

(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
2024年3月7日(07.03.2024)



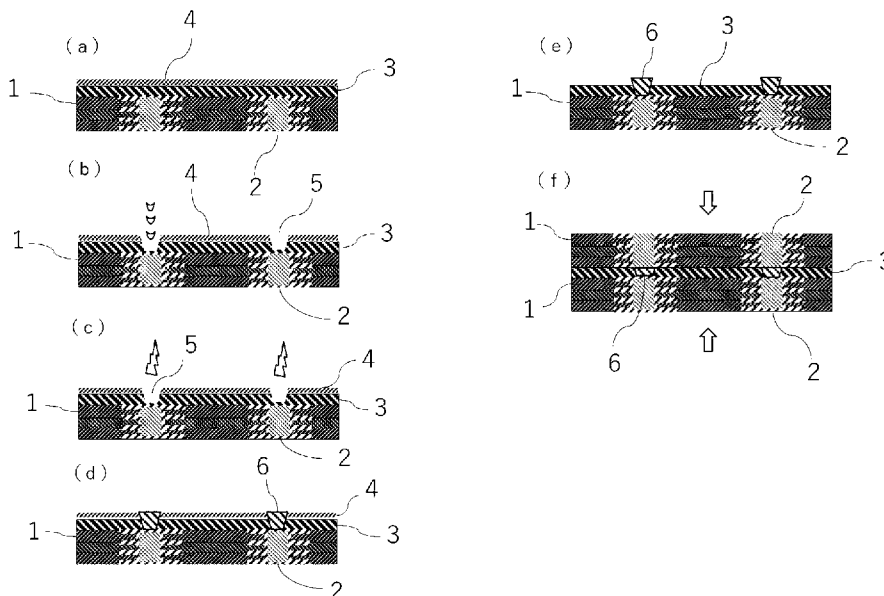
(10) 国際公開番号

WO 2024/048628 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/031411
- (22) 国際出願日: 2023年8月30日(30.08.2023)
- (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 2022-139203 2022年9月1日(01.09.2022) JP
- (71) 出願人: タツタ電線株式会社 (TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5788585 大阪府東大阪市岩田町 2 丁目 3 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中園元 (NAKAZONO, Hajime); 〒6190216 京都府木津川市州見台 6 丁目 5 番 1 号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP). 西村直人(NISHIMURA, Naoto); 〒6190216 京都府木津川市州見台 6 丁目 5 番 1 号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP). 藤川良太(FUJIKAWA, Ryota); 〒6190216 京都府木津川市州見台 6 丁目 5 番 1 号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP). 阪上尚希(SAKAUE, Naoki); 〒6190216 京都府木津川市州見台 6 丁目 5 番 1 号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 蔦田特許事務所(TSUTADA & CO.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備

(54) Title: CONDUCTIVE PASTE AND MULTILAYER SUBSTRATE USING SAME

(54) 発明の名称: 導電性ペースト、及びこれを用いた多層基板



(57) Abstract: This conductive paste contains, with respect to (A) 100 parts by mass of a binder component containing 5-60 parts by mass of a solid epoxy resin and 40-95 parts by mass of a liquid epoxy resin in a range not exceeding a total amount of 100 parts by mass; (B) 770-4300 parts by mass of spherical high-melting-point metal particles having a melting point of at least 800 °C; (C) 1510-5400 parts by mass of spherical low-melting-point metal particles having a melting point of at most 240°C; (D) 10-150 parts by mass of a curing agent; and (E) 30-200 parts by mass of a flux.

(57) 要約: 導電性ペーストは、(A) 固形エポキシ樹脂 5～60 質量部と、液状エポキシ樹脂 40～95 質量部とを合計量が 100 質量部を超えない範囲で含むバインダー成分 100 質量部に対し、(B) 融点 800℃以上の球状高融点金属粒子を 770～4300 質量部と、(C) 融点 240℃以下の球状低融点金属粒子を 1510～5400 質量部と、(D) 硬化剤を 10～150 質量部と、(E) フラックスを 30～200 質量部とを含有する。

後町一丁目7番10号ニッセイ備後
町ビル9階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：導電性ペースト、及びこれを用いた多層基板

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ペースト、及びこれを用いた多層基板に関するものである。

背景技術

[0002] 基板のホール充填に用いられる導電性ペーストとして、金属粒子同士が互いに接触することで導電性が得られるタイプのものが知られている。あるいはまた、導電性金属粒子が高融点導電性金属粒子に低融点金属粒子をブレンドしたものか、もしくは低融点金属粒子のみからなり、加熱により金属粒子同士が繋がり（メタライズ化）、導電性を発現するタイプのものがある。以下、このようなメタライズ化するものを「メタライズタイプ」という場合がある。

[0003] メタライズタイプの導電性ペーストとしては、例えば、特許文献1に記載の導電性ペーストが知られている。該導電性ペーストは、（A）エポキシ当量が200～600の範囲内であり、かつ加水分解性塩素濃度が200ppm未満であるエポキシ樹脂20重量部以上とこのエポキシ樹脂以外の樹脂80重量部未満とからなり、全体の加水分解性塩素濃度が1000ppm未満である樹脂成分100重量部に対し、（B）融点180℃以下の低融点金属少なくとも1種と融点800℃以上の高融点金属少なくとも1種とを含む、2種以上の金属からなる金属粉200～1800重量部、（C）硬化剤3～20重量部、及び（D）フラックス3～15重量部を含有する。

