

(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
2010年7月1日(01.07.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/074067 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/31 (2006.01) C23C 18/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071301
- (22) 国際出願日: 2009年12月22日(22.12.2009)
- (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 2008-327314 2008年12月24日(24.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日
鉱金属株式会社(NIPPON MINING & METALS
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門
二丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 弘典
(KOBAYASHI, Hironori) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県
北茨城市華川町臼場187番地4 日鉱金属
株式会社磯原工場内 Ibaraki (JP). 難波 累(NAN-
BA, Rui) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川
町臼場187番地4 日鉱金属株式会社磯原
工場内 Ibaraki (JP). 大内 高志(OUCHI, Takashi)
[JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場1
87番地4 日鉱金属株式会社磯原工場内
Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 酒井 正己, 外(SAKAI, Masami et al.); 〒
1070052 東京都港区赤坂4丁目13番5号赤坂
オフィスハイツ 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, 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, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: ELECTROLESS TIN OR TIN-ALLOY PLATING SOLUTION AND ELECTRONIC PART WITH TIN OR TIN-ALLOY COATING FILM FORMED FROM THE PLATING SOLUTION

(54) 発明の名称: 無電解錫又は錫合金めっき液及び該めっき液を用いて錫又は錫合金被膜を形成した電子部品

(57) Abstract: An electroless tin or tin-alloy plating solution which is less apt to penetrate into the interface between a cover lay film or solder resist and copper or a copper alloy, and can form a deposit film having satisfactory wettability by a solder and satisfactory reliability of connection between the base and the solder. The electroless tin or tin-alloy plating solution contains at least a tin salt, a complexing agent, and an acid, and is characterized by containing an azole compound or azine compound having three or more nitrogen atoms in the ring.

(57) 要約: カバーレイフィルムやソルダーレジストと銅又は銅合金界面へのめっき液の浸入が少なく、また、はんだ濡れ性が良好であり、基材とはんだとの接合信頼性も良好なめっき被膜を形成することが可能な無電解錫又は錫合金めっき液を提供する。少なくとも錫塩、錯化剤、酸を含む無電解錫又は錫合金めっき液において、環内に窒素原子を3つ以上含むアゾール化合物又はアジン化合物を含有することを特徴とする無電解錫又は錫合金めっき液である。

WO 2010/074067 A1

明 細 書

発明の名称：

無電解錫又は錫合金めっき液及び該めっき液を用いて錫又は錫合金被膜を形成した電子部品

技術分野

[0001] 本発明は無電解錫又は錫合金めっき液、及び該めっき液を用いて錫又は錫合金被膜を形成した電子部品に関する。

背景技術

[0002] 無電解錫めっきは従来、フレキシブルプリント基板への錫めっき処理方法として広く用いられてきた。

又、近年では鉛フリー化の動きからリジッドプリント基板の最終表面処理方法として、無電解錫めっきプロセスが注目を浴びつつある。しかし、無電解錫めっき液は一般的にpHが低く、さらに比較的高温（50℃以上）で被めっき物をめっき液に浸漬するため、フレキシブルプリント基板では、銅とカバーレイフィルムとの界面に、リジッドプリント基板では銅とソルダーレジストとの界面に錫めっき液が浸入し、ソルダーレジストの浮きや、局部電池を形成してこの部分の銅を溶出してしまうなどの問題点があった。

[0003] この問題点を解決するために、めっきを施した配線基板にソルダーレジストを形成する方法が用いられている。しかし、この方法ではめっき処理が必要のない部分までめっき被膜を形成するため、製造コストが高くなり好適でない。又、特許文献1ではソルダーレジストを形成する前にクロメートや有機化合物による酸化防止処理を行うことにより銅－ソルダーレジスト界面へのめっき液の浸入を抑える方法が開示されているが、この方法においても工程が増加することにより、製造コストが上昇してしまうという問題があった。

[0004] 一方、テトラゾール化合物やベンゾトリアゾール化合物は防食剤や防錆剤に用いられることが知られている。例えば、特許文献2、3にはテトラゾー

ル化合物又はその塩を含む金属防食剤や防錆剤が記載されている。さらに、特許文献4～6にはテトラゾール化合物やベンゾトリアゾール化合物を含む表面処理剤が記載されている。これらの表面処理剤は、目的がマイクロエッチングであるため、酸や酸化剤を含有しており、表面を粗面化するものである。これらの防食剤や表面処理剤はテトラゾール化合物やベンゾトリアゾール化合物を用いるが、錫又は錫合金めっき液とは全く異なる性質を示すものである。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2006-339216号公報
特許文献2：特許第2902281号公報
特許文献3：特許第3141145号公報
特許文献4：特開2000-297387号公報
特許文献5：特開2002-194573号公報
特許文献6：特開2003-3283号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、カバーレイフィルムやソルダーレジストと銅又は銅合金界面へのめっき液の浸入が少なく、また、はんだ濡れ性が良好であり、基材とはんだとの接合信頼性も良好なめっき被膜を形成する無電解錫又は錫合金めっき液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

