

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-13671
(P2010-13671A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 18/26 (2006.01)	C 2 3 C 18/26	4 K O 2 2
C 2 3 C 18/16 (2006.01)	C 2 3 C 18/16	A
C 2 3 C 18/20 (2006.01)	C 2 3 C 18/20	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-172164 (P2008-172164)	(71) 出願人	000010098
(22) 出願日	平成20年7月1日(2008.7.1)		アルプス電気株式会社
			東京都大田区雪谷大塚町1番7号
		(74) 代理人	100081282
			弁理士 中尾 俊輔
		(74) 代理人	100085084
			弁理士 伊藤 高英
		(74) 代理人	100095326
			弁理士 畑中 芳実
		(74) 代理人	100115314
			弁理士 大倉 奈緒子
		(74) 代理人	100117190
			弁理士 玉利 房枝
		(74) 代理人	100120385
			弁理士 鈴木 健之

最終頁に続く

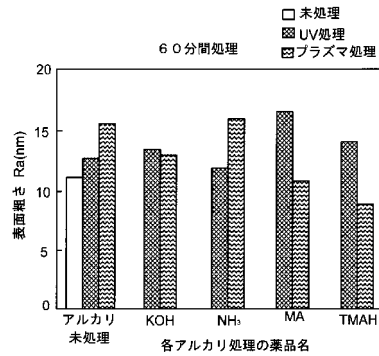
(54) 【発明の名称】 めっき前処理方法およびパターンめっきされたフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】めっきパターンの密着性に関して高い信頼性を得ることができるめっき前処理方法およびパターンめっきされたフィルムの製造方法を提供する。

【解決手段】本発明のパターンめっきされたフィルムの製造方法は、液晶ポリマーフィルムに対してめっき前処理工程、触媒処理工程およびめっき工程を順に行って液晶ポリマーフィルムの表面上にめっきパターンを形成する。めっき前処理工程においては、本発明のめっき前処理方法として、液晶ポリマーフィルムの表面にプラズマ処理を行なった後にTMAH処理を行なう。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

液晶ポリマーフィルムの表面にプラズマ処理を行なった後に T M A H 処理を行なうことを特徴とするめっき前処理方法。

【請求項 2】

液晶ポリマーフィルムに対してめっき前処理工程、触媒処理工程およびめっき工程を順に行って前記液晶ポリマーフィルムの表面上にめっきパターンを形成するパターンめっきされたフィルムの製造方法であって、

前記めっき前処理工程においては、前記液晶ポリマーフィルムの表面にプラズマ処理を行なった後に T M A H 処理を行なう

ことを特徴とするパターンめっきされたフィルムの製造方法。

【請求項 3】

前記触媒処理工程においては、塩化スズを用いた触媒処理および塩化パラジウムを用いた触媒処理をそれぞれ 1 回または 2 回以上行ない、

前記めっき工程においては、無電解銅めっきを行う

ことを特徴とする請求項 2 に記載のパターンめっきされたフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、めっき前処理方法およびパターンめっきされたフィルムの製造方法に係り、特に、フィルム基板となる液晶ポリマーフィルムの表面に無電解銅めっきを施して回路パターンを形成する際に好適に利用できるめっき前処理方法およびパターンめっきされたフィルムの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

一般的なフレキシブル配線板においては、絶縁基板となるフィルム基板の表面に回路パターンがめっき形成されている。フィルム基板の材質としては種々のものが挙げられるが、低吸湿性、高耐熱性、電気絶縁性および高周波特性に優れていることから、このフィルム基板としては液晶ポリマーフィルムが選択されることが多い。ただし、一般にフィルム基板とめっき膜との接合性は悪く、液晶ポリマーフィルムについても同様である。そのため、回路パターンのめっき処理を行なう前にめっき前処理を施し、フィルム基板の表面改質を図ってめっきパターンとの密着性を高める必要がある。

