



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0143764  
 (43) 공개일자 2014년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C23C 18/20 (2006.01) C23C 18/26 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7027285  
 (22) 출원일자(국제) 2013년03월21일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2014년09월26일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/055901  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/143961  
 국제공개일자 2013년10월03일  
 (30) 우선권주장  
 12075036.9 2012년03월29일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
 아토테크더치랜드게엠베하  
 독일연방공화국데-10553  
 베를린에라스무스스트라세20  
 (72) 발명자  
 테브스 디르크  
 독일 10318 베를린 슈튀홀링거 슈트라쎈 8  
 미할릭 파비안  
 독일 10317 베를린 튀크슈트라쎈 65  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인코리아나

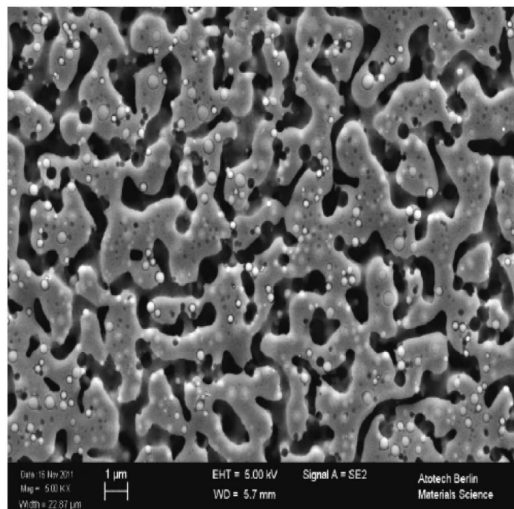
전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 발명의 명칭 유전체 기관과 금속 층 사이에 접착을 증진시키는 방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 유기실란 조성물을 도포한 다음 산화 처리하는 유전체 기관 표면의 금속화를 위한 신규한 프로세스들에 관한 것이다. 그 방법은 금속 도금된 표면들이 기관과 도금된 금속 사이에 높은 접착을 나타내게 하는 한편 동시에 매끄러운 기관 표면을 운전한 상태로 둔다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

**힐 이바네스 벨렌**

독일 10717 베를린 분데잘레 201

**브란트 루츠**

미국 80112 콜로라도주 잉글우드 인버네스 파크웨이 369 넘버350 아토테크 유에스에이 인코퍼레이티드

**시에 멩 체**

미국 80124 콜로라도주 론 트리 쇼얼 크릭 레인 8829

**지밍 리우**

미국 80111 콜로라도주 잉글우드 사우스 놉 코트 6171

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

후속 습식 화학 금속 도금을 위한 유전체 기판의 표면을 준비하기 위해 상기 유전체 기판의 상기 표면을 처리하는 방법으로서,

- (i) 적어도 하나의 유기실란 화합물을 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계;
- (ii) 과망간산염의 수성 산성 또는 알칼리성 용액들로부터 선택된 산화제를 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계

를 이 순서대로 포함하는, 유전체 기판의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 2**

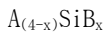
제 1 항에 있어서,

상기 과망간산염의 농도는 20 - 100 g/l 의 범위인, 유전체 기판의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 유기실란 화합물은 식



에 의해 표현되는 군으로부터 선택되고

식중에서

각 A 는 독립적으로 가수분해성 기이고,

x 는 1 내지 3 이고,

각 B 는 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, 아릴, 아미노 아릴 및 식



으로 표현되는 관능성 기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

식중에서

n 은 0 내지 15, 바람직하게는 0 내지 10 훨씬 더 바람직하게는 1 내지 8, 가장 바람직하게는 1, 2, 3, 4 이고

X 는 아미노, 아미도, 히드록시, 알콕시, 할로, 메르캅토, 카르복시, 카르복시 에스테르, 카르복스아미드, 티오 카르복스아미드, 아실, 비닐, 알릴, 스티릴, 에폭시, 에폭시시클로헥실, 글리시독시, 이소시아네이트, 티오시아 네이트, 티오이소시아네이트, 우레이도, 티오우레이도, 구아니디노, 티오글리시독시, 아크릴록시, 메타크릴록시 기로 이루어지는 군으로부터 선택되거나; 또는 X 는 카르복시 에스테르의 잔기 (residue) 이거나; 또는 X 는 Si(OR)<sub>3</sub> 이고, 여기서 R 은 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기인, 유전체 기판의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

바람직하게는, 가수분해성 기 A 는 -OH, -OR<sup>1</sup>로 이루어지는 군으로부터 선택되고 R<sup>1</sup> 은 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬, - (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>OR<sup>2</sup>

이고 y 는 1, 2 또는 3 이고 R<sup>2</sup> 는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬, -OCOR<sup>3</sup> 이고 R<sup>3</sup> 는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬인, 유전체 기판의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,

$R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  는 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필 및 이소프로필로부터 선택되는, 유전체 기관의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기실란 화합물은 비닐실란, 아미노알킬실란, 우레이도알킬실란, 메타크릴록시 실란 및 에폭시알킬실란으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 유전체 기관의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기실란은 0.5 wt.% 과 20 wt.% 사이의 농도에서 도포되는, 유전체 기관의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기실란은 60 내지 250 °C 범위의 끓는점을 갖는 극성 유기 용매 유기 용매에 용해되는, 유전체 기관의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기실란은 디에틸렌글리콜, 2-이소프로폭시에탄올 (IPPE), 디(프로필렌글리콜)메틸에테르아세테이트 (DPGMEA), 및 2-에틸-1-헥산올로부터 선택되는 극성 유기 용매에서 용해되는, 유전체 기관의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 1 ii) 에 따른 산화제는 과망간산 이온의 알칼리성 수용액인, 유전체 기관의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

(i) 15 와 50 °C 사이의 온도에서 10 초와 10 분 사이의 시간 기간 동안 적어도 하나의 유기실란 화합물을 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계

(ii) 평균 표면 조도 Ra 가 150 nm 미만인 조면화된 표면을 획득하기 위하여 20 과 95 °C 의 온도에서 1 과 30 분 사이의 시간 기간 동안 20 - 100 g/l 의 농도에서 과망간산 이온의 알칼리성 수용액으로부터 선택된 산화제를 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계를 포함하는, 유전체 기관의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

(iii) 습식 화학 도금 방법으로 단계 (ii) 후에 상기 기관을 금속화하는 단계를 더 포함하는, 유전체 기관의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

금속화는 구리 금속화인, 유전체 기관의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 14**

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

(iii) 습식 화학 도금 방법으로 단계 (ii) 후에 상기 기관을 금속화하는 단계는 상기 표면을 전도성으로 만들기 위해 하기 단계들:

(iii a) 콜로이드 또는 이온성 촉매 금속, 이를테면 귀금속, 바람직하게는 팔라듐을 포함하는 활성화제 용액과 상기 기관을 접촉시켜, 상기 기관의 표면이 촉매성이 되게 하는 단계,

및 선택적으로, 특히 활성화제가 이온성 촉매 금속을 포함하는 경우에,

(iii b) 상기 기관과 환원제를 접촉시키는 단계로서, 이온성 활성화제의 금속 이온들이 금속 원소로 환원되는, 상기 기관과 환원제를 접촉시키는 단계,

또는, 상기 활성화제가 콜로이드 촉매 금속을 포함하는 경우에,

(iii c) 상기 기관과 촉진제를 접촉시키는 단계로서, 상기 콜로이드, 예를 들어 보호 콜로이드의 성분들이 상기 촉매 금속으로부터 제거되는, 상기 기관과 촉진제를 접촉시키는 단계

을 포함하는, 유전체 기관의 표면을 처리하는 방법.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유전체 기관은 이면층의 적어도 일부 상에 콘택트 영역 (2) 및 제 2 유전체 층 (3) 이 나 유전체 빌드업 층 (bare dielectric build-up layer; 1) 의 이면층에 부착된 상기 나 유전체 빌드업 층 (1) 을 포함하는 기관 이고, 상기 기관을 통해 상기 콘택트 영역 (2) 까지 연장되는 상기 빌드업 층 (1) 에서 적어도 하나의 개구 (4) 를 갖고,

(i) 상기 청구항들 중 어느 한 항에 정의된 적어도 하나의 유기실란 화합물을 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계,

(ii) 상기 청구항들 중 어느 한 항에 정의된 산화제를 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계,

(iii) 상기 유전체 빌드업 층 (1) 의 상부 표면 (5a) 상에 그리고 상기 적어도 하나의 개구 (4) 의 유전체 측벽 (5b) 상에 전도성 시드 층 (6) 을 성막하는 단계, 및

(iv) 전기도금에 의해 패터닝된 레지스트 층 (7) 의 개구들내에 구리 층 (8) 을 선택적으로 성막하는 단계를 갖는, 유전체 기관의 표면을 처리하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 실란 조성물을 도포한 유전체 기관 표면의 금속화를 위한 신규한 프로세스들에 관한 것이다. 그 방법은 금속 도금된 표면들이 기관과 도금된 금속 사이에 높은 접착을 나타내게 하는 한편 동시에 매끄러운 기관 표면을 온전한 상태로 둔다.

**배경기술**

[0002] 유전체 기관 표면들을 금속화하는 다양한 방법들이 알려져 있다. 습식 화학 방법들에서, 금속화된 표면들은, 적절한 예비 처리 후에, 먼저 촉매화되고 다음으로 무전해 방식으로 금속화된 후에, 필요한 경우, 전해적으로 금속화되거나, 또는 직접 전해적으로 금속화된다.

