



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111647918 A

(43)申请公布日 2020.09.11

(21)申请号 202010135517.7

(22)申请日 2020.03.02

(30)优先权数据

2019-038442 2019.03.04 JP

(71)申请人 日本电镀工程股份有限公司

地址 日本东京

(72)发明人 佐佐木晴子 朝川隆信

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 常海涛 金小芳

(51)Int.Cl.

G25D 3/48(2006.01)

C07F 1/12(2006.01)

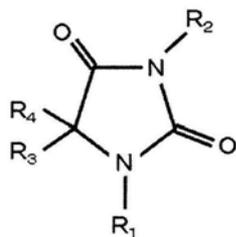
权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

电镀锌液及其制造方法、以及镀金方法及金配合物

(57)摘要

提供一种不含氰化物且氧化稳定性优异、并且镀金时的电流效率方面良好的电镀锌液。一种使用金配合物作为金源、并且含有螯合剂、传导盐以及缓冲剂的电镀锌液,其中金配合物具有下述通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物配位到1价的金离子而成的结构。[化学式1]



式(1)中,R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>各自

(1)

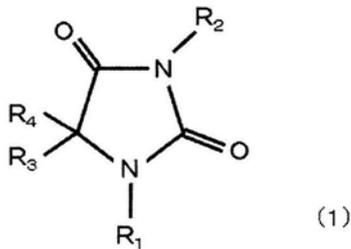
CN 111647918 A

独立地表示氢原子或1价的有机基团,R<sub>1</sub>与R<sub>2</sub>中的两者或者任意一者为氢原子,且R<sub>3</sub>与R<sub>4</sub>中的两者或者任意一者为氢原子。但是,排除R<sub>1</sub>为甲基且R<sub>2</sub>~R<sub>4</sub>全部为氢原子的情况。

1. 一种电解镀金液,其使用金配合物作为金源,并且含有螯合剂、传导盐以及缓冲剂,特征在于,

所述金配合物具有下述通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物配位到1价的金离子而成的结构,

[化学式1]



式(1)中, $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示氢原子或1价的有机基团, $R_1$ 与 $R_2$ 中的两者或者任意一者为氢原子,且 $R_3$ 与 $R_4$ 中的两者或者任意一者为氢原子,但是,排除 $R_1$ 为甲基且 $R_2 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况。

2. 根据权利要求1所述的电解镀金液,其中所述电解镀金液中的氯浓度为1000ppm以下。

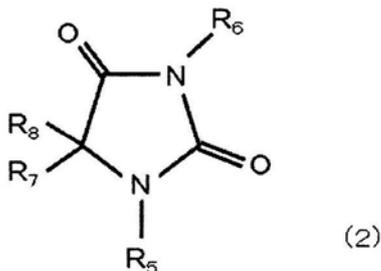
3. 根据权利要求1或2所述的电解镀金液,其中所述金配合物来自于碱金属盐。

4. 根据权利要求1或2所述的电解镀金液,其中所述螯合剂含有乙内酰脲类化合物及琥珀酰亚胺中的至少一者。

5. 一种电解镀金液,其使用金配合物作为金源,并且含有螯合剂、传导盐以及缓冲剂,特征在于,

所述金配合物具有下述通式(2)所表示的乙内酰脲类化合物配位到1价的金离子而成的结构,并且所述电解镀金液中的氯浓度为1000ppm以下,

[化学式2]



式(2)中, $R_5 \sim R_8$ 各自独立地表示氢原子或1价的有机基团, $R_5$ 与 $R_6$ 中的两者或者任意一者为氢原子,且 $R_7$ 与 $R_8$ 的两者或者任意一者为氢原子。

6. 根据权利要求5所述的电解镀金液,其中所述金配合物来自于碱金属盐。

7. 根据权利要求5或6所述的电解镀金液,其中所述螯合剂含有乙内酰脲类化合物及琥珀酰亚胺中的至少一者。

8. 一种电解镀金液的制造方法,其是权利要求1至4中任一项所述的电解镀金液的制造方法,特征在于具有:

使氯金酸或氯金酸盐、上述通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物、以及碱金属氢氧化物在水溶液中发生反应以形成所述金配合物的步骤;

将含有所述金配合物的水溶液冷却以提取金配合物碱金属盐的步骤;以及使用所述金配合物碱金属盐以制造所述电解镀金液的步骤。

9. 一种电解镀金液的制造方法,其是权利要求5至7中任一项所述的电解镀金液的制造方法,特征在于具有:

使氯金酸或氯金酸盐、上述通式(2)所表示的乙内酰脲类化合物、以及碱金属氢氧化物在水溶液中发生反应以形成所述金配合物的步骤;

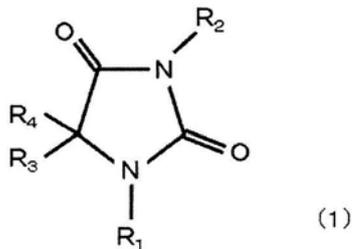
将含有所述金配合物的水溶液冷却以提取金配合物碱金属盐的步骤;以及使用所述金配合物碱金属盐以制造所述电解镀金液的步骤。

10. 一种镀金方法,其使用权利要求1至7中任一项所述的电解镀金液来进行镀覆处理,特征在于:

在pH为5.0~10.0、液温为20℃~80℃、以及电流密度为0.1A/dm<sup>2</sup>~4.5A/dm<sup>2</sup>的条件下进行电解镀覆。

11. 一种金配合物,特征在于:具有下述通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物配位到1价的金离子而成的结构,

[化学式3]



式(1)中,R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>各自独立地表示氢原子或1价的有机基团,R<sub>1</sub>与R<sub>2</sub>中的两者或者任意一者为氢原子,且R<sub>3</sub>与R<sub>4</sub>中的两者或者任意一者为氢原子,但是,排除R<sub>1</sub>为甲基且R<sub>2</sub>~R<sub>4</sub>全部为氢原子的情况。

## 电解镀金液及其制造方法、以及镀金方法及金配合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于晶圆、基板等的镀金的电解镀金液及其制造方法、以及镀金方法，进一步涉及能够适用作电解镀金液的原料的金配合物。

