

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5051754号
(P5051754)

(45) 発行日 平成24年10月17日 (2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年8月3日 (2012.8.3)

(51) Int.Cl. F I
H05K 3/18 (2006.01) H05K 3/18 A

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2007-135488 (P2007-135488)	(73) 特許権者	000006644
(22) 出願日	平成19年5月22日 (2007.5.22)		新日鐵化学株式会社
(65) 公開番号	特開2008-294060 (P2008-294060A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成20年12月4日 (2008.12.4)	(74) 代理人	100107559
審査請求日	平成22年4月13日 (2010.4.13)		弁理士 星宮 勝美
		(74) 代理人	100115118
			弁理士 渡邊 和浩
		(72) 発明者	松村 康史
			千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社内
		審査官	平田 信勝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導体層形成用組成物、導体層の形成方法および回路基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に導体層を形成する導体層の形成方法であって、

ポリイミド前駆体樹脂と、金属化合物と、粘度調整剤としての、金属イオンとキレート錯体を形成する含窒素複素環化合物とを含有する導体層形成用組成物を塗布液として前記基材の表面に塗布し、乾燥して塗布膜を形成する塗布膜形成工程と、

前記塗布膜を、ホウ素化合物を含む還元剤溶液に浸漬して前記塗布膜中に存在する金属イオンを還元し、前記塗布膜の表面に前記導体層としての金属析出層を形成する還元工程と、

前記金属析出層を核として、無電解めっきおよび/または電気めっきを行うめっき工程と、

熱処理を行って前記塗布膜中の前記ポリイミド前駆体樹脂をイミド化してポリイミド樹脂層を形成するイミド化工程と、

を含むことを特徴とする導体層の形成方法。

【請求項 2】

前記含窒素複素環化合物が、第3級アミノ化合物であることを特徴とする請求項1に記載の導体層の形成方法。

【請求項 3】

前記含窒素複素環化合物が、置換または非置換の、ピリジンまたはイミダゾールであることを特徴とする請求項1に記載の導体層の形成方法。

10

20

【請求項 4】

前記塗布膜形成工程では、前記導体層形成用組成物を細線状に塗布することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の導体層の形成方法。

【請求項 5】

前記金属化合物が、金属種としてニッケルを含有する化合物であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の導体層の形成方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の導体層の形成方法によって基材上に導体層を形成する工程を含む回路基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0001】**

本発明は、電子部品に用いられる絶縁基材に配線となる導体層を形成する際に使用される導体層形成用組成物、該組成物を使用する導体層の形成方法および回路基板の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年の電子部品の小型化や信号伝達速度の高速化に伴い、フレキシブルプリント基板などの回路基板において高密度配線が必要になっている。高密度配線を実現するには、パターン形成された導体層を微細加工することが不可欠である。しかし、導体層を微細加工していくと、基材との密着性が低下してしまう、という欠点がある。従って、電子部品の信頼性と歩留まりの向上を図るためには、微細加工に耐え得るように導体層と基材との密着性を高めることが重要になってきている。

20

【0003】

回路基板に微細なパターンで基材との密着性に優れた導体層を形成する方法として、特許文献 1 には、有機溶剤を含む熱硬化性樹脂組成物中に微細な平均粒子径の金属超微粒子を均一に分散してなる導電性金属ペーストを利用する方法が記載されている。この特許文献 1 の方法では、インクジェット方式の印刷技術を利用して導電性金属ペーストを基板に塗布した後、150 ～ 210 の温度に塗布膜を加熱する。この加熱は、金属微粒子を焼結させて塗布膜の導通を図るとともに熱硬化性樹脂を硬化させる目的で行なわれる。しかし、特許文献 1 の方法では、金属微粒子の焼結がうまくいかないと、パターン化導体層の導通が図れなくなり、電子部品の信頼性を低下させてしまう可能性があった。

30

【0004】

また、金属微粒子を使用しないパターン化導体層の形成方法として、特許文献 2 には、パラジウムイオン含有化合物とポリイミド前駆体樹脂とを含有するポリイミド前駆体樹脂溶液を用いる方法が記載されている。この特許文献 2 の方法では、前記ポリイミド前駆体樹脂溶液をバーコーターなどによりポリイミド基材に塗布した後、塗布膜を乾燥させてポリイミド前駆体金属錯体層を形成する。次いで、このポリイミド前駆体金属錯体層に、水素供与体の存在下において紫外線を照射して金属イオンを還元し、めっき下地核を形成した後、無電解めっき処理によりめっき下地金属層を形成する。さらに、めっき下地金属層の上に、電気めっきによって電気めっき層を形成した後または形成する前にポリイミド前駆体樹脂を加熱イミド化してポリイミド樹脂層を形成する。この特許文献 2 に記載された技術は、金属微粒子を含有する導電性ペーストを使用しないため、金属微粒子の焼結状態に左右されずにパターン化導体層を形成できるという利点がある。

40

【0005】

【特許文献 1】特開 2002 - 324966 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 154880 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

上記特許文献2のように、パラジウムイオンとポリイミド前駆体樹脂とを含有するポリイミド前駆体樹脂溶液中では、パラジウムイオンとポリイミド前駆体樹脂であるポリアミク酸との分子間で3次元の架橋形成反応が生じる。このため、時間の経過とともにポリイミド前駆体樹脂溶液が増粘・ゲル化し、ポリイミド基材への塗布や、保管、取り扱いが困難になる。このような増粘・ゲル化を防ぐため、特許文献2の技術では、粘度安定剤としてアセチルアセトンなどの低分子有機カルボニル化合物をポリイミド前駆体樹脂溶液中に配合している。しかし、アセチルアセトンなどの低分子有機カルボニル化合物は、ポリイミド前駆体樹脂に対して溶解作用を持っているため、金属イオンの還元処理を湿式還元法で行う場合に、ポリイミド前駆体樹脂が低分子有機カルボニル化合物の作用で還元剤溶液中に溶出して還元効率が低下してしまうという問題があった。

10

【0007】

上記問題は、パラジウム化合物の配合量に対して低分子有機カルボニル化合物の配合量が多くなるほど顕著に現れる。特許文献2の技術では、ポリイミド前駆体樹脂溶液の増粘・ゲル化を確実に抑制するために、パラジウム化合物の配合量に対して、低分子有機カルボニル化合物を60重量%以上と多量に添加しなければならない。このように粘度安定剤として多量の低分子有機カルボニル化合物を用いる特許文献2の方法では、還元効率のよい湿式還元法を採用することが出来ず、紫外線照射法により金属イオンを還元しなければならなかった。

【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、組成物の粘度上昇が抑制されて塗布や取り扱いが容易であり、かつ湿式還元法にも適用可能な導体層形成用組成物を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の導体層形成用組成物は、絶縁基材上に導体層を形成するための塗布液として用いられるものであって、

ポリイミド前駆体樹脂と、

金属化合物と、

粘度調整剤としての含窒素複素環化合物と、

を含有するものである。

30

【0010】

なお、本発明において「導体層」とは、金属析出層単層でも、あるいは金属析出層に他の層が積層されたものでもよい。例えば、絶縁基材に形成された金属析出層と、無電解めっき層および/または電気めっき層との積層体も「導体層」である。さらに、「導体層」は、金属析出層、無電解めっき層および電気めっき層以外の任意の層を有していてもよい。

【0011】

本発明の導体層形成用組成物においては、前記粘度調整剤として、前記含窒素複素環化合物とともに有機カルボニル化合物を含有してもよい。

【0012】

また、本発明の導体層形成用組成物において、前記含窒素複素環化合物が、第3級アミノ化合物であってもよい。

40

【0013】

本発明の導体層の形成方法は、絶縁基材上に導体層を形成する方法であって、

上記導体層形成用組成物を塗布液として前記絶縁基材の表面に塗布し、乾燥して塗布膜を形成する塗布膜形成工程と、

前記塗布膜中に存在する金属イオンを還元し、前記塗布膜の表面に前記導体層としての金属析出層を形成する還元工程と、

熱処理を行って前記塗布膜中の前記ポリイミド前駆体樹脂をイミド化してポリイミド樹脂層を形成するイミド化工程と、

50

を備えている。

【 0 0 1 4 】

本発明の回路基板の製造方法は、絶縁基材と、該絶縁基材に形成された導体層とを備えた方法であって、

前記導体層を、上記導体層の形成方法により形成するものである。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明の導体層形成用組成物は、粘度調整剤として含窒素複素環化合物を含有するので、金属イオンとポリイミド前駆体樹脂との間の架橋形成が抑制され、有機カルボニル化合物を配合しなくても組成物粘度の上昇やゲル化を防止できる。また、本発明の導体層形成用組成物においては、粘度調整剤として含窒素複素環化合物と有機カルボニル化合物とを併用した場合でも、従来技術に比べて有機カルボニル化合物の配合量を大幅に低減できる。以上のことから、本発明の導体層形成用組成物は、保存安定性および取り扱い性に優れたものであり、保管が簡単で、かつ多様な塗布手段により塗布を行うことができるという効果を奏するものである。

10

【 0 0 1 6 】

また、本発明の導体層形成用組成物では、粘度調整剤としての有機カルボニル化合物を含有しないか、その含有量が極めて少ないため、金属イオンを還元する際に還元効率に優れた湿式還元法を採用可能であり、また、組成物中の固形分濃度を容易に微調整できるという効果を奏する。

20

【 0 0 1 7 】

また、本発明の導体層形成用組成物に配合される含窒素複素環化合物は、ポリイミド前駆体樹脂のイミド化反応を促進する作用を持つ。このため、本発明の導体層形成用組成物を絶縁基材に塗布した後に加熱してポリイミド前駆体樹脂をイミド化した場合には、短時間でイミド化が進行し、イミド化が不十分になることが防止され、絶縁基材との密着性が高いポリイミド樹脂層を形成できる。

【 0 0 1 8 】

本発明の導体層の形成方法は、粘度調整剤として含窒素複素環化合物を含有する導体層形成用組成物を塗布液として用いるので、塗布液の粘度調節が容易である。このため、多様な塗布手段を選択でき、例えばディスペンサーなどによる細線状塗布も可能である。また、有機カルボニル化合物を含まないか、その配合量が極力抑えられた本発明の導体層形成用組成物を用いることで、金属イオンの還元処理方法として、還元効率に優れた湿式還元法を採用することもできる。このため、金属イオンの還元処理によって欠陥がほとんどない導体層を形成することが可能であり、無電解めっき工程を省略できるという効果を奏する。

30

【 0 0 1 9 】

また、本発明の導体層の形成方法を利用した回路基板の製造方法によれば、絶縁基材と導体層との密着性に優れ、信頼性の高い電子部品を高歩留まりで製造できるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【 0 0 2 0 】

次に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本実施の形態に係る導体層形成用組成物は、絶縁基材上に導体層を形成するための塗布液として用いられる。この導体層形成用組成物は、ポリイミド前駆体樹脂と、金属化合物と、粘度調整剤とを含有している。

