

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5083005号  
(P5083005)

(45) 発行日 平成24年11月28日 (2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日 (2012.9.14)

(51) Int. Cl.

F I

H05K 3/18 (2006.01)

H05K 3/18 B

C23C 18/30 (2006.01)

C23C 18/30

B32B 15/08 (2006.01)

H05K 3/18 E

C08J 7/04 (2006.01)

B32B 15/08 J

C08J 7/04 CERE

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-104651 (P2008-104651)  
 (22) 出願日 平成20年4月14日 (2008.4.14)  
 (65) 公開番号 特開2009-259900 (P2009-259900A)  
 (43) 公開日 平成21年11月5日 (2009.11.5)  
 審査請求日 平成22年10月6日 (2010.10.6)

(73) 特許権者 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 (74) 代理人 100091096  
 弁理士 平木 祐輔  
 (74) 代理人 100118773  
 弁理士 藤田 節  
 (74) 代理人 100101904  
 弁理士 島村 直己  
 (74) 代理人 100096183  
 弁理士 石井 貞次  
 (74) 代理人 100103931  
 弁理士 関口 鶴彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表層に貴金属を固定させた樹脂基板、その製造方法、回路基板、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂基体と、該樹脂基体の表層に一体的に形成されシアネート系ビルドアップ樹脂マトリックス中に微細な貴金属粒子が均一に分散してなる樹脂 - 金属コンポジット層を有し、該樹脂マトリックス中に該樹脂を熱処理することにより生成させたトリアジン環を有し、該樹脂 - 金属コンポジット層の厚さは10 ~ 200 nmであることを特徴とする樹脂基板。

【請求項 2】

前記トリアジン環に貴金属粒子が固定されたことを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂基板。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の樹脂基板の製造方法であって、シアネート系ビルドアップ樹脂を熱処理し樹脂中にトリアジン環を生成させる工程と、オゾン水により樹脂基体の表層を改質すると共に、貴金属錯イオン又はコロイドタイプの貴金属を含むキャタリスト液に浸漬し、樹脂マトリックス中に微細な貴金属粒子が均一に分散してなる樹脂 - 金属コンポジット層を樹脂基体と一体的に形成し、該貴金属粒子をトリアジン環によって固定させる工程とを有することを特徴とする、上記製造方法。

【請求項 4】

樹脂基体と、該樹脂基体の表面に一体的に形成されシアネート系ビルドアップ樹脂マトリックス中に微細な貴金属粒子が均一に分散してなる樹脂 - 金属コンポジット層とからな

り、該樹脂マトリックス中に該樹脂を熱処理することにより生成させたトリアジン環を有し、厚さが10～200nmである樹脂-金属コンポジット層をもつ樹脂基板上に金属配線層が配置されたことを特徴とする回路基板。

【請求項5】

請求項4に記載の回路基板の製造方法であって、シアネート系ビルドアップ樹脂を熱処理し樹脂中にトリアジン環を生成させる工程と、オゾン水により樹脂基体の表層を改質すると共に、貴金属錯イオン又はコロイドタイプの貴金属を含むキャタリスト液に浸漬し、樹脂マトリックス中に微細な貴金属粒子が均一に分散してなる樹脂-金属コンポジット層を一体的に形成し、該貴金属粒子をトリアジン環によって固定させる工程とによって樹脂基板を製造し、該貴金属粒子を核として樹脂基板の表面に無電解めっきにより金属被膜を形成し、その後該金属被膜を除去することを特徴とする、上記製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表層に貴金属を固定させた樹脂基板とその製造方法、表層に貴金属を固定させた樹脂基板からなる回路基板とその製造方法に関する。本発明の樹脂基板は、表層に貴金属を固定させているため、該貴金属が無電解めっきの核として作用し、微細配線が可能な回路基板とすることができる。

【背景技術】

20

【0002】

一般に回路基板は、樹脂基板の表面に金属配線層を配置して回路基板とする。樹脂表面に無電解めっきにより金属被膜を形成する場合には、金属被膜と樹脂との付着強度が低く、金属被膜が剥離し易いという問題があった。そのため樹脂素材に対して化学的エッチング処理を行って表面を粗面化し、その後無電解めっき処理する工程が一般に行われている。しかしエッチングによって粗面化する方法では、表面平滑性が低下するとともに、クロム酸、硫酸などの毒劇物を用いる必要があり、廃液処理などに問題がある。

