I730123

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I730123 B**

(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：106119463　(22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 06 月 12 日

(51)Int. Cl.：　*C25D3/60*　*(2006.01)*　*C25D3/32*　*(2006.01)*

C25D7/12　*(2006.01)*

(30)優先權：2016/06/13　日本　JP 2016-117482

(71)申請人：日商石原化學股份有限公司 (日本) ISHIHARA CHEMICAL CO., LTD.　(JP)

日本

(72)發明人：山口翔平 YAMAGUCHI, SYOHEI (JP) ；石田裕貴 ISHIDA, HIROKI (JP) ；幡部賢 HATABE, MASARU (JP) ；伊內祥哉 IUCHI, SHOYA (JP)

(74)代理人：陳豫宛

(56)參考文獻：

JP　2015-36449A　JP　2015-206074A

JP　2016-74963A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：6 項　圖式數：0　共 65 頁

(54)名稱

錫和錫合金電鍍浴、使用該電鍍浴形成電沉積物的電子元件

(57)摘要

本發明提供一種錫或錫合金電鍍浴，其含有分子內胺結構的氮原子上鍵合有多個氧化烯鏈的脂肪族單胺或多胺的烯化氧加合物、分子內醇結構的多個氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的甘油或聚甘油的烯化氧加合物等規定的支化聚氧化烯化合物，通過使用該錫或錫合金電鍍浴形成電沉積物，能夠抑制電沉積物的異常生長等形成不良，在品質管理方面提高成品率。

The present invention provides a tin or tin alloy electroplating bath, comprsing a branched polyoxyalkylene compound predetermined by an alkylene oxide adduct with a nitrogen atom of a intramolecular amine structure bonded to an aliphatic monoamine or a polyamine having a plurality of oxyalkylene chains and an alkylene oxide adduct with a plurality of oxygen atoms of a intramolecular alcohol structure bonded to a glycerol or a polyglycerol having an oxyalkylene chain, respectively. The electrodeposite formed by using the tin or tin alloy electroplating bath of the present invention can inhibit the production of defective effects resulted in an abnormal growth of the electrodeposite and the yield in quality management can be improved.

公告本

I730123

發明摘要

※ 申請案號：106119463

※ 申請日： 106年6月12日

※IPC 分類： ***C25D 3/60*** (2006.01)
C25D 3/32 (2006.01)
C25D 7/12 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

錫和錫合金電鍍浴、使用該電鍍浴形成電沉積物的電子元件/ TIN AND TIN ALLOY ELECTROPLATING BATH AND ELECTRODEPOSITED ELECTRONIC COMPONENT MANUFACTURED BY THE ELECTROPLATING BATH

【中文】

本發明提供一種錫或錫合金電鍍浴，其含有分子內胺結構的氮原子上鍵合有多個氧化烯鏈的脂肪族單胺或多胺的烯化氧加合物、分子內醇結構的多個氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的甘油或聚甘油的烯化氧加合物等規定的支化聚氧化烯化合物，通過使用該錫或錫合金電鍍浴形成電沉積物，能夠抑制電沉積物的異常生長等形成不良，在品質管理方面提高成品率。

【英文】

The present invention provides a tin or tin alloy electroplating bath, comprsing a branched polyoxyalkylene compound predetermined by an alkylene oxide adduct with a nitrogen atom of a intramolecular amine structure bonded to an aliphatic monoamine or a polyamine having a plurality of oxyalkylene chains and an alkylene oxide adduct with a plurality of oxygen atoms of a intramolecular alcohol structure bonded to a glycerol or a polyglycerol having an oxyalkylene chain, respectively. The electrodeposite formed by using the tin

or tin alloy electroplating bath of the present invention can inhibit the production of defective effects resulted in an abnormal growth of the electrodeposite and the yield in quality management can be improved.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

錫和錫合金電鍍浴、使用該電鍍浴形成電沉積物的電子元件/ TIN AND TIN ALLOY ELECTROPLATING BATH AND ELECTRODEPOSITED ELECTRONIC COMPONENT MANUFACTURED BY THE ELECTROPLATING BATH

【技術領域】

【0001】 本發明涉及錫和錫合金電鍍浴、使用該電鍍浴形成電沉積物的電子元件，提供能夠抑制電沉積物的異常析出、例如析出的突起電極群(bump electrode group)中的形狀不良，提高成品率的電鍍浴。

【先前技術】

【0002】 利用電鍍在電子元件上形成電沉積物(突起電極(bump)、電沉積被膜)的情況下，例如用於搭載半導體晶片的基板為了應對輕薄短小的要求，目前有將封裝基板(package substrate)面積小型化至與搭載於基板上的半導體晶片大致相等程度的晶片尺寸/晶片級封裝(CSP，Chip Size/scale Package)型半導體元件等。

【0003】 為了將基板與半導體晶片連接，在半導體晶片側的焊盤(pad或land)、或者基板側的焊盤、亦或通孔(bia)主體部填充錫或錫合金形成突起電極，在該突起電極上裝填半導體晶片。

【0004】 通過填充該錫或錫合金材料形成突起電極時，可以使用錫系焊膏、焊球載置後通過熱處理使其溶融的方法，或者通過電鍍形成突起電極的方法，而在成本方面、微細化方面電鍍方式更適合。

【0005】 因此，用於形成突起電極的錫或錫合金電鍍浴列舉如下。

【0006】 (1) 專利文獻1

含有含硫化合物的錫浴、或者錫-鎳合金、錫-銅合金、錫-鉍合金等的錫合金浴，該含硫化合物具有含有1~5個選自氮、硫、氧中的至少一種原子的規定單環雜環基或稠雜環基，鄰接於該雜環基鍵合有硫醚基(sulfide group)或巰基(請求項1~3)。

由於錫系鍍浴中含有上述含硫化合物，因此能夠改善鍍膜的膜厚均勻性和合金組成的均勻性，即使鍍浴成分的濃度變化鍍膜的膜厚和合金組成也能保持穩定(段落14、22、86)。

【0007】 (2) 專利文獻2

含有晶粒細化劑和規定的非離子型表面活性劑的錫浴、或者錫-銅合金、錫-銀合金、錫-鉍合金等的錫合金浴，所述晶粒細化劑由苯環上鍵合有兼具雙鍵和醛基或雙鍵和羧基的烴鍵，或者吡啶環上鍵合有醛基、羧基等的規定芳香族化合物(肉桂酸、肉桂醛、亞苄基丙酮等)組成，所述非離子型表面活性劑由乙二胺的環氧乙烷(EO)-環氧丙烷(PO)加合物組成(請求項1~3、段落18~19、段落21~23)。

若使用上述鍍浴，則能夠沉積具有良好的模具(die)內均勻性的焊料突起電極(solder bump)、或者銅柱(copper pillar)上的蓋帽(cap)那樣的錫系焊料層(段落7 、42、50~52)。

【0008】 專利文獻

專利文獻1：日本特開2014-122410號公報

專利文獻2：日本特開2015-092022號公報

【發明內容】

[發明所要解決的問題]

【0009】 在大量形成於基板上的突起電極上搭載LSI、IC等晶片元件時，為了保證與晶片元件連接的可靠性，重點是確保突起電極的形狀、尤其是高度的均勻性。這一點對於藉由形成於焊盤上的突起電極將基板彼此連接的基板間連接也同樣。

【0010】 但是，如果使用上述專利文獻中所示的錫或錫合金鍍浴大量形成微細突起電極群，則小部分電極會不可預料地產生異常大或異常小等形狀不良、或者根據情況還會發生未形成電極的未鍍現像等小概率的不良現象。

【0011】 最近，隨著電極數的增大這種弊端變得更加顯著，在品質管理方面導致成品率下降的可能性增大。

【0012】 本發明涉及使用錫或錫合金電鍍浴形成的電沉積物，特別地，其技術問題是在大量析出微細突起電極群的情況下抑制異常生長等形成不良。

[用於解決問題的方案]

【0013】 首先，本申請人在日本特願2015-149883號(以下稱為先申請發明)中提出了以下方案：使用含有例如苄基苯基二磺酸鹽(benzyl phenyl disulfonate)、烷基二苯醚二磺酸鹽(alkyl diphenylether disulfonate)、二苯胺二磺酸鹽(diphenylamine disulfonate)等以由醚鍵、亞烷基鍵、亞氨基鍵等特定種類的化學鍵將芳香環或雜環彼此交聯的結構為基本骨架的交聯式芳香族化合物的錫或錫合金鍍浴，抑制電沉積物高度的偏差。

【0014】 本發明人以該先申請發明為出發點，使用與上述交聯式芳香族化合物不同的其他種類化合物反復進行試錯，結果發現若在錫或錫合金浴中使用以在胺結構、醇結構上加成烯化氧而成的骨架為基礎的支化聚氧化烯(branched polyoxyalkylene)化合物，則即使在例如大量析出微細突起電極群的情況下，也能平穩地抑制異常生長等形成不良，從而完成本發明。

【0015】 本發明1是一種錫和錫合金電鍍浴，其含有：

(A)可溶性鹽，其是亞錫鹽、或者亞錫鹽與選自鋅、鎳、鉍、鈷、銦、銻、金、銀、銅、以及鉛中的金屬的鹽的混合物的任一種；

(B)酸或其鹽；以及

(C)支化聚氧化烯化合物，其選自以下化合物(C1)、(C2)、(C3)、(C4)、以及(C5)：

[(C1)分子內胺結構的氮原子上鍵合有多個氧化烯鏈的脂肪族單胺的烯化氧加合物、

(C2)分子內胺結構的至少一個氮原子上鍵合有多個氧化烯鏈的脂肪族多胺的烯化氧加合物(但是，乙二胺的環氧乙烷-環氧丙烷加合物除外)、

(C3)分子內醇結構的多個氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的三羥甲基烷烴(trimethylolalkane)或三羥乙基烷烴(triethylolalkane)的烯化氧加合物、

(C4)分子內醇結構的多個氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的甘油的烯化氧加合物、

(C5)分子內醇結構的多個氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的聚甘油的烯化氧加合物]。

【0016】 本發明2是上述本發明1的錫和錫合金電鍍浴，其特徵在於，

上述支化聚氧化烯化合物(C)中：

化合物(C1)是選自聚氧乙烯十二烷基胺(polyoxyethylene laurylaimne)、聚氧乙烯聚氧丙烯十二烷基胺(polyoxyethylene polyoxypropylene laurylaimne)、聚氧乙烯聚氧丙烯十八烷基胺(polyoxyethylene polyoxypropylene stearylamine)、以及聚氧乙烯聚氧丙烯油胺(polyoxyethylene polyoxypropylene oleylamine)中的至少一種，

化合物(C2)是選自聚氧乙烯十八烷基丙二胺(polyoxyethylene stearyl propylenediamine)、丙二胺聚氧乙烯聚氧丙烯(propylenediamine polyoxyethylene polyoxypropylene)、丙二胺聚氧乙烯(propylenediamine polyoxyethylene)、丙二胺聚氧丙烯(propylenediamine polyoxypropylene)、乙二胺聚氧乙烯(ethylenediamine polyoxyethylene)、以及乙二胺聚氧丙烯(ethylenediamine polyoxypropylene)中的至少一種，

化合物(C3)是三羥甲基丙烷三聚氧乙烯醚，

化合物(C4)是聚氧丙烯甘油醚(polyoxypropylene glycerol ether)，

化合物(C5)是聚氧丙烯聚甘油醚(polyoxypropylene polyglyceryl ether)。

【0017】 本發明3是上述本發明1或2的錫和錫合金電鍍浴，其特徵在於，

該錫和錫合金電鍍浴還含有(D)絡合劑，其是選自硫醚(sulfide)化合物、雜環式含硫化合物、羥基羧酸(oxycarboxylic acid)、聚羧酸、氨基羧酸、焦磷酸、多胺、氨基醇、以及它們的鹽中的至少一種絡合劑，

上述硫醚化合物選自以下化合物(a)、化合物(b)、以及化合物(c)：

[(a)下式(a)表示的脂肪族硫醚化合物：

$$X_n\text{-}R^1\text{-}S\text{-}(CH_2CH_2S)_m\text{-}R^2\text{-}X_n \quad \ldots(a)$$

(式(a)中，R^1、R^2為C2~C4亞烷基；X選自OH、SO_3H、SO_3M(M為鹼金屬、氨、或胺)、NR^aR^b(R^a、R^b為氫、C1~C6烷基)、以及$CONR^aR^b$(R^a、R^b為氫、C1~C6烷基)，任選鍵合於構成R^1、R^2的亞烷基鏈中的任意碳原子上；m為1~2的整數；n為1~4的整數)

(b)下式(b)表示的脂肪族硫醚化合物：

$$H\text{-}(OA)_n\text{-}S\text{-}(OA)_n\text{-}H \quad \ldots(b)$$

(式(b)中，A為亞乙基或亞丙基(構成亞乙基或亞丙基鏈的碳原子上任選鍵合有羥基)；n為1~25的整數)

(c)芳香族硫醚化合物，其分子中具有一個或重複多個單、二或三硫醚鍵，並且位於該鍵的兩端選自脂肪族、脂環、芳香環、以及雜環的原子團中的至少一個具有一個以上鹼性氮原子]，

