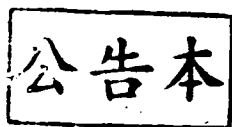


(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

762283



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95124528

※申請日期：95 年 07 月 05 日

※IPC 分類：C25D5/56, C23C18/42

一、發明名稱：

(中) 直接電鍍之方法及鈮導電體層形成溶液
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 上村工業股份有限公司

(英) C. UYEMURA & CO., LTD.

代表人：(中) 1. 上村寬也

(英) 1. UYEMURA, HIROYA

地 址：(中) 日本國大阪府大阪市中心區道修町三丁目二番六號

(英) 2-6, Dosho-machi 3-chome, Chuo-Ku, Osaka-shi, Osaka, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 山本久光

(英) YAMAMOTO, HISAMITSU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/07/08 ; 2005-199589 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：直接電鍍之方法及鈮導電體層形成溶液

本發明係提供一種直接電鍍之方法。藉由對被電鍍物的表面進行賦予鈮觸媒的處理，於絕緣性部分的表面賦予鈮觸媒，藉由含有鈮化合物、胺化合物及還原劑之鈮導電體層形成溶液，於絕緣性部分形成鈮導電體層，於鈮導電體層上直接形成銅電鍍膜。因為不使用高鹼性的無電解銅電鍍液，而以中性之上述鈮導電體層形成溶液進行導體化，故不侵蝕聚醯亞胺，對密合性不產生不良影響。而且，因為於該鈮導電體層形成溶液中添加唑化合物，對銅上不引起鈮導電體層的形成，存在於基板之銅的部分與銅電鍍膜之間具有非常高的連接可靠性。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種於被電鍍物的絕緣性部分不進行無電解電鍍銅，而可直接進行銅電鍍，適用於對印刷電路板等的貫通孔（TH）以及盲孔（BVH）的絕緣部實施導體化的情況，特別是有效於對具有聚醯亞胺作為材料之剛性撓性基板以及全面為樹脂之組織基板，進行銅電鍍的情況等之直接電鍍之方法及鈰導電體層形成溶液。

【先前技術】

對印刷電路板的絕緣部之底電鍍，傳統係以無電解銅電鍍的製程為中心。代表性的製程係以 Pd-Sn 的合金膠體作為觸媒，鹼性 Pd 離子溶液作為觸媒，採用藉由下一步驟的還原劑溶液使 Pd 金屬化作為前處理，而進行無電解銅電鍍的方法。藉由該電鍍製程，可使大多數之印刷電路板的絕緣部導體化。但是，對應於使用在手機、數位相機、HD 以及 DVD 機器等之可撓性基板、剛性基板，有其困難點。其理由例如雖然大多數的無電解銅電鍍溶液為高鹼性，聚醯亞胺材料因該鹼性溶液而產生胺基、羥基、羰基以及羧基等的官能基，由於具有親水性，吸水性變高。由於該特性，若以高鹼性之無電解銅電鍍溶液進行長時間的處理，電鍍液滲入聚醯亞胺基材，電鍍處理後，該滲入之電鍍液，殘留於電鍍膜與聚醯亞胺之間，使銅氧化，引起密合不佳的問題。而且，用於如此的基板之黏著劑層，容

(2)

易溶解於鹼性溶液，其溶出物成為無電解銅電鍍的析出速度降低的主要原因，與溶液壽命的減少有關。

為解決如此的問題點，現在大多存在不使用高鹼性的無電解銅電鍍液，對被電鍍物不進行無電解銅電鍍，而進行電鍍之使用直接電鍍法之製程。

於日本專利第 2660002 號公報（專利文獻 1），記載 Pd-Sn 膠體觸媒藉由硫化處理，變化成金屬硫族化（chalcogenide）膜而可進行電鍍之方法。

於日本專利第 2799076 號公報（專利文獻 2），記載以有機聚合物安定化之貴重金屬的膠體狀酸性溶液處理後，進行硫化處理，藉由局部電（galvanic）作用進行金屬包覆的方法。

於日本專利第 3117216 號公報（專利文獻 3），記載藉由以磺酸調整 pH 為 0~6 之過錳酸鉀水溶液形成氧化薄膜層後，形成吡咯衍生物的導電性聚合物層，而進行電鍍的方法。

於日本專利第 3284489 號公報（專利文獻 4）以及於專利第 3261569 號公報（專利文獻 5），記載使碳層沈積於表面上，在酸性溶液中處理，從銅表面除去碳，而進行電鍍的方法。

