



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109983157 B

(45) 授权公告日 2021.08.24

(21) 申请号 201780070895.8

(22) 申请日 2017.09.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109983157 A

(43) 申请公布日 2019.07.05

(30) 优先权数据
2016-224208 2016.11.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.05.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/033910 2017.09.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/092410 JA 2018.05.24

(73) 专利权人 上村工业株式会社
地址 日本大阪

(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

代理人 刘兵 金惠淑

(51) Int.Cl.
G23C 18/20 (2006.01)
G23C 18/40 (2006.01)
H05K 3/18 (2006.01)
H05K 3/38 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 平1-219169 A, 1989.09.01
JP 2013053329 A, 2013.03.21
US 2015/0050422 A1, 2015.02.19
US 2015/0083602 A1, 2015.03.26
JP 2015071821 A, 2015.04.16
US 2015/0140285 A1, 2015.05.21
WO 2016/129373 A1, 2016.08.18

审查员 闫晓慧

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

印刷电路板的制备方法

(57) 摘要

本发明提供进一步提高含有填料的绝缘树脂基板与镀膜的密着性的新型印刷电路板的制备方法。本发明的制备方法为将含有填料的绝缘树脂基板进行膨润处理、粗化处理、还原处理,并进行化学镀以制备印刷电路板的方法,其中,在所述还原处理之后、化学镀之前,用含有选自 $C_mH_{(2m+1)-(OC_2H_4)_n-OH}$ ($m=1-4$ 的整数, $n=1-4$ 的整数)表示的乙撑类二醇醚和 $C_xH_{(2x+1)-(OC_3H_6)_y-OH}$ ($x=1-4$ 的整数, $y=1-3$ 的整数)表示的丙撑类二醇醚中的至少一种、且pH为7以上的第一处理液处理后,用含有胺类硅烷偶联剂、且pH为7.0以上的第二处理液处理。

1. 一种印刷电路板的制备方法,其为将含有填料的绝缘树脂基板进行膨润处理、粗化处理、还原处理,并进行化学镀以制备印刷电路板的方法,其特征在于,

在所述还原处理之后、化学镀之前,

用含有选自 $C_mH_{(2m+1)} - (OC_2H_4)_n - OH$ 表示的乙撑类二醇醚和 $C_xH_{(2x+1)} - (OC_3H_6)_y - OH$ 表示的丙撑类二醇醚中的至少一种、且pH为7以上的第一处理液处理后,

用含有胺类硅烷偶联剂、且pH为7.0以上的第二处理液处理,

式中, $m=1-4$ 的整数, $n=1-4$ 的整数, $x=1-4$ 的整数, $y=1-3$ 的整数,

所述第一处理液中的二醇醚的含量为30g/L以上、800g/L以下;

所述第二处理液中的胺类硅烷偶联剂的含量为3g/L以上、500g/L以下。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,用所述第二处理液处理后,进行清洁化处理,再进行所述化学镀。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述第一处理液中的二醇醚的含量为50g/L以上、600g/L以下;

所述第二处理液中的胺类硅烷偶联剂的含量为5g/L以上、300g/L以下。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述第一处理液中的二醇醚的含量为100g/L以上、300g/L以下;

所述第二处理液中的胺类硅烷偶联剂的含量为10g/L以上、30g/L以下。

印刷电路板的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在绝缘树脂中含有填料的印刷电路板的制备方法。

背景技术

[0002] 在电子机器类等的领域中广泛使用的印刷电路板中多数通常是在绝缘树脂基板上施加催化剂,进行化学镀铜等的化学镀处理,并根据需要进行电镀铜等的电镀处理而制备。由于绝缘树脂基板与铜之间未形成化学键,不能期望绝缘树脂基板与铜镀膜之间的高密着性。因此,目前为止,进行在对绝缘树脂基板进行膨润处理后,通过浸渍在含有高锰酸盐、铬酸盐等的氧化剂的粗化液中使所述绝缘树脂基板表面粗化(蚀刻)并形成锚定形状,提高绝缘树脂基板与铜镀膜的密着性的方法。上述粗化液也称为去胶渣液,用于去除伴随设在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,或用于电路形成的沟槽等)的形成,而在孔部或基板表面产生的树脂渣(胶渣)。包含下述一连串工序的处理方法,称为去胶渣处理方法,该一连串工序为上述的膨润处理、粗化处理(通过氧化剂的蚀刻)、进而用于溶解去除因粗化处理而在树脂基板表面产生的残渣(例如来自高锰酸钠的锰氧化物等)的还原处理(也称为中和处理)、利用调节剂的清洁化处理等。

