

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3831842号

(P3831842)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月28日(2006.7.28)

| | | | |
|-------------------|------------------|------|-------|
| (51) Int. Cl. | | F I | |
| C23C 18/44 | (2006.01) | C23C | 18/44 |
| H05K 3/18 | (2006.01) | H05K | 3/18 |
| | | | F |

請求項の数 2 (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-82882 (P2002-82882) | (73) 特許権者 | 591021028 |
| (22) 出願日 | 平成14年3月25日 (2002.3.25) | | 奥野製薬工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2003-277942 (P2003-277942A) | | 大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号 |
| (43) 公開日 | 平成15年10月2日 (2003.10.2) | (74) 代理人 | 100065215 |
| 審査請求日 | 平成16年11月5日 (2004.11.5) | | 弁理士 三枝 英二 |
| | | (74) 代理人 | 100076510 |
| | | | 弁理士 掛樋 悠路 |
| | | (74) 代理人 | 100086427 |
| | | | 弁理士 小原 健志 |
| | | (74) 代理人 | 100090066 |
| | | | 弁理士 中川 博司 |
| | | (74) 代理人 | 100094101 |
| | | | 弁理士 館 泰光 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解金めっき液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 水溶性金化合物、
(ii) 錯化剤、
(iii) 酸化数2～4のカルコゲン元素を含む酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分、
(iv) ヒドラジン及びその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分、並びに
(v) N, N' - ジメチルエチレンジアミン、N, N' - ジエチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチルジエチレントリアミン及びN, N' - ジメチル - 1, 2 - ジアミノプロパンからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物、
を含有することを特徴とする無電解金めっき液。

【請求項2】

水溶性金化合物がシアン化金錯塩であり、錯化剤が、エチレンジアミン誘導体である請求項1に記載の無電解金めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無電解金めっき液に関する。

【0002】

【従来の技術】

プリント配線板、電子部品等を製造する際に、最終工程の一つとして、無電解金めっき処理が行われている。これは、主として、プリント配線板の銅回路表面の酸化防止や、電子部品の接続面のはんだ接合性を向上させることを目的とするものであり、この処理によって、プリント配線板と実装される電子部品との間で良好な半田接合強度が確保されている。

【0003】

近年、各種電子部品に対して高い信頼性が要求されており、プリント配線板と電子部品との接合強度に関しては、はんだの剪断強度と同程度以上の高い強度が必要とされている。

【0004】

通常、プリント配線板、電子部品等に無電解金めっき皮膜を形成する場合には、回路材料である銅金属中への金めっき皮膜の拡散を防止すること等を目的として、銅金属上に無電解ニッケルめっき皮膜を形成した後、無電解金めっきを行うことが一般的である。この場合、無電解金めっき液としては、一般的に置換型のめっき液が用いられているが、置換型のめっき液を用いると、ニッケルめっき皮膜との置換反応によって金めっき皮膜が形成されるために、ニッケルめっき皮膜に腐食が生じて、ニッケル皮膜表面が、ポーラスな状態となることが避けられない。

10

【0005】

一般に、無電解金めっき上のハンダ接合強度は、無電解ニッケルめっき皮膜の表面状態の影響を大きく受け、ポーラスな状態の無電解ニッケル皮膜では、ハンダと無電解ニッケル皮膜との間に良好な金属間結合を形成することが難しく、その結果、ハンダ接続強度の低下を招くという大きな問題点がある。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

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、無電解ニッケルめっき皮膜上に良好な金めっき皮膜を形成し得る無電解金めっき液であって、ニッケルめっき皮膜の腐食を最小限に抑制することが可能な新規なめっき液を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記した目的を達成すべく研究を重ねた結果、特定の還元剤、腐食抑制剤、安定剤等を配合した無電解金めっき液によれば、無電解ニッケルめっき皮膜上に無電解金めっき皮膜を形成する際に、ニッケルめっき皮膜の腐食を最小限に抑制した上で、良好な金めっき皮膜を形成することが可能となることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

30

【0008】

即ち、本発明は、下記の無電解金めっき液を提供するものである。

1. (i) 水溶性金化合物、

(ii) 錯化剤、

(iii) 酸化数2～4のカルコゲン元素を含む酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分、

40

(iv) ヒドラジン及びその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分、並びに
(v) 分子内に2個以上のイミノ基を含み、置換基を有することのあるエチレン基を該イミノ基の窒素原子間に有する化合物、

