

明 細 書

発明の名称： シアン系電解粗化銀めっき液

技術分野

[0001] 本発明は電解銀めっき液に関する。具体的には、銀源としてシアン化銀を用いて成る電解銀めっき液であり、高度に粗化されためっき皮膜が得られる電解銀めっき液に関する。

背景技術

[0002] 銀はその白い光沢から古来より宝飾品に多用されてきた。銀は貴金属の中では比較的産出量が多く安価であるため、現代においてもシルバーアクセサリや食器などの装飾用途に銀めっきが施される。また、銀は室温における電気伝導率が全金属中で最大であるため、銀めっきはＩＣやトランジスタなど電子デバイス向けのリードフレームや基板などにも多用されている。さらに、銀は可視光線の反射率が全金属中で最大であるため、ＬＥＤに代表される発光装置用のリードフレームや各種基板上に銀めっきが多用されている。その他、軸受部品や銀の抗菌性を利用した用途にも銀めっきが用いられている。

[0003] これまで、半導体業界ではＩＣパッケージの信頼性を高めるために様々な取り組みがなされてきた。特に、ポップコーン現象と呼ばれるＩＣパッケージの破壊を防ぐため、粗化めっきの開発が進められてきた。下地めっきとなる銅やニッケルのめっき表面を粗くすることで、アンカー効果によるめっきと樹脂間の密着性向上を狙っている。たとえば、特許文献１には、２層の粗化めっきを駆使して密着性の向上を図る技術が記載されている。しかしながら、これら従来の技術だけでは、最表面に行う貴金属めっきが被覆されることにより、そのアンカー効果が十分に発揮されなくなるという問題があった。そのため、電気的特性に優れた銀めっき自体を粗化して最表面に施す方法が望まれている。一方で、銀めっきは熱による再結晶化が起こりやすいという特性がある。そのため、従来の典型的な粗化銅めっきや粗化ニッケルめ

きに見られるような針状のめっきは、銀めっきの場合においては熱処理によりアンカー効果が低下する恐れがある。

- [0004] 硫黄系化合物を用いた銀めっき液は従来から知られている。特許文献2には、シアン化物に変わる銀の安定化剤として、チオール類やジスルフィド化合物を含んで成る銀めっき液が開示されている。また、特許文献3には、チオ硫酸によりめっき液を安定化させる方法が開示されている。このように、特にシアン非含有銀めっき液や無電解銀めっき液における安定剤や還元剤などとして、硫黄化合物、特にチオ硫酸は利用されてきた。しかしながら、チオ硫酸がシアン化合物の解毒剤として有名であることもあって、めっきの粗化を目的にシアン系電解銀めっき液にチオ硫酸もしくはその塩を使用した例は無い。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開番号 WO 2017/077903

特許文献2：特許第6608597号

特許文献3：特許第3300519号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上記事情から、従来の技術では、貴金属、特に電気的特性や半田濡れ性に優れた銀と、樹脂と、の密着性を向上することは容易ではない。また、針状の銀は、再結晶による性能低下や、金属表面に金属単結晶が自然成長するウィスカの心配がある。そのため、針状ではない形で粗化された銀皮膜を得られる銀めっき液の開発が望まれている。

- [0007] 本発明の目的は高度に粗化された銀皮膜が得られる電解銀めっき液を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者は鋭意研究の結果、電解銀めっき液にチオ硫酸及び／又はその塩

を添加することにより、針状ではない高度に粗化された銀皮膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。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。

- [0009] [1] 銀換算で10～100 g/Lのシアン化銀又はシアン化銀塩と、
1～200 g/Lの電気伝導塩と、
3～500 g/Lのチオ硫酸及び／又はその塩と、
を含有することを特徴とする電解銀めっき液。
- [0010] [2] 前記電気伝導塩が、シアン塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、硝酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、チオシアン塩、硫酸塩、及びホウ酸又はその塩から成る群から選ばれる少なくとも1種である[1]に記載の電解銀めっき液。
- [0011] [3] pH(25℃)が7.0～13.0である[1]に記載の電解銀めっき液。

発明の効果

- [0012] 本発明の電解粗化銀めっき液は、針状ではない高度に粗化された銀皮膜が安定して得られる。具体的には、図1、2に示すように塊状の結晶が伸びるような形状の皮膜が得られる。これにより、再結晶により粗化形状が劣化する恐れが少ない。また、めっきが成長する方向に大きな凹凸が生じ、樹脂などと接着させた際に高いアンカー効果が得られる。さらには、安定した性能が得られることから、製造歩留まりが向上する。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]実施例2で得られた銀被膜の顕微鏡写真(370倍)である。
[図2]実施例2で得られた銀被膜の顕微鏡写真(5000倍)である。
[図3]比較例6で得られた銀被膜の顕微鏡写真(370倍)である。
[図4]比較例6で得られた銀被膜の顕微鏡写真(5000倍)である。
[図5]比較例7で得られた銀被膜の顕微鏡写真(370倍)である。
[図6]比較例7で得られた銀被膜の顕微鏡写真(5000倍)である。

