202231926

(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 202231926 A

(43)公開日： 中華民國 111 (2022) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：110145449 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 12 月 06 日

(51)Int. Cl.： *C23F1/44 (2006.01)*

(30)優先權：2020/12/15 日本 JP2020-207422

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

(72)發明人：新林昭太 NIIBAYASHI, SHOTA (JP)；深澤憲正 FUKAZAWA, NORIMASA (JP)；
村川昭 MURAKAWA, AKIRA (JP)；富士川亘 FUJIKAWA, WATARU (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：4 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

銀用蝕刻液、及使用其之印刷配線板之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種銀用蝕刻液，其係含有檸檬酸、過氧化氫之水溶液。又，提供一種印刷配線板之製造方法，其具有：於絕緣性基材（A）上形成作為鍍敷底層之銀層（M1）後，利用上述銀用蝕刻液將不需要之上述銀層（M1）去除之步驟。

藉由使用本發明之含有檸檬酸及過氧化氫之水溶液的銀用蝕刻液，於將銀用於鍍敷底層之印刷配線板之製造中，可有效率地去除不需要部分之鍍敷底層，且可抑制被去除之銀之再析出，故銀殘渣少，又，可獲得印刷配線板之導體電路層（M2）之側蝕較少、或導體電路層（M2）下之銀層（M1）之底切較少的印刷配線板。又，相較於使用乙酸之蝕刻液，可大幅降低惡臭。

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】　銀用蝕刻液、及使用其之印刷配線板之製造方法

【英文發明名稱】　無

【中文】

本發明提供一種銀用蝕刻液，其係含有檸檬酸、過氧化氫之水溶液。又，提供一種印刷配線板之製造方法，其具有：於絕緣性基材（A）上形成作為鍍敷底層之銀層（M1）後，利用上述銀用蝕刻液將不需要之上述銀層（M1）去除之步驟。

藉由使用本發明之含有檸檬酸及過氧化氫之水溶液的銀用蝕刻液，於將銀用於鍍敷底層之印刷配線板之製造中，可有效率地去除不需要部分之鍍敷底層，且可抑制被去除之銀之再析出，故銀殘渣少，又，可獲得印刷配線板之導體電路層（M2）之側蝕較少、或導體電路層（M2）下之銀層（M1）之底切較少的印刷配線板。又，相較於使用乙酸之蝕刻液，可大幅降低惡臭。

【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】　銀用蝕刻液、及使用其之印刷配線板之製造方法

【英文發明名稱】　無

【技術領域】

【0001】　本發明係關於一種銀用蝕刻液、及使用其之印刷配線板之製造方法。

【先前技術】

【0002】　作為印刷配線板之配線形成方法，有減成法、半加成法（SAP）及改質SAP（MSAP），其中，SAP、MSAP較適於微細配線之形成。SAP、MSAP之配線形成方法係共通者，為以下方法，即於鍍敷底層（薄導電層或鍍敷觸媒層）上之電路圖案之非配線部形成抗蝕劑，藉由鍍敷使未形成抗蝕劑之配線部增厚後，剝離抗蝕劑，藉由蝕刻去除不需要部分之非配線部之鍍敷底層。

【0003】　作為起因於鍍敷底層之蝕刻步驟之印刷配線板的問題，已知有由蝕刻殘渣所導致之電路絕緣可靠性的降低、由過度蝕刻所導致之配線寬度的減小（側蝕）所造成之電路之電阻增大、由配線部之鍍敷底層之蝕刻的過度進行（底切）所導致之配線/基材間之接著強度降低等。因此，在鍍敷底層之蝕刻步驟中，要求鍍敷底層無殘渣、側蝕小、鍍敷底層無底切。

【0004】　作為用於SAP、MSAP之鍍敷底層之金屬，已知有各種各樣，但可分類為鍍敷金屬與鍍敷底層之金屬種類相同之情形、及不同之情形此2種。於鍍敷金屬與鍍敷底層之金屬種類相同之情形時，可降低配線之側蝕，並可造就鍍敷底層之蝕刻，但伴隨著配線之窄間距化之要求，窄配線間隔之配線之形成變得困難。另一方面，於鍍敷金屬與鍍敷底層之金屬種類不同之情形時，若適當選擇

鍍敷底層金屬之去除性大幅地高於鍍敷金屬之去除性之蝕刻液，則即便為窄間距，亦能夠於幾乎不對配線金屬進行蝕刻之情形下僅對鍍敷底層之金屬進行蝕刻。作為於鍍敷金屬與鍍敷底層使用不同金屬種類之MSAP，報告有使用銀作為鍍敷底層之銅配線形成製程（例如，參照非專利文獻1）。

【0005】 於上述之將銀作為鍍敷底層而形成銅配線之MSAP中，需要藉由蝕刻來去除銀鍍敷底層。作為用於此步驟之蝕刻液，要求溶解銀但不溶解銅之反應性。作為滿足此要求，且對環境負荷小之非氰系銀蝕刻法，已知有使用一氯乙酸、乙酸及過氧化氫之混合物的銀鍍敷層之有害金屬分析方法（例如，參照專利文獻1）。又，報告有一種銀鍍敷層溶解液及銀鍍敷層溶解方法，該等之特徵在於：含有乙酸與過氧化氫之混合物（例如，參照專利文獻2）。

【0006】 然而，於將上述專利文獻1及2所揭示之銀用蝕刻液用於電路形成之情形時，有銀作為殘渣而殘留之情形，且有引起電路製造之產率降低、電路之絕緣可靠性降低等之可能性。又，由於乙酸有強烈的刺激臭味，故存在對於操作者之健康之疑慮。

【0007】 於銀蝕刻製程中，作為銀於基材上以殘渣之形式殘留之原因，有銀保持未溶解之情形、及曾溶解之銀再析出之情形。經常用作銀之蝕刻液之成分的羧酸會形成銀羧酸鹽，該鹽通常不僅對水之溶解度低，且對熱或光之穩定性低。因此，根據作業環境，有由於熱、光、及化學刺激而作為銀離子而溶解之銀析出於基材上之虞。因此，在工業製造製程中，需要充分地考慮作業環境。

【0008】 非專利文獻2報告有銀檸檬酸錯合物之強抗菌活性，又，亦記載了該銀檸檬酸錯合物對水之溶解度大，且對熱、光之穩定性高。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】 [專利文獻1]日本特開2009-162727號公報

[專利文獻2]日本特開2012-194024號公報

[非專利文獻]

【0010】 [非專利文獻1]村川昭、深澤憲正、富士川亘、白髮潤；微電子研討會論文集2018，“將銀奈米粒子作為基底之銅圖案形成之研究”

[非專利文獻2]Bioinorganic Chemistry and Applications 2008, Article ID 436458

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0011】 本發明所欲解決之課題在於：提供一種於將銀用於鍍敷底層之印刷配線板之製造中，可有效率地去除不需要部分之鍍敷底層，且於所獲得之印刷配線板之配線之側蝕、或底切較少者。又，提供一種銀之再析出之顧慮較小之銀用蝕刻液。又，提供一種惡臭較少之銀用蝕刻液。又，提供一種使用有上述銀用蝕刻液之印刷配線板之製造方法。

[解決課題之技術手段]

