

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-339605

(P2004-339605A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 5/26	C 2 5 D 5/26	K 4 K O 2 4
C 2 5 D 5/02	C 2 5 D 5/02	B 5 F O 6 7
C 2 5 D 5/34	C 2 5 D 5/34	
C 2 5 D 7/00	C 2 5 D 7/00	G
H O 1 L 23/50	H O 1 L 23/50	A

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-94941 (P2004-94941)
(22) 出願日 平成16年3月29日 (2004. 3. 29)
(31) 優先権主張番号 0310722.4
(32) 優先日 平成15年5月12日 (2003. 5. 12)
(33) 優先権主張国 英国 (GB)
(31) 優先権主張番号 0311074.9
(32) 優先日 平成15年5月14日 (2003. 5. 14)
(33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 596156668
ローム・アンド・ハース・エレクトロニク
ク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
アメリカ合衆国01752マサチューセッ
ツ州マルボロ フォレスト・ストリート4
55
455 Forest Street, M
arlborough, MA 01752
U. S. A
(74) 代理人 100073139
弁理士 千田 稔
(74) 代理人 100112586
弁理士 橋本 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良されたスズめっき方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ウィスカの形成を防止し又はウィスカ数が減少されるように基体上にスズ又はスズ合金をめっきする方法。

【解決手段】 金属合金基体をフォトレジストでコーティングし、それを露光してパターンを形成し、露光されたフォトレジストを現像して該金属合金基体のパターンを露出させ、露出した金属合金基体を少なくとも0.5ミクロンの深さにエッチングし、残存するフォトレジストを剥離してパターン化された金属合金基体を形成し、その上にスズまたはスズ合金コーティングを堆積して物品を形成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 金属合金基体を提供し；
- b) 該金属合金基体をフォトレジストでコーティングし；
- c) 化学線でフォトレジストを露光して感光性化合物上にパターンを形成し；
- d) 露光されたフォトレジストを現像して該金属合金基体のパターンを露出させ；
- e) 該露出した金属合金基体を少なくとも 0.5 ミクロンの深さにエッチングし；
- f) 該金属合金基体から、残存するフォトレジストを剥離してパターン化された金属合金基体を形成し；
- g) 該金属合金基体上にスズ又はスズ合金コーティングを堆積して物品を形成すること、を含む物品の形成方法。

10

【請求項 2】

エッチングの深さが少なくとも 1.0 ミクロンである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

エッチングの深さが 0.75 から 4 ミクロンである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

エッチングの深さが 1 から 3.5 ミクロンである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

該物品が配線基板、リードフレーム、半導体パッケージ、接点、チップキャパシタ又はチップ抵抗器を含む請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

エッチング液が過硫酸塩化合物を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

エッチング速度が 0.5 $\mu\text{m}/\text{分}$ から 5 $\mu\text{m}/\text{分}$ である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

基体上にサテン又は艶消し銅コーティングを堆積し、さらに該サテン又は艶消し銅コーティング上にスズ又はスズ合金コーティングを堆積すること、を含むめっき方法。

【請求項 9】

該サテン又は艶消し銅コーティングが、大部分が 220 の結晶方位を有する請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 10】

- a) 金属合金基体を提供し；
- b) 該金属合金基体をフォトレジストでコーティングし；
- c) 化学線でフォトレジストを選択的に露光してフォトレジスト上にパターンを形成し；
- d) 露光されたフォトレジストを現像して該金属合金基体のパターンを露出させ；
- e) 該露出した金属合金基体をエッチングし；
- f) 該金属合金基体から、残存するフォトレジストを剥離してパターン化された金属合金基体を形成し；
- g) 該パターン化された金属基体上にサテン又は艶消し銅コーティングを堆積し形成し；さらに
- h) 該サテン又は艶消し銅コーティング上にスズ又はスズ合金コーティングを堆積して物品を形成すること、を含む物品の形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ウスカ形成を阻止する改良されたスズ及びスズ合金めっき法に関する。より詳細には、本発明の方法は、エッチング法及び銅金属コーティングを採用することにより改良されたスズ及びスズ合金めっき法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

通常ウイスカと呼ばれる金属フィラメントは、通常はずっと少ないが、時には1mm/月に達することができる速度で数日から数年で変化し得る製造後の期間内にスズ、亜鉛又はカドミウムコーティングから自発的に成長する。一般には、成長は、直径で1~2ミクロン(μm)の直線の又は折れた単一結晶の形態であり、それらの基部から成長するが、他の形態も観察されている。

【0003】

その成長はコーティングの保護品質に影響を及ぼさないが、経験では、ウイスカは電子装置における有害な短絡を十分に生じさせることができることを示している。大部分のウイスカは1から2μmだけの直径を有しているが、あるものは燃え切り前に10mA(ミリアンペア)の電流を運ぶことが見出されている。報告され又は疑われる故障の事例数はここ数年に亘り増加している。より精通した観察により、前もってウイスカの存在が疑われてはいなかったが、現実の増加の原因が導体間の接近した空間及び光沢スズコーティングの増大した使用である場合に、ウイスカは故障の原因と認定されている。

10

【0004】

電子装置の故障についての初期報告は主にリレーのような部品の内部欠陥に関するものであったが、最近生じている事例は、時々部品からのウイスカの落下ばかりでなく回路そのものからの成長によるプリント回路及び配線基板についてのギャップをブリッジすることである。このトラブルは、しばしば光沢堆積物に関連していたが、スズの化学置換コーティングからの成長もまた報告されている；それらの限定された厚さは、多分それらを脆弱なものにしている。経験では特に影響のあるものとして環境的要因を指摘しなかったが、とはいえウイスカは保管されている場合を含み、密閉され、邪魔されることのない部品についてよりしばしば見られる。何故なら機械的脱着によるそれらの除去の機会が少ないからである。

20

【0005】

ウイスカ形成を蒙る斯かる電子部品の一例は、リードフレームである。集積回路のようなデバイスはリードフレームを通してより大きな組み立て品に機械的及び電氣的に接続される。集積回路又は他のデバイスは、リードフレーム上に機械的に実装され、デバイスはそれからリードフレーム上のリードに接続される。リードフレームは、それからより大きな組み立て品に電氣的及び機械的に接続される。デバイスがリードフレームに実装された後、デバイスは保護のためカプセル化される。デバイスをリードフレームに実装及び電氣的に相互接続し、より大きな組み立て品にリードフレームを接続するプロセスは、デバイス取り付け、硬化、ワイヤボンディング、カプセル化、トリムアンドフォーミング及びはんだのための工程を含む。これらの工程の幾つかは、金属リードフレームに機械的応力及び歪を蒙らせて、これらが望ましくないウイスカ形成の原因になると信じられる。例えば、リードフレームのリードは工業規格に従い形成されるとき、形成角度は82から90°及び形成半径は250μmである。

