

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-156074  
(P2004-156074A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 7/00	C 2 5 D 7/00	4 K O 2 2
C 2 3 C 18/52	C 2 5 D 7/00	4 K O 2 4
C 2 5 D 15/02	C 2 5 D 7/00	5 C 1 2 7
H O 1 L 23/373	C 2 3 C 18/52	5 F O 3 6
// H O 1 J 9/02	C 2 3 C 18/52	
審査請求 有 請求項の数 17 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-320407 (P2002-320407)	(71) 出願人	597100974 信州大学長 長野県松本市旭3-1-1
(22) 出願日	平成14年11月1日(2002.11.1)	(74) 代理人	100077621 弁理士 綿貫 隆夫
		(74) 代理人	100092819 弁理士 堀米 和春
		(72) 発明者	新井 進 長野県長野市大字安茂里526-92
		(72) 発明者	遠藤 守信 長野県須坂市臥電一丁目4-8
		Fターム(参考)	4K022 AA01 AA31 AA41 AA42 AA48 AA49 BA08 BA14 BA34 DA01 4K024 AA03 AA09 AB04 AB12 BA11 BB04 BB09 BB26 BB27 GA16 最終頁に続く

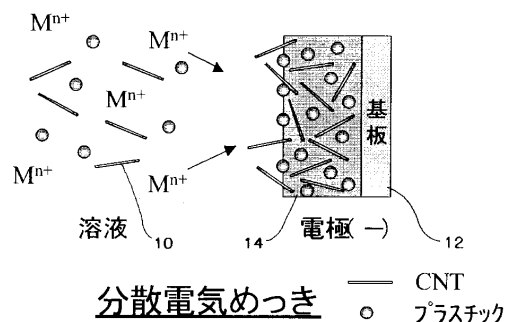
(54) 【発明の名称】 めっき構造物とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を常温で混入させることのできるめっき構造物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係るめっき構造物は、めっき皮膜中に微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入していることを特徴とする。また、さらに加えて、めっき皮膜中に樹脂材を混入させることもできる。誘導体としては、微細炭素繊維に種々の化学修飾を施したものや微細炭素繊維をフッ素化したものが含まれる。なお、微細炭素繊維とは、概ね、直径が200nm以下、アスペクト比が10以上のものをいう。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

めっき皮膜中に微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入していることを特徴とするめっき構造物。

## 【請求項 2】

めっき皮膜が単一の金属からなることを特徴とする請求項 1 記載のめっき構造物。

## 【請求項 3】

めっき皮膜が合金めっき皮膜であることを特徴とする請求項 1 記載のめっき構造物。

## 【請求項 4】

樹脂材が混入していることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項記載のめっき構造物。 10

## 【請求項 5】

めっき皮膜が電解めっき皮膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載のめっき構造物。

## 【請求項 6】

めっき皮膜が無電解めっき皮膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載のめっき構造物。

## 【請求項 7】

微細炭素繊維の先端がめっき皮膜表面から突出していることを特徴とする請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項記載のめっき構造物。

## 【請求項 8】

微細炭素繊維の誘導体がフッ素化炭素繊維であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項記載のめっき構造物。 20

## 【請求項 9】

配線パターンが、請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項記載のめっき構造物からなる電子部品。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項記載のめっき構造物からなる機械部品。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項記載のめっき構造物と異種金属からなるめっき構造物が多層に積層されてなる積層体。

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項記載のめっき構造物からなるめっき層と、異種金属からなるめっき層とが交互に多数積層され、該異種金属からなるめっき層の周縁部がエッチングにより除去されることによって、前記めっき構造物からなるめっき層が空間を介して多数並列していることを特徴とする放熱体。 30

## 【請求項 13】

めっき液中に分散剤と微細炭素繊維もしくはその誘導体とを添加して、該分散剤によりめっき液中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を分散させ、めっきを施して、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴とするめっき構造物の製造方法。

## 【請求項 14】

めっき液中に、さらに樹脂材を分散させ、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体と共に樹脂材が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴とする請求項 13 記載のめっき構造物の製造方法。 40

## 【請求項 15】

分散剤に、カチオン系および/またはアニオン系の界面活性剤を用いることを特徴とする請求項 13 または 14 記載のめっき構造物の製造方法。

## 【請求項 16】

分散剤がポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩であることを特徴とする請求項 13 または 14 記載のめっき構造物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はめっき構造物およびその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来技術】

カーボンナノチューブ(CNT)あるいはナノファイバーと呼ばれる微細炭素繊維(直径200nm以下、アスペクト比10以上)は、炭素の基本骨格(6員環)が軸方向に配列していることが特徴であり、その特徴に由来する、熱伝導性、電気伝導性、摺動特性、機械的強度等の特性に優れていることが期待でき、幅広い用途に用いられようとしている。上記CNTの製造方法は種々知られているが、量産性の点から気相成長法が有利とされている(田中一義[編]「カーボンナノチューブ」化学同人出版、2001年1月30日、P.67-77)。

10

## 【0003】

## 【非特許文献】

田中一義[編]「カーボンナノチューブ」化学同人出版、2001年1月30日、P.67-77

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記微細炭素繊維は、例えば金属中に混入した複合材料として、各種摺動材や放熱材などに用いられている。

20

この複合材料の製法は、溶融金属中に微細炭素繊維を添加し、攪拌、混合するという手法が一般的である。

しかしながら、上記方法では、金属と微細炭素繊維とでは比重が大きく異なることから、微細炭素繊維を均一に溶融金属中に分散するのは極めて困難であるという課題がある。

また、微細炭素繊維その他の混合物に対して熱的負荷が大きく、場合によって混合が不可能となる素材も存在する。

## 【0005】

そこで本発明は上記課題を解決すべくなされたもので、その目的とするところは、金属中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を常温で混入させることのできるめっき構造物およびその製造方法を提供するにある。

