



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0035353
(43) 공개일자 2017년03월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/38 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C25D 3/38 (2013.01)
C25D 7/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0032920(분할)
- (22) 출원일자 2017년03월16일
심사청구일자 2017년03월16일
- (62) 원출원 특허 10-2010-0099885
원출원일자 2010년10월13일
심사청구일자 2015년10월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2009-238460 2009년10월15일 일본(JP)

- (71) 출원인
우에무라 고교 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 줌오구 도오쇼오마찌 3-2-6
- (72) 발명자
이소노, 토시히사
일본 오사카후 히라카타시 테구치 1쵸메 5반 1고
우에무라 고교 가부시키키가이샤 줌오 켄큐쇼 내
타치바나, 신지
일본 오사카후 히라카타시 테구치 1쵸메 5반 1고
우에무라 고교 가부시키키가이샤 줌오 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
송봉식, 정삼영

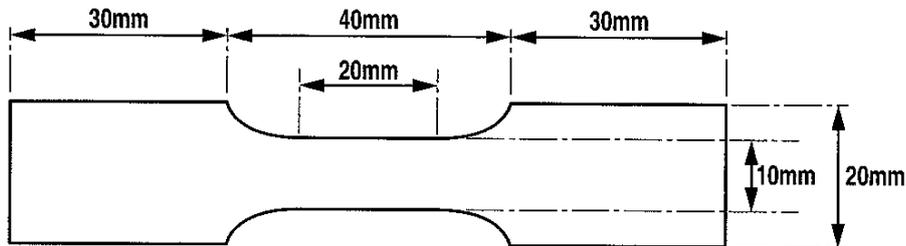
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 전기 구리 도금욕 및 전기 구리 도금방법

(57) 요약

황산구리 5수화물로서 계산하여 50 내지 250 g/리터의 양의 황산구리, 20 내지 200 g/리터의 황산, 및 20 내지 150 mg/리터의 염화물 이온, 및 유기 첨가제로서 역할을 하는 황 원자 함유 유기 화합물 및 질소 원자 함유 유기 화합물을 포함하는 전기 구리 도금욕이 개시된다. 질소 원자 함유 유기 화합물은 산성 수용액에서 1 몰의 모르폴린을 2 몰의 에피클로로히드린과 반응시켜 반응 생성물을 얻는 단계와 1 몰의 모르폴린에 대해 1 내지 2 몰의 이 미다졸을 반응 생성물과 더 반응시키는 단계를 포함하는 2-단계 반응에 의해 얻어진 질소 원자 함유 중합체 화합물을 포함한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

오무라, 나오키

일본 오사카후 히라카타시 테구치 1쵸메 5반 1고
우에무라 고교 가부시키가이샤 츄오 켄큐쇼 내

호시, 순사쿠

일본 오사카후 히라카타시 테구치 1쵸메 5반 1고
우에무라 고교 가부시키가이샤 츄오 켄큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

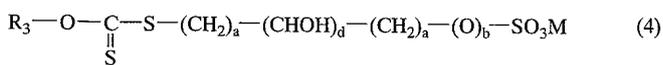
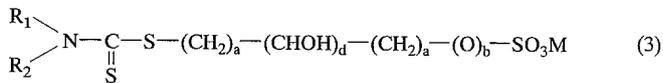
황산구리 5수화물로서 계산하여 50 내지 250 g/리터의 양의 황산구리, 20 내지 200 g/리터의 황산, 및 20 내지 150 mg/리터의 염화물 이온, 및 유기 첨가제로서 역할을 하는 황 원자 함유 유기 화합물, 산소 함유 유기 화합물 및 질소 원자 함유 유기 화합물을 포함하며, 상기 질소 원자 함유 유기 화합물이 산성 수용액에서 1 몰의 모르폴린을 2 몰의 에피클로로히드린과 반응시켜 반응 생성물을 얻는 단계와 1 몰의 모르폴린에 대해 1 내지 2 몰의 이미다졸을 반응 생성물과 더 반응시키는 단계를 포함하는 2-단계 반응에 의해 얻어진 질소 원자 함유 중합체 화합물인 전기 구리 도금욕.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 질소 원자 함유 중합체 화합물은 1 내지 1,000 mg/리터의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 전기 구리 도금욕.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 황 원자 함유 유기 화합물은 하기 식 (1) 내지 (4)로 표시되는 황 원자 함유 유기 화합물로부터 선택된 화합물이고 0.001 내지 100 mg/리터의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 전기 구리 도금욕.



상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 알킬기를 표시하며, M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 표시하며, a는 1 내지 8의 정수이고, b, c 및 d는 각각 0 또는 1이다.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 산소 함유 유기 화합물은 폴리에테르 유기 첨가제로부터 선택된 화합물이고 0.001 내지 5,000 mg/리터의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 전기 구리 도금욕.

