

(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
2016年4月21日(21.04.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/059833 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 21/14 (2006.01) C25D 3/58 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01) C25D 17/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068332
- (22) 国際出願日: 2015年6月25日(25.06.2015)
- (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 2014-212524 2014年10月17日(17.10.2014) JP
- (71) 出願人: ディップソール株式会社 (DIPSOL CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目7番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 桜井 仁志(SAKURAI Hitoshi); 〒2700121 千葉県流山市西初石5-59-1 ディップソール株式会社 おおたかの森テクニカルセンター内 Chiba (JP). 小野 和則(ONO Kazunori); 〒2700121 千葉県流山市西初石5-59-1 ディップソール株式会社 おおたかの森テクニカルセンター内 Chiba (JP). 橋本章 (HASHIMOTO Akira); 〒2700121 千葉県流山市西初石5-59-1 ディップソール株式会社 おおたかの森テクニカルセンター内 Chiba (JP).

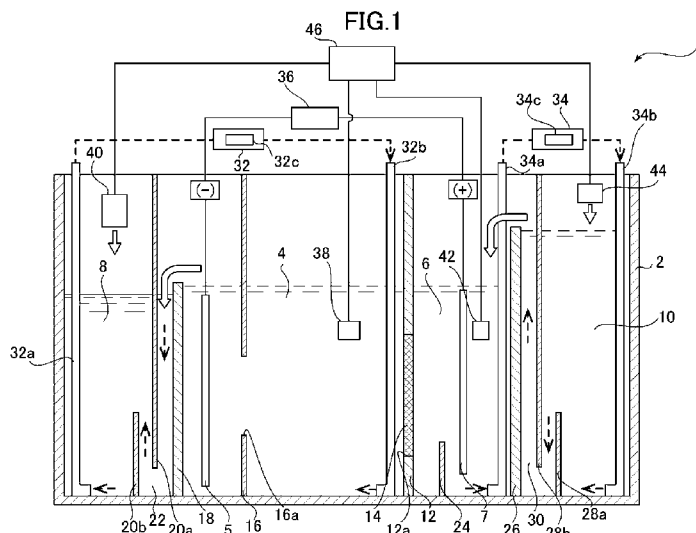
湯浅 智志(YUASA Satoshi); 〒2700121 千葉県流山市西初石5-59-1 ディップソール株式会社 おおたかの森テクニカルセンター内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 辻居 幸一, 外(TSUJII Koichi et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 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, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: COPPER-NICKEL ALLOY ELECTROPLATING DEVICE

(54) 発明の名称: 銅-ニッケル合金電気めっき装置



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a copper-nickel alloy electroplating device that can stably form a copper and nickel plating film having a homogeneous composition on an object to be plated, and enables use of a plating bath for a long period of time. The present invention provides a copper-nickel alloy electroplating device (1) characterized by comprising: a cathode chamber (4) in which an object (5) to be plated is placed; an anode chamber (6); an anode (7) disposed in the anode chamber; an energizable diaphragm (14) arranged to separate the cathode chamber and the anode chamber; a cathode chamber redox potential adjusting tank (8) for adjusting the redox potential of a plating solution in the cathode chamber; an anode chamber redox potential adjusting tank (10) for adjusting the redox potential of a plating solution in the anode chamber; and a power source unit (36) for passing a current between the object to be plated and the anode.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/059833 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

被めっき物に銅とニッケルの均一な組成のめっき皮膜を安定して形成することができると共に、めっき浴を長期間使用することができる銅-ニッケル合金電気めっき装置を提供する。本発明は、銅-ニッケル合金電気めっき装置(1)であって、被めっき物(5)を内部に配置する陰極室(4)と、陽極室(6)と、この陽極室の内部に配置された陽極(7)と、陰極室と陽極室を隔てるように配置された、通電可能な隔膜(14)と、陰極室内のめっき液の酸化還元電位を調整するための陰極室酸化還元電位調整槽(8)と、陽極室内のめっき液の酸化還元電位を調整するための陽極室酸化還元電位調整槽(10)と、被めっき物と陽極の間に電流を流す電源部(36)と、を有することを特徴としている。

明 細 書

発明の名称：銅－ニッケル合金電気めっき装置

技術分野

[0001] 本発明は、めっき装置に関し、特に、銅－ニッケル合金電気めっき装置に関する。

背景技術

[0002] 一般に、銅－ニッケル合金は、銅とニッケルの比率を変化させることにより、耐食性・展延性・加工性・高温特性に優れた性質を示し、また電気抵抗率・熱抵抗係数・熱起電力・熱膨張係数等にも特徴のある性質を有している。従って、このような銅－ニッケル合金の特性を電気めっきにより得ようとする研究が、従来より行なわれてきている。従来試みられている銅－ニッケル合金電気めっき浴としては、シアン浴、クエン酸浴、酢酸浴、酒石酸浴、チオ硫酸浴、アンモニア浴、ピロリン酸浴など数多くの浴が研究されているが、いまだに実用化されるに至っていない。

[0003] 銅－ニッケル合金電気めっきが実用化されなかった理由として、

- (1) 銅とニッケルの析出電位が約0.6V離れており、銅が優先的に析出してしまうこと、
- (2) めっき浴が不安定で金属水酸化等の不溶性化合物を生じてしまうこと、
- (3) 通電によりめっき組成が変動、均一組成の皮膜が安定して得られないこと、
- (4) 液寿命が短いこと、

などが挙げられる。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記の問題により、従来の電気めっき装置においては、被めっき物に銅とニッケルの均一な組成のめっき皮膜を安定して得ることが困難であった。ま

た、めっき浴を長期間使用することが困難であった。

課題を解決するための手段

[0005] 上述した課題を解決するために、本発明は、銅－ニッケル合金電気めっき装置であって、被めっき物を内部に配置する陰極室と、陽極室と、この陽極室の内部に配置された陽極と、陰極室と陽極室を隔てるように配置された、通電可能な隔膜と、陰極室内のめっき液の酸化還元電位を調整するための陰極室酸化還元電位調整槽と、陽極室内のめっき液の酸化還元電位を調整するための陽極室酸化還元電位調整槽と、被めっき物と陽極の間に電流を流す電源部と、を有することを特徴としている。

[0006] このように構成された本発明によれば、陰極室酸化還元電位調整槽及び陽極室酸化還元電位調整槽により、陰極室及び陽極室の酸化還元電位が調整されるので、被めっき物に銅とニッケルを任意の合金比率で析出させながら、均一な組成のめっき皮膜を得ることができる。また、酸化還元電位が調整されているので、浴状態を安定に維持することができると共に、めっき浴（めっき液）を長期間連続使用しても良好な銅－ニッケル合金電気めっき皮膜を得ることができる。

[0007] 本発明において、好ましくは、さらに、陰極室内及び陰極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を循環させる陰極室循環装置と、陽極室内及び陽極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を循環させる陽極室循環装置と、を有する。

[0008] このように構成された本発明によれば、陰極室と陰極室酸化還元電位調整槽のめっき液、及び陽極室と陽極室酸化還元電位調整槽のめっき液が循環装置により循環されるので、陰極側及び陽極側のめっき液を夫々均一に維持することができ、均一なめっき皮膜を得ることができる。

[0009] 本発明において、好ましくは、隔膜は、ポリエステル、ポリプロピレン、カネカロン、サラン又はPTFE製の布、中性隔膜、又はイオン交換膜である。

このように構成された本発明によれば、隔膜を安価に構成することができる。

[0010] 本発明において、好ましくは、陰極室循環装置は、陰極室内のめっき液を陰極室酸化還元電位調整槽にオーバーフローさせる陰極室堰部と、陰極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を陰極室に移送する陰極室移送装置と、この陰極室移送装置によって移送されるめっき液を濾過する陰極室濾過装置と、を備え、陽極室循環装置は、陽極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を陽極室にオーバーフローさせる陽極室堰部と、陽極室内のめっき液を陽極室酸化還元電位調整槽に移送する陽極室移送装置と、この陽極室移送装置によって移送されるめっき液を濾過する陽極室濾過装置と、を備えている。

[0011] このように構成された本発明によれば、陰極室酸化還元電位調整槽及び陽極室酸化還元電位調整槽を使用して、陰極室及び陽極室内の酸化還元電位を容易に適正值に維持することができる。

[0012] 本発明において、好ましくは、陰極室循環装置は、陰極室内のめっき液を陰極室酸化還元電位調整槽に移送する陰極室第1移送装置と、陰極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を陰極室に移送する陰極室第2移送装置と、陰極室と陰極室酸化還元電位調整槽の間で循環されるめっき液を濾過する陰極室濾過装置と、を備え、陽極室循環装置は、陽極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を陽極室に移送する陽極室第1移送装置と、陽極室内のめっき液を陽極室酸化還元電位調整槽に移送する陽極室第2移送装置と、陽極室と陽極室酸化還元電位調整槽の間で循環されるめっき液を濾過する陽極室濾過装置と、を備えている。

[0013] このように構成された本発明によれば、陰極室酸化還元電位調整槽及び陽極室酸化還元電位調整槽を使用して、陰極室及び陽極室内の酸化還元電位を容易に適正值に維持することができる。また、各移送装置を使用して、陰極室と陰極室酸化還元電位調整槽の間、陽極室と陽極室酸化還元電位調整槽の間でめっき液が循環されるので、陰極室酸化還元電位調整槽及び陽極室酸化還元電位調整槽を任意の位置に配置することができる。

