

(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
2025年7月3日(03.07.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/142000 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 3/12 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
C25D 5/24 (2006.01)

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/034779

(22) 国際出願日: 2024年9月27日(27.09.2024)

(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 2023-217702 2023年12月25日(25.12.2023) JP

(71) 出願人: ディップソール株式会社 (DIPSOL
CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東
京都中央区京橋二丁目5番15号 (JP).

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 緒方 瞭(OGATA Ryo); 〒2700128 千葉
県流山市おおたかの森西3-1-4 ディッ
プソール株式会社 おおたかの森テクニカル
センター内 (JP). 小野 和則(ONO Kazunori);
〒2700128 千葉県流山市おおたかの森西3-
1-4 ディップソール株式会社 おおたかの
森テクニカルセンター内 (JP).

(74) 代理人: 田中 伸一郎, 外 (TANAKA Shinichiro
et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内
3丁目3番1号 新東京ビル 中村合
同特許法律事務所 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: ELECTROPLATING SOLUTION AND METHOD FOR ELECTROPLATING ARTICLE USING SAME

(54) 発明の名称: 電気めっき液及びそれを用いて物品を電気めっきする方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an electric nickel plating solution in which a ceramic element body does not readily erode. An electroplating solution according to the present invention comprises: a nickel ion supply source; a sulfonic acid represented by formula 1: R-SO₃H (R is an alkyl group or hydroxyalkyl group having 1-5 carbon atoms), or a salt thereof; sodium hydroxide; and a pH buffering agent.

(57) 要約: 本発明は、セラミックス素体が浸食されにくい電気ニッケルめっき液を提供することを目的としている。本発明の電気めっき液は、ニッケルイオン供給源と、式1: R-SO₃H (Rは、炭素数1~5のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である)で表されるスルホン酸又はその塩と、水酸化ナトリウムと、pH緩衝剤とを含んでいる。



WO 2025/142000 A1

明 細 書

発明の名称：

電気めっき液及びそれを用いて物品を電気めっきする方法

技術分野

[0001] 本発明は、電気めっき液及びそれを用いて物品を電気めっきする方法に関し、特にセラミックス電子部品などの亜鉛を含む物品が浸食されにくい電気ニッケルめっき液に関する。

背景技術

[0002] バリスタ、サーミスタ、インダクタ、及びコンデンサなどのセラミックス電子部品の製造において、電気ニッケルめっきが用いられている。例えば、内部電極を有するセラミックス電子部品の表面に、銀や銅などの下地電極を形成したあと、当該下地電極の表面にニッケルめっき層及びスズめっき層からなる端子電極を形成する際に、電気ニッケルめっきが用いられている。従来の電気ニッケルめっき液には、例えば特許文献1及び2などに記載されているように、ニッケルイオンの供給源として硫酸ニッケルやスルファミン酸ニッケルなどが使用されている。また、特許文献3及び4には、ニッケルイオンの供給源としてメタンスルホン酸ニッケルなどのアルカンスルホン酸ニッケルを含む電気ニッケルめっき液が記載されている。特許文献5には、ニッケルイオンの供給源として硫酸ニッケルではなく塩化ニッケルを用いることにより素体の浸食を抑制しやすくなる旨が記載されている。

[0003] 一方で、特許文献2には、塩化ニッケルを用いて多量の塩素イオンが含まれる状態になると、遷移金属系酸化物のセラミックスが侵食されることがあり好ましくない旨が記載されている。また、特許文献5には、絶縁不良や素体のエッチングの原因となることから、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属イオンは電気めっき液中の不要な成分として記載されており、特許文献1にも、素体の腐食を防ぐ観点からは、電気めっき液中にはアルカリ金属（アルカリ金属の水酸化物）は含まれない方がよい旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-77324号公報

