(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
2022年2月17日(17.02.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/034871 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
B32B 15/08 (2006.01) *H05K 3/46* (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/029458

(22) 国際出願日： 2021年8月7日(07.08.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

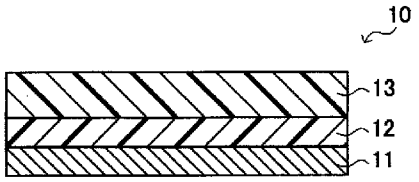
(30) 優先権データ：
特願 2020-136712 2020年8月13日(13.08.2020) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP). ＭＧＣエレクトロテクノ株式会社(**MGC ELECTROTECHNO CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小松 晃樹 (**KOMATSU Kouki**); 〒9921128 山形県米沢市八幡原３丁目４４６番３号 米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内 Yamagata (JP). 喜多村 慎也(**KITAMURA Shinya**); 〒9921128 山形県米沢市八幡原３丁目４４６番３号 米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内 Yamagata (JP). 杉本 憲明(**SUGIMOTO Noriaki**); 〒9921128 山形県米沢市八幡原３丁目４４６番３号 米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内 Yamagata (JP). 松山 洋介(**MATSUYAMA Yousuke**); 〒9921128 山形県米沢市八幡原３丁目４４６番３号 米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内 Yamagata (JP). 信國 豪志(**NOBUKUNI Takeshi**); 〒9921128 山形県米沢市八幡原３丁目４４６番３号 米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内 Yamagata (JP).

(54) **Title:** COPPER FOIL WITH RESIN LAYER AND LAMINATE USING SAME

(54) 発明の名称： 樹脂層付き銅箔、及び、これを用いた積層体



(57) **Abstract:** [Problem] To provide a copper foil with a resin layer capable of improving smear removal and capable of suppressing overhang. [Solution] The copper foil with a resin layer 10 has a copper foil 11, a first resin layer 12 laminated on the copper foil 11, and a second resin layer 13 laminated on the first resin layer 12. The first resin layer 12 is composed of a first resin composition that includes a thermosetting resin (A1) and does not include an inorganic filler or a first resin composition that includes a thermosetting resin (A1) and an inorganic filler (B1), in which the content of the inorganic filler (B1) is 15 vol% or less. The second resin layer 13 is composed of a second resin composition that includes a thermosetting resin (A2) and an inorganic filler (B2), in which the content of the inorganic filler (B2) is from 15 vol% to 35 vol%.

(57) 要約：【課題】スミア除去性を高くすることができ、かつ、オーバーハングを抑制することができる樹脂層付き銅箔、及び、これを用いた積層体を提供する。【解決手段】樹脂層付き銅箔１０は、銅箔１１と、銅箔１１の上に積層された第１の樹脂層１２と、第１の樹脂層１２の上に積層された第２の樹脂層１３とを有する。第１の樹脂層１２は、熱硬化性樹脂（Ａ１）を含み、かつ、無機充填材を含まない第１の樹脂組成物、又は、熱硬化性樹脂（Ａ１）及び無機充填材（Ｂ１）を含み、無機充填材（Ｂ１）の含有量が１５体積％以下である第１の樹脂組成物からなる。第２の樹脂層１３は、熱硬化性樹脂（Ａ２）及び無機充填材（Ｂ２）を含み、無機充填材（Ｂ２）の含有量が１５体積％以上３５体積％以下である第２の樹脂組成物からなる。

WO 2022/034871 A1

［続葉有］

(74) 代理人：藤 木　博，外 (**FUJIKI Hiroshi** et al.)；〒9800022 宮城県仙台市青葉区五橋１－４－２４ ライオンズビル五橋８階 Miyagi (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 樹脂層付き銅箔、及び、これを用いた積層体

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂層付き銅箔、及び、これを用いた積層体に関する。詳しくは、本発明は、プリント配線板又は半導体素子搭載用基板用途に有用な樹脂層付き銅箔、及び、これを用いた積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピューター等に広く用いられるプリント配線板又は半導体素子搭載用基板においては、高密度化、高集積化、軽薄化が進展している。これに伴い、プリント配線板又は半導体素子搭載用基板の製造方法としては、回路形成された導体層と絶縁層（層間絶縁層）を交互に積み上げていくビルドアップ方式が広く用いられており、配線パターンの形成には、微細なパターンを形成することができるセミアディティブ工法が多く用いられている。

[0003] このようなプリント配線板に用いられる絶縁層としては、樹脂組成物層を複層化したものが知られている（例えば、特許文献１参照）。特許文献１は、複層化した各層のエッチング量を調整することにより、レーザー加工の際に各層のビアホールで段差が発生し、ビアホール形状がいびつになってしまうことを解決するものである。このように、従来から、ビアホールについて良好な加工形状を得るための開発が進められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１７－５０５６１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、例えば、コンフォーマルレーザー加工によりビアホールを形成する場合と、ダイレクトレーザー加工によりビアホールを形成する場合

とでは、求められる特性が異なっており、両方の加工方法において良好な加工形状を得ることができる材料の開発が求められていた。例えば、コンフォーマルレーザー加工の場合には、スミア除去性が高いことが求められ、ダイレクトレーザー加工の場合には、オーバーハング等を抑制することが求められている。特許文献１は、これらを解決するものではなく、本願発明とは具体的な構成も異なっている。

[0006] 本発明は、このような問題に基づきなされたものであり、スミア除去性を高くすることができ、かつ、オーバーハングを抑制することができる樹脂層付き銅箔、及び、これを用いた積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、銅箔と、銅箔の上に積層された第１の樹脂層と、第１の樹脂層の上に積層された第２の樹脂層とを有する樹脂層付き銅箔において、第１の樹脂層及び第２の樹脂層における無機充填材の割合を調整することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下の通りである。

［１］

銅箔と、前記銅箔の上に積層された第１の樹脂層と、前記第１の樹脂層の上に積層された第２の樹脂層とを有する樹脂層付き銅箔であって、

前記第１の樹脂層は、熱硬化性樹脂（Ａ１）を含み、かつ、無機充填材を含まない第１の樹脂組成物、又は、熱硬化性樹脂（Ａ１）及び無機充填材（Ｂ１）を含み、前記無機充填材（Ｂ１）の含有量が１５体積％以下である第１の樹脂組成物からなり

前記第２の樹脂層は、熱硬化性樹脂（Ａ２）及び無機充填材（Ｂ２）を含み、前記無機充填材（Ｂ２）の含有量が１５体積％以上３５体積％以下である第２の樹脂組成物からなる

ことを特徴とする樹脂層付き銅箔。

［２］

前記第１の樹脂組成物と前記第２の樹脂組成物との合計に対する前記無機

充填材（Ｂ１）と前記無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量は、２．５体積％以上３３．３体積％以下である、［１］に記載の樹脂層付き銅箔。

［３］

前記第１の樹脂層の厚みは１μｍ以上５μｍ以下である、［１］に記載の樹脂層付き銅箔。

［４］

前記第２の樹脂層の厚みは１μｍ以上１０μｍ以下である、［１］に記載の樹脂層付き銅箔。

［５］

前記熱硬化性樹脂（Ａ１）は、ポリイミド樹脂、液晶ポリエステル、エポキシ化合物、シアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール化合物、ポリフェニレンエーテル化合物、ベンゾオキサジン化合物、有機基変性シリコーン化合物、及び、重合可能な不飽和基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含有する、［１］に記載の樹脂層付き銅箔。

［６］

前記熱硬化性樹脂（Ａ２）は、エポキシ化合物、シアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール化合物、ポリフェニレンエーテル化合物、ベンゾオキサジン化合物、有機基変性シリコーン化合物、及び、重合可能な不飽和基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含有する、［１］に記載の樹脂層付き銅箔。

［７］

前記無機充填材（Ｂ１）及び前記無機充填材（Ｂ２）は水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、シリカ、モリブデン化合物、アルミナ、窒化アルミニウム、ガラス、タルク、チタン化合物、酸化ジルコニウムから選択される少なくとも１種を含有する、［１］に記載の樹脂層付き銅箔。

［８］

導体層と、［１］に記載の樹脂層付き銅箔を用いて形成されたビルドアップ層を有する積層体。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、ビアホールの形成において、クラックの発生を抑えつつスミア除去性を高くすることができると共に、オーバーハングを抑制することができる。よって、コンフォーマルレーザー加工においても、ダイレクトレーザー加工においても、良好な加工形状を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施の形態に係る樹脂層付き銅箔の構成を表す模式図である。

[図2]本発明の一実施の形態に係る積層体の一例を示す模式図である。

[図3]本発明の一実施の形態に係る多層コアレス基板の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。本明細書において、積層体は、各層が互いに接着したものであるが、その各層は、必要に応じて、互いに剥離可能なものであってもよい。

[0012] 本実施形態において、「樹脂固形分」とは、特に断りのない限り、第１の樹脂層１２又は第２の樹脂層１３における、溶剤及び無機充填材を除いた成分をいい、「樹脂固形分１００質量部」とは、第１の樹脂層１２又は第２の樹脂層１３における、溶剤及び無機充填材を除いた成分の合計が１００質量部であることをいう。

[0013] ［樹脂層付き銅箔］

図１は、本発明の一実施の形態に係る樹脂層付き銅箔１０の構成を表すものである。この樹脂層付き銅箔１０は、銅箔１１と、銅箔１１の上に積層された第１の樹脂層１２と、第１の樹脂層１２の上に積層された第２の樹脂層１３とを備えている。

[0014] この樹脂層付き銅箔１０は、例えば、回路パターン（導体層）上に設けら

れる絶縁層を形成するための材料として有用であり、例えば、電子機器、通信機器及びパーソナルコンピューター等の製造に用いられるプリント配線板又は半導体素子搭載用基板の絶縁層の形成材料として用いることができる。例えば、プリント配線板等を作製する場合、樹脂層付き銅箔１０を、回路パターンなどの導体層が形成された基板上に、第２の樹脂層１３と導体層とが接するように配置し、その後、加熱押圧（プレス）して第１樹脂層１２及び第２の樹脂層１３を硬化させることで、導体層上に絶縁層を形成する。

[0015] 第２の樹脂層１３は、プレス処理時に流動性を有する樹脂を含む層であって、回路パターンの導体層などの凹凸部が埋め込まれる層である。第１の樹脂層１２は、第２の樹脂層１３に埋め込まれた導体層と銅箔１１と間の絶縁性を保つために、積層体形成時などのプレス処理後においても、銅箔１１と第２の樹脂層１３との間の距離を維持する層である。第２の樹脂層１３は、埋設層として機能するため、構成する成分及び物性の少なくともいずれかが第１の樹脂層１２と異なることが好ましい。特に限定されるものではないが、例えば、第１の樹脂層１２と第２の樹脂層１３とが異なる態様としては、第１の樹脂層１２にポリイミド樹脂、第２の樹脂層１３にエポキシ化合物を用いるなど、樹脂種などが異なることにより成分が異なる場合や、各層に含まれる成分の配合比、又は、硬化状態（例えば、各層の塗工条件を変更することで、第１の樹脂層１２を完全に硬化させ、第２の樹脂層１３を半硬化状態にするなど）によって物性が異なる場合、並びに、これらを複合した場合などが挙げられる。

[0016] ［銅箔］

銅箔１１は、通常のプリント配線板に用いられるものであればどのようなものでもよく、例えば、電解銅箔、圧延銅箔及び銅合金フィルムが挙げられる。銅箔１１には、例えば、マット処理、コロナ処理、ニッケル処理及びコバルト処理等の公知の表面処理が施されていてもよい。本実施形態における銅箔１１としては、市販品を用いることができ、例えば、ＪＸ金属（株）製の「ＧＨＹ５」（商品名、１２μｍ厚銅箔）及び「ＪＸＵＴ－Ｉ」（商品名

