

(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
2015 年 11 月 26 日(26.11.2015)



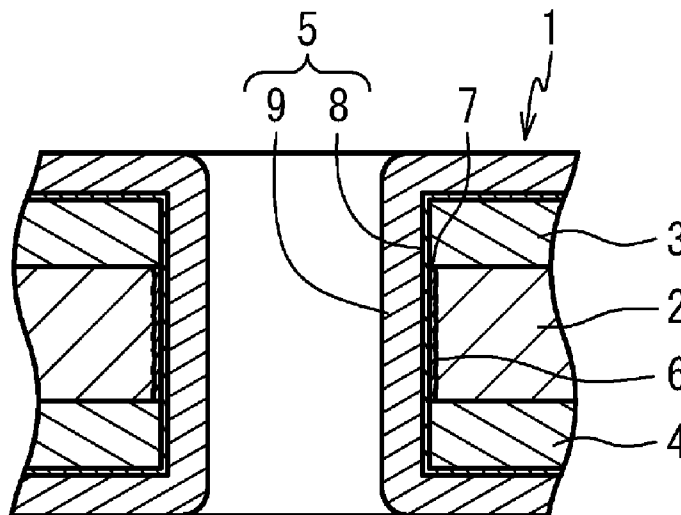
(10) 国際公開番号
WO 2015/178258 A1

- (51) 国際特許分類:
H05K 3/42 (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063679
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 12 日(12.05.2015)
- (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 2014-105713 2014 年 5 月 21 日(21.05.2014) JP
特願 2015-091450 2015 年 4 月 28 日(28.04.2015) JP
- (71) 出願人: 住友電エプリントサーキット株式会社
(SUMITOMO ELECTRIC PRINTED CIRCUITS, INC.) [JP/JP]; 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘 30 番地 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 三浦 宏介(MIURA Kousuke); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘 30 番地 住友電エプリントサーキット株式会社内 Shiga (JP).
木谷 聡志(KIYA Satoshi); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘 30 番地 住友電エプリントサーキット株式会社内 Shiga (JP). 上原 澄人(UEHARA Sumito); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘 30 番地 住友電エプリントサーキット株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1 丁目 1 番 18 号 富士興業西元町ビル 6 階 天野特許事務所内 Hyogo (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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PRINTED WIRING BOARD AND METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: プリント配線板及びプリント配線板の製造方法



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a printed wiring board wherein conductive layers formed on both surfaces of a base layer that is mainly composed of a fluororesin are reliably connected by a via hole. A printed wiring board according to one embodiment of the present invention is provided with: a base layer that is mainly composed of a fluororesin; a first conductive layer that is laminated on one surface of the base layer; a second conductive layer that is laminated on the other surface of the base layer; and a via hole which is formed along a connection hole that penetrates the base layer and the first conductive layer and/or the second conductive layer in the thickness direction, and which electrically connects the first conductive layer and the second conductive layer with each other. At least a part of the inner circumferential surface of the base layer in the connection hole is provided with a pretreated surface that has a content ratio of oxygen atoms or nitrogen atoms of 0.2 atomic% or more.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/178258 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、フッ素樹脂を主成分とする基材層の両面に形成された導電層がビアホールによって確実に接続されるプリント配線板を提供することを課題とする。本発明の一態様に係るプリント配線板は、フッ素樹脂を主成分とする基材層と、この基材層の一方の面に積層される第 1 導電層と、上記基材層の他方の面に積層される第 2 導電層と、上記基材層と上記第 1 導電層及び第 2 導電層の少なくとも一方とを厚さ方向に貫通する接続孔に沿って形成され、上記第 1 導電層及び第 2 導電層を電氣的に接続するビアホールとを備えるプリント配線板であって、上記接続孔における上記基材層の内周面の少なくとも一部に、酸素原子又は窒素原子の含有率が 0.2 atomic % 以上の前処理表面を有する。

明 細 書

発明の名称：プリント配線板及びプリント配線板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板及びプリント配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電気信号を伝送するプリント配線板では、伝送する電気信号の周波数が高くなると、導体周囲の絶縁材料による誘電損が大きくなる。このため、プリント配線板において、導電層を形成するための基材の主成分を誘電率及び誘電正接が小さいフッ素樹脂とすることが提案されている（特開2013-165171号公報参照）。

[0003] また、電子機器の小型化に伴ってプリント配線板の配線密度を高めることが望まれるため、複数の導電層を形成した多層プリント配線板が利用される。そのような多層プリント配線板では、異なる導電層間を接続するビアホール（筒状の導体）が形成される。このようなビアホールの形成方法としては、プリント配線板に穴を開け、この穴の内周面に無電解めっきを施してから電気めっきにより2つ以上の導電層間を接続する金属層を形成する方法が知られている。また、プリント配線板の穴の内周面に導電性微粒子の層を形成してから無電解めっき及び電気めっきを行う技術も提案されている（特開2013-214785号公報参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-165171号公報

特許文献2：特開2013-214785号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] フッ素樹脂を主成分とする基材層の両面に導電層を形成し、これらの導電層をビアホールによって接続する場合、フッ素樹脂表面の接着性が低いため

、ビアホールの形成が容易ではない。例えばフッ素樹脂を主成分とする基材層を用いたプリント配線板の製造に上記特開 2013-214785 号公報に記載されたビアホール形成方法を適用する場合、フッ素樹脂を主成分とする基材が導電性微粒子を含むインク等をはじくため、導電性微粒子の層を上手く形成できないおそれがある。

[0006] 本発明は、上記不都合に鑑みてなされたものであり、フッ素樹脂を主成分とする基材層の両面に形成された導電層がビアホールによって確実に接続されるプリント配線板及びそのようなプリント配線板の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するためになされた本発明の一態様に係るプリント配線板は、フッ素樹脂を主成分とする基材層と、この基材層の一方の面に積層される第 1 導電層と、上記基材層の他方の面に積層される第 2 導電層と、上記基材層と上記第 1 導電層及び第 2 導電層の少なくとも一方とを厚さ方向に貫通する接続孔に沿って形成され、上記第 1 導電層及び第 2 導電層を電氣的に接続するビアホールとを備えるプリント配線板であって、上記接続孔における上記基材層の内周面の少なくとも一部に、酸素原子又は窒素原子の含有率が 0.2 atomic % 以上の前処理表面を有する。

[0008] また、上記課題を解決するためになされた別の態様に係るプリント配線板の製造方法は、フッ素樹脂を主成分とする基材層と、この基材層の一方の面に積層される第 1 導電層と、上記基材層の他方の面に積層される第 2 導電層と、上記第 1 導電層及び第 2 導電層を電氣的に接続するビアホールとを備えるプリント配線板の製造方法であって、上記基材層と上記第 1 導電層及び第 2 導電層の少なくとも一方とを貫通する接続孔を形成する工程と、上記接続孔における上記基材層の内周面の少なくとも一部に、酸素原子又は窒素原子の含有率が 0.2 atomic % 以上の前処理表面を形成する工程と、上記接続孔の内周面に下地導体層及び主導体層を積層して上記ビアホールを形成する工程とを備える。

発明の効果

[0009] 本発明のプリント配線板は、フッ素樹脂を主成分とする基材層の両面に形成された導電層がビアホールによって確実に接続される。また、本発明のプリント配線板の製造方法は、フッ素樹脂を主成分とする基材層の両面に形成された導電層をビアホールによって確実に接続できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本発明の一実施形態のプリント配線板を示す模式的部分断面図である。

[図2A]図2Aは、図1のプリント配線板の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図2B]図2Bは、図1のプリント配線板の図2Aの次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図2C]図2Cは、図1のプリント配線板の図2Bの次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図2D]図2Dは、図1のプリント配線板の図2Cの次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図2E]図2Eは、図1のプリント配線板の図2Dの次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図3]図3は、図1とは異なる実施形態のプリント配線板を示す模式的部分断面図である。

[図4A]図4Aは、図3のプリント配線板の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図4B]図4Bは、図3のプリント配線板の図4Aの次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図5]図5は、図1及び図3とは異なる実施形態のプリント配線板を示す模式的部分断面図である。

[図6A]図6Aは、図5のプリント配線板の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図6B]図 6 B は、図 5 のプリント配線板の図 6 A の次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図6C]図 6 C は、図 5 のプリント配線板の図 6 B の次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図6D]図 6 D は、図 5 のプリント配線板の図 6 C の次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図6E]図 6 E は、図 5 のプリント配線板の図 6 D の次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図7]図 7 は、図 1、図 3 及び図 5 とは異なる実施形態のプリント配線板を示す模式的部分断面図である。

[図8]図 8 は、図 1、図 3、図 5 及び図 7 とは異なる実施形態のプリント配線板を示す模式的部分断面図である。

[図9]図 9 は、図 1、図 3、図 5、図 7 及び図 8 とは異なる実施形態のプリント配線板を示す模式的部分断面図である。

[図10A]図 10 A は、図 9 のプリント配線板の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図10B]図 10 B は、図 9 のプリント配線板の図 10 A の次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図10C]図 10 C は、図 9 のプリント配線板の図 10 B の次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図10D]図 10 D は、図 9 のプリント配線板の図 10 C の次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図10E]図 10 E は、図 9 のプリント配線板の図 10 D の次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

[図10F]図 10 F は、図 9 のプリント配線板の図 10 E の次の製造工程を示す模式的部分断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] [本発明の実施形態の説明]

本発明の一態様に係るプリント配線板は、フッ素樹脂を主成分とする基材層と、この基材層の一方の面に積層される第1導電層と、上記基材層の他方の面に積層される第2導電層と、上記基材層と上記第1導電層及び第2導電層の少なくとも一方とを厚さ方向に貫通する接続孔に沿って形成され、上記第1導電層及び第2導電層を電氣的に接続するビアホールとを備えるプリント配線板であって、上記接続孔における上記基材層の内周面の少なくとも一部に、酸素原子又は窒素原子の含有率が0.2 atomic %以上の前処理表面を有する。

[0012] 当該プリント配線板は、接続孔における基材層の内周面の少なくとも一部に、酸素原子又は窒素原子の含有率が0.2 atomic %以上のフッ素樹脂の接着性の低さを補う前処理表面を有するので、この前処理表面がビアホールに対する高い密着性を発揮する。これにより、当該プリント配線板は、基材層の両側の第1導電層及び第2導電層をビアホールによって確実に接続することができ、かつ前処理表面によってビアホールの剥離が防止されるので信頼性が高い。また、当該プリント配線板は、前処理表面を有することによってビアホールの積層が容易であるため、製造が容易で安価に提供できる。

[0013] 上記接続孔における基材層の内周面のうち少なくとも上記前処理表面の形成領域に、親水性有機官能基を有する改質層をさらに備えるとよい。このように上記接続孔における基材層の内周面のうち少なくとも上記前処理表面の形成領域に、親水性有機官能基を有する改質層を備えることで、基材層とビアホールとの密着性がさらに大きくなり、製造効率及び信頼性をより向上できる。

[0014] 上記ビアホールが、上記接続孔の内周面に接する下地導体層と、この下地導体層の内周面に接する主導体層とを有するとよい。このように下地導体層の上に主導体層を設けることにより、第1導電層及び第2導電層間を接続するビアホールを容易かつ確実に形成できる。

[0015] 上記前処理表面の純水との接触角としては90°以下が好ましい。このよ

うに前処理表面の純水との接触角を上記上限以下とすることによって、ビアホールが容易となり、第1導電層及び第2導電層間の接続がより確実になる。

[0016] 上記ビアホールと基材層との間の剥離強度としては、 1.0 N/cm 以上が好ましい。このように上記ビアホールと基材層との間の剥離強度を上記下限以上とすることによって、接続孔における基材層の内周面からのビアホールの剥離及びこれに起因するビアホールの第1導電層又は第2導電層からの剥離が防止される。これにより、第1導電層及び第2導電層間の接続がより確実になる。

[0017] また、本発明の別の態様に係るプリント配線板の製造方法は、フッ素樹脂を主成分とする基材層と、この基材層の一方の面に積層される第1導電層と、上記基材層の他方の面に積層される第2導電層と、上記第1導電層及び第2導電層を電氣的に接続するビアホールとを備えるプリント配線板の製造方法であって、上記基材層と上記第1導電層及び第2導電層の少なくとも一方とを貫通する接続孔を形成する工程と、上記接続孔における上記基材層の内周面の少なくとも一部に、酸素原子又は窒素原子の含有率が $0.2\text{ atomic}\%$ 以上の前処理表面を形成する工程と、上記接続孔の内周面に下地導体層及び主導体層を積層して上記ビアホールを形成する工程とを備える。

[0018] 当該プリント配線板の製造方法は、接続孔における基材層の内周面の少なくとも一部に、酸素原子又は窒素原子の含有率が $0.2\text{ atomic}\%$ 以上の前処理表面を形成することによって、基材層とビアホールとの接着性を向上させるので、下地導体層及び主導体層を積層してビアホールを形成するのが容易であり、第1導電層及び第2導電層間を容易かつ確実に接続できる。このため、当該プリント配線板の製造方法は、安価で信頼性の高いプリント配線板の提供を可能にする。

[0019] 上記下地導体層が導電性材料の付着又は銅の無電解めっきにより形成されるとよい。このように、下地導体層を導電性材料の付着又は銅の無電解めっきにより形成することによって、下地導体層の積層が簡単であり、さらに主

