

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年12月16日(16.12.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/251204 A1

- (51) 国際特許分類:
C23G 1/10 (2006.01) C23G 1/06 (2006.01) 町岸 9 5 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 山北工場内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/020778 (74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目 8 番 7 号 福岡ビル 9 階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2021年6月1日(01.06.2021)
- (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 2020-099372 2020年6月8日(08.06.2020) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 黒澤 伸也 (KUROSAWA Shinya); 〒2580112 神奈川県足柄上郡山北町岸 9 5 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 山北工場内 Kanagawa (JP). 松永 裕嗣(MATSUNAGA Hiroshi); 〒2580112 神奈川県足柄上郡山北町岸 9 5 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 山北工場内 Kanagawa (JP). 玉井 聡(TAMAI Satoshi); 〒2580112 神奈川県足柄上郡山北
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: CHEMICAL POLISHING SOLUTION USED FOR SURFACE TREATMENT OF COPPER OR COPPER ALLOYS, AND SURFACE TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 銅または銅合金の表面処理に用いられる化学研磨液および表面処理方法

(57) Abstract: The present invention pertains to a treatment solution for appropriately removing natural oxide films or organic substances present on the surface of copper or copper alloys. The present invention provides a chemical polishing solution used for surface treatment of copper or copper alloys, the chemical polishing solution containing, on the basis of the total amount of the chemical polishing solution, (A) 0.1-3.5 mass% of hydrogen peroxide, (B) 1-20 mass% of at least one selected from the group consisting of sulfuric acid and nitric acid, (C) 0.05-0.8 mass% of a fluoride in terms of fluorine atoms, (D) 0.01-1 mass% of at least one selected from the group consisting of anthranilic acid, cyclohexylamine, cyclohexanol, and 1,5-pentanediol, (E) 0.0005-0.005 mass% of a fluorine-based surfactant, and (F) water.

(57) 要約: 本発明は、銅または銅合金の表面に存在する自然酸化膜や有機物を適切に除去するための処理液に関する。本発明は、銅または銅合金の表面処理に用いられる化学研磨液であって、(A) 過酸化水素を、前記化学研磨液の全量基準で0.1~3.5質量%、(B) 硫酸および硝酸からなる群より選ばれる1種以上を、前記化学研磨液の全量基準で1~20質量%、(C) フッ化物を、フッ素原子換算での含有量として、前記化学研磨液の全量基準で0.05~0.8質量%、(D) アンスラニル酸、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノールおよび1,5-ペンタンジオールからなる群より選ばれる1種以上を、前記化学研磨液の全量基準で0.01~1質量%、(E) フッ素系界面活性剤を、前記化学研磨液の全量基準で0.0005~0.005質量%、および(F) 水を含む、化学研磨液を提供する。

WO 2021/251204 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

銅または銅合金の表面処理に用いられる化学研磨液および表面処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、銅または銅合金の表面処理に用いられる化学研磨液、それを用いた銅または銅合金の表面処理方法および表面処理された銅または銅合金の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体パッケージに用いられるリードフレームなどにおいて、銅または銅合金の表面にニッケルや金などのめっき処理を行うことがある。その際、銅または銅合金の表面には、通常、自然酸化膜や有機物が存在する。これらを除去せずにめっき処理を行うと、色ムラ（めっきムラ）が発生する場合や、めっき厚みが不均一となってしまう。

そこで、めっき処理に伴う色ムラの発生を抑え、めっき厚みを均一にするために、銅または銅合金の表面の自然酸化膜や有機物を適切に除去することが望ましい。しかし、従来の薬液（例えば、特許文献1ないし3）では、自然酸化膜や有機物の一部が除去されずに残ったり、それによってめっき処理後に色ムラが発生したりしてしまうという問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平9－184081号公報
特許文献2：特開2017－031502号公報
特許文献3：特開2017－195311号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] このような状況において、銅または銅合金の表面に存在する自然酸化膜や有機物を適切に除去するための処理液が求められている。銅または銅合金の

表面を処理する際に銅または銅合金の一部が当該処理液中に溶解しうるが、それらの溶解量にかかわらず、自然酸化膜や有機物の除去性能が安定した処理液を提供できることがさらに望ましい。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、以下に示した化学研磨液、表面処理方法および表面処理された銅または銅合金の製造方法に関する。

[1] 銅または銅合金の表面処理に用いられる化学研磨液であって、

(A) 過酸化水素を、前記化学研磨液の全量基準で0.1～3.5質量%、

(B) 硫酸および硝酸からなる群より選ばれる1種以上を、前記化学研磨液の全量基準で1～20質量%、

(C) フッ化物を、フッ素原子換算での含有量として、前記化学研磨液の全量基準で0.05～0.8質量%、

(D) アンスラニル酸、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノールおよび1,5-ペンタンジオールからなる群より選ばれる1種以上を、前記化学研磨液の全量基準で0.01～4質量%、

(E) フッ素系界面活性剤を、前記化学研磨液の全量基準で0.0005～0.005質量%、および

(F) 水

を含む、化学研磨液。

[2] 前記化学研磨液のpHが3以下である、前記[1]に記載の化学研磨液。

[3] 前記(C)成分が、酸性フッ化カリウム、酸性フッ化アンモニウムおよびフッ化水素からなる群より選ばれる1種以上である、前記[1]または[2]に記載の化学研磨液。

[4] 前記(B)成分が、硫酸である、前記[1]から[3]のいずれか一項に記載の化学研磨液。

[5] 前記(D)成分が、シクロヘキサノールおよびシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種以上を含む、前記[1]から[4]のいずれか

一項に記載の化学研磨液。

[6] 前記 (E) 成分が、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルケニル基およびパーフルオロフェニル基からなる群より選ばれる 1 種以上の基を含む、前記 [1] から [5] のいずれか一項に記載の化学研磨液。

[7] 前記 [1] から [6] のいずれか一項に記載の化学研磨液と銅または銅合金の表面とを接触させて、銅または銅合金の表面処理を行うことを含む、銅または銅合金の表面処理方法。

