



(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 202233414 A

(43) 公開日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：110140952 (22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 03 日

(51) Int. Cl. : *B32B15/08 (2006.01)* *H05K3/12 (2006.01)*
H05K3/18 (2006.01) *H05K3/24 (2006.01)*
H05K1/05 (2006.01) *H05K1/09 (2006.01)*

(30) 優先權：2020/11/05 日本 JP2020-184974

(71) 申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)
日本

(72) 發明人：深澤憲正 FUKAZAWA, NORIMASA (JP) ; 村川昭 MURAKAWA, AKIRA (JP) ;
白髮潤 SHIRAKAMI, JUN (JP)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 58 頁

(54) 名稱

印刷配線板之製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種兩面連接用之平面狀半加工工法用積層體、及使用其之印刷配線板，該兩面連接用之平面狀半加工工法用積層體無需利用鉻酸或過錳酸進行表面粗化，無需利用鹼來形成表面改質層等，且不使用真空裝置，即可形成具有基材與導體電路之高密接性、底切較少、設計再現性良好，且具有作為電路配線良好之矩形截面形狀的配線。

本發明人等發現，藉由使用對在絕緣性基材 (A) 之兩表面上積層有導電性銀粒子層 (M1) 之積層體之連接兩面之貫通孔，賦予鈹、導電性聚合物、碳中之任一種而使其導電化之方法，可形成以下之經兩面連接之印刷配線板，從而完成了本發明；該印刷配線板具有基材與導體電路之高密接性、底切較少、設計再現性良好，且具有作為電路配線良好之矩形截面形狀。

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 半加成工法用積層體及使用其之印刷配線板

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種兩面連接用之平面狀半加成工法用積層體、及使用其之印刷配線板，該兩面連接用之平面狀半加成工法用積層體無需利用鉻酸或過錳酸進行表面粗化，無需利用鹼來形成表面改質層等，且不使用真空裝置，即可形成具有基材與導體電路之高密接性、底切較少、設計再現性良好，且具有作為電路配線良好之矩形截面形狀的配線。

本發明人等發現，藉由使用對在絕緣性基材（A）之兩表面上積層有導電性銀粒子層（M1）之積層體之連接兩面之貫通孔，賦予鈰、導電性聚合物、碳中之任一種而使其導電化之方法，可形成以下之經兩面連接之印刷配線板，從而完成了本發明；該印刷配線板具有基材與導體電路之高密接性、底切較少、設計再現性良好，且具有作為電路配線良好之矩形截面形狀。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 半加成工法用積層體及使用其之印刷配線板

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於將基材兩面進行電性連接之平面狀之半加成工法用積層體及使用其之印刷配線板。

【先前技術】

【0002】 印刷配線板係於絕緣性基材之表面形成有電路圖案金屬層者。近年來，隨著電子機器產品之小型化、輕量化要求不斷提高，印刷配線板（膜）之薄型化、及電路配線之高精細化要求亦日益提高。以往，作為製造電路配線之方法，業界廣泛使用減成法，該方法係於形成於絕緣性基材上之銅層之表面形成電路圖案形狀之蝕刻抗蝕劑，對無需電路之部分之銅層進行蝕刻，藉此形成銅配線。然而，減成法中，配線邊緣部分之銅容易殘留，當配線間距離因電路配線之高密度化而變短時，存在短路或缺乏配線間之絕緣可靠性等問題。又，若為了防止短路，或為了提高絕緣可靠性而進一步進行蝕刻，則蝕刻液會包繞抗蝕劑下部而致使側面蝕刻進行，結果存在配線寬度方向變細之問題。尤其於混合存在配線密度不同之區域時，存在於配線密度較低之區域之微細配線亦有若進行蝕刻則會消失等問題。進而，藉由減成法所獲得之配線之截面形狀非矩形，而成為邊緣向基材側延展之梯形或三角形之形狀，因此成為寬度在厚度方向不同之配線，作為電氣傳輸路徑而言亦存在問題。

【0003】 作為解決該等問題並製作微細配線電路之方法，業界提出了一種半加成法。於半加成法中，預先於絕緣性基材上形成導電性晶種層，再於該晶種

層上之非電路形成部形成鍍覆抗蝕劑。經由導電性晶種層以電鍍方式形成配線部後，將抗蝕劑剝離，去除非電路形成部之晶種層，藉此形成微細配線。根據該方法，由於使鍍層沿著抗蝕劑之形狀析出，故而可使配線之截面形狀成為矩形，又，不論圖案之疏密如何，均可使目標寬度之配線析出，因此適於形成微細配線。

【0004】 於半加成法中，已知一種藉由使用鈀觸媒之無電解鍍銅、或無電解鍍鎳而於絕緣性基材上形成導電性晶種層之方法。關於該等方法，例如於使用增層膜之情形時，為了確保膜基材與鍍銅膜之密接性，而進行被稱為除膠渣（desmear）粗化之使用過錳酸等烈性藥劑之基材表面粗化，自所形成之空隙中形成鍍膜，藉此利用定錨效應（anchor effect）而確保絕緣性基材與鍍膜之密接性。然而，若對基材表面進行粗化，則存在難以形成微細配線，又，高頻傳輸特性劣化等問題。因此，業界研究了減小粗化之程度，但於低粗化之情形時，存在無法獲得所形成之配線與基材間之所需密接強度之問題。

【0005】 另一方面，亦已知一種於聚醯亞胺膜上實施無電解鍍鎳而形成導電晶種之技術。於該情形時，藉由將聚醯亞胺膜浸漬於強鹼，而使表層之醯亞胺環開環，使膜表面變得親水性化，同時形成供水滲透之改質層，使鈀觸媒滲透至該改質層中，進行無電解鍍鎳，藉此形成鎳之晶種層（例如參照專利文獻1）。於該技術中，藉由自聚醯亞胺最表層之改質層中形成鍍鎳層而獲得了密接強度，但該改質層處於已使醯亞胺環開環之狀態，因此存在以下問題，即，膜表層成為在物理性、化學性方面脆弱之結構。

【0006】 相對於此，作為不進行表面粗化、或不於表層形成改質層之方法，亦已知一種藉由濺鍍法而於絕緣性基材上形成鎳、或鈦等導電性晶種之方法（例如參照專利文獻2）。該方法雖然能夠於不使基材表面粗化之情況下形成晶種層，但存在下述問題，亦即，需要使用昂貴之真空裝置，需要較大之初始投資，基材尺寸或形狀受限，生產性較低且步驟繁雜等。

【0007】 作為解決濺鍍法之問題之方法，業界提出了一種利用含有金屬粒子之導電性油墨之塗布層作為導電性晶種層之方法（例如參照專利文獻3）。據載，該技術為以下技術：於由膜或片所構成之絕緣性基材上，塗布分散有粒徑為1~500 nm之金屬粒子之導電性油墨，進行熱處理，藉此將上述所塗布之導電性油墨中之金屬粒子作為金屬層固定於絕緣性基材上而形成導電晶種層，進而於該導電晶種層上進行鍍覆。

【0008】 於專利文獻3中，提出了藉由半加成法來形成圖案，據實施例記載，塗布分散有銅粒子之導電性油墨，並進行熱處理而形成銅導電晶種層，將形成有該導電晶種層之基材用作半加成工法用基材，於導電晶種層上形成感光性抗蝕劑，經過曝光、顯影，以電鍍銅之方式使圖案形成部之膜厚增加，將抗蝕劑剝離後，對銅導電晶種層進行蝕刻而加以去除。又，於先前研究之藉由半加成工法而形成印刷配線板之情形時，將「在絕緣性基材上設置有較薄之銅箔或鍍銅膜作為導電性晶種之基材」用作半加成工法用基材。

如此，如銅導電性晶種層與銅電路圖案之組合般，導電性晶種層與電路圖案導電層由同種金屬形成之情形時，在去除非圖案形成部之導電性晶種層時，電路圖案導電層亦同時被蝕刻，因此得知電路圖案變得又細又薄，且電路導電層之表面粗糙度亦變大，其等成為在製造高密度配線、高頻傳輸用配線時所應解決之問題。

針對該等問題，本發明人等發明了一種技術，其係於絕緣性基材之表面上形成導電性銀粒子層，將該形成有導電性銀粒子之基材用作半加成工法用基材，藉此於晶種層蝕刻步驟中不會發生電路圖案變細或薄膜化，而形成設計再現性良好且具有平滑電路層表面之印刷配線板。（非專利文獻1、2）

該技術不僅能夠於單面形成電路，且亦能夠於兩面形成電路，但為了將兩面之電路加以連接，而在絕緣性基材之兩面具有導電性銀粒子層之半加成工法用

基材形成孔來進行兩面連接時，若採用以往使用之藉由無電解鍍銅法進行之兩面電性連接步驟，則會於銀粒子層（M1）上形成鍍銅膜，從而電路圖案形成用之導電性晶種層成為銅層，因此如上所述，晶種層蝕刻步驟中之電路圖案變細或薄膜化成為問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】 [專利文獻1]國際公開第2009/004774號

[專利文獻2]日本特開平9-136378號公報

[專利文獻3]日本特開2010-272837號公報

[非專利文獻1]村川昭、深澤憲正、富士川亘、白髮潤：“利用以銀奈米粒子為基底之半加成法之銅圖案形成技術”，第28次微電子學研討會論文集，pp285-288，2018.

[非專利文獻2]村川昭、新林昭太、深澤憲正、富士川亘、白髮潤：“利用以銀為晶種層之半加成法之銅配線形成”，第33次電子安裝學會春季講演大會論文集，11B2-03，2019.

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0010】 本發明所欲解決之課題在於：提供一種兩面連接用之平面狀半加成工法用積層體、及使用其之印刷配線板，該兩面連接用之平面狀半加成工法用積層體無需利用鉻酸或過錳酸進行表面粗化，無需利用鹼來形成表面改質層等，且不使用真空裝置，即可形成具有基材與導體電路之高密接性、底切較少、設計再現性良好，且具有作為電路配線良好之矩形截面形狀的配線。

[解決課題之技術手段]

【0011】 本發明人等為了解決上述課題進行了努力研究，結果發現：藉由使用對在絕緣性基材（A）之兩表面上積層有導電性銀粒子層（M1）之積層體之連接兩面之貫通孔，賦予鈮、導電性聚合物、碳中之任一種而使其導電化之方法，可無需複雜之表面粗化或表面改質層形成，不使用真空裝置，即可形成以下之經兩面連接之印刷配線板，從而完成了本發明；該印刷配線板具有基材與導體電路之高密接性、底切較少、設計再現性良好，且具有作為電路配線良好之矩形截面形狀。

【0012】 即，本發明之提供內容如下：

1.一種印刷配線板之製造方法，其特徵在於具有：

步驟1，其於在絕緣性基材（A）之兩表面上具有導電性銀粒子層（M1）之積層體，形成貫通兩面之貫通孔；

步驟2，其於具有上述銀粒子層（M1）及貫通孔之基材之表面上賦予鈮、導電性聚合物、碳中之任一種，使貫通孔表面導電化；

步驟3，其去除賦予至銀粒子層（M1）上之鈮、導電性聚合物、碳中之任一種，而僅使導電性銀粒子層（M1'）露出；

步驟4，其於上述導電性銀粒子層（M1'）上形成圖案抗蝕劑；及

步驟5，其藉由電鍍銅而將基材兩面及貫通孔表面進行電性連接，同時進行電路圖案層（M2）之形成。

【0013】 2.如1所記載之印刷配線板之製造方法，其使用：在絕緣性基材（A）與銀粒子層（M1）之間進而具有底塗層（B）之積層體。

【0014】 3.如1或2所記載之印刷配線板之製造方法，其中，構成上述銀粒子層（M1）之銀粒子為經高分子分散劑被覆者。

【0015】 4.如3所記載之印刷配線板之製造方法，其中，於請求項2記載之半加成工法用積層體中，上述底塗層（B）為由具有反應性官能基[X]之樹脂所構

成之層，上述高分子分散劑為具有反應性官能基[Y]者，上述反應性官能基[X]與上述反應性官能基[Y]可藉由反應而相互形成鍵。

【0016】 5.如4所記載之印刷配線板之製造方法，其中，上述反應性官能基[Y]為含鹼性氮原子之基。

【0017】 6.如5所記載之印刷配線板之製造方法，其中，上述具有反應性官能基[Y]之高分子分散劑為選自由聚伸烷基亞胺、及具有包含氧伸乙基單元之聚氧伸烷基結構之聚伸烷基亞胺所組成之群中之一種以上。

【0018】 7.如4至6中任一項所記載之印刷配線板之製造方法，其中，上述反應性官能基[X]為選自由酮基、乙醯乙醯基、環氧基、羧基、N-烷醇基(N-alkylol group)、異氰酸基、乙烯基、(甲基)丙烯醯基、烯丙基所組成之群中之一種以上。

[發明之效果]

【0019】 藉由使用本發明之印刷配線板之製造方法，可不使用真空裝置，而設計再現性良好地製造在各種平滑基材上之密接性較高、具有平滑之表面，且具有良好之矩形截面形狀之電路配線的經兩面連接之印刷配線板。因此，藉由使用本發明之技術，可低成本地提供經多層化之高密度、高性能、能應對高頻傳輸之印刷配線板，在印刷配線領域中產業上之利用性較高。又，使用本發明之半加成工法用積層體所製造之印刷配線板不僅可用於通常之印刷配線板，亦可用於基材表面具有經圖案化之金屬層之各種電子構件，例如亦可應用於連接器、電磁波屏蔽、RFID等天線、膜電容器等。

【圖式簡單說明】

【0020】

[圖1]係使用半加成工法用積層體來製作印刷配線板之步驟圖。

【實施方式】

【0021】 本發明之印刷配線板之製造方法之特徵在於：於在絕緣性基材（A）之兩表面上具有導電性銀粒子層（M1）之積層體，形成貫通兩面之貫通孔，賦予鈮、導電性聚合物、碳中之任一種而使其導電化後，藉由電鍍銅而將基材兩面及貫通孔表面進行電性連接，同時形成電路圖案。

【0022】 又，本發明之更佳之態樣之印刷配線板之製造方法之特徵在於：於上述絕緣性基材層（A）與導電性銀粒子層（M1）之間進而具有底塗層（B）。

【0023】 作為上述絕緣性基材（A）之材料，例如可例舉：聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、聚萘二甲酸乙二酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）樹脂、聚芳酯樹脂、聚縮醛樹脂、聚（甲基）丙烯酸甲酯等丙烯酸樹脂、聚偏二氟乙烯樹脂、聚四氟乙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚偏二氯乙烯樹脂、接枝共聚化有丙烯酸樹脂之氯乙烯樹脂、聚乙烯醇樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、胺酯樹脂（urethane resin）、環烯烴樹脂、聚苯乙烯、液晶聚合物（LCP）、聚醚醚酮（PEEK）樹脂、聚苯硫醚（PPS）、聚苯砜（PPSU）、纖維素奈米纖維、矽、碳化矽、氮化鎵、藍寶石、陶瓷、玻璃、類鑽碳（DLC）、氧化鋁等。

【0024】 又，作為上述絕緣性基材（A），亦可較佳地使用含有熱硬化性樹脂及無機填充材之樹脂基材。作為上述熱硬化性樹脂，例如可例舉：環氧樹脂、酚樹脂、不飽和醯亞胺樹脂、氰酸酯樹脂、異氰酸酯樹脂、苯并呋喃樹脂、氧環丁烷樹脂、胺基樹脂、不飽和聚酯樹脂、烯丙基樹脂、二環戊二烯樹脂、聚矽氧樹脂、三吡樹脂、三聚氰胺樹脂等。另一方面，作為上述無機填充材，例如可例舉：二氧化矽（silica）、氧化鋁、滑石、雲母、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、硼酸鋁、硼矽酸玻璃等。該等熱硬化性樹脂與無機填充材可分別使用一種，亦可

併用兩種以上。

【0025】 作為上述絕緣性基材（A）之形態，亦可使用平面狀之可撓性材料、剛性材料、剛性可撓性材料之任一種。更具體而言，可將成形為膜、片、板狀之市售材料用於上述絕緣性基材（A），亦可使用由上述樹脂之溶液、熔融液、分散液成形為平面狀而獲得之材料。又，上述絕緣性基材（A）可為在金屬等導電性材料上形成有上述樹脂材料之基材，亦可為在形成有電路圖案之印刷配線板上積層形成有上述樹脂材料之基材。

【0026】 關於上述銀粒子層（M1），在使用本發明之印刷配線板用積層體來製造印刷配線板時，上述銀粒子層（M1）成為藉由鍍覆步驟來形成下述電路圖案層（M2）時之鍍覆底層。

【0027】 關於構成上述銀粒子層（M1）之銀粒子，可在能夠正常地實施下述鍍覆步驟之範圍含有銀以外之金屬粒子，但自能夠進一步提高下述非電路形成部之蝕刻去除性之方面而言，銀以外之金屬粒子之比率較佳為相對於銀100質量份為5質量份以下，更佳為2質量份以下。

【0028】 作為將上述銀粒子層（M1）形成於平面狀之上述絕緣性基材（A）之兩面的方法，例如可例舉於上述絕緣性基材（A）上之兩面塗布銀粒子分散液之方法。關於上述銀粒子分散液之塗布方法，只要能夠良好地形成銀粒子層（M1），便無特別限制，只要根據所使用之絕緣性基材（A）之形狀、尺寸、剛柔之程度等適當地選擇各種塗布方法即可。作為具體之塗布方法，例如可列舉：凹版法、膠版法、柔版法、移印法、凹版膠版法、凸版法、凸版反轉法、網版法、微觸法、反向法、氣動刮刀塗布法、刮刀塗布法、氣刀塗布法、擠壓式塗布法、含浸塗布法、轉移輥塗布法、接觸式塗布法、澆鑄塗布法、噴霧塗布法、噴墨法、模嘴塗布法、旋轉塗布法、棒式塗布法、浸漬塗布法等。此時，上述銀粒子層（M1）可同時形成於上述絕緣性基材（A）之兩面，亦可在形成於上述絕緣性基

材 (A) 之一面後再形成於另一面。

【0029】 對於上述絕緣性基材 (A)、及形成於上述絕緣性基材 (A) 上之底塗層 (B)，可在塗布銀粒子分散液前進行表面處理，以提高銀粒子分散液之塗布性，提高鍍覆步驟中所形成之電路圖案層 (M2) 對基材之密接性。作為上述絕緣性基材 (A) 之表面處理方法，只要不使表面之粗糙度變大，引起微間距圖案形成性或由粗糙表面造成之信號傳輸損耗方面之問題，便無特別限制，只要適當地選擇各種方法即可。作為此種表面處理方法，例如可例舉：UV處理、氣相臭氧處理、液相臭氧處理、電暈處理、電漿處理等。該等表面處理方法可用一種方法進行，亦可併用兩種以上之方法。

【0030】 將上述銀粒子分散液塗布於上述絕緣性基材 (A) 上、或上述底塗層 (B) 上後，對塗布膜進行乾燥，藉此使銀粒子分散液中所含之溶劑揮發，而於上述絕緣性基材 (A) 上、或上述底塗層 (B) 上形成上述銀粒子層 (M1)。

【0031】 上述乾燥之溫度及時間只要根據所使用之基材之耐熱溫度、下述用於上述金屬粒子分散液中之溶劑之種類進行適當選擇即可，溫度為20~350°C之範圍，時間較佳為1~200分鐘之範圍。又，為了於基材上形成密接性優異之銀粒子層 (M1)，上述乾燥溫度更佳為0~250°C之範圍。

【0032】 關於形成有上述銀粒子層 (M1) 之上述絕緣性基材 (A)、或形成有上述底塗層 (B) 之上述絕緣性基材 (A)，可視需要於上述乾燥後進而進行退火，以降低銀粒子層之電阻，或者提高上述絕緣性基材 (A) 或上述底塗層 (B) 與上述銀粒子層 (M1) 之密接性。退火之溫度及時間只要根據所使用之基材之耐熱溫度、所需電阻、生產性等進行適當選擇即可，只要於60~350°C之範圍進行1分鐘~2週之時間即可。又，若處於60~180°C之溫度範圍，則較佳為1分鐘~2週之時間，若處於180~350°C之範圍，則較佳為設為1分鐘~5小時左右。

【0033】 關於上述乾燥，可進行送風，亦可不特別進行送風。又，乾燥可

於大氣中進行，亦可於氮、氫等不活性氣體之置換環境下或氣流下進行，亦可於真空下進行。

【0034】 關於塗布膜之乾燥，除了在塗布場所進行自然乾燥以外，亦可於送風、恆溫乾燥器等乾燥器內進行。又，於上述絕緣性基材（A）為捲膜或捲片之情形時，可繼塗布步驟後，於所設置之非加熱或加熱空間內使捲材連續地移動，藉此進行乾燥、焙燒。作為此時之乾燥、焙燒之加熱方法，例如可例舉使用烘箱、熱風式乾燥爐、紅外線乾燥爐、雷射照射、微波、光照射（閃光照射裝置）等之方法。該等加熱方法可藉由一種進行，亦可併用兩種以上。

【0035】 形成於上述絕緣性基材（A）上或上述底塗層（B）上之上述金屬粒子層（M1）之形成量較佳為 $0.01\sim 30\text{ g/m}^2$ 之範圍，更佳為 $0.01\sim 10\text{ g/m}^2$ 之範圍。又，自藉由下述鍍覆步驟進行之導電層（M3）之形成變得容易，藉由下述蝕刻進行之晶種層去除步驟變得容易之方面而言，上述形成量進而較佳為 $0.05\sim 5\text{ g/m}^2$ 之範圍。

【0036】 上述銀粒子層（M1）之形成量可使用螢光X射線法、原子吸光法、ICP法等公知慣用之分析手法進行確認。

【0037】 又，於對下述抗蝕劑層利用活性光對電路圖案進行曝光之步驟中，為了抑制來自上述銀粒子層（M1）之活性光之反射，可於能夠形成上述銀粒子層（M1），能夠正常地實施下述電鍍，且能夠確保下述蝕刻去除性之範圍，在上述銀粒子層（M1）中含有吸收上述活性光之石墨或碳、花青化合物、酞青化合物、二硫醇金屬錯合物、萘醌化合物、二亞胺化合物、偶氮化合物等吸收光之顏料、或者色素作為光吸收劑。該等顏料或色素只要根據所使用之上述活性光之波長進行適當選擇即可。又，該等顏料或色素可使用一種，亦可併用兩種以上。進而，為了於上述銀粒子層（M1）中含有該等顏料或色素，只要於下述銀粒子分散液中摻合該等顏料或色素即可。

【0038】 用於形成上述銀粒子層（M1）之銀粒子分散液係銀粒子分散於溶劑中而成者。作為上述銀粒子之形狀，只要為能夠良好地形成銀粒子層（M1）者，便無特別限制，可使用球狀、透鏡狀、多面體狀、平板狀、桿狀、線狀等各種形狀之銀粒子。該等銀粒子可使用單一形狀之一種，亦可併用形狀不同之兩種以上。

【0039】 於上述銀粒子之形狀為球狀或多面體狀之情形時，其平均粒徑較佳為1~20,000 nm之範圍。又，於形成微細電路圖案之情形時，自銀粒子層（M1）之均質性進一步提高，亦可進一步提高下述蝕刻液去除性之方面而言，其平均粒徑更佳為1~200 nm之範圍，進而較佳為1~50 nm之範圍。再者，關於奈米尺寸粒子之「平均粒徑」係指利用分散良溶劑對上述金屬粒子進行稀釋，藉由動態光散射法所測得之體積平均值。於該測定中，可使用MICROTRAC公司製造之「Nanotracer UPA-150」。

【0040】 另一方面，於銀粒子具有透鏡狀、桿狀、線狀等形狀之情形時，其短徑較佳為1~200 nm之範圍，更佳為2~100 nm之範圍，進而較佳為5~50 nm之範圍。

【0041】 上述銀粒子較佳為以銀粒子作為主成分者，但只要不妨礙下述鍍覆步驟，或不使下文所述之上述銀粒子層（M1）之蝕刻液去除性受損，便亦可將構成上述銀粒子之銀之一部分置換成其他金屬，或混合銀以外之金屬成分。

【0042】 作為所置換或混合之金屬，可例舉選自由金、鉑、鈮、鈦、錫、銅、鎳、鐵、鈷、鈦、鈷及鈷所組成之群中之一種以上之金屬元素。

【0043】 相對於上述銀粒子，所置換或混合之金屬之比率較佳為於上述銀粒子中為5質量%以下，就上述銀粒子層（M1）之鍍覆性、蝕刻液去除性之觀點而言，更佳為2質量%以下。

【0044】 用於形成上述銀粒子層（M1）之銀粒子分散液係將銀粒子分散

於各種溶劑中而成者，該分散液中之銀粒子之粒徑分布可統一為單分散，又，亦可為處於上述平均粒徑範圍之粒子之混合物。

【0045】 作為上述銀粒子之分散液中所使用之溶劑，可使用水性介質或有機溶劑。作為上述水性介質，例如可例舉：蒸餾水、離子交換水、純水、超純水、及上述水與有機溶劑混合之混合物。

【0046】 作為上述與水混合之有機溶劑，例如可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、乙基卡必醇、乙基賽珞蘇、丁基賽珞蘇等醇溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮溶劑；乙二醇、二乙二醇、丙二醇等伸烷基二醇溶劑；聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等聚伸烷基二醇溶劑；N-甲基-2-吡咯啉酮等內醯胺溶劑等。

又，作為單獨使用有機溶劑時之有機溶劑，可例舉：醇化合物、醚化合物、酯化合物、酮化合物等。

【0047】 作為上述醇溶劑或醚溶劑，例如可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、庚醇、己醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、硬脂醇、烯丙醇、環己醇、松油醇、萜品醇、二氫萜品醇、2-乙基-1,3-己二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、甘油、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單丁醚、四乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、三丙二醇單甲醚、丙二醇單丙醚、二丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單丁醚、三丙二醇單丁醚等。

【0048】 作為上述酮溶劑，例如可例舉：丙酮、環己酮、甲基乙基酮等。又，作為上述酯溶劑，例如可例舉：乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸-3-甲氧基丁酯、乙酸-3-甲氧基-3-甲基-丁酯等。進而，作為其他有機溶劑，可列舉甲苯等烴溶劑、尤其是碳原子數8以上之烴溶劑。

【0049】 作為上述碳原子數8以上之烴溶劑，例如可例舉辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十三烷、十四烷、環辛烷、二甲苯、1,3,5-三甲苯、乙基苯、十二基苯、四氫萘、三甲基苯環己烷等非極性溶劑，可視需要與其他溶劑進行組合而使用。進而，亦可併用作為混合溶劑之礦油精、溶劑油等溶劑。

【0050】 上述溶劑只要為能使銀粒子穩定地分散，能於上述絕緣性基材（A）、或下文所述之形成於上述絕緣性基材（A）上之底塗層（B）上良好地形成上述銀粒子層（M1）者，便無特別限制。又，上述溶劑可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0051】 關於上述銀粒子分散液中之銀粒子之含有率，只要使用上述各種塗布方法以上述絕緣性基材（A）上之上述銀粒子層（M1）之形成量成為0.01～30 g/m²之範圍之方式進行適當調整，並以使黏度具有與上述各種塗布方法相匹配之最佳之塗布適應性之方式進行調整即可，但較佳為0.1～50質量%之範圍，更佳為0.5～20質量%之範圍。

【0052】 上述銀粒子分散液較佳為上述銀粒子不會在上述各種溶劑中進行凝集、融合、沉澱而保持長期之分散穩定性，較佳為含有用以使銀粒子分散於上述各種溶劑中之分散劑。作為此種分散劑，較佳為具有與金屬粒子配位之官能基之分散劑，例如可例舉具有羧基、胺基、氰基、乙醯乙醯基、含磷原子之基、硫醇基、氰硫基、甘胺酸基（glycinato group）等官能基之分散劑。

