

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6161691号
(P6161691)

(45) 発行日 平成29年7月12日 (2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日 (2017.6.23)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 18/36 (2006.01) C 2 3 C 18/36
C 2 3 C 18/50 (2006.01) C 2 3 C 18/50

請求項の数 15 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-515485 (P2015-515485)	(73) 特許権者	300081877
(86) (22) 出願日	平成25年5月31日 (2013.5.31)		アトテック・ドイチュラント・ゲゼルシヤ
(65) 公表番号	特表2015-524024 (P2015-524024A)		フト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツ
(43) 公表日	平成27年8月20日 (2015.8.20)		ング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/061280		Atotech Deutschland
(87) 国際公開番号	W02013/182489		GmbH
(87) 国際公開日	平成25年12月12日 (2013.12.12)		ドイツ連邦共和国 ベルリン・エラスムス
審査請求日	平成28年5月13日 (2016.5.13)		シュトラッセ 20
(31) 優先権主張番号	12170693.1		Erasmusstrasse 20,
(32) 優先日	平成24年6月4日 (2012.6.4)	(74) 代理人	D-10553 Berlin, Ger
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		many
			100114890
			弁理士 アイゼル・フェリックス=ライ
			ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル層の無電解堆積用のめっき浴

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル又はニッケル合金の無電解堆積用の水性無電解めっき浴であって、

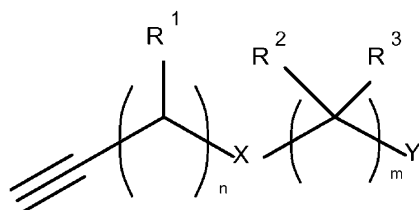
(i) ニッケルイオンの源、

(i i) 少なくとも 1 種の錯化剤、

(i i i) 次亜リン酸塩、アミンボラン、ホウ化水素、ヒドラジン及びその誘導体及びホルムアルデヒドからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の還元剤、

(i v) 以下の式 (1) :

【化 1】



(1)

(式中、 X は O 及び N R⁴ から選択され、 n は 1 ~ 6 の範囲であり、 m は 1 ~ 8 の範囲であり ; R¹、 R²、 R³ 及び R⁴ は独立して水素及び C₁ ~ C₄ アルキルから選択され ; Y は - S O₃ R⁵、 - C O₂ R⁵ 及び - P O₃ R⁵₂ から選択され、且つ R⁵ は水素、 C

$C_1 \sim C_4$ アルキル及び好適な対イオンから選択される)による安定剤

を含む、前記水性無電解めっき浴。

【請求項 2】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が水素、メチル及びエチルから選択される、請求項 1 に記載の水性無電解めっき浴。

【請求項 3】

R^5 が水素、メチル、エチル、ナトリウム、カリウム、ニッケル及びアンモニウムから選択される、請求項 1 又は 2 に記載の水性無電解めっき浴。

【請求項 4】

Y が SO_3R^5 である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の水性無電解めっき浴。

10

【請求項 5】

式 (1) による安定剤の濃度が 0.02 ~ 5.0 ミリモル/l の範囲である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水性無電解めっき浴。

【請求項 6】

少なくとも 1 種の合金金属イオンの源を更に含み、その際、少なくとも 1 種の合金金属イオンが、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ハフニウム、タンタル、タングステン、銅、銀、金、アルミニウム、鉄、コバルト、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、白金、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、スズ、アンチモン、タリウム、鉛、及びビスマスからなる群から

20

選択される、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の水性無電解めっき浴。

【請求項 7】

水性無電解めっき浴が 3.5 ~ 7 の pH 値を有する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の水性無電解めっき浴。

【請求項 8】

ニッケルイオンの濃度が 0.1 ~ 60 g/l の範囲である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の水性無電解めっき浴。

【請求項 9】

少なくとも 1 種の錯化剤が、アミン、カルボン酸、ヒドロキシルカルボン酸、アミノカルボン酸及び前述の塩からなる群から選択される、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の水性無電解めっき浴。

30

【請求項 10】

少なくとも 1 種の錯化剤の濃度が 0.01 ~ 3.0 モル/l の範囲である、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の水性無電解めっき浴。

【請求項 11】

少なくとも 1 種の還元剤の濃度が 0.01 ~ 3.0 モル/l の範囲である、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の水性無電解めっき浴。

【請求項 12】

少なくとも 1 種の還元剤が次亜リン酸塩である、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の水性無電解めっき浴。

40

【請求項 13】

ニッケル又はニッケル合金の無電解堆積法であって、

(i) 基板を提供する工程、

(ii) 請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の水性無電解めっき浴に基板を浸漬する工程、

(iii) それによってニッケル又はニッケル合金を基板上に堆積する工程

を含む、前記方法。

【請求項 14】

水性無電解めっき浴が少なくとも 1 種の還元剤として次亜リン酸塩を含有する、請求項

50

13に記載の方法。

【請求項15】

10～15質量%の間のリン含有率を得るために、めっき速度が4～14μm/時の間で変化する、請求項13又は14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の属する技術分野

本発明は、ニッケル及びニッケル合金の無電解堆積用の水性めっき浴組成物に関する。本発明によって得られたニッケルコーティングは、高い均一性及び高い硬度、良好な耐摩
10
耗性及び耐腐食性を示す。このようなコーティングは、航空宇宙、自動車、電気及び化学工業における機能的なコーティングとして適している。このようなメッキ浴から堆積された金属層は、半導体デバイスにおいてバリア及びキャップ層、プリント回路基板、IC基板等としても有用である。

【0002】

発明の背景

バリア層は、異なる組成物の層を分離し、それによってこのような異なる組成物の層の間の望ましくない拡散を防止するために、電子機器、例えば、半導体デバイス、プリント回路基板、IC基板等で使用されている。

【0003】

典型的なバリア層の材料は、通常、第1の組成物の第1の層の上に電解メッキによって堆積されるNi-P合金などの二元ニッケル合金であり、その後、第2の組成物の第2の層がバリア層上に堆積される。このような第1の層は、銅又はアルミニウムからなり得る。
20

