

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C23C 18/16

(11) 공개번호 특1999-0037148
(43) 공개일자 1999년05월25일

(21) 출원번호	10-1998-0043284
(22) 출원일자	1998년10월16일
(30) 우선권주장	9722028.9 1997년10월17일 영국(GB)
(71) 출원인	쉬플리 컴파니, 엘.엘.씨. 마르티네즈 길러보 미국 매사추세츠주 01752 말보로 포리스트 스트리트 455 구시 마틴 티. 영국 니어 다벤트리 엔엔11 6엘지 बैंक 하우스 팜 헬리던 그레이브스 존 이. 영국 워윅셔 씨브이11 6와이티 뉴니턴 브릭스햄 클로스 4 부쉬 조아킴 영국 코벤트리 씨브이3 2알큐 헤럴드 웨이 푸울 마크 에이. 영국 워윅셔 씨브이22 7이에이 럭비 빌턴 스파이서 플레이스 50 허스트 데보라 영국 워윅셔 씨브이11 4에프에스 뉴니턴 애틀보로 코니 클로스 2 홀랜드 레베카 영국 워윅셔 씨브이37 8피에스 스트라트포드 어폰 아본 웰포드 온아본 빈 턴 로드 처치 बैंक 메도우 뷰7
(72) 발명자	
(74) 대리인	나영환, 이상섭

심사청구 : 없음

(54) 무전해 도금 방법

요약

본 발명은 중합체 표면 처리와 금속 증착을 병행하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 금속 활성화제, 예를 들면 은, 코발트, 루테튬, 세륨, 철, 망간, 니켈, 로듐 또는 바나듐의 산화된 화학종을 함유하는 수용액을 형성시키는 단계를 포함한다. 상기 활성화제는 전기 화학적인 방법에 의해 높은 산화 상태로 적당히 산화시킬 수 있다. 도금하고자 하는 재료(예를 들면, 유기 수지, 예컨대 인쇄 배선반 기재)를 용액에 노출시킴으로써, 반응성 히드록시 화학종(예를 들면 히드록시 라디칼)을 생성시키고 중합체 표면에 조직을 형성한다. 이와 같은 조직 형성에 의하면, 양호하게 도금된 금속을 용이하게 접착시킬 수 있다. 이와 같은 접촉 방법의 일부로서, 표면 조직 형성을 일으키고 산화된 금속 활성화제를 상기 재료 상에 흡착시키기 위해 충분한 시간동안 방치해 둔다. 이어서, 금속 활성화제를 낮은 이온 형태 또는 낮은 산화 상태로 환원시킬 수 있는 환원제와 재료를 접촉시킨다. 이러한 환원 반응에 의하면 재료의 표면 상에 금속 촉매 물질을 형성시킬 수 있다. 이어서 환원된 금속 활성화제는 그 재료를 도금 용액과 접촉시킴으로써 용액으로부터 구리와 같은 금속의 무전해 증착에 대해 촉매 작용을 할 수 있다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 바람직한 방법을 도시한 개요도이다.
도 2는 본 발명의 바람직한 첨가법(additive process)을 도시한 개요도이다.
도 3은 본 발명의 바람직한 패턴 평판법(pattern plate process)을 도시한 개요도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 금속 증착 방법, 구체적으로 예를 들면 ABS(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌) 공중합체, 에폭시 수지 및 기타 유기 중합체(예: 비 탄소-플루오르 결합 중합체)와 같은 특정한 중합체의 구리 도금법을 비롯한 무전해 도금 방법에 관한 것이다.

중합체(예: ABS)를 금속 증착하는데 사용되는 종래의 방법에서는, 공격적인 산화제, 예를 들면 크롬산을 표면 처리의 재료로서 사용하고, 이어서 상태 조절하고 접촉 처리한 후에 무전해 금속 증착을 실시한다. 이러한 방법은, 시간이 많이 소요되며, 취급하기가 까다롭고 사용후에 처리하기가 곤란하며 점차 환경상의 이유로 허용 불가능하게 되고 있는 바람직하지 못한 화학 물질을 이용하는 경우가 많다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 전술한 바와 같은 종래의 방법의 문제점을 해결하는 것을 그 과제로 하고 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은, 이어지는 몇 가지 단계를 거친 이후에, 종래 방법에 사용되는 후속하는 중화 단계, 상태 조절 단계 및 주석/팔라듐 접촉 단계를 사용할 필요 없이, 기재 표면을 직접 접촉 처리할 수 있도록 유도하는 기재의 형태학적 특성을 제공하는 표면 처리법을 발견하였다. 이는 상당히 진보된 것인데, 이 방법은 몇가지 처리 단계(그 중 하나는 크롬산을 사용함)를 배제하기 때문이다. 또한 본 발명에 의하면, 비용이 많이 드는 팔라듐계 도금 촉매를 사용할 필요가 없다. 이와 같은 본 발명의 방법의 일면은, 전기 화학적으로 또는 다른 방법으로 생성된 금속 이온(예: Ag^{2+} 또는 Co^{3+})(이하, 금속 활성화제로 언급함)을 사용하는 방법에 근거한 것이다. 적당한 금속 활성화제로서는 은, 코발트, 루테튬, 세륨, 철, 망간, 니켈, 로듐 및 바나듐을 들 수 있으며, 이들 중에서 은과 코발트가 통상 바람직하다.

