

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/165439 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 18/20 (2006.01) H05K 3/18 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063790
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 29 日(29.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-122794 2011 年 5 月 31 日(31.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤本 大輔 (FUJIMOTO, Daisuke) [JP/JP]; 〒3080861 茨城県筑西市森添島 1 9 1 9 番地 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 山田 薫平 (YAMADA, Kunpei) [JP/JP]; 〒3080861 茨城県筑西市森添島 1 9 1 9 番地 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 小川 信之 (OGAWA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒3080861 茨城県筑西市森添島 1 9 1 9 番地 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 村井 曜 (MURAI, Hikari) [JP/JP]; 〒3080861 茨城県筑西市森添島 1 9 1 9 番地 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PRIMER LAYER FOR PLATING PROCESS, LAMINATE FOR CIRCUIT BOARD AND PRODUCTION METHOD FOR SAME, AND MULTILAYER CIRCUIT BOARD AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: めっきプロセス用プライマー層、配線板用積層板及びその製造方法、多層配線板及びその製造方法

(57) Abstract: A primer layer for a plating process, formed by a primer layer resin composition including a polyfunctional epoxy resin (A), an epoxy resin curing agent (B), and a polybutadiene-modified polyamide resin (C) containing phenolic hydroxyl groups having a predetermined structural unit, wherein the mixture proportion of component (C) is at least 5 mass parts but less than 25 mass parts per total 100 mass parts of component (A) and component (B); a laminate for a circuit board having the primer layer, and a production method for the same; and a multilayer circuit board having the primer layer, and a production method for the same.

(57) 要約: 多官能型エポキシ樹脂 (A)、エポキシ樹脂硬化剤 (B)、及び所定の構造単位を有するフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂 (C) を含むプライマー層用樹脂組成物により形成されてなるめっきプロセス用プライマー層であって、(C) 成分の配合割合が、(A) 成分及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して、5 質量部以上 25 質量部未満であるめっきプロセス用プライマー層、当該プライマー層を有する配線板用積層板及びその製造方法、並びに、当該プライマー層を有する多層配線板及びその製造方法である。



WO 2012/165439 A1

明 細 書

発明の名称：

めっきプロセス用プライマー層、配線板用積層板及びその製造方法、多層配線板及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、めっきプロセス用プライマー層、当該プライマー層を有する配線板用積層板及びその製造方法、並びに、当該プライマー層を有する多層配線板及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 多層配線板は、下記のような方法により製造されることが一般的であった。すなわち、まず、片面又は両面に内層回路を形成した絶縁基板上に、ガラス布にエポキシ樹脂を含浸し半硬化状態にした材料（プリプレグ）を銅箔と共に重ねて熱プレスにより積層一体化する。その後、ドリルで層間接続用のスルーホールと呼ばれる穴をあける。スルーホール内壁及び銅箔表面に無電解めっきを行い、必要ならば更に電気めっきを行って回路導体としてのめっき層を必要な厚さとする。そして、不要な銅を除去することで、多層配線板を製造する。

[0003] 近年、電子機器の小型化、軽量化、多機能化が一段と進み、これに伴い、LSIやチップ部品等の高集積化が進んできた。そして、その形態も多ピン化、小型化へと急速に変化している。このため多層配線板においては、電子部品の実装密度を向上させるために、微細配線化の開発が進められている。配線の微細化には、銅箔と樹脂との間での接着性を高めるために、粗化処理を行うが、その際銅箔の粗さを小さくすることが有効である。これは、銅箔の粗さを小さくすることで不要な銅箔を除去し易くなるからである。このため、粗化処理による粗さの小さいロープロファイル銅箔や粗化処理が施されていない無粗化銅箔に樹脂との接着力を確保するためプライマー樹脂を導入したプライマー付無粗化銅箔を使用することにより対応してきた（特許文献

1 参照)。

しかし、かかる対応では除去する銅箔が厚いため、更なる微細配線化を達成するには不十分であった。

[0004] そこで、この微細配線化の要求に対応するために、ガラスクロスを含まない絶縁樹脂をプリプレグの代わりに絶縁層として用い、必要な部分のみビアホールで接続しながら配線層を形成するビルドアップ方式の多層配線板が多く用いられるようになった。このビルドアップ方式の多層配線板は、軽量化や小型化の点でも有用である。

[0005] このようなビルドアップ方式の多層配線板は、例えば、絶縁樹脂フィルムを内層回路板にラミネートし、加熱により硬化させた後、レーザ加工によるビアホール形成し、アルカリ過マンガン酸処理等によって粗化处理とスミア処理とを行う。その後、無電解銅めっきをして、第二の回路と層間接続可能とするビアホールを形成させて製造する(特許文献2～4参照)。

[0006] ここで、特許文献2～4にあるようなビルドアップ方式の多層配線板で主に用いられている回路形成方法はセミアディティブ法である。この方法は、無電解銅めっきの後、必要な部分のみに電気銅めっきで回路形成し、その後不要な部分にある無電解銅めっき層を除去するものである。当該方法は、除去する無電解銅めっき層が薄いため、従来よりも微細配線化に有利であり、現在の微細配線形成方法の主流である。この方法では、樹脂と無電解銅めっきとの接着力は樹脂表面の粗さ(アンカー効果)により確保している状況であり、その表面粗さは、 R_a で $0.5\mu m$ 以上と大きい状況であった。

[0007] 多層配線板においては、近年の半導体パッケージの小型化・高密度化に伴って、さらに回路の微細化が要求されている。このような状況において、表面を粗化して得られる大きな粗化形状(アンカー効果)を利用して無電解銅めっきとの接着力を確保する従来のような方法では、厚さ $10\mu m$ 以下の微細な回路はショート不良やオープン不良が発生することがある。そのため、多層配線板を歩留り良く製造することができない。一方で、粗化形状を小さくすると、無電解銅めっきとの接着力が低下し、ラインが剥離する等の不良

が発生する。そのため、平滑な表面で無電解銅めっきと高接着力を示す配線板材料が必要となっていた。

[0008] また、無電解銅めっきと樹脂との良好な接着性を確保することを目的に、無電解銅めっき触媒を含む接着層と絶縁樹脂層との2層化構造の絶縁フィルムも提案されている（特許文献5参照）。しかし、表面の粗化形状を平滑にすることを目的としておらず、近年の配線微細化に対応できる半導体パッケージ用基板としては、不十分であった。

[0009] 一方、電子部品の薄型化に伴い、使用される配線板の厚みも薄くなりつつある。その結果、ガラスクロスを含まない絶縁樹脂をプリプレグの代わりに絶縁層として用いた場合に、実装時の反りが大きくなり、接続信頼性を低下させてしまうことがあった。そこで、ガラスクロスを含むプリプレグが再度見直されてきているが、アディティブ法による高密度配線も必要となる等いくつかの解決すべき課題がある。

