

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3697181号

(P3697181)

(45) 発行日 平成17年9月21日(2005.9.21)

(24) 登録日 平成17年7月8日(2005.7.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C23C 18/44

F I

C23C 18/44

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-227556 (P2001-227556)	(73) 特許権者	399133947 日本高純度化学株式会社 東京都練馬区北町3丁目10番18号
(22) 出願日	平成13年7月27日(2001.7.27)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(65) 公開番号	特開2003-41378 (P2003-41378A)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(43) 公開日	平成15年2月13日(2003.2.13)	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
審査請求日	平成15年12月25日(2003.12.25)	(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
		(72) 発明者	清水 茂 樹 東京都練馬区北町3丁目10番18号 日 本高純度化学株式会社内

最終頁に続く

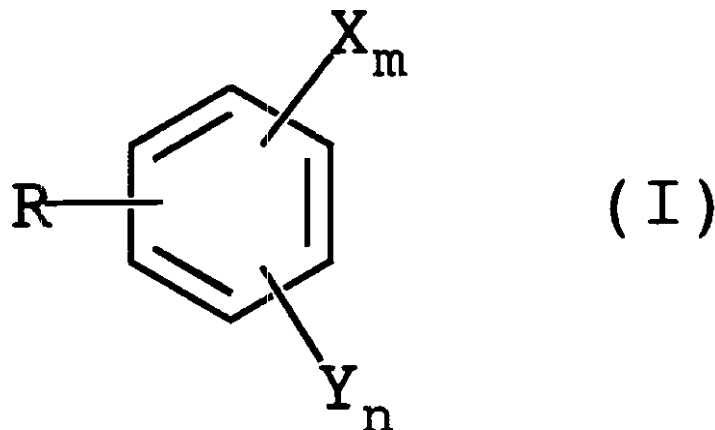
(54) 【発明の名称】 無電解金メッキ液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金塩、緩衝剤、還元剤および下記一般式〔I〕で示される芳香族化合物からなる再生剤を含んでなることを特徴とする、無電解金メッキ液。

【化1】



〔ここで、Xは電子供与性置換基であって水酸基を示し、Yは電子吸引性置換基であってスルホン酸、スルホン酸塩、カルボニル基の中から選ばれたものを示す。mは2であり、

nは1または2であり、m+nは3 m+n 4である。また、nが2以上のとき、複数存在するYは同一であっても異なってもよい。Rは水素原子または芳香族環を示す。  
]

【請求項2】

還元剤が、チオ尿素系有機化合物およびその誘導体であることを特徴とする、請求項1に記載の無電解金メッキ液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子部品に使用される金メッキ液に関するものである。なかでも、還元型の無電解金メッキ液に関連した発明である。 10

【0002】

エレクトロニクス技術の進歩に伴い、電子部品は小型化、高密度化の一途をたどっており、接続端子部の信頼性を確保するための金メッキの重要性も高まっている。なかでも、微細な回路基板上の、電気回路的に孤立した電極へのメッキ技術としての無電解金メッキには、大きな期待が寄せられている。

【0003】

【従来の技術】

無電解金メッキには、置換金メッキと還元金メッキとの二つの方法がある。置換金メッキ法は、金と基板の卑金属とのイオン化傾向の違いに基づく電位差を利用するものである。この方法では、金が卑金属表面を被覆したところで、メッキ反応は停止する。このため、析出膜厚が低く、かつ被膜にピンホールが多いという問題点がみられた。 20

