

# 發明專利說明書 200425810

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93106664

※申請日期：93.3.12

※IPC 分類：H05K 3/00

C08L 23/04

壹、發明名稱：(中文/英文)

鍍銀電路之改良被覆

IMPROVED COATING FOR SILVER PLATED CIRCUITS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

麥克達米德股份有限公司

MACDERMID, INCORPORATED

代表人：(中文/英文)

約翰 L. 寇達尼

JOHN L. CORDANI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國康乃狄克州 06702 華特伯里佛萊特街 245 號

245 Freight Street Waterbury, CT. 06702, U.S.A

國籍：(中文/英文)

美國/U.S.A

參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 隆納德瑞德藍 / REDLINE, RONALD

2. 大衛安吉隆 / ANGELONE, DAVID

3. 史帝芬 A. 卡斯塔迪 / CASTALDI, STEVEN A.

4. 雷諾拉托斯卡諾 / TOSCANO, LENORA

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國康乃狄克州 06712 期望普拉特道 28 號  
28 Platt Drive, Prospect, CT 06712, U.S.A.
2. 美國康乃狄克州 06705 華特伯里皮爺波特路 62 號  
62 Pierpont Road, Waterbury, CT 06705, U.S.A.
3. 美國康乃狄克州 06790 托林頓農場道 134 號  
134 Farmstead Avenue, Torrington, CT 06790, U.S.A.
4. 美國康乃狄克州 06010 布里斯托沃寇特街 489 號  
489 Wolcott Street, Bristol, CT 06010, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 4. 美國 / U.S.A

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：  
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 2003.04.14 10/412,932
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：  
【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明廣泛關於一種以一溶液處理一表面之方法，該溶液可提高該表面的可焊性，更重要的是可作為該表面的防銹或防蝕劑。該方法可特別用來製造及組合一印刷電路板。

### 【先前技術】

通常使用焊接來對多種物體製得機械、機電或電氣連接。因為每種應用對表面製備具有其自身的特定需求，故在預計的接合功能間做一區隔很重要。在三種焊接應用中，最需要製得電氣連接。

在使用印刷電路來製造電子設備上，可藉由將組件的導線焊接至通孔、週圍墊、焊接區及其它連接點(共同稱為「連接區域」)而製得電子組件與該印刷電路之連接。典型的連接可利用波焊接技術來進行。

為了使此焊接操作容易，印刷電路製造者需要將該些通孔、墊、焊接區及其它連接點佈置成可接受隨後的焊接製程。因此，這些表面必需可容易由焊料溼潤且准許與該些電子組件的導線或表面進行一完整的導電連接。因為這些需求，印刷電路製造者已設計出多種可保有及提高表面可焊性之方法。

所討論之佈置好的表面可焊性之一種方法為對該表面提供一預塗料的焊料。此典型可利用稱為熱空氣焊接平整法(hot air solder leveling)之方法或透過某些型式的鍍敷方

法來完成。但是，在印刷電路之製造上，此方法具有一些缺點。使用熱空氣焊接平整法會因短路而造成無法接受的高缺陷比率，特別是當處理小電路時。若使用鍍敷時，因為不容易視需要對這些區域提供焊料，故必需對該板子的全部導電區域鍍敷上焊料，此會對隨後之覆蓋焊接遮罩產生嚴重的問題。此外，前述方法無效率且相當昂貴。

另一種對這些表面佈置好的可焊性之方法為對該表面鍍敷上一貴重金屬(諸如黃金、鈹或銻)的最後修飾塗料。班斯通(Bengston)等人之美國專利案號 5,235,139(此教導以參考之方式併於本文)提出一種獲得此貴重金屬最後修飾的方法。班斯通等人建議以無電極鍍敷將鎳硼鍍敷至欲焊接的銅區域中，接著為一貴重金屬塗料(諸如黃金)。亦參見賈斯基(Juskey)二世等人的美國專利案號 4,940,181(此教導以參考之方式併於本文)，其教導類似的方法，先無電極鍍敷上銅，接著為電解銅，接著為鎳，接著為黃金而作為一可焊表面。這些製程有良好的作用，但是耗時且昂貴。

