



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I881981 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：109119609

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 11 日

(51)Int. Cl. : C23C18/24 (2006.01)

C23C18/30 (2006.01)

(30)優先權：2019/08/02 日本

2019-142711

(71)申請人：日商上村工業股份有限公司(日本) C. UYEMURA &amp; CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：石田哲司 ISHIDA, TETSUJI (JP)；山本久光 YAMAMOTO, HISAMITSU (JP)；清

水良祐 SHIMIZU, RYOYU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 110042372A

JP H02-38578A

JP H03-90582A

JP 2014-19947A

US 2004/0043153A1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 29 頁

(54)名稱

無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液

(57)摘要

本發明係提供一種可增加觸媒的吸附量之無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液。其係至少具有清潔步驟(S10)、軟蝕刻步驟(S20)及/或酸處理步驟(S30)、觸媒賦予步驟(S40)及觸媒還原步驟(S50)，並於基板上進行無電鍍敷之無電鍍敷的前處理方法，其特徵為對於前述軟蝕刻步驟(S20)及/或酸處理步驟(S30)使用之處理液，添加親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑，於前述觸媒賦予步驟(S40)，將離子性之觸媒賦予在前述基板上，於前述觸媒還原步驟(S50)，還原前述離子性之觸媒，而於前述基板上增加觸媒的吸附量。

指定代表圖：

符號簡單說明：

S10:清潔步驟

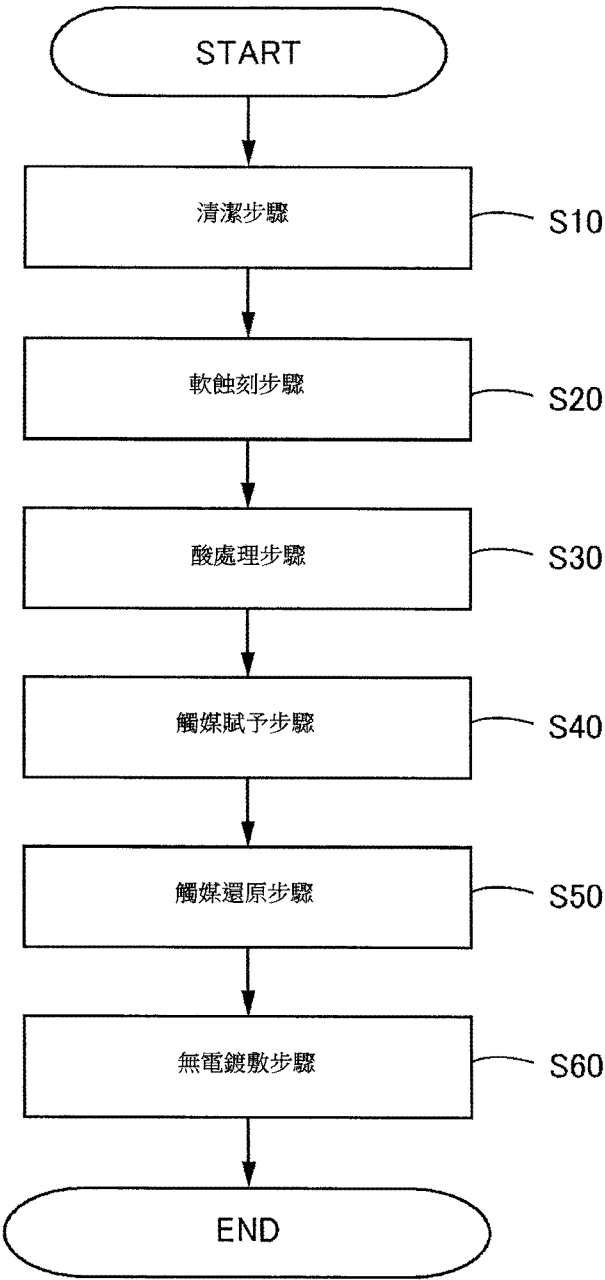
S20:軟蝕刻步驟

S30:酸處理步驟

S40:觸媒賦予步驟

S50:觸媒還原步驟

S60:無電鍍敷步驟



【圖 1】



I881981

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液

### 【中文】

本發明係提供一種可增加觸媒的吸附量之無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液。

其係至少具有清潔步驟(S10)、軟蝕刻步驟(S20)及/或酸處理步驟(S30)、觸媒賦予步驟(S40)及觸媒還原步驟(S50)，並於基板上進行無電鍍敷之無電鍍敷的前處理方法，其特徵為對於前述軟蝕刻步驟(S20)及/或酸處理步驟(S30)使用之處理液，添加親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑，於前述觸媒賦予步驟(S40)，將離子性之觸媒賦予在前述基板上，於前述觸媒還原步驟(S50)，還原前述離子性之觸媒，而於前述基板上增加觸媒的吸附量。

【指定代表圖】第( 1 )圖。

【代表圖之符號簡單說明】

S10:清潔步驟

S20:軟蝕刻步驟

S30:酸處理步驟

S40:觸媒賦予步驟

S50:觸媒還原步驟

S60:無電鍍敷步驟

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於於基板上進行無電鍍敷之無電鍍敷的前處理方法及使用在該前處理方法之無電鍍敷的前處理液。本申請案係將在日本國2019年8月2日所申請之日本特許出願編號特願2019-142711作為基礎，來主張優先權者，藉由參照此申請案，而援用在本申請案。

## 【先前技術】

【0002】自以往，為了實施充分之無電鍍敷，係增加鈰觸媒的吸附量來進行。例如，在清潔步驟及/或預浸步驟，進行將樹脂表面調理成容易吸附鈰觸媒的狀態，或是在觸媒賦予步驟，研究鈰錯合物的構造。

【0003】具體而言，於專利文獻1，其係在多層可撓性印刷基板之貫通孔，實施無電鍍敷，形成層間連接用金屬導體之印刷基板的製造方法，係將作為前處理之被處理物的調理步驟藉由以2階段調理步驟進行，將樹脂表面調理成容易吸附鈰觸媒的狀態，而該第1調理步驟係浸漬被處理物於將胺系界面活性劑作為主成分之水溶液，該第2調理步驟係浸漬被處理物於將二醇類作為主成分之水溶液。

