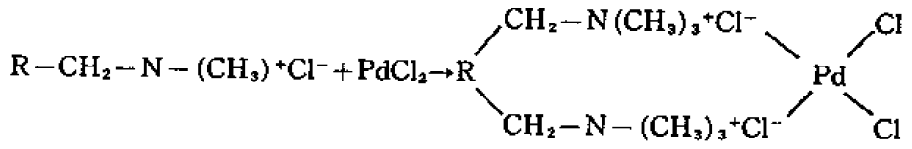
다음 실시예에서 본 발명을 예시하지만 그를 제한하려는 것은 아니다.

[실시예 1]

[불용성 촉매계의 합성]

스티렌 97.5중량%와 디비닐벤젠 전계물 유액 2.5중량%로 구성되고, 벤질 트리메틸 암모늄 클로라이드로 완전 관능화 되고 0.24마이크로미터의 평균 입자 크기 직경을 갖는 가교된 강염기성의 주로 구형인 양이온 공중합체의 수성 유액을 미국 특허 제4,359,537호에 따라 제조하였다. “완전 관능화된”이란 용어는 약 1의 벤질트리메틸 암모늄 클로라이드 기가 전계물 유액의 각 방향족 고리에 부착되는 것을 뜻한다. 수성 유액의 pH는 7.0이었다. 유액 1000g을 탈이온수로 희석하여 5.0중량%로 고체함량을 만든다음, 패들 교반기가 설치된 2ℓ들이 둥근바닥 반응 플라스크에 넣었다. 격렬하게 교반하면서 수성 공중합체 유액을 함유하는 플라스크에 고체 팔라듐 클로라이드 결정 6.67g을 첨가하였다. 가열 맨틀을 사용하여 플라스크 내용물의 온도를 85℃까지 상승시켰다. 온도를 2시간동안 85℃로 유지하면서 계속 교반하였다. 온도를 85℃로 올린지 약 1.5 내지 2.5시간 후 공정합체는 오렌지색으로 되었고 교반기를 정지시켰을 때 염화 팔라듐은 플라스크 바닥에 침강되지 않았다. 이는 염화 팔라듐을 유액 중합체에 혼합하는 것이 완료되었음을 나타낸다. 이어서, 현탁액을 일정하게 교반하면서 주위 온도까지 냉각하였다. 현탁액이 주위 온도에 도달한 후 추가로 22시간동안 계속 교반하였다.

염화팔라듐은 다음 반응에 따라 테트라클로로팔리데이트 착화합물을 형성하면서 공중합체 매트릭스 전체에 분포된 4차 염화 암모늄 관능기와 혼합된 것으로 여겨진다:



(상기에서, R은 가교된 공중합체 매트릭스이다.)

이어서, 테트라클로로팔리데이트 착화합물을 포름알데히드와 수산화나트륨과의 용액과 반응시킴으로써 공중합체 매트릭스 전체에 분포된 팔라듐 이온을 순수 팔라듐 금속으로 환원하였다. 50% 수산화나트륨 용해 18.04g을 가한 37% 포름알데히드 6.10g을 테트라클로로팔리데이트 착화합물을 포함하는 플라스크에 첨가하였다. 이 양의 포름알데히드와 수산화나트륨은 팔라듐을 환원하는데 필요한 양의 100%몰 과량과 같다. 환원 용액을 다음 반응에 따라 주위 온도에서 착화합된 팔라듐 이온을 팔라듐 금속으로 화학양론적으로 환원하였다:

$$PdCl_2 + HCHO + 3NaOH \rightarrow Pd^0 + NaHCO_2 + 2H_2O + 2NaCl$$

환원후 중합체 분산액은 유백색으로부터 회흑색으로 변하엿다. 수주일동안 정치시킨 후 수성 분산액으로부터 팔라듐이 침강되지 않았다. 중합체 유액을 사용하지 않고 염화나트륨을 사용하여 염화팔라듐을 용액하기 위해 똑같은 환원 반응을 실시하였으며, 그 결과 깨끗한 상청액을 제거하여 물로부터 급격히 침강된 흑색 침전물을 생성하였다. 이는 중합체 분산액이 안정한 팔라듐 분산액을 형성할 필요가 있으며, 환원된 금속이 매트릭스내 또는 중합체 입자의 표면에 현저하게 분포되었다는 것을 나타낸다.

그 다음 pH 7.0의 환원된 공중합체 분산액을 촉매계의 균일한 단일층이 음전하-하전된 기판에 용착하는 것을 예시하기 위하여 수성 공중합체 분산액 중에서 유리 현미경 슬라이드를 반복적으로 움직임으로써 슬라이드와 접촉시켰다. 이 유리 현미경 슬라이드를 제이스 유니버설(모델 M) 현미경으로 700배율로 검사하였다. 표준 노마르스키 시차 간섭 콘트라스크법을 사용하여 단일층의 사진을 수득하였다.

제1도는 유리 슬라이드에 균일하게 용착된 공중합체 촉매입자의 사진을 나타낸다.

[실시예 2]

[가용성 중합체 촉매계의 합성]

4차 염화암모늄 관능기를 갖는 2개의 가용성 중합체를 실시예 1에서와 같이 합성 및 촉매화하였다. 사용된 가용성 중합체는 에피클로로히드린으로 4차화 된 디메틸아미노에틸메타크릴레이트(DMAEMA) 중합체(중합체 A)와 산화에틸렌으로 4차화된 DMAEMA 중합체(중합체 B)이었다.

