

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4221064号
(P4221064)

(45) 発行日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(24) 登録日 平成20年11月21日(2008.11.21)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 D 3/38 (2006.01)

C 2 5 D 3/38 1 0 1

C 2 5 D 5/18 (2006.01)

C 2 5 D 5/18

H 0 5 K 3/18 (2006.01)

H 0 5 K 3/18 Z

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-526181
 (86) (22) 出願日 平成9年12月4日(1997.12.4)
 (65) 公表番号 特表2001-505955(P2001-505955A)
 (43) 公表日 平成13年5月8日(2001.5.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1997/006786
 (87) 国際公開番号 WO1998/026114
 (87) 国際公開日 平成10年6月18日(1998.6.18)
 審査請求日 平成16年8月2日(2004.8.2)
 (31) 優先権主張番号 19653681.2
 (32) 優先日 平成8年12月13日(1996.12.13)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者

アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシ
 ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ
 ツング
 ドイツ連邦共和国 デー・1 0 5 5 3 ベ
 ルリン エラスムスシュトラーセ 2 0 -
 2 4

(74) 代理人

弁理士 藤田 アキラ

(72) 発明者

ゼンゲ ゲルト
 ドイツ連邦共和国 デー・1 3 4 0 9 ベ
 ルリン レジデンツシュトラーセ 1 1 2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅層の電解析出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

短い調製時間内で銅層を電解析出する方法にして、次の方法ステップ：

a．銅イオン、析出浴の導電性を高める少なくとも1種の化合物、銅層の材料特性に影響を与えるための少なくとも1種の水溶性の有機硫黄化合物、電気化学的に可逆な酸化還元系の少なくとも1種の補助化合物及び溶媒若しくは溶媒混合物を含有する析出浴を調製すること、

b．電解析出の際に溶解する少なくとも1つの陽極と導電性サブストレートとを上記析出浴に接触させること、

c．上記サブストレートと陽極とを電源に電気接続し、パルス電流又はパルス電圧法によ

ってサブストレート上に銅層を析出すること

を有する方法。

【請求項 2】

電気化学的に可逆な酸化還元系の化合物として、鉄、砒素、セリウム、クロム、コバルト、金、マンガン、モリブデン、白金、ルテニウム、サマリウム、チタン、バナジウム、タングステン及び/又は錫の元素の化合物を用いることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

析出溶液が酸化還元系の化合物を析出浴1リットル当たり3～500mgの濃度で含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

銅層の析出のために、連続する電流及び電圧パルスがサブストレートで異なる電流強さに設定され、その際、パルスの少なくとも 1 つが陰極に他の少なくとも 1 つが陽極に又はゼロに設定されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

電流又は電圧パルスの長さが 0 . 3 ミリ秒から 3 0 ミリ秒に設定されることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

プリント配線回路基板表面に銅層を電気分解的に析出するための、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法の使用。

【発明の詳細な説明】

本発明は、特に導体プレート（プリント配線回路基板等）製造のための、短い組み込み時間での銅層の電解析出のための方法に関するものである。

導体プレート製造のための銅析出に様々な要求がある：一つには銅層が材料特性に関する所定の要求を満足しなければならない。例えば熱衝撃条件（288 での液状の錫 / 鉛鑑への少なくとも一回限りの 10 秒の浸漬）下で当該層において亀裂が形成されてはならない。更に銅層は光沢があってつるつるしていなければならない、またコーティングされるべき表面の全ての個所でできる限り一様な厚みでなければならない。その上、析出方法は容易に制御可能で経済的でなければならない。

電気分解的な銅析出のために、普通一般に銅からなる陽極が用いられ、それは電解析出の際に溶解する。この陽極はプレート、延べ棒又は球の形状で用いられる。プレートと延べ棒は適当な固定手段を用いて電流配線に取り付けられる。球はこのために特に準備され大部分チタンから製作されたバスケットに保持される。当該バスケットはそれ自身の側で適当な固定手段で電流配線に取り付けられている。