已有多種可將焊料僅視需要塗佈至所需要的區域之方法。此方法之一由登維斯(Durnwith)等人描述在美國專利案號 4,978,423 中(此教導於此以參考方式併入本文)，其包括在連接的焊接鍍敷區域上使用一有機蝕刻光阻，接著在塗佈該焊接遮罩前從該銅圖樣視需要剝除錫導線。亦參見拉森(Larson)的美國專利案號 5,160,579(此以參考之方式併於本文)，其教導其它熟知的視需要焊接方法。

直接焊接至銅表面困難且不堅固。這些問題主要由於

無法遍及整個焊接操作皆保持銅表面乾淨及無氧化。已發展出多種有機處理來將銅表面保存在容易可焊的狀態。例如，參見美國專利案號 5,173,130(奇諾喜塔(Kinoshita))，其教導使用某些 2-烷基苯并咪唑作為銅預加熔劑，以保存銅表面的可焊性。已證明可成功地使用諸如奇諾喜塔所教導的那些處理，但是仍然需要改良該製程的信賴度。

本文所建議之可焊性保有方法為在焊接前於該欲焊接的銅表面上浸漬或無電極鍍敷上一銀塗料。但是，已發現當使用前述的方法時，當於濕氣存在下使用該電路(即有電壓位能存在)時，該銀塗料趨向於會透過電移機制而發展出分枝或細線。

電移發生的趨勢可使用在貝爾扣(Bellcore)GR-78-CORE(13.2.5, 13.2.7)標準測試程序(其全文以參考之方式併於本文)中詳細指明的標準技術來測量。前述的貝爾扣程序可測量在電路構形間之平均絕緣阻抗。貝爾扣及 IPC 標準需要該平均絕緣阻抗在起始值(其可在 85°C/85%的相對溼度、無偏壓下處理 96 小時後而獲得)與最後值(其可在 85°C/85%的相對溼度、施加 10 伏特直流電偏壓額外 500 小時後而獲得)間不減少多於十分之一。

一種可使用來克服該鍍銀電移之方法為塗佈該電渡銀與另一種更貴重的金屬(諸如黃金)。此方法的缺點為鍍敷黃金的費用和需要其它製程步驟。

另一種可使用來克服浸漬鍍銀電移之方法則由酷看斯奇斯(Kukanskis)描述在美國專利案號 6,444,109 中，此教導

於此以參考方式併入本文。在此方法中，以選自於由下列所組成之群的添加劑來處理該浸漬鍍銀：脂肪胺類、脂肪醯胺類、四級鹽類、兩性鹽類、樹脂胺類、樹脂醯胺類、脂肪酸類、樹脂酸類、任何前述之經乙氧基化的衍生物及任何前述的混合物。

本發明之目標為建議一種可保有及提高銅表面之可焊性的方法，此方法藉由以新穎的鍍銀方法(其可比先述技藝的沈積銀更能阻擋電移)來鍍敷該銅表面。本發明之進一步目標為增加鍍銀的抗漂移性和提供該鍍銀抗銹或抗腐蝕性，此可藉由將一聚合物溶液加入至該鍍銀槽或藉由使用一聚合物溶液作為後浸漬處理而達成。

#### 【發明內容】

本發明提出一種將一浸漬或無電式鍍銀塗料使用在多種表面(特別是銅表面)上，作為一經改良的可焊性保護劑之方法。本發明亦揭示一種用來沈積該浸漬銀塗料的較佳組成物。該新穎的鍍銀方法可產生一鍍銀，其比習知的沈積銀更能阻擋電移。所建議的方法為一種具多功能性、低成本且可有效保有表面可焊性之方法，特別是其可應用在印刷電路板上的銅表面及連接區域。

