

(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 8 月 9 日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/105442 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 7/02 (2006.01) H05K 3/38 (2006.01)
B32B 15/092 (2006.01) H05K 3/46 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051787
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 27 日(27.01.2012)
- (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 2011-021001 2011 年 2 月 2 日(02.02.2011) JP
特願 2011-021002 2011 年 2 月 2 日(02.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小林 剛之 (KOBAYASHI, Takayuki) [JP/JP]; 〒3004292 茨城県つくば市和台 3 2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 柴山 晃一 (SHIBAYAMA, Koichi) [JP/JP]; 〒3004292 茨城県つくば市和台 3 2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 松本 修一郎

(MATSUMOTO, Shuichiro) [JP/JP]; 〒3004292 茨城県つくば市和台 3 2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所 (MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町 1 丁目 3 番 8 号 中央大通 F Nビル Osaka (JP).

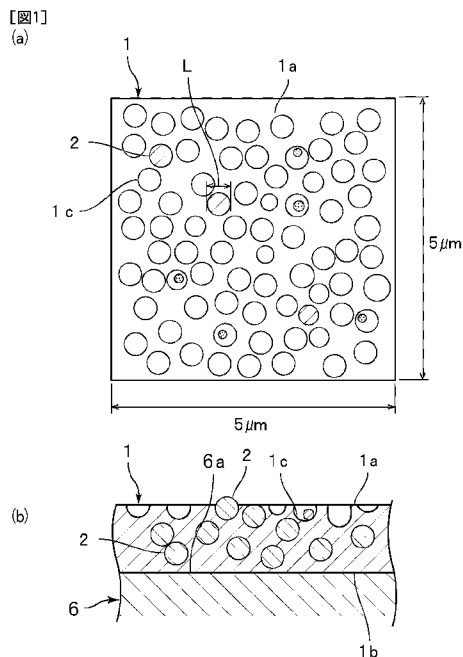
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, MD, 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,

[続葉有]

(54) Title: ROUGHED CURED PRODUCT AND LAMINATE

(54) 発明の名称: 粗硬化物及び積層体



(57) Abstract: Provided is a roughened cured product with which it is possible to reduce surface roughness of a roughened surface and it is possible to improve adhesive strength between a cured product and a metal layer. A roughened cured product (1) of the present invention is obtained by promoting curing of an epoxy resin material to obtain a pre-cured product and then roughening the surface of the pre-cured product. The epoxy resin material contains an epoxy resin, a curing agent, and a silica (2) having an average grain diameter between 0.2 μm and 1.2 μm . An image of the roughened surface (1a) of the roughened cured product (1) projected by a scanning electron microscope reveals, within a 5 μm $\times$ 5 μm region on the roughened surface (1a), 15 or fewer grains of silica (2) exposed from the roughened surface (1a) wherein the maximum length of the exposed portion of the silica (2) in the image is 0.3 μm or longer.

(57) 要約: 粗化処理された表面の表面粗さを小さくすることができ、かつ硬化物と金属層との接着強度を高めることができる粗硬化物を提供する。本発明に係る粗硬化物 1 は、エポキシ樹脂材料の硬化を進行させて予備硬化物を得た後、該予備硬化物の表面を粗化処理することにより得られる。上記エポキシ樹脂材料は、エポキシ樹脂と硬化剤と平均粒子径が 0.2 μm 以上、1.2 μm 以下であるシリカ 2 とを含む。粗硬化物 1 の粗化処理された表面 1a を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化処理された表面 1a の 5 μm $\times$ 5 μm の大きさの領域において、粗化処理された表面 1a から露出しているシリカ 2 であって、かつ露出部分の上記画像での最大長さが 0.3 μm 以上であるシリカ 2 が 15 個以下である。



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称 : 粗硬化物及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂材料の硬化を進行させて予備硬化物を得た後、該予備硬化物の表面を粗化处理することにより得られた粗硬化物、並びに該粗硬化物を用いた積層体に関する。

背景技術

[0002] 従来、積層板及びプリント配線板等の電子部品を得るために、様々な樹脂組成物が用いられている。例えば、多層プリント配線板では、内部の層間を絶縁するための絶縁層を形成したり、表層部分に位置する絶縁層を形成したりするために、樹脂組成物が用いられている。

[0003] 上記樹脂組成物の一例として、下記の特許文献1には、エポキシ樹脂と、硬化剤と、フェノキシ樹脂と、平均粒子径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ である無機充填剤とを含む樹脂組成物が開示されている。さらに、特許文献1には、エポキシ樹脂と、硬化剤と、平均粒子径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である無機充填剤とを含む樹脂組成物も開示されている。

[0004] 特許文献1では、2層の積層構造を有する多層フィルムの各層が、上述の異なる2種類の樹脂組成物を用いて形成されている。この多層フィルムは、基板に設けられた隙間などに良好に埋め込まれることが記載されている。

[0005] 下記の特許文献2には、エポキシ樹脂と、硬化剤と、フェノキシ樹脂及びポリビニルアセタール樹脂の内の少なくとも1種と、リン含有ベンゾオキサジン化合物とを含む樹脂組成物が開示されている。特許文献2では、樹脂組成物を硬化させた硬化物を粗化处理すると、粗化面の粗度が比較的小さいにもかかわらず、該粗化面がめっき導体に対して高い密着力を示し、かつ難燃性に優れた絶縁層が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-302677号公報

特許文献2：WO2009/038166 A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載の樹脂組成物を予備硬化させた後に粗化处理したときに、粗化面の粗度が十分に小さくならないことがある。

特許文献2には、樹脂組成物が上記組成を有することにより粗度が小さくなることが記載されているものの、特許文献2に記載の樹脂組成物を用いた場合でも、粗化面の粗度が十分に小さくならないことがある。

[0008] また、特許文献1に記載の多層フィルム及び特許文献2に記載の樹脂組成物では、粗化硬化物の表面に、めっき処理により金属層を形成したときに、金属層の膨れが生じたり、金属層が硬化物の表面から剥離したりすることがある。このため、硬化物と金属層との接着強度を十分に高くすることが困難なことがある。

[0009] 本発明の目的は、粗化处理された表面の表面粗さを小さくすることができ、かつ粗化硬化物を硬化させた硬化物と金属層との接着強度を高くすることができる粗化硬化物、並びに該粗化硬化物を用いた積層体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の広い局面によれば、エポキシ樹脂材料の硬化を進行させて予備硬化物を得た後、該予備硬化物の表面を粗化处理することにより得られた粗化硬化物であって、上記エポキシ樹脂材料が、エポキシ樹脂と、硬化剤と、平均粒子径が0.2 μm 以上、1.2 μm 以下であるシリカとを含み、粗化处理された表面を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化处理された表面の5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の大きさの領域において、粗化处理された表面から露出しているシリカであって、かつ露出部分の上記画像での最大長さが0.3 μm 以上であるシリカが15個以下である、粗化硬化物が提供される。

[0011] 上記粗硬化物の粗化处理された表面を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化处理された表面の $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の大きさの領域において、上記画像に現れている孔と上記画像に現れているシリカとの合計個数のうち、粗化处理された表面から露出しているシリカであって、かつ露出部分の上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 以上であるシリカの個数の割合が20%以下であることが好ましい。

[0012] さらに、上記粗硬化物の粗化处理された表面を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化处理された表面の $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の大きさの領域において、上記画像に現れているシリカの個数のうち、粗化处理された表面から露出しているシリカであって、かつ露出部分の上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 以上であるシリカの個数の割合が50%以下であることが好ましい。

[0013] 本発明に係る粗硬化物のある特定の局面では、上記エポキシ樹脂材料に含まれている全固形分100重量%中、上記シリカの含有量は55重量%以上、80重量%以下である。

[0014] 本発明に係る粗硬化物の他の特定の局面では、粗化处理された表面の算術平均粗さ R_a が $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、かつ十点平均粗さ R_z が $3.0\mu\text{m}$ 以下である。

本発明に係る粗硬化物の別の特定の局面では、上記粗化处理される前に、上記予備硬化物は膨潤処理されている。

[0015] 本発明に係る積層体は、本発明に従って構成された粗硬化物を硬化させた硬化物と、該硬化物の粗化处理された表面に積層された金属層とを備える。該硬化物と該金属層との接着強度は、 $3.9\text{N}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明に係る粗硬化物は、エポキシ樹脂材料の硬化を進行させて予備硬化物を得た後、該予備硬化物の表面を粗化处理することにより得られており、上記エポキシ樹脂材料が、エポキシ樹脂と、硬化剤と、平均粒子径が $0.$

2 μm 以上、1.2 μm 以下であるシリカとを含み、粗化处理された表面を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化处理された表面の5 μm $\times$ 5 μm の大きさの領域において、粗化处理された表面から露出しているシリカであって、かつ露出部分の上記画像での最大長さが0.3 μm 以上であるシリカが15個以下であるので、粗化硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを小さくすることができる。さらに、粗化硬化物を硬化させた硬化物の表面に金属層が形成された場合に、硬化物と金属層との接着強度を高くすることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1 (a) は、本発明の一実施形態に係る粗化硬化物において、粗化硬化物の粗化处理された表面を走査型電子顕微鏡により撮影した画像を模式的に示す図であり、図1 (b) は、粗化硬化物を模式的に示す部分切欠正面断面図である。

[図2]図2 (a) は、本発明の他の実施形態に係る粗化硬化物において、粗化硬化物の粗化处理された表面を走査型電子顕微鏡により撮影した画像を模式的に示す図であり、図2 (b) は、粗化硬化物を模式的に示す部分切欠正面断面図である。

[図3]図3 は、本発明の一実施形態に係る粗化硬化物を用いた積層体を模式的に示す部分切欠正面断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、図面を参照しつつ、本発明の具体的な実施形態及び実施例を説明することにより本発明を明らかにする。

[0019] 本発明に係る粗化硬化物は、エポキシ樹脂材料の硬化を進行させて予備硬化物を得た後、該予備硬化物の表面を粗化处理することにより得られる粗化硬化物である。

上記エポキシ樹脂材料は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、平均粒子径が0.2 μm 以上、1.2 μm 以下であるシリカとを含む。

[0020] 図1 (a) は、本発明の一実施形態に係る粗化硬化物において、粗化硬化

物の粗化処理された表面を走査型電子顕微鏡により撮影した画像を模式的に示す図である。図 1 (b) は、本発明の一実施形態に係る粗硬化物を模式的に示す部分切欠正面断面図である。

[0021] 図 1 に示す粗硬化物 1 は、積層対象部材 6 の上面 6 a に積層されている。粗硬化物 1 は、第 1 の表面 1 a と第 2 の表面 1 b とを有する。第 1 の表面 1 a が粗化処理されている。第 2 の表面 1 b は、積層対象部材 6 の上面 6 a と接している。粗硬化物 1 を得るための上記エポキシ樹脂材料は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上、 $1.2 \mu\text{m}$ 以下であるシリカ 2 とを含む。なお、図 1 (a) では、斜線を付して示すシリカ 2 は露出しており、斜線を付して示すシリカ 2 の露出した部分が示されている。図 1 (a) では、点を付して示すシリカ 2 は露出していないが、撮影画像に現れているシリカである。

[0022] 図 2 (a) は、本発明の他の実施形態に係る粗硬化物において、粗硬化物の粗化処理された表面を走査型電子顕微鏡により撮影した画像を模式的に示す図である。図 2 (b) は、本発明の一実施形態に係る粗硬化物を模式的に示す部分切欠正面断面図である。

