

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5201897号
(P5201897)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日(2013.2.22)

(51) Int.Cl.

C23C 18/38 (2006.01)

F1

C23C 18/38

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2007-181256 (P2007-181256)
 (22) 出願日 平成19年7月10日 (2007.7.10)
 (65) 公開番号 特開2009-19225 (P2009-19225A)
 (43) 公開日 平成21年1月29日 (2009.1.29)
 審査請求日 平成22年4月21日 (2010.4.21)

(73) 特許権者 000190688
 新光電気工業株式会社
 長野県長野市小島田町80番地
 (74) 代理人 100077621
 弁理士 綿貫 隆夫
 (74) 代理人 100092819
 弁理士 堀米 和春
 (72) 発明者 今藤 桂
 長野県長野市小島田町80番地 新光電気
 工業株式会社内
 審査官 伊藤 寿美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解銅めっき液及び無電解銅めっき方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル皮膜上にニッケル金属との置換反応によって銅皮膜を形成する無電解銅めっき液であって、

前記無電解銅めっき液には、ホルムアルデヒドもしくはジメチルアミンボランからなる銅の還元剤が非含有であり、前記置換反応を緩和する、酒石酸塩からなる銅の錯化剤が含有されていると共に、pHが1.5以下であることを特徴とする無電解銅めっき液。

【請求項 2】

ニッケル皮膜が、無電解ニッケルめっきによって形成されている請求項1記載の無電解銅めっき液。

【請求項 3】

無電解銅めっき液中の銅が、硫酸銅から由来している請求項1または2記載の無電解銅めっき液。

【請求項 4】

ニッケル皮膜上に銅皮膜を形成する際に、前記ニッケル皮膜を請求項1～3のいずれか一項記載の無電解銅めっき液中に浸漬することを特徴とする無電解銅めっき方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は無電解銅めっき液及び無電解銅めっき方法に関し、更に詳細にはニッケル皮膜

上にニッケル金属との置換反応によって銅皮膜を形成する無電解銅めっき液及び無電解銅めっき方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体装置等に使用される配線基板では、図2に示す様に、基板本体10の一面側を覆うソルダレジスト層14に形成された凹部16の底面に露出するパッドに、はんだボールが搭載されリフローされて外部接続端子17が形成される。かかるパッドの構成は、銅から成る配線パターン12の一部に形成されたパッド本体12a上に形成されたニッケル皮膜18上に、金皮膜20が形成されている。

ところで、近年、外部接続端子17を形成するはんだボールとして、人体に有害な鉛が非含有のはんだから成る鉛フリーはんだボールが用いられつつある。

しかし、鉛フリーはんだボールを配線基板のパッド表面に搭載しリフローして得られた外部接続端子17は、その接合性が低下し易いことが判明した。

かかる鉛フリーはんだボールを用いて形成した外部接続端子17の接合性を向上すべく、下記特許文献1では、図3に示す様に、パッド本体12a上のニッケル皮膜16上に無電解銅めっきによって銅皮膜22を形成した後、銅皮膜22上に金皮膜20を形成することが提案されている。

更に、特許文献1には、パッド本体12a上のニッケル皮膜16上に形成する銅皮膜22を、銅の還元剤としてのホルムアルデヒドが添加された無電解銅めっき液を用いた無電解銅めっきによって形成することも提案されている。

【特許文献1】特開2002-16185号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

前掲の特許文献1の様に、パッド本体12a上に形成したニッケル皮膜16上に、ホルムアルデヒドが添加された無電解銅めっき液を用いた無電解銅めっきによって銅皮膜22を容易に形成できる。

更に、形成した銅皮膜22上に金皮膜20を形成したパッドに、鉛フリーはんだボールを搭載しリフローして得られた外部接続端子は、その接合強度を向上できる。

しかしながら、図4に示す如く、基板本体10の一面側を覆うソルダレジスト層14に形成した凹部16の底面に形成したニッケル皮膜18上に、ホルムアルデヒドが添加された無電解銅めっき液を用いた無電解銅めっきによって銅皮膜22を形成すると、図4に示す如く、ニッケル皮膜18上に銅皮膜22が形成されるのみならず、凹部16から食み出してソルダレジスト層14の一部表面にも銅皮膜22aが形成される、いわゆる染め出し現象が発生し易いことが判明した。

