

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5823665号
(P5823665)

(45) 発行日 平成27年11月25日(2015.11.25)

(24) 登録日 平成27年10月16日(2015.10.16)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 5 D 3/48 (2006.01)	C 2 5 D 3/48
C 2 5 D 3/46 (2006.01)	C 2 5 D 3/46
C 2 5 D 3/56 (2006.01)	C 2 5 D 3/56 F
C 2 5 D 3/58 (2006.01)	C 2 5 D 3/56 E
C 2 3 C 18/44 (2006.01)	C 2 5 D 3/58

請求項の数 19 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-38368 (P2009-38368)	(73) 特許権者	593002540
(22) 出願日	平成21年2月20日(2009.2.20)		株式会社大和化成研究所
(65) 公開番号	特開2010-189753 (P2010-189753A)		兵庫県明石市二見町南二見2 1-8
(43) 公開日	平成22年9月2日(2010.9.2)	(73) 特許権者	514168843
審査請求日	平成23年10月19日(2011.10.19)		地方独立行政法人京都市産業技術研究所
前置審査			京都府京都市下京区中堂寺粟田町9 1番地
		(73) 特許権者	502199121
			中村 俊博
			滋賀県栗東市纒2丁目5-4 グレーシィ
			栗東デュオ1304
		(73) 特許権者	502199132
			水谷 泰
			京都府亀岡市南つつじヶ丘大葉台2丁目2
			1-2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 めっき浴及びそれを用いためっき方法

(57) 【特許請求の範囲】

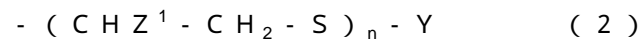
【請求項1】

実質的にシアン化合物を含有せず、

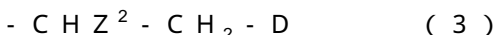
(A) 化学式(1)



[(1) における X¹、X²、X³ 及び X⁴ は、水素、アルキル、アリル又は下記化学式(2)



のいずれかで表される基である。(2) における Z¹ は、水素又はメチル基であり、n は 1 ~ 10 の整数を表し、Y は、下記化学式(3)



で表される基である。(3) における Z² は、水素又はメチル基であり、D は、S H、O H、N X⁵ X⁶ 又は C O O H である。前記 X⁵ 及び X⁶ は、C₁ ~ C₄ のアルキルであり、互いに同一又は異なっていてよい。また、前記 X¹、X²、X³ 及び X⁴ のうち、少なくとも一つは(2) で表される基である。]

で表されるチオ尿素系化合物、

(B) めっき金属として銅、銀、金、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、及び、ピスマスから選ばれた金属の水溶性塩又は水溶性錯体の一種又は二種以上、

を含有するめっき浴。

【請求項 2】

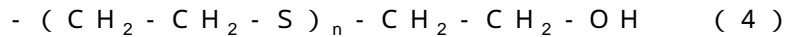
前記 X¹、X²、X³及びX⁴のうち、化学式(2)で表される基ではないX¹、X²、X³及びX⁴は、C₁~C₄のアルキルである請求項1に記載のめっき浴。

【請求項 3】

前記化学式(1)で表されるチオ尿素系化合物のX¹及びX⁴が、いずれも水素である請求項1に記載のめっき浴。

【請求項 4】

前記化学式(1)で表されるチオ尿素系化合物のX³が、化学式(4)



[nは1~3の整数を表す]

で表される請求項3に記載のめっき浴。

【請求項 5】

前記めっき金属として、銅、銀、及び、金から選ばれた金属の水溶性塩又は水溶性錯体の一種又は二種以上、及び、錫の水溶性塩又は水溶性錯体を含有する請求項1に記載のめっき浴。

【請求項 6】

前記めっき金属として、銅の水溶性塩又は水溶性錯体の一種又は二種以上、及び、錫の水溶性塩又は水溶性錯体を含有する請求項5に記載のめっき浴。

【請求項 7】

前記めっき浴中の銅イオン濃度(g/L)が、錫イオン濃度(g/L)よりも大きい請求項6に記載のめっき浴。

【請求項 8】

前記めっき金属として、銀の水溶性塩又は水溶性錯体の一種又は二種以上、及び、錫の水溶性塩又は水溶性錯体を含有する請求項5に記載のめっき浴。

【請求項 9】

前記めっき金属として、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び、白金から選ばれた金属の水溶性塩又は水溶性錯体の一種又は二種以上、及び、錫の水溶性塩又は水溶性錯体を含有する請求項1に記載のめっき浴。

【請求項 10】

前記めっき金属として、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、及び、ビスマスから選ばれた金属の水溶性塩又は水溶性錯体の一種又は二種以上、及び、錫の水溶性塩又は水溶性錯体を含有する請求項1に記載のめっき浴。

【請求項 11】

さらに一種又は二種以上の遊離酸を1~200g/Lの濃度で含有する請求項1~9のいずれかに記載のめっき浴。

【請求項 12】

前記金属の水溶性塩が酸を含有し、該酸及び前記遊離酸の少なくともいずれかのイオンが、硫酸イオン又は有機スルホン酸類のイオンである請求項11に記載のめっき浴。

【請求項 13】

前記有機スルホン酸類が、炭素数1から5まで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である請求項12に記載のめっき浴。

【請求項 14】

さらに(D)塩化物イオンを含有する請求項1~13のいずれかに記載のめっき浴。

【請求項 15】

さらに(E)下記化学式(5)、(6)及び(7)から選ばれる炭素数が10以下で水酸基を置換基として有する飽和脂肪族アルコール類、及び、炭素数が6以下の脂肪族ケトン類から選ばれる化合物の、1種又は2種以上を含有する請求項1~14のいずれかに記載のめっき浴：

10

20

30

40

50

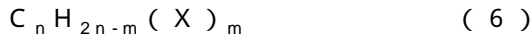
化学式(5)



[式(5)において、nはmより大きく且つ10以下の整数であり、mは1~6の整数を表す。Xは水素又は水酸基であって、全て同一又は互いに異なってよく、少なくとも一つは水酸基である。Xが結合する炭素の位置は問わず、炭素鎖は分岐していてもよい。]

で表される鎖状の飽和脂肪族のアルコール、

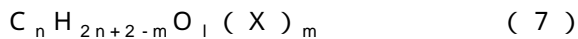
化学式(6)



[式(6)において、nはmより大きく且つ10以下の整数であり、mは1~6の整数を表す。Xは水素又は水酸基であって、全て同一又は互いに異なってよく、少なくとも一つは水酸基である。Xが結合する炭素の位置は問わず、炭素鎖は分岐していてもよい。]

で表される環状の飽和脂肪族のアルコール、

化学式(7)



[式(7)において、nはmより大きく且つ10以下の整数であり、mは1~6の整数を表す。lはn-2以下の整数を表す。Xは水素又は水酸基であって、全て同一又は互いに異なってよく、少なくとも一つは水酸基である。Xが結合する炭素の位置は問わず、炭素鎖は分岐していてもよい。Oはエーテル性の酸素を表し、2つの炭素の間にあるが、その位置は問わない。]

で表されるエーテル結合を有した鎖状の飽和脂肪族のアルコールエーテル。

【請求項16】

さらに(F)界面活性剤を含有する請求項1~15のいずれかに記載のめっき浴。

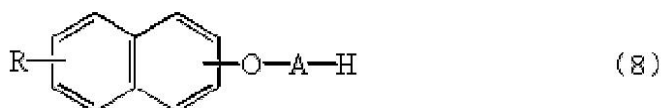
【請求項17】

前記界面活性剤が、ノニオン界面活性剤である請求項16に記載のめっき浴。

【請求項18】

前記ノニオン界面活性剤が、下記化学式(8)又は(9)で表されるポリオキシアルキレンフェニルエーテル系界面活性剤又はポリオキシアルキレンナフチルエーテル系界面活性剤である請求項17に記載のめっき浴。

【化1】



【化2】



[式(8)及び(9)において、Aは、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O})_m$ を表し、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})$ 及び $(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O})$ の存在位置は限定されない。n及びmは0~40の整数であり、n+mは1~40の範囲にある。Rは、水素、水酸基又はアルキル基($\text{C}_1\sim\text{C}_{25}$)を表し、ベンゼン環又はナフタレン環上の位置は限定されない。]

【請求項19】

請求項1~18のいずれかに記載のめっき浴を用いてめっき処理を行うめっき方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水溶液からの金属の還元析出技術に関し、特にシアンを使用しない電気めっき、無電解めっき、金属微粒子の製造及び金属の回収に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

金属をイオン（単純イオン及び錯体を含む）として溶解させた溶液から還元析出させて金属を得る技術は、精錬、金属の回収、めっき或いは金属微粒子の製造などに利用されている。金属をイオンとして溶液に溶解させる最も単純な技術としては、金属を可溶性の金属塩類として溶解させるものがあり、そのためには硫酸塩、塩化物、硝酸塩、スルホン酸塩、ホウフッ酸塩、スルファミン酸塩、リン酸塩等各種の塩類が用いられている。また、このような単純塩が溶解し難い場合、又は、その溶液が安定でない場合、あるいはそのような溶液からは適切な物性の金属皮膜や金属粒子が得られ難い場合には、錯体の形で溶液にすることや、補助的に錯化剤を用いて溶液を安定化することが行われている。このよう

10

な安定な溶液を提供する錯化剤としては、シアンが古くから用いられて来た代表と言える。

また、錯化剤は、合金皮膜や合金粒子を得ようとする場合に2種以上の金属の析出電位を接近させて、その所望する組成の合金を得るといった目的や、金属の析出の際の核発生とその核を起点としての結晶成長のバランスを制御して所望する物性の金属や合金を得るといった目的等にも利用される。

