

(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
2010年7月15日(15.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/079735 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 17/12 (2006.01) C25D 21/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000014
- (22) 国際出願日: 2010年1月5日(05.01.2010)
- (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 2009-002624 2009年1月8日(08.01.2009) JP
特願 2009-034611 2009年2月17日(17.02.2009) JP
特願 2009-241404 2009年10月20日(20.10.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2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): 和田慶司(WADA, Keiji) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 三菱マテリアル株式

会社内 Tokyo (JP). 加藤直樹(KATO, Naoki) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 中矢清隆(NAKAYA, Kiyotaka) [JP/JP]; 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 秋山好之(AKIYAMA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒5928331 大阪府堺市西区築港新町3-1-9 三菱マテリアル株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 岡田耕平(OKADA, Kohei) [JP/JP]; 〒5928331 大阪府堺市西区築港新町3-1-9 三菱マテリアル株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

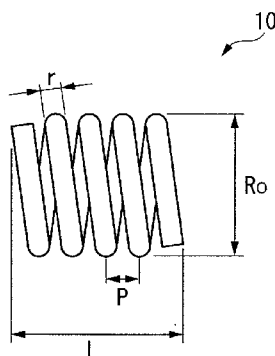
- (74) 代理人: 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: COPPER MATERIAL FOR PLATING, PROCESS FOR PRODUCING COPPER MATERIAL FOR PLATING, AND PROCESS FOR PRODUCING COPPER-PLATED MATERIAL

(54) 発明の名称: めっき用銅材及びめっき用銅材の製造方法、並びに銅めっき材の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A copper material for plating which comprises a coil constituted of a spirally wound copper wire. A process for producing a copper material for plating is provided which comprises the step of supplying a copper wire, the step of winding the supplied copper wire into a coil, and the step of cutting the copper wire after the coil has been formed in a given length. A process for producing a copper-plated material is also provided, one embodiment of which comprises a step in which a material to be plated is immersed as a cathode in a plating tank containing a plating solution and a soluble anode is also immersed and a step in which a voltage is applied between the soluble anode and the cathode to electrodeposit copper on the surface of the material to be plated, the soluble anode being the copper material for plating. Another embodiment of the process for producing a copper-plated material comprises a step in which a material to be plated is immersed as a cathode in a plating tank containing a plating solution and an insoluble anode is also immersed and a step in which a voltage is applied between the insoluble anode and the cathode to electrodeposit copper on the surface of the material to be plated, wherein the plating solution is yielded by dissolving the copper material for plating and thereby supplying copper ions, and the plating solution is fed to the plating tank.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/079735 A1



LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, 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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

このめっき用銅材は、銅線が螺旋状に巻かれたコイル体からなる。このめっき用銅材の製造方法は、銅線を供給する工程と、供給された銅線をコイル状に巻く工程と、所定長さのコイル体を成形した後に銅線を切断する工程を有する。この銅めっき材の製造方法の一態様は、めっき液が貯留されためっき槽内に、被めっき材を陰極として浸漬するとともに、溶解性陽極を浸漬する工程と、溶解性陽極及び陰極に通電して被めっき材の表面に銅を電析させる工程を有し、溶解性陽極として前記めっき用銅材を用いる。この銅めっき材の製造方法の他の態様は、めっき液が貯留されためっき槽内に、被めっき材を陰極として浸漬するとともに、不溶性陽極を浸漬する工程と、不溶性陽極及び陰極に通電して被めっき材の表面に銅を電析させる工程を有し、めっき液は、前記めっき用銅材を溶解することにより銅イオンを供給して生成され、めっき液をめっき槽に供給する。

明 細 書

発明の名称：

めっき用銅材及びめっき用銅材の製造方法、並びに銅めっき材の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、銅の電解めっきにおいて銅イオンの供給源として使用されるめっき用銅材及びめっき用銅材の製造方法、並びに、このめっき用銅材を用いた銅めっき材の製造方法に関する。

本願は、２００９年１月８日に日本に出願された特願２００９－００２６２４号、２００９年２月１７日に日本に出願された特願２００９－０３４６１１号、及び２００９年１０月２０日に日本に出願された特願２００９－２４１４０４号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、携帯電話やコンピュータなどのプリント配線基板に銅めっきをする方法として、電解めっきが広く使用されている。この電解めっきでは、銅イオンを含有した希硫酸溶液等のめっき液が貯留されためっき槽内に、銅を溶解性陽極として浸漬するとともに、プリント配線基板を陰極として浸漬し、これら陽極及び陰極に通電する。このように溶解性陽極を用いた電解めっきにおいては、陽極とされた銅が希硫酸溶液中に溶け出して銅イオンとなり、陰極とされたプリント配線基板の表面に銅が電析されることになる。すなわち、めっき用銅材を電解にて溶解しているのである。

また、前記溶解性陽極の代わりに、酸化イリジウム等の不溶解性陽極をめっき槽内に浸漬した電解めっきも広く使用されている。この場合、銅を硫酸液等に溶解することによって、めっき槽中のめっき液に対して銅イオンを供給する必要がある。ここで、銅を硫酸液等に溶解する場合、電解を利用する方法や化学反応を利用する方法が挙げられる。

[0003] このような電解めっきを行う際の銅イオン供給源として、例えば特許文献１、２に開示されているように、ボール状に形成された銅材（めっき用銅ボ

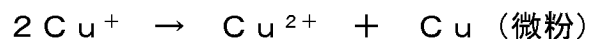
ール)又は銅線を切断した円柱状の銅材が広く使用されている。

例えば、このめっき用銅ボールを溶解性陽極として用いる場合には、めっき槽の中に、Tiなどの耐食性材料で構成されたバスケットが配置され、そのバスケット内にめっき用銅ボールが装入される。めっき用銅ボールは、めっき液中に溶解していくために順次消耗していくが、その消耗量に合わせて新たなめっき用銅ボールを順次、Tiバスケットに補充することで、連続して電解めっきを行うことができる。

一方、不溶解性陽極を用いた場合には、めっき槽の外部でめっき用銅ボールを硫酸液等に溶解し、これをめっき槽中に順次供給することになる。

[0004] 前述のめっき用銅ボールは、酸素量が20ppm以下の低酸素銅又は無酸素銅、リン脱酸銅などで構成されており、直径が10mmから60mm程度とされている。このようなめっき用銅ボールは、例えば特許文献3、4に示すように、長尺の銅棒材を切断して略円柱状の銅棒素材を得て、この銅棒素材を転造加工あるいは鍛造加工することによって成形される。

[0005] めっき用銅材を電解法によって溶解する場合には、めっき用銅材の表面に酸化銅を主成分とするブラックフィルムが形成される。均一に薄く形成されたブラックフィルムは、下記の不均化反応を抑制して不動態化を防ぎ、良好な溶解を助ける作用があることが知られている。



しかしながら、めっき液の流れが弱く、電解により発生した2価銅イオンがめっき用銅材の表面近傍に滞留し、表面近傍の2価銅イオンの濃度が高くなると、1価銅イオンが生成し易くなり、不均化反応が進み銅の微粉が多量に生成する。多量の銅の微粉はブラックフィルムに取り込まれ、ブラックフィルムが厚く成長して、めっき用銅材の表面から脱落し、黒いヘドロ状のアノードスライムが発生することになる。このような厚く成長したブラックフィルムやアノードスライムは、めっき用銅材の溶解を阻害するとともに、めっき品質に悪影響を及ぼすことになる。そこで、特許文献5には、めっき用銅材を振動させたり、めっき液を噴射したり、超音波を作用させたりして、

めっき用銅材の表面に生成したブラックフィルムやアノードスライムを除去することが提案されている。また、特許文献6には、バブリングによって、めっき用銅材の表面に生成したブラックフィルムやアノードスライムを除去することが提案されている。

[0006] めっき用銅材を電解法によって溶解する場合には、前述のように、銅粉が多量に発生し、ブラックフィルムが厚く成長しアノードスライムが生成することになるため、特許文献5、6に示すようなブラックフィルム及びアノードスライムを除去するための機構を設ける必要がある。このため、めっき作業が煩雑となり、めっきを効率良く行うことができないといった問題があった。

[0007] また、特許文献1～4に記載されためっき用銅ボールを硫酸液等で溶解する場合、硫酸液等と接触する面積が広い方が効率良く溶解することになる。すなわち、表面積 S と体積 V との比 S/V が大きいほど、効率的に銅イオンをめっき液中に供給することが可能となる。

