



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112011789 B

(45) 授权公告日 2024.09.17

(21) 申请号 202010459837.8

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2020.05.27

C23C 18/20 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C23C 18/22 (2006.01)

申请公布号 CN 112011789 A

H05K 3/18 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.12.01

H05K 3/24 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

2019-099302 2019.05.28 JP

CN 109070573 A, 2018.12.21

(73) 专利权人 上村工业株式会社

JP 2018080369 A, 2018.05.24

地址 日本大阪

US 3767538 A, 1973.10.23

审查员 连速

(72) 发明人 西条义司 山本久光 仲宣彦

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

专利代理人 刘兵 田宏

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

印刷电路板的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种印刷电路板的制备方法，该方法即使树脂基板的表面粗糙度Ra为例如0.2 μm以下的低粗糙度，也具有优异的镀膜密着性，而且使用的处理液稳定，该处理液向树脂基板的浸透性也良好。该方法的特征在于，在所述化学镀之前，依次包括下述第1A工序或第1B工序，以及下述第2工序，第1A工序：对所述树脂基板的表面照射350nm以下的紫外线，使表面粗糙度Ra为0.2 μm以下的工序；第1B工序：对所述树脂基板依次进行膨润、在50-70°C下1-10分钟的粗化、中和，使表面粗糙度Ra为0.2 μm以下的工序；第2工序：使用具有氨基的硅烷偶联剂，以及C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>- (OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-OH (n=1-4的整数)表示的乙撑类二醇丁醚和/或C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>- (OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>-OH (n=1-4的整数)表示的丙撑类二醇丁醚，在pH3-10下进行处理的工序。

CN 112011789 B

CN

1.一种印刷电路板的制备方法,其是对树脂基板进行化学镀来制备印刷电路板的方法,其特征在于,

在所述化学镀之前,依次包括下述第1A工序或第1B工序,以及下述第2工序,

第1A工序:对所述树脂基板的表面照射350nm以下的紫外线,使表面粗糙度Ra为0.2μm以下的工序;

第1B工序:对所述树脂基板依次进行膨润、在50-70°C下1-10分钟的粗化、中和,使表面粗糙度Ra为0.2μm以下的工序;

第2工序:使用含有具有氨基的硅烷偶联剂,以及 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ 表示的乙撑类二醇丁醚和/或 $C_4H_9-(OC_3H_6)_n-OH$ 表示的丙撑类二醇丁醚这两者的处理液,在pH3-10下进行处理的工序,

在 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ 中,n=1-4的整数,

在 $C_4H_9-(OC_3H_6)_n-OH$ 中,n=1-4的整数。

2.根据权利要求1所述的印刷电路板的制备方法,其中,该方法包括在所述第2工序之后、化学镀之前,在120°C以上进行加热处理的工序。

## 印刷电路板的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种印刷电路板的制备方法。

### 背景技术

[0002] 电子设备类等领域中通用的印刷电路板,例如以进行镀铜来制备印刷电路板的方法为例,通常对树脂基板进行膨润处理、粗化处理(浸渍于含有氧化剂的粗化液中来蚀刻树脂基板的表面)、用于还原粗化处理中产生的氧化物的还原处理(中和处理)、(根据需要的超声波处理、清洁化处理)、干燥、软蚀刻、酸洗、催化剂付与、化学镀铜、电解镀铜来制备。上述粗化液也被称为去钻污液,用于除去随着设置于印刷电路板的多个孔部(例如,用于连接多个导体间的盲孔或通孔、或用于形成电路的沟槽等)的形成而在孔部或基板表面产生的树脂渣(胶渣)。包括上述膨润处理、粗化处理、还原处理等一系列工序的表面处理方法被称为去钻污处理方法。

[0003] 然而,随着印刷电路板的高功能性和高集成度,产生以往的去钻污处理不能充分确保树脂基板和镀膜之间的密着性(以下,也简称为“镀膜密着性”)等问题。因此,本申请人在专利文献1中公开了进一步提高了镀膜密着性的印刷电路板的制备方法。具体地说,是在还原处理后、化学镀前进行以下的两阶段工序的方法。

[0004] (1) 第一处理工序

[0005] 用含有 $C_mH_{(2m+1)} - (OC_2H_4)_n - OH$ ( $m=1-4$ 的整数、 $n=1-4$ 的整数)表示的乙撑类二醇醚和/或 $C_xH_{(2x+1)} - (OC_3H_6)_y - OH$ ( $x=1-4$ 的整数、 $y=1-3$ 的整数)表示的丙撑类二醇醚、且pH为7以上的第一处理液进行处理的工序。