特許文献2：特開2008-285732号公報

特許文献3：特開2006-213946号公報

特許文献4：特開平11-71695号公報

特許文献5：特開2010-7172号公報

発明の概要

[0005] 硫酸ニッケルやスルファミン酸ニッケルを含む電気めっき液によるセラミックス素体の電気めっきでは当該素体が侵食されやすく、セラミックス電子部品の品質低下を招く要因となっている。特に、酸化亜鉛を含有するセラミックス素体（酸化亜鉛バリスタ）は、他のセラミックス素体よりも浸食されやすい。そこで、本発明は、従来のワット浴やスルファミン酸浴（硫酸ニッケルやスルファミン酸ニッケルを含む電気ニッケルめっき液）よりもセラミックス素体が浸食されにくい電気ニッケルめっき液を提供することを目的としている。

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ニッケルイオン供給源を含む電気めっき液において、特定のアルカンスルホン酸若しくはヒドロキシアルカンスルホン酸又はそれらの塩と水酸化ナトリウムとを併用することにより、セラミックス電子部品などの亜鉛を含む物品の浸食を抑えることができることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、以下に示す電気めっき液及びそれを用いて物品を電気めっきする方法を提供するものである。

〔1〕ニッケルイオン供給源と、

式1： $R-SO_3H$ （Rは、炭素数1～5のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である）で表されるスルホン酸又はその塩と、

水酸化ナトリウムと、

pH緩衝剤と

を含む、電気めっき液。

〔2〕亜鉛を含む物品を電気めっきするための、前記〔1〕に記載の電気めっき液。

〔3〕前記スルホン酸又はその塩が、メタンスルホン酸、2-ヒドロキシエタンスルホン酸、及び／又はそれらの塩を含む、前記〔1〕又は〔2〕に記載の電気めっき液。

〔4〕無機ハロゲン化合物を含む、前記〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の電気めっき液。

〔5〕前記無機ハロゲン化合物が、塩化物及び／又は臭化物を含み、及び／又は、

ハロゲン化物イオンの濃度が、 0.03 mol/L 以上 1.7 mol/L 未満である、

前記〔4〕に記載の電気めっき液。

〔6〕前記ニッケルイオン供給源のニッケルイオン換算モル濃度 (C_{Ni}) のハロゲン化物イオンのモル濃度 (C_{Halo}) に対する比 ($C_{\text{Ni}}/C_{\text{Halo}}$) が、1より大きく5以下である、前記〔4〕又は〔5〕に記載の電気めっき液。

〔7〕前記ニッケルイオン供給源のニッケルイオン換算モル濃度 (C_{Ni})、前記スルホン酸又はその塩のモル濃度 (C_{sulfo})、及びハロゲン化物イオンのモル濃度 (C_{Halo}) が、次の関係式：

$$0 \leq (C_{\text{sulfo}} + C_{\text{Halo}} - 2 \times C_{\text{Ni}}) \leq 0.6$$

を満たす、前記〔4〕～〔6〕のいずれか1項に記載の電気めっき液。

〔8〕各成分の濃度が、

- 前記ニッケルイオン供給源については $0.15 \text{ mol/L} \sim 1.7 \text{ mol/L}$ （ニッケルイオン換算）であり、及び／又は、
- 前記スルホン酸又はその塩については $0.3 \text{ mol/L} \sim 4 \text{ mol/L}$ である、

前記〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の電気めっき液。

〔9〕前記pH緩衝剤が、ホウ酸又はその塩を含む、前記〔1〕～〔8〕の

いずれか1項に記載の電気めっき液。

〔10〕硫酸イオン、スルファミン酸又はその塩、アンモニア、及びキレート剤のいずれか又はすべてを実質的に含まない、前記〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の電気めっき液。

〔11〕pHが4.5～5.5である、前記〔1〕～〔10〕のいずれか1項に記載の電気めっき液。

〔12〕物品を電気めっきする方法であって、
前記〔1〕～〔11〕のいずれか1項に記載の電気めっき液を含むめっき浴において通電する工程を含む、方法。

〔13〕前記物品が、亜鉛を含む、前記〔12〕に記載の方法。

〔14〕前記物品が、セラミックス電子部品である、前記〔12〕又は〔13〕に記載の方法。

〔15〕前記めっき浴が、可溶性電極を陽極として備えている、前記〔12〕～〔14〕のいずれか1項に記載の方法。

[0007] 本発明に従えば、ニッケルイオン供給源を含む電気めっき液において、前記式1で表されるスルホン酸又はその塩と水酸化ナトリウムとを併用することにより、セラミックス電子部品などの亜鉛を含む物品の浸食を抑えることができる。したがって、電気ニッケルめっきによって製造されるセラミックス電子部品の品質を向上することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の電気めっき液は、

