

發明專利說明書

200401842

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P2115532

※申請日期：P2.6 P ※IPC 分類：C23C (8/42)

壹、發明名稱：(中文/英文)

用於銀沉積之酸性溶液及在金屬表面沉積銀層之方法

ACIDIC SOLUTION FOR SILVER DEPOSITION AND METHOD
FOR SILVER LAYER DEPOSITION ON METAL SURFACES

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商德國艾托特克公司

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 格瑞格 富蘭克 2. 喬芙羅伊 派迪克

1. GREGOR FRANK 2. GEOFFROY PETIT

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國柏林市伊拉斯摩街 20 號

ERASMUSSTRASSE 20-24 D-10553 BERLIN GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 克麗絲丁 使帕淋

CHRISTIAN SPARING

2. 哈特姆特 馬歐靠

HARTMUT MAHLKOW

住居所地址：(中文/英文)

1. 德國柏林市安思特街 95 號

ERNSTSTRASSE 95, 13509 BERLIN, GERMANY

2. 德國柏林市和哲瑞街 85 號

HANDJERYSTRASSE 85, 12159 BERLIN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

1.-2. 均德國 GERMANY

肆、聲明事項：

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

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 德國；2002年06月11日；10226328.0

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國；2002年06月11日；10226328.0

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種經由電荷轉移反應用於銀沉積之酸性溶液及經由電荷轉移反應在金屬表面上沉積銀層之方法，更尤其是製造印刷電路板及其他電路載體之方法。

【先前技術】

製造印刷電路板及其他電路載體中，基板之非導電表面一般先以銅層外包花樣目的用以製造表面導電性。通常，基板中孔洞之非導電壁因此首先電鍍金屬。接著，在基板表面上形成導電圖案。此目的可利用各種方法。現有方法包含在表面上首先沉積一由感光膜所形成之掩模，該掩模僅覆蓋該表面不欲提供圖案之該等區域並留下對應於未覆蓋導電圖案之該等區域。接著使用電解方法在該等區域中沉積銅層，該銅層厚度相當於欲形成之導電圖案之厚度。接著，在所形成之銅層上電解地塗佈另一金屬層例如錫層，該另一金屬層在隨後繪圖製程期間作為蝕刻保護作用。接著自該表面移除掩模並藉蝕刻除未相當於導電圖案之區域而移除暴露之銅。最後，形成蝕刻保護塗層之金屬層亦移除因而獲得導電圖案。

就電連接之元件如電阻、電容及半導體元件而言，使用液體焊劑於脫氧化之銅表面上塗佈由錫及鉛之合金所構成之焊接層，藉熱空氣噴射(空氣刀)之方式，自表面特別是自孔洞中移除過量液體焊劑。此方法稱為熱空氣勻化(HAL製程)。大部分例中，HAL僅在由聚合物膜所構成之焊液阻劑

掩模沉積之後進行，且係施加至印刷電路板表面上，但其中欲焊接元件之該等區域除外。結果，液體焊劑僅覆蓋印刷電路板上該元件欲作成電接觸之該等位置。

形成錫/鉛-合金層後，該元件可"通過堆疊(through-the-stack)"裝設或表面裝設至印刷電路板焊接處。僅在印刷電路板上製造電路結構之後，經常發生該元件之裝設及焊接普遍需要長時間，該銅表面氧化因此其被液體焊劑濕潤之能力極度降低。據此，該電路結構在焊接前需不含氧化物層。在電路結構上形成錫/鉛-合金層中，避免該層氧化因此該元件可在較後面階段裝設並焊接而無任何問題。據此，以HAL製程製造之層亦用以保護該銅表面避免逐漸氧化。其結果，以HAL製程製備之區域極易焊接。再者，印刷電路板表面阻抗氧化作用及其他蝕刻製程。

雖然藉空氣刀之方式進行HAL製程可達成錫/鉛-合金層之厚度均勻性，但印刷電路板表面上留有相當之厚度差異。當電路密度增加及導入自動化裝設元件時，該導電圖案必須形成儘可能平坦之表面，其對HAL製程而言為不可能者。又，當元件之連接墊間之距離縮小時，更經常發生焊接橋形成。因此，另一方法被認為可替代HAL製程並因此可避免在銅表面上所形成之錫/鉛-合金層之缺點。主要目的係避免銅表面氧化且同時符合因經常增加之縮圖及自動化裝設程序之需求。

減少該等問題之一方式包含形成鎳與金之組合層。因為欲塗佈之電路結構一般彼此電絕緣，因此將兩個金屬層無

電電鍍至該銅表面上。使用無電電鍍中，銅表面欲電鍍至外接電源之區域未必需要電連接。

該鎳-金最終層尤其適合必須符合最高品質要求之應用。其需同時為可焊接及可黏結並提供抗腐蝕之優異保護作用。其可進一步用以製造電接觸區域，例如在開關及栓柱觸點中。此技術極為昂貴因使其應用限制在高品質電路。其不適合量產。