30

【0006】

リードフレームは、多様な材料から形成されてきた。リードフレーム材料は、それらの機械的強度、導電性、機械加工性、成形性、腐食抵抗性、ワイヤボンディング性、はんだ付け適性及び熱膨張性に関して選択される。金及びパラジウムは望ましい特性を有しているが、これらの材料の費用は、多くの用途についてそれらの使用を閉ざしている。銅及び銅合金は、また、それらをこの用途に適した物にする多くの有益な特性を有している。合金151(99.9重量%銅/0.1重量%ジルコニウム)；合金194(97.5重量%銅/2.35重量%鉄/0.03重量%リン/0.12重量%亜鉛)；及び合金7025(96.2重量%銅/3.0重量%ニッケル/0.65重量%ケイ素/0.15重量%マグネシウム)を含む多くの異なる銅合金が使用され得る。しかしながら、空気中での銅の腐食及び銅にはんだ付けされる好適な接続を形成する困難性は、コートされた銅リードフレームを使用する必要性を生じさせる。リードフレームのコーティングは、腐食防護を提供し、好適なはんだ付け可能な表面を提供する。リードフレーム用の別の好適な金属合

40

50

金の例は、合金42(58重量%鉄及び42重量%ニッケル)等の鉄ニッケル合金である。しかしながら、空気中のこの金属合金の腐食は、また、リードフレームとして未コート合金の使用を除外する。

【0007】

斯かる金属リードフレーム用の好適なコーティングは、スズ又はスズ合金である。しかしながら、リードフレーム上にめっきされたスズ又はスズ合金ウイスカを形成し得る。ウイスカ形成は、リードフレームにおける応力及び歪のポイントにおいて特に顕著である。初期の文献(S.C.プリトン、Trans. Inst. Metal Finishing、52巻、95号(1974年)参照)は、銅アンダーコートはスズウイスカ発生を減少することができるが、最近の研究(ケイスウィットロー&ジェフクロスビー、議事録 AESF SUR/FIN Annual International Technical Conference、(2002年)参照)によれば、銅アンダーコートはウイスカ成長を実質的に促進することができることを明確に示した、と主張している。幾つかの場合においては、銅のアンダーコートの不存在下で低いウイスカ形成傾向を示すスズ又はスズ合金堆積物は、銅アンダーコートが基体に適用されるとき高集団密度の長いスズウイスカを迅速に産生することができる。当分野の作業者は、ウイスカ形成は大部分が111(ミラーインデックス)の銅結晶方位への銅下敷き層に起因するとしている。大部分が、とは堆積表面における銅結晶方位の60%以上が111のミラーインデックスを有することを意味する。

10

【0008】

20

【非特許文献1】S.C.プリトン、Trans. Inst. Metal Finishing、52巻、95号(1974年)

【非特許文献2】ケイスウィットロー&ジェフクロスビー、議事録 AESF SUR/FIN Annual International Technical conference、(2002年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、スズ又はスズ合金コートされた基体上でウイスカ形成を阻止し又は少なくとも減少する方法の必要性が存在する。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、銅コーティングがサテン又は艶消し仕上げを有するよう基体上に銅コーティングをめっきし、そのサテン又は艶消し銅コーティング上にスズ又はスズ合金コーティングをめっきすることを含むめっき方法に関する。

【0011】

他の態様において、本発明は銅めっき浴中において基体上にサテン又は艶消し銅コーティングをめっきし、そのめっき浴は1以上の銅塩、1以上の酸、1以上の界面活性剤及び以上のハライドイオンを含有し；さらにサテン又は艶消し銅コーティングを有する基体をスズ又はスズ合金コーティングでめっきすることを含むめっき方法に関する。

40

【0012】

更なる態様において、本発明は、感光性化合物を金属基体に適用し、その感光性化合物上にイメージ様パターンを形成し、ホトレジスト化合物を現像し、その金属基体をエッチングし、エッチングされた金属基体上にサテン又は艶消し銅コーティングをめっきし、及びそのサテン又は艶消し銅コートされた基体をスズ又はスズ合金でコーティングすることを含む、電子部品を形成する方法に関する。

【0013】

更なる態様において、スズ又はスズ合金コーテッド基体は、本発明のいずれかのめっき方法の後で好適な温度においてアニールされ得る。このめっき方法に加えて、アニールングステップは、また、ウイスカ形成を減少し又は除去するのを助力する。ウイスカ形成の

50

除去又は減少は、少なくとも銅堆積表面において大部分が220の結晶方位を有する銅金属コーティングによるものと信じられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の全体を通しての使用において、明らかに別段の断りの無い限り、下記の略語は下記の意味を有する： =摂氏度；g =グラム；L =リットル；mL =ミリリットル；A =アンペア；dm =デシメートル； μ m =ミクロン =マイクロメートル；ppm =百万当たりの部。

【0015】

用語「堆積」及び「めっき」は、本明細書全体を通して互換的に使用される。「アンダープレート」及び「下敷き層」は、本明細書全体を通して互換的に使用される。本明細書全体を通して使用される用語「下敷き層」は、基体と、スズ又はスズ合金層又は他の好適な金属又は金属合金層との間に配置された金属層又はコーティングに関する。用語「艶消し」は無光沢仕上げを意味する。用語「サテン」は、艶無し又は光沢仕上げでもないシーン(sheen)仕上げのような抑制された光輝性の処理法ではあるが光学反射の不足したものを意味する。用語「光沢」は、光学反射仕上げを意味する。用語「艶消し」、「サテン」及び「光沢」は、金属堆積に関して当業者によく理解されている。用語「プリント配線基板」及び「プリント回路基板」は、本明細書全体を通して互換的に使用される。断りの無い限り、全ての量は重量パーセントであり、全ての比率は重量による。全ての数値範囲はその両端を含み、斯かる数値範囲が足して100%であると意図されることが論理的であるとき以外は任意の順序において組み合わせ可能である。

【0016】

本発明は、銅コーティングがサテン又は艶消し外観表面又は仕上げを有するよう基体上に銅コーティング又は下敷き層をめっきし、及びそのサテン又は艶消し銅コーティング又は下敷き層上にスズ又はスズ合金コーティングをめっきすることを含むめっき法に関する。本発明の方法は、任意の好適な基体上でスズまたはスズ合金コーティングで銅下敷き層をめっきするのに使用され得る。典型的には、本発明の方法によりめっきされる基体は、電子デバイスに使用される部品である。

【0017】

本発明は、スズ又はスズ合金トップコーティングを有するサテン又は艶消し銅金属アンダーコートに関して記載されているが、本発明の方法はウイスカ形成の欠点を有するトップコート又は上部層として任意の金属又は金属合金を採用することができる。驚くべきことに、基体上のサテン又は艶消し銅金属コーティング又は下敷き層は、典型的に時間が経つとウイスカを形成する金属又は金属合金上への望ましくないウイスカ形成を阻止し又は少なくとも減少する。斯かるウイスカ除去又は減少は、銅堆積の表面において大部分が220の結晶方位を有する銅下敷き層に起因すると信じられる。用語「大勢的に」は、銅堆積の表面における60%から99%の銅結晶又は70%から98%のような銅結晶が220のミラーインデックスを有することを意味する。斯かる結晶方位は、X線回折(XRD)技術及び装置を使用して決定され得る。従って、「表面」はX線ビームが金属堆積物を透過することができる深さである。しかしながら、斯かる銅結晶方位は多くの銅金属堆積物全体を通して予想され得る。

