

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4166686号  
(P4166686)

(45) 発行日 平成20年10月15日(2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日(2008.8.8)

(51) Int.Cl.	F 1
C09C 3/10	(2006.01)
C09C 1/00	(2006.01)
C09D 5/24	(2006.01)
C09D 7/12	(2006.01)
C09D 201/00	(2006.01)
	C09C 3/10
	C09C 1/00
	C09D 5/24
	C09D 7/12
	C09D 201/00

請求項の数 4 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-435760 (P2003-435760)  
 (22) 出願日 平成15年12月26日 (2003.12.26)  
 (65) 公開番号 特開2005-194327 (P2005-194327A)  
 (43) 公開日 平成17年7月21日 (2005.7.21)  
 審査請求日 平成17年5月9日 (2005.5.9)

(73) 特許権者 000003078  
 株式会社東芝  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100077849  
 弁理士 須山 佐一  
 (72) 発明者 青木 秀夫  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 マイクロエレクトロニクスセンター内  
 (72) 発明者 山口 直子  
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 マイクロエレクトロニクスセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属微粒子含有樹脂粒子、金属微粒子含有樹脂層および金属微粒子含有樹脂層の形成方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

導体パターン形成用の金属微粒子含有樹脂粒子であって、  
 熱硬化性樹脂からなる樹脂マトリックスと、  
 前記樹脂マトリックスに分散された金属微粒子と、  
 前記樹脂マトリックスに含有され、前記樹脂マトリックスを構成する樹脂材料よりも比重の小さい添加物と  
 を具備することを特徴とする金属微粒子含有樹脂粒子。

## 【請求項2】

前記添加物の比重が、1.1以下であることを特徴とする請求項1記載の金属微粒子含有樹脂粒子。

10

## 【請求項3】

前記添加物が、前記樹脂マトリックスの総体積の0.5体積%以上添加されることを特徴とする請求項1または2記載の金属微粒子含有樹脂粒子。

## 【請求項4】

感光体上に所定のパターンの静電潜像を形成する工程と、  
 前記静電潜像が形成された感光体上に、樹脂マトリックスに分散して金属微粒子を含有し、かつ該樹脂マトリックスを構成する樹脂材料よりも比重の小さい添加物が添加された金属微粒子含有樹脂粒子を静電的に付着させて可視像を形成する工程と、

前記感光体上に形成された前記金属微粒子含有樹脂粒子からなる可視像を、基材上に静

20

電的に転写する工程と、

前記基材上に転写された前記金属微粒子含有樹脂粒子を加熱または光照射により、前記樹脂マトリックスの硬化率を50%以上に硬化し、前記基材に定着させる工程とを具備することを特徴とする金属微粒子含有樹脂層の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属微粒子を含有する樹脂を例えば電子写真方式にて印刷した後、金属微粒子をめっき核として無電解めっきを行うことで、任意の電子回路を容易に形成することができる金属微粒子含有樹脂粒子、金属微粒子含有樹脂層および金属微粒子含有樹脂層の形成方法に関する。10

【背景技術】

【0002】

従来の電子回路基板の製造では、金属薄膜上にレジスト塗布、露光、現像、エッチングなどの処理を行い、金属導体パターン層を形成している。この製造工程において、各層毎に露光マスクが必要となり、その設計や作成に多大な時間とコストがかかるため、回路パターンの変更や修正は、電子回路基板の製造期間やコストに大きな影響を与えていた。

【0003】

そこで、樹脂内に金属微粒子を含有する荷電粒子をトナーとして、電子写真方式によって任意のパターンを有する下地パターン層を印刷し、この印刷された下地パターン層の金属微粒子をめっき核として無電解めっきを行うことで、露光マスクを用いずに金属導体パターン層を形成する方法が開発されている（例えば、特許文献1参照。）。20

【特許文献1】特開平7-263841号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

この下地パターン層の無電解めっきを施す面に存在する金属微粒子は、印刷直後では樹脂に覆われてあり、そのままではめっき核としての機能を充分に果たさないため、その金属微粒子を覆う樹脂を機械的または化学的にエッチングして、金属微粒子を表面に露出させる必要がある。30

【0005】

しかしながら、機械的エッチングは、基材の平坦度の問題が顕在化しやすいため、広域な面積のエッチング処理には向かない。そこで、特に、広域な面積のエッチング処理には、化学的エッチングが採用されるが、化学的エッチングの場合には、樹脂の溶解の度合いがめっき後の金属導体パターン層と基材との密着性に大きな影響を及ぼす場合がある。例えば、化学的エッチングを行っても充分に樹脂が溶解されず、金属微粒子が表面に充分に露出されない場合には、無電解めっき処理後に、めっき層がほとんど析出されないという問題があった。