另一高品質末端表面係藉鈀無電電鍍銅表面而形成。最佳之可焊接性可以沉積在銅上之0.2微米後之鈀層達成。再者，該鈀表面亦適合在印刷電路板上產生接觸區域，由於其降低之接觸電阻之故。由於鈀為高價位，其在量產之用途必須予以排除。

在銅區域上形成由烷基咪唑或烷基苯并咪唑所構成之有機保護層遠較由鎳及金之組合層或由鈀層所製得之塗層便宜。該等保護層提供有效之銹變抗性，因此避免銅表面氧化。其又可極薄因此因HAL層之不規則厚度分布產生之缺點可以避免。

但其缺點為所述之有機保護層不完全適合黏結未加外罩之半導體元件，其係直接放置在印刷電路板上。再者，已進行焊接製程之印刷電路板上不可能焊接一次以上，因為第一次焊接操作中該保護層可被破壞。又，可在印刷電路板上形成電觸點區域之鎳-金組合層及鈀層之優點無法藉該有機保護層獲得。

另一方法係藉與銅之電荷轉移而在電路結構銅表面上無

電鍍錫。但恰如該有機保護層，該錫層提供銹變抗性但抗性小。再者，因為不可能製作與錫表面之電觸點，因此無法製得多功能表面。由於錫層亦可提供銹變抗性因此可獲得錫層可焊接性。但僅可能在某種條件下進行多次焊接步驟。再者，對開關及栓柱觸點不可能製造接觸層。

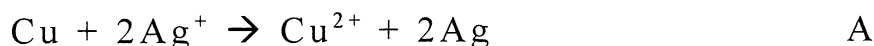
視預期需求而定係利用已知方法。就製造簡單印刷電路板而言，例如僅形成最終層，其適於焊接應用。該HAL製程無法用於此目的。若欲製造高品質印刷電路板(其均適合黏結應用且具有電觸點區域)，則施加鎳-金組合層或鈀層。

鍍銀包含與鍍錫相當之成本。銅上具有之小的最終銀層厚度已符合現在最終層之許多條件。更特定言之，銀層不僅可用於焊接應用中亦可用於黏結應用中。再者，該等層亦具有極低接觸阻抗因此亦可用以在印刷電路板及開關上形成栓柱觸點。

以銀塗佈引導框架及其他電子元件之方法述於US專利5,194,139。其所揭示之方法係有關在經由電荷轉移反應沉積銀之前以銅薄層塗佈之基板予以預處理，其目的係提供具有高黏結強度之銀。該預處理溶液為酸性且含環狀化合物，其環包含通式 $-N(R^1)-C(S)-N(R^2)-$ 之硫代伸脲基(thioureylene)，其中 R^1 及 R^2 各可為氫、烷基或烯丙基。依據此文件，該等化合物實例包含2-咪唑啉硫酮、巴吡妥酸、2-硫代巴吡妥酸、1-烯丙基-2-硫脲、1-苯基-2-四唑啉-5-硫酮、2-硫尿嘧啶、4-硫代尿素咪(thiouramil)及其衍生物。

在銅上沉積銀之已知方法係以程式A之所謂電荷轉移方

法為主：



該銀層可為約0.2微米厚。其可保護銅免於氧化。此銀表面又可進行多次焊接步驟。該層平坦且亦適合其中電氣元件之連接針係機械壓著入印刷電路板中所設之孔洞中而以電路表面製成電觸點之壓著配置(press-fit)固定。即使設有銀表面之印刷電路板熱老化及蒸氣處理後，可焊接性之結果可與傳統HAL表面相當。

在銅表面上產生銀層之數種方法已見於印度電化學協會期刊(1967)，卷16，第85-89頁，其中比較在銅表面上緊密形成黏附及均勻銀層之各種水浴。該浴含氨、硝酸銀及硫代硫酸鈉。亦測試含溴化銀、硫代硫酸鈉及焦亞磷酸鈉之水浴。依據此文件，觀察到快速發生自該等浴沉積之層暗色銹變。

US專利3,294,578描述在金屬表面如鋁上無電鍍銀之方法，利用銀與成含氮化合物態之錯合劑之錯合劑溶液。其中提示之錯合劑其中包含吡咯啉酮類例如N-甲基吡咯啉酮、醯胺類例如二甲基甲醯胺、苯胺類及胺類。

所製得之銀層可焊接性在儲存後仍不足。因此，已有各種提示以提供具抗銹變之銀層：

電鍍及金屬拋光(1963)，第336-342頁提示例如使銀層鉻化以增強其儲存後之可焊接性。Klein-Wassink's書本"電子電接"("Weichlöten in der Elektronik")(1986)，第191-192頁，述及銀塗層之可焊接性可藉有機保護層經由鉻化被動層

或施加硫醇而改良。

DE-OS 21 16 012描述對欲焊接之金屬表面處理之方法。就此目的而言，塗佈含至少一種咪唑衍生物之藥劑。雖然此文件實質上有關銅或其合金之表面處理，但其在實例中述及在焊接前進行銀處理作為預處理。

