

明 細 書

発明の名称： 無電解めっきプロセス及び二層めっき皮膜

技術分野

[0001] 本件発明は、無電解めっき法によって銅材の表面に金めっき皮膜を成膜する無電解めっきプロセス、及び二層めっき皮膜に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の高機能化や多機能化への要求に対応するため、実装する電子部品の小型化が進んでいる。そして、これらの電子部品を実装するための樹脂基板、セラミック基板等のプリント配線基板は、さらなる高密度実装が求められている。そのため、プリント配線基板上の配線パターンは微細化が進んでおり、配線パターンの微細化に伴って電子部品の高度な実装技術が要求されている。一般に、電子部品や端子部品をプリント配線基板へ実装する技術として、はんだやワイヤボンディングを用いた実装技術が確立している。

[0003] ここで、部品とプリント配線基板上の配線パターンとの、実装時の実装信頼性を確保する目的で、プリント配線基板上の配線パターンの部品実装部分である配線パッドには、表面処理としてめっき処理が施されている。めっき処理としては、電気抵抗の低い銅により形成された配線パターン上に、パラジウム触媒を付した後、ニッケルめっきと置換型金めっきとを順次行う技術がある。また、パラジウム触媒を付した後、ニッケルめっきと、パラジウムめっきと、金めっきとを順次行う技術もある。このニッケルめっき皮膜は、はんだによる銅配線の浸食を防止するものである。そしてパラジウムめっき皮膜は、ニッケルめっき皮膜を構成するニッケルが金めっき皮膜へ拡散することを防止するためのものである。なお、金めっき皮膜は、低い電気抵抗を実現しつつ、良好なはんだの濡れ特性を得るために設けるものである。

[0004] このようなめっき技術の一例として、例えば特許文献1には、脱脂、エッチング、パラジウム触媒付与、無電解ニッケルめっき、無電解パラジウムめっき、及び無電解金めっきを行う工程によるめっき方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2008-174774号公報」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に開示のめっき方法では、無電解ニッケルめっき皮膜の形成の前にパラジウム触媒の付与を行っている。パラジウム触媒の付与は、一般的に銅材の表面に無電解ニッケルめっき皮膜の形成を行うために必要な工程である。一方で、パラジウム触媒は銅材の表面においてニッケルの析出に作用するだけでなく、配線パターン間の絶縁領域に残留しやすいパラジウム触媒によって、配線パターンの回路間ギャップにもニッケルが析出してしまうという問題がある。このような現象が起こると、微細な配線パターンへの良好なめっきができない問題が発生する傾向がある。

[0007] また、特許文献1に開示のめっき方法では、パラジウムめっき皮膜を用いて、金めっきの際のニッケル局部腐食を抑えることによって、ワイヤボンディング性を確保していると考えられる。ところがこのような方法では、製造コストの高騰を招くという問題がある。

[0008] そこで、本件発明に係る無電解めっきプロセスは、微細配線パターンへのめっきが可能であり、かつ、優れた各種はんだ実装特性及びワイヤボンディング特性を有するめっき皮膜を得るにあたって、製造コストを抑えることが可能な無電解めっきプロセスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本件発明に係る無電解めっきプロセスは、銅材の表面に、無電解めっき法によってニッケルめっき皮膜と金めっき皮膜とを順に成膜する無電解めっきプロセスであって、還元型無電解ニッケルストライクめっき法によってホウ素を含有するニッケルめっき皮膜を成膜する工程と、還元型無電解金めっき法によって金めっき皮膜を成膜する工程とを備えることを特徴としている。

[0010] また、本件発明に係る二層めっき皮膜は、上述の無電解めっきプロセスで成膜する二層めっき皮膜であって、ホウ素を含有するニッケルめっき皮膜と、金めっき皮膜とからなることを特徴としている。

発明の効果

[0011] 本件発明に係る無電解めっきプロセスは、銅材の表面に、無電解めっき法によってニッケルめっき皮膜と金めっき皮膜とを順に成膜する無電解めっきプロセスであって、還元型無電解ニッケルストライクめっき法によってホウ素を含有するニッケルめっき皮膜を成膜する工程と、還元型無電解金めっき法によって金めっき皮膜を成膜する工程とを備えている。すなわち、パラジウム触媒の付与を行うことなく、銅材の表面に直接ニッケルめっき皮膜を成膜することが可能であるため、微細配線パターンへのめっきが可能である。さらに、還元型無電解金めっき法によって、パラジウムめっき皮膜を設けることなくニッケルの局部腐食を抑えてニッケルめっき皮膜の表面に金めっき皮膜を成膜することができることから、めっき皮膜をコストを抑えて製造することが可能である。

[0012] また、本件発明に係る二層めっき皮膜は、ホウ素を含むニッケルめっき皮膜と、金めっき皮膜とからなる二層めっき皮膜であり、ニッケルめっき皮膜にホウ素を含むことによって、銅の金めっき皮膜への拡散を抑え、金めっき皮膜の膜厚を厚くすることなく優れた各種はんだ実装特性及びワイヤボンディング特性を有するものである。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施の形態の無電解めっきプロセスを示すフローチャートである。