청구항 5

도금할 물품을 30 내지 50°C의 온도에서 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 규정된 전기 구리 도금욕으로 도금하는 것을 포함하는 전기 구리 도금방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 도금할 물품은 스루홀, 블라인드 비아홀 또는 포스트를 갖는 기판인 것을 특징으로 하는 전기 구리 도금방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 스루홀은 0.05 내지 2.0 mm의 직경, 0.01 내지 2.0 mm의 높이 및 0.1 내지 10의 에스펙트비를 갖고, 블라인드 비아홀은 20 내지 300 μm의 직경 및 20 내지 150 μm의 높이를 가지며, 포스트는 30 내지 300

μm 의 직경, 25 내지 200 μm 의 높이 및 0.2 내지 3의 에스펙트비를 갖는 것을 특징으로 하는 전기 구리 도금방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 도금할 물품, 특히 스루홀, 블라인드 비아홀, 또는 포스트를 갖는 입자들에 고속 도금을 가능하게 하는 전기 구리 도금욕 및 도금방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기관 위의 적층 구리박과 같은 편평한 표면에 전기 구리 도금하는데 있어서, 고속 도금은 지금까지 도금욕 온도와 캐소드 전류 밀도를 증가시킴으로써 행해졌다(일본 특허 No. 3756852 참조). 그러나, 스루홀(TH) 또는 블라인드 비아홀(via)을 갖는 기관에 전기 구리 도금하는 경우에, 도금의 고속화는 스로잉 파워(IP: 전해액이 균일한 두께로 금속을 석출시키는 능력)와 석출물의 물리적 성질(예를 들면, 외관, 인장강도, 신장 백분율 등)의 요건 때문에 쉽지 않다.

[0003] 기관이 에스펙트비(AR)가 작은 스루홀 또는 블라인드 비아홀을 가질 때, 고속 도금은 도금 교반을 강화하고 도금 온도를 증가시킴으로써 가능하다. 그러나, 에스펙트비가 커지면, 석출물의 물리적 성질과 함께 스로잉 파워가 나빠지는 문제를 야기한다. 이와 같이, 고속 도금이 교반을 강화하고 도금 온도를 증가시킴으로써 수행되는 기관 도금 유형에 대해서는 제한점이 있다.

[0004] 종래의 전기 구리 도금욕에서는, 만약 도금 온도가 30°C보다 낮고 캐소드 전류 밀도가 5 A/dm² 미만이면 교반을 증가시킴으로써 스로잉 파워와 석출물의 물리적 성질을 허용가능한 범위내로 보장하면서 도금이 행해졌다. 그러나, 적어도 5 A/dm²의 캐소드 전류 밀도를 적용함으로써 더욱 고속화하기 위해서는 교반의 파워 상승에 대한 한계가 있기 때문에 도금 온도를 높이는 것이 필요하다. 온도의 상승은 스루홀 또는 블라인드 비아홀을 갖는 기관을 도금하기 위해 사용된 종래의 유기 첨가제가 그 효과를 상실한다는 문제를 제기하였다.

[0005] 도금이 레지스트 필름에 의해 형성된 오목부에서 수행되는 포스트 도금에 관하여, 만약 레지스트 필름이 낮은 높이 큰 크기의 개별 개구부(즉, 작은 에스펙트비)를 갖는다면, 블라인드 비아홀의 경우에서와 같이, 교반이 강화되는 한 종래의 전기 도금욕으로 스로잉 파워 및 석출물의 물리적 성질이 보장될 수 있다. 그러나, 에스펙트비가 커지면, 강한 교반이 행해질지라도 양호한 도금이 기대되지 않는다. 교반을 강화하고 도금 온도를 증가시킴으로써 도금이 고속으로 수행될지라도, 석출물이 평탄화될 수 없다는 문제가 수반된다. 어쨌든, 큰 에스펙트비를 갖는 포스트(범프)에의 도금이 고속으로 수행되는 경우, 도금 온도를 증가시키는 것이 필요하다. 스루홀 또는 블라인드 비아홀을 갖는 기관을 도금하고 포스트(범프)에 도금하는 어떤 경우에도, 고온 도금에 적합한 첨가제가 필요하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 당업계의 이러한 상황하에서 행해졌고 본 발명의 목적은 양호한 스로잉 파워를 유지하고 석출물의 물리적 성질을 보장하면서 스루홀, 블라인드 비아홀, 또는 포스트 등을 갖는 기관에 고속 도금을 가능하게 하는 전기 구리 도금욕을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 고속 도금의 요건인 고온의 경우에 효과적으로 작용하는 유기 첨가제를 함유하는 전기 구리 도금욕을 제공하는 것이다.

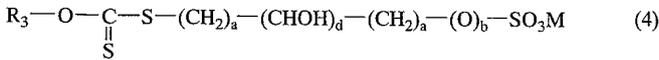
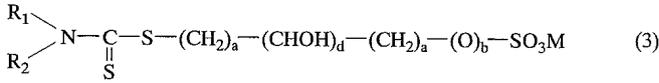
[0008] 본 발명의 더 이상의 목적은 상기한 전기 구리 도금욕을 사용하는 전기 구리 도금방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 고속 도금의 이점은 도금 시간의 단축 및 단위 시간 당 산출량을 증가시키는 가능성을 포함한다. 산출량은 도금 시간이 단축될 수 있다면 증가할 것이다. 더욱이, 도금 장비가 공간을 절약할 수 있고 도금 장비의 크기는 같은 산출량에 대해 더 작아질 수 있다(예를 들면, 라인 수 및 도금 장비 수가 감소될 수 있다). 예를 들면, 캐소드 전류 밀도가 두배가 될 수 있다면, 라인 길이, 도금 탱크의 수, 도금욕의 양 및 도금 시간의 어떤 것도 실질적

으로 절반으로 감소될 수 있다. 도금의 고속화는 따라서 도금 비용 감소의 관점에서 중요하다.

