(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
2015 年 12 月 30 日(30.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/198626 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 3/66 (2006.01) *C25D 1/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/054387

(22) 国際出願日: 2015 年 2 月 18 日(18.02.2015)

(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 2014-128829 2014 年 6 月 24 日(24.06.2014) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (**SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 後藤 健吾 (**GOTO, Kengo**); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 細江 晃久 (**HOSOE, Akihisa**); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 西村 淳一 (**NISHIMURA, Junichi**); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 奥野 一樹 (**OKUNO, Kazuki**); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 木村 弘太郎 (**KIMURA, Koutarou**); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 境田 英彰 (**SAKAIDA, Hideaki**); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 本村 隼一 (**MOTOMURA, Junichi**); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中田 元己, 外 (**NAKATA, Motomi** et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: ALUMINUM PLATING SOLUTION, ALUMINUM PLATING FILM MANUFACTURING METHOD, AND POROUS ALUMINUM MATERIAL

(54) 発明の名称 : アルミニウムめっき液、アルミニウムめっき膜の製造方法、及びアルミニウム多孔体

(57) **Abstract**: An aluminum plating solution capable of electrodepositing aluminum on a substrate surface, wherein: as components, the aluminum plating solution comprises (A) an aluminum halide, (B) one or more compounds selected from a group consisting of alkylimidazolium halides, alkylpyridinium halides and urea compounds, and (C) a benzene ring-containing organic compound that is solid at room temperature and the constituent elements of which are one or more species selected from a group consisting of hydrogen, carbon, oxygen and halogen atoms; the mixing ratio of the component (A) to the component (B) is in the range of 1:1 - 3:1 in mole ratio; and the concentration of the component (C) is 0.10 g/L to 20 g/L.

(57) 要約: 基材表面にアルミニウムを電着させることが可能なアルミニウムめっき液であって、前記アルミニウムめっき液は、（Ａ）アルミニウムハロゲン化物と、（Ｂ）アルキルイミダゾリウムハロゲン化物、アルキルピリジニウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか一種以上の化合物と、（Ｃ）ベンゼン環を含む有機化合物であって、室温で固体であり、構成元素が水素、炭素、酸素及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれか一種以上である有機化合物と、を成分として含み、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分の混合比はモル比で１：１～３：１の範囲にあり、前記（Ｃ）成分の濃度が０．１０ｇ／Ｌ以上、２０ｇ／Ｌ以下であるアルミニウムめっき液。

WO 2015/198626 A1

明　細　書

発明の名称 ：

アルミニウムめっき液、アルミニウムめっき膜の製造方法、及びアルミニウム多孔体

技術分野

[0001] 本発明は、表面平滑性に優れ、かつ柔軟性に優れるアルミニウム膜を製造することが可能なアルミニウムめっき液に関する。更には、前記アルミニウムめっき液を用いたアルミニウム膜の製造方法及びアルミニウム多孔体に関する。

背景技術

[0002] アルミニウムは導電性、耐腐食性、軽量、無毒性など多くの優れた特徴を有しており、金属製品等へのめっきに広く利用されている。しかしながらアルミニウムは酸素に対する親和力が大きく、酸化還元電位が水素より低いため、水溶液系のめっき浴では電気めっきを行うことが困難である。

[0003] このため、アルミニウムを電気めっきする方法としては溶融塩浴を用いる方法が行われている。しかし、従来の溶融塩によるめっき浴は高温にする必要があるため、樹脂製品に対してアルミニウムを電気めっきしようとすると樹脂が溶けてしまい、電気めっきをすることができないという問題があった。

[0004] この問題に対して特開２０１２－１４４７６３号公報（特許文献１）では、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド（ＥＭＩＣ）や、１－ブチルピリジニウムクロリド（ＢＰＣ）などの有機塩化物塩と塩化アルミニウム（$AlCl_3$）とを混合して室温で液体のアルミニウムめっき浴を形成し、このめっき浴を用いて樹脂成形体の表面にアルミニウムを電気めっきすればよいことが記載されている。

[0005] 特に、特許文献１に記載のＥＭＩＣ－$AlCl_3$系のめっき液は液の特性が良好であり、アルミニウムめっき液として非常に有用である。また、特許文献

１にはアルミニウムめっき液に１，１０－フェナントロリンを濃度が０．２５ｇ／Ｌ～７．０ｇ／Ｌとなるように添加することで、平滑なアルミニウム膜が形成されることが記載されている。

[0006] 三次元網目構造を有する金属多孔体として、特許文献１に記載の方法により製造したアルミニウム多孔体は、例えば、リチウムイオン電池の正極の容量を向上させるものとして非常に有望である。アルミニウムは導電性、耐腐食性、軽量などの優れた特徴があるため、現在では、アルミニウム箔の表面にコバルト酸リチウム等の活物質を塗布したものがリチウムイオン電池の正極として使用されている。この正極をアルミニウムからなる多孔体により形成することで、表面積を大きくし、アルミニウムの内部にも活物質を充填することが可能となる。これにより、電極を厚くしても活物質の利用率が減少することがなくなり、単位面積当たりの活物質の利用率が向上し、正極の容量を向上させることが可能となる。

[0007] 上記のように三次元網目状構造を有するアルミニウム多孔体は非常に有用なものであるが、特許文献１に記載の方法によって連続的に大量に生産するとアルミニウム膜の平滑性が徐々に低下してしまうため、めっき液を適宜新しいものに交換する必要があった。このような問題に対して特開２０１４－０５８７１５号公報（特許文献２）では、アルミニウムめっき液中の１，１０－フェナントロリン一水和物の濃度が０．０５ｇ/Ｌ以上、７．５ｇ/Ｌ以下となるように制御することが有効であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２０１２－１４４７６３号公報