【0004】

バリア層材料の電子デバイスにおける別の用途は、例えば、銅の腐食を防止するために銅の上に堆積される、キャップ層としての用途である。

【0005】

ニッケル及びニッケル合金堆積物の別の用途は、様々な基材の腐食保護である。

【0006】

無電解ニッケルめっき液のための組成物は当該技術分野で知られている。例えば、米国特許第2,658,841号は、溶解性有機酸塩を、無電解ニッケルめっき溶液の緩衝液として用いる使用を教示している。米国特許第2,658,842号は、短鎖のジカルボン酸を、無電解ニッケルめっき浴に対する促進剤(exaltants)として用いる使用を教示している。米国特許第2,762,723号は、改善された浴安定性のために、硫化物及び硫黄を含有する添加剤を、無電解ニッケルめっき浴に用いる使用を教示している。
30

【0007】

米国特許第2,847,327号は、無電解ニッケルめっき溶液を安定化する他の手段を導入した。これらは、より高い純度の出発物質; Pb、Sb、Bi、Cu及びSeなどの重金属の種からのより効果的な安定剤; ヨウ素酸塩などの無機化合物、及びチオ化合物
40
; 有機化合物、例えば、不飽和アルケン及びアルキン等の使用を含む。

【0008】

発明の課題

本発明の課題は、望ましくない分解に対して高い安定性を有し且つ均一なコーティングを提供するニッケル及びニッケル合金の堆積用の無電解めっき浴を提供することである。

【0009】

発明の概要

この課題は、ニッケル及びニッケル合金の無電解堆積用の水性めっき浴組成物を提供することによって解決され、該めっき浴は、

(i) ニッケルイオンの源、

10

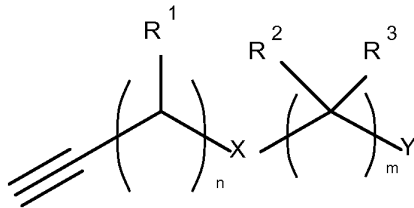
20

30

40

50

- (i i) 少なくとも 1 種の錯化剤、
 (i i i) 少なくとも 1 種の還元剤、
 (i v) 以下の式 (1) :
 【化 1】



(1)

(式中、X は O 及び NR^4 から選択され、n は 1 ~ 6 の範囲であり、m は 1 ~ 8 の範囲であり； R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して水素及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルから選択され；Y は $-\text{SO}_3\text{R}^5$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^5$ 及び $-\text{PO}_3\text{R}^5_2$ から選択され、且つ R^5 は水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル及び好適な対イオンから選択される)

による安定化剤
 を含む。

【0010】

本発明は更に、上記のめっき溶液中にめっきされるべき基材を浸漬することによるニッケル及びニッケル合金の堆積法に関するものである。

【0011】

図面の簡単な説明

図 1 は、無電解ニッケル堆積用の銅パッドを有する試験基板を示す。

図 2 は、アイドル時間とも呼ばれる、貯蔵時間の間に、本発明の安定剤 (試料 1 ~ 3) 又は比較化合物 (試料 6) を含有する無電解ニッケルめっき浴の安定性を示す。

【0012】

発明の詳細な説明

ニッケルコーティングを適用するための無電解ニッケルめっき組成物は当該技術分野でよく知られており、めっきプロセス及び組成物は、米国特許第 2, 935, 425 号；同第 3, 338, 726 号；同第 3, 597, 266 号；同第 3, 717, 482 号；同第 3, 915, 716 号；同第 4, 467, 067 号；同第 4, 466, 233 号及び同第 4, 780, 342 号などの多くの公開公報に記載されている。無電解めっきは、一般に、金属イオンを還元するための外部電流源を使用しない方法を記載している。これは通常、電解法又はガルバニックめっき法として記載されている。無電解めっき溶液中では、次亜リン酸、ボラン又はホルムアルデヒドなどの化学的還元剤は、金属イオンを金属形態に還元し、それによって基板上に堆積物を形成するために使用されている。

【0013】

一般的に使用されるニッケル合金めっきの 1 つは、ニッケルリン (NiP) 合金である。一般に、NiPめっき溶液は、溶媒、典型的には水に溶解した少なくとも 4 種の成分を含む。それらは、(1) ニッケルイオンの源、(2) 還元剤、(3) 要求される pH を付与するための酸又は水酸化物 pH 調整剤及び (4) それらの溶液中への沈殿を抑制するのに十分な金属イオンのための錯化剤である。多数の NiP 溶液に適した錯化剤が上記の公開公報に記載されている。次亜リン酸塩を還元剤として使用する場合、めっきはニッケル及びリンを含有している。同様に、アミンボランを利用する場合、めっきは、米国特許第 3, 953, 654 号に示される通りニッケル及びホウ素を含有している。

【0014】

ニッケルイオンは、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、酢酸ニッケル、メチルスルホン酸ニッケル及びそれらの混合物などの任意の可溶性塩を使用することによって提供され得る。溶液中のニッケルの含有量は、大きく異なってよく、約 0.1 ~ 60 g / l、好ましくは

10

20

30

40

50

約 2 ~ 50 g / l、例えば、4 ~ 10 g / l である。

【 0 0 1 5 】

還元剤は、通常、好ましくは、ナトリウム、カリウム、アンモニウム及び次亜リン酸ニッケルなどの任意の好適な供給源によって浴に供給される次亜リン酸イオンである。アミンボラン、ホウ化水素、ヒドラジン及びその誘導体及びホルムアルデヒドなどの他の還元剤も好適に利用され得る。還元剤の濃度は、一般に、浴中のニッケルを還元するのに十分なモル過剰量である。還元剤の濃度は一般に 0 . 0 5 ~ 0 . 3 5 モル / l の範囲である。

【 0 0 1 6 】

浴は酸性、中性又はアルカリ性であり、酸性又はアルカリ性 pH 調整剤は、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、塩酸等の広範囲の材料から選択され得る。浴の pH は、約 2 ~ 1 2 の範囲であってよく、その際、酸性浴が好ましい。好ましくは pH 3 . 5 ~ 7、更に好ましくは pH 4 ~ 6 . 5 のわずかに酸性の pH 範囲が推奨される。