[8] 銅または銅合金の表面処理を行う際の前記化学研磨液の温度が 25 ~ 50℃である、前記 [7] に記載の表面処理方法。

[9] 前記化学研磨液と銅または銅合金の表面とを接触させて銅または銅合金の表面処理を行う時間が、1 秒以上、10 分以下である、前記 [7] または [8] に記載の表面処理方法。

[10] 前記 [1] から [6] のいずれか一項に記載の化学研磨液と銅または銅合金の表面とを接触させて銅または銅合金の表面処理を行うことを含む、表面処理された銅または銅合金の製造方法。

[11] 少なくとも、前記成分 (A)、前記成分 (B)、前記成分 (C)、前記成分 (D)、前記成分 (E) および成分 (F) を均一に攪拌することを含む、前記 [1] から [6] のいずれか一項に記載の化学研磨液の製造方法。

発明の効果

[0006] 本発明の好ましい態様によれば、本発明の化学研磨液を用いて銅または銅合金の表面を処理することで、銅または銅合金の溶解量を少なく抑えながら、銅または銅合金の表面に存在する自然酸化物や有機物を適切に除去することができ、色ムラがない、あるいは色ムラの発生が抑えられた銅または銅合金表面を得ることができる。本発明のさらに好ましい態様によれば、本発明の化学研磨液は保存安定性の点でも優れている。また、本発明のさらに好ましい態様によれば、本発明の化学研磨液は、繰り返し使用によって化学研磨液中の銅濃度が増加しても自然酸化膜や有機物の除去性能が安定している。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]化学研磨液による表面処理品の色ムラが観察された例を示す写真である。

。

[図2]化学研磨液による表面処理品の色ムラが観察されなかった例を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0008] 1. 化学研磨液

本発明の化学研磨液は、銅または銅合金の表面処理に用いられる化学研磨液であって、

(A) 過酸化水素を、前記化学研磨液の全量基準で0.1～3.5質量%、

(B) 硫酸および硝酸からなる群より選ばれる1種以上を、前記化学研磨液の全量基準で合計1～20質量%、

(C) フッ化物を、フッ素原子換算での含有量として、前記化学研磨液の全量基準で0.05～0.8質量%、

(D) アンスラニル酸、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノールおよび1,5-ペンタンジオールからなる群より選ばれる1種以上を、前記化学研磨液の全量基準で0.01～4質量%、

(E) フッ素系界面活性剤を、前記化学研磨液の全量基準で0.0005～0.005質量%、および

(F) 水

を含むことを特徴とする。

本発明の化学研磨液は、銅または銅合金の表面に存在する自然酸化膜や有機物を除去するために用いられるものである。ここで「銅合金」は、銅を主成分として含む合金であれば特に制限されない。銅合金における銅の含有量は50質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、殊更に好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上であり、95質量%以上であってもよい。

[0009] (A) 過酸化水素

本発明の化学研磨液において、過酸化水素（以下「成分（A）ともいう」）は、酸化剤として銅または銅合金に含まれる銅を酸化する作用を有する。過酸化水素は、一般的には過酸化水素水溶液として用いることが入手性および操作性の点で好ましい。過酸化水素水溶液のグレードは特に制限はなく、工業用および電子工業用など、様々なグレードのものを使用することができる。

[0010] 本発明の化学研磨液において、過酸化水素の含有量は、化学研磨液の全量基準で、0.1～3.5質量%であり、0.5～2.0質量%が好ましく、0.7～1.6質量%がより好ましく、銅の溶解性の観点から0.7～1.2質量%がさらに好ましい。過酸化水素の含有量が上記の範囲内であれば、銅または銅合金の表面から自然酸化膜や有機物を適切に除去することができる。また、銅の溶解量を少なく抑えて、銅または銅合金の局部腐食を生じにくくすることができる。なお、本明細書において数値範囲を示したときは、上限値および下限値を自由に組み合わせることができるものとする。

[0011] (B) 硫酸および硝酸からなる群より選ばれる1種以上

本発明の化学研磨液において、硫酸および硝酸は、成分（A）により酸化された銅、あるいは成分（A）により酸化された銅合金に含まれる銅または銅化合物の溶解を促すものであり、硫酸および硝酸からなる群より選ばれる1種以上（以下「成分（B）ともいう」）の含有量は、化学研磨液の全量基準で、1～20質量%であり、3～18質量%が好ましく、4～16質量%がより好ましく、5～15質量%がさらに好ましい。成分（B）として硫酸および硝酸の両方を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲を満たせばよい。成分（B）の含有量が上記の範囲内であれば、銅または銅合金の表面から自然酸化膜や有機物を適切に除去することができる。また、銅の溶解量を少なく抑えて、銅または銅合金の局部腐食を生じにくくすることができる。本発明の化学研磨液を保管する際の容器の選択の幅が広がることから、成分（B）としては、硫酸が特に好ましい。

[0012] (C) フッ化物

本発明の化学研磨液において、フッ化物（以下「成分（C）」ともいう）としては、化学研磨液中でフッ素イオンを生成するものであれば特に制限されないが、酸性フッ化カリウム、酸性フッ化アンモニウムおよびフッ化水素からなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。これらの中でも、低毒性である観点から、酸性フッ化カリウムおよび酸性フッ化アンモニウムがより好ましく、酸性フッ化カリウムが特に好ましい。

[0013] 本発明の化学研磨液において、フッ化物の含有量は、フッ素原子換算での含有量として、化学研磨液の全量基準で、0.05～0.8質量%であり、0.1～0.6質量%が好ましく、0.15～0.5質量%がより好ましく、0.2～0.4質量%がさらに好ましい。成分（C）として2種以上のフッ化物を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲を満たせばよい。フッ化物の含有量が上記の範囲内であれば、銅または銅合金の表面から自然酸化膜や有機物を適切に除去することができる。また、銅の溶解量を少なく抑えて、銅または銅合金の局部腐食を生じにくくすることができる。

[0014] （D）アンスラニル酸、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノールおよび1,5-ペンタンジオールからなる群より選ばれる1種以上

