

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2010/128809 A2

(43) 국제공개일
2010년 11월 11일 (11.11.2010)

PCT

- (51) 국제특허분류:
C23C 18/34 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/002882
- (22) 국제출원일: 2010년 5월 6일 (06.05.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0039256 2009년 5월 6일 (06.05.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 충청남도 천안시 서북구 입장면 흥천리 35-3, 331-825 Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 곁
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이홍기 (LEE, Hong Kee) [KR/KR]; 경기도 고양시 일산서구 일산3동 후곡마을 1001동 801호, 411-735 Gyeonggi-do (KR). 전준미 (JEON, Jun Mi) [KR/KR]; 경기도 시흥시 월곶동 풍림아파트 110동 610호, 429-901 Gyeonggi-do (KR). 허진영 (HUR, Jin Young) [KR/KR]; 서울 양천

구 목 4동 764-4 신목아파트 307호, 158-817 Seoul (KR).

(74) 대리인: 손민 (SON, Min); 서울 강남구 삼성동 159-9도심공향타워 19층 한얼국제특허사무소, 135-973 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

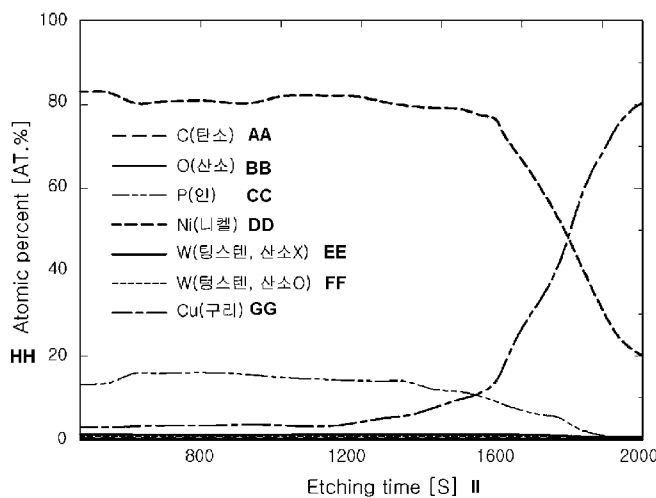
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NICKEL-PHOSPHORUS-TUNGSTEN TERNARY ALLOY ELECTROLESS PLATING SOLUTION, ELECTROLESS PLATING PROCESS USING SAME, AND NICKEL-PHOSPHORUS-TUNGSTEN TERNARY ALLOY FILM PRODUCED BY SAME

(54) 발명의 명칭 : 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액, 이를 이용한 무전해 도금 공정 및 이에 의해 제조된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막

[Fig. 5]



AA ... C (Carbon)
BB ... O (Oxygen)
CC ... P (Phosphorus)
DD ... Ni (Nickel)
EE ... W (Tungsten, Oxygen X)
FF ... W (Tungsten, Oxygen O)
GG ... Cu (Copper)
HH ... Atomic percent [AT. %]
II ... Etching time [S]

(57) Abstract: The present invention relates to a nickel-phosphorus-tungsten ternary alloy electroless plating solution, to an electroless plating process using same, and to a nickel-phosphorus-tungsten ternary alloy film produced by same. The electroless plating process according to the present invention is performed at a low temperature and in neutral pH conditions, to thereby reduce the chemical erosion or modification to other materials during the selective formation of the plated film. The nickel-phosphorus-tungsten ternary alloy electroless plating solution according to the present invention uses tungsten, which is a high fusion point metal, to prevent the diffusion of copper in the plated film and to achieve improved thermal stability, and can thus be useful in a variety of semiconductors, packages, and printed circuit boards.

(57) 요약서: 본 발명은 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액, 이를 이용한 무전해 도금 공정 및 이에 의해 제조된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막에 관한 것으로, 본 발명에 따른 무전해 도금 공정은 낮은 온도와 중성 pH 영역에서 수행됨에 따라 선택적인 도금피막 형성시 다른 소재에 화학적인 침식 또는 변형을 감소시킬 수 있으며, 본 발명에 따른 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액은 고용점 금속인 텅스텐을 사용함으로써 도금피막 내부의 구리의 확산을 방지하고, 열적안정성이 향상되므로, 각종 반도체 및 패키지와 인쇄회로기판에서 유용하게 사용될 수 있다.



TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액, 이를 이용한 무전해 도금 공정 및 이에 의해 제조된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막

기술분야

- [1] 본 발명은 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액, 이를 이용한 무전해 도금 공정 및 이에 의해 제조된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고용점 금속인 텅스텐을 사용함으로써 도금피막 내부의 구리의 확산을 방지하고, 열적안정성이 향상되는 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액, 이를 이용한 무전해 도금 공정 및 이에 의해 제조된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 칩의 신호 전달속도는 일반적으로 금속 배선에서 발생하는 저항-축전용량 지연(RC delay)에 의하여 저하된다. 즉, 배선의 저항과 층간 절연막의 축전용량에 의해 야기되는 RC 지연은 향상시키려는 소자의 속도에 부정적인 영향을 미친다. 종래에는 배선 재료로써 알루미늄(Al)을 많이 사용하였으나, 알루미늄보다는 구리(Cu)가 전기이동도(electromigration)에 대한 저항이 커서 반도체 소자의 신뢰성을 향상시킬 수 있고, 비저항이 알루미늄의 1/2 수준이어서 작은 폭으로 형성하여도 신호전달 속도를 증가시킬 수 있기 때문에, 집적 회로에 유용한 배선 재료로 떠오르고 있다. 뿐만 아니라, 구리는 소비전력이 작고 알루미늄에 비하여 저렴하다. 그런데 구리는 식각하기 어려운 물질이라서, 증착한 다음에 원하는 배선 모양으로 패터닝하기가 어렵다. 따라서, 최근에는 층간 절연막으로 배선 모양의 홈을 미리 형성한 다음에 구리로 채우는 다마신(damascene) 구리 배선공정이 이용되고 있다. 특히 비아 트렌치와 그 상부에 증착되는 배선 트렌치를 형성한 다음, 한번의 구리 증착으로 두 트렌치를 모두 채우는 듀얼 다마신법이 널리 이용되고 있다. 트렌치 내에 구리를 채우는 데에는 스퍼터링이나 CVD가 흔히 사용되는데, 이러한 방법은 비용이 많이 들고, 구리 원료로부터 구리를 얻어내는 데에 많은 에너지가 소요되며 복잡하다는 문제가 있다.
- [3] 또한, 구리는 기존 배선재료로 사용되던 알루미늄과 달리, 자체 표면 산화막에 의한 보호(passivation) 효과가 크지 않아 표면이 산화되기가 용이하고, 실리콘과의 반응성이 강하여 실리사이드(silicide)를 형성하기 쉽다. 또한, 실리콘 또는 이산화규소 내에서의 구리의 확산계수가 보통의 금속에 비하여 약 100 배 정도가 크므로, 열처리에 의한 반도체 소자의 파괴를 막기 위해서는 신뢰성 있는 확산 방지층이 필요하다.
- [4] 일반적으로 금속은 내부(bulk) 보다 표면 또는 계면(interface)에서의

확산계수가 큰 특성을 나타내는데, 반도체에서도 금속배선층과 확산방지층간의 계면에서 확산이 잘 일어난다. 또한, 구리가 알루미늄 보다 1.64배 용점이 높아 EM(Electromigration)에 대한 저항성이 클 것이라는 예상과는 달리, 실제 배선에서는 큰 차이를 보이지 않고 있어, 배선재료의 주된 확산경로가 이종재료 사이에 존재하는 계면이라는 것을 알 수 있다.

