



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101652247 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 200880010850. 2

(22) 申请日 2008. 01. 11

(30) 优先权数据

095759/2007 2007. 03. 30 JP

146249/2007 2007. 05. 31 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 09. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/050247 2008. 01. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02008/126426 JA 2008. 10. 23

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 鹤见光之 植木志贵

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

B32B 27/00 (2006. 01)

B32B 15/08 (2006. 01)

C08J 7/04 (2006. 01)

C23C 18/16 (2006. 01)

C25D 5/56 (2006. 01)

H05K 1/03 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2005/120142 A, 2005. 12. 15, 全文.

JP 2004-056106 A, 2004. 02. 19, 全文.

JP 2006-228951 A, 2006. 08. 31, 权利要求
1-13, 说明书【0019】, 【0060】, 【0074】, 【0080】至
【0109】, 【0121】【】.

审查员 戴妮

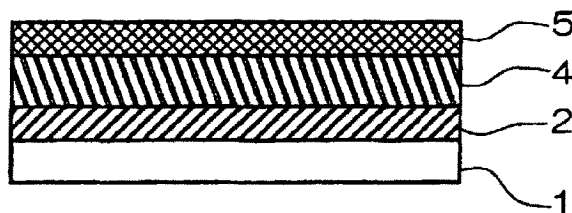
权利要求书 3 页 说明书 58 页 附图 1 页

(54) 发明名称

导电性物质吸附性树脂薄膜、导电性物质吸附性树脂薄膜的制造方法、使用其的带金属层的树脂薄膜及带金属层的树脂薄膜的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种与树脂薄膜的粘附性出色、可在其表面容易地形成与树脂膜的界面中的凹凸小的导电性层的导电性物质吸附性树脂薄膜及其制造方法;使用其得到的与绝缘性的树脂薄膜的粘附性出色的容易形成高精细的配线的带金属层的树脂薄膜以及作为可利用简易的方法制作具有高精细的配线的印刷线路板的材料的带金属层的树脂薄膜的制造方法。另外,本发明还提供至少包括2层树脂层、该树脂层的至少1层为具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层的导电性物质吸附性树脂薄膜。通过在该导电性物质吸附性树脂层吸附金属进而进行电镀处理,可以得到带金属层的树脂薄膜。



1. 一种导电性物质吸附性树脂薄膜,其中,

至少包括 2 层树脂层,该树脂层的至少 1 层是具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层,

所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层是通过以下方式形成的,所述方式为通过向含有分子量为 1000 以上、300000 以下的寡聚物的吸附性树脂前体层赋予能量,与相邻的其他树脂层之间产生化学的、电的或者物理的结合而被粘附,其中,所述寡聚物具备氰基作为具有吸附导电性物质或金属的性质的官能团。

2. 根据权利要求 1 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜,其特征在于,

所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层被设置于构成支撑体的树脂层的单面或两面,所述吸附性树脂层与构成支撑体的树脂层之间直接产生化学的、电的或者物理的结合而被粘附。

3. 根据权利要求 1 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜,其特征在于,

所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层被设置于构成支撑体的树脂层的单面或两面,具备存在于所述吸附性树脂层与构成支撑体的树脂层之间并且与吸附性树脂层及构成支撑体的树脂层产生化学的、电的或物理的结合而能够被粘附的 1 层以上的粘附辅助层。

4. 根据权利要求 1 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜,其特征在于,

所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层包含:具备具有吸附导电性物质或金属的性质的官能团的化合物,

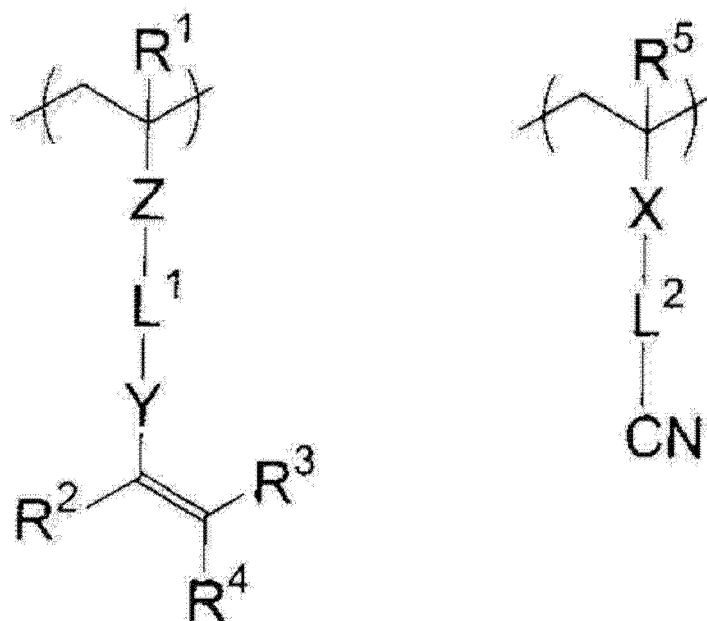
所述具有吸附导电性物质或金属的性质的官能团选自具有正的电荷或能够解离成正的电荷的官能团、具有负的电荷或能够解离成负的电荷的官能团、能够与金属相互作用的非离子性的极性基、能够与导电性物质·金属形成螯合或多啮配位结构的官能团、能够包含的官能团以及与作为结晶水的保持有金属的溶剂相互作用的官能团,

所述吸附性树脂层具有如下性质,即,通过与金属离子或金属微粒之间的盐的形成、多啮配位、金属盐分散、包含、离子注入、离子交换,吸附从金属离子、金属微粒及导电性微粒中选择的至少 1 种。

5. 根据权利要求 1 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜,其特征在于,

构成所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层的具备具有吸附导电性物质或金属的性质的官能团的化合物是来自含有下述式 (1) 所示的单元及下述式 (2) 所示的单元的共聚物的化合物,

[化 1]



式 (1) 式 (2)

式 (1) 及式 (2) 中, $R^1 \sim R^5$ 分别独立地表示氢原子或者取代或未取代的烷基, X 、 Y 及 Z 分别独立地表示单键、取代或未取代的二价有机基团、酯基、酰胺基或醚基, L^1 及 L^2 分别独立地表示取代或未取代的二价有机基团。

6. 根据权利要求 1 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜, 其特征在于,
所述导电性物质吸附性树脂薄膜具备最终表里贯穿的孔。

7. 一种导电性物质吸附性树脂薄膜的制造方法, 其中, 包括:

第一工序, 其在树脂薄膜支撑体上设置含有以下化合物的吸附性树脂层的前体层, 其中所述化合物为具备氰基作为具有吸附导电性物质或金属的性质的官能团的分子量为 1000 以上、300000 以下的寡聚物;

第二工序, 其向所述吸附性树脂层的前体层赋予能量从而形成与树脂薄膜支撑体产生化学的、电的或物理的结合而被粘附的具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层;

第三工序, 其除去没有与相邻的树脂薄膜支撑体产生化学的、电的或物理的结合的未反应的化合物, 所述化合物具备具有吸附导电性物质或者金属的性质的官能团;

从该第一工序到第三工序之前或之后实施的工序, 其中在树脂薄膜支撑体与吸附树脂层的层叠体、或者、树脂薄膜支撑体与吸附树脂层的前体层的层叠体, 开孔。

8. 根据权利要求 7 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜的制造方法, 其特征在于, 包括:

在所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层的前体层、或者、具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层, 利用选自盐形成、多啉配位、金属盐分散、包合、离子注入及离子交换中的方法, 使选自金属微粒、导电性微粒及金属离子中的 1 种以上物质吸附保持的工序。

9. 一种带金属层的树脂薄膜的制造方法, 其中, 包括:

使金属离子吸附保持于权利要求 1 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜的工序; 和
通过还原该金属离子而使金属在吸附性树脂层中析出, 由此形成金属层的工序。

10. 一种带金属层的树脂薄膜的制造方法, 其中, 包括:

使金属微粒吸附于权利要求 1 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜,或者使金属离子吸附保持后还原而在吸附性树脂层中形成金属微粒的工序 ;和

使用已吸附的金属微粒作为催化剂,进行第二金属的非电解镀的工序。

11. 根据权利要求 10 所述的带金属层的树脂薄膜的制造方法,其中,

还具有 :在进行所述非电解镀的工序之后,进行电镀的工序。

12. 根据权利要求 10 所述的带金属层的树脂薄膜的制造方法,其特征在于,

在实施所述非电解镀工序之前,预先实施在导电性物质吸附性树脂薄膜中开孔的工序。

导电性物质吸附性树脂薄膜、导电性物质吸附性树脂薄膜的制造方法、使用其的带金属层的树脂薄膜及带金属层的树脂薄膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电性物质吸附性树脂薄膜、其制造方法、进而使用该导电性物质吸附性树脂薄膜得到的带金属层的树脂薄膜及其制造方法,具体而言,本发明涉及在作成在电子材料领域中使用的具有高密度配线的柔性印刷线路板中使用的带金属层的树脂薄膜的制作中可以使用的导电性物质吸附性树脂薄膜和其制造方法以及使用其得到的带金属层的树脂薄膜和其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子仪器的高功能化等要求,电子零件的高密度集成化、进而高密度安装化等进一步发展,在其中使用的对应高密度安装的印刷线路板等的小型化和高密度化也在进一步发展。

[0003] 其中,带金属层的树脂薄膜基板被广泛用作在用于安装为了在液晶画面中显示画像的驱动用半导体的基板或要求弯曲性的运转部中使用的基板。近年来,作为安装液晶画面表示用驱动(driver)IC 芯片的手法,COF[覆晶薄膜(chip on film)]备受关注。COF 与作为以往的安装法的主流的TCP(卷带承载器封装(tape carrier package))相比,可以进行微间距(fine pitch)安装,同时可以实现驱动 IC 的小型化及成本降低。在近年 COF 中,伴随着最近的液晶表示画面的高精细化、液晶驱动用 IC 的小型化等,强烈要求电子回路的高精细化、微间距化。

[0004] 在这些微间距配线的形成中,作为以往的导电性图案尤其是在印刷线路板的领域中可以使用的金属图案形成方法,已知有「金属面腐蚀(subtractive)法」和「半添加(semiadditive)法」。减去法是指在绝缘性树脂薄膜上形成的金属的层上,设置利用活性光线的照射进行感光的感光层,向该感光层进行图像样曝光、显影从而形成抗蚀剂像,接着,蚀刻金属,形成金属图案,最后剥离抗蚀剂的方法。在减去法中使用的金属覆盖树脂基板是在金属箔上设置树脂清漆层并加固树脂清漆的基板或者在绝缘性树脂薄膜上设置热塑性的层并层叠金属箔的基板,或者在绝缘性树脂薄膜的表面上,利用某种方法设置供电层并向供电层中通电进行电镀从而作成。利用该手法形成的供电层可以使用镀敷法、溅射法、蒸镀法或层叠薄金属箔的方法等。

[0005] 另一方面,半添加法是在绝缘性树脂薄膜的表面上利用某种方法设置供电层,在该供电层上设置通过活性光线的照射进行感光的感光层,并向该感光层进行图像样曝光、显影从而形成抗蚀剂像,向供电层中通电进行电镀,在非抗蚀剂存在部形成金属配线,然后蚀刻处理非金属配线部的供电层从而形成金属图案的方法。利用该手法形成的供电层可以使用镀敷法、溅射法、蒸镀法或层叠薄金属箔的方法等。但是,存在的问题如下:在金属箔上形成了树脂清漆层的金属覆盖树脂基板或金属箔与绝缘性树脂薄膜间形成热塑性的层从而层叠而成的结构如果想要形成微细配线,那么由于金属箔起因的凸凹而不能形成微细的

配线,相反,如果减小铜箔的凸凹,则存在不能在金属层与绝缘性树脂薄膜间获得充分的粘附的问题。

[0006] 另一方面,利用金属溅射法、蒸镀法设置供电层的方法存在的问题在于,由于在平滑的面上设置金属层,所以容易形成微细的配线,但金属与绝缘性树脂薄膜间的粘附不充分,进而为了制造而必须大型的真空设备,因此操作繁杂、形成速度慢、成品率差、成本变高。进而还由于在全面形成金属层之后,开用于进行表里的回路的接合的孔,所以必须另外进行孔部分的利用镀敷的接合,不得不在已形成的金属层上进一步利用镀敷形成金属层,而且金属层变得比需要的厚,所以在形成回路时的蚀刻很耗费时间。

[0007] 在如上所述在基板或绝缘性树脂薄膜上形成配线图案的情况下,绝缘性树脂薄膜与配线图案的粘附性存在问题。例如,在铜箔上形成作为绝缘性树脂的聚酰亚胺清漆层,利用热反应形成带金属层的树脂薄膜的情况下,其粘附性成为利用铜箔层与聚酰亚胺清漆层的粘附性,在凹凸处理铜箔的表面进而利用锚定效果来显现粘附性时,存在的问题在于,配线细,配线间越窄,不得不使凹凸小至不影响配线形状的程度,从而不能得到充分的粘附。另一方面,由于利用溅射法在聚酰亚胺上形成铜的方法存在的问题在于,不能得到充分的粘附,而且成膜速度慢,所以成本变高。

[0008] 为了解决该问题,例如提出了通过在基板表面接枝自由基聚合性化合物来进行表面改性,使基板的凹凸成为最小限,而且,使基板的处理工序变得简易的方法(例如参照专利文献 1),但该方法必须高价的装置(γ 射线发生装置、电子射线发生装置)。另外,使用的基板由于使用通常的市售的塑料基板,所以越在其中牢固地附着导电性原材料,越没有充分地生成接枝聚合物,基板与导电性层之间的粘附没有达到实用上的强度。另外,作为导电性层形成的一个手段,报道了使用高分子末端被固定在基板表面上的表面接枝聚合物从而在一个阶段聚集金的纳米粒子的方法(例如,参照非专利文献 1、2。)。但是,在其中记载的条件下,在利用电荷聚合物与电荷粒子的静电力的粒子聚集现象中,没有形成能够满足实用的程度的相互作用,在实用上需要进一步提高导电性原材料的粘附性。

[0009] 进而,在这样的表面接枝聚合物的生成中,必需使成为接枝聚合物的原料的单体成分与基板表面接触并同时赋予能量的工序,存在难以维持均一的接触及均一的能量赋予的工序的均一性的问题。

[0010] 专利文献 1:特开昭 58-196238 号说明书

[0011] 非专利文献 1:Liz-Marzan, L. M 等著、“J. Phys. Chem. ”、第 99 卷、P15120(1995 年)

[0012] 非专利文献 2:Carignano, M. A. 等著「Mol. Phys.」、第 100 卷、P2993(2002 年)

发明内容

[0013] 本发明对上述以往技术的问题点进行了考虑,其目的在于,提供一种与树脂薄膜的粘附性出色、可以容易地在其表面形成与树脂膜的界面的凹凸小的导电性层的导电性物质吸附性树脂薄膜及其制造方法。

[0014] 另外,本发明的另一个目的在于,提供一种使用所述本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜得到的、可以利用简易的方法制作与绝缘性的树脂薄膜的粘附性出色的容易形成高精度的配线的带金属层的树脂薄膜及具有高精度的配线的印刷线路板的材料即带金属层的树脂薄膜的制造方法。

[0015] 本发明人进行了潜心研究, 结果发现通过具备如下所述的构成可以解决所述课题, 以至完成本发明。

[0016] 即、本发明的构成如下所述。

[0017] <1> 一种导电性物质吸附性树脂薄膜, 其中,

[0018] 包括至少 2 层树脂层, 该树脂层的至少 1 层为具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层。

[0019] <2> 根据 <1> 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜, 其特征在于,

[0020] 所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层是通过向含有具有具备吸附导电性物质或金属的性质的官能团的分子量为 1000 以上、300000 以下的寡聚物的吸附性树脂前体层赋予能量, 由此与相邻的其他树脂层之间产生化学的、电的或者物理的结合而被粘附而形成的。

[0021] <3> 根据 <1> 或 <2> 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜, 其特征在于,

[0022] 所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层被设置于构成支撑体的树脂层的单面或两面, 所述吸附性树脂层与构成支撑体的树脂层之间直接产生化学的、电的或者物理的结合而被粘附。

[0023] <4> 根据 <1> 或 <2> 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜, 其特征在于,

[0024] 所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层被设置于构成支撑体的树脂层的单面或两面, 具备在所述吸附性树脂层与构成支撑体的树脂层之间存在、且与吸附性树脂层及构成支撑体的树脂层产生化学的、电的或物理的结合而能够被粘附的 1 层以上的粘附辅助层。

[0025] <5> 根据 <1> ~ <4> 中任意一项所述的导电性物质吸附性树脂薄膜, 其特征在于,

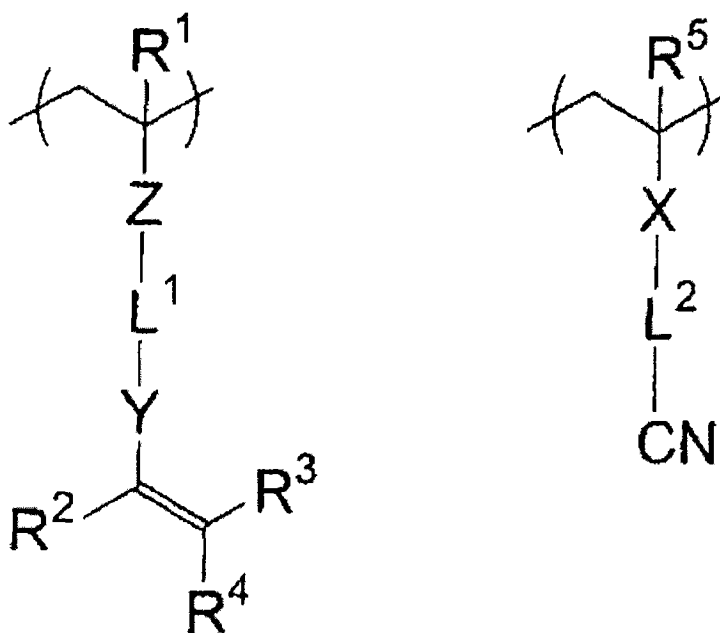
[0026] 所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层包括下述的具有具备吸附导电性物质或金属的性质的官能团的化合物, 利用与金属离子或金属微粒之间的盐形成、多啮配位、金属盐分散、包合、离子注入、离子交换等, 而吸附从金属离子、金属微粒、及导电性微粒中选择的至少 1 种, 所述具备吸附导电性物质或金属的性质的官能团选自具有正的电荷或可以解离成正的电荷的官能团、具有负的电荷或可以解离成负的电荷的官能团、可与金属进行相互作用的非离子性的极性基、可与导电性物质·金属形成螯合或多啮配位结构的官能团、可包含的官能团、及与作为结晶水的保持有金属的溶剂进行相互作用的官能团中。

[0027] <6> 根据 <1> ~ <5> 中任意一项所述的导电性物质吸附性树脂薄膜, 其特征在于,

[0028] 构成所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层的具有具备吸附导电性物质或金属的性质的官能团的化合物为来自含有下述式 (1) 表示的单元、及下述式 (2) 表示的单元的共聚物的化合物。

[0029] [化 1]

[0030]



[0031] 式 (1)

式 (2)

[0032] 式 (1) 及式 (2) 中, R¹ ~ R⁵ 分别独立地表示氢原子或者取代或未取代的烷基, X、Y 及 Z 分别独立地表示单键、取代或未取代的二价的有机基、酯基、酰胺基或醚基, L¹ 及 L² 分别独立地表示取代或未取代的二价的有机基。

[0033] <7> 根据 <1> ~ <6> 中任意一项所述的导电性物质吸附性树脂薄膜, 其特征在于,

[0034] 所述导电性物质吸附性树脂薄膜具备最终表里贯穿的孔。

[0035] <8> 一种导电性物质吸附性树脂薄膜的制造方法, 其中,

[0036] 包括:

[0037] 第一工序, 其在树脂薄膜支撑体上设置含有以下化合物的吸附性树脂层的前体层, 其中所述化合物具备具有吸附导电性物质或金属的性质的官能团;

[0038] 第二工序, 其向所述吸附性树脂层的前体层赋予能量从而形成与树脂薄膜支撑体产生化学的、电的或物理的结合而被粘附的具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层;

[0039] 第三工序, 其除去没有与相邻的树脂薄膜支撑体产生化学的、电的或物理的结合的未反应的化合物, 所述化合物具备具有吸附导电性物质或者金属的性质的官能团;

[0040] 从该第一工序到第三工序之前或之后实施的工序, 其中在树脂薄膜支撑体与吸附树脂层的层叠体、或者、树脂薄膜支撑体与吸附树脂层的前体层的层叠体, 开孔。

[0041] <9> 根据 <8> 所述的导电性物质吸附性树脂薄膜的制造方法, 其特征在于,

[0042] 包括:

[0043] 在所述具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层的前体层、或者、具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层, 利用选自盐形成、多啉配位、金属盐分散、包合、离子注入、及离子交换中的方法, 使选自金属微粒、导电性微粒及金属离子中的 1 种以上物质吸附保持的工序。

[0044] <10> 一种带金属层的树脂薄膜, 其是通过以下步骤形成的, 即, 使金属离子吸附保持于 <1> ~ <7> 中任意一项所述的导电性物质吸附性树脂薄膜, 通过还原该金属离子而使金属在吸附性树脂层中析出, 由此在吸附性树脂层中形成金属层。

- [0045] <11> 一种带金属层的树脂薄膜的制造方法,其中,
- [0046] 包括:
- [0047] 使金属离子吸附保持于<1>~<7>中任意一项所述的导电性物质吸附性树脂薄膜的工序;和
- [0048] 通过还原该金属离子而使金属在吸附性树脂层中析出,由此形成金属层的工序。
- [0049] <12> 一种带金属层的树脂薄膜的制造方法,其中,
- [0050] 包括:
- [0051] 使金属微粒吸附于<1>~<7>中任意一项所述的导电性物质吸附性树脂薄膜,或者使金属离子吸附保持后还原从而在吸附性树脂层中形成金属微粒的工序;和
- [0052] 使用吸附的金属微粒作为催化剂,进行第二金属的非电解镀的工序。
- [0053] <13> 根据<12>所述的带金属层的树脂薄膜的制造方法,其中,
- [0054] 还具有:
- [0055] 在进行所述非电解镀的工序之后,进行电镀的工序。
- [0056] <14> 根据<12>或<13>所述的带金属层的树脂薄膜的制造方法,其特征在于,
- [0057] 在实施所述非电解镀工序之前,预先实施在导电性物质吸附性树脂薄膜中开孔的工序。
- [0058] 本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜由于在借助化学的、电的或物理的结合进而粘附树脂薄膜的状态下具有可在树脂薄膜上吸附保持导电性微粒或金属微粒、金属离子等的导电性物质吸附性层,所以可以通过在该导电性物质吸附性层吸附金属等导电性物质,来制作树脂薄膜与金属层的界面的凸凹小而且粘附性良好的带金属层的树脂薄膜。
- [0059] 进而,使用本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜制作的带金属层的树脂薄膜由于金属层是在粘附性良好的状态下与发挥作为基板或绝缘树脂层的基板的功能的树脂薄膜粘附,所以可以使用其制作印刷线路板。通过这样地进行制作印刷线路板,可以用于在基板上与绝缘膜的粘附性出色的具有高精细的配线的印刷线路板及具备这样的印刷线路板作为回路的各种电子仪器、电仪器,其用途很广。
- [0060] 如果利用本发明,则可以提供与树脂薄膜的粘附性出色、可容易地在其表面形成与树脂膜的界面的凹凸小的导电性层的导电性物质吸附性树脂薄膜及其制造方法。
- [0061] 另外,如果利用本发明,则可以通过使用所述本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜,来提供与绝缘性的树脂薄膜的粘附性出色的容易形成高精细的配线的带金属层的树脂薄膜及作为可利用简易的方法制作具有高精细的配线的印刷线路板的材料的带金属层的树脂薄膜的制造方法。
- [0062] 作为带金属层的树脂薄膜的制造方法,可以举出在导电性物质吸附性树脂薄膜的全面吸附导电性微粒、金属微粒、金属离子等,利用镀敷法等,在树脂薄膜的全面形成导电层的方法,得到的带金属层的树脂薄膜作为利用减去法或半添加法的配线图案形成用的材料使用。
- [0063] 另外,通过在导电性物质吸附性树脂薄膜中形成表里贯穿的孔,在利用镀敷法等,在树脂薄膜的全面设置导电层时,同时在孔部设置导电层也成为可能。

附图说明

[0064] 图 1 是表示本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜的一个方式的概略截面图。

[0065] 图 2 是表示本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜的在两面具有导电性物质吸附性树脂层的例子的概略截面图。

[0066] 图 3 是表示使用本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜得到的带金属层的树脂薄膜的一个方式的概略截面图。

[0067] 图中,1-树脂薄膜(树脂制支撑体),2-粘附辅助层,3-导电性物质吸附性树脂前体层,4-导电性物质吸附性树脂层,5-金属层。

具体实施方式

[0068] 以下对本发明的实施方式进行详细说明。

[0069] 本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜采用具有至少 2 层树脂层的叠层结构。更具体而言,其特征在于,含有至少 1 层具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层(以下适当地称为导电性物质吸附性树脂层)而构成,包括至少 2 层的树脂层。

[0070] 在此,至少 2 层是指将包括树脂薄膜的支撑体作为第 1 树脂层,在其表面具有 1 层具有吸附导电性物质或金属的性质的吸附性树脂层,根据需要,含有其他层而构成,另外,在需要时也可以具有 2 层以上的导电性物质吸附性树脂层。

[0071] 这样的导电性物质吸附性树脂层优选为具有通过赋予能量而在包括树脂薄膜的支撑体(树脂薄膜层)表面与相邻的树脂薄膜层之间形成相互作用的功能,形成含有具有可以吸附导电性物质或者金属的官能团的化合物的导电性物质吸附性树脂前体层,通过赋予能量而形成的层。

[0072] 参照图 1 说明本发明中的导电性物质吸附性树脂薄膜的构成。图 1 是表示本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜的构成的一个方式的概略截面图。在此,示出在树脂薄膜层(支撑体)1 的单面形成导电性物质吸附性树脂层的方式。图 1 具有:依次在树脂薄膜层 1 的表面上具有与该树脂薄膜层 1 及导电性物质吸附性树脂前体层 3 相互作用的粘附辅助层 2、具有与粘附辅助层 2 相互作用并吸附金属的能力的导电性物质吸附性树脂前体层 3 而成的构成。此外,树脂薄膜层 1 只要是具有能够直接与该导电性物质吸附性树脂前体层 3 相互作用的粘附辅助的功能的层,则粘附辅助层 2 不是必须的。

[0073] 本发明中的导电性物质吸附性树脂薄膜也可以在树脂薄膜层(支撑体)1 的两面具有导电性物质吸附性树脂层。在这种情况下,通过在树脂薄膜层 1 的两面设置导电性物质吸附性树脂前体层 3 及在需要时设置的粘附辅助层 2,从两面赋予能量,从而可以得到如图 2 的在两面设置导电性物质吸附性树脂层 4 的导电性物质吸附性树脂薄膜。

[0074] 在本发明中,具有支撑体的功能的树脂薄膜层 1 可以预先在树脂薄膜的表里开贯穿的孔,也可以在利用之后的工序形成粘附辅助层 2 或导电性物质吸附性树脂前体层 3 或利用其得到的导电性物质吸附性树脂层 4 之后,或者,在导电性物质吸附性树脂层 4 中吸附导电性微粒、金属微粒、金属离子等导电性物质,形成金属层 5 之后,形成贯穿这些叠层结构的孔。