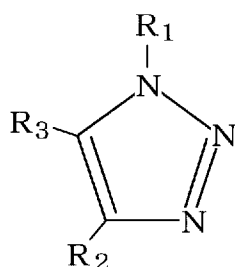
- [0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を行った結果、無電解錫および錫合金めっき液に特定のアゾール化合物又はアジン化合物を含有させることにより、上記課題を解決することができることを見出し本発明に至った。
- [0008] 即ち、本発明は以下のとおりである。
- (1) 少なくとも錫塩、錯化剤、酸を含む無電解錫又は錫合金めっき液にお

いて、環内に窒素原子を3つ以上含むアゾール化合物又はアジン化合物を含有することを特徴とする無電解錫又は錫合金めっき液。

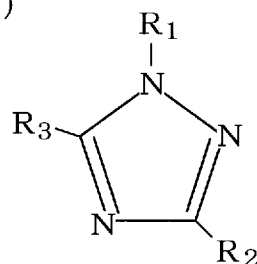
(2) 前記無電解錫又は錫合金めっき液が下記一般式(A)又は(B)で示されるトリアゾール化合物を含有することを特徴とする前記(1)記載の無電解錫又は錫合金めっき液。

[化1]

(A)



(B)

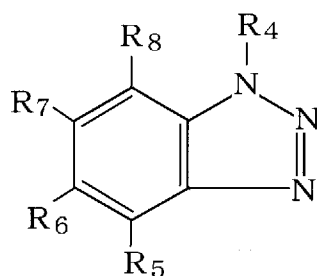


($R_1 \sim R_3$ は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。)

[0009] (3) 前記無電解錫又は錫合金めっき液が下記一般式(C)で示されるベンゾトリアゾール化合物を含有することを特徴とする前記(1)記載の無電解錫又は錫合金めっき液。

[化2]

(C)

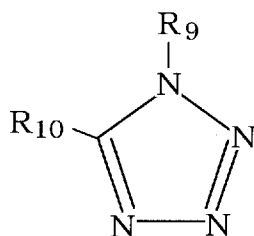


($R_4 \sim R_8$ は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。)

[0010] (4) 前記無電解錫又は錫合金めっき液が下記一般式(D)で示されるテトラゾール化合物を含有することを特徴とする前記(1)記載の無電解錫又は錫合金めっき液。

[化3]

(D)

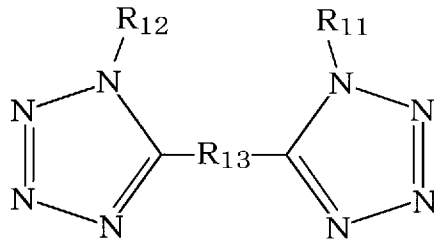


(R_9 、 R_{10} は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。)

[0011] (5) 前記無電解錫又は錫合金めっき液が下記一般式(E)で示されるテトラゾール化合物を含有することを特徴とする前記(1)記載の無電解錫又は錫合金めっき液。

[化4]

(E)

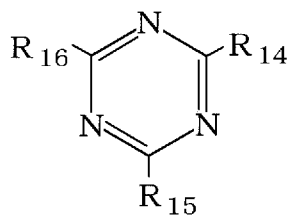


(R_{11} 、 R_{12} は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表し、 R_{13} は単結合、または炭素数10以下のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、アラルキレン基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基、アゾ基、スルフィド基、ジスルフィド基のいずれかが置換した基、または、アゾ基、スルフィド基、ジスルフィド基の2価基のいずれかを表す。)

[0012] (6) 前記無電解錫又は錫合金めっき液が下記一般式(F)で示されるトリアジン化合物を含有することを特徴とする前記(1)記載の無電解錫又は錫合金めっき液。

[化5]

(F)



($R_{14} \sim R_{16}$ は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。)

[0013] (7) 前記(1)～(6)のいずれかに記載の無電解錫又は錫合金めっき液に、表面に銅又は銅合金パターン、および少なくとも該銅又は銅合金パターン上に形成された樹脂組成物を有する電子部品を浸漬して、錫または錫合金被膜を形成した電子部品であって、銅又は銅合金と樹脂組成物界面への前記無電解錫又は錫合金めっき液の浸入深さが $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする電子部品。