【0003】

公害問題からシアンの使用を制限しようとする動きとも相俟って、上述のような多様な目的について、それぞれに応じて多種多様な錯化剤が開発され利用されている。無機系の錯化剤としては、例えばヨウ素イオンや臭素イオンなどのハロゲンイオン、例えばピロリン酸イオンやトリポリリン酸イオンなどの縮合リン酸系錯化剤、例えばチオ硫酸イオンや亜硫酸イオンなどの硫黄の酸素酸イオン類があり、また、有機系の錯化剤としては、例えばクエン酸、酒石酸及びグルコン酸などのカルボン酸或いはオキシカルボン酸系の錯化剤、例えばEDTA、DTPA、IDA及びNTA等のアミンカルボン酸系の錯化剤、例えば尿素、チオ尿素、コハク酸イミド、ヒダントイン、各種のメルカプトカルボン酸、各種のチオエーテル等の窒素又は硫黄若しくはその両者を含む化合物等、枚挙に暇がない。

20

その中でも、チオ尿素系の化合物は、多くの金属イオンと錯化作用があり、めっき浴の安定化に効果があるとともに、金属表面への吸着作用によって水溶液からの金属の還元析出において結晶形態的な異常析出を抑制し、皮膜を平滑化するなどの効果があるために、多くの系に対して検討されてきた。

30

チオ尿素系の化合物は、多岐にわたる金属の析出に効果があり、第11族金属の銅、銀及び金に対して極めて有効であるとともに、第8～10族金属にも大きい有効性を示し、特にこれらの金属と錫との合金めっきに検討されてきた。さらに、第12族、第13族、第14族、第15族金属に対しても、特に錫と亜鉛、インジウム、鉛及びビスマス等との合金めっきにおいて検討されてきた。

【0004】

チオ尿素系の化合物は、近年の文献によれば、銅-錫合金めっきにおいて多く用いられている。以下にシアンを含有しない銅-錫めっき浴を中心に従来技術について述べる。

古くは、硫酸銅-硫酸錫-硫酸系の浴が既に非シアン浴として非特許文献1で検討されており、これによれば、高い応力を有する合金めっきが得られることが記載されている。

40

非特許文献2には、ピロリン酸を錯化剤とするpH9の浴が開示されている。

非特許文献3及び4には、それぞれトリポリリン酸浴が開示されており、非特許文献3ではpH5.5の浴が、非特許文献4ではpH7.5～8の浴が用いられている。これらの浴には2価の銅イオンと2価の錫イオンが用いられている。

【0005】

一方、2価の銅イオン及び2価の錫イオンを用いた酸性の浴による合金めっきも検討されており、非特許文献5には、硫酸塩浴が開示されている。当該浴では、スペキュラム合金を得ることを目的としており、界面活性剤、クレゾールスルホン酸及びベンザルアセトンを添加した浴から光沢めっきが得られたと報告されている。しかしながら、光沢めっきが得られた電着物組成は、銅が約30%のときであり、スペキュラム組成のめっき皮膜が

50

得られる組成領域では、めっき皮膜組成の電流密度依存性がきわめて大きいものであった。

【 0 0 0 6 】

また、添加剤としてアミン誘導体とエピハロヒドリンとの反応生成物を含有するピロリン酸浴が、特許文献 1 及び 2 に開示されている。これらの浴にも 2 価の銅イオンと 2 価の錫イオンが用いられている。しかしながら、特許文献 1 では、めっき浴の pH を弱アルカリ性の 7 ~ 10、好ましくは 7.5 ~ 9 の範囲に調整するとされており、pH が 7 未満であるとピロリン酸塩がオルソリン酸塩に変化して均一電着性を低下させるなどの悪影響を与え、また、得られるめっきは表面の粗いものとなり正常なめっきとはならない、と記載されている。特許文献 2 では、めっき浴の pH を弱アルカリ性の 7 ~ 10、好ましくは 8 ~ 9 の範囲に調整するとしている。

10

特許文献 3 には、エピハロヒドリンとグリシジルエーテル系化合物よりなる添加剤を含有する銅 - 錫合金めっき用ピロリン酸浴が開示されている。

【 0 0 0 7 】

特許文献 4 には、メチオニン及び / 又はメチオノールを含有し、銅 / 錫組成比が 70 / 30 ~ 20 / 80 に調整された弱酸性 ~ 強酸性の銅 - 錫合金めっき浴が開示されている。

特許文献 5 には、「〔請求項 1〕少なくとも、スズイオンおよび銅イオンと、アルキルスルホン酸と、湿潤剤とを含有する酸性電解質中で被覆すべき支持体をめっきするブロンズ電析法であって、少なくとも 290 g / L の濃度の遊離メタンスルホン酸を有する芳香族非イオン湿潤剤を電解質に添加して、少なくとも 10 %、好ましくは少なくとも 60 % の銅含有量を有する層を電解質から析出させることを特徴とする方法」が開示されている。

20

【 0 0 0 8 】

通常のスペキュラム合金ではなく、黒色皮膜を得るための浴であるが、特許文献 6 には黒色の銅 - 錫合金めっきを得るためのピロリン酸浴が開示されている。この浴には、2 価の銅イオン及び 2 価の錫イオンが用いられている。この浴は、pH 6 ~ 11 に調整され、pH 6 以下では錯化剤であるピロリン酸の加水分解速度が上昇し、浴寿命が短縮されると記載されている。

【 0 0 0 9 】

銅及び錫の合金めっきに関する比較的最近の文献は、少量の銅を含むはんだ付け性皮膜を得るための浴についてのものが多い。これら少量の銅を含むはんだ付け性皮膜を得ることを主目的とする錫 - 銅合金めっきの分野では、例えば、特許文献 7 に、チオ尿素又はその誘導体、2 - メルカプト基含有芳香族化合物及び非イオン界面活性剤を含む錫 - 銅合金電気めっき浴が開示されている。この浴については、その調製に用いる銅塩として、2 価の銅イオンによる銅塩も記載されているが、めっき液中で 1 価の銅イオンを存在させることが当該浴の課題解決における主要な要素であることが説明されている。

30

【 0 0 1 0 】

特許文献 8 には、2 価の銅イオン及び 2 価の錫イオンを用い、ポリオキシエチレンアルキルエーテルを含有する酸性のめっき浴が開示されている。

特許文献 9 には、「基体上へ錫合金を堆積させるための電解質組成物であって、銅イオン、1 つまたはそれ以上の合金化金属のイオン、酸、チオウレア誘導体、並びにアルカノールアミン、ポリエチレンイミン、アルコキシル化芳香族アルコール、およびこれらの組み合わせから選択される添加剤を含む組成物」が開示され、チオウレア誘導体として「1 - アリル - 2 - チオウレアまたは 1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 2 - チオウレア」が記載されている他に、「本発明の電解質組成物において有用なチオウレア誘導体には、次のものが含まれる。例えば、1 - アリル - 2 - チオウレア、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 2 - チオウレア、チオウレア 1, 3 - ジエチル、チオウレア 1, 3 - ジメチル、チオウレア 1 - メチル、チオウレア 1 - (3 - トリル)、チオウレア 1, 1, 3 - トリメチル、チオウレア 1 - (2 - トリル)、チオウレア 1, 3 - ジ(2 - トリル)、およびこれらの組み合わせである」との記載がある。

40

50

特許文献10には、「〔請求項1〕硫酸第一スズ、硫酸銅(II)、硫酸、塩化物、芳香族カルボニル化合物及び界面活性剤を有効成分として含有する水溶液からなるスズ-銅合金めっき液」が開示されている。

【0011】

これら低濃度の銅を含むはんだ付け性錫-銅合金めっき浴の文献、特に上記特許文献には銅と錫の比率としてスペキュラム組成に及ぶ範囲の合金めっきが得られるように記載されているものも少なくないが、あくまで少量の銅を含む錫を主成分とした合金皮膜を得ることを主目的として検討された浴であり、現実にはスペキュラム組成のめっき皮膜を得るための浴としては工業的操業上満足できる性能のものは無い。

【0012】

チオ尿素系化合物は、上述した銅を含むめっき液や銀を含むめっき液等に錯体形成のために用いられるばかりでなく、無電解金めっきの還元剤として用いられることがあり、特許文献11には、「還元剤は、亜硫酸金塩を還元して金を析出させる物質ならば特に限定はない」として、例えば、アスコルビン酸やエリソルビン酸などとともに、チオ尿素、1-アリル-2-チオ尿素、1-アリル-3-(2-ヒドロキシエチル)-2-チオ尿素、1,3-ジエチル-2-チオ尿素、トリメチルチオ尿素、1,3-ジメチルチオ尿素、1-アセチルチオ尿素、N-アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素及びN-メチルチオ尿素等のチオ尿素類が還元剤となり得ることが記載されている。特許文献12にも、1-アリル-2-チオ尿素、1-アリル-3-(2-ヒドロキシエチル)-2-チオ尿素、1,3-ジエチル-2-チオ尿素、トリメチルチオ尿素、1,3-ジメチルチオ尿素、1-アセチルチオ尿素、N-アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、N-メチルチオ尿素などのチオ尿素系化合物が還元剤として開示されている。

さらに、錫-銀合金めっき浴に関しては、例えば特許文献13に、「(a) Ag⁺イオン (b) チオ尿素系化合物、チアゾール系化合物、スルフェンアミド系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバミン酸塩系化合物、ビスフェノール系化合物、ベンツイミダゾール系化合物および有機チオ酸系化合物からなる群より選ばれた含イオウ化合物の一種またはそれ以上 (c) 非イオン界面活性剤 (e) アルカンスルホン酸イオンまたはアルカノールスルホン酸イオンの少なくとも一種またはそれ以上を含有し、シアン系化合物を含まないことを特徴とする銀めっき浴」が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開平10-102278号公報

