

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-222894

(P2017-222894A)

(43) 公開日 平成29年12月21日(2017.12.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 3/32 (2006.01)	C 2 5 D 3/32	4 K O 2 3
C 2 5 D 3/60 (2006.01)	C 2 5 D 3/60	4 K O 2 4
C 2 5 D 7/00 (2006.01)	C 2 5 D 7/00	G
C 2 5 D 7/12 (2006.01)	C 2 5 D 7/00	J
	C 2 5 D 7/12	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 34 頁)		

(21) 出願番号	特願2016-117482 (P2016-117482)	(71) 出願人	000197975
(22) 出願日	平成28年6月13日 (2016.6.13)		石原ケミカル株式会社
			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	山口 翔平
			兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号
			石原ケミカル株式会社内
		(72) 発明者	石田 裕貴
			兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号
			石原ケミカル株式会社内
		(72) 発明者	幡部 賢
			兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号
			石原ケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気スズ及びスズ合金メッキ浴、当該メッキ浴を用いて電着物を形成した電子部品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電気スズ又はスズ合金メッキ浴を用いて電着物を形成する際に、バンプに適さない異常成長などの形成不良を抑制するめっき浴の提供。

【解決手段】分子内のアミン構造の窒素原子に複数のオキシアルキレン鎖が結合した脂肪族モノアミン又はポリアミンのアルキレンオキシド付加物、分子内のアルコール構造の複数の酸素原子にオキシアルキレン鎖が夫々結合したグリセリン又はポリグリセリンのアルキレンオキシド付加物などの所定の分岐ポリオキシアルキレン化合物を含有するスズ又はスズ合金メッキ浴を用いて電着物を形成することで、電着物の異常成長などの形成不良を抑制して、品質管理の面で歩留まりを向上できる電気スズ及びスズ合金メッキ浴、当該メッキ浴を用いて電着物を形成した電子部品。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 第一スズ塩と、第一スズ塩及び亜鉛、ニッケル、ビスマス、コバルト、インジウム、アンチモン、金、銀、銅、鉛から選ばれた金属の塩の混合物とのいずれかの可溶性塩と、

(B) 酸又はその塩と、

(C) 次の (C 1) ~ (C 5) よりなる群から選ばれた分岐ポリオキシアルキレン化合物

(C 1) 分子内のアミン構造の窒素原子に複数のオキシアルキレン鎖が結合した脂肪族モノアミンのアルキレンオキシド付加物

(C 2) 分子内のアミン構造の少なくとも 1 個の窒素原子に複数のオキシアルキレン鎖が結合した脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物 (但し、エチレンジアミンのエチレンオキシド・プロピレンオキシド付加物は除く)

(C 3) 分子内のアルコール構造の複数の酸素原子にオキシアルキレン鎖が夫々結合したトリメチロールアルカン又はトリエチロールアルカンのアルキレンオキシド付加物

(C 4) 分子内のアルコール構造の複数の酸素原子にオキシアルキレン鎖が夫々結合したグリセリンのアルキレンオキシド付加物

(C 5) 分子内のアルコール構造の複数の酸素原子にオキシアルキレン鎖が夫々結合したポリグリセリンのアルキレンオキシド付加物

とを含有する電気スズ及びスズ合金メッキ浴。

【請求項 2】

上記分岐ポリオキシアルキレン化合物 (C) のうち、化合物 (C 1) がポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンオレイルアミンであり、

化合物 (C 2) がポリオキシエチレンステアリルプロピレンジアミン、プロピレンジアミンポリオキシエチレンポリオキシプロピレン、プロピレンジアミンポリオキシエチレン、プロピレンジアミンポリオキシプロピレン、エチレンジアミンポリオキシエチレン、エチレンジアミンポリオキシプロピレンであり、

化合物 (C 3) がトリメチロールプロパントリポリオキシエチレンエーテルであり、

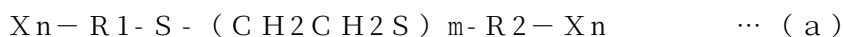
化合物 (C 4) がポリオキシプロピレングリセロールエーテルであり、

化合物 (C 5) がポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテルであることを特徴とする請求項 1 に記載の電気スズ及びスズ合金メッキ浴。

【請求項 3】

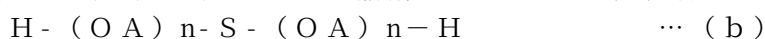
さらに、下記の化合物 (a) ~ (c) より選ばれたスルフィド化合物、下記の化合物 (d) の複素環式含イオウ化合物、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ピロリン酸、ポリアミン、アミノアルコール及びこれらの塩より選ばれた錯化剤 (D) の少なくとも一種

(a) 次の式 (a) で表わされる脂肪族スルフィド化合物



(式 (a) 中、R₁, R₂は C₂ ~ C₄ アルキレンである; X は OH、SO₃H、SO₃M (M はアルカリ金属、アンモニウム又はアミン)、NR_aR_b (R_a, R_b は水素、C₁ ~ C₆ アルキル)、CONR_aR_b (R_a, R_b は水素、C₁ ~ C₆ アルキル) より選択され、R₁, R₂ を構成するアルキレン鎖の中のいずれの炭素原子に結合しても良い; m は 1 ~ 2 の整数である; n は 1 ~ 4 の整数である。)

(b) 次の式 (b) で表わされる脂肪族スルフィド化合物



(式 (b) 中、A はエチレン又はプロピレン (エチレン又はプロピレン鎖を構成する炭素原子に水酸基が結合しても良い); n は 1 ~ 25 の整数である。)

(c) 分子中にモノ、ジ又はトリスルフィド結合を 1 個、或は繰り返し有するとともに、当該結合の両翼に位置して脂肪族、脂環、芳香環、複素環より選ばれた原子団のうちの、

少なくとも一方に 1 個以上の塩基性窒素原子を有する芳香族スルフィド化合物

(d) 窒素、イオウ、酸素から選ばれた原子の少なくとも一種を 1～5 個含む単環式複素環基又は縮合複素環基（但し、ピリジン、モルホリン、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール環基を除き、単環式複素環基又は縮合複素環基が、テトラゾール、トリアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール、キノリン、フラン、モルホリン、チオフエン、ピリジン、オキサゾール、オキサジアゾール、ピロール、ピラゾール、ピラジン、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラゾリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピロリジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、イソキノリン、ナフチリジン、キノキサリン、カルバゾール、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、フェナントリジン、ピロリン、イミダゾリジン、ピラゾリン、イミダゾリン、ピペリジン、ピペラジン、インドリン、チアントレンより選ばれた複素環基のいずれかである）を有し、且つ、当該複素環基に隣接してスルフィド基又はメルカプト基が結合した複素環式含イオウ化合物

10

を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電気スズ及びスズ合金メッキ浴。

【請求項 4】

(A) 第一スズ塩と、第一スズ塩及び亜鉛、ニッケル、ビスマス、コバルト、インジウム、アンチモン、金、銀、銅、鉛から選ばれた金属の塩の混合物とのいずれかの可溶性塩と、

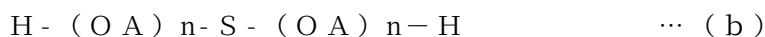
(B) 酸又はその塩と、

(C) エチレンジアミンのエチレンオキシド・プロピレンオキシド付加物 (C 2 1) と、

20

(D) 下記の化合物 (b)～(c) より選ばれたスルフィド化合物、下記の化合物 (d 1) の複素環式含イオウ化合物、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ピロリン酸、ポリアミン、アミノアルコール及びこれらの塩より選ばれた錯化剤の少なくとも一種

(b) 次の式 (b) で表わされる脂肪族スルフィド化合物



(式 (b) 中、A はエチレン又はプロピレン（エチレン又はプロピレン鎖を構成する炭素原子に水酸基が結合しても良い）；n は 1～25 の整数である。）

(c) 分子中にモノ、ジ又はトリスルフィド結合を 1 個、或は繰り返し有するとともに、当該結合の両翼に位置して脂肪族、脂環、芳香環、複素環より選ばれた原子団のうちの、

30

少なくとも一方に 1 個以上の塩基性窒素原子を有する芳香族スルフィド化合物

(d) 窒素、イオウ、酸素から選ばれた原子の少なくとも一種を 1～5 個含む単環式複素環基又は縮合複素環基（但し、ピリジン、モルホリン、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール環基を除き、単環式複素環基又は縮合複素環基が、トリアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール、キノリン、フラン、モルホリン、チオフエン、ピリジン、オキサゾール、オキサジアゾール、ピロール、ピラゾール、ピラジン、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラゾリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピロリジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、イソキノリン、ナフチリジン、キノキサリン、カルバゾール、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、フェナントリジン、ピロリン、イミダゾリジン、ピラゾリン、イミダゾリン、ピペリジン、ピペラジン、インドリン、チアントレンより選ばれた複素環基のいずれかである）を有し、且つ、当該複素環基に隣接してスルフィド基又はメルカプト基が結合した複素環式含イオウ化合物

40

とを含有することを特徴とする電気スズ及びスズ合金メッキ浴。

【請求項 5】

さらに、界面活性剤、酸化防止剤、光沢剤、半光沢剤、pH 調整剤、消泡剤より選ばれた添加剤の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の電気スズ及びスズ合金メッキ浴。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項の電気メッキ浴を用いてスズ又はスズ合金を材質とする電

50

着物を、ガラス基板、シリコン基板、サファイア基板、ウエハ、プリント配線板、半導体集積回路、抵抗、可変抵抗、コンデンサ、フィルター、インクタ、サーミスタ、水晶振動子、スイッチ、リード線、太陽電池より選ばれたいずれか一種に形成した電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気スズ及びスズ合金メッキ浴、当該メッキ浴を用いて電着物を形成した電子部品に関して、電着物の異常析出、例えば、析出した突起電極群の中の形状不良を抑制して、歩留まりを向上できるものを提供する。

【背景技術】

【0002】

電子部品に電気メッキを適用して電着物（突起電極（バンプ）や電着皮膜など）を形成する場合を説明すると、例えば、半導体チップの搭載用基板では、軽薄短小に対応するため、現在、パッケージ基板面積を、基板に搭載する半導体チップとほぼ等しい程度に小型化したCSP(Chip Size/scale Package)型の半導体部品などがある。

基板と半導体チップを接続するには、半導体チップ側のパッド、或はランド、若しくは基板側のパッド、ランド、或いはビア胴体部にスズ又はスズ合金を充填して突起電極を形成し、この突起電極に半導体チップを装填している。

このスズ又はスズ合金材料の充填により突起電極を形成する場合、スズ系のハンダペーストやハンダボールを載置後、熱処理によって溶融させる方法や、電気メッキにより形成する方法があるが、コスト面や微細化で電気メッキ方式が適している。

【0003】

そこで、突起電極の形成に用いられる電気スズ又はスズ合金メッキ浴を挙げると、次の通りである。

(1) 特許文献 1

窒素、イオウ、酸素から選ばれた原子の少なくとも一種を1～5個含む所定の単環式複素環基又は縮合複素環基を有し、当該複素環基に隣接してスルフィド基又はメルカプト基が結合した含イオウ化合物を含有するスズ浴、又はスズ－ニッケル合金、スズ－銅合金、スズ－ビスマス合金などのスズ合金浴である（請求項1～3）。

スズ系メッキ浴に上記含イオウ化合物を含むため、メッキ皮膜の膜厚の均一性と、合金組成の均一性を改善でき、メッキ浴の成分濃度が変化してもこれら膜厚や合金組成を安定に保持できる（段落14、22、86）。

【0004】

(2) 特許文献 2

二重結合とアルデヒド又はカルボキシル基とを兼備した炭化水素鎖がベンゼン環に結合するか、或はアルデヒド、カルボキシル基などがピリジン環に結合した所定の芳香族化合物（桂皮酸、シナムアルデヒド、ベンジリデンアセトンなど）からなる結晶粒微細化剤と、エチレンジアミンのエチレンオキシド（EO）・プロピレンオキシド（PO）付加物からなる所定のノニオン性界面活性剤とを含有するスズ浴、又はスズ－銅合金、スズ－銀合金、スズ－ビスマス合金などのスズ合金浴である（請求項1～3、段落18～19、段落21～23）。

上記メッキ浴を用いると、良好なダイ内均一性を有するハンダバンプ、又は銅ピラー上のキャップのようなスズ系ハンダ層を堆積できる（段落7、42、50～52）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2014-122410号公報

【特許文献2】特開2015-092022号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0006】

基板上に多数形成した突起電極上にLSI、ICなどのチップ部品を搭載する場合、チップ部品との接続を確実に担保するには、突起電極の形状、特に高さの均一性を確保することが重要である。この点は、ランド上に形成した突起電極を介して基板同士を接続する基板間接続についても同様である。