[0004] しかしながら、従来のメタライズタイプの導電性ペーストは、接着性についてさらなる改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-108629号公報

特許文献2：特開 2017-152221 号公報

特許文献3：特開 2014-220238 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、優れた導電性と接着性を兼ね備えた導電性ペーストを提供することを目的とする。

[0007] なお、特許文献 2、3 には、液状エポキシ樹脂と固形エポキシ樹脂とを併用した導電性ペーストが記載されているが、いずれの文献もメタライズタイプの導電性ペーストではない。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は以下に示される実施形態を含む。

[1] (A) 固形エポキシ樹脂 5～60 質量部と、液状エポキシ樹脂 40～95 質量部とを合計量が 100 質量部を超えない範囲で含むバインダー成分 100 質量部に対し、(B) 融点 800℃以上の球状高融点金属粒子を 770～4300 質量部と、(C) 融点 240℃以下の球状低融点金属粒子を 1510～5400 質量部と、(D) 硬化剤を 10～150 質量部と、(E) フラックスを 30～200 質量部とを含有する、導電性ペースト。

[2] 上記球状高融点金属粒子 (B) が、銀粒子、銀被覆銅粒子、及び銀被覆銅合金粒子からなる群から選択される少なくとも 1 種を含有する、[1] に記載の導電性ペースト。

[3] 上記球状低融点金属粒子 (C) が、錫、鉛、ビスマス及びインジウムからなる群から選択された 2 種以上の合金からなる、[1] 又は [2] に記載の導電性ペースト。

[4] 前記液状エポキシ樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、及びグリシジルエーテル系エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、[1]～[3] のいずれか 1 項に記載の導電性ペースト。

[5] 前記球状高融点金属粒子 (B) と前記球状低融点金属粒子 (C) と

の質量比（B）／（C）が0.25～2である、[1]～[4]のいずれか1項に記載の導電性ペースト。

[6] 複数の導電層とこれら複数の導電層間に介在する絶縁層とからなり、上記絶縁層を貫通するホールが導電性ペースト硬化物により充填されており、この導電性ペースト硬化物を介して上記絶縁層の両面に接する導電層同士が相互に導通している多層基板であって、上記導電性ペースト硬化物が[1]～[5]のいずれか1項に記載の導電性ペーストの硬化物である、多層基板。

発明の効果

[0009] 本発明に係る導電性ペーストによれば、優れた導電性及び接着性が得られる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係る多層基板の製造方法を示す模式断面図。

[図2]本発明の一実施形態に係る多層基板の別の製造方法を示す模式断面図。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態を、より具体的に説明する。

[0012] 本実施形態に係る導電性ペーストは、（A）固形エポキシ樹脂5～60質量部と、液状エポキシ樹脂40～95質量部とを合計量が100質量部を超えない範囲で含むバインダー成分100質量部に対し、（B）融点800℃以上の球状高融点金属粒子を770～4300質量部と、（C）融点240℃以下の球状低融点金属粒子を1510～5400質量部と、（D）硬化剤を10～150質量部と、（E）フラックスを30～200質量部とを含有する。

[0013] ここで、「固形エポキシ樹脂」とは、常温（23℃）において無溶媒状態で流動性を有さないエポキシ樹脂をいうものとする。固形エポキシ樹脂としては、分子内にエポキシ基を含有するもので、常温（23℃）で固体であれば特に限定されないが、具体例としては、トリスフェノール型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂

(例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂)、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テルペン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。また、固形エポキシ樹脂は溶剤に溶解して使用してもよい。

[0014] また、「液状エポキシ樹脂」とは、常温 (23℃) において無溶媒状態で流動性を有するエポキシ樹脂をいうものとする。液状エポキシ樹脂としては、分子内にエポキシ基を含有するもので、常温 (23℃) で液体であれば特に限定されないが、具体例としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (例えば、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)、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、液状エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂であることが好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂とゴム変性エポキシ樹脂との併用であることがより好ましい。

[0015] 「ゴム変性エポキシ樹脂」とは、上記液状エポキシ樹脂中にゴム成分が分散しているものをいう。上記ゴム成分としては、例えば、ブタジエンゴム (BR)、アクリルゴム (ACM)、シリコンゴム、ブチルゴム (IIR)、イソプレンゴム (IR)、クロロプレンゴム (CR)、ニトリルゴム (NBR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、エチレンプロピレンゴム (EPR) などが挙げられ、中でも、NBR により変性されたエポキシ樹脂 (NBR 変性エポキシ樹脂) が好ましい。上記ゴム成分は、一種のみを使用してもよいし、二種以上を使用してもよい。

[0016] 固形エポキシ樹脂の含有量は、バインダー成分 100 質量部中、5~60 質量部であることが好ましく、10~55 質量部であることがより好ましく、15~50 質量部であることがさらに好ましい。固形エポキシ樹脂の含有