[0003] EP 0 616 053 A1에 유전체 기관 표면들의 직접 금속화를 위한 방법이 개시되어 있고, 여기서 표면들은 먼저 클리너/콘디셔너 용액으로 처리되고, 그 후에 활성화제 용액, 예를 들어, 주석 화합물로 안정화된, 팔라듐 콜로이드 용액으로 처리되고, 다음으로 알칼리 수산화물 및 착물 형성제 뿐만 아니라 주석보다 더 귀한 금속의 화합물을 포함하는 용액으로 처리된다. 그 후에 표면들은 환원제를 포함하는 용액에서 처리될 수 있고, 최종적으로

로 전해적으로 금속화될 수 있다.

- [0004] WO 96/29452 는, 코팅 프로세스의 목적을 위해, 플라스틱 코팅된 홀딩 엘리먼트들에 고정되는 전기 비전도성, 즉 유전체 재료로부터 만들어진 기관들의 표면의 선택적 또는 부분적 전해 금속화를 위한 프로세스에 관계된다. 그 제안된 프로세스는: a) 크롬 (VI) 산화물을 함유하는 에칭 용액으로 표면을 예비 처리하는 단계; 직후에 b) 흡착-증진 용액과의 사전 접촉을 방지하도록 주의하면서, 팔라듐-/주석 화합물들의 콜로이드 산성 용액으로 표면을 처리하는 단계; c) 주석 (II) 화합물에 의해 환원될 수 있는 가용성 금속 화합물, 알칼리 또는 알칼리토 금속 수산화물, 및 적어도 금속 수산화물의 침전을 방지하기에 충분한 양의 금속을 위한 착물 형성체를 포함하는 용액으로 표면을 처리하는 단계; d) 전해 금속화 용액으로 표면을 처리하는 단계를 수반한다. 그러한 방법은 ABS (acrylbutadiene styrole) 및 ABS/PC (polycarbonate) 기반 플라스틱 기관들에 특히 적합하다.
- [0005] 대안적으로, 전도성 폴리머들이 유전체 기관 표면 상에 형성되어 표면의 후속 금속 도금을 위한 제 1 전도성 층을 제공할 수 있다.
- [0006] US 2004/0112755 A1 는, 기관 표면을 수용성 폴리머, 예를 들면, 티오펜과 접촉시키는 단계; 기관 표면을 과망간산 용액으로 처리하는 단계; 기관 표면을 적어도 하나의 티오펜 화합물과, 메탄 술폰산, 에탄 술폰산 및 에탄 디술폰산을 포함하는 균으로부터 선택된 적어도 하나의 알칸 술폰산을 포함하는 수성 베이스 (base) 의 산성 마이크로에멀전 또는 산성 수용액으로 처리하는 단계; 기관 표면을 전해 금속화하는 단계를 포함하는 전기 비전도성 기관 표면의 직접 전해 금속화를 기술한다.
- [0007] US 5,693,209 는, 비전도체 표면들을 갖는 회로 판을 직접 금속화는 프로세스에 관한 것으로서, 비전도체 표면 상에 화학적으로 흡착된 이산화망간을 형성하기 위하여 알칼리성 과망간산 알칼리 용액과 비전도체 표면을 반응시키는 단계; 약산의 그리고 피롤 또는 피롤 유도체 및 그의 가용성 올리고머의 수용액을 형성하는 단계; 피롤 모노머 및 그의 올리고머를 포함하는 수용액을, 이산화 망간이 화학적으로 흡착된 비전도체 표면과 접촉시켜 접촉, 전기 전도, 불용성 폴리머 생성물을 비전도체 표면에 성막하는 단계; 및 불용성 접착 폴리머 생성물이 형성된 비전도체 표면 상에 금속을 직접 전착하는 단계를 포함한다. 올리고머는 유리하게는, 실온과 용액의 어느점 사이의 온도에서 0.1 내지 200 g/l 의 피롤 모노머를 포함하는 수용액에서 형성된다.
- [0008] US 4,976,990 는 유전체 기관 표면의 금속화, 특히 양면 또는 다중층 인쇄 회로 판에서 유전체 스루홀 표면들의 무전해 금속화에 관한 것이다. 그 방법들은 표면을 조면화 (roughening) 하고 후속하여 실란 조성물을 그러한 처리 표면에 도포하는 것을 수반한다. 표면의 실질적인 조면화는, 프로세스가 이러한 시퀀스의 처리 단계들에서 수행되는 경우에, 일어난다. 이 특허에 개시된 방법은, 라인 61 내지 65 에, 금속 호일로부터 산화물 막을 제거하는데 사용된 미세 에칭 용액을 포함한다. 하지만, 그 방법은 본 발명의 방법에 따른 기관 재료와 후속 도금된 금속 층 사이의 양호한 접착을 획득하는데 적합하지 않다.
- [0009] 유사한 방법이 WO 88/02412 에 개시되어 있다.
- [0010] EP 0 322 233 A2 는 중합가능한 실란, 디보란 함유 용액의 도포, 수산화나트륨 및 과산화수소를 포함하는 용액들에서의 에칭 및 최종적으로 은 금속 층을 도포하는 것을 채용하여 기관 상에 은 금속 막들의 초미세 패턴을 생성하는 방법에 관한 것이다. 그러한 방법은, 본 발명의 방법에 따라 기관에 접착성 금속 막을 생성하는데 적합하지 않다.
- [0011] 설명된 모든 방법들은, 기관과 도금된 금속 층 사이의 충분한 접착을 확보하기 위하여 금속화 전에 비전도성 유전체 기관의 표면의 실질적인 조면화를 필요로 한다. 조면화는, 유전체 기관의 표면을 준비하는데 사용되기 때문에, 일반적으로 필수적인 것으로 고려되어 왔다. 이는, 조면화가 기관과 금속 층 사이의 양호한 접착을 달성하는데 필요한 것으로 고려되었기 때문이다.
- [0012] 하지만, 거친 표면은 예를 들어, 전자장치 응용들에서 도체 라인으로서의 사용에 대한 금속 도금된 표면의 관능성을 부여한다.
- [0013] HDI 인쇄 회로 판, IC 기관들 등의 피쳐들의 계속되는 소형화는 인쇄 및 에치 방법에 의한 회로의 형성과 같은 종래 방법들보다 더 진보된 제조 방법들을 요구한다. 그러한 피쳐들은 기관의 표면이 제한된 정도로만 조면화될 것을 요구한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0014] 본 발명의 목적은, 기관과 금속 층 사이의 높은 접촉을 여전히 획득하면서, 표면을 실질적으로 조면화하지 않고서 유전체 기관 표면의 금속화를 위한 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0015] 이 목적은, 후속 습식 화학 금속 도금을 위해 유전체 기관의 표면을 준비하기 위해 상기 유전체 기관의 상기 표면을 처리하는 방법에 의해 달성되고, 상기 방법은

[0016] (i) 적어도 하나의 유기실란 화합물을 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계;

[0017] (ii) 과망간산염의 수성 산성 또는 알칼리성 용액들로부터 선택된 산화제를 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계 및 다음으로

[0018] (iii) 습식 화학 도금 방법으로 단계 (ii) 후에 상기 기관을 금속화하는 단계

[0019] 를 이 순서대로 포함한다.

**도면의 간단한 설명**

[0020] 도 1은 세미 애디티브 프로세스 (SAP)로서 업계에 알려져 있는 미세 라인 회로의 제조 방법을 도시한다.

도 2는 예 P12에 따른 GX92 기관 재료의 과망간산 처리 (permanganate treatment) 후 표면을 도시한다.

도 3은, 최신 기술로 알려져 있는 조건들에 따라 알칼리성 과망간산 용액으로 처리된 GX92 기관 재료의 과망간산 처리 후 표면을 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0021] 본 발명에 따르면 기관은 먼저, 유기실란 화합물을 포함하는 조성물로 단계 (i)에서 처리된다.

[0022] 유기실란 화합물은 용액으로서, 바람직하게 60 내지 250 °C의 범위 및 보다 바람직하게 80 내지 200 °C의 범위의 높은 끓는점을 갖는 유기 용매의 용액으로서 도포되는 것이 바람직하다. 본 발명의 의미 내에서 유기 용매는 실란 화합물을 용해시키는데 적합한 극성 유기 용매이다.

[0023] 적합한 유기 용매들은 알코올, 에테르, 아민 및 아세테이트를 포함한다. 예들은, 에탄올, 2-프로판올, 테트라하이드로푸란, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 2-이소프로폭시에탄올 (IPPE), 디(프로필렌글리콜)메틸에테르 아세테이트 (DPGMEA), 2-에틸-1-헥산올, 글리세린, 디옥신, 부티로락톤, N-메틸 피롤리돈 (NMP), 디메틸 포름아미드, 디메틸아세트아미드, 에탄올아민, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PMA), 에틸렌글리콜의 하프 에스테르 및 하프 에테르이다.

[0024] 유기실란의 농도는 용도 및 특정 유기실란 화합물에 따라 폭넓은 범위에 걸쳐 달라질 수 있다. 적합한 농도는 통상적인 실험에 의해 획득될 수 있다. 적합한 농도는 일반적으로, 0.2 wt.% 내지 30 wt.%, 바람직하게는 0.5 wt.% 내지 20 wt.%, 훨씬 더 바람직하게는 1 wt.% 내지 8 wt.% 처럼 낮게 달라진다.