発明を実施するための形態

- [0014] 本発明の電解銀めっき液は、銀塩として銀換算で10～100 g/Lのシア

ン化銀錯体と、1～200 g/Lの電気伝導塩と、3～500 g/Lのチオ硫酸もしくはその塩を含有する。以下、本発明の電解銀めっき液を構成する各成分について説明する。

[0015] [シアン化銀錯体]

本発明の電解銀めっき液には、銀源として公知のシアン化銀錯体を制限なく使用することができる。シアン化銀錯体としては、シアン化銀、シアン化銀カリウム、シアン化銀ナトリウムが例示される。

[0016] 本発明の電解銀めっき液におけるシアン化銀錯体の濃度は、銀イオン濃度として、10～100 g/Lであることが好ましく、20～70 g/Lであることがより好ましい。銀イオン濃度が10 g/L未満である場合、析出効率が低下するうえ、所望の銀膜厚を得られなくなる場合がある。一方、銀イオン濃度が100 g/Lを超える場合、被めっき物によるめっき液の持ち出しによる銀塩のロスが多くなり経済的ではない。

[0017] [電気伝導塩]

本発明の電解銀めっき液に配合される電気伝導塩は、その水溶液が電気伝導性を有するものであれば特に種類は問わないが、工業的に安定して使用することや経済的に電解銀めっき液を製造するために、シアン塩、リン酸塩、硝酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、チオシアン塩、硫酸塩、及びホウ酸又はその塩から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。その他、可溶性有機酸塩なども好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。シアン塩としては、シアン化カリウムやシアン化ナトリウムなどが例示される。リン酸塩としては、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸アンモニウムなどが例示される。ピロリン酸塩としては、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸アンモニウムなどが例示される。硝酸塩としては、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウムなどが例示される。クエン酸塩としては、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸アンモニウムなどが例示される。酒石酸としては、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸ナトリウムカリウムなどが例示される。

。チオシアン塩としては、チオシアン化カリウムやチオシアン化ナトリウムなどが例示される。硫酸塩としては硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムなどが例示される。ホウ酸又はその塩としてはホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウムなどが例示される。

[0018] 本発明の電解銀めっき液における電気伝導塩の濃度は、 $1 \sim 200 \text{ g/L}$ が好ましく、 $10 \sim 200 \text{ g/L}$ がより好ましく、 $20 \sim 180 \text{ g/L}$ が特に好ましい。電気伝導塩の濃度が 1 g/L 未満である場合、めっき液の電気抵抗が高くなりすぎ、適切な陰極電流密度によるめっき製造ができない。

[0019] [チオ硫酸(塩)]

本発明の電解銀めっき液に配合されるチオ硫酸及び／又はその塩（以下、「チオ硫酸(塩)」と略記する）は、具体的にはチオ硫酸、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸ナトリウムなどが例示される。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0020] 本発明の電解銀めっき液におけるチオ硫酸(塩)の濃度は、 $3 \sim 500 \text{ g/L}$ であることが好ましく、 $3 \sim 300 \text{ g/L}$ であることがより好ましく、 $3 \sim 150 \text{ g/L}$ であることがさらに好ましい。チオ硫酸(塩)の濃度が 3 g/L 未満である場合、析出する銀結晶の形状・サイズが均一にならない。チオ硫酸(塩)の濃度が 500 g/L を超える場合、沈殿が生じる恐れがある。

[0021] [その他の成分]

本発明の電解銀めっき液においては、上記成分の他に、粘度を低下させ、銀皮膜のムラ発生を抑制するために、本発明の目的を損なわない範囲で界面活性剤などの成分を含有させることができる。界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムなどの陰イオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル縮合物などの非イオン性界面活性剤が例示される。

[0022] 本発明の電解銀めっき液は、上述のシアン化銀又はシアン化銀塩と、電気伝導塩と、チオ硫酸及び／又はその塩と、必要に応じてその他の成分と、を水に溶解させることにより製造することができる。また、電気伝導塩と、チ

オ硫酸及び／又はその塩と、必要に応じてその他の成分と、を、予め水に溶解しておき、使用時にシアン化銀又はシアン化銀塩を添加することも好ましい。

[0023] 本発明の電解銀めっき液は、pH 7.0～13.0（25℃、以下同じ）で使用することが好ましく、pH 8.0～13.0で使用することがより好ましい。pHが7.0未満である場合、陰極電流効率が低下し、得られる皮膜が十分な膜厚にならない。pHが13.0を超える場合、得られる皮膜の外観が悪化する。

[0024] 本発明の電解銀めっき液の液温は、10～80℃が好ましく、20～60℃がより好ましい。めっき浴の液温が上記の範囲を外れると、陰極電流効率が低下したり、めっき浴の安定性を損なったりする場合がある。

[0025] 本発明の電解銀めっき液を用いる場合の電流密度は、めっき液の組成や液温、その他の条件を勘案して設定される。例えば、めっき液を液温60℃で使用する場合、電流密度は30～100 A/dm²に設定することが好ましい。適切な電流密度に設定されない場合、めっき外観やめっき皮膜の特性に異常が生じるおそれがある。また、めっき浴が不安定になり、めっき液成分の分解が生じる場合がある。

