

(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2004-536219

(P2004-536219A)

(43) 公表日 平成16年12月2日(2004.12.2)

| | | |
|---------------------------|--------------|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| C 2 5 D 3/60 | C 2 5 D 3/60 | 4 K O 2 3 |
| C 2 5 D 5/18 | C 2 5 D 5/18 | 4 K O 2 4 |
| C 2 5 D 7/10 | C 2 5 D 7/10 | |

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 44 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|------------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-572168 (P2002-572168) | (71) 出願人 | 503322548 |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年3月13日 (2002.3.13) | | マクダーミド・ピーエルシー |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成15年9月4日 (2003.9.4) | | イギリス・バーミンガム ビー9 4 イー |
| (86) 国際出願番号 | PCT/GB2002/001044 | | ユー・ボーデスリー・パーマーストリート |
| (87) 国際公開番号 | W02002/072923 | (74) 代理人 | 100060782 |
| (87) 国際公開日 | 平成14年9月19日 (2002.9.19) | | 弁理士 小田島 平吉 |
| (31) 優先権主張番号 | 0106131.6 | (72) 発明者 | ハードマン, ロデリック・デニス |
| (32) 優先日 | 平成13年3月13日 (2001.3.13) | | イギリス・バーミンガム ビー9 4 イー |
| (33) 優先権主張国 | 英国 (GB) | | ユー・ボーデスリー・パーマーストリート |
| | | | ・マクダーミドピーエルシー内 |
| | | (72) 発明者 | ピアソン, トレバー |
| | | | イギリス・クレイドリーヒース ビー6 4 |
| | | | 7 エイチアール・クリケタースメドウ8 |
| | | F ターム (参考) | 4K023 AB34 BA06 BA13 BA22 CB07 |
| | | | CB16 CB21 DA07 DA08 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 スズ合金沈着用の電解質媒体及びスズ合金の沈着方法

(57) 【要約】

物品をスズ - コバルト、スズ - ニッケル又はスズ - コバルト - ニッケルの各合金を用いて電気めっきするための電気めっき浴媒体は、少なくとも1種のスズ塩、コバルト塩及び/又はニッケル塩を含んで成る合金金属塩、グルコン酸又はヘプトン酸のナトリウム塩又はカリウム塩錯化剤のような、ヒドロキシカルボン酸又はそのアルカリ金属塩を含んで成る錯化剤、ホウ酸、及び浴に可溶な置換フェノール系化合物を含んで成る。めっき浴に通す電流処方は、スズの沈着を活性化又は拡散制御によって選択的に制御するための直流電流及びパルス電流の時間間隔を包含することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

合金金属約 2 重量%～約 15 重量%を含んで成るスズ合金を用いる基板の電気めっき方法であって、

a) 基板と、

1. 可溶性の第一スズ塩、
2. 合金金属の可溶性の塩、及び
3. 錯化剤

を含んで成る電気めっき浴媒体とを接触させること、並びに

b) 平均電流密度が合金金属が沈着するような密度である第一の条件、及び平均電流密度が、第一の条件の場合より低く、実質的にスズのみが沈着するような密度である第二の条件を包含する電流処方を適用すること

を含んで成る方法。

【請求項 2】

合金金属が、コバルト、ニッケル及び前者の組み合わせから成る群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

電気めっき浴が、更にホウ酸を含んで成る、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

スズ塩が、硫酸第一スズ、塩化第一スズ、メタンスルホン酸第一スズ、フッ化ホウ酸第一スズ、フェノールスルホン酸第一スズ及びトルエンスルホン酸第一スズから成る群から選ばれる、請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

合金金属の塩が、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、塩化コバルト、塩化ニッケル、メタンスルホン酸コバルト、メタンスルホン酸ニッケル、フッ化ホウ酸コバルト、フッ化ホウ酸ニッケル、フェノールスルホン酸コバルト、フェノールスルホン酸ニッケル、トルエンスルホン酸コバルト及びトルエンスルホン酸ニッケルから成る群から選ばれる、請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

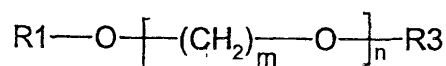
【請求項 6】

錯化剤が、モノ -、ジ - 又はポリ - ヒドロキシカルボン酸、又はそれらのアルカリ金属塩から成る群から選ばれる、請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

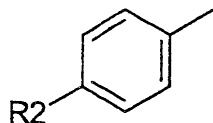
電気めっき浴媒体が、式：

【化 1】



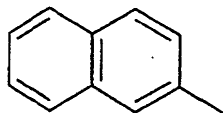
[式中、n は 1～100 の整数であり、m は 2 又は 3 であり、そして R 1 は、式：

【化 2】



(ここで R 2 は 1～14 個の炭素原子を有するアルキル基である) を有するフェノール基又は、式：

【化 3】



を有するアルファ又はベータナフタレン基のいずれかであり、
そして

R³は、H、CH₂CH₂OH、CH₂CH₂CH₂OH、
CH₂CH(OH)CH₂SO₃H又はCH₂CH₂CH₂SO₃Hである]

10

を有する、浴に可溶な、置換フェノール系化合物を含んで成る結晶粒微細化剤を、更に含んで成る、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

厚さが 5 ~ 50 ミクロンの範囲であるスズ合金電着被膜を生成する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

電流処方が、パルス電流を通すことを包含する、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

電流処方が、少なくとも 1 回の第一の時間間隔には直流を通し、そして少なくとも 1 回の第二の時間間隔には該パルス電流を通す、請求項 9 に記載の方法。

20

【請求項 11】

第一の時間間隔と第二の時間間隔が連続している、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

第一の時間間隔が約 10 秒 ~ 約 100 秒であり、そして第二の時間間隔が約 20 秒 ~ 約 200 秒である、請求項 10 又は 11 に記載の方法。

【請求項 13】

パルス電流の周波数が約 10 Hz ~ 約 500 Hz である、請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

パルス電流の第二の条件において、電流密度が実質的に零である、請求項 9 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 15】

パルス電流の使用率が、約 20 % ~ 約 50 % である、請求項 9 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

基板が軸受けであり、そして電気めっきされたスズ合金被膜が軸受け被膜を構成する、請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

スズと、コバルト及び / 又はニッケルを含んで成る合金金属との合金を電気めっきするための電気めっき浴媒体製造用の組成物であって、

40

(a) 硫酸第一スズ、塩化第一スズ、メタンスルホン酸第一スズ、フッ化ホウ酸第一スズ、フェノールスルホン酸第一スズ及びトルエンスルホン酸第一スズから成る群から選ばれる、少なくとも 1 種のスズ塩、

(b) 硫酸コバルト、硫酸ニッケル、塩化コバルト、塩化ニッケル、メタンスルホン酸コバルト、メタンスルホン酸ニッケル、フッ化ホウ酸コバルト、フッ化ホウ酸ニッケル、フェノールスルホン酸コバルト、フェノールスルホン酸ニッケル、トルエンスルホン酸コバルト及びトルエンスルホン酸ニッケルから成る群から選ばれる、少なくとも 1 種の合金金属、

(c) モノ - 、ジ - 又はポリ - ヒドロキシカルボン酸、又はそれらのアルカリ金属塩から成る群から選ばれる、1 種以上の浴錯化剤、及び

50

(d) ホウ酸

を含んで成る組成物。

【請求項 18】

スズ塩が、約 2 g / リットル ~ 約 80 g / リットルの量で存在する、請求項 17 に記載の組成物。

【請求項 19】

コバルト塩及び / 又はニッケル塩が、合計量約 10 g / リットル ~ 約 250 g / リットルで存在する、請求項 17 又は 18 に記載の組成物。

【請求項 20】

錯化剤が、約 20 g / リットル ~ 約 200 g / リットルの量で存在する、請求項 17、18 又は 19 に記載の組成物。

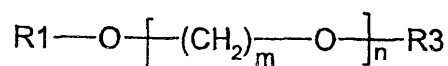
【請求項 21】

ホウ酸が、約 10 g / リットル ~ 約 150 g / リットルの量で存在する、請求項 17 ~ 20 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 22】

請求項 17 ~ 21 のいずれかに記載の組成物、及び式：

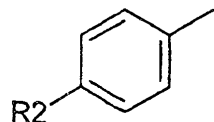
【化 4】



20

[式中、n は 1 ~ 100 の整数であり、m は 2 又は 3 であり、そして R 1 は、式：

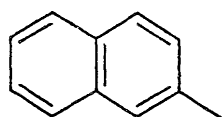
【化 5】



(ここで R 2 は 1 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル基である) を有するフェノール基又は、式：

30

【化 6】



を有するアルファ又はベータナフタレン基のいずれかであり、そして

R 3 は、H、CH₂CH₂OH、CH₂CH₂CH₂OH、CH₂CH(OH)CH₂SO₃H 及び CH₂CH₂CH₂SO₃H から成る群から選ばれる]

40

を有する、浴に可溶な、置換フェノール系化合物を含んで成る結晶粒微細化剤を含んで成る、スズ - コバルト合金を電気めっきするための電気めっき浴媒体。

【請求項 23】

結晶粒微細化剤が、約 10 ppm ~ 約 10 g / リットルの量で存在する、請求項 22 に記載の電気めっき浴媒体。

【請求項 24】

スズ塩が硫酸第一スズであり、そして合金金属塩が硫酸ニッケル及び硫酸コバルトの中の一方向又は両方である、請求項 22 又は 23 に記載の電気めっき浴媒体。

【請求項 25】

50

浴錯化剤が、ポリヒドロキシカルボン酸又はそのアルカリ金属塩である、請求項 22、23 又は 24 に記載の電気めっき浴媒体。

【請求項 26】

浴錯化剤が、グルコン酸ナトリウム、グルコヘプトン酸ナトリウム又はそのアルカリ金属塩である、請求項 25 に記載の電気めっき浴媒体。

【請求項 27】

錯化剤が 70 g / リットルと 200 g / リットルの間の量で存在し、そしてホウ酸が 50 g / リットル ~ 120 g / リットルの量で存在する、請求項 25 又は 26 に記載の電気めっき浴媒体。