[0023] 図 2 に示す粗硬化物 11 は、積層対象部材 16 の上面 16 a に積層されている。粗硬化物 11 は、第 1 の表面 11 a と第 2 の表面 11 b とを有する。第 1 の表面 11 a が粗化処理されている。第 2 の表面 11 b は、積層対象部材 16 の上面 16 a と接している。粗硬化物 11 を得るための上記エポキシ樹脂材料は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上、 $1.2 \mu\text{m}$ 以下であるシリカ 12 とを含む。

[0024] 粗硬化物 1, 11 では、粗化処理された第 1 の表面 1 a, 11 a に、複数の孔 1 c, 11 c が存在する。複数の孔 1 c, 11 c にはそれぞれ、シリカ 2, 12 が存在しないか、又はシリカ 2, 12 が存在する。粗硬化物 1, 11 では、粗化処理された第 1 の表面 1 a, 11 a を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化処理された第 1 の表面 1 a, 11 a の $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の大きさの領域において、粗化処理された第 1

の表面 1 a, 1 1 a から露出しているシリカ 2, 1 2 であって、かつ露出部分の上記画像での最大長さが $0.3 \mu\text{m}$ 以上であるシリカ 2, 1 2 の個数（以下、シリカの個数 A と記載することがある）が 1 5 個以下である。

[0025] 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記シリカの個数 A は好ましくは 1 2 個以下、より好ましくは 8 個以下である。また、本発明では、上記シリカの個数 A は、0 個ではなく、1 個以上であってもよい。上記シリカの個数 A が 1 個以上であっても 1 5 個以下であれば、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度を高くすることができる。

[0026] また、粗硬化物 1, 1 1 では、粗化处理された第 1 の表面 1 a, 1 1 a を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化处理された第 1 の表面 1 a, 1 1 a の $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の大きさの領域において、上記画像に現れている孔 1 c, 1 1 c と上記画像に現れているシリカ 2, 1 2 との合計個数 N b のうち、粗化处理された第 1 の表面 1 a, 1 1 a から露出しているシリカ 2, 1 2 であって、かつ露出部分の上記画像での最大長さが $0.3 \mu\text{m}$ 以上であるシリカ 2, 1 2 の個数 n の割合（以下、シリカの個数の割合 B と記載することがある）が 2 0 % 以下であることが好ましい。この場合には、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さが効果的に小さくなり、かつ硬化物と金属層との接着強度が効果的に高くなる。上記割合 B (%) は、式：個数 n / 合計個数 N b $\times$ 1 0 0 で求められる。

[0027] 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記シリカの個数の割合 B はより好ましくは 1 5 % 以下、更に好ましくは 1 0 % 以下である。また、本発明では、上記シリカの個数の割合 B は 0 % でなくともよく、0 % を超えていてもよく、1 % を超えていてもよい。上記シリカの個数の割合 B が 0 % を超えていたり、1 % を超えていたりしても、2 0 % 以下であれば、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを効果的に小さくし、かつ

硬化物と金属層との接着強度を効果的に高くすることができる。

[0028] また、粗化硬化物 1, 11 では、粗化处理された第 1 の表面 1 a, 11 a を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化处理された第 1 の表面 1 a, 11 a の $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の大きさの領域において、上記画像に現れているシリカ 2, 12 の個数 n_c のうち、粗化处理された第 1 の表面 1 a, 11 a から露出しているシリカ 2, 12 であって、かつ露出部分の上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 以上であるシリカ 2, 12 の個数 n の割合（以下、シリカの個数の割合 C と記載することがある）が 50% 以下であることが好ましい。この場合には、粗化硬化物の粗化处理された表面の表面粗さが効果的に小さくなり、かつ硬化物と金属層との接着強度が効果的に高くなる。上記割合 C (%) は、式： $\text{個数 } n / \text{個数 } n_c \times 100$ で求められる。

[0029] 粗化硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記シリカの個数の割合 C はより好ましくは 40% 以下、更に好ましくは 30% 以下である。また、本発明では、上記シリカの個数の割合 C は 0% でなくてもよく、0% を超えていてもよく、1% を超えていてもよい。上記シリカの個数の割合 C が 0% を超えていたり、1% を超えていたりしても、50% 以下であれば、粗化硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを効果的に小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度を効果的に高くすることができる。

[0030] 粗化硬化物の粗化处理された表面に露出したシリカが存在すると、金属層を形成するためのめっき処理により、露出したシリカ部分にめっき液がのせられる。このため、硬化物と金属層との接着強度が低くなる傾向があり、更に露出したシリカ部分上に配置された金属層の剥離が生じやすくなる。上記シリカの個数 A が上記値以下であれば、粗化硬化物の粗化处理された表面に微細な孔を形成でき、粗化处理された表面の表面粗さを小さくすることができる。この結果、硬化物と金属層との接着強度も高くなる。また、シリカと樹脂成分との間に粗化液が残留することによる絶縁性の低下を防ぐことがで

きる。上記シリカの個数の割合B、又は上記シリカの個数の割合Cが上記値以下であれば、粗硬化物の粗化处理された表面に微細な孔をより一層効果的に形成でき、粗化处理された表面の表面粗さを効果的に小さくすることができる。粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを小さくし、更に硬化物と金属層との接着強度を高めるために、本発明では、上記シリカの個数Aが上記値以下である。また、本発明では、上記シリカの個数の割合Bが上記値以下であってもよく、又は上記シリカの個数の割合Cが上記値以下であってもよい。

[0031] また、近年、硬化物の熱による寸法変化を小さくする要求が高まっている。硬化物の熱による寸法変化を小さくするために、シリカの含有量を多くする方法がある。本発明では、エポキシ樹脂材料に含まれている全固形分100重量%中のシリカの含有量が55重量%以上であっても、上記シリカの個数Aが上記値以下であれば、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度を高くすることができる。また、エポキシ樹脂材料に含まれている全固形分100重量%中のシリカの含有量が55重量%以上であっても、上記シリカの個数の割合B、又は上記シリカの個数の割合Cが上記値以下であれば、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを効果的に小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度を効果的に高くすることができる。

[0032] また、上記シリカの個数Aが上記値以下であれば、粗硬化物の表面に金属層を形成して、粗硬化物を硬化させる際に、金属層の膨れが生じ難くなり、金属層が硬化物の表面から剥離し難くなる。さらに、リフロー工程においても、金属層の膨れが生じ難くなり、金属層が硬化物の表面から剥離し難くなる。また、上記シリカの個数の割合B、又は上記シリカの個数の割合Cが上記値以下であれば、粗硬化物の表面に金属層を形成して、粗硬化物を硬化させる際に、金属層の膨れが効果的に生じ難くなり、金属層が硬化物の表面からより一層剥離し難くなる。さらに、リフロー工程においても、金属層の膨れが効果的に生じ難くなり、金属層が硬化物の表面からより一層剥

離し難くなる。

[0033] 上記シリカの個数A、上記シリカの個数の割合B、又は上記シリカの個数の割合Cを上記値以下にする方法としては、上記エポキシ樹脂材料に含まれている樹脂成分及びシリカとして、粗化处理時に適度に溶解する樹脂成分及びシリカを用いる方法、並びに樹脂成分及びシリカを溶解させるために、該樹脂成分及び該シリカを適度に溶解させることが可能な粗化液を用いる方法等が挙げられる。上記樹脂成分には、上記エポキシ樹脂と上記硬化剤とが含まれる。

[0034] 粗化处理により上記樹脂成分が溶解しすぎると、シリカの露出量が増える傾向があり、溶解しなさすぎると、孔自体が形成されにくくなる。また、上記樹脂成分が溶解しすぎると、粗化硬化物の厚みも薄くなり、均一な粗面が得られにくくなる。また、上記樹脂成分が溶解しなさすぎると、粗化处理によりシリカが脱離しにくくなる。

[0035] 粗化处理により上記シリカが溶解しなさすぎると、孔自体が形成されにくくなり、孔内に大きなシリカが残存しやすくなる。また、粗化处理により上記シリカが溶解する速度が速すぎると、シリカ界面を伝わって粗化液が浸透し、樹脂成分が必要以上に除去されやすくなる傾向がある。

[0036] また、上記シリカの個数A、上記シリカの個数の割合B、又は上記シリカの個数の割合Cを上記値以下にする具体的な方法としては、(1)用いるエポキシ樹脂の全重量100重量%に占める、エポキシ当量150以上のエポキシ樹脂の割合を、75重量%以上にする第1の方法、(2)用いるエポキシ樹脂の全重量100重量%に占める、常温(23℃)で液状のエポキシ樹脂の割合を、40重量%以上にする第2の方法、並びに(3)シリカの表面を疎水性に処理する第3の方法等が挙げられる。これらの第1～第3の方法以外の方法を用いてもよい。

[0037] 上記第1の方法では、硬化後に生成する官能基(ヒドロキシ基、エステル基、オキサゾリン環など)が局所に集中するのが抑制され、吸水率の上昇が抑制され、樹脂成分が粗化されにくくなり、シリカの露出を抑えることがで

きる。上記第2の方法では、未硬化物（Bステージ状態）の流動性が高いため、硬化中も十分に硬化が進むまである程度の流動性を確保でき、その結果エポキシ樹脂のエポキシ基と硬化剤の反応基とが接近しやすくなる。このため、反応率を高くすることができ、未反応基が大量に残るのが抑制され、吸水率の上昇が抑制され、過度に粗化されにくくなり、シリカの露出を抑えることができる。上記第3の方法では、シリカの表面を疎水化するために、エポキシシラン、ビニルシラン又はフェニルシランなどのシランカップリング剤で表面処理されたシリカを用いることができる。また、上記第3の方法では、樹脂成分とシリカとの界面からの粗化液の浸透を抑制し、樹脂成分が必要以上に粗化されにくくなり、シリカの露出を抑えることができる。

[0038] また、粗化液に対する溶解度が適度であるエポキシ樹脂を2種以上用いたり、硬化性は異なるが均一性（相溶性）が高いエポキシ樹脂を2種以上用いたりすることで、露出したシリカの量を少なく制御することも可能である。例えば、均一性が高いエポキシ樹脂を2種以上用いれば、エポキシ樹脂材料である樹脂組成物が保管されても、分離し難くなり、この結果、露出したシリカの個数が少なくなり、シリカの露出部分の大きさが小さくなる。一方で、粗化液に溶解しやすいエポキシ樹脂を用いた場合には、粗化処理により粗化硬化物の膜減りが生じて、シリカが露出部分を有するように残存しやすい。

[0039] 粗化硬化物11では、粗化処理された第1の表面11aに、孔11cが存在する。孔11cには、残存シリカ12Xが存在しないか、又は残存シリカ12Xが存在する。粗化硬化物11では、粗化処理された第1の表面11aを走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化処理された第1の表面11aの $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の大きさの領域において、上記画像に現れている孔11c内の残存シリカ12Xであって、上記画像での最大長さ（図2（a）中のL2）が $0.3\mu\text{m}$ 以上であるか、又は上記画像での最大長さ（図2（a）中のL2）が $0.3\mu\text{m}$ 未満であってかつ上記画像での最大長さ（図2（a）中のL2）（ μm ）が上記残存シリカ12Xがあ

る上記孔 1 1 c の上記画像での最大長さ（図 2（a）中の L 1）（ μm ）の 3 分の 2 以上である残存シリカ 1 2 X の個数（以下、残存シリカの個数 D と記載することがある）が 1 5 個以下であることが好ましい。この場合には、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さが効果的に小さくなり、かつ硬化物と金属層との接着強度が効果的に高くなる。

