

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年1月25日 (25.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/010760 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313565
- (22) 国際出願日: 2006年7月7日 (07.07.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-209696 2005年7月20日 (20.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日鉱金属株式会社 (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 相場 玲宏 (AIBA, Akihiro) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 日鉱金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 高橋 祐史 (TAKAHASHI, Hirofumi) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 日鉱金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 酒井 正己, 外 (SAKAI, Masami et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PLATING SOLUTION FOR ELECTROLESS PALLADIUM PLATING

(54) 発明の名称: 無電解パラジウムめっき液

(57) Abstract: A plating solution for electroless palladium plating which has high bath stability and can give a coating film excellent in corrosion resistance, solder bondability, and suitability for wire bonding. The plating solution for electroless palladium plating is characterized by containing a water-soluble palladium compound, a complexing agent which is any of ammonia, an amine compound, an aminocarboxylic acid compound, and a carboxylic acid, and a stabilizer which is bismuth or a bismuth compound. It preferably further contains a reducing agent which is any of hypophosphorous acid, phosphorous acid, formic acid, acetic acid, hydrazine, boron hydride compounds, amine borane compounds, and salts of these.

(57) 要約: 浴安定性が高く、耐食性、はんだ接合性、ワイヤーボンディング性に優れる被膜が得られる無電解パラジウムめっき液を提供する。水溶性パラジウム化合物と、錯化剤としてアンモニア、アミン化合物、アミノカルボン酸化合物、カルボン酸のいずれかと、安定剤としてビスマスまたはビスマス化合物を含有することを特徴とする無電解パラジウムめっき液。更に還元剤として、次亜リン酸、亜リン酸、ギ酸、酢酸、ヒドラジン、水素化ホウ素化合物、アミンボラン化合物、およびそれらの塩のいずれかを含有することが好ましい。



WO 2007/010760 A1

明 細 書

無電解パラジウムめっき液

技術分野

[0001] 本発明は、電子部品等へのめっきに用いられる無電解パラジウムめっき液、めっき物及びめっき方法に関する。

背景技術

[0002] 無電解ニッケル／金めっき液は、下地金属の耐食性やはんだ接合性、ワイヤーボンディング性を向上させる目的で主に使用されている。特に半導体バンプや半導体を搭載するパッケージ基板、携帯電話用基板等に多く用いられている。

[0003] 近年、電子機器の高性能化に伴い、信頼性向上のために更なる耐食性、はんだ接合性の向上が要求されており、無電解ニッケルめっきと無電解金めっきの間に無電解パラジウムめっきを挿入することが有効であるとされている。無電解パラジウムめっき液としては、特許文献1、特許文献2記載のめっき液が挙げられる。これらの無電解パラジウムめっき液は浴安定剤として硫黄化合物を含有しているため、パラジウム被膜中に硫黄が若干共析するが、この硫黄が偏析することにより、耐食性やはんだ接合性低下の原因となっている。

特許文献1:特許第3204035号公報

特許文献2:特公平8-28561号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記実情に鑑み、本発明は、浴安定性が高く、耐食性、はんだ接合性、ワイヤーボンディング性に優れる被膜が得られる無電解パラジウムめっき液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、浴安定剤として硫黄化合物に代えてビスマスまたはビスマス化合物を用いることにより、硫黄化合物を用いた場合と同程度に浴安定性が高く、耐食性、はんだ接合性、ワイヤーボン

ディング性が更に優れた被膜が得られる無電解パラジウムめっき液となることを見出した。

即ち、本発明は以下の構成よりなる。

- [0006] (1) 水溶性パラジウム化合物と、錯化剤としてアンモニア、アミン化合物、アミノカルボン酸化合物、カルボン酸のいずれかと、安定剤としてビスマスまたはビスマス化合物を含有することを特徴とする無電解パラジウムめっき液。
- (2) 更に還元剤として次亜リン酸、亜リン酸、ギ酸、酢酸、ヒドラジン、水素化ホウ素化合物、アミンボラン化合物、およびそれらの塩のいずれかを含有することを特徴とする前記(1)記載の無電解パラジウムめっき液。
- (3) 前記(1)又は(2)記載の無電解パラジウムめっき液を使用して成膜したことを特徴とするパラジウムめっき物。
- (4) 前記(1)又は(2)記載の無電解パラジウムめっき液を使用して無電解めっきにより成膜することを特徴とするめっき方法。