導体層の積層を確実なものとすることができる。

[0020] ここで、「酸素原子又は窒素原子の含有率」は、例えばX線光電子分光法 (ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis又はXPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)、エネルギー分散型X線分光法 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy又はEDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)、電子プローブマイクロアナリシス法 (EPMA: Electron Probe Micro Analysis)、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS: Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)、二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)、オージェ電子分光法 (AES: Auger Electron Spectroscopy)、電子顕微鏡等により測定することができる。X線光電子分光法による場合は、測定条件として、X線源をアルミニウム金属のKアルファ線、ビーム径を $50\mu\text{m}$ 、分析表面に対するX線入射角度を 45° とし、表面を走査することによって測定することができる。装置としては、例えばULVAC-Phi社の「Quanterra」を使うことができる。上記測定時の測定表面（前処理表面等）は、測定表面を覆っている導体層（金属等）を例えばエッチング等によって除去することによって露出させることができる。なお、測定表面が表出していない場合、スパッタリングにより材料を測定表面と垂直な方向に順に除去することによって、任意の深さ位置における原子の組成割合を上記方法によって測定することができる。また、測定表面の断面であっても、測定表面とほぼ平行な方向にスパッタリングで除去しながらSIMSなどで深さ方向の不純物濃度を分析しつつ、電子顕微鏡で表面処理層の厚みを測定するなど、上記方法を種々組み合わせて評価することによって表面の酸素原子又は窒素原子の含有率を測定することができる。また、「純水との接触角」

とは、J I S - R - 3 2 5 7 (1 9 9 9) の静滴法により測定される接触角の値である。また「剥離強度」とは、J I S - K - 6 8 5 4 - 2 (1 9 9 9) 「接着剤－はく離接着強さ試験方法－２部：１８０度はく離」に準拠し測定される値である。

[0021] [本発明の実施形態の詳細]

以下、本発明に係るプリント配線板の各実施形態について図面を参照しつつ詳説する。

[0022] [第一実施形態]

図１のプリント配線板１は、フッ素樹脂を主成分とする基材層２と、この基材層２の一方の面に積層される第１導電層３と、上記基材層２の他方の面に積層される第２導電層４と、上記基材層２、第１導電層３及び第２導電層４を厚さ方向に貫通する接続孔に沿って形成され、第１導電層３及び第２導電層４を電氣的に接続するビアホール５とを主に備える。また、上記基材層２は、上記接続孔における基材層２の内周面に、酸素原子又は窒素原子の含有率が０．２ａｔｏｍｉｃ％以上の前処理表面６を有する。さらに、当該プリント配線板１は、上記基材層の内周面のうち少なくとも前処理表面６の形成領域に、かつ親水性有機官能基を有する改質層７をさらに備える。

[0023] <基材層>

上記基材層２は、フッ素樹脂を主成分とする。ここで、フッ素樹脂とは、高分子鎖の繰り返し単位を構成する炭素原子に結合する水素原子の少なくとも１つが、フッ素原子又はフッ素原子を有する有機基（以下「フッ素原子含有基」ともいう）で置換されたものをいう。フッ素原子含有基は、直鎖状又は分岐状の有機基中の水素原子の少なくとも１つがフッ素原子で置換されたものであり、例えばフルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、フルオロポリエーテル基等を挙げることができる。

[0024] 「フルオロアルキル基」とは、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を意味し、「パーフルオロアルキル基」を含む。具体的には、「フルオロアルキル基」は、アルキル基の全ての水素原子がフッ素

原子で置換された基、アルキル基の末端の 1 個の水素原子以外の全ての水素原子がフッ素原子で置換された基等を含む。

[0025] 「フルオロアルコキシ基」とは、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルコキシ基を意味し、「パーフルオロアルコキシ基」を含む。具体的には、「フルオロアルコキシ基」は、アルコキシ基の全ての水素原子がフッ素原子で置換された基、アルコキシ基の末端の 1 個の水素原子以外の全ての水素原子がフッ素原子で置換された基等を含む。

[0026] 「フルオロポリエーテル基」とは、繰り返し単位としてオキシアルキレン単位を有し、末端にアルキル基又は水素原子を有する 1 価の基であって、このアルキレンオキシド鎖又は末端のアルキル基の少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された 1 価の基を意味する。「フルオロポリエーテル基」は、繰り返し単位として複数のパーフルオロアルキレンオキシド鎖を有する「パーフルオロポリエーテル基」を含む。

[0027] 基材層 2 を構成するフッ素樹脂としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体 (ETFE)、ポリビニリデンフルオライド (PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体 (ECTFE)、ポリフッ化ビニル (PVF)、並びにテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオライドの 3 種類のモノマーからなる熱可塑性フッ素樹脂 (THV) 及びフロオロエラストマーを挙げることができる。また、これらの化合物を含む混合物やコポリマーも、基材層 2 を構成する材料として使用可能である。

[0028] 中でも、基材層 2 を構成するフッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、ポリテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、又はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が好ましい。これらのフッ素樹脂を使用

することによって、基材層 2 が、可撓性、光透過性、耐熱性及び難燃性を有するものとなる。

[0029] また、基材層 2 は、任意成分として、例えばエンジニアリングプラスチック、難燃剤、難燃助剤、顔料、酸化防止剤、反射付与剤、隠蔽剤、滑剤、加工安定剤、可塑剤、発泡剤等を含み得る。

[0030] 上記エンジニアリングプラスチックとしては、基材層 2 に求められる特性に応じて例えばポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、液晶ポリマー等、公知のものから選択して使用でき、典型的には芳香族ポリエーテルケトン樹脂を使用することができる。

[0031] この芳香族ポリエーテルケトンは、ベンゼン環がパラ位に結合し、剛直なケトン結合 ($-C(=O)-$) 又はフレキシブルなエーテル結合 ($-O-$) によってベンゼン環同士が連結された構造を有する熱可塑性樹脂である。芳香族ポリエーテルケトンとしては、例えばエーテル結合、ベンゼン環、エーテル結合、ベンゼン環、ケトン結合及びベンゼン環が、この順序で並んだ構造単位を有するポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、エーテル結合、ベンゼン環、ケトン結合及びベンゼン環が、この順序で並んだ構造単位を有するポリエーテルケトン (PEK) を挙げることができる。中でも、芳香族ポリエーテルケトンとしては、PEEK が好ましい。このような芳香族ポリエーテルケトンは、耐摩耗性、耐熱性、絶縁性、加工性等に優れる。

[0032] PEEK 等の芳香族ポリエーテルケトンとしては、市販品を使用することができる。芳香族ポリエーテルケトンとしては、様々なグレードのものが市販されており、市販されている単一のグレードの芳香族ポリエーテルケトンを単独で使用してもよく、複数のグレードの芳香族ポリエーテルケトンを併用してもよく、また変性した芳香族ポリエーテルケトンを使用してもよい。

[0033] 基材層 2 におけるエンジニアリングプラスチックの合計含有量の上記フッ素樹脂に対する比の下限としては、特に限定されないが、10質量%が好ましく、20質量%がより好ましく、35質量%がさらに好ましい。一方、エ

エンジニアリングプラスチックの合計含有量の上記フッ素樹脂に対する比の上限としては、特に限定されないが、50質量%が好ましく、45質量%がより好ましい。エンジニアリングプラスチックの合計含有量が上記下限に満たない場合、基材層2の特性を十分に改善することができないおそれがある。また、エンジニアリングプラスチックの含有量が上記上限を超える場合、フッ素樹脂の有利な特性を十分に発現させることができないおそれがある。

[0034] 難燃剤としては、公知の種々のものを使用することができ、例えば臭素系難燃剤、塩素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤を挙げることができる。

[0035] 難燃助剤としては、公知の種々のものを使用することができ、例えば三酸化アンチモン等を挙げることができる。

[0036] 顔料としては、公知の種々のものを使用することができ、例えば酸化チタン等を挙げることができる。

[0037] 酸化防止剤としては、公知の種々のものを使用することができ、例えばフェノール系酸化防止剤等を挙げることができる。

[0038] 反射付与剤としては、公知の種々のものを使用することができ、例えば酸化チタン等を挙げることができる。

[0039] また、基材層2に中空構造を設けてもよい。

[0040] 基材層2の平均厚さの下限としては、3 μm が好ましく、6 μm がより好ましい。一方、基材層2の平均厚さの上限としては、100 μm が好ましく、55 μm がより好ましい。基材層2の平均厚さが上記下限に満たない場合、当該プリント配線板1の強度が不十分となるおそれがある。また、基材層2の平均厚さが上記上限を超える場合、基材層2ひいては当該プリント配線板1の可撓性が不十分となるおそれがある。

[0041] (前処理表面)

前処理表面6は、基材層2の表面(接続孔の内周面)への表面処理によって形成され、酸素原子又は窒素原子を含有する。換言すると、この前処理表面6は、基材層2の内部とは異なる原子組成を有する表面である。この前処理表面6は、接続孔における基材層の内周面の全面に形成されている。

[0042] 前処理表面6の酸素原子又は窒素原子の含有率の下限としては、0.2 atomic %であり、1 atomic %が好ましく、5 atomic %がより好ましい。一方、前処理表面6の酸素原子又は窒素原子の含有率の上限としては、30 atomic %が好ましく、20 atomic %がより好ましい。前処理表面6の酸素原子又は窒素原子の含有率が上記下限に満たない場合、前処理表面6のビアホール5に対する密着性が不十分となるおそれがある。また、前処理表面6の酸素原子又は窒素原子の含有率が上記上限を超える場合、フッ素樹脂の誘電率や誘電正接が大きくなるおそれがある。なお、前処理表面6のビアホール5に対する密着性とは、前処理表面6に直接ビアホール5が積層される場合だけでなく、前処理表面6に改質層7を介してビアホール5が積層される場合にも、ビアホール5の剥離し難さを意味するものとする。

[0043] 前処理表面6の純水に対する接触角の上限としては、90°が好ましく、80°がより好ましい。一方、前処理表面6の純水に対する接触角の下限は特に限定されない。前処理表面6の純水に対する接触角が上記上限を超える場合、前処理表面6とビアホール5又は改質層7との接着強度が不十分となるおそれがある。なお、純水に対する接触角は、ERMA社の接触角測定器「G-1-1000」等を用いて測定できる。

[0044] 前処理表面6の濡れ張力の下限としては、50 mN/mが好ましく、60 mN/mがより好ましい。前処理表面6の濡れ張力が上記下限に満たない場合、前処理表面6とビアホール5との密着力が不足し、ビアホール5が剥離するおそれがある。上記濡れ張力の下限は、純粋なポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の濡れ張力よりも大きい。すなわち、基材層2の表面は、前処理表面6を形成することによって、通常のフッ素樹脂に比べて表面の密着性が高くなる。

[0045] <導電層>

第1導電層3及び第2導電層4は、金属等の導電体で形成された層であり、それぞれ電気回路の配線及び電気部品を実装するためのランド等を含む平

面形状を有する。この第1導電層3及び第2導電層4の平面形状は、例えば基材層2に積層された導電体をエッチングすることによって形成される。これらの第1導電層3及び第2導電層4を形成する材料としては、導電性を有するものであればよいが、好ましくは銅、ステンレス、アルミニウム、ニッケル等の金属、典型的には銅によって形成される。

[0046] 第1導電層3及び第2導電層4の平均厚さの下限としては、 $0.01\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ がより好ましい。一方、第1導電層3及び第2導電層4の平均厚さの上限としては、 $100\mu\text{m}$ が好ましく、 $20\mu\text{m}$ がより好ましい。第1導電層3及び第2導電層4の平均厚さが上記下限に満たない場合、連続した層の形成が比較的難しい上、第1導電層3及び第2導電層4が断裂しやすくなるおそれがある。また、第1導電層3及び第2導電層4の平均厚さが上記上限を超える場合、当該プリント配線板1の可撓性が不十分になるおそれがある。

[0047] <ビアホール>

上記ビアホール5は、改質層7が形成された接続孔の内周面（改質層7の内周面）、第1導電層3及び第2導電層4の接続孔内の端面（接続孔の内周面）、第1導電層3の外側面（基材層2と反対側の面）の接続孔近傍領域、並びに第2導電層4の外側面（基材層2と反対側の面）の接続孔近傍領域に接するよう積層される下地導体層8と、この下地導体層8の内周面及び外側面（基材層2から遠い側の面）に接するよう積層される主導体層9とを有する。

[0048] このビアホール5と上記基材層2との間の剥離強度の下限としては、 $1.0\text{N}/\text{cm}$ が好ましく、 $1.5\text{N}/\text{cm}$ がより好ましく、 $2.0\text{N}/\text{cm}$ がさらに好ましい。一方、ビアホール5と基材層2との間の剥離強度の上限としては、特に限定されない。ビアホール5と基材層2との間の剥離強度が上記下限に満たない場合、ビアホール5が基材層2から剥離して第1導電層3又は第2導電層4との接続部の剥離や断裂の原因となるおそれがある。

[0049] （下地導体層）

上記下地導体層 8 は、導電性を有する薄層であり、主導体層 9 を電気めっきによって形成する際の被着体として利用される。この下地導体層 8 は、無電解めっきにより積層された金属によって形成される。下地導体層 8 を形成する金属としては、銅、銀、ニッケル、パラジウム等の金属が挙げられ、中でも柔軟性、厚付け可能性、電気銅めっきとの密着性が良好で、低電気抵抗である銅が好適である。

[0050] 上記下地導体層 8 を銅の無電解めっきにより形成する場合、下地導体層 8 の平均厚さの下限としては、 $0.01\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ がより好ましい。一方、下地導体層 8 の平均厚さの上限としては、 $1\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ がより好ましい。下地導体層 8 の平均厚さが上記下限に満たない場合、下地導体層 8 の連続性が確保できず、主導体層 9 を均一に形成できなくなるおそれがある。また、下地導体層 8 の平均厚さが上記上限を超える場合、無用にコストが高くなるおそれがある。

[0051] (主導体層)

上記主導体層 9 は、上記下地導体層 8 に電気めっきによって積層された銅、ニッケル等の金属で形成されている。このように下地導体層 8 を形成してからその内周面に主導体層 9 を設けることにより、導電性に優れるビアホール 5 を容易かつ確実に形成できる。

