

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5439181号
(P5439181)

(45) 発行日 平成26年3月12日 (2014. 3. 12)

(24) 登録日 平成25年12月20日 (2013. 12. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 5 D 3/46 (2006.01)

C 2 5 D 3/46

請求項の数 11 (全 7 頁)

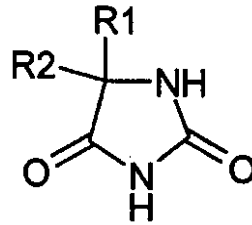
(21) 出願番号	特願2009-531764 (P2009-531764)	(73) 特許権者	501407311
(86) (22) 出願日	平成19年10月9日 (2007. 10. 9)		エンソン インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2010-506048 (P2010-506048A)		アメリカ合衆国 0 6 5 1 6 コネチカット
(43) 公表日	平成22年2月25日 (2010. 2. 25)		州 ウェスト・ハーベン フロンテージ・
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/008780		ロード 3 5 0
(87) 国際公開番号	W02008/043528	(74) 代理人	100062225
(87) 国際公開日	平成20年4月17日 (2008. 4. 17)		弁理士 秋元 輝雄
審査請求日	平成22年8月30日 (2010. 8. 30)	(72) 発明者	シェーファー, シュテファン
(31) 優先権主張番号	06021174.5		ドイツ連邦共和国 4 2 6 5 1 ゴーリン
(32) 優先日	平成18年10月9日 (2006. 10. 9)		ゲン, マルガレーテン シュトラーセ 3
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		7 ゲー
		(72) 発明者	リチャードソン, トーマス
			アメリカ合衆国 コネチカット州 0 6 4
			1 9, キリングワース, ロースト ミート
			ヒル ロード 9 9
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板に銀あるいは銀合金層を堆積するためのシアン化物非含有電解質組成物および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板へ銀あるいは銀合金層を堆積するためのシアン化物非含有電解質組成物であって、メタンスルホン酸銀由来の銀、メタンスルホン酸カリウム、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド重縮合物からなる湿潤剤、臭化カリウム、及び下記一般式（式中、R 1 及び R 2 は、それぞれ独立して、水素、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基、又は置換もしくは未置換のアリール基を表す）で表されるヒダントイン、を含有してなると共に、p H が 8 ～ 1 4、銀イオン濃度が 1 0 ～ 5 0 g / L、臭化カリウム濃度が 5 0 ～ 5 0 0 m g / L、であることを特徴とするシアン化物非含有電解質組成物。



【請求項 2】

前記メタンスルホン酸銀由来の銀、メタンスルホン酸カリウム、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド重縮合物からなる湿潤剤、臭化カリウム、及び前記ヒダントインを必須成分として含有することを特徴とする請求項 1 に記載のシアン化物非含有電解質組成物。

10

【請求項 3】

前記シアン化物非含有電解質組成物が、酸化銀、硝酸銀及び硫酸銀からなる群から選ばれる無機銀塩をさらに含有することを特徴とする請求項 1 に記載のシアン化物非含有電解質組成物。

【請求項 4】

前記ヒダントインが 5, 5 - ジメチルヒダントインであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のシアン化物非含有電解質組成物。

【請求項 5】

前記シアン化物非含有電解質組成物の pH が 9 ~ 12.5 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のシアン化物非含有電解質組成物。

20

【請求項 6】

前記メタンスルホン酸カリウムの濃度が 50 ~ 500 g / L であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のシアン化物非含有電解質組成物。

【請求項 7】

前記銀イオン濃度が 20 ~ 40 g / L、メタンスルホン酸カリウムの濃度が 100 ~ 300 g / L、臭化カリウムの濃度が 100 ~ 200 mg / L であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のシアン化物非含有電解質組成物。

【請求項 8】

前記シアン化物非含有電解質組成物が、チオ硫酸ナトリウムをさらに含有することを特徴とする請求項 1 に記載のシアン化物非含有電解質組成物。

30

【請求項 9】

前記チオ硫酸ナトリウムの濃度が 100 ~ 200 mg / L であることを特徴とする請求項 8 に記載のシアン化物非含有電解質組成物。

【請求項 10】

前記チオ硫酸ナトリウムと臭化カリウムの合計濃度が 50 ~ 500 mg / L であることを特徴とする請求項 8 に記載のシアン化物非含有電解質組成物。

【請求項 11】

基板に銀あるいは銀合金層を堆積する方法において、

0.1 ~ 2.0 A / dm² の電流密度の存在下、前記基板を請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のシアン化物非含有電解質組成物と接触させることを特徴とする方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板に銀あるいは銀合金層を堆積するためのシアン化物非含有電解質組成物に関する。本発明は、また、本発明に従うシアン化合物非含有電解質組成物を使用してこのような層の分離のための方法に関する。

