

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6572376号
(P6572376)

(45) 発行日 令和1年9月11日(2019.9.11)

(24) 登録日 令和1年8月16日(2019.8.16)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 18/44 (2006.01) C 2 3 C 18/44

請求項の数 3 (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2018-224984 (P2018-224984)</p> <p>(22) 出願日 平成30年11月30日 (2018.11.30)</p> <p>審査請求日 平成30年12月3日 (2018.12.3)</p> <p>早期審査対象出願</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000189327 上村工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目2番6号</p> <p>(74) 代理人 110002837 特許業務法人アスフィ国際特許事務所</p> <p>(72) 発明者 前川 拓摩 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内</p> <p>(72) 発明者 柴田 利明 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内</p> <p>(72) 発明者 小田 幸典 大阪府枚方市出口1丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解めっき浴

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水溶性白金化合物、または水溶性パラジウム化合物と、
還元剤とを含む無電解めっき浴であって、
前記水溶性白金化合物は、テトラアンミン白金（II）錯塩（ただし、前記テトラアンミン白金（II）錯塩のハロゲン化物は除く）であり、
前記水溶性パラジウム化合物は、テトラアンミンパラジウム（II）錯塩（ただし、前記テトラアンミンパラジウム（II）錯塩のハロゲン化物、およびテトラアンミンパラジウム（II）硫酸塩は除く）であり、
前記還元剤は、ギ酸またはその塩であり、
前記無電解めっき浴は、添加剤としてハロゲン化物を含まないものであるハロゲンフリー無電解めっき浴。

【請求項2】

前記テトラアンミン白金（II）錯塩は、テトラアンミン白金（II）水酸塩、またはテトラアンミン白金（II）硝酸塩である請求項1に記載のハロゲンフリー無電解めっき浴。

【請求項3】

前記テトラアンミンパラジウム（II）錯塩は、テトラアンミンパラジウム（II）水酸塩またはテトラアンミンパラジウム（II）硝酸塩である請求項1に記載のハロゲンフリー無電解めっき浴。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は無電解めっき浴に関し、詳細にはハロゲンフリーの無電解めっき浴に関するものである。

【背景技術】

【0002】

めっき皮膜は半導体回路や接続端子などの各種電子部品で広く活用されている。近年、白金（以下、「Pt」ということがある。）めっき皮膜やパラジウム（以下、「Pd」ということがある。）めっき皮膜は下地導電層（例えばNi）が熱履歴によりAu層表面へ拡散することを防止する拡散防止性を有しており、化学的安定性に優れていると共に且つ電気導電性にも優れていることから、金めっきの下地代替金属めっきとして注目されている。これらめっき皮膜の形成に用いられている無電解Ptめっき浴や無電解Pdめっき浴（以下、両者を区別しない場合を単に「無電解めっき浴」ということがある。）は効率的にPtやPdが被めっき対象に析出してめっき皮膜を形成できること、すなわち、優れためっき皮膜性が求められている。一方で無電解Ptめっき浴や無電解Pdめっき浴は自己分解してPtやPdがめっき浴中で析出しやすいため長期間にわたって析出を抑制できること、すなわち、優れた浴安定性が求められている。したがって工業的規模の生産においてはめっき皮膜性と浴安定性が重要視されている。浴安定性を確保するために無電解めっき浴には塩化物など浴安定性に寄与する添加剤が必須的に含まれていた。例えば特許文献1では塩化白金（II）酸や塩化白金（IV）酸などの白金化合物に由来する塩化物がめっき浴中に含まれている。また特許文献2では無電解Ptめっき浴に塩化ナトリウムなどハロゲン化物イオン供給剤を添加することで浴安定性とめっき皮膜性を向上させている。

【0003】

一方、塩化物、臭化物、フッ化物及びヨウ化物などのハロゲン、特に塩化物を含むめっき浴は、めっき処理時に下地金属や基板の腐食原因となることが知られており、電子部品の信頼性向上の観点から実質的にハロゲンを含まない無電解めっき浴、すなわち、ハロゲンフリーの無電解めっき浴が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第6352879号公報

【特許文献2】特開2018-3108号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的はめっき浴中に塩化物などのハロゲン化物を含まなくても、めっき皮膜性に優れた特性を有する無電解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】

【0006】

上記課題を解決し得た本発明のハロゲンフリー無電解めっき浴は、[1]水溶性白金化合物、または水溶性パラジウム化合物と、還元剤とを含み、前記水溶性白金化合物は、テトラアンミン白金（II）錯塩（ただし、前記テトラアンミン白金（II）錯塩のハロゲン化物は除く）であり、前記水溶性パラジウム化合物は、テトラアンミンパラジウム（II）錯塩（ただし、前記テトラアンミンパラジウム（II）錯塩のハロゲン化物は除く）であることに要旨を有する。

【0007】

本発明の好ましい上記[1]に記載の無電解めっき浴として、[2]前記テトラアンミン白金（II）錯塩は、テトラアンミン白金（II）水酸塩、またはテトラアンミン白金

10

20

30

40

50

(I I) 硝酸塩である。

【 0 0 0 8 】

本発明の好ましい上記 [1] に記載の無電解めっき浴として、 [3] 前記テトラアンミンパラジウム (I I) 錯塩は、テトラアンミンパラジウム (I I) 水酸塩、テトラアンミンパラジウム (I I) 硫酸塩またはテトラアンミンパラジウム (I I) 硝酸塩である。