本発明の化学研磨液において、アンスラニル酸、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノールおよび1,5-ペンタンジオールは、銅および銅合金の表面に吸着し、自然酸化膜や有機物の除去性、および銅の溶解性に作用するものである。アンスラニル酸、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノールおよび1,5-ペンタンジオールからなる群より選ばれる1種以上（以下「成分（D）」ともいう）の含有量は、化学研磨液の全量基準で、0.01～4質量%であり、0.05～3.5質量%が好ましく、0.1～3.3質量%がより好ましく、0.2～3質量%がさらに好ましい。成分（D）として2種以上を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲を満たせばよい。成分（D）の含有量が上記の範囲内であれば、銅または銅合金の表面から自然酸化膜や有機物を適切に除去することができる。また、銅の溶解量を少なく抑えて、銅または銅合金の局部腐食を生じにくくすることができる。化学研磨

液の保存安定性を考慮すると、成分（D）としては、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノールまたはそれらの組み合わせが好ましい。

[0015] （E）フッ素系界面活性剤

本発明の化学研磨液において、フッ素系界面活性剤（以下「成分（E）」ともいう）は、銅および銅合金の表面に吸着し、自然酸化膜や有機物の除去性および銅の溶解性に作用するものである。本発明の化学研磨液は、成分（E）を含むことによって、繰り返し使用によって化学研磨液中の銅濃度が増加しても、自然酸化膜や有機物の除去性能が安定する傾向にある。

フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルケニル基およびパーフルオロフェニル基からなる群より選ばれる1種以上の基を含むことが好ましく、中でも、パーフルオロアルキル基を含むことがより好ましい。

フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキル第四級アンモニウム塩、パーフルオロアルキルリン酸塩、パーフルオロアルキルホスホン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルアミンオキシド、パーフルオロアルキルカルボン酸エステル、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルホスホン酸エステル、パーフルオロアルキル含有オリゴマー；

パーフルオロアルケニルカルボン酸塩、パーフルオロアルケニルスルホン酸塩、パーフルオロアルケニル第四級アンモニウム塩、パーフルオロアルケニルリン酸塩、パーフルオロアルケニルホスホン酸塩、パーフルオロアルケニルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルケニルアミンオキシド、パーフルオロアルケニルカルボン酸エステル、パーフルオロアルケニルリン酸エステル、パーフルオロアルケニルホスホン酸エステル、パーフルオロアルケニル含有オリゴマー；

パーフルオロフェニルカルボン酸塩、パーフルオロフェニルスルホン酸塩、パーフルオロフェニル第四級アンモニウム塩、パーフルオロフェニルリン

酸塩、パーフルオロフェニルホスホン酸塩、パーフルオロフェニルエチレンオキシド付加物、パーフルオロフェニルアミノキシド、パーフルオロフェニルカルボン酸エステル、パーフルオロフェニルリン酸エステル、パーフルオロフェニルホスホン酸エステル、パーフルオロフェニル含有オリゴマーなどが挙げられる。

[0016] 本発明の化学研磨液において、フッ素系界面活性剤の含有量は、化学研磨液の全量基準で0.0005~0.005質量%であり、0.0006~0.004質量%が好ましく、0.0007~0.003質量%がより好ましく、0.0007~0.002質量%がさらに好ましい。成分(E)として2種以上を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲を満たせばよい。フッ素系界面活性剤の含有量が上記の範囲内であれば、銅または銅合金の表面の濡れ性が向上し、表面処理をより均一に行うことができる。また、繰り返し使用によって化学研磨液中の銅濃度が増加しても、自然酸化膜や有機物の除去性能が安定する傾向にある。

[0017] (F) 水

本発明の化学研磨液は、希釈剤として水(以下「成分(F)」ともいう)を含む。水は蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理などによって、金属イオン、有機不純物およびパーティクル粒子などが除去されたものが好ましく、特に純水または超純水が好ましい。水の含有量は、上記成分(A)から(E)および任意成分の残部であり、化学研磨液の全量基準で、40質量%以上が好ましく、40~99質量%の範囲であることがより好ましく、さらに好ましくは50~97質量%、なお好ましくは60~95質量%、特に好ましくは70~95質量%である。

[0018] (G) その他の成分

本発明の化学研磨液は、上記した(A)~(F)成分以外に、化学研磨液に通常用いられるアルコール類、尿素、有機カルボン酸類等の公知の過酸化水素安定剤等の各種添加剤を化学研磨液の効果を阻害しない範囲で含有することができる。

[0019] なお、本発明の化学研磨液は溶解液であることが好ましく、研磨粒子等の固形粒子は含有しないものとする。

[0020] <pH範囲>

本発明の化学研磨液のpH範囲は特に限定されないが、3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1以下であることがさらに好ましい。pHは、例えば、実施例に記載の方法で測定できる。例えば、実施例に記載の方法で測定する場合、本発明の化学研磨液のpHの下限值は-2であることが好ましい。

本発明の化学研磨液には、必要に応じて、pH範囲を調整するためにpH調整剤を添加してもよい。pH調整剤としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、トリエチルアミン、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノールなどが使用できる。pH調整剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0021] <調製方法>

本発明の化学研磨液は、成分(A)から成分(F)、およびさらに必要に応じてその他の成分を均一に攪拌することで調製できる。これらの成分の攪拌方法は特に制限されなく、化学研磨液の調製において通常用いられる攪拌方法を採用することができる。なお、成分(F)の水の一部または全部は後から添加してもよい。また、成分(A)から成分(E)、成分(F)の一部、およびさらに必要に応じてその他の成分を含む液を予め調製して保管した後、使用時に成分(F)の残部で希釈してから使用してもよい。

[0022] <銅または銅合金の溶解量>

本発明の化学研磨液を用いて表面処理することで、銅または銅合金の表面に存在する自然酸化膜や有機物を除去することができる。この際、銅または銅合金の溶解量は、できるだけ少ないことが好ましい。銅または銅合金の溶解量が多いと、銅または銅合金の厚みに差が出やすく、続いてめっき処理を行った際にめっき厚みを均一にすることが困難となる。また、銅または銅合

