



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107533298 B

(45) 授权公告日 2021.06.22

(21) 申请号 201680023007.2

(74) 专利代理机构 上海音科专利商标代理有限公司 31267

(22) 申请日 2016.04.15

代理人 刘香兰

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107533298 A

(51) Int.CI.

G03F 7/11 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.01.02

C23F 1/28 (2006.01)

(30) 优先权数据

C25D 1/10 (2006.01)

2015-087166 2015.04.21 JP

C25D 5/02 (2006.01)

(续)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2017.10.20

(56) 对比文件

CN 1612048 A, 2005.05.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/062057 2016.04.15

JP 2012237064 A, 2012.12.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02016/171074 JA 2016.10.27

JP 2004058640 A, 2004.02.26

(73) 专利权人 株式会社北陆滤化

JP 2006235499 A, 2006.09.07

地址 日本福井县

JP 2007334058 A, 2007.12.27

(72) 发明人 森家英幸 森家圭一郎 森家洋晃

TW 201433231 A, 2014.08.16

CN 1653873 A, 2005.08.10

审查员 王小燕

权利要求书2页 说明书18页 附图5页

## (54) 发明名称

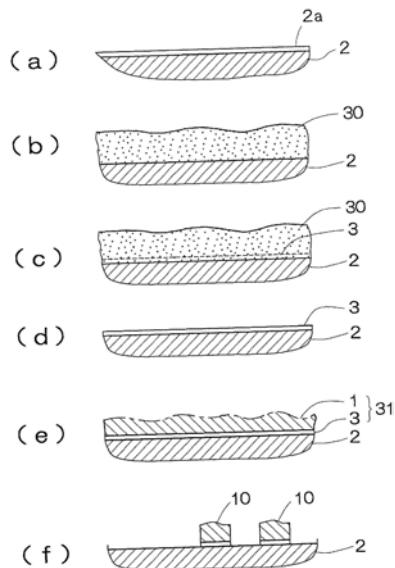
用该形成方法的印刷配线基板的制造方法、电铸部件的制造方法和丝网印刷制版的制造方法。

掩模的形成方法及利用了其的印刷配线基板的制造方法

## (57) 摘要

本发明提供能够在基材层(2)的表面简单地且确实地在密合的状态下设置而形成树脂层(1)的掩模的形成方法、利用了其的印刷配线基板的制造方法、电铸部件的制造方法和丝网印刷制版的制造方法。使含有底涂层形成剂的酸性水溶液(30)接触基材层(2)的表面,将基材层(2)表面的氧化被膜除去,并且使由此露出的基材层(2)表面活化。掩模(10)的形成方法,其在活性表面形成来自底涂层形成剂的底涂层(3)的工序;在底涂层(3)的表面设置紫外线固化活性的树脂层(1),从而经由底涂层(3)使树脂层(1)密合于基材层(2)的表面,形成由底涂层(3)和树脂层(1)构成的紫外线固化型掩模层(31)的工序;和通过对掩模层(31)照射紫外线,使照射部位固化,并且将未固化掩模层除去而形成固化的掩模(10)。另外,利

CN 107533298 B



[转续页]

[接上页]

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/38 (2006.01)

H05K 3/06 (2006.01)

H05K 3/18 (2006.01)

1. 掩模的形成方法,其特征在于,

使含有底涂层形成剂的酸性水溶液接触基材层的表面,将该基材层表面的氧化被膜除去,并且在由此露出的基材层的活性表面形成底涂层的工序;

在所述底涂层的表面设置利用照射线进行固化的树脂层,经由所述底涂层使所述树脂层层叠于所述基材层的表面,形成由该底涂层和树脂层构成的掩模层的工序;和

通过对所述掩模层的规定部位照射照射线,从而使该照射部位固化后,将未固化掩模层除去而形成固化的掩模层;

其中,

所述基材层为选自铜或含铜的合金、铁或含铁的合金、镍或含镍的合金、铝或含铝的合金、钴或含钴的合金、锡或含锡的合金、钛或含钛的合金、银或含银的合金、金或含金的合金或者铂或含铂的合金中的金属的层,为聚酯、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂·聚苯并咪唑(PBI)树脂,或者为陶瓷、玻璃、石英;

所述酸性水溶液为:

硫酸4.5重量%、盐酸2.0重量%、酒石酸1.1重量%、焦棓酸0.9重量%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%和水91.3重量%;或者

硫酸4.5重量%、盐酸1.0重量%、酒石酸1.1重量%、焦棓酸0.9重量%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%和水92.3重量%。

2. 掩模的形成方法,其特征在于,

使酸性水溶液接触基材层的表面而将基材层表面的氧化被膜除去,并且将该基材层的表面活化的工序;

使含有底涂层形成剂的水溶液接触所述基材层的活性表面,在该基材层的活性表面形成底涂层的工序;

在所述底涂层的表面设置利用照射线进行固化的树脂层,经由所述底涂层使所述树脂层层叠于所述基材层的表面,形成由该底涂层和树脂层构成的掩模层的工序;和

通过对所述掩模层的规定部位照射照射线,从而使该照射部位固化后,将未固化掩模层除去而形成固化的掩模层;

其中,

所述基材层为选自铜或含铜的合金、铁或含铁的合金、镍或含镍的合金、铝或含铝的合金、钴或含钴的合金、锡或含锡的合金、钛或含钛的合金、银或含银的合金、金或含金的合金或者铂或含铂的合金中的金属的层,为聚酯、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂·聚苯并咪唑(PBI)树脂,或者为陶瓷、玻璃、石英;

所述酸性水溶液为:硫酸4.5重量%、盐酸2.0重量%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%及水93.3重量%;

所述底涂层形成剂为盐酸0.25重量%、酒石酸1.1重量%、焦棓酸0.9重量%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%及水97.55重量%的酸性水溶液、焦棓酸2.0重量%及水98重量%的中性水溶液、或者焦棓酸1.4重量%、碳酸钠4.8重量%、氢氧化钠1.1重量%及水92.7重量%的碱性水溶液中的任一者。

3. 权利要求1或2所述的掩模的形成方法,其特征在于,其中,所述树脂层为照射线固化型的干膜。

4. 权利要求1或2所述的掩模的形成方法,其特征在于,其中,树脂层通过将照射线固化型的树脂液或树脂的溶液涂布于基材层的表面后进行干燥而形成。

5. 权利要求1或2所述的掩模的形成方法,其特征在于,其中,形成底涂层,水洗后,在室温至100℃的温度范围进行干燥后,在该干燥后的底涂层的表面设置利用照射线进行固化的树脂层。

6. 权利要求1或2所述的掩模的形成方法,其特征在于,其中,照射线为红外线、近红外线、紫外线、电子束或激光。

7. 印刷配线基板的制造方法,其特征在于,在经由金属种子层而设置于绝缘层上的以金属形成的第一基材层的表面或者在设置于绝缘层上的以金属形成的第二基材层的表面,采用权利要求1-6的任一项所述的方法形成固化的掩模层后,将没有被该掩模层保护的金属种子层和以金属形成的第一基材层、或者以金属形成的第二基材层除去,将被掩模层保护的金属种子层和以金属形成的第一基材层、或者以金属形成的第二基材层形成为导体图案后,将所述固化的掩模层除去。

8. 印刷配线基板的制造方法,其特征在于,在设置于绝缘层上的金属种子层的表面,采用权利要求1-6的任一项所述的方法形成固化的掩模层后,将该掩模层的未固化部分除去而形成图案,对该图案部位实施镀敷处理而形成导体图案后,将所述掩模层和被该掩模层保护的金属种子层除去。

9. 电铸部件的制造方法,其特征在于,在采用权利要求1-6的任一项所述的方法形成固化的掩模层后,将掩模层的未固化部分除去而形成铸模部,对该铸模部实施电铸镀敷处理而形成电铸部件后,将其加热或冷却而给予温度差,利用固化的掩模层和电铸部件的膨胀或收缩而使它们的剥离性提高后,将固化的掩模层和电铸部件剥离。

10. 丝网印刷制版的制造方法,其特征在于,其中,将基材层作为丝网印刷用的网格片,采用权利要求1-6的任一项所述的方法形成固化的掩模层后,将掩模层的未固化部分除去,形成丝网印刷的糊剂通过的开口部。

## 掩模的形成方法及利用了其的印刷配线基板的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及掩模的形成方法、利用了其的印刷配线基板的制造方法、电铸部件的制造方法和丝网印刷制版的制造方法。

### 背景技术

[0002] 一般地，在形成印刷配线基板的配线时，进行在绝缘层上设置的金属箔层的表面粘贴干膜作为光致抗蚀剂。这种情况下，为了使干膜无间隙地密合于金属箔层的表面，在粘贴该干膜之前，进行机械研磨金属箔层的表面。但是，在这种情况下，由于机械研磨，存在着完成的印刷基板的尺寸精度降低、或研磨作业变得烦杂等问题。

[0003] 因此，目前为止提出了替代这样的对金属箔层的表面机械地进行研磨的研磨作业而对金属箔层的表面化学地进行处理的方法。

[0004] 例如，引用文献1中提出了如下方法：通过采用含有过氧化氢、硫酸、5-氨基-1H-四唑、苯基脲的水溶液将金属箔层的表面处理成均匀的粗面化状态，从而提高金属箔层与干膜的密合性。

[0005] 另外，在引用文献2中提出了如下方法：采用含有过氧化氢、硫酸、卤素离子、四唑类的水溶液将金属箔层的表面处理为更为致密的方法。

[0006] 进而，也进行了将这样的由光致抗蚀剂所形成的图案作为电铸模而制造电铸部件（参照专利文献3和专利文献4）。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：日本特开2000-297387号公报

[0010] 专利文献2：日本特开2015-46575号公报

[0011] 专利文献3：日本特开平11-172487号公报

[0012] 专利文献4：日本特开平11-061477号公报

### 发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 但是，就上述现有的处理方法而言，即使能够通过表面处理剂使金属箔层的表面粗面化，但由于在其后的工序中对表面的处理液进行水洗、或使其干燥后，与干膜粘接，因此此时也在粗面化的活性表面形成氧化被膜。

[0015] 因此，在金属箔膜与干膜之间存在该氧化被膜，其结果，产生了如下的不利情形：没有获得足以能够对应将配线图案高密度化、或细线化、或薄化的充分的密合性。

[0016] 因此，进行了通过将干膜加热、压接于金属箔层进行层压来提高密合性，但在这种情况下，由于加热，干膜伸长，因此膜面变形，整齐地粘接变得困难，并且加热、压接需要能量和时间，而且需要特殊的装置，因此成本升高。