【特許文献2】特開2001-295092号公報

【特許文献3】特開2004-35980号公報

【特許文献4】特開2004-10907号公報

【特許文献5】特表2005-537394号公報

【特許文献6】特開2004-91882号公報

【特許文献7】特開2002-80993号公報

【特許文献8】特開2000-355791号公報

【特許文献9】特開2004-308006号公報

【特許文献10】特開2005-307227号公報

【特許文献11】特開2006-249485号公報

【特許文献12】特開2003-41378号公報

【特許文献13】特許第3012182号公報

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys William H. Safranek p139 American Elsevier Publishing Company, Inc. 1974

【非特許文献2】金属表面技術便覧 改訂新版 昭和51年11月30日初版 社団法人

10

20

30

40

50

金属表面技術協会編集 日刊工業新聞社発行 p 3 7 1

【非特許文献3】久米ら 表面技術協会 第90回講演大会要旨集 p 3 3 (1 9 9 4)

【非特許文献4】久米ら 金属表面技術 4 6 (9) 8 2 9 (1 9 9 5)

【非特許文献5】松田ら 金属表面技術 3 1 (1 0) 5 5 1 (1 9 8 0)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

しかしながら、従来検討されてきたチオ尿素系化合物を用いためっき浴は、浴の経時安定性、形成されるめっき皮膜の平滑性や外観の均一性、合金めっきの際のめっき浴と皮膜組成との金属比率の一致性、及び、めっき皮膜組成の電流密度依存性などにおいて、近年増大するめっき皮膜性能向上の要請には対応できていない。そこで、本発明は、良好なめっき皮膜性能を実現するめっき浴及びそれを用いためっき方法を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究したところ、めっき浴に含有させるチオ尿素系化合物を形成する鎖中に、チオエーテル基を導入することによって、めっき液の錯化作用及び吸着作用を向上させるとともに溶解性も高めることで、浴の経時安定性が良好で、形成されるめっき皮膜の平滑性や外観の均一性に優れ、高電流密度にも対応が可能であり、特に錫を含有した際に、めっき浴と皮膜組成との金属比率の一致性が良好で、めっき皮膜組成の電流密度依存性が少ないめっき浴が得られることを見出した。

20

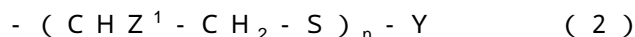
【0017】

上記知見を基礎として完成した本発明は一側面において、実質的にシアン化合物を含有せず、

(A) 化学式(1)

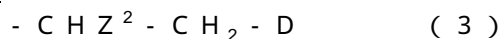


[(1)における X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、水素、アルキル、アリル又は下記化学式(2)



のいずれかで表される基である。(2)における Z^1 は、水素又はメチル基であり、 n は1~10の整数を表し、 Y は、下記化学式(3)

30



で表される基である。(3)における Z^2 は、水素又はメチル基であり、 D は、 $S H$ 、 $O H$ 、 $N X^5 X^6$ 又は $C O O H$ である。前記 X^5 及び X^6 は、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルであり、互いに同一又は異なっていてよい。また、前記 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のうち、少なくとも一つは(2)で表される基である。]

で表されるチオ尿素系化合物、

(B) めっき金属として銅、銀、金、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、及び、ビスマスから選ばれた金属の水溶性塩又は水溶性錯体の一種又は二種以上、を含有するめっき浴である。

40

【0018】

また、本発明に係るめっき浴は一実施形態において、前記 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のうち、化学式(2)で表される基ではない X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 が、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルである。

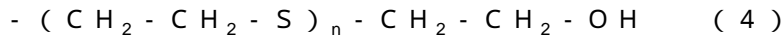
【0019】

また、本発明に係るめっき浴は一実施形態において、化学式(1)で表されるチオ尿素系化合物の X^1 及び X^4 が、いずれも水素である。

【0020】

50

また、本発明に係るめっき浴は別の一実施形態において、化学式(1)で表されるチオ尿素系化合物の X^3 が、化学式(4)



[nは1~3の整数を表す]

で表される。

【0021】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、めっき金属として、銅、銀、及び、金から選ばれた金属の水溶性塩又は水溶性錯体の一種又は二種以上、及び、錫の水溶性塩又は水溶性錯体を含有する。

【0022】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、めっき金属として、銅の水溶性塩又は水溶性錯体、及び、錫の水溶性塩又は水溶性錯体を含有する。

【0023】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、めっき浴中の銅イオン濃度(g/L)が、錫イオン濃度(g/L)よりも大きい。

【0024】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、めっき金属として、銀の水溶性塩又は水溶性錯体、及び、錫の水溶性塩又は水溶性錯体を含有する。

【0025】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、めっき金属として、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び、白金から選ばれた金属の水溶性塩又は水溶性錯体の一種又は二種以上、及び、錫の水溶性塩又は水溶性錯体を含有する。

【0026】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、めっき金属として、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、及び、ビスマスから選ばれた金属の水溶性塩又は水溶性錯体の一種又は二種以上、及び、錫の水溶性塩又は水溶性錯体を含有する。

【0027】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、さらに一種又は二種以上の遊離酸を1~200g/Lの濃度で含有する。

【0028】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、金属の水溶性塩が酸を含有し、当該酸及び遊離酸の少なくともいずれかのイオンが、硫酸イオン又は有機スルホン酸類のイオンである。

【0029】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、有機スルホン酸類が、炭素数1から5までのアルカンスルホン酸又はヒドロキシルアルカンスルホン酸である。

【0030】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、さらに(D)塩化物イオンを含有する。

【0031】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、さらに(E)下記化学式(5)、(6)及び(7)から選ばれる炭素数が10以下で水酸基を置換基として有する飽和脂肪族アルコール類、及び、炭素数が6以下の脂肪族ケトン類から選ばれる化合物の、1種又は2種以上を含有する：

化学式(5)



[式(5)において、nはmより大きく且つ10以下の整数であり、mは1~6の整数を表す。Xは水素又は水酸基であって、全て同一又は互いに異なってよく、少なくとも

10

20

30

40

50

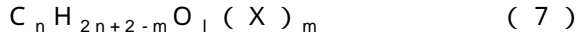
一つは水酸基である。Xが結合する炭素の位置は問わず、炭素鎖は分岐していてもよい。
]

で表される鎖状の飽和脂肪族のアルコール、
化学式(6)



[式(6)において、nはmより大きく且つ10以下の整数であり、mは1~6の整数を表す。Xは水素又は水酸基であって、全て同一又は互いに異なってよく、少なくとも一つは水酸基である。Xが結合する炭素の位置は問わず、炭素鎖は分岐していてもよい。
]

で表される環状の飽和脂肪族のアルコール、
化学式(7)



[式(7)において、nはmより大きく且つ10以下の整数であり、mは1~6の整数を表す。lはn-2以下の整数を表す。Xは水素又は水酸基であって、全て同一又は互いに異なってよく、少なくとも一つは水酸基である。Xが結合する炭素の位置は問わず、炭素鎖は分岐していてもよい。Oはエーテル性の酸素を表し、2つの炭素の間にあるが、その位置は問わない。]

で表されるエーテル結合を有した鎖状の飽和脂肪族のアルコールエーテル。

【0032】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、さらに(F)界面活性剤
を含有する。 20

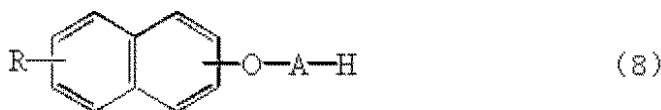
【0033】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、界面活性剤が、ノニオン
界面活性剤である。

【0034】

また、本発明に係るめっき浴は更に別の一実施形態において、ノニオン界面活性剤が、
下記化学式(8)又は(9)で表されるポリオキシアルキレンフェニルエーテル系界面活
性剤又はポリオキシアルキレンナフチルエーテル系界面活性剤である。

【化1】



【化2】



[式(8)及び(9)において、Aは、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O})_m$ を表し、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})$ 及び $(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O})$ の存在位置は限定されない。n及びmは0~40の整数であり、n+mは1~40の範囲にある。Rは、水素、水酸基又はアルキル基($\text{C}_1\sim\text{C}_{25}$)を表し、ベンゼン環又はナフタレン環上の位置は限定されない。]

【0035】

また、本発明は別の一側面において、上記めっき浴を用いてめっき処理を行うめっき方
法である。

【0036】

また、本発明は別の一側面において、上記めっき浴を用いて形成されためっき製品であ
る。また、本発明のめっき製品は、一実施形態において、前記めっき浴により形成され
ためっき皮膜において、銅の質量が錫の質量より大きい。

【発明の効果】

【0037】

10

20

30

40

50

本発明により、シアンを実質的に含有せず作業環境上安全で、浴の経時安定性及び形成されるめっき皮膜の平滑性や外観の均一性に優れ、高電流密度にも対応が可能であり、特に錫を含有した際に、めっき浴と皮膜組成との金属比率の一致性が良好で、めっき皮膜組成の電流密度依存性が少ないめっき浴を提供することが可能となる。

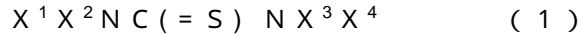
【発明を実施するための形態】

【0038】

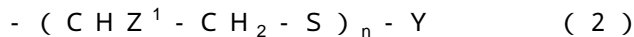
(めっき浴)

本発明のめっき浴は、実質的にシアン化合物を含有せず、少なくとも、

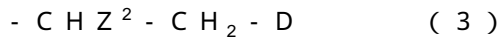
(A) 化学式(1)



[(1)における X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、水素、アルキル、アリル又は下記化学式(2)



