



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201823511 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：106133266

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 28 日

(51) Int. Cl. : C23C18/16 (2006.01)

C23C18/20 (2006.01)

H05K3/38 (2006.01)

(30) 優先權：2016/11/17 日本

2016-224208

(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)；

仲宣彦 NAKA, NOBUHIKO (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：0 共 25 頁

(54) 名稱

印刷配線基板之製造方法

(57) 摘要

本發明係提供進一步提高含有填料之絕緣樹脂基板與鍍膜之密合性的新穎之印刷配線基板的製造方法。本發明之製造方法為含有填料之絕緣樹脂基板經膨潤處理、粗化處理、還原處理後，進行無電解電鍍以製造印刷配線基板之方法中，前述還原處理後，無電解電鍍前，以含有由 $C_mH_{(2m+1)}-(OC_2H_4)_n-OH$ ($m=1 \sim 4$ 之整數， $n=1 \sim 4$ 之整數) 所表示之乙烯系乙二醇醚，及 $C_xH_{(2x+1)}-(OC_3H_6)_y-OH$ ($x=1 \sim 4$ 之整數， $y=1 \sim 3$ 之整數) 所表示之丙烯系乙二醇醚所成群中所選出之至少一種，pH 為 7 以上的第一處理液處理後，以含有胺系矽烷偶合劑，pH 為 7.0 以上的第二處理液處理的方法。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

印刷配線基板之製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係有關絕緣樹脂中含有填料之印刷配線基板的製造方法。

【先前技術】

[0002] 一般電子機器類等之領域泛用的印刷配線基板多半係由，將觸媒賦予絕緣樹脂基板後，進行無電解鍍銅等之無電解電鍍處理，必要時再電鍍銅等以電鍍處理液進行所製造。但因絕緣樹脂基板與銅之間未形成化學鍵，故無法期待絕緣樹脂基板與銅鍍膜之間具有高密合性。因此曾嘗試，藉由將膨潤處理後之絕緣樹脂基板浸漬於含有過錳酸鹽、鉻酸鹽等之氧化劑的粗化液中，使前述絕緣樹脂基板之表面粗化(蝕刻)形成錨狀，而提高絕緣樹脂基板與銅鍍膜之密合性的方法。上述粗化液也稱為去膠渣液，其係去除伴隨著印刷配線基板上形成且設置之多數孔部(例如接連複數導體相互間用之盲孔或通路，或形成電路用之電纜溝等)時，發生於孔部或基板表面之樹脂渣(膠渣)用。包含上述膨潤處理、粗化處理(利用氧化劑之蝕刻)，及溶解去除因粗化處理而發生於樹脂基板表面之殘渣(例如來自過錳酸鈉之氧化錳等)用之還原處理(也稱為中和處

理)、利用調節器之清淨化處理等一連串步驟的處理方法，稱為去膠渣處理方法。

[0003] 上述絕緣樹脂係藉由含有大量二氧化矽系填料等之填料而改善絕緣樹脂基板之機械特性及電特性，同時係藉由前述粗化處理時之錨效果而提升絕緣樹脂基板與鍍膜之密合性。

[0004] 但近年來隨著印刷配線基板之高機能化、高積體化而有先前之去膠渣處理無法充分確保與鍍膜之密合力的問題。因此例如專利文獻1曾提案，於基板表面實施矽烷偶合劑處理以提高與鍍膜之密合性的技術。

先前技術文獻

專利文獻

[0005]

專利文獻1：特開2006-219727號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

[0006] 本發明之目的為，提供可進一步提高含有填料之絕緣樹脂基板與鍍膜之密合性的新穎之印刷配線基板的製造方法。

解決課題之方法

[0007] 解決上述課題的本發明之印刷配線基板的製造方法如下所述。

[0008] 項 1

一種印刷配線基板之製造方法，其特徵為，含有填料之絕緣樹脂基板經膨潤處理、粗化處理、還原處理後，進行無電解電鍍以製造印刷配線基板之方法中，前述還原處理後，無電解電鍍前，以含有由 $C_mH(2m+1)-(OC_2H_4)_n-OH$ ($m=1\sim 4$ 之整數， $n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之乙烯系乙二醇醚，及 $C_xH(2x+1)-(OC_3H_6)_y-OH$ ($x=1\sim 4$ 之整數， $y=1\sim 3$ 之整數) 所表示之丙烯系乙二醇醚所成群中所選出之至少一種，且 pH 為 7 以上的第一處理液處理後，以含有胺系矽烷偶合劑，且 pH 為 7.0 以上的第二處理液處理。

