



(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 I680205 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：105103819

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 04 日

(51)Int. Cl. : C23C18/20 (2006.01)

H05K3/18 (2006.01)

(30)優先權：2015/02/12 日本

2015-025178

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

日本

(72)發明人：西條義司 SAIJO, YOSHIKAZU (JP)；山本久光 YAMAMOTO, HISAMITSU (JP)；

石田哲司 ISHIDA, TETSUJI (JP)；米田拓也 KOMEDA, TAKUYA (JP)；內海雅

之 UTSUMI, MASAYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW I464259

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

無電解鍍敷用前處理劑、以及使用前述無電解鍍敷用前處理劑之印刷電路基板的前處理方法及其製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種新穎的無電解鍍敷用前處理劑，其係不僅在無電解鍍敷之前使用的觸媒之吸附能優異，將泡之發生在短時間內作抑制而耐起泡性優異，且，對於基板之浸透性亦優異。本發明之無電解鍍敷用前處理劑係含有矽烷偶合劑；界面活性劑；以 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ ($n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之乙烯系二醇丁基醚及/或以 $C_4H_9-(OC_3H_6)_n-OH$ ($n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之丙烯系二醇丁基醚。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

無電解鍍敷用前處理劑、以及使用前述無電解鍍敷用前處理劑之印刷電路基板的前處理方法及其製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係關於無電解鍍敷用前處理劑、以及使用前述無電解鍍敷用前處理劑之印刷電路基板的前處理方法及其製造方法。本發明之無電解鍍敷用前處理劑係適合使用作為用以於印刷電路基板進行無電解鍍敷之前處理劑。

【先前技術】

[0002] 於電子機器類等之領域中所廣泛使用的印刷電路基板多數係以使用無電解鍍敷之加成法所製造。加成法係大致區分為僅使用無電解鍍敷來形成電路的全加成法、以及在進行了無電解鍍敷之後，進行電鍍來形成電路的半加成法。具體而言係在將基板之表面粗化之後，賦予觸媒，進行無電解銅鍍敷等之無電解鍍敷處理（以上，全加成法），因應需要而進行電性銅鍍敷等之電鍍處理（以上，半加成法），而形成印刷電路基板。

[0003] 如上述般，在無電解鍍敷之前係為了基板之活性化而使用觸媒。其理由在於，成為底層之基板係由於

無導電性，因此藉由預先於基板上支撐（賦予）觸媒，而使銅等之鍍敷被膜容易形成於基板上。作為上述觸媒係可列舉例如：Pd、Ag、Au、Pt 等之貴金屬。為了促進對於底層之觸媒賦予效果，一般而言係廣泛使用矽烷偶合劑（專利文獻 1、2 等）。

[0004] 矽烷偶合劑一般而言係以 $Y-(CH_3)_n-Si-(OR)_{3-n}$ 所表示之有機矽化合物，式中，「Y」係胺基、環氧基、甲基丙烯基、乙烯基、巰基等之有機官能基；「OR」係 OCH_3 、 OC_2H_5 、 $OCOCH_3$ 等之水解性基。矽烷偶合劑係由於一分子中具有參與與有機物之反應或相互反應等的有機官能基「Y」與水解性基「OR」之兩者，因此具有經由「Y」來與有機聚合物等鍵結，使「OR」進行水解、反應，藉此而與無機物表面等形成化學鍵結，並將化學性物質相異的兩者進行強固地聯結之作用。可推測例如在使用 Pd 作為觸媒的情況，「OR」係由於親水性高而為活性，因此 Pd 粒子容易附著，Pd 會進行配位鍵結而形成螯合。因而，矽烷偶合劑係成為以與氧化物（被鍍敷物）表面及 Pd 粒子一起鍵結的狀態存在。因此，可推測藉由在 Pd 等之觸媒賦予步驟之後所進行的無電解鍍敷，鍍敷膜係經由矽烷偶合劑而強固地密著於氧化物（被鍍敷物）之表面，而密著力提高。另一方面，在「Y」為具有胺基的情況，作為矽烷偶合劑全體係由於成為疏水性，因此與塗佈於玻璃等之基板上的光阻劑之溶合為佳而容易鍵結。其結果，經由矽烷偶合劑光阻劑會強固地密著於基板，同時於光阻

劑表面亦存在矽烷偶合劑，因而對於光阻劑表面之鍍敷膜的附著亦成為良好。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0005]

〔專利文獻 1〕日本特公昭 59-52701 號公報

〔專利文獻 2〕日本特開平 4-56776 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

[0006] 但，於為了將印刷電路基板等之表面進行處理所使用的無電解鍍敷用前處理液中通常係包含界面活性劑。界面活性劑一般而言起泡性強，而容易發泡。若處理中所產生的泡吸附於基板表面或通孔、埋孔（blind via）等之孔穴，則在之後所進行的無電解鍍敷等之步驟中，鍍敷金屬之覆蓋會減少，而鍍敷性降低。

[0007] 進而，無電解鍍敷用前處理液係被要求對於基板之浸透性優異。其原因在於，若對於基板之浸透性為低，則使用於各種步驟的藥液不會進入通孔、埋孔等之孔穴中，導致對於上述孔穴之鍍敷的覆蓋性降低。一般認為界面活性劑係具有對於基板之浸透性提昇作用，但依據本發明者們之實驗結果，得知僅藉由界面活性劑係對於基板之浸透性並不充分。