【0018】

ウイスカは、電気デバイスにおける電気ショート、結果的にはデバイスの不調をもたらし得る。ウイスカ形成は、典型的にはリードフレーム等の、しかしこれらに限定されない金属部品における応力及び歪のポイントにおいて生じる。金属部品の形状が機械的及び電氣的に電気機器の他の成分に接触するよう修正されるとき、応力又は歪のポイントは典型的にウイスカを生じ得るスズ、スズ合金又は他の金属の金属結晶又はウイスカを形成することができる。基体上にサテンから艶消しの銅下敷き層を包含することは、ウイスカ形成を阻止し又は少なくとも減少させ、従って、電気デバイスの電氣的故障の機会を減少し、デバイスの運転寿命を増加させる。

【0019】

任意の好適な銅金属めっき浴は、基体上に堆積した銅金属が基体上のウイスカ形成を阻止し又は少なくとも減少させるサテン又は艶消し表面又は仕上げを提供することを条件として、本発明を実施するために採用される。斯かるサテン、又は艶消し仕上げは、肉眼で見ることができる。好適な銅金属めっき浴の例としては、酸銅浴があるが、これらに限定されない。斯かる酸銅浴は水性であり、有機希釈剤を有することができ、又はその浴は水性又は有機混合物であり得る。銅の供給源は、任意の銅化合物又は銅塩であることができ、それは部分的に又は完全に希釈剤に可溶性である。浴に添加される他の成分は、ハライドイオン、界面活性剤、抑制剤、キャリアー、レベラー又はこれらの混合物を含む。銅金属層又はコーティング上に光沢仕上げを提供するための銅金属めっき浴において使用される化合物は、斯かる化合物がウイスカ形成を助長することができるので本発明の銅浴から排除される。従って、任意の化合物又は補助剤は、その化合物又は補助剤がウイスカ形成を助長しないことを条件として本発明の銅金属めっき浴において採用される。本発明の範囲内の補助剤は、基体上に銅金属堆積を助け又は改善する化合物、特にまたウイスカ形成を助長しない化合物である。斯かる補助剤の例としては、抑制剤、キャリアー、界面活性剤、ハライドイオン又はレベラーが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0020】

本発明を実施するために採用され得る好適な銅化合物の例としては、ハロゲン化銅、硫酸銅、アルカンスルホン酸銅、アルカノールスルホン酸銅又はこれらの混合物が挙げられるが、これらの限定されない。好適なハロゲン化銅の例は、塩化銅ハロゲン化物である。好適な硫酸銅の例は、硫酸銅五水和物であり、及び好適なアルカンスルホン酸銅はメタンスルホン酸銅である。本発明に有用な銅化合物は、一般的に商業的に利用可能であり、又は文献において公知の方法により調製され得る。銅が基体上に堆積されるとき、銅金属めっき浴は0から8のようなpH範囲、又は0から4のようなpH範囲又は0から2のようなpH範囲を有することができる。

20

【0021】

充分量の1以上の銅化合物は、浴中の銅イオンの量が一般的に0.01g/Lから100g/L又は0.1g/Lから50g/Lの範囲となるよう浴に添加され得る。浴が非高速めっきプロセスにおいて使用されるとき、浴中に存在する銅イオンの量は0.02g/Lから25g/Lの範囲である。浴が高速めっきプロセスにおいて使用されるとき、浴中に存在する銅イオンの量は1g/Lから100g/L、又は2g/Lから50g/Lの範囲をとることができる。

30

【0022】

銅金属めっき浴に含まれる酸としては、望ましいpH範囲を維持する任意の好適な無機酸、有機酸又はこれらの混合物が挙げられる。好適な有機酸の例としては、酢酸、クエン酸又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好適な無機酸の例としては、硫酸、塩化水素酸、硝酸、リン酸又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。典型的には、硫酸が使用される。一般的に酸は、100g/Lから350g/Lの量で、又は150g/Lから250g/Lの範囲で採用され得る。

40

【0023】

採用され得る好適な界面活性剤の例としては、フェノキシポリエトキシエタノール、ポリオキシエチレンポリマー、エチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマー又はこれらの混合物等の非イオン性界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されない。採用されるポリオキシエチレンポリマーは、典型的には20から150の繰り返し単位を有する。斯かる界面活性剤は、また、キャリアーまたは抑制剤として採用され得る。

【0024】

採用され得るポリエーテル界面活性剤の例は一般式：

$R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$ を有し、ここで、Rは2から20炭素原子を含有するアリアル又はアルキル基であり、nは10及び100,000の間の整数である。一般的にRは、エチレン基及びnは12,000より大きい整数である。斯かるポリエーテル

50

の分子量は、500,000及びそれより大きい範囲である。界面活性剤は、銅めっき浴について1g/Lから10g/Lの量又は2g/Lから7g/Lの量で含まれる。

【0025】

界面活性剤として採用され得る高分子量化合物の例としては、カルボキシメチルセルロース、ノニルフェノールポリグリコールエーテル、オクタンジオールビス（ポリアルキレングリコールエーテル）、オクタノールポリアルキレングリコールエーテル、オレイン酸ポリグリコールエステル、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシプロピレングリコールのようなポリオキシアルキレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ステアリン酸ポリグリコールエステル、ポリエチレンオキシド、ステアリルアルコールポリグリコールエーテル又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。斯かる化合物は、また、キャリアーとして採用され得る。一般に、ポリオキシアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールが使用され得る。斯かる化合物は、銅めっき浴について2g/Lから10g/L、又は3g/Lから7g/Lの量で含まれる。

10

【0026】

好適なレベラーとしては、1（2ヒドロキシエチル）2イミダゾリジンチオン、4メルカプトピリジン、2メルカプトチアゾリン、エチレンチオウレア、チオウレア、アルキル化ポリアルキレンイミン又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。斯かるレベラーは、浴の0.1から3ppmの量で含まれる。

【0027】

ハロゲン化物イオンは、浴中において0から100ppmの量、又は45ppmから75ppmの量で含まれ得る。ハロゲン化物イオンの任意の好適な供給源は、その供給源が浴希釈剤中において可溶性である限り採用され得る。ハロゲン化物としては、塩素、臭素及びフッ素が挙げられる。斯かる好適な塩の例としては、ナトリウム及びカリウム塩のようなアルカリ金属塩である。例としては、塩化ナトリウム及び塩化カリウム又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0028】

例示される酸銅電気めっき浴は、下記の組成物を含む：

【表1】

銅イオン（硫酸銅として）	50～100 g/L
硫酸（濃縮）	100～250 g/L
塩化物イオン（塩化ナトリウムとして）	50～150 ppm
界面活性剤	4～6 g/L
水	1リットルになる量

30

【0029】

本発明の特に例示される銅金属めっき浴は、水から構成される希釈剤；基体上に金属を堆積するための好適な量の銅イオンを提供するための1以上の銅金属塩；1以上の有機酸、可溶性塩化物塩のようなハロゲン化物イオンの1以上の供給源、及び1以上の界面活性剤から本質的になる。

【0030】

基体は、当分野で公知の任意の好適な電気めっきプロセスにより銅のアンダープレートでめっきされ得る。めっきされる基体は陰極である。可溶性又は不溶性の陽極は電気めっき機器に採用され得る。パルスめっき又は直流（DC）めっき又はDCとパルスめっきの組み合わせが採用され得る。電流密度及び電極表面電位はめっきされる具体的な基体に依