### 背景技术

[0002] 作为在电解镀覆、无电解镀覆法中使用的镀液，传统上一直使用的是将溶液中的氧化稳定性优异的氰化金配合物用作金供给源的氰类镀金液。但是，由于氰类金盐的毒性强，因而存在从操作安全、废水处理的观点来看是不优选的问题。另外，在使用氰类镀金液的情况下，由于剩余氰化物使半导体部件的抗蚀剂图案剥离并损伤，因而也存在难以形成微细的电路图案的问题。

[0003] 从这样的问题考虑，期望使用采用了不含氰的金盐或金配合物的镀液，作为例子，有亚硫酸金盐 ( $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ ) 溶液这样的非氰类镀金液。

[0004] 但是，这些非氰类的镀金液中所含的金盐或金配合物缺乏氧化稳定性，在镀覆操作中存在分解的问题。例如，在上述的亚硫酸金盐中，溶液中的亚硫酸根离子由于镀液中的溶解氧以及因搅拌或被镀覆物的出入而引入的空气而容易发生氧化分解，使其浓度减少，因此金配合物的氧化稳定性降低，有时会发生镀液的分解。而且，在发生这种分解的情况下，在镀液槽或配管中会发生镀液的金析出、沉淀的金沉现象，给镀覆操作带来障碍。因此，相对于非氰类的电解镀覆，虽然通过在镀液中添加稳定剂或配位剂之类的添加剂来防止镀液的分解以进行镀覆处理，但由于这样的措施会使稳定剂的成本及镀液制造步骤变得复杂，因而其成本会上升。

[0005] 另外，含有氧化稳定性低的金盐或金配合物的镀液从其存储的观点来看也存在问题。在上述亚硫酸金盐的情况下，由于存储时金盐的分解而容易产生黑色沉淀，因此必须在遮光状态下进行存储，其管理不容易。

[0006] 因此，作为不含氰化物且氧化稳定性优异的金配合物，专利文献1和专利文献2公开了这样的金配合物，其利用乙内酰脲类化合物作为配位体。专利文献1中记载的金配合物是通过使氯金酸或氯金酸盐与乙内酰脲类化合物在水溶液中发生反应以在金离子处配位乙内酰脲类化合物而成的配合物。另外，专利文献2中记载的金配合物是通过将氢氧化金盐与乙内酰脲类化合物在水溶液中加热而使其反应以在金离子处配位乙内酰脲类化合物而成的配合物。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：日本特开2005-256072号公报

[0010] 专利文献2：日本特开2003-183258号公报

### 发明内容

[0011] [发明要解决的课题]

[0012] 与上述的亚硫酸盐等传统的非氰类的金盐或金配合物相比,这些金配合物具备显著的氧化稳定性。在此,在专利文献1及专利文献2中,由于反应后的配合物的氧化稳定性特别优异,因此推荐使用5,5-二甲基乙内酰脲作为配位于金离子的乙内酰脲类化合物。但是,由于5,5-二甲基乙内酰脲在5号位碳上不具有氢原子,因此自身不会氧化,从而不会发生将金从3价还原为1价的反应,并以3价的金离子配合物的形式稳定化。其结果是,在使用由该金离子配合物所制造的电解镀金液进行镀金的情况下,由于需要使阴极电流密度与3价的金离子配合物相一致,因而在电流效率方面是不利的。

[0013] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种不含氰化合物且氧化稳定性优异、并且镀金时的电流效率方面良好的电解镀金液。

[0014] [用于解决课题的手段]

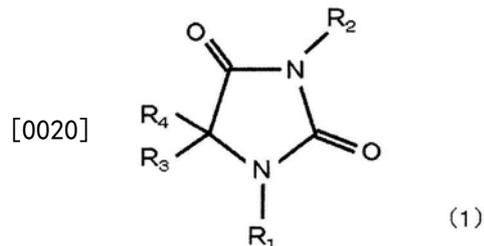
[0015] 为了解决上述课题,本发明人进行了深入研究,结果发现,通过使用具有在1价的金离子处配位特定的乙内酰脲类化合物而成的结构的化合物作为用作金源的金配合物,从而可以解决上述课题。

[0016] 也就是说,本发明涉及的电解镀金液包括下述[1]的构成。

[0017] [1]一种电解镀金液,其使用金配合物作为金源、并且含有螯合剂、传导盐以及缓冲剂,特征在于,

[0018] 所述金配合物具有下述通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物配位到1价的金离子而成的结构。

[0019] [化学式1]



[0021] 式(1)中, $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示氢原子或1价的有机基团, $R_1$ 与 $R_2$ 中的两者或者任意一者为氢原子,且 $R_3$ 与 $R_4$ 中的两者或者任意一者为氢原子。但是,排除 $R_1$ 为甲基、且 $R_2 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况。

[0022] 本发明涉及的电解镀金液的优选实施方式包括下述[2]~[4]的构成。

[0023] [2]根据上述[1]所述的电解镀金液,其中所述电解镀金液中的氯浓度为1000ppm以下。

[0024] [3]根据上述[1]或[2]所述的电解镀金液,其中所述金配合物来自于碱金属盐。

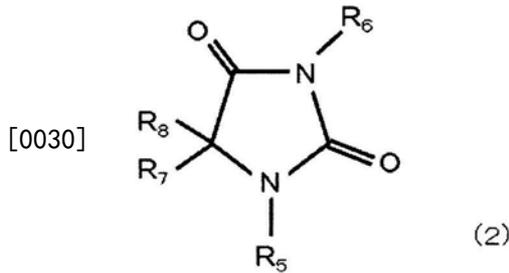
[0025] [4]根据上述[1]~[3]中任意1项所述的电解镀金液,其中所述螯合剂含有乙内酰脲类化合物及琥珀酰亚胺中的至少一者。

[0026] 另外,本发明涉及的电解镀金液包括下述[5]的构成。

[0027] [5]一种电解镀金液,其使用金配合物作为金源、并且含有螯合剂、传导盐以及缓冲剂,特征在于,

[0028] 所述金配合物具有下述通式(2)所表示的乙内酰脲类化合物配位到1价的金离子而成的结构,并且所述电解镀金液中的氯浓度为1000ppm以下。

[0029] [化学式2]



[0031] 式(2)中,R<sub>5</sub>~R<sub>8</sub>各自独立地表示氢原子或1价的有机基团,R<sub>5</sub>与R<sub>6</sub>中的两者或者任意一者为氢原子,且R<sub>7</sub>与R<sub>8</sub>中的两者或者任意一者为氢原子。

