(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-244009
(P2012-244009A)
(43)公開日　平成24年12月10日(2012.12.10)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H05K	1/09	(2006.01)	H05K	1/09	A	4E351
H05K	3/12	(2006.01)	H05K	3/12	610B	5E343

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 17 頁）

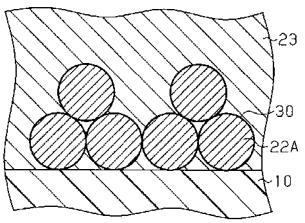
(21)出願番号　特願2011-113863 (P2011-113863)
(22)出願日　平成23年5月20日 (2011.5.20)

(71)出願人　000002130
住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号
(74)代理人　100068755
弁理士　恩田　博宣
(74)代理人　100105957
弁理士　恩田　誠
(74)代理人　100087985
弁理士　福井　宏司
(74)代理人　100163979
弁理士　濱名　哲也
(72)発明者　春日　隆
大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号
住友電気工業　株式会社大阪製作所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】プリント配線板用基板およびプリント配線板用基板の製造方法

(57)【要約】
【課題】金属粒子を含む導電層を有するものであって高温放置後の剥離強度の低下が小さいプリント配線板用基板、およびそのプリント配線板用基板の製造方法を提供する。
【解決手段】このプリント配線板用基板は、絶縁性基材１０と、この絶縁性基材１０に金属粒子２２Ａを積層して形成された第１導電層と、この第１導電層に積層された第２導電層とを含む。第１導電層の金属粒子２２Ａは、この金属粒子２２Ａの酸化を抑制する酸化抑制剤３０により被覆されている。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
絶縁性基材と、この絶縁性基材に形成されて金属粒子を含む第１導電層と、この第１導電層に積層された第２導電層とを含むプリント配線板用基板において、
前記第１導電層の前記金属粒子は、この金属粒子の酸化を抑制する酸化抑制剤により被覆されている
ことを特徴とするプリント配線板用基板。
【請求項２】
請求項１に記載のプリント配線板用基板において、
前記金属粒子は銅粒子または銅を含む粒子であり、
前記酸化抑制剤はアゾール化合物である
ことを特徴とするプリント配線板用基板。
【請求項３】
請求項１または２に記載のプリント配線板用基板において、
前記酸化抑制剤の総体積を当該基板の面積により除算した値を前記酸化抑制剤の換算厚として、
前記酸化抑制剤の換算厚は５ｎｍ～５００ｎｍである
ことを特徴とするプリント配線板用基板。
【請求項４】
請求項１～３のいずれか一項に記載のプリント配線板用基板において、
前記第１導電層は、酸化抑制剤が被覆された金属粒子により形成された金属粒子層と、前記金属粒子の隙間に充填されるとともに前記金属粒子層に積層される無電解めっき層とを含む
ことを特徴とするプリント配線板用基板。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか一項に記載のプリント配線板用基板において、
前記金属粒子の平均粒径は１ｎｍ～５００ｎｍである
ことを特徴とするプリント配線板用基板。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか一項に記載のプリント配線板用基板において、
前記金属粒子は銅または銅を含む粒子であり、
前記酸化抑制剤は、イミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２，４－ジフェニルイミダゾール、トリアゾール、アミノトリアゾール、ピラゾール、ベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、２－ブチルベンゾイミダゾール、２－フェニルエチルベンゾイミダゾール、２－ナフチルベンゾイミダゾール、５－ニトロ－２－ノニルベンゾイミダゾール、５－クロロ－２－ノニルベンゾイミダゾール、２－アミノベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾールからなる群から選択される少なくとも１種である
ことを特徴とするプリント配線板用基板。
【請求項７】
絶縁性基材と、この絶縁性基材に形成されて金属粒子を含む第１導電層と、この第１導電層に積層された第２導電層とを含むプリント配線板用基板の製造方法において、
前記金属粒子を含有する導電性インクを前記絶縁性基材に塗布することにより前記第１導電層を形成する第１導電層形成工程と、
前記金属粒子の酸化を抑制する酸化抑制剤を前記金属粒子に付ける酸化抑制処理工程と、
前記第１導電層の上に電気めっきにより前記第２導電層を形成する第２導電層形成工程とを含む
ことを特徴とするプリント配線板用基板の製造方法。

【請求項８】
絶縁性基材と、この絶縁性基材に形成されて金属粒子を含む第１導電層と、この第１導電層に積層された第２導電層とを含むプリント配線板用基板の製造方法において、
前記金属粒子を含有する導電性インクを前記絶縁性基材に塗布することにより前記第１導電層を形成する第１導電層形成工程と、
前記金属粒子の酸化を抑制する酸化抑制剤を前記金属粒子に付ける酸化抑制処理工程と、
無電解めっきをすることにより前記第１導電層に無電解めっき層を形成する無電解めっき工程と、
前記無電解めっき層に電気めっきにより前記第２導電層を形成する第２導電層形成工程とを含む
ことを特徴とするプリント配線板用基板の製造方法。
【請求項９】
請求項７または８に記載のプリント配線板用基板の製造方法において、
前記酸化抑制処理工程では、前記酸化抑制剤を含む水溶液である酸化抑制溶液を用意し、前記第１導電層が形成された基材を前記酸化抑制溶液に浸漬時間にわたって浸漬し、この後、前記酸化抑制溶液の水分を除去する
ことを特徴とするプリント配線板用基板の製造方法。
【請求項１０】
請求項９に記載のプリント配線板用基板の製造方法において、
前記第１導電層が形成された基材を酸化抑制溶液に浸漬する前記浸漬時間を調整する
ことを特徴とするプリント配線板用基板の製造方法。
【請求項１１】
請求項７～１０のいずれか一項に記載のプリント配線板用基板の製造方法において、
前記金属粒子は銅または銅を含む粒子であり、
前記酸化抑制剤はアゾール化合物である
ことを特徴とするプリント配線板用基板の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属粒子を含む層を有するプリント配線板用基板およびプリント配線板用基板の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
プリント配線板用基板の導電層を薄くする技術として、特許文献１の技術が知られている。特許文献１の技術では、絶縁性基材に金属粒子層を形成し、その上に無電解めっき層および電気めっき層を形成する。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２０１０－２７２８３７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
ところで、プリント配線板用基板を母材として形成されたプリント配線板は高温条件下で使用されることがある。プリント配線板を高温条件下で長時間にわたって放置すると、導電パターンが絶縁性基材から剥離することがある。導電パターンの剥離により断線の可能性が高くなる。このようなことから、プリント配線板の母材であるプリント配線板用基板について、当該基板の高温放置における耐久性の更なる向上が要求されている。
【０００５】

