

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C09K 13/02

C23C 3/02

(45) 공고일자 1990년05월01일

(11) 공고번호 특 1990-0002864

(21) 출원번호

특 1986-0700072

(65) 공개번호

특 1986-0700133

(22) 출원일자

1986년02월06일

(43) 공개일자

1986년03월31일

(86) 국제출원번호

PCT/US 85/000854

(87) 국제공개번호

W0 86/00085

(86) 국제출원일자

1985년05월08일

(87) 국제공개일자

1986년01월03일

(30) 우선권주장 618, 281 1984년06월07일 미국(US)

(71) 출원인 엔吞, 인코포레이티드 쥬안 해이득

미합중국 콘넥티컬 06516 웨스트 해븐 프론테이지 로드

(72) 발명자 콘스탄틴 아이. 코듀밸리스

미합중국 콘넥티컬 06477 오렌지 가든 로드 937

안토니 알. 델 고보

미합중국 콘넥티컬 06795 워터타운 구언세이타운 로드 1034

(74) 대리인 이병호

**심사관 : 김동규 (책자공보 제1852호)****(54) 알칼리성 과망간산염 용액으로 플라스틱을 처리하기 위한 조성을 및 방법****요약**

내용 없음.

**영세서**

## [발명의 명칭]

알칼리성 과망간산염 용액으로 플라스틱을 처리하기 위한 조성을 및 방법

## [발명의 상세한 설명]

## [기술적 분야]

본 발명은 플라스틱의 금속 도금에 관한 것이며, 특히, 전자회로 기판의 무전해 금속 도금 이전에 기판을 알칼리성 과망간산염 용액으로 처리함으로써 전자회로 기판의 플라스틱 지지체에 대한 금속 도금의 접착력을 증강시키는 플라스틱의 금속 도금에 관한 것이다.

플라스틱 부분의 금속 도금은, 플라스틱과 금속 양쪽의 바람직한 특성이 조합되어 각각의 기계적 및 미적 장점을 제공하기 때문에 상당히 상업적으로 중요한 것으로 익히 공지되어 있다. 그러므로, 밝은 광택의 금속 마무리 재료로 도금된 부분은 금속 대신 성형된 플라스틱 부분을 대용함으로써 제공된 경비 및 중량에 있어서의 절감의 이점을 가져오며, 게다가, 도금 마무리 재료는 플라스틱 지지체와 도금 금속 사이에 전지(galvanic) 반응이 없기 때문에 점식(pitting) 및 부식되기가 쉽지 않다.

하나의 중요한 공정은, 에폭시와 같은 전자회로 기판의 플라스틱 지지체상의 전도성 금속층(보통, 구리)의 무전해 도금을 필요로 하는 전자회로 기판의 제조이며, 편의상 이공정에 대해서는 하기와 상세하게 기술될 것이다.

이들 기판은 디자인이 다양하고 에폭시(양면 기판)의 각 표면상에 하나의 구리층을 가질 수 있으며 또는 그것들은 다수의 삽입된 평행 평면 구리 및 에폭시 층들을 갖는 다중층 기판일 수 있다. 두 형태의 기판에 있어서, 드로우-홀(through-hole)을 기판 및 도금된 금속에 뚫어서 구리 층들 상의 회로들 사이의 연결을 용이하게 한다. 드릴링(drilling) 조작에 의해 생긴 노출된 구리상의 수지 스미어(smear)는 드로우-홀의 금속과 구리층 사이에서 절연체로서 작용하여 도금 이전에 제거되어야 하기 때문에 드로우-홀은 추가의 도금 문제점을 일으킨다. 스미어는, 보통, 산을 사용하여 제거하는데 이 방법은 홀의 물리적 결합성을 퇴화시켜 도금하기 어렵게 만들고 도금층을 위한 접착력 유지를 거의 또는 전혀 제공하지 못한다.

드로우-홀 또는 기판의 다른 플라스틱 부분은 도금하는데 있어서의 문제점은 본 분야에 익히 공지되어 있으며, 에폭시에 대한 금속 도금의 접착력을 개선시키기 위하여 다수의 방법이 개발되었다. 일반적으로, 이들 방법은 도금 이전에 플라스틱의 표면을 애칭시키기 위하여 산화제를 사용하며, 크롬산, 흉산 및 산성과 알칼리성 과망간산염 용액을 포함한다. 크롬 화합물의 독성과 수질 오염 물질로서의 그것들의 잠재적 위험 및 흉산에 대하여 요구되는 안전 조심은 과망간산염 용액, 특히 알칼리성 과망간산염 용액의 상업적 사용을 증가시켰으며, 다수의 특허가 이 범위에서 허용되었다.