[0032] 本发明涉及的电解镀金液的优选实施方式包括下述[6]或[7]的构成。

[0033] [6]根据上述[5]所述的电解镀金液,其中所述金配合物来自于碱金属盐。

[0034] [7]根据上述[5]或[6]所述的电解镀金液,其中所述整合剂含有乙内酰脲类化合物及琥珀酰亚胺中的至少一者。

[0035] 另外,本发明涉及的电解镀金液的制造方法包括下述[8]或[9]的构成。

[0036] [8]一种电解镀金液的制造方法,其是上述[1]~[4]中任意1项所述的电解镀金液的制造方法,特征在于具有:

[0037] 使氯金酸或氯金酸盐、由上述通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物、以及碱金属氢氧化物在水溶液中发生反应以形成所述金配合物的步骤,

[0038] 将含有所述金配合物的水溶液冷却以提取金配合物碱金属盐的步骤,以及

[0039] 使用所述金配合物碱金属盐以制造所述电解镀金液的步骤。

[0040] [9]一种电解镀金液的制造方法,其是上述[5]~[7]中任意1项所述的电解镀金液的制造方法,特征在于具有:

[0041] 使氯金酸或氯金酸盐、由上述通式(2)所表示的乙内酰脲类化合物、以及碱金属氢氧化物在水溶液中发生反应以形成所述金配合物的步骤,

[0042] 将含有所述金配合物的水溶液冷却以提取金配合物碱金属盐的步骤,以及

[0043] 使用所述金配合物碱金属盐以制造所述电解镀金液的步骤。

[0044] 另外,本发明涉及的镀金方法包括下述[10]的构成。

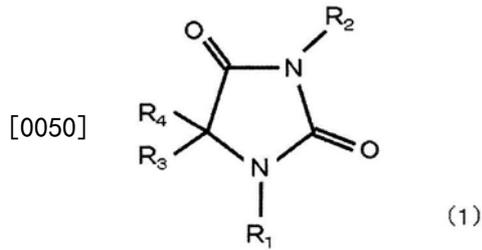
[0045] [10]一种镀金方法,其使用上述[1]~[7]中任意1项所述的电解镀金液来进行镀覆处理,特征在于,

[0046] 在pH为5.0~10.0、液温为20℃~80℃以及电流密度为0.1A/dm<sup>2</sup>~4.5A/dm<sup>2</sup>的条件下进行电解镀覆。

[0047] 另外,本发明涉及的金配合物包括下述[11]的构成。

[0048] [11]一种金配合物,特征在于,具有下述通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物配位到1价的金离子而成的结构。

[0049] [化学式3]



[0051] 式(1)中,  $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示氢原子或1价的有机基团,  $R_1$ 与 $R_2$ 中的两者或者任意一者为氢原子, 且 $R_3$ 与 $R_4$ 中的两者或者任意一者为氢原子。但是, 排除 $R_1$ 为甲基、且 $R_2 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况。

[0052] [发明的效果]

[0053] 根据本发明, 可以提供不含氰化物且氧化稳定性优异、并且镀金时的电流效率方面良好的电解镀金液。

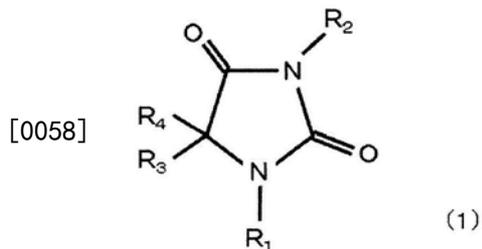
### 具体实施方式

[0054] 以下, 对实施本发明的方式进行详细说明。需要说明的是, 本发明不限于以下说明的实施方式, 并且可以在不脱离本发明的宗旨的范围内任意地进行改变并实施。

[0055] <电解镀金液>

[0056] 对本实施方式的电解镀金液进行说明。本实施方式的电解镀金液使用金配合物作为金源, 并且至少含有螯合剂、传导盐以及缓冲剂。该金配合物具有下述通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物配位到1价的金离子而成的结构。

[0057] [化学式4]

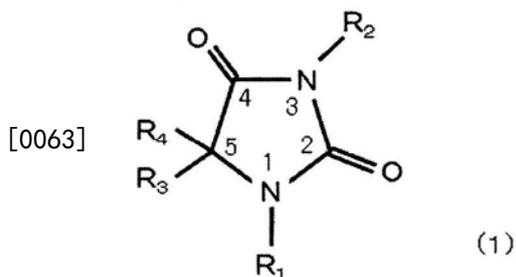


[0059] 式(1)中,  $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示氢原子或1价的有机基团,  $R_1$ 与 $R_2$ 中的两者或者任意一者为氢原子, 且 $R_3$ 与 $R_4$ 中的两者或者任意一者为氢原子。但是, 排除 $R_1$ 为甲基、且 $R_2 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况。

[0060] 本实施方式涉及的金配合物的特征在于: 在电解镀金液中, 金离子的价数为1。由于金离子的价数为1, 因此在使用电解镀金液进行镀金的情况下, 能够使阴极电流密度与1价的金离子配合物相一致, 从而与3价的情况相比阴极电流密度可以变为1/3, 因此与使用3价的金离子配合物的情况相比, 在电流效率方面是有利的。另外, 与3价的情况相比, 由于上述原因也可以使阳极电流密度变为1/3, 因而能够降低镀液在阳极附近的氧化分解, 能够谋求镀液的长寿命化。

[0061] 并且, 在将乙内酰脲类化合物用作配位体的金配合物中, 使用乙内酰脲类化合物中的特定化合物以使金离子的价数变为1。具体地, 使用由下述通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物作为配位体。需要说明的是, 配位体的鉴定可以简单地通过液相色谱等方法对金配合物的溶液当中的因配位平衡而游离的配位体进行分离、定性分析而实现。

[0062] [化学式5]



[0064] 式(1)中,  $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示氢原子或1价的有机基团,  $R_1$ 与 $R_2$ 中的两者或者任意一者为氢原子, 且 $R_3$ 与 $R_4$ 中的两者或者任意一者为氢原子。但是, 排除 $R_1$ 为甲基、且 $R_2 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况。