[0014] 本発明において、好ましくは、さらに、陰極室内のめっき液の酸化還元電位を測定する陰極室電位測定装置と、陽極室内のめっき液の酸化還元電位を

測定する陽極室電位測定装置と、陰極室酸化還元電位調整槽に酸化還元電位調整剤を添加する陰極室調整剤添加装置と、陽極室酸化還元電位調整槽に酸化還元電位調整剤を添加する陽極室調整剤添加装置と、陰極室電位測定装置によって測定された酸化還元電位、及び陽極室電位測定装置によって測定された酸化還元電位に基づいて、陰極室調整剤添加装置及び陽極室調整剤添加装置を制御する制御部と、を有する。

このように構成された本発明によれば、陰極室及び陽極室内の酸化還元電位を正確に適正值に維持することができる。

[0015] 本発明において、好ましくは、さらに、陰極室、陽極室、陰極室酸化還元電位調整槽、及び陽極室酸化還元電位調整槽に収容された銅－ニッケル合金電気めっき液を有し、この銅－ニッケル合金電気めっき液が、(a) 銅塩及びニッケル塩、(b) 金属錯化剤、(c) 導電性付与塩、及び(d) 含硫黄有機化合物、を含有する。

このように構成された本発明によれば、良好な銅－ニッケル合金電気めっき皮膜を得ることができる。

発明の効果

[0016] 本発明の銅－ニッケル合金電気めっき装置によれば、被めっき物に銅とニッケルの均一な組成のめっき皮膜を安定して形成することができると共に、めっき浴を長期間使用することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の第1実施形態による銅－ニッケル合金電気めっき装置の断面図である。

[図2]本発明の第2実施形態による銅－ニッケル合金電気めっき装置の断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 次に、添付図面を参照して、本発明の好ましい実施形態による銅－ニッケル合金電気めっき装置を説明する。

図1は、本発明の第1実施形態による銅－ニッケル合金電気めっき装置の

断面図である。

[0019] 図 1 に示すように、本発明の第 1 実施形態による銅－ニッケル合金電気めっき装置 1 は、めっき槽 2 を有し、このめっき槽 2 を仕切ることにより、めっき槽 2 の内部には、陰極室 4 と、陽極室 6 と、陰極室酸化還元電位調整槽 8 と、陽極室酸化還元電位調整槽 10 が形成されている。

また、陰極室 4 内には陰極 5（被めっき物）が、陽極室 6 内には陽極 7 が、めっき液に浸漬されるように夫々配置される。

[0020] 陰極室 4 と陽極室 6 の間には隔壁 12 が設けられ、陰極室 4 と陽極室 6 が分離されている。隔壁 12 には開口部 12a が設けられており、この開口部 12a には隔膜 14 が取り付けられている。

隔膜 14 は、陰極室 4 と陽極室 6 を通電可能に仕切るように構成されている。隔膜 14 としては、ポリエステル、ポリプロピレン、カネカロン、サラン、PTFE 等の布、または中性隔膜として、ポリエチレンテレフタレート樹脂基材でポリフッ化ビニリデン樹脂酸化チタン／シヨ糖脂肪酸エステル膜材のもの等、またはイオン交換膜として、カチオン交換膜を使用することができる。

[0021] また、陰極室 4 内には、陰極室 4 の隔膜 14 側と陰極 5 側を仕切る陰極側遮蔽板 16 が設けられている。この陰極側遮蔽板 16 には開口部 16a が設けられている。陰極側遮蔽板 16 を設けることにより、陰極 5（被めっき物）の周辺部への電流集中が防止され、陰極 5 各部へ均一な電流が流れるようになるので、均一なめっき膜厚、めっき組成を得ることができる。

[0022] 陰極室 4 と陰極室酸化還元電位調整槽 8 の間には、これらを仕切る陰極室堰部 18 が設けられている。この構成により、陰極室堰部 18 を越えた陰極室 4 内のめっき液が陰極室酸化還元電位調整槽 8 内にオーバーフローするようになっている。

[0023] 陰極室酸化還元電位調整槽 8 内部には、2 つの仕切壁 20a、20b が設けられている。これらの仕切壁 20a、20b により、陰極室堰部 18 をオーバーフローしためっき液は、陰極室堰部 18 と仕切壁 20a の間を下方に

下り、陰極室酸化還元電位調整槽 8 の底面で折り返した後、仕切壁 20 a と 20 b の間を上方に流れて陰極室酸化還元電位調整槽 8 内に至る。即ち、仕切壁 20 a、20 b により、陰極室酸化還元電位調整槽 8 内に折り返し通路 22 が形成されている。この折り返し通路 22 により、陰極室酸化還元電位調整槽 8 内にめっき液の適度な流れが生じるため、陰極室酸化還元電位調整槽 8 に投入された酸化還元電位調整剤が均一に混合され、円滑に酸化還元電位の調整を行うことができる。

[0024] 一方、陽極室 6 内には、隔壁 12 と陽極 7 の間にスラッジ堤防 24 が設けられている。スラッジ堤防 24 は、陽極室 6 の底面から所定の高さまで延びる壁により構成され、沈積したスラッジが隔壁 12 の方へ移動するのを防止している。

[0025] 陽極室 6 と陽極室酸化還元電位調整槽 10 の間には、これらを仕切る陽極室堰部 26 が設けられている。この構成により、陽極室堰部 26 を越えた陽極室酸化還元電位調整槽 10 内のめっき液が陽極室 6 内にオーバーフローするようになっている。

[0026] 陽極室酸化還元電位調整槽 10 内部には、2つの仕切壁 28 a、28 b が設けられている。これらの仕切壁 28 a、28 b により、陽極室酸化還元電位調整槽 10 内のめっき液は、仕切壁 28 a を越えて下方に下り、陽極室酸化還元電位調整槽 10 の底面で折り返した後、仕切壁 28 b と陽極室堰部 26 の間を上方に流れて陽極室堰部 26 をオーバーフローして、陽極室 6 に流入する。即ち、仕切壁 28 a、28 b により、陽極室酸化還元電位調整槽 10 内に折り返し通路 30 が形成されている。この折り返し通路 30 により、陽極室酸化還元電位調整槽 10 内にめっき液の適度な流れが生じるため、陽極室酸化還元電位調整槽 10 に投入された酸化還元電位調整剤が均一に混合され、円滑に酸化還元電位の調整を行うことができる。

[0027] さらに、陰極室 4 と陰極室酸化還元電位調整槽 8 の間には、めっき液を移送する陰極室移送装置 32 が設けられている。この陰極室移送装置 32 は、ポンプ（図示せず）により陰極室酸化還元電位調整槽 8 の底部に開口した陰

極室吸込パイプ32aを介してめっき液を吸い込み、陰極室4の底部に開口した陰極室吐出パイプ32bを介してめっき液を陰極室4に流入させるように構成されている。また、陰極室移送装置32には陰極室濾過装置32cが内蔵されており、陰極室移送装置32によって移送されるめっき液に混入しているスラッジ等を除去するようになっている。

[0028] このように、陰極室移送装置32によりめっき液が陰極室酸化還元電位調整槽8から陰極室4に移送されることにより、陰極室4内のめっき液の液位が上昇する。これにより、陰極室4内のめっき液は、陰極室堰部18をオーバーフローして陰極室酸化還元電位調整槽8に還流する。このように、陰極室堰部18と陰極室移送装置32を組み合わせることにより、陰極室酸化還元電位調整槽8から陰極室4へめっき液を移送するだけで、これらの中でめっき液を循環させることができる。従って、陰極室移送装置32及び陰極室堰部18は、陰極室4内及び陰極室酸化還元電位調整槽8内のめっき液を循環させる陰極室循環装置として機能する。

[0029] 次に、陽極室6と陽極室酸化還元電位調整槽10の間には、めっき液を移送する陽極室移送装置34が設けられている。この陽極室移送装置34は、ポンプ（図示せず）により陽極室6の底部に開口した陽極室吸込パイプ34aを介してめっき液を吸い込み、陽極室酸化還元電位調整槽10の底部に開口した陽極室吐出パイプ34bを介してめっき液を陽極室酸化還元電位調整槽10に流入させるように構成されている。また、陽極室移送装置34には陽極室濾過装置34cが内蔵されており、陽極室移送装置34によって移送されるめっき液に混入しているスラッジ等を除去するようになっている。

[0030] このように、陽極室移送装置34によりめっき液が陽極室6から陽極室酸化還元電位調整槽10に移送されることにより、陽極室酸化還元電位調整槽10内のめっき液の液位が上昇する。これにより、陽極室酸化還元電位調整槽10内のめっき液は、陽極室堰部26をオーバーフローして陽極室6に還流する。このように、陽極室堰部26と陽極室移送装置34を組み合わせることにより、陽極室6から陽極室酸化還元電位調整槽10へめっき液を移送

するだけで、これらの間でめっき液を循環させることができる。従って、陽極室移送装置 34 及び陽極室堰部 26 は、陽極室 6 内及び陽極室酸化還元電位調整槽 10 内のめっき液を循環させる陽極室循環装置として機能する。

[0031] さらに、陰極室 4 内に配置されている陰極 5（被めっき物）と、陽極室 6 内に配置されている陽極 7 の間には、電源部 36 が接続されている。この電源部 36 を作動させることにより、隔膜 14 を通ってめっき液内を、陽極 7 から陰極 5 へ電流が流れ、被めっき物がめっきされる。

[0032] 次に、めっき液の酸化還元電位を調整するための構成を説明する。

本実施形態の銅－ニッケル合金電気めっき装置 1 には、酸化還元電位を調整するための構成として、陰極室電位測定装置 38 と、陰極室調整剤添加装置 40 と、陽極室電位測定装置 42 と、陽極室調整剤添加装置 44 と、陰極室調整剤添加装置 40 及び陽極室調整剤添加装置 44 に接続された制御部 46 が備えられている。