しかしながら、上記特許文献で示されたスズ又はスズ合金メッキ浴により微細な突起電極群を多数形成すると、ごく一部の電極が予期せず異常に大きく、或は小さいなどの形状不良が生じたり、場合によっては電極が形成されない未メッキ現象が起きるなどの不具合が、低い確率ながら発生していた。

最近の電極数の増大に伴ってこのような弊害は一層顕著になり、品質管理の面で歩留まり低下を引き起こす恐れは増大している。

10

【0007】

本発明は、電気スズ又はスズ合金メッキ浴を用いて形成された電着物に関して、特に、微細な突起電極群を多数析出させた場合に、異常成長などの形成不良を抑制することを技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

先に、本出願人は特願2015-149883号（以下、先願発明という）で、芳香環、或は複素環同士をエーテル結合、アルキレン結合、イミノ結合などの特定種の結合で架橋した構造を基本骨格とする架橋式芳香族化合物、例えば、ベンジルフェニルジスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ジフェニルアミンジスルホン酸塩などを含有するスズ又はスズ合金メッキ浴を用いて、電着物の高さのバラツキを抑制することを提案した。

20

本発明者らは、この先願発明を出発点として、上記架橋式芳香族化合物とは異なる別種の化合物を用いた試行錯誤を重ねた結果、アミン構造やアルコール構造にアルキレンオキシドが付加した骨格を基本とする分岐型のポリオキシアルキレン化合物をスズ又はスズ合金浴に用いると、例えば、微細な突起電極群を多数析出させた場合でも、異常成長などの形成不良を円滑に抑制できることを見い出して、本発明を完成した。

【0009】

本発明1は、(A)第一スズ塩と、第一スズ塩及び亜鉛、ニッケル、ビスマス、コバルト、インジウム、アンチモン、金、銀、銅、鉛から選ばれた金属の塩の混合物とのいずれかの可溶性塩と、

30

(B)酸又はその塩と、

(C)次の(C1)～(C5)よりなる群から選ばれた分岐ポリオキシアルキレン化合物

(C1)分子内のアミン構造の窒素原子に複数のオキシアルキレン鎖が結合した脂肪族モノアミンのアルキレンオキシド付加物

(C2)分子内のアミン構造の少なくとも1個の窒素原子に複数のオキシアルキレン鎖が結合した脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物（但し、エチレンジアミンのエチレンオキシド・プロピレンオキシド付加物は除く）

(C3)分子内のアルコール構造の複数個の酸素原子にオキシアルキレン鎖が夫々結合したトリメチロールアルカン又はトリエチロールアルカンのアルキレンオキシド付加物

40

(C4)分子内のアルコール構造の複数個の酸素原子にオキシアルキレン鎖が夫々結合したグリセリンのアルキレンオキシド付加物

(C5)分子内のアルコール構造の複数個の酸素原子にオキシアルキレン鎖が夫々結合したポリグリセリンのアルキレンオキシド付加物

とを含有する電気スズ及びスズ合金メッキ浴である。

【0010】

本発明2は、上記本発明1において、上記分岐ポリオキシアルキレン化合物(C)のうち、化合物(C1)がポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルアミ

50

ン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンオレイルアミンであり、

化合物（C 2）がポリオキシエチレンステアリルプロピレンジアミン、プロピレンジアミンポリオキシエチレンポリオキシプロピレン、プロピレンジアミンポリオキシエチレン、プロピレンジアミンポリオキシプロピレン、エチレンジアミンポリオキシエチレン、エチレンジアミンポリオキシプロピレンであり、

化合物（C 3）がトリメチロールプロパントリポリオキシエチレンエーテルであり、

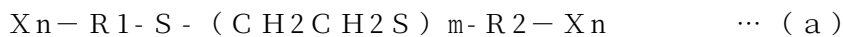
化合物（C 4）がポリオキシプロピレングリセロールエーテルであり、

化合物（C 5）がポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテルであることを特徴とする電気スズ及びスズ合金メッキ浴である。

【0011】

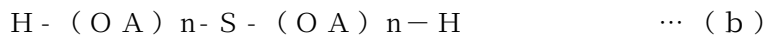
本発明 3 は、上記本発明 1 又は 2 において、さらに、下記の化合物（a）～（c）より選ばれたスルフィド化合物、下記の化合物（d）の複素環式含イオウ化合物、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ピロリン酸、ポリアミン、アミノアルコール及びこれらの塩より選ばれた錯化剤（D）の少なくとも一種

（a）次の式（a）で表わされる脂肪族スルフィド化合物



（式（a）中、R1、R2はC2～C4アルキレンである；XはOH、SO₃H、SO₃M（Mはアルカリ金属、アンモニウム又はアミン）、NRaRb（Ra、Rbは水素、C1～C6アルキル）、CONRaRb（Ra、Rbは水素、C1～C6アルキル）より選択され、R1、R2を構成するアルキレン鎖の中のいずれの炭素原子に結合しても良い；mは1～2の整数である；nは1～4の整数である。）

（b）次の式（b）で表わされる脂肪族スルフィド化合物



（式（b）中、Aはエチレン又はプロピレン（エチレン又はプロピレン鎖を構成する炭素原子に水酸基が結合しても良い）；nは1～25の整数である。）

（c）分子中にモノ、ジ又はトリスルフィド結合を1個、或は繰り返し有するとともに、当該結合の両翼に位置して脂肪族、脂環、芳香環、複素環より選ばれた原子団のうちの、少なくとも一方に1個以上の塩基性窒素原子を有する芳香族スルフィド化合物

（d）窒素、イオウ、酸素から選ばれた原子の少なくとも一種を1～5個含む単環式複素環基又は縮合複素環基（但し、ピリジン、モルホリン、ベンズイミダゾール、ベンズチアゾール、ベンゾオキサゾール環基を除き、単環式複素環基又は縮合複素環基が、テトラゾール、トリアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール、キノリン、フラン、モルホリン、チオフエン、ピリジン、オキサゾール、オキサジアゾール、ピロール、ピラゾール、ピラジン、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラゾリジン、ピリミジン、プリン、イソキノリン、ナフチリジン、キノキサリン、カルバゾール、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、フェナントリジン、ピロリン、イミダゾリジン、ピラゾリン、イミダゾリン、ペペリジン、ペペラジン、インドリン、チアントレンより選ばれた複素環基のいずれかである）を有し、且つ、当該複素環基に隣接してスルフィド基又はメルカプト基が結合した複素環式含イオウ化合物

を含有することを特徴とする電気スズ及びスズ合金メッキ浴である。

【0012】

本発明 4 は、（A）第一スズ塩と、第一スズ塩及び亜鉛、ニッケル、ビスマス、コバルト、インジウム、アンチモン、金、銀、銅、鉛から選ばれた金属の塩の混合物とのいずれかの可溶性塩と、

（B）酸又はその塩と、

（C）エチレンジアミンのエチレンオキシド・プロピレンオキシド付加物（C 2 1）と、

（D）下記の化合物（b）～（c）より選ばれたスルフィド化合物、下記の化合物（d 1）の複素環式含イオウ化合物、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ピロリン酸、ポリアミン、アミノアルコール及びこれらの塩より選ばれた錯化剤の少なく

10

20

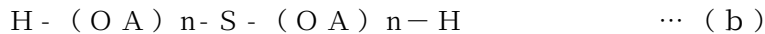
30

40

50

とも一種

(b) 次の式 (b) で表わされる脂肪族スルフィド化合物



(式 (b) 中、A はエチレン又はプロピレン (エチレン又はプロピレン鎖を構成する炭素原子に水酸基が結合しても良い) ; n は 1 ~ 25 の整数である。)

(c) 分子中にモノ、ジ又はトリスルフィド結合を 1 個、或は繰り返し有するとともに、当該結合の両翼に位置して脂肪族、脂環、芳香環、複素環より選ばれた原子団のうちの、少なくとも一方に 1 個以上の塩基性窒素原子を有する芳香族スルフィド化合物

(d) 窒素、イオウ、酸素から選ばれた原子の少なくとも一種を 1 ~ 5 個含む単環式複素環基又は縮合複素環基 (但し、ピリジン、モルホリン、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール環基を除き、単環式複素環基又は縮合複素環基が、トリアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール、キノリン、フラン、モルホリン、チオフェン、ピリジン、オキサゾール、オキサジアゾール、ピロール、ピラゾール、ピラジン、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラゾリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピロリジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、イソキノリン、ナフチリジン、キノキサリン、カルバゾール、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、フェナントリジン、ピロリン、イミダゾリジン、ピラゾリン、イミダゾリン、ピペリジン、ピペラジン、インドリン、チアントレンより選ばれた複素環基のいずれかである) を有し、且つ、当該複素環基に隣接してスルフィド基又はメルカプト基が結合した複素環式含イオウ化合物

とを含有することを特徴とする電気スズ及びスズ合金メッキ浴である。

【0013】

本発明 5 は、上記本発明 1 ~ 4 のいずれかにおいて、さらに、界面活性剤、酸化防止剤、光沢剤、半光沢剤、pH 調整剤、消泡剤より選ばれた添加剤の少なくとも一種を含有することを特徴とする電気スズ及びスズ合金メッキ浴である。

【0014】

本発明 6 は、上記本発明 1 ~ 5 のいずれかの電気メッキ浴を用いてスズ又はスズ合金を材質とする電着物を、ガラス基板、シリコン基板、サファイア基板、ウエハ、プリント配線板、半導体集積回路、抵抗、可変抵抗、コンデンサ、フィルター、インクタ、サーミスタ、水晶振動子、スイッチ、リード線、太陽電池より選ばれたいずれか一種に形成した電子部品である。

【発明の効果】

【0015】

本発明では、所定の分岐ポリオキシアルキレン化合物をスズ及びスズ合金メッキ浴に含有するため、電気メッキにより多数の電着物 (突起電極や電着皮膜) を形成した場合、異常成長などの形成不良が抑制され、もって、品質管理の面で歩留りの向上を良好に担保できる。

また、本発明のスズ及びスズ合金メッキ浴に、スルフィド化合物、複素環式イオウ化合物などの特定種の錯化剤を併用添加すると、メッキ浴の安定性を向上して、さらに異常成長などを効果的に抑制できる。

特に、本発明のスズ及びスズ合金メッキ浴を用いて微細な突起電極群を多数形成する場合、従来では、ごく一部の電極が予期せず異常に大きく、或は小さいなどの形状不良が生じたり、未メッキ現象が起きるなどの不具合が少なからず発生していたが、本発明のスズ系メッキ浴を適用すると、このような不具合の発生を円滑に抑制できる。

また、突起電極の形成に限らず、本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴を電着皮膜の形成に適用すると、やはり形成不良を抑制して均一な電着物を提供でき、例えば、基板へのビアホールなどへの充填に際しても、ボイドを発生させずに良好で均一なスズ系材料を充填できる。

【0016】

尚、前記特許文献 2 の電気スズ及びスズ合金メッキ浴には、桂皮酸、ベンジリデンアセ

トンなどの結晶粒微細化剤に、エチレンジアミンのEO・PO付加物からなる所定のノニオン性界面活性を併用することが開示される。

当該文献2の実施例1と2（段落53と55）には、ベンジリデンアセトン（結晶粒微細化剤）と、エチレンジアミンのEO・PO付加物（ノニオン性界面活性剤）と、ジチアルキルジオール（銀イオンの第1錯化剤）と、メルカプトテトラゾール誘導体（銀イオンの第2錯化剤）を含有するスズー銀合金メッキ浴が開示される。

尚、後述の実施例28～29には、エチレンジアミンのPO付加物か、EO付加物が記載されるが、これらのEOかPOのいずれか一方を用いたアルキレンオキシド付加物は、当該特許文献2の請求項1に記載されたEOとPOを複合したアルキレンオキシド付加物とは異なるものと推定される。

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、第一に、分子内のアミン構造の少なくとも1個の窒素原子に複数のオキシアルキレン鎖が結合し、或は分子内のアルコール構造の複数の酸素原子にオキシアルキレン鎖が夫々結合した構成を基本とする分岐ポリオキシアルキレン化合物を含有する電気スズ及びスズ合金メッキ浴であり、第二に、当該電気メッキ浴を用いて電着物（突起電極、或は電着皮膜）を形成した電子部品である。

【0018】

先ず、本発明1のスズ及びスズ合金メッキ浴について説明する。

一方のスズメッキ浴は、（A）可溶性第一スズ塩と、（B）酸又はその塩と、（C）分岐ポリオキシアルキレン化合物とを含有する。

20

他方のスズ合金メッキ浴は、（A）第一スズ塩及び亜鉛、ニッケル、ビスマス、コバルト、インジウム、アンチモン、金、銀、銅、鉛から選ばれた金属の塩の混合物とのいずれかの可溶性塩と、（B）酸又はその塩と、（C）分岐ポリオキシアルキレン化合物とを含有する。