【0003】

そこで下記特許文献1には、樹脂素材をオゾン溶液に接触させた後、界面活性剤とアルカリ成分を含む溶液で処理し、その後無電解めっきを行うことが記載されている。この方法によれば、オゾンによる酸化によって樹脂素材表面の二重結合が切断され、極性基が生成される。またアルカリ成分によって脆化層が除去され、界面活性剤が極性基に吸着する。そして無電解めっきに先立つ触媒処理時には、極性基に吸着している界面活性剤に触媒が吸着するため、無電解めっき時に金属が極性基に結合しやすくなり、無電解めっき被膜の付着性が向上する。

30

【0004】

また、下記特許文献2には、光触媒粉末を懸濁させた液に樹脂素材を浸漬し、液中で光を照射することで、樹脂素材の表面に極性基を形成し、その後無電解めっきする方法が記載されている。この方法によっても、無電解めっき被膜の付着性が向上する。

【0005】

40

更に、下記特許文献3には、極性基を有するマトリックス形成性物質における極性基の反応を経て形成された化合物を少なくとも含むマトリックスと、その反応の結果、極性基との相互作用の消失又は減少によりマトリックス中に析出して分散した金属微粒子と、を有する導電性被調整体が記載されている。しかしこの方法は、基体に液状体を塗布した後真空下で加熱保持することで導電性被調整体を形成するものであり、導電性被調整体と基体との付着性の信頼性が低い。また反応に長時間必要であり、生産性が低いという問題もある。

【0006】

そこで、下記特許文献4には、導電性、耐摩耗性などの特性を有する樹脂基体を提供することを目的として、樹脂マトリックス中に微細な金属粒子が均一に分散してなる樹脂-

50

金属コンボジット層が、樹脂基体の表面に一体的に形成された樹脂基板が開示されている。ここで、樹脂 - 金属コンボジット層の厚さは、 $20 \sim 2000 \text{ nm}$ であることが望ましいとされている。また該樹脂基板の製造法として、樹脂基体の表面に極性基をもつ改質層を形成する前処理工程と、改質層に金属化合物溶液を接触させ金属のコロイド及びイオンの少なくとも一方を極性基に吸着させ改質層に金属微粒子を分散させる吸着工程とを、この順で行うことが開示されている。

#### 【0007】

小型高密度部品や高周波回路では、基板配線間隔が狭い（間隔  $100 \mu\text{m}$  以下、従来は  $100 \mu\text{m}$  以上）ことや、高周波特性のため平滑性（ $R_z \leq 2 \mu\text{m}$ 、従来は  $R_z \leq 5 \mu\text{m}$  程度）の要求がされる。しかし、特許文献4に開示された樹脂基板では、

（1）基板狭小配線間の  $200 \text{ nm}$  以上のコンボジット層は後工程のエッチングで除去されず、絶縁不良の原因となる。

（2）逆にコンボジット層が薄い（ $10 \sim 200 \text{ nm}$ ）と平滑樹脂上では十分な密着強度が得られにくい。

という問題が存在した。

#### 【0008】

このように、（1）コンボジット層が厚い（ $200 \text{ nm}$  以上）場合は、狭小配線間のコンボジット層は後工程のエッチングで除去する必要があるが、樹脂内にめっきが入込んでいる構造上、エッチングされにくいため、厚すぎると深い部分の層が除去しきれないこと、（2）コンボジット層が薄い（ $10 \sim 200 \text{ nm}$ ）場合は、コンボジット層が薄いと平滑樹脂上では十分なめっき密着力が得られにくく、密着力確保のために、新たなめっき密着力向上の対策との併用が必要となる。

#### 【0009】

【特許文献1】特開2002-309377号公報

【特許文献2】WO03/021005

【特許文献3】特開平09-087419号公報

【特許文献4】特開2005-42029号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、樹脂表層に銅などのめっきと樹脂がナノメートルオーダーで混在する層を持ち、平滑樹脂上で非常に高いめっき密着性を有するに用いられる樹脂基板であって、平滑樹脂上に高密着強度のめっきを実施できるため、微細配線基板や高周波特性に優れたプリント配線基板を作製することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明者らは、貴金属を補足する成分を含む樹脂材料を用い、オゾン水処理で従来比で薄い混在層（ナノコンボジット層）でも平滑樹脂上で非常に高いめっき密着性を有する、微細配線基板や高周波特性に優れた基板に最適な樹脂基板を開発した。

#### 【0012】

即ち、第1に、本発明は、樹脂基板の発明であり、樹脂基体と、該樹脂基体の表層に一体的に形成され樹脂マトリックス中に微細な金属粒子が均一に分散してなる樹脂 - 金属コンボジット層を有し、該樹脂マトリックス中にトリアジン環を有することを特徴とする。

