

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年6月17日(17.06.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/117852 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 323/12 (2006.01) C25D 3/60 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/046221

(22) 国際出願日: 2020年12月11日(11.12.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-224523 2019年12月12日(12.12.2019) JP
特願 2020-203251 2020年12月8日(08.12.2020) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 巽 康司(TATSUMI Koji); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外(MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

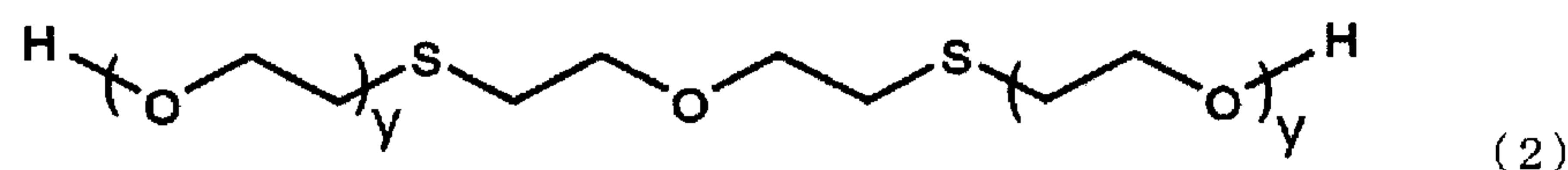
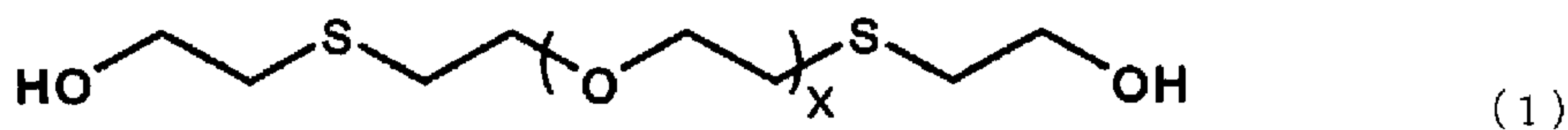
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DITHIAPOLYETHER DIOL, METHOD FOR PRODUCING SAME, SNAG PLATING SOLUTION CONTAINING DITHIAPOLYETHER DIOL, AND METHOD FOR FORMING PLATING FILM WITH USE OF SNAG PLATING SOLUTION

(54) 発明の名称: ジチアポリエーテルジオール、その製造方法、ジチアポリエーテルジオールを含むSnAgめっき液、及びSnAgめっき液を用いてめっき皮膜を形成する方法



(57) Abstract: This dithiapolyether diol has a halogen content of less than 10 ppm and a purity of 80% or more, while being represented by general formula (1) or (2). In formulae (1) and (2), each of x and y represents an arbitrary natural number.

(57) 要約: このジチアポリエーテルジオールは、ハロゲン含有量が10ppm未満であり、純度が80%以上であり、かつ下記一般式(1)又は(2)で表される。但し、一般式(1)又は(2)中、x及びyは任意の自然数である。



WO 2021/117852 A1

明 細 書

発明の名称：

ジチアポリエーテルジオール、その製造方法、ジチアポリエーテルジオールを含むS n A gめっき液、及びS n A gめっき液を用いてめっき皮膜を形成する方法

技術分野

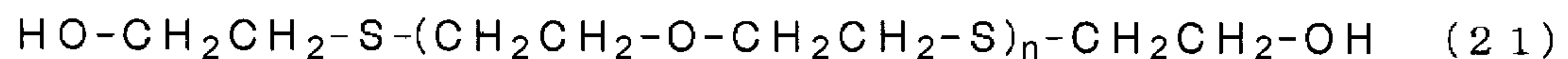
[0001] 本発明は、S n A gめっき液に好適に用いられるスルフィド化合物の一種であるジチアポリエーテルジオール及びその製造方法に関する。本発明は、電気めっき法によりS n A gめっき膜を形成するためのS n A g合金めっき液に関する。更に本発明は、S n A gめっき液を用いて半導体ウエハやプリント基板用のめっき皮膜を形成する方法に関する。

本願は、2019年12月12日に日本に出願された特願2019-224523号、及び2020年12月8日に日本に出願された特願2020-203251号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 本発明者は、錫合金めっき液において用いられるスルフィド化合物として、下記の一般式(21)で示されるスルフィド化合物を提案した(特許文献1(請求項1、段落[0033])参照。)。式(21)中、nは1～3である。

[0003] [化1]



[0004] このスルフィド化合物は、濃硫酸やアルキルスルホン酸等の脱水作用をもつ強酸中でチオジエタノール(n=0)を脱水縮合して得られる。このときの反応温度、反応時間及び精製条件を変えることにより、一般式(21)中のnの値を制御することができる。

[0005] 一方、従来より、ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理に用いられるスルフィド化合物として、3,9-ジチア-6-オキサー-1,11-ウンデカン

ジオール ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) が開示されている (例えば、特許文献 2 (第 14 欄第 18~28 行) 参照。)。この化合物は、以下の方法により合成される。2-メルカプトエタノール 15.6 g、ビス-(2-クロロエチル) エーテル 14.3 g、炭酸ナトリウム 10.6 g を 50% エタノールに溶解する。そして、その溶液を 20 時間還流し、溶媒を減圧留去する。次いで、熱無水エタノールと酢酸エチルで上記化合物を抽出する。以上により上記化合物は合成される。目的物 (上記化合物) は蒸留で得られる。

[0006] しかし、特許文献 1 に示されるスルフィド化合物は、強酸中でチオジエタノール ($n=0$) を脱水縮合して合成されることから、『 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 』と『 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 』の 2 分子が脱水縮合した二量体のみならず、この二量体に単一の上記分子が更に縮合した三量体、或いは四量体等の多量体が生成されてしまう。このため、錫合金めっき液に好適な純度の高いスルフィド化合物を生成することが難しい。これに起因して、このスルフィド化合物を SnAg めっき液に用いる場合、めっき時に析出する Ag 組成が安定せず、めっき皮膜の外観及び膜厚の均一性が損なわれる場合があった。

[0007] この点、特許文献 2 に記載されたような 2-メルカプトエタノールと、ビス-(2-クロロエチル) エーテルとの反応では、上述のような多量体が生成しない。しかしながら、特許文献 2 に記載されたような 2-メルカプトエタノールと、ビス-(2-クロロエチル) エーテルとの反応では、主たる反応生成物としてのスルフィド化合物のほか、副生成物として塩化ナトリウム (NaCl) が生成される。更には、未反応の原料や副反応による有機不純物も残留する。

これらの残留物のために、特許文献 2 に示されるスルフィド化合物は、塩素含有量が多くかつ純度が低い。このように、塩素などのハロゲン含有量が多いスルフィド化合物を SnAg めっき液に用いる場合には、塩化銀などのハロゲン化銀を生成し、これに起因して、 SnAg めっき液の安定性が悪化

し易い課題があった。また純度が低いスルフィド化合物を S n A g めっき液に用いる場合には、めっき性能、特にめっき皮膜の外観が悪化し易く、めっき皮膜の膜厚の均一性が低下し易いといった課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第 6 4 3 2 6 6 7 号公報

