

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6130332号  
(P6130332)

(45) 発行日 平成29年5月17日(2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日(2017.4.21)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C23C</b> 18/30	<b>(2006.01)</b>	C23C	18/30
<b>C23C</b> 18/20	<b>(2006.01)</b>	C23C	18/20 A
<b>H05K</b> 3/18	<b>(2006.01)</b>	H05K	3/18 B

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-135121 (P2014-135121)	(73) 特許権者	000104629
(22) 出願日	平成26年6月30日 (2014.6.30)		キヤノン・コンポーネンツ株式会社
(65) 公開番号	特開2016-14160 (P2016-14160A)		埼玉県児玉郡上里町大字七本木3461番地1
(43) 公開日	平成28年1月28日 (2016.1.28)	(74) 代理人	100076428
審査請求日	平成27年11月13日 (2015.11.13)		弁理士 大塚 康德
		(74) 代理人	100112508
			弁理士 高柳 司郎
		(74) 代理人	100115071
			弁理士 大塚 康弘
		(74) 代理人	100116894
			弁理士 木村 秀二
		(74) 代理人	100130409
			弁理士 下山 治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属皮膜付樹脂製品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エステル結合、アミド結合、又はイミド結合を有する樹脂を表面に有する樹脂製品の表面のうち金属皮膜を析出させない部分に選択的に紫外線を照射して改質する照射工程と、前記紫外線が照射されて改質された前記金属皮膜を析出させない部分と、前記樹脂製品の表面のうち前記紫外線が照射されていない金属皮膜を析出させる部分との双方をアルカリ溶液で処理することにより、前記紫外線が照射されて改質された部分を脱落させつつ、前記金属皮膜を析出させる部分を改質する処理工程と、

前記金属皮膜を析出させる部分と前記金属皮膜を析出させない部分との双方に触媒付与処理を行うことで、前記アルカリ溶液で処理された樹脂製品の表面のうち前記処理工程で改質された前記金属皮膜を析出させる部分に無電解めっき触媒を直接付着させる付与工程と、

前記無電解めっき触媒が付与された前記樹脂製品を無電解めっき液に浸漬することにより、前記樹脂製品の表面のうち選択的に紫外線が照射されていない部分に金属皮膜を析出させるめっき工程と、

を含むことを特徴とする、金属皮膜付樹脂製品の製造方法。

【請求項2】

前記照射工程において、大気中で前記紫外線を照射することを特徴とする、請求項1に記載の金属皮膜付樹脂製品の製造方法。

【請求項3】

前記照射工程において、前記表面の一部を酸素により酸化することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の金属皮膜付樹脂製品の製造方法。

【請求項 4】

前記付与工程においては、正電荷を有する無電解めっき触媒イオンの溶液で前記樹脂製品を処理することを特徴とする、請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の金属皮膜付樹脂製品の製造方法。

【請求項 5】

前記アルカリ溶液の pH が 12.0 以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の金属皮膜付樹脂製品の製造方法。

【請求項 6】

前記アルカリ溶液が、アルカリ金属水酸化物の溶液であることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の金属皮膜付樹脂製品の製造方法。

【請求項 7】

前記処理工程において、1 秒間以上、100 秒間以下、前記樹脂製品を前記アルカリ溶液に浸漬することを特徴とする、請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の金属皮膜付樹脂製品の製造方法。

【請求項 8】

前記樹脂製品の表面がポリイミド樹脂又はポリアミド樹脂を含むことを特徴とする、請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載の金属皮膜付樹脂製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属皮膜付樹脂製品及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

所定のパターンを有する金属皮膜が設けられた樹脂製品は、例えば配線板又は導電膜等として有用である。このような金属皮膜付樹脂製品の製造方法として、無電解めっきを用いる方法が知られている。

【0003】

例えば特許文献 1 には、紫外線による表面改質を用いた配線板の製造方法が開示されている。具体的には、まず、シクロオレフィンポリマー材表面の全体に紫外線ランプからの紫外線を照射することにより、シクロオレフィンポリマー材の表面が改質される。改質された部位には、無電解めっき皮膜が析出しやすくなる。その後、無電解めっきを行うことにより改質されたシクロオレフィンポリマー材表面の全体に金属皮膜が形成される。最後にフォトリソグラフィ及びエッチングを行うことにより、所望のパターンを有するように金属皮膜がパターンニングされる。

【0004】

特許文献 2 には、ポリイミド樹脂基材の表面に金属薄膜パターンを形成する方法が開示されている。具体的には、ポリイミド樹脂基材の表面にレジストパターンが形成され、レジストパターンの開口部に露出している部分に対して、アルカリ改質、金属微粒子付加、及び無電解めっきを行うことにより、レジストパターンの開口部に金属薄膜が形成される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2008 - 094923 号公報