EP 0 797 690 B1描述藉由在銅區域上藉電荷轉移塗佈銀層而鍍上印刷電路板之方法。該銀浴可含有抗銹變劑目的用以確保儲存後之可焊接性。除了銀化合物及抗銹變劑以外，該浴亦含有錯合劑，尤其是胺基酸及其鹽、聚羧酸、更尤其是胺基乙酸、冠狀醚及/或cryptands。該文件述及下列抗銹變劑：脂肪酸胺類、嘌呤類、肌胺酸之N-醯基衍生物、有機聚羧酸、咪唑啉、烷基咪唑或烷基苄基咪唑、苯并咪唑、磷酸酯、三唑衍生物，更尤其是苯并三唑以及經取代之四唑。

EP 0 797 380 A1揭示增進銅表面可焊接性之方法，尤其是印刷電路板，其中焊接前藉電荷轉移塗佈銀層於該表面上。該銀層係藉由使表面與含銀咪唑錯合劑之酸性電鍍溶液接觸而形成。所用之銀離子較佳來源為硝酸鹽。

US專利號5,733,599描述增進表面可焊接性之方法，其中鍍銅之印刷電路板先藉電荷轉移反應塗佈銀層，在該銀層上塗佈另一金屬層，該金屬係選自由金、鈺、銻及鈮所成之組群。該鍍銀溶液較好含硝酸銀、甲烷磺酸及組胺酸以達成表面之增進可焊接性。

US專利號5,935,640亦描述增進表面可焊接性之方法，其

中印刷電路板之銅表面先藉電荷轉移反應以銀層塗佈。用以形成銀層之溶液其中含有硝酸銀、甲烷磺酸及咪唑或其衍生物。

US專利號6,200,451描述增進金屬表面可焊接性之方法，銀層係藉電荷轉移反應先沉積在印刷電路板材料之銅表面上。用以形成銀層之溶液其中含有硝酸銀、酸及添加劑，該添加劑係選自由脂肪胺、脂肪醯胺、四級鹽、兩性鹽、樹脂胺、樹脂醯胺、脂肪酸、樹脂酸及可能之咪唑、苯并咪唑或咪唑衍生物所成之組群。

EP 0 795 043 B1描述在具有金屬表面之基板上製造銀之保護性塗層之方法，該具金屬表面之基板較好為外覆銅之印刷電路板材料。為了獲得銀層，銀鍍浴係使用倚賴電荷轉移反應者且其中含有硝酸銀及多價錯合劑如胺基酸、聚羧酸、冠狀醚及/或cryptand以及抗銹變劑。所述之抗銹變劑可為乙氧化烷基胺及三唑衍生物。

JP 03-002379A之日本專利之摘要中，描述在銅上形成銀層之方法，該鍍浴除了硝酸銀以外，尚含烷基咪唑化合物及有機酸或其鹽。

JP 06-299375A之日本專利之摘要中，又描述金屬表面之加工方法，其中銀以化學轉化層塗佈以達成改良之抗溼度性、抗化學影響性及抗熱作用性，因此增進焊接性質。為了形成化學轉化層，該銀表面與含咪唑衍生物之水溶液接觸。

增進銅表面之可焊接性之已知方法存在下列缺點：

用以增進可焊接性所形成之外層厚度經常不均勻。再者，製造此層可能非常昂貴，尤其鎳-金層或鈮層之例中。有些例中，其製造中所用之構成份對環境有嚴重衝擊如含鉻(VI)之溶液。許多例中，所形成之層不適合做成黏結連接及電觸點。

為了克服該等缺點，DE 100 50 862 A1提示利用由吡銀較不貴重之金屬所作成之表面藉電荷轉移反應無電電鍍銀之浴及方法，尤其在銅上鍍銀。該浴含有至少一種銀鹵素錯合劑但對銀離子不為還原劑。該銀鹵素錯合劑較好為溴化銀錯合劑。然而，此文件所述之浴具有之缺點為必須添加苯并咪唑以達成良好之焊接結果。該苯并三唑化合物主要作用為保護所得銀層免於氧化及免於因大氣腐蝕產品之危險而形成例如銀-硫化合物。該浴短期操作後，所產生之銀層略黃且不再為白銀色，該白銀色為該浴新鮮製備時可展現者。銀層變色在以乾熱(4小時，155°C)老化處理後及以蒸氣測試(4小時，100°C)後會增加，且被認為造成銀層之焊劑濕潤性強烈降低。

利用所述之抗銹變化合物之所有已知方法缺點為該等藥劑一般以相對高濃度使用以變有效，且結果，該等藥劑對環境造成衝擊。進一部證明之缺點為該等例中，所形成之銀層由於樹枝狀而有相對粗糙之表面。