[0006] (2) 第二处理工序

[0007] 所述第一处理工序后,用含有胺类硅烷偶联剂、且pH为7.0以上的第二处理液进行处理的工序。

[0008] 此外,用于处理印刷电路板等的表面的化学镀用前处理液需要向树脂基板的浸透性优异。因此,作为树脂基板与镀膜的密着性优异、并且向树脂基板的浸透性优异的前处理液,本申请人在专利文献2中公开了含有氟化合物、表面活性剂、以及 $C_4H_9 - (OC_2H_4)_n - OH$ ( $n=1-4$ 的整数)表示的乙撑类二醇丁醚和/或 $C_4H_9 - (OC_3H_6)_n - OH$ ( $n=1-4$ 的整数)表示的丙撑类二醇丁醚的前处理液。

[0009] 【现有技术文件】

[0010] 【专利文献】

[0011] 【专利文献1】日本发明专利公开公报特开2018-80369号

[0012] 【专利文献2】日本发明专利公开公报特开2015-71821号

### 发明内容

[0013] 近年来,伴随着印刷电路板的进一步高功能化、高集成化,树脂基板的表面粗糙度(Ra)变小,随之存在镀膜密着性降低的问题。这是因为,若Ra小,则不能期待凹凸的锚固效

果。

[0014] 此外,如上所述,化学镀用前处理液需要向树脂基板的浸透性优异,并且要求使用时的稳定性(储存稳定性)优异。

[0015] 因此,期望提供一种即使在使用表面粗糙度小的基板的情况下,这些特性也优异的印刷电路板的制备方法。

[0016] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种新型的印刷电路板的制备方法,该方法即使树脂基板的表面粗糙度( $R_a$ )为例如 $0.2\mu m$ 以下这样的低粗糙度,镀膜密着性也优异,而且使用的处理液稳定,该处理液向树脂基板的浸透性也良好。

[0017] 能够解决上述课题的本发明的印刷电路板的制备方法如下所述。

[0018] [1]一种印刷电路板的制备方法,其是对树脂基板进行化学镀来制备印刷电路板的方法,其特征在于,

[0019] 在所述化学镀之前,依次包括下述第1A工序或第1B工序,以及下述第2工序,

[0020] 第1A工序:对所述树脂基板的表面照射 $350nm$ 以下的紫外线,使表面粗糙度 $R_a$ 为 $0.2\mu m$ 以下的工序;

[0021] 第1B工序:对所述树脂基板依次进行膨润、在 $50-70^{\circ}C$ 下1-10分钟的粗化、中和,使表面粗糙度 $R_a$ 为 $0.2\mu m$ 以下的工序;

[0022] 第2工序:使用具有氨基的硅烷偶联剂,以及 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ ( $n=1-4$ 的整数)表示的乙撑类二醇丁醚和/或 $C_4H_9-(OC_3H_6)_n-OH$ ( $n=1-4$ 的整数)表示的丙撑类二醇丁醚,在pH3-10下进行处理的工序。

[0023] [2]根据上述[1]所述的印刷电路板的制备方法,其中,该方法包括在所述第2工序之后、化学镀之前,在 $120^{\circ}C$ 以上进行加热处理的工序。

[0024] 根据本发明,可以提供一种印刷电路板的制备方法,该方法即使树脂基板的表面粗糙度( $R_a$ )例如为 $0.2\mu m$ 以下的低粗糙度,镀膜密着性也优异,而且使用的处理液稳定,该处理液向树脂基板的浸透性也良好。

## 具体实施方式

[0025] 本发明的发明人等为了解决上述课题而进行了研究,其结果发现,通过在所述化学镀之前,依次进行对所述树脂基板的表面照射 $350nm$ 以下的紫外线的第1A工序或依次进行膨润、在 $50-70^{\circ}C$ 下1-10分钟的粗化、中和的第1B工序,以及使用具有氨基的硅烷偶联剂以及专利文献2记载的乙撑类二醇丁醚和/或丙撑类二醇丁醚,在pH3-10下进行处理的第2工序,实现了所期望的目的,从而完成了本发明。

[0026] 首先,对得到所述第1A工序或第1B工序的经过进行说明。

[0027] 首先,所述第1B工序是改变了以往的去钻污处理(本说明书中,将膨润处理、粗化处理及中和处理统称为去钻污处理)中的粗化处理的条件的工序。以往,例如如专利文献1的实施例栏中所记载的那样,在 $80^{\circ}C$ 下进行15分钟的粗化处理,将树脂表面的 $R_a$ 粗化至 $0.3-0.4\mu m$ ,由此确保密着强度。但是,本发明的发明人等进行研究时发现,在上述的粗化条件下,难以得到对于 $R_a$ 为 $0.2\mu m$ 以下的树脂表面的良好的密着强度。因此,经过反复研究的结果可知,如果进行包含在 $50-70^{\circ}C$ 下1-10分钟的粗化处理的去钻污处理,则可确保所期望的 $R_a$ 。在所述第1B工序中,其特征在于改变了粗化处理条件,膨润处理和中和处理与以往相

同。

[0028] 另一方面,所述第1A工序是不进行去钻污处理而进行规定的紫外线照射的方法。根据本发明的发明人等的研究结果,发现即使代替去钻污处理而进行规定的紫外线照射,也可以在不使树脂表面粗糙的情况下得到良好的密着性。

