

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C23C 18/16

(45) 공고일자 2000년03월02일

(11) 등록번호 10-0241090

(24) 등록일자 1999년11월01일

(21) 출원번호	10-1992-0003429	(65) 공개번호	특1992-0018241
(22) 출원일자	1992년03월02일	(43) 공개일자	1992년10월21일
(30) 우선권주장	91-059642 1991년03월01일 일본(JP)		
(73) 특허권자	우에무라 고교 가부시키키가이샤 우에무라 고오시		
(72) 발명자	일본국 오사카후 오사카시 쥬오구 도오쇼오마찌 3-2-6 우찌다 히로끼 일본국 오오사카후 히라가다시 데구찌 1쥬오메 5반 1고오 우에무라 고오교 오 가부시키키가이샤 쥬우오오 겐꾸우쇼내 구보 모또노부 일본국 오오사카후 히라가다시 데구찌 1쥬오메 5반 1고오 우에무라 고오교 오 가부시키키가이샤 쥬우오오 겐꾸우쇼내 기소 마사유키 일본국 오오사카후 히라가다시 데구찌 1쥬오메 5반 1고오 우에무라 고오교 오 가부시키키가이샤 쥬우오오 겐꾸우쇼내 훗다 데루유키 일본국 오오사카후 히라가다시 데구찌 1쥬오메 5반 1고오 우에무라 고오교 오 가부시키키가이샤 쥬우오오 겐꾸우쇼내 가미따마리 도호루 일본국 오오사카후 히라가다시 데구찌 1쥬오메 5반 1고오 우에무라 고오교 오 가부시키키가이샤 쥬우오오 겐꾸우쇼내		
(74) 대리인	장용식		

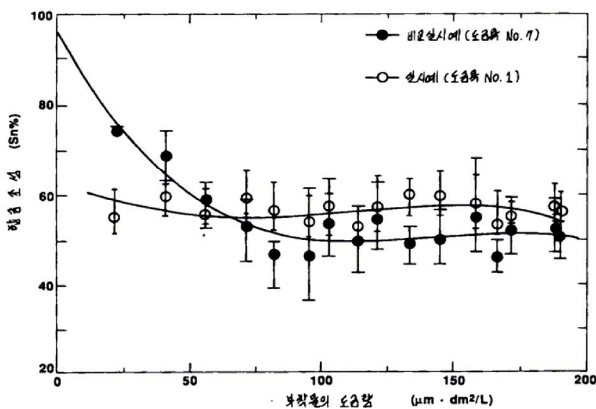
심사관 : 김수성

(54) 주석, 납 또는 주석-납 합금을 무전해 도금하는 방법

요약

본 발명은 수용성 주석염 및/또는 수용성 납염, 이들 염을 용해시킬 수 있는 산 및 착제를 포함하는 무전해 도금욕을 사용하여 구리 또는 구리 합금위에 주석, 납 또는 주석-납 합금을 무전해 도금하는 방법을 제공한다. 도금욕중의 주석 및/또는 납함량은, 주석 및/또는 납염을 도금욕중에 용해되어 나오는 구리이온의 농도의 증가에 비례하여 보충함으로써, 두꺼운 막이 화학적으로 부착되기에 충분히 높게 유지된다. 또한 수용성 구리염이 새로운 도금욕에 첨가되는 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금방법을 제공한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

주석, 납 또는 주석-납 합금을 무전해 도금하는 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 도금욕 7번(실시예) 및 11번(비교실시예)을 사용하는 주석-납합금을 부착할 때 부착물의 도금량에 대한 합금조성을 나타내는 그래프이고,

제2도는 도금욕 7번(실시예) 및 11번(비교실시예)을 사용하여 주석-납합금을 부착할 때 부착물의 도금량에 대한 두께를 나타내는 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 주석, 납, 또는 주석-납 합금을 구리 또는 구리합금에 무전해 도금하는 방법에 관한 것이다.