ニッケルイオン供給源と、

式1： $R-SO_3H$ （Rは、炭素数1～5のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である）で表されるアルカンスルホン酸若しくはヒドロキシアルカンスルホン酸又はその塩と、

水酸化ナトリウムと、

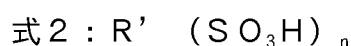
pH緩衝剤と

を含んでいる。本発明の電気めっき液は、電気ニッケルめっきに用いられるものであり、特にセラミックス電子部品などの亜鉛を含む物品を電気めっきするのに適している。

[0009] 本明細書に記載の「ニッケルイオン供給源」とは、電気ニッケルめっきに用いるニッケルイオンを供給する化合物のことをいい、本発明の電気めっき液中では、電離してニッケルイオンを生じているか、又は、カウンターイオンと塩を形成している。前記ニッケルイオン供給源の濃度は、電気ニッケルめっきを実施できる限り特に制限されないが、例えば、前記ニッケルイオン供給源がすべて電離したときに生じるニッケルイオンの濃度が約 0.15 mol/L ～ 約 1.7 mol/L 又は約 0.3 mol/L ～ 約 1.3 mol/L となる濃度（ニッケルイオン換算濃度）であってもよい。なお、本明細書において数値範囲を「～」で表すときは、その上限値及び下限値も当該数値範囲内に含む。

[0010] 前記ニッケルイオン供給源は、前記電気めっき液中にニッケルイオンを供給することができる限り特に制限されないが、例えば、スルホン酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、無水炭酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、及びヨウ化ニッケルなどからなる群から選択される少なくとも１種を含んでもよく、従来の硫酸ニッケルやスルファミン酸ニッケルは含まなくてもよい。すなわち、ある態様では、前記電気めっき液は、硫酸イオン、及び／又は、スルファミン酸若しくはその塩を実質的に含まない。

[0011] 前記ニッケルイオン供給源としての前記スルホン酸ニッケルは、電気ニッケルめっきを実施できる限り特に制限されないが、例えば、

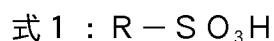


（ R' はヒドロキシ基を有してもよい炭化水素基であり、 n は 1 ～ 3 の整数である）

で表されるスルホン酸のニッケル塩であってもよい。ある態様では、 R' は、炭素数 1 ～ 15（例えば炭素数 1 ～ 7、1 ～ 5、又は 1 ～ 3）のヒドロキシ基を有してもよい飽和鎖式炭化水素基であってもよく、又は、炭素数 4 ～

16（例えば炭素数6～14）のヒドロキシ基を有してもよい環状炭化水素基又は複素環式炭化水素基であってもよい。より具体的には、 n が1の場合に、 R' が、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、イソブチル、ペンチル、又はイソペンチル及びそれらの直鎖又は分岐鎖異性体などのアルキル基、又は、当該アルキル基がヒドロキシ置換されたヒドロキシアルキル基であってもよく、シクロブチル、シクロブテニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、シクロオクタニル、及びシクロオクタジエニルなどの飽和又は不飽和の脂環式炭化水素基であってもよく、あるいは、フェニルなどの芳香族炭化水素基であってもよい。

[0012] 本発明の電気めっき液に必須成分として含まれるアルカンスルホン酸若しくはヒドロキシアルカンスルホン酸又はその塩は、当該電気めっき液において導電性付与物質として機能するものであり、前記ニッケルイオン供給源としてのスルホン酸ニッケルと同じであってもいいが、それと異なってもよい。本発明の電気めっき液に必須成分として含まれるアルカンスルホン酸及びヒドロキシアルカンスルホン酸は、



（ R は、炭素数1～5若しくは炭素数1～3のアルキル基、又は、炭素数1～5若しくは炭素数1～3のヒドロキシアルキル基である）

で表される。前記式1で表されるスルホン酸又はその塩の濃度は、電気ニッケルめっきを実施できる限り特に制限されないが、例えば、約0.3 mol/L～約4 mol/L、又は、約0.7 mol/L～約2.6 mol/Lであってもよい。ある態様では、前記式1で表されるスルホン酸又はその塩は、メタンスルホン酸、2-ヒドロキシエタンスルホン酸（イセチオン酸）、及びそれらの塩などからなる群から選択される少なくとも1種を含む。

