

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6432667号
(P6432667)

(45) 発行日 平成30年12月5日 (2018. 12. 5)

(24) 登録日 平成30年11月16日 (2018. 11. 16)

(51) Int. Cl.

C 2 5 D 3/60 (2006.01)

F 1

C 2 5 D 3/60

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2017-222433 (P2017-222433)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成29年11月20日 (2017. 11. 20)		三菱マテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2018-123421 (P2018-123421A)		東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(43) 公開日	平成30年8月9日 (2018. 8. 9)	(74) 代理人	100085372
審査請求日	平成30年8月6日 (2018. 8. 6)		弁理士 須田 正義
(31) 優先権主張番号	特願2017-15219 (P2017-15219)	(74) 代理人	100129229
(32) 優先日	平成29年1月31日 (2017. 1. 31)		弁理士 村澤 彰
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	巽 康司
早期審査対象出願			兵庫県三田市テクノパーク12番地6
			三菱マテリアル株式会社三田工場内
		(72) 発明者	八十嶋 司
			兵庫県三田市テクノパーク12番地6
			三菱マテリアル株式会社三田工場内

最終頁に続く

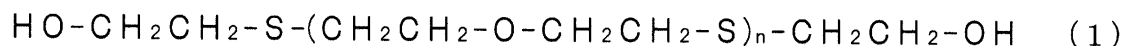
(54) 【発明の名称】 錫合金めっき液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可溶性錫塩と、錫より貴な金属の可溶性塩と、下記一般式(1)で示されるスルフィド化合物とを含み、前記錫より貴な金属が、銀、銅、金及びビスマスより選ばれる少なくとも1種又は2種以上の金属である錫合金めっき液。式(1)中、nは1～3である。

【化 1】



【請求項 2】

更にアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン系界面活性剤及び両性界面活性剤より選ばれる少なくとも1種又は2種以上の界面活性剤を含む請求項1記載の錫合金めっき液。

10

【請求項 3】

更に酸化防止剤を含む請求項1又は請求項2記載の錫合金めっき液。

【請求項 4】

更に錫用の錯体化剤を含む請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の錫合金めっき液。

【請求項 5】

更にpH調整剤を含む請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の錫合金めっき液。

【請求項 6】

20

更に光沢化剤を含む請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の錫合金めっき液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気めっき法により錫合金のめっき膜を形成するための錫合金めっき液に関する。更に詳しくは、半導体ウエハやプリント基板用のはんだバンプ形成に適する錫合金めっき液に関するものである。

【背景技術】

【0002】

導電性物体に錫合金めっき膜、例えば錫 - 銀合金めっき膜を形成するために使用する錫合金めっき浴（液）は、浴中の錫イオンと他の金属イオン（例えば銀イオン）の酸化還元電位が大きく異なる場合、錫よりも貴な金属イオンがめっき浴中で不溶性の塩や金属単体を生成して析出しやすく、安定的にめっき浴を保持することが困難であることが知られている。このため、従来は、例えば錫 - 銀合金めっき液として、シアン化合物を含有するめっき液が使用されていた。しかしながら、この浴は有毒なシアン化合物を含有しているため、極めて毒性が高く、取り扱い上種々の問題を生じる。

【0003】

シアン化合物を含有しない錫合金めっき浴として、従来、種々のめっき浴（液）が提案されている（例えば、特許文献 1 ～ 4 参照。）。特許文献 1 は、非シアン系の安定な銀及び銀合金めっき浴を示し、この銀及び銀合金めっき浴は、（A）銀塩と、銀塩及び錫、ビスマス、インジウム、鉛などの金属の塩の混合物とのいずれかよりなる可溶性塩、（B）分子内に 1 個以上の塩基性窒素原子を有する 2,2 - ジピリジルスルフィド、2,2 - ジピペラジニルスルフィドなどの特定スルフィド系化合物、或は 1 - アザ - 7 - オキサ - 4,10 - ジチアシクロドデカンなどの特定チオクラウンエーテル化合物を含有する。このめっき浴は、これらの特定化合物の含有により、チオグリコール酸などの他のイオウ系化合物の含有浴に比べて、めっき浴の経時安定性、銀と種々の金属の共析化、電着皮膜の外観などに優れるとされる。

