

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2020-521060
(P2020-521060A)

(43) 公表日 令和2年7月16日 (2020.7.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 3/48 (2006.01)	C 2 5 D 3/48	4 K O 2 2
C 2 5 D 3/56 (2006.01)	C 2 5 D 3/56 F	4 K O 2 3
C 2 5 D 3/62 (2006.01)	C 2 5 D 3/62	
C 2 3 C 18/42 (2006.01)	C 2 3 C 18/42	
C 2 3 C 18/48 (2006.01)	C 2 3 C 18/48	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-515821 (P2020-515821)	(71) 出願人 519417698 ザクソニア・エーデルメタレ・ゲゼルシャ フト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツン グ ドイツ連邦共和国、09633 ハルスブ リュッケ、エルツストラーセ、9
(86) (22) 出願日 平成29年5月23日 (2017.5.23)	(74) 代理人 100069556 弁理士 江崎 光史
(85) 翻訳文提出日 令和2年1月17日 (2020.1.17)	(74) 代理人 100111486 弁理士 鍛冶澤 實
(86) 国際出願番号 PCT/EP2017/062434	(74) 代理人 100139527 弁理士 上西 克礼
(87) 国際公開番号 W02018/215057	(74) 代理人 100164781 弁理士 虎山 一郎
(87) 国際公開日 平成30年11月29日 (2018.11.29)	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 貴金属塩調合物、その製造方法及び電気メッキのための使用

(57) 【要約】

本発明は、貴金属塩調合物の製造方法、少なくとも一
種の貴金属スルホネート及びチオ尿素を含む貴金属塩調
合物、及び貴金属または金属合金の電解メッキまたは無
電解メッキによる表面コーティングのための使用に関す
る。

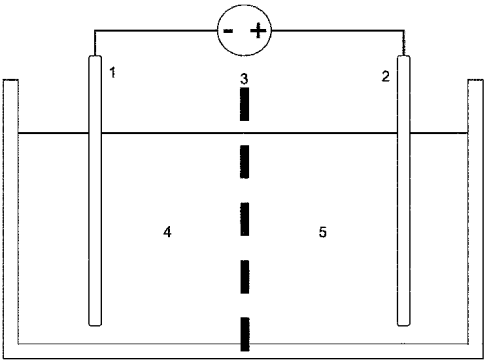


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次のステップ

a) 貴金属を含むアノードと、カソードとを含む電解セルを提供し、ここで、アノード領域とカソード領域とは隔膜によって分離されている、ステップ、
b) 前記アノード領域中に少なくとも一種のスルホネート溶液を提供するステップ、
c) 前記電解セルに電流を流すことによって、貴金属をアノード酸化し及び貴金属スルホネートを含む貴金属塩調合物を形成するステップ、
を含む、隔膜電解によって貴金属塩調合物を製造する方法であって、
ステップ b) またはステップ c) の後に、前記アノード領域にチオ尿素を添加し、
チオ尿素の濃度が $0.005 \text{ g/L} \sim 200 \text{ g/L}$ である、
上記方法。

10

【請求項 2】

前記少なくとも一種の貴金属が、金 (Au)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru) またはインジウム (In) から選択される、請求項 1 に記載の貴金属塩調合物の製造方法。

【請求項 3】

隔膜がカチオン交換膜またはアニオン交換膜である、請求項 1 または 2 に記載の貴金属塩調合物の製造方法。

20

【請求項 4】

前記スルホネートが、アルキルスルホネート、好ましくは C1 ~ C10 アルキルスルホネートである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の貴金属塩調合物の製造方法。

【請求項 5】

前記少なくとも一種のスルホネート溶液の濃度が $0.1\% (w/w) \sim 20\% (w/w)$ である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の貴金属塩調合物の製造方法。

【請求項 6】

析出、凝集、錯化、酸化及び / または還元から選択される少なくとも一つの更なるステップを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の貴金属塩調合物の製造方法。

【請求項 7】

少なくとも一種の貴金属スルホネート及びチオ尿素を含み、貴金属とチオ尿素とのモル比が $10,000:1 \sim 1:10$ である、貴金属塩調合物。

30

【請求項 8】

貴金属濃度が $0.001 \text{ mol} \sim 5 \text{ mol}$ 、好ましくは $0.01 \text{ mol} \sim 0.5 \text{ mol}$ である、水性、有機またはイオン性溶液である、請求項 7 に記載の貴金属塩調合物。

【請求項 9】

前記貴金属スルホネートが、金 (Au)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru) またはインジウム (In) スルホネートから選択される、請求項 7 または 8 に記載の貴金属塩調合物。