[0017] 另外，通过将金属箔层的表面粗面化，从而光致抗蚀剂的密合性得到改善，但也有

时潜入凹坑中的光致抗蚀剂液(感光性树脂)没有完全显影而残留,产生带来制品的特性上的障碍等不利情形。

[0018] 本发明鉴于这样的实际情况而完成,目的在于提供能够在金属层等基材层的表面简单地且确实地在密合的状态下设置而形成树脂层的掩模的形成方法、利用了其的印刷配线基板的制造方法、电铸部件的制造方法和丝网印刷制版的制造方法。

[0019] 用于解决课题的方案

[0020] 在用于解决上述课题的本发明涉及的第1掩模的形成方法中,其特征在于:使含有底涂层形成剂的酸性水溶液接触基材层的表面,将该基材层表面的氧化被膜除去,并且在由此露出的基材层的活性表面形成底涂层的工序;在上述底涂层的表面设置利用照射线进行固化的树脂层,经由上述底涂层使上述树脂层层叠于上述基材层的表面,形成由该底涂层和树脂层构成的掩模层的工序;和通过对上述掩模层的规定部位照射照射线,从而使该照射部位固化后,将未固化掩模层除去而形成固化的掩模层。

[0021] 此外,在本发明涉及的第2掩模的形成方法中,其特征在于:使酸性水溶液接触基材层的表面而将基材层表面的氧化被膜除去,并且将该基材层的表面活化的工序;使含有底涂层形成剂的水溶液接触上述基材层的活性表面,在该基材层的活性表面形成底涂层的工序;在上述底涂层的表面形成利用照射线进行固化的树脂层,经由上述底涂层使上述树脂层层叠于上述基材层的表面,形成由该底涂层和树脂层构成的掩模层的工序;和通过对上述掩模层的规定部位照射照射线,从而使该照射部位固化后,将未固化掩模层除去而形成固化的掩模层。

[0022] 即,在本发明中,在基材层的活性表面形成底涂层时,第1掩模的形成方法使用含有底涂层形成剂的酸性水溶液一举地形成底涂层,与此相对,第2掩模的形成方法首先使用不含底涂层形成剂的酸性水溶液进行基材层表面的活化处理,接下来,使含有底涂层形成剂的水溶液接触该基材层的活性表面进行处理,两者的区别在于:前者使用单液型的酸性水溶液在基材层的活性表面形成底涂层,而后者使用双液型的溶液在基材层的活性表面形成底涂层。

[0023] 在本发明涉及的第2掩模的形成方法中,作为含有底涂层形成剂的水溶液,用酸性、中性或碱性的任一水溶液都能够形成良好的底涂层。

[0024] 本发明中,“接触”是指上述各种水溶液与用金属等形成的基材层的表面接触,如此只要在本发明中所使用的各种水溶液能够与基材层的表面接触,则对于接触方法并无特别限定。具体地,例如是指使上述基材层的表面浸渍于上述各种水溶液、或者将上述各种水溶液涂布或者散布或喷雾(吹付)至上述基材层的表面。

[0025] 本发明中,作为所使用的基材层,只要是用作为基材所使用的金属、树脂、无机材料等形成的层,则并无特别限定,特别的,适宜使用选自铜或含铜的合金、铁或含铁的合金、镍或含镍的合金、铝或含铝的合金、锌或含锌的合金、铅或含铅的合金、钴或含钴的合金、锡或含锡的合金、钛或含钛的合金、银或含银的合金、金或含金的合金或者铂或含铂的合金中的金属的层。在树脂的情况下,可以为与树脂层相同的树脂,也可以为不同种类的树脂。具体地,可列举出聚酯、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂·聚苯并咪唑(PBI)树脂等。另外,在无机材料的情况下,可列举出陶瓷、玻璃、石英等。

[0026] 作为上述底涂层形成剂,可列举出选自没食子酸、焦棓酸、鞣酸、柠檬酸、苹果酸、

乳酸、酒石酸、乙醇酸、甘油酸、羟基戊酸、水杨酸、扁桃酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、马来酸或邻苯二甲酸或者它们的碱金属盐或铵盐、或者EDTA的碱金属盐或铵盐中的至少1种以上。

[0027] 作为本发明中使用的树脂层，可列举出由照射线固化型的干膜形成的树脂层、或者将照射线固化型的树脂液或树脂的溶液涂布或者散布、喷雾或吹付于基材层的表面后进行干燥而形成的树脂层。

[0028] 在本发明涉及的掩模的形成方法中，采用上述方法形成底涂层，水洗后，在室温至100℃的温度范围、优选室温至55℃的温度范围、特别优选室温～45℃的温度范围内干燥后，在该干燥后的底涂层的表面设置利用照射线进行固化的树脂层。经过这样的工序在基材层的表面形成由底涂层和树脂层构成的掩模层，通过对该掩模层的规定部位照射照射线，从而使该照射部位固化后，用溶剂将未固化掩模层除去而形成固化的掩模层。

[0029] 作为该干燥方法，并无特别限定，具体地，例如可列举出自然干燥、真空干燥、加热干燥、送风干燥或热风干燥等。

[0030] 在本发明中，底涂层为通过底涂层形成剂与在基材层表面生成的构成基材的成分的元素离子的结合而形成的化合物，推测其厚度为0.1～0.01μm的范围。

[0031] 而且，在本发明涉及的掩模的形成方法中，作为照射线，可列举出红外线、近红外线、紫外线、电子束或激光等。

[0032] 在用于解决上述课题的本发明的印刷配线基板的制造方法中，在经由金属种子层而设置于绝缘层上的金属层的表面或者在设置于绝缘层上的金属层的表面采用上述的方法形成固化的掩模层后，将未被该掩模层保护的金属种子层和金属层、或者金属层除去，将被掩模层保护的金属种子层和金属层、或者金属层形成为导体图案后，通过将上述固化的掩模层除去而得到。

[0033] 另外，在用于解决上述课题的本发明的印刷配线基板的制造方法中，在设置于绝缘层上的金属种子层的表面采用上述的方法形成固化的掩模层后，将该掩模层的未固化部分除去而形成图案，对该图案部位实施镀敷处理而形成导体图案后，通过将上述掩模层和被该掩模层保护的金属种子层除去而得到。

[0034] 应予说明，本发明中，作为金属种子层，根据需要可使用在金属种子层的表面进一步层叠了金属层的产物。

[0035] 在用于解决上述课题的本发明的电铸部件的制造方法中，其特征在于，在采用上述的方法形成固化的掩模层后，将掩模层的未固化部分除去而形成铸模部，对该铸模部实施电铸镀敷处理而形成电铸部件后，将其加热或冷却而给予温度差，利用固化的掩模层和电铸部件的膨胀或收缩而使它们的剥离性提高后，将固化的掩模层和电铸部件剥离。

[0036] 作为根据本发明的电铸部件，只要是在现有的电铸部件中使用的电铸部件，则能够无特别限定地进行制造，具体地，例如能够适用于油墨喷头的喷嘴部件、振动板部件、各种精密设备用部件、蒸镀用掩模、细筛网、IC标签、扁平线圈、配线基板的安装用突点、半导体配线基板、全息图的原版、电铸部件制造用模具等各种部件、部件制造用技术。

[0037] 用于解决上述课题的本发明的丝网印刷制版的制造方法中，将基材层作为丝网印刷用的网格片，采用上述的方法形成固化的掩模层后，将掩模层的未固化部分除去，形成丝网印刷的糊剂通过的开口部。

[0038] 发明效果

[0039] 如以上所述那样,根据本发明涉及的掩模的形成方法,能够在基材层的表面形成由底涂层和树脂层构成的掩模层,通过对该掩模层的规定部位照射照射线,使该照射部位固化后,将未固化掩模层除去而形成固化的掩模层。

[0040] 如果这样在基材层的表面形成底涂层,则防止基材层中的活性表面的氧化,并且该底涂层与干膜等树脂层的密合性变得极其良好,其结果能够在没有加热的情况下将干膜(树脂层)压接于底涂层,因此可实现掩模层的高密度化、高精度化,得到可靠性高的微细的图案的掩模层。

[0041] 另外,在本发明涉及的印刷配线基板的制造方法中,利用本发明的掩模的形成方法,在金属层的表面在极其牢固地密合的状态下形成底涂层,因此防止金属层中的活性表面的氧化,另外,该底涂层与干膜等树脂层在有机物之间亲和性高,密合性变得极其良好,其结果能够在没有加热的情况下将干膜等树脂层压接于底涂层。因此,由于能够在没有加热的情况下对干膜等树脂层进行压接,因此能够在没有产生树脂层的伸长、收缩、进而变形等的情况下,在底涂层的表面整齐地形成树脂层,其结果可以实现导体图案的高密度化、高精度化,得到具有可靠性高的微细的导体图案的印刷配线基板,并且由于不需要热源,因此能够安全地进行其作业。

[0042] 另外,在本发明中,由于不必将金属层的表面粗面化,因此也不存在树脂液侵入凹坑中等弊病,从这方面出发,也得到具有可靠性高的微细的导体图案的印刷配线基板,另外,没有使用复杂的装置,能够廉价地制造印刷配线基板。

[0043] 进而,在本发明涉及的电铸部件的制造方法中,利用本发明的掩模的形成方法,形成固化的掩模层后,将掩模层的未固化部分除去而形成铸模部,对该铸模部实施电铸镀敷处理而形成电铸部件,这种情况下,通过固化的掩模层的形成能够制造微细且高精度的铸模部,结果能够得到高精度、可靠性高的微细的电铸部件。

[0044] 在本发明涉及的丝网印刷制版的制造方法中,通过利用本发明的掩模的形成方法而形成底涂层,在形成固化的掩模层后,将掩模层的未固化部分除去而形成丝网印刷的糊剂通过的开口部,在这种情况下,固化的掩模层利用底涂层与丝网印刷用的金属网格片牢固地密合,通过该掩模层能够制造微细且高精度的丝网印刷制版,结果能够得到能够进行高精度、可靠性高的微细的丝网印刷的制版。