[0033] 陰極室電位測定装置 38 は、陰極室 4 内に配置され、陰極室 4 内のめっき液の酸化還元電位を測定するように構成されている。

陰極室調整剤添加装置 40 は、陰極室酸化還元電位調整槽 8 内のめっき液に酸化還元電位調整剤を添加するように構成されている。

同様に、陽極室電位測定装置 42 は、陽極室 6 内に配置され、陽極室 6 内のめっき液の酸化還元電位を測定するように構成されている。

陽極室調整剤添加装置 44 は、陽極室酸化還元電位調整槽 10 内のめっき液に酸化還元電位調整剤を添加するように構成されている。

[0034] 陰極室電位測定装置 38 は制御部 46 に接続されており、陰極室電位測定装置 38 によって測定された酸化還元電位は制御部 46 に入力される。制御部 46 は、入力された酸化還元電位に基づいて、陰極室 4 内が所定の酸化還元電位になるように、陰極室調整剤添加装置 40 を制御するように構成されている。陰極室調整剤添加装置 40 は、制御部 46 の制御信号に基づいて、所定量の酸化還元電位調整剤を陰極室酸化還元電位調整槽 8 に投入するように構成されている。

[0035] 同様に、陽極室電位測定装置 4 2 は制御部 4 6 に接続されており、陽極室電位測定装置 4 2 によって測定された酸化還元電位は制御部 4 6 に入力される。制御部 4 6 は、入力された酸化還元電位に基づいて、陽極室 6 内が所定の酸化還元電位になるように、陽極室調整剤添加装置 4 4 を制御するように構成されている。陽極室調整剤添加装置 4 4 は、制御部 4 6 の制御信号に基づいて、所定量の酸化還元電位調整剤を陽極室酸化還元電位調整槽 1 0 に投入するように構成されている。

この制御部 4 6 による酸化還元電位の調整は、銅－ニッケル合金電気めっき装置 1 の作動中、常時実施される。

[0036] 次に、図 2 を参照して、本発明の第 2 実施形態による銅－ニッケル合金電気めっき装置を説明する。

図 2 は、本発明の第 2 実施形態による銅－ニッケル合金電気めっき装置の断面図である。上述した第 1 実施形態においては、陰極室 4 と陰極室酸化還元電位調整槽 8、陽極室 6 と陽極室酸化還元電位調整槽 1 0 が夫々隣接して配置され、オーバーフローさせることによりめっき液を循環させていたが、本実施形態においては酸化還元電位調整槽が分離されている点が第 1 実施形態とは異なる。従って、ここでは、本発明の第 2 実施形態の、第 1 実施形態とは異なる点を説明し、同様の構成、作用、効果については説明を省略する。

[0037] 図 2 に示すように、本実施形態の銅－ニッケル合金電気めっき装置 1 0 0 は、めっき槽本槽 1 0 2 と、このめっき槽本槽 1 0 2 から分離した、陰極室酸化還元電位調整槽 1 0 8 及び陽極室酸化還元電位調整槽 1 1 0 を有する。このめっき槽本槽 1 0 2 の内部には、陰極室 1 0 4 と、陽極室 1 0 6 が形成されている。

また、陰極室 1 0 4 内には陰極 1 0 5 (被めっき物) が、陽極室 1 0 6 内には陽極 1 0 7 が、めっき液に浸漬されるように夫々配置される。

[0038] 陰極室 1 0 4 と陽極室 1 0 6 の間には隔壁 1 1 2 が設けられ、陰極室 1 0 4 と陽極室 1 0 6 が分離されている。隔壁 1 1 2 には開口部 1 1 2 a が設け

られており、この開口部 112a には隔膜 114 が取り付けられている。

[0039] また、陰極室 104 内には、陰極室 104 の隔膜 114 側と陰極 105 側を仕切る陰極側遮蔽板 116 が設けられている。この陰極側遮蔽板 116 には開口部 116a が設けられている。

一方、陽極室 106 内には、隔壁 112 と陽極 107 の間にスラッジ堤防 124 が設けられている。スラッジ堤防 124 は、陽極室 106 の底面から所定の高さまで延びる壁により構成され、沈積したスラッジが隔壁 112 の方へ移動するのを防止している。

[0040] 陰極室酸化還元電位調整槽 108 は、めっき槽本槽 102 から分離して設けられ、陰極室 104 との間でめっき液が循環できるようになっている。また、陰極室酸化還元電位調整槽 108 には、めっき液に投入された酸化還元電位調整剤が均一に溶解されるように、プロペラ式の陰極室酸化還元電位調整槽攪拌器 147 が設けられている。

[0041] 陽極室酸化還元電位調整槽 110 は、めっき槽本槽 102 から分離して設けられ、陽極室 106 との間でめっき液が循環できるようになっている。また、陽極室酸化還元電位調整槽 110 には、めっき液に投入された酸化還元電位調整剤が均一に溶解されるように、プロペラ式の陽極室酸化還元電位調整槽攪拌器 148 が設けられている。

[0042] 陰極室 104 と陰極室酸化還元電位調整槽 108 の間には、それぞれのめっき液が循環できるように配管、循環用ポンプが設置されている。即ち、陰極室 104 と陰極室酸化還元電位調整槽 108 の間には、陰極室酸化還元電位調整槽 108 内のめっき液を陰極室 104 に戻す陰極室第 1 移送装置 132 が設けられている。この陰極室第 1 移送装置 132 は、ポンプ（図示せず）により陰極室酸化還元電位調整槽 108 の底部に開口した陰極室吸込パイプ 132a を介してめっき液を吸い込み、陰極室 104 の底部に開口した陰極室吐出パイプ 132b を介してめっき液を陰極室 104 に流入させるように構成されている。また、陰極室第 1 移送装置 132 には陰極室濾過装置 132c が内蔵されており、陰極室第 1 移送装置 132 によって移送されるめ

つき液に混入しているスラッジ等を除去するようになっている。

[0043] さらに、陰極室104と陰極室酸化還元電位調整槽108の間には、陰極室104内のめっき液を陰極室酸化還元電位調整槽108に移送する陰極室第2移送装置133が設けられている。この陰極室第2移送装置133は、ポンプ（図示せず）により陰極室104の上部に開口した陰極室吸込パイプ133aを介してめっき液を吸い込み、陰極室酸化還元電位調整槽108の上部に開口した陰極室吐出パイプ133bを介してめっき液を陰極室酸化還元電位調整槽108に流入させるように構成されている。

[0044] このように、陰極室第1移送装置132及び陰極室第2移送装置133により、陰極室104内のめっき液は陰極室酸化還元電位調整槽108内のめっき液と液循環が可能となる。従って、陰極室第1移送装置132及び陰極室第2移送装置133は、陰極室104内及び陰極室酸化還元電位調整槽108内のめっき液を循環させる陰極室循環装置として機能する。

[0045] 陽極室106と陽極室酸化還元電位調整槽110の間には、それぞれのめっき液が循環できるように配管、循環用ポンプが設置されている。即ち、陽極室106と陽極室酸化還元電位調整槽110の間には、めっき液を移送する陽極室第1移送装置134が設けられている。この陽極室第1移送装置134は、ポンプ（図示せず）により陽極室106の底部に開口した陽極室吸込パイプ134aを介してめっき液を吸い込み、陽極室酸化還元電位調整槽110の底部に開口した陽極室吐出パイプ134bを介してめっき液を陽極室酸化還元電位調整槽110に流入させるように構成されている。また、陽極室第1移送装置134には陽極室濾過装置134cが内蔵されており、陽極室第1移送装置134によって移送されるめっき液に混入しているスラッジ等を除去するようになっている。

[0046] さらに、陽極室106と陽極室酸化還元電位調整槽110の間には、陽極室酸化還元電位調整槽110内のめっき液を陽極室106に戻す陽極室第2移送装置135が設けられている。この陽極室第2移送装置135は、ポンプ（図示せず）により陽極室酸化還元電位調整槽110の上部に開口した陽

極室吸込パイプ135aを介してめっき液を吸い込み、陽極室106の上部に開口した陽極室吐出パイプ135bを介してめっき液を陽極室106に流入させるように構成されている。

[0047] このように、陽極室第1移送装置134及び陽極室第2移送装置135により、陽極室106内のめっき液は陽極室酸化還元電位調整槽110内のめっき液と液循環が可能となる。従って、陽極室第1移送装置134及び陽極室第2移送装置135は、陽極室106内及び陽極室酸化還元電位調整槽110内のめっき液を循環させる陽極室循環装置として機能する。

[0048] さらに、陰極室104内に配置されている陰極105（被めっき物）と、陽極室106内に配置されている陽極107の間には、電源部136が接続されている。この電源部136を作動させることにより、隔膜114を通してめっき液内を、陽極107から陰極105へ電流が流れ、被めっき物がめっきされる。

[0049] また、本実施形態の銅－ニッケル合金電気めっき装置100においても、めっき液の酸化還元電位を調整するための構成として、陰極室電位測定装置138と、陰極室調整剤添加装置140と、陽極室電位測定装置142と、陽極室調整剤添加装置144と、陰極室調整剤添加装置140及び陽極室調整剤添加装置144に接続された制御部146が備えられている。これらの電位測定装置によって陽極室106及び陰極室104の酸化還元電位が測定され、制御部146が、この測定値に基づいて各調整剤添加装置を制御して酸化還元電位を調整する作用は、前述した第1実施形態と同様であるので、説明を省略する。

[0050] 次に、本発明の第1、第2実施形態による銅－ニッケル合金電気めっき装置に使用されるめっき浴（めっき液）を説明する。

本実施形態において使用される銅－ニッケル合金電気めっき浴は、（a）銅塩及びニッケル塩、（b）金属錯化剤、（c）導電性付与塩、（d）含硫黄有機化合物、及び（e）酸化還元電位調整剤を含有してなる。