本発明はこのような実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、金属粒子を含む導電層を有すものであって高温放置後の剥離強度の低下が小さいプリント配線板用基板、およびそのプリント配線板用基板の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

以下、上記目的を達成するための手段およびその作用効果について記載する。

（１）請求項１に記載の発明は、絶縁性基材と、この絶縁性基材に形成されて金属粒子を含む第１導電層と、この第１導電層に積層された第２導電層とを含むプリント配線板用基板において、前記第１導電層の前記金属粒子は、この金属粒子の酸化を抑制する酸化抑制剤により被覆されていることを要旨とする。

【０００７】

プリント配線板用基板を高温放置すると、第１導電層において絶縁性基材と接触部分が酸化する。これは、絶縁性基材を透過した空気と第１導電層の金属粒子とが反応することに起因する。金属粒子の酸化により、金属粒子と絶縁性基材との接着力が低下し、剥離強度が低下する。これに対し、本発明によれば、金属粒子が酸化抑制剤により被覆されているため、金属粒子の酸化が抑制される。このため、高温放置したとき、金属粒子と絶縁性基材との接着力の低下が抑制される。すなわち、高温放置前後における剥離強度の低下が小さい。

【０００８】

（２）請求項２に記載の発明は、請求項１に記載のプリント配線板用基板において、前記金属粒子は銅粒子または銅を含む粒子であり、前記酸化抑制剤はアゾール化合物であることを要旨とする。

【０００９】

アゾール化合物は銅と錯体を形成し、銅の酸化を抑制する。本発明では、金属粒子として銅粒子または銅を含む粒子を用いて、かつ酸化抑制剤としてアゾール化合物を用いているため、金属粒子の酸化を抑制することができる。

【００１０】

（３）請求項３に記載の発明は、請求項１または２に記載のプリント配線板用基板において、前記酸化抑制剤の総体積を当該基板の面積により除算した値を前記酸化抑制剤の換算厚とし、前記酸化抑制剤の換算厚は５ｎｍ～５００ｎｍであることを要旨とする。

【００１１】

酸化抑制剤の換算厚が１０００ｎｍを超えるとき、酸化抑制剤を含まない従来構造のプリント配線板用基板に比べて、剥離強度が小さくなる。

酸化抑制剤の換算厚が５００ｎｍのとき、高温放置していない段階および高温放置した段階のいずれにおいても、従来構造のプリント配線板用基板の剥離強度よりも、酸化抑制剤の換算厚を５００ｎｍとしたプリント配線板用基板の剥離強度が大きい。

【００１２】

酸化抑制剤の換算厚は５ｎｍ以下のとき、金属粒子の酸化抑制効果が低下する。

これらの点を踏まえ、本発明では、酸化抑制剤の換算厚を５ｎｍ～５００ｎｍとする。このように酸化抑制剤の量を規定するため、プリント配線板用基板の剥離強度を所定値以上とすることができる。

【００１３】

（４）請求項４に記載の発明は、請求項１～３のいずれか一項に記載のプリント配線板用基板において、前記第１導電層は、酸化抑制剤が被覆された金属粒子により形成された金属粒子層と、前記金属粒子の隙間に充填されるとともに前記金属粒子層に積層される無電解めっき層とを含むことを要旨とする。

【００１４】

この発明によれば、金属粒子同士の隙間が無電解めっきのめっき金属により埋められて、金属粒子層の表面が平滑にされる。このため、第１導電層の上に積層される第２導電層が平滑になる。すなわち、プリント配線板用基板の同一平面内における導電層の厚みのば

らつきが小さい。このため、このようなプリント配線板用基板によれば、エッチングにより形成される導電パターンの線幅のばらつきを小さくすることができる。

【００１５】

（５）請求項５に記載の発明は、請求項１～４のいずれか一項に記載のプリント配線板用基板において、金属粒子の平均粒径は１ｎｍ～５００ｎｍであることを要旨とする。

金属粒子が１ｎｍ未満のとき、金属粒子同士の凝集作用が増大するため結果的に金属粒子の粒径が大きくなるとともに粒径のばらつきも大きくなり、結果的に隙間が大きくなる。金属粒子の平均粒径が５００ｎｍよりも大きいとき、この金属粒子により層を形成したときに金属粒子同士間の隙間が大きくなる。この点、本発明では、第１導電層を形成する金属粒子の平均粒径の範囲を制限しているため、平均粒径が１ｎｍ未満の金属粒子を含む導電層または５００ｎｍより大きい金属粒子を含む導電層によりも、第１導電層が緻密となる。

【００１６】

（６）請求項６に記載の発明は、請求項１～５のいずれか一項に記載のプリント配線板用基板において、前記金属粒子は銅または銅を含む粒子であり、前記酸化抑制剤は、イミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２，４－ジフェニルイミダゾール、トリアゾール、アミノトリアゾール、ピラゾール、ベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、２－ブチルベンゾイミダゾール、２－フェニルエチルベンゾイミダゾール、２－ナフチルベンゾイミダゾール、５－ニトロ－２－ノニルベンゾイミダゾール、５－クロロ－２－ノニルベンゾイミダゾール、２－アミノベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾールからなる群から選択される少なくとも１種であることを要旨とする。

【００１７】

上記にあげた酸化抑制剤は、銅に対して錯体を形成し、銅の酸化を抑制する。このため、金属粒子として銅粒子または銅を含む粒子を用い、かつ酸化抑制剤として上記にあげた酸化抑制剤を用いているため、金属粒子の酸化を抑制することができる。