【0019】

本発明1のスズ又はスズ合金メッキ浴は、上記分岐ポリオキシアルキレン化合物（C）を含有することに特徴があり、下記の化合物（C1）～（C5）のいずれかをいう。

（C1）分子内のアミン構造の窒素原子に複数のオキシアルキレン鎖が結合した脂肪族モノアミンのアルキレンオキシド付加物

30

（C2）分子内のアミン構造の少なくとも1個の窒素原子に複数のオキシアルキレン鎖が結合した脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物（但し、エチレンジアミンのエチレンオキシド・プロピレンオキシド付加物は除く）

（C3）分子内のアルコール構造の複数の酸素原子にオキシアルキレン鎖が夫々結合したトリメチロールアルカン又はトリエチロールアルカンのアルキレンオキシド付加物

（C4）分子内のアルコール構造の複数の酸素原子にオキシアルキレン鎖が夫々結合したグリセリンのアルキレンオキシド付加物

（C5）分子内のアルコール構造の複数の酸素原子にオキシアルキレン鎖が夫々結合したポリグリセリンのアルキレンオキシド付加物

上記化合物（C1）～（C5）は分岐構造を具備することが必要であり、例えば、脂肪族モノアミンのアルキレンオキシド付加物（C1）の場合、分子内のアミン構造の窒素原子に1個のオキシアルキレン鎖が結合しても、全体としては直鎖分子であって分岐構造を有するとはいえず、本発明の化合物（C1）に適合するためには、分子内のアミン構造の窒素原子から伸びた2本の結合手にオキシアルキレン鎖が夫々結合して、当該結合部位で分岐構造を形成する（即ち、当該窒素原子で2本のオキシアルキレン鎖に枝分かれする）必要がある。

40

他の化合物（C2）～（C5）も同様である。

また、上記脂肪族モノアミンや脂肪族ポリアミンは単一の化合物に限らず、混合物でも良い。例えば、上記モノアミンが多数混在したものとして、ヤシ油、牛脂、パーム油、パーム核油、ヒマシ油などの天然油脂系のアルキルアミン、エステルアミンなどを挙げる

50

ことができる。この場合、後述するように、脂肪族モノアミンのアルキレンオキシド付加物 C 1 では、C 4 ~ C 1 8 (より好ましくは C 8 ~ C 1 8) アルキルアミン (又はエステルアミン) にエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加した化合物が好ましい。具体的に、上記天然油脂系のアルキルアミン (又はエステルアミン) を選択すると、C 8 ~ C 1 8 アルキルアミン (又はエステルアミン) が混在するため、これらの各種モノアミンのアルキレンオキシド付加物の混合物を得ることができる。

一方、上記分岐ポリオキシアルキレン化合物 C は、メッキ浴から析出するスズ又はスズ合金皮膜の異常成長などの形成不良を抑制するために添加するが、ポリオキシエチレンの含有率が 40 % 以下であり、プロピレンオキシドの付加率が高いポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリコール、即ち、特定のプルロニック界面活性剤についても、上記異常成長などの抑制剤としての有効性が期待できる。この特定のプルロニック界面活性剤を例示すると、後述の実施例 9、12 に示すように、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリコール (E015 モル・P035 モル) などである。

10

【0020】

上記分岐ポリオキシアルキレン化合物 (C) のうちの化合物 (C 1) は、脂肪族モノアミンの窒素原子の 2 本の結合手にオキシアルキレン鎖が夫々結合した構造である。

上記アルキレンオキシドはエチレンオキシド (EO)、プロピレンオキシド (PO) を意味し、EO か PO のいずれか一方が脂肪族モノアミンに付加しても良いし、EO と PO の両方が付加しても良い。両方が付加する場合、ブロック的に付加しても良いし、ランダムに付加しても良い。例えば、ブロック付加の場合、アミン構造の窒素原子に EO が先に付加しても良いし、PO が先でも良い。

20

このアルキレンオキシドの付加形態については、化合物 (2) ~ (5) も同じである。

【0021】

次いで、脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物 (C 2) について説明すると、脂肪族ポリアミンがジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、プロピレンジアミンなどの、エチレンジアミンを除く他種の脂肪族ポリアミンである場合には、この他種の脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物をすべて包含する。

一方、脂肪族ポリアミンがエチレンジアミンである場合には、エチレンジアミンのエチレンオキシド付加物 (EO の単独付加物)、エチレンジアミンのプロピレンオキシド付加物 (PO の単独付加物) は当該化合物 (C 2) に含まれるが、エチレンジアミンのエチレンオキシド・プロピレンオキシド付加物 (EO と PO の複合付加物) は除かれる。

30

そこで、当該化合物 (C 2) の付加形態を説明すると、脂肪族ポリアミンの 1 個の窒素原子、或は複数の各窒素原子の 2 本の結合手にオキシアルキレン鎖が夫々結合した構造である。

例えば、脂肪族ポリアミンがプロピレンジアミン、エチレンジアミンなどの場合、1 個の窒素原子から伸びた 2 本の結合手にオキシアルキレン鎖が夫々結合しても良いし、2 個の窒素原子の夫々から伸びた 2 本の結合手にオキシアルキレン鎖が夫々結合しても良い。

また、脂肪族ポリアミンの窒素原子にアルキレンオキシドが付加する場合、窒素原子にアルキレンオキシドが付加する構造以外に、窒素原子とオキシアルキレン鎖の間にアルキレン基が介在しても良く、具体的には、窒素原子にアルキレン基が配置し、このアルキレン基末端の炭素原子にアルキレンオキシドが付加しても良い。例えば、アルキル脂肪族ポリアミンであるステアリルプロピレンジアミンの窒素原子にアルキレンオキシドが付加しても良い。この場合には、窒素原子とアルキレンオキシド鎖の間に C 1 8 アルキレン鎖が介在することになる。

40

【0022】

上記化合物 (C 3) は、例えば、トリメチロールアルカンがトリメチロールプロパン ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv(\text{CH}_2\text{OH})_3$) である場合、トリメチロールプロパンのアルコール構造 (即ち、メチロールの OH) の 2 個又は 3 個の酸素原子から伸びた 1 本の結合手にオキシアルキレン鎖が夫々結合した構造である。トリメチロールアルカンに代えて、トリエチロ

50

ールアルカンに複数のオキシアルキレン鎖が結合したものでも良い。

上記化合物（C 4）は、グリセリンのアルコール構造の 2 個又は 3 個の酸素原子から伸びた 1 本の結合手にオキシアルキレン鎖が夫々結合した構造である。

上記化合物（C 5）は、ポリグリセリンを構成する個々のグリセリン単位について、当該グリセリン単位のアルコール構造の 2 個以上の酸素原子から伸びた 1 本の結合手にオキシアルキレン鎖が夫々結合した構造である。

【0023】

上記脂肪族モノアミンのアルキレンオキシド付加物（C 1）としては、C 4～C 18 アルキルアミンにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加した化合物、即ち、ポリオキシエチレンアルキル（C4～C18）アミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル（C4～C18）アミンなどが好ましい（但し、より好ましくは C 8～C 18 アルキルアミンの付加物である）。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシプロピレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンオクチルアミン、ポリオキシプロピレンオクチルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンオクチルアミン、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシプロピレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシプロピレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシプロピレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンセチルアミン、ポリオキシプロピレンセチルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルアミン、ポリオキシエチレンブチルアミン、ポリオキシプロピレンブチルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブチルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンヤシ油アルキルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン牛脂アルキルアミンなどが挙げられる。

【0024】

上記脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物（C 2）としては、ポリオキシエチレンステアリルプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレンステアリルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルプロピレンジアミン、エチレンジアミンポリオキシエチレン、エチレンジアミンポリオキシプロピレン、プロピレンジアミンポリオキシエチレン、プロピレンジアミンポリオキシプロピレン、プロピレンジアミンポリオキシエチレンポリオキシプロピレンなどが挙げられる。

【0025】

上記トリメチロールアルカンのアルキレンオキシド付加物（C 3）としては、トリメチロールプロパントリポリオキシエチレンエーテル、トリメチロールプロパントリポリオキシプロピレンエーテル、トリメチロールプロパントリポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテルなどが挙げられる。

上記グリセリンのアルキレンオキシド付加物（C 4）としては、ポリオキシエチレングリセロールエーテル、ポリオキシプロピレングリセロールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセロールエーテル等が挙げられる。

上記ポリグリセリンのアルキレンオキシド付加物（C 5）としては、ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテルなどが挙げられる。

【0026】

上記分岐ポリオキシアルキレン化合物 C では、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンヤシ油アルキルアミン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン牛脂アルキルアミン、エチレンジアミンポリオキシエチレンポリオキシプロピレン、エチレンジアミンポリオキシプロピレン、エチレンジアミンポリオキシエチレンポリオキシプロピレン、プロピレンジアミンポリオキシエチレン、プロピレンジ

アミンポリオキシエチレンポリオキシプロピレン、ポリオキシプロピレングリセロールエーテル、ポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテルなどが好ましい。

【0027】

上記分岐ポリオキシアルキレン化合物Cの構造は複雑ではないため、市販品を入手することは容易である。

上記分岐ポリオキシアルキレン化合物Cは単用又は併用でき、スズ又はスズ合金メッキ浴に対する含有量は0.00001~200 g/L、好ましくは0.001~100 g/L、より好ましくは0.01~50 g/Lである。適正範囲より少ないと異常成長を抑制する効果が低下し、また、適正範囲を越えても、メッキ皮膜の外観不良を引き起こす恐れがあるうえ、コストの無駄である。

10

【0028】

本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴において、可溶性第一スズ塩(A)は、基本的に水中で Sn^{2+} を発生させる有機酸又は無機酸のスズ塩であり、具体的には、硫酸第一スズ、酢酸第一スズ、ホウフッ化第一スズ、スルファミン酸第一スズ、ピロリン酸第一スズ、塩化第一スズ、グルコン酸第一スズ、酒石酸第一スズ、酸化第一スズ、スズ酸ナトリウム、スズ酸カリウム、メタンスルホン酸第一スズ、エタンスルホン酸第一スズ、2-ヒドロキシエタンスルホン酸第一スズ、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸第一スズ、スルホコハク酸第一スズなどが挙げられる。

【0029】

本発明1の特定のスズ合金メッキ浴において、スズ合金を形成するスズの相手方の金属は亜鉛、ニッケル、ビスマス、コバルト、インジウム、アンチモン、金、銀、銅、鉛より選択される。

20

この相手方の金属の可溶性塩について述べれば、例えば、銀の可溶性塩としては、酢酸銀、硝酸銀、塩化銀、酸化銀、シアン化銀、シアン化銀カリウム、メタンスルホン酸銀、2-ヒドロキシエタンスルホン酸銀、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸銀などである。

銅の可溶性塩には、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅、ピロリン酸銅、塩化銅、シアン化銅、ホウフッ化銅、スルファミン酸銅、メタンスルホン酸銅、2-ヒドロキシエタンスルホン酸銅、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸銅などがある。

ビスマスの可溶性塩には、硫酸ビスマス、グルコン酸ビスマス、硝酸ビスマス、酸化ビスマス、炭酸ビスマス、塩化ビスマス、メタンスルホン酸ビスマス、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ビスマスなどがある。

30

インジウムの可溶性塩には、スルファミン酸インジウム、硫酸インジウム、塩化インジウム、ホウフッ化インジウム、酸化インジウム、メタンスルホン酸インジウム、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸インジウムなどがある。

亜鉛の可溶性塩には、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、ピロリン酸亜鉛、シアン化亜鉛、メタンスルホン酸亜鉛、2-ヒドロキシエタンスルホン酸亜鉛、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸亜鉛などがある。

アンチモンの可溶性塩には、ホウフッ化アンチモン、塩化アンチモン、酒石酸アンチモンカリウム、ピロアンチモン酸カリウム、酒石酸アンチモン、メタンスルホン酸アンチモン、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸アンチモンなどがある。

40

ニッケルの可溶性塩には、硫酸ニッケル、ギ酸ニッケル、塩化ニッケル、スルファミン酸ニッケル、ホウフッ化ニッケル、酢酸ニッケル、メタンスルホン酸ニッケル、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ニッケルなどがある。

鉛の可溶性塩には、酢酸鉛、硝酸鉛、炭酸鉛、ホウフッ化鉛、スルファミン酸鉛、メタンスルホン酸鉛、エタンスルホン酸鉛、2-ヒドロキシエタンスルホン酸鉛、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸鉛などがある。

コバルトの可溶性塩には、硫酸コバルト、塩化コバルト、酢酸コバルト、ホウフッ化コバルト、メタンスルホン酸コバルト、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸コバルトなどがある。

【0030】

50

上記金属の可溶性塩の浴中の総濃度は、一般に金属塩換算で1～200 g/L、好ましくは10～150 g/Lである。

また、可溶性第一スズ塩と、合金を形成する相手方の金属の可溶性塩との混合割合は、所望するスズ合金メッキ皮膜の組成比に応じて適宜調整すれば良い。

【0031】

本発明1のスズ合金はスズと、亜鉛、ニッケル、ビスマス、コバルト、インジウム、アンチモン、金、銀、銅、鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属との合金であり、具体的には、スズー銀合金、スズー銅合金、スズービスマス、スズーインジウム、スズー亜鉛、スズーアンチモン、スズーニッケル、スズー金、スズーコバルト、スズー鉛の2成分系の合金を初め、スズー銅ー銀合金、スズー銅ービスマス合金、スズー亜鉛ーニッケル、スズービスマスー銀、スズービスマスー鉛、スズー鉛ー銀、スズーインジウムー銀、スズーニッケルーコバルトなどの3成分系以上の合金を包含する。

10

浴管理の観点からは既述の2成分系のスズ合金が好ましい。

【0032】

本発明1のスズ又はスズ合金メッキ浴において、浴ベースとなる酸又はその塩(B)は、有機酸、無機酸、或はそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などである。

上記有機酸としては、有機スルホン酸、脂肪族カルボン酸などが挙げられ、無機酸としては、硫酸、塩酸、ホウフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸、スルファミン酸などが挙げられる。この中では、硫酸浴を初め、スズの溶解性、排水処理の容易性などの見地から有機スルホン酸又はその塩の浴が好ましい。

20

上記酸又はその塩は単用又は併用でき、その含有量は0.1～10モル/L、好ましくは0.5～5モル/Lである。

【0033】

上記有機スルホン酸は、アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸、スルホコハク酸、芳香族スルホン酸などであり、アルカンスルホン酸としては、化学式 $C_nH_{2n+1}SO_3H$ (例えば、 $n=1\sim 11$)で示されるものが使用でき、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。

【0034】

上記アルカノールスルホン酸としては、化学式

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

で示されるものが使用でき、具体的には、2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸(イセチオン酸)、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸(2-プロパノールスルホン酸)、3-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、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。

30

【0035】

上記芳香族スルホン酸は、基本的にベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、ナフトールスルホン酸などであり、具体的には、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホサリチル酸、ニトロベンゼンスルホン酸、スルホ安息香酸、ジフェニルアミン-4-スルホン酸などが挙げられる。

40

上記有機スルホン酸では、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-プロパノールスルホン酸、2-ヒドロキシエタンスルホン酸などが好ましい。

また、上記カルボン酸はモノカルボン酸、ポリカルボン酸、オキシカルボン酸、アミノカルボン酸などをいう。

【0036】

50

本発明 1 の電気スズ及びスズ合金メッキ浴には、さらに、特定のスルフィド化合物、特定の複素環式含イオウ化合物、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ホスホン酸及びこれらの塩、ポリアミン、アミノアルコールより選ばれた錯化剤 (D) を含有することが好ましい。

上記錯化剤 D は、第一に、スズ合金メッキ浴に対して、スズと合金を形成する相手方の銀、銅、亜鉛、ビスマスなどの各種金属イオンを浴中で安定にしてスズと共析化させる作用をする。この場合、メッキ浴の安定化はスズ合金系の電着物の異常析出を抑制する作用を促進する。

また、第二に、本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴は酸性、中性(弱酸性を含む)などの任意の pH 領域に適用可能であり、第一スズイオンは酸性では基本的に安定であるが、中性付近では白色沈澱が生じ易いため、当該錯化剤 D はこの中性付近での Sn^{2+} を安定化させる作用をする。

上記錯化剤 D のうち、特定のスルフィド化合物はスズー銀合金、スズー銅合金、スズー金合金、スズービスマス合金などのスズ合金メッキ浴において、前記第一の作用が期待できる。

一方、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ピロリン酸、ポリアミン、アミノアルコール及びこれらの塩より選ばれた錯化剤 D は、スズー亜鉛合金、スズーニッケル合金、スズーコバルト合金、スズーインジウム合金などのスズ合金メッキ浴においては上記第一の作用が、また、スズメッキ浴及び全てのスズ合金メッキ浴では上記第二の作用が期待できる。

但し、当該錯化剤 (D) がオキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ピロリン酸及びこれらの塩である場合、メッキ浴のベース成分として用いる前記酸又はその塩 (B) で、これらの錯化剤 (D) を兼用することができる。換言すると、本発明の中性付近に調整されたメッキ浴では、浴中に含まれるオキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ピロリン酸又はこれらの塩などは、浴のベース成分であるとともに、錯化剤としても機能することになる。

例えば、後述する中性付近のメッキ浴である実施例 2 1 のグルコン酸、実施例 2 4 のグルコン酸塩、実施例 3 1 のクエン酸、実施例 3 7 のピロリン酸などがこの兼用例である。

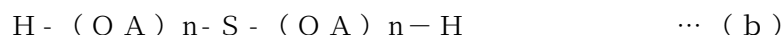
【0037】

上記スルフィド化合物からなる錯化剤 D は、前述したように、化合物 (a) ~ (c) から選ばれる。

但し、化合物 (a) は次の式 (a) で表わされる。



また、化合物 (b) は次の式 (b) で表わされる。



このうち、上式 (a) で表されるスルフィド化合物はチアアルカン型の脂肪族スルフィド化合物であり、3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール、3,6,9-トリチアウンデカン-1,11-ジオール、4,7-ジチアデカン-1,10-ジオール、4,7-ジチアデカン-1,2,9,10-テトラオール、4,7,10-トリチアトリデカン-1,13-ジオール、4,7-ジチアデカン-1,10-ジスルホン酸、5,8-ジチアドデカン-1,12-ジスルホン酸、3,6-ジチアオクタン-1,8-ジスルホン酸、5,8,11-トリチアペンタデカン-1,15-ジスルホン酸、1,8-ジアミノ-3,6-ジチアオクタン、1,11-ビス(メチルアミノ)-3,6,9-トリチアウンデカン、1,14-ビス(メチルアミノ)-3,6,9,12-テトラチアテトラデカン、1,10-ジアミノ-4,7-ジチアデカン、4,7-ジチアジエトキシエーテル、6,9-ジチアテトラデカン-6,9-ジエトキシ-1,14-ジオール又はこれらの塩(Na、K、アミン、アンモニウム)などが挙げられる。

好ましくは、3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール、4,7-ジチアデカン-1,10-ジオール、1,10-ジアミノ-4,7-ジチアデカン、3,6-ジチアオクタン-1,8-ジスルホン酸、1,8-ジアミノ-3,6-ジチアオクタン、4,7-ジチアデカン-

1, 2, 9, 10-テトラオールなどである。

【0038】

この場合、上式 (a) において、R1、R2が共にエチレン、XがOH、付加数mが1の場合には、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ で表わされる3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオールを意味する。

R1、R2が共にプロピレン、XがOH、付加数mが1の場合には、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ で表わされる4, 7-ジチアデカン-1, 10-ジオール（後述の実施例5、9、14を参照）を意味する。

R1、R2が共にプロピレン、Xが SO_3Na 、付加数mが2の場合には、 $\text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ で表わされる4, 7, 10-トリチアトリデカン-1, 13-ジスルホン酸ナトリウムを意味する。

R1=R2= CH_2CH_2 、X= NH_2 、m=1では、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ （1, 8-ジアミノ-3, 6-ジチアオクタン）となる。

R1=R2= CH_2CH_2 、X= NHCH_3 、m=3では、 $\text{CH}_3\text{HN}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCH}_3$ （1, 14-ビス（メチルアミノ）-3, 6, 9, 12-テトラチアテトラデカン）となる。

また、上式 (a) では、R1、R2のC2～C4アルキレン鎖に結合するOH、 SO_3H などの置換基Xは、当該アルキレン鎖の中のいずれの炭素原子に結合しても良く、アルキレン鎖の末端に1個結合するのが一般的であるが、例えば、プロピレン鎖（即ち、式 (a) のR1又はR2がC3アルキレン鎖）の1位と2位の各炭素原子にOH基が夫々1個、つまり計2個（即ち、式 (a) のn=2）結合する構造の化合物も、式 (a) で表わされるチアアルカン型の脂肪族スルフィド化合物に包含される。

【0039】

また、上式 (b) で表されるスルフィド化合物はオキシアルキレン型の脂肪族スルフィド化合物であり、チオビス（ペンタエチレングリコール）、チオビス（ヘキサエチレングリコール）、チオビス（オクタエチレングリコール）、チオビス（デカエチレングリコール）、チオビス（ウンデカエチレングリコール）、チオビス（ドデカエチレングリコール）、チオビス（トリデカエチレングリコール）、チオビス（テトラデカエチレングリコール）、チオビス（ペンタデカエチレングリコール）、ジチオビス（ペンタデカエチレングリコール）、チオビス（エイコサエチレングリコール）、チオビス（トリアコンタエチレングリコール）、チオビス（トリグリセリン）などが挙げられる。

好ましくは、チオビス（ドデカエチレングリコール）、チオビス（ヘキサエチレングリコール）、チオビス（デカエチレングリコール）、チオビス（エイコサエチレングリコール）、ジチオビス（ペンタデカエチレングリコール）、チオビス（トリグリセリン）などである。

この一般式 (b) では、Aはエチレン、プロピレンであり、オキシエチレン鎖とオキシプロピレン鎖の付加モル比に特段の制限はないが、オキシエチレン鎖のモル数はオキシプロピレン鎖のモル数に等しいか、オキシプロピレン鎖のモル数より多い方が好ましい。また、オキシアルキレンの付加数nは1～25の整数であるが、好ましくはn=3～25、より好ましくはn=10～20である。

一般式 (b) において、Aがエチレン、付加数nが5の場合、 $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5-\text{S}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{H}$ で表わされるチオビス（ペンタエチレングリコール）を意味する。

また、Aがエチレン、付加数nが12の場合には、 $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}-\text{S}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}-\text{H}$ で表わされるチオビス（ドデカエチレングリコール）を意味する。

一方、一般式 (b) において、エチレン又はプロピレン鎖Aを構成する炭素原子に水酸基が結合した化合物の例には、チオビス（トリグリセリン）が挙げられる。

【0040】

上記スルフィド化合物 (c) は芳香族スルフィド化合物であり、次の一般式 (c1) で表わすことができる。

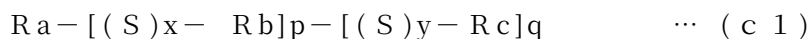
10

20

30

40

50



(式(c1)中、 x 及び y は夫々1～4の整数を表す。； p は0又は1～100の整数を表す。； q は1～100の整数を表す。)

上記芳香族スルフィド化合物は、分子中にスルフィド、ジスルフィド結合などを1個、又は繰り返し有するとともに、当該結合の両翼原子団のうちの、少なくとも一方に1個以上の塩基性窒素原子を有する化合物である。

上記芳香族スルフィド化合物中の原子団を示す Ra 、 Rc は、アラルキル、シクロアルキル、多環式シクロアルキル、アリール、多環式アリール、ヘテロ環式基、多環式ヘテロ環式基を表し、原子団 Rb はアラルキレン、シクロアルキレン、多環式シクロアルキレン、アリレン、多環式アリレン、ヘテロ環式基、多環式ヘテロ環式基を表す。上記原子団の具体例を示すと、 $\text{C}1\sim\text{C}6$ アルキル、 $\text{C}2\sim\text{C}6$ アルケニル、 $\text{C}2\sim\text{C}6$ アルキニル、シクロペンタン環基、シクロヘキサン環基、ベンゼン環基、ナフタレン環基、フェナントレン環基、ピリジン環基、ピロール環基、ピラジン環基、ピリダジン環基、チアゾール環基、チアジアゾール環基、イミダゾリン環基、イミダゾール環、チアゾリン環基、トリアゾール環、テトラゾール環基、ピコリン環基、フラザン環基、ピペリジン環基、ピペラジン環基、トリアジン環、モルホリン環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、キノリン環基、キノキサリン環基、プテリジン環基、フェナントロリン環基、フェナジン環基、インドリン環基、ペルヒドロインドリン環基などである。

イオウの結合数 x 、 y は各1～4であるため、スルフィド系化合物はスルフィド化合物、ジスルフィド化合物、トリスルフィド化合物、テトラスルフィド化合物から成る。

【0041】

また、芳香族スルフィド化合物における原子団 Rb の繰り返し数 p は0～100、原子団 Rc の繰り返し数 q は1～100である。

但し、 $p=0$ の場合には、芳香族スルフィド化合物の末端に位置する Ra と Rc は結合して、置換された又は無置換の単環、或は多環を形成しても良い。また、 $p=1\sim100$ の場合、 Ra と Rb 、 Ra と Rb 又は Rb と Rc が結合して置換された又は無置換の単環、或は多環を形成したり、 Ra と Rb 及び Rb と Rc が複合的に結合して置換された又は無置換の単環、或は多環を形成しても良い。