## 附图说明

[0045] 图1:图1中,(a)~(f)为表示本发明涉及的掩模的形成方法的各工序的工序图。

[0046] 图2:图2中,(a)~(h)为表示本发明涉及的采用减成法的印刷配线基板的制造方法的各工序的工序图。

[0047] 图3:图3中,(a)~(h)为表示本发明涉及的采用半加成法的印刷配线基板的制造方法的各工序的工序图。

[0048] 图4:图4中,(a)~(h)为表示本发明涉及的电铸部件的制造方法的各工序的工序图。

[0049] 图5:图5中,(a)~(f)为表示本发明涉及的丝网印刷制版的制造方法的各工序的工序图。

## 具体实施方式

[0050] 以下参照附图对本发明涉及的实施方式进行说明。

[0051] 图1为掩模10的形成方法的概略图,图2和图3为表示利用了图1中所示的掩模10的形成方法的印刷配线基板4的制造工序的概略图,图4为表示利用了图1中所示的掩模10的形成方法的电铸部件5的制造工序的概略图。

[0052] 即,本发明涉及的掩模10的形成方法:使含有底涂层形成剂的酸性水溶液30接触基材层2的表面,将基材层2表面的氧化被膜2a除去,并且在由此露出的基材层2的活性表面形成来自底涂层形成剂的底涂层3的工序(图1(a)~图1(d));在室温下将作为利用照射线进行固化的树脂层1的干膜压接而设置于该底涂层3的表面,经由底涂层3使上述树脂层1密合于该基材层2的表面,形成由上述的底涂层3和树脂层1构成的紫外线固化型的掩模层31的工序;通过对该掩模层31照射照射线而使照射部位固化后,将未固化掩模层31除去而形成固化的掩模10(图1(e)和图1(f))。

[0053] 作为上述基材层2,适宜使用选自铜或含铜的合金、铁或含铁的合金、镍或含镍的合金、铝或含铝的合金、锌或含锌的合金、铅或含铅的合金、钴或含钴的合金、锡或含锡的合金、钛或含钛的合金、银或含银的合金、金或含金的合金或者铂或含铂的合金中的金属的层。树脂的情况下,可以为与树脂层相同的树脂,也可以为不同的种类的树脂。具体地,可列举出聚酯、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂·聚苯并咪唑(PBI)树脂等。另外,无机材料的情况下,可列举出陶瓷、玻璃、石英等。

[0054] 作为铜合金,只要是含铜(Cu)的合金,则并无特别限定,特别优选以铜(Cu)作为主成分、根据目的含有Al、Mn、Fe、Sn、Mo、V、Pd、Ta等成分中的1种或2种以上的铜合金。

[0055] 作为铝合金,只要是含铝的合金,则并无特别限定,特别地,可列举出ACL(Al-Co-Ge-La)合金、ACX(Al-Ni-B)合金、铝-钕(Al-Nd)合金、铝-锆(Al-Zr)合金、铝-铜(Al-Cu)合金、铝-硅(Al-Si)合金或铝-硅-铜(Al-Si-Cu)合金等。

[0056] 作为铁合金,只要是含铁(Fe)的合金,则并无特别限定,特别地,优选以铁(Fe)作为主成分、根据目的含有Ni、Cr、W、Cu、Co、C、Si、Mn或Mo等成分中的1种或2种以上的铁合金,具体地,例如可列举出以铁素体系不锈钢、马氏体系不锈钢、奥氏体系不锈钢、或碳钢等作为原料形成的制品。

[0057] 其中,作为含有底涂层3形成剂的酸性水溶液30,优选含有硝酸或硫酸。相对于酸性水溶液30整体,优选将硝酸的配合比例调整到0.5~9.9重量%的范围,同时将硫酸的配合比例调整到0.5~9.9重量%的范围。如此,如果硝酸或硫酸的浓度相对于酸性水溶液30整体不到0.5重量%,则过少,不能获得所需的效果,另一方面,如果硝酸或硫酸的浓度相对于上述酸性水溶液30整体超过9.9重量%,则过多,不仅失去配合的意义,而且安全性、处理性、进而作业环境恶化,因此任一种情形都不优选。而且,其中通过使硝酸和硫酸的合计量相对于酸性水溶液30整体成为9.9重量%以下,该酸性水溶液30不再是所谓的毒物和剧毒物取缔法的对象,对于搬运、保存不受各种法的管制,能够简便地处理,因此优选。

[0058] 而且,本发明中,根据所需可在上述酸性水溶液中配合磷酸,这种情况下,相对于酸性水溶液30整体,从其效果、安全性、进而处理性、作业环境等的观点出发,优选将磷酸的配合比例调整到0.05~40重量%的范围、优选0.5~25重量%的范围。

[0059] 或者,在上述酸性水溶液30中,优选包含硝酸、硫酸和磷酸的三成分系的酸性水溶

液,这种情况下,在酸性水溶液30整体中,优选使硝酸的配合比例成为0.5~9.9重量%的范围,使硫酸的配合比例成为0.5~9.9重量%的范围以及使磷酸的配合比例成为0.05~40重量%的范围,其中,优选使硝酸和硫酸的合计量相对于酸性水溶液30整体成为9.9重量%以下,通过这样地调整,该酸性水溶液30不再是所谓的毒物和剧毒物取缔法的对象,对于搬运、保存不会受到各种法的管制,能够简便地处理。

[0060] 进而,本发明中,在上述酸性水溶液30中,优选进一步加入“盐酸”,通过这样在选自硝酸或硫酸中的至少1种中加入盐酸而使其成为二成分系的酸性水溶液或三成分系的酸性水溶液,或者进而在该酸性水溶液中加入磷酸而使其成为三成分系或四成分系的酸性水溶液30,从而即使对于以奥氏体系不锈钢等含镍的合金为原料的基材层2,也能够适宜地将该基材层2表面的氧化被膜除去,因此优选。

[0061] 在上述酸性水溶液30中,作为进一步加入的盐酸的浓度,相对于该酸性水溶液30整体,优选使其成为0.1~9.9重量%的范围,如果盐酸的浓度相对于酸性水溶液30整体不到0.1重量%,则过少,不能获得所需的效果,另一方面,如果盐酸的浓度相对于上述酸性水溶液30整体超过9.9重量%,则不仅失去配合的意义,而且过多,安全性、处理性、进而作业环境恶化,因此任一种情形都不优选。

[0062] 进而,在上述酸性水溶液30中,在制备由盐酸、硝酸或硫酸中的2种以上组成的混酸时,优选使该混酸的合计浓度相对于上述酸性水溶液30整体成为9.9重量%以下,通过这样地调整,酸性水溶液30不再是毒物和剧毒物取缔法的对象,对于搬运、保存不受到各种管制,能够简易地处理,因此更为优选。

[0063] 本发明中,在上述酸性水溶液30中配合底涂层形成剂,作为该底涂层形成剂,只要是在将基材层2表面的氧化被膜2a用酸性水溶液30溶解、除去而使该基材层2表面活化时,用于在该活性表面生成的构成基材层2的成分的元素离子与底涂层形成剂结合而在该基材层2表面形成底涂层3的物质,则并无特别限定。

[0064] 而且,通过在基材层2的活性表面形成该底涂层3,从而能够防止该活性表面氧化。

[0065] 作为能够形成该底涂层3的底涂层形成剂,可列举出具有可以与在基材层2的活性表面生成的构成基材层2的成分的元素离子容易地结合的羧基等官能团和与在基材层2的活性表面所形成的树脂层1的密合良好的有机基团的底涂层形成剂。

[0066] 作为上述底涂层形成剂,具体地,例如可列举出选自没食子酸、焦棓酸、鞣酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸、酒石酸、乙醇酸、甘油酸、羟基戊酸、水杨酸、扁桃酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、马来酸或邻苯二甲酸或者它们的碱金属盐或铵盐、或者EDTA的碱金属盐或铵盐中的至少1种以上。

[0067] 本发明中,在底涂层形成剂中,其官能团主要与构成基材层2的成分的元素离子结合而形成化合物,另一方面,有机基团朝向基材层2的活性表面的外侧,因此在基材层2的活性表面形成的底涂层3与树脂层1的密合性进一步提高。

[0068] 该底涂层3的形成可如上述那样使用含有底涂层形成剂的单液型的酸性水溶液30进行处理,也可取而代之,首先用不含底涂层形成剂的酸性水溶液对基材层2进行处理,接下来,用含有底涂层形成剂的水溶液进行处理来采用双液型的水溶液进行处理。

[0069] 本发明中,采用双液型的水溶液进行处理的情况下,首先,使含有上述的无机酸的第一酸性水溶液接触基材层2的表面,将基材层2表面的氧化被膜2a除去,并且使该基材层2

的表面活化。

[0070] 接下来,使含有底涂层形成剂的第2水溶液接触得到的基材层2的活性表面,在该基材层2的活性表面形成底涂层3。

[0071] 作为该第2水溶液,酸性、中性或碱性的水溶液均能够使用。

[0072] 本发明中,在酸性水溶液(包含第1酸性水溶液。下同。)或第2水溶液中,根据所需可适当地配合其他成分例如有机酸或表面活性剂等。

[0073] 作为上述“有机酸”,只要是主要用于防止基材层2的表面过度溶解的酸,则并无特别限定,一般优选具有羧基(-COOH)的有机酸,具体地,例如可列举出聚羟基单羧酸、葡糖酸、甲酸、乙酸、丙酸或丁酸等。

[0074] 作为这些有机酸的添加量,根据作为对象物的基材层2的原料、无机酸的组成等适当地确定,并无特别限定,一般地,相对于上述酸性水溶液整体,优选使其成为0.01~20.0重量%的范围,进而,更优选使其成为0.1~10重量%左右。

[0075] 如果有机酸的添加量相对于酸性水溶液整体不到0.01重量%,则抑制基材层2的反应的作用不充分,无法获得所需的抑制效果,因此不优选,另一方面,如果添加量相对于酸性水溶液整体超过20.0重量%,则效果产生极限,不仅没有意义,而且与其他成分的均衡、调整变差,而且变得不经济,因此不优选。

[0076] 再有,这些有机酸根据所需不仅可添加一种,而且可将二种以上的多种适当地混合而添加。

[0077] 作为上述“表面活性剂”,主要为了使酸性水溶液浸透、相容于基材层2的表面的整个细的部分,实现均匀的处理,产生光泽性而添加,阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂或非离子性表面活性剂均能够使用。

[0078] 具体地,作为阴离子表面活性剂,可以列举出脂肪酸盐型、烷基苯磺酸盐型、烷基硫酸酯盐型、直链仲磺酸盐型、二烷基磺基琥珀酸酯盐型、POE烷基或烷基苯基醚硫酸酯盐型和POE烷基或烷基苯基醚磷酸酯盐型等。