【 0 0 0 9 】

更に本発明の好ましい上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の無電解めっき浴として、前記無電解めっき浴は、添加剤としてハロゲン化物を含まないものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、ハロゲン化物を含まなくてもめっき皮膜性に優れた特性を有する無電解めっき浴を提供できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 1 】

【 図 1 】 図 1 は腐食試験における評価の基準となる基体の表面状態を示す図面代替写真である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

本発明者らはハロゲンフリーの無電解めっき浴を実現するために鋭意研究を重ねた。無電解 P t めっき浴には従来から 2 価、または 4 価の白金と様々な配位子とを組み合わせた白金錯体を使用されている。そこで本発明者らはまず、2 価の白金 (以下、P t (I I)) または 4 価の白金 (以下、P t (I V)) と種々の配位子とを組み合わせ、ハロゲンフリーのめっき浴について検討した。その結果、水溶性白金化合物としてアンモニア (N H ₃) を配位子とするテトラアンミン P t (I I) 錯塩、及びヘキサアンミン P t (I V) 錯塩のみが十分な浴安定性を有し、ハロゲンフリーの無電解めっき浴の実現に有効であることがわかった。更に本発明者らがこれら無電解めっき浴のめっき皮膜性を検討した結果、テトラアンミン P t (I I) 錯塩のみがめっき皮膜性に優れており、特に従来では難しかった微小パットに P t めっき皮膜を形成できることを見出した (表 2 の実施例 1 ~ 5) 。一方、ヘキサアンミン P t (I V) 錯塩は、十分なめっき皮膜性を有しておらず、特に微小パットに P t めっき皮膜を形成することが困難であった (表 3 の比較例 N o . 6) 。両者のめっき皮膜性について詳細に検討した結果、P t (I V) 錯体は P t (I I) 錯体よりも P t の析出電位が卑なため高い安定性を有するが、ハロゲンフリーの無電解めっき浴では安定性が高すぎて析出し難く、めっき皮膜性に劣ることがわかった。したがって本発明ではハロゲンフリーの無電解 P t めっき浴に用いる水溶性白金化合物の供給源として、テトラアンミン P t (I I) 錯塩を使用することとした。

【 0 0 1 3 】

同様の傾向はパラジウムにおいても確認できた。すなわち、テトラアンミン P d (I I) 錯塩のみが十分な浴安定性とめっき皮膜性に優れた特性を有していた。したがって本発明ではハロゲンフリーの無電解 P d めっき浴に用いるパラジウム源として、テトラアンミン P d (I I) 錯塩を使用することとした。

【 0 0 1 4 】

本発明において「無電解めっき浴」とは無電解 P t めっき浴と無電解 P d めっき浴を含む意味であり、下記説明は特に言及しない限り下記 (1) 、 (2) のめっき浴のいずれにも適用可能である。無電解めっき浴は含有する金属に応じて下記の構成を有する。

(1) 水溶性 P t 化合物と、還元剤とを含み、前記水溶性 P t 化合物はテトラアンミン P t (I I) 錯塩 (ただし、テトラアンミン P t (I I) 錯塩のハロゲン化物は除く) である無電解 P t めっき浴

(2) 水溶性 P d 化合物と、還元剤とを含み、前記水溶性 P d 化合物はテトラアンミン P d (I I) 錯塩 (ただし、テトラアンミン P d (I I) 錯塩のハロゲン化物は除く) である無電解 P d めっき浴

10

20

30

40

50

ある無電解Ptめっき浴

以下、本発明のハロゲンフリー無電解めっき浴について説明する。

【0015】

(1)水溶性Pt化合物

本発明の無電解Ptめっき浴に含まれる水溶性Pt化合物は、テトラアンミンPt(I)錯塩(ただし、テトラアンミンPt(II)錯塩のハロゲン化物は除く;以下、「ただし、テトラアンミンPt(II)錯塩のハロゲン化物を除く」との記載は省略する。)である。上記したようにハロゲンフリーの無電解Ptめっき浴中においてテトラアンミンPt(II)錯塩は長期間にわたって自己分解せず、Ptの析出が抑制されるため優れた浴安定性を示す。

10

【0016】

本発明ではハロゲンフリーの無電解Ptめっき浴を実現するためにテトラアンミンPt(II)錯塩としてジクロロテトラアンミンPt(II)などのハロゲン化物を含む水溶性Pt化合物は使用しない。したがって本発明のテトラアンミンPt(II)錯塩としては、ハロゲン化物を含まないものであればよい。例えばテトラアンミンPt(II)水酸塩、テトラアンミンPt(II)硝酸塩、テトラアンミンPt(II)クエン酸塩、テトラアンミンPt(II)炭酸水素塩、テトラアンミンPt(II)酢酸塩、テトラアンミンPt(II)しゅう酸塩、テトラアンミンPt(II)マレイン酸塩などが挙げられ、これらは水和物であってもよい。これらのうち、好ましくはテトラアンミンPt(II)水酸塩、テトラアンミンPt(II)硝酸塩である。これらのテトラアンミンPt(II)錯塩は単独、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