、１．５μｍ厚銅箔）、三井金属鉱業（株）製の「ＭＴ－ＦＬ」（商品名、３μｍ厚銅箔）、「３ＥＣ－ＶＬＰ」（商品名、１２μｍ厚銅箔）、「３ＥＣ－ＩＩＩ」（商品名、１２μｍ厚銅箔）及び「３ＥＣ－Ｍ２Ｓ－ＶＬＰ」（商品名、１２μｍ厚銅箔）、並びに、古河電気工業（株）製の銅箔「ＧＴＳ－ＭＰ」（商品名、１２μｍ厚銅箔）を挙げることができる。

[0017] 銅箔面の算術平均粗さ（Ｒａ）は、銅箔１１と第１の樹脂層１２との密着強度を向上させ、長期間使用における剥離を防ぐことができる点から、通常０．０５μｍ～２μｍであることが好ましく、０．０８μｍ～１．７μｍの範囲であることがさらに好ましく、より優れた密着性を得ることができる点から、０．２μｍ～１．６μｍの範囲であることが特に好ましい。なお、算術平均粗さは、市販の形状測定顕微鏡（レーザー顕微鏡、例えば、キーエンス株式会社製、「ＶＫ－１０００」（商品名））を用いて測定できる。

[0018] 銅箔１１の厚さは、特に限定されないが、表面の粗化処理を考慮すると、１μｍ～１８μｍの範囲が好ましく、薄型のプリント配線板及び半導体素子搭載用基板を好適に得ることができることから、２μｍ～１５μｍの範囲であることがより好ましい。

[0019] ［第１の樹脂層］

第１の樹脂層１２は、熱硬化性樹脂（Ａ１）を含み、かつ、無機充填材を含まない第１の樹脂組成物、又は、熱硬化性樹脂（Ａ１）及び無機充填材（Ｂ１）を含み、無機充填材（Ｂ１）の含有量が１５体積％以下である第１の樹脂組成物により構成されている。すなわち、第１の樹脂層１２は、無機充填材を含まないか、又は、含んでいても含有量が１５体積％以下のものである。無機充填材を添加すると加工性は向上するが、含有量が１５体積％を超えると、第２の樹脂層１３との関係により良好な加工形状を得ることが難しくなるからである。また、第１の樹脂組成物は、無機充填材を含まないか、又は、含んでいても含有量が５体積％未満であればより好ましい。上記配合とすることで銅箔密着性や配線形成性を向上させることができる。また、ダイレクトレーザーによる穴加工において、オーバーハングの発生を抑制する

ことができる。なお、無機充填材（Ｂ１）の含有量というのは、第１の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ１）の含有量（無機充填材（Ｂ１）／第１の樹脂組成物×１００）である。

[0020] 第１の樹脂層１２の厚みは、特に限定されるものではないが、薄膜化の観点から５μｍ以下であることが好ましく、絶縁性の確保も考慮すると１μｍ以上であることが好ましい。第１の樹脂層１２は、半硬化状態（Ｂ－Ｓｔａｇｅ）であってもよいし、完全硬化状態（Ｃ－Ｓｔａｇｅ）であってもよい。第１の樹脂層１２は、例えば、第１の樹脂組成物を用いて、塗布等の公知の手段により形成することができる。第１の樹脂組成物は、必要に応じて、後述する他の添加剤を含んでいてもよい。

[0021] ＜熱硬化性樹脂（Ａ１）＞

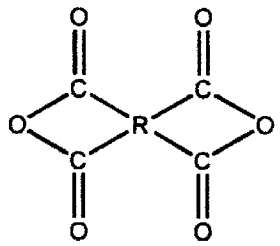
熱硬化性樹脂（Ａ１）は特に限定されるものではないが、例えば、ポリイミド樹脂、液晶ポリエステル、エポキシ化合物、シアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール化合物、ポリフェニレンエーテル化合物、ベンゾオキサジン化合物、有機基変性シリコーン化合物、及び、重合可能な不飽和基を有する化合物が挙げられる。熱硬化性樹脂（Ａ１）は、これらの１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。中でも、ポリイミド樹脂及び液晶ポリエステルの少なくとも１種を含むようにすれば、厚み減少率を低くすることができるので好ましい。また、ポリイミド樹脂又は液晶ポリエステルに加えて、エポキシ化合物及びフェノール化合物を含むようにすれば、優れたピール強度及び第２の樹脂層１３との密着性を得ることができるので好ましく、これらと共に、マレイミド化合物を含むようにすればより好ましい。

[0022] －ポリイミド樹脂－

ポリイミド樹脂としては、市販の製品を適宜選定して用いることができ、例えば、特開２００５－１５６２９号公報に記載の製造方法によって合成される溶媒可溶性ポリイミド樹脂を用いることもできる。具体的には、溶媒可溶性ポリイミド樹脂は、下記式（１）で表される脂肪族テトラカルボン酸二

無水物、下記式（２）で表される脂肪族テトラカルボン酸、及び当該脂肪族テトラカルボン酸の誘導体から選ばれる１種以上と、ジアミン化合物の１種以上とを、３級アミン化合物存在下に溶媒中にて重縮合させることで得ることができる。

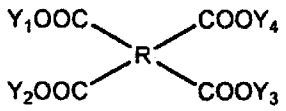
[0023] [化1]



(1)

（式中、Ｒは炭素数４～１６の４価の脂肪族炭化水素基である。）

[0024] [化2]



(2)

（式中、Ｒは炭素数４～１６の４価の脂肪族炭化水素基であり、Y_1～Y_4は独立して水素又は炭素数１～８の炭化水素基である。）

[0025] 前記製造方法においては、脂肪族テトラカルボン酸類とジアミン化合物との略等モル量を３級アミン化合物存在下に溶媒中にて加熱し、重縮合することができる。また、脂肪族テトラカルボン酸類とジアミン化合物との反応モル比は、どちらか一方に対してもう一方が９５～１０５モル％の範囲であることが好ましい。

[0026] 一般的なポリイミド樹脂の製造では、テトラカルボン酸類としてテトラカルボン酸二無水物を使用するのが普通であるが、前記製造方法では、脂肪族テトラカルボン酸二無水物のほかに、その脂肪族テトラカルボン酸や脂肪族テトラカルボン酸とアルコールとのエステル類を使って実用的なポリイミド樹脂を製造することができる。脂肪族テトラカルボン酸をそのまま使用できると、生産設備やコストの面で有利である。

また、式（１）で表される脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例

えば、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。

さらに、式（２）で表される脂肪族テトラカルボン酸、及びその誘導体としては、例えば、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸、１，２，４，５－シクロペンタンテトラカルボン酸、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸、ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸など、及びそれらのアルコールエステル類を挙げることができる。これらは１種類単独かあるいは２種類以上を混合して使用することができる。これらのうち、好ましいのは１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸が挙げられる。

[0027] 前記製造方法では、溶媒可溶性を損なわない範囲で、他のテトラカルボン酸及びその誘導体を混合して用いることができる。例えば、ピロメリット酸、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エーテル、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、２，２’，３，３’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、４，４－（ｐ－フェニレンジオキシ）ジフタル酸、４，４－（ｍ－フェニレンジオキシ）ジフタル酸、エチレンテトラカルボン酸、３－カルボキシメチル－１，２，４－シクロペンタントリカルボン酸

、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタンなど、及びそれらの誘導体を挙げることができる。これらの他のテトラカルボン酸成分の割合は全テトラカルボン酸成分中５０モル％未満であることが好ましい。

[0028] 前記ジアミン化合物は、６～２８の炭素原子を含む芳香族ジアミン化合物、又は２～２８の炭素原子を含む脂肪族ジアミン化合物が好ましい。ジアミン化合物としては、例えば、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジトリフルオロメチルビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレンなどの芳香族ジアミン化合物、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリエチレングリコールビス（３－アミノプロピル）エーテル、ポリプロピレングリコールビス（３－アミノプロピル）エーテル、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、３（４），８（９）－ビス（アミノメチル）－トリシクロ［５．２．１．０２，６］デカン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナ

ンジアミン、シロキサンジアミン類などの脂肪族ジアミン化合物を挙げることができる。これらは１種類単独かあるいは２種類以上を混合して使用することができる。これらのジアミン化合物のうち、芳香族ジアミン化合物では４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジトリフルオロメチルビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパンが好ましく、脂肪族ジアミン化合物では４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、３（４），８（９）－ビス（アミノメチル）－トリシクロ［５．２．１．０２，６］デカンが好ましい。

[0029] 前記製造方法では、用いる脂肪族テトラカルボン酸成分１モルに対して３級アミン化合物を０．００１～１．０モル使用することが好ましく、０．０１～０．２モル使用することがさらに好ましい。

[0030] 前記３級アミン化合物としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、トリエチレンジアミン、Ｎ－メチルピロリジン、Ｎ－エチルピロリジン、Ｎ－メチルピペリジン、Ｎ－エチルピペリジン、イミダゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリンなどを挙げることができる。これらの３級アミン化合物のうち、特に好ましいのはトリエチルアミンである。

[0031] 前記製造方法に用いられる溶媒としては、例えば、γ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ｐ－クロルフェノール、ｍ－クレゾール、２－クロル－４－ヒドロキシトルエンなどを挙げることができる。これらは１種

類単独かあるいは２種類以上を混合して使用することができる。これらのうち、γ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンが好ましく、γ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドがさらに好ましい。また、重合体が析出しない程度にポリイミド樹脂の貧溶媒を併用することもできる。貧溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼンなどを挙げることができる。

前記製造方法における溶媒の使用量は、脂肪族テトラカルボン酸成分及びジアミン成分の総重量が反応液全体の質量に対して１～５０質量％が好ましく、２０～４５重量％がさらに好ましい。

[0032] 脂肪族テトラカルボン酸成分とジアミン化合物成分との仕込み方法は特に限定されず、両成分を一括に仕込む方法、どちらか一方の成分を含む溶液中（完全に溶解していなくてもよい）にもう一方の成分を固体かあるいは溶液の状態で徐々に仕込む方法などを行なうことができる。特に、両成分を一括に仕込む方法は仕込み時間を短縮できることから生産性の面で有利である。

[0033] ３級アミン化合物は、その触媒効果を十分に発揮させるために、昇温して目標温度に到達するまでに仕込むのが好ましい。特に、溶媒、脂肪族テトラカルボン酸成分、及びジアミン化合物を仕込むのと同時に仕込むのが好ましい。

[0034] 前記溶媒の仕込み方法も特に限定されず、あらかじめ反応槽内へ仕込む方法、脂肪族テトラカルボン酸成分、あるいはジアミン化合物のどちらか一方、あるいはその両方が存在する反応槽内へ仕込む方法、脂肪族テトラカルボン酸成分、あるいはジアミン成分のどちらか一方をあらかじめ溶解させてから反応槽内へ仕込む方法などを、それら単独かあるいは組み合わせて行なうことができる。また、反応途中の状態、あるいは反応後に反応槽内にとどまった状態、あるいは反応後に反応槽から取り出した状態の溶媒可溶性ポリイミド樹脂溶液中に、上記したような溶媒を目的に応じて追加することができる。

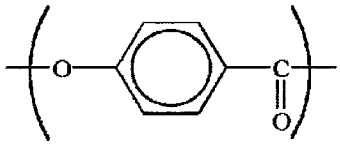
[0035] また、本実施形態に用いられるポリイミド樹脂としては、例えば、ブロック共重合ポリイミド樹脂を用いることができる。このようなブロック共重合体ポリイミド樹脂としては、例えば、国際公開ＷＯ２０１０－０７３９５２号公報に記載のブロック共重合体ポリイミド樹脂などを挙げることができる。具体的には、ブロック共重合ポリイミド樹脂は、第一の構造単位からなるイミドオリゴマーの末端に第二の構造単位からなるイミドオリゴマーが結合している構造Ａ、及び、第二の構造単位からなるイミドオリゴマーの末端に第一の構造単位からなるイミドオリゴマーが結合している構造Ｂ、が交互に繰り返される構造を有する共重合ポリイミド樹脂であれば、特に限定されない。なお、第二の構造単位は、第一の構造単位とは異なる。これらのブロック共重合ポリイミド樹脂は、極性溶媒中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させイミドオリゴマーとした後、更にテトラカルボン酸二無水物と別のジアミン、或いは、別のテトラカルボン酸二無水物とジアミンを加え、イミド化する逐次重合反応によって合成することができる。