[0009] 項 2

如上述項 1 所記載之製造方法，其中以前述第二處理液處理後，進行清淨化處理，再進行前述無電解電鍍。

發明之效果

[0010] 使用本發明之製造方法可得含有填料之絕緣樹脂基板與鍍膜具有優良密合性之印刷配線基板。

[0011] 又，本發明之技術不僅適用於配線基板之製造方法、利用堆疊法製造高密度多層配線基板上，也適用於例如製造晶圓水準 CSP (Chip Size 環氧 Package 或 Chip Scale 環氧 Package)，及 TCP (Tape Carrier Package) 等之多層配線層。

【實施方式】

[0012] 本發明者們針對於提供可製造與鍍膜具有良好密合性之印刷配線基板用的表面處理方法(去膠渣處理)重覆檢討、結果發現含有填料之絕緣樹脂基板經膨潤處理、粗化處理、還原處理(中和處理)後，進行無電解電鍍前(還原處理後，必要時再進行清淨化處理，但此時係指清淨化處理前)，進行下述二階段步驟具有效果，而完成本發明。

(1)第一處理步驟

以含有由 $C_mH(2m+1)-(OC_2H_4)_n-OH$ ($m=1\sim 4$ 之整數， $n=1\sim 4$ 之整數)所表示之乙烯系乙二醇醚，及 $C_xH(2x+1)-(OC_3H_6)_y-OH$ ($x=1\sim 4$ 之整數， $y=1\sim 3$ 之整數)所表示之丙烯系乙二醇醚所成群中所選出之至少一種，且pH為7以上之第一處理液處理的步驟。

(2)第二處理步驟

上述第一處理步驟後，以含有胺系矽烷偶合劑，且pH為7.0以上之第二處理液處理的步驟。

[0013] 本發明可得良好密合性，因此本發明之製造方法也可稱為，例如無電解電鍍方法，或提升基板與鍍膜之間的密合性之電鍍密合性提升方法。

[0014] 具體上將舉例如進行鍍銅以製造印刷配線基板之方法為例，使含有填料之絕緣樹脂基板進行膨潤處理、粗化處理、還原粗化處理所發生之氧化物用的還原處理(中和處理)、[必要時進行超音波處理，必要時進行清淨化處理(也稱為調節、清潔等)]、乾燥、軟蝕、酸洗、賦予

觸媒、無電解鍍銅、電解鍍銅以製造印刷配線基板時，於還原處理後且無電解電鍍前進行上述二階段步驟。或上述還原處理後另進行超音波處理、清淨化處理時，於超音波處理後且清淨化處理前進行上述二階段步驟。另可為上述還原處理後未進行超音波處理，但進行清淨化處理時，係於還原處理後且清淨化處理前進行上述二階段步驟。

[0015] 本發明中上述第一處理步驟所使用之第一處理液可單稱為乙二醇醚。又，含有填料之絕緣樹脂基板可單稱為絕緣樹脂基板或樹脂基板。

[0016] 如上述般本發明中於以矽烷偶合劑及胺化合物(第二處理液)處理之第二處理步驟前，進行以乙二醇醚(第一處理液)處理之第一處理步驟係重點，又，該順序相反係無法得到所希望之效果一事可由實施例欄得到證實。又，表雖未明示，但同時進行第一處理步驟與第二處理步驟時也無法得到所希望之效果。當然也證實僅進行第一處理步驟，或如前述專利文獻1般僅進行第二處理步驟也無法得到所希望之效果。又，本發明中控制第一處理液及第二處理液之各pH極為重要，超出該pH時確認無法得到所希望之效果。

[0017] 首先將說明本發明之特徵的上述步驟。

[0018]

(1)第一處理步驟

上述第一處理步驟中，係使用含有由 $C_mH(2m+1)-(OC_2H_4)_n-OH$ ($m=1\sim 4$ 之整數， $n=1\sim 4$ 之整數)所表示之乙

烯系乙二醇醚，及 $C_xH(2x+1)-(OC_3H_6)_y-OH$ ($x=1 \sim 4$ 之整數， $y=1 \sim 3$ 之整數) 所表示之丙烯系乙二醇醚所成群中所選出之至少一種，pH 為 7 以上之第一處理液。

[0019] 上述乙二醇醚為有機溶劑之一種，例如作為塗料、油墨等之溶劑用。乙二醇醚係包含，例如以乙二醇為基礎之乙二醇系 (E.O. 系)、以丙二醇為基礎之丙二醇系 (P.O. 系) 等。本發明者們發現，上述 E.O. 系及 P.O. 系之乙二醇醚中特別是使用下述式 (1) 所表示之乙烯系乙二醇醚，及下述式 (2) 所表示之丙烯系乙二醇醚時，可明顯提升絕緣樹脂基板與鍍膜之密合性。詳細理由雖不明確，但推斷藉由使用上述乙二醇醚可提升浸透性，而有效使處理液浸透於填料與樹脂之間。

