

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4783484号
(P4783484)

(45) 発行日 平成23年9月28日 (2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日 (2011.7.15)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 18/44 (2006.01)
H 0 5 K 3/18 (2006.01)C 2 3 C 18/44
H 0 5 K 3/18

E

請求項の数 11 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-19278 (P2000-19278)
 (22) 出願日 平成12年1月27日 (2000.1.27)
 (65) 公開番号 特開2000-219973 (P2000-219973A)
 (43) 公開日 平成12年8月8日 (2000.8.8)
 審査請求日 平成19年1月22日 (2007.1.22)
 (31) 優先権主張番号 60/117715
 (32) 優先日 平成11年1月27日 (1999.1.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 591016862
 ローム・アンド・ハース・エレクトロニッ
 ク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01
 752、マールボロ、フォレスト・ストリ
 ート 455
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (72) 発明者 マイケル・ビー・トーベン
 アメリカ合衆国ニューヨーク州11787
 , スミスタウン, クインシー・レーン・8
 (72) 発明者 ジェームズ・エル・マーティン
 アメリカ合衆国ニューヨーク州11566
 , メリック, ウィルソン・アベニュー・1
 753

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解金メッキ溶液および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 以上の水可溶性金化合物、1 以上の有機導電性塩、1 以上の還元剤および水を含む、
 ニッケルまたはニッケル合金層上への金の浸漬メッキ用水性電解質組成物であって、有機
 導電性塩が有機ホスホン酸およびこれらの誘導体から選択され、還元剤がヒドラジン、ヒ
 ドラジンハイドレート、ヒドラジンスルフェート、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルア
 ミンスルフェート、ヒドロキシルアミンホスフェート、ヒドロキシルアミンヒドロクロラ
 イド、ヒドロキシルアミンナイトレート、またはヒドロキシルアミンスルホネートから選
 択されることを特徴とする金の浸漬メッキ用水性電解質組成物。

【請求項 2】

水可溶性金化合物がアルカリ金スルファイト化合物、アンモニウム金スルファイト、
 アルカリ金シアナイド化合物またはアンモニウム金シアナイドを含む請求項 1 記載の電解
 質組成物。

【請求項 3】

アルカリ金化合物がカリウム金シアナイドである請求項 2 記載の電解質組成物。

【請求項 4】

1 以上の金化合物が約 0 . 2 5 ~ 約 8 g / L の範囲で存在する請求項 1 記載の電解質組
 成物。

【請求項 5】

1 以上の導電性塩が約 1 0 ~ 約 3 0 0 g / L の範囲で存在する請求項 1 記載の電解質組

成物。

【請求項 6】

1 以上の還元剤が約 0 . 1 ~ 約 2 0 g / L の範囲で存在する請求項 1 記載の電解質組成物。

【請求項 7】

p H が約 4 ~ 約 9 の範囲である請求項 1 記載の電解質組成物。

【請求項 8】

ニッケルを含む基体を、請求項 1 記載の電解質組成物を含む浸漬金メッキ溶液と接触させる工程を含むニッケル上に金被覆を形成する方法。

【請求項 9】

浸漬金メッキ溶液が約 1 4 0 ° F ~ 約 2 1 0 ° F の範囲の温度に加熱される請求項 8 記載の方法。

【請求項 1 0】

(a) 1 以上の銅のトレース、ホールまたはランドを含む回路パターンを有する回路板を提供し、

(b) 任意に、回路パターン領域をソルダマスクで被覆し、

(c) 0 . 5 ~ 1 0 ミクロンの範囲の厚さを有するニッケル層を含む無電解ニッケルメッキ回路板を得るのに十分な時間の間、回路板を無電解ニッケルメッキ液と接触させ、さらに

(d) ニッケル層を酸化から保護するのに十分な厚さの金仕上げを提供するのに十分な時間の間、無電解ニッケルメッキ回路板を浸漬金メッキ溶液と接触させる工程を含むプリント回路板の製造方法であって、該浸漬金メッキ溶液が請求項 1 記載の電解質組成物を含んでいる、プリント回路板の製造方法。

【請求項 1 1】

金仕上げ厚さが 0 . 0 2 5 μ m ~ 0 . 2 5 μ m である請求項 1 0 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