量が上記範囲内である場合、優れた導電性と接着性が得られやすい。

[0017] 液状エポキシ樹脂の含有量は、バインダー成分100質量部中、40～95質量部であることが好ましく、45～90質量部であることがより好ましく、50～85質量部であることがさらに好ましい。より好ましい実施形態において、バインダー成分100質量部中、液状エポキシ樹脂としてゴム変性エポキシ樹脂を1～50質量部の割合で含有することが好ましく、5～45質量部の割合で含有することがより好ましい。また、バインダー成分100質量部中、ゴム変性エポキシ樹脂以外の液状エポキシ樹脂を10～90質量部の割合で含有することが好ましく、10～40質量部の割合で含有することがより好ましい。液状エポキシ樹脂の含有量が上記範囲内である場合、優れた導電性と接着性が得られやすい。

[0018] 固形エポキシ樹脂と液状エポキシ樹脂との含有割合は、特に限定されないが、質量比（固形／液状）で、0.05～1.5であることが好ましく、0.1～1.2であることがより好ましい。固形エポキシ樹脂と液状エポキシ樹脂の含有割合が上記範囲内である場合、優れた導電性と接着性が得られやすい。

[0019] 固形エポキシ樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、900～60000であることが好ましく、1000～55000であることがより好ましく、1200～50000であることがさらに好ましい。なお、本明細書において、「重量平均分子量」とは、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）によって測定することができ、移動相としてテトラヒドロフランを用い、ポリスチレン換算の検量線を用いて算出した値とする。

[0020] 液状エポキシ樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、150～500であることが好ましく、180～450であることがより好ましく、200～400であることがさらに好ましい。

[0021] 固形エポキシ樹脂のエポキシ当量は、特に限定されないが、150～10000g／eqであることが好ましく、200～9000g／eqであることがより好ましく、250～8000g／eqであることがさらに好ましい。

。

[0022] 液状エポキシ樹脂のエポキシ当量は、特に限定されないが、 $90 \sim 500 \text{ g/eq}$ であることが好ましく、 $100 \sim 450 \text{ g/eq}$ であることがより好ましく、 $120 \sim 400 \text{ g/eq}$ であることがさらに好ましい。

[0023] 本明細書において、「エポキシ当量」は、JIS K 7236 : 2009により測定される。

[0024] 融点 800°C 以上の球状高融点金属粒子（B）の含有量は、バインダー成分100質量部に対して $770 \sim 4300$ 質量部であり、 $900 \sim 4000$ 質量部であることが好ましく、 $1000 \sim 3800$ 質量部であることがより好ましい。球状高融点金属粒子（B）の含有量が上記範囲内である場合、優れた導電性が得られやすい。

[0025] 球状高融点金属粒子（B）としては、銀粒子、銀被覆銅粒子、銀被覆銅合金粒子などが挙げられる。銀被覆銅粒子は、銅粒子と、銅粒子の少なくとも一部を被覆する銀含有層とを有するものであれば特に限定されない。銀被覆銅合金粒子は、銅合金粒子と、銅合金粒子の少なくとも一部を被覆する銀含有層とを有するものであれば特に限定されない。銅合金粒子は亜鉛0.5～25質量%及び／又はニッケル0.5～30質量%を含有し、残部が銅となり、残部の銅は不可避不純物を含んでいてもよい。銀被覆銅粒子、及び銀被覆銅合金粒子における銀含有層の含有割合は特に限定されないが、4～24質量%であることが好ましい。銀含有層における銀の含有量は特に限定されないが $90 \sim 100$ 質量%であることが好ましい。

[0026] 球状高融点金属粒子（B）の平均粒子径は、特に限定されないが、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。ここで、本明細書において、「平均粒子径」とは、レーザー回折散乱法により得られた粒度分布における積算値50%での粒径（一次粒子径）を意味する。

[0027] 融点 240°C 以下の球状低融点金属粒子（C）の含有量は、バインダー成分100質量部に対して $1510 \sim 5400$ 質量部であり、 $1600 \sim 52$

00質量部であることが好ましく、1900～5000質量部であることがより好ましい。球状低融点金属粒子（C）の含有量が上記範囲内である場合、優れた導電性が得られやすい。

[0028] 球状低融点金属粒子（C）としては、錫（融点：231℃）、鉛（融点：327℃）、ビスマス（融点：271℃）、及びインジウム（融点：156℃）からなる群から選択された2種以上の合金からなるものを使用することができる。

[0029] 球状低融点金属粒子（C）の平均粒子径は、特に限定されないが、1～20μmであることが好ましく、2～10μmであることがより好ましい。

[0030] 球状高融点金属粒子（B）の融点は800℃以上であれば、その上限は特に限定されない。球状高融点金属粒子（B）の融点は、例えば800～1460℃でもよい。球状低融点金属粒子（C）の融点は240℃以下であれば、その下限は特に限定されない。球状低融点金属粒子（C）の融点は、例えば130～235℃でもよい。

[0031] 球状高融点金属粒子（B）と球状低融点金属粒子（C）の含有割合は、質量比（（B）／（C））で、0.25～2であることが好ましく、0.4～1.5であることがより好ましい。

