

(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2007-246955

(P2007-246955A)

(43) 公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)

(51) Int. Cl.

C23C 18/44 (2006.01)

F I

C23C 18/44

テーマコード(参考)

4K022

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2006-69214(P2006-69214)

(22) 出願日 平成18年3月14日(2006.3.14)

(71) 出願人 591021028

奥野製薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二

(74) 代理人 100076510

弁理士 掛樋 悠路

(74) 代理人 100105821

弁理士 藤井 淳

(72) 発明者 工藤 喜美子

大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社総合技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解金めっき浴

(57) 【要約】

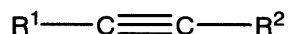
【課題】セラミック素材上に形成された金属部分などに選択性良く析出し、パターン外析出が発生し難く、めっき浴の分解、沈殿なども生じにくい、安定性に優れた新規な無電解金めっき浴を提供する。

【解決手段】(i) 水溶性金化合物、

(ii) 錯化剤、

(iii) 還元剤、並びに

(iv) 下記式



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、低級アルキル基又は水素原子であり、該低級アルキル基は、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子、基： $N(R^3)_2$ (但し、 R^3 は水素原子又は低級アルキル基である)、基： $-SO_3M^1$ (但し、 M^1 は水素原子又はアルカリ金属である)、ヒドロキシル基、基： $-O(CH_2)_n-OH$ (但し、 n は2又は3である)、シアノ基、ニトロ基、ホスホン基及びフェニル基からなる群から選ばれた少なくとも一種の置換基を有してもよい)で表される化合物、を含有する水溶液からなる無電解金めっき浴。

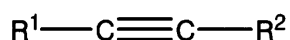
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (i) 水溶性金化合物、
- (ii) 錯化剤、
- (iii) 還元剤、並びに
- (iv) 下記式

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、低級アルキル基又は水素原子であり、該低級アルキル基は、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子、基： $N(R^3)_2$ (但し、 R^3 は水素原子又は低級アルキル基である)、基： $-SO_3M^1$ 、(但し、 M^1 は水素原子又はアルカリ金属である)、ヒドロキシル基、基： $-O(CH_2)_n-OH$ (但し、 n は 2 又は 3 である)、シアノ基、ニトロ基、ホスホン基及びフェニル基からなる群から選ばれた少なくとも一種の置換基を有してもよい) で表される化合物、
10
を含有する水溶液からなる無電解金めっき浴。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の無電解金めっき浴中に被処理物を浸漬することを特徴とする無電解金めっき方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、無電解金めっき浴及び無電解金めっき方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板、半導体パッケージ、電子部品等の製造時における最終工程の一つに、
導体回路、端子部分等に無電解ニッケルめっきを施し、更に無電解金めっきを行う処理がある。これは、プリント配線板の銅回路表面の酸化を防止して、良好なハンダ接続性能を
発揮させることや、半導体パッケージとその上に実装される電子部品とをワイヤーボンディングさせる際に、半導体パッケージ、電子部品等の端子部分の金属と、金やアルミのワイ
30
ヤーとを良好な状態で接合させることを目的とするものである。

【0003】

このようなめっき皮膜の形成方法としては、プリント配線板の銅皮膜や、半導体パッケージや電子部品の金属ペースト上に、無電解ニッケルめっき皮膜を自己触媒的に析出させ、その後、該無電解ニッケル皮膜上に金めっき皮膜を置換析出させ、さらに自己触媒的に
無電解金めっき皮膜を厚く成膜する方法が一般的な方法である。

【0004】

しかしながら、上記した製造工程において、従来の自己触媒型無電解金めっきを用いる
場合には、目的とする置換型金めっき皮膜上だけでなく、不要な箇所にも金めっき皮膜が
析出する現象、いわゆるパターン外析出が生じやすくなる。このような現象は製品の不良を
40
引き起こし、信頼性を低下させる原因となっている。

