

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-122192

(P2011-122192A)

(43) 公開日 平成23年6月23日(2011.6.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 5 D 3/48 (2006.01)</b>	C 2 5 D 3/48	4 K O 2 3
<b>C 2 5 D 3/62 (2006.01)</b>	C 2 5 D 3/62	
<b>H O 1 R 13/03 (2006.01)</b>	H O 1 R 13/03	D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-279409 (P2009-279409)	(71) 出願人	000228198 エヌ・イーケムキャット株式会社 東京都港区浜松町2丁目4番1号
(22) 出願日	平成21年12月9日 (2009.12.9)	(74) 代理人	100083688 弁理士 高畑 靖世
		(74) 代理人	100163120 弁理士 木村 嘉弘
		(72) 発明者	古川 誠人 静岡県沼津市一本松678 エヌ・イー ケムキャット株式会社沼津事業所内
		(72) 発明者	孫 仁俊 静岡県沼津市一本松678 エヌ・イー ケムキャット株式会社沼津事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解硬質金めっき液及びこれを用いるめっき方法

(57) 【要約】

【課題】

金皮膜の膜厚を0.1 μm未満にしても金皮膜にピンホールを生じさせないめっき液を提供する。

【解決手段】

シアン化金及び/又はシアン化金塩と、水溶性コバルト塩又は水溶性ニッケル塩と、有機酸伝導塩と、芳香族スルホン酸化合物と、カルボン酸、オキシカルボン酸、及びこれらの塩から成る群から選択される1又は2種以上の組合わせと、窒素を含む五員複素環式化合物複素芳香族化合物と、を含有する電解硬質金めっき液を用いて部分めっき処理を行うと金皮膜の膜厚が0.1 μm未満であっても金皮膜にピンホールを生じさせない。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シアン化金及び/又はシアン化金塩と、  
水溶性コバルト塩又は水溶性ニッケル塩と、  
有機酸伝導塩と、  
芳香族スルホン酸化合物と、  
カルボン酸、オキシカルボン酸、及びこれらの塩から成る群から選択される 1 又は 2 種以上の組合わせと、  
窒素を含む五員複素環式化合物複素芳香族化合物と、  
を含有することを特徴とする電解硬質金めっき液。

10

## 【請求項 2】

めっき液の pH が 3 ~ 7 の範囲にある、請求項 1 に記載の電解硬質金めっき液。

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載の電解硬質金めっき液を用いるめっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、部分めっきに好適な、薄くてもピンホールが発生し難く、平滑なめっき皮膜を与える電解硬質金めっき液及びこれを用いるめっき方法に関する。特に、コネクタ等の電子部品の部分めっきに好適に用いられる電解硬質金めっき液及びこれを用いるめっき方法に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の IT 技術の進歩により、携帯電話やノートパソコン等の電子機器の軽量化、小型化、高性能化が急速に進んでいる。これに伴い、これらの電子機器の信頼性向上の要求も高まっている。これらの電子機器には、電線、回路、電子部品等を電氣的に相互接続するための接続部材としてコネクタが多用されている。

## 【0003】

近年のコネクタの小型化に伴い、コネクタ素材（コネクタのうち、導電性材料等で形成され接続相手との電氣的な接続を担う導電部分）の加工は微細化の傾向にある。また、一般に、コネクタ素材はニッケルめっき後に金めっき加工を施されて実装に供されるが、金の価格は金属材料として高価であり、そのため省金化が国内外で行われ、金めっき皮膜の薄膜化傾向は続いている。

30

## 【0004】

しかし、従来金のめっき液を用いてめっきした場合、金皮膜を膜厚 0.1 μm 未満で形成させると金皮膜にピンホールが多数発生する。金皮膜にピンホールが発生すると、ピンホールを介して下地のニッケル皮膜が空気酸化を受け、ニッケル酸化物が生成する。このニッケル酸化物は、コネクタ接点の電気抵抗を上昇させるなど、電子機器の電氣的特性に悪影響を与え、電子機器の不具合を生じさせる原因となる。即ち、金皮膜にピンホールが発生するとニッケル皮膜の保護膜としての役割が果たせなくなる。よって、金皮膜にはピンホールを出来るだけ形成させないことが望ましい。