【００１８】

（７）請求項７に記載の発明は、絶縁性基材と、この絶縁性基材に形成されて金属粒子を含む第１導電層と、この第１導電層に積層された第２導電層とを含むプリント配線板用基板の製造方法において、前記金属粒子を含有する導電性インクを前記絶縁性基材に塗布することにより前記第１導電層を形成する第１導電層形成工程と、前記金属粒子の酸化を抑制する酸化抑制剤を前記金属粒子に付ける酸化抑制処理工程と、前記第１導電層の上に電気めっきにより前記第２導電層を形成する第２導電層形成工程とを含むことを要旨とする。

【００１９】

この発明によれば、酸化抑制処理工程で酸化抑制剤を金属粒子に付け、次に、この金属粒子を含む第１導電層の上に第２導電層を形成する。以上の工程により、高温放置前後における剥離強度の低下が小さいプリント配線板用基板を製造することができる。

【００２０】

（８）請求項８に記載の発明は、絶縁性基材と、この絶縁性基材に形成されて金属粒子を含む第１導電層と、この第１導電層に積層された第２導電層とを含むプリント配線板用基板の製造方法において、前記金属粒子を含有する導電性インクを前記絶縁性基材に塗布することにより前記第１導電層を形成する第１導電層形成工程と、前記金属粒子の酸化を抑制する酸化抑制剤を前記金属粒子に付ける酸化抑制処理工程と、無電解めっきをすることにより前記第１導電層に無電解めっき層を形成する無電解めっき工程と、前記無電解めっき層に電気めっきにより前記第２導電層を形成する第２導電層形成工程とを含むことを要旨とする。

【００２１】

この発明によれば、酸化抑制処理工程の後に無電解めっきを行って第１導電層に無電解

めっき層を形成する。これにより、第１導電層の金属粒子同士の隙間を無電解めっきのめっき金属により埋める。このような工程により、第１導電層を緻密にすることができる。

【００２２】

（９）請求項９に記載の発明は、請求項７または８に記載のプリント配線板用基板の製造方法において、前記酸化抑制処理工程では、前記酸化抑制剤を含む水溶液である酸化抑制溶液を用意し、前記第１導電層が形成された基板を前記酸化抑制溶液に浸漬時間にわたって浸漬し、この後、前記酸化抑制溶液の水分を除去することを要旨とする。

【００２３】

この発明によれば、第１導電層が形成された基板を酸化抑制溶液に浸漬し、この後、酸化抑制溶液の水を除去することにより、金属粒子に酸化抑制剤を付着させる。このように簡単な方法により金属粒子を酸化抑制剤により被覆するため、製造工程を簡略にすることができる。

【００２４】

（１０）請求項１０に記載の発明は、請求項９に記載のプリント配線板用基板の製造方法において、前記第１導電層が形成された基材を酸化抑制溶液に浸漬する前記浸漬時間を調整することを要旨とする。

【００２５】

浸漬時間が長いとき、金属粒子の表面に付着する酸化抑制剤の量が増大する。本発明では、この知見に基づいて浸漬時間を調整する。これにより、プリント配線板用基板の酸化抑制剤の換算厚を所望の大きさにすることができる。

【００２６】

（１１）請求項１１に記載の発明は、請求項７～１０のいずれか一項に記載のプリント配線板用基板の製造方法において、前記金属粒子は銅または銅を含む粒子であり、前記酸化抑制剤はアゾール化合物であることを要旨とする。

【発明の効果】

【００２７】

本発明によれば、金属粒子を含む導電層を有すものであって高温放置後の剥離強度の低下が小さいプリント配線板用基板、およびそのプリント配線板用基板の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２８】

【図１】本発明の一実施形態のプリント配線板用基板の断面構造を示す断面図。

【図２】同実施形態のプリント配線板用基板の断面構造を示す拡大断面図。

【図３】同実施形態のプリント配線板用基板について、同基板の製造方法の手順を示すフローチャート。

【図４】同実施形態のプリント配線板用基板について、その剥離強度の測定方法を示す模式図。

【図５】実施例および比較例のプリント配線板用基板の剥離強度を示した表。

【発明を実施するための形態】

【００２９】

＜プリント配線板用基板＞

図１および図２を参照して、プリント配線板用基板の一実施形態について説明する。

プリント配線板用基板１は、絶縁性基材１０と、絶縁性基材１０の一方の面に形成される第１導電層２１と、第１導電層２１の上に積層される第２導電層２４とを含む。なお、以降では、第１導電層２１と第２導電層２４とをあわせた層を導電層２０という。

【００３０】

絶縁性基材１０は、絶縁性の板材または絶縁性のフィルムにより形成される。例えば、板材としては、紙フェノール板、紙エポキシ板が挙げられる。フィルムとしてはポリイミドフィルムが挙げられる。

【００３１】

第１導電層２１は、金属粒子２２Ａにより形成されている金属粒子層２２と、無電解めっき法により形成されている無電解めっき層２３とを含む。
金属粒子２２Ａの平均粒径は２０～１００ｎｍに範囲にあり、金属粒子層２２の厚さは５０～１５０ｎｍとされている。すなわち、金属粒子層２２は、金属粒子２２Ａが２～５層、積み重なって形成されている。

【００３２】

なお、金属粒子２２Ａの平均粒径の大きさは２０ｎｍよりも小さくてもよく、また１００ｎｍよりも大きくてもよい。すなわち、金属粒子２２Ａの平均粒径は１～５００ｎｍの範囲でプリント配線板用基板１の用途等応じて任意に選択される。

【００３３】

また、金属粒子層２２の厚さも１５０ｎｍよりも大きくてもよく、また５０ｎｍよりも小さくしてもよい。具体的には、金属粒子層２２の厚さは、プリント配線板用基板１の用途等応じて１ｎｍ～５００ｎｍの範囲で設定される。

【００３４】

金属粒子２２Ａの主成分は銅である。すなわち、金属粒子２２Ａとして銅粒子または銅を含む金属粒子２２Ａが用いられている。金属粒子２２Ａの銅以外の成分としては、Ａｇ、Ａｕ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｓｎ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｉｎの金属が挙げられる。なお、金属粒子２２Ａとして主成分が銅以外のものを用いてもよい。例えば、ニッケル粒子等を用いることも可能である。