【0012】 為解決上述課題，本發明者進行努力研究，結果發現：藉由將檸檬酸用作溶解銀的相對離子，並組合銀之氧化劑即過氧化氫，相較於使用乙酸之情形，可大幅降低銀之再析出。又發現：藉由使用該蝕刻液，於將銀用於鍍敷底層之印刷配線板之製造中，可有效率地去除不需要部分之鍍敷底層，且於所獲得之印刷配線板之配線之側蝕或底切較少。又，發現惡臭較少，而完成了本發明。

【0013】 亦即，本發明為

[1]

一種銀用蝕刻液，其係含有檸檬酸及過氧化氫之水溶液。

[2]

如[1]所記載之銀用蝕刻液，其中，上述檸檬酸為1～30質量%，上述過氧化氫為1～22質量%，且全蝕刻液中之水為48～97質量%。

[3]

如[1]或[2]所記載之銀用蝕刻液，其進而含有0.01～5質量%之界面活性劑。

[4]

一種印刷配線板之製造方法，其特徵在於具有：於絕緣性基材（A）上形成作為鍍敷底層之銀層（M1）後，利用[1]～[3]之任一者所記載之銀用蝕刻液將不需要部分之上述銀層（M1）去除之步驟。

[發明之效果]

【0014】 本發明之銀用蝕刻液能夠於幾乎不會溶解形成配線之導體電路層（M2）之情形下，僅選擇性去除鍍敷底層。又，本發明之銀用蝕刻液即便為位於窄間距之微細配線、窄溝部之底部之鍍敷底層亦可有效率且無殘渣地去除。

【0015】 又，本發明之銀用蝕刻液可抑制曾經溶解之銀離子再析出至基材上。

【0016】 又，本發明之銀用蝕刻液不產生如乙酸之強烈惡臭。

【0017】 因此，藉由使用本發明之銀用蝕刻液，抗蝕劑圖案與蝕刻後所形成之電路圖案幾乎無尺寸變化，即便為窄間距之微細配線亦能夠形成配線圖案。例如，於藉由電解鍍銅而在由銀構成之鍍敷底層上形成銅配線的情形時，由於本發明之銀用蝕刻液不易溶解銅，因此，不溶解所形成之銅配線之表面，故銅配線之表面粗糙度極低，能夠以低成本且高產率來提供高性能之印刷配線板。又，藉由本發明之印刷配線板之製造方法所製造之印刷配線板不僅可用於一般之印刷配線板，亦可用於在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、電磁波屏蔽件、RFID等天線、膜電容器等。進而，本發明之印刷配線板之製造方法亦能夠以在各種形狀、尺寸之基材上具有經圖案化之金

屬層之裝飾鍍敷的用途來使用。又，對操作者之負擔亦較小。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0018】 本發明之銀用蝕刻液係含有檸檬酸、過氧化氫之水溶液。

【0019】 作為上述檸檬酸及過氧化氫之含有率，自可抑制構成下述之導體電路層（M2）之金屬之溶解之方面而言，本發明之銀用蝕刻液中之檸檬酸之含有率較佳為1～30質量%之範圍，更佳為1～20質量%之範圍。又，本發明之銀用蝕刻液中之過氧化氫之含有率較佳為1～22質量%之範圍，更佳為1～10質量%之範圍。又，為了穩定且儘可能多地溶解銀，本發明之銀用蝕刻液中之水之含有率較佳為48～97質量%之範圍，更佳為80～97質量%之範圍。

【0020】 為了降低表面張力而改善至狹窄部之液體循環，較佳為於本發明之銀用蝕刻液摻合界面活性劑。

【0021】 作為上述界面活性劑，例如可列舉：聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯苯乙烯基苯基醚、聚氧乙烯山梨醇四油酸酯、乙二醇單丁基醚、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、烷基磺酸基琥珀酸鹽、萘磺酸鹽、聚氧乙烯烷基硫酸鹽、烷烴磺酸鈉鹽、烷基二苯基醚磺酸鈉鹽等陰離子系界面活性劑；烷基胺鹽、烷基三甲基銨鹽、烷基二甲基苄基銨鹽等陽離子系界面活性劑等。

【0022】 為了降低表面張力，並同時抑制發泡性，本發明之銀用蝕刻液中之界面活性劑之含有率較佳為0.01～5質量%，更佳為0.01～1質量%。

【0023】 本發明之銀用蝕刻液可藉由以水稀釋上述檸檬酸、過氧化氫來製

備。

【0024】 亦可進而於本發明之銀用蝕刻液添加用以抑制下述之導體電路層（M2）之溶解的保護劑。例如，於上述導體電路層（M2）為銅鍍敷層之情形時，作為保護劑，較佳為使用唑化合物。

【0025】 作為上述唑化合物，例如可列舉：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。

【0026】 作為上述唑化合物之具體例，例如可列舉：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。該等唑化合物可使用1種亦可併用2種以上。

【0027】 於在本發明之銀用蝕刻液使用上述唑化合物之情形時，銀用蝕刻液中之含有率較佳為0.001～2質量%之範圍，更佳為0.01～0.2質量%之範圍。

【0028】 又，於上述導體電路層（M2）為銅鍍敷層之情形時，自可抑制銅鍍敷層之溶解之方面而言，較佳為於上述蝕刻液添加聚伸烷基二醇作為保護劑。

【0029】 作為上述聚伸烷基二醇，例如可列舉：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之聚伸烷基二醇。該等之中，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。

【0030】 於在本發明之銀用蝕刻液使用上述聚伸烷基二醇之情形時，銀用蝕刻液中之含有率較佳為0.001～2質量%之範圍，更佳為0.01～1質量%之範圍。

【0031】 又，亦可視需要而於本發明之銀用蝕刻液摻合用以抑制pH變動之鹼性化合物，例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨水等添加劑。

【0032】 進而，亦可視需要而於本發明之銀用蝕刻液摻合消泡劑、防腐劑、螯合劑等有機化合物等。

【0033】 作為上述消泡劑，可使用通常之消泡劑，例如可列舉：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。

【0034】 作為上述防腐劑，可使用通常之防腐劑，例如可列舉：異噻唑啉系防腐劑、三咔系防腐劑、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。

【0035】 本發明之印刷配線板之製造方法係具有以下步驟者，亦即，於絕緣性基材（A）上形成銀層（M1）作為鍍敷底層後，藉由本發明之銀用蝕刻液去除不需要部分之上述銀層（M1）。

【0036】 作為藉由本發明之銀用蝕刻液去除上述銀層（M1）之方法，可列舉以下方法：將形成有上述銀層（M1）之基材浸漬於上述銀用蝕刻液、或藉由噴霧器等將上述銀用蝕刻液噴霧至上述基材上。

【0037】 於使用蝕刻裝置來去除銀層（M1）之情形時，例如可於以成為特定之組成之方式製備上述銀用蝕刻液之所有成分後，供給至蝕刻裝置，亦可將上述銀用蝕刻液之各成分個別供給至蝕刻裝置，於裝置內混合上述各成分，而以成為特定之組成之方法製備。