特許文献2：特公平 4 - 2 8 0 9 6 号公報

発明の概要

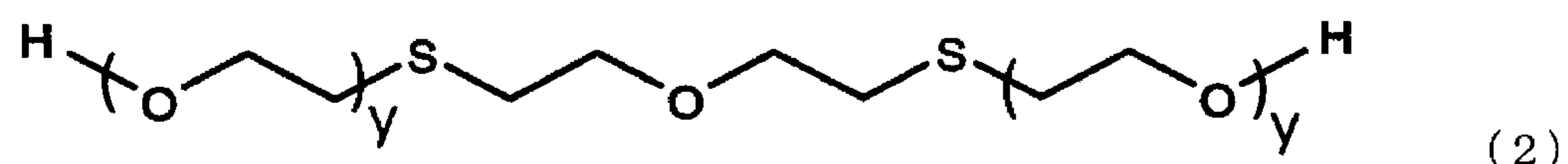
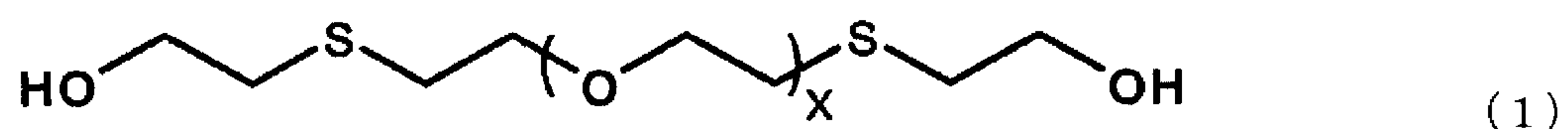
発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、ハロゲン含有量が少なく高純度のジチアポリエーテルジオール及びその製造方法を提供することにある。本発明の別の目的は、S n A g めっき液に用いる場合、めっき液の安定性、めっき皮膜の外観及び膜厚の均一性を良好にするジチアポリエーテルジオール及びその製造方法を提供することにある。すなわち、本発明の別の目的は、めっき液の安定性が良好なジチアポリエーテルジオールを含む S n A g めっき液、及び外観及び膜厚の均一性が良好なめっき皮膜を形成する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の第 1 の態様は、ハロゲン含有量が 1 0 p p m 以下であり、純度が 8 0 % 以上であり、かつ下記一般式 (1) 又は (2) で表されることを特徴とするジチアポリエーテルジオールである。但し、一般式 (1) 又は (2) 中、x 及び y は任意の自然数である。

[0011] [化2]



[0012] 純度は、以下の方法により測定される。固定相としてオクタデシルシリカ

(ODS) が充填された高速液体クロマトグラフィーカラム（島津製作所社製、Prominence UFLC）にて、純水を移動相として、メタノール濃度を 10%～100%まで段階的に変化させるグラジエント分析を行う。検出された全成分のピーク面積を 100%とし、ジチアポリエーテルジオールのピーク面積の面積比を算出する。算出された面積比をジチアポリエーテルジオールの純度とする。2 種以上のジチアポリエーテルジオールを含む場合、最もピーク面積の大きい成分のピーク面積の面積比を純度とする。

なお、本明細書において、一般式や式は、構造式である。

[0013] 本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様に係るジチアポリエーテルジオールであって、JIS K0071-1（1998 年）に準拠して測定されるハーゼン単位色数（APHA）が 100 以下である。

[0014] 本発明の第 3 の態様は、第 1 又は第 2 の態様のジチアポリエーテルジオールを含むことを特徴とする SnAg めっき液である。

[0015] 本発明の第 4 の態様は、第 3 の態様の SnAg めっき液を用いてめっき皮膜を形成する工程を有することを特徴とするめっき皮膜の形成方法である。

[0016] 本発明の第 5 の態様は、（a-1）一方の末端にメルカプト基を有するアルコール化合物（原料 A）と、両末端にハロゲン基を有するエーテル化合物（原料 B）と、アルカリ性水溶液とを混合し加熱することによりアルカリ金属塩を含む反応生成液を得る工程、又は（a-2）両末端にメルカプト基を有するエーテル化合物（原料 A）と一方の末端にハロゲン基を有するアルコール化合物（原料 B）と、アルカリ性水溶液とを混合し加熱することによりアルカリ金属塩を含む反応生成液を得る工程と、（b）前記工程（a-1）又は前記工程（a-2）の反応生成液に含まれる有機相と水相とを分離する工程と、（c）前記有機相をイオン交換樹脂に接触させてハロゲン化物イオン及び金属イオンを除去する工程と、（d）前記ハロゲン化物イオン及び金属イオンを除去した有機相を加熱することにより前記有機相中の不純物を蒸発させて除去する工程とを含むことを特徴とするジチアポリエーテルジオールの製造方法である。

[0017] 本発明の第6の態様は、第5の態様に係るジチアポリエーテルジオールの製造方法であって、前記工程（b）と前記工程（c）の間に、（b-1）前記有機相をアルカリ金属塩が溶解しない有機溶媒で希釈して前記有機相から前記アルカリ金属塩を分離する工程を更に含む。

[0018] 本発明の第7の態様は、第5又は第6の態様に係るジチアポリエーテルジオールの製造方法であって、前記工程（b）と前記工程（c）の間に、又は前記工程（b-1）と前記工程（c）の間に、（b-2）前記有機相を活性炭に接触させる工程を更に含む。

[0019] 本発明の第8の態様は、第5～第7の態様のいずれかに係るジチアポリエーテルジオールの製造方法であって、前記工程（d）における前記有機相中の不純物の蒸発が減圧下で行われる。

発明の効果

[0020] 本発明の第1の態様のジチアポリエーテルジオールは、SnAgめっき液に用いられる場合には、上述した一般式（1）又は（2）において、分子中に酸素原子「-O-」を含むため、水との水素結合により、水溶性を向上させる効果がある。またヒドロキシル基「-OH」を含むため、これが親水基として作用し、水との水素結合により、更に水溶性を向上させる効果がある。またS原子間にエーテル結合「C-O-C」が存在することにより、ジチアポリエーテルジオール自体の安定性に優れ、かつ少なくともS原子を2個含むため、これらのS原子がめっき浴中の錫より貴な銀イオンを十分に錯体化する。またハロゲン含有量が10ppm以下と少ないため、めっき液中にハロゲン化銀が殆ど生成しない。これにより、このSnAgめっき液は使用中も保管中も長期間にわたって電解安定性及び経時安定性に優れる。また純度が80%以上であるため、副生成物が少なく、めっき電極表面へのジチアポリエーテルジオールの吸着が適切に行われる。これによりめっき皮膜の外観及び膜厚の均一性を良好になる。

[0021] 本発明の第2の態様のジチアポリエーテルジオールは、ハーゼン単位色数（APHA）が100以下であるため、SnAgめっき液に用いられる場合

には、めっき液が透明になる。

[0022] 本発明の第3の態様のSnAgめっき液は、ジチアポリエーテルジオールを含むため、上述したように、電解安定性及び経時安定性に優れる。まためっき皮膜の外観及び膜厚の均一性を良好にする。

[0023] 本発明の第4の態様の形成方法によれば、第3の態様のSnAgめっき液を用いるため、めっき皮膜の外観が良好で、膜厚が均一なめっき皮膜を作製することができる。

[0024] 本発明の第5の態様の製造方法によれば、原料(A)と原料(B)とアルカリ性水溶液とを混合してアルカリ金属塩を含む反応水溶液を得る。この反応水溶液を有機相と水相に分離し、分離した有機相からハロゲン及び金属イオンを除去する。次いで有機相を加熱することにより不純物を除去して、目的物を得る。このため、ハロゲン含有量が少なく高純度のジチアポリエーテルジオールを製造することができる。

[0025] 本発明の第6の態様の製造方法によれば、分離した有機相をイオン交換樹脂で処理する前に、前記有機相をアルカリ金属塩が溶解しない有機溶媒で希釈する。このため、ハロゲン化物イオン及び金属イオンの含有量を大幅に低減させることができ、イオン交換樹脂による精製効率を高めることができる。

[0026] 本発明の第7の態様の製造方法によれば、アルカリ金属塩を含む反応生成物を有機相と水相に分離した後であり、かつ分離した有機相からハロゲン化物イオンを除去する前に、有機相を活性炭に接触させる。これにより、有機相の着色不純物成分が活性炭に吸着除去され、ジチアポリエーテルジオールを透明にすることができる。

[0027] 本発明の第8の態様の製造方法によれば、有機相中の不純物の除去を減圧下で行うことにより、有機相から不純物が蒸発し易くなり、より高純度のジチアポリエーテルジオールが得られる。

発明を実施するための形態

[0028] 以下に、本発明の第1及び第2の実施形態のジチアポリエーテルジオール

を製造する方法について説明する。

[0029] <第1の実施形態>

[ジチアポリエーテルジオールの製造方法]

(a-1) 原料(A)と原料(B)とアルカリ性水溶液との混合加熱工程

第1の実施形態の製造方法は、工程(a-1)を有する。工程(a-1)では、一方の末端にメルカプト基を有するアルコール化合物(原料A)と両末端にハロゲン基を有するエーテル化合物(原料B)と、アルカリ性水溶液とを混合し加熱することによりアルカリ金属塩を含む反応生成液を得る。即ち、原料(A)は一方の末端にメルカプト基を有するアルコール化合物である(以下、原料(A1)とも言う)。例えば、以下の式(3)に示す2-メルカプトエタノールが挙げられる。