上述雜環式含硫化合物為以下化合物(d)：

[(d)雜環式含硫化合物，其具有含有1~5個選自氮、硫和氧中的至少一種原子的單環雜環基或稠雜環基(但是吡啶、嗎啉、苯並咪唑、苯並噻唑、苯並噁唑環基除外，單環雜環基或稠雜環基為選自四唑、三唑、噻唑、噻二唑、咪唑、喹啉、呋喃、嗎啉、噻吩、吡啶、噁唑、噁二唑、吡咯、吡唑、吡嗪、異噻唑、異噁唑、吡唑烷、嘧啶、噠嗪、吡咯烷、吲哚嗪、吲哚、異吲哚、吲唑、嘌呤、異喹啉、萘啶、喹喔啉、咔唑、菲咯啉、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪(phenoxazine)、菲啶、吡咯啉、咪唑烷、吡唑啉、咪唑啉、哌啶、哌嗪、二氫吲哚、以及噻蒽中的任意雜環基)，並且鄰接於該雜環基鍵合有硫醚基或巰基]。

【0018】 本發明4是一種錫和錫合金電鍍浴，其含有：

(A) 可溶性鹽，其是亞錫鹽、或者亞錫鹽與選自鋅、鎳、鉍、鈷、銦、銻、金、銀、銅、以及鉛中的金屬的鹽的混合物的任一種；

(B) 酸或其鹽；

(C) 乙二胺的環氧乙烷-環氧丙烷加合物(C21)；以及

(D) 絡合劑，其是選自硫醚化合物、雜環式含硫化合物、羥基羧酸、聚羧酸、氨基羧酸、焦磷酸、多胺、氨基醇、以及它們的鹽中的至少一種絡合劑，

上述硫醚化合物選自以下化合物(b)和化合物(c)：

[(b)下式(b)表示的脂肪族硫醚化合物：

H-(OA)n-S-(OA)n-H …(b)

(式(b)中，A為亞乙基或亞丙基(構成亞乙基或亞丙基鏈的碳原子上任選鍵合有羥基)；n為1~25的整數)

(c)芳香族硫醚化合物，其分子中具有一個或重複多個單、二或三硫醚鍵，並且位於該硫醚鍵的兩端選自脂肪族、脂環、芳香環、以及雜環的原子團中的至少一個具有一個以上鹼性氮原子]，

上述雜環式含硫化合物為以下化合物(d1)：

[(d1)雜環式含硫化合物，其具有含有1~5個選自氮、硫和氧中的至少一種原子的單環雜環基或稠雜環基(但是吡啶、嗎啉、苯並咪唑、苯並噻唑、苯並噁唑環基除外，單環雜環基或稠雜環基為選自三唑、噻唑、噻二唑、咪唑、喹啉、呋喃、嗎啉、噻吩、吡啶、噁唑、噁二唑、吡咯、吡唑、吡嗪、異噻唑、異噁唑、吡唑烷、嘧啶、噠嗪、吡咯烷、吲哚嗪、吲哚、

異吲哚、吲唑、嘌呤、異喹啉、萘啶、喹喔啉、咔唑、菲咯啉、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、菲啶、吡咯啉、咪唑烷、吡唑啉、咪唑啉、哌啶、哌嗪、二氫吲哚、以及噻蒽中的任意雜環基)，並且鄰接於該雜環基鍵合有硫醚基或巰基]。

【0019】 本發明5是上述本發明1~4中任一項的錫和錫合金電鍍浴，其特徵在於，

該錫和錫合金電鍍浴還含有選自表面活性劑、抗氧化劑、光亮劑、半光亮劑、pH調節劑、以及消泡劑中的至少一種添加劑。

【0020】 本發明6是一種電子元件，其使用上述本發明1~5中任一項的錫和錫合金電鍍浴，在選自玻璃基板、矽基板、藍寶石基板、晶片、印刷線路板、半導體集成電路、電阻、可變電阻、電容器、濾器(filter)、電感器、熱敏電阻、晶體振盪器、開關、導線、以及太陽能電池中的任一種上形成以錫或錫合金為材質的電沉積物。

[發明的效果]

【0021】 本發明中，錫和錫合金電鍍浴中含有規定的支化聚氧化烯化合物，因此在通過電鍍形成大量電沉積物(突起電極、電沉積被膜)的情況下，可抑制異常生長等形成不良，由此能夠在品質管理方面良好地保證成品率的提高。

【0022】 另外，若在本發明的錫和錫合金電鍍浴中並用添加硫醚化合物、雜環式硫化合物等特定種類的絡合劑，則可使鍍浴的穩定性提高，進而有效抑制異常生長等。

【0023】 特別是，在使用本發明的錫和錫合金電鍍浴大量形成微細的

突起電極群的情況下，以往小部分電極會不可預料地產生異常大或異常小等形狀不良、或者發生未鍍現像等小概率的不良現象，而若使用本發明的錫和錫合金電鍍浴，則可平穩地抑制此類不良現象的發生。

【0024】 另外，不僅是突起電極的形成，若將本發明的錫和錫合金電鍍浴用於電沉積被膜的形成，則仍可抑制形成不良提供均勻的電沉積物，即使在例如對基板的通孔等進行填充時，也能良好地填充均勻的錫系材料而不會產生空隙。

【0025】 應予說明，上述專利文獻2公開了錫和錫合金電鍍浴在肉桂酸、亞苄基丙酮等晶粒細化劑中並用了由乙二胺的EO-PO加合物組成的規定非離子型表面活性劑。

【0026】 該專利文獻2的實施例1、2(段落53、55)中公開了含有亞苄基丙酮(晶粒細化劑)、乙二胺的EO-PO加合物(非離子型表面活性劑)、二硫雜烷基二醇(銀離子的第1絡合劑)、巰基四唑(mercaptotetrazole)衍生物(銀離子的第2絡合劑)的錫-銀合金鍍浴。

【0027】 應予說明，雖然後述實施例28~29中記載了乙二胺的PO加合物或EO加合物，但推定使用了這些EO或PO中任一方的烯化氧加合物與該專利文獻2的請求項1所述的將EO與PO複合的烯化氧加合物不同。

【圖式簡單說明】

【0028】 無。

【實施方式】

【0029】 本發明的第一方面是錫和錫合金電鍍浴，其含有以分子內胺結構的至少一個氮原子上鍵合有多個氧化烯鏈、或者分子內醇結構的多個

氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的結構為基礎的支化聚氧化烯化合物，第二方面是使用該電鍍浴形成電沉積物(突起電極或電沉積被膜)的電子元件。

【0030】 首先，對本發明1的錫和錫合金電鍍浴進行說明。

【0031】 一種錫鍍浴含有：(A)可溶性亞錫鹽；(B)酸或其鹽；以及(C)支化聚氧化烯化合物。

【0032】 另一種錫合金鍍浴含有：(A)亞錫鹽與選自鋅、鎳、鉍、鈷、銦、銻、金、銀、銅、以及鉛中的金屬的鹽的混合物的可溶性鹽；(B)酸或其鹽；以及(C)支化聚氧化烯化合物。

【0033】 本發明1的錫或錫合金鍍浴特徵在於，含有上述支化聚氧化烯化合物(C)，即以下化合物(C1)~(C5)中的任一種：

(C1)分子內胺結構的氮原子上鍵合有多個氧化烯鏈的脂肪族單胺的烯化氧加合物、

(C2)分子內胺結構的至少一個氮原子上鍵合有多個氧化烯鏈的脂肪族多胺的烯化氧加合物(但是，乙二胺的環氧乙烷-環氧丙烷加合物除外)、

(C3)分子內醇結構的多個氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的三羥甲基烷烴或三羥乙基烷烴的烯化氧加合物、

(C4)分子內醇結構的多個氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的甘油的烯化氧加合物、

(C5)分子內醇結構的多個氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的聚甘油的烯化氧加合物。

【0034】 上述化合物(C1)~(C5)必需具備支化結構，例如脂肪族單胺的烯化氧加合物(C1)的情況下，即使分子內胺結構的氮原子上鍵合一個氧化

烯鏈，整體也是直鏈分子而不能說是具有分支結構，為了符合本發明所用的化合物(C1)，必需在從分子內胺結構的氮原子延伸出的兩個鍵上分別連接氧化烯鏈，在該鍵合部位形成分支結構(即，在該氮原子上分叉出兩條氧化烯鏈)。

【0035】 其他化合物(C2)~(C5)也同樣。

【0036】 另外，上述脂肪族單胺、脂肪族多胺不限於單一化合物，也可以是混合物。例如，作為多種上述單胺混合存在的情況，可列舉出椰子油、牛脂、棕櫚仁油、蓖麻油等天然油脂系烷基胺、酯胺等。在此情況下，如後所述，脂肪族單胺的烯化氧加合物(C1)優選為在C8~C18烷基胺(或酯胺)上加成有環氧乙烷和/或環氧丙烷的化合物。此時，若選擇上述天然油脂系烷基胺(或酯胺)，則上述C8~C18烷基胺(或酯胺)混合存在，因此可得到這些各種單胺的加合物的混合物。

【0037】 另一方面，雖然為了抑制從鍍浴中析出的錫或錫合金被膜的異常生長等形成不良而添加上述支化聚氧化烯化合物(C)，但對於聚氧乙烯的含有率為40%以下，環氧丙烷的加成率高的聚氧乙烯-聚氧丙烯二醇(polyoxypropylene glycol)、即特定的普朗尼克表面活性劑，也可期待其作為上述異常生長等的抑製劑的有效性。如後述實施例9、12所示，該特定的普朗尼克表面活性劑(pluronic surfactant)舉例為聚氧乙烯聚氧丙烯二醇(polyoxyethylene polyoxypropylene glycol)(EO15莫耳-PO35莫耳)等。

【0038】 上述支化聚氧化烯化合物(C)中的化合物(C1)是脂肪族單胺的氮原子的兩個鍵上分別連接有氧化烯鏈的結構。

【0039】 上述烯化氧是指環氧乙烷(EO)、環氧丙烷(PO)，EO或PO的

任一方可加成在脂肪族單胺上，也可以是EO和PO均加成在脂肪族單胺上。EO和PO均加成的情況下，可以是嵌段(block)加成，也可以是無規(random)加成。例如，在嵌段加成的情況下，可以在胺結構的氮原子上先加成EO也可以先加成PO。

【0040】 對於該烯化氧的加成形態，化合物(C2)~(C5)也同樣。

【0041】 接著，對脂肪族多胺的烯化氧加合物(C2)進行說明，在脂肪族多胺為二亞乙基三胺、三亞乙基四胺、四亞乙基五胺、丙二胺等除了乙二胺以外的其他種類脂肪族多胺的情況下，包含所有這些其他種類的脂肪族多胺的烯化氧加合物。

【0042】 另一方面，在脂肪族多胺為乙二胺的情況下，乙二胺的環氧乙烷加合物(EO的單獨加合物)、乙二胺的環氧丙烷加合物(PO的單獨加合物)包含在該化合物(C2)內，但乙二胺的環氧乙烷-環氧丙烷加合物(EO和PO的複合加合物)被排除。

【0043】 因此，該化合物(C2)的加成形態為，脂肪族多胺的一個氮原子、或者多個各氮原子的兩個鍵上分別連接有氧化烯鏈的結構。

【0044】 例如，在脂肪族多胺為丙二胺、乙二胺等的情況下，可以在從一個氮原子延伸出的兩個鍵上分別連接氧化烯鏈，也可以在從兩個氮原子各自延伸出的兩個鍵上分別連接氧化烯鏈。

【0045】 另外，在脂肪族多胺的氮原子上加成烯化氧的情況下，除了在氮原子上加成烯化氧的結構以外，還可以在氮原子與氧化烯鏈之間存在亞烷基，具體而言，可以在氮原子上配置亞烷基，並在該亞烷基末端的碳原子上加成烯化氧。例如，可以在烷基脂肪族多胺的十八烷基丙二胺的氮

原子上加成烯化氧。在此情況下，氮原子與烯化氧鏈之間存在C18亞烷基鏈。

【0046】 例如，在三羥甲基烷烴為三羥甲基丙烷($CH_3CH_2C\equiv(CH_2OH)_3$)的情況下，上述化合物(C3)是：在從三羥甲基丙烷的醇結構(即羥甲基的OH)的兩個或三個氧原子延伸出的一個鍵上分別連接有氧化烯鏈的結構。還可以代替三羥甲基烷烴，在三羥乙基烷烴上鍵合多個氧化烯鏈。

【0047】 上述化合物(C4)是：從甘油的醇結構的兩個或三個氧原子延伸出的一個鍵上分別連接有氧化烯鏈的結構。

【0048】 上述化合物(C5)是：對於構成聚甘油的每個甘油單位，在從該甘油單位的醇結構的兩個以上氧原子延伸出的一個鍵上分別連接有氧化烯鏈的結構。

【0049】 作為上述脂肪族單胺的烯化氧加合物(C1)，優選為在C8~C18烷基胺上加成有環氧乙烷和/或環氧丙烷的化合物，即聚氧乙烯烷基(C8~C18)胺、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基(C8~C18)胺等。具體而言，可列舉出：聚氧乙烯十二烷基胺、聚氧丙烯十二烷基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯十二烷基胺、聚氧乙烯辛胺、聚氧丙烯辛胺、聚氧乙烯聚氧丙烯辛胺、聚氧乙烯十二胺(dodecylamine)、聚氧丙烯十二胺、聚氧乙烯聚氧丙烯十二胺、聚氧乙烯十八烷基胺、聚氧丙烯十八烷基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯十八烷基胺、聚氧乙烯油胺、聚氧丙烯油胺、聚氧乙烯聚氧丙烯油胺、聚氧乙烯十六胺(cetylamine)、聚氧丙烯十六胺、聚氧乙烯聚氧丙烯十六胺、聚氧乙烯丁胺、聚氧丙烯丁胺、聚氧乙烯聚氧丙烯丁胺、聚氧乙烯聚氧丙烯椰子油烷基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯牛脂烷基胺等。

