

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4917841号
(P4917841)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月3日(2012.2.3)

(51) Int.Cl.

F 1

C 23 C	18/28	(2006.01)	C 23 C	18/28
C 23 C	18/16	(2006.01)	C 23 C	18/16
H 05 K	3/00	(2006.01)	H 05 K	3/00
H 05 K	3/18	(2006.01)	H 05 K	3/18
H 05 K	3/38	(2006.01)	H 05 K	3/38

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2006-161415 (P2006-161415)

(22) 出願日

平成18年6月9日(2006.6.9)

(65) 公開番号

特開2007-327131 (P2007-327131A)

(43) 公開日

平成19年12月20日(2007.12.20)

審査請求日

平成21年5月20日(2009.5.20)

(73) 特許権者 591016862

ローム・アンド・ハース・エレクトロニックス・マテリアルズ、エル.エル.シー.アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455

(74) 代理人 110000589

特許業務法人センダ国際特許事務所

(72) 発明者 清水 力弥

埼玉県川越市新宿町6-22-9 アーベイン川越新宿キッズステージ409

審査官 國方 康伸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】樹脂表面への無電解めっき方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被めっき材の表面を、陰イオン性界面活性剤および有機溶剤を含む前処理溶液であって陰イオン性界面活性剤の濃度が2～35g/Lである前処理溶液で処理する工程、陰イオン性界面活性剤および貴金属イオンを含む溶液であって陰イオン性界面活性剤の濃度が2～35g/Lであり錫イオンを実質的に含まない貴金属イオン含有処理液で処理する工程、該被めっき材を加熱処理する工程、アルカリ性水溶液で加熱処理後の被めっき材を処理する工程、および該被めっき材を無電解めっき処理する工程、を含む無電解めっき方法であって、前記貴金属イオンがパラジウムイオンである方法。

【請求項 2】

10

該貴金属イオン含有処理液が、酸性であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 3】

該貴金属イオン含有処理液が、コロイド溶液でないことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 4】

該前処理溶液に含まれる陰イオン性界面活性剤と、該貴金属イオン含有処理液に含まれる陰イオン性界面活性剤とが、同一のものである請求項1記載の方法。

【請求項 5】

各工程の間に、該被めっき材の表面を水洗いする工程、を含む請求項1から4のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 6】

該被めっき材がポリイミド樹脂からなる請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

ポリイミド樹脂の表面を、陰イオン性界面活性剤、有機溶剤およびアルカリ成分を含む前処理溶液であって陰イオン性界面活性剤の濃度が 2 ~ 35 g / L である前処理溶液で処理する工程、陰イオン性界面活性剤および貴金属イオンを含む溶液であって陰イオン性界面活性剤の濃度が 2 ~ 35 g / L であり錫イオンを実質的に含まない貴金属イオン含有処理液で処理し該貴金属をポリイミド樹脂の表面に付着させる工程、該被めっき材を加熱処理する工程、ポリイミド樹脂表面をアルカリ性水溶液で処理する工程、および該被めっき材を無電解めっき処理する工程、をこの順番で行う無電解めっき方法であって、前記貴金属イオンがパラジウムイオンである方法。 10

【請求項 8】

各工程の間に、該被めっき材を水洗いする工程、を含む請求項 1 または 7 記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の無電解めっき方法に続き、加熱処理を行った後に、電解めっき処理を行う金属めっきの形成方法。 20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、導電性の低い材料や鏡面物などの被めっき材、特に樹脂素材の表面に金属めっき処理を行い、金属めっき皮膜を形成する方法に関する。 20

【背景技術】**【0002】**

樹脂素材等の伝導性の低い材料の表面に金属皮膜を提供する方法として、無電解めっき処理が広く知られている。無電解めっき処理とは、溶液中の金属イオンを化学的に析出させることにより被めっき材の表面に金属皮膜を形成する方法をいい、電解析出させる電解めっきと異なり被めっき材の表面に導電性を必要としない。このため、装飾用、電子機器など広い分野に用いられている。電子機器の分野においては、ポリイミド樹脂などの各種プラスチック材がプリント配線版、フレキシブルプリント配線版、テープ自動ポンディング実装基板の基材として用いられており、その金属化に無電解めっき方法が用いられている。この分野においても、めっき皮膜は、被めっき材の表面に均一に形成されることが求められ、さらに、めっき皮膜の膨れや剥がれがあることは望ましいものではない。 30