のいずれかで表される基である。(2)における Z^1 は、水素又はメチル基であり、 n は1~10の整数を表し、 Y は、下記化学式(3)



で表される基である。(3)における Z^2 は、水素又はメチル基であり、 D は、 $S H$ 、 $O H$ 、 $N X^5 X^6$ 又は $C O O H$ である。前記 X^5 及び X^6 は、互いに同一又は異なっていてよい。また、前記 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のうち、少なくとも一つは(2)で表される基である。]

で表されるチオ尿素系化合物、

(B) めっき金属として第4~6周期の第8~11族、水銀を除く第12族、第13族、第14族、及び、第15族から選ばれた金属の水溶性塩又は水溶性錯体の一種又は二種以上、

を含有する。

【0039】

めっき金属が析出しつつある過程において、上述の $N - C (= S) - N$ からなる部分は析出面に対して平面的に配置されるほうがよいものと考えられる。このため、必須の条件ではないが、2つの窒素にはそれぞれ一つづつ水素が結合している、すなわち、化学式(1)で表されるチオ尿素系化合物の X^1 及び X^4 が、いずれも水素であることが好ましい。

【0040】

化学式(1)の化合物の X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のうち、少なくとも一つは化学式(2)で表される基であり、水溶性を増すために、末端はメルカプト基、水酸基、アミノ基又はカルボキシル基が存在していることが好ましい。また、このとき X^1 及び X^4 が水素であることが好ましい。また、合成の容易さや臭気抑制等の観点から、末端の基は $O H$ が好ましい。即ち、化学式(4)で表される構造が好ましい。

化学式(4)中の $- (C H_2 - C H_2 - S)$ の繰り返し数 n は、1~10が好ましく、さらに1~3がより好ましい。

【0041】

化学式(1)における2つの N のいずれにも化学式(2)で表される基が結合されているものも好適に用いられている。また、化学式(1)における N に結合するものは、溶解性の点から炭素数を4以下とした $C_1 \sim C_4$ のアルキルやアリルも好適に用いられる。

化学式(1)で表されるチオ尿素系化合物が、錯化作用と吸着作用を有していることは既に述べたが、これまでの検討結果から、主錯化剤として用いる他に、さらに第二錯化剤又は補助錯化剤的な用法、及び、添加剤的にさらに少量を添加する用法がより効果的であることがわかっている。これらの含有濃度は、めっき浴中の金属濃度、電流密度及び温度等によって適宜選択されるが、0.01~200g/L程度が好ましい。主に補助錯化剤的に用いる場合には、10~100g/L程度がさらに好ましい。また、主に添加剤的に用いる場合には、0.05~10g/L程度が好ましい。

【0042】

10

20

30

40

50

このような化合物としては、例えば、

- 1, 3 - ビス [2 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素、
 - 1 - [2 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) エチル] - 3 - メチル - 2 - チオ尿素、
 - 1 - { 2 - [2 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) エチルチオ] エチル } - 3 - メチル - 2 - チオ尿素、
 - 1, 3 - ビス [2 - (2 - アミノエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素、
 - 1, 3 - ビス [2 - (1 - メチル - 2 -メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素、
 - 1, 3 - ビス [1 - メチル - 2 - (2 -メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素、
 - 1, 3 - ビス (2 -メルカプトエチル) - 1, 3 - ビス [2 - (2 -メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素、
 - 1 - [2 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) エチル] - 3 - [2 - (2 -メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素、
 - 1 - (2 -メルカプトエチル) - 3 - [2 - (2 -メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素、
 - 1 - アリル - 3 - (2 -メルカプトエチル) - 2 - チオ尿素、
- などが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

このような化合物は、例えば常法又は当該分野で公知の方法によって製造することができる。具体的には、対称形の化学式 (1) のチオ尿素系化合物は、対応するアミン化合物と二硫化炭素との反応又はチオホスゲンとの反応により得ることができる。また、非対称形のチオ尿素系化合物は、イソチオシアナートと対応するアミン化合物との反応によって得ることができる。各化合物の量や反応条件等は、当該分野で公知の方法又はその方法に準じて、適宜調整することができる。

【 0 0 4 4 】

金属を還元析出させるための水溶液には、金属の種類として第 4 ~ 6 周期の第 1 1 族から選ばれた金属、即ち銅、銀、金、第 4 ~ 6 周期の第 8 ~ 1 0 族から選ばれた金属、即ち、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、さらに第 4 ~ 6 周期の水銀を除く第 1 2 族、タリウムを除く第 1 3 族、第 1 4 族、砒素を除く第 1 5 族から選ばれた金属、即ち、亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、ビスマスから選ばれる 1 種又は 2 種以上が含まれる。

上記水溶液は、単一金属の析出のためにも好適に用いられるが、二種以上の金属の共析に一層好適に用いられる。特に、錫とそれらの金属との共析に好適に用いられ、その中でも特に第 1 1 族金属と錫との共析、即ち銅 - 錫、銀 - 錫、金 - 錫の共析に極めて好適に用いられる。

【 0 0 4 5 】

本発明のチオ尿素系化合物が銅 - 錫系合金めっきに好適に用いられることは前述した。銅 - 錫系合金めっき浴には、大別して 1 % 以下の銅を含む錫 - 銅系合金皮膜を得るための浴と 5 0 % 以上の銅を含む銅 - 錫系合金皮膜 (スペキュラム又はブロンズ) の浴があり、本発明のチオ尿素系化合物は両者に好適に用いられるが、特に後者、すなわち 5 0 % 以上の銅を含む合金皮膜を得るために極めて好適に用いられる。

本発明のチオ尿素系化合物を用いためっき浴は、電流密度によらず浴中の銅イオン / 錫イオン比率に近い組成のめっき皮膜が得られるので、浴中の銅イオン濃度が錫イオン濃度よりも濃いほうが好ましい。

また、本発明のチオ尿素系化合物は、錫 - 銀系合金めっき浴に対しても好適に用いられ、特に銀が 3 . 5 % の共晶組成に近い組成の皮膜を得るためのめっき浴に好適に用いられる。

めっき浴中の金属イオンの濃度は、めっき対象物やめっき方法 (バレル、ラック及び連

10

20

30

40

50

続)に応じて適宜変更すればよいが、概ね合計して1~200g/Lの濃度が好ましく、5~100g/Lの濃度がより好ましい。

【0046】

本発明のめっき浴に供給する金属イオンの供給源としては、公知の化合物が用いられる。具体的には、硫酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸、リン酸、ピロリン酸、スルファミン酸、ホウフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸等の無機酸の金属塩、メタンスルホン酸塩に代表される後述する各種有機スルホン酸との塩、酢酸、クエン酸、グルコン酸、酒石酸、乳酸、コハク酸、ギ酸等に代表される各種有機カルボン酸との塩等が挙げられる。また、該金属の酸化物を酸や錯化剤に溶解する形で供給源とすることもできる。特に、硫酸塩、メタンスルホン酸塩、2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸(イセチオン酸)塩、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸(2-プロパノールスルホン酸)塩、ハロゲン化アルカンスルホン酸塩、ハロゲン化アルカノールスルホン酸塩等が好適に用いられる。

10

【0047】

本発明のめっき浴は、広範囲のpH条件でめっきが可能である。このため、酸性条件下に保つことによって、少量のチオ尿素系化合物の添加で全金属を配位させることができる。従って、pH2未満でのめっきが好ましく、pH1以下でのめっきがより好ましい。従って、酸は上記のように必須成分の銅及び錫を溶解させるために必要であるばかりでなく、めっき浴をpH2未満に保つための遊離酸としても必要である。遊離酸の濃度は、酸の種類にも依存するが、1~200g/Lであるのが好ましく、10~100g/Lであるのがより好ましい。

20

【0048】

酸の種類としては、銅及び錫塩の説明で述べた公知の酸類の一種又は二種以上が好適に用いられるが、その中でも硫酸又は有機スルホン酸類が一層好適に用いられる。

上記有機スルホン酸としては、脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸のいずれもが好適に用いられるが、脂肪族スルホン酸が一層好適に用いられる。脂肪族スルホン酸としては、アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸あるいはそれらの水素をハロゲンで置換したハロゲン化アルカンスルホン酸やハロゲン化アルカノールスルホン酸等の脂肪族スルホン酸が好適に用いられる。

上記アルカンスルホン酸としては、具体的には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、2-ブタンスルホン酸、及び、ペンタンスルホン酸などが挙げられる。また、それらの中でも、メタンスルホン酸が一層好適に用いられる。

30

上記アルカノールスルホン酸としては、具体的には、2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸(イセチオン酸)、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸(2-プロパノールスルホン酸)、2-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシペンタン-1-スルホン酸などの他、1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、4-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、及び、2-ヒドロキシヘキサン-1-スルホン酸などが挙げられる。また、それらの中でも、2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸(イセチオン酸)、及び、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸(2-プロパノールスルホン酸)が一層好適に用いられる。

40

上記ハロゲン化アルカンあるいはアルカノールスルホン酸としては、例えば、モノクロロメタンスルホン酸、パークロロエタンスルホン酸、トリクロロジフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、モノクロロジフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸、テトラクロロプロパンスルホン酸、トリクロロジフルオロエタンスルホン酸、モノクロロエタノールスルホン酸、ジクロロプロパノールスルホン酸、及び、モノクロロジフルオロヒドロキシプロパンスルホン酸等が挙げられる。

【0049】

本発明のめっき浴には、さらに必須の成分として塩化物イオンを含有させることができる。塩化物イオンの添加濃度は、5mg/L以上であるのが好ましく、10mg/L以上

50

であるのがより好ましく、20 mg/L以上であるのが最も好ましい。特に銅を含有するめっき浴で塩化物イオンの添加が効果的であり、外観の向上、めっき皮膜の平滑性、及び、付きまわり性等の向上に有効である。