(8) 前記電子部品がプリント配線基板であることを特徴とする前記(7)記載の電子部品。

(9) 前記電子部品がTABフィルムキャリアであることを特徴とする前記(7)記載の電子部品。

(10) 前記電子部品がウェハ基板であることを特徴とする前記(7)記載の電子部品。

発明の効果

[0014] 本発明の無電解錫又は錫合金めっき液は、フレキシブル基板やリジッドプリント基板の最終表面処理に用いた際に、カバーレイフィルムやソルダーレジストと銅又は銅合金界面へのめっき液の浸入が少なく、カバーレイフィルムやソルダーレジストの浮き、及び局部電池を形成してこの部分の銅又は銅合金を溶出してしまうなどの問題点を解決することができる。また、はんだ濡れ性が良好であり、基材とはんだとの接合信頼性も良好なめっき被膜を形成することができる。

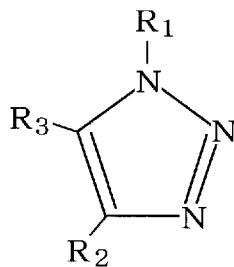
発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明の無電解錫めっき液、または錫合金めっき液は、めっき液中に少なくとも錫塩、錯化剤、酸を含むとともに、環内に窒素原子を3つ以上含むアゾール化合物又はアジン化合物を含有する。

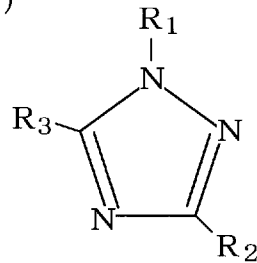
環内に窒素原子を3つ以上含むアゾール化合物又はアジン化合物としては、環内に窒素原子を3つ又は4つ含むアゾール化合物又はアジン化合物が好ましく、トリアゾール化合物、ベンゾトリアゾール化合物、テトラゾール化合物、トリアジン化合物等が挙げられ、特に下記一般式（A）、（B）で表されるトリアゾール化合物、一般式（C）で表されるベンゾトリアゾール化合物、一般式（D）、（E）で表されるテトラゾール化合物、一般式（F）で表されるトリアジン化合物が好ましい。

[0016] [化6]

(A)



(B)

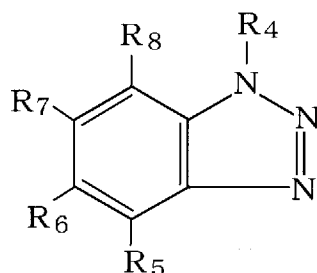


（ $R_1 \sim R_3$ は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。）

[0017]

[化7]

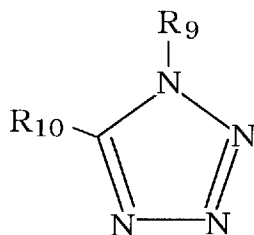
(C)



($R_4 \sim R_8$ は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。)

[0018] [化8]

(D)

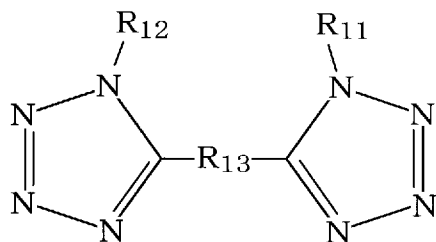


(R_9 、 R_{10} は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。)

[0019]

[化9]

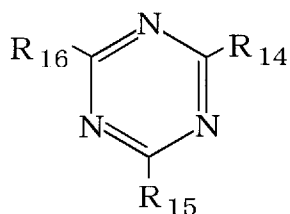
(E)



(R_{11} 、 R_{12} は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表し、 R_{13} は単結合、または炭素数10以下のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、アラルキレン基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基、アゾ基、スルフィド基、ジスルフィド基のいずれかが置換した基、または、アゾ基、スルフィド基、ジスルフィド基の2価の基のいずれかを表す。)

[0020] [化10]

(F)



($R_{14} \sim R_{16}$ は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒド

ロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。)

[0021] 上記一般式 (A) ~ (F) において、 $R_1 \sim R_{12}$ 、 $R_{14} \sim R_{16}$ における炭素数 10 以下のアルキル基としては炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基が好ましく、アルケニル基及びアルキニル基としては炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基及びアルキニル基が好ましく、アリール基としてはフェニル基が好ましく、アラルキル基としてはベンジル基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましい。これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基は、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかで置換されていても良い。また、 $R_1 \sim R_{12}$ 、 $R_{14} \sim R_{16}$ としては、その他にアミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子が挙げられ、これらの中でも水酸基、メルカプト基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、カルボキシル基、水素原子が好適である。前記低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基の低級アルキルとしては、炭素数 1 ~ 4 のアルキルが好ましい。