【0003】

従来のフレキシブル配線板の製造方法の一工程である従来のめっき前処理工程においては、液晶ポリマーフィルムの表面改質を行なうため、アルカリ処理、UV（紫外線）処理、プラズマ処理などの表面改質処理が施されていた。この表面改質処理は、ポリイミドフィルムなどの液晶ポリマーフィルム以外のフィルムについても行なわれることが多いため、ポリイミドフィルムなどに用いている表面改質処理を参考にすることが多い。

【0004】

【特許文献 1】 特開平 5 - 279497 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、ポリイミドフィルムなどに用いている表面改質処理の条件が液晶ポリマーフィルムに対してもそのまま利用することができるというわけではない。そのため、従来のめっき前処理方法を用いても液晶ポリマーフィルムの表面改質が最適に行なわれず、めっきパターンとの密着性を高めることが困難であるという問題があった。

【0006】

また、前述の表面改質処理は複数あるので、従来のめっき前処理方法においては複数の表面改質処理を組み合わせるめっき前処理を行なうことも多い。しかし、複数の表面改質

10

20

30

40

50

処理を適当に組み合わせるとめっき前処理を行なうと、液晶ポリマーフィルムの表面が粗くなり過ぎてかえってめっきパターンの密着性が悪化するという問題があった。例えば、液晶ポリマーフィルムの表面にUV処理またはプラズマ処理を行なった後にKOH（水酸化カリウム）溶液によるアルカリ処理を行なうめっき前処理法があるが、これでは液晶ポリマーフィルムの表面が粗くなり、めっきパターンとの密着性もあまり向上しないという報告がある。このように、液晶ポリマーフィルムにおける最適な表面改質処理の条件および組み合わせについては、従来のめっき前処理法からは予想するのが難しい。

【0007】

そこで、本発明はこれらの点に鑑みてなされたものであり、液晶ポリマーフィルムの表面の平坦度を低下させず、かつ、めっきパターンの密着性に関して高い信頼性を得ることができるめっき前処理方法およびパターンめっきされたフィルムの製造方法を提供することを本発明の目的としている。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

前述した目的を達成するため、本発明のめっき前処理方法は、その第1の態様として、液晶ポリマーフィルムの表面にプラズマ処理を行なった後にTMAH処理を行なうことを特徴としている。

【0009】

本発明の第1の態様のめっき前処理方法によれば、液晶ポリマーフィルムの表面の平坦度を悪化させずにめっきの密着性（濡れ性）を向上させることができる。

20

【0010】

また、前述した目的を達成するため、本発明のパターンめっきされたフィルムの製造方法は、その第1の態様として、液晶ポリマーフィルムに対してめっき前処理工程、触媒処理工程およびめっき工程を順に行って液晶ポリマーフィルムの表面上にめっきパターンを形成するパターンめっきされたフィルムの製造方法であって、めっき前処理工程においては、液晶ポリマーフィルムの表面にプラズマ処理を行なった後にTMAH処理を行なうことを特徴としている。

【0011】

本発明の第1の態様のパターンめっきされたフィルムの製造方法によれば、液晶ポリマーフィルムの表面の平坦度を悪化させずにめっき工程におけるめっきの密着性（濡れ性）を向上させることができる。なお、パターンめっきされたフィルムとは、フレキシブル配線板に代表されるようなフィルム基板にパターンめっきが施されたものをいう。

30

【0012】

本発明の第2の態様のパターンめっきされたフィルムの製造方法は、第1の態様のパターンめっきされたフィルムの製造方法において、触媒処理工程においては、塩化スズを用いた触媒処理および塩化パラジウムを用いた触媒処理をそれぞれ1回または2回以上行ない、めっき工程においては無電解銅めっきを行うことを特徴としている。

【0013】

本発明の第2の態様のパターンめっきされたフィルムの製造方法によれば、液晶ポリマーフィルムの表面に密着性の高いめっきパターンを形成することができる。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明のめっき前処理方法およびパターンめっきされたフィルムの製造方法によれば、液晶ポリマーフィルムの表面の平坦度を悪化させずにめっきの密着性（濡れ性）を向上させることができるので、めっきパターンの密着性に関して高い信頼性が得られるという効果を奏する。