$C_mH(2m+1)-(OC_2H_4)_n-OH$ ($m=1 \sim 4$ 之整數， $n=1 \sim 4$ 之整數) ... (1)

$C_xH(2x+1)-(OC_3H_6)_y-OH$ ($x=1 \sim 4$ 之整數， $y=1 \sim 3$ 之整數) ... (2)

[0020] 上述式 (1) 所表示之乙烯系乙二醇醚如，乙二醇甲基醚 ($n=1$ ， $m=1$)、乙二醇乙基醚 ($n=1$ ， $m=2$)、乙二醇丙基醚 ($n=1$ ， $m=3$)、乙二醇丁基醚 ($n=1$ ， $m=4$)、二乙二醇甲基醚 ($n=2$ ， $m=1$)、二乙二醇乙基醚 ($n=2$ ， $m=2$)、二乙二醇丙基醚 ($n=2$ ， $m=3$)、二乙二醇丁基醚 ($n=2$ ， $m=4$)、三乙二醇甲基醚 ($n=3$ ， $m=1$)、三乙二醇乙基醚 ($n=3$ ， $m=2$)、三乙二醇丙基醚 ($n=3$ ， $m=3$)、三乙二醇丁基醚 ($n=3$ ， $m=4$)、四乙二醇甲基醚 ($n=4$ ， $m=1$)、四乙二醇乙基醚 ($n=4$ ，

$m=2$)、四乙二醇丙基醚 ($n=4$ ， $m=3$)、四乙二醇丁基醚 ($n=4$ ， $m=4$)。

[0021] 又，上述式(2)所表示之丙烯系乙二醇醚如，丙二醇甲基醚 ($x=1$ ， $y=1$)、丙二醇乙基醚 ($y=1$ ， $x=2$)、丙二醇丙基醚 ($y=1$ ， $x=3$)、丙二醇丁基醚 ($y=1$ ， $x=4$)、二丙二醇甲基醚 ($y=2$ ， $x=1$)、二丙二醇乙基醚 ($y=2$ ， $x=2$)、二丙二醇丙基醚 ($y=2$ ， $x=3$)、二丙二醇丁基醚 ($y=2$ ， $x=4$)、三丙二醇甲基醚 ($y=3$ ， $x=1$)、三丙二醇乙基醚 ($y=3$ ， $x=2$)、三丙二醇丙基醚 ($y=3$ ， $x=3$)、三丙二醇丁基醚 ($y=3$ ， $x=4$)。

[0022] 又，上述式(1)、(2)所表示之乙二醇醚中丙基、丁基可為直鏈狀或支鏈狀。

[0023] 其中就進一步提升密合性等，乙二醇醚較佳為上述式(1)所表示之乙烯系乙二醇丁基醚，更佳為二乙二醇丁基醚(例如二乙二醇-單-n-丁基醚等)。

[0024] 本發明中上述式(1)、(2)所表示之乙二醇醚可單獨使用，或二種以上併用。併用例如，使用二種以上之上述式(1)所表示之乙二醇醚例、使用二種以上之上述式(2)所表示之乙二醇醚例、使用二種以上之上述式(1)所表示之乙二醇醚與上述式(2)所表示之乙二醇醚例。

[0025] 上述第一處理液需為，將最終之pH範圍控制於7以上。如後述實施例欄所證實般，上述pH低於7時將無法有效發揮所希望之效果。pH較佳為9以上，又以pH為10以上較佳，更佳為pH為12以上。又，上述pH之上限就考

量相對於基板之損害等，較佳約為14以下。

[0026] 上述第一處理液為，含有將pH控制於7以上用之pH調整劑。本發明所使用之pH調整劑種類可為將pH調整為上述範圍之物，無特別限定，例如二伸乙基三胺等之胺化合物；NaOH等之鹼溶液。相對於第一處理液全量，pH調整劑之含量會依所使用之乙二醇及pH調整劑種類等而相異，例如pH調整劑係使用上述二伸乙基三胺時，較佳約為3g/L以上、50g/L以下，更佳為5g/L以上、30g/L以下。

[0027] 上述第一處理液為，含有前述乙二醇醚及pH調整劑，殘部為水。又，本發明之上述第一處理液中不含氟化合物及表面活性劑。既使添加該等也無法提升上述效果。

[0028] 又，以上述乙二醇醚、pH調整劑與水之合計量(另外含有其他成分時加入該其他成分之合計量)作為「第一處理液全量」時，相對於上述第一處理液全量之上述乙二醇醚的含量(單獨含有時為單獨含量，含有二種以上時為合計量)較佳為30g/L以上、800g/L以下，更佳為50g/L以上、600g/L以下。低於上述下限時將無法有效發揮乙二醇醚之添加效果，而降低電鍍密合性。又，超過上述上限時，既使添加也會因乙二醇醚之添加效果飽和，而無益於經濟面。