【 0 0 2 1 】

本実施の形態において、導体層形成用組成物に用いられるポリイミド前駆体樹脂としては、ポリイミド樹脂と同じモノマー成分から得られたポリアミック酸や、分子中に感光性基、例えばエチレン性不飽和炭化水素基を含有するポリアミック酸が用いられる。このようなポリイミド前駆体樹脂は、公知のジアミン化合物と酸無水物とを溶媒の存在下で反応

50

させることにより製造することができる。

【0022】

ここで、ポリイミド前駆体樹脂の製造に用いられるジアミン化合物としては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2'-メトキシ-4,4'-ジアミノベンズアニリド、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド等が挙げられる。

【0023】

また、上記以外のジアミン化合物として、例えば、2,2-ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[1-(4-アミノフェノキシ)]ビフェニル、ビス[1-(3-アミノフェノキシ)]ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ベンゾフェノン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)]ベンゾフェノン、ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)]ベンズアニリド、ビス[4,4'-(3-アミノフェノキシ)]ベンズアニリド、9,9-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン、2,2-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-メチレンジ-*o*-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレン-2,6-ジエチルアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、3,3'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、4,4'-ジアミノ-*p*-テルフェニル、3,3'-ジアミノ-*p*-テルフェニル、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、ビス(*p*-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(*p*- -アミノ-*t*-ブチルフェニル)エーテル、ビス(*p*- -メチル- -アミノペンチル)ベンゼン、*p*-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、*p*-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,4-ビス(-アミノ-*t*-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノトルエン、*m*-キシレン-2,5-ジアミン、*p*-キシレン-2,5-ジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、ピペラジン等を使用することもできる。

【0024】

ポリイミド前駆体樹脂の製造に用いられる酸無水物としては、例えば、無水ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物が挙げられる。また、上記以外の酸無水物として、例えば、2,2',3,3'-、2,3,3',4'-又は3

10

20

30

40

50

, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物等が好ましく挙げられる。また、3, 3'', 4, 4'' - 、2, 3, 3'', 4'' - 又は2, 2'', 3, 3'' - p - テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(2, 3 - 又は3, 4 - ジカルボキシフェニル) - プロパン二無水物、ビス(2, 3 - 又は3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3 - 又は3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1 - ビス(2, 3 - 又は3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 2, 7, 8 - 、1, 2, 6, 7 - 又は1, 2, 9, 10 - フェナンスレン - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - アントラセンテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)テトラフルオロプロパン二無水物、2, 3, 5, 6 - シクロヘキサン二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 8 - ジメチル - 1, 2, 3, 5, 6, 7 - ヘキサヒドロナフタレン - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、2, 6 - 又は2, 7 - ジクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - (又は1, 4, 5, 8 -)テトラクロロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - (又は2, 3, 6, 7 -)テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 8, 9 - 、3, 4, 9, 10 - 、4, 5, 10, 11 - 又は5, 6, 11, 12 - ペリレン - テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、ピラジン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、チオフェン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、4, 4 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタン二無水物等を使用することもできる。

【0025】

上記ジアミン化合物および酸無水物は、それぞれ1種のみを使用してもよく、あるいは2種以上を併用することもできる。また、上記ジアミン化合物および酸無水物に上記以外のジアミン化合物または酸無水物を併用することもできる。この場合、上記以外のジアミン化合物又は酸無水物の使用割合は90モル%以下、好ましくは50モル%以下とすることができる。ポリイミド前駆体樹脂の製造に際し、ジアミン化合物及び酸無水物の種類や、2種以上のジアミン化合物又は酸無水物を使用する場合のそれぞれのモル比を選定することにより、熱膨張性、接着性、ガラス転移点(Tg)等を制御することができる。

【0026】

また、ジアミン化合物と酸無水物との反応は、有機溶媒中で行わせることが好ましい。このような有機溶媒としては特に限定されないが、具体的には、例えばジメチルスルフォキシド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、ヘキサメチルホスホルムアミド、フェノール、クレゾール、 - ブチロラクトン等が挙げられ、これらは単独で又は混合して用いることができる。また、このような有機溶媒の使用量としては特に制限されるものではないが、重合反応によって得られるポリイミド前駆体樹脂(ポリアミック酸)溶液の濃度が、5 ~ 30重量%程度の範囲内になるように調整して用いることが好ましい。このように調整した溶液は、金属化合物および粘度調整剤を添加することにより、本実施の形態の導体層形成用組成物とすることができる。

【0027】

ポリイミド前駆体樹脂は、イミド化後に熱可塑性のポリイミド樹脂を含むように選定することが好ましい。熱可塑性のポリイミド樹脂を用いることで、イミド化させた後のポリイミド樹脂を、例えば絶縁基材と導体層とを固定する接着層として機能させることができる。

【0028】

導体層形成用組成物に用いられる金属化合物は、還元工程で用いる還元剤の酸化還元電位より高い酸化還元電位を持つ金属種を含む化合物であれば特に制限無く用いることができる。金属化合物としては、例えばCu、Ni、Pd、Ag、Au、Pt、Sn、Fe、

10

20

30

40

50

Co、Cr、Rh、Ru等の金属種を含むものを挙げる事ができる。金属化合物としては、前記金属の塩や有機カルボニル錯体などを用いることができる。金属の塩としては、例えば塩酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩などを挙げる事ができる。金属塩は、前記金属がCu、Ni、Pdである場合に好ましく用いられる。また、上記金属と有機カルボニル錯体を形成し得る有機カルボニル化合物としては、例えばアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等の - ジケトン類、アセト酢酸エチル等の - ケトカルボン酸エステルなどを挙げる事ができる。

【0029】

金属化合物の好ましい具体例として、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 NiSO_4 、 CuSO_4 、 PdSO_4 、 NiCO_3 、 CuCO_3 、 PdCO_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 PdCl_2 、 NiBr_2 、 CuBr_2 、 PdBr_2 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiC_2O_4 、 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$ 、 CuI 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ などを挙げる事ができる。

【0030】

金属化合物の配合量は、ポリイミド前駆体樹脂、金属化合物及び粘度調整剤の合計の重量部100に対して、5～60重量部の範囲内、好ましくは10～40重量部の範囲内となるようにする。この場合、金属化合物が5重量部未満では、還元処理によるポリイミド前駆体樹脂表面の金属粒子の析出が少なくなるため、導体層（例えば無電解めっき層）の厚みにムラが生じることとなり、60重量部を超えると導体層形成用組成物の液中に溶解できない金属塩が沈殿することとなるからである。なお、還元工程後に無電解めっきを行わない場合は、無電解めっきを行う場合に比べて金属化合物の配合量を多く設定することが好ましい。この点については後述する。

【0031】

本実施の形態の導体層形成用組成物において、粘度調整剤は、組成物の粘度を調節する目的で配合される。粘度調整剤は、ポリイミド前駆体樹脂と金属イオンのキレート錯体形成による導体層形成用組成物の粘度上昇やゲル化を抑制する。すなわち、粘度調整剤を添加することによって、組成物中の金属イオンがポリイミド前駆体樹脂とキレート錯体を形成する代わりに、粘度調整剤と金属イオンがキレート錯体を形成する。このように、導体層形成用組成物中で、粘度調整剤によってポリイミド前駆体樹脂と金属イオンとの3次元の架橋形成がブロックされ、増粘・ゲル化が抑制される。

【0032】

本実施の形態の導体層形成用組成物における粘度調整剤としては、含窒素複素環化合物を用いることができる。また、本実施の形態においては、粘度調整剤として、含窒素複素環化合物とともにアセチルアセトンなどの有機カルボニル化合物を使用することもできる。粘度調整剤として含窒素複素環化合物を使用することにより、従来粘度調整剤として使用されていた有機カルボニル化合物を使用しないか、あるいはその使用量を大幅に抑制できる。

【0033】

含窒素複素環化合物としては、第3級アミノ化合物が好ましい。第3級アミノ化合物は、ポリイミド前駆体樹脂のイミド化を促進する作用も有しているので、ポリイミド前駆体樹脂のイミド化を短時間で確実に進行させ、絶縁基材への密着性をより高めることができるという効果も得られる。一方、含窒素複素環化合物の中でも、第1級アミノ化合物や第2級アミノ化合物は、ポリイミド前駆体樹脂のイミド化反応に影響を与え、イミド構造を変化させるおそれがあるので好ましくない。また、第3級アミノ化合物であっても、例えば、DBU（ジアザピオシクロウンデセン）、DABCO（ジアザピシクロオクタン）などのような脂肪族第3級アミノ化合物は、その化合物自体がポリイミド前駆体樹脂と反応する可能性があるため好ましくない。

【0034】

本実施の形態では、第3級アミノ化合物として、例えば、置換もしくは非置換の、ピリジン、ピピリジン、イミダゾール、ピコリン、ルチジン、ピラゾール、トリアゾール、ベンゾイミダゾール、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、キノリン、イソキノリン、ジピリジル、ジキノリル、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、ナフチリジン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾキノリン、ベンゾイソキノリン、ベンゾシンノリン、ベンゾフタラジン、ベンゾキノキサリン、ベンゾキナゾリン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、ペリミジン、トリアジン、テトラジン、プテリジン、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール等を用いることができる。これらの第3級アミノ化合物は、2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【0035】

上記第3級アミノ化合物の中でも、置換もしくは非置換のピリジン、2,2'-ピピリジン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ピコリンおよび2,6-ルチジンから選択された少なくとも1種の化合物が好ましく、さらに、非置換のピリジン、2,2'-ピピリジン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ピコリンおよび2,6-ルチジンから選択された少なくとも1種の化合物がより好ましい。

【0036】

粘度調整剤としての含窒素複素環化合物の配合量は、形成しうるキレート錯体化合物1モルに対して0.1モル以上20モル以下が好ましく、0.5~2モルの範囲内に設定することがより好ましい。キレート錯体化合物1モルに対して20モルを超える大過剰な量で含窒素複素環化合物を配合しても効果の増進はあまり見込めず、逆に金属化合物（例えば金属アセチルアセトナート錯体）がポリイミド前駆体樹脂溶液に溶解しなくなるなどの弊害が生じるので好ましくない。

20

【0037】

また、含窒素複素環化合物をポリイミド前駆体樹脂のイミド化促進剤として効果的に作用させるためには、形成しうるキレート錯体化合物1モルに対して含窒素複素環化合物の配合量を1モルに設定することが好ましい。この場合、アセチルアセトン等の有機カルボニル化合物を更に添加して粘度を調整することも可能である。

【0038】

また、本実施の形態の導体層形成用組成物では、粘度調整剤として、含窒素複素環化合物と有機カルボニル化合物とを併用することにより、従来技術に比べて有機カルボニル化合物の配合量を大幅に低減しながら、十分な粘度調整効果を得ることができる。具体的には、含窒素複素環化合物を併用することで、アセチルアセトンなどの有機カルボニル化合物は、モル数として従来の1/50~1/5程度の少量の添加で十分に粘度を調整できる。その結果、ワニスとしての導体層形成用組成物の固形分濃度の微調整を容易に行うことができるようになる。

30

【0039】

本実施の形態において使用可能な有機カルボニル化合物としては、金属イオンと反応性の高い（つまり、金属錯体を形成しうる）低分子量の化合物を選定することが好ましい。有機カルボニル化合物の分子量は、例えば50~300の範囲内が好ましい。このような有機カルボニル化合物の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルなどを挙げることができる。