【００３５】

金属粒子２２Ａの表面は、図２に示すように、金属粒子２２Ａの酸化を抑制する酸化抑制剤３０により覆われている。図では金属粒子２２Ａの表面全部が酸化抑制剤３０により覆われているが、金属粒子２２Ａの表面の一部のみが酸化抑制剤３０により覆われる場合もある。

【００３６】

酸化抑制剤３０は、金属粒子２２Ａを構成する金属に配位し、金属粒子２２Ａの表面に薄膜を形成する。これにより、酸素と金属との反応が起こりにくくし、金属の酸化を抑制する。また、酸化抑制剤３０は１５０℃１６８時間以上の耐熱性を有する。

【００３７】

このような酸化抑制剤３０としては、アゾール系の化合物が挙げられる。例えば、酸化抑制剤３０として、イミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２，４－ジフェニルイミダゾール、トリアゾール、アミノトリアゾール、ピラゾール、ベンゾチアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、２－ブチルベンゾイミダゾール、２－フェニルエチルベンゾイミダゾール、２－ナフチルベンゾイミダゾール、５－ニトロ－２－ノニルベンゾイミダゾール、５－クロロ－２－ノニルベンゾイミダゾール、２－アミノベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾールが用いられる。特に、２－フェニルイミダゾールが好ましい。２－フェニルイミダゾールのうちでも、２－フェニル－４－メチル－５－ベンジルイミダゾール、２，４－ジフェニルイミダゾール、２，４－ジフェニル－５－メチルイミダゾールが好ましい。

【００３８】

無電解めっき層２３は、金属粒子２２Ａ同士の間の隙間を埋めて、金属粒子層２２の表面を平滑化する。無電解めっき層２３の厚さは、絶縁性基材１０の積層面１０Ａを基準面として１μｍ以内とされる。無電解めっきの材料として、Ｃｕ、Ａｇ、Ｎｉ等が挙げられる。金属粒子２２Ａが銅粒子の場合は、当該銅粒子との密着性の観点からＣｕまたはＮｉが好ましい。

【００３９】

第２導電層２４は、銅、銀、金等の電気めっきにより形成される。また第２導電層２４の厚さは第１導電層２１の厚さよりも大きい。例えば、第２導電層２４の厚さは、絶縁性基材１０の積層面１０Ａを基準面として１～５０μｍの厚さとされる。第２導電層２４の

厚さは、プリント配線板用基板１の用途により適宜設定される。
【００４０】
＜プリント配線板用基板の製造方法＞
図３を参照して、本発明のプリント配線板用基板１の製造方法について説明する。
絶縁性基材１０として、ロールに巻かれた連続材または所定の寸法の板材が用いられる。絶縁性基材１０の母材として連続材が用いるとき、連続材の一部をロールから引き出した状態で処理する。絶縁性基材１０の母材として板材を用いるときは、板材をベルトコンベア等で自動搬送する。
【００４１】
ステップＳ１００において、絶縁性基材１０の表面処理を行う。
表面処理の方法としては、プラズマにより絶縁性基材１０に親水性官能基を形成するプラズマ処理がある。アルカリ性水溶液に絶縁性基材１０を浸漬することにより親水性官能基を形成することもできる。またコロナ放電により対象物の表面を改質するコロナ処理、紫外線により対象物の表面を改質するＵＶ処理などの方法もある。
【００４２】
プラズマ処理としては、アルゴン雰囲気下で対象物の表面を改質するアルゴンプラズマ、酸素雰囲気下で対象物の表面を改質する酸素プラズマが挙げられる。これらの表面処理により、絶縁性基材１０の表面と水との接触角を小さくする。
【００４３】
ステップＳ１１０～ステップＳ１３０において、絶縁性基材１０に金属粒子層２２を形成する。
金属粒子層２２の形成工程（金属粒子層形成工程）には、導電性インクを絶縁性基材１０に塗布する塗布工程（Ｓ１１０）と、導電性インクの乾燥工程（Ｓ１２０）と、金属粒子２２Ａを焼結する熱処理工程（Ｓ１３０）とが含まれる。
【００４４】
＜導電性インク＞
導電性インクは、金属粒子２２Ａと、溶媒と、溶媒に金属粒子２２Ａを分散させる分散剤とを含む。溶媒として例えば水が用いられる。水以外にも、エタノール等の揮発性溶媒または水と揮発性溶媒の混合液を用いることができる。
【００４５】
金属粒子２２Ａとしては平均粒径が１～５００ｎｍの範囲のものが用いられる。平均粒径が１ｎｍよりも小さいときは金属粒子２２Ａの導電性インクにおいて均一に分散されない。また平均粒径が５００ｎｍよりも大きいときは個々の金属粒子２２Ａの質量が大きいことに起因して導電性インクを絶縁性基材１０に塗布後に斑が生じやすい。このため、上記平均粒径が上記範囲（１～５００ｎｍ）にある金属粒子２２Ａが用いられる。
【００４６】
金属粒子２２Ａは、チタン還元法により形成される。チタン還元法は、Ｔｉイオンの酸化により溶媒中に溶解している金属イオンを析出させる方法である。これにより、金属粒子２２Ａを形成される。
【００４７】
分散剤としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン等のアミン系の高分子分散剤、またポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース等の分子中にカルボン酸基を有する炭化水素系の高分子分散剤等が挙げられる。
【００４８】
これら分散剤のうちでも分子量が２０００～１００，０００のものが用いられる。分子量が２０００未満の分散剤を用いると、溶媒中に金属粒子２２Ａを均一に分散させることができない場合がある。分子量が１００，０００より大きい分散剤を用いると、導電性インクの乾燥後にも金属粒子２２Ａ同士の間に残る。金属粒子２２Ａの間に残存する分散剤は、その後の熱処理工程における金属粒子２２Ａ同士の結合を阻害する。このため、分子量が２０００～１００，０００の分散剤を用いることが好ましい。

