

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年1月3日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/002529 A1

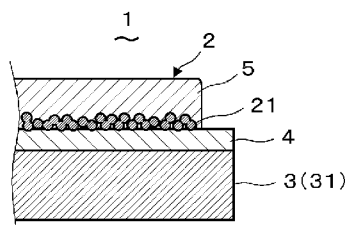
- (51) 国際特許分類: *H05K 3/38* (2006.01) *H05K 3/24* (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055415
- (22) 国際出願日: 2013年2月28日(28.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-144747 2012年6月27日(27.06.2012) JP
- (71) 出願人: 石原薬品株式会社 (ISHIHARA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 川戸 祐一 (KAWATO, Yuichi); 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内 Hyogo (JP). 三田 倫広 (MITA, Tomohiro); 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内 Hyogo (JP). 前田 祐介 (MAEDA, Yusuke); 〒6250806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内 Hyogo (JP). 工藤 富雄 (KUDO, Tomio); 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 野口 裕弘 (NOGUCHI, Yasuhiro); 〒6610033 兵庫県尼崎市南武庫之荘二丁目16番15号 野口国際特許事務所内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CIRCUIT BOARD, METHOD FOR FORMING CONDUCTIVE FILM, AND ADHESION IMPROVER

(54) 発明の名称: 回路基板、導電膜形成方法及び密着向上剤



(57) Abstract: To improve adhesion of a conductive film to a base, said conductive film being formed by subjecting a coating film that is formed of fine copper particles to optical firing. A circuit board (1) is provided with: a circuit that has a conductive film (2); and a substrate (3). The circuit board (1) is also provided with a resin layer (4) between the substrate (3) and the conductive film (2). The substrate (3) is formed of a base (31) that is not thermoplastic. The resin layer (4) contains a thermoplastic resin. The conductive film (2) is formed by subjecting a coating film, which is formed of fine copper particles (21), to optical firing. Consequently, adhesion of the conductive film (2) to the base (31) is improved by means of the resin layer (4).

(57) 要約: 銅微粒子から成る皮膜を光焼成して形成される導電膜において、導電膜の基材への密着性を向上する。回路基板 1 は、導電膜 2 を有する回路と基板 3 とを備えたものである。回路基板 1 は、基板 3 と導電膜 2 との間に樹脂層 4 をさらに備える。基板 3 は、非熱可塑性の基材 3 1 から成る。樹脂層 4 は、熱可塑性樹脂を含有する。導電膜 2 は、銅微粒子 2 1 から成る皮膜を光焼成して形成される。これにより、導電膜 2 は、樹脂層 4 を介して基材 3 1 への密着性が向上する。



WO 2014/002529 A1

明 細 書

発明の名称：回路基板、導電膜形成方法及び密着向上剤

技術分野

[0001] 本発明は、銅微粒子から成る皮膜を光焼成して形成される導電膜を有する回路基板、その導電膜を基材上に形成する導電膜形成方法、及びその導電膜の基材への密着性を向上する密着向上剤に関する。

背景技術

[0002] 従来から、銅箔から成る回路をフォトリソグラフィによって基板上に形成した回路基板（プリント基板）がある。フォトリソグラフィは、銅箔をエッチングする工程を有し、エッチングで発生する廃液の処理等にコストがかかる。

[0003] エッチングを要しない技術として、銅微粒子（銅ナノ粒子）を分散媒中に含有する銅微粒子分散液（銅インク）を用いて基板上に導電膜（導電性フィルム）を形成する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。この方法では、銅微粒子分散液の液膜が基板上に形成され、液膜が乾燥され、銅微粒子から成る皮膜が形成される。この皮膜が光焼成されてバルク化し、導電膜が形成される。基板は、光のエネルギーを吸収した銅微粒子の発熱に耐えるように、ガラスやポリイミド等、非熱可塑性の基材から成る。

[0004] この導電膜は、電気抵抗が低く、粘着テープで剥がれない程度に基材との密着性を有する。しかしながら、電気抵抗をさらに低くするために導電膜の膜厚を増大させようとする、導電膜が剥離し易くなることが懸念される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許出願第US2008/0286488号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記問題を解決するものであり、銅微粒子から成る皮膜を光焼

