



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119173651 A

(43) 申请公布日 2024.12.20

(21) 申请号 202380039015.6

(22) 申请日 2023.02.24

(30) 优先权数据

2022-077399 2022.05.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/006627 2023.02.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/218728 JA 2023.11.16

(71) 申请人 奥野制药工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 津野勇辉 桥爪佳 田中克幸

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 狄茜

(51) Int.Cl.

C23C 18/30 (2006.01)

C23C 18/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

钯催化剂液

(57) 摘要

本发明能够提供一种钯催化剂液,其能够抑制铜的腐蚀,能够对铜表面赋予优异的镍镀析出性,并且能够抑制铜上的镍镀扩大从而赋予优异的图案性。本发明的钯催化剂液的特征在于,含有(A)有机酸、(B)氯化物和(C)钯盐。

1. 一种钚催化剂液,其特征在于:
含有(A)有机酸、(B)氯化物和(C)钚盐。
2. 如权利要求1所述的钚催化剂液,其特征在于:
所述有机酸为选自有机磺酸、有机羧酸和有机膦酸中的至少1种。
3. 如权利要求1或2所述的钚催化剂液,其特征在于:
所述有机酸的含量为10~250g/L。
4. 如权利要求1或2所述的钚催化剂液,其特征在于:
所述氯化物为选自氯化钠、氯化钾、氯化铵和氯化钙中的至少1种。
5. 如权利要求1或2所述的钚催化剂液,其特征在于:
所述氯化物的含量为3~50g/L。
6. 如权利要求1或2所述的钚催化剂液,其特征在于:
所述钚盐为选自硫酸钚、氯化钚、氧化钚、碘化钚、溴化钚、硝酸钚、乙酸钚、四氨合氯化钚、二硝基二氨合钚和二氯二乙二胺钚中的至少1种。
7. 如权利要求1或2所述的钚催化剂液,其特征在于:
所述钚盐的含量为1~100mg/L。

钯催化剂液

技术领域

[0001] 本发明涉及钯催化剂液。

背景技术

[0002] 在印刷线路板、半导体封装、电子部件等电子相关领域中,在铜电路上实施无电解镍镀处理。

[0003] 在铜电路上实施无电解镍镀处理时,作为钯催化剂液,使用盐酸、硫酸等无机酸。

[0004] 但是,使用了上述酸的钯催化剂液存在铜被腐蚀的问题。

[0005] 现有技术公开了在使含有铜表面的基板与含钯离子组合物接触后,与含有有机胺羧酸等有机酸的组合物接触(参照专利文献1)。

[0006] 但是,专利文献1所公开的组合物在与含钯离子组合物接触的工序之后,为了除去钯离子及其沉淀物,需要对上述组合物进一步进行清洗,工序繁杂。

[0007] 另外,专利文献1所公开的组合物存在铜的腐蚀抑制不充分的问题。

[0008] 另外,专利文献1所公开的组合物存在在下一工序中镍镀析出性不充分、且镍镀容易扩大从而使图案性差的问题。

[0009] 因此,要求开发一种钯催化剂液,其能够抑制铜的腐蚀,能够对铜表面赋予优异的镍镀析出性,并且能够抑制铜上的镍镀扩大从而赋予优异的图案性。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本专利第5570585号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明就是鉴于上述问题而做出的发明,其目的在于提供一种钯催化剂液,其能够抑制铜的腐蚀,能够对铜表面赋予优异的镍镀析出性,并且能够抑制铜上的镍镀扩大从而赋予优异的图案性。

[0015] 用于解决课题的方法

[0016] 本发明的发明人为了实现上述目的而反复进行了深入研究,结果发现,利用含有(A)有机酸、(B)氯化物和(C)钯盐的钯催化剂液能够实现上述目的,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明涉及下述的钯催化剂液。