[0008] 如此般，對於無電解鍍敷用前處理液，不僅

要求在無電解鍍敷之前使用的觸媒之支撐作用優異，亦強烈要求處理中之起泡性為少（耐起泡性）、以及對於基板之浸透性優異，但於前述之專利文獻 1~2 中，此等之評估完全未進行。

[0009] 本發明係鑑於上述情事而完成者，其目的在於提供一種新穎的無電解鍍敷用前處理劑，其係不僅在無電解鍍敷之前使用的觸媒之吸附能優異，將泡的產生在短時間內作抑制而耐起泡性優異，且，對於基板之浸透性亦優異。又，本發明之另一目的係提供將印刷電路基板之表面進行處理的印刷電路基板之前處理方法、以及上述印刷電路基板之製造方法。

〔用以解決課題之手段〕

[0010] 可解決上述課題之本發明之無電解鍍敷用前處理劑，其重點在於，含有矽烷偶合劑；界面活性劑；與以 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ （ $n=1\sim 4$ 之整數）所表示之乙烯系二醇丁基醚及/或以 $C_4H_9-(OC_3H_6)_n-OH$ （ $n=1\sim 4$ 之整數）所表示之丙烯系二醇丁基醚。

[0011] 於本發明之較佳的實施形態中，上述無電解鍍敷用前處理劑係含有矽烷偶合劑；界面活性劑；與以 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ （ $n=1\sim 4$ 之整數）所表示之乙烯系二醇丁基醚。

[0012] 於本發明之較佳的實施形態中，上述無電解鍍敷用前處理劑之 pH 為 8.5 以上。

[0013] 又，可解決上述課題之本發明之印刷電路基板之前處理方法，其重點在於，使用上述之無電解鍍敷用前處理劑，將印刷電路基板之表面進行處理。

[0014] 又，可解決上述課題之本發明之印刷電路基板之製造方法，其重點在於，在使用上述之無電解鍍敷用前處理劑，將基板之表面進行處理之後，進行無電解鍍敷。

〔發明效果〕

[0015] 依據本發明，可提供不僅在無電解鍍敷之前使用的觸媒之吸附能優異，且耐起泡性及浸透性亦優異的無電解鍍敷用前處理劑。藉由耐起泡性之提昇，而可預先防止泡對於基板之表面或通孔、埋孔等之孔穴內部的吸附，而改善鍍敷之覆蓋性。其結果，生產性亦得以提高。又，藉由浸透性之提昇，前處理劑會充分浸透於經粗化的基板之表面，而提高前處理劑之添加效果。又，本發明之前處理劑亦可適用於具有通孔或埋孔等之孔穴的印刷電路基板之表面處理。

【實施方式】

[0016] 本發明者們為了提供不僅在無電解鍍敷之前使用的觸媒之吸附能優異，且耐起泡性及對於基板之浸透性皆優異的無電解鍍敷用前處理劑而進行了探討。其結果發現若於矽烷偶合劑及界面活性劑中添加特定之二醇醚；

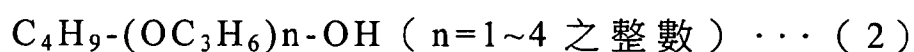
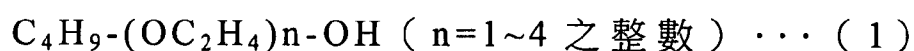
亦即，以 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ ($n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之乙烯系二醇丁基醚、以 $C_4H_9-(OC_3H_6)_n-OH$ ($n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之丙烯系二醇丁基醚之至少一種，則在確保高的觸媒吸附量之同時，耐起泡性及浸透性兩者皆被提高，而可達成所期望的目的，因而完成本發明。以下，有時將使用於本發明之乙烯系或丙烯系之二醇丁基醚簡記為二醇丁基醚。

[0017] 於本發明中，無電解鍍敷用前處理劑係指在無電解鍍敷之前使用的處理劑。詳細而言，意味著於基板進行膨潤處理、粗化處理、因應需要而將在粗化處理產生的氧化物進行還原之中和處理之後，在進行無電解鍍敷處理之前使用的處理劑，一般稱為調節。以下，有時將本發明之無電解鍍敷用前處理劑（液）簡稱為前處理劑（液）。

[0018] 如上述般，本發明之無電解鍍敷用前處理劑係含有矽烷偶合劑；界面活性劑；以 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ ($n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之乙烯系二醇丁基醚及/或以 $C_4H_9-(OC_3H_6)_n-OH$ ($n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之丙烯系二醇丁基醚。詳細而言，本發明之前處理液係於上述成分中添加水及 pH 調整劑者。

[0019] 首先，針對本發明之最具特徵的二醇醚進行說明。二醇醚係有機溶劑的一種，可使用作為例如塗料、油墨等之溶劑。於二醇醚中係包含例如將乙二醇作為基質之乙二醇系（E.O.系）、將丙二醇作為基質之丙二醇系

(P.O.系)等。本發明者們首度發現上述之E.O.系及P.O.系之二醇醚當中，尤其是末端之氫為經丁基所取代者；具體而言係以下式(1)所表示之乙烯系二醇丁基醚、及以下式(2)所表示之丙烯系二醇丁基醚具有耐起泡性作用及浸透性作用之兩者。



