



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0108767
(43) 공개일자 2015년09월30일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/768 (2006.01) C25D 3/60 (2006.01)
H01L 21/288 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 21/76873 (2013.01)
C25D 3/60 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0035960
(22) 출원일자 2015년03월16일
심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2014-055266 2014년03월18일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
우에무라 교교 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 주오구 도오쇼오마찌 3-2-6</p> <p>(72) 발명자
이쿠모토 라이헤이
일본국 오사카 5730065 히라카타시 대구치 1-쇼메 5-1 우에무라 교교 가부시키키가이샤 내
츠지모토 마사노부
일본국 오사카 5730065 히라카타시 대구치 1-쇼메 5-1 우에무라 교교 가부시키키가이샤 내
카노 토시카즈
일본국 오사카 5730065 히라카타시 대구치 1-쇼메 5-1 우에무라 교교 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
최규팔, 배정일</p> |
|---|--|

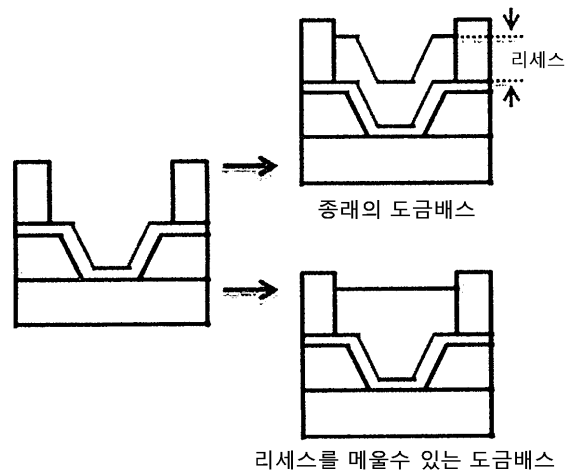
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 주석 또는 주석합금의 전기도금배스, 및 범프의 제조방법

(57) 요약

범프의 제조에 효과적으로 사용할 수 있는 전기도금배스로써, 리세스 메움성이 뛰어나며, 또 보이드의 발생을 억제 가능한 신규의 주석 또는 주석합금의 전기도금배스를 제공한다. 본 발명의 전기도금배스는, 무기산 및 유기산, 및 그 수용성염과; 폴리옥시알킬렌페닐에테르 또는 그 염, 및 폴리옥시알킬렌 다환 페닐에테르 또는 그 염으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 비이온 계면활성제와; 지방족 알데히드, 방향족 알데히드, 지방족 케톤, 및 방향족 케톤으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종과, α , β -불포화 카복시산 혹은 그 아미드, 또는 이것들의 염의 양쪽을 포함하는 레벨링제를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01L 21/288 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

무기산 및 유기산, 및 그 수용성염과, 계면활성제와, 레벨링제를 포함하는 주석 또는 주석합금의 전기도금배스로써,

상기 계면활성제는 폴리옥시알킬렌페닐에테르 또는 그 염, 및 폴리옥시알킬렌 다환 페닐에테르 또는 그 염으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 비이온 계면활성제이고,

상기 폴리옥시알킬렌페닐에테르를 구성하는 페닐, 및 상기 폴리옥시알킬렌 다환 페닐에테르를 구성하는 다환 페닐은 탄소수 1~24의 알킬기, 또는 하이드록시기로 치환될 수도 있고,

상기 레벨링제는 지방족 알데히드, 방향족 알데히드, 지방족 케톤, 및 방향족 케톤으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종과 ; α, β -불포화 카복시산 혹은 그 아미드, 또는 이것들의 염인 것을 특징으로 하는 주석 또는 주석합금의 전기도금배스.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 비이온 계면활성제를 구성하는 다환 페닐은 스티렌화 페닐, 나프틸, 쿠밀페닐, 노닐페닐, 또는 스티렌화 크레졸인 전기도금배스.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 비이온 계면활성제를 구성하는 옥시알킬렌은 에틸렌옥사이드, 및 프로필렌옥사이드로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종인 전기도금배스.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 비이온 계면활성제를 구성하는 옥시알킬렌은 에틸렌옥사이드, 및 프로필렌옥사이드로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종인 전기도금배스.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 비이온 계면활성제를 구성하는 옥시알킬렌은 에틸렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드의 공중합물인 전기도금배스.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 비이온 계면활성제를 구성하는 옥시알킬렌은 에틸렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드의 공중합물인 전기도금배스.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 어느 한 항에 있어서, 추가로, 티오아미드 화합물, 및 비방향족 티올 화합물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 전기도금배스.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 티오아미드 화합물이 티오요소, 디메틸티오요소, 디에틸티오요소, 트리메틸티오요소, N,N'-디이소프로필티오요소, 아세틸티오요소, 알릴티오요소, 에틸렌티오요소, 이산화 티오요소, 티오세미카르바지드, 및 테트라메틸티오요소로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이고,

상기 비방향족 티올 화합물이 메르캅토 아세트산, 메르캅토 숙신산, 메르캅토 락트산, 및 이것들의 수용성염으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종인 전기도금배스.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 어느 한 항에 기재된 전기도금패스를 사용해서, 기체 상에 주석 또는 주석합금의 피막을 형성한 후, 리플로우 처리를 실시하는 것을 특징으로 하는 범프의 제조방법.

청구항 10

제 7 항에 기재된 전기도금패스를 사용해서, 기체 상에 주석 또는 주석합금의 피막을 형성한 후, 리플로우 처리를 실시하는 것을 특징으로 하는 범프의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 기재된 전기도금패스를 사용해서, 기체 상에 주석 또는 주석합금의 피막을 형성한 후, 리플로우 처리를 실시하는 것을 특징으로 하는 범프의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 주석 또는 주석합금의 전기도금패스, 및 당해 전기도금패스를 사용해서 기판 상에 주석 또는 주석합금의 범프를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 범프는 집적회로를 외부의 회로기판이나 중간기판회로에 접속하기 위한 돌기상의 금속단자로, 예를 들면, 뿔납(납과 주석의 합금), 무연 솔더(예를 들면 주석, 주석합금) 등에 의해 형성된다. 범프의 제조방법으로서 예를 들면, 증착법, 전기도금 등의 도금법, 페이스트 인쇄법, 마이크로볼법 등이 알려져 있다. 최근, 반도체 디바이스 회로의 집적화, 고밀도화에 따라서 외부회로와의 접속을 위한 범프 수도 많아짐에 따라, 범프 피치의 협소화, 범프 사이즈의 소형화가 강하게 요청되고 있다. 상기 제조방법 중, 페이스트 인쇄법이나 마이크로볼법은 이러한 요청에 충분하게 대응하는 것이 곤란하기 때문에, 협소 피치나 작은 직경의 범프의 제조가 가능한 전기 도금법이 주목받고 있다.

[0003] 전기 도금법으로 범프를 제조하는데 있어서는, 우선, 기판 상에 레지스트 패턴(레지스트 개구부, 정공)을 형성하고, 이 안에 전해도금을 실시해서 범프를 형성하는 방법이 주로 수행되고 있다. 이하, 도 1을 참조하면서, 전기 도금법에 의한 범프의 일반적인 제조방법을 설명한다.

[0004] 우선, 배선 등이 실시된 기판의 표면에, 솔더 레지스트를 사용한 리소그래피에 의해 개구부를 가지는 솔더 레지스트 패턴을 형성한다. 다음에, 솔더 레지스트층의 표면에 급전을 위한 금속 시드층(도 1에서는 구리 시드층)을 증착법, 무전해 도금법 등에 의해 형성한다. 다음에, 금속 시드층의 표면에 드라이필름 레지스트층을 형성하고, 솔더 레지스트층의 개구부와 접촉하도록 개구부를 가지는 드라이필름 레지스트 패턴을 형성한다. 다음에, 상기 금속 시드층을 통해서 급전하는 것에 의해, 드라이필름 레지스트 패턴의 내부에 전기도금(도 1에서는 전기주석도금)을 실시하고, 금속 시드층 상에 주석 도금피막을 형성한다. 다음에, 드라이필름 레지스트층 및 금속 시드층을 차례로 제거한 후, 남은 주석 도금피막을 리플로우 처리에 의해 용융하고, 주석 범프를 형성한다.