この陽極が析出プロセスの間に、ある程度まで周囲で溶解されるので、析出浴から銅が析出するように、析出溶液中の銅含有量がほぼ一定に維持される。析出された銅の補充はそれ故に必要なない。

電解析出された層の所定の材料特性の達成のために、析出浴に僅かな量の添加物が添加される。この際、通例は導体プレート製造の際に普通に調節された析出条件でほんの少しだけ消費される有機物質が主として対象となる。これによって引き起こされる有機添加物の損失は対応して、規定の品質を決める特性を守るために補充される。当該添加物は金属分散を、即ち、コーティングされるべき表面の全てで銅層の厚みの一様さをごく僅かだけ改善する。

その外部幾何学的形状が析出プロセスの際に変化しない不溶性の陽極が別の陽極タイプである。この陽極は不活性金属、例えばチタンや鉛からなるが、高い陽極性過電圧の回避のために触媒作用の金属、例えばプラチナでコーティング可能である。

不溶性の陽極の使用においては、析出浴における銅イオン濃度の維持のために適当なやり方がなされなければならない。例えば濃縮形状で銅イオンを願修する適切な溶液を加えるようなことである。最近提案された補充の可能性は、追加的に付け加えられる鉄（III）イオンや銅に酸化作用する他の金属を用いて分離した処理容器における銅部分の化学的溶解によって銅イオンを補充することである（DD 215589 B5, DD 261613 A1, DE-P 4344387 A1）。銅溶解によって形成された鉄（II）イオンは陽極で鉄（III）イオンに再酸化され、銅イオンを豊富化された溶液は銅析出のためにサブストレートに搬送される。銅部分が存在する処理容器と析出容器の間の析出溶液の持続的な循環によって、銅イオン濃度の不動の平衡が調整される。添加された鉄イオンはまた、析出された銅層の材料特性の制御のために付け加えられる有機化合物の酸化分解を抑制する。不溶性陽極を有した浴がこれらのイオンなしで操作される場合、この化合物の非常に急速な分解という事態となり、その結果、使用可能な金属層が総じて得られない。

不溶性陽極を用いた方法は複雑で手間がかかり、銅イオン濃度を一定に維持するために、

10

20

30

40

50

鉄イオンの濃度の、析出溶液の循環速度の、銅部分の表面の及びその形態の並びに選択された銅析出電流に従属した他のパラメータの精密な制御を必要とする。更に不利な状況のもとで銅層の材料特性に及ぼす影響のために析出浴に加えられた添加物もまた不溶性陽極で分解可能で、その結果、この特性は確実に達成できない。更に鉄イオンの添加によって導体プレート外側と穿孔の側面での銅層の厚みの均等性が上記文献に記載された条件下で害されることも認められる。それ故に溶解性陽極を用いる方法が優先される。

パルス電流方法又はパルス電圧方法（パルスプレーティング）が直流の代わりに用いられる場合、金属分散が一般に改善される（WO-A-89/07162、“Pulse Plating of Copper for Printed Circuit Board Technology”、M.R.Kalantary, D.R.Gabe, M.Goode, Metal Finishing、1991年、21～27頁）。導体プレートへの銅析出において、特に小さな穿孔においても、そこで局所的な電流密度が小さいにもかかわらず、十分に厚い金属層が達成される。

10

しかしながら、浴を作る際に銅層の材料特性の改善のための有機添加物の添加にもかかわらず析出に際して部分的には樹枝構造を有する粗い銅のみが得られるということが欠点である。そのように析出した層の表面の手触りはざらざらしており、無光沢で不均一でまだら状に見える。その上、この層の延性は非常に小さく、その結果、既に鍍付けの際に生じるような熱衝撃において、銅層に亀裂が発生する。