【0004】

特許文献 2 は、非シアン系の安定な銀及び銀合金めっき浴を示し、この銀及び銀合金めっき浴は、（A）銀塩と、銀塩及び錫、ビスマス、インジウム、鉛などの金属の塩の混合物とのいずれかよりなる可溶性塩、（B）分子内に 1 個以上のエーテル性酸素原子、1 - ヒドロキシプロピル基、又はヒドロキシプロピレン基を含み、塩基性窒素原子を含まないチオビス（ジエチレングリコール）、ジチオビス（トリグリセロール）、3,3 - チオジプロパノール、チオジグリセリンなどの特定の脂肪族スルフィド系化合物を含有する。このめっき浴によれば、これらの特定化合物の含有により、エーテル性酸素原子、1 - ヒドロキシプロピル基、或はヒドロキシプロピレン基を含まない脂肪族モノスルフィド化合物であるチオジグリコール酸や - チオジグリコールを含有する浴などに比べて、めっき浴の経時安定性、銀と種々の金属の共析化、電着皮膜の外観などに優れるとされる。

【0005】

特許文献 3 は、非シアン系の錫 - 銀合金めっき浴を示し、この錫 - 銀合金めっき浴は、（a）脂肪族アミノ酸類、含窒素芳香族カルボン酸類の少なくとも一種と、（b）脂肪族スルフィド類、脂肪族メルカプタン類の少なくとも一種とを含有する。（a）の脂肪族アミノ酸類にはグリシンなどが、（a）の含窒素芳香族カルボン酸類にはピコリン酸、3 - アミノピラジン - 2 - カルボン酸などが、（b）の脂肪族スルフィド類には 4,7 - ジチアデカン - 1,10 - ジオールなどが、脂肪族メルカプタン類にはチオグリコールなどが挙げられる。このめっき浴では、成分（b）のイオウ化合物を銀の安定剤とし、さらに、グリシンやピコリン酸などの成分（a）を併用することで、錫 - 銀合金皮膜のハンダ濡れ性と外観を良好に向上できるとされる。

【0006】

特許文献 4 は、シアン化物非含有銀系めっき浴を示し、このめっき浴は、銀塩を含む可

10

20

30

40

50

溶性塩と、特別な一般式で示される化合物からなる群より選ばれた１種以上のスルフィド系化合物とを含有する。このめっき浴によれば、浴中での銀イオンの安定性が改善され、十分な錯体化力が得られるとともに、生産コストを低減でき、実用性に優れるとされる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開平１１－２６９６９１号公報（要約）

【特許文献２】特開２０００－１９２２７９号公報（要約）

【特許文献３】特開２００６－２６５５７２号公報（要約）

【特許文献４】特開２００７－０４６１４２号公報（要約）

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

上記特許文献１～４のめっき浴では、めっき浴における銀イオンの安定性又はめっき浴の経時安定性のために、銀を錯体化するための各種錯体化剤を含有している。しかし、特許文献１～４に示される錯体化剤は、長期にわたってめっき浴を使用したり、長期間めっき液を保管すると、分解し、銀が析出しやすい問題があった。また錯体化剤がめっき浴において高い安定性を示す場合には、めっき膜の外観及び膜厚均一性に悪影響を及ぼすことがあった。

【０００９】

20

本発明の目的は、電解安定性及び経時安定性に優れ、めっき膜の外観及び膜厚均一性が良好である錫合金めっき液を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意研究を行った結果、特定のスルフィド化合物を錫合金めっき液に含有させると、使用中においても保管中においてもめっき浴中の錫より貴な金属の錯体が分解せずに安定化し、常に良好なめっき膜の外観及び膜厚均一性が得られることを知見し本発明に到達した。

【００１１】

本発明の第１の観点は、可溶性錫塩と、錫より貴な金属の可溶性塩と、下記一般式（１）で示されるスルフィド化合物とを含み、前記錫より貴な金属が、銀、銅、金及びビスマスより選ばれる少なくとも１種又は２種以上の金属である錫合金めっき液である。式（１）中、 n は１～３である。

30

【００１２】

【化１】



【００１３】

本発明の第２の観点は、第１の観点に係る発明であって、更にアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン系界面活性剤及び両性界面活性剤より選ばれる少なくとも１種又は２種以上の界面活性剤を含む錫合金めっき液である。