[0005] 그런데, 상기의 제조방법에서는 솔더 레지스트층의 개구부와 드라이필름 레지스트층의 개구부가 다른 크기로 형성되기 때문에, 금속 시드층의 표면에 솔더 레지스트층의 두께에 기인하는 단차가 발생한다. 이대로의 상태에서 상기한 바와 같이 전기도금을 실시하면, 도금피막은 하부층의 단차를 계승해서 성장하기 때문에, 도 2의 위쪽 도면에 나타내는 바와 같이 도금피막의 표면에 리세스라고 불리는 요철형상이 불균일하게 형성된다. 도금피막의 막두께를 관리하는 등의 관점으로부터는 상기의 리세스를 메울 수 있고, 도 2의 아래쪽 도면에 나타낸 바와 같이, 도금후에 리세스 형상이 없고 평탄·평활하고, 균일한 전기도금 피막을 형성하는 것이 소망되고 있다.

[0006] 또, 도금피막의 평활화가 불충분할 경우, 리플로우 후의 범프 내에 보이드(공동)가 많이 발생하는 경향이 있다. 보이드의 발생은 회로기판 등에 접속할 때의 범프의 신뢰성 저하를 초래하기 때문에, 리플로우 후에 보이드가 없는 전기도금 피막의 제공도 소망되고 있다.

[0007] 보이드를 형성하지 않고, 리세스 구조를 충전하는 것이 가능한 기술로서, 예를 들면, 특허문헌 1을 들 수 있다. 상기 특허문헌 1에는, 주석 이온; 산; 방향족 알데히드, 방향족 케톤 및 α - β -불포화 카복시산으로 이루어지

는 그룹에서 선택되는 레벨링제; 산화방지제를 포함하는 주석 및 주석합금 도금베이스가 기재되어 있다.

- [0008] 또, 상기의 관점에서 제안된 것은 아니지만, 예를 들면, 특허문헌 2에는 주석-구리합금 도금베이스에 있어서, 베스 중의 Sn²⁺의 산화를 억제하고, 오염 발생이 없고 경시안정성이 우수한 도금베이스가 개시되어 있다. 여기에는, 주석-구리합금 도금베이스에, 메타크릴산 등의 특성의 화합물을 함유시키면 Sn²⁺의 산화를 방지해서 베스의 오염을 경시적으로 억제할 수 있는 것이 기재되어 있다. 또, 목적에 따라서 공지의 계면활성제 등을 혼합할 수도 있다. 그러한 계면활성제로서 비이온계, 양이온계, 음이온계, 양성의 각종 계면활성제를 들 수 있고, 이것들은 도금 피막의 외관, 치밀성, 평활성, 밀착성, 균일전착성 등의 개선을 위해서 사용할 수 있는 것임이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 2012-506628호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2001-262391호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 그런데, 전술한 특허문헌 1에 기재된 도금베이스에서는 리세스가 충분하게 메워지지 않고, 보이드가 발생하는 것이, 본 발명자들의 검토결과에 의해 밝혀졌다.

- [0011] 본 발명은 상기 사정을 고려하여 이루어진 것으로, 그 목적은 범프의 제조에 호적하게 사용할 수 있는 전기도금 베스로써, 리세스 메움성이 뛰어나며, 또, 보이드의 발생을 억제 가능한 신규의 주석 또는 주석합금의 전기도금 베스, 및 상기 전기도금베이스를 사용한 범프의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결할 수 있었던 본 발명에 따른 주석 또는 주석합금의 전기도금베이스는 무기산 및 유기산, 및 그 수용성염과, 계면활성제와, 레벨링제를 포함하는 주석 또는 주석합금의 전기도금베이스로써, 상기 계면활성제는 폴리옥시알킬렌페닐에테르 또는 그 염, 및 폴리옥시알킬렌 다환 페닐에테르 또는 그 염으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 비이온 계면활성제이고, 상기 폴리옥시알킬렌페닐에테르를 구성하는 페닐, 및 상기 폴리옥시알킬렌 다환 페닐에테르를 구성하는 다환 페닐은 탄소수 1~24의 알킬기, 또는 하이드록시기로 치환될 수도 있고; 상기 레벨링제는 지방족 알데히드, 방향족 알데히드, 지방족 케톤, 및 방향족 케톤으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종과; α, β-불포화 카복시산 혹은 그 아미드, 또는 이것들의 염인 것에 요지를 가지는 것이다.

- [0013] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 비이온 계면활성제를 구성하는 다환 페닐은 스티렌화 페닐, 나프틸, 쿠밀페닐, 노닐페닐, 또는 스티렌화 크레졸이다.

- [0014] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 비이온 계면활성제를 구성하는 옥시알킬렌은 에틸렌옥사이드, 및 프로필렌옥사이드로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이다.

- [0015] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 비이온 계면활성제를 구성하는 옥시알킬렌은 에틸렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드의 공중합물이다.

- [0016] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 중 어느 하나에 기재된 전기도금베이스는 추가로, 티오아미드 화합물, 및 비방향족 티올 화합물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종을 함유한다.

- [0017] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 티오아미드 화합물은 티오요소, 디메틸티오요소, 디에틸티오요소, 트리메틸티오요소, N,N'-디이소프로필티오요소, 아세틸티오요소, 알릴티오요소, 에틸렌티오요소, 이산화 티오요소, 티오세미카르바지드, 및 테트라메틸티오요소로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이고, 상기 비방향족 티올 화합물이 메르캅토 아세트산, 메르캅토 숙신산, 메르캅토 락트산, 및 이것들의 수용성염으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이다.

[0018] 또, 상기 과제를 해결할 수 있었던 본 발명에 따른 범프의 제조방법은, 상기 중 어느 하나에 기재된 전기도금배스를 사용해서 기관 상에 주석 또는 주석합금의 피막을 형성한 후, 리플로우 처리하는 것에 요지를 갖는다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 전기도금배스는 특정의 비이온 계면활성제와 특정의 2종류의 레벨링제를 포함하기 때문에, 리세스 메움성이 뛰어나며, 또, 보이드의 발생을 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명의 전기도금배스를 사용하면, 리세스가 없고 평활하며, 더군다나 리플로우 후의 보이드도 발생하지 않는 양호한 범프를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 전기 도금법에 의한 범프의 제조공정을 설명하는 개략도이다.
 도 2는 표면에 리세스가 형성된 도금피막과, 표면의 리세스가 메워져서 표면이 평활한 도금피막을 대비해서 나타내는 도면이다.
 도 3은 실시예에 사용한 기관(1) 및 (2)의 형상을 설명하는 단면도이다.
 도 4는 실시예에서 평가한 리세스 깊이를 설명하는 단면도이다.
 도 5는 실시예에서 보이드의 직경을 측정하기 위해서 실시한 리플로우 처리의 프로파일을 나타내는 도면이다.
 도 6은 실시예에서 평가한 보이드 직경을 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명자들은 범프 형성 시에 볼 수 있는 리세스나 보이드의 발생을 억제하는 것이 가능한 신규의 주석 또는 주석합금의 전기도금배스를 제공하기 위해서, 도금배스 중에 첨가되는 성분(특히, 계면활성제 및 레벨링제)을 중심으로 검토를 했다. 그 결과, 이것들의 양쪽을 억제해서 소기의 목적을 달성하기 위해서는 특정의 계면활성제와 특정의 2종류의 레벨링제를 사용하는 것이 불가결하다는 것을 알아 냈다. 상세하게는,

[0022] (1) 계면활성제로서 폴리옥시알킬렌페닐에테르 또는 그 염, 및 폴리옥시알킬렌 다환 페닐에테르 또는 그 염으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종(여기에서, 폴리옥시알킬렌페닐에테르를 구성하는 페닐, 및 폴리옥시알킬렌 다환 페닐에테르를 구성하는 다환 페닐은 탄소수 1~24의 알킬기, 또는 하이드록시기로 치환될 수 있다.)의 비이온 계면활성제를 사용하며, 또,

[0023] (2) 레벨링제로서,

[0024] (A) 지방족 알데히드, 방향족 알데히드, 지방족 케톤, 및 방향족 케톤으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종과;

[0025] (B) α , β -불포화 카복시산 혹은 그 아미드, 또는 이것들의 염,

[0026] 을 사용하는 것에 의해서, 처음으로 소기의 목적이 달성되는 것을 발견하고, 본 발명을 완성했다.

[0027] 처음에, 본 발명의 상기 구성 요건에 도달한 경위를 설명한다.