[발명의 배경]

전자공업에 있어서는, 전자부품 및 회로에 있는 구리 또는 구리합금부분에 납땜수용성을 부여하기 위해, 전기도금법에 의해 구리나 구리합금부분에 주석, 납, 또는 주석-납 합금피막을 형성하는 것이 관행이었다. 전자장치의 크기가 감소함에 따라, 부품 및 회로도 또한 축소화되거나 복잡화된다. 일부 미세하게 확정된 (정교한) 부분은 전기도금법으로 도금하기가 곤란하다. 그렇게 미세하게 확정된 부분에 도금할 수 있는 무전해 주석, 납 또는 주석-납 도금법에 관심이 경주되고 있다. 예컨대 일본 특허공개 제184279/1989호는 특정 유기술폰산, 이 산의 주석 및 납염, 차아인산나트륨(환원제), 및 티오우레아(착제)를 주로 함유하는 무전해 주석-납 합금도금욕의 사용을 제외하고 있다. 그러나 대부분의 선행기술 무전해형 주석, 납 또는 주석-납 합금도금 시스템은 금속보충이 고려되지 않고 단지 금속농도가 부착 한계 이하로 낮아지면 도금욕이 폐기된다는 점에서 회분식 폐기형 시스템으로 설계된 것이다. 그런 시스템은 주로 얇은 도금막을 형성시키고자 할 때에 채용된다. 두꺼운 도금막을 형성시키기 위한 무전해 도금욕의 연속운전에 대해서는 제안된 것이 거의 없었다. 연속운전에 긴요한 일정속도 부착을 유지할 수 있게 하는 무전해 도금욕의 보충제에 관해서는 아무 연구도 이루어지지 않았다.

통상적 무전해 도금공정에 있어서는, 욕의 금속성분을 분석하고 그 소모에 비례하여 필요한 금속성분을 욕에 보충함으로써 도금욕을 관리하고 있다.

본 발명자들은, 도금이 진행함에 따라 구리가 물품으로부터 용해하여 욕중에 점차적으로 축적되기 때문에, 구리함유물품의 도금을 위한 무전해형 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금욕에서 주석 및 납 성분을 간단하고 정확하게 분석하기는 어렵다는 것을 발견하였다. 따라서 통상적 무전해 도금욕 관리방법을 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금욕에 거의 적용할 수는 없다.

따라서, 간단하면서도 일관된 방식으로 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금욕에서 주석 또는 납의 함량을 제어하여 두꺼운 막의 연속도금을 용이하게 할 수 있는 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금공정이 요청되고 있다.

집적회로와 같은 전자부품에 대한 현행 장착기술은 DIP형 패키지의 수직장착기술(VMT)로부터 편평한 패키지의 표면장착기술(SMT)로의 이전을 겪고 있다. 따라서 인쇄회로기판은 장착될 IC패키지 및 기타 부품과 접촉되어 평활한 표면을 나타낼 것, 즉 구리 또는 구리 합금회로 도체위에 대단히 균일한 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금막을 형성 부착할 것이 요망된다.

그러나 통상의 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금욕은 운전 초기에는 불안정하고 막두께 및 합금 조성의 균일성이 불량한 조대한 입자의 막을 형성하는 경향이 있다. 즉, 종래의 무전해 도금욕은 외관 또는 초기 단계에 있어서의 리플로우에 흠이 있는 주석, 납 또는 주석-납 합금막을 형성하기 쉬워, SMT 지향의 미소피치 인쇄회로기판 및 칩부품과 같은 소형부품의 도금에서는 어려움이 있다.

따라서 초기 조제로부터 장기 조작의 종료시까지의 전 도금욕 사용수명에 걸쳐 균일한 도금막을 형성할 수 있고 SMT 지향의 미소피치 인쇄회로기판 및 칩부품에 적용할 수 있는 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금방법이 요청되고 있다.

[발명의 개요]

본 발명의 주 목적은 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금욕중의 주석 또는 납의 함량이 간단하고도 일관된 방식으로 제어되고 그리하여 두꺼운 막의 연속도금을 확실히 가능케 하는 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 SMT 지향 미소피치 인쇄회로기판 및 칩부품에 적용될 수 있도록, 초기 조제로부터 장기 조작의 종료시까지의 전 도금욕 사용 수명에 걸쳐 균일한 막을 형성할 수 있는 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금방법을 제공하는 것이다.