[0020] 詳細而言，如後述之實施例所示般，即使使用以上述(1)、(2)所示之二醇丁基醚以外的二醇醚，亦無法兼備所期望之特性。例如，E.O.系二醇醚當中，非丁基而是具有甲基等之比較例(例如乙二醇-二甲基醚、二乙二醇-二甲基醚、三乙二醇-甲基醚、三乙二醇-乙基醚、三乙二醇-二甲基醚)係耐起泡性優異，但浸透性差(參照後述之表1之No. 14~18)。相同地，P.O.系二醇醚當中，非丁基而是具有甲基等之比較例(例如丙二醇-二甲基醚、二丙二醇-單甲基醚)係耐起泡性優異，但浸透性差(參照後述之表1之No. 19、20)。於此等當中，例如No. 15~19中之浸透性係低達2分以上。

[0021] 相對於此，在使用本發明所規定之二醇丁基醚的情況，浸透性會戲劇性地提昇，例如No. 1、3~5(發明例)中之浸透性係改善至1秒以下。若與上述之比較例相比較，則可得到120分之1以上的低減效果。二醇

醚當中，尤其是只有本發明所規定之二醇丁基醚才具有極優異之浸透性改善作用一事迄今仍非為大眾所知悉。

[0022] 如上述般，本發明係在發現於二醇醚當中，尤其是只有以上述式（1）、（2）所表示之二醇丁基醚才會有效發揮矽烷偶合劑添加所致之優異的觸媒附著作用，並且不僅是耐起泡性，亦具有顯著的浸透性提昇作用之觀點上具有技術性意義之發明，而定義為所謂的選擇發明。

[0023] 作為以上式（1）所表示之乙烯系二醇丁基醚係可列舉：乙二醇丁基醚（ $n=1$ ）、二乙二醇丁基醚（ $n=2$ ）、三乙二醇丁基醚（ $n=3$ ）、四乙二醇丁基醚（ $n=4$ ）。又，作為以上式（2）所表示之丙烯系二醇丁基醚係可列舉：丙二醇丁基醚（ $n=1$ ）、二丙二醇丁基醚（ $n=2$ ）、三丙二醇丁基醚（ $n=3$ ）、四丙二醇丁基醚（ $n=4$ ）。

[0024] 在此，以上式（1）、（2）所表示之二醇丁基醚中之丁基係可為直鏈狀亦可為分支狀。

[0025] 此等當中，若考慮浸透性之更加的提昇等，較佳之二醇丁基醚係以上式（1）所表示的乙烯系二醇丁基醚，更佳係二乙二醇丁基醚（例如，二乙二醇-單- n -丁基醚等）。

[0026] 於本發明中，可單獨使用以上式（1）、（2）所表示之二醇丁基醚，亦可併用二種以上。作為併用例係可列舉：使用二種以上之以上式（1）所表示之二醇丁基醚的例子、使用二種以上之以上式（2）所表示之

二醇丁基醚的例子、使用二種以上之以上式（1）所表示之二醇丁基醚與以上式（2）所表示之二醇丁基醚的例子。

[0027] 在此，當將矽烷偶合劑、界面活性劑、乙烯系或丙烯系之二醇丁基醚、水、以及 pH 調整劑的合計量設為「前處理劑總量」時，上述二醇丁基醚相對於上述前處理液全體之較佳的含量（單獨含有時為單獨之量，包含二種類以上時為合計量）係 0.1g/L 以上、500g/L 以下，更佳為 10g/L 以上、300g/L 以下。若低於上述之下限，則二醇丁基醚之添加效果不會有效地發揮，而耐起泡性或浸透性會降低。另一方面，即使添加超過上述之上限，二醇丁基醚之添加效果亦會飽和，而在經濟上為浪費。

[0028] 以上，針對本發明之前處理劑最具特徵之二醇丁基醚作說明。

[0029] 本發明之前處理劑係進一步包含矽烷偶合劑、與界面活性劑。

[0030] 本發明所使用之矽烷偶合劑係只要為可有效發揮 Pd 等之觸媒附著作用者則無特別限定，可使用周知者。為了發揮優異的觸媒附著作用，並非為乙烯系、環氧系、巰基系，而是以胺基系之矽烷偶合劑為佳，可例示例如：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2（胺基乙基）3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2（胺基乙基）3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-2（胺基乙基）3-胺基丙基甲基二

甲氧基矽烷等。此等係可單獨添加，亦可併用二種以上。但，本發明所使用之矽烷偶合劑的種類並不限定於上述例示，只要具有觸媒附著作用者全部皆可使用。另外，矽烷偶合劑亦可使用市售品。

[0031] 上述矽烷偶合劑相對於前處理液全量之較佳的含量（單獨含有時為單獨之量，包含二種類以上時為合計量）係 0.1g/L 以上、200g/L 以下，更佳為 0.5g/L 以上、150g/L 以下。若低於上述之下限，則矽烷偶合劑之添加效果不會有效地發揮，而觸媒吸附量會降低。另一方面，即使添加超過上述之上限，矽烷偶合劑之添加效果亦會飽和，而在經濟上為浪費。

[0032] 本發明所使用之界面活性劑的種類並無特別限定，可使用非離子（nonionic）性界面活性劑、離子性界面活性劑之兩者。此等係可單獨添加，亦可併用二種以上。

