

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4577156号
(P4577156)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(51) Int.Cl.

F I

C23C 18/34 (2006.01)**H01L 21/28 (2006.01)****H01L 21/288 (2006.01)****H05K 1/09 (2006.01)****H05K 3/18 (2006.01)**

C23C 18/34

H01L 21/28 301R

H01L 21/288 E

H05K 1/09 C

H05K 3/18 J

請求項の数 2 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-245612 (P2005-245612)

(22) 出願日 平成17年8月26日(2005.8.26)

(65) 公開番号 特開2007-56346 (P2007-56346A)

(43) 公開日 平成19年3月8日(2007.3.8)

審査請求日 平成20年6月30日(2008.6.30)

(73) 特許権者 000005821

パナソニック株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100109667

弁理士 内藤 浩樹

(74) 代理人 100109151

弁理士 永野 大介

(74) 代理人 100120156

弁理士 藤井 兼太郎

(72) 発明者 伊藤 潔

大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
ソニックエレクトロニクス株式会社
社内

審査官 伊藤 寿美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解ニッケルめっき浴およびそれを用いた無電解めっき方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酢酸ニッケルからなる金属供給源としてのニッケル塩と、還元剤としてのヒドラジンと、錯化剤としてのEDTAおよび乳酸と、pH緩衝剤としてのホウ酸とからなり、前記酢酸ニッケルを30.3～35.4g/L、前記ヒドラジンを24.3～48.6ml/L、前記乳酸を49.3～61.6ml/L、前記EDTAを9.5～19g/L、前記ホウ酸を24.8～37.2g/Lの浴組成とした無電解ニッケルめっき浴。

【請求項2】

請求項1記載の無電解ニッケルめっき浴を用いて、絶縁基板上の銅電極上に無電解ニッケルめっき皮膜を形成する無電解めっき方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅電極の上に直接無電解めっきできる無電解ニッケルめっき浴およびそれを用いた無電解めっき方法に関し、より詳しくはパラジウムなどの活性化触媒を用いずにプリント配線板に形成された銅電極の上に直接無電解めっき処理を施してニッケルめっき膜を形成する無電解ニッケルめっき浴およびそれを用いた無電解めっき方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

被めっき物の表面にニッケルめっき膜を被着形成させる手段としては、従来、電解めっき法と無電解めっき法が広く用いられ、特に無電解めっき法は、均一な厚みのめっき膜を容易に形成することができること、被めっき物を保持する治具等にめっき用電力を供給する手段を講じる必要がないこと、及び独立配線電極のみに選択的にめっき可能であることから多用されている。

【 0 0 0 3 】

通常、絶縁樹脂基板であるプリント配線板の銅電極の上には無電解ニッケルめっき、無電解金めっきが施されており、このニッケルめっきは、銅の金めっき膜への拡散を防止する目的で、金めっき処理を施す前に次亜リン酸塩を還元剤とした無電解ニッケルめっきを施し、耐食性に優れたニッケル - P 膜を形成しており、さらに金めっきは、はんだ付け性やワイヤーボンディング性を向上させる観点から電極表面に形成されている。

10

【 0 0 0 4 】

そして、この種のめっき反応を生じさせるためには、電極材料が還元剤の酸化反応に対して触媒活性を有している必要があるが、銅は還元剤としての次亜リン酸塩の酸化反応に対し触媒活性度が低く、直接的にはニッケル - P 膜の析出が生じ難いことから、電極の表面にパラジウム触媒を付与して電極の表面を触媒活性化した後、無電解ニッケルめっきを施している。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、近年益々ファインパターン化が進み、銅電極の導体間隔が狭くなってきており、銅電極の導体パターン以外の部分にもニッケルめっきが異常析出し、導体間の短絡等の不良が発生し易くなってきている。これは、銅電極の上にパラジウム触媒を付与する際、銅電極以外の箇所にもパラジウムが物理的に吸着するためであり、その結果、無電解ニッケルめっきを施した場合、銅電極以外の絶縁基板の上にもニッケル - P 膜が析出してしまふという欠点があった。

