

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4016326号  
(P4016326)

(45) 発行日 平成19年12月5日(2007.12.5)

(24) 登録日 平成19年9月28日(2007.9.28)

(51) Int.C1.

F 1

C23C 18/52

(2006.01)

C23C 18/52

Z

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-226530 (P2002-226530)  
 (22) 出願日 平成14年8月2日 (2002.8.2)  
 (65) 公開番号 特開2004-68056 (P2004-68056A)  
 (43) 公開日 平成16年3月4日 (2004.3.4)  
 審査請求日 平成17年7月8日 (2005.7.8)

(73) 特許権者 000197975  
 石原薬品株式会社  
 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号  
 (74) 代理人 100092439  
 弁理士 豊永 博隆  
 (72) 発明者 岡田 隆  
 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号  
 石原薬品株式会社内  
 (72) 発明者 伊内 祥哉  
 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号  
 石原薬品株式会社内  
 審査官 濑良 聰機

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】無電解スズメッキ浴

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

可溶性第一スズ塩と有機スルホン酸とチオ尿素類を含有する無電解スズメッキ浴において、

上記有機スルホン酸として、分子内に水酸基を有する有機スルホン酸のアニオン部分を含み、且つ、アルカンスルホン酸のアニオン部分を含有せず、

分子内に水酸基を有する有機スルホン酸は、アニオン換算で芳香族オキシスルホン酸 / アルカノールスルホン酸 = 0 ~ 0.44 のモル比の混合物であり、

次亜リン酸及びその塩の少なくとも一種からなる次亜リン酸類を含有し、この次亜リン酸類と可溶性第一スズ塩( $S^{n+2}$ 換算)のモル比が、 $S^{n+2} / \text{次亜リン酸類} = 0.21$ 以上であることを特徴とする無電解スズメッキ浴。 10

## 【請求項2】

アルカノールスルホン酸が  $C_1 \sim C_5$  アルカノールスルホン酸であることを特徴とする請求項1に記載の無電解スズメッキ浴。

## 【請求項3】

芳香族オキシスルホン酸が、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、ナフトールスルホン酸、スルホサリチル酸などであることを特徴とする請求項1又は2に記載の無電解スズメッキ浴。

## 【請求項4】

次亜リン酸類が次亜リン酸であることを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の

10

20

無電解スズメッキ浴。

【請求項 5】

さらに、界面活性剤、平滑剤、光沢剤、半光沢剤、pH調整剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の無電解スズメッキ浴。

【請求項 6】

分子内に水酸基を有する有機スルホン酸が、ヒドロキシエタンスルホン酸、ヒドロキシプロパンスルホン酸及びフェノールスルホン酸の混合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の無電解スズメッキ浴。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は無電解スズメッキの有機スルホン酸メッキ浴について、有機スルホン酸をアルカノールスルホン酸に基本限定しながら、浴中に次亜リン酸類を含有させて、この次亜リン酸類と可溶性第一スズ塩のモル比率、並びにアルカノールスルホン酸と芳香族オキシスルホン酸のモル比率を所定範囲に設定することにより、スズメッキ皮膜に異常粒子や過剰析出が発生するのを有效地に防止できるものを提供する。

【0002】

20

【従来の技術】

従来、無電解スズの有機スルホン酸浴は、排水処理の容易性、スズ塩の溶解性などの見地から多く研究され、報告されている。

本出願人も、特開平5-186878号公報、特開平7-113179号公報、特開平10-36973号公報、特開平11-61426号公報、特開平11-256350号公報、特開平11-343578号公報などで、浴ベースとしての有機スルホン酸と、可溶性第一スズ塩と、銅製素地との置換反応を促進するためのチオ尿素類とを基本組成とする無電解スズメッキ浴を開示している。

【0003】

20

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、無電解スズの有機スルホン酸浴を用いた場合、得られるスズメッキ皮膜には析出異常が認められることが少なくないという実情がある。

この点を詳述すると、例えば、プリント基板のリードにスズ皮膜を形成すると、スズ皮膜の表面に微細な異常粒子が群棲して発生したり(図2参照)、或は、ベースフィルムのポリイミド樹脂上にインナリードをパターン形成したフィルムキャリアなどにスズメッキを施すと、インナリードの表面からポリイミド樹脂の周縁に向けてスズ皮膜が樹氷状に過剰析出し(図3参照)、これらの異常粒子や過剰析出の発生が短絡や接合強度低下の原因になるため、電子部品などの信頼性を低下させてしまう。

ちなみに、図4～5は、異常粒子や過剰析出の発生がない正常なスズ皮膜を示したものである。

【0004】

30

本発明は、有機スルホン酸と可溶性第一スズ塩とチオ尿素類を基本組成とする無電解スズメッキ浴において、得られるスズ皮膜に異常粒子や過剰析出が発生するのを有效地に防止することを技術的課題とする。

【0005】

40

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、無電解スズの有機スルホン酸浴において、有機スルホン酸の種類や含有量を変えてスズ皮膜の析出異常の発生状況を鋭意観察した結果、浴ベースとなる有機スルホン酸がアルカンスルホン酸の場合とアルカノールスルホン酸とでは、得られるスズ皮膜上の析出異常の発生度合が大きく異なり、アルカンスルホン酸のアニオン部分が存在すると、スズ皮膜が析出異常する頻度が増すが、アルカンスルホン酸をアルカノールスルホン酸で代替すると、スズ皮膜の析出異常を顕著に回避できることを突き止めた。