【0050】 作為上述脂肪族多胺的烯化氧加合物(C2)，優選為在

C8~C18烷基胺上加成有環氧乙烷和/或環氧丙烷的化合物，即聚氧乙烯烷基(C8~C18)胺、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基(C8~C18)胺等。具體而言，可列舉出：聚氧乙烯十八烷基丙二胺、聚氧丙烯十八烷基丙二胺、聚氧乙烯聚氧丙烯十八烷基丙二胺、乙二胺聚氧乙烯、乙二胺聚氧丙烯、丙二胺聚氧乙烯、丙二胺聚氧丙烯、丙二胺聚氧乙烯聚氧丙烯等。

【0051】 作為上述三羥甲基烷烴的烯化氧加合物(C3)，可列舉出三羥甲基丙烷三聚氧乙烯醚、三羥甲基丙烷三聚氧丙烯醚、三羥甲基丙烷三聚氧乙烯聚氧丙烯醚等。

【0052】 作為上述甘油的烯化氧加合物(C4)，可列舉出聚氧乙烯甘油醚、聚氧丙烯甘油醚、聚氧乙烯聚氧丙烯甘油醚等。

【0053】 作為上述聚甘油的烯化氧加合物(C5)，可列舉出聚氧乙烯聚甘油醚、聚氧丙烯聚甘油醚、聚氧乙烯聚氧丙烯聚甘油醚等。

【0054】 上述支化聚氧化烯化合物(C)優選為：聚氧乙烯十二烷基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯十二烷基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯十八烷基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯油胺、聚氧乙烯聚氧丙烯椰子油烷基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯牛脂烷基胺、乙二胺聚氧乙烯聚氧丙烯、乙二胺聚氧丙烯、乙二胺聚氧乙烯聚氧丙烯、丙二胺聚氧乙烯、丙二胺聚氧乙烯聚氧丙烯、聚氧丙烯甘油醚、聚氧丙烯聚甘油醚等。

【0055】 上述支化聚氧化烯化合物(C)的結構不復雜，因此易獲得市售品。

【0056】 上述支化聚氧化烯化合物(C)可以單獨使用或併用，相對於錫或錫合金鍍浴的含量為0.00001g/L~200g/L、較佳為0.001g/L~100g/L、更

佳為0.01g/L~50g/L。若小於適宜範圍則抑制異常生長的效果下降，另外，若超過適宜範圍，則不但有可能引起鍍膜的外觀不良而且浪費成本。

【0057】 本發明的錫或錫合金鍍浴中，可溶性亞錫鹽(A)是基本上在水中生成Sn^{2+}的有機酸或無機酸的錫鹽，具體而言，可列舉出：硫酸亞錫、乙酸亞錫、氟硼酸亞錫、氨基磺酸亞錫、焦磷酸亞錫、氯化亞錫、葡萄糖酸亞錫、酒石酸亞錫、氧化亞錫、錫酸鈉、錫酸鉀、甲磺酸亞錫、乙磺酸亞錫、2-羥基乙磺酸亞錫、2-羥基丙磺酸亞錫、磺基琥珀酸亞錫等。

【0058】 本發明1的特定錫合金鍍浴中，與錫形成錫合金的另一方金屬選自鋅、鎳、鉍、鈷、銦、銻、金、銀、銅、以及鉛。

【0059】 對該另一方金屬的可溶性鹽進行說明，例如銀的可溶性鹽包括乙酸銀、硝酸銀、氯化銀、氧化銀、氰化銀、氰化銀鉀、甲磺酸銀、2-羥基乙磺酸銀、2-羥基丙磺酸銀等。

【0060】 銅的可溶性鹽包括硫酸銅、硝酸銅、碳酸銅、焦磷酸銅、氯化銅、氰化銅、氟硼酸銅、氨基磺酸銅、甲磺酸銅、2-羥基乙磺酸銅、2-羥基丙磺酸銅等。

【0061】 鉍的可溶性鹽包括硫酸鉍、葡萄糖酸鉍、硝酸鉍、氧化鉍、碳酸鉍、氯化鉍、甲磺酸鉍、2-羥基丙磺酸鉍等。

【0062】 銦的可溶性鹽包括氨基磺酸銦、硫酸銦、氟硼酸銦、氧化銦、甲磺酸銦、2-羥基丙磺酸銦等。

【0063】 鋅的可溶性鹽包括氧化鋅、硫酸鋅、硝酸鋅、氯化鋅、焦磷酸鋅、氰化鋅、甲磺酸鋅、2-羥基乙磺酸鋅、2-羥基丙磺酸鋅等。

【0064】 銻的可溶性鹽包括氟硼酸銻、氯化銻、酒石酸氧銻鉀

(antimonyl potassium tartarate)、焦銻酸鉀、酒石酸銻、甲磺酸銻、2-羥基丙磺酸銻等。

【0065】 鎳的可溶性鹽包括硫酸鎳、甲酸鎳、氯化鎳、氨基磺酸鎳、氟硼酸鎳、乙酸鎳、甲磺酸鎳、2-羥基丙磺酸鎳等。

【0066】 鉛的可溶性鹽包括乙酸鉛、硝酸鉛、碳酸鉛、氟硼酸鉛、氨基磺酸鉛、甲磺酸鉛、乙磺酸鉛、2-羥基乙磺酸鉛、2-羥基丙磺酸鉛等。

【0067】 鈷的可溶性鹽包括硫酸鈷、氯化鈷、乙酸鈷、氟硼酸鈷、甲磺酸鈷、2-羥基丙磺酸鈷等。

【0068】 上述金屬的可溶性鹽在鍍浴中的總濃度換算為金屬鹽通常為1g/L~200g/L、優選為10g/L~150g/L。

【0069】 另外，可溶性亞錫鹽與形成合金另一方金屬的可溶性鹽的混合比例根據所需錫合金鍍膜的組成比適當調整即可。

【0070】 本發明1的錫合金為錫與選自鋅、鎳、鉍、鈷、銦、銻、金、銀、銅、以及鉛中的至少一種金屬的合金，具體而言以錫-銀合金、錫-銅合金、錫-鉍、錫-銦、錫-鋅、錫-銻、錫-鎳、錫-金、錫-鈷、錫-鉛的二元合金為主，包括錫-銅-銀合金、錫-銅-鉍合金、錫-鋅-鎳、錫-鉍-銀、錫-鉍-鉛、錫-鉛-銀、錫-銦-銀、錫-鎳-鈷等三元以上的合金。

【0071】 從鍍浴管理的觀點出發，優選為上述二元錫合金。

【0072】 本發明1的錫或錫合金鍍浴中，作為鍍浴基體(bath base)的酸或其鹽(B)包括有機酸、無機酸、或其鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽、胺鹽等。

【0073】 作為上述有機酸，可列舉出有機磺酸、脂肪族羧酸等，作為

無機酸，可列舉出硫酸、鹽酸、氟硼酸(hydrofluoboric acid)、氟矽酸(hydrofluosilicic acid)、氨基磺酸等。其中，以硫酸浴為代表，從錫的溶解性、排水處理的容易性等觀點出發優選為有機磺酸或其鹽的鍍浴。

【0074】 上述酸或其鹽可以單獨使用或併用，其含量為0.1莫耳/L~10莫耳/L、優選為0.5莫耳/L~5莫耳/L。

【0075】 上述有機磺酸為烷烴磺酸(alkanesulfonic acid)、烷醇磺酸(alkanolsulfonic acid)、磺基琥珀酸、芳香族磺酸等，作為烷烴磺酸，可以使用化學式：$C_nH_{2n+1}SO_3H$(例如n＝1~11)表示的烷烴磺酸，具體而言可列舉出甲磺酸、乙磺酸、1-丙磺酸、2-丙磺酸、1-丁磺酸、2-丁磺酸、戊磺酸等。

【0076】 作為上述烷醇磺酸，可以使用化學式：C_mH_{2m+1}-CH(OH)-C_pH_{2p}-SO_3H(例如m＝0~6、p＝1~5)表示的烷醇磺酸，具體而言可列舉出2-羥基乙烷-1-磺酸(羥乙基磺酸)、2-羥基丙烷-1-磺酸(2-羥丙基磺酸)、3-羥基丙烷-1-磺酸、2-羥基丁烷-1-磺酸、2-羥基戊烷-1-磺酸等，此外還有1-羥基丙烷-2-磺酸、4-羥基丁烷-1-磺酸、2-羥基己烷- 1-磺酸等。

【0077】 上述芳香族磺酸基本上為苯磺酸、烷基苯磺酸、苯酚磺酸、萘磺酸、烷基萘磺酸、萘酚磺酸等，具體而言可列舉出1-萘磺酸、2-萘磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸、對苯酚磺酸、甲酚磺酸、磺基水楊酸、硝基苯磺酸、磺基苯甲酸、二苯胺-4-磺酸等。

【0078】 上述有機磺酸中，優選為甲磺酸、乙磺酸、2-羥丙基磺酸、2-羥基乙磺酸等。

【0079】 另外，上述羧酸是指單羧酸、聚羧酸、羥基羧酸、氨基羧酸等。

【0080】 本發明1的錫和錫合金電鍍浴中還優選含有選自特定硫醚化合物、特定雜環式含硫化合物、羥基羧酸、聚羧酸、氨基羧酸、焦磷酸、多胺、氨基醇、以及它們的鹽中的絡合劑(D)。

【0081】 第一，上述絡合劑(D)對錫合金鍍浴起到使與錫形成合金的另一方銀、銅、鋅、鉍等各種金屬離子在浴中穩定地與錫共沉積(codeposition)的作用。在此情況下，鍍浴的穩定化促進了抑制錫合金系統的電沉積物異常析出的作用。

【0082】 另外，第二，本發明的錫和錫合金電鍍浴可適合於酸性、中性(包括弱酸性)等任意pH區域，亞錫離子在酸性中基本上穩定，但在中性附近易生成白色沉澱，因此該絡合劑(D)起到了使Sn^{2+}在該中性附近穩定化的作用。

【0083】 上述絡合劑(D)中，可期待特定的硫醚化合物在錫-銀合金、錫-銅合金、錫-金合金、錫-鉍合金等錫合金鍍浴中起到上述第一作用。

【0084】 另一方面，選自羥基羧酸、聚羧酸、氨基羧酸、焦磷酸、多胺、氨基醇、以及它們的鹽中的絡合劑(D)在錫-鋅合金、錫-鎳合金、錫-鈷合金、錫-銦合金等錫合金鍍浴中可期待上述第一作用，另外在錫鍍浴和所有錫合金鍍浴中可期待上述第二而作用。

【0085】 但是，在該絡合劑(D)為羥基羧酸、聚羧酸、氨基羧酸、焦磷酸、以及它們的鹽的情況下，可以將這些絡合劑(D)兼用於用作鍍浴基體成分的上述酸或其鹽(B)。換言之，在本發明的調節為中性附近的鍍浴中，鍍浴所含的羥基羧酸、聚羧酸、氨基羧酸、焦磷酸、或者它們的鹽等既是鍍浴的基體成分，也作為絡合劑發揮作用。

【0086】 例如，後述中性附近的鍍浴即實施例21的葡萄糖酸、實施例24的葡萄糖酸鹽、實施例31的檸檬酸、實施例37的焦磷酸等為該兼用例。

【0087】 如上所述，由上述硫醚化合物組成的絡合劑(D)選自化合物(a)~(c)。

【0088】 其中，化合物(a)以下式(a)表示：

$$X_n\text{-}R^1\text{-}S\text{-}(CH_2CH_2S)_m\text{-}R^2\text{-}X_n \quad \ldots(a)$$

(式(a)中，R^1、R^2為C2~C4亞烷基；X選自OH、SO_3H、SO_3M(M為鹼金屬、氨、或胺)、NR^aR^b(R^a、R^b為氫、C1~C6烷基)、以及$CONR^aR^b$(R^a、R^b為氫、C1~C6烷基)，任選鍵合於構成R^1、R^2的亞烷基鏈中的任意碳原子上；m為1~2的整數；n為1~4的整數)。

【0089】 另外，化合物(b)以下式(b)表示：

$$H\text{-}(OA)_n\text{-}S\text{-}(OA)_n\text{-}H \quad \ldots(b)$$

(式(b)中，A為亞乙基或亞丙基(構成亞乙基或亞丙基鏈的碳原子上任選鍵合有羥基)；n為1~25的整數)。

【0090】 其中，上述式(a)表示的硫醚化合物為硫代烷烴(thiaalkane)型脂肪族硫醚化合物，可列舉出：3,6-二硫雜辛烷-1,8-二醇(3,6-dithiaoctane-1,8-diol)、3,6,9-三硫雜十一烷-1,11-二醇、4,7-二硫雜癸烷-1,10-二醇、4,7 -二硫雜癸烷-1,2,9,10-四醇、4,7,10-三硫雜十三烷-1,13-二醇、4,7-二硫雜癸烷-1, 10-二磺酸、5,8-二硫雜十二烷-1,12-二磺酸、3,6-二硫雜辛烷-1,8-二磺酸、5,8,11-三硫雜十五烷-1,15-二磺酸、1,8-二氨基-3,6-二硫雜辛烷、1,11-雙(甲氨基)-3,6,9-三硫雜十一烷、1,14-雙(甲氨基)-3,6,9,12-四硫雜十四烷、1,10-二氨基-4,7-二硫雜癸烷、4,7-二硫雜二乙氧基醚