[0029] 上述第一處理步驟中，係使用上述第一處理液處理還原處理後之基板。具體上相對於還原處理後之基

板較佳為含浸上述第一處理液。浸漬條件較佳如，以溫度：50~90℃、時間：1~20分鐘之條件進行。

[0030]

(2)第二處理步驟

上述第一處理步驟後，以含有胺系矽烷偶合劑、pH為7.0以上之第二處理液處理。又，第一處理步驟與第二處理步驟之間隔無特別限定。例如可於第一處理步驟後，馬上進行第二處理步驟，或第一處理步驟後放置一定時間，再進行第二處理步驟。

[0031] 上述第二處理液所使用之胺系矽烷偶合劑係指，下述一般式所表示之矽烷偶合劑中Y=胺基之物。式中，X係指烷氧基、乙醯氧基、氯原子等。胺系矽烷偶合劑為，分子內同時含有可與有機材料反應鍵結之官能基Y(胺基)，與可與無機材料反應鍵結之官能基X，其係藉由水解使所生成之矽烷醇與無機材料反應鍵結。



[0032] 本發明所使用之胺系矽烷偶合劑如，3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷之鹽酸鹽等。

[0033] 上述第二處理液需為，將最終之pH控制於7.0

以上。如後述實施例欄所證實般，上述pH低於7.0時將無法有效發揮所希望之效果。pH較佳為9以上，更佳為pH為10以上。又，上述pH之上限就考量相對於基板之損害等，大約為14以下。

[0034] 上述第二處理液為，含有將pH控制於7.0以上用之pH調整劑。本發明所使用之pH調整劑種類可為將pH調整為上述範圍之物，無特別限定，例如前述第一處理液所使用之pH調整劑。

[0035] 上述第二處理液為，含有上述胺系矽烷偶合劑及pH調整劑，殘部為水。

[0036] 又，以上述胺系矽烷偶合劑、pH調整劑與水之合計量(另含有其他成分時加入該其他成分之合計量)作為「第二處理液全量」時，相對於上述第二處理液全量之上述胺系矽烷偶合劑的含量(單獨含有時為單獨之含量，含有二種以上時為合計量)較佳為3g/L以上、500g/L以下，更佳為5g/L以上、300g/L以下。低於上述之下限時將無法有效發揮胺系矽烷偶合劑之添加效果，而降低電鍍密合性。又，超過上述之上限時既使添加也會因胺系矽烷偶合劑之添加效果飽和，而無益於經濟面。

[0037] 上述第二處理步驟為，處理上述第一處理步驟處理後之基板。具體上相對於上述處理後之基板較佳為，含浸上述第二處理液。浸漬條件較佳如，以溫度：40～80℃、時間：1～20分鐘之條件進行。

[0038] 本發明之印刷配線基板的製造方法為，特徵

係進行前述二階段處理步驟，除此之外的步驟可採用本發明之技術領域中一般採用的一般方法，無特別限定。具體例如下所述。

[0039] 首先準備含有填料之絕緣樹脂基板。本發明所使用之絕緣樹脂可為一般去膠渣處理等所使用之物，無特別限定，例如廣泛作為電絕緣樹脂用之環氧樹脂以外，尚可舉出醯亞胺樹脂、苯酚甲醛樹脂、酚醛清漆樹脂、三聚氰胺樹脂、聚苯醚樹脂、雙馬來醯亞胺-三嗪樹脂、矽氧烷樹脂、馬來醯亞胺樹脂、聚醚醚酮樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醚砜等。當然不限定為此，除此之外可使用例如以任意比例混合由前述樹脂中所選出之二種以上之樹脂所生成的樹脂等。

[0040] 本發明所使用之填料代表物如二氧化矽系填料。二氧化矽系填料適用於提升絕緣樹脂基板之機械特性、電特性等，同時可藉由粗化處理時之錨效果而賦予提升絕緣樹脂基板與鍍膜之密合性。

[0041] 其次相對於上述含有填料之絕緣樹脂基板進行膨潤處理。藉由膨潤處理可使其後步驟之粗化處理中易粗化基板表面。上述膨潤處理所使用之膨潤液如，N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、 γ -丁內酯、乙二醇單丁基醚等。膨潤處理較佳係以，將含有填料之絕緣樹脂基板浸漬於約60~90℃程度之溫度的上述膨潤液中10~30分鐘之方式進行。