[0025] 방법 단계 (i)에 따른 유기실란을 함유하는 용액과 유전체 기관을 접촉시키는 것은 상기 용액내에 기관을 담핑 또는 침지하는 것에 의해; 또는 용액을 기관에 분무하는 것에 의해 수행된다. 방법 단계 (i)에 따른 유기실란을 포함하는 용액과 기관을 접촉시키는 것은 적어도 한번 수행된다. 대안적으로, 상기 접촉은 여러 번, 바람직하게는 2 내지 10 회, 더 바람직하게는 2 내지 5 회, 훨씬 더 바람직하게는 1 내지 3 회 수행될 수 있다. 가장 바람직한 접촉은 1회 내지 2회이다.

[0026] 방법 단계 (i)에 따른 유기실란을 포함하는 용액과 기관을 접촉시키는 것은, 10 초 내지 20 분, 바람직하게는 10 초 내지 10분, 가장 바람직하게는 10 초 내지 5분 범위의 시간 기간 동안 수행된다.

[0027] 방법 단계 (i)에 따른 유기실란을 포함하는 용액과 기관을 접촉시키는 것은, 15 내지 100 °C, 바람직하게는 20 내지 50 °C, 가장 바람직하게는 23 내지 35 °C 범위의 온도에서 수행된다.

[0028] 유기실란 화합물은 바람직하게는, 하기 식



[0030] 에 의해 표현되는 군으로부터 선택되고

- [0031] 식중에서
- [0032] 각 A 는 독립적으로 가수분해성 기이고
- [0033] x 는 1 내지 3 이고,
- [0034] 각 B 는 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, 아릴, 아미노 아릴 및 하기 식
- [0035] C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>X
- [0036] 으로 표현되는 관능성 기로 이루어지는 군으로부터 선택되고
- [0037] 식중에서
- [0038] n 은 0 내지 15, 바람직하게는 0 내지 10 훨씬 더 바람직하게는 1 내지 8, 가장 바람직하게는 1, 2, 3, 4 이고
- [0039] X 는 아미노, 아미도, 히드록시, 알콕시, 할로, 메르캡토, 카르복시, 카르복시 에스테르, 카르복시아미드, 티오 카르복시아미드, 아실, 비닐, 알릴, 스티릴, 에폭시, 에폭시시클로헥실, 글리시독시, 이소시아네이트, 티오시아 네이트, 티오이소시아네이트, 우레이도, 티오우레이도, 구아니디노, 티오글리시독시, 아크릴록시, 메타크릴록시 기로 이루어지는 군으로부터 선택되거나; 또는 X 는 카르복시 에스테르의 잔기 (residue) 이거나; 또는 X 는 Si(OR)<sub>3</sub> 이고, 여기서 R 은 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기이다.
- [0040] 바람직하게는, 가수분해성 기 A 는 -OH, -OR<sup>1</sup>로 이루어지는 군으로부터 선택되고 여기서 R<sup>1</sup> 은 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬, -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>OR<sup>2</sup> 이고 여기서 y 는 1, 2 또는 3 이고 R<sup>2</sup> 는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬, -OCOR<sup>3</sup> 이고 여기서 R<sup>3</sup> 는 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬이다.
- [0041] B 가 알킬기 이면, 그것은 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬, 훨씬 더 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 기 이룰테면 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필이다. 바람직한 아릴 기들은, 치환형 또는 비치환형인 페닐 및 벤질 기이다. 바람직한 아미노 아릴 기는 -NH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 이다.
- [0042] 본 발명의 의미 내에서 관능성 기 X 는 더 관능화될 수 있다. 예를 들어, X = 아미노는 알킬아민 또는 아릴 아민 치환형 아민 이룰테면 3-(N-스티릴메틸-2-아미노에틸아미노) 를 포함한다.
- [0043] 관능성 기 X 가 Si(OR)<sub>3</sub> 인 경우, R은 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필이다.
- [0044] 위의 식들내의 특정 부류의 화합물들의 예들은, 비닐실란, 아미노알킬실란, 우레이도알킬실란 에스테르, 에폭시 알킬실란 및 메타크릴로알킬실란 에스테르이고, 여기서 반응성 유기 관능들은, 각각, 비닐, 아미노, 우레이도, 에폭시 및 메타크릴록시이다. 비닐실란들의 예들은 비닐트리클로로실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐-트리스-(베타(2)-메톡시에톡시) 실란 및 비닐트리아세톡시실란이다. 본 발명에서의 사용을 위한 바람직한 유기실란들인, 아미노알킬실란의 예들로서는, 감마(3)-아미노프로필트리에톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, N-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필트리메톡시실란, 및 N'-(베타-아미노에틸)-N-(베타-아미노에틸)-감마-아미노프로필트리메톡시실란이다. 적합한 우레이도알킬실란 에스테르는 감마우레이도알킬트리메톡시실란인 한편, 적합한 에폭시알킬실란은 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)-에틸트리메톡시실란 및 감마 글리시독시프로필트리메톡시실란이다. 유용한 메타크릴록시실란 에스테르는 감마-메타크릴록시프로필트리메톡시 실란 및 감마-메타크릴록시프로필-트리스-(베타-메톡시에톡시) 실란이다.
- [0045] 적어도 하나의 유기실란 화합물은 모노머 유기실란 화합물 또는 올리고머 유기실란 화합물일 수 있고 이는 유전 체 기관의 표면 상의 성막 전에 본 발명에 따라 모노머 유기실란 화합물의 (부분적인) 가수분해 및 축합에 의해 획득된다.
- [0046] 유기실란 화합물의 가수분해 및 축합 (condensation) 은 업계에 잘 알려져 있다. 예를 들어, 모노머 유기실란 화합물은, 산성 촉매, 예를 들어, 아세트 산 또는 묽은 염산과 반응하며, 모노머 유기실란 화합물로부터 유도되는 올리고머 유기실란 화합물의 맑은 용액 (clear solution) 에 이른다.
- [0047] 본 발명에 따라 가수분해에 의해 모노머 유기실란 화합물로부터 유도되는 그러한 올리고머 실란은 본 발명의 범위 내에 포함되어야 한다.
- [0048] 선택적으로, 기관은 방법 단계 (i) 후에 열처리될 수 있다. 그러한 처리는 일반적으로 60 - 200 °C 사이,



보다 바람직하게는 80 - 150 °C 사이의 온도에서 수행된다. 처리 시간은 예를 들어, 1 과 30 분 사이, 바람직하게는 1 과 10분 사이에서, 달라질 수 있다.

- [0049] 그 후에, 기관은, 과망간산염의 수성 산성 또는 알칼리성 용액들로부터 선택되는 단계 (ii) 에서의 산화제를 포함하는 용액으로 처리된다.
- [0050] 놀랍게도, 과망간산염이 아닌 다른 산화제들, 예를 들어, 과산화수소 및 황산 또는 크롬산의 혼합물은 본 발명에 따른 방법에 적합하지 않은데, 왜냐하면 그것들은 기관과 후속하여 도금된 금속 층 사이의 충분한 접착을 초래하지 않기 때문이라는 것을 알아냈다. 이것은 예기치 않은 것인데 왜냐하면 종래 기술은 모든 산화제들은 본질적으로 동일한 표면 개질을 초래한다고 교시하기 때문이다.
- [0051] 과망간산염의 알칼리성 용액, 예를 들어, 과망간산 나트륨 또는 칼륨이 바람직하다. 그 용액은 바람직하게는 20 - 100 g/l 과망간산 이온 및 10 - 40 g/l 수산화 이온을 포함한다. 바람직한 수산화 이온 원은 수산화 나트륨 또는 칼륨이다.
- [0052] 방법 단계 (ii) 에 따른 산화제를 함유하는 용액과 유전체 기관을 접촉시키는 것은 상기 용액내에 기관을 담핑 또는 침지하는 것에 의해; 또는 용액을 기관에 분무하는 것에 의해 수행된다.
- [0053] 방법 단계 (ii) 에 따른 산화제를 포함하는 용액과 기관을 접촉시키는 것은, 30 초 내지 30 분, 바람직하게는 30 초 내지 10 분 범위의 시간 기간 동안 수행된다.
- [0054] 방법 단계 (ii) 에 따른 산화제를 포함하는 용액과 기관을 접촉시키는 것은, 20 내지 95 °C, 바람직하게는 50 내지 85 °C 범위의 온도에서 수행된다.
- [0055] 본 발명의 일 실시형태에서 그 방법은 하기 단계들:
- [0056] (i) 15 와 50 °C 사이의 온도에서 10 초와 10 분 사이의 시간 기간 동안 적어도 하나의 유기실란 화합물을 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계
- [0057] (ii) 평균 표면 조도 (average surface roughness) Ra 가 150 nm 미만인 조면화된 표면을 획득하기 위하여 20 과 95 °C 사이의 온도에서 1 과 30 분 사이의 시간 기간 동안 20 - 100 g/l 의 농도에서 과망간산 이온의 알칼리성 수용액으로부터 선택된 산화제를 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계를 포함한다.
- [0058] 150 nm 미만의 표면 조도 Ra 는 50 과 150 nm 사이, 바람직하게는 60 과 130 nm 사이 그리고 훨씬 더 바람직하게는 70 과 120 nm 사이일 수 있다.
- [0059] 다양한 종류의 유전체 기관들이 본 발명에 따른 방법으로 금속화될 수 있다. 금속화는 습식 화학 도금 방법에 의해 수행된다. 그러한 도금 방법은, 보통 수용액에서 수행되는, 무전해, 침지 및 전해 도금 프로세스들을 포함한다.
- [0060] 금속화될 유전체 기관들은, 플라스틱, 플라스틱-유리 및 플라스틱-세라믹 복합체를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0061] 플라스틱들은, 아크릴니트릴-부타디엔-스티롤-코폴리머 (ABS 코폴리머); 폴리아미드; ABS 코폴리머 및 ABS 코폴리머와는 상이한 적어도 하나의 다른 폴리머의 혼합물; 폴리카보네이트 (PC); ABS/PC 블렌드; 에폭시 수지; 비스말레이미드-트리아진 수지 (BT); 시아네이트 에스테르 수지; 폴리이미드; 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET); 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (PBT); 폴리락트산 (PLA); 폴리프로필렌 (PP); 및 폴리에스테르를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0062] 또한, 인쇄 회로판의 제조에 사용된 유전체 기관들이 사용될 수 있다. 그러한 재료들은 통상적으로, 에폭시계 재료, 예를 들어, 에폭시 블렌드 이를테면 에폭시-벤조트리아졸 블렌드, 에폭시-시아네이트-블렌드, 에폭시-프로필렌 블렌드 또는 에폭시-폴리이미드 블렌드로 이루어진다.
- [0063] 단계 (iii) 에 대하여 습식 화학 도금 방법을 적용하는 것에 의해 기관 상에 금속을 도금하는 여러 방법들이 당업자에게 알려져 있다. 본 발명에 따르면, 습식 화학 도금 방법은 바람직하게는 전해 도금 방법, 침지 도금 프로세스 또는 무전해 도금 방법이다.
- [0064] 다음으로, 유전체 기관들, 예를 들어, 플라스틱 물체들은, 무전해 금속화 방법을 사용하는 것에 의해 또는 대안적으로는 직접 도금 방법 (전해 도금 방법) 을 사용하는 것에 의해 활성화 후에 금속화될 수 있다. 그 물체는 우선 세정된 다음에, 예를 들어 귀금속 또는 전도성 폴리머를 도포하고 다음으로 최종적으로 금속화된다.