[0036] 本実施形態において、第１の樹脂層１２にポリイミド樹脂を用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、耐熱性及び硬化性の点から、第１の樹脂層１２の樹脂固形分１００質量部に対して、１０～９０質量部の範囲が好ましく、３０～８０質量部の範囲が特に好適である。

[0037] －液晶ポリエステル－

液晶ポリエステルは、溶融時に液晶性を示す芳香族ポリエステルである。液晶ポリエステルとしては公知のものを適宜選定して用いることができる。公知の液晶ポリエステルとしては、例えば、特開２００１－１１２９６号公報に記載の芳香族ポリエステルなどを用いることができる。具体的には、下記構造単位（３）を９０モル％以上含む芳香族ポリエステルなどが挙げられる。

[0038] [化3]



(3)

[0039] 上述の構造単位（３）を含む芳香族ポリエステルとしては、例えば、入手性の観点から、実質的に構造単位（３）のホモポリマーであるポリオキシベンゾエートを用いることができる。当該芳香族ポリエステルの製造方法としては、公知の方法を採用することができる。なお、上述の構造単位（３）を含む芳香族ポリエステルは、通常の溶剤に対して難溶又は不溶であることが多く、また、難融又は不融であるため、液晶性を示さない。したがって、上述の構造単位（３）を含む芳香族ポリエステルは、粉末として用いるのが好ましい。該粉末は、芳香族ポリエステルの樹脂又は繊維を粉砕処理して得られ、粒径は第１の樹脂層１２の厚み以下とすることが好ましく、例えば、５μｍ以下とすることが好ましい。

[0040] 特に限定されるものではないが、液晶ポリエステルの分子量は、通常１０００～１０００００であり、好ましくは１００００～５００００である。

[0041] 液晶ポリエステルとしては、市販の製品を適宜選定して用いることができるが、例えば、住友化学工業（株）製「エコノールＥ１０１－Ｆ」などを用いることができる。本実施形態において、第１の樹脂層１２に液晶ポリエステルを用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、耐熱性及び硬化性の点から、第１の樹脂層１２の樹脂固形分１００質量部に対して、１０～９０質量部の範囲が好ましく、３０～８０質量部の範囲が特に好適である。

[0042] －エポキシ化合物－

エポキシ化合物としては、１分子中に１以上（好ましくは２～１２、より好ましくは２～６、さらに好ましくは２～４、一層好ましくは２又は３、より一層好ましくは２）のエポキシ基を有する化合物または樹脂であれば特に限定されず、従来公知の任意のエポキシ化合物が使用できる。エポキシ化合物のエポキシ当量は、接着性及び可撓性をより良好にする点から、２５０ｇ／ｅｑ～８５０ｇ／ｅｑが好ましく、より好ましくは２５０ｇ／ｅｑ～４５０ｇ／ｅｑである。エポキシ当量は、常法により測定することができる。

[0043] エポキシ化合物の具体例としては、例えば、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン４官能型エポ

キシ樹脂、キシレン型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、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Ａノボラック型エポキシ樹脂、３官能フェノール型エポキシ樹脂、４官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ブタジエン等の２重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコーン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物が挙げられる。これらの中でも、特にめっき銅付着性と難燃性の点から、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン４官能型エポキシ樹脂、キシレン型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂であることが好ましい。これらのエポキシ化合物は、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0044] 本実施形態において、第１の樹脂層１２にエポキシ化合物を用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、耐熱性及び硬化性の点から、第１の樹脂層１２の樹脂固形分１００質量部に対して、１～６０質量部の範囲が好ましく、１～３０質量部の範囲が特に好適である。

[0045] －シアン酸エステル化合物－

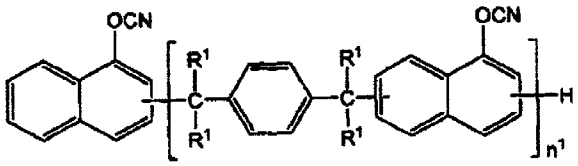
シアン酸エステル化合物は、耐薬品性、接着性等に優れた特性を有し、その優れた耐薬品性により、均一な粗化面を形成することが可能であるため、本実施形態における樹脂層の成分として好適に使用することができる。

[0046] シアン酸エステル化合物は、シアネート基（シアナト基）を分子内に１以上（好ましくは２～１２、より好ましくは２～６、さらに好ましくは２～４、一層好ましくは２又は３、より一層好ましくは２）含む化合物であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。シアン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、式（４）で表されるα－ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、式（５

）で表されるフェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、式（６）で表されるビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、トリスフェノールメタン型シアン酸エステル化合物、アダマンタン骨格型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールＭ型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールＡ型シアン酸エステル化合物、およびジアリルビスフェノールＡ型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも１種が挙げられる。これらの中でも、低吸水性をより一層向上させる観点から、式（４）で表されるα－ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、式（５）で表されるフェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、式（６）で表されるビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールＭ型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールＡ型シアン酸エステル化合物、およびジアリルビスフェノールＡ型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。これらのシアン酸エステル化合物は、公知の方法により調製してもよく、市販品を用いてもよい。

[0047] これらの中でも、式（４）で表されるα－ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、式（５）で表されるフェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、及び式（６）で表されるビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物が、難燃性に優れ、硬化性が高く、かつ硬化物の熱膨張係数が低いことから好ましい。

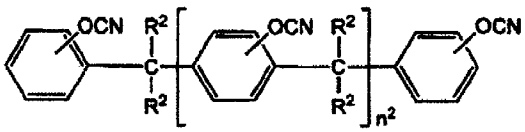
[0048] [化4]



(4)

[0049] 式（４）中、Ｒ１は水素原子又はメチル基を示し、ｎ１は１以上の整数を示す。ｎ１は１～５０の整数であることが好ましい。）

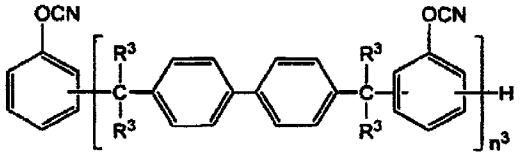
[0050] [化5]



(5)

[0051] 式（５）中、Ｒ^{2}は水素原子又はメチル基を示し、ｎ^{2}は１以上の整数を示す。ｎ^{2}は１～５０の整数であることが好ましい。

[0052] [化6]



(6)

[0053] 式（６）中、Ｒ^{3}は水素原子又はメチル基を示し、ｎ^{3}は１以上の整数を示す。ｎ^{3}は１～５０の整数であることが好ましい。

[0054] 本実施形態において、第１の樹脂層１２にシアン酸エステル化合物を用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、耐熱性や銅箔との密着性の点から、第１の樹脂層１２の樹脂固形分１００質量部に対して、１～６０質量部の範囲が好ましく、１～３０質量部の範囲が更に好ましい。

[0055] －マレイミド化合物－

マレイミド化合物は、絶縁性樹脂層の吸湿耐熱性を向上させることが可能であるため、本実施形態における樹脂層の成分として好適に使用することができる。マレイミド化合物としては、１分子中に１以上（好ましくは２～１２、より好ましくは２～６、さらに好ましくは２～４、一層好ましくは２または３、より一層好ましくは２）のマレイミド基を有する化合物であれば特に限定されず、従来公知の任意のマレイミド化合物が使用できる。

[0056] マレイミド化合物の具体例としては、例えば、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、２，２－ビス｛４－（４－マレイミドフェノキシ）－フェニル｝プロパン、ビス（３，５－ジメチル－４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（３－エチル－５－メチル－４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（３，５－ジエチル－４－マレイミドフェニル）メタン等のビスマレイミド

化合物；ポリフェニルメタンマレイミドが挙げられる。なお、これらマレイミド化合物のプレポリマー、もしくはマレイミド化合物とアミン化合物のプレポリマー等の形で配合することもできる。これらのマレイミド化合物は、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0057] これらの中でも、耐熱性の点から、ビスマレイミド化合物が好ましく、中でも２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパンやビス（３－エチル－５－メチル－４－マレイミドフェニル）メタンがより好ましい。

[0058] 本実施形態において、第１の樹脂層１２にマレイミド化合物を用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、耐熱性と銅箔との密着性の点から、第１の樹脂層１２の樹脂固形分１００質量部に対して、５～７５質量部の範囲が好ましく、５～４５質量部の範囲が更に好ましい。

[0059] －フェノール化合物－

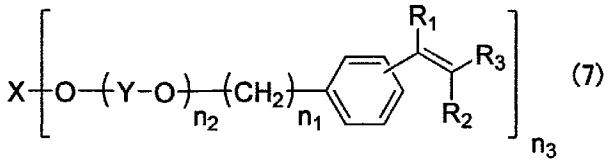
フェノール化合物としては、１分子中に１以上（好ましくは２～１２、より好ましくは２～６、さらに好ましくは２～４、一層好ましくは２または３、より一層好ましくは２）のフェノール性ヒドロキシ基を有するフェノール化合物であれば特に限定されず、従来公知の任意のフェノール化合物が使用できる。フェノール化合物の具体例としては、例えば、ビスフェノールＡ型フェノール樹脂、ビスフェノールＥ型フェノール樹脂、ビスフェノールＦ型フェノール樹脂、ビスフェノールＳ型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラックフェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノ

ール樹脂、リン含有フェノール樹脂、水酸基含有シリコーン樹脂類等が挙げられる。これらのフェノール化合物は、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0060] －ポリフェニレンエーテル化合物－

本実施形態に係るポリフェニレンエーテル化合物は、一般式（７）で表される化合物である。ポリフェニレンエーテル化合物を含有することにより、絶縁性、めっき密着性、及び、吸湿耐熱性を向上させることができる。本実施形態に用いられる一般式（７）で表されるポリフェニレンエーテル化合物は、数平均分子量が１０００以上７０００以下であることが好ましい。数平均分子量を７０００以下とすることで樹脂同士の相溶性をコントロールできる。また数平均分子量を１０００以上とすることで、ポリフェニレンエーテル樹脂本来の優れた絶縁性及び吸湿耐熱性が得られる。その中でも、より優れた相溶性、絶縁性、及び、吸湿耐熱性を得るためには、ポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量が１１００以上５０００以下であるとよい。より好ましくは、ポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量が４５００以下であるとよく、さらに好ましくは、ポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量が３０００以下である。数平均分子量は、定法に従ってゲル浸透クロマトグラフィーを使用して測定される。

[0061] [化7]



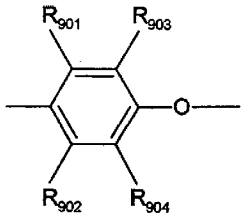
(7)

（一般式（７）において、Ｘはアリール基（芳香族基）を示し、－（Ｙ－Ｏ）n_2－はポリフェニレンエーテル部分を示し、R_1，R_2，R_3は、各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、n_2は１～１００の整数を示し、n_1は１～６の整数を示し、n_3は１～４の整数を示す。好ましくは、n_1は１以上４以下の整数であるとよく、さらに好ましくは、n_1は１又は２であるとよく、理想的にはn_1は１であるとよい。また、好

ましくは、n_3は１以上３以下の整数であるとよく、さらに好ましくは、n_3は１又は２であるとよく、理想的にはn_3は２であるとよい。）

[0062] 一般式（７）で表されるポリフェニレンエーテル化合物は、以下の一般式（８）で表される構成単位の重合体を含むことが好ましい。

[化8]