【0004】又，於專利文獻2，藉由聚合單體混合物(I)而成之化合物(X)、與金屬奈米粒子(Y)的複合體，來研究鈮錯合物的構造，而該單體混合物(I)係含有具有選自由羧基、磷酸基、亞磷酸基、磺酸基、亞磺酸基及次磺酸基所成之群組中之1種以上之陰離子性官能基的(甲基)丙烯酸系單體。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2006-070318號公報

[專利文獻2]日本特開2015-025198號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】然而，近年來，伴隨配線之微細化，已尋求低粗糙化形狀的樹脂表面，藉由縮小表面粗糙度，變成無法充分確保每單位面積之觸媒的吸附量。因此，尋求有進一步之觸媒的吸附量的增加。

【0007】因此，本發明係以提供一種可增加觸媒的吸附量之無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液作為目的。

[用以解決課題之手段]

【0008】有關本發明之一態樣之無電鍍敷的前處理方

法，其係至少具有清潔步驟、軟蝕刻步驟及/或酸處理步驟、觸媒賦予步驟及觸媒還原步驟，並於基板上進行無電鍍敷之無電鍍敷的前處理方法，其特徵為對於前述軟蝕刻步驟及/或酸處理步驟，添加親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑，於前述觸媒賦予步驟，將離子性之觸媒賦予在前述基板上，於前述觸媒還原步驟，還原前述離子性之觸媒，而於前述基板上增加觸媒的吸附量。

【0009】若如此進行，則由於將對吸附在基板表面之清潔成分與觸媒雙方都具有高親和性之構造的陰離子界面活性劑吸附在樹脂表面，故可增加觸媒的吸附量。

【0010】此時，於本發明之一態樣，亦可不包含預浸步驟。

【0011】若如此進行，則可一邊防止預浸液被帶入於下一步驟之觸媒賦予步驟所使用之液，且確保無電解鍍銅所追求之特性，一邊可增加觸媒的吸附量。又，可削減無電鍍敷的前處理之工數。

【0012】又，於本發明之一態樣，前述陰離子界面活性劑的濃度可成為0.01～10g/L。

【0013】若如此進行，則上述濃度可變適當，進而可增加觸媒的吸附量。

【0014】又，於本發明之一態樣，前述陰離子界面活性劑可成為羧酸鹽、磺酸鹽、聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽、聚丙烯酸鹽中之任一個以上。

【0015】若如此進行，則陰離子界面活性劑的種類可

變最適當，進而可增加觸媒的吸附量。

【0016】又，於本發明之一態樣，前述陰離子界面活性劑可成為烷基二苯基醚二磺酸鹽。

【0017】若如此進行，則陰離子界面活性劑的種類可進一步變最適當，進而可增加觸媒的吸附量。

【0018】又，於本發明之一態樣，前述觸媒可成為鈹。

【0019】若如此進行，則可增加鈹觸媒的吸附量。

【0020】又，於本發明之其他態樣，其係使用在無電鍍敷的前處理方法的無電鍍敷的前處理液，其特徵為對前述軟蝕刻液及/或酸處理液，添加有親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑。

【0021】若如此進行，則由於將對吸附在基板表面之清潔成分與觸媒雙方都具有高親和性之構造的陰離子界面活性劑吸附在樹脂表面，故可增加觸媒的吸附量。

【0022】又，於本發明之其他態樣，前述陰離子界面活性劑可成為羧酸鹽、磺酸鹽、聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽、聚丙烯酸鹽中之任一個以上。

【0023】若如此進行，則陰離子界面活性劑的種類可變最適當，進而可增加觸媒的吸附量。

【0024】又，於本發明之其他態樣，前述陰離子界面活性劑可成為烷基二苯基醚二磺酸鹽。

【0025】若如此進行，則陰離子界面活性劑的種類可進一步變最適當，進而可增加觸媒的吸附量。

[發明效果]

【0026】如以上說明般，根據本發明，可提供一種可增加觸媒的吸附量之無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液。

【圖式簡單說明】

【0027】

[圖1]圖1係表示有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法的概要之步驟圖。

[圖2]圖2係表示在有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法的實施例及比較例之步驟的概要圖。

【實施方式】

【0028】以下，參照圖式，針對本發明之合適之實施的形態進行詳細說明。尚，於以下所說明之本實施形態，並非不當限定申請專利範圍所記載之本發明的內容者，於本實施形態所說明之構成的全部作為本發明之解決手段不一定需要。

【0029】

[無電鍍敷的前處理方法]

有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法，如圖1所示，係至少具有清潔步驟S10、軟蝕刻步驟S20及/或酸處理步驟S30、觸媒賦予步驟S40及觸媒還原步驟

S50，且於基板上進行無電鍍敷之前處理方法。

【0030】所謂上述基板，成為係指全面樹脂基板、銅等之金屬與樹脂混在表面之基板、形成貫通孔及或通孔之基板。

【0031】於上述清潔步驟S10，提昇基板的表面或貫通孔及/或通孔內之潤濕性。又，調整基板之樹脂或玻璃表面之電位等。於清潔步驟S10使用之清潔液係添加陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、非離子界面活性劑、兩性界面活性劑、胺化合物、硫酸等。尚，胺化合物較佳為清潔液為鹼性時添加。

【0032】於軟蝕刻步驟S20，使基板上之銅等之金屬溶解，去除金屬表面之氧化物及於清潔步驟S10吸附之界面活性劑。

【0033】有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法中，對於軟蝕刻步驟S20使用之處理液，添加親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑。若如此進行，則藉由將對吸附在基板表面(尤其是樹脂表面)之清潔成分與觸媒雙方都具有高親和性之構造的陰離子界面活性劑吸附在樹脂表面，增加鈀觸媒的吸附量。

【0034】於軟蝕刻步驟S20使用之處理液，除了添加上述親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑之外，亦添加過硫酸鈉、過氧化氫、硫酸等。