## [기술적 배경]

미합중국 특허 제3,652,351호에는 망간산염 및 히드록실 이온을 함유하는 조성물을 사용한 아클릴로니트릴-부타디엔-스티렌 인터폴리머(ABS 플라스틱)의 에칭이 기술되어 있다. 미합중국 특허 제4,042,729 및 4,054,693호에는 pH를 11내지 13으로 조절함으로써 특정 비율의 망간산염 이온 및 과망간산염 이온을 함유하는 안정한 고활성 에칭 용액이 기술되어 있다. 미합중국 특허 제4,425,380호에는, 특히, 에칭된 플라스틱을 과망간산염에 의해 산화 가능한 수용성 화합물(예를 들면,  $\text{SnCl}_2\text{-HCl}$ , 포름알데히드)과 접촉시켜 낮은 산화 상태로 망간 잔류물을 환원시킨 다음, 후속하여 뜨거운 알칼리성 수산화물과 접촉시킴으로써 도금 이전에 잔류 망간의 드로우-홀을 세정시키는 방법이 기술되어 있다. 상기 특허는 본 명세서에 참고문헌으로 인용된다.

본 발명은 플라스틱 표면을 도금 이전에 처리하는 방법, 특히, 플라스틱 기판에 대한 금속판의 접착력을 개선시키며, 스미어를 제거하기 위하여 알칼리성 과망간산염 용액으로 플라스틱을 에칭시키는 방법에 관한 것이다. 상기 미합중국 특허 제4,042,729호에는 플라스틱 회로 기판을 처리하기 위한 알칼리성 과망간산염 용액의 사용을 개선시키기 위하여 시도하였으며 이들 용액과 관련된 많은 문제점을 기술하고 있다. 산성 과망간산염 용액은 불안정한 것으로 알려져 있고 짧은 수명을 가지며 이 산화망간으로 신속하게 분해한다. 알칼리성 과망간산염 용액도 유사한 문제점을 일으키지만, 본 발명에 따라, 과망간산염 이온에 대한 망간산염 이온의 몰비율이 약 1.2 이하이며 용액의 pH가 완충제 또는 pH 조정제의 사용에 의해 11 내지 13으로 조정되는 경우에 고활성이고 용이하게 다를 수 있으며 안정하다. 또한, 상기 특허는 욕조에로  $\text{CO}_2$ 를 버블링(bubbling)시켜 pH를 12.5에서 11 내지 11.5로 낮추고, 가열하여 망간산염 이온으로부터 과망간산 이온 및 이산화 망간을 형성시킨 다음, 냉각시키고, 탄산염을 침전시킨후 여과하여 이산화 망간 및 탄산염을 제거함으로써 이루어지는 망간산염의 불균화 반응에 의해 욕조를 재활성화시켜 유기물을 제거하며, 과망간산염을 생성시키는 방법을 제공한다. 상기 특허의 재활성화 과정 및 조성물의 제조와 취급은 수행하기 어려우며, 시간이 소비되고 개선된 알칼리성 과망간산염 에칭 용액 및 그 용액을 플라스틱 지지체를 에칭시키는데 사용하는 방법을 필요로 한다.

## [발명의 명세]

이제, 본 발명자는 망간산염 이온을 과망간산염 이온으로 산화시킬 수 있는 2차 산화제 및 과망간산염 이온으로 이루어진 알칼리성 과망간산염 에칭 조성물이 플라스틱의 무전해 금속도금 이전에 플라스틱 지지체를 처리하는데 아주 효과적임을 밝혀내었다. 개선된 조성물은 에폭시 및 기타 수지와 같은 플라스틱을 처리하는데 사용되는 경우에 우수한 안정성 및 긴 조작 수명(operating life)을 나타낸다. 이산화망간과 같은 바람직하지 못한 더 낮은 산화 상태의 망간 생성물의 형성이 감소되며 게다가, 용액의 활성도 예기치 않게 증강되고 일반적으로 선행기술의 조성물보다 더 짧은 처리시간이 요구된다.