[0033] 其中，非離子（nonionic）性界面活性劑係可用作為前處理劑之表面張力低減劑。又，在進一步使用陽離子性界面活性劑作為界面活性劑的情況亦會發揮作為上述陽離子性界面活性劑之分散劑的作用。較佳之非離子界面活性劑係聚氧乙烯烷基醚；聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等之聚氧乙烯烷基苯基醚。上述非離子性界面活性劑係可單獨添加，亦可併用二種以上。

[0034] 又，離子性界面活性劑係包含陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、兩性界面活性劑，但於本

Carrier Package) 等之多層電路基板的前處理劑。

[0045] 接著，針對本發明之印刷電路基板之前處理方法進行說明。本發明之前處理方法係使用上述之無電解鍍敷用前處理劑，將印刷電路基板之表面進行處理者。

[0046] 本發明之前處理方法係在使用前述的本發明之無電解鍍敷用前處理劑之點上具有特徵，將印刷電路基板之表面進行處理的方法並無特別限定。以下，雖針對本發明之前處理方法進行說明，但詳細內容係可參照例如前述之專利文獻 2 所記載的方法。

[0047] 首先，準備基板。本發明所使用之基板係只要是使用於印刷電路基板者則無特別限定，可列舉例如環氧樹脂等。上述基板係可使用市售品。

[0048] 接著，對於上述基板進行膨潤處理。膨潤處理係為了在後步驟中之粗化處理時，容易將基板表面粗化而進行。膨潤處理之方法並無特別限定，只要於膨潤處理所通常使用之溶液中將基板進行特定時間浸漬處理即可。作為膨潤處理所使用之溶液係可列舉例如：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、 γ -丁內酯等。此等係可單獨，或者組合二種以上而使用。用以膨潤處理之浸漬較佳係以例如約 60~90℃ 左右之溫度進行 10~30 分鐘左右。

[0049] 膨潤處理之後，將基板進行水洗後，將樹脂表面以蝕刻液進行粗化。作為蝕刻液，例如，較佳可使用過錳酸鈉、過錳酸鉀、鉻酸鈉、鉻酸鉀等之蝕刻劑。此等

係可單獨，或者組合二種以上而使用。

[0050] 接著，因應需要，將因粗化處理而於基板之表面產生的殘留物進行溶解去除。此殘留物雖並不一定會產生，但例如在使用過錳酸鈉或過錳酸鉀等之蝕刻劑時，來自於 Mn 之錳氧化物會殘留於基板表面。因此，較佳係在將該氧化物進行還原、中和，並溶解去除之目的下，浸漬於還原處理液中，使基板表面清淨。作為上述還原處理液係可適當使用單獨或者包含二種以上之例如硫酸羥基胺、次磷酸鈉、胺基硼烷、二甲基胺基硼烷、亞硫酸氫鹽（hydrosulfite）、甲醛等之還原劑的還原處理液。還原處理液中之浸漬較佳係以例如約 20～90℃ 左右之溫度進行約 5～30 分鐘。

[0051] 在進行上述之前處理之後，進行無電解鍍敷，進而因應需要而進行電鍍（此等之詳細內容係如後述）。本發明之前處理劑係在進行上述之膨潤處理→粗化處理（進而，因應需要而進行還原處理）之後，在無電解鍍敷之前使用。詳細而言，在不進行還原處理的情況係在粗化處理之後；進行還原處理時係與還原處理同時，或者在還原處理之後，使用本發明之前處理劑。例如，在與還原處理同時使用本發明之前處理劑的情況，較佳係使用添加前述之還原劑，與構成本發明之前處理液的矽烷偶合劑、界面活性劑、二醇丁基醚，進而添加水及 pH 調整劑來將 pH 調整成例如 8.5 以上之範圍後的處理劑。

[0052] 接著，針對本發明之印刷電路基板之製造方

法進行說明。本發明之製造方法係在使用上述之無電解鍍敷用前處理劑，將於絕緣樹脂中含有二氧化矽系填料的印刷電路基板之表面進行處理之後，進行無電解鍍敷者。進而，亦可因應需要而進行電鍍。

[0053] 本發明之製造方法係在使用前述的本發明之無電解鍍敷用前處理劑之點上具有特徵，將印刷電路基板之表面進行處理的方法、及其後之無電解鍍敷方法並無特別限定，可參照例如前述之專利文獻 2 所記載的方法。雖為了參考而將上述製造方法中的一例顯示於後述之表 2，但本發明並無限定於此之宗旨。此等當中，印刷電路基板之表面處理方法係如前述般，以下係針對無電解鍍敷法進行說明。

[0054] 相對於使用來自外部的電流之電鍍法，無電解鍍敷法係不讓電性發揮作用的鍍敷方法，大致區分為將被鍍敷物之金屬浸漬於溶液中來進行鍍敷之置換鍍敷法（亦稱為浸漬鍍敷法）、以及利用化學性還原反應之還原鍍敷法（亦稱為化學鍍敷法）。使用於印刷電路基板之製造的無電解鍍敷係上述的還原鍍敷法之一。

[0055] 首先，在進行無電解鍍敷之前，將以上述方法表面處理後的基板進行清淨處理，並進行洗滌。藉此，基板表面之塵埃或油脂等會被去除。又，潤濕性獲得改善，基板與鍍敷皮膜之密著強度提昇。清淨處理並無特別限定，只要於清淨處理所通常使用之溶液中將基板進行特定時間浸漬處理即可。