【0053】 作為上述分散劑，可使用市售或獨自合成之低分子量或高分子量之分散劑，只要根據使金屬粒子分散之溶劑、或供塗布金屬粒子分散液之上述絕緣性基材（A）之種類等，並視目的進行適當選擇即可。例如可較佳地使用：十二烷硫醇（dodecanthiol）、1-辛硫醇、三苯基膦、十二胺、聚乙二醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚伸乙基亞胺、聚乙烯吡咯啉酮；肉豆蔻酸、辛酸、硬脂酸等脂肪酸；膽酸、甘草酸、松脂酸等具有羧基之多環式烴化合物等。此處，於下述底塗層（B）

上形成銀粒子層 (M1) 之情形時，自該等2層之密接性變得良好之方面而言，較佳為使用具有下述反應性官能基[Y]之化合物，該反應性官能基[Y]能夠與用於下述底塗層 (B) 之樹脂所具有之反應性官能基[X]形成鍵。

【0054】 作為具有反應性官能基[Y]之化合物，例如可例舉具有胺基、醯胺基、烷醇醯胺基、羧基、羧酸酐基、羰基、乙醯乙醯基、環氧基、脂環環氧基、氧環丁烷環、乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯醯基、(封端化)異氰酸基、(烷氧基)矽基等之化合物、矽倍半氧烷化合物等。尤其自能夠進一步提高底塗層 (B) 與金屬粒子層 (M1) 之密接性之方面而言，上述反應性官能基[Y]較佳為含鹼性氮原子之基。作為上述含鹼性氮原子之基，例如可例舉：亞胺基、一級胺基、二級胺基等。

【0055】 上述含鹼性氮原子之基可於分散劑之1分子中存在單個或複數個。藉由在分散劑中含有複數個含鹼性氮原子之基，使得含鹼性氮原子之基之一部分以與金屬粒子之相互作用而有助於金屬粒子之分散穩定性，剩餘之含鹼性氮原子之基有助於提高與上述絕緣性基材 (A) 之密接性。又，於將具有反應性官能基[X]之樹脂用於下述底塗層 (B) 之情形時，分散劑中之含鹼性氮原子之基可與該反應性官能基[X]之間形成鍵，可進一步提高下述金屬圖案層 (M2) 在上述絕緣性基材 (A) 上之密接性，故較佳。

【0056】 關於上述分散劑，自能夠形成銀粒子分散液之穩定性、塗布性良好、及在上述絕緣性基材 (A) 上表現出良好之密接性的銀粒子層 (M1) 之方面而言，分散劑較佳為高分子分散劑，作為該高分子分散劑，較佳為：聚伸乙基亞胺、聚丙烯亞胺等聚伸烷基亞胺、對上述聚伸烷基亞胺加成聚氧伸烷基而成之化合物等。

【0057】 作為對上述聚伸烷基亞胺加成聚氧伸烷基而成之化合物，可為聚伸乙基亞胺與聚氧伸烷基呈直鏈狀鍵結而成者，亦可為對於由上述聚伸乙基亞

胺所構成之主鏈，在其側鏈接枝聚氧伸烷基而成者。

【0058】 作為對上述聚伸烷基亞胺加成聚氧伸烷基而成之化合物之具體例，例如可例舉：聚伸乙基亞胺與聚氧乙烯之嵌段共聚物、使環氧乙烷與存在於聚伸乙基亞胺之主鏈中的亞胺基之一部分進行加成反應而導入有聚氧乙烯結構者、使聚伸烷基亞胺所具有之胺基、聚氧乙二醇所具有之羥基及環氧樹脂所具有之環氧基進行反應而成者等。

【0059】 作為上述聚伸烷基亞胺之市售品，可例舉日本觸媒股份有限公司製造之「EPOMIN(註冊商標)PAO系列」之「PAO2006W」、「PAO306」、「PAO318」、「PAO718」等。

【0060】 上述聚伸烷基亞胺之數量平均分子量較佳為3,000~30,000之範圍。

【0061】 關於使上述銀粒子分散所需之上述分散劑之使用量，相對於上述銀粒子100質量份較佳為0.01~50質量份之範圍，又，自能夠於上述絕緣性基材(A)上、或下述底塗層(B)上形成表現出良好之密接性之銀粒子層(M1)之方面而言，上述使用量相對於上述銀粒子100質量份較佳為0.1~10質量份之範圍，進而，自能夠提高上述銀粒子層(M1)之鍍覆性之方面而言，更佳為0.1~5質量份之範圍。

【0062】 作為上述銀粒子分散液之製造方法，並無特別限制，可使用各種方法進行製造，例如可將使用低真空氣相蒸發法等氣相法所製造之銀粒子分散於溶劑中，亦可藉由液相對銀化合物進行還原而直接製備銀粒子分散液。不論是氣相、液相法，均可適當地視需要藉由更換溶劑或添加溶劑而變更製造時之分散液及塗布時之分散液之溶劑組成。氣相、液相法中，自分散液之穩定性或製造步驟之簡便性考慮，可尤佳地使用液相法。作為液相法，例如可藉由在上述高分子分散劑之存在下對銀離子進行還原而製造。

【0063】 於上述銀粒子分散液中，可進而視需要摻合界面活性劑、調平劑、黏度調整劑、成膜助劑、消泡劑、防腐劑等有機化合物。

【0064】 作為上述界面活性劑，例如可例舉：聚氧乙烯壬基苯醚、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯苯乙基苯醚、聚氧乙烯山梨醇四油酸酯、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物等非離子系界面活性劑；油酸鈉等脂肪酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基磺基琥珀酸鹽、萘磺酸鹽、聚氧乙烯烷基硫酸鹽、烷磺酸鈉鹽、烷基二苯醚磺酸鈉鹽等陰離子系界面活性劑；烷胺鹽、烷基三甲銨鹽、烷基二甲基苄基銨鹽等陽離子系界面活性劑等。

【0065】 作為上述調平劑，可使用一般之調平劑，例如可例舉：聚矽氧系化合物、乙炔二醇系化合物、氟系化合物等。

【0066】 作為上述黏度調整劑，可使用一般之增黏劑，例如可例舉：能夠藉由調整成鹼性而進行增黏之丙烯酸聚合物、合成橡膠乳膠、能夠藉由分子締合而進行增黏之胺酯樹脂、羥乙基纖維素、羧甲基纖維素、甲基纖維素、聚乙烯醇、氫化蓖麻油、醯胺蠟、氧化聚乙烯、金屬皂、二亞苄基山梨醇等。

【0067】 作為上述成膜助劑，可使用一般之成膜助劑，例如可例舉：二辛基磺基琥珀酸酯鈉鹽等陰離子系界面活性劑、山梨醇酐單油酸酯等疏水性非離子系界面活性劑、聚醚改質矽氧烷、聚矽氧油等。

【0068】 作為上述消泡劑，可使用一般之消泡劑，例如可例舉：聚矽氧系消泡劑、非離子系界面活性劑、聚醚、高級醇、聚合物系界面活性劑等。

【0069】 作為上述防腐劑，可使用一般之防腐劑，例如可例舉：異噻唑啉系防腐劑、三吡系防腐劑、咪唑系防腐劑、吡啶系防腐劑、唑系防腐劑、吡啶硫酮（pyrithione）系防腐劑等。

【0070】 又，作為本發明之半加成工法用積層體之更佳之態樣，可列舉於上述絕緣性基材層（A）與導電性銀粒子層（M1）之間進而具有底塗層（B）之

積層體。設置有該底塗層之半加成工法用積層體可進一步提高導電層 (M3) 對上述絕緣性基材 (A) 之密接性，故較佳。

【0071】 上述底塗層 (B) 可藉由以下方式而形成：於上述絕緣性基材 (A) 之表面之一部分或整面塗布底塗劑，去除上述底塗劑中所含之水性介質、有機溶劑等溶劑。此處，底塗劑係指為了提高導電層 (M3) 對絕緣性基材 (A) 之密接性而使用者，係指使下述各種樹脂溶解或分散於溶劑中而成之液狀組成物。

【0072】 作為將上述底塗劑塗布於上述絕緣性基材 (A) 之方法，只要可良好地形成底塗層 (B)，便無特別限制，可根據所使用之絕緣性基材 (A) 之形狀、尺寸、剛柔程度等適當地選擇各種塗布方法。作為具體之塗布方法，例如可例舉：凹版法、膠版法、柔版法、移印法、凹版膠版法、凸版法、凸版反轉法、網版法、微觸法、反向法、氣動刮刀塗布法、刮刀塗布法、氣刀塗布法、擠壓式塗布法、含浸塗布法、轉移輥塗布法、接觸式塗布法、澆鑄塗布法、噴霧塗布法、噴墨法、模嘴塗布法、旋轉塗布法、棒式塗布法、浸漬塗布法等。

【0073】 又，作為於膜、片、板狀之上述絕緣性基材 (A) 之兩面塗布上述底塗劑之方法，只要可良好地形成底塗層 (B)，便無特別限制，只要適當地選擇上文所例示之塗布方法即可。此時，上述底塗層 (B) 可同時形成於上述絕緣性基材 (A) 之兩面，亦可在形成於上述絕緣性基材 (A) 之一面後再形成於另一面。

【0074】 上述絕緣性基材 (A) 可於塗布底塗劑前進行表面處理，以提高底塗劑之塗布性，或提高上述電路圖案層 (M2) 對基材之密接性。作為上述絕緣性基材 (A) 之表面處理方法，可使用與在上述絕緣性基材 (A) 上形成銀粒子層 (M1) 時之表面處理方法相同之方法。

【0075】 作為將上述底塗劑塗布於絕緣性基材 (A) 之表面後，去除該塗布層中所含之溶劑而形成底塗層 (B) 之方法，例如一般之方法為使用乾燥機使

其乾燥，使上述溶劑揮發。作為乾燥溫度，只要設定為能夠使上述溶劑揮發且不會對上述絕緣性基材（A）產生不良影響之範圍之溫度即可，可為室溫乾燥，亦可為加熱乾燥。具體之乾燥溫度較佳為20~350°C之範圍，更佳為60~300°C之範圍。又，乾燥時間較佳為1~200分鐘之範圍，更佳為1~60分鐘之範圍。

【0076】 關於上述乾燥，可進行送風，亦可不特別進行送風。又，乾燥可於大氣中進行，亦可於氮、氬等置換環境或氣流下進行，亦可於真空下進行。

【0077】 於上述絕緣性基材（A）為單片之膜、片、板之情形時，除了在塗布場所進行自然乾燥以外，可於送風、恆溫乾燥器等乾燥器內進行。又，於上述絕緣性基材（A）為捲膜或捲片之情形時，可繼塗布步驟後，於所設置之非加熱或加熱空間內使捲材連續地移動，藉此進行乾燥。

【0078】 上述底塗層（B）之膜厚只要根據使用本發明所製造之印刷配線板之規格、用途進行適當選擇即可，自能夠進一步提高上述絕緣性基材（A）與上述金屬圖案層（M2）之密接性之方面而言，較佳為10 nm~30 μm之範圍，更佳為10 nm~1 μm之範圍，進而較佳為10 nm~500 nm之範圍。

【0079】 關於形成底塗層（B）之樹脂，於使用具有反應性官能基[Y]者作為上述金屬粒子之分散劑時，較佳為具有相對於反應性官能基[Y]具有反應性之反應性官能基[X]之樹脂。作為上述反應性官能基[X]，例如可例舉：胺基、醯胺基、烷醇醯胺基、酮基、羧基、羧酸酐基、羰基、乙醯乙醯基、環氧基、脂環環氧基、氧環丁烷環、乙烯基、烯丙基、（甲基）丙烯醯基、（封端化）異氰酸基、（烷氧基）矽基等。又，亦可使用矽倍半氧烷化合物作為形成底塗層（B）之化合物。

【0080】 尤其於上述分散劑中之反應性官能基[Y]為含鹼性氮原子之基時，自能夠進一步提高上述絕緣性基材（A）上之電路圖案層（M2）之密接性之方面而言，形成底塗層（B）之樹脂較佳為具有酮基、羧基、羰基、乙醯乙醯基、

環氧基、脂環環氧基、烷醇醯胺基、異氰酸基、乙烯基、(甲基)丙烯醯基、烯丙基作為反應性官能基[X]者。

【0081】 作為形成上述底塗層(B)之樹脂，例如可例舉：胺酯樹脂、丙烯酸樹脂、以胺酯樹脂作為殼且以丙烯酸樹脂作為核之核-殼型複合樹脂、環氧樹脂、醯亞胺樹脂、醯胺樹脂、三聚氰胺樹脂、酚樹脂、脲甲醛樹脂、使聚異氰酸酯與苯酚等封端劑進行反應而獲得之封端異氰酸酯聚乙醇醇、聚乙烯吡咯啉酮等。再者，以胺酯樹脂作為殼且以丙烯酸樹脂作為核之核-殼型複合樹脂，例如可藉由在胺酯樹脂之存在下使丙烯酸單體聚合而獲得。又，該等樹脂可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0082】 上述形成底塗層(B)之樹脂中，自能夠進一步提高絕緣性基材(A)上之導電層(M3)之密接性之方面而言，較佳為藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂。作為上述還原性化合物，例如可例舉：酚化合物、芳香族胺化合物、硫化合物、磷酸化合物、醛化合物等。該等還原性化合物中，較佳為酚化合物、醛化合物。

【0083】 於將藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂用於底塗劑之情形時，會於形成底塗層(B)時之加熱乾燥步驟中生成甲醛、苯酚等還原性化合物。作為藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂之具體例，例如可例舉：使包含N-烷醇基(甲基)丙烯醯胺之單體聚合而成之樹脂、以胺酯樹脂作為殼且以使包含N-烷醇基(甲基)丙烯醯胺之單體聚合而成之樹脂作為核的核-殼型複合樹脂、脲-甲醛-甲醇縮合物、脲-三聚氰胺-甲醛-甲醇縮合物、聚N-烷氧基羥甲基(甲基)丙烯醯胺、聚(甲基)丙烯醯胺之甲醛加成物、三聚氰胺樹脂等藉由加熱而生成甲醛之樹脂；酚樹脂、苯酚封端異氰酸酯等藉由加熱而生成酚化合物之樹脂等。該等樹脂中，就提高密接性之觀點而言，較佳為以胺酯樹脂作為殼且以使包含N-烷醇基(甲基)丙烯醯胺之單體聚合而成之樹脂作為核的核-殼型複合樹脂、三聚氰

胺樹脂、苯酚封端異氰酸酯。

【0084】 再者，於本發明中，「(甲基) 丙烯醯胺」意指「甲基丙烯醯胺」及「丙烯醯胺」之一者或兩者，「(甲基) 丙烯酸」意指「甲基丙烯酸」及「丙烯酸」之一者或兩者。

【0085】 藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂可藉由利用自由基聚合、陰離子聚合、陽離子聚合等聚合方法，使具有藉由加熱而生成還原性化合物之官能基之單體進行聚合而獲得。

【0086】 作為具有藉由加熱而生成還原性化合物之官能基之單體，例如可例舉N-烷醇基乙烯基單體，具體而言，可例舉：N-羥甲基(甲基) 丙烯醯胺、N-甲氧基甲基(甲基) 丙烯醯胺、N-乙氧基甲基(甲基) 丙烯醯胺、N-丙氧基甲基(甲基) 丙烯醯胺、N-異丙氧基甲基(甲基) 丙烯醯胺、N-正丁氧基甲基(甲基) 丙烯醯胺、N-異丁氧基甲基(甲基) 丙烯醯胺、N-戊氧基甲基(甲基) 丙烯醯胺、N-乙醇(甲基) 丙烯醯胺、N-丙醇(甲基) 丙烯醯胺等。

【0087】 又，於製造上述藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂時，亦可使(甲基) 丙烯酸烷基酯等其他各種單體與具有藉由加熱而生成還原性化合物之官能基之單體等一起進行共聚。

【0088】 於使用上述封端異氰酸酯作為形成上述底塗層(B)之樹脂之情形時，在異氰酸基間進行自反應而形成脲二酮鍵，或者異氰酸基與其他成分所具有之官能基形成鍵，藉此形成底塗層(B)。此時所形成之鍵可於塗布上述金屬粒子分散液前形成，亦可不於塗布上述金屬粒子分散液前形成，而於塗布上述金屬粒子分散液後藉由加熱而形成。

【0089】 作為上述封端異氰酸酯，可例舉具有異氰酸基經封端劑封端而形成之官能基者。

【0090】 上述封端異氰酸酯較佳為封端異氰酸酯每1莫耳具有350~600

g/mol之範圍之上述官能基者。

【0091】 就提高密接性之觀點而言，上述官能基較佳為在上述封端異氰酸酯之1分子中具有1~10個者，更佳為具有2~5個者。

【0092】 又，就提高密接性之觀點而言，上述封端異氰酸酯之數量平均分子量較佳為1,500~5,000之範圍，更佳為1,500~3,000之範圍。

【0093】 進而，作為上述封端異氰酸酯，就進一步提高密接性之觀點而言，較佳為具有芳香環者。作為上述芳香環，可例舉苯基、萘基等。

【0094】 再者，上述封端異氰酸酯可藉由使異氰酸酯化合物所具有之異氰酸基之一部分或全部與封端劑進行反應而製造。

【0095】 作為成為上述封端異氰酸酯之原料之異氰酸酯化合物，例如可例舉：4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、碳二亞胺改質二苯基甲烷二異氰酸酯、粗二苯基甲烷二異氰酸酯、仲苯基二異氰酸酯、甲仲苯基二異氰酸酯、萘二異氰酸酯等具有芳香環之聚異氰酸酯化合物；六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、仲苯二甲基二異氰酸酯、四甲基仲苯二甲基二異氰酸酯等脂肪族聚異氰酸酯化合物或具有脂環式結構之聚異氰酸酯化合物等。又，亦可例舉上述聚異氰酸酯化合物之其等之縮二脲體、三聚異氰酸酯體、加成體等。

【0096】 又，作為上述異氰酸酯化合物，亦可例舉使上文所例示之聚異氰酸酯化合物與具有羥基或胺基之化合物等進行反應而獲得者。

【0097】 於向上述封端異氰酸酯中導入芳香環之情形時，較佳為使用具有芳香環之聚異氰酸酯化合物。又，具有芳香環之聚異氰酸酯化合物中，較佳為4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、甲仲苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之三聚異氰酸酯體、甲仲苯基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯體。

【0098】 作為用於製造上述封端異氰酸酯之封端劑，例如可例舉：苯酚、

甲酚等酚化合物； ϵ -己內醯胺、 δ -戊內醯胺、 γ -丁內醯胺等內醯胺化合物；甲醯胺脞、乙醯脞、丙醯脞、甲基乙基醯脞、甲基異丁基醯脞、環己醯脞等脞化合物；2-羥基吡啶、丁基賽珞蘇、丙二醇單甲醚、苄醇、甲醇、乙醇、正丁醇、異丁醇、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯丙酮、丁硫醇、十二硫醇、乙醯苯胺、乙醯胺 (acetic acid amide)、琥珀醯亞胺、順丁烯二醯亞胺、咪唑、2-甲基咪唑、脲、硫脲、伸乙脲、二苯基苯胺、苯胺、吡啶、伸乙基亞胺、聚伸乙基亞胺、1H-吡啶、3-甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶等。其中，較佳為藉由在70~200°C之範圍進行加熱而能夠解離並生成異氰酸基之封端劑，更佳為藉由在110~180°C之範圍進行加熱而能夠解離並生成異氰酸基之封端劑。具體而言，較佳為酚化合物、內醯胺化合物、脞化合物，尤其更佳為酚化合物，其原因在於：封端劑因加熱而發生脫離時會成為還原性化合物。

【0099】 作為上述封端異氰酸酯之製造方法，例如可例舉：將預先製造之上述異氰酸酯化合物與上述封端劑進行混合並使其反應之方法；與用於製造上述異氰酸酯化合物之原料一起混合上述封端劑並使其反應之方法等。

【0100】 更具體而言，上述封端異氰酸酯可藉由以下方式而製造：使上述聚異氰酸酯化合物與具有羥基或胺基之化合物反應，藉此製造末端具有異氰酸基之異氰酸酯化合物，繼而，將上述異氰酸酯化合物與上述封端劑進行混合並使其反應。

【0101】 藉由上述方法所獲得之封端異氰酸酯在形成上述底塗層(B)之樹脂中之含有比率較佳為50~100質量%之範圍，更佳為70~100質量%之範圍。

【0102】 作為上述三聚氰胺樹脂，例如可例舉：對三聚氰胺1莫耳加成1~6莫耳之甲醛而獲得之單或聚羥甲基三聚氰胺；三甲氧基羥甲基三聚氰胺、三丁氧基羥甲基三聚氰胺、六甲氧基羥甲基三聚氰胺等(聚)羥甲基三聚氰胺之醚化物(醚化度為任意)；脲-三聚氰胺-甲醛-甲醇縮合物等。

【0103】 又，除了如上所述使用藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂之方法以外，亦可例舉向樹脂中添加還原性化合物之方法。於該情形時，作為所添加之還原性化合物，例如可例舉：酚系抗氧化劑、芳香族胺系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、磷酸系抗氧化劑、維生素C、維生素E、乙二胺四乙酸鈉、亞硫酸鹽、次磷酸、次磷酸鹽、胼、甲醛、硼氫化鈉、二甲胺硼烷、苯酚等。

【0104】 本發明中，向樹脂中添加還原性化合物之方法可能因最終殘留低分子量成分或離子性化合物而導致電特性降低，因此更佳為使用藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂之方法。

【0105】 又，作為形成上述底塗層（B）之較佳之樹脂，可例舉含有具有胺基三吡環之化合物者。上述具有胺基三吡環之化合物可為低分子量之化合物，亦可為分子量更高之樹脂。

【0106】 作為上述具有胺基三吡環之低分子量之化合物，可使用具有胺基三吡環之各種添加劑。作為市售品，可例舉：2,4-二胺基-6-乙烯基對稱三吡（四國化成股份有限公司製造之「VT」）、四國化成股份有限公司製造之「VD-3」或「VD-4」（具有胺基三吡環及羥基之化合物）、四國化成股份有限公司製造之「VD-5」（具有胺基三吡環及乙氧基矽基之化合物）等。其等可作為添加劑向上述形成底塗層（B）之樹脂中添加一種或兩種以上而使用。

【0107】 關於上述具有胺基三吡環之低分子量之化合物之使用量，相對於上述樹脂100質量份較佳為0.1質量份以上50質量份以下，更佳為0.5質量份以上10質量份以下。

【0108】 作為上述具有胺基三吡環之樹脂，亦可較佳地使用藉由共價鍵結而向樹脂之聚合物鏈中導入有胺基三吡環者。具體而言，可例舉胺基三吡改質酚醛清漆樹脂。

【0109】 上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂係胺基三吡環結構與酚結構經

由亞甲基進行鍵結而獲得之酚醛清漆樹脂。上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂例如可藉由以下方式而獲得：使三聚氰胺、苯并胍胺、乙胍吡等胺基三吡化合物、及苯酚、甲酚、丁基苯酚、雙酚A、苯基苯酚、萘酚、間苯二酚等酚化合物、以及甲醛，於烷基胺等弱鹼性觸媒之存在下或無觸媒之情況下，在中性附近進行共縮合反應；或者使甲醚化三聚氰胺等胺基三吡化合物之烷基醚化物與上述酚化合物進行反應。

【0110】 上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂較佳為實質上不具有羥甲基者。又，於上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂中，可包含其製造時作為副產物而生成之僅胺基三吡結構與亞甲基鍵結而得之分子、僅酚結構與亞甲基鍵結而得之分子等。進而，亦可包含若干量之未反應原料。

【0111】 作為上述酚結構，例如可例舉：苯酚殘基、甲酚殘基、丁基苯酚殘基、雙酚A殘基、苯基苯酚殘基、萘酚殘基、間苯二酚殘基等。又，此處之殘基意指鍵結於芳香環之碳之氫原子脫去至少1個而成之結構。例如若為苯酚，則意指羥苯基。

【0112】 作為上述三吡結構，例如可例舉源自三聚氰胺、苯并胍胺、乙胍吡等胺基三吡化合物之結構。

【0113】 上述酚結構及上述三吡結構可分別使用一種，亦可併用兩種以上。又，自能夠進一步提高密接性之方面而言，上述酚結構較佳為苯酚殘基，上述三吡結構較佳為源自三聚氰胺之結構。

【0114】 又，自能夠進一步提高密接性之方面而言，上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂之羥值較佳為50 mgKOH/g以上200 mgKOH/g以下，更佳為80 mgKOH/g以上180 mgKOH/g以下，進而較佳為100 mgKOH/g以上150 mgKOH/g以下。

【0115】 上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂可使用一種，亦可併用兩種以

上。

【0116】 又，於使用胺基三吡改質酚醛清漆樹脂作為上述具有胺基三吡環之化合物之情形時，較佳為併用環氧樹脂。

【0117】 作為上述環氧樹脂，可例舉：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂、醇醚型環氧樹脂、四溴雙酚A型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、具有源自9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物衍生物之結構之含磷環氧化合物、具有源自二環戊二烯衍生物之結構之環氧樹脂、環氧化大豆油等油脂之環氧化物等。該等環氧樹脂可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0118】 上述環氧樹脂中，自能夠進一步提高密接性之方面而言，較佳為雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂，尤佳為雙酚A型環氧樹脂。

【0119】 又，自能夠進一步提高密接性之方面而言，上述環氧樹脂之環氧當量較佳為100 g/當量以上300 g/當量以下，更佳為120 g/當量以上250 g/當量以下，進而較佳為150 g/當量以上200 g/當量以下。

【0120】 於上述底塗層（B）為含有胺基三吡改質酚醛清漆樹脂及環氧樹脂之層時，自能夠進一步提高密接性之方面而言，上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂中之酚性羥基（x）與上述環氧樹脂中之環氧基（y）之莫耳比 $[(x)/(y)]$ 較佳為0.1以上5以下，更佳為0.2以上3以下，進而較佳為0.3以上2以下。

【0121】 於形成含有胺基三吡改質酚醛清漆樹脂及環氧樹脂之層作為上述底塗層（B）之情形時，使用含有上述具有胺基三吡環之化合物或環氧樹脂之底塗劑樹脂組成物。

【0122】 進而，在用於形成上述含有胺基三吡改質酚醛清漆樹脂及環氧樹

脂之底塗層(B)的底塗劑樹脂組成物中，亦可視需要摻合例如胺酯樹脂、丙烯酸樹脂、封端異氰酸酯樹脂、三聚氰胺樹脂、酚樹脂等其他樹脂。該等其他樹脂可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0123】 用於形成上述底塗層(B)之底塗劑就塗布性、成膜性之觀點而言，較佳為於底塗劑中含有1~70質量%之上述樹脂，更佳為含有1~20質量%。

【0124】 又，作為可用於上述底塗劑中之溶劑，可例舉各種有機溶劑、水性介質。作為上述有機溶劑，例如可例舉甲苯、乙酸乙酯、甲基乙基酮、環己酮等，作為上述水性介質，可例舉水、與水混合之有機溶劑、及其等之混合物。

【0125】 作為上述與水混合之有機溶劑，例如可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、乙基卡必醇、乙基賽珞蘇、丁基賽珞蘇等醇溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮溶劑；乙二醇、二乙二醇、丙二醇等伸烷基二醇溶劑；聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等聚伸烷基二醇溶劑；N-甲基-2-吡咯啉酮等內醯胺溶劑等。

【0126】 又，形成上述底塗層(B)之樹脂可視需要具有例如烷氧基矽基、矽醇基、羥基、胺基等有助於交聯反應之官能基。關於利用該等官能基而形成之交聯結構，可於後續步驟之形成銀粒子層(M1)之步驟前已形成交聯結構，又，亦可於形成銀粒子層(M1)之步驟後形成交聯結構。於形成銀粒子層(M1)之步驟後形成交聯結構時，可於形成上述電路圖案層(M2)前預先在上述底塗層(B)形成交聯結構，亦可於形成上述電路圖案層(M2)後例如藉由熟化而在上述底塗層(B)形成交聯結構。