【0038】 上述銀用蝕刻液較佳為於20～40℃之溫度範圍使用，為了提升反應速度，降低表面張力，並抑制過氧化氫之分解，更佳為於30～38℃之溫度範圍使用。

【0039】 作為本發明之印刷配線板之製造方法之更具體之方法，例如可列舉以下之印刷配線板之製造方法，其具有：步驟1，其於絕緣性基材（A）上形成銀層（M1）；步驟2，其於在上述銀層（M1）上形成抗蝕劑後，將配線部之抗蝕劑去除而形成圖案抗蝕劑；步驟3，其藉由鍍敷處理來形成導體電路層（M2）；及步驟4，其剝離圖案抗蝕劑，並藉由上述銀用蝕刻液來去除非配線部之銀層（M1）。

【0040】 又，作為本發明之印刷配線板之製造方法之更具體之方法，例如亦可列舉以下之印刷配線板之製造方法，其具有：步驟1’，其於絕緣性基材（A）

上形成底塗層（B）後，於底塗層（B）上形成銀層（M1）；步驟2，其於在上述銀層（M1）上形成抗蝕劑後，將配線部之抗蝕劑去除而形成圖案抗蝕劑；步驟3，其藉由鍍敷處理來形成導體電路層（M2）；及步驟4，其剝離圖案抗蝕劑，並藉由上述銀用蝕刻液來去除非配線部之銀層（M1）。

【0041】 作為上述步驟1或步驟1’中所使用之上述絕緣性基材(A)之材料，例如可列舉：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、將丙烯酸樹脂接枝共聚化而成之氯乙烯樹脂、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）、聚苯碸（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。

【0042】 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。作為熱硬化性樹脂，例如可列舉：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、苯并噁咁樹脂、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、三咁樹脂、三聚氰胺樹脂等。另一方面，作為上述無機填充材，例如可列舉：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。該等熱硬化性樹脂及無機填充材可分別使用1種亦可併用2種以上。

【0043】 作為上述絕緣性基材（A）之形態，亦可使用可撓性材、剛性材、剛性可撓性材中之任一種。更具體而言，上述絕緣性基材（A）可使用成形為膜、

片、板狀之市售材料，亦可使用上述自樹脂之溶液、熔融液、分散液成形為任意之形狀之材料。又，上述絕緣性基材（A）亦可為在金屬等導電性材料上形成上述樹脂材料而成之基材。

【0044】 又，作為上述絕緣性基材（A）之形態，可具有貫通膜、片、板等平面狀基材之兩面之貫通孔，亦可為基材為積層體，且外層具有貫通孔，以積層體整體之形式具有非貫通孔，並且具有到達內層部之孔之結構。

【0045】 進而，關於上述絕緣性基材（A），亦可為了提升於下述步驟3中形成之導體電路層（M2）對基材之密接性，而於形成銀層（M1）前進行表面處理。作為此種表面處理方法，例如可列舉：UV處理、氣相臭氧處理、液相臭氧處理、電暈處理、電漿處理等。該等表面處理方法能夠以1種方法進行，亦可併用2種以上方法。

【0046】 上述步驟1係於上述絕緣性基材（A）上形成銀層（M1）之步驟。於下述步驟3中，該銀層（M1）成為藉由鍍敷處理形成導體電路層（M2）時之鍍敷底層。

【0047】 於上述銀層（M1）含有銀以外之金屬之情形時，自可更加地提升下述步驟4中之蝕刻去除性之方面而言，銀以外之金屬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。

【0048】 作為形成上述銀層（M1）之方法並無特別限定，例如可使用以下公知之方法等，亦即，以濺鍍法、蒸鍍法來形成之方法；將銀粒子分散液塗布、印刷於基材之方法；將基材浸漬至銀粒子分散液之方法；將銀箔接著於基材之方法。

【0049】 於上述步驟2中，於上述銀層（M1）上形成去除了配線部之抗蝕劑之圖案抗蝕劑。作為圖案抗蝕劑之形成方法，並無特別限定，可利用公知之方法來進行，在上述銀層（M1）上塗布液體之感光性抗蝕劑並進行乾燥，或使用

感光性乾膜抗蝕劑、層壓機，而於形成有上述銀層（M1）之基材進行熱壓，藉此形成抗蝕劑層。於形成抗蝕劑前，為了提升與抗蝕劑層之密接性，亦可將上述銀層（M1）之表面進行以下等表面處理，亦即，利用酸性或鹼性洗淨液之洗淨處理、電暈處理、電漿處理、UV處理、氣相臭氧處理、液相臭氧處理、利用表面處理劑之處理。該等表面處理能夠以1種方法進行，亦可併用2種以上方法。

【0050】 作為上述之利用表面處理劑之處理，例如可使用以下方法等，亦即，日本特開平7-258870號公報所記載之「使用由三唑化合物、矽烷偶合劑及有機酸構成之防鏽劑來進行處理之方法」、日本特開2000-286546號公報所記載之「使用有機酸、苯并三唑系防鏽劑及矽烷偶合劑來進行處理的方法」、日本特開2002-363189號公報所記載之「使用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）鍵等之有機基來鍵結而得之結構的物質來進行處理之方法」、WO2013/186941號公報所記載之「使用具有三咔環及胺基之矽烷化合物來進行處理之方法」、日本特開2015-214743號公報所記載之「使用使甲醯基咪唑化合物與胺基丙基矽烷化合物進行反應而得之咪唑矽烷化合物來進行處理之方法」、日本特開2016-134454號公報所記載之「使用唑矽烷化合物來進行處理之方法」、日本特開2017-203073號公報所記載之「利用一分子中含有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、以及鹵化物離子之溶液來進行處理之方法」、日本特開2018-16865號公報所記載之「利用含有三唑矽烷化合物之表面處理劑來進行處理之方法」。

【0051】 繼而，使形成於上述銀層（M1）上之抗蝕劑層通過光罩、或使用直接曝光機而以活性光曝光電路圖案。曝光量視需要適當設定即可。藉由使用顯影液來去除利用曝光而形成於抗蝕劑層之潛像，而形成圖案抗蝕劑。

【0052】 作為上述顯影液，可列舉：碳酸鈉、碳酸鉀等之水溶液。又，將上述曝光後之基材浸漬於顯影液、或藉由噴霧器等將顯影液噴霧至抗蝕劑上來

進行顯影，藉由該顯影，可形成去除了配線部之圖案抗蝕劑。

【0053】 於形成圖案抗蝕劑時，亦可進而進行利用電漿之去膠渣（descumming）處理、或者利用市售之抗蝕劑殘渣去除劑來去除在硬化抗蝕劑與基板之邊界部分產生之包邊部分或殘留於基板表面之抗蝕劑附著物等抗蝕劑殘渣。

【0054】 作為本發明中用以形成圖案抗蝕劑之抗蝕劑，可使用市售之各種抗蝕劑材料，可根據目標圖案之解析度、使用之曝光機之種類等來適當選擇，但自在後續步驟中進行電解鍍銅之方面而言，尤佳為使用半加成工法用之乾膜。作為市售之乾膜，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。

【0055】 於上述步驟3中，如上所述，藉由於利用顯影而露出之銀層(M1)上進行鍍敷處理，而形成導體電路層（M2)。

【0056】 為了形成於步驟3所形成之導體電路層(M2)而進行之鍍敷處理可為無電解鍍法、電解鍍法、或該等之組合中之任一者。

【0057】 於利用電解鍍法形成步驟3中形成之導體電路層(M2)之情形時，自可降低電阻值之方面而言，上述銀層(M1)之厚度較佳為30～500 nm之範圍。進而，自可提升步驟4之去除步驟中之去除性之方面而言，更佳為40～200 nm之範圍。