[0010] このような状況において、配線板用積層板に、アンカー効果に依存しないで無電解銅めっきとの接着力の向上を目的する接着補助層を設ける技術が提案されている（特許文献6参照）。しかし、硬化した積層板に接着剤を塗布して接着層を形成するため、接着層と積層板との界面の接着性を考慮すると、接着層の厚みを10～50 μ mとする必要があり、薄型化には適していない。

[0011] また、特許文献7では、エポキシ樹脂、硬化剤、フェノール性水酸基含有ポリアミドを必須成分としたエポキシ樹脂組成物を使用したビルドアップ方式用の絶縁材料が提案されている。しかし、当該材料を用いて作製したビルトアップ基板は、90°折り曲げによるピール試験を行った場合、絶縁材料と銅との接着性が不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特許第3949676号公報

特許文献2：特許第3290296号公報

特許文献3：特許第3 6 5 4 8 5 1号公報

特許文献4：特許第3 7 8 5 7 4 9号公報

特許文献5：特開平1－9 9 2 8 8号公報

特許文献6：特開2 0 0 1－1 2 3 1 3 7号公報

特許文献7：特開2 0 0 1－2 3 3 9 4 5号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 上記の通り、半導体パッケージの小型化及び配線の高密度化に伴って、回路の微細化が要求されている。このような状況において、積層板や絶縁層表面を粗化して得られる大きな粗化形状（アンカー効果）を利用して無電解銅めっきとの接着力を確保する方法では、厚さ10 μm 以下の微細な回路を形成すると、ショート不良やオープン不良が発生してしまい、歩留り良く製造することができない。一方で、粗化形状を小さくすると、無電解銅めっきとの接着力が低下し、ラインが剥離する等の不良が発生する。

[0014] 以上から本発明は、無電解銅めっきに対して高い接着性を示し、半導体パッケージの配線高密度化に対応可能なめっきプロセス用プライマー層、当該プライマー層を有する配線板用積層板及びその製造方法、並びに、当該プライマー層を有する多層配線板及びその製造方法を提供することを目的とする。

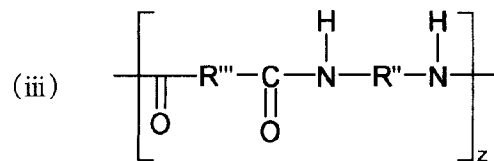
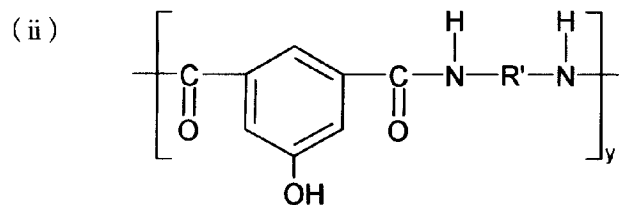
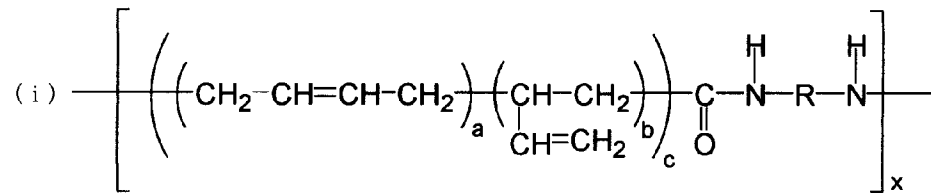
課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは上記課題を解決するために研究を進めた結果、フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂を所定量含む樹脂組成物を用いて形成されるめっきプロセス用プライマー層が、無電解銅めっきに対して高い接着性を示し、半導体パッケージの配線高密度化に対応可能であることを見出し、本発明に想到した。すなわち、本発明は下記の通りである。

[0016] [1] 多官能型エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、及び下記式（i）、（ii）、及び（iii）で表される構造単位を有するフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂（C）を含むプライマー層用

樹脂組成物により形成されてなるめっきプロセス用プライマー層であって、前記プライマー層用樹脂組成物におけるフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂（C）の配合割合が、多官能型エポキシ樹脂（A）及びエポキシ樹脂硬化剤（B）の合計 100 質量部に対して、5 質量部以上 25 質量部未満である、めっきプロセス用プライマー層。

[0017] [化1]



[0018] 式中、a, b, c, x, y 及び z は、それぞれ平均重合度であって、a = 2 ~ 10, b = 0 ~ 3, c = 3 ~ 30, x = 1 に対し y + z = 2 ~ 300 の整数を示し、さらに y = 1 に対し z ≥ 20 である。R, R', 及び R'' は、それぞれ独立に、芳香族ジアミン又は脂肪族ジアミンに起因する 2 価の基であり、複数の R'' は、それぞれ独立に、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、又は両末端にカルボキシル基を有するオリゴマーに起因する 2 価の基である。

[0019] [2] 厚みが 1 ~ 10 μm である [1] に記載のめっきプロセス用プライマー層。

[3] 前記プライマー層用樹脂組成物に含まれる多官能型エポキシ樹脂（

A) がビフェニル構造を有するアラルキル型エポキシ樹脂を含む〔１〕又は〔２〕に記載のめっきプロセス用プライマー層。

〔４〕 前記プライマー層用樹脂組成物が、平均一次粒径１００nm以下の無機フィラー（Ｄ）を含有する〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のめっきプロセス用プライマー層。

〔５〕 前記無機フィラー（Ｄ）がヒュームドシリカである〔４〕に記載のめっきプロセス用プライマー層。

〔６〕 前記無機フィラー（Ｄ）に表面処理が施されている〔４〕又は〔５〕に記載のめっきプロセス用プライマー層。

〔７〕 粗化処理後のめっきプロセス用プライマー層の表面粗さ（ R_a ）が $0.4\mu m$ 以下である〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のめっきプロセス用プライマー層。

[0020] 〔８〕 支持体フィルム上に〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグの両面に重ね、さらに外側に鏡板を重ねてプレス成型し、成型後に前記支持体フィルムを除去して得ためっきプロセス用プライマー層付き配線板用積層板。

〔９〕 支持体フィルム上に〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグの両面に重ね、さらに外側に鏡板を重ねてプレス成型し、成型後に前記支持体フィルムを除去するめっきプロセス用プライマー層付き配線板用積層板の製造方法。

[0021] 〔１０〕 支持体フィルム上に〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグの両面に重ね、耐熱性ゴムシートを用いたラミネーターで加熱及び加圧して積層し、積層後に加熱して硬化させ、支持体フィルムを除去して得ためっきプ