【請求項 28】

結晶粒微細化剤が、浴に可溶なベータ - ナフトール誘導体である、請求項 22 ~ 27 のいずれかに記載の電気めっき浴媒体。

【請求項 29】

スズ塩が 10 g / リットル ~ 60 g / リットルの量で存在し、そして少なくとも 1 種の合金金属塩が合計で 70 g / リットルと 150 g / リットルの間の量で存在する、請求項 22 ~ 28 のいずれかに記載の電気めっき浴媒体。

【請求項 30】

結晶粒微細化剤が、0.5 g / リットル ~ 4 g / リットルの量で存在する、請求項 22 ~ 29 のいずれかに記載の電気めっき浴媒体。

【請求項 31】

媒体の操作温度が、約 20 と約 70 の間である、請求項 22 ~ 30 のいずれかに記載の電気めっき浴媒体。

【請求項 32】

媒体の操作 pH が、約 pH 2 と約 pH 5 の間である、請求項 22 ~ 31 のいずれかに記載の電気めっき浴媒体。

【請求項 33】

電気めっき浴媒体が、請求項 17 ~ 21 のいずれかに記載の組成物であるか、又は請求項 22 ~ 32 のいずれかに記載の媒体である、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 34】

請求項 22 ~ 32 のいずれかに記載の電気めっき浴媒体及びその媒体を収容するための容器を含んで成る電気めっき浴。

【請求項 35】

少なくとも 1 個のスズ陽極を包含する、請求項 34 に記載の電気めっき浴。

【請求項 36】

物品をスズ合金被膜で電気めっきする方法であって、物品を請求項 34 又は 35 に記載の電気めっき浴を浸せきする工程を包含する方法。

【請求項 37】

平均電流密度が、少くとも 1 種の合金金属が沈着するような密度である第一の条件、及び平均電流密度が、第一の条件の場合より低く、実質的にスズのみが沈着するような密度である第二の条件を包含する電流処方を適用する工程を包含する、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】

請求項 1 ~ 16、33、36 又は 37 のいずれかに記載の方法によって製造された電気めっきされた物品。

【請求項 39】

スズ合金電気めっき被膜が、約 2 ~ 約 15 % のコバルトを含有し残部がスズ及び不可避免な不純物であるスズ - コバルト合金である、請求項 38 に記載の物品。

【請求項 40】

スズ合金電気めっき被膜が、約 2 ~ 約 15 % のニッケルを含有し残部がスズ及び不可避免な不純物であるスズ - ニッケル合金である、請求項 38 に記載の物品。

10

20

30

40

50

【請求項 4 1】

スズ合金電気めっき被膜が、合計で約 2 ~ 約 1 5 % のニッケル及びコバルトを含有し残部がスズ及び不可避免的な不純物であるスズ - コバルト - ニッケル合金である、請求項 3 8 に記載の物品。

【請求項 4 2】

物品が軸受けである、請求項 3 8 ~ 4 1 のいずれかに記載の電気めっきされた物品。

【請求項 4 3】

スズ合金被膜は、厚さが少なくとも 5 ミクロンである、請求項 3 8 ~ 4 2 のいずれかに記載の物品。

【請求項 4 4】

スズ合金被膜は、厚さが 5 ~ 5 0 ミクロンの範囲である、請求項 4 3 に記載の物品。

【請求項 4 5】

実施例 1、2 又は 3 に参照して明細書中に記載した電気めっき浴媒体と実質的に同一の電気めっき浴媒体。

【請求項 4 6】

実施例 1 ~ 8 のいずれかに参照して明細書中に記載した方法と実質的に同一の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はスズ合金の沈着、特にスズ - コバルト合金、スズ - ニッケル合金及びスズ - ニッケル - コバルト合金の沈着に関し、そしてそのような合金を沈着させるのに用いる電解質媒体 (e l e c t r o l y t e m e d i a) に関する。本発明は、特に、そのような合金の、軸受け被膜 (b e a r i n g o v e r l a y s) としての使用に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ヨーロッパにおける、2 0 0 3 年 " E n d o f L i f e " 車両規制は、6 価クロム及び鉛のような毒性物質を排除して車両の「リサイクル性」を向上させることを目指している。自動車用途における鉛の一つの一般的な用途は、軸受被膜における鉛合金の使用である。被膜は、一般的には、より硬質の軸受け合金上に沈着した軟質の合金であって、共に作動する軸との適合性及び一体性のある表面を創りだし、また、軸の損傷を防ぐためにくず粒子 (d e b r i s) を埋め込む手段を提供する。現在、毎年、3 0 0 , 0 0 0 , 0 0 0 を超える軸受けシェル (s h e l l) がめっきされている。最も一般に用いられる軸受被膜材料は、少なくとも 9 0 % の鉛を含有する鉛 - スズ - 銅合金である。より高性能なエンジンにおいては、鉛 - インジウム (ここでは、軸受けの頂層にインジウムをめっきして、下層の鉛中に拡散させる) が一般的に用いられる。2 0 0 3 年規制に従うためには、鉛の代替物を見出す必要がある事は明らかである。

【0 0 0 3】

適切な代替合金は、軸受を適切に「埋め込む」(b e d i n) ことができる程度に十分に軟質でなければならず、そして該合金の融点は、エンジンの運転温度が 2 5 0 に達することがあり得るので、この温度を超える必要がある。スズ系の合金は、潤滑特性が良好であり、また十分軟質であるので一つの選択であることは明らかである。さらにスズの低毒性もまた有利である。スズは、その融点が低すぎるので単独で使用することはできない。製造が最も容易なスズ合金はスズ - 銅合金であろう。約 5 % の銅を含有するスズ - 銅合金は必要な融点を有するであろう。しかしながら、試験の結果、スズ - 銅合金は必要な疲労強度を有していない事が判明した。スズ亜鉛合金は容易に製造することが可能であるが、これらの合金は、合金中の亜鉛の犠牲腐蝕 (s a c r i f i c i a l c o r r o s i o n) が原因の白色腐蝕生成物の発生のために、腐蝕試験に合格しない。

【0 0 0 4】

その他のスズ系合金の例として、スズ - ニッケル、スズ - コバルト又はこれら 3 種の全ての金属を含んで成る 3 成分合金が挙げられる。軸受被膜に対してこれらの合金を使用する

10

20

30

40

50

ことは既に提案されている。特にスズ - コバルトが有利であることが見出された。特許文献 1 には、好ましくは 2 ~ 8 % のコバルトを含有するスズ - コバルト合金の使用が開示されている。これらの合金は、標準的な鉛 - スズ - 銅軸受被膜に比較してより優れた疲労抵抗性 (fatigue resistance) を有している (「サファイア (Sapphire)」試験機で試験した場合、60 ~ 70 Mpa に対して 90 ~ 100 Mpa) として特許請求されている。しかしながら、本出願人の知る限りでは、これらの合金は、要求される組成及び厚さを有するスズ - コバルト合金を製造することが困難であるために、商業的には利用されていない。特許文献 1 によれば、上記のスズ - コバルト合金被膜は、スズ及びコバルト塩並びにグルコン酸塩錯化剤 (complexant) を含有する電解質に浸せきした吸収性材料で被覆した陽極を用いて軸受けをブラッシングすることによって手動操作で被覆を行う、「ブラッシュめっき (Brush Plating)」として知られる技術によって製造された。この技術は大量生産技術には容易には適用できず、そして従って軸受被膜にスズ - コバルト合金を使用することは、その性能の優位性にも関わらず、商業的な実施は不可能であった。

【0005】

スズ - コバルト合金の製造については、その他の先行技術文献にも記載されている。スズ - コバルト合金の一つの商業的使用は、クロムの置き換えとしてのニッケルめっきされた部品のための薄い被膜の製造にある。しかしながら、スズの含量がわずかに 2 ~ 4 g / リットルであるので、これらの電解質から厚い被覆を製造することは不可能である。これらの電解質からは、金属間合金組成物 (intermetallic alloy composition) (20 ~ 25 % コバルト) に近い組成を有する被膜も製造される。しかし、軸受け合金用には金属間合金組成物は硬質過ぎ、最適な所望の組成は約 2 ~ 8 % コバルトである。

【0006】

幾つかの組成物が、スズ - コバルト合金のより厚い沈着物を製造するために適切であるとして特許請求している特許文献において、提案されてきた。

【0007】

特許文献 2 及び特許文献 3 において、ピロリン酸塩をベースとするアルカリ浴であって、そして光沢剤 (brightening agent) として有機硫黄化合物及び結晶粒微細化剤 (grain refining) としてペプトンを使用するアルカリ浴が示唆されている。ピロリン酸塩をベースとする浴には、第一スズイオンがアルカリ媒体中では安定ではなくて、めっき浴を役に立たなくする第二スズイオンに急速に酸化するという欠点がある。また、スズはこれらのピロリン酸塩浴中では効果的には溶解しないので、これらの浴では不溶性の陽極を使用せねばならない。従ってこれらの浴はめっきした軸受けの大量生産には適しない。

【0008】

塩化第一スズ及び塩化コバルトをベースとし、スズイオンを錯化しそしてコバルトの共沈着を容易にするために、フッ化物をも含むめっき浴に関して、幾つかの特許が与えられている (特許文献 4 及び特許文献 5)。これらの電解質は、腐食性と毒性が強く、そして、大量のアンモニウムイオンを含むために、その排水処理が困難である。さらに、これらの電解質は、広範囲の電流密度 (current density) にわたって金属間合金を生成するので、所望の組成の合金を製造するには不適切である。

【0009】

特許文献 6 には、クエン酸系めっき浴であって、そこからスズ - コバルト合金が沈着できるとして特許請求しためっき浴が記載されている。しかしながら、特許文献 6 記載の実施例の再現を本発明の出願人が試みたが、コバルトの沈着は見られず純粋なスズが沈着しただけ (エネルギー分散型 X 線分析によって検査した) であった。