수용성 주석염 및/또는 수용성 납염, 이 염들을 용해할 수 있는 산 및 착제를 포함하는 무전해 도금욕을 사용하여 구리 또는 구리 합금위에 주석, 납 또는 주석-납 합금을 무전해 도금하는 방법을 연구하면서, 본 발명자들은 이 도금 메카니즘은 도금하려는 물품을 구성하는 구리 또는 구리 합금으로부터 구리가 욕중으로 용해하고 그와 동시에 주석, 납 또는 주석-납 합금은 물품에 부착하여 그 위에 피막을 형성하는 데 특징이 있음을 발견했다.

즉, 도금진행과 함께 구리는 도금욕내에서 증가한다. 도금욕내로 용해되는 구리의 양은 소모된 주석 및/또는 납의 양에 비례하고 도금욕중에 용해되어 나오는 구리이온의 농도는 용이하고 정확하게 분석될 수 있다. 그러면, 도금욕중에 용해되어 나오는 구리이온의 농도를 분석하고 구리이온농도의 증가에 비례하여 주석염 및/또는 납염을 보충함으로써, 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금욕중의 주석 또는 납의 함량이 간단하고도 일관된 방식으로 제어될 수 있다. 본 발명은 이 발견에 의해 예측된 것이다.

따라서, 본 발명의 제1양태는 수용성 주석염 및/또는 수용성 납염, 그 염을 용해할 수 있는 산 및 착제

로 되어 있는 무전해 도금욕을 사용하여 구리 또는 구리 합금위에 주석, 납 또는 주석-납 합금을 화학적 또는 무전해적으로 도금하는 방법에 있어서 수용성 주석염 및/또는 수용성 납염을 도금욕중에 용해되어 나오는 구리의 농도증가에 비례하여 보충하는 것을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

수용성 주석염/또는 수용성 납염, 그 염을 용해할 수 있는 산 및 착제를 포함하는 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금욕의 조성을 더욱 연구하여, 본 발명자들은 새로운 또는 보충도금욕에 수용성구리염을 미리 가함으로써 초기 조제로부터 장기 조작의 종료시까지의 전 사용수명에 걸쳐 대단히 안정되어 있는 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금욕이 얻어진다. 이 새로운 욕에서 생긴 주석, 납 또는 주석-납 합금 부착물은 실질적으로 균일 미세입자로 구성되어 있어 처음부터 양호한 리플로우성을 나타내고 그리하여 SMT 지향 미소 피치 인쇄회로기판에 완전하게 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명의 제2양태는 수용성 주석염 및/또는 수용성 납염, 그 염을 용해시킬 수 있는 산 및 착제로 되어 있는 새로운 또는 보충 무전해 도금욕에 수용성구리염을 가하고 그 욕을 사용하여 구리 또는 구리합금위에 주석, 납, 또는 주석-납 합금을 무전해 도금하는 것으로 되어 있는 주석, 납 또는 주석-납 합금을 화학적 또는 무전해적으로 도금하는 방법을 제공한다.

[바람직한 실시예의 설명]

본 발명의 제1양태 및 제2양태중 어느 것에 있어 사용되는 화학적 또는 무전해적 도금욕은 주성분으로서 (A) 수용성 주석염, 수용성 납염 및 그들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 금속염성분, (B) 금속염성분을 용해시킬 수 있는 산성분, 및 (C) 착제를 포함한다.

금속염성분(A)으로는, 제1주석이온, 즉 2가주석이온을 제공할 수 있는 어떤 수용성 주석염이 사용될 수 있다. 여기 포함되는 것은 산화 제1주석, 염화 제1주석, 황산 제1주석, 알칸술폰산 제1주석, 알칸올술폰산 제1주석과 같은 유기 술폰산 제1주석, 유기 카르복실산 제1주석, 술포숙신산 제1주석 및 붕불화 제1주석이다. 수용성 납염의 예에는 염화납, 황산납, 아세트산납, 산화납, 메탄술폰산납과 알칸올술폰산납과 같은 유기 술폰산납, 및 붕불화납이 있다. 금속염성분은 바람직하게는 약 0.5 내지 30g/l, 특히 약 1 내지 20g/l의 양으로 함유된다.