[0028] 본 발명과 같이 주석을 포함하는 전기도금배스에는 도금 중에 주석이 수지(나뭇가지) 상으로 성장해서 균질한 피막의 형성이 저해받는 것을 방지하기 위해서, 일반적으로 계면활성제가 포함된다. 예를 들면, 전술한 특허문헌 1에는 기관의 젖음을 촉진하거나, 삼차원 성장을 억제할 수 있는 온화한 퇴적 방지제로서 계면활성제의 사용이 추천되고 있다. 그리고 상기 특허문헌에서는 사용 가능한 계면활성제로서 알킬포스폰산염, 알킬에테르인산염, 알킬황산염, 알킬에테르황산염, 알킬설포산염, 알킬에테르설포산염, 카복시산 에테르, 카복시산 에스테르, 알킬아릴설포산염, 아릴알킬에테르설포산염, 아릴설포산염 및 설포숙신산염을 포함하는 음이온 계면활성제가 예시되어 있다. 그런데, 본 발명자들의 검토결과에 의하면, 이것들의 음이온 계면활성제를 사용하면, 리세스가 형성되고, 리플로우 후에 보이드도 발생하는 것이 밝혀졌다(후기하는 실시예의 란에 기재된 비교예 5를 참조).

[0029] 또, 본 발명자들의 검토결과에 의하면 양성 계면활성제를 사용해도, 소기의 목적이 달성되지 않는 것을 찾아냈다(후기하는 실시예의 란에 기재된 비교예 6을 참조). 이 비교예 6은 전술한 특허문헌 2의 실시예 8에 기재된 양성 계면활성제를 모의한 것이다.

- [0030] 추가로, 본 발명자들의 검토결과에 의하면, 본 발명에서 규정하는 종류 이외의 비이온(노니온) 계면활성제를 사용했을 때도, 역시, 소기의 목적이 달성되지 않는 것을 밝혀냈다(후기하는 실시예의 란에 기재의 비교예 3, 4를 참조).
- [0031] 이것들의 실험결과로부터, 리세스의 형성을 억제할 수 있으며(환언하면, 표면을 평활화할 수 있다.), 또, 보이드의 발생도 억제하기 위해서는, 계면활성제 중에서도, 본 발명에서 규정하는 특정의 비이온 구조를 가지는 계면활성제의 첨가가 불가결한 것을 알았다. 전술한 바와 같이 주석전기도금베이스에 있어서의 계면활성제의 일반적인 작용으로서, 주석의 수지 상 형성 억제작용 등은 알려져 있지만, 지금까지 알려지지 않았던 「리세스의 억제」라고 하는 일종의 레벨링 작용을, 상기 특정의 비이온 계면활성제가 갖는다는 이번의 지견은 본 발명자들에게 있어서 매우 놀랍게도 의외의 지견이었다.
- [0032] 추가로, 본 발명자들의 검토결과에 의하면, 소기의 목적을 달성하기 위해서는, 계면활성제의 종류뿐만 아니라, 레벨링제의 종류도 적절하게 제어하는 것이 불가결한데, 구체적으로는 지방족 알데히드 등의 상기 (A)와, α, β -불포화 카복시산 등의 상기 (B)의 양쪽을 사용하는 것이 불가결한 것도 발견했다. 본 발명에 사용되는 레벨링제의 종류는 예를 들면, 전술한 특허문헌 1에도 기재되어 있지만, 이것들을 양쪽 조합시켜서 사용하지 않으면, 소망하는 효과가 수득되지 않는 것은, 본 발명자들에 의해 처음으로 알아낸 지견이다. 즉, 상기 특허문헌 1에는 레벨링제로서 본 발명에 사용되는 상기 (A) 및 (B)의 적어도 1종을 사용하는 것은 추천되고 있지만, 실시예에는, 상기 (A)에 속하는 벤잘아세톤만(1종류)을 사용한 예밖에 개시되고 있지 않고, 상기 (B)의 메타크릴산, 아크릴산 등은 사용되고 있지 않고, 이것으로는 소망하는 효과는 수득되지 않는 것을 실시예에서 실증하고 있다(후기하는 실시예의 란에 기재된 비교예 1, 2를 참조). 상기 비교예 1, 2는 본 발명에서 규정하는 특정의 비이온 계면활성제를 함유하지만, 레벨링제로서 상기 (A)만 함유하고, 상기 (B)를 함유하지 않는 예이지만, 이것들의 결과에서, 본 발명에서는 계면활성제의 종류뿐만 아니라 레벨링제의 종류도 적절하게 제어하는 것이 중요하다는 것을 알아 냈다.
- [0033] 이하, 본 발명에 따른 주석 또는 주석합금의 전기도금베이스에 대해서, 상세하게 설명한다.
- [0034] (1) 주석 또는 주석합금
- [0035] 본 발명의 전기도금베이스는 주석(순주석) 또는 주석합금을 포함하는 것을 전제로 한다.
- [0036] 우선, 주석의 경우, 2가의 Sn²⁺ 이온(이온)을 포함하는 염이 바람직하게 사용된다. 본 발명에 사용되는 주석염의 형태는 전기도금베이스의 분야에서 통상 사용되는 것이라면 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면, 메탄설폰산 주석, 황산 주석, 산화 주석 등을 들 수 있고, 대표적으로는 용해성이 높은 메탄설폰산 주석을 들 수 있다.
- [0037] 본 발명의 전기도금베이스 중에 차지하는 Sn²⁺ 이온의 농도는 소망으로 하는 주석 도금이 실시되도록 제어되어 있으면 특별하게 한정되지 않지만, 바람직하게는 대체로, 10~100 g/l 이다.
- [0038] 또, 도금의 진행에 따라서 Sn²⁺ 이온이 감소하지만, Sn²⁺ 이온의 공급원(보급원)로서, 주석 애노드를 사용하는 것이 추천된다. 한편, 불용성 애노드를 사용하는 경우, 애노드로부터 Sn²⁺ 이온이 보급되지 않기 때문에, Sn²⁺ 이온 농도의 감소에 따라서, 전술한 주석염을 적시 보급하는 것이 바람직하다.
- [0039] 다음에 주석합금의 경우, 본 발명에 사용되는 합금성분은 도금피막에 통상 사용되는 것이라면 특별하게 한정되지 않고, 예를 들면, 수용성염을 형성하는 금속으로서, 납, 은, 아연, 비스머스, 인듐, 구리, 니켈 등을 들 수 있다. 상기 금속염으로서 예를 들면, 산화 납, 메탄설폰산 납, 에탄설폰산 납, 이세티온산 납, 탄산 납, 아세트산 납 등의 납염; 황산 은, 메탄설폰산 은, 에탄설폰산 은, 이세티온산 은, 질산 은, 산화 은 등의 은염; 메탄설폰산 아연, 에탄설폰산 아연, 이세티온산 아연, 황산 아연, 염화 아연, 질산 아연, 탄산 아연 등의 아연염; 황산 비스머스, 메탄설폰산 비스머스, 에탄설폰산 비스머스, 이세티온산 비스머스, 산화 비스머스, 질산 비스머스 등의 비스머스염; 메탄설폰산 인듐, 에탄설폰산 인듐, 이세티온산 인듐, 탄산 인듐 등의 인듐 염; 황산구리, 산화제2구리, 메탄설폰산 구리, 에탄설폰산 구리, 이세티온산 구리, 염화제1구리, 염화제2구리, 탄산구리 등의 구리염; 황산 니켈, 염화 니켈, 설파민산 니켈, 탄산 니켈, 브롬화 니켈 등의 니켈염 등을 들 수 있다.
- [0040] 용점, 범프의 접속 신뢰성 등을 고려하면, 상기 주석합금 중, 바람직하게는 주석-구리합금, 주석-은합금, 주석-아연합금, 주석-납합금, 주석-비스머스합금, 주석-은-구리합금이고, 더 바람직하게는 주석-은합금이다.
- [0041] 또, 전기도금베이스 중에 차지하는 상기 합금성분의 농도는 합금성분의 종류 등에 따라서도 상이하지만, 예를 들

면 0.1~50 g/l 인 것이 바람직하다.

[0042]

(2) 무기산 및 유기산, 및 그 수용성염

[0043]

무기산 및 유기산은 전기도금배스의 도전성을 높여서 도금성분(주석 또는 주석합금)의 석출효율을 높이는 성분이다. 본 발명에 사용되는 무기산 및 유기산은 도금배스에 통상 사용되는 것이라면 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면, 황산, 염산, 질산, 인산, 설파민산 등의 무기산; 유기 설펜산(알칸설펜산, 알칸올설펜산 등), 카복시산(방향족 카복시산, 지방족포화 카복시산, 아미노 카복시산 등) 등을 들 수 있다. 액의 안정성 등을 고려하면 바람직하게는 유기 설펜산이고, 더 바람직하게는 메탄설펜산이다.