[0052] この主導体層 9 の平均厚さの下限としては、 $1\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ がより好ましい。一方、主導体層 9 の平均厚さの上限としては、 $50\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ がより好ましい。主導体層 9 の平均厚さが上記下限に満たない場合、当該プリント配線板 1 の曲げ等によりビアホール 5 が破断し、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 間の電氣的接続が絶たれるおそれがある。また、主導体層 9 の平均厚さが上記上限を超える場合、当該プリント配線板 1 が過度に厚くなるおそれや、製造コストが上昇するおそれがある。

[0053] <改質層>

上記改質層 7 は、接続孔における基材層 2 の内周面のうち少なくとも前処理表面 6 の形成領域に、金属等と結合しやすい親水性有機官能基を有するこ

とにより、基材層2と下地導体層8との接着性をより向上させる。

[0054] 改質層7は、好ましくは、シロキサン結合($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)を含む。つまり、改質層7は、基材層2の主成分であるフッ素樹脂に、親水性有機官能基を有すると共にシロキサン結合を生成する改質剤(シランカップリング剤)が結合して形成されるものであることが好ましい。このような改質層7では、親水性有機官能基がシロキサン結合を構成するSi原子に結合している。この親水性有機官能基によって、基材層2の表面側に濡れ性を付与する。ここで、フッ素樹脂と改質剤との間の化学結合は、共有結合だけで構成される場合と、共有結合及び水素結合を含む場合とがある。改質層7は、基材層2の表面近傍の改質層7を除く領域とはミクロ構造や分子構造、元素の存在割合が異なると考えられる領域である。このように、改質層7が親水性有機官能基を有することにより、基材層2が親水性になり、その表面の濡れ性が向上する。このため、改質層7の内周面に極性溶媒を用いて下地導体層8を形成する場合において、その処理速度や表面処理の均一性(処理の斑がないこと)を向上させることができる。

[0055] 改質層7において、シロキサン結合を構成するSi原子(以下、この原子を「シロキサン結合のSi原子」という)は、N原子、C原子、O原子、及びS原子のいずれか少なくとも1つの原子を介して基材層2のC原子と共有結合する。例えば、シロキサン結合のSi原子は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ (n, m は1以上の整数である)等の原子団を介してフッ素樹脂のC原子と結合する。

[0056] 上記親水性有機官能基としては、水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、スルフィド基、スルホニル基、スルホ基、スルホニルジオキシ基、エポキシ基、メタクリル基及びメルカプト基が好ましい。これらの中でもN原子又はS原子を含むものがより好ましい。これらの親水性有機官能基は、基材層2の表面の密着性をさらに向上する。なお、改質層7は、これら親水性有機官能基の2種以上を含んでもよい。このように改質層7

に異なる性質の親水性有機官能基を付与することによって、基材層2の表面の反応性等を多様なものとするができる。これらの親水性有機官能基は、シロキサン結合の構成要素であるSi原子に直接、あるいは1個又は複数個のC原子（例えばメチレン基やフェニレン基）を介して結合する。

[0057] 上記の特徴を有する改質層7を形成するための改質剤としては、分子中に、親水性有機官能基を有するシランカップリング剤が好適であり、中でもSi原子を含む加水分解性ケイ素含有官能基を有するものがより好適である。このようなシランカップリング剤は、基材層2を構成するフッ素樹脂と化学結合する。シランカップリング剤と基材層2のフッ素樹脂との間の化学結合は、共有結合だけで構成される場合と、共有結合及び水素結合を含む場合とがある。ここで、「加水分解性ケイ素含有官能基」とは、加水分解によりシラノール基（Si-OH）を形成し得る基をいう。

[0058] 改質層7の表面の純水との接触角の上限としては、90°であり、80°が好ましく、70°がより好ましい。改質層7の表面の純水との接触角が上記上限を超える場合、導電パターン等の接着物との接着強度が不十分となるおそれがある。一方、改質層7の表面の純水との接触角の下限は特に限定されない。

[0059] また、この改質層7は、次のエッチング耐性を有すること、すなわち、塩化鉄を含み、比重が1.33 g/cm³であって、遊離塩酸濃度が0.2 mol/Lであるエッチング液を使用した45℃、2分間の条件で浸漬するエッチング処理に対して、改質層7が除去されないことが好ましい。ここで、「改質層7が除去されない」とは、親水性が失われないことを示し、改質層7が設けられた部分における純水との接触角が90°を超えないことを示す。なお、エッチング処理により、改質層7が形成されている領域において疎水性を示す微小部分が斑状に生じる場合もあるが、この領域全体としては親水性を有する場合は、このような状態は親水性が維持されているものとする。

[0060] また、改質層7は、塩化銅含有のエッチング液に対するエッチング耐性を有することが好ましい。なお、改質層7が、塩化鉄含有のエッチング液に対

して上記エッチング耐性を有する場合は、この改質層7は、塩化銅含有のエッチング液に対して上記エッチング耐性を有することが確認されている。

[0061] また、改質層7の表面と水との接着エネルギーの下限としては、 50 dyne/cm が好ましい。改質層7の表面と水との接着エネルギーが上記下限に満たない場合、基材層2の表面の密着性が純粋なポリテトラフルオロエチレン（PTFE）との比較において不十分となるおそれがある。

[0062] また、改質層7の表面の濡れ張力の下限としては、 50 mN/m が好ましく、 60 mN/m がより好ましい。濡れ張力が上記下限未満であると、密着力が不足し、改質層7から接着物が剥離するおそれがある。上記濡れ張力の下限は、純粋なポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の濡れ張力よりも大きいので、改質層7の表面は密着性が向上している。逆に、改質層7の表面の濡れ張力が上記下限に満たない場合、改質層7の表面の密着性が不十分となるおそれがある。なお、「濡れ張力」とは、JIS-K-6768（1999）に準拠して測定される値である。

[0063] 平均厚さ $12.5 \mu\text{m}$ のポリイミドシートをたわみ性被着材として測定される改質層7の表面に対する平均厚さ $25 \mu\text{m}$ のエポキシ樹脂接着剤の剥離強度の下限としては、 1.0 N/cm が好ましく、 3.0 N/cm がより好ましく、 5.0 N/cm がさらに好ましい。改質層7の表面に対する上記エポキシ樹脂接着剤の剥離強度が上記下限に満たない場合、この改質層7に対するビアホール5の密着性を十分に向上できないおそれがある。

[0064] 改質層7の平均厚さの下限としては、特に限定されないが、 10 nm が好ましく、 50 nm がより好ましい。一方、改質層7の平均厚さの上限としては、 400 nm が好ましく、 200 nm がより好ましい。改質層7の平均厚さが上記下限に満たない場合、基材層2の表面を十分に改質できず、ビアホール5の剥離を防止できないおそれがある。また、改質層7の平均厚さが上記上限を超える場合、改質層7の誘電率（ ϵ ）及び誘電正接（ $\tan \delta$ ）がフッ素樹脂よりも大きいことにより、伝送損失が大きくなるおそれがある。なお、改質層7の平均厚さは、光干渉式膜厚測定機、X線光電子分光（X-

ray Photoelectron Spectroscopy) 分析装置、電子顕微鏡等を用いて測定できる。

[0065] 上記改質層 7 の内周面の平均表面粗さ R_a の上限としては、 $4\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。改質層 7 の内周面の平均表面粗さ R_a が上記上限を超える場合、改質層 7 の内周面に形成されるビアホール 5 の外周面に凹凸ができ、高周波特性信号の伝達遅延や伝達損失が大きくなるおそれがある。なお、「平均表面粗さ R_a 」とは、JIS-B-0601 (2013) に準拠して測定される算術平均粗さを意味する。

[0066] なお、上記改質層 7 は、少なくとも基材層 2 に形成した接続孔の内周面に前処理表面 6 を形成した後に形成されることが好ましい。基材層 2 は、前処理表面 6 が形成されることによってその端面の密着性が向上するので、改質層 7 の形成が容易となり、ビアホール 5 の密着性がさらに向上する。

[0067] [プリント配線板の製造方法]

当該プリント配線板 1 の製造方法は、基材層 2、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 を有する積層体を準備する工程（積層体準備工程）と、この積層体に接続孔を形成する工程（接続孔形成工程）と、形成した接続孔における基材層 2 の内周面に、酸素原子又は窒素原子の含有率が 0.2 atomic % 以上の前処理表面 6 を形成する工程（前処理表面形成工程）と、接続孔の内周面のうち少なくとも前処理表面 6 の形成領域に親水性有機官能基を有する改質層 7 を形成する工程（改質層形成工程）と、改質層 7 を形成した接続孔の内周面（改質層 7 の内周面）に接するよう下地導電層 8 及び主導電層 9 を積層してビアホール 5 を形成する工程（ビアホール形成工程）と、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 をエッチングして導電パターンを形成する工程とを備える。

[0068] <積層体準備工程>

積層体準備工程では、図 2 A に示すような基材層 2 と第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 とを有する積層体を準備する。

[0069] なお、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 を形成するための導電体の基材層 2

への積層方法としては、例として、金属箔を接着剤等により貼着する方法や、金属を蒸着する方法が適用される。

[0070] <接続孔形成工程>

接続孔形成工程では、図 2 B に示すように、上記積層体に基材層 2 と第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 とを貫通する接続孔を形成する。

[0071] このような接続孔の形成方法としては、パンチ加工、レーザー加工、ドリル加工等の公知の方法が適用できる。

[0072] <前処理表面形成工程>

前処理表面形成工程では、少なくとも基材層 2 の端面（上記接続孔の内周面）を表面処理することによって、図 2 C に示すように、基材層 2 の端面に、酸素原子又は窒素原子を含有する前処理表面 6 を形成する。

[0073] 上記表面処理としては、例えば Na エッチング、アルカリ処理、プラズマ処理、放射線照射等が挙げられる。このような表面処理では、基材層 2 の端面の分子が微細に切断又は 8 除去（エッチング）され、これによって酸素原子や窒素原子を付加することができる。

[0074] 上記 Na エッチングは、例えば潤工社製の「テトラエッチ」等の金属 Na を含むエッチング液に基材層 2 を浸漬することによって、基材層 2 の端面のフッ素樹脂の表層をエッチングする処理である。

[0075] 上記アルカリ処理は、例えば水酸化カリウム等の強アルカリ液に基材層 2 を浸漬することによって、基材層 2 の端面のフッ素樹脂の表層をエッチングする処理である。

[0076] 上記プラズマ処理は、基材層 2 にプラズマを接触させることにより、基材層 2 の端面のフッ素樹脂の表層をエッチングする処理である。このプラズマ処理の一例である大気圧プラズマ処理では、酸素、窒素、水素、アルゴン、アンモニア等のプラズマガスを基材層 2 の端面に噴射する。また、プラズマガス雰囲気中に基材層 2、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 の積層体を置くことによって、積層体の表面全体をプラズマ処理してもよい。また、プラズマ処理は、親水基を有する化合物を含む不活性ガスのプラズマを用いて行って

もよい。

[0077] 上記放射線照射は、高エネルギーの放射線を基材層2の端面に照射することにより、基材層2の端面のフッ素樹脂のフッ素原子を抜き出すことで、フッ素原子に替わって酸素原子又は窒素原子を付加する処理である。基材層2に照射する放射線としては、例えば電子線、電磁波等が挙げられる。

[0078] <改質層形成工程>

改質層形成工程では、親水性有機官能基を有し、フッ素樹脂と結合可能なカップリング剤を基材層2の端面の少なくとも前処理表面6の形成領域に塗布することにより、図2Dに示すように、前処理表面6に接する改質層7を形成する。具体的には、この改質層7は、基材層2のフッ素樹脂に、カップリング剤が結合して形成される。基材層2のフッ素樹脂とカップリング剤との間の化学結合は、共有結合だけで構成される場合と、共有結合及び水素結合を含む場合とがある。

[0079] (カップリング剤)

このような親水性有機官能基を有し、フッ素樹脂と結合する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等が挙げられ、特にシロキサン結合($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)を形成するシランカップリング剤が好適であり、さらにSi原子を含む加水分解性官能基を有するシランカップリング剤がより好適である。つまり、好ましい改質層7は、シロキサン結合を含む。

[0080] シランカップリング剤により形成された改質層7において、親水性有機官能基は、シロキサン結合の構成要素であるSi原子に直接、あるいは1個又は複数個のC原子(例えばメチレン基やフェニレン基)を介して結合する。

[0081] 改質層7において、シロキサン結合を構成するSi原子(以下、この原子を「シロキサン結合のSi原子」という。)は、N原子、C原子、O原子及びS原子のいずれか少なくとも1つの原子を介して基材層2のC原子と共有結合する。例えば、シロキサン結合のSi原子は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n$

—O—(CH₂)_m—(n, mは1以上の整数である。)等の原子団を介してフッ素樹脂のC原子と結合する。

[0082] 上記Si原子を含む加水分解性官能基とは、具体的にはSi原子にアルコキシ基が結合した基である。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等を挙げることができる。

[0083] N原子を含む親水性有機官能基としては、例えばアミノ基、ウレイド基等を挙げることができる。

[0084] N原子を含む親水性有機官能基を有するシランカップリング剤としては、例えばアミノアルコキシシラン、ウレイドアルコキシシラン等、及びこれらの誘導体を挙げることができる。

[0085] アミノアルコキシシランとしては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0086] アミノアルコキシシランの誘導体としては、例えば3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-2-ブチリデン)プロピルアミン等のケチミン、N-ビニルベンジル-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン酢酸塩等のシランカップリング剤の塩などを挙げることができる。

[0087] ウレイドアルコキシシランとしては、例えば3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-(2-ウレイドエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0088] S原子を含む親水性有機官能基としては、例えばメルカプト基、スルフィド基等を挙げることができる。

[0089] S原子を含む親水性有機官能基を有するシランカップリング剤としては、

例えばメルカプトアルコキシシラン、スルフィドアルコキシシラン及びこれらの誘導体を挙げることができる。

[0090] メルカプトアルコキシシランとしては、例えば3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピル（ジメトキシ）メチルシラン等を挙げることができる。