(4,7-dithiaethoxy ether)、6,9-二硫雜十四烷-6,9-二乙氧基-1,14-二醇、或者它們的鹽(Na 、K、胺、銨)等。

【0091】 較佳為3,6-二硫雜辛烷-1,8-二醇、4,7-二硫雜癸烷-1,10-二醇、1,10-二氨基-4,7-二硫雜癸烷、3,6-二硫雜辛烷-1,8-二磺酸、1,8-二氨基-3,6-二硫雜辛烷、4,7-二硫雜癸烷-1, 2,9,10-四醇等。

【0092】 在此情況下，上述式(a)中，R^1、R^2均為亞乙基、X為OH、加成數m為1時，是指化學式：$HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2S\text{-}CH_2CH_2\text{-}OH$表示的3,6-二硫雜辛烷-1,8-二醇。

【0093】 R^1、R^2均為亞丙基、X為OH、加成數m為1時，是指化學式：$HO\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2S\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}OH$表示的4,7-二硫雜癸烷-1,10-二醇(參照後述實施例5、9、14)。

【0094】 R^1、R^2均為亞丙基、X為SO_3Na、加成數m為2時，是指化學式：

$NaO_3S\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}S\text{-}(CH_2CH_2S)_2\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}SO_3Na$ 表示的 4,7,10-三硫雜十三烷-1,13-二磺酸鈉。

【0095】 若$R^1=R^2=CH_2CH_2$、$X=NH_2$、$m=1$，則為化學式：

$H_2N\text{-}CH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2\text{-}NH_2$(1,8-二氨基-3,6-二硫雜辛烷)。

【0096】 若$R^1=R^2=CH_2CH_2$、$X=NHCH_3$、$m=3$，則為化學式：

$CH_3HN\text{-}CH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2\text{-}NHCH_3$(1,14-雙(甲氨基)-3,6,9,12-四硫雜十四烷。

【0097】 另外，上述式(a)中，鍵合於R^1、R^2的C2~C4亞烷基鏈上的OH、SO_3H等取代基X可以鍵合在該亞烷基鏈中的任意碳原子上，通常在亞

烷基鏈的末端鍵合一個取代基X，但例如在亞丙基鏈(即式(a)的R^1或R^2為C3亞烷基鏈)的1位和2位的各碳原子上分別鍵合一個OH基、即共計2個(即式(a)的n＝2)OH基的結構的化合物也包含在式(a)表示的硫代烷烴型脂肪族硫醚化合物內。

【0098】 另外，上述式(b)表示的硫醚化合物為氧化烯型脂肪族硫醚化合物，可列舉出：硫代雙(五乙二醇)、硫代雙(六乙二醇)、硫代雙(八乙二醇)、硫代雙(十乙二醇)、硫代雙(十一乙二醇)、硫代雙(十二乙二醇)、硫代雙(十三乙二醇)、硫代雙(十四乙二醇)、硫代雙(十五乙二醇)、二硫代雙(十五乙二醇)、硫代雙(二十乙二醇)(thiobis(eicosaethyleneglycol))、硫代雙(三十乙二醇)、硫代雙(三甘油)等。

【0099】 較佳為硫代雙(十二乙二醇)、硫代雙(六乙二醇)、硫代雙(十乙二醇)、硫代雙(二十乙二醇)、二硫代雙(十五乙二醇)、硫代雙(三甘油)等。

【0100】該式(b)中，A為亞乙基或亞丙基，氧亞乙基鍊和氧亞丙基鏈的加成莫耳比沒有特別限制，優選氧亞乙基鏈的莫耳數與氧亞丙基鏈的莫耳數相等、或者大於氧亞丙基鏈的莫耳數。另外，氧化烯的加成數n為1~25的整數、較佳為n＝3~25、更佳為n＝10~20。

【0101】式(b)中，A為亞乙基、加成數n為5時，是指化學式：

$H\text{-}(OCH_2CH_2)_5\text{-}S\text{-}(CH_2CH_2O)_5\text{-}H$表示的硫代雙(五乙二醇)。

【0102】另外，A為亞乙基、加成數n為12時，是指化學式：

$H\text{-}(OCH_2CH_2)_{12}\text{-}S\text{-}(CH_2CH_2O)_{12}\text{-}H$表示的硫代雙(十二乙二醇)。

【0103】另一方面，式(b)中，構成亞乙基或亞丙基鏈A的碳原子上鍵合有羥基的化合物之例可列舉出硫代雙(三甘油)。

【0104】上述硫醚化合物(c)為芳香族硫醚化合物，可為下式(c1)表示的化合物：

$$Ra-[(S)_x-Rb]_p-[(S)_y-Rc]_q \quad \ldots(c1)$$

(式(c1)中，x和y分別為1~4的整數；p為0或1~100的整數；q為1~100的整數)。

【0105】上述芳香族硫醚化合物是，分子中具有一個或重複多個硫醚、二硫醚鍵等，並且該鍵兩端原子團中的至少一個具有一個以上的鹼性氮原子的化合物。

【0106】代表上述芳香族硫醚化合物中的原子團的Ra、Rc表示芳烷基、環烷基、多環式環烷基、芳基、多環式芳基、雜環基、多環式雜環基，原子團Rb表示亞芳烷基(aralkylene)、環亞烷基、多環式環亞烷基、亞芳基(allylene)、多環式亞芳基、雜環基、多環式雜環基。上述原子團的具體例，包括C1~C6烷基、C2~C6烯基、C2~C6炔基、環戊烷環基、環己烷環基、苯環基、萘環基、菲環基、吡啶環基、吡咯環基、吡嗪環基、噠嗪環基、噻唑環基、噻二唑環基、咪唑啉環基、咪唑環、噻唑啉環基、三唑環基、四唑環基、甲基吡啶環基、呋咱(furazane)環基、哌啶環基、哌嗪環基、三嗪環、嗎啉環基、苯並噻唑環基、苯並咪唑環基、喹啉環基、喹喔啉環基、蝶啶環基、菲咯啉環基、吩嗪環基、二氫吲哚環基、全氫化二氫吲哚(perhydroindoline)環基等。

【0107】硫的鍵數x、y分別為1~4，因此硫醚系化合物由硫醚化合物、二硫醚化合物、三硫醚化合物、四硫醚化合物組成。

【0108】另外，芳香族硫醚化合物中原子團Rb的重複數p為0~100，原

子團Rc的重複數q為1~100。

【0109】但是，p＝0時，可以是位於芳香族硫醚化合物末端的Ra與Rc鍵合，形成取代或或無取代的單環或多環。另外，p＝1~100時，可以是Ra與Rb鍵合、Ra與Rb鍵合、或者Rb與Rc鍵合，形成取代或或無取代的單環或多環，或者Ra與Rb且Rb與Rc複合鍵合，形成取代或無取代的單環或多環。

【0110】上述Ra、Rb、Rc可以分別具有取代基，或者也可以無取代。該取代基的具體例包括：C1~6烷基、C2~6烯基、C2~6炔基、C1~6烷氧基、C1~6烷基硫基、C1~6烷氧基C1~6烷基、C1~6烷基硫基C1~6烷基、C1~6烷基羰基、C1~6烷氧基羰基、氨基、C1~6烷基氨基、C1~6二烷基氨基、氨基甲酰基、鹵素、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷基亞硫酰基、芳基亞硫酰基、烷基亞磺酰基、芳基亞磺酰基、氰基、硝基、羥基、羧基、巯基、亞氨基、烷基硫基、芳基硫基、烷基二硫基、芳基二硫基、烷基三硫基、芳基三硫基、烷基四硫基、芳基四硫基等。

【0111】根據上述式(c1)對上述芳香族硫醚化合物進行說明，p＝0、Ra＝Rc＝吡啶環(簡稱為Py)、y＝2、q＝1時為Py-S-S-Py(二吡啶基二硫醚)，二硫醚鍵兩端的吡啶環上分別具有鹼性氮原子。p＝0、Ra＝Rc＝苯胺環(簡稱為An)、y＝1、q＝1時為An-S-An(硫代二苯胺)，單硫醚鍵兩端的苯胺環(即鍵合在苯環上的氨基)上分別具有鹼性氮原子。

【0112】Ra＝Rc＝吡啶環(簡稱為Py)、Rc＝CH2CH2、x＝y＝1、p＝3、q＝1時為Py-SCH_2CH_2-SCH_2CH_2-SCH_2CH_2-S-Py(1,10-二吡啶基-1,4,7,10-四硫雜癸烷)，分子兩端的吡啶環上分別具有鹼性氮原子。

【0113】作為上述芳香族硫醚化合物的具體例，列舉出以下化合物。

【0114】即，2-乙硫基苯胺、二硫代二苯胺、2-(2-氨基乙基二硫代)吡啶、2,2'-二噻二唑基二硫醚、5,5'-二(1,2,3-三唑基)二硫醚、2,2'-二吡嗪基二硫醚、2,2'-二吡啶基二硫醚、2,2'-二硫代二苯胺、 4,4'-二吡啶基二硫醚、2,2'-二氨基-4,4'-二甲基二苯基二硫醚、2,2'-二噠嗪基二硫醚、5, 5'-二嘧啶基二硫醚、2,2'-二(5-二甲氨基噻二唑基)二硫醚、5,5'-二(1-甲基四唑基)二硫醚、 2,2'-二(1-甲基吡咯基)二硫醚、2-吡啶基-2-羥基苯基二硫醚、2,2'-二哌啶基二硫醚、2,2'-二吡啶基硫醚、2,6-二(2-吡啶基二硫代)吡啶、2,2'-二哌嗪基二硫醚、2,2'-二(3,5-二羥基嘧啶基)二硫醚、2,2'-二喹啉基二硫醚、2,2'-二{6-(2-吡啶基二硫代)}吡啶基二硫醚、2,2'-α-甲基吡啶基二硫醚(2,2'-α-picolyl disulfide)、2,2'-二(8-羥基喹啉基)二硫醚、5,5'-二咪唑基二硫醚、2,2'-二噻唑基二硫醚、2-吡啶基-2-氨基苯基二硫醚、2-吡啶基-2-喹啉基二硫醚、2,2' -二噻唑啉基二硫醚(2,2'-dithiazolinyl disulfide)、2,2'-二(4,5-二氨基-6-羥基嘧啶基)二硫醚、2,2'-二(6 -氯吡啶基)四硫醚、2,2'-二嗎啉基二硫醚、2,2'-二(8-甲氧基喹啉基)二硫醚、4,4'-二(3 -甲氧基羰基吡啶基)二硫醚、2-吡啶基-4-甲硫基苯基二硫醚、2-哌嗪基-4-乙氧基甲基苯基二硫醚、2,2 '-二{6-(2-吡啶基二硫代)吡啶基}二硫醚、2,2'-二喹喔啉基二硫醚、2,2'-二蝶啶基二硫醚(2 ,2'-dipteridinyl disulfide)、3,3'-二呋咱基二硫醚(3,3'-difurazanyl disulfide)、3,3'-二菲咯啉基二硫醚(3,3'-diphenanthrolinyl disulfide)、8,8'-二喹啉基二硫醚、1,1'-二吩嗪基二硫醚、4,4'-二(3-羧基吡啶基)三硫醚、2,2'-二噻唑啉基二硫醚、2,2'-二甲基吡啶基二硫醚、二甲氨基二乙基二硫醚、2,2'-二全氫化吲哚基二硫醚、6,6'-二咪唑並[2,1-b]噻唑基二硫醚、2,2'-二(5-硝基苯並咪唑基)二硫醚、2,4,6-三(2-吡啶基二硫代)-1,3,5-三嗪、2-氨基乙基-2'-羥乙基二硫

醚、二(2-吡啶基硫代)甲烷、2,4,6-三(2-吡啶基)-1,3,5-三噻烷(2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-trithiane)、5,5'-二氨基-2,11-二硫代[3,3]對環芳烷(5,5'-diamino-2,11-dithio[3,3]paracyclophane)、2,3-二硫雜-1,5-二氮雜茚滿(2,3-dithia-1,5-diazaindan)、2,4,6-三硫雜-3a,7a-二氮雜茚(2,4,6-trithia-3a,7a-diazaindene)、1,10-二(2-吡啶基)-1,4,7,10-四硫雜癸烷等。

【0115】較佳的芳香族硫醚化合物可列舉出2,2'-二硫代二苯胺、2,2'-二吡啶基二硫醚、2,6-二(2-吡啶基二硫代)吡啶、4 ,4'-二吡啶基二硫醚、2,2'-二吡啶基硫醚、1,1'-二吩嗪基二硫醚、2,2'-二噻唑啉基二硫醚等。