본 발명의 또 다른 중요한 예기치 않은 특성은, 개선된 알칼리성 과산화망간산염 에칭 공정이, 예를 들어, 규격에 부합하지 않기 때문에 제거되는 처리된 부분의 수를 증가시키는 어떠한 심각한 조작 여효과 없이 진행된다는 것이다. 본 발명의 조성물을 사용하는 경우에 얻어진 예기치 않은 결과에 대해 이론은 전개할 수 없지만, 본 발명이, 선행기술에 공지된 어떠한 것보다 더 우수한 도금용 플라스틱 지지체를 제조하기 위한 공정 및 부식제 조성물을 제공한다는 사실을 남긴다.

알칼리성 과망간산염 용액은 본 분야에 익히 공지되어 있으며 적당한 조성물은 미합중국 특허 제4,042,729 및 4,425,380호에 기술되어 있다. 일반적으로, 과망간산염 성분은 리터당 약 1g(g/l)의 양 내지 매질중의 그것의 용해도 한계치로 존재하며 조성물의 pH는 알칼리성이고 바람직하게는 약 10 이상, 더 바람직하게는 약 13이상(예를 들면, 13 내지 14)이다. 알칼리성 과망간산염 용액의 산화 포텐셜보다 더 큰 산화 포텐셜을 갖는 2차 산화제 성분의 양은 망간산염 이온 농도의 g당량당 산화제 약 0.5g 당량 내지 화학양론적 양, 또는 그 이상으로 광범위하게 변할 수 있다.

조성물은 상승된 온도에서 사용하며 그 온도는, 일반적으로, 약 90°F(33°C) 내지 용액의 비점 및 플라스틱의 연화점보다 낮은 온도이다. 에폭시 기판에 대한 온도는 바람직하게는 약 140 내지 160°F(61 내지 72°C)이다.(°C로 나타낸 온도는 근사치, 즉, 상응하는 °F온도에 가장 가까운 완전한 °C이며 단지 편의상 제공된다.)

효과적인 접촉 시간은 용액의 농도와 온도 및 처리되는 플라스틱 지지체에 따라 변할 것이며, 일반적으로 약 30분(바람직하게는 5 내지 15분, 예를 들면, 10분) 초과하지 못할 것이다. 에폭시 수지에 대해서는 약 145 내지 155°F(64 내지 69°C)의 온도에서의 약 8 내지 12분의 접촉시간이 탁월한 결과를 제공하는 것으로 밝혀졌다.

일반적으로 그리고 설명을 위해, 인쇄회로 기판, 특히 드로우-홀을 함유하는 기판을 제조하는 데에 본 발명의 조성물을 사용하는 공정은, 예를 들어 페이퍼-에폭시 또는 글래스-에폭시 재료로부터 제조된 시판되는 적층물 또는 다중-적층물로 개시하는 일련의 단계들이다. 예정된 시리즈의 드로우-홀을 통상적인 방법으로 기판에 형성시킨 다음, 바람직하게는 산으로 에칭시켜 노출된 금속 적층물 표면상의 에폭시 스미어를 제거하고 에폭시 층을 에치-백(etch-back)시킨 후, 물로 수세한다. 후속하여, 미합중국 특허 제3,758,732 : 3,865,623 및 4,086,128호(본 명세서에서 참고문헌으로 인용된다)에 기술된 바와 같이, 후속 과망간산염 에칭 단계의 효과를 증진시키기 위하여 기판을 평윤제 형태 조성물과 접촉시킬 수 있다. 수세한 후, 기판을 본 발명의 알칼리성 과망간산염 용액으로 에칭시키고 수세한다. 그 다음, 망간 잔류물의 산화 상태를 낮춤으로써 망간 잔류물을 가용화시키기 위해 환원제로 중화를 수행하고 노출된 드로우-홀과 에칭된 에폭시에 모두 구리층을 갖는 기판을 제공하는 수세된 기판을, 통상적인 공정을 사용하는 무전해 금속 도금을 위해 준비한다. 하나의 바람직한 단계는, 예를 들어 산불화물을 사용하여 에폭시 중에 다소의 유리섬유를 용해시키고,

ENPLATE<sup>®</sup> PC-475와 같은 조성물로 세척하여 탄화수소 오염물 및 산화물을 제거하고 ENPLATE PC-485와 같은 부식제를 사용하여 구리를 마이크로-에칭(micro etching)시킴으로써 기판을 예비 처리하