20

【0017】

テトラアンミンPt(II)錯塩の添加量は、無電解Ptめっき浴中におけるPt濃度として、好ましくは0.1g/L以上、より好ましくは0.3g/L以上、更に好ましくは0.5g/Lである。Pt濃度を高くするほどめっき皮膜の析出速度を向上できるため生産性が向上する。一方、Pt濃度を抑制することで異常析出などによる皮膜物性の低下を抑制できるためPt濃度は適切にコントロールすることが望ましく、好ましくは3.0g/L以下、より好ましくは2.0g/L以下、更に好ましくは1.0g/L以下である。なお、Pt濃度は原子吸光分光光度計を用いた原子吸光分光分析(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)により測定できる。

30

【0018】

(2)水溶性Pd化合物

本発明の無電解Pdめっき浴に含まれる水溶性Pd化合物は、テトラアンミンPd(I)錯塩(ただし、ハロゲン化物は除く;以下、「ただし、ハロゲン化物を除く」との記載は省略する。)である。上記したようにハロゲンフリーの無電解Pdめっき浴中においてテトラアンミンPd(II)錯塩は長期間にわたって自己分解せず、Pdの析出が抑制されるため優れた浴安定性を示す。

【0019】

本発明ではハロゲンフリーの無電解Pdめっき浴を実現するためにテトラアンミンPd(II)錯塩としてジクロロテトラアンミンPd(II)などのハロゲン化物を含む水溶性Pd化合物は使用しない。したがって本発明のテトラアンミンPd(II)錯塩としては、ハロゲン化物を含まないものであればよい。例えばテトラアンミンPd(II)水酸塩、テトラアンミンPd(II)硝酸塩、テトラアンミンPd(II)酢酸塩溶液、テトラアンミンPd(II)硫酸塩、テトラアンミンPd(II)シュウ酸塩などが挙げられ、これらは水和物であってもよい。これらうち、好ましくはテトラアンミンPd(II)水酸塩、テトラアンミンPd(II)硝酸塩、テトラアンミンPd(II)硫酸塩である。これらのテトラアンミンPd(II)錯塩は単独、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0020】

テトラアンミンPd(II)錯塩の添加量は、無電解Pdめっき浴中におけるPd濃度

50

として、好ましくは0.01g/L以上、より好ましくは0.1g/L以上、更に好ましくは0.5g/L以上である。Pd濃度を高めることで生産性を向上できる。Pdイオン濃度を抑制することで異常析出などによる皮膜物性の低下を抑制できるためPd濃度は適切にコントロールすることが望ましく、好ましくは3.0g/L以下、より好ましくは2.0g/L以下、更に好ましくは1.0g/L以下である。なお、Pd濃度はPt濃度と同様の方法で測定できる。

【0021】

(3) 還元剤

無電解めっき浴に含まれる還元剤はPtイオン、またはPdイオンの還元析出作用を有する添加剤であれば、いずれも使用可能である。例えばギ酸またはその塩、ヒドラジン類、次亜リン酸またはその塩、亜リン酸またはその塩、アミノボラン化合物、ヒドロホウ素化合物、ホルマリン、アスコルビン酸またはその塩などが挙げられる。上記塩としては例えばカリウム、ナトリウムなどアルカリ金属塩；マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩、第1級～第3級アミンを含むアミン塩などが挙げられる。これらは単独、又は2種以上を混合して用いてもよい。ハロゲンフリーの無電解めっき浴においてより優れた還元析出作用を有する還元剤として、ギ酸またはその塩（以下、ギ酸類ということがある）、およびヒドラジン類よりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ギ酸類がより好ましい。特にテトラアンミンPt(II)錯塩、またはテトラアンミンPd(II)錯塩と、ギ酸類とを含む無電解めっき浴は、下地金属や基体の腐食抑制、めっき皮膜性、浴安定性により一層優れた効果を発揮する。

【0022】

ギ酸塩としては、ギ酸カリウム、ギ酸ナトリウムなどのギ酸アルカリ金属塩；ギ酸マグネシウム、ギ酸カルシウムなどのギ酸アルカリ土類金属、ギ酸アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩、第1級～第3級アミンを含むギ酸アミン塩などが例示される。ギ酸類は単独または2種以上併用できる。

【0023】

無電解めっき浴中のギ酸類の濃度（ギ酸類を複数用いる場合は合計濃度）は、好ましくは1g/L以上、より好ましくは5g/L以上、更に好ましくは10g/L以上、より更に好ましくは20g/L以上であると上記効果が顕著となる。また浴安定性を考慮すると無電解めっき浴中のギ酸類の濃度は、好ましくは100g/L以下、より好ましくは80g/L以下、更に好ましくは50g/L以下である。

【0024】

ヒドラジン類としては、ヒドラジン；ヒドラジン・1水和物等の抱水ヒドラジン；炭酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、中性硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン等のヒドラジン塩；ピラゾール類、トリアゾール類、ヒドラジド類等のヒドラジンの有機誘導体；等が例示される。前記ピラゾール類としては、ピラゾールの他に、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-ピラゾロン等のピラゾール誘導体を用いることができる。前記トリアゾール類としては、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、1,2,3-トリアゾール等が例示される。好ましくは、ヒドラジン・1水和物等の抱水ヒドラジン、硫酸ヒドラジンである。ヒドラジン類は単独または2種以上併用できる。

【0025】

無電解めっき浴中におけるヒドラジン類の濃度（ヒドラジン類を複数用いる場合は合計濃度）は、好ましくは0.1g/L以上、より好ましくは0.3g/L以上、更に好ましくは0.5g/L以上、より更に好ましくは1.0g/L以上であると上記効果が顕著となる。また浴安定性を考慮すると無電解めっき浴中のヒドラジン類の濃度は、好ましくは5.0g/L以下、より好ましくは3.0g/L以下、更に好ましくは2.0g/L以下である。