40

50

存して変化し得る。一般に、陽極及び陰極電流密度は、1から50 A/dm²又は5から30 A/dm²の範囲をとり得る。好適な適用電流密度の選択により、銅層の結晶学的テクスチャーに有利に影響を及ぼすことができる。銅めっき浴は、20から80又は20から50の温度範囲に維持され得る。めっきは、望ましい厚さの堆積物を形成するのに十分な時間で、継続される。銅下敷き層の厚さは、0.1 μmから10 μmのような、又は1 μmから5 μmのような範囲をとり得る。採用され得る好適な機器の例は、バーナード等のシップレーカンパニーに譲渡された米国特許第4,897,165号に開示されている。

【0031】

スズ又はスズ合金コーティングは、サテン又は艶消し銅下敷き層の上に堆積する。スズ合金は、鉛を除くスズ及び1以上の他の合金する元素を含有する任意の金属を意味し、従って、例えば、二成分合金又は三成分合金を含む。好適な合金元素としては、ビスマス、銅、銀、アンチモン又は亜鉛が挙げられるが、これらに限定されない。典型的には、スズ合金としては、ビスマス、銅又は銀が挙げられる。スズ合金の例は、スズ-銅である。斯かるスズ銅合金は、例えば、0.5から10重量%の銅を含有することができ、残りがスズである。斯かるスズ銅合金は、任意に少量の他の合金元素を含有する。1以上の合金元素の濃度は、広範囲に亘り変化し得る。斯かる合金元素の範囲は、充分当業者の能力の範囲内である。スズ及びスズ合金コーティングの厚さは、特定の用途に応じて広い範囲に亘り変化することができる。例えば、スズ又はスズ合金層が銅層を有するリードフレーム上に堆積されるとき、その厚さは0.5から15 μm又は0.5から5 μm又は1から3 μmのような範囲となることができる。

10

20

【0032】

スズ又はスズ合金は、電解的のような多様な手段により堆積することができる。電解堆積は、例えば、直流(DC)、又はパルスPRめっき(periodic reverse plating)を含むパルスめっきによるものであり得る。堆積技術の選択は、例えば、特定の基体及び堆積される層に依存することができる。典型的には、スズ又はスズ合金めっき浴は、20から60の又は35から45のような温度である。スズ及びスズ合金電気めっき用の電流密度は、1から50 A/dm²又は5から30 A/cm²等である。好適な適用電流密度の選択は、スズ又はスズ合金層の結晶学的テクスチャーに有利に影響を及ぼす。

30

【0033】

好適な電解スズ及びスズ合金めっきは、酸性又はアルカリ性であり得る。例示されるスズ電気めっき浴は、1以上の希釈剤溶解性スズ化合物、1以上の酸性電解質、及び任意に1以上の補助剤を含有する。好適なスズ化合物としては、ハロゲン化スズ、硫酸スズ、メタンスルホン酸スズのような、アルカンスルホン酸スズ、フェニルスルホン酸スズ、フェノールスルホン酸スズ、トルエンスルホン酸スズのようなアリールスルホン酸スズ、アルカノールスルホン酸スズ又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。典型的には、硫酸スズ、塩化スズ、アルカンスルホン酸スズまたはアリールスルホン酸スズが採用される。より典型的には、硫酸スズ又はメタンスルホン酸スズが使用される。より典型的には、硫酸スズ又はメタンスルホン酸スズが使用される。電解質組成物中のスズ化合物の量は、5から150 g/Lのような又は30から80 g/Lのような又は40から60 g/Lのような量のスズイオンを提供するのに十分な量である。スズ化合物の混合物は、任意に上記量で使用され得る。

40

【0034】

希釈剤可溶性である任意の酸性浴は、安定なスズ浴を製造するのに採用されることができ、浴組成物に悪影響を与えない限り使用され得る。好適な酸性電解質としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、及びプロパンスルホン酸のようなアルカンスルホン酸、硫酸、スルファミン酸、塩酸、臭化水素酸、フルオロホウ酸又はこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。典型的には、酸性電解質の量は、10から400 g/L又は50から400 g/L又は150から300 g/Lのような範囲である。好ましくは

50

、スズ化合物がハロゲン化物であれば、酸性電解質は対応する酸である。例えば、塩化スズが本発明に使用されるとき、酸性電解質は、好ましくは塩酸である。

【0035】

スズ合金めっき浴において、1以上の合金金属化合物がスズに加えて使用される。好適な他の金属としては、ニッケル、銅、ビスマス、亜鉛、銀、アンチモン又はインジウムが挙げられるが、これらに限定されない。特定の好適なスズ合金は、スズ銅である。本発明に有用な他の金属化合物は、可溶性形態で電解質組成物に金属を提供する任意のものである。従って、金属化合物としては、ハロゲン化物、硫酸金属塩等の塩、メタンスルホン酸金属塩等のアルカンスルホン酸金属塩、フェニルスルホン酸金属塩及びトルエンスルホン酸金属塩等のアリールスルホン酸金属塩、又はアルカノールスルホン酸金属塩が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0036】

任意に、1以上の微粒化剤/安定剤がスズ又はスズ合金浴に採用され得る。好適な化合物としては、イミド、カルボキシメチル化ポリエチレンイミンの様なイミン、アミド、ポリアミド、3エチルアミンのようなアミン、ポリアミン、ポリカルボキシレート、ポリオール、ジブチルチオウレアのようなチオール、アシルチオウレア、テトラメチルチオウレア、チオウレア、アミノチアゾール、ローダニン、及びスルホサリチル酸、ロゾール酸、イサチン及びカルミンのようなカルボニル又はイミド官能基を含有する多環化合物及びサッカリンのようなスルファミドが挙げられるが、これらに限定されない。斯かる化合物は、広範な稼動条件に対し望ましいスズ結晶構造を維持する。斯かる化合物は、0.05

20

から5g/Lの量で採用され得る。

【0037】

任意に、還元剤、酸化防止剤、ヒドロキシ芳香族化合物のような他の微粒化剤及び他の湿潤剤、光沢剤又はこれらの混合物のような1以上の補助剤が、スズ又はスズ合金電気めっき浴中に使用され得る。斯かる補助剤は、例えば、めっきの効率又は品質を向上させる上で有用である。

【0038】

還元剤は、スズを可溶性の、二価の状態に維持するのに助けるためにスズ又はスズ合金浴組成物に添加され得る。好適な還元剤としては、ヒドロキノン及びレゾルシノール、カテコール、又はこれらの混合物のようなヒドロキシル化芳香族化合物が挙げられるが、これらに限定されない。好適な還元剤は、例えば、米国特許第4,871,429号に記載されたものである。斯かる還元剤の量は、0.1g/Lから5g/Lの範囲である。

30

【0039】

スズ又はスズ合金の光沢堆積物は、光沢剤をスズ又はスズ合金浴に添加することにより得ることができる。斯かる光沢剤は、当分野でよく知られている。好適な光沢剤としては、ナフトアルデヒド、ベンズアルデヒド、アシルベンズアルデヒド、メトキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒドのような芳香族アルデヒド、ベンジルアセトン、ベンジリジンアセトンのような芳香族アルデヒドの誘導体、アセトアルデヒド又はグルタルアルデヒドのような脂肪族アルデヒド、及びアクリル酸、メタクリル酸又はピコリン酸等の酸が挙げられるが、これらに限定されない。斯かる光沢剤は、0.1から3g/L又は0.5