【0035】於酸處理步驟S30，去除基板之銅等之金屬表面所殘留之氧化物。酸處理步驟亦稱為酸洗處理。

【0036】又，有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法中，對於酸處理步驟S30使用之處理液，添加親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑。若如此進行，則藉由將對吸附在基板表面(尤其是樹脂表面)之清潔成分與觸媒雙方都具有高親和性之構造的陰離子界面活性劑吸附在樹脂表面，增加鈀觸媒的吸附量。

【0037】於酸處理步驟S30使用之處理液，除了添加上述親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑之外，亦添加硫酸等。

【0038】有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法中，可僅對於軟蝕刻步驟S20所使用之處理液，添加親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑，另一方面，亦可僅對於酸處理步驟S30使用之處理液，添加親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑。又，亦可對於軟蝕刻步驟S20及酸處理步驟S30使用之處理液雙方，添加親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑。

【0039】有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法中，雖對於軟蝕刻步驟S20及/或酸處理步驟S30所使用之處理液，添加親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑，但通常並無於軟蝕刻步驟S20及/或酸處理步驟S30添加界面活性劑的概念。此係因為軟蝕刻步驟S20及酸處理步驟S30的功能為使銅等之金屬表面微量溶解，去除金屬上之氧化物及於清潔步驟吸附之界面活性劑，及去除金屬上所殘留之氧化物作為目的。有關本發明之一實施

形態之無電鍍敷的前處理方法中，為了於觸媒賦予步驟 S40 及觸媒還原步驟 S50 增加觸媒賦予，故在軟蝕刻步驟 S20 及/或酸處理步驟 S30，使界面活性劑吸附在基板。

【0040】添加在於軟蝕刻及/或酸處理步驟所使用之處理液的陰離子界面活性劑的濃度較佳為 0.01～10g/L。未滿 0.01g/L 時，吸附在基板表面之界面活性劑的量少，在之後的觸媒賦予步驟 S40 及觸媒還原步驟 S50，有充分之觸媒無法吸附在基板表面的情況。另一方面，較 10g/L 更多時，吸附在基板表面之界面活性劑的量雖足夠，但有阻礙軟蝕刻或酸處理機能的情況。又，有增加成本的情況。

【0041】又，添加在於軟蝕刻及/或酸處理步驟所使用之處理液的陰離子界面活性劑的濃度更佳為 0.1～5g/L、0.15～0.35g/L、0.20～0.30g/L。

【0042】上述陰離子界面活性劑較佳為羧酸鹽、磺酸鹽、聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽、聚丙烯酸鹽中之任一個以上。若如此進行，則陰離子界面活性劑的種類可變最適當，進而可增加觸媒的吸附量。

【0043】前述陰離子界面活性劑較佳為烷基二苯基醚二磺酸鹽。若如此進行，則陰離子界面活性劑的種類可進而變最適當，進而可增加觸媒的吸附量。

【0044】作為無電鍍敷的前處理步驟，可定為清潔步驟 S10・軟蝕刻步驟 S20・酸處理步驟 S30・觸媒賦予步驟 S40・觸媒還原步驟 S50，清潔步驟 S10・酸處理步驟 S30・軟蝕刻步驟 S20・酸處理步驟 S30・觸媒賦予步驟 S40・觸

媒還原步驟 S50、於基板表面不存在銅時，可定為清潔步驟 S10・酸處理步驟 S30・觸媒賦予步驟 S40・觸媒還原步驟 S50。

【0045】於觸媒賦予步驟 S40，係將離子性之觸媒賦予在基板上。具體而言，係將鈮等之金屬錯合物離子賦予在基板上。觸媒賦予步驟亦稱為活性劑處理。

【0046】有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法之觸媒賦予步驟 S40中，並非使用膠體狀之金屬觸媒，而是使用離子性之金屬觸媒，賦予在基板上。

【0047】有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法中，作為觸媒賦予步驟 S40的前處理，係在軟蝕刻步驟 S20及/或酸處理步驟 S30，對基板上吸附親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑者。此係由於在物理性單吸附之膠體狀的金屬觸媒，分子彼此之相容性不良，故於觸媒賦予步驟 S40使用離子性之觸媒。藉由如此進行，由於在軟蝕刻步驟 S20及/或酸處理步驟 S30所吸附之界面活性劑與離子性之觸媒的親和性良好，故分子彼此相互進行作用，促進觸媒的吸附作用。

【0048】而且，有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法中，由於在觸媒賦予步驟 S40，將離子性之觸媒賦予在前述基板上，故還原上述離子性之觸媒的觸媒還原步驟 S50為必須。觸媒還原步驟亦稱為還原劑處理。

【0049】於觸媒賦予步驟 S40使用之處理液，添加氯化鈮或硫酸鈮等之鈮鹽、作為錯化劑之胺化合物或有機酸

等。

【0050】於觸媒還原步驟S50，使吸附在基板上之錯合物離子還原，還原成鈮等之金屬。於觸媒還原步驟S50所使用之處理液係對二甲基胺硼烷、氫化硼鈉、次磷酸鈉或肼等之還原劑添加pH緩衝劑等。

【0051】又，有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法，較佳為不包含觸媒賦予步驟S40前之預浸步驟。預浸步驟係促進使鈮等之金屬觸媒吸附在基板上之步驟。藉由不包含預浸步驟，防止於該步驟使用之預浸液被帶入於下一步驟之觸媒賦予步驟所使用之液。亦即，對於觸媒賦予步驟所使用之液防止不需要之成分的帶入。藉由預浸液的帶入，有促進在下一步驟之觸媒賦予步驟的鈮等之觸媒金屬的沉澱的情況。又，預浸液多數為酸性，由於於下一步驟使用之觸媒賦予步驟的處理液多數為鹼性，預浸液的帶入有進一步促進觸媒金屬之沉澱的情況。另一方面，不包含預浸步驟時，可一邊確保無電鍍敷所追求之特性，一邊增加鈮觸媒的吸附量。又，可削減無電鍍敷的前處理之工數。