[0079] 另一方面,作为阳离子表面活性剂,可以列举出烷基皮考啉鎓氯化物(アルキルピコリニウムクロライド)型、烷基三乙基氯化铵型和其他的季铵盐型等。

[0080] 另外,作为非离子表面活性剂,可以列举出POE烷基苯基醚型非离子、POE烷基醚型非离子、POE聚氧丙烯嵌段聚合物型非离子、POE乙二醇烷基酯型非离子、山梨糖醇酐脂肪酸酯型非离子和蔗糖脂肪酸酯型非离子等。

[0081] 进而,作为两性表面活性剂,可以列举出烷基羧基甜菜碱型、烷基氨基羧酸型和烷基咪唑啉型等。

[0082] 此外,作为非离子性表面活性剂,可以列举出POE烷基醚、POE烷基苯基醚、蔗糖脂肪酸酯、乙二醇和甘油等。

[0083] 作为这些表面活性剂的添加量,根据作为对象物的基材层2的原料、无机酸的浓度等适当地确定,并无特别限制,但一般地,相对于酸性水溶液整体,优选0.005~7.5重量%左右,特别地,更优选0.05~5重量%左右,特别优选0.1~3重量%左右。

[0084] 如果表面活性剂的添加量相对于酸性水溶液整体不到0.005重量%,则表面活性剂的添加量过少,无法获得所需的添加效果,因此不优选,另一方面,如果超过7.5重量%,则在效果上产生极限,因此不仅没有意义,而且在进行该酸性水溶液的排水处理的情况下,

废液发泡,其处理、调整变得困难,而且变得不经济,因此不优选。

[0085] 应予说明,上述表面活性剂不仅可添加一种,而且可将二种以上的多种适当地混合而添加。

[0086] 接下来,在本发明中,对掩模的形成方法详细地进行说明。

[0087] 如图1(a)至图1(c)中所示那样,使酸性水溶液30接触基材层2的表面,将在基材层2的表面形成了的氧化被膜2a除去。就其接触方法而言,可将基材层2在酸性水溶液30中浸渍而使其接触,或者可采用涂布、吹付、撒布、辊涂或驱流(かけ流し)等任一种方法使酸性水溶液接触。而且,在该情况下,如果将基材层2的表面处的氧化被膜2a除去而使基材层2的表面活化,则在其活性表面生成的构成基材层2的成分的元素离子与底涂层形成剂结合,在基材层2的表面形成底涂层3。

[0088] 如图1(d)中所示那样,在基材层2的表面形成了底涂层3后,对该基材层2的表面进行水洗、干燥。此时,基材层2的活性表面被底涂层3保护,因此防止其氧化,并且基材层2与底涂层3的密合性变得极其良好。该干燥时,如果过度加热,则有可能使底涂层3热分解,因此需要控制干燥温度。作为该干燥条件,并无特别限定,具体地,优选将干燥温度控制在100℃以下、优选室温至55℃的温度范围、特别优选室温~45℃的温度范围,采用自然干燥、真空干燥、加热干燥、送风干燥或热风干燥等方法进行干燥。

[0089] 接下来,如图1(e)中所示那样,在干燥了的底涂层3的表面设置利用照射线、这种情况下利用紫外线进行固化的树脂层1,经由上述底涂层3使上述树脂层1层叠于基材层2的表面,形成由该底涂层3和树脂层2构成的紫外线固化型的掩模层31。该底涂层3以密合于基材层2的表面的状态形成,该底涂层3与树脂层1的相容性良好,使与该树脂层1的密合性显著地提高。

[0090] 本实施例中,可使紫外线固化型的树脂液或紫外线固化型的树脂的溶液接触于基材层2表面的底涂层3上,将其干燥而形成紫外线固化型的掩模层31,或者可将紫外线固化型的干膜(树脂层1)在室温下或者根据需要边加热边压接而形成紫外线固化型的掩模层31。该干膜(树脂层1)的贴合时,由于已在基材层2的表面形成了底涂层3,因此与该干膜(树脂层1)的接合性良好,其结果即使在工场中的安全的温度范围、即室温或比较低的温度(20~45℃)下也能够有效地将干膜(树脂层1)粘贴而形成掩模层31。如果这样在比较低的温度下形成掩模层31,则如后述那样,能够在后面工序中形成微细且精密的图案的掩模层10。

[0091] 进而,如图1(f)中所示那样,在形成了紫外线固化型的掩模层31后,从其上对规定部位照射紫外线,使紫外线的照射部位固化而形成掩模层10。该采用紫外线的处理可通过在掩模层31的表面设置形成了由紫外线的照射部和非照射部组成的图案的图案片材,从其上照射紫外线而进行处理,也可对掩模层31的规定部位按照预先编程的图案照射紫外线,从而按照图案进行固化。

[0092] 这样,在将紫外线固化型的掩模层31固化后,用专用的溶剂将未固化部分的掩模层31除去,形成按照规定的图案固化的掩模层10。这种情况下,由于掩模层31如上述那样在比较低的温度下形成,因此不存在树脂层1的皱褶、浮起、进而伸长、变形、进而间隙等,因此,能够形成微细且精密、可靠性高的图案的掩模10。

[0093] 接下来,对利用了上述的掩模10的形成方法的印刷配线基板4的制造工序进行说明。

[0094] 图2表示采用减成法的印刷配线基板4的制造工序。

[0095] 如图2中所示那样,该印刷配线基板4的制造方法通过在绝缘层40上经由金属种子层(基材层)21设置的金属层(基材层)22的表面,使用含有底涂层形成剂的酸性水溶液30,采用上述的方法形成底涂层3,在该底涂层3上设置紫外线固化型的树脂层1,从而形成紫外线固化型的掩模层31(图2(a)~图2(e))。接下来,通过从该掩模层31上对规定部位照射紫外线,从而形成该掩模层31固化了的规定部位(掩模层10)和其以外的未固化部位。

[0096] 接下来,用溶剂将上述掩模层31的未固化部位除去,使金属种子层21和金属层22露出后(图2(f)),用溶剂将该露出的金属种子层21和金属层22除去,在掩模层10下形成了由金属种子层21a和金属层22a构成的导体图案A后(图2(g)和图2(h)),通过将上述掩模层10除去,从而得到印刷配线基板4。

[0097] 对印刷配线基板4的制造方法更详细地进行说明。

[0098] 如图2(a)中所示那样,在绝缘层40上设置金属种子层21。

[0099] 作为上述绝缘层40,酚醛树脂纸基板、环氧树脂纸基板、玻璃复合基板、玻璃环氧树脂基板、氟树脂、陶瓷基板等刚性基板、由聚酰亚胺、聚酯等的膜构成的柔性基板、或者它们的复合基板均可。

[0100] 在该绝缘层40的表面形成金属层22时,为了提高绝缘层40与金属层22的密合性,在绝缘层40的表面设置金属种子层21。作为该金属种子层21,由Ni、Ni-Cr、Cu等构成。采用物理蒸镀、化学蒸镀、溅射等设置该金属种子层21。

[0101] 如图2(b)中所示那样,在该金属种子层21的表面设置金属层22。该金属层22由于在后面成为导体图案A,因此由以往公知的金属、具体地例如铜、铜合金、镍、铝、锌、锡、不锈钢、钛、银或金或者它们的合金等金属形成。采用电镀等公知的方法形成该金属层22。

[0102] 接下来,如图2(c)和(d)中所示那样,使用含有底涂层形成剂的酸性水溶液30在该金属层22的表面形成了底涂层3后,进行水洗、干燥后,如图2(e)中所示那样,在上述底涂层3上设置紫外线固化型的树脂层1,形成紫外线固化型的掩模层31。这种情况下,经由底涂层3,金属层22与掩模层31的密合性变得极为良好。

[0103] 进而,如图2(f)中所示那样,对上述掩模层31的规定部位照射紫外线,将该规定部位固化,用溶剂将未固化部位除去,形成固化的掩模层10。此时,就采用紫外线的处理而言,可在掩模层31上设置形成了导体图案A的照相原版而照射紫外线,只使紫外线透过的部分固化,或者可按照预先编程的导体图案A照射紫外线,形成该导体图案A。这样在上述掩模层31上按照规定的图案照射紫外线,形成了固化的掩模层10部位和其以外的未固化部位后,用溶剂将未固化部位除去。

[0104] 然后,如图2(g)中所示那样,如果将露出的金属种子层21和金属层22蚀刻而除去,则形成由在固化的掩模层10的下方存在的金属种子层21a和金属层22a构成的导体图案A。

[0105] 最后,如图2(h)中所示那样,将固化的掩模层10除去,完成印刷线基板4。

[0106] 这样形成了的印刷配线基板4经由在金属种子层21上形成了的底涂层3形成金属层22,进而树脂层1无间隙并且无伸长、收缩、进而无变形等的发生地密合于该金属层22上,其结果可实现导体图案的高密度化、高精度化,容易得到具有可靠性高的微细的导体图案的印刷配线基板。

[0107] 应予说明,本实施方式中,就印刷配线基板4而言,对于在单面形成了导体图案A的

单面基板进行了说明,但也可以为两面基板。

[0108] 图3表示采用半加成法的印刷配线基板4的制造工序。

[0109] 该印刷配线基板4的制造方法在设置于绝缘层40上的金属种子层21的表面,使用含有底涂层形成剂的酸性水溶液30,采用上述的方法经由底涂层3设置紫外线固化型的树脂层1,形成紫外线固化型的掩模层31(图3(a)~图3(d))。

[0110] 接下来,通过从该紫外线固化型的掩模层31上对规定部位照射紫外线,从而形成该掩模层31固化的规定部位(掩模层10)和其以外的未固化部位11。接下来,用溶剂将上述掩模层31的未固化部位11除去而使金属种子层21露出后(图3(e)),在该露出的金属种子层21上实施镀敷处理,形成了导体图案A后(图3(f)),通过将固化的掩模层10和其下的金属种子层21除去,形成导体图案A,从而得到印刷配线基板4(图3(g)和图3(h))。

[0111] 本发明中使用的金属种子层21可以是一层结构的金属层,也可以是2层结构的金属层。另外,就该半加成法中使用的含有底涂层形成剂的酸性水溶液30而言,可列举出与上述的减成法中使用的酸性水溶液同样的酸性水溶液。

[0112] 这样制造的印刷配线基板4与采用上述的减成法的情形同样地,经由底涂层3,树脂层1无间隙并且无伸长、收缩、进而无变形等的发生地牢固地密合于金属种子层21上,结果可以实现导体图案的高密度化、高精度化,容易得到具有可靠性高的微细的导体图案的印刷配线基板。