金の溶解量が多いと、銅または銅合金の表面に色ムラが発生することがあり好ましくない。例えば、表面処理に伴う銅または銅合金の溶解量は、経済的観点から、 $4\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。銅または銅合金の溶解量は、実施例に記載の方法で測定することができる。

本発明の化学研磨液を用いた表面処理に伴う銅または銅合金の溶解速度は特に限定されないが、処理時間を適切な範囲にするためには、 $0.1\sim 24\ \mu\text{m}/\text{分}$ が好ましく、 $0.2\sim 10\ \mu\text{m}/\text{分}$ がより好ましく、 $0.4\sim 5\ \mu\text{m}/\text{分}$ がさらに好ましい。

[0023] 本発明の好ましい態様によれば、本発明の化学研磨液を用いて銅または銅合金の表面を処理することで、銅または銅合金の溶解量を少なく抑えながら、銅または銅合金の表面に存在する自然酸化物や有機物を適切に除去することができ、色ムラがない、あるいは色ムラの発生が抑えられた銅または銅合金表面を得ることができる。

[0024] 2. 表面処理方法

本発明の表面処理方法は、前述した本発明の化学研磨液と銅または銅合金の表面とを接触させて、銅または銅合金の表面処理を行うことを含む。本発明の好ましい態様によれば、本発明の化学研磨液を用いて銅または銅合金の表面処理を行うことで、銅または銅合金の溶解量を抑えながら、銅または銅合金の表面に存在する自然酸化物や有機物を適切に除去することができるため、色ムラがない、あるいは色ムラの発生が抑えられた銅または銅合金表面を得ることができる。

[0025] 本発明において、銅または銅合金の表面に化学研磨液を接触させる方法は特に制限されない。例えば、化学研磨液を滴下（枚葉スピン処理）やスプレーなどの形式により銅または銅合金の表面に接触させる方法や、銅または銅合金の表面を化学研磨液に浸漬させる方法などが、好ましくは採用される。

[0026] 銅または銅合金の表面処理を行う際の前記化学研磨液の温度は、特に制限されないが、通常、例えば、 $0\sim 70\text{℃}$ であり、 $25\sim 50\text{℃}$ であることが

好ましく、より好ましくは25～45℃、さらに好ましくは30～40℃である。化学研磨液の温度が25℃以上であれば、化学研磨速度が遅くなりすぎないので、生産効率の低下を抑えることができる。一方、50℃以下であれば、液組成変化を抑制し、表面処理条件を一定に保つことができる。化学研磨液の温度を高くすることで、化学研磨速度は上昇するが、化学研磨液の組成変化を小さく抑えることなども考慮した上で、適宜最適な処理温度を決定すればよい。

[0027] 化学研磨液と銅または銅合金の表面とを接触させて銅または銅合金の表面処理を行う時間（処理時間）は、特に制限されないが、通常、1秒以上、10分以下であることが好ましく、より好ましくは10秒以上、5分以下、さらに好ましくは20秒以上、3分以下である。銅または銅合金の表面と化学研磨液との接触方法、化学研磨液の温度などに応じて適宜最適な処理時間を選択すればよい。

[0028] 本発明の化学研磨液を用いて銅または銅合金の表面処理を行う前に、必要に応じて、アルコールやアセトン等の有機溶剤で、銅または銅合金の表面の脱脂処理を行ってもよい。

本発明の化学研磨液と銅または銅合金の表面とを接触させて、銅または銅合金の表面処理を行った後は、必要に応じて、水または硫酸で適宜洗浄を行ってもよい。また、炭酸ソーダによる中和処理や、防錆剤を含む水溶液による防錆処理を行ってもよい。

[0029] 3. 表面処理された銅または銅合金の製造方法

本発明は、前記化学研磨液と銅または銅合金の表面とを接触させて銅または銅合金の表面処理を行うことを含む、表面処理された銅または銅合金の製造方法をも含む。

本発明の化学研磨液と、銅または銅合金の表面とを接触させて銅または銅合金の表面処理を行うことで、銅または銅合金の表面に存在する自然酸化膜や有機物を除去することができ、表面の色ムラがない、あるいは表面の色ムラの発生が抑えられた銅または銅合金を得ることができる。

実施例

[0030] 次に、本発明を実施例および比較例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

[0031] 実施例および比較例における化学研磨液の物性測定方法、銅および銅合金の物性、表面処理品における銅または銅合金の溶解量評価方法、表面処理品の処理ムラ評価方法は、以下のとおりである。

[0032] (1) 化学研磨液のpH測定

pHメータ（株式会社堀場製作所、製品名「D-53」）を用いて、JIS Z 8802に準じて、25℃における化学研磨液のpHを測定した。

[0033] (2) 銅および銅合金の種類

以下の4種類の銅または銅合金を用いた。

(a) コルソン合金（NKC-4419-H）：厚さ0.2mm、縦50×横30mm（株式会社テストピース製）、Co：1.9質量%、Si：0.44質量%、Cu：残部

(b) 純銅：厚さ0.2mm、縦50×横30mm（株式会社テストピース製）、Cu：100質量%

(c) リン青銅：厚さ0.2mm、縦50×横30mm（株式会社テストピース製）、Sn：5.5～7.0質量%、P：0.03～0.35質量%、Pb：0.02質量%以下、Fe：0.1質量%以下、Zn：0.2質量%以下、Cu：残部、Cu+Sn+P：99.5質量%以上

(d) Be青銅：厚さ0.2mm、縦50×横30mm（株式会社テストピース製）、Be：1.8～2.0質量%、Co+Ni：0.2質量%以上、Co+Ni+Fe：0.6質量%以下、Cu+Be+Co+Ni+Fe：99.5質量%以上

[0034] (3) 表面処理における銅または銅合金の溶解量の評価

銅片または銅合金片を化学研磨液に液温30℃で30秒間浸漬した。次いで、浸漬後の銅片または銅合金片を化学研磨液から取り出し、イオン交換水で十分に水洗した後、十分に乾燥させて、表面処理品を得た。表面処理前後