- [5] 따라서, 배선재료의 EM에 인한 신뢰성 문제를 해결하면서 다마신 구리 배선공정을 최대한 적용하기 위해서는 확산방지층의 대체 재료 및 대체 재료를 사용하여 확산방지층을 용이하게 형성할 수 있는 방법에 대한 연구가 요구된다. 종래에는 기존의 플라즈마 코팅장치를 이용하여 SiN 혹은 SiCN과 같은 하드마스크(hardmask) 타입의 확산방지 피복층(Capping Layer)을 형성하였으나, 유전율(dielectric constant)이 다소 높아 배선 캐패시턴스(wiring capacitance)가 증가한다는 문제점이 있었다.
- [6] 이를 해결하기 위해, SiN 혹은 SiCN과 같은 하드마스크 타입의 확산방지층보다 낮은 전기적 저항으로 배선의 캐패시턴스(wiring capacitance)를 낮출 수 있으면서도, EM 혹은 SM(stressmigration)으로 인한 배선재료의 이탈의 발생을 기계적으로 최대한 억제할 수 있는 기술로서, 무전해 도금으로 형성된 확산방지층이 연구되고 있다. 여기서 무전해 도금(electroless plating)이란, 전기를 사용하지 않고 화학 반응을 통해 도금하는 방식으로, 도금액에 포함된 금속이온이 전자를 받아서 환원되어 도금되는 물체의 표면에 달라붙는 원리를 이용하여 도금된다.
- [7] 그러나, 높은 온도의 후속 공정에 의한 구리 배선의 산화에 의한 저항상승을 방지하고, 계면에서의 구리의 확산에 의한 EM을 억제하기 위해서는 높은 온도에서 열적 안정성이 높은 확산방지층이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 목적은 종래의 무전해 도금 용액에 의해 형성되는 확산방지층보다 구리의 확산 방지 효과와 열적 안정성을 향상시켜, 구리배선이 필요한 각종 반도체 및 패키지와 인쇄회로기판에서의 미세회로의 신뢰성을 확보할 수 있는 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 다른 목적은 낮은 온도와 중성 pH 영역에서 수행됨으로써 선택적인 도금피막 형성시 다른 소재에 화학적 침식 또는 변형을 감소시킬 수 있는 무전해 도금 공정을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은 확산 방지 효과가 향상된 니켈-인-텅스텐 무전해 삼원합금 도금액에 의해 구리 표면 상에 도금된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여 하나의 양상으로서, 본 발명은 금속염으로서

황산니켈, 환원제로서 차아인산 나트륨, 텅스텐 합금원으로서 텅스텐산 나트륨, 착화제로 숙신산, 락트산 및 시트린산을 포함하는 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액을 제공한다.

[12] 본 발명의 일구현예에 따르면, 상기 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액은 하기 표 1에 나타난 조성을 가질 수 있다.

[13] 표 1

도금액		
금속염	황산니켈 (NiSO_4)	20~30g/l(니켈: 4.5~6.7g/L)
	텅스텐산 나트륨 (Na_2WO_2)	10~20g/l(텅스텐:6.3~12.5 g/L)
	차아인산나트륨 (NaH_2PO_2)	50~100g/l(인:14.6~29g/L)
환원제	숙신산 (Succinate)	5~20g/l
착화제	락트산 (Lactic)	5~20g/l
	시트린산 (Citrate)	5~10g/l
온도	50~70°C	
pH	7~8	

[14]

[15] 상기 금속염으로 사용되는 황산니켈은 20~30g/L 사용하는 것이 바람직하다. 황산니켈의 농도가 20g/L 미만이면 도금속도가 저하되고, 30g/L를 초과하는 경우는 도금속도는 증가하지만 도금액의 분해가 일어나기 쉬운 단점이 있다.

[16] 상기 환원제는 니켈 이온을 환원시키기 위한 것으로, 환원제로서 사용되는 차아인산 나트륨은 50~100g/L 사용하는 것이 바람직하다. 차아인산 나트륨의 농도가 50g/L 미만이면 도금속도가 저하되어 생산성이 저하되며, 100g/L를 초과하는 경우는 도금속도는 증가하지만 용액의 안정성이 저하되어 도금액의 분해가 일어나기 쉬운 단점이 있다.

[17] 상기 텅스텐 합금원으로는 텅스텐산 나트륨, 텅스텐 옥사이드, 염화텅스텐, 염화카보닐텅스텐 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 텅스텐산 나트륨을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 텅스텐산 나트륨 10~20g/L 사용하는 것이 바람직하다. 텅스텐산 나트륨의 농도가 10g/L 미만이면 도금막이 함량 미달로 목적인 기능을 달성하기 어렵고, 20g/L를 초과하는 경우는 도금밀착력이 현저하게 약해지는 문제가 있다.