【0026】

本発明の無電解めっき浴は、上記テトラアンミンPt(II)錯塩、またはテトラアン

10

20

30

40

50

ミンPd(II)錯塩と、還元剤のみから構成されていてもよい。あるいは本発明の無電解めっき浴は必要に応じて各種添加剤を含んでもよい。添加剤としては各種公知の緩衝剤、pH調整剤、錯化剤、安定化剤、界面活性剤などが例示されるが、本発明では添加剤としてハロゲン化物を含まないことが望ましい。本発明では無電解めっき浴中にハロゲン化物を含まなくても浴安定性を確保できる。そのため無電解めっき浴には水溶性Pt化合物や水溶性Pd化合物だけでなく、添加剤に由来するハロゲン化物も含まないことが望ましい。

【0027】

本発明においてハロゲンフリーの無電解めっき浴とは、好ましくは不可避不純物として混入するハロゲン化物以外は含まない無電解めっき浴である。ハロゲンフリーの無電解め 10
めっき浴はハロゲンを含む添加剤等を使用しないことで実現可能である。本発明の無電解め
めっき浴には原料や製法等に由来して混入する不可避不純物レベルのハロゲンは許容する趣
旨であり、例えばめっき浴中のCl濃度は好ましくは20ppm以下、より好ましくは1
0ppm以下、更に好ましくは5ppm以下を許容する趣旨であり、最も好ましくはCl
濃度が0ppm乃至測定不能レベルである。Cl濃度は誘導結合プラズマ発光分光分析装
置(例えば堀場製作所製Ultima Expert:標準添加法:出力1200W:波長:134.
724nm)を用いて測定できる。

【0028】

以下、本発明の無電解めっき浴に好ましく用いられる添加剤について説明する。

【0029】

(4) 緩衝剤

緩衝剤はめっき浴のpHを調整する作用を有する添加剤である。本発明の無電解Ptめ 30
めっき浴のpHは好ましくは7以上、より好ましくは9以上であって、好ましくは10以下
である。また本発明の無電解Pdめっき浴のpHは好ましくは5以上、より好ましくは6
以上であって、好ましくは8以下、より好ましくは7以下である。めっき浴のpHを上記
範囲内に調整すると浴安定性を維持しつつ、めっき皮膜形成時の析出速度を向上できるた
め望ましい。めっき浴のpHは各種公知の酸、又はアルカリをpH調整剤として添加すれ
ばよい。また緩衝作用を有する成分を緩衝剤として添加してもよい。pH調整剤として、
硫酸、硝酸、りん酸、カルボン酸等の酸;水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニ
ア水等のアルカリが例示される。またpH緩衝剤としてクエン酸3ナトリウム2水和物な
30
どのクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、フタル酸等のカルボン酸;正リン酸、亜リン酸、次亜
リン酸、ピロリン酸等のリン酸、またはそれらのカリウム塩、ナトリウム塩(例えばリン
酸3ナトリウム12水和物など)、アンモニウム塩等のリン酸塩;ホウ酸、四ホウ酸;等
が例示される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。緩衝剤
の濃度は特に限定されず、上記所望のpHとなるように適宜添加して調整すればよい。

【0030】

(5) 錯化剤

錯化剤は、主に無電解めっき浴中の金属成分の還元析出を防止する作用を有する添加剤 40
である。特に無電解Pdめっき浴に錯化剤を添加するとPdの溶解性を安定化できるため
好ましい。錯化剤は特に限定されず、アンモニア、アミン化合物、カルボン酸など各種公
知の錯化剤を用いることができる。アミン化合物としては、メチルアミン、ジメチルア
ミン、トリメチルアミン、ベンジルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、エチ
レンジアミン誘導体、テトラメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、エチレンジアミン
四酢酸、エチレンジアミン硫酸塩、又はそのアルカリ金属塩、EDTA誘導体、グリシン
などが挙げられる。カルボン酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、クエン酸、マロン
酸、リンゴ酸、シュウ酸、コハク酸、酒石酸、乳酸、酪酸等およびこれらの塩類を用い
ることができる。これらの塩類としては、前記例示のアルカリ金属塩(例えば、カリウム塩
またはナトリウム塩)、アルカリ金属土類塩、またはアンモニウム塩等のことをいう。好
ましくはアンモニア、及びアミン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種、より好
ましくはアミン化合物である。錯化剤は単独、又は2種以上を併用できる。 50

【0031】

無電解めっき浴中の錯化剤の含有量（単独で含むときは単独の量であり、2種以上を含むときは合計量である。）は上記作用が得られるように適宜調整すればよく、好ましくは0.5g/L以上、より好ましくは1g/L以上、更に好ましくは3g/L以上、より更に好ましくは5g/L以上であって、好ましくは50g/L以下、より好ましくは30g/L以下、更に好ましくは20g/L以下、より更に好ましくは10g/L以下である。

【0032】

(6) 安定化剤

安定化剤は、めっき安定性、めっき後の外観向上、めっき皮膜形成速度調整などの目的で必要に応じて添加される。上記安定剤の種類は特に限定されず、公知の安定化剤が用いられる。

