

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7297771号
(P7297771)

(45)発行日 令和5年6月26日(2023.6.26)

(24)登録日 令和5年6月16日(2023.6.16)

(51)国際特許分類 F I
C 2 3 C 18/42 (2006.01) C 2 3 C 18/42

請求項の数 14 (全19頁)

(21)出願番号	特願2020-540630(P2020-540630)	(73)特許権者	511188635 アトテック ドイツェランド ゲーエムベ ーハー ウント コ カーゲー ドイツ国 1 0 5 5 3 ベルリン エラス ムシュトラッセ 2 0
(86)(22)出願日	平成30年11月19日(2018.11.19)	(74)代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(65)公表番号	特表2021-511438(P2021-511438 A)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43)公表日	令和3年5月6日(2021.5.6)	(74)代理人	100133400 弁理士 阿部 達彦
(86)国際出願番号	PCT/EP2018/081758	(72)発明者	ドニー・ラウタン ドイツ・1 0 5 5 3・ベルリン・エラス ムシュトラッセ・2 0・アトテック・ ドイツェランド・ゲーエムベハー・パ 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2019/145064		
(87)国際公開日	令和1年8月1日(2019.8.1)		
審査請求日	令和3年11月8日(2021.11.8)		
(31)優先権主張番号	18153739.0		
(32)優先日	平成30年1月26日(2018.1.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

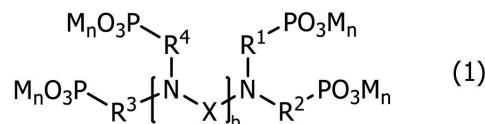
(54)【発明の名称】 無電解金めっき浴

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a) 金イオン;
b) 亜硫酸イオン;
c) ヨウ化物イオン;及び
d) 式(1)

【化1】



10

(式中、

- 各Xは、アルカンジイル基であり;
R¹、R²、R³及び各R⁴は、独立してアルカンジイル基であり;
Mは、独立して水素、金属原子又はカチオン形成基であり;
各nは、有理数であり、それぞれのMの価数に応じて選択され;
bは、1～10の範囲の整数である)

による少なくとも1種のホスホネート化合物
を含み、

20

前記ヨウ化物イオンの濃度が、7 ~ 25mmol/Lの範囲である、無電解金めっき浴。

【請求項 2】

前記無電解金めっき浴のpH値が、5.5 ~ 8.5の範囲である、請求項1に記載の無電解金めっき浴。

【請求項 3】

前記亜硫酸イオンの濃度が、10 ~ 150mmol/Lの範囲である、請求項1又は2に記載の無電解金めっき浴。

【請求項 4】

前記亜硫酸イオンの物質の量が、金イオンの物質の量と少なくとも同程度に多い、請求項1から3のいずれか一項に記載の無電解金めっき浴。

10

【請求項 5】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び各 R^4 が、独立してC1 ~ C6アルカンジイル基である、請求項1から4のいずれか一項に記載の無電解金めっき浴。

【請求項 6】

bが、1 ~ 6の範囲である、請求項1から5のいずれか一項に記載の無電解金めっき浴。

【請求項 7】

少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸を含む、請求項1から6のいずれか一項に記載の無電解金めっき浴。

【請求項 8】

前記少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸が脂肪族である、請求項7に記載の無電解金めっき浴。

20

【請求項 9】

前記少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸が、C1 ~ C12ヒドロキシカルボン酸である、請求項7又は8に記載の無電解金めっき浴。

【請求項 10】

チオ硫酸イオンを含まない、請求項1から9のいずれか一項に記載の無電解金めっき浴。

【請求項 11】

シアン化物イオンを含まない、請求項1から10のいずれか一項に記載の無電解金めっき浴。

【請求項 12】

基板の表面に金属を析出させるための、請求項1から11のいずれか一項に記載の無電解金めっき浴の使用。

30

【請求項 13】

基板の表面に金属を析出させる方法であって、

(i)表面を有する基板を準備する方法工程；

(ii)基板の表面の少なくとも一部分を請求項1から11のいずれか一項に記載の無電解金めっき浴と接触させ；それによって基板の表面の少なくとも一部分に金属を析出させる方法工程

をこの順序で含む、方法。

【請求項 14】

40

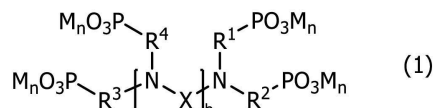
1)水溶液であって、

- 亜硫酸イオン；

- ヨウ化物イオン；

- 式(1)

【化 2】



(式中、

50

各Xは、独立してアルカンジイル基であり；
 R¹、R²、R³及び各R⁴は、独立してアルカンジイル基であり；
 Mは、独立して水素、金属原子又はカチオン形成基であり；
 各nは、有理数であり、それぞれのMの価数に応じて選択され；
 bは、1～10の範囲の整数である)；

による少なくとも1種のホスホネート化合物；

- 任意選択で、少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸；
- 任意選択で、ポリアルキレングリコール；

を含む水溶液；及び

II)金イオンの水溶液

を含む、請求項1から11のいずれか一項に記載の無電解金めっき浴の提供に好適なキット

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無電解金めっき浴、その使用、及び基板の表面に金属を析出させる方法に関する。本発明は更に、前記無電解金めっき浴の提供に好適なキットオブパーツを対象とする。無電解金めっき浴は、プリント配線板、IC基板、半導体デバイス、ガラス製インターポータ等の製造に特に好適である

【背景技術】

20

【0002】

金属は、電子部品の製造及び半導体産業において最重要な関心事である。金属は、プリント配線板、IC基板、半導体デバイス等の製造において、はんだ付け可能及び/又はワイヤボンディング可能表面として頻繁に使用される。典型的には、金属は、はんだ付け及び/又はワイヤボンディング前の最終仕上げとして使用される。銅線とそれに接合されるワイヤとの間に十分な伝導性と堅牢性を持つ電氣的接続を提供すると共に、ワイヤボンディングのための良好な強度を提供するため、当技術分野において従来より使用されている様々な層アセンブリが存在する。こうした層アセンブリは、典型的には、銅線上にニッケル、パラジウム及び金のうちの1種又は複数種を含む。

【0003】

30

中でも、無電解ニッケル/無電解金(ENIG)、無電解ニッケル/無電解パラジウム/浸漬金(ENEPIG)、直接浸漬金(DIG)、無電解パラジウム/浸漬金(EPIG)及び無電解パラジウム/自己触媒金(EPAG)が存在する。