実施例

[0026] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0027] （実施例1～12、比較例1～7）

被めっき物としては0.1 dm²の銅板を用いた。まず、銅板に、アルカリ系の脱脂液で脱脂処理を施した後、希硫酸で中和し、その後、シアン浴により無光沢の銅めっきを約1.7 μm施した。その後、シアン系ストライク浴により銀めっきを約0.1 μm施した。

[0028] 表1、2に記載する組成で、実施例1～12、比較例1～7のめっき液を調製した。調製されためっき液0.5 Lをポンプで吹き上げ、1 cm角の正

方形を残してマスキングされた被めっき物にめっき液を当てて、表 1、2 に記載する条件下で、銀膜厚が 4 μm になるまで電解銀めっき操作を行い、清浄な純水で洗浄した後、乾燥した。

[0029] 以上のようにして得られた実施例 1 ～ 12、比較例 1 ～ 7 の銀皮膜について、光沢度と算術平均粗さを計測した。ここでいう光沢度とは、日本電色工業株式会社製のデンスitomーター ND-11 で測定される数値である。また、ここでいう算術平均粗さとは株式会社キーエンス製形状測定レーザマイクロ스코プ VK-9700 を用いて倍率 150 倍で解析して得られた算術平均粗さの値である。測定結果は表 1、2 に示す。

[0030] また、実施例 2、比較例 6、7 の銀皮膜について、日本電子株式会社製走査電子顕微鏡 JSM-IT300HR で観察した結果をそれぞれ図 1 ～ 6 に示す。

[0031]

[表1]

(表 1)

	実施例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	実施例 12
シアニ化銀カリウム (A gとして) (g/L)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
シアニ化カリウム (g/L)	20	20	20									
リン酸カリウム (g/L)				20						10		
硝酸カリウム (g/L)					20					10		
クエン酸カリウム (g/L)						20				10		
酒石酸カリウム (g/L)								40		10		
チオシアン酸カリウム (g/L)				50	50	150	150				100	100
硫酸カリウム (g/L)									40	10		
ホウ酸 (g/L)					10					10		
チオ硫酸カリウム (g/L)	100	100	100	20			3	20		30		
チオ硫酸ナトリウム (g/L)					20	3			20		100	100
液温 (°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
電流密度 (ASD)	50	70	90	50	70	50	70	50	70	70	50	70
めっき時間 (秒)	8	5.7	4.4	8	5.7	8	5.7	8	5.7	5.7	8	5.7
光沢度	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
算術平均粗さ (μm)	0.81	0.85	0.63	0.65	0.54	0.38	0.30	0.64	0.56	0.65	0.88	1.04

[0032] [表2]

(表 2)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
シアン化銀カリウム (A gとして) (g/L)	60	60	60	60	60	60	60
シアン化カリウム (g/L)	30						
リン酸カリウム (g/L)		30				20	
硝酸カリウム (g/L)			30				
クエン酸カリウム (g/L)				30			
酒石酸カリウム (g/L)					30		
チオシアン酸カリウム (g/L)						10.0	50.0
硫酸カリウム (g/L)						10.0	
ホウ酸 (g/L)				10.0	10.0	10.0	
チオ硫酸カリウム (g/L)							1.0
ヨウ化カリウム (g/L)					10.0	100.0	
液温 (°C)	60	60	60	60	60	60	60
電流密度 (ASD)	50	70	70	70	50	50	70
めっき時間 (秒)	8	5.7	5.7	5.7	8	8	5.7
光沢度	0.34	0.32	0.23	0.18	0.00	0.00	0.00
算術平均粗さ (μm)	0.23	0.28	0.26	0.20	0.23	0.25	0.24

[0033] 実施例 1～12 で得られた銀皮膜は、いずれも光沢度が 0.0、算術平均粗さが $0.30\mu\text{m}$ 以上であった。色調は白色で、ムラがなく良好な外観であった。また、図 1、2 に例示されるように塊状の結晶が均一に析出した状態となっていた。浴安定性も良好であった。

[0034] 比較例 1～4 で得られた銀皮膜は、いずれも光沢度が 0.1 以上で、算術

平均粗さが $0.30\mu\text{m}$ 未満であった。色調は白色で、ムラがなく良好な外観であった。浴安定性も良好であった。

[0035] 比較例5、6で得られた銀皮膜は、いずれも光沢度が0.0、算術平均粗さが $0.30\mu\text{m}$ 未満であった。色調は白色で、ムラがなく良好な外観であった。浴安定性も良好であった。

本発明者はチオ硫酸（塩）の代わりにヨウ化物塩を用いても銀めっきが粗化されることを見出したが、図3、4に例示されるように針状・板状の銀結晶が析出し、電子顕微鏡で確認する限りにおいて均一とは言い難い外観であった。

[0036] 比較例7で得られた銀皮膜は、光沢度が0.0、算術平均粗さが $0.30\mu\text{m}$ 未満であった。色調は白色で、ムラがなく良好な外観であった。また、図5、6に例示されるように結晶のサイズはまばらであった。浴安定性は良好であった。