此外，本發明提出一種可增加抗漂移性和抗銹或抗腐蝕性之鍍銀材料，其藉由在該鍍銀表面上使用一聚合物溶液進行一後浸漬處理。

#### 【實施方式】

本發明提出一種用來保有及提高金屬表面(特別是銅表

面)之可焊性的方法。所建議的方法包含下列步驟：

a)清潔該金屬表面；

b)視需要蝕刻該金屬表面；

c)以一種鍍銀溶液來處理該金屬表面，該溶液包含：

1.一種可溶的銀離子來源；

2.一種酸；

3.一種視需要選自於由下列所組成之群的添加劑：脂肪胺類、脂肪醯胺類、四級鹽類、兩性鹽類、樹脂胺類、樹脂醯胺類、脂肪酸類、樹脂酸類及前述的混合物；

4.一種視需要的咪唑、苯并咪唑或咪唑衍生物或三唑衍生物；

5.一種視需要的氧化劑；及

d)以一包含一種選自於由水性乙烯基聚合物或共聚物、水性丙烯酸聚合物或共聚物及前述的混合物所組成之群的材料；及一視需要選自於由三唑類、咪唑類及其衍生物所組成之群的化合物之溶液來處理該浸漬鍍銀表面。

已發現浸漬或沈積無電式鍍銀可提供一種優良的可焊性保護劑，其可特別用來製造印刷電路板。已意外發現此可在印刷電路應用中以一簡單或無電極浸漬沈積銀而達成之可焊性超過可由先述技藝的鎳-黃金鍍敷製程(諸如描述在美國專利案號 5,235,139)所達成的可焊性；且意外超過可由其它浸漬沈積物而達成的可焊性。如可在下列實例中看見，本發明之方法可在相反的條件下產生一極可焊的表面。在印刷電路應用上，該表面可黏結金屬線。

浸漬鍍敷為一種可產生取代反應的方法，藉此該欲鍍敷的表面會溶解進入溶液，同時該欲鍍敷的金屬會從該鍍敷溶液中沈積到該表面上。該浸漬鍍敷從未經先前活化的表面開始。該欲鍍敷的金屬通常比該表面金屬更鈍。因此，浸漬鍍敷通常明顯較易控制且明顯比無電極鍍敷（其在鍍敷前需要複雜的自動催化鍍敷溶液及活化表面之製程）更具成本有效性。無電極鍍敷如名稱所暗示般為一種鍍敷方法，其通常使用一化學還原劑來將該鍍敷金屬從溶液中還原到欲鍍敷之表面上。依該鍍敷金屬的本質及欲鍍敷的表面而定，可需要使用一觸媒來活化該表面。

該可溶的銀離子來源可來自多種銀化合物。已發現硝酸銀最佳。銀在該鍍敷溶液中之濃度範圍可從每升 0.1 至 25 克，但是最佳的存在濃度為每升 0.5 至 2 克。

雖然多種酸皆合適於使用在此配方中，甲烷磺酸或硝酸最佳。酸在該鍍敷溶液中的濃度範圍可從每升 1 至 150 克，但是較佳的範圍為每升 5 至 50 克。

包含在該鍍銀溶液中的咪唑類通常可在鍍敷溶液中提供明顯的優點，但是在浸漬或無電式鍍銀中特別有用且優良。本發明家已發現產生自包含咪唑類的鍍敷浴之沈積銀較亮、較平滑且比從不含咪唑類的浴中所鍍敷之沈積銀更具內聚性。此外，含有咪唑類的鍍敷浴比可比較之不含咪唑類的槽浴具有較長之有效壽命。可使用之合適的咪唑類及咪唑衍生物實例則詳述在美國專利案號 6,444,109 中。