【0052】前述基板之表面粗糙度較佳為 $Ra=1.3\mu m$ 以下。又，更佳為 $Ra=1.0\mu m$ 以下、 $0.8\mu m$ 以下、 $0.6\mu m$ 以下、 $0.5\mu m$ 以下、 $0.3\mu m$ 以下、 $0.2\mu m$ 以下、 $0.1\mu m$ 以下的情況。觸媒的吸附量於基板的平滑度不同，一般而言，表面粗糙度較大時，觸媒的吸附量增加，另一方面，表面粗糙度較小時，觸媒的吸附量降低。尚，此被認為是因為表

面粗糙度較小時，觸媒可吸附的表面積縮小。而且，觸媒的吸附量降低時，變成無法充分析出無電鍍敷。因此，有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法中，即使為表面粗糙度小之基板，亦可較以往更充分增加觸媒的賦予量，可充分析出無電鍍敷。

【0053】上述觸媒可定為鈀。觸媒除了鈀之外，亦可列舉金、銀、銅等。

【0054】上述觸媒還原步驟S50之後可定為無電鍍敷步驟S60。於無電鍍敷步驟S60，將Pd作為核，還原銅等之金屬離子並使其析出。於無電鍍敷步驟S60所使用之鍍敷液，係使用公知之鍍敷液的添加劑。

【0055】上述無電鍍敷步驟S60可定為無電解鍍銅。其他，可定為無電解鍍鎳。

【0056】又，可於無電鍍敷步驟S60之前追加促進劑步驟(不圖示)。促進劑步驟係藉由去除銅等之金屬表面的氧化物，提昇金屬上之反應性，及於基板表面供給還原劑之甲醛，提昇初期反應性作為目的。

【0057】促進劑步驟所使用之處理液係添加甲醛、硫酸、有機酸或非離子性之界面活性劑等。

【0058】藉由以上，根據有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法，使得增加觸媒的吸附量變可能。

【0059】又，由於變成可增加觸媒的吸附量，故可將下一步驟之無電鍍敷均一旦確實地析出在基板表面。

【0060】

### [無電鍍敷的前處理液]

其次，針對有關本發明之其他實施形態之無電鍍敷的前處理液進行說明。有關本發明之其他實施形態之無電鍍敷的前處理液，係使用在上述無電鍍敷的前處理方法者。而且，其特徵為對軟蝕刻液及/或酸處理液，添加親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑。

【0061】於此所謂前處理液，其係為了進行前處理所使用之液，係指各種金屬及添加劑濃縮在一個容器者、各種金屬及添加劑分在複數個容器，並於各容器濃縮各種金屬及添加劑者、將上述經濃縮者等以水調整並建立電解槽者，及添加各種金屬及添加劑進行調整並建立電解槽者。

【0062】上述陰離子界面活性劑較佳為羧酸鹽、磷酸鹽、聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽、聚丙烯酸鹽中之任一個以上。若如此進行，則陰離子界面活性劑的種類可變最適當，進而可增加觸媒的吸附量。

【0063】上述陰離子界面活性劑較佳為烷基二苯基醚二磷酸鹽。若如此進行，則陰離子界面活性劑的種類可進一步變最適當，進而可增加觸媒的吸附量。

【0064】藉由以上，根據有關本發明之其他實施形態之無電鍍敷的前處理液，使得增加觸媒的吸附量變可能。

【0065】又，由於變成可增加觸媒的吸附量，故可將下一步驟之無電鍍敷均一旦確實地析出在基板表面。

### [實施例]

【0066】其次，針對有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液，藉由實施例進行詳細說明。尚，本發明並非被限定於此等之實施例者。

【0067】

[實施例1]

於實施例1，使用蝕刻出(去除溶解銅箔)日立化成股份有限公司製MCL-E-67之銅箔的樹脂基板，表面粗糙度為 $Ra=1.3\mu m$ 。尚，表面粗糙度係以BRUKER公司製之Contour GT-X測定。又，作為無電鍍敷的前處理方法，如圖2之實施例1所示，定為清潔步驟、軟蝕刻步驟、酸處理步驟、觸媒賦予步驟、觸媒還原步驟。

【0068】又，於實施例1，作為無電鍍敷的前處理液，進行下述之調整。於酸處理步驟，將親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑成為1g/L的濃度的方式添加(摻合量=1.0g/L)。上述陰離子界面活性劑定為聚羧酸鈉。又，觸媒賦予步驟所使用之處理液定為錯合物離子之鈀觸媒。

【0069】軟蝕刻步驟所使用之處理液定為過硫酸鈉及硫酸。

【0070】作為測定基板上之鈀吸附量的方法，係如下述。

【0071】水洗經上述之步驟所得之基板並使其乾燥。而且，將乾燥後之基板以濃鹽酸及濃硝酸3：1混合，浸漬在以離子交換水稀釋成2倍之王水20mL，使鈀溶解。將溶

解鈮之王水回收在玻璃瓶，並以原子吸光光度計定量鈮濃度。而且，從基板的面積與上述定量值算出基板每  $1\text{dm}^2$  之鈮吸附量。

**【0072】**

**[實施例 2]**

於實施例 2，將上述陰離子界面活性劑定為烷基二苯基醚二磺酸鈉。此之外其他定為與實施例 1 相同。

**【0073】**

**[實施例 3]**

於實施例 3，將上述陰離子界面活性劑定為烷基萘磺酸鈉。此之外其他定為與實施例 1 相同。

**【0074】**

**[實施例 4]**

於實施例 4，將上述陰離子界面活性劑定為烷基烯丙基磺酸鈉。此之外其他定為與實施例 1 相同。

**【0075】**

**[實施例 5]**

於實施例 5，將上述陰離子界面活性劑定為萘磺酸福爾馬林縮合物鈉。此之外其他定為與實施例 1 相同。

**【0076】**

**[實施例 6]**

於實施例 6，將上述陰離子界面活性劑定為月桂基硫酸鈉。此之外其他定為與實施例 1 相同。

**【0077】**

**[實施例 7]**

於實施例 7，將上述陰離子界面活性劑定為聚氧乙烯伸烷基醚硫酸銨。此之外其他定為與實施例 1 相同。

**【 0078】****[實施例 8]**

於實施例 8，將上述陰離子界面活性劑定為聚氧乙烯烷基醚磷酸鉀。此之外其他定為與實施例 1 相同。

**【 0079】****[實施例 9]**

於實施例 9，將上述陰離子界面活性劑定為聚丙烯酸鈉。此之外其他定為與實施例 1 相同。

**【 0080】****[比較例 1]**

於比較例 1，如圖 2 之比較例 1 所示，定為清潔步驟、軟蝕刻步驟、酸處理步驟、觸媒賦予步驟、觸媒還原步驟。於軟蝕刻步驟、酸處理步驟所使用之處理液，並未添加陰離子界面活性劑。此之外其他定為與實施例 1 相同。