図4に示す如く、銅皮膜22aがソルダレジスト層14の一部表面上にも形成されることは、配線基板の外観が低下することは勿論のこと、外部接続端子17をファインピッチで形成する配線基板では、隣接するパッド同士が短絡するおそれがある。

また、銅の還元剤としてのホルムアルデヒドを含有する無電解銅めっき液は液安定性に乏しく、その保管期間は著しく短い。

そこで、本発明では、ニッケル皮膜から食み出して銅皮膜が形成され易く、且つ液安定性に乏しい従来の無電解銅めっき液及び無電解銅めっき方法の課題を解決し、ニッケル皮膜上のみに銅皮膜を容易に形成でき、且つ液安定性に優れた無電解銅めっき液及び無電解銅めっき方法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】

【0004】

本発明者は、前記課題を解決すべく、先ず、ホルムアルデヒドが添加された無電解銅めっき液を用いた場合、図4に示す如く、ソルダレジスト層14の一部表面にも銅皮膜22aが形成される原因について検討した。この検討によれば、ホルムアルデヒドが添加された無電解銅めっき液を用いた無電解銅めっきによって、ニッケル皮膜18上に銅皮膜22

10

20

30

40

50

を形成するには、予めニッケル皮膜 18 上に Pd 触媒を吸着する前処理を施すことが必要である。かかる Pd 触媒をニッケル皮膜上 18 のみに安定して吸着させる前処理条件は極めて狭く、前処理条件の多少の変化によってソルダレジスト層 14 の一部表面にも Pd 触媒が吸着され易い。

この様に、ソルダレジスト層 14 の一部表面に Pd 触媒が吸着された配線基板を、ホルムアルデヒドが添加された無電解銅めっき液に浸漬して無電解銅めっきを施すと、ソルダレジスト層 14 の一部表面に吸着された Pd 触媒にも銅が析出して銅皮膜 22a が形成される。

このため、本発明者は、予めニッケル皮膜上に Pd 触媒を吸着することが不要であって、ニッケル皮膜を形成するニッケル金属との置換反応によって銅が析出する置換銅めっきによれば、ニッケル皮膜上にのみ銅皮膜を形成できて有効ではないかと考えて検討した結果、本発明に到達した。

10

【0005】

すなわち、本発明は、ニッケル皮膜上にニッケル金属との置換反応によって銅皮膜を形成する無電解銅めっき液であって、前記無電解銅めっき液には、ホルムアルデヒドもしくはジメチルアミンボランからなる銅の還元剤が非含有であり、前記置換反応を緩和する、酒石酸塩からなる銅の錯化剤が含有されていると共に、pH が 1.5 以下であることを特徴とする無電解銅めっき液にある。

また、本発明は、ニッケル皮膜上に銅皮膜を形成する際に、前述した無電解銅めっき液中に前記ニッケル皮膜を浸漬することを特徴とする無電解銅めっき方法でもある。

20

更に、ニッケル皮膜としては、無電解ニッケルめっきによって形成したニッケル皮膜である場合、本発明を有効に適用できる。

尚、無電解銅めっき液中の銅としては、硫酸銅から由来していることが好ましい。

【発明の効果】

【0006】

本発明に係る無電解銅めっき液を用いることによって、ニッケル皮膜上にニッケル金属との置換反応によって銅皮膜を形成できる。このため、予めニッケル皮膜上にパラジウム (Pd) 触媒を吸着する前処理を必要とせず、Pd 触媒の吸着がニッケル皮膜以外の他の部分でも発生することに因って、ニッケル皮膜から食み出して銅皮膜が形成される、いわゆる染め出し現象を防止できる。その結果、ニッケル皮膜上にのみ銅皮膜を形成できる。

30

しかも、本発明に係る無電解銅めっき液には、ニッケル金属との置換反応を緩和する、酒石酸塩からなる銅の錯化剤が含有され、さらにめっき液の pH を 1.5 以下としているため、ニッケル皮膜上にのみ緻密な銅皮膜を形成できる。