成して形成される導電膜において、導電膜の基材への密着性を向上することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の回路基板は、導電膜を有する回路と基板とを備えたものであって、前記基板と前記導電膜との間に樹脂層をさらに備え、前記基板は、非熱可塑性の基材から成り、前記樹脂層は、熱可塑性樹脂を含有し、前記導電膜は、銅微粒子から成る皮膜を光焼成して形成されることを特徴とする。
- [0008] この回路基板において、前記熱可塑性樹脂は、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂及びスチロール樹脂よりなる群から選ばれることが好ましい。
- [0009] この回路基板において、前記導電膜は、めっきが施されることが好ましい。
- [0010] この回路基板において、前記めっきは、電気めっき又は無電解めっきであることが好ましい。
- [0011] 本発明の密着向上剤は、前記回路基板における前記樹脂層の形成に用いられるものであって、前記熱可塑性樹脂を溶媒中に溶解したものであることを特徴とする。
- [0012] 本発明の導電膜形成方法は、基材上に導電膜を形成する方法であって、熱可塑性樹脂を含有する密着向上剤を用いて非熱可塑性の基材上に樹脂層を形成する工程と、銅微粒子分散液を用いて前記樹脂層上に銅微粒子から成る皮膜を形成する工程と、前記皮膜を光焼成する工程とを有することを特徴とする。
- [0013] この、導電膜形成方法において、前記熱可塑性樹脂は、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂及びスチロール樹脂よりなる群から選ばれることが好ましい。
- [0014] この、導電膜形成方法において、光焼成された前記皮膜にめっきを施す工

程を有することが好ましい。

[0015] この、導電膜形成方法において、前記めっきは、電気めっき又は無電解めっきであることが好ましい。

[0016] 本発明の密着向上剤は、前記導電膜形成方法に用いられる密着向上剤であって、前記熱可塑性樹脂を溶媒中に溶解したものであってもよい。

発明の効果

[0017] 本発明の回路基板によれば、熱可塑性樹脂を含有する樹脂層を備えるので、導電膜は、樹脂層を介して基材への密着性が向上する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は本発明の一実施形態に係る回路基板の断面構成図。

[図2]図2(a)～(f)は同回路基板の作成における導電膜形成方法を時系列順に示す断面構成図。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の一実施形態に係る回路基板について図1を参照して説明する。回路基板1は、導電膜2を有する回路と基板3とを備える。この回路基板1は、基板3と導電膜2との間に樹脂層4をさらに備える。基板3は、非熱可塑性の基材31から成る。樹脂層4は、熱可塑性樹脂を含有する。導電膜2は、銅微粒子21から成る皮膜を光焼成して形成される。本実施形態では、導電膜2は、めっき5が施される。めっき5は、電気めっきである。めっき5は、無電解めっきであってもよい。めっき5は、導電膜2の一部又は全部において省略しても構わない。

[0020] 樹脂層4の形成には、密着向上剤が用いられる。密着向上剤は、熱可塑性樹脂を溶媒中に溶解したものである。

[0021] 回路基板1についてさらに詳述する。回路基板1は、プリント基板である。その回路は、導電膜2を有する。導電膜2は、例えば、回路素子間を電氣的に接続する導線を構成する。導電膜2は、回路素子又はその一部、例えば、キャパシタの電極やコイル等を構成してもよい。導電膜2の形成に用いられる銅微粒子21は、中心粒子径が1nm以上100nm未満のナノ粒子

である。基板 3 は、基材 3 1 を板状に成形したものである。基材 3 1 は、非熱可塑性を有する耐熱性が高い材料であり、ガラス、非熱可塑性のポリイミド、セラミックス、熱硬化性樹脂、シリコンウエハ等が挙げられるが、これらに限定されない。樹脂層 4 は、導電膜 2 の下地として基材 3 1 上に形成される層である。樹脂層 4 に含有される熱可塑性樹脂は、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、スチロール樹脂等が挙げられるが、これらに限定されない。樹脂層 4 は、単層に限定されず、樹脂種類の異なる複数層を積層してもよい。

[0022] めっき 5 は、導電膜 2 の膜厚を増大するために施される。めっき 5 が電気めっきである場合、めっき金属は、銅、ニッケル、錫、クロム、パラジウム、金、ビスマス、コバルト、鉄、銀、鉛、白金、イリジウム、亜鉛、インジウム、ルテニウム、ロジウム等が挙げられるが、これらに限定されない。めっき 5 が無電解めっきである場合、めっき金属は、銅、錫、銀、ニッケル、パラジウム、金等が挙げられるが、これらに限定されない。めっきは合金めっきであってもよい。

[0023] 上記のように構成される回路基板 1 の作成における導電膜形成方法について図 2 (a) ~ (f) を参照して説明する。図 2 (a)、(b) に示されるように、基材 3 1 から成る基板 3 上に密着向上剤が所定の膜厚になるように塗布された後、密着向上剤の溶媒が乾燥され、樹脂層 4 が形成される。