該鍍敷溶液亦可視需要有利地包含一氧化劑。硝基芳

香族化合物最佳為二硝基化合物，就這一點而言，諸如 3,5-二硝基羥基苯甲酸較佳。此一氧化劑在該溶液中的濃度範圍可從每升 0.1 至 25 克，但是較佳為每升 0.5 至 2 克。

可視需要使用選自於由脂肪胺類、脂肪酸類、脂肪醯胺類、四級鹽類、兩性鹽類、樹脂胺類、樹脂醯胺類、樹脂酸類及前述的混合物所組成之群的添加劑，來進一步防止或明顯減低該鍍銀電漂移之趨勢。合適的添加劑實例則詳述在美國專利案號 6,444,109 中。若使用其時，前述的添加劑在該浸漬鍍銀槽中之濃度範圍可從每升 0.1 至 15 克，但是較佳為每升 1 至 5 克。將添加劑摻入該鍍敷浴其自身中為較佳的方法。

為了防止或明顯減低浸漬鍍銀電漂移之趨勢和提供生鏽及腐蝕保護性，本發明家已發現在該鍍敷沈積物上供應一聚合物溶液可提供有益的結果。該聚合物溶液通常包含一種或多種水性乙烯基聚合物或共聚物、及/或一種或多種水性丙烯酸聚合物或共聚物、和一較佳的抗黴菌劑及一三唑或咪唑型式的化合物。在隨後的處理步驟中塗佈該聚合物塗覆溶液較佳。

合適的水性乙烯基聚合物包括優卡(Ucar)<sup>®</sup>乙烯基樹脂分散劑類，諸如可從碳化物聯盟-道(Union Carbide-Dow)購得的優卡<sup>®</sup>Aw-875。另一種合適的水性乙烯基共聚物可以 DP6-4586<sup>™</sup> 之商品名從阿萊德膠體有限公司(Allied Colloids Limited)購得。一般存在於該聚合物溶液中之水性乙烯基聚合物或共聚物的量為 20-50 重量%，但是較佳的存

在量為 30-45 重量%。該乙烯基聚合物或共聚物的 Tg 較佳為 40-100°C，分子量從 2,000 至 50,000，酸值從 45-100 及 pH 從 7-9。

合適的水性丙烯酸聚合物包括蔣克麗兒 (Joncryl)®142，其可從強森化學 (Johnson Chemicals) 購得；及盲克麗兒 (Moncryl)®350，其可從磨通化學 (Morton Chemicals) 購得。其它合適的水性丙烯酸共聚物可從阿萊德膠體有限公司以葛雷斯扣 (Glascol)<sup>TM</sup> H 及 P 之商品名購得。一般存在於該聚合物溶液中的水性丙烯酸聚合物量約 5-30 重量%，但是較佳的存在量為 30-45 重量%。該丙烯酸聚合物或共聚物之 Tg 較佳為 0-80°C，分子量從 1,000 至 50,000 及 pH 7-9。

使用一抗黴菌劑較佳，且其較佳為異噁唑或 1,2-噁唑。合適的抗黴菌劑可從瑞斗-狄漢 (Riedel-de Haen) 以莫夠 (Mergal)®K7 之商品名購得。另一種合適的抗黴菌劑為方吉錯 (Fungitrol)®158，其可從國際特用產品公司 (International Specialty Products Company) 購得。一般存在於該聚合物溶液中的抗黴菌劑量為 0.5-2 重量%。

可較佳地使用在本發明中的三唑或咪唑型式化合物包括苯并三唑類、苯并咪唑、咪唑及組胺酸。該些化合物一般存在於該包含聚合物的溶液中之量為 0.5-5 重量%，更佳為 0.5 至 2 重量%。