- [0010] 먼저, 본 발명자들은 스루홀, 블라인드 비아홀, 등을 갖는 기판을 고속 도금하는 것이 종래에는 행해지지 못한 이유(즉, 고속 도금에 기인하는 문제)를 가정하건대 하기와 같다.
- [0011] (1) 스루홀 또는 블라인드 비아홀의 스로잉 파워가 나빠지고 따라서 고속 도금의 요건을 만족하지 못한다. 포스트의 기하학적 형상이 불량하게 변하고 따라서 요건을 만족하지 못한다.
- [0012] (2) 석출물의 물리적 성질이 나빠진다. 특히, 광택이 만족스럽지 못하다.
- [0013] (3) 용해성 애노드가 사용될 때, 애노드는 비전도성이 된다. 만약 전류 밀도가 25℃로 증가하면, 애노드 부근에서 구리 농도는 높아지고, 그 상황하에 황산구리 5수화물의 결정이 애노드에 석출하고, 이로써 애노드가 비전도성이 된다.
- [0014] (4) 고온에서 사용될 수 있는 유기 첨가제, 특히 레벨러가 없다.
- [0015] 반면에, 도금 온도가 높아지면, 황산구리 5수화물의 용해도가 증가하고, 따라서 결정화가 일어나기 쉽지 않으며, 비전도성화가 또한 일어나기 쉽지 않은 부수적인 이점을 갖는다.
- [0016] 고속 전기 구리 도금욕의 레벨러로서 사용가능한 화합물로서, 효과적인 첨가제로서, 교반이 강해지고 도금 온도가 높아질 때 레벨러로서의 효과를 유지할 수 있는 화합물(i), 즉 스루홀 및 블라인드 비아홀에 대한 높은 스로잉 파워를 나타내고 물리적 성질이 양호한 도금막을 형성할 수 있는 화합물, 또는 편평한 포스트(범프) 도금할 수 있는 화합물을 얻기 위해 연구를 행하였다.
- [0017] 추가로, 유기 첨가제에 대한 촉진제나 아니면 제어제의 효과가 온도가 높아진 상태하에 과다하게 되면, 석출물의 물리적 성질은 나빠질 것이고 스로잉 파워는 저하될 것이다. 이것을 피하기 위해, 본 발명자들은 효과적인 첨가제로서, 도금 온도가 높아진 상태하에 도금욕에 함유된 유기 첨가제에 기인하는 촉진제 효과와 제어제 효과를 균형있게 할 수 있는 화합물을 얻기 위해 연구하였다.
- [0018] 본 발명자들은 상기한 문제들을 해결하기 위해 예의 연구하였고, 그 결과, 황산구리, 황산 및 염화물 이온을 포함하고 또한 유기 첨가제로서 황 원자 함유 유기 화합물 및 질소 원자 함유 유기 화합물을 포함하며 스루홀, 블라인드 비아홀, 포스트 등을 갖는 기판을 전기 도금하기에 적합한 전기 구리 도금욕에서, 특정 중합체 화합물이 질소 원자 함유 유기 화합물로서 사용될 때, 고속 전기 구리 도금이 만족스럽게 수행될 수 있다는 것을 발견하였다. 보다 구체적으로는, 질소 원자 함유 유기 화합물로서 사용된 중합체 화합물은 산성 수용액에서 1 몰의 모르폴린을 2 몰의 에피클로로히드린과 반응시켜 반응 생성물을 얻는 단계와 1 몰의 모르폴린에 대해 1 내지 2 몰의 이미다졸을 반응 생성물과 더 반응시키는 단계를 포함하는 2-단계 반응에 의해 얻어진다. 이 중합체 화합물은 특히 전기 구리 도금욕에서 35℃ 또는 그 이상 만큼 높은 온도에서 레벨러로서 효과적으로 기능한다. 그 결과, 고속 전기 구리 도금은 스로잉 파워를 유지하고 석출물의 물리적 성질을 보장하면서 스루홀, 블라인드 비아홀, 포스트 등이 형성된 기판에서 수행될 수 있다.
- [0019] 따라서, 본 발명은 하기의 전기 구리 도금욕 및 도금방법을 제공한다.
- [0020] [1] 황산구리 5수화물로서 계산하여 50 내지 250 g/리터의 양의 황산구리, 20 내지 200 g/리터의 황산, 및 20 내지 150 mg/리터의 염화물 이온, 및 유기 첨가제로서 역할을 하는 황 원자 함유 유기 화합물 및 질소 원자 함유 유기 화합물을 포함하며, 상기 질소 원자 함유 유기 화합물이 산성 수용액에서 1 몰의 모르폴린을 2 몰의 에피클로로히드린과 반응시켜 반응 생성물을 얻는 단계와 1 몰의 모르폴린에 대해 1 내지 2 몰의 이미다졸을 반응 생성물과 더 반응시키는 단계를 포함하는 2-단계 반응에 의해 얻어진 질소 원자 함유 중합체 화합물인 전기 구리 도금욕.
- [0021] [2] [1]에 규정된 전기 구리 도금욕으로서, 상기 질소 원자 함유 중합체 화합물은 1 내지 1,000 mg/리터의 양으로 존재하는 전기 구리 도금욕.
- [0022] [3] [1]에 규정된 전기 구리 도금욕으로서, 상기 황 원자 함유 유기 화합물은 하기 식 (1) 내지 (4)로 표시되는 황 원자 함유 유기 화합물로부터 선택된 화합물이고 0.001 내지 100 mg/리터의 양으로 존재하는 전기 구리 도금욕.



[0023]

[0024]

상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 알킬기를 표시하며, M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 표시하며, a는 1 내지 8의 정수이고, b, c 및 d는 각각 0 또는 1이다.

[0025]

[4] 도금할 물품을 30 내지 50℃의 온도에서 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 규정된 전기 구리 도금욕으로 도금하는 것을 포함하는 전기 구리 도금방법.