発明の効果

- [0007] 本発明の無電解パラジウムめっき液は、安定性が高く、耐食性、はんだ接合性、ワイヤーボンディング性に優れた被膜が得られる。したがって、プリント配線板等の下地ニッケルめっきを行った後に、本発明の無電解パラジウムめっき液を用いてめっきすることにより、耐食性やはんだ接合性が向上する。

発明を実施するための最良の形態

- [0008] 以下に本発明の無電解パラジウムめっき液について詳細に説明する。

本発明の無電解パラジウムめっき液は、水溶性パラジウム化合物と、錯化剤としてアンモニア、アミン化合物、アミノカルボン酸化合物、カルボン酸のいずれかと、安定剤としてビスマスまたはビスマス化合物を含有する水溶液である。

- [0009] 水溶性パラジウム化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば塩化パラジウム、ジクロロテトラアンミンパラジウム等の塩化アンミンパラジウム、アンミンパラジウム、硫酸パラジウム、亜硝酸パラジウム、酢酸パラジウム塩等を用いることができる。本発明の無電解パラジウムめっき液は、これらの水溶性パラジウム化合物を、めっき液中、0.01~100g/L、好ましくは0.1~20g/L含有する。水溶性パラジウム化

化合物の濃度が0.01g/L未満であると、めっき速度が著しく低下し、100g/Lを超えても効果が飽和しメリットがない。

[0010] 錯化剤のアミン化合物としては、特に限定されるものではなく、例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンテトラミン等を用いることができる。

[0011] アミノカルボン酸化合物としては、特に限定されるものではなく、例えばエチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、プロパレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、グリシン、グリシルグリシン、グリシルグリシルグリシン、ジヒドロキシエチルグリシン、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、またはそれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等を用いることができる。

[0012] カルボン酸としては、特に限定されるものではなく、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸、マロン酸、リンゴ酸、シュウ酸、コハク酸、酒石酸、乳酸、酪酸等を用いることができる。

[0013] 錯化剤としては、アンモニア、アミン化合物、アミノカルボン酸化合物、カルボン酸のいずれも用いることができるが、アミン化合物及びアミノカルボン酸化合物が好ましい。

錯化剤は、めっき液中0.01~200g/L、好ましくは0.1~100g/L含有する。錯化剤の濃度が0.01g/L未満であると錯化力が弱く、200g/Lを超えても効果が飽和しメリットがない。

[0014] 安定剤としてはビスマスまたはビスマス化合物を用いる。ビスマス化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば酸化ビスマス、硫酸ビスマス、亜硫酸ビスマス、硝酸ビスマス、塩化ビスマス、酢酸ビスマス等を用いることができる。安定剤は、めっき液中、0.1~1000mg/L、好ましくは1~100mg/L含有する。安定剤の濃度が0.1mg/L未満であると浴の安定性が低下し、1000mg/Lを超えるとめっき速度

が低下する。

- [0015] 本発明の無電解パラジウムめっき液は、更に還元剤として、次亜リン酸、亜リン酸、ギ酸、酢酸、ヒドラジン、水素化ホウ素化合物、アミンボラン化合物、およびそれらの塩のいずれかを含有することが好ましい。水素化ホウ素化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素アンモニウム等を、アミンボラン化合物としては、特に限定されるものではなく、例えばジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン等を用いることができる。また、前記酸の塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

還元剤としては、亜リン酸、次亜リン酸、及びそれらの塩が好ましい。

- [0016] これらの還元剤はめっき液中、0.01~200g/L、好ましくは0.1~100g/L含有する。還元剤の濃度が0.01g/L未満であるとめっき速度が低下し、200g/Lを超えても効果が飽和したり、液分解が起こりメリットがない。

- [0017] 更に、本発明の無電解パラジウムめっき液は、必要に応じて、pH緩衝剤を添加しても良い。pH緩衝剤としてはリン酸系化合物が特に好ましい。

リン酸系化合物としては、リン酸、ピロリン酸、またはそれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、リン酸二水素アルカリ金属塩、リン酸二水素アルカリ土類金属塩、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アルカリ金属塩、リン酸水素二アルカリ土類金属塩、リン酸水素二アンモニウム等が挙げられる。めっき液中のリン酸系化合物の濃度は、0.01~200g/Lが好ましく、より好ましくは0.1~100g/Lである。