を含有することを特徴とする無電解金めっき液。

2. 水溶性金化合物がシアン化金錯塩であり、錯化剤が、エチレンジアミン誘導体である上記項1に記載の無電解金めっき液。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の無電解金めっき液は、(i) 水溶性金化合物、(ii) 錯化剤、(iii) 酸化数2～4のカルコゲン元素を含む酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分

50

、(iv)ヒドラジン及びその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分、並びに(v)分子内に2個以上のイミノ基を含み、置換基を有することのあるエチレン基を該イミノ基の窒素原子間に有する化合物、を含有するものである。以下、本発明の無電解金めっき液で用いられる各成分について説明する。

(i)水溶性金化合物：

本発明の無電解金めっき液では、金化合物として、水溶性の金化合物であれば特に限定なく使用できるが、特に、シアン化金錯塩を用いることが好ましい。

【0010】

シアン化金錯塩の具体例としては、シアン化金カリウム、シアン化金ナトリウム等を挙げることができる。水溶性金化合物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

10

【0011】

本発明の無電解金めっき液中における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、金化合物の濃度が低すぎると、金めっきの析出速度が遅くなって、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る。一方、金化合物の濃度が高すぎる場合には、めっき液からの金化合物の持ち出し量が多くなってコスト高となるので好ましくない。この様な点から、通常、無電解金めっき液中の水溶性金化合物の濃度は、 $0.001 \sim 0.1 \text{ mol/l}$ 程度とすることが好ましく、 $0.002 \sim 0.05 \text{ mol/l}$ 程度とすることがより好ましい。

(ii)錯化剤：

20

本発明の無電解金めっき液では、金の析出は、下地金属との置換反応と還元剤による還元反応の二種類の反応によるものと考えられる。このため、ニッケルめっき皮膜上にめっき処理を行う際には、反応の初期においてニッケルめっき皮膜上に金皮膜の置換反応が生じて、めっき液中にニッケルが溶解する。

【0012】

本発明めっき液に配合する錯化剤は、このようなニッケルの溶解反応を円滑に進行させ、さらに、溶解したニッケルイオンをめっき液中で可溶化させる働きをするものである。

【0013】

本発明めっき液では、錯化剤としては、めっき液中でニッケルイオンを安定に可溶化させることができるものであれば、特に限定なく使用できるが、特に、エチレンジアミン誘導体を用いることが好ましい。本発明において有効に使用できるエチレンジアミン誘導体の具体例としては、エチレンジアミン四酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸(パーセノール)、ジエチレントリアミン五酢酸、N, N, N', N'-テトラヒドロキシエチルエチレンジアミン(クォードロール)、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等のエチレンジアミン又はジエチレントリアミンの窒素原子上に、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、スルホン酸基等から選ばれた置換基を3~5個程度有する誘導体、これらの誘導体のナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等の塩を挙げることができる。

30

【0014】

本発明のめっき液では、錯化剤は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

40

【0015】

本発明めっき液における錯化剤の濃度については、特に限定的ではないが、錯化剤濃度が低すぎると、溶解したニッケルイオンを金めっき液中に安定に可溶化させることが困難となつて、水酸化ニッケル等の沈殿を生じ易くなる。一方、錯化剤濃度が高すぎると、無電解ニッケル皮膜からのニッケルの溶解が過剰となつて、無電解ニッケル皮膜の腐食を引き起こし易くなる。これらの点から、錯化剤濃度は、 $0.001 \sim 1 \text{ mol/l}$ 程度とすることが好ましく、 $0.002 \sim 0.1 \text{ mol/l}$ 程度とすることがより好ましい。

(iii)酸化数2~4のカルコゲン元素を含む酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分：

これらの成分は、めっき液中に含まれる水溶性金塩に対する還元剤として有効な成分であ

50

る。このような特定の還元剤を用いることによって、適度な析出速度を有し、且つ安定性に優れた無電解金めっき液が得られる。

【0016】

酸化数2～4のカルコゲン元素を含む酸及びその塩としては、本発明のめっき液に可溶性化合物であれば特に限定なく使用できる。その具体例としては、スルホキシル酸、亜硫酸、チオ硫酸、二亜チオン酸、亜セレン酸、亜テルル酸等の酸、これらの酸のナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等を挙げることができ、更に、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート（ロンガリット）等の上記酸又は塩の誘導体も用いることができる。上記還元剤は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0017】

