



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월22일
(11) 등록번호 10-1298780
(24) 등록일자 2013년08월14일

- (51) 국제특허분류(Int. C1..)
B05D 3/10 (2006.01) *B32B 15/20* (2006.01)
C25D 5/22 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7004741
- (22) 출원일자(국제) 2005년02월23일
 심사청구일자 2010년02월23일
- (85) 번역문제출일자 2007년02월27일
- (65) 공개번호 10-2007-0041759
- (43) 공개일자 2007년04월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2005/005702
- (87) 국제공개번호 WO 2006/022835
 국제공개일자 2006년03월02일
- (30) 우선권주장
 10/902,398 2004년07월29일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 US05601696 A*
 US06472023 B1*
 US06527840 B1*
 US20020153260 A1*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (54) 발명의 명칭 전자제품에 은도금
- (73) 특허권자
엔쏜 인코포레이티드
 미국 코네티컷 06516 웨스트 헤이븐 프론티지 로드 350
- (72) 발명자
야우 영-형
 미국 코네티컷 06516 웨스트 헤이븐 프론티지 로드 350 엔쏜인코포레이티드 내
리차드슨 토마스 비.
 미국 코네티컷 06516 웨스트 헤이븐 프론티지 로드 350 엔쏜인코포레이티드 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
차윤근

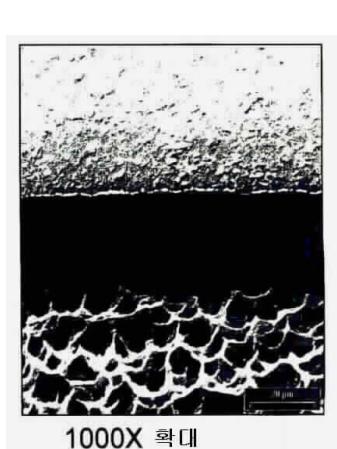
전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 장혜정

(57) 요 약

은이 80원자%를 초과하고, 내변색성이며, 양호한 납땜성을 보유한 은도금을 생성하기 위해 전자제품 내 PWB와 같은 금속표면에 은을 도금하는 조성물 및 방법.

대 표 도 - 도14C



(72) 발명자

아비스 조셉 에이.

미국 코네티컷 06516 웨스트 헤이븐 프론티지 로드
350 엔쏜인코포레이티드 내

웬젤토스 칼 에프.

미국 코네티컷 06516 웨스트 헤이븐 프론티지 로드
350 엔쏜인코포레이티드 내

피오레 앤서니

미국 코네티컷 06516 웨스트 헤이븐 프론티지 로드
350 엔쏜인코포레이티드 내

슈 첸

미국 뉴저지 07304 저지 시티 라우트 440 600

판 총룬

미국 뉴저지 07304 저지 시티 라우트 440 600

푸달라 존

미국 코네티컷 06516 웨스트 헤이븐 프론티지 로드
350 엔쏜인코포레이티드 내

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

Ag 이온의 공급원, 알킬렌 폴리아민 폴리아세트산 화합물을 함유하는 조절제, 및 물을 포함하는 조성물과 금속 표면을 접촉시키는 단계로서,

상기 조성물은 실온에서의 도전성이 10mS/cm 이하인 이온함유량을 보유하고, 1 내지 약 3의 pH를 갖는 조성물인 단계; 및

상기 금속표면에 Ag-기반 코팅을 침지치환도금에 의해 형성시키는 단계

를 포함하는,

금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 조절제는 N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민 트리아세트산의 알칼리 토금속/알칼리 금속-무함유 공급원에서 유래한 N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민 트리아세트산을 함유하는 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 4

Ag 이온의 공급원, Ag 침착의 아미노산 억제제를 함유하는 조절제, 및 물을 포함하는 조성물과 금속표면을 접촉시키는 단계로서,

상기 조성물은 실온에서의 도전성이 25mS/cm 이하인 이온함유량을 보유하고, 4 내지 약 5의 pH를 갖는 조성물인 단계; 및

상기 금속표면에 Ag-기반 코팅을 침지치환도금에 의해 형성시키는 단계

를 포함하는,

금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 아미노산 억제제는 알라닌의 거울상 이성질체 및 알라닌의 라세미 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 아미노산 억제제는 DL-알라닌인 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 조성물이 하이단토인(hydantoin) 유도체를 추가로 함유하는 것이 특징인, 금속표면을 Ag 도금하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 조성물이 5,5-디메틸하이단토인을 추가로 함유하는 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 10

제2항 내지 제6항 및 제8항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 산화에틸렌/산화프로필렌 블록 공중합체 첨가물을 추가로 함유하는 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 산화에틸렌/산화프로필렌 블록공중합체의 PO:EO의 단위비율이 약 3:4인 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 산화에틸렌/산화프로필렌 블록공중합체의 PO:EO의 단위비율이 $3:4 \pm 10\%$ 인 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 산화에틸렌/산화프로필렌 블록공중합체의 PO:EO의 단위비율이 약 5:3인 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 산화에틸렌/산화프로필렌 블록공중합체의 PO:EO의 단위비율이 $5:3 \pm 10\%$ 인 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 15

제2항에 있어서, 상기 조절제는 알킬렌 폴리아민 폴리아세트산 화합물의 알칼리 토금속/알칼리 금속-무함유 공급원에서 유래한 알킬렌 폴리아민 폴리아세트산(alkylene polyamine polyacetic acid) 화합물을 함유하는 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 16

제2항에 있어서, 상기 Ag 기반 코팅이 약 80원자%(벌크 평균) 이상의 Ag를 함유하는 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 17

제2항에 있어서, 상기 Ag 기반 코팅이 약 90원자%(벌크 평균) 이상의 Ag를 함유하는 것이 특징인, 금속표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 18

- a) Ag 이온의 공급원;
- b) 알킬렌 폴리아민 폴리아세트산 화합물;
- c) 물; 및
- d) 3,5-디니트로하이드록시 벤조산

을 함유하고, pH가 1 내지 약 3 사이이고 실온에서의 도전성이 약 25mS/cm 이하인 이온함유량을 보유하는 조성물을 금속표면과 접촉시키는 단계; 및

이 금속표면에 약 80원자%(벌크 평균)이상의 Ag를 함유하는 Ag-기반 코팅을 침지치환도금에 의해 형성시키는 단계

를 포함하는, 인쇄배선기판의 구리도전층 표면을 Ag-기반 코팅 침착하는 방법.

청구항 19

- a) Ag 이온의 공급원;

- b) 알킬렌 폴리아민 폴리아세트산 화합물;
- c) 산화에틸렌/산화프로필렌 블록공중합체 첨가물; 및
- d) 물

을 함유하고, pH가 1 내지 약 3 사이이고 실온에서의 도전성이 약 25mS/cm 이하인 이온함유량을 보유하는 조성물을 인쇄배선기판의 금속표면과 접촉시키는 단계; 및

이 금속표면에 약 80원자%(벌크 평균)이상의 Ag를 함유하는 Ag-기반 코팅을 침지치환도금에 의해 형성시키는 단계

를 포함하는, 인쇄배선기판의 구리도전층 표면을 Ag-기반 코팅 침착하는 방법.

청구항 20

- a) Ag 이온의 공급원;
- b) N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민 트리아세트산;
- c) 산화에틸렌/산화프로필렌 블록공중합체 첨가물;
- d) 변색 억제제; 및
- e) 물

을 함유하고, pH가 1 내지 약 3 사이이고 실온에서의 도전성이 약 25mS/cm 미만인 조성물과 Cu 표면을 접촉시키는 단계; 및

이 금속표면에 약 90원자%(벌크 평균)의 Ag를 함유하는 Ag-기반 코팅을 침지치환도금에 의해 형성시키는 단계

를 포함하는, 인쇄배선기판의 Cu 표면을 Ag도금하는 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

명세서

기술분야

[0001] 인쇄배선기판(printed wiring board)(PWB)의 생산에 있어서, 제1단계(다단계)에서는 "원판(bare board)"이 제조되고 제2단계(다단계)에서는 다양한 부품이 기판 상에 실장된다. 본 발명은 원판의 제조의 최종 단계에 관한 것으로서, 이 때 원판은 제2생산 단계를 통과하기 전에 보호층으로 코팅된다.

배경기술

[0002] 상기 언급한 제2단계에서 원판에 탑재하기 위한 부품의 형태에는 현재 하기의 두 가지가 존재한다: 예컨대 저항, 트랜지스터 등과 같은 다리달린 부품 및 보다 최근에는 표면실장소자(surface mount device). 다리달린 부품은 기판 내 구멍을 통해 각 다리를 통과시키고 이어서 다리 주위의 홀(hole)이 땜납으로 채워지도록 하여 기판에 탑재된다. 표면실장소자는 평편한 접촉면에 납땜질하거나 접착체를 이용하여 접착함으로써 기판의 표면에 탑재된다.

[0003] 상기 언급한 제1단계에서, 절연층, 도전성 회로패턴(conducting circuit pattern) 및 도전성 패드 및/또는 도통-홀(through-hole)을 포함하는 기판이 생산된다. 이 기판은 절연층 사이에 위치한 1개 이상의 도전성 회로패턴을 보유하는 다중층 기판일 수 있거나, 또는 1개의 절연층 및 1개의 도전성 회로패턴을 포함할 수 있다.

[0004] 도통-홀이 전기적으로 도전성이 되도록 도금될 수 있고, 표면실장부품이 일련의 부품-탑재 단계에서 탑재될 영역을 형성하는 패드가 또한 전기적으로 도전성이다.

[0005] 회로패턴, 패드 및 도통-홀의 도전성 영역은 임의의 도전성 물질 또는 상이한 도전성 물질의 혼합물로 형성될 수 있다. 그러나, 일반적으로 이들은 구리로 형성된다. 제2의 부품-탑재 단계를 통과하기 이전에 시간이 지남에 따라 구리는 산화되어 불량한 납땜성을 가진 산화구리층을 형성하는 경향이 있으므로, 불량한 납땜성의 산화구리 표면층의 형성을 방지하는 것이 납땜성을 유지하는데 바람직한 패드 및/또는 도통-홀 영역 상에 보호층이 코팅된다. 원판을 제조하는데 1가지 이상의 방법이 존재하지만, 원판의 제조를 위해 가장 널리 이용되는 방법 중 하나는 "나동 상의 솔더마스크(solder mask over bare copper)"(SMOBC) 기법으로 알려져 있다. 그러한 기판은 일반적으로 그 한면 또는 양면에 도전성 물질을 함유한 에폭시-결합 유리섬유층 클래드를 함유한다. 일반적으로, 이 기판은 회로패턴 및 절연층을 함유한 교차 도전성 층을 보유하는 다중층 기판일 수 있다. 이 도전성 물질은 일반적으로 금속박이며 통상적으로는 동박(copper foil)이다. SMOBC 기법에 있어서, 그러한 기판을 수득하여 형판 또는 자동 드릴을 이용하여 기판 물질에 홀을 뚫는다. 이후 이 홀은 기판 전체(금속박의 상부표면 및 도통-홀의 표면 모두에)에 구리 층을 침착하는 무전해 구리도금 방법을 이용하여 "완전히 도금"된다.

[0006] 이후, 기판 물질에 광민감성 막(포토레지스트(photoresist))을 코팅하고, 미리 선택된 영역을 빛에 노출시킨 다음, 화학적으로 현상하여 노출되지 않은 영역을 제거함으로써 도금된 도통-홀 및 패드를 도전성 영역으로 드러낸다. 일반적으로, 이후의 단계에서, 노출된 영역의 금속박의 두께는 추가적인 구리 전기도금 단계에 의해 축조된다. 통상 주석 또는 주석-납 합금으로 되어있는 에칭 저항성의 보호층이 노출 및 비후화된 구리 영역에 도포된다.

[0007] 이후 포토레지스트가 제거를 위한 구리에 노출됨으로써 제거되고 노출된 구리 표면은 최종적으로 요구되는 회로패턴에서 구리를 남겨두기 위한 구리 에칭 조성물을 이용하여 에칭된다. 다음 단계에서, 주석 또는 주석-납 합금 레지스트가 벗겨진다.

[0008] 부품이 구리 회로의 궤적에 탑재되지 않을 것이므로, 부품을 도통-홀 및 패드 영역에 탑재하고 궤적에는 탑재하

지 않기 위해서는 통상 땜납의 코팅만이 필요하다. 따라서, 땜납 코팅이 필요하지 않은 영역을 보호하기 위하여, 예컨대 스크린프린팅 방법 또는 광이미지화 기법에 후속하여 현상 및 선택적으로 경화를 이용함으로써 솔더마스크(solder mask)가 기판에 도포된다. 훌 및 패드에 노출된 구리는 이후 세척되고 땜납 코팅을 위해 준비되며, 후속적으로 보호성의 땜납 코팅이, 예컨대 땜납조(solder bath) 내 침지에 이어서 핫에어 레벨링(hot air leveling)에 의해 도포되어 솔더마스크로 코팅되지 않은 구리의 영역 상에 보호성 땜납코팅을 형성한다. 이 땜납은 솔더마스크로 보호되는 영역의 최상부에 코팅이 형성되지 않도록 솔더마스크를 적시지 않는다. 이 단계에서는, 기판은 적어도 하나의 절연체층 및 적어도 하나의 도전성층을 포함한다. 이 도전성층 또는 층들은 회로 케이블(circuit trace)을 포함한다. 이 기판은 또한 땜납의 층에 의한 변색으로부터 보호되는 패드 또는 패드를 및/또는 토통-홀(들)을 포함한다. 단일의 도전성층은 회로 케이블 또는 패드(들) 중에 하나, 또는 이들 모두를 포함할 수 있다. 임의의 패드가 다중층 기판의 외부층인 도전성층의 일부일 수 있다. 회로 케이블은 솔더마스크로 코팅된다.

[0009] 그러한 기판은 부품의 탑재를 위한 제2단계로 진행하도록 준비된다. 이 제2단계에 있어서, 일반적으로 부품의 탑재는 땜납을 이용하여 달성되는데: 우선 땜납 페이스트(땡납 및 용제를 함유)의 층이 기판 위에 통상적으로 인쇄에 의해 도포되고, 이 부품은 인쇄 기판 상에 위치한다. 이후, 이 기판은 오븐에서 가열되어 땜납 페이스트 내 땜납의 융해물을 생성하는데, 이는 부품 및 기판의 접촉부(contact)를 형성한다. 이러한 방법은 리플로 납땜(reflow soldering)으로 알려져 있다. 선택적으로 용융된 땜납조 위를 기판이 통과하는 웨이브 납땜 방법이 이용된다. 둘 중 하나의 경우에는, 추가적인 땜납이 임의의 보호성 땜납 코팅 상부 및 그 위에 이용된다.

[0010] 다리달린 부품 및 표면설장소자를 탑재하는데 대한 추가적인 복잡성, 및 조밀한 공간에서의 다양한 부품을 설치하기 위한 특별한 요구가 존재함에 따라, 부품이 PWB 상에 탑재될 것인 도전성 금속에 대한 표면 보호 코팅에 대한 수요가 증가되었다. 전기적 실패의 위험이 증가하게 되므로 원판의 제조자에 의해 도포된 최종 코팅이 패드를 평활하지 않은 표면으로 남겨두지 않는 것이 필수적이다. 또한 보호성 코팅이 후속의 납땜 단계를 방해하지 않아, 이로써 원판과 부품 사이에 양호한 도전성 결합의 형성을 방지해야만 한다. 보호코팅을 제거하는 가와의 단계는 불필요할 수도 있다.

[0011] 상기 설명한 바와 같이, 도전성 금속의 표면은 통상 구리로 형성되고, 부품의 탑재 이전에 구리 표면 상에 비-납땜성 산화구리의 형성을 방지하기 위해 제1단계의 말미에 보호성 표면이 도포되어야만 한다. 일반적으로 말해서, 이는 매우 중요한데, 왜냐하면 부품-탑재 단계인 제1단계 및 제2단계는 완전히 상이한 장소에서 수행될 것이기 때문이다. 따라서 도전성 패드 및/또는 토통-홀의 형성과 부품-탑재 단계 사이의 상당한 시간지연이 있을 수 있고, 이 지연되는 시간 동안 산화가 일어날 수 있다. 따라서, 부품이 원판에 탑재될 때에 도전성 물질의 납땜성을 유지하고 납땜한 결합부가 만들어질 수 있게 하는 보호성 코팅이 요구된다.

[0012] 현재 이용되는 가장 일반적인 보호성 코팅은 상기 자세히 설명한 예인, "HASL"(핫 에어 솔더 레벨링)을 이용하여 일반적으로 도포되는 주석/납 땜납이다. HASL 방법은 제한적인데, 왜냐하면 땜납을 평활하게 도포하는 것이 어렵고, HASL 방법을 이용함으로써 생성된 두께의 분포가 현재 이용되고 있는 매우 작고 조밀하게 이격된 부품을 확실하게 탑재하기 어렵게 한다.