【0005】

特に、セラミック IC パッケージに代表されるセラミック素材上に金属部分を形成した
物品を被めっき物とする場合にはこの傾向が顕著であり、パターン外析出等のめっき拡が
りが大きな問題となっている。

【0006】

このようなパターン外析出を防止するための添加剤としては、金属シアン化物、アセチル
アセトン、エチルオキサント酸等が知られている(下記非特許文献 1 参照)。しかしながら、
これらの添加剤の中で、金属シアン化物は毒性が高いという欠点があり、アセチルア
セトン、エチルオキサント酸等は、添加効果が小さく、十分な効果を得るためには、多量
50

に添加することが必要となる。

【非特許文献1】古藤田哲哉著、「NPシリーズ貴金属めっき」、1992年6月10日横書店発行、P36

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、セラミック素材上に形成された金属部分などに選択性良く析出し、パターン外析出が発生し難く、めっき浴の分解、沈殿なども生じにくい、安定性に優れた新規な無電解金めっき浴を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、水溶性金化合物、錯化剤及び還元剤を含有する自己触媒型無電解金めっき浴に、更に、特定のアルキン類を添加することにより、めっき液の安定性が向上して、パターン外析出が生じにくく、浴安定性にも優れた無電解金めっき浴が得られることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、下記の自己触媒型無電解金めっき浴を提供するものである。

1.

20

(i) 水溶性金化合物、

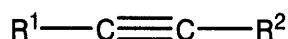
(ii) 錯化剤、

(iii) 還元剤、並びに

(iv) 下記式

【0010】

【化1】



【0011】

30

(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、低級アルキル基又は水素原子であり、該低級アルキル基は、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子、基： $N(R^3)_2$ (但し、 R^3 は水素原子又は低級アルキル基である)、基： $-SO_3M^1$ (但し、 M^1 は水素原子又はアルカリ金属である)、ヒドロキシル基、基： $-O(CH_2)_n-OH$ (但し、 n は2又は3である)、シアノ基、ニトロ基、ホスホン基及びフェニル基からなる群から選ばれた少なくとも一種の置換基を有してもよい)で表される化合物、を含有する水溶液からなる無電解金めっき浴。

2. 上記項1に記載の無電解金めっき浴中に被処理物を浸漬することを特徴とする無電解金めっき方法。

【0012】

40

以下、本発明の無電解金めっき浴について説明する。

(i) 水溶性金化合物：

本発明の自己触媒型無電解金めっき浴では、水溶性金化合物としては、公知の金めっき液において金供給源として用いられている各種化合物を用いることができる。具体例としては、亜硫酸金ナトリウム、シアン化金ナトリウム、シアン化金カリウム、塩化金酸ナトリウム、塩化金酸カリウム等を挙げることができるが、これらの金化合物に限定されるものではない。

【0013】

水溶性金化合物の濃度については特に限定的ではないが、金濃度が低すぎると、金めっきの析出速度が遅くなり、所定の金めっき皮膜を形成するために長時間を要することにな

50

る。一方、金濃度が高すぎると、めっき液からの金化合物の持ち出し量が多くなりコスト高になるので好ましくない。このような点から、金イオンとして0.001~0.1 mol/L程度とすることが好ましく、0.002~0.05 mol/L程度とすることがより好ましい。

【0014】

(ii) 錯化剤：

錯化剤についても特に限定されるものではなく、公知の無電解金めっき液で用いられている錯化剤を使用できる。例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等の亜硫酸塩；シアン化ナトリウム、シアン化カリウム等のシアン化物；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウム等のチオ硫酸塩；リン酸、ホウ酸等の無機酸、その塩類（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）；クエン酸、グルコン酸、酒石酸、乳酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸、その塩類（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）；エチレンジアミン、トリエタノールアミン等のアミン化合物；グリシン、アラニン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ三酢酸等のアミノカルボン酸、その塩類（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）；アミノトリメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）等のホスホン酸、その塩類（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）などを用いることができる。