[0003] 上述绝缘树脂大多含有二氧化硅类填料,由此,在改善绝缘树脂的机械特性、电特性的同时,通过前述的粗糙化处理时的锚定效果,提高绝缘树脂基板和镀膜的密着性。

[0004] 近年来,伴随印刷电路板的高机能化、高集成化,产生以往的去胶渣处理中不能确保与镀膜充分的密着性的问题。在此,例如专利文献1提出了在基板表面实施硅烷偶联剂处理从而提高与镀膜的密着性的技术。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:特开2006-219727号公报

发明内容

[0008] 发明解决的技术问题

[0009] 本发明的目的在于提供可进一步提高含有填料的绝缘树脂基板与镀膜之间的密着性的新型印刷电路板的制备方法。

[0010] 解决技术问题的手段

[0011] 解决上述技术问题的本发明的印刷电路板的制备方法如下所述。

[0012] 项1

[0013] 一种印刷电路板的制备方法,其为将含有填料的绝缘树脂基板进行膨润处理、粗化处理、还原处理,并进行化学镀以制备印刷电路板的方法,其特征在于,在所述还原处理之后、化学镀之前,用含有选自 $C_mH(2m+1) - (OC_2H_4)_n-OH$ ($m=1-4$ 的整数, $n=1-4$ 的整数)表示的乙撑类二醇醚以及 $C_xH(2x+1) - (OC_3H_6)_y-OH$ ($x=1-4$ 的整数, $y=1-3$ 的整数)表示的丙撑类二醇醚中的至少一种、且pH为7以上的第一处理液处理后,以含有胺类硅烷偶联剂、且pH为

7.0以上的第二处理液处理。

[0014] 项2

[0015] 根据上述项1记载的制备方法,其中,用所述第二处理液处理后,进行清洁化处理,再进行所述化学镀。

[0016] 发明的效果

[0017] 使用本发明的制备方法,可得到含有填料的绝缘树脂基板与镀膜之间的密着性优良的印刷电路板。

[0018] 另外,本发明的技术不仅适用于电路板的制备方法、利用堆迭法制备高密度多层电路板上,也适用于例如制备晶圆级CSP(Chip Size环氧Package或Chip Scale环氧Package),及TCP(Tape Carrier Package)等的多层布线层。

具体实施方式

[0019] 本发明的发明人为了提供用于制备与镀膜之间的密着性良好的印刷电路板的表面处理方法(去胶渣处理),进行了深入研究。其结果发现,在将含有填料的绝缘树脂基板进行膨润处理、粗化处理、还原处理(中和处理)后,进行化学镀前(存在还原处理之后,根据需要进行清洁化处理的情况,该情况下为清洁化处理前),进行下述两段工序是有效的,从而完成了本发明。

[0020] (1) 第一处理工序

[0021] 用含有选自 $C_mH_{(2m+1)} - (OC_2H_4)_n - OH$ ($m=1-4$ 的整数, $n=1-4$ 的整数)表示的乙撑类二醇醚以及 $C_xH_{(2x+1)} - (OC_3H_6)_y - OH$ ($x=1-4$ 的整数, $y=1-3$ 的整数)表示的丙撑类二醇醚中的至少一种、且pH为7以上的第一处理液处理的工序。

[0022] (2) 第二处理工序

[0023] 上述第一处理工序之后,用含有胺类硅烷偶联剂、且pH为7.0以上的第二处理液处理的工序。

[0024] 根据本发明,由于得到良好的密着性,本发明的制备方法也可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覆密着性提高方法。

[0025] 具体地,例如可举出进行镀铜以制备印刷电路板的方法,将含有填料的绝缘树脂基板进行膨润处理、粗化处理、用于还原粗化处理所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、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、施加催化剂、化学镀铜、电镀铜以制备印刷电路板时,在还原处理之后、化学镀之前进行上述两段工序。在上述还原处理之后,进而进行超声波处理、清洁化处理的情况下,在超声波处理之后、清洁化处理之前进行上述两段工序。在上述还原处理之后,不进行超声波处理而接进行清洁化处理的情况,此时在还原处理之后、清洁化处理之前进行上述两段工序。