[0029] 根据本发明,由于可以获得良好的镀膜密着性,因此本发明的制备方法也可以称为例如化学镀方法,或者提高基板与镀膜之间的密着性的镀膜密着性提高方法。

[0030] 例如,以进行镀铜来制备印刷电路板的方法为例,对本发明的方法进行具体说明,具体如下所述。

[0031] 首先,在第1B工序的情况下,对树脂基板进行膨润处理、50-70°C下1-10分钟的粗化处理、中和处理、[根据需要的超声波处理、根据需要的清洁化处理(也称为调节、清洁等)】、干燥、软蚀刻、酸洗、催化剂付与、化学镀铜、电解镀铜来制备印刷电路板。另外,在上述中和处理之后,进一步进行超声波处理、清洁化处理时,在超声波处理之后、清洁化处理之前进行上述工序。另外,上述中和处理之后,也存在不进行超声波处理而进行清洁化处理的情况,但此时,在中和处理之后、清洁化处理之前进行上述工序。

[0032] 另一方面,在第1A工序的情况下,对树脂基板的表面直接照射350nm以下的紫外线后,进行根据需要的超声波处理、根据需要的清洁化处理(也称为调节、清洁等)、干燥、软蚀刻、酸洗、催化剂付与、化学镀铜、电解镀铜来制备印刷电路板。在此,不需要第1B工序那样的去钻污处理。

[0033] 以下,对本发明的制备方法按工序顺序进行说明。

[0034] 如上所述,在本发明中,在化学镀之前,首先进行第1A工序或第1B工序。上述工序对确保镀膜密着性有用。通过所述第1A工序或第1B工序,将表面粗糙度Ra控制在0.2μm以下。

[0035] 以下,为了便于说明,首先说明第1B工序。

[0036] (1) 第1B工序

[0037] 在第1B工序中,进行膨润处理、在50-70°C下1-10分钟的粗化处理、中和处理。如果粗化处理的温度超过70°C,则Ra变高。另外,即使温度在上述范围内,如果处理时间长,则Ra仍然会变高。优选为60°C。

[0038] 所述粗化处理中使用的蚀刻液没有特别限定,例如可举出高锰酸钠、高锰酸钾、铬酸钠、铬酸钾等的氧化剂。

[0039] 所述第1B工序的特征在于,改变了去钻污处理中的粗化处理的条件,除此以外的膨润处理及中和处理可采用本发明的技术领域中通常采用的一般方法,并无特别限定。具体而言,例如如下所述。

[0040] 膨润处理是为了在后续工序的粗化处理中容易使基板表面粗化而进行的。作为上述膨润处理中使用的膨润液,例如可举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、γ-丁内酯、乙二醇单丁醚等。上述膨润液可以单独使用,也可以并用两种以上。膨润处理优选在约60-90°C左右的温度下将树脂基板浸渍于所述膨润液中10-30分钟来进行。

[0041] 中和处理(还原处理)中所使用的还原剂只要为中和处理中通常所使用的还原剂,则并无特别限定,例如可举出过氧化氢、硫酸羟铵、乙醛酸;硫酸羟胺、乙二胺、二亚乙基三

胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、单乙醇胺、二乙醇胺、乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸等各种胺类化合物等。所述还原剂可以单独使用，也可以并用两种以上。中和处理优选将树脂基板在约20-60°C左右的温度下浸渍于所述还原剂中1-10分钟来进行。

[0042] (2) 第1A工序

[0043] 在第1A工序中，对树脂基板的表面照射350nm以下的紫外线。根据本发明的发明人等的研究结果，判明了若照射超过350nm的紫外线，则镀膜密着性降低（参照后述的实施例）。优选的上限为300nm。另外，优选的下限为160nm，更优选为172nm。

[0044] 所述紫外线的照射时间只要以有效地发挥所期望的作用效果的方式适当调整即可，例如优选为1-300秒，更优选为2-20秒。照射时间短时，不能有效地发挥所期望的作用。另一方面，照射时间长时，生产效率降低。

[0045] 根据本发明，在所述第1A工序或第1B工序之后、第2工序之前的树脂表面粗糙度Ra被控制在0.2μm以下。如果Ra变大，则存在精细图案化变得不利等问题。优选为0.2μm以下，更优选为0.15μm以下。

[0046] 在此，所述Ra是在印刷电路板的制备方法中在第2工序的阶段中测定的值。本发明中如后述的实施例记载的一样，使用Bruker公司制的激光显微镜（Contour GT-X）测定Ra。

[0047] (3) 第2工序

[0048] 在上述工序之后，进行第2工序。在该第2工序中，使用具有氨基的硅烷偶联剂，以及 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ （n=1-4的整数）表示的乙撑类二醇丁醚和/或 $C_4H_9-(OC_3H_6)_n-OH$ （n=1-4的整数）表示的丙撑类二醇丁醚，在pH3-10下进行处理。