[0040] 上記「残存シリカの個数 D」は、上記画像に現れている孔 1 1 c 内の残存シリカ 1 2 X であって、上記画像での最大長さが 0. 3 μm 以上である残存シリカ 1 2 X の個数 D 1 と、上記画像に現れている孔 1 1 c 内の残存シリカ 1 2 X であって、上記画像での最大長さが 0. 3 μm 未満であってかつ上記画像での最大長さ（ μm ）が上記残存シリカ 1 2 X がある上記孔 1 1 c の上記画像での最大長さ（ μm ）の 3 分の 2 以上である残存シリカ 1 2 X の個数 D 2 との合計である。該個数 D 2 は、上記画像での最大長さが 0. 3 μm 未満であって、かつ上記残存シリカ 1 2 X がある上記孔 1 1 c の上記画像での最大長さ（ μm ）に対して、最大長さ（ μm ）が 3 分の 2 以上である残存シリカ 1 2 X の個数である。

[0041] 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記残存シリカの個数 D はより好ましくは 1 2 個以下、更に好ましくは 8 個以下である。また、本発明では、上記残存シリカの個数 D は、0 個ではなく、1 個以上であってもよい。上記残存シリカの個数 D が 1 個以上であっても 1 5 個以下であれば、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを効果的に小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度を効果的に高くすることができる。

[0042] また、粗硬化物 1 1 では、粗化处理された第 1 の表面 1 1 a を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化处理された第 1 の表面 1 1 a の 5 μm × 5 μm の大きさの領域において、上記画像に現れている残存シリカ 1 2 X がない孔 1 1 c と残存シリカ 1 2 X がある孔との合計個数 N e のうち、上記画像に現れている孔 1 1 c 内の残存シリカ 1 2 X であって、上記画像での最大長さ（図 2（a）中の L 2）が 0. 3 μm 以上で

あるか、又は上記画像での最大長さ（図2（a）中のL2）が $0.3\mu\text{m}$ 未満であってかつ上記画像での最大長さ（図2（a）中のL2）（ μm ）が上記残存シリカがある上記孔の上記画像での最大長さ（図2（a）中のL1）（ μm ）の3分の2以上である残存シリカがある孔の個数の割合 n （以下、残存シリカがある孔の個数の割合 E と記載することがある）が20%以下であることが好ましい。この場合には、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さが効果的に小さくなり、かつ硬化物と金属層との接着強度が効果的に高くなる。上記割合 E は、式：個数 n ／合計個数 $N_e \times 100$ で求められる。

[0043] 上記「残存シリカがある孔の個数の割合 E 」は、上記画像に現れている残存シリカ12Xがない孔11cと残存シリカ12Xがある孔11cとの合計個数 N_e のうち、上記画像に現れている孔11c内の残存シリカ12Xであって、上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 以上である残存シリカ12Xがある孔11cの個数 n_1 の割合 E_1 と、上記画像に現れている残存シリカ12Xがない孔11cと残存シリカ12Xがある孔11cとの合計個数 N_e のうち、上記画像に現れている孔11c内の残存シリカ12Xであって、上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 未満であってかつ上記画像での最大長さ（ μm ）が残存シリカ12Xがある孔11cの上記画像での最大長さ（ μm ）の3分の2以上である残存シリカ12Xがある孔11cの個数 n_2 の割合 E_2 との合計である。上記割合 E_1 （%）は、式：個数 n_1 ／合計個数 $N_e \times 100$ で求められる。上記割合 E_2 （%）は、式：個数 n_2 ／合計個数 $N_e \times 100$ で求められる。

[0044] 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記残存シリカがある孔の個数の割合 E はより好ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下である。また、本発明では、上記残存シリカがある孔の個数の割合 E は0%ではなくてもよく、0%を超えていてもよく、1%を超えていてもよい。上記残存シリカがある孔の個数の割合 E が0%を超えていたり、1%を

超えていたりしても、20%以下であれば、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを効果的に小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度を効果的に高くすることができる。

[0045] また、粗硬化物11では、粗化处理された第1の表面11aを走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化处理された第1の表面11aの $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の大きさの領域において、上記画像に現れている残存シリカ12Xがある孔の個数 N_f のうち、上記画像に現れている孔11c内の残存シリカ12Xであって、上記画像での最大長さ（図2（a）中の L_2 ）が $0.3\mu\text{m}$ 以上であるか、又は上記画像での最大長さ（図2（a）中の L_2 ）が $0.3\mu\text{m}$ 未満であってかつ上記画像での最大長さ（図2（a）中の L_2 ）（ μm ）が上記残存シリカがある上記孔の上記画像での最大長さ（図2（a）中の L_1 ）（ μm ）の3分の2以上である残存シリカがある孔の個数の割合 n （以下、残存シリカがある孔の個数の割合 F と記載することがある）が50%以下であることが好ましい。この場合には、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さが効果的に小さくなり、かつ硬化物と金属層との接着強度が効果的に高くなる。上記割合 F は、式：個数 n ／合計個数 $N_f \times 100$ で求められる。

[0046] 上記「残存シリカがある孔の個数の割合 F 」は、上記画像に現れている残存シリカ12Xがある孔11cとの個数 N_f のうち、上記画像に現れている孔11c内の残存シリカ12Xであって、上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 以上である残存シリカ12Xがある孔11cの個数 n_1 の割合 F_1 と、上記画像に現れている残存シリカ12Xがある孔11cの個数 N_f のうち、上記画像に現れている孔11c内の残存シリカ12Xであって、上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 未満であってかつ上記画像での最大長さ（ μm ）が残存シリカ12Xがある孔11cの上記画像での最大長さ（ μm ）の3分の2以上である残存シリカ12Xがある孔11cの個数 n_2 の割合 F_2 との合計である。上記割合 F_1 （%）は、式：個数 n_1 ／合計個数 $N_f \times 100$ で求められる。上記割合 F_2 （%）は、式：個数 n_2 ／合計個数 $N_f \times 100$ で

求められる。

[0047] 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記残存シリカがある孔の個数の割合Fはより好ましくは40%以下、更に好ましくは30%以下である。また、本発明では、上記残存シリカがある孔の個数の割合Fは0%ではなくてもよく、0%を超えていてもよく、1%を超えていてもよい。上記残存シリカがある孔の個数の割合Fが0%を超えていたり、1%を超えていたりしても、50%以下であれば、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを効果的に小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度を効果的に高くすることができる。

[0048] 上記残存シリカがある孔では、残存シリカの周囲に粗化液が入り込んで、めっき不良などの不具合が生じやすい。また、残存シリカの周囲において、めっき液が残存しやすい。上記残存シリカの個数D、上記残存シリカがある孔の割合E又は上記残存シリカがある孔の個数の割合Fが上記値以下であれば、粗硬化物の粗化处理された表面に微細な孔を形成でき、粗化处理された表面の表面粗さを効果的に小さくすることができる。この結果、硬化物と金属層との接着強度も高くなる。また、シリカと樹脂成分との間に粗化液が残留することによる絶縁性の低下を防ぐことができる。粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを効果的に小さくし、更に硬化物と金属層との接着強度を効果的に高めるために、本発明では、上記残存シリカの個数Dが上記値以下であってもよく、上記残存シリカがある孔の割合Eが上記値以下であってもよく、又は上記残存シリカがある孔の割合Fが上記値以下であってもよい。

[0049] 本発明では、エポキシ樹脂材料に含まれている全固形分100重量%中のシリカの含有量が55重量%以上であっても、上記残存シリカの個数D、上記残存シリカがある孔の割合E、又は上記残存シリカがある孔の割合Fが上記値以下であれば、粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さを効果的に小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度を効果的に高くすることができる。

る。

[0050] また、上記残存シリカの個数D、上記残存シリカがある孔の割合E、又は上記残存シリカがある孔の割合Fが上記値以下であれば、粗硬化物の表面に金属層を形成して、粗硬化物を硬化させる際に、金属層の膨れが効果的に生じ難くなり、金属層が硬化物の表面からより一層剥離し難くなる。さらに、リフロー工程においても、金属層の膨れが効果的に生じ難くなり、金属層が硬化物の表面からより一層剥離し難くなる。この結果、硬化物と金属層との接着強度が効果的に高くなる。

[0051] 上記残存シリカの個数D、上記残存シリカがある孔の割合E、又は上記残存シリカがある孔の割合Fを上記値以下にする方法としては、上記エポキシ樹脂材料に含まれている樹脂成分及びシリカとして、粗化处理時に適度に溶解する樹脂成分及びシリカを用いる方法、並びに樹脂成分及びシリカを溶解させるために、該樹脂成分及び該シリカを適度に溶解させることが可能な粗化液を用いる方法等が挙げられる。上記樹脂成分には、上記エポキシ樹脂と上記硬化剤とが含まれる。

[0052] 粗化处理により上記樹脂成分が溶解しすぎると、微細粗面確保のために粗化時間を短くする必要があるため、シリカの残存量が増え、溶解しなすぎると、孔自体が形成されにくくなる。また、上記樹脂成分が溶解しすぎると、粗硬化物の厚みも薄くなり、均一な粗面が得られにくくなる。また、上記樹脂成分が溶解しなすぎると、粗化处理によりシリカが脱離しにくくなる。

[0053] 粗化处理により上記シリカが溶解しなすぎると、孔自体が形成されにくくなり、孔内に大きなシリカが残存しやすくなる。また、粗化处理により上記シリカが溶解する速度が速すぎると、シリカ界面を伝わって粗化液が浸透し、樹脂成分が必要以上に除去されやすくなる傾向がある。

[0054] また、上記残存シリカの個数D、上記残存シリカがある孔の割合E、又は上記残存シリカがある孔の割合Fを上記値以下にする具体的な方法としては、（１）用いるエポキシ樹脂の全重量１００重量％に占める、エポキシ当量

150以上のエポキシ樹脂の割合を、75重量%以上にする方法1、(2)用いるエポキシ樹脂の全重量100重量%に占める、常温(23℃)で液状のエポキシ樹脂の割合を、40重量%以上にする方法2、並びに(3)シリカの表面を疎水性に処理する方法3等が挙げられる。これらの方法1~3以外の方法を用いてもよい。

[0055] 上記方法1では、硬化後に生成する官能基(ヒドロキシ基、エステル基、オキサゾリン環など)が局所に集中するのが抑制され、吸水率の上昇が抑制され、樹脂成分が粗化されにくくなり、粗化時間を長く確保することができるため、シリカが孔内の樹脂に結合して残存するのを抑えることができる。上記方法2では、未硬化物(Bステージ状態)の流動性が高いため、硬化中も十分に硬化が進むまである程度の流動性を確保でき、その結果エポキシ樹脂のエポキシ基と硬化剤の反応基とが接近しやすくなるため、反応率を高くすることができ、未反応基が大量に残るのが抑制され、吸水率の上昇が抑制され、過度に粗化されにくくなり、粗化時間を長く確保することができるため、シリカが孔内の樹脂に結合して残存するのを抑えることができる。上記方法3では、シリカの表面を疎水化するために、エポキシシラン、ビニルシラン又はフェニルシランなどのシランカップリング剤で表面処理されたシリカを用いることができる。また、上記第3の方法では、樹脂成分とシリカとの界面からの粗化液の浸透を抑制し、樹脂成分が必要以上に粗化されにくくなり、粗化時間を長く確保することができるため、シリカが孔内の樹脂に結合して残存するのを抑えることができる。

以下、先ず、上記エポキシ樹脂材料に含まれている各成分の詳細を説明する。

[0056] (エポキシ樹脂材料)

[エポキシ樹脂]

上記エポキシ樹脂材料に含まれているエポキシ樹脂は特に限定されない。該エポキシ樹脂として、従来公知のエポキシ樹脂を使用可能である。該エポキシ樹脂は、少なくとも1個のエポキシ基を有する有機化合物をいう。エポ

キシ樹脂は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0057] 上記エポキシ樹脂としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、アダマンタン骨格を有するエポキシ樹脂、トリシクロデカン骨格を有するエポキシ樹脂、及びトリアジン核を骨格に有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0058] 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記エポキシ樹脂は、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、又はジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂であることが好ましい。

[0059] 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高め、更に硬化物により一層良好な絶縁信頼性を付与する観点からは、上記エポキシ樹脂は、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂又はジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂であることが特に好ましい。

[0060] 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは９０以上、より好ましくは１００以上、好ましくは１０００以下、より好ましくは８００以下である。

[0061] 上記エポキシ樹脂の重量平均分子量は１０００以下であることが好ましい。この場合には、エポキシ樹脂材料におけるシリカの含有量を多くすること

ができる。さらに、シリカの含有量が多くても、流動性が高いエポキシ樹脂材料である樹脂組成物を得ることができる。

[0062] 〔硬化剤〕

上記エポキシ樹脂材料に含まれている硬化剤は特に限定されない。該硬化剤として、従来公知の硬化剤を使用可能である。硬化剤は１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

上記硬化剤としては、シアネートエステル樹脂（シアネートエステル硬化剤）、フェノール化合物（フェノール硬化剤）、アミン化合物（アミン硬化剤）、チオール化合物（チオール硬化剤）、イミダゾール化合物、ホスフィン化合物、酸無水物、活性エステル化合物及びジシアンジアミド等が挙げられる。なかでも、熱による寸法変化がより一層小さい硬化物を得る観点からは、上記硬化剤は、シアネートエステル樹脂又はフェノール化合物であることが好ましい。上記硬化剤は、シアネートエステル樹脂であることが好ましく、フェノール化合物であることも好ましい。上記硬化剤は、上記エポキシ樹脂のエポキシ基と反応可能な官能基を有することが好ましい。

[0063] 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記硬化剤は、シアネートエステル樹脂、フェノール化合物又は活性エステル化合物であることが好ましい。さらに、硬化剤により一層良好な絶縁信頼性を付与する観点からは、上記硬化剤は、シアネートエステル樹脂であることがより好ましい。

[0064] 上記シアネートエステル樹脂の使用により、シリカの含有量が多いＢステージフィルムのハンドリング性を良好にすることができ、硬化物のガラス転移温度をより一層高くすることができる。上記シアネートエステル樹脂は特に限定されない。該シアネートエステル樹脂として、従来公知のシアネートエステル樹脂を用いることができる。上記シアネートエステル樹脂は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0065] 上記シアネートエステル樹脂としては、ノボラック型シアネート樹脂及び

ビスフェノール型シアネート樹脂等が挙げられる。上記ビスフェノール型シアネート樹脂としては、ビスフェノールA型シアネート樹脂、ビスフェノールE型シアネート樹脂及びテトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂等が挙げられる。

[0066] 上記シアネートエステル樹脂の市販品としては、フェノールノボラック型シアネート樹脂（ロンザジャパン社製「PT-30」及び「PT-60」）、並びにビスフェノールAジシアネートがトリアジン化され、三量体とされたプレポリマー（ロンザジャパン社製「BA230」、「BA200」及び「BA3000」）等が挙げられる。

[0067] 上記フェノール化合物の使用により、硬化物と金属層との接着強度をより一層高めることができる。また、上記フェノール化合物の使用により、例えば、硬化物の表面上に設けられた銅の表面を黒化处理又はC_z処理することにより、硬化物と銅との密着性をより一層高めることができる。

[0068] 上記フェノール化合物は特に限定されない。該フェノール化合物として、従来公知のフェノール化合物を使用可能である。上記フェノール化合物は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0069] 上記フェノール化合物としては、ノボラック型フェノール、ビフェノール型フェノール、ナフタレン型フェノール、ジシクロペンタジエン型フェノール、アラルキル型フェノール及びジシクロペンタジエン型フェノール等が挙げられる。

[0070] 上記フェノール化合物の市販品としては、ノボラック型フェノール（DIC社製「TD-2091」）、ビフェニルノボラック型フェノール（明和化成社製「MEH-7851」）及びアラルキル型フェノール化合物（明和化成社製「MEH-7800」）等が挙げられる。

[0071] 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記フェノール化合物は、ビフェニルノボラック型フェノール、又はアラルキル型フェノール化合物であることが好ましい。

上記活性エステル化合物は特に限定されない。上記活性エステル化合物の市販品としては、DIC社製「HPC-8000」等が挙げられる。

[0072] 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さをより一層小さくし、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高くし、かつ硬化剤により良好な絶縁信頼性を付与する観点からは、上記硬化剤は、当量が250以下である硬化剤を含むことが好ましい。上記硬化剤の当量は、例えば、硬化剤がシアネートエステル樹脂である場合にはシアネートエステル基当量を示し、硬化剤がフェノール化合物である場合にはフェノール性水酸基当量を示し、硬化剤が活性エステル化合物である場合には活性エステル基当量を示す。

[0073] 上記硬化剤の重量平均分子量は1000以下であることが好ましい。この場合には、エポキシ樹脂材料におけるシリカの含有量を多くすることができ、シリカの含有量が多くても、流動性が高いエポキシ樹脂材料である樹脂組成物を得ることができる。

[0074] 上記エポキシ樹脂材料に含まれている上記シリカを除く全固形分（以下、全固形分Bと略記することがある）100重量%中、上記エポキシ樹脂と上記硬化剤との合計の含有量は、好ましくは75重量%以上、より好ましくは80重量%以上、100重量%以下、好ましくは99重量%以下、より好ましくは97重量%以下である。

[0075] 上記エポキシ樹脂と上記硬化剤との合計の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、より一層良好な硬化物が得られ、溶融粘度を調整することができるためにシリカの存在状態を良好にすることができ、かつ硬化過程で、意図しない領域にBステージフィルムが濡れ拡がることを防止できる。さらに、硬化物の熱による寸法変化をより一層抑制できる。また、上記エポキシ樹脂と上記硬化剤との合計の含有量が上記下限未満であると、樹脂組成物又はBステージフィルムの回路基板の穴又は凹凸に対する埋め込みが困難になり、さらにシリカの分散状態が悪くなる傾向がある。また、上記エポキシ樹脂と上記硬化剤との合計の含有量が上記上限を超えると、溶融粘度が低くなりすぎて硬化過程で、意図しない領域にBステージフィルムが濡れ拡がる

りやすくなる傾向がある。「全固形分B」とは、エポキシ樹脂と硬化剤と必要に応じて配合される他の固形分との総和をいう。全固形分Bには、シリカは含まれない。「固形分」とは、不揮発成分であり、成形又は加熱時に揮発しない成分をいう。

[0076] エポキシ樹脂と硬化剤との配合比は特に限定されない。エポキシ樹脂と硬化剤との配合比は、エポキシ樹脂と硬化剤の種類などにより適宜決定される。

[0077] [シリカ]

上記エポキシ樹脂材料はシリカを含む。

上記エポキシ樹脂材料に含まれているシリカの平均粒子径は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上、 $1.2\ \mu\text{m}$ 以下である。上記シリカの平均粒子径は好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下である。上記シリカの平均粒子径として、50%となるメディアン径 (d_{50}) の値が採用される。上記平均粒子径は、レーザー回折散乱方式の粒度分布測定装置を用いて測定できる。

[0078] 上記シリカは、表面処理されていることが好ましく、カップリング剤により表面処理されていることがより好ましい。これにより、粗硬化物の粗化処理された表面の表面粗さがより一層小さくなり、かつ硬化物と金属層との接着強度がより一層高くなり、かつより一層良好な配線間絶縁信頼性及び層間絶縁信頼性を付与することができる。

[0079] 上記カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤及びアルミニウムカップリング剤等が挙げられる。上記表面処理に用いるカップリング剤は、エポキシシラン、アミノシラン、ビニルシラン、メルカプトシラン、サルファーシラン、(メタ)アクリル酸シラン、イソシアネートシラン又はウレイドシラン等であることが好ましい。

[0080] 上記シリカの含有量は特に限定されない。上記エポキシ樹脂材料に含まれている全固形分(以下、全固形分Aと略記することがある)100重量%中、上記シリカの含有量は好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上、更に好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上

、好ましくは85重量%以下、より好ましくは80重量%以下である。上記全固形分A100重量%中、上記シリカの含有量は55重量%以上、80重量%以下であることが特に好ましい。上記シリカの含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化物の線膨張率が低くなる。「全固形分A」とは、エポキシ樹脂と硬化剤とシリカと必要に応じて配合される固形分との総和をいう。「固形分」とは、不揮発成分であり、成形又は加熱時に揮発しない成分をいう。

[0081] [他の成分及び樹脂組成物の詳細]

上記エポキシ樹脂材料は、必要に応じて硬化促進剤を含んでいてもよい。硬化促進剤の使用により、硬化速度をより一層速くすることができる。エポキシ樹脂材料を速やかに硬化させることで、硬化物の架橋構造を均一にすることができると共に、未反応の官能基数を減らすことができ、結果的に架橋密度を高くすることができる。該硬化促進剤は特に限定されない。該硬化促進剤として、従来公知の硬化促進剤を使用可能である。上記硬化促進剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0082] 上記硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール化合物、リン化合物、アミン化合物及び有機金属化合物等が挙げられる。

上記イミダゾール化合物としては、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-

ウンデシルイミダゾリル（１'）]－エチル－s－トリアジン、2，4－ジアミノ－6－[2'－エチル－4'－メチルイミダゾリル（１'）]－エチル－s－トリアジン、2，4－ジアミノ－6－[2'－メチルイミダゾリル（１'）]－エチル－s－トリアジンイソシアヌル酸付加物、2－フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2－メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2－フェニル－4，5－ジヒドロキシメチルイミダゾール及び2－フェニル－4－メチル－5－ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

[0083] 上記リン化合物としては、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。

上記アミン化合物としては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエチレンテトラミン、トリエチレンテトラミン及び4，4－ジメチルアミノピリジン等が挙げられる。

上記有機金属化合物としては、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト（ⅠⅠ）及びトリスアセチルアセトナートコバルト（ⅠⅠⅠ）等が挙げられる。

[0084] 硬化物の絶縁信頼性を高くする観点からは、上記硬化促進剤は、イミダゾール化合物であることが特に好ましい。

上記硬化促進剤の含有量は特に限定されない。エポキシ樹脂材料を効率的に硬化させる観点からは、上記全固形分B 100重量%中、上記硬化促進剤の含有量は好ましくは0.01重量%以上、好ましくは3重量%以下である。なお、上記全固形分Bには、上記硬化促進剤が含まれる。

[0085] 上記エポキシ樹脂材料は、熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂の使用により、エポキシ樹脂材料の回路の凹凸への追従性が高くなり、粗化硬化物の粗化処理された表面の表面粗さがより一層小さくなり、更に粗化処理された表面の粗度をより一層均一にすることができる。

[0086] 上記熱可塑性樹脂としては、フェノキシ樹脂及びポリビニルアセタール樹脂等が挙げられる。シリカを良好に存在させて、粗化硬化物の粗化処理され

た表面の表面粗さをより一層小さくし、硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記熱可塑性樹脂はフェノキシ樹脂であることが好ましい。

[0087] 上記フェノキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型の骨格、ビスフェノールF型の骨格、ビスフェノールS型の骨格、ビフェニル骨格、ノボラック骨格、及びナフタレン骨格などの骨格を有するフェノキシ樹脂等が挙げられる。

[0088] 予備硬化物の表面を粗化处理した後に、金属層を形成するためにめっき処理した場合に、硬化物と金属層との接着強度を高めることができるので、上記フェノキシ樹脂は、ビフェニル骨格を有することが好ましく、ビスフェノール骨格を有することがより好ましい。