【0002】

銀あるいは銀合金層の堆積のためのガルヴァーニ電解質組成物は、装飾的表面の分野そして技術分野の両方での使用は周知である。主にカリウム銀シアン化物のような形あるいは

50

アンモニウム錯体と同様な亜硫酸塩、チオ硫酸塩あるいはチオシアン酸塩のような硫黄を含む形で溶解性銀化合物を使用することは従来技術で通常の行為である。

【0003】

先行技術で公知であるこのような電解質組成物は、さらなる錯体化剤あるいは安定化剤の添加なしに通常不安定であるので、錯体化剤の過剰な量を使用することは通常の行為であり、このような電解質組成物はしばしばシアン化物、硫黄を含む錯体化剤あるいはアンモニウムの高い濃度を含んでいる。

【0004】

このように形成される電解質組成物は、広い範囲の応用で顕著である。シアン化物は安定であるけれども、しかしこれらは毒性であり、そしてそれ故環境的に有害である。残留物の潜在的危険性は低いけれども、しかし同じものは不安定の傾向がある。これらの潜在的危険性は、シアン化合物の危険性と比較して明らかに低い事実に関わらず、このような電解質組成物に含まれる潜在的危険性は、これらの電解質組成物で作業する人に対する危険なアレルギー性の潜在力の観点で、無視できない環境の関連問題を示す。

【0005】

潜在的生態的危険のある状況で、このような電解質組成物の使用は、使用済み電解質組成物の再調整あるいは除去に対して、大変高い費用が掛かる。これは従来技術で公知であるこれらの電解質組成物のかなりの障害である。

【0006】

上記の観点から、本発明は、シアン化物を含む電解質組成物のような良好な応用性質、そして被覆の結果を示す電解質組成物を提供するために永い時間を要したが、しかし、この電解質組成物は環境的に有害な化合物では全くないか、あるいは少なくとも殆どない。

【0007】

例えば、文献DE 199 28 47 A1は貴金属および貴金属合金のガルヴァーニ堆積に対する水溶性電解質組成物を開示しており、これは環境的に調和し、そして害のない物質の範囲であり、そして蛋白質アミノ酸あるいはその塩の水溶性化物の形、あるいはスルホン酸化合物の形で採用される堆積貴金属および可能な合金を含んでいる。DE 199 28、47 A1に従う安定化および錯体化のために、電解質組成物は水溶性ニトロ化合物を含んでいる。該ニトロ化合物は、例えば、3-ニトロフタル酸、4-ニトロフタル酸あるいはm-ニトロベンゼンスルホン酸である。電解質組成物のさらなる安定化のために、該電解質組成物はニコチン酸あるいはコハク酸のような有機酸を含んでいる。

【0008】

文献US 4,126,524から銀あるいは銀合金層の堆積に対するシアン化合物を使用しない電解質組成物は、有機ジカルボニック酸のイミドの形で銀を含むことが知られている。例えば、水溶性銀塩とピロリジイオンとの反応生成物は、相応する電解質組成物に銀源として供給する。さらに、銀はスクシンイミドあるいはマレイミドの形で使用される。

【0009】

また、US特許 4,246,077は銀あるいは銀合金層の堆積のための相応する電解質組成物の銀源として、ピロリジンイオンの形で銀の使用を開示している。

【0010】

US特許 5,601,696は、基板への銀あるいは銀合金層の堆積のための電解質組成物における錯体試薬として、ヒダントインの使用を開示している。ここで、1-メチルヒダントイン、1,3-ジメチルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、1-メタノール-5,5-メチルヒダントインあるいはまた5,5-ジフェニールヒダントインが、例えば、錯体試薬として採用されている。このような電解質組成物からの鏡の輝きのある銀あるいは銀合金層の堆積は、しかしながら不可能である。しかし、これは装飾用表面の被覆の分野において特に望まれる。

【0011】

WO 2005/083156は、鏡の輝きのある銀あるいは銀合金層の堆積に対して

10

20

30

40

50

、またヒダントインを含む電解質組成物を開示している。しかし、これらの電解質組成物は、例えば 2, 2' - ピピリジンのような他の環境に有害な化合物を含んでおり、2, 2' - ピピリジンは、小腸での蛋白質の消化におけるカルボキシペプチダーゼの重要な作用を阻害し、毒性のあるクラスの化合物源となり、そしてこれらの化合物の取扱に大きな注意を要求する。

【0012】

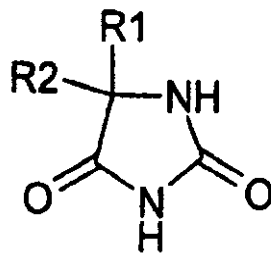
この先行技術から、本発明は、割れ目のなく、そして延性のある銀あるいは銀合金層を堆積することが可能で、そしてまた害のある化合物のない改善されたシアン化物を使用しない電解質組成物を提供する目的に基礎をおいている。