無電解ニッケル - ホスホラスまたはニッケル - ボロンとその上の薄い浸漬金被覆との複合被覆は、ファインピッチ、高密度回路のハンダ付け可能 (s o l d e r a b l e) 仕上げとして有用に使用されている。ニッケル堆積物は下にある銅の拡散バリアとして提供され、同時に金は貴金属保護層として働き、下にあるニッケル堆積物の酸化を妨げる。

【0 0 0 2】

置換または置き換え (d i s p l a c e m e n t o r r e p l a c e m e n t) 法とも呼ばれる、無電解浸漬法 (e l e c t r o l e s s i m m e r s i o n p r o c e s s e s) の全ては、より貴 (n o b l e) でない金属表面が酸化されて電子を供給し、溶液から、より貴な金属が還元されることに依存する。全ての浸漬法は、2 つの金属の間の熱力学ポテンシャルカップルによって引き起こされる、一方の金属の侵食と、それに均衡した他方の還元の組み合わせとして考えられることができる。反応は、基体表面上に、より貴な金属の均一な被覆が生じ、侵食部位を密封し、それらの間のポテンシャルの違いがなくなるまで継続する。無電解ニッケル / 浸漬金の場合には、溶液中の金がニッケル表面上で金属に還元されつつ、ニッケル堆積物は酸化され、溶液に溶解される。

【0 0 0 3】

特定の状況下では、十分に解明されていないが、金置換反応の間、ニッケル表面は特に高レベルの侵食が行われ、ニッケル表面の著しい構造的転換が生じる場合がある。無電解ニッケル - ホスホラスが使用される場合には、侵食されたニッケル表面は概して黒く見え、ニッケル表面は著しく多量のホスホラス (p h o s p h o r o u s) を含んでいると認められる。近年、用語「ブラックニッケル (b l a c k n i c k e l) 」が、この特定の現象を記述するために作り出されている。この効果の、より不都合な結果の 1 つは、ブラックニッケル堆積物を適切にハンダで濡らすことができないことによるハンダ付け能力 (s o l d e r a b i l i t y) の損失である。これは、ハンダ付けされる部品とプリント

10

20

30

40

50

回路板のメッキされたパッド (plated pad) の間のハンダ結合部を弱め、信頼性をなくする結果となる。

【0004】

この効果が生じるために、回路板上の表面の構造物 (features) の間の電位グラジエントが存在しなければならず、いくつかの構造物は他と比較してアノード的 (anodically) に作用するものでなければならないと信じられている。構造物の間に観察されるガルバーニ電気 (galvanic) の違いは、多層回路板の様々な層または面に造られた、デザインされたコンデンサによって、またはニッケルと金の場合のような、類似しない2つの金属の間に存在する自然の電位の違いによって引き起こされることができる。ニッケル上への金堆積の非常に初期のステージにおいては、そこはニッケルと金の両方の領域に曝されるであろう。2つの類似しない金属の間で、電池が造られることができ、それによってニッケルはアノードでアタックされるであろう。生じる侵食は、時に、「バイポーラアタック (bipolar attack)」と呼ばれる。

【0005】

上述の可能性に加え、構造物の表面の清浄さのわずかな違いから生じる、隣り合った構造物の間の表面の活性 / 受動性 (passivity) の相対的な違いは、同様の侵食反応の発生を促進させることもできる。

【0006】

金は、貯蔵の間、無電解ニッケルメッキ回路板を酸化から保護するためにも使用され、それにより、部品アセンブリプロセスの間に、ニッケルがハンダ付け可能であることをより確実にする。上述のようなガルバーニ電気の違いが存在する場合、ファインピッチ表面マウントまたはボールグリッドアレイ (BGA) パッドのような特定の構造物は、導伝性浸漬金溶液中での加工の間、加速されたアノード侵食を受ける場合があり、それにより、実質的にニッケル堆積物の溶解速度を増加させる。シミュレーション試験は、浸漬金溶液中において十分なアノード電位が外的にニッケルメッキ回路板に適用される場合には、ブラックニッケルが生じることを示している。