이들 금속염을 용해할 수 있는 산성분(B)에는 유기 술폰산, 과염소산, 플루오로붕산, 인산, 피로인산, 폴리인산과 같은 축합인산, 및 염산 및 이들 산중 둘이상의 혼합물이 있다. 유기 술폰산의 예에는 알칸술폰산, 히드록시알칸술폰산, 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산 및 한개 이상의 수소원자가 할로겐원자, 히드록실, 알킬, 카르복실, 니트로, 메르캅토, 아미노 및 술폰산염기로 치환된 그들 산의 치환체가 있다. 보다 상세하게는, 본 발명에 사용되는 유기 술폰산의 바람직한 예에는 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 2-프로판술폰산, 부탄술폰산, 2-부탄술폰산, 펜탄술폰산, 헥산술폰산, 데칸술폰산, 도데칸술폰산, 클로로프로판술폰산, 2-히드록시에탄-1-술폰산, 2-히드록시프로판-1-술폰산, 1-히드록시프로판-2-술폰산, 3-히드록시프로판-1-술폰산, 2-히드록시부탄-1-술폰산, 4-히드록시부탄-1-술폰산, 2-히드록시펜탄-1-술폰산, 2-히드록시헥산-1-술폰산, 2-히드록시데칸-1-술폰산, 2-히드록시도데칸-1-술폰산, 알릴술폰산, 2-술포아세트산, 2-또는 3-술포프로피온산, 술포숙신산, 술포말레산, 술포푸마르산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 크실렌술폰산, 니트로벤젠술폰산, 술포벤조산, 술포살리실산, 벤즈알데히드술폰산, p-페놀술폰산들이 있다. 산은 바람직하게는 약 50 내지 250g/l, 특히 약 100 내지 200g/l의 양이 사용된다. 금속염은 산성분의 함량이 극히 낮아도 침전할 수 있는 반면, 산성분의 함량이 과다하면 침전속도가 낮아질 것이다.

착제(C)에는 예컨대 옥살산, 타르타르산, 시트르산, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 그것의 염, 티오우레아, 티오우레아 유도체, 트리에탄올아민, 및 이들의 혼합물이 있다. 착제는 바람직하게는 약 30 내지 200g/l, 특히 약 50 내지 150g/l의 양으로 사용된다. 착제의 함량이 너무 낮으면 욕이 분해하는 반면, 착제의 함량이 과다하면 침전속도가 낮아질 것이다. 상기 착제중에서 티오우레아와 그것의 유도체가 바람직하게 사용되는데 그것의 사용량은 약 50 내지 200g/l가 바람직하며 특히, 약 50 내지 150g/l가 바람직하다. 전형적인 티오우레아 유도체는 티오포름아미드, 티오아세트아미드등과 같은 티오아미드이다.

도금욕에 환원제를 첨가할 수 있다. 바람직한 환원제의 예에는 차아인산 및 차아인산나트륨과 차아인산 칼륨과 같은 수용성 차아인산염이 있다. 환원제는 통상 사용하는 양으로 사용하며, 바람직하게는 약 30 내지 300g/l, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 200g/l 만큼 사용된다.

