

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5337352号
(P5337352)

(45) 発行日 平成25年11月6日 (2013. 11. 6)

(24) 登録日 平成25年8月9日 (2013. 8. 9)

(51) Int. Cl.

F 1

C 2 5 D 3/32 (2006. 01)

C 2 5 D 3/32

C 2 5 D 3/60 (2006. 01)

C 2 5 D 3/60

C O 7 C 213/00 (2006. 01)

C O 7 C 213/00

C O 7 C 217/42 (2006. 01)

C O 7 C 217/42

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2007-114798 (P2007-114798)
 (22) 出願日 平成19年4月24日 (2007. 4. 24)
 (65) 公開番号 特開2008-266757 (P2008-266757A)
 (43) 公開日 平成20年11月6日 (2008. 11. 6)
 審査請求日 平成22年4月22日 (2010. 4. 22)

(73) 特許権者 591016862
 ローム・アンド・ハース・エレクトロニッ
 ク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01
 752、マールボロ、フォレスト・ストリ
 ート 455
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (72) 発明者 嶋津 元矢
 埼玉県さいたま市北区東大成町2丁目35
 4番3-202号
 (72) 発明者 太田 康夫
 東京都品川区荏原2丁目10番5号

審査官 瀧口 博史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 錫または錫合金電気めっき液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 酸の存在下において、水酸基を1～6個有する、炭素数が1～10個の鎖状、分岐、および環状の化合物から選ばれる少なくとも1種の水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドとの反応により得られる生成物、および

(2) ポリオキシアルキルアミン、ポリオキシアルキルジアミン、およびポリオキシアルキルトリアミンから選ばれる少なくとも1種のアミン化合物を含む、添加剤、または該添加剤を酸性溶液と接触させたものを含有することを特徴とする錫または錫合金電気めっき液。

【請求項 2】

さらに、非イオン性界面活性剤を含む請求項 1 に記載の錫または錫合金電気めっき液。

【請求項 3】

さらに、錫の酸化防止剤を含む請求項 2 に記載の錫または錫合金電気めっき液。

【請求項 4】

錫または錫合金電気めっき液であって、

(1) 第一錫イオン；

(2) 酸成分；

(3) 酸の存在下において、水酸基を1～6個有する、炭素数が1～10個の鎖状、分岐、および環状の化合物から選ばれる少なくとも1種の水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドとの反応により得られる生成物、および

ポリオキシアルキルアミン、ポリオキシアルキルジアミン、およびポリオキシアルキルトリアミンから選ばれる少なくとも1種のアミン化合物を含む添加剤、または該添加剤を酸性溶液と接触させたもの；ならびに

(4) 任意に非イオン性界面活性剤を含む電気めっき液。

【請求項5】

さらに、錫の酸化防止剤を含む請求項4に記載の錫または錫合金電気めっき液。

【請求項6】

酸の存在下において、水酸基を1～6個有する、炭素数が1～10個の鎖状、分岐、および環状の化合物から選ばれる少なくとも1種の水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドとの反応により得られる生成物、および

ポリオキシアルキルアミン、ポリオキシアルキルジアミン、およびポリオキシアルキルトリアミンから選ばれる少なくとも1種のアミン化合物を含む、錫または錫合金電気めっき液用の添加剤。

【請求項7】

錫または錫合金電気めっき液用の添加剤の製造方法であって、

(1) 水酸基を1～6個有する、炭素数が1～10個の鎖状、分岐、および環状の化合物から選ばれる少なくとも1種の水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドとを酸の存在下で反応させる工程；

(2) 得られた反応溶液にポリオキシアルキルアミン、ポリオキシアルキルジアミン、およびポリオキシアルキルトリアミンから選ばれる少なくとも1種のアミン化合物を添加する工程、

を含む添加剤の製造方法。

【請求項8】

錫または錫合金電気めっき液の製造方法であって、

(1) 水酸基を1～6個有する、炭素数が1～10個の鎖状、分岐、および環状の化合物から選ばれる少なくとも1種の水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドとを酸の存在下で反応させる工程；