該聚合物溶液可更佳包含氨或其它強鹼，以將該溶液的 pH 調整至大約 7-11，較佳為 9-10。

該浸漬鍍銀溶液可在從室溫至 200°F 的溫度範圍內使

用於本發明之方法中，但是較佳為在 80 至 120 °F 下使用。浸漬在該鍍敷溶液中之時間範圍從 1 至 30 分鐘，但是較佳為 1 至 5 分鐘。

使用該浸漬或無電式鍍銀溶液來鍍敷一銀薄層到欲焊接之表面上。成信所產生的銀塗料厚度應該從 1 至 100 微英吋，較佳的厚度為 10 至 60 微英吋，以有效提高及保存該表面之可焊性。雖然此方法在焊接許多表面上皆有效，其對在焊接銅表面上特別有用，諸如在印刷電路板上的連接區域。

在使用本發明之浸漬或無電式鍍銀技術來鍍敷材料後，將它們浸入該聚合物溶液中至少 15 秒且只要數分鐘。該材料可使用諸如晾乾、烘烤或吹風等技術來乾燥。在室溫及 pH 從約 8.5-10.5 下操作該聚合物溶液較佳。

雖然此技術可有利地使用在幾乎任何表面上，其最有用的是用在印刷電路板之製造上，特別是在裸銅上之焊接遮罩(SMOBC)板。因此，在 SMOBC 板之製造上，將該焊接遮罩覆蓋至該板子表面，然後曝光及顯影以顯露出該連接區域。這些連接區域基本上為在板子上唯一曝露出銅的區域，剩餘者基本上由該焊接遮罩所遮蓋。在利用焊接的大部分實例中，當該些電子組件晚後會在製造循環中晚後放置在板子上時，這些曝露的連接區域因此指定為附著點。因此，必需提高及保有這些曝露點(通常為銅)之可焊性。

較佳使用酸清潔劑來淨化這些區域，隨後微蝕刻以製備一可接受的浸漬鍍敷表面。在此較佳的製備後，將該板

子浸入該浸漬鍍銀溶液，如此可獲得一適當厚度的沈積銀。隨後，將該板子浸入本發明之鹼性聚合物塗覆溶液中。

本發明僅以下列實例來進一步描述說明，該些實例並不限制本發明其自身之方法。在每個實例中，使用標準IPC-B-25 測試電路板來提供稠度。IPC-B-25 標準其全文以參考之方式併於本文。

### 實例 1

如下製備本發明之聚合物塗覆溶液：

1. 將 DP6-4586<sup>TM</sup>(可從阿萊德膠體有限公司購得)加入至一槽中，且開始攪拌；
2. 在攪拌下將葛雷斯扣®(可從阿萊德膠體購得)加入至該槽；
3. 在攪拌下將莫夠<sup>TM</sup>(可從瑞斗-狄漢購得)溶液加入至該槽；
4. 在攪拌下將俄加美特(Irgamet)<sup>TM</sup>(可從西巴-傑吉(Ciba-Geigy)購得)加入至該槽；
5. 將氨加入至該槽至 pH9-10，且攪拌該混合物至少一個小時；及
6. 將去礦物質水加入至該混合物，確定全部的固體完全溶解及均勻混合。繼續攪拌至少 30 分鐘。

進行一系列的銀測試浴。定性及定量地觀察抗銹性及可焊性二者。將該些板子保持在硫室中 2.5 小時。視覺觀察生銹，然後利用連續電化學還原分析(Sequential Electrochemical Reduction Analysis)(SERA)來定量。使用

波焊接機器來測量可焊性。結果顯現在表 1。

表 1。抗銹性及可焊性之定性及定量測量

樣品	目視生鏽	總生鏽厚度(埃)	可焊性 百分比	潤溼性
浸漬銀對照組	藍色及彩色	超過 2000	100	不潤溼
具有後浸漬之浸 漬銀	銀色	少於 50	100	均勻潤溼

進行研究以測定最理想的聚合物浴濃度及發展出有效率的測試，以證明該鹼性聚合物塗料已在該基材上且有作用。使用 2 英吋乘以 2 英吋的標準鍍銀試樣。將經聚合物塗料加工的試樣與對照組(鍍銀試樣，無鹼性聚合物塗料)透過硫室進行加工 1.5 小時。結果顯現在表 2。