但是，大多數如此的前處理製程，可以說必須於形成導電層步驟後，需要銅蝕刻步驟。其理由在於具有貫穿孔以及/或通孔的印刷電路板等之由絕緣性部分以及銅部分所構成的被電鍍物的情況下，用以於銅上形成導電層所使

(3)

用的成分為取代或吸附，若沒有除去該成分的步驟，存在於基板的銅與銅電鍍膜間恐會有連接可靠性低的情形。而且，該銅蝕刻處理，由於用以於銅上形成導電層所使用的成分為吸附狀態，比溶解一般的銅，技術上更困難。而且，關於賦予在絕緣部分的導電層，由於上述銅蝕刻處理以及硫酸銅電鍍前處理的酸洗淨，恐會產生若干溶解或脫落。

而且，於專利文獻、一般文獻，雖存在中性無電解電鍍液的記載，由於昂貴的還原劑的使用、溶液的安定性難以維持，現狀是至今市場上並沒有大量出現。

專利文獻 1：日本專利第 2660002 號公報

專利文獻 2：日本專利第 2799076 號公報

專利文獻 3：日本專利第 3117216 號公報

專利文獻 4：日本專利第 3284489 號公報

專利文獻 5：日本專利第 3261569 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

本發明有鑑於上述之情事，係以提供藉由於印刷電路板等的被電鍍物的絕緣性部分形成鈰導電體層，不進行無電解銅電鍍，而進行直接電鍍銅之直接電鍍的方法以及直接電鍍所使用的鈰導電體層形成溶液為目的。

解決課題之手段

(4)

本發明人爲達成上述目的，專心檢討的結果，發現藉由對含絕緣性部分之被電鍍物的表面進行賦予鈰觸媒的處理，於絕緣性部分的表面賦予鈰觸媒後，將該賦予的鈰作爲觸媒，藉由含有鈰化合物、胺化合物及還原劑之鈰導電體層形成溶液，於上述絕緣性部分形成鈰導電體層，於該鈰導電體層上，不隔著無電解銅電鍍膜，而可直接電鍍銅，而且於該情況下，如此的方法，對具有貫穿孔以及/或通孔的印刷電路板等的被電鍍處理部分包含絕緣性部分及銅部分之被電鍍物，有效於上述絕緣性部分的導體化處理，於上述鈰導電體層形成溶液調配唑化合物的情況下，可以於銅部分不形成鈰導電體層，選擇性地只在絕緣性部分形成鈰導電體層。

更詳細地，傳統的無電解銅電鍍處理，對耐鹼性低之聚醯亞胺有不良影響。亦即，高鹼性之無電解銅電鍍液侵蝕聚醯亞胺表面，無電解銅電鍍處理後，由於對聚醯亞胺表面之電鍍液的滲入，而氧化無電解銅電鍍膜，被認爲會使電鍍密合性降低。

本發明爲解決這些問題點，係在絕緣物賦予鈰觸媒後，再形成鈰導電體層之製程，較理想爲藉由酸性鈰膠體觸媒賦予鈰觸媒於絕緣物後，藉由含有鈰化合物、胺化合物及還原劑之鈰導電體層形成溶液，形成鈰導電體層。再者，該鈰導電體層形成溶液可於中性附近下形成鈰導電體層，且藉由使用含唑化合物的鈰導電體層形成溶液，對銅上不引起鈰導電體層的形成。此係因使用酸性鈰膠體觸媒進

(5)

行鈮觸媒的賦予，於銅上不賦予鈮觸媒或即使有少數賦予而在鈮導電體層形成的處理不成爲問題的程度時，藉由使鈮導電體層形成溶液含有唑化合物，使銅上不形成鈮導電體層之手段。

如此於本發明不使用高鹼性的無電解銅電鍍液，而以中性之上述鈮導電體層形成溶液進行導體化，故不侵蝕聚醯亞胺，對密合性不產生不良影響。而且鈮導電體層，不直接進行所謂銅電鍍之連續處理，也可在乾燥後繼續下一步驟之銅電鍍。而且，藉由於該鈮導電體層形成溶液中添加唑化合物，對銅上不引起鈮導電體層的形成，存在於基板之銅部分與銅電鍍膜之間（以下簡稱爲銅-銅間）具有非常高的連接可靠性。