[0089] 上記フェノキシ樹脂の具体例としては、例えば、東都化成社製の「YP50」、「YP55」及び「YP70」、並びに三菱化学社製の「1256B40」、「4250」、「4256H40」、「4275」、「YX6954BH30」、「YX8100BH30」、「YL7600DMAcH25」及び「YL7213BH30」などが挙げられる。

上記フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、好ましくは5000以上、好ましくは100000以下である。

[0090] 上記熱可塑性樹脂の含有量は特に限定されない。上記全固形分B100重量%中、上記熱可塑性樹脂の含有量（上記熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂である場合にはフェノキシ樹脂の含有量）は、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上、更に好ましくは1重量%以上、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下である。上記熱可塑性樹脂の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化物の熱による寸法変化がより一層小さくなる。また、上記熱可塑性樹脂の含有量が上記上限以下であると、エポキシ樹脂材料の回路基板の穴又は凹凸に対する埋め込み性が良好になる。なお、上記全固形分Bには、上記熱可塑性樹脂が含まれる。

- [0091] 耐衝撃性、耐熱性、樹脂の相溶性及び作業性等の改善を目的として、エポキシ樹脂材料には、カップリング剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線劣化防止剤、消泡剤、増粘剤、揺変性付与剤及び上述した樹脂以外の他の樹脂等を添加してもよい。
- [0092] 上記カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤及びアルミニウムカップリング剤等が挙げられる。上記シランカップリング剤としては、ビニルシラン、アミノシラン、イミダゾールシラン及びエポキシシラン等が挙げられる。
- [0093] 上記カップリング剤の含有量は特に限定されない。上記全固形分 B 100 重量%中、上記カップリング剤の含有量は 0.01 重量%以上、5 重量%以下であることが好ましい。なお、上記全固形分 B には、上記カップリング剤が含まれる。
- [0094] 上記他の樹脂としては、ポリフェニレンエーテル樹脂、ジビニルベンジルエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾオキサゾール樹脂、ビスマレイミド樹脂及びアクリレート樹脂等が挙げられる。
- [0095] 上記エポキシ樹脂材料は、溶剤を含んでいてもよい。上記溶剤としては、アセトン、メタノール、エタノール、ブタノール、2-プロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-アセトキシ-1-メトキシプロパン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、N-メチルピロリドン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン及び混合物であるナフサ等が挙げられる。上記溶剤は、1 種のみが用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。
- [0096] 溶剤を含む樹脂組成物はワニスとして用いることができる。用途に応じて溶剤の含有量を調整することにより、ワニスの粘度を調整可能である。上記エポキシ樹脂材料では、上記全固形分 A 100 重量部に対して、上記溶剤の含有量は好ましくは 10 重量部以上、好ましくは 1000 重量部以下である。

。

[0097] (Bステージフィルム、積層フィルム、予備硬化物、粗化硬化物及び積層体の詳細)

上記エポキシ樹脂材料は、樹脂組成物であってもよく、該樹脂組成物がフィルム状に成形されたBステージフィルムであってもよい。上記樹脂組成物をフィルム状に成形することにより、Bステージフィルムを得ることができる。

[0098] 上記樹脂組成物をフィルム状に成形する方法としては、例えば、押出機を用いて、樹脂組成物を溶融混練し、押出した後、Tダイ又はサーキュラードイ等により、フィルム状に成形する押出成形法、樹脂組成物を有機溶剤等の溶剤に溶解又は分散させた後、キャストイングしてフィルム状に成形するキャストイング成形法、並びに従来公知のその他のフィルム成形法等が挙げられる。なかでも、薄型化を進めることができるので、押出成形法又はキャストイング成形法が好ましい。フィルムにはシートが含まれる。

[0099] 上記樹脂組成物をフィルム状に成形し、熱による硬化が進行し過ぎない程度に、例えば90～200℃で10～180分間加熱乾燥させることにより、Bステージフィルムを得ることができる。

上述のような乾燥工程により得ることができるフィルム状の樹脂組成物をBステージフィルムと称する。

[0100] 上記Bステージフィルムは、半硬化状態にある半硬化物である。半硬化物は、完全に硬化しておらず、硬化がさらに進行され得る。

上記樹脂組成物は、基材と、該基材の一方の表面に積層されたBステージフィルムとを備える積層フィルムを形成するために好適に用いられる。積層フィルムのBステージフィルムが、上記樹脂組成物により形成される。

[0101] 上記積層フィルムの上記基材としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム及びポリブチレンテレフタレートフィルムなどのポリエステル樹脂フィルム、ポリエチレンフィルム及びポリプロピレンフィルムなどのオレフィン樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、銅箔及びアルミニウム箔などの金

属箔等が挙げられる。上記基材の表面は、必要に応じて、離型処理されていてもよい。

[0102] 上記エポキシ樹脂材料を回路の絶縁層として用いる場合、エポキシ樹脂材料により形成された層の厚さは、回路を形成する導体層の厚さ以上であることが好ましい。上記エポキシ樹脂材料により形成された層の厚さは、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下である。

[0103] 上記エポキシ樹脂材料はBステージフィルムであり、上記積層対象部材上に、上記Bステージフィルムをラミネートすることにより積層した後、上記Bステージフィルムの硬化を進行させて予備硬化物を得ることが好ましい。

[0104] 上記Bステージフィルムをラミネートすることにより積層する方法は、公知の方法を用いることができ、特に限定されない。例えば、回路基板上に、上記Bステージフィルムを積層し、好ましくは上記積層フィルムをBステージフィルム側から積層し、加圧式ラミネーターを用いて加圧する。このとき、加熱してもよく、加熱しなくてよい。次に、平行平板プレス式加熱プレス機を用いて、積層対象部材とBステージフィルム又は積層フィルムとを加熱及び加圧する。加熱及び加圧により、Bステージフィルムを予備硬化させて、予備硬化物を形成してもよい。上記加熱の温度及び上記加圧の圧力は適宜変更することができ、特に限定されない。

[0105] より具体的な積層方法としては、例えば、ロールラミネーターを用いて、ロール径 60mm 及びロール周速 $0.1\sim10\text{m/分}$ の速度の条件で、ロール温度を $20\sim200^{\circ}\text{C}$ とし、 $1\sim6\text{MPa}$ の圧力で加圧しながら、上記Bステージフィルムを回路基板に積層するか、又は上記積層フィルムをBステージフィルム側から積層対象部材上に積層する。

[0106] 上記Bステージフィルム又は上記積層フィルムを積層対象部材上に積層した後、 $160\sim200^{\circ}\text{C}$ で $20\text{分}\sim180\text{分}$ 間加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理により、Bステージフィルムを予備硬化させて、予備硬化物を得ることができる。積層フィルムの基材は、予備硬化物を形成する前に除去してもよく、予備硬化物を形成した後に除去してもよい。このような条件で

積層した後に、粗化处理を行うことで、粗硬化物の表面に微細な凹凸を形成できる。

[0107] 必要に応じて、ロールラミネート後に平行平板加熱プレス機を行い、予備硬化物の表面の平滑性を高めてもよい。例えば、平行平板加熱プレス機を用いて、厚さ1mmのステンレス板で、回路基板とBステージフィルム又は積層フィルムとの積層物を加熱及び加圧してもよい。

[0108] なお、加熱加圧式ロールラミネーターなどの加圧式ラミネーター、及び平行平板加熱プレス機などのプレス機として、市販の装置を使用できる。ロールラミネーターによる積層は、真空状態で行うことが好ましい。ロールラミネーターのロールの材質は、表面が軟質なゴムロール、及び表面が硬質な金属ロールなどから適宜選択できる。平行平板加熱プレス機の平板の材質は、硬質な金属である。

[0109] ロールラミネーターのロールと上記積層対象部材、Bステージフィルム又は積層フィルムとの間、又は平行平板加熱プレス機の平板と上記積層対象部材、Bステージフィルム又は積層フィルムとの間には、離型機能を有するフィルム、例えばアルミニウム箔、銅箔、ポリエステル樹脂フィルム、フッ素樹脂フィルムなどを用いてもよい。

回路基板とBステージフィルム又は積層フィルムとの密着性を高める目的で、ゴムシートなどの柔軟性を有する材料を用いてもよい。

[0110] 予備硬化物を形成する工程は、回路基板上に、上記積層フィルムを上記Bステージフィルム側から積層し、ロールラミネーターを用いて加圧した後、平行平板プレス式加熱プレス機を用いて加熱及び加圧し、予備硬化物を形成する工程であることが好ましい。また、予備硬化物を形成する工程は、積層対象部材上に、上記積層フィルムを上記Bステージフィルム側から積層し、ロールラミネーターを用いて加圧した後、平行平板プレス式加熱プレス機を用いて加熱及び加圧し、予備硬化物を形成する工程であり、ロールラミネーターを用いて加圧した後、かつ平行平板プレス式加熱プレス機を用いて加熱及び加圧する前に、又はロールラミネーターを用いて加圧した後、かつ平行

平板プレス式加熱プレス機を用いて加熱及び加圧した後に、上記基材を除去することが好ましい。

[0111] 本発明に係る粗硬化物は、上記予備硬化物の第1の表面を粗化处理することにより得られる。上記予備硬化物の表面に微細な凹凸を形成するために、上記粗硬化物は、粗化处理される前に、上記予備硬化物が膨潤処理されていることが好ましい。上記予備硬化物は、予備硬化の後かつ粗化处理される前に、膨潤処理されていることが好ましい。ただし、予備硬化物は、必ずしも膨潤処理されなくてもよい。

[0112] 本発明に係る積層体は、上記粗硬化物を硬化させた硬化物と、該硬化物の粗化处理された表面に積層された金属層とを備える。該硬化物と該金属層との接着強度は、 3.9 N/cm^2 以上であることが好ましい。上記金属層は、銅層であることが好ましく、銅めっき層であることがより好ましい。

[0113] (プリント配線板)

上記エポキシ樹脂材料は、プリント配線板において絶縁層を形成するために好適に用いられる。

上記プリント配線板は、例えば、上記樹脂組成物により形成されたBステージフィルムを用いて、該Bステージフィルムを加熱加圧成形することにより得られる。

[0114] 上記Bステージフィルムに対して、片面又は両面に金属箔を積層できる。上記Bステージフィルムと金属箔とを積層する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、平行平板プレス機又はロールラミネーター等の装置を用いて、加熱しながら又は加熱せずに加圧しながら、上記Bステージフィルムを金属箔に積層できる。

[0115] (銅張り積層板及び多層基板)

上記エポキシ樹脂材料は、銅張り積層板を得るために好適に用いられる。上記銅張り積層板の一例として、銅箔と、該銅箔の一方の表面に積層されたBステージフィルムとを備える銅張り積層板が挙げられる。この銅張り積層板のBステージフィルムが、上記エポキシ樹脂材料により形成される。該B

ステージフィルムを予備硬化させることにより、予備硬化物を有する銅張り積層板を得ることができる。

[0116] 上記銅張り積層板の上記銅箔の厚さは特に限定されない。上記銅箔の厚さは、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。また、エポキシ樹脂材料を硬化させた硬化物と銅箔との接着強度を高めるために、上記銅箔は微細な凹凸を表面に有することが好ましい。凹凸の形成方法は特に限定されない。上記凹凸の形成方法としては、公知の薬液を用いた処理による形成方法等が挙げられる。

[0117] また、上記予備硬化物は、多層基板を得るために好適に用いられる。上記多層基板の一例として、回路基板と、該回路基板の表面上に積層された硬化物層とを備える多層基板が挙げられる。この多層基板の硬化物層が、上記予備硬化物を粗化处理し、次に粗化硬化物を硬化させることにより形成される。上記硬化物層は、回路基板の回路が設けられた表面上に積層されていることが好ましい。上記硬化物層の一部は、上記回路間に埋め込まれていることが好ましい。