特許文献2：特開２０１４－０５８７１５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献１に記載のように、アルミニウムめっき液中に１，１０－フェナ

ントロリン一水和物を添加してその濃度が０．０５ｇ／Ｌ以上、７．５ｇ／Ｌ以下となるように制御しながらアルミニウムめっきを行うことで、平滑なアルミニウム膜の形成を連続的に大量に行うことができる。このようにして得られるアルミニウム膜は表面が鏡面となるほどに平滑性に優れているが、このアルミニウム膜は硬くて高い強度を有しており、伸び難いという性質を有していた。

[0010] 三次元網目状構造を有するアルミニウム多孔体の用途によってはアルミニウム膜に柔軟性と伸びが求められる場合があるため、本発明者らはアルミニウム多孔体に熱を加えてアルミニウムに柔軟性を持たせることを検討した。一般に金属は熱処理をすると柔らかくなるという性質を有しているが、特許文献１に記載の方法によって得たアルミニウム多孔体の場合には熱処理をしても柔軟性を有するようにはならなかった。

[0011] そこで、表面平滑性に優れ、かつ伸びにも優れるアルミニウム膜を連続的に製造することが可能なアルミニウムめっき液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の一態様に係るアルミニウムめっき液は、基材表面にアルミニウムを電着させることが可能なアルミニウムめっき液であって、前記アルミニウムめっき液は、（Ａ）アルミニウムハロゲン化物と、（Ｂ）アルキルイミダゾリウムハロゲン化物、アルキルピリジニウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか一種以上の化合物と、（Ｃ）ベンゼン環を含む有機化合物であって、室温で固体であり、構成元素が水素、炭素、酸素及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれか一種以上である有機化合物と、を成分として含み、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分の混合比はモル比で１：１～３：１の範囲にあり、前記（Ｃ）成分の濃度が０．１０ｇ／Ｌ以上、２０ｇ／Ｌ以下であるアルミニウムめっき液、である。

発明の効果

[0013] 上記構成によれば、表面平滑性に優れ、かつ伸びにも優れるアルミニウム

膜を連続的に製造することが可能なアルミニウム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形態

[0014] ［本発明の実施形態の説明］

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

（１）本発明の一態様に係るアルミニウムめっき液は、基材表面にアルミニウムを電着させることが可能なアルミニウムめっき液であって、前記アルミニウムめっき液は、（Ａ）アルミニウムハロゲン化物と、（Ｂ）アルキルイミダゾリウムハロゲン化物、アルキルピリジニウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか一種以上の化合物と、（Ｃ）ベンゼン環を含む有機化合物であって、室温で固体であり、構成元素が水素、炭素、酸素及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれか一種以上である有機化合物と、を成分として含み、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分の混合比はモル比で１：１～３：１の範囲にあり、前記（Ｃ）成分の濃度が０．１０ｇ／Ｌ以上、２０ｇ／Ｌ以下であるアルミニウムめっき液、である。

上記（１）に記載の発明の態様によれば、表面平滑性に優れ、かつ伸びにも優れるアルミニウム膜を連続的に製造することが可能なアルミニウムめっき液を提供することができる。

なお、室温とは、０℃以上、２５℃以下の温度をいうものとする。「室温で固体である有機化合物」とは、「０℃以上、２５℃以下の温度の１気圧の空気中において固体である有機化合物」のことである。

[0015] （２）上記（１）に記載のアルミニウムめっき液は、前記（Ａ）成分が塩化アルミニウムであり、かつ前記（Ｂ）成分が１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロリドであることが好ましい。

上記（２）に記載の発明の態様によれば、表面平滑性により優れたアルミニウム膜を連続的に安定して得ることが可能なアルミニウムめっき液を提供することができる。

[0016] （３）本発明の一態様に係るアルミニウム膜の製造方法は、上記（１）又

は（２）に記載のアルミニウムめっき液を用いて基材の表面にアルミニウムを電着させるアルミニウム膜の製造方法、である。

上記（３）に記載の発明の態様によれば、表面平滑性に優れ、かつ伸びにも優れるアルミニウム膜を提供することができる。

[0017] （４）本発明の一態様に係るアルミニウム多孔体は、上記（１）又は（２）に記載のアルミニウムめっき液を用いて得られたアルミニウム多孔体であって、三次元網目状構造を有し、伸びが１．５％以上であるアルミニウム多孔体、である。

上記（４）に記載のアルミニウム多孔体は柔らかく伸びに優れているため、曲げや振動が加えられるような用途にも利用可能なアルミニウム多孔体である。

なお、本発明の一態様に係るアルミニウム多孔体の伸びは、アルミニウムの目付け量による影響を受ける。したがって、アルミニウム多孔体の伸びは、アルミニウム多孔体のアルミニウムの目付け量が１００ｇ／m^2以上、１８０ｇ／m^2以下で、厚さが０．９５ｍｍ以上、１．０５ｍｍ以下の場合における伸びであるものとする。

また、アルミニウム多孔体の伸びは、ＪＩＳ　Ｚ　２２４１の規定により引張試験を行った場合に計測される伸びをいうものであり、評点間距離（Ｇａｇｅ　Ｌｅｎｇｔｈ：ＧＬ）に対する変位量の割合をいうものとする。