[0056] 接著，在以硫酸或過硫酸鈉等之蝕刻液將基板表面輕微粗化（軟蝕刻）之後，使用硫酸等之酸洗液去除殘留在表面的殘渣。

[0057] 接著，將成為無電解鍍敷之核心的觸媒金屬賦予（吸附）於基板之表面。觸媒金屬之賦予方法並無特別限定，可列舉例如於包含觸媒金屬之溶液中將基板進行特定時間浸漬的方法。作為上述觸媒金屬係可列舉 Pd（例如 Pd^{2+} ）、氯化鈀（ $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等）、氯化亞錫（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等）等。此等係可使用單獨或者組合二種以上者（作為代表係 Pd-Sn 錯合物等）。於上述觸媒金屬中添加鹽酸（HCl）等，並添加水者係可使用作為觸媒溶液。於觸媒溶液中上述觸媒金屬佔有之較佳的濃度，例如，Pd 濃度：100~300mg/L、Sn 濃度：10~20g/L、HCl 濃度：150~250mL/L。具體而言，例如，藉由將基板放入上述濃度之觸媒溶液中，以 30~40℃ 之溫度浸漬 1~3 分鐘，而使 Pd-Sn 膠體吸附於基板之表面。

[0058] 接著，將以上述方式吸附後的觸媒金屬浸漬於包含加速劑（促進劑）的溶液中，使觸媒金屬活性化。藉由此活性化處理，例如 Pd-Sn 錯合物中之 Sn 會被去除，而於基板表面生成、附著金屬 Pd。最後，此金屬 Pd 會成為觸媒，而可促進其後之無電解鍍敷所致之鍍敷金屬（作為代表為 Cu）的析出。作為加速劑係可列舉例如：硫酸溶液、鹽酸溶液、氫氧化鈉溶液、氨溶液等。上述溶液之較佳的濃度係例如 50~100mL/L 之範圍。又，較佳

之浸漬條件係常溫（20～25℃）下 1～5 分鐘左右。

[0059] 另外，在觸媒金屬之賦予時，在使用上述之加速劑之前，例如，亦可使用預浸漬（pre-dip）、活化劑、還原劑（reducer）等之各種溶液來進行前處理。藉此，提高基板與鍍敷皮膜之密著強度。進而，對於基板表面之觸媒的溶合性亦會更加良好。上述各種溶液係可使用周知者，亦可使用市售品。

[0060] 在如上述般賦予觸媒金屬之後，因應需要而形成用以形成被施加於印刷電路基板上之特定的電路圖型的鍍敷阻劑圖型，將鍍敷皮膜析出的部位以外進行遮蔽。此阻劑圖型係可在鍍敷處理後，藉由蝕刻處理等來去除，亦可在鍍敷處理後不去除而作為防焊阻劑來使用。鍍敷阻劑圖型之形成方法並無特別限定，可使用周知的方法。

[0061] 接著，藉由無電解鍍敷法形成鍍敷皮膜，而形成電路圖型。另外，亦可以在進行無電解鍍敷之前，將附著於基板之表面的觸媒進行還原使其活性化，而促進鍍敷金屬之析出的方式，於周知的處理液中進行浸漬處理。作為如此之處理液係可列舉例如：10% 硫酸溶液、還原劑等。上述還原劑係可使用周知者，亦可使用市售品。

[0062] 無電解鍍敷方法並無特別限定，只要將基板浸漬於無電解鍍敷浴中即可。作為無電解鍍敷浴係可列舉例如：包含銅，包含 EDTA、羅謝爾鹽（Rochelle salt）等之錯合劑之鍍敷浴。無電解鍍敷浴之組成雖無特別限定，但例如，作為含 EDTA 之無電解銅鍍敷浴的組成之一

例，可列舉含有硫酸銅（10g/L）、EDTA（30g/L），並藉由氫氧化鈉調整成 pH12.5 者。於無電解鍍敷浴之較佳的浸漬條件係例如以 60～80℃ 之溫度 30～600 分鐘。又，在使用具有埋孔等之多層電路基板的情況，較佳係於無電解鍍敷中，充分進行鍍敷液之攪拌，而於埋孔內充分供給銅離子。攪拌方法並無特別限定，例如，可適用空氣攪拌或以泵循環等所致之攪拌等。

[0063] 於無電解鍍敷處理中，亦可為了提昇基板與鍍敷皮膜之密著性，而進行二階段鍍敷。具體而言，於基板上，首先，進行形成底層鍍敷皮膜之一次鍍敷處理，接著，於底層鍍敷皮膜上，進行以使膜厚成為比底層鍍敷皮膜更厚的方式形成帶有厚度之鍍敷皮膜之二次鍍敷處理，而形成電路圖型。

[0064] 雖以上述方式可得到所期望之印刷電路基板，但因應需要，而在無電解鍍敷之後，進行電鍍。電鍍之方法並無特別限定，可使用周知的方法。又，亦可在電鍍之前，以清潔劑等進行洗淨、酸洗。此等之方法亦無特別限定。