30

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明に係るめっき構造物は、めっき皮膜中に微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入していることを特徴とする。誘導体としては、微細炭素繊維に種々の化学修飾を施したものと微細炭素繊維をフッ素化したものが含まれる。なお、微細炭素繊維とは、概ね、直径が200nm以下、アスペクト比が10以上のものをいう。

めっき工程中に行えるので、常温での混入が可能となり、混入物への熱的負荷を軽減できる。

## 【0007】

めっき皮膜は単一の金属でも、合金のめっき皮膜いずれであってもよい。

40

また、粉状、繊維状等の微小な樹脂材を混入させることもできる。

まためっき皮膜も電解めっきによるもの、無電解めっきによるものいずれでもよい。

微細炭素繊維の先端がめっき皮膜表面から突出しているめっき構造物とすることもできる。このめっき構造物は電界放出用エミッタとして使用できる。

微細炭素繊維の誘導体としてフッ素化炭素繊維を用いることができる。

## 【0008】

配線パターンを、上記めっき構造物とした電子部品とすることができる。

微小歯車など、上記めっき構造物からなる機械部品を構成できる。

また、上記めっき構造物と異種金属からなるめっき構造物が多層に積層された積層体とすることもできる。この場合、積層方向と、これと直交する方向(層が伸びている方向)と

50

で熱伝導率の異なる異方性熱伝導体として用いることができる。

また、上記めっき構造物からなるめっき層と、異種金属からなるめっき層とが交互に多数積層され、該異種金属からなるめっき層の周縁部がエッチングにより除去されることによって、前記めっき構造物からなるめっき層が空間を介して多数並列している放熱体とすることができる。

#### 【0009】

また本発明に係るめっき構造物の製造方法は、めっき液中に分散剤と微細炭素繊維もしくはその誘導体を添加して、該分散剤によりめっき液中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を分散させ、めっきを施して、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴としている。

10

また、めっき液中に、さらに樹脂材を分散させ、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体と共に樹脂材が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴とする。

分散剤に、カチオン系および/またはノニオン系の界面活性剤を用いることができる。

また、分散剤にポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩を好適に用いることができる。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態を添付図面に基づいて詳細に説明する。

本発明では、めっき液中に分散剤と微細炭素繊維もしくはその誘導体を添加して、該分散剤によりめっき液中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を分散させ、めっきを施すことにより、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体（以下微細炭素繊維等、あるいは単に微細炭素繊維ということがある）がめっき金属に混入しているめっき皮膜を形成するのである。

20

#### 【0011】

図1は、分散電気めっきの模式図である。

CNT等の微細炭素繊維10もしくはその誘導体は、分散剤の存在によりめっき液中に均一に分散する。めっき中には、めっき液を攪拌するのが好ましく、これにより微細炭素繊維10等が、沈降することなく、めっき液中を浮遊する。

この状態で電解めっきを行うことによって、めっき金属が基材12表面に析出する際、基材12表面に位置している微細炭素繊維10等がめっき皮膜14中に取り込まれ、金属と微細炭素繊維等との複合材（めっき構造物）が基材12表面に形成される。

30

なお、めっき方法は、直流めっきに限らず、電流反転めっき法やパルスめっき法も採用できる。

#### 【0012】

微細炭素繊維10は多少の撥水性を有し、単独ではめっき液中に分散しにくい。特にフッ素化炭素繊維の場合には分散しにくい。

そこで、分散剤を添加し、微細炭素繊維等をめっき液中に分散させるのである。

分散剤としては、特に限定されないが、電解めっきによる場合は、カチオン系もしくはノニオン系の界面活性剤を用いるとよい。

カチオン系界面活性剤としては、例えば、塩化セチルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウムなどを好適に用いることができる。

40

また、フッ素化炭素繊維を分散させるには、N-[（3-ペルフルオロオクタンシルホンアミド）プロピル]-N,N,N-トリメチルアンモニウムヨ-ダイド等のカチオン系界面活性剤を好適に用いることができる。

アニオン系界面活性剤としては、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、脂肪酸ナトリウム、脂肪酸トリエタノールアミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、モノアルキルリン酸ナトリウム等を好適に用いることができる。

フッ素化炭素繊維を分散させるには、ペルフルオロオクタンシルホン酸、ペルフルオロオクタンシルホン酸塩、N-プロピル-N-ペルフルオロオクチルシルホニルグリシンカリ

50

ウム塩、リン酸ビス〔2 - (N - プロピルペルフルオロオクチルスルホニルアミノ)エチル〕アンモニウム塩、ペルフルオロカプリル酸、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム等のアニオン系界面活性剤を好適に用いることができる。

【0013】

またノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、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ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルポリグルコシド、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステルなどを好適に用いることができる。

10

フッ素化炭素繊維を分散させるには、N - プロピル - N - (2 - ヒドロキシエチル)ペルフルオロオクタンスルホンアミド、N - ポリオキシエチレン - N - プロピルペルフルオロオクタンスルホンアミド、N - (2 - ヒドロキシエチル) - N - ペルフルオロオクチルスルホニルベンジルアミン等のノニオン系界面活性剤を好適に用いることができる。

これら界面活性剤は、単独でも、あるいは併用して用いてもよい。

また、分散剤として、ポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩を用いて好適であった。ポリアクリル酸の場合、分子量は3000 ~ 40000位のものが、均一分散性に優れていた。

【0014】

20

めっき液は特に限定されないが、ニッケルめっき、銅めっきが特に好適であった。

あるいは、種々の金属の合金めっきであってもよい。

また、電解めっきに限らず、無電解めっきであってもよい。

無電解めっきの場合にも、図1に示すように、めっき金属が基板(基材)12表面に析出する際、めっき皮膜14中に巻き込まれるようにして微細炭素繊維等が取り込まれる。

【0015】

微細炭素繊維は高熱伝導性、高電気伝導性を有することから、上記のようにして得られためっき構造物も、高熱伝導性、高電気伝導性を有するものとなる。したがって放熱板、電気材料などの種々の用途に用いることができる。

