(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7143303号
(P7143303)

(45)発行日　令和4年9月28日(2022.9.28)

(24)登録日　令和4年9月16日(2022.9.16)

(51)国際特許分類		FI		
H05K 3/34 (2006.01)		H05K	3/34	505A
H05K 3/24 (2006.01)		H05K	3/24	A
C25D 5/02 (2006.01)		C25D	5/02	E
C25D 5/12 (2006.01)		C25D	5/12	
C25D 5/34 (2006.01)		C25D	5/34	

請求項の数　13　（全29頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2019-534079(P2019-534079)
(86)(22)出願日　平成29年12月22日(2017.12.22)
(65)公表番号　特表2020-517088(P2020-517088A)
(43)公表日　令和2年6月11日(2020.6.11)
(86)国際出願番号　PCT/EP2017/084320
(87)国際公開番号　WO2018/115408
(87)国際公開日　平成30年6月28日(2018.6.28)
審査請求日　令和2年12月18日(2020.12.18)
(31)優先権主張番号　16206665.8
(32)優先日　平成28年12月23日(2016.12.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　300081877
アトテック ドイチュラント ゲー・エム・ベー・ハー ウント コー．カー・ゲー
Ａｔｏｔｅｃｈ Ｄｅｕｔｓｃｈｌａｎｄ ＧｍｂＨ ＆ Ｃｏ．ＫＧ
ドイツ連邦共和国 ベルリン・エラスムスシュトラーセ ２０
Ｅｒａｓｍｕｓｓｔｒａｓｓｅ ２０，Ｄ－１０５５３ Ｂｅｒｌｉｎ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(74)代理人　100098501
弁理士　森田 拓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　コンタクトパッド上へのはんだ付け可能なはんだ堆積物の形成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
コンタクトパッド（Ｂ）上のはんだ付け可能なはんだ堆積物の形成方法であって、以下の段階：
（ｉ）　第１の非導電性レジスト層（Ｃ）の開口部（Ｆ）の下に前記コンタクトパッドが露出している有機の非導電性基板（Ａ）を準備または製造する段階、
（ｉｉ）　前記開口部の内側（Ｇ’’）および外側（Ｇ’）に導電性層（Ｇ）を堆積して、活性化された表面をもたらすことにより、活性化された開口部（Ｆ’）を形成する段階、
（ｉｉｉ）　ニッケル（Ｄ）またはニッケル合金（Ｄ）を前記活性化された開口部内に電解堆積して、ニッケル／ニッケル合金を前記活性化された表面上に堆積する段階、
（ｉｖ）　段階（ｉｉｉ）において堆積された前記ニッケル／ニッケル合金上にスズ（Ｅ）またはスズ合金（Ｅ）を電解堆積する段階を含み、
ただし、
開口部を呈する前記第１の非導電性レジスト層が、層厚２０μｍ以下を有し、
段階（ｉ）における開口部の最大幅が、５０μｍ以下であり、
段階（ｉｉｉ）または（ｉｖ）の電解堆積は、完全に充填された活性化された開口部をもたらし、かつ
前記完全に充填された活性化された開口部は、前記ニッケル／ニッケル合金で全て充填されている、前記方法。
【請求項２】

前記有機の非導電性基板が、回路板、好ましくはプリント回路板である、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

開口部を呈する前記第１の非導電性レジスト層が、層厚１５μｍ以下を有する、請求項１または２に記載の方法。

【請求項４】

段階（ｉ）における開口部の最大幅が３０μｍ以下である、請求項１から３までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項５】

前記導電性層が、２００ｎｍ～２５００ｎｍの範囲、好ましくは３００ｎｍ～２０００ｎｍの範囲、より好ましくは３５０ｎｍ～１５００ｎｍの範囲、さらにより好ましくは４００ｎｍ～１２００ｎｍの範囲、最も好ましくは５００ｎｍ～１０００ｎｍの範囲の層厚を有する、請求項１から４までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項６】

段階（ｉｉｉ）において、ニッケル／ニッケル合金を前記活性化された開口部内にコンフォーマルではなく堆積して、コンフォーマルではないニッケル／ニッケル合金を前記活性化された表面上に堆積する、請求項１から５までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項７】

段階（ｉｉｉ）におけるニッケル／ニッケル合金が、ニッケルめっき浴の総容積に対して１ｇ／Ｌ～１６０ｇ／Ｌ、好ましくは１ｇ／Ｌ～７０ｇ／Ｌ、より好ましくは２０ｇ／Ｌ～７０ｇ／Ｌ、最も好ましくは３０ｇ／Ｌ～６０ｇ／Ｌの総量のニッケルイオンを含むニッケルめっき浴を通じて堆積される、請求項１から６までのいずれか１項に記載の方法。

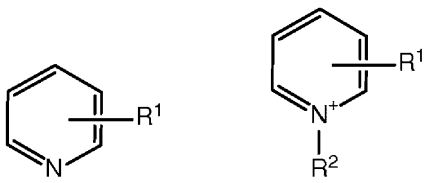
【請求項８】

前記ニッケルめっき浴が、１つ以上のレベラー化合物、

好ましくはピリジンおよび置換ピリジンからなる群から選択される、

より好ましくは式（Ｉ）および（ＩＩ）の化合物

【化１】



(I), (II)

[式中、

R^1は独立して水素、置換または非置換のアルキル、または置換または非置換のアルケニルであり、

R^2は独立して

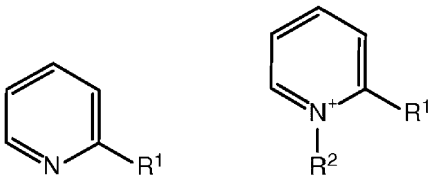
－（CH_2）$_n$－SO_3^-（ここでｎは１、２、３、４、５または６である）、または

－（CH_2）$_n$－SO_3^-（ここでｎは１、２、３、４、５または６であり、且つ－（CH_2）$_n$－SO_3^-内の１つ以上の水素原子が置換基によって置換されている）である]

からなるレベラー化合物の群から選択される、

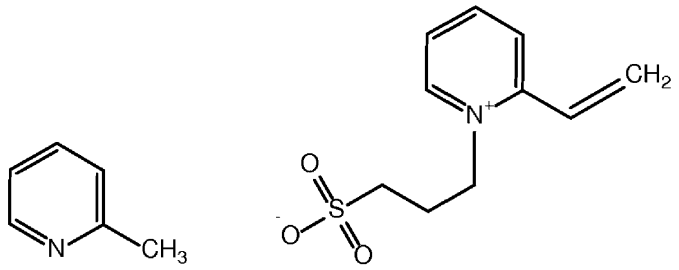
さらにより好ましくは、式（Ｉａ）および（ＩＩａ）の化合物

【化２】



(Ia), (IIa)

［式中、
Ｒ^{1}は独立して
・　式（Ｉａ）においてはメチル、エチル、直鎖または分枝鎖のプロピルまたは直鎖または分枝鎖のブチルであり、
・　式（ＩＩａ）においては－（ＣＨ$_{2}$）$_{m}$－ＣＨ＝ＣＨ$_{2}$（ここでｍは０、１、２、３または４である）であり、且つ
Ｒ^{2}は独立して（ＣＨ$_{2}$）$_{n}$－ＳＯ$_{3}^{-}$（ここでｎは１、２、３または４である）である］
からなるレベラー化合物の群から選択される、
最も好ましくは、式（Ｉｂ）および（ＩＩｂ）の化合物
【化３】



(Ib), (IIb)

からなるレベラー化合物の群から選択される、１つ以上のレベラー化合物を含む、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
段階（ｉｖ）が段階（ｉｉｉ）の直後に行われる、請求項１から８までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１０】
段階（ｉｖ）においてスズおよびスズ合金がそれぞれ、段階（ｉｉｉ）において堆積されたニッケル／ニッケル合金上にコンフォーマルに堆積される、請求項１から９までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
スズおよびスズ合金が、レベリング化合物を含有しない堆積浴を通じて電解堆積される、請求項１から１０までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
コンタクトパッド上にはんだ付け可能なはんだ堆積物を形成する、請求項１から１１までのいずれか１項に記載の方法であって、以下の段階：
（ｉ）　第１の非導電性永久レジスト層の開口部の下に前記コンタクトパッドが露出している有機の非導電性基板を準備または製造する段階、
（ｉｉ）　前記開口部の内側および外側に導電性層を堆積して、活性化された表面をもたらすことにより、活性化された開口部を形成する段階、
（ｉｉａ）　前記活性化された開口部の外側で、活性化された表面上に第２の非導電性

レジスト層を形成し、それをパターニングして、拡張された活性化された開口部をもたらす段階、
（ｉｉｉ） 前記拡張された活性化された開口部内にニッケルまたはニッケル合金をコンフォーマルではなく電解堆積して、前記活性化された表面上にコンフォーマルではないニッケル／ニッケル合金を堆積する段階、
（ｉｖ） 段階（ｉｉｉ）において堆積されたコンフォーマルではないニッケル／ニッケル合金上にスズまたはスズ合金をコンフォーマルに電解堆積する段階、
を含み、
ただし、段階（ｉｉｉ）の電解堆積が、前記ニッケル／ニッケル合金で全て充填された、完全に充填された活性化された開口部をもたらし、且つ、
前記活性化された開口部の外側で、前記ニッケル／ニッケル合金を、活性化された表面上にさらに堆積する、前記方法。
【請求項１３】
段階（ｉｖ）の後に、スズまたはスズ合金上に金が堆積されない、好ましくはスズまたはスズ合金上に金およびパラジウムが堆積されない、請求項１から１２までのいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、（ｉ）コンタクトパッド上へのはんだ付け可能なはんだ堆積物の形成方法、および（ｉｉ）活性化されたコンタクトパッド上にはんだ付け可能なはんだ堆積物が露出しているプリント回路基板に関する。
【背景技術】
【０００２】
現代の電子製品には、多数の電子部品が備えられている。そのような製品の性能をさらに高めるために、前記部品の性能も高めなければならない。
【０００３】
従って、電子部品内でのパッケージングは、前記部品における性能、および最終的には前記電子製品における性能を高めるためにますます改善されている。典型的には、小さな集積回路面積、高いパッケージング密度、および多ピン、例えばボールグリッドアレイ（ＢＧＡ）、フリップチップまたはマルチチップモジュール（ＭＣＭ）の結果として、電子部品はますます小型化されている。
【０００４】
例えば、フリップチップ技術（Ｃｏｎｔｒｏｌｌｅｄ Ｃｏｌｌａｐｓｅ Ｃｈｉｐ Ｃｏｎｎｅｃｔｉｏｎ、Ｃ４とも称する）は、チップ（例えば集積回路、ＩＣ）のチップパッドを、（例えば回路板または他のチップの）回路のそれぞれのパッドと効率的に相互接続するためにＩＢＭによって１９６４年に導入された。それらのパッドはコンタクト領域と称されることも多い。相互接続は通常、チップのパッドと回路のパッドとの間に堆積されている溶融された／はんだ付けされたはんだ堆積物（はんだボールまたははんだジョイントとも称される）、またはチップと回路との間に位置する他の導電性接着材料を介して達成される。有機樹脂（アンダーフィルまたはアンダーフィリングとも称される）がさらに施与されることがあり、それによってチップと回路との間の隙間が充填され、熱的な不整合を抑制し且つ溶融されたはんだ堆積物上での機械的応力を低下させる。この「Ｆａｃｅ ｔｏ Ｆａｃｅ」型のパッケージは、密な相互接続および高いパッケージング密度をもたらし、その際、ワイヤボンディングは必要とされない。他の利点は、良好な電気的性能、例えば低いインダクタンスである。
【０００５】
相互接続の前に、はんだ付け可能なはんだ堆積物は典型的にはチップのパッド上へ、または両方のパッド上で形成される。はんだ堆積物が回路（例えば回路板）のパッド上に形成される場合、通常、低温はんだ堆積物が使用される。典型的には、はんだ堆積物は、ス

ズ、銅、金およびそれらの混合物をはんだ付け可能な金属として含有し、低温はんだ堆積物は特に、スズまたはスズ合金を含有する。

【０００６】

相互接続の間、およびそれらの間にはんだ堆積物を有するそれぞれのパッドが互いに面する間、はんだ堆積物は、典型的にはリフロー温度での熱風を使用することによって溶融されて、均一な電気的接続（溶融された／はんだ付けされたはんだ堆積物）が２つのそれぞれのパッド間で形成される。より良好なはんだ付けのために、はんだフラックスが典型的には溶融前に施与される。

