(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4640586号
(P4640586)
(45)発行日　平成23年3月2日(2011.3.2)　(24)登録日　平成22年12月10日(2010.12.10)

(51)Int.Cl.　F I
C23C 18/20 (2006.01)　C23C 18/20 Z

請求項の数 4　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2005-109745(P2005-109745)
(22)出願日　平成17年4月6日(2005.4.6)
(65)公開番号　特開2006-291244(P2006-291244A)
(43)公開日　平成18年10月26日(2006.10.26)
審査請求日　平成20年3月25日(2008.3.25)

(73)特許権者　000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目１番１号
(72)発明者　納堂　高明
茨城県筑西市小川１５００番地　日立化成工業株式会社　総合研究所内
(72)発明者　中島　澄子
茨城県筑西市小川１５００番地　日立化成工業株式会社　総合研究所内
(72)発明者　赤沢　諭
茨城県筑西市小川１５００番地　日立化成エレクトロニクス株式会社内

審査官　祢屋　健太郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】無電解めっき用前処理液、およびこれを用いた無電解めっき方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
１種以上の非イオン性界面活性剤と、１種以上の陽イオン性樹脂と、１種以上の金属イオンの錯化剤を含む無電解めっき用前処理液であって、陽イオン性樹脂が、エピハロヒドリンおよびポリエピハロヒドリンのうち少なくとも１種と、アミン、ポリアミンおよびポリアミドポリアミンのうち少なくとも１種との重縮合物からなる陽イオン性樹脂であり、更に１種以上のアルカリ金属化合物を含むことを特徴とする無電解めっき用前処理液。
【請求項２】
更に１種以上のシランカップリング剤を含むことを特徴とする請求項１に記載の無電解めっき用前処理液。
【請求項３】
１種以上の非イオン性界面活性剤と、１種以上の陽イオン性樹脂と、１種以上の金属イオンの錯化剤を含む無電解めっき用前処理液であって、陽イオン性樹脂が、エピハロヒドリンおよびポリエピハロヒドリンのうち少なくとも１種と、アミン、ポリアミンおよびポリアミドポリアミンのうち少なくとも１種との重縮合物からなる陽イオン性樹脂であり、更に１種以上のシランカップリング剤を含むことを特徴とする無電解めっき用前処理液。
【請求項４】
請求項１から３いずれかに記載の無電解めっき用前処理液に被めっき物を浸漬する工程、被めっき物に触媒を付与する工程、被めっき物に付与した触媒を活性化する工程、被めっき物に無電解めっきを行う工程を有する無電解めっき方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、無電解めっき用前処理液、およびこれを用いた無電解めっき方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
プラスティック、ガラス等の非導電性物質からなる被めっき物へ無電解めっきを行なう場合、無電解めっき反応を速やかに開始させるための当該反応に活性な触媒を反応場に付与する必要がある。
【０００３】
そのため、従来より、無電解めっきを行なう場合、被めっき物をめっき液に投入する前の前処理として、脱脂洗浄およびコンディショニングの後、上記触媒の前駆体（例えば、触媒が金属パラジウムの場合にはパラジウム塩等）を含む液中に被めっき物を浸漬し、次いで、活性化処理などの処理を施して、被めっき物の表面に上記触媒を付与するための処理が行われている。
【０００４】
例えば、触媒溶液として強酸性のパラジウム－錫触媒液を使用し、この液に被めっき物を浸漬して触媒核を付与し、次いで、酸又はアルカリ処理を行い、触媒活性を発現させた後、得られる被めっき物を自己触媒型の無電解めっき液に浸漬してめっき皮膜（めっき層）を生成する方法が提案されている（例えば、下記特許文献１参照）。
【０００５】
なお、本明細書において、「自己触媒型の無電解めっき液」とは、無電解めっきのうち、めっき反応に還元剤を利用する「化学還元めっき」に使用される液であって、以下の触媒作用を有する金属（めっき層を形成する金属）の原料となる金属イオンが含有されているものを示す。すなわち、上記の金属とは、還元剤により原料の金属イオンが還元されることにより被めっき物の表面に金属として析出した際に、還元剤と金属イオンとの反応に対して触媒作用（自己触媒作用）を有するものである。
【０００６】
無電解めっきの代表的な適用事例に、電子機器に搭載するプリント配線板の製造工程で、スルーホールやビアホールの電気的接続を行なうための層間接続技術として、無電解めっきが行なわれている。近年の電子機器の小型化、軽量化に伴い、スルーホールやビアホールの小径化が進み、特にドリルやレーザーによって開けられた穴へ無電解めっきを行なう際、孔内の有機樹脂や無機材料（特にガラス繊維の破断面）でめっきが未析出となり、被めっき物の表面の一部が外部に露出する現象が多発した。この現象は層間の電気接続部の信頼性が低下することが懸念される。この原因の一つとして、前記パラジウム－錫触媒が有機樹脂や無機材料に吸着していないことが挙げられる。
【０００７】
この現象を防ぐための手法として、例えば、親水性を有し、且つキレートを形成しやすい活性官能基を分子中に有するシランカップリング剤を被めっき物の表面に存在させ、然る後に無電解めっきを施す方法が提案されている（例えば、下記特許文献２参照）。
【０００８】
また、被めっき物を、アクリルアミドと第４アンモニウム化合物または第４フォスフォニウム化合物との共重合水溶液に接触させ、然るのち、前記パラジウム－錫触媒液に接触させる方法が提案されている（例えば、下記特許文献３参照）。
【０００９】
また、被めっき物の洗浄力を高め、且つ、めっき皮膜の密着力を向上させるためのめっき前処理として、シランカップリング剤、非イオン性界面活性剤、エチレンジアミンテトラ酢酸又はその塩又はその誘導体、および第４アンモニウム塩を含む水溶液よりなる無電解めっき用の前処理液を用いる方法が提案されている（下記特許文献４参照）。
【００１０】