[0024] 図 2 (c) に示されるように、銅微粒子分散液から成る液膜 2 2 が樹脂層 4 上に形成される。銅微粒子分散液は、銅微粒子 2 1 が液中に分散された液体である。樹脂層 4 上の液膜 2 2 は、例えば、印刷法で形成される。印刷法では、銅微粒子分散液が印刷用のインクとして用いられ、印刷装置によって樹脂層 4 上に所定のパターンが印刷され、そのパターンの液膜 2 2 が形成される。次に、液膜 2 2 が乾燥される。液膜 2 2 の乾燥によって、図 2 (d) に示されるように、銅微粒子 2 1 が樹脂層 4 上に残り、銅微粒子 2 1 から成る皮膜 2 3 が樹脂層 4 上に形成される。

[0025] 次に、銅微粒子 2 1 から成る皮膜 2 3 に光が照射され、この皮膜 2 3 が光焼成される。光焼成において、皮膜 2 3 内の銅微粒子 2 1 の表面酸化皮膜が除去されるとともに、銅微粒子 2 1 が焼結される。図 2 (e) に示されるように、銅微粒子 2 1 は、焼結において互いに溶融し、樹脂層 4 に溶着する。光焼成は、大気下、室温で行われる。光焼成に用いられる光源は、例えば、キセノンランプである。光源にレーザー装置を用いてもよい。光の照射によって光焼成された皮膜 2 4 は、バルク化して導電性になるとともに、樹脂層 4 に密着する。

[0026] 次に、光焼成された皮膜 2 4 にめっき 5 が施される。このめっき 5 は、電気めっき又は無電解めっきである。電気めっきにおいては、光焼成された皮膜 2 4 は、めっき液に浸漬され、シード層としての陰極となる。無電解めっきにおいては、光焼成された皮膜 2 4 は、めっき液に含まれる還元剤の酸化反応に対して触媒活性なシード層となる。図 2 (f) に示されるように、めっき 5 によって、導電膜 2 の膜厚が増大する（めっき増膜される）。

[0027] この導電膜形成方法において、銅微粒子 2 1 から成る皮膜 2 3 に照射される光のエネルギーは、熱可塑性樹脂を含有する樹脂層 4 を損傷しないように設定される。このため、光焼成された皮膜 2 4 は、バルク化が不十分となって、電気抵抗（シート抵抗）が高くなることがある。この皮膜 2 4 は、電気抵抗が高くても、導電性を有するので、電気めっきにおけるシード層として用いることができる。また、無電解めっきにおいては、シード層の電気抵抗は問題とならない。したがって、光焼成された皮膜 2 4 にめっきを施すことができる。導電膜 2 の電気抵抗は、めっき 5 によって、バルク金属の抵抗値となる。

[0028] 本実施形態とは異なり、樹脂層 4 を形成せずに、ガラス等の非熱可塑性の基材 3 1 上に直接、銅微粒子 2 1 から成る皮膜を形成する場合、光焼成によって形成される皮膜は、粘着テープで剥がれない程度に基材 3 1 との密着性を有し、電気抵抗（シート抵抗）が低い。これは、光焼成における光の照射エネルギーを大きくできるので、皮膜の基材 3 1 への溶着とバルク化が十分

に行われるためである。この皮膜の電気抵抗をさらに低くするためには、膜厚を増大する必要がある。膜厚を増大するため、皮膜にめっきを施して導電膜 2 を形成すると、めっきを施した導電膜 2 が基材 3 1 から剥離し易くなることを、本願発明の発明者が実験によって発見した。

[0029] このような、めっきによる導電膜 2 の剥離は、下記のような作用によると考えられる。銅微粒子 2 1 から成る皮膜を光焼成して形成される皮膜は、光焼成における光の照射エネルギーが十分に大きければ、粘着テープで剥がれない程度に基材 3 1 との密着性を有するが、基材 3 1 が非熱可塑性であるので、銅微粒子 2 1 の基材 3 1 への溶着が充分ではない。このため、皮膜にめっきを施して形成された導電膜 2 は、導電膜 2 のめっき層内に残留する内部応力によって、基材 3 1 から剥離し易くなる。なお、上記の作用は、実験結果を説明するための一説であり、本発明を限定するものではない。

[0030] 本実施形態のように、基材 3 1 上に熱可塑性樹脂を含有する樹脂層 4 を形成し、樹脂層 4 上に光焼成により形成された皮膜 2 4 にめっき 5 を施すと、導電膜 2 が剥離し難くなることを、本願発明の発明者が実験によって発見した。