[0075] 另外,作为本发明中的带金属层的树脂薄膜的制造方法,可以举出在利用某种方法使金属在导电性物质吸附性树脂薄膜中的导电性物质吸附性层吸附之后,利用非电解镀法或取代镀敷法、电镀法等,使金属层生长的方法。

[0076] 图 3 是表示本发明中的带金属层的树脂薄膜的一个方式的概略截面图。通过在树脂薄膜层 1 表面,借助所述粘附辅助层 2,叠层粘附辅助层 2 与导电性物质吸附性树脂前体层 3,赋予能量,从而形成得到的导电性物质吸附性树脂层 4,在其表面形成金属层 5。

[0077] < 导电性物质吸附性树脂薄膜及其制造方法 >

[0078] 以下与其制造方法一起详细说明本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜。

[0079] 对于导电性物质吸附性树脂薄膜而言,实施在成为基础的树脂薄膜层(在本方式中,由于具有作为树脂制的支撑体的机能,所以以下也称为树脂制支撑体)的单面、或两面的表面,在该树脂薄膜层 1 上设置辅助与导电性物质吸附性树脂层的粘附的粘附辅助层 2 的工序。在此,可以实施在涂布粘附辅助层 2 涂布液之后,赋予能量,从而固化粘附辅助层 2 的工序。

[0080] 接着,实施在形成的粘附辅助层 2 的表面设置导电性物质吸附性树脂层的前体层 3 的工序。在此,通过赋予能量,在该导电性物质吸附性树脂层的前体层 3 中含有的化合物与粘附辅助层 2 中含有的化合物形成化学的、电的、或物理的相互作用,两者粘附形成导电性物质吸附性树脂层 4。

[0081] 这样,可以得到在树脂制支撑体 1 表面形成导电性物质吸附性层 4,具有叠层结构的本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜。

[0082] 可以对这样的导电性物质吸附性树脂薄膜,进行为了与该树脂薄膜的里面侧的配线连接而开贯通孔(孔)的工序、向导电性物质吸附性树脂层赋予金属从而形成金属层的工序,从而得到带金属层的树脂薄膜。此外,开孔的工序可以在根据需要对树脂制支撑体 1 进行之后,形成粘附辅助层 2 或导电性物质吸附性层 4 或者其前体层 3,也可以在树脂制支撑体 1 的至少 1 面形成粘附辅助层 2 或导电性物质吸附性层 4 或者其前体层 3 之后进行。

[0083] 各工序、即形成各层的工序或者开孔的工序等可以根据需要依次进行,也可以同时进行,如果不需要,也可以省略。但是,从金属层与树脂薄膜的粘附的观点出发,由于利用与树脂薄膜层 1 的形成工序同时或之后的工序实施粘附辅助层 2 的形成工序、利用与树脂薄膜层 1 的形成工序或粘附辅助层 2 的形成工序同时或之后的工序实施导电性物质吸附性树脂前体层 3 的形成工序,所以开孔的工序优选利用与树脂薄膜层 1 的形成工序同时或在粘附辅助层 2 的形成工序之前进行。

[0084] 此外,这样的导电性物质吸附性树脂薄膜例如可以为了在其表面形成高粘附性的金属层而使用,也可以在溶液中的金属离子的吸附、回收等中使用。

[0085] 在此,在进一步设置金属层,在带金属层的树脂薄膜的制作中使用本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜的情况下,只要进行利用向导电性物质吸附性树脂薄膜的导电性物质吸附性树脂层赋予的金属(导电性物质)来实施非电解镀、交换镀敷、电镀等的金属层形成工序即可,进而,也可以在需要时对应金属层的用途等,加入利用孔部与里面侧的配线连接的工序、进行导体层形成后加热处理的工序等。

[0086] 可以根据需要顺序不同地实施这些工序,也可以根据需要依次或同时地进行各工序,如果不需要,则可以省略。

[0087] 在本发明的带金属层的树脂薄膜的制造方法中,其特征在于,进行通过在导电性物质吸附性树脂层的形成工序之后的工序利用镀敷法等形成金属层的工序。

[0088] 以下对各层的构成要素及各工序进行更详细地说明。

[0089] (构成支撑体的树脂薄膜层)

[0090] 在本发明中,作为导电性物质吸附性树脂薄膜的基材(支撑体)使用的成为基础的树脂薄膜层可以使用通常在电子基板中使用的将玻璃环氧树脂、聚酯、聚酰亚胺、热固化型聚苯醚、聚酰胺、聚芳酰胺、纸、液晶聚合物等形成薄膜状而成的树脂薄膜等,而作为可以形成这样的树脂薄膜层的树脂,例如酚醛树脂、环氧树脂、酰亚胺树脂、BT 树脂、PPE 树脂、四氟乙烯树脂、液晶树脂、聚酯树脂、PEN、芳胺树脂、聚酰胺树脂、聚醚砜、三乙酰纤维素、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚乙炔等只要可以成型成薄膜的树脂,均可以使用。

[0091] 在例如柔性印刷电路板的形成中使用本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜的情况下,通常优选将在其中使用的聚酰亚胺、液晶聚合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯等的树脂薄膜层作为支撑体基材使用。

[0092] 这些树脂薄膜层 1 可以为了成为均一且平滑的表面而形成薄膜状,也可以为了提高与成为上层的粘附辅助层 2 的粘附性而在薄膜成形之后经历用于形成微细的凸凹的研磨工序。

[0093] 作为树脂薄膜层 1 表面的研磨工序,可以举出磨光、带研磨、浮石研磨等机械研磨。进而,也可以代替这些机械研磨而进行化学研磨或化学机械研磨、电解抛光等。另外,也可以并用在薄膜的表面上发生活性基的等离子处理或电晕处理、UV 处理、臭氧处理、火焰处理或使表面化学地分解活性化化的处理。在为聚酰亚胺薄膜的情况下,也可以进行利用肼或 N-甲基吡咯烷酮、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液之类的极性有机溶剂或强碱进行处理。

[0094] 从提高形成的导电性层的物性的观点出发,树脂薄膜优选使用根据 JIS B 0601(1994 年)、10 点平均高度法测定的平均粗糙度(Rz)为 $3\mu\text{m}$ 以下的树脂薄膜,更优选 Rz 为 $1\mu\text{m}$ 以下。如果基板的表面平滑性为上述值的范围内、即为实质上没有凹凸的状态,则在制造回路极微细的(例如线/空间的值为 $25/25\mu\text{m}$ 以下的回路图案)印刷线路板时,可以优选使用。另外,作为树脂薄膜的厚度,使用 $3\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 的厚度,但在作为薄膜弯曲地使用,更优选 $5\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ 的范围,进而优选 $7\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 的范围。

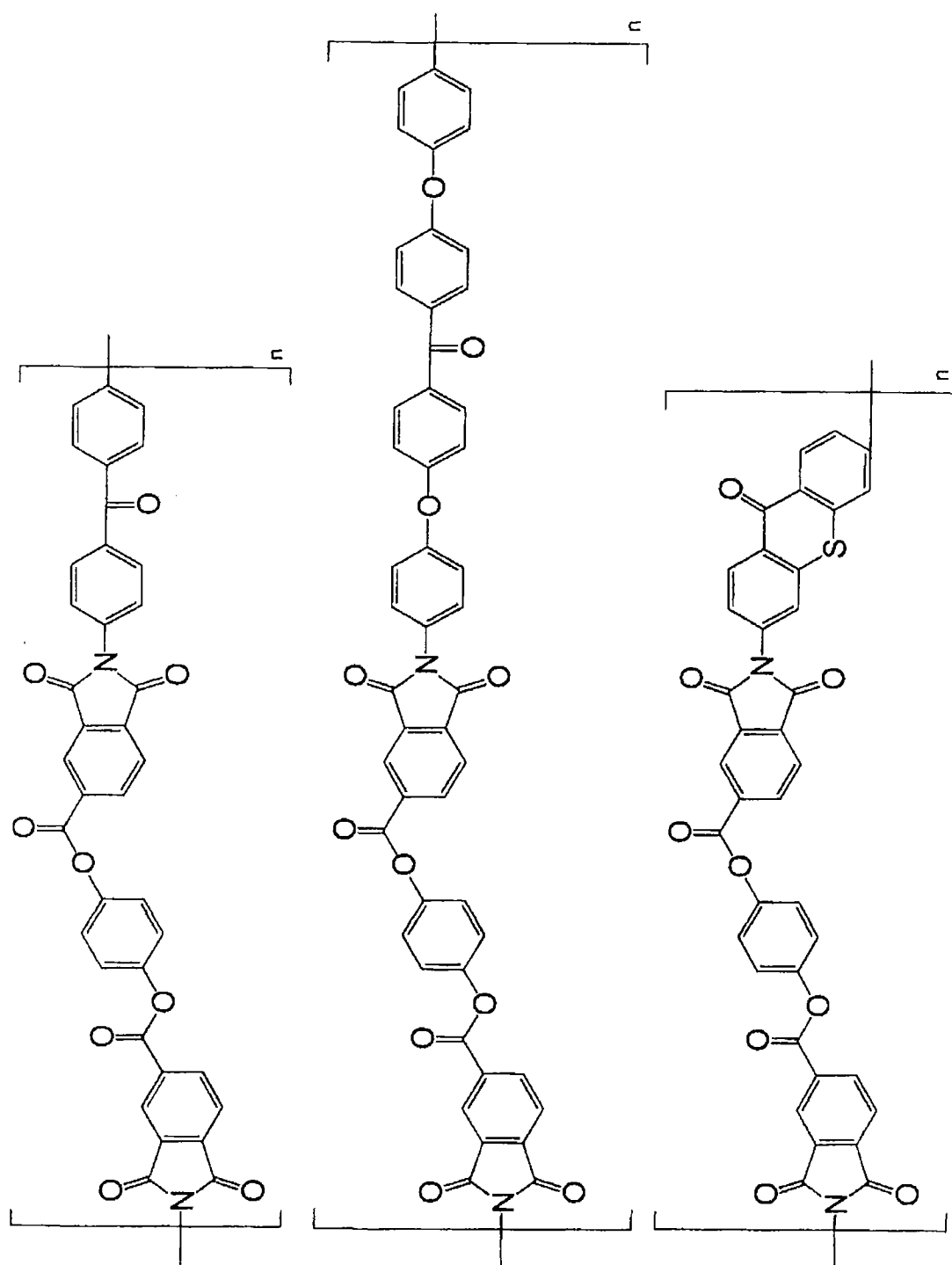
[0095] 为了使树脂薄膜层 1 与导电性物质吸附性树脂前体层 3 直接相互作用,也可以添加发生可以相互作用的活性点的活性种。在希望使树脂薄膜层 1 与导电性物质吸附树脂前体层 3 粘附而使其直接相互作用的情况下,在树脂薄膜形成时,也可以预先在向树脂薄膜中添加赋予能量时发生用于与导电性物质吸附树脂前体层 3 相互作用的活性点的活性种,也可以在树脂骨架中含有发生活性种的骨架。

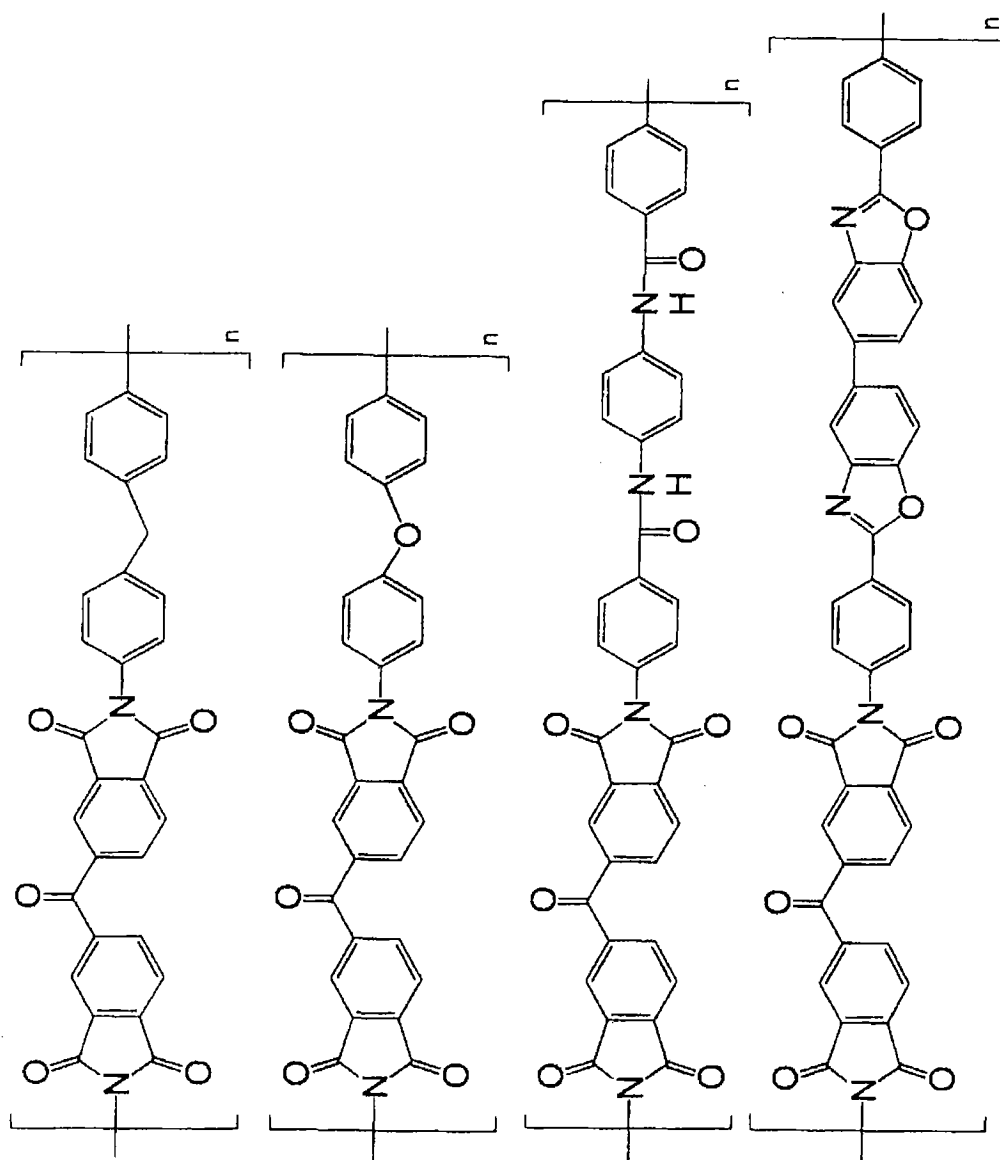
[0096] 作为在树脂骨架中发生活性种的例子,可以举出使用如下所述的在骨架中含有具有聚合引发部位的聚酰亚胺(以下适当地称为特定聚酰亚胺。)而成的聚酰亚胺基板的例子。

[0097] 该含有特定聚酰亚胺而成的基材可以通过进行聚酰亚胺前体化合物的制作,将该聚酰亚胺前体化合物形成形成需要的基板形状,然后实施加热处理,使其改变为聚酰亚胺前体的聚酰亚胺结构(特定聚酰亚胺)来制作。示出了如上所述地进行制作的特定聚酰亚胺的具体例,但不限于于这些。

[0098] [化 2]

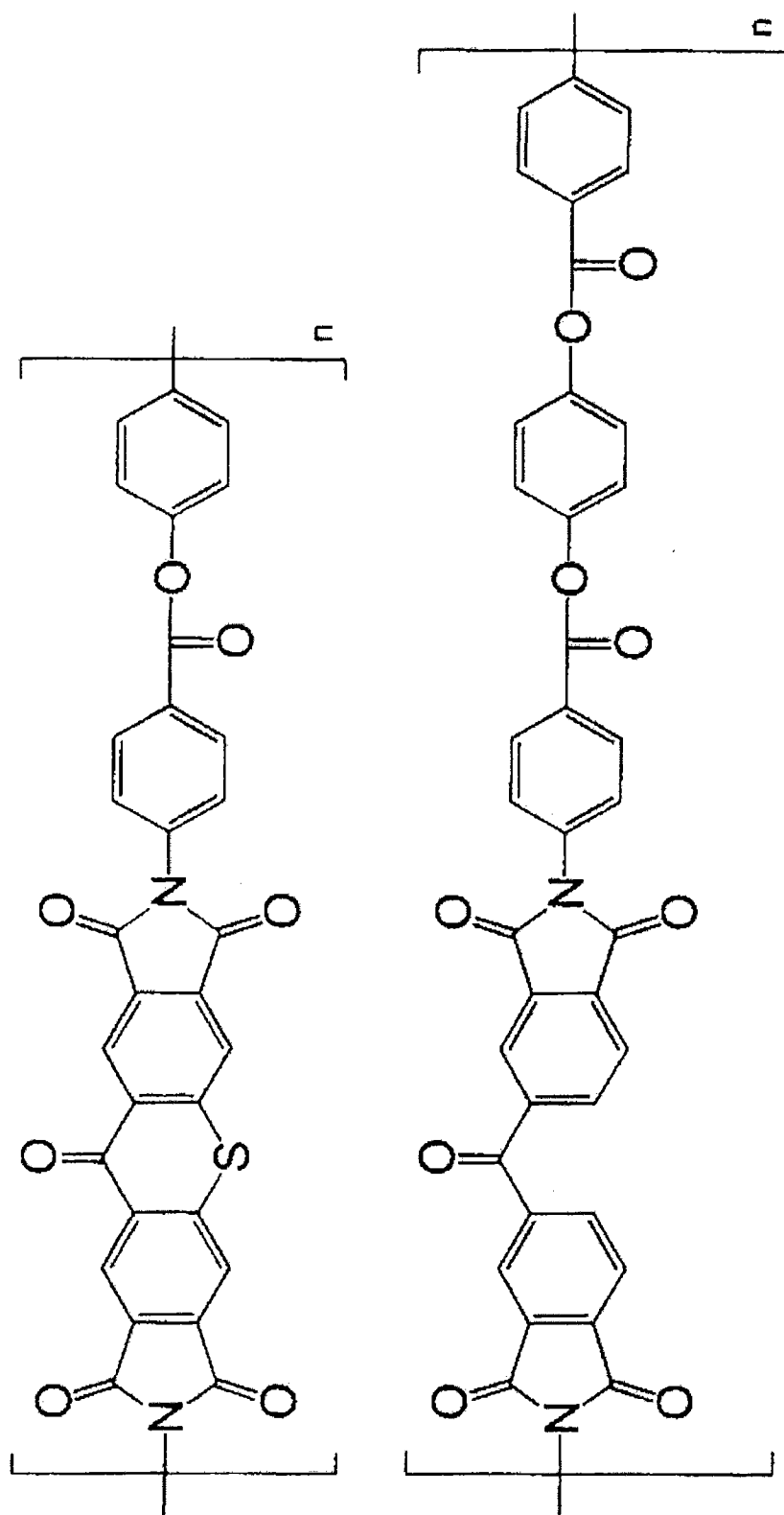
[0099]





[0102] [化 4]

[0103]



[0104] 作为活性种的例子,可以使用热聚合引发剂、光聚合引发剂的任意一种。作为热聚合引发剂,可以使用过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈等之类的过氧化物引发剂及偶氮系引发剂等。另外,作为光聚合引发剂,可以为低分子化合物,也可以为高分子化合物,可以使用通常公知的化合物。另外,在可利用能量赋予生成树脂薄膜与导电性物质吸附树脂前体层 3 相互作用的活性点的情况下,也可以特别地添加这些活性种。

[0105] 作为低分子的光聚合引发剂,例如可以使用对叔丁基三氯乙酰苯、2,2'-二乙氧基

乙酰苯、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮之类的乙酰苯类；二苯甲酮、(4,4'-双二甲基氨基二苯甲酮之类的二苯甲酮类；苄基二甲基酮缩醇、羟基环己基苯基酮之类的苄基酮缩醇类；米蚩酮；苯甲酸苯甲酰酯；苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚之类的苯偶姻类； α -酰基肟 (α -アシロキシムエステル, α -acyloximeester)、单硫化四甲基秋兰姆、三氯甲基三嗪及-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮之类的噻吨酮等公知的自由基引发剂。

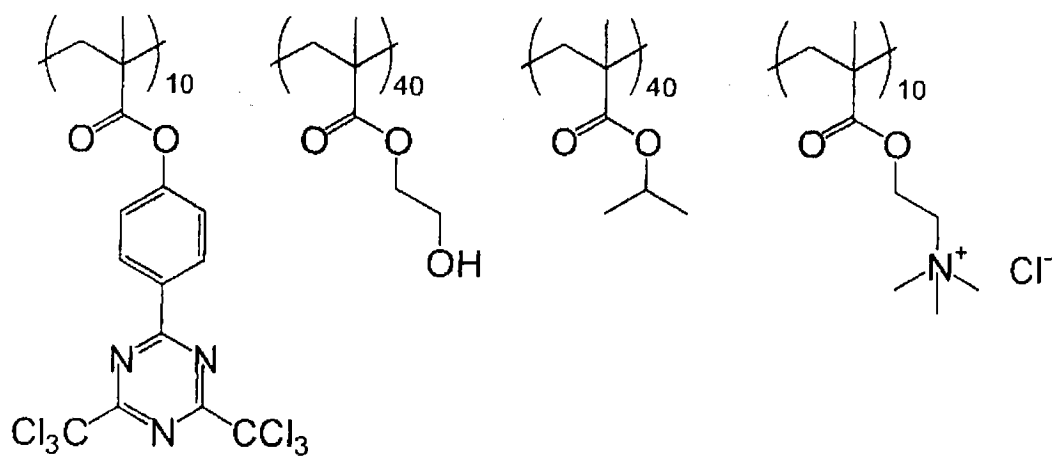
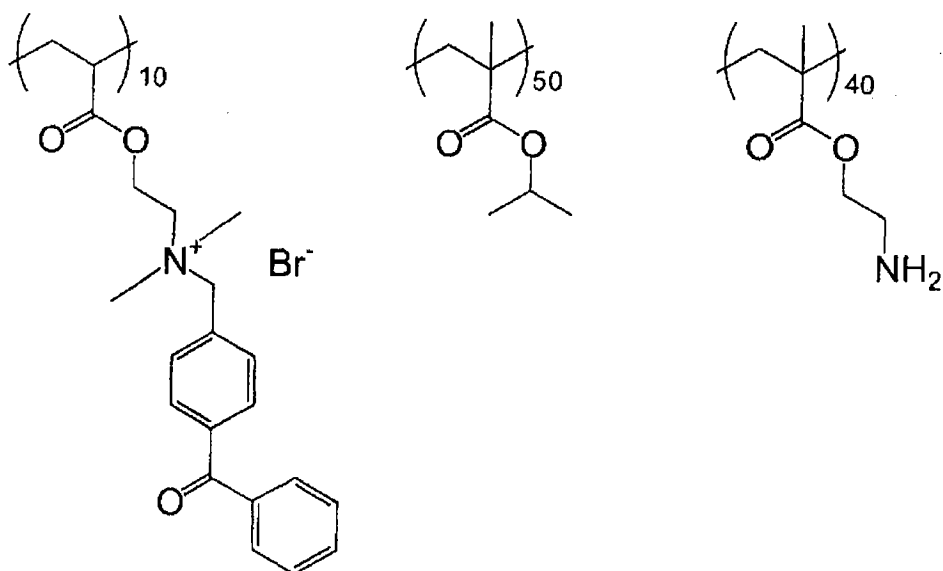
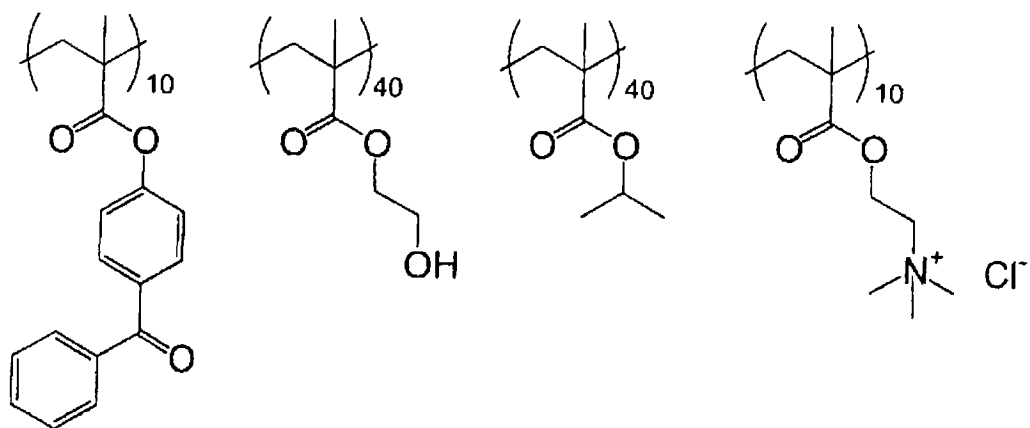
[0106] 另外,通常作为光酸引发剂使用的鎗盐或碘鎗盐等也可以通过光照射而发挥作为自由基引发剂的作用,所以在本发明中,也可以使用它们。

[0107] 另外,为了提高灵敏度,除了光自由基聚合引发剂以外,也可以使用增感剂。增感剂的例子包括正丁胺、三乙胺、三正丁基磷、及噻吨酮衍生物等。

[0108] 作为高分子光自由基引发剂,也可以在树脂薄膜中混合使用在特开平 9-77891 号、特开平 10-45927 号中记载的在侧链具有活性羰基的高分子化合物或者例如在特开 2004-161995 公报中记载的聚合引发基在侧链成为侧基的聚合物。具体而言,该聚合物是具有在侧链具有聚合引发能的官能团(聚合引发基)及交联性基的聚合物(以下称为聚合引发聚合物。),利用该聚合物,可以形成具有与聚合物链结合的聚合引发基而且其聚合物链利用交联反应固定化的形态。作为具体的例子,可以举出在特开 2004-161995 号公报的段落编号(0011)~(0158)中记载的例子。作为聚合引发聚合物的特别优选的具体例,可以举出具有以下所示的结构单元的例子。