[0049] 这样，在第2工序中，含有具有氨基的胺类硅烷偶联剂，以及所述乙撑类二醇丁醚和/或丙撑类二醇丁醚。以下，也将本发明的第2工序中使用的乙撑类或丙撑类的二醇丁醚概括简称为二醇丁醚。

[0050] 在本发明中，也将所述胺类硅烷偶联剂和二醇丁醚统称为“化学镀用前处理液”，或者简称为“处理液”。如后述的实施例栏所证实的那样，本发明中使用的处理液在使用时的稳定性（储存稳定性）和浸透性这两方面均优异。

[0051] 在此，作为所述胺类硅烷偶联剂，例如可以举出： $Y-R-Si-(X)_3$ 的通式所示的硅烷偶联剂、具有苯环等的环状化合物的硅烷偶联剂、具有含有1个或2个以上氮等的杂原子的杂环化合物的硅烷偶联剂等。

[0052] 其中，所述通式所示的硅烷偶联剂中，X表示烷氧基、乙酰氧基、氯原子等；Y=氨基。该胺类硅烷偶联剂在分子内同时含有与有机材料反应结合的官能团Y（氨基）和与无机材料反应结合的官能团X，通过水解生成的硅烷醇与无机材料反应结合。

[0053] 所述通式表示的硅烷偶联剂中，优选的例子例如为3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2-（氨基乙基）-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-（氨基乙基）-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-（1,3-二甲基-亚丁基）丙基胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-（乙烯基苄基）-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷的盐酸盐等。

[0054] 作为具有所述环状化合物的硅烷偶联剂，例如可举出N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等。在使用这些硅烷偶联剂的情况下，并用乙二醇等助溶剂。这是因为，在不使用助溶剂的情况下，处理液的稳定性降低（参照后述的实施例）。

[0055] 作为具有所述杂环化合物的硅烷偶联剂,例如可举出1-(3-三乙氧基硅烷基丙基)-2-咪唑啉等。在使用这些硅烷偶联剂的情况下,并用乙二醇等助溶剂。这是因为,在不使用助溶剂的情况下,处理液的稳定性降低(参照后述的实施例)。

[0056] 另外,所述乙撑类二醇丁醚和/或丙撑类二醇丁醚的二醇丁醚与上述专利文献2中记载的相同。这些的详细情况如下。

[0057] 所述二醇丁醚是用作有机溶剂的二醇醚中的一种。二醇醚例如作为涂料、油墨等的溶剂使用。二醇醚中,含有例如以乙二醇为基础的乙二醇类(E.0.类)、以丙二醇为基础的丙二醇类(P.0.类)等。上述E.0.类和P.0.类二醇醚中,特别是末端的氢被丁基取代的乙撑类二醇丁醚和丙撑类二醇丁醚,其提高浸透性的效果优异。

[0058] 详细地说,如后述的实施例所示,即使使用本发明规定的二醇丁醚以外的二醇醚,也不能兼备所期望的特性。例如,在E.0.类二醇醚中,使用了不具有丁基而具有甲基的乙二醇-二甲醚的比较例的浸透性降低。

[0059] 作为所述乙撑类二醇丁醚,可以举出乙二醇丁醚( $n=1$ )、二乙二醇丁醚( $n=2$ )、三乙二醇丁醚( $n=3$ )、四乙二醇丁醚( $n=4$ )。

[0060] 另外,作为所述丙撑类二醇丁醚,可以举出丙二醇丁醚( $n=1$ )、二丙二醇丁醚( $n=2$ )、三丙二醇丁醚( $n=3$ )、四丙二醇丁醚( $n=4$ )。

[0061] 在此,二醇丁醚中的丁基可以为直链或支链。

[0062] 其中,如果考虑浸透性的进一步提高等,优选的二醇丁醚为乙撑类二醇丁醚,更优选二乙二醇丁醚(例如,二乙二醇-单-正丁醚等)。

[0063] 在本发明中,所述二醇丁醚可以单独使用,也可以两种以上并用。作为并用例,可以举出使用两种以上所述乙撑类二醇丁醚的例子、使用两种以上上述丙撑类二醇丁醚的例子、分别使用两种以上所述乙撑类二醇丁醚和所述丙撑类二醇丁醚的例子。

[0064] 在所述第2工序中,最终需要将pH控制在3-10的范围。如后述的实施例栏所证实的那样,pH偏离上述范围时,不能有效地发挥所期望的镀膜密着性。优选的pH为3.5-9,更优选的pH为4.5-5.5。

[0065] 所述第2工序中使用的处理液,为了调节到上述pH的范围,根据需要含有pH调节剂。本发明中使用的pH调节剂的种类只要能够将pH调节至上述范围,则没有特别限定,例如可以举出二亚乙基三胺等的胺化合物;硫酸;NaOH等的碱溶液。