【發明內容】

因此本發明目的係避免所述缺點且更尤其是藉電荷轉移反應(浸入電鍍)方式提供銀沉積之浴及方法，可形成展現良

好可焊接性、緊密黏著性之性質，且可能為可黏結且無孔隙而無所述之必須使用之抗銹變化合物，因此該方法可在對環境較不具衝擊之環境下進行。再者，該銀層具有平滑表面而無樹枝狀。

此目的之解答係藉申請專利範圍第1項之電荷轉移反應之方式之用於銀沉積之酸性溶液而達成並藉由申請專利範圍第11項之電荷轉移反應之方式之用於銀沉積之方法所達成。本發明較佳具體例述於隨後之申請專利範圍中。

【實施方式】

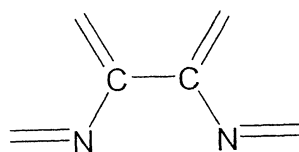
揭示及描述本發明所提供之用於銀沉積之酸性溶液及沉積銀層知方法之前，需了解本發明不限於所揭示之該特定製程步驟及材料，因此製程步驟及材料可些許變化。亦需了解本文所用之名詞目的僅用以描述特定具體例且不欲受此限制，因為本發明之範圍僅由申請專利範圍加以限制。

本發明之酸性浴及本發明方法適用於藉電荷轉移反應使由吡銀更不貴重之金屬所製得之表面無電鍍銀，尤其是由銅所製得之表面。此意指該浴較好不含有任何還原劑。此例中，銀為唯一或至少主要被還原且藉電荷轉移反應以欲塗佈之金屬沉積。該浴中所含之銀離子(較好為銀(I)離子)還原成金屬銀同時欲塗佈之金屬(例如銅)同時藉上述程式A之反應氧化且在該製程中溶解。欲電鍍之金屬表面以銀層塗佈質至金屬表面以連續性、非連續性銀層所塗佈。儘可能此層達成後，欲電鍍之金屬不再與銀離子接觸因此氧化還原反應結束。

更特定言之，該酸性溶液及方法可有利地用於製造印刷電路板。此例中，銀沉積在印刷電路板材料之銅表面上。不用說，其他應用亦可能例如鍍銀供裝飾目的或製造具有極高導電性特徵如波導之塗層。

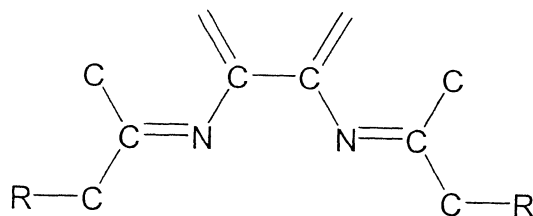
據此，本發明方法更特別可用以在銅表面上、尤其印刷電路板上形成保護性銀層，隨後進行焊接製程、黏合製程、壓著配置固著及/或建立電觸點。本發明更特別有關製造純銀層。

本發明銀沉積之酸性溶液含有銀離子以及至少一種Cu(I)錯合劑係選自包括結構式I化合物之組群：



I

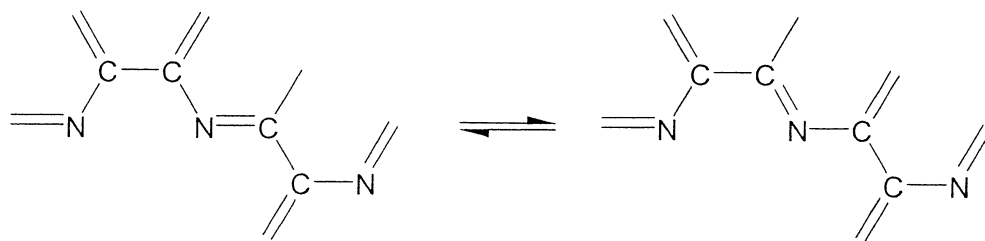
本發明酸性溶液中之具有結構式I之Cu(I)錯合劑可能較好屬於試亞鐵靈(ferroine)化合物。此例中，該錯合劑具有前述結構式I。該錯合劑可能亦屬於銅色樹鹼(cuproine)類。此例中，前述結構式I如本文所示隨後延伸為：



I'

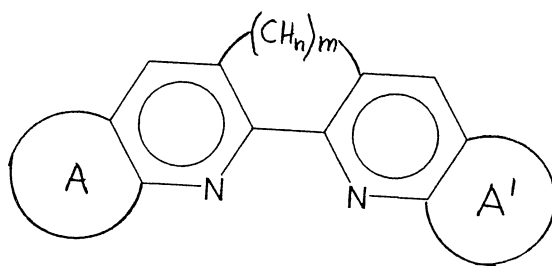
其中R可為氫或烷基、芳基、醯基或任何其他有機基。

有些例中，該錯合劑屬於terroine類，該化合物具有下列結構式I，其可存在兩種內消旋態：

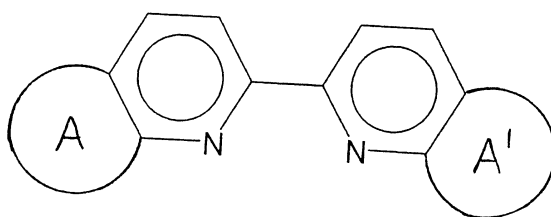


I''