[18] 더욱 구체적으로는, 본 발명에 따른 도금액은 니켈 4.5~6.7g/L, 인 14.6~29g/L, 텅스텐 6.3~12.5g/L을 포함할 수 있다.

- [19] 한편, 착화제는 도금속도를 조절하며 도금이 자발적으로 분해되는 것을 방지하여 용액 안정성이 우수한 조성을 제공하는 것으로, 본 발명의 일구현예에 따르면, 숙신산 5~20g/L, 락트산 5~20g/L 및 시트린산 5~10g/L을 사용하는 것이 바람직하다. 만일 착화제의 농도가 너무 적을 경우 착화되지 않는 니켈 이온의 양이 많아져 도금이 효과적으로 되지 않고, 농도가 너무 많을 경우 도금액의 안정성은 증가하나 도금속도가 저하된다.
- [20] 본 발명의 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액은 필요에 따라 광택제 및 안정화제와 같은 첨가제, pH 조절제 등을 포함할 수 있다.
- [21] 상기 광택제 및 안정화제와 같은 첨가제는 도금액의 자연분해를 방지하고 도금 피막의 광택을 위한 것으로, 본 발명에서는 광택제로 납 화합물, 안정화제로 탈륨 화합물을 포함하며, 첨가제는 1~5 ppm의 농도로 사용하는 것이 바람직하다.
- [22] 상기 pH 조절제는 도금액의 pH를 조절하는 것으로, 본 발명에서는 암모니아수 또는 황산을 사용하여 pH 7 내지 8로 유지시킨다. 이러한 pH 범위에서는 도금의 속도가 빠르면서 도금이 효과적으로 잘 이루어질 뿐 아니라, 소자의 화학적 침식 및/또는 부식을 억제할 수 있는 이점이 있다.
- [23] 본 발명의 다른 양상에 따르면, 본 발명에 따른 니켈-인-텅스텐 무전해 삼원합금 도금액을 사용하여 구리를 도금하여 구리 표면 상에 확산방지층을 형성하는 단계를 포함하는 무전해 도금 공정을 제공한다.
- [24] 이때, 상기 무전해 도금 공정은 50~70°C의 온도 범위 및 7.0~8.0 pH 범위에서 수행되는 것이 바람직하다. 이러한 공정 조건은 확산방지층이 형성되는 소자에 기계적 또는 화학적 영향을 최소화하도록 설정된 것이다. 이러한 공정온도에 의하면, 재료의 변형이나 침식 등이 최소화되며 치밀하고 미세한 합금 피막조직이 형성될 수 있다. 또한 이러한 PH 작업조건에 의하면, 소자의 화학적 침식 또는 부식이 억제될 수 있다.
- [25] 본 발명의 다른 양상에 따르면, 본 발명에 따른 니켈-인-텅스텐 무전해 삼원합금 도금액에 의해 구리 표면 상에 도금된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막을 제공한다.
- [26] 이때, 상기 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막의 두께는 30~100nm이고, 텅스텐의 공석량은 1~5중량%, 인의 공석량은 5~8중량%일 수 있다. 상기와 같은 니켈-인-텅스텐 무전해 삼원합금 도금액에 의해 피막을 형성하면, 안정된 도금액 상태에서 치밀한 미세 조직을 형성하고, 열적 안정성 및 화학적 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 더욱이, 적절한 착화제의 사용과 합금원소로 첨가되는 텅스텐에 의해 상승하는 내부응력으로 인한 균열 발생이 억제될 수 있다.