[0026] 在本发明中,存在将上述第一处理工序使用的第一处理液仅简称为二醇醚的情况。另外,存在将含有填料的绝缘树脂基板仅简称为绝缘树脂基板或树脂基板的情况。

[0027] 如上述本发明中,重点在于在用硅烷偶联剂和胺化合物(第二处理液)处理的第二处理工序之前,进行用二醇醚(第一处理液)处理的第一处理工序,该顺序相反则无法得到期望的效果可用实施例部分证实。另外,表中虽未明示,但同时进行第一处理工序与第二处理工序时也无法得到期望的效果。当然,也证实了仅进行第一处理工序,或者如所述专利文

献1那样仅进行第二处理工序,也无法得到期望的效果。另外本发明中,第一处理液和第二处理液的各pH的控制也极为重要,在pH超出规定范围时,确认无法得到期望的效果。

[0028] 首先,针对具有特征的上述工序说明本发明。

[0029] (1) 第一处理工序

[0030] 在上述第一处理工序中,使用含有选自 $C_mH_{(2m+1)} - (OC_2H_4)_n - OH$ ($m=1-4$ 的整数, $n=1-4$ 的整数)表示的乙撑类二醇醚、以及 $C_xH_{(2x+1)} - (OC_3H_6)_y - OH$ ($x=1-4$ 的整数, $y=1-3$ 的整数)表示的丙撑类二醇醚中的至少一种、且pH为7以上的第一处理液。

[0031] 上述二醇醚为有机溶剂的一种,例如作为涂料、油墨等的溶剂使用。在二醇醚中,含有例如以乙二醇为基础的乙二醇类(E.O.类)、以丙二醇为基础的丙二醇类(P.O.类)等。本发明的发明人,首次发现:使用上述的E.O.类和P.O.类的二醇醚中,特别是下式(1)表示的乙撑类二醇醚以及下式(2)表示的丙撑类二醇醚时,显著提高绝缘树脂基板与镀膜的密着性。详细的理由虽不明确,但推断通过使用上述二醇醚可提高浸透性,使处理液有效浸透入填料与树脂之间。

[0032] $C_mH_{(2m+1)} - (OC_2H_4)_n - OH$ ($m=1-4$ 的整数, $n=1-4$ 的整数) ... (1)

[0033] $C_xH_{(2x+1)} - (OC_3H_6)_y - OH$ ($x=1-4$ 的整数, $y=1-3$ 的整数) ... (2)

[0034] 作为上式(1)表示的乙撑类二醇醚,可举出乙二醇甲醚($n=1, m=1$)、乙二醇乙醚($n=1, m=2$)、乙二醇丙醚($n=1, m=3$)、乙二醇丁醚($n=1, m=4$)、二乙二醇甲醚($n=2, m=1$)、二乙二醇乙醚($n=2, m=2$)、二乙二醇丙醚($n=2, m=3$)、二乙二醇丁醚($n=2, m=4$)、三乙二醇甲醚($n=3, m=1$)、三乙二醇乙醚($n=3, m=2$)、三乙二醇丙醚($n=3, m=3$)、三乙二醇丁醚($n=3, m=4$)、四乙二醇甲醚($n=4, m=1$)、四乙二醇乙醚($n=4, m=2$)、四乙二醇丙醚($n=4, m=3$)、四乙二醇丁醚($n=4, m=4$)。

[0035] 另外,上式(2)表示的丙撑类二醇醚,可举出丙二醇甲醚($x=1, y=1$)、丙二醇乙醚($y=1, x=2$)、丙二醇丙醚($y=1, x=3$)、丙二醇丁醚($y=1, x=4$)、二丙二醇甲醚($y=2, x=1$)、二丙二醇乙醚($y=2, x=2$)、二丙二醇丙醚($y=2, x=3$)、二丙二醇丁醚($y=2, x=4$)、三丙二醇甲醚($y=3, x=1$)、三丙二醇乙醚($y=3, x=2$)、三丙二醇丙醚($y=3, x=3$)、三丙二醇丁醚($y=3, x=4$)。

[0036] 在此,上式(1)、(2)表示的二醇醚中的丙基、丁基可以为直链状,也可以为支链状。

[0037] 它们中,考虑到进一步提高密着性等,优选的二醇醚为上式(1)表示的乙撑类二醇丁醚,更优选为二乙二醇丁醚(例如,二乙二醇-单-正丁醚等)。

[0038] 本发明中,可以单独使用上述式(1)、(2)表示的二醇醚,也可以并用两种以上。作为并用例,可举出使用两种以上的上述式(1)表示的二醇醚的例子、使用两种以上的上述式(2)表示的二醇醚的例子、使用两种以上的上述式(1)表示的二醇醚和上述式(2)表示的二醇醚的例子。