[0018] （５）上記（４）に記載のアルミニウム多孔体は、骨格の断面における結晶粒径が１μｍ以上、２０μｍ以下であることが好ましい。

上記（５）に記載のアルミニウム多孔体は結晶粒径が大きいため、柔らかく伸びに優れたアルミニウム多孔体である。

[0019] （６）上記（４）又は（５）に記載のアルミニウム多孔体は、炭化アルミニウムの含有量が０．８質量％以下であることが好ましい。

上記（６）に記載のアルミニウム多孔体は、アルミニウム膜中に含まれる炭化アルミニウムが少ないため、熱処理をすることでアルミニウムの再結晶化が進行し、より柔らかいアルミニウム膜からなるアルミニウム多孔体とす

ることができる。

[0020] ［本発明の実施形態の詳細］

本発明の実施形態に係るアルミニウムめっき液、アルミニウム膜の製造方法及びアルミニウム多孔体の具体例を、以下に、より詳細に説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0021] ＜アルミニウムめっき液＞

本発明者らは従来のアルミニウムめっき液を用いて得たアルミニウム多孔体に柔軟性を持たせるべくアルミニウム多孔体を熱処理したが、熱処理後にもアルミニウム多孔体は高強度で伸びが少ないという特性が維持されていることを見出した。この理由について本発明者らは詳細に検討し、熱処理によってアルミニウムの結晶の粒界に炭化アルミニウムが形成されてしまうため再結晶化が進行しないことを見出した。そして、この炭化アルミニウムは、アルミニウム膜の形成時に膜中に取り込まれた１，１０－フェナントロリンが原因であった。

[0022] そこで、本発明者らは更なる検討を重ねた結果、アルミニウム膜の平滑性に寄与しつつアルミニウム膜中には取り込まれない添加剤として（Ｃ）成分が有効であることを見出した。

すなわち、本発明の実施形態に係るアルミニウムめっき液は、前記した通り少なくとも以下の（Ａ）～（Ｃ）成分を混合して得られるアルミニウムめっきである。

（Ａ）成分：アルミニウムハロゲン化物

（Ｂ）成分：アルキルイミダゾリウムハロゲン化物、アルキルピリジニウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか一種以上の化合物

（Ｃ）成分：ベンゼン環を含む有機化合物であって、室温で固体であり、構成元素が水素、炭素、酸素及びハロゲン原子からなる群より選択されるい

ずれか一種以上である有機化合物

[0023] なお、本発明の実施形態に係るアルミニウムめっき液は、不可避的不純物として他の成分を含んでいても構わない。また、平滑性と伸びに優れたアルミニウム膜を形成できるという本発明の実施形態に係るアルミニウム膜の効果を損なわない範囲において意図的に他の成分を含有していても構わない。

[0024] （Ａ）成分であるアルミニウムハロゲン化物は、（Ｂ）成分と混合した場合に１１０℃程度以下で溶融塩を形成するものであれば良好に用いることができる。例えば、塩化アルミニウム（$AlCl_3$）、臭化アルミニウム（$AlBr_3$）、ヨウ化アルミニウム（AlI_3）等が挙げられるが、これらの中でも塩化アルミニウムが最も好ましい。

[0025] （Ｂ）成分のアルキルイミダゾリウムハロゲン化物も、（Ａ）成分と混合した場合に１１０℃程度以下で溶融塩を形成するものを良好に用いることができる。例えば、１，３位にアルキル基（炭素原子数１～５）を持つイミダゾリウムクロリド、１，２，３位にアルキル基（炭素原子数１～５）を持つイミダゾリウムクロリド、１，３位にアルキル基（炭素原子数１～５）を持つイミダゾリウムヨーシド等が挙げられる。より具体的には、１－エチル－３メチルイミダゾリウムクロリド（ＥＭＩＣ）、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド（ＢＭＩＣ）、１－メチル－３－プロピルイミダゾリウムクロリド（ＭＰＩＣ）等が挙げられるが、これらの中でも１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド（ＥＭＩＣ）を最も好ましく用いることができる。

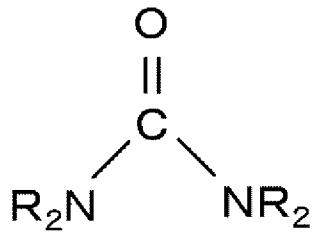
[0026] （Ｂ）成分のアルキルピリジニウムハロゲン化物は、（Ａ）成分と混合した場合に１１０℃程度以下で溶融塩を形成するものを良好に用いることができる。例えば、１－ブチルピリジニウムクロリド（ＢＰＣ）、１－エチルピリジニウムクロリド（ＥＰＣ）、１－ブチル－３－メチルピリジニウムクロリド（ＢＭＰＣ）等が挙げられるが、これらの中でも１－ブチルピリジニウムクロリドが最も好ましい。

[0027] （Ｂ）成分の尿素化合物は、尿素及びその誘導体を意味するものであり、

（Ａ）成分と混合した場合に１１０℃程度以下で溶融塩を形成するものを良好に用いることができる。

例えば、下記式（１）で表される化合物を好ましく用いることができる。

[0028] [化1]



式（１）

但し、式（１）においてＲは、水素原子、炭素原子数が１個～６個のアルキル基、又はフェニル基である。それぞれのＲは、互いに同一であっても、異なっていてもよい。

尿素化合物は上記の中でも、尿素、ジメチル尿素を特に好ましく用いることができる。

[0029] アルミニウムめっき液は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との混合比が、モル比で１：１～３：１の範囲にあるようにすることで、基材表面にアルミニウム膜を電着させるのに適したアルミニウムめっき液が得られる。

（Ｂ）成分を１とした場合の（Ａ）成分のモル比が１未満の場合にはアルミニウムの電析反応が生じない。また、（Ｂ）成分を１とした場合の（Ａ）成分のモル比が３を超える場合には、アルミニウムめっき液中に塩化アルミニウムが析出し、アルミニウム膜に取り込まれ、膜の品質が低下する。