[0013] 납땜층의 HASL 코팅에 대하여 몇몇 대체 처리법이 소개되고 있다. 이 코팅은 부품과의 확실한 전기적 접촉을 형성할 수 있게 해야한다. 이들은 또한 다중의 납땜 단계를 견딜 수 있어야 한다. 예를 들어, 상기 설명한 바와 같이, 현재 원판에 결합하기 위한 다리달린 부품 및 표면설장부품이 모두 존재하고, 이는 일반적으로 적어도 두 단계의 납땜 공정으로 결합된다. 따라서, 보호성 코팅은 또한, 제2 납땜 공정에서 납땜될 영역이 제1 공정 후에도 보호된 상태로 유지되도록 적어도 두 단계의 납땜 공정에 견딜 수 있어야 한다.

[0014] 지금까지 제안된 HASL 방법에서 이용된 주석/납 합금 땜납의 대안에는 유기적 보호, 침지 주석 또는 주석/납 도금 및 니켈/금 도금이 포함된다. 니켈/금 방법에 있어서, 구리 표면의 무전해 도금은 니켈의 제1층이 구리 상에 도포되고 이어서 금의 층이 도포되는 방법으로 수행된다. 이러한 방법은 많은 공정 단계가 존재하기 때문에 불편하고, 게다가 금을 이용하는 결과 공정 비용이 많이 들게 된다.

[0015] 납땜 이전에 저장 및 조립 동안 구리 패드에 대한 유기적 보호가 또한 플럭스 래커(flux lacquer)를 이용하여 효과를 발휘했다. 이의 이용은 일반적으로 단일면 기판(즉, 단 한면에만 도전성 패드를 보유하는 기판)에 국한된다. 이 코팅은 일반적으로 딥, 스프레이 또는 롤러 코팅에 의해 도포된다. 불행하게도, 코팅의 다공성 및 그 결과인 불연속적인 코팅 두께 때문에 예상되는 제한된 수명으로 인해 기판의 표면에 계속적인 코팅을 제공하기는 어렵다. 플럭스 래커도 또한 상대적으로 짧은 유통기한을 갖는 것으로 밝혀졌다. 추가적인 문제는 부품-탑재 단계에서, 만약 리플로 납땜이 부품을 탑재하는데 이용될 것이라면, 부품이 접착제로 기판의 밀면에 고정된다는

것이다. 플렉스 래커가 두꺼운 경우에, 접착제가 인쇄기판에 부품을 직접 부착시키지는 않지만, 대신에 접착제와 래커 코팅 사이에 결합을 형성한다. 이러한 결합의 강도는 플렉싱 및 납땜 단계 동안 감소되어 부품가 땀납조와 접촉하는 동안 부품의 유실을 유발할 수 있다. 현재 이용되고 있는 한가지 다른 대안은 구리 착화합물이 구리 표면 상에 형성된 이미다졸 또는 트리아졸의 이용을 기초로 한 부동화/보호화 처리이다. 따라서, 이를 코팅은 표면과 화학적으로 결합하고 구리와 산소 사이의 반응을 방지한다. 그러나 이 방법은 제1 납땜 단계에서 도달하는 고온이 추가적인 부품을 실장하는데 필요한 후속의 납땜 공정을 견딜 수 없게 하는 결과 연속적인 납땜 공정에는 부적합한 경향이 있으므로 이 방법은 유리하지 못하다. 그러한 방법의 일례는 EP-A-0428383에 주어져 있는데, 여기서는 2번 위치에 탄소수 3개 이상의 알킬 그룹을 보유한 벤즈이미다졸 화합물, 및 유기산을 함유한 수용액에 구리 또는 구리합금의 표면을 침지하는 단계를 포함하는 구리 또는 구리합금의 표면처리 방법이 설명되어 있다. 은을 함유하는 조성물을 이용한 코팅을 제공하는 방법이 또한 공지되어 있다. 무전해 은도금 방법을 위한 복잡한 시스템에는 암모니아 기반, 티오설페이트 기반, 및 시안화물 기반 시스템이 있다. 암모니아 시스템은 암모니아-함유 은 용액이 불안정하고, 폭발성 아지드(azide)가 형성되기 쉬울 수 있기 때문에 불리하다. 티오설페이트 시스템은 전자산업에 이용하기에는 불리한데, 은 코팅 내 황화합물이 불량한 납땜성을 나타내고, 그 결과 후속의 부품-탑재 단계에서 원판과 부품 사이에 불량한 전기적 접촉이 형성될 수 있기 때문이다. 시안화물 기반시스템은 도금 용액의 독성때문에 불리하다.

- [0016] 미국 특허 제5,138,621호에서는, 회로 기판 상의 구리에 씌운 니켈코팅에 은 또는 금을 침착하기 위한 속도 증강제로서 아미노산을 함유하는 무전해 도금용액이 게시되어 있다. 티오설페이트/설페이트를 기초로 한 은 또는 금의 무전해 도금조는 모두 구리에 직접 도금되지 않을 것인데, 왜냐하면 구리가 은 또는 금 코팅이 형성시키지 못하게 하면서 신속하게 분해되기 때문이다. 문헌["Metal Finishing Guidebook & Directory"(1993 edition)]이란 참고문헌의 도입부에는, 질산은, 암모니아 및 환원제(예, 포름알데히드)를 함유하는 은도금 용액이 언급되어 있다.
- [0017] 미국 특허 제4,863,766호에는 또한 시안화물-기반 도금 용액을 이용한 무전해 은도금이 게시되어 있다. 문헌 [Metal Finishing (1983) 81(i), pp 27-30 Russev]에는 질산 및 질소 착화제를 함유한 도금 용액 유래의 구리 분말의 침지 은도금이 게시되어 있다. 문헌[Metal Finishing (1960) August, p53 Geld]에는 활동 또는 구리 물질의 초기 광택처리(bright dip)에 이어서, 질산은 및 요오드화 칼륨의 용액 유래의 두꺼운 은의 코팅이 도금되는 은도금 단계를 포함하는 은 코팅 방법이 설명되어 있다. 이 방법은 전기적 접촉의 도금에 대하여 도전성을 증가시킨다.
- [0018] JP-A-04-110474에서는 기본재(base material)가 은과 함께 도금되고, 건조되며 이어서 변색을 방지하기 위해 머캅탄(mercaptopropane) 화합물로 처리된다.
- [0019] DE-C-4316679에서는 표면을 팔라듐염 및 산화제를 함유하는 도금조에 접촉시키는 제1단계, 및 팔라듐 염, 착화제 및 포름산 또는 포름산 유도체를 함유하는 도금조에 표면을 접촉시키는 제2단계를 포함하는 두 단계 방법에서 구리와 같은 비(卑)금속이 팔라듐으로 코팅된다. 후자의 도금조는 또한 도금조 자체를 위한 안정화제를 또한 함유할 수 있는데, 이 안정화제는 분해 또는 "플레이팅 아웃(plating-out)"에 대하여 도금조를 안정화시킨다. 구리 기판은 퍼설페이트를 함유하는 비광택 에칭조(etch bath)를 이용하여 미리 에칭되어야 한다고 제안한다. 그러나, 그러한 전처리 단계는 비교적 다공성의 코팅을 생성하는 경향이 있다. 본 발명자는 매우 얇은 코팅이 형성되는 제1단계에서 두 단계의 방법을 이용하여 코팅의 다공성을 최소화했다. 이 참고문헌은 이온의 이동에 기인한 부식 방지물로서 은을 이용하는 것에 대하여 주의를 요한다고 하고 있다.
- [0020] 예를 들어 문헌["Modern Electroplating" by F.A. Lowenheim, published by J. Wiley & Sons(1963)]에는 은이 대부분의 비금속을 대체함으로써 도금될 것이지만 침지 도금된 은은 잘 부착되지 않을 것이라고 보고하고 있다. 에프. 에이. 로웬하임은 은과 함께 비금속을 전해도금할 때, 차후에 전기도금되는 은 층의 양호한 부착을 확실하게 하기 위해, 폐가공물 상에 시안화물 함량이 높은 스트라이크조(strike bath)로부터 은의 얇은 막을 코팅하는 것이 필요하다.
- [0021] 미국 특허 제6,395,329호에는 바람직한 pH 범위 4 내지 7에서 실시되는 구리 상에 은을 도금하는 침지 도금 방법이 게시되어 있다. 미국 특허 제6,200,451호에도 또한 은의 침지도금 방법이 게시되어 있다.

발명의 상세한 설명

- [0022] 발명의 개요
- [0023] 따라서, 요컨대 본 발명은 Ag 이온의 공급원 및 물을 함유하는 조성물에 금속표면을 접촉시켜, 이로써 금속표면

에 Ag-기반 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 금속표면을 Ag도금하는 방법 및 조성물에 관한 것인데, 여기서 조성물의 이온 함량은 실온에서의 도전성이 약 25mS/cm이하가 되도록 존재한다.

- [0024] 또 다른 양태에 있어서, 본 발명은 Ag 이온의 공급원, 알킬렌 폴리아민 폴리아세트산(alkylene polyamine polyacetic acid) 화합물, 및 물을 함유하는 조성물(이 조성물의 pH는 1 내지 약 3 사이이다)에 금속표면을 접촉시켜, 이로써 금속표면에 Ag-기반 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 금속표면을 Ag도금하는 방법 및 조성물에 관한 것이다.
- [0025] 본 발명은 또한 Ag 이온의 공급원, Ag 침착 속도를 느리게하는 Ag침착의 아미노산 억제제, 및 물을 함유하는 조성물에 금속표면을 접촉시켜, 이로써 금속표면의 금속이 Ag 이온의 환원제로서 기능하는 도금 환경 하에 치환도금(displacement plating)에 의하여 금속표면에 Ag-기반 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 금속표면을 Ag도금하는 방법 및 조성물을 포함한다.
- [0026] 추가 양태에서, 본 발명은 Ag 이온의 공급원, 알라닌의 거울상 이성질체 및 알라닌의 라세미 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 아미노산, 및 물을 함유하는 조성물에 금속표면을 접촉시켜, 이로써 금속표면에 Ag-기반 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 금속표면을 Ag도금하는 방법 및 조성물에 관한 것이다.
- [0027] 본 발명은 또한 Ag 이온의 공급원, 하이단토인(hydantoin) 유도체, 물을 함유하는 조성물에 금속표면을 접촉시켜, 이로써 금속표면에 Ag-기반 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 금속표면을 Ag도금하는 방법 및 조성물에 관한 것이다.
- [0028] 다른 양태 중의 하나는 Ag 이온의 공급원, 산화에틸렌/산화프로필렌 블록공중합체 첨가물, 및 물을 함유하는 조성물에 금속표면을 접촉시켜, 이로써 금속표면에 Ag-기반 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 금속표면을 Ag도금하는 방법 및 조성물이다.
- [0029] 본 발명은 추가적으로 Ag 이온의 공급원, 알칼리 토금속/알칼리 금속-무함유 알킬렌 폴리아민 폴리아세트산 화합물의 공급원, 및 물을 함유하는 조성물에 금속표면을 접촉시켜, 이로써 금속표면에 Ag-기반 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 금속표면을 Ag도금하는 방법 및 조성물이다.
- [0030] 또 다른 양태에 있어서, 본 발명은 순차적으로 a) Ag 이온의 급원을 함유하는 Ag 도금 조성물을 Cu 표면에 도포하는 단계, 및 b) 전기적 상호접속 리세스(recess)로 Ag 도금 조성물이 투입되도록 기계적으로 보조하는 단계를 포함하는, 전기적 상호접속 리세스를 보유한 인쇄배선기판의 Cu 표면에 Ag를 도금하는 방법이다.
- [0031] 본 발명은 또한 Ag가 약 80원자% 이상 함유된 Cu 상호접속부(interconnect) 상의 표면 코팅을 보유하는, Cu 상호접속부 보유 인쇄배선기판에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명의 다른 목적 및 양태가 부분적으로는 명확해질 것이고, 하기에 부분적으로 지적될 것이다.

실시예

- [0088] 실시예 1
- [0089] 제조자의 추천 절차에 따라 세척, 예청, 및 예비-딥에 의해 적층 Cu 판넬(3cm × 5cm)을 준비했다. 판넬을 본 발명의 방법에 따라, 하기의 성분을 가진 도금 조성물을 이용하여 도금했다:
- | | |
|------------------------------------|-----------------|
| AgNO₃ | 0.79 g/L |
| HEDTA | 10 g/L |
| 벤즈이미다졸 | 1 g/L |
| 3,5-디니트로하이드록시
벤조산 | 0 g/L |
| 비이온 계면활성제
EO/PO 블록 공중합체 | 1 g/L |
| 폴리에틸렌글리콜 | 0 g/L |
| HNO₃ | 0.98 g/L |
| 탈이온수 | 잔여량 |
- [0090]

- [0091] 작업 pH는 약 2에서 개시했다.
- [0092] 추가 판넬을 상업적으로 시판중인 도금 용액을 이용하여 본 발명이 아닌 방법에 의해 Ag로 도금했다. 작업 pH는 1 미만에서 개시했다.
- [0093] 생산 라인에서의 다양한 유체역학적 조건을 망라하기 위해, 도금은 하기의 3가지 교반 조건에서 수행했다: 정체, 온화한 교반, 및 통상의 교반(측정된 선속도는 각각 0, 1.6, 및 3.2 cm/s였다). 광범위한 은 두께를 산출하기 위해 상이한 기간의 시간 동안 샘플을 도금했다. 적층 구리의 판넬(3cm × 5cm)을 도금하여 은 두께, 코팅 균일성, 및 내변색성을 측정했다. 은 코팅의 두께는 옥스포드 인스트루먼트(Oxford Instrument)에서 공급하는 CMI 900 X-선 형광 시스템을 이용하여 측정했는데, 그 결과는 도 1(본 발명의 방법) 및 도 2(본 발명의 방법이 아님)에 나타냈다. 도 1 및 도 2에는 도금 시간과 교반 조건의 함수로서 Ag 코팅의 두께를 나타냈다. 이용한 도금 조건 하에서는, 본 발명의 방법이 아닌 것이 본 발명의 방법보다 약 50%정도 빨랐다(도 2). 양 방법에 대하여, 두께는 다양한 도금 지속시간 내에 주어진 교반 조건 하에서 시간이 지남에 따라 직선상으로 증가했다. 이러한 데이터는 또한 은 두께 및 침착 속도가 교반과 함께 증가한다는 것도 나타냈다.

[0094] 교반 의존성은 반응이 음극성 반응, 예컨대 Ag 이온의 환원에 의해 조절된다는 결과와도 일치하는 것이었다.

실시예 2

[0095] 실시예 1의 판넬은 주사전자현미경(SEM) 하에서 조사했고 현미경 사진을 찍었다. 도 3(3A, 3B, 3C)에는 하기의 도 1의 세 데이터 포인트를 나타내는 2000X 배율로 찍은 본 발명이 아닌 방법에 의한 판넬의 Ag 코팅을 나타낸다:

[0097] 도 3A: 두께 $3 \mu\text{ in}$; 3 분; 정체

[0098] 도 3B: 두께 $13 \mu\text{ in}$; 1.5분; 교반

[0099] 도 3C: 두께 $21 \mu\text{ in}$; 2분; 교반.

[0100] 도 4(4A, 4B, 4C)에는 하기의 도 2의 세 데이터 포인트를 나타내는, 2000X 배율로 찍은 본 발명의 방법에 의한 판넬의 Ag 코팅을 나타냈다:

[0101] 도 4A: 두께 $4 \mu\text{ in}$; 6분; 정체

[0102] 도 4B: 두께 $6 \mu\text{ in}$; 2분; 온화한 교반

[0103] 도 4C: 두께 $8 \mu\text{ in}$; 2분; 교반.

[0104] 이러한 도면은 양 방법에 대하여 두께가 증가하고 기타 조건이 변화함에 따라 코팅의 형태학이 변화하지 않은 채로 유지된다는 것을 나타낸다. 본 발명의 방법에서 비롯한 Ag(도 4)는 미세한 결정 구조를 가지는 것으로 밝혀졌는데, 이는 X-선 희석분석에 의해 확정했다.

실시예 3

[0105] 24시간 동안 85°C 및 85% RH(상대 습도)의 조건에 노출시킨 후 시각적 검사에 의하여 내변색성을 평가했다. 도 5에는 하기의 방법 조건을 나타내는 시험 판넬 상의 본 발명에 따른 Ag 코팅을 나타냈다:

[0107] 도 5A: 두께 $4 \mu\text{ in}$; 6분; 정체

[0108] 도 5B: 두께 $5 \mu\text{ in}$; 2분; 온화한 교반

[0109] 도 5C: 두께 $12 \mu\text{ in}$; 3분; 교반.