【実施例】

【0015】

以下、本発明のパターンめっきされたフィルムの製造方法およびめっき前処理方法の一実施例を説明する。

50

【0016】

本実施例のパターンめっきされたフィルムの製造方法は液晶ポリマーフィルムの表面上にめっきパターンを形成してパターンめっきされたフィルムを製造する方法であり、めっき前処理工程、触媒処理工程およびめっき工程を順に備えている。本実施例におけるパターンめっきされたフィルムの具体例としてはフレキシブル配線板が設定されており、パターンめっきされるフィルムとしては液晶ポリマーフィルムが設定されており、フィルムに施されるめっきパターンは回路パターンが設定されている。

【0017】

めっき前処理工程においては、本実施例のめっき前処理方法として、液晶ポリマーフィルムの表面にプラズマ処理を行なった後にTMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド)処理を行なう。めっき前処理条件は以下の通りとなっている。液晶ポリマーフィルムとしては株式会社クラレのベクスター(登録商標)を用いた。液晶ポリマーフィルムの厚さは100 μ mである。プラズマ処理については、処理気圧を大気圧から10Paまで減圧した後に約10mAの直流放電を行い、2分間処理した。プラズマ改質装置としては、メイワフォーシス株式会社製SEDEソフトエッチング装置を用いている。TMAH処理に用いるTMAH水溶液は2.7mol/Lで25に設定されており、その処理時間は1時間である。なお、TMAH水溶液の濃度は、1.3mol/Lないし5.4mol/Lの範囲であることが望ましく、また処理時間は30分より長く、90分より短いことが望ましい。また、濃度が低すぎる若しくは処理時間が短すぎると十分に密着力が向上せず、また濃度が高すぎる若しくは処理時間が長すぎても密着力が低下することに留意する。

10

20

【0018】

なお、本実施例のめっき前処理方法の比較実験として、プラズマ処理の代わりにUV処理を行ない、TMAH処理の代わりに他のアルカリ処理またはアルカリ未処理を行なった。UV処理は、セン特殊光源株式会社製の卓上型光表面処理装置(型番:PL16-110)を用いて行なわれた。この卓上型光表面処理装置は110W低圧水銀ランプを採用している。試料となる液晶ポリマーフィルムとの光源距離を3cmに設定し、UV処理時間を3分間に設定する。また、UV波長は185nmおよび254nmに設定しておく。他のアルカリ処理としては、KOH(水酸化カリウム)水溶液(0.1mol/L、70)、NH₃(アンモニア)水溶液(16.51mol/L、25)およびMA(メチルアミン)水溶液(8.1mol/L、25)が選択されており、それらの処理時間は1時間である。

30

【0019】

触媒処理工程においては、塩化スズ(SnCl₂)を用いた触媒処理および塩化パラジウム(PdCl₂)を用いた触媒処理をそれぞれ1回または2回以上行なう。本実施例においては、5 \times 10⁻³mol/L(塩酸酸性)のSnCl₂処理を室温において3分間行い、3 \times 10⁻³mol/L(塩酸酸性)のPdCl₂処理を30において2分間行なう。また、前述のSnCl₂処理およびPdCl₂処理を2回ずつ行なう。

【0020】

めっき工程においては、無電解銅めっきを行う。めっき液については、銅を約2.5g/L(0.039mol/L)およびニッケルを約0.138g/L(0.0023mol/L)だけ添加している。また、このめっき液は、錯化剤として酒石酸ナトリウムカリウム4水和物(ロッシェル塩)、還元剤として約0.2%のホルムアルヒドを含んでいる。めっき液のpH調整は水酸化ナトリウム(NaOH)で行う。めっき液は水酸化ナトリウムを約1.5g/L含んでおり、そのpHは約12.6に設定されている。そのほか、このめっき液は約0.1%のキレート剤を含んでいる。めっき条件については、めっき温度が30、めっき液の浸漬時間が1時間である。このめっき処理により得られた銅めっきパターン(回路パターン)の膜厚は約1 μ mであった。