[0031] このような樹脂層 4 による導電膜 2 の密着性の向上は、下記のような作用によると考えられる。銅微粒子 2 1 から成る皮膜 2 3 が光焼成される時、銅微粒子 2 1 は、光のエネルギーを吸収して発熱し、樹脂層 4 に接している銅微粒子 2 1 は、樹脂層 4 にくい込むように強く溶着する。光焼成された皮膜 2 4 は、光焼成によるバルク化が不十分となって銅微粒子 2 1 間に隙間が生じて、めっきにおいて析出する金属でその隙間が充填されるので、バルク化される。このようなバルク化によって形成された導電膜 2 は、樹脂層 4 に強く溶着した銅微粒子 2 1 がアンカーとなって、樹脂層 4 からの剥離が防がれる。なお、上記の作用は、実験結果を説明するための一説であり、本発明を限定するものではない。

[0032] また、本願発明の発明者の実験によれば、基材 3 1 上に熱可塑性樹脂を含有しない層を形成しても、その層によって導電膜 2 の密着性は向上しない。

- [0033] 導電膜形成方法に用いられる銅微粒子分散液について詳述する。銅微粒子分散液は、銅微粒子 21 と、この銅微粒子 21 を含有する少なくとも 1 種の分散媒と、少なくとも 1 種の分散剤とを有する。分散媒は、例えば、プロトン性分散媒又は比誘電率が 30 以上の非プロトン性の極性分散媒である。分散剤は、銅微粒子 21 を分散媒中で分散させるものであり、例えば、少なくとも 1 個の酸性官能基を有し、分子量が 200 以上 100000 以下の化合物又はその塩である。
- [0034] プロトン性分散媒としては、例えば、3-メトキシ-3-メチルブタノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、2-オクタノール、2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0035] 比誘電率が 30 以上の非プロトン性極性分散媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルフォスホラミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ニトロベンゼン、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、フルフラール、γ-ブチロラクトン、エチレンスルファイト、スルホラン、ジメチルスルホキシド、スクシノニトリル、エチレンカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0036] 分散剤は、例えば、リン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、硫酸基、又はカルボキシル基等を酸性官能基として有する。
- [0037] 以上、本実施形態に係る回路基板 1 によれば、熱可塑性樹脂を含有する樹脂層 4 を備えるので、導電膜 2 は、光焼成において樹脂層 4 に溶着し、樹脂層 4 を介して基材 31 への密着性が向上する。

[0038] 導電膜 2 は、密着性が向上するので、めっき 5 が施されても剥離が防止される。導電膜 2 にめっき 5 が施されることにより、導電膜 2 がバルク化されるとともに膜厚が増大するので、導電膜 2 の電気抵抗が低くなり、電流容量が大きくなる。

[0039] 本実施形態に係る導電膜形成方法によれば、熱可塑性樹脂を溶媒中に溶解した密着向上剤を用いるので、樹脂層 4 を容易に形成することができる。銅微粒子分散液を用いるので、銅微粒子 2 1 から成る皮膜 2 3 を印刷法等によって容易に形成することができ、その皮膜 2 3 を光焼成して導電膜 2 を容易に形成することができる。

[0040] 本発明の導電膜形成方法を用い、実施例として基材 3 1 上に導電膜 2 を形成し、形成された導電膜 2 について試験、評価を行った。

実施例 1

[0041] 基材 3 1 として耐熱性を有するポリイミドのフィルム（東レ・デュポン株式会社製、商品名「カプトン（登録商標）200EN」）を用いた。密着向上剤として、ブロック共重合ポリイミドを主成分としてポリイミド樹脂（熱可塑性樹脂）を含有するポリイミドインクを用いた。この密着向上剤を、基材 3 1 上にスピンコート法により塗布後、溶媒を乾燥させるために大気雰囲気下 100℃～250℃で30分間乾燥し、膜厚 0.5 μm の樹脂層 4 を形成した。この樹脂層 4 上に銅微粒子分散液（石原薬品株式会社製、商品名「CJ-0104」）をスピンコート法により塗布し、大気雰囲気下 100℃で30分間乾燥した後、キセノンランプを用いたフラッシュ照射装置にて光焼成して試料基板を作った。光焼成は、0.5 J/cm²以上、30 J/cm²以下のエネルギー範囲で、1回につき0.1 ms～10 ms の時間実施し、1回又は複数回の光照射によって約1000 mΩ/□以下のシート抵抗の導電膜が得られるまで行った。