そこで、この知見に基づいて、さらに研究を重ねた結果、このアルカンスルホン酸のアニ

50

オン部分が存在しない条件下で、スズイオンの酸化防止剤としての次亜リン酸類と第一スズ塩の浴中でのモル比を所定の範囲内に選択すると、スズメッキ皮膜の異常粒子や過剰析出の発生を有効に防止できること、また、フェノールスルホン酸などの水酸基を含有する芳香族系有機スルホン酸がアルカノールスルホン酸に対して所定の範囲内で浴中に併存した場合にも、この析出異常防止作用を良好に保持できることを見い出し、本発明を完成した。

#### 【0006】

即ち、本発明1は、可溶性第一スズ塩と有機スルホン酸とチオ尿素類を含有する無電解スズメッキ浴において、  
10

上記有機スルホン酸として、分子内に水酸基を有する有機スルホン酸のアニオン部分を含み、且つ、アルカンスルホン酸のアニオン部分を含有せず、

分子内に水酸基を有する有機スルホン酸は、アニオン換算で芳香族オキシスルホン酸／アルカノールスルホン酸 = 0 ~ 0.44 のモル比の混合物であり、

次亜リン酸及びその塩の少なくとも一種からなる次亜リン酸類を含有し、この次亜リン酸類と可溶性第一スズ塩( $S^{n+2}$ 換算)のモル比が、 $S^{n+2} / \text{次亜リン酸類} = 0.21$ 以上であることを特徴とする無電解スズメッキ浴である。

#### 【0007】

本発明2は、上記本発明1において、アルカノールスルホン酸がC<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub>アルカノールスルホン酸であることを特徴とする無電解スズメッキ浴である。

#### 【0008】

本発明3は、上記本発明1又は2において、芳香族オキシスルホン酸が、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、ナフトールスルホン酸、スルホサリチル酸などであることを特徴とする無電解スズメッキ浴である。  
20

#### 【0009】

本発明4は、上記本発明1 ~ 3のいずれかにおいて、次亜リン酸類が次亜リン酸であることを特徴とする無電解スズメッキ浴である。

#### 【0010】

本発明5は、上記本発明1 ~ 3のいずれかにおいて、さらに、界面活性剤、平滑剤、光沢剤、半光沢剤、pH調整剤を含有することを特徴とする無電解スズメッキ浴である。

#### 【0011】

本発明6は、上記本発明1 ~ 5のいずれかにおいて、分子内に水酸基を有する有機スルホン酸が、ヒドロキシエタンスルホン酸、ヒドロキシプロパンスルホン酸及びフェノールスルホン酸の混合物であることを特徴とする無電解スズメッキ浴である。  
30

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、可溶性第一スズ塩と有機スルホン酸とチオ尿素類を基本組成とする無電解スズメッキ浴において、下記の(a) ~ (c)のすべての条件を満たす浴である。

(a)有機スルホン酸として、分子内に水酸基を有する有機スルホン酸のアニオン部分を含有し、且つ、アルカンスルホン酸のアニオン部分を含有しない。

有機スルホン酸としては、分子内に水酸基を有する有機スルホン酸を含有する必要があり、これとは逆に、アルカンスルホン酸の含有は排除される。従って、遊離酸としてのアルカンスルホン酸のみならず、アルカンスルホン酸の第一スズ塩も浴中での存在を排除される。

また、浴中の有機スルホン酸としては、水酸基を有する有機スルホン酸が必須であるが、この外に、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホコハク酸などのようなアルカンスルホン酸に属さず、水酸基のない有機スルホン酸が存在しても差し支えない。

#### 【0013】

(b)分子内に水酸基を有する有機スルホン酸は、アニオン換算で芳香族オキシスルホン酸／アルカノールスルホン酸 = 0 ~ 0.44 のモル比の混合物である。

上記条件(a)に示すように、メッキ浴中には水酸基を有する有機スルホン酸が存在する必  
50

要があるが、この有機スルホン酸はアルカノールスルホン酸の単用であるか、アルカノールスルホン酸と芳香族オキシスルホン酸の併用であるかのいずれかであり、芳香族オキシスルホン酸を浴中に添加する場合には、アルカノールスルホン酸の0.44以下のモル比で使用することが必要である。

#### 【0014】

(c) 浴中に次亜リン酸類を含有させる。

第一スズイオンの酸化を防止し、析出異常を有効に防止する見地から、上記アルカノールスルホン酸(アニオン部分)の存在と共に、次亜リン酸類は可溶性第一スズ塩との関係で所定の含有量が必要である。即ち、次亜リン酸類と可溶性第一スズ塩( $S^{n^{2+}}$ 換算)のモル比は、 $S^{n^{2+}} / \text{次亜リン酸類} = 0.21$ 以上でなければならない。

10

#### 【0015】

本発明の無電解スズメッキ浴は、前述したように、可溶性第一スズ塩と、浴ベースとしての有機スルホン酸と、錯化剤としてのチオ尿素類を基本組成とし、さらに、次亜リン酸類を $S^{n^{2+}}$ の酸化防止剤として含有する。