ロセス用プライマー層付き配線板用積層板。

[11] 支持体フィルム上に[1]～[7]のいずれかに記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグの両面に重ね、耐熱性ゴムシートを用いたラミネーターで加熱及び加圧して積層し、積層後に加熱して硬化させ、支持体フィルムを除去するプロセス用プライマー層付き配線板用積層板の製造方法。

[0022] [12] 支持体フィルム上に[1]～[7]のいずれかに記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグに重ね、これを回路加工した配線板の両面に重ね、さらに外側に鏡板を重ねてプレス成型し、成型後に支持体フィルムを除去して得ためっきプロセス用プライマー層付き多層配線板。

[13] 支持体フィルム上に[1]～[7]のいずれかに記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグに重ね、これを回路加工した配線板の両面に重ね、さらに外側に鏡板を重ねてプレス成型し、成型後に支持体フィルムを除去し、粗化处理、無電解めっき処理、及び電気めっき処理を順次施すめっきプロセス用プライマー層付き多層配線板の製造方法。

[0023] [14] 支持体フィルム上に[1]～[7]のいずれかに記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグに重ね、これを回路加工した配線板の両面に重ね、耐熱性ゴムシートを用いたラミネーターで加熱及び加圧して積層し、積層後に加熱して硬化させ、支持体を除去し、粗化处理、無電解めっき処理、及び電気めっき処理を順次施して得ためっきプロセス用プライマー層付き多層配線板。

[15] 支持体フィルム上に[1]～[7]のいずれかに記載のめっきプ

ロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグに重ね、これを回路加工した配線板の両面に重ね、耐熱性ゴムシートを用いたラミネーターで加熱及び加圧して積層し、積層後に加熱して硬化させ、支持体を除去し、粗化处理、無電解めっき処理、及び電気めっき処理を順次施すめっきプロセス用プライマー層付き多層配線板の製造方法。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、無電解銅めっきに対して高い接着性を示し、半導体パッケージの配線高密度化に対応可能なめっきプロセス用プライマー層、当該プライマー層を有する配線板用積層板及びその製造方法、並びに、当該プライマー層を有する多層配線板及びその製造方法を提供することができる。

また、鉛フリー化に対応可能な高いはんだ耐熱性をも発揮することができる。

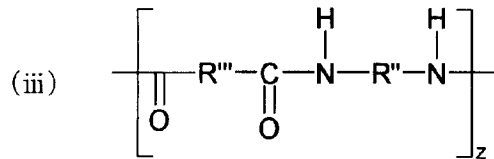
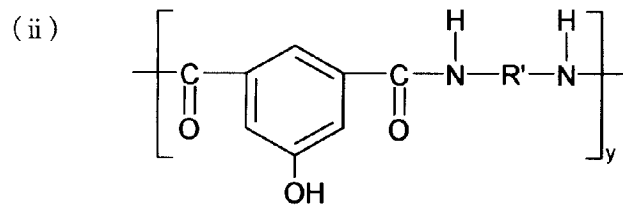
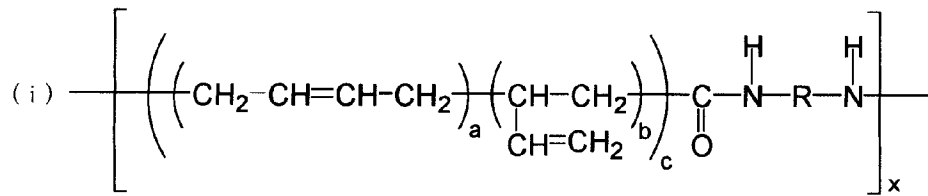
発明を実施するための形態

[0025] [めっきプロセス用プライマー層]

本発明のめっきプロセス用プライマー層は、多官能型エポキシ樹脂（A）（以下、「（A）成分」ということがある）、エポキシ樹脂硬化剤（B）（以下、「（B）成分」ということがある）、及び下記式（i）、（ii）、及び（iii）で表される構造単位を有するフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂（C）（以下、「（C）成分」ということがある）を含むプライマー層用樹脂組成物により形成されてなる。

[0026]

[化2]



[0027] 式中、 a 、 b 、 c 、 x 、 y 及び z は、それぞれ平均重合度であって、 $a = 2 \sim 10$ 、 $b = 0 \sim 3$ 、 $c = 3 \sim 30$ 、 $x = 1$ に対し $y + z = 2 \sim 300$ ($(y + z) / x$) の整数を示し、さらに $y = 1$ に対し $z \geq 20$ (z / y) である。 R 、 R' 、及び R'' は、それぞれ独立に、芳香族ジアミン又は脂肪族ジアミンに起因する 2 価の基であり、複数の R'' は、それぞれ独立に、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、又は両末端にカルボキシル基を有するオリゴマーに起因する 2 価の基である。

なお、 R 、 R' 、 R'' 及び R''' は、具体的には、後述するジアミン原料及びジカルボン酸原料に由来するものである。

[0028] また、フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂 (C) の重量平均分子量は、 $60,000 \sim 250,000$ であることが好ましく、 $80,000 \sim 200,000$ であることがより好ましい。

[0029] ここで、本発明のめっきプロセス用プライマー層は、配線板用積層板や多層配線板の層の一部とされる前は、支持体上やプリプレグ上で半硬化状態（いわゆる B ステージ状態）で存在する。また、本発明において、「めっき

プロセス用」とは、形成されためっきプロセス用プライマー層の表面に、めっき層（好ましくは無電解銅めっき層）を設けるための用途を意味する。

以下、成分（A）～（C）について説明する。

[0030] <（C）成分>

プライマー層用樹脂組成物において、（C）の配合割合は、（A）成分及び（B）成分の合計100質量部に対して、5質量部以上25質量部未満となっている。この割合で配合することにより、良好な耐熱性を維持したまま、めっき銅と良好な接着強度が得られる。

[0031] このような効果が得られる理由については、必ずしも明らかではないが次のような理由が考えられる。

すなわち、（C）成分であるフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂は、エポキシ樹脂と反応可能であるため、エポキシ樹脂の良好な耐熱性を維持したまま、樹脂の強靱化が可能となる。さらに、銅との接着性の高いアミド基を多く有するため、めっき銅との高い接着力が得られる。

また、フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂が、エポキシ樹脂と相溶性が良いフェノール性水酸基と、エポキシ樹脂と非相容なポリブタジエンを含有するため、その配合割合が（A）成分及び（B）成分の合計100質量部に対して5質量部以上25質量部未満の場合、微細な海島構造を形成することができる。この海島構造の形成により、粗化処理時に海層と島層との粗化量が異なることを利用して、粗化処理時に緻密な形状を形成することが可能となる。この形状は、微細ではあるが、均一であるため、アンカー効果に起因した高い物理的接着力を発現し、めっき銅との接着性が著しく向上する。