는 것이다. 그후, 무전해 구리 도금을 위해 에폭시의 표면을 상태 조절하는 주석-팔라듐 용액과 같은 촉매 중에 기판을 침지시킨다. 이러한 촉매의 예로는 엔톤, 인코포레이티드(Enthon, Incorporated)에 의해 시판되는 ENPLATE Activator 444가 있다. 수세한 후, 기판 상에서 금속 팔라듐 이온을 제거함으로써 촉매를 활성화시키기 위하여 ENPLATE PA-491과 같은 촉진제중에 적층물을 침지시킨다. 수세한 후, 기판을 건조시키고, 표면상에 목적하는 두께로 구리를 도금시키며 적층물 표면들 사이의 드로우-홀 연결을 형성하도록 홀의 표면을 도금시키기에 충분한 시간 동안 무전해 구리 도금 용액 중에 침지시킨다. ENPLATE CU-700 및 기타 유사한 도금 조성물을 사용할 수 있다. 그 다음, 더 두꺼운 피복을 목적하는 경우에 통상적인 방법을 사용하여 기판을 전기 도금시킬 수 있다.

#### [발명을 수행하기 위한 최선의 양태]

본 발명의 조성물은 다른 적합한 종합체 수지를 상태 조절할 수도 있지만 에폭시 수지를 처리하는데 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 전자회로 기판은 시판되고 있고 공지된 구조 및 조정을 갖는 것이며, 페이퍼-에폭시 및 글래스-에폭시 적층물을 포함한다. 일반적으로, 에폭시수지는 하나의 분자 내에 둘 이상의 에폭시기를 함유하는 종합체 화합물 및 이화합물의 에폭시기의 개환 반응에 의해 형성된 합성 수지를 의미한다. 인쇄 회로 기판 산업에 광범위하게 사용되는 에폭시 수지는 에피클로로히드린과 비스페놀 A와의 축합 생성물로부터 생성된 경화 에폭시이다. 난염성 에폭시 수지 섬유 그리스포 적층물인 FR-4로 칭하는 기판이 본 발명의 방법에 의해 효과적으로 처리되는 것으로 나타났다.

에폭시 수지는 층진제, 안료, 이형제, 보강제 등으로서 유리 섬유, 페이퍼, 합성 섬유, 카본 블랙, 알루미나 분말, 실리카 분말, 왁스 등을 함유할 수 있으며, 또는 페놀 수지 우레아 수지, 멜라민 수지 등과 함께 사용될 수 있다.

조성물의 알칼리성 pH는 어떠한 적당한 근원에 의해서도 제공될 수 있으며, 바람직하게는 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘, 및 테트라알킬, 암모늄과 같은 알칼리성 수산화물이다. 수산화나트륨 및 수산화 칼륨이 바람직하다. 히드록실 이온의 양은 광범위하게 변할 수 있으며 바람직하게는 약 10 내지 150g/l, 또는 그 이상, 더 바람직하게는 약 20 내지 90g/l, 가장 바람직하게는 30 내지 70g/l이다. 예정된 간격으로 수산화물 이온 농도를 측정하고 바람직한 농도를 유지하기 위하여 필요한대로 좀더 알칼리를 첨가하는 것이 바람직하다.

용액중에서 안정하며 가용성인 과망간산염 이온의 어떠한 근원도 사용할 수 있다. 나트륨, 칼륨, 리튬, 세슘, 칼슘 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토크 속 염을 사용하는 것이 바람직하며, 그것의 이용성 및 증명된 유효성 때문에 과망간산 칼륨이 바람직하다.

용액중에 사용된 과망간산염의 양은 약 1g/l로부터 매질중의 용해도 한계치까지 광범위하게 변할 수 있다. 바람직한 범위는 약 10g/l 내지 100g/l이며, 더 바람직하게는 약 40g/l 내지 90g/l(예를 들면, 50 내지 70g/l)이다.