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따른 무전해 도금 공정은 낮은 온도와 중성 pH 영역에서 수행됨으로써 선택적인 도금피막 형성시 다른 소재에 화학적 침식 또는 변형을

감소시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액은 고용점 금속인 텅스텐을 사용함으로써 도금피막 내부의 구리의 확산을 방지하고, 열적안정성이 향상되므로, 각종 반도체 및 패키지와 인쇄회로기판에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1은 본 발명의 일구현예에 따른 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막의 시간에 따른 생성속도를 나타내는 그래프이며,
- [29] 도 2는 본 발명의 일구현예에 따른 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막의 SEM 사진이며,
- [30] 도 3은 본 발명의 일구현예에 따른 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막의 단면조직을 도시하는 SEM 사진이며,
- [31] 도 4는 본 발명의 일구현예에 따른 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액에 의해 형성된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막을 상온에서 광전자분광기(XPS)를 이용하여 층간 분석한 그래프이며,
- [32] 도 5는 본 발명의 일구현예에 따른 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액에 의해 형성된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막을 500°C에서 열처리 한 후의 광전자분광기(XPS)를 이용하여 층간 분석한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [33] 이하, 실시예는 본 발명의 권리범위를 한정하는 것이 아니라 본 발명의 청구범위에 제시된 구성요소의 예시적인 사항에 불과하며, 본 발명의 명세서 전반에 걸친 기술사상에 포함되고 청구범위의 구성요소에서 균등물로서 치환 가능한 구성요소를 포함하는 실시예는 본 발명의 권리범위에 포함될 수 있다.

[34]

[35] <실시예>

- [36] 20nm의 두께의 티타늄과 구리를 100~150nm의 두께로 형성된 웨이퍼 소재에, 먼저 구리의 산화막을 제거하기 위해 25~30°C에서 1~2분간 산세 처리한 후 비이온수로 세척하였다. 밀착력 향상을 위해서 상온에서 1~2분간 소프트 에칭처리와 수세를 실시하고, 파라핀 금속촉매로 표면을 활성화시킨 후, 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액을 이용하여 확산방지층으로서 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막을 형성하였다. 시간에 따른 도금피막의 생성속도를 도 1에 나타내었으며, 도 1을 참조하면, 도금피막 형성속도는 3.8 μ m/hr로, 박막형성에 용이한 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

- [37] 한편, 이러한 작업을 통해 얻어진 시편의 피막에 공석된 합금의 공석량 및 도금속도를 관찰하여 표 2에 나타내었다. 확산방지층에 공석된 인 함량은 6.75중량%, 텅스텐은 1.3중량%를 나타냄을 확인할 수 있으며, 니켈은 양은 rest 또는 그 나머지 양을 의미한다.

- [38] 표 2

도금속도	합금량 (중량%)		
	P	W	Ni
3.8 μ m/hr	6.75	1.3	balance

[39]

[40] 또한, 무전해 도금 공정을 약 150초 동안 실시한 후, 형성된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여 그 사진을 도 2에 나타내었다.