40

【0021】

次に、図1から図4を用いて、本実施例のフレキシブル配線板(パターンめっきされた

50

フィルム)の製造方法およびめっき前処理方法の作用を説明する。

【0022】

図1は、プラズマ処理またはUV処理後に行なった各アルカリ処理(アルカリ未処理も含む。)と液晶ポリマーフィルムの表面粗さとの関係を示しており、図2はプラズマ処理またはUV処理および各アルカリ処理(アルカリ未処理も含む。)された液晶ポリマーフィルムにおけるXPS(X線光電子分光)のピーク面積の変化を示している。液晶ポリマーフィルムの表面状態の評価方法としては、走査型プローブ顕微鏡のDFM(ダイナミックフォースモード)により表面形状を観察し、XPSにより表面状態を評価した。なお、走査型プローブ顕微鏡はセイコーインスツル株式会社製のSPI3700、SPA300を用いて行ない、XPSは日本電子株式会社製のマイクロ光電子分光装置JPS-9200を用いて行なった。

10

【0023】

図1に示すように、めっき前処理を行なう前の液晶ポリマーフィルム(図1左の棒グラフ)とUV処理またはプラズマ処理後に行なった各アルカリ処理(アルカリ未処理も含む。)とを比較すると、プラズマ処理後のTMAH処理を除き、いずれも液晶ポリマーフィルムの表面粗さがほぼ変化なし、または、悪化していることがわかる。それに対し、プラズマ処理後のTMAH処理については、液晶ポリマーフィルムの表面粗さが10.9 μm から8.6 μm (未処理の粗さを100%として79%)に大幅に小さくなっているのがわかる。また、各アルカリ処理(アルカリ未処理も含む。)におけるUV処理とプラズマ処理とを比較すると、UV処理とプラズマ処理との間の優位性につき規則性がないこともわかる。このことから、プラズマ処理後のTMAH処理については、液晶ポリマーフィルムの表面が未処理状態よりも平坦になり、その表面が良好に改質されたと言える。

20

【0024】

また、図2に示すように、プラズマ照射後にTMAH処理したサンプル(液晶ポリマーフィルム)における酸素(01s)スペクトルの532.2eVについてのピーク面積が400以上の値であり、他の処理のサンプルにおける532.2eVについてのピーク面積(50~250程度)と比して大きく増加していることがわかる。さらに、プラズマ照射後にTMAH処理したサンプルにおける酸素(01s)スペクトルのピーク面積の合計が500近傍であり、他の処理のサンプルにおけるピーク面積(400以下の値)よりも大きくなっていることがわかる。以上から、プラズマ照射後にTMAH処理したサンプルの表面にはカルボキシル基やヒドロキシル基などの酸素を多く含む官能基が多く形成されていると推測することができ、その結果、液晶ポリマーフィルムの表面の密着性を向上させていると考えることができる。

30

【0025】

また、表面状態の評価として、対水接触角の測定もあわせて行なった。その結果が図3である。図3は、プラズマ処理またはUV処理後に行なった各アルカリ処理(アルカリ未処理も含む。)と液晶ポリマーフィルムの表面の対水接触角との関係を示している。なお、対水接触角の測定は協和界面化学株式会社製のDM100を用いて行なった。

【0026】

図3に示すように、めっき前処理を行なう前の液晶ポリマーフィルム(図3左の棒グラフ)とUV処理またはプラズマ処理後に行なった各アルカリ処理(アルカリ未処理も含む。)とを比較すると、いずれのめっき前処理であっても対水接触角は減少しており、親水性が向上していることがわかる。めっき前処理を行なう前の液晶ポリマーフィルムの対水接触角が約99度であるのに対し、UV処理またはプラズマ処理後に各アルカリ処理(アルカリ未処理も含む。)を行なった液晶ポリマーフィルムの対水接触角は、プラズマ処理後のTMAH処理を除き、約40度前後になっている。また、プラズマ処理後にTMAH処理を行なった液晶ポリマーフィルムの対水接触角は約10度であり、他の処理と比較して対水接触角がさらに小さくなっているのがわかる。これは、親水性の官能基が増加しているためと考えられる。このことから、プラズマ処理後のTMAH処理については、液晶ポリマーフィルムの表面の親水性が著しく向上することによって、触媒およびめっきの密