40

【0040】

粘度調整剤としての有機カルボニル化合物の配合量は、形成しうるキレート錯体化合物1モルに対して20モル以下が好ましく、1~10モルの範囲内に設定することがより好ましい。有機カルボニル化合物を、キレート錯体化合物1モルに対して20モルを超える量で配合しても、もともとのポリイミド前駆体樹脂溶液の粘度よりも低くすることが困難である。

【0041】

50

導体層形成用組成物中には、ポリイミド前駆体樹脂を 5 ~ 20 重量%、金属化合物を 0 . 1 ~ 20 重量%、粘度調整剤を 1 ~ 40 重量%の濃度範囲内でそれぞれ含有することが好ましい。

【0042】

本実施の形態の導体層形成用組成物には、上記必須成分以外の任意成分として、例えばレベリング剤、消泡剤、密着性付与剤、架橋剤などを配合することができる。

【0043】

導体層形成用組成物は、例えばポリイミド前駆体樹脂、金属化合物、粘度調整剤および上記任意成分を、任意の溶媒例えばピリジン系溶媒、イミダゾール系溶媒などの中で混合することによって調製できる。なお、事前に調製されたポリイミド前駆体樹脂溶液（ポリ
10
アミック酸ワニス）に、金属化合物および粘度調整剤を添加して混合することにより導体層形成用組成物を調製することもできる。導体層形成用組成物の母液として用いることができるポリアミック酸ワニスとしては、例えば新日鐵化学株式会社製の熱可塑性ポリイミドワニス S P I - 2 0 0 N（商品名）、同 S P I - 3 0 0 N（商品名）、同 S P I - 1 0 0 0 G（商品名）、東レ株式会社製のトレニース # 3 0 0 0（商品名）などを挙げることができる。

【0044】

導体層形成用組成物の粘度は、絶縁基材に塗布する際の塗布方法によっても異なるが、例えばディスペンサー等の塗布具を用いて基材に塗布する場合には、10 ~ 100,000
20
c p s の範囲内に調節することが好ましい。この場合、導体層形成用組成物の粘度が 100 c p s 未満では、目的とする線幅の制御が困難になるおそれがある。また、導体層形成用組成物の粘度が 100,000 c p s を超えると、ノズルに塗布液（導体層形成用組成物）が詰まり、基材に塗布できないおそれがある。

【0045】

次に、本発明の実施の形態に係る導体層の形成方法について、図面を参照して詳細に説明する。以下に例示する第1 ~ 第4の実施の形態に係る導体層の形成方法は、上記導体層形成用組成物を使用して絶縁基材上に導体層を形成する点に特徴を有するものである。

[第1の実施の形態]

図1は、第1の実施の形態に係る導体層の形成方法が適用される回路基板の概略構成を示す斜視図である。図2は、図1の回路基板の要部断面を拡大して示す説明図である。
30

【0046】

まず、図1および図2を参照しながら回路基板1について説明する。回路基板1は、絶縁基材3と、該絶縁基材3上で配線となる導体層5とを備えている。絶縁基材3としては、例えば、ガラス基板、シリコン基板、セラミックス基板などの無機基板や、ポリイミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート（P E T）などの合成樹脂基板を用いることができる。

【0047】

導体層5は所定の形状にパターン化された導体層である。導体層5は、図2に示すように、絶縁基材3上のポリイミド樹脂層7の上層に形成された金属析出層9と、この金属析出層9を覆うように形成された無電解めっき層11と、さらに、この無電解めっき層11
40
を覆うように形成された電気めっき層13とを有している。本実施の形態では、金属析出層9のみ、金属析出層9と無電解めっき層11、または、金属析出層9と無電解めっき層11と電気めっき層13を、それぞれ「導体層5」とする。なお、導体層5は、上記各層以外に任意の層を有していてもよい。

【0048】

ポリイミド樹脂層7は、ポリイミド前駆体樹脂であるポリアミック酸を加熱して脱水・環化反応させてイミド化したポリイミド樹脂を主体とするものである。ポリイミド樹脂は、他の合成樹脂例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂などの熱硬化性樹脂に比べて、耐熱性および寸法安定性に優れた性質を有しているため好ましく用いられる。本実施の形態のポリイミド樹脂層7は、パターン形成後にポリイミド前駆体樹脂をイミド
50

化して形成されたものであり、絶縁基材 3 との間で高い密着性を有している。このようなポリイミド樹脂層 7 は、絶縁基材 3 と金属析出層 9 との間に介在してバインダーの役割を果たしている。

【0049】

金属析出層 9 は、導体層形成用組成物に含まれる金属化合物由来の金属イオンを還元することによりポリイミド前駆体樹脂（ポリイミド樹脂層 7）の表面に析出した金属からなる金属被膜である。この金属析出層 9 における金属の種類は導体層形成用組成物に含まれる金属と同じである。

【0050】

無電解めっき層 11 は、無電解めっきによって形成された金属被膜であり、金属の種類は問わないが、電気めっき層 13 を構成する金属とは異なる金属種を用いることが電気めっき層 13 との間で高い密着性が得られるので好ましい。無電解めっき層 11 を構成する金属としては、例えば Ni、Cu、Cr、Au、Pd、Sn、Rh、Ru などが好ましく、これらの中でも Ni、Cu、Cr、Pd などが特に好ましい。

【0051】

また、電気めっき層 13 は、例えば Cu、Au、Ni、Sn、Pd、Sn-Cu などを主体とする金属被膜である。これらの金属の中でも特に Cu、Au などが好ましく挙げられる。

【0052】

次に、図 3 ~ 図 9 を参照しながら本発明の第 1 の実施の形態に係る導体層の形成方法について説明する。図 3 は、本実施の形態に係る導体層の形成方法における主要な工程の概要を示すフロー図である。図 4 ないし図 9 は、本実施の形態に係る導体層の形成方法の主要な工程を説明するための説明図である。

【0053】

図 3 に示すように、本実施の形態の導体層の形成方法は、主要な工程としてステップ S1 ~ ステップ S5 までの工程を備えている。

【0054】

ステップ S1 では、ポリイミド前駆体樹脂と、金属化合物と、粘度調整剤とを含有する導体層形成用組成物としての塗布液 20 を、図 4 に示すようにディスペンサー 30 を用いて絶縁基材 3 に所定のパターンで塗布し、乾燥させて塗布膜 40 を形成する（塗布膜形成工程）。なお、図 4 における符号 40a は乾燥前の塗布膜である。ステップ S1 の塗布膜形成工程で、絶縁基材 3 上に塗布された塗布膜 40 の断面形状を図 5 に示した。

【0055】

ステップ S1 の塗布膜形成工程において、塗布液 20 を吐出するディスペンサー 30 としては、既知の構成のものを利用できる。市販品では、例えば CASTPRO II（商品名；ソニー株式会社製）を使用することができる。ディスペンサー 30 を使用することで、例えば凹凸面や曲面などの立体的な面に対しても直接所定のパターンで塗布液 20 を塗布することが可能である。従って、従来の 2 次元（平面）の回路形成にとどまらず、3 次元（立体）の回路形成も可能となる。

【0056】

また、ディスペンサー 30 を用いて形成されるパターン状の塗布膜 40 の線幅 L は、導体層形成用組成物としての塗布液 20 の粘度の調整、ノズル（吐出口）径の制御、吐出圧力の制御、描画速度の制御またはこれらの組み合わせにより、目的の大きさに調節できる。本実施の形態では、塗布液 20 の粘度を 10 ~ 100,000 cps の範囲内とすることにより、ディスペンサー 30 の吐出ノズル 30a の目詰まりを防止しながら、所望の線幅で微細なパターンを形成することができる。また、塗布された塗布膜 40 のパターンの線幅 L に応じて、塗布液 20 の粘度を設定することができる。例えば、塗布膜 40 のパターンの線幅 L を 10 ~ 100 μm の範囲内とする場合には、塗布液 20 の粘度は 10 ~ 100 cps の範囲内とすることが好ましい。塗布膜 40 の線幅 L を 100 ~ 200 μm の範囲内とする場合には、塗布液 20 の粘度は 100 ~ 500 cps の範囲内とすることが

10

20

30

40

50

好ましい。塗布膜40の線幅Lを200～300 μ mの範囲内とする場合には、塗布液20の粘度は500～50,000cpsの範囲内とすることが好ましい。塗布膜40の線幅Lを300～400 μ mの範囲内とする場合には、塗布液20の粘度は50,000～70,000cpsの範囲内とすることが好ましい。塗布膜40の線幅Lを400～500 μ mの範囲内とする場合には、塗布液20の粘度は70,000～90,000cpsの範囲内とすることが好ましい。塗布膜40の線幅Lを500～600 μ mの範囲内とする場合には、塗布液20の粘度は90,000～100,000cpsの範囲内とすることが好ましい。

【0057】

ステップS1の塗布膜形成工程では、絶縁基材3上に塗布液20を吐出した後、乾燥させて塗布膜40を形成する。乾燥は、絶縁基材3上に吐出された塗布液20を好ましくは50～150、より好ましくは80～140、更に好ましくは100～120の範囲内の温度で3～10分間程度の時間加熱することにより行うことができる。この場合、加熱温度が150を超えると、ポリイミド前駆体樹脂のイミド化が進行し、その後の還元工程において金属の析出が困難になるので、上記範囲内の温度で乾燥することが好ましい。

【0058】

次に、ステップS2では、塗布膜40中の金属イオンを還元して金属析出層9を形成する（還元工程）。このステップS2の還元工程における還元処理の方法は特に限定されず、例えば、湿式還元法、水素還元法、紫外線照射還元法、電子線照射法、加熱還元法、電気的還元法などの方法を採用することができる。湿式還元法は、塗布膜40を、還元剤を含有する溶液（還元剤溶液）中に浸漬して金属イオンを還元する方法である。水素還元法は、塗布膜40を水素雰囲気置き、金属イオンを還元する方法である。紫外線照射還元法は、塗布膜40に対して紫外線を照射して金属イオンを還元する方法である。これらの還元処理手法の中でも、還元工程における金属析出層9の析出のムラが少なく、短時間で均一な金属被膜を形成する効果が大きな湿式還元法を採用することが好ましい。

【0059】

なお、前述の特許文献2（特開2005-154880号公報）のように、塗布液20の粘度調整剤として有機カルボニル化合物のアセチルアセトンやアセト酢酸エチルを多量に配合している場合、これらの有機カルボニル化合物は、ポリイミド前駆体樹脂に対して溶解作用を持っていることから、湿式還元工程でポリイミド前駆体樹脂が還元剤溶液中に溶出して還元効率が低下するという問題があった。このため、有機カルボニル化合物を配合した塗布液を用いる特許文献2の方法では、還元効率のよい湿式還元法を採用することが出来なかった。これに対して、本実施の形態に係る導体層の形成方法では、塗布液20（導体層形成層組成物）中に金属化合物を含まないため、還元効率のよい湿式還元法を採用することが可能である。