【００４９】
金属粒子層２２の形成工程のステップＳ１１０～Ｓ１３０の各工程について説明する。
ステップＳ１１０の塗布工程では、ローラにより導電性インクを絶縁性基材１０に塗布する。塗布方法はローラコート法に限定されない。例えば、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、スリットコート法、ディップコート法等の方法を用いることができる。
【００５０】
ステップＳ１２０の乾燥工程では、導電性インクに含まれる水を蒸発させる。例えば、大気圧、６０℃の環境下において所定時間保持する。これにより導電性インクの水が蒸発して、１層～３層の金属粒子２２Ａの層が絶縁性基材１０に残留する。
【００５１】
ステップＳ１３０の熱処理工程では、金属粒子２２Ａを焼結するとともに、金属粒子２２Ａ以外の有機物（以下、「残留有機物」）を除去する。残留有機物としては、導電性インクに含まれる分散剤が挙げられる。熱処理は、金属粒子２２Ａの酸化を抑制する雰囲気下で行われる。例えば、酸素濃度を１０００ｐｐｍ以下にして熱処理する。また、還元雰囲気下、例えば水素雰囲気下で熱処理してもよい。ただし、水素濃度は、水素の爆発下限濃度未満の濃度とする。
【００５２】
熱処理温度は、絶縁性基材１０の耐熱温度を考慮して設定される。例えば、絶縁性基材１０としてポリイミドフィルムが用いられているときは、５００℃以下の温度により熱処理する。一方、残留有機物を除去する必要があるため、熱処理温度は、同残留有機物が分解除去される温度の下限温度である１５０℃よりも高い温度に設定する。以上の理由により、熱処理温度は１５０℃～５００℃の温度範囲に設定される。以上のステップＳ１１０～ステップＳ１３０の工程により、金属粒子層２２が形成される。
【００５３】
次に、ステップＳ１４０において酸化抑制処理をする（酸化抑制処理工程）。
酸化抑制処理では、酸化抑制剤３０を金属粒子層２２に付ける。酸化抑制の付着方法としては、酸化抑制溶液を霧状にして金属粒子層２２に散布するスプレー法、酸化抑制溶液を連続的に滴下するシャワー法、金属粒子層２２が形成された基板を酸化抑制溶液に浸漬する浸漬法等が挙げられる。なお、上記酸化抑制溶液とは、酸化抑制剤を含む水溶液である。
【００５４】
浸漬法の場合、２５～４０℃の温度に設定された酸化抑制溶液に、金属粒子層２２が形成された基板を浸漬する。浸漬時間は３０～６０秒の間で調整される。
酸化抑制溶液に浸漬する時間を制限することは次の理由による。すなわち、浸漬時間が３０秒未満とき金属粒子２２Ａの酸化抑制効果が小さくなる。一方、浸漬時間が６０秒以上のとき酸化抑制剤３０の膜厚が大きくなりすぎ、金属粒子層２２と無電解めっき層２３との接着強度が基準値よりも小さくなる場合がある。このため、浸漬時間が所定時間に制限される。
【００５５】
酸化抑制溶液としては、イミダゾールを含む水溶液が用いられる。具体的には、酸化抑制溶液として、四国化成工業株式会社製のタフエース（登録商標）Ｆ２が用いられる。
次に、ステップＳ１５０において基板を水で洗浄する。これにより、金属粒子２２Ａに付着していない酸化抑制剤３０を除去する。洗浄の後、空気を吹き付けることにより水を除去する（以下、「水切り処理」）。
【００５６】
金属粒子２２Ａに付着した酸化抑制剤３０は、同金属粒子２２Ａに強固に接着しているため、水による洗浄、および洗浄後の水切り処理によっても酸化抑制剤３０は金属粒子２２Ａから殆ど取れない。
【００５７】

次に、ステップＳ１６０において基板を加熱乾燥する。例えば、８０℃で３０秒間加熱する。これにより、基板に付着している水分を除去する。
次に、ステップＳ１７０（無電解めっき工程）において無電解めっき処理をする。
【００５８】
これにより、金属粒子２２Ａ同士の間の隙間をめっき金属により充填し、金属粒子層２２の表面を平滑にする。無電解めっき処理により、第１導電層２１の厚さを０．０５～２．０μｍにする。ステップＳ１１０～Ｓ１７０の工程により、第１導電層２１が形成される（第１導電層形成工程）。
【００５９】
次に、ステップＳ１８０（第２導電層形成工程）において、電気めっき法により、無電解めっき層２３の上に第２導電層２４を形成する。平坦な無電解めっき層２３の上に第２導電層２４が形成されるため、第２導電層２４の表面も平坦になる。
【００６０】
第２導電層２４の層厚はプリント配線板用基板１の用途に応じて設定される。第１導電層２１と第２導電層２４とを合わせた厚さは、１～５０μｍの範囲内の所定値に設定される。以上の工程で、プリント配線板用基板１が完成する。
【００６１】
（酸化抑制剤の換算厚）
金属粒子２２Ａを被覆する酸化抑制剤の膜厚の換算厚について説明する。
酸化抑制剤３０の換算厚は、プリント配線板用基板１の表面上にある酸化抑制剤３０の総体積を当該基板の面積により除算した値として定義される。
【００６２】
酸化抑制剤３０の換算厚は、金属粒子層２２が形成された基板が酸化抑制溶液に浸漬している期間（浸漬時間）に比例するため、換算厚と浸漬時間との関係を示すマップに基づいて酸化抑制剤３０の換算厚が調整される。
【００６３】
換算厚と浸漬時間との関係を示すマップは、浸漬時間を異ならせた試験品の換算厚を計測することにより作られる。この換算厚は、酸化抑制剤３０の総体積を基板の面積により除算することにより求められる。酸化抑制剤３０の総体積は酸化抑制剤３０の量と酸化抑制剤３０の密度により算出される。酸化抑制剤３０の量は吸光度分析法により測定することができる。以上のことから、酸化抑制剤３０として２－フェニルイミダゾールを用いたときの換算厚は（１）式により与えられる。
換算厚（μｍ）＝０．１０５×Ａ×Ｖ／Ｓ　・・・　（１）
Ａ：２８４ｎｍにおける最大吸収度
Ｖ：酸化抑制剤を溶解した抽出液の容積（ｃｍ^3）
Ｓ：基板の面積（ｃｍ^2）
具体的には、次の手順により換算厚が求められる。
（ａ）酸化抑制処理、洗浄および乾燥した基板から所定面積（Ｓ）の試験片を取り出す。
（ｂ）試験片を所定量の抽出液に浸漬し、６０秒間揺動する。これにより、酸化抑制剤３０を抽出液に溶解する。上記抽出液としては、３６重量％の塩酸２７．８ｇとメタノール１００ｇとイオン交換水とを含み全体量が１Ｌとなるようにイオン交換水を調整した溶液を用いる。なお、試験片を溶解するための抽出液の量（Ｖ）は、試験片の大きさに応じて設定する。
（ｃ）酸化抑制剤３０が溶解した抽出液の最大吸収度（Ａ）を測定する。
・リファレンスとしては酸化抑制剤３０が溶解していない抽出液を用いる。
・吸収度は２８４ｎｍの波長により計測する。
・吸収度の測定に使う抽出液容器として、光路幅が１０ｍｍの石英セルを用いる。
（ｄ）最大吸収度を上記（１）式に代入して換算厚を計算する。
【００６４】
（プリント配線板用基板の剥離強度）