【0058】 上述銀層（M1）之厚度可藉由公知常用之各種方法來估計，例如，可使用利用電子顯微鏡之截面觀察法、或使用螢光X射線之方法，使用螢光X射線法較為簡便，從而較佳。

【0059】 又，作為上述銀層（M1）之導電性，於步驟3中，在進行電解鍍

法之情形時，導電性越高，亦即電阻值越低則越佳，但只要具備可實施電解鍍之導電性即可，可依據本發明所欲製作之印刷線配線板之尺寸、使用之電源裝置、電極、鍍敷藥液來適當選擇。

【0060】 當以由銀粒子構成之層之形式來形成上述銀層（M1）時，自於步驟3中可容易地實施電解鍍之方面而言，較佳為構成上述銀層（M1）之銀粒子彼此密接、接合，且導電性高者。又，配線部之銀層（M1）亦可為銀粒子間之空隙被構成導體電路層（M2）之鍍敷金屬填充者。若銀粒子間之空隙被鍍敷金屬填充，則由於鍍敷金屬之存在，於後述之步驟4之藉由上述銀用蝕刻液來去除非配線部之銀層（M1）之步驟中，導體電路層（M2）下之銀層（M1）之蝕刻受到抑制，且不易引起配線之底切，故而較佳。

【0061】 於利用無電解鍍法形成步驟3中形成之導體電路層（M2）之情形時，較佳為以由銀粒子構成之層之形式來形成上述銀層（M1）。該情形之基材上之銀粒子之載持量較佳為0.01～0.5 g/m^{2}之範圍。

【0062】 構成步驟3中所形成之導體電路層（M2）之金屬較佳為導電性高之金屬，例如可列舉：銅、金、鎳、錫、鉛、鈦、鈀、鉑、鋁、鋅、鎢、鉬等。該等金屬中，自相對便宜且導電性高、容易加工、且機械特性及耐蝕性高之方面而言，較佳為銅。

【0063】 又，上述導體電路層（M2）可為由一種金屬構成者，亦可為由2種以上之金屬構成者。又，上述導體電路層（M2）亦可為將樹脂或二氧化矽微粒子等非金屬物質混入至金屬鍍敷皮膜中而得之複合鍍敷物。

【0064】 於上述步驟1’中，作為形成底塗層（B）之樹脂，例如可列舉：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化劑進行反應而獲得之封端異氰酸酯聚乙烯醇、

聚乙烯吡咯啶酮等。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於胺酯樹脂之存在下聚合丙烯酸單體而得。又，該等樹脂可使用1種亦可併用2種以上。

【0065】 上述底塗層（B）可藉由將使上述樹脂溶解或分散於溶劑而得之液塗布於上述絕緣性基材（A）上並進行乾燥而形成。作為上述溶劑，可列舉：各種有機溶劑、水性介質。作為上述有機溶劑，例如可列舉：甲苯、乙酸乙酯、甲基乙基酮、環己酮等，作為上述水性介質，可列舉：水、與水混合之有機溶劑、及該等之混合物。

【0066】 於上述步驟4中，剝離圖案抗蝕劑，並藉由上述銀用蝕刻液去除非配線部之銀層（M1）。圖案抗蝕劑之剝離於所使用的抗蝕劑之型錄、規格書等所記載之推薦條件下進行即可。又，作為用於剝離圖案抗蝕劑時之抗蝕劑剝離液，可使用市售之抗蝕劑剝離液、或者設定為45～60℃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將形成有上述導體電路層（M2）之基材浸漬於剝離液，或藉由噴霧器等噴霧剝離液來進行。

【0067】 又，關於步驟4中之利用上述銀用蝕刻液之非配線部之銀層（M1）之去除，可藉由以下方法來進行，亦即，在形成上述導體電路層（M2）後，將剝離了圖案抗蝕劑之基材浸漬於上述銀用蝕刻液、或藉由噴霧器等將銀用蝕刻液噴霧至上述基材上。為了使銀用蝕刻液之成分濃度保持固定，更佳為利用噴霧器等進行噴霧，以促進處理部位之蝕刻液之交換。

【0068】 於使用蝕刻裝置去除非配線部之銀層（M1）之情形時，例如可於以成為特定之組成之方式製備上述銀用蝕刻液之所有成分後，供給至蝕刻裝置，亦可將上述銀用蝕刻液之各成分個別供給至蝕刻裝置，於裝置內混合上述各成分，而以成為特定之組成之方法製備。

【0069】 又，於上述步驟4中，在藉由上述銀用蝕刻液去除非配線部之銀

層（M1）前，亦可視需要利用公知方法對銀層（M1）進行表面處理。該表面處理例如可列舉：利用酸性洗淨液、鹼性洗淨液、界面活性劑之水溶液、或水溶性有機溶劑之水溶液之洗淨處理、超音波處理、電暈處理、電漿處理、UV處理、氣相臭氧處理、液相臭氧處理、利用表面處理劑之處理等。該等表面處理能夠以1種方法進行，亦可併用2種以上方法。

【0070】 上述表面處理之中，較佳為利用酸性洗淨液、鹼性洗淨液、水溶性有機溶劑之水溶液之洗淨處理。上述酸性洗淨液可用於去除由於上述非配線部之銀層（M1）表面之硫化銀所造成之變色被膜，並可抑制上述非配線部之銀層（M1）之蝕刻不均，故而較佳。例如，非專利文獻（Journal of Cultural Heritage（2016）17, P.20-26）記載了藉由含有硫脲作為螯合劑之酸性洗淨液，硫化銀被膜被溶解、去除。又，上述鹼性洗淨液可去除上述非配線部之銀層（M1）之金屬表面的油脂污漬，並且可抑制非配線部之銀層（M1）之蝕刻不均，故而較佳。進而，上述水溶性有機溶劑之水溶液可提高後續步驟之蝕刻液對配線間之潤濕性，並且可抑制配線間之上述非配線部之銀層（M1）之蝕刻不均，故而較佳。尤其，若使用上述銀用蝕刻液所含之檸檬酸、水溶性有機溶劑、及界面活性劑之混合水溶液，則能夠抑制上述非配線部之銀層（M1）之蝕刻不均，且可抑制由於不同種之洗淨液混入至銀蝕刻液槽內而導致之銀蝕刻性之經時變化，故而更佳。

【0071】 又，於上述步驟4中，在藉由上述銀用蝕刻液去除非配線部分之銀層（M1）後，亦可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，而除水洗外亦進一步進行洗淨操作。此時，作為洗淨液，較佳為可溶解氧化銀、氯化銀、硫化銀，但幾乎不溶解銀者。具體而言，作為洗淨液，較佳為使用過氧化氫溶液、或者硫代硫酸鹽或參(3-羥基烷基)膦、或者巰基羧酸或其鹽、或者含有硫脲之水溶液。該等之中，由於過氧化氫溶液具有強氧化能力，因此溶