この状況は浴を新たに作った後に長い期間の後に改善され、その期間に連続的に銅が当該浴から析出し、絶え間なく浴成分が通常の消費に対応して補充される。このために浴能力の十分な利用に応じて7～14日の期間、場合によっては更に長い期間が決められ、その際、析出浴1リットル当たり50～100 A・h（A・h/1析出浴）の電流の流れが必要である

20

("Analytik von

sauren Kupferbädern"(酸性銅浴の分析化学)、B.Bressel, Galvanotechnik、

76 (1985) 1972頁)。

この時間の間に導体プレートが役に立たないような不十分な光学的な及び機械的な特性を有する。析出浴の長い仕込み乃至調製期間によって著しいコストが生じる。

本発明はそれ故に、公知方法の欠点を回避し特に経済的な作動工程のやり方が可能であるような方法を見出すことを課題とする。析出された銅層はコーティングされるべき表面の全ての個所でできる限り一様に厚く、また十分に良好な光学的及び機械的材料特性（例えば輝き、破断伸び、引っ張り強さに関して）を有するものである。導体プレートの外側上及び穿孔に約25 µmの厚みの層を作り出し、これが繰り返し288の熱い鍍浴への10秒間の浸漬に亀裂なしでもちこたえるようなこともまた可能である。言及された特性は浴を作った後にとりわけ非常に短い析出時間の後に既に達成可能であり（短い仕込み乃至調製段階）、例えば10 A・h/1（アンペア・時間/リットル）より小さな、好ましくは1 A・h/1より小さな荷電交換の後に既に達成可能である。

30

上記課題は請求項1にしたがう方法によって解決する。本発明の好ましい実現乃至履行は従属請求項に示されている。

40

少なくとも1種の溶媒又は溶媒混合物、析出された金属の材料特性に影響を及ぼす少なくとも1種の化合物及び銅イオンを備えた析出浴の調製（仕込み）時間、即ち、新たに作られた後に有用な銅層が析出浴からなお析出浴から析出可能でない期間が、例えば銅からなる少なくとも1つの溶解性陽極の使用において且つパルス電流又はパルス電圧（電気メッキ）法の使用下で劇的に短縮化され、その結果、析出溶液に僅かな量の鉄イオンが付け加えられる場合に、10 A・h/1、好ましくは5 A・h/1のチャージ交換後すでに有用な層が得られうることを示された。この条件のもとにしばしば更に、導体プレートの良好な銅メッキを達成するために浴を作るのに1 A・h/1より小さなことが必要である。調製時間は好都合な場合には完全になくなる。

鉄イオンの添加の予想外の作用の原因として、析出浴中にあり陰極で還元され光沢添加剤

50

として用いられる有機硫化物（浴に通常添加される）の酸化に関するこのイオンの触媒的作用が推測される。

本発明に係る作用はまた、他の酸化還元系の化合物が僅かな量で存在する場合に、観察される。鉄化合物の他に、元素砒素、セリウム、クロム、コバルト、金、マンガン、モリブデン、プラチナ、ルテニウム、サマリウム、タチン、バナジウム、タングステン及び錫の化合物も同様に適する。

本発明に係る課題を解決するために、析出浴に上記化合物を析出浴１リットル当たり３～５００ｍｇ、好ましくは２５～１０００ｍｇ／ｌの濃度で添加すれば十分である。その際、これら濃度数値は析出浴における化合物中の上記元素の量に関連づけられる。

好ましくは浴に鉄化合物が添加される。この際、浴に鉄（Ⅱ）イオンか鉄（Ⅲ）イオンのいずれが混合されるのかは重要ではない。浴に添加された鉄（Ⅱ）乃至鉄（Ⅲ）化合物から短い稼動時間の後に両方の化合物の平衡が生じる。