そこで、上記浴ベースとしての有機スルホン酸を前記条件(a)~(c)に基づいてより詳細に説明すると、アルカンスルホン酸は使用できず、且つ、水酸基を有する有機スルホン酸を使用する必要がある。水酸基を有する有機スルホン酸の使用とは、アルカノールスルホン酸の単用であるか、アルカノールスルホン酸と少量の芳香族オキシスルホン酸との併用をいう。アルカノールスルホン酸と芳香族オキシスルホン酸を併用する場合には、上記(b)の条件下で浴に含有させる必要がある。

20

浴ベースとしての上記有機スルホン酸には、無機酸や脂肪族カルボン酸などの有機酸を併用しても、或は、スルホコハク酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などのようなアルカンスルホン酸には属さない水酸基のない有機スルホン酸を併用しても良い。脂肪族カルボン酸には、乳酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸などが挙げられ、無機酸には、硫酸、塩酸、ホウツッ化水素酸、ケイツッ化水素酸、スルファミン酸などが挙げられる。

#### 【0016】

上記アルカンスルホン酸は、化学式 $C_nH_{2n+1}SO_3H$ (例えば、 $n=1 \sim 11$ )で示されるものであり、具体的には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1プロパンスルホン酸、2プロパンスルホン酸、1ブタンスルホン酸、2ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸などが挙げられる。

30

#### 【0017】

上記アルカノールスルホン酸は、化学式

$C_mH_{2m+1}-CH(OH)-C_pH_{2p}-SO_3H$ (例えば、 $m=0 \sim 6$ 、 $p=1 \sim 5$ )

で示されるものであり、具体的には、2ヒドロキシエタン1スルホン酸、2ヒドロキシプロパン1スルホン酸、2ヒドロキシブタン1スルホン酸、2ヒドロキシペンタン1スルホン酸などの外、1ヒドロキシプロパン2スルホン酸、3ヒドロキシプロパン1スルホン酸、4ヒドロキシブタン1スルホン酸、2ヒドロキシヘキサン1スルホン酸などが挙げられる。

本発明で使用するアルカノールスルホン酸としては、本発明2に示すように、 $C_1 \sim C_5$ アルカノールスルホン酸が好ましく、2-ヒドロキシエタンスルホン酸、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシブタンスルホン酸、3-ヒドロキシブタンスルホン酸、4-ヒドロキシブタンスルホン酸などがより好ましい。

40

#### 【0018】

上記芳香族オキシスルホン酸は、本発明3に示すように、フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、ナフトールスルホン酸、スルホサリチル酸などである。

また、水酸基を有さない芳香族スルホン酸は、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、スルホ安息香酸、ジフェニルアミン-4-スルホン酸などである。

50

## 【0019】

前述したように、アルカノールスルホン酸のアニオン部分とは、浴中に存在する遊離酸としてのアルカノールスルホン酸だけではなく、可溶性第一スズ塩にアルカノールスルホン酸の第一スズ塩を使用した場合には、そのアルカノールスルホン酸のアニオン部分も意味する。従って、メッキ浴中にアルカノールスルホン酸の第一スズ塩が添加された場合には、遊離酸としてのアルカノールスルホン酸が添加されない場合も、本発明の対象となる。また、アルカノールスルホン酸は、条件(a)に示す水酸基を有する有機スルホン酸の最適例であるが、上記条件(b)に示すように、このアルカノールスルホン酸を単用するだけではなく、アルカノールスルホン酸と芳香族オキシスルホン酸の併用であっても良い。芳香族オキシスルホン酸を併用する場合には、アルカノールスルホン酸の0.44以下のモル比で添加する必要がある。10

ちなみに、アルカノールスルホン酸と芳香族オキシスルホン酸を併用する場合、本発明に示すように、ヒドロキシエタンスルホン酸、ヒドロキシプロパンスルホン酸及びフェノールスルホン酸の混合物が好ましい。

## 【0020】

上記可溶性第一スズ塩を上記条件(a)~(c)に基づいて説明すると、ホウツ化第一スズ、硫酸第一スズ、酸化第一スズ、塩化第一スズ、ピロリン酸スズ、スルファミン酸スズ、亜スズ酸塩などの無機系の可溶性塩、アルカノールスルホン酸第一スズ、芳香族オキシスルホン酸第一スズ塩、スルホコハク酸第一スズ、脂肪族カルボン酸第一スズなどの有機系の可溶性塩などが挙げられる。20

但し、上記条件(a)により、有機スルホン酸の第一スズ塩では、アルカンスルホン酸の第一スズ塩は排除される。

## 【0021】

上記チオ尿素類は、素地金属の銅、銅合金に配位して錯イオンを形成し、銅の電極電位を卑の方向に変移させて、スズとの化学置換反応を促進するために含有される。

このチオ尿素類には、チオ尿素、或は、1,3ジメチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素(例えば、1,3ジエチル2チオ尿素)、N,Nジイソプロピルチオ尿素、アリルチオ尿素、アセチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、1,3ジフェニルチオ尿素、二酸化チオ尿素、チオセミカルバジドなどのチオ尿素誘導体が挙げられる。当該チオ尿素類と同様の錯化作用を奏する化合物としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩(EDTA·2Na)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、エチレンジアミンテトラメチレンリン酸、ジエチレントリアミンペントメチレンリン酸、ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノジ酢酸(IDA)、イミノジプロピオン酸(IDP)、アミノトリメチレンリン酸、アミノトリメチレンリン酸五ナトリウム塩、ベンジルアミン、2ナフチルアミン、イソブチルアミン、イソアミルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペントメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペントミン、ペントエチレンヘキサンミン、ヘキサエチレンヘプタミン、シンナミルアミン、pメトキシシンナミルアミンなども有効である。30