사용할 때, 금속 활성화제는 바람직하게는 전기 화학적인 방법에 의해서 보다 높은 산화 상태로(예를 들면 $Ag(II)$ 또는 $Co(III)$) 산화시킨다. 이론을 고수하려는 것은 아니지만, 상기 산화된 금속 활성화제는 물로부터 히드록시 라디칼과 같은 반응성 히드록시 화학종을 생성시키는 것으로 생각된다. 이러한 히드록시 화학종은 매우 반응성이 커서 중합체 표면, 특히 유기 중합체를 공격하여 이상적인 오목부를 갖는 형태를 제공하며, 이러한 형태는 차후의 금속 접촉에 바람직하고 크롬산에 의해 제공되는 것과 유사한 것이다. 이러한 방법에서, 표면 조직을 형성시킨 후에, 기재를 환원제 예비 침지 용액 중에 담그고, 이어서 어떠한 후처리 단계도 사용할 필요 없이 무전해 금속 도금 용액, 예를 들면 구리 도금욕에 침지시킴으로써 표면을 직접 도금할 수 있다. 본 발명의 또 다른 장점은 금속 활성화제 처리 용액(예: 은 또는 코발트 용액)을 전기 화학적 방법 등에 의해서 재생시킬 수 있으므로, 폐기물 처리 시에 당면하는 문제점을 줄일 수 있다는 점이다.

본 발명은, 주형된 플라스틱 재료가 사용되는 다른 용도에, 예를 들면 향료 용기 마개 및 장식용 자동차 재료와 같은 장식 재료를 제조하기 위해서, 그리고 전자기 간섭(EMI) 차폐 용도에 차후 사용하기 위해, 중합체를 금속, 예를 들면 구리, 은, 니켈, 금, 주석, 코발트 등으로 도금하는 방법을 제공한다. 또한 본 발명은 주형된 전기 접속 장치를 제조하기 위해 재료를 도금하는 데에도 유용하다.

또한 본 발명은 인쇄 배선판을 제조하는 데 유용하다. 예를 들면 과망간산 칼륨과 같은 산화제를 사용하여 수지 얼룩을 제거하고 조직 형성된 중합체 표면을 제공한 후에, 상태 조절, 접촉 및 무전해 금속 증착 단계를 실시하는 데 사용된다. 산화된 전이 금속 화학종(예: Ag^{2+} 또는 Co^{3+})를 제조 공정에 사용하면, 몇가지 처리 단계가 생략되므로 화학 물질의 소비량을 줄일 수 있다.

본 명세서에 사용한, '금속 활성화제'라는 용어는 본 발명의 방법에서 기능하기에 충분한 수용성을 갖고 보다 높은 산화 상태로 산화되어 물로부터 반응성 히드록시 화학종(예: 히드록시 라디칼)을 생성시키고 본 발명에 의한 무전해 도금 방법을 촉진시킬 수 있는 금속을 의미한다. 따라서, 적합한 금속 활성화제는 간단한 시험에 의해, 예를 들면 특정 금속을 무전해 증착이 이루어졌는지 여부를 결정하기 위한 후술하는 실시예 1의 일반적인 절차에 의해 시험함으로써 동정할 수 있다. 어느 경우에도, 전술한 바와 같이, 적합한 금속 활성화제로는 은, 코발트, 루테튬, 세륨, 철, 망간, 니켈, 로듐 및 바나듐을 들 수 있으며, 이들 중에서 은과 코발트가 통상 바람직하다.

이하, 본 발명의 특징에 대하여 설명하고자 한다.

본 발명의 제1 특징에 의하면, 재료, 구체적으로 수 중에 금속 활성화제(예를 들면 Ag^{2+} , Co^{3+})가 존재함으로써 물로부터 생성된 반응성 히드록시 화학종(예: 히드록시 라디칼)에 의해 에칭된 ABS와 같은 중합체 기재를 금속 증착하고, 산화된 금속 활성화제 화학종을 낮은 산화 상태(예: 0 산화 상태, 또는 $Ag^{2+} \rightarrow Ag^+$ 또는 $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$)로 환원시킬 수 있는 환원제로 처리하는 방법이 제공된다. 광범위한 환원제를 사용할 수 있으며, 그 예로는 붕소 환원제, 예컨대 보론 하이드라이드 또는 이의 염(예: 나트륨 보로하이드라이드) 및 기타 보란(예: 디메틸아미노보란) 및 기타 환원제, 예를 들면 나트륨 디티오나이트, 포름알데히드 또는 포스파이트(예: 나트륨 하이포포스파이트)가 바람직하다. 산화된 금속 활성화제 화학종은 통상 전기 화학적으로 생성된다. 환원제로 처리한 후에, 예를 들면 무전해 구리, 니켈 등을 사용하여 무전해 도금을 실시함으로써 중합체 기재 상에 금속 표면을 형성시킨다. 종래 기술의 무전해 방법과는 대조적으로, 무전해 금속 층을 효과적으로 증착시키기 위해 Pd/주석, 팔라듐, 백금 또는 기타 무전해 촉매를 사용할 필요가 없다. ABS 이외에도, 금속 증착에 사용하는 데 바람직한 기타 중합체의 예로서는 폴리아미드, 폴리카르보네이트, ABS/폴리카르보네이트 혼합물, 특히 인쇄 배선판의 제조에 사용되는 에폭

시 적층체, 폴리테트라에틸렌 및 액정 중합체를 들 수 있다.

본 발명의 제2 특징에 의하면, 재료, 특히 ABS와 같은 중합체 기재 상에 무전해 구리와 같은 무전해 금속을 도금하는 방법이 제공되며, 이러한 본 발명의 방법은, 표면 상에 은, 코발트 또는 기타 금속 활성화제를 가진 ABS 상에 금속 층을 형성시키는 단계를 포함한다.