解於洗淨液中之銀離子被還原而可於不析出在基材或銅配線上之情況下進行洗淨，故而更佳。

【0072】 作為上述洗淨液，作為於使用過氧化氫溶液之情形時之濃度，較佳為0.1～10質量%之範圍，自連續使用時之藥液之穩定性之觀點而言，更佳為0.1～2質量%之範圍。

【0073】 作為上述硫代硫酸鹽，例如可列舉：硫代硫酸銨、硫代硫酸鈉、硫代硫酸鉀等。

【0074】 作為於使用含有硫代硫酸鹽之水溶液之情形時之濃度，根據步驟時間、使用之洗淨裝置之特性等適當設定即可，較佳為0.1～40質量%之範圍，自洗淨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。

【0075】 又，作為上述參(3-羥基烷基)膦，例如可列舉：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1種亦可併用2種以上。

【0076】 作為於使用含有上述參(3-羥基烷基)膦之水溶液之情形時之濃度，根據步驟時間、使用之洗淨裝置之特性等適當設定即可，較佳為0.1～50質量%之範圍，自洗淨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。

【0077】 作為上述巰基羧酸，例如可列舉：巰乙酸、2-巰丙酸、3-巰丙酸、硫基蘋果酸、半胱胺酸、N-乙醯基半胱胺酸等。又，作為上述巰基羧酸鹽，例如可列舉：鹼金屬鹽、銨鹽、胺鹽等。

【0078】 作為於使用巰基羧酸或其鹽之水溶液之情形時之濃度，較佳為0.1～20質量%之範圍，自洗淨效率或於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。

【0079】 於銀以硫化銀之形式殘留之情形時，例如，可如專利文獻（日本

特開2005-187852號公報）所記載般，於鋁之存在下使用含有鹼金屬碳酸鹽之洗淨液來除去。又，亦可使用市售之液體型之銀清潔劑來去除。

【0080】 作為進行上述洗淨操作之方法，例如可列舉：將上述步驟4中所獲得之印刷配線板浸漬於上述洗淨溶液之方法、利用噴霧器等將洗淨溶液噴霧至上述印刷配線板之方法。洗淨溶液之溫度可於室溫（25℃）使用，自不受外界氣溫影響而可穩定地進行洗淨處理之方面而言，例如可將溫度設定為30℃來使用。

【0081】 又，關於上述步驟4之藉由蝕刻液去除非配線部之銀層（M1）之步驟及洗淨操作，可視需要而重複進行。尤其，於配線間隔小於20 μm之情形時，藉由在以過氧化氫溶液進行洗淨後，進行以硫代硫酸鹽、參(3-羥基烷基)膦、硫脲、巰基羧酸或其鹽之洗淨操作，可提升絕緣可靠性，故而較佳。

【0082】 洗淨後可藉由公知常用之方法進行乾燥。具體而言，較佳為於藉由吹送空氣或氮來去除附著於配線及配線間之洗淨液後，使用熱風乾燥機或加熱板進行乾燥。乾燥較佳為50～120℃之溫度範圍，為了容易地揮發水並抑制銅配線之氧化，更佳為60～100℃之溫度範圍。

【0083】 於本發明的步驟4中，在利用上述蝕刻液對非配線部之銀層（M1）進行去除處理後，為了進一步提升非配線部之絕緣性，亦可視需要進一步進行使絕緣層之最表層之有機物氧化分解而去除之洗淨操作。關於此清洗操作，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水溶液而得之鹼性過錳酸溶液。

【0084】 使用上述鹼性過錳酸溶液的洗淨可列舉以下方法等：將步驟4中所獲得之印刷配線板浸漬於設定在20～80℃之鹼性過錳酸溶液、利用噴霧器等將鹼性過錳酸溶液噴霧至上述印刷配線板。為了提升鹼性過錳酸溶液對基材表面之潤濕性及洗淨效率，上述印刷配線板亦可於洗淨前進行使與具有醇性羥基

之水溶性有機溶劑接觸的處理。作為上述有機溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等。該等有機溶劑可使用1種亦可併用2種以上。

【0085】 上述鹼性過錳酸溶液之濃度視需要適當選擇即可，較佳為使0.1～10質量份之過錳酸鉀或過錳酸鈉溶解於0.1～10質量%之氫氧化鉀或氫氧化鈉水溶液100質量份而得者，自洗淨效率之觀點而言，較佳為使1～6質量份之過錳酸鉀或過錳酸鈉溶解於1～6質量%之氫氧化鉀或氫氧化鈉水溶液100質量份而得者。

【0086】 於使用上述鹼性過錳酸鹽溶液進行洗淨之情形時，較佳為於鹼性過錳酸鹽溶液之洗淨後，使用具有中和作用之液將洗淨後之上述印刷配線板進行洗淨。作為上述具有中和作用之液，例如可列舉：含有0.5～15質量%之硫酸或有機酸之水溶液。又，作為上述有機酸，例如可列舉：甲酸、乙酸、草酸、檸檬酸、抗壞血酸、甲硫胺酸等。進而，亦可併用0.1～5質量%之過氧化氫溶液。該等洗淨液可使用1種亦可分別單獨併用2種以上，或者亦可混合使用2種以上。且亦可進行重複洗淨。又，為了防止過錳酸鹽殘留於基材，更佳為以0.5～5質量%之硫酸或乙酸之水溶液進行處理，並且，由於若以0.5～5質量%之抗壞血酸水溶液進行處理，則可同時進行鹼性之中和及過錳酸鹽之還原（若可進行高錳酸鹽之還原，則可去除），故進而較佳。

【0087】 於過錳酸鹽溶液之洗淨後進行中和處理後，亦可利用離子交換水、具有醇性羥基之水溶性有機溶劑來進行洗淨處理。作為上述有機溶劑，可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等。該等有機溶劑可使用1種亦可併用2種以上。

【0088】 洗淨後可利用公知常用之方法進行乾燥。具體而言，較佳為於藉由吹送空氣或氮來去除附著於配線及配線間之洗淨液後，使用熱風乾燥機或加熱板進行乾燥。乾燥較佳為50～120℃之溫度範圍，為了容易地揮發水溶液並抑制銅配線之氧化，更佳為60～100℃之溫度範圍。

【0089】 利用上述鹼性過錳酸溶液之洗淨亦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洗淨後進行，或者亦可僅進行利用鹼性過錳酸溶液之洗淨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洗淨。

【0090】 又，於本發明之印刷配線板之製造方法中，為了鍍敷膜之應力緩和或提升密接力，亦可於步驟3之鍍敷處理後進行退火。退火可於步驟4之去除非配線部之銀層（M1）前進行，亦可於去除後進行，且亦可於去除前後兩者進行。

【0091】 根據所使用之基材之耐熱性或使用目的，退火溫度於40～300℃之溫度範圍適當選擇即可，但較佳為40～250℃之範圍，為了抑制鍍敷膜之氧化劣化，更佳為40～200℃之範圍。又，關於退火之時間，於40～200℃之溫度範圍之情形時為10分鐘～10天，以超過200℃之溫度進行之退火為5分鐘～10小時左右即可。又，於將鍍敷膜進行退火時，亦可適當於鍍敷膜表面添加防鏽劑。

【0092】 利用本發明之製造方法而獲得之印刷配線板可適當地視需要實施鍍敷錫、鍍敷鎳/金、鍍敷鎳/鈀/金、鍍敷鈀/金而作為電路圖案上之阻焊層之形成、及導體電路層（M2）之最終表面處理。