40

50

着性（濡れ性）が向上したと言える。

【0027】

つまり、本実施例のフレキシブル配線板（パターンめっきされたフィルム）の製造方法のめっき前処理工程においては、液晶ポリマーフィルムの表面に対するめっき前処理方法として、プラズマ処理を行なった後にTMAH処理を行なうことが最も望ましい。これにより、液晶ポリマーフィルムの表面粗さおよび対水接触角のどちらも最も小さくすることができるので、液晶ポリマーフィルムの表面の平坦度を悪化させずにめっきの密着性（濡れ性）を向上させることができる。

【0028】

次に、めっき工程の終了後、液晶ポリマーフィルムの表面に形成されためっきパターンの密着性を測定するため、めっきパターンが形成された液晶ポリマーフィルム（フレキシブル配線板）を熱処理してセバスチャン引張試験を行なった。その結果が図4である。図4は、プラズマ処理後における各アルカリ処理時間と液晶ポリマーフィルムに形成された回路パターンの密着強度との関係を示している。なお、熱処理条件は、窒素雰囲気下において200・1時間である。セバスチャン引張試験は、QUAD GROUP社製のセバスチャン引張試験機（セバスチャンIV型）を用いて実施した。

10

【0029】

図4に示すように、TMAH処理を除いて、おおむね、アルカリ処理時間にかかわらず図1に示した表面粗さが粗くなるほど密着強度が高くなる傾向にあることがわかる（なお、図1はアルカリ処理時間が1時間の表面粗さを示している）。KOH処理を90分行った場合の密着強度が極端に高いのは、KOH処理を90分行った液晶ポリマーフィルムの表面粗さが他のアルカリ処理を施した液晶ポリマーフィルムよりも極端に粗くなっていたからであり、本発明の目的である平坦度の向上にはあてはまらない。それに対し、TMAH処理については、他のアルカリ処理を行なった場合と比較しても、密着強度が高い傾向にあることがわかる。特に、TMAH処理時間が30分においては密着強度が約25MPa、60分においては密着強度が約31MPaとなっている。これは、プラズマ処理のみの密着強度（約8MPa）と比較して3～4倍も強度が増大していることがわかる。また、一般的に、ガラスエポキシ基板に回路パターンを形成した場合の密着強度が約12MPaであり、液晶ポリマーフィルムにおける希望密着強度が約15MPaであることを鑑みると、プラズマ処理後のTMAH処理については、密着強度が著しく向上したと言える。

20

30

【0030】

つまり、本実施例のめっき前処理工程の終了後、前述の触媒処理工程およびめっき工程を行なうことにより、液晶ポリマーフィルムの表面に密着性の高いめっきパターンを形成することができる。

【0031】

すなわち、本実施例のめっき前処理方法およびパターンめっきされたフィルムの製造方法によれば、液晶ポリマーフィルムの表面の平坦度を悪化させずにめっきの密着性（濡れ性）を向上させることができるので、めっきパターンの密着性に関して高い信頼性が得られるという効果を奏する。

40

【0032】

なお、本発明は、前述した実施例などに限定されるものではなく、必要に応じて種々の変更が可能である。

【0033】

例えば、本実施例のパターンめっきされたフィルムについては、具体例としてフレキシブル配線板を選択しているが、他の実施例においては本実施例で選択したフレキシブル配線板以外のものを選択しても良い。いいかえると、本発明のパターンめっきされたフィルムについては、液晶ポリマーフィルムの表面にめっきパターンが形成されているものであればいずれも選択することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 4 】