10

【 0 0 1 7 】

錯化剤（場合によりキレート剤とも呼ばれる）又は錯化剤の混合物は、ニッケル及びニッケル合金めっきのためのめっき浴組成物中に含まれる。

【 0 0 1 8 】

一実施態様では、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸及び前述の塩又はそれらの混合物が錯化剤として利用され得る。有用なカルボン酸としては、モノ -、ジ -、トリ - 及びテトラカルボン酸が挙げられる。カルボン酸は、ヒドロキシ又はアミノ基などの種々の置換部分で置換されてよく、その酸は、それらのナトリウム塩、カリウム塩又はアンモニウム塩などのめっき浴中に導入され得る。例えば、酢酸などの幾つかの錯化剤も、pH 緩衝剤として作用し、かかる添加剤成分の適切な濃度は、それらの二重の機能を考慮して任意のめっき浴のために最適化され得る。

20

【 0 0 1 9 】

本発明のめっき浴中の錯化剤又はキレート剤として有用なかかるカルボン酸の例としては、モノカルボン酸、例えば、酢酸、ヒドロキシ酢酸（グリコール酸）、アミノ酢酸（グリシン）、2 - アミノプロパン酸（アラニン）；2 - ヒドロキシプロパン酸（乳酸）；ジカルボン酸、例えば、コハク酸、アミノコハク酸（アスパラギン酸）、ヒドロキシコハク酸（リンゴ酸）、プロパン二酸（マロン酸）、酒石酸；トリカルボン酸、例えば、2 - ヒドロキシ - 1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸（クエン酸）；及びテトラカルボン酸、例えば、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）が挙げられる。一実施態様では、2 種以上の上記の錯化剤 / キレート剤の混合物が、本発明によるめっき浴中で利用されている。

30

【 0 0 2 0 】

アルキルアミンも、錯化剤、例えば、モノ -、ジ - 及びトリアルキルアミンとして使用され得る。C₁ ~ C₃ アルキルアミン、例えば、トリエタノールアミンが好ましい。

【 0 0 2 1 】

錯化剤の濃度、又は 2 種以上の錯化剤が使用される場合の、全ての錯化剤を合わせた濃度は、好ましくは 0 . 0 1 ~ 3 . 0 モル / l、更に好ましくは 0 . 1 ~ 1 . 0 モル / l、更に一層好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 6 モル / l の範囲である。

【 0 0 2 2 】

次亜リン酸化合物が還元剤として使用される場合、Ni - P 合金めっきが得られる。還元剤としてのボラン系化合物は、Ni - B 合金めっきをもたらす。次亜リン酸とボラン系化合物との混合物は、還元剤として三元 Ni - B - P 合金めっきをもたらす。ヒドラジンなどの窒素系還元剤及びそれらの誘導体並びに還元剤としてのホルムアルデヒドは、ニッケルめっきをもたらす。

40

【 0 0 2 3 】

更なる金属イオンが、それぞれのニッケル合金がめっきとして得られる場合に、ニッケルめっき溶液中に存在し得る。

【 0 0 2 4 】

好適なめっき組成物は、水中の成分を溶解して pH を所望の範囲に調整することによ

50

て形成され得る。

【0025】

ニッケルめっき又はニッケル合金めっきされる部分は、その部分を、約20～100、好ましくは70～95又は90の温度範囲で維持されるニッケルめっき浴中に浸漬することによって所望の厚さとめっき量にめっきされ得る。用途に応じて、60μm、又はそれ以上のめっき厚さが利用され得る。

【0026】

耐腐食性コーティングの場合、一般に、30～60μmの間のより高い厚さが望ましいが、エレクトロニクス用途の場合、一般に、5～14μmの間の厚さが適用される。

【0027】

めっきの速度は、(1)めっき溶液のpH、(2)還元剤の濃度、(3)めっき浴の温度、(4)可溶性ニッケルの濃度、(5)浴対めっきされた表面積の体積比、及び(6)溶液攪拌の方法及び設計などの多くの要因によって影響されており、上記のパラメータは単に本発明を実施するための一般的な指針を与えるために提供されていることが当業者に理解されている。

【0028】

高リンNiP合金は、本願明細書では、90質量%未満のNiと10質量%以上、例えば、10.5質量%のPを含有する金属コーティングとして定義されている。

【0029】

一般に、高リン合金は、15質量%までのPを含有する。約10.5%を上回るリンを含有するニッケル-リン(NiP)合金は、高リンNiPコーティングとして公知であり且つめっきとして常磁性(非磁性)である。

【0030】

中度リンNiP合金は、本願明細書では5～9質量%の間のPを含有する金属コーティングとして定義されている。

【0031】

本発明の無電解めっき浴は、5～15質量%の間の広範囲のP含有率を有するニッケルリン合金コーティングを提供するのに適している。

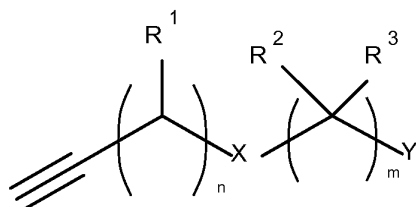
【0032】

一般に、NiPめっきの厚さは5～60μmの間で変化し得る。厚さは技術的用途によって変わり、幾つかの用途の場合、高いか又は低くてもよい。例えば、NiP層が耐腐食性コーティングを提供するためにめっきされる場合、一般に、30～60μmの間の厚さが望ましい。

【0033】

更に、めっき浴組成物は、以下の式(1)：

【化2】



(1)

(式中、XはO及びNR⁴から選択され、nは1～6の範囲であり、mは1～8の範囲であり、R¹、R²、R³及びR⁴は独立して水素及びC₁～C₄アルキルから選択され；Yは-SO₃R⁵、-CO₂R⁵及び-PO₃R⁵₂から選択され、且つR⁵は水素、C₁～C₄アルキル及び好適な対イオンから選択される)による安定剤を含有する。

【0034】

10

20

30

40

50

R⁵が好適な対イオンである場合、これは例えば、アルカリ金属、例えば、ナトリウム及びカリウム又はニッケル及びアンモニウムから選択され得る。R⁵がC₁~C₄アルキルからなる群から選択される場合、これは好ましくはメチル及びエチルである。

【0035】

式(1)(式中、n=1又は2である)による化合物が特に好ましい。式(1)(式中、X=O、NH又はNCH₃である)による化合物が特に好ましい。式(1)(式中、R¹、R²、R³は独立して水素、CH₃から選択される)による化合物が特に好ましい。式(1)(式中、m=1、2、3又は4である)による化合物が特に好ましい。式(1)(式中、Yは-SO₃H、-SO₃Na、-SO₃K、-CO₂H、-CO₂Na及び-CO₂Kから選択される)による化合物が特に好ましい。