【0004】

還元メッキ法は、還元剤の酸化反応に伴って発生する電子を利用するものであって、金が卑金属表面を被ってからも、還元剤の酸化反応は進行し、金の厚膜形成が可能となる。

【0005】

無電解金メッキ技術は、最初、シアン金塩を用いたものが開発され、次いで非シアン金塩のものが開発された。例えば、特開昭57-54264号公報では、シアノ金酸カリウムを金塩とし、ヒドロキシルアミンを還元剤とする金メッキ液が提示されている。シアン系化合物を含有したメッキ液はしかしながら、作業時、廃液処理時などに安全上問題があった。特開平3-215677号公報ではシアン金に代わり、亜硫酸金化合物を金塩とし、ヒドラジン化合物を還元剤とする金メッキ液が提示され、安全面での改善に対応している。 30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの還元型無電解金メッキ液には液の保存性、安定性が十分でないという点で問題があった。すなわち、上記の還元無電解金メッキに関する2つの方法は、いずれも、多量の還元剤を必要とし、かつこれらに用いられる還元剤は反応しやすい性質なものなので、金塩と混合するだけで、還元剤の反応が始まり、金の微粒子がメッキ液中に析出することになり、金メッキ液の寿命は数時間というものであった。この保存性不良に対処するために、特開平6-101055号公報では、金塩と還元剤との接触を極力抑え、両者を別々の容器に保管し、使用直前に混合するという技術を提示している。 40

【0007】

このような問題を解決するために、特開平3-104877号公報では、還元促進剤という概念の添加物を導入している。還元促進剤は酸化反応した還元剤を元に戻し、自身は安定な酸化体となる性質の物質であり、還元促進剤を金メッキ液に添加することにより、還元剤の消費が大幅に軽減されることになる。

【0008】

この点で、還元促進剤を使った還元型金メッキ液はメッキ技術上特筆すべきものであるが、金メッキ液の保存安定性については、まだ問題が残されている。すなわち、上記方法に 50

よると還元剤の消費は軽減されるものの、還元促進剤が熱的に不安定で分解しやすく、今度はこれが原因でメッキ液の安定性が低下する傾向が見られる。

【0009】

金メッキ液保存中に、還元剤が分解しても還元促進剤の作用により元に戻るが、還元促進剤の分解に対しては防衛手段がなく、結果として、メッキ液の保存安定性は満足すべきレベルには到達していない。

【0010】

【課題を解決するための手段】

還元型金メッキ液の安定性のより向上をはかるには、酸化反応した還元剤を元に戻す機能は有するものの、自身は熱的に安定で、金メッキ液中に溶解していても分解は起こらず、結果として金メッキ液の保存安定性を向上させる素材“再生剤”を導入する必要がある。再生剤が導入されれば、還元型金メッキ液は飛躍的に保存安定性が増し、メッキ液を長期間使用しても、金塩以外の補給成分は抑えられ、理想的な無電解メッキ液となる。

【0011】

本発明者らはこの課題に取り組み、従来の還元促進剤に代わって、再生剤という新しい素材を導入することによりこの課題を実現する本発明に到達した。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の第一の目的は、反応した還元剤を元に戻す機能を有するものの、自身は熱的に安定で、金メッキ液が使用される温度領域(50~80)でも、分解しないような素材“再生剤”を見出すことである。

第二の目的は、再生剤を導入することにより、保存性に優れ、還元剤と金塩とが混合された状態でも、長期間金の析出が起こらない還元型金メッキ液を提供することである。

第三の目的は、微細回路基板上の、孤立した複雑な電極上にもメッキが可能な金メッキ液を提供し、エレクトロニクス業界の要求にこたえることである。

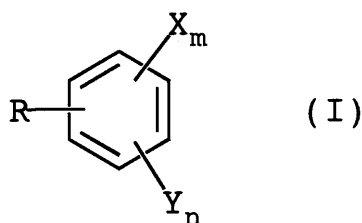
かかる目的は、金塩、緩衝剤、還元剤、再生剤を含む金メッキ液により達成される。

【0013】

したがって、本発明による無電解金メッキ液は、金塩、緩衝剤、還元剤および下記一般式〔I〕で示される芳香族化合物からなる再生剤を含んでなること、を特徴とするものである。

【0014】

【化2】



〔ここで、Xは電子供与性置換基を示し、Yは電子吸引性置換基を示す。mは1~4の整数であり、nは1~4の整数であり、m+nは2~6である。mが2以上のとき、複数存在するXは同一であっても異なってもよい。また、nが2以上のとき、複数存在するYは同一であっても異なってもよい。Rは水素原子または芳香族環を示す。〕