[図2]本実施の形態の二層めっき皮膜の略断面図である。

[図3]実施例と比較例2におけるニッケルめっき皮膜と金めっき皮膜との界面部分の断面像である。

[図4]実施例と比較例1、2におけるはんだボールシェア強度の測定結果である。

[図5]実施例と比較例1、2におけるはんだボールシェア強度測定時のはん

だボール破断モードの確認結果である。

[図6]実施例と比較例2～比較例4におけるボンディングワイヤのプル強度の測定結果である。

発明を実施するための形態

[0014] 1. 本件発明に係る無電解めっきプロセスの実施形態

以下、本件発明に係る無電解めっきプロセスの実施の形態を説明する。本実施形態の無電解めっきプロセスは、図2に示す基板11の表面に設けられた銅配線12の表面に無電解めっき法によってニッケルめっき皮膜13と金めっき皮膜14とを順に成膜する無電解めっきプロセスである。

[0015] 具体的には、本件発明に係る二層めっき皮膜を形成するための無電解めっきプロセスであって、銅材の表面に、パラジウム触媒を用いることなく、還元型無電解ニッケルストライクめっき法によってニッケルめっき皮膜を成膜する工程と、還元型無電解金めっき法によって金めっき皮膜を成膜する工程と、を備える無電解めっきプロセスである。本実施形態では、銅材の表面にニッケルめっき皮膜13と金めっき皮膜14とを順に成膜することにより、本件発明に係る二層めっき皮膜を形成するプロセスについて説明する。

[0016] 本実施形態の無電解めっきプロセスのフローチャートを図1に示す。図1に示すように、まず、ニッケルめっき皮膜を成膜する前の前処理として脱脂工程(S1)とエッチング工程(S2)とスマット除去工程(S3)とを行う。その後、還元型無電解ニッケルストライクめっき工程(S4)によって銅材の表面にニッケルめっき皮膜13を成膜する。続いて、還元型無電解金めっき工程(S5)によって金めっき皮膜14を成膜する。各工程の後には水洗処理を行う。水洗処理は3回行うことが好ましい。

[0017] 1-1. 脱脂工程(S1)の実施形態

脱脂工程(S1)では、銅材を酸性溶液に浸漬することにより、銅材の表面に付着する汚染物質、油脂分等を除去する。

[0018] 1-2. エッチング工程(S2)の実施形態

エッチング工程(S2)では、脱脂工程(S1)が施された銅材を過硫酸

系、過酸化水素系、チオール系等のエッチング液に浸漬することにより、銅材の表面に形成されている余分な銅酸化膜を除去する。

[0019] 1-3. スマット除去工程 (S3) の実施形態

スマット除去工程 (S3) では、エッチング工程 (S2) が施された銅材を例えば 10% 硫酸に浸漬することにより、銅材の表面に付着しているスマット (エッチング工程で表面に残留付着した成分) を除去する。

[0020] 1-4. 還元型無電解ニッケルストライクめっき工程 (S4) の実施形態

還元型無電解ニッケルストライクめっき工程 (S4) では、ニッケル換算で 0.002 g/L 以上 1 g/L 以下の水溶性ニッケル塩と、カルボン酸又はその塩と、「ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウムの群より選択される 1 種以上の還元剤」とを含み、 $\text{pH } 6.0$ 以上 $\text{pH } 10.0$ 以下、浴温が 20°C 以上 55°C 以下に調整した還元型無電解ニッケルストライクめっき液を用いる。本件出願における還元型無電解ニッケルストライクめっき法では、この還元型無電解ニッケルストライクめっき液に、スマット除去工程 (S3) が施された銅材を浸漬することにより、銅材の表面にニッケルめっき皮膜 13 の成膜を行うものである。

[0021] 1-4-1. 還元型無電解ニッケルストライクめっき液

還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、水溶性ニッケル塩とカルボン酸又はその塩と水とを混合し攪拌することによりニッケル錯体を含む水溶液を調製した後に、この水溶液に還元剤を混合し攪拌することにより調製されたものを用いるものである。そして、その還元剤は、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウムの群より選択される 1 種以上を含む。還元剤に、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウムの群より選択される 1 種以上を含むことによって、成膜されるニッケルめっき皮膜にホウ素を含有するものである。

[0022] 水溶性ニッケル塩：

還元型無電解ニッケルストライクめっき液に用いる水溶性ニッケル塩として、例えば、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、炭酸ニッケルや、酢酸ニッケル

、次亜リン酸ニッケル、スルファミン酸ニッケル、クエン酸ニッケル等の有機酸ニッケルを挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。本件発明では、水溶性ニッケル塩として、硫酸ニッケル6水和物を用いることが最も好ましい。

[0023] 還元型無電解ニッケルストライクめっき液の含有する水溶性ニッケル塩は、ニッケル換算で、 0.002 g/L 以上 1 g/L 以下であることが好ましい。還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、水溶性ニッケル塩（ニッケル換算）の含有量が上記範囲にあると、無電解ニッケルストライクめっき法を実現し、パラジウム触媒が付与されていない銅材の表面にニッケルめっき皮膜を直接成膜することができる。

[0024] 水溶性ニッケル塩（ニッケル換算）の含有量が 0.002 g/L 未満であると、析出速度が過度に遅くなるため、所望の膜厚のニッケルめっき皮膜を得るには浸漬時間を長くする必要があり、工業的生産性を満足することができないため好ましくない。一方、水溶性ニッケル塩（ニッケル換算）の含有量が 1 g/L を超えると、析出速度が過度に速くなり、表面が均一なニッケルめっき皮膜13を得られないことがあり好ましくない。水溶性ニッケル塩（ニッケル換算）の含有量は、ニッケルの析出速度を考慮すれば 0.01 g/L 以上 0.5 g/L 以下がより好ましく、ニッケル析出速度と均一な析出面を安定的に得るという観点から 0.03 g/L 以上 0.1 g/L 以下が最も好ましい。

