

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成17年7月21日(2005.7.21)

【公表番号】特表2004-536219(P2004-536219A)

【公表日】平成16年12月2日(2004.12.2)

【年通号数】公開・登録公報2004-047

【出願番号】特願2002-572168(P2002-572168)

【国際特許分類第7版】

C 2 5 D 3/60

C 2 5 D 5/18

C 2 5 D 7/10

【F I】

C 2 5 D 3/60

C 2 5 D 5/18

C 2 5 D 7/10

【手続補正書】

【提出日】平成15年11月25日(2003.11.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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. 錫化剤

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。

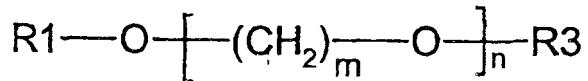
【請求項6】

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】

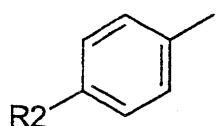
電気めっき浴媒体が、式：

【化1】



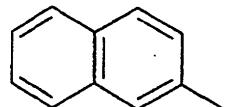
[式中、nは1～100の整数であり、mは2又は3であり、そしてR1は、式：

【化2】



(ここでR2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]

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】

電流処方が、パルス電流を通すことを包含する、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、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8に記載の方法。

【請求項10】

パルス電流の使用率が、約20%～約50%である、請求項8～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】

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1～10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】

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つて、

(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

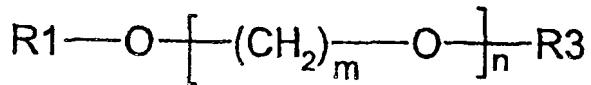
(d) ホウ酸

を含んで成る組成物。

【請求項13】

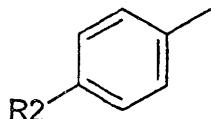
請求項12に記載の組成物、及び式：

【化4】



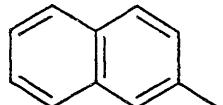
[式中、nは1~100の整数であり、mは2又は3であり、そしてR1は、式：

【化5】



(ここでR2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

R3は、H、CH₂CH₂OH、CH₂CH₂CH₂OH、
CH₂CH(OH)CH₂SO₃H及びCH₂CH₂CH₂SO₃H
から成る群から選ばれる]

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14】

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13に記載の電気めっき浴媒体。

【請求項15】

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14に記載の電気めっき浴媒体。

【請求項16】

請求項1~11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17】

物品が軸受けである、請求項16に記載の電気めっきされた物品。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

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。

本発明の好ましい実施の態様は次のとおりである。

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つて、

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。

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、上記 1 に記載の方法。

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

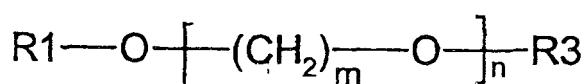
4. スズ塩が、硫酸第一スズ、塩化第一スズ、メタンスルホン酸第一スズ、フッ化ホウ酸第一スズ、フェノールスルホン酸第一スズ及びトルエンスルホン酸第一スズから成る群から選ばれる、上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

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、上記 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

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、上記 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

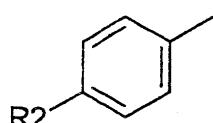
7. 電気めっき浴媒体が、式：

【化 4】



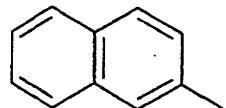
[式中、n は 1 ~ 100 の整数であり、m は 2 又は 3 であり、そして R1 は、式：

【化 5】



(ここで R2 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

R3は、H、CH₂CH₂OH、CH₂CH₂CH₂OH、

CH₂CH(OH)CH₂SO₃H又はCH₂CH₂CH₂SO₃Hである]

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、上記1～6のいずれかに記載の方法。

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、上記1～7のいずれかに記載の方法。

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

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、上記9に記載の方法。

11. 第一の時間間隔と第二の時間間隔が連続している、上記10に記載の方法。

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、上記10又は11に記載の方法。

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

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、上記9～13のいずれかに記載の方法。

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

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、上記1～15のいずれかに記載の方法。

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、

(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

(d) ホウ酸

を含んで成る組成物。

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

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

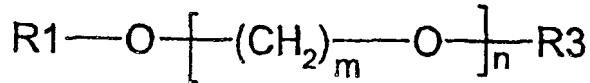
20. 錯化剤が、約20g/リットル～約200g/リットルの量で存在する、上記17、18又は19に記載の組成物。

21. ホウ酸が、約10g/リットル～約150g/リットルの量で存在する、上記

17～20のいずれかに記載の組成物。

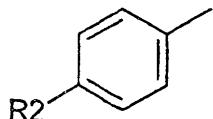
22. 上記17～21のいずれかに記載の組成物、及び式：

【化7】



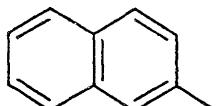
[式中、nは1～100の整数であり、mは2又は3であり、そしてR1は、式：

【化8】



(ここでR2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9】



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及びCH₂CH₂CH₂SO₃H
から成る群から選ばれる]

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。

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

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又は両方である、上記22又は23に記載の電気めっき浴媒体。

25. 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、上記22、23又は24に記載の電気めっき浴媒体。

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、上記25に記載の電気めっき浴媒体。

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

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、上記22～27のいずれかに記載の電気めっき浴媒体。

29. スズ塩が10g/リットル～60g/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70g/リットルと150g/リットルの間の量で存在する、上記22～28のいずれかに記載の電気めっき浴媒体。

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

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

32. 媒体の操作pHが、約pH2と約pH5の間である、上記22～31のいずれかに記載の電気めっき浴媒体。

33. 電気めっき浴媒体が、上記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、上記1～16のいずれかに記載の方法。

34. 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。

35. 少なくとも1個のスズ陽極を包含する、上記34に記載の電気めっき浴。

36. 物品をスズ合金被膜で電気めっきする方法であって、物品を上記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。

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、上記36に記載の方法。

38. 上記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。

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的な不純物であるスズ・コバルト合金である、上記38に記載の物品。

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的な不純物であるスズ・ニッケル合金である、上記38に記載の物品。

41. スズ合金電気めっき被膜が、合計で約2～約15%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的な不純物であるスズ・コバルト・ニッケル合金である、上記38に記載の物品。

42. 物品が軸受けである、上記38～41のいずれかに記載の電気めっきされた物品。

43. スズ合金被膜は、厚さが少なくとも5ミクロンである、上記38～42のいずれかに記載の物品。

44. スズ合金被膜は、厚さが5～50ミクロンの範囲である、上記43に記載の物品。

45. 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。

46. 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。