



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I698552 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：108143565

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl. : C23C18/44 (2006.01)

(30)優先權：2018/11/30 日本 2018-224984

(71)申請人：日商上村工業股份有限公司(日本) C. UYEMURA & CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：前川拓摩 MAEKAWA, TAKUMA (JP)；柴田利明 SHIBATA, TOSHIAKI (JP)；小
田幸典 ODA, YUKINORI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 101484610A

CN 108823554A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 29 頁

(54)名稱

無電解鍍敷浴

(57)摘要

本發明的課題為提供即使於鍍敷浴中不含有鹵化物等之鹵化物，亦具有鍍敷被膜性優良之特性的無電解鍍敷浴。

其解決手段係一種無鹵素無電解鍍敷浴，其係含有水溶性鉑化合物或水溶性鈮化合物，與還原劑之無電解鍍敷浴，其中

前述水溶性鉑化合物，為四胺合鉑(II)錯鹽(惟，前述四胺合鉑(II)錯鹽之鹵化物除外)，

前述水溶性鈮化合物，為四胺合鈮(II)錯鹽(惟，前述四胺合鈮(II)錯鹽之鹵化物，及四胺合鈮(II)硫酸鹽除外)，

前述還原劑為甲酸或其鹽，

前述無電解鍍敷浴不含有鹵化物作為添加劑。



I698552

【發明摘要】

【中文發明名稱】

無電解鍍敷浴

【中文】

本發明的課題為提供即使於鍍敷浴中不含有氯化物等之鹵化物，亦具有鍍敷被膜性優良之特性的無電解鍍敷浴。

其解決手段係一種無鹵素無電解鍍敷浴，其係含有水溶性鉑化合物或水溶性鈮化合物，與

還原劑之無電解鍍敷浴，其中

前述水溶性鉑化合物，為四胺合鉑(II)錯鹽(惟，前述四胺合鉑(II)錯鹽之鹵化物除外)，

前述水溶性鈮化合物，為四胺合鈮(II)錯鹽(惟，前述四胺合鈮(II)錯鹽之鹵化物，及四胺合鈮(II)硫酸鹽除外)，

前述還原劑為甲酸或其鹽，

前述無電解鍍敷浴不含有鹵化物作為添加劑。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

無電解鍍敷浴

【技術領域】

【0001】本發明係關於無電解鍍敷浴，詳而言之係關於無鹵素之無電解鍍敷浴。

【先前技術】

【0002】鍍敷被膜係於半導體電路或連接端子等之各種電子零件中廣為被活用。近年來，鉑(以下有稱為「Pt」者)鍍敷被膜或鈀(以下有稱為「Pd」者)鍍敷被膜，因為具有防止基底導電層(例如Ni)由於熱歷程而對Au層表面擴散之擴散防止性，化學安定性優良，並且電導電性亦優良，故作為鍍金之基底替代鍍金屬而受到注目。用於形成此等鍍敷被膜之無電解Pt鍍敷浴或無電解Pd鍍敷浴(以下，不區別兩者時有僅稱為「無電解鍍敷浴」者)，係要求可有效率地使Pt或Pd析出於被鍍敷對象而形成鍍敷被膜，亦即優良的鍍敷被膜性。

【0003】另一方面，無電解Pt鍍敷浴或無電解Pd鍍敷浴，由於容易自我分解而使Pt或Pd於鍍敷浴中析出，故要求可持續長期間抑制析出，亦即優良的浴安定性。因此於工業規模的生產中，鍍敷被膜性與浴安定性受到重視。為了確保浴安定性，無電解鍍敷浴中必需含有氯化物等有助

於浴安定性之添加劑。例如日本專利第 6352879 號公報中，於鍍敷浴中係含有氯化鉑(II)酸或氯化鉑(IV)酸等之來自鉑化合物之氯化物。又，日本特開 2018-3108 號公報中，係藉由於無電解 Pt 鍍敷浴中添加氯化鈉等鹵化物離子供給劑，來提高浴安定性與鍍敷被膜性。

【0004】另一方面，已知氯化物、溴化物、氟化物及碘化物等之含鹵素，特別是含氯化物之鍍敷浴，於鍍敷處理時係為基底金屬或基板之腐蝕原因，就提高電子零件之信賴性的觀點，較期望實質上不含鹵素之無電解鍍敷浴，亦即無鹵素之無電解鍍敷浴。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】本發明係著眼於如上述之實情而為者，其目的為提供即使鍍敷浴中不含氯化物等之鹵化物，亦具有鍍敷被膜性優良之特性的無電解鍍敷浴。

[用以解決課題之手段]

【0006】可解決上述課題的本發明之無鹵素無電解鍍敷浴，其要旨為[1]含有水溶性鉑化合物或水溶性鈮化合物，與還原劑，前述水溶性鉑化合物，為四胺合鉑(II)錯鹽(惟，前述四胺合鉑(II)錯鹽之鹵化物除外)，前述水溶性鈮化合物，為四胺合鈮(II)錯鹽(惟，前述四胺合鈮(II)錯鹽之鹵化物除外)。

【0007】本發明之較佳的上述[1]記載之無電解鍍敷浴，為[2]前述四胺合鉑(II)錯鹽，為四胺合鉑(II)氫氧化物鹽，或四胺合鉑(II)硝酸鹽。

【0008】本發明之較佳的上述[1]記載之無電解鍍敷浴，為[3]前述四胺合鈮(II)錯鹽，為四胺合鈮(II)氫氧化物鹽、四胺合鈮(II)硫酸鹽或四胺合鈮(II)硝酸鹽。

【0009】本發明之更佳的上述[1]~[3]中任一項記載之無電解鍍敷浴，為前述無電解鍍敷浴不含鹵化物作為添加劑。

[發明之效果]

【0010】依照本發明，可提供即使不含鹵化物，亦具有鍍敷被膜性優良之特性的無電解鍍敷浴。

【圖式簡單說明】

【0011】

[圖1] 圖1為顯示作為腐蝕試驗之評估基準的基體之表面狀態的圖式替代照片。

【實施方式】

【0012】本發明者等人為了實現無鹵素之無電解鍍敷浴而重複了深入研究。於無電解Pt鍍敷浴，自以往起係使用組合2價或4價鉑與各種配位子之鉑錯合物。因而本發明者等人首先組合2價鉑(以下稱Pt(II))或4價鉑(以下稱