20

【 0 0 0 6 】

そこで、その欠点を解消する方策として、従来より、ホウ素系化合物を還元剤として使用して無電解ニッケルめっきを施し、これにより銅電極の上にのみニッケル系めっき膜を形成する技術が提案されている。すなわち、従来技術では、ホウ素系化合物を還元剤として使用することにより、銅電極の表面にパラジウム触媒を付与することなく、直接的にニッケル - B 膜を形成し、その後、該ニッケル - B 膜の上にニッケル - P めっき膜及び金め

30

【特許文献 1】特開平 1 0 - 1 3 5 6 0 7 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、前記従来の技術では、還元剤としてホウ素系化合物を使用することにより、パラジウム触媒を付与することなく電極の表面にのみめっき膜を形成することができるものの、銅はホウ素系化合物の酸化反応に対して触媒活性度が低いため、亜塩素酸化合物を含む酸化処理液で銅の表面を酸化して触媒活性化し、その後、めっき処理を行なう必要があるため、めっき工程数の複雑さを招くという問題点を有していた。

40

【 0 0 0 8 】

本発明は前記従来の課題を解決するもので、プリント配線板などの上に形成した銅電極へ、パラジウム触媒を付与することなく選択的に直接無電解ニッケルめっき膜の形成が可能な無電解めっき浴およびそれを用いた無電解めっき方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

前記課題を解決するために、本発明は、酢酸ニッケルからなる金属供給源としてのニッケル塩と、還元剤としてのヒドラジンと、錯化剤としての EDTA および乳酸と、pH 緩衝剤としてのホウ酸とからなり、前記酢酸ニッケルを 3 0 . 3 ~ 3 5 . 4 g / L、前記ヒ

50

ドラジンを $24.3 \sim 48.6 \text{ ml/L}$ 、前記乳酸を $49.3 \sim 61.6 \text{ ml/L}$ 、前記 EDTA を $9.5 \sim 19 \text{ g/L}$ 、前記ホウ酸を $24.8 \sim 37.2 \text{ g/L}$ の浴組成とした無電解ニッケルめっき浴とするものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明による無電解ニッケルめっき浴とすることにより、高濃度のヒドラジンは単なる還元剤として作用するのではなく、銅電極の表面を活性化する高い触媒作用をも有していることから、プリント配線板などの上に形成した銅電極の上に、パラジウム触媒を付与することなく選択的に直接無電解ニッケルめっき膜の形成が可能な無電解めっき浴およびそれを用いた無電解めっき方法を実現することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

(実施の形態1)

以下、本発明の実施の形態1における無電解ニッケルめっき浴およびそれを用いた無電解ニッケルめっき方法について、プリント配線板などに形成した銅電極の上に無電解めっき方法によって所定のめっき電極パターンを形成する方法を一例として図面を用いて説明する。

【0012】

図1は本発明の実施の形態1における無電解ニッケルめっき浴を用いて、プリント配線板の銅電極の上にめっき膜を形成する無電解めっき方法を説明するための断面図であり、図2は無電解めっき方法の処理手順を示す工程図である。

20

【0013】

図1において、プリント配線板などでは絶縁樹脂1に不要な導体部分をエッチングするサブトラクティブ法により所定の配線パターンである銅電極2を形成し、さらにその上にフォトリソ材料などを用いてレジストパターン3を露光、現像により形成している。

【0014】

そして、銅電極2の表面には本実施の形態1における無電解ニッケルめっき浴を用いて、ニッケルめっき膜4が銅電極2の表面にパラジウム触媒を付与することなく選択的に形成されている。

【0015】

30

また、このニッケルめっき膜4の表面には無電解めっきによる金めっき膜5が形成されている。このような構成の電極構造とすることによって半導体デバイスなどの実装性、接続信頼性に優れたプリント基板を実現することができる。

【0016】

次に、以上のように構成されたプリント配線板への無電解めっきを用いた製造工程を図2を用いて説明する。

【0017】

まず始めに、テスト基板として厚さ 0.6 mm のガラスエポキシ基板 (FR-4 基材) を用い、電極幅 (L) と電極間隔 (S) とが $L/S = 50 \mu\text{m} / 50 \mu\text{m}$ の配線パターンを有する銅電極2を形成した樹脂基板を用いた。

40

【0018】

そして、次の脱脂工程では、被めっき物であるテスト基板に付着した有機物質や無機物質による汚染を除去するとともに、無電解めっき液と銅電極2との濡れ性を向上させるべく、苛性ソーダなどを用いて被めっき物に酸性脱脂処理を施した。