上記 Ra 、 Rb 、 Rc は夫々置換基を有しても又は無置換でも良い。当該置換基の具体例を述べると、 $\text{C}1\sim6$ アルキル、 $\text{C}2\sim6$ アルケニル、 $\text{C}2\sim6$ アルキニル、 $\text{C}1\sim6$ アルコキシ、 $\text{C}1\sim6$ アルキルチオ、 $\text{C}1\sim6$ アルコキシ $\text{C}1\sim6$ アルキル、 $\text{C}1\sim6$ アルキルチオ $\text{C}1\sim6$ アルキル、 $\text{C}1\sim6$ アルキルカルボニル、 $\text{C}1\sim6$ アルコキシカルボニル、アミノ、 $\text{C}1\sim6$ アルキルアミノ、 $\text{C}1\sim6$ ジアルキルアミノ、カルバモイル、ハロゲン、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル、アルキルスルフェニル、アリールスルフェニル、シアノ、ニトロ、ヒドロキシ、カルボキシル、メルカプト、イミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルジチオ、アリールジチオ、アルキルトリチオ、アリールトリチオ、アルキルテトラチオ、アリールテトラチオ基などである。

【0042】

上記一般式(c1)に沿って上記芳香族スルフィド化合物を説明すると、 $p=0$ 、 $\text{Ra}=\text{Rc}=\text{ピリジン環}(\text{Pyと略す})$ 、 $y=2$ 、 $q=1$ では、 $\text{Py}-\text{S}-\text{S}-\text{Py}$ (ジピリジルスルフィド)となり、ジスルフィド結合の両端のピリジン環に夫々塩基性窒素原子を有する。 $p=0$ 、 $\text{Ra}=\text{Rc}=\text{アニリン環}(\text{Anと略す})$ 、 $y=1$ 、 $q=1$ では、 $\text{An}-\text{S}-\text{An}$ (チオジアニリン)となり、モノスルフィド結合の両端のアニリン環(即ち、ベンゼン環に結合したアミノ基)に夫々塩基性窒素原子を有する。

$\text{Ra}=\text{Rc}=\text{ピリジン環}(\text{Pyと略す})$ 、 $\text{Rc}=\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $x=y=1$ 、 $p=3$ 、 $q=1$ では、 $\text{Py}-\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{Py}$ (1,10-ジピリジル-1,4,7,10-テトラチアデカン)となり、分子両端のピリジン環に夫々塩基性窒素原子を有する。

【0043】

上記芳香族スルフィド化合物の具体例としては次の化合物が挙げられる。

即ち、2-エチルチオアニリン、ジチオジアニリン、2-(2-アミノエチルジチオ)ピリジン、2,2'-ジチアゾリルジスルフィド、5,5'-ジ(1,2,3-トリアゾリル)ジスルフィド、2,2'-ジピラジニルジスルフィド、2,2'-ジピリジルジスルフィド、2,2'-ジチオジアニリン、4,4'-ジピリジルジスルフィド、2,2'-ジアミノ-4,4'-ジメチルジフェニルジスルフィド、2,2'-ジピリダジニルジスルフィド、5,5'-ジピリミジニルジスルフィド、2,2'-ジ(5-ジメチルアミノチアゾリル)ジスルフィド、5,5'-ジ(1-メチルテトラゾリル)ジスルフィド、2,2'-ジ(1-メチルピロリル)ジスルフィド、2-ピリジル-2-ヒドロキシフェニルジスルフィド、2,2'-ジピペリジルジスルフィド、2,2'-ジピリジルスルフィド、2,6-ジ(2-ピリジルジチオ)ピリジン、2,2'-ジピペラジニルジスルフィド、2,2'-ジ(3,5-ジヒドロキシピリミジニル)ジスルフィド、2,2'-ジキノリルジスルフィド、2,2'-ジ{6-(2-ピリジル)}ピリジルジスルフィド、2,2'- α -ピコリルジスルフィド、2,2'-ジ(8-ヒドロキシキノリル)ジスルフィド、)5,5'-ジイミダゾリルジスルフィド、2,2'-ジチアゾリルジスルフィド、2-ピリジル-2-アミノフェニルジスルフィド、2-ピリジル-2-キノリルジスルフィド、2,2'-ジチアゾリニルジスルフィド、2,2'-ジ(4,5-ジアミノ-6-ヒドロキシピリミジニル)ジスルフィド、2,2'-ジ(6-クロロピリジル)テトラスルフィド、2,2'-ジモルホリノジスルフィド、2,2'-ジ(8-メトキシキノリル)ジスルフィド、4,4'-ジ(3-メトキシカルボニルピリジル)ジスルフィド、2-ピリジル-4-メチルチオフェニルジスルフィド、2-ピペラジル-4-エトキシメチルフェニルジスルフィド、2,2'-ジ{6-(2-ピリジルジチオ)ピリジル}ジスルフィド、2,2'-ジキノキサリニルジスルフィド、2,2'-ジプテリジニルジスルフィド、3,3'-ジフラザニルジスルフィド、3,3'-ジフェナントロリニルジスルフィド、8,8'-ジキノリルジスルフィド、1,1'-ジフェナジニルジスルフィド、4,4'-ジ(3-カルボキシルピリジル)トリスルフィド、2,2'-ジチアゾリニルジスルフィド、2,2'-ジピコリルジスルフィド、ジメチルアミノジエチルジスルフィド、2,2'-ジペルヒドロインドリルジスルフィド、6,6'-ジイミダゾ[2,1-b]チアゾリルジスルフィド、2,2'-ジ(5-ニトロベンズイミダゾリル)ジスルフィド、2,4,6-トリス(2-ピリジルジチオ)-1,3,5-トリアジン、2-アミノエチル-2'-ヒドロキシエチルジスルフィド、ジ(2-ピリジルチオ)メタン、2,4,6-トリス(2-ピリジル)-1,3,5-トリチアン、5,5'-ジアミノ-2,11-ジチオ[3,3]パラシクロファン、2,3-ジチア-1,5-ジアザインデン、2,4,6-トリチア-3a,7a-ジアザインデン、1,10-ジ(2-ピリジル)-1,4,7,10-テトラチアデカンなどである。

好ましい芳香族スルフィド化合物には、2,2'-ジチオジアニリン、2,2'-ジピリジルジスルフィド、2,6-ジ(2-ピリジルジチオ)ピリジン、4,4'-ジピリジルジスルフィド、2,2'-ジピリジルスルフィド、1,1'-ジフェナジニルジスルフィド、2,2'-ジチアゾリニルジスルフィドなどが挙げられる。

【0044】

上記錯化剤Dのうち、複素環式含イオウ化合物(d)は、窒素、イオウ、酸素から選ばれた原子の少なくとも一種を1~5個含む単環式複素環基又は縮合複素環基(但し、ピリジン、モルホリン、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール環基を除き、単環式複素環基又は縮合複素環基が、テトラゾール、トリアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール、キノリン、フラン、モルホリン、チオフェン、ピリジン、オキサゾール、オキサジアゾール、ピロール、ピラゾール、ピラジン、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラゾリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピロリジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、イソキノリン、ナフチリジン、キノキサリン、カルバゾール、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、フェナントリジン、ピロリン、イミダゾリジン、ピラゾリン、イミダゾリン、ピペリジン、ピペラジン、インドリン、チアントレンより選ばれた複素環基のいずれかである)を有し、且つ、当該複素環基に隣接してスルフィド基又はメルカプト基が結合し

10

20

30

40

50

た含イオウ化合物である。含イオウ化合物を構成する単環式複素環基又は縮合複素環基は、窒素、イオウ、酸素から選ばれた原子の少なくとも一種を1～5個含む。

上記単環式複素環基又は縮合複素環基の好ましい例としては、テトラゾール、トリアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール、キノリン、フラン、モルホリン、チオフェン、ピリジン、オキサゾール、オキサジアゾール、ピロール、ピラゾール、ピラジン、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラゾリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピロリジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、イソキノリン、ナフチリジン、キノキサリン、カルバゾール、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノチアジン、フェノキサジン、フェナントリジン、ピロリン、イミダゾリジン、ピラゾリン、イミダゾリン、ペペリジン、ペペラジン、インドリン、チアントレンであり、より好ましくはテトラゾール、トリアゾール、チアゾール、チアジアゾール、チオフェン、ピリジン、イミダゾール、キノリン、フェナントロリン、イミダゾリジン、イミダゾリン、ペペリジンである。

前述したように、この単環式又は複合式の複素環基については、本発明2のスズー銅合金メッキ浴では、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾールよりなる、いわゆるベンゾアゾール環基、ピリジン環基、モルホリン環基が除かれるため、これらを除いた複素環基の中から好ましいものを選択することになる。

本発明3のスズー銀合金メッキ浴では、ベンゾアゾール環基、ピリジン環基が除かれ、本発明1のスズメッキ浴、或いはスズー銀合金とスズー銅合金を除く特定のスズ合金メッキ浴では、ベンゾアゾール環基が排除され、排除で残った複素環基から具体的に選択する点はスズー銅合金メッキ浴の場合と同じである。

【0045】

上記含イオウ化合物(d)のは単環式複素環基又は縮合複素環基に隣接してスルフィド基又はメルカプト基が隣接するが、スズー銀合金メッキ浴では、当該複素環基に隣接するのはメルカプト基だけであり、スルフィド基は除かれる。

スルフィド基はモノスルフィドだけではなく、ジスルフィド、トリスルフィド、テトラスルフィドなどの2～5個のイオウ原子が結合したポリスルフィドを包含する。

複素環基に隣接するスルフィド基の場合、モノスルフィド又はポリスルフィドの間にC1～C6アルキレン基が介在しても良い。但し、この場合でも、複素環基に隣接するのは必ずスルフィド基であって、アルキレン基ではない。

また、複素環基とスルフィド基の結合では、スルフィド基の両側に隣接して複素環基が結合しても良いし、スルフィド基の一方の側だけに隣接して複素環基が結合し、他方には、例えば、アリール基、アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基などの複素環基以外が結合しても良い。

上記複素環基には、アルキル、アルケニル、ヒドロキシル、ヒドロキシアルキル、カルボキシル、アミノ、アルキルアミノ基、アミノアルキル基、ハロゲン、スルホン酸基、アセチル、ニトロ、メルカプト、アルキルスルホン酸基などの置換基が1～5個結合しても良いし、無置換でも良い。

上記含イオウ化合物(d)の浴中の総濃度は、0.0001～10モル/Lが好ましく、より好ましくは0.001～5モル/Lである。

【0046】

本発明の含イオウ化合物は各種の常法により合成することができる。

例えば、単環式複素環基又は縮合複素環基にモノスルフィド基が隣接した化合物は、ナトリウムチオラートとハロゲン化物を反応させ、モノスルフィド結合を生成するなどの常法により合成される。また、単環式複素環基又は縮合複素環基にジスルフィド基が隣接した化合物は、チオール化合物を過酸化水素やヨウ素などの酸化剤で酸化し、ジスルフィド結合を生成するなどの常法で合成される。

また、単環式複素環基又は縮合複素環基にメルカプト基が隣接した化合物は、ハロゲン化物をアルカリの存在下で硫化水素と反応させるなどの常法により合成される。

【0047】

本発明の複素環式含イオウ化合物（d）は基本的に市販品として入手できる。

そこで、入手できる好ましい具体例を挙げると、5,5'-ジチオビス(1-フェニル-1H-テトラゾール)、4,4'-ジイミダゾールジスルフィド、2-メルカプト-1-メチルイミダゾール、5-メルカプト-1-メチルテトラゾール、(2-メルカプト-4-メチルチアゾール-5-イル) 酢酸、4-メルカプトモルホリン、3,3'-ジチオビス-1H-1,2,4-トリアゾール、2,2'-ジチオジピリジン、4-メルカプトキノリン-3-スルホン酸、2-メチル-3-フランチオール、2,2'-ジチエニルジスルフィド、2-メルカプトピリジン、メチル-2-ピリジルスルフィド、2-メルカプト-3-ピリジンカルボン酸、2,2'-ジチオビス(5-ニトロピリジン)、2-ピリミジンチオール、1-(2-ジメチルアミノエチル)-5-メルカプトテトラゾール、4,6'-ジメチルピリミジン-2-チオール、4,6'-ジヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、4,6'-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、1,3'-ジチオレン-2-チオン、2-メルカプトチオフエン、1,3,5-トリアゾール-2-トリチオール、5-メルカプト-1-フェニル-1H-テトラゾール、1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-メチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、1-(m-スルホフェニル)-5-メルカプト-1H-テトラゾールナトリウム、2-メルカプト-5-メチル-1,3,4-チアジアゾール、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3,3-(トリメチレンビスチオ)ビス[4-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール-5(4H)-チオン]、3-(2-ピリジンチオ)-プロパンスルホン酸などである。

10

20

【0048】

一方、上記オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ホスホン酸及びこれらの塩、ポリアミン、アミノアルコールより選ばれた錯化剤Dを例示すると、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、グリコール酸、ジグリコール酸、グルコヘプトン酸、グルコノラクトン、グルコノヘプトラクトン、アスコルビン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、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)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、エチレンジオキシビス(エチルアミン)-N,N,N',N'-テトラ酢酸、グリシン類、ニトリロトリメチルホスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、或はこれらの塩などである。