しかしながら、前述のめっき用銅ボールにおいては、表面積 S と体積 V との比 S/V が比較的小さくなり、効率的に銅イオンを供給することができないといった問題があった。

また、円柱状の銅材等を使用する場合、複数のめっき用銅材を T i バスケット等に補充すると、めっき用銅材同士が重なり合った部分は硫酸液等に接触しなくなる。このため、さらに銅イオンの供給効率が低下してしまうことになる。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2000-054199号公報
特許文献2：特開2003-328198号公報
特許文献3：特開2006-297479号公報
特許文献4：特開2006-225746号公報
特許文献5：特開2008-081777号公報

特許文献6：特開平09-241894号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、表面積 S と体積 V との比 S/V が大きく、硫酸液等からなるめっき液中に銅イオンを効率的に供給することができ、かつ、銅粉の発生を抑制して効率良くめっきを行うことが可能なめっき用銅材及びこのめっき用銅材の製造方法、並びに、このめっき用銅材を用いた銅めっき材の製造方法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

- [0010] 上記の課題を解決するために、本発明は、以下の要件を有する。

本発明に係るめっき用銅材は、銅線が螺旋状に巻かれたコイル体からなり、めっき液中に銅イオンを供給する際に用いられる。

この構成のめっき用銅材においては、銅線が螺旋状に巻かれたコイル体とされているので、銅線の外周面がコイル体の外周側及び内周側に露出されることになり、表面積 S と体積 V との比 S/V が大きくなる。よって、硫酸液等のめっき液中に銅が溶解しやすく、めっき液中に銅イオンを効率的に供給することができる。また、コイル体の内周面でめっき液と接触することから、複数のめっき用銅材が重なり合ったとしても、コイル体の内周面から銅が溶解されることになり、めっき液中への銅イオンの供給をさらに効率良く行うことができる。

- [0011] 本発明に係るめっき用銅材では、コイル体を構成する前記銅線の外径が、
1. 5mm以上5mm以下であることが好ましい。

この構成のめっき用銅材においては、銅線の外径が1.5mm以上とされているので、銅線の剛性が確保される。このため、複数のめっき用銅材が重なり合った場合であっても、めっき用銅材が潰れるように変形せず、めっき用銅材の内周側で硫酸液等のめっき液と接触させて溶解することが可能となる。また、銅線の外径が5mm以下とされているので、表面積 S と体積 V と

の比 S/V を大きくすることができ、効率的にめっき用銅材を溶解することができる。

[0012] 前記銅線の引張強度が、350MPa 以上であることが好ましい。

この構成のめっき用銅材においては、銅線の引張強度が350MPa 以上とされているので、銅線の剛性が確保される。このため、複数のめっき用銅材が重なり合った場合であっても、めっき用銅材が潰れるように変形せず、めっき用銅材の内周側で硫酸液等のめっき液と接触させて溶解することが可能となる。

なお、この作用効果を確実に奏功せしめるためには、前記銅線の引張強度が400MPa 以上であることが更に好ましい。

[0013] 本発明に係るめっき用銅材の製造方法は、銅線を供給する銅線供給工程と、供給された前記銅線をコイル状に巻くコイル成形工程と、所定長さのコイル体を成形した後に前記銅線を切断する切断工程とを備え、前述のめっき用銅材を製造する。

この構成のめっき用銅材の製造方法によれば、銅線が螺旋状に巻かれたコイル体からなるめっき用銅材を連続的に製造することが可能となる。

[0014] 本発明に係る銅めっき材の製造方法の第1の態様は、めっき液が貯留されためっき槽内に、被めっき材を陰極として浸漬するとともに、前記めっき槽内に溶解性陽極を浸漬する工程と、前記溶解性陽極及び前記陰極に通電して前記被めっき材表面に銅を電析させる工程を有し、前記溶解性陽極として前述した本発明に係るめっき用銅材を前記めっき槽内に浸漬する。

この構成の銅めっき材の製造方法によれば、前述のめっき用銅材を溶解性陽極として用いることで、めっき液中に銅イオンを効率的に供給することが可能となり、銅めっきを効率的に行うことが可能となる。

[0015] また、従来では、めっき用銅材を溶解性陽極として使用し、めっき用銅材を電解法によって溶解するとき、めっき用銅材の表面にブラックフィルムが厚く成長し、アノードスライムが生成しやすくなる場合があった。しかしながら、本発明では、めっき用銅材が、銅線が螺旋状に巻かれたコイル体から

なるため、めっき液がコイル体の内周側を通過することでめっき液の流速が確保され、めっき用銅材の周囲において2価銅イオンの濃度が必要以上に高くなることがない。従って、銅粉の発生が抑えられ、ブラックフィルムの成長、アノードスライムの生成が抑制される。よって、ブラックフィルム等を除去する機構を設ける必要が無く、めっき作業を効率的に行うことができる。

[0016] 本発明に係る銅めっき材の製造方法の第2の態様は、めっき液が貯留されためっき槽内に、被めっき材を陰極として浸漬するとともに、前記めっき槽内に不溶性陽極を浸漬する工程と、前記不溶性陽極及び前記陰極に通電して前記被めっき材表面に銅を電析させる工程を有し、前記めっき液は、前述した本発明に係るめっき用銅材を溶解することにより銅イオンを供給して生成され、前記めっき液を前記めっき槽に供給する。

この構成の銅めっき材の製造方法によれば、前述のめっき用銅材を溶解させて銅イオンを供給することによって、めっき液を生成し、このめっき液をめっき槽に供給する。このため、不溶性陽極を用いた場合であっても、銅めっきを効率的に行うことが可能となる。

[0017] 本発明に係る銅めっき材の製造方法の第3の態様は、めっき液が貯留されためっき槽内に、被めっき材を陰極として浸漬するとともに、前記めっき槽内に不溶性陽極を浸漬する工程と、前記不溶性陽極及び前記陰極に通電して前記被めっき材表面に銅を電析させる工程を有し、前記めっき液は、前述した本発明に係るめっき用銅材を化学反応によって溶解することにより銅イオンを供給して生成され、前記めっき液を前記めっき槽に供給する。

この構成の銅めっき材の製造方法によれば、化学反応を利用してめっき用銅材を溶解していることから、ブラックフィルム及びアノードスライムは発生せず、めっき用銅材を良好に溶解することが可能となる。また、前述のように、めっき用銅材の表面積 S と体積 V との比 S/V が、従来のめっき用銅ボールよりも大きいため、反応面積が確保され、溶解速度の向上を図ることができる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、表面積 S と体積 V との比 S/V が大きいため、硫酸液等を含むめっき液中に銅イオンを効率的に供給でき、かつ、銅粉の発生を抑制して効率良くめっきを行うことが可能なめっき用銅材及びこのめっき用銅材の製造方法、並びに、このめっき用銅材を用いた銅めっき材の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明の実施形態のめっき用銅材の側面図である。
[図2]本発明の実施形態のめっき用銅材の正面図である。
[図3]本発明の実施形態のめっき用銅材の製造方法のフロー図である。
[図4]本発明の実施形態のめっき用銅材を用いた銅めっき材の製造方法の一例（第1の実施形態）を示す説明図である。
[図5]本発明の実施形態のめっき用銅材を用いた銅めっき材の製造方法の一例（第2の実施形態）を示す説明図である。
[図6]本発明の実施形態のめっき用銅材を用いた銅めっき材の製造方法の一例（第3の実施形態）を示す説明図である。
[図7]本発明の他の実施形態のめっき用銅材の側面図である。
[図8]本発明の他の実施形態のめっき用銅材の側面図である。
[図9]本発明の他の実施形態のめっき用銅材の側面図である。
[図10]本発明の他の実施形態のめっき用銅材の側面図である。
[図11]実施例2の試験装置の説明図である。
[図12]実施例3の試験装置の説明図である。

発明を実施するための形態

- [0020] 以下に、本発明の実施形態に係るめっき用銅材及びめっき用銅材の製造方法、並びに、本発明のめっき用銅材を用いた銅めっき材の製造方法について、添付した図面を参照して詳細に説明する。
- [0021] 図1及び図2は、本実施形態のめっき用銅材10の概略を示す。本実施形態のめっき用銅材10は、図1及び図2に示すように、銅線が螺旋状に巻か