また、プリント配線板の製造工程において、スルーホール内のめっきつきまわり性を大きく向上させるためのめっき前処理として、非イオン性界面活性剤、フッ素を含む界面活性剤、金属錯化物、およびポリアクリルアミドを骨格に持つ界面活性剤を含むｐＨ１０以上の水溶液よりなる無電解めっき用の前処理液を用いる方法が提案されている（下記特許文献５参照）。

【００１１】

【特許文献１】米国特許第３０１１９２０号明細書

【特許文献２】特公昭５９－５２７０１号公報

【特許文献３】特公昭６３－２１７５２号公報

【特許文献４】特開平４－５６７７６号公報

【特許文献５】特開平４－１９８４８６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

しかしながら、上述の特許文献２～５の前処理を使用する無電解めっき方法では、近年のプリント配線板の小径スルーホール、具体的には０．３ｍｍφ以下、且つアスペクト比（スルーホール長さ／スルーホール径）が５．０以上のスルーホールや、小径ビアホール、具体的には０．２ｍｍφ以下、且つアスペクト比（ビア長さ／ビア径）が２．０以上のビアホールへ無電解めっきを行なう際、孔内の有機樹脂や無機材料（特に、ガラス繊維の破断面）へのめっき析出が不十分であり、未だ十分な信頼性を得ることができていないなどの課題がある。

【００１３】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、優れた脱脂・洗浄力を有し、且つ、めっき反応に活性な触媒を被めっき物の表面、特に有機樹脂や無機材料に容易かつ確実に付着させるため、該被めっき物の表面にコンディショニングを行なうための無電解めっき用前処理液を提供することを目的とする。また、本発明は、かかる無電解めっき用前処理液を用いた無電解めっき方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、以下に示す特定の成分組成の条件を満たす前処理液を構成することにより、上記目的が達成可能であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は以下の通りである。

（１）１種以上の非イオン性界面活性剤と、１種以上の陽イオン性樹脂と、１種以上の金属イオンの錯化剤を含む無電解めっき用前処理液であって、陽イオン性樹脂が、エピハロヒドリンおよびポリエピハロヒドリンのうち少なくとも１種と、アミン、ポリアミンおよびポリアミドポリアミンのうち少なくとも１種との重縮合物からなる陽イオン性樹脂であり、更に１種以上のアルカリ金属化合物を含むことを特徴とする無電解めっき用前処理液。