- [0018] 本発明の金めっき液のpHはpH緩衝剤として上記の化合物を用い、pH4~10に調整することが好ましく、pH5~9に調整することがより好ましい。

また、本発明の金めっき液は、浴温10~95°Cで使用するのが好ましく、25~70°Cがより好ましい。

めっき液のpH、及び浴温が上記範囲外の場合、めっき速度が遅かったり、浴分解を起し易い等の問題がある。

- [0019] めっき方法としては、本発明のめっき液中に被めっき物を浸漬すればよい。

被めっき物としては、半導体バンプや半導体を搭載するパッケージ基板、プリント配線基板等の電子部品が挙げられ、本発明の無電解パラジウムめっき液は、これらのボンディング用めっきとして、特に無電解ニッケルめっきと無電解金めっきの間に挿入する無電解パラジウムめっきに好適に用いることができる。

実施例

[0020] 以下に示す実施例及び比較例により本発明を更に説明する。

実施例1～5、比較例1～3

無電解パラジウムめっき液として表1に示す各組成のめっき液を建浴した。被めっき材として、レジスト開口部0.48mmφのパッドを500個有するBGA用プリント配線板を用い以下のプロセスでめっきを行った。

アルカリ脱脂(日鉱メタルプレーティング製、KG-510)

(45°C、pH12.0、2min)

→ソフトエッチング(硫酸+過硫酸Na系、25°C、45s)

→硫酸洗浄(3%、25°C、2min)

→プレディップ(塩酸系、25°C、30s)

→アクチベーター(日鉱メタルプレーティング製、KG-522)

(塩化物系、Pd濃度:50mg/L、25°C、pH<1.0、2min)

→硫酸洗浄(3%、25°C、10s)

→無電解ニッケルめっき(めっき液:日鉱メタルプレーティング製、KG-530)

(88°C、pH4.5、25min、P含有率7%)

→無電解パラジウムめっき(表1記載のめっき液、めっき条件)

→無電解金めっき(めっき液:日鉱メタルプレーティング製、KG-545)

(Au濃度:2.0g/L、88°C、pH5.0、10min)

(プレディップ→アクチベーターの間以外は全て1minの水洗工程が入る)

[0021] 得られためっき物について以下のように評価した。

耐食性:

基板に所定のめっきを行った後、20vol%の硝酸水溶液に10min浸漬した後、水洗、乾燥した。その後、全パッドの金めっきの外観を光学顕微鏡50倍で観察した。5

00パッド中、変色が1%未満は○、1%以上10%未満は△、10%以上は×とした。

[0022] はんだ接合強度:

基板に所定のめっき処理を行った後、基板を165°C×24h熱処理した。その後、0.48mmφのパッド20個にフラックスを塗布し、0.6mmφのSn-4.0Ag-0.5Cuはんだボールを搭載し、リフロー炉でピーク温度250°Cでリフローした。ダイジ社製ボンドテスター4000を用い、加熱プル法で接合強度を測定した。

[0023] 浴寿命:

基板に実際にパラジウムめっきを行うターン試験を実施した。建浴パラジウム濃度が2g/Lのめっき液の場合、2g/L分のパラジウムが基板に析出する分のめっきを行うことを1MTOと言う。通常、無電解パラジウムめっき液は3~5MTO程度で浴を更新するので、5MTO以上の浴安定性があれば、安定性が高いと言える。従って、ターン試験は5MTOまで行い、浴分解や被膜特性の低下がないかを調べた。ただし、ターン試験中のパラジウム濃度が10%程度減少毎にパラジウム補充を実施した。

[0024] 評価結果を表1に示す。

[表1-1]

