

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-72472  
(P2016-72472A)

(43) 公開日 平成28年5月9日(2016.5.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05K 3/46 (2006.01)	H05K 3/46 T	4F100
H05K 1/03 (2006.01)	H05K 3/46 B	4J002
C08G 59/50 (2006.01)	H05K 1/03 610S	4J036
B32B 15/08 (2006.01)	H05K 1/03 610R	5E316
C08L 63/00 (2006.01)	C08G 59/50	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-201454 (P2014-201454)  
(22) 出願日 平成26年9月30日 (2014.9.30)

(71) 出願人 000002141  
住友ベークライト株式会社  
東京都品川区東品川2丁目5番8号  
(74) 代理人 100110928  
弁理士 速水 進治  
(72) 発明者 伊藤 和太  
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内  
(72) 発明者 丸山 豊太郎  
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内  
(72) 発明者 武谷 光男  
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

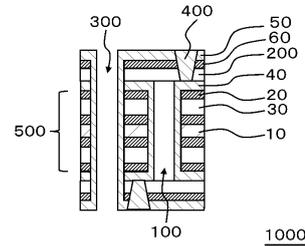
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層回路基板、および多層回路基板の製造方法

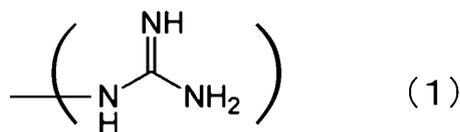
(57) 【要約】

【課題】 リフロー耐熱性に優れた多層回路基板、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 絶縁層30および回路層20が交互に積層した多層構造を有し、前記多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層20である多層基材500と、前記回路層20の表面に設けられためっき膜40と、前記めっき膜40の前記回路層20とは反対側の面に設けられた絶縁樹脂層200とを備え、前記絶縁樹脂層200が、熱硬化性樹脂と、分子構造中にグアニジン構造単位を有するグアニジン誘導体と、を含む樹脂組成物により形成され、前記グアニジン構造単位が、下記式(1)に示されるグアニジン基である。



【化1】



【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

絶縁層および回路層が交互に積層した多層構造を有し、前記多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層である多層基材と、

前記回路層の表面に設けられためっき膜と、

前記めっき膜の前記回路層とは反対側の面に設けられた絶縁樹脂層とを備え、

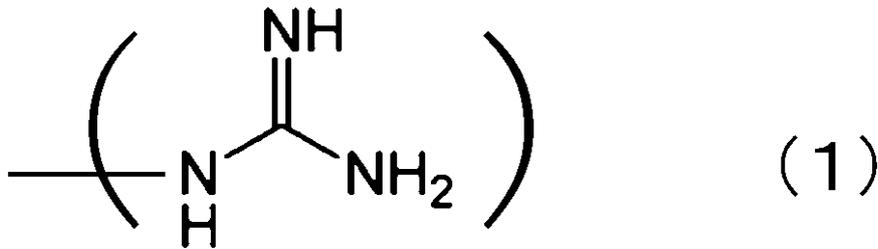
前記絶縁樹脂層が、

熱硬化性樹脂と、

分子構造中にグアニジン構造単位を有するグアニジン誘導体と、を含む樹脂組成物により形成され、

前記グアニジン構造単位が、下記式(1)に示されるグアニジン基である、多層回路基板。

## 【化 1】



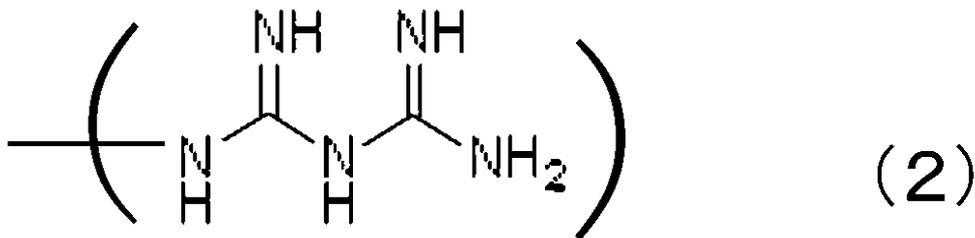
20

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の多層回路基板であって、

前記グアニジン構造単位が、下記式(2)で示される官能基である、多層回路基板。

## 【化 2】



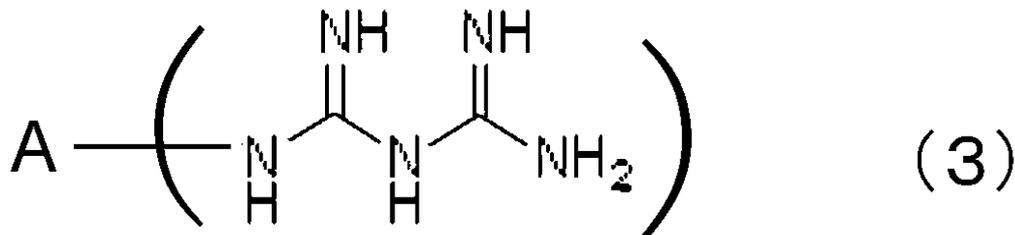
30

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の多層回路基板であって、

前記グアニジン誘導体が、下記一般式(3)により表される化合物である、多層回路基板。

## 【化 3】



40

(一般式(3)中、Aは置換または無置換の芳香環である。)

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の多層回路基板であって、

50

前記絶縁樹脂層が、さらに、ビスフェノール A 型ノボラック化合物を含む前記樹脂組成物により形成された、多層回路基板。

【請求項 5】

絶縁層および回路層が交互に積層した多層構造を有し、前記多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層である多層基材と、