[0032] （C）成分の配合割合が5質量部未満の場合、海島構造のドメインサイズが大きくなるため、粗化処理後のRaが大きくなってしまう。また、樹脂の強靱性が低く、さらに緻密な粗化形状が得られず、めっき銅との接着力が低下する。

一方、(C)成分の配合割合が25質量部以上の場合、銅との接着性が高いアミド基の割合は増えるが、海島構造のドメインサイズが小さくなりすぎること等により、アンカー効果による接着力は低下するため、結果的に無電解めっき銅との接着力は低下する。また、耐熱性が低下したり、粗化工程時の薬液への耐性も低下したりする。

[0033] めっき銅とのより良好な接着性を得ることを考慮して、(C)の配合割合は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、8質量部以上25質量部未満であることが好ましく、10質量部以上25質量部未満であることがより好ましく、10質量部以上20質量部未満であることがさらに好ましい。

[0034] なお、フェノール性水酸基含有ポリアミド樹脂やフェノール性水酸基含有アクリロニトリルブタジエン変性ポリアミド樹脂では、フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂と比較してエポキシ樹脂との相溶性が良好であるため、海島構造が確認できない程度に緻密になりすぎて、粗化処理後に微細な形状を形成することが難しく、フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂ほどのめっき銅との接着力を発揮することができない。

また、ニトリル基が導入されると吸湿率が高くなり、吸湿時の絶縁性も低下する。Bステージのプリプレグとの接着性としては、プライマー層とプリプレグとが反応可能であるため強固な接着を確保できる。しかし、プリプレグ中の樹脂がプライマー層へ多く移行した場合、プライマー樹脂中の海島構造のドメインサイズが制御できなくなることやプライマー層と銅の密着性を悪化させる可能性があるため、後述するようにプライマー層のBステージ状態を制御することが必要となる。

[0035] (C)成分であるフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂は、例えば、ジアミンとフェノール性水酸基含有のジカルボン酸、フェノール性水酸基を含有しないジカルボン酸、両末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンとをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の有機溶媒

中で、触媒として亜リン酸エステルとピリジン誘導体の存在下でカルボキシル基とアミノ基とを重縮合させることにより合成される。

[0036] 本発明において、フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミドの製造に使用するジアミン（ジアミン原料）としては、芳香族ジアミンでも脂肪族ジアミンでもよい。

芳香族ジアミンの具体例としては、ジアミノベンゼン、ジアミノトルエン、ジアミノフェノール、ジアミノジメチルベンゼン、ジアミノメシチレン、ジアミノニトロベンゼン、ジアミノジアゾベンゼン、ジアミノナフタレン、ジアミノビフェニル、ジアミノジメトキシビフェニル、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジメチルジフェニルエーテル、メチレンジアミン、メチレンビス（ジメチルアニリン）、メチレンビス（メトキシアニリン）、メチレンビス（ジメトキシアニリン）、メチレンビス（エチルアニリン）、メチレンビス（ジエチルアニリン）、メチレンビス（エトキシアニリン）、メチレンビス（ジエトキシアニリン）、イソプロピリレンジアニン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノジメチルベンゾフェノン、ジアミノアントラキノン、ジアミノジフェニルチオエーテル、ジアミノジメチルジフェニルチオエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルスルホキシド、ジアミノフルオレン等が挙げられる。

[0037] 脂肪族ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、プロパレンジアミン、ヒドロキシプロパレンジアミン、ブタレンジアミン、ヘプタレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ジアミノジエチルアミン、ジアミノプロピルアミン、シクロペンタレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、アザペンタレンジアミン、トリアザウンデカジアミン等が挙げられる。これら芳香族及び脂肪族ジアミンは、1種のみを用いてもよく、2種以上を混合しても良い。

[0038] 本発明において、フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミドの製造に使用するフェノール性水酸基含有ジカルボン酸としては、ヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシフタル酸、ヒドロキシテレフタル酸、ジヒドロキシイソフタル酸、ジヒドロキシテレフタル酸等が挙げられるが、これらに

限定されるものではない。

[0039] 本発明において、フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミドの製造に使用するフェノール性水酸基を含有しないジカルボン酸（ジカルボン酸原料）としては、芳香族ジカルボン酸でも脂肪族ジカルボン酸でも両末端にカルボキシル基を有するオリゴマーでも良い。芳香族ジカルボン酸の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、メチレン二安息香酸、チオ二安息香酸、カルボニル二安息香酸、スルホニル安息香酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

[0040] 脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、りんご酸、酒石酸、（メタ）アクリロイルオキシコハク酸、ジ（メタ）アクリロイルオキシコハク酸、（メタ）アクリロイルオキシりんご酸、（メタ）アクリルアミドコハク酸や、（メタ）アクリルアミドリんご酸等が挙げられる。

[0041] 両末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンは、数平均分子量200～10000、好ましくは数平均分子量500～5000のオリゴマーが好ましい。

[0042] フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂（C）の市販品としては日本化薬株式会社製のBPAM-155が挙げられる。

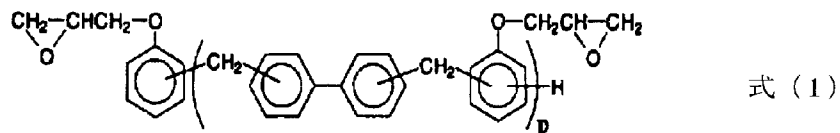
[0043] <（A）成分>

（A）成分である多官能型エポキシ樹脂とは、分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂や、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも、多官能型エポキシ樹脂として、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、又はアラルキルノボラック型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0044] アラルキルノボラック型エポキシ樹脂は、ビフェニル構造を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂であることが好ましい。ビフェニル構造を有するノボラック型エポキシ樹脂とは、分子中にビフェニル誘導体の芳香族環

を含有したアラルキルノボラック型のエポキシ樹脂をいい、例えば、下記式
 (1) (式中、pは、1～5を示す) で示されるエポキシ樹脂が挙げられる。
 。

[0045] [化3]



[0046] 上記式(1)で表されるエポキシ樹脂は複数種を組み合わせて用いてもよい。
 。

なお、当該樹脂の市販品としては、日本化薬株式会社製のNC-3000
 (pが1、7の式(1)のエポキシ樹脂)、NC-3000-H (pが2、
 8の式(1)のエポキシ樹脂)が挙げられる。

[0047] (A) 多官能エポキシ樹脂の配合量は、プライマー層用樹脂組成物中の割合で20～80質量%であることが好ましく、40～70質量%であることがより好ましい。(A)成分の配合量が、20～80質量%であることで、回路導体との接着強度及びはんだ耐熱性を良好な状態にすることができる。