[0110] 도 6은 하기의 조건을 나타내는 본 발명이 아닌 방법에 따른 Ag 코팅을 나타낸다:

[0111] 도 6A: 두께 $3 \mu\text{ in}$; 3분; 정체

[0112] 도 6B: 두께 $6 \mu\text{ in}$; 3분; 온화한 교반

[0113] 도 6C: 두께 $21 \mu\text{ in}$; 3분; 교반

[0114] 이러한 사진들은 비교 방법에 의해 도포된 Ag 코팅이 3 및 $6 \mu\text{ in}$ 두께에서 상당히 변색된 반면, 본 발명의 방법에 의해 도포된 4, 5, 및 $12 \mu\text{ in}$ 의 모든 두께의 Ag 코팅은 겨우 약간만이 변색되었다는 것을 나타냈다.

[0115]

실시예 4

[0116] 웨스턴 일렉트릭(Western Electric) 부식 시험(문헌[Manufacturing Standard 17000, Section 1310, Issue 1, June 1982])을 변형하여 다공성을 드러내기 위해 특별히 고안된 황화수소 시험에 의해 내변색성을 평가했다. 이 작업에 있어서, 2리터 용량의 깨끗한 데이케이터 내 100ml 탈이온수에 황화암모늄 1ml(시약 등급 20중량% 황화암모늄)을 첨가하고, 이 용액을 온화하게 교반하여 균일한 혼합물을 수득했다. 샘플을 홀더 상에 위치시키고, 그 다음 24°C(±4°C)에서 이 황화암모늄 용액 위에 데이케이터 내 깨끗하고 건조된 포르셀린(procelain) 지지체에 놓았다. 이 데이케이터를 2분간 막아두었다. 시험 후에, 시각적 및 현미경적 실험을 위해 데이케이터에서 샘플을 제거했다.

[0117] 도 7에는 하기의 방법 조건 하에서 침착된 본 발명의 Ag 코팅을 나타내는 황화수소 시험 후 시험 판넬을 나타낸다:

[0118] 도 7A: 두께 4 μ in; 6분; 정체

[0119] 도 7B: 두께 5 μ in; 3분; 온화한 교반

[0120] 도 7C: 두께 12 μ in; 3분; 교반.

[0121] 도 8에는 하기의 조건을 나타내는 본 발명이 아닌 비교목적의 Ag 코팅을 나타냈다:

[0122] 도 8A: 두께 3 μ in; 3분; 정체

[0123] 도 8B: 두께 6 μ in; 1.5분; 교반

[0124] 도 8C: 두께 21 μ in; 3분; 교반.

[0125] 이들은 Ag 두께가 증가함에 따라 변색의 정도가 감소하고, 본 발명의 Ag 코팅이 필적하는 두께의 비교 방법에 의한 Ag 코팅보다 성능이 뛰어나다는 것을 나타냈다. 양 방법에 대하여 금한 자국이 있는 영역은 보다 변색이 쉬운 영역이다.

[0126] 실시예 5

[0127] 표면 분석을 위해, LaB6 필라멘트 및 단일 경로 실린더미러 분석기(cylinder mirror analyzer(CMA))가 구비된 Physical Electronics Model 600 주사 오제 마이크로프로브로 오제 전자 측정(Auger electron measurement)을 수행했다. 이용한 빔 에너지는 3KeV였고 빔 크기는 실험에 사용한 최대 목표 구경에서 약 ~5 μ m였다. 샘플링 깊이는 금속 기판에 대하여는 400eV의 전자에너지에서 약 40Å이었다. 이 시스템은 또한 샘플의 세척 및 깊이 프로파일 분석을 위해 차동적으로 펌핑되는 이온총(ion gun)을 구비하고 있었다. Si 상에 SiO₂ 필름을 이용하여 보정한 스퍼터링 속도는 약 5.4nm/min이었다.

[0128] 도 9에는 비교 방법에 의해 침착된 은에 대한 오제전자 표면분석을 나타냈다. 상부의 플롯은 습도 시험 이후에 수득한 것이며 3.4 μ in로 침착된 Ag와 같다. 두번째 플롯은 H₂S 시험 후에 수득했고 13 μ in로 침착된 Ag와 같다. 양 경우에 있어서, 표면은 C, O, 및 Cu 및 매우 소량의 Ag로 뒤덮여 있었다. 도 10에는 습도 시험 이후에 3.4 μ in 샘플의 오제 깊이 프로파일을 나타냈다. 표면에서는, Cu 약 63원자%, O 34%, 및 Ag 2-3%가 존재했다. Cu 및 O의 상대량은 구리가 표면에서 Cu₂O로서 존재한다는 것을 암시한다. 이 프로파일은 또한 Cu와 Ag 사이의 상호 확산을 나타낸다. Ag에 대한 Cu의 낮은 용해성 때문에, Cu의 확산은 대량의 Ag 결정을 통해서는 일어나지 않지만, Ag 내 결정 경계 및/또는 공극을 통해서는 일어난다. PWB가 Cu 기판 및 Ag 침착물에 대하여 모두 부식 성인 대기에 노출되면, 대기는 Ag 코팅 내 공극 및 결정 경계와 같은 틈새로 침투하고, 그 밑의 Cu를 공격한다. 이로써 내변색성은 Ag의 두께뿐만 아니라 Ag 침착물의 공극성 및 구조에도 좌우된다.

[0129] 실시예 6

[0130] 젖음성 평형 시험(wetting balance test)으로 납땜성을 평가했다. 실시예 1에서와 같이 Ag로 도금된 쿠폰(coupon)을 젖음성 평형 시험 이전에 24시간 동안 85°C/85%RH에서 환경적으로 노화(aging)시켰다. 몇몇 구폰은 시험 이전에 5회 이하의 리플로 사이클로 처리했다. 이 리플로는 무연 온도 프로파일을 가진, 즉 T_{peak} = 262°C 인 BTU TRS 혼합 IR/강제 대류 리플로 오븐(BTU TRS combination IR/forced convection reflow oven)을 이용하여 공기 중에서 수행했다. 이 젖음성 평형 시험은 SLS 65°C(알콜 기반, 고형물 2.2%, 무세척) 퀼러스 및 SnPb(Sn 63%) 땜납을 구비한 로봇 공정 시스템 자동화 젖음성 평형 시험기(Robotic Process Systems Automated

Wetting Balance Tester)를 이용하여 IPC/EIA J-STD-003A 섹션 4.3.1[Joint Industry Standard: Solderability Tests for Printed Boards, IPC/EIA J-STD-003A, February 2003]에 따라 수행했다.

- [0131] 다양한 작업 조건에서 생성된 2.8 내지 12.3 μ in 범위의 두께로 본 발명에 따라 침착된 9개의 Ag 코팅 젖음성 평형 시험의 결과를 표 1에 요약했다. 이 결과에는 "영점부력 시간(time to zero buoyancy)"(T_0), "시험 개시 후 2초에서의 젖음력"(F_2), "시험 개시 후 5초에서의 젖음력"(F_5), "최대 젖음력"(F_{max}), 및 "최대 젖음력의 2/3에 해당될 때의 시간"($T_{2/3max}$)의 매개변수를 포함시켰다.

표 1

24시간 동안 85°C/85%RH 상태에 두고, 이어서 5회의 무연 리플로 처리(5X)를 한, 방법 B 샘플에 대한 젖음성 평형 시험 결과

도금	교반	교반 없음			온화한 교반			통상의 교반		
	Time (min)	3	6	9	1.5	3	4.5	1	2	3
	Ag (μ in)	2.8	5.2	7.9	3.8	6.6	10.3	5.5	9.5	12.3
24 hrs 85/85	T_0 (sec)	0	0	0	0	0	0.5	0.5	0.41	0.47
	F_2 (μ N/mm)	248	243	229	244	248	253	204	247	235
	F_5 (μ N/mm)	252	243	247	254	242	255	208	272	240
	F_{max} (μ N/mm)	254	253	256	260	252	256	229	285	250
	$T_{2/3max}$ (sec)	0.82	0.85	0.90	0.80	0.84	0.91	1.00	0.90	0.84
24 hrs 85/85 + 5X	T_0 (sec)	0.88	0.81	0.91	0.77	0.69	0.73	1.2	0.62	0.84
	F_2 (μ N/mm)	151	178	168	170	199	218	69	244	154
	F_5 (μ N/mm)	173	193	200	198	210	225	100	230	237
	F_{max} (μ N/mm)	182	202	200	211	212	225	119	249	237
	$T_{2/3max}$ (sec)	1.60	1.40	1.60	1.60	1.30	1.20	2.60	1.10	1.10

[0132]

- [0133] 85°C/85% RH에서 24시간 동안 놓아둔 후, 9개의 모든 코팅은 그 두께 및 도금 조건에 관계없이 무변색 상태로 남아있었고, 훌륭한 납땜성, 즉 $T_0 < 1$ 초, 및 $F_2 > 200 \mu$ N/mm를 나타냈다. 납땜성은 연구된 범위에서의 두께 및 도금 조건과는 상대적으로 관계가 없었다. 젖음은 얇은 코팅에 대하여는 순간적으로($T_0 = 0$) 일어나지만, 그러나 보다 두꺼운 코팅에 대하여는 약 0.5초가 걸렸다.

[0134]

- 표 1에서 "5X"의 결과는 5회의 리플로 처리 후에, 통상의 교반으로 1분간 도금된 하나의 샘플을 제외하고, 나머지 8개의 샘플은 여전히 양호한 납땜성($T_0 < 1$)을 보여주었다는 것을 나타냈다. 다중의 무연 리플로 열적 익스커션(thermal excursion)의 효과는 도 11에 예시했다. 일반적으로, 리플로의 회수가 증가함에 따라, T_0 는 점진적으로 증가하고 젖음력은(F_2 , F_5 및 F_{max}) 약간 감소했다. 2.8 및 3.8 μ in Ag의 샘플에서 나타나는 양호한 납땜성은 심지어 얇은 두께에서도 보존되는 것으로 나타났다.

[0135]

실시예 7

[0136]

- 표면절연저항(SIR) 및 전자이동 시험을 IPC-25-B 빗(comb) 패턴(0.0125 in 공간)을 이용하여 실시예 1에서와 같이 본 발명에 따라 Ag로 도금된 구fon 상에서 수행했다. 두꺼운 Ag 마감의 전자이동의 가능성을 강조하기 위하여 6, 12 및 20 μ in(빗의 큰 랜드 영역(land area) 상에서 측정)의 세 두께를 시험했다. 12회의 측정(세 빗을 각각 4회씩)을 각 시험 재료에 대하여 수행했다. 구fon을 SIR 시험에 대하여 96시간 동안 바이어스(bias) 없이 85°C/85% RH에 노출시켰다. SIR 시험의 말미에는, 전자이동 시험을 위하여 10볼트 바이어스를 500시간 동안 적용했다. 저항은 100볼트 바이어스 하에 측정했다.

[0137]

- 도 12에는 85°C/85%RH에 96시간 노출 후에 측정한 표면절연저항에 대한 상자-수염 플롯을 나타냈다. 측정된 3개의 은 두께(6, 12 및 20 μ in)에 대하여, 각각의 저항은 Ag의 두께와는 독립적으로 4×10^9 내지 2×10^{10} 오옴(Ω)(4-20기가오옴) 범위였고, 이는 나동(bare Cu)의 저항에 필적하는 것이었다. 이러한 결과는 본 발명에 따른

코팅이 이온적으로 깨끗하다는 것을 나타낸다.

[0138] 도 13에는 10볼트 바이어스 하에 85°C/85%RH에 500시간 노출 후 전자이동 저항의 상자-수염 플롯을 나타냈다. 3 가지 Ag 두께 상에서 측정된 저항은 약 10기가오옴(10^{10} 오옴)이었으며 도 12에 나타낸 바와 같이 시험의 초기에 측정된 값보다 더 컸다. 도 14(14A, 14B, 14C)에 나타낸 바와 같이, 샘플의 실험에 있어서 어떠한 전자이동(또는 수염)의 증거도 발견하지 못했다.

[0139] 실시예 8

[0140] 다양한 배열의 Cu 패드 및 비아($< 4 \text{ mil}(0.1\text{mm})$)를 가진 여러 기판을 실시예 1에서와 동일한 용액에 150ppm의 3,5-디니트로하이드록시 벤조산을 첨가한 도금조에 3분간 침지하여 교반을 수반하는 본 발명의 온 침지 방법으로 도금했다.

[0141] 현미경 사진(도 15 내지 도 23)에는 패드 및 비아의 균일한 Ag 도금영역을 도시했다.

[0142] 실시예 9

[0143] 젖음성 평형 시험으로 납땜성을 평가했다. 실시예 8의 조성물과 함께 실시예 1에서와 같이 Ag($17 \mu\text{in}$)로 도금된 쿠폰을 젖음성 평형 시험 이전에 24시간 동안 85°C/85%RH에서 환경적으로 노화시켰다. 몇몇 쿠폰은 시험 이전에 6회 이하의 리플로 사이클로 처리했다. 이 리플로는 무연 온도 프로파일을 가진, 즉 $T_{\text{peak}} = 262^{\circ}\text{C}$ 인 BTU TRS 혼합 IR/강제 대류 리플로 오븐을 이용하여 공기 중에서 수행했다. 젖음성 평성 시험은 SLS 65C(알콜 기반, 고형물 2.2%, 무세척) 플럭스 및 SnPb(Sn 63%) 땜납($T = 232^{\circ}\text{C}$) 및 SAC(Sn-Ag-Cu) 305 땜납($T=260^{\circ}\text{C}$)을 보유한 로봇 공정 시스템의 자동화 젖음성 평형 시험기(KWB-100)를 이용하여 IPC/EIA J-STD-003A 섹션 4.3.1[Joint Industry Standard: Solderability Tests for Printed Boards, IPC/EIA J-STD-003A, February 2003]에 따라 수행했다.

[0144] SnPb 땜납 상에 다중 무연 리플로의 열적 익스커션(thermal excursion) 효과는 도 24에 예시했다. SAC 땜납 상에 무연 다중 리플로의 열적 익스커션 효과는 도 25에 예시했다. 양 땜납에 있어서, 동시적인 젖음성 및 높은 젖음력과 함께 납땜성이 매우 훌륭했다. 은은 컨디셔닝에 저항적이었으며 납땜성에 있어서 거의 변화를 보이지 않았다. 샘플에 의해 나타난 양호한 납땜성은 납땜성의 보존성을 나타내는 것이었다.

[0145] 실시예 10

[0146] 본 발명의 조성물의 안정성을 측정하기 위하여 100ml 용량의 용적 플라스크에 두 개의 도금조를 준비했다. 그 중 하나에는 Cu를 첨가하지 않았고(즉, 버진(virgine)), 다른 하나에는 Cu를 0.75g/L 첨가했다(즉, 가상 노화). 이 도금조를 7일(142시간) 동안 50°C에서 가열했다. Ag 함유량은 ICP(유도결합 플라즈마(inductively coupled plasma)) 분광기로 측정했다. 도 26에는 가열 기간 후에 찍은 사진(좌측의 사진 - 버진; 우측의 사진 - 노화됨)으로서 침전 또는 분리가 없는 것으로 보아 도금조가 안정하게 유지되었다는 것을 나타내는 것이었다. 도 27에 Ag 조성물의 플롯은 Ag 함유량이 양 도금조에 Ag의 손실없이 7일의 기간동안 안정하게 유지되었다는 것을 예증하는 것이다. 따라서 본 발명의 Ag 도금조는 50°C의 작업온도에서는 안정하게 유지된다.

[0147] 실시예 11

[0148] 드라이 베이킹(dry baking) 시에 변색 및 퇴색에 대한 본 발명의 Ag 침착물의 내성을 측정하기 위한 시험을 수행했다. 본 발명의 조성물로 도금된 PWB 쿠폰을 160°C에서 2시간 동안 오븐-베이킹했다. 도 28의 사진은 드라이 베이킹 이후에 PWB의 외관에는 변화가 없었음을 나타낸다.

[0149] 실시예 12

[0150] 18회의 금속 턴오버(turn over), 즉 도금조에 0.5g/L 함량의 Ag를 18회 보충한 후에 도금조의 유효성을 측정하기 위해 조성물을 분석했다. PWB 쿠폰은 18 금속 턴오버(9g/L)를 통해 연속적으로 도금했고, 침착물을 SEC(주사 전자현미경) 및 XPS(X선 광전자 분광기)로 조사했으며, 다공성은 H₂S 분석에 의해 평가했다. 도 29(29A, 29B, 29C)의 SEM 현미경사진은 연속적인 보충에 대하여 Ag 침착물은 보다 결정질이 되지만 높은 무결성(integrity)을 유지하는 것으로 나타났다. 도 30(30A, 30B, 30C)의 광학적 현미경사진은 연속적인 보충 동안, H₂S 시험시에 상당한 다공성의 증가는 없었다는 것을 나타낸다. XPS 분석은 0.6 MTO 이후 코팅은 Ag 93.6원자%, C 3.2원자%, 및 0 3.2원자%였다는 것을 나타냈다. 18 MTO 후에는, 코팅은 Ag 91.8원자%, C 2.3원자%, 및 0 5.9원자%였다. 이로써 도금조는 Ag 두께가 0.2 μm , PWB의 Cu 영역이 15%였고, 용액의 드래그 아웃(drag out)이 없다는 가정하에서

(생산에 있어서, 드래그 아웃은 피할 수 없긴 하지만), 1리터 당 28.7m^2 의 PWB 처리 용량을 시연했다.