【0060】

最も好ましい還元処理方法である湿式還元法で使用する還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、ジメチルアミンボラン等のホウ素化合物が好ましい。これらのホウ素化合物は、例えば次亜リン酸ナトリウム、ホルマリン、ヒドラジン類等の溶液（還元剤溶液）にして用いることができる。還元剤溶液中のホウ素化合物の濃度は、例えば0.005～0.5mol/Lの範囲内が好ましく、0.01～0.1mol/Lの範囲内がより好ましい。還元剤溶液中のホウ素化合物の濃度が0.005mol/L未満では、塗布膜40に含まれる金属イオンの還元が不十分になることがあり、0.1mol/Lを超えるとホウ素化合物の作用で塗布膜40中のポリイミド前駆体樹脂が溶解してしまうことがある。

【0061】

また、湿式還元処理では、塗布膜40が形成された絶縁基材3を、10～90の範囲内、好ましくは50～70の範囲内の温度の還元剤溶液中に、20秒～30分、好ましくは30秒～10分、更に好ましくは1分～5分の時間で浸漬する。

【 0 0 6 2 】

湿式還元法では、塗布膜 4 0 を有する絶縁基材 3 を還元剤溶液中に浸漬することで、塗布膜 4 0 中に還元剤を十分に浸透させることができる。その結果、金属の析出のムラを抑制することができる。以上の還元工程により、塗布膜 4 0 表面の金属イオンが還元されて金属が析出し、図 6 に示したように、塗布膜 4 0 を覆う金属析出層 9 が形成される。この金属析出層 9 は、後で行われる無電解めっきの核とすることができる。

【 0 0 6 3 】

次に、ステップ S 3 では、ステップ S 2 の還元工程で形成された金属析出層 9 に無電解めっきを施す（無電解めっき工程）。無電解めっきは、金属析出層 9 が形成された塗布膜 4 0 を有する絶縁基材 3 を無電解めっき液に浸漬することによって行われる。この無電解めっきにより、図 7 に示したように、金属析出層 9 を覆う無電解めっき層 1 1 が形成される。この無電解めっき層 1 1 は、後で行われる電気めっきの核となる。

【 0 0 6 4 】

ステップ S 3 の無電解めっき工程で用いる無電解めっき液としては、ポリイミド前駆体樹脂への影響を考慮して、中性～弱酸性の次亜リン酸系のニッケルめっき液や、ホウ素系のニッケルめっき液を選択することが好ましい。次亜リン酸系のニッケルめっき液の市販品として、例えば、トップニコロン（商品名；奥野製薬工業株式会社製）を挙げることができる。また、ホウ素系のニッケルめっき液の市販品として、例えばトップケミアロイ B - 1（商品名；奥野製薬工業株式会社製）、トップケミアロイ 6 6（商品名；奥野製薬工業株式会社製）を挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

また、無電解めっき液の pH は 4 ～ 7 の中性～弱酸性に調整することが好ましい。この場合、例えば硫酸、塩酸、硝酸、ホウ酸、炭酸等の無機酸、酢酸、グリコール酸、クエン酸、酒石酸等の有機酸、更に、ホウ酸、炭酸、酢酸、クエン酸等の弱酸と、これらのアルカリ塩を組み合わせることで緩衝作用を持たせてもよい。

【 0 0 6 6 】

ステップ S 3 の無電解めっき工程の処理温度は、8 0 ～ 9 5 の範囲内とすることができ、好ましくは 8 5 ～ 9 0 の範囲内である。また無電解めっき工程の処理時間は、2 0 秒～ 1 0 分とすることができ、好ましくは 3 0 秒～ 5 分、より好ましくは 1 分～ 3 分である。

【 0 0 6 7 】

次に、ステップ S 4 では、塗布膜 4 0 を有する絶縁基材 3 を熱処理して塗布膜 4 0 中のポリイミド前駆体樹脂をイミド化する（イミド化工程）。熱処理により塗布膜 4 0 中のポリアミック酸を脱水・環化させてイミド化させることによって、図 8 に示すように絶縁基材 3 との密着性に優れたポリイミド樹脂層 7 が形成される。イミド化は、所要の温度まで塗布膜 4 0 を加熱できる熱処理装置を用いて、好ましくは窒素などの不活性ガス雰囲気で行うことができる。熱処理は、例えば 1 5 0 ～ 4 0 0 の範囲内の温度条件で 1 ～ 6 0 分間行うことができる。熱処理温度が 1 5 0 未満ではイミド化が十分に進行せず、また熱処理温度が 4 0 0 超では、ポリイミド樹脂の熱分解を起こす恐れがある。

【 0 0 6 8 】

次に、ステップ S 5 では、無電解めっき層 1 1 を核として電気めっきを施し、電気めっき層 1 3 を形成する（電気めっき工程）。電気めっきにより、図 9 に示すように、無電解めっき層 1 1 を覆うように電気めっき層 1 3 が形成される。なお、このステップ S 5 の電気めっき工程は任意工程である。電気めっきは、例えば硫酸、硫酸銅、塩酸および光沢剤〔例えば、市販品として日本マクダーミット製のマキユスベック（商品名）等〕を含有する組成のめっき液中で、絶縁基材 3 上の無電解めっき層 1 1 を陰極とし、Cu 等の金属を陽極として実施する。電気めっきにおける電流密度は、例えば 1 ～ 3 . 5 A / d m ² の範囲内とすることが好ましい。なお、電気めっきの陽極としては、例えば Cu 以外に Ni、Co 等の金属を用いることができる。

【 0 0 6 9 】

以上のようにして、絶縁基材 3 の表面に金属配線となる導体層 5 が形成された回路基板 1 を製造することができる。この回路基板 1 は、例えば硬質プリント基板、フレキシブルプリント基板、TAB (Tape Automated Bonding) 材料や CSP (Chip Size Package) 材料、COG (Chip on Glass) 材料などの用途に好適に使用できる。

【 0 0 7 0 】

本実施の形態に係る導体層の形成方法は、粘度調整剤として含窒素複素環化合物を含有する導体層形成用組成物を塗布液 2 0 として用いるので、塗布液の粘度調節が容易でディスペンサー 3 0 による細線状塗布を採用することができる。さらに、有機カルボニル化合物を含まないか、その配合量が極力抑えられた導体層形成用組成物を用いることで、金属イオンの還元処理方法として、還元効率に優れた湿式還元法を採用することができる。

10

【 0 0 7 1 】

また、塗布液 2 0 に含まれる含窒素複素環化合物は、ポリイミド前駆体樹脂のイミド化反応を促進する作用を持つため、塗布液 2 0 を絶縁基材に塗布した後、イミド化工程で加熱してポリイミド前駆体樹脂をイミド化した場合に、イミド化の進行が不十分になることが防止され、絶縁基材との密着性が高いポリイミド樹脂層を形成できる。

【 0 0 7 2 】

また、ディスペンサー 3 0 を用いて絶縁基材 3 に所定のパターンで塗布液 2 0 を塗布した後、塗布膜 4 0 中の金属イオンを還元して金属析出層 9 を形成することにより、金属微粒子を用いる従来技術の方法で必要となる焼結工程が不要で、導通不良が発生しにくい。また、ディスペンサー 3 0 を用いて所定のパターンで直接塗布液 2 0 を塗布することにより、パターン化された導体層 5 の形成過程で、フォトリソグラフィ工程やエッチング工程を省略することができる。また、塗布液 2 0 の塗布にディスペンサー 3 0 を用いることによって、例えば絶縁基材 3 の凹凸面や曲面などの立体的な面に対しても容易にパターン化された導体層 5 を形成することができる。

20

【 0 0 7 3 】

また、本実施の形態の導体層の形成方法を利用した回路基板の製造方法によれば、絶縁基材と導体層との密着性に優れ、信頼性の高い電子部品を高歩留まりで製造できるという効果を奏する。

【 0 0 7 4 】

30

[第 2 の実施の形態]

次に、図 1 0 を参照して、本発明の第 2 の実施の形態に係る導体層の形成方法について説明する。図 1 0 は、本実施の形態に係る導体層の形成方法の手順の概要を示すフロー図である。本実施の形態に係る導体層の形成方法は、図 1 0 に示すステップ S 1 1 ~ ステップ S 1 6 の各工程を備えている。本実施の形態では、第 1 の実施の形態におけるステップ S 1 の塗布膜形成工程に相当するステップ S 1 2 の塗布膜形成工程の前に、絶縁基材 3 の表面改質を行うステップ S 1 1 の表面処理工程を備えている。なお、本実施の形態におけるステップ S 1 2 ~ ステップ S 1 6 までの工程は、第 1 の実施の形態のステップ S 1 ~ ステップ S 5 までの各工程と同様であるため説明を省略する。

【 0 0 7 5 】

40

本実施の形態において、ステップ S 1 1 の表面処理工程では、絶縁基材 3 の材質に応じて、表面改質の内容を選択することが好ましい。絶縁基材 3 がガラス基板、セラミックス基板などの無機材料により構成されている場合には、絶縁基材 3 の表面をシランカップリング剤により表面処理することが好ましい。この場合、表面処理は例えば絶縁基材 3 をシランカップリング剤の溶液に浸漬することによって行なうことができる。シランカップリング剤による表面処理によって、無機材料からなる絶縁基材 3 の表面が疎水化され、塗布液 2 0 を塗布した後の液の流動を抑制し、線幅の広がりを抑制できる。また、シランカップリング剤による表面処理により、塗布膜 4 0 と絶縁基材 3 との密着性についても向上させることができる。従って、塗布膜 4 0 により形成されるパターンの精度を維持するとともに、絶縁基材 3 から導体層 5 が剥離する不良の発生を少なくすることができる。絶縁基

50

材 3 への表面処理は、水との接触角が例えば $20^{\circ} \sim 110^{\circ}$ の範囲内となるように行うことが好ましく、より好ましくは $30^{\circ} \sim 100^{\circ}$ の範囲内となるように行うことがよい。この場合、水との接触角が 20° 未満では、塗布液 20 を塗布した後の液の流動を抑制することが困難となり、また 110° 超では、塗布膜 40 と絶縁基材 3 との密着性が低下する恐れがある。

【0076】

表面処理に用いるシランカップリング剤としては、例えば 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - (2 - アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - (2 - アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - (2 - アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - (2 - アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - トリエトキシシリル - N - (1, 3 - ジメチル - ブチリデン)プロピルアミン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (ビニルベンジル) - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2 - (3, 4 エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシトリエトキシシラン、p - スチリルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0077】

また、絶縁基材 3 がポリイミド基板、PET (ポリエチレンテレフタレート) 基板などの合成樹脂材料により構成されている場合、絶縁基材 3 の表面をプラズマにより表面処理することが好ましい。このプラズマによる表面処理によって、絶縁基材 3 の表面を粗化させるか、又は表面の化学構造を変化させることができる。これによって、絶縁基材 3 の表面の濡れ性が向上し、塗布液 20 との親和性が高まり、該表面上に塗布液 20 を所定形状で安定的に保持できるようになる。従って、塗布膜 40 により形成されるパターンの精度を維持することができる。