の重量減少量から、次式に従い溶解量を算出した。

溶解量 $[\mu\text{m}] = (\text{処理前質量} [\text{g}] - \text{処理後質量} [\text{g}]) / (\text{銅片または銅合金片の処理面積} [\text{m}^2] \times 8.92 [\text{g}/\text{cm}^3] (\text{銅比重}))$

[0035] (4) 表面処理品の処理ムラの評価

表面処理品の表面状態を目視で観察し、処理ムラの有無を評価した。図1は化学研磨液による表面処理品の色ムラが観察された例を示す写真である。図2は化学研磨液による表面処理品の色ムラが観察されなかった例を示す写真である。

[0036] 実施例1

(1) 化学研磨液の調製

過酸化水素（三菱ガス化学株式会社製、60質量%水溶液）1.6質量部（過酸化水素としての有効成分比、実施例及び比較例表では「過水」と表記）、硫酸（三菱ガス化学株式会社製、46質量%水溶液）14.1質量部（硫酸としての有効成分比）、酸性フッ化カリウム（大和化成株式会社製）0.9質量部（フッ素原子換算で0.4質量部）、アンスラニル酸（三星化学工業株式会社製）0.09質量部、およびフッ素系界面活性剤「サーフロンS-243」（AGCセイミケミカル株式会社製、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系ノニオン性界面活性剤）0.0018質量部を混合し、さらに水を化学研磨液中83.3質量部（残部）となるように加えて化学研磨液を調製した。

[0037] (2) 銅および銅合金の表面処理

銅片または銅合金片を化学研磨液に液温30℃で30秒間浸漬した。次いで、浸漬後の銅片または銅合金片を化学研磨液から取り出し、イオン交換水で十分に水洗した後、十分に乾燥させて、表面処理品を得た。

表面処理における銅または銅合金の溶解量および表面処理品の処理ムラの評価結果を、表1-2に示した。

[0038] 実施例2から12

化学研磨液の組成を表1-1に記載のものに変更したこと以外は、実施例

1と同様にして化学研磨液を調製し、銅および銅合金の表面処理を実施した。なお、表1-1中、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)は、それぞれ、上述した、成分(A)、成分(B)、成分(C)、成分(D)、成分(E)および成分(F)を表す。表2~表5においても同様である。

表面処理における銅または銅合金の溶解量および表面処理品の処理ムラの評価結果を、表1-2に示した。

[0039] [表1-1]

表1-1

化学研磨液組成 [wt%]						
(A)	(B)	(C)	(C)	(D)	(E)	(F)
過水	硫酸	酸性フッ化カリウム	F原子換算	アンソラニル酸	サーフロンS-243	水
実施例1	14.1	0.9	0.4	0.09	0.0018	残部wt%
実施例2	9.6	0.6	0.3	0.06	0.0012	残部wt%
実施例3	7.3	0.5	0.2	0.05	0.0009	残部wt%
実施例4	5.7	0.4	0.2	0.04	0.0007	残部wt%
過水	硫酸	酸性フッ化カリウム	F原子換算	シロキシルミン	サーフロンS-243	水
実施例5	14.1	0.9	0.4	0.06	0.0018	残部wt%
実施例6	9.6	0.6	0.3	0.04	0.0012	残部wt%
実施例7	7.3	0.5	0.2	0.03	0.0009	残部wt%
実施例8	5.7	0.4	0.2	0.02	0.0007	残部wt%
過水	硫酸	酸性フッ化カリウム	F原子換算	シロキシルミン	サーフロンS-243	水
実施例9	14.1	0.9	0.4	0.6	0.0018	残部wt%
実施例10	9.6	0.6	0.3	0.4	0.0012	残部wt%
実施例11	7.3	0.5	0.2	0.3	0.0009	残部wt%
実施例12	5.7	0.4	0.2	0.2	0.0007	残部wt%

[0040] [表1-2]

評価結果

	NKO-4419-H		純銅		りん青銅		Be青銅	
	溶解量 [um]	処理ムラ	溶解量 [um]	処理ムラ	溶解量 [um]	処理ムラ	溶解量 [um]	処理ムラ
実施例1	0.4	なし	0.4	なし	0.5	なし	0.6	なし
実施例2	0.3	なし	0.3	なし	0.4	なし	0.5	なし
実施例3	0.3	なし	0.2	なし	0.3	なし	0.4	なし
実施例4	0.2	なし	0.2	なし	0.2	なし	0.3	なし
実施例5	1.7	なし	1.8	なし	1.1	なし	1.5	なし
実施例6	1	なし	1.2	なし	0.7	なし	1	なし
実施例7	0.9	なし	1	なし	0.6	なし	0.7	なし
実施例8	0.6	なし	0.8	なし	0.4	なし	0.6	なし
実施例9	1.7	なし	1.8	なし	1.2	なし	1.6	なし
実施例10	1.2	なし	1.3	なし	0.8	なし	1.1	なし
実施例11	0.9	なし	0.9	なし	0.6	なし	0.8	なし
実施例12	0.7	なし	0.8	なし	0.5	なし	0.7	なし

[0041] 実施例13から15

化学研磨液の組成を表2に記載のものに変更したこと以外は、実施例1と同様にして化学研磨液を調製し、銅および銅合金の表面処理を実施した。

表面処理における銅または銅合金の溶解量および表面処理品の処理ムラの評価結果を、表2に示した。

[0042]

[表2]

	化学研磨液組成 [wt%]							評価結果	
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)			
実施例13	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 シロハキシルアミン 2.9	サーフロンS-243 0.0018	水 残部wt%	1.4	処理ムラ なし	NKG-4419-H
実施例14	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 シロハキサノール 2.9	サーフロンS-243 0.0018	水 残部wt%	1.6	処理ムラ なし	
実施例15	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 1,5-ヘンタンジオール 2.9	サーフロンS-243 0.0018	水 残部wt%	1.4	処理ムラ なし	