[0026]

[5] [4]에 규정된 전기 구리 도금방법으로서, 도금할 물품은 스루홀, 블라인드 비아홀 또는 포스트를 갖는 기관인 전기 구리 도금방법.

[0027]

[6] [5]에 규정된 전기 구리 도금방법으로서, 스루홀은 0.05 내지 2.0 mm의 직경, 0.01 내지 2.0 mm의 높이 및 0.1 내지 10의 에스펙트비를 갖고, 블라인드 비아홀은 20 내지 300 μm의 직경 및 20 내지 150 μm의 높이를 가지며, 포스트는 30 내지 300 μm의 직경, 25 내지 200 μm의 높이 및 0.2 내지 3의 에스펙트비를 갖는 전기 구리 도금방법.

발명의 효과

[0028]

유기 첨가제로서 사용되고 레벨러로서 역할을 하는 질소 원자 함유 중합체 화합물은 도금 온도가 높아질 때 품질이 변하지 않으며 온도가 높아진 상태하에 도금욕에 존재하는 유기 첨가제에 기인된 촉진제 효과 및 제어제 효과 간에 양호한 균형을 유지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 전기 구리 도금욕은 도금 온도가 높을 때 스루홀 또는 블라인드 비아홀에 대한 스로잉 파워와 석출물의 물리적 성질이 유지되도록 허용한다. 본 발명의 전기 구리 도금욕을 사용하여, 분사류(jet flow)보다 온화한, 공기 교반과 같은 약한 교반하에서도 고속 도금이 수행될 수 있다. 과거에는, 고속 도금은 본질적으로 분사류와 같은 격렬한 교반을 요하는 캐소드 전류 밀도와 도금 온도의 적용에 의해 지금까지 수행되었다.

도면의 간단한 설명

[0029]

도 1a 및 도 1b는 각각, 실시예 및 비교예에서 기관의 일부에서 석출물의 두께를 측정하여 스로잉 파워를 평가하는 기관의 일부의 단면도인데, 도 1a는 스루홀의 단면도이고 도 1b는 블라인드 비아홀의 단면도이다.

도 2는 실시예 및 비교예에서 석출물의 물리적 성질의 측정을 위해 사용된 시험편의 형상 및 크기를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

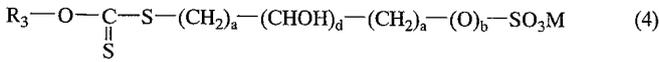
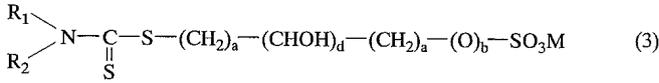
이제, 본 발명을 더욱 상세히 기술하기로 한다.

[0031]

본 발명의 전기 구리 도금욕은 황산구리, 황산 및 염화물 이온을 함유한다. 황산구리는 황산구리 5수화물로서 50 내지 250 g/리터, 바람직하게는 100 내지 200g/리터의 양으로 함유되고, 황산은 20 내지 200 g/리터, 바람직하게는 50 내지 200 g/리터의 양으로 함유되고, 염화물 이온은 20 내지 150 mg/리터, 바람직하게는 30 내지 100 mg/리터의 양으로 함유된다.

[0032]

본 발명의 전기 구리 도금욕은 황 원자 함유 유기 화합물 및 질소 원자 함유 유기 화합물을 함유한다. 황 원자 함유 유기 화합물은 스루홀 또는 블라인드 비아홀의 전기 구리 도금에 보통 사용되는 공지의 황 원자 함유 유기 화합물일 수 있다. 보다 구체적으로는, 하기 식 (1) 내지 (4)의 황 원자 함유 유기 화합물을 사용할 수 있다:



[0033]

[0034]

상기 식에서, R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 알킬기를 표시하며, M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 표시하며, a는 1 내지 8의 정수이고, b, c 및 d는 각각 0 또는 1이다. 전기 구리 도금욕 중의 화합물의 농도는 일반적으로 0.001 내지 100 mg/리터이다.

[0035]

본 발명의 구리 도금욕에서 사용되는 질소 원자 함유 유기 화합물은 산성 수용액에서 1 몰의 모르폴린을 2 몰의 에피클로로히드린과 반응시켜 반응 생성물을 얻는 단계와 1 몰의 모르폴린에 대해 1 내지 2 몰의 이미다졸을 반응 생성물과 더 반응시키는 단계를 포함하는 2-단계 반응에 의해 얻어지는 중합체 화합물이다. 이 질소 함유 중합체 화합물은 소위 레벨러로서 역할을 하며 예를 들어서, 30°C 또는 그 이상으로, 특히 35 내지 50°C로 도금 온도가 높아질 때, 품질의 변화를 당하지 않는다. 고온 조건하에서, 중합체 화합물은 도금욕에 함유된 유기 첨가제에 기인된 촉진제 효과 및 제어제 효과 간에 양호한 균형을 유지할 수 있다. 스루홀 또는 블라인드 비아홀과 같은 기관에 형성된 비편평 부분에서 또는 포스트(범프)의 형성시 레지스트 필름과 같이 형성된 비편평 부분에서 전기 구리 도금의 과정에서, 질소 함유 중합체 화합물은 도금 온도가 높을 때 스로잉 파워와 석출물의 물리적 성질을 그대로 유지할 수 있는 효과적인 레벨러로서 역할을 한다.