[0091] スルフィドアルコキシシランとしては、例えばビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド等を挙げることができる。

[0092] 上記シランカップリング剤としては、変性基を導入したものであってもよい。変性基としては、フェニル基が好ましい。

[0093] シランカップリング剤としては、例示した中でも、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、又はビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドが好ましい。

[0094] また、改質層7を形成するためのチタンカップリング剤としては、例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート

ト、ジイソステアロイルエチレンチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）ジイソプロピルチタネート、テトラメチルオルソチタネート、テトラエチルオルソチタネート、テトラプロピルオルソチタネート、テトライソプロピルテトラエチルオルソチタネート、テトラブチルオルソチタネート、ブチルポリチタネート、テトライソブチルオルソチタネート、2-エチルヘキシルチタネート、ステアリルチタネート、クレシルチタネートモノマー、クレシルチタネートポリマー、ジイソプロポキシビス（2, 4-ペンタジオネート）チタニウム（IV）、ジイソプロピルビス（トリエタノールアミノ）チタネート、オクチレングリコールチタネート、チタニウムラクテート、アセトアセティックエスチルチタネート、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジ-n-ブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、ジヒドロキシビス（ラクタト）チタン、チタニウム-イソプロポキシオクチレングリコレート、テトラ-n-ブトキシチタンポリマー、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレートポリマー、ブチルチタネートダイマー、チタンアセチルアセトネート、ポリ（チタンアセチルアセトネート）、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等を挙げることができる。

[0095] <ビアホール形成工程>

ビアホール形成工程は、改質層7を形成した接続孔の内周面に接するよう下地導体層8を積層する工程（下地導体層積層工程）と、この下地導体層8の表面に接するよう主導体層9を形成する工程（主導体層形成工程）とを有する。

[0096] （下地導体層積層工程）

下地導体層積層工程では、無電解めっきによって、図2Eに示すように、改質層7の内周面、第1導電層3の端面及び外側面、並びに第2導電層4の端面及び外側面に接する下地導体層8を形成する。無電解めっきは、触媒の

還元作用により触媒活性を有する金属を析出させる処理であり、市販の各種無電解めっき液が利用可能である。このように無電解めっきを用いて下地導体層 8 を形成することで、下地導体層 8 の積層が簡単であり、さらなる主導体層 9 の積層を確実なものとすることができる。

[0097] (主導体層形成工程)

主導体層形成工程では、下地導体層 8 を被着体として電気めっきにより金属を積層することで下地導体層 8 の内周面に接する主導体層 9 を形成し、これにより図 1 に示す当該プリント配線板 1 のビアホール 5 を形成する。

[0098] <導電パターン形成工程>

導電パターン形成工程では、例えばフォトリソグラフィによりレジストパターンを形成する公知のエッチング方法により、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 をエッチングして導電パターンを形成する。

[0099] [利点]

当該プリント配線板 1 は、基材層 2 が接続孔により形成される端面に酸素原子又は窒素原子を 0.2 atomic % 以上含有する前処理表面 6 を有するため親水性になり、液体との濡れ性がよくなるため、下地導体層 8 を形成するめっきなどの液体処理工程での表面化学反応が促進される。このため、基材層 2 の端面に対する下地導体層 8 ひいてはビアホール 5 の接着性が高い。前処理表面 6 はその上に親水性有機官能基を有する改質層 7 を積層することにより、さらに接着性が改善する。これにより、当該プリント配線板 1 は、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 間の電氣的接続の信頼性が高い。

[0100] また、このように基材層 2 の端面に対する下地導体層 8 の接着性が高いことによつて、電気めっきにより電気抵抗の小さい主導体層 9 を積層してビアホール 5 を容易かつ確実に形成できる。このため、当該プリント配線板 1 は、比較的安価に提供できる。

[0101] また、当該プリント配線板 1 は、シランカップリング剤を用いて改質層 7 を形成することにより、ビアホール 5 の接着性を高める親水性有機官能基と基材層 2 のフッ素樹脂とをケイ素を骨格とするシロキサン結合を介して効率

よく結合できる。これにより、当該プリント配線板 1 は生産性及び信頼性に優れる。

[0102] また、当該プリント配線板 1 は、基材層 2 の端面に前処理表面 6 が形成されているので、基材層 2 の端面に対するカップリング剤の結合性が高い。このため、基材層 2 の端面に改質層 7 を形成することが容易であり、ビアホール 5 の形成効率及び当該プリント配線板の信頼性をより向上できる。

[0103] 〔第二実施形態〕

図 3 のプリント配線板 1 a は、フッ素樹脂を主成分とする基材層 2 と、この基材層 2 の一方の面に積層される第 1 導電層 3 と、上記基材層 2 の他方の面に積層される第 2 導電層 4 と、上記基材層 2、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 を厚さ方向に貫通する接続孔に沿って形成され、上記第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 を電氣的に接続するビアホール 5 a とを備える。また、上記基材層 2 は、上記接続孔における基材層 2 の内周面に、酸素原子又は窒素原子の含有率が 0.2 atomic % 以上の前処理表面 6 を有する。さらに、当該プリント配線板 1 a は、上記接続孔の内周面上に、上記前処理表面 6 に接するよう積層され、かつ親水性有機官能基を有する改質層 7 を有する。

[0104] 図 3 のプリント配線板 1 a の基材層 2、第 1 導電層 3、第 2 導電層 4、前処理表面 6 及び改質層 7 は、図 1 のプリント配線板 1 の基材層 2、第 1 導電層 3、第 2 導電層 4、前処理表面 6 及び改質層 7 と同様であるため、同一符号を付して重複する説明を省略する。

[0105] <ビアホール>

プリント配線板 1 a のビアホール 5 a は、改質層 7 を形成した接続孔の内周面（改質層 7 の内周面）に接するよう積層される下地導体層 8 a と、この下地導体層 8 a の内周面、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 の接続孔内の端面（接続孔の内周面）、第 1 導電層 3 の外側面（基材層 2 と反対側の面）の接続孔近傍領域、並びに第 2 導電層 4 の外側面（基材層 2 と反対側の面）の接続孔近傍領域に接するよう積層される主導体層 9 a とを有する。

[0106] （下地導体層）

図3のプリント配線板1aの上記下地導体層8aは、導電性材料を付着させて形成する薄層であり、主導体層9aを形成する際の被着体として利用される。このような下地導体層8aは、市販の各種処理剤によって形成できる。

[0107] このような下地導体層8aを形成する導電性材料としては、例えばカーボン、金属等の導電性微粒子が挙げられ、中でもカーボン微粒子及びパラジウム微粒子が好適である。このような導電性材料の付着は、例えば導電性微粒子を液体に分散した微粒子分散液を塗布することによって行うことができる。

[0108] 上記下地導体層8aの平均厚さの下限としては、0.01 μm が好ましく、0.1 μm がより好ましい。一方、下地導体層8aの平均厚さの上限としては、0.5 μm が好ましく、0.2 μm がより好ましい。下地導体層8aの平均厚さが上記下限に満たない場合、下地導体層8aの連続性が確保できず、主導体層9aを均一に形成できなくなるおそれがある。また、下地導体層8aの平均厚さが上記上限を超える場合、ビアホール5aの径が大きくなるので当該プリント配線板の集積度が低下するおそれがある。

[0109] (主導体層)

図3のプリント配線板1aの主導体層9aは、下地導体層8aの内周面、第1導電層3及び第2導電層4の接続孔内の端面、第1導電層3の外側面の接続孔近傍領域、並びに第2導電層4の外側面の接続孔近傍領域に電気めっきにより積層された金属により形成されている。図3のプリント配線板1aの主導体層9aを形成する金属及び主導体層9aの厚さについては、図1のプリント配線板1の主導体層9と同様とされる。

[0110] [プリント配線板の製造方法]

当該プリント配線板1aの製造方法は、基材層2、第1導電層3及び第2導電層4を有する積層体を準備する工程(積層体準備工程)と、この積層体に接続孔を形成する工程(接続孔形成工程)と、形成した接続孔における上記基材層の内周面に、酸素原子又は窒素原子の含有率が0.2 atomic

%以上の前処理表面 6 を形成する工程（前処理表面形成工程）と、前処理表面 6 を形成した接続孔の内周面に親水性有機官能基を有する改質層 7 を形成する工程（改質層形成工程）と、改質層 7 を形成した接続孔の内周面に接するよう下地導体層 8 a 及び主導体層 9 a を積層してビアホール 5 a を形成する工程（ビアホール形成工程）と、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 をエッチングして導電パターンを形成する工程とを備える。

[0111] このプリント配線板 1 a の製造方法における積層体準備工程、接続孔形成工程、前処理表面形成工程及び改質層形成工程は、上記図 1 のプリント配線板 1 の製造方法における積層体準備工程、接続孔形成工程、前処理表面形成工程及び改質層形成工程と同様であるため、重複する説明は省略する。

[0112] <ビアホール形成工程>

ビアホール形成工程は、改質層 7 の内周面に接する下地導体層 8 a を積層する工程（下地導体層積層工程）と、この下地導体層 8 a の内周面、第 1 導電層 3 の接続孔内の端面及び外側面の接続孔近傍領域、並びに第 2 導電層 4 の接続孔内の端面及び外側面の接続孔近傍領域に接する主導体層 9 a を形成する工程（主導体層形成工程）とを有する。

[0113] （下地導体層積層工程）

下地導体層積層工程では、先ず、図 4 A に示すように、基材層 2、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 の積層体に形成した接続孔の内周面の表面電位をコンディショナーにより調整し、コロイド化した導電性微粒子を接続孔の内周面に塗布して吸着させることで下地導体層 8 a を形成する。このような導電性微粒子の塗布による下地導体層 8 a の形成は、例えば日本マクダーミットの「ブラックホールシステム」を用いて行うことができる。

[0114] 続いて、図 4 B に示すように、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 の端面（接続孔の内周面）を露出させるよう下地導体層 8 a の基材層 2 の厚さ方向両端部分を除去する。具体的には、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 の外側面及び端面の表層をエッチングにより除去することにより、下地導体層 8 a の第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 の表面に付着している部分を剥離する。

[0115] (主導体層形成工程)

主導体層形成工程では、下地導体層 8 a 並びに下地導体層 8 a 近傍の第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 を被着体として、電気めっきにより金属を積層することで主導体層 9 a を形成し、図 3 に示す当該プリント配線板 1 a のビアホール 5 a を形成する。

[0116] <導電パターン形成工程>

導電パターン形成工程では、例えばフォトリソグラフィによりレジストパターンを形成する公知のエッチング方法により、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 をエッチングして導電パターンを形成する。

[0117] [利点]

当該プリント配線板 1 a の製造方法では、下地導体層積層工程において第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 の端面の下地導体層 8 a を除去しているので、主導体層 9 a が第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 の端面に直接積層される。金属で形成される第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 や主導体層 9 a に比べて下地導体層 8 a は導電性に劣るため、このように主導体層 9 a が第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 の端面に直接積層されることにより、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 間の電気抵抗を低減することができる。

[0118] [第三実施形態]

図 5 のプリント配線板 1 b は、フッ素樹脂を主成分とする基材層 2 と、この基材層 2 の一方の面に積層される第 1 導電層 3 と、上記基材層 2 の他方の面に積層される第 2 導電層 4 b と、上記基材層 2 及び第 1 導電層 3 のみを貫通し、第 2 導電層 4 b を貫通しない接続孔に沿って形成され、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 b を電氣的に接続するビアホール 5 b とを備える。また、基材層 2 は、上記接続孔における基材層 2 の内周面に、酸素原子又は窒素原子の含有率が 0. 2 a t o m i c % 以上の前処理表面 6 を有する。さらに、当該プリント配線板 1 b は、接続孔における基材層 2 の内周面の上記前処理表面 6 上に形成され、かつ親水性有機官能基を有する改質層 7 を有する。

[0119] 図 5 のプリント配線板 1 b の基材層 2、第 1 導電層 3、前処理表面 6 及び

改質層 7 は、図 1 のプリント配線板 1 の基材層 2、第 1 導電層 3、前処理表面 6 及び改質層 7 と同様であるため、同一符号を付して重複する説明を省略する。

[0120] <導電層>

図 5 のプリント配線板 1 b において、接続孔は、第 2 導電層 4 b を貫通せず、第 2 導電層 4 b の内側面（基材層 2 に積層される側の面）を露出させている。この点を除いて、図 5 のプリント配線板 1 b の第 2 導電層 4 b の構成は、図 1 のプリント配線板 1 の第 2 導電層 4 の構成と同様であるため、重複する説明は省略する。

[0121] <ビアホール>

図 5 のプリント配線板 1 b のビアホール 5 b は、改質層 7 の内周面、第 1 導電層 3 の接続孔内の端面及び外側面の接続孔近傍領域、並びに第 2 導電層 4 b の接続孔内の内側面（基材層 2 側の面）に接するよう積層された下地導体層 8 b と、この下地導体層 8 b に接するよう積層された主導体層 9 b とを有する。

[0122] [プリント配線板の製造方法]

当該プリント配線板 1 b の製造方法は、基材層 2、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 b を有する積層体を準備する工程（積層体準備工程）と、この積層体に接続孔を形成する工程（接続孔形成工程）と、形成した接続孔における上記基材層の内周面に、酸素原子又は窒素原子の含有率が 0.2 atomic % 以上の前処理表面 6 を形成する工程（前処理表面形成工程）と、前処理表面 6 を形成した接続孔の内周面に親水性有機官能基を有する改質層 7 を形成する工程（改質層形成工程）と、改質層 7 を形成した接続孔の内周面に接するよう下地導体層 8 b 及び主導体層 9 b を積層してビアホール 5 b を形成する工程（ビアホール形成工程）と、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 b をエッチングして導電パターンを形成する工程とを備える。