40

【００１５】

本発明の第３の観点は、第１又は第２の観点に係る発明であって、更に酸化防止剤を含む錫合金めっき液である。

【００１６】

本発明の第４の観点は、第１から第３の観点のいずれかの観点に係る発明であって、更に錫用の錯体化剤を含む錫合金めっき液である。

【００１７】

本発明の第５の観点は、第１から第４の観点のいずれかの観点に係る発明であって、

50

更に pH 調整剤を含む錫合金めっき液である。

【 0 0 1 8 】

本発明の第 6 の観点は、第 1 から第 5 の観点のいずれかの観点に係る発明であって、更に光沢化剤を含む錫合金めっき液である。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明の第 1 の観点の錫合金めっき液では、スルフィド化合物が上述した一般式 (1) において、分子中に酸素原子「 - O - 」を含むため、水との水素結合により、水溶性を上げる効果がある。また S 原子間にエーテル結合「 C - O - C 」が存在することにより、化合物自体の安定性に優れ、かつ S 原子を 2 ~ 4 個含むため、この S 原子がめっき浴中の錫より貴な金属イオンを十分に錯体化して安定化することができる。これにより、この錫合金めっき液は使用中も保管中も長期間にわたって電解安定性及び経時安定性に優れる。また、めっき電極表面へのスルフィド化合物の吸着が適切に行われるため、平滑化剤として界面活性剤を併用した場合、界面活性剤の作用を阻害することが無く、めっき膜の外観及び膜厚均一性が良好である。

10

また本発明の第 1 の観点の錫合金めっき液では、錫より貴な金属が、銀、銅、金及びピスマスより選ばれる少なくとも 1 種又は 2 種以上であるため、はんだ濡れ性、実装強度、曲げ性及びリフロー性に優れ、ウイスキーが生成しにくいなどの効果がある。

【 0 0 2 0 】

本発明の第 2 の観点の錫合金めっき液では、更にアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤を含むため、めっき膜の外観及び膜厚均一性をより良好にする効果がある。

20

【 0 0 2 2 】

本発明の第 3 の観点の錫合金めっき液では、更に酸化防止剤を含むため、錫合金めっき液中の Sn^{2+} の酸化を防止する効果がある。

【 0 0 2 3 】

本発明の第 4 の観点の錫合金めっき液では、更に錫用の錯体化剤を含むため、錫合金めっき液を中性付近の錫めっき浴に適用する場合には、 Sn^{2+} イオンを安定化させる効果がある。

【 0 0 2 4 】

30

本発明の第 5 の観点の錫合金めっき液では、更に pH 調整剤を含むため、錫合金めっき液を酸性、弱酸性、中性などの任意の pH 領域に調整する効果がある。

【 0 0 2 5 】

本発明の第 6 の観点の錫合金めっき液では、更に光沢剤を含むため、錫合金めっき膜中の錫合金の結晶粒子を微細化する作用効果がある。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

以下に、本発明の一実施形態の錫合金めっき液について説明する。この錫合金めっき液は、半導体基板（ウエハ）やプリント基板用のはんだパンプなどとして使用される錫合金のめっき膜の形成用材料として利用される。

40

【 0 0 2 7 】

本実施形態の錫合金めっき液は、可溶性錫塩と、錫より貴な金属の可溶性塩と、下記一般式 (1) で示されるスルフィド化合物とを含む。式 (1) 中、n は 1 ~ 3 である。

【 0 0 2 8 】

【化 2】



【 0 0 2 9 】

50

〔 錫合金 〕

本実施形態の錫合金めっき液で作られる錫合金は、錫(Sn)と、銀(Ag)、銅(Cu)、金(Au)、ビスマス(Bi)より選ばれた所定金属との合金であり、例えば、SnAg合金、SnCu合金、SnAu合金、SnBi合金等の2元合金、SnCuAg合金等の3元合金が挙げられる。

【 0030 】

〔 可溶性錫塩 〕

本実施形態の錫合金めっき液において用いられる可溶性錫塩は、水に溶解して二価の錫イオンを生成する塩である。可溶性錫塩の例としては、ハロゲン化物、硫酸塩、酸化物、アルカンスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩及びアルカノールスルホン酸塩が挙げられる。アルカンスルホン酸塩の具体例としては、メタンスルホン酸塩及びエタンスルホン酸塩が挙げられる。アリールスルホン酸塩の具体例としては、ベンゼンスルホン酸塩、フェノールスルホン酸塩、クレゾールスルホン酸塩及びトルエンスルホン酸塩が挙げられる。アルカノールスルホン酸塩の具体例としては、イセチオン酸塩が挙げられる。

【 0031 】

可溶性錫塩は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。本実施形態の錫合金めっき液における可溶性錫塩の含有量は、錫の量に換算して、好ましくは5 g/L以上200 g/L以下の範囲、更に好ましくは20 g/L以上100 g/L以下の範囲である。可溶性錫塩の含有量が過度に少ない場合は、一般的にパンプめっきで使用される電流密度1~20 ASD(1平方デシメートル当りのアンペア)の範囲で、錫の析出が正常に起きにくくなり、良好なパンプ成形ができなくなるおそれがある。一方、可溶性錫塩の含有量が過度に高い場合には、めっき液の粘度が高くなることによりパンプ成形ができにくくなる他、必要以上に錫を含有するため、めっき浴のコストが高くなるおそれがある。