【0078】

プラズマとしては、例えば大気圧方式のプラズマ処理装置を用い、真空処理室内でアルゴン、ヘリウム、窒素又はこれらの混合ガスのプラズマを生成させる。この際の処理圧力は $5000 \sim 200000$ Pa の範囲内、処理温度は $10 \sim 40$ の範囲内、高周波 (あるいはマイクロ波) 出力は $50 \sim 400$ W の範囲内とすることが好ましい。

【0079】

なお、絶縁基材 3 の材質がポリイミド樹脂の場合、塗布膜 40 と絶縁基材 3 との密着性を向上させる手段として、アルカリ処理によって絶縁基材 3 表面のポリイミド樹脂を加水分解することも有効である。ここで、アルカリとしては、例えば LiOH、KOH、NaOH 等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられ、好ましくは KOH または NaOH から選ばれる 1 種以上を用いることができる。

【0080】

以上のように、ステップ S 11 の表面処理工程を行うことにより、塗布液 20 を塗布した後の液の流動を抑制し、線幅の広がり抑制できる。また、表面処理によって、塗布膜 40 と絶縁基材 3 との密着性も向上させることができる。従って、導体層 5 のパターン精度を維持するとともに、絶縁基材 3 とポリイミド樹脂層 7 との接着力の低下に起因する導体層 5 の剥離などの不良の発生を少なくすることができる。本実施の形態におけるその他の作用および効果は、第 1 の実施の形態と同様である。

【0081】

[第 3 の実施の形態]

10

20

30

40

50

次に、図 1 1 および図 1 2 を参照して、本発明の第 3 の実施の形態に係る導体層の形成方法について説明する。図 1 1 は、本実施の形態に係る導体層の形成方法の手順の概要を示すフロー図である。本実施の形態に係る導体層の形成方法は、図 1 1 に示すステップ S 2 1 ~ ステップ S 2 4 の各工程を備えている。本実施の形態の導体層の形成方法は、無電解めっき工程を実施しない点以外は、ほぼ第 1 の実施の形態と同様に行うことができる。従って、ステップ S 2 1 ~ S 2 4 については第 1 の実施の形態におけるステップ S 1、S 2、S 4 および S 5 とほぼ同様に行うことができるので、以下では相違点のみを説明する。

【 0 0 8 2 】

図 1 2 は、本実施の形態に係る導体層の形成方法により形成された導体層 5 a の要部断面構造を示す説明図である。本実施の形態の導体層 5 a は、無電解めっき層 1 1 を含まず、絶縁基材 3 上のポリイミド樹脂層 7 を覆うように形成された金属析出層 9 と、この金属析出層 9 を覆うように形成された電気めっき層 1 3 とによって導体層 5 a が形成される。なお、導体層 5 a は他に任意の層を有していてもよい。

【 0 0 8 3 】

無電解めっきを行わない本実施の形態では、ステップ S 2 1 の塗布膜形成工程で使用する塗布液 2 0 として、無電解めっきを行う場合よりも金属化合物濃度が高いものを用いる。具体的には、金属化合物を、ポリイミド前駆体樹脂、金属化合物及び粘度調整剤の合計の重量部 1 0 0 に対して、1 0 ~ 3 0 重量部の範囲内、好ましくは 1 0 ~ 2 0 重量部の範囲内となるように含有する塗布液 2 0 を用いることが好ましい。このように、金属化合物濃度が高い塗布液 2 0 を用いることで、ステップ S 2 2 の還元工程で、欠陥やムラが殆どない良質な金属被膜（金属析出層 9）を形成できる。

【 0 0 8 4 】

本実施の形態において、無電解めっき工程を省略できる理由は、以下のとおりである。粘度調整剤として含窒素複素環化合物を配合しない塗布液 2 0 を用いる従来の方法では、粘度調整剤としてアセチルアセトンなどの有機カルボニル化合物を大量に使用することが必要であった。この場合、塗布液 2 0 中の金属イオン濃度が高くなれば、それに伴って、粘度調整剤として配合する有機カルボニル化合物の量も多くなる。しかし、有機カルボニル化合物を大量に配合した塗布液 2 0 を長時間放置すると、液中で有機カルボニル化合物の結晶が析出し、塗布液 2 0 の取り扱いが困難な状態になってしまう。

【 0 0 8 5 】

一方、粘度調整剤としてピリジンなどの含窒素複素環化合物を配合した塗布液 2 0 を用いる本実施の形態の方法では、塗布液 2 0 中の金属イオン濃度を高くしていくと、含窒素複素環化合物の必要配合量は増加するものの、長時間放置しても塗布液 2 0 の状態変化は殆ど見られない。また、含窒素複素環化合物を使用することで、有機カルボニル化合物のみを用いる場合に比べて粘度調整剤の合計配合量を格段に低く抑えることが可能となる。つまり、粘度調整剤として含窒素複素環化合物のみを配合した場合、あるいは、粘度調整剤として含窒素複素環化合物と有機カルボニル化合物とを併用した場合には、塗布液 2 0 中の粘度調整剤の配合量および配合比率を、粘度調整剤として有機カルボニル化合物のみを配合した場合よりも大幅に低減できる。以上の二つの要因により、含窒素有機化合物を含有する塗布液 2 0 では、それを含有しない場合に比較して金属イオン濃度を高く設定できる。その結果、ステップ S 2 2 の還元工程のみで十分な量の金属の析出を促すことが可能となり、無電解めっき工程を省略しても欠陥やムラがほとんどない金属被膜（金属析出層 9）を形成できる。本実施の形態では、無電解めっき工程の省略によって、工程数および処理時間の節約だけでなく、無電解めっきに伴う煩雑なめっき液管理や廃液処理が不要になる。

【 0 0 8 6 】

本実施の形態におけるその他の作用および効果は、第 1 の実施の形態と同様である。なお、本実施の形態においても、第 2 の実施の形態と同様に、塗布膜形成工程に先立って、表面処理工程を設けることが可能である。

【 0 0 8 7 】

[第 4 の実施の形態]

次に、図 1 3 を参照して、第 4 の実施の形態に係る導体層の形成方法について説明する。図 1 3 は、本実施の形態における塗布膜形成工程を説明する説明図である。上記第 1 ~ 第 3 の実施の形態では、塗布膜形成工程における塗布液 2 0 の塗布手段として、ディスペンサー 3 0 を使用したが、本実施の形態では、ディスペンサー 3 0 の替わりに、微小液滴を吐出する液滴吐出ヘッド 5 2 を備えた液滴吐出装置 5 0 を用いる。なお、塗布膜形成工程で液滴吐出装置 5 0 を使用する点を除き、本実施の形態における各工程は、第 1 ~ 第 3 の実施の形態の各工程と同様に行うことができるため、以下では相違点のみを説明する。

【 0 0 8 8 】

本実施の形態においては、塗布膜形成工程で、図 1 3 (a) に示すように、液滴吐出装置 5 0 を使用して絶縁基材 3 上に塗布液 2 0 を所定のパターンで塗布する。液滴吐出装置 5 0 は、絶縁基材 3 に対して X Y 方向に相対移動可能な液滴吐出ヘッド 5 2 を備えている。この液滴吐出ヘッド 5 2 は、インクジェットプリンタ技術を利用した吐出機構 (図示省略) を備えており、図 1 3 (b) に示すように、絶縁基材 3 に向けて塗布液 2 0 を微小液滴として吐出する。すなわち、液滴吐出ヘッド 5 2 は、例えば多数の微細なノズル孔 5 2 a と、該ノズル孔 5 2 a に連通し、ピエゾ素子の収縮・伸長によって内部容積を増減可能に構成された圧力発生室 (図示省略) とを備えている。そして、図示しない制御部からの電気的な駆動信号でピエゾ素子を駆動させて圧力発生室の容積を変化させ、その際に生じる内部圧力の上昇を利用して各ノズル孔 5 2 a から塗布液 2 0 を数ピコリットル ~ 数マイクロリットル程度の微小な液滴として絶縁基材 3 へ向けて噴射できるように構成されている。なお、液滴吐出ヘッド 5 2 としては、上記ピエゾ方式に替えてサーマル方式のものを使用することも可能である。

【 0 0 8 9 】

塗布液 2 0 としては、第 1 の実施の形態における塗布液 2 0 とほぼ同様のものを使用できる。ただし、液滴吐出装置 5 0 を用いる場合の塗布液 2 0 の粘度は、1 0 ~ 2 0 c p s の範囲内とすることが好ましい。塗布液 2 0 の粘度が 1 0 c p s 未満では、目的とする線幅の制御が困難となるおそれがある。また、塗布液 2 0 の粘度が 2 0 c p s を超えると、ノズル孔 5 2 a 内で塗布液 2 0 が詰まり、塗布不能になるおそれがある。塗布液 2 0 としての導体層形成用組成物の粘度は、粘度調整剤によって調整可能である。

【 0 0 9 0 】

液滴吐出装置 5 0 を用いて塗布膜 4 0 を形成する際、パターン状の塗布膜 4 0 の線幅 L は 1 0 ~ 4 0 0 μ m の範囲内が好ましく、1 5 ~ 2 0 0 μ m の範囲内がより好ましい。また、塗布膜 4 0 の線幅 L は、塗布液 2 0 (導体層形成用組成物) の粘度の調整、ノズル (吐出口) 径の制御、吐出圧力の制御、描画速度の制御またはこれらの組み合わせにより、目的の大きさに調節できる。本実施の形態では、前記のように、塗布液 2 0 の粘度を 1 0 ~ 2 0 c p s の範囲内としたことにより、液滴吐出装置 5 0 の液滴吐出ヘッド 5 2 の内部の圧力発生室 (図示省略) やノズル孔 5 2 a における目詰まりを防止しながら、所望の線幅で微細なパターンを形成することができる。

【 0 0 9 1 】

液滴吐出ヘッド 5 2 から絶縁基材 3 上に塗布液 2 0 を吐出した後は、乾燥させる。乾燥は、第 1 の実施の形態におけるステップ S 1 と同様の条件で行うことができる。このようにして、絶縁基材 3 上に所定のパターンで塗布膜 4 0 を形成することができる。

【 0 0 9 2 】

液滴吐出ヘッド 5 2 を備えた液滴吐出装置 5 0 を用いる本実施の形態におけるその他の作用および効果は、第 1 ~ 第 3 の実施の形態と同様である。

【 0 0 9 3 】

次に、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により制約を受けるものではない。

【 0 0 9 4 】

[参考例]

N - メチル - 2 - ピロリジノン (以下、「NMP」と略す) 200 ml に、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (以下、「BPDA」と略す) 7.36 g と 2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン (以下、「BAPP」と略す) 10.26 g を加え、室温で 4 時間攪拌し、ポリイミド前駆体樹脂ワニス A を作成した。

【 0095 】

[実施例 1]

ポリイミド前駆体ワニス A に、粘度調整剤としてピリジン 3.96 g を加え、30 分間攪拌した。この混合物に、市販のニッケル(II) アセチルアセトナート二水和物 3 g を NMP 20 ml に溶解した溶液を添加し、室温で 1 時間攪拌することにより、導体層形成用組成物として青色のポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 1 を作製した。この溶液の粘度は、E 型粘度計で測定したところ、22,118 cps であった。