조성물의 다른 필수성분은 과망간산염 용액의 산화 포텐셜보다 더 높은 산화 포텐셜을 갖는 물질이며 이 물질은 망간산염 이온을 과망간산염 이온으로 산화시킬 수 있다. 이러한 어떠한 산화제도 사용될 수 있지만, 산화제가 과망간산염 용액의 산화 포텐셜보다 약 10% 이상 더 높은 산화 포텐셜을 갖는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 약 25% 이상(예를 들면, 50 내지 100%, 또는 그 이상)이다. 산화제의 예로는 염소, 불소, 오존, 하이포아염소산염, 하이포아요오드산염, 트리클로로-S-트리아진트리온 및 이의 염 등이 있다. 하이포아염소산 나트륨이 사용의 용이성, 유용성, 저렴한 가격 및 증명된 유효성 때문에 바람직하다. 시판되는 13중량% 하이포아염소산 나트륨 용액(유효 염소 15%)이 탁월한 결과를 제공하였다.

사용된 산화제의 양은 매우 광범위하게 변할 수 있으며 바람직한 실시 양태에서는, 과망간산염 용액의 망간산염 이온 농도에 상호 관련되고 가장 바람직하게는 망간산염 이온과 과망간산염 이온의 전체 농도에 상호 관련된다. 일반적으로, 하이포아염소산염에 대해서는, 약 1g/l 내지 100g/l 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 5g/l 내지 50g/l(예를 들면, 5g/l 내지 25g/l)를 사용할 수 있다.

용액의 활성을 유지하기 위하여 과망간산염 이온이 바람직한 농도로 존재한다는 것이 본 발명의 중요한 특징이다. 본 분야에 의해 공지된 바와 같이, 망간산염 이온은 용액의 활성을 감소시키는 저리 공정동안 형성되며 이산화 망간슬러지(Sludge) 형성과 같은 다른 바람직하지 못한 결과를 가져온다. 유효한 산화량으로 조성물 중에 2차 산화제를 사용하는 것은 기타 이점 중에서, 용액의 활성을 유지하고, 용액을 안정화시키며, 여러 경우에 과망간산염보다 훨씬 값싼 2차 산화제를 소모시키면서 값비싼 과망간산염을 덜 소모시키는 이점을 갖는다.

본 발명을 실시하기 위하여 다른 방법들이 사용될 수 있지만, 공정 동안 바람직한 간격으로 과망간 산염 및 망간산염 이온의 농도를 분석 방법에 의해 측정하는 것이 바람직하다. 과망간산염 이온과 망간산염 이온 농도의 합계에 대한 과망간산염 이온 농도의 비율은 약 0.5 이상의 비율이 바람직한 것으로 계산되며, 일반적으로, 바람직한 공정이 제공되면 비율은 증가한다. 약 0.7 이상의 비율이 바람직하며, 약 0.8 및 0.9 이상의 비율이 가장 바람직하다. 그 비율을 바람직한 수준으로 조절하기 위하여, 그 비율에 따라, 2차 산화제의 유효량을 용액에 필요한 만큼 첨가한다. 산화제의 양은 다양 할 것이며 본 분야에 숙련된 자들에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 바람직하게는, 예를 들어, 그 비율이 0.7 미만으로 측정된 경우, 13중량% NaOCl 용액 3부피%를 육조에 첨가한다. 약 1시간 후에 비율을 다시 측정하면 0.7 이상의 조작 수준이 될 것이다. 비율이 높을수록 바람직하기 때문에, 그 비율이 0.8 내지 0.85인 경우, NaCl 용액 1부피 %를 육조에 첨가하는 것이 효과적인 것으로 밝혀졌다. 이로써, 육조의 사용에 따라, 그 비율이 적어도 1일(24시간)의 조작시간 동안 유지될 것이다 육조를 매일 측정하고 본 분야에 숙련된 자들에 의해 인정될 필요한 만큼 조절하는 것이 바람직하다.

또한, 과망간산염 이온 농도가 용액 중에서 예정된 수준(예를 들면, 그것의 원래 농도)으로 유지되는 것이 본 발명의 또 다른 중요한 특징이다. 예정된 과망간산염 이온 농도를 기준한 바람직한 과망간산염 이온 농도로 용액을 유지하기 위하여 과망간산염 이온을 용액에 첨가할 수도 있다. 매우 만족한 조작 결과가 과망간산염 이온과 망간산염 이온 농도를 합계하고 이 수치를 기준하여 과망간산

염 이온을 첨가함으로써 성취된 것으로 밝혀졌으며 이 방법은 그것의 입증된 효과를 근거하여 바람직한 것이다. 따라서, 과망간산 칼륨을 기준하여, 65g/l의 과망간산염 농도를 목적하고 과망간산염 칼륨과 망간산염 칼륨 농도의 합이 55g/l인 경우, 10g/l의 과망간산염 칼륨이 용액에 첨가될 것이다.