【特許文献 2】特開 2009 - 007613 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

特許文献1に記載の方法で所望のパターンを有する金属皮膜を形成するためには、フォトリソグラフィ及びエッチングを必要とする。また、特許文献2に記載の方法においても、フォトリソグラフィによりレジストパターンを形成する必要がある。このため、特許文献1, 2に記載の方法には、コストがかかり、また多量の廃液が発生するために環境負荷が高いという問題もあった。

【0007】

本発明は、低コストで樹脂製品上に所望のパターンを有する金属皮膜を形成することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の目的を達成するために、例えば、本発明の金属皮膜付樹脂製品の製造方法は以下の構成を備える。すなわち、

エステル結合、アミド結合、又はイミド結合を有する樹脂を表面に有する樹脂製品の表面のうち金属皮膜を析出させない部分に選択的に紫外線を照射して改質する照射工程と、

前記紫外線が照射されて改質された前記金属皮膜を析出させない部分と、前記樹脂製品の表面のうち前記紫外線が照射されていない金属皮膜を析出させる部分との双方をアルカリ溶液で処理することにより、前記紫外線が照射されて改質された部分を脱落させつつ、前記金属皮膜を析出させる部分を改質する処理工程と、

前記金属皮膜を析出させる部分と前記金属皮膜を析出させない部分との双方に触媒付与処理を行うことで、前記アルカリ溶液で処理された樹脂製品の表面のうち前記処理工程で改質された前記金属皮膜を析出させる部分に無電解めっき触媒を直接付着させる付与工程と、

前記無電解めっき触媒が付与された前記樹脂製品を無電解めっき液に浸漬することにより、前記樹脂製品の表面のうち選択的に紫外線が照射されていない部分に金属皮膜を析出させるめっき工程と、

を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

低コストで樹脂製品上に所望のパターンを有する金属皮膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】一実施形態に係る金属皮膜付樹脂製品の製造方法を説明する図。

【図2】一実施形態に係る金属皮膜付樹脂製品の製造方法のフローチャート。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明者は、特許文献1に記載の技術を応用して、樹脂製品上の金属皮膜を形成しようとする部分に対してのみ紫外線ランプからの紫外線を照射することで、樹脂製品の表面の一部を選択的に改質する技術を知っていた。この技術によれば、無電解めっきにより、紫外線が照射された部分に選択的に金属皮膜が析出する。よって、フォトリソグラフィやエッチング等を用いずに低コストで所望のパターンを有する金属皮膜を形成することが可能になる。しかしながら、本発明者は、このような技術を用いた場合、使用する樹脂製品の種類等の条件によっては、紫外線を照射していない部分にも不要な金属皮膜が析出することがあることを見出した。

【0012】

本発明者は、検討の結果、紫外線を照射した樹脂製品に対してアルカリ処理を行った後に、無電解めっき触媒の付与及び無電解めっきを行うと、驚くべきことに、紫外線が照射されていない部分に選択的に金属皮膜が析出することを見出した。一方で、紫外線を照射した部分には、金属皮膜は析出していなかった。このようにして、フォトリソグラフィ工程及びエッチング工程等を用いずに、低コストで所望のパターンを有する金属皮膜を形成することが可能になった。

10

20

30

40

50

## 【0013】

以下、本発明を適用できる実施形態を図面に基づいて説明する。ただし、本発明の範囲は以下の実施形態に限定されない。本発明の一実施形態に係る金属皮膜付樹脂製品100の製造方法は、照射工程と、処理工程と、付与工程と、めっき工程と、を含む。以下、これらの各工程について、図1, 2を参照しながら説明する。

## 【0014】

(照射工程)

照射工程(S210)においては、樹脂製品110の表面の一部分120に選択的に紫外線が照射される。図1(a)は、樹脂製品110の表面と、紫外線が照射される部分120と、紫外線が照射されない部分140とを示している。紫外線の照射により、紫外線が照射される部分120が改質される。

10

## 【0015】

一実施形態において、紫外線の樹脂製品110への照射は、酸素又はオゾンを含む雰囲気下で行われる。具体的な例としては、紫外線の樹脂製品110への照射は、大気中で行われうる。別の実施形態においては、より改質を促進するために、オゾンを含む雰囲気中で照射が行われる。

## 【0016】

例えば、酸素を含む雰囲気下で紫外線を照射すると、雰囲気中の酸素は分解されてオゾンが生成する。さらに、オゾンが分解する過程で活性酸素が発生する。また、樹脂表面において、樹脂を構成する分子中の結合も切断される。このとき、樹脂を構成する分子と活性酸素とが反応し、樹脂表面が酸化され、すなわち樹脂表面にC-O結合、C=O結合、C(=O)-O結合(カルボキシル基の骨格部分)等が形成される。また、このような酸化に伴い、紫外線が照射される部分120に微細な粗面が形成される。