[0113] 特别是采用半加成法的情况下,如果金属种子层21和使紫外线固化型的树脂层31固化而得到的掩模层10的密合差,则对由该掩模层10形成的图案11实施镀敷处理时,产生以下担心:该掩模10剥离、成为不合格品产生的原因,但如果采用本发明的方法,则能够防止这样的不合格品的产生,提高制品的收率。

[0114] 应予说明,本实施方式中,就印刷配线基板4而言,也是对于在单面形成了导体图案A的单面基板进行了说明,但也可以为两面基板。

[0115] 图4表示电铸部件5的制造工序。

[0116] 该电铸部件5的制造方法通过在基材层2的表面使用含有底涂层形成剂的酸性水溶液30采用上述的方法形成底涂层3,在该底涂层3上设置紫外线固化型的树脂层1,从而形成紫外线固化型的掩模层31(图4(a)~图4(d))。这种情况下,作为上述基材层2,可列举出用以往公知的金属、树脂或无机材料形成的基材层。

[0117] 接下来,通过从该掩模层31上对规定部位照射紫外线,从而形成了该掩模层31固化的规定部位(掩模层10)和其以外的未固化部位后,用溶剂将上述掩模层31的未固化部位除去,使基材层2露出,同时形成铸模部12(图4(e))。

[0118] 接下来,如图4(f)和图4(g)中所示那样,对上述铸模部12实施电铸镀敷处理,制造电铸部件5。在接下来的工序中,将其加热或冷却,给予与制造电铸部件5后即刻的温度差,利用固化的掩模层10和电铸部件5的膨胀或收缩使它们的剥离性提高后,将固化的掩模层10和电铸部件5剥离,得到该电铸部件5(图4(h))。上述加热温度优选50~250℃的范围,或者冷却温度优选-5℃至-200℃的范围,根据所需也可使用液氮。或者,为了使电铸部件5的剥离性变得良好,优选进行控制以使与电铸部件5的制造后即刻的温度差成为150~250℃左右。

[0119] 这样制造电铸部件5,在制造该电铸部件5时,在基材层2上经由底涂层3以无间隙、

牢固地密合的状态形成紫外线固化型的树脂层1。这种情况下，上述树脂层1无伸长、收缩，进而无变形等的发生地牢固地密合于底涂层3，结果能够容易地得到高密度、高精度的可靠性高的优异的电铸部件5。另外，如果采用本发明的方法，则如上述那样，基材层2与掩模10牢固地密合，因此能够防止不合格品的产生，提高制品的收率。

[0120] 图5表示丝网印刷制版6的制造工序。

[0121] 该丝网印刷制版6的制造方法通过使用含有底涂层形成剂的酸性水溶液30、采用上述的方法在绝缘层40上设置的丝网印刷用的网格片60的表面形成底涂层3，在该底涂层3上设置紫外线固化型的树脂层1，从而形成紫外线固化型的掩模层31(图5(a)～图5(d))。这种情况下，作为上述网格片60，可列举出用以往公知的金属、树脂形成的网格片。

[0122] 接下来，通过从该掩模层31上对规定部位照射紫外线，从而形成了该掩模层31固化的规定部位(掩模层10)和其以外的未固化部位后，用溶剂将上述掩模层31的未固化部位除去，使网格片60露出，形成糊剂(省略图示)通过的开口部61(图5(e))。

[0123] 接下来，如图5(f)中所示那样，如果将网格片60从绝缘层40剥离，使其上下反转，则丝网印刷制版6完成。

[0124] 这样地制造丝网印刷制版6，在制造该丝网印刷制版6时，在网格片60上经由底涂层3以无间隙、牢固地密合的状态形成紫外线固化型的树脂层1。这种情况下，上述树脂层1无伸长、收缩、进而无变形等的发生地牢固地密合于底涂层3，结果能够容易地得到高密度、高精度的可靠性高的优异的丝网印刷制版6。另外，如果采用本发明的方法，则如上述那样，网格片60与掩模10牢固地密合，因此能够防止不合格品的产生，提高制品的收率。

[0125] 以下对本发明涉及的实施方式进行说明。

[0126] [实施例1]

[0127] 作为含有底涂层形成剂的酸性水溶液30，制备了由硫酸4.5重量%、盐酸2.0重量%、酒石酸1.1重量%、焦棓酸0.9重量%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%和水91.3重量%构成的酸性水溶液30。

[0128] 作为试验基材(基材层2)，使用了SUS304(50mm×50mm×t1mm、平均Ra0.05、RzJIS0.175:Mitutoyo Corporation制SURF试验SJ-301中测定)。

[0129] 接下来，将上述试验基材(基材层2)在温度25℃下在上述含有底涂层形成剂的酸性水溶液30中浸渍3分钟后，用温度25±2℃的纯水喷淋洗净后，将其鼓风干燥，形成了底涂层3。

[0130] 在上述干燥后在30分钟以内，在带有底涂层3的试验基材(基材层2)中在其底涂层3的表面在表1中所示的各温度条件下将作为树脂层1的紫外线固化型的干膜(日立化成社制フオトキャストHM-4075)贴合。

[0131] 即，在设定为表1中所示的各规定温度的热板上将上述试验基材(基材层2)载置5分钟，在该试验基材(基材层2)上将上述干膜(树脂层1)贴合。在该贴合时，在上述干膜(树脂层1)上重合同样地加热到各规定温度的不锈钢板，用其重量保持5分钟。此时，使用的不锈钢板为与试验基材(基材层2)同样的不锈钢板，其重量为18.3g。

[0132] 经过这样的工序，在试验基材(基材层2)的表面经由底涂层3将紫外线固化型的干膜(树脂层1)层叠，形成了紫外线固化型的掩模层31。接下来，对该紫外线固化型的掩模层31的表面整体用紫外线曝光5分钟，使其固化，在表面整体形成固化的掩模层10，得到了试

验片。

[0133] 在这样得到的试验片的掩模层10中以纵横5mm间隔形成切痕,形成了纵横5列的合计25个网格的网眼。然后,在各网眼的表面粘贴透明胶带(NICHIBAN CO., LTD. 制:商品名 CELLOTAPE CT1535),用指甲划擦几次后,使试验基材(基材层2)与胶带成为90度的角度,以3N的剥离强度进行了采用T字剥离的密合性评价试验。将其结果示于表1中。

[0134] 此外,其密合性评价标准如下所述。

[0135] 评价标准

[0136] ◎:25个网格中25~21个网格无缺损

[0137] ○:25个网格中20~13个网格无缺损

[0138] △:25个网格中12~6个网格无缺损

[0139] ×:25个网格中5个网格以下无缺损

[0140] 进行2次该利用透明胶带的密合性评价试验,将其平均值示为结果。在热板的温度分别为20度、30度、40度、50度、60度、70度、80度、90度、100度的各个情形进行。将其结果示于表1中。

[0141] [实施例2]

[0142] 作为试验基材(基材层2),使用厚1mm的锡板,另外,作为含有底涂层形成剂的酸性水溶液30,代替实施例1中使用的酸性水溶液30而使用由硫酸4.5重量%、盐酸1.0重量%、酒石酸1.1重量%、焦棓酸0.9重量%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%和水92.3重量%构成的酸性水溶液30,与实施例1同样地制作试验片,进行了与实施例1同样的密合性评价试验。将其结果示于表1中。

[0143] [比较例1]

[0144] 除了代替实施例1中使用的含有底涂层形成剂的酸性水溶液30而使用了由硫酸4.5重量%、盐酸2.0重量%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%和水93.3重量%组成的混酸水溶液以外,与实施例1同样地制作试验片,与实施例1同样地进行了其密合性评价试验。即,该试验片通过在上述基材层2的表面将上述干膜(树脂层1)直接贴合而作成,因此,该密合性评价用于评价基材层2与干膜(树脂层1)的密合性。将其结果示于表1中。

[0145] [比较例2]

[0146] 除了代替实施例1中使用的含有底涂层形成剂的酸性水溶液30而使用了由盐酸1.7重量%、氯化铁1.6重量%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%和水96.5重量%组成的盐酸混合液以外,与实施例1同样地制作试验片,与实施例1同样地进行了其密合性评价试验。即,该试验片也是在上述基材层2的表面将上述干膜(树脂层1)直接贴合而作成,因此,其密合性评价用于评价基材层2与干膜(树脂层1)的密合性。将其结果示于表1中。

[0147] [比较例3]

[0148] 除了代替实施例1中使用的含有底涂层形成剂的酸性水溶液30而使用了由硝酸13.0重量%、硝酸铁15.8重量%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%和水71.0重量%组成的硝酸混合液以外,与实施例1同样地制作试验片,与实施例1同样地进行了其密合性评价试验。即,该试验片也是在上述基材层2的表面将上述干膜(树脂层1)直接贴合而作成,因此,其密合性评价用于评价金属层2与干膜(树脂层1)的密合性。将其结果示于表1中。

[0149] [比较例4]

[0150] 除了代替实施例1中使用的含有底涂层形成剂的酸性水溶液30而使用了由过氧化氢2.0%、硫酸9.0%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%和水88.8%组成的过氧化氢混合酸性水溶液以外,与实施例1同样地作成试验片,与实施例1同样地进行了其密合性评价试验。即,该试验片也是在上述基材层2的表面将上述干膜(树脂层1)直接贴合而作成,因此,其密合性评价用于评价基材层2与干膜(树脂层1)的密合性。将其结果示于表1中。

[0151] [表1]

		实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
[0152] 热板 温度	20 度	◎	○	×	×	×	×
	30 度	○	◎	×	×	×	×
	40 度	○	○	×	×	×	×
	50 度	○	○	×	×	×	×
	60 度	○	○	△	×	×	×
	70 度	○	○	△	×	△	△
	80 度	○	◎	△	△	△	△
	90 度	◎	○	×	△	△	△
	100 度	○	○	△	○	△	△

[0153] 根据表1中所示的结果,确认了:各实施例即使在温度20℃左右的比较低的温度,在带有底涂层3的金属层2中在其底涂层3的表面也可形成具有所要求的密合性的掩模层10。

[0154] 与此相对,确认了各比较例即使在温度为100℃左右的比较高的温度,也没有获得所要求的密合性。

[0155] [实施例3]