【0003】

しかしながら、無電解めっき処理によって形成されためっき皮膜は、樹脂素材に対する密着性が不十分であるという問題があった。樹脂表面とめっき皮膜との密着性が弱いとめっき皮膜の膨れや剥がれの原因となる。そのため、無電解めっき処理に先立ち被めっき材の表面を処理するさまざまな方法、例えば樹脂表面に対して化学エッティング処理を行うことによりその表面を粗化する方法など、が提案されている。ポリイミド樹脂に対しては、一般に行われているエッティングでは不十分で、エッティング前に特殊な溶剤に浸漬して樹脂表面を膨潤させるプリエッティングを行い、クロム酸・硫酸混合液によるエッティングを行った後、無電解めっきを行う方法が提案されている（特許文献 1）。また、抱水ヒドラジンとアルカリ金属水酸化物を含有する水溶液で処理する工程の後、触媒付与工程を含む無電解めっき方法が提案されている（特許文献 2）。 40

【0004】

別の方法として、陰イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分を含む溶液で処理する工程の後、触媒付与工程を含む無電解めっき方法が提案されている（特許文献 3）。

【0005】

【特許文献 1】特開平 5 - 112872 号公報

【特許文献 2】特開平 5 - 90737 号公報 50

【特許文献3】特開2002-275638号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記した方法のうち、前者は、被めっき材の表面を粗化することによる投錆効果によりめっき皮膜の密着性を高めている。しかしながら、電子機器、電気回路分野においては、導体回路の細薄化が進み、被めっき材の表面を粗化することが導体回路特性の低下を招くことがある。導体回路特性を向上するためには、被めっき材の表面平滑性を高める必要がある。また、表面粗化に用いるエッチングには、クロム酸などの毒劇物を用いるため、環境汚染に配慮する必要がある。

10

【0007】

特許文献3に記載の技術は、被めっき材の表面粗化を行うことなく、付着性に優れためっき皮膜を形成する方法を提供する。しかしながら、開示されている方法は、触媒付与工程において、従来用いられている錫・パラジウム混合コロイド触媒を用いている。この錫・パラジウムコロイド触媒は、さまざまな基材に付着しやすいという特徴を有するが、そのコロイド状態を維持するための前処理浴や触媒付与後に酸性液による活性化処理を必要とするため、全体の工程が長くなり、その管理が煩雑となる。また、毒性が高い錫を用いるため廃液処理などに問題がある。

【0008】

本発明は、従来の無電解めっき方法では良好な密着性を得ることができなかった被めっき物、特に均一かつ密着性の良いめっき皮膜を得ることが困難であるポリイミド樹脂などの基材に対しても均一かつ密着性の優れためっき皮膜を形成することが可能であり、環境上問題のある錫を用いない新規な無電解めっき方法を提供することを目的とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、被めっき材の表面を特定の前処理を行い特定の溶液により触媒を付与した後に、無電解めっき処理を行うことにより被めっき材、特にポリイミド樹脂の表面に対し、均一かつ密着性の高いめっき皮膜を得ることを見出し本発明を行った。

30

【0010】

すなわち、本発明は、被めっき材を、陰イオン性界面活性剤および有機溶剤を含む溶液で前処理する工程、陰イオン性界面活性剤および貴金属イオンを含む溶液であって錫イオンを実質的に含まない貴金属イオン含有処理液で処理し該貴金属を被めっき材の表面に付着させる工程、めっき材を加熱乾燥する工程、アルカリ性水溶液で処理する工程、次いで無電解めっきをする工程、を特徴とする無電解めっき方法である。また、本発明の第2の態様として、被めっき材を、陰イオン性界面活性剤、有機溶剤およびアルカリ成分を含む溶液で前処理する工程、陰イオン性界面活性剤および貴金属イオンを含む溶液であって錫イオンを実質的に含まない貴金属イオン含有処理液で処理し該貴金属を被めっき材の表面に付着させる工程、被めっき材を加熱乾燥する工程、アルカリ性水溶液で処理する工程、無電解めっきをする工程、次いで電解めっきを特徴とする金属めっきの形成方法である。

40

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、クロム酸などの有害性の高い処理液を用いることなく、比較的安全性のある処理液を用いて処理を行うことにより、密着性の高いめっき皮膜を形成することができる。また、クロム酸や過マンガン酸塩処理などの被めっき材の表面を粗化する必要がなく、比較的平滑な表面であっても密着性の高いめっき皮膜を析出ができる。さらに、ポリイミド樹脂などの従来の方法では均一なめっき皮膜の析出が困難であった被めっき材に対しても均一で密着性の高いめっき皮膜を形成できる。また、従来の無電解めっき方法と比較し、煩雑な管理を要する触媒溶液を用いる必要がないため管理が容易となり、かつ、