		実施例			
		1	2	3	4
浴組成	パラジウム化合物	塩化パラジウム: 2g/L (Pd)	塩化パラジウム: 1g/L (Pd)	ジクロロトリアミンパラジウム: 1g/L (Pd)	ジクロロトリアミンパラジウム: 2g/L (Pd)
	還元剤	亜リン酸ナトリウム: 5g/L	次亜リン酸ナトリウム: 10g/L	次亜リン酸ナトリウム: 5g/L	ギ酸: 5g/L
	安定剤	塩化ビスマス: 1mg/L	硝酸ビスマス: 5mg/L	硝酸ビスマス: 10mg/L	硝酸ビスマス: 20mg/L
	錯化剤	ニトリロ三酢酸: 5g/L	エチレンジアミン四酢酸: 5g/L	エチレンジアミン: 5g/L	エチレンジアミン四酢酸: 5g/L
	pH緩衝剤	リン酸二水素ナトリウム: 5g/L	—	リン酸二水素ナトリウム: 5g/L	リン酸二水素ナトリウム: 5g/L
めっき条件	pH	7.0	7.0	7.0	7.0
	処理温度(°C)	50	40	40	60
	処理時間(min)	4	6	6	4
	膜厚(μm)	0.05	0.05	0.05	0.05
評価結果	耐食性	○	○	○	○
	はんだ接合強度(gf)	2506	2525	2537	2478
	浴寿命(MTO)	>5	>5	>5	>5

[0025] [表1-2]

浴組成	実施例			比較例		
	5	1	2	3	2	3
パラジウム化合物 還元剤 安定剤 錯化剤 pH緩衝剤	塩化パラジウム: 2g/L(Pd) ジメチルアミンボラン: 5g/L 硫酸ビスマス: 10mg/L エチレンジアミン: 25g/L	塩化パラジウム: 2g/L(Pd) 亜リン酸ナトリウム: 20g/L ニチオン酸ナトリウム: 40mg/L エチレンジアミン: 25g/L	塩化パラジウム: 2g/L(Pd) ジメチルアミンボラン: 10g/L チオグリコール酸: 20mg/L エチレンジアミン: 25g/L	塩化パラジウム: 2g/L(Pd) ギ酸: 5g/L チオグリコール酸: 20mg/L クエン酸: 10g/L		
pH	7.0	8.0	8.0	6.0		
めつき条件	40	70	70	70		
処理温度(°C)	6	3	3	3		
処理時間(min)	0.05	0.05	0.05	0.05		
膜厚(μm)	○	△	△	△		
耐食性	2469	2319	2228	2294		
はんだ接合強度(gf)	>5	>5	>5	>5		
浴寿命(MTO)						

[0026] 表1の結果より、本発明の無電解パラジウムめっき液は、耐食性、はんだ接合性に優れていることがわかる。また、従来の硫黄化合物を安定剤として用いためっき液と同程度に安定性に優れることが分かる。

請求の範囲

- [1] 水溶性パラジウム化合物と、錯化剤としてアンモニア、アミン化合物、アミノカルボン酸化合物、カルボン酸のいずれかと、安定剤としてビスマスまたはビスマス化合物を含有することを特徴とする無電解パラジウムめっき液。
- [2] 更に還元剤として次亜リン酸、亜リン酸、ギ酸、酢酸、ヒドラジン、水素化ホウ素化合物、アミンボラン化合物、およびそれらの塩のいずれかを含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の無電解パラジウムめっき液。
- [3] 請求の範囲第1項又は第2項記載の無電解パラジウムめっき液を使用して成膜したことを特徴とするパラジウムめっき物。
- [4] 請求の範囲第1項又は第2項記載の無電解パラジウムめっき液を使用して無電解めっきにより成膜することを特徴とするめっき方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313565

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-129454 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims; Par. Nos. [0002], [0003], [0008] (Family: none)	1-4
Y	JP 2001-295061 A (Hideo HONMA), 26 October, 2001 (26.10.01), Claims; Par. Nos. [0004], [0005], [0014], [0016] to [0019] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C18/44(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C18/00-20/08			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	J P 7-62549 A (小島化学薬品株式会社) 1995.03.07, 【特許請求の範囲】、【0004】、【0005】、 【0007】-【0010】、【0014】-【0022】 (ファミリーなし)	1-4	
Y	J P 5-39580 A (奥野製薬工業株式会社) 1993.02.19, 【特許請求の範囲】、【0010】、【0011】、 【0017】-【0022】&US 5292361 A& EP 0526334 A2	1-4	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 26.09.2006		国際調査報告の発送日 03.10.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 瀬良 聡機	4E 9046
		電話番号 03-3581-1101	内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-129454 A (日立化成工業株式会社) 2000.05.09, 【特許請求の範囲】, 【0002】, 【0003】, 【0008】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2001-295061 A (本間英夫) 2001.10.26, 【特許請求の範囲】, 【0004】, 【0005】, 【0014】, 【0016】 - 【0019】 (ファミリーなし)	1-4