本発明めっき液中における上記還元剤の濃度は、特に限定的ではないが、0.001～1 mol/l程度とすることが好ましく、0.002～0.5 mol/l程度とすることがより好ましい。還元剤濃度が低すぎると、金イオンの還元速度が遅くなって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り、一方還元剤濃度が高すぎると、めっき液の分解が生じやすくなるので、いずれも好ましくない。

(iv) ヒドラジン及びその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分：
これらの成分は、ニッケルめっき皮膜の腐食を抑制するために有効な成分（以下「腐食抑制剤」という）である。

【0018】

ヒドラジン誘導体としては、例えば、ピラゾール類、トリアゾール類、チアジアゾール類、マレイン酸ヒドラジド等を用いることができる。これらの内で、ピラゾール類としては、ピラゾールの他に、5-アミノ-3-メチルピラゾール等のピラゾール誘導体を用いることができ、トリアゾール類としては、1,2,4-トリアゾール等のトリアゾールの他に、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール誘導体等を用いることができ、チアジアゾール類としては、2-アミノ-5-エチル-1,3,4-チアジアゾール等のチアジアゾール誘導体を用いることができる。

【0019】

本発明では、ヒドラジン及び上記したヒドラジン誘導体は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0020】

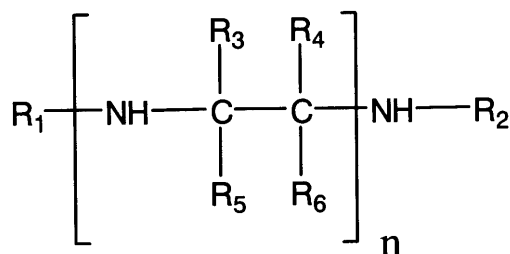
本発明めっき液中における腐食抑制剤の濃度については、特に限定的ではないが、腐食抑制剤の濃度が低すぎると、ニッケルめっき皮膜の腐食を抑制する効果が不足して、ニッケルめっき皮膜の腐食が発生しやすくなり、一方、高すぎる場合には、無電解金めっき皮膜の初期析出が阻害されて、十分な膜厚の金めっき皮膜を形成することが困難になる。このような点から、腐食抑制剤の濃度は、0.001～1 mol/l程度とすることが好ましく、0.002～0.1 mol/l程度とすることがより好ましい。

(v) 分子内に2個以上のイミノ基を含み、置換基を有することのあるエチレン基を該イミノ基の窒素原子間に有する化合物：

この化合物は、めっき液の安定化剤として作用するものである。このような化合物（以下、「安定化剤」という）の好ましい例としては、下記一般式

【0021】

【化1】



10

20

30

40

50

【0022】

(式中、 R_1 及び R_2 は、同一または異なって、低級アルキル基を示し、 $R_3 \sim R_6$ は、同一または異なって、低級アルキル基または水素原子を示す。 n は1~4の整数である。)で表される化合物を挙げることができる。

【0023】

上記一般式において、低級アルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル等の炭素数1~4程度の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を例示できる。

【0024】

このような化合物の具体例としては N, N' -ジメチルエチレンジアミン、 N, N' -ジエチルエチレンジアミン、 N, N'' -ジメチルジエチレントリアミン、 N, N' -ジメチル-1,2-ジアミノプロパン等を挙げることができる。これらの化合物は、一種単独または二種以上混合して用いることができる。

10

【0025】

安定化剤の濃度については、特に限定的ではないが、低すぎる場合にはめっき液の安定性が不足して分解が生じやすくなり、一方、高すぎる場合には上記した腐食抑制剤による腐食抑制効果が妨げられて、ニッケルめっき皮膜の腐食が生じやすくなる。これらの点から、安定化剤の濃度は、 $0.001 \sim 10 \text{ mmol/l}$ 程度とするとが好ましく、 $0.002 \sim 1 \text{ mol/l}$ 程度とすることがより好ましい。