10

【 0096 】

無アルカリガラス (旭硝子株式会社製 AN - 100) の試験片 10 cm × 10 cm (厚み 0.7 mm) を 50 の 5 N 水酸化ナトリウム水溶液により 5 分間処理した。次に、試験片のガラス基板を純水で洗浄し、乾燥した後、1 重量 % の 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (以下、「APS」と略す) 水溶液に浸漬させた。試験片のガラス基板を APS 水溶液から取り出した後、乾燥し、150 で 5 分間加熱した。このガラス基板上に、上記ポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 1 を均一に塗布し、130 で 30 分間乾燥した。塗布、乾燥により形成した塗布膜の厚みは 2 μm であった。

20

【 0097 】

次に、上記ガラス基板を、50 の 100 mM 水素化ホウ素ナトリウム水溶液に 3 分間浸漬することにより塗布膜中の Ni イオンを還元して金属ニッケルを析出させ、塗布膜の表面に Ni 析出層を形成した。次に、ガラス基板をイオン交換水で洗浄した後、無電解ニッケルめっき浴 (奥野製薬工業株式会社製 ; トップニコロン TOM - S (商品名)) に、80 で 30 秒間浸漬させることで、電気銅めっきの下地になるニッケル層を形成した。

【 0098 】

さらに、ガラス基板のニッケル層に対して、電気銅めっき浴中で、3.5 A / dm² の電流密度で電気めっきを行い、銅膜厚 20 μm の銅箔層を形成した。

30

【 0099 】

得られた銅箔層形成ガラス基板を、窒素雰囲気中において 300 まで加熱し、同温度で 5 分間かけてポリイミド前駆体樹脂をイミド化した。その後、窒素雰囲気中で常温まで冷却し、銅積層ガラス基板を得た。

【 0100 】

この銅積層ガラス基板の銅箔層上に、ドライフィルムレジストをラミネートした後、フォトリソを介して紫外線露光し、現像して 50 μm ピッチ { 配線幅 / 配線間隔 (L / S) = 20 μm / 30 μm } のレジストパターンを形成した。形成した配線スペース部の銅箔層をエッチングで除去し、さらに下層のポリイミド樹脂層をエッチング除去することで、銅配線形成ガラス基板を得た。

40

【 0101 】

[実施例 2]

ポリイミド前駆体ワニス A に、粘度調整剤としてピリジン 3.96 g 及びアセチルアセトン 1.00 g を加え、30 分間攪拌した。この混合物に、市販のニッケル(II) アセチルアセトナート二水和物 3 g を NMP 20 ml に溶解した溶液を添加し、室温で 1 時間攪拌することにより、導体層形成用組成物として青色のポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 2 を作製した。この溶液の粘度は、E 型粘度計で測定したところ、8,960 cps であった。

【 0102 】

無アルカリガラス (旭硝子株式会社製 AN - 100) の試験片 10 cm × 10 cm (

50

厚み 0.7 mm) を 50 の 5 N 水酸化ナトリウム水溶液により 5 分間処理した。次に、試験片のガラス基板を純水で洗浄し、乾燥した後、1 重量%の - APS 水溶液に浸漬させた。試験片のガラス基板を - APS 水溶液から取り出した後、乾燥し、150、5 分間加熱した。このガラス基板上に、上記ポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 2 を均一に塗布し、130 で 30 分間乾燥した。塗布、乾燥により形成した塗布膜の厚みは 2 μ m であった。

【0103】

次に、上記ガラス基板を、50 の 100 mM 水素化ホウ素ナトリウム水溶液に 3 分間浸漬することにより塗布膜中の Ni イオンを還元して金属ニッケルを析出させ、塗布膜の表面に Ni 析出層を形成した。次に、ガラス基板をイオン交換水で洗浄した後、窒素雰囲気中において 300 まで加熱し、同温度で 5 分間かけてポリイミド前駆体樹脂をイミド化した。その後、無電解ニッケルめっき浴 (奥野製薬工業株式会社製; トップニコロン TOM-S (商品名)) に、80 で 30 秒間浸漬させることで、電気銅めっきの下地になるニッケル層を形成した。

【0104】

さらに、ガラス基板のニッケル層に対して、電気銅めっき浴中で、3.5 A/dm² の電流密度で電気めっきを行い、銅膜厚 20 μ m の銅箔層を形成した。

【0105】

この銅積層ガラス基板の銅箔層上にドライフィルムレジストをラミネートした後、フォトマスクを介して紫外線露光し、現像して 50 μ m ピッチ { 配線幅 / 配線間隔 (L/S) = 20 μ m / 30 μ m } のレジストパターンを形成した。形成した配線スペース部の銅箔層をエッチングで除去し、さらに下層のポリイミド樹脂層をエッチング除去することで、銅配線形成ガラス基板を得た。

【0106】

[実施例 3]

ポリイミド前駆体ワニス A に、粘度調整剤としてピリジン 3.96 g 及びアセチルアセトン 2.00 g を加え、30 分間攪拌した。この混合物に、市販のニッケル(II)アセチルアセトナート二水和物 3 g を NMP 20 ml に溶解した溶液を添加し、室温で 1 時間攪拌することにより、導体層形成用組成物として青色のポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 3 を作製した。この溶液の粘度は、E 型粘度計で測定したところ、780 cps であった。

【0107】

無アルカリガラス (旭硝子株式会社製 AN-100) の試験片 10 cm x 10 cm (厚み 0.7 mm) を 50 の 5 N 水酸化ナトリウム水溶液により 5 分間処理した。次に、試験片のガラス基板を純水で洗浄し、乾燥した後、1 重量%の - APS 水溶液に浸漬させた。試験片のガラス基板を - APS 水溶液から取り出した後、乾燥し、150、5 分間加熱した。このガラス基板上に、ディスペンサー [ソニー株式会社製 CAST PRO II (商品名); 以下、同様である] を使って上記ポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 3 を約 200 μ m 幅の直線になるように描画した後、130 で 30 分間乾燥した。描画、乾燥により形成した塗布膜の厚みは 2 μ m であった。

【0108】

次に、上記ガラス基板を、50 の 100 mM 水素化ホウ素ナトリウム水溶液に 3 分間浸漬することにより塗布膜中の Ni イオンを還元して金属ニッケルを析出させ、塗布膜の表面に Ni 析出層を形成した。次に、ガラス基板をイオン交換水で洗浄した後、無電解ニッケルめっき浴 (奥野製薬工業株式会社製; トップニコロン TOM-S (商品名)) に、80 で 30 秒間浸漬させることで、電気銅めっきの下地になるニッケル層を形成した。

【0109】

さらに、ガラス基板のニッケル層に対して、電気銅めっき浴中で、3.5 A/dm² の電流密度で電気めっきを行い、銅膜厚 20 μ m の銅配線を形成した。

【0110】

10

20

30

40

50

得られた銅配線形成ガラス基板を、窒素雰囲気中において300℃まで加熱し、同温度で5分間かけてポリイミド前駆体樹脂をイミド化した。その後、窒素雰囲気中で常温まで冷却し、銅配線形成ガラス基板を得た。

【0111】

[実施例4]

ポリイミド前駆体ワニスAに、粘度調整剤としてピリジン3.96g及びアセチルアセトナート二水和物3gをNMP20mlに溶解した溶液を添加し、室温で1時間攪拌することにより、導体層形成用組成物として青色のポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液4を作製した。この溶液の粘度は、E型粘度計で測定したところ、410cpsであった。

10

【0112】

無アルカリガラス（旭硝子株式会社製 AN-100）の試験片10cm×10cm（厚み0.7mm）を50℃の5N水酸化ナトリウム水溶液により5分間処理した。次に、試験片のガラス基板を純水で洗浄し、乾燥した後、1重量%のAPSS水溶液に浸漬させた。試験片のガラス基板をAPSS水溶液から取り出した後、乾燥し、150℃、5分間加熱した。このガラス基板上に、ディスペンサーを使って上記ポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液4を約200μm幅の直線になるように描画した後、130℃で30分間乾燥した。描画、乾燥により形成した塗布膜の厚みは2μmであった。

【0113】

次に、上記ガラス基板を、50℃の100mM水素化ホウ素ナトリウム水溶液に3分間浸漬することにより、塗布膜中のNiイオンを還元して金属ニッケルを析出させ、塗布膜の表面にNi析出層を形成した。次に、ガラス基板をイオン交換水で洗浄した後、窒素雰囲気中において300℃まで加熱し、同温度で5分間かけてポリイミド前駆体樹脂をイミド化した。その後、無電解ニッケルめっき浴（奥野製薬工業株式会社製；トップニコロンTOM-S（商品名））に、80℃で30秒間浸漬させることで、電気銅めっきの下地になるニッケル層を形成した。

20

【0114】

さらに、ガラス基板のニッケル層に対して、電気銅めっき浴中で、3.5A/dm²の電流密度で電気めっきを行い、銅膜厚20μmの銅配線を形成し、銅配線形成ガラス基板を得た。

30

【0115】

[実施例5]

ポリイミド前駆体ワニスAに、粘度調整剤として1-メチルイミダゾール4.12gを加え、30分攪拌した。この混合物に、市販のニッケル(II)アセチルアセトナート二水和物3gをNMP20mlに溶解した溶液を添加し、室温で1時間攪拌することにより、導体層形成用組成物として青色のポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液5を作製した。この溶液の粘度は、E型粘度計で測定したところ、570cpsであった。

【0116】

東レ・デュポン製のポリイミドフィルム“カプトンEN”（商品名）の試験片10cm×10cm（厚み25μm）を用意した。このポリイミド基板上に、ディスペンサーを使って上記ポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液5を、約200μm幅の直線になるように描画した後、125℃、10分乾燥した。描画、乾燥して形成した膜の厚みは2μmであった。

40

【0117】

次に、上記ポリイミド基板を、50℃の100mM水素化ホウ素ナトリウム水溶液に3分間浸漬することにより塗布膜中のNiイオンを還元して金属ニッケルを析出させ、塗布膜の表面にNi析出層を形成した。次に、ポリイミド基板をイオン交換水で洗浄した後、無電解ニッケルめっき浴（奥野製薬工業株式会社製；トップニコロンTOM-S（商品名））に、80℃で30秒間浸漬させることで、電気銅めっきの下地になるニッケル層を形成した。

50

【 0 1 1 8 】

さらに、ポリイミド基板のニッケル層に対して、電気銅めっき浴中で、 3.5 A/dm^2 の電流密度で電気めっきを行い、銅膜厚 $20 \mu\text{m}$ の銅配線を形成した。

【 0 1 1 9 】

得られた銅配線形成ポリイミド基板を、窒素雰囲気気中において 300°C まで加熱し、同温度で5分間かけてポリイミド前駆体樹脂をイミド化した。その後、窒素雰囲気気中で常温まで冷却し、銅配線形成ポリイミド基板を得た。

【 0 1 2 0 】

[実施例 6]