[0018] 1.一种钯催化剂液,其特征在于,含有(A)有机酸、(B)氯化物和(C)钯盐。

[0019] 2.如项1所述的钯催化剂液,其中,上述有机酸为选自有机磺酸、有机羧酸和有机膦酸中的至少1种。

[0020] 3.如项1或2所述的钯催化剂液,其中,上述有机酸的含量为10~250g/L。

[0021] 4.如项1或2所述的钯催化剂液,其中,上述氯化物为选自氯化钠、氯化钾、氯化铵和氯化钙中的至少1种。

[0022] 5.如项1或2所述的钚催化剂液,其中,上述氯化物的含量为3~50g/L。

[0023] 6.如项1或2所述的钚催化剂液,其中,上述钚盐为选自硫酸钚、氯化钚、氧化钚、碘化钚、溴化钚、硝酸钚、乙酸钚、四氨合氯化钚、二硝基二氨合钚和二氯二乙二胺钚中的至少1种。

[0024] 7.如项1或2所述的钚催化剂液,其中,上述钚盐的含量为1~100mg/L。

[0025] 发明的效果

[0026] 本发明的钚催化剂液能够抑制铜的腐蚀,能够对铜表面赋予优异的镍镀析出性,并且能够抑制铜上的镍镀扩大从而赋予优异的图案性。

具体实施方式

[0027] 以下,对本发明进行详细说明。

[0028] 1.钚催化剂液

[0029] 本发明的钚催化剂液的特征在于,含有(A)有机酸、(B)氯化物和(C)钚盐。以下,分别表示为“(A)成分”、“(B)成分”、“(C)成分”。本发明的钚催化剂液通过含有上述(A)成分和(C)成分,能够抑制铜表面的腐蚀并对铜表面赋予优异的镍镀析出性。另外,本发明的钚催化剂液通过含有上述(B)成分,能够抑制铜表面的腐蚀并抑制铜上的镍镀扩大从而赋予优异的图案性。通过含有(C)成分而实现上述效果的作用仍不明确,认为这是本发明的钚催化剂液通过含有上述(C)成分,钚向铜表面的选择析出性提高,并且表面的局部腐蚀被抑制的缘故。即,采用本发明的钚催化剂液,由于含有上述(A)~(C)成分,能够抑制铜的腐蚀,能够对铜表面赋予优异的镍镀析出性,并且能够抑制铜上的镍镀扩大而赋予优异的图案性。

[0030] (A)成分

[0031] (A)成分为有机酸。本发明的钚催化剂液通过含有上述(A)成分,能够抑制铜表面的腐蚀并对铜表面赋予优异的镍镀析出性。

[0032] 作为有机酸,没有特别限定,可以列举有机磺酸、有机羧酸、有机膦酸等。这些之中,从铜表面的腐蚀抑制更优异、铜表面的镍镀析出性进一步提高的方面出发,优选有机磺酸。

[0033] 作为有机磺酸,可以列举甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、戊磺酸等碳原子数1~5的脂肪族磺酸;甲苯磺酸、吡啶磺酸、苯酚磺酸等芳香族磺酸等。这些之中,从铜表面的腐蚀抑制更优异、铜表面的镍镀析出性进一步提高的方面出发,优选甲磺酸。

[0034] 作为有机羧酸,可以列举琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、马来酸、富马酸等脂肪族二羧酸;邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等芳香族二羧酸等。这些之中,从铜表面的腐蚀抑制更优异、铜表面的镍镀析出性进一步提高的方面出发,优选琥珀酸。

[0035] 作为有机膦酸,可以列举甲基二膦酸、胺三(亚甲基膦酸)、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(HEDP)、氨基三亚甲基膦酸(NTMP)、乙二胺四(亚甲基膦酸)等。这些之中,从铜表面的腐蚀的抑制更优异、铜表面的镍镀析出性进一步提高的方面出发,优选1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(HEDP)。

[0036] 上述有机酸可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0037] 钚催化剂液中的有机酸的浓度没有特别限定,优选10~250g/L,更优选50~200g/L,更加优选80~150g/L。此外,关于上述有机酸的浓度,例如,在使用70%甲磺酸时,为该