[0156] 与实施例1同样地在基材层2的表面形成底涂层3,除了从该底涂层3的形成后即刻开始,在室温(20℃)下分别放置1小时后、20小时后、24小时后、72小时后,在20度的热板温度(尚未加热。室温)下将干膜贴合以外,与实施例1同样地进行了试验。该密合性评价试验用于评价底涂层3的稳定性,用于评价能够以何等程度的期间防止基材层2中的活性表面的氧化。将其结果示于表2中。

[0157] [实施例4]

[0158] 与实施例2同样地在基材层2的表面形成底涂层3,除了从该底涂层3的形成后即刻开始,在室温(20℃)下分别放置1小时后、20小时后、24小时后、72小时后,在20度的热板温度(尚未加热。室温)下将干膜贴合以外,与实施例1同样地进行了试验。该密合性评价试验评价底涂层3的稳定性,用于评价能够以何等程度的期间防止基材层2中的活性表面的氧化。将其结果示于表2中。

[0159] [比较例5]

[0160] 与比较例1同样地使用混酸水溶液对基材层2进行前处理后,用25度±2度的纯水进行喷淋洗净后,将其鼓风干燥后,从其干燥后即刻开始,在室温(20℃)下分别放置1小时后、20小时后、24小时后、72小时后,在20度的热板温度(尚未加热。室温)下将干膜贴合,除

此以外,与比较例1同样地进行了试验。该密合性评价试验评价基材层2中的活性表面的稳定性,用于确认基材层2中的活性表面的氧化经过时间的推移以何种程度进行的同时确认基材层2与干膜(树脂层1)的密合性的变化。

[0161] 将其结果示于表2中。

[0162] [比较例6]

[0163] 与比较例2同样地使用混酸水溶液对基材层2进行前处理后,用25度±2度的纯水进行喷淋洗净后,将其鼓风干燥后,从其干燥后即刻开始,在室温(20℃)下分别放置1小时后、20小时后、24小时后、72小时后,在20度的热板温度(尚未加热。室温)下将干膜贴合,除此以外,与比较例2同样地进行了试验。该密合性评价试验评价基材层2中的活性表面的稳定性,用于确认基材层2中的活性表面的氧化经过时间的推移以何种程度进行的同时确认基材层2与干膜(树脂层1)的密合性的变化。

[0164] 将其结果示于表2中。

[0165] [比较例7]

[0166] 与比较例3同样地使用混酸水溶液对基材层2进行前处理后,用25度±2度的纯水进行喷淋洗净后,将其鼓风干燥后,从其干燥后即刻开始,在室温(20℃)下分别放置1小时后、20小时后、24小时后、72小时后,在20度的热板温度(尚未加热。室温)下将干膜贴合,除此以外,与比较例3同样地进行了试验。该密合性评价试验评价基材层2中的活性表面的稳定性,用于确认基材层2中的活性表面的氧化经过时间的推移以何种程度进行的同时确认基材层2与干膜(树脂层1)的密合性的变化。

[0167] 将其结果示于表2中。

[0168] [比较例8]

[0169] 与比较例4同样地使用混酸水溶液对基材层2进行前处理后,用25度±2度的纯水进行喷淋洗净后,将其鼓风干燥后,从其干燥后即刻开始,在室温(20℃)下分别放置1小时后、20小时后、24小时后、72小时后,在20度的热板温度(尚未加热。室温)下将干膜贴合,除此以外,与比较例4同样地进行了试验。该密合性评价试验评价金属层2中的活性表面的稳定性,用于确认基材层2中的活性表面的氧化经过时间的推移以何种程度进行的同时确认基材层2与干膜(树脂层1)的密合性的变化。将其结果示于表2中。

[0170] [表2]

		实施例 3	实施例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
[0171] 前处理 后的时 间	1 小时	○	○	×	△	△	×
	20 小时	○	○	×	×	×	×
	24 小时	○	○	×	×	×	×
	72 小时	○	○	×	×	×	×

[0172] 根据表2中所示的结果,确认了:在各实施例中,在不锈钢基材(基材层2)的表面形成底涂层3,即使在从该底涂层3的形成后即刻经过了3日以上的情况下,也可使干膜(树脂层1)在密合的状态下牢固地粘接于上述不锈钢基材(基材层2)。

[0173] 与此相对,确认了各比较例在形成了基材层2的活性表面后即刻,就没有获得所要求的密合性,另外,随着时间的推移,密合性恶化。

[0174] [实施例5・6]

[0175] 在实施例5或实施例6中,分别对应于上述实施例1或上述实施例2,将上述实施例1

或上述实施例2中使用的基材层2分别替换为作为试验基材的铜板(50mm×50mm×t1mm、平均Ra0.07、RzJIS0.35:Mitutoyo Corporation制SURF试验SJ-301中测定)而使用,此外,作为酸性水溶液,实施例5使用了与实施例1同样的酸性水溶液,实施例6使用了与实施例2同样的酸性水溶液,除此以外,与实施例1同样地制作试验片,进行了与实施例1同样的密合性评价试验。

[0176] 将其结果示于表3中。

[0177] [比较例9~12]

[0178] 在比较例9~12中,分别对应于上述比较例1~4,将上述比较例1~4中分别使用的基材层2分别替换为作为试验基材的铜板(50mm×50mm×t1mm、平均Ra0.07、RzJIS0.35:Mitutoyo Corporation制SURF试验SJ-301中测定)而使用,此外,作为酸性水溶液,比较例9使用了与比较例1同样的酸性水溶液,比较例10使用了与比较例2同样的酸性水溶液,比较例11使用了与比较例3同样的酸性水溶液,比较例12使用了与比较例4同样的酸性水溶液,除此以外,与比较例1同样地制作试验片,进行了与比较例1同样的密合性评价试验。将其结果示于表3中。

[0179] [表3]

		实施例 5	实施例 6	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12
热板 温度	20 度	○	○	×	×	×	×
	30 度	○	○	×	×	×	×
	40 度	○	○	×	×	×	×
	50 度	○	○	×	×	×	×
	60 度	○	○	×	×	×	×
	70 度	○	○	△	△	△	△
	80 度	○	○	△	△	○	△
	90 度	○	○	△	△	△	○
	100 度	○	○	△	△	○	○

[0181] 根据表3中所示的结果,确认了:各实施例即使在温度20℃左右的比较低的温度,在带有底涂层3的铜基材(基材层2)中在其底涂层3的表面也可形成具有所要求的密合性的掩模层10。

[0182] 与此相对,确认了各比较例即使在温度为90℃左右的比较高的温度,有时也没有获得所要求的密合性,产生波动而缺乏可靠性。

[0183] [实施例7・8]

[0184] 在实施例7或实施例8中,分别对应于上述实施例3或上述实施例4,将上述实施例3或上述实施例4中使用的基材层2分别替换成作为试验基材的铜板(50mm×50mm×t1mm、平均Ra0.07、RzJIS0.35:Mitutoyo Corporation制SURF试验SJ-301中测定)而使用,此外,作为酸性水溶液,实施例7使用了与实施例3同样的酸性水溶液,实施例8使用了与实施例4同样的酸性水溶液,分别在上述基材层2的表面形成底涂层3,从该底涂层3的形成后即刻开始,在室温(20℃)下分别放置1小时后、20小时后、24小时后、72小时后,在20℃的热板温度(尚未加热。室温)下将干膜贴合,除此以外,与实施例3同样地进行了试验。该密合性评价试

验用于评价底涂层3的稳定性,用于评价能够以何种程度的期间防止基材层2中的活性表面的氧化。将其结果示于表4中。

[0185] [比较例13~16]

[0186] 比较例13~16中,分别对应于上述比较例5~8,将上述比较例5~8中分别使用的基材层2分别替换成作为试验基材的铜板(50mm×50mm×t1mm、平均Ra0.07、RzJIS0.35:Mitutoyo Corporation制SURF试验SJ-301中测定)而使用,此外,作为酸性水溶液,比较例13使用了与比较例5同样的酸性水溶液,比较例14使用了与比较例6同样的酸性水溶液,比较例15使用了与比较例7同样的酸性水溶液,比较例16使用了与比较例8同样的酸性水溶液,分别在上述基材层2的表面形成底涂层3,从该底涂层3的形成后即刻开始,在室温(20℃)下分别放置1小时后、20小时后、24小时后、72小时后,在20℃的热板温度(尚未加热。室温)下将干膜贴合,除此以外,与比较例5同样地进行了试验。该密合性评价试验评价上述基材层2中的活性表面的稳定性,用于确认上述基材层2中的活性表面的氧化经过时间的推移以何种程度进行的同时确认基材层2与干膜(树脂层1)的密合性的变化。将其结果示于表4中。

[0187] [表4]

		实施例 7	实施例 8	比较例 13	比较例 14	比较例 15	比较例 16
[0188] 前处 理后 的时 间	1 小时	○	○	×	×	×	△
	20 小时	○	○	×	×	×	△
	24 小时	○	○	×	×	×	×
	72 小时	○	○	×	×	×	×

[0189] 根据表4中所示的结果,确认了:在各实施例中,在铜基材(基材层2)的表面形成底涂层3,即使在从该底涂层3的形成后即刻开始经过了3天以上的情况下,也可使干膜(树脂层1)在密合的状态下牢固地粘接于上述铜基材(基材层2)。

[0190] 与此相对,确认了各比较例在形成了铜基材(基材层2)的活性表面后即刻就没有获得所要求的密合性,另外,随着时间的推移,密合性恶化。

[0191] [实施例9]

[0192] 使用由硫酸4.5重量%、盐酸2.0重量%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%和水93.3重量%构成的混酸水溶液,在温度25℃下将与实施例1同样的基材层2在该混酸水溶液中浸渍3分钟,将该基材层2的氧化被膜除去并且使其表面活化后,用下述含有底涂层形成剂的酸性水溶液处理,形成底涂层3,除此以外,与实施例1同样地制作试验片,与实施例1同样地进行了其密合性评价试验。即,上述1~8的实施例为使用单液型的含有底涂层形成剂的酸性水溶液进行处理,与此相对,在该实施例中使用双液型的水溶液进行处理。

[0193] 该实施例9中使用的、含有底涂层形成剂的酸性水溶液由盐酸0.25重量%、酒石酸1.1重量%、焦棓酸0.9重量%、聚环氧乙烷苯乙烯化苯基醚0.2重量%和水97.55重量%组成。将其结果示于表5中。

[0194] [实施例10]

[0195] 除了在实施例9的双液型水溶液的处理方法中,代替含有底涂层形成剂的盐酸酸性水溶液而使用由焦棓酸2重量%和水98重量%构成的中性水溶液进行处理,形成底涂层3以外,与实施例1同样地制作试验片,与实施例1同样地进行了其密合性评价试验。即,这种情况下也是使用双液型的水溶液进行处理。将其结果示于表5中。