【0004】

これらの仕上げはいずれも、何らかの無電解めっきプロセスを必要とする。今日の電気部品の微細なサイズのため、基板への電氣的接続を必要とする電解プロセスを使用することは不可能である。したがって、無電解めっきプロセス(無電解金属析出)が使用される。無電解めっきは一般に、金属イオンの還元のための外部電流源を使用しない方法を記述する。外部電流源を使用するめっきプロセスは一般に、電解又はガルバニックめっき法として記載されている。非金属表面は、金属析出に対して受容性又は触媒性を持たせるために前処理してもよい。表面の全て又は選択された部分を、好適に前処理してもよい。無電解めっきの1種が、自己触媒めっきである。自己触媒金属浴の主成分は、金属塩、還元剤、並びに、任意選択の原材料としての錯化剤、pH調整剤、及び例えば安定化剤のような添加剤である。錯化剤(当技術分野ではキレート剤とも呼ばれる)は、析出させている金属をキレート化し、金属が溶液から沈殿する(即ち、水酸化物等として)のを防止するために使用される。金属をキレート化すると、金属が、金属イオンをその金属形態に変換する還元剤にとって都合がよい形になる。

40

【0005】

金属析出の更なる形態が、浸漬めっきである。浸漬めっきは、外部電流源も化学的還元剤も使用しない別の金属の析出法である。そのメカニズムは、浸漬めっき液中に存在する

50

金属イオンを下にある基板からの金属で置換することに依存する。浸漬めっきの1つの欠点は、より厚い層の析出が、通常は形成された層の多孔性によって制限されることである。したがって、析出させる金属の緻密層が形成されると、めっきは停止する。

【0006】

ほとんどの場合、無電解金めっき浴は、無電解めっきの一方又は両方のタイプを使用する。めっき浴に還元剤が添加されている場合でも、割合は低いものの、浸漬型めっきが起こり得る。本発明の文脈において、無電解めっきは、化学的還元剤(本明細書においては、「還元剤」と呼ぶ)を援用した自己触媒めっきと浸漬めっきとが組み合わせられた析出であると理解すべきである。

【0007】

これらの技法は、少し前に確立されたものであるが、多くの未解決の課題が依然として存在する。こうした課題は、例えば、金と銅線との間に配置されるニッケル層の腐食(当技術分野では、ニッケル腐食とも呼ばれる)、及び先行技術の金めっき浴の不十分な安定性であって、それは、前記浴のコストのために極めて望ましくないものである。先行技術のめっき浴の中には、新たに調製された際には満足のいく結果をもたらすものもあるが、使用中にその特性を急速に失う。そのため、それらの浴の頻繁な交換が必要とされる。

【0008】

製造業における別の重要な側面は、めっき速度である。経済的に実行可能な方法で製造プロセスを実行するのに十分なめっき速度で金属を析出させることが非常に望ましい。典型的には、金めっき浴は、今日の産業上の要件を満たすため、100nm/h以上、好ましくは150nm/h以上、特に好ましくは200nm/h以上のめっき速度を有することが求められる。

【0009】

金属の別の所望の特性は、レモンイエローであるべき光学的外観であり、それは、金属の変色は許容できず、スクラップの発生をもたらすためである。

【0010】

先行技術において公知の多くの無電解金めっき浴が存在するが、その多くは、先に概説した技術的要件を満足させる長期性能を発揮することができない。そのため、金めっき浴の頻繁な交換が必要とされ、それは、経済上かつ環境上の懸念である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【文献】米国特許第5318621号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

したがって、本発明の目的は、先行技術の短所を克服することである。したがって、本発明の目的は、一定のめっき速度と、少なくとも5回の金属ターンオーバー(MTO)、好ましくは少なくとも10回の金属ターンオーバーのための性能とを有する無電解金めっき浴を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

目的は、

- a)金イオン;
- b)亜硫酸イオン;
- c)ヨウ化物イオン;及び
- d)式(1)

【0014】

10

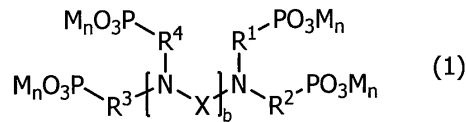
20

30

40

50

【化 1】



【 0 0 1 5 】

(式中、

各Xは、アルカンジイル基であり;

R¹、R²、R³及び各R⁴は、独立してアルカンジイル基であり;

Mは、独立して水素、金属原子又はカチオン形成基であり;

各nは、有理数であり、それぞれのMの価数に応じて選択され;

bは、1～10の範囲の整数である)

による少なくとも1種のホスホネート化合物

を含む、本発明による無電解金めっき浴によって解決される。

【 0 0 1 6 】

bが1より大きい場合、Xは、独立して選択される、例えば1,2-エタンジイル基及び1,3-プロパンジイル基のようなアルカンジイル基とすることができる。出現率と比は、式(1)による化合物を形成するために使用される遊離体に依存する。

【 0 0 1 7 】

目的は更に、基板の表面に金属を析出させるための本発明の無電解金めっき浴の使用によって解決される。

【 0 0 1 8 】

目的はまた、基板の表面に金属を析出させるための本発明の方法によって解決され、方法は、

(i)表面を有する基板を準備する方法工程;

(ii)基板の表面の少なくとも一部分を本発明の無電解金めっき浴と接触させ;それによって基板の表面の少なくとも一部分に金属を析出させる方法工程

をこの順序で含み、好ましくは基板の少なくとも一部分は、ニッケル又はリンニッケルからなる。

【 0 0 1 9 】

有利には、本発明の無電解金めっき浴のめっき速度は、240nm/h以上である。

【 0 0 2 0 】

有利には、無電解金めっき浴は、はんだ付け可能な金表面を提供する。本発明の無電解金めっき浴から得られる金表面は、形成された金属への銅ワイヤ、金ワイヤ又は銀ワイヤの取り付け等のワイヤボンディング用途にも好適である。

【 0 0 2 1 】

本発明の更なる有益な側面は、本発明の無電解金めっき浴から形成される金属が、金属を析出させた基板の表面に強力に付着することである。

【 0 0 2 2 】

無電解金めっき浴は、例えば、銅パッド等の銅表面上に存在するような高リンニッケル層及び中リンニッケル層への金の析出に特に好適である。高リンニッケル層(HiP-Ni)は、本明細書においては、ニッケルとリンを含み、リン含有量が10.0～15.0wt%の範囲であり、残部が(本質的に)ニッケルである表面であると理解される。中リンニッケル層(midP-Ni)は、本明細書においては、ニッケルとリンを含み、リン含有量が6.0～9.9wt%の範囲であり、残部が(本質的に)ニッケルである表面であると理解される。本発明の無電解金めっき浴を使用してこうしたニッケルを含む表面に金を析出させた場合、ニッケル腐食は、多くの先行技術のめっき浴と比較して、許容できるレベルであるか、むしろ低下した。

