

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 2 月 3 日 (03.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/010239 A1

- (51) 国際特許分類: C25D 1/00, 1/04
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008791
(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 16 日 (16.06.2004)
(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2003-202920 2003 年 7 月 29 日 (29.07.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目 10 番
1 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 土田 克之
(TSUCHIDA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県
北茨城市華川町臼場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱

マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 熊谷 正志
(KUMAGAI, Masashi) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨
城市華川町臼場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア
ルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 花房 幹夫 (HANAFUSA,
Mikio) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町 3 丁
目 3 番地 1 号 株式会社日鉱マテリアルズ GNF 工
場内 Ibaraki (JP).

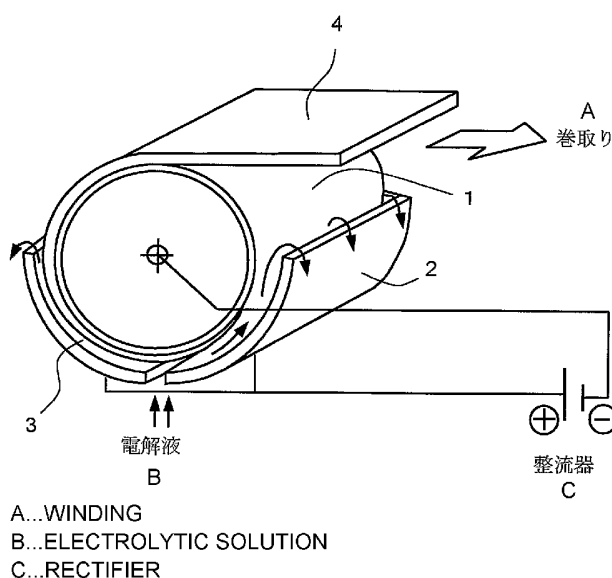
(74) 代理人: 酒井 正己, 外 (SAKAI, Masami et al.); 〒
1070052 東京都港区赤坂 4 丁目 13 番 5 号 赤坂オ
フィスハイツ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

/ 続葉有 /

(54) Title: COPPER ELECTROLYTIC SOLUTION CONTAINING POLYMER HAVING DIALKYLAMINO GROUP OF SPEC-
IFIED STRUCTURE AND ORGANIC SULFUR COMPOUND AS ADDITIVE AND ELECTROLYTIC COPPER FOIL PRO-
DUCED THEREWITH

(54) 発明の名称: 特定骨格を有するジアルキルアミノ基含有重合体及び有機硫黄化合物を添加剤として含む銅電解
液並びにそれにより製造される電解銅箔



(57) Abstract: An electrolytic copper foil of low profile whose surface roughness on the rough surface side (side opposite to shiny surface) in the electrolytic copper foil production using a cathode drum is low, which electrolytic copper foil can especially realize fine pattern formation and excels in extensibility and tensile strength at ordinary and high temperatures. In particular, there are provided a copper electrolytic solution comprising as additives a polymer having dialkylamino group, this polymer obtained by carrying out homopolymerization of an acrylic compound having dialkylamino group or copolymerization thereof with another compound having unsaturated bond, and an organic sulfur compound; and an electrolytic copper foil produced with the electrolytic solution.

/ 続葉有 /

WO 2005/010239 A1



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 陰極ドラムを用いた電解銅箔製造における粗面側 (光沢面の反対側) の表面粗さの小さいロープロファイル電解銅箔を得ること、特にファインパターン化が可能であり、さらに常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得る。ジアルキルアミノ基を有するアクリル系化合物を単独重合又は他の不飽和結合を有する化合物と共重合することにより得られるジアルキルアミノ基含有重合体と有機硫黄化合物を添加剤として含む銅電解液及び該電解液を用いて製造される電解銅箔である。

明細書

特定骨格を有するジアルキルアミノ基含有重合体及び有機硫黄化合物を添加剤として含む銅電解液並びにそれにより製造される電解銅箔

5

技術分野

本発明は、電解銅箔の製造に用いる銅電解液、特にファインパターン化が可能であり、常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔の製造に用いる銅電解液に関する。