#### 【0013】

本発明の樹脂基板の樹脂 - 金属コンボジット層の厚さは  $10 \sim 200 \text{ nm}$  であることが好ましい。

#### 【0014】

又、本発明の樹脂基板は、後で無電解めっきを行うための核となる貴金属がトリアジン環に固定されたことが好ましい。

#### 【0015】

第2に、本発明は、上記の樹脂基板の製造方法の発明であり、シアネート系ビルトアップ樹脂を熱処理し樹脂中にトリアジン環を生成させる工程と、オゾン水により樹脂基体の表層を改質すると共に、貴金属錯イオン又はコロイドタイプの貴金属を含むキャタリスト液に浸漬し、樹脂マトリックス中に微細な金属粒子が均一に分散してなる樹脂-金属コンポジット層を樹脂基体と一体的に形成し、貴金属をトリアジン環によって固定させる工程とを有することを特徴とする。

【0016】

第3に、本発明は、上記の樹脂基板を用いた回路基板の発明であり、樹脂基体と、該樹脂基体の表面に一体的に形成され樹脂マトリックス中に微細な金属粒子が均一に分散してなる樹脂-金属コンポジット層とからなり、該樹脂マトリックス中にトリアジン環を有する樹脂-金属コンポジット層をもつ樹脂基板上に金属配線層が配置されたことを特徴とする。

10

【0017】

第4に、本発明は、上記の回路基板の製造方法の発明であり、シアネート系ビルトアップ樹脂を熱処理し樹脂中にトリアジン環を生成させる工程と、オゾン水により樹脂基体の表層を改質すると共に、貴金属錯イオン又はコロイドタイプの貴金属を含むキャタリスト液に浸漬し、樹脂マトリックス中に微細な金属粒子が均一に分散してなる樹脂-金属コンポジット層を一体的に形成し、貴金属をトリアジン環によって固定させる工程とによって樹脂基板を製造し、該貴金属を核として樹脂基板の表面に無電解めっきにより金属被膜を形成し、その後に該金属被膜を除去することを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明により、薄いコンポジット層でも高めつき密着強度を有する平滑な樹脂基板が得られる。樹脂表層に銅めっきと樹脂がナノメートルオーダーで混在する層を持つプリント配線基板に好適に用いられる。ナノコンポジット層が厚いと後工程のエッチングで除去できず、絶縁不良の原因となるが、本発明では、貴金属を補足する成分を含む樹脂材料を用い且つオゾン水で処理することで、薄いナノコンポジット層でも平滑樹脂上で非常に高いめっき密着性を有する。平滑樹脂基板上に高密着強度のめっきを実施できるため、微細配線基板や高周波特性に優れた回路基板を作製できる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0019】

本発明では、シアネート系ビルドアップ樹脂に所定条件で熱処理を実施する。反応により樹脂中にトリアジンを形成させる。該トリアジンが貴金属成分を固定化する性質を有する。

【0020】

本発明では、オゾン水処理により、樹脂の表層を改質する。改質により樹脂表層に液体の浸透性が向上する。また、オゾン水による樹脂のエッチングで樹脂表面に微小な凹凸を形成させる。ここで、オゾン水処理とは、オゾンガスを溶解させた水中に樹脂を浸漬させる処理のことである。

【0021】

40

本発明では、化学銅めっきの前処理液（クリーナコンディショナー、プリディップ、キャタリスト、還元液）が樹脂表層に浸透する。トリアジンの作用でPd触媒（化学銅めっきの析出核）が樹脂表層に吸着、固定化されやすくなり、Pd密度の高い層が形成される。

【0022】

本発明では、化学銅めっき液が樹脂表層に浸透し、Pdを核に化学銅めっきが析出する。高密度にPdが存在するため、化学銅めっきが層内のナノオーダーの隙間にしっかりと析出する。また、PdやCuめっきが樹脂と強く固定化されている。相乗効果により樹脂とのめっき密着強度が高まる。コンポジット層が薄くても、平滑樹脂上に高い密着強度を有している樹脂基板が形成できる。

50

## 【 0 0 2 3 】

本発明で用いられる樹脂基体としては、ABS樹脂、AS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ樹脂、AN樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、PET樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、PMMA樹脂、セルロース系樹脂、フッ素樹脂、POM樹脂、PBT樹脂、ポリイミド樹脂、変成PPO樹脂、ポリフェニルサルファイド樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、エラストマーとPPを含むポリマーアロイなど、各種の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂を用いることができる。また形状は制限されず、各種形状の成形品から樹脂基体を構成することができる。