【0010】

さらに最近の特許 (特許文献 7) には、アルカリ性媒体中又は酸性媒体中の何れかにおける第二スズをベースとするめっき浴が開示されている。めっき浴において亜スズ酸イオン

が形成するとスポンジ状に析出するため、第二スズ浴にスズ陽極を直接溶解させることが不可能なので、これらのめっき浴におけるスズ濃度の維持は非常に困難である。また、酸性浴を、第二スズをベースとして調合すると、スズは、結局アルファまたはメタ第二スズ酸として析出する傾向にある。

【特許文献 1】

米国特許第 4 7 9 5 6 8 2 号明細書

【特許文献 2】

米国特許第 3 9 5 1 7 6 0 号明細書

【特許文献 3】

米国特許第 4 0 2 1 3 1 6 号明細書

【特許文献 4】

米国特許第 3 9 6 6 5 6 4 号明細書

【特許文献 5】

米国特許第 4 0 2 9 5 5 6 号明細書

【特許文献 6】

米国特許第 4 1 6 8 2 2 3 号明細書

【特許文献 7】

米国特許第 4 8 2 8 6 5 7 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、スズ並びに、ニッケル及び／又はコバルトを含んで成る合金金属の、滑らかな機能性の合金被膜であって、約 50 ミクロンまでの及びそれを超える厚さ、並びに合金金属 (alloying metal) が約 1 ~ 25 % (好ましくは約 2 ~ 15 %、特に好ましくは約 2 ~ 8 %) である組成を有する被膜を沈着させる方法を提供すること、及び、その方法における使用に適した電解質媒体 (electrolyte media) 及び電気めっき浴 (electroplating bath) 及び浴媒体 (bath media) を提供することを目的とする。また、本発明は、その方法によって製造された、スズ合金及び軸受被膜に関する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の第一の観点によれば、

合金金属約 2 重量 % ~ 約 15 重量 % を含んで成るスズ合金を用いる基板 (substrate) の電気めっき方法であって、

a) 基板と、

1. 可溶性の第一スズ塩、

2. 合金金属の可溶性の塩、及び

3. 錯化剤 (complexing agent)

を含んで成る電気めっき浴媒体とを接触させること、並びに

b) 平均電流密度が、合金金属が沈着するような密度である第一の条件、及び平均電流密度が、第一の条件の場合より低く、実質的にスズのみが沈着するような密度である第二の条件を包含する、電流処方 (current regime) を適用すること

を含んで成る方法を提供する。

【0013】

電流処方がパルス電流 (pulsed current) を通すことを含んで成ることが特に好ましく、そして更に、電流処方が、少なくとも一回の第一の時間間隔 (time interval) には直流電流を通し、そして少なくとも一回の第二の時間間隔にはパルス電流を通す (apply) ことを含んで成ることが特に好ましい。

【0014】

好ましくは、スズ塩、合金金属塩及び錯化剤を、以下の本発明の第二の観点に従って記述

10

20

30

40

50

する物質からそれぞれ選択する。

【 0 0 1 5 】

本発明の第二の観点によれば、スズ並びに、コバルト及び／又はニッケル合金を含んで成る合金金属の電気めっきのための電気めっき浴媒体の製造用の組成物は、

(a) 硫酸第一スズ、塩化第一スズ、メタンスルホン酸第一スズ、フッ化ホウ酸第一スズ、フェノールスルホン酸第一スズ及びトルエンスルホン酸第一スズから成る群から選ばれる少なくとも１種のスズ塩；

(b) 硫酸コバルト、硫酸ニッケル、塩化コバルト、塩化ニッケル、メタンスルホン酸コバルト、メタンスルホン酸ニッケル、フッ化ホウ酸コバルト、フッ化ホウ酸ニッケル、フェノールスルホン酸コバルト、フェノールスルホン酸ニッケル、トルエンスルホン酸コバルト及びトルエンスルホン酸ニッケルから成る群から選ばれる少なくとも１種の合金金属塩；

(c) モノ - 、ジ - 又はポリ - ヒドロキシカルボン酸、又はそれらのアルカリ金属塩から成る群から選ばれる１種以上の浴錯化剤 (b a t h c o m p l e x a n t s) ；及び

(d) ホウ酸

を含んで成る。

【 0 0 1 6 】

スズ塩は約 2 ～ 約 8 0 g / リットルの濃度範囲で存在することが好ましい。コバルト塩又はニッケル塩又は両者の組合せの何れを用いてもよい。群 (b) の塩は、全体で、約 1 0 ～ 約 2 5 0 g / リットルの濃度範囲で、めっき浴中に存在することが好ましいであろう。浴錯化剤は、浴中に約 2 0 ～ 約 2 0 0 g / リットルの濃度で存在することが好ましいであろう。ポリカルボン酸が浴錯化剤として好ましいが、モノ - 及びジ - カルボン酸も本発明においてそれぞれ良好な結果を与え、好ましい。適切な浴錯化剤の好ましい例として、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、グルコヘプトン酸、アスコルビン酸、グリコール酸及びクエン酸又はそれらのアルカリ金属塩が挙げられる。ホウ酸は、浴中約 1 0 ～ 約 1 5 0 g / リットルの濃度範囲で存在することが好ましい。

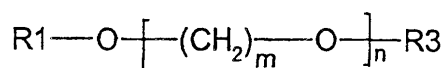
【 0 0 1 7 】

本発明の第三の観点によれば、本発明の第二の観点の組成物及び

(e) 式：

【 0 0 1 8 】

【 化 1 】

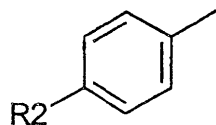


【 0 0 1 9 】

[式中、n は 1 ～ 1 0 0 の整数であり、m は 2 又は 3 であり、そして R 1 は、式：

【 0 0 2 0 】

【 化 2 】



【 0 0 2 1 】

(ここで R 2 は 1 ～ 1 4 個の炭素原子を有するアルキル基である) を有するフェノール基又は、式：

【 0 0 2 2 】

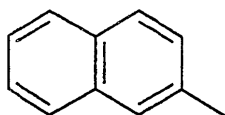
【 化 3 】

10

20

30

40



【 0 0 2 3 】

を有するアルファ又はベータナフタレン基のいずれかであり、
そして

R 3 は、H、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 及び $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ から成る群から選ばれる]

10

を有する、浴に可溶な、置換フェノール系化合物を含んで成る結晶粒微細化剤 (grain refining agent) を含んで成るスズ - コバルト又はスズ - ニッケル合金を電気めっきするための電気めっき浴媒体が提供される。

【 0 0 2 4 】

これらの化合物は、約 10 ppm ~ 約 10 g / リットルの濃度で浴中に存在することが好ましい。

【 0 0 2 5 】

これらの必須成分に加えて、浴媒体は、場合によっては、浴媒体中表面張力を低下させ、そして結晶粒微細化用フェノール系化合物 (e) の溶解を補助するアニオン性湿潤剤 (wetting agent) を含有することができる。硫酸ナトリウム及び / 又は塩化アンモニウムのような塩を浴媒体の伝導率を増大させるために添加することができる。

20

【 0 0 2 6 】

本発明の第四の観点、本発明の第二の観点に従う電気めっき浴媒体及び該媒体を収容する容器を含んで成る電気めっき浴を提供する。電気めっき浴は、少なくとも 1 個のスズ陽極を含んで成ることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明の第五の観点は、ある物品のスズ合金被膜での電気めっき方法であって、本発明の第三、第四の観点に従う電気めっき浴中へその物品を浸せきする工程を包含する方法を提供する。

【 0 0 2 8 】

本発明の第五の観点の好ましい実施態様においては、方法は、平均電流密度が少なくとも 1 種の合金金属が沈着するような密度である第一の条件、及び、平均電流密度が、第一の条件の場合より低く、実質的にスズのみが沈着するような密度である第二の条件を包含する電流処方を使用する工程を包含する。第一の条件においては、スズが、少なくとも 1 種類の合金金属と共に沈着してもよい。

30

【 0 0 2 9 】

また本発明は、本発明の製法により製造された電気めっき物品、そして特に電気めっき被覆が軸受け被覆を構成している電気めっきされた軸受けに関する。

【 0 0 3 0 】

本発明に従って調合された浴媒体は、操作中安定で、高度の毒性又は腐食性成分を含んでおらず、そして容易に廃水処理にかけることができる。電気めっき浴中の媒体浴の操作 pH は、(この浴は pH 1 . 5 ~ 6 の間で操作することができるけれども) 好ましくは 2 ~ 3 である。この pH においては、スズ陽極を、本電気めっき方法が連続ベースで操作できる状態で使用することができる。理論により縛られることは望まないが、本出願人は、ホウ酸が錯化剤上のヒドロキシル基と反応してボロヒドロキシカルボキシレート錯体を形成すると考えている。典型的には、この浴は、約 20 ~ 70 の温度で、(以下に述べるパルス電流技術を条件として) 約 2 と約 5 A / dm² の間の電流密度で操作される。

40

【 0 0 3 1 】

本発明の浴から製造される沈着物は、滑らかで微細な粒状である。本発明の電解質媒体を用い直流を用いてハルセルパネル (Hull cell panel) をめっきし、そし

50

てパネルに沿った種々の位置での沈着物組成を分析することにより、本発明者等は電流密度と合金組成との間の相関性を求めることができた。本発明者等は、あるしきい電流密度 (threshold current density) (典型的には2と3 A/dm²の間) 以下では、典型的には、本質的にスズ100% (エネルギー分散型X線分析法により分析) からなっている沈着物が沈着することを見出した。この電流密度を超えると、合金は浴組成、温度、及びpHに依存した組成で合金が沈着する。