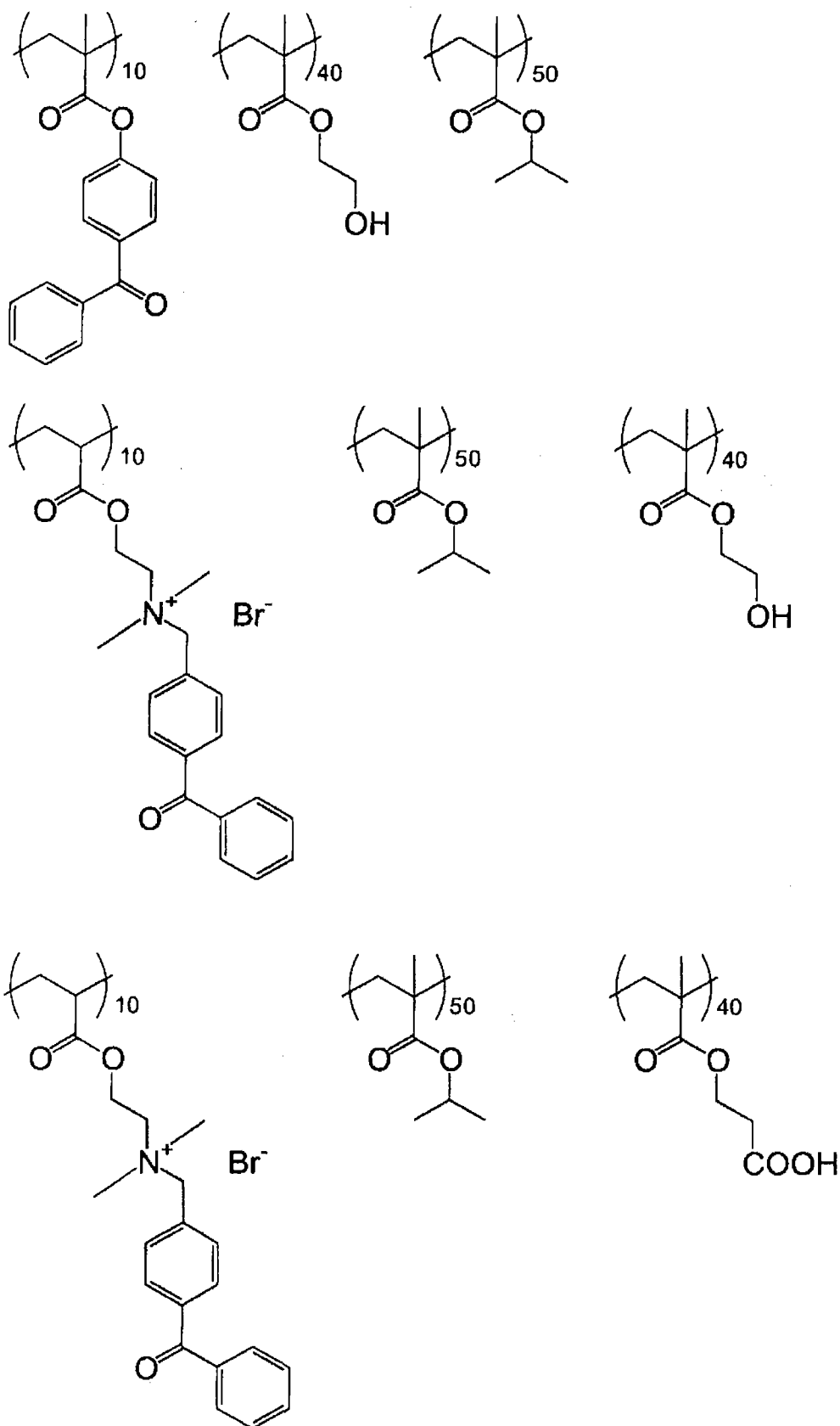
[0109] [化 5]

[0110]



[0111] [化6]

[0112]



[0113] 作为聚合物的分子量,只要能够与基材的树脂薄膜均一地混合则没有特别限制,优选重均分子量 50 万以下,更优选 30 万以下,进而优选 10 万以下。如果分子量为 50 万以上,则在与基材的树脂薄膜混合时,有时变得容易发生相分离。

[0114] 在树脂薄膜中含有的聚合引发剂的量可以对应使用的导电性物质吸附性树脂

前体的种类选择,而通常在绝缘体层中固体成分优选为 0.1 ~ 50 质量%左右,更优选为 1.0 ~ 30.0 质量%左右。

[0115] (粘附辅助层)

[0116] 在本发明中,在树脂薄膜层 1 不能与导电性物质吸附性树脂前体层 3 直接形成相互作用的情况下,可以设置粘附辅助层 2。在本发明中,使用的粘附辅助层 2 包括可以与树脂薄膜层 1 粘附的主要是作为以往的多层叠层板、组合 (build-up) 基板、或柔性基板使用的公知的绝缘树脂组合物,以及,能够利用后来的能量赋予工序来发生与导电性物质吸附性树脂前体层 3 相互作用并形成化学结合的活性点从而与导电性物质吸附性树脂前体层 3 粘附的化合物。

[0117] 即,作为粘附辅助层的代表性构成,可以举出在被膜形成性的绝缘树脂组合物中含有可以发生活性点的聚合引发剂等的构成。

[0118] 在此,在粘附辅助层 2 的形成中使用的绝缘树脂组合物可以含有与构成支撑体 (树脂薄膜层 1) 的电绝缘性的化合物相同的组合物,也可以不同。但是,为了提高与发挥作为电绝缘层功能的树脂制支撑体 1 的粘附性,以及,在层形成后、配线形成后等进行的退火处理或焊锡再流平处理等热过程时,如果使用彼此不同的树脂,则为了防止由于热特性的差异而产生热应力,优选使用与玻璃化转变温度或弹性模量、线膨胀系数之类的热物性接近的物质,例如从粘附的点出发,其中 1 种以上使用与形成树脂薄膜层的化合物相同种类的物质。另外,在粘附辅助层 2 的涂布液中,除了形成树脂层的树脂材料以外,也可以含有能够利用后来的能量赋予工序而与导电性物质吸附性树脂层的前体层 3 及 / 或树脂薄膜层 1 相互作用进而形成化学键的化合物,或者,能够利用能量赋予而发生活性点从而与树脂制支撑体 1 或之后设置的金属层粘附的化合物等。

[0119] 另外,作为此外的成分,为了提高粘附辅助层 2 的强度或改良电特性,也可以添加无机或有机的粒子。

[0120] 此外,本发明中的绝缘树脂组合物是指具有可在公知的绝缘膜中使用程度的绝缘性的树脂,即使不是完全的绝缘体,但只要是具有根据需要的绝缘性的树脂,均可在本发明中适用。

[0121] 作为绝缘性树脂的具体例,例如可以为热固性树脂、热塑性树脂,也可以为它们的混合物,例如,作为热固性树脂,可以举出环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酯树脂、双马来酰亚胺树脂、聚烯烃系树脂、异氰酸酯系树脂等。

[0122] 作为环氧树脂,例如可以举出甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、烷基苯酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯酚 F 型环氧树脂、萘型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、酚类与具有酚性羟基的芳香族醛的缩合物的环氧化物、三缩水甘油基异氰酸酯、脂环式环氧树脂等。它们可以单独使用,也可以并用 2 种以上。由此,成为耐热性等出色的环氧树脂。

[0123] 作为聚烯烃系树脂,例如可以举出聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、环烯烃系树脂、这些树脂的共聚物等。

[0124] 作为热塑性树脂,例如可以举出苯氧树脂、聚醚砜、聚砜、聚苯砜、聚苯硫醚、聚苯醚、聚醚酰亚胺等。作为其他热塑性树脂,包括 (1) 1,2-双(乙烯基亚苯基)乙烷树脂 (1,2-Bis(vinylphenyl)ethane) 或其与聚苯醚树脂的改性树脂 (天羽悟等、应用聚合物科学

杂质 (Journal of Applied Polymer Science) Vol. 92, 1252-1258 (2004) 中记载)。 (2) 液晶性聚合物, 具体包括可乐丽制的 Vecstar 等。 (3) 氟树脂 (PTFE) 等。

[0125] 热塑性树脂与热固性树脂可以分别单独使用, 也可以并用 2 种以上。这是为了弥补各自的缺点而显现更出色的效果进行的。例如由于聚苯醚 (PPE) 等热塑性树脂相对于热的耐性低, 所以进行与热固性树脂等的合金化。例如, 可以作为 PPE 与环氧、三烯丙基异氰酸酯的合金化、或者导入了聚合性官能团的 PPE 树脂与其它热固性树脂的合金化使用。另外, 氰酸酯是在热固性中介质特性最出色的树脂, 但很少单独使用, 而作为环氧树脂、马来酰亚胺树脂、热塑性树脂等改性树脂使用。关于它们的具体情况, 如电子技术 2002/9 号 P35 中所记载。另外, 还为了改善介质特性, 作为热固性树脂, 还可以使用含有环氧树脂及 / 或酚醛树脂的热固性树脂, 作为热塑性树脂, 可以使用含有苯氧树脂及 / 或聚醚砜 (PES) 的热塑性树脂。

[0126] 本发明中的粘附辅助层 2 也可以含有可利用后来的能量赋予工序与导电性物质吸附性树脂层的前体层 3 及 / 或树脂薄膜层 1 相互作用并形成化学结合的化合物或者能够利用能量赋予而发生活性点从而与树脂制支撑体 1 或后面设置的金属层粘附的化合物等。

[0127] 在粘附辅助层 2 中, 除了与所述树脂薄膜层 1 中的相同的被膜形成性的树脂组合物以外, 为了促进交联, 也可以含有具有聚合性的双键的化合物, 具体而言, 也可以含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯化合物, 作为这样的具有不饱和双键的化合物, 从交联密度提高的观点出发, 尤其优选多官能的化合物。此外, 作为具有聚合性的双键的化合物, 热固性树脂、或热塑性树脂, 例如在环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、氟树脂等中使用甲基丙烯酸或丙烯酸等且使树脂的一部分发生 (甲基) 丙烯酸化反应的树脂。

[0128] 在本发明中的粘附辅助层 2 中, 为了强化树脂被膜的机械强度、耐热性、耐气候性、阻燃性、耐水性、电特性等特性, 也可以使用树脂与其他成分的复合材料 (composite) (复合原材料)。作为在复合化时使用的材料, 可以举出纸、玻璃纤维、二氧化硅粒子、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、氟树脂、聚苯醚树脂等。

[0129] 进而, 也可以根据需要在该粘附辅助层 2 中配合一种或二种以上, 在一般的配线板用树脂材料中使用的填充剂, 例如, 二氧化硅、氧化铝、粘土、滑石、氢氧化铝、碳酸钙等无机填料, 固化环氧树脂、交联苯鸟粪胺树脂、交联丙烯酸聚合物等有机填料。

[0130] 另外, 也可以进一步在该粘附辅助层 2 中根据需要添加一种或二种以上着色剂、阻燃剂、粘合性赋予剂、有机硅烷偶合剂、抗氧剂、紫外线吸收剂等各种添加剂。

[0131] 在添加这些材料的情况下, 相对成为主成分的树脂, 均优选在 0 ~ 200 质量% 的范围内添加, 更优选在 0 ~ 80 质量% 的范围内添加。在构成粘附辅助层 2 的树脂成分示出与相邻的树脂性支撑体的相同或接近的相对热或电的物理参数的情况下, 这些添加物不必须添加。在加入添加物时, 在相对树脂使用超过 200 质量% 的量的情况下, 树脂自身本来具有的强度等特性可能会降低。

[0132] 在粘附辅助层 2 中, 为了使其与导电性物质吸附性树脂前体层 3 相互作用, 也可以添加发生可相互作用的活性点的活性种。

[0133] 作为活性种的例子, 能够在使树脂薄膜与导电性物质吸附性树脂前体层相互作用的情况下使用的所述热聚合引发剂、光聚合引发剂均可以使用。

[0134] 本发明中的粘附辅助层 2 的厚度通常为 0.1 μm ~ 10 μm 的范围, 更优选为

0.2 μm ~ 5 μm 的范围。在设置粘附辅助层 2 的情况下,只要厚度在上述一般的范围,就可以得到与相邻的层的充分的粘附强度,另外,与使用一般的粘结剂的情况相比,虽为薄层,但可以得到与规定的厚度的粘附层同样的粘附性,可以实现整体的厚度薄且粘附性出色的带金属层的树脂薄膜。

[0135] 粘附辅助层 2 可以在作为基材的树脂薄膜层 1 的单面、或两面的表面适用涂布法、转印法、印刷法等公知的层形成方法而形成。在适用转印法的情况下,也可以制作具有导电性物质吸附性树脂前体层、粘附辅助层的 2 层构成的转印层叠体,利用层叠法一起在树脂薄膜层 1 的表面转印。

[0136] 对利用转印法形成粘附辅助层 2 的工序进行说明,首先,可以通过调整在适当的溶剂中溶解在粘附辅助层形成中使用的各成分的作为清漆状的组合物调整而成的或者使其彼此互溶从而调制成溶液状态的涂布液,来准备以提高涂敷性的方式调制而成的涂布液,将其在适当的临时支撑体上涂布、干燥,形成粘附辅助层形成用转印薄膜,然后,将其在树脂薄膜层 1 上叠层,只将粘附辅助层 2 转印到树脂薄膜层 1 表面,剥离临时支撑体从而形成。此时,通过薄膜化粘附辅助层,层的厚度精度变高,操作性或对位精度也提高,所以在粘附辅助层 2 的形成中,可以很好地使用该转印法。

[0137] 作为涂布液调整用的溶剂,可以使用一般的有机溶剂。有机溶剂可以使用亲水性的溶剂、疏水性的溶剂的任意一种,可以使用使形成粘附辅助层 2 的热固性树脂、热塑性树脂溶解的溶剂。具体而言,优选甲醇、乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、异丙醇等醇系溶剂;丙酮、甲基乙基甲酮、环己酮等酮系溶剂,四氢呋喃、乙二醇一甲基醚、乙二醇一丁醚、乙二醇一乙基醚等醚系溶剂,乙腈等腈系溶剂。

[0138] 进而,还可以使用 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲替乙酰胺、N,N-二甲替甲酰胺、乙二醇一甲基醚、四氢呋喃等。进而,可以单独或组合使用 2 种以上通常的溶剂,例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸溶纤剂、丙二醇一甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯类,溶纤剂、丁基溶纤剂等溶纤剂类,卡必醇、丁基卡必醇等卡必醇类,甲苯、二甲苯、苯、萘、己烷、环己烷等芳香族烃,除此以外,还可以使用二甲替甲酰胺、二甲替乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。

[0139] 从涂布液、或清漆的粘度和操作性、涂敷性、及干燥时间和操作效率的观点出发,涂布液或用于清漆化的溶剂的配合量相对粘附辅助层形成用涂布液组合物 100 重量份,优选为 5 重量份以上、3000 重量份以下,更优选为 10 ~ 2000 重量份的范围,进而优选为 10 ~ 900 重量份。

[0140] 另外,从组合物的涂布性、操作性、干燥时间等观点出发,组合物的粘度优选为 5 ~ 5000cps、更优选 10 ~ 2000cps、进而优选 10 ~ 1000cps。

[0141] 作为将涂布液组合物调制清漆状的方法,可以使用混合机、砂磨机、珠磨机、捏合机、三辊机等公知的方法调制。各种配合成分都可以同时添加,也可以适当地设定添加顺序,另外,也可以根据需要,预先预备混炼一部分的配合成分然后添加。

[0142] 可以利用常规方法进行用于转印薄膜化的在临时支撑体上的涂布,例如可以举出刮刀涂布法、标尺计量涂布法、挤压涂布法、逆辊涂布法、门辊涂布法、旋涂法、棒材涂布法、气刀刮涂法、凹版印刷法、喷涂法等公知的涂布方法。

[0143] 对溶剂的除去方法没有特别限定,优选通过溶剂的蒸发来进行。作为使溶剂蒸发

的方法,可以考虑加热、减压、通风等方法。其中,从生产效率、操作性的点出发,优选加热蒸发,更优选边通风边加热来蒸发。

[0144] 例如优选在下面所述的临时支撑体的单面涂敷,以 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 加热干燥 0.5 分钟 $\sim$ 10 分钟来除去溶剂,由此成为没有半固化状的发粘状态的薄膜。

[0145] 作为可在转印用薄膜的临时支撑体中使用的基膜,可以举出聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烃,聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯,聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯等树脂片或脱模纸等控制了表面粘合性的加工纸,铜箔、铝箔之类的金属箔等。

[0146] 作为临时支撑体的厚度,通常为 $2 \sim 200 \mu\text{m}$,优选为 $5 \sim 50 \mu\text{m}$,更优选为 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 。如果临时支撑体过厚,则在使用该叠层薄膜实际进行转印时,尤其将该叠层薄膜层叠于规定的基板上或者配线上时,有时可操作性等会出现问题。

[0147] 此外,除了消光处理、电晕处理以外,也可以在构成临时支撑体的片材表面进行脱模处理。有时还会进一步形成保护层。作为形成保护层的树脂薄膜,可以使用与在临时支撑体中使用的相同的原材料,也可以使用不同的原材料。作为可以很好地使用的原材料,与前述临时支撑体同样,可以举出聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯等聚烯烃,聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯,聚酰胺、聚碳酸酯等树脂片或脱模纸等控制了表面粘合性的加工纸,铜箔、铝箔之类的金属箔等。

[0148] 作为保护层(保护薄膜)的厚度,通常为 $2 \sim 150 \mu\text{m}$,更优选为 $5 \sim 70 \mu\text{m}$,进而优选为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 。另外,保护薄膜的厚度和支撑基膜的厚度的任意一个也可以变得比另一方厚。

[0149] 除了消光处理、压花加工以外,也可以对保护薄膜实施脱模处理。

[0150] 另外,通过使转印薄膜支撑体的宽度比绝缘膜或高分子前体层的宽度大 5mm 左右,在进行与其他层的层叠的情况下,可以防止层叠部的树脂附着,另外,还可以得到在使用时构成临时支撑体的基膜的剥离变得容易等优点。

[0151] 粘附辅助层的层叠可以在减压下进行,其方式可以为批量式,也可以为使用辊状的叠层薄膜的连续式。另外,在树脂支撑体的两面形成粘附辅助层的情况下,可以对每个单面进行层叠,也可以两面同时进行层叠,但优选两面同时进行层叠。

[0152] 如上所述的层叠条件根据构成本发明中的常温固体的粘附辅助层 2 的组合物的热时熔融粘度、厚度和树脂薄膜的厚度不同而不同,而通常优选在压接温度为 $70 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、压接压力为 $1 \sim 10\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 20mmHg 以下的减压下进行叠层。

[0153] 另外,关于临时支撑体的厚度,尽管临时支撑体(转印薄膜支撑体)越厚,则层叠后的树脂组合物的表面平滑性越出色,但从热传导性的观点出发,最好不太厚,从这样的观点出发,临时支撑体的厚度优选为与粘附辅助层的厚度相同或其以上、 $75 \mu\text{m}$ 以下。在层叠后冷却至室温附近,然后剥离临时支撑体。

[0154] 在利用层叠进行转印的情况下,温度优选为 $80^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$,进而优选为 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$,更优选为 $110^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。另外,施加的压力优选为 $0.5 \sim 3\text{MPa}$,进而优选为 $0.7 \sim 2\text{MPa}$ 。另外,作为施加压力的时间,优选 10 秒钟 $\sim$ 1 小时,进而优选 15 秒钟 $\sim$ 30 分钟。另外,为了提高利用层叠的粘附,优选进行真空层压等在减压下进行。另外,在将本发明中的带金属层的树脂薄膜用于微细配线的形成的情况下,优选成为其原材料的本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜在净化间(clean room)内进行层叠。

[0155] 在利用涂布或印刷,将粘附辅助层 2 设置在树脂薄膜上的情况下,也可以通过将形成所述粘附辅助层 2 的涂布液反复涂布或印刷到所述树脂薄膜的单面或两面的表面上,直至成为规定的厚度,由此来设置。另外,在利用涂布设置粘附辅助层 2 的情况下,也可以将粘附辅助层 2 与后述的导电性物质吸附性树脂前体层 2 层同时涂布。涂布可以利用与在所述支撑体上涂布的情况相同的常规方法进行,例如可以举出刮刀涂布法、标尺计量涂布法、挤压涂布法、逆辊涂布法、门辊涂布法、旋涂法、棒材涂布法、气刀刮涂法、凹版印刷法、喷涂法、分配器法、浸渍法等公知的涂布方法。另外,在利用印刷进行的情况下,除了通常的凹版印刷以外,也可以利用喷墨等方法印刷。另外,在树脂薄膜上涂布之后,为了防止树脂薄膜与粘附辅助层或粘附辅助层之间的粘附,有时使其充分地干燥。

[0156] 另外,粘附辅助层 2 也可以在基板上形成之后,给予某种能量来进行固化处理工序。作为给予的能量,可以举出光、热、压力、电子射线等,而在本实施方式中,通常为热或光,在为热的情况下,可以施加 10 分钟~120 分钟 100℃~300℃的热。加热固化的条件由于树脂薄膜的材料种类、构成粘附辅助层 2 的树脂组合物的种类等不同而不同,也因这些形成原材料的固化温度不同而不同,进而优选以 120~220℃,在 20 分钟~120 分钟的范围内选择。

[0157] 该固化处理工序可以在粘附辅助层形成后立即进行,也可以在在粘附辅助层形成后进行的其他工序例如导电性物质吸附性树脂层 4 的形成等之后实施。

[0158] (导电性物质吸附性树脂层的形成)

[0159] 在形成粘附辅助层之后,通过在其表面设置导电性物质吸附性树脂前体层 3,进行能量赋予,从而在粘附辅助层 2 内发生可利用与导电性物质吸附性树脂前体层 3 相互作用来形成结合的活性点,形成与粘附辅助层 2 结合而成的导电性物质吸附性树脂层 4。

[0160] 作为在粘附辅助层 2 内含有的可发生活性种的化合物的例子,可以使用热聚合引发剂、光聚合引发剂的任意一种。作为它们的例子,可以使用在所述树脂薄膜的项中所述的例子。另外,在包括可利用能量赋予生成粘附辅助层 2 与导电性物质吸附性树脂前体层相互作用的活性点的材料的情况下,不必另外添加这些活性种。

[0161] 另外,粘附辅助层 2 在不破坏本发明的效果的范围内,除了上述化合物以外,也可以根据目的添加各种化合物。作为这样的添加剂,例如可以举出能够缓和加热时应力的橡胶、SBR 乳胶之类的物质、用于膜性改良的粘合剂、增塑剂、表面活性剂、粘度调整剂等各种化合物。

[0162] 在粘附辅助层 2 形成后,为了提高与在其表面形成的导电性物质吸附性树脂层或者其前体层的粘附性,也可以利用干式及/或湿式法粗化表面。作为干式粗化法,可以举出抛光、喷砂等机械的研磨或等离子蚀刻等。另一方面,作为湿式粗化法,可以举出使用高锰酸盐、重铬酸盐、臭氧、过氧化氢/硫酸、硝酸等氧化剂或者强碱或树脂溶胀溶剂的方法等化学药品处理。

[0163] (导电性物质吸附性树脂前体层)

[0164] 在本发明中的导电性物质吸附性树脂前体层中含有具有可吸附金属离子或金属微粒的官能团(以下适当地称为金属吸附性官能团)的化合物。除此以外,该化合物还优选具有可与在向树脂制支撑体 1 或粘附辅助层 2 赋予能量时发生的活性点产生化学键的反应性的官能团。作为在导电性物质吸附性树脂前体层中含有的反应性的化合物,具体而言,

可以举出可利用曝光等的能量赋予生成接枝聚合物的化合物（聚合性化合物），或者，可利用能量赋予而在与相邻的层之间形成交联结构等并提高两者的粘附性的化合物等反应性化合物。利用这些反应性化合物生成的高分子化合物也使金属离子或金属微粒附着，所以所述反应性优选使用可进行聚合反应或者形成交联结构，而且，具有与粘附辅助层 2 结合必需的部分结构例如“可自由基聚合的不饱和双键”等与为了使后述的金属离子或金属微粒附着而必需的“金属吸附性官能团”的双方的化合物。

[0165] 在反应性化合物中，作为代表化合物，可以举出可聚合反应的聚合性化合物。聚合性化合物为在分子内具有可自由基聚合的不饱和双键的化合物。

[0166] - 可自由基聚合的不饱和双键 -

[0167] 作为含有“可自由基聚合的不饱和双键”的官能团，可以举出乙烯基、乙烯氧基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基等。其中，丙烯酰基、甲基丙烯酰基的反应性高，可以得到良好的结果。

[0168] 作为可自由基聚合的不饱和化合物，只要是具有自由基聚合性基的化合物即可，均可以使用，例如可以使用具有丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、乙烯基的单体、大单体，具有聚合性不饱和基的寡聚物、聚合物等。

[0169] 另外，作为反应性化合物的其他方式，可以举出在分子内具有反应性的活性基例如氧杂环丁烷基、环氧基、异氰酸酯基、含有活性氢的官能团，偶氮化合物中的活性基等的寡聚物或聚合物，或者，交联剂与交联性化合物的组合等。

[0170] 作为反应性化合物，更优选使用具有上述官能团且重均分子量为 1000 以上的化合物，更优选使用 2000 以上的化合物，进而优选使用 3000 以上的化合物。如果重均分子量为 1000 以下，则在形成导电性物质吸附性树脂前体层时，反应性化合物容易在粘附辅助层 2 中扩散或者蒸散，另外，由于容易变成液态，所以难以进行均一的曝光。另一方面，优选重均分子量为 30 万以下，更优选为 20 万以下，进而优选为 10 万以下。在为 30 万以上的情况下，由于相对活性点的反应性差，所以难以形成结合，变得难以得到与粘附辅助层 2 或树脂薄膜充分的粘附。

[0171] 另外，在不破坏本发明的效果的范围内，导电性物质吸附性树脂前体层除了上述反应性化合物以外，也可以根据目的含有例如用于膜性改良的粘合剂、增塑剂、表面活性剂、粘度调整剂等各种化合物。在形成导电性物质吸附性树脂前体层且进行了能量赋予之前的状态下，反应性化合物优选为 50 重量%以上，进而优选为 60 重量%以上，更优选为 70 重量%以上。在为 50 重量%以下的情况下，会破坏相对活性点的反应，结果破坏本发明的效果。

[0172] - 金属吸附性官能团 -

[0173] 反应性化合物必需进一步具有作为可使金属离子或金属微粒附着的部分结构的金属吸附性官能团。

[0174] 可与金属离子或金属微粒相互作用的官能团可以举出铵、磷等具有正的电荷的官能团或者磺酸基、羧基、磷酸基、膦酸基等具有负的电荷且可以解离成负的电荷的酸性基。它们以解离基的反离子的形式与金属离子或金属微粒吸附。此外，也可以使用官能团不会因解离而生成质子的官能团。作为该相互作用性基，具体而言，优选可形成多齿配位的基团、含氮官能团、含硫官能团、含氧官能团等。

[0175] 更具体而言,作为含氮官能团,可以举出咪唑基、亚氨基、酰胺基、脲基、吡啶基、1级~3级的氨基、铵基、吡咯烷酮基、酰胺基、脒基、含有三嗪环结构的官能团、含有三聚异氰酸结构的官能团、尿烷基、硝基、亚硝基、偶氮基、二偶氮基、叠氮基、氰基、氰酸酯基(R-O-CN)等,作为含氧官能团,可以举出羟基(还含有苯酚)、醚基、羰基、酯基、含有N-氧化物结构的官能团、含有S-氧化物结构的官能团、含有N-羟基结构的官能团等,作为含硫官能团,可以举出硫醇基、硫醚基、硫脲基、硫氧(thioxy)基、亚砷基、磺基、亚硫酸基、含有磺酰亚胺(スルホキシイミン)结构的官能团、含有磺酰鎧(スルホキシニウム)盐结构的官能团、含有磺酸酯结构的官能团等。作为其他优选的官能团,可以举出膦基等含磷官能团、前面举出的羧酸基、磺酸基、磷酸基等具有负的电荷或可以解离成负的电荷的酸基、含有氯、溴等卤素原子的官能团及不饱和乙烯基等,由于极性高、向镀层催化剂等的吸附能高,因此特别优选含有 $-O-(CH_2)_n-O-$ 表示的结构(其中,在此,n表示1~5的整数)的官能团或氰基,最优选氰基。

[0176] 另外,从物性的观点出发,还可以适用羟基、酰胺基、磺酰胺基、烷氧基等非离子性的极性基、通过采用螯合或多啮配位结构而可与金属离子或金属微粒相互作用并吸附金属或金属微粒的官能团、以冠醚为代表的可包含的官能团。还进一步包括与以结晶水为代表的形式保持的溶剂相互作用且可以在保持或吸附的溶剂中作为盐溶入的形式吸附金属的官能团。

[0177] 具体而言,包括:在包括具有可与导电性原材料相互作用的官能团即(1)极性基(离子性基)的化合物的接枝聚合物中吸附金属离子的方法、(2)包括在像聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基咪唑等那样可与导电性原材料相互作用的官能团且相对金属盐的亲合性高的含氮、含硫聚合物的接枝聚合物中浸渍金属盐或含有金属盐的溶液的方法。