**【 0081】****[比較例 2]**

於比較例 2，如圖 2 之比較例 2 所示，定為清潔步驟、軟蝕刻步驟、酸處理步驟、預浸步驟、觸媒賦予步驟、觸媒還原步驟。此之外其他定為與比較例 1 相同。

**【 0082】** 將實施例 1～9 及比較例 1 及 2 的條件與鈀吸附量 ( $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ) 的結果示於表 1。

【 0083 】

【表 1】

|       | 陰離子界面活性劑 | 化合物名        | 摻含量<br>(g / L) | Pd 吸附量<br>( $\mu$ g / dm <sup>2</sup> ) | 備考              |
|-------|----------|-------------|----------------|-----------------------------------------|-----------------|
| 實施例 1 | 羧酸鹽      | 聚羧酸鈉        | 1.0            | 44                                      | 無預浸步驟           |
| 實施例 2 | 磺酸鹽      | 二苯基醚二磺酸鈉    | 1.0            | 62                                      |                 |
| 實施例 3 |          | 烷基萘磺酸鈉      | 1.0            | 40                                      |                 |
| 實施例 4 |          | 烷基烯丙基磺酸鈉    | 1.0            | 42                                      |                 |
| 實施例 5 |          | 萘磺酸福爾馬林縮合物鈉 | 1.0            | 40                                      |                 |
| 實施例 6 |          | 月桂基硫酸鈉      | 1.0            | 48                                      |                 |
| 實施例 7 |          | 聚氧乙烯伸烷基醚硫酸銨 | 1.0            | 40                                      |                 |
| 實施例 8 | 其他       | 聚氧乙烯烷基基醚磷酸鉀 | 1.0            | 54                                      |                 |
| 實施例 9 |          | 聚丙烯酸鈉       | 1.0            | 43                                      |                 |
| 比較例 1 | -        | -           | -              | 31                                      | 無預浸步驟<br>(以往步驟) |
| 比較例 2 | -        | -           | -              | 38                                      | 有預浸步驟<br>(以往步驟) |

【 0084 】作為結果，對於軟蝕刻步驟及/或酸處理步驟所使用之處理液，添加親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑的實施例 1～9，鈀吸附量與比較例 1 及 2 比較，較多，為 40 $\mu$ g/dm<sup>2</sup> 以上。又，在全部實施例之鈀吸附量較具有預浸步驟之比較例 2 更多。進而，上述陰離子界面活性劑當中，鈀吸附量係烷基二苯基醚二磺酸特別優異。

【 0085 】其次，變更幾個添加上述陰離子界面活性劑之步驟或添加之順序，進一步進行評估。具體而言，作為步驟，將型 I～V 如下述般進行。

型 I：清潔步驟→酸處理步驟(添加陰離子界面活性劑)→軟蝕刻步驟→酸處理步驟→觸媒賦予步驟→觸媒還原步驟。

型 II：清潔步驟→軟蝕刻步驟(添加陰離子界面活性劑)→酸處理步驟→觸媒賦予步驟→觸媒還原步驟。

型 III：清潔步驟→軟蝕刻步驟→酸處理步驟(添加陰離子界面活性劑)→觸媒賦予步驟→觸媒還原步驟。

型 IV：清潔步驟→軟蝕刻步驟→酸處理步驟→觸媒賦予步驟→觸媒還原步驟。無添加陰離子界面活性劑。

型 V：清潔步驟→軟蝕刻步驟→酸處理步驟→預浸步驟→觸媒賦予步驟→觸媒還原步驟。無添加陰離子界面活性劑。

於下述表示實施例 10～13 的條件。

#### 【0086】

##### [實施例 10]

於實施例 10，如圖 2 之實施例 10 所示，定為清潔步驟、酸處理步驟(第 1 次)、軟蝕刻步驟、酸處理步驟(第 2 次)、觸媒賦予步驟、觸媒還原步驟(型 I)。而且，於第 1 次之酸處理步驟添加上述陰離子界面活性劑。又，將上述陰離子界面活性劑定為烷基二苯基醚二磺酸鈉。又，將上述陰離子界面活性劑的濃度定為 0.5 g/L。此之外其他定為與實施例 1 相同。

#### 【0087】

##### [實施例 11]

於實施例 11，如圖 2 之實施例 11 所示，定為清潔步驟、軟蝕刻步驟、酸處理步驟、觸媒賦予步驟、觸媒還原步驟(型 II)。而且，於軟蝕刻步驟添加上述陰離子界面活性劑。此之外其他定為與實施例 10 相同。

#### 【0088】

[實施例 12]

於實施例 12，如圖 2 之實施例 12 所示，定為清潔步驟、軟蝕刻步驟、酸處理步驟、觸媒賦予步驟、觸媒還原步驟。而且，於軟蝕刻步驟添加上述陰離子界面活性劑(型 II)。又，軟蝕刻步驟所使用之處理液定為過氧化氫及硫酸。此之外其他定為與實施例 10 相同。

【0089】

[實施例 13]

於實施例 13，如圖 2 之實施例 13 所示，定為清潔步驟、軟蝕刻步驟、酸處理步驟、觸媒賦予步驟、觸媒還原步驟(型 III)。而且，於酸處理步驟添加上述陰離子界面活性劑。此之外其他定為與實施例 10 相同。