Pt(IV))與各種配位子，準備不含鹵素之鉑錯合物(亦即非鹵化物之鉑錯合物)，探討無鹵素鍍敷浴。其結果，得知就水溶性鉑化合物而言，僅有以氨(NH₃)為配位子之四胺合Pt(II)錯鹽，及六胺合Pt(IV)錯鹽具有充分的浴安定性，有效於實現無鹵素之無電解鍍敷浴。進一步地，本發明者等人探討此等無電解鍍敷浴之鍍敷被膜性的結果，發現僅有四胺合Pt(II)錯鹽係鍍敷被膜性優良，特別是可於以往為困難的微小接墊(pad)上形成Pt鍍敷被膜(表2之實施例No.1~5)。另一方面，六胺合Pt(IV)錯鹽，不具有充分的鍍敷被膜性，特別是難以在微小接墊上形成Pt鍍敷被膜(表3之比較例No.6)。對於兩者的鍍敷被膜性詳細探討的結果，得知Pt(IV)錯合物相較於Pt(II)錯合物而言，Pt之析出電位為低，因此具有高的安定性，但於無鹵素之無電解鍍敷浴，安定性過高，不易析出，鍍敷被膜性不良。因此本發明中作為無鹵素之無電解Pt鍍敷浴所用的水溶性鉑化合物之供給源，係使用四胺合Pt(II)錯鹽。

【0013】同樣的傾向在鈀中亦可確認到。亦即，僅有四胺合Pd(II)錯鹽具有充分的浴安定性與鍍敷被膜性優良的特性。因此本發明中，作為無鹵素之無電解Pd鍍敷浴所用的鈀源，係使用四胺合Pd(II)錯鹽。

【0014】本發明中「無電解鍍敷浴」意指包括無電解Pt鍍敷浴與無電解Pd鍍敷浴之意義，只要下述說明無特別提及，可適用於下述(1)、(2)之任意鍍敷浴中。無電解鍍敷浴依所含有的金屬，而具有下述構成。

(1)含有水溶性Pt化合物與還原劑，前述水溶性Pt化合物為四胺合Pt(II)錯鹽(惟，四胺合Pt(II)錯鹽之鹵化物除外)之無電解Pt鍍敷浴、

(2)含有水溶性Pd化合物與還原劑，前述水溶性Pd化合物為四胺合Pd(II)錯鹽(惟，四胺合Pd(II)錯鹽之鹵化物，及四胺合鈹(II)硫酸鹽除外)之無電解Pd鍍敷浴。

以下，說明本發明之無鹵素無電解鍍敷浴。

【0015】

(1)水溶性Pt化合物

本發明之無電解Pt鍍敷浴中所含有的水溶性Pt化合物，為四胺合Pt(II)錯鹽(惟，四胺合Pt(II)錯鹽之鹵化物除外；以下，省略「惟，四胺合Pt(II)錯鹽之鹵化物除外」的記載)。如上所述，於無鹵素之無電解Pt鍍敷浴中，四胺合Pt(II)錯鹽持續長期間不會自我分解，Pt之析出被抑制，因此顯示優良的浴安定性。

【0016】本發明中，為了實現無鹵素之無電解Pt鍍敷浴，不使用二氯四胺合Pt(II)等之含鹵化物之水溶性Pt化合物作為四胺合Pt(II)錯鹽。因此本發明之四胺合Pt(II)錯鹽，只要係不含鹵化物者即可。例如可列舉四胺合Pt(II)氫氧化物鹽、四胺合Pt(II)硝酸鹽、四胺合Pt(II)檸檬酸鹽、四胺合Pt(II)碳酸氫鹽、四胺合Pt(II)乙酸鹽、四胺合Pt(II)草酸鹽、四胺合Pt(II)馬來酸鹽等，此等亦可為水合物。此等之中，較佳為四胺合Pt(II)氫氧化物鹽、四胺合Pt(II)硝酸鹽。此等之四胺合Pt(II)錯鹽可單獨或組合2種

以上使用。

【0017】四胺合Pt(II)錯鹽之添加量，以於無電解Pt鍍敷浴中之Pt濃度計，較佳為0.1g/L以上、更佳為0.3g/L以上、又更佳為0.5g/L以上。Pt濃度越高，可越提高鍍敷被膜之析出速度，故生產性提高。另一方面，可藉由抑制Pt濃度，來抑制異常析出等所致之被膜物性的降低，因此較期望適切地控制Pt濃度，較佳為3.0g/L以下、更佳為2.0g/L以下、又更佳為1.0g/L以下。再者，Pt濃度可藉由使用原子吸光分光光度計之原子吸光分光分析(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)來測定。

【0018】

(2)水溶性Pd化合物

本發明之無電解Pd鍍敷浴中所含有的水溶性Pd化合物，為四胺合Pd(II)錯鹽(惟，四胺合鈹(II)錯鹽之鹵化物，及四胺合鈹(II)硫酸鹽除外；以下，除外的記載係省略)。如上所述，於無鹵素之無電解Pd鍍敷浴中，四胺合Pd(II)錯鹽係持續長期間不會自我分解，Pd之析出被抑制，因此顯示優良的浴安定性。

【0019】本發明中，為了實現無鹵素之無電解Pd鍍敷浴，不使用二氯四胺合Pd(II)等之含鹵化物之水溶性Pd化合物作為四胺合Pd(II)錯鹽。因此本發明之四胺合Pd(II)錯鹽，只要為不含鹵化物者即可。例如可列舉四胺合Pd(II)氫氧化物鹽、四胺合Pd(II)硝酸鹽、四胺合Pd(II)乙酸鹽溶液、四胺合Pd(II)硫酸鹽、四胺合Pd(II)草酸鹽等，此等亦

可為水合物。此等之中，較佳為四胺合 Pd(II)氫氧化物鹽、四胺合 Pd(II)硝酸鹽、四胺合 Pd(II)硫酸鹽。此等之四胺合 Pd(II)錯鹽可單獨或組合 2 種以上使用。

【0020】四胺合 Pd(II)錯鹽之添加量，以無電解 Pd 鍍敷浴中之 Pd 濃度計，較佳為 0.01g/L 以上、更佳為 0.1g/L 以上、又更佳為 0.5g/L 以上。藉由提高 Pd 濃度，可提高生產性。可藉由抑制 Pd 離子濃度，來抑制異常析出等所致之被膜物性的降低，因此較期望適切地控制 Pd 濃度，較佳為 3.0g/L 以下、更佳為 2.0g/L 以下、又更佳為 1.0g/L 以下。再者，Pd 濃度能夠以與 Pt 濃度同樣的方法來測定。