[0048] <(B)成分>

(B)成分であるエポキシ樹脂硬化剤としては、各種フェノール樹脂類、酸無水物類、アミン類、ヒドラジット類等が使用できる。フェノール樹脂類としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂等が使用できる。酸無水物類としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチルハイミック酸等が使用できる。アミン類として、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が使用できる。信頼性を向上させるためには、ノボラック型フェノール樹脂であることが好ましい。

[0049] エポキシ樹脂硬化剤の配合量は、エポキシ基に対して0.5～1.5当量であることが好ましい。エポキシ基に対して0.5～1.5当量であることで、外層銅との接着性の低下を防ぎ、かつTg(ガラス転移温度)や絶縁性

の低下をも防ぐことができる。

[0050] また、硬化剤の他に、必要に応じて反応促進剤を使用することができる。反応促進剤としては潜在性の熱硬化剤である各種イミダゾール類や BF_3 アミン錯体が使用できる。プライマー層用樹脂組成物の保存安定性やBステージ状（半硬化状）のプライマー層用樹脂組成物の取り扱い性及びはんだ耐熱性の点から、2-フェニルイミダゾールや2-エチル-4-メチルイミダゾールが好ましく、その配合量はエポキシ樹脂の配合量に対して0.1～5.0質量%であることが好ましい。

[0051] プライマー層用樹脂組成物には、平均一次粒径が100nm以下の無機フィラー（D）（以下、「（D）成分」ということがある）が含有されていてもよい。（D）成分を含有することで、耐熱性に加えて、レーザ加工性を向上させることができる。以下、（D）成分について説明する。

[0052] <（D）成分>

（D）成分である無機フィラーとしては、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレイ、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム等が挙げられる。なかでもヒュームドシリカが好ましい。

無機フィラーは、層間絶縁層上に微細配線を形成する観点から、比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。また、めっきプロセスにおける粗化処理後の表面形状を小さくする観点から、平均一次粒径は100nm以下であることが好ましい。

[0053] なお、ここでいう「平均一次粒径」とは、凝集した粒子の平均径、つまり二次粒子径ではなく、凝集していない単体での平均粒子径をいう。当該一次平均粒子径は、例えば、レーザ回折式粒度分布計により測定して求めることができる。

[0054] さらに、無機フィラーは、耐湿性を向上させるためにシランカップリング

剤等の表面処理剤で表面処理していることが好ましく、分散性を向上させるために疎水性化処理されていることが好ましい。

[0055] (D) 成分の含有量としては、プライマー層用樹脂組成物中 10 質量%以下であることが好ましい。配合量が 10 質量%以下であると、粗化処理後の良好な表面形状を維持することができ、めっき特性及び層間の絶縁信頼性の低下を防ぐことができる。

[0056] 平均一次粒径が 100 nm 以下の無機フィラーの市販品としては、日本アエロジル株式会社製の AEROSIL R972 (商品名) 及び AEROSIL R202、扶桑化学社製の PL-1 (商品名、比表面積 $181 \text{ m}^2/\text{g}$) 及び PL-7 (商品名、比表面積 $36 \text{ m}^2/\text{g}$) 等がある。

既述のような無機フィラーは、1 種類のみでも構わなく、2 種類以上を併用しても構わない。

また、これらの無機フィラーは、分散性を高める目的でニーダー、ボールミル、ビーズミル、3 本ロール、ナノマイザー等既知の混練・分散方法により使用に供してもよい。

[0057] 本発明におけるプライマー層用樹脂組成物は、既述の (A) ~ (C) の必須成分を配合して得られる他、(D) 成分、通常の樹脂組成物に使用されるチキソ性付与剤、界面活性剤、カップリング剤等の各種添加剤を適宜配合できる。これらを十分に攪拌した後、泡がなくなるまで静置してプライマー層用樹脂組成物を得ることができる。

[0058] 本発明におけるプライマー層用樹脂組成物は溶剤中で混合して希釈又は分散させてワニスの形態とすることが作業性の点で好ましい。この溶剤には、メチルエチルケトン、キシレン、トルエン、アセトン、エチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチルエトキシプロピオネート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等を使用できる。これらの溶剤は、単独あるいは混合系でもよい。

溶剤のプライマー層用樹脂組成物に対する割合は、プライマー層用樹脂組

成物の塗膜形成の設備にあわせて適宜調整すればよいが、溶剤を除く樹脂組成物の固形分がワニス中8～40質量%となるように溶剤の使用量を調節することが好ましい。

[0059] 本発明のめっきプロセス用プライマー層は、プライマー層用樹脂組成物（又はこれを含むワニス）を支持体フィルムやプリプレグ上に塗布して、100～230℃で1～10分程度乾燥することで得られる。

使用する支持体フィルムとしては、粗化されていない無粗化銅箔や表面粗さ（Ra）が0.4μm以下である低粗化銅箔、プライマー樹脂を光沢面へ塗布することを前提にして一般銅箔、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、テフロン（登録商標）フィルム、ポリイミドフィルム及びアルミ箔等が好ましい。また、これらの支持体フィルムは、プライマー樹脂との剥離を容易にするために表面が離型処理されたものを用いても良い。

[0060] ここで、本発明のめっきプロセス用プライマー層は、Bステージのプリプレグ等と反応させる場合は、その硬化度を制御することが重要である。硬化度は示差走査熱量計から測定される反応率により測定することができる。具体的には、めっきプロセス用プライマー層の反応率が、50～99%であることが必要である。50%以上とすることで積層・硬化中に接着補助層がプリプレグと混ざってしまうことを防ぐことができる。99%以下とすることで、プリプレグとの界面の接着力が低下して、めっき銅との接着力が低下することを防ぐことができる。

[0061] プリプレグとしては、配線板用であれば特に制限はない。例えば、多官能エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、硬化促進剤、溶剤と必要に応じて無機フィラーを混合し、積層板用ガラスクロスに含浸・乾燥させて得られる。市販品としては、日立化成工業（株）製GEA-67NやGEA-679F、GEA-679GT等が挙げられる。

[0062] また、本発明のめっきプロセス用プライマー層が後述するような配線板用積層板や多層配線板に適用される場合は、その表面に粗化処理が施される。

この粗化処理後のプライマー層の表面粗さ（ R_a ）は $0.4\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。表面粗さ（ R_a ）が $0.4\ \mu\text{m}$ 以下であることで、半導体パッケージの高密度化に十分に対応させることができる。

なお、粗化処理の条件は、後に説明する粗化処理条件を適用できる。

[0063] [めっきプロセス用プライマー層付き配線板用積層板及びその製造方法、並びに、めっきプロセス用プライマー層付き多層配線板及びその製造方法]