- [0065] 후속 금속 도금을 위한 인쇄 회로판과 같은 유전체 기관들의 통상적인 활성화는 다음과 같이 수행된다:
- [0066] 바람직하게는, 제 1 전도성 층은 구리를 포함하고 무전해 도금에 의해 성막된다. 바람직하게는 이 경우, 기관은, 예를 들어, 구리의 무전해 성막 전에 귀금속 함유 콜로이드 또는 귀금속 이온들을 포함하는 용액의 성막에 의해 활성화된다. 가장 바람직한 활성화는 팔라듐-주석 콜로이드 또는 팔라듐 이온들의 성막에 의한 것이다. 그러한 방법들은 업계에 확립되어 있고 당업자에게 알려져 있다.
- [0067] 구리 대신에 제 1 전도성 층은 니켈을 포함할 수 있다.
- [0068] 특히 인쇄 회로판 라미네이트 및 다른 적합한 기관들을 위한 예시적이고 비제한적인 전처리 프로세스들은 하기 단계들:
- [0069] a) 콜로이드 또는 이온성 촉매 금속, 이를테면 귀금속, 바람직하게는 팔라듐을 포함하는 활성화제 용액과 기관을 접촉시켜, 기관의 표면이 촉매성이 되게 하는 단계,
- [0070] 및 선택적으로, 특히 활성화제가 이온성 촉매 금속을 포함하는 경우에,
- [0071] b) 기관과 환원제를 접촉시키는 단계로서, 이온성 활성화제의 금속 이온들이 금속 원소로 환원되는, 상기 기관과 환원제를 접촉시키는 단계,
- [0072] 또는, 활성화제가 콜로이드 촉매 금속을 포함하는 경우에,
- [0073] c) 상기 기관과 촉진제를 접촉시키는 단계로서, 콜로이드, 예를 들어 보호 콜로이드의 성분들이 촉매 금속으로부터 제거되는, 상기 기관과 촉진제를 접촉시키는 단계를 포함할 수도 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 방법은 특히 미세 라인 회로의 제조에 적합하다. 이것은 도 1 에 나타나 있다.
- [0075] 업계에 알려져 있는 미세 라인 회로의 제조를 위한 방법은, 세미 애디티브 프로세스 (SAP) 이고, 이는 나 유전체 빌드업 층 (1) 으로부터 시작하고 그 나 유전체 빌드업 층 (1) 은 이면층의 적어도 일부에 예를 들어 콘택트 영역 (2) 일 수 있는 구리 영역 및 유전체 빌드업 층 (1) 의 이면 층에 부착된 제 2 유전체 층 (3) 을 갖는다. 그러한 기관은 도 1 a에 도시되어 있다. 블라인드 마이크로 비아와 같은 적어도 하나의 개구 (4) 가 예를 들어 빌드업 층 (1) 에서 레이저 드릴링에 의해 형성되고 이는 기관을 통해 빌드업 층 (1) 의 이면 층의 구리 영역 (2) 까지 연장된다 (도 1 b). 빌드업 층 (1) 의 유전체 표면은 다음 단계에서 디스미어 프로세스 (desmear process) 를 받고, 이는 빌드업 층 (1) 의 조면화된 상부 표면 (5a) 및 적어도 하나의 개구 (4) 의 유전체 측벽들의 조면화된 표면 (5b) 에 이른다 (도 1 c).
- [0076] 예를 들어, 귀금속 함유 활성화제를 성막하는 것에 의해, 조면화된 상부 표면 (5a) 및 조면화된 측벽들 (5b) 의 추가 활성화는 구리의 연속적인 무전해 도금을 위해 필요하다. 다음으로, 일반적으로 구리로 제조되는, 전도성 시드 층 (6) 이, 빌드업 층 (1) 의 조면화된 상부 표면 (5a) 및 적어도 하나의 개구 (4) 의 조면화된 측벽들 (5b) 상에 무전해 도금에 의해 성막된다 (도 1 d). 그러한 전도성 층 (6) 은 보통 두께가 0.8  $\mu\text{m}$  내지 1.5  $\mu\text{m}$  인데, 이는 a) 구리의 연속적인 전기도금을 위한 조면화된 상부 표면 (5a) 상의 충분한 전기 전도성을 제공하기 위해 그리고 b) 구리의 무전해 도금 동안 또한 충분한 전기 전도성이 적어도 하나의 개구 (4) 의 조면화된 측벽 (5b) 에 제공되도록 보장하기 위해 필요하다.
- [0077] 다음으로 구리 (8) 의 더 두꺼운 층이, 패터닝된 레지스트 층 (7) 의 개구들 속으로 빌드업 층 (1) 의 조면화된 활성화된 상부 표면 상에 그리고 적어도 하나의 개구 (4) 의 조면화된 활성화된 유전체 벽들 상에 선택적으로 전기도금된다 (도 1 e 내지 도 1 f). 패터닝된 레지스트 층 (7) 이 제거되고 (도 1 g) 전기도금된 구리 (8) 에 의해 피복되지 않은 전도성 층 (6) 의 그러한 부분들이 차별 식각에 의해 제거된다 (도 1 h). 그러한 프로세스는 예를 들어, US 6,278,185 B1 및 US 6,212,769 B1 에 개시되어 있다.
- [0078] 인쇄 회로판 상에 미세 라인 회로를 제조하는 방법은 하기 단계들:
- [0079] (i) 이면 층의 적어도 일부 상에 콘택트 영역 (2) 및 나 유전체 빌드업 층 (1) 의 이면 층에 부착되는 제 2 유전체 층 (3) 을 갖는 나 유전체 빌드업 층 (1) 을 포함하는 기관을 제공하는 단계,
- [0080] (ii) 빌드업 층 (1) 에서 기관을 통해 콘택트 영역 (2) 으로 연장되는 적어도 하나의 개구 (4) 를 형성하는 단계,
- [0081] (iii) 적어도 하나의 유기실란 화합물을 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계;