이어서, 2개의 가용성 중합체를 고체함량이 10중량%로 되도록 탈이온수로 희석시켰다. 염화물 이온 형태의 가용성 4차 관능기를 배열하기 위해서, 중합체 용액을 0.5gal/ft.^{3}/min의 속도로 롬 앤드 하이스 컴페니 IRA-400 이온 교환 수지(염화물 이온 형태) 컬럼에 통과시켰다. 염화물 이온 형태의 10% 용액 1000g을 1500ml 예를렌 메이어(Erhlenmeyer) 플라스크에 넣었다. 자성 교반기를 플라스크에 설치하였다. 용액을 급격히 교반하면서 염화 팔라듐 고체 결정 10g을 플라스크에 가하였다. 고온의 플레이트를 사용하여 교반과 동시에 용액의 온도를 2시간동안 85℃까지 상승시켰다. 30분 내지 약 1시간 후, 교반이 정지되었을 때 모든 염화 팔라듐 고체는 팔라듐 고체를 사용하지 않았을 때 나타낸 바와 같은 가용성 중합체와 혼합되었다. 용액을 2시간동안 가열한 후 일정하게 교반하면서 추가로 2시간동안 실온으로 냉각시켰다.

가용성 공중합체와 혼합된 팔라듐 이온을 100%몰 과잉의 포름알데히드(37% 포름알데히드 수용액 9.2g)를 첨가한 후 10분 동안 교반함으로써 팔라듐 금속으로 환원시켰다. 이어서, 50% 수산화나트륨(100%몰 과잉) 27.0g을 첨가하였다. 이때 가스는 발생되지 않았다. 용액의 pH를 약 12로 조절한 후, 용액을 1시간 더 교반하였다. 가용성 중합체 촉매계는 흑색이었고 팔라듐이 침전되지 않고 용액중에서 안정하였다. 가용성 촉매계는 불용성 공중합체 촉매계의 경우와 같이 수성 분산액으로 나타났다. 가용성 촉매계의 팔라듐 금속 함량은 중합체 고체 1g당 팔라듐 금속 60mg이었다.

[실시예 3]

본 실시예는 표면에 접착되는 양전하-하전된 중합체의 최소 크기를 결정하기 위해 실시되었다.

10마이크로미터 내지 1마이크로미터의 입자 크기 분포를 갖고, 4차 암모늄 관능기를 지닌 종래의 분쇄된 이온 교환 겔형 수지, 롬 앤드 하아스 컴페니 IRA-400(스티렌-디비닐 벤젠)을 탈이온수에 현탁시킨 후 1분동안 침강시켰다. 제5도는 1분동안 침강시킨 후 현탁액중 분쇄된 수지의 입자 크기 및 분포를 나타낸다. 수성 현탁액을 수직으로 놓여진 유리 현미경 슬라이드와 5분 동안 접촉시킨 다음 탈이온수로 격렬하게 세척하였다. 제2도는 700배율로 확대된 슬라이드 위의 용착된 현탁액을 불균일성을 나타낸 사진이다. 제2도는 약 3마이크로미터 이하의 입자 크기를 갖는 중합체가 슬라이드에 접착된 것을 나타내지만, 표면위의 공간이 형성되었다. 본 실시예에서는 표면이 양으로 하전된 종래 크기의 분쇄된 이온 교환 수지가 유용하지만 본 발명을 실시하는데는 바람직하지 않다는 것을 나타낸다.

[실시예 4]

[구리의 무전해 용착]

실시예 1에서 합성된 촉매계를 탈이온수로 100배로 희석시켰으며, 그의 pH를 40ppm 팔라듐의 촉매 욕조농도를 얻기 위해 수산화나트륨에 의해 12.0으로 조절하였다. 희석된 현탁액은 85℃ 이하의 온도에서 안정하고 활성이 있을지라도 25℃에서 이용하였다. 내화물을 함유하고 황산으로 식각된 유리 에폭시형 FR-4 인쇄회로판 기판을 묽은 촉매 현탁액에 5분 동안 침지시킨 후 동력을 받는 콘베이어를 이용하여 촉매 현탁액 중에서 기판을 서서히 전후로 움직였다. 5분 경과후 기판을 수세 욕조물에 1분 동안 그리고 쉬플리 컴페니에서 "Cuposit 328Q®"란 상표로 제조되는 구리 무전해 용착 용액에 15분동안 넣었다. 무전해 용착된 기판을 기판 표면(평평한 것) 및 모서리 피복물에 대해 현미경으로 검사하였다. 평평한 피복물은 피복된 면적의 %로 나타냈으며, 모서리 피복물은 다음과 같이 나타냈다: 1-완전; 2-극소수의 공간; 3-소수의 공간; 또는 4-다수의 공간. 1 또는 2등급의 모서리 피

복물은 허용할 수 있지만, 3 또는 4등급은 허용되지 않는다. 기판 표면에 용착된 구리층의 평균 두께는 베타-백스캐터(Beta-Backscatter) 기구로부터 4번 측정한 측정치의 평균을 이용하여 약 1/100만 인치로 측정하였다. 이용된 베타-백스캐터 기구는 컴퓨덤-B 모델 MP-8 전자, 비파괴 피복물 두께 측정기이었다. 컴퓨덤은 피복물 두께를 측정하기 위해 목적물의 표면으로부터 반사되는 베타선(ray)을 이용한다. 이 베타선은 탐침에서 방사능 공급원으로부터 방출된다. 반사된 베타선은 베타선을 전기적 임펄스로 전환하고 이들 임펄스를 내부 처리 장치로 전달하는 탐치의 가이거(Gaiger)관 창으로 들어가고, 상기 내부 처리 장치는 예비고정된 시간동안 받아진 임펄스를 계산하여 피복물 두께의 직접 디지탈 정보취득을 계산한다. 피복물 두께가 증가함으로서, 더 많은 베타선이 반사됨과 동시에 기본 물질로부터 반사된 베타선은 감소한다. 기본 물질로부터 반사된 베타선의 수를 알면, 피복물의 두께는 거의 100만분의 1인치까지 측정된다.