【0032】

次いで、本発明者等は、本発明の電解質媒体から製造された合金被覆が、用いた電流密度に特別な組成依存性を示していることを認めた。理論に縛られることは望まないが、本発明者は、低電流密度では、沈着工程が活性化制御 (activation control) 下にあり、その結果本質的に純粋なスズから成っている沈着物が得られることになると考えている。高電流密度では、スズの沈着が拡散制御 (diffusion control) 下にあり、スズ沈着の物質移動限界 (mass-transport limitation) がコバルト又はニッケルの共沈着を許容することとなる。得られる合金被覆の組成における非常に大きい差が、電気めっきが (電流密度の増加と共に) 活性化制御から拡散制御へ移動する際に起こる。この相対的に突然の変化が、通常、沈着合金組成の細かな制御を達成し難いものとしている。

【0033】

しかしながら、本発明者等は、この難点を大きな利点に転換することができるということを認識した。本発明に従えば、めっき中の電流密度は、めっき系がスズ沈着の拡散制御下で作動していても、活性化制御下で作動していても、求められた時間、制御のために、変更することができ、又はパルス電流を用いることができる。この方法で、沈着合金組成の微細な制御が達成可能であり、あるいは、組成を変化させた合金層を沈着させることができる。パルス電流技術はそれ自体は公知の技術である。

【0034】

例えば、正確な所望の平均組成を有する組成を変化させた合金を、高電流密度と低電流密度の間で「波打つ」(surge)、即ち交番する、電流を利用することによって得ることができる。

【0035】

あるいはまた、沈着合金の組成を、パルス電流を用いることにより制御することができる。直流の時間間隔とパルス電流の時間間隔を包含した電流処方が用いられるのが好ましい。直流電流時間間隔では沈着が拡散制御下で進行する。直流とパルス電流との間で切り替えを行うことにより、電流パルス間の「オフ」時間がスズが陰極表面に拡散する時間を与えるので、スズ沈着の活性化制御がパルス電流サイクル中に再構築される。直流時間間隔とパルス電流時間間隔の相対的長さに対する調節及び、それに加えて (又はそれに代えて) パルス電流の使用率 (duty cycle) (下記に定義されている) を調節することを、メッキ浴中の組成的变化、温度変化、又は流体力学的变化を補うために用いることができ、それによって均一な安定しためっき結果を確保することができる。直流とパルス電流サイクルの一部の略図を図1に示す。

【0036】

図1において、時間間隔Iは直流の期間を表し、時間間隔IIはパルス電流の期間を表わす。各時間間隔Iにおいて、電流密度はスズ沈着の拡散制御が達成されるような密度である。時間間隔IIでは、図示されているように、パルス電流は、電流密度が時間間隔Iと同じである「オン」パルス期間 (on pulse period) と、電流密度が実質的にゼロである「オフ」パルス期間 (off pulse period) との間で変化する。本発明の変化した形態においては、時間間隔IIにおける「オン」パルス期間での電流密度は、達成さるべきスズ沈着の拡散制御を可能にするのに十分でありさえすれば、時間間隔Iでの電流密度と同じである必要はない。また、時間間隔IIの「オフ」パルス期間においては、電流密度は、スズ沈着の活性化制御を可能にするのに十分なだけ低く、スズイオンが陰極表面に拡散する時間を与えるならば、ゼロである必要はない。上述の使

10

20

30

40

50

用率は、その電流が「オン」パルス期間であるパルス電流時間期間（時間間隔 $I I$ ）のパーセンテージとして定義されている。

【 0 0 3 7 】

以下に、本発明を、実施例に参照して説明する。

【 実施例 1 】

【 0 0 3 8 】

浴媒体を、以下の処方に合致するように調製した。

【 0 0 3 9 】

グルコン酸ナトリウム 1 5 0 g / リットル

ホウ酸 1 0 0 g / リットル

硫酸第一スズ無水物 3 0 g / リットル

硫酸コバルト 6 水和物 1 0 0 g / リットル

L u g a l v a n B N O 2 4 * 1 g / リットル

E m p i c o l E S B 3 アニオン性界面活性剤 * * 1 g / リットル

浴を 5 0 に加熱し、機械的攪拌機による攪拌を用いて 1 0 分間 1 アンペアでハルセル試験を実施した。得られた沈着物は滑らかで平らであった。4 A / d m² の初期電流密度に対応するパネル上の位置に、約 1 6 % がコバルトで残りがスズである組成を有するスズ - コバルト合金が得られた。この実施例は、コバルト量の顕著な減少（金属間化合物組成と対比して）が、本発明の電解質媒体を用いて達成されることを具体的に示している。しかしながら、コバルト含量の一層の減少が望ましい。

* L u g a l v a n B N O 2 4 は、e) 群の 1 種の化合物に一致するエトキシ化ベータ - ナフトールである。それは、B A S F により製造されている。

* * E m p i c o l E S B 3 は、A l b r i g h t & W i l s o n P L C により製造されたアニオン性界面活性剤である。

【 実施例 2 】

【 0 0 4 0 】

浴媒体を、以下の処方に合致するように調製した。

【 0 0 4 1 】

グルコン酸ナトリウム 1 5 0 g / リットル

ホウ酸 1 0 0 g / リットル

硫酸第一スズ無水物 3 0 g / リットル

硫酸ニッケル 6 水和物 7 5 g / リットル

硫酸コバルト 6 水和物 7 g / リットル

L u g a l v a n B N O 2 4 1 g / リットル

E m p i c o l E S B 3 1 g / リットル

実施例 1 に準じたハルセル試験を 2 0 の温度で行った。得られた沈着物は滑らかで平らであった。4 A / d m² の初期電流密度に対応するパネル上の位置で、ニッケル 8 ~ 1 0 %、コバルト 1 ~ 2 % で残りがスズである組成を有するスズ - ニッケル - コバルト合金が得られた。この実施例は、スズ - コバルト - ニッケル 3 元合金を上記の電解質媒体を用いて製造することができ、有用な量のニッケルとコバルトを含有した合金が得られることを具体的に示している。

【 実施例 3 】

【 0 0 4 2 】

硫酸コバルト 6 水和物に代えて硫酸ニッケル 6 水和物を用いた他は実施例 1 と同じ組成の浴について、かつ実施例 1 におけると同じ条件を用いて、ハルセル試験を行った。ニッケル約 1 4 % で残りがスズである組成を有するスズ - ニッケル合金が得られた。

【 実施例 4 】

【 0 0 4 3 】

実施例 1 と同じ組成の浴について、6 0 の温度でハルセル試験を行った。4 A / d m² で、コバルト 2 1 % で残りがスズである組成を有するスズ - コバルト合金が得られた。

【実施例 5】

【0044】

実施例 2 と同じ組成の浴について、60 の温度でハルセル試験を行った。4 A / d m² で、ニッケル 15 %、コバルト 3 % で、残りがスズである組成を有するスズ - ニッケル - コバルト合金が得られた。

【実施例 6】

【0045】

実施例 1 の浴媒体 2 リットルを、機械式攪拌機とスズ陽極を備えためっきセル中に入れた。小さな試験片を、4 A / d m² の平均電流密度で、60 の浴温でめっきした。得られた沈着物を分析し、コバルト 22 % からなることが判明した。

10

【0046】

次いで、試験片を同様な方法で 2 A / d m² でめっきした。得られた沈着物はスズ 100 % の組成を有していた。

【0047】

3 番目の試料を、パルス電流を用いて製造した。プログラムできるパルス - めっき装置 (J C T C o n t r o l L t d) を以下のパラメーターを用いて使用した。

【0048】

チャンネル 1 直流 20 秒

チャンネル 2 パルス電流 100 Hz、30 % 使用率、60 秒

めっき電圧を、D C サイクル (チャンネル 1) 中に試験片上の電流密度が 4 A / d m² であるように調整した。試料を 15 分間めっきした (パルス電流サイクル中に、平均電流密度が約 1.3 A / d m² に下がるのが観測された)。得られた沈着物を分析し、コバルト 5.5 % で残りがスズであることが分かった。これは、軸受けめっき被膜に関する理想的な組成である。

20

【実施例 7】

【0049】

以下のパラメーターを用いる以外は、実施例 5 のパルス電流試料と同じ方法を用いて、試料をめっきした。

【0050】

チャンネル 1 直流 30 秒

チャンネル 2 パルス電流 100 Hz、30 % 使用率、30 秒

これらのパラメーターを用いてめっきした試験片の合金組成は、コバルト 10.2 % であると決定した。この実施例は、パルスパラメーターを調整することによって沈着物組成を容易に制御できることを具体的に説明するのに役立っている。

30

【実施例 8】

【0051】

実施例 1 の浴媒体を実施例 5 のめっき用セル中で用いて、試験片を作った。60 の温度を用いた。試験片を 4 と 2 A / d m² (各 30 秒) の交番電流密度を用いてめっきし、層構造の被覆を製造した。沈着組成物を分析したところ、コバルト 10.5 % であった。この実施例は、合金組成制御の代替手段を説明する。

40

【実施例 9】

【0052】

浴媒体を、以下の処方により調製した。

【0053】

硫酸第一スズ無水物 30 g / リットル

硫酸コバルト 6 水和物 100 g / リットル

ホウ酸 100 g / リットル

酒石酸ナトリウムカリウム 4 水和物 150 g / リットル

R a l u f o n N A P E 14 - 90 * * * 2 g / リットル

要求されたように、硫酸又は水酸化ナトリウム溶液を用いて浴を p H 3.0 に調整し、5

50

0 に加熱し、ハルセル試験を以下のパルスめっき処方に従って実施した。

【0054】

チャンネル1 直流20秒

チャンネル2 パルス電流100Hz、30%使用率、60秒

用いた電流は、直流サイクル中で1アンペアであり、これがパルスサイクル中では(平均)約0.3アンペアに低下した。めっき時間は20分であった。

【0055】

パネルを分析し、直流サイクル中の電流密度 4 A/dm^2 に対応する点で、3.5%のコバルトを含有することが分かった。

この実施例は、ジヒドロキシカルボン酸の使用を説明する。

10

***Ralufon NAPE14-90は、Raschig GmbHから入手できるスルホプロピル化2-ナフトールエトキシレートである。

【実施例10】

【0056】

浴媒体を、以下の処方に合致するように調製した。

【0057】

硫酸第一スズ無水物 30g/リットル

硫酸コバルト6水和物 100g/リットル

ホウ酸 100g/リットル

酒石酸ナトリウムカリウム4水和物 50g/リットル

20

グルコン酸ナトリウム 100g/リットル

Ralufon NAPE14-90*** 2g/リットル

浴をpH3.0に調整し、50 に加熱し、ハルセル試験を実施例9と同じ条件のもと行った。

【0058】

パネルを分析し、直流サイクル中の電流密度 4 A/dm^2 に対応する点でコバルト7.3%、 3 A/dm^2 に対応する点でコバルト3.2%を含有していることが分った。

