

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年1月9日 (09.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/002780 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 18/18 (72) 発明者: 伊森 徹 (IMORI, Toru); 〒319-1535 茨城県 北茨城市華川町臼場 187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内 Ibaraki (JP). 関口 淳之輔 (SEKIGUCHI, Junnosuke); 〒319-1535 茨城県 北茨城市華川町臼場 187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03865
- (22) 国際出願日: 2002年4月18日 (18.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 加々美 紀雄, 外 (KAGAMI, Norio et al.); 〒107-0052 東京都 港区赤坂 4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): CN, KR.
特願2001-195855 2001年6月28日 (28.06.2001) JP
特願2001-231129 2001年7月31日 (31.07.2001) JP
- (71) 出願人: 株式会社日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8407 東京都 港区虎ノ門二丁目 10番1号 Tokyo (JP). 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: SURFACE TREATMENT AGENT, ARTICLE SURFACE-TREATED THEREWITH AND METHOD OF NICKEL PLATING USING THE AGENT

(54) 発明の名称: 表面処理剤、それを用いた表面処理物及び無電解ニッケルめっき方法

(57) Abstract: A surface treatment agent which comprises a liquid prepared by mixing or reacting a noble metal compound with a silane coupling agent having a functional group capable of capturing a metal in the molecule thereof; and the surface treatment agent further comprising an oxidizing agent, which has improved stability. The surface treatment agent allows the reduction of the make-up frequency for a catalyst liquid for use in, for example, an electroless nickel plating on copper or a copper alloy, and is improved in stability, and further improves the wettability of a surface, in particular, of a metal.

(57) 要約:

銅あるいは銅合金上に無電解ニッケルめっきを行う際等に使用する触媒液の建浴頻度を少なくできる表面処理液剤を提供し、該表面処理剤の安定性を向上することすることを目的とする。

表面処理剤は、一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させて得られた液からなり、さらに酸化剤を添加することにより、安定性が向上する。またさらに、本表面処理剤は表面、特に金属表面の濡れ性を向上させる作用も有する。



WO 03/002780 A1

明 細 書

表面処理剤、それを用いた表面処理物及び無電解ニッケルめっき方法

技術分野

5 本発明は、表面処理剤、それを用いた表面処理物、及びそれを用いて銅あるいは銅合金を表面処理して、無電解ニッケルめっきする方法に関する。

さらに詳しくは、本発明は、無電解めっきの触媒となる貴金属を捕捉する機能とめっき基体上に固着する機能を同一分子内に併せ有するシランカップリング剤と、貴金属化合物を混合もしくは反応させた液からなる表面処理剤、さらに、酸
10 化剤を添加することにより、液安定性を向上させた表面処理剤、並びにそれらを用いた表面処理物及び無電解ニッケルめっき方法に関するものである。

背景技術

無電解めっき法は導電性のない下地に金属被膜を形成する方法の一つであり、
15 樹脂基板にプリント配線を形成する方法などに利用されている。この無電解めっきの前処理としては、パラジウムなどの貴金属を触媒としてあらかじめ下地に付着させておく活性化と呼ばれる方法が一般的である。これまで、 SnCl_2 の塩酸性水溶液で処理した後 PdCl_2 水溶液に浸漬処理してPdを吸着させたり、
20 Sn とPdを含んだコロイド溶液によりPdを表面に担持させる方法が使われてきた。これらの方法は毒性が高い Sn を使用することや処理工程が複雑であるなど問題が多い。

銅あるいは銅合金上に無電解ニッケルめっきを行うためには触媒の付与が必要であり、一般的には塩化パラジウムの塩酸溶液への浸漬による置換めっきでパラジウムを付与する方法が使われている。しかしこの方法の場合、置換反応により
25 溶出した銅が触媒液中に徐々に蓄積するため、液平衡の関係で溶出した銅が置換反応の妨げとなってくる。

そのため触媒液を反復使用して触媒付与をある一定時間で行い続けていると、ある時点で無電解ニッケルめっきを行うのに十分な量のパラジウム触媒が付着しなくなり、新しい触媒液の建浴が必要となる。パラジウムは高価な貴金属であり