50

全体の処理工程を短縮することができる。錫などの有害性の金属成分を含まないため排水などの環境汚染が少ないめっき方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の無電解めっき方法は、まず、被めっき材の表面を陰イオン界面活性剤、有機溶媒および必要によりアルカリ成分を含む前処理溶液により処理する。

【0013】

上記陰イオン界面活性剤としては、カルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩などのスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸カリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩などのアルキル硫酸塩、ポリエチレングリコールモノオクチルフェニルエーテルfosfateなどのリン酸エステル塩などが用いることが可能である。特に、ポリエチレングリコールモノオクチルフェニルエーテルfosfateなどのリン酸エステル塩およびベンゼンスルホン酸塩が好ましい。陰イオン性界面活性剤は単独でも混合物としても良い。前処理溶液中の界面活性剤の濃度は、2～35g/Lの範囲が用いることが可能であり、好ましくは4～12g/Lの範囲である。

10

【0014】

上記有機溶剤としては、被めっき材、例えば樹脂の表面を膨潤するものであれば良く、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、アセトンなどのケトン類、酢酸エチルエステル、ブチルアセテートなどのエステル類またはこれらの混合物が挙げられる。なお、有機溶剤は、前述の陰イオン界面活性剤とは、陰イオン性の交換基を有しない点で明確に異なるものである。前処理溶液中の有機溶媒の濃度は、1～100g/Lの範囲が用いることが可能であり、好ましくは5～50g/L、より好ましくは10～30g/Lの範囲である。

20

【0015】

本発明の前処理溶液は、アルカリ性である。前処理溶液は、アルカリ成分を含むことができる。上記アルカリ成分としては、溶液中でアルカリ性を示す化合物であればよく、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩などが挙げられる。水酸化カリウム、水酸化ナトリウム水酸化リチウムが好ましい。前処理溶液中のアルカリ成分の濃度は、20～80g/Lの範囲が用いることが可能であり、好ましくは25～50g/L、より好ましくは30～40g/Lの範囲である。

30

【0016】

前処理溶液は、上記成分を水に溶解することにより調整される。水としては、水道水、脱イオン水などが好ましく、被めっき材表面を膨潤する作用のない有機溶媒を含んでも良い。前処理水溶液のpHは、12以上が好ましい。

【0017】

40

前処理溶液の処理方法については特に制限はなく、被めっき材の表面を前処理溶液に十分接触させることができるものであれば良い。例えば、噴霧などの方法であっても良いが、溶液中に被めっき材を浸漬する方法が好ましい。前処理溶液の温度は、50～80℃であることが好ましい。特に60～75℃であることが好ましい。被めっき材と前処理溶液との接触時間は、特に制限はないが、5分から20分の間であることが好ましい。前処理液の温度を高くすると、被めっき材と前処理溶液との接触時間を短くすることができる。温度70℃で10分間接触することが特に好ましい。

【0018】

前処理溶液により処理された被めっき材の表面に貴金属を付着させるためには、陰イオン性界面活性剤、貴金属イオン、必要に応じて酸成分および有機溶媒を含む水溶液を用い

50

ることが好ましい。かかる貴金属イオン含有溶液には、錫またはそのイオンが実質的に含まれない。

【0019】

貴金属を被めっき材の表面に付着させる工程で用いる上記貴金属イオン含有溶液に含まれる陰イオン性界面活性剤は、前処理溶液のために記載したものの中から選択して用いることができる。前処理溶液で用いるものと同一でも異なっても良いが、好ましくは、前処理溶液と貴金属イオンを含む溶液とは同一の陰イオン性界面活性剤を用いる。貴金属イオンを含む溶液中の陰イオン性界面活性剤の濃度は、2～35g/Lの範囲が用いることが可能であり、好ましくは5～12g/Lの範囲である。

【0020】

上記貴金属イオンとしては、パラジウム、銀、ルテニウムなど無電解めっき用触媒として公知のものを用いることができる。公知のパラジウム-錫コロイドのようなコロイド状のものは、該貴金属イオンに含まれない。溶液には塩化パラジウムなど貴金属塩の添加により貴金属イオンを供給する。溶液中の貴金属イオンの濃度は、その塩として0.01～2g/Lの範囲が用いることが可能であり、好ましくは0.1～1g/Lの範囲である。