비교 실험하기 위해, 종래이 주석-팔라듐 촉매계 약 240ppm의 팔라듐 금속을 함유하는 쉬플리 컴페니 카라포짓 44® 를 똑같은 기판물질에 용착한 후 이러한 촉매계를 이용하는 종래의 무전해 용착공정에 도입하였다.

2개의 촉매계를 이용하여 기판에서 성취한 무전해 용착 결과를 표 I에 나타낸다.

[표 I]

인쇄회로판위의 구리 무전해 용착 피복물				
촉 매	욕조농도 ppm Pd*	평평한곳 비율 %	모서리 등급 1-4	평균구리두께 1/100만 인치
불용성 양이온 공중합체 CS*	40	100	2	24
쉬플리 카라포짓 44®	약 240	100	2	19

*CS=촉매계

상기 2촉매계는 완전한 기판표면 피복과 허용치의 모서리 피복을 제공하였다. 본 발명의 촉매계를 사용한 후 용착된 구리층의 두께는 본 발명의 촉매계보다 6배의 팔라듐 금속을 함유하는 종래의 시판 촉매계로 얻어지는 두께보다 약 25% 더 두껍다.

[실시예 5]

[가용성 중합체 촉매계를 사용한 무전해 용착]

실시예 2에서 나타낸 바와 같이 중합체 고체 1g당 팔라듐 금속 60mg을 함유하는 촉매계를 제조하기 위해서 합성되고, 팔라듐과 혼합되고 환원된 2개의 가용성 중합체계를 FR-4기판에 구리의 무전해 용착을 개시하는 그의 능력에 대해 평가하였다.

FR-4기판을 촉매계중에서 기판을 서서히 앞뒤로 움직이면서 희석되지 않은 두 촉매계(고체 10%, 팔라듐 6000ppm)에 25℃에서 5분 동안 침지시켰다. 5분 후에 25℃의 탈이온수 세척 욕조에 각 기판을 교반하에 넣고 다시 25℃의 구리 무전해 용액(Cuposit 328Q)에 15분 동안 넣었다.

이어서, 무전해 용착된 기판에 대해 현미경을 사용하여 피복정도를 측정하였으며, 기판에 용착된 구리층의 평균두께를 실시예 4에서와 같이 측정하였다. 그 측정결과를 표 II에 나타낸다.

[표 II]

가용성 중합체 촉매를 사용한 구리의 무전해 용착 피복물			
촉매(1) pH	평평한곳 비율 %	모서리 등급 1-4	평균구리두께 1/100만 인치
중합체 A 11.8	100	1	14
중합체 B 11.5	100	1	11

(1) 중합체 A와 B는 실시예 2에 기재되어 있다. 각 촉매계는 6000ppm의 Pd를 함유하였다.

[실시예 6]

[중합체 표면전하에 의해 야기되는 표면접착]

본 발명의 촉매계 접착은 양이온 중합체의 표면 양전하에 기인한다는 것을 측정하기 위해서 일련의 강염기, 약염기, 강산 및 약산, 주로 구형이고 마이크론 이하 크기의 가교 유액 공중합체(물중에서 약 5% 고체함량)를 미국 특허 제4,359,537호에 따라 제조하였다. 각각을 깨끗한 유리 현미경 슬라이드에 용착시켰다. 슬라이드를 30중량%의 과산화수소를 함유하는 수용액과 황산의 50/50 혼합물에서 먼저 세척한 후 용착하기전 1시간 동안 50℃의 공기에서 건조시켰다. 깨끗하고 건조한 슬라이드를 각각의 불용성 공중합체 현탁액에서 흔들지 않고 5분 동안 침지시켰다. 슬라이드를 현탁액으로부터 제거한 후 탈이온수를 슬라이드에 2분 동안 흘려보내 완전 세척시켰다. 슬라이드를 50℃의 공기중에서 건조시킨 후 제이스 유니버설 현미경에 의해 700배로 확대시켜 NDIC 기술에 의해 검사하였다.

표 III은 그 실험결과를 나타낸다. 양으로 하전된(양이온) 수지는 유리에 접착되어 있는 반면, 음으로 하전된(음이온) 수지는 접착되어 있지 않다.

또한, 불용성 약염기 수지의 pH를 음으로 하전된 유리표면에 접착하는 능력에 미치는 약염기성 수지의 양자화 효과를 측정하기 위해 pH 2로부터 pH 12로 조절하였다. pH 10 이하에서 약 염기성 수지는 표면위에서 완전한 단일층을 제공하였지만, pH 12에서 접착성은 완전한 단일층이 용착되지 않는 점까지 감소되었다.

[표 III]

공중합체 표면전하의 기능으로서의 기판 피복물					
불용성 공중합체		관능적인 중합체		현탁액	표 면
형 태	조 성 물	그 룹	전하	pH	피 복
강 산	스틸렌/DVB	설포네이트	음	1.8	없 음
약 산	메틸아크릴레이트	카르복실	음	10.7	없 음
강염기(염화물)	스틸렌/DVB	4차 암모늄	양	1-13	완전단일층
강염기(디티오나이트)	스틸렌/DVB	4차 암모늄	양	4.1	완전단일층
약 염 기	스틸렌/DVB	3차 아민	양	6.2	완전단일층
약 염 기	DMAEMA/DVB	3차 아민	양	2.0	완전단일층
약 염 기	DMAEMA/DVB	3차 아민	양*	8.0	완전단일층
약 염 기	DMAEMA/DVB	3차 아민	양*	12.0	불 완 전 층

*=감소적인 양전하

[실시예 7]

[불용성 약염기 촉매계를 사용한 무전해 용착에 미치는 pH의 효과]

실시예 1에서와 같이 촉매적으로 혼합된 DMAEMA/스틸렌/DVB의 불용성 약염기 촉매 분산액을 실시예 4의 과정에 따라 기판위의 무전해 구리용착을 위한 촉매계의 능력을 측정하기 위해서 최대 pH까지 점증적으로 양성화시켰다. 그 실험결과를 표 IV에 나타낸다.