【 0032 】

〔 錫より貴な金属の可溶性塩 〕

本実施形態の錫合金めっき液において用いられる錫より貴な金属の可溶性塩は、水に溶解する塩である。錫より貴な金属としては、銀、銅、金及びビスマスより選ばれる少なくとも1種又は2種以上の金属を挙げることができる。これらの金属の可溶性塩の例は、可溶性錫塩の例と同じである。これらの金属の中で、銀又は銅を含むことが好ましい。錫と銀の合金(SnAg合金)は、共晶組成(Sn-3.5 wt% Ag)での融点が221と低融点であり、また錫と銅の合金(SnCu合金)は、共晶組成(Sn-1.7 wt% Cu)での融点227と低融点であり、いずれも、はんだ濡れ性、実装強度、曲げ性及びリフロー性に優れ、ウィスカーが生成しにくいなどの利点がある。錫より貴な金属の可溶性塩は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。本実施形態のめっき液における錫より貴な金属の可溶性塩の含有量は、金属の量に換算して、好ましくは0.01 g/L以上10 g/L以下の範囲、更に好ましくは0.1 g/L以上2 g/L以下の範囲である。錫より貴な金属の可溶性塩の含有量が過度に少ない場合、又は過度に多い場合は、析出するはんだ合金の組成を共晶組成とすることができず、はんだ合金としての特性が得られなくなる。

【 0033 】

〔 スルフィド化合物 〕

本実施形態の錫合金めっき液において用いられるスルフィド化合物は、上述した一般式(1)で示され、濃硫酸やアルキルスルホン酸等の脱水作用をもつ強酸中でチオジエタオール(n=0)を脱水縮合して得られる。このときの反応温度、反応時間及び精製条件を変えることにより、一般式(1)中のnの値を制御することができる。このnが3を超えると、スルフィド化合物は水溶性でなくなり、疎水性となる。水溶液中でスルフィド化合物を溶解させるためには、nは3以下である必要がある。上述したように、スルフィド化合物が上述した一般式(1)において、分子中に酸素原子「-O-」を含むため、水との水素結合により、水溶性を上げる効果がある。またS原子間にエーテル結合「C-O-C

10

20

30

40

50

」が存在することにより、化合物自体の安定性に優れ、かつ、1つの分子中にS原子を2～4個含むため、このS原子がめっき浴中の錫より貴な金属イオンを十分に錯体化して安定化することができる。このスルフィド化合物の構造は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）、高速液体クロマトグラム質量分析計（LC-MS）、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）、核磁気共鳴装置（NMR）等の分析機器を併用することにより分析することができる。

【0034】

〔添加剤〕

本実施形態の錫合金めっき液は、酸電解質（遊離酸）、界面活性剤、酸化防止剤、錫用の錯体化剤、pH調整剤、光沢化剤等の添加剤を更に含んでいてもよい。

10

【0035】

（酸電解質）

酸電解質としては、塩化水素、臭化水素、硫酸、アルカンスルホン酸、アリールスルホン酸又はアルカノールスルホン酸が挙げられる。アルカンスルホン酸の具体例としては、メタンスルホン酸又はエタンスルホン酸が挙げられる。アリールスルホン酸の具体例としては、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸又はトルエンスルホン酸が挙げられる。アルカノールスルホン酸の具体例としては、イセチオン酸が挙げられる。酸電解質は、錫合金めっき液の導電性を高める作用がある。

【0036】

酸電解質は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。本実施形態の錫合金めっき液における酸電解質の含有量は、好ましくは5 g/L以上500 g/L以下の範囲、更に好ましくは30 g/L以上300 g/L以下の範囲である。

20

【0037】

（界面活性剤）

本実施形態の錫合金めっき液は、界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤は、錫合金めっき液と被めっき物との親和性を高める作用と、錫合金めっき膜形成時にめっき膜の表面に吸着してめっき膜内の錫合金の結晶成長を抑制して、結晶を微細化することにより、めっき膜の外観向上、被めっき物との密着性向上、膜厚均一化などの作用がある。界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン系界面活性剤および両性界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