30

また、図2に示すように、微細炭素繊維10の先端がめっき皮膜14表面から突出するようにしてめっき皮膜14に固定される状況が生じる。特にめっき皮膜14が銅めっき皮膜の場合に図2に示す状況が顕著に生じた。

【0016】

図2に示されるように、多数の微細炭素繊維10が先端を突出してめっき皮膜14に固定されためっき構造物は、電解放出用エミッタとして好適に使用できる。

カーボンナノチューブ(CNT)からの電界放出(field emission)が検討され、ディスプレイ用材料としての有用性に注目されているところである。

この電界放出を実現するためには、強電界を得る必要がある。そのためにエミッタ材料として先端を鋭く尖らせる必要がある。この点、CNTは、アスペクト比が大きく、鋭い先端をもち、化学的に安定で機械的にも強靱であって、かつ高温での安定性にも優れていて、電界放出のエミッタ材料として有用である。

40

【0017】

従来、CNTは、多数本のCNTを、基板上にスクリーン印刷法などによって向きを揃えて固定されることによって、発光デバイスにおける、大きな面積を有する冷陰極に形成されていた。

しかし、上記のように、多数本のCNTを、基板上にスクリーン印刷法などによって向きを揃えてするのは、必ずしも容易ではない。この点、本実施の形態におけるめっき法によれば、めっき工程中において、CNT(微細炭素繊維)が起立した状態でめっき皮膜に固定されるので、多数の電界放出端を有する電界放出エミッタを容易に形成できる。

【0018】

50

図 3 ~ 図 5 は微小な機械部品の製造工程を示す。

図 3 に示すように、基板 1 2 上にフォトリソグラフィーにより、凹部 1 7 を有するレジストパターン 1 6 を形成する。次に図 4 に示すように、この凹部 1 7 内に微細炭素繊維 1 0 が混入するめっき構造物 1 8 を上記のようにして形成し、次に図 5 に示すようにレジストパターン 1 6 を除去することによって、基板 1 2 上に柱状のめっき構造物 1 8 を形成することができる。基板 1 2 からめっき構造物 1 8 を剥離することによって、例えば図 6 に示すような、極めて微細な歯車 2 0 を形成することができる。これらめっき構造物 1 8 ( 2 0 ) は、微細炭素繊維が含有されていることから、極めて強度が高く、耐久性に優れた柱状部品とすることができる。

#### 【 0 0 1 9 】

図 7 ~ 図 8 は電子部品の一例たる多層回路基板を形成する場合の説明図である。

図 7 に示すように、下層の配線パターン 2 1 上に絶縁層 2 2 を絶縁性樹脂を塗布するなどして形成し、この絶縁層 2 2 にレーザー加工等によって配線パターン 2 1 が底面に露出するビアホール 2 3 を形成し、このビアホール 2 3 内に、上記と同様のめっき工程により微細炭素繊維が混入するめっき構造物 ( ビア ) 2 4 を形成する。

次に図 8 に示すように、絶縁層 2 2 上にビア 2 4 が露出する所要のレジストパターン 2 5 をフォトリソグラフィーにより形成し、次いで上記と同様のめっき工程により、無電解めっき、次いで電解めっきを施して ( アディティブ法 ) 、ビア 2 4 に電氣的に接続する、微細炭素繊維を含有するめっき構造物からなる配線パターン 2 6 を形成する。このようにして、微細炭素繊維を含有するめっき構造物からなる配線パターンを有する多層の回路基板を形成することができる。

#### 【 0 0 2 0 】

上記微細炭素繊維を含有する配線パターン 2 6 は電気伝導性に優れたものである。

なお、アディティブ法でなく、無電解めっき、電解めっきにより上記めっき皮膜 ( めっき構造物 ) を全面に形成し、このめっき皮膜をエッチングして所要の配線パターンに形成するようにしてもよい ( サブトラクティブ法 ) 。

なお、図示しないが、半導体チップ上にポリイミド樹脂層 ( 絶縁層 ) を形成し、このポリイミド樹脂層上に、半導体チップの電極に接続する再配線パターンを、上記微細炭素繊維を含有するめっき構造物によって形成するようにしてもよい。この再配線パターンの適所に外部接続用のパンプを形成することによって、半導体チップの電極位置を再配置するものである。

この場合の再配線パターンは、電気伝導性ばかりでなく、熱伝導性にも極めて優れるので、半導体チップの放熱経路となり、放熱性を高めることができる。

#### 【 0 0 2 1 】

図 9 は放熱体に適用した例を示す。

まず、上記微細炭素繊維を含むめっき構造物からなるめっき層 ( 例えば CNT を含む銅めっき層 ) 3 1 と、このめっき層 3 1 とは異なる金属 ( 例えばニッケル ) からなるめっき層 ( 微細炭素繊維を含んでも含まなくともよい ) 3 2 とが交互に多数積層されるように積層物をめっきにより形成する。この積層体自身、めっき層の積層方向と、これと直交する方向 ( 層が伸びている方向 ) とで熱伝導率の異なる異方性熱伝導体として用いることができる。特にめっき層 3 2 に微細炭素繊維を含まない場合、微細炭素繊維を含むめっき層 3 1 の方が熱伝導率が高いので、好適な異方性熱伝導体となる。なお、この積層体は、3 つ以上の異なる金属からなるめっき層の積層体であってもよい。

この積層体の、例えばめっき層 3 2 の周縁部をエッチングにより除去することによって、微細炭素繊維を含むめっき構造物からなるめっき層 3 1 が微小空間を介して多数並列している構造をなす放熱体 3 0 を形成できる。めっき層 3 1 が極めて放熱性に優れたものであり、このめっき層 3 1 が多数並列されて表面積が大なるものであることから、この放熱体 3 0 は極めて高い放熱性を示す。