[표 IV]

약염기 촉매에 미치는 pH의 효과				
촉 매	촉매욕조 Pd농도		피 복 물[2]	
	ppm	pH	평평한곳 %	모서리 1-4
DMAEMA/스틸렌/DVB[1]	400	12.0	20	3
DMAEMA/스틸렌/DVB[1]	400	1.0	99	1
DMAEMA/스틸렌/DVB[1]	200	12.0	20	3
DMAEMA/스틸렌/DVB[1]	200	1.0	100	1
DMAEMA/스틸렌/DVB[1]	40	12.0	[illegible]	4
DMAEMA/스틸렌/DVB[1]	40	1.0	99	1

(1) DMAEMA/DVB는 60중량%의 디메틸아미노에틸메타크릴레이트(DMAEMA), 35중량%의 스틸렌 및 5중량의 디비닐벤젠(DVB) 가교제로 구성된 공중합체임.

(2) 쉬플리 컴페니 Cuposit 328Q® 사용

약 염기성 공중합체는 pH 약 12에서 부분적으로 양성자화 되었으므로 매우 약하게 표면에 접착할 수 있었다. pH 1.0에서 약염기 수지는 40ppm 팔라듐 함량에서 기판과 모서리를 거의 완전하게 피복하였다.

[실시예 8]

[입자크기의 효과]

5% 고체 함량으로서 60.0중량%의 DMAEMA, 37.5중량%의 스틸렌, 및 2.5% DVB로 구성되고 건조 공중합체 1g당 120mg의 환원된 팔라듐 금속으로 혼합되어 약 6000ppm의 팔라듐을 함유하는 분산액을 형성하는 3개의 강염기 불용성 공중합체를 제조하였다. 3개의 공중합체중 유일한 차이점은 그들의 평균 입자크기 직경이었다. 공중합체는 0.33마이크로미터 내지 0.13마이크로미터의 평균 입자크기 직경을

갖고 있었다. 이들 공중합체 촉매계를 식각된 FR-4 에폭시 유리 기판에의 균일하고 완전히 무전해 구리 용착을 생성할 능력에 대해 실험하였다.

이어서, 각 촉매계중 팔라듐 금속의 농도를 촉매 분산액중 팔라듐의 농도와 공중합체 입자크기의 기능으로서 촉매계의 촉매작용을 결정하기 위해서 6000ppm으로부터 2.5ppm까지 희석시켰다.

각 촉매 현탁액의 pH를 12로 조절하였으며, 유리 에폭시 기판은 각 촉매계를 여러가지로 희석하여 25℃에서 5분 동안 교반과 동시에 침지한 후, 탈이온수로 1분 동안 세척한 다음, 쉬플리 컴페니 Cuposit 328Q® 무전해 구리용액에 15분 동안 침지하고, 세척한 다음 건조하였다. 건조된 기판을 상기한 바와 같이 구리 피복 및 두께에 대하여 실험을 하였다. 그 실험결과를 표 V에 나타낸다.

[표 V]

촉매계 평균입자크기 (마이크로미터)	촉매욕조중대략의 Pd농도 ppm	무전해 구리피복		평균구리두께 1/100만 인치
		평평한곳 %	모서리(1-4)	
0.33	60	100	1	11
0.16	60	100	1-[1]	14
0.13	60	100	2	15
0.33	30	100	2	8
0.16	30	100	2	10
0.13	30	100	2	12
0.33	15	100	3	3
0.16	15	100	1	9
0.13	15	100	2	12
0.33	10	10	3	0.5
0.16	10	100	2	6
0.13	10	100	1-	7
0.33	5	0	4	0
0.16	5	85	2	4
0.13	5	100	2	6
0.33	2.5	0	4	0
0.16	2.5	0	4	0
0.13	2.5	*	4	0

1 1-등급은 1등급 보다 나쁘고 2등급 보다 좋으며 허용할 수 있는 것임.

*=흔적량

표 V는 더 작은 입자크기와 더 큰 촉매활성 사이에서의 상호 관계를 나타낸다. 팔라듐 함량이 약 15ppm까지 감소되었을 때는 평평한 피복물이 완전하게 남아있을지라도 입자크기가 더 큰 공중합체로 얻어진 모서리 피복은 허용되지 않기 시작한다. 무전해층의 평균 구리두께는 가장 작은 입자크기의 공중합체에 대해 항상 더 크며, 허용할 수 있는 모서리 피복물에 대해서는 6/100만 인치이고, 5ppm의 팔라듐 함량에서도 완전 평평한 피복물이 형성되었다. 더 작은 입자크기의 현탁액에 이용할 수 있는 입자의 수가 더 많으면, 구리용착을 더 빠르고 더 두껍게 하면서 더 큰 입자 현탁액보다 일정 접촉시간에서 보다 완전한 기판의 피복이 얻어진다.

실시예 3에서 설명한 분쇄되고 양으로 하전된 종래의 이온 교환수지는 입자크기가 약 3마이크로미터 미만일 때 유리에 접착할 수 있다. 따라서, 본 발명을 실시하는데 있어서, 주로 구형인 중합체 입자의 입자크기는 1마이크로미터 미만, 바람직하게는 0.5마이크로미터 미만이고, 가장 바람직하게는 0.13마이크로 이하이다.