【請求項 10】

pH 値が pH1 ~ pH8 である、請求項 7 ~ 9 のいずれか一つに記載の貴金属塩調合物。

40

【請求項 11】

少なくとも一種の更に別の錯化剤、好ましくはキレート剤または有機硫黄化合物から、より好ましくはメチルグリシン二酢酸またはエチレンジアミン - N, N' - ニコハク酸 (EDDS) またはこれらの酸のアルカリもしくはアルカリ土類金属塩、メチオニンまたはシステインから選択される少なくとも一種の更に別の錯化剤を含む、請求項 7 ~ 10 のいずれか一つに記載の貴金属塩調合物。

【請求項 12】

前記貴金属塩調合物の水溶液の安定性が少なくとも数ヶ月である、請求項 7 ~ 11 のいずれか一つに記載の貴金属塩調合物。

【請求項 13】

50

貴金属または金属合金の電解メッキまたは無電解メッキによる表面コーティングのための、請求項 7 ~ 12 のいずれか一つに記載の貴金属塩調合物の使用。

【請求項 14】

貴金属または金属合金を電解メッキする方法であって、次のステップ

- a) アノード、カソード、及び請求項 7 ~ 12 のいずれか一つに記載の少なくとも一種の貴金属塩調合物の溶液を含む電解メッキ浴を提供するステップ、
 - b) 電解メッキ浴に電流をかけ、そうして前記少なくとも一種の貴金属がカソード上に形成するステップ、及び
 - c) 電解メッキ浴からカソードを取り出すステップ、
- を含む前記方法。

10

【請求項 15】

貴金属を無電解メッキする方法であって、次のステップ

- a) 請求項 7 ~ 12 のいずれか一つに記載の貴金属塩調合物の溶液を含むメッキ浴を提供するステップ、
 - b) 固形基材を前記メッキ浴と接触させ、そこで貴金属が固形基材上に形成するステップ、及び
 - c) メッキ浴から固形基材を取り出すステップ、
- を含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、貴金属塩調合物の製造方法、少なくとも一種の貴金属スルホネート及びチオ尿素を含む貴金属塩調合物、及び貴金属または金属合金の電解メッキまたは無電解メッキによる表面コーティングのための使用に関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロニクス及び電気工学の分野では、高い電気伝導性、高い耐腐食性、低い接触抵抗及び良好なハンダ性の故に、貴金属、特に金でのコーティングが広まっている。

【0003】

通常、貴金属でのコーティングは、貴金属シアン化物錯体からの電解メッキまたは無電解メッキによって形成される。アルカリ性、酸性または中性のメッキ用溶液は、貴金属源として、例えばジシアノ金酸カリウム、テトラシアノ金酸カリウムまたはアルカリ性亜硫酸塩を含む。

30

【0004】

通常のメッキ用溶液の欠点は、毒性のシアン化物を使用すること、それ故、プラントの安全性、雇用保護及び貯蔵のための高い要求である。

【0005】

WO 2014 / 054429 A1 (特許文献 1) または US 2015 / 0137356 A1 (特許文献 2) は、それぞれ、アルカリ性亜硫酸金または亜硫酸金アンモニウムと (亜硫酸塩及び硫酸塩を初めとした) 伝導性塩とを含む非シアン系金属メッキ浴を開示している。開示されているメッキ用溶液の主たる欠点は低い安定性である。

40

【0006】

EP 0611840 A1 (特許文献 3) は、チオスルフェートイオンで錯化された一価の銅、銀、金及び他の金属を堆積するためのシアニドフリーの電解メッキ用溶液、及びこの溶液が 7 未満の酸性 pH で使用される場合にチオスルフェートイオンを安定化させるために十分な量の有機スルフィネート化合物の安定化剤を開示している。開示されたメッキ用溶液の主たる欠点は、電流密度が限られることと、亜硫酸塩の存在下に毒性の二酸化硫黄が形成することである。

【0007】

JP 3365866 B2 (特許文献 4) は、水溶性貴金属塩とノニオン性界面活性剤と

50

を含む非シアン系貴金属メッキ浴を開示している。この酸性貴金属メッキ浴は、金または銀から選択された貴金属を含むアルカンスルホン酸または類似物を含む。ノニオン性界面活性剤は、Pururafakku LF401 (BASF製)、Tetronic TR-702 (Asahi Denka Kogyo Co., Ltd. 製)、Nymee n L-207 (NOF Corporation 製) または Liponox NC-100 (Lion Corporation 製) である。