【実施例11】

【0059】

浴媒体を、以下の処方により調製した。

30

【0060】

硫酸スズ無水物 30g/リットル

硫酸コバルト6水和物 100g/リットル

ホウ酸 100g/リットル

酒石酸ナトリウムカリウム4水和物 100g/リットル

グルコン酸ナトリウム 50g/リットル

Lugalvan BNO24 1g/リットル

Empicol ESB3 1g/リットル

浴をpH3.8に調整し、50 に加熱し、ハルセル試験を実施例9と同じ条件のもと行った。

40

【0061】

パネルを分析し、直流サイクル中の電流密度 3 A/dm^2 に対応する点でコバルト5.3%を含有していることが分かった。

【実施例12】

【0062】

浴媒体を、以下の処方に合致するように調製した。

【0063】

硫酸第一スズ無水物 30g/リットル

硫酸コバルト6水和物 100g/リットル

ホウ酸 100g/リットル

50

リンゴ酸 100 g / リットル

L u g a l v a n B N O 2 4 1 g / リットル

E m p i c o l E S B 3 1 g / リットル

浴を pH 3 . 8 に調整し、50 に加熱し、ハルセル試験を実施例 9 と同じ条件のもと行った。

【 0 0 6 4 】

パネルを分析し、直流サイクル中の電流密度 $4 \text{ A} / \text{dm}^2$ に対応する点でコバルト 3 . 4 % を含有していることが分った。

この実施例は、モノ - ヒドロキシカルボン酸の使用を説明する。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
19 September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/072923 A2(51) International Patent Classification: **C25D 3/00**

(21) International Application Number: PCT/GB02/01044

(22) International Filing Date: 13 March 2002 (13.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 0106131.6 13 March 2001 (13.03.2001) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): **MACDERMID PLC** (GB/GB); Palmer Street, Bordesley, Birmingham B9 4TU (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **HERDMAN, Rod-
erick, Dennis** (GB/GB); c/o Macdermid PLC, Palmer
Street, Bordesley, Birmingham B9 4EU (GB). **PEARSON,
Trevor** (GB/GB); 8 Cricketers Meadow, Cradley Heath
B64 7HR (GB).(74) Agent: **HARRISON GODDARD FOOTE**; Belgrave
Hall, Belgrave Street, Leeds LS2 8DD (GB).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HN, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LI, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LU, LS, MW, MY, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NI, SN, TD, TG).

Published:

without international search report and to be republished
upon receipt of that reportFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/072923 A2

(54) Title: ELECTROLYTIC MEDIA FOR THE DEPOSITION OF TIN ALLOYS AND METHODS FOR DEPOSITING TIN AL-
LOYS(57) Abstract: An electroplating bath medium for electroplating articles with a tin-cobalt, tin-nickel, or tin-cobalt-nickel alloy
comprises: at least one tin salt; an alloying metal salt comprising a cobalt salt and/or a nickel salt; a complexant comprising a hy-
droxycarboxylic acid or alkali metal salt thereof such as a sodium or potassium gluconate or heptonate complexant; boric acid; and
a bath soluble substituted phenolic compound. The current regime applied to the plating bath can include time intervals of direct
current and of pulsed current in order to selectively control the deposition of tin by activation or diffusion control.

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

Electrolyte Media for the Deposition of Tin Alloys and Methods for Depositing Tin Alloys

The present invention relates to the deposition of tin alloys, especially tin-cobalt alloys, tin-nickel alloys and tin-nickel-cobalt alloys and to electrolyte media for use in the deposition of such alloys. The invention relates especially to the use of such alloys as bearing overlays.

The "End of Life" vehicle regulations in Europe for 2003 aim to increase the "recyclability" of vehicles by removing toxic materials such as hexavalent chromium and lead. One common use of lead in automotive applications is the use of lead alloys in bearing overlays. Overlays are generally soft alloys deposited onto harder bearing alloys to produce a surface having compatibility and conformability with a co-operating shaft and also to provide a means of embedding debris particles to prevent damage to the shaft. More than 300,000,000 bearing shells are currently plated every year. The most commonly applied bearing overlay material is a lead-tin-copper alloy containing at least 90% lead. In higher performance engines, lead-indium (where the indium is plated on top of the bearing and diffused into the underlying lead) is commonly applied. Clearly, in order to comply with the 2003 regulations, a replacement for lead must be found.

A suitable replacement alloy must be soft enough to allow the bearing to "bed in" correctly and the melting point of the alloy must be higher than 250°C because engine operating temperatures can approach this level. Tin-based alloys are an obvious choice as they have good lubrication properties and are soft enough. The low toxicity of tin is also an advantage. Tin cannot be used alone because the melting point of tin is too low. The easiest alloy of tin to produce would be a tin-copper alloy. A tin-copper alloy containing approximately 5% copper would have the required melting point. However, tests have shown that tin-copper alloys do not have the necessary fatigue strength. Tin zinc alloys can readily be produced but these alloys fail corrosion testing due to the appearance of white corrosion products from the sacrificial corrosion of the zinc in the alloy.

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

Other tin based alloys include tin-nickel, tin-cobalt or ternary alloys comprising all three of these metals. The use of these alloys for bearing overlays has already been suggested. In particular, tin cobalt has been found to be advantageous. US 4,795,682 discloses the use of tin cobalt alloys containing preferably between 2 – 8% cobalt. These alloys are claimed to have superior fatigue resistance as compared to standard lead-tin-copper bearing overlays (90 – 100 Mpa as compared to 60 – 70 Mpa when tested on a “Sapphire” testing machine). However, as far as the applicant is aware, these alloys have not been exploited commercially due to the difficulty of producing a tin cobalt alloy of the required composition and thickness. According to US 4,795,682, the tin cobalt alloy overlays were produced by the technique known as “Brush Plating” where the coating is applied manually by brushing the bearing with an anode coated with an absorbent material soaked in an electrolyte containing tin and cobalt salts and a gluconate complexant. This technique is not easily applicable to mass production techniques and so the use of tin-cobalt alloy for bearing overlays has not been possible in commercial practice in spite of its performance advantages.

The production of tin-cobalt alloys is also described in other prior art documents. One commercial use of tin-cobalt alloys is in the production of thin overlays for nickel plated components as a replacement for chromium. However, it is not possible to produce thick coatings from these electrolytes as the content of tin is only 2-4 g/l. These electrolytes also produce coatings of a composition approximating to the intermetallic alloy composition (20 – 25% cobalt), whereas the optimum desired composition is about 2 – 8 % cobalt for bearing alloys since the intermetallic composition is too hard.

Several compositions have been proposed in the patent literature which claim to be suitable for producing thicker deposits of tin-cobalt alloys.

US 3,951,760 and US 4,021,316 suggest an alkaline bath based on pyrophosphate and utilising an organo sulphur compound as a brightening agent and peptones as grain refining agents. Baths based on pyrophosphate have the disadvantage that the

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

stannous tin ions are not stable in alkaline media and quickly oxidise to stannic tin rendering the bath useless. Also, insoluble anodes have to be used in these baths as tin does not dissolve effectively in these pyrophosphate baths. These baths would therefore be unsuitable for the high volume production of plated bearings.

5

Several patents have been granted for baths based on stannous chloride and cobalt chloride also containing fluoride in order to complex the tin ions and facilitate co-deposition of cobalt (US 3,966,564 and US 4,029,556). These electrolytes are very corrosive and toxic and because they contain large amounts of ammonium ions, they are difficult to effluent treat. Additionally, these electrolytes produce an intermetallic alloy over a wide range of current densities and so are unsuitable for producing alloys of the required composition.

US 4,168,223 describes a citrate-based bath from which it is claimed tin-cobalt alloys could be deposited. However, attempts by the present applicant to reproduce the examples cited in US 4 168 223 resulted in only deposits of pure tin with no co-deposition of cobalt (when examined by Energy Dispersive X-ray Analysis).

A more recent patent (US 4,828,657) discloses baths based on stannic tin in either alkaline or acidic media. Maintenance of tin concentration in these baths is very difficult as it is not possible to directly dissolve tin anodes in stannic baths because build-up of stannite ions in the bath leads to spongy deposition. Also, if acid baths are formulated based on stannic tin, the tin tends to eventually precipitate as alpha or metastannic acid.

25

The present invention seeks to provide a method of depositing smooth, functional alloy coatings of tin and an alloying metal comprising nickel and/or cobalt, the coating having a thickness of up to and in excess of about 50 microns and a composition of about 1 – 25% (preferably about 2 to 15% and especially about 2 to 8%) of the alloying metal and to provide electrolyte media and electroplating baths and bath media suitable for use in the method. The invention also relates to tin alloys and bearing overlays produced by the method.

30

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

According to a first aspect of the invention, there is provided a process for electroplating a substrate with a tin alloy, which alloy comprises from about 2% by weight to about 15% by weight of alloying metal, said process comprising:

5

a) contacting the substrate with an electroplating bath medium comprising:

1. a soluble stannous tin salt;
- 10 2. a soluble salt of the alloying metal; and
3. a complexing agent;

b) applying a current regime which includes a first condition in which the average current density is such that the alloying metal is deposited and a second
15 condition in which the average current density is lower than in the first condition such that substantially only tin is deposited.