[실시예 9]

[통공 용착]

다수의 통공을 포함하는 인쇄회로판에 대한 PTH 역광 투과사진(제3도 및 제4도)을 찍었다. 역광 투과실험에서는 인쇄회로판의 통공에서의 무전해 용착의 현미경 실험을 포함하였다. 회로판을 무전해 도금한 후, 다이아몬드 톱을 사용하여 절단하였다. 구멍열의 바로 뒤를 절단한 다음 구멍을 직접 절단하여 얇은 스트립을 제조하였다. 얇은 조각을 지그(jig)에 고정한 후, 아래로부터 절단면을 통해 빛을 비추면서 현미경으로 관찰하였다. 이 방법에서, 구멍벽에서의 얇은 용착물과 공간이 현저하게 나타났다. 본 발명이 불용성 양이온 공중합체 촉매 분산액과 종래의 주석-팔라듐 촉매계(쉬플리 cataposit 44®)를 사용하여 무전해 구리용착 후, 본 발명의 촉매계로 성취된 통공벽의 피복은 종래의 계로 성취된 피복보다 우수한 것으로 밝혀졌다. 사진의 백색 반점은 무전해 구리가 존재하지 않

는 부분을 뜻한다.

[실시예 10]

[촉매 조절제로서의 양이온 공중합체]

본 실시예에서는 종래의 주석-팔라듐 촉매계를 이용하기 전에 무전해 용착공정에 사용하기 위한 표면 조절제로서 상기의 불용성 중합체 입자의 효용성을 나타낸다. 활성제를 함유하지 않는 중합체를 먼저 5% 고체함량에서 15분 동안 FR-4 인쇄회로기판에 적용하였다. 그 다음, 점차적으로 희석된 촉매욕조를 사용하여 다음의 종래 무전해 용착공정을 이용하였다:

쉬플리 Cataprep® 404-25℃에서 1분;

쉬플리 Cataprep® 44-25℃에서 5분;

세척-탈이온수로 1분;

촉진제 240-38℃에서 5분;

세척-탈이온수로 1분;

쉬플리 328Q® 로 도금-25℃에서 15분;

탈이온수로 세척 및 건조.

종래의 무전해 용착촉매 조절제로서의 불용성 중합체 입자의 사용결과를 표 VI에 나타낸다.

[표 VI]

종래의 촉매 조절제로서의 중합체 입자

시료	Cataposit 44 촉매욕조중 Pd농도 ppm	조절제형	피복물		구리피복두께
			평평한곳 %	모서리 1-4	1/100만 인치
A	7.2	없 음	75	4	—
B	7.2	(DMAEMA/DVB)	100	3	—
C	7.2	(스틸렌/DVB)	100	3	—
D	4.8	없 음	0	4	0
E	4.8	(DMAEMA/DVB)	100	4	12
F	4.8	(스틸렌/DVB)	100	4	14
G	2.4	없 음	0	4	0
H	2.4	(DMAEMA/DVB)	100	4	11
I	2.4	(스틸렌/DVB)	100	4	16
J	1.2	없 음	0	4	0
K	1.2	(DMAEMA/DVB)	0	4	0
L	1.2	(스틸렌/DVB)	0	4	0

[실시예 11]

[표면에서의 화학반응]

본 실시예에서는 표면에서의 화학반응을 실시하는 본 발명의 효과를 입증한다. 화학 반응성 부분을 포함하는 불용성 중합체는 다음과 같이 합성하였다. 스틸렌과 약 6중량%의 디비닐벤젠과의 긴장방형 공중합체를 종래의 현탁 중합기술에 의해 제조하였다. 벤질디메틸아민 관능기를 함유하는 약 염기성 수지를 제조하기 위해 공중합체를 클로로메틸에테르 및 디메틸아민과 연속적으로 반응시켰다. 보란-아민 부생물을 테트라하이드로푸란과의 무수 반응에 의해 수지 전체에 분포시켰다. 그 결과 보란 시약은 환원성 수지를 형성하였다. 환원성 수지를 크레슨트 위그-1-버그® (Cresent Wig-1-bug®) 실험실 분쇄기로 10분 동안 분쇄한 후, 분쇄된 수지 0.8g을 탈이온수 100ml에 첨가한 다음, 수산화나트륨으로 pH를 10으로 조절하여 안정한 수분산액을 얻었다. 분쇄된 분말수지의 입자크기는 충분히 작아서 대부분의 분쇄된 수지가 실험하는 동안 침강되지 않고 수지의 수성 분산액에 수분동안 침지된 유리슬라이드의 표면에 완전한 접착성 단일층을 제공할 수 있다(평균직경 약 3마이크론 미만).

백색 환원성 수지를 함유하는 수분산액은 5중량%의 염화나트륨과 1중량%의 염화 팔라듐을 함유하는 수용액에 도입하자마자 급격히 검정색으로 변하였다. 검정색은 분산된 팔라듐 금속 때문에 생기며, 이는 환원성 수지가 팔라듐 이온을 팔라듐 금속으로 환원하는데 활성이 있다는 것을 나타낸다.

실시예 4에서 제조된 FR-4형 인쇄된 회로기판의 판넬을 반응성 수지의 단일층을 FR-4 표면에 용착하기 위해 온화하게 교반하면서 25℃에서 5분 동안 활성의 수성 분산액에 침지하였다. 25℃의 탈이온

수로 1분 동안 세척한 다음, 표면에서 팔라듐 이온을 팔라듐 금속으로 환원하기 위해서 5중량%의 염화나트륨 및 1중량%의 염화 팔라듐을 함유하는 수용액에 교반과 동시에 판넬을 25℃에서 5분 동안 침지하였다. 이어서, 환원되지 않은 팔라듐을 제거하기 위해서 25℃의 20중량% 염화나트륨 수용액에서 15분 동안 FR-4 판넬을 세척하였다.