[0042] 其次水洗經膨潤處理後的含有填料之絕緣樹

脂基板，再粗化處理(蝕刻)基板表面。上述粗化處理所使用之蝕刻液如，過錳酸鈉、過錳酸鉀、鉻酸鈉、鉻酸鉀等之氧化劑。粗化處理係以，使前述水洗後的含有填料之絕緣樹脂基板接觸上述蝕刻液之鹼溶液的方式進行。接觸方法如浸漬等。具體上較佳如，50~80℃程度之溫度下接觸1~10分鐘而使樹脂表面粗化。

[0043] 由此使樹脂基板之表面粗化後，進行還原處理。上述還原處理所使用之還原劑可為粗化處理後，一般還原處理所使用之還原劑，無特別限定，例如過氧化氫、硫酸羥基銨、乙醛酸；硫酸羥基胺、伸乙基二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、單乙醇胺、二乙醇胺、伸乙基二胺四乙酸、氰基三乙酸等之各種胺系化合物等。

[0044] 其次於必要時可進行超音波處理，藉此可進一步提高填料之去除效果，而進一步提升密合性。超音波之處理條件較佳如，將周波數控制於20~200kHz之範圍。更佳為24~100kHz。周波數低於上述下限時將無法有效發揮上述效果。又，周波數超過上限時會增加相對於基板之損害。又超音波之照射時間較佳為，控制於約10秒~10分鐘之範圍。照射時間未達10秒時將無法發揮上述效果。又，照射時間超過10分鐘時，相對於內層金屬會有過度蝕刻之疑慮。

[0045] 其後進行前述二階段處理步驟。

[0046] 又，上述二階段處理步驟後可進行清淨化處

理。

[0047] 藉由上述清淨法清潔樹脂基板時，可去除樹脂基板表面之灰塵等而使表面清淨化，同時可將水潤濕性賦予樹脂基板，因此可進一步提升與其後步驟所形成之鍍膜的密合性。上述清淨化處理所使用之溶液的種類無特別限定，例如至少含有非離子表面活性劑及陽離子表面活性劑雙方之清潔調整劑等。具體上較佳為，將實施上述表面處理後之樹脂基板浸漬於30~70℃之清潔及調節劑中1~10分鐘。

[0048] 如上述實施電鍍前處理後，實施電鍍處理。電鍍處理之方法無特別限定，例如可採用半添加法、全加法等一般所使用之方法形成鍍膜。電鍍處理之詳細內容可參考例如前述專利文獻1、及特開2015-71821號公報所記載等。

[0049] 下面將詳細說明使用全加法之電鍍處理方法。又，以下係舉形成銅鍍膜之例進行說明，但鍍膜之種類非限定於銅鍍膜，可為鎳等之其他金屬鍍膜。又，可不用全加法之電鍍處理，而係使用半添加法，藉由電鍍形成鍍膜。

[0050] 進行前述膨潤處理、粗化處理、還原處理、二階段處理步驟，及必要時之清淨化處理。

[0051] 其次將觸媒賦予形成電路圖型之樹脂基板的表面。上述賦予觸媒時所使用之觸媒種類可為一般所使用之物，無特別限定，例如可使用含有二價鈀離子(Pd^{2+})之

觸媒液；含有氯化鈀 ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化亞錫 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)與鹽酸 (HCl)之混合液等。上述混合溶液之濃度較佳為控制於例如 Pd 濃度：100 ~ 300mg/L、Sn 濃度：10 ~ 20g/L、HCl 濃度：150 ~ 250mL/L 之範圍。藉由將絕緣樹脂基板浸漬於例 30 ~ 40°C 之溫度的該類觸媒液中 1 ~ 3 分鐘，首先使樹脂基板表面吸附 Pd-Sn 膠體。其次常溫條件下，浸漬於例如 50 ~ 100mL/L 之硫酸或鹽酸所形成的催化劑(促進劑)中進行觸媒活性化。藉由該觸媒活性化處理而去除錯合物之錫後，可形成鈀吸附粒子成為最終之鈀觸媒，以促進其後利用無電解鍍銅時銅的析出。另外可以氫氧化鈉或氨溶液作為催化劑用。又，相對於該樹脂基板賦予觸媒時，先實施使用調節液或預浸液之前處理，可進一步提高樹脂基板與銅鍍膜之密合性，另外可實施使相對於樹脂基板表面之觸媒的適應性良好之前處理。

[0052] 其次如上述將觸媒賦予絕緣樹脂基板後，可適當形成所希望之電路圖型用的耐鍍劑。即，於其後步驟係形成可遮蔽構成電路圖型之銅鍍膜被析出之部位以外的抗蝕圖型。該抗蝕圖型可藉由結束電鍍處理後之蝕刻操作等而剝離去除，或電鍍處理後未剝離去除下具有耐焊錫用之機能。耐鍍劑之形成方法可使用已知之方法。