【0021】

(3) 還原劑

無電解鍍敷浴中所含有的還原劑，為具有 Pt 離子或 Pd 離子之還原析出作用的添加劑。例如可列舉甲酸或其鹽。上述鹽例如可列舉鉀、鈉等鹼金屬鹽；鎂、鈣等之鹼土類金屬鹽；銨鹽、4 級銨鹽、包含 1 級~3 級胺之胺鹽等。此等可單獨或混合 2 種以上使用。無鹵素之無電解鍍敷浴中，具有更優良之還原析出作用的還原劑，較佳為甲酸或其鹽（以下有稱為甲酸類者）。特別是含有四胺合 Pt(II)錯鹽或四胺合 Pd(II)錯鹽，與甲酸類之無電解鍍敷浴，會發揮基底金屬或基體之腐蝕抑制、鍍敷被膜性、浴安定性更加優良的效果。

【0022】甲酸鹽例示有甲酸鉀、甲酸鈉等之甲酸鹼金屬鹽；甲酸鎂、甲酸鈣等之甲酸鹼土類金屬、甲酸銨鹽、

4級銨鹽、包含1級~3級胺之甲酸胺鹽等。甲酸類可單獨或合併使用2種以上。

【0023】無電解鍍敷浴中之甲酸類的濃度(使用複數種甲酸類時為合計濃度)，較佳為1g/L以上、更佳為5g/L以上、又更佳為10g/L以上、又再更佳為20g/L以上時，上述效果變得顯著。又，考慮到浴安定性時，無電解鍍敷浴中之甲酸類的濃度，較佳為100g/L以下、更佳為80g/L以下、又更佳為50g/L以下。

【0024】本發明之無電解鍍敷浴，亦可僅由上述四胺合Pt(II)錯鹽或四胺合Pd(II)錯鹽，與還原劑所構成。或本發明之無電解鍍敷浴亦可依需要含有各種添加劑。添加劑例示有各種公知之緩衝劑、pH調整劑、錯合劑、安定劑、界面活性劑等，但本發明中較期望不含有鹵化物作為添加劑。本發明中，即使無電解鍍敷浴中不含鹵化物，亦可確保浴安定性。因此無電解鍍敷浴中不僅是水溶性Pt化合物或水溶性Pd化合物，較期望亦不含有來自添加劑之鹵化物。

【0025】本發明中，無鹵素之無電解鍍敷浴，較佳係指除了作為不可避免的雜質而混入以外，係不含鹵化物之無電解鍍敷浴。無鹵素之無電解鍍敷浴可藉由不使用含有鹵素之添加劑等來實現。本發明之無電解鍍敷浴，其要旨係其中容許來自原料或製法等而混入之不可避免的雜質程度之鹵素，例如其要旨為鍍敷浴中之Cl濃度較佳容許20ppm以下、更佳容許10ppm以下、又更佳容許5ppm以

下，最佳為Cl濃度係0ppm至無法測定之等級。Cl濃度可使用電感耦合電漿發射光譜分析裝置(例如堀場製作所製Ultima Expert：標準添加法：輸出1200W：波長：134.724nm)來測定。

【0026】以下，說明本發明之無電解鍍敷浴中較佳使用的添加劑。

【0027】

(4)緩衝劑

緩衝劑為具有調整鍍敷浴之pH的作用之添加劑。本發明之無電解Pt鍍敷浴之pH較佳為7以上、更佳為9以上；較佳為10以下。又，本發明之無電解Pd鍍敷浴之pH較佳為5以上、更佳為6以上；較佳為8以下、更佳為7以下。將鍍敷浴之pH調整為上述範圍內時，可在維持浴安定性同時，提高鍍敷被膜形成時之析出速度，故較宜。

【0028】鍍敷浴之pH，可添加各種公知之酸或鹼作為pH調整劑。又，亦可添加具有緩衝作用之成分作為緩衝劑。pH調整劑例示有硫酸、硝酸、磷酸、羧酸等之酸；氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨水等之鹼。又，pH緩衝劑例示有檸檬酸3鈉2水合物等之檸檬酸；酒石酸、蘋果酸、鄰苯二甲酸等之羧酸；正磷酸、亞磷酸、次磷酸、焦磷酸等之磷酸，或該等之鉀鹽、鈉鹽(例如磷酸3鈉12水合物等)、銨鹽等之磷酸鹽；硼酸、四硼酸等。此等可單獨使用、亦可合併使用2種以上。緩衝劑之濃度並無特殊限定，只要適當添加調整，使成為上述所期望之pH即可。

【 0029 】**(5) 錯合劑**

錯合劑為主要具有防止無電解鍍敷浴中之金屬成分的還原析出之作用的添加劑。特別是於無電解Pd鍍敷浴中添加錯合劑時，可使Pd之溶解性安定化，故較佳。錯合劑並無特殊限定，可使用氨、胺化合物、羧酸等各種公知之錯合劑。胺化合物可列舉甲胺、二甲胺、三甲胺、苯甲胺、亞甲二胺、乙二胺、乙二胺衍生物、四亞甲二胺、二乙三胺、乙二胺四乙酸、乙二胺硫酸鹽，或其鹼金屬鹽、EDTA衍生物、甘胺酸等。羧酸例如可使用乙酸、丙酸、檸檬酸、丙二酸、蘋果酸、草酸、琥珀酸、酒石酸、乳酸、丁酸等及此等之鹽類。此等之鹽類，係指前述所例示之鹼金屬鹽(例如鉀鹽或鈉鹽)、鹼金屬土類鹽，或銨鹽等。較佳為選自由氨及胺化合物所成之群的至少1種，更佳為胺化合物。錯合劑可單獨或合併使用2種以上。

【 0030 】 無電解鍍敷浴中之錯合劑的含量(單獨含有時係單獨的量，含有2種以上時係合計量)，只要以可得到上述作用的方式適當調整即可，較佳為0.5g/L以上、更佳為1g/L以上、又更佳為3g/L以上、又再更佳為5g/L以上；較佳為50g/L以下、更佳為30g/L以下、又更佳為20g/L以下、又再更佳為10g/L以下。

【 0031 】**(6) 安定劑**

安定劑，係以鍍敷安定性、鍍敷後之外觀提高、鍍敷

被膜形成速度調整等為目的，而依需要添加。上述安定劑之種類並無特殊限定，可使用公知之安定劑。

【0032】

(7)界面活性劑

界面活性劑，係以安定性提高、麻點防止、鍍敷外觀提高等為目的，而依需要添加。本發明所用之界面活性劑之種類並無特殊限定，可使用非離子性、陽離子性、陰離子性，及兩性之各種界面活性劑。