[0044]

이것들은 유리형으로서 존재할 수도 있고, 무기산의 수용성염, 유기산의 수용성염과 같이 수용성염으로서 존재할 수도 있다. 상기 염의 종류는 수용성염의 형태를 취하는 것이라면 특별하게 한정되지 않고, 예를 들면, 칼륨염, 나트륨염, 암모늄염, 마그네슘염 등을 들 수 있다.

[0045]

본 발명에서는 상기 무기산 및 유기산, 및 그 수용성염을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종(2가지 종류) 이상을 병용할 수 있다. 전기도금배스 중에 차지하는 상기 성분의 바람직한 함유량(단독으로 포함할 때는 단독의 량이고, 2종(2가지 종류) 이상을 포함할 때는 이것들의 합계량이다.)은 대체로 50~300 g/l 이고, 더 바람직하게는 100~300 g/l 이다. 상기 성분의 함유량이 적으면 상기 성분의 첨가효과가 유효하게 발휘되지 않고, 도금배스의 안정성이 나빠지고, 침전물 등이 쉽게 발생하게 되는 경향이 있다. 한편, 상기 성분을 과잉으로 첨가해도, 상기 성분의 첨가효과가 포화되어 버리어 쓸데 없다.

[0046]

(3) 특정의 비이온 계면활성제

[0047]

반복해 기술하는 바와 같이, 본 발명은 계면활성제로서, 특정의 비이온 계면활성제를 선택한 점에 기술적 의의를 가지는 발명이다. 구체적으로는, 본 발명에서는 폴리옥시알킬렌페닐에테르 또는 그 염, 및 폴리옥시알킬렌다환 페닐에테르 또는 그 염으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 비이온 계면활성제를 사용한다. 여기에서, 상기 폴리옥시알킬렌페닐에테르를 구성하는 페닐, 및 상기 폴리옥시알킬렌 다환 페닐에테르를 구성하는 다환 페닐은 탄소수 1~24의 알킬기, 또는 하이드록시기로 치환될 수 있다.

[0048]

일반적으로 계면활성제는 소수기와 친수기로 구성되지만, 본 발명에서는 페닐(벤젠환)이나, 나프틸(나프탈렌환) 등의 다환 페닐과 같은 방향족기(소수기)에, 폴리옥시에틸렌쇄, 폴리옥시프로필렌쇄 등의 폴리옥시알킬렌기(친수기)가 부가된 에테르형의 비이온 계면활성제를 선택해서 사용한다. 이러한 특정의 비이온 계면활성제를 사용하는 것에 의해서 비로소, 리세스 매움성이 향상하며, 또, 보이드의 발생도 억제할 수 있었다.

[0049]

본 발명에 사용되는 상기 비이온 계면활성제에 의해, 특히 리세스의 형성을 억제할 수 있는 메커니즘은 상세하게는 불분명하지만, 아래와 같이 추측된다. 일반적으로 비이온성 계면활성제는 도금 억제작용을 가지고 있다. 본 발명과 같이 단차(상세하게는, 금속 시드층의 표면에 솔더 레지스트층의 두께에 기인해서 발생하는 단차)가 있는 하부층 상에, 비이온성 계면활성제를 포함하는 도금배스를 사용해서 도금을 하면, 구멍이 깊은 위치에 있는 오목부분에 비해서, 표면부근의 볼록부근의 계면활성제의 공급량이 많아지기 때문에, 볼록부에 계면활성제가 많이 흡착해서 도금 억제작용이 한층 더 커지고, 한편, 오목부에서는 계면활성제의 공급량이 적기 때문에 주석이 우선적으로 석출되어 도금된다. 그 결과, 표면이 평탄한 도금피막을 얻을 수 있다고 기대할 수 있지만(전술한 도 2의 아래쪽 도면을 참조), 현실적으로는, 리세스가 형성되는 경우가 있었다. 이에 대해서 본 발명에서는 비이온 계면활성제로서 지방족 등과 비교해서 사이즈가 큰 방향족의 소수기를 포함하는 비이온 계면활성제를 사용하고 있기 때문에, 오목부로의 침입이 더욱 곤란해지는 동시에 볼록부로의 흡착이 한층 더 진행되기 때문에, 레벨링 작용이 한층 더 촉진되어, 충분한 리세스 매움성이 발휘된 것으로 추찰된다.

[0050]

본 발명에 사용되는 비이온 계면활성제의 친수기를 구성하는 폴리옥시알킬렌기는 계면활성제의 분야에서 통상 사용되는 것이라면 특별하게 한정되지 않는다. 예를 들면, 폴리옥시알킬렌기 중, 옥시알킬렌(알킬렌옥사이드)부분의 바람직한 부가 몰수는, 예를 들면 1~100, 더 바람직하게는 1~30, 더 바람직하게는 1~10이다. 또, 상기 폴리옥시알킬렌기는 동일 종류의 옥시알킬렌이 공중합하고 있을 수 있고, 2종(2가지 종류) 이상의 다른 옥시알킬렌이 공중합해서 있을 수 있다. 또, 상기 옥시알킬렌의 바람직한 탄소수는 예를 들면 2~4이고, 더 바람직하게는 2~3이다. 상기 옥시알킬렌은 직쇄상, 분기상의 어느 것일 수 있다. 구체적으로는 에틸렌옥사이드(EO), 프로필렌옥사이드(PO), 부틸렌옥사이드(BO), 에틸렌옥사이드(EO)와 프로필렌옥사이드(PO)의 부가물 등을 들 수 있다. 바람직하게는 에틸렌옥사이드(EO), 및 프로필렌옥사이드(PO)로 이루어지는 그룹에서 선택되는 일종이고, 더 바람직하게는 에틸렌옥사이드(EO)와 프로필렌옥사이드(PO)의 부가물이다.

[0051]

또, 본 발명에 사용되는 비이온 계면활성제의 소수기를 구성하는 페닐 또는 다환 페닐 중, 다환 페닐로서는 예

를 들면, 1~3개의 스티렌이 부가하고 있는 스티렌화 페닐(모노스티렌화 페닐, 디스티렌화 페닐, 트리스티렌화 페닐), 나프틸, 쿠밀페닐, 노닐페닐 등을 들 수 있다. 또, 상기 페닐 또는 다환 페닐은 예를 들면, 탄소수 1~24의 알킬기, 또는 하이드록시기로 치환될 수 있다. 이러한 예로서 예를 들면, 상기의 알킬기로 치환된 페닐기(예를 들면, 노닐페닐 등), 하이드록시기로 치환된 스티렌화 페닐(즉, 스티렌화 크레졸) 등을 들 수 있다. 이들 중, 리세스 메움성 등을 고려하면, 바람직하게는 스티렌화 페닐이다.