[0030] [化3]

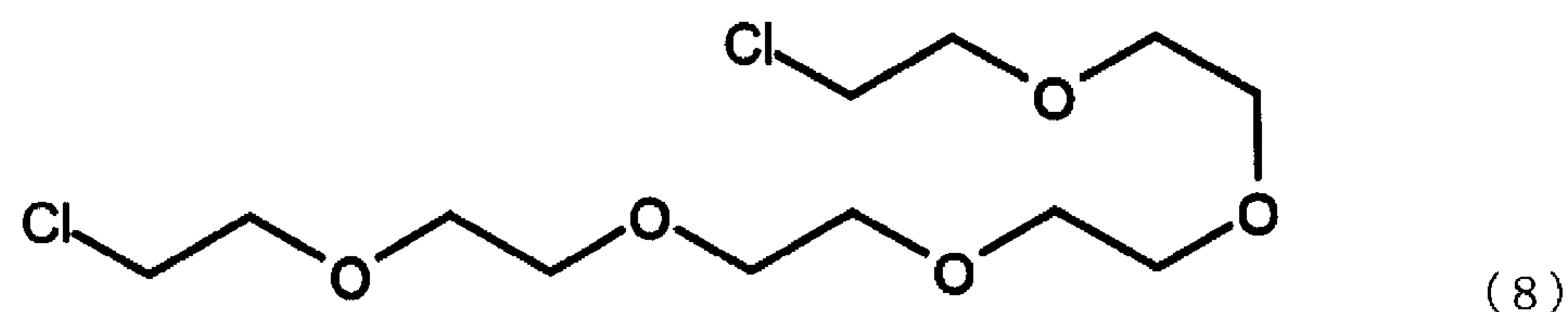
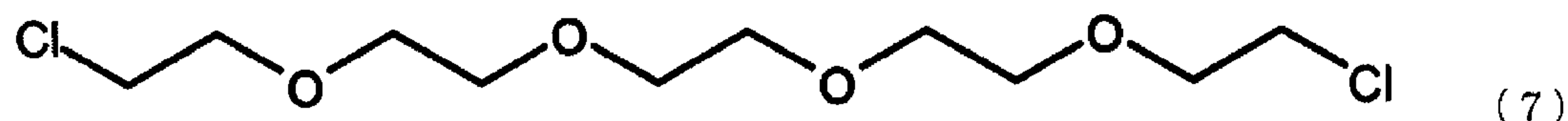
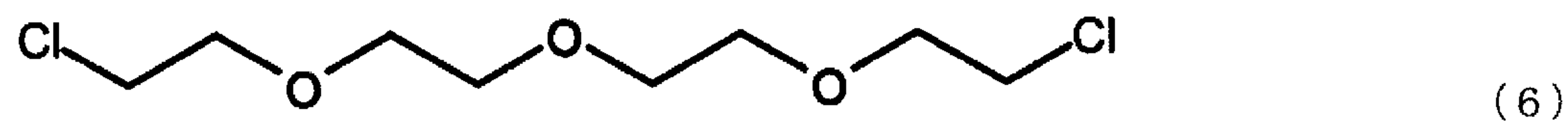
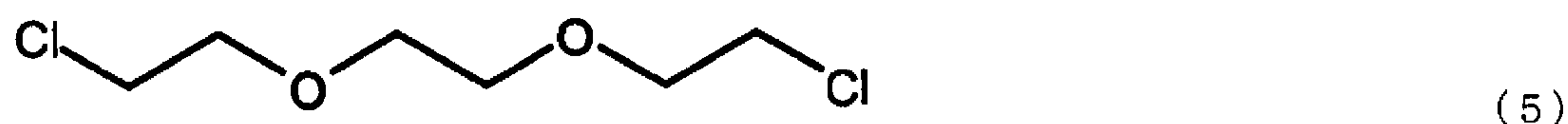


[0031] また原料(B)は両末端にハロゲン基を有するエーテル化合物である(以下、原料(B1)とも言う)。例えば、以下の式(4)～式(8)に示す化合物が挙げられる。以下の表1に、式(3)の原料(A)とともに、原料(B)の式(4)～式(8)で表されるエーテル化合物を示す。

[0032] [表1]

式	第1の実施形態の原料(A)の種類
(3)	2-メルカプトエタノール
式	第1の実施形態の原料(B)の種類
(4)	ビス(2-クロロエチル)エーテル
(5)	1, 2-ビス(2-クロロエトキシ)エタン
(6)	ジエチレングリコールビス(2-クロロエチル)エーテル
(7)	トリエチレングリコールビス(2-クロロエチル)エーテル
(8)	ビス[2-[2-(2-クロロエトキシ)エトキシ]エチル]エーテル

[0033] [化4]



[0034] 第1の実施形態の製造方法のアルカリ性水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム等の水溶液が挙げられる。原料(A)と原料(B)とアルカリ性水溶液との混合に関しては、例えば、最初にアルカリ性水溶液に原料(A)を均一に混合することが好ましい。これにより、原料(A)の脱プロトン化を確実に行うことができる。混合時の発熱を抑制する理由で、混合前にアルカリ性水溶液を0℃～10℃の温度に冷却しておくことが好ましい。次いでこの混合液に原料(B)を均一に混合し加熱することが好ましい。この加熱は、混合液を大気雰囲気下、40℃～100℃の温度まで加熱し、3時間～24時間保持して行うことが好ましい。これにより、脱ハロゲン化反応が起こり、主たる反応生成物であるジシアポリエーテルジオールと、副生成物であるハロゲン化アルカリ金属塩と、未反応の原料と、副反応により生成した有機不純物とが含まれる反応生成液が得られる。

[0035] (b) 反応生成液を有機相と水相に分離する工程

得られた反応生成液には、有機相と水相が混在しているため、有機相と水相とに分離する。反応生成液が少量であれば、分液ロートにより有機相と水相とに分離し、反応生成液が多量であれば、遠心分離等により有機相と水相

とに分離する。なお、有機相と水相とに分離し易くするため、反応生成液を濃縮してもよい。

[0036] (b-1) 有機相をアルカリ金属塩が溶解しない有機溶媒で希釈する工程

分離した有機相を採取し、この有機相にアルカリ金属塩が溶解しない有機溶媒を加え、有機相を体積比で2倍～10倍に希釈することが好ましい。すなわち、希釈後の体積が希釈前の体積の2倍～10倍になるように有機溶媒を加えることが好ましい。この有機溶媒としては、イソプロパノール、トルエンなどを用いることができる。これによりアルカリ金属塩が析出又は沈殿し易くなるため、このアルカリ金属塩を固液分離するとアルカリ金属塩の含有量が少ない有機相が得られる。

[0037] (b-2) 有機相を活性炭に接触させる工程

上記の工程(b)の有機相又は工程(b-1)を経た有機相を活性炭に接触させて、有色で異臭のある有機相を透明にするとともに脱臭することが好ましい。有機相が少量であれば、粒状の活性炭を有機相に混合して有機相を活性炭に接触させる。有機相が多量であれば、活性炭を充填したカラムに有機相を通過させて有機相を活性炭に接触させる。活性炭としては、例えば、フタムラ化学社製「太閤Kタイプ」、クラレ社製「クラレコール」、大阪ガスケミカル社製「精製白鷺」のような活性炭を使用することができる。なお、工程(b-2)は必要に応じて複数回実施してもよい。

活性炭を有機相に混合する場合、有機相の量(L)に対する活性炭の量(g)を1g/L～200g/Lとすることが好ましい。活性炭を充填したカラムに有機相を通過させる場合、線速度LV(Linear Velocity)が0.1～5となる流速でカラムに有機相を通過させることが好ましい。

[0038] (c) 有機相をイオン交換樹脂に接触させる工程

上記工程(b)の有機相、工程(b-1)を経た有機相又は工程(b-2)を経た有機相をイオン交換樹脂に接触させて、残存しているハロゲン化物イオン及び金属イオンを除去する。有機相が少量であれば、粒状のイオン交

換樹脂を有機相に混合して有機相をイオン交換樹脂に接触させる。有機相が多量であれば、イオン交換樹脂を充填したカラムに有機相を通過させる。イオン交換樹脂としては、例えば、ピュロライト社製「Aシリーズ」及び「Cシリーズ」、住化ケムテックス社製「デュオライト」、三菱ケミカル社製「SKシリーズ」、「SAシリーズ」、「SMシリーズ」及び「SMUPB」のようなイオン交換樹脂を使用することができる。なお、工程（c）は必要に応じて複数回実施してもよい。