[0022] R_{13} において、炭素数 10 以下のアルキレン基としては炭素数 1 ~ 4 の低級アルキレン基が好ましく、炭素数 10 以下のアルケニレン基及びアルキニレン基としては炭素数 2 ~ 4 のアルケニレン基及びアルキニレン基が好ましく、炭素数 10 以下のアリーレン基としてはフェニレン基が好ましく、炭素数 10 以下のアラルキレン基としてはベンジリデン基が好ましい。これらのアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、アラルキニレン基は、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基、アゾ基、スルフィド基、ジスルフィド基のいずれかで置換されていても

良い。R₁₃として、その他に単結合、アゾ基、スルフィド基、ジスルフィド基の2価の基が挙げられ、単結合、アゾ基又はジスルフィド基の2価の基が好適である。

[0023] 上記一般式(A)で示される化合物としては、1H-1, 2, 3-トリアゾール、5-メチル-1H-1, 2, 3-トリアゾール、5-アミノ-1H-1, 2, 3-トリアゾール等が好ましい。

上記一般式(B)で示される化合物としては、1H-1, 2, 4-トリアゾール、3-メチル-1H-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1H-1, 2, 4-トリアゾール等が好ましい。

[0024] 上記一般式(C)で示される化合物としては、ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-アミノベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビ(ヒドロキシルエチル)アミノメチル]トリルトリアゾール等が好ましい。

[0025] 上記一般式(D)で示される化合物としては、1H-テトラゾール、5-メチル-1H-テトラゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール等が好ましい。

[0026] 上記一般式(E)で示される化合物としては、ビステトラゾール、5, 5'-メチレンビス-1H-テトラゾール、5, 5'-アゾビス-1H-テトラゾール、5, 5'-アゾビス-1-メチル-テトラゾール、5, 5'-ジスルフィド-1H-テトラゾール等が好ましい。

[0027] 上記一般式(F)で示される化合物としては、1, 3, 5-トリアジン、2-アミノ-4-エトキシ-6-メチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン、メラミン等が好ましい。

[0028] 環内に窒素原子を3つ以上含むアゾール化合物又はアジン化合物は、めっき液中1種だけでなく、2種以上用いてもよく、めっき液中合計で0.01~300 g/L含有するのが好ましく、より好ましくは0.1~100 g/L

Lである。0.01 g/L未満では良好な特性が出ない。また、300 g/Lを超えても、持ち出し等による液のロスが増えるだけでメリットがない。

[0029] めっき液に用いる錫塩、錯化剤、酸、及びその他の構成成分としては公知のものを用いることができる。

錫塩としては、任意の可溶性の第一錫塩類を用いることができ、錫の酸化物、塩化物、硫酸塩及び有機スルホン酸塩等を用いることができる。

錫合金めっきの場合は錫と合金を形成する金属塩を用いるが、該金属塩としては、銀、鉛、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、ビスマス、アンチモン、インジウム等の金属の、酸化物、塩化物、硫酸塩及び有機スルホン酸塩等を用いることができる。

上記有機スルホン酸塩の有機スルホン酸としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、メタノールスルホン酸、エタノールスルホン酸、フェノールスルホン酸、ナフトールスルホン酸等を挙げることができる。

錫めっきの場合の錫塩の濃度は、金属濃度として1～200 g/Lが好ましく、より好ましくは2～100 g/Lである。

錫合金めっきの場合、錫と合金を形成する金属塩は、錫塩1質量部に対して好ましくは0.001～99.9質量部、特に好ましくは0.009～90質量部用いることができ、錫塩と錫と合金を形成する金属塩の合計で、錫を含む金属濃度として1～200 g/Lが好ましく、より好ましくは2～100 g/Lである。

[0030] 錯化剤は、銅、銅合金などの当該母材金属に配位して錯イオンを形成するものであり、下記の(1)～(3)のキレート剤などを単用又は併用するのが好ましい。

(1) チオ尿素、及び1,3-ジメチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素(例えば、1,3-ジエチルー2-チオ尿素)、N,N'-ジイソプロピルチオ尿素、アリルチオ尿素、アセチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、1,3-ジフェニルチオ尿素、二酸化チオ尿素、チオセミカルバジドなどのチオ尿素誘導体。