본 발명의 제3 특징에 의하면, 전기 화학적으로 생성된 금속 활성화제 이온 또는 산화된 화학종, 예를 들면 은²⁺ 이온, Co³⁺, 세륨(III) 또는 (IV), 철(II) 또는 (III), 망간(IV) 또는 그 이상의 산화 상태, 니켈(II), (III) 또는 (IV), 루테튬(V), (VI), (VII), (VIII), 바나듐(IV) 또는 (V) 등을, 예컨대 은 이온이 중합체 표면에 조직을 형성할 수 있는 히드록시 라디칼을 생성하고, 또한 그 표면 상에서 은 금속으로 환원됨으로써 은 금속이 차후에 무전해 금속 도금으로부터 표면 상에 무전해 금속, 예를 들면 구리를 증착시키는 데 촉매 작용을 하는 형태로 된, 표면 처리와 금속 증착을 병행하는 방법에 사용하는 방법이 제공된다.

ABS와 같은 중합체 상에 양질의 금속을 증착시키기 위해서, 차후의 상태 조절 및 무전해 도금 단계에 대해 최적화된 화학 및 물리적으로 개질된 표면을 제공하는 공격적인 용액을 사용하여 중합체 표면에 조직을 형성하는 것이 일반적이다. 이와 같은 물질로서 통상적으로 사용되는 것은, 에폭사이드 등의 열경화성 재료와 함께 사용되는 알칼리 과망간산염 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS) 등의 열가소성 재료와 함께 사용되는 크롬산이다. 그 사용 목적은, 차후에 계면활성제로 상태 조절하기 위해 적합할 뿐만 아니라 이후에 증착되는 무전해 구리 또는 기타 금속을 우수하게 고정시키고 기계적으로 접착시키는 망상 조직의 표면을 제공하는 것이다.

ABS와 크롬산을 사용하는 경우에, 크롬산은 ABS 부타디엔 기를 선택적으로 공격하여, 차후의 도금 단계에 대해 최적화된 표면을 형성한다. 불행하게도, 크롬산은 발암성 물질이 될 수 있으며, 여러 가지 폐기물 처리 처분 문제 및 환경상의 문제점을 나타낸다. 따라서, 크롬산을 사용하지 않는 대안적인 금속 증착 방법을 개발하는 것이 주목되고 있다. 본 발명은 이와 같은 방법을 제공한다.

산화된 금속 활성화제 화학종은 통상적으로 염 형태, 예를 들면 황산 수용액 중의 황산염 형태, 질산 수용액 중의 질산 염 형태, 플루오로붕산 수용액 중의 플루오로붕산염 형태, 과염소산 용액 중의 과염소산염 형태, 플루오르화수소산 용액 중의 플루오르화물 염 형태, 염산 수용액 중의 염화물 염 형태, 브롬화수소산 수용액 중의 브롬화물 염 형태, 인산 수용액 중의 인산염 형태, 트리플루오로메탄설폰산 또는 트리플루오로아세트산 수용액 중에 용해된 질산염 형태 등으로, 또는 전술한 염과 산의 혼합물 형태로 된 금속 활성화제를 함유하는 분할되지 않거나 분할된 셀을 사용하여 전기 화학적으로 생성시키는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 염/산 조합으로는, 질산/질산, 과염소산/과염소산, 황산/황산, 인산/인산, 질산/트리플루오로메탄설폰산, 질산/트리플루오로아세트산, 황산코발트/황산 등을 들 수 있다. 기타 적합한 코발트 염과 산의 조합으로서는, 황산, 질산, 트리플루오로붕산 또는 인산 중의 할로겐 화물, 황산염, 질산염 및 테트라플루오로붕산염, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 산화 루테튬(IV) 및 나트륨 메타바나데이트도 전술한 산의 임의의 혼합물 중에 용해시켜 사용할 수 있다. 기타 적합한 금속 활성화제 염으로서는, 상기한 임의의 산 중에 용해된 황산세륨(III), 황산철(II), 황산망간(II), 황산니켈(II)을 들 수 있다.

또한, 다양한 금속 활성화제의 혼합물을 단일의 방법에 사용할 수 있다.

백금, 백금 함유 티탄, 니오븀 또는 탄탈 상의 백금, 티탄 상의 이산화루테튬 또는 이산화이리듐, 또는 탄소(유리질)과 같은 불활성 전극과, 전류 밀도 범위 1 mA/cm² 내지 10 A/cm² (ABS에 대해서는 500 mA/cm² 이 바람직함)을 사용하면, 산화된 금속 활성화제 화학종(예: Ag²⁺ 또는 Co³⁺)을 신속하게 형성시킬 수 있고, 이는 ABS와 같은 중합체를 용이하게 공격하여 크롬산에 의해 생성되는 것과 거의 동일한 양질의 조직을 갖는 표면을 제공한다. 이어서 환원제와 무전해 금속 도금 용액, 예를 들면 구리 도금 용액으로 처리하면, 무전해 구리가 증착되는데, 그 접착력은 통상의 크롬산 처리 이후에 금속 증착된 기재로부터 얻어지는 것과 대등하거나 그 이상이다. 산화된 코발트 화학종은 분할된 전기 화학 셀을 사용하지 않고 생성시킬 수 있으므로, 비용을 더욱 줄일 수 있고 더욱 용이하게 처리할 수 있다.