よって、ブラックニッケルを回避するかまたは最小化し、生じた堆積物のハンダ付け能力を改良するために、この分野での改良の必要性が引き続き存在している。

【0007】

本発明は、1以上の水可溶性金化合物、1以上の有機導電性塩、1以上の還元剤および水を含む、基体上への金の浸漬メッキのための水性電解質組成物を提供する。

本発明は、ニッケルを含む基体を上述の電解質を含む浸漬金メッキ液と接触させる工程を含む、ニッケル上に金被覆を生じさせる方法も提供する。

本発明は、(a) 1以上の銅のトレース (traces)、ホールまたはランド (lands) を含む回路パターンを有する回路板を提供し、(b) 任意に、回路パターン領域をソルダマスクで被覆し、(c) 0.5 ~ 10ミクロンの範囲の厚さを有するニッケル層を含む無電解ニッケルメッキ回路板を得るのに十分な時間の間、回路板を無電解ニッケルメッキ溶液と接触させ、さらに (d) ニッケル層を酸化から保護するのに十分な厚さの金仕上げを提供するのに十分な時間の間、無電解ニッケルメッキ回路板を浸漬金メッキ溶液と接触させる工程を含むプリント回路板の製造方法であって、該浸漬金メッキ溶液が上述の電解質を含んでいるプリント回路板の製造方法をさらに提供する。

【0008】

本明細書を通じて使用される次の略語は次の意味を有する：g = グラム；μm = ミクロン；L = リットル；°C = 摂氏；および °F = 華氏。全ての範囲は境界値を含む。

【0009】

本発明は、メッキされるニッケル層の過剰な侵食および溶解の傾向を著しく低減させまたはなくしつつ、プリント回路板のようなニッケル含有基体上へ保護的浸漬金メッキを生じさせることに関する。これは、さらに、得られた堆積物のハンダ付け能力を改良する。本発明の他の利点は、メッキの間、堆積物中の「バイポーラアタック」が実質的に除去されるかまたは顕著に低減させられることができることである。

【 0 0 1 0 】

特に、本発明は、ニッケル層を含む基体上に金の薄膜を堆積させるために使用される浸漬金メッキ法に使用するための電解質組成物に関する。ここで使用される用語「ニッケル層を含む基体」とはニッケル金属層またはニッケル合金層を有する基体を含み、好ましくはニッケル層を有する基体である。ニッケル金属またはニッケル合金単独、すなわち基体上に支持されない場合も、本発明に従って有利に金メッキされるであろう。任意のニッケル合金が本発明において有利に使用されることができる。好適な基体としては、プリント回路板または他の電子部品が挙げられるがこれらに限定されない。そのような基体は、電解的または無電解的にニッケルメッキされることができる。基体は無電解ニッケル層を含むことが好ましい。公知の無電解ニッケル - ホスホラスまたはニッケル - ボロン溶液を用いて無電解ニッケル層がメッキされることがさらに好ましい。

10

【 0 0 1 1 】

本発明の電解質組成物は、水、1以上の水可溶性金化合物、1以上の導電性塩（または錯生成剤）、および1以上の還元剤を含む。理論に拘束されることは望まないが、導電性塩は溶液中の微量金属イオンを錯化し、金堆積物の無電解堆積を助けるものと考えられている。理論に拘束されるのは望まないが、還元剤の機能は、バイポーラアタックを通じて生じることができる侵食を最小化または除去することと考えられている。還元剤は、上述のように、この欠点を引き起こすことができる塩基性金属の過剰な溶解に優先して、電気防食的に酸化されるものと考えられている。これに関して、ニッケルの不均一溶解または酸化に対する一般的な保護剤としては、ニッケルメッキと金メッキの間の製造工程における還元剤の使用が有効であろうということも企図されている。

20

【 0 0 1 2 】

任意の水可溶性金化合物が本発明における使用に適する。好適な金化合物としては、ナトリウム金スルファイト、カリウム金スルファイト、およびアンモニウム金スルファイトのようなアルカリ金スルファイト化合物；ナトリウム金シアナイド、カリウム金シアナイド、およびアンモニウム金シアナイドのようなアルカリ金シアナイド化合物を含むがこれらに限定されない。金化合物はカリウム金シアナイドであることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

水可溶性金塩は電解質組成物に直接に添加されるか、またはその場（*in situ*）で生じさせることができる。例えば、カリウム金シアナイドは、水不溶性量の金シアナイドおよび水可溶性カリウム金シアナイドを形成する量のカリウムシアナイドを水に添加することによって、電解質組成物中でその場で製造されることができる。