10

【0033】

(7) 界面活性剤

界面活性剤は、安定性向上、ピット防止、めっき外観向上などの目的で、必要に応じて添加される。本発明に用いられる界面活性剤の種類は特に限定されず、非イオン性、カチオン性、アニオン性、及び両性の各種界面活性剤が用いられる。

【0034】

上記構成を有する本発明の無電解めっき浴を用いればハロゲン、特に塩化物に起因して生じるめっき処理時のNiやCuなどの下地配線金属の腐食やシリコン基体やAl基合金基体など基体の腐食を抑制できる。したがって本発明の無電解めっき浴を用いためっき皮膜は例えば低比抵抗や低接触抵抗などの電気的特性や良好な接合性などの接続信頼性に優れている。また本発明の無電解めっき浴を用いれば、めっき皮膜を形成するパットのサイズが小さくても所望の膜厚のめっき皮膜を形成できる。例えばパットサイズが好ましくは200μm×200μm以下、より好ましくは100μm×100μm以下、更に好ましくは60μm×60μm以下の微小パットへのめっき皮膜性にも優れた特性を有する。

20

【0035】

本発明の無電解めっき浴を用いためっき皮膜は、ハロゲンフリー電子部品に好適である。このような電子機器構成部品として、例えばチップ部品、水晶発振子、ポンプ、コネクタ、リードフレーム、フープ材、半導体パッケージ、プリント基板等の電子機器を構成する部品が挙げられる。

30

【0036】

本発明の無電解めっき浴を用いてめっき皮膜を形成する場合、下地は特に限定されず、AlやAl基合金、CuやCu基合金、シリコンなど各種公知の基体；Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Auなど、及びこれらの合金といっためっき皮膜の還元析出に触媒性のある金属で基体を被覆しためっき皮膜（下地金属）が挙げられる。また触媒性のない金属であっても、種々の方法により被めっき物として用いることができる。

【0037】

本発明の無電解Ptめっき浴を用いて無電解Ptめっきを行うときのめっき条件及びめっき装置は特に限定されず、各種公知の方法を適宜選択できる。例えばめっき処理時のめっき浴の温度は好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは60℃以上、より更に好ましくは70℃以上であって、好ましくは90℃以下、より好ましくは80℃以下である。まためっき処理時間は所望の膜厚を形成するために適宜調整すればよく、好ましくは1分以上、より好ましくは5分以上であって、好ましくは60分以下、より好ましくは10分以下である。Ptめっき皮膜の膜厚は要求特性に応じて適宜設定すればよく、通常は0.001~0.5μm程度である。

40

【0038】

本発明の無電解Pdめっき浴を用いて無電解Pdめっきを行うときのめっき条件及びめっき装置は特に限定されず、各種公知の方法を適宜選択できる。例えばめっき処理時のめっき浴の温度は好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは60℃以上であって、好ましくは90℃以下、より好ましくは80℃以下、更に好ましくは7

50

0 以下である。まためっき処理時間は所望の膜厚を形成するために適宜調整すればよく、好ましくは1分以上、より好ましくは5分以上であって、好ましくは60分以下、より好ましくは10分以下である。Pdめっき皮膜の膜厚は要求特性に応じて適宜設定すればよく、通常は0.001~0.5 μm程度である。

【実施例】

【0039】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0040】

実施例1：無電解Ptめっき浴

導電性金属層の積層体を無電解めっき処理によって基体の一方の表面に形成した。まず、無電解めっき皮膜を形成する前に表1に示す各条件で基体に前処理、すなわち、下記工程1~5を順次行った。

工程1：MCL-16（上村工業社製エピタス（登録商標）MCL-16）を用いて基体（SiTEGウエハー）を脱脂洗浄処理した。

工程2：30質量%の硝酸液を用いて酸洗処理を行って基体表面に酸化膜を形成した。

工程3：MCT-51（上村工業社製エピタス（登録商標）MCT-51）を用いて1次ジンケート処理を行った。

工程4：酸洗浄処理を行ってZn置換膜を剥離させ、基体表面に酸化膜を形成した。

工程5：MCT-51（上村工業社製エピタス（登録商標）MCT-51）を用いて2次ジンケート処理を行った。

【0041】

基体に前処理を施した後、表1に示す各条件で基体に下記工程6、7を順次行って下地層となるめっき皮膜を形成した。

工程6：Niめっき浴（上村工業社製ニムデン（登録商標）NPR-18）を用いて無電解めっき処理を行い、基体表面に下地導電層となるNiめっき皮膜（第1層）を形成した。

工程7：Pdめっき浴（上村工業社製エピタス（登録商標）TFP-23）を用いて無電解めっき処理を行い、Niめっき皮膜表面にPdめっき皮膜（第2層）を形成した。

【0042】

工程8：基体に下地層を形成した後、表2、表3に示すPtめっき浴を用いて無電解めっき処理を行い、Ptめっき皮膜を形成した。得られた試料を用いて下記試験を行った。

【0043】

膜厚測定

各種サイズ（60 μm×60 μm：100 μm×100 μm：200 μm×200 μm）のパットにめっき皮膜を形成した後、蛍光X線式測定器（フィッシャー・インスタメンツ社製XDV-μ）を用いてPtめっき皮膜の膜厚を測定した。表中、めっき皮膜が確認できなかったか、めっき皮膜に空隙などの不良が生じていた場合を「未析出」と記載した。まためっき浴として安定性が悪く使用できなかった場合を「-」と記載した。