図４を参照して、プリント配線板用基板１の剥離強度の測定方法について説明する。
絶縁性基材１０を下側にして基礎台にプリント配線板用基板１を固定する。次に、絶縁性基材１０と導電層２０との間の一部を剥がし、絶縁性基材１０から導電層２０を引き剥がすための把持部２０Ａを設ける。そして、把持部２０Ａを剥離の方向Ｘに向けて、引っ張り速度５０ｍｍ／ｍｉｎにて引っ張りつつ、そのときの剥離強度を測定する。なお、剥離の方向とは、試料と平行な平面上において、導電層２０が絶縁性基材１０から剥離された部分から剥離されていない部分に向う方向を示す。

【００６５】

図５を参照して、プリント配線板用基板１の実施例および比較例の剥離強度について説明する。

＜実施例１＞

（プリント配線板用基板の材料）

・絶縁性基材１０として、ポリイミドフィルム（東レ・デュポン株式会社製、製品名カプトン（登録商標）ＥＮ－Ｓ）を用いた。
・導電性インクは、溶媒を水とし、平均粒径４０ｎｍの銅粒子を分散剤により分散し、濃度８重量％として調整した。
・分散剤として、ポリエチレンイミンを用いた。
・酸化抑制溶液としてイミダゾールを含む溶液（四国化成工業株式会社、タフエース（登録商標）Ｆ２）を用いた。

【００６６】

（製造条件）

・ポリイミドフィルムを窒素ガス雰囲気下で３０分間にわたってプラズマ処理を行った。
・プラズマ処理後、ポリイミドフィルムの表面に導電性インクを塗布した。
・導電性インクの塗布厚は、同インクを熱処理した後の金属粒子層２２の厚さが０．１μｍとなるように調整した。
・導電性インクの塗布後、６０℃で１０分間空気中に基板を置き、乾燥した。
・乾燥後、３５０℃の窒素雰囲気中に３０分間にわたって基板を置き、熱処理した。熱処理の窒素雰囲気中の酸素濃度を１００ｐｐｍ以下とした。
・熱処理後、酸化抑制溶液に基板を３０秒にわたって浸漬した。
・酸化抑制剤３０の換算厚を５０ｎｍとした。
・酸化抑制処理後、無電解めっきをし、第１導電層２１の厚さを０．２μｍとした。
・無電解めっき後、銅めっき（電気めっき）し、導電層２０の厚さを１２μｍとした。

【００６７】

（評価内容）

プリント配線板用基板１の評価のため、高温耐熱試験を行ったプリント配線板用基板１の剥離強度と、高温耐熱試験を行っていないプリント配線板用基板１について、剥離強度を測定した。高温耐熱試験は、プリント配線板用基板１を１５０℃の空気中に１６８時間放置する試験である。

【００６８】

（評価結果）

・高温耐熱試験を行っていない試験品の剥離強度は、９．０Ｎ／ｍであった。
・高温耐熱試験を行った試験品の剥離強度は、８．０Ｎ／ｍであった。

【００６９】

＜実施例２＞

（プリント配線板用基板の材料）実施例１と同じものを用いた。
（製造条件）熱処理後、酸化抑制溶液に基板を１０秒にわたって浸漬し、酸化抑制剤３０の換算厚を５ｎｍとした。これ以外の条件は実施例１と同じとした。

【００７０】

（評価結果）

・高温耐熱試験を行っていない試験品の剥離強度は、８．０Ｎ／ｍであった。

・高温耐熱試験を行った試験品の剥離強度は、８．０Ｎ／ｍであった。
【００７１】
＜実施例３＞
（プリント配線板用基板の材料）実施例１と同じものを用いた。
（製造条件）熱処理後、酸化抑制溶液に基板を９０秒にわたって浸漬し、酸化抑制剤３０の換算厚を５００ｎｍとした。これ以外の条件は実施例１と同じとした。
【００７２】
（評価結果）
・高温耐熱試験を行っていない試験品の剥離強度は、８．０Ｎ／ｍであった。
・高温耐熱試験を行った試験品の剥離強度は、７．０Ｎ／ｍであった。
【００７３】
＜比較例１＞
（プリント配線板用基板の材料）実施例１と同じものを用いた。
（製造条件）熱処理後、酸化抑制溶液に基板を１８０秒にわたって浸漬し、酸化抑制剤３０の換算厚を１０００ｎｍとした。これ以外の条件は実施例１と同じとした。
【００７４】
（評価結果）
・高温耐熱試験を行っていない試験品の剥離強度は、２．０Ｎ／ｍであった。
・高温耐熱試験を行った試験品の剥離強度は、１．０Ｎ／ｍであった。
【００７５】
＜比較例２＞
（プリント配線板用基板の材料）実施例１と同じものを用いた。
（製造条件）酸化抑制処理を行っていない。これ以外の条件は実施例１と同じとした。
【００７６】
（評価結果）
・高温耐熱試験を行っていない試験品の剥離強度は、８．０Ｎ／ｍであった。
・高温耐熱試験を行った試験品の剥離強度は、２．０Ｎ／ｍであった。
【００７７】
＜実施例と比較例との対比＞
図５を参照して、実施例の効果を説明する。
（１）高温耐熱試験の未実行品の対比
実施例１～３の酸化抑制剤３０の換算厚は、５ｎｍ～５００ｎｍの範囲内にある。これらのプリント配線板用基板１の剥離強度は、高温耐熱試験を行っていない場合において６．０Ｎ／ｃｍ以上であった。
【００７８】
比較例１の酸化抑制剤３０の換算厚は１０００ｎｍである。プリント配線板用基板１の剥離強度は、高温耐熱試験を行っていない場合において６．０Ｎ／ｃｍ未満であった。すなわち、プリント配線板用基板１に対して単位体積当たりの酸化抑制剤３０を増大しすぎると、剥離強度が低下することが分かる。
【００７９】
比較例２は酸化処理を行っていない。プリント配線板用基板１の剥離強度は、高温耐熱試験を行っていない場合、６．０Ｎ／ｃｍ以上であった。
比較例１のように酸化抑制剤３０の膜厚（換算厚）が大きいときは、金属粒子２２Ａと無電解めっきによる銅との金属結合が阻害されるため、酸化抑制剤３０を含まないプリント配線板用基板よりも、剥離強度が小さくなると考えられる。
【００８０】
実施例１～３の場合、すなわち金属粒子２２Ａを覆う酸化抑制剤３０の層厚が５ｎｍ～５００ｎｍ（換算厚）の範囲内にあるときは、金属粒子２２Ａの表面のうちの酸化抑制剤３０に覆われていない部分または酸化抑制剤３０の薄い部分において、金属粒子２２Ａと無電解めっきによる銅とが金属結合すると考えられる。このため、実施例１～３のプリン