[0043] 比較例 1 から 15

化学研磨液の組成を表3に記載のものに変更したこと以外は、実施例1と同様にして化学研磨液を調製し、銅および銅合金の表面処理を実施した。

表面処理における銅または銅合金の溶解量および表面処理品の処理ムラの評価結果を、表3に示した。

[0044] [表3]

表3	化学研磨液組成 [wt%]						評価結果	
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	溶解量 [um]	処理ムラ
比較例1	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	サーフロンS-243 0.0018	水 残部wt%	1.2	あり
比較例2	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	3-アミノ安息香酸 0.09	水 残部wt%	0.3	ややあり
比較例3	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	安息香酸 0.09	水 残部wt%	1.2	あり
比較例4	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	アミノリン 0.09	水 残部wt%	1.2	あり
比較例5	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	クエン酸 0.6	水 残部wt%	1.2	ややあり
比較例6	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	DL-酒石酸 0.6	水 残部wt%	1	あり
比較例7	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	ジメチルアミン 0.06	水 残部wt%	1.1	あり
比較例8	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	ジエチルアルミン 0.06	水 残部wt%	1.2	あり
比較例9	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	スルフィジ酸 0.6	水 残部wt%	1.2	ややあり
比較例10	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	テトラエチルアンモニウム 0.6	水 残部wt%	0.5	ややあり
比較例11	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	ジブチルピリジニウム 0.6	水 残部wt%	1.2	あり
比較例12	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	フロンタール 0.06	水 残部wt%	1.2	あり
比較例13	過水 1.6	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	エチレンジアミン 0.06	水 残部wt%	1.1	あり
比較例14	過水 4.0	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	シロキシルアミン 0.06	水 残部wt%	4.2	なし
比較例15	過水 6.0	硫酸 14.1	酸性フッ化カリウム 0.9	F原子換算 0.4	シロキシルアミン 0.06	水 残部wt%	5.4	なし

[0045] 実施例16から21

化学研磨液の組成を表4に記載のものに変更して、表面処理品を得た。具体的には、成分(A)から(F)を混合して調製した保管液を室温(20℃

±5℃)で3ヶ月保管後に、水で希釈して化学研磨液を調製し、実施例1と同様に銅および銅合金の表面処理を実施して表面処理品を得た。

表面処理における銅または銅合金の溶解量および表面処理品の処理ムラの評価結果を表4に示した。表4中、比較のために、保管液を室温で3ヶ月保管しないことを除いて同じ組成を有する化学研磨液の表面処理における銅または銅合金の溶解量および表面処理品の処理ムラの評価結果も併記した。

表4に示したとおり、成分(D)として、シクロヘキシルアミンまたはシクロヘキサノールを使用した場合、保存安定性の点でも優れていることが分かった。

[0046]

[表4]

	化学研露液組成 [wt%]										評価結果	
	(A)	(B)	(C)	(C)	(C)	(D)	(E)	(F)	溶解量 [um]	NKC-4419-H 処理ムラ	備考	
	過水	硫酸	酸性フッ化カリウム	F原子換算	アンスラニル酸	サーフロンS-243	水					
	2.8	24.0	1.5	0.7	0.15	0.0030	残部wt%	-	-		保管液の組成	
実施例1と同一	1.6	14.1	0.9	0.4	0.09	0.0018	残部wt%	0.4	なし		3か月保管なし	
実施例16	1.6	14.1	0.9	0.4	0.09	0.0018	残部wt%	0.8	あり		室温3か月保管後の使用	
実施例2と同一	1.1	9.6	0.6	0.3	0.06	0.0012	残部wt%	0.3	なし		3か月保管なし	
実施例17	1.1	9.6	0.6	0.3	0.06	0.0012	残部wt%	0.6	あり		室温3か月保管後の使用	
	過水	硫酸	酸性フッ化カリウム	F原子換算	シクロキシルアミン	サーフロンS-243	水					
	2.8	24.0	1.5	0.7	0.10	0.0030	残部wt%	-	処理ムラ		保管液の組成	
実施例5と同一	1.6	14.1	0.9	0.4	0.06	0.0018	残部wt%	1.7	なし		3か月保管なし	
実施例18	1.6	14.1	0.9	0.4	0.06	0.0018	残部wt%	1.6	なし		室温3か月保管後の使用	
実施例6と同一	1.1	9.6	0.6	0.3	0.04	0.0012	残部wt%	1	なし		3か月保管なし	
実施例19	1.1	9.6	0.6	0.3	0.04	0.0012	残部wt%	1.1	なし		室温3か月保管後の使用	
	過水	硫酸	酸性フッ化カリウム	F原子換算	シクロキシルアミン	サーフロンS-243	水					
	2.8	24.0	1.5	0.7	1.0	0.0030	残部wt%	-	処理ムラ		保管液の組成	
実施例9と同一	1.6	14.1	0.9	0.4	0.6	0.0018	残部wt%	1.7	なし		3か月保管なし	
実施例20	1.6	14.1	0.9	0.4	0.6	0.0018	残部wt%	1.7	なし		室温3か月保管後の使用	
実施例10と同一	1.1	9.6	0.6	0.3	0.4	0.0012	残部wt%	1.2	なし		3か月保管なし	
実施例21	1.1	9.6	0.6	0.3	0.4	0.0012	残部wt%	1.2	なし		室温3か月保管後の使用	

[0047] 実施例 2 2

化学研磨液の組成を表5に記載のものに変更し、さらに銅合金（NKC-4419-H）を5g/Lの量で溶解したこと以外は、実施例1と同様に化学研磨液を調製し、銅合金（NKC-4419-H）の表面処理を実施して表面処理品を得た。

表面処理における銅の溶解量および表面処理品の処理ムラの評価結果を表5に示した。表5中、比較のために、銅合金（NKC-4419-H）を溶解しないこととした以外は実施例22と同じ組成を有する実施例5の化学研磨液の表面処理における銅の溶解量および表面処理品の処理ムラ評価の結果も併記した。