然而傳統關於無電解鈮電鍍之專利文獻，係在絕緣部藉由傳統習知的敏化-活化法、觸媒-加速劑法等賦予觸媒，浸漬於電鍍液中而可進行電鍍處理，在被稱爲印刷電路板之全部的表面、TH以及BVH等的樹脂部，賦予鈮觸媒後，爲了得到導電性而進行鈮導電體層的形成，再者並不知隔著該鈮導電體層，於樹脂部等的絕緣性部分進行銅電鍍爲目的之底處理步驟。更進一步，並不知選擇性地只在絕緣性部分形成鈮導電體層，於銅等的金屬部分不形成鈮導電體層的手段，亦即進行存在於基板表面的銅，不使之溶解的手段之鈮導電體層形成溶液或無電解鈮電鍍溶液。

所以，本發明係提供下述的直接電鍍之方法及鈮導電體層形成溶液。

(6)

請 求 項 1：

一種直接電鍍之方法，其係於含有絕緣性部分之被電鍍物的該絕緣性部分進行電鍍銅之方法，其特徵為藉由對該被電鍍物的表面進行賦予鈮觸媒的處理，而於該絕緣性部分的表面賦予鈮觸媒，之後，將賦予之鈮作為觸媒，藉由含有鈮化合物、胺化合物及還原劑之鈮導電體層形成溶液，於該絕緣性部分形成鈮導電體層，於該鈮導電體層上直接形成銅電鍍膜。

請 求 項 2：

如請求項 1 記載之直接電鍍之方法，其中該被電鍍物的基材為聚醯亞胺製。

請 求 項 3：

如請求項 1 或請求項 2 記載之直接電鍍之方法，其中該被電鍍物的被電鍍處理的部分包含絕緣性部分及銅的部分，該鈮導電體層形成溶液更包含唑化合物，且藉由以該鈮導電體層形成溶液處理被電鍍物，使於銅的部分不形成鈮導電體層，只選擇性地形成在絕緣性部分鈮導電體層。

請 求 項 4：

如請求項 3 記載之直接電鍍之方法，其中該唑化合物為苯并三唑。

(7)

請求項 5：

如請求項 3 或請求項 4 記載之直接電鍍之方法，其中該被電鍍物為具有之貫穿孔（through hole）或通孔（via hole）印刷電路板。

請求項 6：

如請求項 1 至請求項 5 中任一項記載之直接電鍍之方法，其中該鈀導電體層形成溶液為 pH8 以下。

請求項 7：

如請求項 1 至請求項 6 中任一項記載之直接電鍍之方法，其中鈀觸媒的賦予係藉由以有機聚合物分散安定化之酸性鈀膠體溶液處理而進行。

請求項 8：

一種鈀導電體層形成溶液，係用於直接電鍍之鈀導電體層形成溶液，其特徵為含有鈀化合物、胺化合物及還原劑。

請求項 9：

如請求項 8 記載之鈀導電體層形成溶液，更包含唑化合物。

請求項 10：

(8)

如請求項 9 記載之鈮導電體層形成溶液，其中該唑化合物為苯并三唑。

請求項 11：

如請求項 8 項至請求項 10 中任一項記載之鈮導電體層形成溶液，其中該鈮導電體層形成溶液為 pH8 以下。

發明的效果

本發明的直接電鍍之方法及鈮導電體層形成溶液，具有以下的效果。

(1) 因為藉由中性溶液以短時間形成導電體層（鈮導電體層）。使用聚醯亞胺基材所構成的被電鍍物的情況下，不產生對聚醯亞胺的溶液滲入。

(2) 因聚醯亞胺上的導電體層係以鈮所形成，沒有因時間造成的金屬氧化，密合性佳。

(3) 因鈮比銅更難被氧化，層的厚度為 5～50nm 程度下可得充分的導電性，無需長時間浸漬於處理液。

(4) 由於鈮比銅之耐腐蝕性更好，形成鈮導電體層後，直到硫酸銅電鍍等的電鍍銅處理之間，可以長期保存。

(5) 也可使用傳統的無電解銅電鍍之前處理的步驟。

(6) 使用含唑化合物的鈮導電體層形成溶液的情況下，由於被電鍍物表面的銅部分上不存在導電體層，導電

(9)

體層形成後無需進行蝕刻。

(7) 同樣地由於銅部分上不存在導電體層，銅-銅間的連接可靠性高。

【實施方式】

本發明的直接電鍍之方法，如上述係於含有絕緣性部分之被電鍍物的該絕緣性部分，形成銅電鍍膜，於被電鍍物的表面藉由進行賦予鈰觸媒的處理，於上述絕緣性部分的表面賦予鈰觸媒，之後，將賦予之鈰作為觸媒，藉由含有鈰化合物、胺化合物及還原劑之鈰導電體層形成溶液，於上述絕緣性部分形成鈰導電體層，然後於該上述絕緣性部分的鈰導電體層上直接形成銅電鍍膜。