20

## 【0017】

特定波長のフォトンエネルギーは次の式で表せる。

$$E = N h c / (K J \cdot m o l^{-1})$$

$$N = 6.022 \times 10^{23} m o l^{-1} \text{ (アボガドロ数)}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} K J \cdot s \text{ (プランク定数)}$$

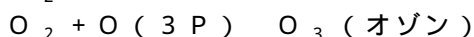
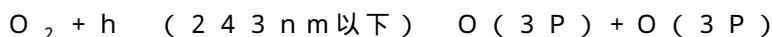
$$c = 2.988 \times 10^8 m \cdot s^{-1} \text{ (光速)}$$

$$= \text{光の波長 (nm)}$$

30

## 【0018】

ここで、酸素分子の結合エネルギーは490.4 KJ・mol<sup>-1</sup>である。フォトンエネルギーの式から、この結合エネルギーを光の波長へと換算すると約243 nmとなる。このことは、雰囲気中の酸素分子は、波長243 nm以下の紫外線を吸収し分解することを示している。これによりオゾンO<sub>3</sub>が発生する。さらに、オゾンが分解する過程で活性酸素が発生する。このとき、波長310 nm以下の紫外線が存在すると、効率よくオゾンが分解されし、活性酸素が発生する。さらには、波長254 nmの紫外線がオゾンを最も効率よく分解する。



O(3P) : 基底状態酸素原子

O(1D) : 励起酸素原子(活性酸素)

40

## 【0019】

紫外線の照射方法は特に限定されず、例えば紫外線ランプ、紫外線LED、又は紫外線レーザー等を用いることができる。一実施形態においては、所望のパターンが形成された石英クロムマスク又はメタルマスク等を通して、紫外線ランプ等からの紫外線が樹脂製品110へと照射される。また、別の実施形態においては、紫外線レーザー等からの紫外線を用いて紫外線が照射される部分120が走査される。

## 【0020】

50

紫外線の波長は特に限定されず、樹脂製品 110 の表面の改質を促進するものが選択される。一実施形態においては、紫外線の波長は 243 nm 以下である。波長が 243 nm 以下であることにより、樹脂製品 110 の表面の改質がより促進される。また、紫外線の波長が 243 nm 以下のより短い波長であることにより、より微細なパターンに従って樹脂製品 110 の表面を改質することができる。

#### 【0021】

紫外線の照射量は特に限定されず、紫外線が照射されない部分 140 に選択的にめっきが析出するように、適宜選択することができる。一実施形態においては、主波長についての紫外線の積算照射量は  $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以上であり、好ましくは  $600 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以上である。また、一実施形態においては、主波長についての積算照射量は  $2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  以下である。本明細書においては、特に断りがない限り、紫外線の照射量及び照射強度は、主波長における値を指す。本明細書において、主波長とは、243 nm 以下の領域においてもっとも強度が高い波長のことを指す。具体的には、低圧水銀ランプであれば主波長は 185 nm である。

10

#### 【0022】

もっとも、めっきの析出条件は、めっき液の種類、樹脂製品 110 の種類、樹脂製品 110 表面の汚染度、めっき液の濃度、温度、pH、及び経時劣化、並びに紫外線ランプ等の出力の変動等により変化しうる。この場合には、上述の数値を参考に、紫外線の照射量を適宜決定すればよい。

#### 【0023】

本実施形態において、樹脂製品 110 の表面には、紫外線が照射される部分 120 と、紫外線が照射されない部分 140 と、が含まれるものとする。しかしながら、一実施形態においては、樹脂製品 110 の表面には、一定量以上の紫外線が照射される部分と、一定量未満の紫外線が照射されるか又は紫外線が照射されない部分と、が含まれる。この実施形態において、一定量以上の紫外線が照射される部分は、選択的に紫外線が照射された部分に相当し、一定量未満の紫外線が照射されるか又は紫外線が照射されない部分は、選択的に紫外線が照射されていない部分に相当する。一定量以上の紫外線が照射される部分には、後述するめっき工程 (S240) において金属皮膜 130 が析出しないように、より多くの紫外線が照射される。一方で、一定量未満の紫外線が照射される部分には、後述するめっき工程 (S240) において金属皮膜 130 が析出するように、より少ない紫外線しか照射されない。金属皮膜 130 を析出させる部分にも紫外線を照射することは、樹脂製品 110 の表面に微細な凹凸を生じさせ、樹脂製品 110 と金属皮膜 130 との接着力を向上させうる点で有利である。