(2) 得られた反応溶液にポリオキシアルキルアミン、ポリオキシアルキルジアミン、およびポリオキシアルキルトリアミンから選ばれる少なくとも1種のアミン化合物を添加する工程；

(3) (1) および (2) の工程により得られた添加剤を酸性溶液と接触させる工程；ならびに

(4) 酸性溶液と接触させた該添加剤を第一錫イオンおよび酸成分を含む酸性溶液中に添加する工程；

を含む錫または錫合金電気めっき液の製造方法。

【請求項9】

酸性錫または錫合金電気めっき液の製造方法であって、

第一錫イオンおよび酸成分を含む酸性溶液中に、請求項6に記載の添加剤を添加することを特徴とする、錫または錫合金電気めっき液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、錫または錫合金電気めっき液およびそのための添加剤に関する。より詳しくは、本発明は、特にバレルめっきに用いる場合に好適な、酸性電気錫または錫合金めっき液用の新規の添加剤およびそれを用いた錫または錫合金めっき液に関する。

【背景技術】

【0002】

錫または錫合金めっきは、その接合性、低コスト性、電気特性およびはんだ付け性に優れているため、電気接合を必要とする電子部品等、例えばチップ部品、リードフレーム、

10

20

30

40

50

プリント基板回路などに、用いられている。

【0003】

表面実装に用いられる抵抗器、コンデンサなどの表面実装用チップ部品は、その電極部にはんだ付け性を付与するために、一般にバレルめっき法によりその電極部に錫めっきが施されている。バレルめっき法においては、めっき作業中においてチップ部品同士が凝集、すなわちチップ部品同士が固着するという問題が知られている。かかる凝集を防止するために、錫めっき液に錯化剤を存在させ、そのために錫めっき液を弱酸性（pH 3～5）とすることが行われている（例えば、特許文献1）。しかしながら、錫めっき液に用いられる錯化剤は、一般的に自然分解しない化合物が多く、廃水処理を適切に行わないと環境に負荷をかけることになる。そのため錯化剤を含むめっき液および洗浄水の排液処理は煩雑となり、コストが高くなるものであるため、錯化剤を含まない錫めっき液が望まれている。

10

【0004】

また、強酸性の錫めっき液については、アルカンスルホン酸を用いた錫めっき液に、芳香族アルデヒドおよび低級脂肪族アルデヒドを含むもの（例えば、特許文献2）や、アセトアルデヒドもしくはアセトアルデヒドのアルドール縮合物とアンモニア、非環式のケトン、脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族アミノ酸および脂肪族ヒドラジン化合物からなる群より選ばれる化合物との反応生成物を用いるもの（例えば、特許文献3）、芳香族アルデヒドおよびN-置換不飽和脂肪酸アミド化合物を含むもの（例えば、特許文献4）が提案されている。しかしながら、バレルめっき法によるチップ部品同士の固着を防止するために有用なものではなかった。

20

【特許文献1】特開2001-240993号公報

【特許文献2】特開昭61-223193号公報

【特許文献3】特開平2-232389号公報

【特許文献4】特開平4-83894号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記問題を解消し、環境負荷の少ない、廃水処理が煩雑でなく、バレルめっき方法においてチップ部品同士の固着を低減し、均一な錫または錫合金めっきができる電気錫または錫合金めっき液およびその添加剤を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定成分を反応させて得られる化合物を錫または錫合金めっき液に用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明に到達したものである。すなわち、本発明は、添加剤として、（1）酸の存在下において水酸基含有炭化水素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とグルタルアルデヒドとの反応により得られる生成物と（2）アミン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、を含む組成物を含有することを特徴とする錫または錫合金めっき液、を提供する。

40

【0007】

また本発明は、錫または錫合金電気めっき液であって、

（1）第一錫イオン；

（2）酸成分；

（3）酸の存在下において水酸基含有炭化水素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とグルタルアルデヒドとの反応により得られる生成物とアミン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む添加剤、または該添加剤を酸性溶液と接触させたもの；および

（4）任意に非イオン性界面活性剤

を含むめっき液、を提供する。

【0008】

50

また本発明は、酸の存在下において水酸基含有炭化水素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とグルタルアルデヒドとの反応により得られる生成物とアミン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む錫または錫合金電気めっき液用の添加剤、を提供する。