[0178] 进而还可以使其容易与具有可与金属离子或金属微粒相互作用的官能团的特定的金属相互作用。作为具体的例子,使包含化合物的包含位点的大小符合某种离子,或者,将多啮配位的结构固定成某种特定的离子容易配位。

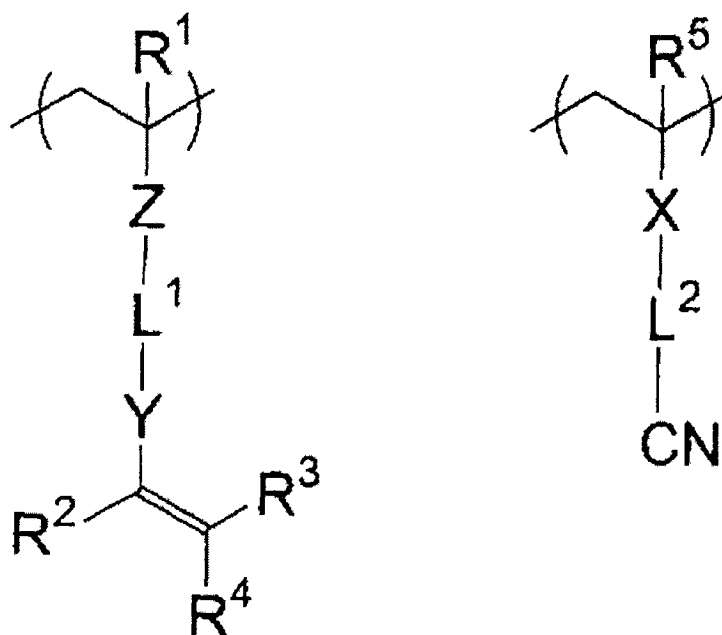
[0179] 具有“可自由基聚合的不饱和双键”等和为了使后述的金属离子或金属微粒附着而必需的“金属吸附性官能团”的双方的具体的化合物可以使用如下所述的反应性化合物。

[0180] 以下举出这样的反应性化合物的特别优选的方式,本发明不被其所限制。

[0181] 在本发明中,作为在金属粘附性树脂前体层的形成中使用的反应性的共聚物,例如可以举出含有下述式(1)表示的单元及下述式(2)表示的单元的共聚物。以下将该共聚物称为“含氰基的聚合性聚合物”,进行说明。

[0182] [化7]

[0183]



[0184] 式 (1)

式 (2)

[0185] 式 (1) 及式 (2) 中、 $R^1 \sim R^5$ 分别独立地表示氢原子或者取代或未取代的烷基, X 、 Y 及 Z 分别独立地表示单键、取代或未取代的二价的有机基、酯基、酰胺基、或醚基, L^1 及 L^2 分别独立地表示取代或未取代的二价的有机基。

[0186] 在 $R^1 \sim R^5$ 为取代或未取代的烷基的情况下, 作为未取代的烷基, 可以举出甲基、乙基、丙基、丁基, 另外, 作为取代烷基, 可以举出被甲氧基、羟基、氯原子、溴原子、氟原子等取代的甲基、乙基、丙基、丁基。

[0187] 此外, 作为 R^1 , 优选氢原子、甲基或羟基或者被溴原子取代的甲基。

[0188] 作为 R^2 , 优选氢原子、甲基或羟基或者被溴原子取代的甲基。

[0189] 作为 R^3 , 优选氢原子。

[0190] 作为 R^4 , 优选氢原子。

[0191] 作为 R^5 , 优选氢原子、甲基。

[0192] 在 X 、 Y 及 Z 为取代或未取代的二价的有机基的情况下, 作为该二价的有机基, 可以举出取代或未取代的脂肪族烃基、取代或未取代的芳香族烃基。

[0193] 作为取代或未取代的脂肪族烃基, 优选亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、或这些基团被甲氧基、羟基、氯原子、溴原子、氟原子等取代而成的基团。

[0194] 作为取代或未取代的芳香族烃基, 优选未取代的苯基或者被甲氧基、羟基、氯原子、溴原子、氟原子等取代而成的苯基。

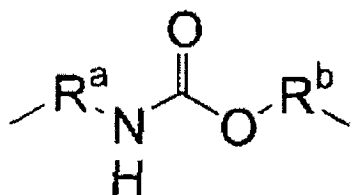
[0195] 其中, 优选 $-(CH_2)_n-$ (n 为 1 ~ 3 的整数), 更优选 $-CH_2-$ 。

[0196] L^1 优选具有尿烷键或脲键的二价的有机基, 其中, 优选总碳数 1 ~ 9 的基团。其中, 在此, L^1 的总碳数是指在 L^1 表示的取代或未取代的二价的有机基中含有的总碳原子数。

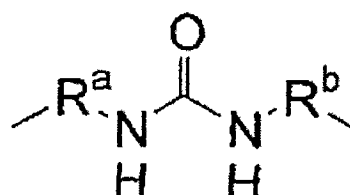
[0197] 作为 L^1 的结构, 更具体而言, 优选下述式 (1-1) 或式 (1-2) 表示的结构。

[0198] [化 8]

[0199]



[0200] 式 (1-1)



式 (1-2)

[0201] 上述式 (1-1) 及式 (1-2) 中, R^a 及 R^b 分别独立地表示取代或未取代的亚甲基、亚乙基、亚丙基、或亚丁基。

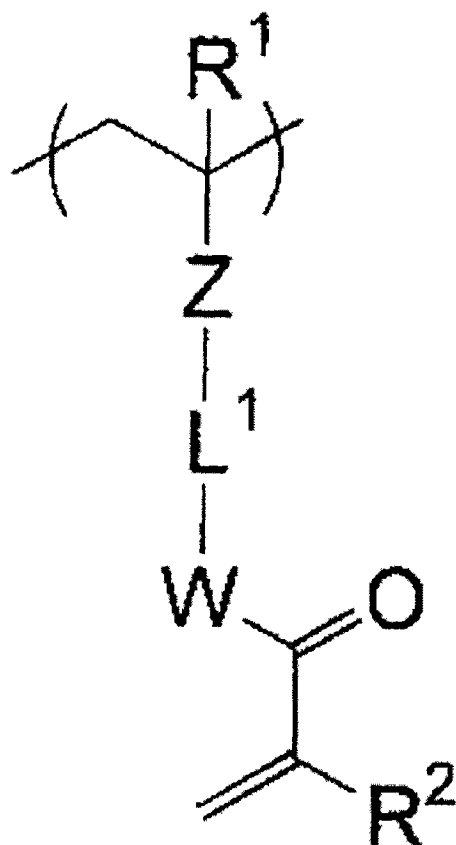
[0202] 另外, L^2 优选直链、分支、或环状的亚烷基、芳香族基、或组合它们的基团。组合该亚烷基和芳香族基的基团也可以进一步介有醚基、酯基、酰胺基、尿烷基、脲基。其中, L^2 优选总碳数为 1 ~ 15, 特别优选为未取代。此外, 在此, L^2 的总碳数是指在 L^2 表示的取代或未取代的二价的有机基中含有的总碳原子数。

[0203] 具体而言, 可以举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚苯基、及这些基团被甲氧基、羟基、氯原子、溴原子、氟原子等取代而成的基团, 进而组合它们的基团。

[0204] 作为本发明中的含氰基的聚合性聚合物, 所述式 (1) 表示的单元优选为下述式 (3) 表示的单元。

[0205] [化 9]

[0206]



[0207] 式 (3)

[0208] 上述式 (3) 中, R^1 及 R^2 分别独立地表示氢原子或者取代或未取代的烷基, Z 表示单键、取代或未取代的二价的有机基、酯基、酰胺基、或醚基, W 表示氮原子、或氧原子, L^1 表示取代或未取代的二价的有机基。

[0209] 式 (3) 中的 R^1 及 R^2 与所述式 (1) 中的 R^1 及 R^2 同义, 优选例也同样。

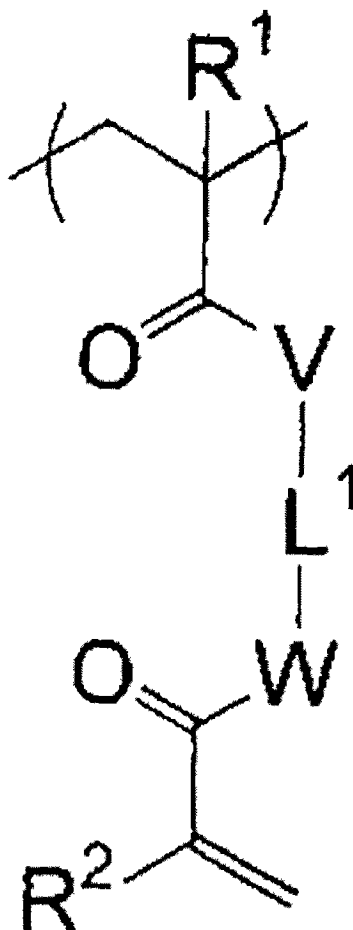
[0210] 式 (3) 中的 Z 与所述式 (1) 中的 Z 同义, 优选例也同样。

[0211] 另外, 式 (3) 中的 L^1 也与所述式 (1) 中的 L^1 同义, 优选例也同样。

[0212] 作为含氰基的聚合性聚合物, 所述式 (3) 表示的单元优选为下述式 (4) 表示的单元。

[0213] [化 10]

[0214]



[0215] 式 (4)

[0216] 式 (4) 中、 R^1 及 R^2 分别独立地表示氢原子或者取代或未取代的烷基, V 及 W 分别独立地表示氮原子或氧原子, L^1 表示取代或未取代的二价的有机基。

[0217] 式 (4) 中的 R^1 及 R^2 与所述式 (1) 中的 R^1 及 R^2 同义, 优选例也同样。

[0218] 式 (4) 中的 L^1 与所述式 (1) 中的 L^1 同义, 优选例也同样。

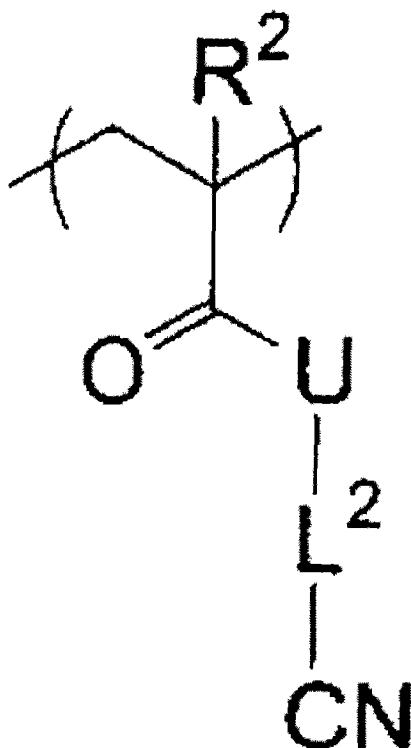
[0219] 在所述式 (3) 及式 (4) 中, W 优选为氧原子。

[0220] 另外, 所述式 (3) 及式 (4) 中, L^1 优选未取代的亚烷基、或者、具有尿烷键或脲键的二价的有机基, 其中, 特别优选总碳数 1 ~ 9 的基团。

[0221] 另外, 作为含氰基的聚合性聚合物, 所述式 (2) 表示的单元优选为下述式 (5) 表示的单元。

[0222] [化 11]

[0223]



[0224] 式 (5)

[0225] 上述式 (5) 中、 R^2 表示氢原子或者取代或未取代的烷基, U 表示氮原子或氧原子, L^2 表示取代或未取代的二价的有机基。

[0226] 式 (5) 中的 R^2 与所述式 (1) 中的 R^1 及 R^2 同义, 优选为氢原子。

[0227] 另外, 式 (5) 中的 L^2 与所述式 (1) 中的 L^2 同义, 优选为直链、分支、或环状的亚烷基、芳香族基、或组合它们的基团。

[0228] 尤其在式 (5) 中, L^2 优选为在与氰基的连结部位具有直链、分支、或环状的亚烷基的二价的有机基, 其中, 该二价的有机基优选总碳数为 1 ~ 10。

[0229] 另外, 作为其他的优选方式, 式 (5) 中的 L^2 优选为在与氰基的连结部位具有芳香族基的二价的有机基, 其中, 该二价的有机基优选总碳数为 6 ~ 15。

[0230] 含氰基的聚合性聚合物为含有所述式 (1) ~ 式 (5) 表示的单元从而构成的聚合物, 在侧链具有聚合性基和氰基的聚合物。

[0231] 该含氰基的聚合性聚合物例如可以如下所述地合成。

[0232] 作为聚合反应的种类, 可以举出自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合。从反应控制的观点出发, 优选使用自由基聚合、阳离子聚合。

[0233] 含氰基的聚合性聚合物在 1) 形成聚合物主链的聚合形态与在侧链中导入的聚合性基的聚合形态不同的情况下和在 2) 形成聚合物主链的聚合形态与在侧链中导入的聚合性基的聚合形态相同的情况下, 其合成方法不同。

[0234] 1) 形成聚合物主链的聚合形态与在侧链中导入的聚合性基的聚合形态不同的情况

[0235] 在形成聚合物主链的聚合形态与在侧链中导入的聚合性基的聚合形态不同的情况下, 包括 1-1) 利用阳离子聚合进行聚合物主链形成, 在侧链中导入的聚合性基的聚合形态为自由基聚合的方式; 和 1-2) 利用自由基聚合进行聚合物主链形成, 在侧链中导入的聚

合性基的聚合形态为阳离子聚合的方式。

[0236] 1-1) 利用阳离子聚合进行聚合物主链形成,在侧链中导入的聚合性基的聚合形态为自由基聚合的方式

[0237] 在本发明中,作为在利用阳离子聚合进行聚合物主链形成,在侧链中导入的聚合性基的聚合形态为自由基聚合的方式中使用的单体,可以举出以下的化合物。

[0238] • 用于形成含聚合性基的单元而使用的单体

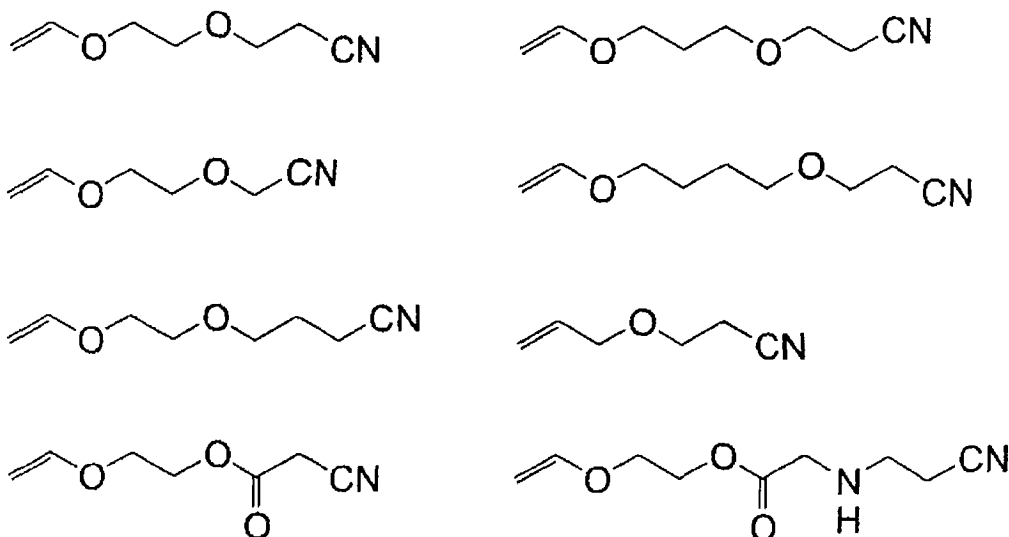
[0239] 作为用于形成本方式中使用的含聚合性基的单元而使用的单体,可以举出(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、4-(甲基)丙烯酰基丁烷乙基酯、2-(甲基)丙烯酰基乙烷乙基酯、3-(甲基)丙烯酰基丙烷乙基酯、(甲基)丙烯酰氧基二乙二醇乙基酯、(甲基)丙烯酰氧基三乙二醇乙基酯、(甲基)丙烯酰基 α -松油醇((meth)acryloyl 1st terpineol)、1-(甲基)丙烯酰氧基-2-甲基-2-丙烯、1-(甲基)丙烯酰氧基-3-甲基-3-丁烯、3-亚甲基-2-(甲基)丙烯酰氧基-降莰烷、4,4'-亚乙基二苯酚二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基丙烯醛二(甲基)丙烯酰基乙缩醛、p-((甲基)丙烯酰基甲基)苯乙烯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、2-(溴甲基)丙烯酸乙基酯、2-(羟甲基)丙烯酸烯丙基酯等。

[0240] • 用于形成含氰基的单元而使用的单体

[0241] 作为用于形成在本方式中使用的含氰基的单元而使用的单体,可以举出 2-氰基乙基乙基酯、氰基甲基乙基酯、3-氰基丙基乙基酯、4-氰基丁基乙基酯、1-(对氰基苯氧基)-2-乙烯氧基-乙烷、1-(邻氰基苯氧基)-2-乙烯氧基-乙烷、1-(间氰基苯氧基)-2-乙烯氧基-乙烷、1-(对氰基苯氧基)-3-乙烯氧基-丙烷、1-(对氰基苯氧基)-4-乙烯氧基-丁烷、邻氰基苄基乙基酯、间氰基苄基乙基酯、对氰基苄基乙基酯、烯丙基氰、烯丙基氰基乙酸或以下的化合物等。

[0242] [化 12]

[0243]



[0244] 聚合方法可以使用在实验化学讲座“高分子化学”2 章-4(p74) 中记载的方法或在“高分子合成的实验方法”天津隆行著 7 章(p195) 中记载的一般的阳离子聚合法。其中,阳离子聚合可以使用质子酸、卤化金属、有机金属化合物、有机盐、金属氧化物及固体酸、卤素作为引发剂,但其中,作为活性大且可合成高分子量的引发剂,优选卤化金属与有机金属化

合物的使用。

[0245] 具体而言,可以举出 3 氟化硼、3 氯化硼、氯化铝、溴化铝、四氯化钛、四氯化锡、溴化锡、5 氟化磷、氯化锑、氯化钼、氯化钨、氯化铁、二氯乙基铝、氯二乙基铝、二氯甲基铝、氯二甲基铝、三甲基铝、三甲基锌、甲基格氏 (methyl Grignard)。

[0246] 1-2) 利用自由基聚合进行聚合物主链形成,在侧链中导入的聚合性基的聚合形态为阳离子聚合的方式

[0247] 在本发明中,作为在自由基聚合进行聚合物主链形成,在侧链中导入的聚合性基的聚合形态为阳离子聚合的方式中使用的单体,可以举出以下的化合物。

[0248] • 用于形成含聚合性基的单元而使用的单体

[0249] 可以使用与在上述 1-1) 的方式中举出的用于形成含聚合性基的单元而使用的单体相同的单体。

[0250] • 用于形成含氰基的单元而使用的单体

[0251] 作为在本方式中使用的用于形成含腈基的单元而使用的单体,可以举出 (甲基) 丙烯酸氰基甲基酯、(甲基) 丙烯酸 2- 氰基乙基酯、(甲基) 丙烯酸 3- 氰基丙基酯、(甲基) 丙烯酸 2- 氰基丙基酯、(甲基) 丙烯酸 1- 氰基乙基酯、(甲基) 丙烯酸 4- 氰基丁基酯、(甲基) 丙烯酸 5- 氰基戊基酯、(甲基) 丙烯酸 6- 氰基己基酯、(甲基) 丙烯酸 7- 氰基己基酯、(甲基) 丙烯酸 8- 氰基己基酯、2- 氰基乙基 - (3- (溴甲基) 丙烯酸酯)、2- 氰基乙基 - (3- (羟基甲基) 丙烯酸酯)、(甲基) 丙烯酸对氰基苯基酯、(甲基) 丙烯酸邻氰基苯基酯、(甲基) 丙烯酸间氰基苯基酯、5- (甲基) 丙烯酰基 - 2- 碳化腈 (カルボニトリロ) - 降冰片烯、6- (甲基) 丙烯酰基 - 2- 碳化腈 - 降冰片烯、1- 氰基 - 1- (甲基) 丙烯酰基 - 环己烷、1,1- 二甲基 - 1- 氰基 - (甲基) 丙烯酸酯、1- 二甲基 - 1- 乙基 - 1- 氰基 - (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸邻氰基苄基酯、(甲基) 丙烯酸间氰基苄基酯、(甲基) 丙烯酸对氰基苄基酯、丙烯酸 1- 氰基环庚基酯、丙烯酸 2- 氰基苯基酯、丙烯酸 3- 氰基苯基酯、氰基乙酸乙烯基酯、1- 氰基 - 1- 环丙烷羧酸乙烯基酯、氰基乙酸烯丙基酯、1- 氰基 - 1- 环丙烷羧酸烯丙基酯、N, N- 二氰基甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N- 氰基苯基 (甲基) 丙烯酰胺、烯丙基氰基甲基醚、烯丙基邻氰基乙基醚、烯丙基间氰基苄基醚、烯丙基对氰基苄基醚等。

[0252] 另外,也可以使用具有利用羟基、烷氧基、卤素、氰基等取代上述单体的氢的一部分而成的结构的单体。

[0253] 聚合方法可以使用在实验化学讲座“高分子化学”2 章 - 2 (p34) 中记载的方法或在“高分子合成的实验方法”天津隆行著 5 章 (p125) 中记载的一般的自由基聚合法。其中,自由基聚合的引发剂已知有必需 100℃ 以上的加热的高温引发剂、利用 40 ~ 100℃ 的加热引发的通常引发剂、以极低温引发的氧化还原引发剂等,从引发剂的稳定性、聚合反应的操作的容易程度出发,通常优选引发剂。

[0254] 通常,作为引发剂,可以举出过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化 2 硫酸盐、偶氮二异丁腈、偶氮双 - 2,4- 二甲基戊腈。

[0255] 2) 形成聚合物主链的聚合形态与在侧链中导入的聚合性基的聚合形态相同的情况

[0256] 在形成聚合物主链的聚合形态与在侧链中导入的聚合性基的聚合形态相同的情况下,包括 2-1) 两者为阳离子聚合的方式和 2-2) 两者为自由基聚合的方式。

[0257] 2-1) 两者为阳离子聚合的方式

[0258] 在两者为阳离子聚合的方式中,作为具有氰基的单体,可以使用与在所述 1-1) 的方式中举出的用于形成含腈基的单元而使用的单体相同的单体。

[0259] 其中,从防止聚合中的凝胶化的观点出发,优选使用在预先合成具有氰基的聚合物之后,使该聚合物与具有聚合性基的化合物(以下适当地称为“反应性化合物”。)发生反应,从而导入聚合性基的方法。

[0260] 其中,具有氰基的聚合物为了与反应性化合物进行反应而优选具有如下所示的反应性基。

[0261] 另外,具有氰基的聚合物与反应性化合物优选适当地选择成为如下所示的官能团的组合。

[0262] 作为具体的组合,可以举出(聚合物的反应性基、反应性化合物的官能团)=(羧基、羧基)、(羧基、环氧基)、(羧基、异氰酸酯基)、(羧基、卤化苄基)、(羟基、羧基)、(羟基、环氧基)、(羟基、异氰酸酯基)、(羟基、卤化苄基)(异氰酸酯基、羟基)、(异氰酸酯基、羧基)等。

[0263] 在此,作为使其与具有氰基的聚合物发生反应的反应性化合物,具体而言,可以使用以下所示的化合物。

[0264] 即,包括烯丙醇、4-羟基丁烷乙烯基醚、2-羟基乙烷乙烯基醚、3-羟基丙烷乙烯基醚、羟基三乙二醇乙烯基醚、 α -松油醇(1st terpeneol)、2-甲基-2-丙烯醇、3-甲基-3-丁烯醇、3-亚甲基-2-羟基-降冰片烯、p-(氯甲基)苯乙烯。

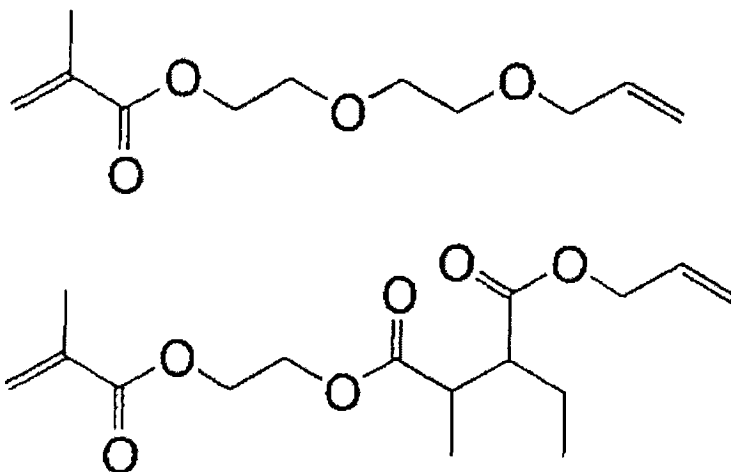
[0265] 2-2) 两者为自由基聚合的方式

[0266] 如果两者为自由基聚合的方式,作为合成方法,可以举出 i) 使具有氰基的单体与具有聚合性基的单体发生共聚合的方法;ii) 使具有氰基的单体与具有双键前体的单体发生共聚合,接着利用碱等的处理导入双键的方法;iii) 使具有氰基的聚合物与具有聚合性基的单体发生反应,从而导入双键(导入聚合性基的)的方法。从合成适应性的观点出发,优选 ii) 使具有氰基的单体与具有双键前体的单体发生共聚合,接着利用碱等的处理导入双键的方法;iii) 使具有氰基的聚合物与具有聚合性基的单体发生反应,从而导入聚合性基的方法。

[0267] 作为在所述 i) 的合成方法中使用的具有聚合性基的单体,可以举出(甲基)丙烯酸烯丙基酯或以下的化合物等。

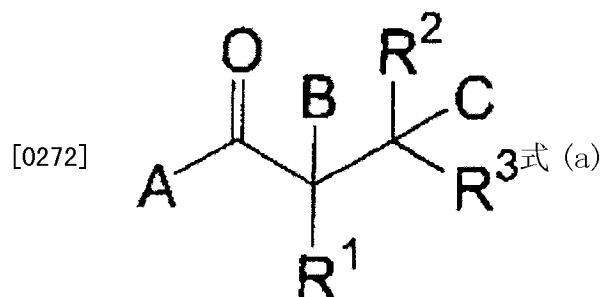
[0268] [化 13]

[0269]



[0270] 作为在所述 ii) 的合成方法中使用的具有双键前体的单体, 可以举出下述式 (a) 表示的化合物等。

[0271] [化14]