20

30

#### 【0024】

樹脂製品 110 は、照射工程 (S210) と処理工程 (S220) との組み合わせにより選択的な改質が可能である樹脂材料を表面に有するものであれば特に限定されない。一実施形態において、樹脂製品 110 は、耐アルカリ性の低い樹脂材料を有している。耐アルカリ性の低い樹脂材料とは、アルカリ処理によって表面が改質される、すなわちアルカリ処理によって表面において原子間の結合が切断される樹脂材料のことを指す。アルカリ処理によって改質されやすい樹脂材料の例としては、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、又はポリエステル樹脂等が挙げられる。一実施形態においては、エステル結合、アミド結合、又はイミド結合のような、加水分解によってカルボキシル基を生じる樹脂材料が用いられる。例えば、樹脂材料としてポリイミド樹脂が用いられる場合、樹脂製品 110 に対してアルカリ処理を行うと、イミド開環が起こり、樹脂製品 110 の表面にカルボキシル基又はカルボキシルイオンが生成しうる。

40

#### 【0025】

本実施形態の製造方法は、特に、ポリイミド樹脂又はポリアミド樹脂を表面に有する樹脂製品 110 に対して好ましく用いられる。なかでもポリイミド樹脂は、耐熱性及び強度に優れているため、ポリイミド樹脂基板上に金属皮膜パターンを形成して得られた配線板に対しては、はんだ付け (リフローを含む) を行うことが可能となる。

50

## 【 0 0 2 6 】

樹脂製品 1 1 0 の形状は特に限定されず、例えば基板状又はフィルム状等でありうる。また、樹脂製品 1 1 0 は、複数の樹脂材料で構成されていてもよいし、複数の樹脂材料の積層構造を有していてもよいし、他の材料の表面に樹脂材料を被覆して得られる被覆構造を有する複合材料であってもよい。

## 【 0 0 2 7 】

( 処理工程 )

処理工程 ( S 2 2 0 ) においては、紫外線が照射された樹脂製品 1 1 0 がアルカリ溶液で処理される。処理方法については特に限定されず、樹脂製品 1 1 0 をアルカリ処理液に浸漬する方法、アルカリ処理液を樹脂製品 1 1 0 に塗布する方法、等が挙げられる。

10

## 【 0 0 2 8 】

一実施形態において、アルカリ処理は、樹脂製品 1 1 0 をアルカリ処理液に浸漬することにより行われる。アルカリ処理液としては、例えばアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物等の水溶液を用いることができる。アルカリ処理液の具体的な例としては、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液等が挙げられる。アルカリ処理の後には、樹脂製品 1 1 0 を水洗等により洗浄してもよい。

## 【 0 0 2 9 】

アルカリ処理の結果として、樹脂製品 1 1 0 の紫外線が照射された部分 1 2 0 は、めっき工程 ( S 2 4 0 ) において金属皮膜が析出しないように改質される。その理由は明確ではないが、アルカリ処理により紫外線が照射された部分 1 2 0 が変質することが理由の 1 つではないかと考えられる。例えば、紫外線が照射された部分 1 2 0 は紫外線照射のために表面がもろくなっているため、アルカリ処理を行うことにより改質された部分が脱落する可能性がある。このために、紫外線が照射された部分 1 2 0 には、後述する付与工程 ( S 2 3 0 ) において触媒イオンが付着しにくくなることが考えられる。このことが、紫外線が照射された部分 1 2 0 に金属皮膜が析出しない理由であるものと考えられる。

20

## 【 0 0 3 0 】

また、樹脂製品 1 1 0 の紫外線が照射されない部分 1 4 0 は、めっき工程 ( S 2 4 0 ) において金属皮膜が析出するように改質される。これは、アルカリ処理により、紫外線が照射されない部分 1 4 0 に親水性基が形成されるため、後述する付与工程 ( S 2 3 0 ) において、紫外線が照射されない部分 1 4 0 に触媒イオンが付着しやすくなるためと考えられる。

30

## 【 0 0 3 1 】

樹脂製品 1 1 0 に対するアルカリ処理の強さは、紫外線が照射される部分 1 2 0 には金属皮膜が析出せず、紫外線が照射されない部分 1 4 0 には金属皮膜が析出するように、適宜選択することができる。一般的に、紫外線が照射される部分 1 2 0 については、アルカリ処理が強力であるほど、例えばアルカリ処理液の濃度が高く、浸漬時間が長いほど、金属皮膜が析出しにくい傾向にある。また、紫外線が照射されない部分 1 4 0 についても、アルカリ処理が強力であるほど、金属皮膜が析出しにくい傾向にある。もっとも、金属皮膜を析出させないためには、紫外線が照射される部分 1 2 0 よりも、紫外線が照射されない部分 1 4 0 の方が、より強力なアルカリ処理を必要とする傾向にある。

40

## 【 0 0 3 2 】

例えば、ポリイミドに対してアルカリ処理を行う場合、加水分解によりカルボキシル基又はカルボキシルイオンが生成する一方で、イミド環が完全に加水分解されると、その部分においてポリマー鎖は断裂し、分子は脱落しすなわち溶解する。すなわち、アルカリ処理の際には、カルボキシル基又はカルボキシルイオンの生成と、脱落によるカルボキシル基又はカルボキシルイオンの消失との双方が生じていると考えられる。アルカリ処理が強力であると、特に脱落のスピードが速くなると考えられる。

