

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁴ C25D 3/56	A1	(11) 国際公開番号 WO 85/ 05381 (43) 国際公開日 1985年12月5日 (05. 12. 85)
(21) 国際出願番号 PCT/JP85/00285 (22) 国際出願日 1985年5月23日 (23. 05. 85) (31) 優先権主張番号 特願昭59-103720 (32) 優先日 1984年5月24日 (24. 05. 84) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ株式会社 (ELECTROPLATING ENGINEERS OF JAPAN, LIMITED) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてのみ) 樋口和宏 (HIGUCHI, Kazuhiro) [JP/JP] 〒254 神奈川県平塚市中里18-18-303 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 高月 猛 (TAKATSUKI, Takeshi) 〒105 東京都港区虎ノ門2-7-9 第1岡名ビル Tokyo, (JP) 高月国際特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), NL (欧州特許), US 国際調査報告書 添付公開書類		
(54) Title: HIGH-PURITY PALLADIUM-NICKEL ALLOY PLATING BATH, PROCESS THEREFOR AND ALLOY-COVERED ARTICLES AND GOLD- OR GOLD ALLOY-COVERED ARTICLES OF ALLOY-COVERED ARTICLES (54) 発明の名称 高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ液及び方法ならびに その合金被覆品と合金被覆品の金又は金合金被覆品 (57) Abstract A high-purity palladium-nickel alloy plating bath containing 1 to 15% nickel, particularly suited for plating electronic parts, process therefor, and articles covered by the alloy and the alloy-covered articles further covered by gold or gold alloy. (57) 要約 この発明は高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ、特に電子部品のメッキとして好適な、析出物中のニッケル含有比率が1～15%である高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ液及び方法ならびにその合金被覆品と合金被覆品の金又は金合金被覆品に関する。		

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパムフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	ML	マリ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MW	マラウイ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NL	オランダ
BR	ブラジル	IT	イタリア	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	JP	日本	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
DE	西ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DK	デンマーク	MC	モナコ	TG	トーゴ
FI	フィンランド	MG	マダガスカル	US	米国

明 細 書

発明の名称

高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ液及び方法ならびに
その合金被覆品と合金被覆品の金又は金合金被覆品

技術分野

この発明は高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ、特に電子部品のメッキとして好適な、析出物中のニッケル含有比率の低い高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ液及び方法ならびにその合金被覆品と合金被覆品の金又は金合金被覆品に関する。

背景技術

一般にパラジウムを含むメッキは、電気特性に優れていること、そして金メッキなどの貴金属メッキに比べて価格が安いことなどが広く知られている。しかし、他の金属を含まない純粋のパラジウムメッキは、析出物中に水素を吸蔵し易いため内部応力が高くなってクラックが入り易くなってしまうという宿命的性質を有するために、例えば特公昭46-25604号公報、特公昭47-33177号公報、特公昭47-33178号公報に示されている如く、従来よりニッケルを共析させるパラジウム・ニッケル合金メッキが広く利用されている。このパラジウム・ニッケル合金メッキにより得られる析出物は、純粋のパラジウムメッキと比べて、光沢性があるとともに水素吸蔵が少なくて伸展性があり、従ってクラックが非常に少なく厚付け可能で密着性のある

析出物を得ることができるものである。

しかしながら、このような従来のパラジウム・ニッケル合金メッキにあっては、析出物中のニッケル含有比率が高い（１５％以上）ため、上記のような長所の反面、硝酸などの薬品におかされやすく、電子部品など高品質のメッキが要求される分野へは利用し難いものであった。

しかしながら本発明者は種々の実験により析出物中のニッケル含有比率が１５％以下であると上記不具合を解消できるとの知見を得た。

この発明はこのような従来技術に着目し上記知見に基づいてなされたもので、パラジウム・ニッケル合金メッキ本来の特性を損なうことなく、硝酸などの薬品に対し純パラジウムメッキ同等の耐薬品性のある析出物を得ることのできる高純度パラジウム・ニッケル合金メッキのメッキ液及びそのメッキ方法、ならびにそのメッキ方法により得られるパラジウム・ニッケル合金被膜で被覆した被覆品及びその被覆品をさらに金又は金合金被膜で被覆した被覆品を提供することを目的としている。