10

背景技術

一般に、電解銅箔を製造するには、表面を研磨した回転する金属製陰極ドラムと、該陰極ドラムのほぼ下半分の位置に配置した該陰極ドラムの周囲を囲む不溶性金属アノード（陽極）を使用し、前記陰極ドラムとアノードとの間に銅電解液を流動させるとともに、これらの間に電位差を与えて陰極ドラム上に銅を電着させ、所定厚みになったところで該陰極ドラムから電着した銅を引き剥がして連続的に銅箔を製造する。

15

このようにして得た銅箔は一般的に生箔と言われているが、その後いくつかの表面処理を施してプリント配線板等に使用されている。

従来の銅箔製造装置の概要を図 1 に示す。この電解銅箔装置は、電解液を収容する電解槽の中に、陰極ドラム 1 が設置されている。この陰極ドラム 1 は電解液中に部分的（ほぼ下半分）に浸漬された状態で回転するようになっている。

20

この陰極ドラム 1 の外周下半分を取り囲むように、不溶性アノード（陽極） 2 が設けられている。この陰極ドラム 1 とアノード 2 の間はある一定の間隙 3 があり、この間を電解液が流動するようになっている。図 1 の装置には 2 枚のアノード板が配置されている。

25

この図 1 の装置では、下方から電解液が供給され、この電解液は陰極ドラム 1 とアノード 2 の間隙 3 を通り、アノード 2 の上縁から溢流し、さらにこの電解液は循環するように構成されている。陰極ドラム 1 とアノード 2 の間には整流器を

介して、両者の間に所定の電圧が維持できるようになっている。

- 陰極ドラム 1 が回転するにつれ、電解液から電着した銅は厚みを増大し、ある厚み以上になったところで、この生箔 4 を剥離し、連続的に巻き取っていく。このようにして製造された生箔は、陰極ドラム 1 とアノード 2 の間の距離、供給される電解液の流速あるいは供給する電流量により厚みを調整することができる。

このような電解銅箔製造装置によって製造される銅箔は、陰極ドラムと接触する面は鏡面となるが、反対側の面は凸凹のある粗面となる。通常の電解では、この粗面の凸凹が激しく、エッチング時にアンダーカットが発生し易く、ファインパターン化が困難であるという問題を有している。

- 一方、最近ではプリント配線板の高密度化に伴い、回路幅の狭小化、多層化に伴いファインパターン化が可能である銅箔が要求されるようになってきた。このファインパターン化のためには、エッチング速度と均一溶解性を持つ銅箔、すなわちエッチング特性に優れた銅箔が必要である。

- 他方、プリント配線板用銅箔に求められる性能は、常温における伸びだけでなく、熱応力によるクラック防止のための高温伸び特性、さらにはプリント配線板の寸法安定性のために高い引張り強さが求められている。ところが、上記のような粗面の凸凹が激しい銅箔は、上記のようにファインパターン化には全く適合しないという問題を有している。このようなことから粗面のロープロファイル化が検討されている。

- 一般に、このロープロファイル化のためには、膠やチオ尿素を電解液に多量添加することによって達成できることが知られている。

しかし、このような添加剤は、常温及び高温における伸び率を急激に低下させ、プリント配線板用銅箔としての性能を大きく低下させてしまうという問題を有している。

25

発明の開示

本発明は、陰極ドラムを用いた電解銅箔製造における粗面側（光沢面の反対側）の表面粗さの小さいロープロファイル電解銅箔を得ること、特にファインパターン化が可能であり、さらに常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔

を得ることを課題とする。

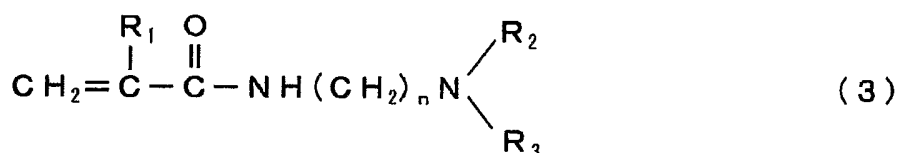
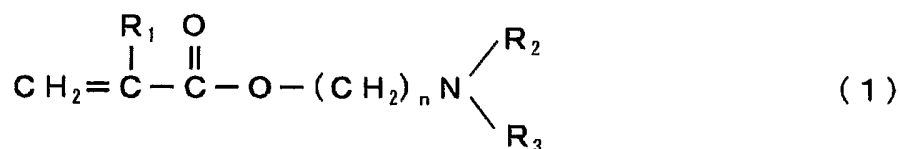
本発明者らは、ロープロファイル化が可能である最適な添加剤を電解液に添加することにより、ファインパターン化が可能であり、常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得ることができるとの知見を得た。

- 5 本発明者らはこの知見に基づいて、陰極ドラムとアノードとの間に銅電解液を流して陰極ドラム上に銅を電着させ、電着した銅箔を該陰極ドラムから剥離して連続的に銅箔を製造する電解銅箔製造方法において、特定骨格を有するジアルキルアミノ基含有重合体と有機硫黄化合物を含有する銅電解液を用いて電解することにより、ファインパターン化が可能であり、常温及び高温における伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得ることができることを見だし本発明に至った。
- 10

すなわち、本発明は以下の構成よりなる。

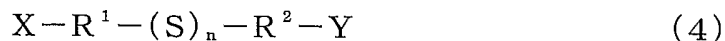
[1] ジアルキルアミノ基を有するアクリル系化合物を単独重合又は他の不飽和結合を有する化合物と共重合することにより得られるジアルキルアミノ基含有重合体と、有機硫黄化合物とを添加剤として含む銅電解液。

- 15 [2] 前記ジアルキルアミノ基を有するアクリル系化合物が下記一般式(1)、(2)、又は(3)で表されることを特徴とする[1]記載の銅電解液。

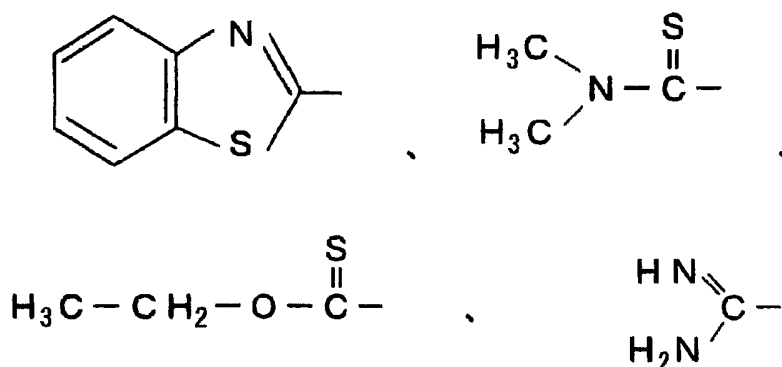


(一般式(1)～(3)中、 R_1 は水素又は炭素数1～5のアルキル基を、 R_2 及び R_3 はそれぞれ炭素数1～5のアルキル基を表し、 n は1～5の整数を表す。)

[3] 前記有機硫黄化合物が下記一般式(4)又は(5)で表される化合物であることを特徴とする[1]記載の銅電解液。



- 5 (一般式(4)及び(5)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は炭素数1～8のアルキレン基であり、 R^4 は、水素、



- からなる一群から選ばれるものであり、Xは水素、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸又はホスホン酸のアルカリ金属塩基又はアンモニウム塩基からなる一群から選ばれるものであり、Yはスルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸又はホスホン酸のアルカリ金属塩基からなる一群から選ばれるものであり、Zは水素、又はアルカリ金属であり、nは2又は3である。)
- 10