[0032] 硬化剤（D）の含有量は、バインダー成分100質量部に対して10～150質量部であり、15～140質量部であることが好ましく、20～130質量部であることがより好ましい。硬化剤（D）の含有量が上記範囲内である場合、優れた導電性と接着性が得られやすい。

[0033] 硬化剤（D）としては、特に限定されないが、イソシアネート系硬化剤、カチオン系硬化剤、フェノール系硬化剤を使用することができる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0034] イソシアネート系硬化剤としては、例えば、1，2－エチレンジイソシアネート、1，4－ブチレンジイソシアネート、1，6－ヘキサメチレンジイソシアネート等の低級脂肪族ポリイソシアネート類；シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシア

ネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート等の脂環族ポリイソシアネート類；2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類などが挙げられ、ポリイソシアネートにフェノール等の封止剤を反応させて得られたブロックイソシアネートであってもよい。

[0035] ブロックイソシアネートとしては、ポリイソシアネートを、封止剤でブロック化することによって調製したものを使用することができる。ポリイソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート（3量体を含む）、テトラメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、4，4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）などの脂環式ポリイソシアネート；4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；これらのジイソシアネートの変性物（ウレタン化物、カーボジイミド、ウレトジオン、ウレトニイミン、ビュレットおよび／またはイソシアヌレート変性物など）；が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。封止剤の例としては、n-ブタノール、n-ヘキシルアルコール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、フェノールカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの一価のアルキル（または芳香族）アルコール類；エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテルなどのセロソルブ類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールフェノールなどのポリエーテル型両末端ジオール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオールなどのジオール類と、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸などのジカルボン酸類から得られるポリエステル型両末端ポリオール類；パラ-tert-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール類；ジメチルケトオ

キシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、メチルアミルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム類；ジメチルピラゾールなどのピラゾール類；および ε -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタムに代表されるラクタム類が好ましく用いられる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0036] カチオン系硬化剤としては、例えば、三フッ化ホウ素のアミン塩、*p*-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルイオドニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム、トリ-*n*-オクチルホスフィンオキサイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムベンゾトリアゾレート、テトラ-*n*-ブチルホスホニウム-*o*, *o*-ジエチルホスホロジチオエート等に代表されるオニウム系化合物が挙げられる。

[0037] フェノール系硬化剤としては、例えば、ノボラックフェノール、ナフトール系化合物等が挙げられる。

[0038] フラックス（E）の含有量は、バインダー成分100質量部に対して30～200質量部であり、40～180質量部であることが好ましく、50～160質量部であることがより好ましい。フラックス（E）の含有量が30質量部以上である場合、導電性ペーストのメタライズ化が起こりやすく、200質量部以下である場合、優れた導電性が得られやすい。

[0039] フラックス（E）は、低融点金属粒子が融解し、高融点金属粒子と相互に一体化するのを促進するものである。フラックスとしては、例えば、塩化亜鉛、乳酸、クエン酸、オレイン酸、ステアリン酸、グルタミン酸、安息香酸、シュウ酸、グルタミン酸塩酸塩、アニリン塩酸塩、臭化セチルピリジン、尿素、トリエタノールアミン、ヒドロキシエチル라우リルアミン、グリセリン、ヒドラジン、8-エチルオクタデカン二酸、ロジン等が挙げられる。

[0040] 本発明の導電性ペーストは、上記した各成分を所定量配合して十分混合することにより得られる。

[0041] なお、本発明の導電性ペーストには、従来から同種の導電性ペーストに添

加されることのあった添加剤を、本発明の目的から外れない範囲内で添加することもできる。その例としては、消泡剤、増粘剤、粘着付与剤、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、充填剤、難燃剤、有機溶剤等が挙げられる。

[0042] 本発明の導電性ペーストの粘度は、目安としては、 $50 \sim 300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $100 \sim 250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。ここで、本明細書において、「粘度」とは、B型粘度計を用いて、ローターNo. 7、回転数 10 rpm 、測定温度 25°C の条件で測定した測定開始1分後の値とする。

[0043] 本実施形態に係る導電性ペーストは、多層基板のホール充填用に用いるのに最適である。

[0044] 本発明の一実施形態に係る多層基板の製造方法は特に限定されないが、例えば、次の方法により製造できる。まず、図1(a)に示すように、スルーホール2が形成された基板1にプリプレグ3を積層し、その上に、PETフィルム4を積層する。図1(b)に示すように、 CO_2 レーザーを照射し、PETフィルム4とプリプレグ3に貫通するホール5を形成する。図1(c)に示すように、ホール5を形成したプリプレグ3にプラズマ処理を施す。図1(d)に示すように、ホール5に導電性ペースト6を充填する。図1(e)に示すように、PETフィルム4を剥がす。図1(f)に示すように、プリプレグ3に基板1を積層し、矢印の方向にホットプレスを施すことで多層基板8が得られる。

[0045] 本発明の一実施形態に係る多層基板は、次の方法でも製造できる。図2(a)に示すように、プリプレグ3の両面にPETフィルム4を積層する。図2(b)に示すように、 CO_2 レーザーを照射し、PETフィルム4とプリプレグ3に貫通するホール5を形成する。図2(c)に示すように、クリーンルーム用無塵紙7の上に、ホール5を形成したプリプレグを置き、ホール5に導電性ペースト6を充填する（この際、クリーンルーム用無塵紙の下から吸引しても良い）。図2(d)に示すように、PETフィルム4を剥がす。図2(e)に示すように、2つの基板1でプリプレグ3を挟むように積層し