【0127】 於上述底塗層(B)中，亦可視需要適當地添加以交聯劑為代表之pH值調節劑、皮膜形成助劑、調平劑、增黏劑、撥水劑、消泡劑等公知者而使用。

【0128】 作為上述交聯劑，例如可例舉金屬螯合化合物、聚胺化合物、氮環丙烷化合物、金屬鹽化合物、異氰酸酯化合物等，可例舉在25~100°C左右之

相對較低之溫度進行反應而形成交聯結構之熱交聯劑、三聚氰胺系化合物、環氧系化合物、嘮唑啉化合物、碳二亞胺化合物、封端異氰酸酯化合物等在100°C以上之相對較高之溫度進行反應而形成交聯結構之熱交聯劑或各種光交聯劑。於使用上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂及環氧樹脂作為上述底塗層(B)之情形時，較佳為在底塗劑樹脂組成物中使用多元羧酸作為上述交聯劑。作為上述多元羧酸，例如可例舉：1,2,4-苯三甲酸酐、焦蜜石酸二酐、順丁烯二酸酐、琥珀酸等。該等交聯劑可使用一種，亦可併用兩種以上。又，該等交聯劑中，自能夠進一步提高密接性之方面而言，較佳為1,2,4-苯三甲酸酐。

【0129】 上述交聯劑之使用量根據種類而有所不同，但就提高電路圖案層(M2)在基材上之密接性之觀點而言，相對於上述底塗劑中所含之樹脂之合計100質量份，較佳為0.01~60質量份之範圍，更佳為0.1~10質量份之範圍，進而較佳為0.1~5質量份之範圍。

【0130】 於使用上述交聯劑之情形時，可於後續步驟之形成銀粒子層(M1)之步驟前預先形成交聯結構，又，亦可於形成銀粒子層(M1)之步驟後形成交聯結構。於形成銀粒子層(M1)之步驟後形成交聯結構時，可於形成上述電路圖案層(M2)前在上述底塗層(B)形成交聯結構，亦可於形成上述電路圖案層(M2)後例如藉由熟化而在上述底塗層(B)形成交聯結構。

【0131】 於本發明中，在上述底塗層(B)上形成上述銀粒子層(M1)之方法與在絕緣性基材(A)上形成上述銀粒子層(M1)之方法相同。

【0132】 又，上述底塗層(B)與上述絕緣性基材(A)同樣地可在塗布銀粒子分散液前進行表面處理，以提高上述銀粒子分散液之塗布性，或提高電路圖案層(M2)對基材之密接性。

【0133】 本發明之印刷配線板之製造方法之步驟1係以下步驟：於在絕緣性基材(A)之兩表面上具有導電性銀粒子層(M1)之積層體，形成貫通兩面之

貫通孔。

【0134】 於步驟1中，作為在上述積層體中形成貫通兩面之貫通孔之方法，只要適當地選擇公知慣用之方法即可，例如可例舉：鑽孔器加工、雷射加工、藉由雷射加工進行之銅層之開孔與使用氧化劑、鹼性藥劑、酸性藥劑等進行之絕緣性基材之藥劑蝕刻的組合加工法、使用抗蝕劑進行之銅箔之孔圖案蝕刻與使用氧化劑、鹼性藥劑、酸性藥劑等進行之絕緣性基材之藥劑蝕刻的組合加工法等方法。

【0135】 上述開孔加工中所形成之孔之孔徑（直徑）較佳為0.01~1 mm之範圍，更佳為0.02~0.5 mm之範圍，進而較佳為0.03~0.1 mm之範圍。

【0136】 開孔加工時所產生之有機物或無機物之污物（膠渣，smear）可能導致在下述兩面電性連接及形成電路圖案層（M2）之鍍覆步驟中產生鍍覆析出性不良、或鍍覆密接性降低，有損鍍覆外觀，因此較佳為去除污物（除膠渣）。作為除膠渣之方法，例如可例舉：電漿處理、反濺鍍處理等乾式處理、利用過錳酸鉀等氧化劑水溶液進行之清洗處理、利用鹼或酸之水溶液進行之清洗處理、利用有機溶劑進行之清洗處理等濕式處理等。

【0137】 本發明之印刷配線板之製造方法之步驟2係以下步驟：於上述步驟1中所形成之具有貫通孔之積層體之表面上賦予鈮、導電性聚合物、碳中之任一種，使貫通孔表面導電化。

【0138】 作為使上述貫通孔表面導電化之方法，例如可參考於豐永 實，電路技術，vol.8, No.1（1993），pp.47-59中記載為『直接鍍覆法』之方法而進行。

【0139】 作為使上述貫通孔表面導電化之方法，只要使用上述文獻中所記載之（1）鈮-錫膠體系、（2）無錫鈮系、（3）導電性聚合物系、（4）石墨系之四種中之任一種即可。

【0140】 使用鈮-錫膠體使上述貫通孔表面導電化之方法係藉由以下方式

而實施：對形成有貫通孔之上述積層體表面進行清潔調整劑 (cleaner-conditioner) 處理後，使錫-鈮膠體吸附於表面，進行加速劑處理 (accelerator treatment) 而去除錫。又，亦可使用將鈮進而轉換為硫化鈮而提高導電性之方法。

【0141】 又，作為利用導電性聚合物使上述貫通孔表面導電化之方法，可使用使吡咯衍生物之單體進行氧化聚合之方法。對形成有貫通孔之上述積層體表面進行調整劑處理後，利用過錳酸鹽水溶液進行處理，在形成於上述絕緣性基材 (A) 之貫通孔之表面形成 MnO_2 。將基板表面浸漬於溶化有高沸點醇之單體水溶液後，再浸漬於稀硫酸水溶液中時，在經 MnO_2 被覆之表面進行聚合化而形成導電性聚合物，藉此進行導電化。

【0142】 進而，作為利用石墨使上述貫通孔表面導電化之方法，可藉由以下方式而進行：將上述形成有貫通孔之半加成製程工法用基材之表面利用經懸浮之碳黑溶液進行處理，使基板整面吸附碳。藉由對形成有貫通孔之上述積層體表面進行調整劑處理，而使基材表面帶正電後，使帶負電荷之碳黑吸附於表面，從而可確保導電性。

【0143】 作為使貫通孔表面導電化之方法，亦可使用上述使用鈮、導電性聚合物、碳之方法中之任一種，可利用市售之公知慣用之製程。例如於錫-鈮製程時，可使用作為CRIMSON製程而為人所知之方法，於石墨體系時，例如可利用作為黑孔製程而為人所知之製程。該等方法中，就材料及製程成本之觀點而言，較佳為使用：利用碳進行導電化之方法。

【0144】 本發明之印刷配線板之製造方法之步驟3係以下步驟：將在上述步驟2中使貫通孔表面導電化時所使用之鈮、導電性聚合物、碳中之任一種中吸附於銀粒子層 (M1) 上者加以去除，使導電性銀粒子層 (M1) 露出。

【0145】 步驟3中，用於將吸附於導電性銀粒子層 (M1) 上之鈮、導電性聚合物、碳中之任一種加以去除之藥劑較佳為僅對上述銀粒子層 (M1) 之表層

進行蝕刻。基於該目的，可使用過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等過硫酸鹽之水溶液、或硫酸/過氧化氫水溶液而進行。

【0146】 關於過硫酸鹽之水溶液、或硫酸/過氧化氫水溶液之濃度，只要在上述銀粒子層（M1）表層之蝕刻後能夠保持作為導電性晶種層（M1'）而發揮功能之導電性即可，只要根據所使用之蝕刻裝置之設計等進行適當調整即可。

【0147】 經由本發明之印刷配線板之製造方法之步驟3而將吸附於上述導電性銀粒子層（M1）上之鈮、導電性聚合物、碳中之任一種加以去除後之積層體，其可經由乾燥步驟而製成以銀粒子層（M1'）作為導電晶種之半加成工法用積層體進行使用。

【0148】 於本發明之印刷配線板之製造方法之步驟4中，在經由上述步驟3而將吸附於上述導電性銀粒子層（M1）上之鈮、導電性聚合物、碳中之任一種加以去除後之銀粒子層（M1'）上，形成電路圖案之圖案抗蝕劑。

【0149】 作為上述利用表面處理劑進行之處理，例如可使用下述方法：日本特開平7-258870號公報中所記載之使用由三唑系化合物、矽烷偶合劑及有機酸所構成之防銹劑進行處理之方法；日本特開2000-286546號公報中所記載之使用有機酸、苯并三唑系防銹劑及矽烷偶合劑進行處理之方法；日本特開2002-363189號公報中所記載之使用下述結構之物質進行處理之方法，該結構係三唑或噻二唑等含氮雜環與三甲氧基矽基或三乙氧基矽基等矽基經由具有硫醚（硫化物）鍵等之有機基進行鍵結而成者；WO2013/186941號公報中所記載之使用具有三吡環及胺基之矽烷化合物進行處理之方法；日本特開2015-214743號公報中所記載之使用由甲醯基咪唑化合物與胺基丙基矽烷化合物反應而獲得之咪唑矽烷化合物進行處理之方法；日本特開2016-134454號公報中所記載之使用唑矽烷化合物進行處理之方法；日本特開2017-203073號公報中所記載之使用一分子中具有胺基及芳香環之芳香族化合物、具有2個以上羧基之多元酸、以及包含鹵化物離子

之溶液進行處理之方法；日本特開2018-16865號公報中所記載之利用含有三唑矽烷化合物之表面處理劑進行處理之方法等。

【0150】 於本發明之印刷配線板之製造方法中，為了在表面形成金屬圖案，而對於感光性抗蝕劑，通過光罩或使用直接曝光機利用活性光對圖案進行曝光。曝光量只要視需要進行適當設定即可。使用顯影液去除經由曝光而形成於感光性抗蝕劑之潛像，藉此形成圖案抗蝕劑。

【0151】 作為上述顯影液，可例舉0.3~2質量%之碳酸鈉、碳酸鉀等稀鹼水溶液。於上述稀鹼水溶液中，可添加界面活性劑、消泡劑、或為了促進顯影添加少量之有機溶劑等。又，將上述經曝光之基材浸漬於顯影液中，或利用噴霧器等將顯影液噴霧至抗蝕劑上，藉此進行顯影，藉由該顯影，可形成圖案形成部已被去除之圖案抗蝕劑。

【0152】 於形成圖案抗蝕劑時，可進而使用基於電漿之除渣處理、或市售之抗蝕劑殘渣去除劑，來去除在硬化抗蝕劑與基板之交界部分所產生之翻邊部分或殘存於基板表面之抗蝕劑附著物等抗蝕劑殘渣。

【0153】 作為本發明中所使用之感光性抗蝕劑，可使用市售之抗蝕劑油墨、液體抗蝕劑、乾膜抗蝕劑，只要根據目標圖案之解析度、所使用之曝光機之種類、後續步驟之鍍覆處理中所使用之藥液之種類、pH值等進行適當選擇即可。

【0154】 作為市售之抗蝕劑油墨，例如可例舉：太陽油墨股份有限公司製造之「鍍覆抗蝕劑MA-830」、「蝕刻抗蝕劑X-87」；NAZDAR公司之蝕刻抗蝕劑、鍍覆抗蝕劑；互應化學工業股份有限公司製造之「蝕刻抗蝕劑 PLAS FINE PER」系列、「鍍覆抗蝕劑 PLAS FINE PPR」系列等。又，作為電沉積抗蝕劑，例如可例舉Dow Chemical Company公司之「Eagle系列」、「Pepper系列」等。進而，作為市售之乾膜，例如可例舉：日立化成股份有限公司製造之「Photec」系列；Nikko-Materials股份有限公司製造之「ALPHO」系列；旭化成股份有限公司製造之

「Sunfort」系列、杜邦公司製造之「Riston」系列等。

【0155】 為了效率良好地製造印刷配線板，使用乾膜抗蝕劑較為簡便，尤其於形成微細電路之情形時，只要使用半加成工法用乾膜即可。作為用於該目的之市售之乾膜，例如可使用：Nikko-Materials股份有限公司製造之「ALFO LDF500」、「NIT2700」、旭化成股份有限公司製造之「Sunfort UFG-258」、日立化成股份有限公司製造之「RD系列(RD-2015、1225)」、「RY系列(RY-5319、5325)」、杜邦公司製造之「PlateMaster系列(PM200、300)」等。

【0156】 於本發明之印刷配線板之製造方法之步驟6中在基材上進行電路圖案層(M2)之形成時，將上述導電性銀粒子層(M1')用作電鍍銅之陰極電極，在如上所述藉由顯影而露出之上述銀粒子層(M1')上進行基於電鍍銅法之處理，藉此可藉由鍍銅而將積層體之貫通孔加以連接，同時可進行電路圖案層(M2)之形成。

【0157】 亦可於藉由上述電鍍銅法來進行電路圖案層(M2)之形成前，視需要對上述銀粒子層(M1')表面進行表面處理。作為該表面處理，於上述銀粒子層(M1')之表面或所形成之抗蝕劑圖案不受損之條件下，可例舉：利用酸性或鹼性清洗液進行之清洗處理、電暈處理、電漿處理、UV處理、氣相臭氧處理、液相臭氧處理、利用表面處理劑進行之處理等。該等表面處理可用一種方法進行，亦可併用兩種以上之方法。

【0158】 於使用本發明之印刷配線板之製造方法在絕緣性基材上形成電路圖案導電層(M2)時，可於鍍覆後進行退火，以緩和鍍膜之應力或提高密接力。退火可於下述蝕刻步驟前進行，亦可於蝕刻步驟後進行，亦可於蝕刻前後進行。

【0159】 退火之溫度只要根據所使用之基材之耐熱性或使用目的，在40~300°C之溫度範圍進行適當選擇即可，但較佳為40~250°C之範圍，自抑制鍍膜之

氧化劣化之目的考慮，更佳為40~200°C之範圍。又，於處於40~200°C之溫度範圍時，退火之時間較佳為10分鐘~10天，若在超過200°C之溫度進行退火，則較佳為5分鐘~10小時左右。又，對鍍膜進行退火時，亦可適當地對鍍膜表面賦予防銹劑。

【0160】 於本發明之印刷配線板之製造方法之步驟7中，當於上述步驟6中藉由鍍覆而進行電路圖案層（M2）之形成後，將使用上述感光性抗蝕劑所形成之圖案抗蝕劑剝離，利用蝕刻液去除非圖案形成部之銀粒子層（M1'）。關於圖案抗蝕劑之剝離，只要在所使用之感光性抗蝕劑之目錄、說明書等中所記載之建議條件下進行即可。又，作為剝離圖案抗蝕劑時所使用之抗蝕劑剝離液，可使用市售之抗蝕劑剝離液、或設定為45~60°C之氫氧化鈉或氫氧化鉀之1.5~3質量%水溶液。抗蝕劑之剝離可藉由以下方式進行：將形成有上述電路圖案導電層（M2）之基材浸漬於剝離液中；或利用噴霧器等噴霧剝離液。

【0161】 又，去除非圖案形成部之銀粒子層（M1'）時所使用之蝕刻液較佳為僅對上述銀粒子層（M1'）選擇性地進行蝕刻，不對形成上述電路圖案層（M2）之銅進行蝕刻者。作為此種蝕刻液，可例舉羧酸與過氧化氫之混合物。

【0162】 作為上述羧酸，例如可例舉：乙酸、甲酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、珠光子酸、硬脂酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸、花生油酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、苯甲酸、水楊酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、沒食子酸、苯六甲酸、桂皮酸、丙酮酸、乳酸、蘋果酸、檸檬酸、富馬酸、馬來酸、烏頭酸、戊二酸、己二酸、胺基酸等。該等羧酸可使用一種，亦可併用兩種以上。該等羧酸中，自蝕刻液之製造、使用較為容易之方面考慮，較佳為主要使用乙酸。

【0163】 認為若使用羧酸與過氧化氫之混合物作為蝕刻液，則過氧化氫與

羧酸進行反應，藉此生成過氧羧酸（peroxycarboxylic acid）。推測所生成之過氧羧酸係抑制構成上述電路圖案層（M2）之銅之溶解，並同時優先溶解構成上述銀粒子層（M1'）之銀者。

【0164】 作為上述羧酸與過氧化氫之混合物之混合比率，自能夠抑制銅電路圖案層（M2）之溶解之方面而言，相對於羧酸1莫耳，過氧化氫較佳為2~100莫耳之範圍，過氧化氫更佳為2~50莫耳之範圍。

【0165】 上述羧酸與過氧化氫之混合物較佳為經水稀釋所得之水溶液。又，關於上述水溶液中之上述羧酸與過氧化氫之混合物之含有比率，自能夠抑制蝕刻液之溫度上升之影響之方面而言，較佳為2~65質量%之範圍，更佳為2~30質量%之範圍。

【0166】 作為上述用於稀釋之水，較佳為使用離子交換水、純水、超純水等離子性物質或去除了雜質之水。

【0167】 於上述蝕刻液中，可進而添加用於保護上述銅電路圖案層（M2）而抑制溶解之保護劑。作為保護劑，較佳為使用唑系化合物。

【0168】 作為上述唑系化合物，例如可例舉：咪唑、吡唑、三唑、四唑、噁唑、噻唑、硒唑（selenazole）、噁二唑、噻二唑、噁三唑、噻三唑等。

【0169】 作為上述唑系化合物之具體例，例如可例舉：2-甲基苯并咪唑、胺基三唑、1,2,3-苯并三唑、4-胺基苯并三唑、1-雙胺基甲基苯并三唑、胺基四唑、苯基四唑、2-苯基噻唑、苯并噻唑等。該等唑系化合物可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0170】 上述唑系化合物在蝕刻液中之濃度較佳為0.001~2質量%之範圍，更佳為0.01~0.2質量%之範圍。

【0171】 又，於上述蝕刻液中，自能夠抑制上述銅電路圖案層（M2）之溶解之方面而言，較佳為添加聚伸烷基二醇作為保護劑。

【0172】 作為上述聚伸烷基二醇，例如可例舉聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物等水溶性聚合物等。其中，較佳為聚乙二醇。又，作為聚伸烷基二醇之數量平均分子量，較佳為200~20,000之範圍。

【0173】 上述聚伸烷基二醇在蝕刻液中之濃度較佳為0.001~2質量%之範圍，更佳為0.01~1質量%之範圍。

【0174】 於上述蝕刻液中，可視需要摻合有機酸之鈉鹽、鉀鹽、銨鹽等添加劑，以抑制pH值之變動。

【0175】 於本發明之印刷配線板之製造方法中，非圖案形成部之銀粒子層（M1'）之去除可藉由以下方式而進行：於形成上述電路圖案層（M2）後，將使用上述感光性抗蝕劑所形成之圖案抗蝕劑剝離，將剝離後之基材浸漬於上述蝕刻液中；或者利用噴霧器等對上述基材上噴霧蝕刻液。

【0176】 於使用蝕刻裝置來去除非圖案形成部之銀粒子層（M1'）之情形時，例如可將上述蝕刻液之所有成分以成為特定組成之方式進行製備後供給至蝕刻裝置；亦可將上述蝕刻液之各成分分別供給至蝕刻裝置，於裝置內混合上述各成分，以成為特定組成之方式進行製備。

【0177】 上述蝕刻液較佳為於10~35°C之溫度範圍使用，尤其於使用含有過氧化氫之蝕刻液時，自能夠抑制過氧化氫之分解之方面而言，較佳為於30°C以下之溫度範圍使用。

【0178】 利用上述蝕刻液對上述銀粒子層（M1'）進行去除處理後，為了防止溶解於蝕刻液中之銀成分附著、殘留於印刷配線板上，亦可除水洗以外進而進行清洗操作。於清洗操作中，較佳為使用雖然會溶解氧化銀、硫化銀、氯化銀，但幾乎不溶解銀之清洗溶液。具體而言，較佳為使用含有硫代硫酸鹽或參(3-羥基烷基)膦之水溶液、或者含有巯基羧酸或其鹽之水溶液作為清洗藥液。

【0179】 作為上述硫代硫酸鹽，例如可例舉：硫代硫酸銨、硫代硫酸鈉、

硫代硫酸鉀等。又，作為上述參(3-羥基烷基)膦，例如可例舉：參(3-羥基甲基)膦、參(3-羥基乙基)膦、參(3-羥基丙基)膦等。該等硫代硫酸鹽或參(3-羥基烷基)膦可分別使用一種，亦可併用兩種以上。

【0180】 作為使用含有硫代硫酸鹽之水溶液時之濃度，只要根據步驟時間、所使用之清洗裝置之特性等進行適當設定即可，但較佳為0.1~40質量%之範圍，就清洗效率或連續使用時之藥液之穩定性之觀點而言，更佳為1~30質量%之範圍。

【0181】 又，作為使用含有上述參(3-羥基烷基)膦之水溶液時之濃度，只要根據步驟時間、所使用之清洗裝置之特性等進行適當設定即可，但較佳為0.1~50質量%之範圍，就清洗效率或連續使用時之藥液之穩定性之觀點而言，更佳為1~40質量%之範圍。

【0182】 作為上述巰基羧酸，例如可例舉：硫代乙醇酸、2-巰基丙酸、3-巰基丙酸、硫代蘋果酸、半胱胺酸、N-乙醯基半胱胺酸等。又，作為上述巰基羧酸之鹽，例如可例舉：鹼金屬鹽、銨鹽、胺鹽等。

【0183】 作為使用巰基羧酸或其鹽之水溶液時之濃度，較佳為0.1~20質量%之範圍，就清洗效率或進行大量處理時之製程成本之觀點而言，更佳為0.5~15質量%之範圍。

【0184】 作為進行上述清洗操作之方法，例如可例舉：將對上述非圖案形成部之銀粒子層（M1）進行蝕刻去除後所得之印刷配線板浸漬於上述清洗藥液中之方法、利用噴霧器等將清洗藥液噴霧至上述印刷配線板之方法等。關於清洗藥液之溫度，可於室溫（25℃）使用，但自能夠在不受室外氣溫影響之情況下穩定地進行清洗處理之方面而言，例如亦可將溫度設定為30℃而使用。

【0185】 又，利用蝕刻液去除上述非圖案形成部之銀粒子層（M1'）之步驟與清洗操作可視需要反覆進行。

【0186】 本發明之印刷配線板如上所述，於利用上述蝕刻液對非圖案形成部之銀粒子層（M1'）進行去除處理後，可為了進一步提高非圖案形成部之絕緣性，而視需要進而進行清洗操作。於該清洗操作中，例如可使用將過錳酸鉀或過錳酸鈉溶解於氫氧化鉀或氫氧化鈉之水溶液中而獲得之鹼性過錳酸溶液。

【0187】 關於使用上述鹼性過錳酸溶液之清洗，可例舉：向設定為20~60℃之鹼性過錳酸溶液中浸漬藉由上述方法所獲得之印刷配線板之方法、利用噴霧器等將鹼性過錳酸溶液噴霧至上述印刷配線板之方法等。上述印刷配線板可在清洗前進行使其與具有醇性羥基之水溶性有機溶劑接觸之處理，以使鹼性過錳酸溶液對基材表面之潤濕性變得良好，提高清洗效率。作為上述有機溶劑，可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等。該等有機溶劑可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0188】 上述鹼性過錳酸溶液之濃度只要視需要適當選擇即可，但較佳為向0.1~10質量%之氫氧化鉀或氫氧化鈉水溶液100質量份中溶解0.1~10質量份之過錳酸鉀或過錳酸鈉而獲得者，就清洗效率之觀點而言，更佳為向1~6質量%之氫氧化鉀或氫氧化鈉水溶液100質量份中溶解1~6質量份之過錳酸鉀或過錳酸鈉而獲得者。

【0189】 於進行上述使用鹼性過錳酸溶液之清洗時，較佳為於鹼性過錳酸溶液之清洗後，使用具有中和、還原作用之液體對已清洗之上述印刷配線板進行處理。作為上述具有中和、還原作用之液體，例如可例舉0.5~15質量%之稀硫酸、或包含有機酸之水溶液。又，作為上述有機酸，例如可例舉：甲酸、乙酸、草酸、檸檬酸、抗壞血酸、甲硫胺酸等。

【0190】 上述使用鹼性過錳酸溶液之清洗可於為了防止溶解於上述蝕刻液中之銀成分附著、殘留於印刷配線板上而進行之清洗後進行，亦可僅進行使用鹼性過錳酸溶液之清洗來代替為了防止溶解於上述蝕刻液中之銀成分附著、殘

留於印刷配線板上而進行之清洗。

【0191】 又，對於使用本發明之印刷配線板之製造方法所製造之印刷配線板，可適當地視需要實施鎳/金鍍覆、鎳/鈀/金鍍覆、鈀/金鍍覆作為在電路圖案上積層覆蓋膜、形成阻焊層、及電路圖案之最終表面處理之手段。

【0192】 藉由以上所述之本發明之印刷配線板之製造方法，可不使用真空裝置，而製造於各種平滑基材上之密接性較高、設計再現性良好，且具有良好之矩形截面形狀之表面平滑的電路圖案之經兩面連接之基板。因此，藉由使用本發明之半加成工法用積層體，能夠以低成本良好地提供各種形狀、高密度尺寸、高性能之印刷配線板用基板、印刷配線板，於印刷配線板領域中之產業上具有高利用性。又，藉由使用積層體，不僅可製造印刷配線板，亦可製造於平面狀基材表面具有經圖案化之金屬層之各種構件、例如連接器、電磁波屏蔽、RFID等天線、膜電容器等。

[實施例]

【0193】 以下，使用實施例及比較例來更詳細地說明本發明。於以下之實施例及比較例中，「份」及「%」均為質量基準。

【0194】 [製造例1：底塗劑（B-1）之製造]

於具備溫度計、氮導入管、攪拌器之經氮置換之容器中，使聚酯多元醇（使1,4-環己烷二甲醇、新戊二醇及己二酸進行反應而獲得之聚酯多元醇）100質量份、2,2-二羥甲基丙酸17.6質量份、1,4-環己烷二甲醇21.7質量份及二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯106.2質量份在甲基乙基酮178質量份之混合溶劑中進行反應，藉此獲得末端具有異氰酸基之胺酯預聚物溶液。

【0195】 繼而，向上述胺酯預聚物溶液中加入三乙胺13.3質量份，中和上述胺酯預聚物所具有之羧基，進而加入水380質量份並充分地攪拌，藉此獲得胺酯預聚物之水性分散液。

【0196】 向上述所獲得之胺酯預聚物之水性分散液中加入25質量%乙二胺水溶液8.8質量份並進行攪拌，藉此使胺酯預聚物鏈伸長。進而進行熟化、脫溶劑，藉此獲得胺酯樹脂之水性分散液（不揮發分30質量%）。上述胺酯樹脂之重量平均分子量為53,000。

【0197】 繼而，向具備攪拌機、回流冷凝管、氮導入管、溫度計、單體混合物滴加用滴液漏斗、聚合觸媒滴加用滴液漏斗之反應容器中加入去離子水140質量份、上述所獲得之胺酯樹脂之水分散液100質量份，吹入氮並同時升溫至80℃。其後，進行攪拌，並同時在將反應容器內溫度保持在80℃之狀態下，自分開之滴液漏斗歷時120分鐘滴加由甲基丙烯酸甲酯60質量份、丙烯酸正丁酯30質量份及N-正丁氧基甲基丙烯醯胺10質量份所構成之單體混合物、以及0.5質量%過硫酸銨水溶液20質量份。

【0198】 滴加結束後，在當前溫度進而攪拌60分鐘，其後，將反應容器內之溫度冷卻至40℃，以不揮發分成為20質量%之方式利用去離子水進行稀釋後，利用200目濾布進行過濾，藉此獲得以上述胺酯樹脂作為殼層且以將甲基丙烯酸甲酯等作為原料之丙烯酸樹脂作為核層之核-殼型複合樹脂即底塗層用樹脂組成物之水分散液。繼而，以異丙醇與水之質量比率成為7/3且不揮發分成為2質量%之方式，向該水分散液中加入異丙醇及去離子水並進行混合，從而獲得底塗劑（B-1）。

【0199】 [製造例2：底塗劑（B-2）之製造]

向具備回流冷卻器、溫度計、攪拌機之反應燒瓶中加入包含37質量%甲醛及7質量%甲醇之福馬林600質量份、以及水200質量份及甲醇350質量份。繼而，向該水溶液中加入25質量%氫氧化鈉水溶液，並調節至pH10後，加入三聚氰胺310質量份，將液溫升溫至85℃，進行1小時之羥甲基化反應。