[4] 前記[1]～[3]のいずれかに記載の銅電解液を用いて製造される電解銅箔。

- 15 [5] 前記[4]記載の電解銅箔を用いてなる銅張積層板。

図面の簡単な説明

- すでに述べたように、図1は、従来の銅箔製造装置の概要を説明するものである。この電解銅箔装置は、電解液を収容する電解槽の中に、陰極ドラム1が設置されている。この陰極ドラム1は電解液中に部分的（ほぼ下半分）に浸漬された状態で回転するようになっている。
- 20

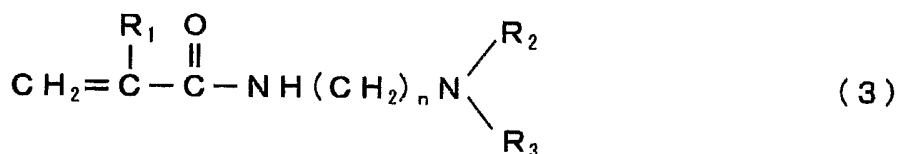
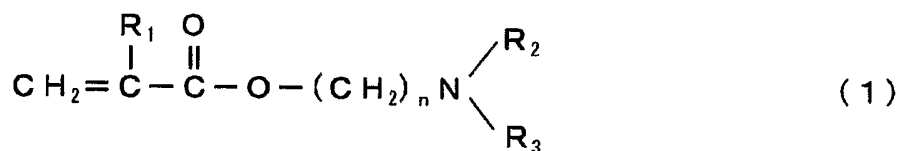
この陰極ドラム1の外周下半分を取り囲むように、不溶性アノード（陽極）2

が設けられている。この陰極ドラム 1 とアノード 2 の間はある一定の間隙 3 があり、この間を電解液が流動するようになっている。図 1 の装置には 2 枚のアノード板が配置されている。

5 発明を実施するための最良の形態

本発明においては、電解液中に、ジアルキルアミノ基を有するアクリル系化合物を単独重合又は他の不飽和結合を有する化合物と共重合することにより得られるジアルキルアミノ基含有重合体と、有機硫黄化合物を含むことが重要である。どちらか一方のみの添加では、本発明の目的は達成できない。

- 10 本発明におけるジアルキルアミノ基を有するアクリル系化合物としては、ジアルキルアミノ基を有するアクリル化合物、ジアルキルアミノ基を有するメタクリル化合物等が挙げられ、化合物中のビニル基の内部の炭素にアルキル基が結合したものを含む。ジアルキルアミノ基を有するアクリル系化合物としては、下記一般式 (1) ～ (3) で表される化合物が好ましい。



15

(一般式 (1) ～ (3) 中、 R_1 は水素又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を、 R_2 及び R_3 は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を表し、 n は 1 ～ 5 の整数を表す。)

R_1 としては、水素又はメチル基が好ましく、 R_2 、 R_3 の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

上記一般式(1)～(3)で表わされる化合物としては、例えば、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、N, N-ジエチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等を用いることができる。

特定骨格を有するジアルキルアミノ基含有重合体は、これらのジアルキルアミノ基を含むアクリル系化合物を単独重合させる、又は他の不飽和結合を有する化合物と共重合させることにより得られる。

単独重合させるには、水を溶媒とし、重合開始剤としてペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウムのようなラジカル発生剤を用いて行うのが好ましい。

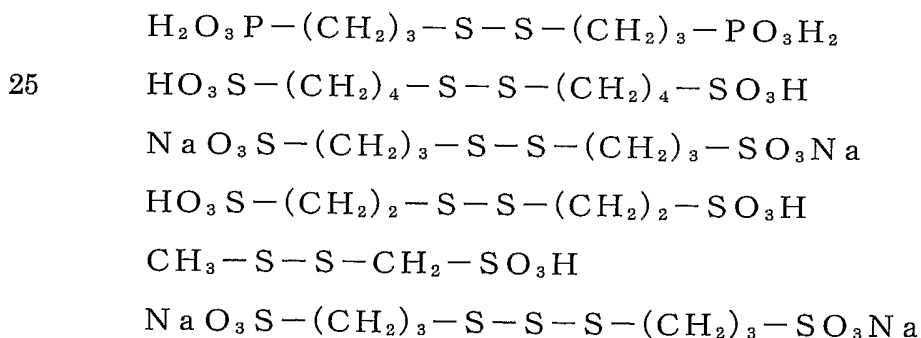
また、他の不飽和結合を有する化合物と共重合させる場合の他の不飽和結合を有する化合物としては、共重合物性の不飽和化合物であるが、好ましい化合物としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