【0019】

次に、中和工程では酸性脱脂処理液に含まれる界面活性剤の除去を目的として、5%硫酸を用いて銅電極2の表面を清浄表面に戻した。

【0020】

その後、エッチング工程では、被めっき物を硫酸塩や過硫酸アンモニウム塩等の酸性水溶液に浸漬して銅電極2の表面に固着している酸化物をエッチング除去して表面形状の微

50

調整を行った。

【 0 0 2 1 】

次に、酸活性工程では、銅電極 2 とめっき膜との密着性が向上するように、前記エッチング工程で銅電極 2 の表面に形成されたスマットを酸性処理液で除去した。

【 0 0 2 2 】

次いで、無電解ニッケルめっき工程に進み、銅電極 2 の表面に本実施の形態 1 における無電解ニッケルめっき浴を用いて無電解ニッケルめっきを行い、ニッケルめっき膜 4 の平均膜厚が $5\ \mu\text{m}$ になるように無電解ニッケルめっきを行った。

【 0 0 2 3 】

この無電解ニッケルめっきに用いためっき液は下記の無電解ニッケルめっき浴組成を有するニッケルめっき液を調製して使用した。

【 0 0 2 4 】

[無電解ニッケルめっき浴組成の例]

酢酸ニッケル： $35\ \text{g/L}$

乳酸： $62\ \text{mL/L}$

EDTA： $19\ \text{g/L}$

ホウ酸： $25\ \text{g/L}$

ヒドラジン水和物： $49\ \text{mL/L}$

pH： 11 (水酸化ナトリウムで調整)

浴温： 80

この無電解ニッケルめっき浴を用いて無電解ニッケルめっきを行うことによって銅電極 2 の表面のみに選択的にニッケルめっき膜 4 を製膜することが可能であった。特に、この無電解ニッケルめっき浴の特徴は銅電極 2 の表面のみにニッケルめっき膜 4 を選択的に形成することが可能となり、さらに無電解ニッケルめっき浴の組成を限定することによってニッケルめっき膜 4 の形成速度を $11\ \mu\text{m/hr}$ という無電解めっきとしては高速のめっきレートで製膜できることを実現している。

【 0 0 2 5 】

以上説明してきたように、特にヒドラジン濃度を高濃度に安定した無電解ニッケルめっき浴の組成とすることによってパラジウムなどの触媒活性化処理を行うことなく銅電極 2 の上に直接ニッケルめっき膜 4 を形成することが可能となった。

【 0 0 2 6 】

そして、銅電極 2 の上にのみ、選択的にニッケルめっき膜 4 を形成することが可能となることから、プリント基板などで要望されている銅配線パターンのファインライン化の要望に対しても、高精度な無電解めっきによるニッケルめっき膜 4 を形成することができ、高精度なプリント基板とその製造方法を提供することができる。

【 0 0 2 7 】

これは、ヒドラジンは単なる還元剤として作用するのではなく、銅電極 2 の表面を活性化する触媒作用をも有していることが分かった。そして、この銅電極 2 の表面に対してヒドラジンが高い触媒活性を呈するように作用することによって密着力を実用上問題ないレベルでニッケルめっき膜 4 を形成することができる。

【 0 0 2 8 】

また、前記無電解ニッケルめっき浴を用いることによってめっきレートを速くすることが可能であり、従来の無電解ニッケルめっき浴における、めっきレートは $3\ \mu\text{m/hr}$ であったが、本実施の形態 1 の無電解ニッケルめっき浴を用いることによって $11\ \mu\text{m/hr}$ のめっきレートでニッケルめっき膜 4 を形成することが可能となった。

【 0 0 2 9 】

次に、無電解金めっき工程で、金イオンを含有した浴温 80 のめっき浴 (金めっき浴 ; 市販の E E J A 社のレクトロレス Au 1 2 0 0 を用いた) に被めっき物を浸漬してニッケルめっき膜 4 の上に無電解金めっき 5 を平均膜厚 ; $0.05\ \mu\text{m}$ で形成した。

【 0 0 3 0 】

なお、金めっき浴の金イオンの供給源としては、シアン化金ナトリウムを使用し、その金めっき浴には前記金塩の他、シアン化カリウムなどの錯化剤、その他の添加剤を含有させており、pHは4～5に調製して無電解金めっきを行った。