10

【0036】

例えば、以下の化合物が、本発明によるめっき浴組成物中で使用され得る：

4-(ブト-3-イニルオキシ)-ブタン-1-スルホネート-ナトリウム塩；3-(プロポ-2-イニルオキシ)-プロピル-1-スルホネート-ナトリウム塩；3-(プロポ-2-イニルアミノ)-プロパン-1-スルホン酸；2-(プロポ-2-イニルオキシ)-アセテートナトリウム塩；2-(プロポ-2-イニルオキシ)-プロパノエートナトリウム塩；4-(プロポ-2-イニルオキシ)-ブタン-1-スルホネート-ナトリウム塩。

【0037】

式(1)による安定剤の濃度は、好ましくは0.02~5.0ミリモル/l、更に好ましくは0.05~3.0ミリモル/l、更に一層好ましくは0.1~2.0ミリモル/l、更に一層好ましくは0.1~5.0ミリモル/l、更に一層好ましくは0.3~5.0ミリモル/l、更に一層好ましくは0.5~5.0ミリモル/lの範囲である。

20

【0038】

本発明の安定剤は、自発的な不要なニッケルめっき及び外側めっきに対して、高い安定性を無電解ニッケルめっき浴に与える。本発明による安定剤も、高いめっき浴安定性を長期間にわたって提供するのに適しており、この効果は浴が加熱される場合でも達成される。

【0039】

更に、本発明の安定剤は、無電解ニッケルめっき浴の堆積速度及び堆積したニッケル又はニッケル合金層の耐腐食性に悪影響を及ぼさない。

30

【0040】

本発明の安定剤は、それらが炭素-炭素三重結合を有する他の化合物よりも毒性が低く、且つ無電解ニッケルめっき浴、例えば、プロパルギルアルコール又はプロパルギルアルコールエトキシレートにおいて使用されることが知られている更なる利点を有する。

【0041】

他の材料、例えば、pH緩衝液、湿潤剤、促進剤、光沢剤、追加の安定剤等が本発明によるめっき浴に含まれてもよい。これらの材料は当該技術分野で公知である。

【0042】

水性の無電解めっき浴は更に、ニッケルではない合金Mの水溶性の金属塩を含み得る。任意の合金金属MのMイオンは、好ましくは、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ハフニウム、タンタル、タングステン、銅、銀、金、アルミニウム、鉄、コバルト、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、白金、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、スズ、アンチモン、タリウム、鉛、及びビスマスからなる群から選択される。

40

【0043】

更に好ましくは、任意の合金金属Mの金属イオンは、モリブデン、タングステン、銅、銀、金、アルミニウム、亜鉛及びスズからなる群から選択される。

【0044】

任意の合金金属Mの金属イオンの濃度は、好ましくは、10⁻⁴~0.2モル/l、更

50

に好ましくは $10^{-2} \sim 0.1$ モル/l の範囲である。

【0045】

合金金属Mの金属イオンを水性の無電解めっき浴に添加する時に(存在する還元剤の種類に応じて)三元又は四元合金Ni-M-P、Ni-M-B、及びNi-M-B-Pが堆積される。

【0046】

本発明の別の実施態様では、合金金属Mの水溶性塩と第2の合金金属M*の水溶性塩が水性の無電解めっき浴に添加される。この場合、合金金属M及びM*を含むニッケル合金めっきが得られる。

【0047】

水性の無電解めっき浴は、更に、好ましくは $0.01 \sim 150 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ のサイズ範囲で粒子を含んでよい。これらに粒子は、めっき浴に不溶性であるか又はわずかに可溶性である。

【0048】

粒子は、好ましくは、堆積プロセスの間に水性の無電解めっき浴に懸濁し、めっきの間にニッケル合金で共析される。共析した粒子は、潤滑性、摩耗及び耐摩耗性、腐食保護及びそれらの組み合わせなどの機能を果たし得る。

【0049】

粒子は、セラミックス、例えば、シリカ及びアルミナ、ガラス、タルク、プラスチック、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(テフロン(Teflon)(登録商標))、ダイヤモンド(多結晶及び単結晶タイプ)、グラファイト、カーボンナノチューブ、酸化物、ケイ化物、炭酸塩、炭化物(例えば、炭化ケイ素及び炭化タングステン)、硫化物、リン酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩、シュウ酸塩、窒化物、様々な金属のフッ化物、並びにホウ素の金属及び金属合金、タンタル、ステンレス鋼、クロム、モリブデン、バナジウム、ジルコニウム、チタン、及びタングステンを含む群から選択される。

【0050】

水性の無電解めっき浴中の任意の粒子の濃度は、好ましくは $0.01 \sim 0.5$ 質量%の範囲である。

【0051】

本発明の無電解めっき浴は、特に、ニッケルリン合金、例えば、上で定義されるような中度の及び高度のNiP合金を堆積するのに特に適している。次亜リン酸塩系還元剤は、NiP合金の堆積のために適用される。かかる還元剤は、堆積された合金にリン源を与える。

【0052】

高NiP合金が特に好ましい。かかる合金は、めっきプロセスが $4 \sim 14 \mu\text{m}/\text{時}$ 、更に好ましくは $6 \sim 11 \mu\text{m}/\text{時}$ の間のめっき速度で実施される時に得られる。当業者は、かかるめっき速度を得るために、ルーチン実験の際に、めっきパラメータ(温度、濃度等)を調整することによってめっきパラメータを決定することができる。

【0053】

本発明による無電解めっき浴によって得られた高NiP合金は、圧縮応力を有する合金をもたらず。応力値は、例えば、 $-10 \sim -40 \text{N}/\text{mm}^2$ の間の範囲である。かかる堆積物は、高い耐腐食性と、それらがめっきされる下の基板、例えば、銅基板への良好な付着性を示す。

【0054】

無電解めっき浴は、更に、金属安定剤、例えば、Pbイオン、Cuイオン、Seイオン、Biイオン又はSbイオンを含有し得る。Pbイオンは一般にそれらの毒性のためにあまり望ましくない。金属イオンの濃度は、例えば、 $1 \sim 50 \text{mg}/\text{l}$ の間、好ましくは $3 \sim 10 \text{mg}/\text{l}$ の間の範囲で変化し得る。また、ヨウ素酸塩も追加の安定剤として添加され得る。