[0025] カルボン酸又はその塩：

還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、カルボン酸又はその塩を含む。これらは、錯化剤であり、pH調整剤としても作用する。カルボン酸として、例えば、モノカルボン酸（ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等）、ジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルコン酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸等）、トリカルボン酸（アコニット酸等）、ヒドロキシカルボン酸（クエン酸、乳酸、リンゴ酸）、芳香族カルボン酸（安息香酸、フタル酸、サリチル酸等）、オキソカルボン酸（ピルビン酸等）

、及び、アミノ酸（アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン酸、グリシン等）から選択される１種以上を用いることができる。

[0026] カルボン酸又はその塩は、その合計含有量が 0.5 g/L 以上 5 g/L 以下で用いることが好ましく、溶液安定性の観点からみれば 0.8 g/L 以上 2 g/L 以下がより好ましい。本実施形態の還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、カルボン酸又はその塩の含有量を低く設定している。カルボン酸又はその塩は、その種類にもよるが、含有量が 0.5 g/L 未満であると錯化剤として十分に作用せずに還元型無電解ニッケルストライクめっき液中のニッケルイオンが錯体として安定せずに沈殿が生じることがあり好ましくない。一方、カルボン酸又はその塩の含有量が 5 g/L を超えても、特段の効果を得られないばかりか、資源の無駄遣いとなり好ましくない。

[0027] 還元剤：

還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウムの群より選択される１種以上の還元剤を含む。本件出願に係る還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、還元剤としてこれらの物質を用いることにより、パラジウム触媒が付与されていない銅材の表面へのニッケル析出を実現することができる。

[0028] 還元剤は、 2 g/L 以上 10 g/L 以下で用いることが好ましく、 4 g/L 以上 8 g/L 以下がより好ましい。上記還元剤の含有量が 2 g/L 未満であると、十分な還元作用が得られず、銅表面へのニッケル析出が進行しないことがあり好ましくない。上記還元剤の含有量が 10 g/L を超えると、絶縁基材等の銅以外の表面にニッケルが析出したり（回路上への選択析出性が劣化する）、還元型無電解ニッケルストライクめっき液の分解が生じ、濃度安定性が損なわれることがあり好ましくない。

[0029] 還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、上述した成分を水に混合し攪拌させて溶解させることにより調製されるが、前記水溶性ニッケル塩と前記カルボン酸又はその塩と水とを混合し攪拌することによりニッケル錯体を

含む水溶液を調製した後に、当該水溶液に前記還元剤を混合し攪拌することにより調製されたものであることがより好ましい。このようにして調製された還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、ニッケル錯体が長期間安定して存在することができ、優れた溶液安定性を得ることができる。

[0030] 還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、上述した成分以外に、硫酸塩、ホウ酸、塩化物塩等の成分を含んでもよい。

[0031] pH :

還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、pH 6.0以上pH 10.0以下の中性領域に調整することが好ましい。pHが6未満であると、ニッケル析出速度が低下してニッケルめっき皮膜13の成膜性が低下し、ニッケルめっき皮膜の表面に孔部や凹部（穴）等の析出欠陥が生じることがあり好ましくない。一方、pHが10を超えると、ニッケル析出速度が過度に速くなってニッケルめっき皮膜13の膜厚制御が困難になったり、析出するニッケルの結晶状態を緻密化できないことがあり好ましくない。

[0032] 浴温 :

還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、浴温が20℃以上55℃以下に調整されることが好ましい。浴温が20℃未満であると、ニッケル析出速度が低下してニッケルめっき皮膜13の成膜性が低下し、ニッケルめっき皮膜13の表面に孔部や凹部（穴）が生じたり、ニッケル未析出が生じることがあり好ましくない。一方、浴温が55℃を超えると、無電解ニッケルストライクめっき液の溶液安定性が低下し、溶液寿命が短くなるため好ましくない。

[0033] 1-4-2. 還元型無電解ニッケルストライクめっき工程（S4）の特性

本実施形態の還元型無電解ニッケルストライクめっき工程（S4）では、還元型無電解ニッケルストライクめっき液に含まれるジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウムの群より選択される1種以上の物質が還元剤として作用し、パラジウム触媒が付与されていない銅材の表面にホウ素を含むニッケルを析出させることができる。この方法であ

れば、パラジウム触媒の付与を行うことがないため、配線パターン間の絶縁領域に残留するパラジウム残滓による不要なニッケル析出が無く、微細配線パターンへのニッケルめっきが可能となる。

[0034] そして、還元型無電解ニッケルストライクめっき液のニッケル含有量が低い上に、pH 6.0 以上 pH 10.0 以下、浴温が 20℃ 以上 55℃ 以下に調整されているため、ニッケルの析出速度を適正にして、還元型無電解ニッケルストライクめっき法による、銅材の表面へのニッケルめっき皮膜 13 の直接成膜が可能になる。このとき、ニッケルの析出速度が適正であるために、銅材の表面において均一にニッケルを析出させることができる。その結果、膜厚が均一であるため、膜厚が薄くても銅材の表面を確実に被覆するニッケルめっき皮膜 13 を成膜することができる。得られたニッケルめっき皮膜 13 は、従来の無電解めっきプロセスで得られたニッケルめっき皮膜と比較して、銅の拡散を防ぐというバリア特性に優れている。

[0035] また、還元型無電解ニッケルストライクめっき工程（S4）では、上記還元型無電解ニッケルストライクめっき液における水溶性ニッケル塩（ニッケル換算）の含有量が 0.002 g/L 以上 1 g/L 以下と低いので、還元型無電解ニッケルストライクめっき液の分解が生じることを防ぐことができる。また、上記還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、鉛塩、ビスマス塩等の安定剤を含まないため、鉛やビスマス等の重金属を含まないニッケルめっき皮膜を得ることができる。