【0200】 其後，加入甲酸並調節至pH7後，冷卻至60℃，使其進行醚化反

應(二級反應)。於白濁溫度40°C加入25質量%氫氧化鈉水溶液並調節至pH9, 停止醚化反應(反應時間: 1小時)。於溫度50°C之減壓下去除殘存之甲醇(脫甲醇時間: 4小時), 而獲得不揮發分80質量%之包含三聚氰胺樹脂之底塗劑用樹脂組成物。繼而, 向該樹脂組成物中加入甲基乙基酮進行稀釋混合, 藉此獲得不揮發分2質量%之底塗劑(B-2)。

【0201】 [製造例3: 底塗劑(B-3)之製造]

向具備溫度計、氮導入管、攪拌器且經氮置換之反應容器中, 加入2,2-二羥甲基丙酸9.2質量份、聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯(Tosoh股份有限公司製造之「Millionate MR-200」)57.4質量份及甲基乙基酮233質量份, 於70°C使之反應6小時而獲得異氰酸酯化合物。繼而, 向反應容器內供給苯酚26.4質量份作為封端劑, 於70°C使之反應6小時。其後, 冷卻至40°C而獲得封端異氰酸酯之溶液。

【0202】 繼而, 向上述所獲得之封端異氰酸酯之溶液中, 於40°C加入三乙胺7質量份, 中和上述封端異氰酸酯所具有之羧基, 加入水並充分地攪拌後, 蒸餾去除甲基乙基酮而獲得不揮發分20質量%之含有封端異氰酸酯及水之底塗層用樹脂組成物。繼而, 向該樹脂組成物中加入甲基乙基酮進行稀釋混合, 藉此獲得不揮發分2質量%之底塗劑(B-3)。

【0203】 [製造例4: 底塗劑(B-4)之製造]

將酚醛清漆樹脂(DIC股份有限公司製造之「PHENOLITE TD-2131」, 羥基當量104 g/當量)35質量份、環氧樹脂(DIC股份有限公司製造之「EPICLON 850-S」; 雙酚A型環氧樹脂, 環氧基當量188 g/當量)64質量份、及2,4-二胺基-6-乙炔基對稱三吡(四國化成股份有限公司製造之「VT」)1質量份加以混合後, 利用甲基乙基酮以不揮發分成為2質量%之方式進行稀釋混合, 藉此獲得底塗劑(B-4)。

【0204】 [製造例5: 底塗劑(B-5)之製造]

將酚醛清漆樹脂（DIC股份有限公司製造之「PHENOLITE TD-2131」，羥基當量104 g/當量）35質量份、環氧樹脂（DIC股份有限公司製造之「EPICLON 850-S」；雙酚A型環氧樹脂，環氧基當量188 g/當量）64質量份、及具有三吡環之矽烷偶合劑（四國化成股份有限公司製造之「VD-5」）1質量份加以混合後，利用甲基乙基酮以不揮發分成為2質量%之方式進行稀釋混合，藉此獲得底塗劑（B-5）。

【0205】 [製造例6：底塗劑（B-6）之製造]

向安裝有溫度計、冷凝管、分餾柱、攪拌器之燒瓶中加入苯酚750質量份、三聚氰胺75質量份、41.5質量%福馬林346質量份、及三乙胺1.5質量份，在注意放熱之同時升溫至100°C。在回流下以100°C使之反應2小時後，於常壓下去除水並同時歷時2小時升溫至180°C。繼而，於減壓下去除未反應之苯酚而獲得胺基三吡改質酚醛清漆樹脂。羥基當量為120 g/當量。

將上述所獲得之胺基三吡酚醛清漆樹脂65質量份、及環氧樹脂（DIC股份有限公司製造之「EPICLON 850-S」；雙酚A型環氧樹脂，環氧基當量188 g/當量）35質量份加以混合後，利用甲基乙基酮以不揮發分成為2質量%之方式進行稀釋混合，藉此獲得底塗劑組成物（B-6）。

【0206】 [製造例7：底塗劑（B-7）之製造]

將製造例6中所獲得之胺基三吡酚醛清漆樹脂48質量份、及環氧樹脂（DIC股份有限公司製造之「EPICLON 850-S」；雙酚A型環氧樹脂，環氧基當量188 g/當量）52質量份加以混合後，利用甲基乙基酮以不揮發分成為2質量%之方式進行稀釋混合，藉此獲得底塗劑組成物（B-7）。

【0207】 [製造例8：底塗劑（B-8）之製造]

將胺基三吡酚醛清漆樹脂與環氧樹脂之量分別自48質量份變更為39質量份，自52質量份變更為61質量份，除此以外，以與製造例7相同之方式獲得不揮

發分2質量%之底塗劑組成物 (B-8)。

【0208】 [製造例9：底塗劑 (B-9) 之製造]

將胺基三吡啶醌清漆樹脂與環氧樹脂之量分別自48質量份變更為31質量份，自52質量份變更為69質量份，除此以外，以與製造例8相同之方式獲得不揮發分2質量%之底塗劑組成物 (B-9)。

【0209】 [製造例10：底塗劑 (B-10) 之製造]

將製造例7中所獲得之胺基三吡啶醌清漆樹脂47質量份、及環氧樹脂 (DIC 股份有限公司製造之「EPICLON 850-S」；雙酚A型環氧樹脂，環氧基當量188 g/當量) 52質量份、以及1,2,4-苯三甲酸酐1質量份進行混合後，利用甲基乙基酮以不揮發分成為2質量%之方式進行稀釋混合，藉此獲得底塗劑 (B-10)。

【0210】 [製造例11：底塗劑 (B-11) 之製造]

向具備攪拌機、回流冷凝管、氮導入管、溫度計、滴液漏斗之反應容器中加入去離子水350質量份、界面活性劑 (花王股份有限公司製造之「Latemul E-118B」：有效成分25質量%) 4質量份，吹入氮並同時升溫至70°C。

【0211】 於攪拌下向反應容器中添加以下所獲得之單體預乳液之一部分 (5質量份)，該單體預乳液係將由甲基丙烯酸甲酯47.0質量份、甲基丙烯酸環氧丙酯5.0質量份、丙烯酸正丁酯45.0質量份、甲基丙烯酸3.0質量份所構成之乙烯基單體混合物、界面活性劑 (第一工業製藥股份有限公司製造之「Aqualon KH-1025」：有效成分25質量%) 4質量份、及去離子水15質量份進行混合而獲得者，繼而添加過硫酸鉀0.1質量份，在將反應容器內溫度保持在70°C之狀態下使之聚合60分鐘。

【0212】 繼而，在將反應容器內之溫度保持在70°C之狀態下，將剩餘之單體預乳液 (114質量份)、及過硫酸鉀之水溶液 (有效成分1.0質量%) 30質量份分別使用不同之滴液漏斗歷時180分鐘進行滴加。滴加結束後，在當前溫度攪拌60

分鐘。

【0213】 將上述反應容器內之溫度冷卻至40°C，繼而以不揮發分成為10.0質量%之方式使用去離子水後，利用200目濾布進行過濾，藉此獲得本發明中所使用之底塗層用樹脂組成物。繼而，向該樹脂組成物中加入水進行稀釋混合，藉此獲得不揮發分5質量%之底塗劑（B-11）。

【0214】 [製備例1：銀粒子分散液之製備]

使用對聚伸乙基亞胺加成聚氧乙烯而成之化合物作為分散劑，使平均粒徑30 nm之銀粒子分散於乙二醇45質量份及離子交換水55質量份之混合溶劑中，藉此製備含有銀粒子及分散劑之分散體。繼而，向所獲得之分散體中添加離子交換水、乙醇及界面活性劑，從而製備5質量%之銀粒子分散液。

【0215】 [製備例2：用以將賦予至銀粒子層（M1）上之鈹、導電性聚合物、碳中之任一種加以去除之蝕刻液之製備]

向水1 L中加入硫酸3.75 g、過氧化氫13.5 g，而製備用以將賦予至銀粒子層（M1）上之鈹、導電性聚合物、碳中之任一種加以去除之蝕刻液。

【0216】 [製備例3：銀用蝕刻液之製備]

向水47.4質量份中加入乙酸2.6質量份，進而加入35質量%過氧化氫溶液50質量份而製備銀用蝕刻液（1）。該銀用蝕刻液（1）之過氧化氫與羧酸之莫耳比（過氧化氫/羧酸）為13.6，銀用蝕刻液（1）中之過氧化氫及羧酸之混合物之含有比率為22.4質量%。

【0217】 [製備例4：導電性聚合物分散液之製備]

基於專利文獻（日本特開2003-231991），合成出摻雜有硫酸根離子之聚吡咯/聚乙烯吡咯啉酮（PPy/PVP（SO₄²⁻））膠體。使用硫酸鈉作為摻雜劑，使用過硫酸銨作為氧化劑，使用聚乙烯吡咯啉酮作為界面活性劑。使用吡咯作為單體。

將0.85 g之PVP（聚乙烯吡咯啉酮，和光純藥公司製造，特級）溶解於溫度

40°C之熱水500 ml中，向所獲得之溶液中加入過硫酸銨7.0 g作為氧化劑，加入硫酸鈉32.2 g作為摻雜劑，進而加入水而獲得總量1 L之水溶液。向所獲得之水溶液中加入5 mL之吡咯（東京化成（股）製造，特級），於室溫攪拌約12小時而進行化學氧化聚合，從而獲得聚合反應混合物。藉由對其進行離心分離，而獲得黑色之堆積物。將所獲得之堆積物用水清洗數次，使其再次分散於50 ml之水中而獲得10 g/L之(PPy/PVP (SO₄²⁻))水性膠體液。

【0218】 （實施例1）

於作為絕緣性基材之聚醯亞胺膜（東麗杜邦股份有限公司製造之「Kapton 100EN-C」；厚度25 μm）之表面，使用桌上型小型塗布機（RK Print Coat Instruments公司製造之「K Printing Proofer」），將製備例1中所獲得之銀粒子分散體以乾燥後之銀粒子層成為0.5 g/m²之方式進行塗布。繼而，使用熱風乾燥機以160°C乾燥5分鐘。進而，將膜翻面，以與上述相同之方式，將製備例1中所獲得之銀粒子分散體以銀粒子層成為0.5 g/m²之方式進行塗布，使用熱風乾燥機以160°C乾燥5分鐘，藉此於聚醯亞胺膜之兩表面形成銀粒子層。將藉此獲得之膜基材於250°C焙燒5分鐘，利用測試機確認到銀粒子層之導通。

【0219】 對於上述所獲得之兩表面具有導電性銀粒子層之聚醯亞胺膜，在配線長度100 mm、阻抗50 Ω之微帶線之傳輸特性評價端子中之背面直接接地（solid GND）處之連接位置，使用鑽孔器對膜形成100 μm直徑之通孔。對如此所獲得之附有通孔之基材實施MacDermid公司之黑孔製程（調整（conditioning）-碳吸附處理-蝕刻），使碳附著於通孔之表面，對於附著有碳之銀粒子層（M1），使用製備例2中所製造之硫酸/過氧化氫水溶液進行蝕刻處理而將其去除，藉此去除附著於銀粒子層（M1）上之碳，使導電性銀粒子層（M1）露出。藉由利用測試機對膜上之銀粒子層之正面及背面進行檢查，而確認到正面及背面被電性連接，確保了導電性。

【0220】 於如此所獲得之銀粒子層 (M1) 上，使用覆膜機以100°C 壓接乾膜抗蝕劑(日立化成股份有限公司製造之「 Photec RD-1225 」; 抗蝕劑膜厚25 μm)，繼而使用直接曝光數位成像裝置 (奧寶科技公司製造之「 Nuvogo1000R 」)，於抗蝕劑上使配線長度100 mm、阻抗50 Ω之微帶線圖案、及測定探針用之與GND連接之通孔部之端子墊圖案曝光。繼而，使用1質量%碳酸鈉水溶液進行顯影，藉此於銀粒子層 (M1) 上形成微帶線圖案、及探針端子墊部已被去除之圖案抗蝕劑，使聚醯亞胺膜上之銀粒子層 (M1) 露出。

【0221】 繼而，將形成有圖案抗蝕劑之基材之銀粒子層表面設置於陰極，將含磷銅作為陽極，使用含有硫酸銅之電鍍液 (硫酸銅60 g/L、硫酸190 g/L、氯離子50 mg/L、添加劑「 羅門哈斯電子材料股份有限公司製造之Copper Gleam ST-901 」)，以2 A/dm²之電流密度進行41分鐘電鍍，藉此於抗蝕劑已被去除之微帶圖案及探針端子墊部，藉由電鍍銅而形成18 μm厚之電路圖案層 (M2)。繼而，將形成有銅金屬圖案之膜浸漬於被設定為50°C之3質量%之氫氧化鈉水溶液中，藉此剝離圖案抗蝕劑。

【0222】 繼而，將上述所獲得之膜在25°C浸漬於製備例3中所獲得之銀用蝕刻劑中30秒鐘，藉此去除電路圖案以外之銀粒子層而獲得印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部 (微帶線、及探針端子部) 之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層 (M2)。

【0223】 (實施例2)

除了將乾燥後之銀粒子層自0.5 g/m²變更為0.8 g/m²以外，以與實施例1相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層 (M2) 之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部 (微帶線、及探針端子部) 之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層 (M2)。

【0224】 （實施例3）

除了將通孔之形成自利用鑽孔器所獲得之100 μm 直徑變更為利用雷射所獲得之70 μm 直徑以外，以與實施例2相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層（M2）之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部（微帶線、及探針端子部）之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層（M2）。

【0225】 （實施例4）

除了將乾燥後之銀粒子層自0.5 g/m^2 變更為1.5 g/m^2 以外，以與實施例1相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層（M2）之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部（微帶線、及探針端子部）之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層（M2）。

【0226】 （實施例5）

於聚醯亞胺膜（東麗杜邦股份有限公司製造之「Kapton 100EN-C」，厚度25 μm ）之表面，使用桌上型小型塗布機（RK Print Coat Instruments公司製造之「K Printing Proofer」），將製造例1中所獲得之底塗劑（B-1）以乾燥後之厚度成為120 nm之方式進行塗布，繼而使用熱風乾燥機以80°C乾燥5分鐘。進而，將膜翻面，藉由與上述相同之方式將製造例1中所獲得之底塗劑（B-1）以乾燥後之厚度成為120 nm之方式進行塗布，使用熱風乾燥機以80°C乾燥5分鐘，藉此於聚醯亞胺膜之兩表面形成底塗層。

【0227】 將絕緣性基材（A）自聚醯亞胺膜變更為上述所獲得之在聚醯亞胺膜之兩表面形成有底塗層之聚醯亞胺，除此以外，以與實施例2相同之方式在形成於聚醯亞胺膜之兩表面上之底塗層（B）上，以乾燥後之銀粒子層成為0.8 g/m^2 之方式形成導電性銀粒子層（M1），以下，以與實施例2相同之方式獲得印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路圖案部（微帶線、及探針端子部）之

截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層（M2）。

【0228】 （實施例6）

除了將通孔之形成自利用鑽孔器所獲得之100 μm 直徑變更為利用雷射所獲得之70 μm 直徑以外，以與實施例5相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層（M2）之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部（微帶線、及探針端子部）之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層（M2）。

【0229】 （實施例7~22）

將用於底塗層之底塗劑之種類及其乾燥條件、銀粒子層之銀量、通孔形成法如表1或2所示進行變更，除此以外，以與實施例6相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層（M2）之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部（微帶線、及探針端子部）之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層（M2）。

【0230】 （實施例23）

於實施例7中，將附有通孔之基材在25°C浸漬於包含氯化鈮1 g/l、鹽酸1 ml/l及二甲基硫脲1 g/l之觸媒液中3分鐘，以此代替對附有通孔之基材實施MacDermid公司之黑孔製程（調整-碳吸附處理-蝕刻）。繼而，對基板進行水洗，利用包含二甲胺硼烷10 g/l及氫氧化鈉5 g/l之還原液在50°C處理2分鐘，而利用鈮使通孔之表面導電化。對該基材進行水洗後，使用製備例2中所製作之硫酸/過氧化氫水溶液進行蝕刻處理而進行去除，藉此使聚醯亞胺膜上之導電性銀粒子層（M1）露出。藉由利用測試機對膜上之銀粒子層之正面及背面進行檢查，而確認到正面及背面被電性連接，確保了導電性。

於形成圖案抗蝕劑後，以與實施例7相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路

圖案層 (M2) 之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部 (微帶線、及探針端子部) 之截面形狀, 配線高度及配線寬度未減少, 且呈現無底切之矩形形狀, 為平滑表面之電路圖案層 (M2)。

【0231】 (實施例24)

(實施例24)

於實施例7中, 將附有通孔之基材在室溫浸漬於製備例4中所製作之 (PPy/PVP (SO_4^{2-})) 水性膠體液中2分鐘, 使膠體粒子附著於通孔表面, 而利用導電性聚合物使通孔之表面導電化, 以此代替對附有通孔之基材實施MacDermid公司之黑孔製程 (調整-碳吸附處理-蝕刻)。對該基材進行水洗後, 使用製備例2中所製作之硫酸/過氧化氫水溶液進行蝕刻處理而進行去除, 藉此使聚醯亞胺膜上之導電性銀粒子層 (M1) 露出。藉由利用測試機對膜上之銀粒子層之正面及背面進行檢查, 而確認到正面及背面被電性連接, 確保了導電性。

於形成圖案抗蝕劑後, 以與實施例7相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層 (M2) 之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部 (微帶線、及探針端子部) 之截面形狀, 配線高度及配線寬度未減少, 且呈現無底切之矩形形狀, 為平滑表面之電路圖案層 (M2)。

【0232】 (比較例1)

使用在兩面具有3 μm 厚之粗化銅箔作為鍍覆底層之市售之25 μm 厚聚醯亞胺基質FCCL (UBE EXSYMO股份有限公司製造之「Upisel N-BE1310YSB」) 代替兩面形成有銀粒子層之聚醯亞胺膜, 除此以外, 以與上述實施例1相同之方式, 而形成貫通兩面之通孔, 對其實施MacDermid公司之黑孔製程 (調整-碳吸附處理-蝕刻), 使碳附著於通孔之表面, 對於附著有碳之銅箔表面, 使用製備例2中所製作之硫酸/過氧化氫水溶液進行蝕刻處理而將其去除, 藉此獲得在絕緣性基材 (A) 之兩表面上具有銅箔, 進而具有連接絕緣性基材兩面之貫通孔, 且貫通

孔之表面經碳而確保了導電性之基材。

以下，除了在銅箔表面而非在銀粒子層（M1）表面形成圖案抗蝕劑以外，以與實施例1相同之方式在銅箔之鍍覆底層上形成利用銅所獲得之18 μm 厚之微帶線、及探針端子部墊圖案之導體電路層。

【0233】 繼而，在浸漬於銅之晶種蝕刻中所使用之硫酸/過氧化氫系快速蝕刻液中而去除銅之晶種時，微帶線之導電層（M3）受到蝕刻，膜厚變薄約3 μm ，並且配線寬度亦減少約6 μm ，且截面形狀無法保持矩形而變成「梯形」狀。又，銅之導電層表面因蝕刻而被粗化，平滑性降低。

【0234】 （比較例2）

使用作為鍍覆底層而在兩面濺鍍鎳/鉻（厚度30 nm，鎳/鉻質量比=80/20），進而濺鍍70 nm之銅，且進行1 μm 厚之電鍍銅處理而獲得之聚醯亞胺膜（東麗杜邦股份有限公司製造之「Kapton 100EN-C」；厚度25 μm ）代替兩面形成有銀粒子層之聚醯亞胺膜，除此以外，以與上述比較例1相同之方式在銅箔之鍍覆底層上形成利用銅所獲得之18 μm 厚之微帶線、及探針端子部墊圖案之導體電路層。

【0235】 繼而，在浸漬於銅之晶種蝕刻中所使用之硫酸/過氧化氫系快速蝕刻液中而去除銅之晶種時，微帶線之導電層（M3）受到蝕刻，膜厚變薄約1 μm ，並且配線寬度亦減少約2 μm ，且截面形狀無法保持矩形而變成「梯形」狀。又，銅之導電層表面因蝕刻而被粗化，平滑性降低。進而，導電層（M3）圖案以外之區域中僅銅層被去除，鎳/鉻層未被去除而殘留下來。

【0236】 [底切之有無及配線部之截面形狀之確認]

利用掃描式電子顯微鏡（日本電子股份有限公司製造之「JSM7800」）將上述所獲得之印刷配線板之梳狀電極部之剖面放大至500~10,000倍進行觀察，確認底切之有無及梳狀電極部之截面形狀。

藉由利用雷射顯微鏡（基恩斯公司製造，VK-9710）對所製作之印刷配線板

之配線表面進行觀察，而確認配線表面之表面粗糙度，將Rz為3 μm 以下者評價為平滑（平滑性：○）。又，於由用於形成配線之抗蝕劑所獲得之配線之設計寬度與所形成之配線之上表面寬度之差異為2 μm 以下之情形時，評價為旁側蝕刻得到抑制，可保持矩形形狀（矩形性：○），並示於表1、2。

【0237】 [表1]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10
基材		Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C
底塗劑	種類	無	無	無	無	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
	厚度					120 nm	120 nm	100 nm	120 nm	150 nm	150 nm
	乾燥條件					80°C 5分鐘	80°C 5分鐘	120°C 5分鐘	120°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘
銀奈米粒 子層	銀量	0.5 g/m ²	0.8 g/m ³	0.8 g/m ³	1.5 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	1.0 g/cm ²	1.0 g/cm ²
	乾燥條件	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	150°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘
膜焙燒條件		250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘	250°C 5分鐘	250°C 5分鐘
通孔形成法		鑽孔器	鑽孔器	雷射	鑽孔器	鑽孔器	雷射	雷射	雷射	雷射	雷射
通孔直徑		100 μm	100 μm	70 μm	100 μm	100 μm	70 μm	70 μm	70 μm	70 μm	70 μm
貫通孔之導電化處理		碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳
平滑性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
矩形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20
基材		Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Upilex 25SGA	Upilex 25SGA	Upilex 25SGA	Upilex 25SGA
底塗劑	種類	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-6	B-6	B-7	B-8
	厚度	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm
	乾燥條件	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	200°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘
銀奈米粒 子層	銀量	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²
	乾燥條件	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	200°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘
膜焙燒條件		250°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘		250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘
通孔形成法		雷射	雷射	雷射	雷射	雷射	雷射	鑽孔器	雷射	雷射	雷射
通孔直徑		50 μm	50 μm	50 μm	70 μm	50 μm	50 μm	100 μm	50 μm	70 μm	50 μm
貫通孔之導電化處理		碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳
平滑性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
矩形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0238】 [表2]

		實施例21	實施例22	實施例22	實施例23	實施例24
基材		Upilex 25SGA	Upilex 25SGA	R-5670	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C
底塗劑	種類	B-9	B-10	B-2	B-2	B-2
	厚度	150 nm	150 nm	100 nm	100 nm	100 nm
	乾燥條件	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	120°C 5分鐘	120°C 5分鐘	120°C 5分鐘
銀奈米粒子層	銀量	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²
	乾燥條件	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	150°C 5分鐘	150°C 5分鐘	150°C 5分鐘
膜焙燒條件		220°C 5分鐘	220°C 5分鐘	250°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘
通孔形成法		雷射	雷射	雷射	雷射	雷射
通孔直徑		70 μm	50 μm	50 μm	70 μm	70 μm
貫通孔之導電化處理		碳	碳	碳	碳	碳
平滑性		○	○	○	○	○
矩形性		○	○	○	○	○
		比較例1	比較例2			
基材		Upisel N-BE1310YSB	Kapton 100EN-C			
界面層			Ni/Cr層			
銅層		3 μm	1 μm			
通孔	形成法	鑽孔器	鑽孔器			
	直徑 (μm)	100	100			
貫通孔之導電化處理		碳	碳			
平滑性		×	×			
矩形性		×	×			

【符號說明】

【0239】

1:絕緣性基材

2:銀粒子層

3:貫通孔（通孔）

4:鈰、導電性聚合物、碳

5:圖案抗蝕劑

6:導電層（電鍍銅層）

(a) 半加成工法用積層體（請求項1之構成）

(b) 步驟1：形成貫通孔（通孔）

(c) 步驟2：使通孔導電化

(d) 步驟3：使導電性銀粒子層露出

(e) 步驟4：形成圖案抗蝕劑

(f) 步驟5：藉由電鍍銅而形成導電層

(g) 步驟6：剝離圖案抗蝕劑

(h) 步驟6：去除銀晶種（請求項11之構成）

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種印刷配線板之製造方法，其特徵在於具有：

步驟1，其於在絕緣性基材（A）之兩表面上具有導電性銀粒子層（M1）之積層體，形成貫通兩面之貫通孔；

步驟2，其於具有上述銀粒子層（M1）及貫通孔之基材之表面上賦予鈰、導電性聚合物、碳中之任一種，使貫通孔表面導電化；

步驟3，其去除賦予至銀粒子層（M1）上之鈰、導電性聚合物、碳中之任一種，而僅使導電性銀粒子層（M1'）露出；

步驟4，其於上述導電性銀粒子層（M1'）上形成圖案抗蝕劑；

步驟5，其藉由電鍍銅而將基材兩面及貫通孔表面進行電性連接，同時進行電路圖案層（M2）之形成；及

步驟6，其剝離圖案抗蝕劑，利用蝕刻液去除非電路圖案形成部之上述銀粒子層（M1）。

【請求項2】如請求項1之印刷配線板之製造方法，其使用：在絕緣性基材（A）與銀粒子層（M1）之間進而具有底塗層（B）之積層體。

【請求項3】如請求項1或2之印刷配線板之製造方法，其中，構成上述銀粒子層（M1）之銀粒子為經高分子分散劑被覆者。

【請求項4】如請求項3之印刷配線板之製造方法，其中，於請求項2記載之半加成工法用積層體中，上述底塗層（B）為由具有反應性官能基[X]之樹脂所構成之層，上述高分子分散劑為具有反應性官能基[Y]者，上述反應性官能基[X]與上述反應性官能基[Y]可藉由反應而相互形成鍵。

【請求項5】如請求項4之印刷配線板之製造方法，其中，上述反應性官能基[Y]為含鹼性氮原子之基。

【請求項6】如請求項5之印刷配線板之製造方法，其中，上述具有反應性官

能基[Y]之高分子分散劑為選自由聚伸烷基亞胺、及具有包含氧伸乙基單元之聚氧伸烷基結構之聚伸烷基亞胺所組成之群中之一種以上。

【請求項7】如請求項4至6中任一項之印刷配線板之製造方法，其中，上述反應性官能基[X]為選自由酮基、乙醯乙醯基、環氧基、羧基、N-烷醇基(N-alkylol group)、異氰酸基、乙烯基、(甲基)丙烯醯基、烯丙基所組成之群中之一種以上。

(發明圖式)