70%甲磺酸中的甲磺酸的量,例如,在以150g/L的浓度使用70%甲磺酸时,甲磺酸的浓度为105g/L。

[0038] (B) 成分

[0039] (B) 成分为氯化物。本发明的钯催化剂液通过含有上述(B)成分,能够抑制铜表面的腐蚀并抑制铜上的镍镀扩大从而赋予优异的图案性。

[0040] 作为氯化物,没有特别限定,可以列举氯化钠、氯化钾、氯化铵、氯化钙等。这些之中,从抑制铜表面的腐蚀并抑制铜上的镍镀扩大从而赋予更优异的图案性的方面出发,优选氯化钠。另外,作为氯化物,从进一步抑制铜的腐蚀的方面出发,优选使用除了盐酸的氯化物,本发明的钯催化剂液优选不含盐酸。

[0041] 上述氯化物可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0042] 钯催化剂液中的氯化物的浓度没有特别限定,优选3~50g/L,更优选5~30g/L,更加优选7~20g/L。

[0043] (C) 成分

[0044] (C) 成分为钯盐。本发明的钯催化剂液通过含有上述(C)成分,能够抑制铜表面的腐蚀并对铜表面赋予优异的镍镀析出性。

[0045] 作为钯盐,没有特别限定,可以列举硫酸钯、氯化钯、氧化钯、碘化钯、溴化钯、硝酸钯、乙酸钯、四氨合氯化钯、二硝基二氨合钯、二氯二乙二胺钯等。这些之中,从铜表面的腐蚀抑制更优异、铜表面的镍镀析出性进一步提高的方面出发,优选硫酸钯。

[0046] 上述钯盐可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0047] 钯催化剂液中的钯盐的浓度没有特别限定,优选1~100mg/L,更优选20~80mg/L,更加优选30~70mg/L,特别优选40~60mg/L。

[0048] 其它成分

[0049] 本发明的钯催化剂液除了含有上述(A)成分、(B)成分和(C)成分以外,还可以含有其它成分。作为其它成分,可以列举稳定剂等。

[0050] 溶剂

[0051] 本发明的钯催化剂液优选上述(A)成分、(B)成分和(C)成分、以及根据需要含有的其它成分以上述的含量含有于溶剂中。作为这样的溶剂,从对环境的负担小、安全性优异的方面出发,优选水。

[0052] 钯催化剂液中的溶剂的含量没有特别限定,为添加上述(A)成分、(B)成分和(C)成分、以及根据需要含有的其它成分之后的剩余部分即可。

[0053] 本发明的钯催化剂液的pH没有特别限定,优选5以下,更优选3以下,更加优选1以下,特别优选0.5以下。pH的上限为上述范围时,能够对铜表面赋予更优异的镍镀析出性,并且能够抑制铜上的镍镀扩大而赋予更优异的图案性。

[0054] 2. 钯催化剂液的制造方法

[0055] 作为制造本发明的钯催化剂液的方法,没有特别限定,能够通过具有在溶剂中添加上述(A)成分、(B)成分和(C)成分、以及根据需要含有的其它成分的工序的制造方法来制造。

[0056] 上述工序中,依次在溶剂中添加上述(A)成分、(B)成分和(C)成分、以及根据需要含有的其它成分制备钯催化剂液即可,作为添加各成分的顺序,没有特别限定。

[0057] 上述工序中,作为制备钯催化剂液的条件,没有特别限定,可以在混合槽等以10~40°C、1~10分钟左右的条件搅拌混合。

[0058] 3. 钯催化剂赋予方法

[0059] 作为使用本发明的钯催化剂液对铜表面赋予钯催化剂的方法,没有特别限定,例如,可以列举具有在钯催化剂液中浸渍铜板的工序的钯催化剂赋予方法。

[0060] 上述工序中的钯催化剂液的温度没有特别限定,优选20~40°C,更优选25~35°C。通过使钯催化剂液的温度下限为上述范围,能够进一步提高在铜表面的镍镀析出性,并且抑制镍镀扩大而显示更优异的图案性。通过使钯催化剂液的温度上限为上述范围,可以进一步抑制铜的腐蚀。

[0061] 上述工序中的浸渍时间没有特别限定,优选0.5~5分钟,更优选1~3分钟。通过使浸渍时间的下限为上述范围,能够进一步提高在铜表面的镍镀析出性,并且抑制镍镀扩大从而显示更优异的图案性。通过使浸渍时间的上限为上述范围,可以进一步抑制铜的腐蚀。