[0151]

실시예 13

[0152] X선 광전자 분광기(XPS)를 이용하여 본 발명에 따라 침착된 Ag 내 탄소함량을 측정하여 상업적 방법 및 상업적으로 시판되는 조성물과 비교했다. Ag 375ppm, 49°C, 및 교반이 없는 상태에서의 조성물을 이용하여 침착된 Ag를 보유한, 본 발명에 따른 샘플 1은 3분이 지나서 Ag 93원자%, C 5.9원자%, 및 O 1.1원자%를 나타내는 $6.5\mu\text{in}$ 두께의 침착물을 생성했다. Ag 650ppm, 54°C, 및 교반한 조성물을 이용하여 침착된 Ag를 보유한 본 발명에 따른 샘플 2는 Ag >97.5원자%, C <1.5원자%, 및 O <1원자%(O 및 C는 검출 한계 이하였다)를 보유한 코팅을 나타내는 $14.5\mu\text{in}$ 두께의 침착물을 생성했다. 상업적으로 시판 중인 조성물로 침착된 Ag를 보유한 비교목적의 샘플은 Ag 73원자%, C 22.5원자%, 및 O 4.6원자%를 보유한 코팅을 나타냈다. 이는 본 발명의 방법 및 조성물이 90원자% 이상의 Ag를 함유하는 개선된 Ag 침착 조성물을 산출한다는 것을 예증하는 것이었다. 샘플 1 및 샘플 2에 대한 결과를 지지하는 오제 데이터를 도 31에 제시했다. 샘플 1 및 샘플 2에 대한 결과를 지지하는 XPS 데이터는 도 32에 제시했다.

[0153]

실시예 14

[0154] 본 발명에 따라 침착된 Ag 코팅의 접촉저항은 ASTM B667-92에 따른 시험에 의해 측정했다. 24시간 동안 85°C /85%RH에 놓아둔, $7.4\mu\text{in}$ 두께의 코팅으로 도금된 직후의 샘플 및 $3.8\mu\text{in}$ 두께의 코팅으로 도금된 직후의 샘플을 시험했다. 접촉저항은 CETR UMT-2 다중표본 시험기(Multi-specimen tester)를 이용하여 측정했다. 은으로 도금된 구형 Cu(직경 = 4mm) 상에서 접촉을 시행했다. 힘은 20 내지 100g이었다. 도 33에는 $100\pm 1\text{g}$ 의 힘에서 도금 당시의 샘플에 대한 25회 시험에서 측정된 접촉저항을 도해했다. 도 34에는 접촉저항 상에 컨디셔닝 효과를 예증하는 누적 도수분포를 나타냈다. 이러한 결과는 Ag 침착물의 접촉저항이 매우 낮으며(100g 의 힘에서 $R_{avg} < 5\text{밀리오옴}$), 85°C/85% RH에서 24시간 동안 컨디셔닝 후에도 낮게 유지된다는 것을 나타내는 것이었다.

[0155]

실시예 15

[0156] 용매 추출 도전성 시험(Solvent extract conductivity testing)을 수행하여 본 발명의 Ag 코팅을 도포한 PWB의 벌크 이온 청정도(bulk ionic cleanliness)를 측정했다. 시험한 샘플은 나동(bare Cu) PWB였고, 여기서 PWB는 본 발명의 도금조를 이용하여 수직적으로 코팅된 것 및 본 발명의 도금조를 이용하여 수평적으로 코팅된 것이었다. 시험 프로토콜은 Alpha 600-SMD Omega Meter, 75% 이소프로필 알콜 및 25% 물의 용액, 용액 침지 온도 38°C, 및 안정화 기간 4분을 이용했다. 결과는 하기와 같았다:

샘플	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ NaCl 당량
원판 PWB 1	0.12
원판 PWB 2	0.09
Ag 수직 1	0.16
Ag 수직 2	0.31
Ag 수평 1	0.48
Ag 수평 2	0.56

[0157]

[0158] 이러한 결과는 용매추출 도전성 시험에 의해 1당량의 NaCl의 Ag 침착물이 $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ($6.45\mu\text{g}/\text{in}^2$)의 청정도 요구를 충족시킨다는 것을 나타냈다. 수평적으로 처리된 PWB의 보다 높은 도전성은 요구되는 최종 세척에 기인할 수 있다.

[0159]

실시예 16

[0160] 적층 Cu 판넬($3\text{cm} \times 5\text{cm}$)을 제조자의 추천 절차에 따라 세척, 애칭, 및 예비-딥하여 제조했다. 이 판넬을 조절 제로서 DL-알라닌 및 Cu 이온에 대한 퀼레이트제로서 5,5-디메틸하이단토인을 이용한 용액에서 도금했다. $\text{AgNO}_3(0.5\text{ -}1\text{g/L})$, DL-알라닌($20\text{-}40\text{g/L}$), 5,5-디메틸하이단토인($5\text{-}10\text{g/L}$), Pluronic P103(0.5g/L) 및 물 잔여

량을 함유하는 용액을 제조했다. pH는 약 5였다. 도금 시간 3분 동안 두께 13 내지 20 μ in 사이의 외관상 백색의 Ag 무광택 코팅을 산출했다. 실시예 16에서 침착된 코팅 중 2개를 하기의 조성에 대하여 XPS 분석에 의해 분석했다:

원자 %

		Ag	C	O	Cl
I	표면	62.3	23.4	11.3	3.1
I	별크	98.4	1.4	<0.1	
II	표면	45.4	34.3	17.8	2.5
II	별크	97.9	1.6	0.5	

[0161]

[0162] Ag 침착물 중 하나에 대한 현미경사진을 찍었고, 도 35A 내지 도 35D에 나타냈다. H_2S 에서의 부식 시험, 85°C /85RH에서 변색 평가, 젖음성 평형 시험 및 SIR 시험을 포함하여 이전의 실시예의 다양한 시험을 수행했다. 이러한 조성물을 사용하여 침착한 코팅은 훌륭한 접착력, 내변색성, 납땜성, 및 전자이동 저항성을 나타내는 균일한 침착물이었다. 이들은 낮은 공극성, 양호한 접촉저항, 양호한 내마모성, 및 양호한 와이어본딩(wire bonding)을 나타낸다.

[0163]

실시예 17

[0164] 4개의 침착조의 도전성을 YSI 3200 도전성 측정기 및 용기상수 $K = 1.0/cm$ 인 YSI 3253 프로브를 이용하여 측정했다. 실시예 8(샘플 1) 및 실시예 16(샘플 2)의 본 발명의 침착조(deposition bath), 실시예 1(샘플 3)의 본 발명이 아닌 침착조, 및 미국 특허 6,395,329호에 설명되어 있는 발명에 포함되는 상업적으로 시판중인 침착조(샘플 4)의 도전성은 다음과 같았다:

도전성

샘플 #	mS/cm	pH
1	5.827	1.895 @ 22.8 C
2	0.519	4.795 @ 22.8 C
3	92	0.698 @ 23.1 C
4	30.8	6.723 @ 23 C

[0165]

[0166] 본 발명은 상기 구체예에 한정되지 않으며, 다양하게 변형될 수 있다. 상기 바람직한 구체예의 설명은 오직 본 발명에 다른 당업자들이 친숙하게 하기 위함이며, 기타 당업자들이 본 발명을 그 다양한 형태로 적응 및 적용시킬 수 있도록 본 발명의 원리와 실시 응용예가 특정 용도의 요구에 대하여 가장 적합하게 연구된 것일 뿐이다.

[0167]

본원의 전체 명세서에 대하여(하기의 청구의 범위를 포함한다), 단어 "함유한(comprise)" 또는 "함유한(comprises)" 또는 "함유하는(comprising)"의 용례에 있어서는, 다른 언급이 없는 한, 이 단어들이 기초적이고 명확한 이해를 위해서 사용된 것이며 배타적인 의미라기보다는 포함적인 의미로 이해되어야 하고, 본 명세서를 해석하는데 있어서 이 각각의 단어들이 그렇게 이해되어야 한다는 것을 지적하는 바이다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1 및 도 2는 코팅 시간에 따른 코팅 두께의 플롯이다.
- [0034] 도 3 및 도 4는 Ag 코팅의 2000배 현미경사진이다.
- [0035] 도 5 내지 도 8은 Ag 코팅 변색 시험의 사진이다.
- [0036] 도 9 및 도 10은 오제이 프로파일(Auger Profile)이다.

- [0037] 도 11은 납땜성 젖음성 평형(wetting balance)의 플롯이다.
- [0038] 도 12 및 도 13은 표면 절연체의 저항 및 전자이동 저항의 수염-상자 플롯이다.
- [0039] 도 14 내지 도 23은 Ag 코팅의 사진이다.
- [0040] 도 24 및 도 25는 납땜성 젖음성 평형시험의 데이터이다.
- [0041] 도 26은 Ag도금 용액이고, 도 27은 시간에 따른 그러한 용액의 Ag 함유량에 대한 플롯이다.
- [0042] 도 28은 드라이 베이크 시험(dry bake test) 후의 PWB 사진이다.
- [0043] 도 29 및 도 30은 Ag 침착의 SEM 현미경사진이다.
- [0044] 도 31은 오제 데이터의 그래프이다.
- [0045] 도 32는 XPS 데이터의 그래프이다.
- [0046] 도 33 및 도 34는 접촉 저항 데이터의 플롯이다.
- [0047] 도 35는 Ag 침착물의 현미경사진을 나타낸다.
- [0048] 바람직한 구체예의 상세한 설명
- [0049] 본 발명은 보다 더 양전성(electropositive)인 금속의 이온 및 본원에 기술된 다른 첨가물을 함유하는 수성의 도금 조성물에 비교적 덜 양전성인 비(卑)금속을 접촉시켜 비교적 덜 양전성인 비금속에 비교적 더 양전성인 비금속의 코팅을 형성하는 치환 금속 도금 방법에 관한 것이다. 보다 더 양전성인 금속의 이온은 기판 금속을 산화시킨다. 치환 도금 방법은 무전해 방법과는 상이한데, 왜냐하면 보호될 표면의 산화성 금속 및 침착되는 이온 각각의 상대적 전극 페텐셜에 기인한 단순한 치환 반응에 의해 금속의 표면에 코팅이 형성되기 때문이다.
- [0050] 본 발명이 적용되는 PWB 기판의 절연층 및 도전층은 상기 설명한 바와 같다. 이들은 임의의 종래 PWB의 절연층 및 도전층을 각각 함유할 수 있다. 도금을 위한 패드 및/또는 도통-홀은 부품의 탑재를 위한 일련의 납땜 단계에서 부품의 탑재를 위해 납땜성이 유지되어야만 하는 PWB의 영역이다.
- [0051] 패드 및/또는 도통-홀을 광택 에칭 조성물에 접촉시키는 단계를 포함하는 광택-에칭(bright-etch) 단계가 선택적으로 수행될 수 있다. 그러한 조성물은 당업계에 이미 공지되어 있으며, 패드 및/또는 도통-홀이 형성되는 도전성 금속 상에 광택이 있는 평활하고 깨끗한 표면을 생성한다. 이와는 대조적으로, 퍼설페이트(persulphate)를 기반으로 한 비광택 에칭 조성물은 미세하게 거칠고 깨끗한 표면을 제공한다. 광택 에칭 단계의 이용은 조밀하고, 비공극성인 금속 코팅의 형성을 가능하게 하는데, 이는 후속의 납땜 단계에 특히 적절하다.
- [0052] 적절한 광택-에칭 조성물은 일반적으로 수성이고 예컨대 과산화수소, 황산, 질산, 인산 또는 염산 중 하나 또는 1이상의 혼합물을 기초로 할 수 있다. 광택-에칭 조성물은 일반적으로, 광택 에칭 조성물 내 구리의 용해성을 변형시키기 쉬운 성분을 적어도 하나 포함한다. 패드 및/또는 도통-홀의 표면이 구리 또는 구리합금일 경우, 특히 한 가지를 사용하려고 선정한다면, 바람직한 광택-에칭 조성물은 예컨대 과산화수소의 분해를 완화하는 안정화제를 함유한 과산화수소/황산이다. 따라서, 광택이 있는 깨끗한 표면을 제공하는 임의의 에칭 조성물이 이용될 수 있다. 광택-에칭 단계에 있어서, 광택-에칭 조성물과의 접촉은 침지, 분사 또는 기타 코팅 기법을 이용하여 패드 및/또는 도통-홀의 도전성 물질 상에 광택 표면이 형성 가능하도록 충분한 시간 및 적절한 온도에서 이루어질 수 있다. 일반적으로 광택-에칭 조성물과 접촉하는 온도는 상온이 될 것이고, 접촉시간은 5초 내지 10분, 바람직하게는 30초 이상, 또는 심지어 2분 이상, 및 바람직하게는 5분 이하이다. 에칭 단계 이후에는 일반적으로 탈이온수로 세척하는 단계를 포함하는 후-세척 단계가 있을 것이고, 이후, 건조 단계 없이 원판은 도금 단계로 직접 진행된다. 선택적으로 산 세척 단계가 수성 세척 이전에 부가될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 도금 방법은 침지 치환 방법으로서, 실제 무전해 도금 방법과는 대조적이다. 치환 도금으로도 알려진 침지 도금에서는, 표면 상의 금속이 침지 용액 내의 금속 이온에 의해 치환된다. 용액 내 금속 이온의 낮은 산화 페텐셜이 원동력이다. 침지 도금에 있어서, 표면 상의 비(卑)금속은 환원제로서 기능한다. Cu 상에 Ag 침지 도금 반응은 하기와 같다:
- $$2\text{Ag}^+ + \text{Cu}^0 \Rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{Cu}^{2+}$$
- [0055] 따라서 침지 도금은 추가적인 환원제가 필요하지 않다는 점에서 무전해 도금과는 차이가 있다. 또 다른 차이점은 침지 도금에서 도금은 표면이 일단 침착되는 금속으로 뒤덮히게 되면 종료한다는 것이다. 이러한 점에서 이

는 자가-제한적(self-limiting)인데, 왜냐하면 도금되는 금속이 도금하는 금속에 의해 산화 가능한 금속의 표면 지점을 모두를 덮게되면, 추가적인 반응이 일어나지 않고 따라서 추가적인 침착도 일어나지 않기 때문이다. 대조적으로 무전해 도금은 자가-촉매적(auto-catalytic)이고, 용액 내에 넉넉한 환원제가 존재하는 한 계속된다.