【0033】若使用具有上述構成之本發明之無電解鍍敷浴，則可抑制起因於鹵素，特別是氯化物而產生之鍍敷處理時的Ni或Cu等之基底配線金屬的腐蝕，或矽基體或者Al基底合金基體等基體的腐蝕。因此使用本發明之無電解鍍敷浴的鍍敷被膜，係例如低比電阻或低接觸電阻等之電特性，或良好的接合性等之連接信賴性優良。

【0034】又，若使用本發明之無電解鍍敷浴，則即使形成鍍敷被膜之接墊的尺寸小，亦可形成所期望之膜厚的鍍敷被膜。例如具有對接墊尺寸較佳為 $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ 以下、更佳為 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 以下、又更佳為 $60\mu\text{m}\times 60\mu\text{m}$ 以下之微小接墊的鍍敷被膜性亦優良之特性。

【0035】使用本發明之無電解鍍敷浴的鍍敷被膜，適於無鹵素電子零件。如此的電子機器構成零件，例如可列舉構成品片零件、水晶振盪器、凸塊、連接件、引線架、捲帶(hoop)材、半導體封裝、印刷基板等之電子機器的零件。

【0036】使用本發明之無電解鍍敷浴來形成鍍敷被膜時，基底並無特殊限定，可列舉Al或Al基底合金、Cu或Cu基底合金、矽等各種公知之基體；經對Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Au等，及此等之合金之鍍敷被膜的還原析出具有催化性之金屬被覆基體之鍍敷被膜(基底金屬)。又，即使為不具催化性之金屬，亦可藉由各種方法來作為被鍍敷物使用。

【0037】使用本發明之無電解Pt鍍敷浴進行無電解Pt鍍敷時之鍍敷條件及鍍敷裝置並無特殊限定，可適當選擇各種公知之方法。例如鍍敷處理時之鍍敷浴的溫度較佳為40℃以上、更佳為50℃以上、又更佳為60℃以上、又再更佳為70℃以上；較佳為90℃以下、更佳為80℃以下。又，鍍敷處理時間只要以形成所期望之膜厚為目的來適當調整即可，較佳為1分鐘以上、更佳為5分鐘以上；較佳為60分鐘以下、更佳為10分鐘以下。Pt鍍敷被膜之膜厚只要依要求特性適當設定即可，通常係0.001~0.5μm左右。

【0038】使用本發明之無電解Pd鍍敷浴進行無電解Pd鍍敷時之鍍敷條件及鍍敷裝置並無特殊限定，可適當選擇各種公知之方法。例如鍍敷處理時之鍍敷浴的溫度較佳為40℃以上、更佳為50℃以上、又更佳為60℃以上；較佳為90℃以下、更佳為80℃以下、又更佳為70℃以下。又，鍍敷處理時間只要以形成所期望之膜厚為目的來適當調整即可，較佳為1分鐘以上、更佳為5分鐘以上；較佳為60分鐘以下、更佳為10分鐘以下。Pd鍍敷被膜之膜厚只要依要求

特性適當設定即可，通常係0.001~0.5 μm 左右。

[實施例]

【0039】 以下列舉實施例，以更具體說明本發明，但本發明本不受下述實施例限制，也當然可於可符合前、後述要旨之範圍內適當施加變更來實施，該等均包含於本發明之技術範圍內。

【0040】

實施例1：無電解Pt鍍敷浴

藉由無電解鍍敷處理而於基體之一側的表面形成導電性金屬層之層合體。首先，於形成無電解鍍敷被膜之前，以表1所示之各條件對基體進行前處理，亦即依序進行下述步驟1~5。

步驟1：使用MCL-16(上村工業公司製EPITHAS(註冊商標)MCL-16)將基體(Si TEG晶圓)進行脫脂洗淨處理。

步驟2：使用30質量%之硝酸液進行酸洗處理，於基體表面形成氧化膜。

步驟3：使用MCT-51(上村工業公司製EPITHAS(註冊商標)MCT-51)，進行1次著鋅處理(zincate treatment)。

步驟4：進行酸洗淨處理，將Zn取代膜剝離，於基體表面形成氧化膜。

步驟5：使用MCT-51(上村工業公司製EPITHAS(註冊商標)MCT-51)，進行2次著鋅處理。

【0041】 對基體實施前處理後，以表1所示之各條件

對基體依序進行下述步驟 6、7，形成作為基底層之鍍敷被膜。

步驟 6：使用 Ni 鍍敷浴(上村工業公司製 NIMUDEN(註冊商標)NPR-18)進行無電解鍍敷處理，於基體表面形成作為基底導電層之 Ni 鍍敷被膜(第 1 層)。

步驟 7：使用 Pd 鍍敷浴(上村工業公司製 EPITHAS(註冊商標)TFP-23)進行無電解鍍敷處理，於 Ni 鍍敷被膜表面形成 Pd 鍍敷被膜(第 2 層)。

【0042】步驟 8：於基體形成基底層後，使用表 2、表 3 所示之 Pt 鍍敷浴進行無電解鍍敷處理，形成 Pt 鍍敷被膜。使用所得之試樣進行下述試驗。

【0043】

膜厚測定

於各種尺寸(60 μm ×60 μm ：100 μm ×100 μm ：200 μm ×200 μm)之接墊形成鍍敷被膜後，使用螢光 X 射線式測定器(Fischer Instruments 公司製 XDV- μ)測定 Pt 鍍敷被膜之膜厚。表中，將無法確認到鍍敷被膜，或鍍敷被膜產生空隙等之不良的情況記載為「未析出」。又，將作為鍍敷浴之安定性不佳而無法使用的情況記載為「-」。

【0044】

浴安定性

目視觀察無電解鍍敷處理後之 Pt 鍍敷浴中是否產生 Pt 粒子之析出，由下述基準評估。

良好：無電解鍍敷處理後，即使超過 1 週亦無法確認

到 Pt 粒子之析出。

不良：無電解鍍敷處理後，超過 24 小時且 1 週以內確認到 Pt 粒子之析出。

不可：無電解鍍敷處理後，24 小時以內確認到 Pt 粒子之析出。

【 0045 】

基體腐蝕性

使用數位顯微鏡 (Keyence 公司製 VHX-5000) 觀察與形成鍍敷被膜之面相反側的基體表面，確認基體有無產生腐蝕，由下述基準評估。本發明中將「弱」、「中-弱」判斷為良好。各基準之基體的狀態示於圖 1。