、建浴頻度が多くなるほどそれだけ使用量が多くなるため、この建浴頻度を減らす方法が求められていた。

- また、最近、無電解めっきの触媒であるPdなどの貴金属を担持させる方法として、これらの貴金属類と錯体を形成できる官能基を有するシランカップリング剤を使った方法がいろいろと提案されている（特公昭59-52701、特開昭60-181294、特開昭61-194183、特開平3-44149号公報）。本発明者らも、シランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させためっき表面処理剤を使った方法について、いくつか提案している（特願2000-1645、特願2000-238047号公報）。
- 10 しかし、これらの液には、経時変化を起こしやすく、沈殿が発生するなど液安定性が不十分であるという問題点があった。

発明の開示

- 本発明は、無電解めっきのための表面処理剤のこうした問題点を改善することを技術的課題とするものである。すなわち、無電解ニッケルめっきを行う際に使用する触媒液の建浴頻度を少なくする表面処理剤を提供することを目的とし、またその表面処理剤を用いた無電解ニッケルめっき方法を提供することを目的とする。また、前記表面処理剤の液安定性を改善することを目的とするものである。
- 15

- 本発明者らは鋭意検討した結果、前記表面処理剤として金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤を利用することが建浴頻度を少なくするのに有用であることを見だし本発明に至った。
- 20

- また、前記貴金属化合物とそれを捕捉する機能を有するシランカップリング剤をあらかじめ混合もしくは反応させた液の経時変化の原因は、貴金属化合物の還元反応にあることを突きとめた。そして対策として、酸化剤を加えることにより経時変化が抑制され、液安定性が向上することを見出し本発明に至った。
- 25

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) 一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させて得られた液からなる表面処理剤。

(2) 一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金

属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に酸化剤を添加してなる表面処理剤。

(3) 一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤がアゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の表面処理剤。

(4) 金属捕捉能を持つ官能基がイミダゾール基であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の表面処理剤。

(5) 貴金属化合物がパラジウム化合物であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の表面処理剤。

10 (6) シランカップリング剤と貴金属化合物を以下に示す重量比であらかじめ混合もしくは反応させたことを特徴とする前記(1)又は(2)記載の表面処理剤。

$$1/10 < (\text{シランカップリング剤} / \text{貴金属化合物}) < 5/1$$

(7) 酸化剤が過硫酸塩であることを特徴とする前記(2)記載の表面処理剤。

15 (8) 表面処理剤のpHが2.0以下であることを特徴とする前記(2)記載の表面処理剤。

(9) 前記(1)～(7)のいずれか一つに記載の表面処理剤で銅あるいは銅合金を前処理した後、無電解ニッケルめっきすることを特徴とする無電解ニッケルめっき方法。

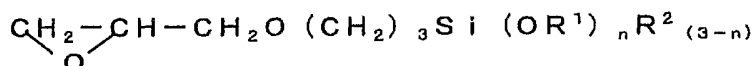
20 (10) 前記(1)～(7)のいずれか一つに記載の表面処理剤で処理された表面処理物。

本発明においては、前記特定のシランカップリング剤を用いることが重要である。すなわち、金属捕捉能を持つ官能基が分子内に存在することにより、めっき触媒の活性を効果的に発現する電子状態、配向を取ることが可能となり、シランカップリング剤であることにより被めっき材との密着性を発現することが可能となる。またさらに、本発明の表面処理剤は表面、特に金属表面の濡れ性を向上させる作用も有する。

本発明の表面処理剤に使用する金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤としては、これらに制限されるものではないが、アミノ基、カルボキシ

ル基、アゾール基、水酸基、メルカプト基などを有するシランカップリング剤が挙げられる。これらの中でもアゾール基を有するものが好ましい。さらに、アゾール基としては、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、ベンダゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。中でもイミダゾール基が特に好ましい。また、前記シランカップリング剤とは、前記貴金属イオン捕捉基の他に、 $-SiX_1X_2X_3$ 基を有する化合物であり、 X_1 、 X_2 、 X_3 はアルキル基、ハロゲンやアルコキシ基などを意味し、被めつき物への固定が可能な官能基であれば良い。 X_1 、 X_2 、 X_3 は同一でもまた異なっても良い。

このようなシランカップリング剤自体は公知である。例えば、特開平 6-256358 号公報にはアゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応で得られたシランカップリング剤が開示されている。また、このような含窒素複素環式アゾール化合物と反応させるエポキシ基含有シラン化合物としては、



