

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6471392号  
(P6471392)

(45) 発行日 平成31年2月20日(2019.2.20)

(24) 登録日 平成31年2月1日(2019.2.1)

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

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-25178 (P2015-25178)	(73) 特許権者	000189327
(22) 出願日	平成27年2月12日 (2015.2.12)		上村工業株式会社
(65) 公開番号	特開2016-148076 (P2016-148076A)		大阪府大阪市中央区道修町3丁目2番6号
(43) 公開日	平成28年8月18日 (2016.8.18)	(74) 代理人	100075409
審査請求日	平成30年1月23日 (2018.1.23)		弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100129757
			弁理士 植木 久彦
		(74) 代理人	100115082
			弁理士 菅河 忠志
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(74) 代理人	100125173
			弁理士 竹岡 明美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解めっき用前処理剤、並びに前記無電解めっき用前処理剤を用いたプリント配線基板の前処理方法およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シランカップリング剤と；界面活性剤と； $C_4H_9 - (OC_2H_4)_n - OH$  ( $n = 1 \sim 4$  の整数) で表されるエチレン系グリコールブチルエーテル、および/または  $C_4H_9 - (OC_3H_6)_n - OH$  ( $n = 1 \sim 4$  の整数) で表されるプロピレン系グリコールブチルエーテルを含有することを特徴とする無電解めっき用前処理剤。

【請求項2】

シランカップリング剤と；界面活性剤と； $C_4H_9 - (OC_2H_4)_n - OH$  ( $n = 1 \sim 4$  の整数) で表されるエチレン系グリコールブチルエーテルを含有することを特徴とする無電解めっき用前処理剤。

【請求項3】

pHが8.5以上である請求項1または2に記載の無電解めっき用前処理剤。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の無電解めっき用前処理剤を用い、プリント配線基板の表面を処理することを特徴とするプリント配線基板の前処理方法。

【請求項5】

請求項1～3のいずれかに記載の無電解めっき用前処理剤を用い、プリント配線基板の表面を処理した後、無電解めっきを行なうことを特徴とするプリント配線基板の製造方法。

【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剤、並びに前記無電解めっき用前処理剤を用いたプリント配線基板の前処理方法およびその製造方法に関する。本発明の無電解めっき用前処理剤は、プリント配線基板に無電解めっきを行なうための前処理剤として好適に用いられる。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子機器類などの分野に汎用されるプリント配線基板の多くは、無電解めっきを用いるアディティブ法で製造される。アディティブ法は、無電解めっきだけを用いて配線を形成するフルアディティブ法と、無電解めっきを行なった後、電気めっきを行なって配線を形成するセミアディティブ法に大別される。具体的には、基板の表面を粗化した後、触媒を付与し、無電解銅めっきなどの無電解めっき処理を行ない（以上、フルアディティブ法）、必要に応じて電気銅めっきなどの電気めっき処理を行なって（以上、セミアディティブ法）、プリント配線基板が形成される。

## 【0003】

上記のとおり無電解めっきの前には、基板の活性化のために触媒が用いられる。その理由は、下地となる基板は導電性がないため、予め基板に触媒を担持（付与）させることにより、銅などのめっき被膜が基板に形成され易くなるからである。上記触媒としては、例えばPd、Ag、Au、Ptなどの貴金属が挙げられる。下地への触媒付与効果を促進するため、一般にシランカップリング剤が汎用されている（特許文献1、2など）。

## 【0004】

シランカップリング剤は、一般に $Y - (CH_3)_n - Si - (OR)_{3-n}$ で表される有機ケイ素化合物であり、式中、「Y」はアミノ基、エポキシ基、メタクリル基、ビニル基、メルカプト基などの有機官能基；「OR」は $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $OCOCH_3$ などの加水分解性基である。シランカップリング剤は、有機物との反応や相互反応などに関する有機官能基「Y」と、加水分解性基「OR」の両方を一分子中に有しているため、「Y」を介して有機ポリマーなどと結合し、「OR」を加水分解、反応させることにより無機物表面などと化学結合を形成し、化学的性質の異なる両者を強固に結びつける作用を有する。例えば触媒としてPdを用いた場合、「OR」は親水性が高く活性であるため、Pd粒子が付き易くなり、Pdが配位結合してキレートを形成すると考えられる。よって、シランカップリング剤は酸化物（被めっき物）表面およびPd粒子共に結合した状態で存在するようになる。従って、Pdなどの触媒付与工程の後に行われる無電解めっきにより、めっき膜は、シランカップリング剤を介して酸化物（被めっき物）の表面に強固に密着し、密着力が高くなると考えられる。一方、「Y」がアミノ基を有する場合、シランカップリング剤全体としては疎水性になるため、ガラスなどの基板上に塗布したフォトレジストとのなじみが良く結合し易くなる。その結果、シランカップリング剤を介してフォトレジストが基板に強固に密着すると共に、フォトレジスト表面にもシランカップリング剤が存在することによってフォトレジスト表面に対するめっき膜の付きも良くなる。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特公昭59-52701号公報

【特許文献2】特開平4-56776号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

ところで、プリント配線基板などの表面を処理するために用いられる無電解めっき用前処理液には、通常、界面活性剤が含まれる。界面活性剤は一般に起泡性が強く、泡立ち易い。処理中に発生した泡が、基板表面やスルーホール、ブラインドビアなどの穴に吸着す