ト配線板用基板１の剥離強度は、高温耐熱試験を行う前において、酸化抑制剤３０を含まないプリント配線板用基板と略同等の剥離強度になると推定される。

【００８１】

（２）高温耐熱試験の実行品の対比

比較例２は酸化処理を行っていない。プリント配線板用基板１の剥離強度は、高温耐熱試験を行っていない場合は６．０Ｎ／ｃｍ以上であり、判定基準を超える強度を有するが、行っている場合において、６．０Ｎ／ｃｍ未満となった。

【００８２】

これに対して、実施例１～３のプリント配線板用基板１の剥離強度は、高温耐熱試験を行っていない場合においても、同試験を行っている場合においても、６．０Ｎ／ｃｍ以上であった。

【００８３】

この結果の要因は次の様に考えられる。

すなわち、高温耐熱試験では基板内の空気が活性化し酸化反応が促進される。このため、酸化抑制処理を行っていない比較例２のプリント配線板用基板１においては、金属粒子層２２と絶縁性基材１０との境界付近の金属粒子２２Ａが酸化し、金属粒子層２２と絶縁性基材１０との接着強度が低下する。一方、酸化抑制処理を行っている実施例１～３のプリント配線板用基板１においては、金属粒子２２Ａが酸化抑制剤３０により被覆されているため、金属粒子２２Ａの酸化が抑制される。このため、金属粒子層２２と絶縁性基材１０との剥離強度の低下が小さくなると考えられる。

【００８４】

本実施形態によれば以下の作用効果を奏することができる。

（１）本実施形態では、第１導電層２１の金属粒子２２Ａは、この金属粒子２２Ａの酸化を抑制する酸化抑制剤３０により被覆されている。

【００８５】

プリント配線板用基板１を高温放置すると、第１導電層２１において絶縁性基材１０と接触部分が酸化する。これは、絶縁性基材１０を透過した空気と第１導電層２１の金属粒子２２Ａとが反応することに起因する。金属粒子２２Ａの酸化により、金属粒子２２Ａと絶縁性基材１０との接着力が低下し、剥離強度が低下する。

【００８６】

これに対し、上記構成によれば、金属粒子２２Ａが酸化抑制剤３０により被覆されているため、金属粒子２２Ａの酸化が抑制される。このため、高温放置したとき、金属粒子２２Ａと絶縁性基材１０との接着力の低下が小さい。すなわち、高温放置前後における剥離強度の低下が小さい。

【００８７】

（２）本実施形態では、金属粒子２２Ａとして銅粒子または銅を含む粒子を用い、かつ酸化抑制剤３０はアゾール化合物を採用する。アゾール化合物は銅と錯体を形成し、銅の酸化を抑制するため、高温放置前後における剥離強度の低下を小さくことができる。

【００８８】

（３）本実施形態では、試験結果に基づき、酸化抑制剤３０の換算厚を５ｎｍ～５００ｎｍとする。このように酸化抑制剤３０の量を規定することにより、プリント配線板用基板１の剥離強度を所定値以上とする。

【００８９】

（４）本実施形態では、第１導電層２１は、酸化抑制剤３０が被覆された金属粒子２２Ａにより形成された金属粒子層２２と、金属粒子２２Ａの隙間に充填されるとともに金属粒子層２２に積層される無電解めっき層２３とを含む。この構成によれば、無電解めっき層２３により金属粒子層２２の表面が平滑にされる。このため、このようなプリント配線板用基板１によれば、エッチングにより形成される導電パターンの線幅のばらつきを小さくすることができる。

【００９０】

（５）本実施形態では、平均粒径が１ｎｍ～５００ｎｍである金属粒子２２Ａにより金属粒子層２２が構成されている。これにより、平均粒径が１ｎｍ未満の金属粒子２２Ａを含む導電層または５００ｎｍより大きい金属粒子２２Ａを含む導電層に比べて第１導電層２１を緻密な層とすることができる。

【００９１】

（６）本実施形態では、導電性インクを絶縁性基材１０に塗布して第１導電層２１を形成した後、酸化抑制剤３０を第１導電層２１に付け、この後、第１導電層２１の上に電気めっきにより第２導電層２４を形成する。以上の工程により、高温放置前後における剥離強度の低下が小さいプリント配線板用基板１を製造することができる。

【００９２】

（７）本実施形態では、導電性インクを絶縁性基材１０に塗布して第１導電層２１を形成した後、酸化抑制剤３０を第１導電層２１に付ける。この後、無電解めっき処理により無電解めっき層２３を形成し、次いで、電気めっきにより第２導電層２４を形成する。これにより、第１導電層２１の金属粒子２２Ａ同士の隙間を無電解めっきのめっき金属により埋めて、第１導電層２１を緻密にする。