It is particularly preferred that the current regime comprises applying a pulsed current, and especially that the current regime comprises applying a direct current for
20 at least one first time interval and applying a pulsed current for at least one second time interval.

Preferably the tin salt, the alloying metal salt and the complexing agent respectively are selected from those set out in accordance with the second aspect of the invention below.

25

According to a second aspect of the present invention, a composition for the preparation of an electroplating bath medium for electroplating of tin and an alloying metal comprising cobalt and/or nickel alloys comprises:

- 30 (a) at least one tin salt selected from the group comprising stannous sulphate, stannous chloride, stannous methanesulphonate, stannous

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

fluoborate, stannous phenolsulphonate and stannous toluenesulphonate;

- 5 (b) at least one alloying metal salt selected from the group comprising cobalt sulphate, nickel sulphate, cobalt chloride, nickel chloride, cobalt methanesulphonate, nickel methanesulphonate, cobalt fluoborate, nickel fluoborate, cobalt phenolsulphonate, nickel phenolsulphonate, cobalt toluenesulphonate and nickel toluenesulphonate;
- 10 (c) one or more bath complexants selected from the group comprising mono-, di- or poly-hydroxy carboxylic acids or alkali metal salts thereof; and
- 15 (d) boric acid.

The tin salt is preferably present in a concentration range of about 2 to about 80 g/l. Either the cobalt salt or the nickel salt or a combination of both may be used. A concentration range of about 10 to about 250 g/l in total of the salt(s) of group (b)

20 will preferably be present in the plating bath. The bath complexing agent (complexant) will preferably be present in the bath in a concentration of about 20 to about 200 g/l. Although polycarboxylic acid are presently preferred as the bath complexant, mono- and di-carboxylic acids respectively provide good results and are also favoured in the present invention. Preferred examples of suitable bath

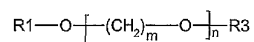
25 complexants include lactic acid, malic acid, tartaric acid, gluconic acid, glucoheptonic acid, ascorbic acid, glycolic acid, and citric acid or alkali metal salts thereof. The boric acid is preferably present in the bath in a concentration range of about 10 to about 150 g/l.

30 According to a third aspect of the invention there is provided an electroplating bath medium for electroplating tin-cobalt or tin-nickel alloys comprising the composition of the second aspect of the invention, and

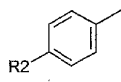
WO 02/072923

PCT/GB02/01044

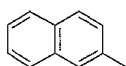
- e) a grain refining agent comprising a bath soluble substituted phenolic compound of the formula:



- 5 where n is an integer from 1 to 100, m is 2 or 3 and R1 is either a phenolic group of the formula:



where R2 is a (C1 to C14) alkyl group or,
an alpha or beta naphthalene group of the formula:



10

and,

R3 is selected from the group comprising H, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH₂OH, CH₂CH(OH)CH₂SO₃H and CH₂CH₂CH₂SO₃H.

- 15 These compounds are preferably present in the bath in concentrations of between about 10 ppm and about 10 g/l.

- In addition to these essential ingredients, the bath medium may optionally contain anionic wetting agents to reduce surface tension and aid the dissolution of the grain refining phenolic compounds (e) in the bath medium. Salts such as sodium sulphate and/or ammonium chloride may be added to increase the conductivity of the bath medium.
- 20

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

A fourth aspect of the invention provides an electroplating bath comprising an electroplating bath medium according to the second aspect of the invention and a vessel for containing the medium. Preferably, the electroplating bath comprises at least one tin anode.

5

A fifth aspect of the present invention provides a process for electroplating an article with a tin-alloy coating, which process includes the step of immersing the article in an electroplating bath according to the third fourth of the invention.

- 10 In preferred embodiments of the fifth aspect of the invention, the process includes the step of utilising a current regime which includes a first condition in which the average current density is such that the at least one alloying metal is deposited and a second condition in which the average current density is lower than in the first condition such that substantially only tin is deposited. In the first condition, tin may
- 15 also be deposited with at least one alloying metal.

- The invention also relates to electroplated articles produced by the processes of the invention and especially to electroplated bearings wherein the electroplated coating
- 20 constitutes a bearing overlay.

- Bath media formulated according to the invention are stable in operation, contain no highly toxic or corrosive components and can be readily effluent treated. The operating pH of the medium bath in an electroplating bath is preferably between 2
- 25 and 3 (although the bath may be operated between pH 1.5 to 6). At this pH, tin anodes may be utilised so the electroplating process may be operated on a continuous basis. Without wishing to be bound by theory, the applicants believe that the boric acid reacts with the hydroxyl groups on the complexant species to form boro-hydroxycarboxylate complexes. Typically, the baths are operated at temperatures
- 30 from about 20 to 70°C and at current densities (subject to the pulsed current techniques discussed below) between about 2 and about 5 A/dm².

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

Deposits produced from the baths of the present invention are smooth and fine-grained. By using direct current with the electrolyte medium of the invention to plate Hull cell panels, and analysing the deposit composition at various positions along the panel, the present inventors have been able to determine a relationship
5 between current density and alloy composition. The inventors have found that below a certain threshold current density (typically between 2 and 3 A/dm²), a deposit consisting essentially of 100% tin (analysed by energy dispersive X-ray analysis) is typically deposited. Above this current density, an alloy is deposited of composition dependent on the bath formulation, temperature and pH.

10 Thus, the inventors have appreciated that alloy coatings produced from the electrolyte medium of the invention show a particular compositional dependence on the applied current density. Without wishing to be bound by theory, the inventors postulate that at low current densities the deposition process is under activation control and a deposit consisting essentially of pure tin results. At higher current
15 densities, the deposition of tin is under diffusion control and this mass-transport limitation of tin deposition allows co-deposition of cobalt or nickel. A very large difference in the composition of the obtained alloy coating results as the electroplating moves (with increasing current density) from activation control to
20 diffusion control. This relatively sudden change conventionally makes fine control of the composition of the deposited alloy difficult to achieve.

However, the inventors have appreciated that this difficulty can be turned to significant advantage. In accordance with the present invention, the current density
25 during plating can be varied, or pulsed current can be used, in order to control, in any given time period, whether the plating system is acting under diffusion control or activation control of tin deposition. In this way, fine control of the deposited alloy composition is achievable, or compositionally modulated alloy layers can be deposited. Pulsed current techniques per se are known in the art.

30

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

For example, a compositionally modulated alloy of the correct desired average composition may be achieved by utilising a current which "surges", i.e. alternates, between high and low current density.

- 5 Alternatively, the composition of the deposited alloy can be controlled by using a pulsed current. Preferably, a current regime is employed including time intervals of direct current and of pulsed current. In the direct current time interval, deposition proceeds under diffusion control. By switching between direct current and pulsed current, activation control of tin deposition is re-established in the pulsed current
10 cycle because the "off" time between current pulses allows time for tin to diffuse to the cathode surface. Adjustment to the relative lengths of the direct current and pulsed current time intervals and adjusting also (or alternatively) the duty cycle (as defined below) of the pulsed current can be used to compensate for compositional variation, temperature variation or hydrodynamic variation in a plating bath, thereby
15 ensuring consistent plating results. A schematic representation of a portion of a direct current and pulsed current cycle is shown in Figure 1.

- Thus in Figure 1, time interval I represents a period of direct current and time interval II represents a period of pulsed current. In each time interval I, the current
20 density is such that diffusion control of tin deposition is achieved. In the time interval II as illustrated, the pulsed current changes between an "on" pulse period at which the current density is the same as that in time interval I, and an "off" pulse period at which the current density is substantially zero. In variations of the invention, in time interval II the current density in the "on" pulse period need not be
25 the same as the current density in time interval I, provided only that the current density is sufficient to enable diffusion control of tin deposition to be established. Also, in the "off" pulse period of time interval II, the current density need not be zero, provided that it is low enough to allow activation control of tin deposition, allowing time for tin ions to diffuse to the cathode surface. The duty cycle,
30 mentioned above, is defined as the percentage of the pulsed current time period (time interval II) when the current is in an "on" pulse period.

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

The invention will now be described with reference to working examples:

Example 1

A bath medium was made to the following formulation:

| | | |
|----|-----------------------------------|--------|
| 5 | Sodium Gluconate | 150g/l |
| | Boric Acid | 100g/l |
| | Stannous Sulphate Anhydrous | 30g/l |
| | Cobalt Sulphate Hexahydrate | 100g/l |
| | Lugalvan BNO 24* | 1g/l |
| 10 | Empicol ESB3 Anionic Surfactant** | 1g/l |

The bath was heated to 50°C and a Hull cell test was performed at 1 amp for 10 minutes using agitation by mechanical stirrer. The resultant deposit was smooth and even. At a position on the panel corresponding to a primary current density of 4 A/dm², a tin cobalt alloy was obtained having a composition of approximately 16% cobalt with the balance being tin. This example illustrates that a significant decrease in the amount of cobalt (as compared to the intermetallic composition) is achieved using the electrolyte medium of the invention. A still further reduction in the amount of cobalt is, however, desirable.

20

* Lugalvan BNO 24 is an ethoxylated beta-naphthol in accordance with a compound of class e). It is manufactured by BASF.

** Empicol ESB3 is an anionic surfactant manufactured by Albright & Wilson PLC.

25

Example 2

A bath medium was made to the following formulation:

| | | |
|----|-----------------------------|--------|
| | Sodium Gluconate | 150g/l |
| | Boric Acid | 100g/l |
| 30 | Stannous Sulphate Anhydrous | 30g/l |
| | Nickel Sulphate Hexahydrate | 75g/l |
| | Cobalt Sulphate Hexahydrate | 7g/l |

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

Lugalvan BNO 24 1g/l
Empicol ESB3 1g/l

5 A Hull cell test as in Example 1 was performed at a temperature of 20°C. The deposit obtained was smooth and even. At a position on the panel corresponding to a primary current density of 4A/dm², a tin nickel cobalt alloy was obtained having a composition of 8 – 10% nickel and 1 – 2% cobalt with the balance being tin. This example illustrates that a ternary tin-cobalt-nickel alloy can be produced using the electrolyte medium, resulting in an alloy having useful amounts of nickel and cobalt.