10

20

30

40

50

ると、その後に行なわれる無電解めっきなどの工程でめっき金属の付き回りが減少し、めっき性が低下する。

【0007】

更に無電解めっき用前処理液は、基板への浸透性に優れていることが要求される。基板への浸透性が低いと、各種工程に用いられる薬液がスルーホール、ブラインドビアなどの穴に入り込まず、上記穴へのめっきの付き回り性が低下してしまうからである。一般に界面活性剤は、基板に対する浸透性向上作用を有すると考えられているが、本発明者らの実験結果によれば、界面活性剤だけでは基板への浸透性が不十分であることが分かった。

【0008】

このように無電解めっき用前処理液には、無電解めっきの前に用いられる触媒の担持作用に優れるだけでなく、処理中の起泡性が少ないこと（耐起泡性）、および基板への浸透性に優れることも強く要求されるが、前述した特許文献1～2では、これらの評価は全く行っていない。

【0009】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、無電解めっきの前に用いられる触媒の吸着能に優れるだけでなく、泡の発生を短時間に抑えられて耐起泡性に優れており、且つ、基板への浸透性にも優れた新規な無電解めっき用前処理剤を提供することにある。また、本発明の他の目的は、プリント配線基板の表面を処理するプリント配線基板の前処理方法、および上記プリント配線基板の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決し得た本発明の無電解めっき用前処理剤は、シランカップリング剤と；界面活性剤と； $C_4H_9 - (OC_2H_4)_n - OH$ （ $n = 1 \sim 4$ の整数）で表されるエチレン系グリコールブチルエーテル、および/または $C_4H_9 - (OC_3H_6)_n - OH$ （ $n = 1 \sim 4$ の整数）で表されるプロピレン系グリコールブチルエーテルを含有するところに要旨を有する。

【0011】

本発明の好ましい実施形態において、上記無電解めっき用前処理剤は、シランカップリング剤と；界面活性剤と； $C_4H_9 - (OC_2H_4)_n - OH$ （ $n = 1 \sim 4$ の整数）で表されるエチレン系グリコールブチルエーテルを含有する。

【0012】

本発明の好ましい実施形態において、上記無電解めっき用前処理剤のpHは8.5以上である。

【0013】

また、上記課題を解決し得た本発明に係るプリント配線基板の前処理方法は、上記の無電解めっき用前処理剤を用い、プリント配線基板の表面を処理するところに要旨を有する。

【0014】

また、上記課題を解決し得た本発明に係るプリント配線基板の製造方法は、上記の無電解めっき用前処理剤を用い、基板の表面を処理した後、無電解めっきを行なうところに要旨を有する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、無電解めっきの前に用いられる触媒の吸着能に優れるだけでなく、耐起泡性および浸透性に優れた無電解めっき用前処理剤を提供することができる。耐起泡性の向上により、基板の表面やスルーホール、ブラインドビアなどの穴内部への泡の吸着を未然に防止することができ、めっきの付き回り性が改善される。その結果、生産性も高められる。また、浸透性の向上により、粗化された基板の表面に前処理剤が十分浸透し、前処理剤の添加効果が高められる。また、本発明の前処理剤は、スルーホールやブラインドビアなどの穴を有するプリント配線基板の表面処理にも適用可能である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

本発明者らは、無電解めっきの前に用いられる触媒の吸着能に優れるだけでなく、耐起泡性、および基板への浸透性の全てに優れた無電解めっき用前処理剤を提供するため検討を行なった。その結果、シランカップリング剤および界面活性剤に、所定のグリコールエーテル；すなわち、 $C_4H_9 - (OC_2H_4)_n - OH$  ( $n = 1 \sim 4$ の整数)で表されるエチレン系グリコールブチルエーテル、 $C_4H_9 - (OC_3H_6)_n - OH$  ( $n = 1 \sim 4$ の整数)で表されるプロピレン系グリコールブチルエーテルの少なくとも一種を添加すれば、高い触媒吸着量を確保しつつ、耐起泡性および浸透性の両方が高められ、所期の目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。以下では、本発明に用いられるエチレン系または

10

## 【0017】

本発明において無電解めっき用前処理剤とは、無電解めっきの前に用いられる処理剤である。詳細には、基板に膨潤処理、粗化处理、必要に応じて粗化处理で発生した酸化物を還元するための中和処理を行なった後、無電解めっき処理を行なう前に用いられる処理剤を意味し、一般に、コンディショナーと呼ばれている。以下、本発明の無電解めっき用前処理剤(液)を、単に前処理剤(液)と呼ぶ場合がある。

## 【0018】

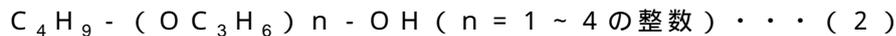
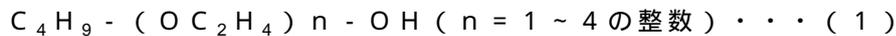
上述したように本発明の無電解めっき用前処理剤は、シランカップリング剤と；界面活性剤と； $C_4H_9 - (OC_2H_4)_n - OH$  ( $n = 1 \sim 4$ の整数)で表されるエチレン系グリコールブチルエーテル、および/または $C_4H_9 - (OC_3H_6)_n - OH$  ( $n = 1 \sim 4$ の整数)で表されるプロピレン系グリコールブチルエーテルとを含有する。詳細には、本発明の前処理液は、上記成分に水およびpH調整剤を加えたものである。