[0118] 上記多層基板では、上記硬化物層の上記回路基板が積層された表面とは反対側の表面が粗化处理されていることがより好ましい。粗化处理方法は、従来公知の粗化处理方法を用いることができ特に限定されない。上記硬化物層の表面は、粗化处理の前に膨潤処理されていてもよい。

[0119] また、上記多層基板は、上記硬化物層の粗化处理された表面に積層された銅めっき層をさらに備えることが好ましい。

また、上記多層基板の他の例として、回路基板と、該回路基板の表面上に積層された硬化物層と、該硬化物層の上記回路基板が積層された表面とは反対側の表面に積層された銅箔とを備える多層基板が挙げられる。上記硬化物層及び上記銅箔が、銅箔と該銅箔の一方の表面に積層されたBステージフィルムとを備える銅張り積層板を用いて、上記Bステージフィルムを予備硬化、粗化处理及び硬化処理することにより形成されていることが好ましい。さらに、上記銅箔はエッチング処理されており、銅回路であることが好ましい。

。

[0120] 上記多層基板の他の例として、回路基板と、該回路基板の表面上に積層された複数の硬化物層とを備える多層基板が挙げられる。上記複数層の硬化物層の内の少なくとも１層が、上記予備硬化物により形成される。上記多層基板は、上記エポキシ樹脂材料を硬化させることにより形成されている上記硬化物層の少なくとも一方の表面に積層されている回路をさらに備えることが好ましい。

[0121] 図３に、本発明の一実施形態に係る粗硬化物を用いた多層基板を模式的に部分切欠正面断面図で示す。

[0122] 図３に示す多層基板２１では、回路基板２２の上面２２ａに、複数層の硬化物層２３～２６が積層されている。硬化物層２３～２６は、絶縁層である。回路基板２２の上面２２ａの一部の領域には、金属層２７が形成されている。複数層の硬化物層２３～２６のうち、回路基板２２側とは反対の外側の表面に位置する硬化物層２６以外の硬化物層２３～２５には、上面の一部の領域に金属層２７が形成されている。金属層２７は回路である。回路基板２２と硬化物層２３の間、及び積層された硬化物層２３～２６の各層間に、金属層２７がそれぞれ配置されている。下方の金属層２７と上方の金属層２７とは、図示しないビアホール接続及びスルーホール接続の内の少なくとも一方により互いに接続されている。

[0123] 多層基板２１では、硬化物層２３～２６が、上記粗硬化物により形成されている。なお、図３では、図示の便宜上、硬化物層２３～２６におけるシリカ及びシリカが脱離した孔の図示は省略されている。本実施形態では、硬化物層２３～２６の表面が粗化处理されているので、硬化物層２３～２６の表面に図示しない微細な孔が形成されている。また、微細な孔の内部に金属層２７が至っている。また、多層基板２１では、金属層２７の幅方向寸法（Ｌ）と、金属層２７が形成されていない部分の幅方向寸法（Ｓ）とを小さくすることができる。また、多層基板２１では、図示しないビアホール接続及びスルーホール接続で接続されていない上方の金属層と下方の金属層との間

に、良好な絶縁信頼性が付与されている。

[0124] (膨潤処理及び粗化处理)

上記膨潤処理の方法としては、例えば、エチレングリコールなどを主成分とする化合物の水溶液又は有機溶媒分散溶液などにより、予備硬化物を処理する方法が用いられる。膨潤処理に用いる膨潤液は、一般にpH調整剤などとして、アルカリを含む。膨潤液は、水酸化ナトリウムを含むことが好ましい。具体的には、例えば、上記膨潤処理は、40重量%エチレングリコール水溶液等を用いて、処理温度30～85℃で1～30分間、予備硬化物を処理することにより行なわれる。上記膨潤処理の温度は50～85℃の範囲内であることが好ましい。上記膨潤処理の温度が低すぎると、膨潤処理に長時間を要し、更に硬化物と金属層との粗化接着強度が低くなる傾向がある。

[0125] 上記粗化处理には、例えば、マンガ化合物、クロム化合物又は過硫酸化合物などの化学酸化剤等が用いられる。これらの化学酸化剤は、水又は有機溶剤が添加された後、水溶液又は有機溶媒分散溶液として用いられる。粗化处理に用いられる粗化液は、一般にpH調整剤などとしてアルカリを含む。粗化液は、水酸化ナトリウムを含むことが好ましい。

[0126] 上記マンガ化合物としては、過マンガ酸カリウム及び過マンガ酸ナトリウム等が挙げられる。上記クロム化合物としては、重クロム酸カリウム及び無水クロム酸カリウム等が挙げられる。上記過硫酸化合物としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

[0127] 上記粗化处理の方法は特に限定されない。上記粗化处理の方法として、例えば、30～90g/L過マンガ酸又は過マンガ酸塩溶液及び30～90g/L水酸化ナトリウム溶液を用いて、処理温度30～85℃及び1～30分間の条件で、1回又は2回、予備硬化物を処理する方法が好適である。上記粗化处理の温度は50～85℃の範囲内であることが好ましい。

[0128] 上記粗化硬化物の粗化处理された表面の算術平均粗さ R_a は、好ましくは50nm以上、より好ましくは350nm以下、更に好ましくは300nm以下である。上記粗化硬化物の粗化处理された表面の十点平均粗さは、好ま

しくは500nm以上、好ましくは3.5μm以下、より好ましくは3μm以下である。このような算術平均粗さRa及び十点平均粗さRzの値を示すと、硬化物と金属層との接着強度がより一層高くなり、更に硬化物層の表面により一層微細な配線を形成することができる。

[0129] (デスミア処理)

また、上記予備硬化物又は上記硬化物に、貫通孔が形成されることがある。上記多層基板などでは、貫通孔として、ビア又はスルーホール等が形成される。例えば、ビアは、CO₂レーザー等のレーザーの照射により形成できる。ビアの直径は特に限定されないが、60～80μm程度である。上記貫通孔の形成により、ビア内の底部には、硬化物層に含まれている樹脂成分に由来する樹脂の残渣であるスミアが形成されることが多い。

[0130] 上記スミアを除去するために、上記予備硬化物の表面は、デスミア処理されることが好ましい。デスミア処理が粗化処理を兼ねることもある。デスミア処理は粗化処理と呼ばれることもある。

[0131] 上記デスミア処理には、上記粗化処理と同様に、例えば、マンガ化合物、クロム化合物又は過硫酸化合物などの化学酸化剤等が用いられる。これらの化学酸化剤は、水又は有機溶剤が添加された後、水溶液又は有機溶媒分散溶液として用いられる。デスミア処理に用いられるデスミア処理液は、一般にアルカリを含む。デスミア処理液は、水酸化ナトリウムを含むことが好ましい。

[0132] 上記デスミア処理の方法は特に限定されない。上記デスミア処理の方法として、例えば、30～90g/L過マンガ酸又は過マンガ酸塩溶液及び30～90g/L水酸化ナトリウム溶液を用いて、処理温度30～85℃及び1～30分間の条件で、1回又は2回、予備硬化物又は硬化物を処理する方法が好適である。上記デスミア処理の温度は50～85℃の範囲内であることが好ましい。

[0133] 以下、実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を具体的に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されない。

実施例及び比較例では、以下に示す材料を用いた。

[0134] (エポキシ樹脂)

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱化学社製「JER 828」、エポキシ当量 185)

ビフェニル型エポキシ樹脂 (日本化薬社製「NC-3000-H」、エポキシ当量 275)

トリアジン骨格含有エポキシ樹脂 (日産化学工業社製「TEPIC-SP」、エポキシ当量 100)

[0135] (硬化剤)

シアネートエステル型硬化剤溶液 (ロンザジャパン社製「BA230S75」、シアネートエステル基当量 235、溶剤であるメチルエチルケトンを含む、固形分 75 重量%)

ビフェニル型フェノール硬化剤 (明和化成社製「MEH7851-H」、フェノール性水酸基当量 223)

[0136] (硬化促進剤)

イミダゾール化合物 (1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、四国化成工業社製「2PZ-CN」)

[0137] (充填剤)

ビニルシラン処理シリカ含有スラリー (アドマテックス社製「SOC2」、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ の溶融シリカ、シリカ 100 重量部がビニルシランカップリング剤である信越化学工業社製「KBM-1003」2.0 重量部で表面処理されている、溶剤であるシクロヘキサノンを含む、固形分 70 重量%)

[0138] イミダゾールシラン処理シリカ含有スラリー (アドマテックス社製「SOC2」、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ の溶融シリカ、シリカ 100 重量部がイミダゾールシランカップリング剤である日鉱金属社製「IM-1000」2.0 重量部で表面処理されている、溶剤である N, N-ジメチルホルムアミドを含む、固形分 50 重量%)

[0139] (実施例1)

(1) 積層フィルムの作製

上記ビニルシラン処理シリカ含有スラリー85.7重量部(固形分で60重量部)と、上記シアネートエステル型硬化剤溶液18重量部(固形分で13.5重量部)と、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂13重量部と、上記ビフェニル型エポキシ樹脂13重量部と、上記イミダゾール化合物0.5重量部とを混合し、均一な液となるまで常温で攪拌し、樹脂組成物ワニスを得た。

[0140] 離型処理された透明な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「PET5011 550」、厚み50 μ m)を用意した。このPETフィルムの離型処理面上にアプリケーターを用いて、乾燥後の厚みが25 μ mとなるように、得られた樹脂組成物ワニスを塗工した。次に、100℃のギアオープン内で2分間乾燥して、縦200mm×横200mm×厚み25 μ mの樹脂シートの未硬化物(Bステージフィルム)とPETフィルムとの積層フィルムを作製した。

[0141] (2) 粗硬化物の作製

MEC社製「CZ-8101」により表面処理された銅基板を用意した。得られた積層フィルムを、樹脂シートの未硬化物が銅基板側となるようにセットした。積層フィルムと銅基板とを、100℃に加熱した平行平板プレス機を用いて、減圧下で0.5MPaで1分間加圧及び加熱し、樹脂シートの一次硬化物(予備硬化物)を含む積層体を得た。その後、PETフィルムを剥がし、150℃ギアオープン内で1時間加熱し、銅基板と一次硬化物との積層体Aを得た。

上記積層体Aにおける一次硬化物を、下記の(a)膨潤処理をした後、下記の(b)粗化処理をした。

[0142] (a) 膨潤処理:

60℃の膨潤液(スウェリングディップセキュリガントP、アトテックジャパン社製)に、上記積層体Aを入れて20分間揺動させた。その後、純水

で洗浄した。

[0143] (b) 粗化处理：

80℃の粗化液（コンセントレートコンパクトCP、アトテックジャパン社製）に、膨潤処理された上記積層体Aを入れて、25分間揺動させ、銅基板上に粗化处理された粗化硬化物を得た。得られた粗化硬化物を、23℃の洗浄液（リダクションセキュリガントP、アトテックジャパン社製）により2分間洗浄した後、純水でさらに洗浄した。その後、120℃のギアオーブン中で2時間乾燥し、粗化处理された粗化硬化物Bを得た。

[0144] (実施例2～4及び比較例1～3)

使用した材料の種類及び配合量（重量部）を下記の表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、積層フィルム及び粗化硬化物Bを製作した。

[0145] (評価)

(1) 画像観察1

スパッタ装置（日本電子データム社製「JFC-1600」）を用いて、得られた粗化硬化物Bの粗化处理された表面に、下記シリカの個数A、下記シリカの個数の割合B、及び下記シリカの個数の割合Cを測定するために、金スパッタリングを施した。次に、走査型電子顕微鏡（日本電子データム社製「JSM-5610LV」）により、粗化硬化物の金スパッタリングされた表面を二次電子像（倍率5000倍）で撮影し、撮影された画像を得た。得られた画像における粗化处理された表面の5μm×5μmの大きさの領域について評価を実施した。