[0039] 上述第一处理液,最终需要将pH的范围控制为7以上。如后述实施例栏所证实的,上述pH低于7时,将无法有效发挥期望的效果。优选pH为9以上,更优选pH为10以上,进一步优选pH为12以上。此外,上述pH的上限,考虑到对基板的破坏等,优选为大约14以下。

[0040] 上述的第一处理液,含有用于将pH控制为7以上的pH调节剂。本发明中使用的pH调节剂的种类,只要能够将pH调节为上述范围内即可,没有特别的限定,例如可举出二亚乙基三胺等的胺化合物;NaOH等的碱溶液。相对于第一处理液总量,pH调节剂的优选含量根据使

用的二醇醚、pH调节剂的种类等不同,例如作为pH调节剂使用上述二亚乙基三胺时,大约为3g/L以上、50g/L以下,更优选为5g/L以上、30g/L以下。

[0041] 上述第一处理液,含有所述的二醇醚和pH调节剂,余量为水。此外,本发明中上述第一处理液中不含有氟化合物、表面活性剂。即使添加这些化合物,也无法提升上述效果。

[0042] 在此,以上述二醇醚、pH调节剂和水的合计量(此外,还含有其他成分时,加入该其他成分的合计量)作为“第一处理液总量”时,相对于上述第一处理液总量的上述二醇醚的优选含量(单独含有时为单独的量,含有二种以上时为合计量)为30g/L以上、800g/L以下,更优选为50g/L以上、600g/L以下。小于上述的下限时,不能有效发挥二醇醚的添加效果,会降低镀覆密着性。另一方面,即使超过上述的上限进行添加时,二醇醚的添加效果达到饱和,在经济上浪费。

[0043] 在上述第一处理工序中,使用上述的第一处理液对还原处理后的基板进行处理。具体地,针对还原处理后的基板,优选使用上述第一处理进行浸渍。浸渍条件,例如优选在温度:50-90℃,时间:1-20分钟下进行。

[0044] (2) 第二处理工序

[0045] 上述第一处理工序之后,用含有胺类硅烷偶联剂、pH为7.0以上的第二处理液进行处理。在此,第一处理工序与第二处理工序之间的间隔没有特别的限定。例如,可以在第一处理工序之后,马上进行第二处理工序,或者,也可以在第一处理工序之后,放置一段时间后,再进行第二处理工序。

[0046] 上述第二处理液中使用的胺类硅烷偶联剂是指下述通式表示的硅烷偶联剂中Y=氨基的硅烷偶联剂。式中,X表示烷氧基、乙酰氧基、氯原子等。胺类硅烷偶联剂,分子内同时含有可与有机材料反应键结的官能团Y(胺基)、以及可与无机材料反应键结的官能团X,通过水解生成的硅烷醇与无机材料反应键结。

[0047] $Y-R-Si-(X)_3$

[0048] 本发明中作为优选使用的胺类硅烷偶联剂,可举出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。

[0049] 上述第二处理液,最终需要将pH的范围控制为7.0以上。如后述实施例栏中所证实的,所述pH低于7.0时,不能有效地发挥期望的效果。优选pH为9以上,更优选pH为10以上。此外,上述pH的上限,考虑到对基板的破坏等,为大约14以下。

[0050] 上述的第二处理液含有用于将pH控制为7.0以上的pH调节剂。本发明中使用的pH调节剂的种类,只要能够将pH调节为上述范围内即可,没有特别的限定,例如可举出所述第一处理液中使用的pH调节剂。

[0051] 上述第二处理液,含有上述胺类硅烷偶联剂和pH调节剂,余量为水。

[0052] 在此,将上述胺类硅烷偶联剂、pH调节剂和水的合计量(此外,还含有其他成分时,加入该其他成分的合计量)作为“第二处理液总量”时,相对于上述第二处理液总量的上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、500g/L以下,更优选为5g/L以上、300g/L以下。小于上述的下限时,不能有效发挥胺类