20

## 【0019】

まず、本発明を最も特徴付けるグリコールエーテルについて説明する。グリコールエーテルは有機溶剤の一種であり、例えば塗料、インキなどの溶剤として使用されている。グリコールエーテルには、例えばエチレングリコールをベースとするエチレングリコール系(E・O・系)、プロピレングリコールをベースとするプロピレングリコール系(P・O・系)などが含まれる。本発明者らは、上述したE・O・系およびP・O・系のグリコールエーテルのうち、特に、末端の水素がブチル基で置換されたもの；具体的には、下式(1)で表されるエチレン系グリコールブチルエーテル、および下式(2)で表されるプロピレン系グリコールブチルエーテルが、耐起泡性作用および浸透性作用の両方を有することを初めて見出した。

30



## 【0020】

詳細には、後記する実施例に示すように、上式(1)、(2)で表されるグリコールブチルエーテル以外のグリコールエーテルを用いても、所望とする特性を兼備させることはできなかつた。例えばE・O・系グリコールエーテルのうち、ブチル基でなくメチル基などを有する比較例(例えばエチレングリコール-ジメチルエーテル、ジエチレングリコール-ジメチルエーテル、トリエチレングリコール-メチルエーテル、トリエチレングリコール-エチルエーテル、トリエチレングリコール-ジメチルエーテル)は、耐起泡性に優れるものの、浸透性に劣っている(後記する表1のNo.14~18を参照)。同様に、P・O・系グリコールエーテルのうち、ブチル基でなくメチル基を有する比較例(例えばジプロピレングリコール-ジメチルエーテル、ジプロピレングリコール-モノメチルエーテル)は、耐起泡性に優れるものの、浸透性に劣っている(後記する表1のNo.19、20を参照)。これらのうち、例えばNo.15~19における浸透性は2分以上と、低かつた。

40

## 【0021】

50

これに対し、本発明で規定するグリコールブチルエーテルを用いた場合、浸透性が劇的に向上し、例えばNo. 1、3～5（発明例）における浸透性は1秒以下まで改善された。上記の比較例と比べると、120分の1以上の低減効果が得られたことになる。グリコールエーテルのなかでも、特に本発明で規定するグリコールブチルエーテルのみが、極めて優れた浸透性改善作用を有することは、これまで知られていない。

【0022】

このように本発明は、グリコールエーテルのなかでも、特に上式(1)、(2)で表されるグリコールブチルエーテルのみが、シランカップリング剤添加による優れた触媒付着作用を有効に発揮させつつ、耐起泡性だけでなく、著しい浸透性向上作用も有することを見出した点に技術的意義を有する発明であり、所謂選択発明として位置づけられる。

10

【0023】

上式(1)で表されるエチレン系グリコールブチルエーテルとしては、エチレングリコールブチルエーテル( $n=1$ )、ジエチレングリコールブチルエーテル( $n=2$ )、トリエチレングリコールブチルエーテル( $n=3$ )、テトラエチレングリコールブチルエーテル( $n=4$ )が挙げられる。また、上式(2)で表されるプロピレン系グリコールブチルエーテルとしては、プロピレングリコールブチルエーテル( $n=1$ )、ジプロピレングリコールブチルエーテル( $n=2$ )、トリプロピレングリコールブチルエーテル( $n=3$ )、テトラプロピレングリコールブチルエーテル( $n=4$ )が挙げられる。

【0024】

ここで、上式(1)、(2)で表されるグリコールブチルエーテル中のブチルは、直鎖状でも分岐状でも良い。

20

【0025】

これらのうち、浸透性の更なる向上などを考慮すると、好ましいグリコールブチルエーテルは、上式(1)で表されるエチレン系グリコールブチルエーテルであり、より好ましくはジエチレングリコールブチルエーテル（例えば、ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテルなど）である。

【0026】

本発明では、上式(1)、(2)で表されるグリコールブチルエーテルを単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。併用例としては、上式(1)で表されるグリコールブチルエーテルを二種以上用いる例、上式(2)で表されるグリコールブチルエーテルを二種以上用いる例、上式(1)で表されるグリコールブチルエーテルと上式(2)で表されるグリコールブチルエーテルを二種以上用いる例が挙げられる。

30

【0027】

ここで、シランカップリング剤と、界面活性剤と、エチレン系またはプロピレン系のグリコールブチルエーテルと、水と、pH調整剤の合計量を「前処理剤全量」としたとき、上記前処理液全量に対する上記グリコールブチルエーテルの好ましい含有量（単独で含むときは単独の量であり、二種類以上を含むときは合計量である。）は0.1g/L以上、500g/L以下であり、より好ましくは10g/L以上、300g/L以下である。上記の下限を下回ると、グリコールブチルエーテルの添加効果が有効に発揮されず、耐起泡性や浸透性が低下する。一方、上記の上限を超えて添加しても、グリコールブチルエーテルの添加効果は飽和し、経済的に無駄である。