## 【0022】

本発明の無電解スズメッキ浴では、次亜リン酸類を必須成分とする。

次亜リン酸類は、前述したように、 $S^{n+2}$ の酸化を防止する作用をし、また、アルカノールスルホン酸(アニオン部分)とともに、スズ皮膜の析出異常の防止に効果的に作用する。

上記次亜リン酸類とは、次亜リン酸、及び、次亜リン酸のナトリウム、カリウムなどのアルカル金属塩、カルシウム、マグネシウムなどのアルカル土類金属塩などをいう。

上記条件(c)に示すように、可溶性第一スズ塩( $S^{n+2}$ 換算)とこの次亜リン酸類とのモル比は、 $S^{n+2} / \text{次亜リン酸類} = 0.21$ 以上である。

次亜リン酸類が一定の濃度で存在しても、 $S^{n+2}$ の濃度が低くなり過ぎたり、或は、 $S^{n+2}$ が一定の濃度で存在しても、次亜リン酸類の含有量が多くなり過ぎると、スズイオンの50

2価から4価への酸化は有效地に防止できる反面、良好なメッキ皮膜の形成に支障を来す恐れがあるため、 $S^{n^{2+}}$  / 次亜リン酸類のモル比は0.21以上が必要である。

尚、次亜リン酸類の浴中の含有量は特に制限はないが、0.05~1.0モル/Lが好ましい。

#### 【0023】

ちなみに、本発明の無電解スズメッキ浴では、次亜リン酸類の外に、 $S^{n^{2+}}$  の酸化防止用として公知の酸化防止剤を併用しても差し支えない。

公知の酸化防止剤としては、アスコルビン酸又はその塩、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、フロログルシン、クレゾールスルホン酸又はその塩、フェノールスルホン酸又はその塩、カテコールスルホン酸又はその塩、ハイドロキノンスルホン酸又はその塩、ヒドラジンなどが挙げられる。 10

#### 【0024】

一方、無電解スズメッキ浴には上記基本成分以外に、必要に応じて公知の界面活性剤、光沢剤、半光沢剤、pH調整剤、防腐剤などの各種添加剤を混合できることはいうまでもない。

上記界面活性剤には通常のノニオン系、アニオン系、両性、或はカチオン系などの各種界面活性剤が挙げられ、メッキ皮膜の外観、緻密性、平滑性、密着性などの改善に寄与する。

上記アニオン系界面活性剤としては、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩などが挙げられる。カチオン系界面活性剤としては、モノ~トリアルキルアミン塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、トリメチルアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。ノニオン系界面活性剤としては、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルキルフェノール、アリールアルキルフェノール、C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルキルナフトール、C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub>アルコキシリリン酸(塩)、ソルビタンエステル、ポリアルキレングリコール、C<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>脂肪族アミドなどにエチレンオキシド(EO)及び/又はプロピレンオキシド(PO)を2~300モル付加縮合させたものなどが挙げられる。両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン、イミダゾリンベタイン、スルホベタイン、アミノカルボン酸などが挙げられる。 20

#### 【0025】

上記光沢剤、或は半光沢剤としては、ベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、2,4,6-トリクロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、フルフラール、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、3-アセナフトアルデヒド、ベンジリデンアセトン、ピリジデンアセトン、フルフリルデンアセトン、シンナムアルデヒド、アニスアルデヒド、サリチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、グルタルアルデヒド、パラアルデヒド、バニリンなどの各種アルデヒド、トリアジン、イミダゾール、インドール、キノリン、2-ビニルピリジン、アニリン、フェナントロリン、ネオクoproイン、ピコリン酸、チオ尿素類、N-(3-ヒドロキシブチリデン) 30

p-スルファニル酸、N-ブチリデンスルファニル酸、N-シンナモイリデンスルファニル酸、2,4ジアミノ-6-(2-メチルイミダゾリル(1))エチル-1,3,5トリアジン、2,4ジアミノ-6-(2-エチル-4-メチルイミダゾリル(1))エチル-1,3,5トリアジン、2,4ジアミノ-6-(2-ウンデシルイミダゾリル(1))エチル-1,3,5トリアジン、サリチル酸フェニル、或は、ベンゾチアゾール、2-メチルベンゾチアゾール、2-アミノベンゾチアゾール、2-アミノ-6-メトキシベンゾチアゾール、2-メチル-5-クロロベンゾチアゾール、2-ヒドロキシベンゾチアゾール、2-アミノ-6-メチルベンゾチアゾール、2-クロロベンゾチアゾール、2,5ジメチルベンゾチアゾール、5-ヒドロキシ-2-メチルベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール類などが挙げられる。 40

#### 【0026】

上記 pH 調整剤としては、塩酸、硫酸等の各種の酸、アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の各種の塩基などが挙げられるが、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのモノカルボン酸類、ホウ酸類、リン酸類、シウ酸、コハク酸などのジカルボン酸類、乳酸、酒石酸などのオキシカルボン酸類などが有効である。