【 0 0 2 3 】

10

20

30

40

50

更に有利には、本発明の無電解金めっき浴は、シアン化物及びチオ尿素等の毒性のある化学物質を必要とすることなくその卓越した性能を達成し、そのため、多くの先行技術の無電解金めっき浴よりも、遙かに環境に優しく安全に使用できる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本明細書を通じ、百分率は、特に明記しない限り、質量百分率(wt%)である。本明細書において与えられる濃度は、特に明記しない限り、溶液/組成物全体の体積又は質量を指す。「析出」及び「めっき」という用語は、本明細書においては交換可能に使用される。また、「層」及び「析出物」も、本明細書においては同義に使用される。「析出組成物」及び「めっき浴」という用語は、本発明の文脈においては同義である。「置換」及び「官能化」という用語は、本明細書においては交換可能に使用される。「電解金属又は金属合金析出組成物」は、本明細書においては、金属又は金属合金の電解析出への使用に好適な組成物であると理解される

10

【0025】

本発明による「アルキル基」という用語は、環状及び/又は非環状構造要素を含む分枝又は非分枝アルキル基を含み、アルキル基の環状構造要素は、当然ながら少なくとも3個の炭素原子を必要とする。本明細書及び特許請求の範囲におけるC1~CXアルキル基は、1~X個の炭素原子(Xは整数)を有するアルキル基を指す。例えば、C1~C8アルキル基としては、とりわけ、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、tert-ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル及びオクチルが挙げられる。置換アルキル基は、理論上は、少なくとも1個の水素を官能基により置き換えることによって得ることができる。特に明記しない限り、アルキル基は、水への溶解度が向上することから、好ましくは置換又は非置換C1~C8アルキル基から、より好ましくは置換又は非置換C1~C4アルキル基から選択される。

20

【0026】

「アルカンジイル基」という用語は、2つの結合部位を有するアルキル基の対応する誘導体である。場合により、アルカンジイル基は、当技術分野においてアルキレン基と呼ばれる。本明細書及び特許請求の範囲におけるC1~CXアルカンジイル基(Xは整数)は、1~X個、例えば、1~12個又は2~4個の炭素原子を有するアルカンジイル基を指す。アルキル基に関して概説した説明及び選好性は、アルカンジイル基にも適用される。

30

【0027】

特に明記しない限り、先に定義した基は、置換又は非置換である。置換基としての官能基は、関連する化合物の水等の極性溶媒への溶解度を向上させるため、好ましくはオキシ(=O)、ヒドロキシル(-OH)、アミノ(-NH₂)、カルボニル(-CHO)及びカルボキシル(-CO₂H)からなる群から選択され、より好ましくはヒドロキシルである。本発明の一実施形態において、基は、以下に特に明記しない限り好ましくは非置換である。オキシは、通常はエーテル部分の酸素原子である(したがって、2個の炭素原子の間にある)オキシ(-O-)と誤解すべきではない。

【0028】

1つを超える置換基を有する特定の群から選択すべき場合、各置換基は、本明細書において特に明記しない限り、互いに独立して選択される。以下に記載の実施形態は、技術的に実現可能でないか、明確に除外されない限り、制約なしに組み合わせることができる。本発明の一態様について記載される好ましい実施形態は、本明細書において特に明記しない限り、必要な変更を加えた上で本発明の他の態様全てに適用可能である。

40

【0029】

無電解金めっき浴の金属ターンオーバーは、典型的には、浴中の金イオンの析出による完全な消耗とそれに続くその補充であると理解される。したがって、5回の金属ターンオーバーでめっき可能な無電解金めっき浴は、その中に最初に含有された金イオン濃度の5倍の量の金を析出させることができる。

50

【0030】

本発明の根底にある先に記載の目的を達成するのに特に有用であることが判明した本発明の好ましい実施形態は、従属請求項及び以下に記載されている。

【0031】

本発明の無電解金めっき浴は：

- a) 金イオン；
- b) 亜硫酸イオン；
- c) ヨウ化物イオン；及び
- d) 式(1)による少なくとも1種のホスホネート化合物

を含む。

10

【0032】

列挙した(本発明の無電解金めっき浴の)イオンは、供給源を指し、列挙したイオンのこれらの供給源を有する成分によって表されていることを理解すべきである。

【0033】

本発明の無電解金めっき浴は、金イオンを含む。金イオンは通常、+5、+3、+2、+1、0、-1、-2及び-3からなる群から選択される酸化状態を有する。本発明の文脈において、好ましい酸化状態は+1及び+3であり、より好ましいのは+1である。典型的には、めっき浴中の金イオンは、 Au^+ イオン、 Au^{3+} イオン及びこれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは、好都合なめっき速度が得られることになる、所与の条件下での還元され易さから、 Au^+ イオンが選択される。

20

【0034】

好適な金イオンの供給源は、前述の金イオンの1種を本発明の無電解金めっき浴へと遊離させるのに好適な任意の水溶性金塩又は配位錯体とすることができる。好ましくは、金イオンの供給源は、シアン化物を含まない。より好ましくは、金イオンの供給源は、二亜硫酸三カリウム金及び二亜硫酸三ナトリウム金等の三アルカリ金属金二亜硫酸塩；二亜硫酸三アンモニウム金；チオ硫酸金；硫酸金；塩化金並びに臭化金からなる群から選択される。更により好ましくは、金イオンの供給源は、三アルカリ金属金二亜硫酸塩；二亜硫酸三アンモニウム金；硫酸金；塩化金及び臭化金からなる群から選択される。

【0035】

本発明の無電解金めっき浴における金イオンの濃度は、好ましくは0.5～50mmol/L、より好ましくは1～30mmol/L、更により好ましくは1.5～10mmol/L、なお更により好ましくは3.5～6mmol/Lの範囲である。

30

【0036】

本発明の無電解金めっき浴は、亜硫酸イオン(SO_3^{2-})を含む。好適な亜硫酸イオンの供給源は、亜硫酸イオンを本発明の無電解金めっき浴へと遊離させるのに好適な任意の水溶性の亜硫酸塩又は配位錯体とすることができる。好ましくは、亜硫酸イオンの供給源は、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩；亜硫酸アンモニウム；及び亜硫酸からなる群から選択される。既に亜硫酸基を含有する上記の金イオンのための供給源のうちの1種(例えば、二亜硫酸三カリウム金)を使用する場合、この供給源を本発明の無電解金めっき浴に亜硫酸イオンを供給するために使用する(前述のものに加えて、又は単独で)こともできる。好ましくは、亜硫酸イオンの濃度は、10～150mmol/L、好ましくは15～100mmol/L、最も好ましくは20～80mmol/Lの範囲である。