此處，作為被電鍍物，被電鍍處理的部分可以全部為絕緣性或含有絕緣性部分以及銅部分者，例如具有含貫通孔以及/或通孔的銅膜之印刷電路板，特別是具有聚醯亞胺為材料之剛性基板、全面樹脂之組織基板等。

於本發明，上述賦予鈰觸媒處理為止的前處理，可採用習知的方法，例如具有銅膜之印刷電路板的情況下，藉由含非離子活性劑、陽離子活性劑之胺化合物等的鹼性清潔劑進行調節後，藉由含氧化劑及酸之蝕刻液進行銅蝕刻，再採用酸洗等的方法。

而且，對被電鍍物的絕緣性部分賦予鈰觸媒的處理，也可以利用習知的方法進行，例如可使用傳統習知的敏化-活化法、Pd-Sn 膠體觸媒、鹼性 Pd 離子型及酸性 Pd 膠

(10)

體型等。

於該情況，考慮步驟數目的縮短、成本時，於 Pd-Sn 膠體觸媒，必須進行可能損害銅-銅間的連接可靠性之 Sn 的除去步驟，而且若是鹼性 Pd 離子型的觸媒，由於必須進行處理後使 Pd 還原的步驟，最理想為藉由有機聚合物使之分散安定化之酸性 Pd 膠體溶液。

而且，作為如此的鈀觸媒的賦予所使用的活化處理劑，可使用習知的組成，也可使用市售品。而且，其處理條件也可採用習知的一般條件。

然後，鈀導電體層形成用之鈀導電體層形成溶液，係以胺化合物將鈀化合物錯合物化者，含有還原劑。

此處，作為所使用的鈀化合物，可使用習知者，例如氧化鈀、氯化鈀、硝酸鈀、乙酸鈀、氯化鈀鈉、氯化鈀鉀、氯化鈀銨、硫酸鈀、氯化四氨鈀等水溶性鈀化合物等。上述鈀化合物的使用濃度，以 0.0001~0.01 莫耳/升的範圍較理想。更理想為 0.0005~0.002 莫耳/升。若未達 0.0001 莫耳/升的濃度，鈀導電體層的形成速度變慢，而且若超過 0.01 莫耳/升，不符經濟效益外，超過 0.01 莫耳/升的鈀濃度恐會在銅上將鈀取代或析出。

本發明的鈀導電體層形成溶液，安定地形成鈀的錯合物，為了維持該錯合物使用至少 1 種胺化合物較理想，而且於該情況，由於鈀導電體層形成溶液的 pH 維持在 7 附近，該 pH 下選擇形成安定的錯合物之化合物。胺化合物的濃度可為 0.0001~0.1 莫耳/升，更理想為 0.001~0.02

(11)

莫耳/升。胺化合物的濃度越高，雖賦予溶液的安定性，若超過 0.1 莫耳/升的濃度，使基板上溶解銅的能力變強，鈦導電體層形成溶液中銅的濃度上升。若銅的濃度上升，由於導電體層的形成速度降低，鈦導電體層形成溶液的壽命恐會變短。而且，若未達 0.0001 莫耳/升的濃度，無法形成鈦的錯合物，鈦導電體層形成溶液懸浮，不久恐會產生沈澱。

作為上述胺化合物，例如甲胺、乙胺、丙胺、三甲胺、二甲乙胺等的單胺類、甲二胺、乙二胺、丁二胺、己二胺等的二胺類、二伸乙三胺、三伸乙四胺、五伸乙六胺等多胺類、作為其他胺基酸類，例如伸乙二胺 4 乙酸及其鈉鹽、鉀鹽、銨鹽、氮基三醋酸及其鈉鹽、鉀鹽、銨鹽、甘胺酸、亞胺二乙酸等。

而且，為提高安定性，期望添加脂肪族羧酸。例如作為單羧酸之甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、異戊酸、作為二羧酸之草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、甲基順丁烯二酸、亞甲基丁二酸、作為其他羧酸之丙三甲酸、甘醇酸、乳酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、異檸檬酸、立體異構檸檬酸（alloisocitric acid）、葡萄糖酸、草醋酸、3-氧代戊二酸（diglycollic acid）及這些羧酸的鈉鹽、鉀鹽、銨鹽等。