イオン交換樹脂を有機相に混合する場合、有機相の量（L）に対するイオン交換樹脂の量（g）を $1\text{ g/L} \sim 200\text{ g/L}$ とすることが好ましい。イオン交換樹脂を充填したカラムに有機相を通過させる場合、線速度 LV （ $Linear\ Velocity$ ）が $0.1 \sim 5$ となる流速でカラムに有機相を通過させることが好ましい。

[0039] （d）有機相中の不純物を除去する工程

上記工程（c）を経た有機相を加熱することにより有機相中の不純物を蒸発させて不純物を除去する。これにより、異臭が残っている有機相を脱臭するとともに、得られるジチアポリエーテルジオールの純度が高まる。上記不純物の蒸発は、 $0.001\text{ MPa} \sim 0.01\text{ MPa}$ の減圧下、温度 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、1時間～24時間の条件で行うことが、好ましい。これにより、有機相から不純物が蒸発し易くなる。

[0040] なお、上記実施形態においては、工程（b-1）において、有機相をアルカリ金属塩が溶解しない有機溶媒で希釈し、アルカリ金属塩を析出及び／又は沈殿させることにより有機相からアルカリ金属塩を除去している。しかし、有機相を純水で洗浄することで、アルカリ金属塩を有機相から除去することも可能である。

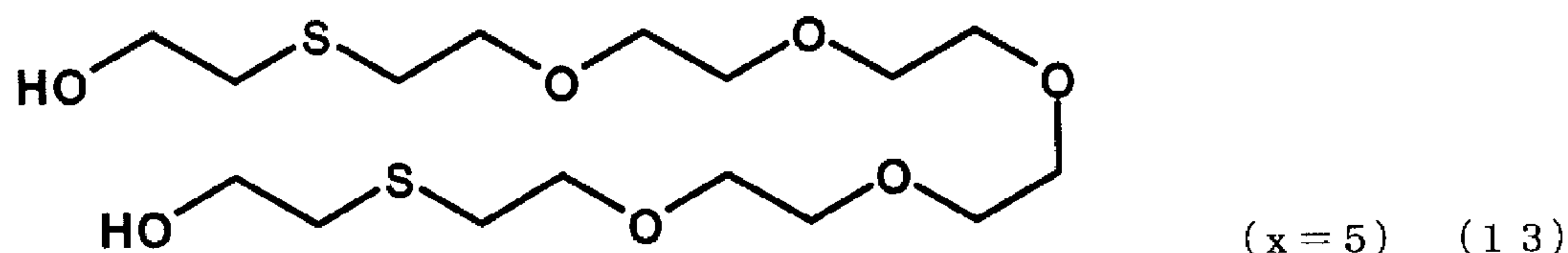
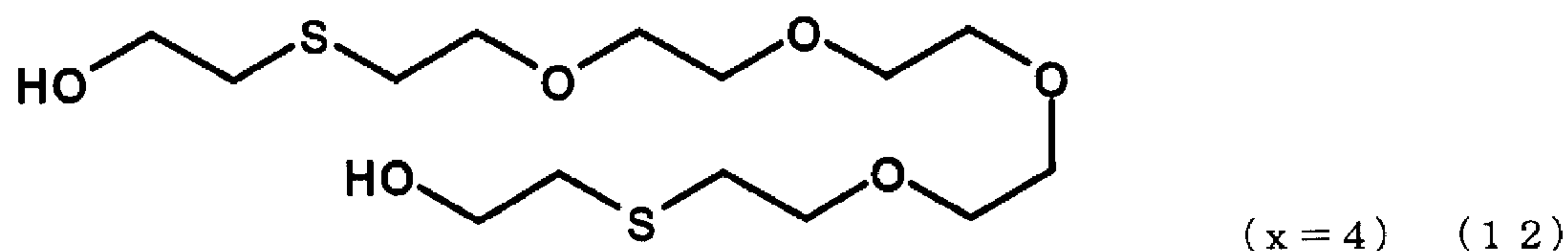
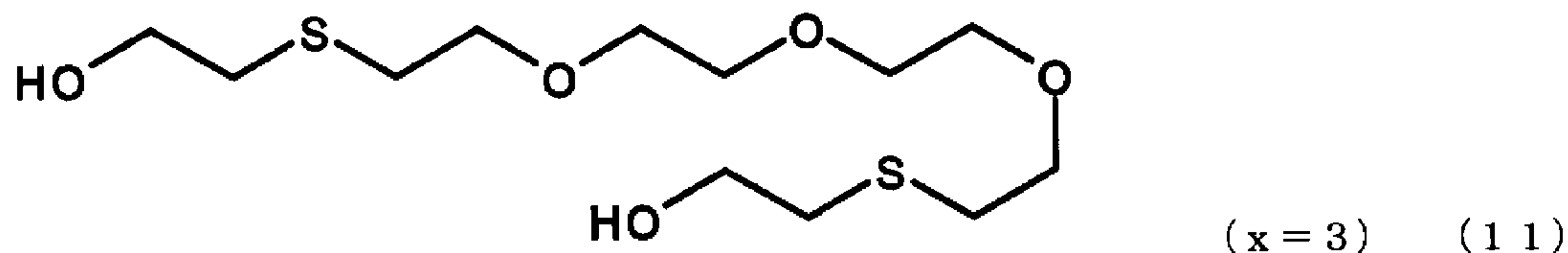
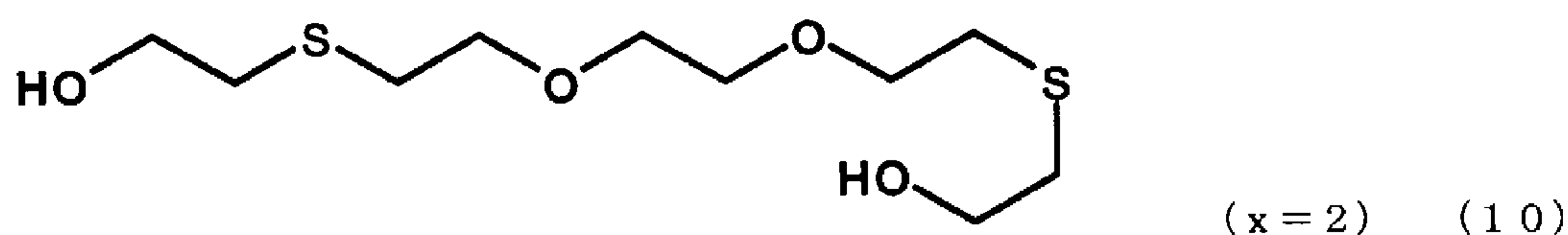
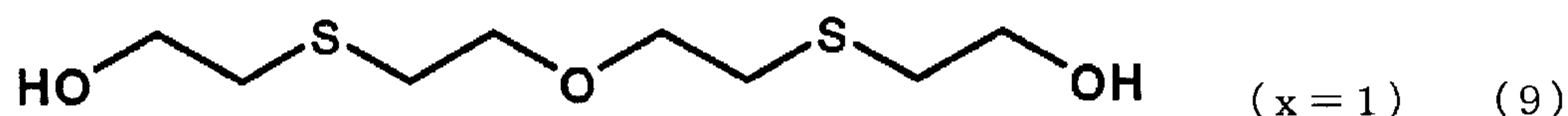
[0041] [ジチアポリエーテルジオール]

上記第1の実施形態の方法で製造されたジチアポリエーテルジオールは、ハロゲン含有量が 10 ppm 以下であり、純度が 80% 以上であり、上述した一般式（1）で表される。好ましいハロゲン含有量は 5 ppm 以下であり

、好ましい純度は90%以上である。

[0042] 第1の実施形態のジチアポリエーテルジオールとしては、以下の式(9)～(13)が例示される。一般式(1)中のxの数も併記する。xは1～5の範囲にあることが、原料が入手し易いため、好ましい。

[0043] [化5]