[0036] 1-5. 還元型無電解金めっき工程（S5）の実施形態

本実施形態の還元型無電解金めっき工程（S5）は、水溶性金化合物と、クエン酸又はクエン酸塩と、エチレンジアミン四酢酸又はエチレンジアミン四酢酸塩と、ヘキサメチレンテトラミンと、「炭素数 3 以上のアルキル基と 3 つ以上のアミノ基とを含む鎖状ポリアミン」とを含み、pH 7.0 以上 pH 9.0 以下、浴温が 40℃ 以上 90℃ 以下に調整された還元型無電解金めっき液を用いて、還元型無電解金めっき液に無電解ニッケルストライクめっき法によってニッケルめっき皮膜 13 を成膜した銅材を浸漬することにより

、金めっき皮膜 14 の成膜を行う、還元型無電解金めっき法を用いる。ここで、置換型無電解めっき法を用いた場合、ニッケルが溶出してニッケルめっき皮膜に貫通孔が生じることがあるため、置換型無電解めっき法は採用しない。

[0037] 1-5-1. 還元型無電解金めっき液

本実施形態の還元型無電解金めっき液は、被めっき物表面への金めっき皮膜 14 の形成に用いるものであって、水溶性金化合物と、クエン酸又はクエン酸塩と、エチレンジアミン四酢酸又はエチレンジアミン四酢酸塩と、ヘキサメチレンテトラミンと、炭素数 3 以上のアルキル基と 3 つ以上のアミノ基を含む鎖状ポリアミンと、を含む。

[0038] 水溶性金化合物：

本実施形態の還元型無電解金めっき液に用いる水溶性金化合物は、めっき液に可溶であって、所定の濃度が得られるものであれば、シアン系金塩、非シアン系金塩のいずれの水溶性金化合物を用いることができる。具体的なシアン系金塩の水溶性金化合物としては、シアン化金カリウム、シアン化金ナトリウム、シアン化金アンモニウム等を例示することができる。また、具体的な非シアン系金塩の水溶性金化合物としては、塩化金酸塩、亜硫酸金塩、チオ硫酸金塩等を例示することができる。これらの中でも、シアン化金カリウムが特に好ましい。また、水溶性金化合物は、1 種単独、又は、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、水溶性金化合物は、ここに例示した金化合物に限定されるものではない。

[0039] 本実施形態の還元型無電解金めっき液中の水溶性金化合物の濃度は、0.0025 mol/L 以上 0.0075 mol/L 以下であることが好ましい。水溶性金化合物の濃度が 0.0025 mol/L 未満では、金の析出速度が遅く、所望の膜厚の金めっき皮膜 14 が得られにくいからである。水溶性金化合物の濃度が 0.0075 mol/L を超えると、めっき液の安定性が低下するおそれがあり、また経済的にも不利だからである。

[0040] クエン酸又はクエン酸塩：

本実施形態の還元型無電解金めっき液は、クエン酸又はクエン酸塩を含有する。これらクエン酸又はクエン酸塩は、金イオンと錯体形成可能な錯化剤として用いられるものである。本発明に係る還元型無電解金めっき液中のクエン酸又はクエン酸塩の濃度は、 0.05 mol/L 以上 0.15 mol/L 以下であることが好ましい。錯化剤として用いられるこれらクエン酸又はクエン酸塩の濃度が 0.05 mol/L 未満では、めっき液中に金が析出して、溶液安定性に劣るからであり、 0.15 mol/L を超える場合には、錯体形成が過剰に進み、金の析出速度が低下して、所望の膜厚の金めっき皮膜14が得られにくいからである。

[0041] エチレンジアミン四酢酸（EDTA）又はエチレンジアミン四酢酸塩：

本実施形態の還元型無電解金めっき液は、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）又はエチレンジアミン四酢酸塩とを含有する。このエチレンジアミン四酢酸又はエチレンジアミン四酢酸塩は、上述したクエン酸又はクエン酸塩と組み合わせて用いられる錯化剤である。還元型無電解金めっき液中のエチレンジアミン四酢酸又はエチレンジアミン四酢酸塩の濃度は、 0.03 mol/L 以上 0.1 mol/L 以下であることが好ましい。錯化剤として用いられるエチレンジアミン四酢酸又はエチレンジアミン四酢酸塩の濃度が 0.03 mol/L 未満では、めっき液中に金が析出して、溶液安定性に劣るからであり、 0.1 mol/L を超える場合には、錯体形成が過剰に進み、金の析出速度が低下して、所望の膜厚の金めっき皮膜14が得られにくいからである。

[0042] ヘキサメチレンテトラミン：

本実施形態の還元型無電解金めっき液は、ヘキサメチレンテトラミンを含有する。当該ヘキサメチレンテトラミンは、めっき液中の金イオンを還元して、被めっき物表面に金を析出させる還元剤として用いられるものである。

[0043] 本実施形態の還元型無電解金めっき液中のヘキサメチレンテトラミンの濃度は、 0.003 mol/L 以上 0.009 mol/L 以下であることが好ましい。ヘキサメチレンテトラミンの濃度が 0.003 mol/L 未満では

、金の析出速度が遅く、所望の膜厚の金めっき皮膜14が得られにくく、0.009mol/Lを超えると、還元反応が急速に進行し、めっき液中の金塩が異常析出してしまう場合があり、溶液安定性に劣り、経済的にも不利だからである。