【0008】

US 6,251,249 B1 (特許文献5) は、有機硫黄化合物及び/またはカルボン酸及び可溶性貴金属イオンの源を含むヨウ化物フリーの調合物; 及び固形基材上に貴金属を堆積するための方法を開示している。可溶性貴金属イオンの源は、貴金属アルカンスルホネート、貴金属アルカンスルホンアミドまたは貴金属アルカンスルホンイミドから、好ましくは銀メタンスルホン酸塩、銀メタンスルホンアミドまたは銀ジメタンスルホンイミドから選択される。有機硫黄化合物は、アルキルメルカプタン、アリアルメルカプタン、ヘテロ環式メルカプタン、ジアルキルスルフィド、ジアリアルスルフィド、アリアルアルキルスルフィド、有機ジスルフィド、有機ポリスルフィド、有機キサンテート、有機チオシアネート、またはチオ尿素から選択され、そしてカルボン酸は、アルカンカルボン酸、芳香族カルボン酸、 α -アミノ酸、アミノ酸、ジカルボン酸またはポリカルボン酸から選択される。電解メッキのための基材は、黄銅、青銅、銀、金、パラジウム、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、鉄、鉄合金、錫、錫合金、亜鉛、亜鉛合金、アルミニウムまたは有機系プラスチックから選択される。貴金属は、銀、金、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、オスmium及びルテニウムから選択され、好ましくは銀、パラジウム及び金から選択される。この調合物の主な欠点は、塩化物イオンを含むテトラクロロ金酸塩 (III) 錯体から製造される金 (III) 錯体を使用することである。

【0009】

DE 102009024396 A1 (特許文献6) は、アニオン性金チオレート錯体を含む、金または金合金の電解メッキのためのシアンフリーで、中性またはアルカリ性の水性電解質を開示している。更に、DE 102009024396 A1 (特許文献6) は、錯化剤、光沢剤、界面活性剤及び/または伝導性塩を添加することを記載している。

【0010】

DE 102103215476 B3 (特許文献7) は、銀化合物、パラジウム化合物、テルルもしくはセレン化合物、尿素及び/または少なくとも一種のアミノ酸、及びスルホン酸類を含む、銀-パラジウム合金の電解メッキのためのシアンフリーで、酸性でかつ水性の電解質を開示している。更に、DE 102103215476 B3 (特許文献8) は、電解メッキ法を開示している。

【0011】

CN 105316718 A (特許文献9) は、良好な分散能及び被覆能を持つ電解メッキ液、及び亜硫酸塩を用いたシアン化物フリーの金電解メッキ法を開示している。この電解メッキ液は、塩化金、配位剤としての亜硫酸塩、及び補助的な配位剤としてのアルカリ金属メルカプトプロピオン酸スルホネートを含む。

【0012】

US 2016/0230287 A1 (特許文献10) は、水溶性金化合物、クエン酸またはクエン酸塩、エチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) またはエチレンジアミンテトラ酢酸塩、ヘキサメチレンテトラミン、及び炭素原子数が3以上のアルキル基と3個以上のアミノ基とを有する鎖状ポリアミンを含む、還元的無電解金メッキ用溶液; 並びにこのメッキ用溶液を用いた無電解金メッキ法を開示している。

【0013】

開示されたメッキ用溶液及び電解メッキ法の欠点は、有毒物質または分解しにくい物質を使用する点にある。それ故、電解メッキの後のメッキ用溶液の分解に問題が起こる。

【0014】

あるいはまた、DE 19928047 A1 (特許文献11) は、貴金属及び貴金属合金

10

20

30

40

50

の電解メッキのための、低汚染性乃至汚染フリーで、それ故、環境適合性の水性溶液を開示している。このメッキ用溶液は、アミノ酸誘導体及び／または少なくとも一種の水溶性スルホン酸及び／または少なくとも一種の水溶性ニトロ化合物との金及び／または銀錯体を含む。不利なことに、このメッキ用溶液は金（I I I）を含む。金（I I I）含有メッキ用溶液を使用することの不利な点は、金（I）と比べた場合に、必要な電流がかなり多い点にある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】WO2014/054429A1

10

【特許文献2】US2015/0137356A1

【特許文献3】EP0611840A1

【特許文献4】JP3365866B2

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】OECD(1992) OECD Guideline for testing of chemicals, Section 3 - Degradation and Accumulation, Test No. 301: Ready Biodegradability, DOI: 10.1787/9789264070349-en

20

【非特許文献2】Gmelin L (1974) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie: Gold. Lieferung 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 8th Edition, ISBN 3-540-93265-8

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の課題は、シアン化物ベースの貴金属メッキ用溶液に対する代替物を提供すること、及び金属メッキの後に生分解可能な貴金属メッキ用溶液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0018】

この課題は、次のステップ：

a) 貴金属を含むアノードと、カソードとを含む電解セルを提供し、ここで、アノード領域とカソード領域とは隔膜によって分離されている、ステップ、
b) 前記アノード領域中に少なくとも一種のスルホネート溶液を提供するステップ、
c) 前記電解セルに電流を流すことによって、貴金属をアノード酸化し及び貴金属スルホネートを含む貴金属塩調合物を形成するステップ、
を含む、隔膜電解による貴金属塩調合物の製造方法であって、
ステップb)またはステップc)の後に、前記アノード領域にチオ尿素を添加し、
チオ尿素の濃度が、0.005 g/L ~ 200 g/L、好ましくは10 g/L ~ 100 g/L、より好ましくは35 g/L ~ 55 g/Lである、
前記方法によって解決された。