本発明の第1のめっきプロセス用プライマー層付き配線板用積層板は、支持体フィルム上に本発明のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグの両面に重ね、さらに外側に鏡板を重ねてプレス成型し、成型後に前記支持体フィルムを除去することで製造される。

[0064] また、本発明の第2のプロセス用プライマー層付き配線板用積層板は、支持体フィルム上に本発明のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグの両面に重ね、耐熱性ゴムシートを用いたラミネーターで加熱及び加圧して積層し、積層後に加熱して硬化させ、支持体フィルムを除去することで製造される。

[0065] 本発明において、プレス成型における加熱温度は、 $150\sim 240^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。加圧時の圧力は $1.0\sim 4.0\text{MPa}$ とすることが好ましい。また、耐熱性ゴムシートを用いたラミネーターにおける加熱温度は、 $80\sim 150^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。加圧時の圧力は $0.3\sim 2.0\text{MPa}$ とすることが好ましい。

[0066] 本発明の第1のめっきプロセス用プライマー層付き多層配線板は、支持体フィルム上に本発明のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグに重ね、これを回路加工した配線板の両面に重ね、さらに外側に鏡板を重ねてプレス成型し、成型後に支持体フィルムを除去し

、粗化处理、無電解めっき処理、レジスト形成、及び電気めっき処理等を順次施すことで回路加工し、製造される。

[0067] 本発明の第2のめっきプロセス用プライマー層付き多層配線板は、支持体フィルム上に本発明のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグに重ね、これを回路加工した配線板の両面に重ね、耐熱性ゴムシートを用いたラミネーターで加熱及び加圧して積層し、積層後に加熱して硬化させ、支持体を除去し、粗化处理、無電解めっき処理、レジスト形成、及び電気めっき処理等を順次施すことで回路加工し、製造される。

[0068] 回路加工した配線板（内層回路板）は、例えば、第一の回路層（内層配線）が表面に形成された内層基板であり、内層基板として、通常の配線板において用いられている公知の積層板、例えば、ガラス布－エポキシ樹脂、紙－フェノール樹脂、紙－エポキシ樹脂、ガラス布・ガラス紙－エポキシ樹脂等が使用でき特に制限はない。また、ビスマレイミド－トリアジン樹脂を含浸させたBT基板、さらにはポリイミドフィルムを基材として用いたポリイミドフィルム基板等も用いることができる。

[0069] 回路を形成するための方法については、前記めっきプロセスを使用して回路を形成するセミアディティブ法に加えて、キャリアとして銅箔を使用し、キャリア銅箔と絶縁基板とを張り合わせた銅張り積層板を用い、銅箔の不要な部分をエッチング除去するサブトラクティブ法や、絶縁基板の必要な個所に無電解めっきによって回路を形成するアディティブ法等、公知の配線板の製造方法を用いることができる。

[0070] 必要に応じて、回路層の表面を接着性に適した状態に表面処理するがこの手法も、特に制限はない。

例えば、次亜塩素酸ナトリウムのアルカリ水溶液により回路層1の表面に酸化銅の針状結晶を形成し、形成した酸化銅の針状結晶をジメチルアミンボラン水溶液に浸漬して還元する等公知の製造方法を用いることができる。

[0071] 本発明の積層板又は多層配線板のめっきプロセス用プライマー層上にめっき法で回路加工する場合は、まず、粗化処理を行う。この場合の粗化液としては、クロム／硫酸粗化液、アルカリ過マンガン酸粗化液、フッ化ナトリウム／クロム／硫酸粗化液、ホウフッ酸粗化液等の酸化性粗化液を用いることができる。粗化処理としては、例えば、まず膨潤液として、ジエチレングリコールモノブチルエーテルとNaOHとの水溶液を70℃に加温して積層板又は多層配線板を5分間浸漬処理する。次に、粗化液として、KMnOとNaOHとの水溶液を80℃に加温して10分間浸漬処理する。引き続き、中和液、例えば塩化第一錫（SnCl₂）の塩酸水溶液に室温で5分間浸漬処理して中和する。

[0072] 粗化処理後は、パラジウムを付着させるめっき触媒付与処理を行う。めっき触媒処理は、塩化パラジウム系のめっき触媒液に浸漬して行われる。次に、無電解めっき液に浸漬してめっきプロセス用プライマー層の表面全面に厚さが0.3～1.5μmの無電解めっき層（導体層）を析出させる無電解めっき処理を行う。

次にめっきレジストを形成した後に、電気めっき処理を行い所望な箇所に所望の厚みの回路を形成する。無電解めっき処理に使用する無電解めっき液は、公知の無電解めっき液を使用することができ特に制限はない。めっきレジストも公知のめっきレジストを使用することができ、特に制限はない。また、電気めっき処理についても公知の方法によることができ特に制限はない。これらのめっきは銅めっきであることが好ましい。さらに不要な箇所の無電解めっき層をエッチング除去して外層回路を形成することができる。

[0073] 以下、さらに同様の工程を繰り返して層数の多い多層配線板を製造できる。

実施例

[0074] 次に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0075] [めっきプロセス用プライマー層用樹脂ワニスの調製]

(調製例 1)

(C) 成分であるフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド (日本化薬社製、商品名: BPAM-155) 0.75 g に、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) を 6.75 g 配合した後、(A) 成分であるビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 (日本化薬社製、商品名: NC-3000H) 10 g、(B) 成分であるクレゾールノボラック型フェノール樹脂 (DIC 社製、商品名: KA-1165) 4.1 g、更に硬化促進剤として 2-フェニルイミダゾール (四国化成工業社製、商品名: 2PZ) 0.1 g を添加した後、DMAc 及びメチルエチルケトンからなる混合溶剤で希釈し、めっきプロセス用プライマー層用樹脂ワニス A (固形分濃度約 25 質量%) を得た。

[0076] (調製例 2)

(C) 成分であるフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド (日本化薬社製、商品名: BPAM-155) 1.5 g に、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) を 13.5 g 配合した後、(A) 成分であるビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 (日本化薬社製、商品名: NC-3000H) 10 g、(B) 成分であるノボラック型フェノール樹脂 (DIC 社製、商品名: TD-2090) 3.6 g、硬化促進剤として 2-フェニルイミダゾール (四国化成工業社製、商品名: 2PZ) 0.1 g を、ヒュームドシリカ (日本アエロジル社製、商品名: R972) 0.9 g を添加した後、DMAc 及びメチルエチルケトンからなる混合溶剤で希釈した (固形分濃度約 25 質量%)。その後、分散機 (ナノマイザー、商品名、吉田機械興業株式会社製) を用いて、均一なめっきプロセス用プライマー層用樹脂ワニス B を得た。

[0077] (調製例 3)