れたコイル体からなり、本実施形態では外形が円筒状をなしている。

[0022] ここで、めっき用銅材 10 を形成する銅線の直径 r は、 $1.5\text{ mm} \leq r \leq 5\text{ mm}$ の範囲内に設定されており、本実施形態では $2.6\text{ mm} \leq r \leq 3.2\text{ mm}$ とされている。

また、銅線は、銅の純度が 99.96% 以上、酸素量が 20 ppm 以下の低酸素銅又は無酸素銅で構成されており、銅線の引張強度 TS は、 $TS \geq 350\text{ MPa}$ である。

[0023] また、めっき用銅材（コイル体）10 がなす円筒の外径 R_o は、 $4.5\text{ mm} \leq R_o \leq 20\text{ mm}$ の範囲内に設定され、内径 R_i は、 $1.5\text{ mm} \leq R_i \leq 16\text{ mm}$ の範囲内に設定されている。

さらに、めっき用銅材（コイル体）10 の長さ L は、 $5\text{ mm} \leq L \leq 50\text{ m}$ の範囲内に設定されている。また、巻かれた銅線のピッチ P は、銅線の直径 r に対して、 $(r + 0.1)\text{ mm} \leq P \leq (3 \times r)\text{ mm}$ の範囲内に設定され、具体的には、 $1.6\text{ mm} \leq P \leq 15\text{ mm}$ の範囲内に設定されている。

[0024] 以下に、本実施形態のめっき用銅材の製造方法について、図 3 のフロー図を用いて説明する。

まず、銅の純度が 99.96% 以上、酸素量が 20 ppm 以下の低酸素銅又は無酸素銅からなり、直径 r が $1.5\text{ mm} \leq r \leq 5\text{ mm}$ の範囲内とされた銅線を製出する（銅線製出工程 S1）。このような銅線を効率的に製出するには、例えばベルトホイール式連続鑄造機を用いて長尺の棒状鑄塊を連続的に製出しながら、この棒状鑄塊を連続圧延して銅荒引線を製造する。次いで、冷間伸線工程によって銅荒引線を硬銅線に加工する。このとき、銅線（硬銅線）の引張強度 TS が $TS \geq 350\text{ MPa}$ となるように、さらに好ましくは $TS \geq 400\text{ MPa}$ となるように、圧延条件、熱処理条件、冷間伸線工程条件等が設定される。

[0025] 次に、直径 r が $1.5\text{ mm} \leq r \leq 5\text{ mm}$ の範囲内とされた銅線を、コイル成形機に供給する（銅線供給工程 S2）。

コイル成形機においては、銅線を送りながら順次曲げ加工を施してコイル

体を成形する（コイル成形工程 S 3）。

そして、所定長さの銅線を加工した時点で銅線を切断する（切断工程 S 4）。

このようにして、本実施形態のめっき用銅材 10 が製出される。

[0026] 以下に、本実施形態のめっき用銅材 10 を用いた銅めっき材の製造方法について説明する。

図 4 は、本実施形態のめっき用銅材 10 を溶解性陽極として使用した例（第 1 の実施形態）を示す。

このめっき装置 20 は、硫酸液等からなるめっき液 2 が貯留されるめっき槽 21 と、銅めっき膜 7 が形成される被めっき材 6 と、本実施形態のめっき用銅材 10 が收容されるバスケット 23 とを備えている。なお、バスケット 23 は、Ti などの耐食性材料で構成される。

[0027] ここで、被めっき材 6 が陰極とされ、バスケット 23 に收容されためっき用銅材 10 が溶解性陽極とされており、これら陰極と陽極とに通電を行う。

すると、バスケット 23 内に收容されためっき用銅材 10 がめっき液 2 中に溶解し、これにより、めっき液 2 中に銅イオンが供給される。この銅イオンが、陰極（被めっき材 6）の表面に電析し、被めっき材 6 の表面に銅めっき膜 7 が形成される。

この場合、銅めっき膜 7 の形成が進むにつれて、めっき用銅材 10 が徐々に溶解して減少するため、適宜、めっき用銅材 10 をバスケット 23 内に供給する手段を設けることが好ましい。

[0028] 次に、図 5 は、本実施形態のめっき用銅材 10 を用いて銅イオンを供給するとともに、不溶解性陽極を用いて銅めっきを行う例（第 2 の実施形態）を示す。

このめっき装置 30 は、硫酸液等からなるめっき液 2 が貯留されるめっき槽 31 と、銅めっき膜 7 が形成される被めっき材 6 と、酸化イリジウム等からなる不溶性陽極 33 と、めっき液 2 中に銅イオンを供給する銅イオン供給装置 40 と、この銅イオン供給装置 40 とめっき槽 31 とを連絡する連絡路

３７とを備えている。

[0029] 銅イオン供給装置４０は、めっき液２が貯留されるイオン発生槽４１と、このイオン発生槽４１を陰極室４１Ａと陽極室４１Ｂとに区画する水素イオン交換膜４５と、陰極室４１Ａ内に設けられた陰極部４４と、陽極室４１Ｂに配設され、本実施形態のめっき用銅材１０を収容するバスケット４３とを備えている。

ここで、銅イオン供給装置４０とめっき槽３１とを連絡する連絡路３７は、イオン発生槽４１の陽極室４１Ｂに接続されている。

[0030] 銅イオン供給装置４０においては、バスケット４３及びバスケット４３内に収容されためっき用銅材１０を陽極とし、陰極室４１Ａの陰極部４４との間で通電を行う。すると、めっき用銅材１０がめっき液２内に溶解して銅イオンがめっき液２中に供給されることになる。ここで、陽極室４１Ｂ内に存在する水素イオンは、水素イオン交換膜４５を通過して陰極室４１Ａ内に侵入し、陰極部４４の表面から水素ガスとして外部に放出される。

[0031] 陽極室４１Ｂにおいて銅イオンが供給されためっき液２は、連絡路３７を通じてめっき槽３１内に供給される。このめっき槽３１においては、不溶性陽極３３と陰極である被めっき材６とに通電を行うことにより、めっき液２中の銅イオンが陰極（被めっき材６）の表面に電析し、被めっき材６の表面に銅めっき膜７が形成される。

[0032] 本実施形態のめっき用銅材１０によれば、銅線が螺旋状に巻かれたコイル体からなるので、銅線の外周面がコイル体の外周側及び内周側に露出されることになり、表面積 S と体積 V との比 S/V が大きくなる。このため、硫酸液等のめっき液２中に銅が溶解しやすく、めっき液２中に銅イオンを効率的に供給できる。また、めっき用銅材１０の内周面でもめっき液２と接触することから、複数のめっき用銅材１０をバスケット２３、４３に装入したとしても、円筒状をなすめっき用銅材１０の内周面（内周側）から銅が溶解される。このため、めっき液２中への銅イオンの供給をさらに効率良く行うことができる。

[0033] また、本実施形態では、銅線の外径 r が、 $1.5\text{ mm} \leq r \leq 5\text{ mm}$ の範囲内に設定されており、さらに具体的には、 $2.6\text{ mm} \leq r \leq 3.2\text{ mm}$ の範囲内に設定されているので、銅線の剛性が確保される。このため、複数のめっき用銅材 10 が重なり合った場合であっても、めっき用銅材 10 が潰れるように変形せず、めっき用銅材 10 の内周側でめっき液 2 と接触させて溶解できる。また、表面積 S と体積 V との比 S/V を大きくすることができ、効率的にめっき用銅材 10 を溶解できる。

また、外径 r が $2.6\text{ mm} \leq r \leq 3.2\text{ mm}$ の範囲内に設定された銅線は、前述したようにベルトホイール式連続鑄造機を用いた連続鑄造圧延手段及び冷間伸線工程によって良好に製出することが可能なため、本実施形態のめっき用銅材 10 を効率良く製出できる。

[0034] しかも、銅線の引張強度 TS が、 $TS \geq 350\text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $TS \geq 400\text{ MPa}$ とされているので、銅線の剛性が確保される。このため、複数のめっき用銅材 10 が重なり合った場合であっても、めっき用銅材 10 が潰れるように変形せず、めっき用銅材 10 の内周側でめっき液 2 と接触させて溶解することが可能となる。また、比較的容易に、銅線を螺旋状に巻いてコイル体に成形できる。