30

【0038】

アニオン界面活性剤の具体例としては、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩などが挙げられる。カチオン界面活性剤の具体例としては、モノ～トリアルキルアミン塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、トリメチルアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。非イオン系活性剤の具体例としては、炭素原子数が1～20個のアルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、炭素原子数が1～25個のアルキルフェノール、アリールアルキルフェノール、炭素原子数が1～25個のアルキルナフトール、炭素原子数が1～25個のアルコキシシリル酸（塩）、ソルピタンエステル、ポリアルキレングリコール、炭素原子数が1～22個の脂肪族アミドなどにエチレンオキシド（EO）及び/又はプロピレンオキシド（PO）を2～300モル付加縮合させたものなどが挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、カルボキシベタイン、イミダゾリンベタイン、アミノカルボン酸などが挙げられる。

40

【0039】

界面活性剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。本実施形態の錫合金めっき液における界面活性剤の添加量は、一般に0.01 g/L以上50 g/L以下の範囲、好ましくは0.1 g/L以上20 g/L以下の範囲、より好ましくは1 g/L以上10 g/L以下の範囲である。

【0040】

（酸化防止剤）

50

本実施形態の錫合金めっき液は、必要に応じて酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤は錫合金めっき液中の Sn^{2+} の酸化防止を目的としたものである。酸化防止剤の例としては、アスコルビン酸又はその塩、ピロガロール、ヒドロキノン、フロログルシノール、トリヒドロキシベンゼン、カテコール、クレゾールスルホン酸又はその塩、カテコールスルホン酸又はその塩、ヒドロキノンスルホン酸又はその塩などが挙げられる。例えば、酸性浴では、ヒドロキノンスルホン酸又はその塩、中性浴ではアスコルビン酸又はその塩などが好ましい。

【0041】

酸化防止剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。本実施形態の錫合金めっき液における酸化防止剤の添加量は、一般に 0.01 g/L 以上 20 g/L 以下の範囲、好ましくは 0.1 g/L 以上 10 g/L 以下の範囲、より好ましくは 0.1 g/L 以上 5 g/L 以下の範囲である。

【0042】

(錫用の錯体化剤)

本実施形態の錫合金めっき液は、酸性、弱酸性、中性などの任意の pH 領域の錫合金めっき浴に適用できる。 Sn^{2+} イオンは強酸性 ($\text{pH} : < 1$) では安定であるが、酸性から中性付近 ($\text{pH} : 1 \sim 7$) では白色沈澱を生じ易い。このため、本実施形態の錫合金めっき液を中性付近の錫めっき浴に適用する場合には、 Sn^{2+} イオンを安定化させる目的で、錫用の錯体化剤を添加するのが好ましい。

【0043】

錫用の錯体化剤としては、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、モノカルボン酸を使用できる。具体例としては、グルコン酸、クエン酸、グルコヘプトン酸、グルコノラクトン、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アスコルビン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グリコール酸、リンゴ酸、酒石酸、或はこれらの塩などが挙げられる。好ましくは、グルコン酸、クエン酸、グルコヘプトン酸、グルコノラクトン、グルコヘプトラクトン、或はこれらの塩などである。また、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA)、ニトリロ三酢酸 (NTA)、イミノジ酢酸 (IDA)、イミノジプロピオン酸 (IDP)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (HEDTA)、トリエチレントトラミン六酢酸 (TTHA)、エチレンジオキシビス (エチルアミン) - N, N, N, N - テトラ酢酸、メルカプトトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類、グリシン類、ニトリロトリメチルホスホン酸、1 - ヒドロキシエタン - 1, 1 - ジホスホン酸、或はこれらの塩などのポリアミンやアミノカルボン酸類も錯体化剤として有効である。

【0044】

錫用の錯体化剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。本実施形態の錫合金めっき液における錫用の錯体化剤の添加量は、錫合金めっき液に含まれる可溶性錫塩化合物中の錫 1 モルに対して、一般に 0.001 モル以上 10 モル以下の範囲、好ましくは 0.01 モル以上 5 モル以下の範囲、より好ましくは 0.5 モル以上 2 モル以下の範囲である。

【0045】

(pH 調整剤)

本実施形態の錫合金めっき液は、必要に応じて pH 調整剤を含有することができる。 pH 調整剤の例としては、塩酸、硫酸等の各種の酸、アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の各種の塩基などが挙げられる。また、 pH 調整剤としては、酢酸、プロピオン酸などのモノカルボン酸類、ホウ酸類、リン酸類、シュウ酸、コハク酸などのジカルボン酸類、乳酸、酒石酸などのオキシカルボン酸類なども有効である。