ポリイミド前駆体ワニス A に、粘度調整剤として 1 - メチルイミダゾール 4.12 g 及びアセチルアセトン 1.00 g を加え、 30 分攪拌した。この混合物に、市販のニッケル (II) アセチルアセトナート二水和物 3 g を NMP 20 ml に溶解した溶液を添加し、室温で1時間攪拌することにより、導体層形成用組成物として青色のポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 6 を作製した。この溶液の粘度は、E 型粘度計で測定したところ、 430 cps であった。

10

【 0 1 2 1 】

東レ・デュポン製のポリイミドフィルム “カプトン EN” (商品名) の試験片 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ (厚み $25 \mu\text{m}$) を用意した。このポリイミド基板上に、ディスペンサーを使って上記ポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 6 を、約 $200 \mu\text{m}$ 幅の直線になるように描画した後、 125°C 、 10 分乾燥した。描画、乾燥して形成した膜の厚みは $2 \mu\text{m}$ であった。

20

【 0 1 2 2 】

次に、上記ポリイミド基板を、 50°C の 100 mM 水素化ホウ素ナトリウム水溶液に3分間浸漬することにより塗布膜中の Ni イオンを還元して金属ニッケルを析出させ、塗布膜の表面に Ni 析出層を形成した。次に、ポリイミド基板をイオン交換水で洗浄した後、窒素雰囲気気中において 300°C まで加熱し、同温度で5分間かけてポリイミド前駆体樹脂をイミド化した。その後、無電解ニッケルめっき浴 (奥野製薬工業株式会社製; トップニコロン TOM-S (商品名)) に、 80°C で30秒間浸漬させることで、電気銅めっきの下地になるニッケル層を形成した。

【 0 1 2 3 】

30

さらに、ポリイミド基板のニッケル層に対して、電気銅めっき浴中で、 3.5 A/dm^2 の電流密度で電気めっきを行い、銅膜厚 $20 \mu\text{m}$ の銅配線を形成し、銅配線形成ポリイミド基板を得た。

【 0 1 2 4 】

以上、実施例 1 ~ 6 で調整したポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 1 ~ 6 の組成と粘度をまとめて表 1 に示した。

【 0 1 2 5 】

【表 1】

	ポリイミド前 駆体Ni錯体 溶液の種類	ピリ ジン [g]	1-メチルイ ミダゾール [g]	アセチル アセトン [g]	ポリイミド前駆体 Ni錯体溶液の粘度 [c p s]
実施例 1	1	3.96			22,118
実施例 2	2	3.96		1.00	8,960
実施例 3	3	3.96		2.00	780
実施例 4	4	3.96		5.00	410
実施例 5	5		4.12		570
実施例 6	6		4.12	1.00	430

10

【0126】

[比較例 1]

ポリイミド前駆体ワニス A に、市販のニッケル(II)アセチルアセトナート二水和物 3 g を NMP 20 ml に溶解した溶液を添加し、室温で 1 時間攪拌したが、ゲル化が起り、液状にはならなかった。

【0127】

20

[比較例 2]

ポリイミド前駆体ワニス A に、市販のニッケル(II)アセチルアセトナート二水和物 3 g を NMP 20 ml に溶解した溶液と粘度調整剤としてのアセチルアセトン 3.7 g を添加し、室温で 1 時間攪拌することで、導体層形成用組成物として緑色のポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 8 を作製した。この溶液の粘度は、E 型粘度計で測定したところ 51,375 c p s であった。

【0128】

[比較例 3 ~ 7]

表 2 に示す組成で比較例 2 と同様にして、導体層形成用組成物としてポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 9 ~ 13 を調製した。また、比較例 1、2 で作成したポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 7、8 の組成および比較例 1 ~ 7 のポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液 7 ~ 13 の粘度も併せて表 2 に示した。

30

【0129】

【表 2】

	ポリイミド前駆 体Ni錯体溶液 の種類	アセチル アセトン [g]	トリエチル アミン [g]	ポリイミド前駆体Ni錯体 溶液の粘度 [c p s]
比較例 1	7			ゲル化
比較例 2	8	3.70		51,375
比較例 3	9	7.52		24,375
比較例 4	10	15.04		14,807
比較例 5	11	30.08		5,611
比較例 6	12		5.06	198,000
比較例 7	13	24.0	5.06	3,820

40

【0130】

50

表1と表2の対比から、粘度調整剤として含窒素複素環化合物（ピリジン、1-メチルイミダゾール）を配合した実施例1～6のポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液では、含窒素複素環化合物を含有しない比較例1～7のポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液に比べて、液の増粘が抑制され、ゲル化も防止されていることがわかる。

【0131】

また、粘度調整剤としての含窒素複素環化合物と公知の粘度調整剤（アセチルアセトン、トリエチルアミン）とを組み合わせ配合した実施例2～4、6では、公知の粘度調整剤のみを配合した比較例2～7に比べて、格段に優れた粘度抑制効果が得られただけでなく、粘度調整剤の総配合量を大幅に低減できた。実施例1～6における粘度抑制効果は、長期間保存してもほとんど低下せず、少量の含窒素複素環化合物を添加することによって、ポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液に優れた経時安定性を付与できることも確認された。

【0132】

[実施例7]

ポリイミド前駆体ワニスAに、粘度調整剤としてピリジン3.96g及びアセチルアセトン9.4gを加え、30分攪拌した後、市販のニッケル(II)アセチルアセトナート二水和物11gをNMP80mlに溶解した溶液を添加し、室温で1時間攪拌することにより、導体層形成用組成物として青色のポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液7を作製した。この溶液の粘度は、E型粘度計で測定したところ、2,000cpsであった。

【0133】

無アルカリガラス（旭硝子株式会社製 AN-100）の試験片10cm×10cm（厚み0.7mm）を50℃の5N水酸化ナトリウム水溶液により5分間処理した。次に、試験片のガラス基板を純水で洗浄し、乾燥した後、1重量%のAPSS水溶液に浸漬させた。試験片のガラス基板をAPSS水溶液から取り出した後、乾燥し、150℃、5分間加熱した。このガラス基板上に、上記ポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液7を均一に塗布し、130℃で30分間乾燥した。塗布、乾燥により形成した塗布膜の厚みは2μmであった。

【0134】

次に、上記ガラス基板を、25℃の10mM水素化ホウ素ナトリウム水溶液に10分間浸漬することにより、Niイオンを還元して金属ニッケルを析出させ、塗布膜の表面に電気銅めっきの下地になるニッケル層を形成した。次に、窒素雰囲気中において300℃まで加熱し、同温度で5分間かけてポリイミド前駆体樹脂をイミド化した。

【0135】

さらに、ガラス基板のニッケル層に対して、電気銅めっき浴中で、3.5A/dm²の電流密度で電気めっきを行い、銅膜厚20μmの銅箔層を形成した。

【0136】

この銅積層ガラス基板の銅箔層上に、ドライフィルムレジストをラミネートした後、フォトリソを介して紫外線露光し、現像して50μmピッチ{配線幅/配線間隔(L/S)=20μm/30μm}のレジストパターンを形成した。形成した配線スペース部の銅箔層をエッチングで除去し、さらに下層のポリイミド樹脂層をエッチング除去することで、銅配線形成ガラス基板を得た。

【0137】

[実施例8]

東レ・デュポン製のポリイミドフィルム“カプトンEN”（商品名）の試験片10cm×10cm（厚み25μm）を用意した。このポリイミド基板上に、ディスペンサーを使って、実施例7で作製したポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液7を、約200μm幅の直線になるように描画した後、125℃、10分乾燥した。描画、乾燥して形成した膜の厚みは2μmであった。

【0138】

次に、上記ポリイミド基板を、25℃の10mM水素化ホウ素ナトリウム水溶液に10

10

20

30

40

50

分間浸漬することにより、Ni イオンを還元して金属ニッケルを析出させ、電気銅めっきの下地になるニッケル層を形成した。次に、窒素雰囲気中において300℃まで加熱し、同温度で5分間かけてポリイミド前駆体樹脂をイミド化した。

【0139】

さらに、ポリイミド基板のニッケル層に対して、電気銅めっき浴中で、 3.5 A/dm^2 の電流密度で電気めっきを行い、銅膜厚20 μm の銅配線を形成した。

【0140】

[実施例9]

実施例6で作製したポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液6に、更にNMP450mlを加えてポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液9を作製した。この溶液の粘度は、E型粘度計で測定したところ、15cpsであった。

【0141】

無アルカリガラス（旭硝子株式会社製 AN-100）の試験片12.5cm×12.5cm（厚み0.7mm）を50℃の5N水酸化ナトリウム水溶液により5分間処理した。次に、試験片のガラス基板を純水で洗浄し、乾燥した後、1重量%のAPSS水溶液に浸漬させた。このガラス基板をAPSS水溶液から取り出した後、乾燥し、150℃で5分間加熱した。液滴吐出装置として、市販のインクジェット式プリンタのインクタンクカートリッジに上記ポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液9を充填したものを用意した。そして、このインクジェット式プリンタにより、上記ガラス基板上にポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液9を吐出し、約50 μm 幅の直線に描画した。その後、ガラス基板上の塗布液を130℃の温度で10分間乾燥した。描画、乾燥により形成した塗布膜の厚みは0.5 μm であった。

【0142】

次に、上記ガラス基板を、50℃の100mM水素化ホウ素ナトリウム水溶液に3分間浸漬することにより、Ni イオンを還元して金属ニッケルを析出させ、塗布膜の表面に電気銅めっきの下地になるニッケル層を形成した。次に、窒素雰囲気中において300℃まで加熱し、同温度で5分間かけてポリイミド前駆体樹脂をイミド化した。その後、無電解ニッケルめっき浴（奥野製薬工業株式会社製；トップニコロンTOM-S（商品名））に、80℃で30秒間浸漬させることで、電気銅めっきの下地になるニッケル層を形成した。

【0143】

さらに、ガラス基板のニッケル層に対して、電気銅めっき浴中で、 3.5 A/dm^2 の電流密度で電気めっきを行い、銅膜厚20 μm の銅配線を形成し、銅配線形成ガラス基板を得た。

【0144】

以上の実施例1～9では、還元工程で湿式還元法を採用したが、還元効率の低下は生じず、欠陥やムラがほとんどない良質なニッケル層が金属析出層として形成された。特に、実施例7、8では、ポリイミド前駆体ニッケル錯体溶液中の金属化合物（ニッケル(II)アセチルアセトナート二水和物）の配合量を多く設定し、ニッケルイオン濃度を高くすることによって、無電解めっき工程を全く必要とせずに、ニッケル層（金属析出層）に直接電気めっきを行って導体層を形成することが可能であった。無電解めっき工程の省略によって、工程数および処理時間の節約だけでなく、無電解めっきに伴う煩雑なめっき液管理や廃液処理が不要になるという実用上大きなメリットが得られる。

【0145】

なお、本発明は上記各実施の形態に限定されず、種々の変更が可能である。例えば、上記第1～第4の実施の形態では、イミド化工程を無電解めっき工程または電気めっき工程に先立って行うようにしたが、例えば実施例1や実施例3等に例示したように電気めっき工程の後にイミド化工程を実施することもできる。