[0013] 本発明の電気めっき液のpHは、水酸化ナトリウムを含むpH調整剤によって調整されている限り特に制限されないが、例えば、約4.5～約5.5であってもよい。当該水酸化ナトリウムは、意外なことに、前記スルホン酸又はその塩と併せて用いると、電気ニッケルめっきの被めっき物品、特にセ

ラミックス電子部品などの亜鉛を含む物品の浸食を抑えることができる。ある態様では、前記電気めっき液は、pH調整剤としてアンモニアを実質的に含まない。このような態様では、被めっき物品の浸食をさらに抑えることができる。

[0014] 前記pH緩衝剤は、電気ニッケルめっきを実施できる限り特に制限されないが、例えば、ホウ酸、メタホウ酸、若しくは2-モルホリノエタンスルホン酸又はそれらの塩などを含んでもよい。前記pH緩衝剤の濃度は、特に制限されないが、例えば、ホウ酸であれば、約7～約20g/L又は約10～約17g/Lであってもよい。ある態様では、前記pH緩衝剤は、有機カルボン酸又はその塩などのキレート剤を実質的に含まない。このような態様では、被めっき物品の浸食をさらに抑えることができる。前記有機カルボン酸又はその塩としては、例えば、クエン酸、グルタミン酸、グルコン酸、及び／又はグリコール酸などが挙げられる。

[0015] ある態様では、本発明の電気めっき液は、無機ハロゲン化合物を含んでもよい。前記無機ハロゲン化合物は、前記電気めっき液中にハロゲン化物イオンをもたらすものであり、前記ニッケルイオン供給源と同じであってもいいが、それと異なってもよい。前記無機ハロゲン化合物は、特に限定されないが、例えば、塩化物イオンを生じる塩化物、及び／又は、臭化物イオンを生じる臭化物などを含んでもよい。前記電気めっき液中のハロゲン化物イオンの濃度は、電気ニッケルめっきを実施できる限り特に制限されないが、例えば、約0.03mol/L以上約1.7mol/L未満、約0.1mol/L～約0.5mol/L、又は約0.1～約0.34mol/Lであってもよい。ある態様では、本発明の電気めっき中において、前記ニッケルイオン供給源のニッケルイオン換算モル濃度(C_{Ni})のハロゲン化物イオンのモル濃度(C_{Halo})に対する比(C_{Ni}/C_{Halo})が、1より大きく約57以下、1より大きく約35以下、又は1より大きく約12以下である。前記無機ハロゲン化物イオンの濃度がこのような範囲であると、可溶性電極を用いて電気めっきを実施した場合に、セラミックス素体の浸食を抑えつつ、当該可溶性電極の

イオン化を効率的に進めることができる。

- [0016] ある態様では、前記ニッケルイオン供給源のニッケルイオン換算モル濃度 (C_{Ni})、前記スルホン酸又はその塩のモル濃度 (C_{sulfo})、及びハロゲン化物イオンのモル濃度 (C_{Halo}) が、次の関係式：

$$0 \leq (C_{sulfo} + C_{Halo} - 2 \times C_{Ni}) \leq \text{約 } 0.6$$

を満たし、前記関係式が、

$$0 \leq (C_{sulfo} + C_{Halo} - 2 \times C_{Ni}) \leq \text{約 } 0.5 \text{ 又は } \text{約 } 0.4$$

であってもよい。前記スルホン酸又はその塩由来のイオン及び前記ハロゲン化物イオンは、ニッケルイオンのカウンターイオンとなり得るものである。前記ニッケルイオン及び前記カウンターイオンがこのような関係式を満たすと、セラミックス素体の浸食を抑えつつ、前記ニッケルイオンを安定して存在させることができる。