[0065] 这些乙内酰脲类化合物在碱性条件下发生将金从3价还原为1价的反应, 并以1价的金离子配合物的形式稳定化。

[0066] 需要说明的是, 在通式(1)中, 作为 $R_1 \sim R_4$ 所表示的1价的有机基团, 例如可以列举出: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、十二烷基、十六烷基等包含直链型和异构型、仲级、叔级等的结构异构体的烷基; 羟烷基; 乙烯基、烯丙基、异丙烯基等含有直链型和异构型、仲级、叔级等的结构异构体的烯基; 甲氧基、乙氧基等烷氧基; 乙酰基、丙酰基等羧基; 乙酰基、丙酰基等酰基; 苯基、甲基苯基、羟基苯基、苄基等芳香族烃基; 以及羟基等。另外, 作为上述有机基团, 从水溶性与经济性的观点来看, 碳原子数优选为1~3, 更优选为1~2, 进一步优选为1。

[0067] 作为通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物的具体例子, 例如可以列举出: 乙内酰脲( $R_1 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况)、3-甲基乙内酰脲( $R_2$ 为甲基且 $R_1$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 全部为氢原子的情况)、5-甲基乙内酰脲( $R_3$ 为甲基且 $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_4$ 全部为氢原子的情况)、乙内酰脲-5-乙酸( $R_3$ 为乙酸且 $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_4$ 全部为氢原子的情况)。这些当中, 从作为材料最廉价且经济的观点来看, 优选使用乙内酰脲。

[0068] 需要说明的是, 在上述式(1)中, 所谓“排除 $R_1$ 为甲基、且 $R_2 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况”的意思是指: 在乙内酰脲类化合物当中, 排除 $R_1$ 为甲基且 $R_2 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况下的“1-甲基乙内酰脲”。

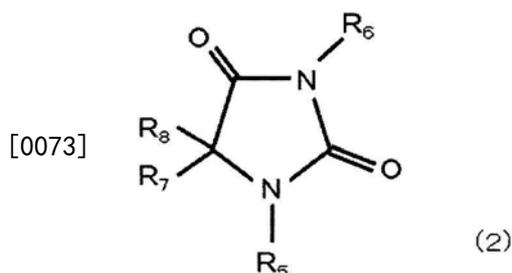
[0069] 另一方面, 在除这些以外的乙内酰脲类化合物中, 即, 例如在5,5-二甲基乙内酰脲和1,5,5-三甲基乙内酰脲中, 由于5号位碳(参照上述通式(1))上没有氢, 因而即使在碱性条件下自身也不会发生氧化, 因此不会发生将金从3价还原为1价的反应, 而以3价的金离子配合物的形式稳定化。另外, 在乙内酰脲酸中, 由于没有乙内酰脲环的结构, 因而即使在碱性条件下自身也不会发生氧化, 因此与上述同样地, 不会发生将金从3价还原为1价的反应, 而以3价的金离子配合物的形式稳定化。

[0070] 此外, 由于金与乙内酰脲类化合物通过1号位氮或3号位氮上的氢脱离并且1号位氮或3号位氮与金结合而形成配合物(参照上述通式(1)), 因此, 在1号位氮与3号位氮这两者均结合有烷基的1,3-二甲基乙内酰脲中, 本来就无法形成金配合物。

[0071] 另外, 本实施方式的其他电解镀金液也使用金配合物作为金源, 并且含有螯合剂、传导盐以及缓冲剂。该金配合物具有下述通式(2)所表示的乙内酰脲类化合物配位到1价的

金离子而成的结构,并且电解镀金液中的氯浓度为1000ppm以下。

[0072] [化学式6]



[0074] 式(2)中, $R_5 \sim R_8$ 各自独立地表示氢原子或1价的有机基团, $R_5$ 与 $R_6$ 中的两者或者任意一者为氢原子,且 $R_7$ 与 $R_8$ 中的两者或者任意一者为氢原子。

[0075] 这些乙内酰脲类化合物在碱性条件下也发生将金从3价还原为1价的反应,而以1价的金离子配合物的形式稳定化。

[0076] 需要说明的是,在通式(2)中,作为 $R_5 \sim R_8$ 所表示的1价的有机基团,例如可以列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、十二烷基、十六烷基等含有直链型和异构型、仲级、叔级等的结构异构体的烷基;羟烷基;乙烯基、烯丙基、异丙烯基等含有直链型和异构型、仲级、叔级等的结构异构体的烯基;甲氧基、乙氧基等烷氧基;乙酸基、丙酸基等羧基;乙酰基、丙酰基等酰基;苯基、甲基苯基、羟基苯基、苄基等芳香族烃基;以及羟基等。另外,作为上述有机基团,从水溶性与经济性的观点来看,碳原子数优选为1~3,更优选为1~2,进一步优选为1。

[0077] 作为通式(2)所表示的乙内酰脲类化合物的具体例子,例如可以列举出:乙内酰脲( $R_5 \sim R_8$ 全部为氢原子的情况)、1-甲基乙内酰脲( $R_5$ 为甲基且 $R_6 \sim R_8$ 全部为氢原子的情况)、3-甲基乙内酰脲( $R_6$ 为甲基且 $R_5, R_7$ 及 $R_8$ 全部为氢原子的情况)、5-甲基乙内酰脲( $R_7$ 为甲基且 $R_5, R_6$ 及 $R_8$ 全部为氢原子的情况)、乙内酰脲-5-乙酸( $R_7$ 为乙酸且 $R_5, R_6$ 及 $R_8$ 全部为氢原子的情况)。这些当中,从作为材料最廉价且经济的观点来看,优选使用乙内酰脲。

[0078] 并且,关于本实施方式涉及的电解镀金液,电解镀金液中的氯浓度优选为1000ppm以下。由于电解镀金液中的氯浓度为1000ppm以下,即由于电解镀金液中实质上不含氯,因而能够适用于避免氯的被镀覆物。

[0079] 在此,在如专利文献1那样地通过使用将氯金酸或氯金酸盐与乙内酰脲类化合物发生反应而得的金配合物所制造的电解镀金液中,由于在电解镀金液中大量含有来自于氯金酸或氯金酸盐的氯离子,因此难以适用于避免氯的被镀覆物。

[0080] 在本实施方式中,作为电解镀金液中实质上不含氯的指标,将电解镀金液中的氯浓度设为1000ppm以下,避免电解镀金液中的氯的理由是由于在金被膜的表面上残留有氯,使得与基底或结合的密合性降低,且导致被膜的腐蚀,并且其存在于金被膜的晶界处而使硬度调整难以进行,通过对上述等的考察,为了没有问题地实现在避免氯的被镀覆物上的应用,电解镀金液中的氯浓度优选为500ppm以下,更优选为300ppm以下,进一步优选为200ppm以下。