[0146] 上記画像において、粗化处理された表面から露出しているシリカであって、かつ露出部分の上記画像での最大長さが0.3μm以上であるシリカの個数Aを数えた。

[0147] さらに、上記画像に現れている孔と上記画像に現れているシリカとの合計個数のうち、粗化处理された表面から露出しているシリカであって、かつ露出部分の上記画像での最大長さが0.3μm以上であるシリカの個数の割合

Bを求めた。

[0148] さらに、上記画像に現れているシリカの個数のうち、粗化処理された表面から露出しているシリカであって、かつ露出部分の上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 以上であるシリカの個数の割合Cを求めた。

[0149] (2) 画像観察2

スパッタ装置（日本電子データム社製「JFC-1600」）を用いて、得られた粗化硬化物Bの粗化処理された表面に、下記残存シリカの個数D、下記残存シリカがある孔の割合E、及び下記残存シリカの割合Fを測定するために、金スパッタリングを施した。次に、走査型電子顕微鏡（日本電子データム社製「JSM-5610LV」）により、粗化硬化物の金スパッタリングされた表面を二次電子像（倍率5000倍）で撮影し、撮影された画像を得た。得られた画像における粗化処理された表面の $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の大きさの領域について評価を実施した。

[0150] 上記画像に現れている孔内の残存シリカであって、上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 以上である残存シリカの個数D1と、上記画像に現れている孔内の残存シリカであって、上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 未満であってかつ上記画像での最大長さ（ μm ）が上記残存シリカがある上記孔の上記画像での最大長さ（ μm ）の3分の2以上である残存シリカの個数D2とを数えた。これらの個数D1と個数D2とを合計して、上記残存シリカの個数Dを求めた。

[0151] さらに、上記画像に現れている残存シリカがない孔と残存シリカがある孔との合計個数のうち、上記画像に現れている孔内の残存シリカであって、上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 以上である残存シリカがある孔の個数の割合E1と、上記画像に現れている残存シリカがない孔と残存シリカがある孔との合計個数のうち、上記画像に現れている孔内の残存シリカであって、上記画像での最大長さが $0.3\mu\text{m}$ 未満であってかつ上記画像での最大長さ（ μm ）が残存シリカがある孔の上記画像での最大長さ（ μm ）の3分の2以上である残存シリカがある孔の個数の割合E2とを求めた。これらの割合E

1 と割合 E 2 とを合計して、上記残存シリカがある孔の割合 E を求めた。

[0152] さらに、上記画像に現れている残存シリカがある孔の個数のうち、上記画像に現れている孔内の残存シリカであって、上記画像での最大長さが $0.3 \mu\text{m}$ 以上である残存シリカがある孔の個数の割合 F 1 と、上記画像に現れている残存シリカがある孔の個数のうち、上記画像に現れている孔内の残存シリカであって、上記画像での最大長さが $0.3 \mu\text{m}$ 未満であってかつ上記画像での最大長さ (μm) が残存シリカがある孔の上記画像での最大長さ (μm) の $\frac{2}{3}$ 以上である残存シリカがある孔の個数の割合 F 2 とを求めた。これらの割合 F 1 と割合 F 2 とを合計して、上記残存シリカがある孔の割合 F を求めた。

[0153] (3) 粗硬化物の粗化处理された表面の表面粗さ

J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に準拠して、非接触 3 次元表面形状測定装置 (「W Y K O N T 1 1 0 0」、V e e c o 社製) を用いて、粗硬化物の粗化处理された表面の算術平均粗さ R a 及び十点平均粗さ R z を測定した。測定領域は、 $94 \mu\text{m} \times 123 \mu\text{m}$ の大きさとした。

[0154] (4) 接着強度

上記 (b) 粗化处理の後、さらに下記の (c) 銅めっき処理をした。

(c) 銅めっき処理：

次に、得られた粗硬化物 B に、無電解銅めっき及び電解銅めっき処理を以下の手順で行った。

[0155] 得られた粗硬化物 B の粗化处理された表面を、 55°C のアルカリクリーナ (クリーナーセキュリガント 9 0 2、アトテックジャパン社製) で 5 分間処理し、脱脂洗浄した。洗浄後、上記粗硬化物を 23°C のプリディップ液 (プリディップネオガント B、アトテックジャパン社製) で 2 分間処理した。その後、上記粗硬化物を 40°C のアクチベーター液 (アクチベーターネオガント 8 3 4、アトテックジャパン社製) で 5 分間処理し、パラジウム触媒を付けた。次に、 30°C の還元液 (リデューサーネオガント W A、アトテックジャパン社製) により、粗硬化物を 5 分間処理した。

[0156] 次に、上記粗化硬化物を化学銅液（カップーソリューションプリントガン トMSK、アトテックジャパン社製）に入れ、10分間かけて無電解めっき をめっき厚さが0.5 μm 程度になるまで実施した。無電解めっき後に、残 留している水素ガスを除去するため、120℃の温度で30分間アニールを かけ、粗化处理及び無電解めっき処理された硬化物Cを得た。なお、上記ア ルカリクリーナ処理から無電解めっきまでの全ての工程は、ビーカースケール で処理液を1Lとし、硬化物Bを揺動させながら実施した。

[0157] 得られた硬化物Cに、電流密度1 A / dm^2 にて45分間かけて、電解めっ きをめっき厚みが20 μm 程度になるまで実施した。電解めっき後に、18 0℃でギアオープン内で1時間加熱し、銅基板と二次硬化物との積層体Dを 得た。

[0158] [接着強度の測定方法]

上記積層体Dにおける銅めっき層の表面に10mm幅に切り欠きを入れた 。その後、引張試験機（商品名「オートグラフ」、島津製作所社製）を用い て、クロスヘッド速度5mm / 分の条件で、銅めっき層と硬化物との接着強 度（ピール強度）を測定した。

結果を下記の表1に示す。また、下記の表1において、「全固形分A」は 、上記エポキシ樹脂材料に含まれている全固形分を示す。

[0159]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
配合成分 (重量部)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	13	8	20	13	13	13	16.5
	ビフェニル型エポキシ樹脂	13	8	6	13			
	トリアジン骨格含有エポキシ樹脂					13	13	16.5
	シアネートエステル型硬化剤溶液 (全固形分A100重量%中のシアネートエステル型 硬化剤の含有量(重量%))	18 (13.5)	11.3 (8.5)	18 (13.5)		18 (13.5)		
	ビフェニル型フェノール硬化剤				13.5		13.5	16.5
	イミダゾール化合物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ビニルシラン処理シリカ含有スラリー	85.7	107.1	85.7	85.7	85.7	85.7	
	イミダゾールシラン処理シリカ含有スラリー							120
全固形分A100重量%中の全シリカの含有量(重量%)		60	75	60	60	60	60	50
評価	(1)個数A	5	10	5	2	20	30	40
	(1)割合B(%)	8	13	10	9	25	35	40
	(1)割合C(%)	25	38	29	27	60	70	75
	(2)個数D1	4	7	5	2	12	20	43
	(2)個数D2	5	8	4	3	12	25	32
	(2)個数D	9	15	9	5	24	45	75
	(2)割合E1(%)	2	4	2	7	15	25	35
	(2)割合E2(%)	2	4	2	11	15	31	26
	(2)割合E(%)	4	8	4	18	30	56	61
	(2)割合F1(%)	11	19	12	16	27	28	40
	(2)割合F2(%)	14	20	14	24	27	35	30
	(2)割合F(%)	25	39	26	40	54	63	70
	(3)算術平均粗さRa(nm)	100	150	100	80	250	350	450
	(3)十点平均粗さRz(μm)	1.0	1.4	1.0	0.8	2.5	3.2	4.0
	(4)接着強度(N/cm ²)	5.0	4.5	4.5	5.0	3.5	4.5	5.0

符号の説明

[0160] 1…粗化硬化物

1 a…第1の表面
1 b…第2の表面
1 c…孔
2…シリカ
6…積層対象部材
6 a…上面
1 1…粗硬化物
1 1 a…第1の表面
1 1 b…第2の表面
1 1 c…孔
1 2…シリカ
1 2 X…残存シリカ
1 6…積層対象部材
1 6 a…上面
2 1…多層基板
2 2…回路基板
2 2 a…上面
2 3～2 6…硬化物層
2 7…金属層

請求の範囲

- [請求項1] エポキシ樹脂材料の硬化を進行させて予備硬化物を得た後、該予備硬化物の表面を粗化处理することにより得られた粗化硬化物であって、
- 前記エポキシ樹脂材料が、エポキシ樹脂と、硬化剤と、平均粒子径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるシリカとを含み、
- 粗化处理された表面を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化处理された表面の $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ の大きさの領域において、粗化处理された表面から露出しているシリカであって、かつ露出部分の前記画像での最大長さが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるシリカが15個以下である、粗化硬化物。
- [請求項2] 粗化处理された表面を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化处理された表面の $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ の大きさの領域において、前記画像に現れている孔と前記画像に現れているシリカとの合計個数のうち、粗化处理された表面から露出しているシリカであって、かつ露出部分の前記画像での最大長さが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるシリカの個数の割合が20%以下である、請求項1に記載の粗化硬化物。
- [請求項3] 粗化处理された表面を走査型電子顕微鏡により撮影したときに、撮影された画像における粗化处理された表面の $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ の大きさの領域において、前記画像に現れているシリカの個数のうち、粗化处理された表面から露出しているシリカであって、かつ露出部分の前記画像での最大長さが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるシリカの個数の割合が50%以下である、請求項1又は2に記載の粗化硬化物。
- [請求項4] 前記エポキシ樹脂材料に含まれている全固形分100重量%中、前記シリカの含有量が55重量%以上、80重量%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の粗化硬化物。
- [請求項5] 粗化处理された表面の算術平均粗さ R_a が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、

かつ十点平均粗さ R_z が $3.0 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の粗硬化物。

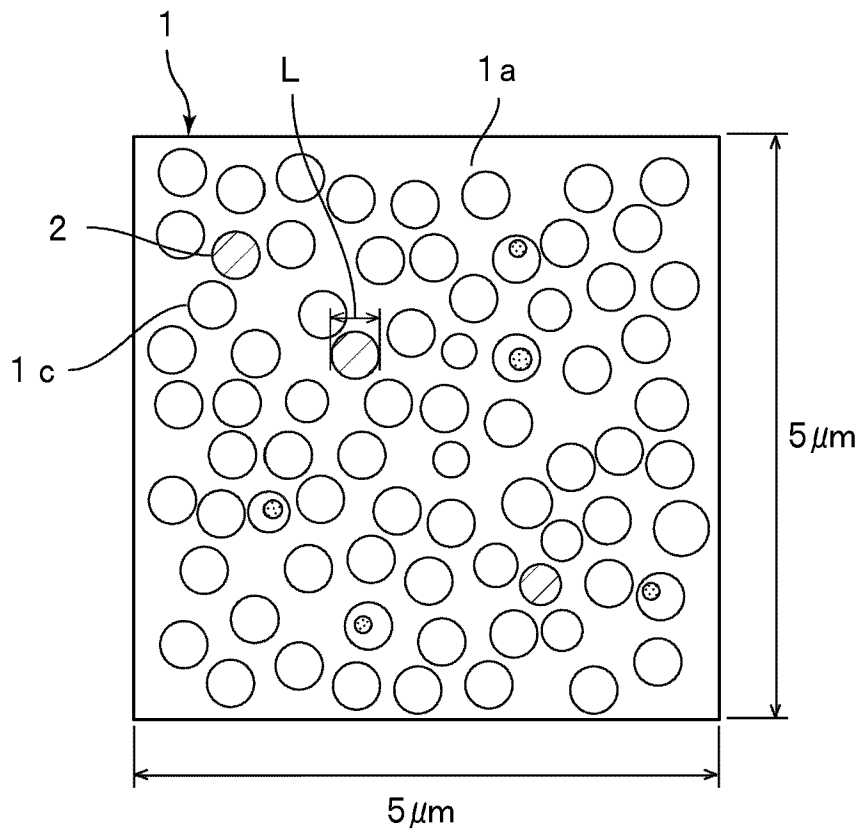
[請求項6] 前記粗化处理される前に、前記予備硬化物が膨潤処理されている、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の粗硬化物。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の粗硬化物を硬化させた硬化物と、該硬化物の粗化处理された表面に積層された金属層とを備える、積層体。