【0090】將以上的條件及結果示於表 2。

【0091】

【表 2】

|        | 添加陰離子界面活性劑之步驟      | 摻含量<br>(g / L) | Pd 吸附量<br>( $\mu\text{g} / \text{dm}^2$ ) | 備考              |
|--------|--------------------|----------------|-------------------------------------------|-----------------|
| 實施例 10 | 清潔步驟後之酸處理步驟        | 0.5            | 55                                        | -               |
| 實施例 11 | 軟蝕刻步驟<br>(過硫酸鈉/硫酸) | 0.5            | 55                                        | -               |
| 實施例 12 | 軟蝕刻步驟<br>(過氧化氫/硫酸) | 0.5            | 58                                        | -               |
| 實施例 13 | 軟蝕刻步驟後之酸處理步驟       | 0.5            | 56                                        | -               |
| 比較例 1  | -                  | -              | 31                                        | 無預浸步驟<br>(以往步驟) |
| 比較例 2  | -                  | -              | 38                                        | 有預浸步驟<br>(以往步驟) |

【0092】作為結果，即使是上述陰離子界面活性劑的濃度為實施例 2 的濃度之一半的實施例 10～13，鈀吸附量

亦較比較例 1 及 2 更多。又，即使變更添加上述陰離子界面活性劑之步驟，鈦吸附量亦較比較例 1 及 2 更多，於型 I、II、III 並無大幅差異。又，並無因軟蝕刻步驟所使用之處理液的種類(過硫酸鈉或過氧化氫)導致之大幅差異。

【0093】其次，變更基板的種類、表面粗糙度進行評估。於下述表示變更該等，進行評估之實施例 14～17、比較例 3～8 的條件。

【0094】

[實施例 14]

於實施例 14，使用味之素 Finetechno 股份有限公司製 ABF GX92R 之全面樹脂基板作為基板，除膠渣處理後之表面粗糙度為  $Ra=0.3\mu m$ 。又，將上述陰離子界面活性劑定為烷基二苯基醚二磺酸鈉。又，將上述陰離子界面活性劑的濃度定為 0.5g/L。其他定為與實施例 1 相同。

【0095】

[比較例 3]

於比較例 3，於酸處理步驟並未添加陰離子界面活性劑。其他定為與實施例 14 相同。

【0096】

[實施例 15]

於實施例 15，使用味之素 Finetechno 股份有限公司製 ABF GXT31R2 之全面樹脂基板作為基板，除膠渣處理後之表面粗糙度為  $Ra=0.3\mu m$ 。其他定為與實施例 14 相同。

【0097】

[比較例 4]

於比較例 4，於酸處理步驟並未添加陰離子界面活性劑。其他定為與實施例 15 相同。

【 0098】

[實施例 16]

於實施例 16，使用味之素 Finetechno 股份有限公司製 ABF GY50R 之全面樹脂基板作為基板，除膠渣處理後之表面粗糙度為  $Ra=0.1\mu m$ 。其他定為與實施例 14 相同。

【 0099】

[比較例 5]

於比較例 5，於酸處理步驟並未添加陰離子界面活性劑。其他定為與實施例 16 相同。

【 0100】

[比較例 6]

於比較例 6，於酸處理步驟並未添加陰離子界面活性劑。又，於觸媒賦予步驟之前追加預浸步驟。其他定為與實施例 16 相同。

【 0101】

[實施例 17]

於實施例 17，使用蝕刻出(去除溶解銅箔)三菱瓦斯化學股份有限公司製 CCL-HL832NS 之銅箔的樹脂基板作為基板，表面粗糙度為  $Ra=1.0\mu m$ 。其他定為與實施例 14 相同。

【 0102】

[比較例 7]

於比較例 7，於酸處理步驟並未添加陰離子界面活性劑。其他定為與實施例 17 相同。

【 0103】

[比較例 8]

於比較例 8，於酸處理步驟並未添加陰離子界面活性劑。又，於觸媒賦予步驟之前追加預浸步驟。其他定為與實施例 17 相同。

【 0104】將以上之實施例 14～17、比較例 3～8 的條件及結果示於表 3～6。

【 0105】

【表 3】

|        | 樹脂種       | 表面粗糙度<br>Ra (μm) | 摻含量<br>(g/L) | Pd 吸附量<br>(μg/dm <sup>2</sup> ) | 備考              |
|--------|-----------|------------------|--------------|---------------------------------|-----------------|
| 實施例 14 | ABF GX92R | 0.3              | 0.5          | 69                              | 無預浸步驟           |
| 比較例 3  |           |                  |              | 39                              | 無預浸步驟<br>(以往步驟) |

【 0106】

【表 4】

|        | 樹脂種         | 表面粗糙度<br>Ra (μm) | 摻含量<br>(g/L) | Pd 吸附量<br>(μg/dm <sup>2</sup> ) | 備考              |
|--------|-------------|------------------|--------------|---------------------------------|-----------------|
| 實施例 15 | ABF GXT31R2 | 0.3              | 0.5          | 73                              | 無預浸步驟           |
| 比較例 4  |             |                  |              | 34                              | 無預浸步驟<br>(以往步驟) |

【 0107】

【表 5】

|        | 樹脂種       | 表面粗糙度<br>Ra (μm) | 摻含量<br>(g/L) | Pd 吸附量<br>(μg/dm <sup>2</sup> ) | 備考              |
|--------|-----------|------------------|--------------|---------------------------------|-----------------|
| 實施例 16 | ABF GY50R | 0.1              | 0.5          | 36                              | 無預浸步驟           |
| 比較例 5  |           |                  |              | 23                              | 無預浸步驟<br>(以往步驟) |
| 比較例 6  |           |                  |              | 29                              | 有預浸步驟<br>(以往步驟) |