40

【0019】

本発明によれば、「貴金属」という用語は、湿り空气中で腐蝕及び酸化に対して耐性のある金属のことを指す。好ましくは、「貴金属」という用語は、鉄金属類（Fe、Co及びNi）は除いて、1989年の無機化学のIUPAC命名法に従い8~10族の元素を指す。しかし、本発明の一態様では、「貴金属」という用語にはインジウム（In）も含まれる。

【0020】

好ましくは、前記少なくとも一種の貴金属は、金（Au）、白金（Pt）、パラジウム

50

(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)またはインジウム(In)から選択される。より好ましくは、前記少なくとも一種の貴金属は金(Au)である。

【0021】

好ましくは、前記隔膜は、カチオン交換膜またはアニオン交換膜であり、より好ましくは隔膜は、カチオン交換膜、好ましくは(NafionTMのような)スルホン化されたテトラフルオロエチレンをベースとするフルオロポリマー-コポリマーを用いたカチオン交換膜である。

【0022】

本発明によるスルホネートは、アルキルスルホネートまたはそのアルカリもしくはアルカリ土類金属塩、スルホンアミドまたはスルホンイミドである。一つの態様では、前記スルホネートは、アルキルスルホネート、好ましくはC1~C10アルキルスルホネートである。ここで使用する場合、「アルキルスルホネート」という用語は、線状、環状または芳香族有機スルホネートを指す。「C1~C10アルキル」という用語は、1~10個の炭素原子を有するアルキル基を指す。

10

【0023】

好ましい態様では、前記スルホネートは、メタンスルホネート、エタンスルホネート、プロパンスルホネート、ベンゼンスルホネートまたはそれらのアルカリもしくはアルカリ土類金属塩である。

【0024】

好ましくは、前記少なくとも一種のスルホネート溶液の濃度は、0.1%(w/w)~20%(w/w)である。一つの態様では、前記スルホネート溶液は水溶液である。

20

【0025】

貴金属とチオ尿素との有用なモル比は、10,000:1~1:10、好ましくは100:1~1:5、より好ましくは10:1~1:2である。

【0026】

前記少なくとも一種のスルホネート溶液のpH値は、pH1とpH8との間、好ましくはpH3とpH8との間の範囲にある。

【0027】

一つの態様では、ステップc)によるアノード酸化は、0.1Aと500Aとの間の電流、好ましくは0.5Aと50Aとの間の電流で行われる。

30

【0028】

一つの態様では、ステップc)によるアノード酸化は、0.1Vと10Vとの間の電圧で行われる。

【0029】

更に別の態様の一つでは、前記少なくとも一種のスルホネート溶液は、更に、少なくとも一種の更に別の錯化剤、好ましくはキレート剤または有機硫黄化合物から選択される、より好ましくはメチルグリシン二酢酸またはエチレンジアミン-N,N'-ニコハク酸(EDDS)またはこれらの酸のアルカリもしくはアルカリ土類金属塩(例えばTrilonTMM)、メチオニンまたはシステインから選択される錯化剤を含む。錯化剤という用語は、金属イオンと錯体を形成する化合物を指す。錯化剤という用語は、金属イオンとキレートを形成する化合物を指す。キレートという用語は、多座(多重結合)配位子と単一の金属イオンとの間に二つ以上の別個の配位結合が存在する錯体を指す。

40

【0030】

有利に、前記少なくとも一種のキレート剤または有機硫黄化合物は、該貴金属塩調合物を安定化する。更に有利に、前記少なくとも一種の更に別の錯化剤は生分解性である。ここで使用する場合、「生分解性」という用語は、細菌、真菌または他の生物学的な手段によって、堆肥化条件下に分解する化合物を指す。

【0031】

更に別の態様の一つでは、貴金属塩調合物を製造するための方法は、析出、凝集、錯化

50

、酸化及び／または還元から選択される少なくとも一つの更なるステップを含む。

【0032】

更に別の態様の一つでは、貴金属塩調合物を製造するための方法は、ステップc)の後のステップを更に含み、この更なるステップは、少なくとも二つの貴金属塩調合物の混合である。

【0033】

更に別の態様の一つでは、貴金属塩調合物を製造するための方法は、ステップc)の後のステップを更に含み、この更なるステップは、水性、有機またはイオン性溶液中での該貴金属塩調合物の溶媒和または希釈である。

【0034】

本発明は、少なくとも一種の貴金属スルホネートとチオ尿素とを含む貴金属塩調合物であって、貴金属とチオ尿素とのモル比が、10,000:1~1:10、好ましくは100:1~1:5、より好ましくは10:1~1:2である調合物を更に含む。

【0035】

前記少なくとも一種の貴金属スルホネートは、好ましくは金(Au)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)またはインジウム(In)スルホネートから選択される。好ましくは、前記少なくとも一種の貴金属塩は、金(Au)塩、より好ましくは金(I)(Au(I))塩である。