【０００７】

現代の用途において、回路は通常、回路板、例えばプリント回路板の上に備えられる。そのような板は、非導電性の有機基板上に印刷された回路（通常、銅回路）を含む。有機の非導電性基板上の回路は、費用面で効率的であり、且つ速やかに製造され得る。

【０００８】

チップ内で、チップパッド（通常、銅パッド）も、非導電性基板、典型的には半導体材料、例えばシリコン上に備えられる。

【０００９】

過去、はんだ付け可能なはんだ堆積物は、印刷（例えばステンシル印刷）によって形成されていた。しかしながら、印刷法は典型的には、はんだ付け可能な堆積物の間の距離（ピッチ； 開口部の中心と隣接する開口部の中心との間の距離）が１５０μｍ以下である場合、限界に達する。さらには、パッドとはんだ堆積物との間の結合強度は、はんだ堆積物の寸法の減少と共に弱くなる。

【００１０】

この欠点を解消するために、現代の用途においては、はんだ付け可能なはんだ堆積物を電解的に形成している。電解堆積は通常、印刷法と比べてより高い精度で行われ、微細な作業工程の要請に見合う。その結果、回路板の面積を低減して高密度回路を実現できる。

【００１１】

はんだ付け可能なはんだ堆積物の電解堆積は通常、導電性層（シード層とも称する）を、例えば無電解法、例えば無電解銅堆積によって形成することで開始する。その後、はんだ付け可能なはんだ堆積物のための金属を引き続き導電性層上に電解金属堆積によって形成する。

【００１２】

国際公開第２０１２／０１６９３２号(WO2012/016932 A1)は、基板上のはんだ堆積物および非溶融バンプ構造の形成方法に関する。前記方法は、少なくとも１つのコンタクト領域（１０１）、第１の導電性シード層（１０６）および前記第１の導電性シード層上に堆積された電気めっきされた金属または金属合金層（１０７）を有する少なくとも１つのコンタクト開口部（１０５）を開示する。電気めっきされた金属または金属合金は、スズ、銅、スズ合金および銅合金からなる群から選択される。１つの実施態様によれば、第１のバリア層が少なくとも１つのコンタクト領域上にめっきされ、その際、前記バリア層は、ニッケル、スズ、クロム、チタン、銀、金、パラジウム、それらの合金、およびそれらの多層からなる群から選択される金属または合金からなる。前記第１のバリア層は、第１の導電性シード層の下で堆積される。

【００１３】

さらに、前記国際公開第２０１２／０１６９３２号は、図６ｃにおいて、金属または金属合金層（１０７）の上のバリア層（１１５）を開示する。バリア層（１１５）は、ニッケル、ニッケル合金の接着層、および／または金の保護層であってよい。前記バリア層（１１５）は、ニッケル、クロム、チタン、銀、金、パラジウム、それらの合金、およびそれらの多層から製造されてもよく、無電解めっき、物理気相堆積または化学気相堆積によって製造できるものであってよい。

【００１４】

国際公開第２０１０／０４６２３５号(WO2010/046235 A1)は、特にフリップチップ

パッケージのための、より具体的にはフリップチップジョイント、およびスズおよびスズ合金の電気めっきされたはんだによって形成されるボード・ツー・ボードはんだジョイントのための、電気めっきによるはんだ堆積物の形成に関する。前記国際公開第２０１２／０１６９３２号と同様に、国際公開第２０１０／０４６２３５号は、コンタクト領域直上のニッケルバリア層を開示する。

【００１５】

国際公開第２０１２／００４１３６号(WO2012/004136 A2)は、電気めっきによるはんだ合金堆積物の形成、および例えばＩＣ基板と能動素子との間のはんだジョイントに関する。前記国際公開第２０１２／００４１３６号は、少なくとも１つのコンタクト領域、前記少なくとも１つのコンタクト領域が露出しているはんだマスク、金属シード層、レジスト層、純粋なスズからなる第１のはんだ材料、およびスズ・銀合金からなる第２のはんだ材料を含む、電気回路を有する表面を含む基板を開示する。任意に、ニッケルバリア層はコンタクト領域上に直接的に形成される。

【００１６】

米国特許出願公開第２００６／０２１９５６７号明細書(US2006/0219567 A1)は、回路板の導電性バンプ構造の製造方法に関する。米国特許出願公開第２００６／０２１９５６７号は、回路板の少なくとも１つの表面上に形成された複数の電気的に接続されたパッド、前記導電性のパッドを露出するための複数の開口部を有する絶縁保護層、前記絶縁保護層およびそれらの開口部の表面上の導電性層、および前記導電性層上の金属層を開示しており、前記金属層は電解堆積されている。前記導電性層はニッケルであってよい。前記金属層は、Ｐｂ、Ｓｎ、Ａｇ、ＣｕまたはそれらのＳｎ合金製であってよく、好ましくは前記金属層は銅製である。

【００１７】

欧州特許出願公開第１３２２１４６号明細書(EP1322146 A1)は、電子パッケージ、特にフリップチップパッケージ、より具体的にはフリップチップジョイント、および有機回路板上の電気めっきされたはんだによって形成されるボード・ツー・ボードはんだジョイントに関する。欧州特許出願公開第１３２２１４６号明細書は、有機板、少なくとも１つのコンタクトパッド、前記コンタクトパッドを露出しているはんだマスク、前記板上に堆積された薄い金属層、前記パッド上に位置する少なくとも１つの開口部を有するレジスト層、および前記開口部内に電気めっきによって形成されたはんだ材料を開示する。前記薄い金属層はスズであってよい。前記はんだ材料は、鉛、スズ、銀、銅、ビスマス、アンチモン、亜鉛、ニッケル、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、テルルおよびガリウムからなる群から選択される元素の混合物製の合金である。特許出願公開第１３２２１４６号、図３Ｃにおいて、ニッケルであってよいバリア層が開示される。

【００１８】

米国特許出願公開第２００７／０１６１２２３号明細書(US2007/0161223 A1)は、第１、第２、第３の複数の電気導電性パッドを有する回路板を準備すること； 第１および第２の導電性層を前記回路板上に形成すること； 第１および第２のレジスト層をそれぞれ前記第１および第２の導電性層上に形成し、前記レジスト層はパッド上に導電性層を露出している複数の開口部を有すること； 前記第１および第２のレジスト層の開口部内に金属層を形成すること； および前記金属層上に第１の接続層を形成することを含む製造方法を開示する。

【００１９】

米国特許出願公開第２００６／００４３１５８号明細書(US2006/0043158 A1)は、回路板の電気的接続の製造方法を開示する。前記回路板はその上に複数の電気的接続パッドを有する。保護層は回路板上に施与され、且つ前記電気的接続パッドを露出するための複数の開口部を有する。導電性層は保護層および前記電気的接続パッド上に形成される。レジスト層は導電性層上に施与され、且つ前記電気的接続パッドのいくつかを覆う導電性層の部分を露出するための一式の開口部を有する。第１の金属層が前記レジスト層の開口部内に電気めっきされる。他の一式の開口部は、前記電気的接続パッドの残りに相応する

レジスト層を通じて形成される。第２の金属層が前記第１の金属層上および前記電気的接続パッドの残りの上に電気めっきされて、回路板上に種々の電気的接続が形成される。

【００２０】

米国特許出願公開第２００７／０２７８６７３号明細書(US2007/0278673 A1)は、予めはんだ付けされたバンプを有する回路板の修正された構造、およびそれを修正するための方法、より具体的には、欠陥のある予めはんだ付けされたバンプを微小電極によって修正するための方法に関する。

【００２１】

印刷方法におけるいくつかの利点にもかかわらず、はんだ付け可能なはんだ堆積物の電解堆積も課題に遭遇する。既存の電解堆積方法は、ますます小型化されるパッドサイズに適合されなければならない。それぞれの方法は単純且つ信頼性がなければならない。パッドサイズの減少にもかかわらず、パッドとはんだ堆積物との間の受け容れ可能な結合強度は維持されなければならない。

【００２２】

さらには、銅パッドから、はんだ付け可能なはんだ堆積物を通じた前記堆積物の外側表面への銅イオンのマイグレーションを十分に抑制する必要がある。スズ含有はんだ堆積物の場合、銅・スズ合金の望ましくない形成が観察されることが多い。そのような形成は、典型的に適用されるはんだフラックスの効力に悪影響を及ぼし、はんだ付け可能なはんだ堆積物内側で望ましくないボイドの形成をもたらすことが多い。

【００２３】

さらに、銅は典型的には、非導電性レジスト層上で、引き続く金属の電解堆積を行うために導電性層内で、または導電性層として使用される。上述のとおり、パッドサイズの減少は現在、ますます一般的になっている。その結果、導電性層内の銅は、はんだ堆積物中へのマイグレーションに関してますます問題になる。はんだ堆積物もますます小さくなってきているので、比較的薄い導電性層内の少量の銅でも望ましくない銅イオンのはんだ堆積物中への侵入を引き起こす。このことは、非常に小さいはんだ堆積物がほぼ完全にスズからなる場合、さらにより問題になる。

【００２４】

さらには、ほぼ完全にスズからなるはんだ堆積物は、圧力および／または熱で歪みやすい傾向を示すことが多い。我々自身の実験は、そのような場合、はんだ堆積物全体の不十分な内部スティフネスが観察されたことを示している。さらには、熱および／または圧力で、ほぼ純粋なスズはんだ堆積物は、寸法安定性を失いやすい。その結果、熱および／または圧力で、はんだ堆積物が隣接するはんだ堆積物と接触し、それによって短絡が生じる。これは特に、２つの隣接するはんだ堆積物間のピッチが４０μｍ以下である場合に問題である。

【００２５】

ほぼ完全にスズからなるはんだ堆積物において、スズは通常、コンフォーマルではなく堆積される。これは、スズがパッド上で電解堆積され、その際、使用される堆積浴は通常、レベラー化合物を含有することを意味する。我々自身の実験は、純粋なスズはんだ堆積物について、そのような電解堆積が十分に行われ得ることを示している。しかしながら、我々自身の実験は、コンフォーマルではない、スズ合金の電解堆積は不十分にしか達成されないことが非常に多く、典型的にははんだ堆積物内の包含物をもたらし、引き続くリフローの間にボイドの形成をみちびくことも示している。多くの場合、この欠点はまず純粋なスズをコンフォーマルではなく堆積し、引き続き所望のスズ合金を堆積することによって解消される。しかしながら、これは追加的な工程段階を含み、そのことは望ましくない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００２６】

【文献】国際公開第２０１２／０１６９３２号

国際公開第２０１０／０４６２３５号

国際公開第２０１２／００４１３６号
米国特許出願公開第２００６／０２１９５６７号明細書
欧州特許出願公開第１３２２１４６号明細書
米国特許出願公開第２００７／０１６１２２３号明細書
米国特許出願公開第２００６／００４３１５８号明細書
米国特許出願公開第２００７／０２７８６７３号明細書
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００２７】
従って、本発明の課題は、コンタクトパッド上でのはんだ付け可能なはんだ堆積物の改善された形成方法であって、特に
・　小さいサイズのはんだ堆積物を形成するために、特に直径５０μｍ以下、特に３０μｍ以下を呈するはんだ堆積物を形成するために使用でき、且つ
・　銅含有導電性層からはんだ堆積物中への銅イオンのマイグレーションを顕著に防ぐことにより、比較的厚い層厚を有する銅含有導電性層をまだ使用でき、
・　同時に、熱および／または圧力に際し、増加された寸法安定性、および増加された内部スティフネスをもたらし、且つ、
・　場合により仕上げとしてニッケルまたはニッケル合金直上のスズ合金の電解堆積を、ニッケル／ニッケル合金とスズ合金との間の純粋なスズ堆積物を必要とせずに可能にし、且つ、
・　パッドとはんだ堆積物との間の十分な結合強度をもたらす、
前記方法を提供することであった。
【課題を解決するための手段】
【００２８】
上述の課題は、コンタクトパッドＢ上のはんだ付け可能なはんだ堆積物の形成方法であって、以下の段階：
（ｉ）　第１の非導電性レジスト層Ｃの開口部Ｆの下に前記コンタクトパッドが露出している有機の非導電性基板Ａを準備または製造する段階、
（ｉｉ）　前記開口部の内側Ｇ’’および外側Ｇ’に導電性層Ｇを堆積して、活性化された表面をもたらすことにより、活性化された開口部Ｆ’を形成する段階、
（ｉｉｉ）　ニッケルＤまたはニッケル合金Ｄを前記活性化された開口部内に電解堆積して、ニッケル／ニッケル合金を前記活性化された表面上に堆積する段階、
（ｉｖ）　段階（ｉｉｉ）において堆積された前記ニッケル／ニッケル合金上にスズＥまたはスズ合金Ｅを電解堆積する段階を含み、
ただし、段階（ｉｉｉ）または（ｉｖ）の電解堆積は、完全に充填された活性化された開口部をもたらし、
前記完全に充填された活性化された開口部は、前記ニッケル／ニッケル合金で全て充填されているか、または前記完全に充填された活性化された開口部内で、前記完全に充填された活性化された開口部の総容積に対して、ニッケル／ニッケル合金の総容積はスズおよびスズ合金の総容積よりも大きい、前記方法によって解決される。
【００２９】
本発明の方法において、「はんだ付け可能なはんだ堆積物」は、溶融、リフローまたははんだ付け段階前の金属層の区別される堆積物を示す。
【００３０】
本発明の方法を、図面を用いてより詳細に説明する。図面の参照記号は以下の意味を有する：
Ａ　有機の非導電性基板
Ｂ　回路の一部としてのコンタクトパッド
Ｃ　第１の非導電性レジスト層
Ｄ　ニッケルまたはニッケル合金