上記金塩としては、下記のもものが挙げられる。

シアン化第一金カリウム、シアン化第二金カリウム、塩化第一金カリウム、塩化第一金ナトリウム、塩化第二金カリウム、塩化第二金ナトリウム、亜硫酸金カリウム、亜硫酸金ナトリウム、チオ硫酸金カリウム、チオ硫酸金ナトリウム、及びこれらの混合物などである。これらの中では、特にシアン化第一金カリウムおよび亜硫酸金ナトリウムが好ましい。

これらの金塩のメッキ液中での濃度は、一般的には0.1 g/Lから100 g/Lの範囲、好ましくは0.5 g/Lから20 g/Lの範囲である。

【0015】

上記還元剤としては下記のもので挙げられる。

アスコルビン酸、エリソルビン酸、グリオキシル酸、ギ酸、ギ酸塩、チオ尿素、1-アリル-2-チオ尿素、1-アリル-3-(2-ヒドロキシエチル)-2-チオ尿素、1,3-ジエチル-2-チオ尿素、トリメチルチオ尿素、1,3-ジメチルチオ尿素、1-アセチルチオ尿素、N-アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、N-メチルチオ尿素、チオセミカルバジド、チオグリコール酸、チオグリコール酸ナトリウム、ホルムアミンジスルフィン酸、ヒドラジン、P-ヒドラジンベンゼンスルホン酸、イソニコチン酸ヒドラジド、硫酸ヒドラジン、ジメチルアミノボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、ジエチルアミノボラン、トリエチルアミノボラン、ホルマリン、アルコール類、次亜リン酸ナトリウムおよびこれらの混合物などである。これらの中では、特にチオ尿素およびチオ尿素誘導体が好ましい。

10

これらの還元剤のメッキ液中での濃度は、0.01 g/Lから50 g/Lの範囲、好ましくは0.3 g/Lから25 g/Lの範囲である。

【0016】

上記緩衝剤としては下記のもので挙げられる。

アジピン酸、安息香酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、酢酸、乳酸、マロン酸、フタル酸、蔞酸、酒石酸、グリシン、グルタミン酸、グルタル酸、イミノ2酢酸、デヒドロ酢酸、マレイン酸等のカルボン酸及びその塩、エチレンジアミン、ヒドロキシルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン化合物、ホウ酸、ホウ酸塩、リン酸、リン酸塩、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、硝酸塩、塩化物塩、チオシアン酸塩などの無機化合物およびこれらの混合物などである。上記の塩化合物としては、カリウム塩化合物およびアンモニウム塩化合物が好ましい。これらの緩衝剤の中では、特にカルボン酸及びその塩、ホウ酸及びその塩が好ましい。

20

緩衝剤のメッキ液中での濃度は、5 g/Lから500 g/Lの範囲、好ましくは10 g/Lから250 g/Lの範囲である。

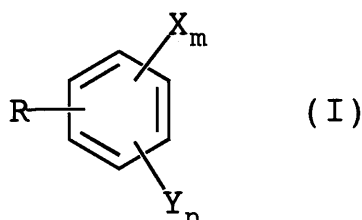
【0017】

上記再生剤としては、下記一般式〔I〕で示される芳香族化合物が望ましい。

30

【0018】

【化3】



〔ここで、Xは電子供与性置換基を示し、Yは電子吸引性置換基を示す。mは1 ≤ m ≤ 4、特に好ましくは1 ≤ m ≤ 2の整数であり、nは1 ≤ n ≤ 4、特に好ましくは1 ≤ n ≤ 2の整数であり、m + nは2 ≤ m + n ≤ 6、特に好ましくは2 ≤ m + n ≤ 4である。mが2以上のとき、複数存在するXは同一であっても異なってもよい。また、nが2以上のとき、複数存在するYは同一であっても異なってもよい。Rは水素原子または芳香族環を示す。〕

40

この一般式〔I〕で示される芳香族化合物において、電子供与性置換基Xの好ましい具体例としては、水酸基、アミノ基、アルキル基およびアルコキシ基を例示することができる。本発明では特に水酸基が好ましい。電子吸引性置換基Yの好ましい具体例としては、ハロゲン（特にCl）、スルホン酸基、スルホン酸塩（特にナトリウム塩、カリウム塩）、