[0035] さらに、本実施形態においては、巻かれた銅線のピッチ P は、銅線の直径 r に対して、 $(r + 0.1)\text{ mm} \leq P \leq (3 \times r)\text{ mm}$ の範囲内に設定され、具体的には、 $1.6\text{ mm} \leq P \leq 15\text{ mm}$ の範囲内に設定されている。このため、隣接する銅線同士の隙間から硫酸液等のめっき液 2 がめっき用銅材 10 の内周側に導入され、めっき用銅材 10 の溶解が促進される。また、他のめっき用銅材 10 の銅線が、前記隙間に挟まることがなく、めっき用銅材 10 同士が絡み合わないため、めっき用銅材 10 の溶解を促進できる。

[0036] また、本実施形態のめっき用銅材 10 の製造方法によれば、銅線を連続的にコイル成形機に導入して、コイル体からなるめっき用銅材 10 を成形する。このため、本実施形態のめっき用銅材 10 を効率良く製出できる。さらに、本実施形態では、ベルトホイール式連続鑄造機を用いて長尺の棒状鑄塊を

連続的に製出するとともに、この棒状鑄塊を連続圧延する連続鑄造圧延手段を用いている。このため、高品位な銅線を低コストで効率良く製出でき、本実施形態のめっき用銅材 10 をさらに効率良く製出できる。

[0037] さらに、本実施形態のめっき用銅材 10 を用いた銅めっき材の製造方法の例（第 1, 2 の実施形態）では、めっき用銅材 10 がめっき液 2 中に効率良く溶解して、めっき液 2 中に銅イオンが供給される。このため、銅めっきを効率的に行うことができる。

また、図 5 に示すように、銅イオン供給装置 40 を用いた場合には、不溶性陽極 33 を用いた銅めっき材の製造方法においても、本実施形態のめっき用銅材 10 を使用できる。

[0038] また、本実施形態のめっき用銅材 10 を用いた銅めっき材の製造方法の例（第 1, 2 の実施形態）では、電解法によってめっき用銅材 10 を溶解している。従来では、電解法により銅材を溶解した場合、めっき用銅材 10 の表面にブラックフィルムが厚く成長してアノードスライムが発生しやすかった。しかしながら、本実施形態では、めっき用銅材 10 が、銅線が螺旋状に巻かれたコイル体からなるため、めっき液 2 がめっき用銅材 10 の内周側を通過でき、めっき液 2 の流速が確保される。これにより、めっき用銅材 10 の周囲において 2 価銅イオンの濃度が必要以上に高くなることがない。このため、銅粉の発生が抑えられ、ブラックフィルムの成長やアノードスライムの生成が抑制される。

[0039] 次に、図 6 は、本実施形態のめっき用銅材 10 を化学反応によって溶解して銅イオンを供給するとともに、不溶性陽極を用いて銅めっきを行う例（第 3 の実施形態）を示す。

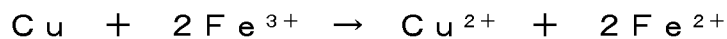
このめっき装置 90 は、硫酸銅液、硫酸鉄液、及び硫酸液等からなるめっき液 2 が貯留されるめっき槽 91 と、銅めっき膜 7 が形成される被めっき材 6 と、酸化イリジウム等からなる不溶性陽極 93 と、めっき液 2 に銅イオンを供給する銅イオン供給装置 96 と、この銅イオン供給装置 96 とめっき槽 91 とを連絡する連絡路 94 と、めっき液 2 を循環させるポンプ 95 とを備

えている。

銅イオン供給装置 96 は、めっき液 2 が貯留されるイオン発生槽 97 と、このイオン発生槽 97 内のめっき液 2 に浸漬されるバスケット 98 とを備えている。

なお、この銅めっき材の製造方法の一例（第 3 の実施形態）では、他の例とは異なり、めっき液 2 として、硫酸鉄が溶解されて Fe^{2+} イオン及び Fe^{3+} イオンを含むめっき液を使用する。

[0040] 銅イオン供給装置 96 においては、バスケット 98 内に本実施形態のめっき用銅材 10 が收容され、めっき液 2 に浸漬される。すると、めっき用銅材 10 は、以下の化学反応によりめっき液 2 内に溶解して、銅イオンがめっき液 2 中に供給されることになる。



イオン供給槽 97 において銅イオンが供給されためっき液 2 は、連絡路 94 を通じてめっき槽 91 に供給される。このめっき槽 91 においては、不溶性陽極 93 と陰極である被めっき材 6 とに通電を行うことにより、めっき液 2 中の銅イオンが被めっき材 6 の表面に電析し、被めっき材 6 の表面に銅めっき膜が形成される。

[0041] この本実施形態のめっき用銅材 10 を用いた銅めっき材の製造方法の例（第 3 の実施形態）によれば、めっき用銅材 10 が、銅線が螺旋状に巻かれたコイル体からなるので、銅線の外周面がコイル体の外周側及び内周側に露出されることになり、表面積 S と体積 V との比 S/V が大きくなる。

ここで、第 3 の実施形態では、鉄イオンの酸化還元反応を利用してめっき用銅材 10 を溶解しているので、溶解速度は化学反応が起る面積に大きく依存する。よって、表面積 S と体積 V との比 S/V が大きくなることで、溶解速度を大幅に向上させることが可能となる。さらに、めっき用銅材 10 が、銅線が螺旋状に巻かれたコイル体からなることから、めっき用銅材 10 表面におけるめっき液 2 の流れが円滑となる。このため、銅及び鉄イオンの供給が迅速に行われ、銅の溶解速度がさらに向上する。これは、銅の溶解反応は

、銅及び鉄イオンの供給速度に支配される拡散律速反応であるからである。

[0042] 以上、本発明の実施形態のめっき用銅材及びめっき用銅材の製造方法、並びに、本実施形態のめっき用銅材を用いた銅めっき材の製造方法（第１～３の実施形態）について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、めっき用銅材として、低酸素銅又は無酸素銅からなる銅線をコイル成形することによって製出されたものを例示して説明したが、これに限定されることはない。リンを０．０３質量％以上０．０８質量％以下含有するリン含有銅合金からなる銅線をコイル成形して製出されたものでもよい。さらに、めっき用銅材は、タフピッチ銅（ＴＰＣ）やガス成分を除いた純度が９９．９９９％以上の高純度銅（５Ｎ銅、６Ｎ銅等）で構成されていてもよい。

[0043] 特に、電解によってめっき用銅材を溶解する場合には、前述のように、リンを含むリン含有銅合金からなるめっき用銅材を用いることが好ましい。リン含有銅合金からなるめっき用銅材を電解により溶解すると、めっき用銅材の表面に、ブラックフィルムが均一に薄く形成される。このブラックフィルムによって不均化反応が抑制されて不動態化が防止され、めっき用銅材を良好に溶解できる。

一方、化学反応によってめっき用銅材を溶解する場合には、ブラックフィルムを利用する必要がないため、無酸素銅等からなるめっき用銅材を用いることが好ましい。

[0044] また、被めっき材６については、特に限定されることはなく、種々の被めっき材に対する銅めっきにおいて、本発明のめっき用銅材を用いることができる。例えば、プリント配線基板への銅めっき、半導体用銅めっき、プラスチック材への銅めっき、鋼板への銅めっき等に用いることができる。

[0045] また、本発明のめっき用銅材として、外形が円筒状をなすものを例示して説明したが、これに限定されることはない。例えば、図７に示すように外形が円錐状をなしていてもよい。また図８に示すように中央の径が小さくされ

たもの、あるいは、図 9 に示すように中央の径が大きくされたものであってもよい。また、図 10 に示すように、巻きのピッチ P が変化したものであってもよい。

[0046] さらに、銅めっきを行うめっき装置の構成は、図 4 ～図 6 に記載されたものに限定されることはなく、適宜設計変更することができる。

また、めっき用銅材の製造方法として、ベルトホイール式連続鑄造機を用いた連続鑄造圧延手段によって銅線を製出する方法を例示して説明したが、これに限定されることはない。例えば、押出成形等の他の手段によって銅線を製出してもよい。