[0066] 所述第2工序中使用的处理液含有所述具有氨基的胺类硅烷偶联剂、上式二醇丁醚和根据需要的pH调节剂,余量为水。另外,所述处理液不含有氟化合物、表面活性剂。即使添加这些物质也无法提升上述效果。

[0067] 在此,将所述胺类硅烷偶联剂、二醇丁醚、根据需要添加的pH调节剂和水的合计量作为“处理液总量”时,相对于所述处理液总量,所述二醇丁醚的优选含量(单独含有时为单独的量,含有两种以上时为合计量)为0.1g/L以上且500g/L以下,更优选为10g/L以上且300g/L以下。当含量低于上述下限时,不能有效地发挥添加二醇丁醚的效果,浸透性降低。另一方面,即使超过上述上限而添加,二醇丁醚的添加效果也饱和,经济上浪费。

[0068] 另外,相对于所述处理液总量,所述胺类硅烷偶联剂的优选含量(单独含有时为单独的量,含有两种以上时为合计量)为3g/L以上且500g/L以下,更优选为5g/L以上且300g/L以下。当含量低于上述下限时,不能有效地发挥添加胺类硅烷偶联剂的效果,镀膜密着性降

低。另一方面,即使超过上述上限而添加,胺类硅烷偶联剂的添加效果也饱和,经济上浪费。

[0069] 另外,相对于所述处理液总量,pH调节剂的优选含量可以根据所使用的胺类硅烷偶联剂、二醇丁醚、pH调节剂的种类等而不同,例如在使用所述二亚乙基三胺作为pH调节剂的情况下,大致为3g/L以上且50g/L以下,更优选为5g/L以上且30g/L以下。

[0070] 在所述第2工序中,“使用二醇丁醚,在pH3-10下进行处理”优选是指将所述第1A工序或第1B工序中处理过的基板浸渍在含有二醇丁醚的所述处理液中。浸渍条件例如优选以温度:40-80°C、时间:1-20分钟进行。

[0071] 另外,在上述的专利文献1中,采用了在用规定的二醇醚(第一处理液)处理后,用规定的胺类硅烷偶联剂(第二处理液)处理的两阶段处理方法,证实了如果不按照该顺序进行处理,则得不到所期望的效果。与此相对,本发明的第2工序中,使用含有二醇丁醚和胺类硅烷偶联剂两者的处理液,一步进行处理。

[0072] (4) 根据需要,120°C以上的加热处理

[0073] 在本发明中,在所述第2工序之后、化学镀之前,也可以进行120°C以上的加热处理。通过加热处理,镀膜密着性进一步提高。优选为130°C以上,更优选为140°C以上。另外,考虑到玻璃化转变温度等,其上限优选为大致180°C以下。另外,加热时间只要能有效地发挥所期望的作用,则没有特别限定,优选大致控制在5-30分钟的范围。

[0074] 本发明的特征在于采用上述工序,除此以外的工序可以采用本发明的技术领域中通常采用的一般的方法,没有特别限定。具体而言,例如如下所述。

[0075] 本发明中使用的树脂只要是在去钻污处理等中通常使用的树脂,则没有特别限定,例如,除了作为电绝缘树脂而广泛使用的环氧树脂以外,还可以举出酰亚胺树脂、苯酚甲醛树脂、酚醛清漆树脂、三聚氰胺树脂、聚苯醚树脂、双马来酰亚胺-三嗪树脂、硅氧烷树脂、马来酰亚胺树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚醚砜等。当然,并不限于此,除上述以外,例如也可以使用将从上述树脂中选择的2种以上的树脂以任意的比例混合而生成的树脂等。

[0076] 另外,在进行所述第1A工序或第1B工序后,根据需要,也可以进行超声波处理,由此,进一步提高镀膜密着性。作为超声波的处理条件,例如优选将频率控制在20-200kHz的范围。更优选为24-100kHz。在频率低于上述下限时,不能有效地发挥上述效果。另一方面,在频率超过上限时,对基板的损伤变大。另外,超声波的照射时间优选大致控制在10秒~10分钟的范围内。照射时间小于10秒时,不能有效地发挥上述效果。另一方面,当照射时间超过10分钟时,内层金属可能被过度蚀刻。

[0077] 然后,也可以进行清洁化处理。

[0078] 通过利用所述清洁化处理对树脂基板进行清洁,从而树脂基板表面的灰尘等被除去而使表面清洁化,并且对树脂基板付与水润湿性,因此与镀膜的密着性进一步提高。上述清洁化处理中所使用的溶液的种类没有特别限定,例如可使用至少包含非离子表面活性剂和阳离子表面活性剂两者的清洁调节剂等。具体地,优选在清洁调节剂中,在约40°C下将实施上述表面处理后的树脂基板浸渍5分钟。

[0079] 如上述进行镀覆前处理后,实施镀覆处理。镀覆处理的方法没有特别的限定,例如可采用半加成法、全加成法等通常使用的方法形成镀膜。镀覆处理的详细内容可参考例如所述专利文献1、以及日本特开2015-71821号公报的记载等。