【0055】

10

20

30

40

50

本発明は更に、以下の工程

- (i) 基板を提供する工程、
 - (i i) 本発明による水性の無電解めっき浴に基板を浸漬する工程、
 - (i i i) それによってニッケル又はニッケル合金を基板上に堆積する工程
- を含む、ニッケル及びニッケル合金の無電解堆積法に関する。

【 0 0 5 6 】

一実施態様では、本発明の方法は、少なくとも 1 種の還元剤として次亜リン酸塩を含有する本発明の無電解めっき浴を利用する。

【 0 0 5 7 】

更なる実施態様では、本発明による方法のめっき速度は、10 ~ 15 質量%の間のリン含有率を得るために、4 ~ 14 μm /時の間で変化する。

【 0 0 5 8 】

本発明によるめっき浴からのニッケル又はニッケル合金層で被覆されるべき基板は、金属堆積の前に洗浄される(前処理される)。前処理の種類は、被覆されるべき基板の材料に応じて変わり且つ当該技術分野で知られている。

【 0 0 5 9 】

銅又は銅合金の表面は、エッチング洗浄法を用いて処理され、これは通常、酸化、酸性溶液、例えば、硫酸及び過酸化水素の溶液で実施される。好ましくは、これは酸性溶液、例えば、エッチ洗浄の前後のいずれかに使用される硫酸溶液において別の洗浄によって組み合わされる。

【 0 0 6 0 】

アルミニウム及びアルミニウム合金の前処理のためには、例えば、シアン化物イオンを含有しない薬品の工業標準を満たす Xenolyte (登録商標) クリーナー A C A、Xenolyte (登録商標) エッチ M A、Xenolyte (登録商標) C F A 又は Xenolyte (登録商標) C F (全て Atotech Deutschland GmbH から入手可能) などの異なる亜鉛化(zincation)を利用することができる。アルミニウム及びアルミニウム合金のかかる前処理法は、例えば、米国特許第 7, 2 2 3, 2 9 9 B 2 号に開示されている。

【 0 0 6 1 】

以下の非限定的例は、更に本発明を例示する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 2 】

【 図 1 】 図 1 は、無電解ニッケル堆積用の銅パッドを有する試験基板を示す。

【 図 2 】 図 2 は、無電解ニッケルめっき浴の安定性を示す。

【 0 0 6 3 】

実施例

製造例は、本発明のめっき浴で利用される安定剤の合成に関する。

【 0 0 6 4 】

製造例 1

4 - (ブタ - 3 - イニルオキシ) - ブタン - 1 - スルホネート - ナトリウム塩の製造
85 ml の T H F では、2.0 g (49.9 ミリモル) の水素化ナトリウムをアルゴン
下で懸濁させる。この反応混合物に 3.5 g (49.9 ミリモル) のブタ - 3 - イン - 1
- オールを周囲温度で滴加する。

【 0 0 6 5 】

水素発生後に、20 ml の T H F 中に溶解した 6.87 g (49.9 ミリモル) の 1,
2 - オキサチアン - 2, 2 - 二酸化物を周囲温度で滴加する。添加後に、反応混合物を更に 12 時間攪拌し、T H F を真空下で除去する。

【 0 0 6 6 】

固体の残留物を酢酸エチルで抽出して濾過した。固体を真空下で乾燥させた。

【 0 0 6 7 】

10.2 g (44.7 ミリモル) の黄色がかかった固体が得られた(収率 89%)。

10

20

30

40

50

【0068】

製造例2

3 - (プロップ - 2 - イニルオキシ) - プロピル - 1 - スルホネート - ナトリウム塩の製造

70 ml の THF 中に、1.997 g (49.9 ミリモル) の水素化ナトリウムをアルゴン下で懸濁させる。この反応混合物に、2.830 g (49.9 ミリモル) のプロップ - 2 - イン - 1 - オールを周囲温度で滴加する。

【0069】

水素発生後に、15 ml の THF 中に溶解した 6.1 g (49.9 ミリモル) の 1, 2 - オキサチオラン - 2, 2 - 二酸化物を周囲温度で滴加する。添加後に反応混合物を更に 12 時間攪拌し、THF を真空下で除去した。

10

【0070】

固体の残留物を酢酸エチルで抽出して濾過した。固体を真空下で乾燥させた。

【0071】

9.0 g (44.9 ミリモル) の黄色がかった固体が得られた (収率 90%)。

【0072】

製造例3

3 - (プロップ - 2 - イニルアミノ) - プロパン - 1 - スルホン酸の製造

4 g (71.2 ミリモル) のプロップ - 2 - イン - 1 - アミンを 75 ml の THF 中に溶解して 0 °C に冷却した。この混合物に、25 ml の THF 中に溶解した 8.87 g (71.2 ミリモル) の 1, 2 - オキサチオラン 2, 2 - ジオキシドを 0 ~ 5 °C で滴加した。添加後に、反応混合物を室温まで加熱して 12 時間攪拌した。

20

【0073】

生じたベージュ色の結晶を濾過して、10 ml の THF と 10 ml のエタノールで洗った。固体を真空下で乾燥させた。

【0074】

10.2 g (57.6 ミリモル) のベージュ色の固体が得られた (収率 81%)。

【0075】

製造例4

2 - (プロップ - 2 - イニルオキシ) - 酢酸ナトリウム塩の製造

1.8 g (44 ミリモル) の水素化ナトリウムを、室温で 18.88 g の DMF 中に懸濁させた。この懸濁液に、3.5 g (37 ミリモル) の 2 - クロル酢酸を、周囲温度で 10 分以内に投与する。

30

【0076】

第2のフラスコでは、1.8 g (44 ミリモル) の水素化ナトリウムを、56.6 g の DMF 中に懸濁させた。この懸濁液に 2.08 g (36.74 ミリモル) のプロップ - 2 - イン - 1 - オールを室温で与える。

【0077】

水素発生後に、2 - クロル酢酸のナトリウム塩の溶液を、ナトリウムプロップ - 2 - イン - 1 - オールの溶液に、室温で 6 分以内に滴加する。添加後に反応混合物を更に室温で 25 時間攪拌し、更に 10 時間 50 °C まで加熱した。