上述羧酸及其鹽，可使用 1 種以上。其濃度可為 0.0001~0.1 莫耳/升，更理想為 0.001~0.02 莫耳/升。於未達 0.0001 莫耳/升的濃度，作為安定劑的效果少，而且

(12)

超過 0.1 莫耳 / 升的濃度時，由於作為安定劑的作用充足，但花費不必要的費用，經濟上不實用。

作為還原劑，可使用習知者，例如次磷酸及其鹽、氫化硼及其鹽、二甲基胺基硼烷、三甲基胺基硼烷、聯胺類等。

上述還原劑，於本發明的鈮導電體層形成溶液中對鈮離子作為還原劑，其濃度可為 0.01 ~ 1 莫耳 / 升，更理想為 0.05 ~ 0.5 莫耳 / 升。上述濃度未達 0.01 莫耳 / 升的情況下，反應速度低，於超過 1 莫耳 / 升的情況，鈮導電體層形成溶液恐會變得不安定。

於本發明的鈮導電體層形成溶液，為了避免對被電鍍物的銅部分的表面形成鈮導電體層，添加唑化合物較理想。唑化合物吸附於銅上，可抑制胺造成之銅的溶解，抑制對銅上之鈮的取代反應，只在絕緣性部分形成鈮導電體層。

於該情況，本發明所使用的唑化合物，例如咪唑、2-苯基咪唑、1-乙烯基咪唑、苯并咪唑、2-丁基苯并咪唑、2-苯基乙基苯并咪唑、2-胺基苯并咪唑等的咪唑類、1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、1,2,3-苯并三唑、1-羥基苯并三唑、羧基苯并三唑等的三唑類、四唑、5-苯基-1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、5-胺基-1H-四唑等的四唑類、吡唑、苯并噻唑等。特別是 1,2,3-苯并三唑較理想。

上述唑化合物可併用 2 種以上。唑化合物的濃度可為 0.0001 ~ 0.2 莫耳 / 升，較理想為 0.0002 ~ 0.02 莫耳 / 升。若

(13)

濃度未達 0.0001 莫耳/升，引起銅上鈰的取代或析出，恐會損害銅-銅間的連接可靠性。或者由於銅溶液中銅的溶解，可能無法順利地進行鈰導電體層的形成。超過 0.2 莫耳/升的濃度，只要可溶解雖無問題，但成本上不實用。

本發明的鈰導電體層形成溶液，適合為 pH8 以下，特別是用於 pH6~8 的範圍。於該 pH 範圍，可形成良好的鈰導電體層。未達 pH6 的話，胺錯合物的形成變弱，有難以形成鈰導電體層的情形。另一方面，若超過 pH8，引起銅的溶解，恐會抑制對絕緣物之導電體層的形成。處理溫度可使用 20~80℃ 的範圍，特別是 40℃ 以上可以短時間形成良好的鈰導電體層。若未達 20℃，反應無法開始，產生無法形成均勻的鈰導電體層的情況。而且，若超過 80℃，有溶液的安定性降低的情形。而且，鈰導電體層形成溶液之處理時間，較理想為 0.5~5 分鐘，特別是 1~3 分鐘的程度。

於本發明，賦予在絕緣性部分之鈰作為觸媒，以含有上述還原劑之鈰導電體層形成溶液，形成鈰導電體層。於該情況，該鈰導電體層，具有 5~50nm 程度的膜厚，進行銅電鍍時具有充分的導通。而且，藉由添加唑化合物，該化合物保護附著於銅上，可抑制因鈰導電體層形成溶液之溶解銅的作用、鈰的取代及析出。藉此，可確保銅-銅間的連接可靠性。

如此形成鈰導電體層後進行銅電鍍。於該情況，因為在被電鍍物的絕緣性部分形成鈰導電體層，無需再於絕緣

(14)

性部分進行無電解銅電鍍，可直接於鈮導電體層上進行銅電鍍，特別是無需進行使用鹼性無電解銅電鍍液之無電解銅電鍍。

而且，這些銅電鍍所使用的電鍍液為習知的組成，可使用市售品。而且，電鍍條件也可用一般習知的條件。此處，作為同電鍍，以硫酸銅電鍍較理想，但不限於此。

實施例

以下，舉實施例以及比較例，具體地說明本發明，但本發明不限於以下的實施例。

首先，作為形成鈮導電體層前至賦予鈮觸媒為止的步驟，可藉由表 1 所示的 No.1~No.3 中任一步驟進行，而且作為形成鈮導電體層用的鈮導電體層形成溶液，使用表 2 所示的 A~D 的組成者。