[0051] （a）銅塩及びニッケル塩

銅塩としては、硫酸銅、ハロゲン化第二銅、スルファミン酸銅、メタンサルホン酸銅、酢酸第二銅、塩基性炭酸銅などが挙げられるがこれに限定されない。これらの銅塩は、単独で使用してもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。ニッケル塩としては、硫酸ニッケル、ハロゲン化ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、スルファミン酸ニッケル、酢酸ニッケル、メタンサルホン酸ニッケルなどが挙げられるがこれに限定されない。これらのニッケル塩は、単独で使用してもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。銅塩とニッケル塩のめっき浴中の濃度は、求められるめっき皮膜の組成により種々選定する必要があるが、銅イオンとして好ましくは0.5~40 g/L、より好ましくは2~30 g/Lであり、ニッケルイオンとして好ましくは0.25~80 g/L、より好ましくは0.5~50 g/Lである。また、めっき浴中の銅イオンとニッケルイオンの合計濃度は、好ましくは0.0125~2.0モル/L、より好ましくは0.04~1.25モル/Lである。

[0052] (b) 金属錯化剤

金属錯化剤は銅及びニッケルである金属を安定化させる。金属錯化剤としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸、オキシカルボン酸、ケトカルボン酸、アミノ酸、アミノカルボン酸、及びこれらの塩などが挙げられるがこれに限定されない。具体的には、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、トリカルバリル酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、2-スルホエチルイミノ-N, N-ジ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、EDTA、トリエチレンジアミンテトラ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、 β -アラニン-N, N-ジ酢酸などが挙げられる。これらの中でも、好ましくはマロン酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、EDTA、ニトリロトリ酢酸、グルタミン酸である。また、これらカルボン酸の塩としては、マグネシウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられるがこれに限定されない。これらの金属錯化剤は、単独で使用してもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。

金属錯化剤のめっき浴中の濃度は、好ましくは浴中金属イオン濃度（モル濃度）の0.6～2倍、より好ましくは0.7～1.5倍である。

[0053] (c) 導電性付与塩

導電性付与塩は、銅-ニッケル合金電気めっき浴に電導性を付与する。本発明において、導電性付与塩としては、無機ハロゲン化塩、無機硫酸塩、低級アルカン（好ましくは、C 1～4）スルホン酸塩、及びアルコール（好ましくは、C 1～4）スルホン塩が挙げられる。

無機ハロゲン化塩としては、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウムの塩化塩、臭化塩、ヨウ化塩などが挙げられるがこれに限定されない。これらの無機ハロゲン化塩は、単独で使用してもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。無機ハロゲン化塩のめっき浴中の濃度は、好ましくは0.1～2モル/L、より好ましくは0.2～1モル/Lである。

無機硫酸塩としては、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウムなどが挙げられるがこれに限定されない。これらの無機硫酸塩は、単独で使用してもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。

低級アルカンスルホン酸塩及びアルコールスルホン塩としては、マグネシウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、より具体的には、メタンスルホン酸、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸のマグネシウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩などが挙げられるがこれに限定されない。これらのスルホン酸塩は、単独で使用してもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。

硫酸塩及び／又は前記スルホン酸塩のめっき浴中の濃度は、好ましくは0.25～1.5モル/L、より好ましくは0.5～1.25モル/Lである。

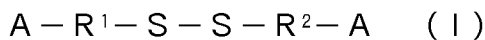
また、導電性付与塩として、互いに異なる複数の導電性付与塩を用いると、さらに効果的である。好ましくは導電性付与塩として、無機ハロゲン化塩と、無機硫酸塩及び前記スルホン酸塩からなる群より選ばれる塩とを含有さ

せるとよい。

[0054] (d) 含硫黄有機化合物

含硫黄有機化合物としては、好ましくはジスルフィド化合物、含硫アミノ酸、ベンゾチアゾリルチオ化合物、及びそれらの塩からなる群より選ばれる化合物が挙げられる。

ジスルフィド化合物としては、一般式(1)で表されるジスルフィド化合物などが挙げられるがこれに限定されない。



(式中、 R^1 及び R^2 は炭化水素基を表し、 A は SO_3Na 基、 SO_3H 基、 OH 基、 NH_2 基又は NO_2 基を表す。)

式中、好ましい炭化水素基はアルキレン基であり、より好ましくは炭素数1~6のアルキレン基である。ジスルフィド化合物の具体例としては、ビスソディウムスルホエチルジスルフィド、ビスソディウムスルホプロピルジスルフィド、ビスソディウムスルホペンチルジスルフィド、ビスソディウムスルホヘキシルジスルフィド、ビススルホエチルジスルフィド、ビススルホプロピルジスルフィド、ビススルホペンチルジスルフィド、ビスアミノエチルジスルフィド、ビスアミノプロピルジスルフィド、ビスアミノブチルジスルフィド、ビスアミノペンチルジスルフィド、ビスヒドロキシエチルジスルフィド、ビスヒドロキシプロピルジスルフィド、ビスヒドロキシブチルジスルフィド、ビスヒドロキシペンチルジスルフィド、ビスニトロエチルジスルフィド、ビスニトロプロピルジスルフィド、ビスニトロブチルジスルフィド、ソディウムスルホエチルプロピルジスルフィド、スルホブチルプロピルジスルフィドなどが挙げられるがこれに限定されない。これらのジスルフィド化合物のなかでも、ビスソディウムスルホプロピルジスルフィド、ビスソディウムスルホブチルジスルフィド、ビスアミノプロピルジスルフィドが好ましい。

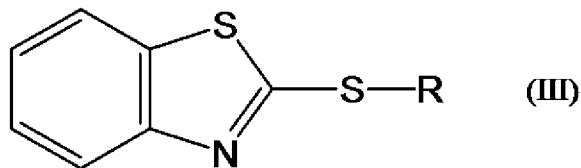
含硫アミノ酸としては、一般式(11)で表される含硫アミノ酸などが挙げられるがこれに限定されない。



(式中、Rは炭化水素基、-H又は $-(CH_2)_nCHNHCOOH$ を表し、nはそれぞれ独立に1～50である。)

式中、好ましい炭化水素基はアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基である。含硫アミノ酸の具体例としては、メチオニン、シスチン、システイン、エチオニン、シスチンジスルホキシド、シスタチオニンなどが挙げられるがこれに限定されない。

ベンゾチアゾリルチオ化合物としては、一般式(III)で表されるベンゾチアゾリル化合物などが挙げられるがこれに限定されない。



(式中、Rは炭化水素基、-H又は $-(CH_2)_nCOOH$ を表す。)

式中、好ましい炭化水素基はアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基である。また、 $n=1\sim5$ である。ベンゾチアゾリルチオ化合物の具体例としては、2-ベンゾチアゾリルチオ酢酸、3-(2-ベンゾチアゾリルチオ)プロピオン酸などが挙げられるがこれに限定されない。また、その塩としては、硫酸塩、ハロゲン化塩、メタンサルホン酸塩、スルファミン酸塩、酢酸塩などが挙げられるがこれに限定されない。

これらのジスルフィド化合物、含硫アミノ酸、ベンゾチアゾリルチオ化合物及びそれらの塩は、単独で使用してもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。ジスルフィド化合物、含硫アミノ酸、ベンゾチアゾリルチオ化合物及びそれらの塩からなる群より選ばれる化合物のめっき浴中の濃度は、好ましくは $0.01\sim10\text{ g/L}$ 、より好ましくは $0.05\sim5\text{ g/L}$ である。

[0055] また、含硫黄有機化合物として、ジスルフィド化合物、含硫アミノ酸、ベンゾチアゾリルチオ化合物、及びそれらの塩からなる群より選ばれる化合物と、スルホン酸化合物、スルフィミド化合物、スルファミン酸化合物、スル

ホンアミド、及びそれらの塩からなる群より選ばれる化合物とを、併用するとさらに効果的である。スルホン酸化合物、スルフィミド化合物、スルファミン酸化合物、スルホンアミド、及びそれらの塩からなる群より選ばれる化合物の併用は、銅-ニッケル合金電気めっき皮膜を緻密化させる。

スルホン酸化合物及びその塩としては、芳香族スルホン酸、アルケンスルホン酸、アルキンスルホン酸、及びそれらの塩などが挙げられるがこれに限定されない。具体的には、1, 5-ナフタレンジスルホン酸ナトリウム、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸ナトリウム、2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウムなどが挙げられるがこれに限定されない。

スルフィミド化合物及びその塩としては、安息香酸スルフィミド（サッカリン）及びその塩などが挙げられるがこれに限定されない。具体的には、サッカリンナトリウムなどが挙げられるがこれに限定されない。

スルファミン酸化合物及びその塩としては、アセスルファムカリウム、N-シクロヘキシルスルファミン酸ナトリウムなどが挙げられるがこれに限定されない。

スルホンアミド及びその塩としては、パラトルエンスルホンアミドなどが挙げられるがこれに限定されない。

これらのスルホン酸化合物、スルフィミド化合物、スルファミン酸化合物、スルホンアミド、及びそれらの塩は、単独で使用してもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。スルホン酸化合物、スルフィミド化合物、スルファミン酸化合物、スルホンアミド、及びそれらの塩からなる群より選ばれる化合物のめっき浴中の濃度は、好ましくは0.2~5 g/L、より好ましくは0.4~4 g/Lである。

[0056] (e) O R P調整剤

酸化還元電位調整剤は、好ましくは酸化剤であり、例えば無機系乃至有機系の酸化剤である。このような酸化剤としては、例えば過酸化水素水、水溶性オキソ酸及びその塩が挙げられる。水溶性オキソ酸及びその塩には無機系及び有機系オキソ酸が含まれる。