【0046】

(光沢化剤)

本実施形態の錫合金めっき液は、必要に応じて光沢化剤を含有することができる。光沢

10

20

30

40

50

化剤としては、芳香族カルボニル化合物が有効である。芳香族カルボニル化合物は、錫合金めっき膜中の錫合金の結晶粒子を微細化する作用がある。芳香族カルボニル化合物は、芳香族炭化水素の炭素原子にカルボニル基（ $-CO-X$ ；但し、 X は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数が1～6個の範囲にあるアルキル基または炭素原子数が1～6個の範囲にあるアルコキシ基を意味する）が結合した化合物である。芳香族炭化水素は、ベンゼン環、ナフタレン環およびアントラセン環を含む。芳香族炭化水素は、置換基を有してもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数が1～6個の範囲にあるアルキル基および炭素原子数が1～6個の範囲にあるアルコキシ基を挙げることができる。カルボニル基は、芳香族炭化水素に直結していてもよいし、炭素原子数が1個以上6個以下の範囲にあるアルキレン基を介して結合してもよい。芳香族カルボニル化合物の具体例としては、ベンザルアセトン、桂皮酸、シナムアルデヒド、ベンズアルデヒドを挙げることができる。

10

【0047】

芳香族カルボニル化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。本実施形態の錫合金めっき液における芳香族カルボニル化合物の添加量は、一般に0.01mg/L以上500mg/Lの範囲、好ましくは0.1mg/L以上100mg/L以下の範囲、より好ましくは1mg/L以上50mg/L以下の範囲である。

【0048】

本実施形態の錫合金めっき液は、例えば、可溶性錫塩、錫より貴な金属の可溶性塩、上述した一般式（1）で示されるスルフィド化合物及びその他の成分と、水とを混合することによって調製することができる。 Sn^{2+} イオンの酸化と錫より貴な金属イオンの還元反応を抑制するため、錫より貴な金属の可溶性塩は、スルフィド化合物を投入した後に、混合することが好ましい。

20

【0049】

本実施形態のめっき液を用いためっき膜の形成方法としては、上述したように電気めっきを用いる。電気めっきによるめっき膜形成時の電流密度は、0.1A/dm²以上100A/dm²以下の範囲、好ましくは0.5A/dm²以上20A/dm²以下の範囲である。液温は、10℃以上50℃以下の範囲、より好ましくは20℃以上40℃以下の範囲である。

30

【実施例】

【0050】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

【0051】

（ $SnAg$ めっき液の建浴）

<実施例1>

メタンスルホン酸錫水溶液に、遊離酸としてのメタンスルホン酸と、錯体化剤として一般式（1）の $n=1$ のスルフィド化合物と、ノニオン系界面活性剤（エチレンジアミンにポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンを50：50の割合で付加させたもの）とを混合して溶解させた後、更にメタンスルホン酸銀液を加えて混合した。そして最後にイオン交換水を加えて、下記組成の $SnAg$ めっき液を建浴した。なお、メタンスルホン酸錫水溶液は、金属錫板を、メタンスルホン酸銀水溶液は、金属銀板を、それぞれメタンスルホン酸水溶液中で電解させることにより調製した。

40

【0052】

（ $SnAg$ めっき液の組成）

メタンスルホン酸錫（ Sn^{2+} として）：50g/L

メタンスルホン酸銀（ Ag^+ として）：0.5g/L

メタンスルホン酸（遊離酸として）：150g/L

スルフィド化合物（ $n=1$ ）：5g/L

ノニオン系界面活性剤：5g/L

50

イオン交換水：残部

【0053】

<実施例2>

錯体化剤として一般式(1)の $n = 2$ のスルフィド化合物を用いた以外は、実施例1と同様にSnAgめっき液を建浴した。

【0054】

<実施例3>

錯体化剤として一般式(1)の $n = 3$ のスルフィド化合物を用いた以外は、実施例1と同様にSnAgめっき液を建浴した。

【0055】

<実施例4>

メタンスルホン酸錫水溶液に、遊離酸としてのメタンスルホン酸と、錯体化剤として一般式(1)の $n = 2$ のスルフィド化合物とを混合して溶解させた後、更にメタンスルホン酸銅水溶液を加えて混合した。混合によって均一な溶液となった後、更にノニオン系界面活性剤を加えた。そして最後にイオン交換水を加えて、下記組成のSnCuめっき液を建浴した。なお、メタンスルホン酸錫水溶液は、金属錫板を、メタンスルホン酸銅水溶液は、金属銅板を、それぞれメタンスルホン酸水溶液中で電解させることにより調製した。