具有結構式I之化合物更尤其具有下列一般結構式II或II'之一：



II

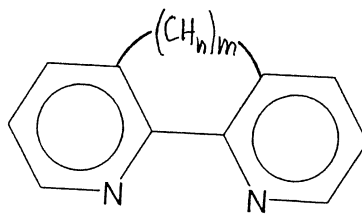


II'

其中：

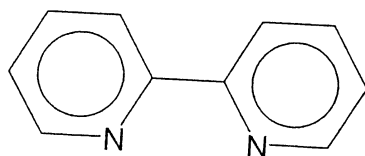
$(CH_n)_m$ 為烴橋，而 n 與 m 各獨立為 0 或 1 或 2，及

可能提供與主要成員 C_5N-NC_5 縮合之芳族環 A 及 A' (本發明一具體例中，並於環與結構式 II 及 II' 中主要成員縮合如在 2,2'-聯吡啶之例中)，該等結構式為：



II''

及



);

II'''

若 $m=0$ ，則 C_5N 主要成員中 6-及 6'-C 原子之間並無鍵，如在 2,2'-聯吡啶之例中(參考結構式 II 及 II''' 之化合物)；

該 C_5N -及 $(CH_2)_m$ 基團為未經取代或經一或多個取代基取代，取代基為烷基、芳基、醯基、羧基、羥基、烷氧基、鹵素、醯胺基。

結構式 II 及 II'' 中， $(CH_2)_m$ 較好為乙烯基如 1,10-二氮雜菲之例中。再者，環 A 及 A' 可代表與主要成員 C_5N-NC_5 縮合之苯環。

該酸性溶液及方法特別適用於以緊密黏著亮銀層塗佈銅表面。該層較好厚度小於 1 微米，更特別是自 0.2 至 0.5 微米之範圍。但此值隨銅表面之表面結構而異並隨本發明溶液組成而異。銅表面愈粗糙，可形成愈厚之銀層。所形成之銀層為連續及非連續且因此確保以此方法處理之印刷電路板可焊接並黏結無任何問題，且電氣元件之連接針可易於

機械押入設於印刷電路板內之電鍍穿孔。再者，已與液體焊劑接觸之印刷電路板可再度焊接而例如修復該板。

再者，設有此銀層之板符合一般放置在印刷電路技術上之所有需求。更詳言之，在各種條件下(參見表1)老化後仍符合對充分焊劑濕潤性之需求。又，銀層使其可形成用以製造開關及栓柱觸點之電接觸區域。

綜合測試顯示DE 100 50 862 A1所述之浴在短期操作後具有顯現沉澱之傾向。已假設該等沉澱與沉積銀層中所觀察之顏色變化有關。該等沉澱可能為含銅之沉積物，其可能含有添加至浴中之抗銹變劑。不欲受理論限制，該等沉澱可能為抗銹變劑之難溶性銅化合物。該化合物例如可藉銅離子(例如 Cu^+)形成，其係由電荷轉移反應期間解離所產生，該銅離子與浴中所含之抗銹變劑反應。此更尤其可應用於苯并三唑，與銅一起形成略溶於水之錯合劑。可能此錯合劑之凝集物亦在欲塗佈之表面上之Helmholtz雙層中形成。該凝集物接著在銀沉積期間可併入銀層中。若為此情況，銀層之顏色變化可能為併入該等有色錯合劑之結果。

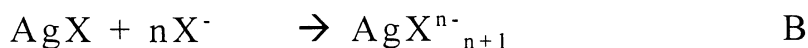
當電鍍期間所形成之銀層在銅表面上形成連續及非多孔塗層時，所得之經保護銅表面具有良好焊接性質，即使在測試條件下使用溼度及/或熱下例如易形成氧化物層之條件下儲存普遍長時間後亦如此，但層厚度較好小於1微米。其結果，可使已以此方式預處理且在製造條狀導體及將電氣元件裝設在該印刷電路板上之前，可保存印刷電路板上

之銅表面。其結果，作用為使電氣元件電氣抓緊之穿孔及墊兩者之表面積及可能之條狀導體可被保護。但鍍銀之前，該條狀導體一般以焊劑阻劑塗佈而覆蓋該印刷電路板，但其中電氣元件欲接觸之該等區域除外。據此，焊劑阻劑層一般首先塗佈至印刷電路板外側，該處具有圖案，且接著在該暴露之銅區域上沉積銀層。

本發明之酸性溶液含有至少一種Cu(I)錯合劑，係選自包括2,2'-聯吡啶、1,10-二氮雜菲、2,6-雙-[吡啶基-(2)-]吡啶、2,2'-聯喹啉(cuproine)、2,2'-聯吡啶-5-羧酸、2,2'-聯吡啶-4,4'-二羧酸及4,7-二羥基-1,10-二氮雜菲之組群。

