(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
2002年1月17日 (17.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/04705 A1

(51) 国際特許分類⁷: C23C 18/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04491

(22) 国際出願日: 2000年7月6日 (06.07.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP). オムロン株式会社 (OMRON CORPORATION) [JP/JP]; 〒600-8530 京都府京都市下京区塩小路通堀川東入南不動堂町801番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中宏和 (TANAKA, Hirokazu) [JP/JP]. 廣野 聡 (HIRONO, Satoshi) [JP/JP]; 〒600-8530 京都府京都市下京区塩小路通堀川東入南不動堂町801番地 Kyoto (JP). 新納弘之 (NIINO, Hiroyuki) [JP/JP]. 矢部 明 (YABE, Akira) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) ; 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

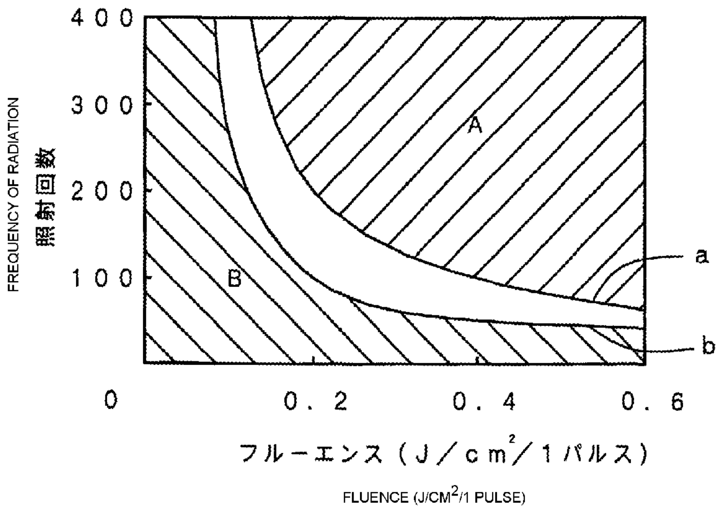
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

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。

(54) Title: METHOD FOR PRELIMINARY TREATMENT OF MATERIAL TO BE SUBJECTED TO ELECTROLESS PLATING

(54) 発明の名称: 無電解めっきの前処理方法




(57) Abstract: A method for the preliminary treatment of a material to be subjected to electroless plating, characterized in that a polymer material is mixed with an inorganic filler, a formed product obtained from the resultant mixture is immersed in an anionic aqueous solution containing a noble metal. A formed product having been immersed as mentioned above is then subjected to electroless plating.

[続葉有]

WO 02/04705 A1

(57) 要約:

高分子材料に無機フィラーを添加し、得られた高分子成形品にレーザを照射し、陰イオン性の貴金属水溶液に浸漬した後、無電解めっきを行う。

# 明　細　書

# 無電解めっきの前処理方法

## 技術分野

本発明は、無電解めっきの前処理方法に関するものである。

## 背景技術

一般に、高分子材料からなる成形品には、表面を化学薬品によって粗面化し、パラジウムを吸着させた後、無電解めっきを施すようにしている。但し、前記パラジウムのみの吸着は困難であるので、錫パラジウム化合物を吸着させた後、還元する必要がある。

ところで、化学薬品による粗面化は、選択的に行うことができないため、特定箇所のみをめっきする場合には、一旦、全面をめっきした後、フォトレジストによる露光・現像処理を行う必要があった。このため、簡単に高分子成形品の表面にめっき可能な方法が望まれていた。

そこで、特開平４－１８３８７３号公報に示すように、高分子材料からなる成形品に紫外線レーザ照射することにより、特定箇所へのめっきを可能とする方法が提案された。

この方法によれば、紫外線レーザを照射し、パラジウムコロイド水溶液に浸漬した後、無電解めっきを行うだけで、特定箇所のみをめっきすることが可能である。すなわち、紫外線レーザの照射により、照射領域のみが正に帯電するので、陰イオン性のパラジウムコロイド水溶液に浸漬すると、簡単に照射領域のみにパラジウムコロイドを付着させることができる。そして、前記水溶液中に還元剤を含有させておくことにより、無電解めっきの触媒となるパラジウムのみを析出させることが可能である。

しかしながら、前記レーザ照射による方法では、次のような問題点があり採用されるに至っていないのが現状である。

すなわち、レーザを高フルーエンスで照射した場合、照射領域（特定箇所）の周囲のみ帯電するため、低フルーエンスで行う必要があるが、それでは帯電量が

不十分となり、パラジウムコロイドが十分に付着しない。また、レーザを相当数照射する必要が生じ、作業性が悪化する。具体的に、レーザを、０．０５Ｊ／ｃ$m^2$／１パルスの低フルーエンスで照射した場合、十分な帯電量を得るためには照射回数を１０００回としなければならない。