【0031】

以上のような置換金めっきを形成した後、テスト基板を顕微鏡で確認したところ、無電解めっき膜が銅電極2の電極パターン外へ析出した形跡は認められなかった。また、電極間の絶縁抵抗を測定した結果、 10^{12} 以上の絶縁性を有していた。

【0032】

さらに、Pを含まない高純度なニッケルめっき膜4が得られることから、Pを含むニッケル-Pめっき膜と比較して、良好なはんだ濡れ性を得ることが可能となる。

10

【0033】

次に、無電解ニッケルめっき浴の組成範囲を検討するために(表1)に示した材料組成を有する無電解ニッケルめっき浴を作製し、前記と同様のテスト基板に無電解めっきを行って評価した。

【0034】

その評価結果を(表1)に示す。

【0035】

【表 1】

	酢酸ニッケル	乳酸	EDTA	ホウ酸	ヒドラジン水和物	PH	浴温	めっき膜の形成可否	めっきレート
比較例1	29.0g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	×	
実施例1	30.3g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例2	32.5g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例3	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
比較例2	36.5g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	×	
比較例3	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	22.5ml/L	11.0	80°C	×	
実施例4	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	24.3ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例5	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	29.0ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例6	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	39.0ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例7	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
比較例4	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	50.0ml/L	11.0	80°C	×	
比較例5	35.4g/L	48.5ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	×	
実施例8	35.4g/L	49.3ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例9	35.4g/L	55.0ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例10	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
比較例6	35.4g/L	62.5ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	×	
比較例7	35.4g/L	61.6ml/L	8.5g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	×	
実施例11	35.4g/L	61.6ml/L	9.5g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例12	35.4g/L	61.6ml/L	13.5g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例13	35.4g/L	61.6ml/L	16.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例14	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
比較例8	35.4g/L	61.6ml/L	20.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	×	
比較例9	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	23.5g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	×	
実施例15	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	35.0g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例16	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	37.2g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
比較例10	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	38.0g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	×	
比較例11	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	10.0	80°C	△	8μm/hr
実施例17	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	10.5	80°C	○	11μm/hr
実施例18	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例19	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.5	80°C	○	11μm/hr
比較例12	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	12.0	80°C	×	(めっき浴の分解)
比較例13	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	70°C	△	7μm/hr
実施例20	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	75°C	○	11μm/hr
実施例21	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	80°C	○	11μm/hr
実施例22	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	85°C	○	11μm/hr
比較例14	35.4g/L	61.6ml/L	19.0g/L	24.8g/L	48.6ml/L	11.0	90°C	×	(めっき浴の分解)

【0036】

(表1)の結果より、酢酸ニッケルを30.3g/L～35.4g/Lの範囲(実施例1～実施例3)とし、ヒドラジンを24.3ml/L～48.6ml/L(実施例4～実施例7)の範囲とし、乳酸を49.3ml/L～61.6ml/L(実施例8～実施例10)の範囲とし、EDTAを9.5g/L～19g/L(実施例11～実施例14)の範囲とし、ホウ酸を24.8g/L～37.2g/L(実施例14～実施例16)の浴組成とした無電解ニッケルめっき浴とすることによって、銅電極の表面が高い触媒活性を呈し

、ニッケルめっき膜 4 を直接析出させることができる無電解ニッケルめっき浴が実現でき、この無電解ニッケルめっき浴を用いてパラジウムなどの触媒活性化処理を行うことなく銅電極 2 の上に直接ニッケルめっき膜 4 を形成することが可能となることからファインラインを有するプリント基板などの無電解めっき方法として有用である。

【0037】

また、pH を 10.5 ~ 11.5 (実施例 17 ~ 実施例 19) の範囲とした無電解ニッケルめっき浴とすることによって、銅電極の表面が高い触媒活性を呈し、ニッケルめっき膜 4 をより高速に製膜できるめっき方法を実現している。