## 【 0 0 2 4 】

樹脂 - 金属コンポジット層は、樹脂基体を構成する樹脂マトリックス中に微細な金属粒子が均一に分散してなるものである。この金属としては、Pd、Au、Ag、Pt、Rh、Irなどの貴金属から種々選択することができる。

## 【 0 0 2 5 】

オゾン処理に用いるオゾン溶液中のオゾン濃度は、樹脂基体表面の活性化に大きく影響を及ぼし、10ppm程度から活性化の効果がみられるが、100ppm以上とすればその活性化の効果が飛躍的に高まり、より短時間の処理が可能である。また濃度が低いと劣化が先行するので、オゾン濃度は高い方が好ましい。オゾン溶液中のオゾンによる酸化によってオゾナイドが形成され、C-OH結合又はC=O結合などの極性基が生成すると考えられる。

## 【 0 0 2 6 】

オゾン溶液は、通常は水を溶媒とするが、有機又は無機の極性溶媒を溶媒とすることが好ましい。これにより処理時間をさらに短縮することが可能となる。有機極性溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、N,Nジメチルホルムアミド、N,Nジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、Nメチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、蟻酸、酢酸などの有機酸類、あるいはこれらを水やアルコール系溶媒と混合したものが例示される。また無機極性溶媒としては、硝酸、塩酸、フッ化水素酸などの無機酸が例示される。

## 【 0 0 2 7 】

樹脂基体をオゾン溶液と接触させるには、樹脂基体表面にオゾン溶液をスプレーする方法、樹脂基体をオゾン溶液中に浸漬する方法などがある。樹脂基体をオゾン溶液中に浸漬する方法によれば、スプレーによる接触に比べてオゾン溶液からオゾンが離脱し難いので好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

貴金属吸着工程後に、樹脂 - 金属コンポジット層の表面に無電解めっきにより金属被膜を形成し、その後に形成されためっき被膜を除去することができる。無電解めっき処理では、吸着工程で形成された金属粒子を触媒として金属が析出して成長するので、樹脂 - 金属コンポジット層においては金属粒子の表面をめっき金属が覆う状態となり、金属粒子は二層構造の比較的大きな粒子となる。また樹脂 - 金属コンポジット層の表面には、無電解めっき被膜が形成される。

## 【 0 0 2 9 】

その後、めっき被膜を除去することで、樹脂 - 金属コンポジット層が表出する。この樹脂 - 金属コンポジット層は、コンポジット層の厚さが厚いもの、もしくは金属粒子の濃度が高いものは、受動部品内蔵基板などとして利用するのに好適である。

## 【 0 0 3 0 】

無電解めっき処理の条件、析出させる金属種などは制限されず、従来の無電解めっき処理と同様に行うことができる。そしてめっき被膜を除去するには、研磨など物理的な除去法、酸エッチング、逆電解法で溶解する方法などを利用することができる。なお、樹脂 - 金属コンポジット層まで除去しないように、条件を設定する必要がある。

## 【 0 0 3 1 】

本発明により、下記の作用効果を奏する。

1. 表層のナノコンポジット層により平滑樹脂上のめっき密着力が向上する。
2. 上記1により平滑樹脂上に高密着性を有するめっき配線を持つプリント配線基板を製作できる。
3. 上記2の基板は高周波特性に優れ、かつ  $L/S = 10/10\mu m$  以下の微細配線形成が可能となる。

#### 【実施例】

##### 【0032】

以下、本発明の実施例を示す。

1. 芳香族シアネート化合物と芳香族エポキシ樹脂とを含む樹脂、球状シリカおよびメチルエチルケトンからなる樹脂基板を用意した。芳香族シアネート化合物(A)としてロンザジャパン(株) Primset BA230S、芳香族エポキシ樹脂(B)としてジャパンエポキシレジン(株) #828、コバルト(II)アセチルアセトナートの1%N、N-ジメチルホルムアミド溶液(C)を、A:B:C=38:58:4(重量比)で混合したのち、ガラスエポキシ基板上に厚さ50 $\mu m$ になるように塗布し、110℃で10分乾燥させた。

##### 【0033】

2. 上記樹脂基板に190℃×10分で熱処理を施した。これをIR分析したところ、波数1560 $cm^{-1}$ のピークが増加し、トリアジン環が形成していると考えられる。

##### 【0034】

なお、熱処理条件の範囲は、150～190℃で10～30分が望ましい。150℃以下の温度や10分以下の短時間では、樹脂の硬化状態が不足し、後述のオゾン水に含浸した際に樹脂表面が過剰に酸化溶解して樹脂が弱くなるため、めっき皮膜の密着強度が低下する。190℃以上の温度や30分以上の熱処理後でも、めっき皮膜の密着強度が低下するが、その原因は、めっき後に硬化収縮することで作用していためっきのアンカー効果がめっき前に硬化が終了してしまうために作用しなくなるためと考えられる。