산화된 금속 활성화제 화학종은 전기 화학 반응 이외의 방법에 의해서 생성시킬 수도 있다. 예를 들면, 은²⁺ 이온은, 오존과 같은 강력한 산화제로 산화시키거나, 산화은(II), 플루오르화은(II) 또는 은(II) 플루오로설페이트를 산에 용해시킴으로써 은⁺ 이온 용액으로부터 화학적으로 생성시킬 수 있다. 기타 산화된 금속 활성화제도 전기 화학적 방법이 아니라 화학적으로 생성시킬 수 있다. 그러나, 처리 용이성 면에서 통상 전기 화학적 생성 방법이 바람직하다.

산화된 금속 활성화제 화학종 또는 이온을 생성시키는 방법에 무관하게, 산화된 금속 화학종은 그 산화된 화학종이 처리 용액 1 리터당 0.01몰 내지 2.0 몰, 바람직하게는 0.1 몰 내지 1몰의 농도로 존재하는 수용액의 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 실제 바람직한 농도는 처리하고자 하는 기재에 따라 좌우되며, 그 농도는 본 발명에 개시된 내용에 준하여 실험적으로 용이하게 결정될 수 있다. 농도가 높을수록 일반적으로 활성이 더욱 크다. ABS는 용이하게 에칭되므로, 용액 중의 금속 활성화제 이온 농도가 낮은 용액을 사용하여 ABS를 처리할 수 있는데 비해서, 예컨대 에폭시의 경우에는 용액 중의 고농도의 산화된 활성화제가 필요하다.

전술한 바와 같이, 처리하고자 하는 재료, 예를 들면 ABS 재료와 같은 중합체 재료를 금속 활성화제로 처리한 후에, 포스파이트(예: 나트륨 하이포포스파이트), 티오나이트(예: 나트륨 디티오나이트), 포름알데히드, 하이드라이드(예: 나트륨 보로하이드라이드) 또는 보란(예: 디메틸아미노보란(DMA)와 같은 환원제의 용액에 침지시키면, 환원된 금속 활성화제(예: 은, 코발트 등)이 잔류하게 되며, ABS 또는 기타 재료를 추가로 상태 조절하거나 접촉 단계로 처리할 필요 없이 즉시 무전해 금속, 예를 들면 구리로 도금할 수 있다. 환원제 용액은 산화된 금속 활성화제의 적어도 일부분을 환원시키는 데 충분한 환원제를 함

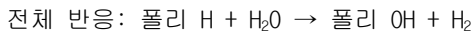
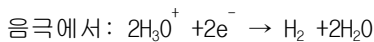
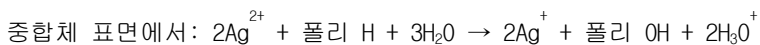
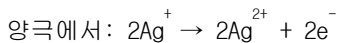
유한다. 이러한 이유에서, 환원제의 농도는 산화된 금속 활성화제를 환원시킬 수 있는 그 능력에 좌우된다. 강한 환원제는 저 농도로 사용할 수 있다. 통상적으로, 환원제는 금속 활성화제 농도의 0.1 내지 2.5배 범위의 몰 비율로, 바람직하게는 금속 활성화제 농도의 0.2배 내지 1.2배 범위의 몰 비율로 존재한다.

본 발명의 중요한 특징은, 산화된 금속 활성화제, 예를 들면 Ag^{2+} , Co^{3+} , 세륨(IV), 철(III), 망간(IV), 니켈(III), 루테튬(V), 로듐(IV), 메타바나데이트 등의 화학종을 연속적으로 재생시킬 수 있다는 점이다. 그러므로, 금속 커플의 총 손실량이 작으므로, 비교적 비용이 많이 드는 금속 커플 염에 소요되는 비용을 상쇄시킨다. 연속적인 재생에 의해서, 추출 및 규명되지 않은 부 반응에 기인하여 약간의 금속의 손실이 발생한다 할지라도, 전체적인 손실량은 극소하다. 재생은, 예컨대 용액을 도금하고자 하는 재료에 노출시킨 후에 전기 화학적으로 더 처리하여 보다 높은 산화 상태의 금속 화학종을 재생시킴으로써 용이하게 수행할 수 있다. 재료를 노출시키는 동안에 재생을 연속적으로 수행하여 다소간 정류 상태의 산화된 금속 활성화제 화학종을 제공하는 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 바람직한 구체예로서, 산화된 금속 활성화제 화학종, 예를 들면 전기 화학적으로 생성된 Ag^{2+} , Co^{2+} 또는 Co^{3+} 이온 또는 화학종은 표면 처리와 금속 증착을 병행하는 방법에 사용되며, 이 방법에서는 산화된 금속 활성화제 화학종 이온이 중합체 표면에 조직을 형성할 수 있는 반응성 히드록시 화학종(예: 히드록시 라디칼)을 생성하고, 또한 그 표면 상에서 산화 상태가 낮은 금속 활성화제(예: 은 금속 또는 코발트 금속)으로 환원됨으로써, 그 환원된 금속이 차후에 무전해 금속, 예를 들면 구리, 니켈 등의 도금으로부터 표면 상에 무전해 금속을 부착시키는 데 촉매 작용을 한다.

은 이온은, 통상적으로 질산은(I), 테트라플루오로붕산은(I), 과염소산은(I) 및 플루오르화은(I) 등의 용액에서 전형적으로 발견되는 바와 같이, 단일 하전된 Ag^+ 이온으로서 용액 중에 존재한다. 그러나, 특정한 조건 하에서 은 이온 하전된 Ag^{2+} 이온 또는 화학종으로 더 산화될 수 있다. 이 이온은 매우 반응성이 커서 중합체를 비롯한 거의 모든 유기 재료를 공격하는 데 사용할 수 있다. 용액 중의 Ag^{2+} 이온은 안정하지 않으며, 일련의 반응을 통해서 대개는 수 일의 기간에 걸쳐 Ag^+ 로 다시 전환된다. 그러나, Ag^{2+} 의 Ag^+ 로의 역전환 반응은 히드록시 라디칼의 생성을 유도하는데, 이 화학종이 유기 화학 결합에 대해 매우 공격적이다.