強：基體表面被侵蝕而產生凹腔，可確認到基體表面之腐蝕。

中：基體表面積之 50% 以上粗糙，表面粗度增大，基體表面可確認到輕度的腐蝕。

弱：基體表面積之 50% 以上係保持容許範圍內之表面粗度，可確認到基體表面幾乎未腐蝕。

再者，基體之一部分 (基體表面積之未達 50%) 為「中」評估時，係評估為「中-弱」。

【 0046 】

【表 1】

前處理步驟	處理液	處理溫度	處理時間 (秒)	
1	脫脂	MCL-16	50°C	300
2	酸洗	30 mass% 硝酸	常溫	60
3	1次著鋅	MCT-51	常溫	30
4	酸洗	30 mass% 硝酸	常溫	60
5	2次著鋅	MCT-51	常溫	30
6	無電解 Ni	NPR-18	80°C	180
7	無電解 Pd	TFP-23	56°C	500
8	無電解 Pt	比較例 No.1-11 實施例 No.1-7	80°C	300

【 0047 】

【表 2】

Pt 浴組成		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	參考例 1	參考例 2
安定化劑	氯化鈉							
還原劑	甲酸鈉	30	30	30	30	30		
	胍1水合物						1	1
緩衝劑	硼酸							
	磷酸3鈉12水合物	10	10	10	10	10	10	10
	氯化Pt(II)酸(as Pt)	10	10	10	10	10	10	10
	二硝基二胺合Pt(II)硝酸鹽(as Pt)							
	四胺合Pt(II)二氯化物(as Pt)							
	六胺合Pt(IV)氯化物鹽(as Pt)							
	四胺合Pt(II)氯化物鹽(as Pt)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	四胺合Pt(II)硝酸鹽(as Pt)							
	pH	10	10	9	8	7	8	8
	浴溫	80	80	80	80	80	80	80
	Pt 膜厚 (μm)	0.20	0.24	0.20	0.15	0.10	0.01	0.02
		0.24	0.25	0.23	0.14	0.12	0.02	0.02
		0.26	0.26	0.24	0.14	0.12	0.02	0.02
	浴安定性	良好	良好	良好	良好	良好	不可	不可
	Si Wafer 基體腐蝕	中-弱	中-弱	中-弱	中-弱	中-弱	弱	弱

【 0048 】

【表 3】

Pt 浴組成		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
安定化劑	氯化鈉	10	10		10			10	10	10	10	10
還原劑	甲酸鈉	30	30	30	30	30	30	30	30			
	胼1水合物									1	1	1
緩衝劑	硼酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	磷酸3鈉12水合物	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	氯化Pt(II)酸(as Pt)	0.6										
	二硝基二胺合Pt(II)硝酸鹽(as Pt)		0.6	0.6								
	四胺合Pt(II)二氯化物(as Pt)			0.6	0.6					0.6		
	六胺合Pt(IV)氫氧化物鹽(as Pt)						0.6	0.6				
	四胺合Pt(II)氫氧化物鹽(as Pt)											
	四胺合Pt(II)硝酸鹽(as Pt)											
	pH	10	10	10	10	10	10	10	10	8	8	8
	浴溫	40	50	50	80	80	80	80	80	80	80	80
	Pt 膜厚 (μm)	0.01	0.01	---	0.21	0.22	未析出	0.22	0.21	0.02	0.01	0.02
		未析出	0.01	---	0.23	0.24	未析出	0.24	0.23	0.02	0.02	0.02
		未析出	未析出	---	0.24	0.26	未析出	0.26	0.26	0.02	0.02	0.02
	浴安定性	不可	不良	不可	良好	良好	良好	良好	良好	不可	不可	不可
	Si Wafer 基體腐蝕	強	強	中-弱	強	強	中-弱	強	強	中-弱	中-弱	中-弱

【0049】表2之實施例No.1~5，為使用滿足本發明之要件之無電解Pt鍍敷浴之本發明例。此等之本發明例，於微小接墊亦可形成Pt鍍敷被膜，顯示優良的鍍敷被膜性。進一步地鍍敷處理中之基體的腐蝕亦充分被抑制。實施例中，使用甲酸類作為還原劑的實施例No.1~5，相較於使用胼類之參考例No.1、2而言，對基體之腐蝕抑制效果高，雖鍍敷浴中不含鹵化物，卻即使超過1週亦顯示優良的浴安定性。甲酸類相較於胼類而言，有不易產生還原反應之傾向，但本發明之無電解Pt鍍敷浴，即使提高甲酸類之濃度，亦可維持浴安定性與對基體之腐蝕抑制效果，因此可得到優良的鍍敷被膜性。

【0050】表3之比較例No.1~11，為使用未滿足本發明之任一要件之無電解Pt鍍敷浴之比較例，其具有以下之不良狀況。

【0051】比較例No.1，為含有作為水溶性Pt化合物之氯化Pt(II)酸，與作為安定劑之氯化鈉的例子。該例子中無法於100 μm 以下之微小接墊形成Pt鍍敷被膜。又，起因於鍍敷浴中之氯化物，於基體產生腐蝕。進一步地，鍍敷浴中雖含有來自氯化Pt(II)酸之氯化物，但濃度低，浴安定性顯著不良。

【0052】比較例No.2，為含有二硝基胺合Pt(II)硝酸鹽與氯化鈉之例子。比較例No.2中，無法於60 μm 以下之微小接墊形成Pt鍍敷被膜。又，起因於鍍敷浴中之氯化物，於基體產生腐蝕，並且浴安定性不良。

【0053】比較例No.3，除了氯化鈉以外，係為具有與比較例No.2相同構成之例子。比較例No.3由於鍍敷浴中之氯濃度低，因此可抑制基體之腐蝕，但浴安定性顯著不良，無法作為鍍敷浴使用。

【0054】比較例No.4，為含有四胺合Pt(II)二氯化物與氯化鈉之例子。比較例No.4，起因於鍍敷浴中之氯化物，於基體產生腐蝕。

【0055】比較例No.5，除了氯化鈉以外，係為具有與比較例No.4相同構成之例子。比較例No.5雖不含氯化鈉，但含有來自四胺合Pt(II)二氯化物之氯化物，浴安定性雖為良好，但於基體產生腐蝕。