【0009】

さらに本発明は、錫または錫合金電気めっき液用の添加剤の製造方法であって、
(1) 水酸基含有炭化水素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とグルタルアルデヒドとを酸の存在下で反応させる工程；
(2) 得られた反応溶液にアミン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を添加する工程、
を含む添加剤の製造方法、を提供する。

10

【0010】

本発明は、酸性錫または錫合金めっき液の製造方法であって、第一錫イオンおよび酸成分を含む酸性溶液中に、上記添加剤を添加することを特徴とする、錫または錫合金めっき液の製造方法、を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の錫めっき液を用いることにより、環境に対して負荷が高く、廃液処理が煩雑となる錯化剤を用いることなく、優れたはんだ付け性を有するめっき皮膜を提供し、バレルめっきにおいて被めっき物同士の固着を低減することが可能である。

20

また、本発明の錫めっき液用の添加剤を用いることにより、上記の錫めっき液を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明の錫めっき液は、下記の添加剤(A)の反応生成物、第一錫イオン、酸成分、任意に他の金属イオン、任意に非イオン性界面活性剤および任意に酸化防止剤を含む。

【0013】

本明細書を通じて使用される略語は、他に明示されない限り、次の意味を有する。
g = グラム；mg = ミリグラム；℃ = 摂氏度；min = 分；m = メートル；cm = センチメートル；L = リットル；mL = ミリリットル；A = アンペア； dm^2 = 平方デシメートル。すべての数値範囲は境界値を含み、さらに任意の順序で組み合わせ可能である。本明細書を通じて用語「めっき液」および「めっき浴」は、同一の意味を持ち交換可能なものとして使用される。用語「アルカン」および「アルカノール」とは、直鎖または分岐鎖アルカンまたはアルカノールをいう。本明細書において、「水酸基含有炭化水素化合物溶液」という場合、水酸基含有炭化水素化合物と溶媒の混合物または水酸基含有炭化水素化合物自体を意味する。

30

【0014】

本発明の錫または錫合金電気めっき液用の添加剤(A)は、酸の存在下における水酸基含有炭化水素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とグルタルアルデヒドとの反応により得られる生成物とアミン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む組成物である。

40

【0015】

水酸基含有炭化水素化合物とは、一または二以上の水酸基を有する炭化水素化合物を意味する。好ましい水酸基含有炭化水素化合物は、水酸基を1～6個、より好ましくは1～3個有する、炭素数が1～10個、より好ましくは1～6個、さらに好ましくは1～3個の、鎖状、分岐、環状の置換または非置換の化合物、例えば、1価もしくは多価アルコールまたは糖などである。具体的な水酸基含有炭化水素化合物としては、例えば、モノアルコール化合物、グリコール化合物、グリセリン化合物、糖または糖アルコールなどが挙げられる。モノアルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール

50

ル、イソプロパノール、フェノールなどが挙げられる。グリコール化合物としては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 2-イソブチレングリコール、1, 3-イソブチレングリコールなどが挙げられる。糖としては、グルコースなどが挙げられる。糖アルコールとしては、ソルビトールなどが挙げられる。

本発明の好ましい水酸基含有炭化水素化合物は、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコールまたは1, 3-プロピレングリコールである。

【0016】

上記水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドとの反応は、酸の存在下において、例えば、少なくとも1種の水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドとを混合することにより行われる。反応は、例えば、水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドを溶媒中に添加し混合してもよいし、溶媒を用いずに混合することにより行ってもよい。また、水酸基含有炭化水素化合物およびグルタルアルデヒドの一方または両方を溶媒により希釈してから混合してもよい。溶媒としては、例えば水、メタノール、エタノールなどのアルコール類などの極性溶媒を用いることができる。グルタルアルデヒドは、水酸基含有炭化水素化合物と等モルまたは等モル未満の量で混合される。反応時間は、0.5時間～3時間の間、液温を30～70℃に維持することにより行われることが好ましい。