50

ニトロ基、カルボニル基およびカルボキシル基を例示することができる。本発明では特にスルホン酸基またはスルホン酸塩が好ましい。芳香族環中の電子供与性置換基 X および電子吸引性置換基 Y に置換されていない残りの炭素原子には水素原子 (R) が結合しているか、当該炭素原子が隣接するときは当該隣接するこの 2 つの炭素原子はこれらの 2 炭素原子を共有して縮合環を構成する別の芳香族環 (R) を形成していてもよい。

【0019】

ここでいう、電子吸引性置換基とは、それが結合している芳香族環から電子を置換基の方に引っ張る傾向のある置換基のことであり、一方、電子供与性置換基とは、それが結合している芳香族環に、置換基の電子を押し出す傾向のある置換基のことであって、例えば有機化学の成書 (例えば、Organic Chemistry 著書 Brewster & McEwen 出版社 Prentice Hall) の芳香族化合物の章に解説されているものである。

10

【0020】

上記一般式〔I〕で示される芳香族化合物のうちで、本発明の再生剤として特に好ましい化合物の具体例としては、ハイドロキノンスルホン酸およびその塩を挙げることができる。

【0021】

特開平 3 - 104877 号公報に記載されている還元促進剤も、本発明の再生剤も芳香族化合物ではあるが、還元促進剤は好ましい置換基として何れも電子供与性のものを挙げているのに対し、再生剤は電子供与性置換基と電子吸引性置換基の両方を必要としている。芳香環上の電子密度は、再生剤に於ては、還元促進剤よりも低くなっており、これが、再生剤が還元促進剤よりも熱的に安定である原因と考えられる。

20

【0022】

このように、下記一般式〔I〕で示される芳香族化合物からなる再生剤は、電子吸引基と電子供与基を同一分子内に有することにより、自身は熱的に安定で、かつ酸化体となった還元剤を元に戻す機能を有するものである。本発明による無電解金メッキ液は、このような再生剤を含むことによって上記目的を達成することができる。

再生剤のメッキ液中での濃度は 0.1 g/L から 100 g/L の範囲、好ましくは 0.2 g/L から 40 g/L の範囲である。

【0023】

本発明の金メッキ液は、上記必須成分のほかに、必要に応じて各種の任意成分 (例えば錯化剤、沈殿防止剤、界面活性剤、光沢剤、pH 調整剤、結晶調整剤、色素など) を含有させることも可能である。

30

【0024】

上記の必須成分、及び任意成分から成る金メッキ液は、常法に従って調製、及び使用することが出来る。例えば、イオン交換樹脂で処理した脱イオン水に、所定の上記必須成分、及び任意成分を同時にあるいは別々に添加、溶解させることにより調製される。

【0025】

金メッキ液の使用条件も常法を用いることが出来る。温度は 30 から 90 の範囲で、用途や目的に応じて pH を酸性、中性、アルカリ性に調整して使用することができる。本発明の金メッキ液の主要な補充成分は金塩だけとなり、他の還元剤、再生剤等の補充は大巾に削減されることになる。メッキされる基材に付着して金メッキ液が槽外に持出される量が多い場合は、当然ではあるが必要な金メッキ液全成分を補充することが必要である。

40

【0026】

【実施例】

以下の実施例は、本発明による無電解メッキ液の好ましい具体例に関するものである。従って、本発明は下記実施例に具体的に開示された範囲内のもののみ限定されないことは言うまでもない。

実施例および比較例にて実施された無電解還元金メッキは、以下のようなプロセスで行われた。

【0027】

50

銅回路基板の表面を脱脂、エッチングした後、Niメッキが施され、次いで無電解置換金メッキが施され、その上に無電解還元金メッキを施した。

【0028】

無電解置換金メッキは、0.1 μm以下の薄い金メッキを析出させるもので、ここで析出した金が次の工程の還元金メッキ反応の触媒となり、還元金メッキ層が形成されるものである。

【0029】

(1) 脱脂 50℃、5分 (PAC-200、ムラタ製)