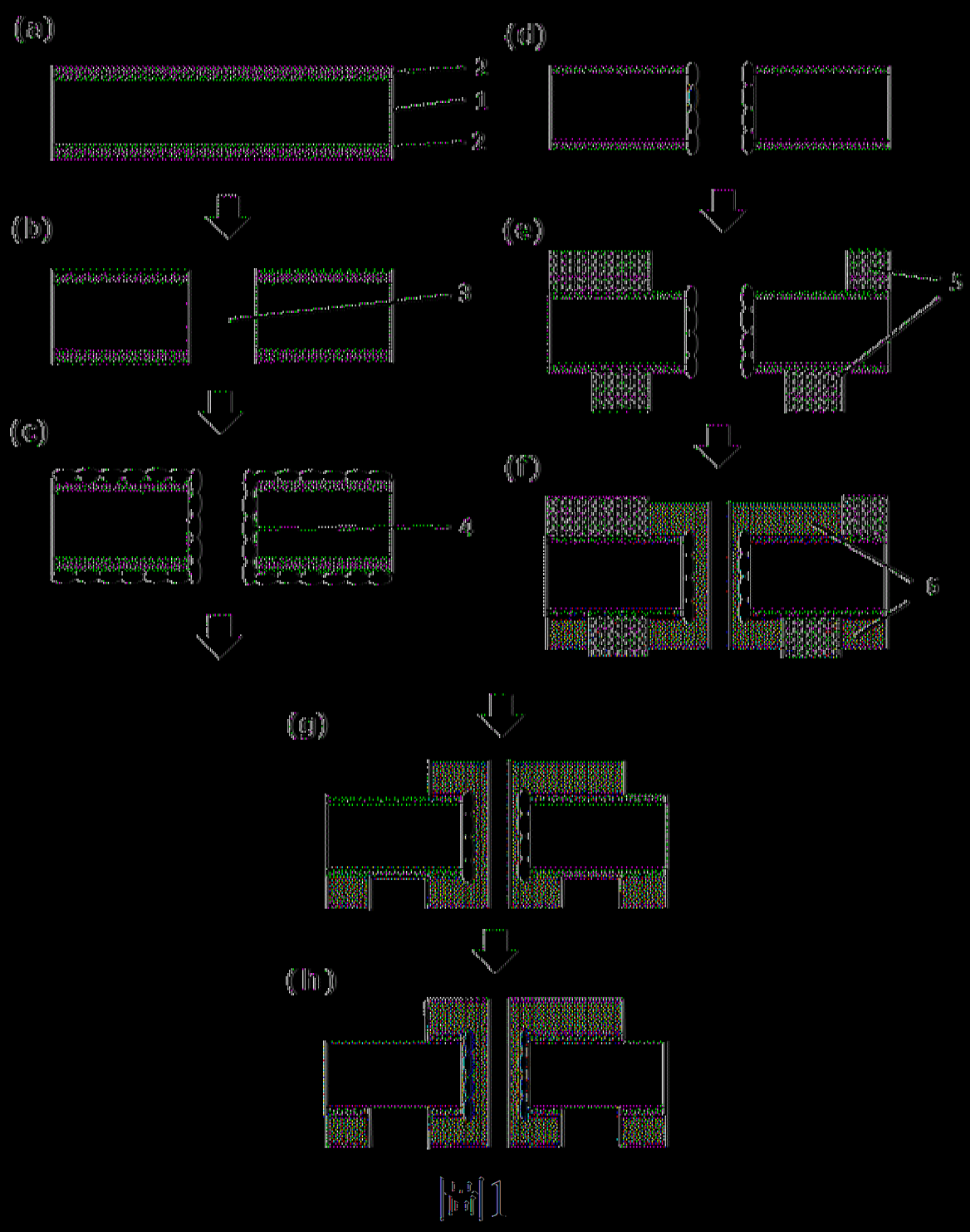


圖 1



【發明摘要】

【中文發明名稱】 印刷配線板之製造方法

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種兩面連接用之平面狀半加成工法用積層體、及使用其之印刷配線板，該兩面連接用之平面狀半加成工法用積層體無需利用鉻酸或過錳酸進行表面粗化，無需利用鹼來形成表面改質層等，且不使用真空裝置，即可形成具有基材與導體電路之高密接性、底切較少、設計再現性良好，且具有作為電路配線良好之矩形截面形狀的配線。

本發明人等發現，藉由使用對在絕緣性基材（A）之兩表面上積層有導電性銀粒子層（M1）之積層體之連接兩面之貫通孔，賦予鈰、導電性聚合物、碳中之任一種而使其導電化之方法，可形成以下之經兩面連接之印刷配線板，從而完成了本發明；該印刷配線板具有基材與導體電路之高密接性、底切較少、設計再現性良好，且具有作為電路配線良好之矩形截面形狀。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 印刷配線板之製造方法

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於將基材兩面進行電性連接之平面狀之半加成工法用積層體及使用其之印刷配線板。

【先前技術】

【0002】 印刷配線板係於絕緣性基材之表面形成有電路圖案金屬層者。近年來，隨著電子機器產品之小型化、輕量化要求不斷提高，印刷配線板（膜）之薄型化、及電路配線之高精細化要求亦日益提高。以往，作為製造電路配線之方法，業界廣泛使用減成法，該方法係於形成於絕緣性基材上之銅層之表面形成電路圖案形狀之蝕刻抗蝕劑，對無需電路之部分之銅層進行蝕刻，藉此形成銅配線。然而，減成法中，配線邊緣部分之銅容易殘留，當配線間距離因電路配線之高密度化而變短時，存在短路或缺乏配線間之絕緣可靠性等問題。又，若為了防止短路，或為了提高絕緣可靠性而進一步進行蝕刻，則蝕刻液會包繞抗蝕劑下部而致使側面蝕刻進行，結果存在配線寬度方向變細之問題。尤其於混合存在配線密度不同之區域時，存在於配線密度較低之區域之微細配線亦有若進行蝕刻則會消失等問題。進而，藉由減成法所獲得之配線之截面形狀非矩形，而成為邊緣向基材側延展之梯形或三角形之形狀，因此成為寬度在厚度方向不同之配線，作為電氣傳輸路徑而言亦存在問題。

【0003】 作為解決該等問題並製作微細配線電路之方法，業界提出了一種半加成法。於半加成法中，預先於絕緣性基材上形成導電性晶種層，再於該晶種

層上之非電路形成部形成鍍覆抗蝕劑。經由導電性晶種層以電鍍方式形成配線部後，將抗蝕劑剝離，去除非電路形成部之晶種層，藉此形成微細配線。根據該方法，由於使鍍層沿著抗蝕劑之形狀析出，故而可使配線之截面形狀成為矩形，又，不論圖案之疏密如何，均可使目標寬度之配線析出，因此適於形成微細配線。

【0004】 於半加成法中，已知一種藉由使用鈀觸媒之無電解鍍銅、或無電解鍍鎳而於絕緣性基材上形成導電性晶種層之方法。關於該等方法，例如於使用增層膜之情形時，為了確保膜基材與鍍銅膜之密接性，而進行被稱為除膠渣（desmear）粗化之使用過錳酸等烈性藥劑之基材表面粗化，自所形成之空隙中形成鍍膜，藉此利用定錨效應（anchor effect）而確保絕緣性基材與鍍膜之密接性。然而，若對基材表面進行粗化，則存在難以形成微細配線，又，高頻傳輸特性劣化等問題。因此，業界研究了減小粗化之程度，但於低粗化之情形時，存在無法獲得所形成之配線與基材間之所需密接強度之問題。

【0005】 另一方面，亦已知一種於聚醯亞胺膜上實施無電解鍍鎳而形成導電晶種之技術。於該情形時，藉由將聚醯亞胺膜浸漬於強鹼，而使表層之醯亞胺環開環，使膜表面變得親水性化，同時形成供水滲透之改質層，使鈀觸媒滲透至該改質層中，進行無電解鍍鎳，藉此形成鎳之晶種層（例如參照專利文獻1）。於該技術中，藉由自聚醯亞胺最表層之改質層中形成鍍鎳層而獲得了密接強度，但該改質層處於已使醯亞胺環開環之狀態，因此存在以下問題，即，膜表層成為在物理性、化學性方面脆弱之結構。

【0006】 相對於此，作為不進行表面粗化、或不於表層形成改質層之方法，亦已知一種藉由濺鍍法而於絕緣性基材上形成鎳、或鈦等導電性晶種之方法（例如參照專利文獻2）。該方法雖然能夠於不使基材表面粗化之情況下形成晶種層，但存在下述問題，亦即，需要使用昂貴之真空裝置，需要較大之初始投資，基材尺寸或形狀受限，生產性較低且步驟繁雜等。

【0007】 作為解決濺鍍法之問題之方法，業界提出了一種利用含有金屬粒子之導電性油墨之塗布層作為導電性晶種層之方法（例如參照專利文獻3）。據載，該技術為以下技術：於由膜或片所構成之絕緣性基材上，塗布分散有粒徑為1~500 nm之金屬粒子之導電性油墨，進行熱處理，藉此將上述所塗布之導電性油墨中之金屬粒子作為金屬層固定於絕緣性基材上而形成導電晶種層，進而於該導電晶種層上進行鍍覆。

【0008】 於專利文獻3中，提出了藉由半加成法來形成圖案，據實施例記載，塗布分散有銅粒子之導電性油墨，並進行熱處理而形成銅導電晶種層，將形成有該導電晶種層之基材用作半加成工法用基材，於導電晶種層上形成感光性抗蝕劑，經過曝光、顯影，以電鍍銅之方式使圖案形成部之膜厚增加，將抗蝕劑剝離後，對銅導電晶種層進行蝕刻而加以去除。又，於先前研究之藉由半加成工法而形成印刷配線板之情形時，將「在絕緣性基材上設置有較薄之銅箔或鍍銅膜作為導電性晶種之基材」用作半加成工法用基材。

如此，如銅導電性晶種層與銅電路圖案之組合般，導電性晶種層與電路圖案導電層由同種金屬形成之情形時，在去除非圖案形成部之導電性晶種層時，電路圖案導電層亦同時被蝕刻，因此得知電路圖案變得又細又薄，且電路導電層之表面粗糙度亦變大，其等成為在製造高密度配線、高頻傳輸用配線時所應解決之問題。

針對該等問題，本發明人等發明了一種技術，其係於絕緣性基材之表面上形成導電性銀粒子層，將該形成有導電性銀粒子之基材用作半加成工法用基材，藉此於晶種層蝕刻步驟中不會發生電路圖案變細或薄膜化，而形成設計再現性良好且具有平滑電路層表面之印刷配線板。（非專利文獻1、2）

該技術不僅能夠於單面形成電路，且亦能夠於兩面形成電路，但為了將兩面之電路加以連接，而在絕緣性基材之兩面具有導電性銀粒子層之半加成工法用

基材形成孔來進行兩面連接時，若採用以往使用之藉由無電解鍍銅法進行之兩面電性連接步驟，則會於銀粒子層（M1）上形成鍍銅膜，從而電路圖案形成用之導電性晶種層成為銅層，因此如上所述，晶種層蝕刻步驟中之電路圖案變細或薄膜化成為問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】 [專利文獻1]國際公開第2009/004774號

[專利文獻2]日本特開平9-136378號公報

[專利文獻3]日本特開2010-272837號公報

[非專利文獻1]村川昭、深澤憲正、富士川亘、白髮潤：“利用以銀奈米粒子為基底之半加成法之銅圖案形成技術”，第28次微電子學研討會論文集，pp285-288，2018.

[非專利文獻2]村川昭、新林昭太、深澤憲正、富士川亘、白髮潤：“利用以銀為晶種層之半加成法之銅配線形成”，第33次電子安裝學會春季講演大會論文集，11B2-03，2019.

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0010】 本發明所欲解決之課題在於：提供一種兩面連接用之平面狀半加成工法用積層體、及使用其之印刷配線板，該兩面連接用之平面狀半加成工法用積層體無需利用鉻酸或過錳酸進行表面粗化，無需利用鹼來形成表面改質層等，且不使用真空裝置，即可形成具有基材與導體電路之高密接性、底切較少、設計再現性良好，且具有作為電路配線良好之矩形截面形狀的配線。

[解決課題之技術手段]

【0011】 本發明人等為了解決上述課題進行了努力研究，結果發現：藉由使用對在絕緣性基材（A）之兩表面上積層有導電性銀粒子層（M1）之積層體之連接兩面之貫通孔，賦予鈹、導電性聚合物、碳中之任一種而使其導電化之方法，可無需複雜之表面粗化或表面改質層形成，不使用真空裝置，即可形成以下之經兩面連接之印刷配線板，從而完成了本發明；該印刷配線板具有基材與導體電路之高密接性、底切較少、設計再現性良好，且具有作為電路配線良好之矩形截面形狀。

【0012】 即，本發明之提供內容如下：

1.一種印刷配線板之製造方法，其特徵在於具有：

步驟1，其於在絕緣性基材（A）之兩表面上具有導電性銀粒子層（M1）之積層體，形成貫通兩面之貫通孔；

步驟2，其於具有上述銀粒子層（M1）及貫通孔之基材之表面上賦予鈹、導電性聚合物、碳中之任一種，使貫通孔表面導電化；

步驟3，其去除賦予至銀粒子層（M1）上之鈹、導電性聚合物、碳中之任一種，而僅使導電性銀粒子層（M1'）露出；

步驟4，其於上述導電性銀粒子層（M1'）上形成圖案抗蝕劑；及

步驟5，其藉由電鍍銅而將基材兩面及貫通孔表面進行電性連接，同時進行電路圖案層（M2）之形成。

【0013】 2.如1所記載之印刷配線板之製造方法，其使用：在絕緣性基材（A）與銀粒子層（M1）之間進而具有底塗層（B）之積層體。

【0014】 3.如1或2所記載之印刷配線板之製造方法，其中，構成上述銀粒子層（M1）之銀粒子為經高分子分散劑被覆者。

【0015】 4.如3所記載之印刷配線板之製造方法，其中，於請求項3記載之印刷配線板之製造方法中，上述底塗層（B）為由具有反應性官能基[X]之樹脂所

構成之層，上述高分子分散劑為具有反應性官能基[Y]者，上述反應性官能基[X]與上述反應性官能基[Y]可藉由反應而相互形成鍵。

【0016】 5.如4所記載之印刷配線板之製造方法，其中，上述反應性官能基[Y]為含鹼性氮原子之基。

【0017】 6.如5所記載之印刷配線板之製造方法，其中，上述具有反應性官能基[Y]之高分子分散劑為選自由聚伸烷基亞胺、及具有包含氧伸乙基單元之聚氧伸烷基結構之聚伸烷基亞胺所組成之群中之一種以上。

【0018】 7.如4至6中任一項所記載之印刷配線板之製造方法，其中，上述反應性官能基[X]為選自由酮基、乙醯乙醯基、環氧基、羧基、N-烷醇基(N-alkylol group)、異氰酸基、乙烯基、(甲基)丙烯醯基、烯丙基所組成之群中之一種以上。

[發明之效果]

【0019】 藉由使用本發明之印刷配線板之製造方法，可不使用真空裝置，而設計再現性良好地製造在各種平滑基材上之密接性較高、具有平滑之表面，且具有良好之矩形截面形狀之電路配線的經兩面連接之印刷配線板。因此，藉由使用本發明之技術，可低成本地提供經多層化之高密度、高性能、能應對高頻傳輸之印刷配線板，在印刷配線領域中產業上之利用性較高。又，使用本發明之半加成工法用積層體所製造之印刷配線板不僅可用於通常之印刷配線板，亦可用於基材表面具有經圖案化之金屬層之各種電子構件，例如亦可應用於連接器、電磁波屏蔽、RFID等天線、膜電容器等。

【圖式簡單說明】

【0020】

[圖1]係使用半加成工法用積層體來製作印刷配線板之步驟圖。

【實施方式】

【0021】 本發明之印刷配線板之製造方法之特徵在於：於在絕緣性基材（A）之兩表面上具有導電性銀粒子層（M1）之積層體，形成貫通兩面之貫通孔，賦予鈦、導電性聚合物、碳中之任一種而使其導電化後，藉由電鍍銅而將基材兩面及貫通孔表面進行電性連接，同時形成電路圖案。

【0022】 又，本發明之更佳之態樣之印刷配線板之製造方法之特徵在於：於上述絕緣性基材層（A）與導電性銀粒子層（M1）之間進而具有底塗層（B）。

【0023】 作為上述絕緣性基材（A）之材料，例如可例舉：聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、聚萘二甲酸乙二酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）樹脂、聚芳酯樹脂、聚縮醛樹脂、聚（甲基）丙烯酸甲酯等丙烯酸樹脂、聚偏二氟乙烯樹脂、聚四氟乙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚偏二氯乙烯樹脂、接枝共聚化有丙烯酸樹脂之氯乙烯樹脂、聚乙烯醇樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、胺酯樹脂（urethane resin）、環烯烴樹脂、聚苯乙烯、液晶聚合物（LCP）、聚醚醚酮（PEEK）樹脂、聚苯硫醚（PPS）、聚苯砜（PPSU）、纖維素奈米纖維、矽、碳化矽、氮化鎵、藍寶石、陶瓷、玻璃、類鑽碳（DLC）、氧化鋁等。

【0024】 又，作為上述絕緣性基材（A），亦可較佳地使用含有熱硬化性樹脂及無機填充材之樹脂基材。作為上述熱硬化性樹脂，例如可例舉：環氧樹脂、酚樹脂、不飽和醯亞胺樹脂、氰酸酯樹脂、異氰酸酯樹脂、苯并呋喃樹脂、氧環丁烷樹脂、胺基樹脂、不飽和聚酯樹脂、烯丙基樹脂、二環戊二烯樹脂、聚矽氧樹脂、三吡樹脂、三聚氰胺樹脂等。另一方面，作為上述無機填充材，例如可例舉：二氧化矽（silica）、氧化鋁、滑石、雲母、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、硼酸鋁、硼矽酸玻璃等。該等熱硬化性樹脂與無機填充材可分別使用一種，亦可

併用兩種以上。

【0025】 作為上述絕緣性基材（A）之形態，亦可使用平面狀之可撓性材料、剛性材料、剛性可撓性材料之任一種。更具體而言，可將成形為膜、片、板狀之市售材料用於上述絕緣性基材（A），亦可使用由上述樹脂之溶液、熔融液、分散液成形為平面狀而獲得之材料。又，上述絕緣性基材（A）可為在金屬等導電性材料上形成有上述樹脂材料之基材，亦可為在形成有電路圖案之印刷配線板上積層形成有上述樹脂材料之基材。

【0026】 關於上述銀粒子層（M1），在使用本發明之印刷配線板用積層體來製造印刷配線板時，上述銀粒子層（M1）成為藉由鍍覆步驟來形成下述電路圖案層（M2）時之鍍覆底層。

【0027】 關於構成上述銀粒子層（M1）之銀粒子，可在能夠正常地實施下述鍍覆步驟之範圍含有銀以外之金屬粒子，但自能夠進一步提高下述非電路形成部之蝕刻去除性之方面而言，銀以外之金屬粒子之比率較佳為相對於銀100質量份為5質量份以下，更佳為2質量份以下。

【0028】 作為將上述銀粒子層（M1）形成於平面狀之上述絕緣性基材（A）之兩面的方法，例如可例舉於上述絕緣性基材（A）上之兩面塗布銀粒子分散液之方法。關於上述銀粒子分散液之塗布方法，只要能夠良好地形成銀粒子層（M1），便無特別限制，只要根據所使用之絕緣性基材（A）之形狀、尺寸、剛柔之程度等適當地選擇各種塗布方法即可。作為具體之塗布方法，例如可列舉：凹版法、膠版法、柔版法、移印法、凹版膠版法、凸版法、凸版反轉法、網版法、微觸法、反向法、氣動刮刀塗布法、刮刀塗布法、氣刀塗布法、擠壓式塗布法、含浸塗布法、轉移輥塗布法、接觸式塗布法、澆鑄塗布法、噴霧塗布法、噴墨法、模嘴塗布法、旋轉塗布法、棒式塗布法、浸漬塗布法等。此時，上述銀粒子層（M1）可同時形成於上述絕緣性基材（A）之兩面，亦可在形成於上述絕緣性基

材 (A) 之一面後再形成於另一面。

【0029】 對於上述絕緣性基材 (A)、及形成於上述絕緣性基材 (A) 上之底塗層 (B)，可在塗布銀粒子分散液前進行表面處理，以提高銀粒子分散液之塗布性，提高鍍覆步驟中所形成之電路圖案層 (M2) 對基材之密接性。作為上述絕緣性基材 (A) 之表面處理方法，只要不使表面之粗糙度變大，引起微間距圖案形成性或由粗糙表面造成之信號傳輸損耗方面之問題，便無特別限制，只要適當地選擇各種方法即可。作為此種表面處理方法，例如可例舉：UV處理、氣相臭氧處理、液相臭氧處理、電暈處理、電漿處理等。該等表面處理方法可用一種方法進行，亦可併用兩種以上之方法。

【0030】 將上述銀粒子分散液塗布於上述絕緣性基材 (A) 上、或上述底塗層 (B) 上後，對塗布膜進行乾燥，藉此使銀粒子分散液中所含之溶劑揮發，而於上述絕緣性基材 (A) 上、或上述底塗層 (B) 上形成上述銀粒子層 (M1)。

【0031】 上述乾燥之溫度及時間只要根據所使用之基材之耐熱溫度、下述用於上述金屬粒子分散液中之溶劑之種類進行適當選擇即可，溫度為20~350°C之範圍，時間較佳為1~200分鐘之範圍。又，為了於基材上形成密接性優異之銀粒子層 (M1)，上述乾燥溫度更佳為0~250°C之範圍。

【0032】 關於形成有上述銀粒子層 (M1) 之上述絕緣性基材 (A)、或形成有上述底塗層 (B) 之上述絕緣性基材 (A)，可視需要於上述乾燥後進而進行退火，以降低銀粒子層之電阻，或者提高上述絕緣性基材 (A) 或上述底塗層 (B) 與上述銀粒子層 (M1) 之密接性。退火之溫度及時間只要根據所使用之基材之耐熱溫度、所需電阻、生產性等進行適當選擇即可，只要於60~350°C之範圍進行1分鐘~2週之時間即可。又，若處於60~180°C之溫度範圍，則較佳為1分鐘~2週之時間，若處於180~350°C之範圍，則較佳為設為1分鐘~5小時左右。

【0033】 關於上述乾燥，可進行送風，亦可不特別進行送風。又，乾燥可

於大氣中進行，亦可於氮、氬等不活性氣體之置換環境下或氣流下進行，亦可於真空下進行。

【0034】 關於塗布膜之乾燥，除了在塗布場所進行自然乾燥以外，亦可於送風、恆溫乾燥器等乾燥器內進行。又，於上述絕緣性基材（A）為捲膜或捲片之情形時，可繼塗布步驟後，於所設置之非加熱或加熱空間內使捲材連續地移動，藉此進行乾燥、焙燒。作為此時之乾燥、焙燒之加熱方法，例如可例舉使用烘箱、熱風式乾燥爐、紅外線乾燥爐、雷射照射、微波、光照射（閃光照射裝置）等之方法。該等加熱方法可藉由一種進行，亦可併用兩種以上。

【0035】 形成於上述絕緣性基材（A）上或上述底塗層（B）上之上述金屬粒子層（M1）之形成量較佳為 $0.01\sim 30\text{ g/m}^2$ 之範圍，更佳為 $0.01\sim 10\text{ g/m}^2$ 之範圍。又，自藉由下述鍍覆步驟進行之導電層（M3）之形成變得容易，藉由下述蝕刻進行之晶種層去除步驟變得容易之方面而言，上述形成量進而較佳為 $0.05\sim 5\text{ g/m}^2$ 之範圍。

【0036】 上述銀粒子層（M1）之形成量可使用螢光X射線法、原子吸光法、ICP法等公知慣用之分析手法進行確認。

【0037】 又，於對下述抗蝕劑層利用活性光對電路圖案進行曝光之步驟中，為了抑制來自上述銀粒子層（M1）之活性光之反射，可於能夠形成上述銀粒子層（M1），能夠正常地實施下述電鍍，且能夠確保下述蝕刻去除性之範圍，在上述銀粒子層（M1）中含有吸收上述活性光之石墨或碳、花青化合物、酞青化合物、二硫醇金屬錯合物、萘醌化合物、二亞胺化合物、偶氮化合物等吸收光之顏料、或者色素作為光吸收劑。該等顏料或色素只要根據所使用之上述活性光之波長進行適當選擇即可。又，該等顏料或色素可使用一種，亦可併用兩種以上。進而，為了於上述銀粒子層（M1）中含有該等顏料或色素，只要於下述銀粒子分散液中摻合該等顏料或色素即可。

【0038】 用於形成上述銀粒子層（M1）之銀粒子分散液係銀粒子分散於溶劑中而成者。作為上述銀粒子之形狀，只要為能夠良好地形成銀粒子層（M1）者，便無特別限制，可使用球狀、透鏡狀、多面體狀、平板狀、桿狀、線狀等各種形狀之銀粒子。該等銀粒子可使用單一形狀之一種，亦可併用形狀不同之兩種以上。

【0039】 於上述銀粒子之形狀為球狀或多面體狀之情形時，其平均粒徑較佳為1~20,000 nm之範圍。又，於形成微細電路圖案之情形時，自銀粒子層（M1）之均質性進一步提高，亦可進一步提高下述蝕刻液去除性之方面而言，其平均粒徑更佳為1~200 nm之範圍，進而較佳為1~50 nm之範圍。再者，關於奈米尺寸粒子之「平均粒徑」係指利用分散良溶劑對上述金屬粒子進行稀釋，藉由動態光散射法所測得之體積平均值。於該測定中，可使用MICROTRAC公司製造之「Nanotracer UPA-150」。

【0040】 另一方面，於銀粒子具有透鏡狀、桿狀、線狀等形狀之情形時，其短徑較佳為1~200 nm之範圍，更佳為2~100 nm之範圍，進而較佳為5~50 nm之範圍。

【0041】 上述銀粒子較佳為以銀粒子作為主成分者，但只要不妨礙下述鍍覆步驟，或不使下文所述之上述銀粒子層（M1）之蝕刻液去除性受損，便亦可將構成上述銀粒子之銀之一部分置換成其他金屬，或混合銀以外之金屬成分。

【0042】 作為所置換或混合之金屬，可例舉選自由金、鉑、鈮、鈦、錫、銅、鎳、鐵、鈷、鋇、鎳及鉍所組成之群中之一種以上之金屬元素。

【0043】 相對於上述銀粒子，所置換或混合之金屬之比率較佳為於上述銀粒子中為5質量%以下，就上述銀粒子層（M1）之鍍覆性、蝕刻液去除性之觀點而言，更佳為2質量%以下。

【0044】 用於形成上述銀粒子層（M1）之銀粒子分散液係將銀粒子分散

於各種溶劑中而成者，該分散液中之銀粒子之粒徑分布可統一為單分散，又，亦可為處於上述平均粒徑範圍之粒子之混合物。

【0045】 作為上述銀粒子之分散液中所使用之溶劑，可使用水性介質或有機溶劑。作為上述水性介質，例如可例舉：蒸餾水、離子交換水、純水、超純水、及上述水與有機溶劑混合之混合物。

【0046】 作為上述與水混合之有機溶劑，例如可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、乙基卡必醇、乙基賽珞蘇、丁基賽珞蘇等醇溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮溶劑；乙二醇、二乙二醇、丙二醇等伸烷基二醇溶劑；聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等聚伸烷基二醇溶劑；N-甲基-2-吡咯啉酮等內醯胺溶劑等。

又，作為單獨使用有機溶劑時之有機溶劑，可例舉：醇化合物、醚化合物、酯化合物、酮化合物等。

【0047】 作為上述醇溶劑或醚溶劑，例如可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、庚醇、己醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、硬脂醇、烯丙醇、環己醇、松油醇、萜品醇、二氫萜品醇、2-乙基-1,3-己二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、甘油、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單丁醚、四乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、三丙二醇單甲醚、丙二醇單丙醚、二丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單丁醚、三丙二醇單丁醚等。

【0048】 作為上述酮溶劑，例如可例舉：丙酮、環己酮、甲基乙基酮等。又，作為上述酯溶劑，例如可例舉：乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸-3-甲氧基丁酯、乙酸-3-甲氧基-3-甲基-丁酯等。進而，作為其他有機溶劑，可列舉甲苯等烴溶劑、尤其是碳原子數8以上之烴溶劑。

【0049】 作為上述碳原子數8以上之烴溶劑，例如可例舉辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十三烷、十四烷、環辛烷、二甲苯、1,3,5-三甲苯、乙基苯、十二基苯、四氫萘、三甲基苯環己烷等非極性溶劑，可視需要與其他溶劑進行組合而使用。進而，亦可併用作為混合溶劑之礦油精、溶劑油等溶劑。

【0050】 上述溶劑只要為能使銀粒子穩定地分散，能於上述絕緣性基材（A）、或下文所述之形成於上述絕緣性基材（A）上之底塗層（B）上良好地形成上述銀粒子層（M1）者，便無特別限制。又，上述溶劑可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0051】 關於上述銀粒子分散液中之銀粒子之含有率，只要使用上述各種塗布方法以上述絕緣性基材（A）上之上述銀粒子層（M1）之形成量成為0.01～30 g/m²之範圍之方式進行適當調整，並以使黏度具有與上述各種塗布方法相匹配之最佳之塗布適應性之方式進行調整即可，但較佳為0.1～50質量%之範圍，更佳為0.5～20質量%之範圍。