- [0017] 本発明の電気めっき液は、その目的を損なわない限り、当技術分野で通常使用される任意の成分をさらに含んでもよい。例えば、前記任意の成分は、電気めっきのためにめっき浴中に添加される有機化合物添加剤を含んでもよい。前記有機化合物添加剤の種類は特に限定されないが、例えば、光沢剤、水質調整剤、及び消泡剤などからなる群から選択される少なくとも1種であってもよい。

- [0018] 別の態様では、本発明は、物品を電気めっきする方法にも関しており、前記方法は、本発明の一態様として上述した電気めっき液を含むめっき浴において通電する工程を含んでいる。前記方法が適用される物品は、特に限定されないが、前記電気めっき液においては亜鉛を含む物品の浸食が抑えられているため、前記方法は、亜鉛を含む物品の電気めっきに適している。前記物品としては、例えば、バリスタ、サーミスタ、インダクタ、及びコンデンサなどのセラミックス電子部品が挙げられる。

- [0019] 前記めっき浴の浴温は、特に限定されないが、例えば、約40℃～約60℃であってもよく、約45℃～約55℃であってもよい。また、前記めっき浴に使用する陽極としては、ニッケル板などの可溶性電極を用いてもいいし

、白金板などの不溶性電極を用いてもよい。前記可溶性電極を用いると、前記電気めっき浴にニッケルイオンを効率的に補給することができる。

[0020] 本発明の方法は、その目的を損なわない限り、当技術分野で通常使用される任意の工程をさらに含んでもよい。例えば、前記任意の方法は、前記通電工程前に前記物品を洗浄する工程、又は、前記通電工程後に前記物品を洗浄する工程などを含んでもよい。

[0021] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例

[0022] [製造例 1]

以下の表 1 又は表 2 に記載の原料を水に溶解し、pH 調整剤により pH を調整して実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 の電気めっき液を調製した。なお、比較例 2 及び 3 は、従来のワット浴及びスルファミン酸浴にそれぞれ対応する。

[表1]

表1: 電気めっき液の組成

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
導電性付与成分(mol/L)						
メタンサルホン酸	1.31	1.46	1.31	1.31	0	1.31
イセチオン酸	0	0	0	0	1.31	0
Ni ²⁺ イオン供給源(g/L)						
塩基性炭酸ニッケル	80	90	80	80	80	90
塩化ニッケル6水和物	20	0	20	20	20	0
(合計Ni ²⁺ イオン、mol/L)	(0.68)	(0.68)	(0.68)	(0.68)	(0.68)	(0.68)
ホウ酸(g/L)	15	15	15	15	15	15
臭化ナトリウム(g/L)	0	0	0	0	0	20
pH調整剤						
NaOH水溶液	○	○	○	○	○	○
pH	5.0	5.0	4.5	5.5	5.0	5.0
ハロゲン化物イオン(mol/L)						
塩化物イオン	0.17	0	0.17	0.17	0.17	0
臭化物イオン	0	0	0	0	0	0.17
C _{Ni} / C _{Halo}	4	—	4	4	4	4
C _{Sulfo} + C _{Halo} - 2 × C _{Ni}	0.12	0.1	0.12	0.12	0.12	0.12

[0023] [表2]

表2: 電気めっき液の組成

	比較例		
	1	2	3
導電性付与成分(mol/L)			
メタンスルホン酸	1.31	0	0
硫酸イオン ^{*1}	0	0.95	0
スルファミン酸イオン ^{*2}	0	0	2.8
Ni ²⁺ イオン供給源(g/L)			
塩基性炭酸ニッケル	80	0	0
塩化ニッケル6水和物	20	40	0
硫酸ニッケル6水和物	0	250	0
60%スルファミン酸ニッケル溶液	0	0	500 ^{*3}
(合計Ni ²⁺ イオン、mol/L)	(0.68)	(1.1)	(1.4)
ホウ酸(g/L)	15	40	40
臭化ナトリウム(g/L)	0	0	10
pH調整剤			
NaOH水溶液	—	○	○
アンモニア水	○	—	—
pH	5.0	4.5	4.5
ハロゲン化物イオン(mol/L)			
塩化物イオン	0.17	0.34	0
臭化物イオン	0	0	0.1
C _{Ni} / C _{Halo}	4	3.2	14
C _{sulfo} + C _{Halo} - 2xC _{Ni}	0.12	—	—