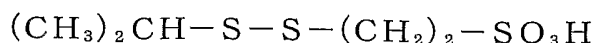
単独重合又は共重合により得られるアルキルアミノ基含有重合体の重量平均分子量としては、1000～500,000が好ましい。

反応が十分に完了せず、モノマーが残留する場合もあるが、残留モノマーがモル比で40%以下であれば、モノマーとの混合物を用いても特性上問題はない。

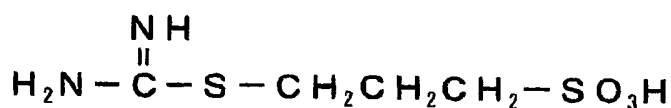
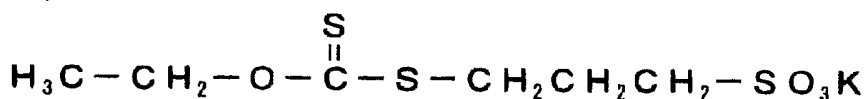
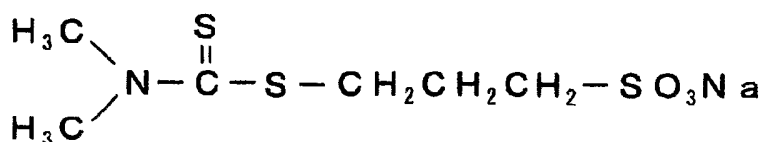
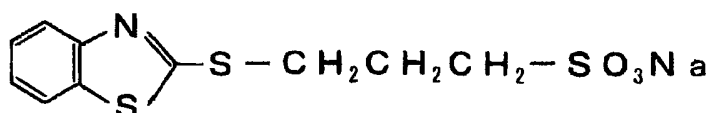
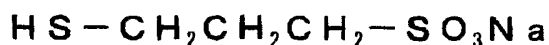
また、有機硫黄化合物は上記一般式(4)又は(5)の構造式を持つ化合物であることが好ましい。

上記一般式(4)で表される有機硫黄化合物としては、例えば以下のものが挙げられ、好ましく用いられる。





また、上記一般式（５）で表される有機硫黄化合物としては例えば以下のものが挙げられ、好ましく用いられる。



- 5 銅電解液中のジアルキルアミノ基含有重合体と有機硫黄化合物の比は重量比で 1 : 5 ~ 5 : 1 が好ましく、さらに好ましくは 1 : 2 ~ 2 : 1 である。ジアルキルアミノ基含有重合体の銅電解液中の濃度は 1 ~ 200 ppm が好ましい。

- 銅電解液中には、上記ジアルキルアミノ基含有重合体及び有機硫黄化合物の他に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル化合物、
10 ポリエチレンーイミン、フェナジン染料、膠、セルロース等の公知の添加剤を添加してもよい。