【0056】

(SnCuめっき液の組成)

メタンスルホン酸錫(Sn^{2+} として)：50 g/L

メタンスルホン酸銅(Cu^{2+} として)：0.3 g/L

メタンスルホン酸(遊離酸として)：150 g/L

スルフィド化合物($n = 2$)：5 g/L

ノニオン系界面活性剤：5 g/L

イオン交換水：残部

【0057】

<実施例5>

メタンスルホン酸錫水溶液に、遊離酸としてのメタンスルホン酸と、錯体錯化剤として一般式(1)の $n = 1$ のスルフィド化合物と、ノニオン系界面活性剤(ビスフェノールA 1モルに対しポリオキシエチレンを20モルで付加させたもの)を混合して溶解させた後、錫の錯体化剤としてグルコン酸ナトリウム、及びメルカプトテトラゾールを加え、光沢化剤としてベンザルアセトン(3)を混合した。更にメタンスルホン酸銀液を加えて混合した。そして最後にイオン交換水を加えて、下記組成のSnAgめっき液を建浴した。

【0058】

(SnAgめっき液の組成)

メタンスルホン酸錫(Sn^{2+} として)：80 g/L

メタンスルホン酸銀(Ag^+ として)：1.0 g/L

メタンスルホン酸(遊離酸として)：100 g/L

スルフィド化合物($n = 1$)：3 g/L

ノニオン系界面活性剤：8 g/L

グルコン酸ナトリウム：10 g/L

メルカプトテトラゾール：1 g/L

ベンザルアセトン：0.01 mg/L

イオン交換水：残部

【0059】

<比較例1>

錯体化剤として一般式(1)の $n = 0$ のスルフィド化合物を用いた以外は、実施例1と同様にSnAgめっき液を建浴した。

【0060】

<比較例2>

10

20

30

40

50

錯体化剤として一般式(1)の $n = 4$ のスルフィド化合物を用いた以外は、実施例1と同様に SnAg めっき液を建浴した。

【0061】

<比較例3>

錯体化剤として3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールを用いた以外は、実施例1と同様に SnAg めっき液を建浴した。

【0062】

<比較例4>

錯体化剤として一般式(1)の $n = 4$ のスルフィド化合物を用いた以外は、実施例5と同様に SnAg めっき液を建浴した。

【0063】

<比較試験及び評価>

実施例1～5及び比較例1～4の9種類の建浴しためっき液を用いて、錫合金めっき液の安定性とめっき性能について評価した。錫合金めっき液の安定性は、電解安定性試験と経時安定性試験を行って評価した。めっき性能は、ハルセル試験とめっき試験を行って評価した。

【0064】

(a) 電解安定性試験

9種類の建浴した錫合金めっき液を電解液として、この電解液中にカソードとして銅板を、アノードとして白金板をそれぞれ配置し、浴温 25°C 、カソード電流密度 10 A/D で9種類の建浴した錫合金めっき液を各別に電解めっきを行った。電解めっきによりめっき液中の金属成分が消費されるため、 5 Ah/L の電解めっき毎に酸化第一錫(SnO)と酸化第一銀(Ag_2O)の粉末をめっき液に投入・混合・溶解させることで、金属成分をめっき浴に補給しながら、 200 Ah/L まで電解めっきを行った。電解めっき後の錫合金めっき液中に残存する錯体化剤であるスルフィド化合物の濃度を以下のHPLC(High Performance Liquid Chromatography)法により定量分析した。錫合金めっき液をディスポーザブルシリンジでろ過し、島津製作所製のHPLC装置(型番Prominence)を用い、移動相を MeOH (メタノール)として、 40°C に保温した L-Column OD S を用いて分析を行った。建浴直後の錯体化剤の濃度を 100% として、電解めっき後の錯体化剤の残存割合(%)を錯体化剤の残存量として評価した。

【0065】

(b) 経時安定性試験

9種類の建浴した錫合金めっき液をガラス製の密封ボトルに各別に入れ、Panasonic社製のクリーンオープン内で 50°C で6ヶ月間保管した。島津製作所社製のICP発光分析装置(ICP-AES、型番ICPE-9800)を用い、建浴直後の錫合金めっき液中の Sn 以外の金属濃度、つまり、 SnAg 合金めっき液の場合は Ag 濃度を、 SnCu めっき液の場合は Cu 濃度をそれぞれ 100% として、6ヶ月間保管後に残存している Sn 以外の金属濃度、つまり、 SnAg 合金めっき液の場合は Ag 濃度、 SnCu めっき液の場合は Cu 濃度の各残存割合(%)を測定した。