40

【0078】

反応混合物を室温まで冷却し、20 ml の水で加水分解した。溶媒を除去し、50 ml のメタノールに溶解した残留物を濾過した。ろ液を蒸発させて、固体の残留物を 200 ml のジエチルエーテルで洗った。

【0079】

得られた固体を真空下で乾燥させた。

【0080】

4.9 g (36 ミリモル) の褐色がかった固体が得られた (収率 98%)。

【0081】

50

製造例 5

2 - (プロプ - 2 - イニルオキシ) - プロパノエートナトリウム塩の製造

1.6 g (39.11ミリモル)の水素化ナトリウムを18.88 gのDMF中に室温で懸濁させた。この懸濁液に、3.8 g (33ミリモル)の2 - クロロプロパン酸を周囲温度で10分以内に投与した。

【0082】

第2のフラスコでは、1.6 g (39.11ミリモル)の水素化ナトリウムを56.64 gのDMF中に懸濁させた。この懸濁液に1.886 g (363.33ミリモル)のプロプ - 2 - イン - 1 - オールを室温で与える。

【0083】

水素発生後に、2 - クロロプロパン酸のナトリウム塩の溶液を、ナトリウムプロプ - 2 - イン - 1 - オレートの溶液に室温で6分以内に滴加する。添加後に反応混合物を更に25時間室温で攪拌し、更に10時間50 まで加熱する。

【0084】

反応混合物を室温まで冷却し、20 mlの水で加水分解した。溶媒を除去し、50 mlのメタノールに溶解した残留物を濾過した。ろ液を蒸発させ、固体の残留物を200 mlのジエチルエーテルで洗った。

【0085】

得られた固体を真空下で乾燥させた。

【0086】

4.79 g (32ミリモル)の褐色がかった固体が得られた(収率96%)。

【0087】

実施例 6

プロパルギルアルコールエトキシレートは、例えば、BASF AG社(Golpanol PME)から市販されている。

【0088】

製造例 7

4 - (プロプ - 2 - イニルオキシ) - ブタン - 1 - スルホネート - ナトリウム塩の製造
45 mlのTHFに、1.999 g (50ミリモル)の水素化ナトリウムをアルゴン下で懸濁させる。この反応混合物に、2.830 g (50ミリモル)のプロプ - 2 - イン - 1 - オールを周囲温度で滴加する。

【0089】

水素発生後に、20 mlのTHF中に溶解した6.87 g (50ミリモル)の1, 2 - オキサチアン - 2, 2 - ジオキシドを周囲温度で滴加する。添加後に反応混合物を更に12時間攪拌し、THFを真空下で除去した。

【0090】

固体の残留物を酢酸エチルで抽出して濾過した。固体を真空下で乾燥させた。

【0091】

8.4 g (39.2ミリモル)の黄色がかった固体が得られた(収率78%)。

【0092】

実施例 8 :

無電解めっき浴の安定数の決定 :

実施例 1 ~ 5 (本発明による)並びに実施例 6 (比較)におけるそれぞれの安定剤を、

NiSO₄ - 6H₂O 26.3 g / l 0.1モル / l

乳酸(90質量%) 24.0 g / l 0.27モル / l

リンゴ酸 19.8 g / l 0.15モル / l

次亜リン酸ナトリウム一水和物 30 g / l 0.22モル / l

を含む、水性めっき浴の保存液に添加した。

【0093】

100 mlの対象のめっき浴を、200 mlのガラスビーカー内で攪拌しながら80 ±

10

20

30

40

50

1 に加熱した。次に、0.2 ml のパラジウム試験溶液（脱イオン水中の 125 mg / l の塩化パラジウム）を、めっき浴に 60 秒毎に添加した。気泡に関係した灰色の沈殿がめっき浴中で形成される時に試験を完了し、これはめっき浴の望ましくない分解を示す。

【0094】

対象のめっき浴の場合に達成される安定数は、灰色の沈殿が形成されるまでめっき浴に 1 分以内の間隔で添加されるパラジウム試験溶液の 0.2 ml の増加分の数に対応する。所与の値は、80 の温度に加熱された直後に、80 で 120 分後に及び 240 分後に、新たに調製されためっき浴に対応する。

【0095】

試料 1（表 1 の安定数 / 時間の欄において「0」）の場合、17 との記載は、例えば、0.2 ml の塩化パラジウム溶液を 80 に加熱されためっき浴に 17 回添加したことに相当する。3.4 ml（0.2 ml / l を 1 分間隔で 17 回添加）及び 17 分後に、灰色の沈殿が生じた。表 1 において「120 分」（80 で 120 分の加熱）及び「240 分」（80 で 240 分の加熱）との記載の場合の安定数は、それぞれ 16 及び 15 となり、これは、長時間の加熱後でも浴が高い安定性を保持することを示す。

【表 1】

表 1：様々な浴組成物の安定数

試料番号	安定剤	安定数 / 時間		
		0 分	120 分	240 分
1	4-(ブト-3-イニルオキシ)-ブタン-1-スルホネート-ナトリウム塩 150 mg/l	17	16	15
2	3-(プロプ-2-イニルオキシ)-プロピル-1-スルホネート-ナトリウム塩 100 mg/l	11	11	11
3	3-(プロプ-2-イニルアミノ)-プロパン-1-スルホン酸 300 mg/l	20	20	19
4	2-(プロプ-2-イニルオキシ)-酢酸ナトリウム塩 200 mg/l	16	14	12
5	2-(プロプ-2-イニルオキシ)-プロパン酸ナトリウム塩 200 mg/l	10	7	3
6 (比較)	プロパルギルアルコール エトキシレート 200 mg/l	6	2	1

【0096】

表 1 及び図 2 から明らかなように、本発明による安定剤は、長期間にわたり高いめっき浴安定性を付与するのに適している。対照的に、プロパルギルアルコールエトキシレート

10

20

30

40

50

、本発明の安定剤に類似した構造を有する比較の化合物、即ち、炭素 - 炭素三重結合は、無電解ニッケルめっき浴に対してより低い安定効果を有しており、長期間にわたって安定剤として作用しない。

【 0 0 9 7 】

実施例 9 :

表 2 は、安定剤が、めっき速度に悪影響を与えないことを示す。

【 0 0 9 8 】

表 2 によるめっき試験を、1 リットルの $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (26 . 3 g / l) 溶液及び錯化剤としてのトリエタノールアミン、次亜リン酸ナトリウム一水和物 (30 g / l) 及び異なる濃度の添加剤を使用する 1 リットルのピーカー内において、86 の温度 (水浴) 及び pH 4 . 8 で実施した。