[0044] 鎖状ポリアミン：

また、本実施形態の還元型無電解金めっき液は、炭素数3以上のアルキル基と3つ以上のアミノ基を含む鎖状ポリアミンを含有する。当該鎖状ポリアミンは、めっき液中の金イオンの還元を補助する還元補助剤として作用するアミン化合物である。当該鎖状ポリアミンとして、具体的には、3,3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、又は、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンが好ましい。得られるめっき皮膜性能や、経済性から特に好ましいからである。

[0045] 本実施形態の還元型無電解金めっき液中の当該鎖状ポリアミンの濃度は、0.02mol/L以上0.06mol/L以下であることが好ましい。鎖状ポリアミンの濃度が0.02mol/L以上0.06mol/L以下の範囲とすることにより、下地金属皮膜の膜厚に影響することなく、高い析出速度を維持することが可能となる。また、金めっき皮膜14の付き回り性を向上させることができ、金めっき皮膜14を0.2μm以上の厚付けが可能となる。更に、溶液安定性を著しく高めることが可能となる。

[0046] その他の成分：

本実施形態の還元型無電解金めっき液には、上述した水溶性金化合物と、クエン酸又はクエン酸塩と、エチレンジアミン四酢酸又はエチレンジアミン四酢酸塩と、ヘキサメチレンテトラミンと、炭素数3以上のアルキル基と3つ以上のアミノ基とを含む鎖状ポリアミンとに加えて、析出促進剤を含有させてもよい。ここに用いられる析出促進剤としては、タリウム化合物や鉛化合物が挙げられる。得られる金めっき皮膜の厚膜化の観点からタリウム化合物を用いることが好ましい。

[0047] 本実施形態の還元型無電解金めっき液中の析出促進剤としてのタリウム化

合物の濃度は、 1 mg/L 以上 10 mg/L 以下であることが好ましい。析出促進剤としてのタリウム化合物の濃度が 1 mg/L 未満では、金めっき皮膜14の厚膜化が困難となる。また、析出促進剤としてのタリウム化合物の濃度が 10 mg/L を超えると、それ以上の厚膜化が図れず、経済的に不利である。

[0048] 本実施形態の還元型無電解金めっき液は、上述した必須成分に加えて、pH調整剤、酸化防止剤、界面活性剤、光沢剤等の添加剤を含有することができる。

[0049] pH調整剤としては、特に制限はないが、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水溶液、硫酸、リン酸等が挙げられる。本実施形態の還元型無電解金めっき液は、pH調整剤を用いることにより、pH7.0以上pH9.0以下に維持することが好ましい。還元型無電解金めっき液のpHが7.0を下回ると、めっき液が分解しやすくなり、pHが9.0を上回るとめっき液が安定しすぎてしまって、めっきの析出速度が遅くなり、金めっき皮膜の厚膜化に多大な時間を要してしまうからである。さらに、pH条件を7.0以上9.0以下に調整することによって、アルカリに弱い材料で構成された被めっき物のめっき処理も可能となる。また、酸化防止剤、界面活性剤、光沢剤等の添加剤としては公知のものが使用することができる。

[0050] 1-5-2. めっき条件

本実施形態の還元型無電解金めっき液を用いた金めっき条件は特に限定されないが、液温が 40°C 以上 90°C 以下が好ましく、金の析出速度や溶液安定性の観点からみて 75°C 以上 85°C 以下であることが特に好ましい。めっき時間も特に限定されないが、1分以上2時間以下が好ましく、2分以上1時間以下が特に好ましい。

[0051] 1-5-3. 還元型無電解金めっき法

次に、本実施形態の還元型無電解金めっき法について説明する。本実施形態の還元型無電解金めっき法では、上述したいずれかの還元型無電解金めっき液を用い、被めっき物表面に無電解金めっき処理を行って金めっき皮膜1

4を形成する。当該還元型無電解金めっき法では、通常の還元型無電解めっきの処理方法と同様に、被めっき物を無電解金めっき液中に浸漬する方法によりめっき処理を行う。

[0052] 本発明に係る無電解金めっき法において処理の対象となる被めっき物表面は銅、金、ニッケルの何れかが存在することが好ましい。被めっき物表面に、銅、金、ニッケルの何れかが存在するものであれば、その存在形態は、何れの場合であっても良い。特に、被めっき物自体が銅により構成されるものや、被めっき物表面に銅、金、ニッケル、又は、これらの金属を含有する合金からなる皮膜の何れかを有するものを用いることがより好ましい。例えば、これらの金属を含有する合金としては、金コバルトを挙げることができる。金、ニッケル、銅、又は、これらの金属を含有する合金は、本発明における無電解金めっきの下地金属となり、これらの金属又は合金は、上述した還元型無電解金めっき液に含まれた還元剤としてのヘキサメチレンテトラミンに対して触媒活性作用を発揮する。

[0053] 1-5-4. 還元型無電解金めっき工程(S5)の特性

本実施形態の還元型無電解金めっき工程(S5)では、還元型無電解金めっき法を採用することにより、パラジウムめっき皮膜を設けることなく、金めっき皮膜14を成膜するときにニッケルめっき皮膜13からのニッケルの溶出を防ぐことができる。また、本実施形態の還元型無電解金めっき液は、金の析出反応が、触媒核となりうる金、ニッケル、銅等の表面においてのみ生じ、触媒核のない部分には生じないため、選択析出性が良好である。よって、金の析出が必要のない部分への金めっき皮膜の形成を回避できる。