#### 【 0 0 2 2 】

次に、CNT 等の微細炭素繊維は、フッ素化することによって、フッ素化炭素繊維になる

10

20

30

40

50

ことが知られている。

例えば次の条件によってフッ素化する。

すなわち、微細炭素繊維 (CNT) をニッケルポットに充填し、フッ素化用のニッケル管中に設置し、フッ素との反応温度を 340、フッ素分圧 460 mmHg、窒素分圧 310 mmHg で、72 時間程度フッ素と反応させることによって  $C_x F_y$  で表される構造をもつフッ素化炭素繊維が形成される。

なお、フッ素化を促進させるために、フッ化銀などの触媒を用いることができる。

#### 【0023】

このフッ素化炭素繊維は、撥水性に優れることが知られている。

このフッ素化炭素繊維を、上記と同様にして、上記と同様の分散剤と共にめっき液に添加し、めっき液中に均一に分散させ、めっき液を攪拌しつつめっきを行うことによって、図 1 と同様にして、めっき金属が基材 12 表面に析出する際、基材 12 表面に位置しているフッ素化炭素繊維がめっき皮膜 14 中に取り込まれ、金属とフッ素化炭素繊維との複合材 (めっき構造物) が基材 12 表面に形成される。

この複合材も撥水性に優れたものとなった。

#### 【0024】

また、めっき液中に、例えばテフロン (登録商標) 等のフッ素樹脂などの、樹脂からなる微粉末あるいは微細繊維を分散させ、めっきを行うことによって、フッ素化炭素繊維と共に樹脂の微粉末、微細繊維をめっき皮膜中に取り込むことができる。この 3 つの素材からなる複合材も撥水性に優れる。

なお、フッ素化炭素繊維でなく、上記微細炭素繊維と、微粉末、微細繊維からなる樹脂と、めっき金属との 3 種混合物からなる複合材とすることもできる。

#### 【0025】

図 10 は、微細炭素繊維 (CNT) 10 の表面に、めっき皮膜 34 を形成した炭素繊維を示す。

このめっき皮膜 34 は、無電解めっき液中に上記と同様の分散剤と共に CNT を分散させて、CNT 表面に無電解めっき皮膜 34 を形成したものである。CNT 10 をめっき液中に分散させることによって、CNT 10 表面に無電解めっき皮膜 34 を均一厚さに形成することができる。

このように表面にめっき金属皮膜を形成した炭素繊維は、比重もそれなりに大きくなり、金属との相応性も良好なことから、熔融金属中に均一に分散させることができ、金属との均一な複合材を形成することができる。また、樹脂中に分散させて、樹脂との複合材とすることもできる。さらには、表面に上記めっき皮膜が形成された炭素繊維を接着剤樹脂中に混入して導電性樹脂とすることもできる。

#### 【0026】

##### 【実施例】

ベース浴 1

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$  1 M

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$  0.2 M

$H_3BO_3$  0.5 M

実施例 1

ベース浴 1 +

PA5000  $2 \times 10^{-4}$  M

実施例 2

ベース浴 1 +

PA5000  $2 \times 10^{-4}$  M

CNT 2 g/l

(なお、PA5000 は、分子量 5000 のポリアクリル酸)

上記ベース浴 1、実施例 1、実施例 2 の浴を用いて、攪拌下、 $2 A/dm^2$  の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真をそれぞれ図 1

10

20

30

40

50

1 ( a )、( a ´ )、図 1 1 ( b )、( b ´ )、図 1 1 ( c )、( c ´ ) に示す ( なお a、b、c は 5 0 0 倍、a ´、b ´、c ´ は 5 0 0 0 倍 )。また図 1 2 は図 1 1 ( c ´ ) のさらなる拡大図である。

図 1 1 ( a )、( a ´ ) から明らかなように、ニッケルめっき皮膜の表面は比較的荒れているが、図 1 1 ( b )、( b ´ ) に示されるように、ポリアクリル酸を添加することによって表面の平滑性が生じ、光沢めっき皮膜が得られた。ポリアクリル酸は CNT の分散剤として作用すると共に、光沢剤としても作用する。図 1 1 ( c )、( c ´ ) から明らかなように、CNT はニッケルめっき皮膜中に取り込まれている。特に図 1 1 ( c ´ )、図 1 2 から明らかなように、ニッケルめっき金属は CNT 表面に粒状に成長し、CNT を覆い、やがて、粒状のめっき金属が連続し、CNT がニッケルめっき皮膜中に取り込まれる状態となるのである。

10

図 1 3 ( a )、( a ´ )、図 1 3 ( b )、( b ´ )、図 1 3 ( c )、( c ´ ) は ( なお a、b、c は 5 0 0 倍、a ´、b ´、c ´ は 5 0 0 0 倍 )、上記ベース浴 1、実施例 1、実施例 2 の浴を用いて、攪拌下、 $5 \text{ A / dm}^2$  の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 ( SEM ) 写真をそれぞれ示す。図 1 4 は図 1 3 ( c ´ ) のさらなる拡大図である。このように電流密度を変えても、図 1 1 に示す場合とほとんど同様の結果が得られた。

#### 【 0 0 2 7 】

##### 実施例 3

ベース浴 1 +  
PA 2 5 0 0 0  $2 \times 1 0^{-4} \text{ M}$

20

##### 実施例 4

ベース浴 1 +  
PA 2 5 0 0 0  $2 \times 1 0^{-4} \text{ M}$   
CNT 2 g / l

( なお、PA 2 5 0 0 0 は、分子量 2 5 0 0 0 のポリアクリル酸 )