、矢印の方向にホットプレスを施すことで多層基板8が得られる。

実施例

[0046] 以下に本発明の実施例を示すが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下において配合割合等は、特にことわらない限り質量基準とする。

[0047] 下記表1, 2に示す配合(質量部)に従い、各成分を混合し、導電性ペーストを調製した。

[0048] ・液状エポキシ樹脂1:ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(株)ADEKA製「EP-4400」、エポキシ当量=200g/eq

・液状エポキシ樹脂2:NBR変性エポキシ樹脂、(株)ADEKA製「EPR-1414-1」、エポキシ当量=400g/eq

・固形エポキシ樹脂:フェノールノボラック型エポキシ樹脂、三菱ケミカル(株)製「JER157S70」、エポキシ当量=200g/eq

・高融点金属粒子1:球状銀被覆銅粉、平均粒子径=5 μ m、銀の含有割合=10質量%、融点1073℃

・高融点金属粒子2:球状銀粉、平均粒子径=5 μ m、融点962℃

・高融点金属粒子3:球状銀被覆銅合金粉、平均粒子径=5 μ m、銀の含有割合=10質量%、銅合金粒子はニッケルを5質量%の割合で含む、融点1024℃

・高融点金属粒子4:フレーク状銀被覆銅粉、平均粒子径=5 μ m、銀の含有割合=10質量%、融点1073℃

・球状低融点金属粒子:Sn-Bi合金金属粒子(Sn:Bi=42:58、融点138℃)、平均粒子径=5 μ m

・硬化剤:ブロックイソシアネート硬化剤、東ソー(株)製「コロネート2554」

・フラックス:ヒドロキシエチルラウリルアミン

[0049] 得られた導電性ペーストの導電性、接着強度、充填性、及びリフロー耐性を測定し、結果を表1, 2に示した。測定方法は以下に示す通りである。

[0050] ＜導電性（比抵抗）＞

ガラスエポキシ基板上にメタル版を用いて実施例及び比較例で得られた上記導電性ペーストをライン印刷（長さ60mm、幅1mm、厚さ約100 μ m）し、180℃で60分間加熱することにより本硬化させ、導電性パターンが形成された評価用基板を作製した。次いで、テスターを用いて導電性パターンの両端間の抵抗値（R）を測定し、断面積（S、cm²）と長さ（L、cm）から下記式（1）により比抵抗を計算した。なお、ガラスエポキシ基板3枚に各5本のライン印刷を施して導電性パターンを合計15本形成し、それらの比抵抗の平均値を求めた。比抵抗が1×10⁻⁴Ω・cm未満であれば導電性に優れていると評価した。

$$\text{比抵抗} = (S/L) \times R \quad (1)$$

[0051] ＜接着強度1＞

2枚の銅板（長さ100mm×25mm×1mm）の一部に上記導電性ペーストを印刷（長さ12mm、幅25mm、厚さ約100 μ m）し、ペースト同士を接着させて、180℃で60分間加熱することにより本硬化させ、接着強度サンプルを作製した。次に、精密万能試験機オートブラフAGX-Vシリーズ（島津製作所製）を用いて引っ張りせん断強度を測定した。せん断強度が5MPa以上であれば接着強度1に優れていると評価した。

[0052] ＜接着強度2：ヒートサイクル試験後＞

上記接着強度サンプルを-60℃、30分間と125℃、30分間で処理するヒートサイクル試験1000サイクル後、引っ張りせん断強度を測定し、試験前の引っ張りせん断強度からの変化率を算出した。変化率が±10%以内の場合、接着強度2に優れていると評価し表1, 2に「○」と示し、変化率が±10%より大きい場合、接着強度2に劣っていると評価し表1, 2に「×」と示した。

[0053] ＜接着強度3：耐湿試験後＞

上記接着強度サンプルを温度85℃、湿度85%の環境下で1000時間静置後、引っ張りせん断強度を測定し、試験前の引っ張りせん断強度からの

変化率を算出した。変化率が $\pm 10\%$ 以内の場合、接着強度3に優れていると評価し表1, 2に「○」と示し、変化率が $\pm 10\%$ より大きい場合、接着強度3に劣っていると評価し表1, 2に「×」と示した。

[0054] <充填性>

厚さ約 $100\mu\text{m}$ の絶縁層（パナソニック社製、商品名「R-1551」）に CO_2 レーザーを用いて、 $\phi 100\mu\text{m}$ の169孔連結パターンを形成し、印刷法により孔内に上記導電性ペーストを充填した後、真空プレス機を用いて次の圧力条件及び温度条件でプレスを行うことで評価用基板を作製した。

圧力： $0\text{kg}/\text{cm}^2$ から17分間かけて面圧 $10.2\text{kg}/\text{cm}^2$ まで昇圧し、そのまま10分間保持した。次いで、24分間かけて面圧 $30.6\text{kg}/\text{cm}^2$ まで昇圧し、そのまま46分間保持した後、23分間かけて $0\text{kg}/\text{cm}^2$ まで減圧した。