[0030] （Ｃ）成分はベンゼン環を含む有機化合物であって、室温で固体であり、構成元素が水素、炭素、酸素及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれか一種以上である有機化合物である。

（Ｃ）成分の有機化合物は室温で固体であることにより、引火点が高く取り扱い時の安全性を高めることができる。

[0031] また、（Ｃ）成分の有機化合物を構成する元素としては、ハロゲン原子や

酸素原子（Ｏ）は含まれていてもよいが、窒素原子（Ｎ）や硫黄原子（Ｓ）、リン原子（Ｐ）が含まれていると効果が発揮されにくい。また、（Ｃ）成分の有機化合物にはベンゼン環が含まれている必要がある。

（Ｃ）成分としては、具体的には、ジフェニルメタン、ベンゾフェノン、安息香酸、トリフェニルメタン、トリチルクロリド、キニザリンなどが挙げられる。

[0032] アルミニウムめっき液における（Ｃ）成分の濃度が０．１０ｇ／Ｌ以上、２０ｇ／Ｌ以下であることにより、平滑でかつ伸びに優れたアルミニウム膜を形成することができる。（Ｃ）成分の濃度が０．１０ｇ／Ｌ未満であるとアルミニウム膜を十分に平滑にすることができず、また、２０ｇ／Ｌ超であるとアルミニウム膜中に（Ｃ）成分が取り込まれるようになってしまい硬くなるものの脆く、伸びが少ないアルミニウム膜となってしまう。（Ｃ）成分の濃度は、０．５ｇ／Ｌ以上、１５ｇ／Ｌ以下であることがより好ましく、１．０ｇ／Ｌ以上、１０ｇ／Ｌ以下であることが更に好ましい。

なお、（Ｃ）成分はアルミニウム膜中に取り込まれることがないため、アルミニウムめっき液の製造時、すなわち（Ａ）～（Ｃ）成分を混合する際に（Ｃ）成分の濃度が０．１０ｇ／Ｌ以上、２０ｇ／Ｌの範囲となるようにすれば、その後のめっき操業時に（Ｃ）成分を新たに添加する必要はない。

[0033] 以上の本発明の一態様に係るアルミニウムめっき液を用いることで、表面が平滑でかつ伸びに優れるアルミニウム膜を形成することができる。

[0034] ＜アルミニウム膜の製造方法＞

本発明の実施形態に係るアルミニウム膜の製造方法は、本発明の実施形態に係るアルミニウムめっき液を用いて基材の表面にアルミニウムを電着させるアルミニウム膜の製造方法、である。

[0035] 本発明の実施形態に係るアルミニウム膜の製造方法において、電解液中の基材表面にアルミニウムを電着させるには、電解液中にアルミニウム電極（陽極）を設けて電解液中の基材が陰極となるように電気的に接続し、通電すればよい。

このとき、電流密度が０．５Ａ／ｄｍ^{2}以上、１０．０Ａ／ｄｍ^{2}以下となるようにして基材表面にアルミニウムを電着させることが好ましい。電流密度が前記範囲内にあることにより、より平滑性に優れたアルミニウム膜を得ることができる。電流密度は、１．５Ａ／ｄｍ^{2}以上、６．０Ａ／ｄｍ^{2}以下であることがより好ましく、２．０Ａ／ｄｍ^{2}以上、４．０Ａ／ｄｍ^{2}以下であることが更に好ましい。

[0036] 基材表面にアルミニウムを電着させる際には、電解液の温度は１５℃以上、１１０℃以下となるように調整しながら行うことが好ましい。電解液の温度を１５℃以上にすることにより、電解液の粘度を充分に低くすることができ、アルミニウムの電着効率を向上させることができる。また、電解液の温度を１１０℃以下にすることで、アルミニウムハロゲン化物の揮発を抑制することができる。電解液の温度は３０℃以上、８０℃以下であることがより好ましく、４０℃以上、７０℃以下であることが更に好ましい。

なお、基材表面にアルミニウムを電着させる際において、電解液は攪拌しても良いし、攪拌しなくても構わない。

本発明の実施形態に係るアルミニウム膜の製造方法により、表面の算術平均粗さ（Ｒａ）が０．２５μｍ以下程度の平滑なアルミニウム膜を製造することができる。

[0037] 基材は表面にアルミニウム膜を形成する用途があるものであれば特に限定されるものではない。基材としては、例えば、銅板、鋼帯、銅線、鋼線、導電化処理を施した樹脂等を利用することができる。導電化処理を施した樹脂としては、例えば、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等に導電化処理を施したものを利用することができる。

[0038] また、基材としての樹脂の形状はどのようなものでも構わないが、三次元網目状構造を有する樹脂成形体を用いることが好ましい。三次元網目状構造を有する樹脂成形体を用いることにより、最終的に、各種フィルタ、触媒担体、電池用電極などの用途に優れた特性を発揮する三次元網目状構造を有するアルミニウム多孔体を作製することができる。

また、不織布形状を有する樹脂を用いることによっても最終的に多孔質構造を有するアルミニウム多孔体を作製することができる。このようにして作製された不織布形状を有するアルミニウム多孔体も、各種フィルタ、触媒担体、電池用電極などの用途に好ましく用いることができる。

[0039] 三次元網目状構造を有する樹脂成形体としては、例えば、ポリウレタン、メラミン樹脂等を用いて作製された発泡樹脂成形体を利用することができる。なお、発泡樹脂成形体と表記したが、連続した気孔（連通気孔）を有するものであれば任意の形状の樹脂成形体を選択できる。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等の繊維状の樹脂を絡めて不織布のような形状を有するものも発泡樹脂成形体に代えて使用可能である。