【0050】

本発明のめっき浴は、さらに(E)下記化学式(5)、(6)及び(7)から選ばれる炭素数が10以下で水酸基を置換基として有する飽和脂肪族アルコール類、及び、炭素数が6以下の脂肪族ケトン類から選ばれる化合物の、1種又は2種以上を含有してもよい：化学式(5)



[式(5)において、nはmより大きく且つ10以下の整数であり、mは1~6の整数を表す。Xは水素又は水酸基であって、全て同一又は互いに異なってよく、少なくとも一つは水酸基である。Xが結合する炭素の位置は問わず、炭素鎖は分岐していてもよい。]

で表される鎖状の飽和脂肪族のアルコール、

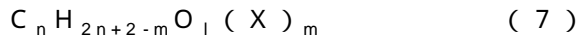
化学式(6)



[式(6)において、nはmより大きく且つ10以下の整数であり、mは1~6の整数を表す。Xは水素又は水酸基であって、全て同一又は互いに異なってよく、少なくとも一つは水酸基である。Xが結合する炭素の位置は問わず、炭素鎖は分岐していてもよい。]

で表される環状の飽和脂肪族のアルコール、

化学式(7)



[式(7)において、nはmより大きく且つ10以下の整数であり、mは1~6の整数を表す。lはn-2以下の整数を表す。Xは水素又は水酸基であって、全て同一又は互いに異なってよく、少なくとも一つは水酸基である。Xが結合する炭素の位置は問わず、炭素鎖は分岐していてもよい。Oはエーテル性の酸素を表し、2つの炭素の間にあるが、その位置は問わない。]

で表されるエーテル結合を有した鎖状の飽和脂肪族のアルコールエーテル。

【0051】

炭素数が10以下で水酸基を置換基として有する飽和脂肪族アルコール類、及び、炭素数が6以下の脂肪族ケトン類として具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1,6-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、1,2-エタンジオール(エチレングリコール)、1,2-プロパンジオール(プロピレングリコール)、1,3-プロパンジオール(トリメチレングリコール)、1,2,3-プロパントリオール(グリセロール)、及び、ソルビトールなどが好適に用いられ、中でもメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキシルアルコール、1,2-エタンジオール(エチレングリコール)、1,2-プロパンジオール(プロピレングリコール)、アセトン、及び、メチルエチルケトンなどが一層好適に用いられる。

【0052】

本発明のめっき浴には、界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤としては、公知のカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、及び、ノニオン系界面活性剤が適宜単独に、又は、併用して用いられる。これらの界面活性剤の中でも、ノニオン系界面活性剤が一層好適に用いられる。

【0053】

カチオン系界面活性剤としては、テトラ低級アルキルアンモニウムハライド、アルキルトリメチルアンモニウムハライド、ヒドロキシエチルアルキルイミダゾリン、ポリオキシエチレンアルキルメチルアンモニウムハライド、アルキルベンザルコニウムハライド、ジ

10

20

30

40

50

アルキルジメチルアンモニウムハライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムハライド、アルキルアミン塩酸塩、アルキルアミン酢酸塩、アルキルアミンオレイン酸塩、アルキルアミノエチルグリシン、及び、アルキルピリジニウムハライド系等が好適に用いられる。

【 0 0 5 4 】

アニオン系界面活性剤としては、アルキル（又はホルマリン縮合物） - - ナフタレンスルホン酸（又はその塩）、脂肪酸セッケン、アルキルスルホン酸塩系、 - オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル（又はアルコキシ）ナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルエーテルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、
10
ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸エステル酸塩、高級アルコールリン酸モノエステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸（塩）、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキロイルザルコシン、アルキロイルザルコシネート、アルキロイルメチルアラニン塩、N - アシルスルホカルボン酸塩、アルキルスルホ酢酸塩、アシルメチルタウリン酸ナトリウム、アルキル脂肪酸グリセリン硫酸エステル塩、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリル硫酸ナトリウム、アルキルスルホカルボン酸エステル塩系、アルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルポリオキシエチレンスルホコハク酸、及び、スルホコハク酸モノオレイルアミドナトリウム塩（又は、そのアンモニウム塩やT E A 塩）等が好適に用いられる。
20

【 0 0 5 5 】

両性界面活性剤としては、2 - アルキル - N - カルボキシメチル（又はエチル） - N - ヒドロキシエチル（又はメチル）イミダゾリニウムベタイン、2 - アルキル - N - カルボキシメチル（又はエチル） - N - カルボキシメチルオキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ジメチルアルキルベタイン、N - アルキル - - アミノプロピオン酸（又はそのナトリウム塩）、アルキル（ポリ）アミノエチルグリシン、N - アルキル - N - メチル - - アラニン（又はそのナトリウム塩）、及び、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が好適に用いられる。

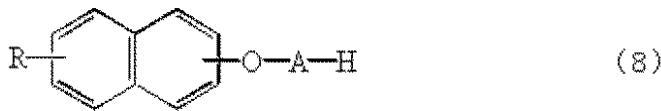
【 0 0 5 6 】

ノニオン系界面活性剤或いは界面活性を有する高分子化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（又はエステル）、ポリオキシアルキレンフェニル（又はアルキルフェニル）エーテル、ポリオキシアルキレンナフチル（又はアルキルナフトチル）エーテル、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル（又は該フェニル基にさらにポリオキシアルキレン鎖を付加した）、ポリオキシアルキレンビスフェノールエーテル系、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキ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縮合物付加物、ポリオキシアルキレン脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレンヒマシ油（又は / 及び硬化ヒマシ油）、ポリオキシアルキレン
30
アルキルフェニルホルマリン縮合物、グリセリン（又はポリグリセリン）脂肪酸エステル系界面活性剤、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ソルビタンモノ（セスキ、トリ）脂肪酸エステル系界面活性剤、高級脂肪酸モノ（ジ）エタノールアミド、アルキル・アルキロードアミド、オキシエチレンアルキルアミン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンジアミン、ポリビニルピロリドン、及び、ポリエチレンイミン等が好適に用いられる。
40

【 0 0 5 7 】

ノニオン界面活性剤としては、下記化学式（ 8 ）又は（ 9 ）で表されるポリオキシアルキレンフェニルエーテル系界面活性剤又はポリオキシアルキレンナフチルエーテル系界面活性剤が最も好適に用いられる。
50

【化3】



【化4】



[式(8)及び(9)において、Aは、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O})_m$ を表し、 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})$ 及び $(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O})$ の存在位置は限定されない。n及びmは0~40の整数であり、 $n+m$ は1~40の範囲にある。Rは、水素、水酸基又はアルキル基($\text{C}_1\sim\text{C}_{25}$)を表し、ベンゼン環又はナフタレン環上の位置は限定されない。]

【0058】

これら界面活性剤の濃度は適宜選択されるが、概ね0.001~50g/Lの範囲であるのが好ましく、さらに0.01~50g/Lの範囲であるのがより好ましい。

【0059】

本発明のめっき浴には、さらに公知の平滑化剤、光沢剤、半光沢剤等を添加してもよい。それらの添加剤には、アゾール系化合物、チオフェン系化合物、染料系化合物、及び、スルフィド類などが含まれる。

【0060】

アゾール化合物としては、テトラゾール類、イミダゾール類、ベンズイミダゾール類、ピラゾール類、インダゾール類、チアゾール類、ベンゾチアゾール類、オキサゾール類、ベンゾオキサゾール類、トリアゾール類及びそれらの誘導体等が好適に用いられる。

これらの中でイミダゾール類、ピラゾール類、インダゾール類、トリアゾール類がさらに好適に用いられ、特にトリアゾール類が最も好適に用いられる。

【0061】

イミダゾール類としては、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-アミノイミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、イミダゾール-4-カルボン酸、ベンズイミダゾール、1-メチルベンズイミダゾール、2-メチルベンズイミダゾール、2-エチルベンズイミダゾール、2-ブチルベンズイミダゾール、2-オクチルベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2-トリフルオロメチルベンズイミダゾール、4-メチルベンズイミダゾール、2-クロロベンズイミダゾール、2-ヒドロキシベンズイミダゾール、2-アミノベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メチルチオベンズイミダゾール、5-ニトロベンズイミダゾール、ベンズイミダゾール-5-カルボン酸、トリス(2-ベンズイミダゾリルメチル)アミン、2,2'-テトラ(又はオクタ)メチレン-ジベンズイミダゾール、等であり、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリス(2-ベンズイミダゾリルメチル)アミン、及び、2,2'-テトラ(又はオクタ)メチレン-ジベンズイミダゾールがさらに好適に用いられる。

【0062】

ピラゾール類又はインダゾール類としては、ピラゾール、3-メチルピラゾール、4-メチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-トリフルオロメチルピラゾール、3-アミノピラゾール、ピラゾール-4-カルボン酸、4-プロモピラゾール、4-ヨードピラゾール、インダゾール、5-アミノインダゾール、6-アミノインダゾール、5-ニトロインダゾール、及び、6-ニトロインダゾール等が好適に用いられ、ピラゾール、