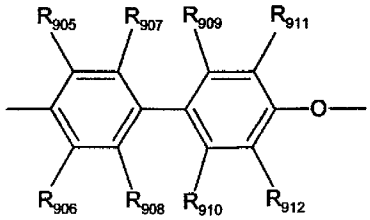


(8)

（一般式（８）中、R_{901}，R_{902}，R_{903}，R_{904}は、各々独立に炭素数６以下のアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、又は水素原子を表す。）

[0063] 前記重合体は、一般式（９）及び一般式（１０）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位をさらに含んでもよい。

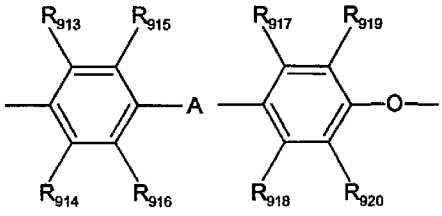
[化9]



(9)

（一般式（９）中、R_{905}，R_{906}，R_{907}，R_{911}，R_{912}は、各々独立に炭素数６以下のアルキル基又はフェニル基を表す。R_{908}，R_{909}，R_{910}は、各々独立に水素原子、炭素数６以下のアルキル基又はフェニル基を表す。）

[化10]



(10)

（一般式（１０）中、R_{913}，R_{914}，R_{915}，R_{916}，R_{917}，R_{918}，R_{919}，R_{920}は、各々独立に水素原子、炭素数６以下のアルキル基又はフェニル

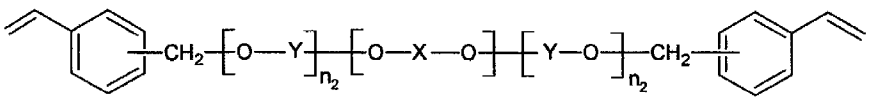
基を表す。－Ａ－は、炭素数２０以下の直鎖状、分岐状又は環状の２価の炭化水素基である。）

一般式（７）との関係でいうと、上記一般式（８）、（９）、（１０）は一般式（７）の－（Ｙ－Ｏ）－であることが好ましい。－（Ｙ－Ｏ）－はn_2の数（１～１００）の繰り返し単位を有する。

[0064] 一般式（７）のＸにおけるアリール基としては、芳香族炭化水素基を用いることができる。具体的には、ベンゼン環構造、ビフェニル構造、インデニル環構造、及びナフタレン環構造から選ばれた１種の環構造から、n_3個の水素原子を除いた基（例えば、フェニル基、ビフェニル基、インデニル基、及びナフチル基）を用いることができ、好ましくはビフェニル基を用いるとよい。ここで、アリール基は、上記のアリール基が酸素原子で結合されているジフェニルエーテル基等や、カルボニル基で結合されたベンゾフェノン基等、アルキレン基により結合された２，２－ジフェニルプロパン基等を含んでもよい。また、アリール基は、アルキル基（好適には炭素数１～６のアルキル基、特にメチル基）、アルケニル基、アルキニル基やハロゲン原子など、一般的な置換基によって置換されていてもよい。但し、前記「アリール基」は、酸素原子を介してポリフェニレンエーテル部分に置換されているので、一般的置換基の数の限界は、ポリフェニレンエーテル部分の数に依存する。

[0065] ポリフェニレンエーテル化合物としては、下記一般式（１１）の構造で表されるポリフェニレンエーテルを含むことが特に好ましい。

[化11]



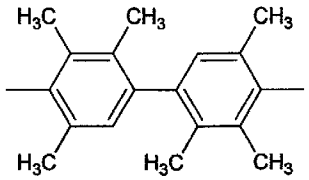
(11)

（一般式（１１）中、Ｘはアリール基（芳香族基）であり、－（Ｙ－Ｏ）n_2－は、それぞれ、ポリフェニレンエーテル部分を示し、n_2は、それぞれ、１～１００の整数を示す。）

－（Ｙ－Ｏ）n_2－及びn_2は、一般式（７）におけるものと同義である。n_2の異なる化合物を複数種含んでいてもよい。

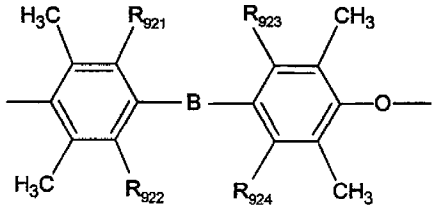
[0066] 一般式（７）及び一般式（１１）におけるＸは、一般式（１２）、一般式（１３）、又は一般式（１４）であることが好ましく、一般式（７）及び一般式（１１）における－（Ｙ－Ｏ）ｎ$_2$－は、一般式（１５）若しくは一般式（１６）が配列した構造であるか、又は一般式（１５）と一般式（１６）がランダムに配列した構造がより好ましい。

[化12]



(12)

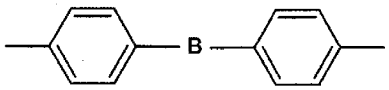
[化13]



(13)

（一般式（１３）中、Ｒ$_{921}$，Ｒ$_{922}$，Ｒ$_{923}$，Ｒ$_{924}$は、各々独立に水素原子又はメチル基を表す。－Ｂ－は、炭素数２０以下の直鎖状、分岐状又は環状の２価の炭化水素基である。）

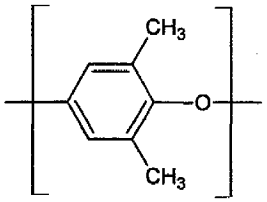
[化14]



(14)

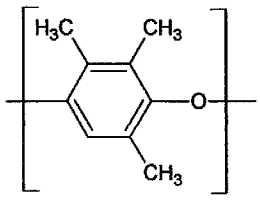
（一般式（１４）中、－Ｂ－は、炭素数２０以下の直鎖状、分岐状又は環状の２価の炭化水素基である。）

[化15]



(15)

[化16]



(16)

[0067] 一般式（１１）で表される構造を有する変性ポリフェニレンエーテルの製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、２官能フェノール化合物と１官能フェノール化合物を酸化カップリングさせて得られる２官能フェニレンエーテルオリゴマーの末端フェノール性水酸基をビニルベンジルエーテル化することで製造することができる。

また、このような変性ポリフェニレンエーテルは市販品を用いることができ、例えば、三菱ガス化学（株）製ＯＰＥ－２Ｓｔ１２００、ＯＰＥ－２Ｓｔ２２００を好適に使用することができる。

[0068] 本実施形態において、第１の樹脂層１２にポリフェニレンエーテル化合物を用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、第１の樹脂層１２の樹脂固形分１００質量部に対し、１質量部以上であることが好ましく、３質量部以上であることがより好ましい。また、前記含有量の上限値としては、２０質量部未満であることが好ましい。このような範囲とすることにより、効果的に、層間密着性、めっき密着性、及び、吸湿耐熱性を向上させることができる。第１の樹脂層１２は、ポリフェニレンエーテル化合物を、１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0069] －ベンゾオキサジン化合物－

ベンゾオキサジン化合物としては、１分子中に２個以上のジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物であれば、特に限定されず、一般に公知のものを用いることができる。ベンゾオキサジン化合物の具体例としては、例えば、ビスフェノールＡ型ベンゾオキサジンＢＡ－ＢＸＺ（小西化学製商品名）ビスフェノールＦ型ベンゾオキサジンＢＦ－ＢＸＺ（小西化学製商品名）、

ビスフェノールＳ型ベンゾオキサジンＢＳ－ＢＸＺ（小西化学製商品名）等が挙げられる。これらのベンゾオキサジン化合物は、１種を単独で又は２種以上混合して用いることができる。

[0070] －有機基変性シリコーン化合物－

有機基変性シリコーン化合物としては、特に限定されず、具体例としては、ジ（メチルアミノ）ポリジメチルシロキサン、ジ（エチルアミノ）ポリジメチルシロキサン、ジ（プロピルアミノ）ポリジメチルシロキサン、ジ（エポキシプロピル）ポリジメチルシロキサン、ジ（エポキシブチル）ポリジメチルシロキサンが挙げられる。これらの有機基変性シリコーン化合物は、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0071] －重合可能な不飽和基を有する化合物－

重合可能な不飽和基を有する化合物としては、特に限定されず、一般に公知のものを使用できる。重合可能な不飽和基を有する化合物の具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル等のビニル化合物；メチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の１価又は多価アルコールの（メタ）アクリレート類；ビスフェノールＡ型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＦ型エポキシ（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類；ベンゾシクロブテン樹脂等が挙げられる。これらの重合可能な不飽和基を有する化合物は、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0072] ＜無機充填材（Ｂ１）＞

無機充填材（Ｂ１）は、第１の樹脂層１２、すなわち第１の樹脂組成物に含まれる無機充填材を意味している。無機充填材（Ｂ１）としては、低熱膨

張率、成形性、充填性及び剛性の点から、球状フィラーを用いることができ、プリント配線板の絶縁層に用いられる球状のフィラーであれば特に限定されない。

[0073] 無機充填材（Ｂ１）としては、例えば、水酸化マグネシウム；酸化マグネシウム；天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ、中空シリカ等のシリカ；二硫化モリブデン、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物；アルミナ；窒化アルミニウム；ガラス；タルク；酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等のチタン化合物；酸化ジルコニウム等が挙げられる。これらは、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0074] 中でも、無機充填材（Ｂ１）としては、低熱膨張性の点から、シリカが好ましく、具体的には、球状溶融シリカが好ましい。市販されている球状溶融シリカとしては、（株）アドマテックス製のＳＣ２０５０－ＭＢ、ＳＣ２５００－ＳＱ、ＳＣ４５００－ＳＱ、ＳＯ－Ｃ２、ＳＯ－Ｃ１、Ｋ１８０ＳＱ－Ｃ１、ＣＩＫナノテック（株）製のＭ２７３、デンカ（株）製のＳＦＰ－１３０ＭＣ等が挙げられる。

[0075] 無機充填材（Ｂ１）の粒径は、特に限定されないが、第１の樹脂層１２の膜厚以下とすることが好ましく、例えば、５μｍ以下が好ましく、３μｍ以下がより好ましく、２μｍ以下が更に好ましく、１．０μｍ以下が更により好ましい。無機充填材（Ｂ１）の粒径は、ミー（Ｍｉｅ）散乱理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定することができる。測定サンプルは、無機充填材（Ｂ１）を超音波により水中に分散させたものを好ましく使用することができる。レーザー回折散乱式粒度分布測定装置としては、マイクロトラック・ベル株式会社製「ＭＴ３０００II」等を使用することができる。

[0076] また、無機充填材（Ｂ１）は、シランカップリング剤等で表面処理されていてもよい。シランカップリング剤としては、後述のシランカップリング剤を用いることができる。

[0077] ［第２の樹脂層］

第２の樹脂層１３は、熱硬化性樹脂（Ａ２）及び無機充填材（Ｂ２）を含み、無機充填材（Ｂ２）の含有量が１５体積％以上３５体積％以下である第２の樹脂組成物により構成されている。無機充填材（Ｂ２）の含有量がこれよりも多いと、柔軟性が低下してクラックが発生しやすくなり、逆に、無機充填材（Ｂ２）の含有量がこれよりも少ないと、スミア除去性が低くなるからである。なお、無機充填材（Ｂ２）の含有量というのは、第２の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ２）の含有量（無機充填材（Ｂ２）／第２の樹脂組成物×１００）である。

[0078] また、第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との合計に対する無機充填材（Ｂ１）と無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量（総無機充填材含有量）は、２．５体積％以上３３．３体積％以下であることが好ましい。この範囲内において、クラックの発生を抑制しつつスミア除去性を高くすることができるからである。

[0079] 第２の樹脂層１３の厚みは、特に限定されるものではないが、薄膜化の観点から１０μｍ以下であることが好ましく、絶縁性の確保も考慮すると１μｍ以上であることが好ましい。第２の樹脂層１３は、半硬化状態（Ｂ－Ｓｔａｇｅ）とすることが好ましい。第２の樹脂層１３は、例えば、第２の樹脂組成物を用いて、塗布等の公知の手段により形成することができる。第２の樹脂組成物は、必要に応じて、後述する他の添加剤を含んでいてもよい。