なお、以下では三次元網目状構造の多孔体を単に「多孔体」とも記載する。

[0040] 多孔体の気孔率は８０％以上、９８％以下、気孔径は５０μｍ以上、５００μｍ以下であることが好ましい。発泡ウレタン及び発泡メラミンは気孔率が高く、また気孔の連通性があるとともに熱分解性にも優れているため、発泡樹脂成形体として好ましく使用できる。発泡ウレタンは気孔の均一性や入手の容易さ等の点で好ましく、発泡ウレタンは気孔径の小さなものが得られる点で好ましい。なお、発泡ウレタンや発泡メラミン等の発泡樹脂成形体には発泡過程での製泡剤や未反応モノマーなどの残留物があることが多いため、発泡樹脂成形体は洗浄処理を行っておくことが好ましい。

[0041] 多孔体の気孔率は、次式で定義される。

気孔率＝（１－（多孔質材の重量［ｇ］／（多孔質材の体積［ｃｍ^3］×素材密度））×１００［％］

また、気孔径は、樹脂成形体表面を顕微鏡写真等で拡大し、１インチ（２５．４ｍｍ）あたりの気孔数をセル数として計数して、平均孔径＝２５．４ｍｍ／セル数として平均的な値を求める。

[0042] 三次元網目状構造を有する樹脂成形体としては導電化処理を施したものを用いる。樹脂表面の導電化処理は既知の方法を含めて選択可能である。無電

解めっきや気相法によるニッケル等の金属層の形成や、導電性塗料による金属やカーボン層の形成による方法が利用可能である。無電解めっきや気相法により樹脂表面に金属層を形成することにより、樹脂表面の導電率を高くすることができる。

一方、導電率の観点からは多少劣るが、カーボン塗布によっても樹脂表面を導電化することができる。カーボン塗布により樹脂表面を導電化させる場合、アルミニウム膜形成後のアルミニウム構造体にアルミニウム以外の金属が混入することがなく、金属として実質的にアルミニウムのみからなる構造体を製造することが可能である。また、カーボン塗布には安価に樹脂表面を導電化できる利点もある。

[0043] 導電化処理をカーボン塗布により行う場合には、まず導電性塗料としてのカーボン塗料を準備する。カーボン塗料としての懸濁液は、カーボン粒子の他に、粘結剤、分散剤および分散媒を含むことが好ましい。

三次元網目状構造を有する樹脂成形体を使用する場合に、多孔体中にカーボン粒子の塗布を均一に行うには、懸濁液が均一な懸濁状態を維持している必要がある。そのためには、懸濁液は２０℃～４０℃に維持されていることが好ましい。懸濁液の温度を２０℃以上に維持することにより、均一な懸濁状態を保つことができ、多孔体の網目構造をなす骨格の表面に粘結剤のみが集中して層をなすということがなくなり、均一にカーボン粒子の塗布を行うことができる。このようにして均一に塗布されたカーボン粒子の層は剥離し難いため、強固に密着した金属めっきの形成が可能となる。一方、懸濁液の温度が４０℃以下であることにより、分散剤の蒸発を抑制することができるため、塗布処理時間の経過とともに懸濁液が濃縮され難くなる。

また、カーボン粒子の粒径は、０．０１～５μｍで、好ましくは０．０１～０．５μｍである。粒径が大きいと多孔質樹脂成形体の空孔を詰まらせたり、平滑なめっきを阻害したりする要因となり、小さすぎると十分な導電性を確保することが難しくなる。

[0044] ＜アルミニウム多孔体＞

本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体は、伸びが１．５％以上であるアルミニウム多孔体である。従来のアルミニウムめっき液を用いた製造方法によって得られるアルミニウム多孔体は強度が強く、伸びが小さかったのに対し、本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体は伸びが１．５％以上と柔らかいアルミニウム多孔体である。

[0045] アルミニウム多孔体の伸びは１．５％以上であることが好ましい。アルミニウム多孔体の伸びが１．５％以上であれば、アルミニウム多孔体が曲げや振動に対して強くなり、アルミニウム多孔体の使用用途の範囲が広くなる。従って、アルミニウム多孔体の伸びは大きければ大きい程好ましく、１．８％以上であることがより好ましく、２．５％以上であることが更に好ましい。後述する本発明の実施形態に係るアルミニウム多孔体の製造方法によれば、アルミニウム多孔体の伸びが１．５％以上、５．０％以下程度のアルミニウム多孔体を製造することができる。

なお、前述のように、アルミニウム多孔体の伸びはアルミニウム多孔体のアルミニウムの目付け量が１００ｇ／m^2以上、１８０ｇ／m^2以下で、厚さが０．９５ｍｍ以上、１．０５ｍｍ以下の場合における伸びであり、また、ＪＩＳ　Ｚ　２２４１の規定による引張試験によって測定されるものである。

[0046] アルミニウム多孔体の骨格の断面における結晶粒径は１μｍ以上、２０μｍ以下であることが好ましい。結晶粒径が１μｍ以上であることにより、アルミニウム膜が柔らかくなり、アルミニウム多孔体の伸びが１．５％以上となるため好ましい。一方、結晶粒径が２０μｍ以下であることにより、アルミニウム多孔体が柔らかくなり過ぎて強度が低下することを抑制でき好ましい。これらの観点からアルミニウム多孔体の骨格断面における結晶粒径は、１．５μｍ以上、１５μｍ以下であることがより好ましく、２μｍ以上、１０μｍ以下であることが更に好ましい。