硅烷偶联剂的添加效果,会降低镀覆密着性。另一方面,即使超过上述的上限进行添加时,胺类硅烷偶联剂的添加效果达到饱和,经济上浪费。

[0053] 上述第二处理工序中,对利用上述第一处理工序处理过的基板进行处理。具体地,针对上述处理后的基板,优选上述第二处理液进行浸渍。浸渍条件,例如优选在温度:40-80℃,时间:1-20分钟下进行。

[0054] 本发明涉及的印刷电路板的制备方法的特征在于,进行上述二段处理工序,除此以外的工序能够采用本发明的技术领域通常采用的一般方法,没有特别的限定。具体例如如下所述。

[0055] 首先,准备含有填料的绝缘树脂基板。作为本发明中使用的绝缘树脂,只要在去污处理等中通常使用的绝缘树脂即可,没有特别的限定,例如,除了作为电绝缘树脂广泛应用的环氧树脂之外,可举出酰亚胺树脂、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,不限于此,除此之外可使用例如将选自上述树脂中的二种以上的树脂以任意比例混合而生成的树脂等。

[0056] 本发明中使用的填料,代表性地可举出二氧化硅类填料。二氧化硅类填料在提高绝缘树脂的机械特性、电特性的同时,通过粗糙化处理时的锚定效果,有利于提高绝缘树脂基板和镀膜的密着性。

[0057] 接着,对上述含填料的绝缘树脂基板进行膨润处理。通过膨润处理,可在其后工序的粗化处理中更容易粗化基板表面。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。膨润处理优选将含有填料的绝缘树脂基板在上述膨润液中,在约60-90℃左右的温度下浸渍10-30分钟的方式进行。

[0058] 接下来,将膨润处理后的含有填料的绝缘树脂基板进行水洗后,将基板表面进行粗化处理(蚀刻)。作为上述粗糙化处理中使用的蚀刻液,例如可举出高锰酸钠、高锰酸钾、铬酸钠、铬酸钾等的氧化剂。粗化处理通过使所述水洗后的含有填料的绝缘树脂基板与上述蚀刻液的碱溶液接触的方式进行。作为接触方法,例如可举出浸渍等。具体地,例如优选在50-80℃的温度下接触1-10分钟,使树脂表面粗糙化。

[0059] 像这样使树脂基板的表面粗化后,进行还原处理。上述还原处理中使用的还原剂没有特别的限定,只要是在粗化处理后、还原处理中通常使用的还原剂即可,例如可举出过氧化氢、硫酸羟基铵、乙醛酸;硫酸羟基胺、亚乙基二胺、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、亚乙基二胺四乙酸、次氨基三乙酸等的各种胺类化合物等。

[0060] 接下来,根据需要可以进行超声波处理,由此可进一步提高填料的去除效果,从而进一步提高密着性。作为超声波的处理条件,例如优选为将频率控制在20-200kHz的范围。更优选为24-100kHz。频率低于上述下限时,将无法有效发挥上述效果。另外,频率超过上限时,会增加对于基板的损害。另外,超声波的照射时间优选控制在约10秒-10分钟的范围。照射时间不满10秒时,将无法发挥上述效果。另一方面,照射时间超过10分钟时,对于内层金属可能发生过度蚀刻。

[0061] 然后,进行前述的两段处理工序。

[0062] 或者,也可以在上述两段处理工序后,进行清洁化处理。

[0063] 通过上述清洁化处理将树脂基板进行清洁,可去除树脂基板表面的灰尘等而使表面清洁化,同时可将水润湿性赋予树脂基板,因此可进一步提高与其后工序形成的镀膜的密着性。上述清洁化处理中使用的溶液的种类没有特别的限定,例如至少含有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30-70℃下将实施上述表面处理后的树脂基板浸渍1-10分钟。

[0064] 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。

[0065] 以下,针对使用全加成法的镀覆处理方法进行详细说明。此外,以下以形成铜镀膜为例进行说明,镀膜的种限于铜镀膜,也可为镍等的其他金属镀膜。另外,也可不用全加成法的电镀处理,而使用半加成法,通过电镀形成镀膜。