[0042] 次に、電気銅めっき液を建浴した。電気銅めっきは、めっき金属が銅である電気めっきである。このめっき液の組成は、2価の銅イオンの供給源として硫酸銅五水和物を120 g/L、硫酸を180 g/L、塩酸を25 ppm

、及び純水（残余）とした。

[0043] 試料基板を10wt%硫酸中で前処理を施し、直ちに純水で洗浄した。そして、上記の電気銅めっき液に浸漬し、液温25℃、陰極電流密度4.0A/dm²の条件で試料基板に電気銅めっきを施した。試料基板を純水で洗浄し、乾燥した。試料基板における導電膜2のめっき厚は、10μmであった。

[0044] 導電膜2の密着性をクロスカット法（JIS K5600）で試験した。この試験において、導電膜2の試験面に25マスの格子パターンを切り込み、粘着テープを貼り付け、粘着テープを引き剥がし、試験面を観察した。25マスのうち剥離しなかったマスは、25マスであった。

実施例 2

[0045] 樹脂層4の膜厚を1μmとした以外は実施例1と同様にして試験基板を作った。導電膜2の密着性をクロスカット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、25マスであった。

実施例 3

[0046] 樹脂層4の膜厚を2μmとした以外は実施例2と同様にして試験基板を作った。導電膜2の密着性をクロスカット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、25マスであった。

実施例 4

[0047] 密着向上剤としてポリアミドイミド樹脂（熱可塑性樹脂）を含有する樹脂溶液を用い、樹脂層4の膜厚を0.3μmとし、導電膜2のめっき厚を5μmとした以外は実施例3と同様にして試験基板を作った。導電膜2の密着性をクロスカット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、25マスであった。

実施例 5

[0048] 密着向上剤としてポリイミドワニス（熱可塑性樹脂）を含有する別の樹脂溶液を用いた以外は実施例4と同様にして試験基板を作った。導電膜2の密着性をクロスカット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、

25マスであった。

実施例 6

[0049] 密着向上剤としてポリエステル（熱可塑性樹脂）を含有する別の樹脂溶液を用い、樹脂層4の膜厚を1 μ mとした以外は実施例5と同様にして試験基板を作った。導電膜2の密着性をクロスカット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、25マスであった。

実施例 7

[0050] 基材31として無アルカリガラス（コーニング社製、商品名「イーグルXG」）を用いた以外は実施例6と同様にして試験基板を作った。導電膜2の密着性をクロスカット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、25マスであった。

実施例 8

[0051] 密着向上剤としてポリフェニレンスルフィド樹脂（熱可塑性樹脂）を含有する樹脂溶液を用い、樹脂層4の膜厚を0.3 μ mとした以外は実施例7と同様にして試験基板を作った。導電膜2の密着性をクロスカット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、23マスであった。

実施例 9

[0052] 基材31としてソーダガラスを用い、密着向上剤としてポリウレタンシリカハイブリッド樹脂を主成分としてポリウレタン樹脂（熱可塑性樹脂）を含有する樹脂溶液を用い、樹脂層4の膜厚を1 μ mとした以外は実施例8と同様にして試験基板を作った。導電膜2の密着性をクロスカット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、5マスであった。

実施例 10

[0053] 密着向上剤としてポリウレタン樹脂（熱可塑性樹脂）を含有する別の樹脂溶液を用いた以外は実施例9と同様にして試験基板を作った。導電膜2の密着性をクロスカット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、5マスであった。

実施例 11

[0054] 密着向上剤としてポリウレタン樹脂（熱可塑性樹脂）を含有する別の樹脂溶液を用いた以外は実施例 9 と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 の密着性をクロスカット法で試験した。25 マスのうち剥離しなかったマスは、5 マスであった。

実施例 12

[0055] 基材 3 1 として実施例 7 と同じ無アルカリガラスを用い、密着向上剤としてポリ塩化ビニル樹脂（熱可塑性樹脂）を含有する塩化ビニル樹脂系接着剤を用いた以外は実施例 1 1 と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 の密着性をクロスカット法で試験した。25 マスのうち剥離しなかったマスは、5 マスであった。

実施例 13

[0056] 密着向上剤としてスチロール樹脂（熱可塑性樹脂）を含有するスチロール樹脂系接着剤を用いた以外は実施例 1 2 と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 の密着性をクロスカット法で試験した。25 マスのうち剥離しなかったマスは、5 マスであった。