판넬 표면에서의 환원된 팔라듐의 존재는 판넬을 무전해 구리도금 욕조(쉬플리 컴페니의 Cuposit 328Q)에 15분 동안 도입함으로써 입증되었다. 판넬(평평한 부분과 모서리 부문)은 베타 백스캐터 기술에 의해 측정된 바와 같이 8.8/100만인치 두께의 구리층으로 완전 피복된 것으로 밝혀졌다.

활성 환원제를 분산시키지 않고 상기 환원성 수지 대신에 실시예 1에서 설명한 바와 같이 벤질 트리메틸 암모늄 클로라이드 관능기를 함유하는 불용성 중합체를 사용하여 똑같은 실험을 실시하였다. 그러나, 이 실험에서, 무전해 구리 욕조에 도입하였을 때 판넬이 도금되지 않았는데, 이는 환원되지 않은 팔라듐은 반응성 및 환원성 수지를 사용하여 일어나는 도금에는 관계가 없음을 나타내는 것이다. 본 실시예에서는 양으로 하전된 중합체에 아민 보란 부분같은 활성제를 분산하면 인쇄된 회로판 표면에서 팔라듐 이온을 팔라듐 금속으로 환원하는데 유용하다는 것을 입증한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 양전하-하전된 가용성 또는 불용성 중합체의 수용액 또는 수성 콜로이드 분산액을 각각 형성하고; (b) 3마이크로미터 미만의 입자크기 직경을 갖는 입자의 안정한 활성수분산액을 형성하는 중합체 전체에, 접촉시 표면에서 1종 이상의 화합물의 반응을 촉매화하거나 화합물과 반응할 수 있는 적어도 하나의 활성제를 분포시키고; (c) 단일층으로서 안정한 활성 수분산액을 상기 표면에 용착하고; (d) 용착된 단일층을 1종 이상의 상기 화합물과 접촉함을 특징으로 하는, 표면위에서 1종 이상의 화합물의 반응을 유도하거나 촉매화 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 언급된 표면이 플라스틱, 유리, 에폭시-유리 적층제, 금속, 및 언급된 활성 수분산액이 접착할 수 있는 모든 표면으로 구성된 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 언급된 수성 콜로이드 분산액이 다량의 모노에틸렌계 불포화 단량체 및 그의 혼합물과 소량의 폴리에틸렌계 불포화 가교 단량체 및 그의 혼합물로부터 형성된 공중합체를 함유하고, 이 공중합체가 양성의 표면전하를 공중합체에 제공하기에 충분한 강염기 또는 약염기로 관능화된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 언급된 수용액이 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 형성된 가용성 중합체를 함유하고, 상기 중합체가 중합체에 양성의 표면 전하를 제공하기에 충분한 강염기 또는 약염기로 관능화된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 언급된 양전하-하전된 중합체 전체에 분포된 활성제중 적어도 어느 하나가 백금족 금속, 니켈, 주석, 철, 구리, 코발트, 은, 금 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 금속임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 언급된 양전하-하전된 중합체 전에 분포된 활성제중 적어도 어느 하나가 산화제, 환원제, 또는 산화성 혹은 환원성 관능기를 갖는 화합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 추가로 언급된 양전하-하전된 중합체의 수용액 또는 수성 콜로이드 분산액을 형성하고, 이 중합체를 단일층으로서 언급된 표면에 용착하고, 이 표면에 용착된 중합체 전체에 1종 이상의 활성제를 분포시키고, 중합체 전체에 분포된 이 활성제(들)을 포함하는 중합체의 단일층을 상기 활성제(들)에 의해 촉매화되거나 그와 반응하는 1종 이상의 화합물과 접촉시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 언급된 양전하-하전된 중합체 입자가 1마이크로미터 미만의 크기 직경을 갖는 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

중합체 전체에 분포된 1종 이상의 화합물의 반응에 촉매적으로 활성이 있는 적어도 하나의 활성제와 양전하-하전된 중합체의 콜로이드 분산액 또는 용액으로 이루어지고, 상기 활성제를 함유하는 중합체가 3마이크로미터 미만의 입자크기 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매계.

청구항 10

제9항에 있어서, 언급된 활성제가 백금, 팔라듐, 로듐, 루테늄, 이리듐, 오스뮴, 레늄, 니켈, 주석, 구리, 코발트, 철, 은, 금 및 그의 혼합물로 구성된 군으로 선택된 순수 금속으로 환원될 수 있는 금속 또는 금속염임을 특징으로 하는 촉매계.

청구항 11

제9항에 있어서, 언급된 적어도 하나의 활성제와 양전하-하전된 중합체의 콜로이드 분산액 또는 용액이 접촉시 표면에서의 1종 이상의 화합물의 반응에 대해 촉매적 활성이 있는 수분산액임을 특징으로 하는 촉매계.

청구항 12

(a) 양전하-하전된 가용성 또는 불용성 중합체의 수용액 또는 수성 콜로이드 분산액을 각각 형성하고; (b) 3마이크로미터 미만의 입자크기 직경을 갖는 입자의 안정한 활성수분산액을 형성하는 중합체 전체에 접촉시 표면에서 1종 이상의 화합물의 반응을 촉매화하거나 화합물과 반응할 수 있는 적어도 하나의 활성제를 분포시키고; (c) 단일층으로서 안정한 활성 수분산액을 상기 표면에 용착하고; (d) 용착된 단일층을 1종 이상의 상기 화합물과 접촉함을 특징으로 하여, 표면위에서 1종 이상의 화합물의 반응을 유도하거나 촉매화한 표면.