（２）更に１種以上のシランカップリング剤を含むことを特徴とする項（１）に記載の無電解めっき用前処理液。

（３）１種以上の非イオン性界面活性剤と、１種以上の陽イオン性樹脂と、１種以上の金属イオンの錯化剤を含む無電解めっき用前処理液であって、陽イオン性樹脂が、エピハロヒドリンおよびポリエピハロヒドリンのうち少なくとも１種と、アミン、ポリアミンおよびポリアミドポリアミンのうち少なくとも１種との重縮合物からなる陽イオン性樹脂であり、更に１種以上のシランカップリング剤を含むことを特徴とする無電解めっき用前処理液。

（４）項（１）から（３）いずれかに記載の無電解めっき用前処理液に被めっき物を浸漬する工程、被めっき物に触媒を付与する工程、被めっき物に付与した触媒を活性化する工程、被めっき物に無電解めっきを行う工程を有する無電解めっき方法。

【発明の効果】
【００１５】
この前処理液を用いることにより、被めっき物を効率よく洗浄し、且つ、該被めっき物表面を、パラジウム－錫触媒が容易に吸着しやすい状態にすることができる。更に、無電解めっき後に形成しためっき皮膜の密着性が良好であるという特徴を有する。
【００１６】
上記の陽イオン性樹脂は、分子中の主鎖に陽イオンを形成する基を有し、且つその基に陽イオン性窒素原子を有する。そのため水溶液中において、正の電荷密度が非常に高く、これが被めっき物に吸着すると、被めっき物へのパラジウム－錫触媒の吸着を促進させ、また無電解めっき後のめっき皮膜の密着力を向上させることができる。
【００１７】
また、本発明は、上記前処理液に被めっき物を浸漬し、次いで触媒付与工程および触媒活性化工程を含む無電解めっきを行なうことを特徴とする無電解めっき方法を提供する。このめっき方法により、無電解めっき後の被めっき物の表面の一部が外部に露出したり、めっき皮膜が均一な厚さで形成されない、といった問題の発生が十分に防止され、該被めっき物の表面にめっき皮膜を均一に形成することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１８】
以下、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。先ず、本発明の無電解めっき用前処理液の好適な一実施形態について説明する。
【００１９】
本実施形態の無電解めっき用前処理液は、１種以上の非イオン性界面活性剤と、１種以上の陽イオン性樹脂と、１種以上の金属イオンの錯化剤を含む水溶液であり、且つ陽イオン性樹脂が、エピハロヒドリンおよびポリエピハロヒドリンのうち少なくとも１種と、アミン、ポリアミンおよびポリアミドポリアミンのうち少なくとも１種との重縮合物からなる陽イオン性樹脂であることを特徴とする。
【００２０】
非イオン性界面活性剤は、液の表面張力を低下させ小径スルーホールや小径ビアホールへの液廻りを促すとともに、被めっき物表面の脱脂洗浄を行う。例として、脂肪酸モノグリセリンエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸モノエタノールアミド、脂肪酸ジエタノールアミド、脂肪酸ポリエチレングリコール縮合物、脂肪酸アミド・ポリエチレングリコール縮合物、脂肪族アルコール・ポリエチレングリコール縮合物、脂肪族アミン・ポリエチレングリコール縮合物、脂肪族メルカプタン・ポリエチレングリコール縮合物、アルキルフェノール・ポリエチレングリコール縮合物、ポリプロピレングリコール・ポリエチレングリコール縮合物などが挙げられるが、これらに限定されない。
【００２１】
非イオン性界面活性剤の濃度は０．０１～１００ｇ／Ｌであることが好ましい。また、良好な洗浄効果および小径孔への液廻り効果、経済性および環境への負荷を考慮に入れると、０．１～２０ｇ／Ｌがより好ましい。濃度が０．０１ｇ／Ｌ未満であると、洗浄効果および小径孔への液廻り効果が得られないため発明の効果が得られないため好ましくない。また、濃度が１００ｇ／Ｌを超えると経済性および環境への負荷が大きいため好ましくない。
【００２２】
陽イオン性樹脂は、被めっき物へのパラジウム－錫の吸着を促進させ、また無電解めっき後のめっき皮膜の密着力を向上させる。陽イオン性樹脂は、エピハロヒドリンおよびポリエピハロヒドリンのうち少なくとも１種と、アミン、ポリアミンおよびポリアミドポリアミンのうち少なくとも１種との重縮合物からなる樹脂である。上記エピハロヒドリンおよびポリエピハロヒドリンは、いずれもハロゲン化物であり、フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物である。上記エピハロヒドリンは、α－エピフルオロヒドリン（１－フル