さらに、図 5 に示す銅イオン供給装置 40 では、電解方法によって銅イオンを生成させたが、銅イオンの生成方法は、これに限定されることはない。例えば、銅材を熱濃硫酸（例えば、温度 70°C 、濃度 98% ）に浸漬溶解させる方法などを用いて銅イオンを生成してもよい。

[0047] また、図 6 に示す銅イオン供給装置 96 では、鉄イオンの酸化還元反応を利用してめっき用銅材 10 を溶解する方法を例示して説明したが、銅イオンの生成方法は、これに限定されることはない。例えば、空気もしくは酸素ガスをめっき液中に供給し、銅を酸素で酸化・溶解させる方法等で銅イオンを生成してもよい。

さらに、バスケット 98 内にめっき用銅材 10 を収容して、イオン発生槽 97 内のめっき液 2 に浸漬させる方法を例示して説明したが、めっき用銅材 10 の浸漬方法は、これに限定されることはない。例えば、めっき用銅材 10 を直接イオン発生槽 97 のめっき液 2 中に浸漬させてもよい。

実施例

[0048] （実施例 1）

本発明のめっき用銅材及び従来使用されているめっき用銅ボールについて、表面積 S と体積 V との比 S/V を算出した結果を表 1 に示す。

従来例は、一般的に広く使用されている直径 11 mm のめっき用銅ボールである。

本発明例のめっき用銅材は、直径 2.6 mm の銅線を、従来例のめっき用銅ボールと同じ体積となる長さで切断し、コイル状に巻いて作製した。

[0049] [表1]

	体積V	表面積S	S/V
従来例	696.6mm ³	379.9mm ²	0.545
本発明例	696.6mm ³	1082.5mm ²	1.554

[0050] 本発明例においては、従来例と比較して、表面積Sと体積Vとの比S/Vが約2.85倍であることが確認された。このため、めっき液との接触面積が増大し、めっき液中への溶解が促進されることが期待される。

[0051] (実施例2)

次に、本発明例のめっき用銅材及び従来使用されている従来例のめっき用銅ボールを、化学反応によって溶解した場合の溶解速度について比較評価した。

実施例1の本発明例のめっき用銅材及び従来例のめっき用銅ボールを、それぞれ30個、Tiバスケット198内に収容した。

図11に示すように、本発明例のめっき用銅材及び従来例のめっき用銅ボールがそれぞれ収容されたTiバスケット198をイオン発生槽197に浸漬した。このイオン発生槽197と連絡路194によって接続されためっき槽191には、カソード板106と、酸化イリジウム等からなる不溶性陽極193とを浸漬した。

[0052] めっき液102として、以下の組成のものを使用し、めっき液量を30L、めっき液温度を21～25℃とした。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 140 g/L

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 20 g/L

H_2SO_4 : 100 g/L

Cl⁻ : 50 ppm

[0053] なお、予め試験開始前（本発明例のめっき用銅材及び従来例のめっき用銅

ボールを浸漬する前)に電解を行い、不溶性陽極 193 上で $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^{-}$ の反応を起こし、 Fe^{3+} を生成した。このようにして、めっき液中の Fe^{3+} 初期濃度を 0.003 mol/L (ORP 計 199 によって測定した酸化還元電位より算出)に調整した。

次いで、本発明例のめっき用銅材及び従来例のめっき用銅ボールがそれぞれ収容された Ti バスケット 198 をイオン発生槽 197 に浸漬した状態で、10 A の電流を 17 時間流して電解を行った。そして、電解前後のめっき用銅材の重量変化を測定した。

その結果、従来例では、重量減少量が 10.7 g であったのに対して、本発明例では、重量減少量が 35.7 g であった。このように、本発明例では、従来例に比べて 3.34 倍の量が溶解したことが確認された。

[0054] ここで、実施例 1 に記載されているように、本発明例においては、表面積 S と体積 V との比 S/V が、従来例の約 2.85 倍であるが、溶解量は 3.34 倍となっている。これは、表面積が増加した効果に加えて、めっき液の流れが促進された(めっき液が滞留し難い)ことによって、銅及び鉄イオンの供給が円滑に行われたためであると推測される。

このように、化学反応を利用してめっき用銅材を溶解する場合において、本発明のめっき用銅材は、特に有効である。

[0055] (実施例 3)

次に、本発明例のめっき用銅材及び従来使用されている従来例のめっき用銅ボールを、電解によって溶解した場合のアノードスライムの発生量について比較評価した。

実施例 1 の本発明例のめっき用銅材又は従来例のめっき用銅ボールを Ti バスケット 198 内に 30 個収容した。

図 12 に示すように、本発明例のめっき用銅材又は従来例のめっき用銅ボールを収容した Ti バスケット 123 とカソード板 106 とをめっき液 102 に浸漬した。そして、2.5 A の電流を通電して電解を行い、本発明例のめっき用銅材又は従来例のめっき用銅ボールを溶解した。そして、1 週間電

解を行った後のスライム量を測定した。

- [0056] めっき液 102 として、以下の組成のものを使用し、めっき液量を 5 L、めっき液温度を 21 ~ 25 °C とした。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	: 75 g / L
H_2SO_4	: 180 g / L
Cl ⁻	: 50 ppm
ジスルフィド化合物を含む添加剤	: 1.5 mL / L
ポリエチレングリコールを含む添加剤	: 15 mL / L

- [0057] 1 週間電解を行った後のアノードスライム量は、従来例では 2.53 g であったのに対して、本発明例では 1.08 g であった。

このように、めっき用銅材を電解法によって溶解する場合であっても、本発明のコイル状のめっき用銅材を用いることによって、アノードスライムの発生量を抑制することが可能であることが確認された。

産業上の利用可能性

- [0058] 本発明のめっき用銅材は、銅めっき材の製造方法に用いた場合、硫酸液等からなるめっき液中に銅イオンを効率的に供給でき、かつ、銅粉の発生を抑制できる。これにより、効率良くめっきを行うことができる。このため、本発明は、例えば、プリント配線基板への銅めっき、半導体用銅めっき、プラスチック材への銅めっき、鋼板への銅めっき等に好適に適用できる。

符号の説明

- [0059] 2 めっき液、6 被めっき材、10、50、60、70、80 めっき用銅材、20、30、90 めっき装置、21、31、91 めっき槽、23、43 バスケット、33 不溶解性陽極、40、90 銅イオン供給装置。

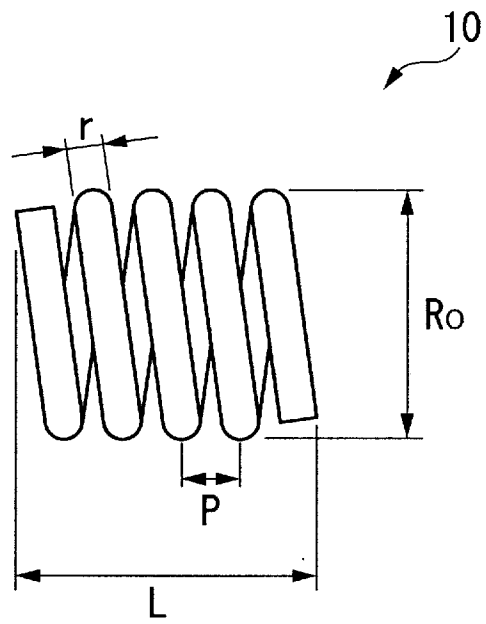
請求の範囲

- [請求項1] 銅線が螺旋状に巻かれたコイル体からなり、
めっき液中に銅イオンを供給する際に用いられることを特徴とする
めっき用銅材。
- [請求項2] 前記銅線の外径が、1.5 mm以上5 mm以下であることを特徴と
する請求項1に記載のめっき用銅材。
- [請求項3] 前記銅線の引張強度が、350 MPa以上であることを特徴とする
請求項1に記載のめっき用銅材。
- [請求項4] 銅線を供給する銅線供給工程と、供給された前記銅線をコイル状に
巻くコイル成形工程と、所定長さのコイル体を成形した後に前記銅線
を切断する切断工程とを備えていることを特徴とする請求項1に記載
のめっき用銅材の製造方法。
- [請求項5] めっき液が貯留されためっき槽内に、被めっき材を陰極として浸漬
するとともに、前記めっき槽内に溶解性陽極を浸漬する工程と、
前記溶解性陽極及び前記陰極に通電して前記被めっき材の表面に銅
を電析させる工程を有し、
前記溶解性陽極として請求項1に記載のめっき用銅材を前記めっき
槽内に浸漬することを特徴とする銅めっき材の製造方法。
- [請求項6] めっき液が貯留されためっき槽内に、被めっき材を陰極として浸漬
するとともに、前記めっき槽内に不溶性陽極を浸漬する工程と、
前記不溶性陽極及び前記陰極に通電して前記被めっき材の表面に銅
を電析させる工程を有し、
前記めっき液は、請求項1に記載のめっき用銅材を溶解することによ
り銅イオンを供給して生成され、前記めっき液を前記めっき槽に供
給することを特徴とする銅めっき材の製造方法。
- [請求項7] めっき液が貯留されためっき槽内に、被めっき材を陰極として浸漬
するとともに、前記めっき槽内に不溶性陽極を浸漬する工程と、
前記不溶性陽極及び前記陰極に通電して前記被めっき材の表面に銅