청구항 13

활성제(들)을 함유하는 양전하-하전된 중합체의 입자크기 직경이 3마이크로미터 미만인, 적어도 하나의 활성제가 전체에 분포된 양전하-하전된 중합체의 단일층을 포함하는 표면.

청구항 14

제13항에 있어서, 접촉시 1종 이상의 화합물의 반응을 유도하기에 촉매적으로 활성인 표면.

청구항 15

(a) 3마이크로미터 미만의 입자크기 직경을 갖고 이 입자 전체에 분포된 1종 이상의 촉매적 활성제를 함유하는 양전하-하전된 중합체 입자의 접착성 단일층을 용착함으로써, 인쇄회로판에 형성된 통공벽 표면과 세정 인쇄회로판 표면을 촉매화하고; (b) 상기 표면에 무전해 금속층을 용착하기 위해 무전해 금속을 포함하는 욕조와 상기 촉매화된 표면을 접촉함을 특징으로 하는, 인쇄회로판 표면과 통공벽의 무전해 금속 용착방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 촉매적 활성제가 백금족 금속 및 이들의 혼합물로부터 선택된 순수금속인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 촉매적 활성제가 무전해 용착을 개시할 수 있는 환원제인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 촉매적 활성제가 팔라듐인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 촉매적 활성제를 함유하는 양전하-하전된 입자를 안정한 콜로이드 분산액을 형성하면서 물에 분산시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제17항에 있어서, 안정한 콜로이드 분산액이 1 내지 14의 pH를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제15항에 있어서, 접착성 단일층으로서 표면위에 용착되지 않는 입자가 세척욕조로부터 회수된 다음 한외여과에 표면을 촉매화하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제15항에 있어서, 중합체가 수불용성이고 다량의 모노에틸렌계 불포화 단량체 및 그의 혼합물을 소량의 폴리에틸렌계 불포화 가교단량체 및 그의 혼합물과 중합함으로써 형성되어, 이 중합체에 양성 표면 전하를 제공하기에 충분한 강염기 또는 약염기로 관능화된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 언급된 수불용성 중합체가 스틸렌 단량체를 함유하는 단량체로부터 형성되고, 디비닐벤젠 단량체로 가교되어, 강염기로 관능화된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제22항에 있어서, 수불용성 중합체가 4차화된 디메틸아미노에틸-메타크릴레이트를 포함하는 단량체로부터 형성되고 디비닐벤젠으로 가교되어 강염기로 4차화된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 25

제9항에 있어서, 양전하-하전된 중합체가 수용성이고, 에피클로로히드린 또는 에틸렌 옥사이드로 4차화된 디메틸아미노에틸메타크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 촉매계.

청구항 26

제9항에 있어서, 중합체 입자의 평균 크기가 0.5마이크로미터 이하인 것을 특징으로 하는 촉매계.

청구항 27

제9항에 있어서, 중합체 입자의 평균 크기가 0.11 내지 0.33마이크로미터인 것을 특징으로 하는 촉매계.

청구항 28

제9항에 있어서, 적어도 5ppm의 촉매적 활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매계.

청구항 29

제15항에 있어서, 무전해 금속이 구리 및 니켈로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

(a) 3마이크로미터 미만의 입자크기 직경을 갖고 이 입자 전체에 분포된 1종 이상의 촉매적 활성제를 함유하는 양전하-하전된 중합체 입자의 접착성 단일층을 용착함으로써, 인쇄회로판에 형성된 통공벽 표면과 세정 인쇄회로판 표면을 촉매화하고; (b) 상기 표면에 무전해 금속층을 용착하기 위해 무전해 금속을 포함하는 욕조와 상기 촉매화된 표면을 접촉함을 특징으로 하는 무전해 금속 용착방법에 의해 제조된 인쇄회로판.

청구항 31

제15항에 있어서, 상기 표면에 용착된 무전해 금속층이 일정한 접촉시간과 똑같은 농도의 촉매를 사용하여 종래의 무전해 용착방법에 의해 용착된 금속층 보다 더 두꺼운 특징으로 하는 방법.

청구항 32

제15항에 있어서, 상기 순수금속 촉매를 함유하는 수성 촉매계가 용착될 표면의 단위면적에 대해 상기 촉매 금속의 조절된 양으로 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33

중합체 입자 전체에 분포된 구리 또는 니켈의 무전해 용착을 개시할 수 있는 적어도 하나의 순수 금속 또는 활성인 환원성 부분을 갖고 양성 표면 전하를 갖는 주로 구형인 마이크론 이하 크기의 중합체 입자의 안정한 수성 콜로이드 분산액을 함유하는 무전해 촉매계.

청구항 34

제33항에 있어서, pH 2 내지 13에서 작용할 수 있고 5ppm 이상의 금속 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 무전해 촉매계.

청구항 35

제33항에 있어서, 구리 또는 니켈의 무전해 용착에 촉매적인 금속이 백금족 금속, 니켈, 코발트, 구리, 은 및 금으로 구성된 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 무전해 촉매계.

청구항 36

제33항에 있어서, 구리 또는 니켈의 무전해 용착에 촉매적인 금속이 팔라듐인 것을 특징으로 하는 무전해 촉매계.