[0196] [实施例11]

[0197] 在实施例9的双液型水溶液的处理方法中,代替含有底涂层形成剂的盐酸酸性水溶液而使用由焦棓酸1.4重量%、碳酸钠4.8重量%、氢氧化钠1.1重量%和水92.7重量%组成的碱性水溶液进行处理,形成了底涂层3以外,与实施例1同样地制作试验片,与实施例1同样地进行了其密合性评价试验。即,这种情况下也是采用双液型的水溶液进行处理。将其结果示于表5中。

[0198] [表5]

[0199]

		实施例 9	实施例 10	实施例 11
热板 温度	20 度	○	○	○
	30 度	○	○	○
	40 度	○	○	○
	50 度	○	○	○
	60 度	○	○	○
	70 度	○	○	○
	80 度	○	○	○
	90 度	○	○	○
	100 度	○	○	○

[0200] 根据表5中所示的结果,确认了:实施例9~实施例11的各实施例即使在温度20℃左右的比较低的温度,在带有底涂层3的基材层2中在其底涂层3的表面也可形成具有所要求的密合性的掩模层10。

[0201] [实施例12~14]

[0202] 除了在实施例1、3、9中,将基材层2的原料变为酚醛树脂以外,与上述实施例1、3、9同样地进行了试验。结果全部获得了“○”的评价。

[0203] 在本发明中,能够在没有进行加热的情况下将干膜等树脂层下压接于底涂层,因此能够无树脂层的伸长、收缩,进而无变形,进而无浮起、松弛等的发生地,在底涂层的表面整齐地形成树脂层,其结果可以实现导体图案的高密度化、高精度化,得到具有可靠性高的微细的导体图案的印刷配线基板、电铸部件。

[0204] 应予说明,本发明在不脱离其精神或主要的特征的情况下,能够以其他的各种形式实施。因此,上述的实施例在所有方面都只不过是单纯的例示,不应限定地进行解释。本发明的范围由权利要求书示出,丝毫不受说明书正文的约束。进而,属于权利要求书的均等范围的变形、变更全部在本发明的范围内。

[0205] 产业上的可利用性

[0206] 本发明中,如上述那样,可以实现导体图案的高密度化、高精度化,得到具有可靠性高的微细的导体图案的印刷配线基板、电铸部件,因此产业上的利用价值极高。

[0207] 附图标记的说明

[0208] 1 紫外线固化型的树脂层

[0209] 10 固化的掩模(层)

- [0210] 11 电铸铸模(铸模部)
- [0211] 2 基材层
- [0212] 21 金属种子层(基材层)
- [0213] 22 金属层(基材层)
- [0214] 3 底涂层
- [0215] 30 含有底涂层形成剂的酸性水溶液
- [0216] 31 紫外线固化型的掩模层
- [0217] 4 印刷配线基板
- [0218] 5 电铸部件
- [0219] 6 丝网印刷制版
- [0220] 60 网格片(基材层)
- [0221] 61 开口部
- [0222] A 图案