40

【0028】

以上、本発明の前処理剤を最も特徴づけるグリコールブチルエーテルについて説明した。

【0029】

本発明の前処理剤は、更にシランカップリング剤と、界面活性剤と、を含む。

【0030】

本発明に用いられるシランカップリング剤は、Pdなどの触媒付着作用を有効に発揮されるものであれば特に限定されず、公知のものを用いることができる。優れた触媒付着作用を発揮させるためには、ビニル系、エポキシ系、メルカプト系でなく、アミノ系のシラ

50

ンカップリング剤が好ましく、例えば、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などが例示される。これらは単独で添加しても良いし、二種以上を併用しても良い。但し、本発明に用いられるシランカップリング剤の種類は上記例示に限定されず、触媒付着作用を有するものであれば全て、使用可能である。なお、シランカップリング剤は市販品を用いても良い。

【0031】

前処理液全量に対する上記シランカップリング剤の好ましい含有量（単独で含むときは単独の量であり、二種類以上を含むときは合計量である。）は0.1 g/L以上、200 g/L以下であり、より好ましくは0.5 g/L以上、150 g/L以下である。上記の下限を下回ると、シランカップリング剤の添加効果が有効に発揮されず、触媒吸着量が低下する。一方、上記の上限を超えて添加しても、シランカップリング剤の添加効果は飽和し、経済的に無駄である。

10

【0032】

本発明に用いられる界面活性剤の種類は特に限定されず、非イオン（ノニオン）性界面活性剤、イオン性界面活性剤の両方が用いられる。これらは単独で添加しても良いし、二種以上を併用しても良い。

【0033】

このうち非イオン（ノニオン）性界面活性剤は、前処理剤の表面張力低減剤として有用である。また、界面活性剤として更にカチオン性界面活性剤を用いる場合は、上記カチオン性界面活性剤の分散剤としての作用も発揮する。好ましい非イオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルである。上記非イオン性界面活性剤は、単独で添加しても良いし、二種以上を併用しても良い。

20

【0034】

また、イオン性界面活性剤には、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤が含まれるが、本発明では、これらのいずれも用いることができる。

30

【0035】

このうち上記カチオン性界面活性剤は、マイナスに帯電している基板表面に吸着して電荷を中和する作用を有する。好ましいカチオン性界面活性剤は、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドとアクリルアミドの共重合体、ポリエチレンイミンである。

【0036】

上記アニオン性界面活性剤は、プラスに帯電している基板表面に吸着して電荷を中和する作用を有する。アニオン性界面活性剤として、例えば、特開2011-228517号公報に記載のものをを用いることができる。

【0037】

上記両性界面活性剤は、アルカリ性領域ではアニオン性界面活性剤の性質を、酸性領域ではカチオン性界面活性剤の性質を示すものである。後記するように本発明の前処理液は、好ましくはpH 8.5以上のアルカリ性を示すため、両性界面活性剤の使用により、カチオン性界面活性剤の性質が発揮される。上記両性界面活性剤として、例えば、特開2011-228517号公報に記載のものをを用いることができる。

40

【0038】

本発明において、前処理剤全量に対する上記界面活性剤の好ましい含有量（単独で含むときは単独の量であり、二種以上を含むときは合計量である。）は0.1 g/L以上、500 g/L以下であり、より好ましくは1 g/L以上、100 g/L以下である。上記の下限を下回ると、界面活性剤の添加効果が有効に発揮されず、ガラスへの無電解Cuめっ

50

きの析出性が低下する。一方、上記の上限を超えて添加しても、界面活性剤の添加効果は飽和し、経済的に無駄である。

【0039】

以上、本発明の前処理剤を構成する成分について詳述した。

【0040】

本発明に係る前処理剤のpHは8.5以上であることが好ましい。これにより、本発明において好ましく用いられるアミン系シランカップリング剤の添加効果が有効に発揮される。上記前処理剤のpHは、より好ましくは9以上であり、更に好ましくは9.5以上である。なお、その上限は、基板へ与えるダメージなどを考慮すると、おおむね、13以下である。

10

【0041】

本発明の前処理剤は、上記成分に水を加え、pH調整剤を添加して所定のpHに制御することが好ましい。pH調整剤の種類は、上記のアルカリ性領域に調整できるものであれば特に限定されないが、例えば、2-アミノピリジンが好ましく用いられる。

【0042】

本発明において、前処理剤全量に対するpH調整剤の好ましい含有量は、好ましいpHが得られるように前処理剤の組成に応じて適切に制御すれば良いが、例えば0.1g/L以上、100g/L以下であり、より好ましくは0.5g/L以上、50g/L以下である。上記の下限を下回ると、所定のpHが得られず、触媒付着量が低下する。一方、上記の上限を超えて添加してもpH低下作用は飽和し、経済的に無駄である。

20

【0043】

以上、本発明の前処理剤について説明した。

【0044】

本発明の前処理剤は、プリント配線基板を製造するための前処理剤として好適に用いられるが、これに限定されない。具体的には、例えば、ビルドアップ工法による高密度多層配線基板のほか、ウエハレベルCSP (Chip Size Epoxy Package) またはChip Scale Epoxy Package)、TCP (Tape Carrier Package) などの多層配線基板を製造するための前処理剤としても用いられる。