[0047] 上述のアルミニウムめっき液を用いることで比較的結晶粒径が大きいアルミニウム多孔体を得ることができる。また、結晶粒径を更に大きくする方法としては、例えば、アルミニウム多孔体を熱処理する、アルミニウム多孔体

を製造する際にアルミニウムめっき液の液温を高くする、めっき時の電流密度を低くする、等の方法が挙げられる。

[0048] アルミニウム多孔体における炭化アルミニウムの含有量は０．８質量％以下であることが好ましい。アルミニウム多孔体における炭化アルミニウムの含有量が０．８質量％以下であることによりアルミニウム膜が柔らかくなり、アルミニウム多孔体の伸びが１．５％以上となる。アルミニウム多孔体における炭化アルミニウムの含有量は、０．５質量％以下であることがより好ましく、０．３質量％以下であることが更に好ましい。

[0049] 本発明の実施形態に係るアルミニウムめっき液を用いてアルミニウム多孔体を製造した場合には、基本的には（Ｃ）成分はアルミニウム膜中に取り込まれることはないため、アルミニウム多孔体における炭化アルミニウムの含有量は０質量％となる。しかしながら、ごくわずかではあるが（Ｃ）成分がアルミニウム膜中に巻き込まれたり、あるいは（Ｂ）成分がアルミニウム膜中に巻き込まれたりする場合がある。この場合には、基材を燃焼除去する際にアルミニウム膜中に取り込まれた（Ｂ）又は（Ｃ）成分がアルミニウムと反応して炭化アルミニウムとなってしまうため、アルミニウム膜中に炭化アルミニウムが形成されてしまう。

[0050] （アルミニウム多孔体の製造方法）

アルミニウム多孔体は、三次元網目状構造を有する導電化樹脂成形体の表面に溶融塩電解めっきによってアルミニウム膜を形成して樹脂構造体を製造する工程と、樹脂構造体から導電化樹脂成形体を除去する工程と、を経ることにより製造することができる。

以下に各工程を詳述する。

[0051] －アルミニウムめっき膜の形成工程－

この工程は、溶融塩すなわちアルミニウムめっき液中で電解めっきを行うことで、三次元網目状構造を有する導電化樹脂成形体の表面にアルミニウム膜を形成する工程である。三次元網目状構造を有する導電化樹脂成形体としては、前述の三次元網目状構造を有する樹脂成形体の表面を導電化処理した

ものを用いればよい。

アルミニウムめっき液中でアルミニウムめっき膜の形成を行うことで、三次元網目状構造を有する導電化樹脂成形体のように複雑な骨格構造を有する成形体の骨格の表面にも均一に厚いアルミニウム膜を形成することができる。溶融塩電解めっきを行うには、導電化樹脂成形体を陰極とし、アルミニウムを陽極としてアルミニウムめっき液中で直流電流を印加すればよい。

[0052] アルミニウムめっき液中に水分や酸素が混入するとめっき液が劣化するため、めっきは窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、かつ密閉した環境下で行うことが好ましい。

また、アルミニウムめっき液の温度は１５℃から１１０℃とすることができ、２５℃から４５℃とすることが好ましい。低温になる程めっき可能な電流密度範囲が狭くなり、導電化樹脂成形体の骨格の表面全体へのめっきが難しくなる。１１０℃以下の範囲でめっきをすることで基材となる導電化樹脂成形体の形状が損なわれる不具合が生じないようにすることができる。

以上の工程により、表面がアルミニウム膜で、その骨格の芯として導電化樹脂成形体を有する樹脂構造体を得ることができる。

[0053] －導電化樹脂成形体を除去する工程－

上記のようにして得られた樹脂構造体を、窒素雰囲気下あるいは大気下等で樹脂が分解される３７０℃以上、好ましくは５００℃以上に加熱する熱処理を行うことで樹脂及び導電層を焼失させ、アルミニウム多孔体を得ることができる。

実施例

[0054] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例は例示であって、本発明のアルミニウムめっき液等はこれらに限定されるものではない。本発明の範囲は特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれる。

[0055] ［実施例１］

（アルミニウムめっき液）

（Ａ）成分として塩化アルミニウム（$AlCl_3$）を、（Ｂ）成分として１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド（ＥＭＩＣ）を用い、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との混合比がモル比で２：１となるように混合して溶融塩を準備した。この溶融塩に（Ｃ）成分として試薬のジフェニルメタン（和光純薬工業株式会社製）を１．０ｇ／Ｌの濃度となるように添加してアルミニウムめっき液１を得た。

[0056] （アルミニウム膜の形成）

基材として２０×４０×１．０ｍｍの銅板を用い、上記で用意したアルミニウムめっき液１中で、銅板を整流器の陰極側に、対極のアルミニウム板（純度９９．９９％）を陽極側に接続して電圧を印加することで銅板の表面にアルミニウムを電着させた。アルミニウムめっき液１の温度は４５℃となるようにし、また、電流密度は３．０Ａ／dm^2となるように制御した。

[0057] ＜アルミニウム膜の評価＞

（評価方法）

上記と同様にして５０枚の銅板の表面にアルミニウム膜を形成し、それぞれのアルミニウム膜の表面粗さ（算術平均粗さＲａ）を測定した。

平面粗さ（算術平均粗さＲａ）は株式会社キーエンス社製のレーザー顕微鏡により測定した。

（評価結果）

アルミニウム膜の表面の算術平均粗さＲａの平均は０．１４μｍであった。

[0058] ［実施例２］

＜アルミニウム多孔体の作製＞

（基材表面へのアルミニウム膜の形成）

上記実施例１で用意したアルミニウムめっき液１を用いて、基材の表面にアルミニウムを電着させて樹脂構造体を作製した。基材には導電化処理をした三次元網目構造を有する樹脂成形体を用いた。樹脂成形体には、厚み１ｍｍ、気孔率９５％、１インチ当たりの気孔数（セル数）約５０個の発泡ウレ