【００９３】

（８）本実施形態では、酸化抑制処理において、金属粒子層２２が形成された基板を酸化抑制溶液に浸漬時間にわたって浸漬し、この後、酸化抑制溶液の水分を水切り等により除去する。この方法は、スプレー法または滴下法等によって金属粒子２２Ａに酸化抑制剤３０を付けるよりも、効率的でありかつ簡単であるため、製造工程を簡略にすることができる。

【００９４】

（９）本実施形態では、金属粒子層２２が形成された基板を酸化抑制溶液に浸漬する浸漬時間を調整する。浸漬時間の長さに応じて金属粒子２２Ａの表面に付着する酸化抑制剤３０の量が増大するため、この構成によれば、プリント配線板用基板１の酸化抑制剤３０の換算厚を所望の大きさにすることができる。

【００９５】

（その他の実施形態）

なお、本発明の実施態様は上記各実施形態にて示した態様に限られるものではなく、これを例えば以下に示すように変更して実施することもできる。また以下の各変形例は、上記各実施形態についてのみ適用されるものではなく、異なる変形例同士を互いに組み合わせて実施することもできる。

【００９６】

・上記実施形態では、酸化抑制剤３０として、イミダゾール化合物の他、酢酸、酢酸銅が含まれている水溶液すなわちタフエース（登録商標）Ｆ２を用いているが、酢酸または酢酸銅のいずれかまたは両方を含まない水溶液を酸化抑制剤３０として用いることもできる。なお、酢酸はミダゾールの水への溶解を容易にするものである。酢酸銅は金属粒子２２Ａの酸化抑制剤３０の付着を促進するため、これらの添加物を加える方が好ましい。

【００９７】

・上記各実施形態では、絶縁性基材１０に対して金属粒子層２２を形成した後、同金属粒子層２２に無電解めっきをして無電解めっき層２３を形成しているが、この無電解めっき層２３の形成を省略してもよい。なお、この構造の場合、第１導電層２１と金属粒子層２２とが同じ層となる。

【００９８】

・上記各実施形態では、酸化抑制剤３０として、特にアゾール化合物を挙げているが、金属粒子２２Ａの酸化を抑制するもの、かつ金属粒子２２Ａに付着するもの、かつ１５０℃１６８時間以上の耐熱性があるものであれば、酸化抑制剤３０として用いることができる。

【００９９】

・上記各実施形態では、金属粒子２２Ａに被覆する酸化抑制剤３０の量すなわち酸化抑

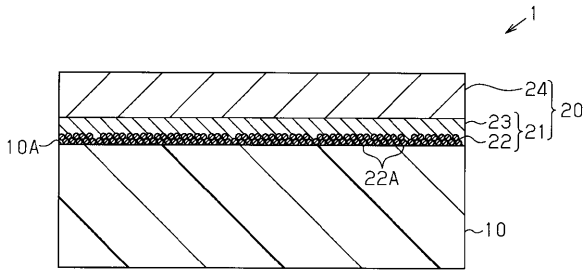
制剤３０の換算厚を、基板の酸化抑制溶液への浸漬時間により調整しているが、これ以外の方法によっても換算厚を調整することができる。例えば、酸化抑制溶液の温度を変えることによっても、換算厚を調整することができる。

【符号の説明】

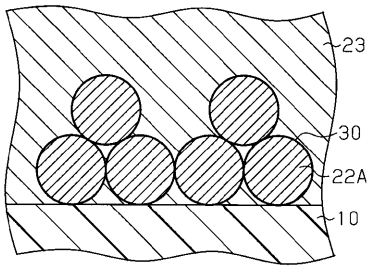
【０１００】

１…プリント配線板用基板、１０…絶縁性基材、１０Ａ…積層面、２０…導電層、２１…第１導電層、２２…金属粒子層、２２Ａ…金属粒子、２３…無電解めっき層、２４…第２導電層、３０…酸化抑制剤。

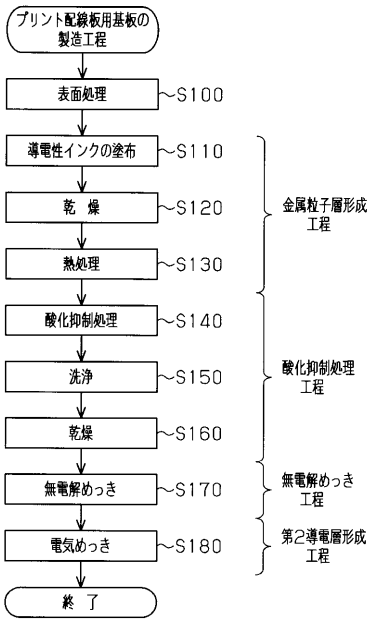
【図１】



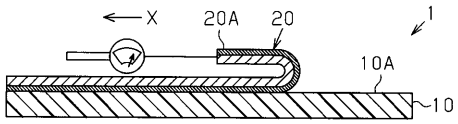
【図２】



【図３】



【図４】



【図５】

	酸化抑制剤の換算厚	高温耐熱試験の未実行品の剥離強度	判定	高温耐熱試験の実行品の剥離強度	判定
実施例1	50nm	9.0N/cm	○	8.0N/cm	○
実施例2	5nm	8.0N/cm	○	8.0N/cm	○
実施例3	500nm	8.0N/cm	○	7.0N/cm	○
比較例1	1000nm	2.0N/cm	×	1.0N/cm	×
比較例2	-	8.0N/cm	○	2.0N/cm	×

（備考） 剥離強度6.0N/cm以上を判定基準とした。

フロントページの続き

(72)発明者　岡　良雄
大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号　住友電気工業　株式会社大阪製作所内
(72)発明者　上西　直太
大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号　住友電気工業　株式会社大阪製作所内

Ｆターム(参考) 4E351 AA03 AA04 BB30 BB33 CC06 DD04 DD05 DD06 DD11 DD19
DD20 GG02
5E343 AA17 AA18 BB23 BB24 BB25 BB34 BB35 BB43 BB44 BB45
BB48 BB49 BB71 DD02 DD33 DD43 GG02