(2) エッチング 50℃、3分 (MEOX、ムラタ製)

(3) 10%塩酸洗浄 室温、30秒

(4) Pd付与 38℃、3分

(プレディップパラジウム、JPC製)

(5) 10%塩酸洗浄 室温、10秒

(6) 無電解Niメッキ 85℃、30分 (ニコロンUSD、奥野製)

(7) 無電解置換金メッキ 90℃、5分

(IM-GOLD-IB、JPC製)

(8) 無電解還元金メッキ 65℃、60分 (本発明のメッキ液)

(分析条件)

以下の実施例の分析は下記の装置を用いて行った。

【0030】

メッキ液中の金属分析	ICPS-1000	島津製作所製
メッキ膜厚測定	SFT-800	セイコーインスツルメンツ製
メッキ液中の有機化合物分析	CAP1-3200	大塚電子製
金メッキの結晶形状測定	走査型電子顕微鏡 S-800	日立製作所製
金メッキの結晶配向測定	X線回析 JDX-8030	日本電子製

<実施例1>

下記の組成の無電解金メッキ液を調合した。

Na <sub>3</sub> Au(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.5 g/L	金塩
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	30 g/L	緩衝剤
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	20 g/L	緩衝剤
4ホウ酸ナトリウム	20 g/L	緩衝剤
リンゴ酸	15 g/L	緩衝剤
ハイドロキノンスルホン酸カリウム	4 g/L	再生剤
チオ尿素	1 g/L	還元剤

メッキ液を加温(65℃)したまま、5cm角の基板を用いて連続的に金メッキを行った。メッキにて消費される金塩は0.1ターン(初期濃度の10%量の金が消費された時)ごとに補充し、その他の成分は一切補充せずに1ターンのメッキを終了した。メッキ速度は0.8ミクロン/時で安定しており、メッキ液中に金の微粒子が析出することもなかった。1ターン終了後のメッキ液中の還元剤、再生剤の分析を行ったところ、チオ尿素は100%が残存しており、ハイドロキノンスルホン酸カリウムは75%が残存していた。

【0031】

<比較例1>

電子吸引性の置換基のないハイドロキノンを実施例1の再生剤の代わりに使用し、メッキスピードを実施例1と同じに調整した下記の組成のメッキ液を調合し、実施例1と同様に1ターンのメッキテストを行った。

10

20

30

40

50

$\text{Na}_3 \text{Au}(\text{SO}_3)_2$	2.5 g / L	金塩
$\text{Na}_2 \text{SO}_3$	30 g / L	緩衝剤
$\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$	20 g / L	緩衝剤
4ホウ酸ナトリウム	20 g / L	緩衝剤
リンゴ酸	15 g / L	緩衝剤
ハイドロキノン	1 g / L	還元促進剤
チオ尿素	1 g / L	還元剤

1ターンに到達する前に、メッキ液には金の微細な析出物が分散しているのが認められた。また、1ターンを終えたメッキ液の還元剤、還元促進剤を分析したところ、チオ尿素は95%が残存していたが、ハイドロキノンの残存量は初期濃度の19%に過ぎなかった。

10

## 【0032】

## &lt;実施例2&gt;

下記の組成の金メッキ液を調合し、室温にて45日保存後、評価を行った。

$\text{Na}_3 \text{Au}(\text{SO}_3)_2$	2.5 g / L
$\text{Na}_2 \text{SO}_3$	50 g / L
$\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$	20 g / L
ホウ酸アンモニウム	20 g / L
クエン酸2アンモニウム	20 g / L
ハイドロキノンスルホン酸カリウム	3 g / L
N-メチルチオ尿素	5 g / L

20

保存後の金メッキ液には析出物は認められず、還元剤、再生剤濃度を分析したところ、N-メチルチオ尿素、ハイドロキノンスルホン酸カリウムともに初期濃度の100%、98%が残存していた。