また、本発明の電解銅箔を積層して得られる銅張積層板は、ファインパターン化が可能であり、かつ常温及び高温における伸びと抗張力に優れた銅張積層板となる。

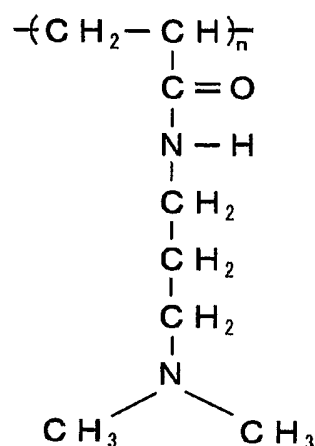
15

実施例

以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

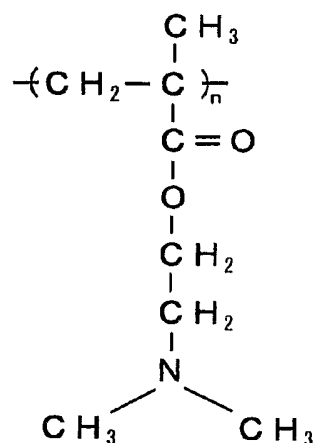
ジアルキルアミノ基含有重合体の合成例 1

- N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド 50 g をイオン交換水 50 g に溶解し、これに 0.5 g のペルオキシ二硫酸カリウムを加え、窒素雰囲気下で 60℃ で 3 時間重合反応を行った。得られた化合物は下記化学式で表されるジアルキルアミノ基含有重合体 (I) (重量平均分子量 8500) とそのモノマーの混合物であり、モノマー含有率は、20～30% であった。



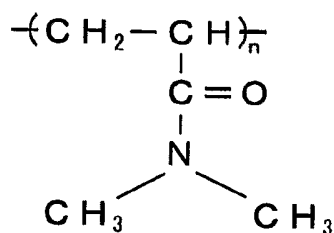
ジアルキルアミノ基含有重合体の合成例 2

- 上記合成例 1 の N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドをメタクリル酸ジメチルアミノエチルに変えた以外は合成例 1 と同様な方法で重合を行った。得られた化合物は下記化学式で表されるジアルキルアミノ基含有重合体 (II) (重量平均分子量 4500) とそのモノマーの混合物であり、モノマー含有率は、約 6% であった。



ジアルキルアミノ基含有重合体の合成例3

上記合成例1のN, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドをN, N-ジメチルアクリルアミドに変えた以外は合成例1と同様な方法で重合を行った。得られた化合物は下記化学式で表されるジアルキルアミノ基含有重合体(III) (重量平均分子量9200)とそのモノマーの混合物であり、モノマー含有率は、約10%であった。



実施例1～6及び比較例1～5

図1に示すような電解銅箔製造装置を使用して厚さ35 μmの電解銅箔を製造した。電解液組成は次の通りである。

Cu : 90 g/L

H₂SO₄ : 80 g/L

Cl : 60 ppm

ポリエチレングリコール (PEG) : 20 mg/L又は0 mg/L

液温 : 55～57℃

添加剤A : ビス(3-スルホプロピル)ジスルファイド2ナトリウム
(RASCHIG社製 SPS)

添加剤B1 : 上記合成例1で得られた特定構造を有する
ジアルキルアミノ基含有重合体混合物

添加剤B2 : 上記合成例2で得られた特定構造を有する
ジアルキルアミノ基含有重合体混合物

添加剤B3 : 上記合成例3で得られた特定構造を有する
ジアルキルアミノ基含有重合体混合物

得られた電解銅箔の表面粗さR_z (μm)をJIS B 0601に準じて、

常温伸び (%)、常温抗張力 (kgf/mm²)、高温伸び (%)、高温抗張力 (kgf/mm²) を IPC-TM650 に準じて測定した。結果を表 1～表 3 に示す。

表 1

	PEG (mg/L)	添加剤 A (mg/L)	添加剤 B 1 (mg/L)	R z (μm)	常温伸び (%)	常温 抗張力 (kgf/mm ²)	高温伸び (%)	高温 抗張力 (kgf/mm ²)
実施例 1	20	50	100	0.98	11.0	34.8	15.0	20.9
実施例 2	0	50	100	0.75	9.7	37.0	16.2	20.8
比較例 1	20	0	0	5.5	9.85	35.2	12.3	19.8
比較例 2	20	0	100	5.8	0.8	13.2	1.5	14.3
比較例 3	20	50	0	5.1	0.2	10.6	2.9	12.6