##### 【0035】

3. この樹脂基板を40ppmのオゾンを含む水溶液に含浸し、室温で12分間保持した。

##### 【0036】

4. オゾン水に含浸した基板を65℃に加温した処理液(奥野製薬工業社製OPC370コンディクリーンM)に5分間浸漬した。

##### 【0037】

5. 上記樹脂基板を過硫酸ソーダと硫酸の混合水溶液にて処理した。

##### 【0038】

6. 上記樹脂基板を水洗・乾燥後、Pd錯イオンを含むアルカリ性キャタリスト(奥野製薬工業社製OPC50インデューサA及びC)に40℃で5分間浸漬し、ついでPd還元液(奥野製薬工業竹製OPC150クリスターMU)に室温で6分間浸漬した。

##### 【0039】

7. 上記基板を32℃に保温した化学銅めっき液(奥野製薬工業社製ATSアドカッパーW、還元剤ホルムアルデヒド2g/Lに浸漬し、30分間Cuめっき皮膜を析出させた。析出したCuめっき皮膜は0.5 $\mu m$ の厚さであった。

##### 【0040】

8. ついで、銅めっき浴中にて、電流密度3A/dm<sup>2</sup>を45分間印加し、25 $\mu m$ のめっき皮膜を形成した。

##### 【0041】

図1に、実施例で得られた銅めっき基板の断面写真を示す。樹脂基体上のコンポジット層と銅めっき層が見られる。

##### 【0042】

本発明は上記の実施例に限定されず、下記のような形態がある。

10

20

30

40

50

【コンボジット層の形成】

- 1) 化学銅めっきの触媒核となる貴金属はPdに限らず、例えばAg触媒なども可能である。
- 2) めっきの種類はCuめっきに限らず、例えばNiめっきなども可能である。
- 3) Pdのカタリストの種類は特に限定はない。ただし、触媒の粒径が小さいアルカリ性カタリストがコロイド状の酸性カタリストに比べ、樹脂表層（オゾン水による改質層）への浸透性、分散性が良いため高い密着強度が発現しやすい。
- 4) オゾン水処理は処理対象物の浸漬方式には限定されず、例えばスプレー式の処理でも可能である。
- 5) オゾン水処理前に有機溶媒を溶かした溶媒に浸漬させる、または、極性溶媒中でオゾン処理しても良い。極性溶媒の作用で樹脂がエッチングされやすくなり、オゾン水処理が、より低濃度で効率的に実施できる。ただし溶媒はオゾンで分解されにくいものが良い。
- 6) 樹脂中に貴金属固定化成分を予め持っていて良いし、反応により形成させても良い。固定化成分を分散させた薬液中に樹脂を浸漬させ、浸透により樹脂に付与させても良い。また、実施例で実施している熱処理は、オゾン水処理前に限定されず、化学銅めっき前ならば良い。
- 7) めっき前処理の薬液は特に限定されない。
- 8) めっき液についても特に限定されない。
- 9) 化学銅めっきの前処理液であるカタリスト液には、貴金属錯イオンでなくコロイドタイプの貴金属が含まれていても良い。

【産業上の利用可能性】

【0043】

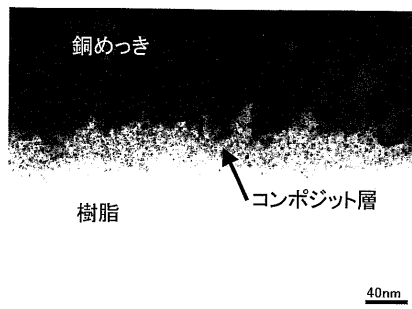
本発明により、平滑樹脂基板上に高密着強度のめっきを実施できるため、微細配線基板や高周波特性に優れた回路基板を作製できる。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】実施例で得られた銅めっき基板の断面写真を示す。

【図 1】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 J 7/04 C E Z

- (72)発明者 別所 毅  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 吉田 貴司  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 熊谷 京子  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 長村 学  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 下 俊久  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内

審査官 飛田 雅之

- (56)参考文献 特開2007-150221(JP,A)  
特開平01-246894(JP,A)  
特開2005-042029(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |         |           |
|---------|-----------|
| H 0 5 K | 3 / 1 8   |
| B 3 2 B | 1 5 / 0 8 |
| C 0 8 J | 7 / 0 4   |
| C 2 3 C | 1 8 / 3 0 |