表 2。該鹼性聚合物塗料浴的最理想濃度

聚合物塗料浴 (濃度, %)	硫室 (時間=1.5 小時) 吹乾	10-20%氯化鐵溶液 (IPC 生鏽測試) (20 秒-10 分鐘)
1%	稍微生鏽	
5%	O.K.	通過
10%	O.K.	通過
15%	O.K.	通過
20%	O.K.	通過
對照組，無聚合物塗料	嚴重	立即損壞

此外，焊接位於硫室中 24 小時之樣品且將其放回硫室額外 24 小時。對照組樣品會生鏽，而塗佈聚合物的面板無變化。二樣品的焊接皆為 100%，且在第二個 24 小時週期後，該經鹼性聚合物塗佈的面板仍然無變化，然而對照組面板顯示出額外的生鏽。

### 伍、中文發明摘要：

本發明揭示一種用來提高金屬表面的可焊性之方法，其中該金屬表面在焊接前以浸漬或無電式鍍銀來鍍敷，在此浸漬鍍銀處理後以一包含水性乙烯基聚合物、水性丙烯酸聚合物、抗黴菌劑及苯并三唑或苯并咪唑化合物之鹼性聚合物塗料，以產生一可阻擋電移及在表面上提供防銹及防蝕塗料之沈積物。

### 陸、英文發明摘要：

A method for enhancing the solderability of a metallic surface is disclosed where the metallic surface is plated with an immersion or electroless silver plate prior to soldering, after which immersion silver plate is treated with an alkaline polymer coating comprising aqueous vinyl polymers, aqueous acrylic polymers, anti-fungal agents and a benzotriazole or benzimidazole compound to produce a deposit that is resistant to electromigration and that provides an anti-tarnish and anti-corrosion coating on the surface.

## 拾、申請專利範圍：

1. 一種用來改良金屬表面之抗銹性同時可維持該金屬表面之可焊性之方法，其步驟包括：
  - a) 將該金屬表面與一浸漬或無電式鍍銀溶液接觸而在該金屬表面上產生一鍍銀；及
  - b) 之後，將該鍍銀表面與一包含一選自於由下列所組成之群的材料之聚合物塗覆溶液接觸：乙烯基共聚物、丙烯酸共聚物、乙烯基聚合物、丙烯酸聚合物及前述之混合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬表面包含銅。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乙烯基共聚物或乙烯基聚合物以 20-50 重量%的聚集量存在於該溶液中。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乙烯基共聚物或乙烯基聚合物以 30-45 重量%的聚集量存在於該溶液中。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該丙烯酸共聚物或丙烯酸光聚合物以 5-30 重量%的聚集量存在於該溶液中。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該丙烯酸共聚物或丙烯酸聚合物以 30-45 重量%的聚集量存在於該溶液中。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該塗覆溶液亦包含一選自於由三唑類、咪唑類及前述的組合所組成之群的化合物。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該三唑或咪唑化合

物選自於由苯并三唑、苯并咪唑、咪唑、組織胺及前述的組合所組成之群。

- 9.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該三唑或咪唑化合物以 0.5-5 重量%的量存在於該溶液中。
- 10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合物塗覆溶液更包含氨。
- 11.一種水性鹼性聚合物溶液，其係用於在塗佈銀之基材表面上防止生銹及腐蝕，其包含一選自於由下列所組成之群的材料：乙烯基共聚物、丙烯酸共聚物、乙烯基聚合物、丙烯酸聚合物及其混合物。
- 12.如申請專利範圍第 11 項之聚合物塗覆溶液，其中該共聚物或聚合物存在於該溶液中的量為 25-50 重量%。
- 13.如申請專利範圍第 11 項之鹼性聚合物塗覆溶液，其中該聚合物溶液亦包含一選自於由三唑類、咪唑類及前述的組合所組成之群的化合物。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無。

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：