Ｅ　スズまたはスズ合金
Ｆ　第１の非導電性レジスト層の開口部
Ｆ’　活性化された開口部（導電性層Ｇ’’を含む、下記参照）
Ｇ　活性化された表面を形成する導電性層（活性化された開口部の外側（Ｇ’）および活性化された開口部の内側（Ｇ’’）の導電性層を含む）
Ｈ　第２の非導電性レジスト層
Ｌ　拡張された活性化された開口部（活性化された開口部Ｆ’を含む）
Ｍ　銀
ｘ　活性化された開口部の最大幅
ｙ　活性化された開口部の最大深さ
ｘ’　第２の非導電性レジスト層内の開口部の最大幅
ｙ’　第２の非導電性レジスト層内の開口部の最大深さ。

【００３１】
図１および２は模式的な断面である。

【００３２】
図１ａに、第１の導電性レジスト層Ｃの開口部Ｆの下にコンタクトパッドＢを露出している、有機の非導電性基板Ａを示す。図１ａは、本発明の方法の段階（ｉ）に相応する。

【００３３】
図１ｂはさらに、開口部Ｆの外側（Ｇ’）および内側（Ｇ’’）に堆積され、活性化された表面をもたらす導電性層Ｇ（つまり、導電性層が活性化された表面を形成する）を示す。導電性層Ｇ’’を呈して、開口部Ｆは活性化された開口部Ｆ’となる。活性化された開口部Ｆ’の容積は一般に、その最大幅ｘとその最大深さｙによって決定される。図１ｂは、本発明の方法の段階（ｉｉ）に相応する。

【００３４】
図１ｃはさらに、活性化された開口部Ｆ’の外側の第２の非導電性レジスト層Ｈを示し、それは活性化された表面上に形成されてパターニングされており、拡張された活性化された開口部Ｌ（活性化された開口部Ｆ’を含む）をもたらす。前記拡張された活性化された開口部は、活性化された開口部Ｆ’のＧ’’および少なくとも部分的にＧ’を含むので活性化されている。拡張された活性化された開口部の容積は、活性化された開口部Ｆ’の容積と、活性化された開口部Ｆ’の上に位置する第２の非導電性レジスト層Ｈ内の開口部によって形成された追加的な容積とによって決定される。前記の追加的な容積は一般に、第２の非導電性レジスト層内の開口部の最大幅ｘ’および最大深さｙ’によって決定される。

【００３５】
従って、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法は、好ましくは段階（ｉｉ）の後ではあるが段階（ｉｉｉ）の前に追加的に
（ｉｉａ）　活性化された開口部の外側で、活性化された表面上に第２の非導電性レジスト層を形成し、それをパターニングして、拡張された活性化された開口部をもたらす段階
を含む。

【００３６】
本発明の方法において、様々なそのようなレジスト層を使用できる。第２の非導電性レジスト層が、アクリレートポリマーおよび／またはポリメチルペンテンを含み、好ましくは第２の非導電性レジスト層がエチレン／エチルアクリレートコポリマー、エチレン／メタクリレートコポリマー、エチレン／アクリル酸コポリマー、エチレン／ブチルアクリレートコポリマー、ポリメチルペンテンおよびポリメチル－メタクリレートからなる群から選択される１つ以上の化合物を含む、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。上述の第２の非導電性レジスト層は好ましくは、乾燥膜として適用される樹脂である。

【００３７】
上述のとおり、第２の非導電性レジスト層はパターニングされ、好ましくは、レーザードリル加工、プラズマエッチング、放電加工および機械的ドリル加工からなる群から選択

される少なくとも１つのパターニング方法によってパターニングされる。
【００３８】
図１ｄはさらに、活性化された開口部Ｆ’の内側で、電解堆積されたニッケルＤ（またはニッケル合金Ｄ）を示し、それは導電性層Ｇによって形成される活性化された表面上に堆積されている。図１ｄは、本発明による方法（ｉｉｉ）に相応し、ここで、ニッケルの堆積は、完全に充填された活性化された開口部Ｆ’をもたらし、且つその完全に充填された活性化された開口部Ｆ’は前記ニッケルで全て充填されている。さらには、ニッケルは、活性化された開口部Ｆ’の外側で導電性層上に著しく堆積され、その際、活性化された開口部の外側で導電性層上に堆積されるニッケルの厚さは、活性化された開口部の内側で堆積されるニッケルの厚さよりも少ない。活性化された開口部の内側で堆積されたニッケルの厚さはｙに相応する（図１ｂ参照）。
【００３９】
図１ｅはさらに、電解堆積されたニッケルＤ上に電解堆積されたスズＥを示す。図１ｅは、本発明の方法の段階（ｉｖ）に相応する。
【００４０】
図１ｆはさらに、第２の非導電性レジスト層Ｈおよび下にある導電性層の部分が除去（剥離）されていることを示す。
【００４１】
従って、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法は、好ましくは段階（ｉｖ）の後に追加的に
（ｖ）　第２の非導電性レジスト層と下にある導電性層の部分を剥離する段階
を含む。
【００４２】
これは、パターニングされた第２の非導電性レジスト層が一時的なレジスト層、好ましくは一時的なフォトレジストである、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましいことを意味する。「一時的」とは、第２の非導電性レジスト層全体を剥離（除去）することが意図されていることを示す。はんだ付け可能なはんだ堆積物が形成された後、第２の非導電性レジスト層が剥離（除去）されることが特に好ましい。
【００４３】
第２の（上記で記載された）非導電性レジスト層は、該第２の非導電性レジスト層を溶剤または溶剤混合物と接触させることにより、導電性層から剥離される。それによって、第１の非導電性レジスト層は損傷または害されない。
【００４４】
溶剤は好ましくは、ベンジルアルコール、ギ酸、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、エタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、およびそれらの混合物からなる群から選択される。場合により、上述の溶剤が追加的に水を含むことが好ましい。
【００４５】
第２の非導電性レジスト層を剥離するために、前記層を好ましくは、噴霧または浸漬によって、上述の溶剤の１つまたはそれらの混合物と接触させる。溶剤または溶剤の混合物は好ましくは５℃～１００℃、より好ましくは１０℃～９０℃、最も好ましくは１５℃～８０℃の範囲の温度を呈する。接触時間は好ましくは、１秒～６００秒、より好ましくは１０秒～５４０秒、最も好ましくは２０秒～４８０秒の範囲である。
【００４６】
第２の非導電性レジスト層の下にある導電性層を除去するために、適した剥離溶液は当該技術分野において公知である（以下の例も参照）。
【００４７】
図２に、本発明の方法により形成されたはんだ付け可能なはんだ堆積物（図１ａ～１ｆ

に記載されたとおり）であるが、電解堆積されたスズＥ上に銀層Ｍが追加的に堆積される点のみが異なるものを示す。

【００４８】

本発明の（上記で記載された）方法において、完全に充填された活性化された開口部が前記ニッケル／ニッケル合金で全て充填されているか、または完全に充填された活性化された開口部内で、完全に充填された活性化された開孔部の総容積に対してニッケル／ニッケル合金の総容積がスズおよびスズ合金の総容積よりも大きいことが重要な特徴である。これは、段階（ｉｉｉ）によるニッケル／ニッケル合金の電解堆積が、ニッケル／ニッケル合金で電解により充填することであることを意味する。これはさらに、薄層より多くのニッケル／ニッケル合金が、活性化された開口部内で活性化された表面上に堆積されることを意味する。完全に充填された活性化された開口部が前記ニッケル／ニッケル合金で全て充填されているか、または完全に充填された活性化された開口部内で、完全に充填された活性化された開孔部の総容積に対してニッケル／ニッケル合金の総容積がスズおよびスズ合金の総容積の２倍以上、好ましくは３倍以上、より好ましくは５倍以上、最も好ましくは１０倍以上である、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。最も好ましくは、活性化された開口部はニッケル／ニッケル合金で全て充填されている。

【００４９】

我々自身の実験によれば、本発明の（上記で記載された）方法は、はんだ堆積物の溶融後に著しく低い銅含有率を呈するはんだ付け可能なはんだ堆積物をもたらす。本発明の方法は、銅含有導電性層からはんだ堆積物中への銅イオンのマイグレーションを顕著に防ぎ、なぜなら、活性化された開口部がニッケル／ニッケル合金で全て充填されているか、または完全に充填された活性化された開口部内で、完全に充填された活性化された開孔部の総容積に対して、ニッケル／ニッケル合金の総容積がスズおよびスズ合金の総容積よりも大きいからである。我々自身の実験によれば、導電性層から放出された銅イオンは電解堆積されたニッケル／ニッケル合金中にマイグレーションしない。この効果は、ニッケル／ニッケル合金が活性化された開口部Ｆ’の内側と外側で導電性層上に著しく堆積される場合に、さらにより顕著である（図１ｆ参照）。後者の場合、導電性層は堆積されたスズ／スズ合金と全く接触しない。

【００５０】

我々自身の実験は、同時に、前記はんだ付け可能なはんだ堆積物の内部スティフネスが、ほぼ完全にスズからなるはんだ付け可能なはんだ堆積物に比して著しく増加することも示している。両方の効果（銅イオンのマイグレーションの防止および内部スティフネス）は、堆積されたスズ／スズ合金の下にあるはんだ堆積物内で著しく増加したニッケル／ニッケル合金の容積に起因し得ると考えられる。

【００５１】

さらには、我々自身の実験によれば、本発明の方法により形成されたはんだ堆積物は、熱および／または圧力に際し改善された寸法安定性を呈する。ここでもまた、堆積されたスズ／スズ合金の下にあるニッケル／ニッケル合金の容積の増加が、この改善された寸法安定性をもたらすと考えられる。これははんだ堆積物の溶融の際に既に観察されている。例えば純粋なスズからなるはんだ堆積物に比して、本発明の方法により得られたはんだ堆積物は、溶融に際し、その形状および寸法をより良好に保持する。これは、２つの開口部間のピッチ（開口部の中心と隣接する開口部の中心との間の距離）が比較的小さい場合に特に有益である。従って、前記ピッチが２５０μｍ以下、好ましくは２００μｍ以下、より好ましくは１５０μｍ以下、さらにより好ましくは１００μｍ以下、最も好ましくは６０μｍ以下である、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。

【００５２】

さらに、本発明の方法は、好ましくは直接的にはんだ付けされる、はんだ付け可能なはんだ堆積物をもたらす。「直接的に」とは、相互接続前に、はんだ付け可能なはんだ堆積

物を予め溶融または予め加熱することが不要であることを示す。我々自身の実験によれば、これは、より信頼性があり且つより強い相互接続をもたらす。

【００５３】

従って、本発明の方法により形成されたはんだ付け可能なはんだ堆積物中の電解堆積されたニッケル／ニッケル合金は、効率的な銅イオンバリアとして機能すると共に、内部スティフネス並びに寸法安定性を高める。