10

【 0 0 9 9 】

堆積速度を、1 時間めっきされた厚さ 0 . 1 mm のステンレス鋼ストリップを使用して測定した。測定は、マイクロメータ装置を用いた。めっき速度の決定 = $0 . 5 \times$ (めっき後のパネルの厚さ - めっき前のパネルの厚さ (μm)) 。

【 0 1 0 0 】

コーティング中の応力を、応力ストリップフィンガを用いて測定した。試験ストリップは、化学的にエッチされたベリリウム - 銅合金から作られており且つスプリング様の特性を有する。めっき後に、試験ストリップを、試験台 (Specialty Testing & Development Co. (米国、ペンシルベニア州、ヨーク) の堆積応力分析器の第 683 型) に載せて、試験ストリップの脚がめっき後に広がった距離を測定する。距離 U は、堆積応力を計算する式に含まれる。

20

応力 = $U / 3 * T * K$

【 0 1 0 1 】

U は増加幅の数であり、T は堆積厚さであり、K はストリップ較正定数である。

【 0 1 0 2 】

堆積厚さ T は、以下の式に従って体重増加法により決定される : $T = W / D * A$ (式中、W = 堆積物の質量 (グラム) 、D = 立方センチメートル当たりのグラムでの堆積した金属の比重、及び A = 表面積 (cm^2)) 。

【 0 1 0 3 】

製造された試験ストリップのそれぞれのロットは、堆積応力試験に使用する時にわずかに異なる応答をすることが認められる。この差の程度は、それぞれのロットの試験ストリップを較正する時に供給者によって決定される。K の値は、Specialty Testing & Development Co. によって提供された、それぞれのロットの試験ストリップを用いて供給される。

30

【 0 1 0 4 】

応力はまた、圧縮性又は引張性のものであることが確かめられている。試験ストリップの脚をめっきされた外側に広げる場合、堆積応力は本質的に引っ張りである。試験ストリップの脚をめっきされた内側に広げる場合、堆積応力は本質的に圧縮である。

【表 2】

表 2: 異なる濃度の添加剤の 3-(プロプ-2-イニルオキシ)-
プロピル-1-スルホネートナトリウム塩(実施例 2) による
コーティング中の堆積速度及び応力

添加剤 [mg/l]	堆積速度 [μm/h]	応力 [N/mm ²]
20	6	-25,16
40	6	-23,48
60	7	-18,69
80	6	-20,13
100	6	-23,48
150	6	-23,64

10

20

【0105】

表 2 は、本発明による浴組成物からのめっきによって得られる堆積物が、堆積されたニッケル層の腐食保護にプラスの影響を及ぼすので望ましい圧縮応力を示すことも示した。

【0106】

実施例 10 :

半導体産業で使用されるような小さな構造物を製造するために、更なる実験を実施して本発明によるニッケルめっき浴を試験した。

【0107】

水性めっき浴は、以下のものを含有する :

NiSO₄ · 6H₂O 26.3 g / l 0.1 モル / l

乳酸 (90 質量%) 24.0 g / l 0.27 モル / l

リンゴ酸 19.8 g / l 0.15 モル / l

次亜リン酸ナトリウム 30 g / l 0.22 モル / l

【0108】

4 つの異なるめっき浴組成物は、以下の安定剤 :

3 - (プロプ - 2 - イニルアミノ) - プロパン - 1 - スルホン酸 (実施例 3) 35 mg / l

4 - (プロプ - 2 - イニルオキシ) - ブタン - 1 - スルホネート - ナトリウム塩 (実施例 7) 100 mg / l

4 - (プト - 3 - イニルオキシ) - ブタン - 1 - スルホネート - ナトリウム塩 (実施例 1) 150 mg / l

3 - (プロプ - 2 - イニルオキシ) - プロピル - 1 - スルホネート - ナトリウム塩 (実施例 2) 120 mg / l

を上記の浴マトリックスに添加することによって調製した。

【0109】

比較例は、添加剤を用いずに上記の浴マトリックスを使用して実施した。

【0110】

ニッケルの堆積は、図 1 に示すように試験基板の銅パッド上であった。かかる基板を半導体産業におけるめっき実験のために使用する。図 1 は多数の 16 金属化銅パッドを示す

50

。数は以下を意味する：

50（銅パッドの直径（ μm ））、

75（ピッチ（2つの銅パッドの中央の間の距離）（ μm ））。

【0111】

めっきは、基板を上記のめっき組成物中に浸漬することによって実施した（ $\text{pH} = 4.9$ 、 $T = 85$ ）。

【0112】

本発明による安定剤を含有するめっき浴組成物を適用することによって非常に良好なめっきの結果が得られる：オーバめっきのない、非常に均一な厚さの堆積したニッケルリン合金の分布が認められる。

【0113】

比較例に関しては、安定剤を含有しないニッケル浴から金属化したパッドは、不均一な（表面に対する厚さ分布に関して）ニッケル堆積物とパッドの縁で小さなドットを示す。

【0114】

実施例11：本発明による

異なる濃度の安定剤のための無電解めっき浴の安定数の決定：

実施例1～5及び7（本発明による）におけるそれぞれの安定剤を、異なる濃度で、実施例8の水性めっき浴の保存溶液に添加し、23の温度で維持した。一定の温度に到達した直後に、安定数を実施例8に記載される通りに測定した。安定剤の濃度と対応する安定数を表3にまとめる。

【表3】

表3: 様々な濃度の安定剤についての安定数

試料番号	安定剤	濃度 (mg/l)	安定数
1	4-(ブト-3-イニルオキシ)-ブタン-1-スルホネート-ナトリウム塩	400	12
		600	25
2	3-(プロプ-2-イニルオキシ)-プロピル-1-スルホネート-ナトリウム塩	400	11
		600	23
		800	25
3	3-(プロプ-2-イニルアミノ)-プロパン-1-スルホン酸	200	10
		300	20
4	2-(プロプ-2-イニルオキシ)-酢酸ナトリウム塩	100	12
		150	15
		200	17
5	2-(プロプ-2-イニルオキシ)-プロパン酸ナトリウム塩	200	10
		400	17
7	4-(プロプ-2-イニルオキシ)-ブタン-1-スルホネート-ナトリウム塩	300	13
		400	15
		500	19
		600	21