- [0052] 본 발명에서는 상기 비이온 계면활성제로서 시판품을 사용할 수 있다.
- [0053] 본 발명에서는 상기의 비이온 계면활성제를 단독으로 사용할 수도 있고, 2종(2가지 종류) 이상을 병용할 수도 있다. 전기도금배스 중에 차지하는 상기 비이온 계면활성제의 바람직한 함유량(단독으로 포함할 때는 단독의 량이고, 2종(2가지 종류) 이상을 포함할 때는 이것들의 합계량이다.)은 대체로, 0.5~50 g/l 이고, 더 바람직하게는 1~50 g/l 이다. 상기 비이온 계면활성제의 함유량이 적으면, 그 첨가효과가 유효하게 발휘되지 않는다. 한편, 상기 비이온 계면활성제를 과잉으로 첨가하면, 반대로 리세스가 형성되기 쉬어진다.
- [0054] (4) 특정의 2종류의 레벨링제
- [0055] 추가로, 본 발명에서는 상기 특정의 비이온 계면활성제에 부가해서, 하기 (A), (B)의 2종류의 레벨링제를 양쪽 포함하는 것이 필요하다. 레벨링제는 금속피막을 치밀화하고, 도금피막의 평활성을 향상시킬 목적으로 도금배스에 통상 포함되는 것이지만, 본 발명에서는 리세스 메움성을 높이고, 보이드의 발생을 억제하는 목적으로 이하의 2종류의 레벨링제를 사용하고 있다. 전술한 바와 같이 하기 (A), (B)는 모두 레벨링제로서 공지의 성분이다. 지금까지는 실질적으로 이것들의 한쪽, 특히, 예를 들면 전술한 특허문헌 1의 실시예에 나타난 바와 같이, 레벨링 작용이 큰 하기 (A)의 레벨링제를 단독으로 사용하는 것이 많았다. 그렇지만, 리세스 메움성과 함께 보이드의 발생을 억제하기 위해서는 이것들의 양쪽을 사용하는 것이 불가결한 것이 판명되었다.
- [0056] (A) 지방족 알데히드, 방향족 알데히드, 지방족 케톤, 및 방향족 케톤으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종
- [0057] (B) α , β -불포화 카복시산 혹은 그 아미드, 또는 이것들의 염
- [0058] 상기(A) 및 (B)는 예를 들면, 상기 특허문헌 1에도 기재되고 있으며, 본 발명에서도, 상기 특허문헌 1에 기재된 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는 이하와 같다.
- [0059] 상기(A)의 성분은 요컨대, 알데히드나 케톤을 포함하는 카르보닐 화합물을 의미하고, 상기(B)에 기재된 α , β -불포화 카복시산은 포함하지 않는 취지이다. 구체적으로는, 예를 들면 이하의 것이 예시된다.
- [0060] · 포름알데히드, 아세트알데히드, 알릴알데히드 등의 지방족 알데히드;
- [0061] · 벤즈알데히드, 2-클로로벤즈알데히드, 3-클로로벤즈알데히드, 4-클로로벤즈알데히드, 2,4-디클로로벤즈알데히드, 2,6-디클로로벤즈알데히드, 2,4,6-트리클로로벤즈알데히드, 1-나프토알데히드, 2-나프토알데히드, 2-하이드록시벤즈알데히드, 3-하이드록시벤즈알데히드, 4-하이드록시벤즈알데히드, 2-메틸벤즈알데히드, 3-메틸벤즈알데히드, 4-메틸벤즈알데히드, m-아니스알데히드, o-아니스알데히드, p-아니스알데히드 등의 방향족 알데히드;
- [0062] · 아세틸아세톤 등의 지방족 케톤;
- [0063] · 벤질리덴아세톤(벤잘아세톤과 동일한 의미), 2-클로로아세토페논, 3-클로로아세토페논, 4-클로로아세토페논, 2,4-디클로로아세토페논, 2,4,6-트리클로로아세토페논 등의 방향족 케톤.
- [0064] 이것들은, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종(2가지 종류) 이상을 사용할 수도 있다. 전기도금배스 중에 차지하는 상기(A) 성분의 바람직한 함유량(단독으로 포함할 때는 단독의 량이고, 2종(2가지 종류) 이상을 포함할 때는 이것들의 합계량)은 0.001~1 g/l 이고, 더 바람직하게는 0.01~1 g/l 이다. 상기 성분의 함유량이 적으면, 그 첨가 효과가 충분하지 않고, 한편, 상기 성분의 함유량이 너무 많으면, 도금피막의 평활화를 저해할 우려가 있다.
- [0065] 상기(B)의 성분으로서 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 피롤린산, 크로톤산, 3-클로로아크릴산, 3,3-디메틸아크릴산, 2,3-디메틸아크릴산, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 메타크릴산 무수물, 메틸메타크릴산 등을 들 수 있다.
- [0066] 또, 본 발명에서는 상기 예시한 α , β -불포화 카복시산의 아미드(예를 들면, 아크릴아미드 등)이나, 상기 예

예시한 α , β -불포화 카복시산의 염(예를 들면, 칼륨, 나트륨, 암모늄 등의 염)도 포함된다.

- [0067] 이것들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종(2가지 종류) 이상을 사용할 수도 있다. 전기도금배스 중에 차지하는 상기(B)성분의 바람직한 함유량(단독으로 포함할 때는 단독의 량이고, 2종(2가지 종류) 이상을 포함할 때는 이것들의 합계량)은 0.01~50 g/l 이고, 더 바람직하게는 0.005~10 g/l 이다. 상기 성분의 함유량이 적으면, 그 첨가 효과가 충분하지 않고, 한편, 상기 성분의 함유량이 너무 많으면, 도금피막의 평활화를 저해할 우려가 있다.
- [0068] 이상, 본 발명의 전기도금배스에 포함되는 기본성분에 대해서 설명했다.
- [0069] 추가로, 본 발명의 전기도금배스는 본 발명의 작용을 저해하지 않는 범위에서, 전기도금배스에 통상 포함되는 첨가성분을 포함할 수 있다.
- [0070] (티오아미드 화합물, 및 비방향족 티올 화합물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종)
- [0071] 예를 들면, 도금액의 안정성 향상의 목적으로 티오아미드 화합물, 및 비방향족 티올 화합물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종이 포함될 수 있다.
- [0072] 상기 티오아미드 화합물로서 예를 들면, 티오요소, 디메틸티오요소, 디에틸티오요소, 트리메틸티오요소, N,N'-디이소프로필티오요소, 아세틸티오요소, 알릴티오요소, 에틸렌티오요소, 이산화 티오요소, 티오세미카르바지드, 테트라메틸티오요소 등의 탄소수 1~15의 티오아미드 화합물 등을 들 수 있다. 이것들은, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종(2가지 종류) 이상을 사용할 수도 있다. 상기 중, 바람직하게는 티오요소, 알릴티오요소, 테트라메틸티오요소이다.
- [0073] 또, 상기 비방향족 티올 화합물로서 예를 들면, 메르캅토 아세트산(티오글리콜산), 메르캅토 숙신산(티오말산), 메르캅토 락트산 등의 산; 또는, 이것들의 수용성염(예를 들면, 알칼리 금속염, 암모늄염, 마그네슘염 등)의 탄소수 2~8의 비방향족 티올 화합물을 들 수 있다. 이것들은, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종(2가지 종류) 이상을 사용할 수도 있다. 상기 중, 바람직하게는 메르캅토 숙신산이다.
- [0074] 이것들은, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종(2가지 종류) 이상을 사용할 수도 있다. 전기도금배스 중에 차지하는 상기 성분의 바람직한 함유량(단독으로 포함할 때는 단독의 량이고, 2종(2가지 종류) 이상을 포함할 때는 이것들의 합계량)은 1~50 g/l 이고, 더 바람직하게는 5~20 g/l 이다. 상기 성분의 함유량이 적으면, 그 첨가 효과가 충분하지 않게, 한편, 상기 성분의 함유량이 너무 많으면, 도금피막의 평활화를 저해할 우려가 있다.
- [0075] (유기용매의 적어도 1종)
- [0076] 또, 예를 들면, 유기첨가제를 액 중에 분산시킬 목적으로, 유기용매의 적어도 1종이 포함될 수 있다. 상기 유기용매로서, 예를 들면, 2-프로판올 등의 1가 알코올류, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 2가 알코올류 등을 들 수 있다.
- [0077] 이것들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종(2가지 종류) 이상을 사용할 수도 있다. 전기도금배스 중에 차지하는 상기 유기용매의 바람직한 함유량(단독으로 포함할 때는 단독의 량이고, 2종(2가지 종류) 이상을 포함할 때는 이것들의 합계량)은 5~100 g/l 이다.
- [0078] (다른 계면활성제)
- [0079] 반복해 기술하는 바와 같이 본 발명에서는 특정의 비이온 계면활성제를 사용하는 것에 기술적 의의를 가지지만, 본 발명의 작용을 저해하지 않는 범위이라면, 그 이외의 계면활성제를 병용할 수도 있다.
- [0080] 예를 들면, 도금액 중으로의 용해성을 향상시키기 위해서, 상기한 특정의 비이온 계면활성제에 설포기를 부가한 음이온형의 계면활성제가 포함될 수 있다. 이러한 음이온형의 계면활성제로서 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 다환 페닐에테르 황산 에스테르의 나트륨염을 들 수 있다.
- [0081] 혹은, 기관의 젖음성 향상을 목적으로 하고, 상기 이외의 계면활성제(상기 이외의 비이온 계면활성제, 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제)가 포함될 수 있다. 상기 계면활성제의 종류는 한정되지 않고, 전기도금배스에 통상 사용되는 것을 들 수 있다. 예를 들면, 후기하는 실시예에서 사용한 에틸렌디아민의 폴리옥시알킬렌 부가물, 테실에테르의 폴리옥시알킬렌 부가물 등의 비이온 계면활성제; 라우릴 황산나트륨의 폴리옥시알킬렌 부가물 등의 음이온 계면활성제 등도 본 발명에서 규정하는 특정의 비이온 계면활성제와 병용하는 것이라면 사용 가능하다.