## 【 0 0 3 3 】

一実施形態においては、樹脂製品 1 1 0 のアルカリ処理液への浸漬時間は、1 秒間以上であり、好ましくは 5 秒間以上であり、より好ましくは 2 0 秒間以上である。また、一実

50

施形態において、浸漬時間は300秒間以下であり、好ましくは100秒間以下であり、より好ましくは60秒間以下である。

【0034】

また、一実施形態において、アルカリ処理液が含むアルカリ金属水酸化物の濃度は、0.010mol/L以上であり、好ましくは0.10mol/L以上であり、より好ましくは0.30mol/L以上である。また、一実施形態において、アルカリ処理液が含むアルカリ金属水酸化物の濃度は、10mol/L以下であり、より好ましくは3.0mol/L以下である。さらに、別の実施形態において、アルカリ処理液のpHは12.0以上であり、好ましくは13.0以上であり、さらに好ましくは13.5以上である。

【0035】

(付与工程)

付与工程(S230)においては、アルカリ溶液で処理された樹脂製品110の表面に、無電解めっき触媒が付与される。無電解めっき触媒の付与は、従来から知られている方法に従って行うことができる。

【0036】

例えば、以下の2工程を用いることで、無電解めっき触媒を付与することができる。

(工程1)樹脂製品110を触媒イオン入りの溶液に浸漬する。一実施形態において、触媒イオンとしては、正電荷を有する無電解めっき触媒イオンが用いられる。正電荷を有する無電解めっき触媒イオンは、例えば、アルカリ処理により樹脂製品110の表面にカルボキシル基等が形成されている場合に、樹脂製品110の表面に吸着されやすいと考えられる。上述したように、樹脂製品110を触媒イオン入りの溶液に浸漬した際に、樹脂製品110の紫外線が照射された部分120には触媒イオンが付着しにくく、紫外線が照射されない部分140には触媒イオンが付着しやすいものと考えられる。

【0037】

(工程2)還元剤を含有する溶液に樹脂製品を浸漬することにより触媒イオンを還元する。こうして、触媒が析出する。樹脂製品110の紫外線が照射されない部分140には触媒イオンが付着しやすいために、還元の結果、紫外線が照射されない部分140には紫外線が照射された部分120と比べてより多くの触媒が付与されているものと考えられる。還元剤としては従来用いられているものを採用することができ、例えば国際公開第2007/066460号に挙げられているように、水素ガス、ジメチルアミンボラン及び水素化ホウ素ナトリウム等を用いることができる。

【0038】

正電荷を有する無電解めっき触媒イオンの例としては、アミン系の配位子を有する金属錯体、特に塩基性アミノ酸を配位子として有する金属錯体を用いることができる。一例としては、パラジウムの塩基性アミノ酸錯体が挙げられる。パラジウムの塩基性アミノ酸錯体とは、パラジウムイオンと塩基性アミノ酸との錯体である。パラジウムイオンとしては、限定されるわけではないが、2価のパラジウムイオンがよく用いられる。塩基性アミノ酸は、天然アミノ酸であっても人工アミノ酸であってもよい。一実施形態において、アミノ酸は -アミノ酸である。塩基性アミノ酸としては、側鎖にアミノ基又はグアニジル基等の塩基性置換基を有するアミノ酸が挙げられる。塩基性アミノ酸の例としては、リシン、アルギニン又はオルニチン等が挙げられる。

【0039】

パラジウムの塩基性アミノ酸錯体の例としては、国際公開第2007/066460号に挙げられているものを用いることができる。パラジウムの塩基性アミノ酸錯体の具体例としては、下式(I)に表されるものが挙げられる。

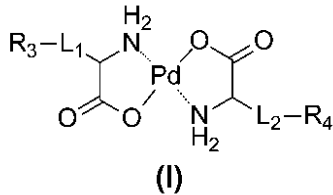
10

20

30

40

## 【化1】



## 【0040】

上式(I)において、 $L_1$ 及び $L_2$ はそれぞれ独立に炭素数1以上10以下のアルキレン基を表し、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立にアミノ基又はグアニジル基を表す。炭素数1以上10以下のアルキレン基としては、メチレン基、1,2-エタンジイル基、1,3-プロパンジイル基又はn-ブタン-1,4-ジイル基等の直鎖アルキレン基等が挙げられる。上式(II)において、2つのアミノ基はトランス位に配位しているが、2つのアミノ基がシス位に配位していてもよい。また、パラジウムの塩基性アミノ酸錯体は、シス体とトランス体との混合物であってもよい。また、パラジウムの代わりに無電解めっき触媒として働く他の金属原子が用いられていてもよい。