[0080] ＜熱硬化性樹脂（Ａ２）＞

熱硬化性樹脂（Ａ２）は特に限定されるものではないが、例えば、エポキシ化合物、シアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール化合物、ポリフェニレンエーテル化合物、ベンゾオキサジン化合物、有機基変性シリコーン化合物、及び、重合可能な不飽和基を有する化合物が挙げられる。これら化合物としては熱硬化性樹脂（Ａ１）で例示したものと同様のものを用いることができる。熱硬化性樹脂（Ａ２）は、これらの１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。中でも、エポキシ化合物及びフェノール化合物を含むようにすれば、優れたピール強度を得ることができるので

好ましく、エポキシ化合物及びフェノール化合物と共に、マレイミド化合物を更に含むことがより好ましい。

[0081] 本実施形態において、第２の樹脂層１３にエポキシ化合物を用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、耐熱性及び硬化性の点から、第２の樹脂層１３の樹脂固形分１００質量部に対して、１０～８０質量部の範囲が好ましく、３０～７０質量部の範囲が特に好適である。

[0082] 本実施形態において、第２の樹脂層１３にフェノール化合物を用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、耐熱性や銅箔との密着性の点から、第２の樹脂層１３の樹脂固形分１００質量部に対して、１０～８０質量部の範囲が好ましく、２０～６０質量部の範囲が更に好ましい。

[0083] 本実施形態において、第２の樹脂層１３にマレイミド化合物を用いる場合、その含有量は、特に限定されないが、耐熱性と銅箔との密着性の点から、第２の樹脂層１３の樹脂固形分１００質量部に対して、１０～８０質量部の範囲が好ましく、１０～５０質量部の範囲が更に好ましい。

[0084] ＜無機充填材（Ｂ２）＞

無機充填材（Ｂ２）は、第２の樹脂層１３、すなわち第２の樹脂組成物に含まれる無機充填材を意味している。無機充填材（Ｂ２）としては、低熱膨張率、成形性、充填性及び剛性の点から、球状フィラーを用いることができ、プリント配線板の絶縁層に用いられる球状のフィラーであれば特に限定されない。無機充填材（Ｂ２）としては、例えば、無機充填材（Ｂ１）において挙げたものを同様に用いることができ、中でも、シリカが好ましく、具体的には、球状溶融シリカが好ましい。無機充填材（Ｂ２）の粒径及び表面処理についても、無機充填材（Ｂ１）と同様である。

[0085] ［その他の成分］

上述のように本実施形態における第１の樹脂層１２及び第２の樹脂層１３には各々必要に応じて、他の成分を含めることができる。

[0086] その他の成分としては、例えば、吸湿耐熱性向上の目的で、シランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤としては、一般に無機物

の表面処理に使用されるシランカップリング剤であれば、特に限定されない。具体例としては、アミノシラン系シランカップリング剤（例えば、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン）、エポキシシラン系シランカップリング剤（例えば、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、アクリルシラン系シランカップリング剤（たとえは、γ－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルシラン系シランカップリング剤（例えば、γ－メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン）、カチオン性シラン系シランカップリング剤（例えば、Ｎ－β－（Ｎ－ビニルベンジルアミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩）、フェニルシラン系シランカップリング剤等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0087] 本実施形態において、シランカップリング剤の含有量は、特に限定されないが、吸湿耐熱性向上の点から、無機充填材（Ｂ１）又は無機充填材（Ｂ２）１００質量部に対して、０．０５～５質量部の範囲が好ましく、０．１～３質量部の範囲がより好ましい。なお、２種以上のシランカップリング剤を併用する場合には、これらの合計量が前記範囲を満たすことが好ましい。

[0088] その他の成分としては、例えば、製造性向上等の目的として、湿潤分散剤を含有してもよい。湿潤分散剤としては、一般に塗料等に使用される湿潤分散剤であれば、特に限定されない。具体例としては、ビックケミー・ジャパン（株）製のＤｉｓｐｅｒｂｙｋ（登録商標）－１１０、同－１１１、同－１１８、同－１８０、同－１６１、ＢＹＫ（登録商標）－Ｗ９９６、同－Ｗ９０１０、同－Ｗ９０３等が挙げられる。これらの湿潤分散剤は、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0089] 本実施形態において、湿潤分散剤の含有量は、特に限定されないが、製造性向上の点から、無機充填材（Ｂ１）又は無機充填材（Ｂ２）１００質量部に対して、０．１～５質量部の範囲が好ましく、０．５～３質量部の範囲がより好ましい。なお、２種以上の湿潤分散剤を併用する場合には、これらの

合計量が前記範囲を満たすことが好ましい。

[0090] その他の成分としては、例えば、硬化速度の調整等の目的から、硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤としては、特に限定されないが、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属を含む有機金属塩類（例えば、ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オレイン酸錫、ジブチル錫マレート、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、オクチル酸ニッケル、オクチル酸マンガン、アセチルアセトン鉄）、これら有機金属塩をフェノール、ビスフェノールなどの水酸基含有化合物に溶解してなるもの、有機錫化合物（例えば、塩化錫、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどの無機金属塩；ジオクチル錫オキサイド、その他のアルキル錫、アルキル錫オキサイド）、イミダゾール類及びその誘導体（例えば、２－エチル－４－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、２，４，５－トリフェニルイミダゾール）、第３級アミン（例えば、トリエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルトルイジン、２－Ｎ－エチルアニリノエタノール、トリ－ｎ－ブチルアミン、ピリジン、キノリン、Ｎ－メチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルブタンジアミン、Ｎ－メチルピペリジンなど）、有機過酸化物（例えば、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ジ－パーフタレート）、アゾ化合物（例えば、アゾビスニトリル）、フェノール類（例えば、フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール）が挙げられる。これらの硬化促進剤は、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0091] 本実施形態において、硬化促進剤の含有量は、特に限定されないが、高いガラス転移温度を得る点から、第１の樹脂層１２又は第２の樹脂層１３の樹脂固形分１００質量部に対して、０．００１～５質量部の範囲が好ましく、０．０１～３質量部の範囲がより好ましい。なお、２種以上の硬化促進剤を併用する場合には、これらの合計量が前記範囲を満たすことが好ましい。

[0092] その他の成分としては、例えば、その他の種々の高分子化合物及び／又は難燃性化合物等を含有してもよい。高分子化合物及び難燃性化合物としては、一般に使用されるものであれば、特に限定されない。

[0093] 高分子化合物としては、熱硬化性樹脂（Ａ１）又は熱硬化性樹脂（Ｂ１）以外であって、各種の熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂並びにそのオリゴマー、エラストマー類等が挙げられる。具体的には、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリスチレン、ポリオレフィン、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、ポリウレタン、ポリプロピレン、（メタ）アクリルオリゴマー、（メタ）アクリルポリマー及びシリコーン樹脂等が挙げられる。相溶性の点から、アクリロニトリルブタジエンゴム若しくはスチレン－ブタジエンゴムが好ましい。

[0094] 難燃性化合物の具体例としては、無機充填材（Ｂ１）又は無機充填材（Ｂ２）以外であって、リン含有化合物（例えば、リン酸エステル、リン酸メラミン、リン含有エポキシ樹脂）、窒素含有化合物（例えば、メラミン、ベンゾグアナミン）、オキサジン環含有化合物、シリコーン系化合物等が挙げられる。これらの高分子化合物及び／又は難燃性化合物は、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0095] 第１の樹脂層１２及び第２の樹脂層１３には、種々の目的により、その他、各種の添加剤を含有してもよい。添加剤の具体例としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤及び光沢剤が挙げられる。これらの添加剤は、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0096] ［樹脂層付き銅箔の製造方法］

本実施形態の樹脂層付き銅箔１０を製造する方法は、特に限定されない。製造方法としては、例えば、まず、第１の樹脂組成物を有機溶剤に溶解又は分散させた溶液（ワニス）を、銅箔１１の表面に塗布し、加熱及び／又は減圧下で乾燥し、溶媒を除去して第１の樹脂組成物を固化させて、第１の樹脂

層１２を形成する。上述のように、第１の樹脂層１２は半硬化状態のみならず完全に硬化した状態であってもよい。その後、第１の樹脂層１２の上に、第２の樹脂組成物を有機溶剤に溶解又は分散させた溶液（ワニス）を塗布し、加熱及び／又は減圧下で乾燥し、溶媒を除去して第２の樹脂組成物を固化させて、第２の樹脂層１３を形成する。この際、第２の樹脂層１３はＢ－ｓｔａｇｅ（半硬化状態）とすることが好ましい。また、第２の樹脂層１３の上には、プラスチックフィルムなどの保護層を設けてもよい。当該保護層は、後述の積層体作製時に適宜除去される。

[0097] 乾燥条件は、特に限定されないが、第１の樹脂層１２又は第２の樹脂層１３を１００質量部に対して、有機溶剤が通常１０質量部以下、好ましくは５質量部以下となるように乾燥させる。乾燥を達成する条件は、ワニス中の有機溶剤量によっても異なるが、例えば、ワニス１００質量部に対して、３０～６０質量部の有機溶剤を含むワニスの場合、５０℃～２００℃の加熱条件下で３～１０分間程度乾燥させればよい。

[0098] 有機溶剤としては、各成分を各々好適に溶解又は分散させることができ、かつ、第１の樹脂層１２又は第２の樹脂層１３の効果を奏する限り、特に限定されない。有機溶剤の具体例としては、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール及びプロパノール）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン）、アミド類（例えば、ジメチルアセトアミド及びジメチルホルムアミド）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン及びキシレン）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、又は、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。これらの有機溶剤は、１種又は２種以上を適宜混合して使用することができる。

[0099] 塗布する方法についても特に限定されるものではないが、例えば、バーコーター塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、リバースグラビア塗布、マイクログラビア塗布、マイクロリバースグラビアコーター塗布、ダイコーター塗布、ディップ塗布、スピンコート塗布、スプレー塗布などが公知の塗布法を用いることができる。

[0100] ［積層体及びその製造方法］

本実施形態の樹脂層付き銅箔１０を用いた積層体（以下、単に「本実施形態の積層体」と称することがある。）は、例えば、プリント配線板又は半導体素子搭載用基板のビルドアップ材料用途、コアレス基板の作製用途に用いることができる。

本実施形態の積層体は、例えば、導体層と、樹脂層付き銅箔１０を用いて形成された絶縁層と、を交互に積層されたビルドアップ層を有する積層体として構成することができる。ここで、「樹脂層付き銅箔１０を用いて形成された絶縁層」とは、例えば、導体層が形成された基板上に、樹脂層付き銅箔１０の第２の樹脂層１３が接するように積層して構成することができる。また、絶縁層を３つ以上の樹脂層付き銅箔１０を用いて形成する場合には、必要に応じて銅箔１１を除去し、第１の樹脂層１２及び第２の樹脂層１３を積層して、絶縁層を形成することができる。また、前記導体層は、樹脂層付き銅箔１０の銅箔１１がその役割を担ってもよいし、銅張積層板の銅箔など他の導体（銅箔等）を別に積層して導体層を形成してもよい。図２は本実施形態の積層体２０の一例を示すものである。この積層体２０は、導体層２１が形成された基板２２の上に、１つの樹脂層付き銅箔１０を第２の樹脂層１３が接するように積層したものであり、第１の樹脂層１２と第２の樹脂層１３により絶縁層２３が形成されている。

[0101] 本実施形態の積層体がビルドアップ層を有する場合、例えば、当該ビルドアップ層は、複数の導体層と絶縁層とを有し、導体層が、各絶縁層の間、及び、ビルドアップ層の最外層の表面に配置される構成とすることができる。この際、絶縁層の数は特に限定はないが、例えば、３層又は４層とすることできる。