また、レーザを低フルーエンスで照射した場合、照射領域の表面粗さが小さくなり、形成しためっきが剥離しやすい。

さらに、低フルーエンスでの照射による帯電現象は紫外線レーザに特有のものであり、選択可能な設備が制限される。

そこで、本発明は、使用するレーザの種類に拘わらず、特定箇所を効率的に、しかも強固にめっきすることのできる無電解めっきの前処理方法を提供することを課題とする。

## 発明の開示

本発明者等は、レーザ照射により成形品の表面が帯電する原因が、アブレーションにより発生する除去飛散物（以下、デブリーと記載する。）が主要因であることを突き止めた。そして、前記デブリーは、成形品に無機フィラーを含有させることにより飛散しにくくできることを見出した。

本発明は、前記課題を解決するための手段として、無電解めっきの前処理方法を、高分子材料に無機フィラーを添加し、得られた高分子成形品にレーザを照射し、陰イオン性の貴金属水溶液に浸漬するようにしたものである。

この構成により、添加した無機フィラーが、レーザ照射時に、そのフルーエンスの大きさの違いに拘わらず、十分な量の帯電したデブリーを発生させると共に、照射領域以外への飛散を防止する。したがって、陰イオン性の貴金属水溶液に浸漬すると、レーザ照射領域のみに貴金属を付着させることができる。この結果、無電解めっきを行うと、レーザ照射領域に付着した貴金属が触媒として作用し、所望箇所（照射領域）に良好なめっき膜を形成することが可能である。

## 図面の簡単な説明

図１は、フルーエンスと照射回数の違いによる照射領域の状態を示すグラフで

ある。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る無電解めっきの前処理方法の実施形態を説明する。

この無電解めっきの前処理方法では、まず、高分子材料に無機フィラーを添加し、得られた高分子成形品にレーザを照射する。

この場合、前記高分子材料には、液晶ポリマ（ＬＣＰ：Liquid Crystal Polymer）、ポリエーテルスルホン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ＡＢＳ）、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリイミド、エポキシ樹脂、又は、これらの複合樹脂等が使用可能である。

前記無機フィラーとしては、ガラスフィラー、セラミックス粒子等が挙げられ、形状をφ１～２０μｍ、長さ１０μｍ以上のファイバー状、又は、φ０．５～２０μｍの粒子状で、その高分子材料に対する添加量を１０～５０重量%とすると、より一層デブリーの飛散を抑制することが可能となる点で好ましい。

また、前記レーザとしては、エキシマレーザ（波長λ＝１９３，２４８，３１８，３５１ｎｍ）、ＹＡＧ第２高調波（波長λ＝５３２ｎｍ）、ＹＡＧ第３高調波（波長λ＝３５５ｎｍ）等の波長が６００ｎｍ以下のものが使用できる。

また、前記レーザによる投入エネルギーの総計を１０～５００J／ｃ$m^2$とすると、レーザ照射領域の帯電状態を貴金属の付着に適した状態とすることが可能となる。

特に、前記レーザの照射条件を、フルーエンス（単位パルスの単位面積当たりのエネルギー：Ｊ／ｃ$m^2$／１パルス）及び照射回数が、貴金属を析出させるのに適した帯電状態となるように設定するのがよい。具体的には、レーザのフルーエンス及び照射回数が、図１に示すグラフの領域Ａ内のいずれかの値となるように設定すればよい。これにより、レーザ照射領域で、アブレーションにより発生するデブリーの帯電状態が良好となり、後述する貴金属の析出を適切に行わせ、

めっきをレーザ照射領域の全面に施すことが可能となる。

次に、前記成形品を、陰イオン性の貴金属水溶液に浸漬する。この場合、使用可能な貴金属水溶液としては、$PdCl_2$粉末をイオン交換水に溶解したり、$Na_2PdCl_4$粉末をイオン交換水に溶解したり、$PdCl_2$粉末をイオン交換水に溶解してなるパラジウム水溶液や、塩化パラジウム、塩化ナトリウム、ポリエチレングリコール・モノ・P・ノニルフェニルエーテル、ホウ素化フッ化ナトリウムを混合したパラジウムコロイド水溶液等が挙げられる。