発明の開示

この発明に係る高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ液及び方法ならびにその合金被覆品と合金被覆品の金又は金合金被覆品は上記の目的を達成するために、以下のような構成としている。

(1) パラドスアンミンクロライドとして加えられたパラジウムを少なくとも $5 \text{ g} / \ell$ 、及びニッケルを $0.5 \sim 5 \text{ g} / \ell$ 含有したことを特徴とする高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ液。

(第 1 発明)

(2) パラドスアンミンクロライドとして加えられたパラジウムを少なくとも $5 \text{ g} / \ell$ 、及びニッケルを $0.5 \sim 5 \text{ g} / \ell$ 含有した高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ液を、 $\text{pH } 6 \sim 8$ に調整して、析出物中のニッケル含有比率が $1 \sim 15\%$ になるように施すことを特徴とする高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ方法。(第 2 発明)

(3) ニッケル含有比率が $1 \sim 15\%$ のパラジウム・ニッケル合金被膜を被覆したパラジウム・ニッケル合金被覆品。(第 3 発明)

(4) ニッケル含有比率が $1 \sim 15\%$ のパラジウム・ニッケル合金被膜を被覆したパラジウム・ニッケル合金被覆品に、金又は金合金被膜を被覆した金又は金合金被覆品。(第 4 発明)

少なくとも $5 \text{ g} / \ell$ のパラジウムをパラドスアンミンクロライドとして加えないと、メッキにいわゆる「ヤケ」の現象が生じてしまう。従って光沢性があるとともに水素吸蔵が少なく、伸展性があり、クラックが非常に少なく厚付け可能で密着性のある析出物を得ることができるというパラジウム・ニッケル合金メッキ本来の作用を損なうことになってしまう。またパラジ

ウムは 5 g / ℓ 以上であればいくら多くいれても構わない。

そしてニッケルはパラジウムの場合と同様に析出物のニッケル含有比率を少なくとも 1 % 以上とするために 0.5 g / ℓ 以上加える。そして析出物のニッケル含有比率を 15 % 以内に抑えるためにニッケルの添加量は 5 g / ℓ 未満でなければならない。メッキ液の pH は、ほぼ中性の 6 ~ 8 に保つのが必須で、pH 6 以下では析出物が黒味をおび脆い状態になり、pH 8 以上では、良好な析出物が得られるものの、pH を上昇させていくと次第にメッキ液中のアモンニウム塩のアモンニウムが遊離してアモンニウム臭が強くなり作業性が悪くなるものである。

発明を実施するための最良の形態

以下に代表的な実施例を示す。

(実施例 1)

メッキ液の組成：

パラドスアソミンクロライド	15 g / ℓ
	(Pdとして)
塩化ニッケル	2 g / ℓ
	(Niとして)
塩化アモンニウム	50 g / ℓ
スルファミン酸アモンニウム	80 g / ℓ
硫酸アモンニウム	40 g / ℓ
ホルミルベンゼンスルホン酸ソーダ	1 g / ℓ

メッキ条件：

アンモニウム又は硫酸により	p H 7. 0
温 度	5 0 ℃
攪 拌	マグネチックスターラ にて中程度
陽 極	チタンに白金メッキし た不溶性アノード
被メッキ物	真鍮板 (2X4 cm) に光 沢ニッケルを約10μメ ッキし鏡面光沢に仕上 げた上に金ストライク を施したテストピース
電流密度	1 A / d m ²
時 間	2 0 分間

尚、組成中の塩化アンモニウム、スルファミン酸アンモニウムはメッキ液に導電性を付与するためのものであり、これらの他にリン酸アンモニウム等の無機塩あるいはクエン酸アンモニウム等の有機酸塩の1種又は2種以上の混合で用いられ、その添加量としては50～200 g / ℓが適当である。また硫酸アンモニウムは硫酸イオンをメッキ液中に供給するために添加するものであり、硫酸イオンをメッキ液中に10～100 g / ℓ程度存在させることにより析出物の光沢を改善することができ