[0036]

이 질소 원자 함유 중합체 화합물은 CAS No. 109882-76-0으로서 알려져 있고 폴리에테르 구조를 갖는 중합체 화합물이다. 이 중합체 화합물은 1 몰의 모르폴린과 2 몰의 에피클로로히드린간의 반응의 제 1 단계와 1 내지 2 몰, 바람직하게는 약 2 몰 및 더 바람직하게는 1.8 내지 2 몰의 이미다졸을 제 1 단계의 반응 생성물에 첨가하여 중합체 화합물을 제공하는 반응의 제 2 단계를 포함하는 2-단계 반응에 의해 얻어진 것이다.

[0037]

보다 구체적으로는, 예를 들면, 1 몰의 모르폴린을 약 375 ml의 증류수에 용해시키고, 이것을 HCl에 의해 pH 5.5로 조절한다. 2 몰의 에피클로로히드린을 약 50°C의 반응 온도에서 용액에 적하하고, 이어서 유리 에피클로로히드린이 검출되지 않을 때까지 40°C 내지 50°C에서 유지한다(제 1 단계). 다음에, 1 몰의 이미다졸을 제 1 단계에서 얻은 반응 생성물에 첨가하고, 여기에 125 ml의 물에 용해된 50 g의 NaOH를 첨가하고 이어서 55°C 내지 60°C에서 6시간 동안 반응시킨다(제 2 단계). 얻어진 반응 생성물에 물을 더 첨가하고, 이로써 총량이 1 리터인 결과된 용액을 사용할 수 있다. 이러한 중합체 화합물의 시판 제품으로서, Ralu (등록상표) Plate MOME (Raschig GmbH 제)를 들 수 있다.

[0038]

전기 구리 도금욕 중의 질소 원자 함유 중합체 화합물의 농도는 1 내지 1,000 mg/리터, 바람직하게는 10 내지 500 mg/리터이다.

[0039]

본 발명의 전기 구리 도금욕은 스루홀 또는 블라인드 비아홀의 전기 구리 도금에서 사용된 폴리에틸렌 글리콜과 같은 폴리에테르 유기 첨가제를 포함하는 폴리에테르 유기 첨가제를 포함하는 산소 함유 유기 화합물을 더 포함할 수도 있다. 전기 구리 도금욕 중의 산소 함유 유기 화합물의 농도는 바람직하게는 0.001 내지 5,000 mg/리터이다. 본 발명에서 유용한 폴리에틸렌 글리콜은 200 내지 200,000의 분자량을 갖는 것이다. 이 경우에 분자량은 일본 약전에 기술된 방법에 따라 측정된다.

[0040]

본 발명의 전기 구리 도금욕을 사용하는 전기 구리 도금에서, 종래의 도금 조건들이 적용가능하다. 특히, 35°C 이상, 바람직하게는 35 내지 50°C의 도금 온도와 5 A/dm² 이상, 바람직하게는 5 내지 20 A/dm²의 캐소드 전류 밀도를 사용할 때, 종래의 전기 구리 도금에서 얻어진 것들보다 더 안정한 스로잉 파워 및 더 양호한 석출물 특성이 달성될 수 있다.

[0041]

사용된 애노드는 바람직하게는 불용성 애노드이다. 예를 들면, 백금, 이리듐 산화물 등이 티타늄에 코팅되는 애노드를 사용할 수 있다. 공지의 교반 수단에 의해 조장되는 여러가지 교반 유형이 사용될 수 있으며, 예를

들면, 펌프에 의해 만들어지는 분사류 교반 또는 순환 교반, 에어 펌프에 의해 만들어지는 공기 교반 및 패들, 캐소드 록킹 수단 등에 의해 만들어지는 기계 교반을 포함한다.

[0042] 본 발명의 전기 구리 도금욕을 사용하는 전기 구리 도금은 스루홀 또는 블라인드 비아홀과 같은 기관에 또는 기관 위에 형성된 비편평 부분, 또는 포스트(범프)의 형성시 레지스트 필름에 의해 형성된 비편평 부분 등을 갖는 인쇄 보드와 같은 도금할 물품의 전기 구리 도금에 특히 적합하다. 전기 구리 도금은 블라인드 비아홀의 저면과 측면을 포함하는 블라인드 비아홀의 내표면에 석출물을 형성하는 경우에 특히 효과적이다(이 경우는 블라인드 비아홀이 구리 도금에 의해 메워지는 비아 메움 도금을 적용하지 않는다).

[0043] 본 발명은 큰 에스펙트비(AR)를 갖는 스루홀 또는 블라인드 비아홀을 갖는 기관의 전기 구리 도금에 적합하다. 예를 들면, 본 발명은 0.05 내지 2.0 mm, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 mm의 직경, 0.01 내지 2.0 mm, 바람직하게는 0.05 내지 1.6 mm의 시트 두께(높이) 및 0.1 내지 10, 바람직하게는 0.1 내지 5.0의 에스펙트비(AR), 즉 높이/직경을 갖는 스루홀, 또한 20 내지 300 μm , 바람직하게는 30 내지 200 μm 의 직경, 20 내지 150 μm , 바람직하게는 40 내지 100 μm 의 높이(깊이), 0.2 내지 1.5, 바람직하게는 0.4 내지 1.0의 에스펙트비(AR), 즉 높이/직경을 갖는 블라인드 비아홀의 고속 도금에 효과적이다.