至少一種Cu(I)錯合劑濃度較好在10至500毫克/升之範圍，較好50至100毫克/升且更好20至30毫克/升之範圍。

該銀浴含較好成錯合劑態之銀離子。該浴例如可含鹵化銀錯合劑(AgCl_{n+1}^{n-})，更好為溴錯合劑(AgBr_2^- 、 AgBr_3^{2-} 、 AgBr_4^{3-})。當然亦可利用其他錯合劑如氯化銀或碘化銀錯合劑。為了製造該等錯合劑，該對應之銀(I)離子及鹵離子藉例如使銀(I)鹽與鹵化物鹽在溶液中摻合而一起反應。視銀(I)-離子化合物及鹵化物之莫耳當量條件而異，較好在水溶液中依據下列程式B形成錯合劑陰離子：



其中 X^- 為鹵離子。錯合劑之安定性以 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ 之順序增加。在鹵素錯合劑之例中，該錯合劑陰離子較好形成 AgCl_2^- ，在溴化物錯合劑之例中，該錯合劑陰離子為 AgBr_2^- 及 AgBr_3^{2-} 。為了產生鹵素錯合劑，使銀烷磺酸鹽，更好甲烷磺酸銀

、乙酸銀或硫酸銀可於水溶液中與鹼或鹼土鹵化物或與鹵化氫以化學計量比例(如0.01莫耳 Ag^+ 對2至3莫耳鹵化物)混合，因而形成該錯合劑陰離子。當混合兩種物種且當未以化學計量比例混合時，較好亦形成該等陰離子。鹵離子源較好過量使用。大部分應用中，浴中之銀濃度調整至約1克/升。濃度可自0.1至20克/升之範圍。

利用在過量溶解鹼鹵化物之溶液中之鹵化銀錯合劑化合物中，形成在水中之安定銀沉積浴溶液。此溶液中，游離銀離子(Ag^+)之量減少很多，因此藉銅金屬與銀離子間之轉移反應方式形成具高度黏結強度之安定銀層。該溶液對酸安定因此當浴之pH為強酸時，亦可沉積銀層。

浴之pH藉pH調整方式(酸或鹼)如對應於錯合劑陰離子之鹵化氫亦即鹽酸、氫溴酸及/或氫碘酸或以苛性鹼或碳酸鹽調整至0至7之範圍，較好4至6。

代之或除鹵化氫以外，該溶液可含其他酸。理論上，所有已知無機酸及/或有機酸以及其混合物亦適合。

為了製造某些印刷電路板可與液體焊劑重複接觸而不因此影響可焊接性，所形成之銀層必須儘可能連續且非多孔性，因為其他單一焊接程序可能在銅表面暴露區域上形成氧化物層。此例中，整個表面被焊劑濕潤之能力相當受到影響。因此正常上，該沉積之銀層需相當厚以符合上述需求。但本例中，銀層厚度0.2至0.3微米已足夠。

就此目的而言，本發明之酸性溶液亦可含一種Cu(II)錯合劑。較佳之錯合劑屬於聚胺、胺基羧酸及胺基亞磷酸之群

。以伸乙二胺、丙胺酸二乙酸、胺基三伸甲基亞磷酸、二伸乙三胺五伸甲基亞磷酸及1-羥基伸乙基-1,1-二亞磷酸尤其適合。

使用Cu(II)錯合劑中，銀層中之間隙及孔隙形成可進一步降低。由於源自電荷轉移反應之銅之反應產物特別集中在銀層孔隙中，因此假定該轉移反應受到阻礙。該Cu(II)錯合劑顯見可用以使Cu(II)離子溶解更佳因此促進電荷轉移反應。

於本發明酸性溶液中添加Cu(I)錯合劑中，該電鍍速率降低。例如若在50°C之溫度於5分鐘內藉電荷轉移反應沉積銀，則當溶液不含任何Cu(I)錯合劑時銅上之銀層厚度為0.6微米，添加例如5毫克2,2'-聯吡啶後厚度降至0.4微米。添加Cu(I)錯合劑中，該層目的增進且降當形成樹枝狀之傾向。使用本發明之酸性溶液中，即使以光顯微鏡檢視顯示均勻結晶銀層而無任何樹枝狀。

然而，此層之黏合強度及可焊接性證明使用於印刷電路板工業上不足。就此目的，增加Cu(I)錯合劑濃度。若2,2'-聯吡啶量增加至10至100毫克/升，所得之銀層緊密黏結。以500至1000倍之光顯微鏡檢視顯示密實紋理層；在該等條件下未觀察到樹枝狀。顯微鏡檢視未顯示任何孔隙因此未看到暴露之銅區域。然而，該等條件下，銀層平均厚度進一步降低至0.2至0.3微米。因此所得之銀亮色銀層仍可通過必要之焊接測試而無任何問題，即使已進行熱乾燥及蒸氣測試。因此保證必要之儲存性質。如上述老化測試後未觀