【0116】上述絡合劑(D)中，雜環式含硫化合物(d)是具有含有1~5個選自氮、硫和氧中的至少一種原子的單環雜環基或稠雜環基(但是吡啶、嗎啉、苯並咪唑、苯並噻唑、苯並噁唑環基除外，單環雜環基或稠雜環基為選自四唑、三唑、噻唑、噻二唑、咪唑、喹啉、呋喃、嗎啉、噻吩、吡啶、噁唑、噁二唑、吡咯、吡唑、吡嗪、異噻唑、異噁唑、吡唑烷、嘧啶、噠嗪、吡咯烷、吲哚嗪、吲哚、異吲哚、吲唑、嘌呤、異喹啉、萘啶、喹喔啉、卟唑、菲咯啉、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、菲啶、吡咯啉、咪唑烷、吡唑啉、咪唑啉、哌啶、哌嗪、二氫吲哚、以及噻蒽中的任意雜環基)，並且鄰接於該雜環基鍵合有硫醚基或巯基的含硫化合物。構成含硫化合物的單環雜環基或稠雜環基含有1~5個選自氮、硫和氧中的至少一種原子。

【0117】上述單環雜環基或稠雜環基的優選例為四唑、三唑、噻唑、噻二唑、咪唑、喹啉、呋喃、嗎啉、噻吩、吡啶、噁唑、噁二唑、吡咯、吡唑、吡嗪、異噻唑、異噁唑、吡唑烷、嘧啶、噠嗪、吡咯烷、吲哚嗪、吲哚、異吲哚、吲唑、嘌呤、異喹啉、萘啶、喹喔啉、卟唑、菲咯啉、吩

嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、菲啶、吡咯啉、咪唑烷、吡唑啉、咪唑啉、哌啶、哌嗪、二氫吲哚、噻蒽，更優選為四唑、三唑、噻唑、噻二唑、噻吩、吡啶、咪唑、喹啉、菲咯啉、咪唑烷、咪唑啉、哌啶。

【0118】如上所述，對於該單環式或複合式雜環基，在本發明2的錫-銅合金鍍浴中排除了包括苯並咪唑、苯並噻唑、苯並噁唑在內的所謂苯並唑環基、吡啶環基、嗎啉環基，因此從除了這些基團以外的雜環基中選擇適宜的基團。

【0119】本發明3的錫-銀合金鍍浴中排除了苯並唑環基、吡啶環基，本發明1的錫鍍浴、或除了錫-銀合金和錫-銅合金以外的特定錫合金鍍浴中排除了苯並唑環基，從排除這些基團後剩餘的雜環基中具體進行選擇，這一點與錫-銅合金鍍浴的情況相同。

【0120】上述雜環式含硫化合物(d)中，與單環雜環基或稠雜環基相鄰而鄰接有硫醚基或巰基，而錫-銀合金鍍浴中與該雜環基鄰接的僅為巰基，硫醚基被排除。

【0121】硫醚基除了單硫醚以外，還包括二硫醚、三硫醚、四硫醚等2~5個硫原子鍵合而成的聚硫醚。

【0122】在鄰接於雜環基的硫醚基的情況下，單硫醚或聚硫醚之間可以存在C1~C6亞烷基。但是，此時與雜環基鄰接的也必須是硫醚基而不是亞烷基。

【0123】另外，雜環基與硫醚基的鍵合可以是鄰接於硫醚基的兩側鍵合雜環基，也可以是僅鄰接於硫醚基的一側鍵合雜環基，另一側鍵合例如芳基、烷基、烯基、芳基烷基等雜環基以外的基團。

【0124】上述雜環基上可以鍵合1~5個烷基、烯基、羥基、羥基烷基、羧基、氨基、烷基氨基、鹵素、磺酸基、乙酰基、硝基、巯基、烷基磺酸基等取代基，也可以無取代。

【0125】上述雜環式含硫化合物(d)在鍍浴中的總濃度較佳為0.0001莫耳/L~10莫耳/L，更佳為0.001莫耳/L~5莫耳/L。

【0126】本發明的含硫化合物可以採用各種常法合成。

【0127】例如，單環雜環基或稠雜環基上鄰接有單硫醚基的化合物採用使硫醇鈉與鹵化物反應而生成單硫醚鍵的常法等合成。另外，單環雜環基或稠雜環基上鄰接有二硫醚基的化合物採用由過氧化氫、碘等氧化劑將硫醇化合物氧化而生成二硫醚鍵的常法等合成。

【0128】另外，單環雜環基或稠雜環基上鄰接有巯基的化合物採用在鹼的存在下使鹵化物與硫化氫反應的常法等合成。

【0129】本發明所用的雜環式含硫化合物(d)基本上可作為市售品獲得。

【0130】因此，可獲得的優選具體例可列舉出：5,5'-二硫代雙(1-苯基-1H-四唑)、4,4'-二咪唑二硫醚、2-巯基-1-甲基咪唑、5-巯基-1-甲基四唑、(2-巯基-4-甲基噻唑-5-基)乙酸、4-巯基嗎啉、3,3'-二硫代雙-1H- 1,2,4-三唑、2,2'-二硫代二吡啶、4-巯基喹啉-3-磺酸、2-甲基-3-呋喃硫醇、2,2'-二噻吩基二硫醚、2-巯基吡啶、甲基-2-吡啶基硫醚、2-巯基-3-吡啶羧酸、2,2'-二硫代雙(5-硝基吡啶)、2-嘧啶硫醇、1-(2-二甲氨基乙基)-5-巯基四唑、4,6'-二甲基嘧啶-2-硫醇、4,6'-二羥基-2-巯基嘧啶、4, 6'-二氨基-2-巯基嘧啶、1,3'-二硫醇烯基-2-硫酮(1,3'-dithiolene-2-thione)、2-巯基噻吩、1,3,5-三唑-2-三硫醇、5-巯基-1-苯基-1H-四唑、1,3,4-噻二唑-2-硫醇、2,5-二巯基-1,3,4 -噻二唑、5-甲硫

基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、1-(間磺基苯基)-5-巯基-1H-四唑鈉(1-(m-sulfophenyl)-5-mercapto-1H-tetrazole sodium)、2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑、2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑、3,3-(三亞甲基雙硫)雙[4-氨基-1H-1,2,4-三唑-5(4H)-硫酮]、3-(2-吡啶硫代)-丙磺酸等。

【0131】另一方面，選自上述羥基羧酸、聚羧酸、氨基羧酸、焦磷酸、多胺、氨基醇、以及它們的鹽中的絡合劑(D)舉例為：檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、葡萄糖酸、乙醇酸、二甘醇酸、葡庚糖酸、葡萄糖酸內酯、葡庚糖酸內酯、抗壞血酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、乙二胺、二亞乙基三胺、乙二胺四乙酸(EDTA)、二亞乙基三胺五乙酸(DTPA)、氨三乙酸(NTA)、亞氨基二乙酸(IDA)、亞氨基二丙酸(IDP)、羥乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、三亞乙基四胺六乙酸(TTHA)、亞乙基二氧雙(乙基胺)-N,N,N',N'-四乙酸(ethylenedioxybis(ethylamine)-N ,N,N',N'-tetraacetic acid)、甘氨酸類、焦磷酸類、次氨基三甲基膦酸(nitrilotrimethyl phosphonic acid)、1-羥基乙烷-1,1-二膦酸等膦酸類、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、或者它們的鹽等。

【0132】上述絡合劑(D)中的優選化合物可列舉出：檸檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、草酸、丙二酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、二亞乙基三胺五乙酸(DTPA)、氨三乙酸(NTA)、亞氨基二乙酸(IDA)、羥乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、三乙醇胺。

【0133】上述選自脂肪族硫醚化合物、芳香族硫醚化合物、羥基羧酸、聚羧酸、氨基羧酸等中的本發明的絡合劑(D)可以單用或併用。

【0134】由上述脂肪族硫醚化合物、芳香族硫醚化合物組成的絡合劑(D)相對於鍍浴的含量為0.01g/L~300g/L、較佳為0.1g/L~200g/L、更佳為

0.5g/L~150g/L。例如，其含量相對於所含的金、鉍、銀和銅的總量，通常以4倍莫耳~10倍莫耳使用。

【0135】由上述羥基羧酸、聚羧酸、氨基羧酸等硫醚以外的化合物組成的絡合劑(D)相對於鍍浴的含量適宜為0.01g/L~500g/L、較佳為0.1g/L~400g/L、更佳為1g/L~300g/L。

【0136】本發明1的錫和錫合金電鍍浴中還可以含有表面活性劑、抗氧化劑、光亮劑、半光亮劑、增滑劑、穩定劑、pH調節劑、導電性鹽、防腐劑、消泡劑等各種添加劑。

【0137】為了改善鍍膜的外觀、緻密性、平滑性、密合性等，上述表面活性劑可以使用常規的陰離子型、陽離子型、非離子型、或者兩性等各種表面活性劑。特別是，非離子型表面活性劑對於實用性錫和錫合金被膜的形成很重要。

【0138】作為上述陰離子型表面活性劑，可列舉出烷基硫酸鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽等。作為陽離子型表面活性劑，可列舉出單~三烷基胺鹽、二烷基二甲基銨鹽、烷基二甲基乙基銨鹽、烷基二甲基羥乙基銨鹽、烷基二甲基乙基銨鹽、三甲基苄基銨鹽、烷基二甲基苄基銨鹽、三甲基烷基銨鹽等。作為非離子型表面活性劑，可列舉出：在C1~C20烷醇、苯酚、萘酚、雙酚類、C1~C25烷基苯酚、芳基烷基苯酚、C1~C25烷基萘酚、C1 ~C25烷氧基磷酸(鹽)、脫水山梨醇酯、聚亞烷基二醇、C1~C22脂肪族酰胺等上加成縮合2~300莫耳環氧乙烷(EO)和/或環氧丙烷(PO)而成的化合物、乙二胺聚氧乙烯醚-聚氧丙烯醚嵌段共聚物等。作為兩性表面活性劑，可列舉出羧基甜菜鹼、咪

唑啉甜菜鹼、氨基羧酸等。

【0139】作為上述增滑劑，可列舉出：β-萘酚、β-萘酚-6-磺酸、β-萘磺酸、間氯苯甲醛、對硝基苯甲醛、對羥基苯甲醛、(鄰、對)甲氧基苯甲醛、香草醛、(2,4-、2,6-)二氯苯甲醛、(鄰、對)氯苯甲醛、1-萘甲醛、2-萘甲醛、2(4) -羥基-1-萘甲醛、2(4)-氯-1-萘甲醛、2(3)-噻吩甲醛、2(3)-呋喃甲醛、3-吲哚甲醛、水楊醛、鄰苯二醛、甲醛、乙醛、三聚乙醛、丁醛、異丁醛、丙醛、正戊醛、丙烯醛、巴豆醛、乙二醛、羥醛、丁二醛、己醛、異戊醛、丙烯醛、戊二醛、1-亞苄基-7-庚醛、2,4-己二烯醛、肉桂醛、苄基巴豆醛、胺醛縮合物、異亞丙基丙酮、異佛爾酮、雙乙酰、己二酮-3,4、乙酰丙酮、3-氯亞苄基丙酮、sub.亞吡啶基丙酮、sub.亞糠基丙酮、sub.噻吩亞甲基丙酮、4-(1-萘基)-3-丁烯-2-酮、4-(2-呋喃基)-3 -丁烯-2-酮、4-(2-苯硫基)-3-丁烯-2-酮、薑黃素、亞苄基乙酰丙酮、苯亞甲基丙酮、苯乙酮、(2,4 -、3,4-)二氯苯乙酮、亞苄基苯乙酮、2-肉桂基噻吩(2-cinnamylthiophene)、2-(ω-苯甲酰基)乙烯基呋喃(2-(ω-benzoyl)vinylfuran)、乙烯基苯基酮、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、巴豆酸、亞丙基-1,3-二羧酸、肉桂酸、(鄰、間、對)甲苯胺、(鄰、對)氨基苯胺、苯胺、(鄰、對)氯苯胺、(2,5-、3,4-)氯甲基苯胺、N-單甲基苯胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、N-苯基-(α-、β-)萘胺、甲基苯並三唑、1,2,3-三嗪、1, 2,4-三嗪、1,3,5-三嗪、1,2,3-苯並三嗪、咪唑、2-乙烯基吡啶、吲哚、喹啉、單乙醇胺與鄰香草醛的反應物、聚乙烯醇、鄰苯二酚、對苯二酚、間苯二酚、聚乙烯亞胺、乙二胺四乙酸二鈉、聚乙烯吡咯烷酮等。

【0140】另外，明膠、多聚蛋白胨(polypeptone)、N-(3-羥基亞丁基)-

對磺胺酸、N-亞丁基磺胺酸、N-肉桂醯亞基磺胺酸(N-cinnamoylidene sulfanilic acid)、2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基(1'))乙基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-乙基-4-甲基咪唑基(1'))乙基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-十一烷基咪唑基(1'))乙基-1, 3,5-三嗪、水楊酸苯酯、或者苯並噻唑類作為增滑劑也有效。

【0141】作為上述苯並噻唑類，可列舉出：苯並噻唑、2-甲基苯並噻唑、2-巯基苯並噻唑、2-(甲基巯基)苯並噻唑、2-氨基苯並噻唑、2-氨基-6-甲氧基苯並噻唑、2-甲基-5-氯苯並噻唑、2-羥基苯並噻唑、2-氨基-6-甲基苯並噻唑、2-氯苯並噻唑、2 ,5-二甲基苯並噻唑、6-硝基-2-巯基苯並噻唑、5-羥基-2-甲基苯並噻唑、2-苯並噻唑硫代乙酸等。