実施例 3、実施例 4 は、ポリアクリル酸に分子量 2 5 0 0 0 のものを用いた他はそれぞれ実施例 1、実施例 2 と同じである。

図 1 5 ( a )、( a ´ )、図 1 5 ( b )、( b ´ )、図 1 5 ( c )、( c ´ ) は ( なお a、b、c は 5 0 0 倍、a ´、b ´、c ´ は 5 0 0 0 倍 )、上記ベース浴 1、実施例 3、実施例 4 の浴を用いて、攪拌下、 $2 \text{ A / dm}^2$  の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 ( SEM ) 写真をそれぞれ示す。図 1 6 は図 1 5 ( c ´ ) のさらなる拡大図である。このようにポリアクリル酸に分子量 2 5 0 0 0 のものを用いても、図 1 1 に示す場合とほとんど同様の結果が得られた。

30

また、電流密度を  $5 \text{ A / dm}^2$  に変更した場合も同様の結果が得られた。

#### 【 0 0 2 8 】

##### ベース浴 2

CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O 0 . 8 5 M  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0 . 5 5 M

##### 実施例 5

ベース浴 2 +  
PA 5 0 0 0  $2 \times 1 0^{-4} \text{ M}$

40

##### 実施例 6

ベース浴 2 +  
PA 5 0 0 0  $2 \times 1 0^{-4} \text{ M}$   
CNT 2 g / l

( なお、PA 5 0 0 0 は、分子量 5 0 0 0 のポリアクリル酸 )

上記ベース浴 2、実施例 5、実施例 6 の浴を用いて、攪拌下、 $2 \text{ A / dm}^2$  の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡 ( SEM ) 写真をそれぞれ図 1 7 ( a )、( a ´ )、図 1 7 ( b )、( b ´ )、図 1 7 ( c )、( c ´ ) に示す ( なお a

50



、b、cは500倍、a'、b'、c'は5000倍)。

図17(b)、(b')、図17(c)、(c')から明らかなように、ポリアクリル酸を添加した場合、 $2\text{ A/dm}^2$ の電流密度の条件下では、めっき皮膜の表面が荒れてしまい、実用に至らなかった。

図18(a)、(a')、図18(b)、(b')、図18(c)、(c')は(なおa、b、cは500倍、a'、b'、c'は5000倍)、上記ベース浴2、実施例5、実施例6の浴を用いて、攪拌下、 $5\text{ A/dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をそれぞれ示す。図19は図18(c')のさらなる拡大図である。図18(a)、(a')から明らかなように、銅めっき皮膜の表面は比較的荒れているが、図18(b)、(b')に示されるように、ポリアクリル酸を添加することによって、また電流密度を $5\text{ A/dm}^2$ と上げることによって、表面の平滑性が生じ、光沢めっき皮膜が得られた。ポリアクリル酸はCNTの分散剤として作用すると共に、光沢剤としても作用する。図18(c)、(c')から明らかなように、CNTはニッケルめっき皮膜中に取り込まれている。なお、図19に示すように、ニッケルめっきの場合とは異なり、銅めっきの場合には、めっき金属がCNT表面にはほとんど粒状に成長せず、直接基板上に析出して、この析出銅めっき皮膜内にCNTが巻き込まれるかたちで固定されることが判明した。また、図19に示されるように、銅めっき皮膜の表面では、該表面からCNTの先端が突出していることが顕著に観察される。この突出端が電界電子放出端として機能する。

10

20

30

40

50

#### 【0029】

##### 実施例7

ベース浴2 +  
PA25000  $2 \times 10^{-4}\text{ M}$

##### 実施例8

ベース浴2 +  
PA25000  $2 \times 10^{-4}\text{ M}$   
CNT 2 g/l

(なお、PA25000は、分子量25000のポリアクリル酸)

上記ベース浴2、実施例7、実施例8の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{ A/dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をそれぞれ図20(a)、(a')、図20(b)、(b')、図20(c)、(c')に示す(なおa、b、cは500倍、a'、b'、c'は5000倍)。

図20(b)、(b')、図20(c)、(c')から明らかなように、ポリアクリル酸に分子量25000のものを用いても、 $2\text{ A/dm}^2$ の電流密度の条件下では、めっき皮膜の表面が荒れてしまい、実用に至らなかった。

#### 【0030】

図21(a)、(a')、図21(b)、(b')、図21(c)、(c')は(なおa、b、cは500倍、a'、b'、c'は5000倍)、上記ベース浴2、実施例7、実施例8の浴を用いて、攪拌下、 $5\text{ A/dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をそれぞれ示す。図22は図21(c')のさらなる拡大図である。図21(a)、(a')から明らかなように、銅めっき皮膜の表面は比較的荒れているが、図21(b)、(b')に示されるように、ポリアクリル酸を添加することによって、また電流密度を $5\text{ A/dm}^2$ と上げることによって、表面の平滑性が生じ、光沢めっき皮膜が得られた。ポリアクリル酸はCNTの分散剤として作用すると共に、光沢剤としても作用する。図21(c)、(c')から明らかなように、CNTはニッケルめっき皮膜中に取り込まれている。なお、図22に示すように、ニッケルめっきの場合とは異なり、銅めっきの場合には、めっき金属がCNT表面にはほとんど粒状に成長せず、直接基板上に析出して、この析出銅めっき皮膜内にCNTが巻き込まれるかたちで固定されることが判明した。また、図22に示されるように、銅めっき皮膜の表面では、該表面からCNTの先端が突出していることが顕著に観察される。この突出端が電界

電子放出端として機能する。

【0031】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、めっき金属中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を混入させためっき構造物およびその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】分散電気めっきの原理を示す説明図である。

【図2】CNTの先端が突出している状態を示す説明図である。

【図3】フォトリジストパターンを形成した状態の説明図である。

【図4】凹部内にめっき構造物を形成した状態の説明図である。

10

【図5】フォトリジストパターンを除去した状態の説明図である。

【図6】微細歯車の説明図である。

【図7】ピアを形成した状態の説明図である。

【図8】多層配線パターンに形成した状態の説明図である。

【図9】放熱フィンの説明図である。

【図10】めっき皮膜を形成した状態の炭素繊維の説明図である。

【図11】ベース浴1、実施例1、実施例2の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{ A / dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