以下に記載されるように、通常の光沢添加剤と湿潤剤と他の通常の添加物質が電解液に添加される場合、パルス電流の使用に際して調製時間が劇的に短縮化されるか、なくなる。上記添加によって凹凸の形成と艶のない銅表面の形成とが回避される。更にこの浴から析出した銅層は亀裂の発生なしに多数回の鑑付け衝撃試験（ゾンダリングショックテスト、２８８で１０秒）にも耐える。上記方法はその上、析出した銅層がコーティングされた表面の全ての個所で一様に厚く、銅浴に鉄イオンを添加する公知方法においては不均一な厚みを呈するのとは違う利点を有する。

本発明に係る作用を引き起こす化合物として、鉄イオン（Ⅱ）や鉄（Ⅲ）イオンのアセテート、臭化物、炭酸塩、弗化物、硫酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、燐酸塩、過塩素酸塩、クエン酸塩、フマル酸塩、グルコン酸塩、メタンスルホン酸塩及び蔞酸塩並びに他の上記元素の化合物が使用可能である。

本発明に係る鉄化合物は表１にまとめられる。

成功裏にテストされた他の化合物は表２にまとめられる。しかしながら、その使用はその高いコスト故に制限される。

銅浴の基本的な組成は広く変更可能である。一般に次の組成の水溶液が使用される：

硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ２０～２５０ｇ／ｌ

好ましくは ８０～１４０ｇ／ｌ又は

１８０～２２０ｇ／ｌ

硫酸 ５０～３５０ｇ／ｌ

好ましくは １８０～２８０ｇ／ｌ又は

５０～ ９０ｇ／ｌ

塩化物イオン ０．０１～０．１８ｇ／ｌ

好ましくは ０．０３～０．１０ｇ／ｌ

硫酸銅の代わりに少なくとも部分的に他の銅塩が使用可能である。硫酸も部分的に又は全てフルオロホウ酸、メタンスルホン酸又は他の酸によって置き換え可能である。塩化物イオンはアルカリ塩化物（例えば塩化ナトリウム）として、又は塩酸の形状で試薬品位で添加される。塩化ナトリウムの付け加えは、添加剤にハロゲン化物イオンが既に含有する場合、全て又は部分的になくすることができる。

更に、浴に通例の光沢形成剤（増白剤）、平坦化剤、湿潤剤又は他の通例の添加剤が含有可能である。所定の材料特性を備えた光沢のある銅堆積物を得るために、析出浴に少なくとも１種の水溶性硫黄化合物、好ましくは水溶性の有機硫黄化合物と酸素含有の高分子化

10

20

30

40

50

合物が付け加えられる。窒素含有硫黄化合物、ポリマー窒素化合物及び／又はポリマーフェナゾニウム化合物のような添加剤が同様に使用可能である。

これら固有成分は以下の濃度限度内で使用準備のできた浴に含有される：

通常**の**酸素含有高分子化合物 $0.005 \sim 20 \text{ g/l}$

好ましくは $0.01 \sim 5 \text{ g/l}$

通常**の**水溶性有機硫黄化合物 $0.0005 \sim 0.4 \text{ g/l}$

好ましくは $0.001 \sim 0.15 \text{ g/l}$

10

表 3 に例示的に酸素含有高分子化合物が挙げられる。表 4 に幾つかの使用可能な硫黄化合物が示される。水溶性を備えるために相応する機能性群乃至基が化合物に含有される。

チオ尿素誘導体及び／又はポリマーフェナゾニウム化合物及び／又はポリマー窒素化合物が次の濃度で用いられる：

$0.0001 \sim 0.50 \text{ g/l}$

好ましくは $0.0005 \sim 0.04 \text{ g/l}$

浴の製造のために、基本的な組成の個々の成分が付け加えられる。浴の操作条件は以下の通りである：

20

pH 値： < 1

温度： $15^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$

好ましくは $25^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$

陰極電流密度： $0.5 \sim 12 \text{ A/dm}^2$

好ましくは $3 \sim 7 \text{ A/dm}^2$

パルス電流が適当なパルス発生器によって生じる。パルス電流法において、陰極に極性を与えられた工作物、例えば導体プレートと陽極の間で電流がガルヴァーノ平衡（ガルヴァーニスタティック）的に設定され、適当な手段によって時間的に調節される。その結果として陰極と陽極の間で電圧が自動的に生じる。パルス電圧法において、電圧が工作物と陽極の間で電位差平衡的に設定され、当該電圧が時間的に調節されて時間的に変動する電圧が生じる。この場合、電流が自動的に生じる。