40

【0037】

本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴において、亜硫酸イオンの物質の量は、金イオンの物質の量と少なくとも同程度に多い。好ましくは、本発明の無電解金めっき浴における金イオンの亜硫酸イオンに対するモル比は、1/2～1/30、より好ましくは1/3～1/20、最も好ましくは1/4～1/16の範囲である。亜硫酸イオンの濃度が低すぎると、不安定な無電解金めっき浴となり得、達成される金属ターンオーバー数が低下する。場合によっては、無電解金めっき浴中の亜硫酸イオンの濃度が高すぎると、めっき速度が低下することが観察された。

50

【0038】

本発明の無電解金めっき浴は、ヨウ化物イオンを含む。好適なヨウ化物イオンの供給源は、ヨウ化物イオンを本発明の無電解金めっき浴へと遊離させるのに好適な任意の水溶性ヨウ化物塩又は配位錯体とすることができる。好ましくは、ヨウ化物イオンの供給源は、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム等のアルカリ金属ヨウ化物;ヨウ化アンモニウム;及びヨウ化水素からなる群から選択される。更に又は或いは、三ヨウ化金等の金ヨウ素化合物を、金イオンとヨウ化物イオンの両方の供給源として使用することもできる。

【0039】

好ましくは、ヨウ化物イオンの濃度は、4~100mmol/L、より好ましくは6~50mmol/L、更により好ましくは7~25mmol/Lの範囲である。本発明の一実施形態において、特に本発明の無電解金めっき浴がポリアルキレングリコールを何ら含まない場合(下記参照)、ヨウ化物イオンの濃度は、好ましくは4~12.5mmol/L、より好ましくは6~10mmol/L、更により好ましくは7~9mmol/Lの範囲である。

10

【0040】

本発明の無電解金めっき浴は、式(1)による少なくとも1種のホスホネート化合物を含む。

【0041】

各Mは、式(1)中のホスホネート部分に結合するのに好適な部分である。各Mは、独立して水素、金属原子又はカチオン形成基である。Mは特に制限されず、当業者は、日常的な実験でMを選択することができる。各Mは、価数を有する。こうした価数は、典型的には1、2、3又は4である。例示的に、水素は、価数1を有する。この文脈における好ましい金属原子は、同じく価数1を有するアルカリ金属である。カチオン形成基は、トリエチルアミンのような多くの有機アミンから誘導されるものとしてすることができる。好ましいカチオン形成基はアンモニウムであり、同じく価数を1有する。

20

【0042】

各nは、有理数であり、それぞれのMの価数に応じて選択される。典型的には、nは、2をMの価数で割った数である。上記のMは、式(1)によるホスホネート化合物中のホスホネート基の価数を満たすのに十分な量で使用される。式(1)中の各ホスホネート部分が価数2を有するため、Mがナトリウム又は水素である場合、nは2となる。Mがジルコニウム原子(価数4)である場合、nは1/2となる。Mとそれぞれのホスホネート部分との結合は、選択されたMに応じて、イオン結合でも、極性結合でも、共有結合でもよい。

30

【0043】

R¹、R²、R³及び各R⁴は、好ましくは独立してC1~C6アルカンジイル基であり;R¹、R²、R³及び各R⁴は、より好ましくはC1~C3アルカンジイル基であり;R¹、R²、R³及び各R⁴は、更により好ましくは1,1-メタンジイル基又は1,2-エタンジイル基であり;最も好ましくは、R¹、R²、R³及び各R⁴は、1,1-メタンジイル基である。合成の容易さから、R¹、R²、R³及び各R⁴は全て、好ましくは同じである。

【0044】

整数bは、好ましくは1~6、より好ましくは1~3、更により好ましくは1~2の範囲であり;最も好ましくは、bは1である。

40

【0045】

好ましくは、各Xは、独立してC1~C12アルカンジイル基であり、各Xは、好ましくはC1~C6アルカンジイル基であり;各Xは、より好ましくはC2~C4アルカンジイル基であり;最も好ましくは、Xは、1,2-エタンジイル基である。好ましくは、X(2つ以上存在する場合)は、全て同じである。

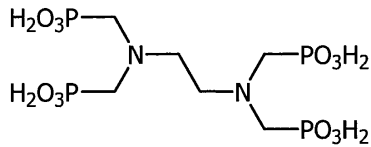
【0046】

本発明の一実施形態において、式(1)で表されるホスホネート化合物は、

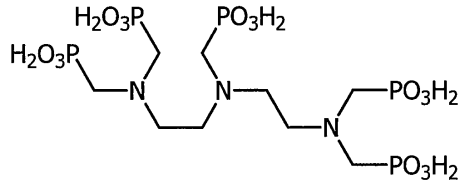
【0047】

50

【化2】



(EDTMP, CAS 番号 1429-50-1);



(DTPMP, CAS 番号 15827-60-8);

これらの化合物の塩及び混合物

【0048】

からなる群から選択される。

【0049】

本実施形態における典型的な塩は、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩である。

【0050】

好ましくは、式(1)によるホスホネート化合物の濃度は、20~120mmol/L、好ましくは25~90mmol/L、より好ましくは30~60mmol/Lの範囲である。

【0051】

本発明の好ましい実施形態において、本発明の無電解金めっき浴は、少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸を含む。本発明者らにより、ヒドロキシカルボン酸は、前記ヒドロキシカルボン酸を含まない本発明の無電解金めっき浴と比較して、無電解金めっき浴の安定性をなお更に向上させ、到達可能な金属ターンオーバー数を増加させることが見出された。好ましくは、少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸は、脂肪族である。好適なヒドロキシカルボン酸はとりわけ、クエン酸、イソクエン酸、グルコン酸、グリセリン酸、グリコール酸、パントイン酸、乳酸、酒石酸、タルトロン酸、トレオン酸、 α -ヒドロキシグルタル酸、 β -ヒドロキシグルタル酸、 α -ヒドロキシ酪酸、及びリンゴ酸等の脂肪族 α -ヒドロキシカルボン酸並びに β -ヒドロキシカルボン酸である。

【0052】

好ましくは、少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸は、C1~C12ヒドロキシカルボン酸;より好ましくはC1~C6ヒドロキシカルボン酸;更により好ましくはC2~C4ヒドロキシカルボン酸である。好ましくは、少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸は、1~6個のヒドロキシル基を含み;より好ましくは、少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸は、1~4個のヒドロキシル基を含み;更により好ましくは、少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸は、1~2個のヒドロキシル基を含む。好ましくは、ヒドロキシカルボン酸は、少なくとも2個のカルボン酸基を含む。本発明の一実施形態において、ヒドロキシカルボン酸は、窒素を含まない。本実施形態において、ヒドロキシカルボン酸は、アミノ基及びイミノ基を何ら含まない。