【0044】

浴安定性

無電解めっき処理後のPtめっき浴中にPt粒子の析出が生じていないか目視観察し、下記基準で評価した。

良好：無電解めっき処理後、1週間超えてもPt粒子の析出は確認できなかった。

不良：無電解めっき処理後、24時間超、1週間以内にPt粒子の析出が確認された。

不可：無電解めっき処理後、24時間以内にPt粒子の析出が確認された。

【0045】

基体腐食性

デジタルマイクロスコープ（キーエンス社製VHX-5000）を用いてめっき皮膜を

10

20

30

40

50

形成した面と反対側の基体表面を観察し、基体に腐食が生じていないか確認し、下記基準で評価した。本発明では「弱」、「中 - 弱」を良好と判断した。各基準となる基体の状態を図1に示す。

強：基体表面が侵食されて窪みが生じており、基体表面の腐食が確認できた。

中：基体表面積の50%以上が荒れて表面粗さが大きくなっており、基体表面に軽度の腐食が確認できた。

弱：基体表面積の50%以上が許容範囲内の表面粗さを保っており、基体表面はほとんど腐食していないことが確認できた。

なお、基体の一部（基体表面積の50%未満）が「中」評価の場合は「中 - 弱」と評価した。

10

【0046】

【表1】

前処理工程	処理液	処理温度	処理時間(秒)	
1	脱脂	MCL-16	50°C	300
2	酸洗	30 mass%硝酸	常温	60
3	1次ジンケート	MCT-51	常温	30
4	酸洗	30 mass%硝酸	常温	60
5	2次ジンケート	MCT-51	常温	30
6	無電解Ni	NPR-18	80°C	180
7	無電解Pd	TFP-23	56°C	500
8	無電解Pt	比較例No.1-11 実施例No.1-7	80°C	300

20

【0047】

【 表 2 】

Pt浴組成		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	
安定化剤	塩化ナトリウム	g/L							
還元剤	ギ酸ナトリウム	30	30	30	30	30			
	ヒドラジン1水和物						1	1	
緩衝剤	ホウ酸	10	10	10	10	10	10	10	
	リン酸3ナトリウム12水和物	10	10	10	10	10	10	10	
水溶性白金化合物	塩化Pt(II)酸 (as Pt)								
	ジニトロジアンミンPt(II)硝酸塩 (as Pt)								
	テトラアンミンPt(II)シクロライド (as Pt)								
	ヘキサアンミンPt(IV)水酸塩 (as Pt)								
	テトラアンミンPt(II)水酸塩 (as Pt)	0.6		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	テトラアンミンPt(II)硝酸塩 (as Pt)		0.6						
	pH	10	10	9	8	7	8	8	
	浴温	80	80	80	80	80	80	80	
	Pt膜厚 (μm)	200 μm	0.20	0.24	0.20	0.15	0.10	0.01	0.02
		100 μm	0.24	0.25	0.23	0.14	0.12	0.02	0.02
60 μm		0.26	0.26	0.24	0.14	0.12	0.02	0.02	
浴安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不可	不可	
Si Wafer 基体腐食	中-弱	中-弱	中-弱	中-弱	中-弱	中-弱	中-弱	弱	

【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

Pt浴組成		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	
安定化剤	塩化ナトリウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
還元剤	ギ酸ナトリウム	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	ヒドラジン水和物									1	1	1	
緩衝剤	ホウ酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	リン酸3ナトリウム12水和物	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
水溶性白金化合物	塩化Pt(II)酸 (as Pt)	0.6											
	ジニトロジアンミンPt(II)硝酸塩 (as Pt)	0.6	0.6										
	テトラアンミンPt(II)ジクロライド (as Pt)			0.6	0.6					0.6			
	ヘキサアンミンPt(IV)水酸塩 (as Pt)					0.6							
	テトラアンミンPt(II)水酸塩 (as Pt)							0.6			0.6		
	テトラアンミンPt(II)硝酸塩 (as Pt)								0.6				
	pH	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8	8	
	浴温	40	50	50	80	80	80	80	80	80	80	80	
	Pt膜厚 (μm)	200 μm	0.01	0.01	---	0.21	0.22	未析出	0.22	0.21	0.02	0.01	0.02
		100 μm	未析出	0.01	---	0.23	0.24	未析出	0.24	0.23	0.02	0.02	0.02
60 μm		未析出	未析出	---	0.24	0.26	未析出	0.26	0.26	0.02	0.02	0.02	
浴安定性	不可	不良	不可	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不可	不可	不可	
Si Wafer 基体腐食	強	強	中-弱	強	強	強	中-弱	強	強	中-弱	中-弱	中-弱	

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

表2の実施例No. 1~7は、本発明の要件を満足する無電解Ptめっき浴を用いた本発明例である。これらの本発明例は、微小パットにもPtめっき皮膜を形成でき、優れためっき皮膜性を示した。更にめっき処理中の基体の腐食も十分に抑制されていた。実施例のうち、還元剤にギ酸類を使用した実施例No. 1~5は、ヒドラジン類を使用した実施例No. 6、7と比べて基体に対する腐食抑制効果は高く、めっき浴中にハロゲン化物を含んでいないにもかかわらず、1週間を超えても優れた浴安定性を示した。ギ酸類はヒドラジン類と比べると還元反応が生じにくい傾向にあるが、本発明の無電解Ptめっき浴はギ酸類の濃度を高めても浴安定性と基体に対する腐食抑制効果を維持できるため、優れためっき皮膜性が得られる。