- [0082] (iv) 산화제를 포함하는 용액으로 상기 표면을 처리하는 단계,
- [0083] (v) 유전체 빌드업 층 (1) 의 상부 표면 (5a) 상에 그리고 적어도 하나의 개구 (4) 의 유전체 측벽 (5b) 상에 전도성 시드 층 (6) 을 성막하는 단계, 및
- [0084] (vi) 전기도금에 의해 패터닝된 레지스트 층 (7) 의 개구들내에 구리 층 (8) 을 선택적으로 성막하는 단계
- [0085] 를 이 순서대로 포함한다.
- [0086] 다음으로, 유전체 기관들, 예를 들어, 플라스틱 물체들은, 무전해 금속화 방법을 사용하는 것에 의해 또는 대안적으로는 직접 도금 방법 (전해 도금 방법) 을 사용하는 것에 의해 활성화 후에 금속화될 수 있다. 그 물체는 우선 세정된 다음에, 예를 들어 귀금속 또는 전도성 폴리머를 도포하고 다음으로 최종적으로 금속화된다.
- [0087] 후속 금속 도금을 위한 유전체 기관들의 통상적인 활성화는 다음과 같이 수행된다:
- [0088] 플라스틱이, 귀금속을 포함하는 활성화제를 사용하여 무전해 금속화를 위해 활성화되고 다음으로 무전해 금속화된다. 다음으로 보다 두꺼운 금속 층이 또한 그 후에 전해적으로 도포될 수 있다. 직접 도금 방법의 경우에, 식각된 표면은 보통 팔라듐 콜로이드 용액으로 처리되고 다음으로, 착화제와 착물을 형성하는 구리 이온들을 포함하는 알칼리성 용액으로 처리된다. 그 후에, 다음으로 물체는 직접 전해 금속화될 수 있다 (EP 1 054 081 B1).
- [0089] 단계 (iii) 에서 적합한 금속화 시퀀스는 하기 단계들:
- [0090] A) 콜로이드의 용액 또는 화합물, 특히, 원소 주기율 표의 VIIIB 족 또는 IB 족의 금속 (귀금속) 의 염, 특히 팔라듐 / 주석 콜로이드로 처리하는 단계;
- [0091] 그리고
- [0092] B) 금속화 용액을 사용한 전해 금속화 단계
- [0093] 를 수반한다.
- [0094] 본 발명의 일 실시형태에서, 기관은 유전체 기관이고
- [0095] iii. 습식 화학 도금 방법을 적용하여 기관을 금속 도금하는 단계는:
- [0096] iiia. 귀금속 콜로이드 또는 귀금속 이온 함유 용액과 기관을 접촉시키는 단계;
- [0097] iiib. 무전해 금속 도금 용액과 기관을 접촉시키는 단계; 및
- [0098] iiic. 전해 금속 도금 용액과 기관을 접촉시키는 단계
- [0099] 를 포함한다.
- [0100] 본 발명의 일 실시형태에서 다음 추가 방법 단계들 중 적어도 하나는 전체 프로세스 단계 iii 에서 수행된다.
- [0101] iii1. 사전 딥핑 용액에 물체들 또는 기관들을 딥핑하는 단계;
- [0102] iiia1. 린싱 용액에서 물체들 또는 기관들을 린싱하는 단계;
- [0103] iiia2. 촉진 용액 또는 환원제 용액에서 물체들 또는 기관들을 처리하는 단계;
- [0104] iiib1. 린싱 용액에서 물체들 또는 기관들을 린싱하는 단계; 및
- [0105] iiic1. 린싱 용액에서 물체들 또는 기관들을 린싱하는 단계.
- [0106] 이 바람직한 실시형태에서 이들 추가 방법 단계들은, 무전해 금속화 방법을 사용하여 물체들 또는 기관들이 금속화될 때 수행되며 이는 무전해 방법을 사용하여 물체들 또는 기관들에 제 1 금속 층이 도포됨을 의미한다.
- [0107] 촉진 용액은 바람직하게는 방법 단계 iiia. 에 따른 콜로이드 용액의 성분들, 예를 들어 보호 콜로이드를 제거하는 역할을 한다. 방법 단계 iia. 에 따른 콜로이드 용액의 콜로이드가 팔라듐/주석 콜로이드이면, 산의 용액, 예를 들어 황산, 염산, 시트르산 또는 사불화붕산 (tetrafluoroboric acid) 이 바람직하게는 촉진 용액으로서 사용되어, 보호 콜로이드 (주석 화합물) 을 제거한다.
- [0108] 귀금속 이온의 용액, 예를 들어, 염화 팔라듐의 염산 용액 또는 은 염의 산성 용액이 방법 단계 (ii)a.에서 사

용되는 경우, 환원제 용액이 사용된다. 이 경우에서 환원제 용액은 또한 염산 용액이고 예를 들어, 염화주석 (II) 를 포함하거나, 또는 그것은 다른 환원제, 이를테면  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  또는 보란 또는 보론 하이드라이드, 이를테면 알칼리 또는 토 알칼리 보란 또는 디메틸아미노보란을 함유한다.

[0109] 한편, 물체 또는 기관들이 무전해 금속화되는 것이 아니라 전해 금속화 프로세스를 사용하여 (무전해 금속화 없이) 직접 금속화되는 방법이 바람직하다.

[0110] 본 발명의 이 실시형태에서, 기관은 유전체 기관이고

[0111] iii. 습식 화학 도금 방법을 적용하여 기관을 금속 도금하는 단계는:

[0112] iia. 귀금속 콜로이드와 기관을 접촉시키는 단계;

[0113] iib. 기관과 컨버전 용액 (conversion solution) 을 접촉시켜, 충분히 전기 전도성인 층이 직접 전해 금속화를 위해 기관의 표면에 형성되게 하는 단계; 및

[0114] iic. 전해 금속 도금 용액과 기관을 접촉시키는 단계

[0115] 를 포함한다.

[0116] 방법 단계들 iiid., iiie. 및 iiif. 는 주어진 시퀀스로 수행되지만, 반드시 바로 하나 다음에 다른 하나가 오는 것은 아니다. 예를 들어, 복수의 린싱 단계들이 상기 방법 단계들 후에 수행될 수 있다. 이 실시형태에서 방법 단계들 iid. 및 iie. 는 활성화 단계로서 작용한다.

[0117] 컨버전 용액은 바람직하게는, 물체들 또는 기관들의 표면 상에 충분히 전기 전도성인 층을 생성하여, 후속하여 직접 전해 금속화를, 선행하는 무전해 금속화 없이, 허용하는 역할을 한다. 방법 단계 iid. 에 따른 콜로이드 용액의 콜로이드가 팔라듐/주석 콜로이드이면, 착화제로 착화된 구리 이온들을 함유하는 알칼리성 용액이 바람직하게는 컨버전 용액으로서 사용된다. 예를 들어, 컨버전 용액은, 유기 착화제 이를테면 타르타르산 또는 에틸렌디아민테트라아세트산 및/또는 그의 염들 중 하나, 이를테면 구리 염, 이를테면 구리 설페이트를 포함할 수 있다:

[0118] 컨버전 용액은:

[0119] (i)  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  또는  $\text{Ni}$  용해성 금속 염 또는 이들의 혼합물,

[0120] (ii) 0.05 내지 5 mol/l 의 IA 족 금속 수산화물 및

[0121] (iii) 상기 금속 염의 금속의 이온을 위한 착화제를 포함할 수 있다.

[0122] 후술되는 처리 액은 바람직하게는 수성이다.

[0123] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 활성화 단계에서 사용된 원소 주기율 표의 VIIIB 족 또는 IB 족의 귀금속의 콜로이드의 용액은 팔라듐/주석 콜로이드를 포함하는 활성화제 용액이다. 이 콜로이드 용액은

바람직하게는, 염화 팔라듐, 염화 주석 (II) 및 염산 또는 황산을 포함한다. 염화 팔라듐의 농도는  $\text{Pd}^{2+}$  을 기초로 바람직하게는 5 - 200 mg/l, 특히 바람직하게는 20 - 100 mg/l 그리고 가장 바람직하게는 30 - 60 mg/l 이다. 염화 주석 (II) 의 농도는  $\text{Sn}^{2+}$  을 기초로 바람직하게는 0.5 - 20 g/l, 특히 바람직하게는 1 - 10 g/l 그리고 가장 바람직하게는 2 - 6 g/l 이다. 염산의 농도는 바람직하게는 100 - 300 ml/l (37 중량%의 HCl) 이다. 게다가, 팔라듐/주석 콜로이드 용액은 또한 바람직하게는, 주석(II) 이온들의 산화를 통해 생성된 주석(IV) 이온들을 포함한다. 콜로이드 용액의 온도는 바람직하게는 20 - 50°C 그리고 특히 바람직하게는 30 - 40°C 이다. 처리 시간은 바람직하게는 0.5 - 10 분, 특히 바람직하게는 2 - 5 분 그리고 가장 바람직하게는 3.5 - 4.5 분 이다.

[0124] 대안으로서 콜로이드 용액은 또한, 원소 주기율 표의 VIIIB 족 또는 IB 족의 다른 금속, 예를 들어, 백금, 이리듐, 로듐, 금 또는 은 또는 이들 금속들의 혼합물을 포함할 수 있다. 기본적으로 콜로이드는 보호 콜로이드로서 주석 이온들로 안정화되는 것이 아니라 대신에 사용되는 다른 보호 콜로이드, 예를 들어 유기 보호 콜로이드 이를테면 폴리비닐 알코올로 안정화되는 것이 가능하다.

[0125] 귀금속 이온의 용액이 활성화 단계에서 콜로이드 용액 대신에 사용되면, 산, 특히 염산 그리고 귀금속 염을 포함하는 용액이 사용되는 것이 바람직하다. 귀금속 염은, 예를 들어, 팔라듐 염, 바람직하게는 염화 팔라듐, 황산 팔라듐 또는 아세트산 팔라듐, 또는 은 염, 예를 들어 아세트산 은일 수 있다. 대안으로서, 귀금속 착

물, 예를 들어 팔라듐 착물 염 이룰테면 팔라듐 아미노 착물의 염이 또한 사용될 수 있다. 귀금속 화합물은, 예를 들어, 귀금속을 기초로, 예를 들어,  $Pd^{2+}$  를 기초로, 20 mg/l 내지 200 mg/l 의 농도로 존재한다. 귀금속 화합물의 용액은, 25°C 에서 또는 15°C 내지 70°C 의 온도에서 사용될 수 있다.