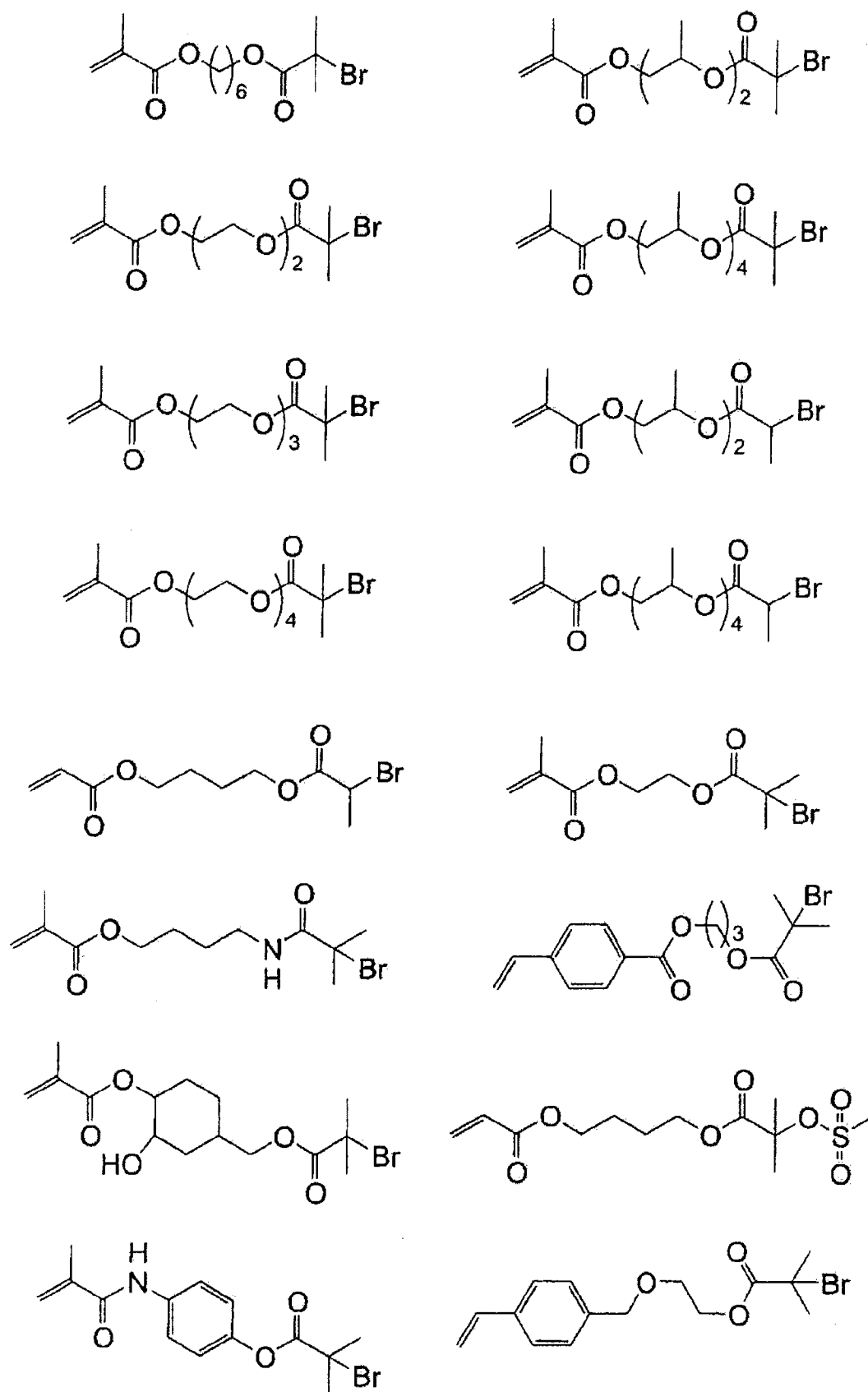


[0273] 上述式(a)中,A为具有聚合性基的有机基团, $R^1 \sim R^3$ 分别独立地为氢原子或1价的有机基,B及C为利用脱离反应被拔去的脱离基,在此所述的脱离反应是指利用碱的作用除去C,B发生脱离的反应。优选B作为阴离子、C作为阳离子发生脱离。

[0274] 作为式 (a) 表示的化合物,具体而言,可以举出以下的化合物。

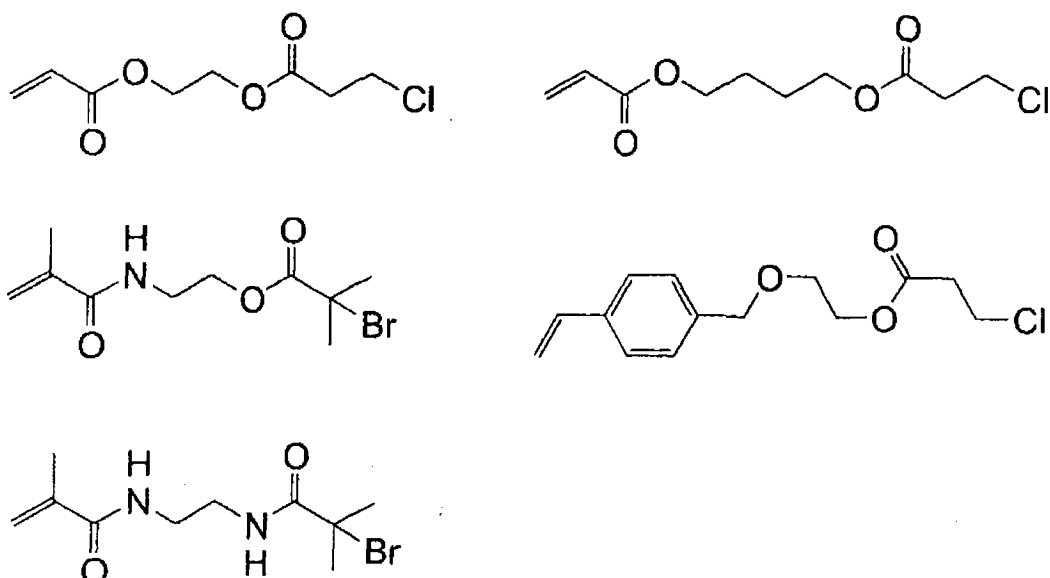
[0275] [化15]

[0276]



[0277] [化 16]

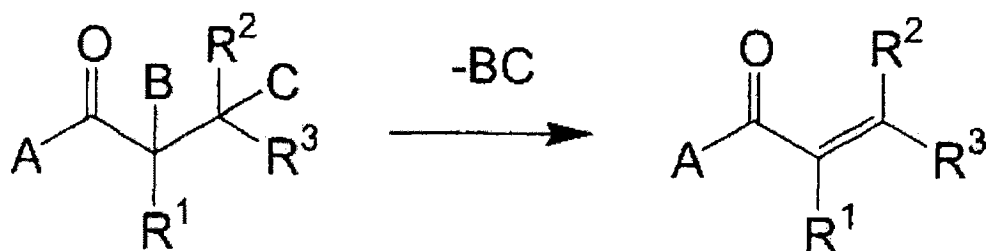
[0278]



[0279] 另外,在所述 ii) 的合成方法中,为了将双键前体转换成双键,如下所示,使用利用脱离反应除去 B、C 表示的脱离基的方法,即利用碱的作用拔出 C, B 发生脱离的反应。

[0280] [化 17]

[0281]



[0282] 作为在上述的脱离反应中使用的碱,可以优选出碱金属类的氢化物、氢氧化物或碳酸盐、有机胺化合物、金属醇盐化合物。作为碱金属类的氢化物、氢氧化物、或碳酸盐的优选例,可以举出氢化钠、氢化钙、氢化钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钾、碳酸氢钠等。作为有机胺化合物的优选例,可以举出三甲基胺、三乙基胺、二乙基甲基胺、三丁基胺、三异丁基胺、三己基胺、三辛基胺、N,N-二甲基环己基胺、N,N-二乙基环己基胺、N-甲基二环己基胺、N-乙基二环己基胺、吡咯烷、1-甲基吡咯烷、2,5-二甲基吡咯烷、哌啶、1-甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基哌啶、哌嗪、1,4-二甲基哌嗪、奎宁环、1,4-二偶氮双环[2,2,2]-辛烷、六亚甲基四胺、吗啉、4-甲基吗啉、吡啶、皮考啉、4-二甲基氨基吡啶、卢剔啶(lutidine)、1,8-二偶氮双环(5,4,0)-7-十一碳烯(DBU)、N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)、二异丙基乙基胺、Schiff 碱等。作为金属醇盐化合物的优选例,可以举出甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾等。这些碱可以为 1 种或者混合 2 种以上。

[0283] 另外,在所述脱离反应中,作为在赋予(添加)碱时使用的溶剂,例如可以举出二氯乙烷、环己酮、甲基乙基甲酮、丙酮、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇一甲基醚、乙二醇一乙基醚、2-甲氧基乙基乙酸酯、1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、N,N-二甲替甲酰胺、N,N-二甲替乙酰胺、二甲基亚砷、甲苯、乙酸乙酯、乳酸甲基、乳酸乙基、水等。这些溶剂可以单独或者混合 2 种以上。

[0284] 使用的碱的量相对化合物中的特定官能团(B、C 表示的脱离基)的量可以为当量以下,另外,也可以为当量以上。另外,在使用过剩的碱的情况下,为了在脱离反应后除去剩

余的碱而优选添加酸等。

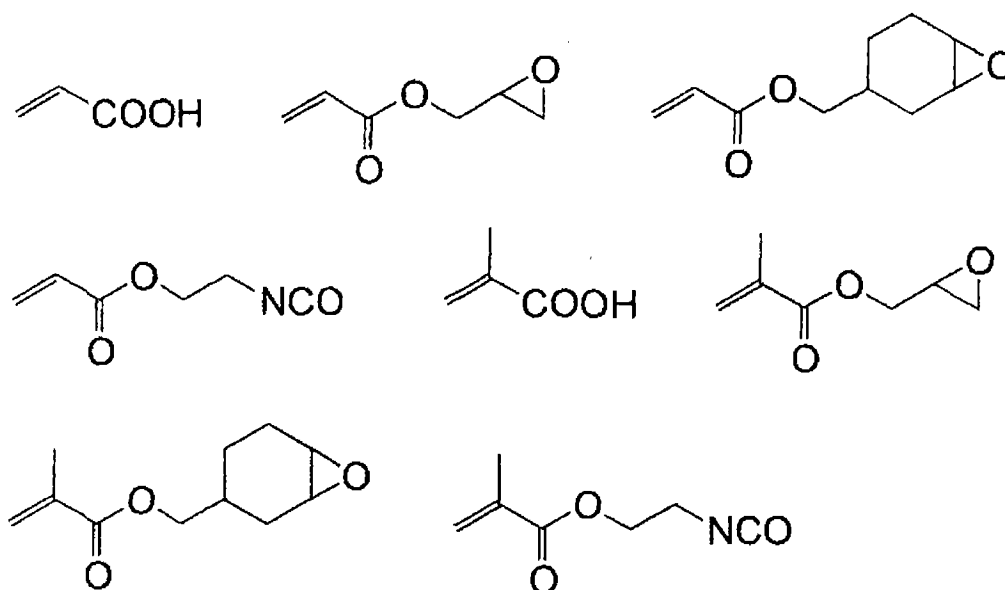
[0285] 在所述 iii) 的合成方法中,作为使其与具有氰基的聚合物反应的具有聚合性基的单体,根据具有氰基的聚合物中的反应性基的种类不同而不同,可以使用具有以下组合的官能团的单体。

[0286] 即,可以举出(聚合物的反应性基、单体的官能团)=(羧基、羧基)、(羧基、环氧基)、(羧基、异氰酸酯基)、(羧基、卤化苄基)、(羟基、羧基)、(羟基、环氧基)、(羟基、异氰酸酯基)、(羟基、卤化苄基)(异氰酸酯基、羟基)、(异氰酸酯基、羧基)等。

[0287] 具体而言,可以使用以下的单体。

[0288] [化 18]

[0289]



[0290] 如上所述地进行合成的本发明中的聚合物相对共聚成分整体,含聚合性基的单元、含氰基的单元的比例优选为以下的范围。

[0291] 即,含聚合性基的单元相对共聚成分整体,优选含有 5~50mol%,更优选为 5~40mol%。如果为 5mol%以下,则反应性(固化性、聚合性)下降,如果为 50mol%以上,则在合成时容易凝胶化而难以合成。

[0292] 另外,含氰基的单元相对共聚成分整体,优选含有 1~95mol%,更优选为 10~95mol%。

[0293] 此外,本发明中的聚合物除了含氰基的单元、含聚合性基的单元以外,也可以含有其他单元。作为用于形成该其他单元而使用的单体,只要不破坏本发明的效果,也可以使用任意单体。

[0294] 具体而言,作为单体,只要是可将丙烯酸树脂骨架、苯乙烯树脂骨架、酚醛树脂(苯酚-甲醛树脂)骨架、三聚氰胺树脂(三聚氰胺和甲醛的缩聚物)骨架、脲醛树脂(尿素和甲醛的缩聚物)骨架、聚酯树脂骨架、聚氨酯骨架、聚酰亚胺骨架、聚烯烃骨架、聚环烯烃骨架、聚苯乙烯骨架、聚丙烯酸骨架、ABS树脂(丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的聚合体)骨格、聚酰胺骨架、聚乙缩醛骨架、聚碳酸酯骨架、聚苯醚骨架、聚苯硫醚骨架、聚砒骨架、聚醚砒骨架、聚芳酯骨架、聚醚醚酮骨架、聚酰胺酰亚胺骨架作为主链结构形成的单体,可以使用任意单体。

[0295] 其中,在如上所述使聚合性基与聚合物反应从而导入的情况下,由于在难以 100% 导入时,会残留少量的反应性部分,所以其可能会形成第 3 单元。

[0296] 具体而言,在利用自由基聚合形成聚合物主链的情况下,可以使用(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸十八烷醇酯等未取代(甲基)丙烯酸酯类,(甲基)丙烯酸 2,2,2-三氟乙基酯、(甲基)丙烯酸 3,3,3-三氟丙基酯、(甲基)丙烯酸 2-氯乙基酯等卤素取代(甲基)丙烯酸酯类,2-(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵等铵基取代(甲基)丙烯酸酯类,丁基(甲基)丙烯酰胺、异丙基(甲基)丙烯酰胺、辛基(甲基)丙烯酰胺、二甲基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类,苯乙烯、乙烯基苯甲酸、对乙烯基苄基氯化铵等苯乙烯类,N-乙烯基吡啶、乙酸乙烯、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基己内酰胺等乙烯基化合物类,或者,其他二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基硫-乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯等。

[0297] 另外,也可以使用利用上述记载的单体得到的大单体。

[0298] 在利用阳离子聚合形成聚合物主链的情况下,可以使用乙基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、乙二醇乙烯基醚、二(乙二醇)乙烯基醚、1,4-丁二醇乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、乙酸乙烯、2-乙烯基氧四氢吡喃、苯甲酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯等乙烯基醚类,苯乙烯、p-氯苯乙烯、p-甲氧基苯乙烯等苯乙烯类,烯丙醇、4-羟基-1-丁烯等末端乙烯类。

[0299] 本发明中的聚合性聚合物的重均分子量优选为 1000 以上、70 万以下,进而优选为 2000 以上、30 万以下。另外,作为聚合度,优选使用 10 聚体以上的聚合度,更优选使用 20 聚体以上的聚合度。另外,优选 7000 聚体以下,更优选 3000 聚体以下,进而优选 2000 聚体以下,进而更优选 1000 聚体以下。

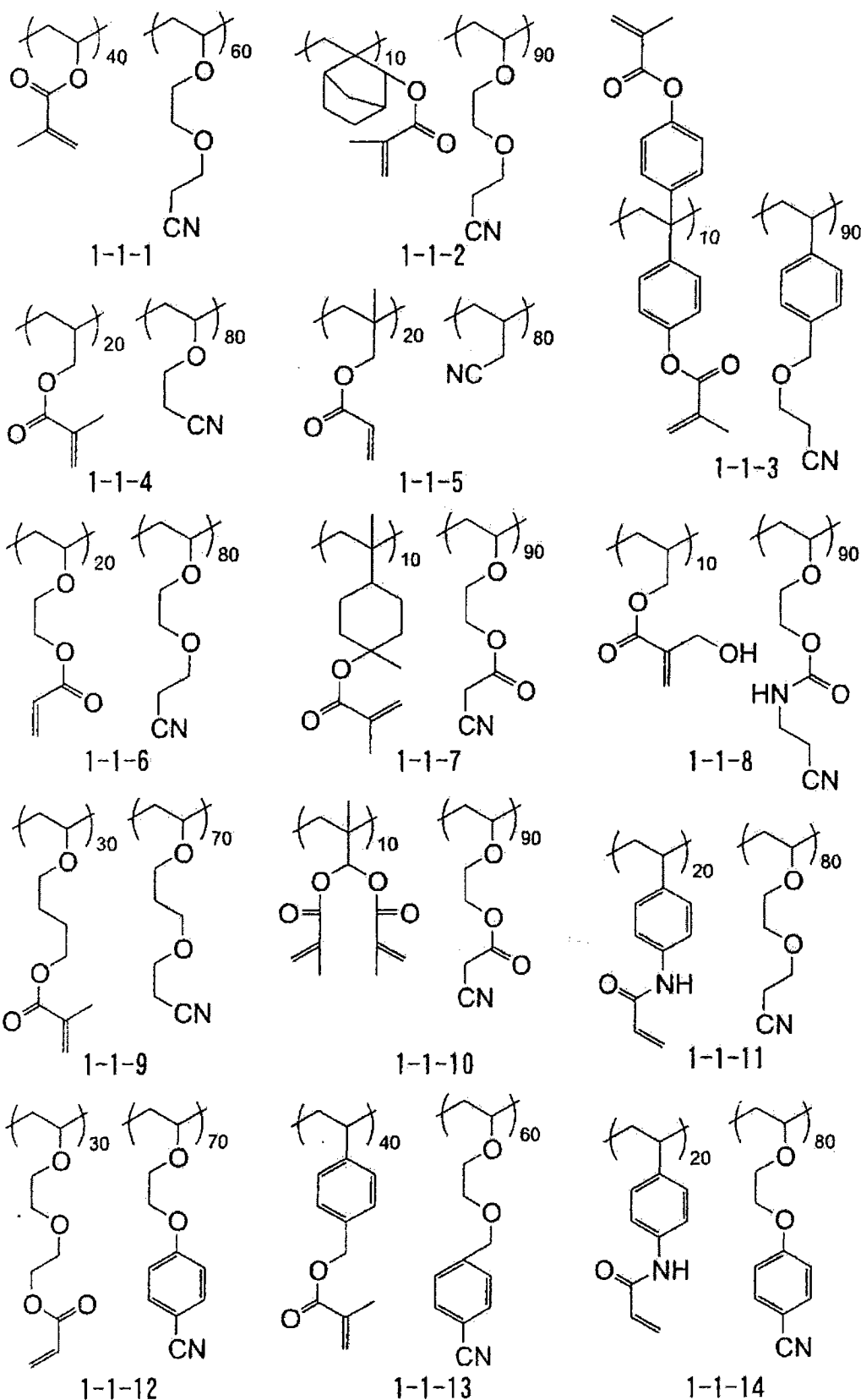
[0300] 以下示出可在本发明中很好地使用的含氰基的聚合性聚合物的具体例,但不限于于这些。

[0301] 其中,这些具体例的重均分子量均为 3000 ~ 100000 的范围。

[0302] [化 19]

[0303] 以 1-1) 的方式得到的聚合物

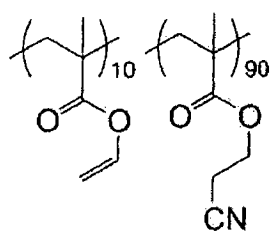
[0304]



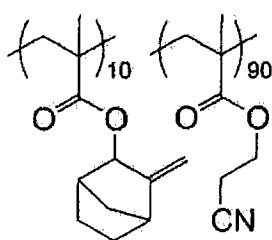
[0305] [化 20]

[0306] 以 1-2) 的方式得到的聚合物

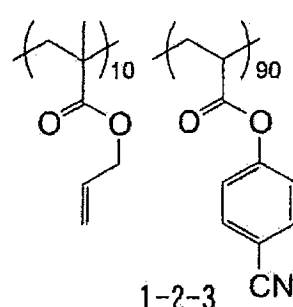
[0307]



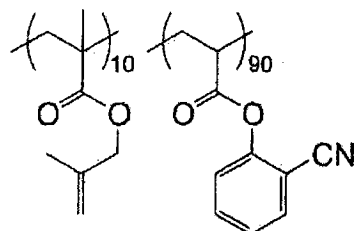
1-2-1



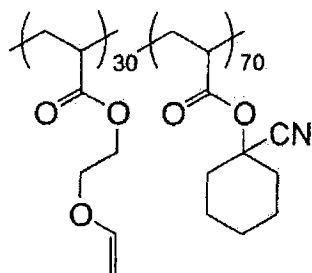
1-2-2



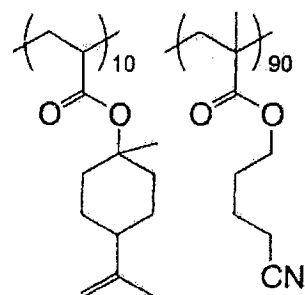
1-2-3



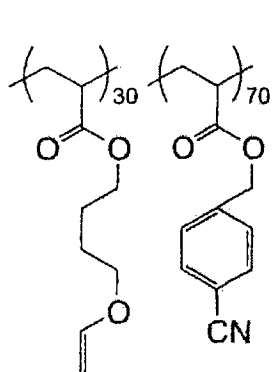
1-2-4



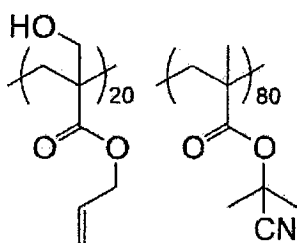
1-2-5



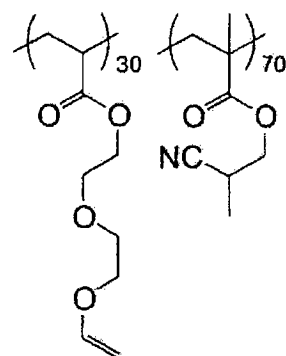
1-2-6



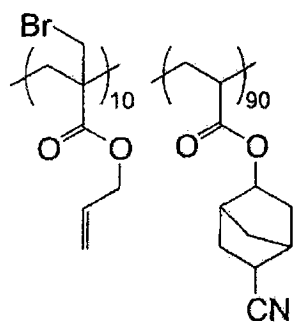
1-2-7



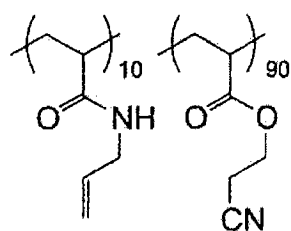
1-2-8



1-2-9



1-2-10

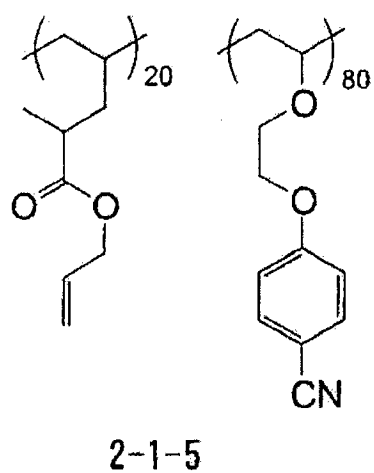
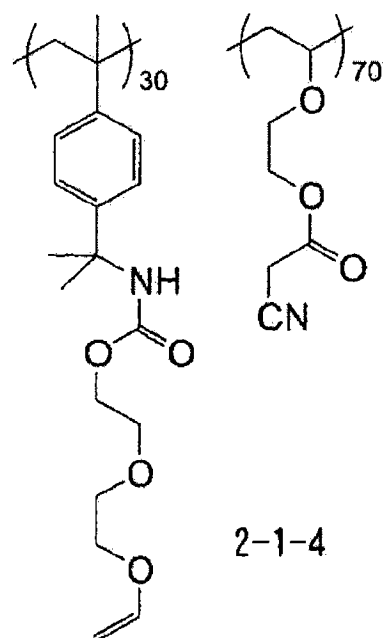
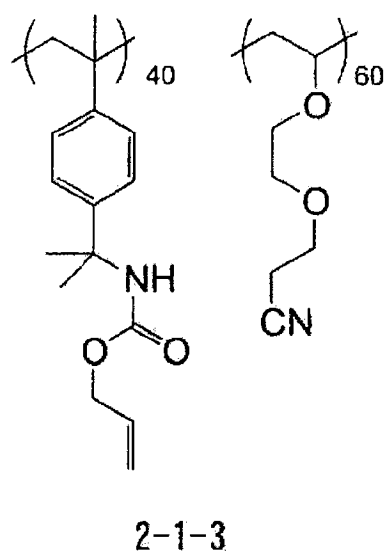
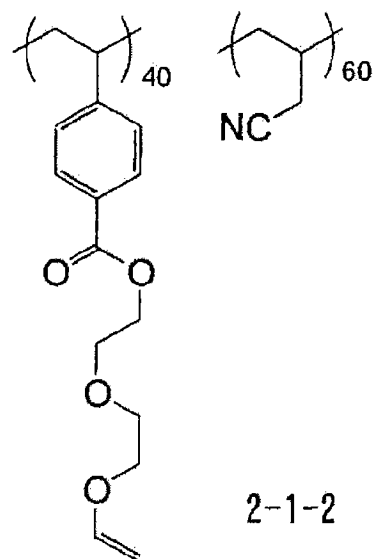
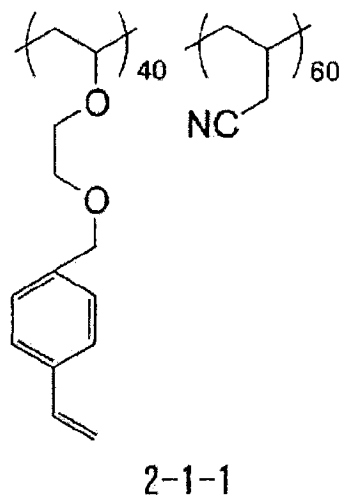


1-2-11

[0308] [化 21]

[0309] 以 2-1) 的方式得到的聚合物

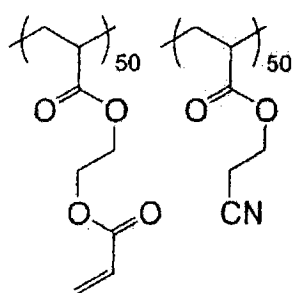
[0310]



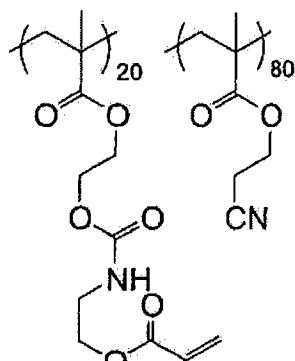
[0311] [化 22]

[0312] 以 2-2) 的方式得到的聚合物

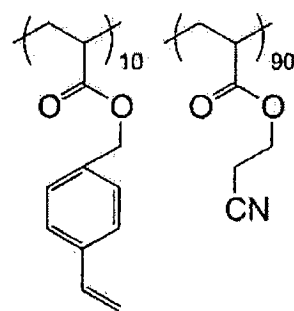
[0313]