[0048] 比較例16、17

化学研磨液の組成を表5に記載のものに変更し、比較例17についてはさらに銅合金（NKC-4419-H）を5g/Lの量で溶解したこと以外は、実施例1と同様に化学研磨液を調製し、銅合金（NKC-4419-H）の表面処理を実施して表面処理品を得た。

表面処理における銅の溶解量および表面処理品の処理ムラの評価結果を表5に示した。

[0049]

[表5]

表5	化学研腫液組成 [wt%]						評価結果		
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	NKC-4419-H	処理ムラ	備考
	過水	硫酸	酸性フッ化カリウム	シロキサン	サーフロンS-243	水	溶解量[μm]	処理ムラ	
実施例5と同一	1.6	14.1	0.9	0.06	0.0018	残部wt%	1.7	なし	
実施例22	1.6	14.1	0.9	0.06	0.0018	残部wt%	1.4	なし	NKC-4419-H 5g/L溶解
	過水	硫酸	酸性フッ化カリウム	シロキサン	サーフロンS-243	水	溶解量[μm]	処理ムラ	
比較例16	1.6	14.1	0.9	0.06	-	残部wt%	1.9	なし	
比較例17	1.6	14.1	0.9	0.06	-	残部wt%	1.4	あり	NKC-4419-H 5g/L溶解

[0050] 表5に示したとおり、比較例16および17の結果を比較することにより

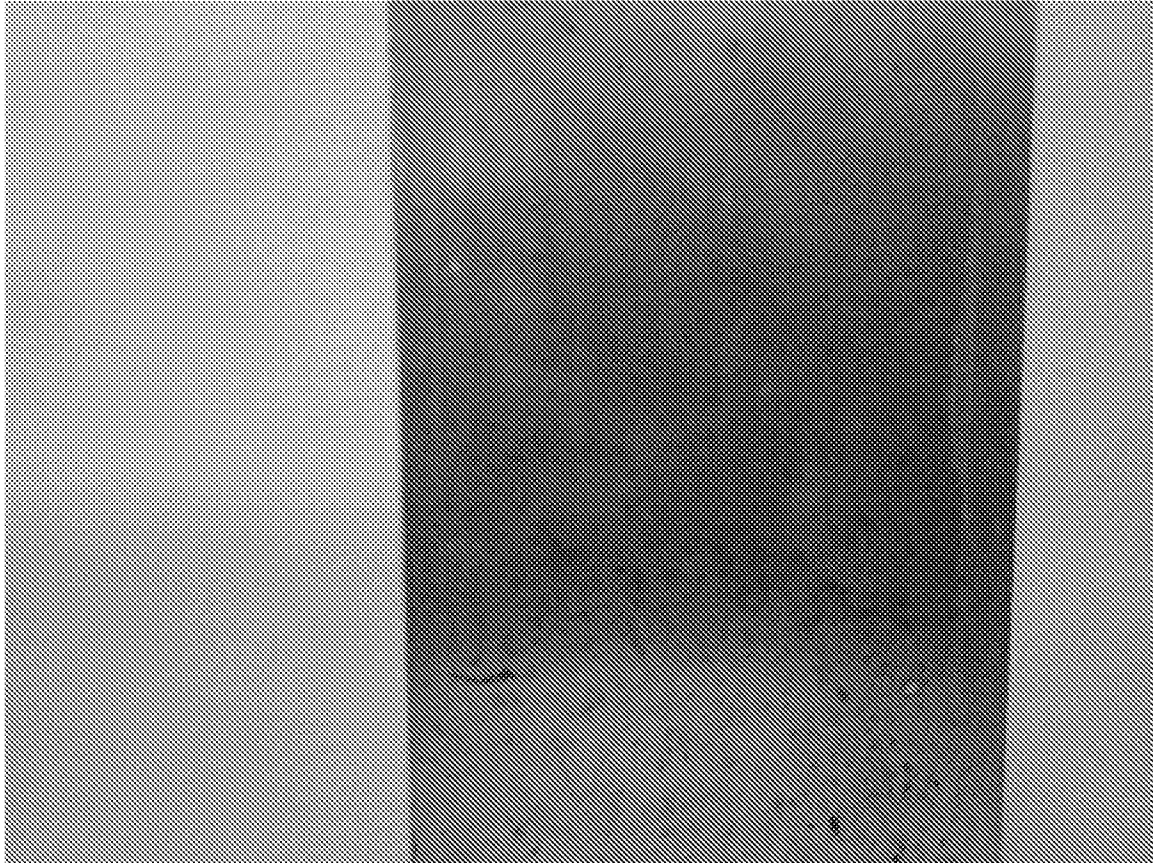
、成分（E）を配合しない場合は、銅溶解時に処理ムラが発生することが分かった。本発明の化学研磨液は、成分（E）を配合することで、液中の銅の溶解量が多くなっても処理ムラの発生を抑制することができ、除去性能が安定した化学研磨液を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 銅または銅合金の表面処理に用いられる化学研磨液であって、
- (A) 過酸化水素を、前記化学研磨液の全量基準で0.1～3.5質量%、
 - (B) 硫酸および硝酸からなる群より選ばれる1種以上を、前記化学研磨液の全量基準で1～20質量%、
 - (C) フッ化物を、フッ素原子換算での含有量として、前記化学研磨液の全量基準で0.05～0.8質量%、
 - (D) アンスラニル酸、シクロヘキシルアミン、シクロヘキサノールおよび1,5-ペンタンジオールからなる群より選ばれる1種以上を、前記化学研磨液の全量基準で0.01～4質量%、
 - (E) フッ素系界面活性剤を、前記化学研磨液の全量基準で0.0005～0.005質量%、および
 - (F) 水
- を含む、化学研磨液。
- [請求項2] 前記化学研磨液のpHが3以下である、請求項1に記載の化学研磨液。
- [請求項3] 前記(C)成分が、酸性フッ化カリウム、酸性フッ化アンモニウムおよびフッ化水素からなる群より選ばれる1種以上である、請求項1または2に記載の化学研磨液。
- [請求項4] 前記(B)成分が、硫酸である、請求項1から3のいずれか一項に記載の化学研磨液。
- [請求項5] 前記(D)成分が、シクロヘキサノールおよびシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の化学研磨液。
- [請求項6] 前記(E)成分が、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルケニル基およびパーフルオロフェニル基からなる群より選ばれる1種以上の基を含む、請求項1から5のいずれか一項に記載の化学研磨液。