30

パルス電流発生器で陰極の電流パルスと陽極の電流パルスとが発生可能であり、電流は短時間ゼロにも設定可能である。この際、陽極パルスは少なくとも陰極パルスと同じくらいの程度であるべきである。好ましくは陽極パルスは陰極電流パルスの 2 倍から 3 倍の程度であるべきである。全部で、（陰極）析出相で流れるチャージ量は陽極相でのチャージ量よりも明らかに大きくなければならない。

40

パルスは 0.1 ミリ秒から 1 秒の長さを有すべきである。好適にはパルス長さは 0.3 ミリ秒から 30 ミリ秒であり、その際、陰極パルスは好ましくは 10 ミリ秒から 30 ミリ秒の長さで、陽極電流パルスは 0.3 ミリ秒から 10 ミリ秒の、特に 0.3 ミリ秒から 3 ミリ秒の長さを有する。特に好都合な電流調整は次の通りである：陰極相が 10 ミリ秒続き、陽極相が 0.5 ミリ秒続く。それぞれ陰極パルス（長さ 5 ミリ秒）の間で選択的に電流がゼロに設定されるポーズ（長さ 5 ミリ秒）又は陽極パルス（長さ 1 ミリ秒）が現れる場合に、改善された設定が生じる。サイクルにおいて多数の陰極パルス又は陽極パルスが異なる程度で設定される。この調整形式の発生のための機器は公知である。

析出浴は強い入射流れと場合によってはきれいな空気の吹き込みによって、浴表面が激しく揺り動かされるように動かされる。これによって陰極と陽極の近くでの物質搬送は最大

50

になり、その結果、より大きな電流密度が可能である。陰極を動かすこともまた夫々の表面での物質搬送の改善に影響する。高くなった対流と電極の動きとは一定の拡散制御された析出を達成する。サブストレートは水平に、垂直に及び/又は振動して動きうる。析出浴への空気吹き込みとの組み合わせは特に有効である。

析出プロセスの際に消費された銅は銅陽極を介して電気化学的に補充される。当該陽極のために0.02~0.067重量%の燐を含有した銅が使用される。

電解液循環において必要に応じてフィルターが機械的及び/又は化学的残滓の除去のために備えられうる。当該必要性は、陽極の燐分によって生じる汚泥が形成されないので、溶解性陽極を備えた電気分解の槽に比べて小さい。

一般に、析出プロセス中に被処理物が垂直又は水平位置に保持されるコーティング設備が使用される。上記方法は好ましくは導体プレートの製造に用いられる。他の使用の可能性は、装飾目的のためにパーツ、例えば衛生器具、自動車部品、家具金具を銅メッキすることにある。

以下の例及び比較例は本発明の説明に用いられる：

比較例1：

燐含有の溶解性銅陽極を有した電解槽において、次の組成を有した銅浴が用いられた：

80 g/lの硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

180 g/lの硫酸、濃縮物

0.08 g/lの塩化ナトリウム

で、次の光沢形成剤(増白剤)を備える。

1.5 g/lのポリプロピレングリコール、

0.006 g/lの3-メルカプトプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩

0.001 g/lのN-アセチルチオ尿素

25の電解液温度で、ブラシをかけられた銅ラミネート上に銅層が次の方法パラメータでの脈動する電流で析出された：

陰極電流： 大きさ4 A/dm²、長さ10ミリ秒

その後陽極電流：大きさ8 A/dm²、長さ0.5ミリ秒

粗く光沢のない表面を有した銅層が得られた。そのように析出された箔の破断伸びは僅かに14%である。一回限りの288での10秒長さの鋳付け衝撃試験によって、導体プレート上に析出した銅層において亀裂が様々な箇所に観察された。かくして当該銅層は望まれる品質基準を満たさなかった。