[0065] 本發明係根據 2015 年 2 月 12 日申請之日本專利出願第 2015-25178 號而主張優先權。2015 年 2 月 12 日申請之日本專利出願第 2015-25178 號之說明書的全部內容係供本發明參考而援用。

〔實施例〕

[0066] 以下，雖列舉實施例更具體地說明本發明，但本發明並不受下述實施例所限制，亦可在可適於前/後述之趣旨的範圍內加以變更而實施，該等任一者皆包含於本發明之技術性範圍內。

[0067]

實施例 1

於本實施例中，使用包含表 1 所記載之成分，添加作為 pH 調整劑之 2-胺基吡啶（5g/L）與水，並將 pH 調整成 10 之各種的前處理液。於本實施例中，作為矽烷偶合劑係使用胺系之矽烷偶合劑（信越化學工業股份有限公司製之 KBE-903）。表 1 中，非離子系界面活性劑係意味著日油股份有限公司製之 NYMEEN S220、陽離子系界面活性劑係意味著 SENKA 股份有限公司製之 FPA1001L。矽烷偶合劑之濃度皆為 5g/L，界面活性劑之濃度不論種類皆為 4g/L。

[0068] 針對上述之各種前處理液，以下述方式來評估浸透性及耐起泡性。

[0069]

（浸透性之評估）

於本實施例中係藉由毛氈沉澱法評估前處理液之浸透性。為了浸透性評估，而準備切割成縱 20mm×橫 20mm×厚度 3mm 之尺寸的毛氈（Yoneshima Felt 產業股份有限公司製 JA 3t）。

[0070] 首先，於 100mL 燒杯中注入各種前處理液

100mL，昇溫至後述之表 2 所記載的前處理溫度（40℃）。接著，讓毛氈從前處理液之液面上 20~30mm 的位置落下，測定從毛氈接觸到前處理液之液面起至離開前處理液之液面（開始沉澱）為止的時間。由於若前處理液浸透毛氈則會沉澱，因此評估為此時間越短則浸透性越優異。

[0071]

（耐起泡性之評估）

於本實施例中係藉由振動法評估前處理液之耐起泡性。

[0072] 首先，於 100mL 之有栓量筒中注入各種前處理液 20mL，昇溫至表 2 所記載的處理溫度（40℃）。接著，於量筒上栓，在上下振動 10 次之後，打開栓，測定剛打開栓後（ $t=0$ 分）之從液面起之泡的高度（ $H_{t=0 \text{ 分}}$ ）。放置 3 分鐘，測定直至泡消失為止的時間（秒）。直至泡消失為止的時間越短，則耐起泡性越優異。另外，當放置 3 分鐘後泡仍未消失時係測定放置 3 分鐘後（ $t=3$ 分）之從液面起之泡的高度（ $H_{t=3 \text{ 分}}$ ），算出該差（ $=H_{t=0 \text{ 分}}-H_{t=3 \text{ 分}}$ ，不消失而殘留之泡的高度）。

[0073] 進而，為了測定 Pd 吸附量，而使用上述之各種前處理液並以下述方式測定 Pd 吸附量。

[0074]

（Pd 吸附量之測定）

作為基板係使用 Mitsubishi Gas Chemical 公司製之半

導體封裝用 BT 材料之 CCL-HL832，以表 2 所記載之順序，在膨潤、粗化、還原液所致之中和之後，進行乾燥，然後使用表 1 所記載之各種前處理液來進行處理。接著，進行軟蝕刻、酸洗之後，藉由觸媒賦予製程（預浸漬、活化劑、還原劑）而賦予 Pd 觸媒。於表 2 中雖作為觸媒賦予製程亦記載有加速劑，但在此並未進行以加速劑所致之處理。其理由在於，加速劑係用以進行無電解銅鍍敷之處理，於以各種前處理液所致之 Pd 吸附量的評估中係為不需要的處理。上述處理之後，以王水溶解吸附於基板表面的 Pd，藉由使用原子吸光測定機（日立製作所公司製之 Z-5300）之原子吸光法而測定 Pd 吸附量。Pd 吸附量越多，意味著 Pd 吸附效果為高。

[0075] 將此等之結果併記於表 1。

[0076]

[表 1]