[0066] 进行所述膨润处理、粗化处理、还原处理、两段处理工序,以及根据需要的清洁化处理。

[0067] 接下来,将催化剂施加到形成电路图形的树脂基板的表面。上述施加催化剂时使用的催化剂种类可为通常使用的催化剂,没有特别的限定,例如可使用含有二价钯离子(Pd^{2+})的催化剂液;含有氯化钯($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和盐酸(HCl)的混合溶液等。作为上述混合溶液的浓度,优选控制在例如Pd浓度:100-300mg/L、Sn浓度:10-20g/L、HCl浓度:150-250mL/L的范围内。通过将绝缘树脂基板在例如30-40℃的温度下浸渍在这样的催化剂液中1-3分钟,首先使树脂基板表面吸附Pd-Sn胶体。接下来,在常温条件下,浸渍在例如由50-100mL/L的硫酸或盐酸形成的加速剂(促进剂)中进行催化剂的活性化。通过该催化剂活性化处理去除络合物的锡,形成钯吸附粒子,并最终作为钯催化剂,促进其后利用化学镀铜时铜的析出。另外也可以氢氧化钠或氨溶液作为加速剂使用。此外,对该树脂基板施加催化剂时,实施使用调节液或预浸液的前处理,可进一步提高树脂基板与铜镀膜的密着性,进而也可实施使相对于树脂基板表面的催化剂的适应性良好的前处理。

[0068] 接下来,如上述将催化剂施加到绝缘树脂基板上之后,可适当形成用于形成期望的电路图形的抗镀剂。即,在其后的工序中形成遮蔽构成电路图形的铜镀膜析出的部位以外的抗镀图形。该抗镀图形可在镀覆处理结束后通过蚀刻操作等进行剥离去除,或者在镀覆处理后不剥离去除而起到耐焊锡的功能。抗镀剂的形成方法可使用已知的方法。

[0069] 形成抗镀剂后通过化学镀法使铜镀膜析出,形成电路图形。另外,通过化学镀法析出铜镀膜时,在形成抗镀剂后,例如可以通过使用10%硫酸和还原剂,将附着在树脂基板表面的催化剂钯吸附粒子还原,从而使催化剂活化,以提高树脂基板上的铜镀膜析出。

[0070] 具体地,作为上述化学镀铜中使用的镀浴,例如可使用含有作为络合剂的EDTA的镀浴。作为上述化学镀铜浴的组成的一个例子,可使用含有硫酸铜(10g/L)、EDTA(30g/L),通过氢氧化钠调整pH为约12.5的化学镀铜浴。另外,也可以使用罗谢尔盐作为络合剂的化学镀铜浴。并且,通过将绝缘树脂基板在例如60-80℃的温度下在该化学铜镀浴中浸渍30-600分钟,来形成铜镀膜。另外,例如多层电路板中形成用于与下层导通用的通孔等时,可以充分搅拌液体,将离子充分供给通孔。搅拌方法没有特别的限定,例如,可适用空气搅拌、通过泵循环等的搅拌等的方法。

[0071] 此外,在该镀覆处理中,为了进一步提高与绝缘树脂基板的密着性,也可以进行两

段镀覆。即,在绝缘树脂基板上进行形成基底镀膜的一次镀覆处理,在形成的基底镀膜上,进行形成膜厚比基底镀膜厚的增厚镀膜的二次镀覆处理并形成电路图案。特别是在一次镀覆处理时,其内部应力方向不同于二次镀覆处理形成的增厚镀膜的内部应力方向;换言之,其内部应力为,朝向与二次镀覆处理形成的增厚镀膜的内部应力的相反方向的内部应力,一般可使用形成具有拉伸内部应力的基底镀膜用的化学镀浴进行镀覆处理。

[0072] 本申请主张2016年11月17日申请的日本专利申请第2016-224208号为基础的优先权的利益。2016年11月17日申请的日本专利申请第2016-224208号的说明书的全部内容,引入到本发明中作为参考。

[0073] 实施例

[0074] 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。

[0075] 实施例1

[0076] 本实施例中,使用表1记载的第一处理液和第二处理液,制作以下的试样。此外,表1中,第一处理液使用2-20g/L的NaOH作为pH调节剂将pH调节为7以上,pH低于7的使用硫酸作为pH调节剂。另外,第二处理液中使用二亚乙基三胺作为pH调节剂将pH调节为7.0以上,pH低于7的使用硫酸作为pH调节剂。