[0123] <積層体準備工程>

このプリント配線板 1 b の製造方法における積層体準備工程は、図 1 のプ

リント配線板 1 の製造方法における積層体準備工程と同様であるため、重複する説明は省略する。

[0124] <接続孔形成工程>

接続孔形成工程では、先ず、図 6 A に示すように、第 1 導電層 3 に開口を形成する。この第 1 導電層 3 の開口は、例えば第 1 導電層 3 の上にレジストパターンを積層してエッチングを行うことで形成できる。

[0125] 続いて、図 6 B に示すように、第 1 導電層 3 に形成した開口の下側の基材層 2 の材料を除去して接続孔を形成する。この基材層 2 の材料の除去は、例えばレーザー加工によって行うことができる。

[0126] <前処理表面形成工程>

前処理表面形成工程では、図 6 C に示すように、少なくとも基材層 2 の端面（上記接続孔の内周面）に前処理表面 6 を形成する。この前処理表面 6 を形成する方法は、図 2 C の前処理表面形成工程における前処理表面 6 の形成方法と同様であるため、重複する説明を省略する。

[0127] <改質層形成工程>

改質層形成工程では、図 6 D に示すように、基材層 2 の端面に、親水性有機官能基を有し、フッ素樹脂と結合可能なカップリング剤を塗布することにより前処理表面 6 と接する改質層 7 を形成する。改質層 7 の形成方法については、カップリング剤の種類を含めて図 2 D の改質層形成工程と同様であるため、重複する説明を省略する。

[0128] <ビアホール形成工程>

ビアホール形成工程は、改質層 7 の内周面に接するよう下地導体層 8 b を積層する工程（下地導体層積層工程）と、この下地導体層 8 b の表面に接するよう主導体層 9 b を形成する工程（主導体層形成工程）とを有する。

[0129] （下地導体層積層工程）

下地導体層積層工程では、図 6 E に示すように、改質層 7 の内周面、第 1 導電層 3 の接続孔内の端面及び外側面の接続孔近傍領域、並びに第 2 導電層 4 b の接続孔内の内側面に、無電解めっきによって下地導体層 8 b を形成す

る。下地導体層 8 b を形成する無電解めっきとしては、図 2 E の下地導体層 8 を形成するための無電解めっきと同様とすることができる。

[0130] (主導体層形成工程)

主導体層形成工程では、下地導体層 8 b を被着体として、電気めっきにより金属を積層して主導体層 9 b を形成することで、図 5 に示す当該プリント配線板 1 b のビアホール 5 b を形成する。

[0131] この主導体層形成工程における電気めっきについては、図 1 のプリント配線板 1 の主導体層 9 を形成するための電気めっきと同様とすることができる。

[0132] <導電パターン形成工程>

導電パターン形成工程では、例えばフォトリソグラフィによりレジストパターンを形成する公知のエッチング方法により、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 b をエッチングして導電パターンを形成する。

[0133] [利点]

当該プリント配線板 1 b は、第 2 導電層 4 b の外側面にビアホール 5 b の端部が積層されないので、他のプリント配線板との積層が容易であり、多層基板を形成するのに好適である。

[0134] [第四実施形態]

図 7 のプリント配線板 1 c は、フッ素樹脂を主成分とする基材層 2 と、この基材層 2 の一方の面に積層される第 1 導電層 3 と、上記基材層 2 の他方の面に積層される第 2 導電層 4 b と、基材層 2 及び第 1 導電層 3 を貫通する接続孔に沿って形成され、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 b を電氣的に接続するビアホール 5 c とを備える。また、上記基材層 2 は、上記接続孔における基材層 2 の内周面に、酸素原子又は窒素原子の含有率が 0.2 atomic % 以上の前処理表面 6 を有する。さらに、当該プリント配線板 1 c は、上記前処理表面 6 すなわち接続孔の内周面に形成され、親水性有機官能基を有する改質層 7 を有する。

[0135] 図 7 のプリント配線板 1 c の基材層 2、第 1 導電層 3、第 2 導電層 4 b、

前処理表面 6 及び改質層 7 は、図 5 のプリント配線板 1 b の基材層 2、第 1 導電層 3、第 2 導電層 4 b、前処理表面 6 及び改質層 7 と同様であるため、同一符号を付して重複する説明を省略する。

[0136] <ビアホール>

図 7 のプリント配線板 1 c のビアホール 5 c は、改質層 7 の内周面に接するよう積層される下地導体層 8 c と、下地導体層 8 c の内周面、第 1 導電層 3 の接続孔内の端面及び外側面の接続孔近傍領域、並びに第 2 導電層 4 b の接続孔内の内側面に接するよう積層された主導体層 9 c とを有する。

[0137] (下地導体層)

図 7 のプリント配線板 1 c の上記下地導体層 8 c は、導電性微粒子をバインダーにより固めて形成される薄層であり、主導体層 9 c を形成する際の被着体として利用される。この下地導体層 8 c は、第 1 導電層 3 又は第 2 導電層 4 b と接続される範囲に形成される。このような下地導体層 8 c の材質や厚み等については、図 3 のプリント配線板 1 a のビアホール 5 a における下地導体層 8 a と同様とすることができる。

[0138] (主導体層)

図 7 のプリント配線板 1 c の主導体層 9 c は、下地導体層 8 c の内周面、第 1 導電層 3 の接続孔内の端面及び外側面の接続孔近傍領域、並びに第 2 導電層 4 b の接続孔内の内側面に電気めっきにより積層された金属により形成されている。このような主導体層 9 c を形成する金属及び主導体層 9 c の厚さについては、図 1 のプリント配線板 1 の主導体層 9 と同様とされる。

[0139] [プリント配線板の製造方法]

当該プリント配線板 1 c の製造方法は、基材層 2、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 b を有する積層体を準備する工程（積層体準備工程）と、この積層体に接続孔を形成する工程（接続孔形成工程）と、形成した接続孔における上記基材層の内周面に、酸素原子又は窒素原子の含有率が 0.2 atomic % 以上の前処理表面 6 を形成する工程（前処理表面形成工程）と、前処理表面 6 を形成した接続孔の内周面に親水性有機官能基を有する改質層 7 を形

成する工程（改質層形成工程）と、改質層 7 を形成した接続孔の内周面に接するよう下地導体層 8 c 及び主導体層 9 c を積層してビアホール 5 c を形成する工程（ビアホール形成工程）とを備える。

[0140] このプリント配線板 1 c の製造方法における積層体準備工程、接続孔形成工程、前処理表面形成工程及び改質層形成工程は、上記図 5 のプリント配線板 1 b の製造方法における積層体準備工程、接続孔形成工程、前処理表面形成工程及び改質層形成工程と同様であるため、重複する説明は省略する。

[0141] <ビアホール形成工程>

ビアホール形成工程は、改質層 7 の内周面に接するよう下地導体層 8 c を積層する工程（下地導体層積層工程）と、この下地導体層 8 c の内周面、第 1 導電層 3 の接続孔内の端面及び外側面の接続孔近傍領域、並びに第 2 導電層 4 b の接続孔内の内側面に接するよう主導体層 9 c を形成する工程（主導体層形成工程）とを有する。

[0142] （下地導体層積層工程）

上記下地導体層積層工程では、先ず、基材層 2、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 b の積層体に形成した接続孔の内周面の表面電位をコンディショナーにより調整し、コロイド化した導電性微粒子を接続孔の内周面に吸着させる。

[0143] 続いて、第 1 導電層 3 端面（接続孔の内周面）及び第 2 導電層 4 b の内側面を露出させる。具体的には、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 b の表層をエッチングにより除去することにより、下地導体層 8 c の第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 の表面に付着している部分を剥離する。

[0144] （主導体層形成工程）

主導体層形成工程では、下地導体層 8 c、第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 b の下地導体層 8 c 近傍領域を被着体として、電気めっきにより金属を積層することにより主導体層 9 c を形成することで、図 7 に示す当該プリント配線板 1 c のビアホール 5 c を形成する。

[0145] <導電パターン形成工程>

導電パターン形成工程では、例えばフォトリソグラフィによりレジストパターンを形成する公知のエッチング方法により、第1導電層3及び第2導電層4bをエッチングして導電パターンを形成する。

[0146]〔第五実施形態〕

図8のプリント配線板1dは、フッ素樹脂を主成分とし、補強材10を有する基材層2dと、この基材層2dの一方の面に積層される第1導電層3と、上記基材層2dの他方の面に積層される第2導電層4と、上記基材層2d、第1導電層3及び第2導電層4を厚さ方向に貫通する接続孔に沿って形成され、第1導電層3及び第2導電層4を電氣的に接続するビアホール5とを主に備える。また、上記基材層2dは、上記接続孔における基材層2dの内周面に、酸素原子又は窒素原子の含有率が0.2atomic%以上の前処理表面6dを有する。さらに、当該プリント配線板1は、接続孔の内周面のうち上記前処理表面6d上に形成され、かつ親水性有機官能基を有する改質層7をさらに備える。

[0147] 図8のプリント配線板1dの第1導電層3、第2導電層4、ビアホール5及び改質層7は、図1のプリント配線板1の第1導電層3、第2導電層4、ビアホール5及び改質層7と同様であるため、同一符号を付して重複する説明を省略する。

[0148]＜基材層＞

図8のプリント配線板1dの基材層2dは、フッ素樹脂を主成分とする樹脂組成物から形成され、内部に補強材10が配置されている。この基材層2dは、補強材10を有すること以外は、図1の図1のプリント配線板1の基材層2と同様の構成である。このため、重複する説明は省略する。

[0149]（補強材）

補強材10は、基材層2dの内部に全体的に分散されてもよいが、第1導電層3又は第2導電層4との接合面に表出しないよう配置されることが好ましく、例えば基材層2dの厚さ方向中央に層状に配置される。

[0150] 補強材10としては、基材層2dよりも線膨張率が小さいものであれば特

に限定されるものではないが、絶縁性と、フッ素樹脂の融点で溶融流動しない耐熱性と、フッ素樹脂と同等以上の引っ張り強さと、耐腐食性とを有することが望ましい。

[0151] 具体的な補強材 10 としては、例えばカーボン繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維等の繊維質材料が挙げられる。また、繊維質材料以外の補強材 10 としては、フィルム状の材料を使用することもできる。

[0152] 繊維質材料からなる補強材 10 は、基材層 2 d の内部に、例えば布帛を形成した状態で配置されてもよく、ばらばらの状態又は撚糸等の糸状体を形成した状態でそれらを一方向又は複数方向に引き揃えて敷き詰めるよう配置されてもよく、ランダムな向きで分散して配置されてもよい。また、補強材 10 の繊維の間には基材層 2 d を形成する樹脂組成物が含浸していることが好ましい。

[0153] 補強材 10 として用いられる繊維質材料の布帛としては、例えばガラスをクロス状に形成したガラスクロス、このようなガラスクロスにフッ素樹脂を含浸させたフッ素樹脂含有ガラスクロス、金属、セラミックス、アルミナ、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリイミド (PI)、アラミド等の耐熱繊維をクロス状又は不織布に形成した樹脂クロスなどが挙げられる。これらのクロスの織り方としては、基材層 2 d を薄くするためには平織りが好ましいが、基材層 2 d を屈曲可能とするためには綾織りやサテン織りなどが好ましい。その他、公知の織り方を適用することができる。

[0154] また、補強材 10 として用いられるフィルム状の材料としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、液晶ポリマー (LCP (I 型))、ポリイミド、ポリアミドイミド (PAI)、ポリベンゾイミダゾール (PBI)、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFPA)、熱硬化性樹脂、架橋樹脂等を主成分とする耐熱フィルムなどが挙げられる。また、これらのフィルム状の材料中に上記繊維質材料を含んでもよい。

。

[0155] (前処理表面)

前処理表面 6 d は、基材層 2 d の表面（接続孔の内周面）への表面処理によって形成され、基材層 2 d を形成する樹脂組成物中に酸素原子又は窒素原子を含有する。接続孔に露出する補強材 1 0 の表面については、基材層 2 d の内部にある補強材 1 0 と組成が同じであってもよく、酸素原子又は窒素原子が増加されていてもよい。

[0156] 図 8 のプリント配線板 1 d の前処理表面 6 d の補強材 1 0 を除く部分における酸素原子又は窒素原子の含有率、純水に対する接触角及び濡れ張力は、図 1 のプリント配線板 1 の前処理表面 6 の酸素原子又は窒素原子の含有率、純水に対する接触角及び濡れ張力と同様とされる。

[0157] [利点]

当該プリント配線板 1 d は、基材層 2 d が補強材 1 0 を有することによって、強度に優れる。

[0158] また、当該プリント配線板 1 d は、基材層 2 d に接続孔を例えばドリル加工により形成する場合、補強材 1 0 が切削粉を生成し、この切削粉が基材層 2 d の接続孔の内周面に傷をつけて粗面化する。このため、基材層 2 d の接続孔の表面積が増大し、前処理表面 6 d の形成を促進する。つまり、補強材 1 0 による接続孔の粗面化は、前処理表面 6 d の酸素原子又は窒素原子の含有率、純水に対する接触角及び濡れ張力の増大に寄与し、ひいてはビアホール 5 による第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 間の電氣的接続をより確実にする。

。

[0159] [第六実施形態]

図 9 のプリント配線板 1 1 は、第 1 基板 1 2 と、この第 1 基板 1 2 の他方の面側に積層される第 2 基板 1 3 とを備える。上記第 1 基板 1 2 と第 2 基板 1 3 とは、接着剤 1 4 を介して積層される。