[0053] 形成耐鍍劑後藉由無電解電鍍法而析出銅鍍膜，可形成電路圖型。又，藉由無電解電鍍法析出銅鍍膜時於形成耐鍍劑後，例如可使用 10% 硫酸及還原劑，使附著於樹脂基板表面之觸媒的鈀吸附粒子還原而使觸媒活性

化，以提升樹脂基板上銅析出。

[0054] 具體上上述無電解鍍銅時所使用之鍍浴可使用，例如含有作為錯合劑用之EDTA的鍍浴。上述無電解銅鍍浴之組成一例如，可使用含有硫酸銅(10g/L)、EDTA(30g/L)，藉由氫氧化鈉將pH調整為約12.5程度之無電解銅鍍浴。又，可使用利用羅歇爾鹽作為錯合劑之無電解銅鍍浴。藉由將絕緣樹脂基板浸漬於，例如60~80°C之溫度的該無電解銅鍍浴中30~600分鐘，可形成銅鍍膜。又，例如多層配線基板中形成與底層導通用之導通孔等時，充分攪拌液體時可將離子充分供給導通孔。攪拌方法無特別限定，例如適用藉由空氣攪拌、唧筒循環等之攪拌等方法。

[0055] 又，該電鍍處理為了更進一步提升與絕緣樹脂基板密合，可實施二階段電鍍。即，可於樹脂基板上進行形成底層鍍膜之第一次電鍍處理後，於所形成之底層鍍膜上進行形成膜厚比底層鍍膜厚的具有厚度之鍍膜的二次電鍍處理再形成電路圖型。特別是第一電鍍處理時，其內部應力方向不同於第二次電鍍處理所形成之具有厚度的鍍膜之內部應力方向；換言之其內部應力為，朝第二次電鍍處理所形成之具有厚度的鍍膜之內部應力的相反方向，一般可使用形成具有拉伸內部應力之底層鍍膜用的無電解鍍浴進行電鍍處理。

[0056] 本申請書係基於2016年11月17日所申請之日本專利申請第2016-224208號主張優先權利益。又，為了

參考，本申請書援用2016年11月17日所申請之日本專利申請第2016-224208號之說明書的全部內容。

實施例

[0057] 下面將舉實施例更具體說明本發明，但本發明非限制為下述實施例，又，可於符合前後述要旨之範圍內進行變更再實施，該等均包含於本發明之技術範圍。

[0058]

實施例 1

本實施例係使用表1所記載之第一處理液及第二處理液製作下述試料。又，表1中，第一處理液係使用2~20g/L之NaOH作為pH調整劑將pH調整為7以上，又，pH低於7之物係以硫酸作為pH調整劑。又，第二處理液係使用二伸乙基三胺作為pH調整劑將pH調整為7.0以上，pH低於7.0之物係以硫酸作為pH調整劑。

[0059] 具體為，首先使用將太陽油墨製造股份公司製之感光性樹脂(PVI-1EL100)層壓所得的樹脂基板，依表2所記載之順序進行膨潤、粗化、中和(還原)、超音波處理(周波數28KHz)、表1所記載之二階段處理、乾燥、清潔調節(清淨化處理)處理。此時表面粗糙度Ra為0.45 μm 。其次進行軟蝕、酸洗，再藉由賦予觸媒步驟(預浸、活化、還原、催化)而賦予Pd觸媒後，實施無電解鍍銅，乾燥後形成厚0.8 μm 之鍍膜。又，進行乾燥、熱處理、清潔及酸洗，再以2.5A/dm²之條件進行銅電鍍，形成厚25 μm 之銅鍍

膜。其後進行防變色處理、乾燥及熱處理，製作試料。

[0060] 使用由此製作之試料，以下述方法測定鍍膜與絕緣樹脂基板之密合強度。

[0061]

(測定鍍膜與絕緣樹脂基板之密合強度)

於上述試料上深切幅寬1cm後，基於JIS-C5012「8.5電鍍密合性」所記載之方法進行90°剝離試驗，測定撕剝強度。撕剝強度係使用島津製作所製AUTOGRAPH AGS-X測定。

[0062] 該等結果併記於表1。

[0063]

[表1A]