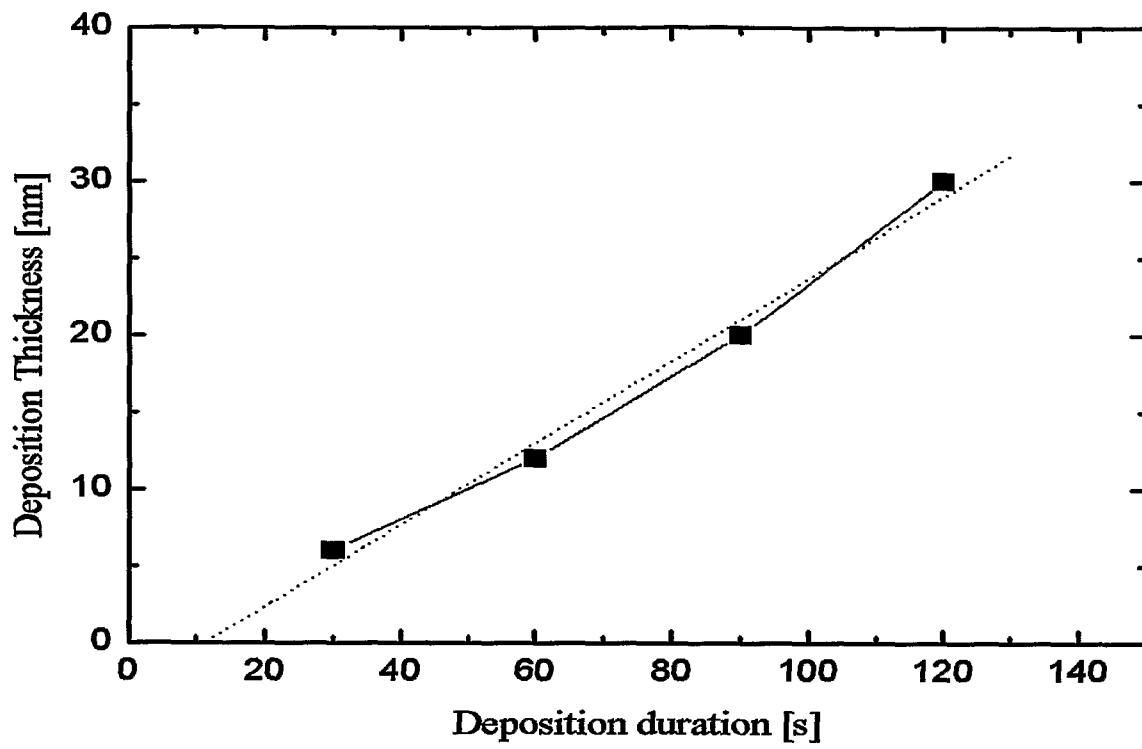
[41] 또한, 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막의 단면조직을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여 그 사진을 도 3에 나타내었으며, 약 50nm 두께의 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[42] 한편, 상기에서 제조된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막을 상온에서 그리고 500°C에서 약 5분간 열처리한 후에 광전자분광기(XPS=X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 층간(NiPW/Cu) 분석하였으며, 그 결과를 도 4와 5에 나타내었다. 도 5를 참고하면, NiPW 도금피막층을 500°C에서 열처리하였음에도 불구하고, 구리의 확산과 산화가 거의 일어나지 않은 것을 보면 본 발명의 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막 확산방지층으로서의 충분한 역할을 수행하는 것을 알 수 있다.