【００５４】

本発明の方法は、第１の非導電性レジスト層の開口部の下のコンタクトパッド上の１つのはんだ付け可能なはんだ堆積物について記載される。しかしながら好ましくは、本文全体で記載される本発明の方法は、有機の非導電性基板の第１の非導電性レジスト層内の複数の開口部の下のそれぞれ複数のコンタクトパッド上の複数のはんだ付け可能なはんだ堆積物を含む。従って、上述および下記の特徴は、そのような複数のはんだ付け可能なはんだ堆積物にも関する。

【００５５】

前記コンタクトパッドは典型的には回路の一部であり、前記回路は有機の非導電性基板上に位置してそこに取り付けられている。典型的には、前記回路は有機の非導電性基板上のパターニングされた金属堆積物である。

【００５６】

好ましくは、コンタクトパッドは銅パッド、好ましくは銅回路の一部としての銅パッドである。

【００５７】

本発明の方法の段階（ｉ）において、第１の非導電性レジスト層の開口部の下に前記コンタクトパッドが露出している有機の非導電性基板が準備または製造される。これは、有機の非導電性基板が、第１の非導電性レジスト層の開口部の下に前記コンタクトパッドを含むことを意味する。露出とは、開口部によってアクセス可能である、換言すれば、開口部によって剥き出しにされていることを含む。これは例えば、引き続く金属化工程のために必要である。通常、開口部はコンタクトパッドの表面の大半を剥き出しにしているが、多くの場合、開口部はコンタクトパッドの表面全体を剥き出しにしてはいない（図１参照）。これは、そのような場合、コンタクトパッドの端部が第１の非導電性レジスト層によってまだ保護されていることを意味する。

【００５８】

有機の非導電性基板が、好ましくはエポキシ、ポリイミド、ビス－マレイミド、シアネートエステル、およびベンゾシクロブテンからなる群から選択される、少なくとも１つの樹脂を含む、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。好ましくは、（好ましくは上記で記載された）有機の非導電性基板は構造的に強化されている。より好ましくは、構造的に強化された有機の非導電性基板は、繊維強化された有機の非導電性基板および／または粒子強化された有機の非導電性基板である。有機の非導電性基板が回路板、好ましくはプリント回路板である、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が最も好ましい。

【００５９】

第１非導電性レジスト層が、第１の非導電性永久レジスト層、好ましくは永久はんだマスクである、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。従って、段階（ｉ）による（好ましくは上記で記載された）第１の非導電性レジスト層は、好ましくは完全に重合された第１の非導電性レジスト層である。好ましくは、第１の非導電性レジスト層は、ＵＶ重合レジスト層、熱重合レジスト層、感光性レジスト層、およびＵＶ熱重合レジスト層からなる群から選択される。最も好ましくは、第１の非導電性レジスト層は、架橋されたエポキシ化合物を含む。

【００６０】

「永久」との用語は、本発明の方法が行われる間かまたは該方法が完了した後に、第１の非導電性レジスト層およびはんだマスクの除去がそれぞれ意図されていないことを示す

。従って、第１の非導電性レジスト層は一時的な層ではなく、最も好ましくは有機の非導電性基板の寿命全体の間、留まっている。

【００６１】

開口部を呈する第１の非導電性レジスト層が、層厚２００μｍ以下、好ましくは１００μｍ以下、より好ましくは５０μｍ以下、さらにより好ましくは３５μｍ以下、最も好ましくは２０μｍ以下、さらに最も好ましくは１５μｍ以下を有する、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。

【００６２】

第１の非導電性レジスト層内の開口部は典型的にはパターニング工程の結果である。例えば、第１の段階において、第１の非導電性のレジスト層が開口部を有さないで予め形成され、引き続く第２の段階において予備重合され且つパターニングされる。パターニングは例えば光構造形成によって達成される。パターニング後、パターニングされた（少なくとも１つの開口部を有する）予備重合された第１の非導電性レジスト層が得られ、それは通常、後に第３の段階において完全に重合される。いかなる場合でも、特定の最大幅「ｘ」を呈する第１の非導電性レジスト層内の開口部がもたらされる（図１ｂ参照）。段階（ｉ）における開口部の最大幅が１０００μｍ以下、好ましくは５００μｍ以下、より好ましくは２００μｍ以下、最も好ましくは５０μｍ以下、さらに最も好ましくは３０μｍ以下である、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。好ましくは、開口部は円形の開口部である。そのような場合、段階（ｉ）における開口部の最大直径は好ましくは１０００μｍ以下、好ましくは５００μｍ以下、より好ましくは２００μｍ以下、最も好ましくは５０μｍ以下、さらに最も好ましくは３０μｍ以下である。円形の開口部が円錐形を有する場合、１つの最大直径が存在し、最大直径と最小直径とがもたらされる。円形の開口部の形状が円筒状である場合、最大直径はその円形の開口部の唯一の直径である。

【００６３】

（ａ）　段階（ｉ）における開口部の最大幅が５０μｍ以下、好ましくは３０μｍ以下であり、且つ（ｂ）　開口部を呈する第１の非導電性レジスト層が４０μｍ以下、好ましくは３０μｍ以下、より好ましくは２５μｍ以下、さらにより好ましくは２０μｍ以下、最も好ましくは１５μｍ以下の層厚を有する、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が特に好ましい。我々自身の実験によれば、開口部についてそのような寸法を有するはんだ付け可能なはんだ堆積物は、はんだ堆積物の溶融後に非常に少量の銅を呈し、さらには、優れた寸法安定性と内部スティフネスを呈する。

【００６４】

段階（ｉ）において、前記有機の非導電性基板が前記開口部の下に前記コンタクトパッドを露出しており、さらに開口部の下に複数の追加的なコンタクトパッドを露出している、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法がより好ましい。好ましくは、全ての開口部は独立して上記で定義された範囲の最大幅を有する。現代の用途において、全ての開口部の最大幅は典型的には同一ではない。これは、段階（ｉ）において、有機の非導電性基板が、第１の最大幅を有する開口部を有するいくつかの第１のコンタクトパッドと、前記第１の最大幅とは異なる第２の最大幅を有する開口部を有する少なくともいくつかの第２のコンタクトパッドを露出している、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましいことを意味する。好ましくは、第１の最大幅および第２の最大幅は互いに独立しており、且つ上記のとおり定義され、且つ互いに異なる。最も好ましくは、第１の最大幅および第２の最大幅は互いに独立して２００μｍ以下であり、その際、さらに第１の最大幅および第２の最大幅は５μｍ～８０μｍの範囲、好ましくは５μｍ～４０μｍの範囲、より好ましくは５μｍ～１５μｍの範囲である。例えば、第１の最大幅は１００μｍ～２００μｍの範囲であり、第２の最大幅は１０μｍである。本発明の方法は、一段階で（つまり、本発明の方法の段階（ｉｉｉ）で）それらの各々の開口部内にニッケルまたはニッケル合金を堆積できる。好ましくは、本発明の方法に関連する本文中の特徴は、（適用可能な場合）前記複数のコン

タクトパッドにも関する。
【００６５】
本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法の段階（ｉｉ）において、導電性層（シード層と称されることもある）を、開口部の内側および外側に堆積して、活性化された表面をもたらすことにより、活性化された開口部を形成する。
【００６６】
導電性層は、第１の非導電性レジスト層を活性化させ、活性化された表面をもたらすために必要とされる。この段階は引き続く金属の電解堆積のために必要であり、それは、第１の非導電性レジスト層が、金属の電解堆積に十分な電流へのアクセスを確保するために導電性にされることを意味する。
【００６７】
さらには、導電性層は、下にある非導電性レジスト層に対する付着をもたらす。
【００６８】
好ましくは、導電性層は、有機の非導電性基板全体の上に堆積される。その結果、導電性層は第１の非導電性レジスト層上だけでなく、コンタクトパッド上にも堆積される。従って、第１の非導電性レジスト層（コンタクトパッドを含む）の開口部内の各々の内部表面に導電性層が堆積される（つまり被覆される）ことが好ましい。
【００６９】
導電性層が湿式化学的無電解堆積または気相堆積によって堆積される、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。導電性層は、単層、二重層、または多重層のいずれかであり、好ましくは単層である。これは、導電性層が二重層または多重層ではないことが好ましいことを意味する。
【００７０】
導電性層が、
・　１つ以上の導電性有機ポリマー、
および／または
・　好ましくは炭素、銅、パラジウム、スズ、コバルト、タングステン、クロム、ニッケル、銀およびチタンからなる群から選択される１つ以上の導電性元素を含む、より好ましくは導電性層が銅を含むか、または銅層である、
本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。
【００７１】
好ましくは、上述の導電性元素の中で、炭素が炭素粒子として、パラジウムがコロイド状パラジウムとして使用される。
【００７２】
場合により、ニッケルおよびスズが好ましい導電性元素のリストの中にないことが好ましい。これは、場合により、導電性層が明らかにニッケルを含まず、好ましくはニッケルおよびスズを含まないことが好ましいことも意味する。
【００７３】
当該技術分野において、活性化された表面を得るためのいくつかの方法が公知である。いくつかの例を以下に示す：
欧州特許ＥＰ０６１６０５３号明細書(EP0616053 A1)は、非導電性基板に金属被覆を施与するための方法であって、
ａ．　前記基板を、貴金属／ＩＶＡ族金属のゾルを含む活性化剤と接触させて、処理された基板を得ること、
ｂ．　前記処理された基板を、１１より大きく１３までのｐＨを有し、
（ｉ）　Ｃｕ（ｌｌ）、Ａｇ、ＡｕまたはＮｉの可溶性金属塩またはそれらの混合物、
（ｉｉ）　ＩＡ族金属の水酸化物、
（ｉｉｉ）　前記金属塩の金属イオンについて、累積形成定数ｌｏｇ　Ｋ　０．７３～２１．９５を有する有機材料を含む錯化剤
の溶液を含む、自己加速且つ補給型の浸漬金属組成物と接触させること

を含む、前記方法を記載している。

【００７４】

この方法は、引き続く金属の電解堆積のために使用できる薄い導電性層をもたらす。この方法は、当該技術分野において、「Ｃｏｎｎｅｃｔ」法として公知である。

【００７５】

米国特許第５５０３８７７号明細書(US5503877 A)は、錯体化合物を用いて非導電性基板上に導電性層を形成し、前記基板上に金属シードを生成することを開示する。それらの金属シードが、引き続く金属の電解堆積のために充分な導電性をもたらす。この方法は、当該技術分野において、「Ｎｅｏｇａｎｔｈ」法として公知である。

【００７６】

米国特許第５６９３２０９号明細書(US5693209 A)は、導電性ピロールポリマーによる導電性層の形成を開示する。この方法は、当該技術分野において、「ＣｏｍｐａｃｔＣＰ」法として公知である。

【００７７】

場合により、導電性層が、段階（ｉｉ）において、コロイド状パラジウムまたは無機パラジウムイオン含有溶液を使用することによって堆積される、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。それぞれの方法は、例えば「Ｈａｎｄｂｕｃｈ ｄｅｒ Ｌｅｉｔｅｒｐｌａｔｔｅｎｔｅｃｈｎｉｋ」、Ｖｏｌ．４、２００３、３０７～３１１ページに記載される。

【００７８】

導電性層が２００ｎｍ～２５００ｎｍの範囲、好ましくは３００ｎｍ～２０００ｎｍの範囲、より好ましくは３５０ｎｍ～１５００ｎｍの範囲、さらにより好ましくは４００ｎｍ～１２００ｎｍの範囲、最も好ましくは５００ｎｍ～１０００ｎｍの範囲の厚さを有する、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。我々自身の実験は、はんだ付け可能なはんだ堆積物中の堆積されたニッケル／ニッケル合金のおかげで、溶融に際する銅含有導電性層からはんだ堆積物中への銅イオンのマイグレーションが効率的に抑制されるか、またはさらには防がれることを示す。これは、はんだ付け可能なはんだ堆積物の全体の寸法が非常に小さい場合（例えば直径５０μｍ以下、且つ高さ４０μｍ以下）、非常に有益である。通常、そのような寸法を有し且つ基本的にスズのみを含むはんだ堆積物中への銅イオンのマイグレーションを十分に抑制するためには、銅含有導電性層を非常に薄くして（例えば１００～１５０ｎｍ）、導電性層からはんだ堆積物中への銅イオンのマイグレーションを効率的に抑制しなければならない。しかしながら、そのような薄い導電性層は実現が困難であるか、または不可能であり、不完全であるという危険が常にある。本発明の方法の１つの利点は、銅含有導電性層の層厚が、基本的にスズのみを含むはんだ堆積物をもたらす方法に比して著しく厚くて良いことである。より厚い銅含有導電性層は、導電性層の信頼性および安定性を高め、且つ下にある第１の非導電性レジスト層に対する付着性を高める。さらには、十分な厚さを有する導電性層の堆積は制御も容易であり、且つそれぞれの層の製造が容易である。