【0038】

また、浴温を 75 ~ 85 (実施例 20 ~ 実施例 22) の範囲とした無電解ニッケルめっき浴とすることによって、銅電極の表面が高い触媒活性を呈し、ニッケルめっき膜 4 をより高速に製膜できるめっき方法を実現している。これに対して、比較例 1 ~ 比較例 14 までのめっき浴では、ニッケルめっき膜 4 の形成が困難であったり、めっき浴が分解したりしており、安定しためっき浴となっていないことが分かる。

【0039】

このように、前記無電解ニッケルめっき浴を用いて、絶縁基板の表面に銅電極 2 が形成された被めっき物へ無電解ニッケルめっき膜を形成することができ、パラジウム触媒を付与するあるいは表面酸化処理等の工程を要することなく、直接銅電極 2 の表面にニッケルめっき膜 4 の形成が可能となることから、パターンショート等の不良が発生せず、所望の膜厚の無電解めっきによるニッケルめっき膜 4 が形成できる。

【0040】

また、無電解ニッケルめっき膜の皮膜を形成した後、その上に金めっき膜 5 の形成が可能であり、これらの無電解めっき方法により、半導体デバイスなどの実装性に優れたファインパターンを有するプリント配線板などへの使用が可能である。

【0041】

このように本実施の形態 1 では、銅電極 2 の表面にパラジウム触媒を付与することなく、無電解ニッケルめっき膜 4 を形成でき、パターン外に析出することなく銅電極 2 の表面全域に均一に所望の膜厚を形成することができ、その後に置換めっきされて形成された無電解金めっき膜 5 もパターン外に析出することがなく、これにより銅電極 2 の配線パターンに対して良好な追随性を有する無電解めっき方法を実現することができる。

【0042】

なお、本発明は前記実施の形態 1 に限定されるものではなく、本実施の形態 1 では置換金めっきを施してめっき処理を完了しているが、ワイヤーボンディング実装が必要な場合には、チオ尿素、アスコルビン酸などの還元剤を使用して、自己触媒反応により金めっき厚を厚付けして使用することも可能である。また、pH は 6 ~ 14 に調製し、浴温 65 の金めっき浴を使用するのが望ましい。

【産業上の利用可能性】

【0043】

以上のように、本発明にかかる無電解ニッケルめっき浴およびそれを用いた無電解めっき方法は、絶縁基板の銅電極の上にパラジウム触媒を付与することなく、選択的に直接無電解ニッケルめっき膜を形成することが可能であり、電極パターン間の短絡不良の無い無電解ニッケルめっき浴およびそれを用いた無電解めっき方法を実現することによってプリント配線板の製造方法などに有用である。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図 1】本発明の実施の形態 1 におけるプリント配線板の断面図

【図 2】同無電解めっき方法を説明するための製造工程の工程図

【符号の説明】

【0045】

1 絶縁樹脂

10

20

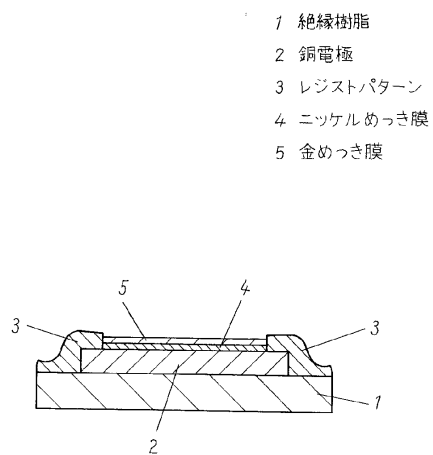
30

40

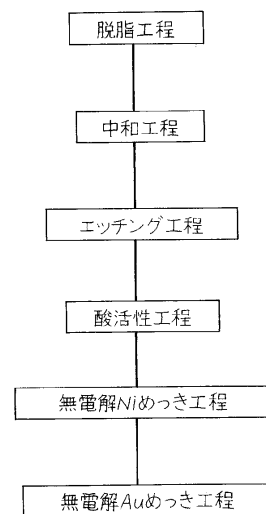
50

- 2 銅電極
- 3 レジストパターン
- 4 ニッケルめっき膜
- 5 金めっき膜

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 K 3/24 (2006.01) H 0 5 K 3/24 A

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 2 1 4 2 7 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 9 2 8 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 8 3 8 4 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 2 3 C 1 8 / 0 0 - 2 0 / 0 8
H 0 5 K 1 / 0 9 , 3 / 1 0
H 0 1 L 2 1 / 2 8