オロ－２，３－エポキシプロパン）、α－エピクロルヒドリン（１－クロル－２，３－エポキシプロパン）、α－エピブロムヒドリン（１－ブロム－２，３－エポキシプロパン）、α－エピヨードヒドリン（１－ヨード－２，３－エポキシプロパン）が挙げられる。また、上記ポリエピハロヒドリンは、上記１種以上のエピハロヒドリンを、触媒の存在下で重合させたものである。上記アミンは、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン等のモノアミンが挙げられ、上記ポリアミンは、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン等のポリアルキレンポリアミンが挙げられる。また、上記ポリアミドポリアミンは、分子鎖中にアミド結合を有するものが挙げられ、例として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ポリアクリル酸等の複数のカルボキシル基を有するポリカルボン酸および／又はそのアルカリ金属塩と、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン等のポリアルキレンポリアミンとを重縮合させたものである。

【００２３】

例えば上記陽イオン性樹脂は、（１）エピハロヒドリンおよびポリエピハロヒドリンのうち少なくとも１種と、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン等のモノアミンとの重縮合物からなる樹脂、（２）エピハロヒドリンおよびポリエピハロヒドリンのうち少なくとも１種と、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン等のポリアルキレンポリアミンとの重縮合物からなる樹脂、（３）エピハロヒドリンおよびポリエピハロヒドリンのうち少なくとも１種と、上記複数のカルボキシル基を有するポリカルボン酸およびそのアルカリ金属塩と、上記ポリアルキレンポリアミンを反応させたポリアミドポリアミンとの重縮合物からなる樹脂、が挙げられる。

【００２４】

陽イオン性樹脂の分子量は３００～３０００００であることが好ましい。分子量が３００未満であると、被めっき物への吸着が起こりにくくなり、それに伴いパラジウム－錫触媒の吸着が起こりにくくなるため、めっき未析出部が発生し好ましくない。また、分子量が３０００００を超えると、無電解めっき用前処理液の粘度が大きくなり、小径孔への液廻り効果が得られないため好ましくない。

【００２５】

陽イオン性樹脂の濃度は、０．０５～５０ｇ／Ｌが好ましい。また、経済性および環境への負荷を考慮に入れると、０．０５～１０ｇ／Ｌがより好ましい。濃度が０．０５ｇ／Ｌ未満であると、被めっき物への吸着量が小さくなり、それに伴いパラジウム－錫触媒の吸着が起こりにくくなるため、めっきの未析出部が発生し好ましくない。また、濃度が５０ｇ／Ｌを超えると、経済性および環境への負荷が大きいため好ましくない。

【００２６】

金属イオンの錯化剤は、洗浄過程で、被めっき物から溶出した金属イオン、例えばNi^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}、Pd^{2+}、Cr^{3+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Ag^{+}等を捕捉することによって洗浄効果を向上させるとともに、液の安定性を向上させる。錯化剤は窒素含有の配位子が好ましく、例として、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グリシン、アラニン、ジメチルアミン、アセトアミド、ホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ピリジン、２－ヒドロキシピリジン、２－アミノピリジン、２－メチルピリジン、尿素、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００２７】

錯化剤の濃度は、０．０１～１００ｇ／Ｌが好ましい。また、経済性および環境への負荷を考慮に入れると、０．０１～２０ｇ／Ｌがより好ましい。濃度が０．０１ｇ／Ｌ未満であると、繰り返しの使用により液の安定性が悪くなるため好ましくない。また、濃度が１００ｇ／Ｌを超えると、経済性および環境への負荷が大きいため好ましくない。

【００２８】

また、本実施形態の無電解めっき用前処理液は、１種以上の非イオン性界面活性剤と、１種以上の陽イオン性樹脂と、１種以上の金属イオンの錯化剤に加え、更に１種以上のアルカリ金属化合物を含むことが好ましい。アルカリ金属化合物を加えることにより、被めっき物の脱脂および洗浄効果がより大きくなる。アルカリ金属化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸三リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、およびケイ酸カリウム等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００２９】