30

上記錯化剤Dのうちの好ましい化合物には、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、シュウ酸、マロン酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノジ酢酸(IDA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、トリエタノールアミンが挙げられる。

【0049】

上記脂肪族スルフィド化合物、芳香族スルフィド化合物、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸などから選ばれた本発明の錯化剤Dは単用又は併用できる。

上記脂肪族スルフィド化合物、芳香族スルフィド化合物からなる錯化剤Dのメッキ浴に対する含有量は0.01~300 g/L、好ましくは0.1~200 g/L、より好ましくは0.5~150 g/Lである。例えば、含有する金、ビスマス、銀及び銅の総量に対して、通常、4~10倍モルで使用する。

40

上記オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸などの、スルフィド以外の化合物からなる錯化剤Dのメッキ浴に対する含有量は0.01~500 g/Lが適しており、好ましくは0.1~400 g/L、より好ましくは1~300 g/Lである。

【0050】

本発明1の電気スズ及びスズ合金メッキ浴には、さらに、界面活性剤、酸化防止剤、光沢剤、半光沢剤、平滑剤、安定剤、pH調整剤、導電性塩、防腐剤、消泡剤などの各種添

50

加剤を含有できる。

上記界面活性剤は、メッキ皮膜の外観、緻密性、平滑性、密着性などの改善を目的とし、通常のアニオン系、カチオン系、ノニオン系、或は両性などの各種界面活性剤が使用できる。特に、ノニオン性界面活性剤は実用的なスズ及びスズ合金皮膜の形成に重要である。

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、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルエチルアンモニウム塩、アルキルジメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩、アルキルジメチルエチルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、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 1～C 20 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 1～C 25 アルキルフェノール、アリーラルアルキルフェノール、C 1～C 25 アルキルナフトール、C 1～C 25 アルコキシシリルン酸(塩)、ソルビタンエステル、ポリアルキレングリコール、C 1～C 22 脂肪族アミドなどにエチレンオキシド(E O)及び／又はプロピレンオキシド(P O)を2～300モル付加縮合させたもの、エチレンジアミンポリエトキシレートポリプロポキシレートブロックコポリマーなどが挙げられる。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、アミノカルボン酸などが挙げられる。

【0051】

上記平滑剤としては、β-ナフトール、β-ナフトール-6-スルホン酸、β-ナフタレンスルホン酸、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、(o-, p-)メトキシベンズアルデヒド、バニリン、(2, 4-, 2, 6-)ジクロロベンズアルデヒド、(o-, p-)クロロベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、2(4)-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、2(4)-クロロ-1-ナフトアルデヒド、2(3)-チオフエンカルボキシアルデヒド、2(3)-フルアルデヒド、3-インドールカルボキシアルデヒド、サリチルアルデヒド、o-フタルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-バレルアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、グリオキサール、アルドール、スクシンジアルデヒド、カプロンアルデヒド、イソバレルアルデヒド、アリルアルデヒド、グルタルアルデヒド、1-ベンジリデン-7-ヘプタナール、2, 4-ヘキサジエナール、シンナムアルデヒド、ベンジルクロトンアルデヒド、アミン-アルデヒド縮合物、酸化メシチル、イソホロン、ジアセチル、ヘキサンジオン-3, 4、アセチルアセトン、3-クロロベンジリデンアセトン、sub.ピリジリデンアセトン、sub.フルフリジンアセトン、sub.テニリデンアセトン、4-(1-ナフチル)-3-ブテン-2-オン、4-(2-フリル)-3-ブテン-2-オン、4-(2-チオフエニル)-3-ブテン-2-オン、クルクミン、ベンジリデンアセチルアセトン、ベンザルアセトン、アセトフェノン、(2, 4-, 3, 4-)ジクロロアセトフェノン、ベンジリデンアセトフェノン、2-シンナミルチオフエン、2-(ω-ベンゾイル)ビニルフラン、ビニルフェニルケトン、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、クロトン酸、プロピレン-1, 3-ジカルボン酸、ケイ皮酸、(o-, m-, p-)トルイジン、(o-, p-)アミノアニリン、アニリン、(o-, p-)クロロアニリン、(2, 5-, 3, 4-)クロロメチルアニリン、N-モノメチルアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-フェニル-(α-, β-)ナフチルアミン、メチルベンズトリアゾール、1, 2, 3-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 3-ベンズトリアジン、イミダゾール、2-ビニルピリジン、インドール、キノリン、モノエタノールアミンとo-バニリンの反応物、ポリビニルアルコール、カテコール、ヒドロキノン、レゾルシン、ポリエチレンイミン、エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム、ポリビニルピロ

リドンなどが挙げられる。

また、ゼラチン、ポリペプトン、N-(3-ヒドロキシブチリデン)-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、ベンゾチアゾール類も平滑剤として有効である。

上記ベンゾチアゾール類としては、ベンゾチアゾール、2-メチルベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(メチルメルカプト)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、6-ニトロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、5-ヒドロキシ-2-メチルベンゾチアゾール、2-ベンゾチアゾールチオ酢酸などが挙げられる。

10

【0052】

上記光沢剤、或は半光沢剤としては、上記平滑剤とも多少重複するが、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（ベンザルアセトン）、ピリジデンアセトン、フルフリリデンアセトン、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、ネオクプロイン、ピコリン酸、チオ尿素類、N-(3-ヒドロキシブチリデン)-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、サッカリンなどが挙げられる。

20

30

【0053】

上記酸化防止剤は浴中の Sn^{2+} の酸化防止を目的としたもので、アスコルビン酸又はその塩、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、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、ヒドロキノンスルホン酸又はその塩、ヒドロキシナフタレンスルホン酸又はその塩、ヒドラジンなどが挙げられる。例えば、中性浴ではアスコルビン酸又はその塩などが好ましい。

40

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、シュウ酸、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も有効である。

上記導電性塩としては、硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、スルホン酸などのナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩、アミン塩などが挙げられるが、上記pH調整剤で共用できる場合もある。

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

50

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。

上記消泡剤としては、プルロニック界面活性剤、高級脂肪族アルコール、アセチレンアルコール及びそれらのポリアルコキシレート、シリコン系消泡剤などが挙げられる。

【0054】

以上に示す通り、本発明1のスズ及びスズ合金メッキ浴を詳述したが、以下では、本発明4のスズ及びスズ合金メッキ浴について説明する。

この本発明4を上記本発明1に対比すれば、本発明4の成分(A)と(B)は本発明1と同じであり、本発明1のメッキ浴に含有できる各種添加剤も同じである。

その一方、本発明4の分岐ポリオキシアルキレン化合物(C)と錯化剤(D)は、本発明1と異なる。

先ず、上記本発明1では、脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物(C2)からエチレンジアミンポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン(EOとPOの複合付加物)を排除しているが、本発明4の分岐ポリオキシアルキレン化合物Cは、この排除されたエチレンジアミンポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン(C21)である。

次に、本発明4の錯化剤Dは、本発明1の錯化剤Dに属する全化合物のうち、特定のスルフィド化合物(b)～(c)、単環式複素環基が一部制限された特定の複素環式含イオウ化合物(d)、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノカルボン酸、ホスホン酸及びこれらの塩、ポリアミン、アミノアルコールを用いることができる。

従って、本発明4の錯化剤Dには、本発明1の特定のスルフィド化合物(a)を用いることができない。

また、本発明4の錯化剤Dにあつては、本発明1の特定の複素環式含イオウ化合物(d)のうち、一部の化合物を使用することは制限され、それ以外は制限なく使用できる。

上記複素環式含イオウ化合物(d)において、「単環式複素環基が一部制限された」とこの趣旨を説明すると、上記複素環式含イオウ化合物(d)が単環式複素環基を具備する場合、「単環式複素環基からテトラゾールを除く」という意味であり、従って、テトラゾール環基にスルフィド基又はメルカプト基が隣接した化合物は、本発明4の複素環式含イオウ化合物(d)から排除され、それ以外の化合物は本発明4の当該化合物(d)に含まれる。

即ち、本発明4のスズ又はスズ合金メッキ浴は、上記エチレンジアミンのエチレンオキシド・プロピレンオキシド付加物(C21)と、上記特定の錯化剤(D)との二つの成分の併用が必須となる。

【0055】

本発明6は、上記本発明の電気メッキ浴を用いてスズ又はスズ合金製の電着物を形成した電子部品である。電着物の代表例は突起電極(バンプ)であり、ウエハ、基板、或はリードフレームなどに形成される。本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴を用いて多数の突起電極を形成すると、突起電極の高さの均一性を良好に確保できる。

次いで、電着物の代表例は電着皮膜である。本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴を用いて多数の電着皮膜を形成すると、皮膜の厚みを良好に均一化でき、ビアホールの充填ではボイド(空隙)の発生を円滑に防止できる。

上記電子部品であり、当該電子部品はガラス基板、シリコン基板、サファイア基板、ウエハ、プリント配線板、半導体集積回路、抵抗、可変抵抗、コンデンサ、フィルター、インダクタ、サーミスタ、水晶振動子、スイッチ、リード線、太陽電池より選ばれる。

例えば、本発明のメッキ浴の適用により、シリコン基板やウエハなどに突起電極を形成する場合、本発明5の電子部品は当該突起電極を形成した基板やウエハである。また、リードフレームや基板に電着皮膜を形成する場合、本発明5の電子部品はメッキ皮膜を形成したリードフレームや基板である。

本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴を用いた電気メッキでは、バレルメッキ、ラックメッキ、高速連続メッキ、ラックレスメッキ、カップメッキ、ディップメッキなどの各種メッキ方式が採用できる。

10

20

30

40

50

電気メッキの条件としては、浴温は 0°C 以上、好ましくは $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度であり、陰極電流密度は $0.001\sim 40\text{ A/dm}^2$ 、好ましくは $0.01\sim 25\text{ A/dm}^2$ である。

当該電気メッキの後、析出したスズ又はスズ合金をリフローし、又はリフローしないで突起電極又は電着皮膜を形成する。

【実施例】

【0056】

以下、本発明の電気スズ及びスズ合金メッキ浴の実施例、当該実施例で得られたメッキ浴を用いて電気メッキにより半導体基板に突起電極を形成した製造例、当該製造例で得られた多数の突起電極群について、形成異常の抑制適性の評価試験例を順次述べる。

本発明は上記実施例、製造例、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で任意の変形をなし得ることは勿論である。

【0057】

《電気スズ及びスズ合金メッキ浴の実施例》

下記の実施例1～29のうち、実施例1～4、28はスズメッキ浴の例、実施例5～6はスズー亜鉛合金メッキ浴の例、実施例7～14、27、29はスズー銀合金メッキ浴の例、実施例15～18はスズー銅合金メッキ浴の例、実施例19～20はスズービスマス合金メッキ浴の例、実施例21はスズーインジウム合金メッキ浴、実施例22はスズーニッケル合金メッキ浴の例、実施例23はスズー金合金メッキ浴の例、実施例24はスズーコバルト合金メッキ浴の例、実施例25はスズーアンチモン合金メッキ浴、実施例26はスズー鉛合金メッキ浴の例である。

メッキ浴に投入した分岐ポリオキシアルキレン化合物Cの種類ごとに実施例を分類すると、実施例1～2、6～7、9、12、14、17、19、22～23、25は分岐化合物Cが脂肪族モノアミンのアルキレンオキシド付加物C1の例、実施例3、8、13、21、26、28～29は同じく脂肪族ポリアミンのアルキレンオキシド付加物C2の例、実施例11、15はトリメチロールプロパンのアルキレンオキシド付加物C3の例、実施例4、20、24、27はグリセリンのアルキレンオキシド付加物C4の例、実施例5、10、18はポリグリセリンのアルキレンオキシド付加物C5の例である。

また、実施例16は分岐ポリオキシアルキレン化合物Cがエチレンジアミンのエチレンオキシド・プロピレンオキシド付加物C21の例であって本発明4に属し、他の実施例は共に本発明1に属する。

【0058】

一方、比較例1～3は本発明の分岐ポリオキシアルキレン化合物を含まないブランク例であり、比較例1はスズメッキ浴の例、比較例2はスズー銀合金メッキ浴の例、比較例3はスズー銅合金メッキ浴の例である。

尚、下記の実施例の化C_n (n=1～5の整数)は化合物C_n (n=1～5の整数)の略称であり、実施例で添加した本発明のポリオキシアルキレン化合物Cが、上記化合物C1～C5のいずれに分類されるのかを示す。

【0059】

(1) 実施例1

下記の組成で電気スズメッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn^{2+} として)	80 g/L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	100 g/L
ビスフェノールAポリオキシエチレン(E013モル)	10 g/L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
ーラウリルアミン(E05モル・P010モル)(化C1)	2 g/L
ハイドロキノンスルホン酸カリウム	2 g/L
イソプロピルアルコール	2 g/L