試驗		前處理液				評估		
No.	分類	二醇醚		矽烷偶合	界面活性劑之種類	浸透性	Pd 吸附量	耐起泡性
		種類	濃度					
1	乙二醇系	乙二醇-單-n-丁基醚	100g/L	有	非離子	1 秒以下	65ug/dm ²	14 秒
2		二乙二醇-單-n-丁基醚	10g/L	有	非離子	8 秒	67ug/dm ²	20 秒
3		二乙二醇-單-n-丁基醚	100g/L	有	非離子	1 秒以下	69ug/dm ²	15 秒
4		二乙二醇-單-n-丁基醚	100g/L	有	陽離子	1 秒以下	63ug/dm ²	15 秒
5		二乙二醇-單-n-丁基醚	300g/L	有	非離子	1 秒以下	64ug/dm ²	16 秒
6		三乙二醇-單-n-丁基醚	100g/L	有	非離子	4 秒	62ug/dm ²	17 秒
7		四乙二醇-單-n-丁基醚	100g/L	有	非離子	5 秒	65ug/dm ²	19 秒
8	丙二醇系	丙二醇-單-n-丁基醚	100g/L	有	非離子	3 秒	67ug/dm ²	18 秒
9		二丙二醇-單-n-丁基醚	100g/L	有	非離子	3 秒	62ug/dm ²	19 秒
10		三丙二醇-單-n-丁基醚	100g/L	有	非離子	4 秒	64ug/dm ²	17 秒
11		四丙二醇-單-n-丁基醚	100g/L	有	非離子	6 秒	63ug/dm ²	17 秒
12		-	-	有	非離子	2 分以上	63ug/dm ²	75mm(泡殘留)
13	乙二醇系	二乙二醇-單-n-丁基醚	100g/L	無	非離子	1 秒以下	35ug/dm ²	15 秒
14		乙二醇-二甲基醚	100g/L	有	非離子	1 分 40 秒	62ug/dm ²	18 秒
15		二乙二醇-二甲基醚	100g/L	有	非離子	2 分以上	60ug/dm ²	18 秒
16		三乙二醇-甲基醚	100g/L	有	非離子	2 分以上	62ug/dm ²	18 秒
17		三乙二醇-乙基醚	100g/L	有	非離子	2 分以上	63ug/dm ²	18 秒
18		三乙二醇-二甲基醚	100g/L	有	非離子	2 分以上	62ug/dm ²	18 秒
19		二丙二醇-單-甲基醚	100g/L	有	非離子	2 分以上	60ug/dm ²	18 秒
20	丙二醇系	二丙二醇-二甲基醚	100g/L	有	非離子	1 分 30 秒	62ug/dm ²	17 秒

[0077]

[表 2]

步驟		藥品名	溫度	處理溫度 (°C)	處理時 間(分)
膨潤		上村工業(股)製 APPDES MDS-37	500mL/L	50	10
粗化	上村工業(股)製 MDE-40		100mL/L	80	20
	上村工業(股)製 ELC-SH		140mL/L		
中和		上村工業(股)製 APPDES MDN-62	100mL/L	35	5
乾燥					
前處理液		參照表 1		40	5
軟蝕刻	過硫酸鈉		100g/L	25	1
	硫酸		100g/L		
酸洗		硫酸	100g/L	25	1
觸媒 賦予	預浸漬	上村工業(股)製 ALCUP MDP-2	10mL/L	25	2
		硫酸	3g/L		
	活化劑	上村工業(股)製 ALCUP MAT-SP	50mL/L	40	5
		1N-NaOH	40mL/L		
	還原劑	上村工業(股)製 ALCUP MAB-4-A	10mL/L	35	3
		上村工業(股)製 ALCUP MAB-4-C	50mL/L		
		上村工業(股)製 ALCUP MRD -2-C	10mL/L		
	加速劑	上村工業(股)製 THRU-CUP MEL-3-A	50mL/L	25	1
無電解銅鍍敷		上村工業(股)製 THRU-CUP PEA-6-A	100mL/L	36	15
		上村工業(股)製 THRU-CUP PEA-6-B-2X	50mL/L		
		上村工業(股)製 THRU-CUP PEA-6-C	14mL/L		
		上村工業(股)製 THRU-CUP PEA-6-D	15mL/L		
		上村工業(股)製 THRU-CUP PEA-6-E	50mL/L		
乾燥					
熱處理				150	30
清潔劑		上村工業(股)製 THRU-CUP MSC-3-A	100mL/L	40	5
酸洗		硫酸	100g/L	25	1
電性銅鍍敷		上村工業(股)製 THRU-CUP ETN(2.5A/dm ²)		25	45(25um)
變色防止		上村工業(股)製 THRU-CUP AT-21	1mL/L	25	1
乾燥					
熱處理				190	60

[0078] 由表 1 可如下述般地進行考察。

[0079] 首先，No. 1~11 係使用本發明所規定之二醇丁基醚的本發明例，於乙二醇系（No. 1~7）、丙二醇系（No. 8~11）之任一者，浸透性、耐起泡性、Pd 吸附量全部皆為優異。又，上述效果係不論界面活性劑之種類皆有效地發揮（參照 No. 3 與 4）。

[0080] 相對於此，使用了不滿足本發明之任一要件的處理液之 No. 12~20 的比較例係具有以下之缺陷。

[0081] 首先，No. 13 係包含本發明所規定之二醇丁基醚與界面活性劑，但不含矽烷偶合劑的比較例。如表 1 所示般，No. 13 係雖浸透性及耐起泡性優異，但 Pd 吸附量明顯降低。因而，得知為了使作為觸媒使用之 Pd 以高濃度吸附於基板，而矽烷偶合劑之添加乃不可或缺。

[0082] No. 12 係含有矽烷偶合劑及界面活性劑，但不含二醇丁基醚的比較例。如表 1 所示般，No. 12 係由於包含矽烷偶合劑，因此可確保高的 Pd 吸附量，但由於不含二醇丁基醚，因此浸透性為低，且若進行起泡性試驗則在放置 3 分鐘之後，泡仍殘留，而耐起泡性差。由 No. 12 與前述之 No. 13 之結果，得知為了確保浸透性與耐起泡性，二醇丁基醚之添加乃不可或缺。

[0083] No. 14~20 係包含矽烷偶合劑與界面活性劑，但使用了非本發明所規定之其他二醇醚的比較例。雖任一者之 Pd 吸附量及耐起泡性皆為良好，但浸透性明顯降低。尤其是若針對浸透性進行探討，則此等之比較例相較