- [0056] 본 발명의 바람직한 도금 조성물에 있어서, 금속의 표면에 금속 원자는 용액 내 금속 도금 이온에 의해 산화되는데, 그 결과 도금된 금속의 층이 패드 및/또는 도통-홀에 침착된다. 도금 조성물은 도전성 물질보다 더 양전성인 금속의 금속이온을 함유한다. 본 발명의 이러한 구체예에서, 침착되는 금속은 은이다.
- [0057] 본 발명의 도금 조성물은 은 이온의 공급원, 변색 억제제, 및 침착 조절제를 함유한다. 추가적 선택적 성분에는 결정성장 억제제(grain refiner), 계면활성제, 및 산이 포함된다.
- [0058] 은 이온의 공급원으로서는, 임의의 수용성 은염이 이용될 수도 있다. 바람직하게는 질산은이 이용된다. 이 이온은 도금 조성물 내에 약 0.01 내지 약 2g/L(금속이온을 기초로)의 농도, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1.5g/L, 가장 바람직하게는 약 0.3 내지 약 0.8g/L의 농도로 존재한다.
- [0059] 현재 바람직한 변색 억제제는 벤즈이미다졸인데, 특히 알킬 그룹의 탄소수가 22 이하이고, 바람직하게는 탄소수가 10이하이며 알킬기 또는 벤질기가 선택적으로 치환된 알킬아릴 벤즈이미다졸, 예컨대 2-(p-클로로벤질) 벤즈이미다졸이 바람직하다. 기타 변색 억제제는 미국 특허 제6,395,329호에 하기와 같이 열거되어 있다:
- [0060] (a) 지방산 아민, 바람직하게는 탄소수가 6개 이상, 가장 바람직하게는 탄소수가 10개 이상 및 일반적으로 탄소수가 30개 이하인 지방산 아민으로서, 이들은 1차, 2차, 3차, 디아민, 아민염, 아미드, 에톡시화 아민, 에톡시화 디아민, 4차 암모늄염, 4차 디암모늄염, 에톡시화 4차 암모늄염, 에톡시화 아미드 및 아민 산화물일 수 있다. 1차, 2차 및 3차 아민 형태의 부식 억제제의 예는 AREEN.TM. 등이다(TM은 상표를 나타낸다). 이후의 아민 형태의 부식 억제제는 각각 DUOMEENJ, ARMACJ/DUOMAC, ARMICJ, ETHOMEENJ, ETHODUONEENJ, ARQUADJ, DUOQUADJ, ETHOQUADJ, ETHOMIDJ, AROMOXJ으로서 이 모두는 악조케미(Akzo Chemie)에서 공급된다.
- [0061] (b) 퓨린 및 치환된 퓨린.
- [0062] (c) 사르코신(sarcosine)의 N-아실 유도체, 예컨대 시바-가이기(Ciba-Geigy)에 의해 제공되는 제품의 SARKOSY 계열.
- [0063] (d) 유기 폴리카르복시산, 예컨대 시바-가이기에서 제공되는 Reocor 190.
- [0064] (e) 치환체가 예컨대 하이드록실 C.서브.1-4 알킬 아미노(hydroxyl C.sub.1-4 alkyl amino) 또는 카르보닐-함유기인 치환된 이미다졸. 이 예에는 시바-가이기에서 생산되는 AMINE 0, 특히 카테고리 (c)의 N-아실 사르코신과 결합한 것이다.
- [0065] (f) 알킬 또는 알킬 벤질 이미다졸, 예를 들어 알킬기의 탄소수가 22개 이하, 바람직하게는 탄소수가 11개 이하이고 알킬기 또는 벤질기가 선택적으로 치환된 운데실 이미다졸.
- [0066] (g) 포스페이트 에스테르, 예컨대 위트코(Witco)에서 공급하는 EKCOL PS-413.
- [0067] (h) 선택적으로 치환된 트리아졸 유도체, 예컨대 시바-가이기에서 공급하는 REOMET 42. 그 예에는 벤조 트리아졸, 툴릴 트리아졸 및 알킬기의 탄소수가 1 내지 22개, 바람직하게는 1 내지 10개인 알킬 치환 트리아졸 유도체가 있다.
- [0068] (i) 치환된 테트라졸, 예컨대 5(3(트리플루오로메틸 페닐)) 테트라졸이 또한 바람직한 예이다.
- [0069] 변색 억제제는 바람직하게는 수용성이고, 따라서 용액은 수용액이다. 그러나, 용액에 계면활성제/공용매를 첨가하는 것이 필요할 수 있을 지라도, 물 비혼화성 변색 억제제도 이용될 수 있다.
- [0070] 이 발명은 은의 침착을 조절하기 위해서 조성물에 침착 조절제를 혼합한다. 본 발명에 따라 침착을 조절함으로써, Ag 약 80원자% 초과, 더욱이 Ag 90원자%, 및 심지어는 Ag 95원자% 초과의 코팅이 수득될 수 있다. 이는 Ag 70원자% 및 유기 첨가물 30원자% 규모의 종래 코팅과 비교된다. 특정 이론으로 고수하려는 것은 아니나, 침착방법이 덜 공격적이기 때문에, 코팅은 덜 다공성이며 도금조로부터 코팅으로 비밀동반하는 유기화합물이 최소화되는 것으로 생각된다. 조절되는 성질의 침착은 침착이 보다 질서있게 진행하게 하고, 이론적으로는 이러한 원인 때문에 각각의 침착된 은원자가 상당한 평형으로 침착 위치를 찾게하는 기회를 주게된다. 조절자(modulator) 성분이 약한 힘(정전기적 인력 또는 반데르발스 인력)에 의해 Cu 상에서 순환적으로 방출 및 흡수되는 것으로 추측된다. 이는 Ag의 침착을 방해하고, 이로써 Ag의 침착을 조절한다.

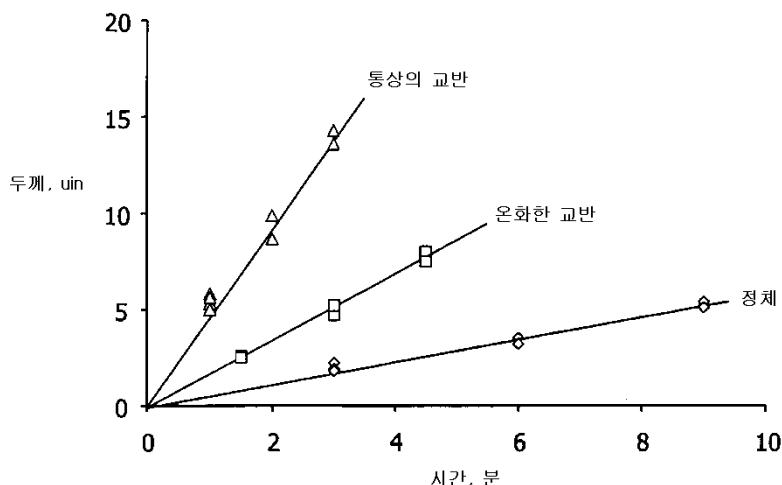
- [0071] HEDTA(N-(2-하이드록시에틸)에틸렌디아민 트리아세트산) 성분이 본 발명의 농도 및 작동 pH에 있어서 조절자로 기능한다는 것이 밝혀졌다. 본 발명의 매개변수 하에서, HEDTA는 Ag 이온에 대한 퀄레이트제로서 작용하지도 않고, 단순히 용액 내 Ag를 유지시키는데 도움에 되는 산으로서 기능하지도 않는다. 본 발명은 침지 조성물의 pH를 약 3 이하로 유지시키는 것을 포함한다. 초기 pH는 약 2이고, 이는 코팅 중에 1 내지 2 사이로 강하하는데, 이는 HEDTA 착물에서 일정량의 Cu 이온이 용액으로 들어가 기판에서 Ag에 의해 치환됨에 따라, H 이온이 방출되기 때문이다. 이러한 pH에서, HEDTA는 약한 힘에 의해 순환적으로 Cu 기판상에서 방출 및 흡수되는 것으로 나타났으며, 이는 Ag의 침착을 방해하고, 이로써 Ag의 침착을 조절한다. HEDTA는 도금 조성물 내에 약 1 내지 약 35g/L, 바람직하게는 약 5 내지 약 25g/L, 가장 바람직하게는 약 8 내지 약 15g/L의 농도로 존재한다. EDTA 및 DTPA와 같은 다른 알킬렌 폴리아민 폴리아세트산 화합물도 상이한 pH에서 유사한 기능을 가질 것으로 예상되는데, 이들은 전통적인 의미에서는 Ag에 대한 퀄레이트제로서 기능하지는 않지만, Cu와 착물을 형성하여 Ag 침착을 조절하는 기능을 한다는 점에서 그렇다. HEDTA 또는 기타 조절제의 공급원으로서는, HEDTA의 Na 염 또는 임의의 조절제의 알칼리 토금속염보다는, 예컨대 순수한 HEDTA를 이용하는 것이 바람직한데, 조성물의 이온 함량을 추가적으로 증가시키는 것을 회피하기 위함이다.
- [0072] 본 발명의 대안적인 방법은 조절제로서 Ag 침착의 억압제 및 억제제로서 작용하는 것으로 나타난 특정 아미노산을 이용한다. 일 구체예에서, 이들은 알라닌의 거울상 이성질체 및 알라닌의 라세미 혼합물 중에서 선택되는 화합물이다. 바람직한 일례는 DL-알라닌인데, 이는 약 4 내지 약 5 사이의 높은 pH에서 바람직한 억압 및 억제 효과를 가지고 작동하는 것으로 나타났다. DL-알라닌은 억압제/억제제로서 Ag의 침착을 조절한다. 이는 높은 Ag 함유량의 개선된 침착물을 산출한다. 하나의 바람직한 방법은 약 0.5 내지 약 1g/L 사이의 농도의 AgNO_3 , 약 20 내지 약 40g/L 사이의 농도 DL-알라닌, 약 5 내지 약 10g/L 사이의 농도로 Cu 및 결정 성장 억제를 위한 퀄레이트제로서 5,5-디메틸하이단토인과 같은 하이단토인 유도체, 및 약 0.1 내지 약 3g/L 사이의 농도로 계면활성제 및 안정화제로서 Pluronic P103을 이용한다. 바람직한 일 구체예에서는, Pluronic P103이 0.5g/L의 농도로 이용된다.
- [0073] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 조성물은 또한 결정성장 억제제(또는 광택제)를 함유할 수 있다. 적절한 결정성장 억제제의 예에는 탄소수가 1 내지 6개인 저급알콜이 포함되는데, 예를 들어 이소프로판을 및 폴리에틸렌글리콜, 예컨대 PEG 1450(유니온 카바이드(Union Carbide)의 Carbowax)이 있다. 결정성장 억제제는 0.02 내지 200g/L의 양으로 조성물에 혼합될 수도 있다. 만약 결정성장 억제제가 첨가된다면, 보다 바람직하게는 0.05 내지 100g/L 및 가장 바람직하게는 0.1 내지 10g/L의 농도로 함유될 수 있다. 임의의 비수성 용매가 조성물의 50 중량% 이하, 바람직하게는 30중량% 이하 또는 도금 조성물의 10중량% 또는 5중량% 이하의 양으로 존재해야만 한다. 현재 선호되는 결정성장 억제제는 3,5-디니트로하이드록시 벤조산(3,5 디니트로 살리실산)이다. 이러한 결정성장 억제제는 적어도 약 80ppm의 농도로 도금 조성물 내에 존재한다. 바람직한 일 구체예에서, 결정성장 억제제는 약 100 내지 약 200ppm 사이의 농도로 존재한다. 이러한 결정성장 억제제는 Ag 침착에 대한 억압제 및 억제제로서 추가적인 중요한 기능을 수행한다는 것이 밝혀졌다. 특히, 본 발명이 작동하는 pH는 전형적으로 상당히 빠른 Ag의 침착에 대응하는 것으로, 어떤 상황에서는 바람직하지 않은 검정색 및 다공성의 Ag 침착을 산출할 수 있다. 이러한 디니트로 화합물은 침착을 억제 및 방지하여 그 결과 균일하고 광택이 있는 Ag 침착을 보다 질서있게 산출하는 것으로 밝혀졌다. 하기의 실시예 8-15는 이러한 결정성장 억제제를 약 150ppm 사용했다. 시스템 내에 너무 많은 결정성장 억제제가 존재하면 벤즈이미다졸과의 반응에 의해 결정성장 억제제가 침전될 수 있는 위험이 있다. 또 다른 적절한 결정성장 억제제는 폴리에틸렌글리콜이다.
- [0074] 조성물은 표면장력을 감소시키기 위하여 선택적으로 계면활성제, 바람직하게는 비이온성 계면활성제를 함유할 수 있다. 현재 바람직한 비이온성 계면활성제는 산화에틸렌/산화프로필렌 블록공중합체이다. 그러한 화합물 중 하나는, PO:EO(폴리옥시프로필렌 대 폴리옥시에틸렌)의 단위비율이 약 3:4, ±10%가 되도록 약 30 PO 단위 및 약 40 EO 단위를 보유한다. 이러한 화합물의 공급원은 BASF 코포레이션에 의해 상표명 Pluronic P65로 시판된다. 이러한 화합물 중 또 다른 것은 PO:EO의 단위비율이 약 5:3, ±10%가 되도록 약 50 PO 단위 및 약 30 EO 단위를 보유한다. 이러한 화합물의 공급원은 BASF 코포레이션에 의해 상표명 Pluronic P103으로 시판된다. 계면활성제는 도금 조성물 내에 약 0.1 내지 약 5g/L, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2g/L, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1.5g/L의 농도로 존재한다. 계면활성제가 첨가된다면, 바람직하게는 도금조에 0.02 내지 100g/L 농도로 존재하도록 하는 양으로 조성물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는 계면활성제는 0.1 내지 25g/L, 및 가장 바람직하게는 1 내지 15g/L의 농도로 첨가될 수 있다. 기타 바람직한 계면활성제는 Synperonic NP9, Synperonic A14, 및 Ethylan HB4(상표명)와 같은 알킬 폐놀 에톡실레이트, 알콜 에톡실레이트 및 폐놀 에톡실레이트이다.

- [0075] 조성물의 또 다른 선택적인 성분은 조성물의 사용중 유연성(flexibility)을 증강시키기 위한 산, 바람직하게는 질산 HNO_3 이다. 이 산은 도금 조성물 내에 예컨대 약 0.5 내지 약 1g/L의 농도로 존재할 수 있다. 산의 목적은 공정의 초기에 약 2의 pH를 부여하기 위함이며 공정의 개시를 보조하기 위함이다. 대안적인 구체예는 소량(약 0.2 또는 0.3g/L 이하)의 질산구리 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 공정의 개시를 보조한다. 대안적인 추가 구체예는 질산과 질산구리의 혼합물을 이용한다. 일단 공정이 개시되면, Ag에 의한 치환과 동시에 기관에서 시스템으로 진입하는 Cu 이온은 HEDTA와 착물을 형성한다. HEDTA는 H^+ 를 방출하고, 이는 2 이하로 추가적인 pH 강하를 유발하는데, 즉 2 내지 1 사이의 pH를 유발한다. 예를 들어 pH는 10g/L HEDTA 용량의 구리 2.47g/L에서 1.1로 강하한다. 질산이 현재에는 바람직한 것이라도, 이에 필적하는 임의의 산이 첨가될 수도 있다. 필적하는 산은 조성물 내 요구되는 양이 은 이온 및/또는 착화제가 용액 밖으로 침전되는 결과를 나타내지 않는 산이다. 예를 들어, 염산은 은도금 조성물에는 부적절한데, 불용성의 염화은 침전물을 형성하기 때문이다. 적절한 예에는 구연산, 질산, 또는 아세트산이 포함된다.
- [0076] 발포억제제와 같은 기타 비-활성, 비-억제성 성분이 특히 스프레이 도포(예, 다우(Dow)에서 공급하는 A100), 염색 등의 경우에 첨가될 수 있다.
- [0077] 조성물 내 잔여량은 물이다. 저해하는 이온이 제거된 탈이온수 또는 기타 정제수가 본 발명의 방법에 이용되는 도금 조성물에 이용된다.
- [0078] 작업 실시에 12 및 16에서 예증되는 바와 같이, 본 발명은 침착에 있어서 종래의 기술에 의해 달성되는 대략 70 내지 75원자% Ag보다는 실질적으로 더 많은 양의 Ag 함유량--80원자% 이상, 90원자% 이상, 및 심지어는 95원자% 이상--을 달성한다. 표면 및 Cu-Ag 경계면에서의 간섭을 회피하기 위하여, 조성물의 Ag 함유량은 바람직하게는 표면과 Ag 경계면의 시작점 사이의 별크 평균(bulk average)으로서 XPS에 의해 바람직하게도 평가된다. 따라서, 본 발명의 침착물은 유기물의 함량이 훨씬 더 낮다. 과거에는 Ag 침착물의 납땜성을 보존하기 위해 상대적으로 높은 유기물 함유량이 요구되는 것으로 생각되어 왔으나, 이제는 높은 Ag 함유량(90원자% 초과; 및 약 95원자% 초과) 및 본 발명의 침착물의 낮은 유기적 함유량(10원자% 미만; 및 약 5원자% 미만)에서도 납땜성이 보전된다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 본 발명은 90원자% 초과의 Ag 및 심지어는 95원자% 초과의 Ag 침착물을 명확하게 제조할 수 있다.
- [0079] 일 양태에서, 본 발명의 고순도 Ag 침착이 침착 용액 내 낮은 이온 함유량(도전성에 의해 측정함)을 확정적으로 유지함으로써 달성된다. 아직 기관을 도금하는데 이용하지 않은 새 조성물의 도전성을 약 실온에서 측정하여 측정된 이온 함유량은, 일 구체예에서 예컨대 YSI 3200 도전성측정기 및 용기상수 $K = 1.0/\text{cm}$ 인 YSI 3253 탐침으로 측정했을 때 바람직하게는 약 25mS/cm이하이다. 바람직한 일 구체예에서, 도전성은 약 10ms/cm 이하이다. 또 다른 구체예는 약 5 ms/cm 이하의 도전성을 보유한다. 이러한 도전성을 달성하는데 있어서의 일 요소는 Na 또는 기타 알칼리 토금속염을 첨가제를 위한 공급원으로서 사용하는 것을 회피하거나 또는 적어도 최소화하는 것이다. 또 다른 요소는 전체적인 유기 첨가물(누적 조절제, 억압제/억제제, 계면활성제, 및 변색 억제제)의 함유량이 낮은 수준에서 온화하게 유지되는 것이다.
- [0080] 본 발명의 방법에 이용하기 위한 도금 조성물을 형성하기 위해, 바람직하게는 탈이온수, 상기 정의한 바와 같은 착화제, 및 임의의 완충제를 함유하고 선택적으로는 기타 선택적 성분을 함유한 용액을 먼저 준비하고, 보다 양 전성인 금속의 염을 프리-믹스(pre-mix)로 형성된 기타 성분에 수용액으로서 첨가한다. 이것이 용액을 제조하는 가장 유리한 방법임이 밝혀졌는데, 왜냐하면 금속염을 도금 조성물 내에서 직접 용해시키려는 시도는 상대적으로 시간이 많이 걸리며, 금속이 은일 경우에는 용액 밖으로 어두운 침전물로서 나타나는 은의 침전을 초래하는 광반응에 노출되기 보다 쉽기 때문이다.
- [0081] 금속표면을 도금 용액과 접촉시키는 것은 일반적으로 10 내지 90°C, 바람직하게는 15 내지 75°C, 보다 바람직하게는 30 내지 60°C에서 이루어질 것이다. 예를 들어, 도금 용액과의 접촉 온도는 15 내지 75°C, 가장 통상적으로는 40 내지 60°C가 될 것이다.
- [0082] 접촉은 임의의 방법에 의해 이루어질 수 있는데, 통상 딥 코팅, 또는 수평 침지 코팅에 의해 이루어질 수 있다. 그러한 접촉은 실질적으로 연속적인 코팅 방법의 일부일 수 있다. 도금 용액과 금속표면의 접촉 시간은 금속에 도금된 금속표면을 형성하기에 충분하다. 일반적으로 접촉시간은 10초 내지 10분일 것이다. 10초 미만의 접촉시간은 일반적으로 은 코팅으로서는 불충분한 코팅범위를 제공하는 것으로 밝혀졌으며, 접촉시간이 10분보다 길더라도, 10분보다 긴 접촉시간으로부터 어떠한 추가적 이점을 발견하지 못했다.