[0054] 1-6. 本実施形態の無電解めっきプロセスの特性

本実施形態の無電解めっきプロセスでは、還元型無電解ニッケルストライクめっき工程(S4)により、パラジウム触媒が付与されていない銅材表面にニッケルめっき皮膜を直接成膜することができる。そして、膜厚が薄くても銅材の表面を確実に被覆することができ、且つ、ニッケルにホウ素を含むことによって、銅材に対するバリア特性に優れたニッケルめっき皮膜13を

成膜することができる。従って、ニッケルめっき皮膜の薄膜化を実現することができる。したがって、パラジウム触媒を付与せず、微細配線上であっても選択析出性に優れた二層めっき皮膜の形成ができる。

[0055] また、ニッケルめっき皮膜 1 3 の膜厚を薄くできるため、全体膜厚が薄い二層めっき皮膜を得ることができる。また、還元型無電解ニッケルストライクめっき工程（S 4）により、膜厚が均一であって平滑性に優れたニッケルめっき皮膜 1 3 を得ることができるため、その上に成膜される金めっき皮膜 1 4 もまた均一な膜厚に成膜することができ、膜厚のバラツキの小さい二層めっき皮膜することができる。さらに、無電解ストライクめっき法によって成膜されたニッケルめっき皮膜は、銅材との密着性に優れる上に、銅の拡散を防ぐというバリア特性に優れるため、優れた実装特性を備える二層めっき皮膜を成膜することができる。以上の特性を有することから、はんだ濡れ性、はんだボール実装特性およびワイヤボンディング特性のすべてが優れるプリント配線基板上の配線パターンを得ることができる。

[0056] さらに、還元型無電解金めっき工程（S 5）における還元型無電解金めっき法により、パラジウムめっき皮膜を設けることなく、ニッケルめっき皮膜 1 3 表面に金めっき皮膜 1 4 を成膜するため、ニッケルめっき皮膜 1 3 の膜厚が 0.1 μm 以下の場合であっても、ニッケル局部腐食現象が発生しない。

[0057] 1-7. 本実施形態の無電解めっきプロセスの終了処理

上述の還元型無電解金めっき工程（S 5）の終了後、水洗処理を行い、乾燥させる。以上のとおり、図 2 に示す無電解めっきプロセスを行うことにより、銅材の表面に二層めっき皮膜を成膜することができる。

[0058] 2. 本件発明に係る二層めっき皮膜の実施形態

本件発明に係る二層めっき皮膜は、上述した無電解めっきプロセスで成膜する二層めっき皮膜であって、ホウ素を含有するニッケルめっき皮膜と、金めっき皮膜とからなる二層めっき皮膜であることが好ましい。以下、本実施の形態の二層めっき皮膜の実施の形態を説明する。

[0059] 2-1. 二層めっき皮膜の構造

本実施の形態の二層めっき皮膜の略断面図を図2に示す。基板11は、電子部品実装用で配線パターンの形成が可能なものであれば特に限定されず、リジッド基板では、紙フェノール基板、紙エポキシ基板、ガラスコンポジット基板、ガラスエポキシ基板、フッ素樹脂基板、セラミックス基板などがあげられる。また、フレキシブル基板では、薄いポリイミドやポリエステルなどのフィルムが使用可能である。

[0060] 配線パターンの形成には、全面に銅箔を貼った基板から不要な銅箔部分を取り除いて配線パターンを残す方法や、基板上に配線パターンを後から付け加える方法など、様々な方法があり、本実施形態の銅配線12を形成するための手段は問わない。代表的な例としてはフォトリソグラフィーによるものがあり、以下のように形成される。基板11上の銅箔の表面に全面塗布したレジスト材に対して露光フィルムを介して紫外線を照射し、紫外線が未照射部分のレジストを溶剤を用いて除去する等して、配線パターンとして残す銅箔上にレジストパターンを形成する。そして、レジストパターンが形成されていない部分の銅箔をエッチングにて除去することによって銅配線12が形成される。

[0061] 本実施の形態の二層めっき皮膜は、上述のようにして形成された銅配線12が、はんだによる実装やボンディングなどによって接続する電子部品や端子部品等の実装部パターンである場合において、銅配線12の表面上に、ニッケルめっき皮膜13と金めっき皮膜14とを順に備えたものである。

[0062] ここで、ニッケルめっき皮膜13の膜厚は、0.005 μm 以上0.05 μm 以下であることが好ましい。ニッケルめっき皮膜13の膜厚が0.005 μm 未満である場合、はんだ実装性やワイヤボンディング特性が低下してしまうため好ましくない。ニッケルめっき皮膜13の膜厚が0.05 μm を越える場合、銅配線間にニッケル析出が生じるために好ましくない。

[0063] また、金めっき皮膜14の膜厚は、0.01 μm 以上であることが好ましい。金めっき皮膜14の膜厚が0.01 μm 未満である場合、ニッケルめ

き皮膜のニッケルが金めっき皮膜へ拡散するため好ましくない。

[0064] 2-2. 二層めっき皮膜の特性

本実施の形態の二層めっき皮膜において、ニッケルめっき皮膜13は、ホウ素を含んでいる。ニッケルめっき皮膜13にホウ素を含むことによって、銅配線12の銅が、金めっき皮膜14側に拡散することを抑制する。そして、ニッケルめっき皮膜13におけるホウ素の含有率は、0.01質量%以上0.1質量%以下であることが好ましい。ホウ素の含有率が0.01質量%未満である場合、銅配線12の銅が、金めっき皮膜14側に拡散することを十分に抑制することができない。銅が金めっき皮膜14側に拡散すると、はんだ濡れ性やはんだボール実装特性及びワイヤボンディング特性が低下してしまう。ホウ素の含有量が0.1質量%を越える場合、めっき液においてニッケルの異常析出や、ニッケルめっき液の分解が発生してしまい、めっき皮膜の製造が困難となる。