【0006】

本発明は、上記問題を解決するためになされたもので、パターンを形成する下地パターン層の表面にエッチングする厚さを容易にコントロールすることができる層を形成することにより、効率的な無電解めっき処理が可能となり、より均一な金属導体パターン層を形成することができる金属微粒子含有樹脂粒子、金属微粒子含有樹脂層および金属微粒子含有樹脂層の形成方法を提供することを目的とする。40

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成するために、本発明の一態様によれば、導体パターン形成用の金属微粒子含有樹脂粒子であって、熱硬化性樹脂からなる樹脂マトリックスと、前記樹脂マトリックスに分散された金属微粒子と、前記樹脂マトリックスに含有され、前記樹脂マトリックスを構成する樹脂材料よりも比重の小さい添加物とを具備することを特徴とする金属微粒50

子含有樹脂粒子が提供される。

【0008】

また、本発明の一態様によれば、少なくとも金属微粒子を含有する熱硬化性樹脂で基材上に形成された金属微粒子含有樹脂層であって、無電解めっき処理工程前の該金属微粒子含有樹脂層の熱硬化性樹脂の硬化率が50%以上であることを特徴とする金属微粒子含有樹脂層が提供される。

【0009】

さらに、本発明の一態様によれば、感光体上に所定のパターンの静電潜像を形成する工程と、前記静電潜像が形成された感光体上に、樹脂マトリックスに分散して金属微粒子を含有し、かつ該樹脂マトリックスを構成する樹脂材料よりも比重の小さい添加物が添加された金属微粒子含有樹脂粒子を静電的に付着させて可視像を形成する工程と、前記感光体上に形成された前記金属微粒子含有樹脂粒子からなる可視像を、基材上に静電的に転写する工程と、前記基材上に転写された前記金属微粒子含有樹脂粒子を加熱または光照射により、前記樹脂マトリックスの硬化率を50%以上に硬化し、前記基材に定着させる工程とを具備することを特徴とする金属微粒子含有樹脂層の形成方法が提供される。10

【発明の効果】

【0010】

本発明の一態様による金属微粒子含有樹脂粒子、金属微粒子含有樹脂層および金属微粒子含有樹脂層の形成方法によれば、パターンを形成する下地パターン層の表面にエッチングする厚さを容易にコントロールすることができる層を形成することにより、効率的な無電解めっき処理が可能となり、より均一な金属導体パターン層を形成することができる。20

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の一実施の形態を、図面に基づいて説明する。

【0012】

図1には、本発明の一実施の形態の金属微粒子含有樹脂粒子10の断面図の概要が示されている。

【0013】

金属微粒子含有樹脂粒子10は、図1に示すように、樹脂マトリックス10aを主体とし、これに導電性の金属微粒子10bがほぼ均一に分散された状態で含有されている。さらに、金属微粒子含有樹脂粒子10には、樹脂マトリックス10aを構成する樹脂材料よりも比重の小さい油脂類などの添加物が添加されている。30

【0014】

この金属微粒子含有樹脂粒子10の粒径は、微細配線パターンを形成する必要性から、小さい方が望ましく、例えば、平均粒径が4μm～10μmの範囲で形成されている。

【0015】

金属微粒子含有樹脂粒子10を構成する樹脂マトリックス10aは、常温で固体のBステージの熱硬化性樹脂が用いられる。ここで、Bステージとは、熱硬化性樹脂の少なくとも一部は硬化しておらず、所定の熱を加えるとその硬化していない部分が溶融する状態をいう。Bステージの熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネットエステル樹脂、ビスマレイミドートリアジン樹脂、ベンジシクロブテン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、ブタジエン樹脂、シリコーン樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、ポリウレタン樹脂などを使用することができる。40

【0016】

導電性の金属微粒子10bは、Pt、Pd、Cu、Au、Ni、Agから成る群から選択される少なくとも一種の金属微粒子が用いられる。また、金属微粒子10bの平均粒径は、0.05μm～3μmの範囲が好ましく、さらに好ましい範囲は、0.1μm～2μmである。金属微粒子10bの平均粒径が小さい方が分散性がよいからである。