アルカリ金属化合物の濃度は、０．０１～２００ｇ／Ｌが好ましい。また、洗浄効果および経済性および環境への負荷を考慮に入れると、０．０５～５０ｇ／Ｌがより好ましい。濃度が２００ｇ／Ｌを超えると、安全性の問題から好ましくない。

【００３０】

また、本実施形態の無電解めっき用前処理液は、１種以上の非イオン性界面活性剤と、１種以上の陽イオン性樹脂と、１種以上の金属イオンの錯化剤に加え、更に１種以上のシランカップリング剤を含むことが好ましい。また、本実施形態の無電解めっき用前処理液は、１種以上の非イオン性界面活性剤と、１種以上の陽イオン性樹脂と、１種以上の金属イオンの錯化剤に加え、１種以上のアルカリ金属化合物と１種以上のシランカップリング剤を含むことがより好ましい。シランカップリング剤は、無電解めっき後、めっき皮膜と被めっき物、特に無機材料との密着力を増加させることができる。シランカップリング剤としては、アミノ系のシランカップリング剤が好ましく、例として、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２（アミノエチル）３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２（アミノエチル）３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ－２（アミノエチル）３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３１】

シランカップリング剤の濃度は、０．０１～１００ｇ／Ｌが好ましい。また、経済性および環境への負荷を考慮に入れると、０．０１～１０ｇ／Ｌがより好ましい。濃度が０．０１ｇ／Ｌ未満であると、めっき皮膜の密着力が小さく発明の効果が得られないため好ましくない。濃度が１００ｇ／Ｌを超えると、カップリング剤の凝集が起こり発明の効果が得られないため好ましくない。

【００３２】

また、本実施形態の無電解めっき方法は、上記本実施形態の無電解めっき用前処理液に被めっき物を浸漬する工程、被めっき物に触媒を付与する工程、被めっき物に付与した触媒を活性化する工程、被めっき物に無電解めっきを行う工程を有することを特徴とする。

【００３３】

無電解めっきを行なう際の、本発明の無電解めっき用前処理液の温度は、３０～９０℃が好ましい。温度が３０℃未満であると脱脂洗浄力およびコンディショニングの効果が得られなくなるため好ましくない。また、温度が９０℃を超えると、水分が多量に蒸発し、濃度の変化が大きくなり、また安全性の問題から好ましくない。

【００３４】

また本発明の無電解めっき用前処理液に被めっき物を浸漬する時間は３０秒～３０分が好ましい。また、本発明の効果を得つつ、作業効率を高めるためには、１分～１５分がより好ましい。浸漬する時間が３０秒未満であると、本発明の効果が得られなくなるため好ましくない。また、浸漬時間が３０分を超えると、作業効率が著しく悪くなるため好まし

くない。

【００３５】

本発明の無電解めっき用前処理液に浸漬した後に得られる被めっき物を、更に水洗を行ってもよい。この操作は、被めっき物表面に付着した無電解めっき用前処理液のうちの余分な分量を除去するためのものであり、被めっき物表面に付着した無電解めっき用前処理液の液膜を完全に除去するものではない。洗浄条件を最適化することにより、最適量の被めっき物表面に付着した水溶液の液膜を残しつつ、余分な分量を除去することができる。また水洗に使用する水は、イオン交換水であることがより好ましい。

【００３６】

本発明の無電解めっき用前処理液に被めっき物を浸漬した後、触媒付与工程および触媒活性化工程を行なう。触媒付与工程には、公知の酸性パラジウム－錫触媒液を、触媒活性化工程には酸性もしくはアルカリ性の活性化液をそれぞれ用いることができる。

【００３７】

本発明では、触媒付与工程および触媒活性化工程後に得られる被めっき物を、自己触媒型の無電解めっき液に浸漬することが好ましい。使用する自己触媒型の無電解めっき液としては、公知の自己触媒型の無電解めっき液を用いることができる。例えば、無電解銅めっき液、無電解ニッケル－リンめっき液、無電解ニッケル－ホウ素めっき液、無電解パラジウムめっき液、無電解銀めっき液、無電解金めっき液等がある。