る。そしてホルミルベンゼンスルホン酸ソーダは析出物の表面外観を均一にし、光沢の「むら」「しみ」の発生を防止する働きをするもので、添加量としては $0.1 \sim 5 \text{ g} / \ell$ が適当である。前述のように、メッキ液の pH は、ほぼ中性の $6 \sim 8$ に保つのが必須で、 $\text{pH} 6$ 以下では析出物が黒味をおび脆い状態になる。 $\text{pH} 8$ 以上においては、良好な析出物が得られるものの、 pH を上昇させていくと次第にメッキ液中のアモンニウム塩のアモンニウムが遊離してアモンニウム臭が強くなり作業性が悪くなるものである。

そしてこのような組成、条件のパラジウム・ニッケル合金メッキにより得られた析出物は、もとのテストピースの外観（金ストライクした外観）と同等以上の鏡面光沢があり、メッキ厚も 3μ あり、良好な密着性を有したものであった。同様のメッキ液で電流密度 $3 \text{ A} / \text{dm}^2$ とし 7 分間メッキした場合も光沢ある厚さ 3μ の良好な析出物が得られた。

（実施例 2）

メッキ液の組成： 実施例 1 と同じ

メッキ条件： pH 、温度、攪拌、陽極、実施例 1 と同じ

被メッキ物 真鍮板（ $2 \times 4 \text{ cm}$ ）に光沢ニッケルを約 10μ メッキし鏡面光沢に仕上げたテストピース。（金ストライクメッキを施さず）

電流密度 $1 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、 $3 \text{ A} / \text{d m}^2$

時 間 35 分、 12 分

この実施例においては上記に示すように、メッキ液は実施例 1 と同じものを用い、テストピースは金ストライクを施さずに光沢ニッケルメッキを施したものに直接パラジウム・ニッケル合金メッキを電流密度 $1 \text{ A} / \text{d m}^2$ で 35 分、電流密度 $3 \text{ A} / \text{d m}^2$ で 12 分間行った。この実施例で金ストライクメッキを施さなかったのは、ニッケルメッキしたテストピースの表面を若干不活性にしてパラジウム・ニッケル合金のメッキ被膜の密着を故意に悪くすることによりパラジウム・ニッケル合金メッキ被膜をメッキ後の分析のために容易に離脱させ易くしたものである。この実施例で得られた析出物は元のニッケルメッキによる表面より若干劣るが光沢のある均一な外観を呈した。この 2 つのテストピースの 4 側面をサンドペーパーで削ったところ各々表裏 2 枚のパラジウム・ニッケル合金被膜（シート）がテストピースから離脱された。この被膜をマイクロメータで測定したところそれぞれ約 5μ の厚さを示した。この被膜の一部を王水にて溶解し、析出物のニッケル含有比率を分析したところ各々 3.5 %、4.3 % となった。この析出物の耐薬品性を比較するために本発明により得られたメッキ被膜とは別に、日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ調製のメッキ液「パラデックスⅥ（商品名）」により得られたニッケル含有比率が 20

%のメッキ被膜と、同じく「パラデックスⅣ（商品名）」によるニッケルを含有しない純パラジウムのメッキ被膜を用意し、これらに濃硝酸をスポイトにて滴下し、2分後の様子を観察したところ純パラジウムと本発明による被膜はほとんど変化しなかったが、ニッケル含有比率20%の被膜の方は、濃硝酸にて黄褐色となり被膜は素地が露出するほど溶解されていた。

（実施例3）

実施例1のメッキ液のニッケル添加量を1g/ℓ、3g/ℓ、5g/ℓ、10g/ℓにして、先の実施例と同様の方法でメッキを行い、ニッケルの添加量と析出被膜のニッケル含有比率との関係及び被膜の耐薬品性を比較してみた。得られた被膜の外観は全て光沢のある良好なものであった。そして被膜のニッケル含有比率を分析したところ、順に1.5%、5.5%、15%、17.5%であった。また、これらの被膜を実施例2と同様にスポイトにて濃硝酸を滴下したところ、ニッケル含有比率17.5%のものだけ2分後には滴下された部分が濃硝酸にて黄褐色となり、被膜は素地が露出する程溶解された。