부가해서, 다른 종래의 첨가제도 통상 사용하는 양으로 첨가된다. 도금욕을 도금공정중에 pH 0 내지 3으로 조정하고 약 60 내지 90°C의 온도로 유지하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제1양태에 따른 도금공정은 적어도 일부 도금될 구리 또는 구리합금으로 형성되어 있는 물품을 상기 도금욕에 침지하여 물품의 구리 또는 구리합금부분에 주석, 납 또는 주석-납 합금의 피막을 형성하는 것이다. 구리합금은 50중량% 이상의 구리를 함유하고 Cu-Zn과 Cu-Sn 등을 포함한다. 공정중에 구리이온은 주석, 납 또는 주석-납 합금의 부착과 동기적으로 물품으로부터 도금욕으로 용해된다. 용해된 구리이온농도를 적절한 간격으로 분석하였다. 구리이온농도가 소정 레벨이 되었을때, 즉 소정치로 증가되었을때, 주석 또는 납염을 구리이온 증가분에 대응하는 양으로 욕에 보충해 준다. 주석 또는 납염을 직접 첨가하거나 또는 물중의 염용액 또는 염을 함유하는 도금용액을 첨가함으로써 보충한다. 한가지 접근방법은 주석 또는 납염을 구리농도가 증가함에 따라 단순히 제공하는 것이다. 그 밖에 구리농도가 소정량으로 증가되었을때, 사용된 도금액의 일정량을 폐기하고 대응하는 양의 새로운 도금액을 공급하여 필요한 주석 또는 납염을 보충한다.

상기의 보충방법에서의 도금방법은 구리이온농도가 총도금량이 약  $300\mu\text{m} \cdot \text{dm}^2/\text{l}$ 에 해당하는 8 내지 10g/l가 될 때까지 도금욕이 사용될 수 있도록 한다.

구리이온농도의 정량적 분석은 원자흡광분석에 의해 행해진다. 도금욕에 용해되는 구리이온농도를 간단히 분석함으로써, 본 발명의 제1양태에 따른 도금방법은 주석, 납 또는 주석-납 합금피막이 실제 두께로

연속적으로 형성될 수 있는 방식에 따라 도금욕이 조절될 수 있도록 한다. 이 도금공정은 납땜수용성을 부여하기 위해 전자부품 또는 회로의 구리 또는 구리합금부분에 주석, 납 또는 주석-납 피막을 형성하기 위하여 채택되는 것이 유리하다.

본 발명의 제2양태는 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금방법에 관한 것이다. (A) 수용성 주석염, 수용성 납염 및 그것의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 금속염성분, (B) 이들 염을 용해할 수 있는 산, (C) 티오우레아 또는 그것의 유도체의 형태가 바람직한 착제 및 선택적인 환원제로 이루어진 욕을 조절할 때, 새로운 무전해 도금욕에 수용성 구리염을 첨가한다. 제2양태의 도금방법은 욕에 첨가된 구리염으로 인하여 욕이 안정하고, 부착된 피막이 균일하다는 장점이 있다. 성분 (A) 내지 (C)와 환원제는 기술한 바와 같다. 여기서 사용되는 수용성 구리염에는 황화구리, 염화 제1구리, 염화 제2구리, 붕붕화구리, 산화 제1구리, 산화 제2구리, 아세트산구리, 유기 술폰산구리 및 유기 카르복실산구리가 포함된다. 구리염을 바람직하게는 약 0.01 내지 5g/ℓ 만큼, 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 3g/ℓ 만큼 새로운 또는 보충욕에 첨가하는 것이 바람직하다.

제2양태의 욕을 사용하여 화학적 또는 무전해도금을 수행하는데 있어서, 제1양태의 방법이 결합될 수 있다. 다시 말해서 제2양태의 욕에서의 무전해도금은 욕내의 구리이온을 분석하고 구리이온농도의 증가에 비례해서 수용성 주석 및/또는 납염을 보충하면서 수행된다.

수용성 구리염을 함유하는 새로운 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금 도금욕은 초기로부터 장기 조작의 종료시까지의 전 도금욕 사용수명에 걸쳐 안정하며 따라서 처음부터 SMT-지향 미소피치 인쇄회로기판과 칩부품에 적용될 수 있는 균일한 주석, 납 또는 주석-납 합금 피막을 항상 부착할 수 있다.

본 발명의 제1 및 제2양태의 무전해도금방법을, 전자부품의 구리 또는 구리합금에 납땜능을 제공하기 위한 대표적인 인쇄회로기판을 무전해도금하는데 채택하는 것이 유리하며, 구리와 구리합금을 포함하고 있는 다른 물품상에 무전해도금을 하는데도 적용할 수 있다.