## [0080] 【实施例】

[0081] 以下,通过列举实施例对本发明进行更具体的说明,本发明并不受下述实施例的限制,在符合前后文的主旨的范围内可以进行适当地变更实施,它们均包含在本发明的技术范围内。

## [0082] 实施例1

[0083] 在此,按照表1和表2所示的步骤制作试样,调查本发明规定的第1A工序(紫外线照射)和第2工序的有用性。

[0084] 使用层叠有味之素精细化学公司制的绝缘树脂(GL102)的树脂基板,如表1所示,对紫外线的波长及照射时间进行各种变更而进行紫外线照射。为了比较,还准备了不进行紫外线照射的试样。根据需要进行了热处理(160°C下15分钟)。

[0085] 此时的树脂表面粗糙度Ra如表3所示。Ra使用Bruker公司制的激光显微镜(Contour GT-X)进行测定。

[0086] 需要说明的是,第2工序(也将二醇醚和硅烷偶联剂统称为“处理液”)的详细情况如表1所示,使用了各种类型的硅烷偶联剂。处理液中的二醇醚和硅烷偶联剂的浓度如表1所示。

[0087] 上述处理液的pH如表1所示,根据需要使用表1所示的pH调节剂以调节到规定的pH。在表1中,“pH调节剂”栏为“无”是指不需要添加pH调节剂而调节为表1中记载的pH。

[0088] 为了进行比较,也准备了不添加二醇醚和硅烷偶联剂中的任意一种的比较试样。

[0089] 接着,如表2所示,进行清洁调节剂、软蚀刻、酸洗,然后通过催化剂付与工序(预浸、活化剂、还原剂、加速剂)付与Pd催化剂,然后进行化学镀铜,然后实施干燥、热处理(150°C30分钟)。在进行了清洁和酸洗之后,在2.5A/dm<sup>2</sup>的条件下进行电镀铜,形成厚度为25μm的铜镀膜。然后,进行防变色处理、干燥、热处理(200°C、45分钟),制作试样。

[0090] 使用这样制备的试样,以下述方法测定镀膜和树脂基板的密着强度。

## [0091] (镀膜与树脂基板的密着强度的测定)

[0092] 在上述试样中切开1cm宽度,根据JIS-C5012“8.5镀膜密着性”中记载的方法,进行90°剥离试验,测定剥离强度。剥离强度使用岛津制作所制备的AUTOGRAPH AGS-X进行测定。

[0093] 此外,对于表1所示的处理液,如下评价稳定性和浸透性。

## [0094] (稳定性的评价)

[0095] 在本实施例中,目视确认外观,评价稳定性。

## [0096] (浸透性的评价)

[0097] 在本实施例中,通过毛毡沉降法评价处理液的浸透性。为了评价浸透性,准备裁剪成长20mm×宽20mm×厚3mm尺寸的毛毡(米岛毛毡产业株式会社制JA 3t)。

[0098] 首先,在100mL烧杯中注入100mL各种处理液,升温至后述的表3中记载的温度(40°C)。接着,使毛毡从处理液的液面上方20-30mm的位置落下,测定从毛毡接触处理液的液面开始到离开处理液的液面(沉降开始)为止的时间。由于处理液浸透到毛毡时发生沉降,该时间越短,评价为浸透性越优良。

[0099] 这些结果记载于表3。

## [0100] 【表1】

[0101]

【表2】

No.	第1A工序			第2工序			热处理	
	紫外线照射	二醇醚	硅烷偶联剂	种类	浓度(g/L)	pH调节剂	pH	
1	172nm 10秒	分类	3-氨基丙基三甲氧基硅烷	胺类	5	无	4.9	160°C 15分钟
2	185nm 30秒		3-氨基丙基三乙氧基硅烷	胺类	5	无	4.9	160°C 15分钟
3	254nm 5分钟		3-氨基丙基三甲氧基硅烷	胺类	5	无	4.9	—
4	172nm 10秒	乙二醇类	3-氨基丙基三甲氧基硅烷	胺类	5	无	4.9	—
5	172nm 10秒		N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷 <sup>a</sup>	胺类	5	无	4.9	160°C 15分钟
6	172nm 10秒		1-(3-三乙氧基硅烷基丙基)-2-咪唑啉 <sup>a</sup>	胺类	5	无	4.9	160°C 15分钟
7	172nm 10秒	丙二醇类	丙二醇-单-正丁醚	胺类	340	—	4.9	160°C 15分钟
8	172nm 10秒		—	胺类	3-氨基丙基三甲氧基硅烷	5	无	4.9
9	172nm 10秒		乙二醇二甲醚	胺类	350	—	4.9	160°C 15分钟
10	— —		—	胺类	3-氨基丙基三甲氧基硅烷	5	无	4.9
11	172nm 10秒		—	胺类	350	—	4.9	160°C 15分钟
12	352nm 10分钟		—	胺类	350	—	4.9	160°C 15分钟
13	172nm 10秒	乙二醇类	γ-缩水甘油酰丙基三甲氧基硅烷	环氧类	350	—	4.9	160°C 15分钟
14	172nm 10秒		—	胺类	350	—	4.9	160°C 15分钟
15	172nm 10秒		—	胺类	350	—	4.9	160°C 15分钟
16	172nm 10秒		—	胺类	350	—	4.9	160°C 15分钟
17	172nm 10秒		—	胺类	350	—	4.9	160°C 15分钟