【0026】

本発明の無電解金めっき液には、さらに、めっき液の特性に悪影響を及ぼさない限り、上記した成分の他に、他の金属塩、有機化合物などが含まれていてもよい。

20

無電解めっき方法：

本発明の無電解金めっき液を用いるめっき方法は、通常は無電解めっきの処理方法と同様でよい。一般的には、該無電解金めっき液中に被めっき物を浸漬し、めっき液の温度を所定の温度範囲とすることによって、被めっき物の表面に無電解金めっき皮膜を形成することができる。この場合、必要に応じて、めっき液を攪拌してもよい。

【0027】

無電解金めっき液の液温については、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等が発生し易くなるので、通常、 40 程度以上とすればよいが、液温が高すぎるとめっき液の分解が生じ易くなり、更に、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、 $60 \sim 100$ 程度とすることが好ましい。

30

【0028】

めっき液のpHについては、低すぎるとめっき液中のシアンイオンが大気中に放出されてめっき液の安定性が低下し、作業環境も悪化する。一方、pHが高すぎると、還元剤の還元電位が高すぎてめっき液の安定性が低下する。

【0029】

これらの点から、めっき液のpHは $3 \sim 12$ 程度とすることが好ましく、 $5 \sim 10$ 程度とすることがより好ましい。

40

【0030】

被めっき物の種類については、特に限定はなく、金属材料の他、プラスチック材料、セラミック材料など各種の材質の材料を被めっき物とすることができる。この場合、被めっき物の種類に応じて、必要に応じて、公知の方法に従って、適宜、触媒付与などを行えばよい。本発明の無電解金めっき液は、ニッケルめっき皮膜上に金めっき皮膜を形成する際に、ニッケルめっき皮膜の腐食を最小限に抑えることができるという特徴を有するものである。従って、無電解ニッケルめっき皮膜が形成された物品を被めっき物とする場合に、特に、本発明の無電解金めっき液を有効に使用することができる。このような被めっき物の内で、形成された無電解金めっき皮膜上にハンダ付けを行う物品、例えば、プリント配線板、電子部品等を被めっき物とする場合には、下地として形成するニッケル皮膜の腐食を抑

50

制でき、ニッケル皮膜の腐食に伴うハンダ接続強度の低下を防止できる点で、本発明の無電解金めっき液の効果が特に有効に発揮される。

【0031】

【発明の効果】

本発明の無電解金めっき液は、安定性が良好であって、均一で良好な外観の金めっき皮膜を形成することができ、さらに、ニッケル上に無電解金めっき皮膜を形成する場合に、ニッケルの腐食が非常に少ないという優れた特徴を有するものである。

【0032】

従って、本発明の無電解金めっき液を用いることにより、無電解ニッケルめっき皮膜が形成されたプリント配線板、電子部品等を被めっき物とする場合には、特に、ニッケルめっき皮膜の腐食を抑制して、ハンダ接合強度の低下を防止できるという優れた効果が発揮される。

10

【0033】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【0034】

実施例 1

パッド径 0.5 mm の BGA 搭載用の銅回路を有する 5 × 10 cm の独立回路基板について、該銅回路上に厚さ約 5 μm の無電解ニッケルめっき皮膜（含リン率 5 ~ 8 %）を形成した基板を被めっき物として用いた。

20

【0035】

この被めっき物を、下記表 1 に示す無電解金めっき液中に 10 分間浸漬して無電解金めっき皮膜を形成した。

【0036】

形成された金めっき皮膜について、下記の方法で析出速度、外観、ハンダ接合強、浴安定性及びニッケル皮膜腐食状態を評価した。結果を下記表 2 に示す。

* 析出速度：

蛍光 X 線膜厚測定装置を用いて膜厚を測定し、10 分間当たりの析出速度を求めた。

* 外観：

目視により色調および未析出の有無を調べた。

30

* ハンダ接合強度：

パッド径 0.5 mm の BGA 搭載用パターンに、直径 0.63 mm の共晶はんだボールをリフロー装置を用いて搭載し、常温はんだボールプル試験器を用いて、ハンダボールを機械で挟んで垂直に引っ張り上げる方法によってはんだの接続強度を測定した。