温度： 30°C から17分間かけて 130°C まで昇温し、そのまま10分間保持した。次いで、24分間かけて 180°C まで昇温し、そのまま46分間保持した後、23分間かけて 30°C まで冷却した。

上記評価用基板をX線透過装置（商品名「Y. Cheetah μHD 」、エクスロン・インターナショナル社製）を用いて、以下の測定条件にて孔部分を観察した。ペーストが未充填な部分がある場合や、硬化時にクラックが発生した場合は、充填性に劣っていると評価し表1, 2に「×」と示し、硬化時にクラックが発生せず、ペーストが十分に充填されている場合は、充填性に優れていると評価し表1, 2に「○」と示した。

<測定条件>電圧： 50kV 、電流： $80\mu\text{A}$ 、電力： 4W

[0055] <リフロー耐性>

充填性の評価で作製した評価用基板を 260°C 、10秒間のリフロー炉で処理することを5回繰り返した後の孔部抵抗値を測定し、試験前の評価用基板からの孔部抵抗値の変化率を算出した。抵抗値の測定については、上記連結パターンの両端間の抵抗値を測定し、その抵抗値を各孔数で除算し、1孔

当たりの抵抗値を求め、平均値を算出した。リフロー試験後のサンプルについても、同様にして抵抗値の平均値を求めた。リフロー試験前後の抵抗値の変化率は、試験前に測定した抵抗値を a、試験後に測定した抵抗値を b として、抵抗値変化率を次式により求め、変化率が ± 10 % 以内の場合、リフロー耐性に優れていると評価し表 1, 2 に「○」と示し、変化率が ± 10 % より大きい場合、リフロー耐性に劣っていると評価し表 1, 2 に「×」と示した。

$$\text{抵抗値変化率 (\%)} = (b - a) \times 100 / a$$

[0056]

[0057] [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
液状エポキシ樹脂1	98	29	20	3	70	70	70	70	70
液状エポキシ樹脂2	1	70	0	17	—	—	—	—	—
固形エポキシ樹脂	1	1	80	80	30	30	30	30	30
高融点金属粒子1	2000	2000	2000	2000	300	5000	2000	2000	—
高融点金属粒子4	—	—	—	—	—	—	—	—	2000
球状低融点金属粒子	2000	2000	2000	2000	2660	3000	1000	6000	2000
硬化剤	50	50	50	50	3	50	50	250	50
フラックス	150	150	150	150	150	300	10	150	150
比抵抗 ($\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)	5.0	6.0	15.0	20.0	12.0	5.4	9.3	8.2	9.5
接着強度1 (MPa)	3.1	4.0	8.0	8.2	4.2	4.4	4.6	4.0	6.0
接着強度2	×	×	○	○	○	×	○	○	×
接着強度3	×	×	○	○	○	×	×	○	○
充填性	○	○	×	×	○	×	○	×	×
リフロー耐性	○	×	×	×	○	×	○	×	×

- [0058] 表 1 に示す結果から、実施例 1 ～ 10 は、いずれも導電性、接着強度、充填性、及びリフロー耐性に優れていることがわかる。
- [0059] 比較例 1, 2 は、液状エポキシ樹脂の含有量が上限値を超え、固形エポキシ樹脂の含有量が下限値未満である例であるが、比較例 1 は接着強度が劣っており、比較例 2 は接着強度とリフロー耐性が劣っていた。
- [0060] 比較例 3, 4 は、液状エポキシ樹脂の含有量が下限値未満であり、固形エポキシ樹脂の含有量が上限値を超える例であるが、比較例 3, 4 は導電性と充填性、リフロー耐性が劣っていた。
- [0061] 比較例 5 は、高融点金属粒子と硬化剤の含有量が下限値未満の例であるが、導電性と接着強度 1 が劣っていた。
- [0062] 比較例 6 は、高融点金属粒子とフラックスの含有量が上限値を超える例であるが、接着強度、充填性、及びリフロー耐性が劣っていた。
- [0063] 比較例 7 は、低融点金属粒子とフラックスの含有量が下限値未満の例であるが、接着強度 1, 3 が劣っていた。
- [0064] 比較例 8 は、低融点金属粒子と硬化剤の含有量が上限値を超える例であるが、接着強度 1、充填性、及びリフロー耐性が劣っていた。
- [0065] 比較例 9 は、高融点金属粒子としてフレーク状の金属粒子を使用した例であり、接着強度 2、充填性、及びリフロー耐性が劣っていた。