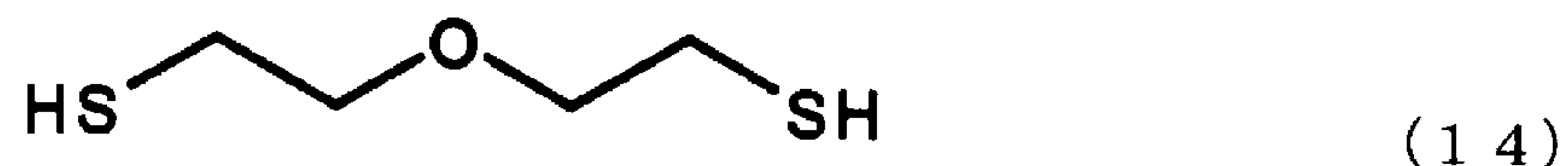
[0044] <第2の実施形態>

[ジチアポリエーテルジオールの製造方法]

次に本発明の第2の実施形態を説明する。第2の実施形態の製造方法は、工程(a-2)を有する。工程(a-2)では、両末端にメルカプト基を有するエーテル化合物(原料A)と一方の末端にハロゲン基を有するアルコール化合物(原料B)と、アルカリ性水溶液とを混合し加熱することによりアルカリ金属塩を含む反応生成液を得る。第2の実施形態の製造方法では、原料(A)と原料(B)が第1の実施形態と異なるだけで、それ以外は、第2の実施形態の製造方法は、第1の実施形態と同様である。

[0045] 第2の実施形態の製造方法では、原料（A）は両末端にメルカプト基を有するエーテル化合物である（以下、原料（A2）とも言う）。例えば、以下の式（14）に示すビス（2-メルカプトエチル）エーテルが挙げられる。

[0046] [化6]

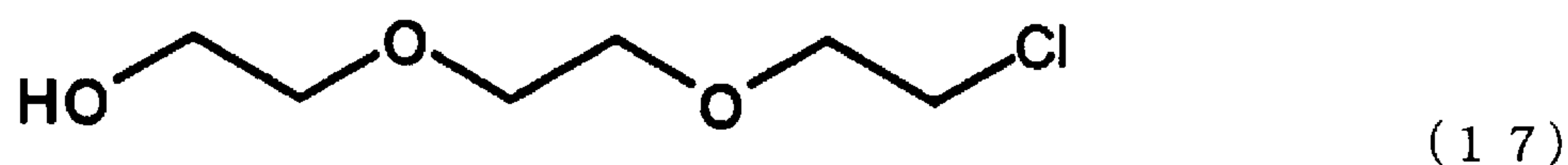


[0047] また原料（B）は一方の末端にハロゲン基を有するアルコール化合物である（以下、原料（B2）とも言う）。例えば、以下の式（15）～式（17）に示す化合物が挙げられる。以下の表2に、式（14）の原料（A）とともに、原料（B）の式（15）～式（17）で表されるアルコール化合物を示す。

[0048] [表2]

式	第2の実施形態の原料（A）の物質名
(14)	ビス（2-メルカプトエチル）エーテル
式	第2の実施形態の原料（B）の物質名
(15)	2-ブロモエタノール
(16)	2-(2-クロロエトキシ)エタノール
(17)	2-[2-(2-クロロエトキシ)エトキシ]エタノール

[0049] [化7]

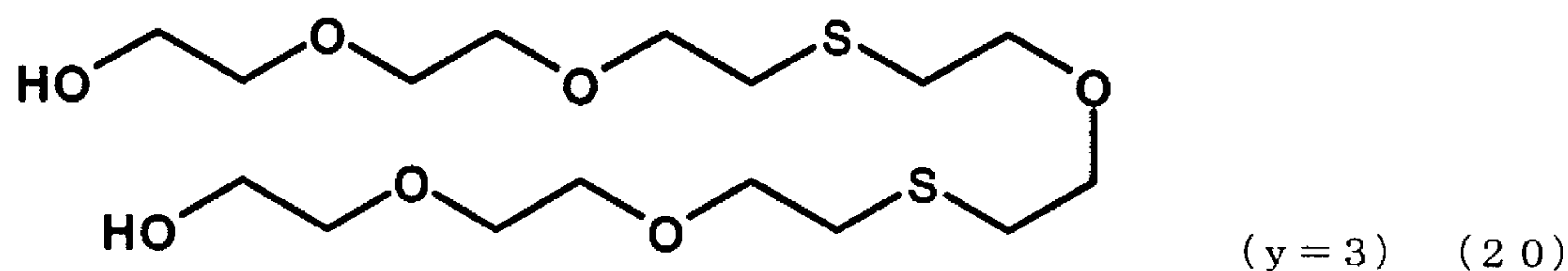
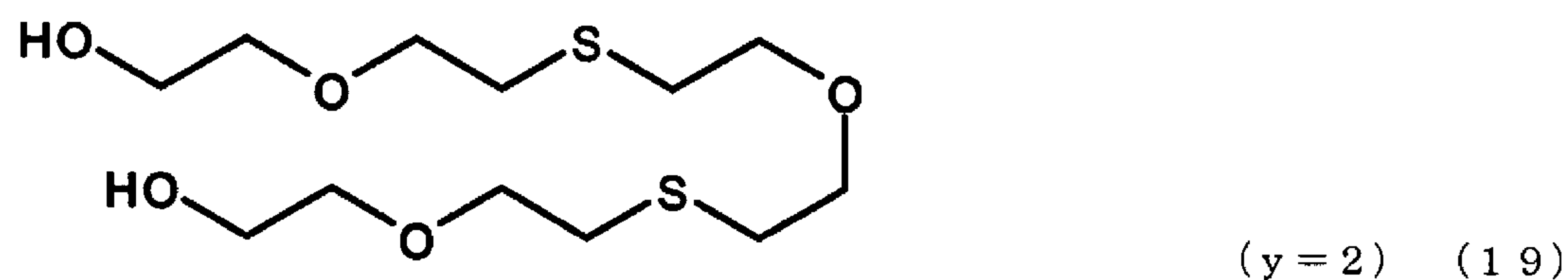
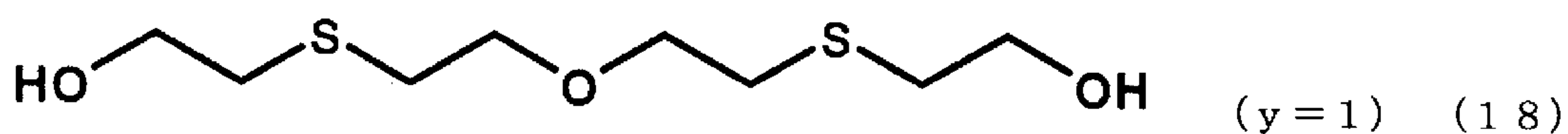


[0050] [ジチアポリエーテルジオール]

第2の実施形態の方法で製造されたジチアポリエーテルジオールは、第1

の実施形態の方法で製造されたジチアポリエーテルジオールと、その特性値は同じである。即ち、このジチアポリエーテルジオールは、ハロゲン含有量が10 ppm以下であり、純度が80%以上であり、上述した一般式(2)で表される。好ましいハロゲン含有量は5 ppm以下であり、好ましい純度は90%以上である。第2の実施形態のジチアポリエーテルジオールとしては、以下の式(18)～(20)が例示される。一般式(2)中のyの数も併記する。yは1～3の範囲にあることが、原料が入手し易いため、好ましい。

[0051] [化8]



[0052] [S n A gめっき液及びこのめっき液を用いてめっき皮膜を形成する方法]

本実施形態のS n A gめっき液は、第1及び第2の実施形態で製造されたジチアポリエーテルジオールを含むとともに、これ以外に、水に溶解して二価の錫イオンを生成する可溶性S n塩、可溶性A g塩及び添加剤を含む。ジチアポリエーテルジオールはA gイオンの錯体化剤として作用する。添加剤としては、酸電解質（遊離酸）、界面活性剤、酸化防止剤、S n用の錯体化剤、pH調整剤、光沢化剤等が挙げられる。このS n A gめっき液は、例えば、可溶性錫塩、上記ジチアポリエーテルジオール及び添加剤と、水とを混合することにより調製することができる。

[0053] 本実施形態のS n A gめっき液を用いてめっき皮膜を形成する方法としては、電気めっき法による。めっき皮膜としては、半導体ウエハやプリント基

板用のめっき皮膜が挙げられる。このS n A gめっき液のめっき時の液温は一般に70℃以下、好ましくは10℃～40℃である。電気めっきによるめっき膜の形成時の電流密度は、0.1 A/dm²以上100 A/dm²以下の範囲、好ましくは0.5 A/dm²以上20 A/dm²以下の範囲である。