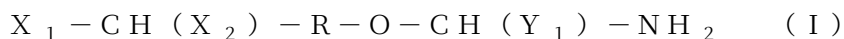
【0017】

酸は、酸成分の添加により反応溶液に提供され、例えば水酸基含有炭化水素化合物溶液に酸成分を添加すること、又は水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドの混合物に酸成分を添加することなどにより提供される。酸成分としては、例えば、硫酸、塩酸、アルカンスルホン酸もしくはアルカノールスルホン酸などが挙げられる。

【0018】

アミン化合物としては、アンモニア、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、n-プロピルアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、ジメチルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリオキシアルキルアミン、ポリオキシアルキルジアミン、ポリオキシアルキルトリアミンなどが挙げられる。1, 2-プロピレングリコールまたは1, 3-プロピレングリコールとグルタルアルデヒドとの反応生成物とポリオキシアルキルアミンまたはポリオキシアルキルジアミンとを含む組成物が好ましい。特に好ましいアミン化合物は、式(I)に示される化合物より選ばれるものである。

【0019】



【0020】

上記式中、 X_1 は水素原子またはアミノ基、 X_2 は水素、 C_1-C_3 のアルキル基またはアミノ基、 Y_1 は水素原子、 C_1-C_3 のアルキル基またはアミノ基、およびRはポリオキシアルキル基である。Rは、例えば $-O-CH_2-$ 、 $-O-CH_2-CH_2-$ 、 $-O-CH(CH_3)-$ 、 $-O-(CH_2)_3-$ 、 $-O-CH(CH_3)-CH_2-$ または $-O-CH_2-CH(CH_3)-$ である。

【0021】

水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドとの反応溶液中に、得られる溶液がpH値9以上、好ましくはpH値9.5～12.0のアルカリ性となる量の上記より選ばれるアミン化合物を一度に添加し、攪拌することにより、目的の添加剤(A)を得ることができる。また、アミン化合物の添加量は、モノアミン化合物の場合は、グルタルアルデヒドと等モル量以上、ジアミン化合物を用いた場合はグルタルアルデヒドの二分の一モル量以上、トリアミン化合物を用いた場合の添加量はグルタルアルデヒドの三分の一モル量以上の量であることが好ましい。

【0022】

例えば、具体的な本発明の添加剤(A)を製造する方法は、

10

20

30

40

50

- (1) 少なくとも1種の水酸基含有炭素水素化合物を準備する工程；
- (2) 前記水酸基含有炭化水素化合物溶液に酸成分を添加し、液温30～70℃、好ましくは40～50℃の間で、5分～15分の間攪拌することにより酸性水酸基含有炭化水素化合物溶液を得る工程；
- (3) 得られた酸性水酸基含有炭化水素化合物水溶液に水酸基含有炭化水素と等モル量以下の量のグルタルアルデヒドを添加し、液温30～70℃、好ましくは40～50℃の間で、30分～3時間、好ましくは45分～70分、の間攪拌することにより反応生成物溶液を得る工程；
- (4) 任意に、前記反応生成物溶液の液温を40℃以下、好ましくは20℃～25℃とする工程；
- (5) 任意に、非イオン性界面活性剤を添加する工程；および
- (6) 得られた溶液に少なくとも1種のアミン化合物をグルタルアルデヒドの等モル量（モノアミン化合物の場合）以上の量を添加する工程；
- を含む方法である。

10

【0023】

工程(5)で用いることのできる非イオン性界面活性剤は、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルアミン、エチレンジアミンのポリオキシアルキレン付加物等が挙げられ、好ましくは、ポリオキシエチレンモノアルキルエーテルまたはフェノールエトキシレートである。このような界面活性剤は、商業的に入手可能であり、商品名アデカトル（商標）PC-8として旭電化工業株式会社などから入手可能である。これらの非イオン性界面活性剤は、単独でまたは2種以上の混合物として使用することができる。

20

【0024】

本発明の添加剤(A)は、錫めっき液1L中に、水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドとの反応生成物を0.5～50g、好ましくは2～20g含む量の添加剤(A)で添加されることが好適である。得られた反応生成物溶液は、溶液をそのまま錫めっき液に添加することもでき、また、ろ過、蒸留などにより精製して用いることもできる。