습윤제와 같은 다른 첨가제가, 본 분야에 공지된 바와 같이 특정 목적을 위하여 조성을 중에 사용될 수 있다.

조성을 매질은 바람직하게는 수용성이며, 처리되는 플라스틱에 대해서는 거의 불활성이다. 또한, 알코올과 같은 다른 매질도 사용할 수 있으며 경제적인 이유 및 그것의 입증된 효과 때문에 물이 바람직하다.

본 발명의 방법을 실시하기 위해서는 표면이 무전해 금속 도금 공정에 민감하도록 하기 위해 충분한 시간동안 상승된 온도에서 플라스틱 지지체를 조성을과 접촉시킨다. 접촉 과정은 광범위하게 변할 수 있으며, 예전시 수지에 대한 만족한 결과는 약 5 내지 15분 동안 140° 내지 160°F(61 내지 72°C)에서 그 부분을 용매 중에 침지시킴으로써 제공된다. 본 분야에 숙련된 자들에 의해 인지될 것으로서 시간 및 온도는 처리되는 지지체 및 용액의 조성에 따라 변할 것이다. 분무와 같은 다른 방법이 플라스틱 부분을 처리하는데 사용될 수 있다.

그 다음, 처리된 플라스틱 부분을 수세하여 초과량의 용액을 제거하며, 망간 잔류물은 히드라진 및 옥살산과 같은 환원제를 사용한 중화 또는 화학적 환원에 의해 제거된다.

예칭된 플라스틱 부분은 미합중국 특허 제2,874,072, 3,011,920 ; 3,075,855 ; 8,095,309 ; 3,672,938 및 3,736,156호에 기술된 것과 같은 공지된 방법에 의해 무전해 금속 도금을 위해 제조된다. 언급된 특허들은 본 명세서에서 참고문헌으로 인용된다. 일반적으로, 플라스틱 표면은 주석 및 팔라듐을 함유하는 용액을 사용하여 촉매 작용이 미치게 하며, 후속하여 촉진제 용액(보통, 산)으로 처리하여 초과량의 주석을 제거하고 팔라듐이 풍부한 표면을 제공한다. 플라스틱은 도금하기 위해 구리와 같은 무전해 금속 욕조로 준비된다. 또한, 진공 증착, 전기 도금 또는 무전해 도금과 전기 도금의 콤비네이션과 같은 다른 도금 방법들을 사용할 수도 있다.

이제, 본 발명은 하기 실시예에 의하여 상세하게 설명될 것이다.

#### [실시예 I]

하기 실시예는 본 발명의 조성을 사용이 인쇄 회로 기판의 무전해 금속 도금을 위해 효과적인 방법을 제공한다는 것을 설명한다.

양면 구리 피착 예전시-글래스 FR-4적층물 기판을 하기와 같은 공정을 사용하여 도금한다 : (a) 실온에서 50% HNO<sub>3</sub>를 사용하여 기판의 표면으로부터 피착된 구리를 벗겨낸다 : (b) 물로 수세한다 : (c) 실온에서 45초동안 96% 활산으로 표면을 세척한다 : (d) 5분동안 물로 수세한다 : (e) 가볍게 교반시키면서 140°F(61°C)에서 5분 동안 하기 성분으로 이루어진 용액 중에 침지시킨다 :

수산화나트륨 90g

N-메틸-2-피롤리돈 100ml

에틸렌글리콜 모노부틸에테르 20ml

전체를 1000ml로 만드는 양의 물(f) 물로 5분동안 수세한다 : (g) 가볍게 교반시키면서 150°F(66°C)로 10분동안 하기 성분으로 이루어진 용액 중에서 예칭시킨다.