(15)

[表 1]

步驟	No.1	No.2	No.3
清潔劑	WCD ⁽¹⁾ : 50ml/L 50°C×5 分	WCD ⁽¹⁾ : 50ml/L 50°C×5 分	WCD ⁽¹⁾ : 50ml/L 50°C×5 分
熱水洗	50°C×1 分	50°C×1 分	50°C×1 分
水洗	RT×1 分	RT×1 分	RT×1 分
蝕刻	35%H ₂ O ₂ : 50ml/L 62.5%硫酸 : 160ml/L MSE-7 ⁽²⁾ : 50ml/L 40°C×2 分	35%H ₂ O ₂ : 50ml/L 62.5%硫酸 : 160ml/L MSE-7 ⁽²⁾ : 50ml/L 40°C×2 分	35%H ₂ O ₂ : 50ml/L 62.5%硫酸 : 160ml/L MSE-7 ⁽²⁾ : 50ml/L 40°C×2 分
水洗	RT×1 分	RT×1 分	RT×1 分
酸洗	62.5%硫酸 : 100ml/L RT×1 分	62.5%硫酸 : 100ml/L RT×1 分	62.5%硫酸 : 100ml/L RT×1 分
水洗	RT×1 分	RT×1 分	RT×1 分
預浸漬	-	-	PED-104 ⁽⁹⁾ : 270g/L 25°C×2 分
觸媒的賦予	WAT ⁽³⁾ : 50ml/L WHP ⁽⁴⁾ : 5ml/L 40°C×5 分	MAT-2A ⁽⁵⁾ : 200ml/L MAT-2B ⁽⁶⁾ : 40ml/L 60°C×5 分	AT-105 ⁽¹⁰⁾ : 30ml/L PED-104 ⁽⁹⁾ : 270g/L 30°C×8 分
水洗	RT×1 分	RT×1 分	RT×1 分
Sn 的去除	-	-	AT-106 ⁽¹¹⁾ : 100ml/L 25°C×3 分
水洗	-	-	RT×1 分
還原	-	MAB-4A ⁽⁷⁾ : 20ml/L MAB-4B ⁽⁸⁾ : 200ml/L 35°C×3 分	-
水洗	-	RT×1 分	-

(16)

(1) : 含非離子及陽離子活性劑之胺化合物的鹼性溶液

(2) : 過氧化氫的安定劑

(3) : 酸性鈀膠體溶液 (鈀溶液)

(4) : 酸性鈀膠體溶液 (還原劑)

(5) : 鹼性鈀錯合物溶液 (鈀溶液)

(6) : 鹼性鈀錯合物溶液 (鉗合劑)

(7) : 二甲基胺基硼烷溶液

(8) : pH 調整劑

(9) : Pd-Sn 膠體溶液 (安定劑)

(10) : Pd-Sn 膠體溶液 (Pd-Sn 溶液)

(11) : 硼氟化物溶液

* (1) ~ (11) 的藥品為上村工業 (股) 製

[表 2]

A		B		C		D	
PdCl ₂	185ppm	PdCl ₂	370ppm	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	370ppm	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	370ppm
EDA ⁽¹²⁾	1g/L	EDA	2g/L	EDA	2g/L	EDA	2g/L
BTA ⁽¹³⁾	100ppm	BTA	200ppm	BTA	200ppm		
次磷酸鈉	5g/L	次磷酸鈉	5g/L	次磷酸鈉	5g/L	次磷酸鈉	5g/L
順丁烯二酸	1g/L	反丁烯二酸	1g/L	琥珀酸	1g/L	順丁烯二酸	1g/L

(17)

(12) 乙 二 胺

(13) 1,2,3- 苯 并 三 唑

[實施例 1]

鈮導電體層形成溶液因胺化合物溶解些許的銅。由於該銅的溶解產生銅錯合物，因此而抑制鈮導電體層的形成，無法得到良好的且具導電性的鈮導電體層。所以，進行抑制銅溶解的藥品之唑化合物的添加。於表 2 的 D 所示的組成溶液，分別添加 0.002 莫耳/升的 BTA (1,2,3- 苯并三唑)、三唑、羥基苯并三唑、苯基苯并三唑，將 FR-4 的基板浸漬於該 500 毫升溶液，於 50℃ 下放置 14 小時。結果，添加等量的唑化合物與不添加比較時，分別可見銅溶解的抑制效果。BTA 的效果特別顯著。結果表示於表 3。