<sup>a</sup>: 作为助溶剂使用乙二醇<sup>\*\*</sup>: 不使用作为助溶剂的乙二醇

工序	药品名 / 条件	浓度	处理温度(℃)	处理时间(分钟)
第1A工序	紫外线照射条件参照表1		25	10秒
第2工序	参照表1和表2		40	10
干燥			60	10
根据需要的热处理			160	15
清洁调节剂	上村工业(株)制 スルカップMCD-PL	50mL/L	40	5
软蚀刻	过硫酸钠	100g/L	25	2
	硫酸	100g/L		
酸洗	硫酸	100g/L	25	1
预浸	上村工业(株)制 アルカップMDP-2	10mL/L	25	1
	硫酸	3g/L		
活化剂	上村工业(株)制 アルカップMAT-SP	50mL/L	40	5
	1 N-NaOH	40mL/L		
还原剂	上村工业(株)制 アルカップMAB-4-A	10mL/L	35	3
	上村工业(株)制 アルカップMAB-4-C	50mL/L		
	上村工业(株)制 アルカップMRD-2-C	10mL/L		
加速剂	上村工业(株)制 スルカップMEL-3-A	50mL/L	25	1
化学镀铜	上村工业(株)制 スルカップPEA-6-A	100mL/L	36	15
	上村工业(株)制 スルカップPEA-6-B-2X	50mL/L		
	上村工业(株)制 スルカップPEA-6-C	14mL/L		
	上村工业(株)制 スルカップPEA-6-D	15mL/L		
	上村工业(株)制 スルカップPEA-6-E	50mL/L		
干燥			150	30
热处理			150	10
清洁剂	上村工业(株)制 スルカップMSC-3-A	100mL/L	40	5
酸洗	硫酸	100g/L	25	1
电镀铜	上村工业(株)制 スルカップETN(2.5A/dm <sup>2</sup> )		25	45 (镀膜厚25um)
防变色	上村工业(株)制 スルカップAT-21	1mL/L	25	1
干燥			60	10
热处理			200	45

[0103]

【表3】

N o .	树脂表面 Ra	特性		
		处理液的稳定性	处理液的浸透性	镀膜密着性
			毛毡沉降法	剥离强度
1	0.05um	稳定	1 秒以下	650gf/cm
2	0.05um	稳定	1 秒以下	600gf/cm
3	0.05um	稳定	1 秒以下	640gf/cm
4	0.05um	稳定	1 秒以下	500gf/cm
5	0.05um	稳定	1 秒以下	680gf/cm
6	0.05um	稳定	1 秒以下	660gf/cm
7	0.05um	稳定	1 秒以下	650gf/cm
8	0.05um	稳定	2 分钟以上	650gf/cm
9	0.05um	稳定	1 分钟 40 秒	650gf/cm
10	0.05um	稳定	1 秒以下	200gf/cm
11	0.05um	稳定	1 秒以下	80gf/cm
12	0.05um	稳定	1 秒以下	220gf/cm
13	0.05um	稳定	1 秒以下	120gf/cm
14	0.05um	稳定	1 秒以下	250gf/cm
15	0.05um	稳定	1 秒以下	350gf/cm
16	0.05um	一日后白浊	1 秒以下	600gf/cm
17	0.05um	一日后白浊	1 秒以下	540gf/cm

[0105]