(2) エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 (EDTA · 2Na)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (HEDTA)、ジエレントリアミン五酢酸 (DTPA)、トリエチレンテトラミン六酢酸 (TTHA)、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、エチレンジアミンテトラメチレンリン酸、ジエレントリアミンペンタメチレンリン酸など。

(3) ニトリロ三酢酸 (NTA)、イミノジ酢酸 (IDA)、イミノジプロピオン酸 (IDP)、アミノトリメチレンリン酸、アミノトリメチレンリン酸五ナトリウム塩、ベンジルアミン、2-ナフチルアミン、イソブチルアミン、イソアミルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、シンナミルアミン、p-メトキシシンナミルアミンなど。

上記錯化剤の添加量は、一般に 5 ~ 300 g/L である。

[0031] 酸としては、アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸、芳香属スルホン酸等の有機スルホン酸、又は脂肪族カルボン酸等の有機酸、硫酸、塩酸、ホウフッ化水素酸等の無機酸を用いることができる。アルカンスルホン酸としては、例えば、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、1-ブタンスルホン酸等を挙げることができる。アルカノールスルホン酸としては、2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸等を挙げることができる。芳香族スルホン酸としては、例えば、ベンゼンスルホン酸やナフタレンスルホン酸が挙げられ、これらは水酸基、ハロゲン、アルキル基、カルボキシル基等で置換されていても良く、フェノールスルホン酸、ナフトールスルホン酸等を挙げることができる。脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、クエン酸等の炭素数 1 ~ 6 のカルボン酸を挙げることができる。

これら酸の濃度は1～300 g/Lが好ましく、より好ましくは5～200 g/Lである。

[0032] その他の成分としては、界面活性剤、酸化防止剤等が挙げられる。

界面活性剤は、析出結晶を微細化しかつ均一化するという効果を奏し、また、錫合金めっきを施す場合には、酸化還元電位の差が大きい錫と合金成分金属元素との電位差を小さくして、合金組成品位を安定化するという効果も奏する。

界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性の各種の界面活性剤を用いることができる。

ノニオン系界面活性剤としては、ポリアルキレングリコール、C1～C20アルカノール、フェノール、ナフトール、ビスフェノール類、C1～C25アルキルフェノール、アリールアルキルフェノール、C1～C25アルキルナフトール、C1～C25アルコキシシリリン酸（塩）、ソルビタンエステル、C1～C22脂肪族アミドなどにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを2～300モル付加重合させたもの等が挙げられる。

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等が挙げられる。

カチオン系界面活性剤としては、モノアルキルアミン類、ジアルキルアミン類、トリアルキルアミン類、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、トリメチルアルキルアンモニウム塩等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン、スルホベタイン、イミダゾリンベタイン、アミノカルボン酸等が挙げられる。

界面活性剤の濃度は、0.01～10 g/Lが好ましく、より好ましくは0.05～5 g/Lである。

[0033] 酸化防止剤は、錫の酸化を防止するために添加するものであり、例えば次亜リン酸又はその塩、アルコールビン酸又はその塩、ハイドロキノン、レゾル

シン、フロログルシン、クレゾールスルホン酸又はその塩、フェノールスルホン酸又はその塩、ハイドロキノンスルホン酸又はその塩、ヒドラジン等を用いることができる。

酸化防止剤の濃度は、 $1 \sim 200 \text{ g/L}$ が好ましい。

[0034] 本発明の無電解錫めっき液または錫合金めっき液は、水溶液であり、めっき浴温度は $5 \sim 90^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $30 \sim 80^\circ\text{C}$ である。 30°C 未満ではめっき被膜の析出速度が低く、 90°C を超えても錫の沈殿が見られるようになり、浴分解等のデメリットが見られるようになる。

[0035] 本発明の無電解錫又は錫合金めっき液を用いためっき方法としては、被めっき材をめっき液中に浸漬すればよい。

処理時間は $10 \sim 36000$ 秒が好ましく、より好ましくは $60 \sim 30000$ 秒である。 10 秒未満では成膜性が低く、良好な特性が出ない。 36000 秒を超えても錫被膜の析出速度がかなり落ちてしまうので、メリットがない。

得られる錫めっき膜又は錫合金めっき膜の膜厚は、好ましくは $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ である。

[0036] 被めっき材としては、例えばプリント配線基板、TABフィルムキャリア、ウェハ基板、コネクタ、リードフレーム等の電子部品が挙げられる。これらの電子部品は、表面に銅又は銅合金パターン、及び銅又は銅合金パターン上に形成された樹脂組成物を有するものが好ましい。電子部品の銅又は銅合金パターンが基板やフィルム等のキャリア上で積層されている場合、樹脂組成物は銅又は銅合金パターン上のみではなく、キャリアである基板やフィルム等の上に形成されていても構わないが、少なくとも銅又は銅合金パターン上に樹脂組成物が形成されており、銅又は銅合金と樹脂組成物が界面を有していることが好ましい。