【0053】

好ましくは、少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸の濃度は、100~300mmol/L、より好ましくは130~270mmol/L、更により好ましくは160~240mmol/Lの範囲である。

【0054】

本発明の無電解金めっき浴のpH値は、特に限定されない。本発明の浴のpH値範囲は、5.5~8.5が好ましいことが見出された。より好ましくは、pH値は、6.0~8.0、最も好ましくは6.5~7.5の範囲である。pH値が低すぎると、おそらくは低pH値での亜硫酸イオンの

10

20

30

40

50

安定性が低いために、無電解金めっき浴の安定性が低下する結果となり得る。特に、めっきプロセスに電子機器産業において頻繁に使用されるソルダマスク等の脆弱な基板が使用される場合、高pH値は回避すべきである。

【0055】

本発明の無電解金めっき浴は、1種又は複数種の酸、好ましくはリン酸若しくは硫酸等の鉱酸;水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム等の塩基;及び/又は緩衝剤、例えば、リン酸水素塩/リン酸二水素塩を任意選択で含む。これらの化合物は、本発明の無電解金めっき浴のpH値を調整するために使用することができる。本発明の無電解金めっき浴の使用中は、pH値を連続して制御及び調整することが、同じくめっき浴寿命を向上させることから、有利であり、したがって好ましい。

10

【0056】

本発明の発明者らにより、亜硫酸イオン、ヨウ化物イオン、及び式(1)による少なくとも1種のホスホネート化合物を含む本発明の無電解金めっき浴は、本発明の根底にある目的を達成し、本発明の無電解金めっき浴の全寿命に亘り、好都合なめっき結果を保ちながら、10回以上の金属ターンオーバーに使用することができる非常に安定した無電解金めっき浴を可能とするのに特に好適であることが見出された。本発明の無電解金めっき浴における前述の成分のこの相乗作用は、少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸の添加により更に強化することができる。

【0057】

任意選択で、本発明の無電解金めっき浴は、PEG400又はPEG1500等のポリアルキレングリコールを含む。好ましいポリアルキレングリコールは、100~3000g/mol、好ましくは300~1500g/molの範囲の質量平均分子量を有する。こうしたポリアルキレングリコールは、好ましくは0.05~2.5g/Lの濃度で使用される。

20

【0058】

本発明の無電解金めっき浴は、安定化剤及び結晶微細化剤等の先行技術の無電解金めっき浴に通常使用される1種又は複数種の成分を任意選択で含む。これらの成分及びその適切な濃度は、当技術分野で公知である。

【0059】

好ましくは、本発明の無電解金めっき浴は、優位には浸漬金めっき浴である。したがって、使用中、金析出のメカニズムは、主として還元プロセスではなく置換プロセスに依存する。好ましくは、浸漬プロセスにより析出される金の全金析出量に対する比は、少なくとも50%;より好ましくは少なくとも60%、最も好ましくは少なくとも70%である。本発明の無電解金めっき浴がこのように浸漬析出の割合の方が高い場合、プレートアウトが起りにくく、より多くの数の金属ターンオーバーに使用することができる。本発明の一実施形態において、自己触媒プロセスによって析出される金の全金析出量に対する比は、少なくとも10%;好ましくは少なくとも20%である。この組合せ析出プロセスは、十分なめっき速度と形成される金属層の所望の特性を可能にしながら、プレートアウトに対する高い浴安定性及び高金属ターンオーバー数等の本発明の根底にある目的に到達するのに有利であることが見出されている。浸漬プロセスにより析出される金の全金析出量に対する比は、析出させた金の質量又は浴中の金イオンの消費量と、めっきすべき基板から浴に溶解した金属イオンの量に基づき算出することができる。例えば、ニッケル表面がめっきに使用される場合、めっき後の本発明の無電解金めっき浴中のニッケルイオンの量をこの目的に使用することができる。

30

40

【0060】

本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴中のアルデヒド系還元剤の濃度は、5mmol/L以下、より好ましくは1mmol/L以下である。最も好ましくは、本発明の無電解金めっき浴は、アルデヒド系還元剤を(本質的に)含まない。中でも、アルデヒド系還元剤は、ホルムアルデヒド等の脂肪族及び芳香族アルデヒド;グルコース及びマンノース等のアルデヒド部分を有する糖類;ベンズアルデヒド並びにウロトロピン及びパラホルムアルデヒド等の前述のもののいずれかの前駆体である。この選好性は、プレートアウトが時

50

々発生することと、時々観察される達成可能な金属ターンオーバーの減少によるものである。

【0061】

本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴中のアスコルビン酸及びその塩の濃度は、アルデヒド系還元剤について概説したのと同じ理由で、好ましくは5mmol/L以下、より好ましくは1mmol/L以下である。最も好ましくは、本発明の無電解金めっき浴は、アスコルビン酸及びその塩を(本質的に)含まない。

【0062】

本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴中の次亜リン酸(H_3PO_2)及びその塩の濃度は、アルデヒド系還元剤について概説したのと同じ理由で、好ましくは5mmol/L以下、より好ましくは1mmol/L以下である。最も好ましくは、本発明の無電解金めっき浴は、次亜リン酸及びその塩を(本質的に)含まない。

10

【0063】

本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴中のヒドロキシルアミン及びその塩の濃度は、アルデヒド系還元剤について概説したのと同じ理由で、かつ、これらの化合物の急性毒性のため、好ましくは5mmol/L以下、より好ましくは1mmol/L以下である。ヒドロキシルアミンの塩は例えば、塩酸ヒドロキシルアミン及び硫酸ヒドロキシルアミンである。最も好ましくは、本発明の無電解金めっき浴は、ヒドロキシルアミン及びその塩を(本質的に)含まない。

【0064】

本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴中のヒドラジン及びその塩(硫酸ヒドラジン、ヒドラジン水和物、酢酸ヒドラジンのようなヒドラジンカルボン酸塩、塩酸ヒドラジンのようなヒドラジンヒドロハロゲン化物等)の濃度は、アルデヒド系還元剤について概説したのと同じ理由で、好ましくは5mmol/L以下、より好ましくは1mmol/L以下である。更に、これらの化合物は、猛毒性である。最も好ましくは、本発明の無電解金めっき浴は、ヒドラジン及びその塩を(本質的に)含まない。

20

【0065】

本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴中のホウ素系還元剤の濃度は、アルデヒド系還元剤について概説したのと同じ理由で、好ましくは5mmol/L以下、より好ましくは1mmol/L以下である。最も好ましくは、本発明の無電解金めっき浴は、ホウ素系還元剤を(本質的に)含まない。ホウ素系還元剤は、金イオンを金属金に還元することが可能なホウ素含有化合物であり、とりわけボラン(DMAB及びモルホリンボラン等)、ホウ水素化物($NaBH_4$ 等)が挙げられる。