40

## 【0005】

特許文献 1 に開示されている第一光沢剤、第二光沢剤を含む硬質金めっき液を用いて部分めっき処理を施す場合、めっき面の均一電着性は高い。そのため、この硬質金めっき液では、緻密な金皮膜が得られてピンホールの少ない金皮膜が得られる。しかし、このめっき液は光沢剤成分が金皮膜へ取り込まれる。光沢剤成分などの添加剤成分が金皮膜に取込まれると、金皮膜の金純度が低下して接触抵抗、耐食性を悪化させる結果となる。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

50

【特許文献1】特許第3933930号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、部分めっき処理等に好適に用いられる金めっき液であって、金皮膜の膜厚を0.05 μm程度にしても金皮膜にピンホールを生じさせない金めっき液を提供することにある。

【0008】

本発明が解決しようとする他の課題は、この金めっき液を用いるめっき方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記金めっきの課題を解決するために、先ず、部分めっき処理につき検討した。その結果、コネクタ素材の境界部（コネクタ素材における接点部と基板接合部との境界部）は、接点部及び基板接合部と比較してめっき液の供給が少なく、電流密度が低い状態で電解めっきが行われているため、低電流密度域で特異的に金析出を抑制できるめっき液があれば、めっき漏れを小さくすることが出来ると考えた。そして、そのようなめっき液は、有機酸化剤を配合することにより得られることを見出し、特許出願を行った（特願2009-165730）。

【0010】

上記発明に係る有機酸化剤は、低電流密度域（コネクタ素材の境界部）で特異的に金の酸化還元電位を引き上げて金析出を抑制する。かつ、中～高電流密度域（コネクタ素材の接点部及び基板接合部）では、低電流密度域での金析出抑制効果の影響を受けずに正常な金皮膜を形成させる。

【0011】

次に、本発明者らは金皮膜の薄膜化につき検討した。その結果、上記めっき液に本発明に係る有機結晶調整剤を配合すると、金皮膜の膜厚が0.05 μm程度であっても、金皮膜にピンホールを生じさせないことを見出した。さらに、本発明者らは、上述のめっき液は、金純度の高い金皮膜を形成させることが出来ることを見出した。本発明者らは以上の点を見出して本発明を完成した。

【0012】

即ち、上記課題を解決する本発明は以下に記載するものである。

【0013】

〔1〕

シアン化金及び/又はシアン化金塩と、  
水溶性コバルト塩又は水溶性ニッケル塩と、  
有機酸伝導塩と、  
芳香族スルホン酸化合物と、

カルボン酸、オキシカルボン酸、及びこれらの塩から成る群から選択される1又は2種以上の組合わせと、

窒素を含む五員複素環式化合物複素芳香族化合物と、  
を含有することを特徴とする電解硬質金めっき液。

【0014】

〔2〕

めっき液のpHが3～7の範囲にある、〔1〕に記載の電解硬質金めっき液。

【0015】

〔3〕

〔1〕に記載の電解硬質金めっき液を用いるめっき方法。

【発明の効果】

【0016】

10

20

30

40

50

本発明の電解硬質金めっき液を用いて形成させる金皮膜は、膜厚が $0.05\mu\text{m}$ 程度であっても、金皮膜にピンホールを生じさせない。ニッケル皮膜は金皮膜により保護されるため、コネクタ素材の耐食性が優れる。また、金の使用量を少なくすることが出来る。

#### 【0017】

本発明の電解硬質金めっき液によりめっきされたコネクタ素材は、従来の金めっき液によりめっきされる場合と比較して、境界部における金皮膜の形成を著しく抑制することが出来る。そのため、近年の小型化されたコネクタであってもNiバリア層（コネクタ素材の基板接合部と基板とを接合する接合用半田が濡れ拡がるのを防ぐために形成される層）を設けることが出来る。Niバリア層は接合用半田を基板接合部に留める。その結果、十分な半田接合強度を有するコネクタを得ることが出来る。