[실시예]

본 발명의 실시예를 한정하기 위한 것이 아니라 설명을 하기 위하여 아래에 서술하였다.

[실시예 1]

구리부분을 80℃의 욕온도에서 화학적 주석-납 합금도금이 수행되는 다음과 같은 조성의 무전해 주석-납 합금 도금욕에 계속해서 침지하였다.

도금중에 구리이온농도는 원자흡광분석에 의하여 간격을 두어 분석하였다.

농도가 0.5g/ℓ 까지 증가되었을때는 언제나 다음과 같은 보충물(1) 내지 (3)을 표시된 비율로 욕에 제공하였다. 부착속도는 13μm/15분이고 욕내에 구리가 8g/ℓ 가 될 때까지 일정하게 유지된다. 총도금량은 260μm<sup>2</sup> · dm<sup>2</sup> / ℓ 이다.

[욕조성]

메탄술폰산	50g/ℓ
메탄술폰산주석	20g/ℓ
메탄술폰산납	13g/ℓ
티오우레아	75g/ℓ
차아인산나트륨	80g/ℓ
시트르산	15g/ℓ
표면활성제	5g/ℓ
EDTA	3g/ℓ
pH	2.0
보충물(1):	5ml/ℓ
메탄술폰산주석	400g/ℓ
메탄술폰산	180g/ℓ
보충물(2):	5ml/ℓ
메탄술폰산납	380g/ℓ
메탄술폰산	240g/ℓ
보충물(3):	15ml/ℓ
티오우레아	120g/ℓ
차아인산나트륨	3g/ℓ
시트르산	25g/ℓ

[실시예 2]

하기와 같은 조성의 도금욕을 제조하여 구리이온 농도가 4.5g/ℓ 가 되도록 메탄술폰산 제1구리를 첨가하였다.

구리이온 농도를 4.5g/ℓ 와 5.0g/ℓ 사이의 범위에서 조절하면서 80℃의 욕온도에서 무전해도금이 수행되는 욕에 구리부분을 계속 침지하였다.

구리이온 농도가 0.5g/ℓ 까지 증가될 때는 언제나, 즉 농도가 상한인 5.0g/ℓ 에 도달한 때에는 욕의 1/10 부피만큼을 폐기하고 조절범위로 구리이온 농도를 유지하기 위하여 동일 부피의 다음과 같은 보충물을 욕에 공급하였다. 부착속도는 13μm/15분이었고, 20회의 보충동안에 실질적으로 일정하게 유지하였다. 욕내에서의 구리의 농도는 원자흡광분석으로 분석하였다.

[욕조성]

메탄술폰산	50g/ℓ
메탄술폰산주석	20g/ℓ
메탄술폰산납	13g/ℓ
메탄술폰산제1구리	4.5g/ℓ (구리양으로)
티오우레아	75g/ℓ
차아인산나트륨	80g/ℓ
시트르산	15g/ℓ
표면활성제	5g/ℓ
EDTA	3g/ℓ
pH	2.0
온도	80℃

[보충물]

메탄술폰산	50g/ℓ
메탄술폰산주석	22g/ℓ
메탄술폰산납	15g/ℓ
티오우레아	83g/ℓ
차아인산나트륨	80g/ℓ
시트르산	15g/ℓ
표면활성제	5g/ℓ
EDTA	3g/ℓ
pH	2.0

[실시에 3 내지 9 및 비교실시에 1 내지 3]

그 위에 구리회로를 갖는 인쇄회로기판 시험편을 다음과 같은 조성 NO.3 내지 9(본발명의 실시예)와 NO.10 내지 12(비교실시예)의 도금욕에 침지하였다.

80℃인 욕온도에서 주석 또는 주석-납 합금층을 시험편인 구리기판상에 부착하였다. 이 공정을 여러번 반복하고 이렇게 해서 얻은 부착물의 두께와 조성을 각 사이클을 종료한 후에 조사하였다.