【００３８】

本発明の無電解めっき方法でめっきされる被めっき物は、ＰＥＴ樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等のプラスティック、ガラス、セラミックス、プリント基板等の複合材料などが挙げられるが、これらに限定されない。なお、本発明の無電解めっき用前処理液及び無電解めっき方法は、スルーホールを有するプリント基板等に好適である。

【実施例】

【００３９】

以下、本発明の好適な実施例について更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００４０】

（参考例１）

下記表１に示すように、イオン交換水に、非イオン性界面活性剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル５．０ｇ／Ｌ、金属イオンの錯化剤としてトリエタノールアミン３．０ｇ／Ｌ、陽イオン性樹脂としてポリアミドポリアミンとα－エピクロルヒドリンの重縮合物の水溶液である「カチオマスターＥＰＡ－１５」（水溶液中の樹脂分１２．５重量％、四日市合成株式会社製、商品名）を樹脂分で０．０５ｇ／Ｌ、０．５ｇ／Ｌおよび５．０ｇ／Ｌの濃度で溶解した。この水溶液を「前処理液１」（無電解めっき用前処理液：１－Ａ～１－Ｃ）とした。被めっき物として、エポキシ系銅張積層板であるＭＣＬ－Ｅ－６７９（日立化成工業株式会社製、商品名、厚さ１．６ｍｍ）にドリルを用いて穴径０．２ｍｍのスルーホールを形成し、デスミア処理を行なったものを使用した。そして、下記の工程で無電解銅めっきを行った。

【００４１】

先ず、「前処理液１」の液温を６０℃に調整し、この液中に、上記被めっき物を５分間浸漬し、被めっき物の洗浄およびコンディショニングを行った。次に、室温（２５℃）で２分間水洗した。

【００４２】

次に、得られた被めっき物を、ソフトエッチング液である「ＨＥＴ－１００」（日立化成工業株式会社製、商品名）に、室温（２５℃）で２分間浸漬した。次に、得られた被めっき物を室温（２５℃）で２分間水洗した。次に、パラジウム－錫触媒の前処理液である「ＰＤ－３０１」（日立化成工業株式会社製、商品名）に室温（２５℃）で２分間浸漬した。次に、得られた被めっき物をパラジウム－錫触媒液である「ＨＳ－２０２Ｂ」（日立化成工業株式会社製、商品名）に室温（２５℃）で５分間浸漬した。次に、得られた被め

っき物を室温（２５℃）で２分間水洗した。

【００４３】

次に、得られた被めっき物を、酸性の処理液である「ＡＤＰ－６０１」（日立化成工業株式会社製、商品名）に室温（２５℃）で５分間浸漬した。このようにして無電解めっきのためのパラジウム触媒を被めっき物のスルーホール内に析出させた。次に、得られた被めっき物を室温（２５℃）で２分間水洗した。

【００４４】

次に、得られた被めっき物を自己触媒型の無電解銅めっき液である「ＣＵＳＴ－２０１」（日立化成工業株式会社製、商品名）に、液温２５℃で１５分間浸漬した（めっき工程）。次に、得られた被めっき物を室温（２５℃）で５分間水洗した。次に、得られた被めっき物を８０℃で１０分間乾燥した。このようにして、被めっき物のスルーホール内に無電解銅めっき皮膜を形成した。

【００４５】

次に、被めっき物のスルーホールへのめっきつきまわり性を評価するため、無電解銅めっき後の被めっき物を、図１に示すように切断し、めっき内壁面の下方から光をあてて光の透過の有無を調べるバックライトテストを行なった。無電解銅めっきの未析出部が存在した場合は、光が透過し、図２（ａ）に示すような像が観察され、また無電解銅めっきの未析出部が存在しない場合は、図２（ｂ）に示すように、光の透過は観測されない。参考例１では、バックライトテストの結果、図２（ｂ）に示すように、光の透過は観測されなかった。

