

## 明 細 書

### 発明の名称

無電解パラジウムめっき液

### 技術分野

本発明は、電子部品等へのハンダ実装及びワイヤーボンディング用めっきとして用いられる無電解パラジウムーリン合金めっき液に関する。

### 背景技術

従来、独立回路を有する基板と電子部品を実装するために、無電解ニッケルめっき／無電解金めっきプロセスが適用されている。

近年、回路の複雑化によりニッケルめっき皮膜の局部的腐食を抑制する要望がなされるようになってきた。また、金価格の高騰により電子部品等のコストダウンの要望も多くなってきた。それに伴って無電解ニッケルめっきと無電解金めっきの間に各種無電解パラジウムめっきを施し、無電解金めっき皮膜の膜厚を低減する技術が注目されるようになってきた。

このような技術に対応するため無電解パラジウムーリン合金めっき液や無電解純パラジウムめっき液が提案されている。

しかしながら、従来の無電解パラジウムーリン合金めっき液は、めっきインダクション時間（めっき反応が開始するまでの時間）が長いために、析出速度が遅く、めっき回路の複雑化に伴い、パラジウム未めっき部分の発生、さらにパラジウムめっき時の無電解ニッケルめっき皮膜の溶解量が増加する傾向を示し、ニッケル局部腐食発生の問題が生じた。

一方、無電解純パラジウムめっき液は、析出するパラジウムめっき皮膜が結晶質であるため無電解パラジウムーリン合金めっき皮膜と比較して金め

き皮膜とパラジウムめっき皮膜が熱拡散し易くなる。そのため、高融点ハンダ実装後のワイヤーボンディング特性が優れないという難点があった。

#### 先行技術文献

##### 特許文献

特許文献 1 : 特公平 0 3 - 1 3 8 2 号公報

特許文献 2 : 特開昭 6 2 - 1 2 4 2 8 0 号公報

特許文献 3 : 特開平 0 5 - 3 9 5 8 0 号公報

特許文献 4 : 特開 2 0 0 1 - 3 1 7 9 号公報

特許文献 5 : 特開 2 0 0 7 - 9 2 0 9 2 号公報

特許文献 6 : 特開平 0 8 - 2 6 9 7 2 7 号公報

特許文献 7 : 特許第 3 0 3 5 7 6 3 号公報

特許文献 8 : 特許第 4 1 1 7 0 1 6 号公報

#### 発明の概要

##### 発明が解決しようとする課題

無電解純パラジウムめっき液は、析出するパラジウムめっき皮膜が結晶質であるために、無電解パラジウムーリンめっき皮膜と比較して、金めっき皮膜とパラジウムめっき皮膜が熱拡散し易くなる。そのために、高融点ハンダ実装後のワイヤーボンディング特性に劣るものであった。

本発明は、ニッケル皮膜上における無電解パラジウムめっきインダクション時間を短くし、析出安定性に優れ、パラジウムめっき時におけるニッケル溶解量を抑制し、高融点ハンダ実装などの実装条件を施した場合でも、ハンダ特性

およびワイヤーボンディング特性に優れた無電解パラジウムめっき液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

本発明者は、上記課題を克服するために鋭意研究を行った結果、パラジウム化合物、アミン類から選ばれる錯化剤、チオグリコール酸、チオジグリコール酸、チオ硫酸ソーダおよび亜硫酸ソーダから選ばれる無機硫黄化合物を含むめっき液に還元剤として次亜リン酸化合物から選ばれる還元剤とギ酸またはギ酸塩から選ばれる還元剤を併用した無電解パラジウムーリンめっき液は、めっきインダクション時間が改善され、パラジウムめっき時におけるニッケル溶出量が抑制される。また、析出したパラジウム皮膜は、無電解純パラジウムめっき皮膜の課題である高融点はんだ実装後の金－パラジウム間における熱拡散が改善される。これらの事実から各種はんだ特性及びワイヤーボンディング性に優れためっき皮膜が形成されることを知見して本発明に到達した。

すなわち、本発明は、パラジウム化合物 0.001～0.1 モル/l、アミン化合物 0.05～5 モル/l と、チオグリコール酸、チオジグリコール酸、チオ硫酸ソーダおよび亜硫酸ソーダから選ばれる無機硫黄化合物 0.01～0.1 モル/l および還元剤を含む無電解パラジウムめっき液において、前記還元剤として次亜リン酸化合物から選ばれる還元剤 0.05～1.0 モル/l と、ギ酸またはギ酸化合物から選ばれる還元剤 0.001～0.1 モル/l を併用することを特徴とする無電解パラジウムめっき液に関する。