【0021】

貴金属イオンと陰イオン性界面活性剤とを溶解する溶媒として、極性溶媒を用いることができ、水が好ましい。場合により、有機溶媒と水との混合溶媒とすることができます。有機溶媒としては、上記した前処理溶液に用いるものの中から適宜選択して用いることができる。前処理溶液で用いるものと同一でも異なっても良いが、好ましくは、前処理溶液と貴金属イオンを含む溶液とは同一の有機溶媒を用いることである。貴金属イオンを含む溶液に有機溶媒と水との混合溶媒を用いる場合には、有機溶媒の濃度は、1～100g/Lの範囲が用いることが可能であり、好ましくは5～50g/L、より好ましくは10～30g/Lの範囲である。

【0022】

貴金属イオンを含む溶液には、酸成分を添加することができる。酸としては、塩酸、硫酸、硝酸などが使用できるが、塩酸が好ましい。塩酸は、0.3～13g/Lの範囲で、好ましくは、0.6～6g/Lの範囲で添加可能である。貴金属イオン含有処理液は、酸性すなわちpH0～7の間で調整される。

【0023】

前処理された被めっき材の表面に貴金属を付着させるためには、上記溶液の温度が50～80であることが好ましい。特に60～75であることが好ましい。被めっき材と該溶液との接触時間は、特に制限はないが、5分から20分の間であることが好ましい。溶液の温度を高くすると、被めっき材と前処理溶液との接触時間を短くすることができ、温度70で10分間接触することが特に好ましい。貴金属イオン含有溶液の処理方法についても特に制限はなく、被めっき材の表面を貴金属イオンを含む溶液に十分接触させることができるものであれば良い。例えば、噴霧などの方法であっても良いが、溶液中に被めっき材を浸漬する方法が好ましい。

【0024】

本発明の方法においては、貴金属を被めっき材の表面に付着させる工程の後、無電解めっき処理を行う前に、被めっき材を加熱し乾燥させる工程を含む。この場合、温度が50～150であることが好ましい。特に100～120であることが好ましい。加熱乾燥時間は、特に制限はないが、10分から60分の間であることが好ましい。

【0025】

次に、本発明の方法には、貴金属を被めっき材の表面に付着させる工程の後、無電解めっき処理を行う前に、アルカリ性水溶液により被めっき材の表面を処理する工程を含む。この場合、アルカリ性水溶液は、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩などの水溶液が挙げられる。水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムの水溶液が好ましい。水溶液中のアルカリ成分の濃度は、塩に換算して10～70g/Lの範囲が用いることが可能であり、好ましくは20～50g/Lの範囲である。アルカリ水溶液の温度は、特に制限はなく

10

20

30

40

50

、室温から50の範囲が好ましい。被めっき材とアルカリ性水溶液の接触時間は、30秒から2分の間で十分である。このアルカリ性水溶液の処理を行うことにより、理論は明確ではないが、めっき皮膜の均一な析出性および被めっき材表面との密着性が良好なめっき皮膜を析出させることができる。

【0026】

さらに、本発明の方法は、前述の処理を施し貴金属を被めっき材の表面に付着させた後に、無電解めっき処理を行う。無電解めっき液は、従来より用いられているものを用いることができ、公知の無電解ニッケルめっき液、無電解銅めっき液などにより金属を析出することができる。めっき条件などは、従来の無電解めっき処理で行うことができる。また、無電解めっき処理に引き続き、更なる無電解めっき処理または電解めっき処理により更に厚いめっき皮膜を得ることができる。10

【0027】

本発明においては、さらに前記各工程の間に被めっき材の表面を水により洗浄する工程を含んでも良い。

【0028】

本発明による無電解めっきにより、さまざまな被めっき材にめっき皮膜を析出することが可能である。とくに、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂などの樹脂基体にめっき皮膜を形成することが可能である。

【実施例】

【0029】

実施例1

被めっき材として、東レ・デュポン株式会社製の熱成形性を有するポリイミドフィルム(寸法：5cm×10cm)を用いた。

【0030】

水酸化ナトリウム34.5g、ジエチレングリコールモノブチルエーテル23.875gおよびポリエチレングリコールモノオクチルフェニルエーテルフォスフェート8.305gを水に溶解し1リットルの前処理溶液を調整した。上記被めっき材を70に加熱した前処理溶液に10分間浸漬した。

【0031】

被めっき材を前処理溶液から取り出し、室温で3分間水によりその表面を洗浄し、引き続き、塩化パラジウム0.168g、ポリエチレングリコールモノオクチルフェニルエーテルフォスフェート8.305g、ジエチレングリコールモノブチルエーテル23.875gおよび塩酸87.5gを水に溶解し1リットルとした貴金属イオン含有溶液に10分間浸漬した。このとき該溶液は70に加熱してあった。これにより、被めっき材の表面にパラジウムが付着した。30