【0066】

(c) ハルセル試験

9種類の建浴した錫合金めっき液を山本鍍金試験器社製のハルセル槽に各別に入れ、液中にカソードとして銅製ハルセル板を、アノードとして白金板をそれぞれ配置し、ハルセル試験を行った。めっき条件は、液温を 25°C とし、通電電流を 3 A とし、めっき処理時間は5分間とした。めっき処理中、めっき液をカソードロッカーで攪拌した。ハルセル評価は、めっき処理したハルセル板上のめっき膜の皮膜外観を電流密度早見板を用いて、目視で確認し、光沢・半光沢のある皮膜を「良好」とし、無光沢・くもりのある皮膜を「可」とし、焦げ・ヤケのある皮膜を「不良」として、3つの判断基準で評価した。

【0067】

(d) めっき試験

9種類の建浴した錫合金めっき液を電解液として各別にめっき試験を行った。電解液を液温25℃に調整し、電解液に銅製基板（縦10cm、横10cm、厚さ0.3mm）を浸漬し、5A/dm²の電流密度で10分間を行った。得られためっき皮膜の10箇所の膜厚を蛍光X線膜厚測定器（日立ハイテクノロジー社製）によって測定した。10箇所の膜厚の最大値（ T_{\max} ）と最小値（ T_{\min} ）と平均値（ T_{average} ）を求め、以下の式（2）により膜厚均一性を算出し、電着が均一に行われたか評価した。以上の試験結果を表1に示す。

$$\text{膜厚均一性} = (T_{\max} - T_{\min}) / (2 \times T_{\text{average}}) \times 100 (\%) \quad (2)$$

【0068】

【表1】

10

	錫合金めっき液			めっき液の安定性		めっき液のめっき性能	
	錯化剤		Sn以外の金属	電解安定性試験	経時安定性試験	ハルセル試験 (めっき膜外観)	めっき試験 (膜厚均一性)
	スルフィド化合物	スルフィド化合物以外の化合物					
実施例1	n=1	—	Ag	90%	93%	良好	2.1%
実施例2	n=2	—	Ag	92%	84%	良好	3.3%
実施例3	n=3	—	Ag	95%	97%	可	4.0%
実施例4	n=2	—	Cu	88%	89%	良好	3.2%
実施例5	n=1	—	Ag	91%	92%	良好	4.2%
比較例1	n=0	—	Ag	86%	27%	良好	2.7%
比較例2	n=4	—	Ag	98%	98%	不良	15.8%
比較例3	—	3,6-ジチア-1,8-オクタンジオール	Ag	21%	9%	良好	3.1%
比較例4	n=4	—	Ag	93%	92%	不良	24.6%

20

30

【0069】

40

表1から明らかなように、一般式（1）においてn=0～3で表わされるスルフィド化合物を用いた実施例1～5の場合では、電解めっき後においてもSnAgめっき液では90%～95%、SnCuめっき液では88%と高い割合で錯体化剤が残存しており、経時後にも液中のAg又はCuの残存率は、SnAgめっき液では84%～97%、SnCuめっき液では89%と高いとともに、めっき性能においても皮膜の外観が良好で、膜厚均一性もSnAgめっき液では2.1%～4.2%、SnCuめっき液では3.2%と良好であった。一方、比較例1では、電解安定性及びめっき性能は良好であったものの、経時後にAgの残存率が低下した。これは、比較例1で用いたn=0の化合物は、1分子中のS原子が1個であるため、Agイオンとの錯体化能力が十分でなく、Agが還元析出したと考えられる。また比較例2及び比較例4では、めっき液の安定性が良好であった一方で

50

、めっき性能が悪化した。これは、 $n = 4$ の化合物は疎水性が高く、電極表面に吸着する力が強いため、併用した界面活性剤の平滑化作用を妨害したものと推察される。更に比較例3では、めっき性能は良好であったものの、錯体化剤として本発明のスルフィド化合物を錫合金めっき液に含ませなかったため、電解めっき後に錯体化剤の濃度が低下した。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明のめっき液は、半導体ウエハやプリント基板のバンプ電極などのような電子部品の一部を形成するために利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 片瀬 琢磨

兵庫県三田市テクノパーク12番地6 三菱マテリアル株式会社三田工場内

審査官 越本 秀幸

(56)参考文献 特開2006-265572(JP,A)

特開2016-183409(JP,A)

特開2001-164396(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 3/60

C25D 3/56