陰極（被めっき物）と陽極間で通電して電気めっきする際に、陰極で2価銅イオンは還元反応により金属銅として析出し、次いで析出した金属銅は溶解反応等により1価の銅イオンを生成する。そして、このような1価銅イオンの生成により、めっき浴の酸化還元電位は低下する。ORP調整剤は、1価銅イオンを酸化して2価銅イオンとすることでめっき浴の酸化還元電位の低下を防止する1価銅イオンの酸化剤として作用するものと推測される。

好ましい無機系オキソ酸としては、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、臭素酸等のハロゲンオキソ酸及びそれらのアルカリ金属塩、硝酸及びそのアルカリ金属塩、並びに過硫酸及びそのアルカリ金属塩が挙げられる。

好ましい有機系オキソ酸及びその塩としては、3-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム等の芳香族スルホン酸塩、過酢酸ナトリウム等の過カルボン酸塩が挙げられる。

またPH緩衝剤として用いられる水溶性の無機、有機化合物およびそれらのアルカリ金属塩もORP調整剤として使用できる。このようなORP調整剤としては、好ましくはホウ酸、リン酸、炭酸、及びそれらのアルカリ金属塩など、またギ酸、酢酸、コハク酸等のカルボン酸及びそれらのアルカリ金属塩などが挙げられる。

このようなORP調整剤は各々単独で用いてもよく、また2種以上混合して用いてもよい。ORP調整剤が酸化剤の場合、添加量としては、通常、0.01～5g/Lの範囲、好ましくは0.05～2g/Lの範囲で用いられる。また、ORP調整剤がPH緩衝剤の場合は、通常、2～60g/Lの範囲、好ましくは5～40g/Lの範囲で用いられる。

[0057] 本発明において、銅-ニッケル合金電気めっき浴中の酸化還元電位（ORP）は、めっき作業中、めっき浴温度において、常時20mV（比較電極（vs.）Ag/AgCl）以上を維持する必要がある。めっきを行っている間（通電時）、通常、酸化還元電位は経時的に低下するが、その際にも、酸化還元電位（ORP）は常時20mV（vs. Ag/AgCl）以上を維持させるために、適宜、酸化還元電位調整剤を追加添加して使用することが

できる。

浴中の酸化還元電位（ORP）が20mV（vs. Ag/AgCl）以下になると、めっきの析出が粗くなり凹凸のある表面となる。なお、浴中の酸化還元電位（ORP）の上限に制限はないが、350mV（vs. Ag/AgCl）以上では、浴中に含有されている有機物、即ち、（b）金属錯化剤、（d）含硫黄有機化合物等に影響を及ぼし、それらの効果が低下することがあるので好ましくない。

[0058] 本発明では、銅－ニッケル合金電気めっき浴に界面活性剤を含有させることにより、めっき組成の均一性、めっき表面の平滑性が向上する。界面活性剤としては、エチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドの重合基、又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合基を有する水溶性界面活性剤、及び水溶性合成高分子が挙げられる。

水溶性界面活性剤としては、イオン性に関係なく、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤のうちいずれも使用可能であるが、好ましくはノニオン界面活性剤である。エチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドの重合基、又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合基を有するが、それらの重合度は5～250、好ましくは10～150である。これらの水溶性界面活性剤は、単独で使用してもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。水溶性界面活性剤のめっき浴中の濃度は、好ましくは0.05～5g/L、より好ましくは0.1～2g/Lである。

水溶性合成高分子としては、グリシジルエーテルと多価アルコールとの反応生成物が挙げられる。グリシジルエーテルと多価アルコールとの反応生成物は、銅－ニッケル合金電気めっき皮膜を緻密化させ、さらにめっき組成の均一化に効果がある。

グリシジルエーテルと多価アルコールとの反応生成物の反応原料であるグリシジルエーテルとしては、分子内に二個以上のエポキシ基を含有するグリシジルエーテル、及び分子内に一個以上の水酸基と一個以上のエポキシ基と

を含有するグリシジルエーテルなどが挙げられるがこれに限定されない。具体的には、グリシドール、グリセロールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルなどである。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、スリセリン、ポリグリセリンなどが挙げられるがこれに限定されない。

グリシジルエーテルと多価アルコールとの反応生成物は、好ましくはグリシジルエーテルのエポキシ基と多価アルコールの水酸基の縮合反応により得られる水溶性重合物である。

これらのグリシジルエーテルと多価アルコールとの反応生成物は、単独で使用してもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。グリシジルエーテルと多価アルコールとの反応生成物のめっき浴中の濃度は、好ましくは0.05～5 g/L、より好ましくは0.1～2 g/Lである。

[0059] 本発明において、銅-ニッケル合金電気めっき浴のpHは特に制限はないが、通常1～13の範囲であり、好ましくは3～8の範囲である。めっき浴のpHは硫酸、塩酸、臭化水素酸、メタンスルホン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のpH調整剤により調整することができる。めっきを行っている間、前記pH調整剤を用いてめっき浴のpHを一定になるように維持するのが好ましい。

[0060] 次に、本発明の第1、第2実施形態による銅-ニッケル合金電気めっき装置を使用しためっき方法について説明する。本実施形態において、めっき浴を使用して電気めっきすることができる被めっき物としては、銅、鉄、ニッケル、銀、金、及びそれらの合金などが挙げられる。また、基体表面を前記金属又は合金で修飾した基体も被めっき物として使用できる。このような基体としては、ガラス基体、セラミックス基体、プラスチック基体などが挙げられる。

電気めっきをする際には、陽極として、カーボン、白金、白金めっきしたチタン、酸化インジウムを被覆したチタンなどの不溶解性陽極を使用することができる。また、銅、ニッケル、銅-ニッケル合金、銅とニッケルを併用した可溶性陽極なども使用できる。

さらに、本実施形態における電気めっきにおいては、めっき槽中の、被めっき基板（陰極）と陽極電極が隔膜14により分離されている。隔膜14としては、好ましくは中性隔膜あるいはイオン交換膜である。中性隔膜としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂基材でポリフッ化ビニリデン樹脂酸化チタン/ショ糖脂肪酸エステル膜材のものなどを挙げることができる。また、イオン交換膜としては、カチオン交換膜が適している。

本実施形態における銅-ニッケル合金電気めっき浴により、析出金属皮膜の銅/ニッケル組成比率が5/95~99/1の任意の組成のめっき皮膜を得ることができるが、好ましくは20/80~98/2であり、より好ましくは40/60~95/5である。

[0061] めっきに際して、被めっき物は、常法により前処理したあとにめっき工程に付される。前処理工程では、浸漬脱脂、陰極又は陽極電解洗浄、酸洗浄、及び活性化の少なくとも1つの操作が行われる。各操作間は水洗を行う。めっき後は得られた皮膜を水洗浄や湯洗浄して乾燥すればよい。また、銅-ニッケル合金めっき後に酸化防止処理や、錫めっきや錫合金めっき等を施すこともできる。本実施形態において、めっき浴は、浴成分を適当な補給剤により一定に保つことにより、液更新をすることなく長期に使用することができる。

[0062] このようにして準備された被めっき物（陰極5）を、陰極室4室内のめっき液に浸漬した後、電源部36を作動させ、陽極7と被めっき物の間で通電（電解）を行う。また、陰極室移送装置32を作動させ、陰極室4及び陰極室酸化還元電位調整槽8内のめっき液を、陰極室濾過装置32cにより濾過しながら循環させる。同様に、陽極室移送装置34を作動させ、陽極室6及び陽極室酸化還元電位調整槽10内のめっき液を、陽極室濾過装置34cに

より濾過しながら循環させる。これにより、めっき液中のスラッジ等を除去することができる。

[0063] さらに、陰極室4内のめっき液の酸化還元電位は、陰極室電位測定装置38により測定され、制御部46に入力される。制御部46は、陰極室調整剤添加装置40を作動させ、陰極室4内のめっき液の酸化還元電位が所定の値となるように、酸化還元電位調整剤を陰極室酸化還元電位調整槽8に投入する。同様に、陽極室6内のめっき液の酸化還元電位は、陽極室電位測定装置42により測定され、制御部46に入力される。制御部46は、陽極室調整剤添加装置44を作動させ、陽極室6内のめっき液の酸化還元電位が所定の値となるように、酸化還元電位調整剤を陽極室酸化還元電位調整槽10に投入する。これにより、陰極室4及び陽極室6内のめっき液の酸化還元電位が、適正值に維持される。

[0064] 好ましくは、めっき浴（めっき液）は、浴成分および浴pHを適当な補給剤により一定に維持する。また、本実施形態においては、めっきを行っている間、陰極室4内液の酸化還元電位（ORP）が常時20mV（vs. Ag/AgCl）以上になるように、陰極室調整剤添加装置40により酸化還元電位調整剤が投入される。さらに、本実施形態においては、陽極室6内液の酸化還元電位（ORP）についても、常時20mV（vs. Ag/AgCl）以上になるように、陽極室調整剤添加装置44により酸化還元電位調整剤が投入される。酸化還元電位調整剤としては、（1）無機系酸化剤および有機系酸化剤から選ばれた酸化剤、及び／又は、（2）pH緩衝性を有する無機系および有機系化合物が適量添加される。

[0065] 本実施形態における銅-ニッケル合金電気めっき浴を用いて電気めっきを行う際には、銅-ニッケル合金電気めっき浴中の被めっき基板と陽極7に、めっき電流として、直流又はパルス電流を用いることができる。