[0126] 물체들 또는 기관들을 콜로이드 용액과 접촉시키기 전에, 물체들 또는 기관들은 바람직하게는 우선, 콜로이드 용액과 동일한 조성을 갖지만, 콜로이드 및 그의 보호 콜로이드의 금속이 없는 사전 딥핑 용액과 접촉되는데, 이는 이 용액이, 팔라듐/주석 콜로이드 용액의 경우에, 그 콜로이드 용액이 또한 염산을 함유하면, 바로 염산을 함유한다는 것을 의미한다. 물체들 또는 기관들이, 그 물체들 또는 기관들의 린싱 없이, 사전 딥핑 용액에서 처리 후에 콜로이드 용액과 직접 접촉된다.

[0127] 콜로이드 용액으로 물체들 또는 기관들을 처리한 후에 이것들은 통상적으로 린싱된 다음 촉진 용액과 접촉되어 물체들 또는 기관들의 표면으로부터 보호 콜로이드를 제거한다.

[0128] 물체들 또는 기관들이 콜로이드 용액 대신에 귀금속 이온의 용액으로 처리되면, 그것들은 우선 린싱된 후에 환원 처리를 받게될 것이다. 이들 경우에 사용되는 환원제 용액은 통상적으로 염산 및 염화 주석(II) 을 포함한다. 귀금속 화합물의 용액은 염화 팔라듐의 염산 용액인 경우. 하지만,  $NaH_2PO_2$  의 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 귀금속 화합물의 용액이 착물 안정화된 Pd 설페이트 또는 클로라이드의 중성 또는 알칼리성 용액인 경우, 환원 처리에서 DMAB (디메틸 아미노보란) 또는 나트륨 보로하이드라이드의 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.

[0129] 무전해 금속화를 위해, 물체들 또는 기관들은 우선, 환원제 용액으로 촉진 또는 처리 후에 린싱된 다음에, 예를 들어, 니켈로 무전해 도금될 수 있다. 예를 들어, 니켈 설페이트, 차아인산염, 예를 들어, 나트륨 차아인산염을 환원제로서 그리고 유기 착화제 및 pH 조절제 (예를 들어, 완충제) 를 포함한 많은 물질들을 함유하는 종래의 니켈 욕이 이를 행하는 역할을 할 것이다.

[0130] 대안적으로, 통상적으로 구리 염, 예를 들어, 구리 설페이트 또는 구리 차아인산염, 그리고 또한 환원제 이룰테면 포름알데히드 또는 차아인산염, 예를 들어, 알칼리 또는 암모늄 염, 또는 차아인산, 및 또한 하나 이상의 착화제 이룰테면 타르타르산, 그리고 pH 조절제 이룰테면 수산화나트륨을 포함하는 무전해 구리 욕이 사용될 수 있다.

[0131] 임의의 금속 성막 욕이 후속 전해 금속화, 예를 들어, 니켈, 구리, 은, 금, 주석, 아연, 철, 납 또는 이들의 합금을 성막하는데 사용될 수 있다. 이런 타입의 성막 욕은 당업자에게 잘 알려져 있다. 와트 니켈 욕 (Watts nickel bath) 이 보통 밝은 니켈 욕으로서 사용되고 이는 니켈 설페이트, 니켈 클로라이드 및 붕산 그리고 사카린을 첨가제로서 포함한다. 밝은 구리 욕으로서, 예를 들어, 구리 설페이트, 황산, 염화 나트륨 그리고 황이 낮은 산화 스테이지 (oxidation stage) 에서, 예를 들어, 유기 설페이트 또는 디설페이트로서 존재하는 유기 황 화합물을 첨가제로서 포함하는 조성물이 사용된다.

[0132] 직접 전기도금 프로세스가 사용되면, 즉, 제 1 금속 층이 무전해적으로 성막되는 것이 아니라 컨버전 용액으로 물체들 또는 기관들의 처리 후에 그리고 선택적인 후속 린싱 처리 후에 전해적으로 성막되면, 전해 금속화 욕, 예를 들면, 와트 니켈 욕에 기초하여 바람직하게는 구성되는 니켈 스트라이크 욕 (nickel strike bath) 이 사용된다. 예를 들어, 이러한 타입의 욕들은 니켈 설페이트, 니켈 클로라이드 및 붕산 그리고 사카린을 첨가제로서 포함한다.

[0133] 본 발명에 따른 방법의 물체들 또는 기관들의 처리는 바람직하게는 종래의 딥핑 프로세스에서 수행되고 여기서 물체들 또는 기관들이 후속하여, 각각의 처리가 일어나는 용기들내의 용액들에 딥핑된다. 이 경우에, 물체들 또는 기관들은 랙 (rack) 에 고정 (fasten) 되거나 또는 드럼들 속에 채워지고 용액들에 딥핑될 수 있다. 랙들에의 고정이 바람직한데, 왜냐하면 물체들 또는 기관들에의 초음파 에너지의 보다 통제된 전달 (directed transmission) 이 랙들을 통해 가능하기 때문이다. 대안적으로, 물체들 또는 기관들은 소위 켄베이어화된 프로세싱 플랜트들에서 처리될 수 있고 여기서 그것들은, 예를 들어, 랙들 상에 놓이고 플랜트를 통해 수평 방향으로 연속적으로 이송되고 필요에 따라 초음파로 처리된다.

[0134] 본 발명의 다른 실시형태에서, 직접 금속화가, 예를 들어, US 2004/0112755 A1, US 5,447,824, 및 WO 89/08375 A 에 기재된 바처럼 유전체 기관의 표면에 전도성 폴리머를 채용하는 것에 의해 획득될 수 있다.

[0135] EP 0 457 180 A2 는 유전체 기관들을 금속화하는 방법을 개시하고, 이 방법은 우선 기관 상의 망간 이산화물 층을 형성하고 다음으로 피롤 및 메탄 술폰산을 포함하는 산성 용액으로 표면을 처리하는 것을 포함한다. 피롤

대신에 용액은 또한 티오펜을 포함할 수도 있다. 이 처리에 기인하여 전기 전도성 폴리머 층이 형성된다.

이 전기 전도성 층은 최종적으로 전해적으로 금속화될 수도 있다. 대안적으로, 피롤 대신 티오펜 및 아 nil린 이 적용될 수 있다. 그러한 방법은, 활성화 단계로서 사용되고 후속하여 본 발명에 따른 비 전도성 기 관들을 금속화하는데 적합하다.

- [0136] 본 발명의 이 실시형태에서, 기관은 유전체이고 다음의 추가 방법 단계들이 단계 iii 에서 기관의 금속화를 위 해 수행된다.:
- [0137] iiic. 기관을 수용성 폴리머와 접촉시키는 단계;
- [0138] iiid. 기관을 과망간산 용액으로 처리하는 단계;
- [0139] iiie. 기관을, 산성 수용액 또는 적어도 하나의 티오펜 화합물 및 메탄 술폰산, 에탄 술폰산 및 에탄 디술폰 산을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칸 술폰산을 포함하는 수성 베이스 (base) 의 산성 마이 크 로에멀전으로 처리하는 단계;
- [0140] 그리고
- [0141] iv. 습식 화학 도금 방법을 적용하여 기관을 금속 도금하는 단계는:
- [0142] ivb. 전해 금속 도금 용액과 기관을 접촉시키는 단계
- [0143] 를 포함한다.
- [0144] 단계 ic. 에서 사용된 수용성 폴리머는 바람직하게는 폴리비닐 아민, 폴리에틸렌 이민, 폴리비닐 이미다졸, 알 킬아민 에틸렌 산화물 코폴리머, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글 리콜의 코폴리머, 폴리비닐 알코올, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 혼합물 로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 수용성 폴리머의 농도는 20 mg/l 내지 10 g/l 의 범위이다.
- [0145] 수용성 폴리머의 용액은, 에탄올, 프로판올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 디옥신, 부티로락톤, N-메틸 피롤리돈, 디메틸 포름아미드, 디메틸아세트아미드, 에틸렌 글리콜의 하프 에스테르 및 하프 에테르로 이루어지는 군으로부터 선택된 수용성 유기 용매를 더 포함할 수도 있다. 수용성 유기 용매는 순수한 형태 또는 물로 희석되어 이용될 수도 있다. 수용성 유기 용매의 농도는 10 ml/l 내지 200 ml/l 의 범위이다. 수용성 폴리머의 용액은 25 °C 내지 85 °C 범위의 온도로 유지되고 유전체 기관이 단계 ic. 동안 15 초 내지 15 분간 이 용액에 침지된다.
- [0146] 다음으로, 유전체 기관은 단계 id. 에서 과망간산 용액으로 처리된다. 과망간산 이온 원은 임의의 수용성 과망간산 화합물일 수 있다. 바람직하게는, 구리 이온들의 소스는 과망간산 나트륨 및 과망간산 칼륨으로부 터 선택된다. 과망간산 이온의 농도는 0.1 mol/l 내지 1.5 mol/l 의 범위이다. 과망간산 용액은 산성 또는 알칼리성일 수 있다. 바람직하게는, 과망간산 용액은, 2.5 내지 7 범위의 pH 값을 갖는다. 단계 id. 에 의해, MnO<sub>2</sub> 의 층이 블라인드 마이크로 비아 (BMV) 의 측벽들에 형성된다.
- [0147] 다음으로 기관은 단계 ie. 에서, 바람직하게는 티오펜 화합물 및 알칸 술폰산을 포함하는 용액과 접촉된다.
- [0148] 티오펜 화합물은 바람직하게는, 3-헤테로치환 티오펜 및 3,4-헤테로치환 티오펜으로부터 선택된다. 가장 바 람직하게는, 티오펜 화합물은 3,4-에틸렌 디옥시티오펜, 3-메톡시 티오펜, 3-메틸-4-메톡시 티오펜 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 티오펜 화합물의 농도는 0.001 mol/l 내지 1 mol/l , 더 바람 직하게는 0.005 mol/l 내지 0.05 mol/l 의 범위이다.
- [0149] 알칸 술폰산은, 메탄 술폰산, 에탄 술폰산, 메탄 디술폰산, 에탄 디술폰산 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로 부터 선택된다. 알칸 술폰산의 농도는, 단계 ie에서 이용되는 용액의 원하는 pH 값을 조절함으로써 설정된 다. 바람직하게는, 상기 용액의 pH 값은 0 내지 3, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.1 범위에서 설정된다.
- [0150] 본 발명의 목적을 위해 금속으로서 구리의 도금이 특히 바람직하다. 인쇄 회로판 응용들에서 성막된 구리 층 또는 층들의 전체 두께는 일반적으로 1 과 50 μm 사이, 보다 바람직하게는 4 와 30 μm 사이의 범위이다.
- [0151] **예들**
- [0152] 다음의 실험들은, 본 발명의 혜택들을 예시하기 위해 의도되었고 그의 범위를 제한하는 것이 아니다.
- [0153] 실험들에서 채용된 상이한 실란들이 표 1에 열거 및 특정되어 있다. 다음의 유기 용매들이 실란을 용해시키