【0056】比較例No.6，為含有六胺合Pt(IV)氫氧化物鹽之例子。比較例No.6，錯合物之安定性過高，無法於微小接墊形成Pt鍍敷被膜。

【0057】比較例No.7，為含有四胺合Pt(II)氫氧化物鹽與氯化鈉之例子。比較例No.7，起因於鍍敷浴中之氯化物，於基體產生腐蝕。

【0058】比較例No.8，為含有四胺合Pt(II)硝酸鹽與氯化鈉之例子。比較例No.8，起因於鍍敷浴中之氯化物，於基體產生腐蝕。

【0059】比較例No.9，為含有四胺合Pt(II)二氯化物與氯化鈉之例子。使用胍之比較例No.9為浴安定性不良。

【0060】比較例No.10，為含有四胺合Pt(II)氫氧化物鹽與氯化鈉之例子。使用胍之比較例No.10為浴安定性不

良。

【0061】比較例No.11，為含有四胺合Pt(II)硝酸鹽與氯化鈉之例子。使用胼之比較例No.11為浴安定性不良。

【0062】將除了還原劑之種類及pH以外係相同構成的比較例No.9~11與比較例No.4、7、8進行比較時，可知使用胼時，為了確保浴安定性，必需提高氯化物濃度。又，可知使用胼時，只要係少量，則對基體之腐蝕性低。

【0063】

實施例2：無電解Pd鍍敷浴

藉由無電解鍍敷處理而於基體之一側的表面形成導電性金屬層之層合體。首先，於形成無電解鍍敷被膜之前，以表4所示之各條件對基體進行前處理，亦即依序進行步驟1~5。再者，步驟1~5之詳情係與實施例1相同。

【0064】對基體實施前處理後，以表4所示之各條件對基體進行步驟6，形成作為基底層之Ni鍍敷被膜。再者，步驟6之詳情係與實施例1相同。

【0065】於基體形成基底層之後，使用表5、表6所示之Pd鍍敷浴進行無電解鍍敷處理，形成Pd鍍敷被膜(步驟7)。使用所得之試樣進行與實施例1相同之試驗。再者，除了將浴安定性與基體腐蝕性變更為下述評估基準以外，係以與實施例1相同之基準評估。

【0066】

浴安定性

目視觀察無電解鍍敷處理後之Pd鍍敷浴中有無產生Pd

粒子之析出，由下述基準評估。

良好：無電解鍍敷處理後，即使超過24小時，亦無法確認到Pd粒子之析出。

不可：無電解鍍敷處理後，24小時以內確認到Pd粒子之析出。

【0067】

基體腐蝕性

使用數位顯微鏡(Keyence公司製VHX-5000)，觀察與形成鍍敷被膜之面相反側的基體表面，確認基體有無產生腐蝕，由下述基準評估。本發明中將「弱」判斷為良好。

【0068】

【表4】

前處理步驟	處理液	處理溫度	處理時間(秒)	
1	脫脂	MCL-16	50°C	300
2	酸洗	30 mass% 硝酸	常溫	60
3	1次著鋅	MCT-51	常溫	30
4	酸洗	30 mass% 硝酸	常溫	60
5	2次著鋅	MCT-51	常溫	30
6	無電解 Ni	NPR-18	80°C	180
7	無電解 Pd	比較例 No.1-5 實施例 No.1-6		300

【0069】

【表 5】

Pd 浴組成		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
安定化劑	氯化鈉						
還原劑	甲酸鈉	30	30	30	30	30	30
錯合劑	乙二胺硫酸鹽	6	6	6	6	6	6
緩衝劑	檸檬酸3鈉2水合物	30	30	30	30	30	30
水溶性鈣化合物	氯化Pd(II) (as Pd)						
	硫酸Pd(II) (as Pd)						
	四胺合Pd(II)二氯化物(as Pd)						
	四胺合Pd(II)硫酸鹽(as Pd)	0.6	0.6	0.6	0.6		
	四胺合Pd(II)氫氧化物鹽(as Pd)					0.6	
	四胺合Pd(II)硝酸鹽(as Pd)						0.6
	pH	5	6	7	8	5	5
	浴溫	60	60	60	60	60	60
Pd膜厚 (μm)	200 μm	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13
	100 μm	0.16	0.14	0.15	0.16	0.14	0.16
	60 μm	0.17	0.16	0.16	0.16	0.15	0.17
	浴安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	Si Wafer 基體腐蝕	弱	弱	弱	弱	弱	弱

【 0070 】

【表 6】

Pd 浴組成		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
安定化劑	氯化鈉	10		10	10	10
還元劑	甲酸鈉	30	30	30	30	30
錯合劑	乙二胺硫酸鹽	6	6	6	6	6
緩衝劑	檸檬酸3鈉2水合物	30	30	30	30	30
	氯化Pd(II) (as Pd)	0.6	0.6			
	硫酸Pd(II) (as Pd)			0.6		
水溶性鈦化合物	四胺合Pd(II)二氯化物(as Pd)				0.6	
	四胺合Pd(II)硫酸鹽(as Pd)					0.6
	四胺合Pd(II)氫氧化物(as Pd)					
	四胺合Pd(II)硝酸鹽(as Pd)					
	pH	5	5	5	5	5
	浴溫	60	60	60	60	60
Pd膜厚 (μm)	200 μm	0.16	0.17	未析出	0.14	0.12
	100 μm	0.15	0.16	未析出	0.14	0.13
	60 μm	0.14	0.14	未析出	0.15	0.14
	浴安定性	良好	不可	良好	良好	良好
	Si Wafer 基體腐蝕	中-弱	中-弱	中-弱	中-弱	中-弱

【0071】表5之實施例No.1~6，為使用滿足本發明之要件之無電解Pd鍍敷浴之本發明例。此等之本發明例，雖鍍敷浴中不含鹵化物，卻即使超過24小時亦顯示優良的浴安定性。又，亦可於微小接墊形成Pd鍍敷被膜，顯示優良的鍍敷被膜性。進一步地，亦未產生鍍敷處理中之基體的腐蝕。

【0072】表6之比較例No.1~5，為使用不滿足本發明之任一要件之無電解Pd鍍敷浴之比較例，具有以下之不良狀況。

【0073】比較例No.1，為含有作為水溶性Pd化合物之氯化Pd(II)，與作為安定劑之氯化鈉的例子。比較例No.1，起因於鍍敷浴中之氯化物，於基體產生腐蝕。

【0074】比較例No.2，為含有氯化Pd(II)之例子。比較例No.2，起因於鍍敷浴中之氯化物，於基體產生腐蝕，並且鍍敷浴中之氯化物濃度不充分，浴安定性不良。

【0075】比較例No.3，為含有硫酸Pd(II)與氯化鈉之例子。比較例No.3無法於微小接墊形成Pd鍍敷被膜。又，起因於鍍敷浴中之氯化物，於基體產生腐蝕。

【0076】比較例No.4，為含有四胺合Pd(II)二氯化物與氯化鈉之例子。比較例No.4，起因於鍍敷浴中之氯化物，於基體產生腐蝕。

【0077】比較例No.5，為添加四胺合Pd(II)硫酸鹽與氯化鈉之例子。比較例No.5，起因於鍍敷浴中之氯化物，於基體產生腐蝕。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種無鹵素無電解鍍敷浴，其係含有水溶性鉑化合物或水溶性鈮化合物，與