【0036】

前記少なくとも一種の貴金属スルホネートは、好ましくはアルキルスルホネート、より好ましくはC1~C10アルキルスルホネートである。好ましい態様では、前記少なくとも一種の貴金属スルホネートは、メタンスルホネート、エタンスルホネート、プロパンスルホネート、ベンゼンスルホネートまたはそれらのアルカリもしくはアルカリ土類金属塩である。

【0037】

一つの態様では、前記貴金属塩調合物は、貴金属濃度が0.001mol~5mol、好ましくは0.01mol~0.5molの水性、有機またはイオン性溶液である。

【0038】

該調合物中の貴金属スルホネートの濃度は、0.1%(w/w)~20%(w/w)である。

【0039】

更に別の態様の一つでは、該貴金属塩調合物は、pH1とpH8との間、好ましくはpH3とpH8との間のpH値を有する水溶液である。

【0040】

更に別の態様の一つでは、前記貴金属塩調合物は、少なくとも一種の更に別の錯化剤、好ましくはキレート剤または有機硫黄化合物から選択される、より好ましくはメチルグリシン二酢酸またはエチレンジアミン-N,N'-ニコハク酸(EDDS)またはこれらの酸のアルカリもしくはアルカリ土類金属塩(例えばTrilonTMM)、メチオニンまたはシステインから選択される少なくとも一種の更に別の錯化剤を含む。

【0041】

一つの態様では、該貴金属塩調合物の水溶液の安定性は、少なくとも数ヶ月、好ましくは少なくとも数年間である。

【0042】

有利に、本発明による貴金属塩調合物は、シアン化物を含まない。更に有利なことに、本発明による貴金属塩調合物は、ハロゲンイオン及び／または耐性錯化剤を含まない。ここで使用する場合、「耐性」という用語は、非生分解性化合物を指す。

【0043】

一つの態様では、本発明による貴金属塩調合物は更にカルボン酸を含む。ここで使用する場合、「カルボン酸」という用語は、少なくとも一つのカルボキシル基と1~20個の炭素原子を有する有機化合物を指す。有利に、該カルボン酸は錯化剤であり、pH値を調

10

20

30

40

50

節する。

【 0 0 4 4 】

一つの態様では、カルボン酸は、ギ酸、酢酸、コハク酸、クエン酸またはこれらの塩から選択される。更に別の態様の一つでは、カルボン酸の塩は、酢酸ナトリウム、コハク酸ナトリウムまたはクエン酸ナトリウムから選択される。

【 0 0 4 5 】

更に別の態様の一つでは、本発明による貴金属塩調合物は、更に、アルデヒド、アルコール、ケトン、エーテル及び／またはエステルを含む。有利に、上記アルデヒド、アルコール、ケトン、エーテル及び／またはエステルは錯化剤及び界面活性剤（表面活性剤）である。ここで使用する場合、「表面活性物質」という用語は、二つの液体間のまたは液体と固形物との間の表面張力（または界面張力）を低下させる化合物を指す。

10

【 0 0 4 6 】

更に別の態様の一つでは、本発明による貴金属塩調合物は更に界面活性剤を含む。更に別の態様の一つでは、この界面活性剤は、カチオン性、アニオン性、ノニオン性及びベタイン界面活性剤から選択され、好ましくは界面活性剤はドデシル硫酸ナトリウム（S D S）である。

【 0 0 4 7 】

更に別の態様の一つでは、本発明による貴金属塩調合物は更にアミン、好ましくは第一級アミンを含む。有利に、前記アミンは錯化剤及び緩衝剤である。一つの態様では、前記アミンは、アミノ酸、エチレンジアミン及びエチルアミンから選択される。

20

【 0 0 4 8 】

有利に、本発明による貴金属塩調合物は、0 と 1 0 0 との間の温度で安定している。

【 0 0 4 9 】

本発明は、更に、本発明による貴金属塩調合物を含むメッキ用溶液を含む。

【 0 0 5 0 】

本発明の他の課題の一つは、貴金属または金属合金の電解メッキまたは無電解メッキによる表面コーティングのための、本発明による貴金属塩調合物の使用である。電解メッキという用語は、溶解した金属カチオンを還元して、これらから、電極上に薄い密着する金属コーティングを形成するために電流を使用するプロセスである。

30

【 0 0 5 1 】

有利に、本発明による貴金属塩調合物を用いた表面コーティングは、湿った空气中で腐蝕及び酸化に対して耐性がある。

【 0 0 5 2 】

更に有利に、本発明による貴金属塩調合物は、貴金属の表面コーティングの後にO E C D基準に従い生分解性である（O E C D 1 9 9 2）。

【 0 0 5 3 】

本発明は、更に、貴金属または金属合金を電解メッキする方法であって、次のステップ

a) アノード、カソード、及び本発明による少なくとも一種の貴金属塩調合物の溶液を含む電解メッキ浴を提供するステップ、

40

b) 電解メッキ浴に電流をかけ、そうして前記少なくとも一種の貴金属がカソード上に形成するステップ、及び

c) 電解メッキ浴からカソードを取り出すステップ、を含む前記方法を含む。

【 0 0 5 4 】

一つの態様では、アノードは、不活性または可溶性アノードであり、好ましくは混合酸化物アノードまたは貴金属アノードである。

【 0 0 5 5 】

一つの態様では、アノードは、ルテニウム（R u）、ロジウム（R h）、パラジウム（P d）、銀（A g）、オスニウム（O s）、イリジウム（I r）、白金（P t）、金（A