[0054] 第1及び第2の実施形態で製造されたジチアポリエーテルジオールを含むS n A gめっき液を被めっき物である電子部品に適用して、電子部品にめっき皮膜を形成することができる。電子部品としては、プリント基板、フレキシブルプリント基板、フィルムキャリア、半導体集積回路、抵抗、コンデンサ、フィルタ、インダクタ、サーミスタ、水晶振動子、スイッチ、リード線などが挙げられる。

実施例

[0055] 次に本実施形態の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0056] <実施例1>

40 g（1モル）の水酸化ナトリウムを純水200 mLに溶解させ、溶液を5℃まで冷却した。この水酸化ナトリウム水溶液に、原料（A）として、式（3）で表される2-メルカプトエタノール78.1 g（1モル）を混合し、スターラーで攪拌して第1混合液を調製した。続いて、この第1混合液に、原料（B）として、式（4）で表されるビス（2-クロロエチル）エーテル71.5 g（0.5モル）を混合し、スターラーで攪拌して第2混合液を調製した。この第2混合液を大気雰囲気下、80℃まで加熱し、80℃で12時間還流した。これにより原料（A）と原料（B）とが反応し、反応生成液が得られた。

[0057] この反応生成液を分液ロートに移して静置させ、有機相と水相の二相に分離した。分離した有機相に、2-イソプロパノールを混合して、有機相を体積比で5倍に希釈した。すなわち、希釈後の体積が希釈前の体積の5倍になるように2-イソプロパノールを添加した。希釈により析出又は沈殿した固形分を濾過することにより、有機相から固形分を除去した。次に、有機相に粒状の活性炭（大阪ガスケミカル社製「精製白鷺」）を10 g/Lの割合で

混合し、1時間撹拌した。撹拌後、混合した液を濾過して活性炭を除去した。

[0058] 活性炭を除去した有機相に、粒状のイオン交換樹脂（三菱ケミカル社製「SMUPB」）を200g/Lの割合で混合し、1時間撹拌した。撹拌後、混合した液を濾過してイオン交換樹脂を除去した。続いて、イオン交換樹脂を除去した有機相をナス型フラスコに移し、0.005MPaに減圧し、80℃で12時間加熱し、有機相中の不純物を蒸発させ、液状の最終生成物を得た。

[0059] 以下の表3に、実施例1及び次に述べる実施例2～8及び比較例1～2におけるジチアポリエーテルジオールの製造条件（その1）を示す。即ち、実施例1及び次に述べる実施例2～8及び比較例1～2において使用した原料（A）及び原料（B）の各種類を示す。表3中、式の番号は、実施形態で示した式の番号に対応する。

[0060] [表3]

	ジチアポリエーテルジオールの製造条件（その1）			
	原料（A）		原料（B）	
	式	種類	式	種類
実施例1	(3)	2-メルカプトエタノール	(4)	ビス(2-クロロエチル)エーテル
実施例2	(3)	2-メルカプトエタノール	(5)	1,2-ビス(2-クロロエトキシ)エタン
実施例3	(3)	2-メルカプトエタノール	(6)	ジエチレングリコールビス(2-クロロエチル)エーテル
実施例4	(3)	2-メルカプトエタノール	(7)	トリエチレングリコールビス(2-クロロエチル)エーテル
実施例5	(3)	2-メルカプトエタノール	(8)	ビス[2-[2-(2-クロロエトキシ)エトキシ]エチル]エーテル
実施例6	(3)	2-メルカプトエタノール	(4)	ビス(2-クロロエチル)エーテル
実施例7	(3)	2-メルカプトエタノール	(4)	ビス(2-クロロエチル)エーテル
実施例8	(3)	2-メルカプトエタノール	(4)	ビス(2-クロロエチル)エーテル
比較例1	(3)	2-メルカプトエタノール	(4)	ビス(2-クロロエチル)エーテル
比較例2	(3)	2-メルカプトエタノール	(4)	ビス(2-クロロエチル)エーテル

[0061] また以下の表4に、実施例1及び次に述べる実施例2～8及び比較例1～

2におけるジチアポリエーテルジオールの製造条件（その2）を示す。即ち、実施例1及び次に述べる実施例2～8及び比較例1～2における製造工程の有無を示す。表4中、工程の符号は、実施形態で示した工程の符号に対応する。

[0062] [表4]

	ジチアポリエーテルジオールの製造条件（その2）						最終生成物		
	製造工程の有無								
	(a) 加熱混合	(b) 生成液の分離	(b-1) 有機溶液での希釈	(b-2) 活性炭との接触	(c) イオン交換樹脂との接触	(d) 不純物の除去	式	x	y
実施例1	有り	有り	有り	有り	有り	有り（減圧下）	（9）	1	—
実施例2	有り	有り	有り	有り	有り	有り（減圧下）	（10）	2	—
実施例3	有り	有り	有り	有り	有り	有り（減圧下）	（11）	3	—
実施例4	有り	有り	有り	有り	有り	有り（減圧下）	（12）	4	—
実施例5	有り	有り	有り	有り	有り	有り（減圧下）	（13）	5	—
実施例6	有り	有り	有り	有り	有り	有り（常圧下）	（9）	1	—
実施例7	有り	有り	有り	無し	有り	有り（減圧下）	（9）	1	—
実施例8	有り	有り	無し	有り	有り	有り（減圧下）	（9）	1	—
比較例1	有り	有り	有り	有り	無し	無し	（9）	1	—
比較例2	有り	有り	有り	有り	有り	無し	（9）	1	—

[0063] <実施例2～8及び比較例1～2>

実施例2～8及び比較例1～2では、表3に示すように、原料（A）の種類、原料（B）の種類をそれぞれ実施例1のものと同一とするか又は変更した。また表4に示すように、工程（a-1）、工程（b）、工程（b-1）、工程（b-2）、工程（c）、工程（d）を行うか又は行わなかった。

なお、実施例6では、工程（d）の不純物の除去を“常圧下”で行った。実施例7では、工程（b-2）の活性炭との接触を行わなかった。実施例8では、工程（b-1）の有機溶媒での希釈を行わなかった。代わりに、純水を用いて体積比で5倍に希釈し、工程（c）のイオン交換樹脂との接触を1

0回繰り返し行った。比較例1では、工程(c)のイオン交換樹脂との接触及び工程(d)の不純物の除去を行わなかった。比較例2では、工程(d)の不純物の除去を行わなかった。それ以外は、実施例2～8及び比較例1～2では、実施例1と同様にして最終生成物を製造した。

[0064] <実施例9>

40g(1モル)の水酸化ナトリウムを純水200mLに溶解させ、溶液を5℃まで冷却した。この水酸化ナトリウム水溶液に、原料(A)として、式(14)で表されるビス(2-メルカプトエチル)エーテル69.1g(0.5モル)を混合し、スターラーで攪拌して第3混合液を調製した。続いて、この第3混合液に、原料(B)として、式(15)で表される2-ブロモエタノール124.9g(1モル)を混合し、スターラーで攪拌して第4混合液を調製した。これ以降、実施例1と同様にして、最終生成物を得た。

[0065] また以下の表5に、実施例9及び次に述べる実施例10～11におけるジチアポリエーテルジオールの製造条件(その1)を示す。即ち、実施例9及び次に述べる実施例10～11において使用した原料(A)及び原料(B)の各種類を示す。表5中、式の番号は、実施形態で示した式の番号に対応する。

[0066] [表5]

	ジチアポリエーテルジオールの製造条件(その1)			
	原料(A)		原料(B)	
	式	種類	式	種類
実施例9	(14)	ビス(2-メルカプトエチル)エーテル	(15)	2-ブロモエタノール
実施例10	(14)	ビス(2-メルカプトエチル)エーテル	(16)	2-(2-クロロエトキシ)エタノール
実施例11	(14)	ビス(2-メルカプトエチル)エーテル	(17)	2-[2-(2-クロロエトキシ)エトキシ]エタノール

[0067] また以下の表6に、実施例9及び次に述べる実施例10～11におけるジチアポリエーテルジオールの製造条件(その2)を示す。即ち、実施例9及び次に述べる実施例10～11における製造工程の有無を示す。表6中、工程の符号は、実施形態で示した工程の符号に対応する。