【0025】

本発明の添加剤(A)は、酸性溶液と接触することにより、添加剤(A)中の水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドとの反応生成物とアミン化合物とが反応し、錫または錫合金電気めっき液に有用な添加剤反応化合物を形成すると考えられる。水酸基含有炭化水素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とグルタルアルデヒドとの反応生成物と、アミン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを、混合せずに酸性溶液中にそれぞれ別々に添加することでは、望ましい反応が進まず錫または錫合金めっき液に有用な添加剤反応生成物を形成しない。理論に拘束されることは望まないが、水酸基含有炭化水素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とグルタルアルデヒドとの反応生成物と、アミン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物との反応は、アルカリ性である添加剤(A)が、アルカリ性から中性領域を経て酸性へ移行する段階で進むと考えられ、pH値が1以上の酸性溶液中では反応が進まないと考えられる。そのために、水酸基含有炭化水素化合物とグルタルアルデヒドとの反応生成物とアミン化合物とを含有するアルカリ性添加剤組成物を酸性溶液と接触させ短時間で酸性溶液とすることが肝要である。本発明の添加剤(A)を酸性を保持するのに十分な量の酸性溶液と接触させ、添加剤反応生成物を形成した後に錫または錫合金めっき液に添加してもよく、また、本発明の添加剤(A)を酸性錫または錫合金めっき液に直接添加してもよい。

30

40

【0026】

本発明に用いることができる第一錫イオンは、2価のイオンである。めっき浴中にそのようなイオンを供給することができる化合物であれば、各種の化合物を用いることが可能である。例えば、硫酸や塩酸などの無機酸、メタンスルホン酸やクエン酸、リンゴ酸など

50

の有機酸の第一錫塩が挙げられる。好ましい第一錫イオンの供給源としては、例えば、有機酸から選ばれた酸の錫塩である。より好ましくは、置換または非置換のアルカンスルホン酸またはアルカノールスルホン酸の錫塩であり、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、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-スルホン酸または1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸などアルカンスルホン酸またはアルカノールスルホン酸の第一錫塩から選ばれる化合物である。一般的には、公知のめっき液に用いる有機酸の錫塩であることが好ましい。これらの第一錫塩は、単独でまたは2種以上の混合物として使用することができる。

第一錫イオンのめっき浴中の含有量は、例えば、メタンスルホン酸錫塩として、10 g/L以上100 g/L以下であり、好ましくは16 g/L以上70 g/L以下、より好ましくは20 g/L以上30 g/L以下である。

10

【0027】

本発明の酸成分は、無機酸および有機酸のいずれも用いることができる。無機酸としては、例えば、硫酸もしくは塩酸などが挙げられる。有機酸としては、例えば、アルカンスルホン酸もしくはアルカノールスルホン酸から選択される酸が挙げられる。好適なアルカンスルホン酸またはアルカノールスルホン酸としては、例えば、上記錫塩で用いることが可能な酸が挙げられ、より好ましくは、メタンスルホン酸である。これらの酸成分は、単独でまたは2種以上の混合物として使用することができる。めっき浴中の酸成分の含有量は、めっき浴中に存在する2価の錫イオンと化学量論的に少なくとも同当量以上とする。例えば、めっき浴中の遊離酸の含有量として15 mL/L以上500 mL/L以下、好ましくは、20 mL/L以上150 mL/L以下、より好ましくは50 mL/L以上100 mL/L以下であることが好ましい。

20

【0028】

本発明のめっき液には、界面活性剤を任意に添加することができる。界面活性剤としては、各種の界面活性剤を使用することが可能であるが、非イオン性界面活性剤が適当である。好適な非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルアミン、エチレンジアミンのポリオキシアルキレン付加物等が挙げられ、好ましくは、ポリオキシエチレンモノアルキルエーテルまたはフェノールエトキシレートである。このような界面活性剤は、商業的に入手可能であり、商品名アデカトル（商標）PC-8として旭電化工業株式会社などから入手可能である。