* 浴安定性：

金濃度及び各種成分の濃度を測定し、補給操作を行いながら、繰り返し無電解金めっきを行い、2 ターン終了後、めっき液を 0.2 μm のメンブランフィルターで濾過した。その後、フィルター上に残った濾過物について、蛍光 X 線分析装置を用いて金の有無を調べた。濾過物中に金の存在が認められなかった場合には、浴安定性を安定と評価し、濾過物中に金の存在が認められた場合には、浴安定性を不安定と評価した。

40

* ニッケル皮膜腐食状態：

無電解金めっきを行った後、金剥離剤にて金めっき皮膜を剥離し、走査型電子顕微鏡でニッケルめっき皮膜の表面状態を観察し、下記の基準で評価した。

【0037】

○：良好、△：一部腐食あり、×：腐食が多数発生

【0038】

【表 1】

| | 実施例 | | | | | 比較例 | | | | |
|---------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| ジアンヒドリン | (g/l) | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| イソプロパノール | (g/l) | 2 | 2 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| イソプロパノール | (g/l) | 3 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| イソプロパノール | (ml/l) | 10 | | | 5 | | | | | |
| トリエチレングリコール | (ml/l) | | | | | | | 5 | 5 | 5 |
| アトリエチレングリコール | (ml/l) | | | | | | | 10 | 10 | 10 |
| 亜硫酸ナトリウム | (g/l) | 5 | 5 | | 40 | | | 40 | 40 | 40 |
| リンゴ酸 | (g/l) | | | 5 | 2 | 5 | | | | |
| 次亜リン酸ナトリウム | (g/l) | | | | | | | | 10 | |
| ヒオキソニン | (g/l) | 2 | 2 | | | 2 | 2 | | | |
| 2-アミノ-5-エチル-1,3,4-チアジアゾール | (g/l) | | | 3 | 3 | | | | | |
| N,N'-ジメチルエチレンジアミン | (ppm) | 20 | | 20 | | 30 | | | | |
| N,N'-ジエチルエチレンジアミン | (ppm) | 30 | 30 | | 30 | | | | | |
| クエン酸 | (g/l) | | | | | | | 20 | 20 | 20 |
| クエン酸アンモニウム | (g/l) | | | | | | | 10 | 10 | 10 |
| 処理温度 (°C) | | 75 | 75 | 75 | 75 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| pH | | 6.5 | 6.5 | 8.0 | 6.5 | 7.0 | 7.0 | 6.5 | 7.5 | 7.5 |

【 0 0 3 9 】

【 表 2 】

10

20

30

| | 実 施 例 | | | | | 比 較 例 | | | | | |
|--------------------------------------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 析出速度 ($\mu\text{m}/10\text{分}$) | 0.06 | 0.07 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.07 |
| 外觀 | 黄色 | 黄色 | 黄色 | 黄色 | 黄色 | 黄色 | 黄色 | 黄色 | 黄色 | 黄色 | 黄色 |
| 未析出の有無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 |
| ハシダ接合強度平均値 (N) | 22.0 | 21.9 | 22.0 | 22.2 | 22.0 | 22.2 | 20.6 | 20.3 | 20.4 | 17.2 | 17.0 |
| 浴安定性 | 安定 | 安定 | 安定 | 安定 | 安定 | 安定 | 不安定 | 不安定 | 不安定 | 不安定 | 不安定 |
| 無電解ニッケル皮膜腐食状態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ | △ | × |

10

20

30

フロントページの続き

- (74)代理人 100099988
弁理士 斎藤 健治
- (74)代理人 100105821
弁理士 藤井 淳
- (74)代理人 100099911
弁理士 関 仁士
- (74)代理人 100108084
弁理士 中野 睦子
- (72)発明者 内藤 薫
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表面技術研究所内
- (72)発明者 岩松 克茂
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表面技術研究所内
- (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表面技術研究所内
- (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表面技術研究所内
- (72)発明者 村瀬 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表面技術研究所内

審査官 瀬良 聡機

- (56)参考文献 特開平06-280039(JP,A)
特開2001-107259(JP,A)
特開平09-171714(JP,A)
特開平09-209164(JP,A)
特開平10-001778(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 18/00-20/08
C25D 1/00-3/66
H05K 3/10-3/26,3/38