- [請求項7] 請求項1から6のいずれか一項に記載の化学研磨液と銅または銅合金の表面とを接触させて、銅または銅合金の表面処理を行うことを含む、銅または銅合金の表面処理方法。
- [請求項8] 銅または銅合金の表面処理を行う際の前記化学研磨液の温度が25～50℃である、請求項7に記載の表面処理方法。
- [請求項9] 前記化学研磨液と銅または銅合金の表面とを接触させて銅または銅合金の表面処理を行う時間が、1秒以上、10分以下である、請求項7または8に記載の表面処理方法。
- [請求項10] 請求項1から6のいずれか一項に記載の化学研磨液と銅または銅合金の表面とを接触させて銅または銅合金の表面処理を行うことを含む、表面処理された銅または銅合金の製造方法。
- [請求項11] 少なくとも、前記成分(A)、前記成分(B)、前記成分(C)、前記成分(D)、前記成分(E)および成分(F)を均一に攪拌することを含む、請求項1から6のいずれか一項に記載の化学研磨液の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/020778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23G1/10(2006.01) i, C23G1/06(2006.01) i
 FI: C23G1/10, C23G1/06

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)

Int.Cl. C23G1/06, C23G1/10, C23F1/18, C23F3/06

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-86933 A (TOKAI DENKA KOGYO KK) 20 July 1977 (1977-07-20)	1-11
A	JP 58-197277 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 16 November 1983 (1983-11-16)	1-11
A	JP 2013-245401 A (SHIKOKU CHEM CORPORATION) 09 December 2013 (2013-12-09)	1-11
A	JP 2005-220365 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 18 August 2005 (2005-08-18)	1-11
A	JP 2005-133147 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 26 May 2005 (2005-05-26)	1-11
A	KR 10-2016-0116943 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 10 October 2016 (2016-10-10)	1-11

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
01 July 2021

Date of mailing of the international search report
13 July 2021

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

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/020778

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-31502 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 09 February 2017 (2017-02-09)	1-11
A	JP 2006-511701 A (MACDERMID INCORPORATED) 06 April 2006 (2006-04-06)	1-11
A	JP 9-184081 A (NIPPON PEROXIDE CO., LTD.) 15 July 1997 (1997-07-15)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/020778

JP 52-86933 A	20 July 1977	US 4040863 A GB 1547041 A DE 2701409 A FR 2338335 A BE 850248 A CH 624995 A NL 7700370 A NO 144156 B ES 455003 A CA 1075570 A IT 1076212 B SE 428477 B
JP 58-197277 A	16 November 1983	US 4459216 A
JP 2013-245401 A	09 December 2013	(Family: none)
JP 2005-220365 A	18 August 2005	(Family: none)
JP 2005-133147 A	26 May 2005	(Family: none)
KR 10-2016-0116943 A	10 October 2016	(Family: none)
JP 2017-31502 A	09 February 2017	CN 106400017 A KR 10-2017-0016279 A TW 201706395 A
JP 2006-511701 A	06 April 2006	US 2004/0099343 A1 WO 2004/048640 A1 EP 1565593 A1 TW 200417302 A CN 1701134 A AU 2003272595 A ES 2438528 T
JP 9-184081 A	15 July 1997	SG 50777 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23G 1/10(2006.01)i; C23G 1/06(2006.01)i FI: C23G1/10; C23G1/06		
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）） C23G1/06, C23G1/10, C23F1/18, C23F3/06 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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
A	JP 52-86933 A（東海電化工業株式会社）20.07.1977（1977-07-20）	1-11
A	JP 58-197277 A（三菱瓦斯化学株式会社）16.11.1983（1983-11-16）	1-11
A	JP 2013-245401 A（四国化成工業株式会社）09.12.2013（2013-12-09）	1-11
A	JP 2005-220365 A（三菱瓦斯化学株式会社）18.08.2005（2005-08-18）	1-11
A	JP 2005-133147 A（三菱瓦斯化学株式会社）26.05.2005（2005-05-26）	1-11
A	KR 10-2016-0116943 A（DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.）10.10.2016（2016-10-10）	1-11
A	JP 2017-31502 A（三菱瓦斯化学株式会社）09.02.2017（2017-02-09）	1-11
A	JP 2006-511701 A（マクダーミッド インコーポレーテッド）06.04.2006（2006-04-06）	1-11
A	JP 9-184081 A（日本パーオキサイド株式会社）15.07.1997（1997-07-15）	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 01.07.2021	国際調査報告の発送日 13.07.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） ▲辻▼ 弘輔 4E 3239 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

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/JP2021/020778

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 52-86933 A	20.07.1977	US 4040863 A GB 1547041 A DE 2701409 A FR 2338335 A BE 850248 A CH 624995 A NL 7700370 A NO 144156 B ES 455003 A CA 1075570 A IT 1076212 B SE 428477 B	
JP 58-197277 A	16.11.1983	US 4459216 A	
JP 2013-245401 A	09.12.2013	(ファミリーなし)	
JP 2005-220365 A	18.08.2005	(ファミリーなし)	
JP 2005-133147 A	26.05.2005	(ファミリーなし)	
KR 10-2016-0116943 A	10.10.2016	(ファミリーなし)	
JP 2017-31502 A	09.02.2017	CN 106400017 A KR 10-2017-0016279 A TW 201706395 A	
JP 2006-511701 A	06.04.2006	US 2004/0099343 A1 WO 2004/048640 A1 EP 1565593 A1 TW 200417302 A CN 1701134 A AU 2003272595 A ES 2438528 T	
JP 9-184081 A	15.07.1997	SG 50777 A	