10

【0015】

錯化剤の濃度は、特に制限されるものではないが、通常0.01 mol/L程度以上とすればよく、錯化剤の濃度が低すぎると錯化剤としての効果が不十分となる場合があり、濃度が高すぎても効果はあまり上がらず不経済である。特に、錯化剤の濃度は0.05~0.5 mol/L程度とすることが好ましい。

20

【0016】

(iii) 還元剤：

還元剤についても特に限定的ではなく、公知の自己触媒型無電解金めっき液で用いられているものと同様の還元剤を使用できる。例えば、抱水ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、中性硫酸ヒドラジン、マレイン酸ヒドラジン、これらの塩等のヒドラジン類；ヒドロキシルアミン類及びその塩等；アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、イソプロピルヒドラジン硫酸塩等のヒドラジン誘導体；アスコルビン酸、その塩（ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等）；トリメチルアミンボラン（TMAB）、ジメチルアミンボラン（DMAB）等の水素化ホウ素化合物；チオ尿素；次亜リン酸、その塩（ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等）等を用いることができる。

30

【0017】

これら還元剤の作用により、めっき液中の金イオンが還元されて、被めっき物に金が析出する。還元剤の配合量は、特に制限されるものではないが、通常1~100 g/L程度とすればよく、5~70 g/L程度とすることが好ましい。この場合、これら還元剤の濃度にほぼ比例してめっき速度が増大するが、100 g/Lを超える量を添加してもめっき速度は余り大きくなり、むしろ浴安定性が劣化する場合があるので好ましくない。一方、還元剤の濃度が1 g/L未満であるとめっき速度が非常に遅くなるのでやはり好ましくない。

40

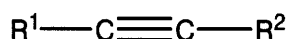
【0018】

(iv) 安定剤

本発明の自己触媒型無電解金めっき液は、安定剤として、下記式

【0019】

【化2】



50

【0020】

で表される化合物を含有するものである。上記一般式において、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、低級アルキル基又は水素原子であり、該低級アルキル基は、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子、基： $N(R^3)_2$ （但し、 R^3 は水素原子又は低級アルキル基である）、基： $-SO_3M^1$ （但し、 M^1 は水素原子又はアルカリ金属（Na, K等）である）、ヒドロキシル基、基： $-O(CH_2)_n-OH$ （但し、 n は2又は3である）、シアノ基、ニトロ基、ホスホン基及びフェニル基からなる群から選ばれた少なくとも一種の置換基を有してもよい。

【0021】

上記一般式において、低級アルキル基としては、炭素数1～7程度の直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基が好ましく、その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル等を挙げることができる。またハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素等を例示できる。

10

【0022】

上記一般式において、例えば、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方が、ヒドロキシル基又は基： $-O(CH_2)_n-OH$ （但し、 n は2又は3である）を置換基として有する低級アルキル基である化合物を用いる場合には、非常に優れた安定性が発揮される。

【0023】

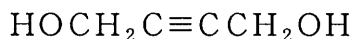
上記一般式で表される化合物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。上記一般式で表される化合物の具体例について、名称及び化学式を以下に示す。