【0052】 上述銀粒子分散液較佳為上述銀粒子不會在上述各種溶劑中進行凝集、融合、沉澱而保持長期之分散穩定性，較佳為含有用以使銀粒子分散於上述各種溶劑中之分散劑。作為此種分散劑，較佳為具有與金屬粒子配位之官能基之分散劑，例如可例舉具有羧基、胺基、氰基、乙醯乙醯基、含磷原子之基、硫醇基、氰硫基、甘胺酸基（glycinato group）等官能基之分散劑。

【0053】 作為上述分散劑，可使用市售或獨自合成之低分子量或高分子量之分散劑，只要根據使金屬粒子分散之溶劑、或供塗布金屬粒子分散液之上述絕緣性基材（A）之種類等，並視目的進行適當選擇即可。例如可較佳地使用：十二烷硫醇（dodecanthiol）、1-辛硫醇、三苯基膦、十二胺、聚乙二醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚伸乙基亞胺、聚乙烯吡咯啉酮；肉豆蔻酸、辛酸、硬脂酸等脂肪酸；膽酸、甘草酸、松脂酸等具有羧基之多環式烴化合物等。此處，於下述底塗層（B）

上形成銀粒子層 (M1) 之情形時，自該等2層之密接性變得良好之方面而言，較佳為使用具有下述反應性官能基[Y]之化合物，該反應性官能基[Y]能夠與用於下述底塗層 (B) 之樹脂所具有之反應性官能基[X]形成鍵。

【0054】 作為具有反應性官能基[Y]之化合物，例如可例舉具有胺基、醯胺基、烷醇醯胺基、羧基、羧酸酐基、羰基、乙醯乙醯基、環氧基、脂環環氧基、氧環丁烷環、乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯醯基、(封端化)異氰酸基、(烷氧基)矽基等之化合物、矽倍半氧烷化合物等。尤其自能夠進一步提高底塗層 (B) 與金屬粒子層 (M1) 之密接性之方面而言，上述反應性官能基[Y]較佳為含鹼性氮原子之基。作為上述含鹼性氮原子之基，例如可例舉：亞胺基、一級胺基、二級胺基等。

【0055】 上述含鹼性氮原子之基可於分散劑之1分子中存在單個或複數個。藉由在分散劑中含有複數個含鹼性氮原子之基，使得含鹼性氮原子之基之一部分以與金屬粒子之相互作用而有助於金屬粒子之分散穩定性，剩餘之含鹼性氮原子之基有助於提高與上述絕緣性基材 (A) 之密接性。又，於將具有反應性官能基[X]之樹脂用於下述底塗層 (B) 之情形時，分散劑中之含鹼性氮原子之基可與該反應性官能基[X]之間形成鍵，可進一步提高下述金屬圖案層 (M2) 在上述絕緣性基材 (A) 上之密接性，故較佳。

【0056】 關於上述分散劑，自能夠形成銀粒子分散液之穩定性、塗布性良好、及在上述絕緣性基材 (A) 上表現出良好之密接性的銀粒子層 (M1) 之方面而言，分散劑較佳為高分子分散劑，作為該高分子分散劑，較佳為：聚伸乙基亞胺、聚丙烯亞胺等聚伸烷基亞胺、對上述聚伸烷基亞胺加成聚氧伸烷基而成之化合物等。

【0057】 作為對上述聚伸烷基亞胺加成聚氧伸烷基而成之化合物，可為聚伸乙基亞胺與聚氧伸烷基呈直鏈狀鍵結而成者，亦可為對於由上述聚伸乙基亞

胺所構成之主鏈，在其側鏈接枝聚氧伸烷基而成者。

【0058】 作為對上述聚伸烷基亞胺加成聚氧伸烷基而成之化合物之具體例，例如可例舉：聚伸乙基亞胺與聚氧乙烯之嵌段共聚物、使環氧乙烷與存在於聚伸乙基亞胺之主鏈中的亞胺基之一部分進行加成反應而導入有聚氧乙烯結構者、使聚伸烷基亞胺所具有之胺基、聚氧乙二醇所具有之羥基及環氧樹脂所具有之環氧基進行反應而成者等。

【0059】 作為上述聚伸烷基亞胺之市售品，可例舉日本觸媒股份有限公司製造之「EPOMIN(註冊商標)PAO系列」之「PAO2006W」、「PAO306」、「PAO318」、「PAO718」等。

【0060】 上述聚伸烷基亞胺之數量平均分子量較佳為3,000~30,000之範圍。

【0061】 關於使上述銀粒子分散所需之上述分散劑之使用量，相對於上述銀粒子100質量份較佳為0.01~50質量份之範圍，又，自能夠於上述絕緣性基材(A)上、或下述底塗層(B)上形成表現出良好之密接性之銀粒子層(M1)之方面而言，上述使用量相對於上述銀粒子100質量份較佳為0.1~10質量份之範圍，進而，自能夠提高上述銀粒子層(M1)之鍍覆性之方面而言，更佳為0.1~5質量份之範圍。

【0062】 作為上述銀粒子分散液之製造方法，並無特別限制，可使用各種方法進行製造，例如可將使用低真空氣相蒸發法等氣相法所製造之銀粒子分散於溶劑中，亦可藉由液相對銀化合物進行還原而直接製備銀粒子分散液。不論是氣相、液相法，均可適當地視需要藉由更換溶劑或添加溶劑而變更製造時之分散液及塗布時之分散液之溶劑組成。氣相、液相法中，自分散液之穩定性或製造步驟之簡便性考慮，可尤佳地使用液相法。作為液相法，例如可藉由在上述高分子分散劑之存在下對銀離子進行還原而製造。

【0063】 於上述銀粒子分散液中，可進而視需要摻合界面活性劑、調平劑、黏度調整劑、成膜助劑、消泡劑、防腐劑等有機化合物。

【0064】 作為上述界面活性劑，例如可例舉：聚氧乙烯壬基苯醚、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯苯乙基苯醚、聚氧乙烯山梨醇四油酸酯、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物等非離子系界面活性劑；油酸鈉等脂肪酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基磺基琥珀酸鹽、萘磺酸鹽、聚氧乙烯烷基硫酸鹽、烷磺酸鈉鹽、烷基二苯醚磺酸鈉鹽等陰離子系界面活性劑；烷胺鹽、烷基三甲銨鹽、烷基二甲基苄基銨鹽等陽離子系界面活性劑等。

【0065】 作為上述調平劑，可使用一般之調平劑，例如可例舉：聚矽氧系化合物、乙炔二醇系化合物、氟系化合物等。

【0066】 作為上述黏度調整劑，可使用一般之增黏劑，例如可例舉：能夠藉由調整成鹼性而進行增黏之丙烯酸聚合物、合成橡膠乳膠、能夠藉由分子締合而進行增黏之胺酯樹脂、羥乙基纖維素、羧甲基纖維素、甲基纖維素、聚乙烯醇、氫化蓖麻油、醯胺蠟、氧化聚乙烯、金屬皂、二亞苄基山梨醇等。

【0067】 作為上述成膜助劑，可使用一般之成膜助劑，例如可例舉：二辛基磺基琥珀酸酯鈉鹽等陰離子系界面活性劑、山梨醇酐單油酸酯等疏水性非離子系界面活性劑、聚醚改質矽氧烷、聚矽氧油等。

【0068】 作為上述消泡劑，可使用一般之消泡劑，例如可例舉：聚矽氧系消泡劑、非離子系界面活性劑、聚醚、高級醇、聚合物系界面活性劑等。

【0069】 作為上述防腐劑，可使用一般之防腐劑，例如可例舉：異噻唑啉系防腐劑、三吡系防腐劑、咪唑系防腐劑、吡啶系防腐劑、唑系防腐劑、吡啶硫酮（pyrithione）系防腐劑等。

【0070】 又，作為本發明之半加成工法用積層體之更佳之態樣，可列舉於上述絕緣性基材層（A）與導電性銀粒子層（M1）之間進而具有底塗層（B）之

積層體。設置有該底塗層之半加成工法用積層體可進一步提高導電層 (M3) 對上述絕緣性基材 (A) 之密接性，故較佳。

【0071】 上述底塗層 (B) 可藉由以下方式而形成：於上述絕緣性基材 (A) 之表面之一部分或整面塗布底塗劑，去除上述底塗劑中所含之水性介質、有機溶劑等溶劑。此處，底塗劑係指為了提高導電層 (M3) 對絕緣性基材 (A) 之密接性而使用者，係指使下述各種樹脂溶解或分散於溶劑中而成之液狀組成物。

【0072】 作為將上述底塗劑塗布於上述絕緣性基材 (A) 之方法，只要可良好地形成底塗層 (B)，便無特別限制，可根據所使用之絕緣性基材 (A) 之形狀、尺寸、剛柔程度等適當地選擇各種塗布方法。作為具體之塗布方法，例如可例舉：凹版法、膠版法、柔版法、移印法、凹版膠版法、凸版法、凸版反轉法、網版法、微觸法、反向法、氣動刮刀塗布法、刮刀塗布法、氣刀塗布法、擠壓式塗布法、含浸塗布法、轉移輥塗布法、接觸式塗布法、澆鑄塗布法、噴霧塗布法、噴墨法、模嘴塗布法、旋轉塗布法、棒式塗布法、浸漬塗布法等。

【0073】 又，作為於膜、片、板狀之上述絕緣性基材 (A) 之兩面塗布上述底塗劑之方法，只要可良好地形成底塗層 (B)，便無特別限制，只要適當地選擇上文所例示之塗布方法即可。此時，上述底塗層 (B) 可同時形成於上述絕緣性基材 (A) 之兩面，亦可在形成於上述絕緣性基材 (A) 之一面後再形成於另一面。

【0074】 上述絕緣性基材 (A) 可於塗布底塗劑前進行表面處理，以提高底塗劑之塗布性，或提高上述電路圖案層 (M2) 對基材之密接性。作為上述絕緣性基材 (A) 之表面處理方法，可使用與在上述絕緣性基材 (A) 上形成銀粒子層 (M1) 時之表面處理方法相同之方法。

【0075】 作為將上述底塗劑塗布於絕緣性基材 (A) 之表面後，去除該塗布層中所含之溶劑而形成底塗層 (B) 之方法，例如一般之方法為使用乾燥機使

其乾燥，使上述溶劑揮發。作為乾燥溫度，只要設定為能夠使上述溶劑揮發且不會對上述絕緣性基材（A）產生不良影響之範圍之溫度即可，可為室溫乾燥，亦可為加熱乾燥。具體之乾燥溫度較佳為20~350°C之範圍，更佳為60~300°C之範圍。又，乾燥時間較佳為1~200分鐘之範圍，更佳為1~60分鐘之範圍。

【0076】 關於上述乾燥，可進行送風，亦可不特別進行送風。又，乾燥可於大氣中進行，亦可於氮、氬等置換環境或氣流下進行，亦可於真空下進行。

【0077】 於上述絕緣性基材（A）為單片之膜、片、板之情形時，除了在塗布場所進行自然乾燥以外，可於送風、恆溫乾燥器等乾燥器內進行。又，於上述絕緣性基材（A）為捲膜或捲片之情形時，可繼塗布步驟後，於所設置之非加熱或加熱空間內使捲材連續地移動，藉此進行乾燥。

【0078】 上述底塗層（B）之膜厚只要根據使用本發明所製造之印刷配線板之規格、用途進行適當選擇即可，自能夠進一步提高上述絕緣性基材（A）與上述金屬圖案層（M2）之密接性之方面而言，較佳為10 nm~30 μm之範圍，更佳為10 nm~1 μm之範圍，進而較佳為10 nm~500 nm之範圍。

【0079】 關於形成底塗層（B）之樹脂，於使用具有反應性官能基[Y]者作為上述金屬粒子之分散劑時，較佳為具有相對於反應性官能基[Y]具有反應性之反應性官能基[X]之樹脂。作為上述反應性官能基[X]，例如可例舉：胺基、醯胺基、烷醇醯胺基、酮基、羧基、羧酸酐基、羰基、乙醯乙醯基、環氧基、脂環環氧基、氧環丁烷環、乙烯基、烯丙基、（甲基）丙烯醯基、（封端化）異氰酸基、（烷氧基）矽基等。又，亦可使用矽倍半氧烷化合物作為形成底塗層（B）之化合物。

【0080】 尤其於上述分散劑中之反應性官能基[Y]為含鹼性氮原子之基時，自能夠進一步提高上述絕緣性基材（A）上之電路圖案層（M2）之密接性之方面而言，形成底塗層（B）之樹脂較佳為具有酮基、羧基、羰基、乙醯乙醯基、

環氧基、脂環環氧基、烷醇醯胺基、異氰酸基、乙烯基、(甲基)丙烯醯基、烯丙基作為反應性官能基[X]者。

【0081】 作為形成上述底塗層(B)之樹脂，例如可例舉：胺酯樹脂、丙烯酸樹脂、以胺酯樹脂作為殼且以丙烯酸樹脂作為核之核-殼型複合樹脂、環氧樹脂、醯亞胺樹脂、醯胺樹脂、三聚氰胺樹脂、酚樹脂、脲甲醛樹脂、使聚異氰酸酯與苯酚等封端劑進行反應而獲得之封端異氰酸酯聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮等。再者，以胺酯樹脂作為殼且以丙烯酸樹脂作為核之核-殼型複合樹脂，例如可藉由在胺酯樹脂之存在下使丙烯酸單體聚合而獲得。又，該等樹脂可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0082】 上述形成底塗層(B)之樹脂中，自能夠進一步提高絕緣性基材(A)上之導電層(M3)之密接性之方面而言，較佳為藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂。作為上述還原性化合物，例如可例舉：酚化合物、芳香族胺化合物、硫化合物、磷酸化合物、醛化合物等。該等還原性化合物中，較佳為酚化合物、醛化合物。

【0083】 於將藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂用於底塗劑之情形時，會於形成底塗層(B)時之加熱乾燥步驟中生成甲醛、苯酚等還原性化合物。作為藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂之具體例，例如可例舉：使包含N-烷醇基(甲基)丙烯醯胺之單體聚合而成之樹脂、以胺酯樹脂作為殼且以使包含N-烷醇基(甲基)丙烯醯胺之單體聚合而成之樹脂作為核的核-殼型複合樹脂、脲-甲醛-甲醇縮合物、脲-三聚氰胺-甲醛-甲醇縮合物、聚N-烷氧基羥甲基(甲基)丙烯醯胺、聚(甲基)丙烯醯胺之甲醛加成物、三聚氰胺樹脂等藉由加熱而生成甲醛之樹脂；酚樹脂、苯酚封端異氰酸酯等藉由加熱而生成酚化合物之樹脂等。該等樹脂中，就提高密接性之觀點而言，較佳為以胺酯樹脂作為殼且以使包含N-烷醇基(甲基)丙烯醯胺之單體聚合而成之樹脂作為核的核-殼型複合樹脂、三聚氰

胺樹脂、苯酚封端異氰酸酯。

【0084】 再者，於本發明中，「(甲基)丙烯醯胺」意指「甲基丙烯醯胺」及「丙烯醯胺」之一者或兩者，「(甲基)丙烯酸」意指「甲基丙烯酸」及「丙烯酸」之一者或兩者。

【0085】 藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂可藉由利用自由基聚合、陰離子聚合、陽離子聚合等聚合方法，使具有藉由加熱而生成還原性化合物之官能基之單體進行聚合而獲得。

【0086】 作為具有藉由加熱而生成還原性化合物之官能基之單體，例如可例舉N-烷醇基乙烯基單體，具體而言，可例舉：N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-乙氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-丙氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-異丙氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-正丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-異丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-戊氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-乙醇(甲基)丙烯醯胺、N-丙醇(甲基)丙烯醯胺等。

【0087】 又，於製造上述藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂時，亦可使(甲基)丙烯酸烷基酯等其他各種單體與具有藉由加熱而生成還原性化合物之官能基之單體等一起進行共聚。

【0088】 於使用上述封端異氰酸酯作為形成上述底塗層(B)之樹脂之情形時，在異氰酸基間進行自反應而形成脲二酮鍵，或者異氰酸基與其他成分所具有之官能基形成鍵，藉此形成底塗層(B)。此時所形成之鍵可於塗布上述金屬粒子分散液前形成，亦可不於塗布上述金屬粒子分散液前形成，而於塗布上述金屬粒子分散液後藉由加熱而形成。

【0089】 作為上述封端異氰酸酯，可例舉具有異氰酸基經封端劑封端而形成之官能基者。

【0090】 上述封端異氰酸酯較佳為封端異氰酸酯每1莫耳具有350~600

g/mol之範圍之上述官能基者。

【0091】 就提高密接性之觀點而言，上述官能基較佳為在上述封端異氰酸酯之1分子中具有1~10個者，更佳為具有2~5個者。

【0092】 又，就提高密接性之觀點而言，上述封端異氰酸酯之數量平均分子量較佳為1,500~5,000之範圍，更佳為1,500~3,000之範圍。

【0093】 進而，作為上述封端異氰酸酯，就進一步提高密接性之觀點而言，較佳為具有芳香環者。作為上述芳香環，可例舉苯基、萘基等。

【0094】 再者，上述封端異氰酸酯可藉由使異氰酸酯化合物所具有之異氰酸基之一部分或全部與封端劑進行反應而製造。

【0095】 作為成為上述封端異氰酸酯之原料之異氰酸酯化合物，例如可例舉：4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、碳二亞胺改質二苯基甲烷二異氰酸酯、粗二苯基甲烷二異氰酸酯、仲苯基二異氰酸酯、甲仲苯基二異氰酸酯、萘二異氰酸酯等具有芳香環之聚異氰酸酯化合物；六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、仲苯二甲基二異氰酸酯、四甲基仲苯二甲基二異氰酸酯等脂肪族聚異氰酸酯化合物或具有脂環式結構之聚異氰酸酯化合物等。又，亦可例舉上述聚異氰酸酯化合物之其等之縮二脲體、三聚異氰酸酯體、加成體等。

【0096】 又，作為上述異氰酸酯化合物，亦可例舉使上文所例示之聚異氰酸酯化合物與具有羥基或胺基之化合物等進行反應而獲得者。

【0097】 於向上述封端異氰酸酯中導入芳香環之情形時，較佳為使用具有芳香環之聚異氰酸酯化合物。又，具有芳香環之聚異氰酸酯化合物中，較佳為4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、甲仲苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之三聚異氰酸酯體、甲仲苯基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯體。

【0098】 作為用於製造上述封端異氰酸酯之封端劑，例如可例舉：苯酚、

甲酚等酚化合物； ϵ -己內醯胺、 δ -戊內醯胺、 γ -丁內醯胺等內醯胺化合物；甲醯胺脞、乙醛脞、丙酮脞、甲基乙基酮脞、甲基異丁基酮脞、環己酮脞等脞化合物；2-羥基吡啶、丁基賽珞蘇、丙二醇單甲醚、苄醇、甲醇、乙醇、正丁醇、異丁醇、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯丙酮、丁硫醇、十二硫醇、乙醯苯胺、乙醯胺 (acetic acid amide)、琥珀醯亞胺、順丁烯二醯亞胺、咪唑、2-甲基咪唑、脲、硫脲、伸乙脲、二苯基苯胺、苯胺、咪唑、伸乙基亞胺、聚伸乙基亞胺、1H-吡啶、3-甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶等。其中，較佳為藉由在70~200°C之範圍進行加熱而能夠解離並生成異氰酸基之封端劑，更佳為藉由在110~180°C之範圍進行加熱而能夠解離並生成異氰酸基之封端劑。具體而言，較佳為酚化合物、內醯胺化合物、脞化合物，尤其更佳為酚化合物，其原因在於：封端劑因加熱而發生脫離時會成為還原性化合物。

【0099】 作為上述封端異氰酸酯之製造方法，例如可例舉：將預先製造之上述異氰酸酯化合物與上述封端劑進行混合並使其反應之方法；與用於製造上述異氰酸酯化合物之原料一起混合上述封端劑並使其反應之方法等。

【0100】 更具體而言，上述封端異氰酸酯可藉由以下方式而製造：使上述聚異氰酸酯化合物與具有羥基或胺基之化合物反應，藉此製造末端具有異氰酸基之異氰酸酯化合物，繼而，將上述異氰酸酯化合物與上述封端劑進行混合並使其反應。

【0101】 藉由上述方法所獲得之封端異氰酸酯在形成上述底塗層(B)之樹脂中之含有比率較佳為50~100質量%之範圍，更佳為70~100質量%之範圍。

【0102】 作為上述三聚氰胺樹脂，例如可例舉：對三聚氰胺1莫耳加成1~6莫耳之甲醛而獲得之單或聚羥甲基三聚氰胺；三甲氧基羥甲基三聚氰胺、三丁氧基羥甲基三聚氰胺、六甲氧基羥甲基三聚氰胺等(聚)羥甲基三聚氰胺之醚化物(醚化度為任意)；脲-三聚氰胺-甲醛-甲醇縮合物等。

【0103】 又，除了如上所述使用藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂之方法以外，亦可例舉向樹脂中添加還原性化合物之方法。於該情形時，作為所添加之還原性化合物，例如可例舉：酚系抗氧化劑、芳香族胺系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、磷酸系抗氧化劑、維生素C、維生素E、乙二胺四乙酸鈉、亞硫酸鹽、次磷酸、次磷酸鹽、胼、甲醛、硼氫化鈉、二甲胺硼烷、苯酚等。

【0104】 本發明中，向樹脂中添加還原性化合物之方法可能因最終殘留低分子量成分或離子性化合物而導致電特性降低，因此更佳為使用藉由加熱而生成還原性化合物之樹脂之方法。

【0105】 又，作為形成上述底塗層（B）之較佳之樹脂，可例舉含有具有胺基三吡環之化合物者。上述具有胺基三吡環之化合物可為低分子量之化合物，亦可為分子量更高之樹脂。

【0106】 作為上述具有胺基三吡環之低分子量之化合物，可使用具有胺基三吡環之各種添加劑。作為市售品，可例舉：2,4-二胺基-6-乙烯基對稱三吡（四國化成股份有限公司製造之「VT」）、四國化成股份有限公司製造之「VD-3」或「VD-4」（具有胺基三吡環及羥基之化合物）、四國化成股份有限公司製造之「VD-5」（具有胺基三吡環及乙氧基矽基之化合物）等。其等可作為添加劑向上述形成底塗層（B）之樹脂中添加一種或兩種以上而使用。

【0107】 關於上述具有胺基三吡環之低分子量之化合物之使用量，相對於上述樹脂100質量份較佳為0.1質量份以上50質量份以下，更佳為0.5質量份以上10質量份以下。

【0108】 作為上述具有胺基三吡環之樹脂，亦可較佳地使用藉由共價鍵結而向樹脂之聚合物鏈中導入有胺基三吡環者。具體而言，可例舉胺基三吡改質酚醛清漆樹脂。

【0109】 上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂係胺基三吡環結構與酚結構經

由亞甲基進行鍵結而獲得之酚醛清漆樹脂。上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂例如可藉由以下方式而獲得：使三聚氰胺、苯并胍胺、乙胍吡等胺基三吡化合物、及苯酚、甲酚、丁基苯酚、雙酚A、苯基苯酚、萘酚、間苯二酚等酚化合物、以及甲醛，於烷基胺等弱鹼性觸媒之存在下或無觸媒之情況下，在中性附近進行共縮合反應；或者使甲醚化三聚氰胺等胺基三吡化合物之烷基醚化物與上述酚化合物進行反應。

【0110】 上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂較佳為實質上不具有羥甲基者。又，於上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂中，可包含其製造時作為副產物而生成之僅胺基三吡結構與亞甲基鍵結而得之分子、僅酚結構與亞甲基鍵結而得之分子等。進而，亦可包含若干量之未反應原料。

【0111】 作為上述酚結構，例如可例舉：苯酚殘基、甲酚殘基、丁基苯酚殘基、雙酚A殘基、苯基苯酚殘基、萘酚殘基、間苯二酚殘基等。又，此處之殘基意指鍵結於芳香環之碳之氫原子脫去至少1個而成之結構。例如若為苯酚，則意指羥苯基。

【0112】 作為上述三吡結構，例如可例舉源自三聚氰胺、苯并胍胺、乙胍吡等胺基三吡化合物之結構。

【0113】 上述酚結構及上述三吡結構可分別使用一種，亦可併用兩種以上。又，自能夠進一步提高密接性之方面而言，上述酚結構較佳為苯酚殘基，上述三吡結構較佳為源自三聚氰胺之結構。

【0114】 又，自能夠進一步提高密接性之方面而言，上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂之羥值較佳為50 mgKOH/g以上200 mgKOH/g以下，更佳為80 mgKOH/g以上180 mgKOH/g以下，進而較佳為100 mgKOH/g以上150 mgKOH/g以下。

【0115】 上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂可使用一種，亦可併用兩種以

上。

【0116】 又，於使用胺基三吡改質酚醛清漆樹脂作為上述具有胺基三吡環之化合物之情形時，較佳為併用環氧樹脂。

【0117】 作為上述環氧樹脂，可例舉：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂、醇醚型環氧樹脂、四溴雙酚A型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、具有源自9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物衍生物之結構之含磷環氧化合物、具有源自二環戊二烯衍生物之結構之環氧樹脂、環氧化大豆油等油脂之環氧化物等。該等環氧樹脂可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0118】 上述環氧樹脂中，自能夠進一步提高密接性之方面而言，較佳為雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂，尤佳為雙酚A型環氧樹脂。

【0119】 又，自能夠進一步提高密接性之方面而言，上述環氧樹脂之環氧當量較佳為100 g/當量以上300 g/當量以下，更佳為120 g/當量以上250 g/當量以下，進而較佳為150 g/當量以上200 g/當量以下。

【0120】 於上述底塗層（B）為含有胺基三吡改質酚醛清漆樹脂及環氧樹脂之層時，自能夠進一步提高密接性之方面而言，上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂中之酚性羥基（x）與上述環氧樹脂中之環氧基（y）之莫耳比 $[(x)/(y)]$ 較佳為0.1以上5以下，更佳為0.2以上3以下，進而較佳為0.3以上2以下。

【0121】 於形成含有胺基三吡改質酚醛清漆樹脂及環氧樹脂之層作為上述底塗層（B）之情形時，使用含有上述具有胺基三吡環之化合物或環氧樹脂之底塗劑樹脂組成物。

【0122】 進而，在用於形成上述含有胺基三吡改質酚醛清漆樹脂及環氧樹

脂之底塗層 (B) 的底塗劑樹脂組成物中，亦可視需要摻合例如胺酯樹脂、丙烯酸樹脂、封端異氰酸酯樹脂、三聚氰胺樹脂、酚樹脂等其他樹脂。該等其他樹脂可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0123】 用於形成上述底塗層 (B) 之底塗劑就塗布性、成膜性之觀點而言，較佳為於底塗劑中含有1~70質量%之上述樹脂，更佳為含有1~20質量%。

【0124】 又，作為可用於上述底塗劑中之溶劑，可例舉各種有機溶劑、水性介質。作為上述有機溶劑，例如可例舉甲苯、乙酸乙酯、甲基乙基酮、環己酮等，作為上述水性介質，可例舉水、與水混合之有機溶劑、及其等之混合物。

【0125】 作為上述與水混合之有機溶劑，例如可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、乙基卡必醇、乙基賽珞蘇、丁基賽珞蘇等醇溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮溶劑；乙二醇、二乙二醇、丙二醇等伸烷基二醇溶劑；聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等聚伸烷基二醇溶劑；N-甲基-2-吡咯啉酮等內醯胺溶劑等。

【0126】 又，形成上述底塗層 (B) 之樹脂可視需要具有例如烷氧基矽基、矽醇基、羥基、胺基等有助於交聯反應之官能基。關於利用該等官能基而形成之交聯結構，可於後續步驟之形成銀粒子層 (M1) 之步驟前已形成交聯結構，又，亦可於形成銀粒子層 (M1) 之步驟後形成交聯結構。於形成銀粒子層 (M1) 之步驟後形成交聯結構時，可於形成上述電路圖案層 (M2) 前預先在上述底塗層 (B) 形成交聯結構，亦可於形成上述電路圖案層 (M2) 後例如藉由熟化而在上述底塗層 (B) 形成交聯結構。