40

から2g/Lの量で使用される。

【0040】

任意に、ヒドロキシ芳香族化合物又は他の湿潤剤は、更なる微粒化を提供するためにスズ及びスズ合金浴組成物に添加され得る。斯かる微粒化剤は、更に堆積物外観及び稼動電流密度範囲を改良するために浴組成物に添加され得る。好適な他の湿潤剤としては、ポリエトキシ化アミンであるジェファミンT403又はトライトンRW、又はトライトンQS15のような硫化アルキルエトキシレート及びゼラチン又はゼラチン誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。斯かる有用な微粒化剤の量は当業者にとってよく知られているが、典型的には0.01から20mLの範囲、又は0.5から8mL又は1から5mL/Lの範囲である。

50

【0041】

スズ及びスズ合金浴は、更に1以上の酸化アルキレン化合物を含むことができる。その有用な1以上の酸化アルキレン化合物は、良好なはんだ付け適性、良好な満足な微粒化度を有する艶消し又は光沢のある仕上げを有する堆積物を生じさせ、酸性浴、高速での電気めっきで安定であり、低発泡性且つ110°F(約43 から44)より上の曇り点であると証明された任意のものである。好適な酸化アルキレン化合物としては、エチレンオキシド/プロピレンオキシド(EO/PO)コポリマー、少なくとも一つの水酸基及び20以下の炭素原子を有する有機化合物の酸化アルキレン縮合生成物、及びオキシプロピレンにポリオキシエチレングリコールを添加することにより調製される化合物である。典型的には、EO/POコポリマーは、500から10,000ダルトン又は1000から5000ダルトンの範囲の平均分子量を有する。EO/PO酸化アルキレンコポリマーは、本発明を実施するためにより典型的に採用される。1以上の酸化アルキレン化合物は、スズ又はスズ合金浴中において採用される。それらは、0.1g/Lから15g/L又は0.5g/Lから10g/L等の量で採用される。

10

【0042】

追加の好適な非イオン性界面活性剤又は湿潤剤としては、7までの炭素を有する1以上のアルキル基を含有する比較的分子量の脂肪族アルコールのエチレン(EO)誘導体又は6までの炭素を有するアルキル基と縮合され、且つそれにより支えられる二つまでの芳香族環を有する芳香族アルコールのエチレンオキシド誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。脂肪族アルコールは飽和又は不飽和であり得る。芳香族アルコールは、典型的にはエチレンオキシドの誘導前に20までの炭素原子を有する。斯かる脂肪族及び芳香族アルコールは、例えば、スルフェート又はスルホネート塩基で更に置換されてもよい。好適な湿潤剤としては、12モルのEOを含有するエトキシ化ポリスチレン化フェノール、5モルのEOを含有するエトキシ化ブタノール、16モルのEOを含有するエトキシ化ブタノール、8モルのEOを含有するエトキシ化ブタノール、12モルのEOを含有するエトキシ化オクタノール、12モルのEOを含有するエトキシ化オクチルフェノール、エトキシ化/プロポキシ化ブタノール、13モルのEOを含有するエトキシ化ベータナフトール、10モルのEOを含有するエトキシ化ベータナフトール、10モルのEOを含有するエトキシ化ビスフェノールA、13モルのEOを含有するエトキシ化ビスフェノールA、30モルのEOを含有する硫化エトキシ化ビスフェノールA、及び8モルのEOを含有するエトキシ化ビスフェノールAが挙げられるが、これらに限定されない。斯かる非イオン性界面活性剤又は湿潤剤は、0.1から20g/L又は0.5から10g/Lのような量で含まれる。

20

30

【0043】

追加的に、スズ及びスズ合金浴は、1以上のポリアルキレングリコールを含むことができる。好適なポリアルキレングリコールは、浴組成物と相溶性であり、良好なはんだ付け適性、満足な微粒化度を有する良好な艶消し又は光沢仕上げを有する堆積物を生じさせ、酸性電気めっき浴において安定であり、高速で電気めっきし、低発泡性であり、及び110°F(約43 から44)より上の曇り点を提供する任意のものである。好適なポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールが挙げられるが、これらに限定されない。ポリエチレングリコールは、より典型的に本発明のスズ及びスズ合金浴に採用されている。斯かるポリアルキレングリコールは、多様な供給源から商業的に入手可能であり、更なる精製なしに使用され得る。

40

【0044】

ポリアルキレングリコールは、200から100,000ダルトン、又は900から20,000ダルトンのような範囲の平均分子量を有する。ポリアルキレングリコールは、スズ又はスズ浴について0.1から15g/L又は0.25から10g/L又は0.5から8g/Lの量で使用される。

【0045】

スズ及びスズ合金浴は、また、1以上のカルボキシアルキル化ポリアルキレンイミン化

50

合物を含むことができる。カルボキシアルキル化ポリアルキレンイミン化合物は、1以上のカルボキシアルキル置換基を含有するポリアルキレンイミン化合物を意味する。カルボキシアルキル化ポリエチレンイミン、カルボキシアルキル化ポリプロピレンイミン及びカルボキシアルキル化ポリブチレンイミンを含み、これらに限られない、多岐に亘るカルボキシアルキル化ポリアルキレンイミン化合物が、本発明の使用に好適である。カルボキシメチル化ポリエチレンイミンは、より典型的に採用される。カルボキシアルキル化ポリアルキレンイミンは、500ダルトンに等しいか又はそれより大きい、又は1000ダルトンに等しいか又はそれより大きい又は2500ダルトンに等しいか又はそれより大きい分子量を有することができる。特に好適なカルボキシアルキル化ポリアルキレンイミン化合物は、1000から200,000ダルトン又は10,000から150,000ダルトンのような分子量を有する。典型的には、斯かるカルボキシアルキル化ポリアルキレンイミン化合物は、10%以上のカルボキシアルキル化、又は20%以上のカルボキシアルキル化、又は30%以上のカルボキシアルキル化、又は50%以上のカルボキシアルキル化、又は75%以上のカルボキシアルキル化を有する。斯かる化合物は、BASF、ドイツ国ルドイッヒシャーフェンからトライロン(TRIOLON)の商品名で販売されているように商業的に入手可能である。斯かる化合物は、0.1から15g/L又は1から10g/Lのような量で採用される。

10

【0046】

カルボキシアルキル化ポリアルキレンイミン化合物は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はその両方との反応等により、更にアルコキシル化されている。好適なアルコキシル化カルボキシル化ポリアルキレンイミン化合物は、20モルまでのエチレンオキシド(EO)、20モルまでのプロピレンオキシド(PO)、又は40モルまでのEOとPOの混合物を含有するものである。斯かる化合物の例としては、次の任意のものと反応するカルボキシル化ポリアルキレンイミン化合物が挙げられるが、これらに限定されない：5モルのEO；8モルのEO；10モルのEO；12モルのEO；3モルのPO；5モルのPO；8モルのPO；10モルのPO；3モルのEOと5モルのPO；8モルのEOと5モルのPO；15モルのEOと8モルのPO；15モルのEOと12モルのPO；又は10モルのEOと10モルのPO。斯かる化合物は、0.1から15g/L又は1から10g/Lのような量で採用される。