また、本発明に係る無電解銅めっき液には、ホルムアルデヒドもしくはジメチルアミンボランからなる銅の還元剤が非含有であるため、液安定性に優れており、銅の還元剤が含有されている無電解銅めっき液に比較して、その保管時間を長くできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明に係る無電解銅めっき液は、ニッケル皮膜上にニッケル金属との置換反応によって銅皮膜を形成する、いわゆる置換銅めっき用の無電解銅めっき液である。このため、予めニッケル皮膜上に Pd 等の触媒を吸着する前処理を要せず、ニッケル皮膜上にのみ銅皮膜を形成できる。

40

かかる無電解銅めっき液中の銅は、硫酸銅から由来した銅とすることによって、ニッケル金属との置換反応が進行し易い。

更に、ニッケル皮膜としては、電解ニッケルめっきによって形成したものでもよいが、無電解ニッケルめっきによって形成されたニッケル皮膜に対して、本発明の無電解銅めっき液を好適に用いることができる。無電解ニッケルめっきによって形成したニッケル皮膜中には、無電解ニッケルめっきに含有されている各種剤が含有されていることに起因するものと考えられる。

また、本発明に係る無電解銅めっき液には、ホルムアルデヒド等の銅の還元剤が非含有

50

である。このため、本発明に係る無電解銅めっき液は、液安定性が良好であって、室温下で1週間以上の長時間の保管が可能である。他方、ホルムアルデヒド等の銅の還元剤が含有されている無電解銅めっき液では、その液安定性が乏しく、室温下で保管していると1日以内に沈殿物が生じる。

【0008】

更に、本発明に係る無電解銅めっき液では、ニッケル金属と銅金属との置換反応を緩和する銅の錯化剤が含有されている。かかる銅の錯化剤が含有されていない場合には、ニッケル金属と銅金属との置換反応が速く、ニッケル皮膜上に形成される銅皮膜の膜質が粗くなる。

かかる銅の錯化剤としては、カルボン酸化合物を用いることができ、特に酒石酸塩、クエン酸塩又はグリシンを好適に用いることができる。

但し、カルボン酸化合物として酒石酸塩を用いる場合には、無電解銅めっき液のpHを1.5以下にすること、或いはカルボン酸化合物としてクエン酸塩又はグリシンを用いる場合には、無電解銅めっき液のpHを2.0以下にすることによって、これらのカルボン酸化合物を無電解銅めっき液に十分に溶解できる。かかるpHの調整は硫酸によって行うことが好ましい。

ここで、酒石酸塩としては、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム・カリウム（ロッシェル塩）、酒石酸のアンモニウム塩等を好適に上げることができる。かかる酒石酸塩の添加量は、無電解銅めっき液1リットル当たり50g以上、特に100g以上とすることが好ましい。

また、クエン酸塩としては、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウム等を挙げることができる。このクエン酸塩又はグリシンの添加量は、無電解銅めっき液1リットル当たり30～90g程度とすることが好ましい。

【0009】

かかる本発明の無電解銅めっき液を用いてニッケル皮膜上に無電解銅めっきを施す際には、例えば図2又は図3に示す配線基板の様に、基板本体10の一面側を覆うソルダレジスト層14に形成した凹部16の底面に、パッド本体12aを形成するニッケル皮膜18が露出する配線基板を、室温下で本発明の無電解銅めっき液に所定時間浸漬して、無電解銅めっきを施す。

無電解銅めっきを施して得られた配線基板の部分正面図を図1に示す。図1に示す様に、得られた配線基板では、配線本体10の一面側を覆うソルダレジスト層14に形成された凹部16の底面に露出するニッケル皮膜18上のみに銅皮膜22が形成されており、ソルダレジスト層14の部分には銅皮膜は形成されていない。また、形成された銅皮膜22は、均斉で且つ緻密なものであった。

更に、形成した銅皮膜22上に無電解金めっきを施して金皮膜20を形成したパッド上に、鉛フリーはんだボールを搭載しリフローして外部接続端子17を形成できる。

【0010】

この様に、本発明に係る無電解銅めっき液を用いた無電解銅めっきによれば、ニッケル皮膜上のみに、均斉で且つ緻密な銅皮膜を形成できる。このため、ファインピッチのパッドが形成された配線基板でも、隣接するパッド同士が短絡される懸念を解消できる。