符号の説明

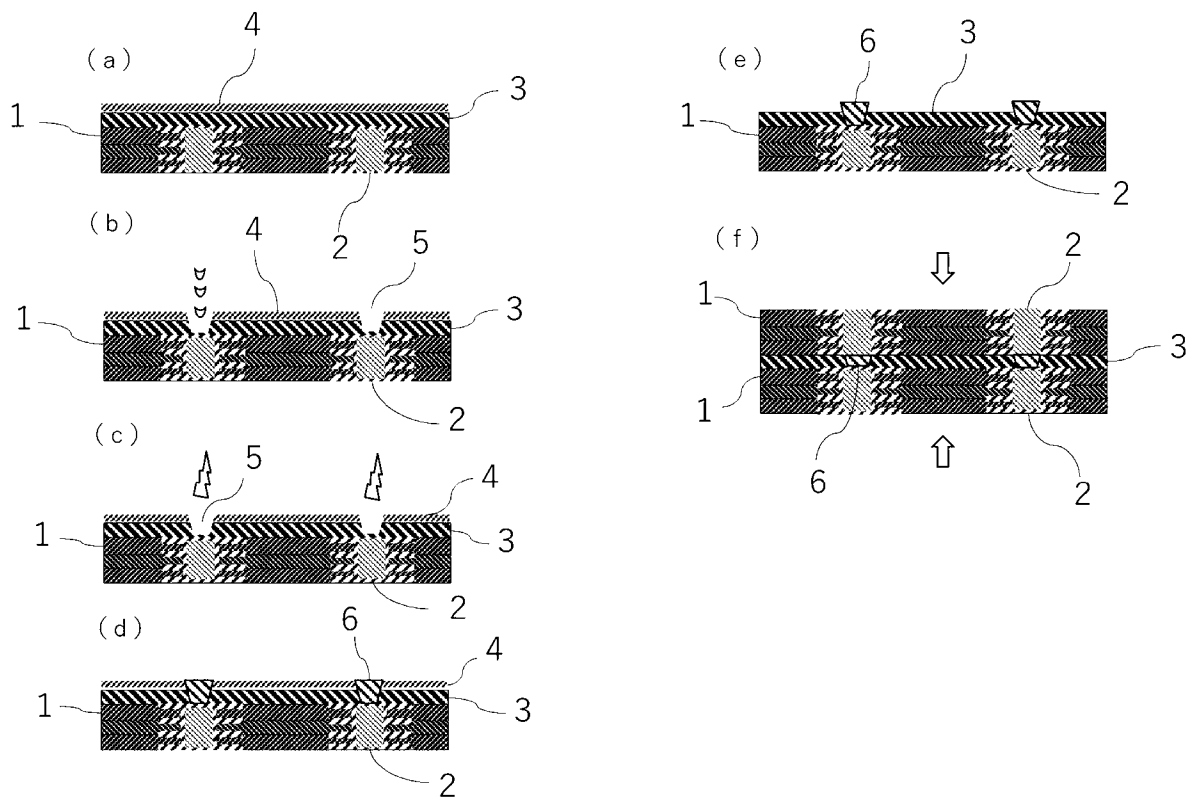
- [0066] 1 . . . 基板
2 . . . スルーホール
3 . . . プリプレグ
4 . . . P E T フィルム
5 . . . ホール
6 . . . 導電性ペースト
7 . . . クリーンルーム用無塵紙
8 . . . 多層基板

請求の範囲

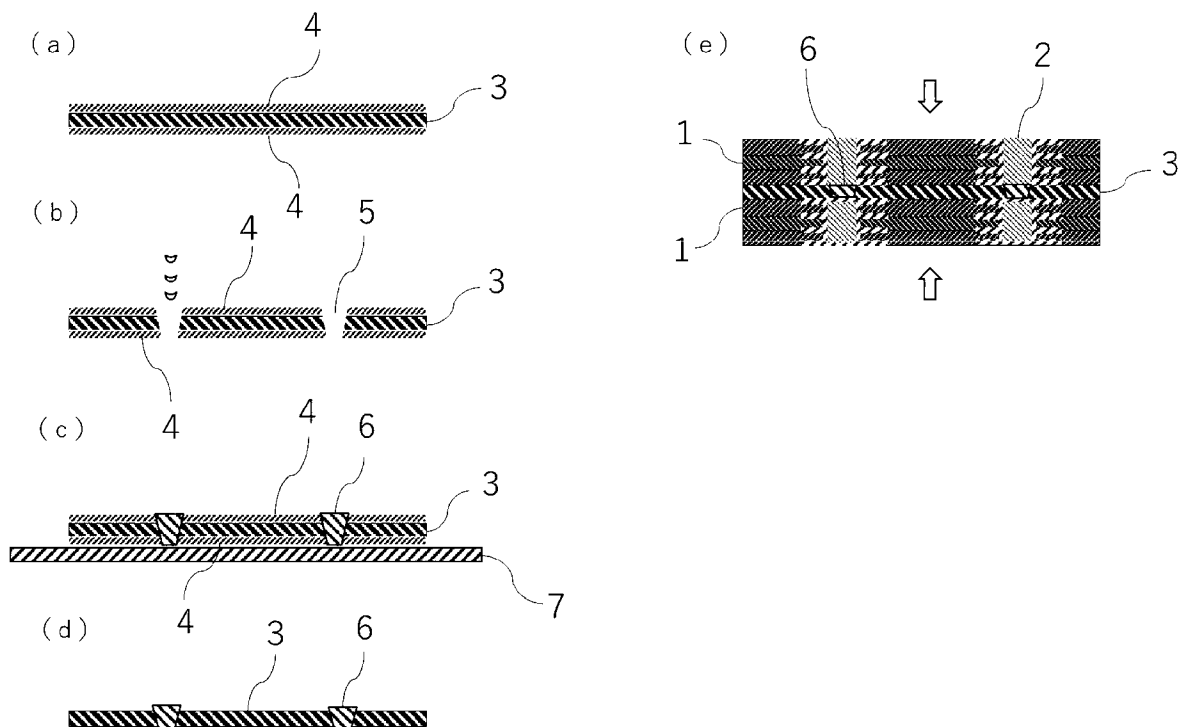
- [請求項1] (A) 固形エポキシ樹脂 5 ～ 6 0 質量部と、液状エポキシ樹脂 4 0 ～ 9 5 質量部とを合計量が 1 0 0 質量部を超えない範囲で含むバインダー成分 1 0 0 質量部に対し、
- (B) 融点 8 0 0 ℃以上の球状高融点金属粒子を 7 7 0 ～ 4 3 0 0 質量部と、
- (C) 融点 2 4 0 ℃以下の球状低融点金属粒子を 1 5 1 0 ～ 5 4 0 0 質量部と、
- (D) 硬化剤を 1 0 ～ 1 5 0 質量部と、
- (E) フラックスを 3 0 ～ 2 0 0 質量部とを含有する、導電性ペースト。
- [請求項2] 前記球状高融点金属粒子 (B) が、銀粒子、銀被覆銅粒子、及び銀被覆銅合金粒子からなる群から選択される少なくとも 1 種を含有する、請求項 1 に記載の導電性ペースト。
- [請求項3] 前記球状低融点金属粒子 (C) が、錫、鉛、ビスマス及びインジウムからなる群から選択された 2 種以上の合金からなる、請求項 1 又は 2 に記載の導電性ペースト。
- [請求項4] 前記液状エポキシ樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、及びグリシジルエーテル系エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の導電性ペースト。
- [請求項5] 前記球状高融点金属粒子 (B) と前記球状低融点金属粒子 (C) との質量比 (B) / (C) が 0. 2 5 ～ 2 である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の導電性ペースト。
- [請求項6] 複数の導電層とこれら複数の導電層間に介在する絶縁層とからなり、前記絶縁層を貫通するホールが導電性ペースト硬化物により充填されており、この導電性ペースト硬化物を介して前記絶縁層の両面に接する導電層同士が相互に導通している多層基板であって、