察到銀層之光脫色；甚至該層老化後仍為亮且為銀色。

本發明之酸性溶液又可含至少一種表面活性劑、聚二醇如聚以二醇、聚丙二醇及/或乙二醇與丙二醇之共聚物或嵌段聚合物。

本發明溶液製備如下：

銀鹽溶於水中且接著溶液加熱以加速形成錯合物陰離子。其次，攪拌下添加鹵化鹼及鹵化氫水溶液。添加順序亦可相反。因此首先形成鹵化銀沉澱。但當又添加鹵化物該沉澱再度溶解；因而形成可溶於水溶液中之錯合劑陰離子。

自本發明之浴在低於20°C之溫度使銀沉積在銅表面上。沉積速率受溶液溫度及銀離子濃度影響。該操作溫度較好調整至35至50°C之範圍。

銀層所需厚度係以極短時間達成。在1至10分鐘內，沉積0.2至0.5微米後之銀層。因此，此溶液特別適合水平印刷電路板製造。酸及pH之選擇亦決定電鍍速率。

為了藉電荷轉移反應進行銀層沉積在金屬表面上之方法，製備本發明之酸性溶液且金屬表面與其接觸。一般，該印刷電路板垂直懸吊並浸入提供此目的之槽中並充入加工流體(浸漬技術)。或者，可利用其中板維持水平位置之加工廠並經由水平方向承載(水平技術)。此例中，加工流體經由噴嘴(噴霧噴嘴、噴射噴嘴、流動噴嘴)輸送至所承載之板一或兩側表面並藉適當承載手段(輓、夾子)導引。水平工廠中，該板亦可經由垂直位置以傳送之水平方向承載。

銅表面鍍銀之前，該區域較好清潔並粗糙化以增進擔體

上銀層之黏結強度。含表面活性劑之酸性加工溶液可例如用以清潔。此非絕對必要，即使該板在鍍銀前適度處理。

若必要，該板接著清洗以自銅表面移除殘留清潔流體。

隨後，銅表面可以化學蝕刻溶液粗糙化。就此目的而言，可利用用於印刷電路板技術之蝕刻溶液如過氧二硫酸鈉之酸性溶液或氯化銅(II)之蝕刻溶液。以蝕刻溶液處理後，該板一般在與酸性鍍銀溶液接觸之前清洗一次以上。

一旦完成鍍銀，該板一般再度清洗接著乾燥。

下列實例用以更詳細說明本發明。

比較例1：

320克溴化鈉溶於1升水中。接著添加3.6毫升38%(w/w)甲烷磺酸銀溶液。沉澱溶解後，添加30毫升50%(w/w)胺基三伸甲基亞磷酸溶液及使用苛性蘇打鹼調整pH至5.5。透明溶液加熱至50°C。

使用過氧二硫酸鈉之酸性溶液蝕刻印刷電路板，清洗接著進入銀浴中3分鐘。完成電鍍製程後，銀層厚度0.3微米。

比較例2：

1.0克/升苯并三唑額外添加至比較例1製備之浴中。印刷電路板類似比較例1般處理。

處理3分鐘後，銀層厚度0.2微米。

實例3：

30毫克2,2'-聯吡啶添加至比較例1製備之浴中。印刷電路板如比較例1所述般預處理接著在本發明溶液中鍍銀。

5分鐘內沉積0.25微米厚之銀層。

實例 4：

10毫克 o-二氮雜菲添加至比較例 1 製備之浴中。印刷電路板如比較例 1 所述般預處理接著在本發明溶液中塗佈銀 7 分鐘。

所施加之銀層厚度計為 0.25 微米。

不同老化條件後焊接測試結果列於表 2。

表 1：老化測試

測試	測試條件
乾燥加熱	4 小時 / 155°C
蒸氣測試	4 小時 / 98-100°C

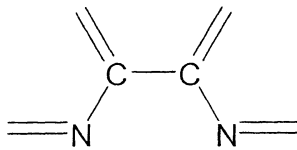
表 2：印刷電路板之可焊接性

(比較例) 實例	沉積後		乾燥加熱		蒸氣測試	
	T[秒]*)	F[mN/mm]**)	T[秒]*)	F[mN/mm]**)	T[秒]*)	F[mN/mm]**)
1	0,20	0,15	0,38	0,10	0,60	0,07
2	0,18	0,15	0,31	0,14	0,63	0,08
3	0,15	0,17	0,18	0,17	0,18	0,18
4	0,15	0,17	0,14	0,17	0,15	0,18

*) 濕潤時間 T **) 濕潤力 F

伍、中文發明摘要：

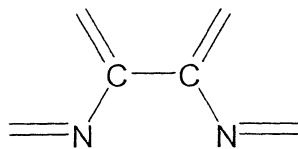
一種用於製造可焊接及可黏結之銀層之加工溶液及方法，該銀層性質即使在儲存後亦不會降解，且與習知溶液及方法相反並未利用抗-銹化合物。該銀沉積之酸性溶液含有銀離子及至少一種Cu(I)錯合劑，該Cu(I)錯合劑係選自具有結構式I之化合物：