20

【0047】

任意に、酸化防止剤化合物は、例えば、二価から四価状態を生じる第一スズ酸化を最小にし又は防止するために電解質組成物中において採用され得る。好適な酸化防止剤化合物としては、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタル、チタン、ジルコニウム及びタングステン等の元素周期律表IVB、VB及びVIB族の元素を基礎にしたジヒドロキシベンゼン及び多価化合物が挙げられる。斯かる酸化防止剤は、0から2g/Lの量で浴中に存在している。

30

【0048】

浴組成物に添加された任意の添加剤及び補助剤がもしあるとすれば、それらは望まれる堆積物の結果及び種類に依存する。

【0049】

例示されるスズめっき浴は、20から60g/Lのメタンサルホン酸スズ(II)、100から170g/Lの遊離のメタンサルホン酸、20から50g/Lの1以上の界面活性剤、及び1以上の任意の化合物を含有することができる。

40

【0050】

他のスズめっき浴の例は、40から80g/Lのメタンサルホン酸スズ(II)、30から60g/Lの遊離のメタンサルホン酸、40から80g/Lの1以上の界面活性剤及び0.5から5g/Lのバナジウム還元剤を含有することができる。

【0051】

任意に、銅下敷き層及びスズ又はスズ合金コーティングのトップコーティングを有する基体は、アニールされ得る。アニーリング温度は、70から200等又は80から

50

150等の範囲である。アニーリング時間は、1分から2時間又は5分から1時間等であり得る。アニーリングは、更にウイスカ形成を減少することを助力することができる。

【0052】

任意の好適な基体は、本発明を実施するために採用され得る。典型的には、斯かる基体としては、電子デバイス用の部品であるが、本発明の方法は電子部品上に堆積する金属及び金属合金に限定されない。本発明の方法によりめっきされ得る電子部品の典型的な例としては、リードフレーム及び他のコネクタ部品が挙げられるが、これらに限定されない。斯かる基体は、典型的には、合金151(99.9重量%銅/0.1重量%ジルコニウム)、合金194(97.5重量%銅/2.35重量%鉄/0.03重量%リン/0.12重量%亜鉛)、合金7025(96.2重量%銅/3.0重量%ニッケル/0.65重量%ケイ素/0.15重量%マグネシウム)又は合金42(58重量%鉄/42重量%ニッケル)等の多様な種類の金属合金からなるが、これらに限定されない。

10

【0053】

別の態様においては、本発明は物品又は電子部品を製造する方法に関する。物品又は電子部品を製造する方法はリードフレームに限定されないが、本発明のこの態様はリードフレームを製造することにより具現化される。

【0054】

好適な導電性箔、例えば、ニッケル鉄合金又はオーリン194(オーリンケミカル)等の銅合金は、フォトレジスト組成物に浸漬され、電位源に接続され、フォトレジスト浴は電気分解に付され、それにより箔の全表面上に均一なフォトレジストを堆積する。フォトレジストは、ポジ型又はネガ型であり得る。電着は、望ましい厚さを有する好適なフォトレジストコーティングを提供するために室温(20)等の任意の好適な温度において及び50から80ボルトにおいて10から30秒遂行され得るが、斯かる温度及び電圧範囲は本発明の範囲を限定しない。温度及び電流の変動は修正され得るし、当業者の知識の範囲内である。具体的な厚さは変化することができ、斯かる厚さは当業者によく知られている。堆積するフォトレジスト層の厚さは、例えば、マイクロダーム(Microdarm、商標、UPAテクノロジー社)等のベータ後方散乱装置の使用により、又はデクタック(Dektak、商標、スローンテクノロジーカンパニー)等のプロフィルメートルの使用により測定されることができる。

20

【0055】

望ましいパターンを有する光学器具又はマスクはフォトレジスト上に置かれ、フォトレジストは化学線で露光される。フォトレジストコーティング層は、それから好適な現像液で現像される。斯かる現像液は、当分野においてよく知られている。露光された合金箔表面は、好適なエッチング剤で処理される。斯かるエッチング剤としては、塩化第二鉄、塩化第二銅、過硫酸塩エッチング剤又は他の好適なエッチング剤が挙げられるが、これらに限定されない。典型的には、採用されるエッチング剤は、0.5 μ m/分から5 μ m/分のエッチング速度を有している。かかるエッチング速度を有するエッチング剤は過硫酸塩エッチング剤であり得る。斯かる過硫酸塩エッチング剤は、典型的には過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸リチウム、過硫酸アンモニウム又はこれらの混合物を含有する。基体は、少なくとも0.5ミクロンの深さ、又は少なくとも1ミクロン等の深さ、又は

30

40

【0056】

エッチングの後でフォトレジストパターンは、それから慣用の技術により酸性剥離剤液で結果的にエッチングされたリードフレームから剥離される。任意の好適な剥離剤が採用され得る。多くの剥離剤が当分野ではよく知られている。

【0057】

リードフレーム上の均一で、その他の点で許容可能な金属堆積物を達成するために、リードフレームは本質的に全ての有機物質の痕跡、即ち現像液又は剥離剤での処理の後残存し得るフォトレジスト又は他の物質を除去するためにアルカリ組成物で洗浄される。8から14のpH範囲を有する任意の好適なアルカリ溶液が、採用され得る。

50

【0058】

上記のエッチング方法の後でリードフレームは銅アンダープレートでめっきされ、続いて本発明の方法に従いスズ又はスズ合金がめっきされる。任意に、めっきされたリードフレームは上記の方法に従いアニールされ得る。

【0059】

本発明は、サテンから艶消し銅金属アンダーコートを有する電子デバイス基体上にスズ又はスズ合金を堆積するのに好適である。好適な電子デバイス基体としては、プリント配線基板、リードフレーム、半導体パッケージ、部品、コネクタ、接点、チップキャパシタ又はチップ抵抗器が挙げられるが、これらに限定されない。本発明は、更に大部分が220結晶方位を有する銅下敷き層を含む電子デバイスを提供する。斯かる銅結晶方位は、ウスカ形成を防止し又は減少させ、従って改良された電子デバイスを提供する。

10

【0060】

実施例は更に本発明を例示するが、本発明を制限することを意図するものではない。

【実施例】

【0061】

実施例 1

スズめっき浴の調製

水性スズめっき浴（スズ浴1）は、メタンスルホン酸スズ（II）としての50g/Lのスズ、160g/Lの遊離メタンスルホン酸、8モルのEOを含むエトキシ化ベータナフトールを25g/L、5g/Lのエトキシ化ビスフェノールA、5g/Lのカルボキシメチル化ポリエチレンイミン及び1g/Lのヒドロキノンスルホン酸を混合することにより調製された。

20

【0062】

第二水性スズめっき浴（スズ浴2）は、メタンスルホン酸スズ（II）としての55g/Lのスズ、200g/Lの遊離メタンスルホン酸、4g/Lのエトキシ化ビスフェノールA、0.8g/Lのメチルオキシランコポリマー、20ppmのモリンモノ水和物及び1g/Lのヒドロキノンスルホン酸を混合することにより調製された。