[0065] 本実施の形態の二層めっき皮膜は、上述のとおりニッケルめっき皮膜13にホウ素を含むことによって銅の金めっき皮膜への拡散を抑え、金めっき皮膜の膜厚を厚くすることなく、はんだ濡れ性、はんだボール実装特性及びワイヤボンディング特性の全てが優れたものとなる。

[0066] 以上説明した本件発明に係る実施の形態は、本件発明の一態様であり、本件発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。また、以下実施例を挙げて本件発明をより具体的に説明するが、本件発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例

[0067] 本実施例の無電解めっきプロセスでは、図1に示す各工程S1～S5を順に行うことにより、銅材の表面にニッケルめっき皮膜、金めっき皮膜を順に成膜した。まず、上述した脱脂工程(S1)、エッチング工程(S2)及びスマット除去工程(S3)を順に行った後、還元型無電解ニッケルストライクめっき工程(S4)を行った。

[0068] 還元型無電解ニッケルストライクめっき工程(S4)では、銅材を以下の

組成の還元型無電解ニッケルストライクめっき液に浸漬し、銅材の表面にニッケルめっき皮膜を成膜した。還元型無電解ニッケルストライクめっき液は、硫酸ニッケル6水和物とDL-リンゴ酸と水とを混合し攪拌することによりニッケル錯体を含む水溶液を調製した後にジメチルアミンボランを添加し攪拌することにより調製した。無電解ニッケルストライクめっき液に銅材を浸漬している間、当該無電解ニッケルストライクめっき液をエアレーションによって攪拌した。

硫酸ニッケル6水和物	0.2 g/L (ニッケル換算0.045 g/L)
DL-リンゴ酸	1.0 g/L
ジメチルアミンボラン	4.0 g/L
pH	9.0
浴温	50℃

[0069] その後、還元型無電解金めっき工程(S5)を行った。ニッケルめっき皮膜が成膜された銅材を以下の組成の還元型無電解金めっき液に浸漬し、ニッケルめっき皮膜の表面に金めっき皮膜を成膜した。以上により、銅材の表面にホウ素を含有するニッケルめっき皮膜と、金めっき皮膜とからなる二層めっき皮膜が成膜された。

シアン化金カリウム	5ミリmol/L
エチレンジアミン四酢酸2カリウム	0.03mol/L
クエン酸	0.15mol/L
ヘキサメチレンテトラミン	3ミリmol/L
3,3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン	0.02mol/L
酢酸タリウム	5mg/L
pH	8.5
浴温	80℃

比較例

[0070] [比較例1]

比較例1の無電解めっきプロセスは、無電解ニッケルストライクめっき工

程（S4）を行わなかったこと以外は、実施例の無電解めっきプロセスと同様に行うことにより、銅材の表面に金めっき皮膜を成膜した。

[0071] 〔比較例2、3〕

比較例2、3の無電解めっきプロセスは、無電解ニッケルストライクめっき工程（S4）に代えて、従来技術の無電解めっきプロセスで行われているパラジウム触媒付与処理と無電解ニッケルめっきとを行った。続いて、置換型金めっき皮膜と還元型金めっき皮膜とを順に成膜した。

[0072] パラジウム触媒付与処理では、スマットを除去した銅材を、パラジウム換算で30mg/Lのパラジウム化合物と硫酸イオンとを含むパラジウム触媒溶液に浸漬し、銅材の表面にパラジウム触媒を付与した。

[0073] 無電解ニッケルめっきでは、パラジウム触媒が付与された銅材を以下の組成の無電解ニッケルめっき液に浸漬した。

硫酸ニッケル6水和物	22.4g/L（ニッケル換算5g/L）
D Lーリンゴ酸	15g/L
乳酸	18g/L
次亜リン酸ナトリウム	30g/L
pH	4.5
浴温	80℃

[0074] 続く置換型金めっきでは、ニッケルめっき皮膜が成膜された銅材を以下の組成の置換型金めっき液に浸漬し、ニッケルめっき皮膜の表面に置換型金めっき皮膜を成膜した。

シアン化金カリウム	0.01mol/L
エチレンジアミン四酢酸	0.03mol/L
クエン酸	0.15mol/L
酢酸タリウム	50mg/L
pH	4.5
浴温	80℃

[0075] 続く還元型金めっきは、実施例に記載と同様にして行った。

[0076] [比較例 4]

比較例 4 の無電解めっきプロセスは、還元型金めっきを行わなかった以外は、比較例 2、3 と同様に行った。

[0077] 実施例、及び比較例 1 ～比較例 4 で成膜した各めっき皮膜の膜厚を表 1 に示す。

[0078] [表1]

	ニッケルめっき皮膜	置換型金めっき皮膜	還元型金めっき皮膜
実施例	0.01 μm	—	0.1 μm
比較例1	—	—	0.1 μm
比較例2	5 μm	0.05 μm	0.05 μm
比較例3	5 μm	0.05 μm	0.2 μm
比較例4	5 μm	0.1 μm	—

[0079] [評価]