KM<sub>n</sub>O<sub>4</sub> 65g

NaOH 50g

NaOCl 10g

전체를 1000ml로 만드는 양의 물(h) 물로 5분동안 수세한다 : (i) 140°F(61°C)로 5분동안 하기 성분으로 이루어진 용액 중에서 중화시킨다 :

히드라진 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25g

HCl(37% 수성) 30ml

전체를 1000ml로 만드는 양의 물(j) 3분동안 물로 수세한다 : (k) 145°F(64°C)에서 5분동안

ENPLATE Ⓡ PC-475(Enthone, Incorporated, West Haven, Connecticut에 의해 제조)와 같은 상태 조절 세척제 중에 침지시킨다 : (l) 3분동안 물로 수세한다 : (m) 75°F(25°C)에서 5분동안 ENPLATE Activator 444와 같은 1-단계 팔라듐 촉매중에 침지시킨다 : (n) 무로 수세한다 : (o) 실온에서 5분 동안 ENPLATE PA-491과 같은 포스트(post) 활성제 용액 중에 침지시킨다 : (p) 2분동안 물로 수세한다 : (q) 118°F(49°C)로 30분동안 ENPLATE CU-700과 같은 무전해 구리 용액 중에서 도금한다 : (r) 물로 수세하고 공기 건조시킨다.

한 조각의 접착 테이프를 도금된 표면에 굳게 부착시킨다음, 신속한 동작으로 테이프를 떼어냄으로써 도금된 층의 접착력에 대해 시험한다. 테이프의 접착면에 도금된 부착물의 떨어져 나온 부분이 발견되지 않았다.

#### [실시예 II]

하기 실시예에는 본 발명의 조성을 사용이 인쇄 회로기판을 처리하는데 효과적인 방법을 제공한다

는 것을 설명한다.

드릴로 뚫은 드로우-홀을 갖는 다중-층 FR-4 에폭시 화이버그래스 구리 피착 기판을 하기와 같은 공정을 사용하여 도금한다 : (a)  $140^{\circ}\text{F}$ ( $61^{\circ}\text{C}$ )에서 5분동안 하기 성분으로 이루어진 기판을 침지시킨다 :

N-메틸-2-피롤리돈	50ml
에틸렌글리콜 모노부틸에테르	10ml
수산화나트륨	45g
전체를 5000ml로 만드는 양의 물(b) 물로 수세한다 : (c) $150^{\circ}\text{F}$ ( $66^{\circ}\text{C}$ )로 10분동안 하기 성분으로 이루어진 용액 중에 기판을 침지시킨다.	
과망간산 칼륨	30g
수산화나트륨	25g
하이포아염소산 나트륨	5g

전체를 500ml로 만드는 양의 물 (d) 물로 수세한다 : (e) 예정된 간격으로 단계(c)의 용액의 과망간산염과 망간산염 농도 및 수산화나트륨 농도를 측정한다 : (f) 과망간산 칼륨과 망간산 칼륨 농도의 합에 대한 과망간산 칼륨 농도의 비율로 계산한다 : (g) 과망간산 칼륨과 수산화나트륨을 그것들의 원래 농도를 유지하기 위하여 필요한 만큼 첨가하며,  $\text{KMnO}_4$ 의 양은 원래  $\text{KMnO}_4$  농도에서  $\text{KMnO}_4$ 와  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  농도의 합을 뺀 값을 기준하여 첨가한다. (h) 하이포아염소산 나트륨을 첨가하여 0.8 이상의 비율을 유지한다 : (i) 처리량이  $90\text{ft}^2$  판넬(panel) 갈론용액(gallon solution)이 될 때까지 (a) 내지 (h)의 단계들을 반복한다.

기판은, 실시예 1의 (i) 내지 (r) 단계에 의해 도금되는 경우에 강력하게 결합된 금속 도금층을 생성시켰다.

과망간산염 용액은 원래의 과망간산염 농도를 유지하기 위해서  $\text{KMnO}_4$  11.8g을 필요로 했으며, 0.8 이상의 비율을 유지하기 위해서는  $\text{NaOCl}$  29g을 필요로 했다. 과망간산염 용액은 용기의 바닥에 불용성 물질의 흔적을 나타내지 않았다.

#### [비교 실시예 11]

과망간산 칼륨 용액이 하이포아염소산 나트륨을 함유하지 않는 것을 제외하고 실시예2를 반복한다. 이 용액은 원래의 과망간산염 농도를 유지하기 위해서  $\text{KMnO}_4$  15.6g을 필요로 했으며, 비율이 0.40까지 떨어졌다. 그 용액은 용기의 바닥에 무정형 흑갈색 침전물을 침전시켰다.