また、本発明に係る無電解銅めっき方法によれば、予めニッケル皮膜上にPd触媒等を吸着する前処理を不要にでき、銅皮膜の形成工程の短縮を図ることができる。

更に、本発明に係る無電解銅めっき液は、その液安定性に優れているため、無電解銅めっき液を長時間保管でき、無電解銅めっき液の管理を簡単化できる。

【実施例1】

【0011】

無電解銅めっき液として、下記表1の組成の置換析出型の無電解銅めっき液を調整した。

【0012】

10

20

30

40

【表 1】

添加物	配合量
硫酸銅・五水和物	19.4 g/L (Cuとして5 g/L)
酒石酸ナトリウム	100 g/L
9.8%硫酸	20 ml/L (pH 1.4に調整)

かかる無電解銅めっき液に、一面側を覆うソルダレジスト層に形成された凹部の底面を形成するニッケル皮膜が露出する配線基板を室温下で所定時間浸漬し、ニッケル皮膜に無電解銅めっきを施した。

10

所定時間経過後に、配線基板を無電解銅めっき液から取り上げて洗浄した後、銅皮膜の外観を検査したところ、凹部底面のニッケル皮膜上のみに均斉で且つ緻密な銅皮膜が形成されており、ソルダレジスト層の表面には全く銅皮膜が形成されなかった。

また、かかる無電解銅めっき液を室温下で放置しておいても、放置開始から1週間以上経過しても沈殿は生じなく、液安定性に優れていることが判る。

【比較例 1】

【0013】

銅の還元剤としてホルムアルデヒドを含有する無電解銅めっき液として、上村工業社製のスルカップPEA（商品名）を用いて、実施例1で用いた配線基板と同一の配線基板に無電解銅めっきを試みた。この配線基板は、Pd触媒を吸着する前処理を施すことなく無電解銅めっき液に室温下で浸漬した。

20

しかし、配線基板を電解銅めっき液に浸漬して30分経過しても、ニッケル皮膜上に銅は析出しなかった。

尚、かかる無電解銅めっき液を室温下で放置しておく、と、放置開始から24時間以内に沈殿が生じ、液安定性にも乏しいことが判る。

【比較例 2】

【0014】

実施例1で用いた配線基板と同一の配線基板に、30でPd触媒を吸着する前処理を施した後、比較例1で用いた電解銅めっき液に浸漬した。

配線基板の凹部底面を形成するニッケル皮膜の一部に銅皮膜が形成されていたが、ニッケル皮膜の全体に銅皮膜は形成されなかった。

30

【比較例 3】

【0015】

実施例1で用いた配線基板と同一の配線基板に、50でPd触媒を吸着する前処理を施した後、比較例1で用いた電解銅めっき液に浸漬した。

配線基板の凹部底面を形成するニッケル皮膜の全体を覆うように銅皮膜が形成されていたが、ソルダレジスト層の一部表面まで銅皮膜が食み出して形成される、いわゆる染め出し現象が発生していた。

【比較例 4】

【0016】

無電解銅めっき液として、下記表2の組成の無電解銅めっき液を調整した。

40

【0017】

【表 2】

添加物	配合量
硫酸銅・五水和物	2 g/L (Cuとして0.5 g/L)
EDTA・2NH ₄	6 g/L
ジメチルアミンボラン	4 g/L
アンモニア水	pH 8.0に調整

50

かかる無電解銅めっき液に、一面側を覆うソルダレジスト層に形成された凹部底面を形成するニッケル皮膜が露出する配線基板を室温下で所定時間浸漬し、ニッケル皮膜に無電解銅めっきを施した。

所定時間経過後に、配線基板を無電解銅めっき液から取り上げて洗浄した後、銅皮膜の外観を検査したところ、凹部底面のニッケル皮膜上にみに均斉で且つ緻密な銅皮膜が形成されており、ソルダレジスト層の表面には銅皮膜が形成されていなかった。

但し、この無電解銅めっき液は、そのpHが7.5未満であると、ニッケル皮膜上への銅皮膜の未着現象が発現し、そのpHが9を超えると、ソルダレジスト層の一部表面に銅皮膜が食み出して形成される染め出し現象が発現する。

この様に、この無電解銅めっき液はpH7.5～9の狭い範囲で始めて所定の性能が発揮されるため、そのpH管理が困難である。

また、かかる無電解銅めっき液を室温下で放置しておく、と、放置開始から24時間以内に沈殿が生じ、液安定性は乏しいことが判る。

【比較例5】

【0018】

置換析出型の無電解銅めっき液として、硫酸銅・五水和物19.4g(Cuとして5g/L)のみを溶解し、硫酸によってpH2に調整した無電解銅めっき液を得た。

得られた無電解銅めっき液に、一面側を覆うソルダレジスト層に形成された凹部底面を形成するニッケル皮膜が露出する配線基板を室温下で所定時間浸漬し、ニッケル皮膜に無電解銅めっきを施した。