また、本実施形態の積層体を用いて、コアレス基板を作製することができる。前記コアレス基板としては、例えば、２層以上のコアレス基板が挙げられ、例えば、３層コアレス基板が挙げられる。コアレス基板の構成については後述する。

[0102] ［プリント配線板］

本実施形態の積層体はプリント配線板として用いることができる。ここで、プリント配線板は、コア基材と呼ばれる絶縁性樹脂層が完全硬化した金属箔張積層板に対し、ビルドアップ材料として本実施形態の樹脂層付き銅箔１０を用いた積層体を用いることにより得ることができる。本実施形態の樹脂層付き銅箔１０（積層体）を用いると、例えば、厚い支持基板（キャリア基板）を用いずに薄型のプリント配線板を製造することが可能である。

[0103] 金属箔張積層板の表面には、通常用いられる金属箔張積層板の金属箔及び／又は金属箔を剥離した後にめっきする等して得られる導体層により導体回路が形成される。また、金属箔張積層板の基材は、特に限定されないが、主として、ガラスエポキシ基板、金属基板、ポリエステル基板、ポリイミド基板、ＢＴレジン基板及び熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板である。

[0104] 本実施形態において、ビルドアップとは、金属箔張積層板の表面の金属箔及び／又は導体層に対して、樹脂層付き銅箔１０における第１の樹脂層１２及び第２の樹脂層１３を積層させることである。

[0105] プリント配線板の製造では、必要に応じて、各導体層を電気的に接続するため、ビアホール及び／又はスルーホール等の穴加工が行われる。穴加工は、通常、メカニカルドリル、炭酸ガスレーザー、ＵＶレーザー及びＹＡＧレーザー等を用いて行う。樹脂層付き銅箔１０を用いて形成した絶縁層では、ビアホールの形成において、クラックの発生を抑えつつスミア除去性を高くすることができ、また、オーバーハングを抑制することができる。よって、コンフォーマルレーザー加工及びダイレクトレーザー加工において、良好な加工形状が得られる。

[0106] 穴加工が行われた場合、その後、デスミア処理を含む粗化処理を行う。粗化処理は、通常、膨潤工程、表面粗化及びスミア溶解工程、及び中和工程からなる。膨潤工程は、膨潤剤を用いて絶縁性樹脂層の表面を膨潤させることにより行う。膨潤剤としては、絶縁性樹脂層の表面の濡れ性が向上し、次の表面粗化及びスミア溶解工程において酸化分解が促進される程度にまで絶縁

性樹脂層の表面を膨潤させることができるものであれば、特に限定されない。例としては、アルカリ溶液、界面活性剤溶液等が挙げられる。表面粗化及びスミア溶解工程は、酸化剤を用いて行う。酸化剤としては、例えば、アルカリ性の過マンガン酸塩溶液等が挙げられ、好適な具体例としては、過マンガン酸カリウム水溶液、過マンガン酸ナトリウム水溶液等が挙げられる。かかる酸化剤処理はウェットデスミアと呼ばれるが、当該ウェットデスミアに加えて、プラズマ処理やＵＶ処理によるドライデスミア、バフ等による機械研磨、サンドブラスト等の他の公知の粗化処理を、適宜組み合わせて実施してもよい。中和工程は、前工程で使用した酸化剤を還元剤で中和するものである。還元剤としては、アミン系還元剤が挙げられ、好適な具体例としては、ヒドロキシルアミン硫酸塩水溶液、エチレンジアミン四酢酸水溶液、ニトリロ三酢酸水溶液等の酸性水溶液が挙げられる。

[0107] 本実施形態において、ビアホール及び／又はスルーホールを設けた後、又はビアホール及び／又はスルーホール内をデスミア処理した後に、各導体層を電気的に接続するために金属めっき処理することが好ましい。金属めっき処理の方法としては、特に限定されず、通常の多層プリント配線板の製造における金属めっき処理の方法を適宜用いることができる。金属めっき処理の方法及びめっきに使用される薬液の種類は、特に限定されず、通常の多層プリント配線板の製造における金属めっき処理の方法及び薬液を適宜用いることができる。金属めっき処理に使用される薬液は、市販品であってもよい。金属めっき処理方法としては、特に限定されず、例えば、脱脂液による処理、ソフトエッチング液による処理、酸洗浄、プレディップ液による処理、キャタリスト液による処理、アクセレーター液による処理、化学銅液による処理、酸洗浄及び硫酸銅液に浸漬し電流を流す処理が挙げられる。

[0108] また、半硬化状態の樹脂層付き銅箔１０を用いてビルドアップさせた場合には、通常、半硬化状態の第１の樹脂層１２又は第２の樹脂層１３に対して熱処理等を行って完全硬化させることでプリント配線板を得ることができる。本実施形態では、得られたプリント配線板に対して、別の樹脂層付き銅箔

１０を更に積層させてもよい。

[0109] ビルドアップ法における積層方法としては、特に限定されないが、真空加圧式ラミネーターを好適に用いることができる。この場合、樹脂層付き銅箔１０に対してゴム等の弾性体を介して積層することもできる。ラミネート条件としては、通常のプリント配線板の積層において使用される条件であれば特に限定されないが、例えば、７０℃～１４０℃の温度、１ｋｇｆ／ｃｍ^2～１１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の範囲の接触圧力並びに２０ｈＰａ以下の雰囲気減圧下で行われる。ラミネート工程の後に、金属板による熱プレスにより、ラミネートされた接着フィルムの平滑化を行ってもよい。ラミネート工程及び平滑化工程は、市販されている真空加圧式ラミネーターによって連続的に行うことができる。ラミネート工程の後に、又は平滑化工程の後に、熱硬化工程を有していてもよい。熱硬化工程を用いることで、第１の樹脂層１２及び第２の樹脂層１３を完全に硬化させることができる。熱硬化条件は、第１の樹脂層１２及び第２の樹脂層１３に含まれる成分の種類等によって異なるが、通常、硬化温度が１００℃～３００℃、圧力が０．１ｋｇｆ／ｃｍ^2～１００ｋｇｆ／ｃｍ^2（約９．８ｋＰａ～約９．８ＭＰａ）、硬化時間が３０秒～５時間である。

[0110] 本実施形態におけるプリント配線板の片面又は両面の銅箔に対して、回路パターンを形成する方法としては、セミアディティブ法、フルアディティブ法、サブトラクティブ法等が挙げられる。中でも、微細配線パターンを形成する点からは、セミアディティブ法が好ましい。

[0111] セミアディティブ法で回路パターンを形成する方法の例としては、めっきレジストを用いて選択的に電解めっきを施し（パターンめっき）、その後めっきレジストを剥離し、全体を適量エッチングして配線パターン形成する手法が挙げられる。セミアディティブ法による回路パターン形成では、無電解めっきと電解めっきとを組み合わせて行うが、その際、無電解めっきの後と、電解めっきの後に、それぞれ乾燥を行うことが好ましい。無電解後の乾燥は、特に限定されないが、例えば、８０℃～１８０℃で１０分～１２０分間

行うことが好ましく、電解めっき後の乾燥は、特に限定されないが、例えば、１３０℃～２２０℃で１０分～１２０分間行うことが好ましい。めっきとしては、銅めっきが好ましい。

[0112] サブトラクティブ法で回路パターンを形成する方法の例としては、エッチングレジストを用いて選択的に導体層を除去することにより、配線パターンを形成する手法が挙げられる。具体的には、例えば、次のようにして行うことができる。銅箔の全面に、温度１１０±１０℃、圧力０．５０±０．０２ＭＰａでドライフィルムレジスト（日立化成製ＲＤ－１２２５（商品名））を積層貼着（ラミネート）する。ついで、回路パターンに沿って露光し、マスキングを行う。その後、１％炭酸ナトリウム水溶液にてドライフィルムレジストを現像処理し、最終的にアミン系のレジスト剥離液にてドライフィルムレジストを剥離する。これにより、銅箔に回路パターニングを形成することができる。

[0113] 本実施形態では、プリント配線板に、更に絶縁性樹脂層及び／又は導体層を積層させ、多層プリント配線板を得ることもできる。多層プリント配線板の内層には、回路基板を有していてもよい。樹脂層付き銅箔１０は、多層プリント配線板の絶縁性樹脂層及び導体層の一つを構成することになる。

[0114] 積層の方法は、特に限定されず、通常のプリント配線板の積層成形に一般に使用される方法を用いることができる。積層方法としては、例えば、多段プレス、多段真空プレス、ラミネーター、真空ラミネーター、オートクレーブ成形機等が挙げられる。積層時の温度は、特に限定されないが、例えば、１００℃～３００℃、圧力は、特に限定されないが、例えば、０．１ｋｇｆ／ｃｍ^2～１００ｋｇｆ／ｃｍ^2（約９．８ｋＰａ～約９．８ＭＰａ）、加熱時間は、特に限定されないが、例えば、３０秒～５時間の範囲で適宜選択して行う。また、必要に応じて、例えば、１５０℃～３００℃の温度範囲で後硬化を行い、硬化度を調整してもよい。

[0115] ［半導体素子搭載用基板］

上述のように、本実施形態の積層体は半導体素子搭載用基板として用いる

ことができる。半導体素子搭載用基板は、例えば、金属箔張積層板に樹脂層付き銅箔１０を積層させ、得られた積層体の表面又は片面における銅箔をマスキング及びパターニングすることで作製される。マスキング及びパターニングは、プリント配線板の製造において行われる公知のマスキング及びパターニングを用いることができ、特に限定されないが、前述のサブトラクティブ法によって、回路パターンを形成することが好ましい。回路パターンは、積層体の片面にだけ形成されてもよく、両面に形成されてもよい。

[0116] ［多層コアレス基板（多層プリント配線板）］

本実施形態の積層体は、上述のようにコアレス基板とすることができる。前記コアレス基板の一例として、多層コアレス基板が挙げられる。

多層コアレス基板は、例えば、第１の絶縁層と、第１の絶縁層の片面側に積層された１つ又は複数の第２の絶縁層とからなる複数の絶縁層と、複数の絶縁層の各々の間に配置された第１の導体層と、複数の絶縁層の最外層の表面に配置された第２の導体層とからなる複数の導体層とを有し、第１の絶縁層及び前記第２の絶縁層が、それぞれ、樹脂層付き銅箔１０の第１の樹脂層１２及び第２の樹脂層１３の硬化物を有するように構成することができる。多層コアレス基板の具体例について図３を用いて説明する。図３は、本実施形態における多層コアレス基板の一例を示す模式図である。図３に示す多層コアレス基板１００は、第１の絶縁層１１１と、第１の絶縁層１１１の片面方向（図示上面方向）に積層された２つの第２の絶縁層１１２を含み、第１の絶縁層１１１及び２つの第２の絶縁層１１２は、それぞれ１つの樹脂層付き銅箔１０の第１の樹脂層１２及び第２の樹脂層１３を用いて形成されている。また、図３に示す多層コアレス基板１００は、複数の絶縁層（第１の絶縁層１１１及び第２の絶縁層１１２）の各々の間に配置された第１の導体層１１３、及び、それらの複数の絶縁層（第１の絶縁層１１１及び第２の絶縁層１１２）の最外層に配置された第２の導体層１１４からなる複数の導体層を有する。

[0117] このように本実施の形態によれば、ビアホールの形成において、クラック

の発生を抑えつつスミア除去性を高くすることができると共に、オーバーハングを抑制することができる。よって、コンフォーマルレーザー加工においても、ダイレクトレーザー加工においても、良好な加工形状を得ることができる。