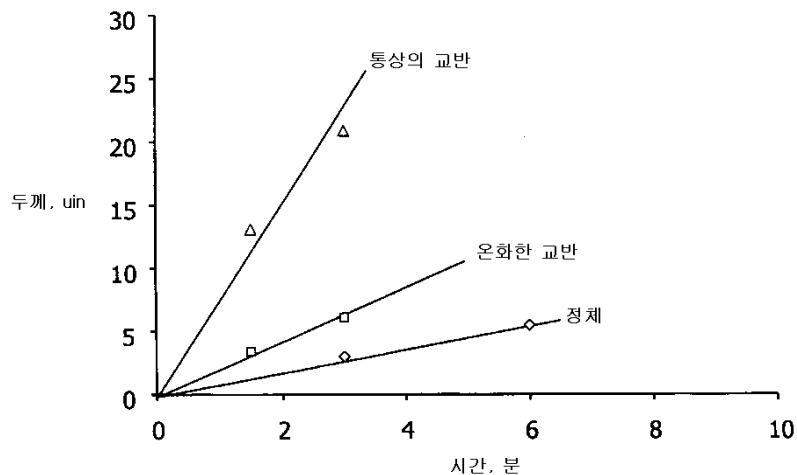
- [0083] 본 발명의 범주내에 있는 하나의 대안적인 코팅에 있어서, PWB 기판은 롤러 또는 다른 운송 메커니즘에 의해 수평으로 이동하며, 코팅 용액은 기판의 양면에 분사된다. 기판에 용액을 분사한 후 기판과 접촉하는 1개 이상의 브러쉬가 또한 존재한다. 이 브러쉬는 마이크로비아(microvia) 및 기타 전기적 상호접속 리세스(interconnect recess)와 같은 소형의 부분을 완전하게 적시는데 도움을 준다. 완전한 젖음이 브러쉬의 기계적 작용에 의해 달성되기 때문에, 계면활성제가 선택적으로 제거되거나 감소될 수 있고, 발포가 문제되는 계면활성제가 제거 또는 감소될 수 있다. 젖음을 기계적으로 보조하는 스플지 또는 스퀴지와 같은 대안적인 장치가 이용될 수 있다. 따라서, 본 구체예는 순차적으로 Ag 이온의 공급원을 함유하는 Ag도금 용액을 도포하는 단계, 및 예컨대 Ag 도금을 전기적 상호접속 리세스로 브러쉬질 하기 위한 브러쉬로 표면을 접촉시킴으로써 전기적 상호접속 리세스로 Ag 도금 조성물이 투입되도록 기계적으로 보조하는 단계를 포함한다.
- [0084] 원판과 용액과의 접촉 이후에, 기판은 탈이온수로 세척되고 건조된다. 건조단계는 임의의 수단을 이용하여 수행될 수 있지만, 일반적으로는 따뜻한 공기가 이용될 수 있고, 예를 들어 처리되는 금속을 건조용 오븐에 통과시킬 수 있다.
- [0085] 본 발명의 방법을 이용하여 수득된 코팅은 종래의 HASL 방법에서 수득한 코팅보다 상당히 더 균일하고 평편한 표면을 생성한다. 게다가 본 발명의 방법은 니켈/금 방법을 이용하는 것보다 비용이 적게 들며 단순하다.
- [0086] 후속의 부품-탑재 단계에서는, 부품은 원판의 도금된 패드 및/또는 도통-홀 상에 납땜된다. 패드(들) 및/또는 도통-홀의 금속(일반적으로 구리) 및 도금 금속, 통상은 및 땜납은 서로 혼합되기가 쉬울 수 있다. 부품과 함께 형성된 결합은 양호한 전기적 도전성 및 양호한 결합 강도를 보유한다.
- [0087] 부품의 탑재 후에, 본 발명의 코팅된 층에 탑재된 부품을 보유한 최종 기판은 니켈/금 단계를 이용하여 형성된 기판이 그려하였던 것처럼 결합 신뢰성(joint reliability)이 문제되지는 않는다. 본 발명은 생산된 원판 상에 변색을 억제 및 내습성을 부여하는데 있어서 상당한 이점을 제공하는데, 그 결과 원판 제조 단계와 부품-탑재 단계 사이에 추가적인 보호를 제공한다. 납땜성도 증가되는 것으로 밝혀졌다. 본 발명은 추가적으로 하기의 실시예에 의해 예증된다.