【0032】

その後、パラジウムが付着した被めっき材を室温で2分間水により洗浄し、更に、脱イオン水により室温で1分間洗浄した。続いて、被めっき材を120で30分間の加熱乾燥を行い、水による表面洗浄後、水酸化ナトリウム34.5g/Lの水溶液に室温で1分間浸漬した。40

【0033】

さらに、被めっき材は、水による洗浄後、公知のNIPOSIT(商標)468無電解ニッケルめっき液(ローム・アンド・ハース電子材料製)により無電解めっき処理された。得られたニッケルめっき皮膜の外観をその均一性および膨れの有無を目視により確認した。析出したニッケルめっき皮膜は、約0.2μmの厚さの均一で膨れのないものであった。

【0034】

剥離性試験

実施例1で得られたニッケルめっき皮膜について密着性を次の方法により確認した。

析出したニッケルめっき皮膜表面にニチバン株式会社製セロテープ(登録商標)CT150

8を十分に圧着した後、該セロテープ(登録商標)をすばやく引き剥がした。この時、該セロテープ(登録商標)と共にニッケルめっき皮膜が剥がされず被めっき材の表面に残留するか、該セロテープ(登録商標)と共にニッケルめっき皮膜が剥がれ被めっき材表面に残留しないかにより、ニッケルめっき皮膜の剥離性を評価した。

【0035】

密着性試験

実施例1で得られた被めっき材を、さらに加熱乾燥後、その表面を酸洗浄し、次いで、電解硫酸銅めっき処理をした。用いた電解銅めっき液は公知のELECTROPOSIT(商標)1100電解銅めっき(ローム・アンド・ハース電子材料製)であった。得られた銅めっき皮膜は膜厚が18μmであり、その皮膜に膨れは見られなかった。この銅めっき皮膜を1cm幅で切断し、プリント配線板試験方法JIS C5012に準拠し、角度90°で引き上げ速さ50mm/minにより試験機によりその密着強度を測定した。その結果、密着強度は0.196N/mm(0.20kgf/cm)であった。

10

【0036】

実施例2-4

実施例1の前処理溶液に用いたポリエチレングリコールモノオクチルフェニルエーテルフォスフェートに換えて表1に記載の陰イオン性界面活性剤を含む前処理溶液を用いた以外は、実施例1に記載の方法により剥離性及び密着性試験を行った。その結果を表2に示す。

【0037】

【表1】

20

表1

	陰イオン性界面活性剤及び添加量
実施例2	2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸ナトリウム 6g/L
実施例3	ナトリウム アルキルベンゼン スルホネート 6g/L
実施例4	2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3g/L; ナトリウム アルキルベンゼン スルホネート 3g/L

30

【0038】

比較例1

貴金属イオン含有溶液処理の後の加熱乾燥処理及びアルカリ水溶液処理を行わなかった以外、実施例1と同様の処理を行った。その結果を表2に示す。

【0039】

比較例2

貴金属イオン含有溶液処理の後のアルカリ水溶液処理を行わなかった以外、実施例1と同様の処理を行った。その結果を表2に示す。

40

【0040】

比較例3

被めっき材をポリカーボネート板を用いた以外は、実施例1と同様の処理を行った。しかし、当該前処理溶液によっては、その表面を膨潤させることができなかった。

【0041】

【表2】

表2

	析出均一性	膨れ	剥離性	密着性 N/mm (Kgf/cm)
実施例1	良好	なし	剥離なし	0.196(0.20)
実施例2	良好	なし	剥離なし	0.147(0.15)
実施例3	良好	なし	剥離なし	0.137(0.14)
実施例4	良好	なし	剥離なし	0.157(0.16)
比較例1	良	なし	剥離する	未計測
比較例2	良	なし	剥離する	未計測

10

【0042】

上記結果より、本発明の方法によれば、均一かつ良好な密着性を有するめっき皮膜が形成されたことがわかる。

【0043】

20

すなわち、従来行われていた樹脂の表面粗化を行うことなく、かつ、コロイド触媒などの錫を含む触媒溶液を用いることなく、平滑な樹脂表面に対して、均一かつ良好な密着性を有するめっき皮膜を形成することができた。このためには、触媒として作用する非コロイド系貴金属を提供する溶液に陰イオン性界面活性剤を含むことが必要であることが理解される。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭62-198192(JP,A)
特開2004-238731(JP,A)
特開平02-011774(JP,A)
特開2006-070319(JP,A)
特表平02-504093(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 18/00 - 20/08