所定時間経過後に、配線基板を無電解銅めっき液から取り上げて洗浄した後、銅皮膜の外観を検査したところ、凹部底面のニッケル皮膜上にみに銅皮膜が形成されてはいるものの、形成された銅皮膜の外観及び膜質は、いわゆる焼けめっき状であって不良品であった。

【実施例2】

【0019】

実施例1及び比較例4で形成した配線基板の凹部底面の銅皮膜上に、シアン系無電解金めっき液(置換析出型)を用いて金皮膜を形成してパッドとした。かかる配線基板のパッドのめっき構成は、ニッケル皮膜(厚さ5μm)上に銅皮膜(厚さ0.2μm)が形成され、更に銅皮膜上に金皮膜(厚さ0.05μm)が形成されている。

この配線基板を大気中で165℃、6時間の加熱処理を施した後、各パッドの金皮膜上に鉛フリーはんだ(Sn-Ag-Cu)から成るはんだボールを搭載し、次いで、リフローを3回施して外部接続端子を形成した。

得られた外部接続端子について、常温ボールプル試験装置を用いて接合強度を調査した。この調査では、外部接続端子を試験装置で引っ張り、外部接続端子の破壊モードで接合強度を評価した。すなわち、外部接続端子の破壊が、下地としてのニッケル皮膜と配線基板表面との間や配線基板内或いは外部接続端子内で発生して場合をOKとし、外部接続端子の境界面で発生している場合をNGとした。

かかる外部接続端子の破壊を一の配線基板内で28箇所で行い、80%以上がOKの配線基板を○とし、80～30%がOKの配線基板を△とした。また、OKが30%以下の配線基板を×とした。

かかる外部接続端子の接合強度の調査では、比較例4で形成した配線基板の外部接続端子の接合強度が△であり、実施例1で形成した配線基板の外部接続端子の接合強度は○であった。実施例1の配線基板の外部接続端子の接合強度は、比較例4の配線基板の外部接続端子の接合強度よりも若干低目であるが、実用的には問題のない範囲内である。

従って、無電解銅めっき液の液安定性及び染め出し現象の発生し易さも勘案して、実施例1の無電解銅めっき液が比較例4の無電解銅めっき液よりも総合的に優れていると判断される。

【実施例3】

【0020】

10

20

30

40

50

無電解銅めっき液として、下記表 3 の組成の置換析出型の無電解銅めっき液を調整した。

【 0 0 2 1 】

【表 3】

添加物	配合量
硫酸銅・五水和物	19.4 g/L (Cuとして5 g/L)
クエン酸カリウム	90 g/L
硫酸	pH 2.0に調整

10

かかる無電解銅めっき液に、一面側を覆うソルダレジスト層に形成された凹部底面にニッケル皮膜が露出する配線基板を室温下で所定時間浸漬し、ニッケル皮膜に無電解銅めっきを施した。

所定時間経過後に、配線基板を無電解銅めっき液から取り上げて洗浄した後、銅皮膜の外観を検査したところ、凹部底面のニッケル皮膜上にみに均斉で且つ緻密な銅皮膜が形成されており、ソルダレジスト層の表面には全く銅皮膜が形成されなかった。

但し、実施例 1 の無電解銅めっき液に比較して、銅皮膜が形成され難く且つ形成された銅皮膜の膜厚も薄かった。

【実施例 4】

【 0 0 2 2 】

20

無電解銅めっき液として、下記表 4 の組成の置換析出型の無電解銅めっき液を調整した。

【 0 0 2 3 】

【表 4】

添加物	配合量
硫酸銅・五水和物	19.4 g/L (Cuとして5 g/L)
グリシン	30 g/L
硫酸	pH 2.0調整

30

かかる無電解銅めっき液に、一面側を覆うソルダレジスト層に形成された凹部底面にニッケル皮膜が露出する配線基板を室温下で所定時間浸漬し、ニッケル皮膜に無電解銅めっきを施した。