^{*1} 硫酸ニッケル由来^{*2} スルファミン酸ニッケル由来^{*3} 単位: mL/L

[0024] [試験例1]

実施例1～6又は比較例1～3の電気めっき液100mLに、酸化亜鉛の粉末2.5gを添加した。電気めっき液の浴温を50℃に設定して、当該電気めっき浴を600rpmで60分間スターラーにより攪拌した。電気めっき液中の亜鉛イオンの濃度を原子吸光分析法によって測定し、亜鉛溶解量を以下の基準で評価した。結果を表3に示す。

<亜鉛溶解量>

○: 0.60g/L未満

△: 0.60g/L以上0.70g/L未満

× : 0.70 g / L 以上

[0025] [表3]

表3: 試験結果

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
Zn ²⁺ (g/L)	0.49	0.47	0.53	0.45	0.52	0.51	1.07	2.17	2.03
亜鉛溶解量	○	○	○	○	○	○	×	×	×

[0026] メタンスルホン酸又はイセチオン酸を含み、かつ水酸化ナトリウムを含む電気めっき液においては、これらのいずれかを含まない電気めっき液と比較して、溶解した亜鉛の量が少なかった。したがって、メタンスルホン酸又はイセチオン酸などのアルカンスルホン酸又はヒドロキシアルカンスルホン酸を含み、かつ水酸化ナトリウムを含む電気めっき液は、特に酸化亜鉛を含む物品の電気ニッケルめっきに適していると考えられる。

[0027] [製造例 2]

以下の表 4 に記載の原料を水に溶解し、pH調整剤により pH を調整して実施例 7 及び 8 の電気めっき液を調製した。

[表4]

表4: 電気めっき液の組成

	実施例	
	7	8
導電性付与成分(mol/L)		
メタンスルホン酸	0.73	2.18
Ni ²⁺ イオン供給源(g/L)		
塩基性炭酸ニッケル	34	125
塩化ニッケル6水和物	20	20
(合計Ni ²⁺ イオン(mol/L))	(0.34)	(1.02)
ホウ酸(g/L)	15	15
pH調整剤		
NaOH水溶液	○	○
pH	5.0	5.0
ハロゲン化物イオン(mol/L)		
塩化物イオン	0.17	0.17
C _{Ni} / C _{Halo}	2	6
C _{sulfo} + C _{Halo} - 2xC _{Ni}	0.22	0.31

[0028] [試験例 2]

実施例 1、2、又は 8 の電気めっき液 100 mL に、酸化亜鉛バリスタ（チップ素体主成分：酸化亜鉛）を 10 個ずつ浸漬させて、浴温 50℃で 168 時間静置した。そして、酸化亜鉛バリスタを取り出して、その外観を目視により以下の基準で評価した。結果を表 5 に示す。

＜外観評価基準（目視）＞

○：約 10%未満の浸食

△：約 10%以上約 30%未満の浸食

×：約 30%以上の浸食

[0029] [表5]

表5: 試験結果

	実施例		
	1	2	8
外観	○	○	○

[0030] メタンスルホン酸又はイセチオン酸を含み、かつ水酸化ナトリウムを含む電気めっき液においては、酸化亜鉛バリスタの浸食が確認されなかった。この試験結果は試験例 1 の結果と整合している。なお、試験例 1 と同様の方法で実施例 8 の電気めっき液における亜鉛溶解量を試験すると、0.55 g/L（判定：○）だった。

[0031] [試験例 3]

ハルセル試験用のロングセル（陽極板：65×65×0.5 mm、陰極銅板：65×200×0.3 mm）に、実施例 1～8 の電気めっき液を 500 mL 入れて、0.5 A－20 分、浴温 50℃のめっき試験条件でハルセル試験（ハルセルロングタイプ）を行った。陽極板としては、実施例 2 以外ではニッケル板（可溶性陽極）を用い、実施例 2 では白金板（不溶性陽極）を用いた。そして、めっき後の陰極を取り出して、高電部焦げ及び高電部光沢を目視によって評価し、引張り応力をストリップ式電着応力試験器（藤化成株式会社製）で測定し、以下の基準で評価した。評価結果を表 6 に示す。