【0142】作為上述光亮劑或半光亮劑，與上述增滑劑也略有重複，可列舉出：苯甲醛、鄰氯苯甲醛、2,4,6-三氯苯甲醛、間氯苯甲醛、對硝基苯甲醛、對羥基苯甲醛、糠醛、1-萘甲醛、2-萘甲醛、2-羥基-1-萘甲醛、3-苊甲醛(acenaphthaldehyde)、亞苄基丙酮(苯亞甲基丙酮)、亞吡啶基丙酮(pyridylideneacetone)、亞糠基丙酮(furfurylideneacetone)、肉桂醛、茴香醛、水楊醛、巴豆醛、丙烯醛、戊二醛、三聚乙醛、香草醛等各種醛、三嗪、咪唑、吲哚、喹啉、2-乙烯基吡啶、苯胺、菲咯啉、新亞銅試劑、甲基吡啶酸、硫脲類、N-(3-羥基亞丁基)-對磺胺酸、N-亞丁基磺胺酸、N-肉桂醯亞基磺胺酸、2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基(1'))乙基-1,3,5-三嗪、2, 4-二氨基-6-(2'-乙基-4-甲基咪唑基(1'))乙基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-十一烷基咪唑基(1'))乙基-1,3,5-三嗪、水楊酸苯酯、或者苯並噻唑、2-甲苯並噻唑、2-氨基苯並噻唑、2-氨基-6-甲氧基苯並噻唑、2-甲基-5-氯苯並噻唑、2-羥基苯

並噻唑、2-氨基-6-甲基苯並噻唑、2-氯苯並噻唑、2,5-二甲基苯並噻唑、5-羥基-2-甲基苯並噻唑等苯並噻唑類、糖精等。

【0143】上述抗氧化劑用於防止鍍浴中Sn^{2+}的氧化，可列舉出抗壞血酸或其鹽、對苯二酚、鄰苯二酚、間苯二酚、氫醌、間苯三酚、甲酚磺酸或其鹽、苯酚磺酸或其鹽、鄰苯二酚磺酸或其鹽、對苯二酚磺酸或其鹽、羥基萘磺酸或其鹽、肼等。例如，在中性浴中優選抗壞血酸或其鹽等。

【0144】作為上述pH調節劑，可列舉出鹽酸、硫酸等各種酸、氨水、氫氧化鉀、氫氧化鈉等各種鹼等，甲酸、乙酸、丙酸等單羧酸類、硼酸類、磷酸類、草酸、琥珀酸等二羧酸類、乳酸、酒石酸等羥基羧酸類等也有效。

【0145】作為上述導電性鹽，可列舉出硫酸、鹽酸、磷酸、氨基磺酸、磺酸等的鈉鹽、鉀鹽、鎂鹽、銨鹽、胺鹽等，有時也可以通用作上述pH調節劑。

【0146】作為上述防腐劑，可列舉出硼酸、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、苯扎氯銨、苯酚、苯酚聚氧乙烯醚、百里酚、間苯二酚、異丙胺、癒創木酚等。

【0147】作為上述消泡劑，可列舉出普朗尼克表面活性劑、高級脂肪醇、炔醇以及它們的聚烷氧基化物、有機矽系消泡劑等。

【0148】如上所示，對本發明1的錫和錫合金電鍍浴進行了詳述，以下對本發明4的錫和錫合金電鍍浴進行說明。

【0149】將該本發明4與上述本發明1對比，本發明4中的成分(A)和成分(B)與本發明1相同，本發明1的鍍浴中可含有的各種添加劑也相同。

【0150】另一方面，本發明4所用的支化聚氧化烯化合物(C)和絡合劑(D)

與本發明1不同。

【0151】首先，上述本發明1中，脂肪族多胺的烯化氧加合物(C2)排除了乙二胺的環氧乙烷-環氧丙烷加合物(EO與PO的複合加合物)，而本發明4中的支化聚氧化烯化合物(C)是該被排除的乙二胺的環氧乙烷-環氧丙烷加合物(C21)。

【0152】接著，作為本發明4中的絡合劑(D)，可以使用屬於本發明1的絡合劑(D)的所有化合物中的特定硫醚化合物(b)~(c)、單環雜環基的一部分受限制的特定雜環式含硫化合物(d1)、羥基羧酸、聚羧酸、氨基羧酸、焦磷酸、多胺、氨基醇、以及它們的鹽。

【0153】因此，本發明4中，作為絡合劑(D)，不能使用本發明1的特定硫醚化合物(a)。

【0154】另外，對於本發明4的絡合劑(D)，本發明1的特定雜環式含硫化合物(d)中的一部分化合物的使用受限制，除此之外的化合物的使用不受限制。

【0155】在上述雜環式含硫化合物(d)中，對於“單環雜環基的一部分受限制”的含義進行說明，在上述雜環式含硫化合物(d)具備單環雜環基的情況下是指“從單環雜環基中排除四唑”，因此，硫醚基或巰基鄰接於四唑環基的化合物從本發明4的雜環式含硫化合物(d1)中排除，除此之外的化合物包含於本發明4的該化合物(d1)中。

【0156】即，本發明4的錫和錫合金電鍍浴必須將上述乙二胺的環氧乙烷-環氧丙烷加合物(C21)與上述特定的絡合劑(D)這兩個成分並用。

【0157】本發明6是使用上述本發明的錫和錫合金電鍍浴形成錫或錫合

金制的電沉積物的電子元件。電沉積物的代表例為突起電極(bump)，形成晶片、基板、或者引線框等。若使用本發明的錫和錫合金電鍍浴形成大量突起電極，則能夠良好地確保突起電極的高度均勻性。

【0158】接著，電沉積物的代表例為電沉積被膜。若使用本發明的錫和錫合金電鍍浴形成大量電沉積被膜，則可使被膜的厚度良好地均勻化，在填充通孔時能夠平穩地防止空隙(void)的產生。

【0159】上述電子元件選自玻璃基板、矽基板、藍寶石基板、晶片、印刷線路板、半導體集成電路、電阻、可變電阻、電容器、濾器、電感器、熱敏電阻、晶體振盪器、開關、導線、以及太陽能電池。

【0160】例如，通過應用本發明的錫和錫合金電鍍浴，在矽基板或晶片等上形成突起電極的情況下，本發明6的電子元件是形成有該突起電極的基板或晶片。另外，在引線框或基板上形成電沉積被膜的情況下，本發明6的電子元件是形成有鍍膜的引線框或基板。

【0161】使用本發明的錫和錫合金電鍍浴進行電鍍時，可以採用滾鍍、掛鍍、高速連續電鍍、無掛鍍(rackless plating)、杯鍍(cup plating)、浸鍍(dip plating)等各種電鍍方式。

【0162】作為電鍍的條件，浴溫為0℃以上、較佳為10℃~50℃左右，陰極電流密度為0.001A/dm^2~40A/dm^2、較佳為0.01A/dm^2~25A/dm^2。

【0163】在該電鍍之後，對析出的錫或錫合金進行回流或不進行回流，形成突起電極或電沉積被膜。

[實施例]

【0164】本發明的代表性實施例如下所述。

【0165】以下，依次說明本發明的錫和錫合金電鍍浴的實施例、使用由該實施例所得的鍍浴通過電鍍在半導體基板上形成突起電極的製造例、對由該製造例所得的大量突起電極群進行的抑制形成異常的適合性的評價試驗例。

【0166】本發明並不限於上述實施例、製造例、試驗例，當然在本發明的技術構思的範圍內可進行任意變形。

[錫和錫合金電鍍浴的實施例]

【0167】根據鍍浴的種類將下列實施例1~29分類如下。

實施例1~4、28：錫鍍浴

實施例5~6：錫-鋅合金鍍浴

實施例7~14、27、29：錫-銀合金鍍浴

實施例15~18：錫-銅合金鍍浴

實施例19~20：錫-鉍合金鍍浴

實施例21：錫-銦合金鍍浴

實施例22：錫-鎳合金鍍浴

實施例23：錫-金合金鍍浴

實施例24：錫-鈷合金鍍浴

實施例25：錫-銻合金鍍浴

實施例26：錫-鉛合金鍍浴

【0168】根據鍍浴中加入的支化聚氧化烯化合物(C)的種類將實施例1~29分類如下。應予說明，實施例16屬於本發明4，其他實施例均屬於本發明1。

【0169】實施例1~2、6~7、9、12、14、17、19、22~23、25：

脂肪族單胺的烯化氧加合物(C1)

【0170】實施例3、8、13、21、26、28~29：

脂肪族多胺的烯化氧加合物(C2)

【0171】實施例11、15：

三羥甲基丙烷的烯化氧加合物(C3)

【0172】實施例4、20、24、27：

甘油的烯化氧加合物(C4)

【0173】實施例5、10、18：

聚甘油的烯化氧加合物(C5)

【0174】實施例16：

乙二胺的環氧乙烷-環氧丙烷加合物(C21)

【0175】另一方面，比較例1~3是不含本發明所用的支化聚氧化烯化合物(C)的空白例，比較例1是錫鍍浴之例、比較例2是錫-銀合金鍍浴之例，比較例3是錫-銅合金鍍浴之例。

【0176】應予說明，下列實施例中的“化Cn”(n＝1~5的整數)是化合物Cn(n＝1~5的整數)的簡稱，表示實施例中添加的支化聚氧化烯化合物(C)中，分類為上述化合物(C1)~(C5)的哪一種。

【0177】(1)實施例1

【0178】按照下列組成製成錫電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：80g/L

甲磺酸(以游離酸計)：100g/L

雙酚A聚氧乙烯(EO13莫耳)：10g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-十二烷基胺(EO5莫耳-PO10莫耳)(化C1)：2g/L

對苯二酚磺酸鉀：2g/L

異丙醇：2g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：8A/dm^2

【0179】**(2)實施例2**

【0180】按照下列組成製成錫電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：65g/L

甲磺酸(以游離酸計)：100g/L

苯乙烯化苯酚聚氧乙烯醚(EO20莫耳)：10g/L

苄基三甲基氫氧化銨(benzyltrimethyl ammonium hydroxide)：1g/L

鄰苯二酚磺酸：2.5g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-丁胺(EO8莫耳-PO12莫耳)(化C1)：2g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：10A/dm^2

【0181】**(3)實施例3**

【0182】按照下列組成製成錫電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：50g/L

甲磺酸(以游離酸計)：100g/L

枯基苯酚聚氧乙烯醚(cumylphenol polyethoxylate，EO6莫耳)：5g/L

鄰苯二酚磺酸：2.5g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-二亞乙基三胺(EO40莫耳-PO25莫耳)(化C2)：1g/L

[電鍍條件]

浴溫：25℃

陰極電流密度：3A/dm^2

【0183】**(4)實施例4**

【0184】按照下列組成製成錫電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：85g/L

甲磺酸(以游離酸計)：80g/L

十二烷基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽(lauryldimethyl ethylammonium ethylsulfate)：5g/L

苯亞甲基丙酮：2g/L

甲氧基鄰苯二酚：3g/L

異丙醇：2g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-甘油醚(EO30莫耳-PO10莫耳)(化C4)：1g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：8A/dm^2

【0185】**(5)實施例5**

【0186】按照下列組成製成錫-鋅合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：45g/L

氯化鋅(以Zn^{2+}計)：25g/L

葡萄糖酸：100g/L

甲磺酸(以游離酸計)：50g/L

聚(二烯胺丙胺)聚合物：0.5g/L

烷基二苯醚二磺酸鈉：0.2g/L

聚氧乙烯-聚甘油醚(EO30莫耳)(化C5)：1g/L

氫氧化鈉：適量(調節至pH5)

[電鍍條件]

浴溫：25℃

陰極電流密度：2A/dm^2

【0187】(6)實施例6

【0188】按照下列組成製成錫-鋅合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：40g/L

甲磺酸鋅(以Zn^{2+}計)：60g/L

檸檬酸：100g/L

甲磺酸(以游離酸計)：100g/L

氯化三甲基苄基銨：3g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-油胺(EO15莫耳-PO5莫耳)(化C1)：0.5g/L

氨水：適量(調節至pH5)

[電鍍條件]

浴溫：25℃

陰極電流密度：2A/dm^2

【0189】**(7)實施例7**

【0190】按照下列組成製成錫-銀合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：60g/L

甲磺酸銀(以Ag^{+}計)：0.8g/L

甲磺酸(以游離酸計)：150g/L

1-(2-二甲氨基乙基)-5-巯基四唑：2g/L

3,6-二硫雜辛烷-1,8-二醇：2g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-椰子油胺(EO10莫耳-PO10莫耳)(化C1)：2g/L

對苯二酚：0.5g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：10A/dm^2

【0191】**(8)實施例8**

【0192】按照下列組成製成錫-銀合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：80g/L

甲磺酸銀(以Ag^{+}計)：0.6g/L

甲磺酸(以游離酸計)：200g/L

4,7-二硫雜癸烷-1,10-二醇：5g/L

對苯二酚磺酸鉀：2g/L

苯亞甲基丙酮：0.05g/L

異丙醇：2g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-二亞乙基三胺(EO40莫耳-PO25莫耳)(化C2)：1.5g/L

[電鍍條件]

浴溫：35℃

陰極電流密度：15A/dm^2

【0193】**(9)實施例9**

【0194】按照下列組成製成錫-銀合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：70g/L

甲磺酸銀(以Ag^{+}計)：0.5g/L

甲磺酸(以游離酸計)：180g/L

硫代雙(十二乙二醇)：120g/L

氫醌磺酸：1.5g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-二醇(EO15莫耳-PO35莫耳)：1.0g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-十二烷基胺(EO5莫耳-PO10莫耳)(化C1)：2.0g/L