(式中、 R^1 、 R^2 は水素又は炭素数が 1~3 のアルキル基、 n は 1~3 の整数) で示されるエポキシシランカップリング剤が好ましい。

前記アゾール化合物と前記エポキシ基含有シラン化合物との反応は、特開平 6-256358 号公報に説示されている条件で行うことができる。例えば、80~200℃でアゾール化合物 1 モルに対して 0.1~10 モルのエポキシ基含有シラン化合物を滴下して 5 分~2 時間反応させる。その際、溶媒は特に不要であるが、クロロホルム、ジオキサンメタノール、エタノール等の有機溶媒を用いてもよい。

本発明に使用する金属捕捉能を有するシランカップリング剤のその他の例として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -

β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

また、前記貴金属化合物としては、無電解めっき液から銅やニッケルなどを析出させる際に触媒効果を示すパラジウム、銀、白金、金などの塩化物、水酸化物、
5 酸化物、硫酸塩、アンモニウム塩などのアンミン錯体などが挙げられるが、特にパラジウム化合物、中でも塩化パラジウムが好ましい。貴金属化合物は水溶液として用いることが好ましく、処理する溶液中の濃度は5～300 mg/Lが好ましい。特に無電解めっき液から銅あるいは銅合金表面にニッケルを析出させる場合は、貴金属化合物の処理する溶液中の濃度は、5～100 mg/Lがより好
10 ましい。

無電解めっきする下地を前記したような一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液で表面処理する場合、この液は適当な溶媒、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノール、アセトン、トルエン、エチレングリ
15 コール、ポリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサンなどやこれらを混合した溶液などに溶解させた溶液で使用できる。水を使用する場合、特に被めっき面及びめっき条件により溶液のpHを最適化する必要がある。

布状や板状の下地に対しては、浸漬処理や刷毛塗り等で表面コートした後に溶媒を揮発させる方法が一般的であるが、これに限定されるものではなく表面に均
20 一にシランカップリング剤を付着させる方法であればよい。銅あるいは銅合金に対しては、浸漬処理で表面コートした後に溶媒を揮発させる方法が一般的であるが、これに限定されるものではなく、表面に均一にシランカップリング剤を付着させる方法であればよい。付着状態によっては水洗のみで、乾燥工程を省略できる
25 場合もある。

また、粉体に対しては、浸漬処理後溶媒を揮発させて強制的に溶液中に含まれるシランカップリング剤を下地表面に付着させる方法の他にこのシランカップリング剤の均一な成膜性により浸漬処理状態で下地表面に吸着が可能であることから、処理後溶媒をろ過分離して湿った粉体を乾燥させる方法も可能である。付着

状態によっては水洗のみで、乾燥工程を省略できる場合もある。

処理する溶液中の一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤の濃度はこれに限ったものではないが、0.001～10重量%が使いやすい。0.001重量%未満の場合、基材の表面に付着する化合物量が低くなりやすく、効果が得にくい。また、10重量%を超えると付着量が多すぎて乾燥しにくかったり、粉末の凝集を起こしやすくなる。

本発明においては、一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に酸化剤を添加することにより、触媒効果を示す貴金属の還元反応による経時変化が抑制され、液の安定性が向上する。本発明に使用する酸化剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素などの過酸化物、塩化第二鉄、塩化第二銅、硝酸などがよい。その中でも過硫酸塩が特に好ましい。添加する酸化剤の濃度は、0.01～100g/Lが好ましい。0.01g/Lより少ない場合は酸化剤の効果が十分に発揮されず、また100g/Lより多い場合は被めっき基板に酸化剤による悪影響を及ぼす恐れがある。一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に酸化剤を添加することで液の安定性は向上するが、併せてpHを下げることによりさらに向上する。特にpH2.0以下にすることにより、液の安定性は向上する。またpH1.5以下にすることにより、液の安定性は大幅に向上する。

表面処理後に使用した溶剤を揮発させるにはこの溶媒の揮発温度以上に加熱して表面を乾燥すれば十分である。溶剤として水を用いた場合は乾燥工程を省略し、表面処理後水洗するだけでめっきを行うことも可能である。ただしこの際、触媒をめっき液中に持ち込まないようにするため、水洗を十分に行う必要がある。

一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物を以下に示す重量比であらかじめ混合もしくは反応させた、銅あるいは銅合金上への無電解ニッケルめっき用表面処理剤を用いると、室温(10～30℃)での前処理で無電解ニッケルめっきが可能となる。