【 0108】

【表 6】

|        | 樹脂種         | 表面粗糙度<br>Ra (μm) | 摻合量<br>(g / L) | Pd吸附量<br>(μg / dm <sup>2</sup> ) | 備考              |
|--------|-------------|------------------|----------------|----------------------------------|-----------------|
| 實施例 17 | CCL-HL832NS | 1.0              | 0.5            | 43                               | 無預浸步驟           |
| 比較例 7  |             |                  |                | 25                               | 無預浸步驟<br>(以往步驟) |
| 比較例 8  |             |                  |                | 37                               | 有預浸步驟<br>(以往步驟) |

【0109】作為結果，即使變更基板的種類或表面粗糙度，全部實施例中，較比較例鈀吸附量更多。

【0110】從表 1～6 即可清楚明白，鈀吸附量因表面粗糙度而異，且即使表面粗糙度相同，亦因樹脂的種類而異，但在全部表面粗糙度及樹脂的種類，有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液中，較以往步驟，鈀吸附量更多。即使表面粗糙度較小時，有關本發明之一實施形態之無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液亦為有效。進而，作為親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑的種類，烷基二苯基醚二磺酸鹽最為優異。

【0111】由以上，藉由適用有關本實施形態之無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液，使得增加觸媒的吸附量變可能。

【0112】尚，如上述，雖針對本發明之各實施形態及各實施例進行詳細說明，但從本發明之新穎事項及效果，實體上未脫離之多數變形為可能，係本發明領域具有通常知識可輕易理解。據此，這般的變形例成為全部包含在

本發明的範圍者。

【0113】例如，在說明書或圖式，至少一度與更廣義或同義之不同用語一起記載之用語，即使在說明書或圖式的任何地方，皆可取代為該不同之用語。又，無電鍍敷的前處理方法及無電鍍敷的前處理液的構成、運作亦並非限定在本發明之各實施形態及各實施例所說明者，各種變形實施為可能。

#### 【符號說明】

##### 【0114】

S10:清潔步驟

S20:軟蝕刻步驟

S30:酸處理步驟

S40:觸媒賦予步驟

S50:觸媒還原步驟

S60:無電鍍敷步驟

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種無電鍍敷的前處理方法，其係至少具有清潔步驟、軟蝕刻步驟及/或酸處理步驟、觸媒賦予步驟及觸媒還原步驟，並於基板上進行無電鍍敷之無電鍍敷的前處理方法，其特徵為

前述軟蝕刻步驟及/或酸處理步驟使用之前處理液係由界面活性劑、選自由過硫酸鈉、過氧化氫及硫酸所組成之群組之至少1種與因應所需之水所組成，且前述界面活性劑僅由親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑所組成，

於前述觸媒賦予步驟，僅將離子性之觸媒作為觸媒來賦予在前述基板上，於前述觸媒還原步驟，還原前述離子性之觸媒，而於前述基板上增加觸媒的吸附量，

前述陰離子界面活性劑的濃度為0.2g/L以上且未滿10g/L。

【請求項2】如請求項1之無電鍍敷的前處理方法，其不包含預浸步驟。

【請求項3】如請求項1之無電鍍敷的前處理方法，其中，前述陰離子界面活性劑為羧酸鹽、磺酸鹽、聚氧乙烷烷基醚磷酸鹽、聚丙烯酸鹽中之任一個以上。

【請求項4】如請求項1之無電鍍敷的前處理方法，其中，前述陰離子界面活性劑為烷基二苯基醚二磺酸鹽。

【請求項5】如請求項1之無電鍍敷的前處理方法，其中，前述觸媒為鈀。

【請求項 6】一種無電鍍敷的前處理液，其係使用在如請求項 1～5 中任一項所記載之無電鍍敷的前處理方法的無電鍍敷的前處理液，其特徵為

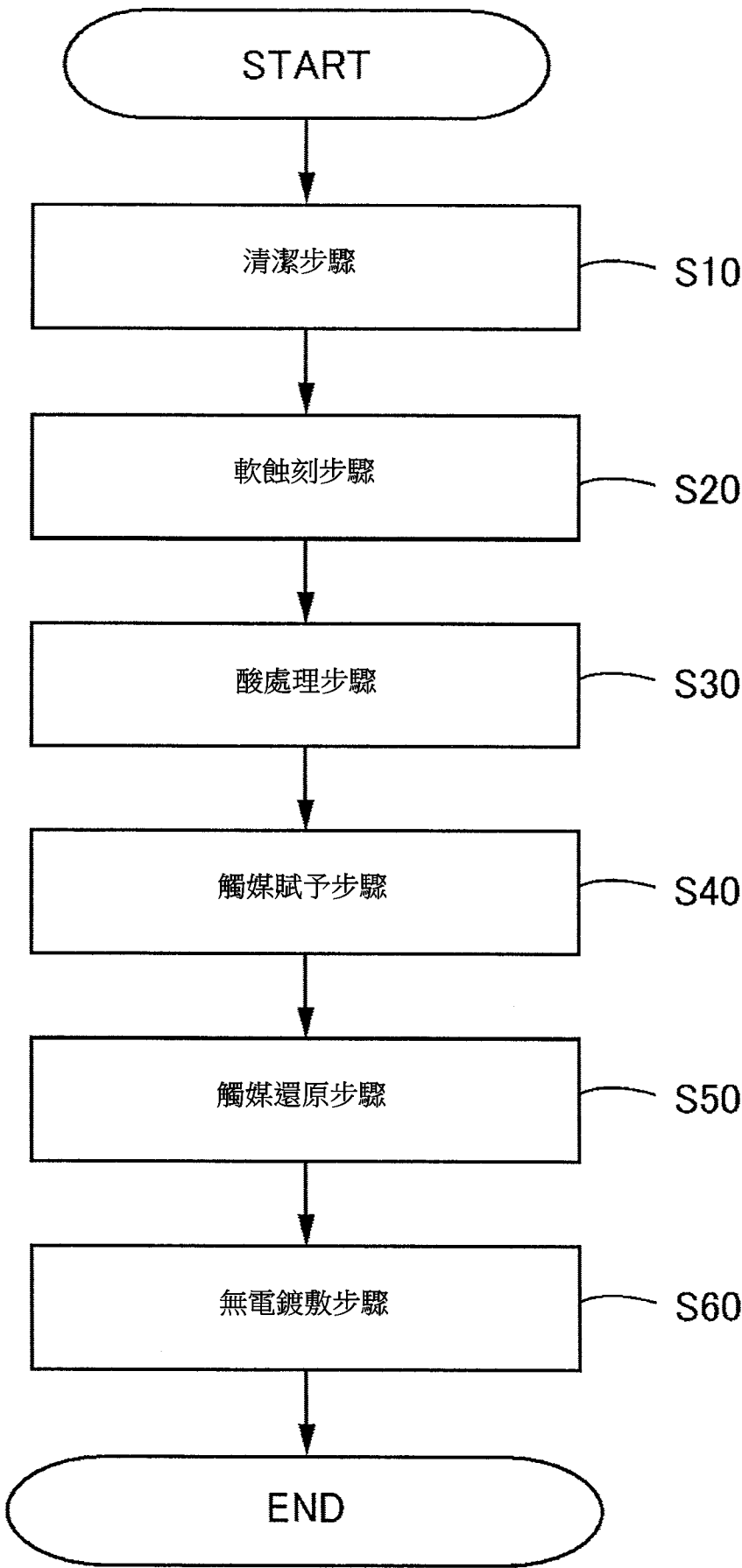
前述軟蝕刻步驟及/或酸處理步驟使用之前述前處理液係由界面活性劑、選自由過硫酸鈉、過氧化氫及硫酸所組成之群組之至少 1 種與因應所需之水所組成，且前述界面活性劑僅由親水基的部分電離成陰離子之陰離子界面活性劑所組成，