[電鍍條件]

浴溫：25℃

陰極電流密度：10A/dm^2

【0195】**(10)實施例10**

【0196】按照下列組成製成錫-銀合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：65g/L

甲磺酸銀(以Ag^{+}計)：0.6g/L

甲磺酸(以游離酸計)：200g/L

1,10-二氨基-4,7-二硫雜癸烷：10g/L

二甲基苄基十二烷基銨磺酸鹽(dimethylbenzyl laurylammonium

sulfonate)：1g/L

烷基二苯醚二磺酸鈉：0.5g/L

氨基鄰苯二酚：2g/L

聚氧丙烯-聚甘油醚(PO15莫耳)(化C5)：8g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：10A/dm^2

【0197】**(11)實施例11**

【0198】按照下列組成製成錫-銀合金電鍍浴。

羥基乙磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：80g/L

羥基乙磺酸銀(以Ag^{+}計)：1.5g/L

羥基乙磺酸(以游離酸計)：80g/L

1-(間氯磺基苯基)-5-巰基-1H-四唑鈉：5g/L

3,6-二硫雜辛烷-1,8-二醇：5g/L

雙酚E聚氧乙烯醚(EO15莫耳)：5g/L

鄰苯二酚磺酸：2g/L

三羥乙基丙烷三聚氧乙烯-聚氧丙烯醚(EO15莫耳-PO3莫耳)(化C3)：5g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：10A/dm^2

【0199】**(12)實施例12**

【0200】按照下列組成製成錫-銀合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：50g/L

甲磺酸銀(以Ag^{+}計)：0.3g/L

甲磺酸(以游離酸計)：200g/L

硫代雙(十二乙二醇)：80g/L

枯基苯酚聚氧乙烯醚(EO10莫耳)：5g/L

十二烷基三甲基銨硫酸鹽：5g/L

鄰苯二酚磺酸：2g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-二醇(EO15莫耳-PO35莫耳)：1.0g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-十二胺(EO10莫耳-PO5莫耳)(化C1)：3g/L

[電鍍條件]

浴溫：25℃

陰極電流密度：10A/dm^2

【0201】(13)實施例13

【0202】按照下列組成製成錫-銀合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：50g/L

甲磺酸銀(以Ag^{+}計)：0.5g/L

甲磺酸(以游離酸計)：80g/L

二硫代二三唑：2.5g/L

4,7-二硫雜癸烷-1,10-二醇：1g/L

雙酚F聚氧乙烯醚(EO20莫耳)：10g/L

甲基對苯二酚：1g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-丙二胺(EO30莫耳-PO35莫耳)(化C2)：2g/L

[電鍍條件]

浴溫：25℃

陰極電流密度：8A/dm^2

【0203】(14)實施例14

【0204】按照下列組成製成錫-銀合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：60g/L

甲磺酸銀(以Ag^{+}計)：0.7g/L

甲磺酸(以游離酸計)：100g/L

硫代雙(十乙二醇)：100g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯十二烷基醚：2g/L

辛基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽：1g/L

對苯二酚磺酸鈉：2g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-烷基(C8~C18)胺(EO8莫耳-PO12莫耳)(化C1)：5g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：8A/dm^2

【0205】(15)實施例15

【0206】按照下列組成製成錫-銅合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：60g/L

甲磺酸銅(以Cu^{2+}計)：1g/L

甲磺酸(以游離酸計)：120g/L

硫代二乙醇酸：8g/L

雙酚A聚氧乙烯醚(EO10莫耳)：10g/L

N-二甲基二苯基銨甲基硫酸鹽：0.5g/L

連苯三酚：2g/L

三羥甲基丙烷三聚氧乙烯-聚氧丙烯醚(EO30莫耳-PO12莫耳)(化C3)：4g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：4A/dm^2

【0207】(16)實施例16

【0208】按照下列組成製成錫-銅合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：50g/L

甲磺酸銅(以Cu^{2+}計)：0.7g/L

甲磺酸(以游離酸計)：120g/L

硫二甘醇：10g/L

十二烷基苯酚聚氧乙烯醚：5g/L

對苯二酚磺酸鈉：2g/L

二苯基醚二磺酸鈉：1g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-乙二胺(EO30莫耳-PO35莫耳)(化C21)：1.5g/L

[電鍍條件]

浴溫：25℃

陰極電流密度：4A/dm^2

【0209】**(17)實施例17**

【0210】按照下列組成製成錫-銅合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：80g/L

甲磺酸銅(以Cu^{2+}計)：1.0g/L

甲磺酸(以游離酸計)：150g/L

5-巰基-1-苯基-1H-四唑：7g/L

聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚：5g/L

甲基鄰苯二酚：5g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-牛脂烷基胺(EO7莫耳-PO10莫耳)(化C1)：2g/L

[電鍍條件]

浴溫：25℃

陰極電流密度：8A/dm^2

【0211】**(18)實施例18**

【0212】按照下列組成製成錫-銅合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：50g/L

甲磺酸銅(以Cu^{2+}計)：0.7g/L

甲磺酸(以游離酸計)：120g/L

硫二甘醇：10g/L

雙酚A聚氧乙烯醚(EO13莫耳)：5g/L

烷基二苯醚二磺酸銨：1g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-聚甘油醚(EO15莫耳-PO15莫耳)(化C5)：1g/L

對苯二酚磺酸鉀：2g/L

[電鍍條件]

浴溫：25℃

陰極電流密度：2A/dm^2

【0213】**(19)實施例19**

【0214】按照下列組成製成錫-鉍合金電鍍浴

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：15g/L

甲磺酸鉍(以Bi^{3+}計)：60g/L

甲磺酸(以游離酸計)：100g/L

2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑：10g/L

辛基苯基醚聚氧乙烯醚(EO20莫耳)

鄰苯二酚磺酸：2g/L

聚氧乙烯椰子油烷基胺(EO10莫耳)(化C1)：3g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：3A/dm^2

【0215】**(20)實施例20**

【0216】按照下列組成製成錫-鉍合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：20g/L

甲磺酸鉍(以Bi^{3+}計)：50g/L

甲磺酸(以游離酸計)：90g/L

5-巯基-1-甲基四唑：10g/L

萘磺酸鈉甲醛縮合物：7g/L

鄰苯二酚磺酸：3g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-甘油醚(EO30莫耳-PO6莫耳)(化C4)：1g/L

[電鍍條件]

浴溫：40℃

陰極電流密度：4.5A/dm^2

【0217】**(21)實施例21**

【0218】按照下列組成製成錫-銦合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：2g/L

甲磺酸銦(以In^{3+}計)：30g/L

檸檬酸：200g/L

聚(二烯胺丙胺)聚合物：0.5g/L

二苯基醚二磺酸鈉：0.2g/L

乙二胺聚氧丙烯(PO4莫耳)(化C2)：0.5g/L

氫氧化鈉：適量(調節為pH6)

[電鍍條件]

浴溫：55℃

陰極電流密度：1.5A/dm^2

【0219】**(22)實施例22**

【0220】按照下列組成製成錫-鎳合金電鍍浴。

氯化亞錫(以Sn^{2+}計)：30g/L

氯化鎳(以Ni^{2+}計)：60g/L

甘氨酸：75g/L

二苯基醚二磺酸鈉：0.1g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-辛胺(EO10莫耳-PO5莫耳)(化C1)：1.0g/L

氫氧化鈉：適量(調節為pH7)

[電鍍條件]

浴溫：55℃

陰極電流密度：1.5A/dm^2

【0221】**(23)實施例23**

【0222】按照下列組成製成錫-金合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：50g/L

亞硫酸金鉀(以Au^{+}計)：8g/L

葡萄糖酸：100g/L

二苯胺二磺酸鈉：0.2g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-十八烷基胺(EO13莫耳-PO5莫耳)(化C1)：0.2g/L

氫氧化鉀：適量(調節為pH8)

[電鍍條件]

浴溫：35℃

陰極電流密度：1A/dm^2

【0223】**(24)實施例24**

【0224】按照下列組成製成錫-鈷合金電鍍浴。

氯化亞錫(以Sn^{2+}計)：25g/L

氯化鈷(以Co^{2+}計)：60g/L

鹽酸：10g/L

葡萄糖酸鈉：120g/L

苄基苯基二磺酸鈉：0.25g/L

聚氧乙烯甘油醚(EO15莫耳)(化C4)：0.5g/L

氫氧化鈉：適量(調節為pH2.0)

[電鍍條件]

浴溫：50℃

陰極電流密度：1.5A/dm^2

【0225】**(25)實施例25**

【0226】按照下列組成製成錫-銻合金電鍍浴。

1-羥基乙烷-1,1-二磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：40g/L

1-羥基乙烷-1,1-二磺酸銻(以Sb^{3+}計)：8g/L

1-羥基乙烷-1,1-二磺酸(以游離酸計)：150g/L

十二烷基苯基醚聚氧乙烯醚(EO10莫耳)：0.1g/L

鄰苯二酚：3g/L

二苯基醚二磺酸鈉：0.2g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-十六胺(EO15莫耳-PO5莫耳)(化C1)：0.5g/L

氫氧化鈉：適量(調節為pH2.0)

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：1A/dm^2

【0227】**(26)實施例26**

【0228】按照下列組成製成錫-鉛合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：60g/L

甲磺酸鉛(以Pb^{2+}計)：30g/L

甲磺酸：100g/L

雙酚A聚氧乙烯醚(EO13莫耳)：10g/L

烷基聚(二烯胺丙胺)聚合物：0.5g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-十八烷基丙二胺(EO12莫耳-PO9莫耳)(化C2)：

0.2g/L

[電鍍條件]

浴溫：25℃

陰極電流密度：5A/dm^2

【0229】**(27)實施例27**

【0230】按照下列組成製成錫-銀合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：60g/L

甲磺酸銀(以Ag^{+}計)：0.8g/L

甲磺酸(以游離酸計)：150g/L

硫脲：5g/L

聚氧乙烯聚氧丙烯-甘油醚(EO30莫耳-PO6莫耳)(化C4)：2g/L

對苯二酚：0.5g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：10A/dm^2

【0231】**(28)實施例28**

【0232】按照下列組成製成錫電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：85g/L

甲磺酸(以游離酸計)：200g/L

枯基苯酚聚氧乙烯(EO10莫耳)：5g/L

十二烷基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽：5g/L

對苯二酚磺酸鉀：0.5g/L

聚氧丙烯乙二胺(PO4莫耳)(化C2)：1g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：8A/dm^2

【0233】(29)實施例29

【0234】按照下列組成製成錫-銀合金電鍍浴。

羥基乙磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：80g/L

羥基乙磺酸銀(以Ag^{+}計)：1.5g/L

羥基乙磺酸(以游離酸計)：80g/L

1-(間氯磺基苯基)-5-巰基-1H-四唑鈉：5g/L

3,6-二硫雜辛烷-1,8-二醇：5g/L

雙酚E聚氧乙烯醚(EO15莫耳)：5g/L

鄰苯二酚磺酸：2g/L

聚氧乙烯乙二胺(EO20莫耳)(化C2)：2g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：10A/dm^2

【0235】**(30)比較例1**

【0236】以實施例1為基礎，不含本發明所用的支化聚氧化烯化合物(C)之例。即，按照下列組成製成錫電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：80g/L

甲磺酸(以游離酸計)：100g/L

雙酚A聚氧乙烯：10g/L

對苯二酚磺酸鉀：2g/L

異丙醇：2g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：8A/dm^2

【0237】**(31)比較例2**

【0238】以實施例7為基礎，不含本發明所用的支化聚氧化烯化合物(C)之例。即，按照下列組成製成錫-銀合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：60g/L

甲磺酸銀(以Ag^{+}計)：0.8g/L

甲磺酸(以游離酸計)：150g/L

1-(2-二甲氨基乙基)-5-巯基四唑：2g/L

3,6-二硫雜辛烷-1,8-二醇：2g/L

雙酚A聚氧乙烯醚(EO13莫耳)：10g/L

對苯二酚：0.5g/L

[電鍍條件]

浴溫：30℃

陰極電流密度：10A/dm^2

【0239】(32)比較例3

【0240】以實施例17為基礎，不含本發明所用的支化聚氧化烯化合物(C)之例。即，按照下列組成製成錫-銅合金電鍍浴。

甲磺酸亞錫(以Sn^{2+}計)：80g/L

甲磺酸銅(以Cu^{2+}計)：1.0g/L

甲磺酸(以游離酸計)：150g/L

5-巰基-1-苯基-1H-四唑：7g/L

聚氧乙烯苯乙烯化苯基醚：5g/L

甲基鄰苯二酚：5g/L

[電鍍條件]

浴溫：25℃

陰極電流密度：8A/dm^2

【0241】接著，使用上述實施例1~29和比較例1~3的各錫或錫合金電鍍浴大量形成突起電極，對突起電極的異常析出數進行評價。

[由電鍍形成突起電極的實施例]

【0242】通過電鍍(電鍍條件如各實施例和比較例末尾所示)，使用實施例1~29和比較例1~3的各錫或錫合金電鍍浴在基板上形成突起電極群(5000個左右)。

[突起電極的高度均勻性(異常析出抑制性)的評價試驗例]