1/10 < シランカップリング剤 / 貴金属化合物 < 5 / 1

上記の重量比が1/10未満の場合、シランカップリング剤の割合が少なすぎるため、金属捕捉能が十分に働かない。また上記の重量比が5/1を超える場合、シランカップリング剤同士の相互作用が大きくなり、やはり金属捕捉能が十分に働かない。また、一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物を以下に示す重量比であらかじめ混合もしくは反応させた

5 銅あるいは銅合金上への無電解ニッケルめっき用表面処理剤を用いると、室温(10~30℃)でのさらに短時間の前処理で無電解ニッケルめっきが可能となる。

1/2 < シランカップリング剤 / 貴金属化合物 < 2/1

10 当然のことながら、めっき前処理を行う前に被めっき面の洗浄(希硫酸洗浄など)を行っても良い。

前処理をする温度は室温で十分であるが、被めっき物によっては加熱することが有効な場合もある。当然のことながら、めっき前処理を行う前に被めっき面の洗浄を行っても良い。特に密着性を要求される場合は、従来のクロム酸などによるエッチング処理を用いても良い。めっきを行う場合に、還元剤を含む溶液で処理することが有効である場合もある。特に銅めっきの場合は、還元剤としてジメチルアミン-ボラン溶液、次亜リン酸ナトリウム溶液などで処理すると良い。また、無電解めっきを最初に行って金属薄膜を形成させ、導電性のない下地にある

15 程度の導電性を持たせた後、電気めっきや卑なる金属との置換めっきを行うことも可能である。本発明により、無電解めっきで銅、ニッケル、コバルト、スズ、

20 金などの金属をめっきすることができる。

また、本発明の表面処理剤は、めっき前処理の他、表面の濡れ性を向上させることも可能である。このような効果のある液体としては、極性が高い液体であり、特に水に対する濡れ性を大きく向上させることができる。濡れ性を向上させる

25 基材として、銅やニッケルなどに大きな効果を発現する。そして、金属表面の濡れ性が向上すると、そこにはんだや樹脂等を塗布する際、塗布性や密着性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

第1図は、表面処理剤中、銅濃度とニッケルめっきが析出するのに最低限必要な表面処理剤浸漬時間との関係を示すグラフである。

第2図は、実施例1.4に示す表面処理剤で処理された表面の濡れ性を説明する写真である。

- 5 第3図は比較例3に示す表面処理剤で処理された表面の濡れ性を説明する写真である。

発明を実施するための最良の形態

実施例1

- 10 被めっき素材として電解銅箔（厚さ20 μ m）を用い、これを5%希硫酸洗浄（1分間）、水洗後、イミダゾールと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を50mg/L、塩化パラジウムを50mg/L含んだ水溶液に20℃である一定時間浸漬、水洗し、以下に示す条件で無電解ニッケルめっきを行った。

- 15 硫酸ニッケル : 20g/L
EDTA : 10g/L
硫酸アンモニウム : 40g/L
次亜リン酸ナトリウム : 20g/L
pH : 9.0
20 浴温 : 30℃
めっき時間 : 1分間

実施例2

- 表面処理剤を、イミダゾールと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を40mg/L、塩化パラジウムを40mg/L含んだ水溶液に変えた他は実施例1と同様に無電解ニッケルめっきを行なった。

実施例3

表面処理剤を、イミダゾールと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を30mg/L、塩化パラ

ジウムを 30 mg/L 含んだ水溶液に変えた他は実施例 1 と同様に無電解ニッケルめっきを行なった。

実施例 4

5 表面処理剤をイミダゾールと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を 20 mg/L、塩化パラジウムを 20 mg/L 含んだ水溶液に変えた他は実施例 1 と同様に無電解ニッケルめっきを行なった。

比較例 1

10 表面処理剤を、塩化パラジウムを 50 mg/L、36%濃塩酸を 10 mL/L 含んだ水溶液に変えた他は実施例 1 と同様に無電解ニッケルめっきを行なった。

比較例 2

表面処理剤を、塩化パラジウムを 40 mg/L、36%濃塩酸を 10 mL/L 含んだ水溶液に変えた他は実施例 1 と同様に無電解ニッケルめっきを行なった。

15 実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 のいずれの例でも表面処理剤への浸漬時間 30 秒以内でニッケルめっきが析出した。さらに銅の溶出の影響を調べるため、表面処理剤中に塩化銅を徐々に添加した。表面処理剤中銅濃度とニッケルめっきが析出するのに最低限必要な表面処理剤浸漬時間との関係を、表 1 及び図 1 に示す。