次に、このメッキ液を65に昇温し、メッキ実験を行ったところ、調合直後のメッキ液と同じ速度でメッキが可能であり、金の色調、結晶形状も調合直後のものと同じであった。

## 【0033】

## &lt;比較例2&gt;

電子吸引性置換基のない芳香環を有するハイドロキノンを再生剤の代わりに添加し、他の成分は実施例2と同じ組成である下記のメッキ液を調合し、実施例2と同じ条件にて45日間の保存テストを行った。

30

$\text{Na}_3 \text{Au}(\text{SO}_3)_2$	2.5 g / L
$\text{Na}_2 \text{SO}_3$	50 g / L
$\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$	20 g / L
ホウ酸アンモニウム	20 g / L
クエン酸2アンモニウム	20 g / L
ハイドロキノン	1.5 g / L
N-メチルチオ尿素	5 g / L

45日後のメッキ液には容器の底面を前面被うほどの析出物が認められ、メッキテストを行える状態ではなくなっていた。還元剤、添加剤を分析すると、N-メチルチオ尿素の残量は90%だったが、ハイドロキノンの残存量は50%であった。

40

## 【0034】

## &lt;実施例3&gt;

下記の組成のメッキ液を調合し、65のオープンに1週間保管後、評価を行った。

$\text{Na}_3 \text{Au}(\text{SO}_3)_2$	2.5 g / L
$\text{Na}_2 \text{SO}_3$	50 g / L
$\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$	20 g / L
ホウ酸アンモニウム	20 g / L
ハイドロキノンスルホン酸カリウム	4 g / L
チオ尿素	1 g / L

50

クエン酸 2 アンモニウム 20 g / L

1週間保管後も、メッキ液には金粒子の析出は見られず、メッキ速度も0.7ミクロン/時で、調合直後の値と同じであった。続いて実施例1と同様な条件で、金塩以外の成分は一切補充せずに1ターンのメッキを行った。メッキ終了後のチオ尿素、ハイドロキノン、スルホン酸カリウムの残量は初期濃度の各々100%、72%であった。

【0035】

<比較例3>

電子吸引性の置換基のないハイドロキノンを実施例3の再生剤の代わりに使用し、メッキ速度は実施例3と同じに調整した下記の組成のメッキ液を調合し、実施例3と同様にオープンテストを行った。

【0036】

$\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$  2.5 g / L

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  50 g / L

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  20 g / L

ハウ酸アンモニウム 20 g / L

ハイドロキノン 1 g / L

チオ尿素 1 g / L

クエン酸 2 アンモニウム 20 g / L

オープンから取り出されたメッキ液には沈殿が発生しており、メッキテストを行うことは出来なかった。また、上澄み液を分析したところ、チオ尿素の残量は90%だったが、ハイドロキノンの残量は9%に過ぎなかった。

【0037】

<実施例4>

下記の組成のメッキ液を調合し、65のオープンに1週間保存後、評価を行った。

$\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$  2.5 g / L

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  40 g / L

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  20 g / L

ハウ酸カリウム 30 g / L

コハク酸 20 g / L

2,5-ジヒドロキシアセトフェノン 1.3 g / L

エチレンチオ尿素 1.5 g / L

1週間保管後も、メッキ液には金の析出は観測されず、メッキ速度もpH9.0、65の条件で1.2μm/時で調合直後と同じであった。

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、還元剤の分解が有効に防止されかつ還元剤と還元促進剤との反応生成物がメッキ液中に蓄積することもない。よって、本発明によれば、保存性に優れ、還元剤と金塩とが混合された状態で保存しても、金の析出が起こらず、メッキ反応に使用された分の金塩を補充するだけで継続的に使用することが可能な還元型金メッキ液を得ることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 小 島 智 敬

東京都練馬区北町3丁目10番18号 日本高純度化学株式会社内

審査官 瀧口 博史

(56)参考文献 特開平11-021672(JP,A)  
特開平05-222542(JP,A)  
特開平03-104877(JP,A)  
特開平07-252665(JP,A)  
特開平01-290774(JP,A)  
特開平05-098457(JP,A)  
特開平09-287077(JP,A)  
特開2000-026977(JP,A)  
国際公開第99/018253(WO,A1)  
特開平5-44074(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C23C 18/44