実施例

[0118] 以下に実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されない。

[0119] （実施例１）

末端スチレン化ポリフェニレンエーテル化合物（製品名：ＯＰＥ－２Ｓｔ２２００、三菱ガス化学（株）製）１５．０質量部、ポリイミド樹脂（製品名：ネオプリム（登録商標）Ｓ１００、三菱ガス化学（株）製）４９．９質量部、２，２－ビス－（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニルプロパン（製品名：ＢＭＩ－８０、ケイ・アイ化成（株）製）３４．９質量部、２，４，５－トリフェニルイミダゾール（東京化成工業（株）製）０．２質量部を配合（混合）して第１の樹脂組成物を得た。すなわち、第１の樹脂組成物に無機充填材は添加しなかった。次いで、第１の樹脂組成物をＮ－メチル－２－ピロリドン（以下、“ＮＭＰ”と称する）で希釈してワニスＡを得た。得られたワニスＡを、バーコーターによって３μｍ厚の銅箔１１（製品名：ＭＴ－ＦＬ、三井金属鉱業（株）製）のマット面側に塗布した。その後、塗布膜を１８０℃で１０分間加熱乾燥することにより、銅箔１１の上に第１の樹脂層１２を形成した。

[0120] また、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂（製品名：ＫＡＹＡＨＡＲＤ　ＧＰＨ－１０３、水酸基当量：２３１ｇ／ｅｑ．、日本化薬（株）製）３５．８質量部、ビス（３－エチル－５－メチル－４－マレイミドジフェニル）メタン（製品名：ＢＭＩ－７０、ケイ・アイ化成（株）製）１７．９質量部、ナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂（製品名：ＨＰ－９９００、エポキシ当量：２７４ｇ／ｅｑ．、ＤＩＣ（株）製）７．０質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（製品名：ＮＣ－３０００－ＦＨ、日本化薬（

株）製、エポキシ当量：３２０ｇ／ｅｑ．）３８．８質量部、２，４，５－トリフェニルイミダゾール（東京化成工業（株）製）０．５質量部、無機充填材（Ｂ２）としてシリカ（製品名：Ｍ２７３、平均粒径０．１μｍ、ＣＩＫナノテック（株）製）を配合（混合）して第２の樹脂組成物を得た。その際、第２の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ２）であるシリカの含有量（無機充填材（Ｂ２）／第２の樹脂組成物×１００）は、１５体積％とした。次いで、この第２の樹脂組成物をメチルエチルケトンで希釈してワニスＢを得た。得られたワニスＢを、バーコーターによって上述の方法で得られた第１の樹脂層１２の上に塗布した。その後、塗布膜を１５０℃で１０分間加熱乾燥することにより、第１の樹脂層１２と第２の樹脂層１３とを有する樹脂層付き銅箔１０を得た。

[0121] 第１の樹脂層１２の厚みは５μｍ、第２の樹脂層１３の厚みは１μｍとした。また、第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との合計に対する無機充填材（Ｂ１）と無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量（総無機充填材含有量）は、２．５体積％である。

[0122] （実施例２）

第１の樹脂組成物に無機充填材（Ｂ１）としてシリカ（製品名：Ｋ１８０ＳＱ－Ｃ１、平均粒径０．１８μｍ、（株）アドマテックス製）を配合（混合）し、第１の樹脂層１２の厚みを２．５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、銅箔１１の上に第１の樹脂層１２を形成した。その際、第１の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ１）であるシリカの含有量（無機充填材（Ｂ１）／第１の樹脂組成物×１００）は、１４体積％とした。

[0123] また、第２の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ２）であるシリカの含有量を２０体積％とし、第２の樹脂層１３の厚みを５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、第１の樹脂層１２の上に第２の樹脂層１３を形成した。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との合計に対する無機充填材（Ｂ１）と無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量（総無機充填材含有量）は、１８．０体積％である。

[0124]（実施例３）

第１の樹脂層１２の厚みを２．５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、銅箔１１の上に第１の樹脂層１２を形成した。すなわち、第１の樹脂組成物には無機充填材を添加しなかった。また、第２の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ２）であるシリカの含有量を２０体積％とし、第２の樹脂層１３の厚みを５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、第１の樹脂層１２の上に第２の樹脂層１３を形成した。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との合計に対する無機充填材（Ｂ１）と無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量（総無機充填材含有量）は、１３．３体積％である。

[0125]（実施例４）

第１の樹脂組成物に無機充填材（Ｂ１）としてシリカ（製品名：Ｋ１８０ＳＱ－Ｃ１、平均粒径０．１８μｍ、（株）アドマテックス製）を配合（混合）し、第１の樹脂層１２の厚みを１μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、銅箔１１の上に第１の樹脂層１２を形成した。その際、第１の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ１）であるシリカの含有量（無機充填材（Ｂ１）／第１の樹脂組成物×１００）は、１４体積％とした。

[0126] また、第２の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ２）であるシリカの含有量を３５体積％とし、第２の樹脂層１３の厚みを１０μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、第１の樹脂層１２の上に第２の樹脂層１３を形成した。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との合計に対する無機充填材（Ｂ１）と無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量（総無機充填材含有量）は、３３．３体積％である。

[0127]（実施例５）

第１の樹脂組成物に無機充填材（Ｂ１）としてシリカ（製品名：Ｋ１８０ＳＱ－Ｃ１、平均粒径０．１８μｍ、（株）アドマテックス製）を配合（混合）し、第１の樹脂層１２の厚みを２．５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、銅箔１１の上に第１の樹脂層１２を形成した。その際、第１の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ１）であるシリカの含有量（無機

充填材（Ｂ１）／第１の樹脂組成物×１００）は、１．１体積％とした。

[0128] また、第２の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ２）であるシリカの含有量を２５体積％とし、第２の樹脂層１３の厚みを５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、第１の樹脂層１２の上に第２の樹脂層１３を形成した。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との合計に対する無機充填材（Ｂ１）と無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量（総無機充填材含有量）は、２２．７体積％である。

[0129]（比較例１）

第１の樹脂層１２の厚みを２．５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、銅箔１１の上に第１の樹脂層１２を形成した。すなわち、第１の樹脂組成物には無機充填材を添加しなかった。また、第２の樹脂組成物に無機充填材を添加せず、第２の樹脂層１３の厚みを５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、第１の樹脂層１２の上に第２の樹脂層１３を形成した。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との合計に対する無機充填材（Ｂ１）と無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量（総無機充填材含有量）は、０．０体積％である。

[0130]（比較例２）

第１の樹脂組成物に無機充填材（Ｂ１）としてシリカ（製品名：Ｋ１８０ＳＱ－Ｃ１、平均粒径０．１８μｍ、（株）アドマテックス製）を配合（混合）し、第１の樹脂層１２の厚みを２．５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、銅箔１１の上に第１の樹脂層１２を形成した。その際、第１の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ１）であるシリカの含有量（無機充填材（Ｂ１）／第１の樹脂組成物×１００）は、１５体積％とした。

[0131] また、第２の樹脂組成物に無機充填材を添加せず、第２の樹脂層１３の厚みを５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、第１の樹脂層１２の上に第２の樹脂層１３を形成した。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との合計に対する無機充填材（Ｂ１）と無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量（総無機充填材含有量）は、５．０体積％である。

[0132] （比較例３）

第１の樹脂層１２の厚みを２．５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、銅箔１１の上に第１の樹脂層１２を形成した。すなわち、第１の樹脂組成物には無機充填材を添加しなかった。また、第２の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ２）であるシリカの含有量を４０体積％とし、第２の樹脂層１３の厚みを５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、第１の樹脂層１２の上に第２の樹脂層１３を形成した。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との合計に対する無機充填材（Ｂ１）と無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量（総無機充填材含有量）は、２６．７体積％である。

[0133] （比較例４）

第１の樹脂組成物に無機充填材（Ｂ１）としてシリカ（製品名：Ｋ１８０ＳＱ－Ｃ１、平均粒径０．１８μｍ、（株）アドマテックス製）を配合（混合）し、第１の樹脂層１２の厚みを２．５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、銅箔１１の上に第１の樹脂層１２を形成した。その際、第１の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ１）であるシリカの含有量（無機充填材（Ｂ１）／第１の樹脂組成物×１００）は、２５体積％とした。

[0134] また、第２の樹脂組成物に対する無機充填材（Ｂ２）であるシリカの含有量を１４体積％とし、第２の樹脂層１３の厚みを５μｍとしたことを除き、他は実施例１と同様にして、第１の樹脂層１２の上に第２の樹脂層１３を形成した。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との合計に対する無機充填材（Ｂ１）と無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量（総無機充填材含有量）は、１７．７体積％である。

[0135] （特性評価）

各実施例及び各比較例の特性を以下の方法により測定した。

[0136] （コンフォーマルレーザー加工性の評価）

内層回路を形成した銅箔張積層板（ＨＬ８３２ＮＳ（商品名）　Ｔ／Ｔ０．２ｍｍｔ、三菱ガス化学（株）製）の両面を０．５μｍ～１μｍ程度エッチング（内層粗化処理、ＣＺ－８１０１（商品名）、メック株式会社製）

し、その両面に、各実施例及び各比較例で得られた樹脂層付き銅箔１０を第２の樹脂層１３が内側になるように配置して、圧力３０ｋｇｆ／ｃｍ^2、温度２２０℃で９０分間の積層成形（熱硬化）を行い、４層基板を得た。

[0137] 得られた各４層基板の表面の銅箔に、サブトラクティブ法により、直径約１５μｍの円形の開口を形成し、そこにレーザーを照射することにより直径約１５μｍの非貫通孔を形成した。次いで、スミア除去工程としてめっき用治具に得られた各４層基板のラッキングを行い、膨潤槽、エッチング槽、中和槽に浸漬揺動を行った。薬液は上村工業（株）製のアップデスプロセスを使用した。膨潤液はアップデスＭＤＳ－３７、エッチング液はアップデスＭＤＥ-４０およびＥＬＣ－ＳＨの混合液、中和はアップデスＭＤＮ－６２を使用した。エッチング槽は温度８０℃とし、１０分間の浸漬を行った。

[0138] 続いて、めっき用治具に得られた各４層基板のラッキングを行い、無電解銅めっき槽に浸漬揺動ができるアルメックスＰＥ（株）の装置で無電解銅めっきを行った。薬液は上村工業（株）製スルカップＰＥＡおよびホルムアルデヒド混合したものを使用した。無電解銅めっき厚みは０．４μｍとした。次に、ビアフィリングめっきとして、アルメックスＰＥ（株）の浸漬タイプの装置を使用し、１５μｍの厚みになるようにめっきを行った。

[0139] めっきした各４層基板について、非貫通孔の穴径を確認するために、まず、丸本ストルアス（株）の断面研磨機にて非貫通孔の断面出しを行った。研磨は、＃１０００の研磨紙を使用して粗削りを行い、＃２４００の研磨紙で非貫通孔中心の断面を削り出し、仕上げとしてバフ研磨を行った。断面を削り出した後の観察は、金属顕微鏡Ｏｌｙｍｐｕｓ（株）のＧＸ５１を使用し、５０倍又は１００倍に倍率を合わせて行った。作成した各試料について、トップ径及びボトム径を計測し、トップボトム比（ボトム径／トップ径）を算出した。得られた結果を表１に示す。表１において、ボトム径／トップ径が、０．７以上１以下であった場合に「○」、０．７未満及びそれ以外の場合を「×」とした。なお、ボトム径／トップ径が「×」となる場合としては、スミア除去性が悪く、スミアの残存によりボトム径が小さくなる場合、並

びに、開口径や第１の樹脂層１２及び第２の樹脂層１３に占める無機充填材の体積率のバランスが悪く、加工形状が良好でない場合が考えられる。

[0140]（ダイレクトレーザー加工性の評価）

コンフォーマルレーザー加工性の評価と同様にして、銅箔張積層板の両面に各実施例及び各比較例で得られた樹脂層付き銅箔１０を積層し、４層基板を得た。得られた各４層基板について、表層銅箔の黒化処理を行い、そこにレーザーを照射することにより直径約４０μｍの貫通孔を形成した。次いで、コンフォーマルレーザー加工性の評価と同様にして、スミア除去、無電解銅めっき、及び、ビアフィリングめっきを行った。また、めっきした各４層基板について、コンフォーマルレーザー加工性の評価と同様にして、貫通孔の断面出しを行い、トップ径及びボトム径を計測し、トップボトム比（ボトム径／トップ径）を算出した。得られた結果を表１に示す。評価の「○」「×」の判定基準は、コンフォーマルレーザー加工性の評価と同様である。