（実施例4）

また上記のメッキ組成・条件で、電子部品であるコネクタにパラジウム・ニッケル合金メッキを施したところ、電気特性及び耐薬品性共に優れたコネクタを得ることができた。そして、このパラジウム・ニッケル合金メッキを施したコネクタ

に、金メッキ及び金合金メッキをそれぞれ施したところ、純金メッキとほぼ同等の優れた電気特性及び耐薬品性を示した。

産業上の利用可能性

この発明に係る高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ液及び方法ならびにその合金被覆品と合金被覆品の金又は金合金被覆品とは以上説明してきた如き内容のものであるので、光沢性があるとともに水素吸蔵が少なくて伸展性があり、従ってクラックが非常に少なく厚付け可能で密着性のある析出物を得ることができるというパラジウム・ニッケル合金メッキ本来の特性を有すると同時に、その析出物は硝酸などの薬品に対する耐薬品性を有し電子部品などのメッキに非常に有利であるという効果がある（第1発明）（第2発明）。

また、この発明により析出物として得られたパラジウム・ニッケル合金被膜の被覆品は電気特性及び耐薬品性等に優れているのでコネクタ、接点、プリント基板等の電子部品はもとより、ネックレス、ブローチ、眼鏡のフレーム、ナイフ、フォーク等に広く利用することができる（第3発明）。

更に、上記パラジウム・ニッケル合金被膜の被覆品に金又は金合金被膜を被覆したものは、見映えが良いとともに、純金メッキと同様に電気特性及び耐薬品性等にも優れており、また金メッキの使用量が少なくて済むので純金メッキよりもコスト的にも有利である（第4発明）。

請 求 の 範 囲

- (1) パラドスアンミンクロライドとして加えられたパラジウムを少なくとも 5 g/l 、及びニッケルを $0.5 \sim 5 \text{ g/l}$ 含有したことを特徴とする高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ液。
- (2) パラドスアンミンクロライドとして加えられたパラジウムを少なくとも 5 g/l 、及びニッケルを $0.5 \sim 5 \text{ g/l}$ 含有した高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ液を、 $\text{pH } 6 \sim 8$ に調整して、析出物中のニッケル含有比率が $1 \sim 15\%$ になるように施すことを特徴とする高純度パラジウム・ニッケル合金メッキ方法。
- (3) ニッケル含有比率が $1 \sim 15\%$ のパラジウム・ニッケル合金被膜を被覆したパラジウム・ニッケル合金被覆品。
- (4) ニッケル含有比率が $1 \sim 15\%$ のパラジウム・ニッケル合金被膜を被覆したパラジウム・ニッケル合金被覆品に、金又は金合金被膜を被覆した金又は金合金被覆品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP85/00285

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ²		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ C25D3/56		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C25D3/56	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ¹⁵	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
X	JP, B2, 47-33176 (Suwa Seikosha Kabushiki Kaisha), 23 August 1972 (23. 08. 72) (Family : none)	1 - 4
X	JP, B2, 47-33177 (Suwa Seikosha Kabushiki Kaisha), 23 August 1972 (23. 08. 72) (Family : none)	1 - 4
¹⁵ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
July 30, 1985 (30. 07. 85)	August 12, 1985 (12. 08. 85)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号 PC /JP 85 / 00285

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC)			
Int. Cl ⁴ C 25 D 3 / 56			
II. 国際調査を行った分野			
調査を行った最小限資料			
分類体系	分類記号		
IPC	C 25 D 3 / 56		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号	
X	JP, B 2, 47-33176 (株式会社諏訪精工舎), 23. 8月. 1972 (23. 08. 72) (ファミリーなし)	1-4	
X	JP, B 2, 47-33177 (株式会社諏訪精工舎), 23. 8月. 1972 (23. 08. 72) (ファミリーなし)	1-4	
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
30. 07. 85		12.08.85	
国際調査機関		権限のある職員	4 K 6686
日本国特許庁 (ISA/JP)		特許庁審査官 中 嶋 清	