表 1

表面処理剤中銅濃度 (mg/L)	0	300	400	500	600	700	1000	1500	2000	2500
実施例 1	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒	20 秒	40 秒	50 秒	50 秒
実施例 2	20 秒	20 秒	20 秒	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒	50 秒	60 秒	70 秒
実施例 3	20 秒	20 秒	20 秒	30 秒	30 秒	40 秒	40 秒	60 秒	80 秒	90 秒
実施例 4	30 秒	30 秒	30 秒	50 秒	60 秒	70 秒	—	—	—	—
比較例 1	20 秒	30 秒	50 秒	60 秒	70 秒	80 秒	110 秒	—	—	—
比較例 2	30 秒	70 秒	100 秒	—	—	—	—	—	—	—

表面処理剤への浸漬時間 60 秒と比較すると、一般的な塩化パラジウム・塩酸

表面処理剤を使用した比較例 1、2 の場合、塩化パラジウム濃度が 50、40 mg/L であっても銅濃度が 500、250 mg/L までしかめっきが可能でないが、実施例 1～4 に示すシランカップリング剤を含む表面処理剤の場合、同じ塩化パラジウム濃度（実施例 1、2）では銅濃度が 5 倍以上でもめっきが可能であり、また塩化パラジウム濃度が 20 mg/L（実施例 4）と低くても銅濃度が 600 mg/L までめっきが可能である。

実施例 1 及び比較例 1 の表面処理剤 100 mL に電解銅箔（30 mm × 40 mm × 20 μm）を 20℃ で 300 分間浸漬した時の銅溶出量（スターラー攪拌速度 0 及び 100 rpm）を表 2 に示す。スターラー攪拌速度 0 rpm の場合、実施例 1 の銅溶出量は比較例 1 の半分以下であり、100 rpm の場合、その差はさらに大きくなり約 1/8 となる。

表 2

	スターラー攪拌速度 (rpm)	銅溶出量 (mg/L)
実施例 1	0	22
実施例 1	100	74
比較例 1	0	52
比較例 1	100	564

以上のように、本発明の表面処理剤を使用することにより表面処理剤中への銅の溶出量が減少し、さらに表面処理剤中の銅の許容濃度も増加する結果、表面処理剤の建浴頻度を著しく減少することができ、高価なパラジウム使用量を抑制することが可能となる。

実施例 5～13

イミダゾールと γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を 40 mg/L、塩化パラジウムを 40 mg/L 含んだ水溶液に、様々な量の過硫酸ナトリウムを添加し、また pH を変化させた液の安定性を、室温放置（最長 30 日）したときの経時変化を観察することにより調べた。結果を表 2 に示す。

表2

	過硫酸ナトリウム (g/L)	pH	沈殿発生までの日数
実施例 5	0.1	1.0	沈殿発生無し
実施例 6	0.1	1.5	沈殿発生無し
実施例 7	1.0	2.0	12日
実施例 8	0.4	2.0	6日
実施例 9	1.0	2.5	2日
実施例 10	3.0	3.0	2日
実施例 11	0	2.0	1日
実施例 12	0	2.5	1日
実施例 13	0	3.0	1日

実施例 5、6 に示すように、pH 1.5 以下で過硫酸ナトリウムを添加した系
 では 30 日の室温放置でいずれも沈殿発生は無かった。また実施例 7、8 に示す
 5 ように、pH 2.0 では過硫酸ナトリウム濃度が高いほど沈殿発生までの日数が
 長くなり、酸化剤が液安定性の向上に効果を示すことがわかる。それに対し、実
 施例 11 に示すように、過硫酸ナトリウムが無添加の系では pH 2.0 でも 1 日
 で沈殿が発生した。また実施例 9、10 に示すように、過硫酸ナトリウムを多め
 に添加することで pH が 2.0 より高い場合でもわずかではあるが液安定性が向
 10 上する。表 2 を見ると、過硫酸ナトリウムの添加量が増すほど、また pH が低い
 ほど、経時変化の抑制効果が高い傾向が見られる。また、表 2 の試験後にこれら
 の液を用いて電解銅箔（厚さ 20 μ m）上に無電解ニッケルめっきを行った。処
 理は、5%希硫酸洗浄（1分間）、水洗、表面処理剤浸漬（25℃、1分間）、
 水洗、無電解ニッケルめっきの順番で行った。無電解ニッケルめっきの条件は下
 15 記の通り。無電解ニッケルめっきはいずれの液でも問題なく行うことができた。