표면 처리를 유발하는 주요 반응 단계는 완전히 파악된 것은 아니지만, 일반적으로 다음과 같은 반응 메카니즘으로 설명할 수 있으며, 여기서 폴리 H와 폴리 OH는 각각 미처리된 중합체 표면과 처리된 중합체 표면을 나타낸다.



상기한 바와 같은 실온 처리 방법은 단지 전기와 물만의 소비를 필요로 하며, 그 부산물은 수소뿐이다. 이러한 점은 독성 물질의 처분이 필요한 다른 '습식' 처리에 비해서 상당히 진보된 기술임을 시사한다. 또한, 존재하는 어떠한 유기 물질 또는 생물학적 물질이라도 전부 산화되어 이산화탄소와 물을 생성한다. 상기 요약된 메카니즘은 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 간주해서는 안되며, 특히 경우에 따라서는 카르보닐 표면기가 형성되는 반응을 비롯하여 다른 산화 반응이 더 일어날 가능성이 있다.

본 발명의 방법에 사용되는 각종 용액의 온도는 넓은 범위에 걸쳐서 적당히 변화시킬 수 있다. 몇 가지 바람직한 온도를 하기 실시예에 기재하였다. 예를 들면 ABS 또는 에폭시 기재와 같은 플라스틱은 먼저 실온 이상, 예를 들면 약 30°C 내지 50°C, 더욱 바람직하게는 약 35°C 내지 45°C인 상태 조절 용액으로 처리할 수 있다. 이어서 그 재료를 마찬가지로 실온 이상인 것이 바람직한, 예를 들면 약 30°C 내지 80°C, 더욱 바람직하게는 약 40°C 내지 50°C 또는 60°C인 산화된 금속 활성화제 용액으로 처리할 수 있다. 그 후에, 그 재료를 환원제에 노출시키는데, 환원제의 온도 또한 실온 이상인 것이 바람직하고, 예를 들면 약 25°C 내지 50°C이며, 더욱 바람직하게는 약 28°C 내지 35°C이다. 무전해 도금은 고온에서, 예를 들면 약 40°C 내지 50°C에서 수행할 수 있다.

재료는 침지법에 의해서 이와 같은 처리 용액에 노출시킬 수 있지만, 적어도 몇 가지 처리에 대해서는 분무 처리법을 사용할 수도 있다.

본 발명의 방법을 사용하여 형성한 구리 증착 표면은 탁월한 외관과 접착력을 나타낸다. 본 발명의 방법은 종래의 크롬산을 사용하는 방법의 몇 가지 단계를 대체할 수 있으며, 구체적으로 비용이 많이 소요되는 주석/팔라듐 촉매를 사용하는 단계를 사용할 필요성을 배제한다. 환원제를 사용함으로써 얻어지는 결과에 관하여 이론을 고수하려는 의도는 아니지만, 환원제는 중합체 기재 상의 잔류하는 금속 활성화제(예: 은 이온)를 기저 상태의 금속(예: 은 금속)으로 환원시키는 작용을 하며, 그 후에 생성된 금속은 무전해 구리 반응에 촉매 작용을 할 수 있는 것으로 생각된다.

무전해 구리로 중합체 기재를 처리한 후에, 구리는 필요에 따라서 통상의 기법을 사용하여 전기 도금시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 특징으로서, 본 명세서에 개시된 바와 같이 기재 상에 용매 팽윤계를 도포한 후에 에칭을 실시하면 중합체 기재에 대한 금속의 접착력이 향상되는 것으로 밝혀졌다. 예를 들면, 프로필렌 카르보네이트, 부티로락톤 또는 이들의 혼합물 또는 메틸 에틸 케톤과 같은 용매는 용매

팽윤제의 대표적인 예로서, 이들은 중합체 표면을 연화시킨 후에 팽윤시킨다. 쉬플리(Shipley)의 상태 조절제 제품인 PM-920이 이러한 목적에 사용하는 데 유용하다. 본 명세서에 개시된 것 이외에, 에칭제를 사용하여 에칭을 실시하기 전에 사용되는 상태 조절제에 관해서는 미국 특허 제5,178,956호를 참조할 수 있다.

본 발명의 방법에는 시판되는 무전해 도금용 조성물을 사용할 수 있다. 예를 들면, 쉬플리 컴퍼니(미국, 매사추세츠주, 말보로 소재)에서 적합한 용액을 시판하고 있다. 쉬플리의 제품인 C3000 무전해 구리는 바람직한 도금 용액이다. 적합한 도금 용액 및 그 사용 방법이 문헌에 개시되어 있다. 이에 관해서는 예컨대 본 명세서에 참고 인용한 [쿰스, *Printed Circuits Handbook*, 제3판, 맥그로힐]을 참조할 수 있다. 또한, 본 명세서에 참고 인용한 데커트 등의 미국 특허 제4,515,829호를 참조할 수 있다. 이외에도 쉬플리 컴퍼니의 미국 특허 제4,539,044호, 제3,765,936호 및 제3,661,597호(이들의 개시 내용은 모두 본 명세서에 참고로 인용함)를 참조할 수 있다.