所定時間経過後に、配線基板を無電解銅めっき液から取り上げて洗浄した後、銅皮膜の外観を検査したところ、凹部底面のニッケル皮膜上にみに均斉で且つ緻密な銅皮膜が形成されており、ソルダレジスト層の表面には全く銅皮膜が形成されなかった。

但し、実施例 1 の無電解銅めっき液に比較して、形成される銅皮膜が粗い傾向があった。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 4 】

40

【図 1】本発明に係る無電解銅めっき液を用いてニッケル皮膜上に銅皮膜を形成した配線基板の部分正面図である。

【図 2】従来の配線基板のパッド構成を説明する部分断面図である。

【図 3】改良された配線基板のパッド構成を説明する部分断面図である。

【図 4】予め Pd 触媒を吸着する前処理を施した配線基板を、銅の還元剤としてホルムアルデヒドを含有する無電解銅めっき液に浸漬して、凹部底面を形成するニッケル皮膜上に銅皮膜を形成した配線基板の部分正面図である。

【符号の説明】

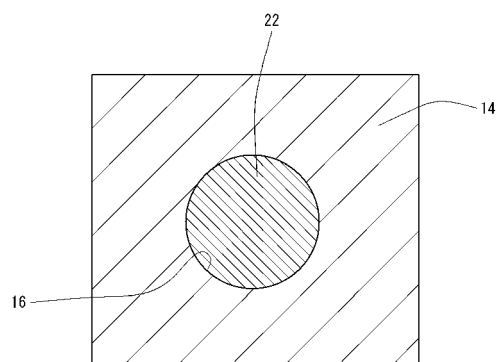
【 0 0 2 5 】

10 基板本体

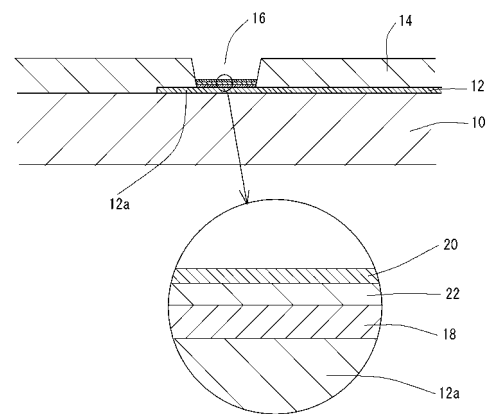
50

- 1 2 配線パターン
- 1 2 a パッド本体
- 1 4 ソルダレジスト
- 1 6 凹部
- 1 7 外部接続端子
- 1 8 ニッケル皮膜
- 2 0 金皮膜
- 2 2 銅皮膜

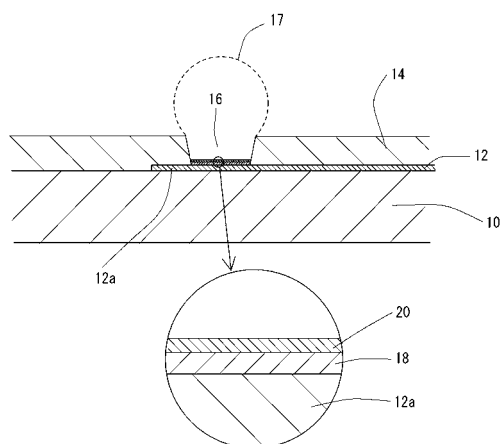
【図 1】



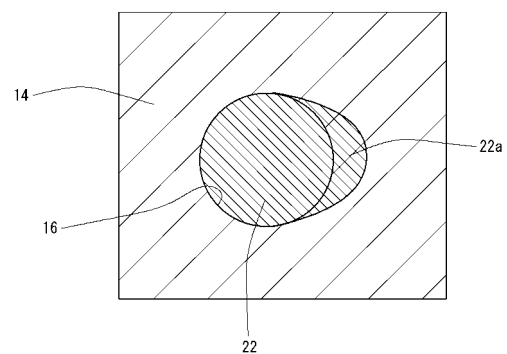
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 3 3 5 1 2 0 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 8 3 7 9 6 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 2 9 9 7 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 6 3 7 6 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 8 0 2 5 9 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 4 8 6 6 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C 1 8 / 0 0 - 2 0 / 0 8
H 0 5 K 3 / 1 0 - 3 / 2 6