硫酸ニッケル : 20 g/L

EDTA : 10 g/L

硫酸アンモニウム : 40 g/L

次亜リン酸ナトリウム : 20 g/L

pH	: 9.0
浴温	: 30°C
めっき時間	: 1分間

実施例 14

- 5 イミダゾールと γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル生成物であるカップリング剤を 40 mg/L、塩化パラジウムを 40 mg/L、過硫酸ナトリウムを 1.0 g/L を添加した水溶液に、ニッケルが 1 μm めっきされた銅板を室温で 1 分間浸漬した。水洗後、水に対する濡れ性を観察した。表面は部分的に変色したものの、図 1 に示すようにニッケルめっき銅板の濡れ性は大きく向上し、水のハジキは観察されなかった。

比較例 3

ニッケルが 1 μm めっきされた銅板を未処理のまま用い、水に対する濡れ性を観察した。図 2 に示すようにニッケルめっき銅板の濡れ性は悪く、水のハジキが観察された。

15

産業上の利用の可能性

以上説明したように、銅あるいは銅合金上に無電解ニッケルめっきを行うためには触媒の付与が必要であるが、従来はその触媒付与を銅あるいは銅合金上にパラジウムなどを置換めっきすることにより行ってきた。

- 20 しかし、この置換反応による触媒付着は、すでに述べたように、触媒液中に銅イオンを蓄積させて次第に触媒付着を妨げるようになり、その結果、高価な触媒液の建浴を要することとなる。これに対して、本発明の表面処理剤の場合は、置換めっきによる触媒付着でなく、銅あるいは銅合金上にシランカップリング剤が固着することにより、該シランカップリング剤に結合した触媒も同時にその銅あ
- 25 るいは銅合金上に付着することにより行われるので、銅の溶出の影響を少なくすることができ、新しい触媒液（表面処理剤）の建浴頻度を著しく低減することができる。