(B) 成分であるエポキシ樹脂硬化剤をビスフェノール A ノボラック (三菱化学社製 商品名: YLH129) とし、下記表 1 の配合とした以外は、調製例 2 と同様にして、めっきプロセス用プライマー層用樹脂ワニス C (固

形分濃度約 2.5 質量%)を得た。

[0078] (調製例 4, 6)

(B) 成分であるエポキシ樹脂硬化剤をクレゾールノボラック (K A 1 1 6 5) とし、下記表 1 の配合とした以外は、調製例 2 と同様にして、めっきプロセス用プライマー層用樹脂ワニス D, F (いずれも固形分濃度約 2.5 質量%)を得た。

[0079] (調製例 5)

(B) 成分であるエポキシ樹脂硬化剤をフェノールノボラック (T D - 2 0 9 0) とし、下記表 1 の配合とした以外は、調製例 2 と同様にして、めっきプロセス用プライマー層用樹脂ワニス E (固形分濃度約 2.5 質量%)を得た。

[0080] (調製例 7)

(C) 成分であるフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミドの代わりにフェノール性水酸基含有ポリブタジエン-アクリロニトリル変性ポリアミド (日本化薬社製, 商品名 B P A M - 0 1) を使用し、下記表 1 の配合とした以外は、調製例 2 と同様にして、めっきプロセス用プライマー層用樹脂ワニス G (固形分濃度約 2.5 質量%)を得た。

[0081]

[表1]

表1

	めっきプロセス用プライマー層用樹脂ワニス						
	A	B	C	D	E	F	G
(A)成分	67	62	55	57	64	52	66
(B)成分	27	22	21	23	26	23.5	19
(C)成分	5	9.3	10.5	14	3.5	19	-
フェノール性水酸基含有 アクリルニトリルブタジエ ン変性ポリアミド	-	-	-	-	-	-	9.4
硬化促進剤	1	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
ヒュームドシリカ	-	6	12	5.5	6	5	5
(A)成分及び(B)成分の 合計100質量部に対する C成分の割合	5	11	14	18	4	25	11

単位は質量部

[0082] (実施例1)

調製例1で得られた樹脂ワニスを、厚さ $18\mu\text{m}$ の電解銅箔（F0-WS-18、ロープロファイル銅箔、古河電気工業社製）のM面（粗化処理面 表面粗さ（Ra）： $0.2\mu\text{m}$ ）にそれぞれバーコートを用いて、乾燥後 $5\mu\text{m}$ になるように塗布し、 180°C で10分間乾燥させてめっきプロセス用プライマー層を形成した。

[0083] 配線板用プリプレグ（日立化成工業（株）製、商品名：GEA-679F 0.10mm厚）4枚を重ね、その上下にめっきプロセス用プライマー層を銅箔が外側になるように重ね、さらに鏡板と、クッション紙を重ねて、プレス機を用いて、 3.0MPa 、 180°C で1時間加熱硬化させた。冷却後、銅箔をはく離して、めっきプロセス用プライマー層付き積層板を得た。

[0084] このめっきプロセス用プライマー層付き積層板を化学粗化するために、膨潤液として、ジエチレングリコールモノブチルエーテル： 200ml/L 、 NaOH ： 5g/L の水溶液を作製し、 70°C に加温して5分間浸漬処理した。次に、粗化液として、 KMnO_4 ： 60g/L 、 NaOH ： 40g/L の

水溶液を作製し、80℃に加温して10分間浸漬処理した。引き続き、中和液（ SnCl_2 ：30g/L、 HCl ：300mL/L）の水溶液に室温で5分間浸漬処理して中和した。

[0085] めっきプロセス用プライマー層付き積層板に回路層を形成するために、まず、 PdCl_2 を含む無電解めっき用触媒であるHS-202B（日立化成工業株式会社製）に、室温で10分間浸漬処理し、水洗し、無電解銅めっき用であるめっき液CUST-201（日立化成工業株式会社製）に室温で15分間浸漬し、さらに硫酸銅電解めっきを行った。その後、アニールを180℃で60分間行い厚さ35μmの導体層を形成した。

次に、めっき導体の不要な箇所をエッチング除去するために、まず銅表面の酸化皮膜を#600のバフロール研磨で除去した後、エッチングレジストを形成し、次いでエッチングし、その後エッチングレジストを除去して、回路形成を行い、めっきプロセス用プライマー層付き多層配線板を作製した。

[0086] （実施例2～4及び比較例1～3）

調製例2～7で得られた樹脂ワニスB～Gを使用した以外は実施例1と同様にして、めっきプロセス用プライマー層付き積層板、及びめっきプロセス用プライマー層付き多層配線板を作製した。

[0087] （実施例5）

実施例2の電解銅箔の代わりに離型処理済みポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（リンテック社製PET-38X）を用いた（実施例2のM面はPETフィルムの離型処理面となる）以外は、実施例2と同様にして、めっきプロセス用プライマー層付き積層板、及びめっきプロセス用プライマー層付き多層配線板を作製した。

[0088] 以上のようにして作製した多層配線板について、外層回路との接着強度、めっきプロセス用プライマー層の表面粗さ、288℃はんだ耐熱性試験を下記の通りにして実施した。その結果を表1に示す。

[0089] [外層回路との接着強度]

各実施例及び比較例で得た多層配線板の回路層の一部に銅のエッチング処

理によって、幅 10 mm、長さ 100 mm の部分を形成し、この一端を回路層／樹脂界面で剥がしてつかみ具でつかみ、垂直方向に引張り速度約 50 mm／分、室温中で引き剥がした時の荷重を測定した。

[0090] [絶縁樹脂の表面粗さ]

各実施例及び比較例で得た多層配線板の回路層の一部に銅をエッチング処理によって得た絶縁樹脂表面を菱化システム社製マイクロマップ MN5000 型を用い、表面粗さ Ra を測定した。

[0091] [288℃はんだ耐熱性]

各実施例及び比較例で作製した多層配線板を 25 mm 角に切断し、288 ± 2℃に調整したはんだ浴に浮かべ、ふくれが発生するまでの時間を調べた。

[0092] [表2]

表2

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ワニスの種類		A	B	C	D	B
接着強度	kN/m	0.74	0.82	0.89	0.94	0.81
Ra	μm	0.35	0.28	0.24	0.20	0.26
はんだ耐熱性	s	>600	>600	>600	>600	>600

[0093] [表3]

表3

項目	単位	比較例1	比較例2	比較例3
ワニスの種類		E	F	G
接着強度	kN/m	はがれ	0.97	0.44
Ra	μm	0.41	0.18	0.16
はんだ耐熱性	s	—	280	180