【0127】 於上述底塗層 (B) 中，亦可視需要適當地添加以交聯劑為代表之pH值調節劑、皮膜形成助劑、調平劑、增黏劑、撥水劑、消泡劑等公知者而使用。

【0128】 作為上述交聯劑，例如可例舉金屬螯合化合物、聚胺化合物、氮環丙烷化合物、金屬鹽化合物、異氰酸酯化合物等，可例舉在25~100°C左右之

相對較低之溫度進行反應而形成交聯結構之熱交聯劑、三聚氰胺系化合物、環氧系化合物、嘮唑啉化合物、碳二亞胺化合物、封端異氰酸酯化合物等在 100°C 以上之相對較高之溫度進行反應而形成交聯結構之熱交聯劑或各種光交聯劑。於使用上述胺基三吡改質酚醛清漆樹脂及環氧樹脂作為上述底塗層(B)之情形時，較佳為在底塗劑樹脂組成物中使用多元羧酸作為上述交聯劑。作為上述多元羧酸，例如可例舉：1,2,4-苯三甲酸酐、焦蜜石酸二酐、順丁烯二酸酐、琥珀酸等。該等交聯劑可使用一種，亦可併用兩種以上。又，該等交聯劑中，自能夠進一步提高密接性之方面而言，較佳為1,2,4-苯三甲酸酐。

【0129】 上述交聯劑之使用量根據種類而有所不同，但就提高電路圖案層(M2)在基材上之密接性之觀點而言，相對於上述底塗劑中所含之樹脂之合計100質量份，較佳為0.01~60質量份之範圍，更佳為0.1~10質量份之範圍，進而較佳為0.1~5質量份之範圍。

【0130】 於使用上述交聯劑之情形時，可於後續步驟之形成銀粒子層(M1)之步驟前預先形成交聯結構，又，亦可於形成銀粒子層(M1)之步驟後形成交聯結構。於形成銀粒子層(M1)之步驟後形成交聯結構時，可於形成上述電路圖案層(M2)前在上述底塗層(B)形成交聯結構，亦可於形成上述電路圖案層(M2)後例如藉由熟化而在上述底塗層(B)形成交聯結構。

【0131】 於本發明中，在上述底塗層(B)上形成上述銀粒子層(M1)之方法與在絕緣性基材(A)上形成上述銀粒子層(M1)之方法相同。

【0132】 又，上述底塗層(B)與上述絕緣性基材(A)同樣地可在塗布銀粒子分散液前進行表面處理，以提高上述銀粒子分散液之塗布性，或提高電路圖案層(M2)對基材之密接性。

【0133】 本發明之印刷配線板之製造方法之步驟1係以下步驟：於在絕緣性基材(A)之兩表面上具有導電性銀粒子層(M1)之積層體，形成貫通兩面之

貫通孔。

【0134】 於步驟1中，作為在上述積層體中形成貫通兩面之貫通孔之方法，只要適當地選擇公知慣用之方法即可，例如可例舉：鑽孔器加工、雷射加工、藉由雷射加工進行之銅層之開孔與使用氧化劑、鹼性藥劑、酸性藥劑等進行之絕緣性基材之藥劑蝕刻的組合加工法、使用抗蝕劑進行之銅箔之孔圖案蝕刻與使用氧化劑、鹼性藥劑、酸性藥劑等進行之絕緣性基材之藥劑蝕刻的組合加工法等方法。

【0135】 上述開孔加工中所形成之孔之孔徑（直徑）較佳為0.01~1 mm之範圍，更佳為0.02~0.5 mm之範圍，進而較佳為0.03~0.1 mm之範圍。

【0136】 開孔加工時所產生之有機物或無機物之污物（膠渣，smear）可能導致在下述兩面電性連接及形成電路圖案層（M2）之鍍覆步驟中產生鍍覆析出性不良、或鍍覆密接性降低，有損鍍覆外觀，因此較佳為去除污物（除膠渣）。作為除膠渣之方法，例如可例舉：電漿處理、反濺鍍處理等乾式處理、利用過錳酸鉀等氧化劑水溶液進行之清洗處理、利用鹼或酸之水溶液進行之清洗處理、利用有機溶劑進行之清洗處理等濕式處理等。

【0137】 本發明之印刷配線板之製造方法之步驟2係以下步驟：於上述步驟1中所形成之具有貫通孔之積層體之表面上賦予鈮、導電性聚合物、碳中之任一種，使貫通孔表面導電化。

【0138】 作為使上述貫通孔表面導電化之方法，例如可參考於豐永 實，電路技術，vol.8, No.1（1993），pp.47-59中記載為『直接鍍覆法』之方法而進行。

【0139】 作為使上述貫通孔表面導電化之方法，只要使用上述文獻中所記載之（1）鈮-錫膠體系、（2）無錫鈮系、（3）導電性聚合物系、（4）石墨系之四種中之任一種即可。

【0140】 使用鈮-錫膠體使上述貫通孔表面導電化之方法係藉由以下方式

而實施：對形成有貫通孔之上述積層體表面進行清潔調整劑 (cleaner-conditioner) 處理後，使錫-鈮膠體吸附於表面，進行加速劑處理 (accelerator treatment) 而去除錫。又，亦可使用將鈮進而轉換為硫化鈮而提高導電性之方法。

【0141】 又，作為利用導電性聚合物使上述貫通孔表面導電化之方法，可使用使吡咯衍生物之單體進行氧化聚合之方法。對形成有貫通孔之上述積層體表面進行調整劑處理後，利用過錳酸鹽水溶液進行處理，在形成於上述絕緣性基材 (A) 之貫通孔之表面形成 MnO_2 。將基板表面浸漬於溶化有高沸點醇之單體水溶液後，再浸漬於稀硫酸水溶液中時，在經 MnO_2 被覆之表面進行聚合化而形成導電性聚合物，藉此進行導電化。

【0142】 進而，作為利用石墨使上述貫通孔表面導電化之方法，可藉由以下方式而進行：將上述形成有貫通孔之半加成製程工法用基材之表面利用經懸浮之碳黑溶液進行處理，使基板整面吸附碳。藉由對形成有貫通孔之上述積層體表面進行調整劑處理，而使基材表面帶正電後，使帶負電荷之碳黑吸附於表面，從而可確保導電性。

【0143】 作為使貫通孔表面導電化之方法，亦可使用上述使用鈮、導電性聚合物、碳之方法中之任一種，可利用市售之公知慣用之製程。例如於錫-鈮製程時，可使用作為CRIMSON製程而為人所知之方法，於石墨體系時，例如可利用作為黑孔製程而為人所知之製程。該等方法中，就材料及製程成本之觀點而言，較佳為使用：利用碳進行導電化之方法。

【0144】 本發明之印刷配線板之製造方法之步驟3係以下步驟：將在上述步驟2中使貫通孔表面導電化時所使用之鈮、導電性聚合物、碳中之任一種中吸附於銀粒子層 (M1) 上者加以去除，使導電性銀粒子層 (M1) 露出。

【0145】 步驟3中，用於將吸附於導電性銀粒子層 (M1) 上之鈮、導電性聚合物、碳中之任一種加以去除之藥劑較佳為僅對上述銀粒子層 (M1) 之表層

進行蝕刻。基於該目的，可使用過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等過硫酸鹽之水溶液、或硫酸/過氧化氫水溶液而進行。

【0146】 關於過硫酸鹽之水溶液、或硫酸/過氧化氫水溶液之濃度，只要在上述銀粒子層(M1)表層之蝕刻後能夠保持作為導電性晶種層(M1')而發揮功能之導電性即可，只要根據所使用之蝕刻裝置之設計等進行適當調整即可。

【0147】 經由本發明之印刷配線板之製造方法之步驟3而將吸附於上述導電性銀粒子層(M1)上之鈹、導電性聚合物、碳中之任一種加以去除後之積層體，其可經由乾燥步驟而製成以銀粒子層(M1')作為導電晶種之半加成工法用積層體進行使用。

【0148】 於本發明之印刷配線板之製造方法之步驟4中，在經由上述步驟3而將吸附於上述導電性銀粒子層(M1)上之鈹、導電性聚合物、碳中之任一種加以去除後之銀粒子層(M1')上，形成電路圖案之圖案抗蝕劑。

【0149】 作為上述利用表面處理劑進行之處理，例如可使用下述方法：日本特開平7-258870號公報中所記載之使用由三唑系化合物、矽烷偶合劑及有機酸所構成之防銹劑進行處理之方法；日本特開2000-286546號公報中所記載之使用有機酸、苯并三唑系防銹劑及矽烷偶合劑進行處理之方法；日本特開2002-363189號公報中所記載之使用下述結構之物質進行處理之方法，該結構係三唑或噻二唑等含氮雜環與三甲氧基矽基或三乙氧基矽基等矽基經由具有硫醚(硫化物)鍵等之有機基進行鍵結而成者；WO2013/186941號公報中所記載之使用具有三吡環及胺基之矽烷化合物進行處理之方法；日本特開2015-214743號公報中所記載之使用由甲醯基咪唑化合物與胺基丙基矽烷化合物反應而獲得之咪唑矽烷化合物進行處理之方法；日本特開2016-134454號公報中所記載之使用唑矽烷化合物進行處理之方法；日本特開2017-203073號公報中所記載之使用一分子中具有胺基及芳香環之芳香族化合物、具有2個以上羧基之多元酸、以及包含鹵化物離子

之溶液進行處理之方法；日本特開2018-16865號公報中所記載之利用含有三唑矽烷化合物之表面處理劑進行處理之方法等。

【0150】 於本發明之印刷配線板之製造方法中，為了在表面形成金屬圖案，而對於感光性抗蝕劑，通過光罩或使用直接曝光機利用活性光對圖案進行曝光。曝光量只要視需要進行適當設定即可。使用顯影液去除經由曝光而形成於感光性抗蝕劑之潛像，藉此形成圖案抗蝕劑。

【0151】 作為上述顯影液，可例舉0.3~2質量%之碳酸鈉、碳酸鉀等稀鹼水溶液。於上述稀鹼水溶液中，可添加界面活性劑、消泡劑、或為了促進顯影添加少量之有機溶劑等。又，將上述經曝光之基材浸漬於顯影液中，或利用噴霧器等將顯影液噴霧至抗蝕劑上，藉此進行顯影，藉由該顯影，可形成圖案形成部已被去除之圖案抗蝕劑。

【0152】 於形成圖案抗蝕劑時，可進而使用基於電漿之除渣處理、或市售之抗蝕劑殘渣去除劑，來去除在硬化抗蝕劑與基板之交界部分所產生之翻邊部分或殘存於基板表面之抗蝕劑附著物等抗蝕劑殘渣。

【0153】 作為本發明中所使用之感光性抗蝕劑，可使用市售之抗蝕劑油墨、液體抗蝕劑、乾膜抗蝕劑，只要根據目標圖案之解析度、所使用之曝光機之種類、後續步驟之鍍覆處理中所使用之藥液之種類、pH值等進行適當選擇即可。

【0154】 作為市售之抗蝕劑油墨，例如可例舉：太陽油墨股份有限公司製造之「鍍覆抗蝕劑MA-830」、「蝕刻抗蝕劑X-87」；NAZDAR公司之蝕刻抗蝕劑、鍍覆抗蝕劑；互應化學工業股份有限公司製造之「蝕刻抗蝕劑 PLAS FINE PER」系列、「鍍覆抗蝕劑 PLAS FINE PPR」系列等。又，作為電沉積抗蝕劑，例如可例舉Dow Chemical Company公司之「Eagle系列」、「Pepper系列」等。進而，作為市售之乾膜，例如可例舉：日立化成股份有限公司製造之「Photec」系列；Nikko-Materials股份有限公司製造之「ALPHO」系列；旭化成股份有限公司製造之

「Sunfort」系列、杜邦公司製造之「Riston」系列等。

【0155】 為了效率良好地製造印刷配線板，使用乾膜抗蝕劑較為簡便，尤其於形成微細電路之情形時，只要使用半加成工法用乾膜即可。作為用於該目的之市售之乾膜，例如可使用：Nikko-Materials股份有限公司製造之「ALFO LDF500」、「NIT2700」、旭化成股份有限公司製造之「Sunfort UFG-258」、日立化成股份有限公司製造之「RD系列(RD-2015、1225)」、「RY系列(RY-5319、5325)」、杜邦公司製造之「PlateMaster系列(PM200、300)」等。

【0156】 於本發明之印刷配線板之製造方法之步驟6中在基材上進行電路圖案層(M2)之形成時，將上述導電性銀粒子層(M1')用作電鍍銅之陰極電極，在如上所述藉由顯影而露出之上述銀粒子層(M1')上進行基於電鍍銅法之處理，藉此可藉由鍍銅而將積層體之貫通孔加以連接，同時可進行電路圖案層(M2)之形成。

【0157】 亦可於藉由上述電鍍銅法來進行電路圖案層(M2)之形成前，視需要對上述銀粒子層(M1')表面進行表面處理。作為該表面處理，於上述銀粒子層(M1')之表面或所形成之抗蝕劑圖案不受損之條件下，可例舉：利用酸性或鹼性清洗液進行之清洗處理、電暈處理、電漿處理、UV處理、氣相臭氧處理、液相臭氧處理、利用表面處理劑進行之處理等。該等表面處理可用一種方法進行，亦可併用兩種以上之方法。

【0158】 於使用本發明之印刷配線板之製造方法在絕緣性基材上形成電路圖案導電層(M2)時，可於鍍覆後進行退火，以緩和鍍膜之應力或提高密接力。退火可於下述蝕刻步驟前進行，亦可於蝕刻步驟後進行，亦可於蝕刻前後進行。

【0159】 退火之溫度只要根據所使用之基材之耐熱性或使用目的，在40~300°C之溫度範圍進行適當選擇即可，但較佳為40~250°C之範圍，自抑制鍍膜之

氧化劣化之目的考慮，更佳為40~200°C之範圍。又，於處於40~200°C之溫度範圍時，退火之時間較佳為10分鐘~10天，若在超過200°C之溫度進行退火，則較佳為5分鐘~10小時左右。又，對鍍膜進行退火時，亦可適當地對鍍膜表面賦予防銹劑。

【0160】 於本發明之印刷配線板之製造方法之步驟7中，當於上述步驟6中藉由鍍覆而進行電路圖案層（M2）之形成後，將使用上述感光性抗蝕劑所形成之圖案抗蝕劑剝離，利用蝕刻液去除非圖案形成部之銀粒子層（M1'）。關於圖案抗蝕劑之剝離，只要在所使用之感光性抗蝕劑之目錄、說明書等中所記載之建議條件下進行即可。又，作為剝離圖案抗蝕劑時所使用之抗蝕劑剝離液，可使用市售之抗蝕劑剝離液、或設定為45~60°C之氫氧化鈉或氫氧化鉀之1.5~3質量%水溶液。抗蝕劑之剝離可藉由以下方式進行：將形成有上述電路圖案導電層（M2）之基材浸漬於剝離液中；或利用噴霧器等噴霧剝離液。

【0161】 又，去除非圖案形成部之銀粒子層（M1'）時所使用之蝕刻液較佳為僅對上述銀粒子層（M1'）選擇性地進行蝕刻，不對形成上述電路圖案層（M2）之銅進行蝕刻者。作為此種蝕刻液，可例舉羧酸與過氧化氫之混合物。

【0162】 作為上述羧酸，例如可例舉：乙酸、甲酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、珠光子酸、硬脂酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸、花生油酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、苯甲酸、水楊酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、沒食子酸、苯六甲酸、桂皮酸、丙酮酸、乳酸、蘋果酸、檸檬酸、富馬酸、馬來酸、烏頭酸、戊二酸、己二酸、胺基酸等。該等羧酸可使用一種，亦可併用兩種以上。該等羧酸中，自蝕刻液之製造、使用較為容易之方面考慮，較佳為主要使用乙酸。

【0163】 認為若使用羧酸與過氧化氫之混合物作為蝕刻液，則過氧化氫與

羧酸進行反應，藉此生成過氧羧酸（peroxycarboxylic acid）。推測所生成之過氧羧酸係抑制構成上述電路圖案層（M2）之銅之溶解，並同時優先溶解構成上述銀粒子層（M1'）之銀者。

【0164】 作為上述羧酸與過氧化氫之混合物之混合比率，自能夠抑制銅電路圖案層（M2）之溶解之方面而言，相對於羧酸1莫耳，過氧化氫較佳為2~100莫耳之範圍，過氧化氫更佳為2~50莫耳之範圍。

【0165】 上述羧酸與過氧化氫之混合物較佳為經水稀釋所得之水溶液。又，關於上述水溶液中之上述羧酸與過氧化氫之混合物之含有比率，自能夠抑制蝕刻液之溫度上升之影響之方面而言，較佳為2~65質量%之範圍，更佳為2~30質量%之範圍。

【0166】 作為上述用於稀釋之水，較佳為使用離子交換水、純水、超純水等離子性物質或去除了雜質之水。

【0167】 於上述蝕刻液中，可進而添加用於保護上述銅電路圖案層（M2）而抑制溶解之保護劑。作為保護劑，較佳為使用唑系化合物。

【0168】 作為上述唑系化合物，例如可例舉：咪唑、吡唑、三唑、四唑、噁唑、噻唑、硒唑（selenazole）、噁二唑、噻二唑、噁三唑、噻三唑等。

【0169】 作為上述唑系化合物之具體例，例如可例舉：2-甲基苯并咪唑、胺基三唑、1,2,3-苯并三唑、4-胺基苯并三唑、1-雙胺基甲基苯并三唑、胺基四唑、苯基四唑、2-苯基噻唑、苯并噻唑等。該等唑系化合物可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0170】 上述唑系化合物在蝕刻液中之濃度較佳為0.001~2質量%之範圍，更佳為0.01~0.2質量%之範圍。

【0171】 又，於上述蝕刻液中，自能夠抑制上述銅電路圖案層（M2）之溶解之方面而言，較佳為添加聚伸烷基二醇作為保護劑。

【0172】 作為上述聚伸烷基二醇，例如可例舉聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物等水溶性聚合物等。其中，較佳為聚乙二醇。又，作為聚伸烷基二醇之數量平均分子量，較佳為200~20,000之範圍。

【0173】 上述聚伸烷基二醇在蝕刻液中之濃度較佳為0.001~2質量%之範圍，更佳為0.01~1質量%之範圍。

【0174】 於上述蝕刻液中，可視需要摻合有機酸之鈉鹽、鉀鹽、銨鹽等添加劑，以抑制pH值之變動。

【0175】 於本發明之印刷配線板之製造方法中，非圖案形成部之銀粒子層（M1'）之去除可藉由以下方式而進行：於形成上述電路圖案層（M2）後，將使用上述感光性抗蝕劑所形成之圖案抗蝕劑剝離，將剝離後之基材浸漬於上述蝕刻液中；或者利用噴霧器等對上述基材上噴霧蝕刻液。

【0176】 於使用蝕刻裝置來去除非圖案形成部之銀粒子層（M1'）之情形時，例如可將上述蝕刻液之所有成分以成為特定組成之方式進行製備後供給至蝕刻裝置；亦可將上述蝕刻液之各成分分別供給至蝕刻裝置，於裝置內混合上述各成分，以成為特定組成之方式進行製備。

【0177】 上述蝕刻液較佳為於10~35°C之溫度範圍使用，尤其於使用含有過氧化氫之蝕刻液時，自能夠抑制過氧化氫之分解之方面而言，較佳為於30°C以下之溫度範圍使用。

【0178】 利用上述蝕刻液對上述銀粒子層（M1'）進行去除處理後，為了防止溶解於蝕刻液中之銀成分附著、殘留於印刷配線板上，亦可除水洗以外進而進行清洗操作。於清洗操作中，較佳為使用雖然會溶解氧化銀、硫化銀、氯化銀，但幾乎不溶解銀之清洗溶液。具體而言，較佳為使用含有硫代硫酸鹽或參(3-羥基烷基)膦之水溶液、或者含有巰基羧酸或其鹽之水溶液作為清洗藥液。

【0179】 作為上述硫代硫酸鹽，例如可例舉：硫代硫酸銨、硫代硫酸鈉、

硫代硫酸鉀等。又，作為上述參(3-羥基烷基)膦，例如可例舉：參(3-羥基甲基)膦、參(3-羥基乙基)膦、參(3-羥基丙基)膦等。該等硫代硫酸鹽或參(3-羥基烷基)膦可分別使用一種，亦可併用兩種以上。

【0180】 作為使用含有硫代硫酸鹽之水溶液時之濃度，只要根據步驟時間、所使用之清洗裝置之特性等進行適當設定即可，但較佳為0.1~40質量%之範圍，就清洗效率或連續使用時之藥液之穩定性之觀點而言，更佳為1~30質量%之範圍。

【0181】 又，作為使用含有上述參(3-羥基烷基)膦之水溶液時之濃度，只要根據步驟時間、所使用之清洗裝置之特性等進行適當設定即可，但較佳為0.1~50質量%之範圍，就清洗效率或連續使用時之藥液之穩定性之觀點而言，更佳為1~40質量%之範圍。

【0182】 作為上述巰基羧酸，例如可例舉：硫代乙醇酸、2-巰基丙酸、3-巰基丙酸、硫代蘋果酸、半胱胺酸、N-乙醯基半胱胺酸等。又，作為上述巰基羧酸之鹽，例如可例舉：鹼金屬鹽、銨鹽、胺鹽等。

【0183】 作為使用巰基羧酸或其鹽之水溶液時之濃度，較佳為0.1~20質量%之範圍，就清洗效率或進行大量處理時之製程成本之觀點而言，更佳為0.5~15質量%之範圍。

【0184】 作為進行上述清洗操作之方法，例如可例舉：將對上述非圖案形成部之銀粒子層（M1）進行蝕刻去除後所得之印刷配線板浸漬於上述清洗藥液中之方法、利用噴霧器等將清洗藥液噴霧至上述印刷配線板之方法等。關於清洗藥液之溫度，可於室溫（25℃）使用，但自能夠在不受室外氣溫影響之情況下穩定地進行清洗處理之方面而言，例如亦可將溫度設定為30℃而使用。

【0185】 又，利用蝕刻液去除上述非圖案形成部之銀粒子層（M1'）之步驟與清洗操作可視需要反覆進行。

【0186】 本發明之印刷配線板如上所述，於利用上述蝕刻液對非圖案形成部之銀粒子層（M1'）進行去除處理後，可為了進一步提高非圖案形成部之絕緣性，而視需要進而進行清洗操作。於該清洗操作中，例如可使用將過錳酸鉀或過錳酸鈉溶解於氫氧化鉀或氫氧化鈉之水溶液中而獲得之鹼性過錳酸溶液。

【0187】 關於使用上述鹼性過錳酸溶液之清洗，可例舉：向設定為20~60℃之鹼性過錳酸溶液中浸漬藉由上述方法所獲得之印刷配線板之方法、利用噴霧器等將鹼性過錳酸溶液噴霧至上述印刷配線板之方法等。上述印刷配線板可在清洗前進行使其與具有醇性羥基之水溶性有機溶劑接觸之處理，以使鹼性過錳酸溶液對基材表面之潤濕性變得良好，提高清洗效率。作為上述有機溶劑，可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等。該等有機溶劑可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0188】 上述鹼性過錳酸溶液之濃度只要視需要適當選擇即可，但較佳為向0.1~10質量%之氫氧化鉀或氫氧化鈉水溶液100質量份中溶解0.1~10質量份之過錳酸鉀或過錳酸鈉而獲得者，就清洗效率之觀點而言，更佳為向1~6質量%之氫氧化鉀或氫氧化鈉水溶液100質量份中溶解1~6質量份之過錳酸鉀或過錳酸鈉而獲得者。

【0189】 於進行上述使用鹼性過錳酸溶液之清洗時，較佳為於鹼性過錳酸溶液之清洗後，使用具有中和、還原作用之液體對已清洗之上述印刷配線板進行處理。作為上述具有中和、還原作用之液體，例如可例舉0.5~15質量%之稀硫酸、或包含有機酸之水溶液。又，作為上述有機酸，例如可例舉：甲酸、乙酸、草酸、檸檬酸、抗壞血酸、甲硫胺酸等。

【0190】 上述使用鹼性過錳酸溶液之清洗可於為了防止溶解於上述蝕刻液中之銀成分附著、殘留於印刷配線板上而進行之清洗後進行，亦可僅進行使用鹼性過錳酸溶液之清洗來代替為了防止溶解於上述蝕刻液中之銀成分附著、殘

留於印刷配線板上而進行之清洗。

【0191】 又，對於使用本發明之印刷配線板之製造方法所製造之印刷配線板，可適當地視需要實施鎳/金鍍覆、鎳/鈀/金鍍覆、鈀/金鍍覆作為在電路圖案上積層覆蓋膜、形成阻焊層、及電路圖案之最終表面處理之手段。

【0192】 藉由以上所述之本發明之印刷配線板之製造方法，可不使用真空裝置，而製造於各種平滑基材上之密接性較高、設計再現性良好，且具有良好之矩形截面形狀之表面平滑的電路圖案之經兩面連接之基板。因此，藉由使用本發明之半加成工法用積層體，能夠以低成本良好地提供各種形狀、高密度尺寸、高性能之印刷配線板用基板、印刷配線板，於印刷配線板領域中之產業上具有高利用性。又，藉由使用積層體，不僅可製造印刷配線板，亦可製造於平面狀基材表面具有經圖案化之金屬層之各種構件、例如連接器、電磁波屏蔽、RFID等天線、膜電容器等。

[實施例]

【0193】 以下，使用實施例及比較例來更詳細地說明本發明。於以下之實施例及比較例中，「份」及「%」均為質量基準。

【0194】 [製造例1：底塗劑（B-1）之製造]

於具備溫度計、氮導入管、攪拌器之經氮置換之容器中，使聚酯多元醇（使1,4-環己烷二甲醇、新戊二醇及己二酸進行反應而獲得之聚酯多元醇）100質量份、2,2-二羥甲基丙酸17.6質量份、1,4-環己烷二甲醇21.7質量份及二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯106.2質量份在甲基乙基酮178質量份之混合溶劑中進行反應，藉此獲得末端具有異氰酸基之胺酯預聚物溶液。

【0195】 繼而，向上述胺酯預聚物溶液中加入三乙胺13.3質量份，中和上述胺酯預聚物所具有之羧基，進而加入水380質量份並充分地攪拌，藉此獲得胺酯預聚物之水性分散液。

【0196】 向上述所獲得之胺酯預聚物之水性分散液中加入25質量%乙二胺水溶液8.8質量份並進行攪拌，藉此使胺酯預聚物鏈伸長。進而進行熟化、脫溶劑，藉此獲得胺酯樹脂之水性分散液（不揮發分30質量%）。上述胺酯樹脂之重量平均分子量為53,000。

【0197】 繼而，向具備攪拌機、回流冷凝管、氮導入管、溫度計、單體混合物滴加用滴液漏斗、聚合觸媒滴加用滴液漏斗之反應容器中加入去離子水140質量份、上述所獲得之胺酯樹脂之水分散液100質量份，吹入氮並同時升溫至80℃。其後，進行攪拌，並同時在將反應容器內溫度保持在80℃之狀態下，自分開之滴液漏斗歷時120分鐘滴加由甲基丙烯酸甲酯60質量份、丙烯酸正丁酯30質量份及N-正丁氧基甲基丙烯醯胺10質量份所構成之單體混合物、以及0.5質量%過硫酸銨水溶液20質量份。

【0198】 滴加結束後，在當前溫度進而攪拌60分鐘，其後，將反應容器內之溫度冷卻至40℃，以不揮發分成為20質量%之方式利用去離子水進行稀釋後，利用200目濾布進行過濾，藉此獲得以上述胺酯樹脂作為殼層且以將甲基丙烯酸甲酯等作為原料之丙烯酸樹脂作為核層之核-殼型複合樹脂即底塗層用樹脂組成物之水分散液。繼而，以異丙醇與水之質量比率成為7/3且不揮發分成為2質量%之方式，向該水分散液中加入異丙醇及去離子水並進行混合，從而獲得底塗劑（B-1）。