30

【0066】

本発明の一実施形態において、無電解金めっき浴中のチオ硫酸イオンの濃度は、10mmol/L以下である。より好ましくは、チオ硫酸イオンの濃度は、1mmol/L以下である。特に好ましくは、無電解金めっき浴は、チオ硫酸イオンを(本質的に)含まない。チオ硫酸イオンは、場合によっては、本発明の無電解金めっき浴のめっき性能にとって有害な場合があり、例えば、めっき速度を低下させる可能性がある(表2の実施例X参照)。更に、無電解金めっき浴中のチオ硫酸化合物は、ニッケル腐食及び/又は下にある基板への金属の不十分な付着をもたらし得る。

40

【0067】

本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴中のシアン化物イオンの濃度は、1mmol/L以下、好ましくは0.1mmol/L以下である。最も好ましくは、シアン化物イオンは猛毒性であり、環境に有害なため、無電解金めっき浴は、シアン化物イオンを(本質的に)含まない。

【0068】

本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴中のチオ尿素、N-アルキルチオ尿素及びN,N'-ジアルキルチオ尿素の濃度は、10mmol/L以下、好ましくは1mmol/L以下である。最も好ましくは、ヒト及び環境に有害なため、無電解金めっき浴は、チオ尿素

50

、N-アルキルチオ尿素及びN,N'-ジアルキルチオ尿素を含まない。

【0069】

本発明の一実施形態において、アミノポリカルボン酸の濃度は、10mmol/L以下、好ましくは1mmol/L以下である。アミノポリカルボン酸は、少なくとも1個のアミノ基と、少なくとも2個のカルボン酸基とを含む。アミノポリカルボン酸の例は、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノ二酢酸(IDA)及びペンテト酸である。最も好ましくは、無電解金めっき浴は、アミノポリカルボン酸を含まない。アミノポリカルボン酸は、場合によっては、めっき結果が劣ったものとなり得る。更に、NTA及びEDTA等のアミノポリカルボン酸は、追加の廃水処理を必要とし、環境上有害である。

【0070】

驚くべきことに、本発明者らにより、アミノ酸(アラニン、グリシン、グルタミン、リジン、バリン等)等の一般に使用されるめっき速度促進剤は、無電解金めっき浴のめっき速度を向上させないことが見出された(表2の実施例V及び米国特許第5318621号参照)。したがって、本発明の無電解金めっき浴中のアミノ酸の濃度は、2g/L以下、より好ましくは0.5g/L以下であることが好ましい。最も好ましくは、本発明の無電解金めっき浴は、アミノ酸を(本質的に)含まない。

【0071】

本発明の無電解金めっき浴は、好ましくは水溶液である。「水溶液」という用語は、溶液中の溶媒である優勢な液体媒体が水であることを意味する。水と混和性である更なる液体、例えばアルコール及び水と混和性である他の極性有機液体を添加してもよい。一般に、水溶液は、質量で50パーセントを超える水を含む。本発明の無電解金めっき浴に使用される溶媒の99wt%は、生態学的に無害である特性から、水であることが好ましい。

【0072】

本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴は、

- a) 金イオン;
- b) 亜硫酸イオン;
- c) ヨウ化物イオン;
- d) 式(1)による少なくとも1種のホスホネート化合物;
- e) 任意選択で、少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸;
- f) 任意選択で、ポリアルキレングリコール;及び
- g) 任意選択で、1種又は複数種の酸、好ましくはリン酸若しくは硫酸等の鉱酸;水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム等の塩基;及び/又は本発明の無電解金めっき浴のpH値を上記の値に調整するための緩衝剤、例えば、リン酸水素塩/リン酸二水素塩を含有する水溶液からなる。

【0073】

成分は、好ましくは先に記載の濃度で使用される

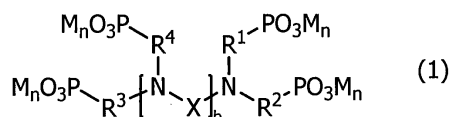
【0074】

本発明は更に、

- l) 水溶液であって、
 - 亜硫酸イオン;
 - ヨウ化物イオン;
 - 式(1)

【0075】

【化3】



10

20

30

40

50

【0076】

(式中、

- 各Xは、独立してアルカンジイル基であり；
- R¹、R²、R³及び各R⁴は、独立してアルカンジイル基であり；
- Mは、独立して水素、金属原子又はカチオン形成基であり；
- 各nは、有理数であり、それぞれのMの価数に応じて選択され；
- bは、1～10の範囲の整数である)

による少なくとも1種のホスホネート化合物；

- 任意選択で、少なくとも1種のヒドロキシカルボン酸；
- 任意選択で、ポリアルキレングリコール

を含む水溶液；及び

II)金イオンの水溶液

を含む、本発明の無電解金めっき浴の提供に好適なキットオブパーツに関する。

【0077】

このキットオブパーツは、容易に組み合わせて本発明の無電解金めっき浴を形成することができる。したがって、キットオブパーツのパーツI)及びII)を、任意選択で、水等の溶媒での更なる希釈と組み合わせることにより、本発明の無電解金めっき浴を提供することができる。このキットオブパーツは、列挙した成分の濃度を、本発明の無電解金めっき浴よりも遙かに高くすることができるため、保存の改善と輸送の容易化が可能となる。したがって、扱う体積を減らすことができ、それはその後、任意のめっきプロセスの前に水等の好適な溶媒で希釈することができる。

【0078】

本発明の方法の工程(i)において、表面を有する基板が準備される。本発明において使用すべき基板の表面は、好ましくは金属又は金属合金の表面である。次いで、工程(ii)において、金を前記金属又は金属合金の表面に析出させる。好ましい金属又は金属合金は、ニッケル、ニッケルリン合金等のニッケル合金、ニッケルホウ素合金、コバルト、コバルトリン合金、コバルトモリブデンリン合金、コバルトモリブデンホウ素合金、コバルトモリブデンホウ素リン合金、コバルトタングステンリン合金、コバルトタングステンホウ素合金、コバルトタングステンホウ素リン合金等のコバルト合金、パラジウム、パラジウムリン合金、パラジウムホウ素合金等のパラジウム合金、銅及び銅合金、並びに金又は金合金からなる群から選択される。より好ましい金属又は金属合金は、ニッケルリン合金、パラジウム及びパラジウムリン合金からなる群から選択される。本発明者らにより、ニッケルリン合金を含み、リン含有量が10～15wt%の範囲であり、残部が(本質的に)ニッケルである表面(HiP-Ni表面)が、本発明の無電解金めっき浴に特に好適であり、こうした表面が本発明の方法に採用される場合、本明細書に記載の利点が、特に顕著となることを見出された。本発明の無電解金めっき浴は、特にHiP-Ni表面において前記本発明の無電解金めっき浴から得られる極めて良好な耐食性のために、ハイエンド電子デバイスに特に好適である。