[욕조성 NO.3]

메탄술폰산	30g/ℓ
메탄술폰산제1주석	20g/ℓ
메탄술폰산납	13g/ℓ
티오우레아	75g/ℓ
차아인산나트륨	80g/ℓ
시트르산	15g/ℓ
EDTA	3g/ℓ
황산구리	0.5g/ℓ
pH	2.0

[욕조성 NO.4]

메탄술폰산	50g/ℓ
-------	-------

메탄술폰산제1주석	20g/ ℓ
메탄술폰산납	13g/ ℓ
티오우레아	75g/ ℓ
차아인산나트륨	80g/ ℓ
시트르산	15g/ ℓ
EDTA	3g/ ℓ
메탄술폰산구리	3g/ ℓ
pH	2.5
[옥조성 N0.5]	
플루오로붕산	20g/ ℓ
붕불화제1주석	20g/ ℓ
붕불화납	50g/ ℓ
티오우레아	80g/ ℓ
피로인산	200g/ ℓ
차아인산나트륨	50g/ ℓ
붕불화구리	5g/ ℓ
pH	0.8
[옥조성 N0.6]	
붕불화제1주석	20g/ ℓ
붕불화납	50g/ ℓ
플루오로붕산	60g/ ℓ
티오우레아	80g/ ℓ
차아인산	50g/ ℓ
산화제1구리	1g/ ℓ
pH	1.8
[옥조성 N0.7]	
붕불화제1주석	20g/ ℓ
붕불화납	10g/ ℓ
플루오로붕산	200g/ ℓ
티오우레아	50g/ ℓ
차아인산	150g/ ℓ
산화제1구리	2g/ ℓ
pH	1.8
[옥조성 N0.8]	
붕불화제1주석	50g/ ℓ
플루오로붕산	200g/ ℓ
티오우레아	50g/ ℓ
차아인산나트륨	30g/ ℓ
염화제2구리	0.1g/ ℓ
pH	0.8
[옥조성 N0.9]	
메탄술폰산제1주석	20g/ ℓ
티오우레아	120g/ ℓ
차아인산나트륨	80g/ ℓ

차아인산	40g/ ℓ
아세테이트산구리	0.5g/ ℓ
pH	1.1
[욕조성 NO.10]	
메탄술폰산	70g/ ℓ
메탄술폰산제1주석	20g/ ℓ
메탄술폰산납	13g/ ℓ
티오우레아	75g/ ℓ
차아인산나트륨	80g/ ℓ
시트르산	15g/ ℓ
EDTA	3g/ ℓ
pH	2.0
[욕조성 NO.11]	
플루오로붕산	200g/ ℓ
붕불화제1주석	20g/ ℓ
붕불화납	10g/ ℓ
티오우레아	50g/ ℓ
차아인산	150g/ ℓ
차아인산나트륨	30g/ ℓ
pH	0.9
[욕조성 NO.12]	
플루오로붕산	20g/ ℓ
플루오로붕산나트륨	10g/ ℓ
붕불화제1주석	20g/ ℓ
붕불화납	50g/ ℓ
티오우레아	80g/ ℓ
차아인산나트륨	50g/ ℓ
pH	0.9

각각의 욕에 의한 부착물의 두께와 조성을 조사하여, 도금욕 NO.3 내지 9에 의한 부착물은 도금욕 NO.10 내지 12에 의한 것 보다 조제한 직후로부터 장기 조작의 종료시까지 두께와 조성이 보다 더 균일하다는 것을 알았다. 욕 NO.7(실시예)와 욕 NO.11(비교실시예)에 의한 부착물에 대하여, 제1도는 도금량과 관련해서 부착물의 합금조성을 나타내고 제2도는 도금량과 관련해서 부착물의 두께를 나타낸다.

도금욕의 초기 조제로부터 장기 조작의 종료시까지의 전 도금욕 사용수명에 걸쳐 안정하며 따라서 항상 미소피치 SMT에 적용되는 균일한 두께와 합금조성의 피막을 부착하는 무전해 주석, 납 또는 주석-납 합금도금욕을 설명하였다.