10

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0018】

##### 電解硬質金めっき液

以下、本発明の電解硬質金めっき液について詳細に説明する。

#### 【0019】

本発明の電解硬質金めっき液には、金源としてシアン化金及び/又はシアン化金塩が配合される。シアン化金塩としては、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が例示される。これらは単独で配合されてもよいし、2種以上が配合されてもよい。

20

#### 【0020】

本発明の電解硬質金めっき液のシアン化金及び/又はシアン化金塩の濃度は、金濃度として $0.1\sim 20\text{g/L}$ であり、 $2\sim 15\text{g/L}$ が好ましい。 $0.1\text{g/L}$ 未満であると、陰極電流効率が悪く、金皮膜が所定の膜厚にならない。一方、 $20\text{g/L}$ を超えて配合しても、陰極電流効率は金濃度に比例して増大せず、めっき液の持ち出しによる金メタルのロスが大きくなり経済的ではない。

#### 【0021】

本発明の電解硬質金めっき液には、有機酸化剤として芳香族スルホン酸化合物が配合される。芳香族スルホン酸化合物としては、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-ニトロベンゼンスルホン酸、4-ニトロベンゼンスルホン酸、2,4-ジニトロベンゼンスルホン酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩が例示される。その中でも、置換基としてニトロ基を有する芳香族化合物が好ましい。これらは単独で配合されてもよいし、2種以上が配合されてもよい。

30

#### 【0022】

これらの芳香族スルホン酸化合物は、低電流密度域（電流密度 $20\text{A/dm}^2$ 未満）において特異的に金の酸化還元電位を引き上げて、金の析出を抑制する効果を有する。また、これらの芳香族スルホン酸化合物が配合される電解硬質金めっき液は、中～高電流密度域（電流密度 $20\sim 200\text{A/dm}^2$ ）においては金析出抑制効果の影響を受けずに、正常な金皮膜を形成させる。本発明においては、上記範囲の電流密度を目的に応じて使い分けることが出来る。

40

#### 【0023】

本発明の電解硬質金めっき液の有機酸化剤の濃度は $0.1\sim 20\text{g/L}$ であり、 $0.5\sim 5\text{g/L}$ が好ましい。 $0.1\text{g/L}$ 未満であると低電流密度域における金析出抑制効果が小さい。 $20\text{g/L}$ を超えて配合しても低電流密度域における金析出抑制効果は変わらないため、経済的でない。

#### 【0024】

本発明の電解硬質金めっき液には、錯化剤としてカルボン酸又はオキシカルボン酸若しくはこれらの塩が配合される。カルボン酸又はオキシカルボン酸、これらの塩としては、ギ酸、グリコール酸、乳酸、オキシ安息香酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸

50

、酒石酸、フタル酸、ジグリコール酸、クエン酸、及びこれらの塩が例示される。これらは単独で配合されてもよいし、2種以上が配合されてもよい。

【0025】

本発明の電解硬質金めっき液の錯化剤の濃度は1～50g/Lであり、5～20g/Lが好ましい。1g/L未満であると、被めっき体から溶け出す無機不純物が金皮膜へ取り込まれて金皮膜外観を悪化させたり、金皮膜の金純度が低下して金皮膜特性を悪化させたりする。50g/Lを超えて配合してもそれに見合う効果は得られないため、経済的でない。

【0026】

本発明の電解硬質金めっき液には、水溶性のコバルト塩又は水溶性のニッケル塩が配合される。コバルト塩としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、塩基性炭酸コバルトが例示される。ニッケル塩としては、一般の硫酸ニッケル、スルファミン酸ニッケル、亜硫酸ニッケル、塩化ニッケルが例示される。これらは単独で配合されてもよいし、2種以上が配合されてもよい。