30

【0029】

界面活性剤は、めっき浴中において、例えば、0.01 g/L以上50 g/L以下、好ましくは0.05 g/L以上20 g/L以下、より好ましくは0.1 g/L以上15 g/L以下の濃度で使用することが適当である。

【0030】

本発明のめっき液においては、任意に錫以外の金属イオンを含有することができる。かかる金属イオンは、例えば、鉛、銅、銀、ビスマス、タリウムなどのイオンが挙げられる。めっき浴中にそのようなイオンを供給することができる化合物であれば、各種の化合物を用いることが可能である。例えば、硫酸や、塩酸、メタンスルホン酸、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸の第一金属塩が挙げられる。これら金属イオンは、単独でまたは2種以上の混合物として使用することができる。

40

【0031】

錫以外の金属イオンのめっき浴中の含有量は、例えば、0 g/L以上30 g/L以下であり、好ましくは0 g/L以上15 g/L以下である。

【0032】

本発明のめっき液において、酸化防止剤を任意に使用することができる。酸化防止剤は、錫イオンの2価から4価への酸化を防止するために使用され、例えば、ハイドロキノン

50

、カテコール、レゾルシン、フロログルシン、ピロガロール、ハイドロキノンスルホン酸およびその塩等を使用することができる。これらの酸化防止剤は、単独でまたは２種以上の混合物として使用することができる。

【００３３】

酸化防止剤は、めっき浴中において、例えば、 0.01 g/L 以上 10 g/L 以下、好ましくは 0.1 g/L 以上 5.0 g/L 以下、より好ましくは 0.2 g/L 以上 2.0 g/L 以下の濃度で使用することが適当である。

【００３４】

本発明の錫電気めっき液は、酸性域に調整される。好ましいめっき浴のpH値は、例えば、７未満、好ましくは３以下、より好ましくは１以下である。本発明においては、必要に応じて、公知の添加剤、例えば、pH調整剤、光沢剤、平滑剤、電導剤、陽極溶解剤などを配合することができる。

10

【００３５】

本発明のめっき液を用いて電気めっきする方法としては、公知の方法が採用し得る。バレルめっき、スルーホールめっき、ラックめっき、高速連続めっき等のめっき方法に対応して、めっき液の上記各成分の濃度は任意に選択される。本発明のめっき液を用いた電気めっき方法としては、例えば、 $10\sim65^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは室温 $\sim50^{\circ}\text{C}$ のめっき浴温度で行なうことができる。また、陰極電流密度は、例えば、 $0.01\sim100\text{ A/dm}^2$ 、好ましくは $0.05\sim70\text{ A/dm}^2$ の範囲で適宜選択される。めっき処理の間、めっき浴は無攪拌でも良いが、スターラー等による攪拌、ポンプによる液流動などの方法を選択することも可能である。

20

【実施例】

【００３６】

以下に、本発明の実施例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００３７】

実施例１

本発明の添加剤（Ａ）を以下のように調製した。

１リットルのガラス容器に 200 g の１，２－プロピレングリコール（濃度 99% ）を充填し、 5 mL のメタンスルホン酸水溶液（濃度 70% ）を添加した。 50°C のウォーターバスを用いてガラス容器全体を加温し、酸性のプロピレングリコール溶液を攪拌し、液温が 40°C となるようにした。かかるプロピレングリコール溶液を攪拌しつつ、 50% 濃度のグルタルアルデヒド水溶液 250 g を添加し、液温を $40\sim50^{\circ}\text{C}$ に保ちつつ、１時間攪拌した。透明な溶液がグルタルアルデヒド水溶液の添加により不透明となった。得られた溶液を 25°C まで冷却し、溶液を攪拌しつつ 240 g の非イオン界面活性剤（商品名：アデカトール（商標）PC-8界面活性剤）を添加した。得られた溶液は透明なものとなった。得られた溶液を５分間攪拌した後、 300 g のポリオキシエチレンジアミン化合物（商品名：JEF F A M I N E（商標）XTJ-500）を攪拌している溶液に添加した。溶液の外観は黄色であり、液温が 37°C となった。溶液の外観が黄色から褐色透明となるまで攪拌を続け、脱イオン水 82 mL を添加し、 1 L の溶液とした。得られた溶液を静置することにより室温（ 25°C ）とした。pH 10.6 の褐色の外観を有する添加剤溶液Aが得られた。