50

u) またはインジウム (In) から選択される。

【0056】

更に別の態様の一つでは、少なくとも一種の貴金属塩調合物の溶液は、 $0.001\text{ mol} \sim 0.25\text{ mol}$ 、好ましくは $0.01\text{ mol} \sim 0.1\text{ mol}$ の金属含有率を有する。

【0057】

更に別の態様の一つでは、貴金属または金属合金の電解メッキのための方法は、 $\text{pH} 1$ と $\text{pH} 8$ との間の pH 値、好ましくは $\text{pH} 2$ と $\text{pH} 6$ との間の pH 値で行われる。

【0058】

更に別の態様の一つでは、貴金属または金属合金の電解メッキのための方法は、 0 と 100 との間の温度で行われる。

【0059】

一つの態様では、貴金属または金属合金を電解メッキするための方法は、 0.1 A/dm^2 と 20 A/dm^2 との間の電流密度で行われる。

【0060】

更に別の態様の一つでは、電解メッキのための方法は、パルスメッキにより行われる。

【0061】

一つの態様では、金属合金を電気メッキするための方法は、少なくとも一種の貴金属または他の金属を更に含む、本発明による少なくとも一種の貴金属塩調合物の溶液を用いて行われる。前記少なくとも一種の貴金属は、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、オスニウム (Os)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt) または金 (Au) から選択される。一つの態様では、前記少なくとも一種の他の金属は、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、カドニウム (Cd) またはインジウム (In) から選択される。

【0062】

本発明は、更に、貴金属を無電解メッキする方法であって、次のステップ

- a) 本発明による貴金属塩調合物の溶液を含むメッキ浴を提供するステップ、
 - b) 固形基材を前記メッキ浴と接触させ、そこで貴金属が固形基材上に形成するステップ、及び
 - c) メッキ浴から固形基材を取り出すステップ、
- を含む前記方法を含む。

【0063】

更に別の態様の一つでは、貴金属塩調合物の前記溶液は、 $0.001\text{ mol} \sim 0.25\text{ mol}$ 、好ましくは $0.01\text{ mol} \sim 0.1\text{ mol}$ の金属含有率を有する。

【0064】

更に別の態様の一つでは、貴金属の無電解メッキのための方法は、 $\text{pH} 1$ と $\text{pH} 8$ との間の pH 値、好ましくは $\text{pH} 2$ と $\text{pH} 6$ との間の pH 値で行われる。

【0065】

更に別の態様の一つでは、貴金属の無電解メッキのための方法は、 0 と 100 との間の温度、好ましくは 60 と 80 との間の温度で行われる。

【0066】

一つの態様では、前記少なくとも一種の貴金属の層の厚さは $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0067】

有利に、前記少なくとも一種の貴金属の層は、ハンダ補助または腐食防止性コーティングとして働く。

【0068】

更に別の態様の一つでは、先に開示された複数の態様を組み合わせることができる。

【0069】

次に本発明を、以下の非限定的な図面及び例によって更に説明する。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

【 図 1 】 図 1 は、貴金属を含むアノードと、カソードとを含む電解セルの概略図を示し、ここで、アノード領域及びカソード領域は隔膜で分けられている。

【 0 0 7 1 】

A u (I) 塩溶液の調製

A u (I) 塩溶液の調製のために、図 1 の電解セルを使用した。この電解セルは、既知の手順に従い製造した、特にヴォールヴィル法 (G m e l i n 1 9 7 4) によって製造した高表面積を有する金を含むアノードと、カソードとを含み、ここでアノード領域及びカソード領域は隔膜によって分けられている。アノード領域では、電解質は、アルキルスルホン酸及びチオ尿素である。カソード領域では、電解質はアルキルスルホン酸である。

10

【 0 0 7 2 】

アノード酸化は、0 . 5 A、1 Aまたは1 0 Aの直接電流を用いて行われる。隔膜電解は2 5 で行われる。代替的に、隔膜電解は、2 0 と8 0 との間の温度で行うことができる。

【 0 0 7 3 】

アノード領域では、A u (I) 塩溶液が受け取られそして濾過される。

【 0 0 7 4 】

例 1 : A u (I) メタンスルホネートの製造

カソード液は、7 0 %のメタンスルホン酸及び蒸留水の混合物であり、ここで蒸留水は、5 %のメタンスルホン酸の溶液を与える量である。アノード液は、2 0 g / Lのチオ尿素を含むメタンスルホン酸 (5 %) の水溶液を含む。白金酸チタンをカソードとして使用し、そしてアノードは、ヴォールヴィル法からの純粋な金であった。カソードとアノードとの間の膜は、D u P o n t 製のカチオン選択性膜 (N a f i o n) であった。