실시예 11과 비교 실시예 11에서, 용액의 원래 농도를 유지하기 위해서 요구되는  $\text{KMnO}_4$ 의 감소된 양 및 용기로부터 제거되어야 하는, 용액을 오염시키는 불용성 물질의 부재가 입증되었다. 본 발명의 용액은  $\text{NaCl}$ 을 함유하지 않는 용액에 비하여 증가된 활성을 가지며 더 낮은 조작 온도 및/또는 더 짧은 접촉 시간을 사용할 수 있다. 더우기, 미합중국 특허 제4,042,729호에 기술된 것과 같은 독립적인 재활성화 공정이 필요치 않다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

(a) 과망간산염 이온들 및 망간산염 이온을 과망간산염 이온으로 산화시킬 수 있는 2차 산화제 화합물로 이루어진 알칼리성 용액을 형성시키고 (b) 그 용액을 상승된 온도로 유지시킨 다음, (c) 유효시간 동안 플라스틱을 용액과 접촉시킴을 특징으로 하여, 플라스틱에 대한 무전해 금속 도금의 접착력이 개선되도록 플라스틱을 처리하는 방법.

##### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 알카리성 용액이 알칼리 금속 수산화물을 함유하는 방법.

##### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 추가로, (d) 용액중의 과망간산염 이온들과 플라스틱 처리 공정 동안 형성되는 망간산염 이온들의 농도를 측정하고 : (e) 유효량의 2차 산화제를 용액에 첨가함으로써 과망간산염 이온 농도와 망간산염 이온 농도의 합에 대한 과망간산염 이온 농도의 비율을 약 0.50이상의 수준으로 조절한 다음 : (f) 과망간산염 이온들을 용액에 첨가함으로써 과망간산염 이온 농도를 예정된 수준으로 조절하고 : (g) 처리공정 동안 (b) 내지 (f) 단계들을 반복함을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 과망간산 칼륨으로서 계산된 과망간산염 이온 농도가 약  $10\text{g/l}$  내지  $100\text{g/l}$ 인 방법.

##### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 용액의 온도가 약  $100^{\circ}\text{F}$  내지  $200^{\circ}\text{F}$ ( $39^{\circ}\text{C}$  내지  $94^{\circ}\text{C}$ )인 방법.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서, 알칼리성 용액이 알칼리 금속 수산화물을 함유하는 방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, 알칼리성 과망간산염 용액이 과망간산염 약 10g/l 내지 100g/l : 2차 산화제 약 1g/l 내지 100g/l : 및 알칼리 금속 수산화물 약 20g/l 내지 90g/l로 이루어지는 방법.

**청구항 8**

(a) 과망간산염 이온원(source) 약 1g/l 내지 그것의 용해도 한계치 : (b) 망간산염 이온을 과망간산염 이온으로 산화시킬 수 있는 유효량의 2차 산화제(여기서 2차 산화제는 염소, 브롬, 오존, 하이포아염소산염, 메타과요오드산염 및 트리클로로-s-트리아진트리아이온 등에서 선택된다)로 이루어진, 플라스틱에 대한 무전해 도금의 접착력이 개선되도록 플라스틱을 처리하기 위한 알칼리성 조성을

**청구항 9**

제 8 항에 있어서, (a) 과망간산염 이온원이 약 10g/l 내지 100g/l의  $KMnO_4$  이고 : (b) 2차 산화제가 약 1g/l 내지 약 100g/l의  $NaOCl$ 이며 : (c) 알칼리성 원이 약 10g/l 내지 150g/l의 알칼리성 수산화물인 알칼리성 조성을.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 알칼리성 수산화물이 약 20g/l 내지 90g/l인 알칼리성 조성을.

**청구항 11**

제 8 항에 있어서, 망간산염 이온과 과망간산염 이온 농도의 합계에 대한 과망간산염 이온 농도의 비가 약 0.5 보다 큰 알칼리성 조성을.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서, 언급된 비를 약 0.5 이상으로 조절하기 위해, 필요에 따라, 유효량의 2차 산화제가 용액에 첨가되는 알칼리성 조성을.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서, 2차 산화제가 하이포아염소산염인 알칼리성 조성을.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서, 언급된 비가 약 0.7 이상으로 유지되는 알칼리성 조성을.

**청구항 15**

제 8 항에 있어서, 2차 산화제가 하이포아염소산염인 알칼리성 조성을.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서, 과망간산염 이온원이  $KMnO_4$ 인 알칼리성 조성을.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 하이포아염소산염이 하이포아염소산나트륨인 알칼리성 조성을.