【0045】

次に、本発明に係るプリント配線基板の前処理方法について説明する。本発明の前処理方法は、上記の無電解めっき用前処理剤を用い、プリント配線基板の表面を処理するものである。

30

【0046】

本発明の前処理方法は、前述した本発明の無電解めっき用前処理剤を用いた点に特徴があり、プリント配線基板の表面を処理する方法は特に限定されない。以下、本発明の前処理方法について説明するが、詳細は、例えば前述した特許文献2に記載の方法を参照することができる。

【0047】

まず、基板を準備する。本発明に用いられる基板は、プリント配線基板に用いられるものであれば特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂などが挙げられる。上記基板は、市販品を用いることができる。

40

【0048】

次に、上記基板に対し、膨潤処理を行なう。膨潤処理は、後工程における粗化处理の際、基板表面を粗化し易くするために行なわれる。膨潤処理の方法は特に限定されず、膨潤処理に通常用いられる溶液中に基板を所定時間浸漬処理すれば良い。膨潤処理に用いられる溶液として、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を組み合わせて用いることができる。膨潤処理のための浸漬は、例えば、約60~90 程度の温度で10~30分間程度行なうことが好ましい。

【0049】

50

膨潤処理の後、基板を水洗してから、樹脂表面をエッチング液で粗化する。エッチング液として、例えば、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、クロム酸ナトリウム、クロム酸カリウムなどのエッチング剤が好ましく用いられる。これらは、単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0050】

次いで、必要に応じて、粗化処理によって基板の表面に生じた残留物を溶解除去する。この残留物は必ず生じるものではないが、例えば、過マンガン酸ナトリウムや過マンガン酸カリウムなどのエッチング剤を用いたときは、Mnに由来するマンガン酸化物が基板表面に残留する。そこで、当該酸化物を還元して中和し、溶解除去する目的で、還元処理液に浸漬し、基板表面を清浄にすることが好ましい。上記還元処理液としては、例えば、硫酸ヒドロキシルアミン、次亜リン酸ナトリウム、アミノボラン、ジメチルアミンボラン、ヒドロサルファイト、ホルマリンなどの還元剤を、単独で、または二種以上含む還元処理液が好適に用いられる。還元処理液中の浸漬は、例えば、約20～90程度の温度で約5～30分間行なうことが好ましい。

10

#### 【0051】

上記の前処理を行なった後、無電解めっき、更に必要に応じて電気めっきを行なう（これらの詳細は後述する）。本発明の前処理剤は、上述した膨潤処理 粗化処理（更には、必要に応じて還元処理）を行なった後、無電解めっきの前に用いられる。詳細には、還元処理を行なわない場合は粗化処理の後；還元処理を行なうときは、還元処理と同時に、または、還元処理の後に、本発明の前処理剤を用いる。例えば還元処理と同時に本発明の前処理剤を用いる場合、前述した還元剤と、本発明の前処理液を構成するシランカップリング剤、界面活性剤、グリコールブチルエーテルとを加え、更に水およびpH調整剤を加えてpHが例えば8.5以上の範囲に調整された処理剤を用いることが好ましい。

20

#### 【0052】

次に、本発明に係るプリント配線基板の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、上記の無電解めっき用前処理剤を用い、絶縁樹脂中にシリカ系フィラーを含有するプリント配線基板の表面を処理した後、無電解めっきを行なうものである。更に必要に応じて、電気めっきを行なっても良い。

#### 【0053】

本発明の製造方法は、前述した本発明の無電解めっき用前処理剤を用いた点に特徴があり、プリント配線基板の表面を処理する方法、およびその後の無電解めっき方法は特に限定されず、例えば前述した特許文献2に記載の方法を参照することができる。参考のため、上記製造方法の一例を後記する表2に示すが、本発明はこれに限定する趣旨ではない。これらのうち、プリント配線基板の表面処理方法は前述したとおりであり、以下では、無電解めっき法について説明する。

30

#### 【0054】

無電解めっき法は、外部からの電流を用いる電気めっき法に対し、電気を作用させないめっき方法であり、被めっき物の金属を溶液に浸漬してめっきする置換めっき法（浸漬めっき法とも呼ばれる。）と、化学的還元反応を利用した還元めっき法（化学めっき法とも呼ばれる。）に大別される。プリント配線基板の製造に用いられる無電解めっきは、上記の還元めっき法の一つである。

40

#### 【0055】

まず、無電解めっきを行なう前に、上記の方法で表面を処理した基板を清浄処理し、クリーニングする。これにより、基板表面のゴミや油脂などが除去される。また、濡れ性が改善され、基板とめっき皮膜との密着強度が向上する。清浄処理は特に限定されず、清浄処理に通常用いられる溶液中に基板を所定時間浸漬処理すれば良い。