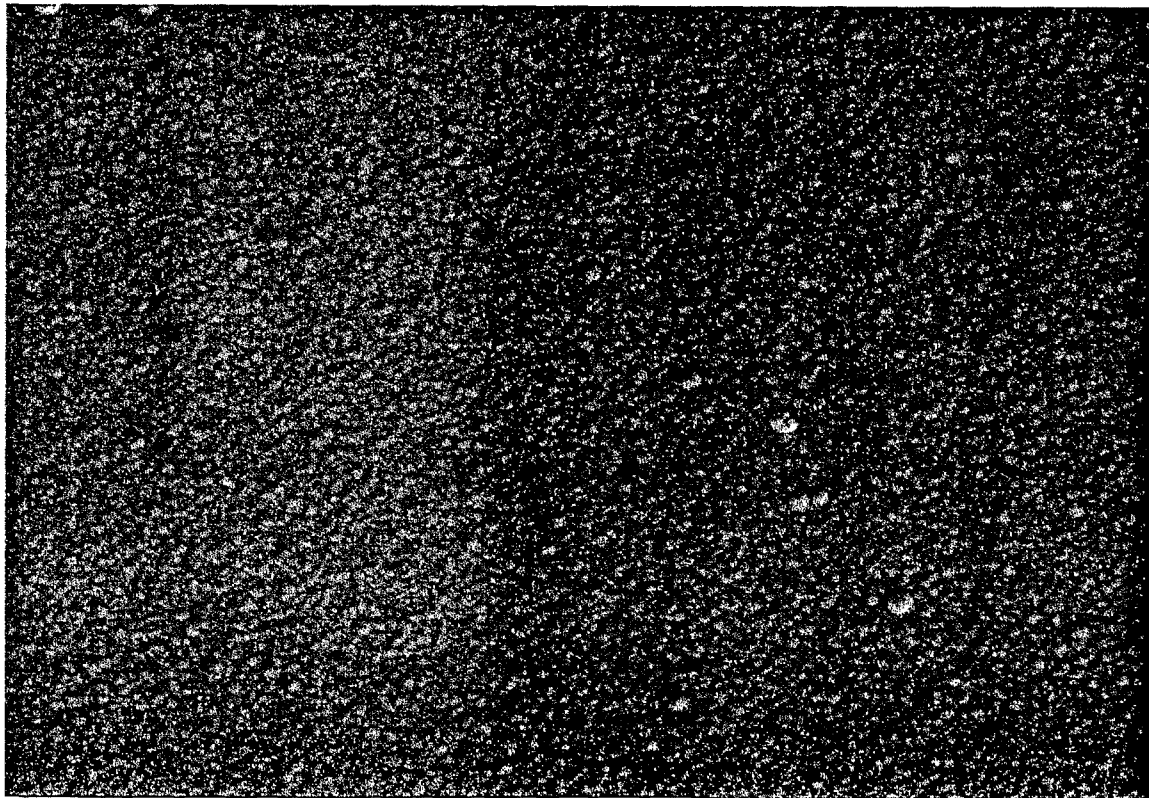
청구범위

- [청구항 1] 금속염으로서 황산니켈, 환원제로서 차아인산 나트륨, 텅스텐 합금원으로서 텅스텐산 나트륨, 착화제로 숙신산, 락트산 및 시트린산을 포함하는 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 도금액은 황산니켈 20~30g/L, 차아인산 나트륨 50~100g/L, 텅스텐산 나트륨 10~20g/L, 숙신산 5~20g/L, 락트산 5~20g/L 및 시트린산 5~10g/L을 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 도금액은 pH 조절제로 암모니아수를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 도금액의 pH는 7 내지 8인 것을 특징으로 하는 니켈-인-텅스텐 삼원합금 무전해 도금액.
- [청구항 5] 제1항에 따른 니켈-인-텅스텐 무전해 삼원합금 도금액을 사용하여 구리를 도금하여 구리 표면 상에 확산방지층을 형성하는 단계를 포함하는 무전해 도금 공정.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 무전해 도금 공정은 50~70°C의 온도 범위 및 7.0~8.0 pH 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 무전해 도금 공정.
- [청구항 7] 제1항에 따른 니켈-인-텅스텐 무전해 삼원합금 도금액에 의해 구리 표면 상에 도금된 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막의 두께는 30~100nm이고, 텅스텐의 공석량은 1~5중량%, 인의 공석량은 5~8중량%인 것을 특징으로 하는 니켈-인-텅스텐 삼원합금피막.

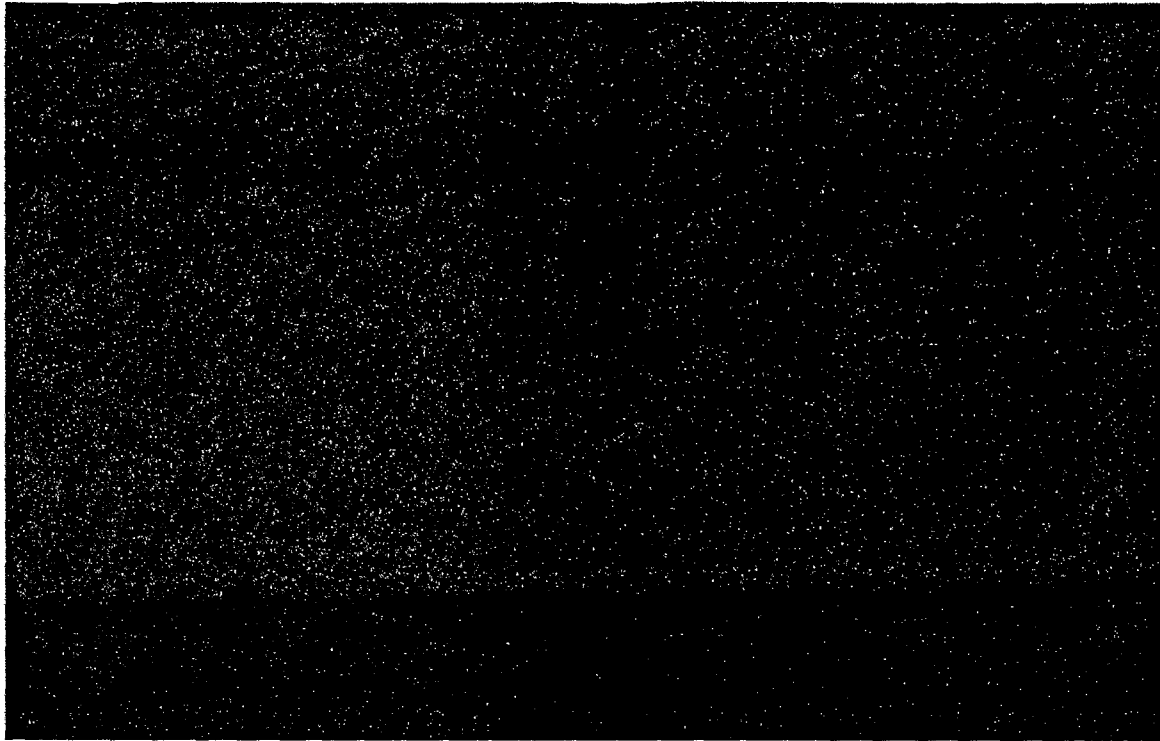
[Fig. 1]