本発明では、さらにこの表面処理剤に酸化剤を添加することで貴金属の還元反応を抑制し、その結果液安定性が向上した。

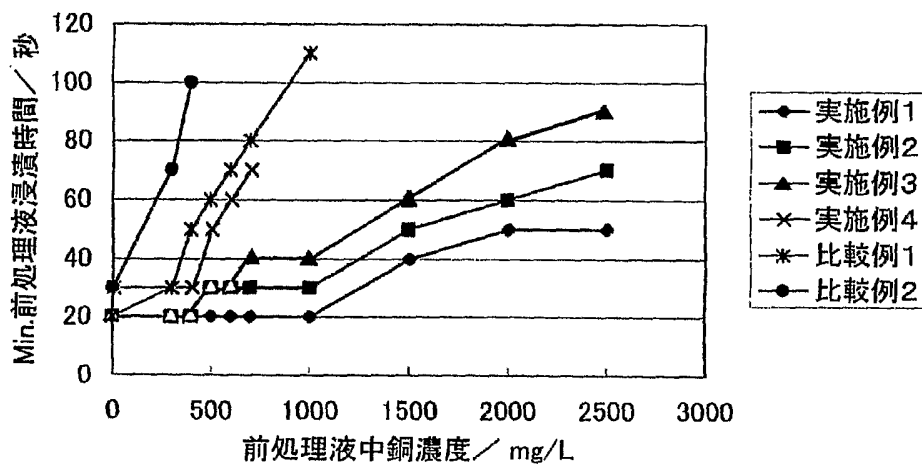
また、本発明の表面処理剤により、金属表面の濡れ性を向上することができる

。

請求の範囲

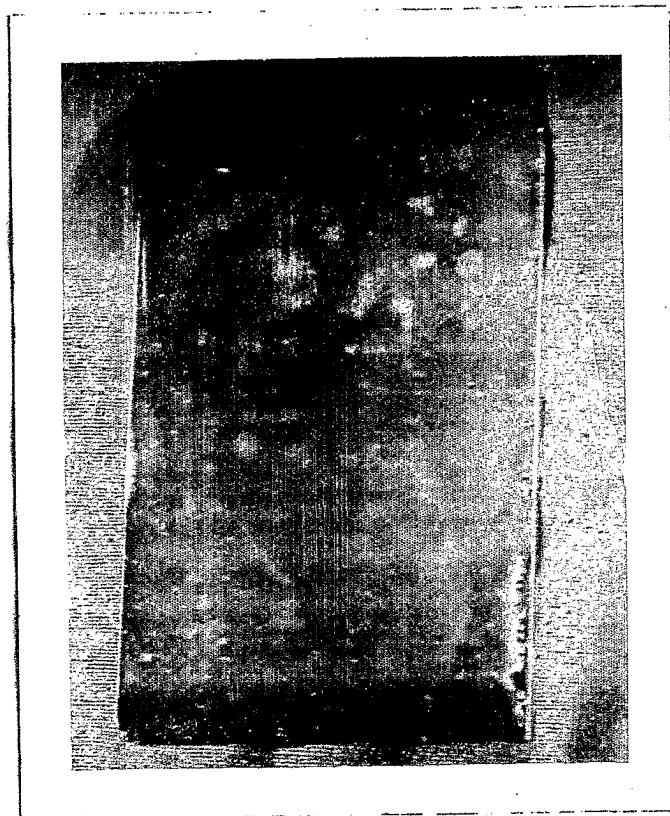
1. 一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させて得られた液からなる表面処理剤。
- 5 2. 一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液に酸化剤を添加してなる表面処理剤。
3. 一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤がアゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の表面処理剤。
- 10 4. 金属捕捉能を持つ官能基がイミダゾール基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の表面処理剤。
5. 貴金属化合物がパラジウム化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の表面処理剤。
- 15 6. シランカップリング剤と貴金属化合物を以下に示す重量比であらかじめ混合もしくは反応させたことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の表面処理剤。
 $1 / 10 < (\text{シランカップリング剤} / \text{貴金属化合物}) < 5 / 1$
7. 酸化剤が過硫酸塩であることを特徴とする請求項 2 記載の表面処理剤。
8. 表面処理剤の pH が 2.0 以下であることを特徴とする請求項 2 記載の表面
- 20 処理剤。
9. 請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の表面処理剤で銅あるいは銅合金を前面処理した後、無電解ニッケルめっきすることを特徴とする無電解ニッケルめっき方法。
10. 請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の表面処理剤で処理された表面処理物
- 25 .

FIG.1



2/3

FIG.2



3/3

FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/03865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C23C18/18		
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 C23C18/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DIALOG (WPI/L)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 4986848 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 January, 1991 (22.01.91), Claims; column 2, line 5 to column 5, line 49 & JP 1-279764 A & EP 328263 A	1, 5, 6, 9, 10 3, 4 2, 7, 8
X Y A	JP 5-156456 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 22 June, 1993 (22.06.93), Claims; Par. No. [0040] (Family: none)	1, 5, 6, 9, 10 3, 4 2, 7, 8
Y	JP 6-256358 A (Japan Energy Corp.), 13 September, 1994 (13.09.94), Claims; Par. Nos. [0007] to [0031] (Family: none)	3, 4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 07 June, 2002 (07.06.02)	Date of mailing of the international search report 18 June, 2002 (18.06.02)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C23C18/18

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 C23C18/18

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 1971-2002年
- 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
- 日本国実用新案登録公報 1996-2002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)

DIALOG (WPI/L)

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
X Y A	US 4986848 A (Hitachi Chemical Company, Ltd.) 1991.01.22, 特許請求の範囲, 第2欄第5行-第5欄第49行 & JP 1-279764 A & EP 328263 A	1, 5, 6, 9, 10 3, 4 2, 7, 8
X Y A	JP 5-156456 A (日本化学工業株式会社) 1993.06.22, 【特許請求の範囲】, 【0040】 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 9, 10 3, 4 2, 7, 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 07.06.02

国際調査報告の発送日 18.06.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
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)
金 公 彦  4E 8925
電話番号 03-3581-1101 内線 3423

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 請求の範囲の番号
Y	JP 6-256358 A (株式会社ジャパンエナジー) 1994.09.13, 【特許請求の範囲】, 【0007】 - 【031】 (ファミリーなし)	3,4