20

【 0 0 7 5 】

アノード酸化は、1 . 0 Aの直接電流を用いて2 時間行う。その後、アノード液は金 (I) として1 3 . 9 gの金を含んでいた。

【 0 0 7 6 】

例 2 A u (I) メタンスルホネートの製造

カソード液は、7 0 %のメタンスルホン酸及び蒸留水の混合物であり、ここで蒸留水は、2 0 %のメタンスルホン酸の溶液を与える量である。アノード液は、4 0 g / Lのチオ尿素を含むメタンスルホン酸 (2 0 %) の水溶液を含む。白金酸チタンをカソードとして使用し、そしてアノードは、ヴォールヴィル法からの純粋な金であった。カソードとアノードとの間の膜は、D u P o n t 製のカチオン選択性膜 (N a f i o n) であった。

30

【 0 0 7 7 】

アノード酸化は、1 . 0 Aの直接電流を用いて5 時間行う。その後、アノード液は金 (I) として3 3 . 1 gの金を含んでいた。

【 0 0 7 8 】

例 3 A u (I) メタンスルホネートの製造

カソード液及びアノード液は、1 0 0 %メタンスルホン酸である。白金酸チタンをカソードとして使用し、そしてアノードは、ヴォールヴィル法からの純粋な金であった。カソードとアノードとの間の膜は、D u P o n t 製のカチオン選択性膜 (N a f i o n) であった。

40

【 0 0 7 9 】

アノード酸化は、0 . 5 Aの直接電流を用いて4 時間行う。その後、アノード液は、金 (I) として1 3 . 4 gの金を含み、そして2 0 g / Lの濃度で溶解したチオ尿素を含む蒸留水で希釈した。

【 0 0 8 0 】

例 4 電解メッキ

ニッケルをメッキした黄銅プレートを標準のハルセル中で電解メッキするために、例 1 のA u (I) メタンスルホネート溶液を使用した。このA u (I) メッキ用溶液は、2 g

50

/ L の $Au(I)$ 、5 g / L のチオ尿素、5 g / L のメタンスルホン酸ナトリウム及びドデシル硫酸ナトリウムの 0.005 % 溶液 5 ml を含んでいた。0.5 A / dm² で 5 分間メッキした後、カソードニッケル / 黄銅プレートは、金メッキにより黄色であった。

【0081】

例 5 無電解メッキ

ニッケルをメッキしたプリント回路基板を標準のピーカー中で無電解メッキするために、例 2 の $Au(I)$ メタンスルホネート溶液を使用した。この $Au(I)$ メッキ用溶液は、2 g / L の $Au(I)$ 、5 g / L のチオ尿素、2 g / L の Trilon M 及びドデシル硫酸ナトリウムの 0.005 % 溶液 5 ml を含んでいた。62 °C に加熱しそして 5 分間メッキした後、このプリント回路基板は、金メッキにより黄色であった。

10

引用非特許文献

OECD (1992) OECD Guideline for testing of chemicals, Section 3 - Degradation and Accumulation, Test No. 301: Ready Biodegradability, DOI: 10.1787/9789264070349-en
Gmelin L (1974) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie: Gold. Lieferung 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 8th Edition, ISBN 3-540-93265-8

20

【符号の説明】

【0082】

- 1 カソード
- 2 アノード
- 3 隔膜
- 4 カソード液
- 5 アノード液

【図 1】

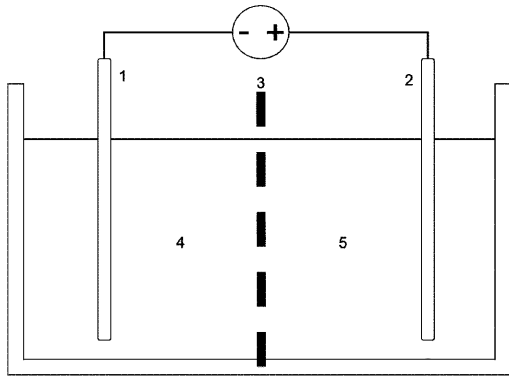


Fig. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2017/062434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C25D3/48	C25D3/52	C25F1/00
C25B1/00		C23C18/44
ADD. C25D5/18	C23C18/54	C25F5/00
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D C25F C23C C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/194485 A1 (RHEE BYOUNG-HO [KR] ET AL) 16 October 2003 (2003-10-16) abstract example 1 claims 5, 12	7-13,15
X	JP 2003 041378 A (JAPAN PURE CHEMICAL CO LTD) 13 February 2003 (2003-02-13) abstract paragraphs [0024], [0030]	7-9, 11-13,15
X	US 4 663 005 A (EDSON GWYNNE I) 5 May 1987 (1987-05-05) abstract examples 1, 2 claims 1, 12	1-14
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* 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 application or patent 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 when the document is taken alone "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		
Date of the actual completion of the international search 29 June 2018		Date of mailing of the international search report 09/07/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lange, Ronny