【図12】図11の拡大図である。

【図13】ベース浴1、実施例1、実施例2の浴を用いて、攪拌下、 $5\text{ A / dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

20

【図14】図13の拡大図である。

【図15】ベース浴1、実施例3、実施例4の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{ A / dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

【図16】図15の拡大図である。

【図17】ベース浴2、実施例5、実施例6の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{ A / dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

【図18】ベース浴2、実施例5、実施例6の浴を用いて、攪拌下、 $5\text{ A / dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

30

【図19】図18の拡大図である。

【図20】ベース浴2、実施例7、実施例8の浴を用いて、攪拌下、 $2\text{ A / dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

【図21】ベース浴2、実施例7、実施例8の浴を用いて、攪拌下、 $5\text{ A / dm}^2$ の電流密度で電解めっきした場合のめっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

【図22】図21の拡大図である。

【符号の説明】

10 微細炭素繊維

12 基板(基材)

14 めっき皮膜

16 フォトリジストパターン

40

17 凹部

18 めっき構造物

20 歯車

21 配線パターン

22 絶縁層

23 ピアホール

24 ピア

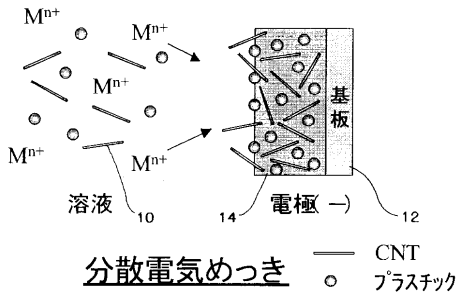
25 レジストパターン

26 配線パターン

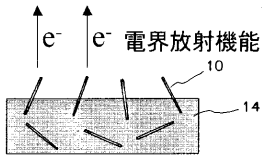
30 放熱体

50

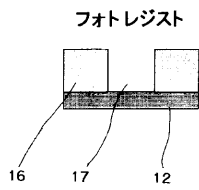
【図1】



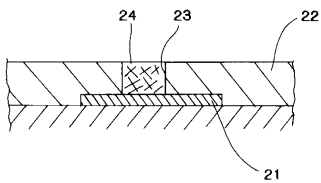
【図2】



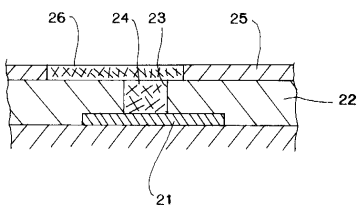
【図3】



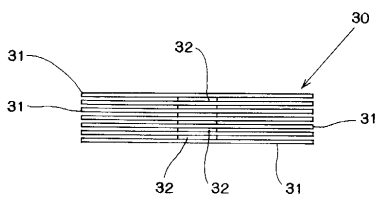
【図7】



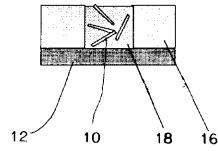
【図8】



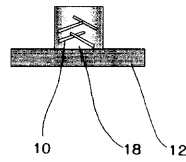
【図9】



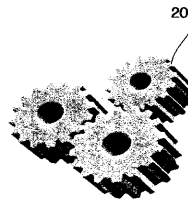
【図4】



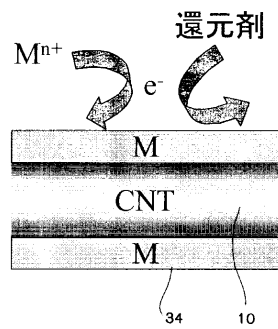
【図5】



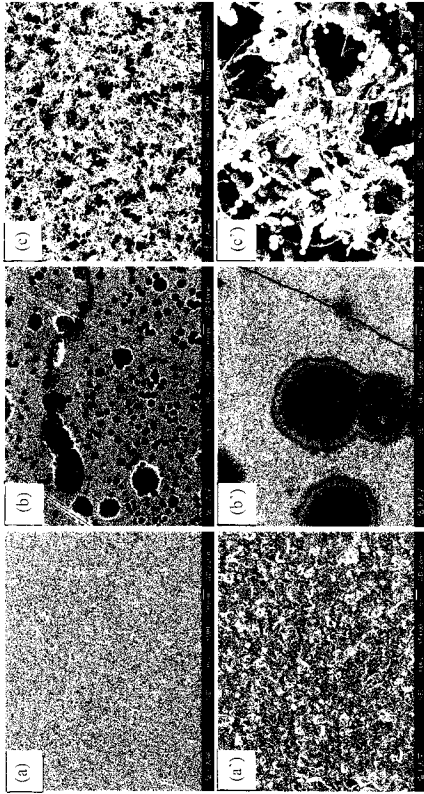
【図6】



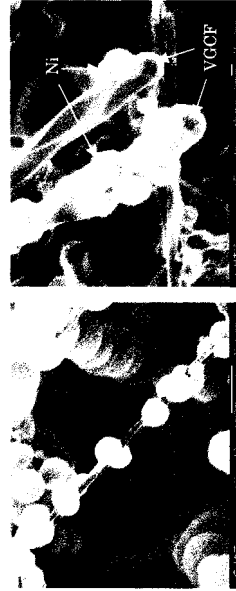
【図10】



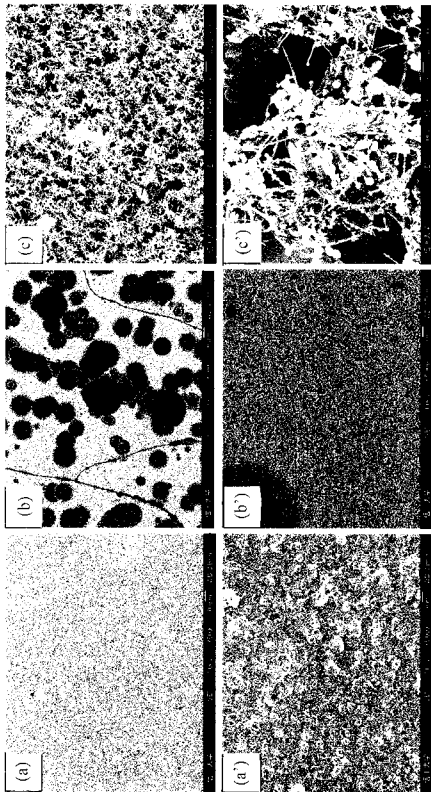
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