【００４６】

（実施例１）

下記表１に示すように、イオン交換水に、非イオン性界面活性剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル５．０ｇ／Ｌ、金属イオンの錯化剤としてトリエタノールアミン３．０ｇ／Ｌ、陽イオン性樹脂としてポリアミドポリアミンとα－エピクロルヒドリンの重縮合物の水溶液である「カチオマスターＥＰＡ－１５」（水溶液中の樹脂分１２．５重量％、四日市合成株式会社製、商品名）を樹脂分で０．５ｇ／Ｌ、アルカリ金属化合物として水酸化ナトリウム（関東化学株式会社製）１．０ｇ／Ｌ、１０ｇ／Ｌおよび５０ｇ／Ｌの濃度で溶解した。この水溶液を「前処理液２」（無電解めっき用前処理液：２－Ａ～２－Ｃ）とした。

【００４７】

被めっき物として、参考例１と同じくスルーホールを形成した銅張積層板を使用した。そして、「前処理液１」を「前処理液２」に変更した以外は、参考例１と同じ工程で無電解銅めっきを行なった。

【００４８】

次に、被めっき物のスルーホールへのめっきつきまわり性を評価するため、参考例１と同じ方法でバックライトテストを行なった。バックライトテストの結果、図２（ｂ）に示すように、光の透過は観測されなかった。

【００４９】

（実施例２）

下記表１に示すように、イオン交換水に、非イオン性界面活性剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル５．０ｇ／Ｌ、金属イオンの錯化剤としてトリエタノールアミン３．０ｇ／Ｌ、陽イオン性樹脂としてポリアミドポリアミンとα－エピクロルヒドリンの重縮合物の水溶液である「カチオマスターＥＰＡ－１５」（水溶液中の樹脂分１２．５重量％、四日市合成株式会社製、商品名）を樹脂分で０．５ｇ／Ｌ、アルカリ金属化合物として水酸化ナトリウム１０ｇ／Ｌ、シランカップリング剤として３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製「ＫＢＥ－９０３」、商品名）０．０５ｇ／Ｌ、０．５ｇ／Ｌおよび５．０ｇ／Ｌの濃度で溶解した。この水溶液を「前処理液３」（無電解めっき用前処理液：３－Ａ～３－Ｃ）とした。

【００５０】

被めっき物として、参考例１同じくスルーホールを形成した銅張積層板を使用した。そして、「前処理液１」を「前処理液３」に変更した以外は、参考例１と同じ工程で無電解銅めっきを行なった。

【００５１】

次に、被めっき物のスルーホールへのめっきつきまわり性を評価するため、参考例１と同じ方法でバックライトテストを行なった。バックライトテストの結果、図２（ｂ）に示すように、光の透過は観測されなかった。

【００５２】

（比較例１）

下記表２に示すように、「前処理液１」のポリアミドポリアミンとα－エピクロルヒドリンの重縮合物の水溶液である「カチオマスターＥＰＡ－１５」（水溶液中の樹脂分１２．５重量％、四日市合成株式会社製、商品名）の濃度を０ｇ／Ｌ（無電解めっき用前処理液：１－Ｄ）にした以外は、参考例１と同様に行なった。バックライトテストの結果、図２（ａ）に示すように、光の透過が観測された。

【００５３】

（比較例２）

下記表２に示すように、「前処理液２」のポリアミドポリアミンとα－エピクロルヒドリンの重縮合物の水溶液である「カチオマスターＥＰＡ－１５」（水溶液中の樹脂分１２．５重量％、四日市合成株式会社製、商品名）の濃度を０ｇ／Ｌ（無電解めっき用前処理液：２－Ｄ～２－Ｆ）にした以外は、参考例１と同様に行なった。バックライトテストの結果、図２（ａ）に示すように、光の透過が観測された。

【００５４】

（比較例３）

下記表２に示すように、「前処理液３」のポリアミドポリアミンとα－エピクロルヒドリンの重縮合物の水溶液である「カチオマスターＥＰＡ－１５」（水溶液中の樹脂分１２．５重量％、四日市合成株式会社製、商品名）の濃度を０ｇ／Ｌ（無電解めっき用前処理液：３－Ｄ～３－Ｆ）にした以外は、参考例１と同様に行なった。バックライトテストの結果、図２（ａ）に示すように、光の透過が観測された。