[0160] <第 1 基板>

第 1 基板 1 2 は、フッ素樹脂を主成分とする第 1 基材層 1 5 と、この第 1

基材層 15 の一方の面に積層される第 1 導電層 16 と、上記第 1 基材層 15 の他方の面に積層される第 2 導電層 17 とを有する。

[0161] <第 2 基板>

第 2 基板 13 は、フッ素樹脂を主成分とする第 2 基材層 18 と、この第 2 基材層 18 の他方の面に積層される第 3 導電層 19 とを有する。

[0162] <接着剤>

接着剤 14 としては、特に限定されないが、柔軟性や耐熱性に優れたものが好ましい。かかる接着剤 14 の主成分とされる樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、ポリイミド、不飽和ポリエステル、飽和ポリエステル、ブタジエン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリオレフィン、シリコーン、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、スチレン樹脂、ブチラール樹脂、変成ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、シンジオタクチックポリスチレン、又はこれらの 1 又は 2 以上を含む樹脂が挙げられる。また、これらの樹脂について電子線やラジカル反応等により架橋して得られた樹脂を接着剤の材料として用いてもよい。

[0163] 接着剤 14 の主成分としては、熱硬化性樹脂が好ましい。接着剤 14 の主成分とされる熱硬化性樹脂の硬化温度の下限としては、120℃が好ましく、150℃がより好ましい。一方、接着剤 14 の主成分とされる熱硬化性樹脂の硬化温度の上限としては、230℃が好ましく、200℃がより好ましい。接着剤 14 の主成分とされる熱硬化性樹脂の硬化温度が上記下限に満たない場合、接着剤 14 の原材料である接着剤の取り扱いが容易でなくなるおそれがある。逆に、接着剤 14 の主成分とされる熱硬化性樹脂の硬化温度が上記上限を超える場合、接着剤を硬化させて接着剤 14 を形成する際に、第 1 基材層 15 及び第 2 基材層 18 が熱により変形することにより当該プリント配線板の寸法精度を損なうおそれがある。

[0164] また、当該プリント配線板 11 は、第 1 導電層 16 及び第 1 基材層 15 を厚さ方向に貫通する接続孔に沿って形成され、第 1 導電層 16 及び第 2 導電層 17 を電氣的に接続する第 1 ピアホール 20 と、第 1 導電層 16、第 1 基

材層 15、接着剤 14、第 2 基材層 18 及び第 3 導電層 19 を厚さ方向に貫通する接続孔に沿って形成され、第 1 導電層 16 及び第 3 導電層 19 を電氣的に接続する第 2 ビアホール 21 とを備える。

[0165] また、当該プリント配線板 11 は、第 1 基材層 15 の上記第 1 ビアホール 20 の接続孔の内周面に、酸素原子又は窒素原子の含有率が 0.2 atomic % 以上の第 1 前処理表面 22 を有する。また、第 1 基材層 15、接着剤 14 及び第 2 基材層 18 の上記第 2 ビアホール 21 の接続孔の内周面には、酸素原子又は窒素原子の含有率が 0.2 atomic % 以上の第 2 前処理表面 23 が形成されている。

[0166] また、当該プリント配線板 11 は、上記第 1 前処理表面 22 の形成領域に形成され、かつ親水性有機官能基を有する第 1 改質層 24 と、上記第 2 前処理表面 23 の形成領域に形成され、かつ親水性有機官能基を有する第 2 改質層 25 とをさらに備える。

[0167] 図 9 のプリント配線板 11 の第 1 基材層 15 及び第 2 基材層 18 は、図 1 のプリント配線板 1 の基材層 2 と同様とされる。また、図 9 のプリント配線板 11 の第 1 導電層 16、第 2 導電層 17 及び第 3 導電層 19 は、図 1 のプリント配線板 1 の第 1 導電層 3 及び第 2 導電層 4 と同様とされる。さらに、図 9 のプリント配線板 11 の第 1 前処理表面 22 及び第 1 及び改質層 24 は、図 1 のプリント配線板 1 の前処理表面 6 及び改質層 7 と同様とされる。図 9 のプリント配線板 11 の第 2 前処理表面 23 及び第 2 改質層 25 は、第 1 基材層 15、接着剤 14 及び第 2 基材層 18 に跨って形成されていることを除いて、図 1 のプリント配線板 1 の前処理表面 6 及び改質層 7 と同様とされる。このため、これらの構成要素について、重複する説明は省略する。

[0168] <第 1 ビアホール>

第 1 ビアホール 20 は、第 1 改質層 24 の内周面と第 1 導電層 16 の接続孔内の端面（接続孔の内周面）とに接するよう積層される第 1 下地導体層 26 と、この第 1 下地導体層 26 の内周面、接続孔の中に露出する第 2 導電層 17 の一方側の表面、及び第 1 導電層 16 の一方側の表面のうち接続孔に隣

接する領域に跨って積層される第1主導体層27とを有する。

[0169] 図9のプリント配線板11の第1下地導体層26及び第1主導体層27の構成は、積層される領域を除いて、図1のプリント配線板1の下地導体層8及び主導体層9と同様とすることができる。従って、これらの構成について重複する説明は省略する。

[0170] <第2ビアホール>

上記ビアホール21は、第2改質層25の内周面と、第1導電層16の接続孔内の端面（接続孔の内周面）と、第3導電層19の接続孔内の端面とに接するよう積層される第2下地導体層28と、この第2下地導体層28の内周面、第1導電層16の一方側の表面のうち接続孔に隣接する領域、第3導電層19の他方側の表面のうち接続孔に隣接する領域に跨って積層される第2主導体層29とを有する。

[0171] 図9のプリント配線板11の第2下地導体層28及び第1第2主導体層29の構成は、積層される領域を除いて、図1のプリント配線板1の下地導体層8及び主導体層9と同様とすることができる。このため、これらの構成について重複する説明は省略する。

[0172] [プリント配線板の製造方法]

当該プリント配線板11の製造方法は、第1基板12及び第2基板13を準備する工程（基板準備工程）と、第1基板12及び第2基板13に接続孔を形成する工程（接続孔形成工程）と、第1基板12及び第2基板13を接着剤14により積層する工程（基板積層工程）と、第1前処理表面22及び第2前処理表面23を形成する工程（前処理表面形成工程）と、接続孔の内周面に接するよう親水性有機官能基を有する第1改質層及び第2改質層を形成する工程（改質層形成工程）と、改質層7の内周面に接するよう第1下地導体層26及び第2下地導体層28を積層する工程（下地導体層積層工程）と、第1基板12の一方側の面及び第2基板13の他方側の面に接続孔に隣接する領域が開口するめっき用マスクMを形成する工程（マスク形成工程）と、めっき用マスクMの開口内の第1下地導体層26、第2下地導体層28

、第1導電層16、第2導電層17及び第3導電層19に第1主導体層27又は第2主導体層29を選択的に積層する工程（主導体層積層工程）と、上記めっき用マスクMを除去する工程（マスク除去工程）とを有する。

[0173] <基板準備工程>

基板準備工程では、第1導電層16及び第2導電層17がパターンニングされた第1基板12及び第3導電層19がパターンニングされた第2基板13を準備する。このような第1基板12及び第2基板13は公知であるので、その形成方法についての説明は省略する。

[0174] <接続孔形成工程>

接続孔形成工程では、図10Aに示すように、第1基板12及び第2基板13に接続孔を形成する。この接続孔の形成方法としては、図2Bの接続孔の形成方法と同様とすることができる。

[0175] <基板積層工程>

基板積層工程では、図10Bに示すように、第1基板12及び第2基板13を接着剤14により積層する。ここで、接着剤14は、第2基板13の接続孔を塞がないように積層される。このために、先の接続孔形成工程において、第1基板12の他方側の面又は第2基板13の一方側の面に接着剤14を積層し、接着剤14を積層した第1基板12又は第2基板に接着剤14の層を貫通する接続孔を形成してもよい。

[0176] <前処理表面形成工程>

前処理表面形成工程では、図10Cに示すように、第1基材層15の接続孔の内周面に第1前処理表面22を形成すると共に、第1基材層15、接着剤14及び第2基材層18の接続孔の内周面に第2前処理表面23を形成する。この第1前処理表面22及び第2前処理表面23の形成方法としては、図2Cの前処理表面6の形成方法と同様とすることができる。

[0177] <改質層形成工程>

改質層形成工程では、図10Dに示すように、第1前処理表面22及び第2前処理表面23に接するよう、第1改質層24及び第2改質層25を形成

する。この第1改質層24及び第2改質層25の形成方法としては、図2Dの改質層7の形成方法と同様とすることができる。

[0178] <下地導体層積層工程>

下地導体層積層工程では、図10Eに示すように、第1前処理表面22及び第2前処理表面23、並びに第1導電層16の接続孔の内周面及び第3導電層19の接続孔の内周面に、第1下地導体層26及び第2下地導体層28を積層する。この第1下地導体層26及び第2下地導体層28の形成方法としては、図2Eの下地導体層8の積層方法と同様とすることができる。

[0179] <マスク形成工程>

マスク形成工程では、図10Fに示すように、第1基板12の一方側の面及び第2基板13の他方側の面に接続孔に隣接する領域が開口し、第1導電層16及び第3導電層19を部分的に露出するめっき用マスクMを形成する。

[0180] めっき用マスクMとしては、例えばフォトリソグラフィ技術によりパターンニングできる公知のレジスト膜を用いることができる。このようなフォトリソグラフィ技術を用いるめっき用マスクMの形成方法は、公知であるため詳細な説明を省略する。

[0181] <主導体層積層工程>

主導体層積層工程では、第1下地導体層26及び第2下地導体層28並びにめっき用マスクMから露出する第1導電層16及び第3導電層19を被着体として、電気めっきにより金属を積層することで、図9に示す当該プリント配線板11の第1ビアホール20及び第2ビアホール21を形成する。この主導体層積層工程における電気めっきとしては、図1のプリント配線板1の主導体層9を積層するための電気めっきと同様とすることができる。

[0182] <マスク除去工程>

マスク除去工程では、めっき用マスクMを除去することにより、当該プリント配線板11を図9に示す状態にする。このめっき用マスクMの除去方法としては、めっき用マスクMの材質に応じて適宜選択される剥離液を用いる

方法が挙げられる。めっき用マスクMの除去に用いることができる剥離液としては、広く市販されているものを利用できるため、詳細な説明は省略する。

[0183] [その他の実施形態]

今回開示された実施の形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記実施形態の構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

[0184] 例として、本発明のプリント配線板は、改質層を省略できる。このため、本発明のプリント配線板の製造方法において、改質層形成工程は省略することができる。

[0185] また、本発明のプリント配線板は、接続孔における基材層の内周面の全体に前処理表面が形成されることを必要としない。つまり、接続孔における基材層の内周面の一部に前処理表面を部分的に形成してもよい。

[0186] また、本発明のプリント配線板において、ビアホールは、下地導体層を形成することなく、銀ペースト、半田ペースト等で形成した単層構造のものであってもよい。

[0187] 本発明のプリント配線板の各構成要素の名称に冠する例えば第1、第2、第3等の番号は、各構成要素を区別するために便宜的に付されているものである。従って、各実施形態の構成要素に付された番号は、適宜読み替えることができる。

[0188] 本発明のプリント配線板の製造方法において、製造しようとするプリント配線板の構成にかかわらず、上記第一乃至第五実施形態のように、ビアホールを形成した後に主導体層が積層された導電層をパターニングして回路パターンを形成してもよく、上記第六実施形態のように、パターニングされた導電層に選択的に主導体層を積層することにより導電層間を接続するビアホールを形成してもよい。

実施例

[0189] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0190] 本発明の効果を確認するために、本発明のプリント配線板のビアホールと同じ積層構造を試作して、前処理表面及び改質層を形成する効果を評価した。具体的には、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）を主成分とする基材フィルムの表面に、複数のプラズマガスによって表面処理をして異なる前処理表面を形成したサンプルを得た。さらにこの前処理表面を形成した基材フィルム及び表面処理をしていない基材フィルムの表面にカップリング剤を塗布（改質処理）して改質層を積層したサンプルを得た。加えて、これらのサンプルの表面にそれぞれ無電解銅めっきにより下地導体層を形成したサンプルを得た。また、前処理表面を形成した基材フィルムに改質処理を行うことなく、前処理表面に無電解銅めっきにより下地導体層を形成し、この下地導体層の表面にさらに電気銅めっきにより厚さ $15\ \mu\text{m}$ の主導体層を形成したサンプルを得た。なお、基材フィルムは、酸素原子又は窒素原子を実質的に含有しないものを使用した。

[0191] 上記プラズマガスとしては、酸素、水蒸気、アルゴン、アンモニア又は窒素を使用した。また、改質層を形成するためのカップリング剤としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（シランカップリング剤）を使用した。

[0192] これらのサンプルの前処理表面又は表面処理をしていない表面の酸素含有率、表面の窒素含有率、表面の純水との接触角、導電層の表面抵抗及び剥離強度を測定した。表1には、前処理表面の酸素含有率及び窒素含有率と、表面処理での純水接触角低減効果の評価結果と、表面処理での表面抵抗低減効果の評価結果と、改質層の形成による表面抵抗低減効果の評価結果と、剥離強度の評価結果とを示す。

[0193] 「酸素含有率」及び「窒素含有率」は、X線光電子分光法により、X線源をアルミニウム金属のKアルファ線、ビーム径を $50\ \mu\text{m}$ 、分析表面に対するX線入射角度を 45° として測定した値である。なお、表中の「 <0.0

5 %」は、含有率が測定装置の検出限界である 0.05 %よりも低く、測定できなかったことを意味している。

[0194] 「純水との接触角」は、JIS-R-3257 (1999) の静滴法に準拠して測定した。

[0195] 「表面処理での純水接触角低減効果」とは、未処理の基材フィルム表面の純水との接触角に対する前処理表面の純水との接触角の低減率が 1 %未満を「D」、上記低減率が 1 %以上 10 %未満を「C」、上記低減率が 10 %以上 20 %未満を「B」、上記低減率が 20 %以上を「A」とした。未処理時の純水表面接触角は 100°であった。