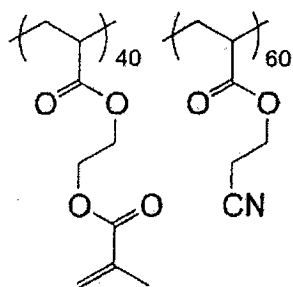
2-2-1



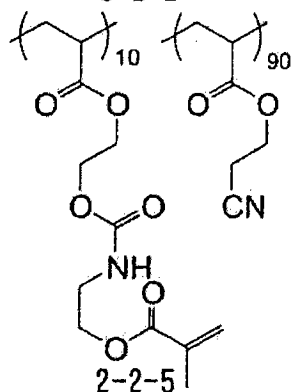
2-2-2



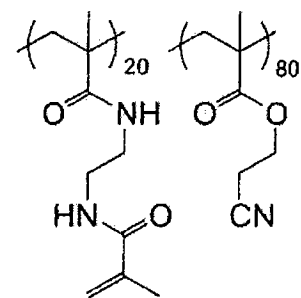
2-2-3



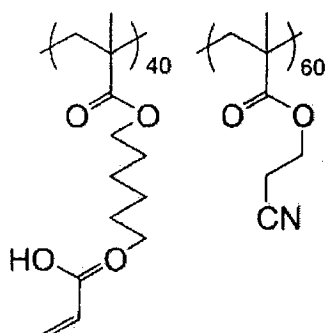
2-2-4



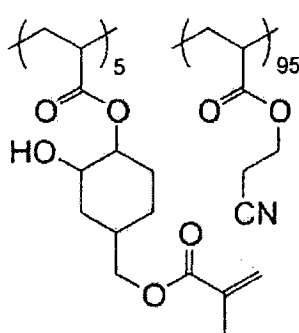
2-2-5



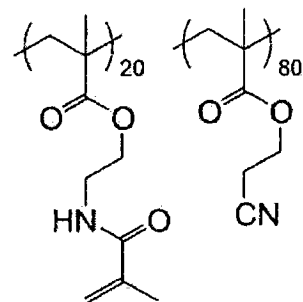
2-2-6



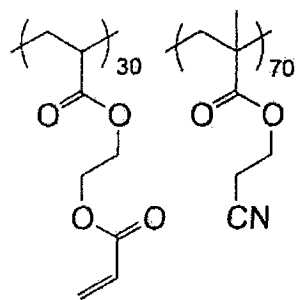
2-2-7



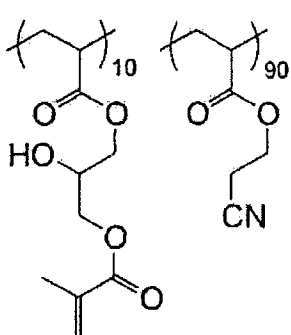
2-2-8



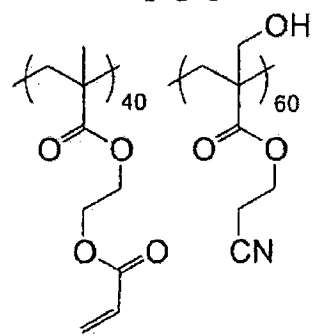
2-2-9



2-2-10



2-2-11

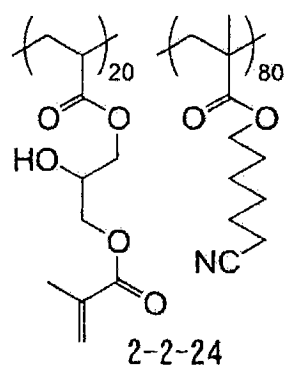
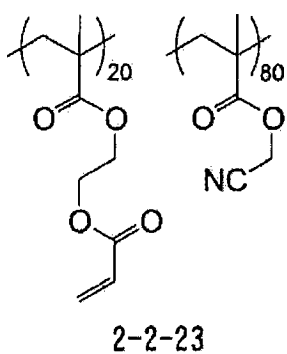
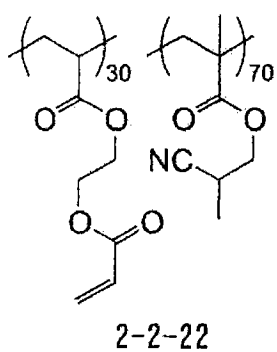
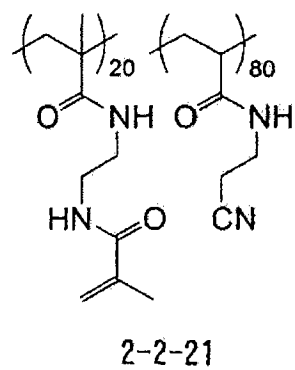
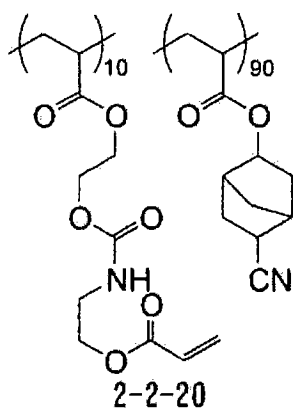
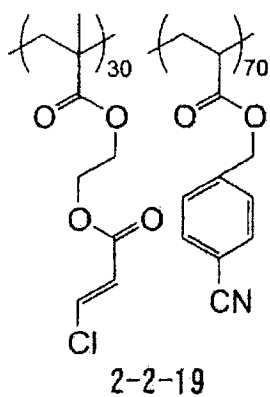
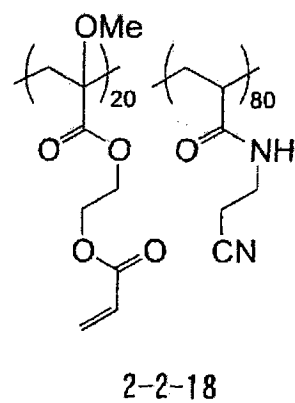
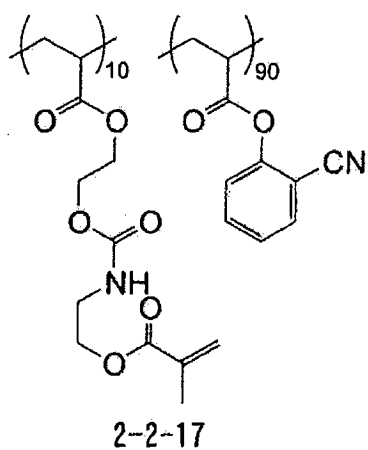
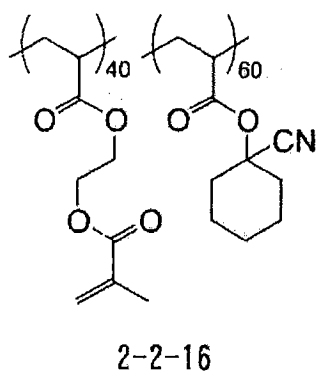
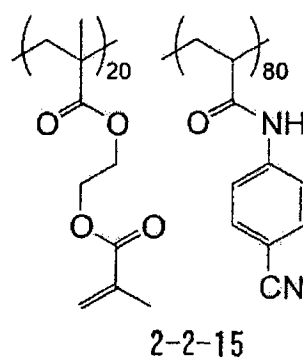
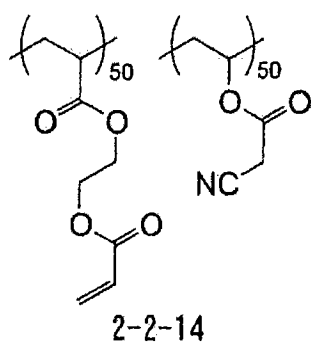
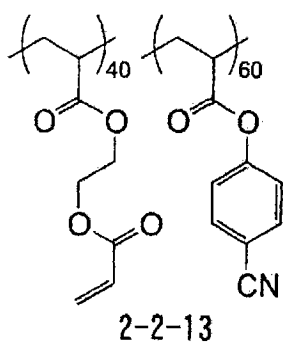


2-2-12

[0314] [化 23]

[0315] 以 2-2) 的方式得到的聚合物

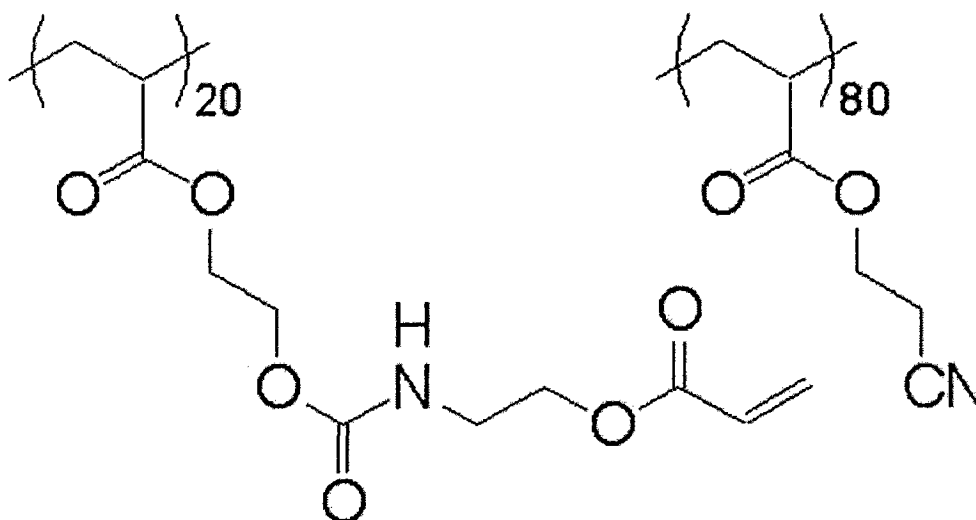
[0316]



[0317] [化 24]

[0318] 以 2-2) 的方式得到的聚合物

[0319]



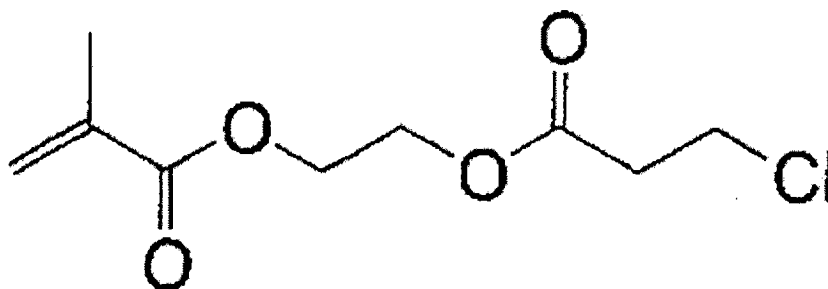
2-2-25

[0320] 在此,例如所述具体例的化合物 2-2-11 可以通过如下过程合成,即:使丙烯酸和丙烯酸 2-氰基乙基酯溶解于例如 N-甲基吡咯烷酮,作为聚合引发剂,例如使用偶氮二异丁腈 (AIBN),进行自由基聚合,然后对缩水甘油基甲基丙烯酸酯,使用像苄基三乙基氯化铵之类的催化剂,在添加了像叔丁基氢醌之类的聚合抑制剂的状态下,进行加成反应。

[0321] 另外,例如所述具体例的化合物 2-2-19 可以通过如下所述的过程合成,即:使以下的单体和丙烯酸对氰基苄基酯溶解于 N,N-二甲基丙烯酰胺之类的溶剂中,使用偶氮异丁酸二甲酯之类的聚合引发剂进行自由基聚合,然后使用三乙胺之类的碱进行脱盐酸。

[0322] [化 25]

[0323]



[0324] 这些聚合性聚合物除了与聚合性基的相互作用性基以外,在满足本申请发明的聚合性聚合物的吸水率的范围内,也可以具有极性基。通过具有极性基,在利用后述的工序形成金属膜之后,在设置保护层时,可以提高聚合性聚合物层与保护层的粘附力。

[0325] 可在本发明中使用的聚合性聚合物例如在添加到 pH12 的碱性溶液中进行 1 小时搅拌时的聚合性基部位的分解为 50% 以下的情况下,可以利用高碱性溶液进行洗涤。

[0326] 作为可在本发明中使用的所述反应性化合物的分子量 (Mw),优选为 1000 以上、30 万以下,更优选为 2000 以上、20 万以下,进而优选为 3000 以上、10 万以下。

[0327] 在形成了导电性物质吸附性树脂前体层且在被赋予能量之前的状态下,优选在该前体层形成用涂布液组合物中的反应性化合物为 2 质量%~50 质量%。

[0328] 另外,在涂布、干燥从而形成导电性物质吸附性树脂前体层的情况下,该前体层中的这些反应性化合物以固体成分换算优选含有 50 重量%以上,更优选 60 重量%以上,进而

优选 70 重量%以上。在形成的该前体层中的反应性化合物的含有量不到 50 重量%的情况下,相对活性点的反应收到破坏,可能不能充分地得到本发明的效果。

[0329] 另外,只要不破坏本发明的效果,在导电性物质吸附性树脂前体层 3 中,除了上述反应性化合物以外,可以根据目的含有例如聚合抑制剂、用于改良膜性的粘合剂、增塑剂、表面活性剂、粘度调整剂等各种化合物。

[0330] 作为可根据需要在导电性物质吸附性树脂前体层 3 中添加的聚合抑制剂,可以举出氢醌、二叔丁基氢醌、2,5-双(1,1,3,3-四甲基丁基)氢醌等氢醌类,p-甲氧基苯酚、苯酚等酚类,苯醌类,TEMPO(2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物自由基(free radical))、4-羟基 TEMPO 等自由基类,吩噻嗪类,N-亚硝基苯基羟胺、其铝盐等亚硝基胺类,儿茶酚类。

[0331] 另外,在导电性物质吸附性树脂前体层 3 中,为了促进相邻设置的粘附辅助层 2 的固化,也可以根据需要添加固化剂及/或固化促进剂。

[0332] 例如作为在粘附辅助层中含有环氧化合物时的固化剂及/或固化促进剂,如果为加聚型,则可以举出脂肪族聚胺、脂环族聚胺、芳香族聚胺、聚酰胺、酸酐、苯酚、苯酚酚醛清漆、聚硫醇、具有 2 个以上活性氢的化合物等,作为催化剂型,可以举出脂肪族叔胺、芳香族叔胺、咪唑化合物、路易斯酸配位化合物等。

[0333] 另外,作为利用热、光、潮气、压力、酸、碱等引发固化的固化剂、固化促进剂,可以举出二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、二乙基氨基丙胺、聚酰胺胺、二胺化物(メンセンジアミン,menzene diamine)、异佛尔酮二胺、N-氨基乙基哌嗪、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧螺(5,5)十一烷加合物、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、双(4-氨基环己基)甲烷、间苯二甲胺、二氨基二苯基甲烷、间苯二胺、二氨基二苯砜、双氰胺、己二酸二酰肼、邻苯二甲酸酐、四氢化苯二甲酸酐、六氢化苯二甲酸酐、甲基四氢化苯二甲酸酐、甲基六氢苯二甲酸酐、甲基降冰片烯二酸酐、十二碳基琥珀酸酐、六氯降冰片烯二酸酐、均苯四酸二酐、二苯甲酮四酸酐、乙二醇双(脱水偏苯三酸酯(anhydrotrimellitate))、甲基环己烯四羧酸酐、偏苯三酸酐、聚壬二酸酐、热塑性酚醛(phenol novolac)、二甲苯酚醛(xylene novolac)、双酚 A 酚醛清漆(novolac)、三苯基甲烷酚醛清漆、联苯基酚醛清漆、双环戊二烯热塑性酚醛、萘烯热塑性酚醛、聚硫醇、聚硫化物、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚-三-2-乙基己酸盐、苄基二甲胺、2-(二甲基氨基甲基)苯酚 2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑 2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苄基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、2,4-二氨基-6-(2-甲基咪唑基-(1))-乙基 S-三嗪、BF₃ 单乙基胺配位化合物、路易斯酸配位化合物、有机酸酰肼、二氨基顺丁烯二腈、三聚氰胺衍生物、咪唑衍生物、聚胺盐、胺酰亚胺化合物、芳香族重氮鎓盐、二烯丙基碘鎓盐、三烯丙基铊盐、三烯丙基硒鎓盐、酮亚胺化合物等。

[0334] 从溶液的涂布性、与基板或金属膜的粘附性等观点出发,这些固化剂及/或固化促进剂优选被添加至除去溶剂后剩余的不挥发成分的 0~50 重量%左右。另外,固化剂及/或固化促进剂也可以直接在粘附辅助层添加,在这种情况下,在粘附辅助层中添加的量与在由聚合性聚合物形成的层(导电性物质吸附性树脂层)中添加的总和量优选为上述范围内。

[0335] 进而,也可以添加增塑剂、橡胶成分(例如 CTBN)、阻燃剂(例如磷系阻燃剂)、稀释剂或触变化剂、颜料、消泡剂、流平剂、偶合剂等。这些添加剂不仅在导电性物质吸附性树

脂前体层 3 中添加,也可以根据需要在所述粘附辅助层 2 中添加。

[0336] 通过适当地混合这些在需要时使用的添加剂和所述反应性化合物,可以适当地设定向聚合性聚合物等反应性化合物赋予能量形成的聚合物层的物性,例如热膨胀系数、玻璃化转变温度、杨氏模量、泊松比、断裂应力、屈伏应力、热分解温度等。

[0337] 尤其对于形成的导电性物质吸附性树脂层而言,其断裂应力、屈伏应力、热分解温度越高越好,所以这些添加剂是有用的。形成的导电性物质吸附性树脂层可以利用热循环试验或热经时试验、再流平试验等测定热耐久性,例如关于热分解,如果在 200℃ 环境中暴露 1 小时时的重量减少为 20% 以下,则可以评价为具有充分的热耐久性。为了实现这样的热物性,可以适当地使用上述添加剂。

[0338] 导电性物质吸附性树脂前体层 3 与在向所述粘附辅助层 2 或树脂薄膜层 1 赋予能量时发生的活性点产生化学键进而粘附,形成导电性物质吸附性树脂层 4,而金属离子或金属微粒可以在赋予能量之前,预先使其被在导电性物质吸附性树脂前体层中含有的化合物的金属吸附性官能团吸附,也可以赋予能量,使其被在与所述粘附辅助层 2 或树脂薄膜层 1 之间形成化学键进而粘附而成的化合物的金属吸附性官能团吸附。

[0339] 作为导电性物质吸附性树脂前体层的厚度,优选为 0.05 ~ 5 μm 左右,进而优选为 0.1 ~ 3 μm,更优选为 0.2 ~ 2 μm。在该范围内,通过形成导电性物质吸附性树脂前体层,在利用后工序能量赋予后形成导电性物质吸附性树脂层时,可以得到充分的粘附强度,进而形成的被膜的强度也被维持在优选范围。

[0340] 作为导电性物质吸附性树脂前体层 3 的形成方法,可以与所述粘附辅助层 2 同样地利用涂布、转印、印刷等方法形成。另外,在利用涂布设置导电性物质吸附性树脂前体层的情况下,可以同时重层涂布粘附辅助层 2 与导电性物质吸附性树脂前体层 3,也可以在形成粘附辅助层 2 后,依次涂布形成。在同样地利用转印形成的情况下,也可以在临时支撑体上制作导电性物质吸附性树脂前体层 3、粘附辅助层 2 的 2 层构成的转印薄膜,利用层叠法一起转印。作为涂布的方法,可以在形成所述粘附辅助层 2 之后,使用所述的普通的方法。

[0341] 作为可以在导电性物质吸附性树脂前体层 3 的涂布中使用的溶剂,只要能够溶解使用的化合物,则没有特别限制,可以举出水或有机溶剂,另外,也可以在溶剂中进一步添加表面活性剂。

[0342] 作为溶剂,具体而言,例如优选水、甲醇、乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、异丙醇等醇系溶剂,乙酸之类的酸,丙酮、甲基乙基甲酮、环己酮等酮系溶剂,四氢呋喃、乙二醇一甲基醚、乙二醇一丁醚、乙二醇一乙基醚等醚系溶剂,乙腈、丙腈等腈系溶剂。进而,还优选甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲替乙酰胺、N,N-二甲替甲酰胺之类的酰胺系溶剂,乙二醇一甲基醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸甲基之类的酯系溶剂,乙酸溶纤剂、丙二醇一甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯类,溶纤剂、丁基溶纤剂等溶纤剂类,卡必醇、丁基卡必醇等卡必醇类,甲苯、二甲苯、苯、萘、己烷、环己烷等芳香族烃,除此以外,还可以使用二甲替甲酰胺、二甲替乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。

[0343] 在前体层中使用的反应性化合物为疏水性的化合物的情况下,优选酰胺系、酮系、腈系溶剂,具体而言,优选使用二甲替乙酰胺、甲基乙基甲酮、环己酮、乙腈、丙腈。

[0344] 另外,在涂布聚合物的组合物的情况下,从容易操作的点出发,优选沸点为 50 ~ 150℃ 的溶剂。

[0345] 此外,这些溶剂可以单一使用,也可以混合使用,为了保持树脂薄膜或粘附辅助层 2 的表面平滑,优选难以溶解树脂薄膜或粘附辅助层 2 的溶剂或难以提取在这些层中含有的活性种的溶剂的组合。

[0346] 作为在所述粘附辅助层 2 上涂布含有上述聚合性聚合物等的导电性物质吸附性树脂前体层 3 涂布液的情况下使用的溶剂的选择的目标,可以选择粘附辅助层的吸溶剂率为 5 ~ 25% 的溶剂。在此,吸溶剂率可以从将形成了粘附辅助层的基材浸渍于溶剂中,在 1000 分钟之后提起时的基材的重量的变化求得。

[0347] 另外,作为其他目标,也可以选择粘附辅助层的溶胀率为 10 ~ 45% 的溶剂。该溶胀率可以从将形成了粘附辅助层的基材浸渍于溶剂中,在 1000 分钟之后提起时的聚合引发层的厚度的变化求得。

[0348] 另外,从能够更精密地控制膜厚的点出发,优选将涂布液的粘度调整为 1 ~ 2000cps,更优选为 3 ~ 1000cps,进而优选 5 ~ 700cps。另外,在利用印刷形成的情况下,除了通常的凹版印刷以外,也可以利用喷墨法等方法印刷。在利用印刷法或喷墨法等方法在电绝缘膜上或粘附辅助层 2 上印刷的情况下,在后面的工序中,也可以不在不想作成导体的部分上印刷,从而进行制作。

[0349] 在本发明中,导电性物质吸附性树脂前体层 3 可以使其与在树脂薄膜层 1 或粘附辅助层 2 中发生的活性点进行某种相互作用从而使其粘附。作为该相互作用的例子,可以考虑分子间相互作用、离子键、化学键、互溶结构的形成等,其中,利用化学键时粘附强度高,所以优选。

[0350] 作为在树脂薄膜或粘附辅助层 2 中发生活性点的方法,可以考虑光、电磁波、电子射线、放射线等能量线照射或热能、压力能的赋予等。作为具体的例子,可以举出紫外光照射或红外线照射、等离子照射、X 射线照射、 α 射线照射、 γ 射线照射等。其中,作为使能量线照射或热能发生活性点的方法,紫外光等的照射可以利用简便的装置提供能量,所以优选。另外,即使不在树脂薄膜或粘附辅助层 2 中混合特别的活性种生成化合物,只要容易利用短波的紫外光或电子射线照射、等离子照射等提供高能量,均可以使活性点发生。

[0351] 另外,作为能量照射,可以从导电性物质吸附性树脂前体层的一侧提供光之类的能量,也可以从相对的基板侧提供,另外,也可以像热能那样加热整体,但在使用像聚酰亚胺那样具有着色的树脂薄膜的情况下,在提供光能的情况下,优选从导电性物质吸附性树脂前体层的上部提供。在将导电性物质吸附性树脂前体层与粘附辅助层 2 形成重层而成的转印片材转印到树脂薄膜上从而形成这些层的情况下,可以在转印之后提供能量,也可以在转印之前提供能量,在转印之前赋予光能的情况下,可以从保护薄膜侧提供,也可以从支撑体侧提供。另外,作为提供的能量,可以适当地提供发生活性点并与导电性物质吸附性树脂前体层相互作用进而形成化学键的量。这样地进行,可以使其与粘附辅助层 2 或树脂薄膜粘附,而作为这样的例子,可以举出通过在粘附辅助层 2 中混合发生活性点的自由基引发剂,在导电性物质吸附性树脂前体层含有同时具有可自由基聚合的不饱和双键和可与导电性原材料相互作用的官能团的反应性化合物,由此在照射能量时,在粘附辅助层 2 的表面发生自由基作为活性点,从而在导电性物质吸附性树脂前体层中含有的反应性化合物作为接枝形成化学键之类的例子。

[0352] 在利用热或光等辐射线的照射来进行能量赋予的情况下,作为热,可以使用利用

加热器、红外线的加热。另外,作为光源,例如包括汞灯、金属卤化物灯、氙灯、化学灯、碳弧灯、LED 等。作为放射线,包括电子射线、X 射线、离子束、远红外线等。另外,还可以使用 g 射线、i 射线、Deep-UV 光、高密度能量束(激光束)。

[0353] 另外,进而,为了不向不作成导电层的例如通路(via)之类的部分提供能量,也可以例如在光照射时通过加上掩模,从而不会任意地形成用于粘附导电性物质吸附性树脂前体层 3 与粘附辅助层 2 或树脂薄膜的键。相反,通过全面地赋予能量,也可以全面地形成导电性物质吸附性树脂层。

[0354] 此外,在此,在导电性物质吸附性树脂层的形成中,在作为反应性化合物,使用平均分子量 2 万以上、聚合度 200 聚体以上的聚合性聚合物的情况下,由于容易利用低能量的曝光使聚合进行,所以可以进一步抑制生成的聚合物的分解。

[0355] 此外,在赋予能量从而将导电性物质吸附性树脂前体层粘附于粘附辅助层 2 或树脂薄膜层 1 之后,可以进行除去不会促进粘附的未反应的在导电性物质吸附性树脂前体层中含有的化合物或不会与粘附辅助层 2 或树脂薄膜层 1 形成结合的导电性物质吸附性树脂反应物的工序(显影工序)。其通常在使导电性物质吸附性树脂前体溶解而不使树脂薄膜或粘附辅助层 2 溶解的溶剂中进行。具体而言,可以使用水、碱性显影液、有机溶剂系显影液等。作为该显影方法,大多采用在所述溶剂中溶解进而搅拌的方法或喷淋等压力洗涤等方法等。

[0356] 另外,在形成导电性物质吸附性树脂前体层、利用所述能量照射使其与粘附辅助层 2 或树脂薄膜粘附之后,利用上述方法除去多余的导电性物质吸附性树脂前体,为了进一步提高导电性物质吸附性树脂前体层与金属离子或金属微粒的吸附性,也可以并用等离子处理、紫外线处理等。

[0357] 另外,在将使用本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜制作的带金属层的树脂薄膜用于形成配线的情况下,可以进行在导电性物质吸附性树脂薄膜表面,开用于连接在需要时形成的金属层与树脂薄膜的里面侧的配线的孔的工序。

[0358] 开孔通常是钻孔加工,在进行微细加工时,也可以适用利用激光加工等打开通孔的方法。作为在开孔工序中使用的激光,也可以使用激发波长为从紫外光区域到红外光区域的任意波长。此外,在此,上述紫外光区域是指 50 ~ 400nm 的范围的波长区域,红外光区域是指 750nm ~ 1mm 的范围的波长区域。作为可使用的激光,可以举出紫外线激光、二氧化碳激光等。

[0359] 作为上述紫外线激光,发光波长区域通常为 180nm ~ 380nm,优选为 200nm ~ 380nm,更优选为 300nm ~ 380nm。作为用于得到紫外线激光的激光器的例子,可以举出 Ar、N₂、ArF、KrF、XeCL、XeF、He-Cd、He-Ne 等气体激光器;YAG、NdYAG、Nd 玻璃、青紫宝石等固体激光器;使用在有机溶剂中溶解的色素的染料激光器等。尤其优选可进行高输出能量激发且为长寿命、可低成本地维持激光装置的 YAG 激光器、NdYAG 激光器。作为紫外线区域的激发波长,可以很好地使用这些激光的高次谐波。激光高次谐波可以通过利用例如 YAG 激光器等激发 1.06 μm 的激光(基本波),使该激光通过在光程方向上以规定的间隔并列的 2 个非线性结晶(LBO 结晶),经过波长 0.53 μm 的 SHG 光,转换成波长 0.355 μm 的 THG 光(紫外线),由此获得。作为用于得到这样的高次谐波的装置,可以举出在特开平 11-342485 号公报等中公开的激光加工机。激光可以连续或断续地照射,以单脉冲断续地照射可以防止