【0017】

50

さらに、金属微粒子 10 b は、金属微粒子含有樹脂粒子 10 中に 15 ~ 70 重量 % の割合で含有され、無電解メッキの核となり、メッキ反応の進行に対して触媒的な作用を有する。金属微粒子含有樹脂粒子 10 の含有率が 15 重量 % より小さい場合には、金属微粒子 10 b のメッキ核としての機能が低下することがある。また、金属微粒子含有樹脂粒子 10 の含有率が 70 重量 % より大きい場合には、印刷パターンが適切に形成されないことがある。さらに、金属微粒子含有樹脂粒子 10 に含有される導電性の金属微粒子 10 b のより好ましい含有率は、30 ~ 60 重量 % である。

#### 【0018】

添加物は、比重が 1.1 (25) 以下の、例えば植物性ワックスなどの油脂類で構成され、樹脂マトリックス 10 a に、樹脂マトリックス 10 a の総体積の 0.5 体積 % 以上の範囲で添加されている。添加物の添加が、0.5 体積 % 未満では、部分的にメッキ核が露出しない場合があり、メッキ析出性に影響が出る場合がある。添加物の添加量に特に上限は無いが、添加量が多すぎる場合には、エッチング処理後の印刷パターンの厚さが薄くなってしまうので少ない方が望ましい。

#### 【0019】

次に、電子写真方式による導体パターン層の形成工程について、図 2 および 3 を参照して説明する。

#### 【0020】

図 2 には、導体パターン層の各形成工程における断面図が示されている。また、図 3 には、導体パターン層を形成する製造装置の概要が示されている。

#### 【0021】

まず、感光体ドラム 100 を矢印方向に回転させながら、帯電器 101 により感光体ドラム 100 の表面電位を一定電位（例えばマイナス電荷）に均一に帯電させる。次に、レーザ発生・走査装置 102 により、画像信号に応じてレーザ光 102 a を感光体ドラム 100 に照射し、照射部分のマイナス電荷を除去し、感光体ドラム 100 の表面に所定パターンの電荷の像（静電潜像）を形成する。

#### 【0022】

次に、感光体ドラム 100 上の静電潜像に、現像装置 103 に貯留された帯電した金属微粒子含有樹脂粒子 10 を供給機構によって静電的に付着させ可視像を形成する。

#### 【0023】

続いて、感光体ドラム 100 の表面に、金属微粒子含有樹脂粒子 10 により形成された可視像（パターン）は、転写装置 104 によって感光体ドラム 100 から所望の基材 20 上に静電転写される。

#### 【0024】

次いで、基材 20 上に転写された B ステージの金属微粒子含有樹脂粒子 10 を、加熱あるいは光照射による定着器 105 を通し、金属微粒子含有樹脂粒子 10 を構成する熱硬化性樹脂を溶融し硬化させ、金属微粒子含有樹脂粒子 10 が一体化された金属微粒子含有樹脂層 30 を形成する（図 2 の（a））。

#### 【0025】

ここで、定着器 105 で硬化処理された金属微粒子含有樹脂粒子 10 には、樹脂マトリックス 10 a を構成する樹脂材料よりも比重の小さい、例えば油脂類などの添加物が含まれているので、金属微粒子含有樹脂層 30 の上方の表面には、比重の影響で、添加物による表面層 30 a が形成される。

#### 【0026】

なお、この定着器 105 では、完全に樹脂マトリックス 10 a を硬化させる必要はなく、例えば、後述する樹脂エッティング装置におけるエッティング処理の際に、樹脂マトリックス 10 a の層から金属微粒子 10 b が欠落しない程度に硬化されるのが好ましい。

#### 【0027】

続いて、無電解メッキを効率的に行うために、樹脂エッティング装置（図示しない）において、金属微粒子含有樹脂層 30 の表面をエッティング処理して、金属微粒子含有樹脂層 3

10

20

30

40

50

0の表面に金属微粒子10bの少なくとも一部を露出させる(図2の(b))。

【0028】

この樹脂エッティング装置では、金属微粒子含有樹脂層30の表面を、例えば、アセトン、イソプロピルアルコール、エタノール、または界面活性剤などに浸けることによって化学的にエッティング除去を行う。これらの溶剤は、金属微粒子含有樹脂層30の上方の表面に形成された添加物による表面層30aを容易にエッティングすることができる。

【0029】

続いて、エッティング処理が施され、表面に金属微粒子10bの少なくとも一部を露出させた金属微粒子含有樹脂層30は、無電解めっき槽(図示しない)によって、例えばCuのめっき処理が施され、金属微粒子含有樹脂層30上に露出した金属微粒子10bを核としてCuを選択的に析出させ、導体金属層40を形成する(図2の(c))。