【0093】 利用以上所述之本發明之銀用蝕刻液、及使用其之印刷配線板之製造方法，即便為狹窄部之銀層（M1）亦可選擇性溶解去除。因此，藉由使用本發明之技術，可於幾乎無自抗蝕劑圖案之尺寸變化，且藉由鍍敷處理所形成之導體電路層（M2）之表面粗糙度幾乎不會因鍍敷底層之去除而增大之情形下，以低成本且高產率之方式提供具有良好的矩形剖面形狀之電路配線之高性能印刷配線板。又，藉由本發明之印刷配線板之製造方法所製造之印刷配線板不僅可用於通常之印刷配線板，亦可用於在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、電磁波屏蔽件、RFID等天線、膜電容器等。進而，本發明之印刷配線板之製造方法亦可用於在各種形狀、尺寸之基材上具有

經圖案化之金屬層的裝飾鍍敷用途。

[實施例]

【0094】 以下，根據實施例來詳細說明本發明。

【0095】 [製造例1：底塗劑（B-1）之製造]

於具備溫度計、氮氣導入管、攪拌器之經氮置換之容器中，使100質量份之聚酯多元醇（使1,4-環己烷二甲醇、新戊二醇、及己二酸進行反應而得之聚酯多元醇）、17.6質量份之2,2-二羥甲基丙酸、21.7質量份之1,4-環己烷二甲醇、及106.2質量份之二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯於178質量份之甲基乙基酮之混合溶液中進行反應，藉此獲得末端具有異氰酸酯基之胺酯預聚物溶液。

【0096】 繼而，於上述胺酯預聚物溶液加入13.3質量份之三乙胺，來中和上述胺酯預聚物所具有之羧基，進而加入380質量份之水並充分攪拌，藉此獲得胺酯預聚物之水性分散液。

【0097】 於上述所獲得之胺酯預聚物之水性分散液加入8.8質量份之25質量%乙二胺水溶液，藉由攪拌而使胺酯預聚物擴鏈。繼而，進行老化、去溶劑，藉此獲得胺酯樹脂之水性分散液（不揮發成分30質量%）。上述胺酯樹脂之重量平均分子量為53,000。

【0098】 繼而，於具備攪拌機、回流冷卻管、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溶器加入140質量份之去離子水、100質量份之上述所獲得之胺酯樹脂之水分散液，吹入氮並同時升溫至80℃。其後，進行攪拌，並同時自個別之滴液漏斗，將反應容器內溫度保持在80℃並耗費120分鐘滴加由60質量份之甲基丙烯酸甲酯、30質量份之丙烯酸正丁酯及10質量份N-正丁氧基甲基丙烯醯胺構成之單體混合物、以及20質量份之0.5質量%過硫酸銨水溶液。

【0099】 滴加結束後，進而於同溫度進行60分鐘攪拌後，將反應容器內之

溫度冷卻至40℃，並以不揮發成分成為20質量%之方式以去離子水進行稀釋後，以200網目之濾布進行過濾，藉此獲得以上述胺酯樹脂為殼層，且以將甲基丙烯酸甲酯等作為原料之丙烯酸樹脂為核層之核-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，且不揮發成分成為2質量%之方式，於該水分散液加入異丙醇及去離子水並混合，獲得底塗劑（B-1）。

【0100】 [製備例1：銀粒子分散液之製備]

將在聚乙烯亞胺加成有聚氧乙烯而得之化合物用作分散劑，而使平均粒徑30 nm之銀粒子分散於45質量份之乙二醇及55質量份之離子交換水之混合溶劑，藉此製備含有銀粒子及分散劑之分散體。繼而，於所獲得之分散體添加離子交換水、乙醇及界面活性劑，來製備5質量%之銀粒子分散液。

【0101】 [製作例1：聚苯硫醚（PPS）基材之製作]

將100質量份之線型聚苯硫醚（根據ASTM D1238-86而得之MFR：600 g/10分鐘）、58.8質量份之短切玻璃纖維（Asahi Fiber Glass股份有限公司製造之「FT562」，纖維狀無機填充劑）、8.4質量份之乙烯-甲基丙烯酸共聚物鋅離子型（三井杜邦化學股份有限公司製造之「Himilan 1855」）、及0.8質量份之二十八酸複合酯蠟（Clariant Japan股份有限公司製造之「Licolub WE40」）均勻混合後，使用35 mmφ之雙軸擠出機於290～330℃進行熔融混練，獲得聚苯硫醚樹脂組成物。利用射出成形機將所獲得之聚苯硫醚樹脂組成物進行成形，藉此製作50 mm×105 mm×2 mm之尺寸之PPS基材。

【0102】 [製作例2：聚醯亞胺膜上之梳齒電極（線間隔20 μm）之製作]

使用桌上型小型塗布機（RK Print Coat Instrument公司製造之「K Printing Proofer」），以乾燥後之平均厚度成為200 nm之方式，將製造例1中所獲得之底塗劑（B-1）塗布於聚醯亞胺膜（東麗杜邦股份有限公司製造之「Kapton 150EN-C」、厚度38 μm）之表面。繼而，藉由在120℃乾燥5分鐘而於聚醯亞胺膜之表面形成

底塗層。

使用桌上型小型塗布機（RK Print Coat Instrument公司製造之「K Printing Proofer」），以乾燥後之平均厚度成為100 nm之方式，塗布製備例1中所獲得之銀粒子分散液。繼而，使用熱風乾燥機以200℃進行30分鐘乾燥，藉此形成於底塗層上含有銀粒子之銀層。

【0103】 使用輥層壓機以100℃將乾膜抗蝕劑（日立化成股份有限公司製造之「PHOTEC RD-1225」，抗蝕劑膜厚25 μm）壓接於銀層上，藉此，製作於聚醯亞胺基材上積層有含有銀粒子之銀層、感光性樹脂層之積層體。

【0104】 使用上述所獲得之積層體，利用直接曝光數位影像處理裝置（Orbotech公司製造之「Nuvogo1000R」），於抗蝕劑上曝光L/S=20/20 μm之梳齒圖案。繼而，藉由使用1質量%之碳酸鈉水溶液來進行顯影，而形成：銀層上之梳齒電極圖案部被去除之圖案抗蝕劑。

【0105】 繼而，將銀層設定為陰極，將含磷銅作為陽極，使用含有硫酸銅之電解鍍液（硫酸銅70 g/L、硫酸200 g/L、氯離子50 mg/L、添加劑（奧野製藥工業股份有限公司製造之「Top Lucina SF-M」）），以電流密度2.5 A/dm^{2}進行20分鐘電解鍍，藉此，於去除了抗蝕劑之圖案部形成由利用電解鍍銅而得之導體電路層（厚度10 μm）構成之梳齒電極。繼而，將形成有利用銅而得之導體電路層的膜浸漬於設定為50℃之3質量%之氫氧化鈉水溶液，藉此，剝離圖案抗蝕劑，獲得形成有梳齒電極（線間隔20 μm）之聚醯亞胺膜。

【0106】 [製作例3：聚苯硫醚（PPS）基材上之梳齒電極（線間隔20 μm）之製作]