前記導電性ペースト硬化物が請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の導電性ペーストの硬化物である、多層基板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/031411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 1/22(2006.01)i; **H05K 1/09**(2006.01)i
 FI: H01B1/22 A; H01B1/22 D; H05K1/09 A

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)

H01B1/22; H05K1/09

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/034696 A1 (TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD) 17 February 2022 (2022-02-17)	1-6
A	JP 2008-108629 A (TATSUTA SYSTEM ELECTRONICS KK) 08 May 2008 (2008-05-08)	1-6
A	WO 2017/138256 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 17 August 2017 (2017-08-17)	1-6
A	WO 2015/174299 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 19 November 2015 (2015-11-19)	1-6
A	JP 2002-201448 A (RICOH CO LTD) 19 July 2002 (2002-07-19)	1-6



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

01 November 2023

Date of mailing of the international search report

14 November 2023

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/JP2023/031411

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/034696	A1	17 February 2022	(Family: none)	
JP	2008-108629	A	08 May 2008	(Family: none)	
WO	2017/138256	A1	17 August 2017	JP 2017-141367	A
				JP 5972490	B1
				US 2018/0346768	A1
				EP 3415583	A1
				CN 108473845	A
				KR 10-2018-0104638	A
WO	2015/174299	A1	19 November 2015	JP 2017-63038	A
				CN 105849820	A
				KR 10-2017-0007724	A
JP	2002-201448	A	19 July 2002	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 1/22(2006.01)i; H05K 1/09(2006.01)i FI: H01B1/22 A; H01B1/22 D; H05K1/09 A										
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）） H01B1/22; H05K1/09										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	WO 2022/034696 A1（タツタ電線株式会社）17.02.2022（2022 - 02 - 17）	1-6								
A	JP 2008-108629 A（タツタ システム・エレクトロニクス株式会社）08.05.2008 （2008 - 05 - 08）	1-6								
A	WO 2017/138256 A1（古河電気工業株式会社）17.08.2017（2017 - 08 - 17）	1-6								
A	WO 2015/174299 A1（積水化学工業株式会社）19.11.2015（2015 - 11 - 19）	1-6								
A	JP 2002-201448 A（株式会社リコー）19.07.2002（2002 - 07 - 19）	1-6								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 01.11.2023	国際調査報告の発送日 14.11.2023									
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） 岩井 一央 5G 5290 電話番号 03-3581-1101 内線 3526									

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/JP2023/031411

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/034696	A1	17.02.2022	(ファミリーなし)			
JP	2008-108629	A	08.05.2008	(ファミリーなし)			
WO	2017/138256	A1	17.08.2017	JP	2017-141367	A	
				JP	5972490	B1	
				US	2018/0346768	A1	
				EP	3415583	A1	
				CN	108473845	A	
				KR	10-2018-0104638	A	
WO	2015/174299	A1	19.11.2015	JP	2017-63038	A	
				CN	105849820	A	
				KR	10-2017-0007724	A	
JP	2002-201448	A	19.07.2002	(ファミリーなし)			