30

【 0 0 1 4 】

本発明において、広範囲の導電性塩が使用されることができる。好適な導電性塩としては、日本国特許公開公報第10 - 330199号に開示されるような有機ホスホン酸のアルカリ金属塩を含むがこれらに限定されない。この有機ホスホン酸のアルカリ金属塩に関する記載は本明細書の一部として参照される。他の導電性塩としては、エチレンジアミン4酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン4酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、ニトリロ3酢酸などのようなアミンカルボン酸；クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、乳酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸およびマレイン酸などのようなカルボン酸およびこれらの誘導体を含むがこれらに限定されない。

40

【 0 0 1 5 】

ニッケルの酸化に優先してオキシダントとして働くか、またはニッケル層のバイポーラアタックの傾向を最小化することができる、任意の還元剤が本発明において有用である。好適な還元剤は当業者に公知であり、任意の広範囲の無機化合物、窒素含有化合物およびこれらの誘導体、有機化合物およびこれらの誘導体、または抗オキシダント活性を有するこれらの混合物を含むがこれらに限定されない。好ましい窒素含有化合物としては、ヒドラジンおよびヒドラジンハイドレート並びにヒドラジンスルフェートのようなヒドラジン誘導体、およびヒドロキシルアミン並びにこれらの塩またはヒドロキシルアミンスルフェート、ヒドロキシルアミンクロライドおよびヒドロキシルアミンホスフェートのような他の

50

誘導体を含む。電解質溶液に容易に溶解する、これらの化合物の塩または他の形態が好ましい。他の好適な窒素含有化合物は、窒素がその最も高い酸化状態にない窒素化合物塩を含む。このタイプの好適な化合物は、亜硝酸類および亜硝酸含有化合物を含むがこれらに限定されない。これらの中では、亜硝酸カリウムおよび亜硝酸ナトリウムのようなアルカリ金属亜硝酸が好ましい。他の好適な還元剤としては、アスコルビン酸、アスコルベート類、およびこれらの誘導体、トコフェロール類およびこれらの誘導体、およびギ酸、ホルメート類およびこれらの誘導体のような有機抗オキシダント剤を含む。

【 0 0 1 6 】

本発明の電解質組成物は、典型的には、水、1以上の水可溶性金化合物、1以上の導電性塩および1以上の還元剤を任意の順番で混合することによって製造される。水が最初にメ

10

【 0 0 1 7 】

電解質組成物中の金濃度は、典型的には、約 0.25 ~ 約 8 g / L、好ましくは約 1 ~ 約 3 g / L の範囲で存在する。電解質組成物中の導電性塩は、典型的には、約 10 ~ 約 300 g / L、好ましくは約 50 ~ 約 150 g / L の範囲で存在する。電解質組成物中の還元剤は、典型的には、約 0.1 ~ 約 20 g / L、好ましくは約 0.2 ~ 約 5 g / L の範囲で存在する。

【 0 0 1 8 】

電解質組成物の pH は約 4 ~ 約 9、好ましくは約 6 ~ 約 8、より好ましくは約 6.5 ~ 約 7.5 の範囲である。溶液の pH は、当業者に公知の方法で、塩基性または酸性物質を用いて調節されることができる。

20

【 0 0 1 9 】

典型的には、本発明の電解質組成物を含む浸漬メッキバスは加熱される。そのようなバスの操作温度は典型的には、約 140° F (60) ~ 約 210° F (99)、好ましくは約 180° F (82) ~ 約 200° F (93)、より好ましくは約 185° F (85) ~ 約 195° F (91) である。

【 0 0 2 0 】

本発明の組成物および方法は、ニッケルまたはニッケル合金層上に配置される金の層または被覆を提供するのに有用である。典型的には、金の層の厚さは約 0.025 ミクロン ~ 約 0.25 ミクロンの範囲である。本発明にしたがって、この範囲より小さいまたはより大きい厚さを有する金層もメッキされることができる。

30

次の実施例は、本発明の様々な態様をさらに示すために企図され、如何なる態様も本発明の範囲を限定するものではない。

【 0 0 2 1 】

実施例 1

電解質溶液は次に示すものを混合することによって製造される。

カリウム金シアナイドとしての金	2 g / L
有機ホスホン酸	150 g / L
ヒドラジンハイドレート	0.5 g / L
pH	7
温度	195° F
浸漬時間	15分