＜引張り応力＞

○：150 MPa 未満

×：150MPa以上

[0032] [表6]

表6: 試験結果

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
高電部焦げ	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
高電部光沢	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
引張り応力 測定値(MPa) 評価	102 ○	106 ○	92 ○	118 ○	未 ⁴	未 ⁴	未 ⁴	未 ⁴

⁴ 未評価

[0033] 実施例1～8の電気めっき液を電気めっきに用いても、良好な外観のめっき皮膜を形成することができ、従来のワット浴やスルファミン酸浴と同等以上のめっき性能が発揮された。また、各実施例についての引張り応力は、めっき皮膜が剥がれにくい適切な範囲内だった。したがって、試験例1及び2の結果も併せて考慮すると、本発明の電気めっき液は、めっき性能を維持したまま、特に酸化亜鉛を含む物品の浸食を抑制するという優れた効果を奏すると考えられる。

[0034] [試験例4]

実施例1、2、若しくは8又は比較例2若しくは3の電気めっき液及びニッケル陽極板を用い、酸化亜鉛バリスタ（チップ素体主成分：酸化亜鉛）に対してバレルめっきを行った。めっき後の酸化亜鉛バリスタをデジタルマイクロスコープで観察し、当該バリスタ上の一方の端子電極部位から電極ライン（端子電極部位とセラミックス部位との境目）を越えて他方の端子電極部位に向かって素体表面上に形成されためっき皮膜（めっき伸び部分）の長さを測定した。めっき伸び部分の長さが10μm未満の場合には、めっき伸び「なし」と評価した。結果を表7に示す。

[0035] [表7]

表7: 試験結果

	実施例			比較例	
	1	2	8	2	3
めっき伸び	なし	なし	なし	なし	33μm

[0036] 酸化亜鉛バリスタの端子電極の作製においては、端子電極部位の電極層にめっき皮膜を形成させることが求められるが、従来のスルファミン酸浴（比較例3）では、めっき伸びが生じていた。これに対して、実施例1、2、又は8の電気めっき液を用いた電気めっきにおいては、従来のワット浴（比較例2）と同程度にめっき伸びが抑えられていた。

[0037] 以上より、ニッケルイオン供給源を含む電気めっき液において、式1： $R-SO_3H$ （Rは、炭素数1～5のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である）で表されるスルホン酸又はその塩と水酸化ナトリウムとを併用することにより、セラミックス電子部品などの亜鉛を含む物品の浸食を抑えることができ、良好なめっき皮膜を形成できることが分かった。したがって、電気ニッケルめっきによって製造されるセラミックス電子部品の品質を向上することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ニッケルイオン供給源と、
式1： $R-SO_3H$ （Rは、炭素数1～5のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である）で表されるスルホン酸又はその塩と、
水酸化ナトリウムと、
pH緩衝剤と
を含む、電気めっき液。
- [請求項2] 亜鉛を含む物品を電気めっきするための、請求項1に記載の電気めっき液。
- [請求項3] 前記スルホン酸又はその塩が、メタンスルホン酸、2-ヒドロキシエタンスルホン酸、及び／又はそれらの塩を含む、請求項1又は2に記載の電気めっき液。
- [請求項4] 無機ハロゲン化合物を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の電気めっき液。
- [請求項5] 前記無機ハロゲン化合物が、塩化物及び／又は臭化物を含み、及び／又は、
ハロゲン化物イオンの濃度が、 0.03 mol/L 以上 1.7 mol/L 未満である、
請求項4に記載の電気めっき液。
- [請求項6] 前記ニッケルイオン供給源のニッケルイオン換算モル濃度（ C_{Ni} ）のハロゲン化物イオンのモル濃度（ C_{Halo} ）に対する比（ C_{Ni}/C_{Halo} ）が、1より大きく5以下である、請求項4又は5に記載の電気めっき液。
- [請求項7] 前記ニッケルイオン供給源のニッケルイオン換算モル濃度（ C_{Ni} ）、前記スルホン酸又はその塩のモル濃度（ C_{sulfo} ）、及びハロゲン化物イオンのモル濃度（ C_{Halo} ）が、次の関係式：
$$0 \leq (C_{sulfo} + C_{Halo} - 2 \times C_{Ni}) \leq 0.6$$