20

(1) 1, 4 - ヒドロキシ - 2 - ブチン

【0024】

【化3】

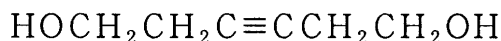


【0025】

(2) 1, 6 - ヒドロキシ - 3 - ヘキシン

【0026】

【化4】



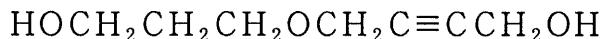
30

【0027】

(3) 4 - (3 - ヒドロキシプロポキシ) - 1 - ヒドロキシ - 2 - ブチン

【0028】

【化5】

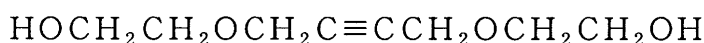


【0029】

(4) 1, 4 - (2 - ヒドロキリエトキシ) - 2 - ブチン

【0030】

【化6】



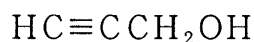
40

【0031】

(5) 3 - ヒドロキシ - 1 - プロピン

【0032】

【化7】



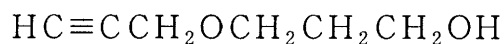
【0033】

50

(6) 3 - (3 - ヒドロキシプロポキシ) - 1 - プロピン

【0034】

【化8】

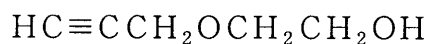


【0035】

(7) 3 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 1 - プロピン

【0036】

【化9】



10

【0037】

(8) 3 - ジエチルアミノ - 1 - プロピン

【0038】

【化10】

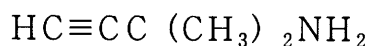


【0039】

(9) 3 - アミノ - 3 - ジメチル - 1 - プロピン

【0040】

【化11】



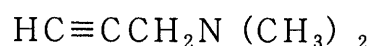
20

【0041】

(10) N - ジメチル - 1 - プロピルアミン

【0042】

【化12】

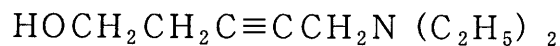


【0043】

(11) 1 - ジエチルアミノ - 5 - ヒドロキシ - 2 - ペンチン

【0044】

【化13】



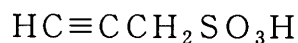
30

【0045】

(12) 1 - プロピン - 3 - スルホン酸

【0046】

【化14】



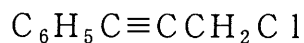
40

【0047】

(13) 1 - フェニル - 3 - クロル - 1 - プロピン

【0048】

【化15】



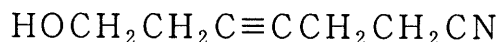
【0049】

(14) 1 - ヒドロキシ - 6 - シアノ - 3 - ヘキシン

【0050】

50

【化16】

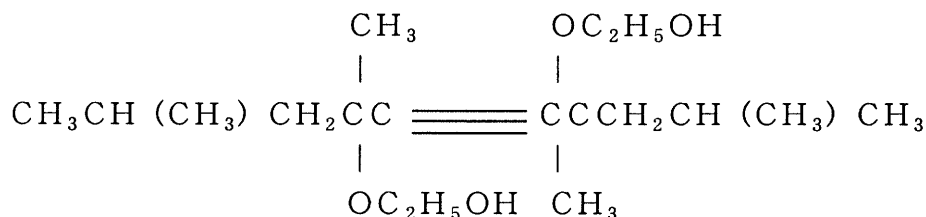


【0051】

(15)

【0052】

【化17】



10

【0053】

上記一般式で表される化合物の濃度は、特に限定的ではないが、通常、0.001～100mg/L程度とすればよく、0.003～50mg/L程度とすることが好ましい。これらの成分の濃度が低いとめっき液が不安定となり、めっき液の分解やパターン外析出が発生する場合があります、多すぎるとめっき外観不良が起こる場合があるので、いずれも好ましくない。

20

【0054】

本発明の無電解金めっき浴は、上記した水溶性金化合物、錯化剤、還元剤及び安定剤を必須成分として含有する水溶液からなるものであり、めっき液の特性に悪影響を及ぼさない限り、上記成分の他に、他の金属塩、有機化合物などが含まれていても良い。

【0055】

無電解金めっき方法

本発明の無電解金めっき浴を用いるめっき方法は、通常の自己触媒型の無電解めっきの処理方法と同様で良い。通常は、被めっき物を無電解金めっき浴に浸漬する方法によってめっき処理を行うことができる。

【0056】

処理対象物については特に限定されないが、代表的な処理対象物は、プリント配線基板、セラミックICパッケージ、電子部品などの導体回路、端子部分において、無電解ニッケルめっき皮膜を形成した上に、置換型の金めっき皮膜を形成した物品である。この場合には、置換型金めっき皮膜上に、直接、本発明の無電解金めっき液を用いてめっき処理を行うことが可能である。