【0243】對於使用上述錫或錫合金鍍浴通過電鍍在矽基板上形成的多個突起電極，測量異常生長的突起電極數。使用該測量值，如下列式(p)所示，計算出異常析出的突起電極數的比例A(%)，對異常析出發生頻率的優劣進行定量評價。在此情況下，以突起電極的高度是否超過平均膜厚的±30%來判定突起電極的異常生長，按照下列評價標準對異常析出抑制性進行評價。

$$A = N(abn)/N(all) \times 100 \quad \cdots(p)$$

N(abn)：異常生長的突起電極數

N(all)：總突起電極數

[評價標準]

◎：比例A小於0.1%。

○：比例A為0.1%以上且小於0.25%。

△：比例A為0.25%以上且小於0.5%。

×：比例A為0.5%以上

以下表1示出試驗結果。

	異常析出抑制性		異常析出抑制性
實施例 1	◎	實施例 17	○
2	◎	18	◎
3	○	19	○
4	○	20	○
5	◎	21	○
6	◎	22	○
7	◎	23	△
8	○	24	△
9	○	25	○

10	◎	26	○
11	◎	27	△
12	◎	28	◎
13	◎	29	◎
14	○	比較例 1	×
15	○	2	×
16	○	3	×

[試驗結果的評價]

【0244】(1)錫電鍍浴

【0245】首先，錫電鍍浴中，比較例1是不含本發明所用的支化聚氧化烯化合物(C)的空白例，將該比較例1與含有化合物(C)的實施例1~4、28對比，比較例1為x評價，而實施例1~4、28為◎或○評價。

【0246】特別是，實施例1與比較例1除了是否將化合物(C1)用作支化聚氧化烯化合物(C)以外均相同，但比較例1為x評價而實施例1為◎評價，可確認實施例1與比較例1相比具有顯著的有效性。

【0247】(2)錫-銀合金電鍍浴

【0248】錫-銀合金電鍍浴中，比較例2是不含本發明所用的支化聚氧化烯化合物(C)的空白例，將該比較例2與含有化合物(C)的實施例7~14、29對比，比較例2為x評價，而實施例7~14、29為◎或○評價。

【0249】特別是，實施例7與比較例2除了是否將化合物(C1)用作支化聚氧化烯化合物(C)以外均相同，但比較例2為x評價而實施例7為◎評價，可確認實施例7與比較例2相比具有顯著的有效性。

【0250】應予說明，實施例27是錫-銀合金鍍浴之例，可推定雖然存在支化聚氧化烯化合物(C)但不存在絡合劑(D)，因此評價為△。

【0251】(3)錫-銅合金電鍍浴

【0252】錫-銅合金電鍍浴中，比較例3是不含本發明所用的支化聚氧化烯化合物(C)的空白例，將該比較例3與含有化合物(C)的實施例15~18對比，比較例3為x評價，而實施例15~18為◎或○評價。

【0253】特別是，實施例17與比較例3除了是否將化合物(C1)用作支化聚氧化烯化合物(C)以外均相同，但比較例3為x評價而實施例17為○評價，可確認實施例17與比較例3相比具有顯著的有效性。

【0254】(4)錫和錫合金電鍍浴的評價

【0255】綜合上述(1)~(3)，可確認若錫或規定的錫合金鍍浴中含有支化聚氧化烯化合物(C)，則與不含化合物(C)的情況相比，在抑制異常析出的發生方面具有明顯優勢。

【0256】另外，對於錫-鉍合金、錫-銦合金、錫-鋅合金、錫-鎳合金等上述(1)~(3)所示以外的錫合金鍍浴，多數為○評價以上，因此可推定化合物(C)對於這些錫合金鍍浴也同樣有效。

【0257】應予說明，對於△評價的鍍浴，在實用性方面沒有太大問題，如上所述，考慮通過像實施例27那樣添加絡合劑(D)、或者添加化合物(C)和絡合劑(D)的組合，這些鍍浴也可提高至○評價以上。

【0258】因此，可判定若利用含有支化聚氧化烯化合物(C)的本發明的錫和錫合金電鍍浴形成大量突起電極群，則能夠平穩地抑制部分電極異常大或異常小等形狀不良的發生、或者未鍍現象的產生等不良現象，在品質管理方面良好地提高成品率。

【0259】由此，對實施例1~29進行詳細討論。

【0260】按照鍍浴中添加的每一種支化聚氧化烯化合物(C)對抑制異常生長等的形成不良的功能的有效性進行研究，無論是脂肪族單胺或多胺的烯化氧加合物(C1)~(C2)、三羥甲基丙烷的烯化氧加合物(C3)、還是甘油或聚甘油的烯化氧加合物(C4)~(C5)，評價為◎或○評價的佔多數。由此可判定，向錫或錫合金鍍浴中添加這些化合物(C1)~(C5)，在形成大量突起電極等時發揮了優異的抑制異常生長等的功能。

【0261】另外還可知，實施例16屬於本發明4，若將乙二胺的環氧乙烷和環氧丙烷的複合加合物(C21)與規定的絡合劑(D)組合，則可有效抑制異常生長等形成不良，而像屬於本發明1的實施例28~29那樣，即便使用乙二胺的環氧乙烷的單獨加合物、或環氧丙烷的單獨加合物，也能獲得異常生長等形成不良的抑制功能優異的鍍浴。

[產業利用性]

【0262】利用本發明的錫和錫合金電鍍浴，能夠形成可抑制異常生長等形成不良，在品質管理方面良好地確保成品率的提高的大量電沉積物(突起電極、電沉積被膜)。

【符號說明】無。

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】無。

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】無。

【序列表】(請換頁單獨記載) 無。

申請專利範圍

1. 一種錫和錫合金電鍍浴，其含有：

(A)可溶性鹽，其是亞錫鹽，或者是亞錫鹽與選自鋅、鎳、鉍、鈷、銦、銻、金、銀、銅、以及鉛中至少一種的金屬的鹽的混合物；

(B)酸或其鹽；以及

(C)支化聚氧化烯化合物，其選自以下化合物(C1)、(C2)、(C3)、(C4)、以及(C5)中的至少一種：

[(C1)分子內胺結構的氮原子上鍵合有多個氧化烯鏈的脂肪族單胺的烯化氧加合物、

(C2)分子內胺結構的至少一個氮原子上鍵合有多個氧化烯鏈的脂肪族多胺的烯化氧加合物(但是，乙二胺的環氧乙烷-環氧丙烷加合物除外)、

(C3)分子內醇結構的多個氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的三羥甲基烷烴或三羥乙基烷烴的烯化氧加合物、

(C4)分子內醇結構的多個氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的甘油的烯化氧加合物、

(C5)分子內醇結構的多個氧原子上分別鍵合有氧化烯鏈的聚甘油的烯化氧加合物]；

其中該化合物(C1)是選自聚氧乙烯聚氧丙烯-十二烷基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯-丁胺、聚氧乙烯聚氧丙烯-油胺、聚氧乙烯聚氧丙烯-椰子油胺、聚氧乙烯聚氧丙烯-十二胺、聚氧乙烯聚氧丙烯-烷基(C8~C18)胺、聚氧乙烯聚氧丙烯-牛脂烷基胺、聚氧乙烯椰子油烷基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯-辛胺、聚氧乙烯聚氧丙烯-十八烷基胺、以及聚氧乙烯聚氧丙烯-十六胺

中的至少一種；

該化合物(C2)是選自聚氧乙烯聚氧丙烯-二亞乙基三胺、聚氧乙烯聚氧丙烯-丙二胺、聚氧乙烯聚氧丙烯-十八烷基丙二胺、聚氧丙烯乙二胺、以及聚氧乙烯乙二胺中的至少一種。

2. 如請求項1之錫和錫合金電鍍浴，其特徵在於，

上述支化聚氧化烯化合物(C)中：

化合物(C3)是三羥甲基丙烷三聚氧乙烯醚，

化合物(C4)是聚氧丙烯甘油醚，

化合物(C5)是聚氧丙烯聚甘油醚。

3. 如請求項1或2之錫和錫合金電鍍浴，其特徵在於，

上述錫和錫合金電鍍浴還含有(D)絡合劑，其是選自硫醚化合物、雜環式含硫化合物、羥基羧酸、聚羧酸、氨基羧酸、焦磷酸、多胺、氨基醇、以及它們的鹽中的至少一種絡合劑，

上述硫醚化合物選自以下化合物(a)、化合物(b)、以及化合物(c)：

[(a)下式(a)表示的脂肪族硫醚化合物：

Xn-R1-S-(CH2CH2S)m-R2-Xn　…(a)

(式(a)中，R1、R2為C2~C4亞烷基；X選自OH、SO3H、SO3M(M為鹼金屬、氨、或胺)、NRaRb(Ra、Rb為氫、C1~C6烷基)、以及CONRaRb(Ra、Rb為氫、C1~C6烷基)，任選鍵合於構成R1、R2的亞烷基鏈中的任意碳原子上；m為1~2的整數；n為1~4的整數)

(b)下式(b)表示的脂肪族硫醚化合物：

H-(OA)n-S-(OA)n-H　…(b)

(式(b)中，A為亞乙基或亞丙基(構成亞乙基或亞丙基鏈的碳原子上任選鍵合有羥基)；n為1~25的整數)

(c)芳香族硫醚化合物，其分子中具有一個或重複多個單、二或三硫醚鍵，並且位於該鍵的兩端選自脂肪族、脂環、芳香環、以及雜環的原子團中的至少一個具有一個以上鹼性氮原子]，

上述雜環式含硫化合物為以下化合物(d)：

[(d)雜環式含硫化合物，其具有含有1~5個選自氮、硫和氧中的至少一種原子的單環雜環基或稠雜環基(但是吡啶、嗎啉、苯並咪唑、苯並噻唑、苯並噁唑環基除外，單環雜環基或稠雜環基為選自四唑、三唑、噻唑、噻二唑、咪唑、喹啉、呋喃、嗎啉、噻吩、吡啶、噁唑、噁二唑、吡咯、吡唑、吡嗪、異噻唑、異噁唑、吡唑烷、嘧啶、噠嗪、吡咯烷、吲哚嗪、吲哚、異吲哚、吲唑、嘌呤、異喹啉、萘啶、喹喔啉、咔唑、菲咯啉、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、菲啶、吡咯啉、咪唑烷、吡唑啉、咪唑啉、哌啶、噠嗪、二氫吲哚、以及噻蒽中的任意雜環基)，並且鄰接於該雜環基鍵合有硫醚基或巰基]。

4. 一種錫和錫合金電鍍浴，其含有：

(A)可溶性鹽，其是亞錫鹽，或者是亞錫鹽與選自鋅、鎳、鉍、鈷、銦、銻、金、銀、銅、以及鉛中至少一種的金屬的鹽的混合物；

(B)酸或其鹽；

(C)乙二胺的環氧乙烷-環氧丙烷加合物(C21)；以及

(D)絡合劑，其是選自硫醚化合物、雜環式含硫化合物、羥基羧酸、聚羧酸、氨基羧酸、焦磷酸、多胺、氨基醇、以及它們的鹽中的至少一種絡

合劑，

上述硫醚化合物選自以下化合物(b)和化合物(c)：

[(b)下式(b)表示的脂肪族硫醚化合物：

H-(OA)n-S-(OA)n-H …(b)

(式(b)中，A為亞乙基或亞丙基(構成亞乙基或亞丙基鏈的碳原子上任選鍵合有羥基)；n為1~3的整數)

(c)芳香族硫醚化合物，其分子中具有一個或重複多個單、二或三硫醚鍵，並且位於該鍵的兩端選自脂肪族、脂環、芳香環、以及雜環的原子團中的至少一個具有一個以上鹼性氮原子]，

上述雜環式含硫化合物為以下化合物(d1)：

[(d1)雜環式含硫化合物，其具有含有1~5個選自氮、硫和氧中的至少一種原子的單環雜環基或稠雜環基(但是吡啶、嗎啉、苯並咪唑、苯並噻唑、苯並噁唑環基除外，單環雜環基或稠雜環基為選自三唑、噻唑、噻二唑、咪唑、喹啉、呋喃、嗎啉、噻吩、吡啶、噁唑、噁二唑、吡咯、吡唑、吡嗪、異噻唑、異噁唑、吡唑烷、嘧啶、嗒嗪、吡咯烷、吲哚嗪、吲哚、異吲哚、吲唑、嘌呤、異喹啉、萘啶、喹喔啉、咔唑、菲咯啉、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、菲啶、吡咯啉、咪唑烷、吡唑啉、咪唑啉、哌啶、哌嗪、二氫吲哚、以及噻蒽中的任意雜環基)，並且鄰接於該雜環基鍵合有硫醚基或巰基雜環式含硫化合物]。

5. 如請求項1或4中任一項之錫和錫合金電鍍浴，其特徵在於，

上述錫和錫合金電鍍浴中還含有選自表面活性劑、抗氧化劑、光亮劑、半光亮劑、pH調節劑、以及消泡劑中的至少一種添加劑。

6. 一種電子元件，係使用請求項1至5中任一項之錫和錫合金電鍍浴，在選自玻璃基板、矽基板、藍寶石基板、晶片、印刷線路板、半導體集成電路、電阻、可變電阻、電容器、濾器、電感器、熱敏電阻、晶體振盪器、開關、導線、以及太陽能電池中的任一種上形成有以錫或錫合金為材質的電沉積物。