30

40

【００３８】

比較例１（水酸基含有炭化水素を用いない場合の反応系）

１リットルのガラス容器に 200 g の脱イオン水を充填し、 50°C のウォーターバスを用いてガラス容器全体を加温し、攪拌しつつ、 50% 濃度のグルタルアルデヒド水溶液 250 g を添加した。溶液を攪拌しつつ 240 g の非イオン界面活性剤（商品名：アデカトール（商標）PC-8界面活性剤）を添加した。得られた溶液は無色透明の液体となった。得られた溶液を５分間攪拌した後、 300 g のポリオキシエチレンジアミン化合物（商品名：JEF F A M I N E（商標）XTJ-500）を攪拌している溶液に添加した。得られた溶液を静置することにより室温（ 25°C ）とした。褐色のシリコンゴムのようなゲ

50

ルが得られた。

【0039】

比較例2

グルタルアルデヒドの代わりに85%濃度のアセトアルデヒド130gを用いたことを除き実施例1と同様の方法により添加剤溶液Bを得た。

【0040】

比較例3

グルタルアルデヒドの代わりに97%濃度のブチルアルデヒド186gを用いたことを除き実施例1と同様の方法により添加剤溶液Cを得た。

【0041】

10

比較例4

グルタルアルデヒドの代わりに97%濃度のベンズアルデヒド274gを用いたことを除き実施例1と同様の方法により添加剤溶液Dを得た。

【0042】

比較例5

グルタルアルデヒドの代わりに97%濃度のアニスアルデヒド350gを用いたことを除き実施例1と同様の方法により添加剤溶液Eを得た。

【0043】

実施例2

1, 2-プロピレングリコールの代わりに245gのエタノール(濃度99.5%)を用いたことを除き実施例1と同様の方法により添加剤溶液Fを得た。

20

【0044】

実施例3

1, 2-プロピレングリコールの代わりに162gのグリセリン(濃度99%)を用いたことを除き実施例1と同様の方法により添加剤溶液Gを得た。

【0045】

実施例4

1, 2-プロピレングリコールの代わりに360gのグルコース(濃度98%)を用いたことを除き実施例1と同様の方法により添加剤溶液Hを得た。

【0046】

30

実施例5

1, 2-プロピレングリコールの代わりに367gのソルビトール(濃度97%)を用いたことを除き実施例1と同様の方法により添加剤溶液Iを得た。

【0047】

実施例6

1, 2-プロピレングリコールの代わりに164gのエチレングリコール(濃度99%)を用いたことを除き実施例1と同様の方法により添加剤溶液Jを得た。

【0048】

固着率試験

下記の組成で錫めっき液を調製した。

40

【0049】

【表 1】

メタンスルホン酸第一錫	31.2 g/L (錫として12 g/L)
メタンスルホン酸	71 g/L
カテコール	0.5 g/L
表 1 に記載の添加剤溶液	10 mL/L
脱イオン水	残部
pH 値	< 1

10

【0050】

得られた錫めっき液を用いて、抵抗体であるチップ部品の電極部分に、 0.1 A/dm^2 で90分間、液温 20°C の条件でバレルめっきを行った。チップの電極部分は、あらかじめニッケル電気めっきにより膜厚 $5 \mu\text{m}$ のニッケル皮膜を形成し、水洗の後、上記錫めっきを行った。錫めっきを行ったチップ部品を、5%濃度のメタンスルホン酸水溶液（液温 40°C ）により5分間の酸洗いをし、水洗いの後、液温 50°C のリン酸三ナトリウム塩水溶液（ 50 g/L ）に5分間浸漬することにより中和し、再度の水洗いの後、乾燥した。