陰極電流密度は、通常0.01~10A/dm²、好ましくは0.1~8.0A/dm²である。

めっき時間は要求されるめっきの膜厚、電流条件にもよるが、通常1~1

200分の範囲、好ましくは15～800分の範囲である。

浴温は、通常15～70℃、好ましくは20～60℃である。浴の攪拌は、エア、液流、カソードロッカー、パドル（以上、図示せず）などの機械的な液攪拌を行うことができる。膜厚は、広い範囲のものが可能であるが、一般に0.5～100μm、好ましくは3～50μmである。

[0066] 本実施形態の銅-ニッケル合金電気めっき装置1によれば、酸化還元電位を調整しながら銅-ニッケル合金電気めっきを行うことにより、被めっき物に銅とニッケルを任意の合金比率で析出させながら、均一な組成のめっき皮膜を得ることができる。さらに、酸化還元電位を調整することにより、浴状態を安定に維持することができると共に、めっき浴（めっき液）を長期間連続使用しても良好な銅-ニッケル合金電気めっき皮膜を得ることができる。

[0067] 次に、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。前述した目的の被めっき物に銅とニッケルを任意の合金比率で均一な組成のめっき皮膜を幅広い電流密度範囲で得ることができ、また浴安定性の優れ、長期間連続使用可能である銅-ニッケル合金めっきを得るという趣旨に沿って、めっき浴の組成、めっき条件は任意に変更することができる。

実施例

[0068] 実施例におけるめっきの評価には、試験片として0.5×50×50mmの、予めシアン浴銅ストライクめっきを0.3μm析出させた鉄板（SPCC）の片面をテフロン（登録商標）テープでシールしたものを使用した。

なお、評価用として使用した試験片の、銅ストライクめっきの膜厚は、銅-ニッケル合金電気めっきの膜厚に比べ極端に薄く、銅-ニッケル合金電気めっきの膜厚及び合金組成への影響は無視できるレベルである。

[0069] （実施例1～4及び比較例1～4）

次に、表-1に示すめっき液を

（1）陽極室6と陰極室4の間に隔膜14（ポリプロピレン製の布）を設置しためっき槽2に入れ、

(2) 陽極室 6 に銅板陽極 (陽極 7) を、陰極室 4 に上記試験片 (被めっき物) を設置し、

(3) 陽極室 6 と陽極室酸化還元電位調整槽 10 との循環濾過を行い、更に、

(4) 陰極室 4 と陰極室酸化還元電位調整槽 8 との循環濾過を行い、

(5) 陽極室酸化還元電位調整槽 10、及び陰極室酸化還元電位調整槽 8 により酸化還元電位 (ORP) を調整しながら、

陰極と陽極間で通電し、表-2 の条件でめっきを行った。得られためっきの膜厚と合金組成、めっき表面状態、及びめっき外観評価 (色調、平滑性及び光沢性を含む) の結果を表-3 に示す。

なお、本実施例では、酸化還元電位 (ORP) 調整のための薬品として、過酸化水素水を使用した。

[0070] また、めっきの膜厚と合金組成、めっき表面状態、及びめっき外観評価は次の通り行った。

(1) めっきの膜厚は、蛍光 X 線分析装置により測定した。

(2) めっきの合金組成は、めっき断面の合金組成をエネルギー分散型 X 線分析装置で測定し、めっき皮膜の均一性の評価を行った。

(3) めっき表面状態は走査型電子顕微鏡で観察し、評価した。

(4) めっき外観は、目視にて観察した。

[0071] 比較例については、表-4 に示す組成のめっき液を

(1) 陽極室 6、陽極室酸化還元電位調整槽 10、陰極室 4、陰極室酸化還元電位調整槽 8 の 4 つの室に分割されていない、単一槽に入れ、

(2) 陽極に銅板を設置し、陰極に実施例で使用したものと同様の上記の試験片を設置し、陰極と陽極間で通電し、表-5 の条件でめっきを行った。得られためっきの膜厚と合金組成、めっき表面状態、及びめっき外観評価 (色調、平滑性及び光沢性を含む) の結果を表-6 に示す。

[0072]

[表1]

表-1 実施例1～4のめっき液組成

成分濃度	実施例			
	1	2	3	4
(a) Cu ²⁺ (g/L)	5	5	10	15
(a) Ni ²⁺ (g/L)	10	2	10	5
金属濃度 (モル/L) (Cu ²⁺ + Ni ²⁺)	0.25	0.11	0.33	0.32
(b) マロン酸 (モル/L)	0.38	-	-	-
(b) クエン酸 (モル/L)	-	0.08	0.23	0.22
金属錯化剤/金属 モル濃度比 (倍)	1.5	0.7	0.7	0.7
(c) 塩化ナトリウム (モル/L)	0.2	-	0.25	-
(c) 臭化カリウム (モル/L)	-	0.25	-	0.25
(c) 硫酸マグネシウム (モル/L)	-	-	-	0.75
(c) メタンスルホン酸ナトリウム (モル/L)	-	-	1.25	-
(d) ビスソディウムスルホプロピルジスルフィド (g/L)	0.05	0.1	-	0.5
(d) システインメタンスルホン酸塩 (g/L)	-	-	2.0	-
(d) 1, 5-ナフタリンジスルホン酸ナトリウム (g/L)	-	2.0	-	-
(d) サッカリンナトリウム (g/L)	-	-	2.0	1.0
エチレングリコールジグリシジルエーテルと プロピレングリコールとの反応物 (g/L)	-	-	-	2.0
ポリエチレングリコール (g/L)	-	0.5	-	-
pH	4	6	5	6
めっき通電前のORP (mV)	300	256	280	176

銅塩種：スルファミン酸銅 (II) (実施例1)、硫酸銅 (II) (実施例4)
、酢酸銅 (II) (実施例2)、メタンスルホン酸銅 (II) (実施例3)

ニッケル塩種：スルファミン酸ニッケル (実施例1)、硫酸ニッケル (実施
例4)、酢酸ニッケル (実施例2)、メタンスルホン酸ニッケル (実施例3
)

pH調整剤：水酸化ナトリウム (実施例1、2、及び3)、水酸化カリウム
(実施例4)

[0073]

[表2]

表-2 実施例1~4のめっき条件

項目		めっき条件				
		直流部又は ピーク部の 陰極電流密度 (A/dm ²)	電流種	めっき時間 (min)	浴温 (°C)	攪拌の有無
実施例	1	0.5	直流	200	50	有り
		5.0		25		
		10		15		
	2	0.5	直流	200	65	有り
		5.0		25		
		10		15		
	3	0.5	パルス デューティー比：0.5	400	65	有り
		5.0		40		
		10		25		
	4	0.5	直流	200	50	有り
		5.0		25		
		10		12.5		

[0074]

[表3]

表-3 実施例1~4で得られた結果

項目		得られた結果									
		建浴初期の新液					50Ah/L通電後の液				
		めっき皮膜評価・めっき時のORP					めっき皮膜評価・めっき時のORP				
		めっき膜厚 μm	めっき組成 Cu%	外観及び色調	表面の平滑性及び光沢性	ORP mV Vs. Ag/AgCl	めっき膜厚 μm	めっき組成 Cu%	外観及び色調	表面の平滑性及び光沢性	ORP mV Vs. Ag/AgCl
実施例	1	20	45	銀白色	半光沢	>150	20	47	銀白色	半光沢	>20
		20	43	銀白色	半光沢		20	43	銀白色	半光沢	
		20	40	銀白色	半光沢		20	42	銀白色	半光沢	
	2	20	85	白銅色	半光沢	>150	20	85	白銅色	半光沢	>50
		20	82	白銅色	半光沢		20	83	白銅色	半光沢	
		20	80	白銅色	半光沢		20	83	白銅色	半光沢	
	3	20	75	銀白色	半光沢	>140	20	74	銀白色	半光沢	>70
		20	73	銀白色	半光沢		20	74	銀白色	半光沢	
		20	71	銀白色	半光沢		20	70	銀白色	半光沢	
	4	20	97	銅系色	半光沢	>100	20	97	銅系色	半光沢	>50
		20	94	銅系色	半光沢		20	95	銅系色	半光沢	
		20	92	銅系色	半光沢		20	93	銅系色	半光沢	

[0075]

[表4]

表-4 比較例1~4のめっき液組成

成分濃度	比較例			
	1	2	3	4
(a) Cu ²⁺ (g/L)	5	5	10	15
(a) Ni ²⁺ (g/L)	10	2	10	5
金属濃度 (モル/L) (Cu ²⁺ + Ni ²⁺)	0.25	0.11	0.33	0.32
(b) マロン酸 (モル/L)	0.38	-	-	-
(b) クエン酸 (モル/L)	-	0.08	0.23	0.22
金属錯化剤/金属 モル濃度比 (倍)	1.5	0.7	0.7	0.7
(c) 塩化ナトリウム (モル/L)	0.2	-	0.25	-
(c) 臭化カリウム (モル/L)	-	0.25	-	0.25
(c) 硫酸マグネシウム (モル/L)	0.5	-	-	0.75
(c) メタンサルホン酸ナトリウム (モル/L)	-	-	1.25	-
(d) ビスソディウムスルホプロピルジスルフィド (g/L)	-	0.1	-	0.5
(d) システインメタンサルホン酸塩 (g/L)	0.05	-	2.0	-
(d) 1, 5-ナフタリンジスルホン酸ナトリウム (g/L)	-	2.0	-	-
(d) サッカリンナトリウム (g/L)	-	-	2.0	1.0
エチレングリコールジグリシジルエーテルと プロピレングリコールとの反応物 (g/L)	-	-	-	2.0
ポリエチレングリコール (g/L)	-	0.5	-	-
pH	4	6	5	6
めっき通電前のORP (mV)	300	256	280	176