[0106] 根据表3可按照如下进行考察。以下是表3的No.。

[0107] 首先, No. 1-7是通过本发明的方法制备的本发明例, 乙二醇类 (No. 1-6)、丙二醇类

(No.7)的任意一个中,剥离强度均为500gf/cm以上,与镀膜的密着性优异。

[0108] 另外,上述例子中所用的二醇丁醚的稳定性和浸透性都良好。

[0109] 与此相对,使用了不满足本发明的任意一个要件的处理液的下述比较例,具有以下不良情况。

[0110] No.8是在第2工序中完全不添加二醇醚的例子,No.9是不添加本发明规定的二醇丁醚的例子,浸透性都降低。

[0111] No.10是完全没有进行第1A工序的例子,镀膜密着性降低。

[0112] No.11是在第2工序中未添加胺类硅烷偶联剂的例子,镀膜密着性降低。

[0113] No.12是在第1A工序中照射波长长的紫外线的例子,镀膜密着性降低。

[0114] No.13是在第2工序中添加环氧类硅烷偶联剂而非胺类硅烷偶联剂的例子,镀膜密着性降低。

[0115] No.14是处理液的pH低的例子,No.15是处理液的pH高的例子,镀膜密着性都降低。

[0116] No.16是未添加上述No.5中使用的胺类硅烷偶联剂的助溶剂的例子,建浴后第1天出现白浊。

[0117] No.17是未添加上述No.6中使用的胺类硅烷偶联剂的助溶剂乙二醇的例子,建浴后第1天出现白浊。

[0118] 实施例2

[0119] 在此,按照表4及表5所示的步骤制作试样,调查本发明规定的第1B工序(去钴污处理的改变)和第2工序的有用性。

[0120] 第1B工序的条件和第2工序中使用的处理液的详细情况如表4所示。各No.的处理液中的二醇醚和硅烷偶联剂的浓度如表4所示。

[0121] 上述处理液的pH如表4所示,不添加pH调节剂。

[0122] 为了比较,也准备了未添加硅烷偶联剂的试样。

[0123] 在本实施例中,除了按照表5所示的工序制作试样以外,与上述实施例1同样地制作试样,并且评价各种特性。

[0124] 这些结果记载于表6。表6所示的树脂表面粗糙度Ra是在第1B工序之后、第2工序之前测定的。

[0125] 【表4】

No.	第1B工序 去钴汚处理	第2工序 硅烷偶联剂					热处理
		分类	种类	浓度(g/L)	分类	种类	
1	70℃10分钟	二乙二醇类	350	胺类	N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷	5	无 4.9 160℃15分钟
2	70℃10分钟	乙二醇类	350	—	—	—	无 4.9 160℃15分钟
3	80℃20分钟	—	350	胺类	3-氨基丙基三甲氧基硅烷	5	无 4.9 160℃15分钟

[0127] 【表5】

工程	药品名	浓度	处理温度(℃)	处理时间(分钟)
第1B工序 (1) 膨润	上村工业(株)制 アップデス MDS-37	500mL/L	70	10
第1B工序 (2) 粗化	上村工业(株)制 MDE-40	100mL/L	70	10
	上村工业(株)制 ELC-SH	140mL/L		
第1B工序 (3) 中和	上村工业(株)制 MDN-62	100mL/L	35	5
干燥			60	10
第2工序	参照表4和表6		40	10
干燥			60	10
热处理			160	15
清洁调节剂	上村工业(株)制 スルカップ MCD-PL	50mL/L	40	5
软蚀刻	过硫酸钠	100g/L	25	2
	硫酸	100g/L		
酸洗	硫酸	100g/L	25	1
预浸	上村工业(株)制 アルカップ MDP-2	10mL/L	25	1
	硫酸	3g/L		
活化剂	上村工业(株)制 アルカップ MAT-SP	50mL/L	40	5
	1N-NaOH	40mL/L		
还原剂	上村工业(株)制 アルカップ MAB-4-A	10mL/L	35	3
	上村工业(株)制 アルカップ MAB-4-C	50mL/L		
	上村工业(株)制 アルカップ MRD-2-C	10mL/L		
加速剂	上村工业(株)制 スルカップ MEL-3-A	50mL/L	25	1
化学镀铜	上村工业(株)制 スルカップ PEA-6-A	100mL/L		
	上村工业(株)制 スルカップ PEA-6-B-2X	50mL/L	36	15
	上村工业(株)制 スルカップ PEA-6-C	14mL/L		
	上村工业(株)制 スルカップ PEA-6-D	15mL/L		
	上村工业(株)制 スルカップ PEA-6-E	50mL/L		
干燥			150	30
热处理			150	10
清洁剂	上村工业(株)制 スルカップ MSC-3-A	100mL/L	40	5
酸洗	硫酸	100g/L	25	1
电镀铜	上村工业(株)制 スルカップ ETN(2.5A/dm <sup>2</sup> )		25	45 (镀膜厚25um)
防变色	上村工业(株)制 スルカップ AT-21	1mL/L	25	1
干燥			60	10
热处理			200	45

[0129] 【表6】

No.	树脂表面Ra	特性		
		处理液的稳定性	处理液的渗透性	镀膜密着性
			毛毡沉降法	剥离强度
1	0.08um	稳定	1秒以下	640gf/cm
2	0.08um	稳定	1秒以下	250gf/cm
3	0.35um	稳定	1秒以下	640gf/cm

[0131] 根据表3可按照如下进行考察。以下是表6的No.。

[0132] No.1是通过本发明的方法制备的本发明例,剥离强度超过600gf/cm,与镀膜的密着性优异。

[0133] 另外,上述例子中所用的二醇丁醚的稳定性和浸透性都良好。

[0134] 与此相对,No.2是在第2工序中不添加胺类硅烷偶联剂的例子,镀膜密着性降低。

[0135] 另外, No.3是在第1B工序中进行高温且长时间的去钻污处理(所谓强去钻污)的例子, 树脂表面粗糙度Ra变高。