#### 【0056】

次に、硫酸や過硫酸ナトリウムなどのエッチング液で基板表面を軽く粗化（ソフトエッチング）した後、表面に残留した残渣を硫酸などの酸洗液を用いて除去する。

#### 【0057】

50

次に、無電解めっきの核となる触媒金属を基板の表面に付与（吸着）する。触媒金属の付与方法は特に限定されず、例えば、触媒金属を含む溶液に基板を所定時間浸漬する方法が挙げられる。上記触媒金属として、Pd（例えばPd<sup>2+</sup>）、塩化パラジウム（PdCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oなど）、塩化第一スズ（SnCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oなど）などが挙げられる。これらは、単独または二種以上を組み合わせたもの（代表的にはPd-Sn錯体など）を用いることができる。上記触媒金属に塩酸（HCl）などを加え、水を加えたものが触媒溶液として用いられる。触媒溶液に占める上記触媒金属の好ましい濃度は、例えば、Pd濃度：100～300mg/L、Sn濃度：10～20g/L、HCl濃度：150～250mL/Lである。具体的には、例えば、上記濃度の触媒溶液中に基板を入れ、30～40の温度で1～3分間浸漬させることにより、Pd-Snコロイドが基板の表面に吸着する。

10

#### 【0058】

次に、上記のようにして吸着させた触媒金属を、アクセレータ（促進剤）を含む溶液に浸漬し、触媒金属を活性化させる。この活性化処理により、例えばPd-Sn錯体中のSnが除去され、金属Pdが基板表面に生成して吸着する。最終的に、この金属Pdが触媒となって、その後の無電解めっきによるめっき金属（代表的にはCu）の析出が促進される。アクセレータとして、例えば、硫酸溶液、塩酸溶液、水酸化ナトリウム溶液、アンモニア溶液などが挙げられる。上記溶液の好ましい濃度は、例えば50～100mL/Lの範囲である。また、好ましい浸漬条件は、常温（20～25）下で1～5分程度である。

20

#### 【0059】

なお、触媒金属の付与に当たっては、上述したアクセレータを用いる前に、例えば、ブレイク、アクチベーター、レデューサーなどの各種溶液を用いて前処理を行なっても良い。これにより、基板とめっき皮膜との密着強度が高められる。更には、基板表面への触媒の馴染み性も一層良好になる。上記各種溶液は公知のものを用いることができ、市販品を用いても良い。

#### 【0060】

このようにして触媒金属を付与した後、必要に応じて、プリント配線基板に施される所定の回路パターンを形成するためのめっきレジストパターンを形成し、めっき皮膜を析出させる箇所以外をマスキングする。このレジストパターンは、めっき処理後、エッチン処理などによって除去しても良いし、めっき処理後に除去せずにソルダーレジストとして用いても良い。めっきレジストパターンの形成方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

30

#### 【0061】

次いで、無電解めっき法によりめっき皮膜を形成し、回路パターンを形成する。なお、無電解めっきを行なう前に、基板の表面に付着した触媒を還元して活性化させ、めっき金属の析出が促進するよう、公知の処理液に浸漬処理しても良い。このような処理液として、例えば、10%硫酸溶液、レデューサーなどが挙げられる。上記レデューサーは公知のものを用いることができ、市販品を用いても良い。

#### 【0062】

無電解めっき方法は特に限定されず、無電解めっき浴に基板を浸漬すれば良い。無電解めっき浴として、例えば、銅を含み、EDTA、ロッシェル塩などの錯化剤を含むめっき浴が挙げられる。無電解めっき浴の組成は特に限定されないが、例えば、EDTA含有無電解銅めっき浴の組成の一例として、硫酸銅（10g/L）、EDTA（30g/L）を含有し、水酸化ナトリウムによりpH12.5に調整したものが挙げられる。無電解めっき浴への好ましい浸漬条件は、例えば、60～80の温度で30～600分間である。また、ブラインドビアなどを有する多層配線基板を用いる場合は、無電解めっき中、めっき液の攪拌を十分行って、ブラインドビア内に銅イオンが十分に供給されるようにすることが好ましい。攪拌方法は特に限定されず、例えば、空気攪拌やポンプ循環などによる攪拌などを適用することができる。

40

50

## 【0063】

無電解めっき処理において、基板とめっき皮膜との密着性を向上させるため、二段階めっきを行なっても良い。具体的には、基板の上に、まず、下地めっき皮膜を形成する一次めっき処理を行ない、次いで、下地めっき皮膜の上に、下地めっき皮膜よりも膜厚が厚くなるような厚付けめっき皮膜を形成する二次めっき処理を行って回路パターンを形成しても良い。

## 【0064】

このようにして所望とするプリント配線基板が得られるが、必要に応じて、無電解めっきの後、電気めっきを行う。電気めっきの方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。また、電気めっきの前に、クリーナーなどで洗浄し、酸洗しても良い。これらの方法も特に限定されない。

10

## 【実施例】

## 【0065】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限されず、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

## 【0066】

## 実施例 1

本実施例では、表 1 に記載の成分を含み、pH調整剤として 2 - アミノピリジン ( 5 g / L ) と、水を加え、pHを 10 に調整した種々の前処理液を用いた。本実施例では、シランカップリング剤としてアミン系のシランカップリング剤 ( 信越化学工業株式会社製の K B E - 9 0 3 ) を用いた。表 1 中、ノニオン系界面活性剤は日油株式会社製のナイミン S 2 2 0、カチオン系界面活性剤はセンカ株式会社製の F P A 1 0 0 1 L を意味する。シランカップリング剤の濃度は全て 5 g / L であり、界面活性剤の濃度は種類を問わず、全て 4 g / L である。