10

【0027】

本発明の電解硬質金めっき液のコバルト塩又はニッケル塩の濃度は、0.01～10g/Lであり、0.1～1.0g/Lが好ましい。0.01g/L未満であると、皮膜硬度が向上せず硬質金の皮膜特性が得られない。10g/Lを超えて配合しても、それに見合う効果が得られないため、経済的でない。コバルト塩又はニッケル塩を配合することにより、めっき皮膜の硬度は150～200HVになる。なお、本発明の電解硬質金めっき液に配合されるコバルト塩又はニッケル塩の水溶性とは、上記濃度で配合することが出来るもの程度のものをいう。

20

【0028】

本発明の電解硬質金めっき液には、有機酸伝導塩が配合される。有機酸伝導塩としては、クエン酸カリウム、リン酸カリウム、硝酸カリウム、コハク酸カリウムが例示される。これらは単独で配合されてもよいし、2種以上が配合されてもよい。

【0029】

本発明の電解硬質金めっき液の有機酸伝導塩の濃度は、10～200g/Lであり、50～100g/Lが好ましい。10g/L未満であると、めっき皮膜の外観が悪化し、正常な金皮膜が得られない。200g/Lを超えて配合しても、それに見合う効果が得られないため、経済的でない。

30

【0030】

本発明の電解硬質金めっき液には、有機結晶調整剤として窒素を含む五員複素環式化合物複素芳香族化合物が配合される。窒素を含む五員複素環式化合物は、めっき浴中のシアン化金イオンに吸着するか、電気二重層で脱配位子(シアンイオン)後の金イオンに吸着又は錯化することにより、金の結晶成長をコントロールして緻密な金皮膜を形成させると本発明者は考えている。また、本発明において用いる有機結晶調整剤は、金皮膜に取込まれない。そのため、皮膜の金純度が高い。

【0031】

窒素を含む五員複素環式化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、2-イミダゾリン、2-ピロリドン、ヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、アラントリン、コハク酸イミド、DL-ピログルタミン酸、及びこれらの塩が例示される。

40

【0032】

本発明の電解硬質金めっき液の有機結晶調整剤の濃度は、1～50g/Lであり、5～20g/Lが好ましい。1g/L未満であると、結晶調整効果小さくなり緻密な金皮膜が得られない。50g/Lを超えて配合してもそれに見合う効果は得られないため、経済的でない。

【0033】

本発明の電解硬質金めっき液は、pH3.0～7.0で使用可能であるが、pH4.0

50

0 ~ 5 . 0での使用が好ましい。pHが4 . 0より低いと、陰極電流効率が低下して所定の膜厚の金皮膜が得られ難くなる。一方、pHが5 . 0より高いと、金皮膜外観が赤色化して正常な金皮膜が得られ難くなる。なお、pHの調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、希釈硫酸水が例示される。

【0034】

本発明の電解硬質金めっき液には、本発明の効果を妨げない範囲で他の物質を配合することが出来る。

【0035】

本発明の電解硬質金めっき液を用いるめっき処理は従来公知のめっき方法で行うことが出来る。更に、白金製ノズルを陽極とし、被めっき材を陰極として、白金製ノズルから被めっき材に向けて本発明のめっき液を吹付ける部分めっき法によってめっきすることも出来る。

10

【実施例】

【0036】

金皮膜のピンホールに関する実施例

本発明は金めっき皮膜を形成させる際、下地のNiバリア層上に形成した金皮膜の膜厚を薄くする場合においても、金皮膜にピンホールを発生させない。以下、金皮膜のピンホールに関する実施例について説明する。

【0037】

試験に使用する装置構成及び評価方法は以下の通りである。

20

【0038】

32mm×150mm×0.2mmの銅板にスルファミン酸ニッケルめっき液を用いてニッケル皮膜を2μm形成させた基板を試料とした。この試料に10mm×10mm正方形の開口部を有する前記シリコンゴム製のマスク板に試料を載せてマスクした。めっき液をポンプで吸引循環し、上記試料のマスク板開口部にめっき液を噴射する事によりめっきを行った。めっき液噴射口に直径5mmの白金ノズルを装着し、白金ノズルをアノード電極とした。