- [0082] 이것들은, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종(2가지 종류) 이상을 조합시킬 수도 있다. 전기도금배스 중에 차지하는 상기 계면활성제의 바람직한 함유량(단독으로 포함할 때는 단독의 량이고, 2종(2가지 종류) 이상을 포함할 때는 이것들의 합계량)은 0.5~50 g/l 이다.
- [0083] (산화방지제)
- [0084] 또, 예를 들면, 산화방지제가 포함될 수 있다. 산화방지제는 전기도금배스 중에 포함되는 2가의 Sn이온이나, 다른 첨가 성분의 산화를 방지하고, 전기도금배스를 안정화시키는 작용이 있다. 상기 산화방지제의 종류는 전기도금배스에 통상 사용되는 것이라면 특별하게 한정되지 않지만, 예를 들면, 카테콜, 하이드로퀴논, 4-메톡시페놀 등을 들 수 있다.
- [0085] 이것들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종(2가지 종류) 이상을 조합시킬 수도 있다. 전기도금배스 중에 차지하는 상기 산화방지제의 바람직한 함유량(단독으로 포함할 때는 단독의 량이고, 2종(2가지 종류) 이상을 포함할 때는 이것들의 합계량)은 0.1~10 g/l 이다.
- [0086] 다음에, 상기한 전기도금배스를 사용해서 범프를 제조하는 방법에 대해서 설명한다.
- [0087] 본 발명에 따른 범프의 제조방법은 상기 전기도금배스를 사용해서, 기관 상에 주석 또는 주석합금의 피막을 형성한 후, 리플로우 처리하는 것이다. 본 발명의 제조방법은 전기도금배스로서, 상기한 본 발명의 도금배스를 사용하는 것에 특징이 있고, 그 이외의 요건은 범프의 제조방법에 있어서 통상 사용되는 공정을 채용할 수 있다.
- [0088] 예를 들면, 상기 기관으로서 글래스에폭시기관 등이 바람직하게 사용된다.
- [0089] 또, 주석 또는 주석합금의 피막을 전기도금에 의해 형성하는 방법도 특별하게 한정되지 않는다.
- [0090] 또, 리플로우 처리하는 방법도 특별하게 한정되지 않는다. 예를 들면, 플럭스를 도포한 후, 리플로우 처리를 실시하는 것이 추천된다.
- [0091] 이렇게 해서 수득되는 범프는 리세스 매움성이 뛰어나서 평활하며, 또, 보이드의 발생도 억제되고 있기 때문에, 매우 유용하다.
- [0092] 본원은 2014년 03월18 일에 출원된 일본국 특허출원 제2014-055266호에 의거하는 우선권의 이익을 주장하는 것이다. 2014년 03월 18일에 출원된 일본국 특허출원 제2014-055266호의 명세서의 전체 내용이 본원에 참고를 위해서 인용된다.
- [0093] (실시예)
- [0094] 이하, 실시예를 들어서 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 의해 제한되지 않고, 전·후기하는 취지에 적합할 수 있는 범위에서 변경을 첨가해서 실시하는 것도 가능하며, 그것들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0095] 실시예 1~10
- [0096] 본 발명에 규정하는 특정의 비이온 계면활성제 및 레벨링제의 유용성을 조사하기 위해서, 하기 표 1에 기재된 여러 가지의 성분(금속염, 산, 계면활성제, 레벨링제, 필요에 따라서 티오아미드 화합물 및 산화방지제)을 포함하는 도금배스를 제작하고, 하기 표 1에 기재된 기관 상에 전기주석 도금을 실시한 후, 리세스 깊이 및 보이드의 직경을 측정했다.
- [0097] 구체적으로는 주석 도금의 경우는 금속염(1)을 사용하고, 주석합금도금의 경우에는 금속염(1)과 금속염(2)을 사용했다. 또, 본 발명에서 규정하는 특정의 비이온 계면활성제는 계면활성제(1)로 나타내고, 소수기 부분(예를 들면 트리스티렌화 페닐 등)을 그 아래에 병기했다. 상기 계면활성제(1) 및 (2)는 이하와 같다.
- [0098] · 트리스티렌화 페닐에테르의 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 부가물(AOKI OIL INDUSTRIAL CO., LTD.의 BLAUNON KTSP-1604P)
- [0099] · 폴리스티렌화 페닐에테르 황산암모늄의 폴리옥시알킬렌 부가물(DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.의 HITENOL NF-13)

- [0100] · 폴리스티렌화 페닐에테르의 폴리옥시알킬렌 부가물(Nippon Nyukazai Co., Ltd.의 NEWCOL 2608-F)
- [0101] · 디스티렌화 페닐에테르의 폴리옥시알킬렌 부가물(Kao Corporation.의 EMULGEN A-90)
- [0102] · 나프틸에테르의 폴리옥시알킬렌 부가물(폴리옥시에틸렌의 부가 몰수는 16, 폴리옥시프로필렌의 부가 몰수는 4이다.)
- [0103] · 페닐에테르의 폴리옥시알킬렌 부가물(Nippon Nyukazai Co., Ltd.의 NEWCOL BNF5-M)
- [0104] · 쿠밀페닐에테르의 폴리옥시알킬렌 부가물(폴리옥시에틸렌의 부가 몰수는 20, 폴리옥시프로필렌의 부가 몰수는 4이다.)
- [0105] · 노닐페닐에테르의 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 부가물(AOKI OIL INDUSTRIAL CO., LTD.의 BLAUNON NPP-9506)
- [0106] · 디스티렌화 크레졸의 폴리옥시알킬렌 부가물(폴리옥시에틸렌의 부가 몰수는 16, 폴리옥시프로필렌의 부가 몰수는 4이다.)
- [0107] · 2-운데실-1-카복시메틸-1-하이드록시에틸이미다졸륨베타인
- [0108] 또, 본 발명에서 규정하는 2종류의 레벨링제 중, (A)성분(즉, 지방족 알데히드, 방향족 알데히드, 지방족 케톤, 및 방향족 케톤으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 적어도 1종)은 레벨링제(1)로 나타내고, (B)성분(즉, α , β -불포화 카복시산 혹은 그 아미드, 또는 이것들의 염)은 레벨링제(2)로 나타냈다.
- [0109] 다음에, 상기 조성의 도금베스를 사용해서, 아래와 같이 해서 전기도금을 실시했다.
- [0110] 우선, 표 1에 나타내는 바와 같이 2종류의 글래스에폭시 기판(1), (2)를 준비했다.
- [0111] 구체적으로는, 도 3에 나타내는 형상의 기판을 준비했다. 도 3 중, (a)는 솔더 레지스트층의 오픈구경, (b)는 드라이 필름층의 오픈구경, (c)는 솔더 레지스트층의 두께, (d)는 드라이 필름층의 두께를 의미한다.
- [0112] · 기판(1): 솔더 레지스트층의 오픈구경 $a=55\mu\text{m}$, 그 두께 $c=30\mu\text{m}$, 드라이 필름층의 오픈구경 $b=70\mu\text{m}$, 그 두께 $d=40\mu\text{m}$
- [0113] · 기판(2): 솔더 레지스트층의 오픈구경 $a=40\mu\text{m}$, 그 두께 $c=20\mu\text{m}$, 드라이 필름층의 오픈구경 $b=100\mu\text{m}$, 그 두께 $d=40\mu\text{m}$
- [0114] 다음에, 상기 기판에, 이하의 조건으로 전기도금을 실시했다. 도금피막은 솔더 레지스트의 표면으로부터 약 $30\mu\text{m}$ 의 두께가 되도록 제작했다.
- [0115] 도금베스 온도: 30°C
- [0116] 전류밀도: $2\text{A}/\text{dm}^2$
- [0117] 도금시간: 30분
- [0118] 이렇게 해서 취득된 각 도금피막에 대해서, 아래와 같이 해서 리세스 깊이 및 보이드의 직경을 측정했다.
- [0119] (리세스 깊이의 측정)
- [0120] 도금피막의 표면을 Lasertec Corporation.의 공초점 현미경 C130을 사용해서 측정하고, 도 4에 나타내는 바와 같이 도금피막표면의 가장 높은 점(블록부)로부터 가장 낮은 점(오목부)까지의 깊이(최대 깊이)를 리세스 깊이로 했다. 본 실시예에서는 상기 리세스 깊이가 $10\mu\text{m}$ 이하의 것을 합격(리세스 메움성이 뛰어나고, 평활함.)으로 평가하고, $10\mu\text{m}$ 를 넘는 것을 불합격으로 했다.
- [0121] (보이드 직경의 측정)
- [0122] 도금피막을 도 5에 나타내는 리플로우 프로파일로 리플로우 처리하는 것에 의해 용융하고, 범프를 형성한 후, 내부에 발생한 여러 가지의 보이드의 직경(도 6을 참조)을, Dage Japan Co., Ltd.의 X선 검사장치 XD7600NT Diamond를 사용해서 측정했다. 본 실시예에서는 직경이 가장 큰 보이드를 선택하고, 그 직경이 $10\mu\text{m}$ 이하의 것을 합격(보이드의 발생 없음)으로 평가하고, 직경이 $10\mu\text{m}$ 를 넘는 것을 불합격으로 평가했다.
- [0123] 이것들의 결과를 표 1에 병기한다.