試驗 No.	第一處理液										A				密合性 撕剝強度
	乙二醇醚		濃度	n及y	m及x	pH調整劑之濃度		pH	矽烷偶合劑		濃度	pH調整劑	pH		
	分類	種類				NaOH	硫酸		種類	矽烷					
			種類	濃度											
1	乙二醇系	乙二醇單甲基醚	150g/L	1	1	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	544gf/cm		
2		乙二醇單丙基醚	150g/L	1	3	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	520gf/cm		
3		乙二醇單-n-丁基醚	150g/L	1	4	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	510gf/cm		
4		二乙二醇單-n-丁基醚	100g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	550gf/cm		
5		二乙二醇單-n-丁基醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.2	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	10g/L	二仲乙基三胺	10.8	533gf/cm		
6		二乙二醇單-n-丁基醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	580gf/cm		
7		二乙二醇單-n-丁基醚	150g/L	2	4	5g/L	-	12.5	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	561gf/cm		
8		二乙二醇單-n-丁基醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	30g/L	二仲乙基三胺	10.5	560gf/cm		
9		二乙二醇單-n-丁基醚	300g/L	2	4	10g/L	-	13.0	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	575gf/cm		
10		二乙二醇單-n-丁基醚	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	512gf/cm		
11		二乙二醇單-n-丁基醚	150g/L	2	4	20g/L	-	13.5	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	565gf/cm		
12		三乙二醇單乙基醚	150g/L	3	2	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	524gf/cm		
13		三乙二醇單-n-丁基醚	150g/L	3	4	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	520gf/cm		
14		四乙二醇單甲基醚	150g/L	4	1	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	533gf/cm		
15	丙二醇系	丙二醇單甲基醚	150g/L	1	1	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	540gf/cm		
16		丙二醇單乙基醚	150g/L	1	2	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	526gf/cm		
17		丙二醇單丙基醚	150g/L	1	3	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	549gf/cm		
18		二丙二醇單甲基醚	150g/L	2	1	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	521gf/cm		
19		三丙二醇單甲基醚	150g/L	3	1	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	531gf/cm		

[0064]

[表1B]

試驗 No.	第一處理液						第二處理液						密合性	
	分類	乙二醇醯		n及y	m及x	pH調整劑之濃度		pH	矽烷偶合劑		濃度	pH調整劑	pH	撕剝強度
		種類	濃度			NaOH	硫酸		種類	濃度				
20		二乙二醇單-n-丁基醯	20g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	345gf/cm	
21		二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	2g/L	-	11.9	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	硫酸	5.5	339gf/cm	
22		二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	2g/L	-	11.9	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	硫酸	6.5	455gf/cm	
23		二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	硫酸	1.5	420gf/cm	
24	乙二醇系	二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	-	5g/L	1.5	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	130gf/cm	
25		二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	-	-	4.9	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	189gf/cm	
26		二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	1g/L	1g/L	5.9	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	446gf/cm	
27		二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	10g/L	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	2g/L	二仲乙基三胺	10.9	380gf/cm
28		二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	10g/L	10g/L	-	13.1	3-環氧丙基丙基三甲氧基矽烷	20g/L	硫酸	1.5	413gf/cm
29		二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	10g/L	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	硫酸	1.5	348gf/cm
30*		二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	10g/L	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	234gf/cm
31		二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	10g/L	10g/L	-	13.1	-	-	-	-	135gf/cm
32		二乙二醇單-n-丁基醯	150g/L	2	4	10g/L	10g/L	-	13.1	-	-	二仲乙基三胺	11.1	140gf/cm
33		-	-	-	-	-	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	285gf/cm
34	-	-	-	-	-	-	-	-	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	255gf/cm	
35	N-甲基-2-吡咯烷酮	-	150g/L	-	-	10g/L	-	13.1	3-胺基丙基三乙氧基矽烷	20g/L	二仲乙基三胺	10.8	400gf/cm	

註: 試驗No. 30* 為, 第二處理液處理後, 以第一處理液處理之例。

[0065]

[表2]

步驟	藥品名	濃度	處理溫度 (°C)	處理時間(分)
膨潤	上村工業(股)製APUDS MDS-37	500mL/L	60	5
粗化	上村工業(股)製MDE-40	100mL/L	80	15
	上村工業(股)製ELC-SH	140mL/L		
中和	上村工業(股)製MDN-62	100mL/L	45	5
	上村工業(股)製MDN-AD	150mL/L		
超音波處理			25	5
第一處理液	參考表1		80	10
第二處理液	參考表1		60	10
乾燥				
清潔調節	上村工業(股)製THRU-CUP MCD-PL	50mL/L	40	5
軟蝕	過硫酸鈉	100g/L	25	1
	硫酸	100g/L		
酸洗	硫酸	100g/L	25	1
賦予觸媒	預浸	上村工業(股)製AIRU-CUP MDP-2	25	2
		硫酸		
	活化	上村工業(股)製AIRU-CUP MAT-SP	40	5
		1N-NaOH		
	還原	上村工業(股)製AIRU-CUP MAB-4-A	35	3
		上村工業(股)製AIRU-CUP MAB-4-C		
		上村工業(股)製AIRU-CUP MRD-2-C		
催化	上村工業(股)製THRU-CUP MEL-3-A	50mL/L	25	1
無電解鍍銅	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-2N	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	上村工業(股)製THRU-CUP MSC-3-A	100mL/L	40	5
酸洗	硫酸	100g/L	25	1
銅電鍍	上村工業(股)製THRU-CUP ETN (2.5A/dm ²)		25	45(25um)
防變色	上村工業(股)製AHRU-CUP AT-21	1mL/L	25	1
乾燥				
熱處理			180	60