는데 사용되었다: 이소프로판올 (bp 82 °C: 이하 IPA 라 한다), 및 2-이소프로폭시에탄올 (bp 142 °C, 이하 IPPE 라 한다).

- [0154] 샘플 번호 P1, P6 내지 P9, 그리고 P11 내지 P 20 가 우선 실란 조성물로 처리되었고 다음으로 MnO<sub>4</sub>-이온들을 포함하는 수용액에서 처리되었다. 샘플 번호 P2 에 대해서는, 프로세스 시퀀스가 변경되었다: MnO<sub>4</sub>-이온들을 함유하는 수용액에서의 처리가 먼저이고 다음으로 실란 조성물에서의 처리가 뒤따랐다 (비교예). 샘플 번호 P3 에 대해서는, MnO<sub>4</sub>-이온들을 포함하는 수용액에서의 처리가 생략되었고 단지 실란 조성물이 도포되었다 (또한 비교예). 샘플 번호 P4 는, 임의의 실란 처리 없이, MnO<sub>4</sub>-이온들만을 포함하는 수용액에서 프로세싱되었다 (비교예). 샘플들 번호 P5 및 P10 는 우선 실란 화합물 없이 용매 매트릭스로 처리되었고 다음으로 MnO<sub>4</sub>-이온들을 함유하는 수용액에서 처리되었다 (비교예). 과망간산염 처리 단계 다음에 항상 환원제 단계 (reducer step) 가 뒤따라 망간(IV)산화물을 제거한다. 대응하는 프로세스 조건들은 표 1에 제공되어 있다.
- [0155] 조성들이 표 1에 제공되어 있다. 처리 시간은 주위 온도 (ambient temperature) 에서 1분이었다.
- [0156] 사용된 기재 (base material) 는 Ajinomoto Co.; Inc.로부터의 예폭시 수지 ABF GX92 이었다. 실험들을 위해, 라미네이트되고 100°C 의 온도에서 30분간 다음으로 180 °C 의 온도에서 30분간 사전 경화된 패널들 중에서 샘플들 (7.5 x 15 cm) 이 절단되었다.
- [0157] 모든 용액들은 분무전 새로 형성되었다. 실란 함량은 중량 퍼센트로 주어져 있고 수행된 모든 실험들에 대해 3 wt.% 이었다.
- [0158] 실란 도포: (예 P4 를 제외한) 용액이 Sonotek 에 의한 ExactaCoat 분무 디바이스를 사용하여 기관 상에 분무되었다. 예 P5 및 P10 에 대하여, 용매는 실란을 함유하지 않고 동일한 방식으로 도포된다. 다음 파라미터들이 모든 조사들에 대해 설정되었다:
- [0159] 유량: 1.4 ml/분. (6 ml/분.)
- [0160] 노즐 거리: 4 cm
- [0161] 노즐 속력: 40 mm/s
- [0162] 오버랩: 14.2 mm
- [0163] 질소 흐름: 0.8 - 1.0 mPa
- [0164] 하나의 분무 사이클
- [0165] 그 후에 패널들은 5 분간 105°C 로 소성하기 전에 10분간 유지되었다. 패널들을 실온으로 냉각시키고 과망간산 에천트로 보냈다 (샘플 P3 제외).
- [0166] 샘플 P2 는 우선 과망간산 에천트 및 환원 용액을 통해 프로세싱되었고 그 후에 분무되었다. 제 2 MnO<sub>4</sub>-식각 단계는 포함되지 않았다.
- [0167] 추가 비교예 P21 및 P22 가 황산 및 과산화수소를 포함하는 용액들에서 수행되었다.
- [0168] 예 P21 는 이전 프로세스 시퀀스에 따라 수행되었고 여기서 산화제를 포함하는 용액들은 3 대 1 농축 황산 및 30 wt.% 과산화수소의 체적 비로 포함했다. 처리는 10초간 60°C 의 온도에서 수행되었다. 꽤 높은 조도 값을 획득함에도 불구하고, 후속 금속 도금은 표면 기관에 대한 금속 층의 매우 저조한 접착을 초래했고, 따라서 이 처리 방법을 본 발명의 목적인 접착성 금속 층을 제조하는데 부적합하게 만들었다. 더 높은 처리 시간 및/또는 더 높은 온도들은 수지 층의 완전한 제거를 초래했고 후속하여 도금된 금속 층의 접착을 초래하지 않았다. 예 P22 는 이전 프로세스 시퀀스에 따라 수행되었고 여기서 산화제를 포함하는 용액들은 20 ml/ℓ 농축 황산 및 20 ml/ℓ 30 wt.% 과산화수소를 포함했다. 처리는 5분간 25°C 의 온도에서 수행되었다. 처리된 표면은 낮은 조도 및, 후속하여 도금된 금속 층의 매우 저조한 접착을 나타냈으며, 이 용액을 본 발명의 목적인 접착성 금속 층을 제조하는데 만들게 했다.

표 1

표 1: 샘플 명칭 및 프로세스 조건들.

예 No.	실란 (3% wt.)	용매	처리	박리 강도 N/cm	평균 조도 (Ra) nm
P1	3-아미노프로필트리에톡시실란	IPA	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	5.53	102
P2*	아미노프로필트리에톡시실란	IPA	1. MnO4 + 환원제; 2. 실란	0.86	96
P3*	아미노프로필트리에톡시실란	IPA	실란만	0.08	80
P4*	없음	없음	MnO4 + 환원제만	0.78	96
P5*	없음	IPA	1. 용매 처리만; 2. MnO4 + 환원제	2.00	95
P6	3-글리시독시-프로필-트리메톡시실란	IPA	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	7.33	82
P7	비닐 트리스 (2-	IPA	1. 실란;	4.4	90

[0169]



	메톡시에톡시) 실란		2. MnO4 + 환원제		
P8	N-스티릴-메틸 -2- 아미노에틸아미 노)- 프로필트리메톡 시실란	IPA	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	7.0	109
P9	1-[2- (트리메톡시- 실릴)에틸]시클 로hexan-3, 4- 에폭사이드	IPA	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	4.6	76
P10*	없음	IPPE	1. 용매 처리만 2. MnO4 + 환원제	3.0	77
P11	3- 아미노프로필트 리에톡시실란	IPPE	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	6.9	94
P12	3-클로로 프로필트리메톡 시실란	IPPE	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	5.30	95
P13	3-글리시독시	IPPE	1. 실란;	7.0	96

[0170]

	프로필트리메톡 시 실란		2. MnO4 + 환원제		
P14	비닐 트리스 (2- 메톡시에톡시) 실란	IPPE	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	6.9	98
P15	에틸트리아세톡 시 실란	IPPE	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	5.5	93
P16	3-(트리메톡시 실릴)프로필메 타크릴레이트	IPPE	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	5.4	87
P17	N-스티릴메틸 - 2- 아미노에틸아미 노)프로필 트리메톡시 실란	IPPE	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	7.0	113
P18	페닐트리메톡시 실란	IPPE	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	4.7	76
P19	1-[2- (트리메톡시 실릴)에틸]시클 로hex산 -3,4	IPPE	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	5.2	88

[0171]

	에폭시드				
P20	1-[3-(트리메톡시실릴)프로필]우레아	IPPE	1. 실란; 2. MnO4 + 환원제	8.0	109
P21*	3-아미노프로필트리에톡시실란	IPA	1. 실란; 2. H2SO4 / H2O2	2.1	130
P22*	3-아미노프로필트리에톡시실란	IPA	1. 실란; 2. H2SO4 / H2O2	1.3	67

\* 비교예

MnO4 는 MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온을 나타낸다

[0172]

[0173]

도 2는 예 P20에 따른 GX92 기판 재료의 과망간산염 처리 후 표면을 도시한다. 측정들은, Zeiss Gemini SEM 상에서, 전압 5 kV, 확대: 5000 x 로 수행되었다.