【0063】

実施例 2

銅めっき浴の調製

水性銅めっき浴（銅浴1）は、75g/Lの硫酸銅五水和物、220g/Lの硫酸、50ppmの塩化物イオンを与える充分量の塩化ナトリウム、1g/Lのポリエチレングリコール（MW=14000）、0.5g/Lのポリプロピレングリコール（MW=425）、0.6ppmのビス（ナトリウムスルホプロピル）ジスルフィド及び6ppmのナフトレン1,3,6 トリスルホン酸のナトリウム塩を混合することにより調製された。

30

【0064】

水性銅めっき浴（銅浴2）は、75g/Lの硫酸銅五水和物、200g/Lの硫酸、50ppmの塩化物イオンを与える充分量の塩化ナトリウム、2g/Lのマコール（Maccol、商標）660、1g/Lのアルデヒド/エトキシ化界面活性剤混合物及び4ppmのメチルバイオレット染料を混合することにより調製された。

40

【0065】

水性銅めっき浴（銅浴3）は、75g/Lの硫酸銅五水和物、180g/Lの硫酸、70ppmの塩化物イオンを与える充分量の塩化ナトリウム、0.3g/Lのポリエチレングリコール（MW=14000）及びテトラメチルチオカルボニックジアミドと1,2オキサチオラン2,2ジオキシドとの反応性生物25ppmを混合することにより調製された。

【0066】

水性銅めっき浴（銅浴4）は、110g/Lの硫酸銅五水和物、220g/Lの硫酸、100ppmの塩化物イオンを与える充分量の塩化ナトリウム、3g/Lのポリエチレングリコール（MW=14000）及び3g/Lのポリオキシアルキレングリコール）を混

50

合することにより調製された。

【0067】

水性銅めっき浴（銅浴5）は、30 g/Lのシアン化銅、50 g/Lのシアン化カリウム、20 g/Lの炭酸カリウム、8 g/Lのグルコン酸ナトリウム、2 g/Lの硝酸ナトリウム及び2.5 ppmのセレンを与える充分量のセレノシアン化カリウムを混合することにより調製された。

【0068】

実施例 I I I

比較試験

真鍮（70%銅及び30%亜鉛）及び合金42リードフレームは、上記の実施例2で開示された五種類の異なるめっき浴からの5ミクロンの銅層でコートされた。各リードフレームはアルカリ溶液で処理され、脱イオン水でリンスされ、それから10%の硫酸で浸漬され、そして脱イオン水ですすがれた。各リードフレームは、1リットル容積の銅めっき浴の一つにおいて直流電流を使用して $3 \text{ A} / \text{dm}^2$ の電流密度において5ミクロンの銅コーティングでめっきされた。

10

【0069】

各リードフレームが銅下敷き層でめっきされた後で3ミクロンのスズ上層は、実施例1の二つのスズめっき浴の一つからリードフレーム上にめっきされた。電流密度は、1リットル容積の二つのスズ浴の一つにおいて直流電流めっきを使用して $10 \text{ A} / \text{dm}^2$ であった。それぞれのリードフレーム試料は、めっきしたままの状態（*as plated condition*）で200X拡大における光学顕微鏡で検査され、その後8週間の間隔で再検査された。ウイスカ形成の速度は、各試料について同様の面積に亘りウイスカ又は初期のウイスカの数进行を計数することにより評価された。この調査の結果は、下記の表及び図1及び2のグラフに要約されている。

20

【0070】

【表 2】

スズ層	銅バリアー	基体	ウイスカ計数							
			0 週間	1 週間	2 週間	3 週間	4 週間	6 週間	8 週間	
スズ浴 1	銅浴 1	合金 42	0	0	0	85	100	125	175	
スズ浴 1	銅浴 2	合金 42	0	25	25	100	100	100	100	
スズ浴 1	銅浴 3	合金 42	0	0	25	200	175	150	175	
スズ浴 1	銅浴 4	合金 42	0	0	0	0	0	0	0	
スズ浴 1	銅浴 5	合金 42	0	0	0	0	0	0	0	
スズ浴 1	銅浴 1	真鍮	0	5	25	200	200	200	250	
スズ浴 1	銅浴 2	真鍮	0	50	75	225	225	250	275	
スズ浴 1	銅浴 3	真鍮	0	200	250	225	225	250	325	
スズ浴 1	銅浴 4	真鍮	0	0	0	0	0	0	30	
スズ浴 1	銅浴 5	真鍮	0	0	0	20	50	75	75	
スズ浴 2	銅浴 1	合金 42	0	50	100	75	75	250	325	
スズ浴 2	銅浴 2	合金 42	0	75	50	75	100	200	200	
スズ浴 2	銅浴 3	合金 42	0	200	300	200	250	250	250	
スズ浴 2	銅浴 4	合金 42	0	0	0	0	0	0	5	
スズ浴 2	銅浴 5	合金 42	0	0	0	0	0	0	10	
スズ浴 2	銅浴 1	真鍮	0	100	275	250	250	250	300	
スズ浴 2	銅浴 2	真鍮	0	175	400	350	275	250	225	
スズ浴 2	銅浴 3	真鍮	0	250	125	300	250	250	300	
スズ浴 2	銅浴 4	真鍮	0	0	0	0	25	20	75	
スズ浴 2	銅浴 5	真鍮	0	0	0	25	50	65	50	

10

20

30

【0071】

最良の結果は、銅めっき浴 4 及び 5 を使用して達成された。両方の浴は、本発明の範囲内であった。更に両浴 4 及び 5 は、大部分が 220 の銅結晶方位を有する銅下敷き層を生成した。残りの銅めっき浴は、8 週間にわたり深刻な多量のウイスカ形成を示した。斯かる銅めっき浴は、光沢剤成分を含有し、本発明の範囲外であった。更に銅浴 1 ~ 3 は、大部分が 220 の銅結晶方位を有する銅下敷き層を生成しなかった。

【0072】

実施例 4

ウイスカ成長に対するエッチング深さの影響

オーリン 194 基体は、基体上のウイスカ成長に対するエッチングの影響を決定するため本発明のエッチング組成物で前処理プロセスにおいてエッチングされた。4 種の試料が試験された。各オーリン 194 基体は、最初に 0.5、1.0 又は 3.5 ミクロンの深さにエッチング組成物でエッチングされた。一試料は対照として作用し、エッチングされなかった。エッチングが終了した後で、全ての基体は $20 \text{ A} / \text{dm}^2$ の電流密度において水性スズ電解浴中において 3 ミクロンのスズ層でめっきされた。スズ堆積物は、X 線回折分析により決定されるとき高割合の臨界角を有していた。めっきの後、スズ層を有する各基体は、周囲条件下で 7 ヶ月間貯蔵された。