[0196] 「表面抵抗」は、JIS-C-2139 (2008) に準拠して測定した。

[0197] 「表面処理での表面抵抗低減効果」とは、未処理の基材フィルム表面に形成した下地導体層に対する前処理表面に形成した下地導体層の表面抵抗の低減率が 1 %未満を「D」、上記低減率が 1 %以上 10 %未満を「C」、上記低減率が 10 %以上 20 %未満を「B」、上記低減率が 20 %以上を「A」とした。抵抗値は、無電解銅めっき表面の 10 mm離れた 2 点間の抵抗値を測定した。

[0198] 「改質処理での表面抵抗低減効果」とは、前処理表面に形成した下地導体層に対する改質層に形成した下地導体層の表面抵抗の低減率が 10 %未満を「B」、上記低減率が 10 %以上を「A」とした。

[0199] 「導電層の剥離強度」とは、JIS-K-6854-2 (1999) 「接着剤－はく離接着強さ試験方法－2 部：180 度はく離」に準拠し、主導体層を形成したサンプルの基材フィルムの裏面に接着剤によってガラスエポキシ樹脂製の補強板を接着し、下地導体層及び主導体層の積層体をたわみ性被着材として測定し、0.1 N/cm 未満を「D」、0.1 N/cm 以上 1.0 N/cm 未満を「C」、1.0 N/cm 以上 3.0 N/cm 未満を「B」、3.0 N/cm 以上を「A」とした。なお、表 1 において「－」は、そのサンプルについては測定を行っていないことを意味する。

[0200] [表1]

プラズマガス	前処理表面の酸素含有率 (atomic%)	前処理表面の窒素含有率 (atomic%)	表面処理での純水接触角低減効果	表面処理での表面抵抗低減効果	改質処理での表面抵抗低減効果	導電層剥離強度
O ₂	0.07	<0.05	D	D	A	D
	0.40	<0.05	C	C	A	C
	1.80	<0.05	B	B	A	B
	6.00	<0.05	A	A	A	B
H ₂ O	0.10	<0.05	D	D	A	D
	0.20	<0.05	C	C	A	C
	1.20	<0.05	B	B	A	C
	5.50	0.50	A	A	A	B
Ar	0.16	<0.05	D	D	A	D
	0.30	<0.05	C	C	A	C
	1.70	<0.05	B	B	A	B
	5.20	0.90	A	A	A	B
NH ₃	<0.05	0.08	D	D	A	D
	<0.05	0.20	C	C	A	C
	<0.05	1.20	B	B	A	A
	<0.05	5.50	A	A	A	A
N ₂	<0.05	0.15	D	D	A	D
	<0.05	0.30	C	C	A	C
	<0.05	1.10	B	B	A	B
	0.20	5.80	A	A	A	A

[0201] この試験結果から、酸素原子又は窒素原子の含有率が0.2 atomic %以上の前処理表面を形成することにより、純水との接触角が十分低減され、その上に形成する導電層の表面抵抗を十分に低減でき、かつ導電層の剥離強度を向上できることが確認された。

[0202] また、改質処理での表面抵抗低減効果は、表面処理の種類及び程度にかかわらず良好であった。ただし、表には記載していないが、表面処理を行わず改質処理のみを行った場合には、表面抵抗の低減率が10%未満となった。このように、改質処理は、前処理表面と組み合わせることにより密着性を向上させる効果が大きくなる。

産業上の利用可能性

[0203] 本発明に係るプリント配線板は、高周波信号を伝送する集積度の高い配線板として特に好適に使用される。

符号の説明

[0204] 1, 1a, 1b, 1c, 1d, 11 プリント配線板

- 2, 2 d 基材層
- 3 第1導電層
- 4, 4 b 第2導電層
- 5, 5 a, 5 b, 5 c ビアホール
- 6, 6 d 前処理表面
- 7 改質層
- 8, 8 a, 8 b, 8 c 下地導体層
- 9, 9 a, 9 b, 9 c 主導体層
- 10 補強材
- 12 第1基板
- 13 第2基板
- 14 接着剤
- 15 第1基材層
- 16 第1導電層
- 17 第2導電層
- 18 第2基材層
- 19 第3導電層
- 20 第1ビアホール
- 21 第2ビアホール
- 22 第1前処理表面
- 23 第2前処理表面
- 24 第1改質層
- 25 第2改質層
- 26 第1下地導体層
- 27 第1主導体層
- 28 第2下地導体層
- 29 第2主導体層
- M めっき用マスク

請求の範囲

- [請求項1] フッ素樹脂を主成分とする基材層と、この基材層の一方の面に積層される第1導電層と、上記基材層の他方の面に積層される第2導電層と、
- 上記基材層と上記第1導電層及び第2導電層の少なくとも一方とを厚さ方向に貫通する接続孔に沿って形成され、上記第1導電層及び第2導電層を電氣的に接続するビアホールと
- を備えるプリント配線板であって、
- 上記接続孔における上記基材層の内周面の少なくとも一部に、酸素原子又は窒素原子の含有率が0.2 atomic %以上の前処理表面を有するプリント配線板。
- [請求項2] 上記接続孔における基材層の内周面のうち少なくとも上記前処理表面の形成領域に、親水性有機官能基を有する改質層をさらに備える請求項1に記載のプリント配線板。
- [請求項3] 上記ビアホールが、上記接続孔の内周面に接する下地導体層と、この下地導体層の内周面に接する主導体層とを有する請求項1又は請求項2に記載のプリント配線板。
- [請求項4] 上記前処理表面の純水との接触角が90°以下である請求項1、請求項2又は請求項3に記載のプリント配線板。
- [請求項5] 上記ビアホールと基材層との間の剥離強度が1.0 N/cm以上である請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のプリント配線板。
- [請求項6] フッ素樹脂を主成分とする基材層と、この基材層の一方の面に積層される第1導電層と、上記基材層の他方の面に積層される第2導電層と、上記第1導電層及び第2導電層を電氣的に接続するビアホールとを備えるプリント配線板の製造方法であって、
- 上記基材層と上記第1導電層及び第2導電層の少なくとも一方とを貫通する接続孔を形成する工程と、
- 上記接続孔における上記基材層の内周面の少なくとも一部に、酸素

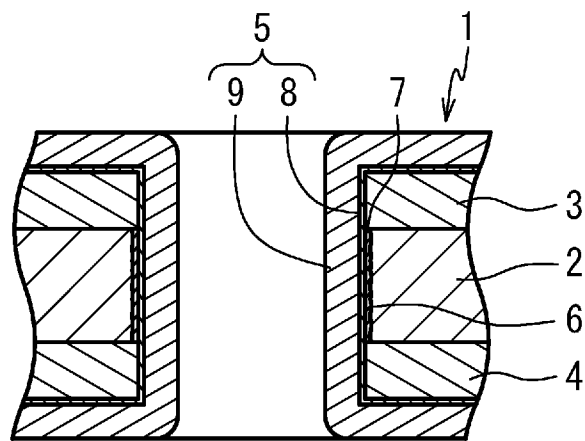
原子又は窒素原子の含有率が0.2 atomic %以上の前処理表面を形成する工程と、

上記接続孔の内周面に下地導体層及び主導体層を積層して上記ビアホールを形成する工程と

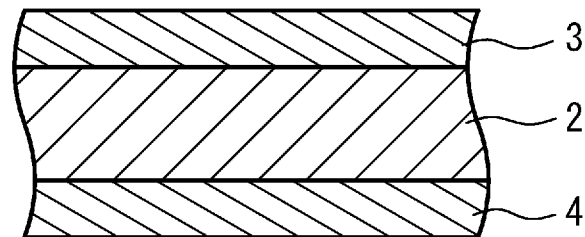
を備えるプリント配線板の製造方法。

[請求項7] 上記下地導体層が導電性材料の付着又は銅の無電解めっきにより形成される請求項6に記載のプリント配線板の製造方法。

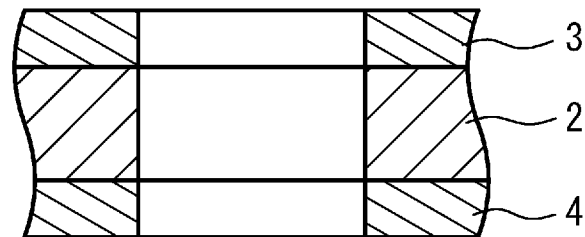
[図1]



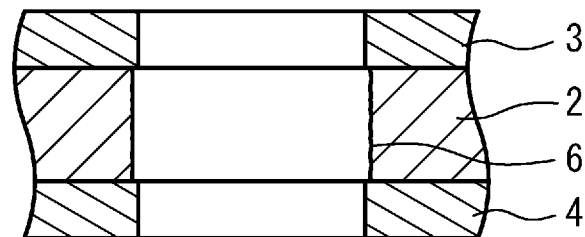
[図2A]



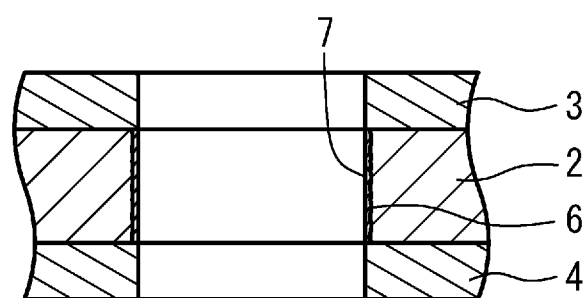
[図2B]



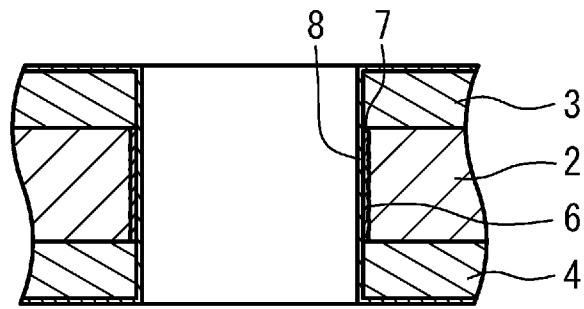
[図2C]



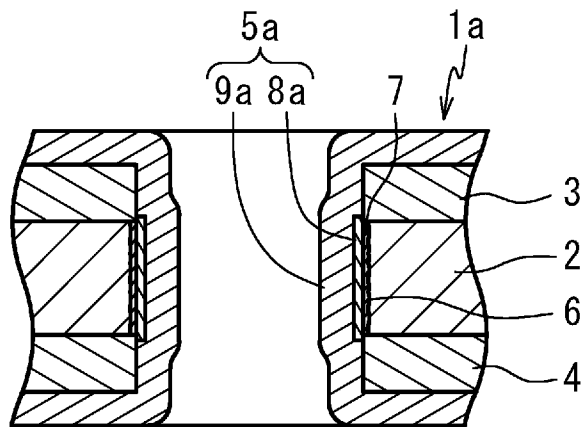
[図2D]



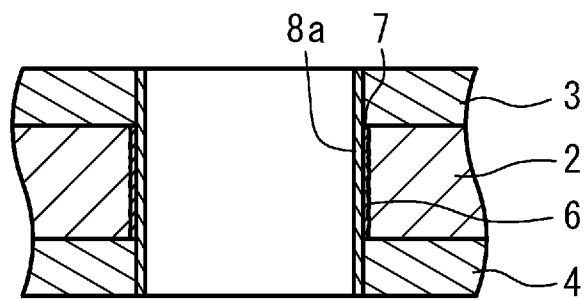
[図2E]



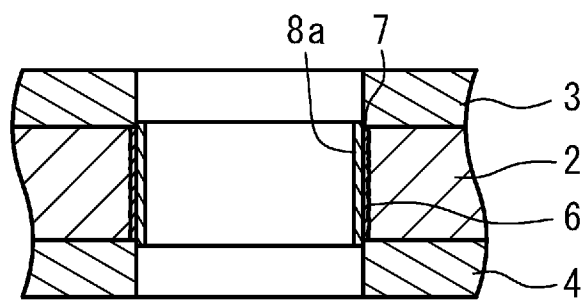
[図3]



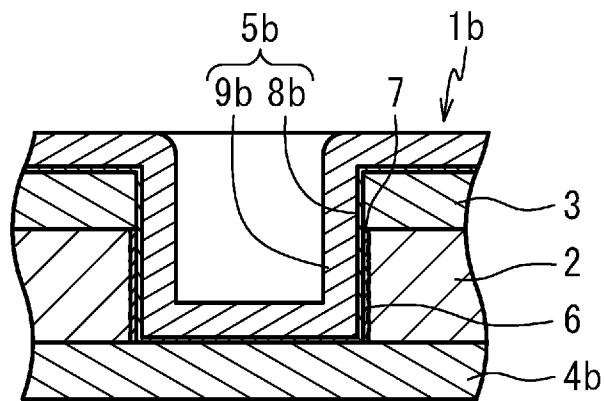
[図4A]



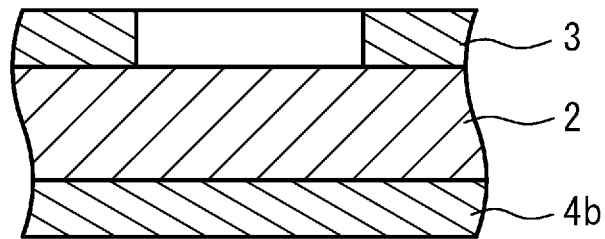
[図4B]



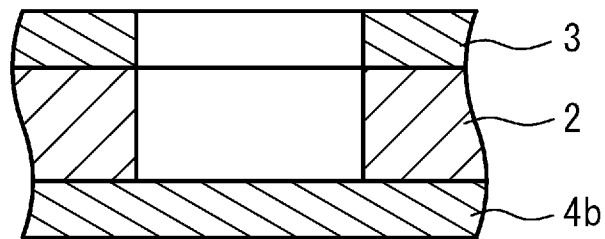
[図5]