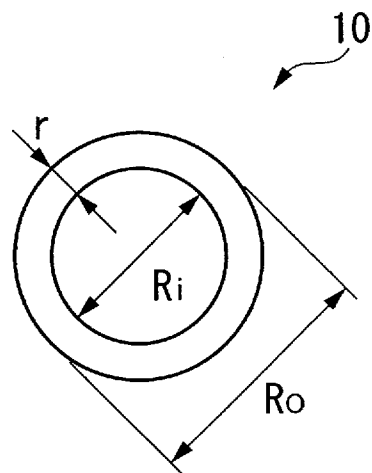
を電析させる工程を有し、

前記めっき液は、請求項 1 に記載のめっき用銅材を化学反応によって溶解することにより銅イオンを供給して生成され、前記めっき液を前記めっき槽に供給することを特徴とする銅めっき材の製造方法。

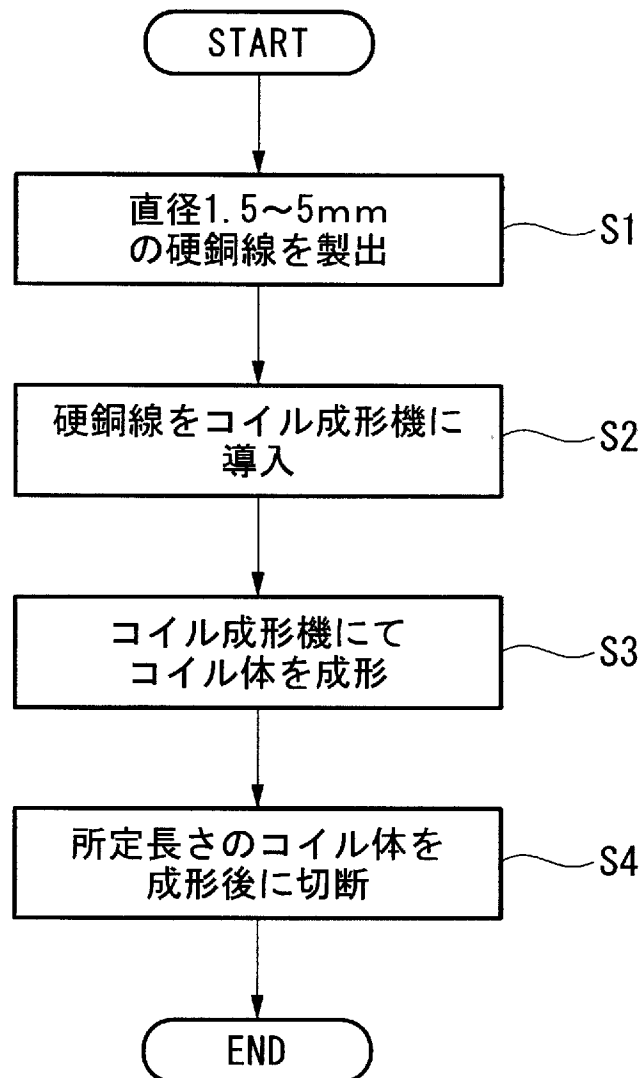
[図1]



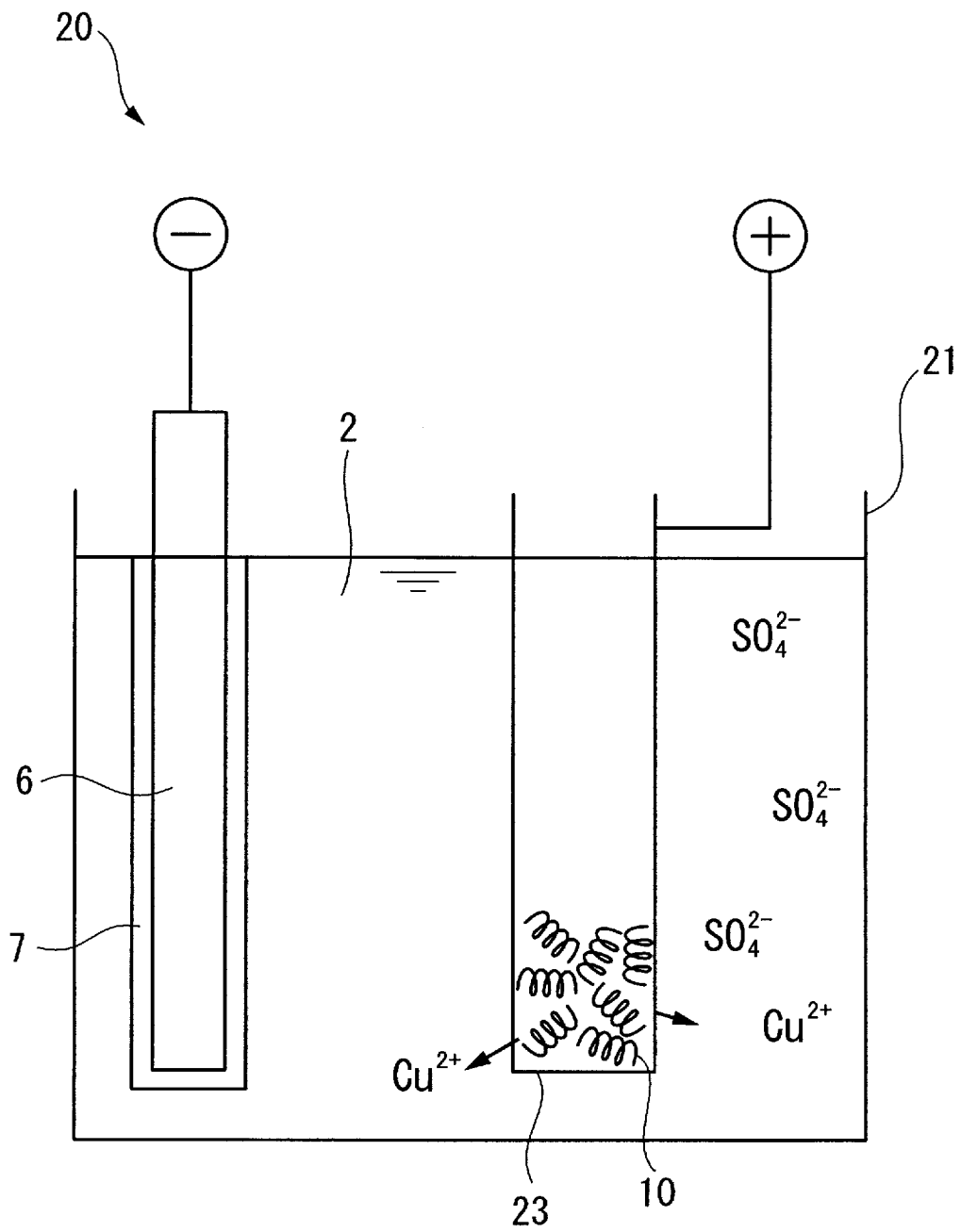
[図2]