40

50

【0073】

貯蔵期間の後で、各基体上の最長ウイスカの長さが測定された。結果は、下記表3に開示された。

【0074】

【表3】

エッチング深さ, ミクロン	最長ウイスカの長さ, ミクロン
0	30
0.5	60
1.0	35
3.5	<5

10

【0075】

スズめっき前の前処理工程における基体のより深いエッチングは基体上に形成されるウイスカの長さを減少した。

【図面の簡単な説明】

20

【0076】

【図1(a)】図1(a)は、スズ浴1でめっきされた、エッチングされた合金42リードフレームについての周囲貯蔵時間に対するウイスカ度合いのグラフを図示する。

【図1(b)】図1(b)は、スズ浴1でめっきされた、エッチングされた真鍮リードフレームについての周囲貯蔵時間に対するウイスカ度合いのグラフを図示する。

【図2(a)】図2は、スズ浴2でめっきされた、エッチングされた合金42リードフレームについての周囲貯蔵時間に対するウイスカ度合いのグラフを図示する。

【図2(b)】図2は、スズ浴2でめっきされた、エッチングされた真鍮リードフレームについての周囲貯蔵時間に対するウイスカ度合いのグラフを図示する。

【 図 1 (a) 】

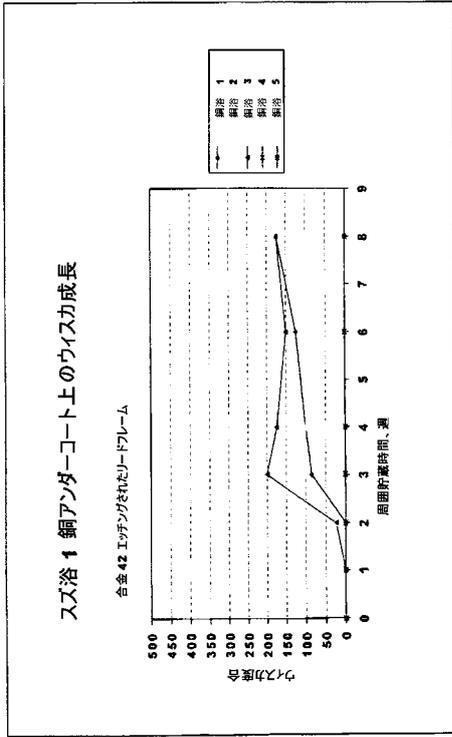


図 1 (a)

【 図 1 (b) 】

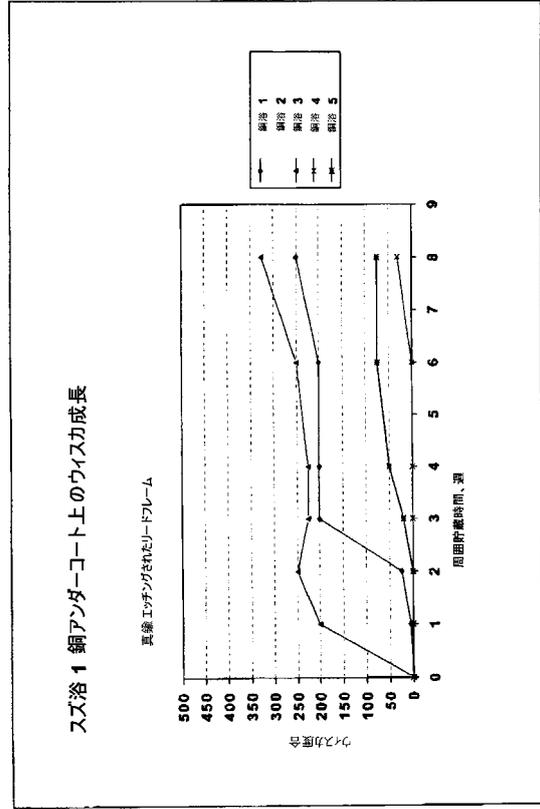


図 1 (b)

【 図 2 (a) 】

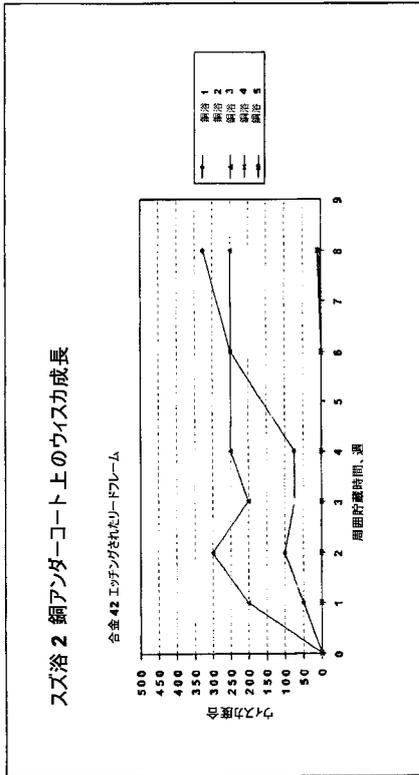


図 2 (a)

【 図 2 (b) 】

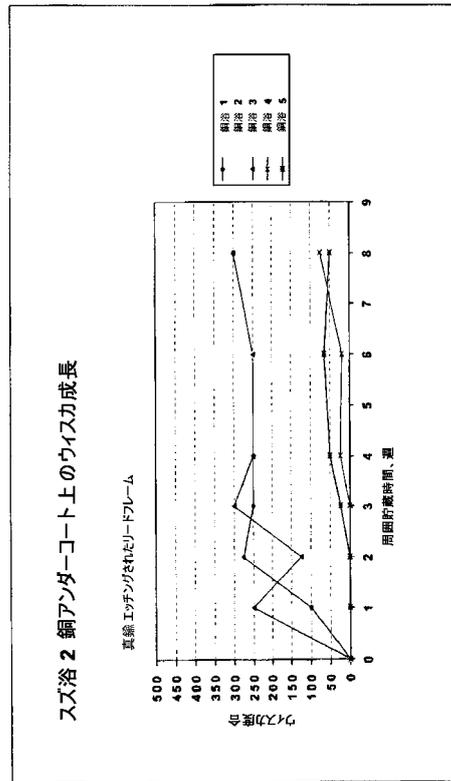


図 2 (b)

フロントページの続き

- (51) Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 23/50 D
- (72)発明者 キース・ジェイ・ホワイトロー
イギリス, ダービーシャー・エスケー 1 7 ・ 9 ディー・ジェイ, バクストン, グリーン・レーン・ 9
4
- (72)発明者 マイケル・ピー・トーベン
アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 1 7 8 7, スミスタウン, クインシー・レーン・ 8
- (72)発明者 アンドレ・エグリ
スイス, シーエイチ - 8 8 0 5 ・ リヒタースヴィル, エルレンシュトラッセ・ 6 9
- (72)発明者 ジェフリー・エヌ・クロスビー
イギリス, シーブイ 1 1 ・ 6 ワイビー, ウォーリックシャー, ナニートン, コベリー・ウェイ・ 7
0
- (72)発明者 クレイグ・エス・ロビンソン
イギリス, コベントリ・シーブイ 2 ・ 5 エルダブリュー, プロムレイ・ドライブ・ 2 1
- F ターム(参考) 4K024 AA07 AA09 AA21 AB02 BA02 BA09 BB10 BB11 CA02 CA06
DA07 FA06 GA16
5F067 DC02 DC16

【 外国語明細書 】

2004339605000001.pdf

2004339605000002.pdf

2004339605000003.pdf

2004339605000004.pdf