30

【0057】

また、自己触媒型無電解金めっき浴に対して触媒活性の無い被めっき物に対しては、公知の方法に従って被めっき物に無電解めっき用触媒を付与した後、本発明の無電解金めっき浴を用いてめっき処理を行えばよい。

【0058】

無電解金めっきを行う際の金めっき浴の液温については、低すぎると析出反応が緩慢となって金めっき皮膜の未析出や外観不良が発生し易くなるので、通常30以上とすればよい。一方、液温が高すぎるとめっき液の分解が生じ易くなり、水の蒸発が激しすぎるために、めっき液中に含まれる成分の濃度維持が困難となる。このため、めっき液の液温は、30～90程度とすることが好ましく、50～80程度とすることがより好ましい。

40

【0059】

無電解金めっき液は、pHが低すぎるとめっき反応がほとんど進行せず、pHが高すぎると安定性が低下して自己分解が生じやすくなる。このため、pHを4～13程度とすることが好ましく、5～10程度とすることがより好ましい。

50

【発明の効果】

【0060】

本発明の無電解金めっき浴は、優れた安定性を有するものであり、例えば、各種の素材上に形成された金等の金属部分に自己触媒的に無電解金めっき処理を行う場合に、不要部分に対してほとんど金めっき皮膜が析出することなく、目的とする金属部分にのみ選択的に金めっき皮膜を形成することができ、めっき拡がりを防止できる。また、浴安定性が良好であることから、浴分解や沈殿物が生じることなく、長期間安定にめっき浴を使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0061】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0062】

実施例 1

線幅50 μ m、スペース幅50 μ mの配線パターン有する3 \times 5cmの耐熱性ガラス基材エポキシ樹脂積層板（耐熱性グレードFR-4）を被処理物として用い、配線パターン上に無電解Ni-Pめっき皮膜を4 μ m形成し、さらにその上に置換金めっき皮膜を0.1 μ m形成した。

【0063】

次いで、下記表1に示す各組成の無電解金めっき浴中に被処理物を浸漬して、下記条件で無電解金めっき皮膜を形成した。

【0064】

めっき浴条件

pH	9
液温	70
液量	1L
液攪拌	空気攪拌

得られた各被処理物について、倍率80倍の光学顕微鏡を用いて表面状態を観察し、めっき拡がりの有無を評価した。配線パターン上にのみ金めっき皮膜が形成されている場合を、樹脂上にも金めっき皮膜が拡がって形成されている場合を \times として、下記表1にめっき拡がりの評価結果を示す。

【0065】

また、上記めっき処理終了後に、各無電解金めっき浴を80で3時間放置し、金の沈殿の有無を確認し、めっき浴の安定性を評価した。沈殿が生じていない場合を、沈殿が生じている場合を \times として、めっき浴の安定性の評価結果を下記表1に示す。

【0066】

【表1】

No.		塩化金酸ナトリウム (g/L)	チオ硫酸ナトリウム (g/L)	亜硫酸ナトリウム (g/L)	チ尿素 (g/L)	1-7 π ロピン-3-スルホン酸ナトリウム (ppm)	1,4-(2-ヒドロキシエチル)-2-ブチン (ppm)	評価	
								拡がり	安定性
実施例	1	10	75	25	5	100	—	○	○
	2	10	75	25	5	500	—	○	○
	3	10	75	25	5	—	10	○	○
	4	10	75	25	5	—	100	○	○
	5	10	75	25	5	—	500	○	○
比較例	6	10	75	25	5	—	—	\times	\times

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 山口 直美

大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 下地 輝明

大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 村田 俊也

大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社総合技術研究所内

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA32 AA42 BA03 BA31 BA35 DA01 DB01 DB02 DB03

DB04 DB05 DB07 DB08 DB28