10

Example 3

15 A Hull cell test was performed on a bath of composition as in Example 1, but substituting nickel sulphate hexahydrate for cobalt sulphate hexahydrate, and using the same conditions as in Example 1. A tin-nickel alloy was obtained having a composition of about 14% nickel, with the balance being tin.

Example 4

20 A Hull cell test was performed on a bath of composition as in Example 1 at a temperature of 60°C. A tin cobalt alloy was obtained at 4 A/dm² having a composition of 21% cobalt with the remainder being tin.

Example 5

25 A Hull cell test was performed on a bath of composition as Example 2 at a temperature of 60°C. A tin nickel cobalt alloy was obtained at 4 A/dm² having a composition of 15% nickel, 3% cobalt and the remainder being tin.

Example 6

30 2 litres of the bath medium of Example 1 was placed in a plating cell equipped with mechanical agitation and a tin anode. A small test piece was plated at an average current density of 4 A/dm² at a bath temperature of 60°C. The resulting deposit was analysed and found to consist of 22% cobalt.

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

A test piece was then plated at 2 A/dm^2 in a similar manner. The resulting deposit had a composition of 100% tin.

5 A third sample was produced using pulsed current. A programmable pulse-plating unit (JCT Controls Ltd) was used with the following parameters:

| | |
|-----------|--|
| Channel 1 | Direct Current 20 seconds |
| Channel 2 | Pulsed current 100 Hz, 30% duty cycle 60 seconds |

10 The plating voltage was adjusted so that during the DC cycle (Channel 1), the current density on the test piece was 4 A/dm^2 . The sample was plated for 15 minutes (the average current density was observed to fall approximately 1.3 A/dm^2 during pulsed current cycle). The resulting deposit was analysed and found to be 5.5% cobalt with the remainder being tin. This is the ideal composition for bearing overlays.

15 Example 7

A sample was plated using the same method as the pulsed current sample of Example 5 but using the following parameters:

| | |
|-----------|---|
| Channel 1 | Direct Current 30 seconds |
| Channel 2 | Pulsed Current 100 Hz 30% duty cycle 30 seconds |

20

The alloy composition of a test piece plated with these parameters was determined to be 10.2% cobalt. This example serves to illustrate the ease of control of the deposit composition by adjusting pulse parameters.

25

Example 8

30 The bath medium of Example 1 was used in the plating cell of Example 5 to produce a test piece. A temperature of 60°C was used. A test piece was plated using alternate current densities of 4 and 2 A/dm^2 (30 seconds each) to produce a layered coating. The deposit composition was analysed and found to be 10.5% cobalt. This example illustrates an alternative means of controlling the alloy composition.

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

Example 9

A bath medium was made to the following formulation;

| | | |
|---|--|---------|
| 5 | Stannous sulphate anhydrous | 30 g/l |
| | Cobalt sulphate hexahydrate | 100 g/l |
| | Boric acid | 100 g/l |
| | Sodium potassium tartrate tetrahydrate | 150 g/l |
| | Ralufon NAPE 14-90*** | 2 g/l |

10

The bath was adjusted to pH 3.0 with sulphuric acid or sodium hydroxide solution as required, heated to 50°C and a Hull cell test was performed under the following pulse plating regime:

- 15 Channel 1 Direct Current 20 seconds
 Channel 2 Pulsed current 100 Hz, 30% duty cycle, 60 seconds.

The current used was 1 amp during the d.c. cycle, this fell to approx 0.3 amps (average) during the pulse cycle. The plating time was 20 minutes.

- 20 The panel was analysed and found to contain 3.5% cobalt at a point corresponding to a current density of 4 A/dm² during the d.c. cycle.

This example illustrates the use of a di-hydroxy carboxylic acid.

- 25 *** Ralufon NAPE 14-90 is a sulphopropylated 2-naphthol ethoxylate available from Raschig GmbH.

Example 10

- 30 A bath medium was made to the following formulation;

| | |
|-----------------------------|--------|
| Stannous sulphate anhydrous | 30 g/l |
|-----------------------------|--------|

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

| | | |
|---|--|---------|
| | Cobalt sulphate hexahydrate | 100 g/l |
| | Boric acid | 100 g/l |
| | Sodium potassium tartrate tetrahydrate | 50 g/l |
| | Sodium gluconate | 100 g/l |
| 5 | Ralufon NAPE 14-90*** | 2 g/l |

The bath was adjusted to pH 3.0, heated to 50°C and a Hull cell test was performed under the same conditions as Example 9.

- 10 The panel was analysed and found to contain 7.3% cobalt at a point corresponding to a current density of 4 A/dm² during the d.c. cycle, and 3.2% cobalt at a point corresponding to 3 A/dm².

Example 11

- 15 A bath medium was made to the following formulation;

| | | |
|----|--|---------|
| | Stannous sulphate anhydrous | 30 g/l |
| | Cobalt sulphate hexahydrate | 100 g/l |
| | Boric acid | 100 g/l |
| 20 | Sodium potassium tartrate tetrahydrate | 100 g/l |
| | Sodium gluconate | 50 g/l |
| | Lugalvan BNO24 | 1 g/l |
| | Empicol ESB3 | 1 g/l |

- 25 The bath was adjusted to pH 3.8, heated to 50°C and a Hull cell test was performed under the same conditions as Example 9.

The panel was analysed and found to contain 5.3% cobalt at a point corresponding to a current density of 3 A/dm² during the d.c. cycle.

- 30 Example 12

A bath medium was made to the following formulation;

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

| | | |
|---|-----------------------------|---------|
| | Stannous sulphate anhydrous | 30 g/l |
| | Cobalt sulphate hexahydrate | 100 g/l |
| | Boric acid | 100 g/l |
| 5 | Malic acid | 100 g/l |
| | Lugalvan BNO24 | 1 g/l |
| | Empicol ESB3 | 1 g/l |

- 10 The bath was adjusted to pH 3.8, heated to 50°C and a Hull cell test was performed under the same conditions as Example 9.

The panel was analysed and found to contain 3.4% cobalt at a point corresponding to a current density of 4 A/dm² during the d.c. cycle.

15

This example illustrates the use of a mono-hydroxy carboxylic acid.

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

Claims

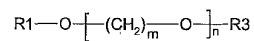
1. A process for electroplating a substrate with a tin alloy, which alloy comprises from about 2% by weight to about 15% by weight of alloying metal, said
5 process comprising:
- a) contacting the substrate with an electroplating bath medium comprising:
- 10 1. a soluble stannous tin salt;
2. a soluble salt of the alloying metal; and
3. a complexing agent;
- b) applying a current regime which includes a first condition in which
15 the average current density is such that the alloying metal is deposited and a second condition in which the average current density is lower than in the first condition such that substantially only tin is deposited.
2. A process as claimed in claim 1 wherein the alloying metal is selected from
20 the group consisting of cobalt, nickel and combinations of the foregoing.
3. A process according to claim 1 or 2 wherein the electroplating bath further comprises boric acid.
- 25 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3 wherein the tin salt is selected from the group comprising stannous sulphate, stannous chloride, stannous methanesulphonate, stannous fluoborate, stannous phenolsulphonate and stannous toluenesulphonate.
- 30 5. A process as claimed in any of claims 1 to 4 wherein the alloying metal salt is selected from the group comprising cobalt sulphate, nickel sulphate, cobalt chloride, nickel chloride, cobalt methanesulphonate, nickel methanesulphonate, cobalt

WO 02/072923

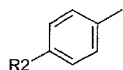
PCT/GB02/01044

fluoborate, nickel fluoborate, cobalt phenolsulphonate, nickel phenolsulphonate, cobalt toluenesulphonate and nickel toluenesulphonate.

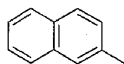
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5 wherein the complexing agent is
 5 selected from the group comprising mono-, di- or poly-hydroxy carboxylic acids or alkali metal salts thereof.
7. A process according to any of claims 1 to 6 wherein the electroplating bath medium further comprises a grain refining agent comprising a bath soluble
 10 substituted phenolic compound of the formula:



where n is an integer from 1 to 100, m is 2 or 3 and R1 is either a phenolic group of the formula:



- 15 where R2 is a (C1 – C14) alkyl group or, an alpha or beta naphthalene group of the formula:



and,

- 20 R3 is H, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH₂OH, CH₂CH(OH)CH₂SO₃H or CH₂CH₂CH₂SO₃H.

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

8. A process according to any of claims 1 to 7 wherein the process produces a tin alloy electrodeposited coating having a thickness in the range of from 5 to 50 microns.
- 5 9. A process as claimed in any of claims 1 to 8 wherein the current regime includes applying a pulsed current.
10. A process as claimed in claim 9 wherein the current regime comprises applying a direct current for at least one first time interval and applying said pulsed current for at least one second time interval.
- 10 11. A process as claimed in claim 10 wherein the first and second time intervals are consecutive.
- 15 12. A process as claimed in claim 10 or 11 wherein the first time interval is from about 10 seconds to about 100 seconds and second time interval is from about 20 seconds to about 200 seconds.
13. A process as claimed in any of claims 9 to 12 wherein the pulsed current has a frequency of from about 10Hz to about 500Hz.
- 20 14. A process as claimed in any of claims 9 to 13 wherein in the second condition of the pulsed current, the current density is substantially zero.
- 25 15. A process as claimed in any of claims 9 to 14 wherein the duty cycle of the pulsed current is from about 20% to about 50%.
16. A process as claimed in any of claims 1 to 15 wherein the substrate is a bearing and the electroplated tin alloy coating constitutes a bearing overlay.
- 30

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

17. A composition for the preparation of an electroplating bath medium for electroplating alloys of tin and an alloying metal comprising cobalt and/or nickel, wherein the composition comprises:

- 5 (a) at least one tin salt selected from the group comprising stannous sulphate, stannous chloride, stannous methanesulphonate, stannous fluoborate, stannous phenolsulphonate and stannous toluenesulphonate;
- 10 (b) at least one alloying metal salt selected from the group comprising cobalt sulphate, nickel sulphate, cobalt chloride, nickel chloride, cobalt methanesulphonate, nickel methanesulphonate, cobalt fluoborate, nickel fluoborate, cobalt phenolsulphonate, nickel phenolsulphonate, cobalt toluenesulphonate and nickel toluenesulphonate;
- 15 (c) one or more bath complexing agents selected from the group comprising mono-, di- or poly-hydroxy carboxylic acids or alkali metal salts thereof; and
- 20 (d) boric acid.