実施例 14

[0057] 無電解銅めっき液を建浴した。このめっき液の組成は、2 価の銅イオンの供給源として硫酸銅五水和物を 2.0 g/L、還元剤としてホルムアルデヒドを 5.0 g/L、キレート剤として EDTA（エチレンジアミン四酢酸）を 30.0 g/L、pH 調整剤として水酸化ナトリウムを 9.6 g/L、及び純水（残余）とした。めっき液の pH（20℃）は、12.8 に調整した。

[0058] 実施例 4 と同様にしてめっきを施す前の試験基板を作った。その試料基板を純水で洗浄した後、上記の無電解銅めっき液中に浸漬し、液温 50℃ の条件で試料基板に無電解銅めっきを施した。試料基板を純水で洗浄し、乾燥した。導電膜 2 のめっき厚は、5 μm であった。導電膜 2 の密着性をクロスカ

ット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、25マスであった。

実施例 15

[0059] 密着向上剤として実施例5と同じ樹脂溶液を用いた以外は実施例14と同様にして試験基板を作った。導電膜2の密着性をクロスカット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、25マスであった。

実施例 16

[0060] 基材31として実施例8と同じ無アルカリガラスを用い、密着向上剤として実施例8と同じ樹脂溶液を用い、導電膜2のめっき厚を1 μ mとした以外には実施例15と同様にして試験基板を作った。導電膜2の密着性をクロスカット法で試験した。25マスのうち剥離しなかったマスは、3マスであった。

[0061] 上記の実施例1～13から、熱可塑性樹脂を含有する密着向上剤を用いることによって、光焼成した皮膜上に電気めっきを施すことができ、導電膜2の膜厚を増大できることが確認された。実施例14～16から、熱可塑性樹脂を含有する密着向上剤を用いることによって、光焼成した皮膜上に無電解めっきを施すことができ、導電膜2の膜厚を増大できることが確認された。

[0062] (比較例1)

密着向上剤に替えて、熱可塑性樹脂を含有しないプライマーとして、混合系エポキシ(熱硬化性樹脂)を主成分とする樹脂溶液を用い、乾燥後のプライマーの膜厚を1 μ mとし、導電膜2のめっき厚を5 μ mとした以外は実施例1と同様にして試験基板を作った。導電膜2は、めっき途中で剥離した。

[0063] (比較例2)

プライマーとして混合系エポキシ樹脂(熱硬化性樹脂)を主成分とする別の樹脂溶液を用いた以外は比較例1と同様にして試験基板を作った。導電膜2は、めっき途中で剥離した。

[0064] (比較例3)

プライマーとして酸化チタンを主成分とする無機系溶液を用いた以外は比

較例 2 と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 は、めっき途中で剥離した。

[0065] (比較例 4)

基材 3 1 として実施例 7 と同じ無アルカリガラスを用いた以外は比較例 1 と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 は、めっき途中で剥離した。

[0066] (比較例 5)

プライマーとして比較例 2 と同じ樹脂溶液を用いた以外は比較例 4 と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 は、めっき途中で剥離した。

[0067] (比較例 6)

プライマーとして比較例 3 と同じ無機系溶液を用いた以外は比較例 5 と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 は、めっき途中で剥離した。

[0068] (比較例 7)

プライマーとしてアミノ基を含有するシランカップリング剤を用い、プライマーの膜厚を 0.1 μm とした以外は比較例 6 と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 は、めっき途中で剥離した。

[0069] (比較例 8)

プライマーとして別のエポキシ基を含有するシランカップリング剤を用いた以外は比較例 7 と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 は、めっき途中で剥離した。

[0070] (比較例 9)

基材 3 1 としてソーダガラスを用い、プライマーとしてビスフェノール A 型エポキシ樹脂（熱硬化性樹脂）を主成分とする樹脂溶液を用いた以外は比較例 6 と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 は、めっき途中で剥離した。

[0071] (比較例 10)

プライマーとしてビスフェノール A 型エポキシ樹脂（熱硬化性樹脂）とアルコキシシランを主成分とする 2 液反応タイプの別の樹脂溶液を用いた以外は比較例 9 と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 は、めっき途中で剥離

した。

[0072] (比較例 1 1)

プライマーとしてエポキシ樹脂（熱硬化性樹脂）とアルコキシシランを主成分とする別の樹脂溶液を用いた以外は比較例 1 0と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 は、めっき途中で剥離した。

[0073] (比較例 1 2)

プライマーとして熱硬化性樹脂を主成分とする 2 液反応タイプの別の樹脂溶液を用いた以外は比較例 1 1と同様にして試験基板を作った。導電膜 2 は、めっき途中で剥離した。