[0077] 具体地,首先使用将太阳油墨制备株式会社制的感光性树脂(PVI-1EL100)层压得到的树脂基板,依表2记载的顺序进行膨润、粗化、中和(还原)、超声波处理(频率28KHz)、表1记载的两段处理、干燥、清洁调节(清洁化处理)处理。此时表面粗糙度Ra为0.45 μm 。接着,进行软蚀刻、酸洗后,通过付与催化剂工序(预浸剂、活化剂、减速剂、加速剂)付与Pd催化剂后,进行化学镀铜,干燥形成厚度为0.8 μm 的镀膜。进一步进行干燥、热处理、清洁、酸洗后,在2.5A/dm²的条件下进行电镀铜,形成厚度为25 μm 的铜镀膜。然后,进行防变色处理、干燥、热处理,制作试样。

[0078] 使用这样制作的试样,以下述方法测定镀膜和绝缘树脂基板的密着强度。

[0079] (镀膜和绝缘树脂基板的密着强度的测定)

[0080] 在上述试样中切开1cm宽度,根据JIS-C5012“8.5镀层密着性”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。

[0081] 其结果合并记载于表1。

[0082] [表1A]

[0083]

试验 No.	第一处理液										第二处理液				密着性	
	二醇醚		n或y	m或x	pH调节剂的浓度		pH	硅烷偶联剂		pH调节剂	pH	剥离强度				
	分类	种类			浓度	NaOH		硫酸	种类				浓度			
			浓度	硅烷偶联剂												
1	乙二醇类	乙二醇-单甲醚	150g/L	1	1	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	544gf/cm			
2		乙二醇-单丙醚	150g/L	1	3	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	529gf/cm			
3		乙二醇-单-正丁醚	150g/L	1	4	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	510gf/cm			
4		二乙二醇-单-正丁醚	100g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	550gf/cm			
5		二乙二醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.2	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	10g/L	二亚乙基三胺	10.9	633gf/cm			
6		二乙二醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	660gf/cm			
7		二乙二醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	5g/L	-	12.5	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	551gf/cm			
8		二乙二醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	30g/L	二亚乙基三胺	10.5	560gf/cm			
9		二乙二醇-单-正丁醚	300g/L	2	4	10g/L	-	13.0	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	575gf/cm			
10		二乙二醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	512gf/cm			
11		二乙二醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	20g/L	-	13.5	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	565gf/cm			
12		三乙二醇-单-乙醚	150g/L	3	2	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	524gf/cm			
13		三乙二醇-单-正丁醚	150g/L	3	4	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	520gf/cm			
14		四乙二醇-单甲醚	150g/L	4	1	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	533gf/cm			
15		丙二醇-单甲醚	150g/L	1	1	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	546gf/cm			
16		丙二醇-单乙醚	150g/L	1	2	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	528gf/cm			
17		丙二醇-单病醚	150g/L	1	3	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	548gf/cm			
18		二丙二醇-单甲醚	150g/L	2	1	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	521gf/cm			
19		三丙二醇-单甲醚	150g/L	3	1	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	二亚乙基三胺	10.8	531gf/cm			

[0084]

[表1B]

[0085]

试验 No.	第一处理液						第二处理液						密着性 剥离强度
	二醇醚		硅烷偶联剂		pH调节剂的浓度		硅烷偶联剂		pH调节剂		pH		
	分类	种类	浓度	nd _x	nd _y	me _x	NaOH	硫酸	pH	种类		浓度	
20		二乙醇-单-正丁醚	20g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	10.8	二亚乙基三胺	345gf/cm
21		二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	2g/L	-	11.9	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	5.5	磷酸	339gf/cm
22		二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	2g/L	-	11.9	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	6.5	磷酸	455gf/cm
23		二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	1.5	磷酸	420gf/cm
24		二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	-	5g/L	1.5	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	10.8	二亚乙基三胺	130gf/cm
25		二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	-	-	4.9	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	10.8	二亚乙基三胺	189gf/cm
26	乙二醇类	二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	1g/L	1g/L	5.9	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	10.8	二亚乙基三胺	445gf/cm
27		二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	2g/L	10.9	二亚乙基三胺	380gf/cm
28		二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷	20g/L	1.5	磷酸	413gf/cm
29		二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	1.5	磷酸	349gf/cm
30*		二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	10.8	二亚乙基三胺	234gf/cm
31		二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	-	-	-	-	135gf/cm
32		二乙醇-单-正丁醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	-	-	11.1	二亚乙基三胺	140gf/cm
33		-	-	-	-	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	10.8	二亚乙基三胺	285gf/cm
34		-	-	-	-	-	-	-	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	10.8	二亚乙基三胺	255gf/cm
35		N-甲基-2-吡咯烷酮	150g/L	-	-	10g/L	-	13.1	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	20g/L	10.8	二亚乙基三胺	400gf/cm