发生裂缝,所以优选。

[0360] 单脉冲照射中的照射次数(发射数)通常为5~500次,优选为10~100次。如果照射次数增加,则加工时间变长,还存在容易发生裂缝的趋势。脉冲周期通常为3~8kHz,优选为4~5kHz。二氧化碳激光器为分子激光器,从电力转换成激光的效率为10%以上,激发波长为10.6 μm ,可以发生数十kW的大输出。通常具有20~40mJ左右的能量,以约 10^{-4} ~ 10^{-8} 秒钟左右的短脉冲实施。在通路形成中必需的脉冲的发射数通常为约5~1000发射左右。形成的孔被作为穿通孔及盲孔(blind via hole)使用。

[0361] 孔的底部分的内径(d1)与孔的入口(表面)部分的内径(d0)的比率(孔径比:d1/d0 $\times$ 100[%])通常为40%以上,优选为50%以上,更优选为65%以上。另外,d0优选为10~250 μm 的范围,更优选为20~80 μm 的范围。该孔径比越大,则越难以发生绝缘层间的导通不良,可靠性更高。

[0362] 本发明中的开孔工序可以在树脂薄膜的状态下,也可以在形成粘附辅助层2之后,也可以在形成导电性物质吸附性树脂前体层之后,或者,在吸附后述的金属微粒或金属离子并形成导电性物质吸附树脂薄膜之后,也可以在形成金属导体层之后,进行。只要在树脂薄膜中进行开孔工序,在孔部,在后面的工序中,利用转印或涂布,形成粘附辅助层2、导电性物质吸附性树脂前体层3,由此可以在孔部带导电性物质,也可以在孔部设置粘附好的导体层。另一方面,在形成粘附辅助层2之后、形成导电性物质吸附性树脂前体层3之后或形成后述的种子层之后或形成金属导体层之后进行的情况下,可以在这种状态下在孔部加上镀层,但为了保证更好的粘附性,也可以另外与用于引入镀层的通常进行的调整处理或催化剂赋予处理组合。

[0363] 另外,在该开孔工序之后的工序中,也可以进行除去在孔部残存的污点(smear)的去污点(desmear)工序。这是根据需要利用干式及/或湿式法粗化通孔部的表面。作为干式粗化法,可以举出抛光、喷砂等机械研磨或等离子蚀刻等。另一方面,作为湿式粗化法,可以举出使用高锰酸盐、重铬酸盐、臭氧、过氧化氢/硫酸、硝酸等氧化剂或强碱或者树脂溶胀溶剂的方法等化学药品处理。去污点工序也可以在利用种子向绝缘膜进行非电解电镀并形成成为供电层的金属膜之后进行。在该工序中,包括溶胀工序、蚀刻工序、中和工序等。具有代表性的例子包括例如使用有机溶剂系的溶胀液的60℃、5分钟的溶胀工序、使用高锰酸钠系的蚀刻液的80℃、10分钟的蚀刻工序、使用硫酸计的中和液的40℃、5分钟的中和工序等。另外,在使用聚酰亚胺之类的树脂薄膜的情况下,也可以利用强碱液洗涤。

[0364] 在没有进行去污点的情况下,利用溶解或溶胀树脂薄膜的溶剂洗涤也是有效的。

[0365] 在本发明中,也可以在形成导电性物质吸附性树脂层之后或在形成导电性物质吸附性树脂之前的导电性物质吸附性树脂前体,根据需要,吸附金属离子或金属微粒或导电性微粒。

[0366] 在本发明的导电性物质吸附性树脂层上吸附金属离子或金属微粒或导电性微粒的情况下,可以以导电性物质吸附性树脂前体层的状态使其吸附,也可以向导电性物质吸附性树脂前体层赋予能量,使其与粘附辅助层2或树脂薄膜粘附,在形成导电性物质吸附性树脂层之后使其吸附。

[0367] 作为使其吸附的方法,在以导电性物质吸附性树脂前体层的状态使其吸附的情况下,可以使用在导电性物质吸附性树脂前体涂布液中使金属离子以盐的状态溶解或者使金

属微粒、金属盐、导电性微粒分散于导电性物质吸附性树脂前体涂布液中,向粘附辅助层 2 或树脂薄膜涂布的方法等,也可以在树脂薄膜或粘附辅助层上形成导电性物质吸附性树脂前体层,然后将每个树脂薄膜浸渍于金属离子溶液或金属微粒、金属盐、导电性微粒的分散液中,含浸金属离子或金属微粒、金属盐、导电性微粒等,由此进行吸附。

[0368] 在形成导电性物质吸附性树脂层之后使其吸附的情况下,可以将形成了导电性物质吸附性树脂层的树脂薄膜浸渍于金属离子溶液或金属微粒、金属盐、导电性微粒的分散液中,含浸金属离子或金属微粒、金属盐、导电性微粒等,由此使其吸附。另外,作为其他的方法,也可以利用离子注入等,直接将离子注入到膜中使其吸附。

[0369] 进而,为了使目标金属离子、金属微粒、导电性微粒吸附于导电性物质吸附性树脂层,也可以将曾经吸附的金属离子或预先存在的金属离子离子交换成别的金属离子或者使金属离子还原析出成为金属微粒。另外,也可以在金属微粒的表面形成使用非电解镀法或置换镀敷法使其他金属析出而成的复合金属微粒。进而,也可以使用使金属胶体或金属纳米粒子、导电性微粒相互作用,使其凝集析出的方法等。

[0370] 进而,也可以利用适当的溶剂使上述的金属盐、金属微粒、导电性微粒溶解或分散,将含有解离的金属离子或粒子的该溶液或分散液涂布于导电性物质吸附性树脂前体层上。

[0371] 另外,本发明的在导电性物质吸附性树脂层上吸附金属离子或金属微粒或导电性微粒的工序在使其与粘附辅助层 2 或树脂薄膜粘附形成导电性物质吸附性树脂层后使其吸附的情况下,也可以与除去不会促进粘附的未反应的导电性物质吸附性树脂前体或不能与粘附辅助层 2 或树脂薄膜形成结合的导电性物质吸附性树脂反应物的工序(显影工序)同时进行。在同时进行的情况下,除去不会促进粘附的未反应的导电性物质吸附性树脂前体或不能与粘附辅助层 2 或树脂薄膜形成结合的导电性物质吸附性树脂反应物可以通过在溶剂,具体而言,在水、碱性显影液、有机溶剂系显影液等中预先分散或溶解需要吸附的导电性微粒、金属微粒、金属离子、金属盐等,由此来进行。

[0372] 通过如上所述地使其与含有金属离子的溶液或分散有金属微粒或导电性微粒的溶液接触,金属离子可以与官能团吸附。从充分地进行这些吸附的观点出发,使其接触的溶液的金属离子浓度或者金属盐浓度优选为 0.01 ~ 50 质量%的范围,更优选为 0.1 ~ 30 质量%的范围。另外,作为接触时间,优选为 10 秒钟 ~ 24 小时左右,更优选为 1 分钟 ~ 180 分钟左右。

[0373] 进而,在本发明中,也可以为还原吸附的金属离子来使其吸附金属微粒的形式。在本工序中,作为用于还原在导电性物质吸附性树脂前体层中吸附或含浸而存在的金属盐或者金属离子从而将金属(微粒)膜成膜而使用的还原剂,只要具有还原使用的金属盐化合物并使金属析出的物性即可,则没有特别限制,例如可以举出次磷酸盐、四氢硼酸盐、肼等。

[0374] 这些还原剂可以根据与使用的金属盐、金属离子的关系适当地选择,例如作为供给金属离子、金属盐的金属盐水溶液使用硝酸银水溶液等的情况下,可以优选举出四氢硼酸钠,在使用二氯化钼水溶液的情况下,可以优选举出肼。作为上述还原剂的添加方法,例如可以举出向存在导电性物质吸附性树脂前体层的树脂薄膜层表面赋予金属离子或金属盐,然后利用水、有机溶剂或它们的混合液洗涤,除去多余的金属盐、金属离子,然后将具备该表面的树脂薄膜浸渍于离子交换水等水中,向其中添加还原剂的方法;在该树脂薄膜表

面上直接涂布或滴注规定浓度的还原剂水溶液的方法等。另外,作为还原剂的添加量,优选使用相对金属离子为等量以上的过剩量,更优选为 10 倍当量以上。

[0375] 该还原工序可以在所述导电性物质吸附性树脂前体中吸附金属盐、金属离子之后的工序中进行,也可以与后述的非电解镀工序同时进行。

[0376] 作为可在本工序中使用的金属离子、金属微粒、导电性微粒,只要与吸附性的官能团相互作用,则没有特别限制,可以任意地选择使用公知的金属离子、金属微粒、导电性微粒。例如可以优选举出 Au、Ag、Pt、Cu、Rh、Pd、Al、Cr 等的金属微粒, In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 、 TiO_2 、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SnO_2 、 Zn_2SnO_4 、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 等的氧化物半导体微粒,以及使用在其中掺杂了适合的杂质的材料的微粒, MgInO 、 CaGaO 等的尖晶石形化合物微粒, TiN 、 ZrN 、 HfN 等的导电性氮化物微粒, LaB 等的导电性硼化物微粒,另外,作为有机材料,还可以优选举出导电性高分子微粒或含有金属盐的高分子微粒等。

[0377] 使用金属微粒、导电性微粒时的粒径优选为 $0.1\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 的范围,进而优选为 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 的范围。如果粒径变得小于 0.1nm ,则微粒之间的表面连续地接触,反而形成凝集体,带来的吸附性存在降低的趋势。另外,如果大于 1000nm ,则由于与具有吸附能的官能团相互作用进而结合的接触面积变小,所以亲水性表面与粒子的粘附降低,导电性区域的强度存在劣化的趋势。

[0378] 在本工序中,作为金属盐,只要为了向导电性物质吸附性树脂层生成区域赋予而在适当的溶剂中溶解,进而解离成金属离子和碱(阴离子)即可,没有特别限制,可以举出 $\text{M}(\text{NO}_3)_n$ 、 MCl_n 、 $\text{M}_2/\text{n}(\text{SO}_4)$ 、 $\text{M}_3/\text{n}(\text{PO}_4)$ (M 表示 n 价的金属原子)等。作为金属离子,可以很好地使用上述的金属盐解离而成的金属离子。作为具体例,例如可以举出 Ag 离子、Cu 离子、Al 离子、Ni 离子、Co 离子、Fe 离子、Pd 离子、铬离子,作为导电膜,可以优选使用 Ag、Cu,作为磁性膜,可以优选使用 Co。

[0379] 在本发明中,进而,也可以在导电性物质吸附性树脂层中吸附金属离子、金属微粒或导电性微粒之后,根据需要,也可以加入洗涤而洗掉不能吸附的多余的金属离子、金属微粒或导电性微粒的工序。

[0380] 这样地进行形成的本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜例如可以在柔性印刷线路板用的带金属层的树脂薄膜的制作中使用,除此以外,也可以在离子交换膜、捕集特定的金属的金属捕集膜、将金属作为催化剂使用时的催化剂担持膜等金属的吸附、捕捉或者必需粘附性出色的金属层的形成的各种领域中利用。

[0381] 利用上述金属离子、金属微粒或导电性微粒的吸附,在导电性物质吸附性树脂层中析出的金属形成不规则碎片(fractal)状的微细结构体,由此可以进一步提高微粒层与导电性物质吸附性树脂层的粘附性。

[0382] 在导电性物质吸附性树脂层中存在的金属量在利用金属显微镜对基板断面拍摄照片时,在从导电性物质吸附性树脂层的最外表面到深 $0.5\mu\text{m}$ 的区域中所占的金属的比例为 $5 \sim 50$ 面积%,而且,导电性物质吸附性树脂层与金属界面的算术平均粗糙度 R_a (JIS B0633-2001) 为 $0.05\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 的情况下,可以显现更强的粘附力。

[0383] 以下对将本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜适用于作为其优选的应用领域的柔性印刷线路板用的带金属层的树脂薄膜的制作的情况进行说明。

[0384] (带金属层的树脂薄膜的制作)

[0385] 在制作柔性印刷线路板用的带金属层的树脂薄膜的情况下,从形成导线性出色的金属层(导电层)的观点出发,优选采取使金属吸附于导电性物质吸附性树脂薄膜中,将该金属作为基础,实施镀敷的手段。

[0386] 在对导电性物质吸附性树脂薄膜进行镀敷处理的情况下,在没有在该薄膜吸附金属、金属离子、或导电性微粒的情况下,只要在该导电性物质吸附性层吸附从金属、金属离子、或导电性微粒等中选择的成为非电解镀催化剂的物质,然后进行非电解镀处理即可。

[0387] 另外,也可以直接在该树脂薄膜的导电性物质吸附性层具有预先吸附了成为非电解镀催化剂的金属、金属离子、或导电性微粒的导电性物质吸附性树脂薄膜。

[0388] 此外,在导电性物质吸附性树脂薄膜预先吸附规定量以上的金属离子、金属微粒或导电性微粒且在其表面上形成由此具有充分的导电性的层的情况下,也可以在该导电性层中直接通电,实施电镀。

[0389] 在金属层的形成工序中,在导电性物质吸附性层吸附的非电解镀催化剂主要可以举出 0 价金属,可以举出 Pd、Ag、Cu、Ni、Al、Fe、Co 等。在本发明中,尤其从其操作性的良好、催化剂能的高度出发,优选 Pd、Ag。作为将 0 价金属固定于相互作用性区域的手法,例如可以使用为了与相互作用性区域中的上面的相互作用性基团相互作用而将调节了电荷的金属胶体适用于相互作用性区域的手法。通常,金属胶体可以通过在存在具有电荷的表面活性剂或具有电荷的保护剂的溶液中,还原金属离子来制作。金属胶体的电荷可以利用在此使用的表面活性剂或保护剂来调节,通过使这样地调节了电荷的金属胶体与导电性物质吸附性树脂前体层具有的相互作用性基团相互作用,可以在导电性物质吸附性树脂前体层上附着金属胶体(非电解镀催化剂)。

[0390] 进而,在本工序中使用的非电解镀催化剂前体只要是能够利用化学反应成为非电解镀催化剂的物质即可,可以没有特别限制地使用。主要可以使用在上述非电解镀催化剂中使用的 0 价金属的金属离子。只要解离成金属离子和碱(阴离子)即可,没有特别限制,可以举出 $M(NO_3)_n$ 、 MCl_n 、 $M_2/n(SO_4)$ 、 $M_3/n(PO_4)$ (M 表示 n 价的金属原子) 等。作为金属离子,可以很好地使用上述的金属盐解离而成的金属离子。作为具体例,例如可以举出 Ag 离子、Cu 离子、Al 离子、Ni 离子、Co 离子、Fe 离子、Pd 离子,从催化剂能的点出发,优选 Ag 离子、Pd 离子。

[0391] 作为非电解镀催化剂前体的金属离子利用还原反应成为作为非电解镀催化剂的 0 价金属。作为非电解镀催化剂前体的金属离子在向基板赋予之后,在向非电解镀浴中浸渍之前,可以使其另外利用还原反应变成 0 价金属,从而作为非电解镀催化剂,也可以直接以非电解镀催化剂前体的状态,在非电解镀浴中浸渍,利用非电解镀浴中的还原剂使其变成金属(非电解镀催化剂)。

[0392] 作为本发明的例子,为了向在树脂薄膜上固定的导电性物质吸附性树脂前体层引入镀层催化剂,在镀层催化剂液(例如硝酸银水溶液或锡-钨胶体溶液)中浸渍基板。作为非电解镀催化剂,可以举出钨、金、铂、银、铜、镍、钴、锡等金属粉末及/或它们的卤化物、氧化物、氢氧化物、硫化物、过氧化物、胺盐、硫酸盐、硝酸盐、有机酸盐、有机螯合化合物等。另外,也可以将它们吸附于各种无机成分上。作为此时的无机成分,除了胶体二氧化硅、碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、硫酸钡、钛酸钡、氧化硅、无定形二氧化硅、滑石、粘土、云母等已述的无机成分以外,只要是氧化铝、碳之类的微粉末即可,可以为任意无机成分。另外,作为此时

的微粉末的大小,平均粒径优选为 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

[0393] 所述导电性微粒或金属离子、金属盐、非电解镀催化剂、非电解镀催化剂前体可以只为 1 种,根据需要,也可以并用多种。另外,为了得到需要的导电性,也可以预先混合使用多种材料。

[0394] 进而在镀层催化剂液中浸渍之后,利用洗涤除去多余的镀层催化剂液。

[0395] 在向所述粘附辅助层赋予的种子层示出充分的导电性的情况下,可以直接进行电镀从而形成导体层,但如果只引入金属离子或非电解镀催化剂,则有时不能得到充分的导电性,在这种情况下,进一步利用非电解镀催化剂进行非电解镀。

[0396] 非电解镀是指作为镀层使用溶解了需要析出的金属离子的溶液,利用化学反应使金属析出的操作。非电解镀也可以在软蚀刻、酸洗涤之后进行。进而,也可以经历通常市售的催化剂(activator)、促进剂(accelerator)的工序。

[0397] 本工序中的非电解镀例如对在所述非电解镀催化剂等赋予工序中得到的赋予了非电解镀催化剂的基板进行水洗除去多余的非电解镀催化剂(金属),然后浸渍于非电解镀浴中进行。作为使用的非电解镀浴,可以使用通常已知的非电解镀浴。

[0398] 另外,在非电解镀催化剂前体在导电性物质吸附性树脂前体层上附着或浸渗的状态下,将赋予了非电解镀催化剂前体的基板浸渍于非电解镀浴的情况下,在对基板进行水洗除去多余的前体(金属盐等)之后,浸渍于非电解镀浴中。在这种情况下,在非电解镀浴中,进行前体的还原和与其接着进行的非电解镀。作为在此使用的非电解镀浴,与上述同样,可以使用通常已知的非电解镀浴。另外,也可以在对非电解镀催化剂前体进行还原成为非电解镀催化剂的基础上,浸渍于非电解镀浴中,这种情况下,也通过洗涤多余的非电解镀催化剂前体等来除去。

[0399] 作为一般的非电解镀浴的组成,主要含有 1. 镀敷用的金属离子、2. 还原剂、3. 使金属离子的稳定性提高的添加剂(稳定剂)。在该电镀浴中,除了这些,也可以含有电镀浴的稳定剂等公知的添加物。

[0400] 作为在非电解镀浴中使用的金属的种类,已知有银、铬、铜、锡、铅、镍、金、钯、铑,其中,从导电性的观点,特别优选银、铜、金、铬、镍。

[0401] 另外,还存在能够适合上述各金属的最适还原剂、添加物,优选的方式为并用它们。例如在铜的非电解镀的浴中,作为铜盐,含有 $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$,作为还原剂,含有 HCOH ,作为添加剂,含有铜离子的稳定剂即 EDTA 或罗谢尔盐等螯合剂。另外,可以在 CoNiP 的非电解镀中使用的电镀浴中,作为其金属盐,含有硫酸钴、硫酸镍,作为还原剂,含有次磷酸钠,作为配位剂,含有丙二酸钠、苹果酸钠、琥珀酸钠。另外,在钯的非电解镀浴中,作为金属离子,含有 $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$,作为还原剂,含有 NH_3 、 H_2NNH_2 ,作为稳定化剂,含有 EDTA。

[0402] 此外,还可以在這些电镀浴中根据需要添加上述最适还原剂或添加剂以外的成分。

[0403] 这样地进行形成的导电性膜(金属层)的膜厚可以利用电镀浴的金属盐或金属离子浓度、在电镀浴中的浸渍时间、或者、电镀浴的温度等控制,而从导电性的观点出发,优选 $0.1 \mu\text{m}$ 以上,更优选为 $3 \mu\text{m}$ 以上。另外,作为在电镀浴中的浸渍时间,优选为 1 分钟~3 小时左右,更优选为 1 分钟~1 小时左右。

[0404] 在制作在半添加法中使用的贴铜板的情况下,可以导通且可以成为没有缺陷的金

属膜的程度的 $3\mu\text{m}$ 以下的膜厚。

[0405] 另外,为了提高与形成电绝缘层的树脂的粘附而非电解镀利用铬或镍进行,为了使形成导体层的电镀为铜镀,利用非电解镀形成的第一金属与利用电镀形成的第二金属相同或不同。

[0406] 另外,在作成在减去法中使用的贴铜板的情况下,在非电解镀工序之后,为了提高金属层(导电性层)的厚度或膜质,也可以进行电镀工序。

[0407] 在电镀工序中,在所述非电解镀工序中的非电解镀之后,将利用该工序形成的金属膜(导电性膜)作为电极,进一步进行电镀。这样,将与树脂制支撑体的粘附性出色的金属膜作为基础,容易地在其上重新形成具有任意厚度的金属膜。通过附加该电镀工序,可以将金属膜形成为目的厚度,将利用本方式得到的导电性原材料适用于各种应用,所以优选。

[0408] 作为本方式中的电镀的方法,可以使用以往公知的方法。其中,作为在本工序的电镀中使用的金属,可以举出铜、铬、铅、镍、金、银、锡、锌等,从导电性的观点出发,优选铜、金、银,更优选铜。对于利用电镀得到的金属膜的膜厚而言,根据用途不同,可以通过调整在电镀浴中含有的金属浓度、浸渍时间、或者、电流密度等来控制。其中,从导电性的观点出发,在一般的电配线等中使用的情况下的膜厚优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $3\mu\text{m}$ 以上。另外,如上所述,本发明中的电镀工序除了将图案状的金属膜形成为对应目的的厚度以外,例如也可以为了能够通过进行电镀而在 IC 等的安装中应用等目的来进行。以该目的进行的镀敷相对利用铜等形成的导电性膜或金属图案表面,可以使用选自镍、钯、金、银、锡、软焊条、铯、铂、及它们的化合物中的材料进行。

[0409] 可以这样地进行得到带金属层的树脂薄膜。

[0410] 在将得到的带金属层的树脂薄膜用于 CCL 等的多层配线板的制作的情况下,只要进行为了连接形成的金属层(导电层=配线)与树脂薄膜的里面侧的配线而形成通孔部的工序以及在孔部形成导电性材料并保证与在里面侧存在的配线的连接的工序即可。该连接叠层的配线间的工序在(1)首先在树脂薄膜层 1 自身开通孔,然后在形成了孔的树脂薄膜层 1 表面形成粘附辅助层 2 及导电性物质吸附性树脂前体层 3 的情况下,通过进行所述非电解镀工序,可以与导电性物质吸附性层表面同时在孔的内部也进行镀敷,从而容易地形成连接多层间的配线。

[0411] 另一方面,在树脂薄膜层 1 的表面依次形成粘附辅助层 2、导电性物质吸附性树脂前体层 3、及金属层之后,形成通孔部的情况下,可以使用与另外使用只在孔部已存的贴铜板从而在穿通孔进行与镀敷相同的工序,实施非电解镀,从而形成连接。

[0412] 在这些任意一种情况下,也可以在非电解镀之后,进一步通过组合电镀,成为利用金属镀层在通孔部内部整体填充金属的状态,形成连接配线。

[0413] 另外,作为别的连接形成方法,也可以采用在孔部,利用印刷法或分配器法、喷墨法等,注入含有铜、银、金等金属元素的导电性微粒或金属纳米粒子、金属纳米糊剂、导电性粘结剂等,形成连接配线的方法。

[0414] 在形成该金属层或者进一步形成连接多层间的配线之后,也可以进行加热处理等。作为加热处理工序中的加热温度,优选为 100°C 以上,更优选为 130°C 以上,特别优选为 180°C 左右。进而,根据树脂不同,也可以在其玻璃化转变温度附近进行。加热温度如果考虑处理效率或电绝缘层的尺寸稳定性等,优选为 400°C 以下。另外,关于加热时间,优选为

10 分钟以上,更优选为 30 分钟~120 分钟左右。通过进行加热处理,在树脂薄膜或粘附辅助层 2、导电性物质吸附性层 4 使用热固性树脂的情况下,这些树脂的固化进行,可以进一步提高金属层的粘附性、剥离强度。

[0415] 在本发明的带金属层的树脂薄膜中,可以在树脂薄膜表面的必要区域全面形成金属层,利用公知的方法将该金属层形成图案,形成配线。

[0416] 例如,可以进行在带金属层的树脂薄膜的金属层表面上施加镀层抗蚀剂,使用减去处或半添加法形成配线图案的工序。

[0417] 减去处是指利用上述手法进行电镀从而作成的金属膜上,(1)涂布抗蚀剂层→(2)利用图案曝光、显影形成应剩下的导体的抗蚀剂图案→(3)通过蚀刻除去不需要的金属膜→(4)剥离抗蚀剂层形成金属图案的方法。作为在本方式中使用的金属膜的膜厚,优选为 5 μm 以上,更优选为 5~50 μm 的范围。

[0418] 半添加法是指在导电性物质吸附性树脂前体层上形成的金属膜上,(1)涂布抗蚀剂层→(2)利用图案曝光、显影形成应除去的导体的抗蚀剂图案→(3)利用镀敷,在抗蚀剂的非图案部形成金属膜→(4)使 DFR 剥离→(5)通过蚀刻除去不需要的金属膜的金属图案形成方法。是将最初形成的金属膜用作供电层,利用电镀在没有抗蚀剂的部分形成导电层的手法。作为镀敷手法,可以使用在所述中说明的非电解镀、电镀。另外,作为涂布抗蚀剂层的金属膜的膜厚,为了可以在短时间内完成蚀刻工序,优选 0.3~3 μm 左右。另外,也可以对形成的金属图案进一步进行电镀、非电解镀。

[0419] 以下对形成配线图案的方法进行详细说明。

[0420] (1) 抗蚀剂层形成工序

[0421] “对于抗蚀剂”

[0422] 作为使用的感光性抗蚀剂,可以使用光固化型的阴性抗蚀剂或利用曝光溶解的光溶解型的阳性抗蚀剂。作为感光性抗蚀剂,可以使用 1. 感光性干膜抗蚀剂 (DFR)、2. 液态抗蚀剂、3. ED(电沉积)抗蚀剂。它们分别具有特征,1. 感光性干膜抗蚀剂 (DFR) 可以以干式使用,操作简便。2. 液态抗蚀剂作为抗蚀剂可以成为薄的膜厚,可以制作析像度良好的图案。3. ED(电沉积)抗蚀剂作为抗蚀剂可以成为薄的膜厚,可以制作析像度良好的图案,对涂布面的凹凸的随动性良好,粘附性出色。使用的抗蚀剂只要适当地权衡这些特征进行适当地选择即可

[0423] “涂布方法”

[0424] 1. 感光性干膜

[0425] 感光性干膜通常具有夹在聚酯薄膜与聚乙烯薄膜之间的夹层结构,边用层压机剥离聚乙烯薄膜边用热辊压接。

[0426] 对于感光性干膜抗蚀剂的配方、制膜方法、叠层方法而言,在本申请申请人在前面提出的特愿 2005-103677 说明书、段落编号 (0192)~(0372) 中有详细记载,这些记载也适用于本发明。

[0427] 2. 液态抗蚀剂

[0428] 涂布方法包括喷涂、辊涂、帘涂、浸涂。在两面同时涂布时,从可以两面同时涂布的点出发,优选其中的辊涂、浸涂。

[0429] 对于液态抗蚀剂而言,在本申请申请人在前面提出的特愿 2005-188722 说明书、

段落编号 (0199) ~ (0219) 中有详细记载, 这些记载也适用于本发明。

[0430] 3. ED(电沉积)抗蚀剂

[0431] ED 抗蚀剂是使感光性抗蚀剂成为微细的粒子, 使其悬浮于水中成为胶体的物质, 粒子带电荷, 如果向导体层施加电压, 则在电泳时, 抗蚀剂在导体层上析出, 在导体上, 胶体相互结合成为膜状, 由此形成。

[0432] (2) 图案曝光工序

[0433] “曝光”