은²⁺(11)을 사용하여 폐기물을 처리한 예가 있다(이에 관해서는 유럽 특허 제2 977 738호와 미국 특허 제4,874,485호 및 제4,925,643호를 참조할 수 있다). 또한, 은 11의 용도와 그 제법에 관해서 영국, 런던에서 1997년 5월 7일자로 개최된 사이언스 오픈 미팅에서 발표된 논문(표제: 'New Pretreatments for Polymers', D.M. 브루이스, R.H. 단 및 I. 매터슨)(제3면) 및 1996년 스위스 본딩 미팅에서 발표된 1면짜리 논문(표제: 'A New General Method for the Pretreatment of Polymers')을 참조할 수 있다.

이하, 도면에 따라 본 발명을 설명하고자 한다. 도 1은 플라스틱 기재의 에칭 방법을 예시한 개요도이다. 도 1에는, 용기(10)이 도시되어 있으며, 그 용기는 양이온 교환 막(11), 예를 들면 DUPONT NAFION-플루오로 중합체 양이온 교환 막에 의해 분할되어 있다. 도면 부호(12)로서, 직류(d.c.) 전원의 음성 단자에 결합된 백금 함유 티탄 망상 전극(음극)이 도시되어 있다. 백금 함유 망상 전극의 양극(12)은 d.c. 전원의 양성 단자(+ve)에 접속된다.

막과 양극(13) 사이에는 에칭하고자 하는 플라스틱 기재, 예를 들면 평판 형태의 ABS가 배치되며, 그 기재는 액체 배쓰(15) 내외로의 이동을 위해 홀더(14A)에 부착된다.

자기 교반기(도시 생략)에 의해 교반이 제공된다.

도 2는 관통 구멍을 포함하는 인쇄 배선반을 도금하는 데 바람직한 본 발명의 첨가법을 예시한 개요도이다. 그 방법의 단계 1에서는, 관통 구멍(12)을 구비한 인쇄 배선반(10)이 제공된다. 기재(10)은 ABS, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리에테리미드, 에폭시 등 및 이들의 혼합물로부터 형성된 적층체 재료일 수 있다. 단계 2에서, 기재(10)의 표면을 산화된 금속 활성화제, 예를 들면 산화된 은, 코발트 등에 노출시키며, 이 산화된 화학종은 도 1과 관련하여 설명한 바와 같이 적절하게 전기 화학적으로 생성된 것일 수 있다. 단계 2에서, 이후에 기재(10)을 환원제, 예를 들면 보란에 노출시켜서, 바람직하게는 금속(14)(예를 들면 금속 활성화제로서 Ag를 사용할 경우에는 Ag)를 기재 상에 남게 한다. 단계 3에서, 포토레지스트(16)를 평면상의 표면에 부착시키고 노출 및 현상시켜서 목적하는 비피복된 기재 영역(18)을 제공한다. 포토레지스트는 건조 필름이거나 액상 레지스트로서 도포될 수 있다. 단계 4에서, 처리된 기재(10)를 무전해 도금 용액에 침지시키거나 다른 방법으로 처리하여 첨가된 무전해 금속 층(20)을 제공하며, 이 층은 통상적으로 무전해 구리 층이다. 단계 5에서, 적당한 물질, 예를 들면 시판되는 레지스트 제거제 용액(알칼리 용액인 경우가 많음)을 사용하여 포토레지스트(16)를 제거한다. 단계 6에서, 필요에 따라 에칭을 실시하여 기재(10)의 도금되지 않은 표면 상에서 임의의 환원된 금속 활성화제(14)를 제거할 수 있다.

도 3은 관통 구멍을 포함하는 인쇄 배선반을 도금하는 데 바람직한 본 발명의 패턴 평판 방법을 도시한 개요도이다. 단계 1과 2는 도 2와 관련하여 설명한 것과 동일하다. 따라서, 도 3의 방법의 단계 1에서는, 관통구(42)를 가진 인쇄 배선반(40)이 제공된다. 마찬가지로 기재(40)은 ABS, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리에테리미드, 에폭시 등 및 이들의 혼합물로부터 형성된 적층체 재료일 수 있다. 단계 2에서, 기재(40)의 표면을 산화된 금속 활성화제, 예를 들면 산화된 은, 코발트 등에 노출시키며, 이 산화된 화학종은 도 1과 관련하여 설명한 바와 같이 적절하게 전기 화학적으로 생성된 것일 수 있다. 단계 2에서, 이후에 기재(40)을 환원제, 예를 들면 보란에 노출시켜서, 바람직하게는 금속(44)(예를 들면 금속 활성화제로서 Ag를 사용할 경우에는 Ag)를 기재 상에 남게 한다. 단계 3에서, 처리된 기재(40)를 무전해 도금 용액에 침지시키거나 다른 방법으로 처리하여 무전해 금속 층(46)을 제공하며, 이 층은 통상적으로 무전해 구리 층이다. 이어서, 단계 4에서 포토레지스트(48)를 평면상의 표면에 부착시키고 노출 및 현상시켜서 목적하는 비피복되고 무전해 도금된 기재 영역(50)을 제공한다. 포토레지스트는 건조 필름이거나 액상 레지스트로서 도포될 수 있다. 단계 5에서, 처리된 기재(40)을, 예컨대 구리 또는 기타 금속을 사용하여 전기 도금함으로써 전기 분해 금속 층(52)을 제공한다. 단계 6에서, 적당한 물질, 예를 들면 시판되는 레지스트 제거제 용액(알칼리 용액인 경우가 많음)을 사용하여 포토레지스트(48)를 제거한다. 단계 7에서, 노출된 무전해 층(46)을 제거하기 위해 에칭을 사용할 수 있다.