10

## 【0041】

(めっき工程)

めっき工程(S240)においては、無電解めっき触媒が付与された樹脂製品110が、無電解めっき液に浸漬される。この結果、図1(b)に示すように、樹脂製品110の表面のうち紫外線が照射されていない部分140に金属皮膜130が析出する。上述したように、紫外線が照射されない部分140には紫外線が照射された部分120と比べてより多くの触媒が付与されているものと考えられる。このために、紫外線が照射されていない部分140に選択的に金属皮膜130が析出するものと考えられる。また、上述のように、適切に照射工程(S210)、処理工程(S220)、及び付与工程(S230)を行うことにより、紫外線が照射される部分120に金属皮膜130を析出させないことができる。

20

## 【0042】

具体的な無電解めっきの方法については、特に限定されない。採用可能な無電解めっきの例としては、ホルマリン系無電解めっき浴を用いた無電解めっき、及びホルマリンを必要とせず析出速度の遅い次亜リン酸を還元剤として用いた無電解めっき等が挙げられる。また、より厚いめっき膜を形成するために、高速無電解めっき法により金属皮膜130を形成してもよい。無電解めっきのさらなる具体例としては、無電解ニッケルめっき、無電解銅めっき、無電解銅ニッケルめっき等があげられる。

30

## 【0043】

このような方法に従う無電解めっきは、例えばJCU社製Cu-Niめっき液セット「AISL」等の無電解めっき液セットを用いて行うことができる。

## 【0044】

こうして無電解めっきにより形成された金属皮膜は薄いことが多いため、さらに電解めっきを行うことにより金属皮膜の厚さを増加させてもよい。電解めっきにより設けられる金属層の材料としては、限定されるわけではないが、例としては、銅、ニッケル、銅-ニッケル合金、酸化亜鉛、亜鉛、銀、カドミウム、鉄、コバルト、クロム、ニッケル-クロム合金、スズ、スズ-鉛合金、スズ-銀合金、スズ-ビスマス合金、スズ-銅合金、金、白金、ロジウム、パラジウム、又はパラジウム-ニッケル合金等が挙げられる。また、金属皮膜130には、置換めっきにより銀等が析出していてもよい。

40

## 【0045】

本実施形態の方法によれば、樹脂製品110のうち金属皮膜を形成しない部分に対して選択的に紫外線を照射することにより、選択的に金属皮膜が形成された金属皮膜付樹脂製品100を得ることができる。本実施形態によれば、フォトリソグラフィ及びエッチングを用いることなく、所望のパターンの金属皮膜を形成することができるため、金属皮膜

50



付樹脂製品100を作製するのに必要な工程数を削減することができ、すなわちコストを低下させることができる。

【実施例】

【0046】

[実施例1-1]

樹脂製品110としては、ポリイミド板(東レ・デュポン社製, カプトンEN200, 厚さ50 $\mu$ m)を用いた。

【0047】

まず、樹脂製品110上の金属皮膜を形成しない部分120に対して、大気中で、フォトマスクを介して紫外線を照射した。紫外線の照射条件は以下の通りであった。

低圧水銀ランプ: サムコ社製UV-300(主波長185nm, 254nm)

照射距離: 3.5cm

照射距離3.5cmにおける照度: 5.40mW/cm<sup>2</sup>(254nm)

1.35mW/cm<sup>2</sup>(185nm)

照射時間: 10分間

【0048】

次に、紫外線を照射した樹脂製品110に対してアルカリ処理を行った。具体的には、JCU社製Cu-Niめっき液セット「AISL」で使用されるアルカリ処理液(pH13.58:実測値)を用い、50に加熱して樹脂製品110を5秒間浸漬した。その後、樹脂製品110を50の純水中で1分間攪拌洗浄した。

【0049】

次に、アルカリ処理後の樹脂製品110に対して触媒イオン付与処理を行った。具体的には、パラジウム(II)塩基性アミノ酸錯体含有するアクチベーター液(株式会社JCU社製, 製品名ELFSEED ES-300)を用い、50で樹脂製品110を2分間浸漬した。その後、樹脂製品110を25の純水中で3往復させることにより洗浄した。

【0050】

次に、アルカリ洗浄後の樹脂製品110に対して還元処理を行った。具体的には、アクセレーター液(株式会社JCU社製, 製品名ELFSEED ES-400)を用い、35で樹脂製品110を2分間浸漬した。その後、樹脂製品110を25の純水中で3往復させることにより洗浄し、さらにドライヤーを用いて樹脂製品110を乾燥させた。