上記防腐剤としては、ホウ酸、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、塩化ベンザルコニウム、フェノール、フェノールポリエトキシレート、チモール、レゾルシン、イソプロピルアミン、グアヤコールなどが挙げられる。

#### 【0027】

無電解スズメッキの条件としては任意であるが、浴温は 45 ~ 90 が好ましく、析出速度を増す見地から 50 ~ 70 がより好ましい。

10

#### 【0028】

##### 【発明の効果】

冒述したように、無電解スズメッキでは、浴ベースとなる有機スルホン酸がアルカンスルホン酸の場合とアルカノールスルホン酸とでは、得られるスズ皮膜上の析出異常の発生度合が大きく異なり、アルカンスルホン酸のアニオン部分が存在すると、スズ皮膜が析出異常する頻度が増し、アルカノールスルホン酸では、このような析出異常は顕著に解消される。

本発明は、上記知見に基づくもので、無電解メッキ浴中にアルカンスルホン酸(アニオン部分)を存在させず、アルカノールスルホン酸か、これと適正範囲内の芳香族オキシスルホン酸を水酸基を有する有機スルホン酸(アニオン部分)として添加させ、且つ、浴中に次亜リン酸類を含有させ、この次亜リン酸類と可溶性第一スズ塩( $Sn^{2+}$ 換算)とのモル比を所定範囲に調整するため、浴から得られるスズ皮膜に異常粒子が発生したり、過剰析出を起こすのを有効に防止して、良好な外観のメッキ皮膜を形成できる。

20

#### 【0029】

ちなみに、冒述の特開平11-343578号公報の実施例5(段落50参照)、或は、特開平10-36973号公報の実施例11(段落65参照)には、アルカンスルホン酸(アニオン部分)を含まず、アルカノールスルホン酸及び/又はその第一スズ塩を含む無電解スズメッキ浴が開示されているが、特開平10-36973号公報では次亜リン酸類を含まず、特開平11-343578号公報では $Sn^{2+}$ /次亜リン酸類のモル比は 0.25 / 1.21 = 0.209 であって、いずれも $Sn^{2+}$ /次亜リン酸類のモル比が 1.21 以上である本発明の条件から外れている。

30

#### 【0030】

##### 【実施例】

以下、本発明の無電解スズメッキ浴の実施例、当該メッキ浴から得られたスズ皮膜の外観評価試験例を順次説明する。

尚、本発明は下記の実施例、試験例に拘束されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で任意の変形をなし得ることは勿論である。

#### 【0031】

下記の実施例1~11のうち、実施例1~10はアルカノールスルホン酸をベース酸と第一スズ塩に用いた例、実施例11はアルカノールスルホン酸のアニオン部分として第一スズ塩のみを含み、ベンゼンスルホン酸をベース酸とした例である。実施例6はアルカノールスルホン酸と無機酸を併用した例である。

40

実施例1、実施例6及び実施例11は芳香族オキシスルホン酸を含まず、アルカノールスルホン酸のみを含有した例であり、他の実施例はアルカノールスルホン酸と芳香族オキシスルホン酸を併用した例である。実施例2は本発明での芳香族オキシスルホン酸/アルカノールスルホン酸のモル比の上限に近い例である。また、実施例9は本発明での $Sn^{2+}$ /次亜リン酸類のモル比の下限に近い例である。

尚、実施例1~12では、ベース酸にも、第一スズ塩にもアルカンスルホン酸は含有していない。

#### 【0032】

50

一方、比較例1～8のうち、比較例1は冒述の特開平11-343578号公報の実施例5を援用したもので、 $S n^{2+}$  / 次亜リン酸類が本発明のモル比の範囲から外れる例、比較例2はアルカンスルホン酸を含み、アルカノールスルホン酸を含まない例、比較例3は芳香族オキシスルホン酸を含み、アルカノールスルホン酸を含まない例、比較例4は芳香族オキシスルホン酸 / アルカノールスルホン酸のモル比が所定範囲外の例、比較例5は $S n^{2+}$  / 次亜リン酸類のモル比が所定範囲外の例、比較例6は特開平10-36973号公報の実施例11を援用したもので、次亜リン酸類を含まない例である。比較例7は芳香族オキシスルホン酸 / アルカノールスルホン酸のモル比と $S n^{2+}$  / 次亜リン酸類のモル比は本発明の範囲内であるが、アルカンスルホン酸を含む例である。

また、本出願人は、先に、アルカンスルホン酸のアニオン部分を含まない無電解スズのアルカノールスルホン酸浴を特願2002-149257号(以下、先願技術という)で提案したが、比較例8はこの先願技術の比較例5を援用したものであり、芳香族オキシスルホン酸 / アルカノールスルホン酸のモル比が0.45であり、本発明の所定範囲の上限を越えた例である。

#### 【0033】

##### 《実施例1》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

##### ・2-ヒドロキシプロパン

・1-スルホン酸第一スズ( $S n^{2+}$ として)	: 0.35 mol/L
・2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸	: 1.30 mol/L
・チオ尿素	: 2.50 mol/L
・次亜リン酸	: 0.50 mol/L
・ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(E015)	: 5.0 g/L