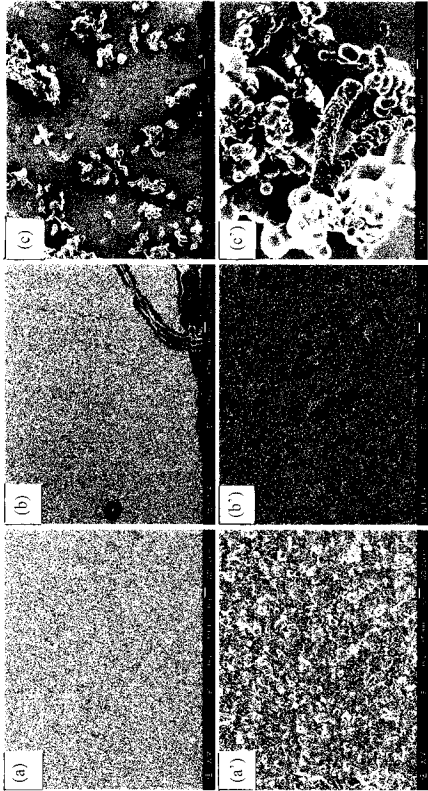
【 図 1 3 】



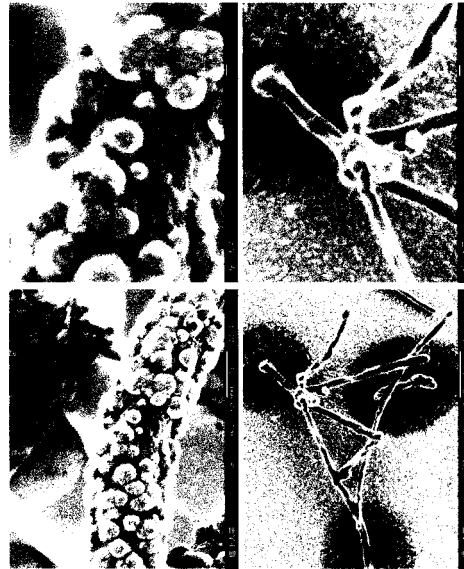
【 図 1 4 】



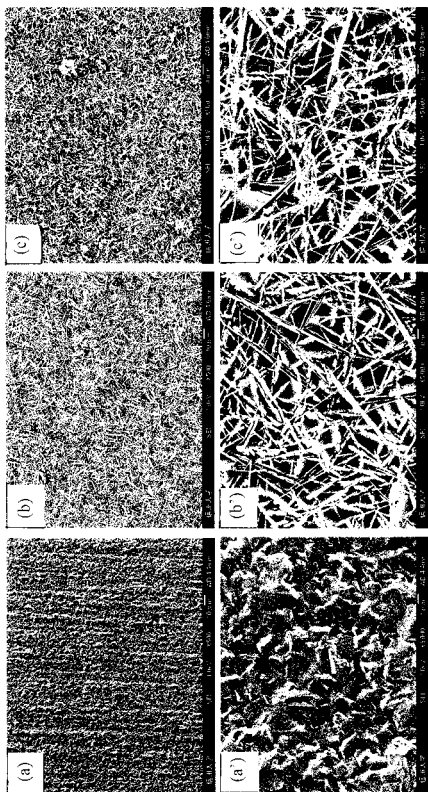
【 図 1 5 】



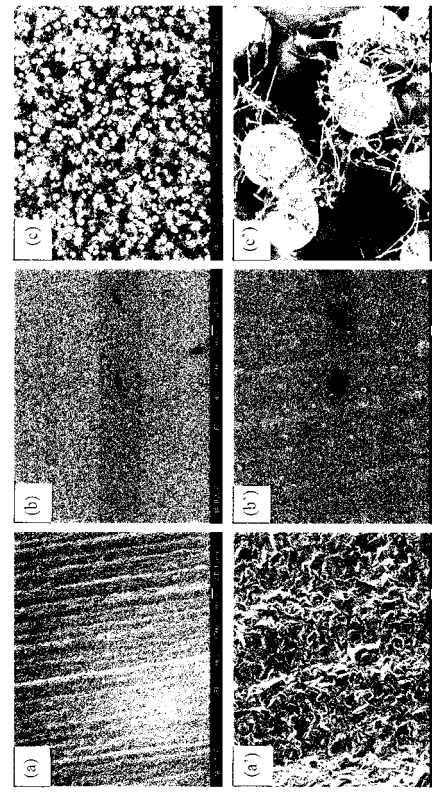
【 図 1 6 】



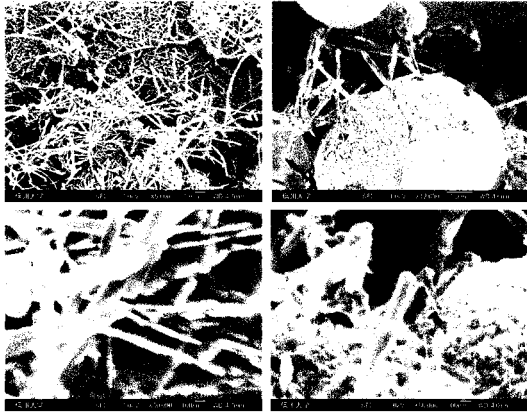
【 図 1 7 】



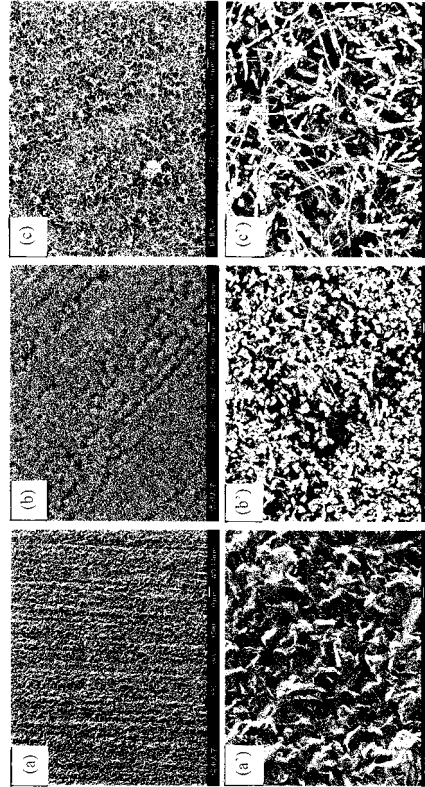
【 図 1 8 】



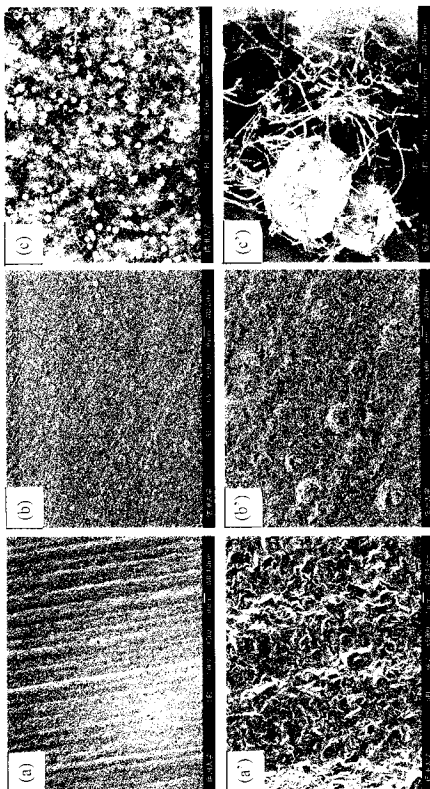
【 図 19 】



【 図 20 】



【 図 21 】



【 図 22 】



## 【手続補正書】

【提出日】平成15年12月3日(2003.12.3)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

めっき皮膜中に微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入していることを特徴とするめっき構造物。

【請求項2】

めっき皮膜が単一の金属からなることを特徴とする請求項1記載のめっき構造物。

【請求項3】

めっき皮膜が合金めっき皮膜であることを特徴とする請求項1記載のめっき構造物。

【請求項4】

樹脂材が混入していることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載のめっき構造物。

【請求項5】

めっき皮膜が電解めっき皮膜であることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載のめっき構造物。

【請求項6】

めっき皮膜が無電解めっき皮膜であることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載のめっき構造物。

【請求項7】

微細炭素繊維の先端がめっき皮膜表面から突出していることを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物。

【請求項8】

微細炭素繊維の誘導体がフッ素化炭素繊維であることを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物。

【請求項9】

配線パターンが、請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物からなる電子部品。

【請求項10】

請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物からなる機械部品。

【請求項11】

請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物と異種金属からなるめっき構造物が多層に積層されてなる積層体。

【請求項12】