【0199】 [製造例2：底塗劑（B-2）之製造]

向具備回流冷卻器、溫度計、攪拌機之反應燒瓶中加入包含37質量%甲醛及7質量%甲醇之福馬林600質量份、以及水200質量份及甲醇350質量份。繼而，向該水溶液中加入25質量%氫氧化鈉水溶液，並調節至pH10後，加入三聚氰胺310質量份，將液溫升溫至85℃，進行1小時之羥甲基化反應。

【0200】 其後，加入甲酸並調節至pH7後，冷卻至60℃，使其進行醚化反

應(二級反應)。於白濁溫度40°C加入25質量%氫氧化鈉水溶液並調節至pH9，停止醚化反應(反應時間：1小時)。於溫度50°C之減壓下去除殘存之甲醇(脫甲醇時間：4小時)，而獲得不揮發分80質量%之包含三聚氰胺樹脂之底塗劑用樹脂組成物。繼而，向該樹脂組成物中加入甲基乙基酮進行稀釋混合，藉此獲得不揮發分2質量%之底塗劑(B-2)。

【0201】 [製造例3：底塗劑(B-3)之製造]

向具備溫度計、氮導入管、攪拌器且經氮置換之反應容器中，加入2,2-二羥甲基丙酸9.2質量份、聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯(Tosoh股份有限公司製造之「Millionate MR-200」)57.4質量份及甲基乙基酮233質量份，於70°C使之反應6小時而獲得異氰酸酯化合物。繼而，向反應容器內供給苯酚26.4質量份作為封端劑，於70°C使之反應6小時。其後，冷卻至40°C而獲得封端異氰酸酯之溶液。

【0202】 繼而，向上述所獲得之封端異氰酸酯之溶液中，於40°C加入三乙胺7質量份，中和上述封端異氰酸酯所具有之羧基，加入水並充分地攪拌後，蒸餾去除甲基乙基酮而獲得不揮發分20質量%之含有封端異氰酸酯及水之底塗層用樹脂組成物。繼而，向該樹脂組成物中加入甲基乙基酮進行稀釋混合，藉此獲得不揮發分2質量%之底塗劑(B-3)。

【0203】 [製造例4：底塗劑(B-4)之製造]

將酚醛清漆樹脂(DIC股份有限公司製造之「PHENOLITE TD-2131」，羥基當量104 g/當量)35質量份、環氧樹脂(DIC股份有限公司製造之「EPICLON 850-S」；雙酚A型環氧樹脂，環氧基當量188 g/當量)64質量份、及2,4-二胺基-6-乙炔基對稱三吡(四國化成股份有限公司製造之「VT」)1質量份加以混合後，利用甲基乙基酮以不揮發分成為2質量%之方式進行稀釋混合，藉此獲得底塗劑(B-4)。

【0204】 [製造例5：底塗劑(B-5)之製造]

將酚醛清漆樹脂（DIC股份有限公司製造之「PHENOLITE TD-2131」，羥基當量104 g/當量）35質量份、環氧樹脂（DIC股份有限公司製造之「EPICLON 850-S」；雙酚A型環氧樹脂，環氧基當量188 g/當量）64質量份、及具有三吡環之矽烷偶合劑（四國化成股份有限公司製造之「VD-5」）1質量份加以混合後，利用甲基乙基酮以不揮發分成為2質量%之方式進行稀釋混合，藉此獲得底塗劑（B-5）。

【0205】 [製造例6：底塗劑（B-6）之製造]

向安裝有溫度計、冷凝管、分餾柱、攪拌器之燒瓶中加入苯酚750質量份、三聚氰胺75質量份、41.5質量%福馬林346質量份、及三乙胺1.5質量份，在注意放熱之同時升溫至100°C。在回流下以100°C使之反應2小時後，於常壓下去除水並同時歷時2小時升溫至180°C。繼而，於減壓下去除未反應之苯酚而獲得胺基三吡改質酚醛清漆樹脂。羥基當量為120 g/當量。

將上述所獲得之胺基三吡酚醛清漆樹脂65質量份、及環氧樹脂（DIC股份有限公司製造之「EPICLON 850-S」；雙酚A型環氧樹脂，環氧基當量188 g/當量）35質量份加以混合後，利用甲基乙基酮以不揮發分成為2質量%之方式進行稀釋混合，藉此獲得底塗劑組成物（B-6）。

【0206】 [製造例7：底塗劑（B-7）之製造]

將製造例6中所獲得之胺基三吡酚醛清漆樹脂48質量份、及環氧樹脂（DIC股份有限公司製造之「EPICLON 850-S」；雙酚A型環氧樹脂，環氧基當量188 g/當量）52質量份加以混合後，利用甲基乙基酮以不揮發分成為2質量%之方式進行稀釋混合，藉此獲得底塗劑組成物（B-7）。

【0207】 [製造例8：底塗劑（B-8）之製造]

將胺基三吡酚醛清漆樹脂與環氧樹脂之量分別自48質量份變更為39質量份，自52質量份變更為61質量份，除此以外，以與製造例7相同之方式獲得不揮

發分2質量%之底塗劑組成物 (B-8)。

【0208】 [製造例9：底塗劑 (B-9) 之製造]

將胺基三吡啶醌清漆樹脂與環氧樹脂之量分別自48質量份變更為31質量份，自52質量份變更為69質量份，除此以外，以與製造例8相同之方式獲得不揮發分2質量%之底塗劑組成物 (B-9)。

【0209】 [製造例10：底塗劑 (B-10) 之製造]

將製造例7中所獲得之胺基三吡啶醌清漆樹脂47質量份、及環氧樹脂 (DIC 股份有限公司製造之「EPICLON 850-S」；雙酚A型環氧樹脂，環氧基當量188 g/當量) 52質量份、以及1,2,4-苯三甲酸酐1質量份進行混合後，利用甲基乙基酮以不揮發分成為2質量%之方式進行稀釋混合，藉此獲得底塗劑 (B-10)。

【0210】 [製造例11：底塗劑 (B-11) 之製造]

向具備攪拌機、回流冷凝管、氮導入管、溫度計、滴液漏斗之反應容器中加入去離子水350質量份、界面活性劑 (花王股份有限公司製造之「Latemul E-118B」：有效成分25質量%) 4質量份，吹入氮並同時升溫至70°C。

【0211】 於攪拌下向反應容器中添加以下所獲得之單體預乳液之一部分 (5質量份)，該單體預乳液係將由甲基丙烯酸甲酯47.0質量份、甲基丙烯酸環氧丙酯5.0質量份、丙烯酸正丁酯45.0質量份、甲基丙烯酸3.0質量份所構成之乙烯基單體混合物、界面活性劑 (第一工業製藥股份有限公司製造之「Aqualon KH-1025」：有效成分25質量%) 4質量份、及去離子水15質量份進行混合而獲得者，繼而添加過硫酸鉀0.1質量份，在將反應容器內溫度保持在70°C之狀態下使之聚合60分鐘。

【0212】 繼而，在將反應容器內之溫度保持在70°C之狀態下，將剩餘之單體預乳液 (114質量份)、及過硫酸鉀之水溶液 (有效成分1.0質量%) 30質量份分別使用不同之滴液漏斗歷時180分鐘進行滴加。滴加結束後，在當前溫度攪拌60

分鐘。

【0213】 將上述反應容器內之溫度冷卻至40°C，繼而以不揮發分成為10.0質量%之方式使用去離子水後，利用200目濾布進行過濾，藉此獲得本發明中所使用之底塗層用樹脂組成物。繼而，向該樹脂組成物中加入水進行稀釋混合，藉此獲得不揮發分5質量%之底塗劑（B-11）。

【0214】 [製備例1：銀粒子分散液之製備]

使用對聚伸乙基亞胺加成聚氧乙炔而成之化合物作為分散劑，使平均粒徑30 nm之銀粒子分散於乙二醇45質量份及離子交換水55質量份之混合溶劑中，藉此製備含有銀粒子及分散劑之分散體。繼而，向所獲得之分散體中添加離子交換水、乙醇及界面活性劑，從而製備5質量%之銀粒子分散液。

【0215】 [製備例2：用以將賦予至銀粒子層（M1）上之鈹、導電性聚合物、碳中之任一種加以去除之蝕刻液之製備]

向水1 L中加入硫酸3.75 g、過氧化氫13.5 g，而製備用以將賦予至銀粒子層（M1）上之鈹、導電性聚合物、碳中之任一種加以去除之蝕刻液。

【0216】 [製備例3：銀用蝕刻液之製備]

向水47.4質量份中加入乙酸2.6質量份，進而加入35質量%過氧化氫溶液50質量份而製備銀用蝕刻液（1）。該銀用蝕刻液（1）之過氧化氫與羧酸之莫耳比（過氧化氫/羧酸）為13.6，銀用蝕刻液（1）中之過氧化氫及羧酸之混合物之含有比率為22.4質量%。

【0217】 [製備例4：導電性聚合物分散液之製備]

基於專利文獻（日本特開2003-231991），合成出摻雜有硫酸根離子之聚吡咯/聚乙烯吡咯啉酮（PPy/PVP（SO₄²⁻））膠體。使用硫酸鈉作為摻雜劑，使用過硫酸銨作為氧化劑，使用聚乙烯吡咯啉酮作為界面活性劑。使用吡咯作為單體。

將0.85 g之PVP（聚乙烯吡咯啉酮，和光純藥公司製造，特級）溶解於溫度

40°C之熱水500 ml中，向所獲得之溶液中加入過硫酸銨7.0 g作為氧化劑，加入硫酸鈉32.2 g作為摻雜劑，進而加入水而獲得總量1 L之水溶液。向所獲得之水溶液中加入5 mL之吡咯（東京化成（股）製造，特級），於室溫攪拌約12小時而進行化學氧化聚合，從而獲得聚合反應混合物。藉由對其進行離心分離，而獲得黑色之堆積物。將所獲得之堆積物用水清洗數次，使其再次分散於50 ml之水中而獲得10 g/L之(PPy/PVP (SO₄²⁻))水性膠體液。

【0218】 （實施例1）

於作為絕緣性基材之聚醯亞胺膜（東麗杜邦股份有限公司製造之「Kapton 100EN-C」；厚度25 μm）之表面，使用桌上型小型塗布機（RK Print Coat Instruments公司製造之「K Printing Proofer」），將製備例1中所獲得之銀粒子分散體以乾燥後之銀粒子層成為0.5 g/m²之方式進行塗布。繼而，使用熱風乾燥機以160°C乾燥5分鐘。進而，將膜翻面，以與上述相同之方式，將製備例1中所獲得之銀粒子分散體以銀粒子層成為0.5 g/m²之方式進行塗布，使用熱風乾燥機以160°C乾燥5分鐘，藉此於聚醯亞胺膜之兩表面形成銀粒子層。將藉此獲得之膜基材於250°C焙燒5分鐘，利用測試機確認到銀粒子層之導通。

【0219】 對於上述所獲得之兩表面具有導電性銀粒子層之聚醯亞胺膜，在配線長度100 mm、阻抗50 Ω之微帶線之傳輸特性評價端子中之背面直接接地（solid GND）處之連接位置，使用鑽孔器對膜形成100 μm直徑之通孔。對如此所獲得之附有通孔之基材實施MacDermid公司之黑孔製程（調整（conditioning）-碳吸附處理-蝕刻），使碳附著於通孔之表面，對於附著有碳之銀粒子層（M1），使用製備例2中所製造之硫酸/過氧化氫水溶液進行蝕刻處理而將其去除，藉此去除附著於銀粒子層（M1）上之碳，使導電性銀粒子層（M1）露出。藉由利用測試機對膜上之銀粒子層之正面及背面進行檢查，而確認到正面及背面被電性連接，確保了導電性。

【0220】 於如此所獲得之銀粒子層 (M1) 上，使用覆膜機以 100°C 壓接乾膜抗蝕劑(日立化成股份有限公司製造之「 Photec RD-1225 」; 抗蝕劑膜厚 $25\ \mu\text{m}$)，繼而使用直接曝光數位成像裝置 (奧寶科技公司製造之「 Nuvogo1000R 」)，於抗蝕劑上使配線長度 $100\ \text{mm}$ 、阻抗 $50\ \Omega$ 之微帶線圖案、及測定探針用之與GND連接之通孔部之端子墊圖案曝光。繼而，使用1質量%碳酸鈉水溶液進行顯影，藉此於銀粒子層 (M1) 上形成微帶線圖案、及探針端子墊部已被去除之圖案抗蝕劑，使聚醯亞胺膜上之銀粒子層 (M1) 露出。

【0221】 繼而，將形成有圖案抗蝕劑之基材之銀粒子層表面設置於陰極，將含磷銅作為陽極，使用含有硫酸銅之電鍍液 (硫酸銅 $60\ \text{g/L}$ 、硫酸 $190\ \text{g/L}$ 、氯離子 $50\ \text{mg/L}$ 、添加劑「 羅門哈斯電子材料股份有限公司製造之 Copper Gleam ST-901 」)，以 $2\ \text{A/dm}^2$ 之電流密度進行41分鐘電鍍，藉此於抗蝕劑已被去除之微帶圖案及探針端子墊部，藉由電鍍銅而形成 $18\ \mu\text{m}$ 厚之電路圖案層 (M2)。繼而，將形成有銅金屬圖案之膜浸漬於被設定為 50°C 之3質量%之氫氧化鈉水溶液中，藉此剝離圖案抗蝕劑。

【0222】 繼而，將上述所獲得之膜在 25°C 浸漬於製備例3中所獲得之銀用蝕刻劑中30秒鐘，藉此去除電路圖案以外之銀粒子層而獲得印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部 (微帶線、及探針端子部) 之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層 (M2)。

【0223】 (實施例2)

除了將乾燥後之銀粒子層自 $0.5\ \text{g/m}^2$ 變更為 $0.8\ \text{g/m}^2$ 以外，以與實施例1相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層 (M2) 之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部 (微帶線、及探針端子部) 之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層 (M2)。

【0224】 (實施例3)

除了將通孔之形成自利用鑽孔器所獲得之100 μm 直徑變更為利用雷射所獲得之70 μm 直徑以外，以與實施例2相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層 (M2) 之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部 (微帶線、及探針端子部) 之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層 (M2)。

【0225】 (實施例4)

除了將乾燥後之銀粒子層自0.5 g/m^2 變更為1.5 g/m^2 以外，以與實施例1相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層 (M2) 之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部 (微帶線、及探針端子部) 之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層 (M2)。

【0226】 (實施例5)

於聚醯亞胺膜 (東麗杜邦股份有限公司製造之「Kapton 100EN-C」，厚度25 μm) 之表面，使用桌上型小型塗布機 (RK Print Coat Instruments公司製造之「K Printing Proofer」)，將製造例1中所獲得之底塗劑 (B-1) 以乾燥後之厚度成為120 nm 之方式進行塗布，繼而使用熱風乾燥機以80°C乾燥5分鐘。進而，將膜翻面，藉由與上述相同之方式將製造例1中所獲得之底塗劑 (B-1) 以乾燥後之厚度成為120 nm 之方式進行塗布，使用熱風乾燥機以80°C乾燥5分鐘，藉此於聚醯亞胺膜之兩表面形成底塗層。

【0227】 將絕緣性基材 (A) 自聚醯亞胺膜變更為上述所獲得之在聚醯亞胺膜之兩表面形成有底塗層之聚醯亞胺，除此以外，以與實施例2相同之方式在形成於聚醯亞胺膜之兩表面上之底塗層 (B) 上，以乾燥後之銀粒子層成為0.8 g/m^2 之方式形成導電性銀粒子層 (M1)，以下，以與實施例2相同之方式獲得印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路圖案部 (微帶線、及探針端子部) 之

截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層（M2）。

【0228】 （實施例6）

除了將通孔之形成自利用鑽孔器所獲得之100 μm 直徑變更為利用雷射所獲得之70 μm 直徑以外，以與實施例5相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層（M2）之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部（微帶線、及探針端子部）之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層（M2）。

【0229】 （實施例7~22）

將用於底塗層之底塗劑之種類及其乾燥條件、銀粒子層之銀量、通孔形成法如表1或2所示進行變更，除此以外，以與實施例6相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層（M2）之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部（微帶線、及探針端子部）之截面形狀，配線高度及配線寬度未減少，且呈現無底切之矩形形狀，為平滑表面之電路圖案層（M2）。

【0230】 （實施例23）

於實施例7中，將附有通孔之基材在25°C浸漬於包含氯化鈮1 g/l、鹽酸1 ml/l及二甲基硫脲1 g/l之觸媒液中3分鐘，以此代替對附有通孔之基材實施MacDermid公司之黑孔製程（調整-碳吸附處理-蝕刻）。繼而，對基板進行水洗，利用包含二甲胺硼烷10 g/l及氫氧化鈉5 g/l之還原液在50°C處理2分鐘，而利用鈮使通孔之表面導電化。對該基材進行水洗後，使用製備例2中所製作之硫酸/過氧化氫水溶液進行蝕刻處理而進行去除，藉此使聚醯亞胺膜上之導電性銀粒子層（M1）露出。藉由利用測試機對膜上之銀粒子層之正面及背面進行檢查，而確認到正面及背面被電性連接，確保了導電性。

於形成圖案抗蝕劑後，以與實施例7相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路

圖案層 (M2) 之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部 (微帶線、及探針端子部) 之截面形狀, 配線高度及配線寬度未減少, 且呈現無底切之矩形形狀, 為平滑表面之電路圖案層 (M2)。

【0231】 (實施例24)

(實施例24)

於實施例7中, 將附有通孔之基材在室溫浸漬於製備例4中所製作之 (PPy/PVP (SO_4^{2-})) 水性膠體液中2分鐘, 使膠體粒子附著於通孔表面, 而利用導電性聚合物使通孔之表面導電化, 以此代替對附有通孔之基材實施MacDermid公司之黑孔製程 (調整-碳吸附處理-蝕刻)。對該基材進行水洗後, 使用製備例2中所製作之硫酸/過氧化氫水溶液進行蝕刻處理而進行去除, 藉此使聚醯亞胺膜上之導電性銀粒子層 (M1) 露出。藉由利用測試機對膜上之銀粒子層之正面及背面進行檢查, 而確認到正面及背面被電性連接, 確保了導電性。

於形成圖案抗蝕劑後, 以與實施例7相同之方式獲得具有微帶線圖案之電路圖案層 (M2) 之印刷配線板。關於所製作之印刷配線板之電路形成部 (微帶線、及探針端子部) 之截面形狀, 配線高度及配線寬度未減少, 且呈現無底切之矩形形狀, 為平滑表面之電路圖案層 (M2)。

【0232】 (比較例1)

使用在兩面具有3 μm 厚之粗化銅箔作為鍍覆底層之市售之25 μm 厚聚醯亞胺基質FCCL (UBE EXSYMO股份有限公司製造之「Upisel N-BE1310YSB」) 代替兩面形成有銀粒子層之聚醯亞胺膜, 除此以外, 以與上述實施例1相同之方式, 而形成貫通兩面之通孔, 對其實施MacDermid公司之黑孔製程 (調整-碳吸附處理-蝕刻), 使碳附著於通孔之表面, 對於附著有碳之銅箔表面, 使用製備例2中所製作之硫酸/過氧化氫水溶液進行蝕刻處理而將其去除, 藉此獲得在絕緣性基材 (A) 之兩表面上具有銅箔, 進而具有連接絕緣性基材兩面之貫通孔, 且貫通

孔之表面經碳而確保了導電性之基材。

以下，除了在銅箔表面而非在銀粒子層（M1）表面形成圖案抗蝕劑以外，以與實施例1相同之方式在銅箔之鍍覆底層上形成利用銅所獲得之18 μm 厚之微帶線、及探針端子部墊圖案之導體電路層。

【0233】 繼而，在浸漬於銅之晶種蝕刻中所使用之硫酸/過氧化氫系快速蝕刻液中而去除銅之晶種時，微帶線之導電層（M3）受到蝕刻，膜厚變薄約3 μm ，並且配線寬度亦減少約6 μm ，且截面形狀無法保持矩形而變成「梯形」狀。又，銅之導電層表面因蝕刻而被粗化，平滑性降低。

【0234】 （比較例2）

使用作為鍍覆底層而在兩面濺鍍鎳/鉻（厚度30 nm，鎳/鉻質量比=80/20），進而濺鍍70 nm之銅，且進行1 μm 厚之電鍍銅處理而獲得之聚醯亞胺膜（東麗杜邦股份有限公司製造之「Kapton 100EN-C」；厚度25 μm ）代替兩面形成有銀粒子層之聚醯亞胺膜，除此以外，以與上述比較例1相同之方式在銅箔之鍍覆底層上形成利用銅所獲得之18 μm 厚之微帶線、及探針端子部墊圖案之導體電路層。

【0235】 繼而，在浸漬於銅之晶種蝕刻中所使用之硫酸/過氧化氫系快速蝕刻液中而去除銅之晶種時，微帶線之導電層（M3）受到蝕刻，膜厚變薄約1 μm ，並且配線寬度亦減少約2 μm ，且截面形狀無法保持矩形而變成「梯形」狀。又，銅之導電層表面因蝕刻而被粗化，平滑性降低。進而，導電層（M3）圖案以外之區域中僅銅層被去除，鎳/鉻層未被去除而殘留下來。

【0236】 [底切之有無及配線部之截面形狀之確認]

利用掃描式電子顯微鏡（日本電子股份有限公司製造之「JSM7800」）將上述所獲得之印刷配線板之梳狀電極部之剖面放大至500~10,000倍進行觀察，確認底切之有無及梳狀電極部之截面形狀。

藉由利用雷射顯微鏡（基恩斯公司製造，VK-9710）對所製作之印刷配線板

之配線表面進行觀察，而確認配線表面之表面粗糙度，將Rz為3 μm 以下者評價為平滑（平滑性：○）。又，於由用於形成配線之抗蝕劑所獲得之配線之設計寬度與所形成之配線之上表面寬度之差異為2 μm 以下之情形時，評價為旁側蝕刻得到抑制，可保持矩形形狀（矩形性：○），並示於表1、2。

【0237】 [表1]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10
基材		Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C
底塗劑	種類	無	無	無	無	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
	厚度					120 nm	120 nm	100 nm	120 nm	150 nm	150 nm
	乾燥條件					80°C 5分鐘	80°C 5分鐘	120°C 5分鐘	120°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘
銀奈米粒 子層	銀量	0.5 g/m ²	0.8 g/m ³	0.8 g/m ³	1.5 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	1.0 g/cm ²	1.0 g/cm ²
	乾燥條件	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	150°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘
膜焙燒條件		250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘	250°C 5分鐘	250°C 5分鐘
通孔形成法		鑽孔器	鑽孔器	雷射	鑽孔器	鑽孔器	雷射	雷射	雷射	雷射	雷射
通孔直徑		100 μm	100 μm	70 μm	100 μm	100 μm	70 μm	70 μm	70 μm	70 μm	70 μm
貫通孔之導電化處理		碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳
平滑性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
矩形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20
基材		Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C	Upilex 25SGA	Upilex 25SGA	Upilex 25SGA	Upilex 25SGA
底塗劑	種類	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-6	B-6	B-7	B-8
	厚度	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm	150 nm
	乾燥條件	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	200°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘
銀奈米粒 子層	銀量	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²
	乾燥條件	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	200°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘
膜焙燒條件		250°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘	250°C 5分鐘	250°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘
通孔形成法		雷射	雷射	雷射	雷射	雷射	雷射	鑽孔器	雷射	雷射	雷射
通孔直徑		50 μm	50 μm	50 μm	70 μm	50 μm	50 μm	100 μm	50 μm	70 μm	50 μm
貫通孔之導電化處理		碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳	碳
平滑性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
矩形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0238】 [表2]

		實施例21	實施例22	實施例22	實施例23	實施例24
基材		Upilex 25SGA	Upilex 25SGA	R-5670	Kapton 100EN-C	Kapton 100EN-C
底塗劑	種類	B-9	B-10	B-2	B-2	B-2
	厚度	150 nm	150 nm	100 nm	100 nm	100 nm
	乾燥條件	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	120°C 5分鐘	120°C 5分鐘	120°C 5分鐘
銀奈米粒子層	銀量	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²	0.8 g/cm ²
	乾燥條件	160°C 5分鐘	160°C 5分鐘	150°C 5分鐘	150°C 5分鐘	150°C 5分鐘
膜焙燒條件		220°C 5分鐘	220°C 5分鐘	250°C 5分鐘	220°C 5分鐘	220°C 5分鐘
通孔形成法		雷射	雷射	雷射	雷射	雷射
通孔直徑		70 μm	50 μm	50 μm	70 μm	70 μm
貫通孔之導電化處理		碳	碳	碳	碳	碳
平滑性		○	○	○	○	○
矩形性		○	○	○	○	○
		比較例1	比較例2			
基材		Upisel N-BE1310YSB	Kapton 100EN-C			
界面層			Ni/Cr層			
銅層		3 μm	1 μm			
通孔	形成法	鑽孔器	鑽孔器			
	直徑 (μm)	100	100			
貫通孔之導電化處理		碳	碳			
平滑性		×	×			
矩形性		×	×			

【符號說明】**【0239】**

1:絕緣性基材

2:銀粒子層

3:貫通孔（通孔）

4:鈦、導電性聚合物、碳

5:圖案抗蝕劑

6:導電層（電鍍銅層）

（a）半加成工法用積層體（請求項1之構成）

（b）步驟1：形成貫通孔（通孔）

（c）步驟2：使通孔導電化

（d）步驟3：使導電性銀粒子層露出

（e）步驟4：形成圖案抗蝕劑

（f）步驟5：藉由電鍍銅而形成導電層

（g）步驟6：剝離圖案抗蝕劑

（h）步驟6：去除銀晶種（請求項11之構成）

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種印刷配線板之製造方法，其特徵在於具有：

步驟1，其於在絕緣性基材（A）之兩表面上具有導電性銀粒子層（M1）之積層體，形成貫通兩面之貫通孔；

步驟2，其於具有上述銀粒子層（M1）及貫通孔之基材之表面上賦予鈰、導電性聚合物、碳中之任一種，使貫通孔表面導電化；

步驟3，其去除賦予至銀粒子層（M1）上之鈰、導電性聚合物、碳中之任一種，而僅使導電性銀粒子層（M1'）露出；

步驟4，其於上述導電性銀粒子層（M1'）上形成圖案抗蝕劑；

步驟5，其藉由電鍍銅而將基材兩面及貫通孔表面進行電性連接，同時進行電路圖案層（M2）之形成；及

步驟6，其剝離圖案抗蝕劑，利用蝕刻液去除非電路圖案形成部之上述銀粒子層（M1）。

【請求項2】如請求項1之印刷配線板之製造方法，其使用：在絕緣性基材（A）與銀粒子層（M1）之間進而具有底塗層（B）之積層體。

【請求項3】如請求項2之印刷配線板之製造方法，其中，構成上述銀粒子層（M1）之銀粒子為經高分子分散劑被覆者。

【請求項4】如請求項3之印刷配線板之製造方法，其中，於請求項3記載之印刷配線板之製造方法中，上述底塗層（B）為由具有反應性官能基[X]之樹脂所構成之層，上述高分子分散劑為具有反應性官能基[Y]者，上述反應性官能基[X]與上述反應性官能基[Y]可藉由反應而相互形成鍵。

【請求項5】如請求項4之印刷配線板之製造方法，其中，上述反應性官能基[Y]為含鹼性氮原子之基。

【請求項6】如請求項5之印刷配線板之製造方法，其中，上述具有反應性官

能基[Y]之高分子分散劑為選自由聚伸烷基亞胺、及具有包含氧伸乙基單元之聚氧伸烷基結構之聚伸烷基亞胺所組成之群中之一種以上。

【請求項7】如請求項4至6中任一項之印刷配線板之製造方法，其中，上述反應性官能基[X]為選自由酮基、乙醯乙醯基、環氧基、羧基、N-烷醇基(N-alkylol group)、異氰酸基、乙烯基、(甲基)丙烯醯基、烯丙基所組成之群中之一種以上。