還原劑之無電解鍍敷浴，其中

前述水溶性鉑化合物，為四胺合鉑(II)錯鹽(惟，前述四胺合鉑(II)錯鹽之鹵化物除外)，

前述水溶性鈮化合物，為四胺合鈮(II)錯鹽(惟，前述四胺合鈮(II)錯鹽之鹵化物，及四胺合鈮(II)硫酸鹽除外)，

前述還原劑為甲酸或其鹽，

前述無電解鍍敷浴不含有鹵化物作為添加劑。

【第2項】

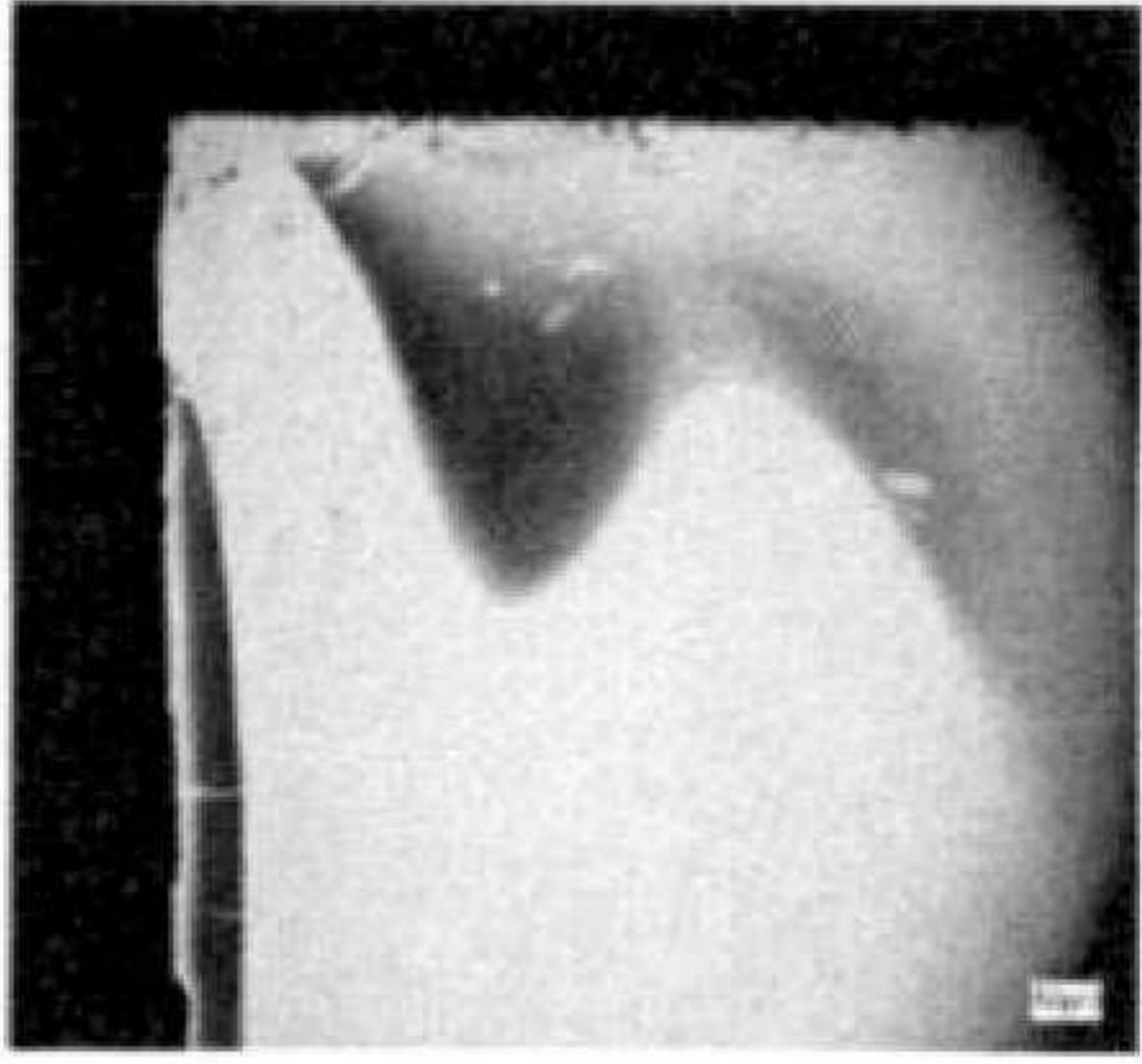
如請求項1之無鹵素無電解鍍敷浴，其中前述四胺合鉑(II)錯鹽，為四胺合鉑(II)氫氧化物鹽，或四胺合鉑(II)硝酸鹽。