【００５５】

（比較例４）

下記表２に示すように、「前処理液１」（１－Ｂ）の金属イオンの錯化剤であるトリエタノールアミン（関東化学株式会社製）の濃度を０ｇ／Ｌ（無電解めっき用前処理液：１－Ｅ）にした以外は、参考例１と同様に行なった。バックライトテストの結果、図２（ａ）に示すように、光の透過が観測された。

【００５６】

（比較例５）

下記表２に示すように、「前処理液１」（１－Ｂ）の非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（日本油脂株式会社製ノニオンＨＳ－２１０）の濃度を０ｇ／Ｌ（無電解めっき用前処理液：１－Ｆ）にした以外は、参考例１と同様に行なった。バックライトテストの結果、図２（ａ）に示すように、光の透過が観測された。

【００５７】

【表１】

項目		参考例１（前処理液1）			実施例1（前処理液2）			実施例2（前処理液3）		
無電解めっき用前処理液		1－A	1－B	1－C	2－A	2－B	2－C	3－A	3－B	3－C
前処理液の組成（g／L）	非イオン性界面活性剤	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	錯化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	陽イオン性樹脂	0.05	0.5	5.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	アルカリ金属化合物	—	—	—	1	10	50	10	10	10
	シランカップリング剤	—	—	—	—	—	—	0.05	0.5	5

【００５８】

【表２】

項目		比較例1	比較例2			比較例3			比較例4	比較例5
無電解めっき用前処理液		1－D	2－D	2－E	2－F	3－D	3－E	3－F	1－E	1－F
前処理液の組成（g／L）	非イオン性界面活性剤	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	—
	錯化剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	—	3.0
	陽イオン性樹脂	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5
	アルカリ金属化合物	—	1	10	50	10	10	10	—	—
	シランカップリング剤	—	—	—	—	0.05	0.5	5	—	—

【００５９】

バックライトテストの結果から明らかなように、本発明の無電解めっき用前処理液２～３（２－Ａ～２－Ｃ、３－Ａ～３－Ｃ）は、陽イオン性樹脂を含まない無電解めっき用前処理液：（１－Ｄ、２－Ｄ～２－Ｆ、３－Ｄ～３－Ｆ）と比較して、被めっき物のスルーホールへのめっきつきまわり性に優れることが確認された。また、本発明の効果を得るためには、非イオン性界面活性剤および錯化剤が必要であることが確認された。以上説明したとおり、本発明によれば、優れた脱脂・洗浄力を有しており、めっき反応に活性な触媒を被めっき物の表面に容易かつ確実に付着させることのできる無電解めっき用前処理液を提供することが可能となる。また、本発明によれば、かかる無電解めっき用前処理液を用いることにより、被めっき物とめっき皮膜との密着性が良好なめっきを行なうことが可能な無電解めっき方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００６０】

【図１】（ａ）は、被めっき物の切断箇所を示す平面図であり、（ｂ）は切断した被めっき物のバックライトテストを表す概略面である。

【図２】（ａ）及び（ｂ）は、バックライトテストにおけるスルーホールの光の透過の有

無を示す光学顕微鏡写真である。

【符号の説明】

【００６１】

１：スルーホール

２：切断面Ａ

３：切断面Ｂ

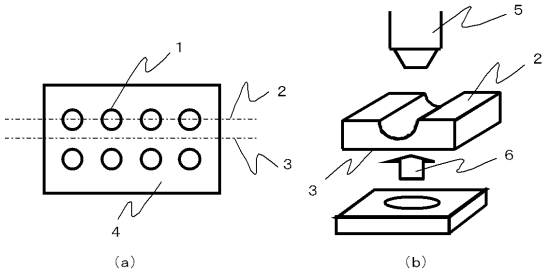
４：被めっき物（エポキシ系銅張積層板）

５：光学顕微鏡

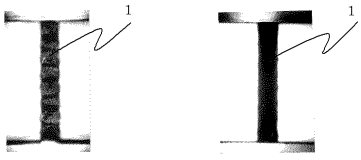
６：光（バックライト）

10

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０１－２１２７７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１５６２８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０２６７７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１４９９７１（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１９３２４７（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２９３１４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０５６７７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１１１３８５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１２５２８２（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２０９８７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２３Ｃ １８／００－２０／０８