표 1

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	
기판	기판(1)	기판(1)	기판(1)	기판(2)	기판(1)	
도금 배스 의 조성	금속염(1)	메탄설펀산 주석 170g/l	메탄설펀산 주석 170g/l	메탄설펀산 주석 170g/l	메탄설펀산 주석 170g/l	황산주석 80g/l
	금속염(2)	—	—	—	—	황산구리 2g/l
	산	메탄설펀산 100g/l	메탄설펀산 100g/l	메탄설펀산 100g/l	메탄설펀산 100g/l	황산 100g/l
	티오아미드 화합물	—	—	—	—	티요요소 5g/l
	계면활성제 (1)	트리스티렌화 페닐에테르의 폴리옥시에틸렌· 폴리옥시프로필렌 부가물 1g/l	폴리스티렌화 페닐에테르 황산암모늄의 폴리옥시알킬렌 부가물 5g/l	폴리스티렌화 페닐에테르의 폴리옥시알킬렌 부가물 0.5g/l	디스티렌화 페닐에테르의 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 부가물 30g/l	폴리스티렌화 페닐에테르 황산암모늄의 폴리옥시알킬렌 부가물 5g/l
		트리스티렌화 페닐	폴리스티렌화 페닐	폴리스티렌화 페닐	디스티렌화 페닐	폴리스티렌화 페닐
	계면활성제 (2)	—	—	에틸렌디아민의 폴리옥시알킬렌 부가물 5g/l	—	—
	레벨링제 (1)	2-클로로벤즈 알데히드 0.01g/l	1-나프토알데히드 0.01g/l	벤잘아세톤 0.1g/l	벤잘아세톤 0.01g/l 포름알데히드 1g/l	1-나프토알데히드 0.01g/l
	레벨링제 (2)	메타크릴산 0.5g/l	피콜린산 1.0g/l	아크릴산 0.03g/l	아크릴아미드 0.005g/l	피콜린산 1.0g/l
	산화방지제	카테콜 1g/l	—	하이드로퀴논 0.5g/l	4-메톡시페놀 0.2g/l	4-메톡시페놀 0.2g/l
평가	리세스 깊이	합격 (1.1 μm)	합격 (1.3 μm)	합격 (1.7 μm)	합격 (1.4 μm)	합격 (1.2 μm)
	보이드 직경	합격 (없음)	합격 (없음)	합격 (없음)	합격 (없음)	합격 (없음)

[0124]

		실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10
기관		기관(1)	기관(1)	기관(1)	기관(2)	기관(1)
도금 배스 의 조성	금속염(1)	메탄설펜산 주석 170g/l	메탄설펜산 주석 170g/l	메탄설펜산 주석 170g/l	메탄설펜산 주석 170g/l	메탄설펜산 주석 170g/l
	금속염(2)	—	—	—	—	—
	산	메탄설펜산 100g/l	메탄설펜산 100g/l	메탄설펜산 100g/l	메탄설펜산 100g/l	메탄설펜산 100g/l
	티오아미드 화합물	—	—	—	—	—
	계면활성제 (1)	나프틸에테르의 폴리옥시알킬렌 부가물 1g/l	페닐에테르의 폴리옥시알킬렌 부가물 10g/l	쿠밀페닐에테르의 폴리옥시알킬렌 부가물 1g/l	노닐페닐에테르의 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 부가물 30g/l	디스티렌화 크레졸의 폴리옥시알킬렌 부가물 5g/l
		나프틸	페닐	쿠밀페닐	노닐페닐	디스티렌화 크레졸
	계면활성제 (2)	—	—	—	—	—
	레벨링제 (1)	2-클로로벤즈 알데히드 0.05g/l	벤질아세톤 0.05g/l	2-클로로벤즈 알데히드 0.05g/l	1-나프토알데히드 0.01g/l	벤질아세톤 0.1g/l 포름알데히드 0.5g/l
	레벨링제 (2)	메타크릴산 1.0g/l	메타크릴산 1.0g/l	메타크릴산 0.05g/l	아크릴산 0.005g/l	아크릴산 0.005g/l
	산화방지제		—	카테콜 1g/l	하이드로퀴논 0.5g/l	4-메톡시페놀 1g/l
평가	리세스 깊이	합격 (2.5 μm)	합격 (4.5 μm)	합격 (2.8 μm)	합격 (3.9 μm)	합격 (1.7 μm)
	보이드 직경	합격 (없음)	합격 (없음)	합격 (없음)	합격 (없음)	합격 (없음)

[0125]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
기판		기판(1)	기판(2)	기판(1)	기판(1)	기판(1)
도금 배스 의 조성	금속염(1)	메탄설펀산 주석 170g/l	메탄설펀산 주석 170g/l	메탄설펀산 주석 170g/l	메탄설펀산 주석 170g/l	메탄설펀산 주석 170g/l
	금속염(2)	—	—	—	—	—
	산	메탄설펀산 100g/l	메탄설펀산 100g/l	메탄설펀산 100g/l	메탄설펀산 100g/l	메탄설펀산 100g/l
	티오아미드 화합물	—	—	—	—	—
	계면활성제 (1)	트리스티렌화 페닐에테르의 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 부가물 1g/l	트리스티렌화 페닐에테르의 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 부가물 1g/l	—	—	—
		트리스티렌화 페닐	트리스티렌화 페닐	—	—	—
	계면활성제 (2)	—	—	에틸렌디아민의 폴리옥시알킬렌 부가물 5g/l	데실에테르의 폴리옥시알킬렌 부가물 1g/l	라우릴 황산나트륨의 폴리옥시에틸렌 부가물 10g/l
	레벨링제 (1)	2-클로로벤즈 알데히드 0.01g/l	2-클로로벤즈 알데히드 0.01g/l	2-클로로벤즈 알데히드 0.01g/l	2-클로로벤즈 알데히드 0.05g/l	2-클로로벤즈 알데히드 1g/l
	레벨링제 (2)	—	—	메타크릴산 0.5g/l	메타크릴산 40g/l	메타크릴산 0.5g/l
	산화방지제	카테콜 1g/l	카테콜 1g/l	카테콜 1g/l	카테콜 5g/l	카테콜 1g/l
평가	리세스 깊이	합격 (3.7 μm)	불합격 (12.6 μm)	불합격 (15.1 μm)	불합격 (15.3 μm)	불합격 (13.0 μm)
	보이드 직경	불합격 (20 μm)	불합격 (15 μm)	불합격 (25 μm)	불합격 (12 μm)	불합격 (20 μm)

[0126]