[0081] 需要说明的是,对于用于获得实质上不含氯的电解镀金液的方法,将在后面进行说明。

[0082] 接下来,对构成本实施方式的电解镀金液的整合剂、传导盐以及缓冲剂分别进行

说明。

[0083] 作为螯合剂,其为与金配合物的配位体分开进行添加的物质,并且适宜使用乙内酰脲、1-甲基乙内酰脲、5-甲基乙内酰脲、5,5-二甲基乙内酰脲及琥珀酰亚胺。这些当中,为了镀液中的金配合物的氧化稳定性与析出均匀性,更优选含有5,5-二甲基乙内酰脲和琥珀酰亚胺中的至少一者作为螯合剂。通过在电解镀金液中使用螯合剂,能够成为非常稳定的镀金液。也就是说,在镀覆处理中难以发生金的沉淀。这是因为,这些螯合剂与金配合物的配位体保持平衡,并且不具有诸如亚硫酸那样的还原性,而是具有难以发生氧化分解的性质。

[0084] 需要说明的是,螯合剂与金配合物的配位体的平衡的状态或混合浓度可以通过离子色谱分析或液相色谱分析等进行确认。

[0085] 在pH为5~7的情况下,相对于金,螯合剂的量优选为超过0倍摩尔且为4倍摩尔以下。在使用量多且金配合物的补充频繁的情况下,由于金配合物的配位体游离,使得在初期也可以不含螯合剂,在超过4倍摩尔的情况下,会出现烧焦的外观。

[0086] 另外,在pH为8~10的情况下,相对于金,螯合剂的量优选为4倍摩尔以上10倍摩尔以下。当少于4倍摩尔时,可能会看到烧焦的外观,或者比起保持螯合剂与金配合物的配位体的平衡,金配合物的配位体由于碱性而优先发生氧化分解反应,从而可能会看到金沉现象。另外,在超过10倍摩尔的情况下,没有看到外观或氧化稳定性的变化,不太能期待螯合剂的增加效果。

[0087] 作为传导盐,优选使用盐酸、硫酸、亚硫酸、氨基磺酸、硝酸、磷酸或者这些酸的盐类中的任意1种或2种以上。若将这些单独或组合地用作传导盐,则本实施方式涉及的电解镀金液的溶液稳定性变得非常优异。

[0088] 在本实施方式涉及的电解镀金液中含有上述传导盐的情况下,优选将传导盐浓度设为0.05mol/L~1.95mol/L的浓度范围内。当传导盐浓度小于0.05mol/L时,由于传导性降低,使得电流效率降低,也容易产生镀覆的外观不良。另外,当超过1.95mol/L时,导电性和外观没有看到变化,并且根据pH而变得容易发生盐析。

[0089] 作为缓冲剂,优选使用硼酸、琥珀酸、苯二甲酸、酒石酸、柠檬酸、磷酸或者这些酸的盐类中的任意1种或2种以上。若将这些单独或组合地用作缓冲剂,则本实施方式涉及的电解镀金液的pH不会大幅变化,从pH上说容易将镀金液维持在从弱酸性到弱碱性(pH约为5.0~10.0)的中性附近。

[0090] 在本实施方式涉及的电解镀金液中含有上述缓冲剂的情况下,优选将缓冲剂浓度设为0.05mol/L~1.95mol/L的浓度范围内。当缓冲剂浓度小于0.05mol/L时,没有使pH变得稳定的效果。另外,当超过1.95mol/L时,pH的稳定性没有看到变化,并且根据pH而变得容易发生盐析。

[0091] 另外,优选将传导盐与缓冲剂的总浓度设为0.1mol/L~2.0mol/L的浓度范围内。若传导盐与缓冲剂的总浓度为0.1mol/L~2.0mol/L,则本实施方式涉及的镀金液在实际操作中具有最优异的总平衡性。也就是说,溶液稳定性优异,电流效率也高,电镀液的pH也不会大幅变化。

[0092] 需要说明的是,从为了防止冬季时的盐析的观点来看,更优选将传导盐与缓冲剂的总浓度设为0.1mol/L~1.0mol/L的浓度范围内。

[0093] 本实施方式涉及的电解镀金液中的金浓度取决于与螯合剂浓度的比例,优选在0.5g/L~15g/L的浓度范围内。据认为,当小于0.5g/L时,若不施加3V以上的电压则不会发生金的电析,当超过15g/L时,根据被镀覆物会取出至电镀槽外,在经济上不便,且在冬季容易盐析。

[0094] 此外,上述金浓度优选在4g/L~8g/L的浓度范围内。若在该浓度范围内,则可以对各种被镀覆物进行控制,也易于对因金的消耗而引起的浓度变化进行管理。

[0095] 需要说明的是,在本实施方式涉及的电解镀金液中,金配合物优选来自于碱金属盐。如后所述,本实施方式中所使用的特定的乙内酰脲类化合物在碱性条件下以1价的金离子配合物的形式稳定化,并且随后所提取出的金配合物碱金属盐实质上不含氯。通过使用该金配合物碱金属盐来制造电解镀金液,从而可以制成能够适用于避免氯的被镀覆物的电解镀金液。

[0096] 作为上述碱金属盐,作为例子,可列举出锂盐、钠盐、钾盐、铷盐、铯盐,这些当中优选钠盐或钾盐。这是因为,它们与现有的金化合物(即氰化金钾或亚硫酸金钠等)共通,并且是使用了经济上优异的碱金属的盐。

[0097] <电解镀金液的制造方法>

[0098] 对本实施方式涉及的电解镀金液的制造方法进行说明。本实施方式的电解镀金液的制造方法具有:使氯金酸或氯金酸盐、由上述通式(1)或上述通式(2)所表示的乙内酰脲类化合物、以及碱金属氢氧化物在水溶液中发生反应以形成金配合物碱金属盐并对金配合物碱金属盐进行提取的步骤;以及使用金配合物碱金属盐来制造电解镀金液的步骤。

[0099] 如上所述,本实施方式涉及的电解镀金液的特征在于实质上不含氯。因此,以诸如专利文献2中所记载的氢氧化金盐作为原料,虽然也能够形成以乙内酰脲类化合物作为配位体的金配合物,但是通常,氢氧化金盐的收率最多也不会高到60%左右,因此作为电解镀金液使用的金的成本变高而不经济。