[0044] 포스트(범프)가 도금에 의해 형성될 때, 포스트(범프)를 형성시킬 물품의 표면에 전기도금된 구리층을 형성시키고, 포스트(범프) 형성부를 에칭 레지스트 막으로 보호하고, 이어서 레지스트막으로 덮이지 않은 부분을 에칭한 후 레지스트 막을 제거하는 방법과, 도금하는 레지스트 패턴을 물품의 표면에서 레지스트 막에 의해 형성하여 형성시킬 포스트(범프)가 개방되도록 하고 구리 도금을 이 개방부에서 수행하고, 이어서 레지스트 막을 제거하는 방법을 포함하는 두가지 방법을 주로 사용한다. 그러나, 큰 에스펙트비(AR)를 갖는 포스트(범프)가 형성되는 경우, 형성된 포스트(범프)의 외주변은 그것의 높이를 따라 중심부에서 심하게 부식되어 보빈 형상의 것으로 되고, 단면 수직도가 낮아지는 부수적인 문제를 갖는다. 형성된 포스트(범프)가 높을 때, 에칭에 더 긴 시간이 걸리는 점에서 문제가 야기된다.

[0045] 포스트(범프)가 본 발명의 전기 구리 도금에 따라 형성되는 경우, 도금 레지스트 막을 이용하는 후자의 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 본 발명의 전기 구리 도금은 큰 에스펙트비(AR)를 갖는 포스트(범프), 예를 들면, 30 내지 300 μm , 바람직하게는 50 내지 200 μm 의 직경, 25 내지 200 μm , 바람직하게는 30 내지 150 μm 의 높이(레지스트 막 높이) 및 0.2 내지 3, 바람직하게는 0.3 내지 2의 에스펙트비(AR)를 갖는 포스트(범프)의 고속 도금에 효과적이다. 이 경우에, 도금은 석출물이 도금 레지스트의 개구부에서 형성된 오목부에서 메워지도록 함이 주목될 것이다.

[0046] 실시예

[0047] 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 비교예를 나타내며, 본 발명은 하기 실시예들에 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0048] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3

[0049] 표 2에 표시한 스루홀(4가지 유형) 또는 블라인드 비아홀(2가지 유형)을 갖는 적층 기관을 사용하여, 하기 조제물의 전기 구리 도금욕을 사용하여 하기 도금 조건하에 스루홀 또는 블라인드 비아홀에서 전기 도금된 구리층을 형성하였다. 전기 구리 도금은 구리 석출물이 형성되는 부분에서 공지의 전처리를 행하고, 그 위에 무전해 구리막(0.3 μm 의 두께)을 하층으로서 형성시키고 이어서 전기 구리 도금하는 방식으로 수행하였음이 주목될 것이다.

[0050] <전기 구리 도금욕>

[0051] 황산구리 5수화물: 150 g/리터

[0052] 황산: 150 g/리터

[0053] 염화물 이온: 50 mg/리터

[0054] 유기 첨가제: 표 1에 표시함

[0055] <도금 조건>

[0056] 캐소드 전류 밀도: 15 ASD (A/dm²)

[0057] 온도: 40 °C

[0058] 도금 시간: 8분 (26 μm의 구리 층 두께에 대응함)

[0059] 교반: 약간 강한 공기 교반

표 1

| 유기 첨가제 | 실시예 | | | | 비교예 | | |
|------------------|-----------|----|-----|-----|---------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| SPS (mg/리터) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 3.0 | 3.0 |
| PEG#6000 (mg/리터) | 300 | 0 | 300 | 0 | 300 | 300 | 300 |
| 레벨러 (mg/리터) | 중합체 화합물 1 | | | | PAS-A-5 | JGB | 없음 |
| | 50 | 50 | 10 | 500 | 50 | 1.0 | 없음 |

[0061] SPS: 다이소디움 비스(3-술포프로필)디설피드 이나트륨염

[0062] PEG#6000: 폴리에틸렌 글리콜 6000 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제)

[0063] 중합체 화합물 1: Ralu (등록상표) Plate MOME (Raschig GmbH 제)

[0064] PAS-A-5: 디알릴디알킬암모늄 및 이산화황의 공중합체 (Nitto Boseki Co., Ltd. 제이고 4,000의 평균분자량을 가짐)

[0065] JGB: Janus 그린 블랙

[0066] PAS-A-5 및 JGB의 양은 각각 Hull 셀 테스트에 의해 결정했을 때 최고 전기 전위 영역에서 광택을 제공하기에 충분한 첨가제 농도로부터 설정되었음이 주목될 것이다.

[0067] 전기 구리 도금 후 외관을 시각적으로 관찰하였고 스로잉 파워(TP)를 하기 방식으로 평가하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0068] [스로잉 파워(TP)의 평가]

[0069] (1) 스루홀 (TH)

[0070] 도 1a에서 표시된 부분 A 내지 F에서 구리층의 두께를 측정하고, 이어서 하기 식에 따라 계산된 비율(%)에 의해 평가하였다. 실시예 1 내지 4 및 비교예 1, 3에 대해, E 및 F에 관해서는 E₁ 및 F₁으로 표시된 스루홀의 중심부에서 두께를 측정하였고 비교예 2에 대해, E₂, F₂로 표시된 스루홀의 상단부에서 두께를 측정하였음을 주목해야 한다.

[0071] $TP (\%) = 2 \times (E+F)/(A+B+C+D) \times 100$

[0072] E = E₁ 또는 E₂이고 F = F₁ 또는 F₂이다.

[0073] (2) 블라인드 비아홀

[0074] 도 1b에서 표시된 부분 A 내지 C에서 구리층의 두께를 측정하고, 이어서 하기 식에 따라 계산된 비율(%)에 의해 평가하였다.