[表 3]

	無 添 加	B T A	三 唑	羥 基 苯 并 三 唑	苯 基 苯 并 三 唑
銅 溶 解 量 (p p m)	49.8	2.7	33.3	26.3	10.2
銅 溶 解 速 度 (p p m / 小 時)	3.5	0.2	2.4	1.9	0.7

[實施例 2]

(18)

市售品 FR-4 的表面沈積銅箔以蝕刻完全溶解之試樣以及厚度 $75\mu\text{m}$ 的 2 種聚醯亞胺薄膜：凱通（Kapton；杜邦製）及優必雷司（Upilex；宇部興產公司製）藉由表 1 的 No.1 所示的不含 Sn 的酸性鈀膠體溶液進行處理，藉由表 2 的 A 所示的組成之鈀導電體層形成溶液，於 pH7、 50°C 、2 分鐘的條件下形成結果， 8nm 的鈀導電體層形成於 FR-4 以及 2 種聚醯亞胺薄膜全部的樹脂上， 100mm 間（寬度 50mm ）的導通電阻下得到 $500\text{m}\Omega$ 。確認該鈀導電體層於膠帶測試時不剝離。

之後，藉由 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 的陰極電流密度，以包含 5 水合硫酸銅 $80\text{g}/\text{L}$ 、硫酸 $200\text{g}/\text{L}$ 、氯化物離子 60ppm 以及上村工業（股）製的硫酸銅電鍍添加劑 EPL-1-4A $0.5\text{毫升}/\text{L}$ 以及 EPL-1-B $20\text{毫升}/\text{L}$ 之銅電鍍液，進行 $25\mu\text{m}$ 的銅電鍍。於 FR-4 以及 2 種聚醯亞胺薄膜全部的樹脂上，全面完全賦予銅。而且，該試樣於 150°C 下進行 1 小時的熱處理，不產生膨脹。

[實施例 3]

對鑽出貫穿孔之市售品 FR-4 基板（ $0.3\text{mm}\phi$ 、 $1.6\text{mm}\text{t}$ ）、聚醯亞胺 2 層板（優必雷司材料）以及 3 層板（凱通材料），直至硫酸銅電鍍為止進行與實施例 2 同樣的處理。結果，沒有問題地在貫穿孔內，完全賦予硫酸銅電鍍膜。

(19)

[實施例 4]

市售品 FR-4 的表面沈積銅箔以蝕刻完全溶解之試樣以及厚度 $75\mu\text{m}$ 的 2 種聚醯亞胺薄膜（凱通及優必雷司）藉由表 1 的 No.2 所示的不含 Sn 的鹼性鈀錯合物溶液進行處理，藉由表 2 的 B 所示的組成之鈀導電體層形成溶液，於 $\text{pH}7$ 、 50°C 、2 分鐘的條件下形成結果， 8nm 的鈀導電體層形成於 FR-4 以及 2 種聚醯亞胺薄膜全部的樹脂上， 100mm 間（寬度 50mm ）的導通電阻下得到 $1\text{k}\Omega$ 。確認該鈀導電體層於膠帶測試時不剝離。

之後，藉由 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 的陰極電流密度，以包含 5 水合硫酸銅 $80\text{g}/\text{L}$ 、硫酸 $200\text{g}/\text{L}$ 、氯化物離子 60ppm 以及上村工業（股）製的硫酸銅電鍍添加劑 EPL-1-4A 0.5 毫升/L 以及 EPL-1-B 20 毫升/L 之銅電鍍液，進行 $25\mu\text{m}$ 的銅電鍍。於 FR-4 以及 2 種聚醯亞胺薄膜全部的樹脂上，全面完全賦予銅。而且，該試樣於 150°C 下進行 1 小時的熱處理，不產生膨脹。

[實施例 5]

對鑽出貫穿孔之市售品 FR-4 基板（ $0.3\text{mm}\phi$ 、 1.6mm t ）、聚醯亞胺 2 層板（優必雷司材料）以及 3 層板（凱通材料），直至硫酸銅電鍍為止進行與實施例 4 同樣的處理。結果，沒有問題地在貫穿孔內，完全賦予硫酸銅電鍍膜。

(20)

[實施例 6]