銅塩種：スルファミン酸銅 (II) (比較例1)、硫酸銅 (II) (比較例4)
、酢酸銅 (II) (比較例2)、メタンサルホン酸銅 (II) (比較例3)

ニッケル塩種：スルファミン酸ニッケル (比較例1)、硫酸ニッケル (比較
例4)、酢酸ニッケル (比較例2)、メタンサルホン酸ニッケル (比較例3
)

pH調整剤：水酸化ナトリウム (比較例1、2、及び3)、水酸化カリウム
(比較例4)

[0076]

[表5]

表-5 比較例1～4のめっき条件

項目		めっき条件				
		直流部又は ピーク部の 陰極電流密度 (A/dm ²)	電流種	めっき時間 (min)	浴温 (°C)	攪拌の有無
比較 例	1	0.5	直流	200	50	有り
		5.0		25		
		10		15		
	2	0.5	直流	200	65	有り
		5.0		25		
		10		15		
	3	0.5	パルス デューティー比：0.5	400	65	有り
		5.0		40		
		10		25		
	4	0.5	直流	200	50	有り
		5.0		25		
		10		12.5		

[0077]

[表6]

表-6 比較例1~4で得られた結果

項目		得られた結果									
		建浴初期の新液					50Ah/L通電後の液				
		めっき皮膜評価・めっき時のORP					めっき皮膜評価・めっき時のORP				
		めっき膜厚 μm	めっき組成 Cu%	外観及び色調	表面の平滑性及び光沢性	ORP mV Vs. Ag/AgCl	めっき膜厚 μm	めっき組成 Cu%	外観及び色調	表面の平滑性及び光沢性	ORP mV Vs. Ag/AgCl
比較例	1	20	45	銀白色	半光沢	>130	20	95	銅系色	無光沢	>-40
		20	43	銀白色	半光沢		20	85	白銅色	無光沢	
		20	40	銀白色	半光沢		20	45	銀白色	半光沢	
	2	20	85	白銅色	半光沢	>130	20	95	銅系色	無光沢	>-40
		20	82	白銅色	半光沢		20	85	白銅色	無光沢	
		20	80	白銅色	半光沢		20	83	白銅色	無光沢	
	3	20	75	銀白色	半光沢	>110	20	85	白銅色	無光沢	>0
		20	73	銀白色	半光沢		20	80	白銅色	無光沢	
		20	71	銀白色	半光沢		20	75	銀白色	半光沢	
	4	20	97	銅系色	半光沢	>90	20	100	赤銅色	無光沢	<-20
		20	94	銅系色	半光沢		20	100	赤銅色	無光沢	
		20	92	銅系色	半光沢		20	100	赤銅色	無光沢	

符号の説明

- [0078] 1 本発明の第1実施形態による銅-ニッケル合金電気めっき装置
- 2 めっき槽
- 4 陰極室
- 5 陰極（被めっき物）
- 6 陽極室

- 7 陽極
- 8 陰極室酸化還元電位調整槽
- 10 陽極室酸化還元電位調整槽
- 12 隔壁
- 12 a 開口部
- 14 隔膜
- 16 陰極側遮蔽板
- 18 陰極室堰部
- 20 a、20 b 仕切壁
- 22 折り返し通路
- 24 スラッジ堤防
- 26 陽極室堰部
- 28 a、28 b 仕切壁
- 30 折り返し通路
- 32 陰極室移送装置
- 32 a 陰極室吸込パイプ
- 32 b 陰極室吐出パイプ
- 32 c 陰極室濾過装置
- 34 陽極室移送装置
- 34 a 陽極室吸込パイプ
- 34 b 陽極室吐出パイプ
- 34 c 陽極室濾過装置
- 36 電源部
- 38 陰極室電位測定装置
- 40 陰極室調整剤添加装置
- 42 陽極室電位測定装置
- 44 陽極室調整剤添加装置
- 46 制御部

- 1 0 0 本発明の第 2 実施形態の銅－ニッケル合金電気めっき装置
- 1 0 2 めっき槽本槽
- 1 0 4 陰極室
- 1 0 5 陰極（被めっき物）
- 1 0 6 陽極室
- 1 0 7 陽極
- 1 0 8 陰極室酸化還元電位調整槽
- 1 1 0 陽極室酸化還元電位調整槽
- 1 1 2 隔壁
- 1 1 2 a 開口部
- 1 1 4 隔膜
- 1 1 6 陰極側遮蔽板
- 1 1 6 a 開口部
- 1 2 4 スラッジ堤防
- 1 3 2 陰極室第 1 移送装置
- 1 3 2 a 陰極室吸込パイプ
- 1 3 2 b 陰極室吐出パイプ
- 1 3 3 陰極室第 2 移送装置
- 1 3 3 a 陰極室吸込パイプ
- 1 3 3 b 陰極室吐出パイプ
- 1 3 4 陽極室第 1 移送装置
- 1 3 4 a 陽極室吸込パイプ
- 1 3 4 b 陽極室吐出パイプ
- 1 3 5 陽極室第 2 移送装置
- 1 3 5 a 陽極室吸込パイプ
- 1 3 5 b 陽極室吐出パイプ
- 1 3 8 陰極室電位測定装置
- 1 4 0 陰極室調整剤添加装置

- 1 4 2 陽極室電位測定装置
- 1 4 4 陽極室調整剤添加装置
- 1 4 6 制御部
- 1 4 7 陰極室酸化還元電位調整槽攪拌器
- 1 4 8 陽極室酸化還元電位調整槽攪拌器

請求の範囲

- [請求項1] 銅－ニッケル合金電気めっき装置であって、
被めっき物を内部に配置する陰極室と、
陽極室と、
この陽極室の内部に配置された陽極と、
上記陰極室と上記陽極室を隔てるように配置された、通電可能な隔膜と、
上記陰極室内のめっき液の酸化還元電位を調整するための陰極室酸化還元電位調整槽と、
上記陽極室内のめっき液の酸化還元電位を調整するための陽極室酸化還元電位調整槽と、
上記被めっき物と上記陽極の間に電流を流す電源部と、
を有することを特徴とする電気めっき装置。
- [請求項2] さらに、上記陰極室内及び上記陰極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を循環させる陰極室循環装置と、
上記陽極室内及び上記陽極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を循環させる陽極室循環装置と、を有する請求項1記載の電気めっき装置。
- [請求項3] 上記隔膜は、ポリエステル、ポリプロピレン、カネカロン、サラン又はPTFE製の布、中性隔膜、又はイオン交換膜である請求項1又は2記載の電気めっき装置。
- [請求項4] 上記陰極室循環装置は、上記陰極室内のめっき液を上記陰極室酸化還元電位調整槽にオーバーフローさせる陰極室堰部と、上記陰極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を上記陰極室に移送する陰極室移送装置と、この陰極室移送装置によって移送されるめっき液を濾過する陰極室濾過装置と、を備え、
上記陽極室循環装置は、上記陽極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を上記陽極室にオーバーフローさせる陽極室堰部と、上記陽極室内

のめっき液を上記陽極室酸化還元電位調整槽に移送する陽極室移送装置と、この陽極室移送装置によって移送されるめっき液を濾過する陽極室濾過装置と、を備えている請求項2又は3記載の電気めっき装置。

[請求項5] 上記陰極室循環装置は、上記陰極室内のめっき液を上記陰極室酸化還元電位調整槽に移送する陰極室第1移送装置と、上記陰極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を上記陰極室に移送する陰極室第2移送装置と、上記陰極室と上記陰極室酸化還元電位調整槽の間で循環されるめっき液を濾過する陰極室濾過装置と、を備え、

上記陽極室循環装置は、上記陽極室酸化還元電位調整槽内のめっき液を上記陽極室に移送する陽極室第1移送装置と、上記陽極室内のめっき液を上記陽極室酸化還元電位調整槽に移送する陽極室第2移送装置と、上記陽極室と上記陽極室酸化還元電位調整槽の間で循環されるめっき液を濾過する陽極室濾過装置と、を備えている請求項2又は3記載の電気めっき装置。