【0030】

なお、ここでは、無電解めっき槽のみで構成されるめっき槽を示したが、これに限るものではなく、無電解めっきと電解めっきの双方を行うめっき槽を用いてもよい。

【0031】

また、金属微粒子含有樹脂層30の表面に形成される導体金属層40の厚みは、めっき条件により所定の厚さに設定可能である。めっき処理後には、基材20と金属微粒子含有樹脂層30をより密着させ、剥離などを防止するために、定着器105で加熱あるいは光照射を行って、金属微粒子含有樹脂層30を完全に硬化させることが望ましい。

【0032】

本発明の一実施の形態によれば、金属微粒子含有樹脂粒子10を構成する樹脂マトリックス10aに、その樹脂マトリックス10aを構成する樹脂よりも比重が小さく、樹脂マトリックス10aと相溶性のない、例えば油脂類などの添加物を適量添加することで、金属微粒子含有樹脂層30の表面に、エッティングが容易で、エッティングの厚さをコントロールしやすい添加物による表面層30aを形成することができる。これによって、無電解めっきの析出性を向上させることができ、より均一な導体パターン層を形成することができる。

【0033】

上記したような電子写真方式を用いた製造装置および製造工程は、一般の複写機やレーザプリンタなどで使用されている技術であり、デジタル化されたデータを入力することで任意の導体パターン層を形成することができる。この技術に、一実施の形態による金属微粒子含有樹脂粒子10を採用することで、めっきの析出性に優れた導体パターン層を形成することができる。また、一実施の形態による金属微粒子含有樹脂粒子10の用途としては、電子回路や配線基板に限らず、その他、平坦な基材上への任意の導体パターン層の形成などの幅広い応用ができる。

【0034】

以下に、金属微粒子含有樹脂粒子10および無電解めっき処理の前に行われる処理に関する具体的な実施例を示す。

【0035】

(実施例1)

実施例1では、図1に示す金属微粒子含有樹脂粒子10において、エポキシ樹脂を主体とする樹脂マトリックス10aに添加物として比重0.98(25%)の油脂類を樹脂マトリックス10aの総体積の1体積%添加した金属微粒子含有樹脂粒子10と、添加物を添加しない金属微粒子含有樹脂粒子10の2種類の金属微粒子含有樹脂粒子10を用いて、上述したパターン形成方法により、基材上に下地パターン層(金属微粒子含有樹脂層30)を形成し、めっき前のエッティング処理と無電解めっき処理に関する実験を行った。

【0036】

ここで、双方の金属微粒子含有樹脂粒子10には、金属微粒子10bとして平均粒径が0.7μmの銅微粒子が50%重量の割合で含有されている。また、添加物が添加された金属微粒子含有樹脂粒子10の平均粒径は、8.2μmであり、添加物が添加されない金

10

20

30

40

50

属微粒子含有樹脂粒子10の平均粒径は、8.0 μmである。また、金属微粒子含有樹脂粒子10を構成するエポキシ樹脂を主体とする樹脂マトリックス10aの比重は、1.2(25)である。

#### 【0037】

これら2種類の下地パターン層のそれぞれに対して、溶剤に浸漬してエッティング処理を行ったものと、エッティング処理を行わなかったものについて、無電解めっき処理を行った。

その結果、エッティング処理なしでは添加物の有無にかかわらず、めっきの析出状態が疎となつた。

#### 【0038】

一方、下地パターン層を溶剤に浸漬してエッティング処理後に無電解めっき処理を行った場合、添加物を添加した下地パターン層では、めっき析出性がよく緻密な金属導体層が形成された。また、添加物を添加しない下地パターン層では、溶剤に浸漬してエッティング処理を行っても、めっきがほとんど析出せず、めっき析出状態が疎となつた。

#### 【0039】

以上の結果から、エッティング処理を施した場合であつても、添加物を添加しない下地パターン層では、その表面に銅微粒子が充分に露出していないことがわかつた。また、添加物を添加した下地パターン層では、定着器105によって硬化される際に、樹脂の比重よりも小さい比重の添加物が下地パターン層の表面に浮出して表面層を形成し、この表面層が溶剤によりエッティングされることで、銅微粒子の露出面積を増大させ、めっき析出性を向上させることができた。

#### 【0040】

このように、金属微粒子含有樹脂粒子10を構成する樹脂マトリックス10aに、その樹脂マトリックス10aを構成する樹脂よりも比重が小さく、樹脂マトリックス10aと相溶性のない、例えば油脂類などの添加物を適量添加することで、下地パターン層の表面にエッティングが容易で、エッティングの厚さをコントロールしやすい表面層を形成することがわかつた。これによつて、効率的な無電解めっき処理を行うことが可能となり、より均一な導体パターン層を形成することができる。