[0062] 实施例

[0063] 以下,例示实施例和比较例对本发明进行具体说明。但是本发明不限于实施例。

[0064] 需要说明的是,实施例和比较例中使用的原料如下所示。

[0065] • (A) 有机酸:70%甲磺酸

[0066] • (B) 氯化物:氯化钠

[0067] • (C) 钯盐:硫酸钯(实施例和比较例)

[0068] 将上述的原料分别以表1所示的配合量在作为溶剂的水中添加,在混合槽中搅拌,制造实施例和比较例的钯催化剂液。

[0069] 对于所得到的钯催化剂液,进行以下的试验,评价特性。

[0070] (无电解镍镀液)

[0071] 作为无电解镍镀液,准备了奥野制药工业株式会社制的商品名:ICP NICORON FPF。

[0072] (镀敷析出性)

[0073] 作为无电解镀敷对象材料,使用在树脂基材上具有过抗蚀型的微小铜焊盘($\phi 60\sim 130\mu\text{m}$ 、焊盘数30个)的BGA(Ball Grid Array:球栅阵列)树脂基板。对无电解镀敷对象材料实施酸性脱脂和软蚀刻。接着,使用实施例和比较例的钯催化剂液进行催化剂赋予处理。接着,使用如上所述制备的无电解镍镀液,以84°C、20分钟的条件进行无电解镍镀,根据下述评价基准进行评价。其中,只要是○评价,则可以评价为实际使用上能够没有问题地使用。

[0074] ○:完全没有未析出

[0075] △:仅稍微确认到未析出

[0076] ×:大量发生未析出(图案性)

[0077] 作为无电解镀敷对象材料,准备在树脂基材上具有微细布线(L/S=50/50 μm)的BGA树脂基板。对无电解镀敷对象材料实施酸性脱脂和软蚀刻。接着,使用实施例和比较例的钯催化剂液进行催化剂赋予处理。接着,使用如上所述制备的无电解镍镀液,以84°C、20分钟的条件进行L/S=50/50 μm 的布线图案状的无电解镍镀。对于镍镀后的L/S=50/50 μm 的布线图案部分通过显微镜观察(1000倍),观察有无无电解镍镀向布线图案外的扩大,根据

下述评价基准进行评价。其中,只要是○评价,则可以评价为实际使用上能够没有问题地使用。

[0078] ○:完全没有镀敷扩大

[0079] △:仅稍微确认到镀敷扩大

[0080] ×:大量发生镀敷扩大(铜的局部腐蚀性)

[0081] 作为无电解镀敷对象材料,准备在树脂基材上具有过抗蚀型的微小铜焊盘的BGA树脂基板。对无电解镀敷对象材料实施酸性脱脂和软蚀刻。接着,使用实施例和比较例的钯催化剂液进行催化剂赋予处理。接着,使用如上所述制备的无电解镍镀液,以84°C、20分钟的条件进行无电解镍镀。对镍镀后的皮膜,利用FIB装置进行Cu-Ni界面的截面观察(10000倍),观察有无向Cu层的局部腐蚀,根据下述评价基准进行评价。其中,只要是○评价,则可以评价为实际使用上能够没有问题地使用。

[0082] ○:完全没有局部腐蚀

[0083] △:仅稍微确认到局部腐蚀

[0084] ×:大量发生局部腐蚀

[0085] 将结果示于表1。

[0086] [表1]

[0087]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
70%甲磺酸 (甲磺酸含量)	150g/L (105g/L)	150g/L (105g/L)	150g/L (105g/L)				150g/L (105g/L)
盐酸				100g/L			
硫酸					10g/L	10g/L	
氯化钠	10g/L					10g/L	
氯化钾		10g/L					
氯化铵			10g/L				
氯化钯 (钯含量)				50mg/L (30ppm)			
硫酸钯 (钯含量)	72mg/L (30ppm)	72mg/L (30ppm)	72mg/L (30ppm)		72mg/L (30ppm)	72mg/L (30ppm)	72mg/L (30ppm)
pH	1 以下	1 以下	1 以下	1 以下	1 以下	1 以下	1 以下
特性 评价	镀敷析出性	○	○	○	○	△	○
	图案性	○	○	○	○	×	△
	铜的局部腐蚀性	○	○	○	×	△	△