I

陸、英文發明摘要：

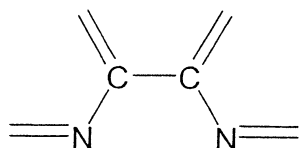
A processing solution and a method are used for producing solderable and bondable silver layers the properties of which are not degraded even after storing, with no anti-tarnishing compounds being utilized as contrasted with prior art solutions and methods. The acidic solution for silver deposition contains silver ions and at least one Cu(I) complexing agent, said Cu(I) complexing agent being selected from the group comprising compounds having the structural element I.



I

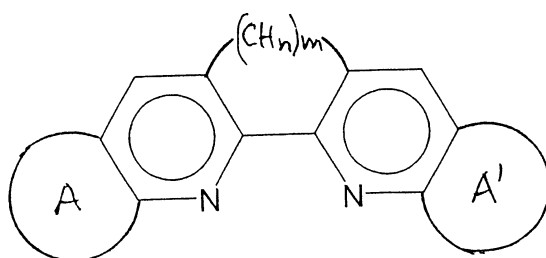
拾、申請專利範圍：

1. 一種經由電荷轉移反應用以沉積銀之酸性溶液，其含有銀離子及至少一種Cu(I)錯合劑，其中該Cu(I)錯合劑係選自包括結構式I化合物之組群：

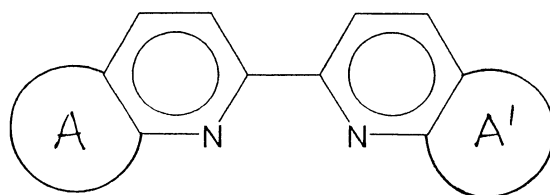


I

2. 如申請專利範圍第1項之酸性溶液，其中具有結構式I之化合物具有下列一般結構式II或II'之一：



II



II'

其中：

$(\text{CH}_n)_m$ 為烴橋，而 n 與 m 各獨立為 0 或 1 或 2，及

一般結構式 II 及 II' 中環 A 及 A' 為可與主要成員 $\text{C}_5\text{N}-\text{NC}_5$ 縮合之芳族環。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項之酸性溶液，其中

$(\text{CH}_n)_m$ 為乙烯基。

4. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之酸性溶液，其中該環A及A'為與主要成員 $\text{C}_5\text{N}-\text{NC}_5$ 縮合之苯環。
5. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之酸性溶液，其中該至少一種Cu(I)錯合劑係選自包括2,2'-聯吡啶、1,10-二氮雜菲、2,6-雙-[吡啶基-(2)-]吡啶、2,2'-聯喹啉、2,2'-聯吡啶-5-羧酸、2,2'-聯吡啶-4,4'-二羧酸及4,7-二羥基-1,10-二氮雜菲之組群。
6. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之酸性溶液，其中該至少一種Cu(I)錯合劑濃度在10至500毫克/升之範圍。
7. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之酸性溶液，其中該銀離子係含於鹵素錯合物態。
8. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之酸性溶液，其中該銀離子係含於溴化物錯合物態。
9. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之酸性溶液，其中額外含有至少一種Cu(II)錯合劑，該Cu(II)錯合劑係選自包括伸乙二胺、丙胺酸二乙酸、胺基三伸甲基亞磷酸、二伸乙三胺五伸甲基亞磷酸及1-羥基伸乙基-1,1-二亞磷酸之組群。
10. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之酸性溶液，其中該溶液之pH範圍為4至6。
11. 一種經由電荷轉移反應在金屬表面上沉積銀層之方法，其包括下列步驟：
 - a. 製備如申請專利範圍第1-10項之酸性溶液；

b. 使金屬表面與酸性溶液接觸。

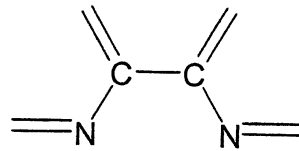
12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該金屬表面為銅表面。
13. 如申請專利範圍第11或12項中任一項之方法，其包括在以酸性溶液蝕刻之前，清潔及/或蝕刻該金屬表面。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該金屬表面為銅表面，該方法包括使用含選自包括鹼過氧二硫酸鹽、鹼巴豆酸鹽或過氧化氫之過氧基化合物之溶液蝕刻該銅表面。
15. 如申請專利範圍第11或12項中任一項之方法，其包括以水平承載電鍍製程中經電荷轉移反應在金屬表面上塗佈銀層。
16. 如申請專利範圍第11或12項中任一項之方法，其包括在金屬表面上形成保護性銀層，尤其在印刷電路板上，目的用以隨後進行焊接製程、黏結製程、壓著配置固定及/或建立電觸點。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I