このように、前述の前処理方法によれば、成形品のレーザ照射領域にのみ貴金属を析出させることができ、その後に無電解めっきを行うと、この領域のみに無電解めっき膜を形成することが可能である。

なお、前記高分子材料は、レーザアブレーション閾値の異なる２種以上の樹脂とすると、レーザ照射領域の凹凸をさらに大きくすることができ、めっきをより一層剥離しにくい状態で形成することが可能となる。

以下、本発明に係る無電解めっきの前処理方法を、実施例によりさらに詳細に説明する。

（実施例１）　高分子材料としてＬＣＰを使用し、これに、無機フィラーとして、直径$\phi$１０$\mu$ｍのガラスフィラーを３０重量％添加した。そして、この材料を射出成形し、得られた成形品の表面に、ＫｒＦエキシマレーザを用いることにより、フルーエンス０．２Ｊ／$cm^2$／１パルス、照射回数２００パルス、繰り返し周波数５０Ｈｚの条件でレーザを照射した。続いて、前記成形品を、塩化パラジウム、塩化ナトリウム、ポリエチレングリコール・モノ・Ｐ・ノニルフェニルエーテル、ホウ素化フッ化ナトリウムを混合したパラジウムコロイド溶液に１５分間浸漬した。その後、前記成形品を軽くイオン交換水で洗浄し、無電解ニッケル液に１５分間浸漬した。これにより、レーザ照射領域に、ニッケル無電解めっきを付着させることができた。なお、無機フィラーを添加しないＬＣＰでは、前記同条件の処理ではめっきを得ることができなかった。

（実施例２）　高分子材料としてＰＥＳを使用し、これに、無機フィラーとして、直径$\phi$１０$\mu$ｍのガラスフィラーを３０重量％添加した。以下、前記実施例１と同条件で処理することにより、レーザ照射領域に、ニッケル無電解めっきを付着

させることができた。なお、無機フィラーを添加しないＰＥＳでは、前記同条件の処理ではめっきを得ることができなかった。

（実施例３）　高分子材料としてＰＣを使用し、これに、無機フィラーとして、直径φ１０μｍのガラスフィラーを３０重量％添加した。そして、この材料を射出成形し、得られた成形品の表面に、ＫｒＦエキシマレーザを用いることにより、フルーエンス０．４Ｊ／ｃ$m^2$／１パルス、照射回数１０００パルス、繰り返し周波数５０Ｈｚの条件でレーザを照射した。続いて、前記成形品を、前記実施例１と同様なパラジウムコロイド溶液に３０分間浸漬した。その後、前記成形品を軽くイオン交換水で洗浄し、無電解ニッケル液に３０分間浸漬した。これにより、レーザ照射領域に、ニッケル無電解めっきを付着させることができた。

（実施例４）　高分子材料としてＬＣＰを使用し、これに、無機フィラーとして、直径φ１０μｍのガラスフィラーを３０重量％添加した。そして、この材料を射出成形し、得られた成形品の表面に、ＹＡＧ第３高調波レーザを用いることにより、フルーエンス０．５Ｊ／ｃ$m^2$／１パルス、照射回数２００パルス、繰り返し周波数１０Ｈｚの条件でレーザを照射した。続いて、前記成形品を、前記実施例１と同様なパラジウムコロイド溶液に１５分間浸漬した。その後、前記成形品を軽くイオン交換水で洗浄し、無電解ニッケル液に１５分間浸漬した。これにより、レーザ照射領域に、ニッケル無電解めっきを付着させることができた。なお、無機フィラーを添加しないＬＣＰでは、前記同条件の処理ではめっきを得ることができなかった。

# 請 求 の 範 囲

１． 高分子材料に無機フィラーを添加し、得られた高分子成形品にレーザを照射し、陰イオン性の貴金属水溶液に浸漬することを特徴とする無電解めっきの前処理方法。

２． 前記無機フィラーは１０～５０重量％添加することを特徴とする請求項１に記載の無電解めっきの前処理方法。

３． 前記レーザによる投入エネルギーの総計が１０～５００J／ｃ$m^2$であることを特徴とする請求項１又は２に記載の無電解めっきの前処理方法。

４． 前記レーザを、フルーエンス及び照射回数が、貴金属を析出させるのに適した帯電状態となるように照射することを特徴とする請求項１ないし３のいずれか１項に記載の無電解めっきの前処理方法。