도면

도면1



도면2



도면3A



도면3B



도면3C



도면4A



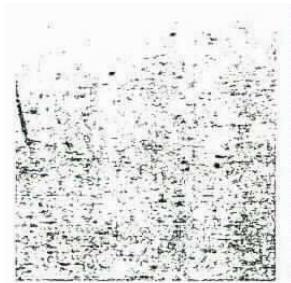
도면4B



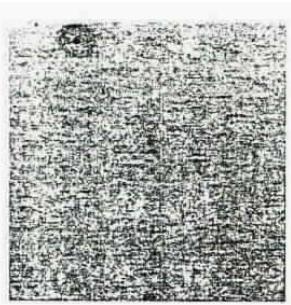
도면4C



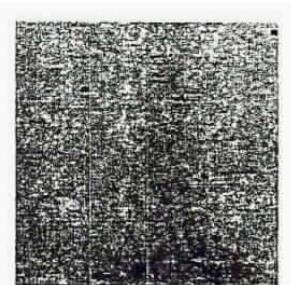
도면5A



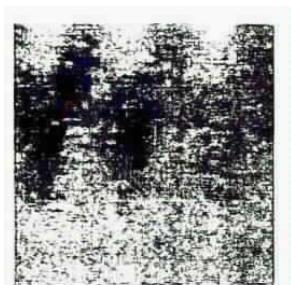
도면5B



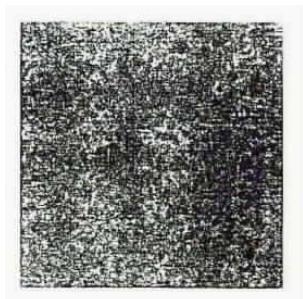
도면5C



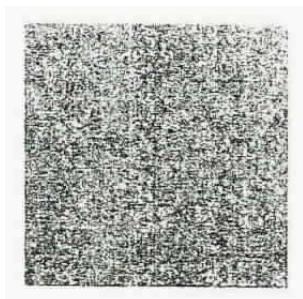
도면6A



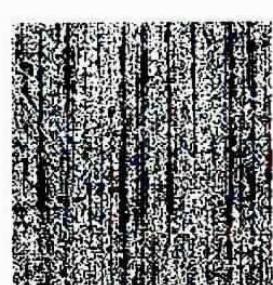
도면6B



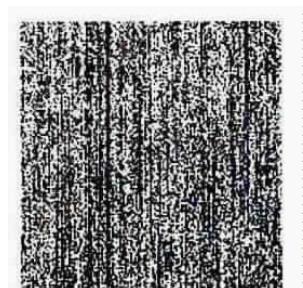
도면6C



도면7A



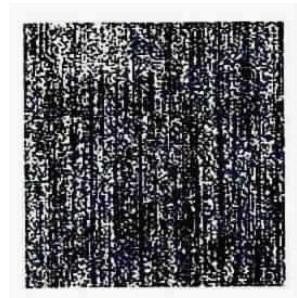
도면7B



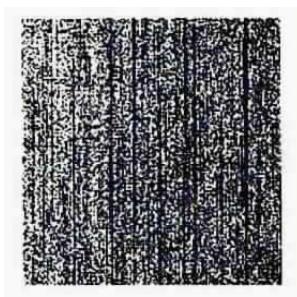
도면7C



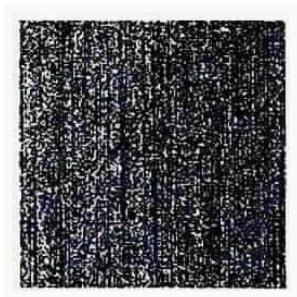
도면8A



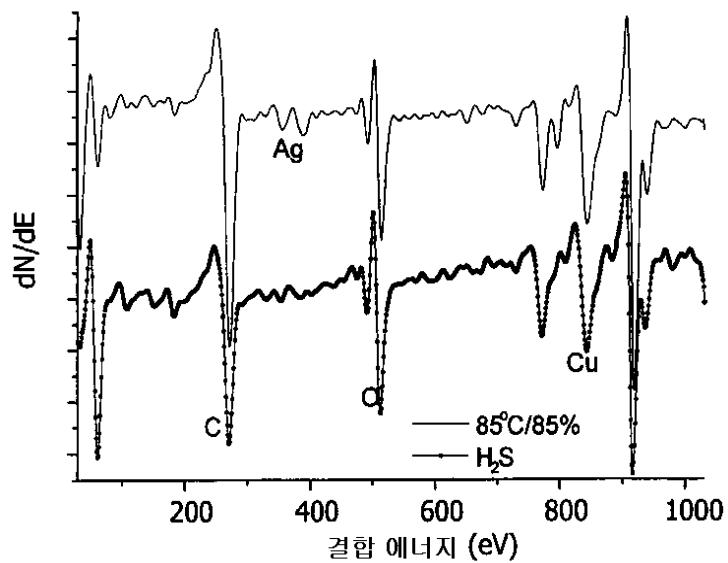
도면8B



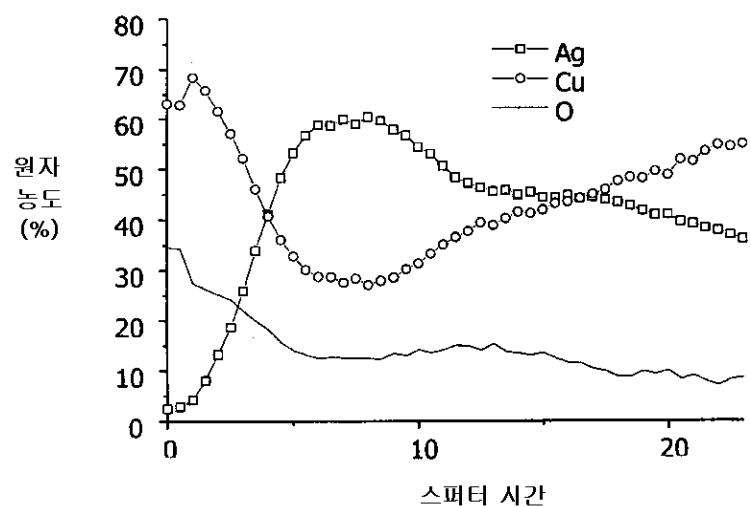
도면8C



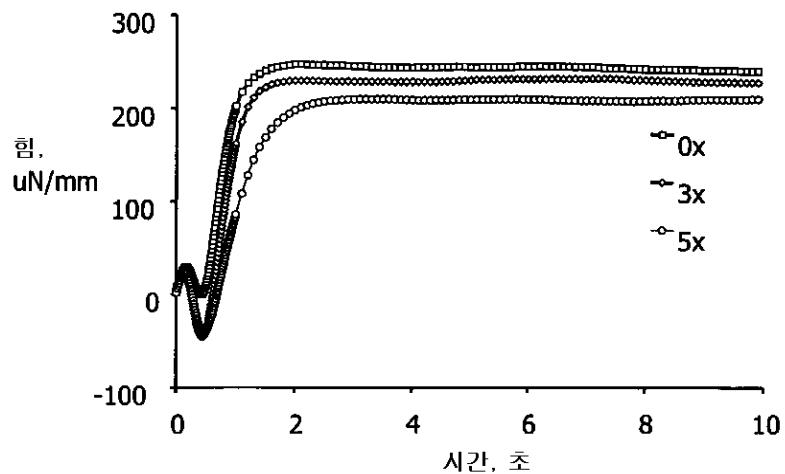
도면9



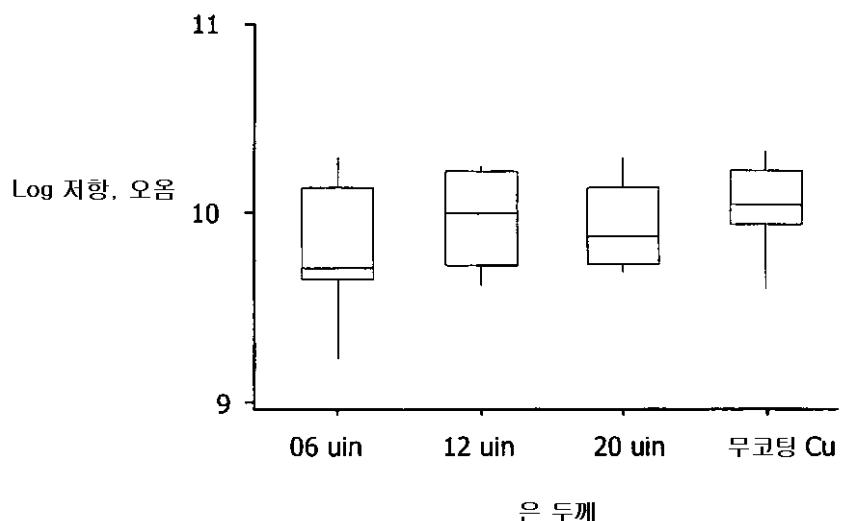
도면10



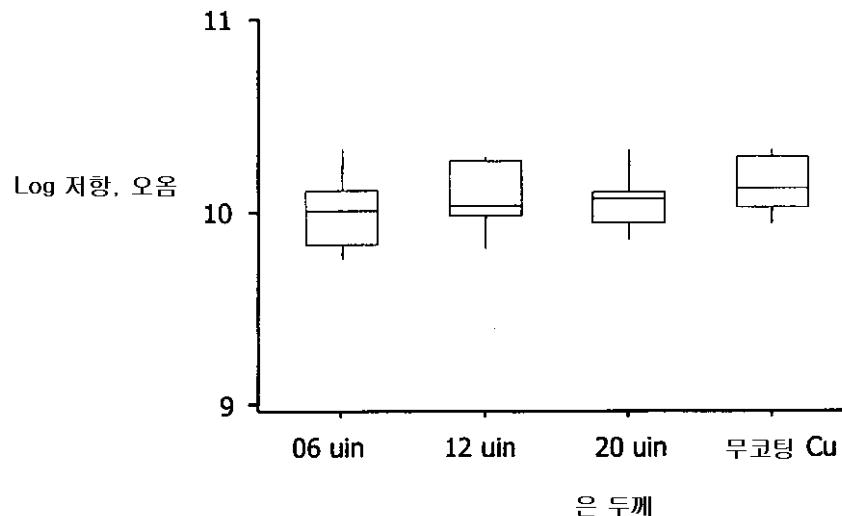
도면11



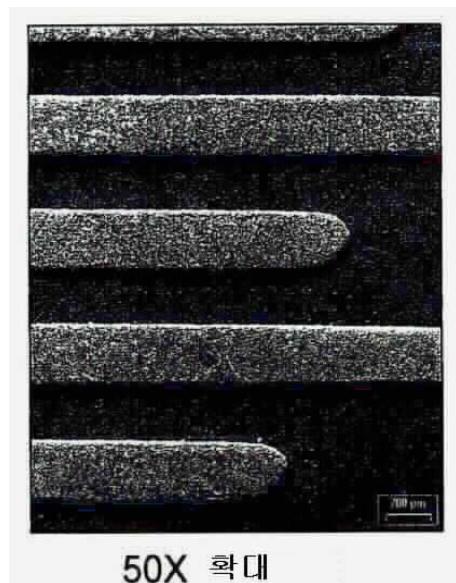
도면12



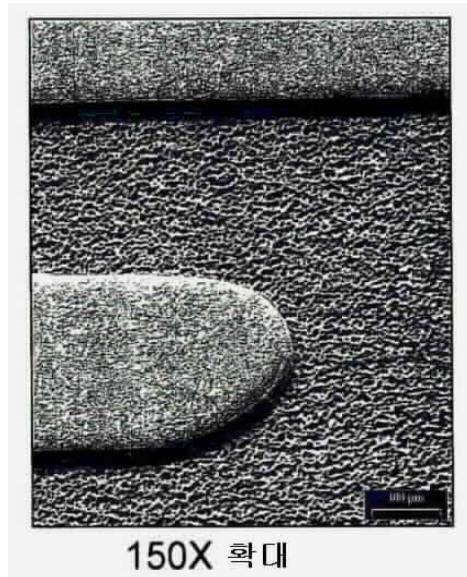
도면13



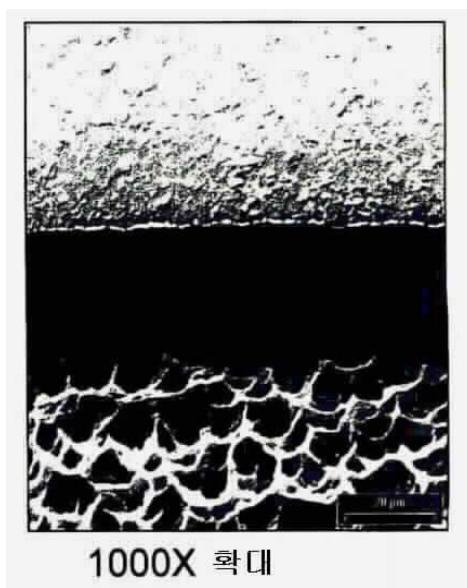
도면14A



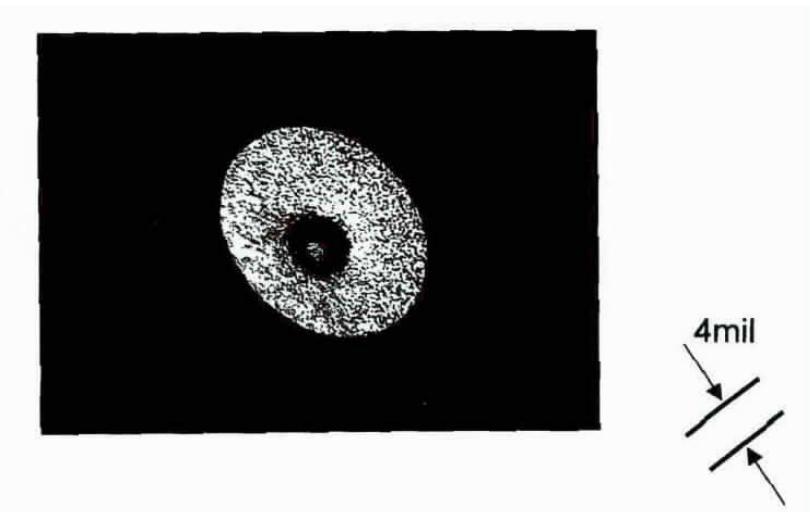
도면14B



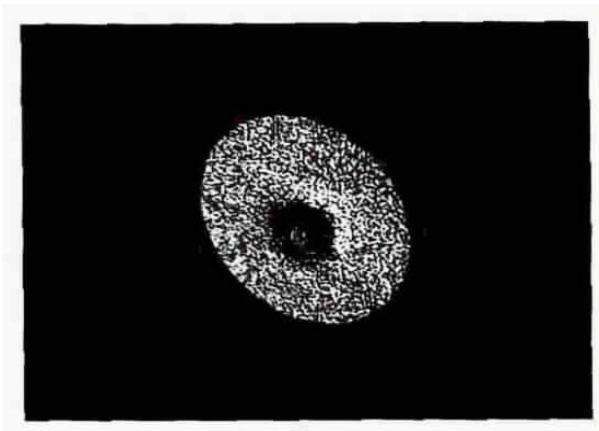
도면14C



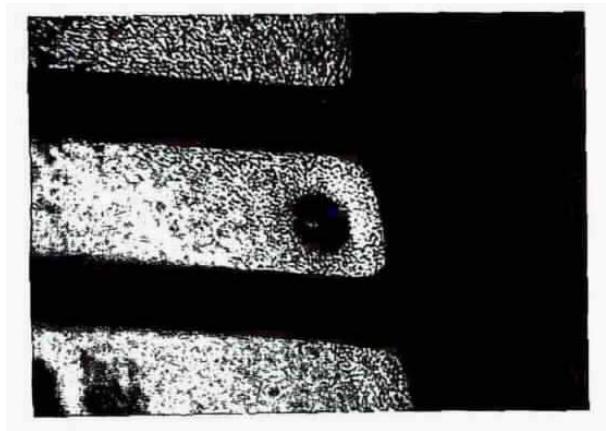
도면15