比較例2：

比較例1が繰り返された。しかしながら浴での析出がより長い時間にわたって続けられ、その後銅がこの運転された浴(予め使われた浴)から導体プレート上に析出された(チャージ輸送量20 A·h/l析出浴)。銅層の外観は比較例1に係る試験に比べて顕著に改善した。導体プレート上の銅層は光沢のある外観を呈し、もはや凹凸を有しなかった。予め使われた浴からの層の破断伸びは18%に改善された。

例1：

比較例1の析出浴に追加的に

200 mg/lの硫酸鉄(II)5水和物

が析出の開始に付け加えられた。これによって新しく作られた浴で導体プレート上に銅層を生じる際に、最初に被覆された導体プレート上での銅層の驚くほど良好な外観が得られた(光沢、凹凸のなさ)。破断伸びは1 A·h/l析出浴のチャージ輸送量の後に20%であった。この浴から析出された銅層で覆われた導体プレートは288での10秒長さの2回の鋳付け衝撃試験を、銅層に亀裂を観察することなく、もちこたえた。銅層は一様に光沢があった。

比較例1と2並びに例1からの結果：硫酸鉄(II)5水和物の添加によって、パルス電流の使用の際に常に生じた長い調整段階が省略可能であった。1~2 A·h/l析出浴の通じられたチャージ量での浴の短い調製時間の後に既に最適に作動する析出浴が得られる。

比較例3：

導体プレートの製造のための製造設備において、導体プレートが以下の組成を有した析出浴で銅メッキされた：

80 g / l の硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

200 g / l の硫酸、濃縮物

光沢形成剤として

1.0 g / l のポリエチレングリコール、

0.01 g / l の 3 - (ベンゾチアゾリル-2-チオ) - プロピルスルホン酸、ナトリウム塩

0.05 g / l のアセトアミド

が添加された。銅層は次のパラメータを有する脈動する電流で析出された：

1. 相：陰極電流： 程度：6 A / dm^2 長さ：5 ミリ秒

2. 相：無電流： 程度：0 A / dm^2 長さ：0.5 ミリ秒

3. 相：陰極電流： 程度：6 A / dm^2 長さ：5 ミリ秒

4. 相：陽極電流： 程度：10 A / dm^2 長さ：1 ミリ秒

34 の電解液温度において、ブラシをかけられた銅ラミネート上に非常に粗い感触の光沢のない表面で銅層が得られた。そこから析出した導体プレートは2回の鑑付け衝撃試験に耐えられなかった。0.6 mm 径での穿孔における金属の散乱乃至分布は僅かに62%であった。

例2：

次いで比較例3に係る析出浴に追加的に

200 mg / l の塩化鉄(III) 6水和物

が追加された。それに基づいて一回で良好な視覚的及び機械的材料特性を有した銅層が得られた。銅表面は一様に光沢があった。40倍率の顕微鏡で樹枝状結晶が認められなかった。この層で覆われた導体プレートは5回の鑑付け衝撃試験後にも亀裂を有しなかった。金属散乱乃至分布は65%に改善された。