[0068] [表6]

	ジチアポリエーテルジオールの製造条件（その2）						最終生成物		
	製造工程の有無								
	(a) 加熱混合	(b) 生成液の分離	(b-1) 有機溶液での希釈	(b-2) 活性炭との接触	(c) イオン交換樹脂との接触	(d) 不純物の除去	式	x	y
実施例9	有り	有り	有り	有り	有り	有り（減圧下）	(18)	—	1
実施例10	有り	有り	有り	有り	有り	有り（減圧下）	(19)	—	2
実施例11	有り	有り	有り	有り	有り	有り（減圧下）	(20)	—	3

[0069] <実施例10～11>

実施例10～11では、表5に示すように、原料（A）の種類、原料（B）の種類をそれぞれ実施例9のものと同一とするか又は変更した。また表6に示すように、工程（a-2）、工程（b）、工程（b-1）、工程（b-2）、工程（c）、工程（d）を行った。実施例10～11では、実施例9と同様にして最終生成物を製造した。

[0070] <比較試験及び評価>

実施例1～11及び比較例1～2で得られた13種類の最終生成物であるジチアポリエーテルジオールをサンプルとして、これらのサンプルについて、ハロゲン含有量、純度及び色味（ハーゼン単位色数）を次の方法で測定して評価した。またこれらのジチアポリエーテルジオールを用いてS n A gめっき液を調製し、めっき試験を行い、めっき液の安定性、めっき皮膜の外観及び膜厚の均一性を評価した。これらの結果を表7に示す。

[0071]

[表7]

	ハロゲン含有量 (ppm)	純度 (%)	色味	めっき液 安定性	めっき皮膜 外観	めっき皮膜 膜厚均一性
実施例 1	6	95	20	良好	良好	良好
実施例 2	7	93	40	良好	良好	良好
実施例 3	5	92	40	良好	良好	良好
実施例 4	1	96	50	良好	良好	良好
実施例 5	8	95	20	良好	良好	良好
実施例 6	8	80	80	良好	可	可
実施例 7	10	92	240	良好	良好	良好
実施例 8	7	89	60	良好	良好	良好
比較例 1	700	46	120	不良	不良	不良
比較例 2	8	50	70	不良	不良	不良
実施例 9	4	93	70	良好	良好	良好
実施例10	5	94	100	良好	良好	良好
実施例11	6	95	30	良好	良好	良好

[0072] (a) ハロゲン含有量

サンプル中のハロゲン (F、Cl、Br、I) のイオン濃度をイオンクロマトグラフィー (島津製作所社製、Prominence HIC-SP) により定量することにより、ハロゲン含有量を算出した。

[0073] (b) 純度

固定相としてオクタデシルシリカ (ODS) が充填された高速液体クロマトグラフィーカラム (島津製作所社製、Prominence UFLC) にサンプル (ジチアポリエーテルジオール) を導入した。純水を移動相として、メタノール濃度を 10%~100% まで段階的に変化させるグラジエント分析を行った。検出された全成分のピーク面積を 100% とし、サンプルのピーク面積を、面積比で算出した ((サンプルのピーク面積/全成分のピーク面積) × 100 (%))。算出された面積比をサンプルの純度とした。

[0074] (c) 色味 (ハーゼン単位色数)

サンプル（ジチアポリエーテルジオール）をガラスセルに分取し、40℃に保温した状態で日本電色工業株式会社製の色彩・濁度同時測定器（型番：TZ6000）を用いて色彩を測定し、その値から色味としてのハーゼン単位色数（APHA）を求めた。

[0075] （d）めっき試験

メタンスルホン酸錫水溶液に、遊離酸としてのメタンスルホン酸と、サンプル（ジチアポリエーテルジオール）と、ノニオン系界面活性剤（エチレンジアミンにポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンを50：50の割合で付加させたもの）と、光沢剤としてのベンジリデンアセトンとを混合して溶解させた。次いで、混合液に更にメタンスルホン酸銀水溶液を加えて混合した。そして最後にイオン交換水を加えて、下記組成のSnAgめっき液を建浴した。下記組成のSnAgめっき液中のAg量に対する上記ジチアポリエーテルジオールのモル比は1：1であった。なお、メタンスルホン酸錫水溶液は、金属錫板をメタンスルホン酸水溶液中で電解させることにより調製した。メタンスルホン酸銀水溶液は、金属銀板をメタンスルホン酸水溶液中で電解させることにより調製した。

[0076] （SnAgめっき液の組成）

メタンスルホン酸錫（ Sn^{2+} として）：50g/L

メタンスルホン酸銀（ Ag^+ として）：0.005mol/L

メタンスルホン酸（遊離酸として）：200g/L

ジチアポリエーテルジオール：0.005mol/L

ノニオン系界面活性剤：10g/L

光沢剤：10mg/L

イオン交換水：残部

[0077] （d-1）めっき液の安定性

13種類の建浴したSnAg合金めっき液をガラス製の密封ボトルに各別に入れ、25℃で1ヶ月保管した。1ヶ月経過した後で、目視で液の外観を観察し、透明を維持しているものを「良好」（good）と評価し、濁りや

沈殿物が見られるものを「不良」(p o o r)と評価した。

[0078] (d-2) めっき皮膜の外観

13種類の建浴したS n A g合金めっき液をめっき槽に各別に入れ、液中にカソードとしてパターンを形成したウエハを配置し、アノードとしてP t / T iメッシュ板を配置し、めっき試験を行った。めっき条件としては、液温を25℃とし、通電電流を4 A / d m²とし、めっき処理時間を25分間とした。めっき処理中、めっき液をカソードロッカーで攪拌した。パターン内に形成されためっき皮膜の外観をレーザー顕微鏡で観察した。めっき皮膜表面の表面粗さR aが2 μm未満の皮膜を「良好」(g o o d)と評価し、表面粗さR aが2 μm以上5 μm未満の皮膜を「可」(f a i r)と評価し、表面粗さR aが5 μm以上の皮膜を「不良」(p o o r)と評価した。これら3つの判断基準でめっき皮膜の外観を評価した。

[0079] (d-3) めっき皮膜の膜厚の均一性

上記パターン内に形成されためっき皮膜の膜厚の均一性を調べた。10箇所ダイ内のめっき皮膜の膜厚の最大値(T_{max})と最小値(T_{min})と平均値(T_{ave})を求め、以下の式により、膜厚均一性を算出し、めっきが均一に行われたか評価した。

$$\text{めっき皮膜の膜厚の均一性} = \{ (T_{\max} - T_{\min}) / (2 \times T_{\text{ave}}) \} \times 100 (\%)$$

めっき皮膜の膜厚の均一性が5%未満のものを「良好」(g o o d)と評価し、5%以上10%未満のものを「可」(f a i r)と評価し、10%以上のものを「不良」(p o o r)と評価した。これら3つの判断基準でめっき皮膜の膜厚の均一性を評価した。

[0080] 表4、表6及び表7から明らかなように、比較例1では、工程(c)のイオン交換樹脂との接触、及び工程(d)の不純物の除去を行わなかった。この比較例1では、ハロゲン含有量が「700 p p m」と非常に多く、純度が「46%」と低く、色味のハーゼン単位色数が「120」と高かった。まためっき液の安定性、めっき皮膜の外観及び膜厚の均一性は、すべて「不良」

であった。

[0081] また比較例 2 では、工程 (d) の不純物の除去を行わなかった。この比較例 2 では、純度が「50%」と低かった。まためっき液の安定性、めっき皮膜の外観及び膜厚の均一性は、すべて「不良」であった。

[0082] これに対して、実施例 1～5 及び実施例 9～11 では、本発明の第 5 の態様の工程 (a-1) 又は工程 (a-2)、工程 (b)、工程 (c) 及び工程 (d) を行った。実施例 1～5 及び実施例 9～11 では、得られた最終生成物がハロゲン含有量及び純度が本発明の第 1 の態様に示される範囲内にあり、かつこれらの最終生成物を含む SnAg めっき液を用いためっき試験結果であるめっき液の安定性、めっき皮膜の外観及び膜厚の均一性は、すべて「良好」であった。

実施例 6 では、工程 (d) の不純物の除去を常圧下で行った。この実施例 6 では、純度が「80%」と若干低く、色味が「80」と高く、めっき皮膜の外観及び膜厚の均一性がそれぞれ「可」であった。