【００７９】

段階（ｉｉ）の結果として、活性化された開口部Ｆ’が形成される（図１ｂ参照）。本文中で、「活性化された開口部」とは、第１の非導電性レジスト層内の開口部であって、前記開口部の内側に追加的に導電性層（Ｇ’’）を含むものを示す。

【００８０】

本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法において、好ましくは、段階（ｉｉｉ）の前に堆積される段階（ｉｉ）の導電性層以外にさらなる導電性層は堆積されない。例えば、段階（ｉｉｉ）の後に追加的な導電性層が堆積されないことが好ましい。

【００８１】

本発明の方法の段階（ｉｉｉ）において、ニッケルまたはニッケル合金が、活性化された開口部内に電解堆積されて、ニッケル／ニッケル合金が活性化された表面上に堆積され

る。これは、好ましくはこの電解堆積されたニッケル／ニッケル合金が導電性層に隣接していることを意味する。スズまたはスズ合金が（好ましくは金属または金属合金も）、導電性層と段階（ｉｉｉ）の電解堆積されたニッケル／ニッケル合金との間に堆積されないことが好ましく、より好ましくは導電性層がスズを含有せず、且つスズまたはスズ合金が（好ましくは金属または金属合金も）、導電性層と段階（ｉｉｉ）の電解堆積されたニッケル／ニッケル合金との間に堆積されない。

【００８２】

大抵の場合、段階（ｉｉｉ）で堆積されるニッケル／ニッケル合金が、堆積されるニッケルの総質量に対して少なくとも９５質量％のニッケル、好ましくは少なくとも９９質量％のニッケルを含有する、より好ましくは純粋なニッケルである、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。「純粋な」とは、汚染する元素、例えば硫黄および／またはリンが不純物としてのみ、好ましくは０．１質量％未満の総量でしか存在し得ないことを意味する。しかしながら、そのような元素は、ニッケルに意図的には添加されない。対照的に、いくつかの場合では、ニッケル合金が段階（ｉｉｉ）において電解堆積され、前記合金がニッケル合金の総質量に対して５０質量％を上回るニッケルを含有することが好ましい。好ましくは、ニッケル合金は個々に１つ以上の合金化元素を含み、その際、前記合金化元素は合金化金属および合金化非金属からなる群から選択される。合金化金属は好ましくは、鉄、コバルト、タングステンおよびパラジウムからなる群から選択され、より好ましくは鉄、タングステンおよびコバルト、最も好ましくは鉄およびタングステンからなる群から選択される。合金化非金属は好ましくはリンおよび硫黄からなる群から選択され、好ましくはリンである。合金化金属の総量は、ニッケル合金の総量に対して５０質量％未満である。これは、そのような場合、ニッケルがそのような合金内で支配的であることを意味する。最も好ましくは、合金化元素の総量はニッケル合金の総量に対して、５０質量％未満、好ましくは４０質量％以下、より好ましくは２９質量％以下、さらにより好ましくは１９質量％以下、最も好ましくは１０質量％以下である。これは、各々のニッケル合金の場合、ニッケルがニッケル合金内で支配的であることを意味する。自身の実験は、合金化元素、好ましくは、且つ特に上述のものは、典型的にははんだ付け可能なはんだ堆積物全体の溶融温度を高めることを示している。これは、金属間相の形成が著しく減速され且つ低減されるので望ましい。これは、著しく低減された金属間相が、はんだ堆積物の信頼性の高まりおよび高められた温度下での接合部のより高い安定性をもたらすので望ましい。

【００８３】

本文中で、「ニッケル」または「ニッケル堆積物」との用語（並びに関連する用語）は、「ニッケル合金」が明示的に規定されていなくても、通常、ニッケル合金、好ましくは上述のニッケル合金も含む。

【００８４】

上述のとおり、第１の非導電性レジスト層の開口部内の各々の内部表面に導電性層が堆積される、本発明の方法が好ましい。そのような場合、活性化された開口部内へのニッケル／ニッケル合金の電解堆積は好ましくは、ボイド不含およびディンプル不含のニッケル／ニッケル合金堆積物を得るために適切なレベリング特性を必要とする。

【００８５】

段階（ｉｉｉ）において、ニッケル／ニッケル合金が活性化された開口部内にコンフォーマルではなく堆積されて、コンフォーマルではないニッケル／ニッケル合金が活性化された表面上に堆積される、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。これは、活性化された開口部の外側で導電性層上に堆積されたニッケル／ニッケル合金の厚さが、活性化された開口部の内側で堆積されたニッケル／ニッケル合金の厚さよりも薄い、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましいことを意味する。

【００８６】

本文中で、「コンフォーマルではなく」とは、「コンフォーマルではない」の副詞形で

ある。「コンフォーマルではない」ニッケル／ニッケル合金とは、その堆積厚さにおいて、下地である活性化された表面の輪郭に等しく合致しないか、または等しく従わないニッケル／ニッケル合金を示す。その代わりに、ニッケル／ニッケル合金は異なる厚さで表面上に堆積されて、活性化された開口部を充填し、最終的にレベリングされ且つ一様なニッケル／ニッケル合金堆積物の表面が生じる。典型的には、レベラー添加剤がそれぞれのニッケルめっき浴中で使用されて、コンフォーマルではない堆積物が得られる。

【００８７】

段階（ｉｉｉ）におけるニッケル／ニッケル合金が、ニッケルめっき浴の総容積に対して１ｇ／Ｌ～１６０ｇ／Ｌ、好ましくは１ｇ／Ｌ～７０ｇ／Ｌ、より好ましくは２０ｇ／Ｌ～７０ｇ／Ｌ、最も好ましくは３０ｇ／Ｌ～６０ｇ／Ｌの総量のニッケルイオンを含むニッケルめっき浴を通じて堆積される、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。ニッケルめっき浴は好ましくは水性めっき浴である。好ましいニッケルイオン源は、ニッケル塩、好ましくは塩化ニッケル、硫酸ニッケル、スルファミド酸ニッケルおよびフルオロホウ酸ニッケルからなる群から選択されるニッケル塩である。

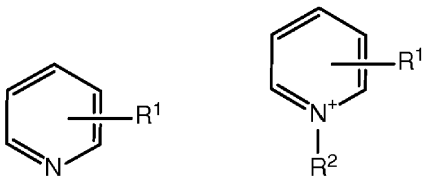
【００８８】

ニッケルめっき浴が、１つ以上のレベラー化合物、

好ましくはピリジンおよび置換ピリジンからなる群から選択される、

より好ましくは式（Ｉ）および（ＩＩ）の化合物

【化１】



(I), (II)

［式中、

R^1は独立して水素、置換または非置換のアルキル、または置換または非置換のアルケニルであり、

R^2は独立して

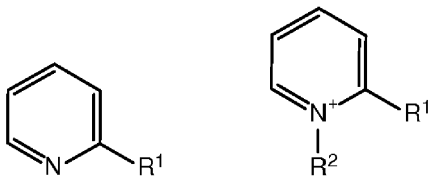
－（CH_2）$_n$－SO_3^-（ここでｎは１、２、３、４、５または６である）、または

－（CH_2）$_n$－SO_3^-（ここでｎは１、２、３、４、５または６であり、且つ－（CH_2）$_n$－SO_3^-内の１つ以上の水素原子が置換基によって置換されている）である］

からなるレベラー化合物の群から選択される、

さらにより好ましくは、式（Ｉａ）および（ＩＩａ）の化合物

【化２】



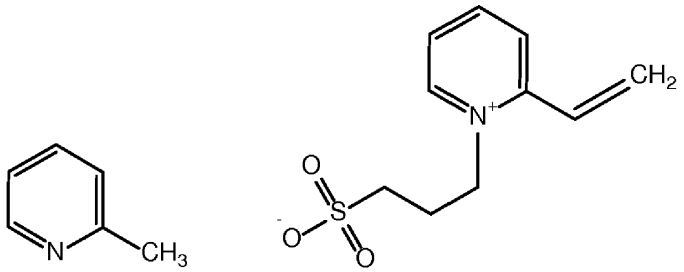
(Ia), (IIa)

［式中、

R^1は独立して

・　式（Ｉａ）においてはメチル、エチル、直鎖または分枝鎖のプロピルまたは直鎖または分枝鎖のブチルであり、

・ 式（ＩＩａ）においては－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$（ここでｍは０、１、２、３または４である）であり、且つ
Ｒ^{2}は独立して（ＣＨ$_2$）$_n$－ＳＯ$_3^-$（ここでｎは１、２、３または４である）である］からなるレベラー化合物の群から選択され、
最も好ましくは、式（Ｉｂ）および（ＩＩｂ）の化合物
【化３】



(Ib), (IIb)

からなるレベラー化合物の群から選択される、１つ以上のレベラー化合物を含む、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。
【００８９】
場合により、ニッケルめっき浴が１つ以上のレベラー化合物、好ましくは上述の１つ以上の好ましいレベラー化合物（より好ましい、さらにより好ましい、および最も好ましいレベラー化合物を含む）を含むが、ただし、ニッケルめっき浴がピリジンを含有しない、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。「含有しない」とは、その化合物が全く存在しないか、またはニッケルめっき浴の特性に影響しないようなわずかな量でしか存在せず、従ってピリジンが浴に意図的には添加されないことを意味する。
【００９０】
ただし、式（Ｉ）におけるＲ^{1}が置換または非置換のアルキル、置換または非置換のアルケニルである（つまり、水素は含まない）、本発明の方法が好ましい。
【００９１】
式（Ｉ）および（ＩＩ）の化合物において、Ｒ^{1}がオルトまたはメタ位にある、好ましくはオルト位にあることが好ましい。これは、Ｒ^{1}が最も好ましくは、窒素原子の隣の環炭素原子に取り付けられることを意味する。
【００９２】
式（Ｉ）および（ＩＩ）の化合物のＲ^{1}において、置換または非置換のアルキルは好ましくは合計で１～８個の炭素原子、より好ましくは１～６個の炭素原子、さらにより好ましくは１～４個の炭素原子を含むアルキルである。
【００９３】
式（Ｉ）および（ＩＩ）の化合物のＲ^{1}において、置換または非置換のアルケニルは好ましくは合計で１～８個の炭素原子、より好ましくは１～６個の炭素原子、さらにより好ましくは１～４個の炭素原子を含むアルケニルである。
【００９４】
式（Ｉ）および（ＩＩ）の化合物において、Ｒ^{1}における置換アルキルおよび置換アルケニルの置換基は独立して且つ好ましくはＣ$_1$～Ｃ$_4$－アルキル、ヒドロキシルおよびハロゲン、好ましくはヒドロキシルおよびハロゲンからなる群から選択される。
【００９５】
式（ＩＩ）の化合物において、Ｒ^{2}における置換基は独立して且つ好ましくはＣ$_1$～Ｃ$_4$－アルキル、ヒドロキシル、スルフヒドリルおよびハロゲンからなる群から選択され、より好ましくはヒドロキシルである。好ましくは、単独の水素原子がヒドロキシルによって

置換される。

【００９６】

式（Ｉ）および（ＩＩ）の化合物において、R^1は独立して且つ好ましくは（最も好ましくはオルト位で）

・ 式（Ｉ）においてはメチル、エチル、直鎖または分枝鎖のプロピル、または直鎖または分枝鎖のブチル、

・ 式（ＩＩ）においては－（CH_2）$_m$－ＣＨ＝CH_2（ここで、ｍは０、１、２、３または４であり、好ましくはｍは０、１または２であり、より好ましくはｍは０である）である。