電子部品の例としては、例えば、ガラスエポキシ樹脂や紙フェノール樹脂などの基材表面に銅又は銅合金層を設け、エッチングにより、銅又は銅合金パターンを形成した後に、少なくとも銅又は銅合金パターン上を含む基板上

にソルダーレジストを設けたリジッドプリント基板や、ポリイミドやPETフィルム表面上に銅又は銅合金層を設け、エッチングにより、銅又は銅合金パターンを形成した後に、少なくとも銅又は銅合金パターン上を含む基板上にカバーレイフィルムなどをラミネートしたフレキシブル基板などが挙げられる。

[0037] 樹脂組成物としては、カバーレイフィルムやソルダーレジスト等であり、その表面処理として本発明の無電解錫又は錫合金めっき液を用いることが好ましい。

ソルダーレジストやカバーレイフィルムなどの樹脂組成物は特に限定されず、公知のものを用いることができる。

上記基材上に設けられる銅又は銅合金層としては、公知の方法で形成されたものでよく、銅合金となる金属としては、例えばニッケル、クロム、亜鉛、錫、銀、ベリリウム、マグネシウム、チタン、鉄、アルミニウム、マンガン、コバルト、鉛、ジルコニウム、アンチモン、ビスマス、インジウム、セレン、ケイ素等が挙げられる。

[0038] 本発明の無電解錫又は錫めっき液は、カバーレイフィルムやソルダーレジストと銅又は銅合金界面へのめっきの浸入が少なく、浸入深さを $30\mu\text{m}$ 未満とすることができ、カバーレイフィルムやソルダーレジストの浮き、及び局部電池を形成してこの部分の銅又は銅合金を溶出してしまうなどの問題点を解決することができる。また得られる錫又は錫合金被膜は、はんだ濡れ性が良好であり、はんだとの接合信頼性も良好なめっき被膜となる。

実施例

[0039] 以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1～23、比較例 1～2

被めっき材料として、ガラスエポキシ基板上に銅箔を貼り付け、エッチングによりパターンを形成した後、少なくとも銅パターン上を含む基板の上にソルダーレジスト（PSR4000SP19、太陽インキ）を形成した通常のプリント配線基板を用い、以下のようにめっき処理した。

めっき工程

酸性脱脂

↓

水洗 3 回

↓

ソフトエッチング（硫酸－過硫酸ナトリウム系）

↓

水洗 3 回

↓

無電解錫めっき又は錫合金めっき

↓

水洗、乾燥

無電解錫又は錫合金めっきは、表 1 に記載のめっき液を用い、70℃×10 分の浸漬条件で行った。

尚、実施例 10 で用いた 1－[N, N－ビ（ヒドロキシエチル）アミノメチル] トリルトリアゾールは、4－メチルー 1－[N, N－ビ（ヒドロキシエチル）アミノメチル] ベンゾトリアゾールと 5－メチルー 1－[N, N－ビ（ヒドロキシエチル）アミノメチル] ベンゾトリアゾールの 4：6 程度の混合物である。

[0040] 得られためっき物を用い、以下のように評価した。結果を表 1 に示す。

（膜厚）

70℃×10 分の浸漬条件における膜厚を蛍光 X 線膜厚計（SII、SFT-3200）にて測定した。

[0041] （ソルダーレジストの状態）

無電解錫又は錫合金めっき後に当該プリント基板をエポキシ樹脂で樹脂埋め込みを行い、無電解錫めっきされた部分とソルダーレジストが接する領域を含む断面を観察するために、研磨して、プリント基板断面観察用のサンプルを作製した後に、SEM 観察をするための前処理として金蒸着を行い、S

EMによりソルダーレジストと銅界面のめっき液の浸入を観察し、以下のよう
に評価した。

○：ソルダーレジスト／銅界面へのめっき液の浸入が $30\mu\text{m}$ 以下である。
。

△：ソルダーレジスト／銅界面へのめっき液の浸入が $30\mu\text{m}$ を超え $200\mu\text{m}$
以下である。

×：ソルダーレジスト／銅界面へのめっき液の浸入が $200\mu\text{m}$ を超える。
。又はめっき上がりの時点でソルダーレジストが一部銅から剥離してしまっ
ている。