於使用了本發明所規定之二醇丁基醚的 No .1～11，其浸透性明顯降低。

[0084] 由此等之結果，可證實於二醇醚當中，尤其是只有本發明所規定之二醇丁基醚才會不僅使耐起泡性連同浸透性之兩者皆可提昇。

I680205

發明摘要

※申請案號：105103819

※申請日：105 年 02 月 04 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

無電解鍍敷用前處理劑、以及使用前述無電解鍍敷用前處理劑之印刷電路基板的前處理方法及其製造方法

【中文】

本發明係提供一種新穎的無電解鍍敷用前處理劑，其係不僅在無電解鍍敷之前使用的觸媒之吸附能優異，將泡之發生在短時間內作抑制而耐起泡性優異，且，對於基板之浸透性亦優異。本發明之無電解鍍敷用前處理劑係含有矽烷偶合劑；界面活性劑；以 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ ($n=1\sim4$ 之整數) 所表示之乙烯系二醇丁基醚及/或以 $C_4H_9-(OC_3H_6)_n-OH$ ($n=1\sim4$ 之整數) 所表示之丙烯系二醇丁基醚。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種無電解鍍敷用前處理劑，其特徵為，含有矽烷偶合劑；界面活性劑；與以 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ ($n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之乙烯系二醇丁基醚及/或以 $C_4H_9-(OC_3H_6)_n-OH$ ($n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之丙烯系二醇丁基醚。

2. 一種無電解鍍敷用前處理劑，其特徵為，含有矽烷偶合劑；界面活性劑；與以 $C_4H_9-(OC_2H_4)_n-OH$ ($n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之乙烯系二醇丁基醚。

3. 如請求項 1 或 2 之無電解鍍敷用前處理劑，其中，pH 為 8.5 以上。

4. 一種印刷電路基板之前處理方法，其特徵為，使用如請求項 1 或 2 之無電解鍍敷用前處理劑，將印刷電路基板之表面進行處理。

5. 一種印刷電路基板之製造方法，其特徵為，在使用如請求項 1 或 2 之無電解鍍敷用前處理劑，將印刷電路基板之表面進行處理之後，進行無電解鍍敷。

發明中係此等之任一者皆可使用。

[0035] 其中，上述陽離子性界面活性劑係具有吸附於帶負電的基板表面而將電荷進行中和之作用。較佳之陽離子性界面活性劑係聚二烯丙基二甲基銨氯化物、聚二烯丙基二甲基銨氯化物與丙烯醯胺之共聚物、聚乙亞胺。

[0036] 上述陰離子性界面活性劑係具有吸附於帶正電的基板表面而將電荷進行中和之作用。作為陰離子性界面活性劑，例如，可使用日本特開 2011-228517 號公報所記載者。

[0037] 上述兩性界面活性劑係在鹼性區域中顯示陰離子性界面活性劑的性質，在酸性區域中顯示陽離子性界面活性劑的性質者。如後述般，本發明之前處理液係由於較佳為顯示 pH3.1 以下之酸性，因此藉由兩性界面活性劑之使用，而可發揮陽離子性界面活性劑的性質。作為上述兩性界面活性劑，例如，可使用日本特開 2011-228517 號公報所記載者。

[0038] 於本發明中，上述界面活性劑相對於前處理液總量之較佳的含量（單獨含有時為單獨之量，包含二種類以上時為合計量）係 0.1g/L 以上、500g/L 以下，更佳為 1g/L 以上、100g/L 以下。若低於上述之下限，則界面活性劑之添加效果不會有效地發揮，而對於玻璃之無電解 Cu 鍍敷之析出性會降低。另一方面，即使添加超過上述之上限，界面活性劑之添加效果亦會飽和，而在經濟上為浪費。

[0039] 以上，針對構成本發明之前處理劑之成分作詳細敘述。

[0040] 本發明之前處理劑之 pH 較佳為 8.5 以上。藉此，於本發明中所較佳使用之胺系矽烷偶合劑之添加效果可有效地發揮。上述前處理劑之 pH 更佳為 9 以上，再更佳為 9.5 以上。另外，若考慮對於基板所造成的損害等，則其上限大約為 13 以下。

[0041] 本發明之前處理劑較佳係於上述成分中添加水，並添加 pH 調整劑而控制成特定之 pH。pH 調整劑的種類雖只要為可調整成上述之鹼性區域者則無特別限定，但較佳使用例如 2-胺基吡啶。

[0042] 於本發明中，pH 調整劑相對於前處理劑總量之較佳的含量，雖只要以得到較佳之 pH 的方式因應於前處理劑的組成而適當控制即可，例如，0.1g/L 以上、100g/L 以下，更佳為 0.5g/L 以上、50g/L 以下。若低於上述之下限，則無法得到特定之 pH，而觸媒吸附量會降低。另一方面，即使添加超過上述之上限，pH 降低作用亦會飽和，而在經濟上為浪費。

[0043] 以上，針對本發明之前處理劑作說明。

[0044] 本發明之前處理劑雖可適合使用作為用以製造印刷電路基板之前處理劑，但並不限定於此。具體而言，例如，除了增建工法所致之高密度多層電路基板以外，亦可使用作為用以製造晶圓級 CSP (Chip Size Package 或者 Chip Scale Package)、TCP (Tape