実施例 7 では、工程 (b-2) の活性炭との接触を行わなかった。この実施例 7 では、ハロゲン含有量が「10ppm」と僅かに多く、色味のハーゼン単位色数が「240」と非常に高かった。しかし、めっき液の安定性、めっき皮膜の外観及び膜厚の均一性は、すべて「良好」であった。

実施例 8 では、工程 (b-1) において有機溶媒で希釈せずに純水で希釈した。この実施例 8 では、色味が「60」と若干高かったが、めっき液の安定性、めっき皮膜の外観及び膜厚の均一性は、すべて「良好」であった。

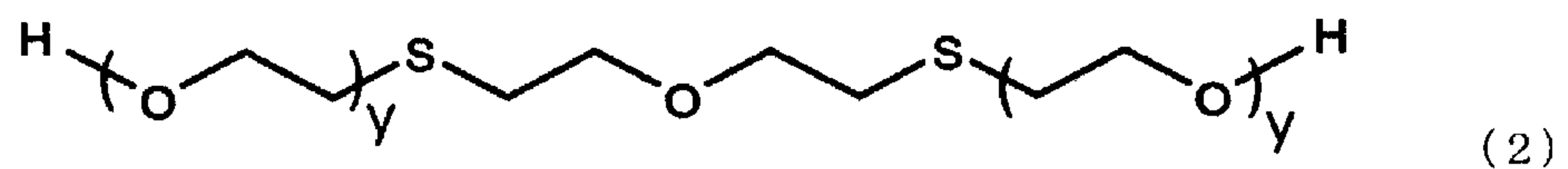
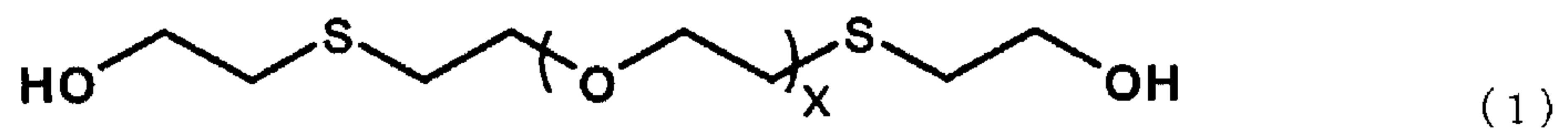
産業上の利用可能性

[0083] 本実施形態のジチアポリエーテルジオールは、半導体ウエハやプリント基板用のはんだめっき皮膜などのような電子部品の一部を形成するための SnAg めっき液に利用することができる。

請求の範囲

【請求項1】 ハロゲン含有量が10ppm以下であり、純度が80%以上であり、かつ下記一般式（1）又は（2）で表されることを特徴とするジチアポリエーテルジオール。但し、一般式（1）又は（2）中、 x 及び y は任意の自然数である。

【化1】



【請求項2】 JIS K0071-1（1998年）に準拠して測定されるハーゼン単位色数（APHA）が100以下である請求項1に記載のジチアポリエーテルジオール。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載のジチアポリエーテルジオールを含むことを特徴とするSnAgめっき液。

【請求項4】 請求項3に記載のSnAgめっき液を用いてめっき皮膜を形成する工程を有することを特徴とするめっき皮膜の形成方法。

【請求項5】 （a-1）一方の末端にメルカプト基を有するアルコール化合物（原料A）と、両末端にハロゲン基を有するエーテル化合物（原料B）と、アルカリ性水溶液とを混合し加熱することによりアルカリ金属塩を含む反応生成液を得る工程、又は

（a-2）両末端にメルカプト基を有するエーテル化合物（原料A）と、一方の末端にハロゲン基を有するアルコール化合物（原料B）と、アルカリ性水溶液とを混合し加熱することによりアルカリ金属塩を含む反応生成液を得る工程と、

（b）前記工程（a-1）又は前記工程（a-2）の反応生成液に含まれる有機相と水相とを分離する工程と、

（c）前記有機相をイオン交換樹脂に接触させてハロゲン化物イオ

ン及び金属イオンを除去する工程と、

(d) 前記ハロゲン化物イオン及び金属イオンを除去した有機相を加熱することにより前記有機相中の不純物を蒸発させて除去する工程と、を含むことを特徴とするジチアポリエーテルジオールの製造方法。

[請求項6] 前記工程 (b) と前記工程 (c) の間に、

(b-1) 前記有機相をアルカリ金属塩が溶解しない有機溶媒で希釈して前記有機相から前記アルカリ金属塩を分離する工程を更に含む請求項5に記載のジチアポリエーテルジオールの製造方法。

[請求項7] 前記工程 (b) と前記工程 (c) の間に、又は前記工程 (b-1) と前記工程 (c) の間に、

(b-2) 前記有機相を活性炭に接触させる工程を更に含む請求項5又は請求項6に記載のジチアポリエーテルジオールの製造方法。

[請求項8] 前記工程 (d) における前記有機相中の不純物の蒸発が減圧下で行われる請求項5～請求項7のいずれか一項に記載のジチアポリエーテルジオールの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/046221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 323/12(2006.01)i; C25D 3/56(2006.01)i; C25D 3/60(2006.01)i
FI: C07C323/12; C25D3/60; C25D3/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C323/12; C25D3/56; C25D3/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN); CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-123421 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 09 August 2018 (2018-08-09) claims, paragraph [0033], etc.	1-8
Y	US 2014/0318982 A1 (KIM, Dong-Hyun) 30 October 2014 (2014-10-30) claims, paragraphs [0007]-[0008], examples, comparative examples, paragraph [0064]	1-8
Y	JP 59-147350 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 23 August 1984 (1984-08-23) claims, page 7, upper left column, synthesis examples I-3, etc.	1-8
Y	GB 991936 A (J. P. STEVENS & CO., INC.) 12 May 1965 (1965-05-12) claims, page 4, lines 1-28, example 1, etc.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February 2021 (04.02.2021)

Date of mailing of the international search report
16 February 2021 (16.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2020/046221
--

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-123421 A	09 Aug. 2018	US 2019/0390357 A1 claims, paragraph [0034] WO 2018/142776 A1 EP 3578692 A1 CN 110249076 A KR 10-2019-0103460 A	
US 2014/0318982 A1	30 Oct. 2014	WO 2013/085304 A1 KR 10-2013-0065393 A CN 104136663 A	
JP 59-147350 A	23 Aug. 1984	US 4551419 A column 8, synthesis examples 1-3	
GB 991936 A	12 May 1965	DE 1494348 A	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/046221
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） C07C 323/12(2006.01)i; C25D 3/56(2006.01)i; C25D 3/60(2006.01)i FI: C07C323/12; C25D3/60; C25D3/56		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） C07C323/12; C25D3/56; C25D3/60		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 2 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 2 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 2 1 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN); CASREACT (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2018-123421 A（三菱マテリアル株式会社）09.08.2018（2018 - 08 - 09） 特許請求の範囲、段落 0 0 3 3 等	1-8
Y	US 2014/0318982 A1（KIM DONG HYUN）30.10.2014（2014 - 10 - 30） 特許請求の範囲、段落 0 0 0 7 - 0 0 0 8、実施例、比較例、段落 0 0 6 4	1-8
Y	JP 59-147350 A（富士写真フイルム株式会社）23.08.1984（1984 - 08 - 23） 特許請求の範囲、第 7 頁左上欄、合成例 I - 3 等	1-8
Y	GB 991936 A（J. P. STEVENS & CO., INC.）12.05.1965（1965 - 05 - 12） 特許請求の範囲、第 4 頁第 1 行～第 2 8 行、実施例 1 等	1-8
☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 04.02.2021	国際調査報告の発送日 16.02.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	権限のある職員（特許庁審査官） 高橋 直子 4H 4507 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-123421	A	09.08.2018	US	2019/0390357	A1	
				Claims, [0034]			
				WO	2018/142776	A1	
				EP	3578692	A1	
				CN	110249076	A	
US	2014/0318982	A1	30.10.2014	KR	10-2019-0103460	A	
KR	10-2013-0065393	A	30.10.2014	WO	2013/085304	A1	
CN	104136663	A	30.10.2014	KR	10-2013-0065393	A	
JP	59-147350	A	23.08.1984	US	4551419	A	
				Column 8, Synthesis			
				Example I-3			
GB	991936	A	12.05.1965	DE	1494348	A	