[請求項6] さらに、上記陰極室内のめっき液の酸化還元電位を測定する陰極室電位測定装置と、

上記陽極室内のめっき液の酸化還元電位を測定する陽極室電位測定装置と、

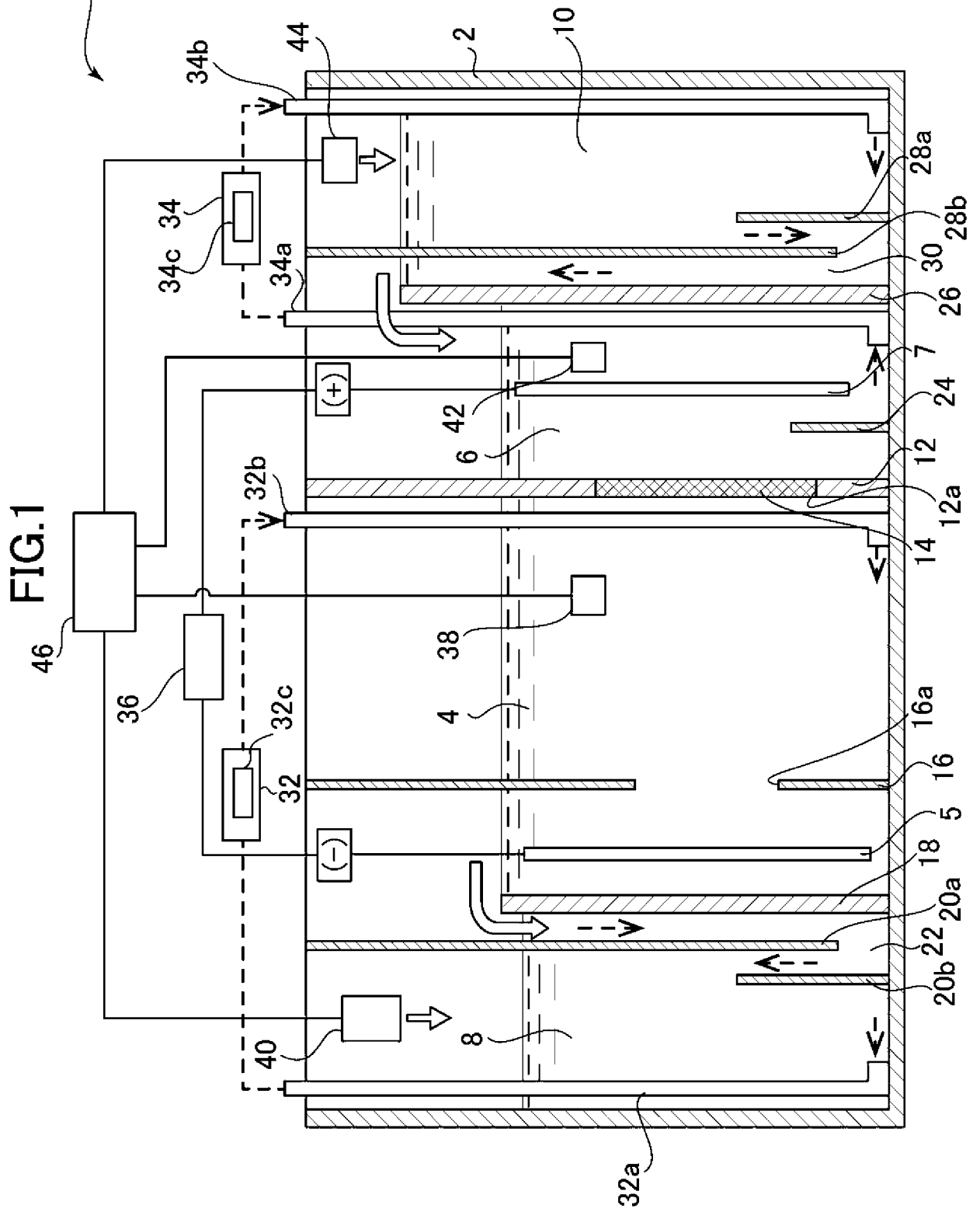
上記陰極室酸化還元電位調整槽に酸化還元電位調整剤を添加する陰極室調整剤添加装置と、

上記陽極室酸化還元電位調整槽に酸化還元電位調整剤を添加する陽極室調整剤添加装置と、

上記陰極室電位測定装置によって測定された酸化還元電位、及び上記陽極室電位測定装置によって測定された酸化還元電位に基づいて、上記陰極室調整剤添加装置及び上記陽極室調整剤添加装置を制御する制御部と、を有する請求項1乃至5の何れか1項に記載の電気めっき装置。

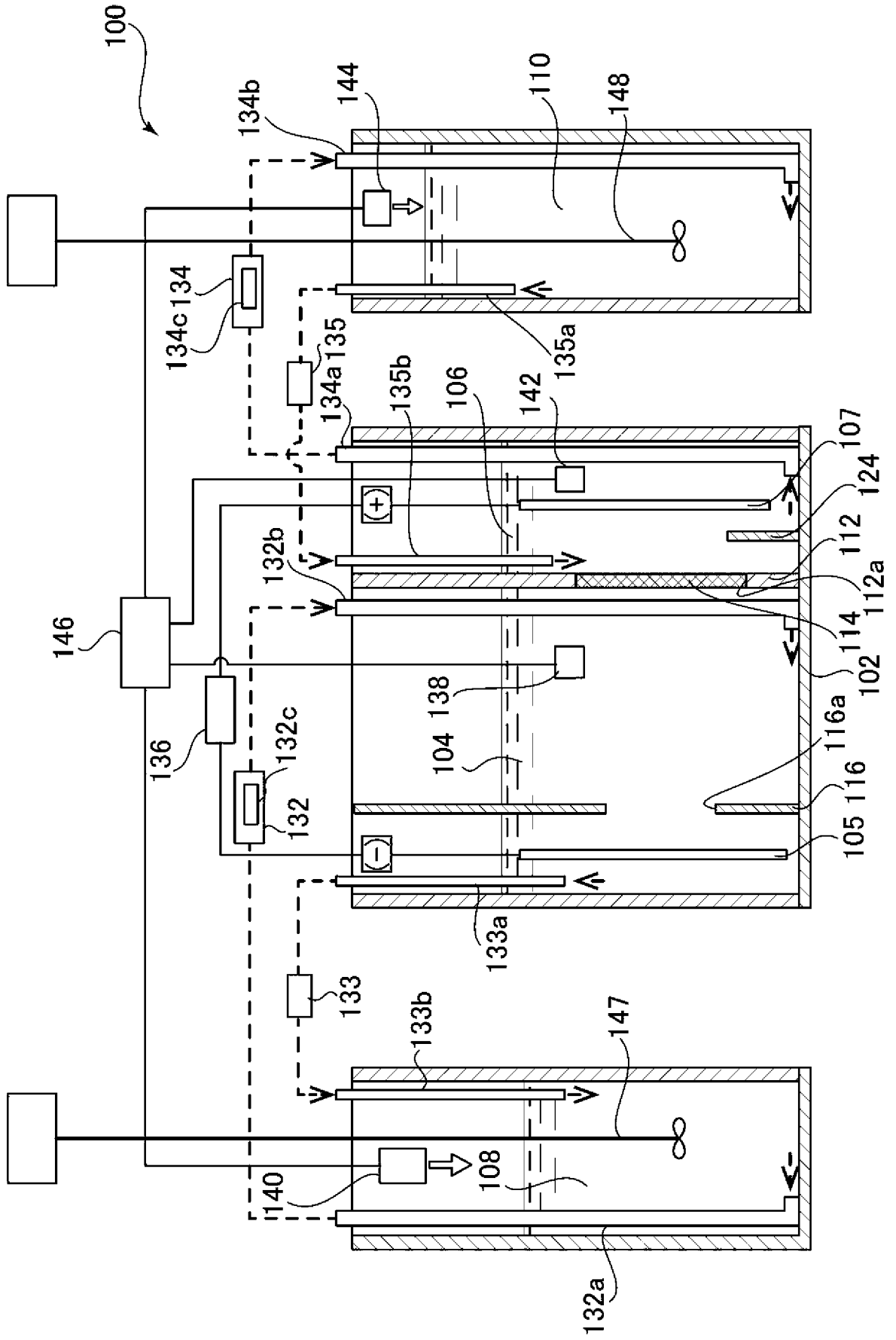
[請求項7] さらに、上記陰極室、上記陽極室、上記陰極室酸化還元電位調整槽、及び上記陽極室酸化還元電位調整槽に収容された銅－ニッケル合金電気めっき液を有し、この銅－ニッケル合金電気めっき液が、（a）銅塩及びニッケル塩、（b）金属錯化剤、（c）導電性付与塩、及び（d）含硫黄有機化合物、を含有する請求項1乃至6の何れか1項に記載の電気めっき装置。

[図1]



[図2]

FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/068332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25D21/14(2006.01)i, C25D3/56(2006.01)i, C25D3/58(2006.01)i, C25D17/00(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)
C25D21/14, C25D3/56, C25D3/58, C25D17/00

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.
A	WO 2001/068952 A1 (Ebara Corp.), 20 September 2001 (20.09.2001), page 12, line 15 to page 38, line 7; fig. 1 to 2 & JP 3979847 B & US 2008/0245669 A1 & EP 1229154 A1 & KR 10-2001-0090469 A & TW 281516 B	1-7
A	JP 2003-183898 A (Toho Chemical Engineering and Construction Co., Ltd.), 03 July 2003 (03.07.2003), claims 1 to 4; paragraphs [0001] to [0019]; fig. 1 (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 14 July 2015 (14.07.15)	Date of mailing of the international search report 28 July 2015 (28.07.15)
--	---

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/JP2015/068332

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 04-198499 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 July 1992 (17.07.1992), claims 1 to 4; page 1, lower right column, line 19 to page 3, upper left column, line 10 (Family: none)	1-7
A	JP 2013-159851 A (Ishihara Chemical Co., Ltd.), 19 August 2013 (19.08.2013), paragraph [0041] & WO 2013/118600 A1 & TW 201335422 A & CN 104105818 A & KR 10-2014-0131927 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C25D21/14(2006.01)i, C25D3/56(2006.01)i, C25D3/58(2006.01)i, C25D17/00(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. C25D21/14, C25D3/56, C25D3/58, C25D17/00

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 1971-2015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
A	WO 2001/068952 A1 (株式会社荏原製作所) 2001.09.20, 第12頁第15行-第38頁第7行, 図1-2 & JP 3979847 B & US 2008/0245669 A1 & EP 1229154 A1 & KR 10-2001-0090469 A & TW 281516 B	1-7
A	JP 2003-183898 A (東邦化工建設株式会社) 2003.07.03, 【請求項1】-【請求項4】、【0001】-【0019】、【図1】 (ファミリーなし)	1-7

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.07.2015	国際調査報告の発送日 28.07.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 宮本 靖史 電話番号 03-3581-1101 内線 3425
	4E 3760

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 請求項の番号
A	JP 04-198499 A (旭硝子株式会社) 1992.07.17, 特許請求の範囲第1-4項, 第1頁右下欄第19行- 第3頁左上欄第10行 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2013-159851 A (石原薬品株式会社) 2013.08.19, 【0041】 & WO 2013/118600 A1 & TW 201335422 A & CN 104105818 A & KR 10-2014-0131927 A	1-7