【0039】

金膜厚の測定にはSII社製蛍光X線膜厚測定器SEA5120を用いた。

【0040】

金皮膜に発生したピンホールの有無の評価は、JIS規格に定められた有孔度試験により行った。この有孔度試験は、めっき層のピンホールの大きさ、数を評価する試験である。有孔度試験には、硝酸ばっ気試験方法、二酸化硫黄暴露試験方法、電解発像試験方法がある。後者二つの試験方法は、有毒ガスである二酸化硫黄の使用、電解装置の準備が必要などの点から容易で無い。一方、硝酸ばっ気試験方法は平易な試験設備を用い、安価で試験が可能である事から一般に広く利用されている。そこで、本発明の金皮膜のピンホールは硝酸ばっ気試験方法(JIS H8620 10.5)により評価した。

30

【0041】

硝酸ばっ気試験は、容器底部に硝酸が入れられた有孔度デシケータの磁製板上に、試料を載せて約23で1時間放置する試験である。このデシケータ内において、試料は、硝酸蒸気によって、金皮膜が有するピンホールを介して下地のニッケル皮膜が腐食を受ける。ニッケル皮膜が腐食を受けると金皮膜に斑点が発生する。この斑点の状態を、目視によりJIS規格のめっきの耐食性試験方法(JIS H8502 11.5)に定めるレイティングナンバ標準図表と照合して評価した。

40

【0042】

(実施例1)

シアン化金カリウム : 5g/L (Auとして)

クエン酸カリウム : 70g/L

クエン酸 : 50g/L

ギ酸カリウム : 20g/L

50

硫酸コバルト : 0.96 g / L

2 - ニトロベンゼンスルホン酸 : 2 g / L

イミダゾール : 10 g / L

上記液を pH 4.2 に調整し、液温 55、電流密度 40 A / dm<sup>2</sup> で金膜厚が 0.05 μm になるようにめっき時間を調整した。析出した金皮膜は、色調がレモンイエローで、外観はムラがなく良好な外観が得られた。耐食性評価は、レイティングナンバが 9.5 - 5 で全腐食面積率は 0.02 を超え 0.05 % 以下で、腐食が大幅に抑制できた。

【0043】

(実施例 2)

シアン化金カリウム : 5 g / L (Au として)

クエン酸カリウム : 70 g / L

クエン酸 : 50 g / L

ギ酸カリウム : 20 g / L

硫酸コバルト : 0.96 g / L

2 - ニトロベンゼンスルホン酸 : 2 g / L

2 - ピロリドン : 10 g / L

上記液を pH 4.2 に調整し、液温 55、電流密度 40 A / dm<sup>2</sup> で金膜厚が 0.05 μm になるようにめっき時間を調整した。析出した金皮膜は、色調がレモンイエローで、外観はムラがなく良好な外観が得られた。耐食性評価は、レイティングナンバが 9.3 - 3 で全腐食面積率は 0.05 を超え 0.07 % 以下で、腐食が大幅に抑制できた。

【0044】

(実施例 3)

シアン化金カリウム : 5 g / L (Au として)

クエン酸カリウム : 70 g / L

クエン酸 : 50 g / L

ギ酸カリウム : 20 g / L

硫酸コバルト : 0.96 g / L

2 - ニトロベンゼンスルホン酸 : 2 g / L

5, 5 - ジメチルヒダントイン : 10 g / L

上記液を pH 4.2 に調整し、液温 55、電流密度 40 A / dm<sup>2</sup> で金膜厚が 0.05 μm になるようにめっき時間を調整した。析出した金皮膜は、色調がレモンイエローで、外観はムラがなく良好な外観が得られた。耐食性評価は、レイティングナンバが 9.5 - 6 で全腐食面積率は 0.02 を超え 0.05 % 以下で、腐食が大幅に抑制できた。

【0045】

(実施例 4)