		참고예 1	참고예 2	참고예 3	비교예 6
기판		기판(1)	기판(1)	기판(1)	기판(1)
도금 배스 의 조성	금속염(1)	메탄설펜산 주석 170g/l	메탄설펜산 주석 170g/l	메탄설펜산 주석 170g/l	메탄설펜산 주석 170g/l
	금속염(2)	—	—	—	—
	산	메탄설펜산 100g/l	메탄설펜산 100g/l	메탄설펜산 100g/l	메탄설펜산 100g/l
	티오아미드 화합물	—	—	—	—
	계면활성제 (1)	트리스티렌화 페닐에테르의 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 부가물 100g/l	트리스티렌화 페닐에테르의 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 부가물 1g/l	트리스티렌화 페닐에테르의 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 부가물 1g/l	2-운데실-1- 카르복시메틸-1- 하이드록시에틸이 미다졸륨베타인 1g/l
		트리스티렌화 페닐	트리스티렌화 페닐	트리스티렌화 페닐	—
	계면활성제 (2)	—	—	—	—
	레벨링제 (1)	2-클로로벤즈 알데히드 0.01g/l	2-클로로벤즈 알데히드 10g/l	2-클로로벤즈 알데히드 0.01g/l	2-클로로벤즈 알데히드 0.01g/l
	레벨링제 (2)	메타크릴산 0.5g/l	메타크릴산 0.5g/l	메타크릴산 150g/l	메타크릴산 0.5g/l
	산화방지제	카테콜 1g/l	카테콜 1g/l	카테콜 1g/l	—
평가	리세스 깊이	불합격 (11.2 μm)	합격 (4.1 μm)	불합격 (14.6 μm)	불합격 (16.0 μm)
	보이드 직경	합격 (없음)	불합격 (25 μm)	합격 (없음)	불합격 (18 μm)

[0127]

[0128]

표 1 중, 실시예 1~10은 본 발명의 요건을 만족하는 본 발명의 예로서 리세스 메움성이 뛰어난 동시에, 보이드의 발생도 인정되지 않았다. 또, 본 실시예에서는 주석함금으로서 주석-구리함금을 사용했지만, 본 발명에 의함상기 효과는 다른 주석함금(예를 들면 주석-은함금 등)을 사용해도 동일하게 수득되는 것을 확인하고 있다.

[0129]

이에 대해서, 비교예 1~6은 본 발명 중 어느 하나의 요건을 만족하지 않는 예이다.

[0130]

우선, 비교예 1은 본 발명에서 규정하는 (B)의 레벨링제를 포함하지 않기 때문에 보이드가 발생했다.

[0131]

비교예 2는 상기 비교예 1과 조성은 동일하지만, 다른 기판을 사용한 예이다. 비교예 2도 상기 비교예 1과 같이 본 발명에서 규정하는 (B)의 레벨링제를 포함하지 않기 때문에 리세스 메움성이 떨어지며, 또, 보이드가 발생했다. 이것들의 결과로부터 본 발명에서 규정하는 (B)의 레벨링제를 포함하지 않는 경우에는, 다양한 종류의 기판에 대응 가능하지 않음을 알 수 있다.

[0132]

비교예 3 및 4는 모두 본 발명에서 규정하는 특정의 비이온 계면활성제 이외의 비이온 계면활성제를 포함하는 예로, 리세스 메움성이 떨어지며, 또, 보이드가 발생했다.

[0133]

비교예 5는 본 발명에서 규정하는 특정의 비이온 계면활성제를 포함하지 않고, 다른 음이온 계면활성제를 포함하는 예로, 리세스 메움성 떨어지고, 또, 보이드가 발생했다.

[0134]

비교예 6은 전술한 특허문헌 2의 실시예 8을 모의한 예로, 본 발명에서 규정하지 않는 다른 비이온 계면활성제를 포함하기 때문에, 리세스 메움성 떨어지고, 또, 보이드가 발생했다.

[0135]

이하의 참고예 1~3은 본 발명에서 규정하는 특정의 비이온 계면활성제 및 특정의 2종류의 레벨링제는 함유하지만, 바람직한 함유량을 벗어나는 예이다. 가령 본 발명에서 규정하는 조성을 만족하는 경우라 하여도, 함유량이 극단적으로 벗어나는 것은 소망하는 특성이 수득되지 않는 것은 말할 필요도 없지만, 참고를 위해서 이하에 나

타낸다.

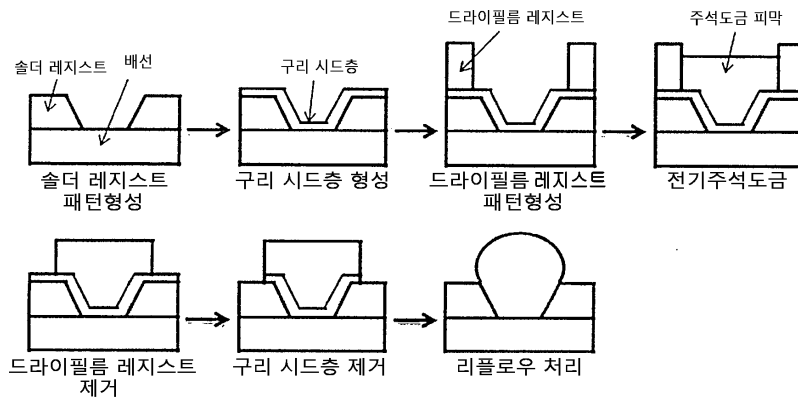
[0136] 이들 중 참고예 1은 본 발명에서 규정하는 특정의 비이온 계면활성제를 과잉으로 포함하는 예로, 리세스 메움성이 저하되었다.

[0137] 참고예 2는 본 발명에서 규정하는 (A)의 레벨링제를 과잉으로 포함하는 예로, 보이드가 발생했다.

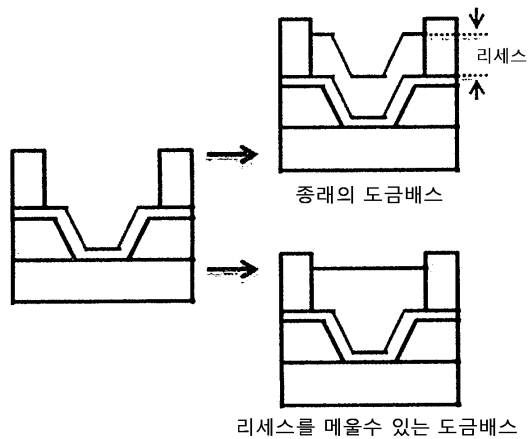
[0138] 참고예 3은 본 발명에서 규정하는 (B)의 레벨링제를 과잉으로 포함하는 예로, 리세스 메움성이 저하되었다.

도면

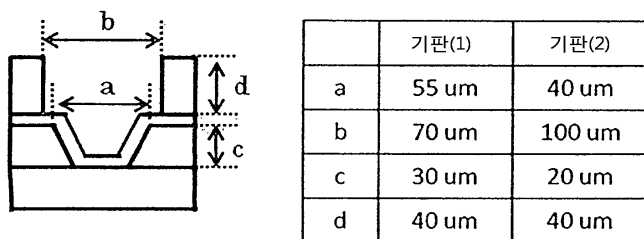
도면1



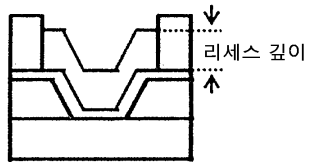
도면2



도면3

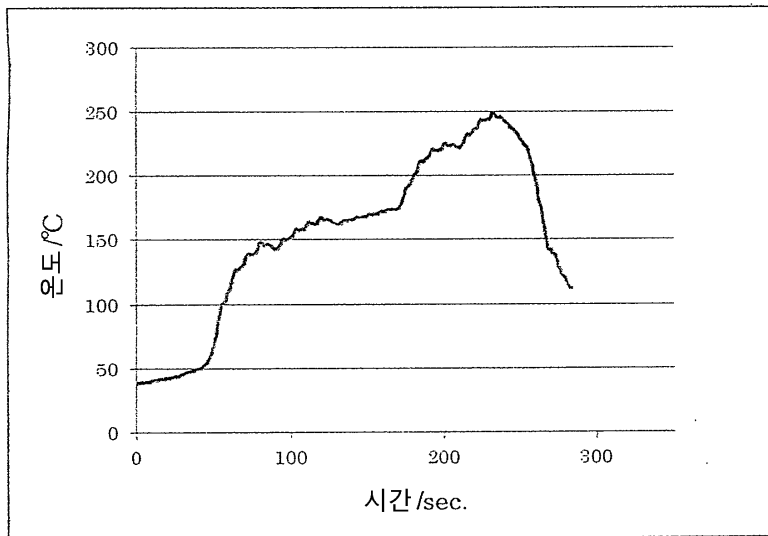


도면4

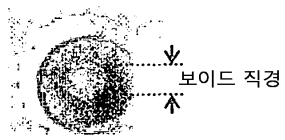


(1) 리세스 깊이

도면5



도면6



(2) 보이드 직경