#### 【0034】

##### 《実施例2》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

##### ・2-ヒドロキシエタン

・スルホン酸第一スズ( $S n^{2+}$ として)	: 0.25 mol/L
・2-ヒドロキシエタンスルホン酸	: 1.50 mol/L
・p-フェノールスルホン酸	: 0.85 mol/L
・チオ尿素	: 2.50 mol/L
・次亜リン酸	: 0.60 mol/L
・ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(E015)	: 5.0 g/L

本実施例2の組成を前記条件(a)～(c)に基づいて説明すると、ヒドロキシエタンスルホン酸(アニオン換算)は $1.50 + 0.25 \times 2 = 2.00 \text{ mol/L}$ 、フェノールスルホン酸は $0.85 \text{ mol/L}$ であって、芳香族オキシスルホン酸 / アルカノールスルホン酸 =  $0.85 / 2.00 = 0.425$ である。

また、 $S n^{2+}$  / 次亜リン酸類 =  $0.25 / 0.60 = 0.41$ である。

#### 【0035】

##### 《実施例3》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

- ・ 3-ヒドロキシプロパン
  - 1-スルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として) : 0.25 mol/L
- ・ 3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸 : 1.00 mol/L
- ・ p-フェノールスルホン酸 : 0.45 mol/L
- ・ チオ尿素 : 2.70 mol/L
- ・ 次亜リン酸 : 0.10 mol/L
- ・ ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル(E08) : 1.0 g/L

10

## 【0036】

## 《実施例4》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

- ・ 2-ヒドロキシエタン
  - スルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として) : 0.21 mol/L
- ・ 3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸 : 3.00 mol/L
- ・ p-フェノールスルホン酸 : 0.25 mol/L
- ・ チオ尿素 : 1.55 mol/L
- ・ 次亜リン酸ナトリウム : 0.50 mol/L

20

## 【0037】

## 《実施例5》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

- ・ 4-ヒドロキシブタン
  - 1-スルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として) : 0.40 mol/L
- ・ 4-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸 : 1.20 mol/L
- ・ p-フェノールスルホン酸 : 0.80 mol/L
- ・ チオ尿素 : 2.00 mol/L
- ・ 1, 3-ジエチル-2-チオ尿素 : 0.50 mol/L
- ・ 次亜リン酸 : 0.50 mol/L
- ・ ジブチル- $\beta$ -ナフトールポリエトキシレート(E05) : 8 g/L

30

## 【0038】

## 《実施例6》

40

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

- ・ ヒドロキシメタンスルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として) : 0.30 mol/L
- ・ ヒドロキシメタンスルホン酸 : 1.40 mol/L
- ・ ホウフッ化水素酸 : 0.50 mol/L
- ・ チオ尿素 : 2.00 mol/L
- ・ 1, 3-ジメチルチオ尿素 : 0.60 mol/L
- ・ 次亜リン酸カリウム : 0.50 mol/L

50

## 【0039】

## 《実施例7》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

## ・2-ヒドロキシエタン

・2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸	: 1.00 mol/L	
・p-フェノールスルホン酸	: 0.50 mol/L	
・チオ尿素	: 3.00 mol/L	10
・次亜リン酸アンモニウム	: 0.30 mol/L	
・ポリオキシエチレン -ステレン化フェニルエーテル(E05)	: 5 g/L	

## 【0040】

## 《実施例8》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

## ・2-ヒドロキシエタン

・3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸	: 0.90 mol/L	20
・p-フェノールスルホン酸	: 0.50 mol/L	
・チオ尿素	: 2.00 mol/L	
・次亜リン酸	: 0.60 mol/L	
・ステアリン酸アミドプロピルベタイン	: 10 g/L	

## 【0041】

## 《実施例9》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

## ・2-ヒドロキシエタン

・2-ヒドロキシエタンスルホン酸	: 1.10 mol/L	
・p-フェノールスルホン酸	: 0.45 mol/L	
・チオ尿素	: 1.50 mol/L	
・1,3-ジフェニルチオ尿素	: 0.15 mol/L	40
・次亜リン酸	: 0.65 mol/L	
・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(E08)	: 10 g/L	

本実施例9の組成を前記条件(a)~(c)に基づいて説明すると、ヒドロキシエタンスルホン酸(アニオン換算)は $1.10 + 0.17 \times 2 = 1.44 \text{ mol/L}$ 、フェノールスルホン酸は $0.45 \text{ mol/L}$ であって、芳香族オキシスルホン酸/アルカノールスルホン酸 =  $0.45 / 1.44 = 0.313$ である。

また、 $\text{Sn}^{2+}$ /次亜リン酸類 =  $0.17 / 0.65 = 0.26$ である。

## 【0042】

## 《実施例 10》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

## ・2-ヒドロキシエタン

・スルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として)	: 0.40 mol/L	
・3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸	: 2.00 mol/L	
・p-フェノールスルホン酸	: 0.30 mol/L	
・チオ尿素	: 2.70 mol/L	
・次亜リン酸ナトリウム	: 0.45 mol/L	10
・ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(E010) : 10 g/L		

## 【0043】

## 《実施例 11》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

・ヒドロキシメタンスルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として)	: 0.30 mol/L	
・ベンゼンスルホン酸	: 1.40 mol/L	
・チオ尿素	: 2.00 mol/L	20
・1, 3-ジメチルチオ尿素	: 0.60 mol/L	
・次亜リン酸カリウム	: 0.50 mol/L	