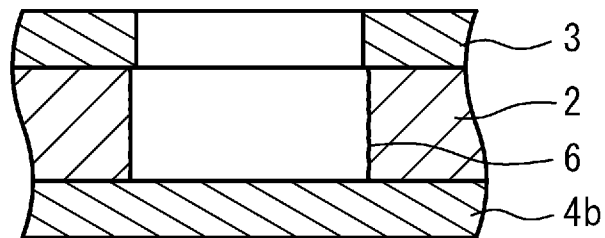
[図6A]



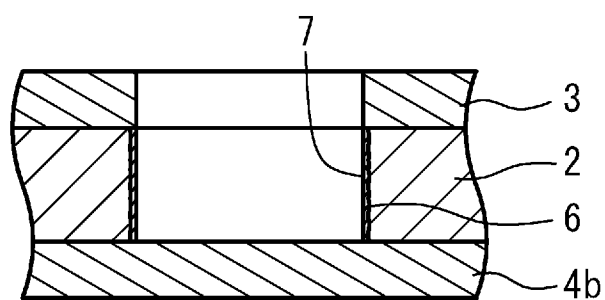
[図6B]



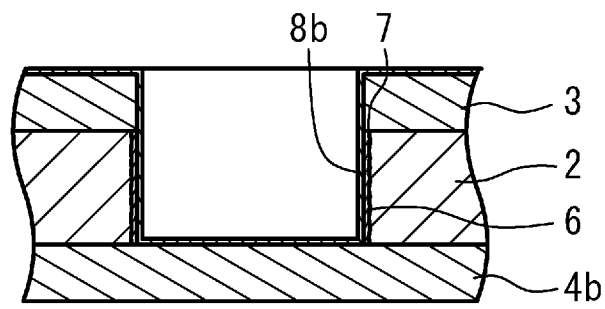
[図6C]



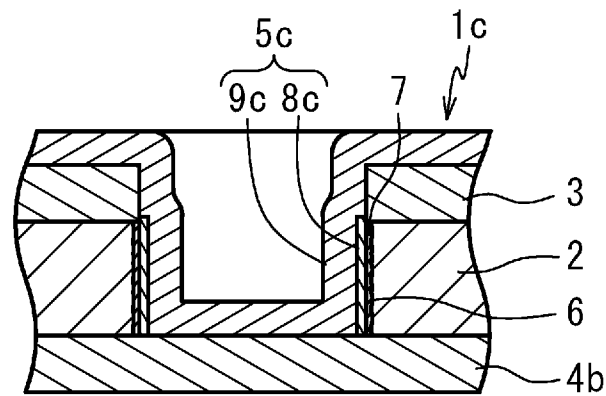
[図6D]



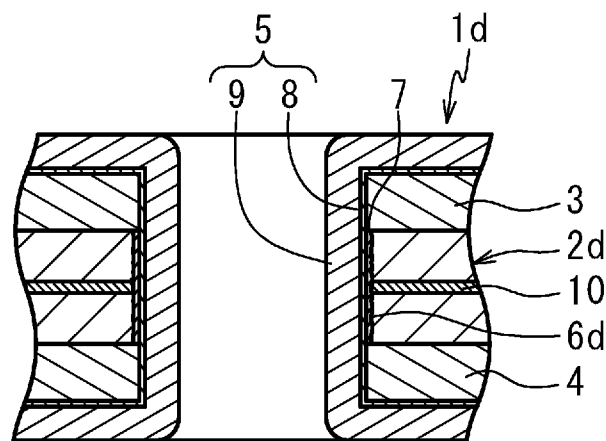
[図6E]



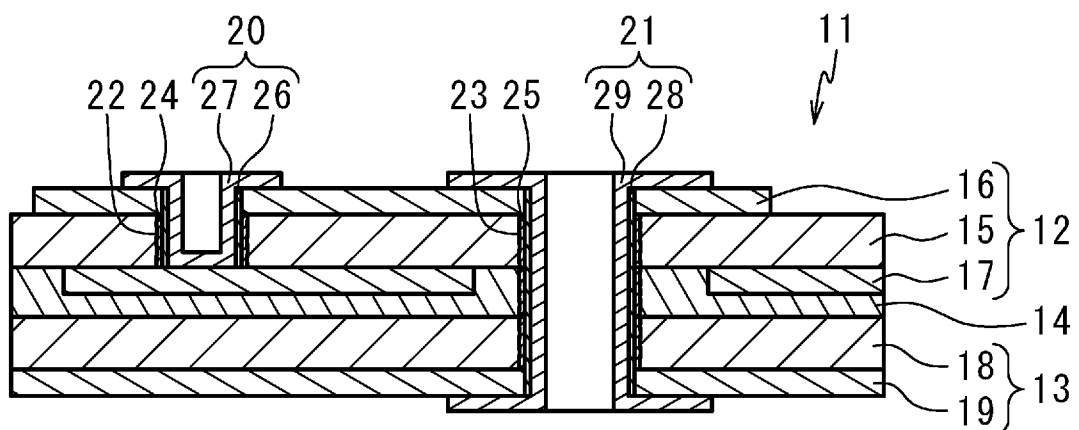
[図7]



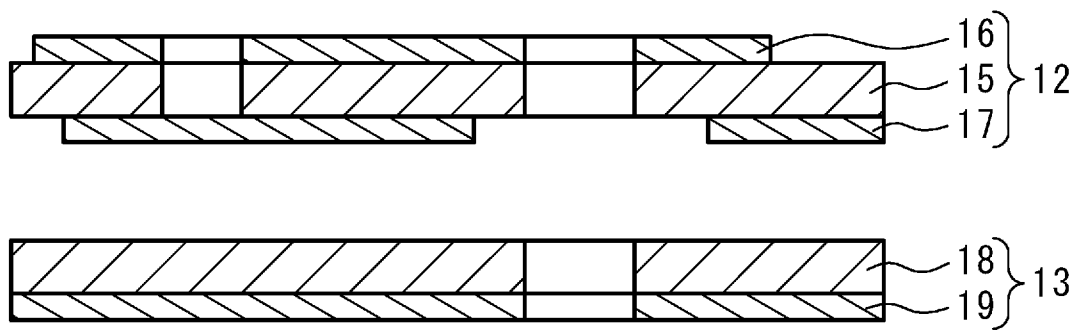
[図8]



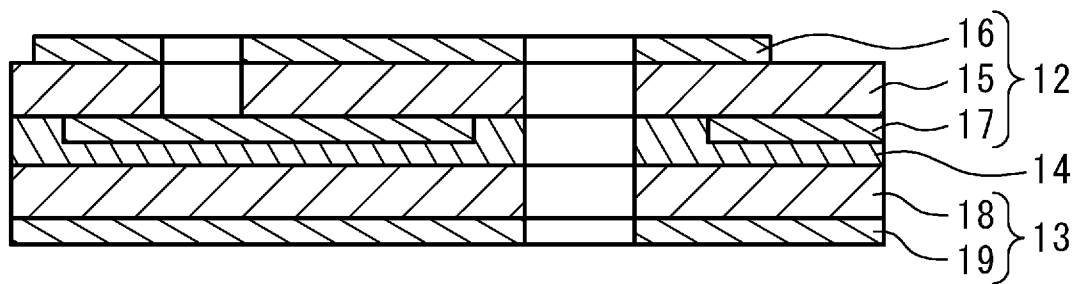
[図9]



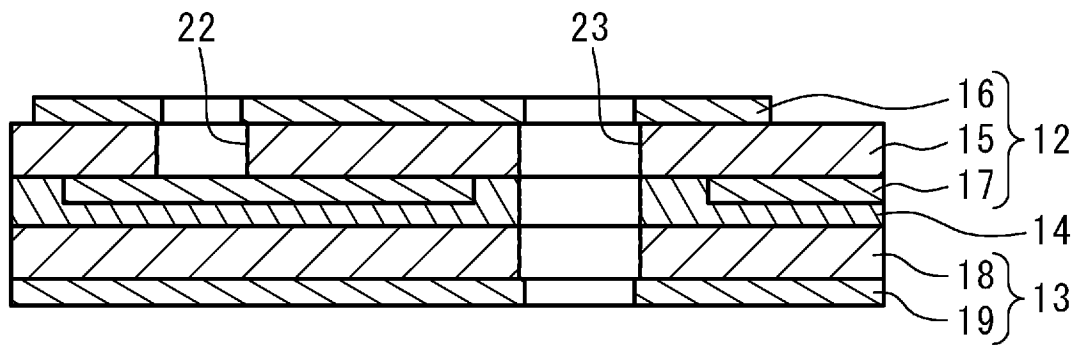
[図10A]



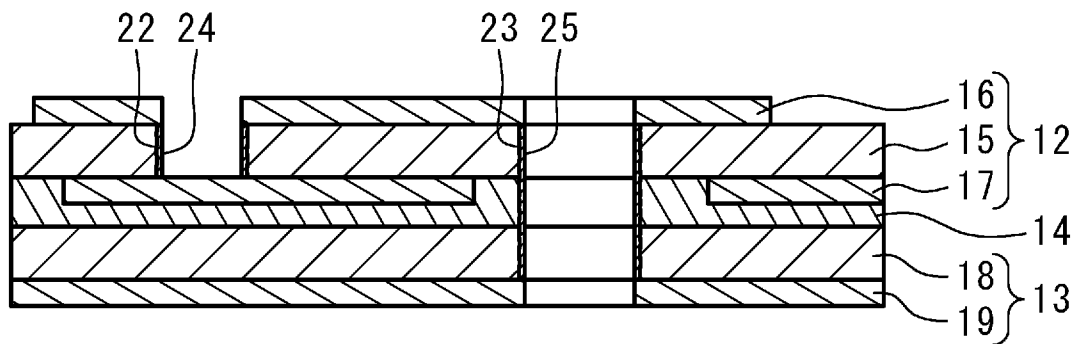
[図10B]



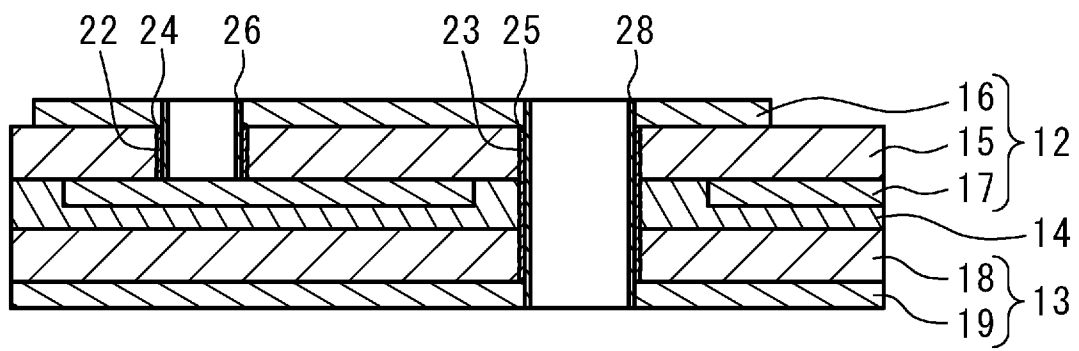
[図10C]



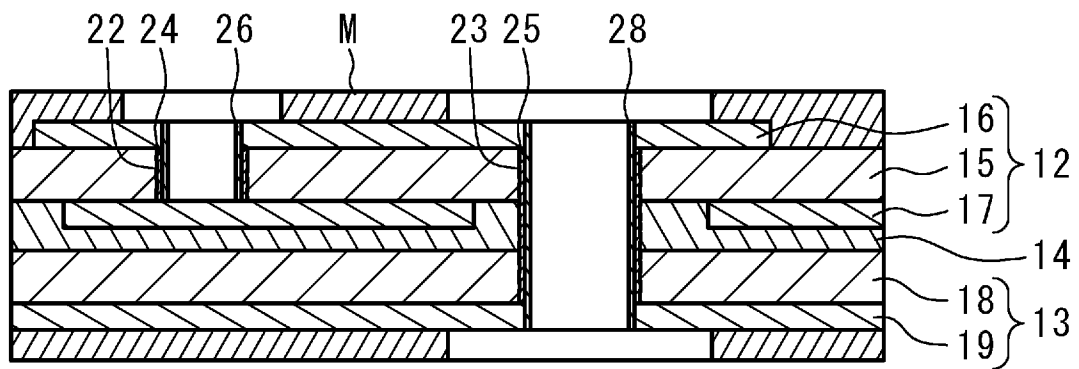
[図10D]



[図10E]



[図10F]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K3/42(2006.01)i, H05K3/38(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)

H05K3/42, H05K3/38

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 Y	JP 4-30594 A (Fujitsu Ltd.), 03 February 1992 (03.02.1992), claim 1; page 2, upper left column, lines 7 to 11; page 2, lower left column, lines 16 to 19 (Family: none)	1, 4-5 2-3, 6-7
Y	JP 2000-68642 A (Fujitsu Ltd.), 03 March 2000 (03.03.2000), claim 1 (Family: none)	2-3, 6-7
Y	JP 2000-313963 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 14 November 2000 (14.11.2000), claims 1, 2 (Family: none)	2-3, 6-7

☐ 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
27 July 2015 (27.07.15)

Date of mailing of the international search report
04 August 2015 (04.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

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. H05K3/42(2006.01)i, H05K3/38(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. H05K3/42, H05K3/38

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 Y	JP 4 - 30594 A（富士通株式会社） 1992.02.03, 請求項 1, 第 2 頁左上欄第 7～11 行, 第 2 頁左下欄第 16～19 行（ファミリーなし）	1, 4-5 2-3, 6-7
Y	JP 2000 - 68642 A（富士通株式会社） 2000.03.03, 請求項 1（ファミリーなし）	2-3, 6-7
Y	JP 2000 - 313963 A（住友金属工業株式会社） 2000.11.14, 請求項 1, 2（ファミリーなし）	2-3, 6-7

☐ 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 7 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 8 . 2 0 1 5

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）

井上 信

3 S

3 3 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 9 1