10

20

30

40

50

3 - アミノピラゾールが一層好適に用いられる。

【0063】

イミダゾール類、ピラゾール類、インダゾール類以外の上述の化合物類、即ち、テトラゾール類、チアゾール類、ベンゾチアゾール類、オキサゾール類、ベンゾオキサゾール類等の具体例としては、テトラゾール及びその誘導体として、テトラゾール、5 - アミノテトラゾール、5 - メルカプト - 1 - メチルテトラゾール、及び、5 - メルカプト - 1 - フェニルテトラゾール等が、チアゾール又はベンゾチアゾール及びその誘導体として、チアゾール、4 - メチルチアゾール、5 - メチルチアゾール、4, 5 - ジメチルチアゾール、2, 4, 5 - トリメチルチアゾール、2 - プロモチアゾール、2 - アミノチアゾール、ベンゾチアゾール、2 - メチルベンゾチアゾール、2, 5 - ジメチルベンゾチアゾール、2 - フェニルベンゾチアゾール、2 - クロロベンゾチアゾール、2 - ヒドロキシベンゾチアゾール、2 - アミノベンゾチアゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール、及び、2 - メチルチオベンゾチアゾール等が、オキサゾール又はベンゾオキサゾール及びその誘導体として、イソオキサゾール、アントラニル、ベンゾオキサゾール、2 - メチルベンゾオキサゾール、2 - フェニルベンゾオキサゾール、2 - クロロベンゾオキサゾール、2 - ベンゾオキサゾリノン、及び、2 - メルカプトベンゾオキサゾール等が、トリアゾール類及びその誘導体として、2 H - 1, 2, 3 - トリアゾール - 2 - エタノール、N - トリメチルシリル - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 5 - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾール、5, 5' - ジアミノ - 3, 3' - ビス - 1, 2, 4 - トリアゾール、4 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 4 - プロパノール、1, 2 - ジヒドロキシ - 5 - (フェニルメチル) - 3 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - チオン、1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - 酢酸、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - エタノール、1, 5 - ジメチル - 1 H - 1, 2, 3 - トリアゾール - 4 - カルボン酸、5 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - カルボン酸、2 H - 1, 2, 3 - トリアゾール - 2 - 酢酸、1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - カルボン酸、1 - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - カルボン酸エステル、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、4 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、1 H - 1, 2, 3 - トリアゾール - 1 - エタノール、1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - カルボン酸エチルエステル、3 - アミノ - 5 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、4 - アミノ - 3 - ヒドラジノ - 5 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、4 - メチル - 3 - (メチルチオ) - 5 - フェニル - 4 H - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2 - ジヒドロキシ - 5 - (3 - ピリジニル) - 3 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - チオン、1, 2, 4 - トリアゾールナトリウム塩、1 H - 1, 2, 3 - トリアゾール - 1 - 酢酸エチルエステル、1 H - 1, 2, 3 - トリアゾール - 1 - 酢酸、2 H - 1, 2, 3 - トリアゾール - 1 - 酢酸エチルエステル、2 H - 1, 2, 3 - トリアゾール - 1 - 酢酸、1 - (3 - アミノプロピル) - 1 H - 1, 2, 3 - トリアゾール二塩酸塩、3 - アミノ - 5 - メチルメルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、5 - メチルメルカプト - 1, 2, 3 - トリアゾール、エチル - 2 - (1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イル) 酢酸、5 - メルカプト - 1, 2, 3 - トリアゾールナトリウム塩、4 - (2 - ヒドロキシエチル) - 1, 2, 4 - トリアゾール、5 - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - チオール、1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、5 - メチルベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールナトリウム塩、ベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、6 H, 1 2 H - ベンゾトリアゾロ [2, 1 - a] ベンゾトリアゾール、4 - メチルベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール - 4 - カルボン酸、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - t - ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3', 5' - ジ - tert - ブチル - 2' - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾールナトリウム塩、トリルトリアゾールカリウム塩、1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール、及び、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタアクリロキシエチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール等が好適に用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

チオフェン系化合物及びその誘導体としては、チオフェン、2 - ブロモチオフェン、2 - チオフェンカルボニトリル、3 - ドデシルチオフェン、4 - ジベンゾチオフェン - 4 - ホウ酸、テトラヒドロチオフェン、ベンゾチオフェン - 3 - ホウ酸、テトラヒドロチオフェン - 1 , 1 - ジオキシド、2 - (アセチルアミノ)チオフェン、2 - ベンゾイルチオフェン、3 - チオフェンアセトニトリル、2 - アミノ - 5 - メチルチオフェン - 3 - カルボニトリル、4 - メチル - 2 - チオフェンカルボン酸、2 - クロロ - 3 - メチルチオフェン、3 - [(クロロアセチル)アミノ] - 2 - チオフェンカルボン酸メチルエステル、3 - アセチルチオフェン、5 - クロロチオフェン - 2 - ホウ酸、5 - メチルチオフェン - 2 - ホウ酸、2 - チオフェンスルホニルクロライド、4 - ブロモ - 2 - チオフェンカルボン酸、3 - クロロメチル - 2 - メチルベンゾチオフェン、3 - ホルミルチオフェン - 2 - ホウ酸、3 - ホルミル - 2 - チオフェンホウ酸、3 - クロロ - 4 - メチルチオフェンカルボン酸メチルエステル、3 - メトキシチオフェン、3 - アミノチオフェン、4 - ブロモチオフェン - 2 - カルボアルデヒド、2 - チオフェン酢酸、5 - メチル - 2 - チオフェンカルボン酸、2 - アミノ - 3 , 5 - ジニトロチオフェン、5 - アセチル - 2 - チオフェンホウ酸、2 - チオフェンアセトニトリル、2 - (アセチルアミノ) - 3 - チオフェンカルボン酸メチルエステル、2 - チオフェンカルボン酸ヒドラジド、3 - メチル - 2 - チオフェンカルボン酸、5 - クロロチオフェン - 2 - カルボン酸、2 , 5 - ジメチル - 3 - ホルミルチオフェン、4 - ブロモ - 3 - メチル - 2 - チオフェンカルボニルクロライド、5 - クロロチオフェン - 2 - スルホニルクロライド、2 - チオフェンメチルアミン、チオフェン - 2 - メチルアミン、3 - クロロ - 6 - メトキシベンゾチオフェンカルボン酸、3 - メチルベンゾチオフェン - 2 - カルボン酸、2 , 4 - ジブロモチオフェン、2 , 3 , 5 - トリブロモチオフェン、2 , 5 - ジブロモチオフェン、2 , 5 - ジクロロチオフェン、2 - ヨードチオフェン、4 - ブロモ - 2 - プロピオニルチオフェン、4 - ブロモ - 2 - プロピルチオフェン、3 - ブロモ - 5 - メチル - 2 - チオフェンカルボアルデヒド、2 , 5 - ジクロロ - 3 - アセチルチオフェン、 - (フェニルメチレン) - 2 - チオフェンアセトニトリル、チオフェン - 2 - アセチルクロライド、3 - ブロモ - 2 - クロロチオフェン、4 - ブロモ - 5 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 2 - チオフェンカルボン酸、5 - アセチル - 2 - チオフェンカルボン酸、2 , 5 - カルボキシチオフェン、2 , 5 - チオフェンジカルボン酸、2 , 5 - ビス(メトキシカルボニル)チオフェン、2 - ホルミルチオフェン - 3 - ホウ酸、3 - ホルミル - 4 - チオフェンホウ酸、5 - ブロモチオフェン - 2 - カルボアルデヒド、2 , 5 - ジアセチルチオフェン、チオフェン - 3 - カルボアルデヒド、3 - ヒドロキシ - 3 チオフェンカルボン酸メチルエステル、チオフェン - 2 - カルボン酸、2 - チオフェンカルボニルクロライド、5 - ブロモ - 4 - メチル - 2 - チオフェンカルボン酸、2 , 5 - ジクロロチオフェン - 3 - スルホニルクロライド、2 - チオフェン酢酸エチルエステル、チオフェン - 2 - カルボキサミド、3 - メチル - 2 - チオフェンカルボアルデヒド、3 - チオフェン酢酸メチルエステル、2 - ヨードメチルチオフェン、4 - クロロチオフェン - 2 - カルボン酸、2 - ニトロチオフェン、及び、3 - メチル - 2 - チオフェンカルボニルクロライド等が好適に用いられる。

【 0 0 6 5 】

また、その他の添加剤として、異節環状チオン化合物、アミド又はイミド化合物、アミノ酸、二重結合を有する硫黄を含む鎖状の2級アミン、及び、二重結合を有する硫黄を含む環状チオール化合物を用いてもよく、それらの具体例として、ピリジン、ピリミジン、ピペリジン、ピペラジン、トリアジン骨格を有するアミノ化合物又はチオール化合物等である。これらをさらに具体的に例示すれば、3 - アミノロダニン、3 - チオウラゾール、2 - チオウラミル、4 - チオウラミル、2 , 5 - ジオキソ - 4 - チオ - ヘキサヒドロピリミジン、4 , 6 - ジオキソ - 2 - チオ - ヘキサヒドロピリミジン及び2 , 6 - ジオキソ - 4 - チオ - ヘキサヒドロピリミジン、グルタミン酸イミド、コハク酸イミド、グルタミン酸、アルギニン、バリン、チオセミカルバジド、ジメルカプトチアジアゾール、チオサリチル酸、ベンゾオキサゾール、チオベンズアミド、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリ

ジン、4 - アミノピリジン、アミノピリミジン、N - アミノピロリジン、N - アミノメチルピロリジン、N - アミノエチルピロリジン、N - アミノペリジン、N - アミノメチルピペリジン、N - アミノエチルピペリジン、N - アミノピペラジン、N - アミノメチルピペラジン、N - アミノエチルピペラジン、及び、トリアジンチオール等が好適に用いられる。

【0066】

上述した添加剤は、0.001 ~ 50 g / L の範囲で好適に用いられ、0.05 ~ 10 g / L の範囲で一層好適に用いられる。

【0067】

その他、めっき皮膜の厚さや均一性を改善するために極微量で添加されて効果を示す化合物も好適に用いられる。それらの中には、ビス(3 - スルホプロピル)スルファイド2ナトリウムや染料系化合物等がある。