청구항 37

제15항에 있어서, 추가로 양성 표면전하를 갖는 주로 구형인 마이크론 이하 크기의 중합체 입자의 용액 또는 콜로이드 분산액을 1종 이상의 환원성 금속염의 공지량과 혼합하여 중합체 착화합물을 형성하고 화학이론양의 환원제에 의해 상기 착화합물을 순수금속으로 환원하여 안정된 촉매계를 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 상기 환원제가 포름알데히드와 수산화나트륨의 용액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 39

제37항에 있어서, 상기 염이 염화 팔라듐인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 40

제15항에 있어서, 양전하-하전된 중합체가 수용성이고, 에피클로로히드린 또는 에틸렌 옥사이드로 4차화된 디메틸아미노에틸메타크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 41

제15항에 있어서, 중합체 입자의 평균 크기가 0.5마이크로미터 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 42

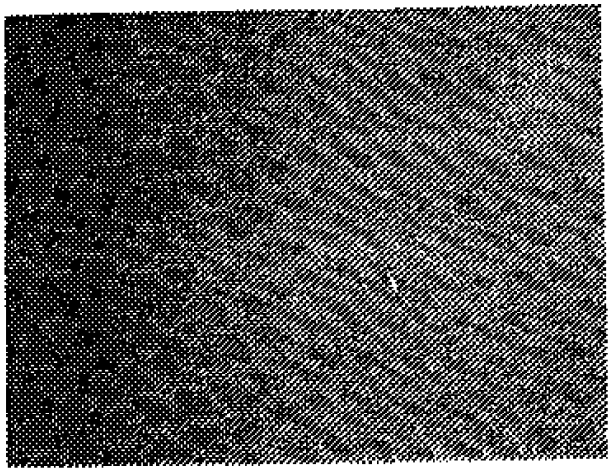
제15항에 있어서, 중합체 입자의 평균 크기가 0.11 내지 0.33마이크로미터인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 43

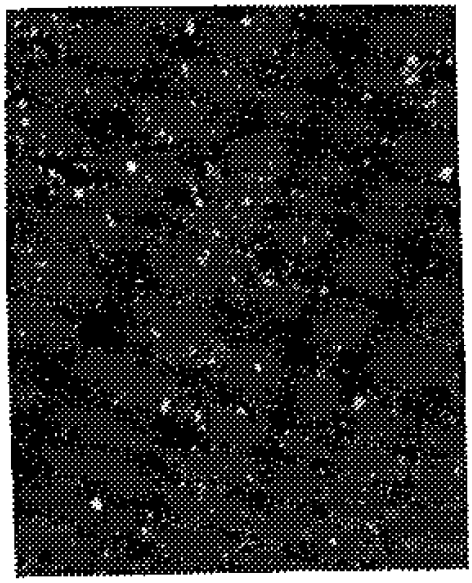
제15항에 있어서, 적어도 5ppm의 촉매적 활성제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

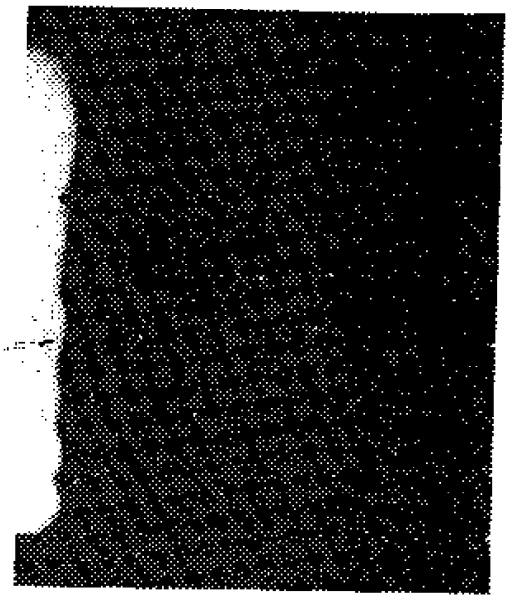
도면1



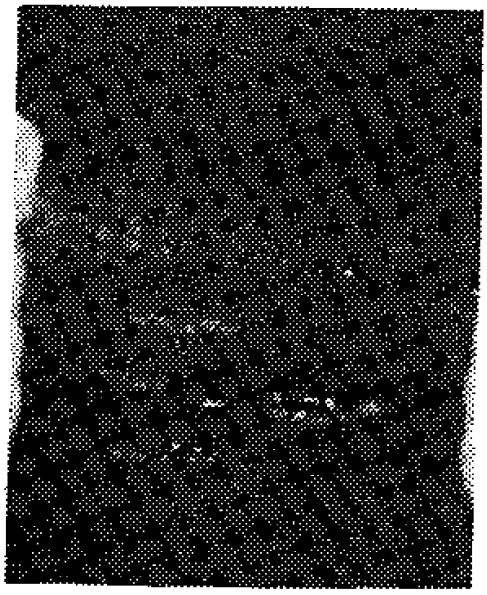
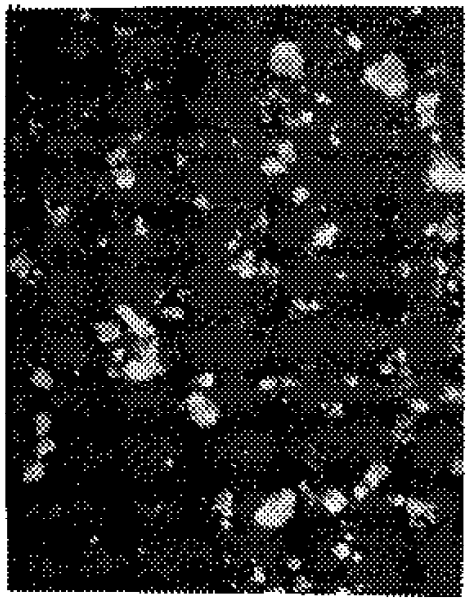
도면2



도면3



도면4



도면5