【0050】

10

表3の比較例No. 1~11は、本発明のいずれかの要件を満足しない無電解Ptめっき浴を用いた比較例であり、以下の不具合を有している。

【0051】

比較例No. 1は、水溶性Pt化合物として塩化Pt(II)酸と、安定化剤として塩化ナトリウムを含有する例である。この例では100µm以下の微小パットにPtめっき皮膜を形成できなかった。まためっき浴中の塩化物に起因して基体に腐食が生じた。更にめっき浴中には塩化Pt(II)酸に由来する塩化物を含んでいたが濃度が低く、浴安定性が著しく悪かった。

【0052】

比較例No. 2は、ジニトロアンミンPt(II)硝酸塩と塩化ナトリウムを含有する例である。比較例No. 2では60µm以下の微小パットにPtめっき皮膜を形成できなかった。まためっき浴中の塩化物に起因して基体に腐食が生じると共に、浴安定性が悪かった。

20

【0053】

比較例No. 3は、塩化ナトリウム以外は比較例No. 2と同じ構成を有する例である。比較例No. 3はめっき浴中の塩素濃度が低いため基体の腐食は抑制できたが、浴安定性が著しく悪く、めっき浴として使用できなかった。

【0054】

比較例No. 4は、テトラアンミンPt(II)ジクロライドと塩化ナトリウムを含有する例である。比較例No. 4はめっき浴中の塩化物に起因して基体に腐食が生じていた。

30

【0055】

比較例No. 5は、塩化ナトリウム以外は比較例No. 4と同じ構成を有する例である。比較例No. 5は塩化ナトリウムを含んでいないが、テトラアンミンPt(II)ジクロライドに由来する塩化物が含まれており、浴安定性は良好であったが、基体に腐食が生じていた。

【0056】

比較例No. 6は、ヘキサアンミンPt(IV)水酸塩を含有する例である。比較例No. 6は錯体の安定性が高すぎて微小パットにPtめっき皮膜を形成できなかった。

【0057】

40

比較例No. 7は、テトラアンミンPt(II)水酸塩と塩化ナトリウムを含有する例である。比較例No. 7はめっき浴中の塩化物に起因して基体に腐食が生じていた。

【0058】

比較例No. 8は、テトラアンミンPt(II)硝酸塩と塩化ナトリウムを含有する例である。比較例No. 8はめっき浴中の塩化物に起因して基体に腐食が生じていた。

【0059】

比較例No. 9は、テトラアンミンPt(II)ジクロライドと塩化ナトリウムを含有する例である。ヒドラジンを用いた比較例No. 9は浴安定性が悪かった。

【0060】

比較例No. 10は、テトラアンミンPt(II)水酸塩と塩化ナトリウムを含有する

50

例である。ヒドラジンをを用いた比較例 No. 10 は浴安定性が悪かった。

【0061】

比較例 No. 11 は、テトラアンミン Pt (II) 硝酸塩と塩化ナトリウムを含有する例である。ヒドラジンをを用いた比較例 No. 11 は浴安定性が悪かった。

【0062】

還元剤の種類、及び pH 以外構成が同じである比較例 No. 9 ~ 11 と比較例 No. 4、7、8 とを比べると、ヒドラジンを使用した場合は浴安定性を確保するために塩化物濃度を高める必要があることがわかる。またヒドラジンを使用した場合は少量であれば基体への腐食性が低いことがわかる。

【0063】

実施例 2：無電解 Pd めっき浴

導電性金属層の積層体を無電解めっき処理によって基体の一方の表面に形成した。まず、無電解めっき皮膜を形成する前に表 4 に示す各条件で基体に前処理、すなわち、工程 1 ~ 5 を順次行った。なお、工程 1 ~ 5 の詳細は実施例 1 と同じである。

【0064】

基体に前処理を施した後、表 4 に示す各条件で基体に工程 6 を行って下地層となる Ni めっき皮膜を形成した。なお、工程 6 の詳細は実施例 1 と同じである。

【0065】

基体に下地層を形成した後、表 5、表 6 に示す Pd めっき浴を用いて無電解めっき処理を行い、Pd めっき皮膜を形成した（工程 7）。得られた試料を用いて実施例 1 と同じ試験を行った。なお、浴安定性と基体腐食性を下記評価基準に変更した以外は実施例 1 と同じ基準で評価した。

【0066】

浴安定性

無電解めっき処理後の Pd めっき浴中に Pd 粒子の析出が生じていないか目視観察し、下記基準で評価した。

良好：無電解めっき処理後、24 時間超えても Pd 粒子の析出は確認できなかった。

不可：無電解めっき処理後、24 時間以内に Pd 粒子の析出が確認された。

【0067】

基体腐食性

デジタルマイクロスコープ（キーエンス社製 VHX - 5000）を用いてめっき皮膜を形成した面と反対側の基体表面を観察し、基体に腐食が生じていないか確認し、下記基準で評価した。本発明では「弱」を良好と判断した。

【0068】

【表 4】

前処理工程	処理液	処理温度	処理時間(秒)	
1	脱脂	MCL-16	50°C	300
2	酸洗	30 mass%硝酸	常温	60
3	1次ジンケート	MCT-51	常温	30
4	酸洗	30 mass%硝酸	常温	60
5	2次ジンケート	MCT-51	常温	30
6	無電解Ni	NPR-18	80°C	180
7	無電解Pd	比較例No.1-5 実施例No.1-6		300