[0042] （はんだ濡れ性）

窒素雰囲気下、ピーク温度 250°C 、リフローオーブンをういてリフロー
を3回行い、はんだペーストとしてM705-GRN-360-K2-V（
千住金属）を用い、厚み $200\mu\text{m}$ のメタルマスクを用いて塗布し、はんだ
濡れ性を評価した。

○：リフロー3回後、 $5\times 5\text{mm}$ のパッドにはんだペーストを全面に塗布
後リフローしたところ、パッド面積の95%以上がはんだペーストによって
被覆されていた。

△：リフロー3回後、 $5\times 5\text{mm}$ のパッドにはんだペーストを全面に塗布
後リフローしたところ、パッド面積の80%以上95%未満がはんだペース
トによって被覆されていた。

×：リフロー3回後、 $5\times 5\text{mm}$ のパッドにはんだペーストを全面に塗布
後リフローしたところ、パッド面積の80%未満がはんだペーストによって
被覆されていた。

[0043]

[表1-1]

成分とその濃度(g/L)	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
メタンスルホン酸錫(Sn ²⁺ として)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
メタンスルホン酸銀(Ag ⁺ として)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
メタンスルホン酸	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
テオ尿素	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
次亜硫酸ナトリウム	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ポリエチレングリコール(分子量10000)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1H-1,2,3-トリアゾール	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5-メチル-1H-1,2,3-トリアゾール	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5-アミノ-1H-1,2,3-トリアゾール	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1H-1,2,4-トリアゾール	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
3-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0
3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0
ベンゾトリアゾール	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0
5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0
1-アミノベンゾトリアゾール	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
1-[NN-ビ(ヒドロキエチル)アミノ]メチルトリアゾール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0
5-メチル-1H-テトラゾール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0
5-アミノ-1H-テトラゾール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ビステトラゾール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5,5'-アゾビス-1-メチルテトラゾール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5,5'-ジスルフイド-1H-テトラゾール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3,5-トリアジン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
メラミン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン 膜厚(μm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ソルダーレジストの状態 はんだ濡れ性	109	111	113	111	112	121	128	113	112	135	116	118

[0045] [表1-3]

成分とその濃度 (g/L)	比較例	
	1	2
メタンスルホン酸錫 (Sn^{2+} として)	20	20
メタンスルホン酸銀 (Ag^+ として)	0	0.1
メタンスルホン酸	100	100
チオ尿素	100	100
次亜磷酸ナトリウム	30	30
ポリエチレングリコール (分子量10000)	1	1
1H-1,2,3-トリアゾール	0	0
5-メチル-1H-1,2,3-トリアゾール	0	0
5-アミノ-1H-1,2,3-トリアゾール	0	0
1H-1,2,4-トリアゾール	0	0
3-メチル-1H-1,2,4-トリアゾール	0	0
3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール	0	0
ベンゾトリアゾール	0	0
5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール	0	0
1-アミノベンゾトリアゾール	0	0
1-[N,N-ビ(ヒドロキシエチル)アミノメチル]トリムリトリアゾール	0	0
5-メチル-1H-テトラゾール	0	0
5-アミノ-1H-テトラゾール	0	0
1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール	0	0
ビステトラゾール	0	0
5,5'-アゾビス-1-メチルテトラゾール	0	0
5,5'-ジスルフイド-1H-テトラゾール	0	0
1,3,5-トリアジン	0	0
メラミン	0	0
2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン	0	0
膜厚 (μm)	1.08	0.98
ソルダーレスの状態	×	×
はんだ濡れ性	○	○

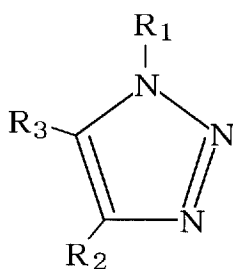
請求の範囲

[請求項1] 少なくとも錫塩、錯化剤、酸を含む無電解錫又は錫合金めっき液において、環内に窒素原子を3つ以上含むアゾール化合物又はアジン化合物を含有することを特徴とする無電解錫又は錫合金めっき液。

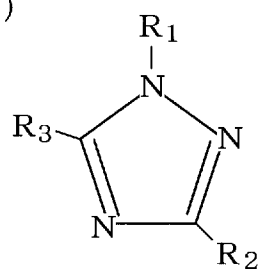
[請求項2] 前記無電解錫又は錫合金めっき液が下記一般式（A）又は（B）で示されるトリアゾール化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の無電解錫又は錫合金めっき液。

[化1]