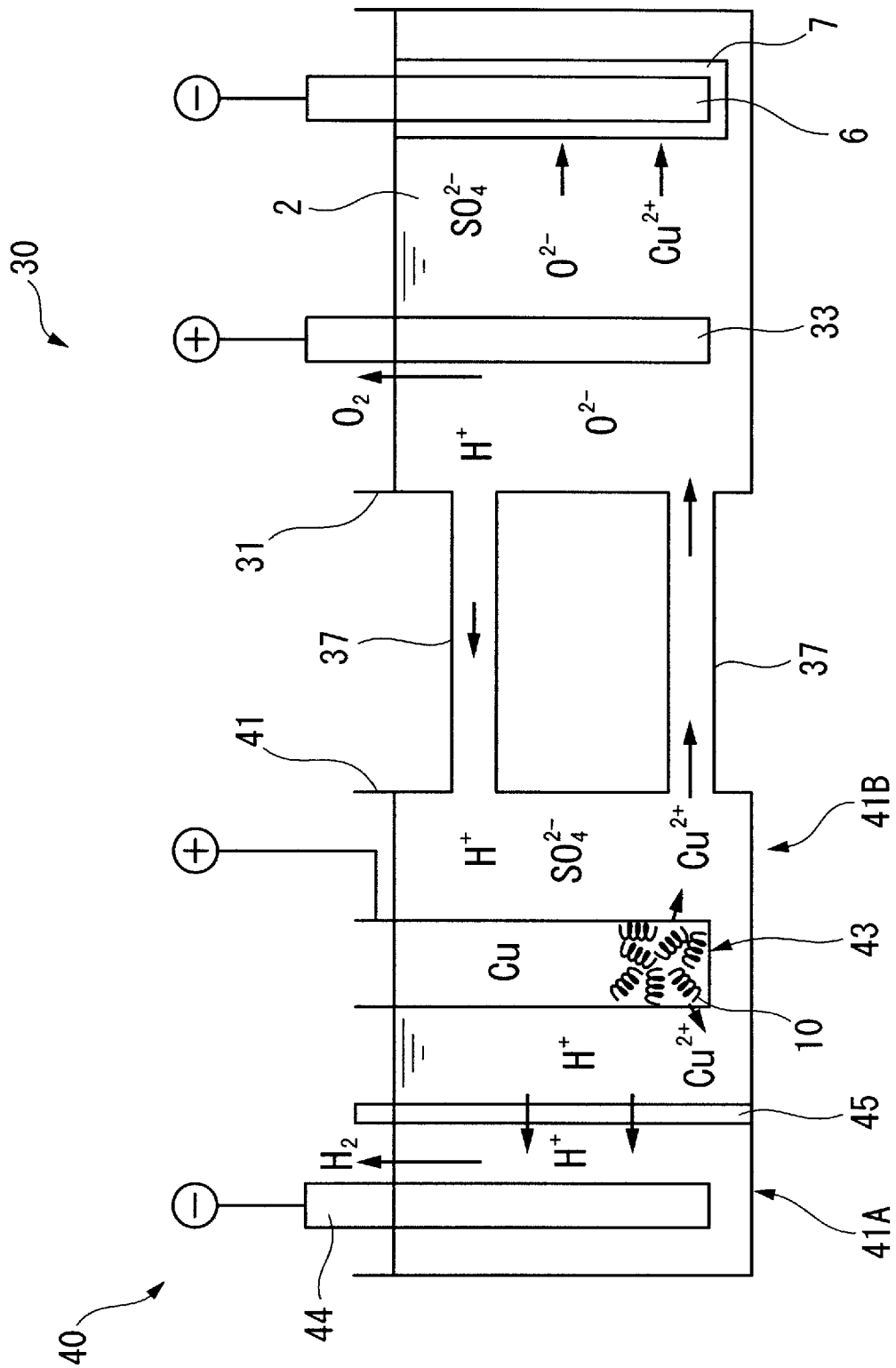
[図3]



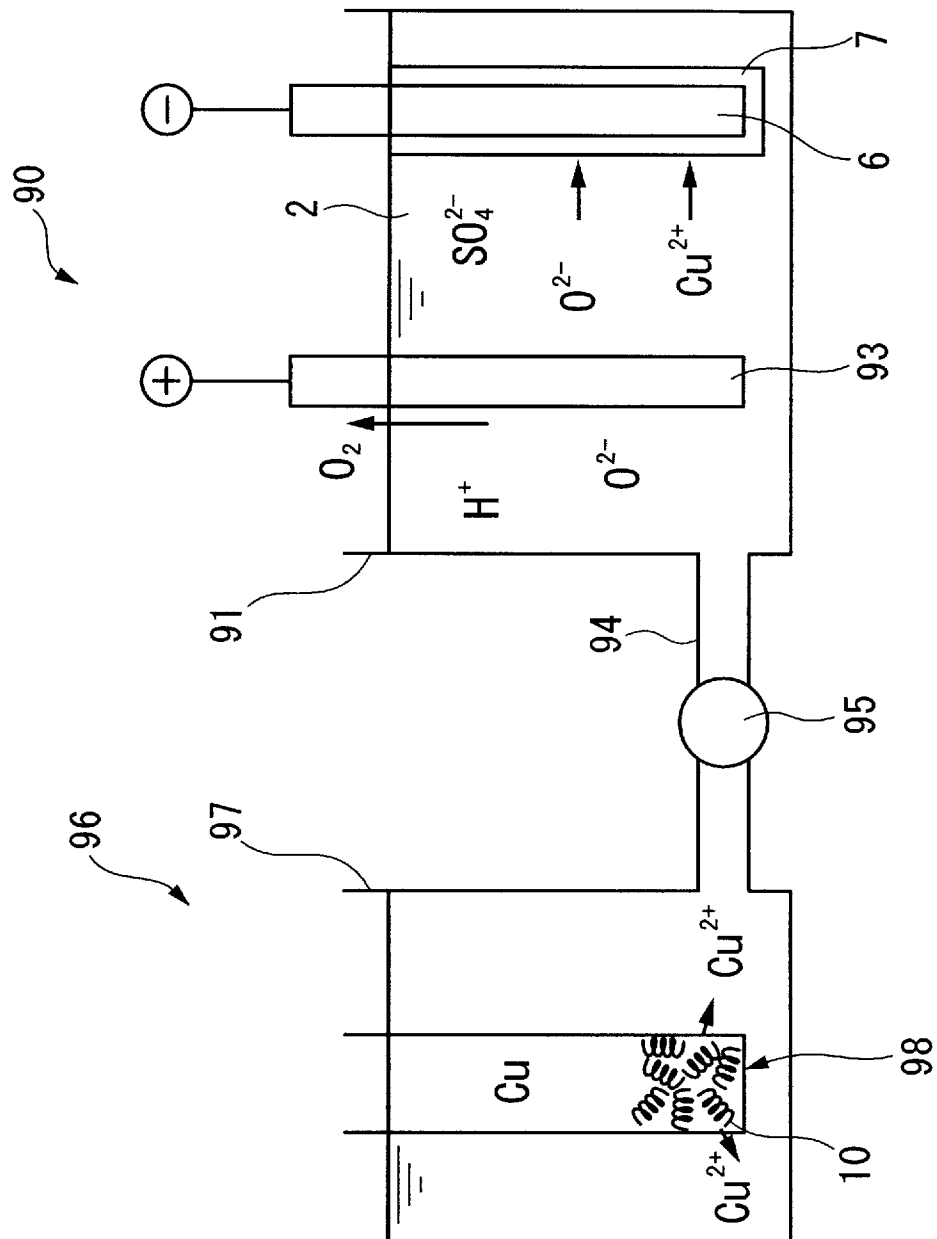
[図4]



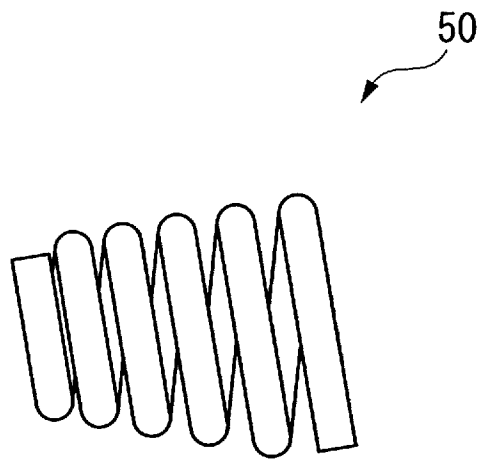
[図5]



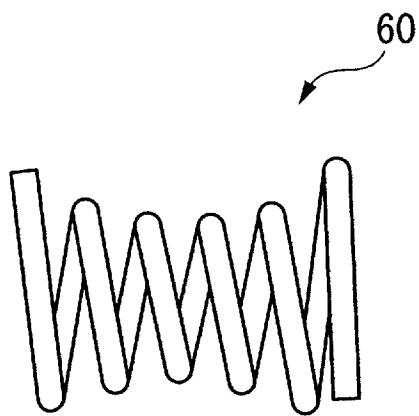
[図6]