【0146】

また、上記第1～第4の実施の形態において、還元工程の後および/または無電解めっ

10

20

30

40

50

き工程の後に、それぞれ純水やイオン交換水等による水洗工程（洗浄工程）を設けることも可能である。

【 0 1 4 7 】

また、上記第 1 ～ 第 4 の実施の形態では、塗布膜形成工程で塗布液 2 0 を絶縁基材 3 へ塗布する手段として、ディスペンサー 3 0 および液滴吐出ヘッド 5 2 を備えた液滴吐出装置 5 0 を使用する例を挙げて説明した。しかし、本発明の導体層形成用組成物は、粘度調整剤として含窒素複素環化合物を使用することから、上記以外にも例えばスクリーン印刷、バーコーター、スピンコーターなど様々な塗布手段で絶縁基材へ塗布することが可能であり、塗布方法は限定されるものではない。さらに、上記実施例 1、実施例 2 等に例示したように、塗布膜形成工程では、絶縁基材の全面に塗布液を塗布して塗布膜を形成しておき（いわゆる「ベタ塗り」）、電気めっき後に、フォトリソグラフィ工程と化学エッチング工程を設けて導体層を所定のパターンに加工してもよい。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 4 8 】

【図 1】本発明の第 1 の実施の形態に係る導体層の形成方法が適用される回路基板の構成を示す説明図である。

【図 2】図 1 に示した回路基板の要部を拡大して示す断面図である。

【図 3】本発明の第 1 の実施の形態に係る導体層の形成方法の手順の概要を示すフロー図である。

【図 4】本発明の第 1 の実施の形態に係る導体層の形成方法における塗布膜形成工程を説明するための説明図である。

20

【図 5】塗布膜形成工程後の塗布膜の状態を説明するための説明図である。

【図 6】還元工程後の金属析出層の状態を説明するための説明図である。

【図 7】無電解めっき工程後の無電解めっき層の状態を説明するための説明図である。

【図 8】イミド化工程後のポリイミド樹脂層の状態を説明するための説明図である。

【図 9】電気めっき工程後の導体層の状態を説明するための説明図である。

【図 1 0】本発明の第 2 の実施の形態に係る導体層の形成方法の手順の概要を示すフロー図である。

【図 1 1】本発明の第 3 の実施の形態に係る導体層の形成方法の手順の概要を示すフロー図である。

30

【図 1 2】本発明の第 3 の実施の形態に係る導体層の形成方法により形成された導体層の断面構造を説明するための説明図である。

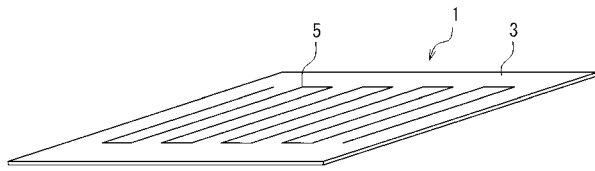
【図 1 3】本発明の第 4 の実施の形態に係る導体層の形成方法における塗布膜形成工程を説明するための説明図である。

【符号の説明】

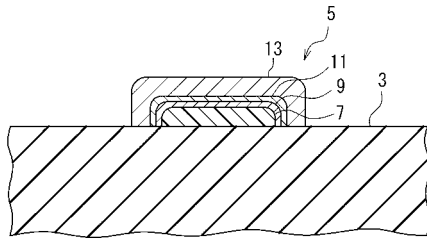
【 0 1 4 9 】

1 ... 回路基板、 3 ... 絶縁基材、 5 ... 導体層、 7 ... ポリイミド樹脂層、 9 ... 金属析出層、 1 1 ... 無電解めっき層、 1 3 ... 電気めっき層、 2 0 ... 塗布液、 3 0 ... ディスペンサー、 4 0 , 4 0 a ... 塗布膜、 5 0 ... 液滴吐出装置。

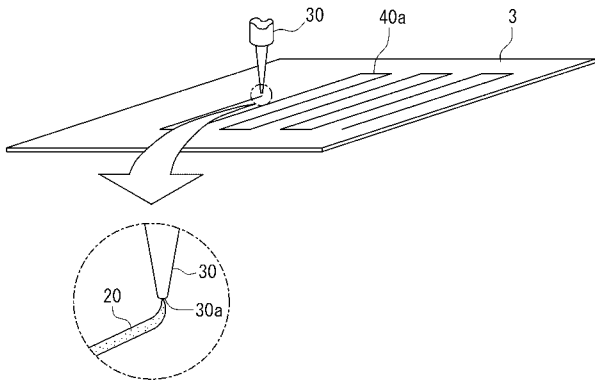
【図 1】



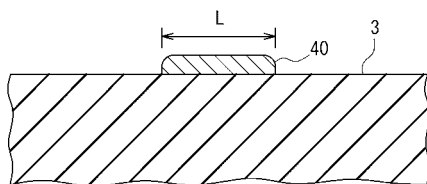
【図 2】



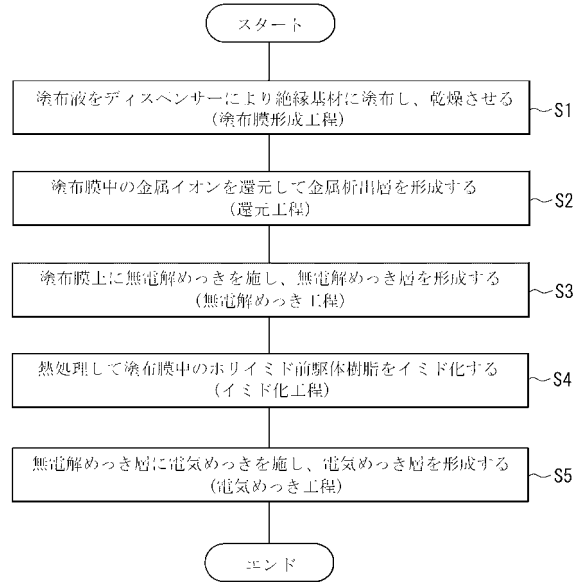
【図 4】



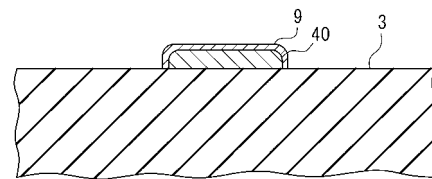
【図 5】



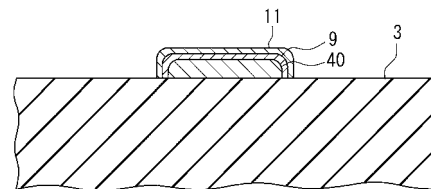
【図 3】



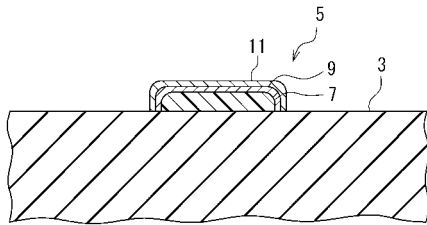
【図 6】



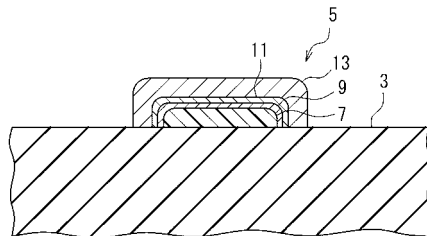
【図 7】



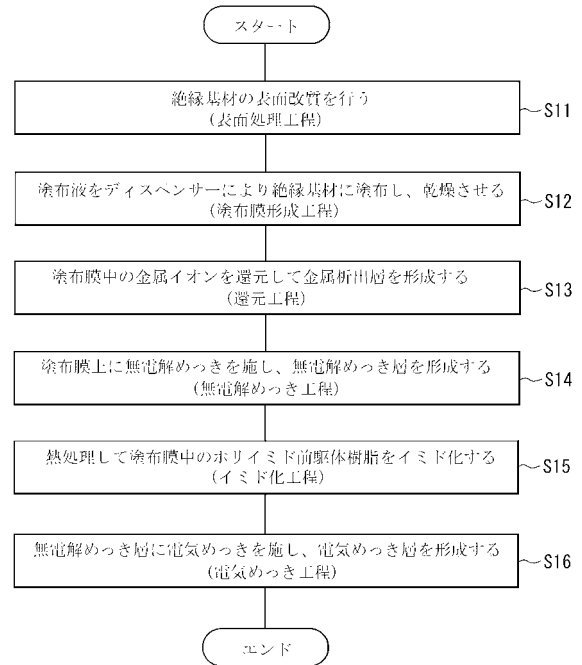
【図 8】



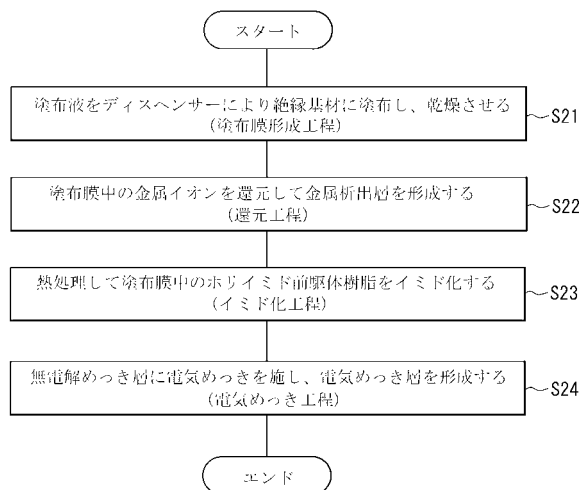
【図 9】



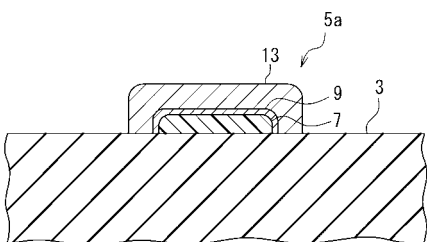
【図 10】



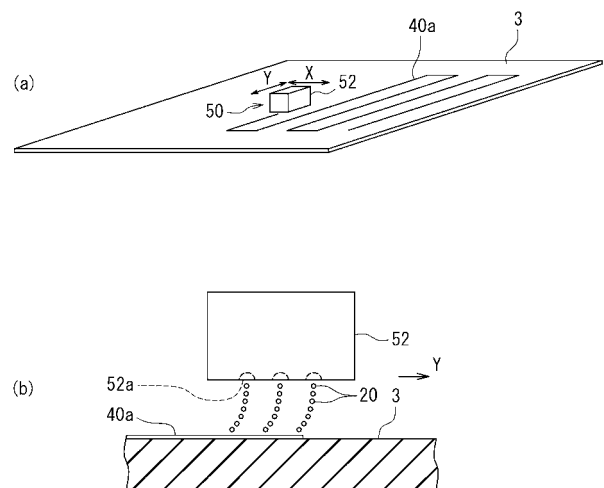
【図 11】



【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-154880(JP,A)
特開平08-162737(JP,A)
特開2006-104504(JP,A)
特開2006-124637(JP,A)
特開平11-302375(JP,A)
特開平08-193275(JP,A)
特開平06-101054(JP,A)
特開2006-165476(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05K 3/18