#### 発明の効果

本発明の無電解パラジウムめっき液は、浴安定性に優れているためパラジウム化合物及び還元剤の補給により長期間使用することができる。

還元剤として次亜リン酸から選ばれる還元剤と、ギ酸またはギ酸化合物から選ばれる還元剤が併用されているので無電解めっきのインダクション時間が短くなり、パラジウムめっき皮膜の未析出現象が防止される。

得られるパラジウムめっき皮膜は、リンを含有するため微細な結晶を有するパラジウム皮膜となる。そして高融点はんだを用い実装を行った場合でも、金-パラジウムめっき皮膜の熱拡散が生じにくく高融点はんだ実装後、優れたワイヤーボンディング特性が得られる。

#### 発明を実施するための形態

以下、本発明につき、詳細に説明する。

本発明の無電解パラジウムめっき液で使用するパラジウム化合物としては公知のものが挙げられる。具体的には、例えば、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化パラジウムアンモニウム等が挙げられる。

前記のパラジウム化合物のパラジウム濃度は、 $0.001 \sim 0.1$  モル/l、好ましくは、 $0.005 \sim 0.05$  モル/l である。パラジウム濃度が  $0.001$  モル/l 以下の場合、析出速度が低下し、パラジウム未析出を引き起こし、 $0.1$  モル/l 以上になるとめっき液の安定性を損なうので好ましくない。

本発明の無電解パラジウムめっき液で使用する次亜リン酸化合物としては例えば、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウム等が挙げられる。前記の次亜リン酸化合物は、パラジウム析出反応において主還元剤およびパラジウム皮膜へのリン偏析源として働き、その濃度は  $0.01 \sim 1$  モル/l、好ましくは  $0.05 \sim 0.7$  モル/l である。次亜リン酸化合物の濃度が  $0.01$  モル/l 以下の場合、析出速度が低下し、パラジウム未析出を引き起こし、 $1$  モル/l 以上の場合、めっき液の安定性を損なうので好ましく

ない。

次に、本発明の無電解パラジウムめっき液で使用する錯化剤としての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、テトラメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、EDTA、EDTAナトリウム、テトラエチレンペンタミン等があげられ、これらのアミン化合物は、1種又は2種以上を併用して用いることができる。

その使用量は0.01～5モル/l、好ましくは0.03～3モル/lである。

本発明では、めっき浴安定性および析出安定性を向上させるために公知の無機硫黄化合物が添加される。

具体的には、チオグリコール酸、チオジグリコール酸、チオ硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ等が挙げられる。

上記無機硫黄化合物の添加量は0.01～10モル/l好ましくは0.03～5モル/lである。0.01モル/l以下の場合、上記の効果が得られなく、10モル/l以上になると析出速度が低下しパラジウム未析出が発生する。

さらに、本発明の無電解パラジウムめっき液には、次亜リン酸化合物から選ばれた還元剤とギ酸、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウムおよびギ酸アンモニウム等から選ばれた還元剤が併用して配合される。

前記のギ酸またはギ酸塩は、主還元剤の次亜リン酸化合物の還元反応を補助し、パラジウム未析出を予防する役割を果たす。

前記のギ酸またはギ酸化合物の使用量は、0.001～0.1モル/l、好ましくは0.003～0.05モル/lである。0.001モル/l以下であると次亜リン酸化合物の還元反応を補助する能力が低いためにパラジウム未析出が発生し、0.1モル/l以上の場合、めっき液安定性が損なわれるので好

ましくない。

本発明の無電解パラジウムめっき液は、通常 35 ～ 80℃ で使用されるが、40 ～ 70℃ で使用するのが好ましい。めっき温度が 35℃ 以下の場合、析出速度が低下し、実用上好ましくない。また、80℃ 以上の場合、めっき液の安定性が損なわれるので好ましくない。

また、本発明の無電解パラジウムめっき液を管理する際、めっき液の pH は、4.0 ～ 10.0 好ましくは 5.0 ～ 8.0 の範囲で使用される。

めっき液の pH が 4.0 以下の場合、パラジウムとアミン化合物錯体の安定性が低下するので好ましくない。また、めっき液の pH が 10 以上の場合、パラジウムとアミン化合物錯体の安定性は向上するが主還元剤である次亜リン酸化合物および併用される還元剤であるギ酸又はギ酸化合物の還元能力が強くなるため、めっき液の安定性が損なわれるので好ましくない。なお、上記めっき液の pH 調整は、常法に従い、硫酸、リン酸等の酸性水溶液、或いは、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液で行えばよい。