染料系化合物としては、フェナジンクラス(サフラニンタイプ)の染料およびフェナジンアゾ染料(Janus Green Bタイプ)等が好適に用いられる。また、そのめっき浴中での濃度は、約1 ppb ~ 約1 g / L が好ましく、約10 ppb ~ 約500 ppm がより好ましい。

【0068】

(めっき方法)

本発明のめっき浴を用いためっき方法としては、特に限定されないが、例えば、以下の方法等がある。

まず、めっき対象物を準備する。めっき対象物は、電気めっき可能な導電性部分を有するものであれば特に制限されず、導電性材料のみで形成されていてもよく、金属等の導電性材料と、セラミック、鉛ガラス、プラスチック及びフェライト等の絶縁性材料が複合したものであってもよい。次に、めっき対象物に、その種類に応じた脱脂・酸洗等の前処理を施す。

続いて、上記めっき用の金属、チオ尿素系化合物、及び、必要であれば添加物を含有しためっき浴を準備する。めっき浴は所定の温度に設定されている。本発明においては、例えば10 ~ 60 の浴温でめっき処理を行う。一層好適には15 ~ 35、さらに好適には20 ~ 30 の浴温でめっき処理を行う。めっき温度は低くなるほど析出が生じにくくなり、電流効率が低下し、浴温が高く成りすぎると外観に曇りを生じる。

次に、このめっき浴にめっき対象物を浸漬し、必要であれば攪拌しつつ、所定の電流を流すことでめっき対象物にめっき処理を施す。電流密度は、0.1 ~ 200 A / dm² が好適に用いられ、0.5 ~ 100 A / dm² がさらに好適に用いられる。

【0069】

上述のめっき浴及びめっき方法を用いてめっき処理されることで形成されるめっき製品としては、特に限定されないが、例えば、電気・電子装置及びその部品、自動車・電車・航空機・船舶・二輪車・介護車両等の車体用品・車載用品及びその部品、建築内装品及びその部品、サニタリー用品又は配管用品及びその部品、装飾用品及びその部品、飲食品・製薬・化学等の加工機械及びその部品、工作機械及びその部品、装身具・文具・遊具・食器・雑貨品などの製品等がある。

【実施例】

【0070】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で任意の変形をなし得るものである。

【0071】

< 比較例 1 >

下記の金めっき液を含有する(浴1 - a)を調製した。300 mL の浴を用いて2 x 2.5 cm の銅板試料に1 A / dm² でめっき処理を続け、電解経時変化試験を行った。pH は9、浴温は50 とした。浴中の金濃度をほぼ一定にするために、約500 クーロン毎に金塩を補給して浴を補正した。電解経時変化試験において10 A · Hr / L 経過後に

10

20

30

40

50

おける析出速度は建浴当初の 82% であった。

(浴 1 - a)	
アセチルシステイン金 (金として)	10 g / L
アセチルシステイン	25 g / L
硼酸	10 g / L

< 実施例 1 >

上記 (浴 1 - a) に、1, 3 - ビス [2 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素を 25 g / L 添加した浴を (浴 1 - b) として同様の銅板試料にめっき処理を行い、比較例 1 と同条件で析出速度を測定した。その結果、10 A · Hr / L となる時間経過後の析出速度は建浴当初の 93% であった。これにより、1, 3 - ビス [2 - (2 -

10

【 0072 】

< 比較例 2 >

下記の Pd - Ag めっき液 (浴 2 - a) を調製し、pH 9、電流密度 1 A / dm² で、SUS304 上に電気銀 - パラジウム合金めっき処理を行い、銀 - パラジウム合金めっき皮膜を得た。EDX にて当該皮膜に銀及びパラジウムの両金属が存在することを確認した。また、折り曲げ試験によってめっき皮膜の密着性を評価した。さらに、JIS - H8504 に準じて 90 度 × 2 回の折り曲げ試験を行い、皮膜の剥離の有無を観察した。

20

(浴 2 - a)	
塩化パラジウム	6 g / L
グリシン	75 g / L
硝酸銀 (銀として)	2 g / L

< 実施例 2 >

(浴 2 - a) に 1 - [2 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) エチル] - 3 - メチル - 2 - チオ尿素を 5 g / L 添加した浴を (浴 2 - b) として SUS304 上にめっき皮膜を形成し、比較例 2 と同条件で折り曲げ試験を行った。(浴 2 - a) 浴からの析出物には剥離が認められたが、(浴 2 - b) からの析出物には剥離は認められなかった。これにより、めっき浴に 1 - [2 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) エチル] - 3 - メチル - 2 - チオ尿素を加えると、めっきの耐剥離性能が向上することが確認された。

30

【 0073 】

< 比較例 3 >

下記の無電解白金めっき液 (浴 3 - a) を調製し、銅板上に電気ニッケルめっき処理を施し、この水溶液を使用して 60 分で無電解白金めっきを行った。

(浴 3 - a)	
トリス (3 - ヒドロキシプロピル) ホスフィン - 白金錯体溶液	
(白金として)	2 g / L
トリス (3 - ヒドロキシプロピル) ホスフィン	15 g / L
ヒドラジン水和物	2 ml / L
塩酸ヒドロキシルアミン	0.1 g / L
pH (アンモニア水で調整)	11

40

< 実施例 3 >

(浴 3 - a) に 1 - { 2 - [2 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) エチルチオ] エチル } - 3 - メチル - 2 - チオ尿素を 10 g / L 添加した浴を (浴 3 - b) とし、比較例 3 と同様にめっき処理を行った。

(浴 3 - a) 及び (浴 3 - b) のいずれの浴からも建浴直後には良好な白金めっき皮膜を得たが、(浴 3 - a) は建浴後 2 日で沈殿が生成し、浴が分解してめっきが不可であったのに対して、(浴 3 - b) は一週間経過後もめっきが可能であった。これにより、1 - { 2 - [2 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) エチルチオ] エチル } - 3 - メチル - 2 - チオ尿素が浴の安定化に寄与していることが確認された。

50

【 0 0 7 4 】

< 比較例 4 >

下記の銀めっき液（浴 4 - a）を調製し、銅板上に電流密度 $1 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、 $\text{pH} 7.5$ 、 25°C でスターラーによる攪拌を行いながらめっきを行い、銀めっき皮膜を得た。続いて、JIS - H 8 5 0 4 に準じて $90^\circ\text{C} \times 2$ 回の折り曲げ試験を行い、皮膜の剥離の有無を観察した。

（浴 4 - a）

メタンスルホン酸銀(水溶液)（銀として）	30 g / L	
コハク酸イミド	100 g / L	
水酸化カリウム	70 g / L	10
ホウ酸ナトリウム	10 g / L	

< 実施例 4 >

（浴 4 - a）に 1, 3 - ビス [2 - (2 - アミノエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素を $10 \text{ g} / \text{L}$ 添加した浴を（浴 4 - b）とし、これにより銅板上にめっき被膜を形成し、比較例 4 と同条件で折り曲げ試験を行った。

（浴 4 - a）浴からの析出物には剥離が認められたが、（浴 4 - b）からの析出物には剥離は認められなかった。これにより、めっき浴に 1, 3 - ビス [2 - (2 - アミノエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素を加えると、めっきの耐剥離性能が向上することが確認された。

【 0 0 7 5 】

< 比較例 5 >

下記の酸性銀ストライクめっき液（浴 5 - a）及び酸性銀めっき浴（浴 5 - b）を調製した。浴温は 25°C とした。銅板上に、（浴 5 - a）の浴で $2.5 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、60 秒のストライクめっき処理を行った。続いて、（浴 5 - b）の浴で $1 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、5 分の銀めっき処理を行い、JIS - H 8 5 0 4 に準じて $90^\circ\text{C} \times 2$ 回の折り曲げ試験を行い、皮膜の剥離の有無を観察した。

（浴 5 - a）

メタンスルホン酸銀(水溶液)（銀として）	30 g / L	
メタンスルホン酸	40 g / L	

（浴 5 - b）

メタンスルホン酸銀(水溶液)（銀として）	30 g / L	
メタンスルホン酸	80 g / L	30
3 - アミノ 1, 2, 4 - トリアゾール	5 g / L	
1, 2, 4 - トリアゾール	3 g / L	
2 - メルカプトベンゾイミダゾール	0.1 g / L	

< 実施例 5 >

（浴 5 - a）の浴に、1, 3 - ビス [2 - (1 - メチル - 2 - メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素を濃度が $80 \text{ g} / \text{L}$ となるように添加した（浴 5 - c）に変え、比較例 5 と同条件で銅板上に銀めっき処理を行った後、折り曲げ試験を行った。

（浴 5 - c）

メタンスルホン酸銀(水溶液)（銀として）	30 g / L	
1, 3 - ビス [2 - (1 - メチル - 2 - メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素	80 g / L	40
メタンスルホン酸	40 g / L	

（浴 5 - a）浴でストライクめっきを施しためっき皮膜は剥離が認められたが、（浴 5 - c）を用いてストライクめっきした皮膜には剥離は認められなかった。これにより、めっき浴に 1, 3 - ビス [2 - (1 - メチル - 2 - メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素を加えると、めっきの耐剥離性能が向上することが確認された。

【 0 0 7 6 】

< 比較例 6 >

下記の金 - 錫めっき液 (浴 6 - a) を調製した。浴温は 35 とした。銅板上に、(浴 6 - a) の浴で 0.5 A / dm² で白金 / チタンを陽極としてめっき処理を行い、外観の観察とフロー性の評価を行った。

(浴 6 - a)