#### 【0041】

##### (実施例2)

実施例2における金属微粒子含有樹脂粒子10は、エポキシ樹脂を主体とする樹脂マトリックス10aに、平均粒径が0.7 μmの銅微粒子を50%重量の割合で含有して構成されている。また、金属微粒子含有樹脂粒子10の平均粒径は、8.2 μmである。

#### 【0042】

この金属微粒子含有樹脂粒子10を用いて、上述したパターン形成方法により、基材上に下地パターン層(金属微粒子含有樹脂層30)を形成し、無電解めっき前の硬化率とめっき析出性との関係について調べた。ここで、硬化率は、示差走査熱量測定(DSC)に基づいて算出している。なお、下地パターン層には、無電解めっき前にエッティング処理が施されている。

#### 【0043】

示差走査熱量測定(DSC)による測定結果およびめっき析出性から、無電解めっき前における樹脂マトリックス10aの硬化率が50%以上の場合には、緻密なめっき層が形成されることがわかつた。一方、硬化率が50%未満の場合には、めっき析出状態が疎となつた。

#### 【0044】

また、下地パターン層の表面状態を調べると、樹脂マトリックスの硬化率が50%未満の場合には、所々で銅微粒子の欠落が見られた。これはアルカリ性の無電解めっき液によつて、未硬化の樹脂マトリックスが侵食されるためである。

#### 【0045】

以上の結果から、無電解めっき処理前の下地パターン層の樹脂マトリックスの硬化率を

10

20

30

40

50

50%以上とすることで、金属微粒子の落下を防止し、無電解めっきにおけるめっき析出性を向上できることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】本発明の一実施の形態の金属微粒子含有樹脂粒子の断面図。

【図2】導体パターン層の各形成工程における断面図。

【図3】導体パターン層を形成する製造装置の概要図。

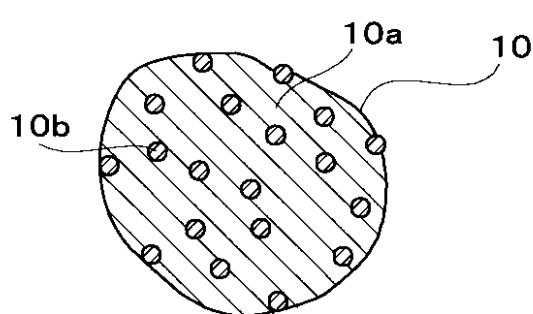
【符号の説明】

【0047】

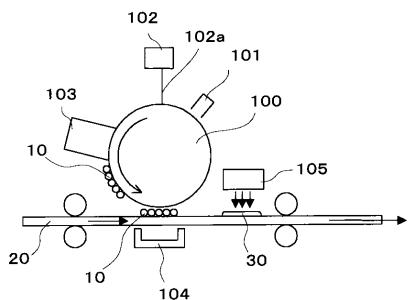
10...金属微粒子含有樹脂粒子、10a...樹脂マトリックス、10b...金属微粒子。

10

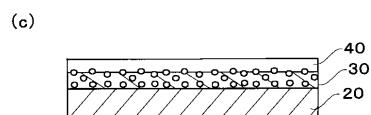
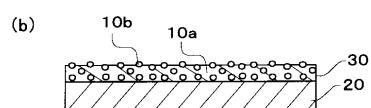
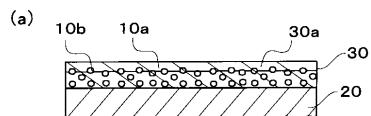
【図1】



【図3】



【図2】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 2 3 C	18/38 (2006.01)	C 2 3 C 18/38
H 0 1 B	5/14 (2006.01)	H 0 1 B 5/14 Z
H 0 1 B	5/16 (2006.01)	H 0 1 B 5/16
H 0 1 B	13/00 (2006.01)	H 0 1 B 13/00 5 0 3 D
H 0 5 K	3/18 (2006.01)	H 0 5 K 3/18 B

(72)発明者 田窪 知章

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 マイクロエレクトロニクスセンター内

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平07-263841 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 C	3 / 1 0
C 0 9 C	1 / 0 0
C 0 9 D	5 / 2 4
C 0 9 D	7 / 1 2
C 0 9 D	2 0 1 / 0 0
C 2 3 C	1 8 / 3 8
H 0 1 B	5 / 1 4
H 0 1 B	5 / 1 6
H 0 1 B	1 3 / 0 0
H 0 5 K	3 / 1 8