20

## 【0067】

上記の各種前処理液について、以下のようにして浸透性および耐起泡性を評価した。

## 【0068】

## ( 浸透性の評価 )

本実施例では、フェルト沈降法により前処理液の浸透性を評価した。浸透性評価のため、縦 2 0 m m × 横 2 0 m m × 厚さ 3 m m のサイズにカットしたフェルト ( 米島フェルト産業株式会社製 J A 3 t ) を準備した。

30

## 【0069】

まず、100 mL ビーカーに各種前処理液を 100 mL 注ぎ、後記する表 2 に記載の前処理温度 ( 4 0 ) まで昇温した。次に、前処理液の液面より上 2 0 ~ 3 0 m m の位置からフェルトを落下させ、フェルトが前処理液の液面に接したときから、前処理液の液面を離れる ( 沈降し始める ) までの時間を測定した。フェルトに前処理液が浸透すると沈降するため、この時間が短いほど、浸透性に優れると評価される。

## 【0070】

## ( 耐起泡性の評価 )

本実施例では、振とう法により前処理液の耐起泡性を評価した。

40

## 【0071】

まず、100 mL の有栓メスシリンダーに各種前処理液を 2 0 m L 注ぎ、表 2 に記載の処理温度 ( 4 0 ) まで昇温した。次に、メスシリンダーに栓をし、10 回上下に振った後、栓を開け、栓を開けた直後 (  $t = 0$  分 ) における、液面からの泡の高さ (  $H_{t=0分}$  ) を測定した。3 分間放置し、泡が消えるまでの時間 ( 秒 ) を測定した。泡が消えるまでの時間が短いほど、耐起泡性に優れている。なお、3 分間放置後も泡が消えないときは、3 分間放置後 (  $t = 3$  分 ) における、液面からの泡の高さ (  $H_{t=3分}$  ) を測定し、その差 (  $= H_{t=0分} - H_{t=3分}$ 、消えずに残った泡の高さ ) を算出した。

## 【0072】

50

更に、Pd吸着量を測定するため、上記の各種前処理液を用いてPd吸着量を以下のようにして測定した。

【0073】

(Pd吸着量の測定)

基板として、三菱ガス化学社製の半導体パッケージ用BT材料のCCL-HL832を用い、表2に記載の手順で、膨潤、粗化、還元液による中和の後、乾燥してから、表1に記載の各種前処理液を用いて処理した。次いで、ソフトエッチング、酸洗を行ってから、触媒付与プロセス(プレディップ、アクチベーター、レデューサー)によりPd触媒を付与した。表2には、触媒付与プロセスとしてアクセレータも記載しているが、ここではアクセレータによる処理は行っていない。アクセレータは無電解銅めっきを行なうための処理であり、各種前処理液によるPd吸着量の評価に当たっては不要な処理だからである。上記処理の後、基板表面に吸着したPdを王水で溶解させ、原子吸光測定機(日立製作所社製のZ-5300)を用いた原子吸光法によりPd吸着量を測定した。Pd吸着量が多い程、Pd吸着効果が高いことを意味する。

10

【0074】

これらの結果を表1に併記する。

【0075】

【表 1】

試験 No.	前処理液				評価				
	分類	グリコールエーテル		濃度	シランカップリング	界面活性剤の種類	浸透性 フェルト沈降法	Pd吸着量 原子吸光法	耐起泡性 振とう法
		種類							
1	エチレングリコール系	エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	1秒以下	65ug/dm <sup>2</sup>	14秒
2		ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		10g/L	有	/ニオン	8秒	67ug/dm <sup>2</sup>	20秒
3		ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	1秒以下	69ug/dm <sup>2</sup>	15秒
4		ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		100g/L	有	カチオン	1秒以下	63ug/dm <sup>2</sup>	15秒
5		ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		300g/L	有	/ニオン	1秒以下	64ug/dm <sup>2</sup>	16秒
6		トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	4秒	62ug/dm <sup>2</sup>	17秒
7		テトラエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	5秒	65ug/dm <sup>2</sup>	19秒
8	プロピレングリコール系	プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	3秒	67ug/dm <sup>2</sup>	18秒
9		ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	3秒	62ug/dm <sup>2</sup>	19秒
10		トリプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	4秒	64ug/dm <sup>2</sup>	17秒
11		テトラプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	6秒	63ug/dm <sup>2</sup>	17秒
12		-		-	有	/ニオン	2分以上	63ug/dm <sup>2</sup>	75mm (泡残り)
13	エチレングリコール系	ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		100g/L	無	/ニオン	1秒以下	35ug/dm <sup>2</sup>	15秒
14		エチレングリコールジメチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	1分40秒	62ug/dm <sup>2</sup>	18秒
15		ジエチレングリコールジメチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	2分以上	60ug/dm <sup>2</sup>	18秒
16		トリエチレングリコールメチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	2分以上	62ug/dm <sup>2</sup>	18秒
17		トリエチレングリコールエチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	2分以上	63ug/dm <sup>2</sup>	18秒
18		トリエチレングリコールジメチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	2分以上	62ug/dm <sup>2</sup>	18秒
19		プロピレングリコール系	ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル		100g/L	有	/ニオン	2分以上	60ug/dm <sup>2</sup>
20	ジプロピレングリコールジメチルエーテル			100g/L	有	/ニオン	1分30秒	62ug/dm <sup>2</sup>	17秒