18. A composition as claimed in Claim 17 wherein the tin salt is present in an amount of from about 2g/l to about 80 g/l.

19. A composition as claimed in Claim 17 or 18 wherein the cobalt salt and/or the nickel salt are present in a total amount of from about 10 g/l to about 250 g/l.

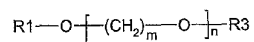
20. A composition as claimed in Claim 17, 18 or 19 wherein the complexing agent is present in an amount of from about 20 g/l to about 200 g/l.

WO 02/072923

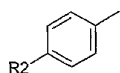
PCT/GB02/01044

21. A composition as claimed in of claims 17 to 20 wherein the boric acid is present in an amount of from about 10 g/l to about 150 g/l.

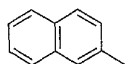
22. A electroplating bath medium for electroplating tin-cobalt alloys comprising the composition of claims 17 to 21 and a grain refining agent comprising a bath soluble substituted phenolic compound of the formula:



where n is an integer from 1 to 100, m is 2 or 3 and R1 is either a phenolic group of the formula



where R2 is a C₁ to C₁₄ alkyl group, or, an alpha or beta naphthalene group of the formula:



and,

R3 is selected from the group comprising H, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH₂OH, CH₂CH(OH)CH₂SO₃H and CH₂CH₂CH₂SO₃H.

23. An electroplating bath medium as claimed in claim 22 wherein the grain refining agent is present in an amount of from about 10 ppm to about 10 g/l.

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

24. An electroplating bath medium as claimed in claim 22 or 23 wherein the tin salt is stannous sulphate and the alloying metal salt is one or both of nickel sulphate and cobalt sulphate.
- 5 25. An electroplating bath medium as claimed in claim 22, 23 or 24 wherein the bath complexing agent is a poly- hydroxycarboxylic acid or alkali metal salt thereof.
26. An electroplating bath medium as claimed in claim 25 wherein the bath complexing agent is sodium gluconate, sodium glucoheptonate or an alkali metal salt
10 thereof.
27. An electroplating bath medium as claimed in any of claims 25 or 26 wherein the complexing agent is present in an amount of between 70 g/l and 200 g/l and wherein the boric acid is present is an amount of from 50 g/l to 120 g/l.
15
28. An electroplating bath medium as claimed in any of claims 22 to 27 wherein the grain refining agent is a bath soluble beta naphthol derivative.
29. An electroplating bath medium as claimed in any of claims 22 to 28 wherein
20 the tin salt is present in an amount of 10 g/l to 60 g/l and the at least one alloying metal salt is present in a total amount of between 70 g/l and 150 g/l.
30. An electroplating bath medium as claimed in any of claims 22 to 29 wherein the grain refining agent is present in an amount of from 0.5g/l to 4 g/l.
25
31. An electroplating bath medium as claimed in any of claims 22 to 30 wherein the operating temperature of the medium is between about 20°C and about 70°C.
32. An electroplating bath medium as claimed in any of claims 22 to 31 wherein
30 the operating pH of the medium is between about pH 2 and about pH 5.

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

33. A process as claimed in any of claims 1 to 16 wherein the electroplating bath medium is a composition as claimed in any of claims 17 to 21 or a medium as claimed in any of claims 22 to 32.
- 5 34. An electroplating bath comprising an electroplating bath medium according to any of claims 22 to 32 and a vessel for containing the medium.
35. An electroplating bath as claimed in claim 34 including at least one tin anode.
- 10 36. A process for electroplating an article with a tin alloy coating which process includes the step of immersing the article in electroplating bath according to claims 34 or 35.
- 15 37. A process as claimed in claim 36 including the step of applying a current regime which includes a first condition in which the average current density is such that the at least one alloying metal is deposited and a second condition in which the average current density is lower than in the first condition such that substantially only tin is deposited.
- 20 38. An electroplated article produced by the process of any of claims 1 to 16, 33, 36 or 37.
- 25 39. An article as claimed in claim 38 wherein the tin alloy electroplated coating is a tin-cobalt alloy comprising from about 2% to about 15% cobalt, with the balance being tin and incidental impurities.
40. An article as claimed in claim 38 wherein the tin alloy electroplated coating is a tin-nickel alloy comprising from about 2% to about 15% nickel, with the balance being tin and incidental impurities.
- 30

WO 02/072923

PCT/GB02/01044

41. An article as claimed in claim 38 wherein the tin alloy coating is a tin-cobalt-nickel alloy comprising from about 2% to about 15% in total of nickel and cobalt, with the balance being tin and incidental impurities.
42. An electroplated article as claimed in any of claims 38 to 41 wherein the article is a bearing.
43. An article as claimed in any of claims 38 to 42 wherein the tin alloy coating has a thickness of at least 5 microns.
44. An article as claimed in claim 43 wherein the tin alloy coating has a thickness in the range of from 5 to 50 microns.
45. An electroplating bath medium substantially as hereinbefore described with reference to Example 1, 2 or 3.
46. A process substantially as hereinbefore described with reference to any of Examples 1 to 8.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
19 September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2002/072923 A3

- (51) International Patent Classification: **C25D 3/60**, 5/18, 7/10, F16C 33/12
- (21) International Application Number: PCT/GB2002/001044
- (22) International Filing Date: 13 March 2002 (13.03.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 0106131.6 13 March 2001 (13.03.2001) GB
- (71) Applicant (for all designated States except US): MACDERMID PLC (GB/GB); Palmer Street, Bordesley, Birmingham B9 4EU (GB).
- (72) Inventors; and
(73) Inventors/Applicants (for US only): HERDMAN, Rodrick, Dennis [GB/GB]; c/o Macdermid PLC, Palmer Street, Bordesley, Birmingham B9 4EU (GB). PEARSON, Trevor [GB/GB]; 8 Cricketers Meadow, Cradeley Heath B64 7HR (GB).
- (74) Agent: HARRISON GODDARD FOOTE; Belgrave Hall, Belgrave Street, Leeds LS2 8DD (GB).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- (88) Date of publication of the international search report: 8 April 2004

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 2002/072923 A3

(54) Title: ELECTROLYTE MEDIA FOR THE DEPOSITION OF TIN ALLOYS AND METHODS FOR DEPOSITING TIN ALLOYS

(57) Abstract: An electroplating bath medium for electroplating articles with a tin-cobalt, tin-nickel, or tin-cobalt-nickel alloy comprises: at least one tin salt; an alloying metal salt comprising a cobalt salt and/or a nickel salt; a complexant comprising a hydroxycarboxylic acid or alkali metal salt thereof such as a sodium or potassium gluconate or heptonate complexant; boric acid; and a bath soluble substituted phenolic compound. The current regime applied to the plating bath can include time intervals of direct current and of pulsed current in order to selectively control the deposition of tin by activation or diffusion control.

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No. PCT/GB 02/01044 |
|--|---|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C25D3/60 C2505/18 C2507/10 F16C33/12 | | |
| 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) IPC 7 C25D | | |
| 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 198027 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1980-47445C XP002269507 & JP 55 069289 A (SHINKO KINZOKU KK) 24 May 1980 (1980-05-24) abstract | 1,2,4-6, 17-20, 24-27, 29, 31-34, 36,38, 40,45,46 |
| A | US 5 156 729 A (MAHRUS DURAND ET AL) 20 October 1992 (1992-10-20) ----- -/- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation of 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 "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 9 February 2004 | | Date of mailing of the international search report 19/02/2004 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2016 | | Authorized officer Van Leeuwen, R |

Form PCT/ISAQ10 (second sheet) (July 1999)

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No. PCT/GB 02/01044 |
|--|---|--|
| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | ABD EL REHIM S S ET AL: "ELECTRODEPOSITION OF SN-CO ALLOYS FROM GLUCONATE BATHS" 1 April 1996 (1996-04-01), JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, CHAPMAN AND HALL, LONDON, GB, PAGE(S) 413-418 , XP000590299 ISSN: 0021-891X | |
| A | US 4 795 682 A (DENNIS JOHN K ET AL) 3 January 1989 (1989-01-03) cited in the application | |

Form PCT/ISA/C (continuation of second sheet) (July 1995)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/GB 02/01044

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| JP 55069289 | A | 24-05-1980 | JP | 1137608 C | 28-02-1983 |
| | | | JP | 57027945 B | 14-06-1982 |
| US 5156729 | A | 20-10-1992 | BR | 8805772 A | 12-06-1990 |
| | | | AT | 253389 A , B | 15-10-1993 |
| | | | DE | 3936498 A1 | 03-05-1990 |
| | | | GB | 2224748 A , B | 16-05-1990 |
| | | | SE | 8903661 A | 02-05-1990 |
| US 4795682 | A | 03-01-1989 | AT | 56227 T | 15-09-1990 |
| | | | DE | 3764736 D1 | 11-10-1990 |
| | | | EP | 0254355 A1 | 27-01-1988 |
| | | | GB | 2192641 A , B | 20-01-1988 |
| | | | JP | 2605049 B2 | 30-04-1997 |
| | | | JP | 63028839 A | 06-02-1988 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,R O,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

Fターム(参考) 4K024 AA21 BB05 CA02 CA04 CA06 CA07 GA16