【００９７】

式（ＩＩ）、（ＩＩａ）および（ＩＩｂ）の化合物において、R^2は環窒素原子に取り付けられている。その結果、それらの式の化合物は正に帯電する。

【００９８】

我々自身の実験によれば、本発明の方法において使用される１つ以上の上述のレベラー化合物を含有するニッケルめっき浴は、段階（ｉｉｉ）において電解堆積されるニッケル／ニッケル合金について優れたレベリング特性をもたらす。従って、多くの場合、優れたレベリングがされ且つ一様な表面を有する、コンフォーマルではない優れたニッケル／ニッケル合金堆積物が得られた。我々自身の実験によれば、それらのニッケル／ニッケル堆積物は基本的に常にディンプルおよびボイドを有さない。さらには、上述のレベラーは、様々な幅を有する開口部を同時に、つまり単独の堆積段階で充填することを可能にする。これは生産工程におけるコストと時間に関して非常に有益である。従って、段階（ｉｉｉ）において、ニッケル／ニッケル合金が各々の活性化された開口部内に堆積される、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。各々の場合、ニッケル／ニッケル合金はコンフォーマルではなく堆積され、つまり充填が行われる。

【００９９】

ニッケルめっき浴中のレベラー化合物の総量が、ニッケルめっき浴の総容積に対して、１ｍｇ／Ｌ～１００００ｍｇ／Ｌ、より好ましくは１０ｍｇ／Ｌ～１０００ｍｇ／Ｌ、最も好ましくは１００ｍｇ／Ｌ～９００ｍｇ／Ｌの範囲である、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。好ましくは、ニッケルめっき浴中に式（Ｉ）、（ＩＩ）、（Ｉａ）、（ＩＩａ）、（Ｉｂ）および（ＩＩｂ）の化合物の群から選択されるレベラー化合物以外の、他のレベラー化合物は存在しない。好ましくは、ニッケルめっき浴は、式（Ｉａ）および式（ＩＩａ）、または式（Ｉｂ）および式（ＩＩｂ）から選択されるレベラー化合物のみを含有する。従って、ニッケルめっき浴が式（Ｉ）および式（ＩＩ）から選択されるレベラー化合物のみを含有し、且つニッケルめっき浴中での式（Ｉ）および式（ＩＩ）のレベラー化合物の総量が、ニッケルめっき浴の総容積に対して、１ｍｇ／Ｌ～１００００ｍｇ／Ｌ、好ましくは１０ｍｇ／Ｌ～１０００ｍｇ／Ｌ、より好ましくは１００ｍｇ／Ｌ～９００ｍｇ／Ｌの範囲である、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。ニッケルめっき浴が式（Ｉａ）および式（ＩＩａ）から選択されるレベラー化合物のみを含有し、且つニッケルめっき浴中での式（Ｉａ）および式（ＩＩａ）のレベラー化合物の総量が、ニッケルめっき浴の総容積に対して、１ｍｇ／Ｌ～１００００ｍｇ／Ｌ、好ましくは１０ｍｇ／Ｌ～１０００ｍｇ／Ｌ、より好ましくは１００ｍｇ／Ｌ～９００ｍｇ／Ｌの範囲である、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法がより好ましい。ニッケルめっき浴が式（Ｉｂ）および式（ＩＩｂ）から選択されるレベラー化合物のみを含有し、且つニッケルめっき浴中での式（Ｉｂ）および式（ＩＩｂ）のレベラー化合物の総量が、ニッケルめっき浴の総容積に対して、１ｍｇ／Ｌ～１００００ｍｇ／Ｌ、好ましくは１０ｍｇ／Ｌ～１０００ｍｇ／Ｌ、より好ましくは１００ｍｇ／Ｌ～９００ｍｇ／Ｌの範囲である、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法がさらにより好ましい。

【０１００】
ニッケルめっき浴が酸性のｐＨ、好ましくは１～６、好ましくは２～５、より好ましくは３～５の範囲のｐＨを有する、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。ニッケルめっき浴中の好ましい酸は、ホウ酸、リン酸、クエン酸および酢酸からなる群から選択される。
【０１０１】
典型的には、ニッケルめっき浴はいくつかのさらなる化合物を含有する。ニッケルめっき浴が追加的に緩衝化合物、ブライトナー化合物、合金元素源および湿潤化合物からなる群から選択される１つ以上の化合物を含む、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。
【０１０２】
「緩衝化合物」とは、特に追加的な酸または塩基の添加後に、ニッケルめっき浴を上記で定義された範囲内の所望のｐＨに安定化し且つ保持するために使用される弱酸または塩基を示す。好ましい緩衝化合物は、上述の好ましい酸、その相応の塩基およびそれらの混合物に相応する。好ましくは緩衝化合物は、上述の好ましい酸性ｐＨの範囲のｐＨが生じるように選択される。ニッケルめっき浴は好ましくは緩衝化合物を、ニッケルめっき浴の総容積に対して１ｇ／Ｌ～５０ｇ／Ｌ、好ましくは１０ｇ／Ｌ～４０ｇ／Ｌの総量で含有する。
【０１０３】
「ブライトナー化合物」とは、ニッケル／ニッケル堆積物の電解堆積の間の光沢付与および促進効果を及ぼす化合物を示し、且つ任意である。好ましくは、ニッケルめっき浴はブライトナー化合物を、ニッケルめっき浴の総容積に対して０ｇ／Ｌ～５０ｇ／Ｌ、好ましくは０ｇ／Ｌ～１０ｇ／Ｌ、より好ましくは０ｇ／Ｌ～１ｇ／Ｌの総量で含有する。
【０１０４】
「湿潤化合物」とは、ニッケルめっき浴の表面張力を低減する化合物を示し、且つ任意である。存在する場合、それがニッケルめっき浴と接触する際、より良好な濡れ性の活性化された表面が実現される。通常、活性化された表面上の気泡が完全に回避されるか、いくつかの気泡が少なくとも著しく最小化される。好ましくは、ニッケルめっき浴は湿潤化合物を、ニッケルめっき浴の総容積に対して０ｇ／Ｌ～１０ｇ／Ｌ、好ましくは０ｇ／Ｌ～１ｇ／Ｌの総量で含有する。
【０１０５】
本発明の方法の段階（ｉｉｉ）の間、ニッケルまたはニッケル合金が電解堆積される。段階（ｉｉｉ）におけるニッケルめっき浴が、１５℃～８０℃の範囲、より好ましくは１５℃～６０℃の範囲、さらにより好ましくは２０℃～６０℃の範囲、最も好ましくは２５℃～５０℃の範囲の温度を有する、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。
【０１０６】
段階（ｉｉｉ）において、ニッケルめっき浴の撹拌は任意であるが、しかし好ましくは、撹拌は３０００ｒｐｍまで、好ましくは２０００ｒｐｍまで、より好ましくは１０００ｒｐｍまでの撹拌速度で行われる。
【０１０７】
ニッケル／ニッケル合金が、直流電流、好ましくは０．１～１００Ａ／ｄｍ^2（平方デシメートルあたりのアンペア）の範囲、より好ましくは０．１～５０Ａ／ｄｍ^{2}の範囲、さらにより好ましくは０．３～２５Ａ／ｄｍ^{2}の範囲、最も好ましくは０．５～１２Ａ／ｄｍ^{2}の範囲、さらに最も好ましくは０．５～６Ａ／ｄｍ^{2}の範囲の電流密度を有する直流電流を使用して電解堆積される、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。
【０１０８】
段階（ｉｉｉ）において、ニッケル／ニッケル合金が６０分以下、好ましくは３０分以下、より好ましくは１０分以下の間、電解堆積される、本発明の（上記で記載された、好

ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。

【０１０９】

段階（ｉｉｉ）において、ニッケル／ニッケル合金は、活性化された開口部内に電解堆積されて、ニッケル／ニッケル合金が活性化された表面上に堆積される。電解堆積されたニッケル／ニッケル合金は、導電性層からは明らかに区別／識別可能である堆積物を形成する。

【０１１０】

本発明の方法の段階（ｉｖ）において、スズまたはスズ合金が、段階（ｉｉｉ）において堆積されたニッケル／ニッケル合金上に電解堆積される。段階（ｉｖ）が段階（ｉｉｉ）の直後に行われる、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。これは、段階（ｉｖ）の電解堆積されたスズまたはスズ合金が、段階（ｉｉｉ）の電解堆積されたニッケル／ニッケル合金に隣接して堆積され、段階（ｉｉ）の後且つ段階（ｉｖ）の前に他の堆積段階は行われないことを意味する。対照的に、段階（ｉｉｉ）と（ｉｖ）との間の濯ぎおよび／または洗浄段階は除外されない。

【０１１１】

段階（ｉｖ）において、堆積浴が使用される。スズおよびスズ合金が、堆積浴の総容積に対して１０ｇ／Ｌ～１００ｇ／Ｌ、より好ましくは１５ｇ／Ｌ～９５ｇ／Ｌ、最も好ましくは４０ｇ／Ｌ～６０ｇ／Ｌの総量のスズイオンを含む堆積浴を通じて電解堆積される、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。スズイオン源はスズ含有可溶性アノードであるか、または、不溶性のアノードが使用される場合には、可溶性のスズ塩であるかのいずれかである。好ましいスズ塩は、メタンスルホン酸スズであり、なぜならそれは水溶液中で可溶性が高いからである。

【０１１２】

段階（ｉｉｉ）の後、好ましくは一様で且つレベリングされた表面を有する電解堆積されたニッケル／ニッケル合金が、拡張された活性化された開口部Ｌ内で得られ、好ましくは拡張された活性化開口部Ｌ内で導電性層全体の上に堆積される（図１ｄ参照）。本発明のそのような方法が非常に好ましい。そのような表面上で、スズまたはスズ合金はコンフォーマルに堆積され得る。従って、段階（ｉｖ）においてスズおよびスズ合金がそれぞれ、段階（ｉｉｉ）において堆積されたニッケル／ニッケル合金上にコンフォーマルに堆積される、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。

【０１１３】

「コンフォーマルに」とは、コンフォーマルの副詞形である。「コンフォーマルに」堆積されたスズ／スズ合金とは、その堆積厚さにおいて、下地であるニッケル／ニッケル合金表面の輪郭に基本的に等しく合致するか、または等しく従う堆積物を示す。その結果、基本的に均一なスズの厚さを示す一様に分布した堆積物が得られる。このために、典型的にはそれぞれの堆積浴中でレベリング化合物は必要とされない。従って、スズおよびスズ合金が、レベリング化合物を含有しない堆積浴を通じて電解堆積される、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が一般に好ましい。しかしながら、あまり好ましくない場合においては、堆積浴は好ましくはケトン、α／β－不飽和カルボン酸および芳香族アルデヒドの群から選択される１つ以上のレベリング化合物を含有する。

【０１１４】

本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法において、スズイオンを含む堆積浴は好ましくは追加的に少なくとも１つの酸化防止化合物および／または少なくとも１つの湿潤化合物を含む。

【０１１５】

少なくとも１つの酸化防止化合物は、スズイオン（Sn^{2+}）の酸化を防ぐ。好ましい酸化防止化合物は、ヒドロキノン、カテコール、ヒドロキシル安息香酸、ジヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシ安息香酸および置換ピリジンからなる群から選択される。好ましい

置換ピリジンは、２－アミノ－３－ヒドロキシ－ピリジン、３－アミノ－２－ヒドロキシ－ピリジン、２，３－ジヒドロキシ－ピリジン、３，４－ジヒドロキシ－ピリジン、２，５－ジヒドロキシ－ピリジン、２，３，４－トリヒドロキシ－ピリジン、３，４，５－トリヒドロキシ－ピリジン、２，３－ジアミノ－ピリジン、３，４－ジアミノ－ピリジン、２，５－ジアミノ－ピリジン、３－アミノ－４，５－ジヒドロキシ－ピリジン、４－アミノ－３，５－ジヒドロキシ－ピリジン、４－アミノ－２，５－ジヒドロキシ－ピリジン、４－アミノ－２，３－ジヒドロキシ－ピリジン、３，４－ジアミノ－２－ヒドロキシ－ピリジン、３，４－ジアミノ－５－ヒドロキシ－ピリジン、２，３－ジアミノ－４－ヒドロキシ－ピリジン、２，３－ジアミノ－５－ヒドロキシ－ピリジン、３，４－ジアミノ－２－ヒドロキシ－５，６－ジメチル－ピリジン、３，４－ジアミノ－５－ヒドロキシ－２，６－ジメチル－ピリジン、２，３－ジアミノ－４－ヒドロキシ－５，６－ジメチル－ピリジン、４－アミノ－２，３－ジヒドロキシ－５，６－ジメチル－ピリジン、３－アミノ－４，５－ジヒドロキシ－２，６－ジメチル－ピリジン、２，５－ジアミノ－３，４，６－トリメチル－ピリジン、３，４－ジアミノ－２，５，６－トリメチル－ピリジン、２，３－ジアミノ－４，５，６－トリメチル－ピリジン、３，４，５－トリヒドロキシ－２，６－ジメチル－ピリジン、２，３，４－トリヒドロキシ－５，６－ジメチル－ピリジン、２，５－ジヒドロキシ－３，４，６－トリメチル－ピリジン、３，４－ジヒドロキシ－２，５，６－トリメチル－ピリジン、２，３－ジヒドロキシ－４，５，６－トリメチル－ピリジン、３－アミノ－２－ヒドロキシ－４，５，６－トリメチル－ピリジンおよび２－アミノ－３－ヒドロキシ－４，５，６－トリメチル－ピリジンからなる群から選択される。好ましくは、酸化防止剤の、好ましくは上記で好ましいとして定義された化合物の総量は、堆積浴の総容積に対して０．０２ｍｏｌ／Ｌ～０．３ｍｏｌ／Ｌの範囲、好ましくは０．０５ｍｏｌ／Ｌ～０．１５ｍｏｌ／Ｌの範囲である。