使用製作例1所獲得之PPS基材，浸漬於製造例1所獲得之底塗劑（B-1）10秒後，提起PPS基材，靜置1分鐘後，使用熱風乾燥機以200℃進行5分鐘乾燥，於PPS基材上形成底塗層（厚度130 nm）。

【0107】 繼而，將該形成有底塗層之PPS基材浸漬於製備例1所獲得之銀粒子分散液10秒。其後，提起基材，靜置1分鐘後，使用熱風乾燥機以200℃進行5分鐘乾燥，於底塗層上形成含有銀粒子之100 nm厚之銀層。

【0108】 藉由使用真空層壓機於100℃將乾膜抗蝕劑（日立化成股份有限公司製造之「PHOTEC RD-1225」；抗蝕劑膜厚25 μm）壓接至銀層上，而製作於PPS基材上積層有底塗層、含有銀粒子之銀層、感光性樹脂層之積層體。

【0109】 使用上述所獲得之積層體，以與製作例2相同之方式，於抗蝕劑上曝光L/S=20/20 μm之梳齒圖案，並藉由使用1質量%之碳酸鈉水溶液來進行顯影，而形成銀層上之梳齒電極圖案部被去除之圖案抗蝕劑。

【0110】 繼而，將銀層設定為陰極，將含磷銅作為陽極，使用含有硫酸銅之電解鍍液（硫酸銅70 g/L、硫酸200 g/L、氯離子50 mg/L、添加劑（奧野製藥工業股份有限公司製造之「Top Lucina SF-M」）），以電流密度2.5 A/dm^{2}進行20分鐘電解鍍，藉此，於去除了抗蝕劑之圖案部形成由利用電解鍍銅而得之導體電路層（厚度10 μm）。繼而，將形成有利用銅而得之導體電路層的PPS基材浸漬於設定為50℃之3質量%之氫氧化鈉水溶液，藉此，剝離圖案抗蝕劑，獲得形成有梳齒電極（線間隔20 μm）之PPS基材。

【0111】 [製作例4：聚醯亞胺膜上之梳齒電極（線間隔50 μm）之製作]

除了將於抗蝕劑上製作之梳齒電極之L/S設為20/50 μm以外，以與製作例2相同之方式，獲得形成有梳齒電極（線間隔50 μm）之聚醯亞胺膜。

【0112】 [製作例5：聚醯亞胺膜上之梳齒電極（線間隔10 μm）之製作]

除了將於抗蝕劑上製作之梳齒電極之L/S設為20/10 μm以外，以與製作例2相同之方式，獲得形成有梳齒電極（線間隔10 μm）之聚醯亞胺膜。

【0113】 [配線間之絕緣電阻之測定]

針對上述所獲得之印刷配線板，以測試器（FLUKE公司製造之「233遙測・

顯示器・數位・萬用表」）確認對向梳齒電極間有無導通。其結果，將銀層未被充分去除而確認到導通者稱為「短路」，將銀層被充分去除而未導通者稱為「絕緣」。繼而，針對未導通者，使用日置電機股份有限公司製造之超絕緣計「SM-8213」，同樣地測定20 μm間隔之電極間之電阻值。此處，電阻值超過10^6 Ω者可謂配線間充分絕緣。作為鍍敷底層（銀層）之去除性之評價，將以同樣條件所進行之10次試驗之中，利用導通確認為短路或電極間電阻值未超過10^6 Ω之情形作為「不合格」，並示出該數值。

【0114】 [非配線部之絕緣電阻之測定]

針對上述所獲得之印刷配線板之非配線部（配線部以外之銀層去除區域），使用Mitsubishi Chemical Analytics股份有限公司製造之Hiresta-UP（MCP-HT450型），測定施加100V時之電阻值。再者，當電阻值成為「過量程」之情形時，根據測量裝置之規格，示出9.99×10^{13} Ω以上之電阻值。

【0115】 [底切之有無及配線剖面形狀之確認]

以掃描式電子顯微鏡（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配線剖面放大至500～10,000倍並觀察，確認底切之有無。又，自配線之剖面形狀確認側蝕之有無。於發生側蝕之情形時，剖面形狀無法保持「矩形」，而變為「非矩形」。

【0116】 [金屬殘渣之形狀之觀察]

以掃描式電子顯微鏡（基恩斯股份有限公司製造之「VE-9800」），將上述所獲得之印刷配線板之配線板之表面、及蝕刻處理後產生於處理容器之異物放大至5,000～20,000倍並觀察，觀察蝕刻處理後之異物之形狀。於觀察中，著眼於以下方面，即異物為「殘渣」、或者異物為「新產生者、或溶解之銀再析出而成者」。

【0117】 [金屬殘渣之組成分析]

為了明確得知上述所獲得之印刷配線板之表面、及蝕刻處理後產生於處理

容器之異物之組成，進行EDS（能量分散型光譜）測定（JEOL JSM-IT500）。

【0118】 [惡臭之強度]

關於銀用蝕刻液之惡臭之強度，將銀用蝕刻液注入上表面為開放狀態之容器並靜置，將自離該液面30 cm之距離明顯感受到惡臭者評價為「強」，除此之外評價為「弱」。

【0119】 [蝕刻處理後之液之混濁]

關於蝕刻處理後之蝕刻液之混濁，觀察將合計面積0.5 m^2、平均厚度100 nm之銀層進行蝕刻處理後之混濁，將仍為透明而無變化者評價為「無」，將產生懸濁者評價為「懸濁」。

【0120】 （製備例2）

於67質量份之水加入3質量份之檸檬酸，進而，加入30質量份之31質量%過氧化氫溶液，均勻混合而製備銀用蝕刻液（1）。

【0121】 （製備例3）

於70質量份之水加入10質量份之檸檬酸，進而，加入20質量份之31質量%過氧化氫溶液，均勻混合而製備銀用蝕刻液（2）。

【0122】 （製備例4）

於87質量份之水加入3質量份之檸檬酸，進而，加入10質量份之31質量%過氧化氫溶液，均勻混合而製備銀用蝕刻液（3）。

【0123】 （製備例5）

於60質量份之水加入20質量份之檸檬酸，進而，加入20質量份之31質量%過氧化氫溶液，均勻混合而製備銀用蝕刻液（4）。

【0124】 （製備例6）

於70質量份之31質量%過氧化氫溶液加入30質量份之檸檬酸，均勻混合而製備銀用蝕刻液（5）。

【0125】 （製備例7）

於67質量份之水加入3質量份之乙酸，進而，加入30質量份之31質量%過氧化氫溶液，而製備銀用蝕刻液（R1）。

【0126】 （製備例8）

於67質量份之水加入3質量份之硫酸，進而，加入30質量份之31質量%過氧化氫溶液，而製備銀用蝕刻液（R2）。

【0127】 將上述製備例2～8所獲得之銀用蝕刻液之組成統整於表1。

【0128】 [表1]

		製備例2	製備例3	製備例4	製備例5	製備例6	製備例7	製備例8
銀用蝕刻液		（1）	（2）	（3）	（4）	（5）	（R1）	（R2）
組成（質量份）	31質量%過氧化氫溶液	30	20	10	20	70	30	30
	檸檬酸	3	10	3	20	30		
	乙酸						3	
	硫酸							3
	水	67	70	87	60	0	67	67
	合計	100	100	100	100	100	100	100
酸之含有率（質量%）		3	10	3	20	30	3	3
過氧化氫之含有率（質量%）		9.3	6.2	3.1	6.2	21.7	9.3	9.3
水之含有率（質量%）		87.7	83.8	93.9	73.8	48.3	87.7	87.7
惡臭之強度		弱	弱	弱	弱	弱	強	弱