この発明は、さらに本発明に従う電解質組成物を使用してこのような層の堆積のための相応する方法を提供する目的に基礎をおいている。

10

【0013】

本発明の電解質組成物に関して、この目的は、基板への銀あるいは銀合金層の堆積のための少なくとも 1 つの銀イオン源、スルホン酸および / あるいはスルホン酸の誘導体、湿潤剤と次の一般式をもつヒダントインを含む、シアン化物を使用しない電解質組成物によって解決される。



20

ここで、 R_1 および R_2 は独立して H (水素)、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、あるいは置換あるいは非置換アリール基である。

【0014】

本発明に従う電解質組成物は、スルホン酸および / あるいはスルホン酸の誘導体を 50 ~ 500 g / L、望ましくは 100 ~ 300 g / L、さらに望ましくは 130 ~ 200 g / L の濃度で含む。望ましくは、本発明に従う電解質組成は、メタンスルホン酸カリウムを含んでいる。

30

【0015】

メタンスルホン酸カリウムに加えて、例えばメタンスルホン酸ナトリウムのようなメタンスルホン酸塩が適しているが、しかしまた、硫酸塩および他の化合物も、本発明の電解質組成物において使用するための導電性塩として適している。

【0016】

本発明に従う電解質組成物は、10 ~ 50 g / L、望ましくは 20 ~ 40 g / L、さらに望ましくは 25 ~ 35 g / L の銀濃度をもっている。

【0017】

銀イオン源として、本発明に従う電解質組成物は、少なくとも 1 つのスルホン酸の銀塩を含んでいる。

40

【0018】

付け加えると、さらに銀イオン源として、酸化銀、硝酸銀および硫酸銀からなるグループから選ばれる無機銀塩が電解質組成物に含まれる。

【0019】

銀合金層堆積のために、本発明に従う電解質組成物は、合金イオンのための相応する源を含む。望ましくは、相応する合金は、これらのスルホン酸塩、酸化物、硝酸塩あるいは硫酸塩の形で採用される。

【0020】

湿潤剤として、本発明に従う電解質組成物は、例えば、ナフタレンスルホン酸ホルムア

50

ルデヒド重縮合物および／あるいはスルホプロピル化しポリアルコキシル化したナフトールを含む。さらに電解質組成物は追加的な湿潤剤あるいは表面活性剤を含む。

【 0 0 2 1 】

これに付け加えるに、アルカリ臭化物が堆積結果を改善するために電解質組成にまた添加される。臭化カリウムの添加が特に適していることが分かった。アルカリ臭化物、特に臭化カリウムの添加は基板表面への銀層の均一な堆積結果となる。特に曇った層の堆積で、臭化カリウムの添加は堆積層の均一な曇り効果の結果となる。さらに色に関して、さらに均一な堆積効果が、例えば臭化カリウムのようなアルカリ臭化物の添加によって得られる。本発明に従って、アルカリ臭化物の $50 \sim 500 \text{ mg/L}$ 、望ましくは $100 \sim 200 \text{ mg/L}$ が、上記の改善された堆積結果を得るために提供される。このような堆積層は全く内部応力がなく、そして大変良いはんだ付け性質を示す。

10

【 0 0 2 2 】

1つの実施態様において、本発明に従う電解質組成物はチオ硫酸塩を含む。望ましくは、ある実施態様において、電解質組成物は、アルカリチオ硫酸塩、特に好ましくは、チオ硫酸ナトリウムを含んでいる。チオ硫酸塩は、電解質組成物に $50 \sim 500 \text{ mg/L}$ 、望ましくは $100 \sim 200 \text{ mg/L}$ の濃度で含まれる。ここで、チオ硫酸塩は、堆積される銀に対して、錯体形成剤として役立たないが、しかし▲皮▼化剤として役立つ。このような電解質組成物から堆積する銀層は、均一に曇っていて、そして殆ど内部応力はない。これらは、さらに優れたはんだ付け性質を示す。

20

【 0 0 2 3 】

電解質組成物のさらなる実施態様において、該電解質組成物がアルカリ臭化物そしてチオ硫酸塩の両方を含む。ここで、電解質組成物のアルカリ臭化物およびチオ硫酸塩の合計濃度は、 $50 \sim 500 \text{ mg/L}$ 、望ましくは $100 \sim 200 \text{ mg/L}$ である。また、このような電解質組成物からの堆積層は、曇っていて、殆ど応力がなく、そして大変良いはんだ付け性質を示す。