【0069】

10

20

30

40

【 表 5 】

Pd浴組成		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
安定化剤							
還元剤	塩化ナトリウム						
錯化剤	ギ酸ナトリウム	30	30	30	30	30	30
緩衝剤	エチレンジアミン硫酸塩	6	6	6	6	6	6
	クエン酸3ナトリウム2水和物	30	30	30	30	30	30
	塩化Pd(II) (as Pd)						
	硫酸Pd(II) (as Pd)						
水溶性パラジウム化合物	テトラアンミンPd(II)ジクロライド (as Pd)						
	テトラアンミンPd(II)硫酸塩 (as Pd)	0.6	0.6	0.6	0.6		
	テトラアンミンPd(II)水酸塩 (as Pd)					0.6	
	テトラアンミンPd(II)硝酸塩 (as Pd)						0.6
	pH	5	6	7	8	5	5
	浴温	60	60	60	60	60	60
Pd膜厚 (μm)		0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13
		0.16	0.14	0.15	0.16	0.14	0.16
		0.17	0.16	0.16	0.16	0.15	0.17
	浴安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	Si Wafer 基体腐食	弱	弱	弱	弱	弱	弱

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

【 表 6 】

Pd浴組成		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
安定化剤	塩化ナトリウム	10		10	10	10
還元剤	ギ酸ナトリウム	30	30	30	30	30
錯化剤	エチレンジアミン硫酸塩	6	6	6	6	6
緩衝剤	クエン酸3ナトリウム2水和物	30	30	30	30	30
	塩化Pd(II) (as Pd)	0.6	0.6			
	硫酸Pd(II) (as Pd)			0.6		
水溶性パラジウム化合物	テトラアンミンPd(II)ジクロライド (as Pd)				0.6	
	テトラアンミンPd(II)硫酸塩 (as Pd)					0.6
	テトラアンミンPd(II)水酸塩 (as Pd)					
	テトラアンミンPd(II)硝酸塩 (as Pd)					
	pH	5	5	5	5	5
	浴温	60	60	60	60	60
Pd膜厚 (μm)	200 μm	0.16	0.17	未析出	0.14	0.12
	100 μm	0.15	0.16	未析出	0.14	0.13
	60 μm	0.14	0.14	未析出	0.15	0.14
	浴安定性	良好	不可	良好	良好	良好
	Si Wafer 基体腐食	中-弱	中-弱	中-弱	中-弱	中-弱

【 0 0 7 1 】

表5の実施例No. 1~6は、本発明の要件を満足する無電解Pdめっき浴を用いた本発明例である。これらの本発明例は、めっき浴中にハロゲン化物を含んでいないにもかかわらず、24時間を超えても優れた浴安定性を示した。また微小パットにもPdめっき皮膜を形成でき、優れためっき皮膜性を示した。更にめっき処理中の基体の腐食も生じな

10

20

30

40

50

った。

【0072】

表6の比較例No. 1～5は、本発明のいずれかの要件を満足しない無電解Pdめっき浴を用いた比較例であり、以下の不具合を有している。

【0073】

比較例No. 1は、水溶性Pd化合物として塩化Pd(II)と、安定化剤として塩化ナトリウムを含有する例である。比較例No. 1はめっき浴中の塩化物に起因して基体に腐食が生じていた。

【0074】

比較例No. 2は、塩化Pd(II)を含有する例である。比較例No. 2はめっき浴中の塩化物に起因して基体に腐食が生じると共に、めっき浴中の塩化物濃度が十分でなく浴安定性が悪かった。

【0075】

比較例No. 3は、硫酸Pd(II)と塩化ナトリウムを含有する例である。比較例No. 3は微小パットにPdめっき皮膜を形成できなかった。まためっき浴中の塩化物に起因して基体に腐食が生じていた。

【0076】

比較例No. 4は、テトラアンミンPd(II)ジクロライドと塩化ナトリウムを含有する例である。比較例No. 4はめっき浴中の塩化物に起因して基体に腐食が生じていた。

【0077】

比較例No. 5は、テトラアンミンPd(II)硫酸塩と塩化ナトリウムを添加した例である。比較例No. 5はめっき浴中の塩化物に起因して基体に腐食が生じていた。

【要約】

【課題】めっき浴中に塩化物などのハロゲン化物を含まなくても、めっき皮膜性に優れた特性を有する無電解めっき浴を提供すること。

【解決手段】本発明は水溶性白金化合物、または水溶性パラジウム化合物と、還元剤とを含み、前記水溶性白金化合物は、テトラアンミン白金(II)錯塩(ただし、前記テトラアンミン白金(II)錯塩のハロゲン化物は除く)であり、前記水溶性パラジウム化合物は、テトラアンミンパラジウム(II)錯塩(ただし、前記テトラアンミンパラジウム(II)錯塩のハロゲン化物は除く)であるハロゲンフリー無電解めっき浴。

【選択図】なし

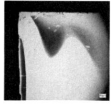
10

20

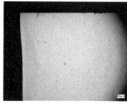
30

【 1】

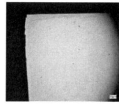
強



中



弱



フロントページの続き

審査官 印出 亮太

(56)参考文献 特表2009-511748(JP,A)
特表2018-522142(JP,A)
中国特許出願公開第108823554(CN,A)
国際公開第2017/217125(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 18/00