【0051】

得られたチップ部品同士の固着は、チップ部品全体のうちの固着したチップ部品の割合を固着率として評価した。添加剤を調製直後または調製後3日もしくは調製後1週間の静置の後において上記めっき液を作成し評価を行った結果を表1に示す。固着率が20%を超えたものについては、有効成分である添加剤反応生成物が分解したものと考え、その後の評価を行っていない。また得られた錫めっき皮膜の外観も評価した。結果を表1に示す。いずれも均一であり、半光沢の外観を有していた。

20

【0052】

【表 2】

表 1

添 加 剤	調製直後	3日後	1週間後	外 観
A 実施例1	1%以下	1%以下	1%以下	均一・半光沢
F 実施例2	1%以下	20%以上	未計測	均一・半光沢
G 実施例3	1%以下	20%以上	未計測	均一・半光沢
H 実施例4	1%以下	20%以上	未計測	均一・半光沢
I 実施例5	1%以下	20%以上	未計測	均一・半光沢
J 実施例6	1%以下	1%以下	1%以下	均一・半光沢
なし 比較例1	20%以上	未計測	未計測	均一・半光沢
B 比較例2	20%以上	未計測	未計測	均一・半光沢
C 比較例3	20%以上	未計測	未計測	均一・半光沢
D 比較例4	20%以上	未計測	未計測	均一・半光沢
E 比較例5	20%以上	未計測	未計測	均一・半光沢

30

【0053】

上記結果より、他のアルデヒド類に比較し、グルタルアルデヒドを用いることにより著しく優れた効果を得ることがわかった。また、グルタルアルデヒドと反応するアルコール類では、モノアルコールまたはグリセリンであっても効果はあるが、グリコールを用いることにより効果が著しく長く保持されることがわかった。

【0054】

比較例 6

31.2 g/L のメタンスルホン酸第一錫、 71 g/L のメタンスルホン酸および 0.5 g/L のカテコールを含む錫めっき液に、添加剤として、3.2 gの実施例1で調製したグルタルアルデヒドと1, 2-プロピレングリコールとの反応生成物、2.4 gの非

40

50

イオン界面活性剤（商品名：アデカトール（商標）PC-8界面活性剤）および3gのポリオキシエチレンジアミン化合物（商品名：JEFFAMINE（商標）XTJ-500）をそれぞれ独立に添加して、上記と同様に固着率を評価した。その結果、調整直後の固着率は20%以上であり、固着率の改善は見られなかった。

【0055】

比較例7

上記固着率試験と同様の方法において、添加剤溶液の代わりに、グルタルアルデヒド、1,2-プロピレングリコール、非イオン界面活性剤（商品名：アデカトール（商標）PC-8界面活性剤）およびポリオキシエチレンジアミン化合物（商品名：JEFFAMINE（商標）XTJ-500）を、実施例1の添加剤溶液中の各含有量と同一の比率で合計が10mLとなるようにそれぞれ独立に錫めっき液に添加して固着率を評価した。その結果、固着率は20%以上であり、固着率の改善は見られなかった。

10

【0056】

実施例7

はんだ付け性試験

実施例1の添加剤を含む錫めっき液を2L準備し、電極部分にニッケルめっき皮膜を堆積したチップ部品に、液温20℃、バレルによる攪拌をしつつ、0.1A/dm²で90分間の錫めっきを行った。得られた錫めっき皮膜について温度105℃、湿度100%および4時間の耐湿試験処理（PCT処理（105℃ 相対湿度100% 4時間））を行い、耐湿試験後の錫めっき皮膜のはんだ付け性を、ソルダーチェッカーを用いたメニスコグラフ法によりゼロクロスタイムを測定し評価を行った。測定条件は以下のとおりである。

20

下記測定条件により得られたはんだ付け性は2.5秒であった。

【0057】

【表3】

ゼロクロスタイム測定条件

測定器： Multi-Solderability Tester SWET-2100（タルチンケスター株式会社製）

測定モード： Paste Quickモード

ハンダペースト： Sn/Ag/Bi/Cu=96.0/0.5/1.0/0.5

30

浴温： 245℃

浸漬深さ： 0.25mm

浸漬速度： 2.0mm/秒

保持時間： 10秒

余熱時間： 8秒

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-240489 (JP, A)
特表平11-513749 (JP, A)
特開2000-026991 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25D 3/00～ 7/12