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2017/062434

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/062434

(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A A X X	<p>US 2012/292201 A1 (HSU CHING-HSIANG [TW]) 22 November 2012 (2012-11-22) abstract claim 8 paragraphs [0017], [0021] -----</p> <p>ZA 8 705 170 B (TANAKA PRECIOUS METAL IND) 30 March 1988 (1988-03-30) abstract claim 5 method (B) on page 5 -----</p> <p>US 6 251 249 B1 (CHEVALIER JEAN W [US] ET AL) 26 June 2001 (2001-06-26) cited in the application abstract example 3 claim 9 column 4, lines 15-18 column 6, lines 47-63 -----</p> <p>DE 10 2012 004348 A1 (UMICORE GALVANOTECHNIK GMBH [DE]) 12 September 2013 (2013-09-12) abstract example 1 paragraphs [0012] - [0019] -----</p> <p>JP 2013 023693 A (ISHIHARA CHEMICAL CO LTD; DAIWA FINE CHEMICALS CO LTD LAB) 4 February 2013 (2013-02-04) examples 4, 5 -----</p>	<p>7-9, 11, 12 1-6</p> <p>1-6</p> <p>1-6</p> <p>7-14</p> <p>7-14</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/062434

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003194485 A1	16-10-2003	CN 1477922 A JP 3662010 B2 JP 2003313674 A KR 20030080547 A TW 593784 B US 2003194485 A1	25-02-2004 22-06-2005 06-11-2003 17-10-2003 21-06-2004 16-10-2003
JP 2003041378 A	13-02-2003	JP 3697181 B2 JP 2003041378 A	21-09-2005 13-02-2003
US 4663005 A	05-05-1987	NONE	
US 2012292201 A1	22-11-2012	TW 201247941 A US 2012292201 A1	01-12-2012 22-11-2012
ZA 8705170 B	30-03-1988	JP 56324089 A ZA 8705170 B	01-02-1988 30-03-1988
US 6251249 B1	26-06-2001	NONE	
DE 102012004348 A1	12-09-2013	DE 102012004348 A1 TW 201343979 A WO 2013131784 A1	12-09-2013 01-11-2013 12-09-2013
JP 2013023693 A	04-02-2013	JP 5622678 B2 JP 2013023693 A	12-11-2014 04-02-2013

International Application No. PCT/ EP2017/ 062434

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-6(completely); 7-12(partially)

Inventive concept I concerns a method for production of a noble metal salt preparation by membrane electrolysis comprising the steps a) Provision of an electrolytic cell comprising an anode comprising a noble metal and a cathode, wherein the anodic region and the cathodic region are separated by a membrane, b) Provision of at least one sulfonate solution in the anodic region, c) Anodic oxidation of the noble metal and formation of a noble metal salt preparation comprising a noble metal sulfonate by passing a current through the electrolytic cell, wherein thiourea is added in the anodic region after step b) or after step c), wherein the concentration of thiourea is 0.005 g/l to 200 g/l.

2. claims: 13-15(completely); 7-12(partially)

Inventive concept II concerns the use of a noble metal salt preparation comprising at least one noble metal sulfonate and thiourea, wherein the molar ratio of noble metal to thiourea is 10.000:1 to 1:10, for surface coating by electroplating or electroless plating of a noble metal or metal alloy.

Inventive concept II also concerns a method for electroplating of a noble metal or metal alloy comprising the steps a) Provision of an electroplating bath comprising an anode, a cathode and a solution of said noble metal salt preparation and b) Applying a current to the electroplating bath, whereby the at least one noble metal forms on the cathode, and c) Removing the cathode from the electroplating bath or a method for electroless plating of a noble metal comprising the steps a) Provision of a plating bath comprising a solution of said noble metal salt preparation; b) Contacting of a solid substrate with the plating bath, whereby the noble metal forms on the solid substrate, and c) Removing the solid substrate from the plating bath.

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 C 2 5 D 21/14 (2006.01) C 2 5 D 21/14 G

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72)発明者 エーネルト・ライコ

ドイツ連邦共和国、0 9 5 9 9 フライベルク、リンデンアレー、4 2

(72)発明者 ケスター・フランク

ドイツ連邦共和国、0 1 1 2 7 ドレスデン、トーアガウアー・ストラーゼ、3 8 エフ

F ターム(参考) 4K022 AA02 AA42 BA03 BA10 BA18 BA32 DA01 DB04 DB07 DB08
 4K023 AA25 AA26 AB41 AB44 BA29 CA04 CB03 CB04 CB05 CB07
 CB11 CB16 DA02 DA03 DA06 DA07 DA08