【０１１６】

少なくとも１つの湿潤化合物は、堆積浴の表面張力を低減することにより、その堆積浴と接触した際にニッケル／ニッケル合金堆積物表面のより良好な濡れ性が得られる。少なくとも１つの湿潤化合物は好ましくは、アニオン性の湿潤化合物であり、より好ましくはアルキルホスホネート、アルキルエーテルホスホネート、アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルスルホネート、アルキルエーテルスルホネート、カルボン酸エーテル、カルボン酸エステル、アルキルアリールスルホネート、アリールアルキルエーテルスルホネート、アリールスルホネートおよびスルホスクシネートからなる群から選択される。好ましくは、堆積浴中の湿潤化合物、好ましくは上記で好ましいとして定義された化合物の総量は、堆積浴の総容積に対して０．０００２ｍｏｌ／Ｌ～０．０１ｍｏｌ／Ｌの範囲、好ましくは０．０００５ｍｏｌ／Ｌ～０．００２ｍｏｌ／Ｌの範囲である。

【０１１７】

スズイオンを含む堆積浴が酸性であり、好ましくは前記堆積浴が０～３、より好ましくは０～１の範囲のｐＨを示す、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。酸性ｐＨは通常、高められたカソード効率をもたらす。堆積浴は好ましくは１つ以上の酸、好ましくは硝酸、酢酸およびアルキルスルホン酸からなる群から選択される酸を含む。好ましいアルキルスルホン酸はメタンスルホン酸である。

【０１１８】

堆積浴中の酸の総量は、堆積浴の総容積に対して好ましくは５０ｇ／Ｌ～２００ｇ／Ｌの範囲、好ましくは７０ｇ／Ｌ～１２０ｇ／Ｌの範囲である。

【０１１９】

本発明の方法の段階（ｉｖ）におけるスズ／スズ合金の電解堆積は、直流電流、パルスめっきまたはそれらの組み合わせのいずれかを使用して、好ましくは直流電流を使用して行われる。パルスめっきを使用する際、好ましくは１～２０Ａ／ｄｍ^{2}の範囲の電流密度が印加される。直流電流を使用する際、好ましくは１～３Ａ／ｄｍ^{2}の範囲の電流密度が印加される。

【０１２０】
段階（ｉｖ）において、スズ／スズ合金が１２０分以下、好ましくは６０分以下、より好ましくは２０分以下の間、電解堆積される、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。
【０１２１】
我々自身の実験によれば、コンフォーマルなスズの堆積は、コンフォーマルではないスズの堆積に比して要求が厳しくない。さらには、スズ合金はコンフォーマルな堆積を介して信頼性高く堆積でき、コンフォーマルではない堆積が使用される場合、そのことは通常不十分にしか達成されない。その結果、本発明の方法において、望ましいスズ合金を、電解堆積されたニッケル／ニッケル合金上に直接的且つ信頼性高く堆積できる。従って、引き続くスズ合金のための準備としての、電解堆積されたニッケル／ニッケル合金上への純粋なスズの中間堆積物は必要とされない。
【０１２２】
従って、段階（ｉｖ）において、スズ合金、好ましくは銀、鉛、銅、ビスマス、アンチモン、亜鉛、ニッケル、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、テルルおよびガリウムからなる群から選択される１つ以上の合金化金属を含む、好ましくは銀を含むスズ合金が堆積される、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。スズ中での合金化金属としての銀は、純粋なスズに比して融点および表面張力の低下などの優れた特性を示す。銅が合金化金属として使用される場合、典型的には少量のみ使用され、好ましくは、スズ合金中で銅の総量がスズ合金の総質量に対し１質量％未満、好ましくは０．７質量％未満になるように使用される。典型的には、合金化金属は堆積浴中の可溶性塩として、より好ましくは硝酸塩、酢酸塩およびメタンスルホン酸塩からなる群から選択される塩として準備される。堆積浴中の銀イオンの総量は（存在する場合）、堆積浴の総容積に対して好ましくは０．１～１．５ｇ／Ｌの範囲、より好ましくは０．３ｇ／Ｌ～０．７ｇ／Ｌの範囲、さらにより好ましくは０．４ｇ／Ｌ～０．６ｇ／Ｌの範囲である。
【０１２３】
コンタクトパッド（好ましくは銅パッド）上にはんだ付け可能なはんだ堆積物を形成する、（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法であって、以下の段階：
（ｉ） 第１の非導電性永久レジスト層の開口部の下に前記コンタクトパッドが露出している有機の非導電性基板を準備または製造する段階、
（ｉｉ） 前記開口部の内側および外側に導電性層を堆積して、活性化された表面がもたらされ、それによって活性化された開口部が形成される段階、
（ｉｉａ） 前記活性化された開口部の外側で、活性化された表面上に第２の非導電性レジスト層を形成し、それをパターニングして、拡張された活性化された開口部をもたらす段階、
（ｉｉｉ） 前記拡張された活性化された開口部内にニッケルまたはニッケル合金をコンフォーマルではなく電解堆積して、前記活性化された表面上にコンフォーマルではないニッケル／ニッケル合金を堆積する段階、
（ｉｖ） 段階（ｉｉｉ）において堆積されたコンフォーマルではないニッケル／ニッケル合金上にスズまたはスズ合金（好ましくはスズ合金）をコンフォーマルに電解堆積する段階、
を含み、
ただし、段階（ｉｉｉ）の電解堆積が、前記ニッケル／ニッケル合金で全て充填された、完全に充填された活性化された開口部をもたらし、且つ、
前記活性化された開口部の外側で、前記ニッケル／ニッケル合金が、活性化された表面上にさらに堆積される、前記方法が非常に好ましい。
【０１２４】
上述のとおり、本発明の方法の段階（ｉｉｉ）におけるニッケル／ニッケル合金のコン

フォーマルではない電解堆積は、優れたレベリングされ且つ一様な表面を有する（基本的にディンプルおよびボイドがない）ニッケル／ニッケル合金堆積物をもたらす。このニッケル／ニッケル合金堆積物上で、スズ合金を直接堆積できる。一般に、スズ合金は例えばチップへの相互接続を形成するために非常に適している。我々自身の実験は、電解堆積されたスズまたはスズ合金上部で、特にスズ合金上部で、追加的な金属または金属合金が必ずしも必要とはされないことを示している。典型的には、スズ／スズ合金の酸化を避けるために、スズまたはスズ合金上に、金の層が堆積されることが多い。対照的に、本発明の方法は、そのような保護手段が必要ない。酸化が起きる場合、通常それは非常に弱く、且つはんだフラックスを使用することにより酸化物は容易に除去され得る。従って、段階（ｉｖ）の後に、スズまたはスズ合金上に金が堆積されない、好ましくはスズまたはスズ合金上に金もパラジウムも堆積されない、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。これは、金およびパラジウムがスズまたはスズ合金上に意図的に堆積されないことを意味する。多くの場合、スズまたはスズ合金上に、好ましくはスズ合金上に、保護のために金属が意図的には全く堆積されないことがさらにより好ましい。これは、スズまたはスズ合金（好ましくはスズ合金）が、はんだ付け前の最外の金属層であることを意味する。従って、本発明の方法は、少数の段階のみを含むので、迅速であると共に非常に信頼性が高く、且つ低レベルの複雑性を有する。

【０１２５】

対照的に、場合により、段階（ｉｖ）においてスズが堆積され、引き続きそのスズの上部に第２の金属、好ましくは銀、鉛、銅、ビスマス、アンチモン、亜鉛、ニッケル、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、テルルおよびガリウムからなる群から選択される少なくとも１つの金属、好ましくは銀が堆積される（図２参照）、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法が好ましい。そのような場合、はんだ堆積物の溶融は最終的にスズ合金をもたらす。好ましくは、第２の金属は金を含まず、より好ましくは金およびパラジウムを含まない。銅が第２の金属として使用される場合、好ましくは、溶融後に得られるスズ合金中で銅の総量がスズ合金の総質量に対し１質量％未満、好ましくは０．７質量％未満であるように、非常に薄い層しか堆積されない。

【０１２６】

場合により、はんだ付け可能なはんだ堆積物全体において、はんだ付け可能なはんだ堆積物全体の総容積に対するニッケル／ニッケル合金の総容積がスズおよびスズ合金の総容積よりも高い、本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法がさらに好ましい。

【０１２７】

本発明は、プリント回路板（ＰＣＢ）、特に本発明の（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）方法により得られるプリント回路板にも関する。

【０１２８】

一般に、本発明は、活性化されたコンタクトパッド上にはんだ付け可能なはんだ堆積物が露出しているプリント回路板であって、前記堆積物が永久はんだマスク内に部分的に埋め込まれており、活性化されたコンタクトパッドから出発して

（ａ）ニッケルまたはニッケル合金層、

（ｂ）前記ニッケル／ニッケル合金層上のスズまたはスズ合金層

の連続する層を有し、その際、永久はんだマスク内に埋め込まれているはんだ堆積物の部分において、ニッケル／ニッケル合金の総容積がスズおよびスズ合金の総容積よりも大きい、前記プリント回路板に関する。

【０１２９】

「～上に露出している」とは、はんだ付け可能な堆積物が、コンタクトパッド上に位置し、永久はんだマスクによって取り囲まれているがそれによって覆われてはいないことを意味する。これは、はんだ堆積物がはんだ付けのためにアクセス可能であることを意味する。

【０１３０】

「活性化されたコンタクトパッド」とは、金属の電解堆積のために準備され／製造されたコンタクトパッド（好ましくは銅パッド）を示す。これは、そのようなコンタクトパッドが、金属の電解堆積のために十分な電流へのアクセスを有することを意味する。好ましくは、導電層がはんだマスクおよびコンタクトパッド上に堆積されて、活性化されたコンタクトパッドが得られる。

【０１３１】

「部分的に埋め込まれている」とは、永久はんだマスクによって閉じ込められ／取り囲まれて、マスク内に埋め込まれているはんだ堆積物の部分を示す。換言すれば、それは上述の本発明の方法における活性化された開口部内のはんだ堆積物に相応するはんだ堆積物の部分である。

【０１３２】

好ましくは、永久はんだマスク内に埋め込まれたはんだ堆積物の部分は、全てニッケル／ニッケル合金である。

【０１３３】

ニッケル／ニッケル合金層中のニッケル／ニッケル合金がコンフォーマルではないニッケル／ニッケル合金である、（上記で記載された、好ましくは、好ましいとして記載された）プリント回路板が好ましい。これは、ニッケル／ニッケル合金層が、その堆積厚さにおいて、下地である表面の輪郭に等しく合致しないか、または等しく従わないことを意味する。

【０１３４】

本発明の方法に関する上述の事項は、好ましくは本発明のプリント回路板にも該当する。

【０１３５】

以下の限定されない例によって本発明をさらに説明する。

【図面の簡単な説明】

【０１３６】

【図１ａ】本発明の方法の段階（ｉ）に相応する図である。

【図１ｂ】本発明の方法の段階（ｉｉ）に相応する図である

【図１ｃ】第２の非導電性レジスト層Ｈを示す図である。

【図１ｄ】図１ｄは、本発明による方法（ｉｉｉ）に相応する図である。

【図１ｅ】本発明の方法の段階（ｉｖ）に相応する図である。

【図１ｆ】第２の非導電性レジスト層Ｈおよび下にある導電性層の部分が除去（剥離）されていることを示す図である。

【図２】本発明の方法により形成されたはんだ付け可能なはんだ堆積物に、電解堆積されたスズＥ上に銀層Ｍが追加的に堆積されたものを示す図である。

【実施例】

【０１３７】

第１の段階において、永久はんだマスク（第１の非導電性永久レジスト層）のそれぞれの円形の開口部の下にいくつかの銅パッドを露出している有機の非導電性基板を準備した（図１ａに例示的に示される）。各々の開口部は約４０μｍの最大開口部直径を有した。はんだマスク層の厚さは約２０μｍであった。