이하, 실시예에 따라 본 발명을 예시하고자 하나, 후술하는 실시예가 본 발명의 보호 범위를 한정하는 것은 아니다. ABS, 에폭시 적층체 등과 같은 플라스틱 재료에 금속을 증착시키는 데 바람직한 방법은 하기 표 1의 성분, 양, 온도 조건 및 시간(분 또는 MIN 단위로 나타냄)을 사용하는 단계들을 포함한다.

실시예 1

ABS의 금속 증착

[표 1]

처리 단계	조성	온도 (°C)	시간(분)
1. PM920 상태 조절제 ¹ 로 ABS 기재를 처리.	180~250 ml/l	38	1
행금(냉수)			2
2. Ag ²⁺ 에칭.	4 M/l HNO ₃ + 1 M/l AgNO ₃ i = 0.5 A/cm ²	50	14
행금(냉수)			2
3. 환원제인 나트륨 보로하이드라이드로 처리.	5 g/l	30	1
행금(냉수)			2
4. Cuposit 251 무전해 구리 ¹ 로 도금.		46	15
행금(냉수)		실온	90
5. 10% H ₂ SO ₄ 침지액으로 처리		실온	2
6. Electroposit 1200 구리 ¹ 로 전기 도금.		실온	90
행금(냉수)		실온	
7. 소성		70	60
¹ 미국, 매사추세츠주, 말보로 소재의 쉬플리 컴파니, 엘.엘.씨.로부터 구득 가능함			

실시예 2

ABS의 금속 증착

[표 2]

처리 단계	온도 (°C)	시간(분)
1. PM920 상태 조절제로 ABS 기재를 처리.	38	1
행금(냉수)		2
2. Ag ²⁺ 에칭(실시예 1의 Ag ²⁺ 에칭과 동일한 조성).	50	14
행금(냉수)		2

3. 10 g/l 나트륨 하이포포스파이트 + 35 ml/l 수산화나트륨으로 처리. $i = 0.5 \text{ A/cm}^2$ 행금(냉수)	25	1 2
4. Cuposit 251 무전해 구리로 도금. 행금(냉수)	46	15 2
5. 10% H ₂ SO ₄ 침지액으로 처리	실온	1
6. Electroposit 1200 구리로 전기 도금. 행금(냉수)	실온	90 2
7. 소성	70	60

실시예 3

FR4 에폭시 배선반 기재의 금속 증착

[표 3]

처리 단계	조성	온도(℃)	시간(분)
1. Circuposit Hole prep 4125(쉬플리)로 FR4 에폭시를 처리. 행금(냉수)	200 ml/l	75	20 2
2. Ag ²⁺ 에칭. 행금(냉수)	4 M/l HNO ₃ + 0.5 M/l AgNO ₃ $i = 0.39 \text{ A/cm}^2$	25 또는 50	30 또는 15 2
3. 환원제인 나트륨 보로하이드라이드로 처리. 행금(냉수)	20 g/l	25	1 2
4. Cuposit 251 무전해 구리 ¹ 로 도금. 행금(냉수)		46	15 90
¹ 미국, 매사추세츠주, 말보로 소재의 쉬플리 컴파니, 엘.엘.씨.로부터 구매 가능함			

실시예 4

광학 결상 가능한 유전체의 금속 증착

[표 4]

처리 단계	조성	온도(℃)	시간(분)
1. Circuposit Hole prep 4125로 CIBA 에폭시계 유전층을 처리. 행금(냉수)	200 ml/l	75	20 2
2. Ag ²⁺ 에칭. 행금(냉수)	4 M/l HBF ₄ + 1 M/l AgBF ₄ i = 0.5 A/cm ²	50	20 2
3. 환원제인 나트륨 하이포포스파이트 + 35 ml/l Cuposit Z(쉬플리)로 처리. 행금(냉수)	20 g/l	25	1 2
4. Cuposit 251 무전해 구리 ¹ 로 도금. 행금(냉수)		46	15 2
5. 10% H ₂ SO ₄ 침지액으로 처리		실온	1
6. Electroposit 1200 구리(쉬플리 제품)로 전기 도금. 행금(냉수)		실온	90 2
7. 소성		120	60
¹ 미국, 매사추세츠주, 말보로 소재의 쉬플리 컴파니, 엘.엘.씨.로부터 구득 가능함			

실시예 5

ABS의 금속 증착

[표 5]

처리 단계	조성	온도(℃)	시간(분)
PM920 상태 조절제 ¹		38	1
1. ABS 기재를 냉수로 행금			2
2. 3302 상태 조절제 ¹ 로 재료를 처리		60	5
3. 코발트 에칭	0.1 M CoSO ₄ /2.4 M H ₃ PO ₄	35	30
4. 냉수로 행금			2
5. 환원제	DMAB 80 g/l	25	15
6. 냉수로 행금	쉬플리 Circuposit 3361 ¹	52	2
7. 구리 도금욕			30
8. 냉수로 행금			2
¹ 미국, 매사추세츠주, 말보로 소재의 쉬플리 컴파니, 엘.엘.씨.로부터 구득 가능함			

상기 제시된 처리 용량, 시간, 성분 등은 본 발명의 범위내에서 변경시킬 수있음을 알아야 한다.

발명의 효과

본 발명의 방법은 ABS 이외의 다른 중합체에도 적용될 수 있으며, 예외적으로 은을 금속 활성화제로서 사용할 경우에는 탄소-플루오르 결합을 가진 중합체가 바람직함을 알아야 한다. 본 발명의 방법은 각종 유기 수지의 금속 증착, 예를 들면 주형된 전기 접속 장치의 금속 증착에 유용한 폴리테트라미드의 금속 증착에 유용하다. 또한, 본 발명의 방법은 전자기 에너지 차폐용 중합체의 금속 증착 용도에 있어서도 유용하다.