（A）



（B）

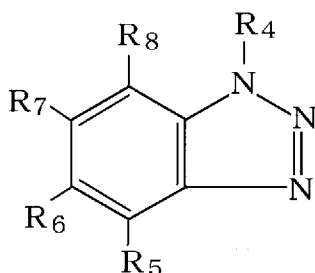


（ $R_1 \sim R_3$ は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。）

[請求項3] 前記無電解錫又は錫合金めっき液が下記一般式（C）で示されるベンゾトリアゾール化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の無電解錫又は錫合金めっき液。

[化2]

(C)



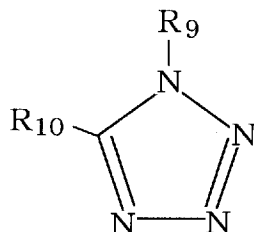
($R_4 \sim R_8$ は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。)

[請求項4]

前記無電解錫又は錫合金めっき液が下記一般式(D)で示されるテトラゾール化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の無電解錫又は錫合金めっき液。

[化3]

(D)



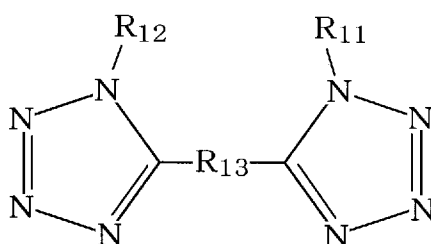
(R_9 、 R_{10} は、炭素数10以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基

のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。)

[請求項5] 前記無電解錫又は錫合金めっき液が下記一般式 (E) で示されるテトラゾール化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の無電解錫又は錫合金めっき液。

[化4]

(E)



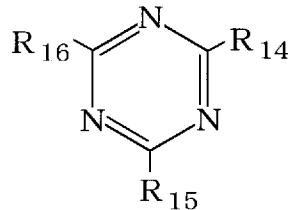
(R_{11} 、 R_{12} は、炭素数 10 以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表し、 R_{13} は単結合、または炭素数 10 以下のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、アラルキレン基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基、アゾ基、スルフィド基、ジスルフィド基のいずれかが置換した基、または、アゾ基、スルフィド基、ジスルフィド基の 2 価基のいずれかを表す。)

[請求項6] 前記無電解錫又は錫合金めっき液が下記一般式 (F) で示されるト

リアジン化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の無電解錫又は錫合金めっき液。

[化5]

(F)



(R₁₄～R₁₆は、炭素数 10 以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、または、これらにハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基のいずれかが置換した基、または、アミノ基、低級アルキル置換アミノ基、ヒドロキシ低級アルキル置換アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、または、ハロゲン原子、水素原子のいずれかを表す。)

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の無電解錫又は錫合金めっき液に、表面に銅又は銅合金パターン、および少なくとも該銅又は銅合金パターン上に形成された樹脂組成物を有する電子部品を浸漬して、錫または錫合金被膜を形成した電子部品であって、銅又は銅合金と樹脂組成物界面への前記無電解錫又は錫合金めっき液の浸入深さが 30 μm 以下であることを特徴とする電子部品。

[請求項8] 前記電子部品がプリント配線基板であることを特徴とする請求項 7 記載の電子部品。

[請求項9] 前記電子部品が TAB フィルムキャリアであることを特徴とする請求項 7 記載の電子部品。

[請求項10] 前記電子部品がウェハ基板であることを特徴とする請求項 7 記載の電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C18/31(2006.01) i, C23C18/48(2006.01) i

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)

C23C18/00-18/54

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> A	JP 09-302476 A (Daiwa Fine Chemicals Co., Ltd.), 25 November 1997 (25.11.1997), claims 1, 2; paragraphs [0015] to [0016], [0020], [0029], [0031] (Family: none)	<u>1-3, 6-10</u> 4, 5
<u>P, X</u> P, A	JP 2009-235565 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims 1, 10, 11; paragraphs [0007], [0073], [0129] (Family: none)	<u>1-5, 7-10</u> 6



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

19 January, 2010 (19.01.10)

Date of mailing of the international search report

26 January, 2010 (26.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23C18/31(2006.01)i, C23C18/48(2006.01)i			
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）） Int.Cl. C23C18/00-18/54			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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）			
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	
X A	JP 09-302476 A（株式会社大和化成研究所）1997.11.25, 【請求項1】、【請求項2】、【0015】－【0016】、【0020】、 【0029】、【0031】 （ファミリーなし）	1-3, 6-10 4, 5	
P, X P, A	JP 2009-235565 A（日本ペイント株式会社）2009.10.15, 【請求項1】、【請求項10】、【請求項11】、【0007】、 【0073】【0129】 （ファミリーなし）	1-5, 7-10 6	
☐ 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矛盾するものではなく、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 19.01.2010		国際調査報告の発送日 26.01.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 桝屋 健太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	