5

表 2

	PEG (mg/L)	添加剤 A (mg/L)	添加剤 B 2 (mg/L)	R z (μm)	常温伸び (%)	常温 抗張力 (kgf/mm ²)	高温伸び (%)	高温 抗張力 (kgf/mm ²)
実施例 3	20	50	100	0.88	10.5	36.2	15.8	20.5
実施例 4	0	50	100	0.91	9.5	35.5	15.7	20.7
比較例 4	20	0	100	5.4	0.5	9.9	3.2	13.2

表 3

	PEG (mg/L)	添加剤 A (mg/L)	添加剤 B 3 (mg/L)	R z (μm)	常温伸び (%)	常温 抗張力 (kgf/mm ²)	高温伸び (%)	高温 抗張力 (kgf/mm ²)
実施例 5	20	50	100	0.82	10.0	35.2	16.0	20.8
実施例 6	0	50	100	0.82	10.8	35.4	15.8	20.6
比較例 5	20	0	100	5.3	0.6	11.4	2.6	12.8

上記表 1～3 に示す通り、本発明の添加剤（特定構造を有するジアルキルアミノ基含有重合体及び有機硫黄化合物）を添加した実施例 1～6 については表面粗さ R_z が $0.75 \sim 0.98 \mu\text{m}$ であり、常温伸びが $9.5 \sim 11.0\%$ 、常温抗張力が $34.8 \sim 37.0 \text{ kgf/mm}^2$ 、高温伸びが $15.0 \sim 16.2\%$ 、
5 高温抗張力が $20.5 \sim 20.9 \text{ kgf/mm}^2$ となった。このように著しいロープロファイル化が達成できているにも関わらず、常温伸び、常温抗張力、高温伸び、高温抗張力がいずれも添加剤を添加しない比較例 1 と同等の優れた特性を示している。これらに対し、無添加の比較例 1 及び添加剤の一方のみを添加した比較例 2～5 ではロープロファイル化は達成できていない。また、添加剤の一方のみを添加した場合には、常温伸び、常温抗張力、高温伸び、高温抗張力がかえって悪い結果となった。

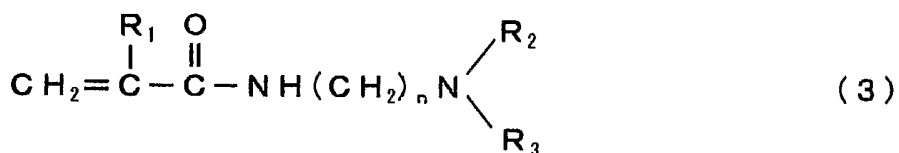
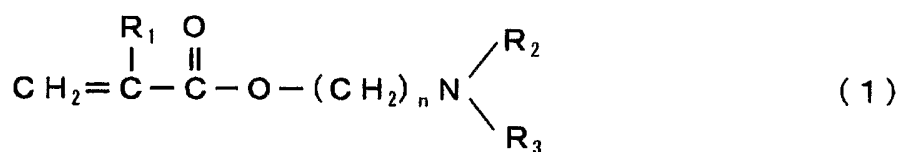
産業上の利用の可能性

以上から、本発明の特定構造を有するジアルキルアミノ基含有重合体及び有機
15 硫黄化合物を添加した銅電解液は、得られる電解銅箔の粗面のロープロファイル化に極めて有効であり、また常温における伸びだけでなく高温伸び特性を有効に維持でき、さらには高い引張り強さも同様に得られるという優れた特性が確認できた。また、上記共添加は重要であり、これによって初めて、上記の特性を得ることができる。

20 また、本発明の電解銅箔を利用して、常法によりファインパターン化に好適な銅張積層板を得ることができる。

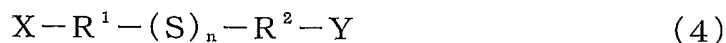
請求の範囲

1. ジアルキルアミノ基を有するアクリル系化合物を単独重合又は他の不飽和結合を有する化合物と共重合することにより得られるジアルキルアミノ基含有重合体と、有機硫黄化合物とを添加剤として含む銅電解液。
2. 前記ジアルキルアミノ基を有するアクリル系化合物が下記一般式（１）、（２）、又は（３）で表されることを特徴とする請求の範囲１記載の銅電解液。