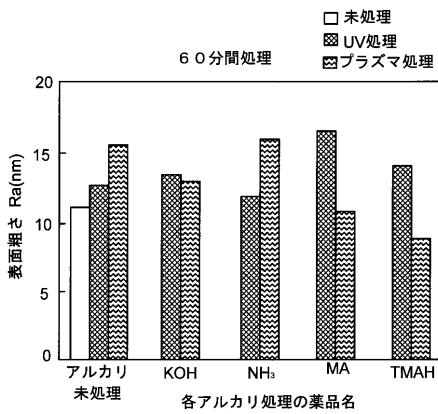
【 図 1 】 プラズマ処理またはUV処理後に行なった各アルカリ処理（アルカリ未処理も含む。）と液晶ポリマーフィルムの表面粗さとの関係を示すグラフ

【 図 2 】 プラズマ処理またはUV処理後に行なった各アルカリ処理（アルカリ未処理も含む。）と液晶ポリマーフィルムの表面状態をXPS測定結果から示すグラフ

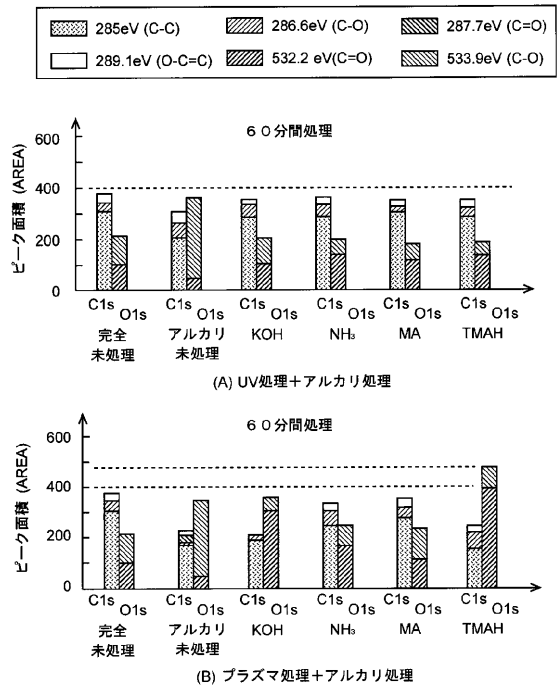
【 図 3 】 プラズマ処理またはUV処理後に行なった各アルカリ処理（アルカリ未処理も含む。）と液晶ポリマーフィルムの表面の対水接触角との関係を示すグラフ

【 図 4 】 各アルカリ処理における処理時間と液晶ポリマーフィルムに形成された回路パターンの密着強度との関係を示すグラフ

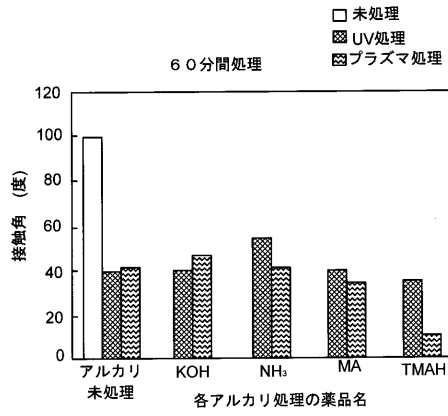
【 図 1 】



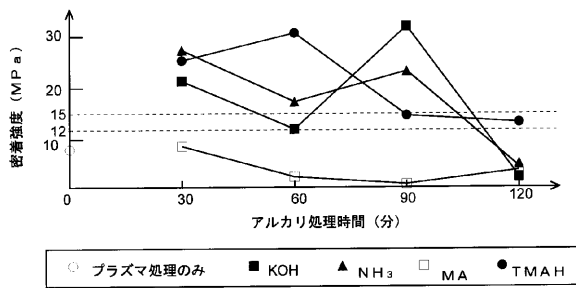
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(74)代理人 100123858

弁理士 磯田 志郎

(74)代理人 100148068

弁理士 高橋 洋平

(72)発明者 三森 健一

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

(72)発明者 柴田 正実

山梨県甲府市武田4丁目3番11号 国立大学法人山梨大学内

Fターム(参考) 4K022 AA13 AA32 AA42 BA08 CA02 CA04 CA06 CA07 CA12 CA13
CA18 CA21 CA22 DA01 DB06 DB07