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

|            |              |
|------------|--------------|
| 塩化パラジウム    | 0.01 モル / l  |
| エチレンジアミン   | 0.1 モル / l   |
| 次亜リン酸ナトリウム | 0.1 モル / l   |
| ギ酸ナトリウム    | 0.005 モル / l |
| 浴 pH       | 7.5          |
| 浴温         | 50℃          |

## 実施例 2

|            |              |
|------------|--------------|
| 塩化パラジウム    | 0.01 モル / l  |
| エチレンジアミン   | 0.1 モル / l   |
| 次亜リン酸ナトリウム | 0.1 モル / l   |
| ギ酸ナトリウム    | 0.005 モル / l |
| チオジグリコール酸  | 0.05 モル / l  |
| 浴 pH       | 7.5          |
| 浴温         | 50 °C        |

## 実施例 3

|            |              |
|------------|--------------|
| 塩化パラジウム    | 0.01 モル / l  |
| エチレンジアミン   | 0.1 モル / l   |
| 次亜リン酸ナトリウム | 0.1 モル / l   |
| ギ酸アンモニウム   | 0.005 モル / l |
| チオジグリコール酸  | 0.05 モル / l  |
| 浴 pH       | 7.5          |
| 浴温         | 50 °C        |

## 比較例 1

|            |             |
|------------|-------------|
| 塩化パラジウム    | 0.01 モル / l |
| エチレンジアミン   | 0.1 モル / l  |
| 次亜リン酸ナトリウム | 0.1 モル / l  |
| 浴 pH       | 8.0         |
| 浴温         | 60 °C       |

## 比較例 2

|            |             |
|------------|-------------|
| 塩化パラジウム    | 0.01 モル / 1 |
| エチレンジアミン   | 0.1 モル / 1  |
| 次亜リン酸ナトリウム | 0.1 モル / 1  |
| チオグリコール酸   | 0.05 モル / 1 |
| 浴 pH       | 8.0         |
| 浴温         | 60 °C       |

## 比較例 3

|          |             |
|----------|-------------|
| 塩化パラジウム  | 0.01 モル / 1 |
| エチレンジアミン | 0.1 モル / 1  |
| ギ酸ナトリウム  | 0.1 モル / 1  |
| 浴 pH     | 6.0         |
| 浴温       | 70 °C       |

## 比較例 4

|            |              |
|------------|--------------|
| 塩化パラジウム    | 0.01 モル / 1  |
| エチレンジアミン   | 0.1 モル / 1   |
| 次亜リン酸ナトリウム | 0.1 モル / 1   |
| ジメチルアミンボラン | 0.005 モル / 1 |
| チオグリコール酸   | 0.05 モル / 1  |
| 浴 pH       | 7.5          |
| 浴温         | 50 °C        |

## 比較例 5

|             |           |
|-------------|-----------|
| 塩化パラジウム     | 0.01モル／l  |
| エチレンジアミン    | 0.1モル／l   |
| 次亜リン酸ナトリウム  | 0.1モル／l   |
| トリメチルアミンボラン | 0.005モル／l |
| 浴pH         | 7.5       |
| 浴温          | 50℃       |

### 評価方法

上記の実施例、比較例の無電解パラジウムめっき液を調製し、各テストピースに無電解ニッケルめっき／無電解パラジウムめっき／無電解金めっきを施し、以下の評価方法にて、比較テストを行った。その結果を表1に示す。

### 液安定性テスト

各パラジウムめっき液を投入した100mlビーカーを90℃に昇温した恒温槽へ浸漬し、液安定性を調べた。

### 析出性テスト

導通および独立微細電極が混在したプリント回路基板上に約3μmの無電解ニッケルめっき皮膜を成膜、水洗工程を90秒間行った後、無電解パラジウムめっきを施し、パラジウムめっき皮膜の成膜状態を調べた。

### はんだぬれ性

25×25mm銅板上に無電解ニッケルめっき(3μm)、無電解パラジウムめっき(0.1μm)および無電解金めっき(0.08μm)を施し、高融点はんだを用いはんだぬれ性を調べた。