이상, 본 발명을 그 구체예를 들어 설명하였으나, 첨부된 특허 청구의 범위에 의해 정하여지는 바와 같은 본 발명의 기술 사상 또는 보호 범위 내에서 다양한 개조예와 변경예를 실시할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- 금속 활성화제를 포함하는 수용액을 제공하는 단계,
- 도금하고자 하는 재료를 그 재료 상에 금속 활성화제를 흡착시키기에 충분한 시간 동안 금속 활성화제의 수용액과 접촉시키는 단계,
- 상기 재료를 금속 활성화제를 보다 낮은 산화 상태로 환원시킬 수 있는 환원제와 접촉시키는 단계 및 재료를 도금 용액과 접촉시킴으로써, 그 재료를 금속 도금하는 단계를 포함하는 것이 특징인 금속 증착 방법.

청구항 2

유기 수지 재료의 무전해 금속 증착 방법으로서,
- 상기 재료를 반응성 히드록시 화학종으로 에칭하는 동시에 그 재료를 무전해 금속 도금 촉매와 접촉시키는 단계 및
- 재료를 무전해 금속 도금 용액과 접촉시킴으로써, 그 재료를 금속 도금하는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 반응성 히드록시 화학종이 금속 활성화제와의 반응에 의해 생성된 화학종인 것이 특징인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 금속 활성화제가 은, 코발트, 루테튬, 세륨, 철, 망간, 니켈, 로듐 또는 바나듐인 것이 특징인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 금속 활성화제가 은인 것이 특징인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 금속 활성화제가 코발트인 것이 특징인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 도금하고자 하는 재료가 유기 플라스틱 재료, 바람직하게는 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌, 폴리아미드, 에폭시, 폴리카르보네이트, 폴리테트라미드 또는 이들의 혼합물인 것이 특징인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 도금하고자 하는 재료가 인쇄 배선반 기재 또는 EMI 기재인 것이 특징인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 금속 활성화제가 용액 1 리터당 약 0.01 몰 내지 2.0 몰의 농도, 바람직하게는 용액 1 리터당 약 0.1 몰 내지 1몰의 농도로 존재하는 것이 특징인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 환원제가 포스파이트, 하이드라이드, 보란, 보로하이드라이드, 포름알데히드 또는 티오나이트로 이루어진 군 중에서 선택된 환원제인 것이 특징인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 도금 용액이 무전해 구리 도금 용액인 것이 특징인 방법.

청구항 12

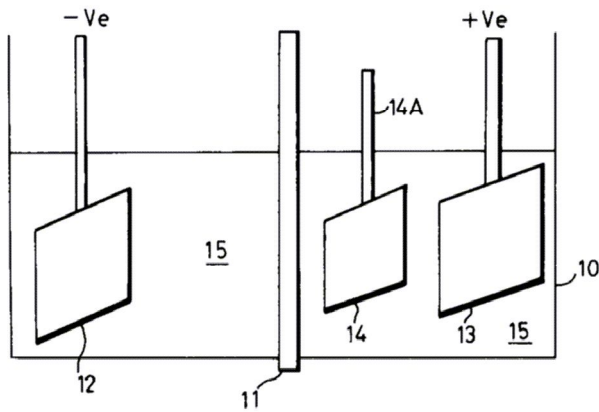
제1항 또는 제3항 내지 제11항중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 금속 활성화제를 전기 화학적으로 산화시키고, 산화된 금속 물질을 함유하는 용액을 재료에 노출시킨 후에, 금속 활성화제를 환원시키는 것이 특징인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서, 금속 활성화제와 별도로 Pd/주석, Pt 또는 백금과 같은 도금 촉매를 사용하지 않으며/않거나, 재료를 크롬산 또는 과망간산염으로 처리하는 단계를 사용하지 않는 것이 특징인 방법.

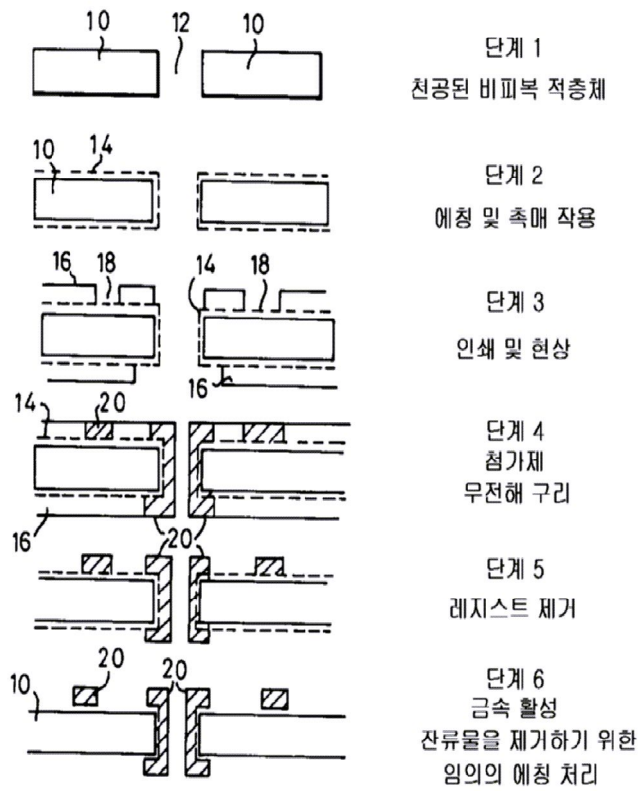
도면

도면1



도면2

첨가법



도면3

패턴 평판법