[0074] 上記の比較例 1 ~ 1 2 から、密着向上剤に替えて熱可塑性樹脂を含有しないプライマーを用いた場合、導電膜 2 のプライマーに対する密着性が十分でなく、めっきを施すことができないことが確認された。

[0075] なお、本発明は、上記の実施形態の構成に限られず、発明の要旨を変更しない範囲で種々の変形が可能である。例えば、基材 3 1 の形状は、板状に限られず、任意の 3 次元形状であってもよい。

符号の説明

- [0076] 1 回路基板
- 2 導電膜
- 2 1 銅微粒子
- 3 基板
- 3 1 基材
- 4 樹脂層
- 5 めっき

請求の範囲

- [請求項1] 導電膜を有する回路と基板とを備えた回路基板であって、
前記基板と前記導電膜との間に樹脂層をさらに備え、
前記基板は、非熱可塑性の基材から成り、
前記樹脂層は、熱可塑性樹脂を含有し、
前記導電膜は、銅微粒子から成る皮膜を光焼成して形成されることを特徴とする回路基板。
- [請求項2] 前記熱可塑性樹脂は、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂及びスチロール樹脂よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の回路基板。
- [請求項3] 前記導電膜は、めっきが施されることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の回路基板。
- [請求項4] 前記めっきは、電気めっき又は無電解めっきであることを特徴とする請求項3に記載の回路基板。
- [請求項5] 請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の回路基板における前記樹脂層の形成に用いられる密着向上剤であって、
前記熱可塑性樹脂を溶媒中に溶解したものであることを特徴とする密着向上剤。
- [請求項6] 基材上に導電膜を形成する導電膜形成方法であって、
熱可塑性樹脂を含有する密着向上剤を用いて非熱可塑性の基材上に樹脂層を形成する工程と、
銅微粒子分散液を用いて前記樹脂層上に銅微粒子から成る皮膜を形成する工程と、
前記皮膜を光焼成する工程とを有することを特徴とする導電膜形成方法。
- [請求項7] 前記熱可塑性樹脂は、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化

ビニル樹脂及びスチロール樹脂よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項6に記載の導電膜形成方法。

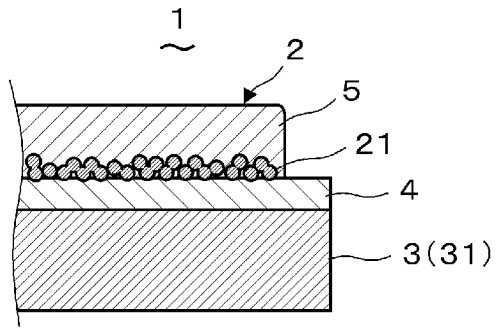
[請求項8] 光焼成された前記皮膜にめっきを施す工程を有することを特徴とする請求項6又は請求項7に記載の導電膜形成方法。