【0115】

表3から明らかな通り、本発明による安定剤は、広い濃度範囲にわたって高いめっき浴安定性を提供するのに適している。

【0116】

実施例12：本発明による

長時間の無電解めっき浴の安定数の決定

実施例 2、3 及び 7 (本発明による) のそれぞれの安定剤を、実施例 8 の水性めっき浴保存液に添加し、実験の間、86 に加熱した。ある時間に、100 ml の対象のめっき浴の試料を、200 ml のガラスビーカーに移して、攪拌しながら 80 ± 1 に加熱した。安定数を実施例 8 に記載される通りに決定した。安定剤の濃度、時間及び対応する安定数を表 4 にまとめる。

【表 4】

表 4：長時間の様々な浴組成物についての安定数

試料番号 濃度	安定数 / 時間 (時)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2 300 mg/l	11	11	11	12	12	12	12	12
3 300 mg/l	20	21	21	21	23	22	22	23
7 600 mg/l	20	20	20	21	20	21	21	21

10

【0117】

表 4 から明らかな通り、本発明による安定剤は、浴が加熱される場合でも長時間にわたり高いめっき浴安定性を提供するのに適している。

20

【0118】

実施例 13：比較例

異なる濃度の安定剤についての無電解めっき浴の安定数の決定：

実施例 2 (本発明による) の安定剤並びに比較化合物のプロパルギルスルホン酸ナトリウム塩 (試料 8)、3-ヘキシン-2, 5-ジオール (試料 9) 及び 2-ブチン-1-オール (試料 10) を、実施例 8 の水性めっき浴の保存溶液に様々な量で添加し、23 の温度に維持した。一定の温度に到達した直後に、安定数を実施例 8 に記載される通りに測定した。安定剤の濃度、比較化合物及び対応する安定数を表 5 にまとめる。プロパルギルスルホン酸ナトリウム塩は、例えば、BASF AG 社 (Golpanol PS) から市販されている。3-ヘキシン-2, 5-ジオール及び 2-ブチン-1-オールも市販されている。

30

【表 5】

表 5：様々な濃度の安定剤及び比較の化合物についての安定数

試料番号	安定剤	濃度 (ミリモル/l)	安定数
2	3-(プロパ-2-イニルオキシ)-プロピル-1-スルホネート-ナトリウム塩	0.5	10
		1.25	18
8 (比較)	プロパルギルスルホン酸ナトリウム塩	0.5	8
		1.25	8
9 (比較)	3-ヘキシン-2,5-ジオール	0.5	7
		1.25	13
10 (比較)	2-ブチン-1-オール	0.5	6
		1.25	12

40

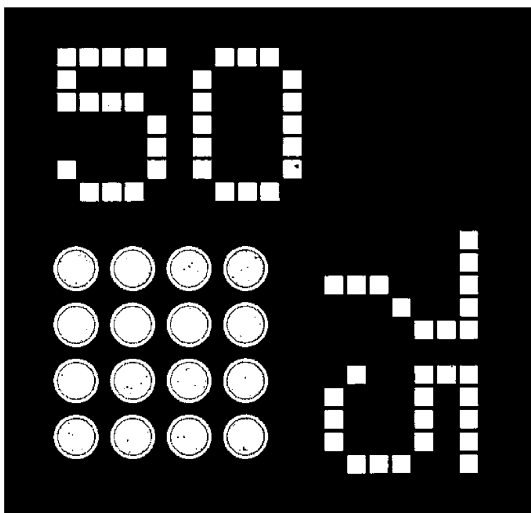
【0119】

表 5 から明らかな通り、本発明による安定剤は、広い濃度範囲にわたり高いめっき浴安

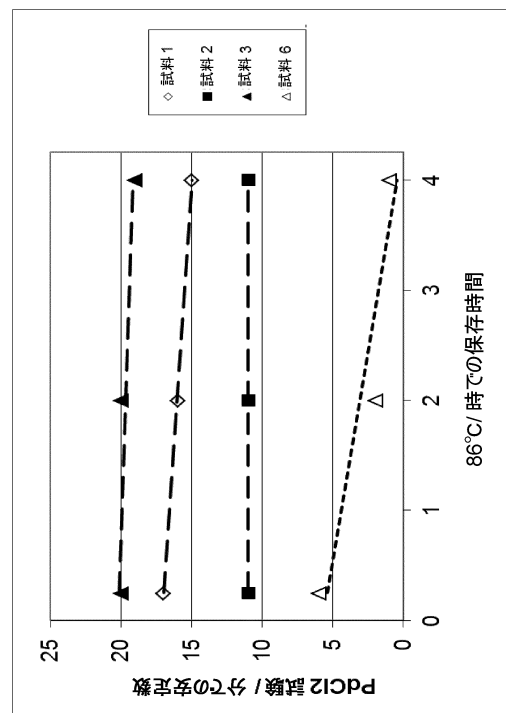
50

定性を提供するのに適している。対照的に、本発明の安定剤と類似の構造、即ち、炭素 - 炭素三重結合を有する比較化合物は、同じ濃度で無電解ニッケルめっき浴に添加された時に顕著に低い安定効果を示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (72)発明者 ハイコ ブルナー
ドイツ連邦共和国 ベルリン イェスナーシュトラッセ 19
- (72)発明者 ヤン ピツアレク
ドイツ連邦共和国 ベルリン シュトレーリッツァー シュトラッセ 59
- (72)発明者 イウリア ベヤン
ドイツ連邦共和国 ベルリン フンディングシュトラッセ 7
- (72)発明者 カーステン クラウゼ
ドイツ連邦共和国 ベルリン フォアストシュトラッセ 51
- (72)発明者 ホルガー ベーラ
ドイツ連邦共和国 ベルリン グスタフ - ミュラー - プラッツ 4
- (72)発明者 スヴェン リュックプロート
ドイツ連邦共和国 シェーネフェルト ルーフトリフト 3

審査官 伊藤 寿美

- (56)参考文献 特開2005 - 126734 (JP, A)
特開2008 - 248318 (JP, A)
特公昭50 - 004327 (JP, B1)
特表昭62 - 502972 (JP, A)
特開平05 - 295556 (JP, A)
米国特許第04600609 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 18/00 - 20/08