[メッキ条件]

浴温： 30°C

陰極電流密度： 8 A/dm^2

【0060】

(2) 実施例 2

下記の組成で電気スズメッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn^{2+} として)	65 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	100 g / L
スチレン化フェノールポリエトキシレート (E020モル)	10 g / L
ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド	1 g / L
カテコールスルホン酸	2.5 g / L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
ーブチルアミン (E08モル・P012モル) (化C1)	2 g / L

[メッキ条件]

浴温: 30 °C

陰極電流密度: 10 A / dm²

10

【0061】

(3) 実施例 3

下記の組成で電気スズメッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn^{2+} として)	50 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	100 g / L
クミルフェノールポリエトキシレート (E06モル)	5 g / L
カテコールスルホン酸	2.5 g / L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
ージエチレントリアミン (E040モル・P025モル) (化C2)	1 g / L

[メッキ条件]

浴温: 25 °C

陰極電流密度: 3 A / dm²

20

【0062】

(4) 実施例 4

下記の組成で電気スズメッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn^{2+} として)	85 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	80 g / L
ラウリルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート	5 g / L
ベンザルアセトン	2 g / L
メトキシカテコール	3 g / L
イソプロピルアルコール	2 g / L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
ーグリセロールエーテル (E030モル・P010モル) (化C4)	1 g / L

[メッキ条件]

浴温: 30 °C

陰極電流密度: 8 A / dm²

30

【0063】

(5) 実施例 5

下記の組成で電気スズー亜鉛合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn^{2+} として)	45 g / L
塩化亜鉛 (Zn^{2+} として)	25 g / L
グルコン酸	100 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	50 g / L
ポリ (ジアリルアミン) ポリマー	0.5 g / L
アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム	0.2 g / L
ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル (E030モル) (化C5)	1 g / L
水酸化ナトリウム	適量 (pH 5に調整)

40

50

[メッキ条件]

浴温：25℃

陰極電流密度：2 A/dm²

【0064】

(6) 実施例 6

下記の組成で電気スズ-亜鉛合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn ²⁺ として)	40 g/L	
メタンスルホン酸亜鉛(Zn ²⁺ として)	60 g/L	
クエン酸	100 g/L	
メタンスルホン酸(遊離酸として)	100 g/L	10
トリメチルベンジルアンモニウムクロライド	3 g/L	
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン		
-オレイルアミン(E015モル・P05モル)(化C1)	0.5 g/L	
アンモニア水	適量 (pH5に調整)	

[メッキ条件]

浴温：25℃

陰極電流密度：2 A/dm²

【0065】

(7) 実施例 7

下記の組成で電気スズ-銀合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn ²⁺ として)	60 g/L	
メタンスルホン酸銀(Ag ⁺ として)	0.8 g/L	
メタンスルホン酸(遊離酸として)	150 g/L	
1-(2-ジメチルアミノエチル)		
-5-メルカプトテトラゾール	2 g/L	
3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール	2 g/L	
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン		
-ヤシ油アルキルアミン(E010モル・P010モル)(化C1)	2 g/L	
ハイドロキノン	0.5 g/L	

[メッキ条件]

浴温：30℃

陰極電流密度：10 A/dm²

【0066】

(8) 実施例 8

下記の組成で電気スズ-銀合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn ²⁺ として)	80 g/L	
メタンスルホン酸銀(Ag ⁺ として)	0.6 g/L	
メタンスルホン酸(遊離酸として)	200 g/L	
4,7-ジチアデカン-1,10-ジオール	5 g/L	
ハイドロキノンスルホン酸カリウム	2 g/L	40
ベンザルアセトン	0.05 g/L	
イソプロピルアルコール	2 g/L	
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン		
-ジエチレントリアミン(E040モル・P025モル)(化C2)	1.5 g/L	

[メッキ条件]

浴温：35℃

陰極電流密度：15 A/dm²

【0067】

(9) 実施例 9

下記の組成で電気スズ-銀合金メッキ浴を建浴した。

10

20

30

40

50

メタンスルホン酸第一スズ (Sn^{2+} として)	70 g / L
メタンスルホン酸銀 (Ag^{+} として)	0.5 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	180 g / L
チオビス (ドデカエチレングリコール)	120 g / L
ヒドロキノンスルホン酸	1.5 g / L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン ーグリコール (E015モル・P035モル)	1.0 g / L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン ーラウリルアミン (E05モル・P010モル) (化C1)	2.0 g / L
[メッキ条件]	
浴温: 25 °C	
陰極電流密度: 10 A / dm ²	

【0068】

(10) 実施例 10

下記の組成で電気スズー銀合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn^{2+} として)	65 g / L
メタンスルホン酸銀 (Ag^{+} として)	0.6 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	200 g / L
1,10-ジアミノ-4,7-ジチアデカン	10 g / L
ジメチルベンジルラウリルアンモニウムスルホネート	1 g / L
アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム	0.5 g / L
アミノカテコール	2 g / L
ポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル (P015モル) (化C5)	8 g / L
[メッキ条件]	
浴温: 30 °C	
陰極電流密度: 10 A / dm ²	

【0069】

(11) 実施例 11

下記の組成で電気スズー銀合金メッキ浴を建浴した。

ヒドロキシエタンスルホン酸第一スズ (Sn^{2+} として)	80 g / L
ヒドロキシエタンスルホン酸銀 (Ag^{+} として)	1.5 g / L
ヒドロキシエタンスルホン酸(遊離酸として)	80 g / L
1-(m-スルホフェニル)-5-メルカプト ー1H-テトラゾールナトリウム	5 g / L
3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール	5 g / L
ビスフェノールEポリエトキシレート (E015モル)	5 g / L
カテコールスルホン酸	2 g / L
トリエチロールプロパントリポリオキシエチレン ーポリオキシプロピレンエーテル (E015モル・P03モル) (化C3)	2 g / L
[メッキ条件]	
浴温: 30 °C	
陰極電流密度: 10 A / dm ²	

【0070】

(12) 実施例 12

下記の組成で電気スズー銀合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn^{2+} として)	50 g / L
メタンスルホン酸銀 (Ag^{+} として)	0.3 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	200 g / L
チオビス (ドデカエチレングリコール)	80 g / L
クミルフェノールポリエトキシレート (E010モル)	5 g / L

10

20

30

40

50

ラウリルトリメチルアンモニウムサルフェート	5 g / L
カテコールスルホン酸	2 g / L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
ーグリコール (E015モル・P035モル)	1.0 g / L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
ードデシルアミン (E010モル・P05モル) (化 C 1)	3 g / L
[メッキ条件]	
浴温：25℃	
陰極電流密度：10 A / dm ²	

【0071】

10

(13) 実施例 1 3

下記の組成で電気スズー銀合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn ²⁺ として)	50 g / L
メタンスルホン酸銀 (Ag ⁺ として)	0.5 g / L
メタンスルホン酸 (遊離酸として)	80 g / L
ジチオジトリアゾール	2.5 g / L
4,7-ジチアデカン-1,10-ジオール	1 g / L
ビスフェノール F ポリエトキシレート (E020モル)	10 g / L
メチルヒドロキノン	1 g / L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
ープロピレンジアミン (E030モル・P035モル) (化 C 2)	2 g / L
[メッキ条件]	
浴温：25℃	
陰極電流密度：8 A / dm ²	

20

【0072】

(14) 実施例 1 4

下記の組成で電気スズー銀合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn ²⁺ として)	60 g / L
メタンスルホン酸銀 (Ag ⁺ として)	0.7 g / L
メタンスルホン酸 (遊離酸として)	100 g / L
チオビス (デカエチレングリコール)	100 g / L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル	2 g / L
オクチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート	1 g / L
ヒドロキノンスルホン酸ナトリウム	2 g / L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	
ーアルキル (C8~C18) アミン (E08モル・P012モル) (化 C 1)	5 g / L
[メッキ条件]	
浴温：30℃	
陰極電流密度：8 A / dm ²	

30

【0073】

40

(15) 実施例 1 5

下記の組成で電気スズー銅合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn ²⁺ として)	60 g / L
メタンスルホン酸銅 (Cu ²⁺ として)	1 g / L
メタンスルホン酸 (遊離酸として)	120 g / L
チオジグリコール酸	8 g / L
ビスフェノール A ポリエトキシレート (E010モル)	10 g / L
N-ジメチルジフェニルアンモニウムメチルサルフェート	0.5 g / L
ピロガロール	2 g / L
トリメチロールプロパントリポリオキシエチレン	

50

ーポリオキシプロピレンエーテル(E030モル・P012モル)(化C3) 4 g/L

[メッキ条件]

浴温: 30 °C

陰極電流密度: 4 A/dm²

【0074】

(16) 実施例16

下記の組成で電気スズー銅合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn²⁺として) 50 g/L

メタンスルホン酸銅(Cu²⁺として) 0.7 g/L

メタンスルホン酸(遊離酸として) 120 g/L

チオジグリコール 10 g/L

ラウリルフェノールポリエトキシレート 5 g/L

ハイドロキノンスルホン酸ナトリウム 2 g/L

ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 1 g/L

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン

ーエチレンジアミン(E030モル・P035モル)(化C21) 1.5 g/L

[メッキ条件]

浴温: 25 °C

陰極電流密度: 4 A/dm²

【0075】

(17) 実施例17

下記の組成で電気スズー銅合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn²⁺として) 80 g/L

メタンスルホン酸銅(Cu²⁺として) 1.0 g/L

メタンスルホン酸(遊離酸として) 150 g/L

5-メルカプト-1-フェニル-1H-テトラゾール 7 g/L

ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル 5 g/L

メチルカテコール 5 g/L

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン

ー牛脂アルキルアミン(E07モル・P010モル)(化C1) 2 g/L

[メッキ条件]

浴温: 25 °C

陰極電流密度: 8 A/dm²

【0076】

(18) 実施例18

下記の組成で電気スズー銅合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn²⁺として) 50 g/L

メタンスルホン酸銅(Cu²⁺として) 0.7 g/L

メタンスルホン酸(遊離酸として) 120 g/L

チオジグリコール 10 g/L

ビスフェノールAポリエトキシレート(E013モル) 5 g/L

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸アンモニウム 1 g/L

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン

ーポリグリセリルエーテル(E015モル・P015モル)(化C5) 1 g/L

ハイドロキノンスルホン酸カリウム 2 g/L

[メッキ条件]

浴温: 25 °C

陰極電流密度: 2 A/dm²

【0077】

(19) 実施例19

下記の組成で電気スズービスマス合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn^{2+} として)	15 g / L
メタンスルホン酸ビスマス (Bi^{3+} として)	60 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	100 g / L
2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール	10 g / L
オクチルフェニルエーテルポリエトキシレート (E020モル)	10 g / L
カテコールスルホン酸	2 g / L
ポリオキシエチレンヤシ油アルキルアミン (E010モル) (化C1)	3 g / L

[メッキ条件]

浴温: 30 °C

陰極電流密度: 3 A / dm²

【0078】

(20) 実施例 20

下記の組成で電気スズービスマス合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn^{2+} として)	20 g / L
メタンスルホン酸ビスマス (Bi^{3+} として)	50 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	90 g / L
5-メルカプト-1-メチルテトラゾール	10 g / L
ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物	7 g / L
カテコールスルホン酸	3 g / L

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン

ーグリセリルエーテル (E030モル・P06モル) (化C4) 1 g / L

[メッキ条件]

浴温: 40 °C

陰極電流密度: 4.5 A / dm²

【0079】

(21) 実施例 21

下記の組成で電気スズーインジウム合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn^{2+} として)	2 g / L
メタンスルホン酸インジウム (In^{3+} として)	30 g / L
クエン酸	200 g / L
ポリ(ジアリルアミン)ポリマー	0.5 g / L
ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム	0.2 g / L
エチレンジアミンポリオキシプロピレン (P04モル) (化C2)	0.5 g / L
水酸化ナトリウム	適量 (pH 6に調整)

[メッキ条件]

浴温: 55 °C

陰極電流密度: 1.5 / dm²

【0080】

(22) 実施例 22

下記の組成で電気スズーニッケル合金メッキ浴を建浴した。

塩化第一スズ (Sn^{2+} として)	30 g / L
塩化ニッケル (Ni^{2+} として)	60 g / L
グリシン	75 g / L
ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム	0.1 g / L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	

ーオクチルアミン (E010モル・P05モル) (化C1) 1.0 g / L

水酸化ナトリウム 適量 (pH 7に調整)

[メッキ条件]

浴温: 55 °C

10

20

30

40

50

陰極電流密度：1.5 A/dm²

【0081】

(23) 実施例 2 3

下記の組成で電気スズー金合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn ²⁺ として)	50 g/L	
亜硫酸金カリウム(Au ⁺ として)	8 g/L	
グルコン酸	100 g/L	
ジフェニルアミンジスルホン酸ナトリウム	0.2 g/L	
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン		
ーステアリルアミン(E013モル・P05モル)(化C1)	0.2 g/L	10
水酸化カリウム	適量 (pH 8 に調整)	