### ワイヤーボンディング性

評価用テストピースにめっきを施し(めっき条件は、上記と同様)高融点はんだと同様の条件下にてリフローを行った後、金線によるボンディングを行い、

ワイヤーボンディング強度特性を調べた。

この場合、無電解ニッケル（ $5\ \mu\text{m}$ ）／無電解金めっき（ $0.5\ \mu\text{m}$ ）を基準に評価を行った。

〔表 1〕

|       | 浴安定剤       | 析出速度<br>( $\mu\text{m}/\text{分}$ ) | Pd 析出性 | はんだぬれ<br>性 | ワイヤーボン<br>ディング性 |
|-------|------------|------------------------------------|--------|------------|-----------------|
| 実施例 1 | 5 時間後分解    | 0.15                               | 良好     | 良好         | 良好              |
| 実施例 2 | 30 時間後分解せず | 0.12                               | 良好     | 良好         | 良好              |
| 実施例 3 | 30 時間後分解せず | 0.12                               | 良好     | 良好         | 良好              |
| 比較例 1 | 2 時間後分解    | 0.035                              | 未析出発生  | 良好         | 良好              |
| 比較例 2 | 5 時間後分解    | 0.04                               | 未析出発生  | 良好         | 良好              |
| 比較例 3 | 30 時間後分解せず | 0.5                                | 良好     | 良好         | 良好              |
| 比較例 4 | 加熱中に分解     | 計測不能                               | 計測不能   | 計測不能       | 計測不能            |
| 比較例 5 | 加熱中に分解     | 計測不能                               | 計測不能   | 計測不能       | 計測不能            |

上記の結果より、本発明の実施例の無電解パラジウムめっき液は、次亜リン酸塩を第 1 還元剤として用い、ギ酸又はギ酸塩を第 2 還元剤として用いているため、パラジウムめっき皮膜が緻密になり高融点はんだリフロー後においても良好なワイヤーボンディング性が得られた。

一方、次亜リン酸塩を用い、ギ酸又はギ酸塩を用いない比較例 1 及び比較例 2 は、ワイヤーボンディング性は良好であるが、浴安定性が悪く析出速度が遅いため独立電極部においてパラジウム未析出現象が生じた。

また、ギ酸ナトリウムを用い、次亜リン酸塩を用いない比較例 3 は、浴安定性がよく、Pd 析出不良は生じないもののワイヤーボンディング性は不良であ

った。

比較例 4 及び比較例 5 は、浴安定性が悪く、はんだぬれ性及びワイヤーボンディング性共に計測不能であった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の無電解パラジウムめっき液は、はんだぬれ性、ワイヤーボンディング性に優れているので高融点はんだ実装を有する基板への適用性が高い。

## 請求の範囲

## 〔請求項 1〕

パラジウム化合物、アミン化合物、無機硫黄化合物および還元剤を含む無電解パラジウムめっき液において、次の（イ）および（ロ）を特徴とする無電解パラジウムめっき液。

（イ）前記無機硫黄化合物がチオグリコール酸、チオジグリコール酸、チオ硫酸ソーダおよび亜硫酸ソーダから選ばれ、 $0.01 \sim 0.1$  モル／ $l$  量含有する。

（ロ）前記還元剤が含有量  $0.05 \sim 1.0$  モル／ $l$  量の次亜リン酸化合物と、含有量  $0.001 \sim 0.1$  モル／ $l$  量のギ酸またはギ酸化合物とを併用する。

## 〔請求項 2〕

パラジウム化合物が塩化パラジウム、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウムおよび塩化パラジウムアンモニウムの群から選択される一種または複数種であることを特徴とする請求項 1 記載の無電解パラジウムめっき液。

## 〔請求項 3〕

アミン化合物がメチルアミン、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、テトラメチレンジアミン、ジェチレントリアミン、EDTA、EDTA ナトリウムおよびテトラエチレンペンタミンの群から選択される一種または複数種であることを特徴とする請求項 1 記載の無電解パラジウムめっき液。

## 〔請求項 4〕

請求項 1 にかかる無電解パラジウムめっき液の PH 値が  $PH 4.0 \sim 10.0$  であることを特徴とする請求項 1 記載の無電解パラジウムめっき液。

## 〔請求項 5〕

請求項 1 にかかる無電解パラジウムめっき液の温度が 35 ～ 80℃であることを特徴とする請求項 1 記載の無電解パラジウムめっき液。