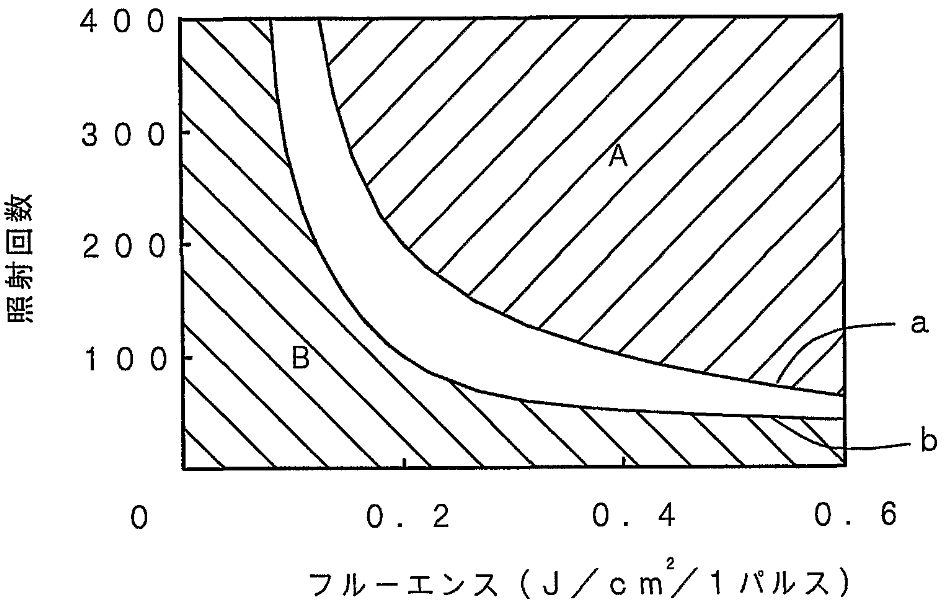
５． 前記高分子材料は、ＬＣＰ、ポリエーテルスルホン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ＡＢＳ、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリイミド、エポキシ樹脂、又は、これらの複合樹脂であることを特徴とする請求項１ないし４のいずれか１項に記載の無電解めっきの前処理方法。

６． 前記高分子材料は、レーザアブレーション閾値の異なる２種以上の樹脂からなることを特徴とする請求項１ないし５のいずれか１項に記載の無電解めっきの前処理方法。

７． 前記貴金属水溶液として、パラジウム水溶液を使用したことを特徴とする請求項１ないし６のいずれか１項に記載の無電解めっきの前処理方法。

８． 前記無機フィラーとして、ガラスフィラーを使用したことを特徴とする請求項１ないし７のいずれか１項に記載の無電解めっきの前処理方法。

FIG. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/04491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl$^7$ C23C18/20

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$^7$ C23C18/20

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

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2000 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2000 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2000 |

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 | EP 647729 A (PHILIPS ELECTRONICS N.V.), 12 April, 1995 (12.04.95) & JP, 7-188936, A | 1-8 |
| A | JP 4-183873 A (Agency of Ind. Science & Technol.), 30 June, 1992 (30.06.92) (Family: none) | 1-8 |
| A | US 4877644 A (AMP Incorporated), 31 October, 1989 (31.10.89), & EP, 337658, A & JP, 2-11773, A | 1-8 |

☐ 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 document 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 |
|---|---|
| 03 October, 2000 (03.10.00) | 10 October, 2000 (10.10.00) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japanese Patent Office | |
| Facsimile No. | Telephone No. |

| 国際調査報告 | 国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０４４９１ |
|---|---|

**Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））**

Ｉｎｔ．Ｃｌ$^{7}$　Ｃ２３Ｃ１８／２０

**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$^{7}$　Ｃ２３Ｃ１８／２０

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　　　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０００年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０００年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０００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 |
|---|---|---|
| Ａ | ＥＰ，６４７７２９，Ａ（ＰＨＩＬＩＰＳ　ＥＬＥＣＴＲＯＮＩＣＳ　Ｎ．Ｖ．）１２．４月．１９９５（１２．０４．９５）＆　ＪＰ，７－１８８９３６，Ａ | １－８ |
| Ａ | ＪＰ，４－１８３８７３，Ａ（工業技術院院長）３０．６月．１９９２（３０．０６．９２）（ファミリーなし） | １－８ |
| Ａ | ＵＳ，４８７７６４４，Ａ（ＡＭＰ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄ）３１．１０月．１９８９（３１．１０．８９）＆　ＥＰ　３３７６５８，Ａ　＆　ＪＰ，２－１１７７３，Ａ | １－８ |

☐　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　０３．１０．００ | 国際調査報告の発送日　10.10.00 |
|---|---|
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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　８３１５<br>木村　孔一　印<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２３ |