請求項1～6いずれか1項記載のめっき構造物からなるめっき層と、異種金属からなるめっき層とが交互に多数積層され、該異種金属からなるめっき層の周縁部がエッチングにより除去されることによって、前記めっき構造物からなるめっき層が空間を介して多数並列していることを特徴とする放熱体。

【請求項13】

めっき液中に分散剤と微細炭素繊維もしくはその誘導体を添加して、該分散剤によりめっき液中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を分散させ、めっきを施して、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴とするめっき構造物の製造方法。

【請求項14】

めっき液中に、さらに樹脂材を分散させ、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体と共に樹脂材が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴とする請求項13記載のめっき構造物の製造方法。

## 【請求項 15】

分散剤に、カチオン系および/またはアニオン系の界面活性剤を用いることを特徴とする請求項 13 または 14 記載のめっき構造物の製造方法。

## 【請求項 16】

分散剤がポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩であることを特徴とする請求項 13 または 14 記載のめっき構造物の製造方法。

## 【請求項 17】

液中に微細炭素繊維を分散させるための分散剤としてポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩を含むことを特徴とするめっき液。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

また本発明に係るめっき構造物の製造方法は、めっき液中に分散剤と微細炭素繊維もしくはその誘導体を添加して、該分散剤によりめっき液中に微細炭素繊維もしくはその誘導体を分散させ、めっきを施して、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴としている。

また、めっき液中に、さらに樹脂材を分散させ、基材表面に、微細炭素繊維もしくはその誘導体と共に樹脂材が混入しているめっき皮膜を形成することを特徴とする。

分散剤に、カチオン系および/またはアニオン系の界面活性剤を用いることができる。

また、分散剤にポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩を好適に用いることができる。

また、本発明に係るめっき液は、液中に微細炭素繊維を分散させるための分散剤としてポリアクリル酸等のポリカルボン酸もしくはその塩を含むことを特徴とする。



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

C 2 5 D	15/02	F
C 2 5 D	15/02	H
C 2 5 D	15/02	J
C 2 5 D	15/02	Q
H 0 1 L	23/36	M
H 0 1 J	9/02	B

Fターム(参考) 5C127 AA01 BA09 BB07 CC03 DD25  
5F036 AA01 BA23 BB01 BB08 BD14