注：试验No. 30*为用第二处理液处理后，再用第一处理液处理的例子。

[0086] 表2

工序	药品名	浓度	处理温度(°C)	处理时间(分)	
膨润	上村工业(株)制アッフデスMDS-37	500mL/L	60	5	
粗化	上村工业(株)制 MDE-40	100mL/L	80	15	
	上村工业(株)制ELC-SH	140mL/L			
中和	上村工业(株)制MDN-62	100mL/L	45	5	
	上村工业(株)制MDN-AD	150mL/L			
超声波处理			25	5	
第一处理液	参照表1		80	10	
第二处理液	参照表1		60	10	
干燥					
清洁、调节	上村工业(株)制スルカフMCD-PL	50mL/L	40	5	
软蚀刻	过硫酸钠	100g/L	25	1	
	硫酸	100g/L			
酸洗	硫酸	100g/L	25	1	
催化剤 附着	预浸剂	上村工业(株)制アルカフMDP-2	10mL/L	25	2
		硫酸	3g/L		
	活化剂	上村工业(株)制アルカフMAT-SP	50mL/L	40	5
		1N-NaOH	40mL/L		
	还原剂	上村工业(株)制アルカフMAB-4-A	10mL/L	35	3
		上村工业(株)制アルカフMAB-4-C	50mL/L		
		上村工业(株)制アルカフMRD-2-C	10mL/L		
	加速剂	上村工业(株)制スルカフMEL-3-A	50mL/L	25	1
	化学镀铜	上村工业(株)制スルカフPEA-6-A	100mL/L	36	15
		上村工业(株)制スルカフPEA-6-B-2X	50mL/L		
上村工业(株)制スルカフPEA-6-C		14mL/L			
上村工业(株)制スルカフPEA-6-D		15mL/L			
上村工业(株)制スルカフPEA-6-E		50mL/L			
干燥					
热处理			150	30	
清洁剂	上村工业(株)制スルカフMSC-3-A	100mL/L	40	5	
酸洗	硫酸	100g/L	25	1	
电镀铜	上村工业(株)制スルカフETN(2.5A/dm ²)		25	45(25um)	
防变色	上村工业(株)制スルカフAT-21	1mL/L	25	1	
干燥					
热处理			180	60	

[0087]

[0088] 根据表1考察结果如下所示。

[0089] 首先, No. 1-19为使用了含有两段处理工序的方法的本发明例, 在乙撑类(No. 1-14)、丙撑类(No. 15-19)的任意一种中, 剥离强度为500gf/cm以上, 与镀膜的密着性均优良。

[0090] 此外, No. 20为二醇(第一处理液)中二醇醚的浓度低的参考例, 密着性降低。

[0091] 同样, No. 27为硅烷偶联剂(第二处理液)的浓度低的参考例, 密着性降低。

[0092] 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的比较例, 具有以下不良状况。

- [0093] No. 21-23为第二处理液中使用硫酸将pH调节为低于7.0的例子,密着性降低。
- [0094] No. 24-26为第一处理液中使用pH调节剂等将pH调节为低于7的例子,密着性降低。
- [0095] No. 28、29为第二处理液中使用胺类以外的硅烷偶联剂,并且使用硫酸将pH控制在低于7.0的例子,密着性降低。
- [0096] No. 30为与本发明的方法顺序相反的例子,由于用第二处理液处理后,用第一处理液处理,密着性降低。
- [0097] No. 31为仅用第一处理液处理,未用第二处理液(胺类硅烷偶联剂和pH调节剂)处理的例子,密着性降低。
- [0098] No. 32为第二处理液中未添加胺类硅烷偶联剂而仅添加作为pH调节剂的二亚乙基三胺的例子,密着性降低。
- [0099] No. 33为第一处理液中未添加二醇醚而以10g/L的浓度添加作为pH调节剂的NaOH的例子,密着性降低。
- [0100] No. 34为仅用第二处理液处理,未用第一处理液(二醇醚和pH调节剂)处理的例子,密着性降低。
- [0101] No. 35为使用膨润处理通常使用的N-甲基-2-吡咯烷酮代替第一处理液比较例,密着性降低。
- [0102] 上述结果证实,为了确保期望的密着性,如本发明的规定那样,使用规定的处理液并以规定的顺序进行是有用的。