[請求項9] 前記めっきは、電気めっき又は無電解めっきであることを特徴とする請求項8に記載の導電膜形成方法。

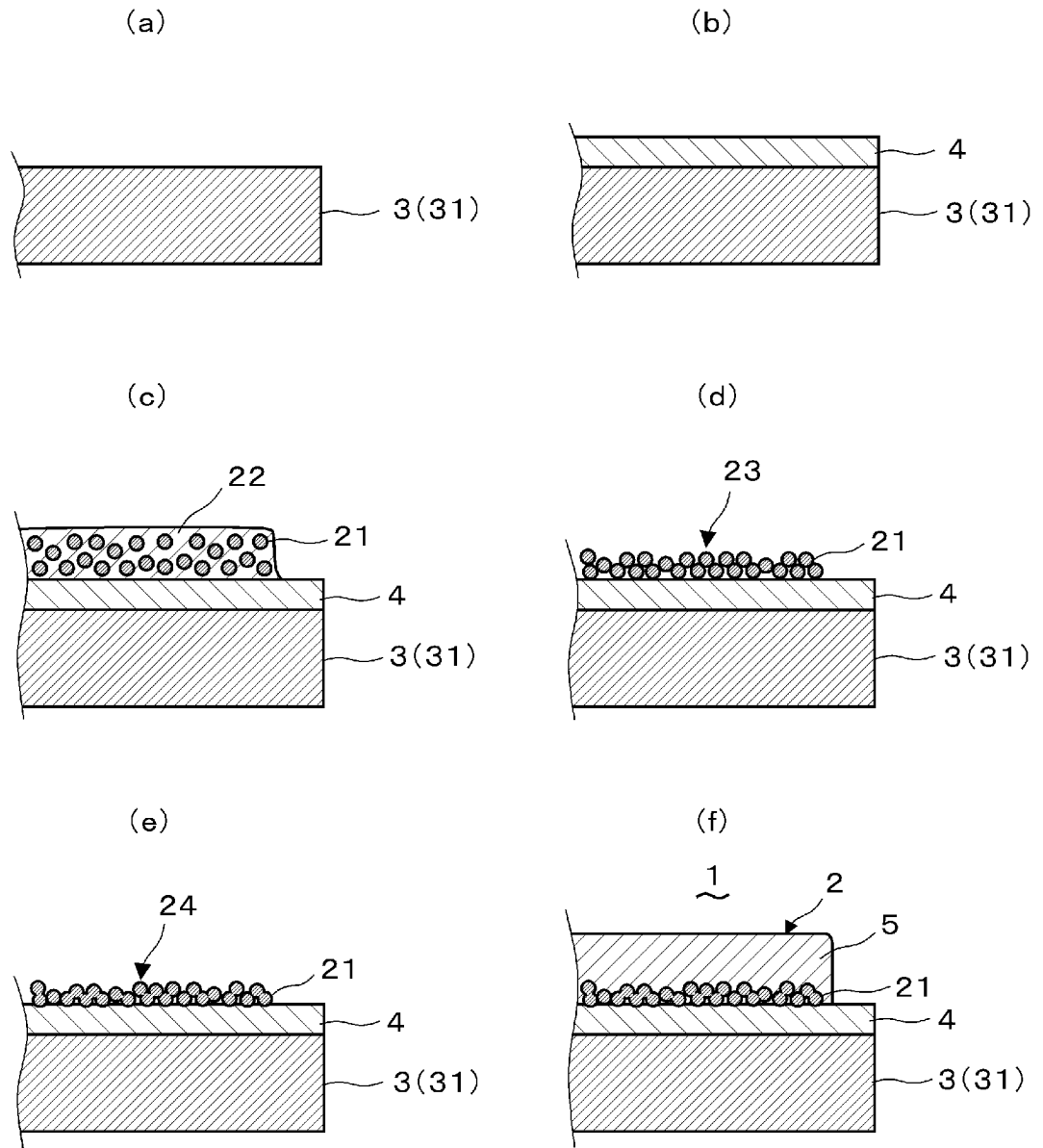
[請求項10] 請求項6乃至請求項9のいずれか一項に記載の導電膜形成方法に用いられる密着向上剤であって、

前記熱可塑性樹脂を溶媒中に溶解したものであることを特徴とする密着向上剤。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K3/38(2006.01) i, H05K1/09(2006.01) i, H05K3/24(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K3/38, H05K1/09, H05K3/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2008/126426 A1 (Fujifilm Corp.), 23 October 2008 (23.10.2008), paragraphs [0001], [0060] to [0068], [0080] & US 2010/0113264 A1 & EP 2133200 A1 & CN 101652247 A	5, 10 1-4, 6-9
A	JP 2009-286934 A (Toshiba Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2009-124032 A (Shinshu University), 04 June 2009 (04.06.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 May, 2013 (01.05.13)Date of mailing of the international search report
21 May, 2013 (21.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055415

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-22638 A (Asahi Chemical Research Laboratory Co., Ltd.), 03 December 1998 (03.12.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 61-224491 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 06 October 1986 (06.10.1986), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 4599403 B2 (Harima Chemicals, Inc.), 01 October 2010 (01.10.2010), entire text; all drawings & US 2009/0029065 A1 & EP 1897971 A1 & WO 2007/000833 A1 & CN 101243205 A & KR 10-2008-0028979 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H05K3/38(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H05K3/38, H05K1/09, H05K3/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2008/126426 A1（富士フイルム株式会社）2008.10.23, [0001], [0060] ~ [0068], [0080] & US 2010/0113264 A1 & EP 2133200 A1 & CN 101652247 A	5, 10 1-4, 6-9
A	JP 2009-286934 A（株式会社東芝）2009.12.10, 全文全図（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2009-124032 A（国立大学法人信州大学）2009.06.04, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 01.05.2013	国際調査報告の発送日 21.05.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中田 誠二郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3391

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-22638 A (株式会社アサヒ化学研究所) 1998. 12. 03, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 10
A	JP 61-224491 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1986. 10. 06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 10
A	JP 4599403 B2 (ハリマ化成株式会社) 2010. 10. 01, 全文, 全図 & US 2009/0029065 A1 & EP 1897971 A1 & WO 2007/000833 A1 & CN 101243205 A & KR 10-2008-0028979 A	1 - 10