[0066] 藉由表1的考察結果如下所述。

[0067] 首先No.1~19為使用包含二階段處理步驟之方法的本發明例，無論乙二醇系(No.1~14)或丙二醇系(No.15~19)中任一種，撕剝強度均為500gf/cm以上，與鍍膜具有優良密合性。

[0068] 又，No.20為乙二醇(第一處理液)中乙二醇醚濃度較低之參考例，密合性較低。

[0069] 同樣地No.27為矽烷偶合劑(第二處理液)濃度較低之參考例，密合性較低。

[0070] 相對地，使用無法符合本發明任一要件之處理液的下述比較例均有不適宜。

[0071] No.21~23為第二處理液中使用硫酸使調整後之pH未達7.0之例，密合性較低。

[0072] No.24~26為第一處理液中使用pH調整劑等使調整後之pH未達7之例，密合性較低。

[0073] No.28、29為第二處理液中使用胺系以外之矽烷偶合劑，且使用硫酸控制之pH未達7.0之例，密合性較低。

[0074] No.30為與本發明之方法與順序相反之例，因係於第二處理液處理後，以第一處理液處理，故密合性較低。

[0075] No.31為僅以第一處理液處理，未以第二處理液(胺系矽烷偶合劑及pH調整劑)處理之例，密合性較低。

[0076] No.32為第二處理液中未添加胺系矽烷偶合劑

而僅添加pH調整劑二伸乙基三胺之例，密合性較低。

[0077] No.33為第一處理液中未添加乙二醇醚而添加10g/L之濃度的pH調整劑NaOH之例，密合性較低。

[0078] No.34為僅以第二處理液處理，未以第一處理液(乙二醇醚及pH調整劑)處理之例，密合性較低。

[0079] No.35為使用一般膨潤處理所使用之N-甲基-2-吡咯烷酮取代第一處理液之比較例，密合性較低。

[0080] 由該等結果證實，為了確保所希望之密合性，依本發明所規定般，使用一定處理液及以一定順序進行具有效果。



201823511

【發明摘要】

【中文發明名稱】

印刷配線基板之製造方法

【中文】

本發明係提供進一步提高含有填料之絕緣樹脂基板與鍍膜之密合性的新穎之印刷配線基板的製造方法。本發明之製造方法為含有填料之絕緣樹脂基板經膨潤處理、粗化處理、還原處理後，進行無電解電鍍以製造印刷配線基板之方法中，前述還原處理後，無電解電鍍前，以含有由 $C_mH(2m+1)-(OC_2H_4)_n-OH$ ($m=1\sim 4$ 之整數， $n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之乙烯系乙二醇醚，及 $C_xH(2x+1)-(OC_3H_6)_y-OH$ ($x=1\sim 4$ 之整數， $y=1\sim 3$ 之整數) 所表示之丙烯系乙二醇醚所成群中所選出之至少一種，pH為7以上的第一處理液處理後，以含有胺系矽烷偶合劑，pH為7.0以上的第二處理液處理的方法。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種印刷配線基板之製造方法，其為含有填料之絕緣樹脂基板經膨潤處理、粗化處理、還原處理後，進行無電解電鍍以製造印刷配線基板之方法，其特徵為：

前述還原處理後，無電解電鍍前，

以含有由 $C_mH(2m+1)-(OC_2H_4)_n-OH$ ($m=1\sim 4$ 之整數， $n=1\sim 4$ 之整數) 所表示之乙烯系乙二醇醚，及 $C_xH(2x+1)-(OC_3H_6)_y-OH$ ($x=1\sim 4$ 之整數， $y=1\sim 3$ 之整數) 所表示之丙烯系乙二醇醚所成群中所選出之至少一種，且 pH 為 7 以上之第一處理液處理後，以含有胺系矽烷偶合劑，且 pH 為 7.0 以上之第二處理液處理。

【第2項】

如請求項 1 之製造方法，其中以前述第二處理液處理後，進行清淨化處理，再進行前述無電解電鍍。