【０１３８】

第２の段階において、層厚約５００ｎｍの導電性銅層（Ｐｒｉｎｔｏｇａｎｔｈ　ＴＰ１、Ａｔｏｔｅｃｈ）を、前記有機の非導電性基板全体の上に電解堆積して、開口部の内側および外側で、活性化された表面を有するはんだマスクをもたらした。これは、導電性銅層が開口部の下の各々の銅パッド上にも堆積されたことを含んだ（図１ｂに例示的に示される）。その結果、引き続くニッケルの電解堆積のための電気的接続性を示す活性化された開口部がもたらされた。

【０１３９】

第３の段階において、一時的な感光性レジスト層を、層厚約２５μｍを有する第２の非導電性レジスト層として（典型的にはＨｉｔａｃｈｉまたはＤｏｗ製）、はんだマスクの

活性化された表面上に形成し、引き続きパターニングして、拡張された活性化された開口部がもたらされた（図１ｃに例示的に示す）。

【０１４０】

第４の段階において、第３の段階後に得られた非導電性基板の表面を３５℃の酸性洗浄溶液（Ｃｕｐｒａ　Ｐｒｏ　Ｓ８、Ａｔｏｔｅｃｈ）内で５分間洗浄した。

【０１４１】

第５の段階において、拡張された活性化された開口部内に純粋なニッケルを電解堆積して、活性化された開口部の内側および外側で、活性化された表面上にニッケルを堆積した（図１ｄに例示的に示す）。ニッケル堆積を、水性ニッケルめっき浴中で２０分間、温度約２０℃で、電流密度３Ａ／ｄｍ^{2}の直流電流を使用して行った。そのニッケルめっき浴（ベースめっき浴：　Ｓｐｈｅｒｏｌｙｔｅ、Ａｔｏｔｅｃｈ）は、総量３０ｇ／Ｌ～６０ｇ／Ｌのニッケルイオン、ホウ酸、および式（Ｉａ）および（ＩＩａ）の化合物の群から選択される少なくとも１つのレベラー化合物を１０ｍｇ／Ｌ～１０００ｍｇ／Ｌの範囲の総量で含有した。活性化された開口部はニッケルで全て充填されており、且つニッケルは、活性化された開口部の外側で導電性層上にも著しく堆積され、その際、活性化された開口部の外側で導電性層上に堆積されるニッケルの厚さは、活性化された開口部の内側で堆積されるニッケルの厚さよりも少ない。最終的に、一様且つレベリングされたニッケル堆積物表面が得られ、それは、ニッケルがコンフォーマルではなく堆積されたことを意味する。

【０１４２】

第６の段階において、電解堆積されたニッケル上に、純粋なスズを、約２５ｇ／Ｌのスズイオンおよび１００～１４０ｇ／Ｌの有機酸を含むスズ堆積浴を使用して電解堆積した（図１ｅに例示的に示す）。スズ堆積を、２０分間、温度約２５℃で、電流密度２Ａ／ｄｍ^{2}の直流電流を使用して行った。

【０１４３】

第７の段階において、一時的なパターニングされた感光性レジスト層を、第１の剥離溶液を使用して除去（剥離）した（ＲｅｓｉｓｔＳｔｒｉｐ　ＩＣ、Ａｔｏｔｅｃｈ；　図１ｆに例示的に示す）。

【０１４４】

第８の段階において、一時的なパターニングされた感光性レジストを剥離した後に露出された銅導電性層の銅も、第２の剥離溶液を使用して除去（剥離）した（ＥｃｏＦｌａｓｈ、Ａｔｏｔｅｃｈ；　図１ｆにも例示的に示す）。

【０１４５】

従って、最大直径約４０μｍを示す開口部内にはんだ付け可能なはんだ堆積物を有するプリント回路板が得られ、ここで、永久はんだマスク内に埋め込まれているはんだ堆積物の部分は全てニッケルである。

【０１４６】

引き続く試験において、はんだ付け可能なはんだ堆積物を２４５℃で溶融した。この試験によれば、導電性層の厚さが約５００ｎｍであるにもかかわらず、溶融されたはんだ堆積物中の銅の総量は０．１質量％未満であった。さらには、試験チップとの相互接続の形成に際し、国際公開第２０１０／０４６２３５号に基づく比較例に比しても寸法安定性が高められた。高められた寸法安定性は、２４５℃での溶融後に既に観察された。溶融に際し、はんだ堆積物は、国際公開第２０１０／０４６２３５号により得られた溶融はんだ堆積物よりもその形状および寸法を保持した。

【０１４７】

さらには、内部スティフネスは国際公開第２０１０／０４６２３５号に基づく比較例に比して著しく高かった。

【図面】

【図１ａ】

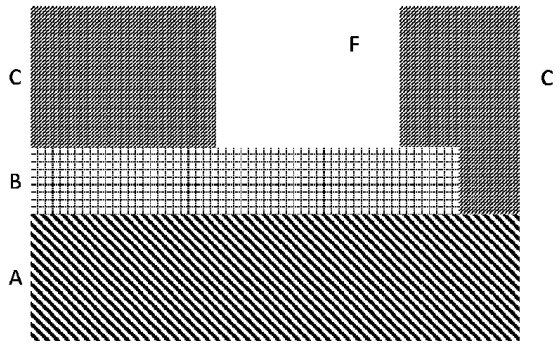


Fig 1a

【図１ｂ】

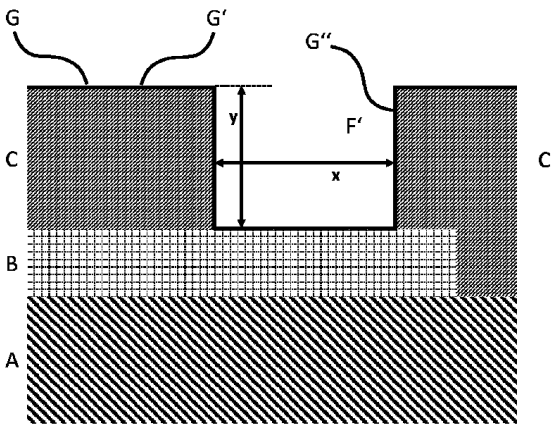


Fig 1b

【図１ｃ】

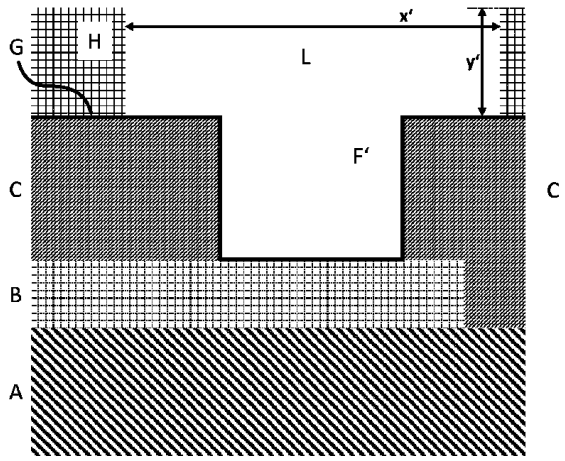


Fig 1c

【図１ｄ】

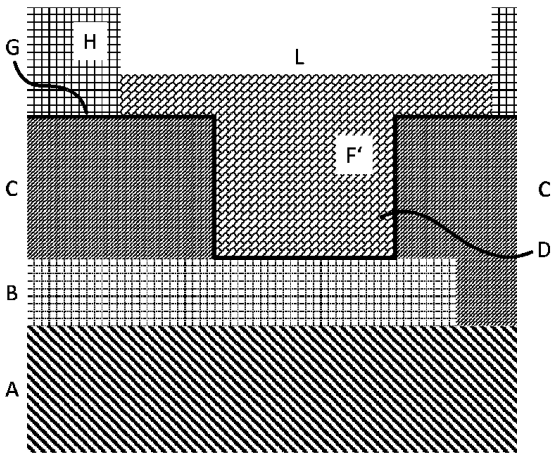


Fig 1d

【図１ｅ】

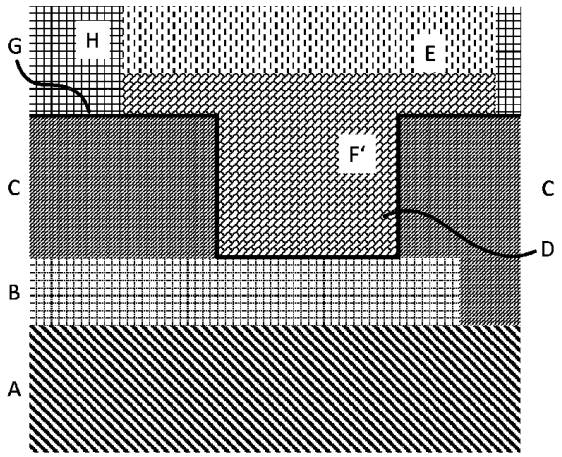


Fig 1e

【図１ｆ】

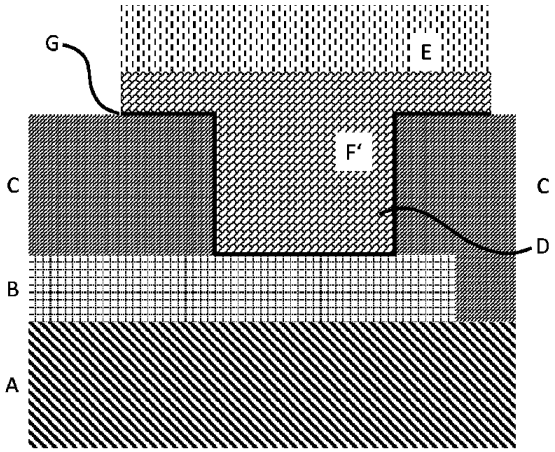


Fig 1f

【図２】

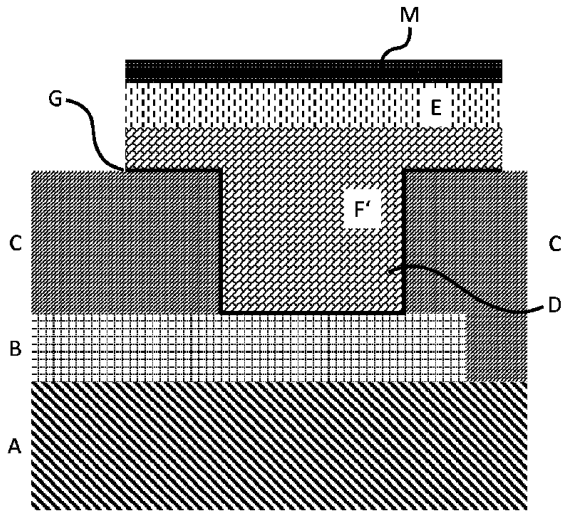


Fig 2

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI		
C25D 7/00 (2006.01)		C25D	7/00	H
H01L 21/60 (2006.01)		H01L	21/60	311S

(74)代理人 100116403
弁理士 前川 純一
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
(72)発明者 カイ－イェンス マテヤート
ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラーセ ２０ ケア・オブ アトテック ドイチュランド ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント
(72)発明者 スヴェン ランプレヒト
ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラーセ ２０ ケア・オブ アトテック ドイチュランド ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント
(72)発明者 ヤン シュペアリング
ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラーセ ２０ ケア・オブ アトテック ドイチュラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント
(72)発明者 クリスティアン オーデ
ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラーセ ２０ ケア・オブ アトテック ドイチュランド ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント
審査官 齊藤 健一

(56)参考文献 米国特許出願公開第２００６／００４３１５８（ＵＳ，Ａ１）
特開２００３－２５８０１４（ＪＰ，Ａ）
米国特許第５７２３６２２（ＵＳ，Ａ）
米国特許第４２７０９８７（ＵＳ，Ａ）
特表２０１２－５０６６２８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１２９９９６（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５３１８９５（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５３４３６７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２５Ｄ５／００－７／１２
Ｈ０１Ｌ２１／６０
Ｈ０５Ｋ１／００－３／４６