[0100] 因此,为了得到在抑制所使用的金的成本的同时还能够适用于避免氯的被镀覆物的电解镀金液,本实施方式特征在于通过以下制造方法得到电解镀金液。

[0101] 首先,作为用于得到金配合物的原料,与现有技术同样地,准备氯金酸或氯金酸盐。另外,准备用于配位到金离子的由上述通式(1)或上述通式(2)所表示的乙内酰脲类化合物、以及另外的氢氧化锂(LiOH)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化铷(RbOH)、氢氧化铯(CsOH)等碱金属氢氧化物。

[0102] 然后,通过使氯金酸或氯金酸盐、上述乙内酰脲类化合物以及碱金属氢氧化物在水溶液中发生反应,从而得到具有上述通式(1)或上述通式(2)所表示的乙内酰脲类化合物配位到1价的金离子而成的结构的金配合物。

[0103] 在此,在本实施方式中,作为氯金酸或氯金酸盐与乙内酰脲类化合物的反应条件,优选将温度设为40℃~80℃,将反应时间设为30分钟~360分钟。并且,特别优选将反应温度设为60℃~75℃,特别优选将反应时间设为180分钟以上。

[0104] 需要说明的是,即使只将氯金酸或氯金酸盐与乙内酰脲类化合物混合,液体中的乙内酰脲类化合物也具有作为所谓的螯合剂的功能,但是金依然处于氯化金配合物的状态,而不会形成配合物。并且,虽然可以利用这样的液体进行镀金,但由于金仍然为3价,因而其析出量变为1/3,并且该析出机制也变得与本实施方式涉及的金配合物的情况不同。

[0105] 在此,本实施方式涉及的金配合物的原料为氯金酸或氯金酸盐,作为氯金酸盐,优选为氯金酸与碱金属(锂、钠、钾、铷、铯)或者碱土类金属(镁、钙、锶、钡)的盐,特别优选为氯金酸钠或者氯金酸钾。

[0106] 接着,当将由上述得到的含有金配合物的溶液冷却至室温(25℃)以下时,由于析出了在结构上不含氯的金配合物碱金属盐的晶体,因而进行固液分离,而从上述溶液中提取金配合物碱金属盐。通过这样的处理,氯成为残存于溶液中的状态,在所提取的金配合物碱金属盐中当然实质上不含氯。需要说明的是,根据该操作方法,可以在不使用氢氧化金盐的情况下,以非常高的收率从上述溶液中得到金配合物碱金属盐。

[0107] 随后,若将从溶液中提取的金配合物碱金属盐作为原料以制造电解镀金液,则可以得到实质上不含氯的电解镀金液。

[0108] 需要说明的是,作为参考,在上述专利文献1的第0017段及上述专利文献2的第0013段中记载了“在水溶液中发生了金配合物的生成反应,在供给该配合物以用于镀液等的情况下,该反应后的溶液可以直接用作镀液的原料”,但是,例如当以氯金酸或氯金酸盐为原料以生成金配合物时,若将反应后的溶液直接用作镀液的原料,则由于反应后的溶液中含有大量的氯离子,从而成为电解镀金液中也含有大量氯离子的状态,因此难以适用于避免氯的被镀覆物。

[0109] <镀金方法>

[0110] 对本实施方式涉及的镀金方法进行说明。本实施方式的镀金方法是使用上述电解镀金液进行镀覆处理的方法,其中,在pH为5.0~10.0、液温为20℃~80℃、以及电流密度为0.1A/dm<sup>2</sup>~4.5A/dm<sup>2</sup>的条件下进行电解镀覆。

[0111] 镀金液的pH值取决于缓冲剂与传导盐的浓度,并且在pH5.0~10.0的范围内,若在该范围内,则在析出的镀金的外观上不会产生异常。当pH小于5.0时,镀覆外观会产生不均,当超过10.0时,在被镀覆物上被覆有光致抗蚀剂(以下称为PR)的情况下,会有溶解PR的倾向。

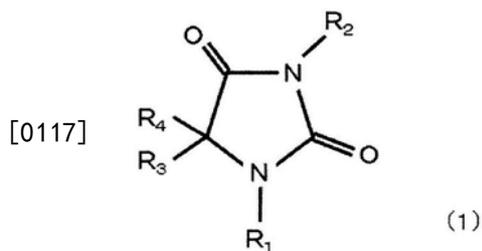
[0112] 将镀金液的液温设为20℃~80℃的条件的原因在于,当小于20℃时,由于镀覆处理的偏差实质上过大而不适合操作,当超过80℃时,会对析出的镀金的光泽产生影响,并且同时溶液寿命急剧降低。

[0113] 将电解时的电流密度设为0.1A/dm<sup>2</sup>~4.5A/dm<sup>2</sup>是考虑了上述镀液的pH值、液温和金浓度并确认析出的镀金的性状成为非常良好的状态而决定的。这种情况下的镀覆性状包括外观、密合性、流平性、硬度等综合性状。

[0114] <金配合物>

[0115] 对本实施方式涉及的金配合物进行说明。本实施方式的金配合物具有下述通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物配位到1价的金离子而成的结构。

[0116] [化学式7]



[0118] 式(1)中, $R_1 \sim R_4$ 各自独立地表示为氢原子或1价的有机基团, $R_1$ 与 $R_2$ 中的两者或者任意一者为氢原子,且 $R_3$ 与 $R_4$ 中的两者或者任意一者为氢原子。但是,排除 $R_1$ 为甲基且 $R_2 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况。

[0119] 这些乙内酰脲类化合物在碱性条件下发生将金从3价还原为1价的反应,以1价的金离子配合物的形式稳定化。

[0120] 需要说明的是,在通式(1)中,作为 $R_1 \sim R_4$ 所表示的1价的有机基团,例如可以列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、十二烷基、十六烷基等含有直链型和异构型、仲级、叔级等结构异构体的烷基;羟烷基;乙烯基、烯丙基、异丙烯基等含有直链型和异构型、仲级、叔级等结构异构体的烯基;甲氧基、乙氧基等烷氧基;乙酰基、丙酰基等酰基;苯基、甲基苯基、羟基苯基、苄基等芳香族烃基;以及羟基等。另外,作为上述有机基团,从水溶性与经济性的观点来看,碳原子数优选为1~3,更优选为1~2,进一步优选为1。