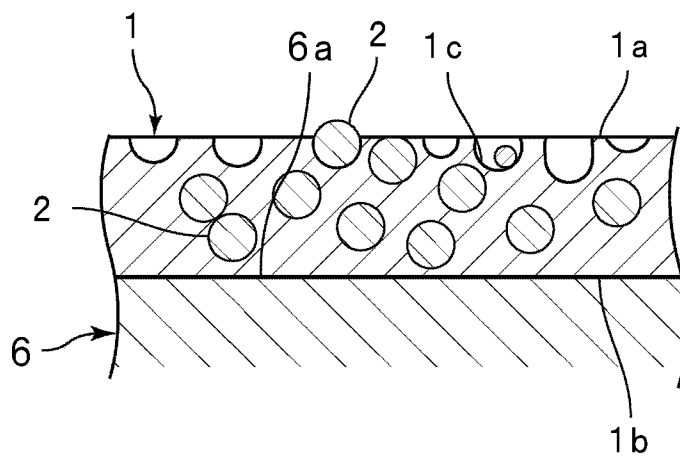
[請求項8] 前記硬化物と前記金属層との接着強度が 3.9 N/cm^2 以上である、請求項 7 に記載の積層体。

[図1]

(a)

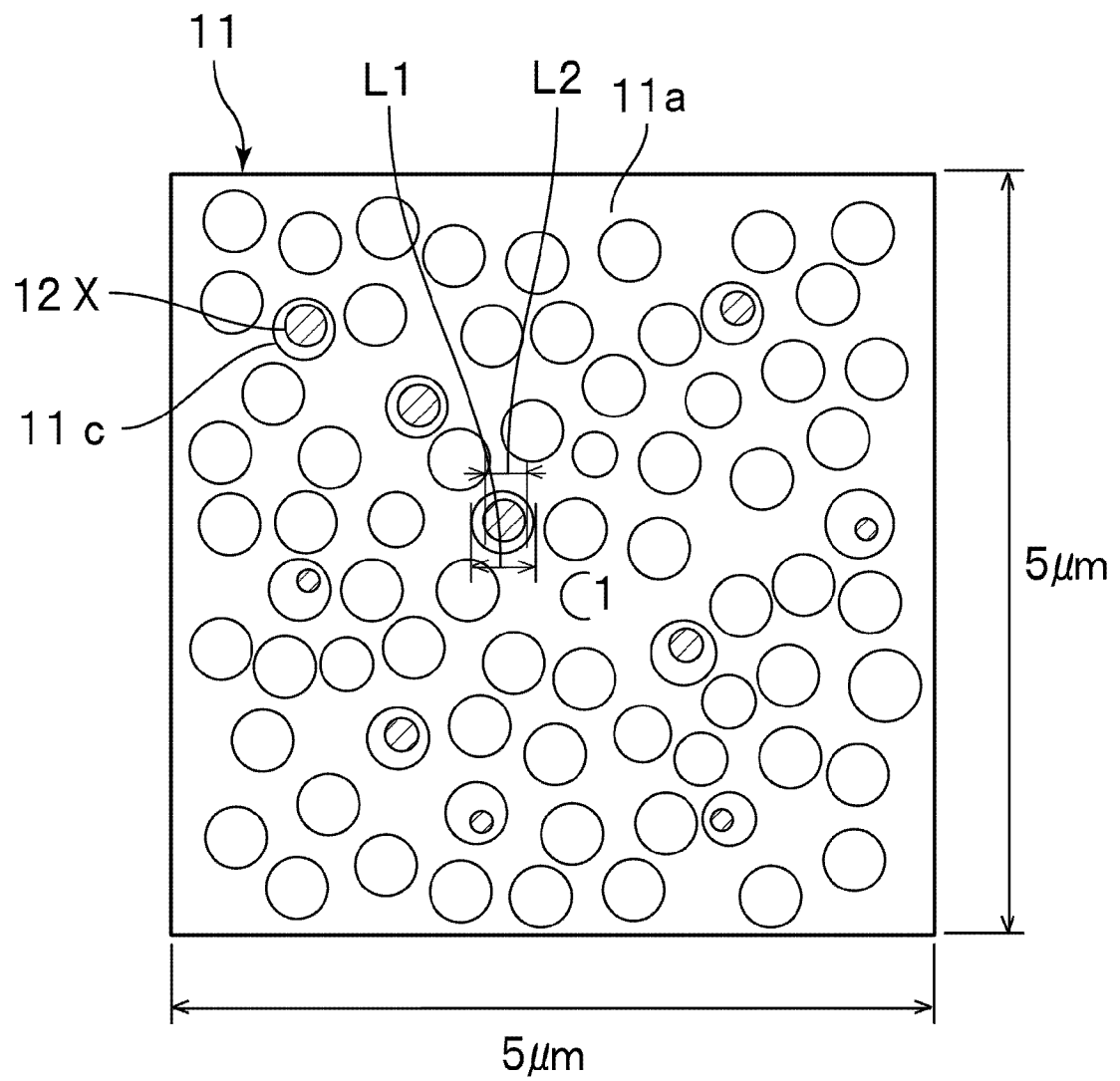


(b)

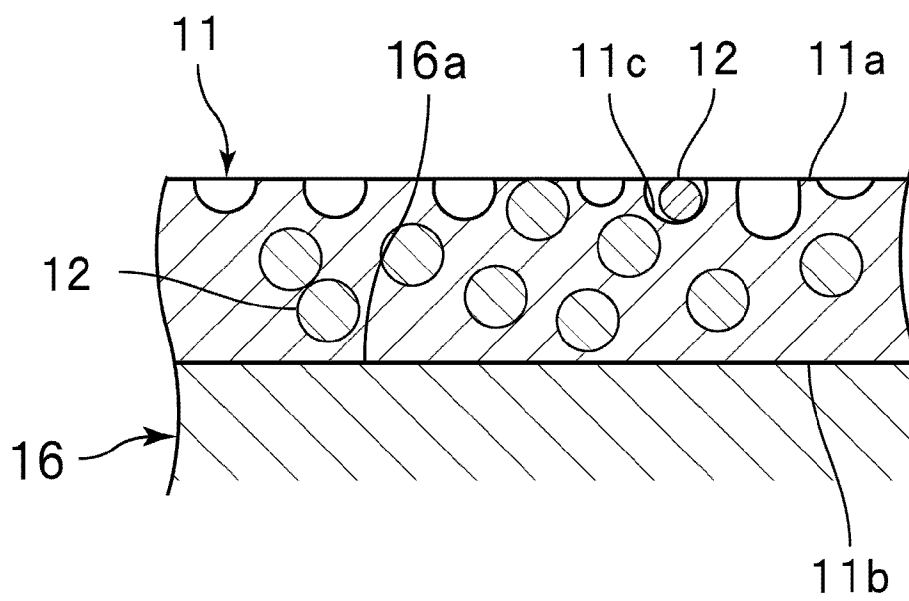


[図2]

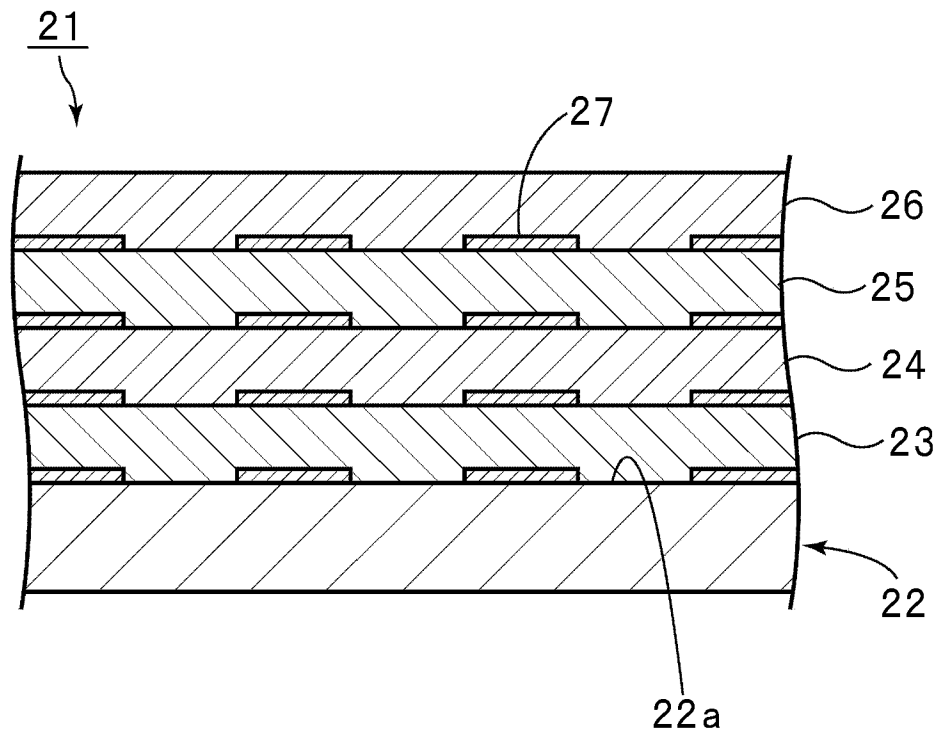
(a)



(b)



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/02(2006.01)i, B32B15/092(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/38(2006.01)i, H05K3/46(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)

C08J7/02, B32B15/092, H05K1/03, H05K3/38, H05K3/46

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.
X A	WO 2010/035451 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 01 April 2010 (01.04.2010), claims 1, 3 to 6, 12, 14; paragraphs [0006], [0037], [0043], [0086], [0091] to [0094], [0102], [0103], [0112], [0113], [0168] to [0199] & CN 102164995 A	1, 4-8 2, 3
X A	JP 2009-256626 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims 1, 3 to 7, 11, 12, 14, 15; paragraphs [0024], [0025], [0044], [0045], [0051], [0079], [0080], [0087] to [0089], [0130] to [0166] (Family: none)	1, 4-8 2, 3



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
24 April, 2012 (24.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

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. C08J7/02(2006.01)i, B32B15/092(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/38(2006.01)i, H05K3/46(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. C08J7/02, B32B15/092, H05K1/03, H05K3/38, H05K3/46

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
X A	WO 2010/035451 A1 (積水化学工業株式会社) 2010.04.01, 請求項 1, 3-6, 12, 14, 【0006】, 【0037】, 【0043】, 【0086】, 【0091】 - 【0094】, 【0102】, 【0103】, 【0112】, 【0113】, 【0168】 - 【0199】 & CN 102164995 A	1, 4-8 2, 3
X A	JP 2009-256626 A (積水化学工業株式会社) 2009.11.05, 請求項 1, 3-7, 11, 12, 14, 15, 【0024】, 【0025】, 【0044】, 【0045】, 【0051】, 【0079】, 【0080】, 【0087】 - 【0089】, 【0130】 - 【0166】 (ファミリーなし)	1, 4-8 2, 3

☐ 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

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 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)

福井 美穂

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 7 7 1