比較例3と例2からの結果：鉄イオンの添加によって、銅層の欠点のある視覚的、機械的材料特性は回避された。

全ての開示された特徴並びに開示された特徴の組み合わせは、これらが公知であるとはっきり表示されない限り、この発明の対象である。

10

20

表 1 : 鉄化合物

— 硫酸鉄(II)エチレンジアンモニウム 4 水和物とその無水形態	
— 酢酸鉄(II)	
— 臭化鉄(II)	
— 炭酸鉄(II)	
— 塩化鉄(II) 4 水和物とその無水形態	10
— フッ化鉄(II) 4 水和物とその無水形態	
— フマル酸鉄(II)	
— グルコン酸鉄(II) 2 水和物とその無水形態	
— メタンスルホン酸鉄(II)	
— 蔞酸鉄(II) 2 水和物とその無水形態	20
— 硫酸鉄(II) 7 水和物とその無水形態	
— テトラフルオロホウ酸鉄(II) 6 水和物とその無水形態	
— 塩化鉄(II) 6 水和物とその無水形態	
— クエン酸鉄(II)水和物とその無水形態	
— フッ化鉄(II) 3 水和物とその無水形態	30
— 過塩素酸鉄(II)水和物とその無水形態	
— リン酸鉄(II)	
— 硫酸鉄(II)水和物とその無水形態	
— 硫酸鉄(II) 5 水和物とその無水形態	

表 2：他の酸化還元化合物

ー 硫酸セリウム(IV)	
ー ヒ酸水素二ナトリウム 7 水和物とその無水形態	
ー ヘキサクロロプラチナ(VI)酸水和物とその無水形態	
ー 硫酸コバルト(II)水和物とその無水形態	
ー 硫酸マンガン(II)水和物とその無水形態	10
ー クロム酸ナトリウム	
ー メタバナジウム酸ナトリウム	
ー メタタングステン酸ナトリウム	
ー モリブデン酸ナトリウム	
ー 塩化ルテニウム(III)	20
ー 塩化サマリウム(III) 6 水和物とその無水形態	
ー テトラクロロ金(III)酸水和物とその無水形態	
ー チタニル硫酸	
ー 硫酸酸化チタン・硫酸錯体	
ー 硫酸錫(II)	30

表 3：酸素含有高分子化合物

ー	カルボキシメチルセルロース	
ー	ノニルフェノールポリグリコールエーテル	
ー	オクタンジオール-ビス-(ポリアルキレングリコールエーテル)	
ー	オクタノールポリアルキレングリコールエーテル	
ー	オレイン酸ポリグリコールエーテル	10
ー	ポリエチレンプロピレングリコール	
ー	ポリエチレングリコール	
ー	ポリエチレングリコールジメチルエーテル	
ー	ポリオキシプロピレングリコール	
ー	ポリプロピレングリコール	20
ー	ポリビニルアルコール	
ー	β -ナフソールポリグリコールエーテル	
ー	ステアリン酸ポリグリコールエステル	
ー	ステアリルアルコールポリグリコールエーテル	

表 4 : 硫黄化合物

- 3-(ベンゾチアゾリル-2-チオ)プロピルスルホン酸、
ナトリウム塩
- 3-メルカプトプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩
- エチレンジチオジプロピルスルホン酸、ナトリウム塩
- ビス-(p-スルホフェニール)二硫化物、二ナトリウム塩
- ビス-(ω -スルホブチル)二硫化物、二ナトリウム塩
- ビス-(ω -スルホヒドロキシプロピル)二硫化物、
二ナトリウム塩
- ビス-(ω -スルホプロピル)二硫化物、二ナトリウム塩
- ビス-(ω -スルホプロピル)硫化物、二ナトリウム塩
- メチル-(ω -スルホプロピル)二硫化物、二ナトリウム塩
- メチル-(ω -スルホプロピル)三硫化物、二ナトリウム塩
- O-エチル-ジチオカルボン酸-S-(ω -スルホプロピル)エステル、
カリウム塩
- チオグリコール酸
- チオリン酸-O-エチル-ビス-(ω -スルホプロピル)エステル、
二ナトリウム塩
- チオリン酸-トリス-(ω -スルホプロピル)エステル、
三ナトリウム塩

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 ダームス ヴォルフガング

ドイツ連邦共和国 デー・13437 ベルリン ヘルムスドルファー シュトラーセ 53アー

審査官 瀧口 博史

(56)参考文献 特開平09-067693(JP,A)

特表2000-500529(JP,A)

特表2000-505145(JP,A)

特表平8-507106(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 21/00

C25D 3/38

C25D 5/00