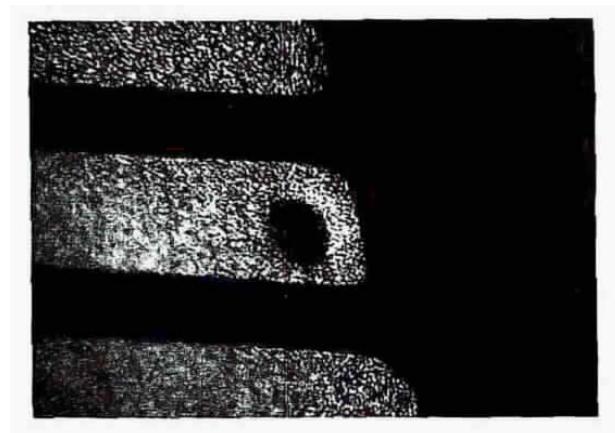
도면16



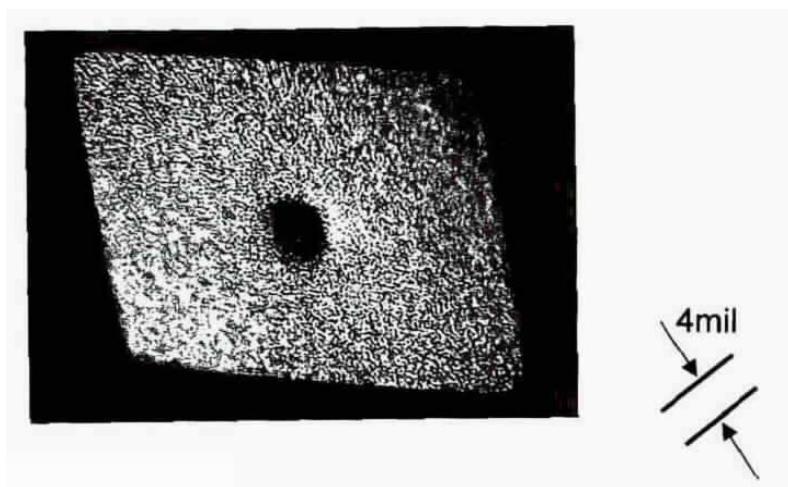
도면17



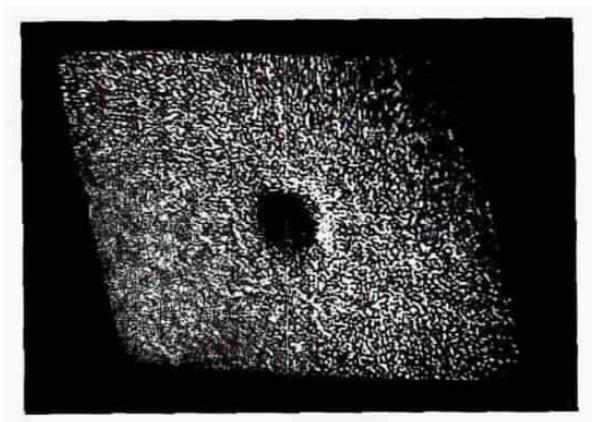
도면18



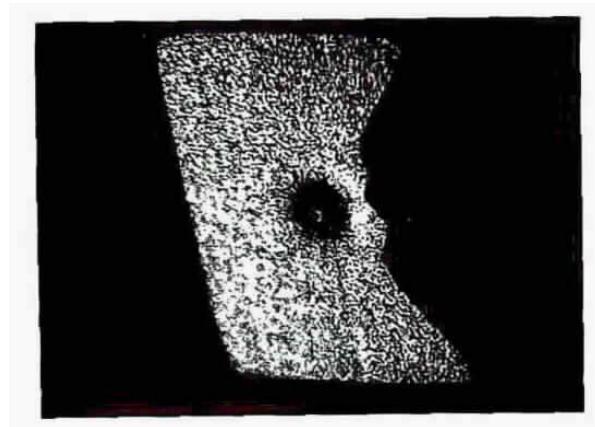
도면19



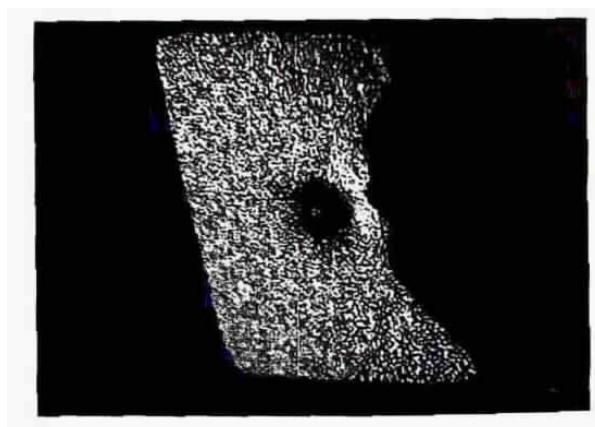
도면20



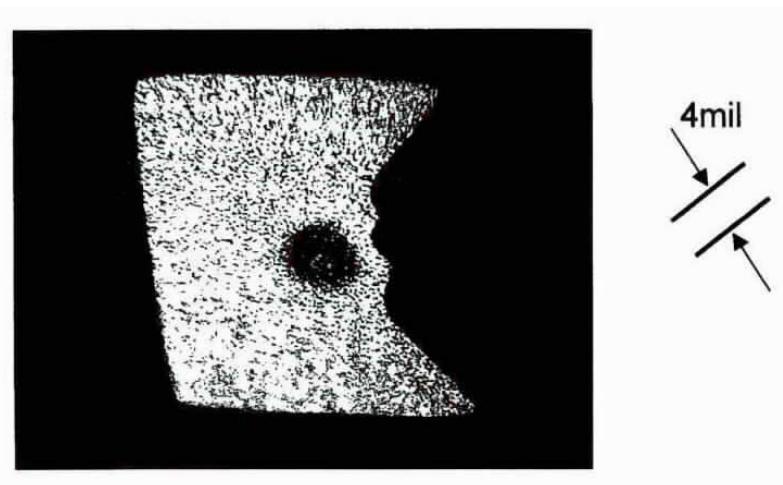
도면21



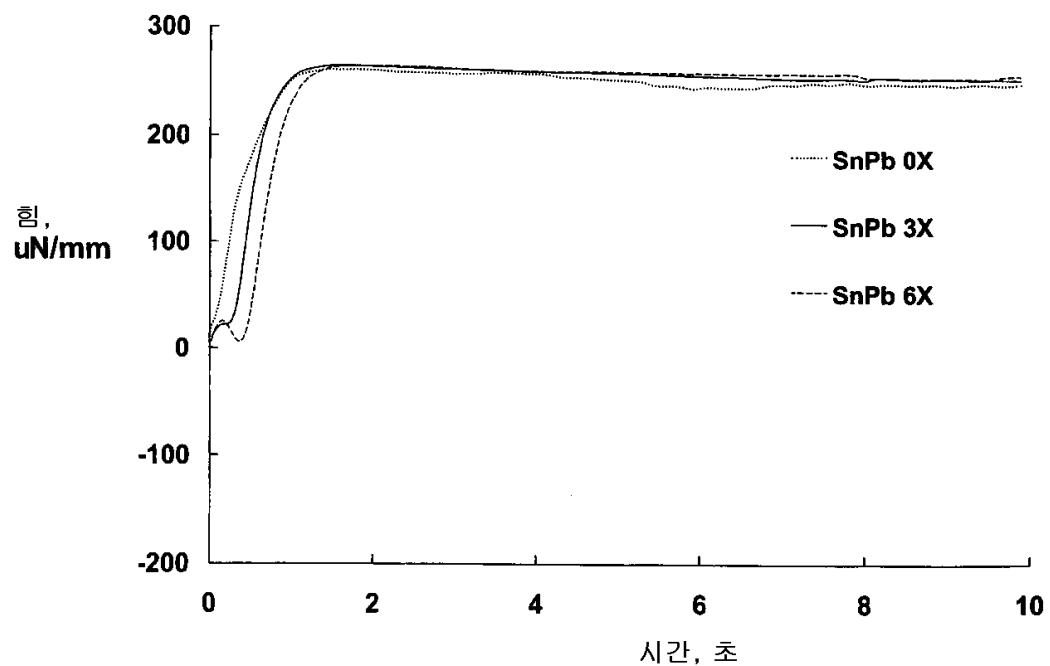
도면22



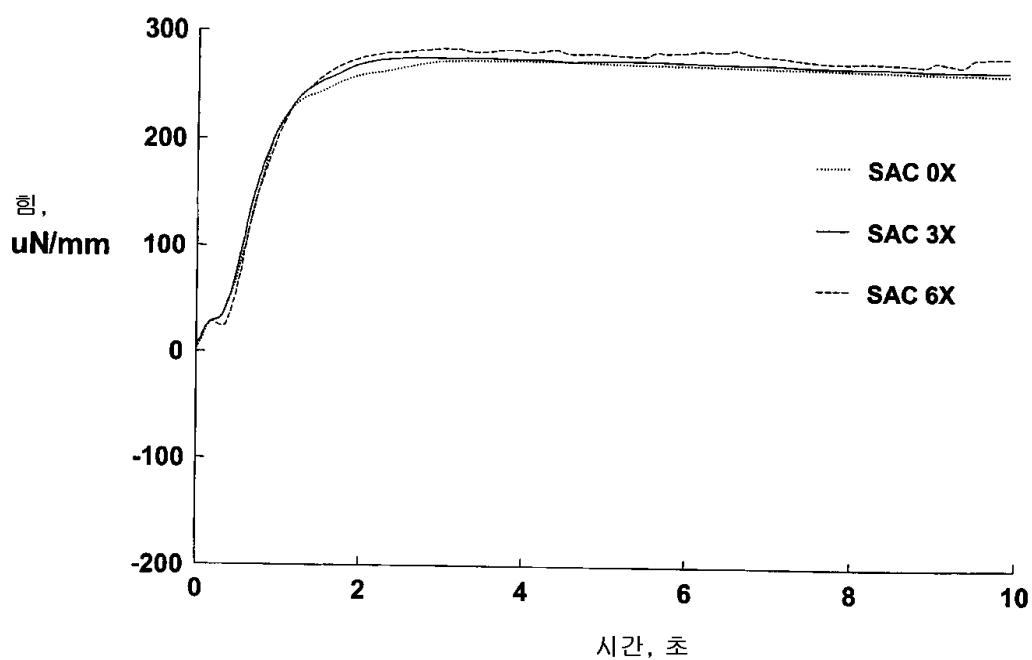
도면23



도면24



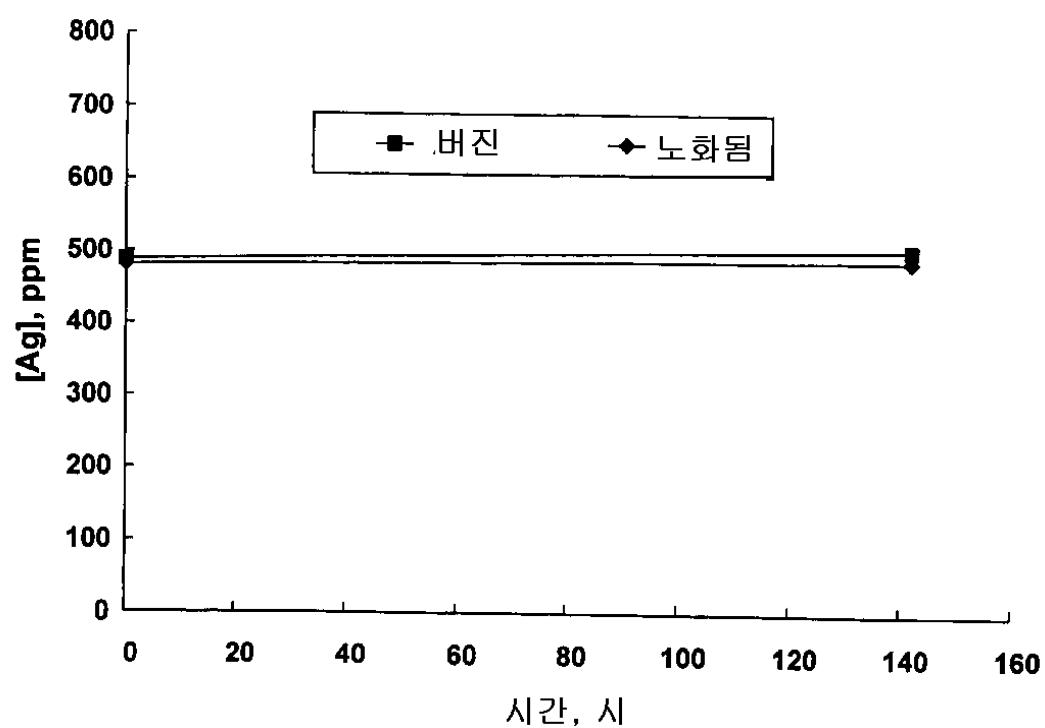
도면25



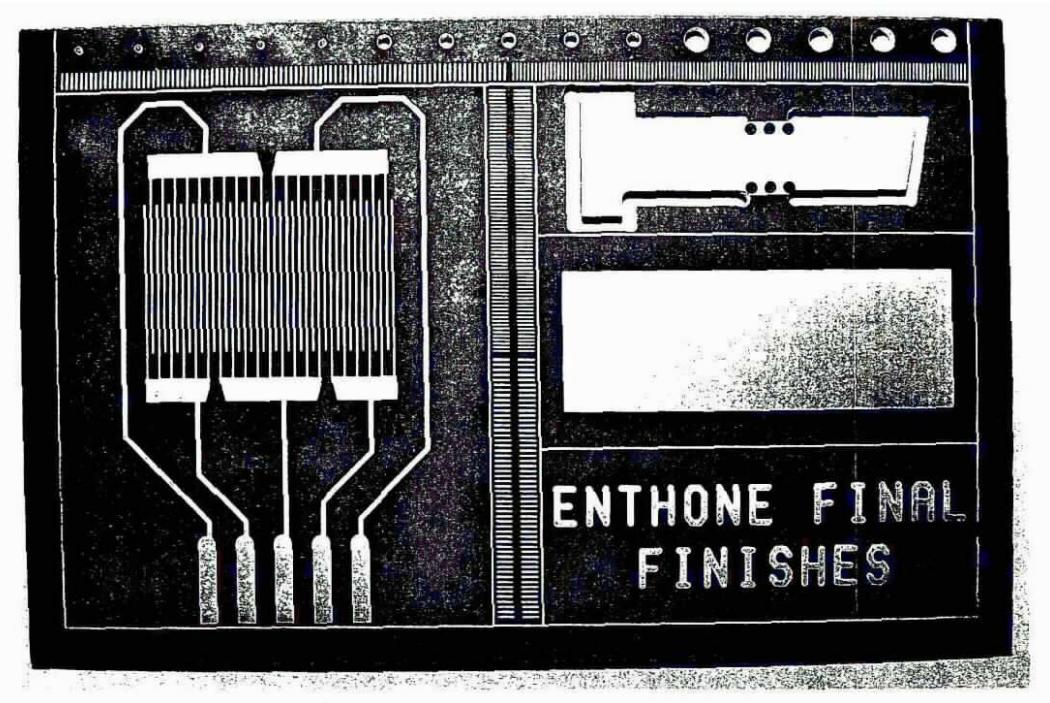
도면26



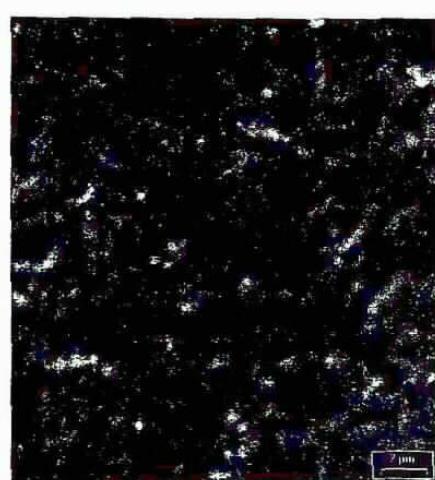
도면27



도면28

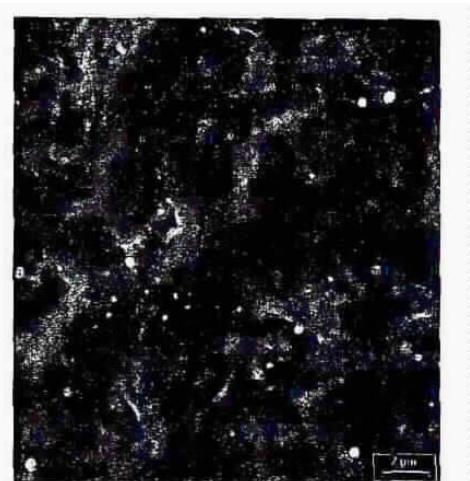


도면29A



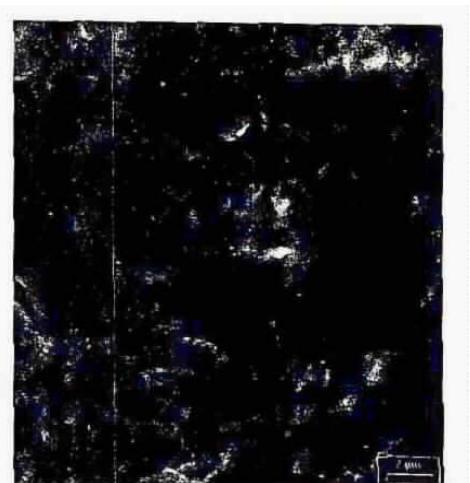
0.6 MTO

도면29B



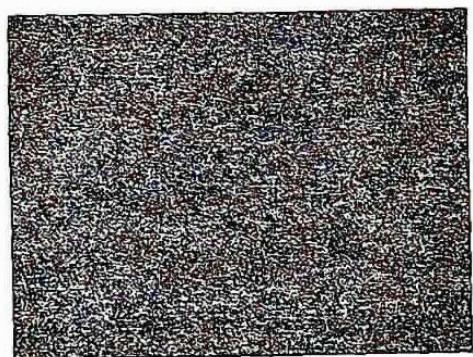
7 MTO

도면29C



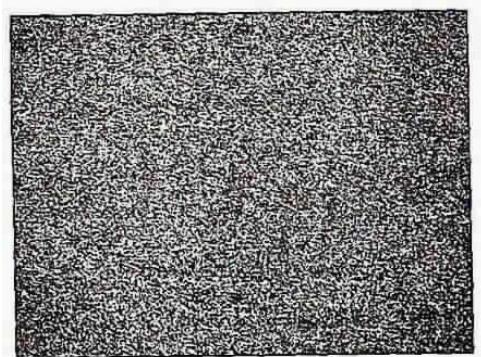
18 MTO

도면30A



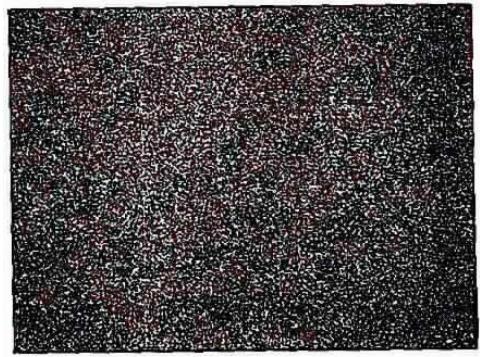
0.6 MTO

도면30B



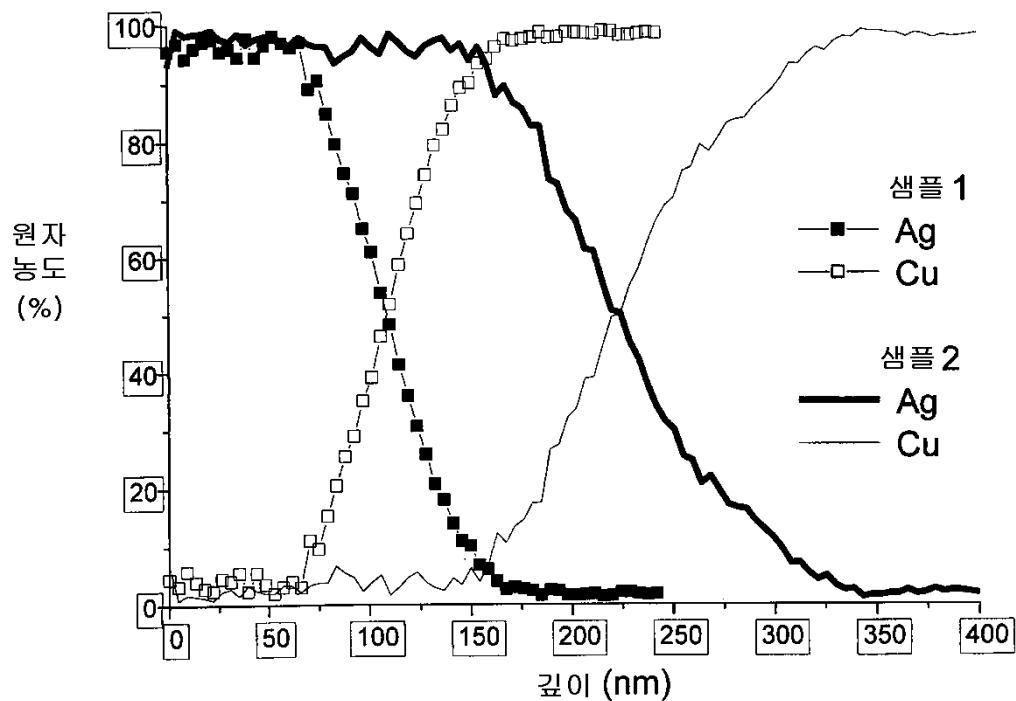
7 MTO

도면30C

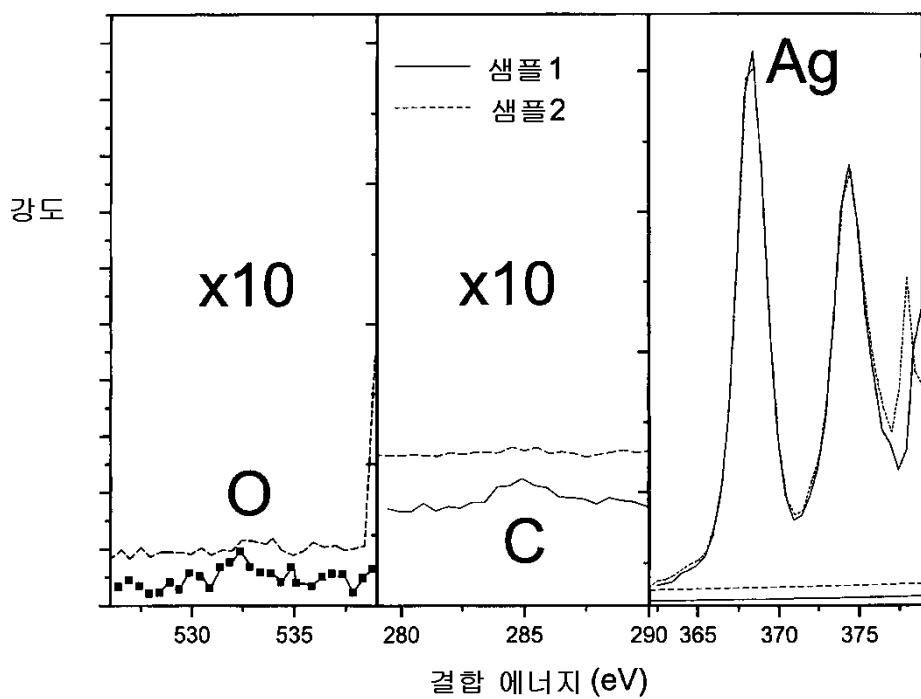


18 MTO

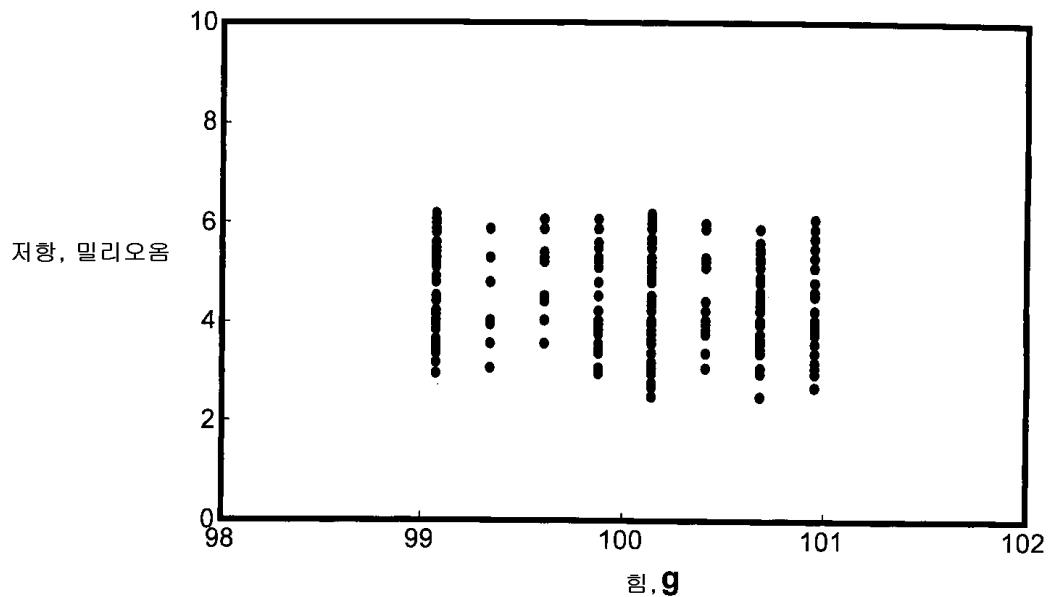
도면31



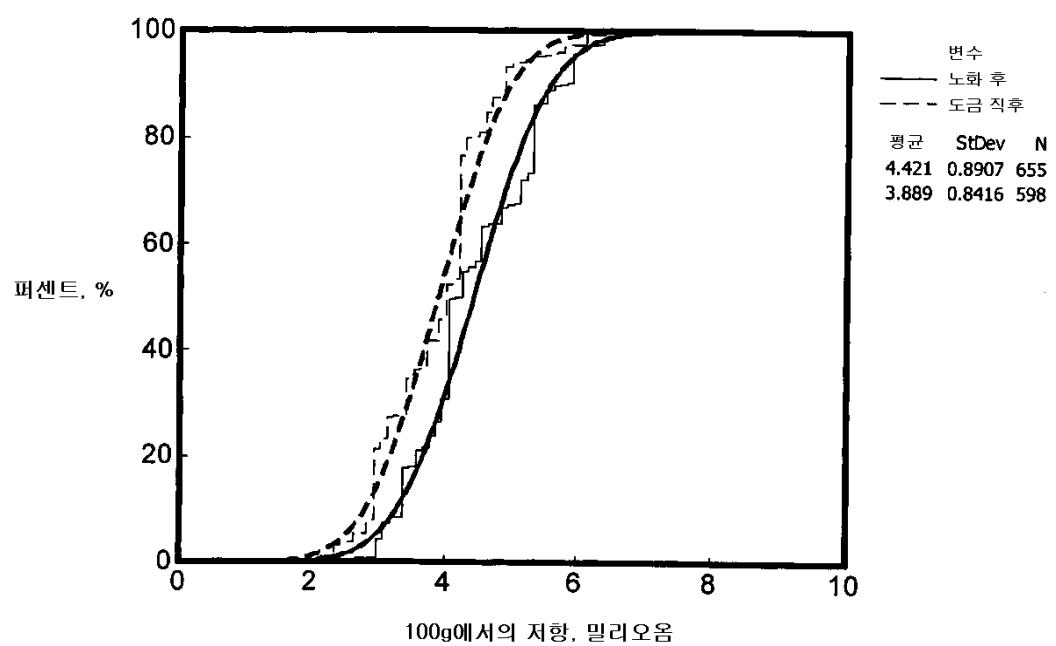
도면32



도면33



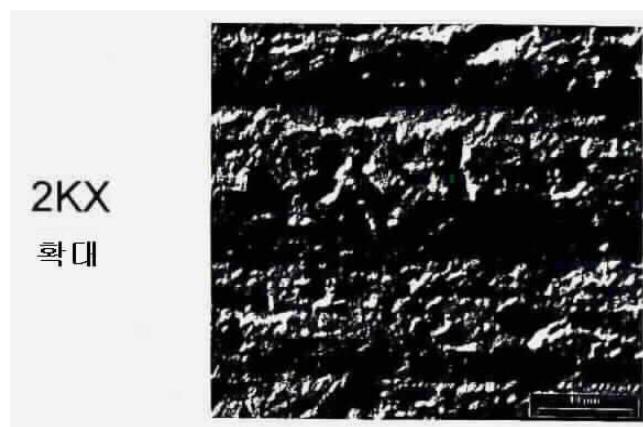
도면34



도면35A



도면35B



도면35C



도면35D