市售品 FR-4 的表面沈積銅箔以蝕刻完全溶解之試樣以及厚度 $75\mu\text{m}$ 的 2 種聚醯亞胺薄膜（凱通及優必雷司）藉由表 1 的 No.3 所示的 Pd-Sn 的膠體溶液進行處理，藉由表 2 的 C 所示的組成之鈀導電體層形成溶液，於 pH7、 50°C 、2 分鐘的條件下形成結果， 10nm 的鈀導電體層形成於 FR-4 以及 2 種聚醯亞胺薄膜全部的樹脂上， 100mm 間（寬度 50mm ）的導通電阻下得到 $830\text{m}\Omega$ 。確認該鈀導電體層於膠帶測試時不剝離。

之後，藉由 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 的陰極電流密度，以包含 5 水合硫酸銅 $80\text{g}/\text{L}$ 、硫酸 $200\text{g}/\text{L}$ 、氯化物離子 60ppm 以及上村工業（股）製的硫酸銅電鍍添加劑 EPL-1-4A 0.5 毫升/L 以及 EPL-1-B 20 毫升/L 之銅電鍍液，進行 $25\mu\text{m}$ 的銅電鍍。於 FR-4 以及 2 種聚醯亞胺薄膜全部的樹脂上，全面完全賦予銅。而且，該試樣於 150°C 下進行 1 小時的熱處理，不產生膨脹。

[實施例 7]

對鑽出貫穿孔之市售品 FR-4 基板（ $0.3\text{mm}\phi$ 、 $1.6\text{mm}\text{t}$ ）、聚醯亞胺 2 層板（優必雷司材料）以及 3 層板（凱通材料），直至硫酸銅電鍍為止進行與實施例 6 同樣的處理。結果，沒有問題地在貫穿孔內，完全賦予硫酸銅電鍍膜。

(21)

[比較例 1]

厚度 $75\mu\text{m}$ 的 2 種聚醯亞胺薄膜（凱通及優必雷司）藉由表 1 的 No.3 所示的 Pd-Sn 的膠體溶液進行處理，藉由一般的無電解銅電鍍液於 35°C 、20 分鐘的條件下進行無電解電鍍銅。結果，銅電鍍膜沒有膨脹全面形成。但是該膜與聚醯亞胺不密合，確認於膠帶測試時瞬間剝離。

[比較例 2]

市售品 FR-4 的表面沈積銅箔以蝕刻完全溶解之試樣以及厚度 $75\mu\text{m}$ 的 2 種聚醯亞胺薄膜（凱通及優必雷司）藉由表 1 的 No.1 所示的 Pd 酸性膠體溶液進行處理，不進行鈰導電體層的形成，進行 100mm 間（寬度 50mm）的導通電阻的測試，不具導電性，無法測定。

之後，藉由 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 的陰極電流密度，以包含 5 水合硫酸銅 80g/L、硫酸 200g/L、氯化物離子 60ppm 以及上村工業（股）製的硫酸銅電鍍添加劑 EPL-1-4A 0.5 毫升/L 以及 EPL-1-B 20 毫升/L 之銅電鍍液，進行 $25\mu\text{m}$ 的銅電鍍。於 FR-4 以及 2 種聚醯亞胺薄膜全部的樹脂上沒有析出銅。

十、申請專利範圍

102 年 4 月 23 日修正本

1. 一種直接電鍍之方法，其係於含有絕緣性部分之被電鍍物的該絕緣性部分進行電鍍銅之方法，其特徵為：該被電鍍物的被電鍍處理的部分包含絕緣性部分及銅的部分，藉由對該被電鍍物的表面進行賦予鈳觸媒的處理，而於該絕緣性部分的表面賦予鈳觸媒，之後，將賦予之鈳作為觸媒，該鈳導電體層形成溶液包含鈳化合物、胺化合物、還原劑及唑化合物，且藉由以該鈳導電體層形成溶液處理被電鍍物，使於銅的部分不形成鈳導電體層，只選擇性地形成鈳導電體層在絕緣性部分，之後於該鈳導電體層上直接形成銅電鍍膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項之直接電鍍之方法，其中該唑化合物為苯并三唑。

3. 如申請專利範圍第 1 項之直接電鍍之方法，其中該被電鍍物為具有貫穿孔 (through hole) 及/或通孔 (via hole) 印刷電路板。

4. 如申請專利範圍第 1 項之直接電鍍之方法，其中該鈳導電體層形成溶液為 pH8 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項之直接電鍍之方法，其中鈳觸媒的賦予係藉由以有機聚合物分散安定化之酸性鈳膠體溶液處理而進行。