前述陰離子界面活性劑的濃度為 0.2g/L 以上且未滿 10g/L。

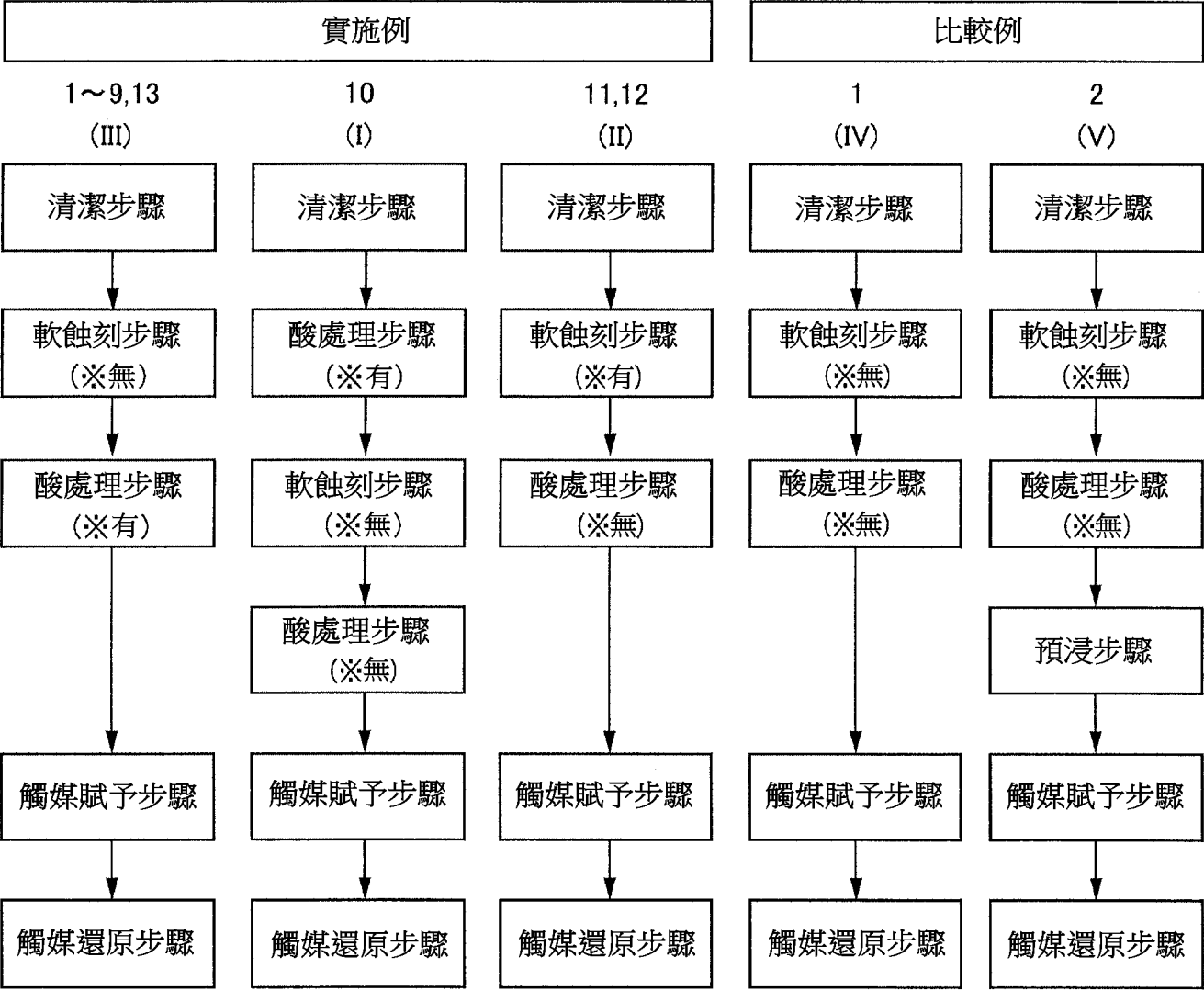
【請求項 7】如請求項 6 之無電鍍敷的前處理液，其中，前述陰離子界面活性劑為羧酸鹽、磺酸鹽、聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽、聚丙烯酸鹽中之任一個以上。

【請求項 8】如請求項 6 之無電鍍敷的前處理液，其中，前述陰離子界面活性劑為烷基二苯基醚二磺酸鹽。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】