【 0 0 7 6 】

【表 2】

工程	薬品名	濃度	処理温度 (°C)	処理時間 (分)	
膨潤	上村工業(株)製アップテスMDS-37	500mL/L	50	10	
粗化	上村工業(株)製MDE-40	100mL/L	80	20	
	上村工業(株)製ELC-SH	140mL/L			
中和	上村工業(株)製アップテスMDN-62	100mL/L	35	5	
乾燥					
前処理液	表1を参照		40	5	
ソフトエッチング	過硫酸ナトリウム	100g/L	25	1	
	硫酸	100g/L			
酸洗	硫酸	100g/L	25	1	
触媒付与	プレディップ	上村工業(株)製アルカップMDP-2	10mL/L	25	2
		硫酸	3g/L		
	アクチベーター	上村工業(株)製アルカップMAT-SP	50mL/L	40	5
		1N-NaOH	40mL/L		
	レデュサー	上村工業(株)製アルカップMAB-4-A	10mL/L	35	3
		上村工業(株)製アルカップMAB-4-C	50mL/L		
		上村工業(株)製アルカップMRD-2-C	10mL/L		
	アクセレーター	上村工業(株)製スルカップMEL-3-A	50mL/L	25	1
無電解銅めっき	上村工業(株)製スルカップPEA-6-A	100mL/L	36	15	
	上村工業(株)製スルカップPEA-6-B-2X	50mL/L			
	上村工業(株)製スルカップPEA-6-C	14mL/L			
	上村工業(株)製スルカップPEA-6-D	15mL/L			
	上村工業(株)製スルカップPEA-6-E	50mL/L			
乾燥					
熱処理			150	30	
クリーナー	上村工業(株)製スルカップMSC-3-A	100mL/L	40	5	
酸洗	硫酸	100g/L	25	1	
電気銅めっき	上村工業(株)製スルカップETN(2.5A/dm <sup>2</sup> )		25	45(25um)	
変色防止	上村工業(株)製スルカップAT-21	1mL/L	25	1	
乾燥					
熱処理			190	60	

【0077】

表1より以下のように考察することができる。

【0078】

まず、No. 1 ~ 11は、本発明で規定するグリコールブチルエーテルを用いた本発明例であり、エチレングリコール系 (No. 1 ~ 7)、プロピレングリコール系 (No. 8

10

20

30

40

50

～ 11) のいずれにおいても、浸透性、耐起泡性、Pd吸着量の全てに優れている。また、上記効果は、界面活性剤の種類にかかわらず有効に発揮された(No. 3と4を参照)。

【0079】

これに対し、本発明のいずれかの要件を満足しない処理液を用いたNo. 12～20の比較例は、以下の不具合を抱えている。

【0080】

まず、No. 13は、本発明で規定するグリコールブチルエーテルと、界面活性剤を含むが、シランカップリング剤を含まない比較例である。表1に示すようにNo. 13は、浸透性および耐起泡性に優れているが、Pd吸着量が著しく低下した。従って、触媒として用いられるPdを基板に高い濃度で吸着させるためには、シランカップリング剤の添加が不可欠であることが分かる。

10

【0081】

No. 12は、シランカップリング剤および界面活性剤を含有するがグリコールブチルエーテルを含まない比較例である。表1に示すように、No. 12はシランカップリング剤を含むため、高いPd吸着量を確保できるが、グリコールブチルエーテルを含まないために浸透性が低く、且つ、起泡性試験を行なうと3分間放置後も泡が残り、耐起泡性に劣っている。No. 12と前述したNo. 13の結果から、浸透性と耐起泡性を確保するためには、グリコールブチルエーテルの添加が不可欠であることが分かる。

【0082】

20

No. 14～20は、シランカップリング剤と界面活性剤を含むが、本発明で規定しない、他のグリコールエーテルを用いた比較例である。いずれも、Pd吸着量および耐起泡性は良好であったが、浸透性が著しく低下した。特に浸透性について検討すると、これらの比較例は、本発明で規定するグリコールブチルエーテルを用いたNo. 1～11に比べ、浸透性が著しく低下した。

【0083】

これらの結果から、グリコールエーテルのなかでも、特に本発明で規定するグリコールブチルエーテルのみが、耐起泡性のみならず浸透性の両方を向上させることが実証された。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 西條 義司  
大阪府枚方市出口1丁目5番地1号 上村工業株式会社中央研究所内
- (72)発明者 山本 久光  
大阪府枚方市出口1丁目5番地1号 上村工業株式会社中央研究所内
- (72)発明者 石田 哲司  
大阪府枚方市出口1丁目5番地1号 上村工業株式会社中央研究所内
- (72)発明者 米田 拓也  
大阪府枚方市出口1丁目5番地1号 上村工業株式会社中央研究所内
- (72)発明者 内海 雅之  
大阪府枚方市出口1丁目5番地1号 上村工業株式会社中央研究所内

審査官 酒井 英夫

- (56)参考文献 特開平1-219169(JP,A)  
特開2005-13983(JP,A)  
特開2013-129855(JP,A)  
特開2015-71821(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 18/00 - 20/08,  
C25D 5/56, 7/00,  
H05K 3/18