タン（１００ｍｍ×３０ｍｍ角）を用いた。導電化処理は発泡ウレタンをカーボン懸濁液に浸漬して乾燥させることにより行った。カーボン懸濁液の成分は、黒鉛とカーボンブラックを２５％含み、樹脂バインダー、浸透剤、消泡剤を含むものとした。カーボンブラックの粒径は０．５μｍとした。

そして、この基材を整流器の陰極側に接続し、対極のアルミニウム板（純度９９．９９％）を陽極側に接続した。アルミニウムめっき液１の温度が４５℃となるようにし、また、電流密度が６．０Ａ／ｄｍ^{2}となるように制御した。アルミニウムめっき液は１００ｒｐｍとなるように攪拌した。

[0059] （基材の除去）

アルミニウムの目付け量が１４０ｇ／ｍ^{2}となったところで、樹脂構造体をアルミニウムめっき液１から取り出し、水洗処理した後に、大気下にて、６１０℃で２０分の熱処理を行った。これにより基材が焼失してアルミニウム多孔体１が得られた。

[0060] ＜アルミニウム多孔体の評価＞

（評価方法）

上記と同様の方法によりアルミニウム多孔体１を１０個作製し、それぞれのアルミニウム多孔体の、伸び、結晶粒径、炭化アルミニウムの含有量を測定した。

アルミニウム多孔体の伸びは、ＪＩＳ　Ｚ　２２４１に基づいて引張試験を行うことにより測定した。装置としては、株式会社島津製作所社製のオートグラフを用いた。

骨格断面のアルミニウム結晶粒径は、アルミニウム多孔体１を切断後、その断面を株式会社日立ハイテクノロジーズ社製の走査電子顕微鏡を用いて観察することにより測定した。

アルミニウム多孔体１に含まれる炭化アルミニウムの量は株式会社島津製作所社製のＸ線回折装置を用いて測定した。

[0061] （評価結果）

アルミニウム多孔体１の伸び（ＧＬに対する変位量の割合）は、最も小さ

いもので１．８％であり、最も大きいものは３．４％であった。そして、伸びの平均値は２．４％であった。

また、アルミニウム多孔体１の骨格断面のアルミニウムの平均結晶粒径は３．５μｍであった。更に、アルミニウム多孔体１に含まれる炭化アルミニウムの量は０．４２質量％であった。

[0062] ［実施例３］

アルミニウムめっき液における（Ｃ）成分として試薬のベンゾフェノン（和光純薬工業株式会社製）を用い、その濃度が５．０ｇ／Ｌとなるようにした以外は実施例１と同様にしてアルミニウムめっき液２を得た。

上記アルミニウムめっき液２を用いた以外は実施例２と同様にしてアルミニウム多孔体２を１０個作製し、それぞれの伸び、結晶粒径、炭化アルミニウムの含有量を測定した。

（評価結果）

アルミニウム多孔体２の伸び（ＧＬに対する変位量の割合）は、最も小さいもので１．５％であり、最も大きいものは２．２％であった。そして、伸びの平均値は１．８％であった。

また、アルミニウム多孔体２の骨格断面のアルミニウムの平均結晶粒径は２．３μｍであった。更に、アルミニウム多孔体２に含まれる炭化アルミニウムの量は０．４０質量％であった。

[0063] ［実施例４］

アルミニウムめっき液における（Ｃ）成分として試薬のキニザリン（和光純薬工業株式会社製）を用い、その濃度が０．５０ｇ／Ｌとなるようにした以外は実施例１と同様にしてアルミニウムめっき液３を得た。

上記アルミニウムめっき液３を用いた以外は実施例２と同様にしてアルミニウム多孔体３を１０個作製し、それぞれの伸び、結晶粒径、炭化アルミニウムの含有量を測定した。

（評価結果）

アルミニウム多孔体３の伸び（ＧＬに対する変位量の割合）は、最も小さ

いもので１．７％であり、最も大きいものは２．４％であった。そして、伸びの平均値は１．９％であった。

また、アルミニウム多孔体３の骨格断面のアルミニウムの平均結晶粒径は３．１μｍであった。更に、アルミニウム多孔体３に含まれる炭化アルミニウムの量は０．４５質量％であった。

[0064] ［実施例５］

実施例１において、（Ｃ）成分の濃度が０．１０ｇ／Ｌとなるように添加した以外は実施例１と同様にしてアルミニウムめっき液４を得た。

上記アルミニウムめっき液４を用いた以外は実施例２と同様にしてアルミニウム多孔体４を１０個作製し、それぞれの伸び、結晶粒径、炭化アルミニウムの含有量を測定した。

（評価結果）

アルミニウム多孔体４の伸び（ＧＬに対する変位量の割合）は、最も小さいもので１．５％であり、最も大きいものでも２．３％であった。そして、伸びの平均値は２．０％であった。

また、アルミニウム多孔体４の骨格断面のアルミニウムの平均結晶粒径は４．１μｍであった。更に、アルミニウム多孔体４に含まれる炭化アルミニウムの量は０．２８質量％であった。

[0065] ［実施例６］

実施例１において、（Ｃ）成分の濃度が２０ｇ／Ｌとなるように添加した以外は実施例１と同様にしてアルミニウムめっき液５を得た。

上記アルミニウムめっき液５を用いた以外は実施例２と同様にしてアルミニウム多孔体５を１０個作製し、それぞれの伸び、結晶粒径、炭化アルミニウムの含有量を測定した。

（評価結果）

アルミニウム多孔体５の伸び（ＧＬに対する変位量の割合）は、最も小さいもので１．９％であり、最も大きいものでも３．４％であった。そして、伸びの平均値は２．７％であった。