## 【0044】

## 《比較例 1》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

## ・2-ヒドロキシエタン

・スルホ安息香酸	: 0.253 mol/L	30
・チオ尿素	: 0.373 mol/L	
・エチレンチオ尿素	: 1.31 mol/L	
・次亜リン酸	: 0.98 mol/L	
・ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミンオキシド : 6.0 g/L	: 1.21 mol/L	

前述したように、本比較例 1 では、 $\text{Sn}^{2+} / \text{次亜リン酸類} = 0.253 / 1.21 = 0.209$  である。

## 【0045】

## 《比較例 2》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

・メタンスルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として)	: 0.25 mol/L
・メタンスルホン酸	: 0.20 mol/L
・チオ尿素	: 2.00 mol/L
・次亜リン酸ナトリウム	: 0.50 mol/L
・ $\alpha$ -ナフトールポリエトキシレート(E015)	: 5.0 g/L

## 【0046】

## 《比較例3》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

・p-フェノールスルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として)	: 0.30 mol/L
・p-フェノールスルホン酸	: 0.20 mol/L
・チオ尿素	: 2.40 mol/L
・次亜リン酸ナトリウム	: 0.50 mol/L
・ $\alpha$ -ナフトールポリエトキシレート(E015)	: 5.0 g/L

## 【0047】

## 《比較例4》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

・2-ヒドロキシプロパン	
-1-スルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として)	: 0.25 mol/L
・p-フェノールスルホン酸	: 0.50 mol/L
・チオ尿素	: 2.50 mol/L
・次亜リン酸	: 0.50 mol/L
・ $\alpha$ -ナフトールポリエトキシレート(E015)	: 5.0 g/L

## 【0048】

## 《比較例5》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

・2-ヒドロキシプロパン	
-1-スルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として)	: 0.35 mol/L
・2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸	: 0.50 mol/L
・p-フェノールスルホン酸	: 0.50 mol/L
・チオ尿素	: 2.30 mol/L
・次亜リン酸	: 1.70 mol/L
・ $\alpha$ -ナフトールポリエトキシレート(E015)	: 5.0 g/L

本比較例5では、 $\text{Sn}^{2+}$  / 次亜リン酸類 = 0.35 / 1.70 = 0.206 である。

## 【0049】

## 《比較例6》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

## ・ 2-ヒドロキシプロパン

- 1-スルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として) : 0.295 mol/L
- ・ 2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸 : 0.786 mol/L
- ・ アセチルチオ尿素 : 1.480 mol/L
- ・ p-フェノールスルホン酸ビスマス( $\text{Bi}^{3+}$ として) : 0.0024 mol/L
- ・ 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン  
-ポリエトキシレート(E010) : 10.0 g/L

10

## 【0050】

## 《比較例7》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

## ・ 2-ヒドロキシプロパン

- 1-スルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として) : 0.30 mol/L
- ・ メタンスルホン酸 : 0.70 mol/L
- ・ チオ尿素 : 2.25 mol/L
- ・ 次亜リン酸ナトリウム : 0.50 mol/L
- ・  $\alpha$ -ナフトールポリエトキシレート(E015) : 5.0 g/L

20

本比較例7では、芳香族オキシスルホン酸 / アルカノールスルホン酸 = 0であり、また、 $\text{Sn}^{2+}$  / 次亜リン酸類 = 0.30 / 0.50 = 0.6であって、本発明の前記条件(b)~(c)は満たしている。

## 【0051】

## 《比較例8》

下記の組成により無電解スズメッキ浴を建浴した。

## ・ 2-ヒドロキシプロパン

- 1-スルホン酸第一スズ( $\text{Sn}^{2+}$ として) : 0.40 mol/L
- ・ 2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸 : 1.40 mol/L
- ・ p-フェノールスルホン酸 : 1.00 mol/L
- ・ チオ尿素 : 1.50 mol/L
- ・ 次亜リン酸ナトリウム : 0.10 mol/L
- ・  $\alpha$ -ナフトールポリエトキシレート(E015) : 5.0 g/L

30

本比較例8では、ヒドロキシエタンスルホン酸(アニオン換算)は  $1.40 + 0.40 \times 2 = 2.20 \text{ mol/L}$ 、フェノールスルホン酸は  $1.00 \text{ mol/L}$  であって、芳香族オキシスルホン酸 / アルカノールスルホン酸 =  $1.00 / 2.20 = 0.454$  である。

40

## 【0052】

## 《スズメッキ皮膜の外観評価試験例》

そこで、SLP(電解銅箔の一種)でパターン形成したTABのフィルムキャリアを被メッキ物として、このフィルムキャリアのインナリード上に、上記実施例1~11及び比較例1~8の各無電解スズメッキ浴を用いて、浴温65℃、メッキ時間5分の条件で無電解メッキを施して、得られたスズ皮膜の析出状況を目視観察し、皮膜外観を評価した。

上記皮膜外観は、冒述したように、スズ皮膜の表面に微細な異常粒子が群棲して発生して

50

いるか、或は、スズ皮膜が樹氷状に過剰析出しているかなどを中心とした析出異常の有無に基づいて評価したため、その評価基準は次の通りである。

- ：過剰析出も異常粒子も認められず。
- <sub>1</sub>：異常粒子が発生した。
- <sub>2</sub>：過剰析出が発生した。
- ×：過剰析出と異常粒子が共に発生した。