[0174]

측정된 조도 Ra 는 Olympus LEXT 3000 공초점 레이저 현미경에 의해 측정된 109 nm 이었다.

[0175]

도 3은 GX92 기판 재료의 실란의 사전 도포 없이 과망간산염 처리 후의 표면의 SEM 이미지를 나타낸다. 이것은 수계 팽윤제 (Sweller) 다음에 과망간산염 식각을 수반하는 업계에 알려져 있는 방법에 대응한다. 과망간산염 농도는 60 g/l 이었고, NaOH 농도 45 g/l , 처리 시간 20 분 그리고 온도 80°C 이었다. 전술된 공초점 레이저 현미경에 의해 측정된 조도 Ra는 200 nm 이었다. 그러한 조도는 미세 라인 회로의 제조를 위해서는 너무 높을 수 있다.

[0176]

그 후에, 샘플들은 표 2에 제공된 프로세스 파라미터들에 따라 금속 도금되었다. 표 2는, 최종적으로 0.8 μm 의 무전해 구리 그리고 30 μm 전해 성막된 구리를 GX92 기판 재료 상에 성막하는데 적용된 프로세스 시퀀스로 구성된다.

표 2

표 2: 후속 금속 도금에 사용된 파라미터

단계 No.	명칭	T [°C]	t [분]
1	과망간산염 에치 (45 g/l MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , 45 g/l NaOH)	75	15
	DI 린스		
2	MnO <sub>4</sub> 환원 졸	50	4
	DI 린스		
3	클리너	60	4
	DI 린스		
4	NaPS/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35	1
	DI 린스		
5	프리-딤	25	1
6	Neoganth 활성화제	40	4
	DI 린스		
7	Neoganth 환원제	30	3
	DI 린스		
8	무전해 Cu	34	15
	DI 린스, 공기 건조		
9	무전해 Cu 어닐링	150	30

[0177]

10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 프리-딤	25	1
11	산 Cu	25	90
	전류 밀도: 2 A/dm <sup>2</sup> 구리 두께: 30 μm		
	DI 린스, 공기 건조		
12	산 Cu 어닐링	180	60

[0178]

[0179]

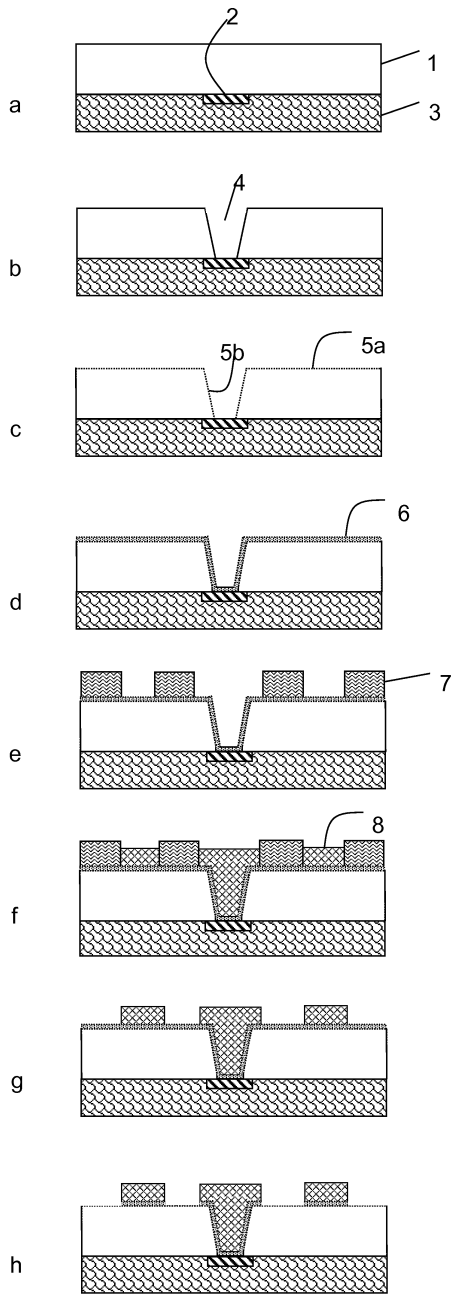
기관에 대한 도금된 금속 층의 박리 강도 측정이 최종 어닐링 후에 1 cm 폭 그리고 3 cm 길이의 스트라이프들에서 샘플들을 전달함으로써 수행되었다. 박리 강도 측정은 Chatillon LTCM-6 인장 기구 (pulling mechanism) 를 사용하여 Erichsen Wuppertal 708 스트레인 게이지로 수행되었다. 모든 샘플들에 대한 접착

값들은 표 1, 제 5 ("박리") 열에 나타나 있다.

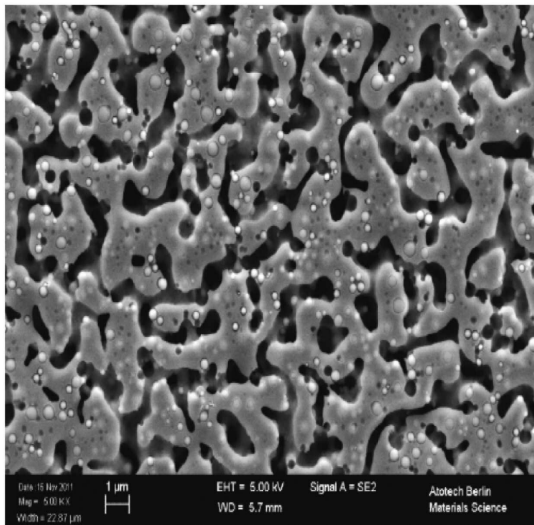
- [0180] FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) 이 5 kV 가속 전압을 갖는 LEO 1530 및 실리콘 드리프트 검출기 (Xmas 80, Oxford) 를 사용하여 수행되었다. 이미지들은 5000 배 확대하여 기록되었다. 유전체 표면은, 황산/과산화 수소 (40°C 의 수중에서 50 ml/l 농도 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 53 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 를 사용하여 도금된 구리를 식각한 후에 측정되었다. 샘플들은 측정 전에 이리듐으로 스퍼터링되었다.
- [0181] 상업적인 프로세스들을 위해, 예를 들어, 플립칩 볼 그리드 어레이들에 대해, 통상적으로 4 - 5 N/cm 보다 큰 접착 값들이 필요하다. 이것은 응용의 타입에 의존한다.
- [0182] 평균 조도 값들 (Ra) 이 Olympus LEXT 3000 공초점 레이저 현미경 상에서 측정되었다. 조도 값들은 120 μm x 120 μm 의 표면적에 대해 수집되었다. 모든 샘플들에 대한 평균 조도 값 (Ra) 은 표 1, 제 6 열 (평균 조도 Ra) 에 나타나 있다.
- [0183] 도금된 금속 층과 기판 사이의 충분한 접착이 오직 본 발명에 따른 프로세스, 즉 우선 기판 표면의 실란 기반 처리 후 과망간산염 처리 단계로 샘플들을 처리하여 획득될 수 있다. 표 1에 나타낸 프로세스 시퀀스의 모든 다른 조합들은 도금된 금속 층의 매우 낮은 접착을 초래하는데, 이는 상업적 응용을 위해서는 허용가능하지 않다.
- [0184] 가장 낮은 접착 값들이, (임의의 과망간산염 처리 없이) 실란으로만 코팅되고 다음으로 후속하여 금속화된 샘플 P3 에 대해서 발견되었다. 과망간산염 처리가 기판의 금속 도금 단계들 전에 적용될 때 초기 접착의 약간의 증가가 보여졌다 (샘플 No. P4). 이 증가는 과망간산염 단계에 기인한 표면의 추가 조면화에 의해 야기되었다. 하지만, 실란 코팅 후에 과망간산염을 통해 프로세싱되지 않았던 모든 샘플들은 최종 구리 어닐링 후에 표면 상에 블리스터 (blister) 를 나타냈다. 그러므로, 과망간산염 린스가 실란 코팅 후에 바람직하다.
- [0185] 프로세스 시퀀스에서 첫번째 2개의 주된 단계들을 변경함으로써, 올바른 시퀀스 (제 1 실란 처리 후 과망간산염 세정제) 만이 5.5 N/cm에 이르기 까지) 현저한 접착 증가를 초래했다는 것이 입증되었다. 모든 다른 조합들 (실란 단독, MnO<sub>4</sub> 단독 그리고 우선 MnO<sub>4</sub> 다음으로 실란 처리) 는 매우 낮은 접착 < 1.0 N/cm 을 나타냈다.
- [0186] 처리된 샘플들의 낮은 조도 값들은 그 프로세스를 10 μm 폭보다 더 작은 회로 트레이스들의 제조에 적합하게 만들었다. 그러한 구조들에 대해 150 nm 를 넘는 표면 조도 값들은 지금까지 기판과 도금된 금속 층 사이의 충분한 접착을 얻기 위하여 필요하다. 하지만, 150 nm 보다 높은 평균 조도 값들은 폭이 10 μm 보다 작은 회로 트레이스들을 위해서는 너무 높을 수도 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