【 0 0 2 4 】

本発明に従う電解質組成物の pH 値は、 $\text{pH } 8 \sim \text{pH } 14$ 、望ましくは $\text{pH } 9.0 \sim \text{pH } 12.5$ の間、さらに望ましくは $\text{pH } 9.5 \sim \text{pH } 12.0$ である。

【 0 0 2 5 】

基板へ銀あるいは銀合金層を堆積する方法に関しては、問題は被覆される基板が、 $0.1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 、望ましくは $0.3 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ の設定電流密度で、本発明に従う電解質組成物と接触することによる基板への銀あるいは銀合金層の堆積の方法によって解決される。

30

【 0 0 2 6 】

本発明に従うシアン化物非含有電解質組成物は、シアン化物を使用しない銀堆積組成物を提案するために周知でなかった範囲の安定性を示し、その安定性はシアン浴の安定性に匹敵する。このように、本発明に従う電解質組成物は、 100 Ah/L の浴安定性を示す。結果として、本発明に従う電解質組成物は、1年以上の寿命をもつ対応する銀堆積浴に採用することができ、その事実は、従来の技術から周知のシアン化物を使用しない電解質組成物と比べて、価格、そして環境汚染に関して相当な優位となっている。

40

【 0 0 2 7 】

本発明に従う電解質組成物および方法により、輝きがあり、延性のある銀あるいは銀合金層の堆積が広範囲の応用において可能である。当該層は、宝石、電子あるいは自動車工業において、本発明に従う電解質組成物の助けで堆積される。

【 0 0 2 8 】

本発明に従う方法および電解質組成物は、浴において金属の溶解の傾向を示さない金めっき、ニッケルめっきされた、そしてさらに金属シートのような適当な基板に特に応用される。

【 0 0 2 9 】

[実施例 1]

50

金メッキされた真鍮シートが、次の組成をもつ電解質組成物で設定電流密度 0.5 A/dm^2 で15分間接触された：

30 g/L 銀 (メタンスルホン酸銀：Ag-MSAとして)
 150 g/L メタンスルホン酸カリウム
 80 g/L 5,5-ジメチルヒダントイン
 15 g/L ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド重縮合物
 2.5 g/L スルホプロピル化ポリアルコキシル化ナフトール (カリウム塩として)

5 μm の均一の輝く銀層が堆積された。

【0030】

10

[実施例2]

金メッキされた真鍮シートが、次の組成をもつ電解質組成物で設定電流密度 0.5 A/dm^2 で15分間接触された：

35 g/L 銀 (メタンスルホン酸銀：Ag-MSAとして)
 150 g/L メタンスルホン酸カリウム
 120 g/L 5,5-ジメチルヒダントイン
 20 g/L ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド重縮合物
 150 mg/L 臭化カリウム

3 μm の均一の曇った銀層が堆積された。その層は応力がなく、そして良好なはんだ付け性質を示した。

20

【0031】

[実施例3]

金メッキされた真鍮シートが、次の組成をもつ電解質組成物で設定電流密度 0.5 A/dm^2 で15分間接触された：

35 g/L 銀 (メタンスルホン酸銀：Ag-MSAとして)
 150 g/L メタンスルホン酸カリウム
 120 g/L 5,5-ジメチルヒダントイン
 20 g/L ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド重縮合物
 150 mg/L チオ硫酸ナトリウム

3 μm の均一の曇った銀層が堆積された。その層は応力がなく、そして良好なはんだ付け性質を示した。

30

【0032】

[実施例4]

金メッキされた真鍮シートが、次の組成をもつ電解質組成物で設定電流密度 0.5 A/dm^2 で15分間接触された：

35 g/L 銀 (メタンスルホン酸銀：Ag-MSAとして)
 150 g/L メタンスルホン酸カリウム
 120 g/L 5,5-ジメチルヒダントイン
 20 g/L ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド重縮合物
 75 mg/L 臭化カリウム
 75 mg/L チオ硫酸ナトリウム

3 μm の均一の曇った銀層が堆積された。その層は応力がなく、そして良好なはんだ付け性質を示した。

40

フロントページの続き

審査官 瀧口 博史

- (56)参考文献 特開平10-121289(JP,A)
特開平11-021693(JP,A)
国際公開第2005/083156(WO,A1)
特開昭52-093638(JP,A)
特開平11-302893(JP,A)
伊勢 立彦 他3名,5,5-ジメチルヒダントインを用いたアルカリ系Sn-Ag合金めっき浴の検討,表面技術,日本,一般社団法人 表面技術協会,1998年,Vol.49, No.12, p.1310-p.1315
朝川 隆信 他1名,ヒダントイン及びヒダントイン誘導体を用いた非シアン系銀めっき浴,表面技術,日本,一般社団法人 表面技術協会,1999年,Vol.50, No.1, p.68-p.71
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25D 3/00 ~ 7/12
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)