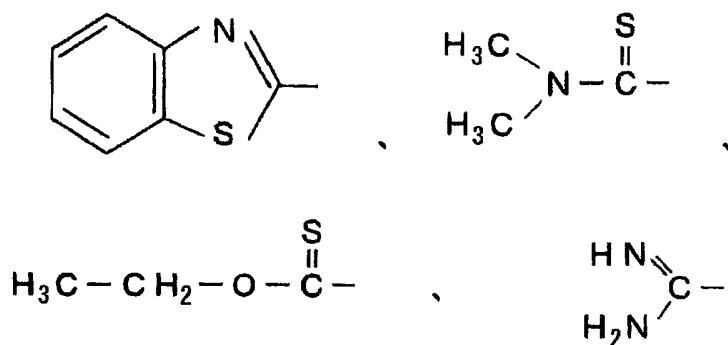


- （一般式（１）～（３）中、 R_1 は水素又は炭素数１～５のアルキル基を、 R_2 及び R_3 はそれぞれ炭素数１～５のアルキル基を表し、 n は１～５の整数を表す。）

3. 前記有機硫黄化合物が下記一般式（４）又は（５）で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲１記載の銅電解液。



- （一般式（４）及び（５）中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は炭素数１～８のアルキレン基であり、 R^4 は、水素、



- からなる一群から選ばれるものであり、Xは水素、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸又はホスホン酸のアルカリ金属塩基又はアンモニウム塩基からなる一群から選ばれるものであり、Yはスルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基からなる一群から選ばれるものであり、Zは水素、又はアルカリ金属であり、nは2又は3である。)
- 5 4. 請求の範囲1～3のいずれかに記載の銅電解液を用いて製造される電解銅箔。
5. 請求の範囲4記載の電解銅箔を用いてなる銅張積層板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C25D1/00, 1/04		
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 ⁷ C25D1/00-3/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004		
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.
Y	JP 2002-506484 A (Circuit Foil USA, Inc.), 26 February, 2002 (26.02.02), Full text & WO 98/59095 A & US 5863410 A & EP 1015668 A & CN 1263570 A	1-5
Y	JP 57-114685 A (Kuraray Co., Ltd.), 16 July, 1982 (16.07.82), Full text (Family: none)	1-5
A	WO 01/63016 A (CIRCUIT FOIL LUXEMBOURG TRADING S.A.R.L), 30 August, 2001 (30.08.01), & JP 2003-524078 A & US 2003-12975 A & EP 1257693 A	1-5
☒ 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 29 September, 2004 (29.09.04)		Date of mailing of the international search report 12 October, 2004 (12.10.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008791

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 9-143785 A (Furukawa Circuit Foil Kabushiki Kaisha), 03 June, 1997 (03.06.97), & WO 97/11210 A & US 5834140 A & EP 851944 A	1-5
A	JP 11-193486 A (Nihon Hyomen Kagaku Kabushiki Kaisha), 21 July, 1999 (21.07.99), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C25D1/00, 1/04

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))

Int.Cl⁷ C25D1/00-3/00

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 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004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 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-506484 A (サーキット フォイル ユーエス エー, インコーポレイティド) 2002.02.26, 全文 & WO 98/59095 A & US 5863410 A & EP 1015668 A & CN 1263570 A	1-5
Y	JP 57-114685 A (株式会社クラレ) 1982.07.16, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.09.2004

国際調査報告の発送日 12.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口 博史

4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	WO 01/63016 A (CIRCUIT FOIL LUXEMBOURG TRADING S. A R. L) 2001. 08. 30 & JP 2003-524078 A & US 2003-12975 A & EP 1257693 A	1-5
A	JP 9-143785 A (古河サーキットフォイル株式会社) 1997. 06. 03 & WO 97/11210 A & US 5834140 A & EP 851944 A	1-5
A	JP 11-193486 A (日本表面化学株式会社) 1999. 07. 21 (ファミリーなし)	1-5