【0079】

本発明の一実施形態において、基板は、プリント配線板、IC基板、回路担体、相互接続デバイス、半導体ウエハ及びガラス基板からなる群から選択される。そして、基板は、好ましくは上記群から選択されるめっきに好適な表面を含む。

【0080】

任意選択で、基板の表面は、工程(ii)の前に前処理される。こうした前処理は、当技術分野で公知である。典型的な前処理としては、浄化工程(主に有機汚染物質を除去するために溶剤及び/又は界面活性剤を採用)、エッチング工程(酸化物を除去するために酸、及び任意選択で酸化剤又は還元剤を使用)及び活性化工程のうちの1つ又は複数が挙げられる。後者は、貴金属触媒を表面又はその一部に析出させてめっきに対する受容性を高めるためである。こうした貴金属触媒は例えば、パラジウムであり、それは、塩として析出させた後に基板の表面上で元素状パラジウムに還元されるか、コロイド形態で析出させ、適切な場合には、スズコロイド等の任意の保護コロイドを除去するために塩酸等の酸による促進工程

10

20

30

40

50

に供されるかのいずれかである。こうした処理は、通常は個別の層ではなく、パラジウムの島状構造の集合体である活性化層を与える。しかし、活性化層は、本発明の文脈においては金属基板であると考えられる。

【0081】

本発明の方法の工程(ii)において、基板の表面の少なくとも一部分を本発明の無電解金めっき浴と接触させる。これによって、基板の表面の少なくとも一部分に金属を析出させる。この接触は、好ましくは基板を(完全に又は部分的に)本発明の無電解金めっき浴に浸すか浸漬することによって、又は本発明の無電解金めっき浴を基板の表面に噴霧することによって達成する。

【0082】

本発明の無電解金めっき浴の温度は、工程(ii)の間、好ましくは40~85℃、より好ましくは50~75℃、更により好ましくは60~70℃の範囲である。工程(ii)の継続時間は、好ましくは3~40分、より好ましくは5~30分、最も好ましくは10~20分の範囲である。しかし、より薄い又は厚い析出物が所望である場合、工程(ii)の継続時間は、上記の範囲外とし、それに応じて調整することができる。

【0083】

めっき中に消費されていく本発明の無電解金めっき浴中の成分を補充することが望ましい。補充は、連続して、ある一定の時間間隔で、又は必要なときにいつでも行うことができる。こうした成分は、とりわけ金イオン及び亜硫酸イオンである。

【0084】

本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴は、水平、垂直又は噴霧めっき設備と共に使用される。

【0085】

本発明の無電解金めっき浴の安定性が、先行技術のめっき浴と比較して高いことが、本発明の利点である。本明細書における安定性は、浴をめっき目的には役立たないものとする浴からの化合物の沈殿(「プレートアウト」)までの浴の寿命であると理解すべきである。更に有利なことには、本発明の無電解金めっき浴は、銅イオン及び/又はニッケルイオン等の汚染物質の存在による悪影響をほとんど受けない(実施例2参照)。本発明の金めっき浴は、金属の厚み偏差がほとんどない均一な金析出物を形成する。金属の厚さの変動係数(標準偏差)は、10%未満、更には7%未満である。このごくわずかな偏差は、有利なことに、異なるサイズを有する様々な表面に同時に金析出物を形成する際でも達成可能である。

【0086】

本発明の無電解金めっき浴は、基板の表面に金を析出させるのに有用である。

【0087】

したがって、本発明の一実施形態において、本発明の無電解金めっき浴は、基板の表面に金属を析出させるために使用される。金を析出させるのが好ましい表面は、先に記載したものである。

【0088】

本発明は更に、本発明の方法によって析出させた金属に関する。加えて、本発明は、本発明の方法によって析出させた金属を含む基板に関する。業界で使用すべき好ましい金属の厚さは、20~80nm、より好ましくは30~70nm、更により好ましくは40~60nmの範囲である。

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明は、電子産業において特に有用である。本発明の無電解金めっき浴の用途としては、プリント配線板及びIC基板の製造が挙げられる。特に興味深いのは、電子デバイスにおいて相互接続を形成するためにワイヤボンディング可能及びはんだ付け可能表面として形成される金属である。

【実施例】

【0090】

10

20

30

40

50

ここで、本発明を、下記の非限定例を参照して説明する。

【0091】

以下に特に明記しない限り、本明細書の出願日に利用可能な技術データシートに記載されているように、市販品を使用した。洗浄剤Pro Select SF、エッチング洗浄剤MicroEtch C(Vertical)、Aurotech Pre Dip、Aurotech Activator 1000及びAurotech HPは、Atotech Deutschland GmbH社から得られる製品であった。試験パネルは、本明細書に記載のめっき実験全てにおいて銅被覆両面プリント配線板であった。

【0092】

析出物の厚さは、試験パネルの両面の10個の銅パッドのところで測定した。選んだ銅パッドは、サイズが異なり、XRF装置Fischerscope X-RAY XDV- μ (Helmut Fischer GmbH社、Germany)を用いたXRFにより層厚を判定するために使用する。析出物の層状構造を仮定することにより、こうしたXRFデータから層厚を計算することができる。めっき速度は、得られた層厚を前記層厚を得るのに必要な時間で除することによって計算した。

10

【0093】

(実施例1)(本発明):

下記の成分を含有する無電解金めっき浴を、下記の成分を水に溶解することにより、調製した。まず、好適な容器に脱イオン水(DI水)を投入した。次いで、成分を、以下に示す順序で添加した:

【0094】

【表1】

20

1.	EDTMP(遊離酸として供給)	40 mmol/L
2.	酒石酸	200 mmol/L
3.	亜硫酸イオン(亜硫酸ナトリウムとして供給)	50 mmol/L
4.	ヨウ化物イオン(ヨウ化カリウムとして供給)	7.5 mmol/L
5.	金イオン(亜硫酸ナトリウム金として供給)	5 mmol/l

【0095】

金イオンの添加の前に、pH値を約pH5に調整した。いずれのめっきプロセスでも、その前の最終工程として、無電解金めっき浴のpH値を、硫酸と水酸化ナトリウムで7.0に調整した。

30

【0096】

上記の試験パネルを、基板を与えられたパラメータを採用したそれぞれの溶液に浸すことにより、下記の処理工程(表1)に供した:

【0097】

40

50

【表 2】

表1: 金めっきの処理シーケンス

番号	処理工程	製品	T [°C]	t [分]
1.	洗浄剤	Pro Select SF	40	5
2.	すすぎ	DI水	20	1
3.	エッチング洗浄剤	MicroEtch C (Vertical)	35	2
4.	すすぎ	DI水	20	1
5.	プレディップ	Aurotech Pre Dip	20	3
6.	活性化	Aurotech Activator 1000	20	1
7.	すすぎ	DI水	20	1
8.	無電解Ni	Aurotech HP	83	40
9.	すすぎ	DI水	20	2
10.	無電解金めっき	上記の通りの無電解金めっき浴	68	10
11.	すすぎ	DI水	20	2
12.	高温すすぎ	DI水(2 μ S/cm未満)	50	2
13.	乾燥	-	60	15

10

20

【0098】

この処理シーケンスの後、個々の金属層の厚さを測定した。40nmを超える金の厚さが、それぞれ最大7%の変動係数(COV)で得られた。したがって、めっき速度は約240nm/hであり、したがって、今日の業界の要件を上回った。基板上に形成された金層は、レモンイエロー色であり、下にある基板によく付着していた。

【0099】

更に、こうして得られた基板を、IPC J-STD-003C WAM1(2014年公表)によるはんだ性試験に供した:

エッジディップ試験:受け入れたままの状態、IPC条件(先に挙げた基準に準拠)での2回のリフローの時点、及び72、相対湿度85%での8時間のエージング後の全ての試験ボードが、試験をパスした。

30

ウェットングバランス試験:受け入れたままの状態の全ての試験ボードが、設定されたA基準をパスした。IPC条件での2回のリフローの時点、及び72、相対湿度85%での8時間のエージング後の全ての試験ボードが、設定されたB基準をパスした。

【0100】

DVS2811(2017年公表)によるワイヤボンディング試験は、受け入れたままの状態、及び120での3時間のエージング後に、パスした。FESEM(電界放出二次電子顕微鏡)によるミクロ断面調査では、腐食事象は、認められなかった。

【0101】

金めっき槽(PVDF製)でのめっき試験は、FR4材料への銅被覆の連続めっきがエージングに到達する10回のMTOでもこれらの良好な結果を示した。

40

【0102】

(実施例2)

例2:無電解金めっき浴の人為的寿命試験

後続の表に記載の成分を含有する無電解金めっき浴を、列挙した成分を水に溶解する(可能な限り先の実施例の順序を用いて)ことによって調製した。めっき浴のpHは、硫酸と水酸化ナトリウムを用いて7.0に設定した。1回目の試行では、無電解金めっき浴を使用して試験パネルに金をめっきした。結果を下記の表に要約する。

【0103】

2回目の試行では、無電解金めっき浴に、更に5mg/LのCu(硫酸銅(II)五水和物として供

50

給)と1.5g/LのNi(硫酸ニッケル(II)六水和物として供給)を混入させた。これらの濃度は、実施例1に記載するような試験パネル(銅線の上にNiP-表面を有する)にめっきをする場合、10回のMTO後に無電解金めっき浴に典型的に見られたものである。この無電解金めっき浴を再度使用して試験パネルにめっきした。

【0104】

実施例1で説明したようにめっき試験を遂行した。

【0105】

【表3】

表2:めっき結果の概要

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	本発明	本発明	比較	比較	比較	本発明	比較	比較	比較	本発明
成分	[mmol/L]									
金イオン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
亜硫酸イオン	50	20	50	50	50	50	50	50	50	50
ヨウ化物イオン	7.5	7.5	-	-	-	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
塩化物イオン	-	-	-	7.5	-	-	-	-	-	-
グリシン	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
酒石酸	200	200	200	200	200	-	200	200	200	200
EDTMP	40	40	40	40	40	40	-	-	-	40
HEDP ¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-
ATMP	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-
チオ硫酸化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
1回目の試行:Cu/Niを含まない場合のめっき試験結果										
Au [nm]	48	53	16	16	16	50	46	47	48	22
COV [%]	3	7	7	6	4	4	3	3	3	14
2回目の試行:Cu/Niを混入させた場合のめっき試験結果 ²⁾										
Au [nm]	43	46	15	16	14	44	0 ³⁾	0	3	18
COV [%]	3	5	5	7	7	3	-	-	-	14

¹⁾1-ヒドロキシエタン1,1-ジホスホン酸(エチドロン酸)、²⁾10回のMTOのめっき浴に相当、

³⁾完全な浴プレートアウト

【0106】

比較例III~Vは、電子産業では許容されないめっき速度を示した。比較例VII及びVIIIは、当初は適切なめっき速度が可能であったが、Cuイオン及びNiイオン等の混入物質を含有すると、めっき速度は大きく低下した。

【0107】

本発明の実施例I、II及びVIは、混入物質の添加前後に十分に高いめっき速度が可能であった。金属はレモンイエロー色で、基板によく付着していた。チオ硫酸化合物を追加で含有する本発明の実施例Xは、混入物質の添加前及び添加後の両方で、めっき速度がかなり低下した。

【0108】

本発明の他の実施形態は、本明細書の考察又は本明細書に開示の本発明の実施から当業

10

20

30

40

50

者には明らかとなる。本明細書及び実施例は例示としてのみ考慮されることが意図され、本発明の真の範囲は以下の特許請求の範囲によってのみ定義される。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- テント・マネージメント内
 (72)発明者 クリスティアン・ネートリヒ
 ドイツ・10553・ベルリン・エラスムスシュトラッセ・20・アトテック・ドイチェランド・
 ゲーエムベーハー・パテント・マネージメント内
- (72)発明者 ローベルト・シュプレーマン
 ドイツ・10553・ベルリン・エラスムスシュトラッセ・20・アトテック・ドイチェランド・
 ゲーエムベーハー・パテント・マネージメント内
- (72)発明者 ボリス・アレクサンダー・クラフト
 ドイツ・10553・ベルリン・エラスムスシュトラッセ・20・アトテック・ドイチェランド・
 ゲーエムベーハー・パテント・マネージメント内
- 審査官 辻 弘輔
- (56)参考文献 特開平06-330335(JP,A)
 特開2007-162061(JP,A)
 特開2010-209415(JP,A)
 特開平08-239768(JP,A)
 特開2004-190075(JP,A)
 特開2003-013278(JP,A)
 国際公開第2017/050662(WO,A1)
 特開2008-174796(JP,A)
 特表2014-513213(JP,A)
 特表2007-509235(JP,A)
 米国特許出願公開第2016/0312365(US,A1)
 米国特許第04919720(US,A)
 中国特許出願公開第105937028(CN,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C23C 18/42