### 【0053】

図1はその試験結果を示す。

実施例1～11から得られたスズ皮膜においては、すべて異常粒子や過剰析出の発生はなく、良好な外観のスズ皮膜が形成できた(前記図4～図5は当該スズ皮膜に対応する)が、  
10 比較例1～8では、いずれも過剰析出及び／又は異常粒子が発生し、スズ皮膜に析出異常が認められたため、良好なスズ皮膜は得られなかった。

以上の点を詳述すると、先ず、メッキ浴中にアルカンスルホン酸のアニオン部分が存在すると、比較例2又は7のように、なんらかの析出異常が発生し、それは、遊離酸としてのアルカンスルホン酸、及び／又はアルカンスルホン酸の第一スズ塩を浴中に含む場合に発生するのである。

逆に、析出異常を防止するには、浴中にアルカノールスルホン酸のアニオン部分が存在することが必要であり、このことは、アルカノールスルホン酸が含まれない比較例3で、過剰析出が発生したことからも明らかである。ちなみに、析出異常を防止する見地では、実施例1及び実施例3～6によると、アルカノールスルホン酸はその種類を問わないことが判った。また、アルカノールスルホン酸は実施例1～3、実施例5及び実施例9のように単用しても、実施例4、実施例7～8及び実施例10のように併用しても良く、さらには、実施例6や実施例11のようにアルカノールスルホン酸と他の有機酸又は無機酸を併用しても、析出異常を有效地に防止できることが判った。  
20

一方、アルカノールスルホン酸と共にフェノールスルホン酸を併用する場合には、実施例2～5や実施例7～10のように、フェノールスルホン酸／アルカノールスルホン酸のモル比が0.44以下である場合には析出異常の防止作用を担保できるが、同モル比が1.00である比較例4では過剰析出が発生し、同モル比が0.44を少し越えた比較例8でも、同じく過剰析出が発生することが確認できた。

また、 $S^{n+2}$ ／次亜リン酸類のモル比が0.21以上の実施例1～11では析出異常は発生しないが、比較例1や比較例5のように、0.21より少し低くなると異常粒子が発生するとともに、比較例6のように次亜リン酸類が存在しないと、異常粒子と過剰析出が重複発生することが判った。  
30

さらに、比較例7のように、アルカノールスルホン酸のアニオン部分が存在し、フェノールスルホン酸／アルカノールスルホン酸のモル比や $S^{n+2}$ ／次亜リン酸類のモル比が所定範囲内にあっても、アルカンスルホン酸が存在すると、析出異常が発生することが確認できた。

以上のことから、無電解スズの有機スルホン酸浴にあっては、アルカンスルホン酸を使用すると、得られるスズ皮膜に析出異常が発生するが、アルカノールスルホン酸を使用した場合にはこのような析出異常を有效地に防止できることが判った。また、アルカノールスルホン酸をベースとする浴であっても、スズ皮膜の析出異常を防止するためには、浴中に次亜リン酸類が存在し、なお且つ、第一スズ塩と次亜リン酸類のモル比を適正範囲内に調整することが必要である。さらに、アルカノールスルホン酸と共に芳香族オキシスルホン酸が併存する場合にも、上記析出異常の防止には効果があるが、その有効性のためには、アルカノールスルホン酸に対して芳香族オキシスルホン酸を適正範囲内で添加することの重要性が明らかになった。  
40

### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～11及び比較例1～8の各無電解スズメッキ浴から得られたスズ皮膜の外観評価試験の結果を示す図表である。

【図2】異常粒子が発生したスズ皮膜を示す電子顕微鏡写真(倍率1000倍)である。

【図3】過剰析出が発生したスズ皮膜を示す電子顕微鏡写真(倍率500倍)である。

【図4】異常粒子の発生がない正常なスズ皮膜を示す電子顕微鏡写真(倍率1000倍)である

。

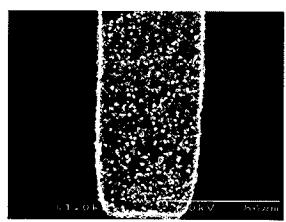
【図5】過剰析出の発生がない正常なスズ皮膜を示す電子顕微鏡写真(倍率500倍)である

。

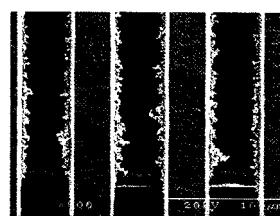
【図1】

	外観評価		外観評価
実施例1	○	比較例1	△ <sub>1</sub>
実施例2	○	比較例2	△ <sub>1</sub>
実施例3	○	比較例3	△ <sub>2</sub>
実施例4	○	比較例4	△ <sub>2</sub>
実施例5	○	比較例5	△ <sub>1</sub>
実施例6	○	比較例6	×
実施例7	○	比較例7	△ <sub>1</sub>
実施例8	○	比較例8	△ <sub>2</sub>
実施例9	○		
実施例10	○		
実施例11	○		

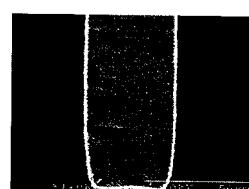
【図2】



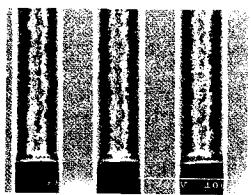
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-256350(JP,A)  
特開昭58-185759(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 18/00-20/08