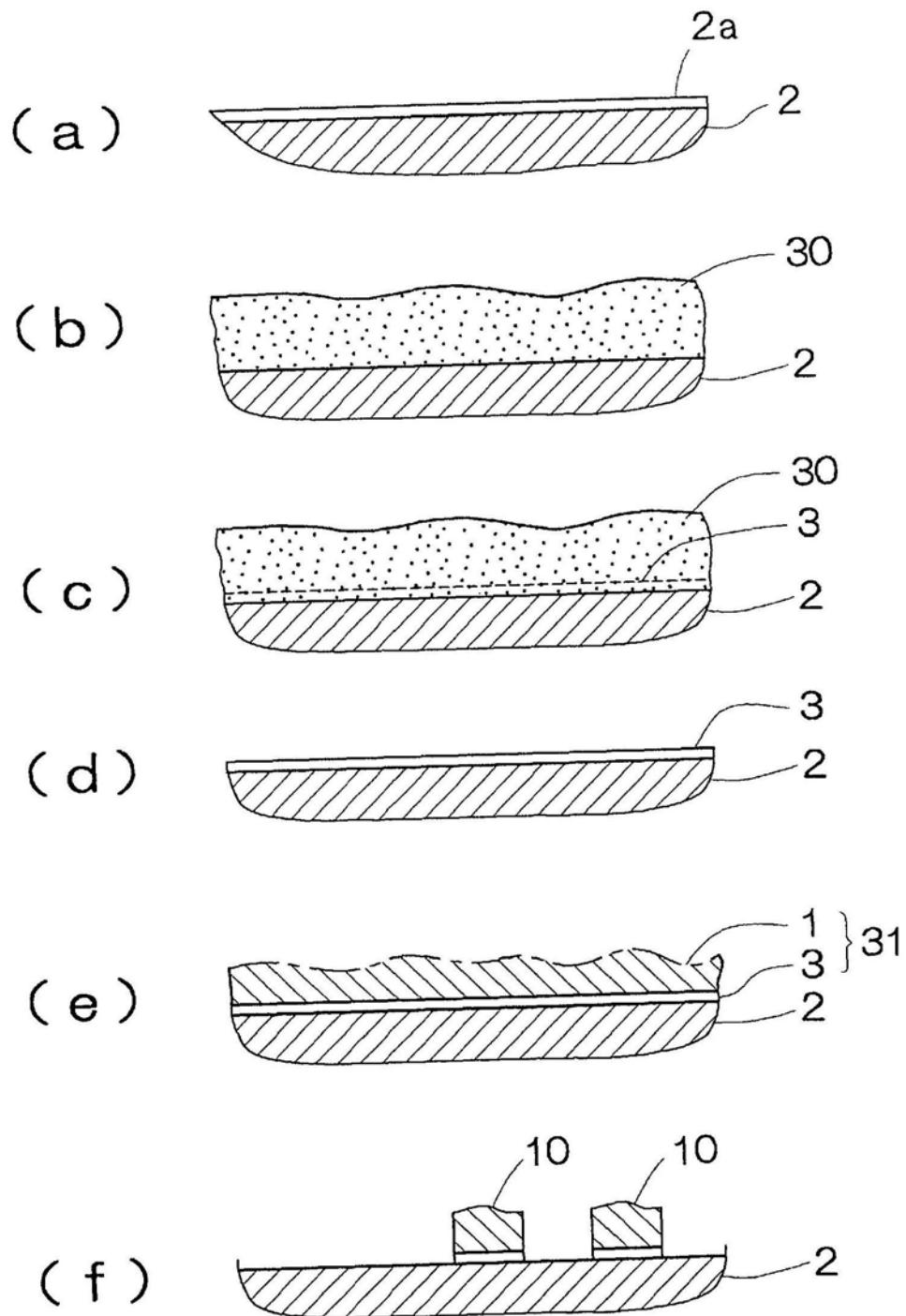


图1

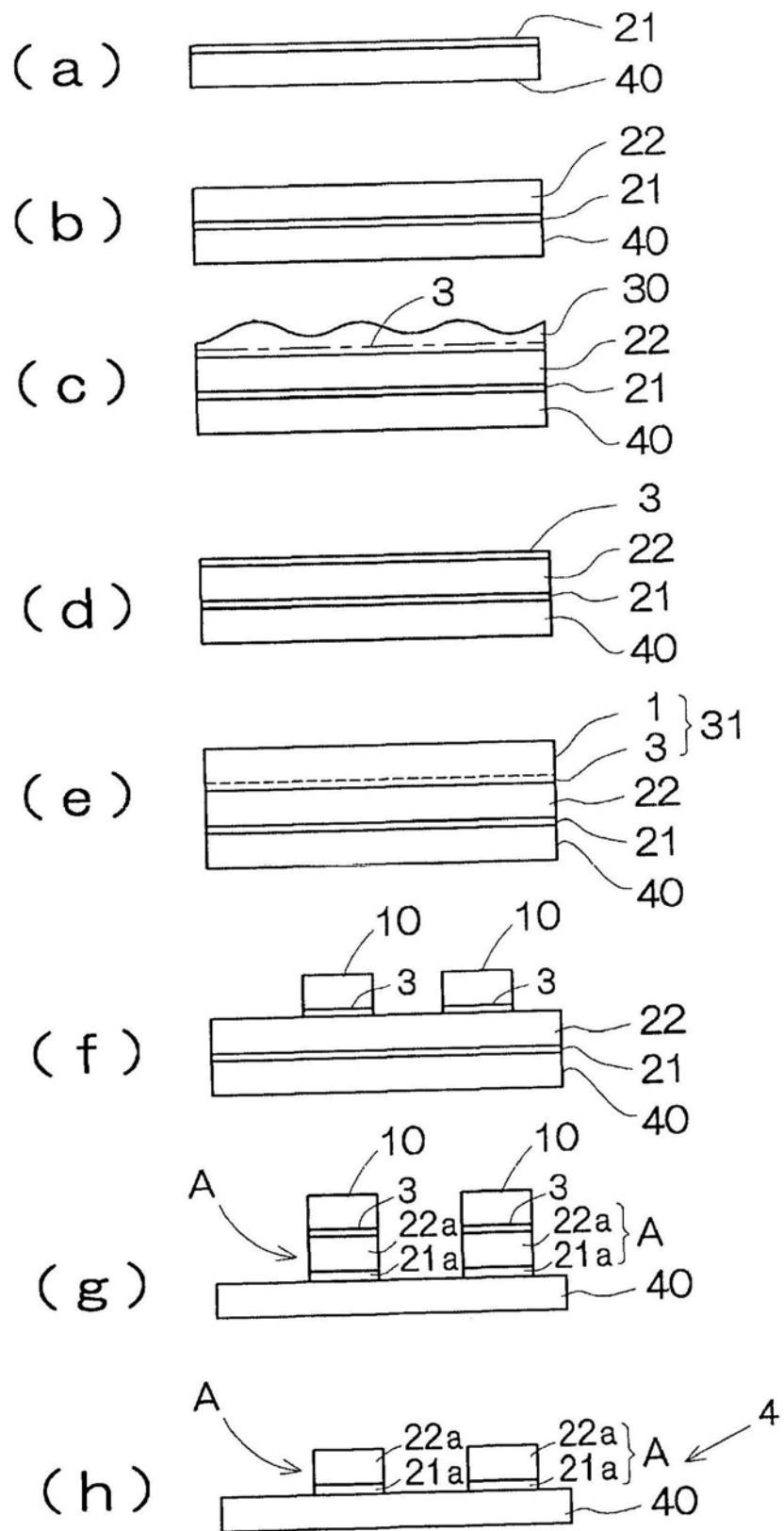


图2

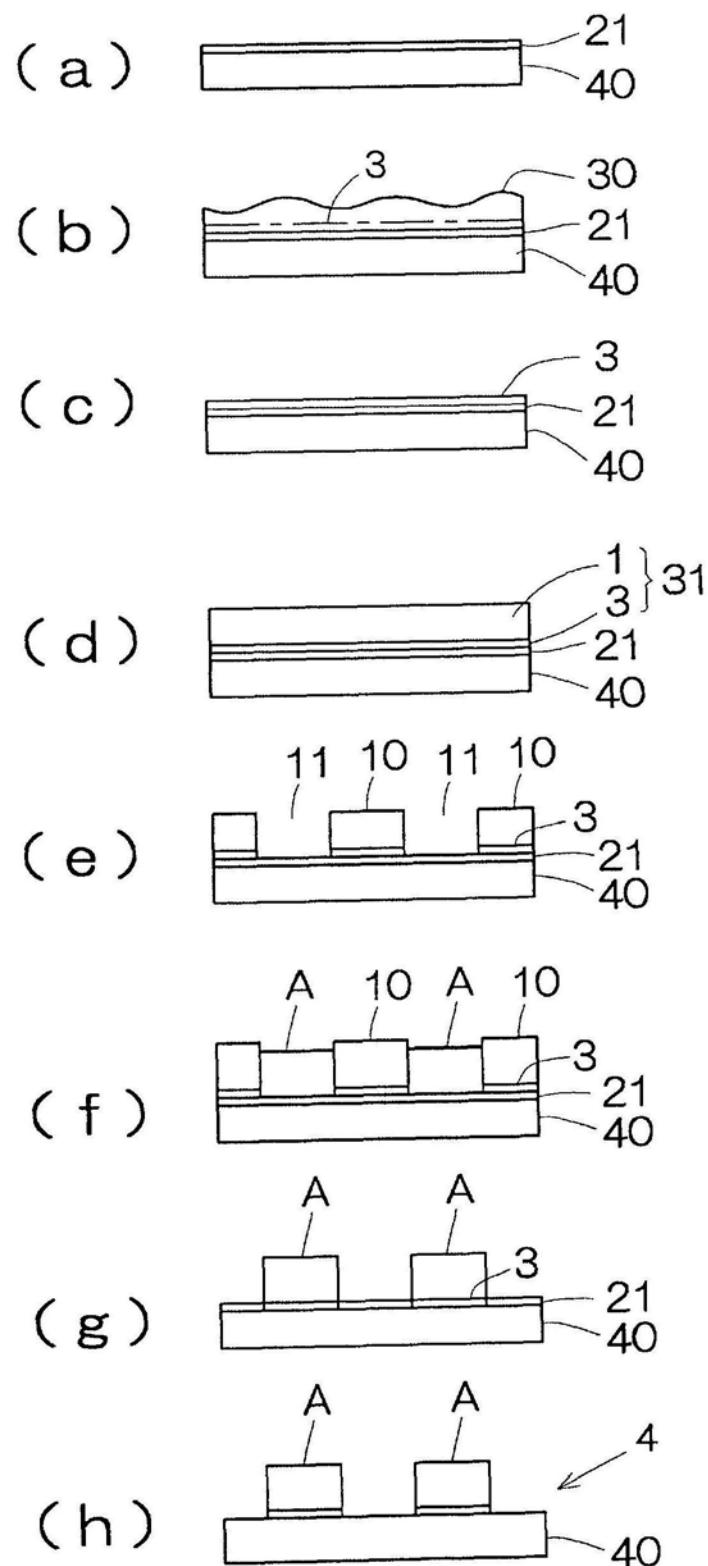


图3

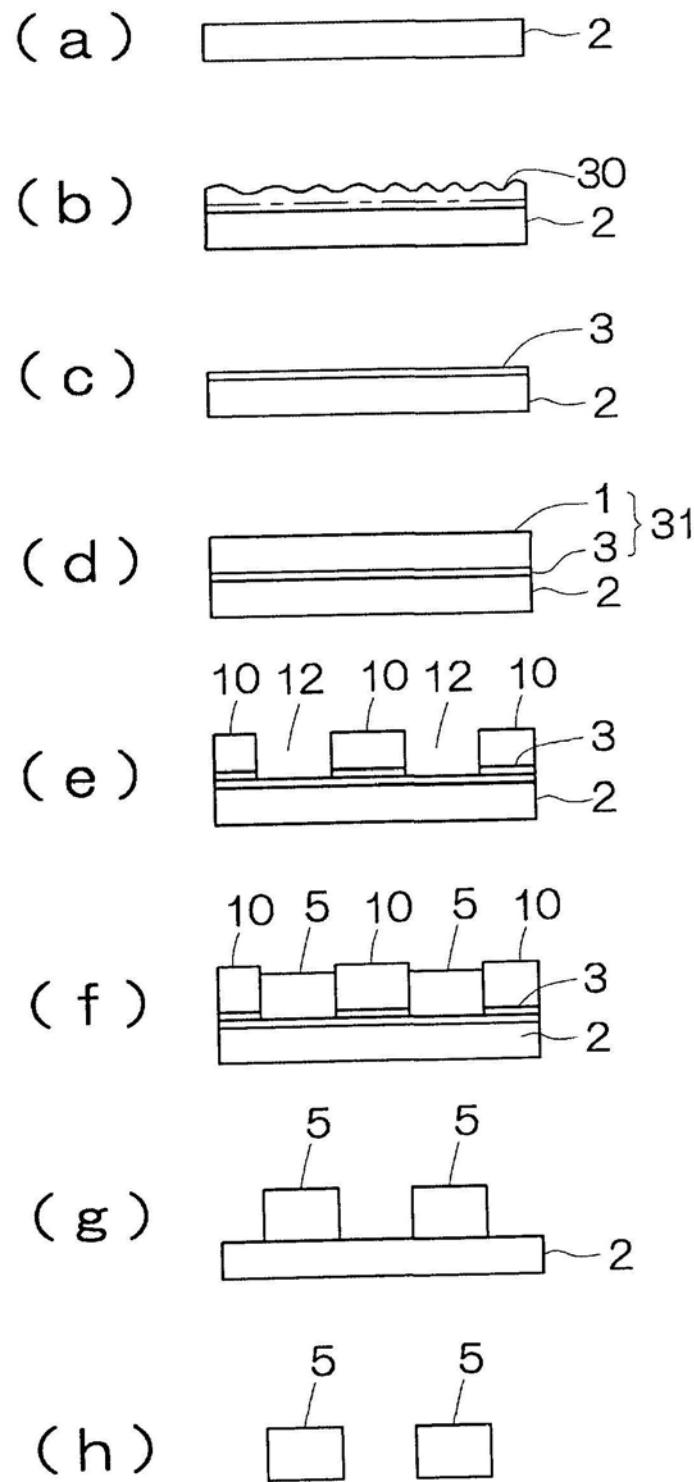


图4

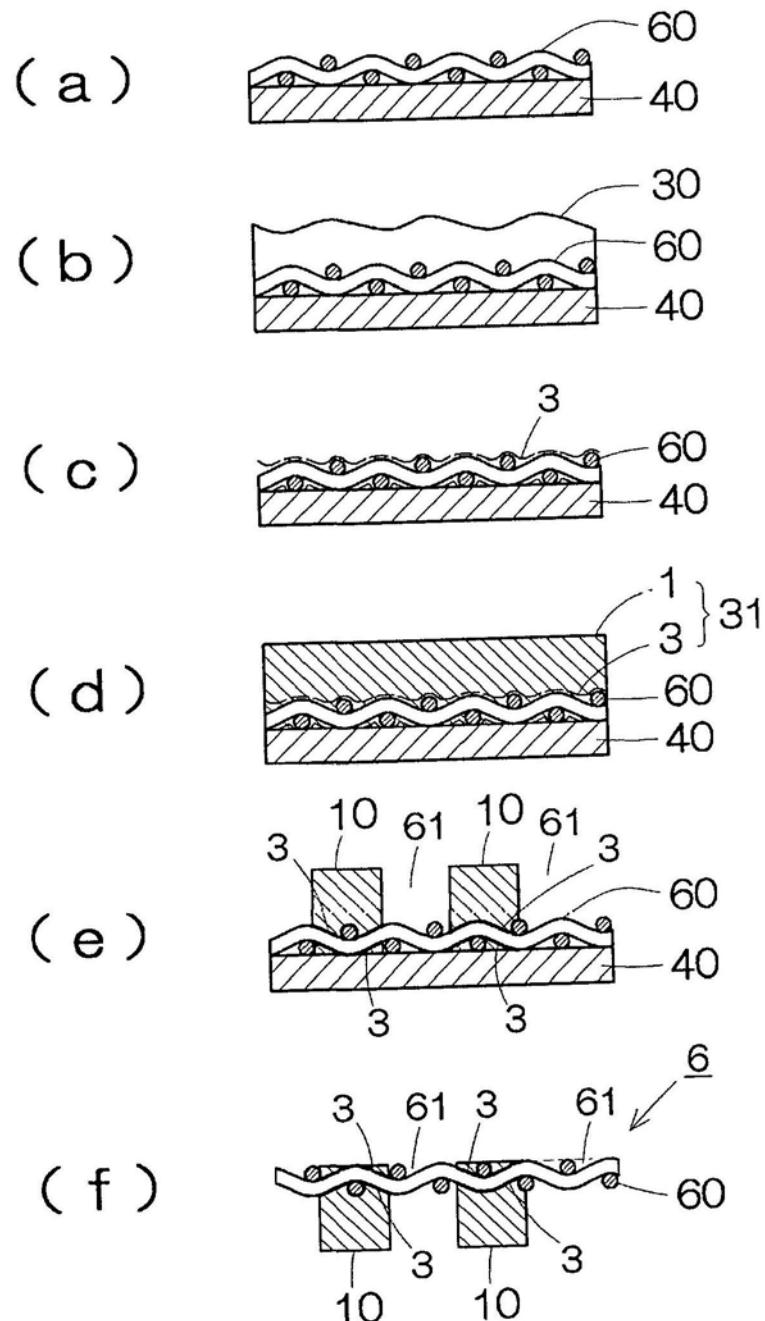


图5