【0051】

次に、還元処理後の樹脂製品110に対して、無電解銅ニッケルめっきを行った。具体的には、JCU社製Cu-Niめっき液セット「AISL」で使用される無電解Cu-Niめっき液を用い、60に加熱して樹脂製品110を5分間浸漬した。その後、樹脂製品110を25の純水中で3往復させることにより洗浄した。こうして、金属皮膜付樹脂製品100が作製された。

【0052】

得られた金属皮膜付樹脂製品100においては、紫外線が照射された部分120に金属皮膜は析出していなかった一方、紫外線が照射されていない部分140には金属皮膜が析出していた。

【0053】

[実施例1-2]

アルカリ処理において、樹脂製品110をアルカリ処理液に10秒間浸漬したことを除いては、実施例1-1と同様に金属皮膜付樹脂製品100を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品100においては、紫外線が照射された部分120に金属皮膜は析出していなかった一方、紫外線が照射されていない部分140には金属皮膜が析出していた。

【0054】

[実施例1-3]

10

20

30

40

50

アルカリ処理において、樹脂製品 110 をアルカリ処理液に 20 秒間浸漬したことを除いては、実施例 1 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 100 を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品 100 においては、紫外線が照射された部分 120 に金属皮膜は析出していなかった一方、紫外線が照射されていない部分 140 には金属皮膜が析出していた。

【0055】

[実施例 1 - 4]

アルカリ処理において、樹脂製品 110 をアルカリ処理液に 60 秒間浸漬したことを除いては、実施例 1 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 100 を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品 100 においては、紫外線が照射された部分 120 に金属皮膜は析出していなかった。紫外線が照射されていない部分 140 については、大部分に金属皮膜が析出して

10

【0056】

[実施例 1 - 5]

アルカリ処理において、樹脂製品 110 をアルカリ処理液に 120 秒間浸漬したことを除いては、実施例 1 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 100 を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品 100 においては、紫外線が照射された部分 120 に金属皮膜は析出してなかった。紫外線が照射されていない部分 140 については、大部分に金属皮膜が析出していたが、一部に金属皮膜が析出していない部分が見られた。金属皮膜が析出していない部分は、実施例 1 - 4 よりも大きかった。

【0057】

20

[実施例 1 - 6]

アルカリ処理を行わなかったことを除いては、実施例 1 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 100 を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品 100 においては、紫外線が照射された部分 120 にまばらに金属皮膜が析出していたものの、ほとんどの部分において樹脂製品 110 の表面が露出していた。

【0058】

[実施例 2 - 1]

以下の点を除いて、実施例 1 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 100 を作製した。すなわち、触媒イオン付与処理においては実施例 1 - 1 と比較して 3 倍の濃度のアクチベーター液を用いた。また、触媒イオン付与処理においてはアクチベーター液に樹脂製品 110

30

を 5 分間浸漬した。また、還元処理においてはアクセレーター液に樹脂製品 110 を 4 分間浸漬した。このように、無電解めっき触媒が実施例 1 - 1 よりも樹脂製品 110 上に付与されやすい条件で実験を行った。

【0059】

得られた金属皮膜付樹脂製品 100 においては、紫外線が照射された部分 120 の大部分に金属皮膜が析出していた。また、紫外線が照射されていない部分 140 にも金属皮膜が析出していた。

【0060】

[実施例 2 - 2]

アルカリ処理において、樹脂製品 110 をアルカリ処理液に 10 秒間浸漬したことを除いては、実施例 2 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 100 を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品 100 においては、紫外線が照射された部分 120 の大部分に金属皮膜が析出していた。また、紫外線が照射されていない部分 140 には金属皮膜が析出していた。

40

【0061】

[実施例 2 - 3]

アルカリ処理において、樹脂製品 110 をアルカリ処理液に 20 秒間浸漬したことを除いては、実施例 2 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 100 を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品 100 においては、紫外線が照射された部分 120 にはほとんど金属皮膜は析出していなかった一方、紫外線が照射されていない部分 140 には金属皮膜が析出していた。

50

## 【 0 0 6 2 】

## [ 実施例 2 - 4 ]

アルカリ処理において、樹脂製品 1 1 0 をアルカリ処理液に 6 0 秒間浸漬したことを除いては、実施例 2 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 1 0 0 を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品 1 0 0 においては、紫外線が照射された部分 1 2 0 に金属皮膜は析出していなかった一方、紫外線が照射されていない部分 1 4 0 には金属皮膜が析出していた。

## 【 0 0 6 3 】

## [ 実施例 2 - 5 ]

アルカリ処理において、樹脂製品 1 1 0 をアルカリ処理液に 1 2 0 秒間浸漬したことを除いては、実施例 2 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 1 0 0 を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品 1 0 0 においては、紫外線が照射された部分 1 2 0 に金属皮膜は析出していなかった。一方で、紫外線が照射されていない部分 1 4 0 については、大部分に金属皮膜が析出していたが、一部に金属皮膜が析出していない部分が見られた。