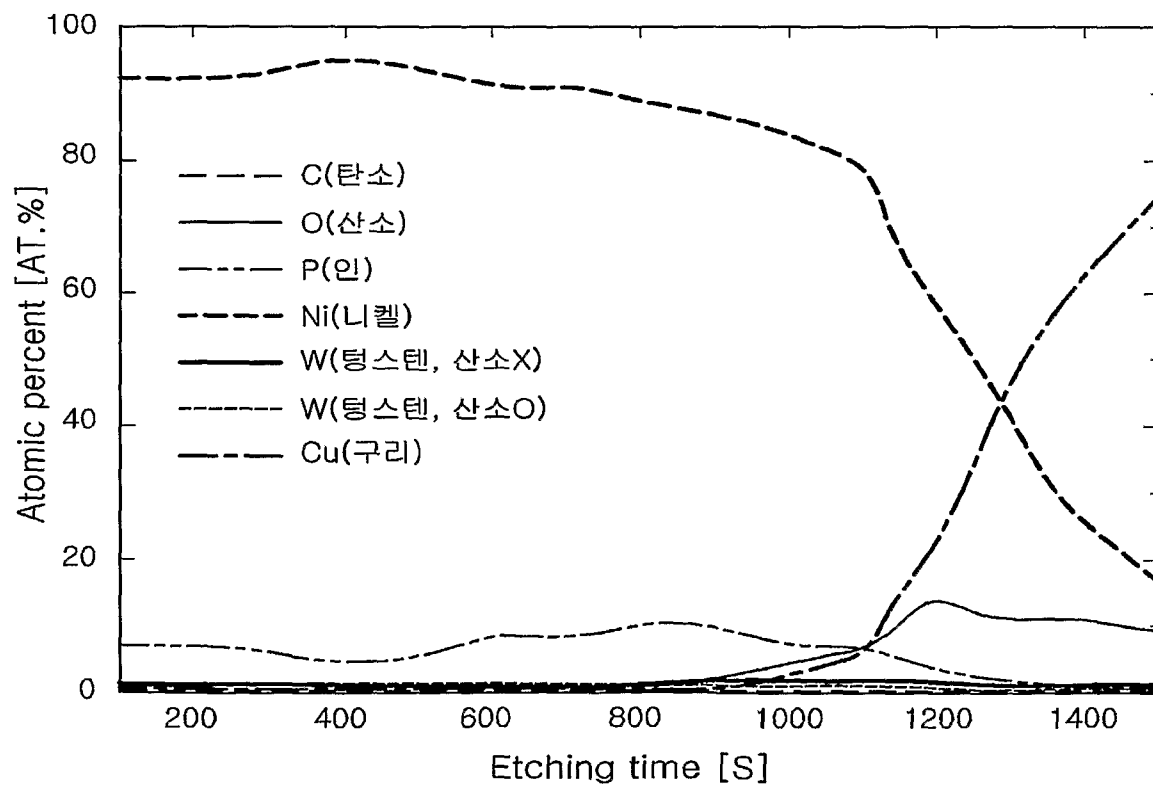
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