[0141]（積層フィルム強度の評価）

各実施例及び各比較例で得られた樹脂層付き銅箔１０について、積層プレス（２２０℃で９０分）した後、表層の銅箔のエッチングをして積層することを繰り返すことで樹脂組成物を含む層の厚さが３０μｍの樹脂シートを作製し、その一部を切り出すことで試験片を得た。この試験片を、スライドガラス上に置き、微小ビッカース硬度計（商品名：ＨＭＶ－Ｇ、（株）島津製作所製、荷重２ｋｇｆ、保持時間１５秒）で１０か所に荷重をかけた。これにより、十字状のひび（クラック）が発生した場合は、ひびの縦と横の長さをそれぞれ測長した。ひびが見られなかった場合は、ひびの長さを０とした。ひびの縦と横の両方の長さから、ひびの長さの平均値を算出して、その平均値が４００μｍ以下の場合は「◎」、４０１μｍ以上１０００μｍ以下の場合は「○」、それ以外の場合は「×」とした。得られた結果を表１に示す。

[0142]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成	第１の樹脂層	無機充填材(B1)の含有量(体積%)	0	14	0	14	1.1	0	15	0	25
		厚み(μm)	5	2.5	2.5	1	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	第２の樹脂層	無機充填材(B2)の含有量(体積%)	15	20	20	35	25	0	0	40	14
		厚み(μm)	1	5	5	10	5	5	5	5	5
	総無機充填材含有量(体積%)		2.5	18.0	13.3	33.3	22.7	0.0	5.0	26.7	17.7
評価	コンフォーマルレーザー加工	トップボトム比 ボトム径／トップ径	0.9	0.84	0.91	0.82	0.79	0.48	0.45	0.95	0.62
		判定	○	○	○	○	○	×	×	○	×
	ダイレクトレーザー加工	トップボトム比 ボトム径／トップ径	0.9	0.85	0.9	0.86	0.83	0.45	0.4	0.8	0.6
		判定	○	○	○	○	○	×	×	○	×
	積層フィルム強度	クラック長(μm)	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	×	◎

[0143] 表１に示したように、実施例１～５によれば、コンフォーマルレーザー加工性、ダイレクトレーザー加工、及び、積層フィルム強度について、いずれも良好な結果が得られた。これに対して、第２の樹脂組成物における無機充填材（Ｂ２）の含有量が１５体積%よりも少ない比較例１，２では、スミア残が発生し、コンフォーマルレーザー加工性及びダイレクトレーザー加工について良好な結果が得られなかった。第２の樹脂組成物における無機充填材（Ｂ２）の含有量が３５体積%よりも多い比較例３では、クラック長が長く、良好な結果が得られなかった。更に、第１の樹脂組成物における無機充填材（Ｂ１）の含有量が１５体積%よりも多い比較例４では、ダイレクトレーザー加工においてオーバーハングが起き、コンフォーマルレーザー加工性及びダイレクトレーザー加工ともにトップボトム比において良好な結果が得られなかった。

[0144] すなわち、第１の樹脂組成物に無機充填材を添加しないか、又は、無機充填材（Ｂ１）を添加し、無機充填材（Ｂ１）の含有量を１５体積%以下とし、かつ、第２の樹脂組成物に無機充填材（Ｂ２）を添加し、無機充填材（Ｂ

２）の含有量を１５体積％以上３５体積％以下するようにすれば、クラックの発生を抑えつつ、コンフォーマルレーザー加工においても、ダイレクトレーザー加工においても、良好な加工形状を得られることが分かった。

符号の説明

[0145] １０…樹脂層付き銅箔、１１…銅箔、１２…第１の樹脂層、１３…第２の樹脂層、２０…積層体、２１…導体層、２２…基板、２３…絶縁層、１００…多層コアレス基板、１１１…第１の絶縁層、１１２…第２の絶縁層、１１３…第１の導体層、１１４…第２の導体層

請求の範囲

[請求項1] 銅箔と、前記銅箔の上に積層された第１の樹脂層と、前記第１の樹脂層の上に積層された第２の樹脂層とを有する樹脂層付き銅箔であって、

前記第１の樹脂層は、熱硬化性樹脂（Ａ１）を含み、かつ、無機充填材を含まない第１の樹脂組成物、又は、熱硬化性樹脂（Ａ１）及び無機充填材（Ｂ１）を含み、前記無機充填材（Ｂ１）の含有量が１５体積％以下である第１の樹脂組成物からなり

前記第２の樹脂層は、熱硬化性樹脂（Ａ２）及び無機充填材（Ｂ２）を含み、前記無機充填材（Ｂ２）の含有量が１５体積％以上３５体積％以下である第２の樹脂組成物からなる

ことを特徴とする樹脂層付き銅箔。

[請求項2] 前記第１の樹脂組成物と前記第２の樹脂組成物との合計に対する前記無機充填材（Ｂ１）と前記無機充填材（Ｂ２）との合計の含有量は、２．５体積％以上３３．３体積％以下である、請求項１に記載の樹脂層付き銅箔。

[請求項3] 前記第１の樹脂層の厚みは１μｍ以上５μｍ以下である、請求項１に記載の樹脂層付き銅箔。

[請求項4] 前記第２の樹脂層の厚みは１μｍ以上１０μｍ以下である、請求項１に記載の樹脂層付き銅箔。

[請求項5] 前記熱硬化性樹脂（Ａ１）は、ポリイミド樹脂、液晶ポリエステル、エポキシ化合物、シアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール化合物、ポリフェニレンエーテル化合物、ベンゾオキサジン化合物、有機基変性シリコーン化合物、及び、重合可能な不飽和基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含有する、請求項１に記載の樹脂層付き銅箔。

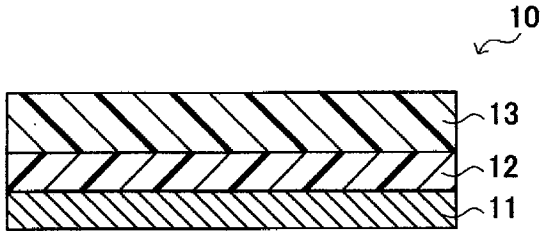
[請求項6] 前記熱硬化性樹脂（Ａ２）は、エポキシ化合物、シアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール化合物、ポリフェニレンエー

テル化合物、ベンゾオキサジン化合物、有機基変性シリコーン化合物、及び、重合可能な不飽和基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含有する、請求項１に記載の樹脂層付き銅箔。

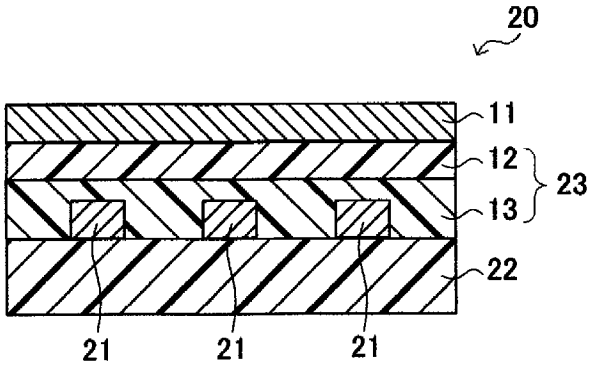
[請求項7] 前記無機充填材（Ｂ１）及び前記無機充填材（Ｂ２）は水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、シリカ、モリブデン化合物、アルミナ、窒化アルミニウム、ガラス、タルク、チタン化合物、酸化ジルコニウムから選択される少なくとも１種を含有する、請求項１に記載の樹脂層付き銅箔。

[請求項8] 導体層と、請求項１に記載の樹脂層付き銅箔を用いて形成されたビルドアップ層を有する積層体。

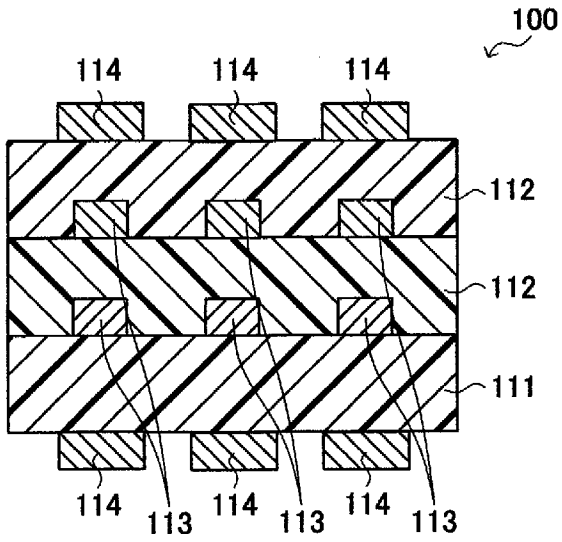
[図1]


10
13
12
11

[図2]


20
11
12
13
23
22
21
21
21

[図3]


100
114
114
114
112
112
111
114
113
114
113
114
113

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/029458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/00(2006.01)i; ***B32B 15/08***(2006.01)i; ***B32B 15/20***(2006.01)i; ***C08K 3/013***(2018.01)i; ***H05K 3/46***(2006.01)i
FI: B32B15/08 U; B32B15/20; C08L101/00; C08K3/013; H05K3/46 B; H05K3/46 S

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)

C08L101/00; B32B15/08; B32B15/20; C08K3/013; H05K3/46

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
Y	JP 2008-207550 A (SOMAR CORP.) 11 September 2008 (2008-09-11) paragraphs [0001], [0011], [0040], [0044]-[0050], [0054], [0061]-[0063], [0091], [0092], [0110]-[0112], [0122], [0123], [0125], fig. 1, 2	1-8
Y	WO 2010/073952 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 01 July 2010 (2010-07-01) paragraphs [0001], [0008]-[0022], [0034]-[0037], table 1	1-8
A	JP 2012-081586 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 26 April 2012 (2012-04-26) paragraphs [0001], [0008], [0134]-[0136], fig. 3	8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
22 October 2021	**02 November 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/029458

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2008-207550 A	11 September 2008	(Family: none)	
WO 2010/073952 A1	01 July 2010	US 2011/0281126 A1 paragraphs [0001], [0022]-[0036], [0049]-[0052], table 1 EP 2371536 A1 CN 102264539 A TW 201031521 A KR 10-2011-0100300 A	
JP 2012-081586 A	26 April 2012	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/029458

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 101/00(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 15/20(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; H05K 3/46(2006.01)i
FI: B32B15/08 U; B32B15/20; C08L101/00; C08K3/013; H05K3/46 B; H05K3/46 S

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（ＩＰＣ））

C08L101/00; B32B15/08; B32B15/20; C08K3/013; 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
Y	JP 2008-207550 A (ソマール株式会社) 11.09.2008 (2008-09-11) [0001], [0011], [0040], [0044] - [0050], [0054], [0061] - [0063], [0091 - [0092], [0110] - [0112], [0122] - [0123], [0125], [図1] - [図2]	1-8
Y	WO 2010/073952 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 01.07.2010 (2010-07-01) [0001], [0008] - [0022], [0034] - [0037], [表1]	1 - 8
A	JP 2012-081586 A (住友ベークライト株式会社) 26.04.2012 (2012-04-26) [0001], [0008], [0134] - [0136], [図3]	8

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
22.10.2021	02.11.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
吉川　潤 4S 9651
電話番号 03-3581-1101 内線 3474

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/029458

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-207550 A	11.09.2008	（ファミリーなし）	
WO 2010/073952 A1	01.07.2010	US 2011/0281126 A1 [0001], [0022] - [0036], [0049] - [0052], TABLE 1 EP 2371536 A1 CN 102264539 A TW 201031521 A KR 10-2011-0100300 A	
JP 2012-081586 A	26.04.2012	（ファミリーなし）	