【第3項】

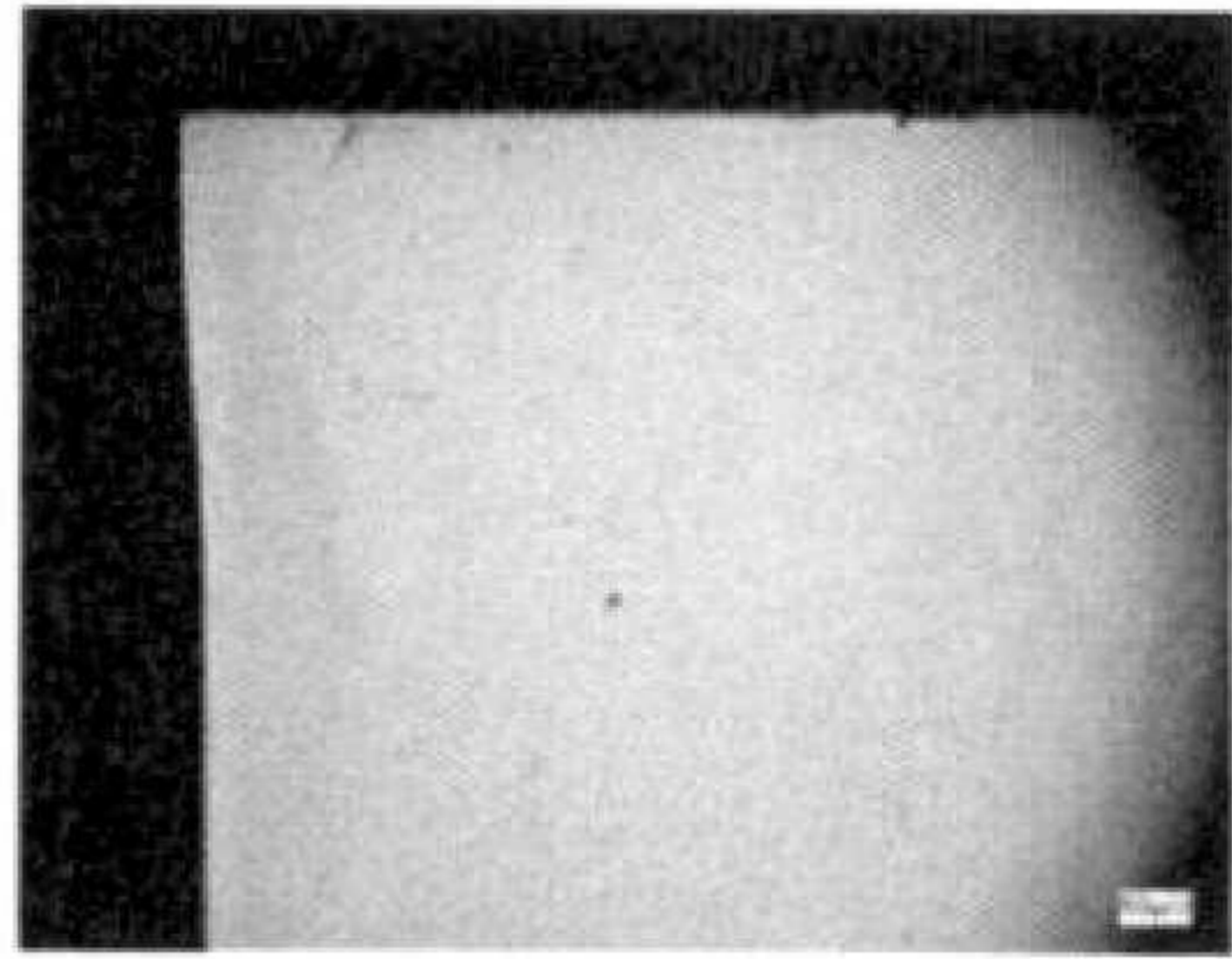
如請求項1之無鹵素無電解鍍敷浴，其中前述四胺合鈮(II)錯鹽，為四胺合鈮(II)氫氧化物鹽或四胺合鈮(II)硝酸鹽。

【發明圖式】

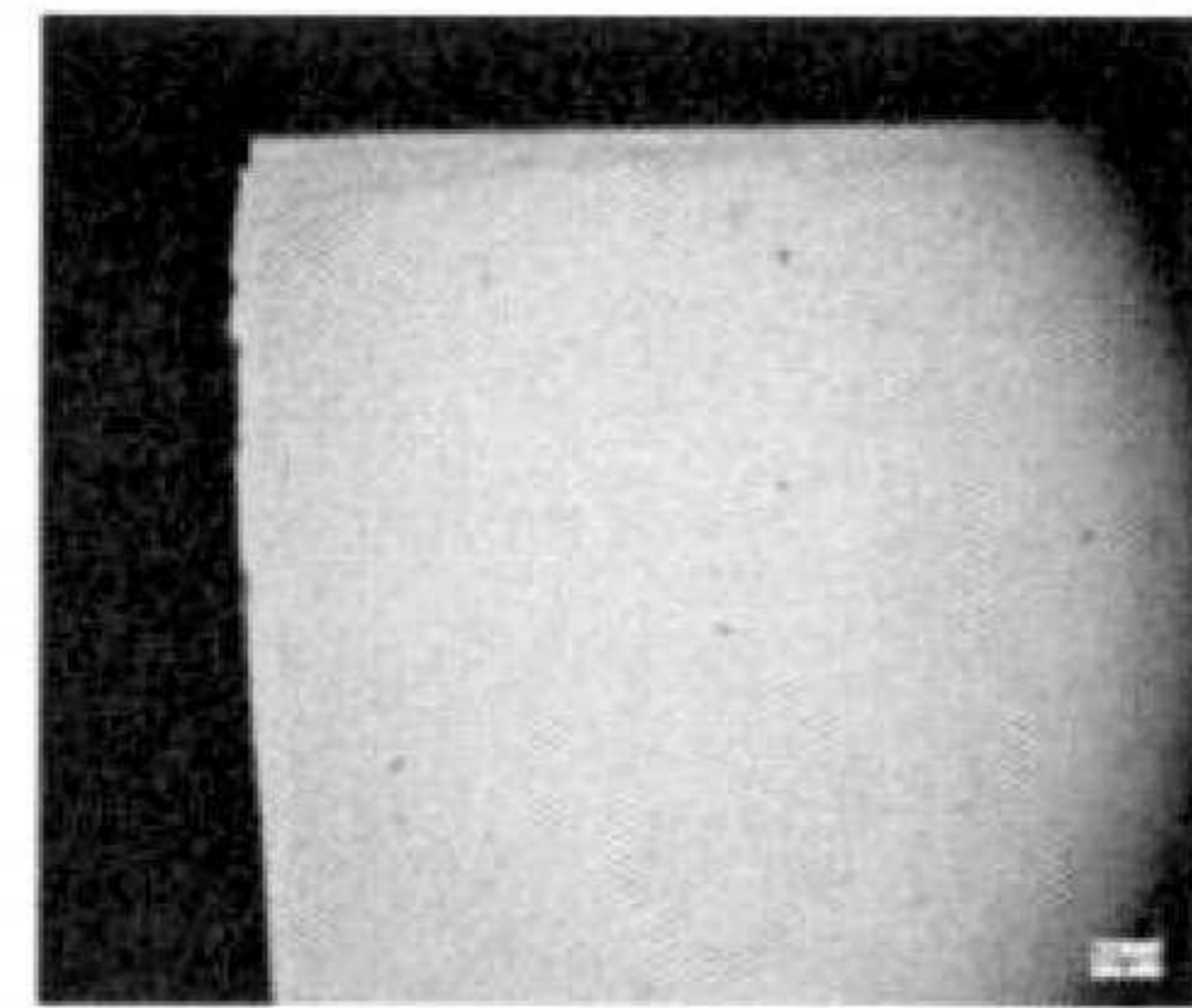
強



中



弱



【圖 1】

7B0528