[0075] $TP (\%) = 2 \times C/(A+B) \times 100$

[0076] 도 1a 및 도 1b에서, 1은 기관(절연층)을 표시하고, 2는 적층된 구리를 표시하고, 3은 무전해 도금된 구리층을 표시하고, 4는 전기 도금된 구리층을 표시하고, t는 스루홀을 표시하고, v는 블라인드 비아홀을 표시한다.

표 2

| 외관 | 실시예 | | | | 비교예 | | |
|----|-----|----|----|----|-----|--------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| 외관 | 광택 | 광택 | 광택 | 광택 | 광택 | 부분 불균일 | 부분 자국 |

| TP | 스루홀(TH) | | | | | | | | |
|-----|-----------------|-----------------|-----|-----|-----|------|------|-----|------|
| | 시트 두께 (mm t) | 구멍 직경 (mm φ) | | | | | | | |
| | 0.10 | 0.10 | 98% | 99% | 97% | 100% | 103% | 32% | 148% |
| | 0.20 | 0.10 | 97% | 98% | 97% | 99% | 101% | 35% | 111% |
| | 1.6 | 0.6 | 70% | 68% | 67% | 69% | 65% | 35% | 42% |
| 1.6 | 0.8 | 75% | 73% | 72% | 76% | 69% | 38% | 45% | |
| | 블라인드 비아홀(Via) | | | | | | | | |
| | 깊이 (μm d) | 구멍 직경 (mm φ) | | | | | | | |
| | 85 | 150 | 74% | 75% | 73% | 75% | 53% | 37% | 21% |
| | 85 | 125 | 72% | 72% | 70% | 71% | 35% | 41% | 16% |

[0078] 비교예 2에서 구리층의 두께는 블라인드 비아홀의 개구 측의 코너 부분에서 가장 작았고 이것을 제외하고는 구리층의 두께는 바닥 측의 코너 부분에서 가장 작았음이 주목될 것이다.

[0079] <스루홀>

[0080] 실시예 1 내지 4, 비교예 1: 기판 두께가 작았던 경우(또는 스루홀의 길이가 짧을 때), 스루홀의 내측에서 전류 집중은 억제되었고, 따라서 스루홀 내부의 구리층 두께는 표면에서와 실질적으로 같았으며, 따라서 스로잉 파워는 약 100%이었다. 기판 두께가 두꺼울 때(또는 스루홀의 길이가 길 때), 스루홀의 내부에서 전류 스로잉 파워의 저하는 작았고 따라서, 스로잉 파워가 저하되는 것이 억제되었다.

[0081] 비교예 2: 레벨러는 스루홀의 코너 부분에서 석출을 억제하였고, 작은 두께를 가져왔다.

[0082] 비교예 3: 기판 두께가 작을 때(스루홀 길이가 짧을 때), 전류는 스루홀 부분에서 집중되었고, 스루홀 내부의 구리층 두께가 두꺼워지게 되었고, 따라서 스로잉 파워는 100%를 훨씬 넘었다. 반면에, 기판 두께가 컸고(또는 스루홀 길이가 길었고), 전류는 스루홀의 내부를 통해 흐르지 않았고, 따라서 스루홀의 중심부에서 구리층 두께는 작아졌으며, 이로써 스로잉 파워가 나빠졌다.

[0083] <블라인드 비아홀>

[0084] 실시예 1 내지 4: 표면에 구리 석출은 적당한 레벨링 효과 때문에 억제되었고 전류는 블라인드 비아홀의 내부를 둘러 흘렀다. 블라인드 비아홀의 바닥 측의 중심부에서 억제 효과는 약했고 따라서, 전류는 또한 블라인드 비아홀 바닥 측에서 코너 부분을 향해 흘렀다.

[0085] 비교예 1: 레벨링 효과는 약했고 스로잉 파워는 블라인드 비아홀 바닥 측의 중심부에서 불량하였고, 그곳을 향해 전류가 흐르는 것 같지 않았다.

[0086] 비교예 2: 레벨링 효과는 너무 강했고 따라서, 레벨러는 블라인드 비아홀의 개구 측의 코너 부분에서 석출을 억제하였고, 얇은 막을 가져왔다.

[0087] 비교예 3: 레벨러의 부재 때문에, 블라인드 비아홀 바닥 측의 중심부에서 스로잉 파워는 매우 불량하였고, 그곳을 둘러 전류가 흐르는 것 같지 않았다.

[0088] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 전기 구리 도금욕을 사용하여 하기 과정에 따라 구리층의 물리적 성질을 평가하였다.

[0089] [구리층의 물리적 성질의 평가]

[0090] SUS 시트를 하기 전처리를 하고 하기 도금 조건하에 상기 전기 구리 도금욕을 사용하여 전기 도금 구리층을 SUS 시트에 형성하였다. 더욱이, 하기 후처리를 시킨 후, 포일 형상의 도금된 층을 SUS 시트로부터 벗겨내었다. 이 도금된 막(층)을 하기 방법에 따라 인장강도 및 백분율 신장의 평가를 하였다.