1. ニッケルめっき皮膜の局部腐食

実施例と比較例 2 とにおけるニッケルめっき皮膜と金めっき皮膜との界面部分の断面を、走査電子顕微鏡 (SEM) によって倍率 30000 倍で撮影した画像を図 3 に示す。図 3 (a) は実施例における断面画像を示す。銅材と金めっき皮膜との間に、図 3 (a) からは視認が困難なほど薄い (0.01 μm) ニッケルめっき皮膜が設けられている。この画像から、ニッケルめっき皮膜の局部腐食がない良好なめっき皮膜であることが確認できた。一方、図 3 (b) は比較例 2 における断面画像を示す。これから、ニッケルめっき皮膜に黒い筋状の画像として確認できる局部腐食が発生していることが確認できた。以上のことから、本実施例の無電解めっきプロセスは、ニッケルめっき皮膜の局部腐食発生を抑えた良質なめっき皮膜を成膜できるめっきプロセスであることが確認できた。

[0080] 2. はんだボールシェア強度

実施例および比較例 1、比較例 2 のめっき皮膜の表面にはんだ付けを行い、その後、はんだボールシェア強度を測定した。はんだボールシェア強度は、デジ社製 (シリーズ 4000) はんだボールシェアテスターを用い、シ

エア高さ $20\ \mu\text{m}$ 、シア速度 $500\ \mu\text{m}/\text{秒}$ で測定し、その最大値、最小値及び平均値を求めた。結果を図4に示す。

[0081] 図4から、本実施例の無電解めっきプロセスで成膜した二層めっき皮膜は、優れたはんだボールシア強度を有していることが確認できた。これは、上述のとおり、ニッケルめっき皮膜の局部腐食発生が抑えられることと、ニッケルめっき皮膜にホウ素を含むことによって、銅の金めっき皮膜への拡散が抑えられることから、金めっき皮膜を厚くすることなく達成されたものである。続いて、比較例1にて銅材の表面に還元型金めっき皮膜のみ成膜しためっき皮膜も、実施例と同様のはんだボールシア強度を有することが確認できた。一方、比較例2では、ニッケルめっき皮膜の局部腐食が発生することによって、はんだボールシア強度が劣ることが確認できた。

[0082] 3. はんだボール破断モード

はんだボールシア強度を測定したときの、はんだボール破断モードの確認結果を図5に示す。「100%」とあるのは、銅配線のめっき面において、はんだが100%残っている状態である。「50%以上」とあるのは、銅配線のめっき面において、はんだが50%以上残っている状態である。「50%未満」とあるのは、銅配線のめっき面において、はんだが50%未満残っている状態である。「界面破壊」とあるのは、銅配線のめっき面において、はんだが残っていない状態である。はんだボールシア強度が良好だった実施例及び比較例1は、破壊がはんだ部で起こり、めっき面にはんだが100%残った状態である。すなわち、めっき皮膜には破壊が及んでおらず、めっき皮膜が強固であることが確認できた。

[0083] はんだボールシア強度が劣っていた比較例2では、はんだ残り50%以上の割合が20%、はんだ残り50%未満の割合が5%、界面破壊の割合が45%あり、ニッケルめっき皮膜の局部腐食が発生することによって、金めっき皮膜に銅やニッケルが拡散し、拡散した銅やニッケルが酸化することによってはんだ濡れ性が悪化したことが確認できた。

[0084] 4. ボンディングワイヤのプル強度

実施例、及び比較例2～比較例4において、各めっき皮膜の表面に線径25 μm の金ワイヤーを接合した後に、プルテスターにて金ワイヤーを引っ張ったときの接合強度、すなわちワイヤーボンディング強度を測定した。そして、その最大値、最小値及び平均値を求めた。測定結果を図6に示す。実施例のボンディングワイヤのプル強度は、従来の無電解めっきプロセスである比較例2、3と同等であることが確認できた。また、比較例4のボンディングワイヤのプル強度は平均値が低く、ばらつきも大きいことが確認できた。これは、置換型金めっき皮膜だけでは、ニッケルめっき皮膜の局部腐食による金めっき皮膜への銅やニッケルの拡散が影響し、ワイヤボンディング特性が悪化するためである。

[0085] 以上の、はんだボールシェア強度、ボンディングワイヤのプル強度の測定結果、及びはんだボール破断モードの確認結果から、本実施例の無電解めっきプロセスによって成膜された二層めっき皮膜は、優れた各種はんだ実装特性及びワイヤボンディング特性を有することが確認できた。

[0086] すなわち、本件発明に係る無電解めっきプロセスは、パラジウム触媒の付与を行うことなく、銅材の表面に直接ニッケルめっき皮膜を成膜することが可能であるため、微細配線パターンへのめっきが可能である。さらに、還元型無電解金めっき法によって、パラジウムめっき皮膜を設けることなく、ニッケルめっき皮膜の表面に金めっき皮膜を成膜することができることから、めっき皮膜をコストを抑えて製造することが可能である。

[0087] また、本件発明に係る二層めっき皮膜は、ホウ素を含むニッケルめっき皮膜と、金めっき皮膜とからなる二層めっき皮膜であり、ニッケルめっき皮膜にホウ素を含むことによって、銅の金めっき皮膜への拡散を抑え、金めっき皮膜の膜厚を厚くすることなく優れた各種はんだ実装特性及びワイヤボンディング特性を有するものである。

産業上の利用可能性

[0088] 本件発明に係る無電解めっきプロセスは、微細配線パターンにめっき可能であり、かつ、はんだ濡れ性、はんだボール実装特性及びワイヤボンディン

グ特性の全てが優れたニッケルめっき皮膜と金めっき皮膜とからなる二層めっき皮膜を提供することができることから、実装する電子部品の小型化によって高密度実装が求められるプリント配線基板に好適である。

符号の説明

- [0089] 1 1 基板
 1 2 銅配線
 1 3 ニッケルめっき皮膜
 1 4 金めっき皮膜