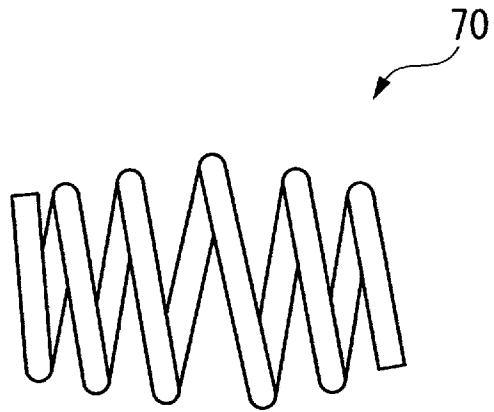
[図7]



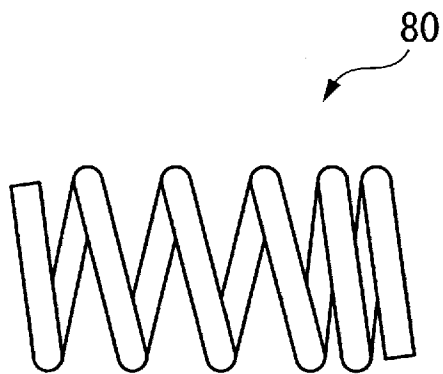
[図8]



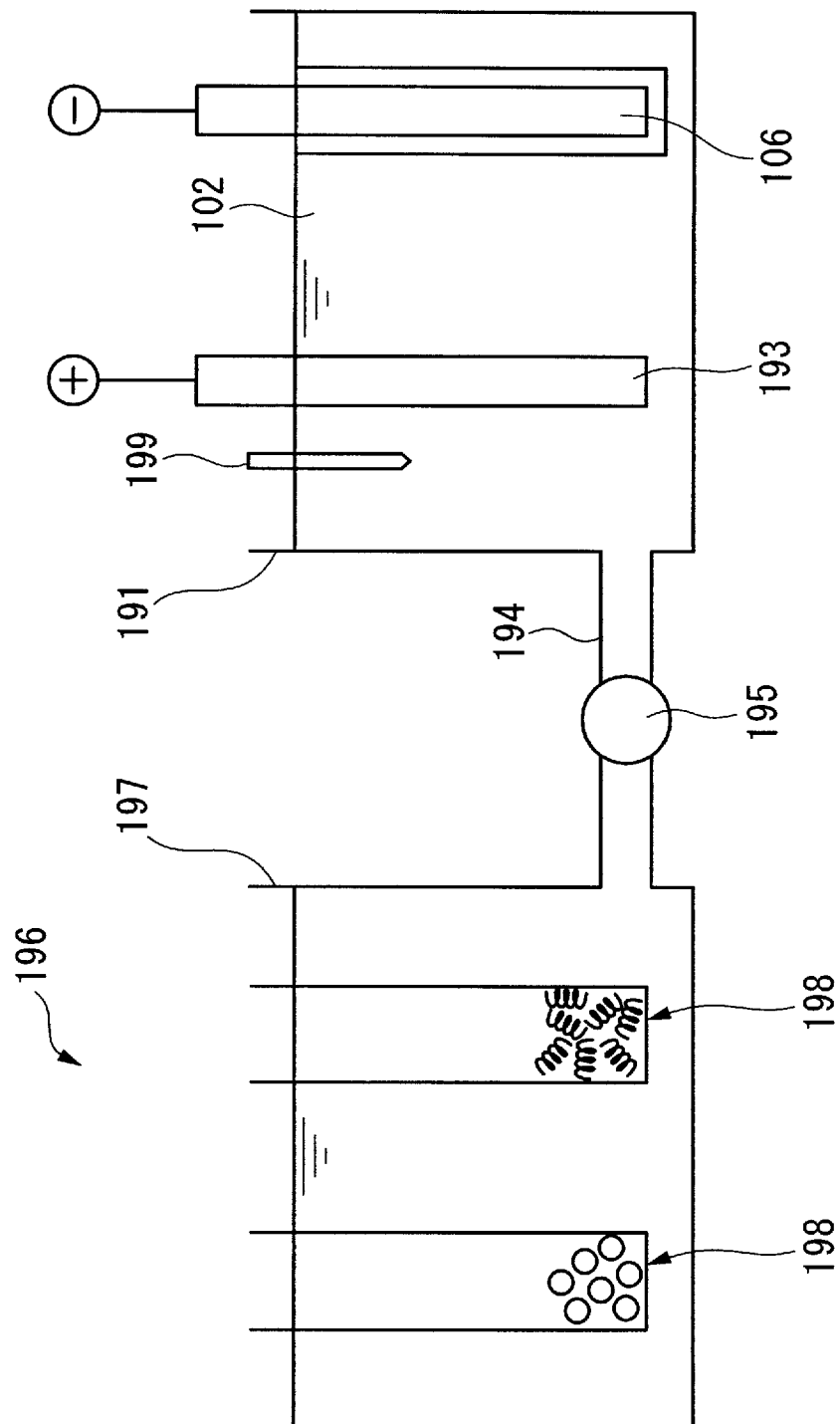
[図9]



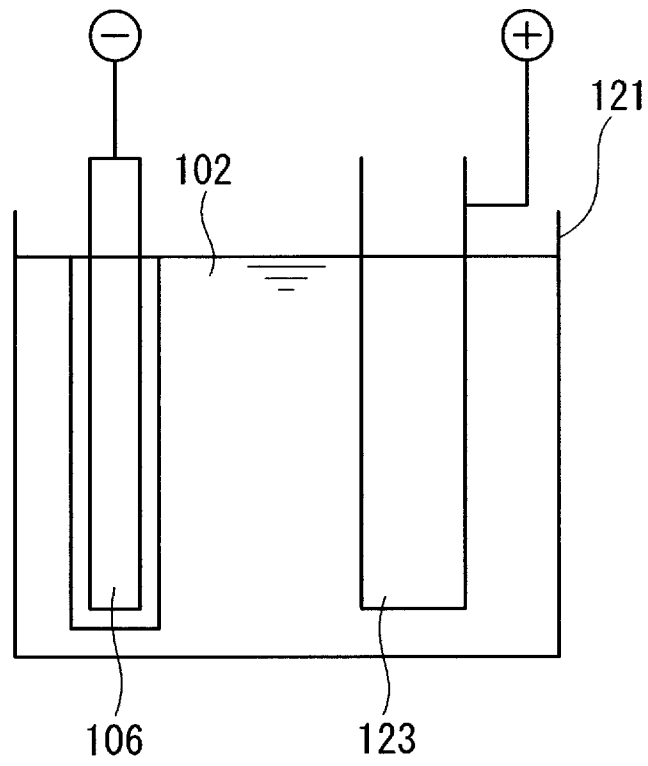
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D17/12 (2006.01) i, C25D21/14 (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)

C25D17/12, C25D21/14

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 54-032138 A (Shiteizu Sabisu Kanpani), 09 March 1979 (09.03.1979), claims; page 2, lower left column, line 6 to page 3, lower right column, line 3 (Family: none)	1-2, 4-5
X	JP 2006-214008 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), claims; paragraphs [0034] to [0039] & JP 2004-100031 A & US 2004/0069647 A1	1-4, 6-7

☐ 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
16 February, 2010 (16.02.10)

Date of mailing of the international search report
23 February, 2010 (23.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C25D17/12(2006.01)i, C25D21/14(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（I P C））

Int.Cl. C25D17/12, C25D21/14

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	1 9 2 2－1 9 9 6年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1－2 0 1 0年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 1 0年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 1 0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	JP 54-032138 A（シテイズ・サービス・カンパニー）1979.03.09, 特許請求の範囲、2頁左下欄6行～3頁右下欄3行 （ファミリーなし）	1-2, 4-5
X	JP 2006-214008 A（大日本スクリーン製造株式会社）2006.08.17, 特許請求の範囲、段落【0034】－【0039】 & JP 2004-100031 A & US 2004/0069647 A1	1-4, 6-7

☐ 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

1 6 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

市枝 信之

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

3 5 4 8