40

【 0 0 2 2 】

金堆積物は、ニッケルメッキされた基体上への浸漬メッキによって、上述の電解質溶液から製造された。得られた堆積物は幾分明るい (s e m i - b r i g h t) から明るい金色であり、下層のニッケル堆積物に対する侵食の徴候はなかった。堆積物の厚さは 4.3 マイクロインチであった。

【 0 0 2 3 】

実施例 2

50

電解質溶液は次に示すものを混合することによって製造される。

カリウム金シアナイドとしての金	3 g / L
有機ホスホン酸	1 0 0 g / L
ヒドロキシルアミンホスフェート	1 . 5 g / L
p H	6 . 5
温度	1 9 5 ° F
浸漬時間	1 5 分

【 0 0 2 4 】

金堆積物は、ニッケルメッキされた基体上への浸漬メッキによって、上述の電解質溶液から製造された。得られた堆積物は幾分明るいから明るい金色であり、下層のニッケル堆積物に対する侵食の徴候はなかった。堆積物の厚さは7 . 7マイクロインチであった。

10

【 0 0 2 5 】

実施例 3

電解質溶液は次に示すものを混合することによって製造される。

カリウム金シアナイドとしての金	2 g / L
有機ホスホン酸	1 5 0 g / L
ヒドラジンハイドレート	0 . 5 g / L
エピクロロヒドリンとジメチルアミノ プロピルアミンの反応生成物	1 g / L
p H	7
温度	1 9 5 ° F
浸漬時間	1 5 分

20

【 0 0 2 6 】

金堆積物は、ニッケルメッキされた基体上への浸漬メッキによって、上述の電解質溶液から製造された。得られた堆積物は幾分明るいから明るい金色であり、下層のニッケル堆積物に対する侵食の徴候はなかった。堆積物の厚さは2 . 3マイクロインチであった。

【 0 0 2 7 】

実施例 4

電解質溶液は次に示すものを混合することによって製造される。

カリウム金シアナイドとしての金	3 g / L
有機ホスホン酸	1 0 0 g / L
ヒドラジンハイドレート	1 . 5 g / L
エピクロロヒドリンと イミダゾールの反応生成物	1 . 0 g / L
p H	6 . 5
温度	1 9 5 ° F
浸漬時間	1 5 分

30

【 0 0 2 8 】

金堆積物は、ニッケルメッキされた基体上への浸漬メッキによって、上述の電解質溶液から製造された。得られた堆積物は幾分明るいから明るい金色であり、下層のニッケル堆積物に対する侵食の徴候はなかった。堆積物の厚さは6 . 4マイクロインチであった。

40

【 0 0 2 9 】

実施例 5 (比較例)

電解質溶液は次に示すものを混合することによって製造される。

カリウム金シアナイドとしての金	2 g / L
有機ホスホン酸	1 5 0 g / L
p H	7
温度	1 9 5 ° F
浸漬時間	1 5 分

【 0 0 3 0 】

50

金堆積物は、ニッケルメッキされた基体上への浸漬メッキによって、上述の電解質溶液から製造された。得られた堆積物は幾分明るいから明るい金色であったが、下層のニッケル堆積物に対する明らかな侵食の徴候があった。堆積物の厚さは10.3マイクロインチであった。

【0031】

実施例6（比較例）

電解質溶液は次に示すものを混合することによって製造される。

カリウム金シアナイドとしての金	2 g / L
クエン酸	150 g / L
エチレンジアミン4酢酸	15 g / L
エピクロロヒドリンと	
アミン誘導体の反応生成物	1.0 g / L
pH	7
温度	195 ° F
浸漬時間	15分

10

【0032】

金堆積物は、ニッケルメッキされた基体上への浸漬メッキによって、上述の電解質溶液から製造された。得られた堆積物は幾分明るいから明るい金色であったが、下層のニッケル堆積物に対する明らかな侵食の徴候があった。堆積物の厚さは2.3マイクロインチであった。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 太田 康夫
東京都品川区荏原 2 - 1 0 - 5
- (72)発明者 滝沢 靖史
埼玉県大宮市宮原町 2 - 4 7 - 8
- (72)発明者 榎本 治樹
埼玉県三郷市小谷堀 3 9 8 - 2

審査官 馳平 憲一

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 1 4 3 7 4 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 0 4 0 6 9 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 8 0 0 3 9 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 7 1 7 1 4 (J P , A)

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