シアン化金カリウム : 5 g / L (Au として)

クエン酸カリウム : 70 g / L

クエン酸 : 50 g / L

ギ酸カリウム : 20 g / L

硫酸ニッケル : 0.90 g / L

2 - ニトロベンゼンスルホン酸 : 2 g / L

イミダゾール : 10 g / L

上記液を pH 4.2 に調整し、液温 55、電流密度 40 A / dm<sup>2</sup> で金膜厚が 0.05 μm になるようにめっき時間を調整した。析出した金皮膜は、色調がレモンイエローで、外観はムラがなく良好な外観が得られた。耐食性評価は、レイティングナンバが 9.5 - 3 で全腐食面積率は 0.02 を超え 0.05 % 以下で、腐食が大幅に抑制できた。

【0046】

(実施例 5)

シアン化金カリウム : 5 g / L (Au として)

クエン酸カリウム : 70 g / L

10

20

30

40

50

クエン酸 : 50 g / L  
 ギ酸カリウム : 20 g / L  
 硫酸ニッケル : 0.90 g / L  
 2 - ニトロベンゼンスルホン酸 : 2 g / L  
 5 , 5 - ジメチルヒダントイン : 10 g / L

上記液を pH 4.2 に調整し、液温 55 、電流密度 40 A / dm<sup>2</sup> で金膜厚が 0.05 μm になるようにめっき時間を調整した。析出した金皮膜は、色調がレモンイエローで、外観はムラがなく良好な外観が得られた。耐食性評価は、レイティングナンバが 9.3 - 6 で全腐食面積率は 0.05 を超え 0.07 % 以下で、腐食が大幅に抑制できた。

【0047】

(比較例 1)

シアン化金カリウム : 5 g / L (Auとして)  
 クエン酸カリウム : 70 g / L  
 クエン酸 : 50 g / L  
 ギ酸カリウム : 20 g / L  
 硫酸コバルト : 0.96 g / L  
 m - ニトロベンゼンスルホン酸 Na : 2 g / L

上記液を pH 4.2 に調整し、液温 55 、電流密度 40 A / dm<sup>2</sup> で金膜厚が 0.05 μm になるようにめっき時間を調整した。析出した金皮膜は、色調がレモンイエローで、外観はムラがなく良好な外観が得られた。耐食性評価は、レイティングナンバが 4 - 1

【0048】

(比較例 2)

シアン化金カリウム : 5 g / L (Auとして)  
 クエン酸カリウム : 70 g / L  
 クエン酸 : 50 g / L  
 ギ酸カリウム : 20 g / L  
 硫酸コバルト : 0.96 g / L

上記液を pH 4.2 に調整し、液温 55 、電流密度 40 A / dm<sup>2</sup> で金膜厚が 0.05 μm になるようにめっき時間を調整した。析出した金皮膜は、色調がレモンイエローで、外観はムラがなく良好な外観が得られた。耐食性評価は、レイティングナンバが 4 - 4

【0049】

【表 1】

(表 1)

	レイティングナンバ	全腐食面積率 %
実施例 1	9.5 - 5	0.02 を超え 0.05 % 以下
実施例 2	9.3 - 3	0.05 を超え 0.07 % 以下
実施例 3	9.5 - 6	0.02 を超え 0.05 % 以下
実施例 4	9.5 - 3	0.02 を超え 0.05 % 以下
実施例 5	9.3 - 6	0.05 を超え 0.07 % 以下
比較例 1	4 - 1	2.50 を超え 5.00 % 以下
比較例 2	4 - 4	2.50 を超え 5.00 % 以下

【0050】

以上より、本発明の電解硬質金めっき液は、金皮膜の膜厚が 0.1 μm 以下であってもピンホールの極めて少ない緻密な金皮膜の形成が可能である。その結果、耐食性が良好である。

10

20

30

40



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K023 AA25 AB42 BA06 BA08 BA11 BA15 BA17 BA29 CA09 CB03  
CB21 CB28 DA02 DA03 DA06 DA07 DA08