また、アルミニウム多孔体５の骨格断面のアルミニウムの平均結晶粒径は３．０μｍであった。更に、アルミニウム多孔体５に含まれる炭化アルミニウムの量は０．４９質量％であった。

[0066] ［比較例１］

アルミニウムめっき液における（Ｃ）成分として１，１０－フェナントロリン一水和物を用い、その濃度が０．５０ｇ／Ｌとなるようにした以外は実施例１と同様にしてアルミニウムめっき液Ａを得た。

上記アルミニウムめっき液Ａを用いた以外は実施例２と同様にしてアルミニウム多孔体Ａを１０個作製し、それぞれの伸び、結晶粒径、炭化アルミニウムの含有量を測定した。

（評価結果）

アルミニウム多孔体Ａの伸び（ＧＬに対する変位量の割合）は、最も小さいもので０．６％であり、最も大きいものでも１．２％であった。そして、伸びの平均値は０．８％であった。

また、アルミニウム多孔体Ａの骨格断面のアルミニウムの平均結晶粒径は１．０μｍであった。更に、アルミニウム多孔体Ａに含まれる炭化アルミニウムの量は１．２質量％であった。

[0067] ［比較例２］

実施例１において、（Ｃ）成分の濃度が０．０５ｇ／Ｌとなるように添加した以外は実施例１と同様にしてアルミニウムめっき液Ｂを得た。

上記アルミニウムめっき液Ｂを用いた以外は実施例２と同様にしてアルミニウム多孔体Ｂを１０個作製し、それぞれの伸び、結晶粒径、炭化アルミニウムの含有量を測定した。

（評価結果）

アルミニウム多孔体Ｂの伸び（ＧＬに対する変位量の割合）は、最も小さいもので０．５％であり、最も大きいものでも１．１％であった。そして、伸びの平均値は０．７％であった。

また、アルミニウム多孔体Ｂの骨格断面のアルミニウムの平均結晶粒径は

４．８μｍであった。更に、アルミニウム多孔体Ｂに含まれる炭化アルミニウムの量は０．１２質量％であった。

[0068] ［比較例３］

実施例１において、（Ｃ）成分の濃度が２３ｇ／Ｌとなるように添加した以外は実施例１と同様にしてアルミニウムめっき液Ｃを得た。

上記アルミニウムめっき液Ｃを用いた以外は実施例２と同様にしてアルミニウム多孔体Ｃを１０個作製し、それぞれの伸び、結晶粒径、炭化アルミニウムの含有量を測定した。

（評価結果）

アルミニウム多孔体Ｃの伸び（ＧＬに対する変位量の割合）は、最も小さいもので０．６％であり、最も大きいものでも１．２％であった。そして、伸びの平均値は０．９％であった。

また、アルミニウム多孔体Ｃの骨格断面のアルミニウムの平均結晶粒径は１．１μｍであった。更に、アルミニウム多孔体Ｃに含まれる炭化アルミニウムの量は１．２質量％であった。

請求の範囲

[請求項1] 基材表面にアルミニウムを電着させることが可能なアルミニウムめっき液であって、

前記アルミニウムめっき液は、

（Ａ）アルミニウムハロゲン化物と、

（Ｂ）アルキルイミダゾリウムハロゲン化物、アルキルピリジニウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか一種以上の化合物と、

（Ｃ）ベンゼン環を含む有機化合物であって、室温で固体であり、構成元素が水素、炭素、酸素及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれか一種以上である有機化合物と、を成分として含み、

前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分の混合比はモル比で１：１～３：１の範囲にあり、

前記（Ｃ）成分の濃度が０．１０ｇ／Ｌ以上、２０ｇ／Ｌ以下であるアルミニウムめっき液。

[請求項2] 前記（Ａ）成分が塩化アルミニウムであり、かつ前記（Ｂ）成分が１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロリドである請求項１に記載のアルミニウムめっき液。

[請求項3] 請求項１に記載のアルミニウムめっき液を用いて基材の表面にアルミニウムを電着させるアルミニウム膜の製造方法。

[請求項4] 請求項１に記載のアルミニウムめっき液を用いて得られたアルミニウム多孔体であって、三次元網目状構造を有し、伸びが１．５％以上であるアルミニウム多孔体。

[請求項5] 骨格の断面における結晶粒径が１μｍ以上、２０μｍ以下である請求項４に記載のアルミニウム多孔体。

[請求項6] 炭化アルミニウムの含有量が０．８質量％以下である請求項４又は請求項５に記載のアルミニウム多孔体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/054387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25D3/66(2006.01)i, *C25D1/08*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D3/66, C25D1/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/038292 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 13 March 2014 (13.03.2014), claims 1 to 9; paragraphs [0001], [0068] to [0075], [0106] to [0146] & JP 2014-51690 A	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
15 April 2015 (15.04.15)	28 April 2015 (28.04.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５４３８７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D3/66(2006.01)i, C25D1/08(2006.01)i

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.Cl.　C25D3/66, C25D1/08

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2014/038292 A1 (住友電気工業株式会社) 2014.03.13, 請求項 1-9, 第 1, 68-75, 106-146 段落 & JP 2014-51690 A	1-6

☐　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	国際調査報告の発送日
１５．０４．２０１５	２８．０４．２０１５

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）　４Ｅ　３３３９
長谷部　智寿
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５