[0091] <전처리>

[0092] (1) 산성 클리너 처리

- [0093] (MSC-3-A, Uyemura & Co., LTD.제)
- [0094] (2) 열수 세척
- [0095] (3) 수세
- [0096] (4) 산세
- [0097] (5) 수세
- [0098] <도금 조건>
- [0099] 캐소드 전류 밀도: 15 ASD (A/dm²)
- [0100] 온도: 40℃
- [0101] 도금 시간: 15분 (50 μm의 구리층 두께에 해당함)
- [0102] 교반: 약간 강한 공기 교반
- [0103] <후처리>
- [0104] (1) 수세
- [0105] (2) 탈색 방지
- [0106] (AT-21, Uyemura & Co., LTD.제)
- [0107] (3) 수세
- [0108] (4) 건조
- [0109] <인장강도 및 백분율 신장의 측정>
- [0110] 위에서 제조된 구리막을 편칭하여 도 2에 표시된 크기로 아령 형상의 시험편을 만들고 백분율 신장 및 인장강도를 하기 식으로부터 계산에 의해 평가하였고 막은 40 mm의 척 거리 및 4 mm/분의 당김 속도의 조건하에 파괴되었다.
- [0111] $T \text{ [kgf/mm}^2\text{]} = F \text{ [kgf]} / (10 \text{ [mm]} \times d \text{ [mm]})$
- [0112] 상기 식에서 T = 인장강도, F = 최대 인장 스트레스, 및 d = 시험편의 중심부에서의 막 두께이다.
- [0113] $E \text{ [%]} = \Delta L \text{ [mm]} / 20 \text{ [mm]}$
- [0114] 상기 식에서 E = 백분율 신장, 그리고 ΔL = 막의 파괴 전 신장된 길이이다.

표 3

[0115]

| | 실시예 | | | | 비교예 | | |
|----------------------------|-----|----|----|----|-----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| 인장강도(kgf/mm ²) | 32 | 33 | 33 | 32 | 34 | 40 | 34 |
| 백분율 신장 (%) | 29 | 28 | 28 | 30 | 26 | 15 | 22 |

- [0116] 실시예 5 내지 8 및 비교예 4 내지 6
- [0117] 도금 레지스트 막에 의해 표면에 80 μm의 직경과 100 μm의 높이(깊이)를 갖는 오목부가 형성된 적층 기판을 사용하여, 표 1에 표시한 전기 구리 도금욕을 사용하여, 적층 기판에 포스트를 형성시킬 오목부를 하기 도금 조건하에 전기 구리 도금을 하였다. 전기 도금 구리층을 형성시킬 부분은 사전에 공지의 전처리를 행하고, 이어서 0.3 μm의 두께를 갖는 무전해 구리층을 하층으로서 형성시키고 전기 구리 도금하였음이 주목될 것이다.
- [0118] <도금 조건>
- [0119] 캐소드 전류 밀도: 10 ASD (A/dm²)
- [0120] 온도: 35 ℃

[0121] 도금 시간: 36분 (80 μm 의 포스트 높이에 해당함)

[0122] 교반: 약간 강한 공기 교반

[0123] 전기 구리 도금 후 포스트의 상면 형상을 포스트의 길이방향 단면(즉, 높이에 따른 단면)에 관하여 평가하였다. 포스트 높이의 최대 및 최소값을 측정하였고 그것들 간의 차이를 계산하였다. 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

[0124]

| | 실시에 | | | | 비교예 | | |
|------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----|
| | 5 | 6 | 7 | 8 | 4 | 5 | 6 |
| 포스트 높이의 차이 (μm) | 3.2 | 3.3 | 3.5 | 3.2 | 13 | 56 | 42 |
| 상면 형상 | 실질적으로 편평함 | 실질적으로 편평함 | 실질적으로 편평함 | 실질적으로 편평함 | 약간 돌출됨 | 약간 오목함 | 돌출됨 |

[0125] 실시예 5 내지 8: 구리층이 말단 부분에서는 약간 얇았지만 적당한 레벨링 효과에 기초하여 실질적으로 편평한 포스트가 얻어질 수 있었다.

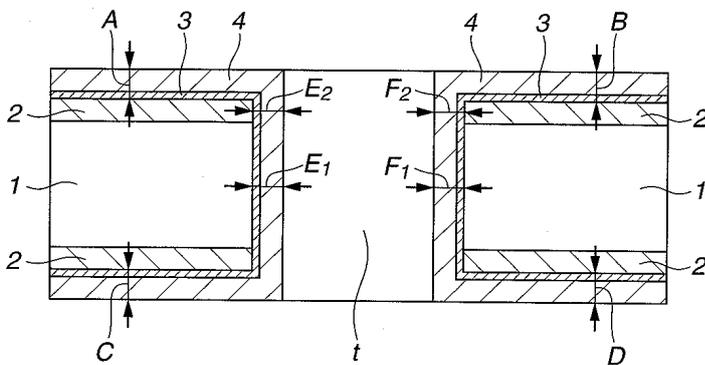
[0126] 비교예 4: 레벨링 효과가 너무 약했고, 따라서 말단 부분에서 구리층이 얇았다.

[0127] 비교예 5: 레벨링 효과가 너무 강했고, 따라서 말단 부분에서 구리층이 대단히 두꺼웠다.

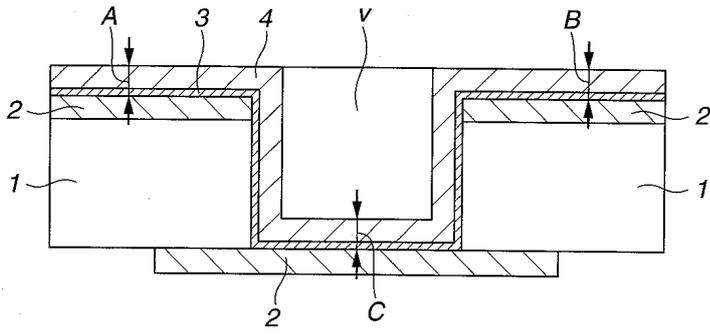
[0128] 비교예 6: 레벨링 효과가 없기 때문에, 말단 부분에서 구리층이 너무 얇아졌다.

도면

도면1a



도면1b



도면2