【0129】 自表1所示之製備例2～7之銀用蝕刻液之評價結果之比較可確認到：本發明之銀用蝕刻液（1）～（5）與（R1）相比，其等之惡臭較弱。

【0130】 （實施例1）

針對製作例2所獲得之聚醯亞胺膜，將製備例2所獲得之銀用蝕刻液（1）加熱至35℃，以噴霧壓力0.2 MPa、利用全錐形噴嘴進行60秒噴霧來去除梳齒電極部以外之銀層，而獲得印刷配線板。

【0131】 （實施例2～7）

除了使用表2所示之基材、及銀用蝕刻劑以外，以與實施例1相同之方式獲得印刷配線板。其中，於實施例6中，將噴霧時間設為15秒。針對所獲得之印刷配線板，藉由下述方法進行利用配線間之測試器之導通確認、絕緣電阻之測定、非配線部之絕緣電阻之測定、底切之有無及配線剖面形狀之確認。

【0132】 [表2]

		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
銀用蝕刻劑		（1）	（1）	（2）	（3）	（4）	（5）	（1）
評價結果	基材	製作例2	製作例5	製作例2	製作例2	製作例2	製作例2	製作例3
	絕緣性基材	聚醯亞胺	聚醯亞胺	聚醯亞胺	聚醯亞胺	聚醯亞胺	聚醯亞胺	PPS
	線間隔（μm）	20	10	20	20	20	20	20
	蝕刻處理時間（秒）	60	60	60	60	60	15	60
	鍍敷底層之去除性（不合格數/試驗數）	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	底切之有無	無	無	無	無	無	無	無
	電路形成部之剖面形狀	矩形	矩形	矩形	矩形	矩形	矩形	矩形
	蝕刻處理後之液之混濁	無	無	無	無	無	無	無

【0133】 （實施例8）

將製作例5所獲得之聚醯亞胺膜進行水洗後，針對該膜，將製備例4所獲得之銀用蝕刻液（3）加熱至35℃，以噴霧壓力0.2 MPa、利用全錐形噴嘴進行60秒噴霧來去除梳齒電極部以外之銀層。進而，以離子交換水（25℃）浸漬洗淨2分鐘後，利用吹氣來去除附著於基材表面之洗淨液，使用70℃之加熱板進行3分鐘乾燥。繼而，浸漬於含有過錳酸鉀5質量%及氫氧化鈉4質量%之混合水溶液（50℃）1分鐘後，使用離子交換水來充分沖洗、洗淨處理液後，以離子交換水（25℃）進行2分鐘浸漬來洗淨。繼而，以10質量%乙酸水溶液（25℃）進行30秒中和，以離子交換水（25℃）進行2分鐘浸漬洗淨後，使用70℃之加熱板進行3分鐘乾燥而獲得去除了梳齒電極部以外之銀層之印刷配線板。

【0134】 （實施例9）

除了將基材設為製作例3所獲得之PPS基材以外，以與實施例8相同之方法來去除梳齒電極部以外之銀層，藉此獲得印刷配線板。

【0135】 [表3]

		實施例8	實施例9
銀用蝕刻劑		（3）	（3）
評價結果	基材	製作例5	製作例3
	絕緣性基材	聚醯亞胺	PPS
	線間隔（μm）	20	20
	蝕刻處理時間（秒）	60	60
	鍍敷底層之去除性（不合格數/試驗數）	0/10	0/10
	底切之有無	無	無
	電路形成部之剖面形狀	矩形	矩形
	蝕刻處理後之液之混濁	無	無

【0136】 自表2及表3所示之實施例1～9所獲得之印刷配線板之評價結果可確認到：藉由使用本發明之銀用蝕刻液（1）～（5），可充分去除非配線部之銀層。以掃描式電子顯微鏡將該等基材之蝕刻後之表面觀察至20,000倍，其結果為：未於非電路部觀察到明顯之殘渣或異物。

【0137】 （比較例1～4）

除了使用表4所示之聚醯亞胺基材、及銀用蝕刻液以外，以與實施例1相同之方式，獲得印刷配線板。

【0138】 [表4]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
銀用蝕刻劑		（R1）	（R1）	（R1）	（R2）
評價結果	基材	製作例4	製作例2	製作例5	製作例2
	絕緣性基材	聚醯亞胺	聚醯亞胺	聚醯亞胺	聚醯亞胺
	線間隔（μm）	50	20	10	20
	蝕刻處理時間（秒）	60	60	60	60
	鍍敷底層之去除性（不合格數/試驗數）	0/10	0/10	0/10	3/10
	底切之有無	無	無	無	有
	電路形成部之剖面形狀	矩形	矩形	矩形	非矩形
	蝕刻處理後之液之混濁	懸濁	懸濁	懸濁	無

【0139】 自表2～4之評價結果可知：於使用本發明之銀用蝕刻液（1）～（5）之實施例1～9中，於蝕刻處理特定量之銀後，液仍不會懸濁，相對於此，於使用銀用蝕刻液（R1）之比較例1～3中，於蝕刻處理後，液立刻呈半透明懸濁。自此結果可確認到：銀用蝕刻液（1）～（5）之銀溶解穩定性高。

【0140】 再者，此時，觀察到於加入有（R1）之處理容器之內表面產生了直徑為100～500 nm之含銀的結晶狀結構物。為了驗證由於懸濁之蝕刻液所造成之基材汙染之可能性，將未處理之聚醯亞胺膜浸漬於蝕刻液並取出，觀察表面，其結果，觀察到少數相同之結晶附著於膜表面。該等為銀之結晶，認為係銀之再析出而成者，並且可知：若未適當地實施蝕刻處理後之基材洗淨，則有汙染基材之可能性。由此結果可確認到：銀用蝕刻液（1）～（5）之銀溶解穩定性高。

【0141】 又，自表4所示之比較例4所獲得之印刷配線板之評價結果可確認到：於使用含有硫酸之蝕刻液（R2）來代替檸檬酸之情形時，不僅無法充分去除非配線部之銀層，配線之銅溶解而剖面形狀變為非矩形。該等之中，進行絕緣性不充分之試樣表面之觀察之結果，與比較例1～3不同，僅觀察到未溶解之銀，而未觀察到與蝕刻前不同之含銀之結晶狀結構物。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種銀用蝕刻液，其係含有檸檬酸及過氧化氫之水溶液。

【請求項2】如請求項1之銀用蝕刻液，其中，上述檸檬酸為1～30質量%，上述過氧化氫為1～22質量%，且全蝕刻液中之水為48～97質量%。

【請求項3】如請求項1或2之銀用蝕刻液，其進而含有0.01～5質量%之界面活性劑。

【請求項4】一種印刷配線板之製造方法，其特徵在於具有：於絕緣性基材上形成作為鍍敷底層之銀層後，利用請求項1至3中任一項之銀用蝕刻液將不需要部分之上述銀層去除之步驟。