10

## 【 0 0 6 4 】

## [ 実施例 2 - 6 ]

アルカリ処理において、樹脂製品 1 1 0 をアルカリ処理液に 1 8 0 秒間浸漬したことを除いては、実施例 2 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 1 0 0 を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品 1 0 0 においては、紫外線が照射された部分 1 2 0 に金属皮膜は析出してなかった。一方で、紫外線が照射されていない部分 1 4 0 については、大部分に金属皮膜が析出していたが、一部に金属皮膜が析出していない部分が見られた。金属皮膜が析出しない部分は、実施例 2 - 5 よりも大きかった。

20

## 【 0 0 6 5 】

## [ 実施例 2 - 7 ]

アルカリ処理において、樹脂製品 1 1 0 をアルカリ処理液に 2 4 0 秒間浸漬したことを除いては、実施例 2 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 1 0 0 を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品 1 0 0 においては、紫外線が照射された部分 1 2 0 に金属皮膜は析出してなかった。一方で、紫外線が照射されていない部分 1 4 0 については、金属皮膜が析出している部分と金属皮膜が析出していない部分とが見られた。金属皮膜が析出しない部分は、実施例 2 - 6 よりも大きかった。

30

## 【 0 0 6 6 】

## [ 実施例 2 - 8 ]

アルカリ処理を行わなかったことを除いては、実施例 2 - 1 と同様に金属皮膜付樹脂製品 1 0 0 を作製した。得られた金属皮膜付樹脂製品 1 0 0 においては、紫外線が照射された部分 1 2 0 にまばらに金属皮膜が析出していたものの、ほとんどの部分において樹脂製品 1 1 0 の表面が露出していた。

## 【 0 0 6 7 】

以上のように、紫外線照射の後にアルカリ処理を行うことで、紫外線が照射されていない部分 1 4 0 に金属皮膜が析出するように無電解めっきを行うことができることが分かった。一方で、適切な条件でアルカリ処理を行うことにより、紫外線が照射された部分 1 2 0 には金属皮膜が析出しないように、無電解めっきを行うことができることがわかった。

40

## 【 0 0 6 8 】

また、アルカリ処理時間が短いと紫外線が照射された部分 1 2 0 に金属皮膜が析出しやすくなり、アルカリ処理時間が長いと紫外線が照射されていない部分 1 4 0 に金属皮膜が析出しにくくなる傾向にあることが分かった。さらに、金属皮膜の析出のしやすさは触媒イオン付与処理及び還元処理の条件等にも依存することがわかった。しかしながら、上記の結果を参考にして、アルカリ処理の強さ（例えば処理時間又はアルカリ溶液の濃度等）を適宜調整することにより、任意の条件下において紫外線が照射されていない部分 1 4 0 に選択的に金属皮膜を析出させることが可能であると考えられる。

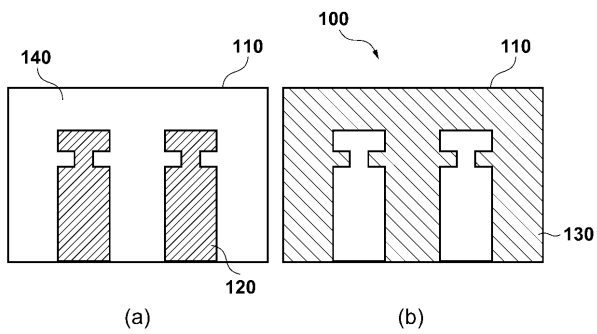
## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 6 9 】

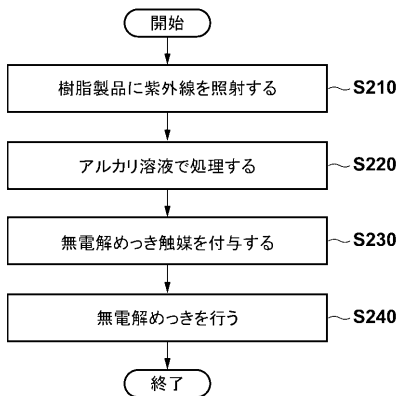
50

- 1 0 0 金属皮膜付樹脂製品
- 1 1 0 樹脂製品
- 1 2 0 紫外線が照射される部分
- 1 3 0 金属皮膜
- 1 4 0 紫外線が照射されない部分
- S 2 1 0 照射工程
- S 2 2 0 処理工程
- S 2 3 0 付与工程
- S 2 4 0 めっき工程

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100134175

弁理士 永川 行光

(72)発明者 岩下 太輔

埼玉県児玉郡上里町大字七本木3461番地1 キヤノン・コンポーネンツ株式会社内

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 特開2005-223063(JP,A)

特開2005-223064(JP,A)

特開2005-036292(JP,A)

特開2004-131807(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 18/00 - 20/08

H05K 3/10 - 3/26,

3/38