[メッキ条件]

浴温：35℃

陰極電流密度：1 A/dm²

【0082】

(24) 実施例 2 4

下記の組成で電気スズーコバルト合金メッキ浴を建浴した。

塩化第一スズ(Sn ²⁺ として)	25 g/L	
塩化コバルト(Co ²⁺ として)	60 g/L	
塩酸	10 g/L	20
グルコン酸ナトリウム	120 g/L	
ベンジルフェニルジスルホン酸ナトリウム	0.25 g/L	
ポリオキシエチレングリセロールエーテル(E015モル)(化C4)	0.5 g/L	
水酸化ナトリウム	適量 (pH 2.0 に調整)	

[メッキ条件]

浴温：50℃

陰極電流密度：1.5 A/dm²

【0083】

(25) 実施例 2 5

下記の組成で電気スズーアンチモン合金メッキ浴を建浴した。

1-ヒドロキシエタン		30
ー1,1-ジスルホン酸第一スズ(Sn ²⁺ として)	40 g/L	
1-ヒドロキシエタン		
ー1,1-ジスルホン酸アンチモン(Sb ³⁺ として)	8 g/L	
1-ヒドロキシエタン-1,1-ジスルホン酸(遊離酸として)	150 g/L	
ラウリルフェニルエーテルポリエトキシレート(E010モル)	0.1 g/L	
カテコール	3 g/L	
ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム	0.2 g/L	
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン		
ーセチルアミン(E015モル・P05モル)(化C1)	0.5 g/L	40
水酸化ナトリウム	適量 (pH 2.0 に調整)	

[メッキ条件]

浴温：30℃

陰極電流密度：1 A/dm²

【0084】

(26) 実施例 2 6

下記の組成で電気スズー鉛合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn ²⁺ として)	60 g/L	
メタンスルホン酸鉛(Pb ²⁺ として)	30 g/L	
メタンスルホン酸	100 g/L	50

ビスフェノール A ポリエトキシレート (E013 モル) 10 g / L
 アルキルポリ (ジアリルアミン) ポリマー 0.5 g / L
 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン
 ステアリルプロピレンジアミン (E012 モル・P09 モル) (化 C 2) 0.2 g / L

[メッキ条件]

浴温: 25 °C

陰極電流密度: 5 / dm²

【0085】

(27) 実施例 27

下記の組成で電気スズ-銀合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn²⁺として) 60 g / L
 メタンスルホン酸銀 (Ag⁺として) 0.8 g / L
 メタンスルホン酸 (遊離酸として) 150 g / L
 チオ尿素 5 g / L
 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン
 グリセリルエーテル (E030 モル・P06 モル) (化 C 4) 2 g / L
 ハイドロキノン 0.5 g / L

[メッキ条件]

浴温: 30 °C

陰極電流密度: 10 A / dm²

10

20

【0086】

(28) 実施例 28

下記の組成で電気スズメッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ (Sn²⁺として) 85 g / L
 メタンスルホン酸 (遊離酸として) 200 g / L
 クミルフェノールポリオキシエチレン (E010 モル) 5 g / L
 ラウリルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート 5 g / L
 ハイドロキノンスルホン酸カリウム 0.5 g / L
 ポリオキシプロピレンエチレンジアミン (P04 モル) (化 C 2) 1 g / L

[メッキ条件]

浴温: 30 °C

陰極電流密度: 8 A / dm²

30

【0087】

(29) 実施例 29

下記の組成で電気スズ-銀合金メッキ浴を建浴した。

ヒドロキシエタンスルホン酸第一スズ (Sn²⁺として) 80 g / L
 ヒドロキシエタンスルホン酸銀 (Ag⁺として) 1.5 g / L
 ヒドロキシエタンスルホン酸 (遊離酸として) 80 g / L
 1- (m-スルホフェニル) -5-メルカプト
 -1H-テトラゾールナトリウム 5 g / L
 3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール 5 g / L
 ビスフェノール E ポリエトキシレート (E015 モル) 5 g / L
 カテコールスルホン酸 2 g / L
 ポリオキシエチレンエチレンジアミン (E020 モル) (化 C 2) 2 g / L

[メッキ条件]

浴温: 30 °C

陰極電流密度: 10 A / dm²

40

【0088】

(30) 比較例 1

前記実施例 1 を基本として、本発明の分岐ポリオキシアルキレン化合物を含まない例で

50

ある。

即ち、下記の組成で電気スズメッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn^{2+} として)	80 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	100 g / L
ビスフェノールAポリオキシエチレン	10 g / L
ハイドロキノンスルホン酸カリウム	2 g / L
イソプロピルアルコール	2 g / L

[メッキ条件]

浴温：30℃

陰極電流密度：8 A / dm²

10

【0089】

(31) 比較例 2

前記実施例7を基本として、本発明の分岐ポリオキシアルキレン化合物を含まない例である。

即ち、下記の組成で電気スズー銀合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn^{2+} として)	60 g / L
メタンスルホン酸銀(Ag^{+} として)	0.8 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	150 g / L
1-(2-ジメチルアミノエチル)	
-5-メルカプトテトラゾール	2 g / L
3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール	2 g / L
ビスフェノールAポリエトキシレート(E013モル)	10 g / L
ハイドロキノン	0.5 g / L

20

[メッキ条件]

浴温：30℃

陰極電流密度：10 A / dm²

【0090】

(32) 比較例 3

前記実施例17を基本として、本発明の分岐ポリオキシアルキレン化合物を含まない例である。

30

即ち、下記の組成で電気スズー銅合金メッキ浴を建浴した。

メタンスルホン酸第一スズ(Sn^{2+} として)	80 g / L
メタンスルホン酸銅(Cu^{2+} として)	1.0 g / L
メタンスルホン酸(遊離酸として)	150 g / L
5-メルカプト-1-フェニル-1H-テトラゾール	7 g / L
ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル	5 g / L
メチルカタコール	5 g / L

[メッキ条件]

浴温：25℃

陰極電流密度：8 A / dm²

40

【0091】

そこで、上記実施例1～29及び比較例1～3の各電気スズ又はスズ合金メッキ浴を用いて突起電極を多数形成し、突起電極の異常析出数の評価を行った。

《電気メッキにより突起電極を形成した実施例》

電気メッキ(メッキ条件は各実施例及び比較例の末尾に記載した通り)により、基板上に、実施例1～29及び比較例1～3の各電気スズ又はスズ合金メッキ浴を用いて突起電極群(5,000個程度)を形成した。

【0092】

《突起電極の高さの均一性の評価試験例》

上記スズ又はスズ合金メッキ浴を用いて、電気メッキによりシリコン基板上に形成した

50

多数の突起電極について、異常成長した突起電極数を計測し、下式（p）に示す通り、異常析出した突起電極数の割合A（％）を算出して、異常析出の発生頻度の優劣を定量評価した。この場合、突起電極の高さが平均膜厚の±30％を超えるか否かをもって、突起電極の異常成長を判定し、下記の基準で異常析出の抑制度合を評価した。

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

N(abn)：異常成長した突起電極数

N(all)：総突起電極数

【0093】

[評価基準]

- ◎：割合Aが0.1％未満であった。
- ：割合Aが0.1％以上であり、0.25％未満であった。
- △：割合Aが0.25％以上であり、0.5％未満であった。
- ×：割合Aが0.5％以上であった。

10

【0094】

下表はその試験結果である。

異常析出抑制性		異常析出抑制性	
実施例1	◎	実施例21	○
実施例2	◎	実施例22	○
実施例3	○	実施例23	△
実施例4	○	実施例24	△
実施例5	◎	実施例25	○
実施例6	◎	実施例26	○
実施例7	◎	実施例27	△
実施例8	○	実施例28	◎
実施例9	○	実施例29	◎
実施例10	◎		
実施例11	◎	比較例1	×
実施例12	◎	比較例2	×
実施例13	◎	比較例3	×
実施例14	○		
実施例15	○		
実施例16	○		
実施例17	○		
実施例18	◎		
実施例19	○		
実施例20	○		

20

30

【0095】

《試験結果の評価》

(1) 電気スズメッキ浴

まず、電気スズメッキ浴において、比較例1は本発明の分岐オキシアルキレン化合物Cを含まないブランク例であるが、この比較例1を本発明の化合物Cを含有する実施例1～4に対比すると、×の評価の比較例1に対して、実施例1～4、28の評価は◎～○であった。

40

特に、比較例1と実施例1は分岐オキシアルキレン化合物Cに化合物C1を選択した点で共通するが、比較例1が×の評価であるのに対して実施例1は◎であり、比較例に対して顕著な有効性が確認できた。

【0096】

(2) 電気スズー銀合金メッキ浴

電気スズー銀合金メッキ浴において、比較例2は本発明の分岐オキシアルキレン化合物Cを含まないブランク例であるが、この比較例2を本発明の化合物Cを含有する実施例7

50

～14、29に対比すると、×の評価の比較例2に対して、実施例の評価は◎～○であった。

特に、比較例2と実施例7は分岐オキシアルキレン化合物Cに化合物C1を選択した点で共通するが、比較例2が×の評価であるのに対して実施例7は◎であり、比較例に対して顕著な有効性が確認できた。

尚、実施例27はスズー銀合金メッキ浴の例であるが、本発明の分岐化合物Cに加えて本発明の錯化剤Dの共存がないため、評価は△になったものと推定できる。

【0097】

(3) 電気スズー銅合金メッキ浴

電気スズー銅合金メッキ浴において、比較例3は本発明の分岐オキシアルキレン化合物Cを含まないブランク例であるが、この比較例3を本発明の化合物Cを含有する実施例15～18に対比すると、×の評価の比較例3に対して、実施例の評価は◎～○であった。

特に、比較例3と実施例17は分岐オキシアルキレン化合物Cに化合物C1を選択した点で共通するが、比較例3が×であるのに対して実施例17は○であり、比較例に対して有効性が確認できた。

【0098】

(4) 電気スズ及びスズ合金メッキ浴の評価

上記(1)～(3)を総合すると、スズ又は所定のスズ合金浴に、本発明の分岐オキシアルキレン化合物Cを含有すると、本発明の化合物Cを含まない場合に比べて、異常析出の発生を抑制する面で明らかな優位性が認められた。

また、スズービスマス合金、スズーインジウム合金、スズー亜鉛合金、スズーニッケル合金などの、上記(1)～(3)で示した以外のスズ合金浴についても、○以上の評価が多数を占めたことから、これらのスズ合金浴に対しても本発明の分岐化合物(C)の有効性は変わらないものと推定できる。

尚、△の評価の実施例についても、実用性の面であまり問題はなく、前述したように、実施例27のように本発明の錯化剤Dを共存させるか、或は、本発明の分岐化合物Cと錯化剤Dの組み合わせを考慮することにより、これらのメッキ浴についても評価を○以上に向上できるものと思われる。

従って、本発明の分岐オキシアルキレン化合物を含むスズ又はスズ合金浴で多数の突起電極群を形成すると、上記スズ浴の場合と同様に、一部の電極が異常に大きく、或は小さいなどの形状不良が生じたり、未メッキ現象が起きるなどの不具合を円滑に抑制して、品質管理の面で歩留りを良好に向上できることが判断される。

【0099】

そこで、実施例1～29を詳細に検討する。

メッキ浴に投入した分岐ポリオキシアルキレン化合物Cの種類ごとに異常成長などの形成不良を抑制する機能の有効性を調べると、脂肪族モノアミン又はポリアミンのアルキレンオキシド付加物C1～C2、トリメチロールプロパンのアルキレンオキシド付加物C3、或は、グリセリン又はポリグリセリンのアルキレンオキシド付加物C4～C5を問わず、◎～○の評価が多数を占めることから、当該化合物群の間での有効性に差異はなく、これらの分岐化合物のスズ又はスズ合金メッキ浴への投入は、多数の突起電極などを形成する際に、共に優れた異常成長などの抑制機能を果たすことが判断できる。

また、実施例16は本発明4に属するもので、エチレンジアミンのエチレンオキシドとプロピレンオキシドの複合付加物C21に本発明の所定の錯化剤Dを組み合わせると、異常成長などのを有効に抑制できるが、本発明1に属する実施例28～29、或は実施例21のように、エチレンジアミンのエチレンオキシドの単独付加物、或はプロピレンオキシドの単独付加物を用いても、異常成長などの抑制機能に優れることが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊内 祥哉

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5 番 2 6 号 石原ケミカル株式会社内

F ターム(参考) 4K023 AA17 AB34 BA08 BA29 CA09 CB03 CB05 CB07 CB08 CB12
CB13 CB16 CB21 CB32 CB33 DA02 DA03 DA06 DA07 DA08
4K024 AA07 AA21 AB01 BA15 BB09 BB11 BB12 CA01 CA02 CA03
CA04 CA06 GA16