[0121] 作为通式(1)所表示的乙内酰脲类化合物的具体例子,例如可以列举出:乙内酰脲( $R_1 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况)、3-甲基乙内酰脲( $R_2$ 为甲基且 $R_1$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 全部为氢原子的情况)、5-甲基乙内酰脲( $R_3$ 为甲基且 $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_4$ 全部为氢原子的情况)、乙内酰脲-5-乙酸( $R_3$ 为乙酸且 $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_4$ 全部为氢原子的情况)。这些当中,从作为材料最廉价且经济的观点来看,优选使用乙内酰脲。

[0122] 需要说明的是,在上述式(1)中,所谓“排除 $R_1$ 为甲基且 $R_2 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况”的意思是指:在乙内酰脲类化合物当中,排除 $R_1$ 为甲基且 $R_2 \sim R_4$ 全部为氢原子的情况下的“1-甲基乙内酰脲”。

[0123] 得到该金配合物的方法如在上述<电镀锌液的制作方法>中所说明的那样。通过将该金配合物作为金供给源以得到电镀锌液,从而可以得到上述的各种效果。

[0124] 需要说明的是,在现有技术文献的论文“Nouman A.Malik,X-Ray Crystal Structure of Sodium Bis(N-methylhydantoinato)gold(I)Tetrahydrate;a Linear Planar Complex of Pharmacological Interest Stabilised by Two Nitrogen Ligands,J.C.S.CHEM.COMM.,1978,p.711-712”中,公开了一种具有在1价的金离子处配位1-甲基乙内酰脲而成的结构的金配合物。但是,该论文涉及用于治疗类风湿性关节炎的1价Au配合物的研究,并没有记载作为本实施方式这样的用于电镀锌液的用途。

[0125] [实施例]

[0126] 以下,列举实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明不限于这些实施例。

[0127] <金配合物碱金属盐的提取>

[0128] [乙内酰脲金配合物钠盐的提取]

[0129] 将50g的乙内酰脲溶解在250mL的水中以形成乙内酰脲水溶液,采用氢氧化钠将该

乙内酰脲水溶液调节至pH11.5~12.5,再添加按金换算为25g的氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ ),在65℃下加热搅拌180分钟以使其反应,得到了乙内酰脲金配合物。

[0130] 接着,对于具有所得金配合物的水溶液,进一步添加氢氧化钠以成为pH9.0,然后将该水溶液冷却至室温(25℃)以下,从而使乙内酰脲金配合物钠盐的晶体析出。然后,通过过滤(固液分离),从水溶液中提取出作为金配合物碱金属盐的乙内酰脲金配合物钠盐。

[0131] [乙内酰脲金配合物钾盐的提取]

[0132] 除了使用氢氧化钾以代替氢氧化钠以外,其余与[乙内酰脲金配合物钠盐的提取]的操作相同,从而提取出乙内酰脲金配合物钾盐。

[0133] [5-甲基乙内酰脲金配合物钠盐的提取]

[0134] 除了使用63g的5-甲基乙内酰脲以代替50g的乙内酰脲以外,其余与[乙内酰脲金配合物钠盐的提取]的操作相同,从而提取出5-甲基乙内酰脲金配合物钠盐。

[0135] 需要说明的是,通过镀金中的析出效率(详细情况后述),从而确认了上述得到的乙内酰脲金配合物钠盐、乙内酰脲金配合物钾盐以及5-甲基乙内酰脲金配合物钠盐具有1价的金离子。

[0136] <电解镀金液的制造以及镀金处理>

[0137] [实验No.1~12]

[0138] 使用上述得到的乙内酰脲金配合物钠盐、乙内酰脲金配合物钾盐以及5-甲基乙内酰脲金配合物钠盐中的任意一者作为金配合物盐,制造了如表1所示的各种规格的电解镀金液(实验No.1~12)。需要说明的是,实验No.1中没有进行螯合剂的添加。

[0139] [实验No.13]

[0140] 将64g的5,5-二甲基乙内酰脲溶解在250mL的水中以形成5,5-二甲基乙内酰脲水溶液,采用氢氧化钠将该5,5-二甲基乙内酰脲水溶液调节至pH11.5~12.5,再添加按金换算为25g的氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ ),在65℃下加热搅拌180分钟以使其反应,得到了5,5-二甲基乙内酰脲金配合物。

[0141] 对于具有所得金配合物的水溶液,进一步添加氢氧化钠以成为pH9.0,然后将该水溶液冷却至室温(25℃)以下,但无法使5,5-二甲基乙内酰脲金配合物钠盐的晶体析出。然后,将该水溶液直接用作镀液的原料(表1的实验No.13中的5,5-二甲基乙内酰脲金溶液),制造了如表1所示规格的电解镀金液(实验No.13)。

[0142] [实验No.14]

[0143] 将50g的乙内酰脲溶解在250mL的水中以形成乙内酰脲水溶液,向该乙内酰脲水溶液添加按金换算为25g的氯金酸钠( $\text{NaAuCl}_4$ ),在65℃下加热搅拌180分钟以使其反应,得到了乙内酰脲金配合物。

[0144] 对于具有所得金配合物的水溶液,进一步添加氢氧化钠以成为pH9.0,然后将该水溶液冷却至室温(25℃)以下,但无法使乙内酰脲金配合物钠盐的晶体析出。然后,将该水溶液直接用作镀液的原料(表1的实验No.14中的乙内酰脲金溶液),制造了如表1所示规格的电解镀金液(实验No.14)。

[0145] 接下来,对于将金配合物碱金属盐作为电解镀金液的原料的实验No.1~12的各电解镀金液进行离子色谱分析(Thermo SCIENTIFIC公司制,装置名:Dionex ICS-2100,分离柱:Dionex IonPac™ AS12A(4x200mm))后,确认了:当金浓度为8g/L时,电解镀金液中的氯

浓度为550ppm,当金浓度为4g/L时,电解镀金液中的氯浓度为300ppm(参照表1的“氯浓度(ppm)”)。

[0146] 另一方面,对于将生成有金配合物的水溶液原样作为电镀液的原料的实验No.13及No.14的各电解镀金液进行与上述同样的离子色谱分析后,实验No.13中的氯浓度为5800ppm,实验No.14中的氯浓度为5700ppm,任意一个都具有非常高的氯浓度(参照表1的试验结果中的“氯浓度(ppm)”)。