[0434] 使抗蚀剂膜在金属膜上部设置而成的基材与掩模薄膜或干板粘附, 利用使用的抗蚀剂的感光区域的光进行曝光。在使用薄膜的情况下, 利用真空的晒图架使其粘附, 进行曝光。关于曝光源, 如果图案宽度为 100 μm 左右, 则可以使用点光源。在形成图案宽度为 100 μm 以下的图案的情况下, 优选使用平行光源。另外, 近年来, 还出现了不使用掩模薄膜或干板, 而利用激光进行数字曝光, 来形成图案的方法。

[0435] “显影”

[0436] 如果为光固化型的阴性抗蚀剂, 则使用溶解未曝光部的物质, 另外, 如果为因曝光发生溶解的光溶解型的阳性抗蚀剂, 则使用溶解曝光部的物质, 但主要使用有机溶剂、碱性水溶液, 近年来, 从环境负荷的低减出发, 使用碱性水溶液。

[0437] (3) 利用镀敷在抗蚀剂的非图案部形成金属膜

[0438] 在形成所述图案之后, 可以将图案下部存在的金属膜或导电性膜 (例如利用非电解镀形成的膜) 作为供电电极, 进一步进行电镀。这样, 可以将与作为电绝缘性的树脂薄膜的粘附性出色的金属膜作为基础, 容易地在其上形成具有任意的厚度的金属膜。通过附加该工序, 可以将金属膜形成为目标厚度, 将利用本方式得到的导电性原材料适用于各种应用, 所以优选。

[0439] 作为本方式中的电镀的方法, 可以使用以往公知的方法。其中, 作为在本工序的电镀中使用的金属, 可以举出铜、铬、铅、镍、金、银、锡、锌等, 从导电性的观点出发, 优选铜、金、银, 更优选铜。

[0440] 另外, 利用电镀的导体层的形成越使抗蚀剂厚, 则变得越厚, 越使抗蚀剂薄, 则变得越薄。在利用电镀的导体层比抗蚀剂的厚度厚的情况下, 抗蚀剂变得难以剥离, 而且与相邻的线之间堵塞, 故不优选。

[0441] (4) 抗蚀剂剥离工序

[0442] “剥离工序”

[0443] 在进行电镀进而完成金属 (导电性) 图案之后, 不要不需要的镀敷抗蚀剂, 因此必需进行将其剥离的工序。剥离可以喷射剥离液来进行。剥离液根据抗蚀剂的种类不同而不同, 通常利用喷射抹上使抗蚀剂溶胀的溶剂或溶液, 使抗蚀剂溶胀从而剥离。

[0444] (5) 蚀刻工序

[0445] “蚀刻”

[0446] 蚀刻是用于通过化学地溶解除去不需要的供电层来显现导体图案间的绝缘性并完成导体图案的工序。蚀刻工序主要利用水平传送带 (conveyor) 装置从上下喷射蚀刻液来进行。作为蚀刻液, 利用氧化性的水溶液氧化、溶解金属层。作为蚀刻液使用的物质包括氯化铁液、氯化铜液、碱蚀刻剂 (etchant)。由于还可以利用碱剥离抗蚀剂, 所以主要使用氯

化铁液、氯化铜液。

[0447] 在本发明的方法中,由于基板界面没有被凹凸化,所以基板界面附近的导电性成分的除去性良好,除此以外,向基材上导入金属膜的导电性物质吸附性树脂前体层利用高分子链的末端与粘附辅助层 2 或电绝缘层结合,所以具有运动性的非常高结构,所以在该蚀刻工序中,蚀刻液可以容易地在接枝聚合物层中扩散,由于基材与金属层的界面部中的金属成分的除去性出色,所以形成清晰度出色的图案成为可能。

[0448] 在本发明中,在配线图案形成之后,也可以进行使在非配线部分残存的导电性物质吸附性树脂层钝化的工序。通过进行钝化,可以容易地除去镀层种子的金属,也可以防止离子迁移 (migration) 等故障。作为钝化的方法,可以采取使成为导电性物质吸附性树脂前体层的种的离子化合物相互作用,形成不溶的盐的方法;将能够与镀层催化剂相互作用的官能团化学地改性成别的绝缘性的基团的方法等。进而,为了提高与到达上层的电绝缘层或焊料抗蚀剂的层的粘附性,也可以改性成能够与这些层形成化学键的官能团。

[0449] 在配线图案形成之后,也可以进一步加入除去在非配线部分残存的导电性物质吸附性树脂前体层的工序。作为除去的方法,也可以使用例如在粗面化处理中使用的去污点工序。去污点工序已知有使用碱性高锰酸的方法。去污点工序也可以在利用种子对绝缘膜进行非电解镀并形成成为供电层的金属膜之后进行。在该工序中,包括溶胀工序、蚀刻工序、中和工序等。通过进行该处理,可以进一步提高与到达上层的电绝缘层或焊料抗蚀剂的层的粘附性。另外,在配线形成时,由于没有粗面化,所以可以形成高精度的配线图案。

[0450] 另外,也可以在本发明中形成的导体图案上进行铜面处理。作为处理法,可以适用黑色氧化处理法、氧化铜还原法、铜粗面化法、粗面化非电解镀铜法等。通过进行这些方法,可以提高与到达上层的电绝缘层或焊料抗蚀剂的层的粘附性。另外,有时还可以为了防止金属导体部的氧化而进行防锈处理。

[0451] 进而,在图案形成之后,通过再次回到电绝缘层形成工序,可以作成多层基板。另外,在为最外层的情况下,可以进行保护膜的形成或焊料抗蚀剂膜的形成工序精加工镀敷(例如镍-金镀敷、焊料涂布等),从而制造基板。

[0452] 如上所述,通过利用本发明的方法制作柔性印刷电路板,可以容易地形成具有出色的特性的可形成微细的配线图案的印刷线路板。使用利用本发明的制造方法得到的带金属层的树脂薄膜等的导线性材料,利用例如公知的蚀刻处理等来形成以往技术难以实现的 20 微米以下的微细且粘附强度高的铜配线成为可能。

[0453] 以下举出实施例,具体说明本发明,但本发明不被这些所限定。

[0454] 实施例 1

[0455] (具有聚合引发基的聚合物 P1 的合成)

[0456] 在 300ml 的三口烧瓶中加入丙二醇一甲基醚 (MFG) 30g, 加热至 75 度。在其中,用 2.5 小时滴注 [2-(丙烯酰氧基)乙基](4-苯甲酰基苄基)二甲基溴化铵([2-(Acryloyloxy)ethyl](4-benzoylbenzyl)dimethyl ammonium bromide) 8.1g、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯 (Hydroxyethylmethacrylate) 9.9g、异丙基甲基丙烯酸酯 (isopropylmethacrylate) 3.5g、二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯) 0.43g 和 MF G 30g 的溶液。然后,将反应温度提高到 80℃,使其进一步反应 2 小时,得到具有聚合引发基的聚合物 P1。

[0457] (含有引发剂的粘附辅助层 2 的形成)

[0458] 在乙基二乙二醇乙酸酯 20 份、溶剂石脑油 20 份中搅拌双酚 A 型环氧树脂 (环氧当量 185、油化壳环氧 (株) 制 Epikote828) 20 质量份 (以下配合量均用质量份表示)、甲酚酚醛清漆型环氧树脂 (环氧当量 215、大日本油墨化学工业 (株) 制 EPICLON N-673) 45 份、苯酚酚醛清漆树脂 (酚性羟基当量 105、大日本油墨化学工业 (株) 制 phenolite) 30 份,并同时使其加热溶解,在冷却至室温之后,向其中添加包括所述 Epikote828 和双酚 S 的苯氧树脂的环己酮清漆 (油化壳环氧 (株) 制 YL6747H30、不挥发成份 30 质量%、重均分子量 47000) 30 份和 2- 苯基 -4,5- 双 (羟甲基) 咪唑 0.8 份、进而,微粉碎二氧化硅 2 份、硅系消泡剂 0.5 份,进一步在该混合物中添加 10 份具有所述聚合引发基的聚合物 P1,进一步加入甲基乙基甲酮,使得整体的不挥发性固体成分成为 20 重量%,制作粘附辅助层 2 形成用涂布液。

[0459] 作为成为支撑体的树脂薄膜 (聚酰亚胺薄膜),使用 Kapton150EN (东丽杜邦制) 而在其两面,利用模头涂布法连续涂布上述粘附辅助层 2 形成用涂布液,使得干燥时的固体成分的厚度成为 $3\mu\text{m}$,然后以 140°C 干燥 30 分钟,形成粘附辅助层 2。

[0460] (导电性物质吸附性树脂前体 P2 的合成)

[0461] 在设置了冷却管的 1L 的三口烧瓶中加入聚丙烯酸 (平均分子量 25000、和光纯药工业) 60g 和氢醌 (和光纯药工业) 1.38g (0.0125mol),加入 N, N- 二甲替乙酰胺 (DMAc、和光纯药工业) 700g,在室温下搅拌,成为均一的溶液。边搅拌该溶液,边滴注 2- 甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯 (Karenz MOI、昭和电工) 64.6g。接着,滴注悬浮于 DMAc 30g 的二月桂酸二正丁基锡 (东京化成工业) 0.79g。边搅拌边用 65°C 的水浴加热。5 小时后停止加热,自然冷却至室温。

[0462] 在烧杯中取反应液 300g,利用冰浴冷却至 5°C 。边搅拌该反应液,边用约 1 小时滴注 4 当量的氢氧化钠水溶液 41.2ml。滴注中的反应溶液的温度为 $5\sim 11^{\circ}\text{C}$ 。在滴下后在室温下搅拌反应液 10 分钟,利用抽滤除去固体成分,得到褐色的溶液。用乙酸乙酯 3 升再沈该溶液,滤取析出的固体。用丙酮 3 升经整夜使该固体成为料浆。分别过滤固体后,另外相对聚合物 1g,在水 2g 与乙腈 1g 的混合溶剂中溶解,使该溶液通过离子交换树脂柱,完全地去除离子,进行 10 小时真空干燥,得到浅褐色的粉末 P2。在将该聚合物 1g 溶解于水 3g 和乙腈 3g 的混合溶剂中时的 pH 为 5.53,粘度为 4.54cps。(粘度利用东机产业公司制 RE80 型粘度计在 28°C 下测定,使用劳特 (ローター) 30XR14)。另外,利用 G PC 的分子量为 30,000。

[0463] 接着,作为导电性物质吸附性树脂前体层形成用的液体,制作下述组成的吸附性树脂前体层形成用液,在所述粘附辅助层 2 上,利用模头涂布法在两面涂布,使得厚度成为 1.5 微米,然后利用 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 进行干燥,形成导电性物质吸附性树脂前体层。

[0464] (吸附性树脂前体层形成用液态组合物 2)

[0465] • 导电性物质吸附性树脂前体 P2 3.1g

[0466] • 水 24.6g

[0467] • 1- 甲氧基 -2- 丙醇 12.3g

[0468] 在粘附辅助层 2 上形成所述吸附性树脂前体层之后,作为从吸附性树脂前体层的一侧发生活性点并使其粘附的能量,使用曝光机:紫外线照射装置 (U VX-02516S1LP01、牛

尾电机公司制),在室温下,利用波长 254nm 的紫外光进行 1 分钟曝光。在全面曝光后,用离子交换水充分洗涤、除去未能与粘附辅助层 2 相互作用的不需要的导电性物质吸附性树脂前体反应物,得到在树脂薄膜层 1 基材表面具备导电性物质吸附性层 4 的实施例 1 的导电性物质吸附性树脂薄膜。

[0469] 实施例 2

[0470] 在实施例 1 中,作为树脂薄膜的聚酰亚胺薄膜,使用在其中预先利用钻孔开孔径 200 μm 的孔的薄膜作为树脂制支撑体 1,除此以外,进行与实施例 1 相同的操作,作成实施例 2 的导电性物质吸附性树脂薄膜。

[0471] 实施例 3

[0472] 在实施例 2 中,使在导电性物质吸附性前体层的形成中使用的吸附性树脂前体层形成用液态组合物 2 成为下述组成 3,除此以外,进行与实施例 2 相同的操作,作成实施例 3 的导电性物质吸附性树脂薄膜。

[0473] 由于该吸附性树脂前体层形成用液态组合物 3 含有硝酸银,所以利用该组合物 3 形成的导电性物质吸附性层成为预先吸附了导电性物质的状态。

[0474] (吸附性树脂前体层形成用液态组合物 3)

[0475] • 导电性物质吸附性树脂前体 P2 3.1g

[0476] • 水 24.6g

[0477] • 1- 甲氧基 -2- 丙醇 12.3g

[0478] • 硝酸银 0.04g

[0479] (导电性物质的吸附及吸附量的测定)

[0480] - 导电性物质的吸附处理 -

[0481] 将在实施例 1、2 中制作的导电性物质吸附性薄膜浸渍于硝酸银(和光纯药制)0.1 质量%的水溶液中 15 分钟,然后用蒸馏水洗涤,使银吸附于导电性物质吸附性层。

[0482] - 导电性物质吸附量的测定 -

[0483] 对于利用所述处理使银吸附的实施例 1、2 的导电性物质吸附性树脂薄膜以及预先吸附作为导电性物质的银而成的实施例 3 的导电性物质吸附性树脂薄膜而言,利用以下所示的方法测定银的吸附量,结果,实施例 1 为 170mg/m²,实施例 2 为 160mg/m²,实施例 3 为 180mg/m²,均可确认吸附了充分的量的银(导电性物质)。

[0484] 银吸附量的测定方法:制作吸附了规定量的银的样品,作成相对荧光 X 射线的银的强度的校正曲线,进行各样品的荧光 X 射线测定,由此进行测定。

[0485] 比较例 1

[0486] 在实施例 1 中,将导电性物质吸附性树脂前体层 3 形成在粘附辅助层 2 上,除此以外,进行与实施例 1 相同的操作,在树脂薄膜层 1 表面只形成粘附辅助层 2,进行利用曝光的能量赋予、利用离子交换水的充分的洗涤,得到比较例 1 的树脂薄膜层叠体。

[0487] 然后,与实施例 1 同样地进行,在硝酸银(和光纯药制)0.1 质量%的水溶液中进行 15 分钟浸渍,然后用蒸馏水洗涤,使银吸附,测定吸附量,结果为 1mg/m² 以下,可确认没有吸附充分的金属。认为,这是由于没有形成导电性物质吸附性树脂层而在表面几乎不存在金属吸附位点。

[0488] 比较例 2

[0489] 在实施例 1 中,在将导电性物质吸附性树脂前体层 3 形成于粘附辅助层 2 上之后,作为从导电性物质吸附性树脂前体层的一侧发生活性点并使其粘附的能量,没有照射波长 254nm 的紫外光,除此以外,进行与实施例 1 相同的操作,得到比较例 2 的树脂薄膜层叠体。

[0490] 然后,与实施例 1 同样地进行,在硝酸银(和光纯药制)0.1 质量%的水溶液中进行 15 分钟的浸渍之后,用蒸馏水洗涤,使银吸附,测定吸附量,结果为 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下,没有确认充分的金属吸附。

[0491] 将上述结果示于表 1。

[0492] [表 1]

[0493]

	银吸附量	导电性物质吸附性
实施例 1	$170\text{mg}/\text{m}^2$	A
实施例 2	$160\text{mg}/\text{m}^2$	A
实施例 3	$180\text{mg}/\text{m}^2$	A
比较例 1	$1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下	B
比较例 2	$1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下	B

[0494] 从表 1 可知,本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜为树脂层的层叠体,同时导电性物质的吸附能高,可以吸附、固定化充分的量的导电性物质。表 1 的导电性物质吸附性在银吸附量为 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上时用 A 表示,在不到 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 时用 B 表示。

[0495] 接着,举出实施例,对利用所述本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜的带金属层的树脂薄膜的制作方法进行说明。

[0496] 实施例 4

[0497] 将在实施例 1 制作的导电性物质吸附性树脂薄膜浸渍于硝酸银(和光纯药制)0.1 质量%的水溶液 10 分钟,然后用蒸馏水洗涤。然后,在下述组成的非电解镀浴中进行 10 分钟浸渍,形成非电解镀铜层。非电解镀层的厚度均为 $1.5\mu\text{m}$ 。

[0498] <非电解镀浴成分>

[0499] • 硫酸铜 0.35g
[0500] • 酒石酸 NaK 1.75g
[0501] • 氢氧化钠 0.75g
[0502] • 甲醛 0.25g
[0503] • 水 47.8g

[0504] 进而,将所述非电解镀铜层作为供电层,在下述组成的电镀铜浴中,利用 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 的条件,进行 30 分钟的电镀。电镀处理后形成的铜的厚度为 $18\mu\text{m}$ 。

[0505] <电镀浴的组成>

[0506] • 硫酸铜 38g
[0507] • 硫酸 95g

[0508] • 盐酸 1mL

[0509] • 卡迫古立母 (カツパーグリーム) PCM (Meltex (株) 制) 3mL

[0510] • 水 500g

[0511] 对得到的形成了导体层的基板,进一步用 140℃进行 1 小时加热处理。

[0512] (带金属层的树脂薄膜的性能评价)

[0513] 利用以下方法对得到的实施例 4 及 5 的带金属层的树脂薄膜的性能进行评价。

[0514] 在该带金属层的树脂薄膜的金属层侧的表面层叠干蚀刻抗蚀剂薄膜,使其成为20 μm的厚度,使将抗蚀剂膜设置于金属层表面而成的树脂薄膜与掩模薄膜或干板粘附,利用抗蚀剂的感光区域的光进行曝光,形成图案,使得需要形成配线的部分被抗蚀剂覆盖,进而利用碱性显影液,溶解、除去未曝光部的抗蚀剂,直至导体层露出。

[0515] 为了在配线图案形成时能够测定金属层与树脂薄膜的粘附强度,特别将抗蚀剂覆盖的部分设置成能够形成宽度 5mm×10cm 的导体层的「满面部分」。在其他部分试验 (test) 性地形成导体的线 / 空间成为 10 μ m/10 μ m 的图案。

[0516] 接着,进行湿式蚀刻(将氯化铁作为主成分的蚀刻液或将氯化铜作为主成分的蚀刻液等),蚀刻除去利用显影除去了抗蚀剂的非配线图案的部分的铜,直至基底的树脂层出现。然后,剥离不需要的蚀刻抗蚀剂。剥离是喷射剥离液来进行的。

[0517] 在得到的形成了配线图案的基板中,使用 Tensilon 拉伸试验机(岛津制作所制、AGS-J),对利用 5mm×10cm 的铜的金属层的部分进行 90 度的剥离实验。将剥离强度示于下述表 2。

[0518] 另外,利用电子显微镜观察得到的线/空间为 $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ 的图案。在线/空间为 $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ 的图案中,将没有配线的切断或线的粗度等形成的图案设为 A,评价为细线再现性出色,将线的一部分存在不均一的部分的图案设为 B,将存在配线的断线或与相邻的线的接合等作为配线的问题的水平的图案设为 C。

[0519] 比较例 3

[0520] 代替使用利用在实施例 4 中得到的导电物质吸附性树脂薄膜制作的带金属层的树脂薄膜, 在树脂薄膜表面, 利用溅射法, 制作金属制供电层, 同样地进行电镀。

[0521] 如下所述地进行形成所述供电层。即,在真空度被保持在 $0.01 \sim 0.1$ Pa的腔室内,以 200°C 进行1分钟的加热处理,然后使用含有20重量%铬的镍-铬合金靶作为溅射靶,在聚酰亚胺(树脂薄膜)表面形成厚度20nm的镍-铬合金层,在其上进一步形成厚度100nm的铜层,作为供电层。将形成的供电层作为电极,与实施例4、5同样地进行电镀,使用得到的比较例3的带金属层的树脂薄膜,进行与实施例4的评价相同的操作。

[0522] 比较例 4

[0523] 在市售的聚酰亚胺薄膜（树脂薄膜）的两面各形成 $2.5\ \mu\text{m}$ 热塑性聚酰亚胺前体清漆层，在其上叠加压延铜箔（厚度 $18\ \mu\text{m}$ ），进一步用缓冲材料夹持，利用加热冲压机，在 300度 $25\text{kg}/\text{cm}^2$ 的条件下进行 4 小时加热压接。使用该带金属层的树脂薄膜，进行与实施例 4 相同的操作。

[0524] 将实施例 4、5 及比较例 3、4 的带金属层的树脂薄膜的评价结果示于下述表 2。

[0525] [表 2]

[0526]

	细线再现性	粘附强度
实施例 4	A	0.8kN/m
比较例 3	A	0.6kN/m
比较例 4	C (线间可见接合部分。)	1.2kN/m

[0527] 从表 2 可知,利用本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜制作的带金属层的树脂薄膜在金属层与支撑体的粘附性方面出色,而且,即使在使用该带金属层的树脂薄膜制作配线的情况下,也可以形成粘附强度高、细线再现性良好的微细配线。另一方面,使用利用公知的溅射法形成的金属膜的比较例 3 在金属层与树脂薄膜的粘附性方面差,具有使用清漆进行热粘合的金属层的比较例 4 尽管粘附性出色,但细线再现性差,不适于微细配线的制作。所以可知,本发明的带金属层的树脂薄膜在柔性印刷线路基板等微细配线的制作中是有用的。

[0528] 实施例 5

[0529] 在实施例 1 中,代替导电性物质吸附性树脂前体 P2,如下所述地合成导电性物质吸附性树脂前体 P3。

[0530] (合成例:导电性物质吸附性树脂前体 P3 的合成)

[0531] 在 1000ml 的三口烧瓶中加入 N,N-二甲替乙酰胺 34.5g,在氮气流下,加热至 75℃。向其中,用 2.5 小时滴注丙烯酸 2-羟乙基酯 6.65g、丙烯酸 2-氰基乙基酯 28.5g、V-601(和光纯药制)0.65g 的 N,N-二甲替乙酰胺 35g 溶液。在滴注结束后,加热至 80℃,进一步搅拌 3 小时。然后,将反应溶液冷却至室温。

[0532] 在上述的反应溶液中加入二叔丁基氢醌 0.29g、二月桂酸二丁基锡 0.29g、KarenzAOI(昭和电工(株)制)18.56g、N,N-二甲替乙酰胺 19g,在 55℃下进行 4 小时反应。然后,在反应液中加入甲醇 3.6g,进一步进行 1.5 小时反应。在反应结束后,以乙酸乙酯:己烷=1:1 进行再沉淀,取出固体物,得到 32g 的具有聚合性基及相互作用性基的聚合物 A。

[0533] 使用该导电性物质吸附性树脂前体 P3,作为导电性物质吸附性树脂前体层形成用的液体,制作下述组成的吸附性树脂前体层形成用液,在所述粘附辅助层 1 上,利用模头型涂布法,两面涂布,并使已除去溶剂的干燥后的厚度为 1.5 微米,然后,利用 80℃~120℃进行干燥,形成导电性物质吸附性树脂前体层。

[0534] (吸附性树脂前体层形成用液态组合物 3)

[0535] • 导电性物质吸附性树脂前体 (P3) 10.5 质量份

[0536] • 丙酮 73.5 质量份

[0537] • 甲醇 33.5 质量份

[0538] • N,N-二甲替乙酰胺 5.0 质量份

[0539] 在将所述导电性物质吸附性树脂前体层形成于粘附辅助层 2 上之后,只对需要制作金属层的部分,照射 UV 光,使用三永电机制的 UV 曝光机(型号:UVF-502S、灯:

UXM-501MD), 以 $1.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的照射功率 (利用牛尾电机制紫外线累积感光计 UIT150- 受光感受器 UVD-S254 测定照射功率), 使其照射 600 秒钟, 然后, 在已进行搅拌的状态的丙酮中, 浸渍已生成接枝聚合物的基板 10 分钟, 接着, 利用蒸馏水洗涤。这样地进行, 制作在粘附辅助层 1 上形成了导电性物质吸附性树脂层的树脂薄膜。

[0540] [导电性物质的吸附处理]

[0541] 在含有 1 重量% Pd 的丙酮溶液中, 浸渍所述树脂薄膜 30 分钟, 然后浸渍于丙酮中, 洗涤。接着, 在 1% 二甲基硼烷 - 水 / 甲醇 (水 / 甲醇 = 1/3) 混合溶液中, 对具有聚合物层的基板 A2 进行 15 分浸渍, 然后在丙酮中浸渍、洗涤。这样地进行, 制作已吸附了导电性物质的树脂薄膜 F。

[0542] 利用电感耦合等离子质谱法测定吸附的钯量。钯的吸附量为 $220\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0543] 接着, 在实施例 4 中, 代替在实施例 1 中制作的导电性物质吸附性树脂薄膜, 使用已吸附导电性物质的树脂薄膜 F, 在实施例 4 中, 在硝酸银 (和光纯药制) 0.1 质量% 的水溶液中进行 10 分钟浸渍, 然后不进行用蒸馏水洗涤的操作, 除此以外, 同样地进行非电解电镀工序、电镀工序, 制作具有并存存在能够形成金属配线图案的金属膜的部分和不存在不能形成金属配线图案的金属的树脂部分的特征金属配线形成用带金属层的树脂薄膜, 进而, 同样地形成图案而进行带金属层的树脂薄膜的性能评价, 结果, 细线形成性良好, 粘附强度为 $0.7\text{kN}/\text{m}$ 。

[0544] 从以上的结果可知, 通过使用利用本发明的方法制作的金属配线形成用带金属层的树脂薄膜制作柔性印刷电路板, 可以容易地形成生产率出色的印刷线路板。

[0545] 产业上的可利用性

[0546] 通过使用本发明的导电性物质吸附性树脂薄膜及其制造方法, 可以在柔性印刷线路板用的带金属层的树脂薄膜的制作中使用, 此外, 还可以在离子交换膜、捕集特定的金属的金属捕集膜、使用金属作为催化剂的催化剂担持膜、防静电薄膜、电磁波屏蔽薄膜等中利用。

[0547] 另外, 使用该导电性物质吸附性树脂薄膜制作的带金属层的树脂薄膜尤其可以在柔性印刷线路板用中使用, 可以形成微细的配线图案, 而且, 可以用于形成显现高的粘附强度的柔性印刷线路板。

[0548] 鉴于参照, 将日本出愿 2007-095759 及日本出愿 2007-146249 的整体公开内容加入本说明书中。

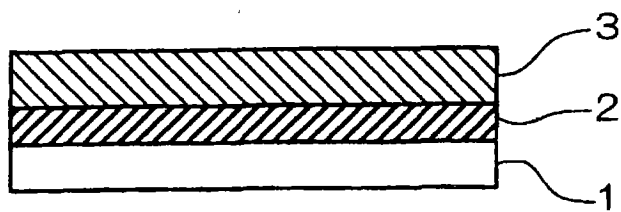


图 1

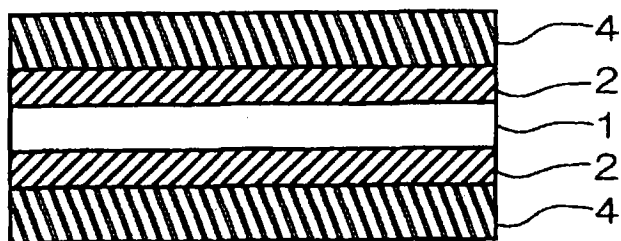


图 2

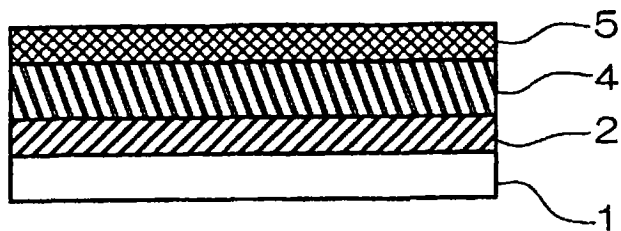


图 3