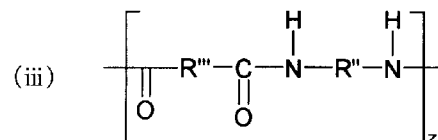
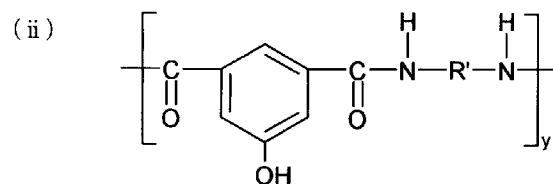
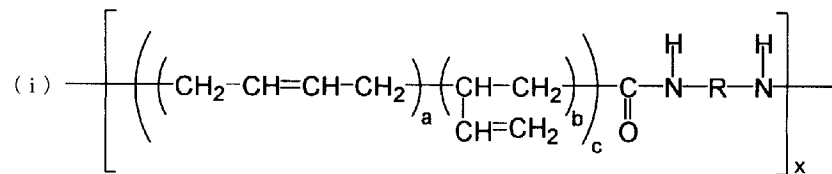
請求の範囲

[請求項1]

多官能型エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、及び下記式（i）、（ii）、及び（iii）で表される構造単位を有するフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂（C）を含むプライマー層用樹脂組成物により形成されてなるめっきプロセス用プライマー層であって、

前記プライマー層用樹脂組成物におけるフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂（C）の配合割合が、多官能型エポキシ樹脂（A）及びエポキシ樹脂硬化剤（B）の合計100質量部に対して、5質量部以上25質量部未満である、めっきプロセス用プライマー層。

[化1]



（式中、a、b、c、x、y及びzは、それぞれ平均重合度であって、a=2～10、b=0～3、c=3～30、x=1に対しy+z=2～300の整数を示し、さらにy=1に対しz≥20である。R、R'、及びR''は、それぞれ独立に、芳香族ジアミン又は脂肪族ジアミンに起因する2価の基であり、複数のR'''は、それぞれ独立

に、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、又は両末端にカルボキシル基を有するオリゴマーに起因する2価の基である。)

[請求項2] 厚みが1～10 μm である請求項1に記載のめっきプロセス用プライマー層。

[請求項3] 前記プライマー層用樹脂組成物に含まれる多官能型エポキシ樹脂(A)がビフェニル構造を有するアラルキル型エポキシ樹脂を含む請求項1又は2に記載のめっきプロセス用プライマー層。

[請求項4] 前記プライマー層用樹脂組成物が、平均一次粒径100 nm以下の無機フィラー(D)を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載のめっきプロセス用プライマー層。

[請求項5] 前記無機フィラー(D)がヒュームドシリカである請求項4に記載のめっきプロセス用プライマー層。

[請求項6] 前記無機フィラー(D)に表面処理が施されている請求項4又は5に記載のめっきプロセス用プライマー層。

[請求項7] 粗化处理後のめっきプロセス用プライマー層の表面粗さ(Ra)が0.4 μm 以下である請求項1～6のいずれか1項に記載のめっきプロセス用プライマー層。

[請求項8] 支持体フィルム上に請求項1～7のいずれか1項に記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグの両面に重ね、さらに外側に鏡板を重ねてプレス成型し、成型後に前記支持体フィルムを除去して得ためっきプロセス用プライマー層付き配線板用積層板。

[請求項9] 支持体フィルム上に請求項1～7のいずれか1項に記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグの両面に重ね、さらに外側に鏡板を重ねてプレス成型し、成型後に前記支持体フィルムを除去するめっきプロセス用プライマー

層付き配線板用積層板の製造方法。

[請求項10] 支持体フィルム上に請求項1～7のいずれか1項に記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグの両面に重ね、耐熱性ゴムシートを用いたラミネーターで加熱及び加圧して積層し、積層後に加熱して硬化させ、支持体フィルムを除去して得ためっきプロセス用プライマー層付き配線板用積層板。

[請求項11] 支持体フィルム上に請求項1～7のいずれか1項に記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグの両面に重ね、耐熱性ゴムシートを用いたラミネーターで加熱及び加圧して積層し、積層後に加熱して硬化させ、支持体フィルムを除去するプロセス用プライマー層付き配線板用積層板の製造方法。

[請求項12] 支持体フィルム上に請求項1～7のいずれか1項に記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグに重ね、これを回路加工した配線板の両面に重ね、さらに外側に鏡板を重ねてプレス成型し、成型後に支持体フィルムを除去して得ためっきプロセス用プライマー層付き多層配線板。

[請求項13] 支持体フィルム上に請求項1～7のいずれか1項に記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグに重ね、これを回路加工した配線板の両面に重ね、さらに外側に鏡板を重ねてプレス成型し、成型後に支持体フィルムを除去し、粗化处理、無電解めっき処理、及び電気めっき処理を順次施すめっきプロセス用プライマー層付き多層配線板の製造方法。

[請求項14] 支持体フィルム上に請求項1～7のいずれか1項に記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグを重ね、これを回路加工した配線板の両面に重ね、耐熱性ゴムシートを用いたラミネーターで加熱及び加圧して積層し、積層後に加熱して硬化させ、支持体を除去し、粗化处理、無電解めっき処理、及び電気めっき処理を順次施して得ためっきプロセス用プライマー層付き多層配線板。

[請求項15] 支持体フィルム上に請求項1～7のいずれか1項に記載のめっきプロセス用プライマー層が形成されたプライマー層付き支持体フィルムを、前記めっきプロセス用プライマー層が内側となるように配線板用プリプレグを重ね、これを回路加工した配線板の両面に重ね、耐熱性ゴムシートを用いたラミネーターで加熱及び加圧して積層し、積層後に加熱して硬化させ、支持体を除去し、粗化处理、無電解めっき処理、及び電気めっき処理を順次施すめっきプロセス用プライマー層付き多層配線板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C18/20(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C18/20, H05K1/03, H05K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-086729 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 April 2011 (28.04.2011), entire text (Family: none)	1-15
A	WO 2008/072630 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), entire text & US 2010/0096169 A1 & KR 10-2009-0087479 A & CN 101573397 A & TW 200831560 A	1-15
A	JP 2001-233945 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 28 August 2001 (28.08.2001), entire text (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2012 (10.07.12)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2012 (17.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C18/20(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C18/20, H05K1/03, H05K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-086729 A (日立化成工業株式会社) 2011.04.28, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	WO 2008/072630 A1 (日本化薬株式会社) 2008.06.19, 全文 & US 2010/0096169 A1 & KR 10-2009-0087479 A & CN 101573397 A & TW 200831560 A	1-15
A	JP 2001-233945 A (日本化薬株式会社) 2001.08.28, 全文 (ファミリーなし)	1-15

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

市枝 信之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 5 4 8