바람직한 실시예로 생각되는 것에서 본 발명을 설명했으며 다른 변형과 개량들은 당분야에 숙련된 자에게는 자명하다. 그러므로, 본 발명은 설명된 실시예로만 한정되지 않으며 첨부된 특허청구의 범위의 사상과 범위내로 해석되어야 한다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

수용성 주석염이나, 수용성 납염, 또는 수용성 주석염과 수용성 납염, 이들 염을 용해시킬 수 있는 산 및 착제를 포함하는 무전해 도금욕을 사용하여 구리 및 구리합금위에 주석, 납 또는 주석-납합금을 무전해 도금하는 공정과, 수용성 주석염이나, 수용성 납염, 또는 수용성 주석염과 수용성 납염을 도금욕중에 용해되어 나오는 구리이온의 농도의 증가에 비례하여 보충하는 공정으로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 주석, 납 또는 주석-납 합금을 무전해 도금하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 수용성 주석염이나, 수용성 납염, 또는 수용성 주석염과 수용성 납염은 0.5 내지 30g/ℓ의 양으로 함유되어 있고, 산은 50 내지 200g/ℓ의 양으로 함유되어 있으며, 착제는 50 내지 200g/ℓ

의 양으로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 착제는 티오우레아 또는 그것의 유도체인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 무전해 도금욕은 환원제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 환원제는 차아인산 또는 수용성 차아인산염인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6**

제4항에 있어서, 환원제는 30 내지 300g/l의 양으로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7**

수용성 주석염이나, 수용성 납염, 또는 수용성 주석염과 수용성 납염, 이들 염을 용해시킬 수 있는 산 및 착제를 포함하는 새로운 무전해 도금욕에 수용성 구리염을 첨가하는 공정, 상기 도금욕을 사용하여 구리합금위에 주석, 납 또는 주석-납합금을 무전해 도금하는 공정과, 수용성 주석염이나, 수용성 납염, 또는 수용성 주석염과 수용성 납염을 도금욕중에 용해되어 나오는 구리이온의 농도의 증가에 비례하여 보충하는 공정으로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 주석, 납 또는 주석-납 합금을 무전해 도금하는 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 수용성 주석염이나, 수용성 납염, 또는 수용성 주석염과 수용성 납염은 0.5 내지 30g/l의 양으로 함유되어 있고, 산은 50 내지 200g/l의 양으로 함유되어 있으며, 착제는 50 내지 200g/l의 양으로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서, 착제는 티오우레아 또는 그것의 유도체인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제7항에 있어서, 무전해 도금욕은 환원제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제7항에 있어서 환원제는 차아인산 또는 수용성 차아인산염인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

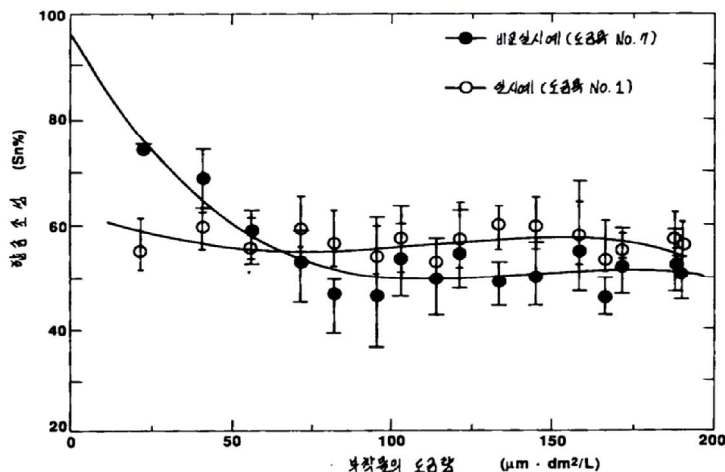
제7항에 있어서, 환원제는 30 내지 300g/l의 양으로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제7항에 있어서, 수용성 구리염을 0.01 내지 5g/l의 양으로 새로운 도금욕에 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

**도면**

**도면1**





도면2