亜硫酸金カリウム (Au ⁺ として)	7 g / L	
亜硫酸ナトリウム	0.5 mol / L	
塩化第一スズ・2水和物 (Sn ²⁺ として)	0.1 mol / L	
塩化第二スズ・5水和物 (Sn ⁴⁺ として)	0.1 mol / L	
クエン酸 3 ナトリウム・2水和物	0.2 mol / L	
グルコン酸ナトリウム	0.2 mol / L	10
塩化ベンザルコニウム系低分子カチオン系界面活性剤 (カチオン G - 50 ; 第一工業製薬社製)	0.2 g / L	
ベタイン系両性界面活性剤 (レボン S ; 三洋化成社製)	0.2 g / L	
pH :	9	

< 実施例 6 >

(浴 6 - a) の浴に、1, 3 - ビス [1 - メチル - 2 - (2 - メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素を濃度が 20 g / L となるように添加した (浴 6 - b) に変え、比較例 6 と同一のめっき条件で銅板上にめっき処理を行い、めっき皮膜の評価を行った。

比較例 6 では外観 (光沢性) の評価において析出ムラはなかったが、半光沢であった。また、めっき皮膜は速やかに溶解したが、リフロー後には金属光沢がなかった。一方、実施例 6 においては、外観 (光沢性) の評価において析出ムラもなく光沢があった。また、皮膜は瞬時に溶解し、リフロー後も金属光沢があった。

【 0 0 7 7 】

< 比較例 7 >

下記の錫 - 銀めっき液 (浴 7 - a) を調製した。

(浴 7 - a)

メタンスルホン酸錫 (Sn ²⁺ として)	65 g / L	
メタンスルホン酸銀 (Ag ⁺ として)	0.7 g / L	
メタンスルホン酸	0.7 mol / L	
チオ尿素	5 g / L	30
グリシン	30 g / L	
オレイルアミン EO (15 mol) ・ PO (15 mol) 付加物	1 g / L	

[EO はエチレンオキシド、PO はプロピレンオキシドを表す。]

< 実施例 7 >

(浴 7 - a) の浴のチオ尿素を 1, 3 - ビス (2 - メルカプトエチル) - 1, 3 - ビス [2 - (2 - メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素に変更して (浴 7 - b) を調製した。

(浴 7 - a) は 2 ~ 4 週間程度で分解が起こった。一方、(浴 7 - b) は 6 カ月以上の長期に亘り安定であった。

【 0 0 7 8 】

< 比較例 8 >

下記の銅 - 錫めっき液 (浴 8 - a) を調製した。

(浴 8 - a)

メタンスルホン酸銅及びメタンスルホン酸錫 (Cu 及び Sn の合計濃度)	25 g / L	
ポリオキシエチレンノニルエーテル	3 g / L	
アリルチオ尿素	0.2 g / L	
硫酸	180 g / L	

< 実施例 8 >

(浴 8 - a) の浴のアリルチオ尿素を 1 - [2 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) エチル

50

] - 3 - [2 - (2 - メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素に変更して (浴 8 - b) を調製した。

(浴 8 - a) 及び (浴 8 - b) のめっき液中の全金属濃度を一定として、Cu 比率を 55 ~ 60 wt % の範囲で変化させてめっきを行った。浴温は 25 °C、電流密度は 3 A / d m²とした。

このときの (浴 8 - a) 及び (浴 8 - b) の浴中及びめっき皮膜中の銅比率を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

【表 1】

浴中 Cu %		50.0	52.5	55.0	57.5	60.0
皮膜中 Cu %	浴 8 - a	55.2	56.2	58.3	65.0	71.3
	浴 8 - b	51.3	53.3	55.2	58.1	62.4

10

【 0 0 8 0 】

表 1 によれば、(浴 8 - b) では皮膜中の銅比率が浴中のそれよりも僅かに高かったが、ほぼ浴中組成に近い組成の皮膜が得られたのに対し、(浴 8 - a) では浴と皮膜の間で、銅比率に大きく差異が生じている。これにより、めっき浴に 1 - [2 - (2 - ヒドロキシエチルチオ) エチル] - 3 - [2 - (2 - メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素を加えると、めっき浴と皮膜組成との金属比率の一致性が良好となることがわかった。

20

【 0 0 8 1 】

< 比較例 9 >

下記の銅 - 錫めっき液 (浴 9 - a) を調製し、スターラーにより緩やかに攪拌しつつ、電流密度を 0.5 ~ 2.0 A / d m² の範囲で変化させて、鉄板試料 (S S 3 0 0) に浴温 25 °C でめっき処理を行った。

(浴 9 - a)

メタンスルホン酸銅 (銅として)	14.4 g / L
メタンスルホン酸錫 (錫として)	10.6 g / L
ポリオキシエチレンノニルエーテル	3 g / L
アрилチオ尿素	0.2 g / L
硫酸	180 g / L

30

< 実施例 9 >

(浴 9 - a) の浴のアрилチオ尿素を 1 - (2 - メルカプトエチル) - 3 - [2 - (2 - メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素に変更して、比較例 9 と同様の鉄板試料 (S S 3 0 0) に、同様の条件でめっき処理を行った。

このときの電流密度の変化と、それに対応する比較例 9 及び実施例 9 のめっき皮膜中の金属組成 (Cu : wt %) とを表 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 2】

電流密度 A / d m ²	皮膜中金属組成 (Cu : wt %)	
	比較例 9	実施例 9
0.5	75.8	58.9
1	70.1	56.2
3	65.2	55.2
5	64.2	53.8
10	61.1	53.3
15	59.8	52.3
20	57.2	51.2

40

50

【 0 0 8 3 】

表 2 によれば、(浴 9 - b) では皮膜中の銅比率が電流密度によって大きくは変化していないが、(浴 9 - a) では(浴 9 - b) よりも大きく変化している。また、(浴 9 - a) から得られためっき皮膜は、 $10 \text{ A} / \text{d m}^2$ 以上の電流密度では粗い皮膜となったが、(浴 9 - b) の浴からの皮膜は、 $20 \text{ A} / \text{d m}^2$ においても滑らかであった。これにより、めっき浴に 1 - (2 - メルカプトエチル) - 3 - [2 - (2 - メルカプトエチルチオ) エチル] - 2 - チオ尿素を加えると、めっき皮膜の組成が安定し、さらに外観等が良好となることがわかった。

【 0 0 8 4 】

< 比較例 1 0 >

下記の組成を有する錫 - 銅合金めっき液 (浴 1 0 - a) を調製し、めっき液を揺動させつつ、電流密度を $10 \sim 200 \text{ A} / \text{d m}^2$ の範囲で変化させて試料に浴温 3 5 でめっき処理を行った。

(浴 1 0 - a)

硫酸銅 (銅として)	5 0 g / L	
硫酸錫 (錫として)	6 0 g / L	
硫酸	5 0 g / L	
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	3 g / L	
チオ尿素	0 . 2 g / L	
塩化ナトリウム	0 . 1 g / L	20

< 実施例 1 0 >

(浴 1 0 - a) の浴のチオ尿素を 1 - アリル - 3 - (2 - メルカプトエチル) - 2 - チオ尿素に変更して (浴 1 0 - b) を調製し、比較例 1 0 と同様の試料に、同様の条件でめっき処理を行った。このときの電流密度の変化と、それに対応する比較例 1 0 及び実施例 1 0 のめっき皮膜中の金属組成 (C u : w t %) とを表 3 に示す。

【 0 0 8 5 】

【 表 3 】

電流密度 $\text{A} / \text{d m}^2$	皮膜中金属組成 (C u : w t %)	
	比較例 1 0	実施例 1 0
1 0	8 2 . 3	6 0 . 0
2 0	7 7 . 2	5 9 . 4
5 0	7 4 . 8	5 8 . 8
1 0 0	6 8 . 4	5 8 . 2
1 5 0	6 4 . 8	5 7 . 6
2 0 0	6 0 . 9	5 7 . 0

【 0 0 8 6 】

表 3 によれば、(浴 1 0 - b) では皮膜中の銅比率が電流密度によって大きく変化していないが、(浴 1 0 - a) では(浴 1 0 - b) よりも大きく変化している。これにより、めっき浴に 1 - アリル - 3 - (2 - メルカプトエチル) - 2 - チオ尿素を加えると、めっき皮膜の組成が安定することがわかった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 7 】

本発明に係るめっき浴及びそれを用いためっき方法は、水溶液からの金属の還元析出技術に関し、特にシアンを使用しない電気めっき、無電解めっき、金属微粒子の製造及び金属の回収に関する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 C 18/44

- (73)特許権者 593032167
メテック株式会社
京都府京都市南区上鳥羽藁田町1番地
- (74)代理人 110000523
アクシス国際特許業務法人
- (72)発明者 吉本 雅一
兵庫県明石市二見町南二見21-8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 北村 慎悟
兵庫県明石市二見町南二見21-8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 河口 桂子
兵庫県明石市二見町南二見21-8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 井上 直哉
兵庫県明石市二見町南二見21-8株式会社大和化成研究所内
- (72)発明者 中村 俊博
滋賀県栗東市継2丁目5-4 グレーシィ栗東デュオ1304
- (72)発明者 水谷 泰
京都府亀岡市南つつじヶ丘大葉台2丁目21-2
- (72)発明者 中井 庸司
京都府京都市南区上鳥羽藁田町1番地メテック北村株式会社内
- (72)発明者 縄舟 秀美
大阪府高槻市真上町5丁目38-34

審査官 向井 佑

- (56)参考文献 特開2000-100850(JP,A)
特開2001-164396(JP,A)
特開2006-265573(JP,A)
特開2009-181335(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 5 D 3 / 0 0 ~ 3 / 6 6