[0147] 另外,使用实验No.1~14的各电解镀金液,作为共通条件,将镀液温度设为60℃,以0.5A/dm<sup>2</sup>的电流密度对黄铜制的、且施加了Ni:5μm及Au冲击电镀的试验片进行镀覆处理。所得的各镀金膜的外观结果也一并示出于表1中。在此,表1的“外观”中的“○”表示呈现出明亮的柠檬黄的色调,“×”表示呈现出深褐色的烧焦的色调,“-”表示根据以下析出效率的结果,金离子依然保持为3价,因而没有进行外观的评价。需要说明的是,关于实验No.12,在pH为8~10的情况下,相对于金,螯合剂的添加量小于4倍摩尔,因而除了烧焦的外观之外,还发生了金配合物的配位体因碱性而氧化分解的反应,产生了微量但有金沉淀的金沉现象,因此表1的“外观”栏中记录为“×,金沉现象”。

[0148] 此外,计算了使用实验No.1~14的各电解镀金液的镀覆处理中的析出效率。表1示出了析出效率的结果。根据表1的结果,实验No.1~12中的析出效率(mg/A·分钟)示出了金配合物具有1价的金离子时的理论值122.5mg/A·分钟的95%以上(即,约116.3mg/A·分钟以上)的值,从而确认该电解镀金液具有1价的金离子。

[0149] 另一方面,实验No.13和No.14中的析出效率(mg/A·分钟)示出了金配合物具有3价的金离子时的理论值40.8mg/A·分钟左右的值,从而确认这些电解镀金液具有3价的金离子。

[0150] 根据以上实验结果可以确认,实验No.1~12的电解镀金液中的金配合物具有1价的金离子,这表示其在镀金时的电流效率方面是有利的。另外可以确认,将上述所示的金配合物碱金属盐作为金供给源而制造的电解镀金液(实验No.1~12)实质上不含氯,这表示其能够适用于避免氯的被镀覆物。

[0151] [表1]

[0152]

表 1

实验 No.	电解镀金液的规格										试验结果		
	金配合物盐		整合剂		传导盐		缓冲剂		pH	氯浓度 (ppm)	析出效率 (mg/A·分钟)	外观	
	种类	金浓度 (g/L)	种类	添加量	种类	浓度 (g/L)	种类	浓度 (g/L)					
1	乙内酰脲金钠	8	(无添加)	0 倍摩尔(pH6)	磷酸 3 钠	0.1	磷酸氢 2 钠	0.4	6	550	122.1	○	
2	乙内酰脲金钠	8	琥珀酰亚胺	2 倍摩尔(pH6)	磷酸 3 钠	0.1	磷酸氢 2 钠	0.4	6	550	122.3	○	
3	乙内酰脲金钠	8	琥珀酰亚胺	2 倍摩尔(pH6)	氨基磺酸	0.35	磷酸 3 钠	0.15	6	550	122.5	○	
4	乙内酰脲金钠	8	5,5-二甲基乙内酰脲	2 倍摩尔(pH6)	氨基磺酸	0.35	磷酸 3 钠	0.15	6	550	122.3	○	
5	乙内酰脲金钾	8	琥珀酰亚胺	2 倍摩尔(pH6)	氨基磺酸	0.35	磷酸 3 钠	0.15	6	540	122.4	○	
6	5-甲基乙内酰脲金钠	8	琥珀酰亚胺	2 倍摩尔(pH6)	氨基磺酸	0.35	磷酸 3 钠	0.15	6	500	122.4	○	
7	乙内酰脲金钠	8	琥珀酰亚胺	2 倍摩尔(pH6)	磷酸 3 钠	0.1	柠檬酸 3 钠	0.4	6	550	122.2	○	
8	乙内酰脲金钠	8	琥珀酰亚胺	6 倍摩尔(pH7)	磷酸 3 钠	0.1	磷酸氢 2 钠	0.4	7	550	123.7	×	
9	乙内酰脲金钠	8	5,5-二甲基乙内酰脲	6 倍摩尔(pH9)	磷酸 3 钠	0.1	磷酸氢 2 钠	0.4	9	550	122.4	○	
10	乙内酰脲金钠	8	5,5-二甲基乙内酰脲	10 倍摩尔(pH9)	磷酸 3 钠	0.1	磷酸氢 2 钠	0.4	9	550	120.5	○	
11	乙内酰脲金钠	4	5,5-二甲基乙内酰脲	6 倍摩尔(pH9)	磷酸 3 钠	0.2	磷酸氢 2 钠	0.8	9	300	122.1	○	
12	乙内酰脲金钠	4	5,5-二甲基乙内酰脲	3 倍摩尔(pH9)	磷酸 3 钠	0.2	磷酸氢 2 钠	0.8	9	300	121.2	×	
13	5,5-二甲基乙内酰脲金溶液*)	8	琥珀酰亚胺	2 倍摩尔(pH6)	磷酸 3 钠	0.1	磷酸氢 2 钠	0.4	6	5800	34.4	—	
14	(乙内酰脲金溶液*)	8	琥珀酰亚胺	2 倍摩尔(pH6)	磷酸 3 钠	0.1	磷酸氢 2 钠	0.4	6	5700	48.9	—	

\*) 实验 No.13 及 No.14 中无法提取金配合物碱金属盐，因而它们是将反应后的溶液原样用作镀液的原料的例子。

[0153] <金配合物的氧化稳定性的确认>

[0154] 将含有5g/L的上述得到的乙内酰脲金配合物钠盐作为金的溶液调整至pH7.0,然后分配为5份。以Au当量比计为0、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0的方式分别添加3.45%的过氧化氢

水溶液 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)。在室温下存储,95小时后外观也没有发生变化。需要说明的是,pH值最大降低了0.4。

[0155] 另外,确认含有5g/L的亚硫酸金钠 (Na<sub>3</sub>Au (SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 作为金的溶液为pH值9.8,然后分配为6份。以Au当量比计为0、0.5、1.1、1.4、1.7、2.0、5.4的方式分别添加3.45%的过氧化氢水溶液 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)。在室温下存储,几小时后,由于过氧化氢的添加量较多,出现了被认为是金的沉淀,在68小时后,在1.1当量以上的添加量的情况下,出现了较多的沉淀。需要说明的是,在1.1当量以上的添加量的情况下,pH大幅降低。

[0156] 通过以上的比较实验可以确认,上述得到的乙内酰脲金配合物与用作非氰类的金源的亚硫酸金盐相比,金配合物的氧化稳定性优异。