を満たす、請求項4～6のいずれか1項に記載の電気めっき液。

- [請求項8] 各成分の濃度が、
- 前記ニッケルイオン供給源については $0.15 \text{ mol/L} \sim 1.7 \text{ mol/L}$ （ニッケルイオン換算）であり、及び／又は、
 - 前記スルホン酸又はその塩については $0.3 \text{ mol/L} \sim 4 \text{ mol/L}$ である、
- 請求項1～7のいずれか1項に記載の電気めっき液。
- [請求項9] 前記pH緩衝剤が、ホウ酸又はその塩を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の電気めっき液。
- [請求項10] 硫酸イオン、スルファミン酸又はその塩、アンモニア、及びキレート剤のいずれか又はすべてを実質的に含まない、請求項1～9のいずれか1項に記載の電気めっき液。
- [請求項11] pHが $4.5 \sim 5.5$ である、請求項1～10のいずれか1項に記載の電気めっき液。
- [請求項12] 物品を電気めっきする方法であって、
- 請求項1～11のいずれか1項に記載の電気めっき液を含むめっき浴において通電する工程を含む、方法。
- [請求項13] 前記物品が、亜鉛を含む、請求項12に記載の方法。
- [請求項14] 前記物品が、セラミックス電子部品である、請求項12又は13に記載の方法。
- [請求項15] 前記めっき浴が、可溶性電極を陽極として備えている、請求項12～14のいずれか1項に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/034779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C25D 3/12*(2006.01)i; *C25D 5/24*(2006.01)i; *C25D 7/00*(2006.01)i

FI: C25D3/12; C25D7/00 G; C25D5/24

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)

C25D3/12; C25D5/24; C25D7/00

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 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
X	JP 53-34632 A (DAIWA FINE CHEMICALS CO., LTD.) 31 March 1978 (1978-03-31) claims, p. 2, upper left column, line 9 to upper right column, line 4, examples 1-5	1-15
Y		1-15
Y	JP 2010-209427 A (TDK CORPORATION) 24 September 2010 (2010-09-24) claim 1, paragraphs [0009], [0014]-[0015], [0028], experiment no. 17-18	1-15
A	JP 11-071695 A (ATOTECH DEUTSCHE GMBH) 16 March 1999 (1999-03-16) entire text, all drawings	1-15



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

13 November 2024

Date of mailing of the international search report

03 December 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
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/JP2024/034779

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	53-34632	A	31 March 1978	(Family: none)	
JP	2010-209427	A	24 September 2010	(Family: none)	
JP	11-071695	A	16 March 1999	EP 892087 A2	
				entire text, all drawings	
				CN 1213019 A	
				KR 10-1999-0007076 A	
				CA 2236933 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C25D 3/12(2006.01)i; C25D 5/24(2006.01)i; C25D 7/00(2006.01)i

FI: C25D3/12; C25D7/00 G; C25D5/24

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（IPC））

C25D3/12; C25D5/24; C25D7/00

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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	JP 53-34632 A（株式会社大和化成研究所） 31.03.1978（1978 - 03 - 31） 特許請求の範囲, 第2ページ左上欄第9行-同ページ右上欄第4行, 実施例1-5	1-15
Y		1-15
Y	JP 2010-209427 A（TDK株式会社） 24.09.2010（2010 - 09 - 24） 請求項1, 段落[0009], [0014]-[0015], [0028], 実験番号17-18	1-15
A	JP 11-071695 A（アトテク・ドイツェラント・ゲーエムペーハー） 16.03.1999 （1999 - 03 - 16） 全文, 全図	1-15

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

13. 11. 2024

国際調査報告の発送日

03. 12. 2024

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）

宮部 裕一 4E 3840

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/034779

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	53-34632	A	31.03.1978	(ファミリーなし)	
JP	2010-209427	A	24.09.2010	(ファミリーなし)	
JP	11-071695	A	16.03.1999	EP 892087 A2	
				全文, 全図	
				CN 1213019 A	
				KR 10-1999-0007076 A	
				CA 2236933 A1	