前記回路層の表面に設けられためっき膜と、

前記めっき膜の前記回路層とは反対側の面に設けられた絶縁樹脂層とを備え、

前記絶縁樹脂層が、熱硬化性樹脂および珪灰石を含む樹脂組成物により形成された、多層回路基板。

10

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の多層回路基板であって、

当該多層回路基板には、当該多層回路基板を貫通する第 1 の貫通ビアが設けられ、

前記第 1 の貫通ビアの側壁にスルーホールめっきが形成されている、多層回路基板。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の多層回路基板であって、

前記めっき膜は、前記第 1 の貫通ビアの側壁を覆う前記スルーホールめっきと連続一体に形成されている、多層回路基板。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の多層回路基板であって、

前記絶縁樹脂層の前記回路層とは反対側の面に設けられた金属層

を備え、

前記多層基材には、前記多層基材を貫通する第 2 の貫通ビアが設けられている、多層回路基板。

20

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の多層回路基板であって、

前記絶縁樹脂層の前記回路層側の面の一部が、前記第 2 の貫通ビアの開口周縁部と接している、多層回路基板。

【請求項 10】

絶縁層および回路層が交互に積層した多層構造を有し、前記多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層である多層基材を準備する工程と、

30

前記回路層の表面にめっき膜を形成する工程と、

前記めっき膜の前記回路層とは反対側の面に、絶縁樹脂層を形成する工程とを含み、

前記絶縁樹脂層が、

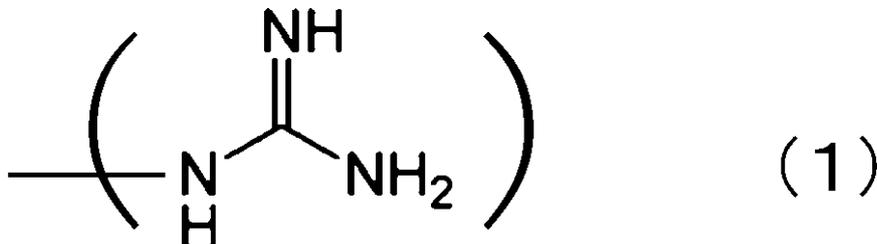
熱硬化性樹脂と、

分子構造中にグアニジン構造単位を有するグアニジン誘導体と、を含む樹脂組成物により形成され、

前記グアニジン構造単位が、下記式 (1) に示されるグアニジン基である、多層回路基板の製造方法。

40

【化 4】

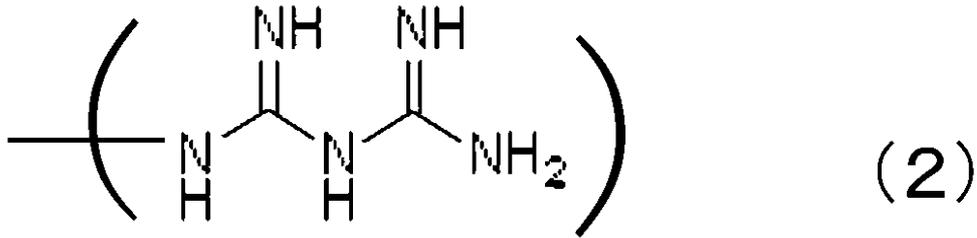


【請求項 11】

50

請求項 10 に記載の多層回路基板の製造方法であって、  
前記グアニジン構造単位が、下記式 (2) で示される官能基である、多層回路基板の製造方法。

【化 5】

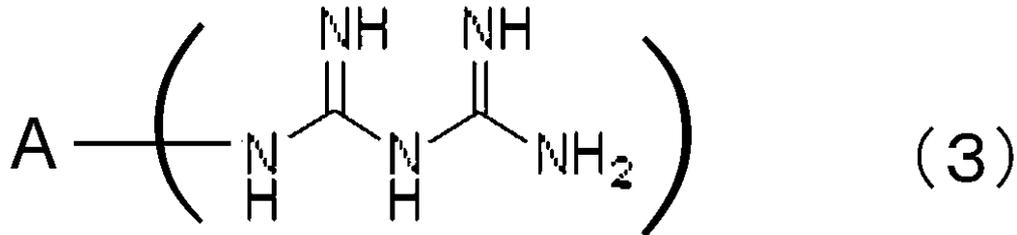


10

【請求項 12】

請求項 10 または 11 に記載の多層回路基板の製造方法であって、  
前記グアニジン誘導体が、下記一般式 (3) により表される化合物である、多層回路基板の製造方法。

【化 3】



20

(一般式 (3) 中、A は置換または無置換の芳香環である。)

【請求項 13】

請求項 10 乃至 12 いずれかに記載の多層回路基板の製造方法であって、  
前記絶縁樹脂層が、さらに、ビスフェノール A 型ノボラック化合物を含む前記樹脂組成物により形成され、多層回路基板の製造方法。

30

【請求項 14】

絶縁層および回路層が交互に積層した多層構造を有し、前記多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層である多層基材を準備する工程と、

前記回路層の表面にめっき膜を設ける工程と、

前記めっき膜の前記回路層とは反対側の面に、絶縁樹脂層を形成する工程とを備え、

前記絶縁樹脂層が、熱硬化性樹脂および珪灰石を含む樹脂組成物により形成される、多層回路基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は多層回路基板、および多層回路基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の高機能化等の要求に伴い、電子部品の高密度集積化、更には高密度実装化等が進んでおり、これらに使用される高密度実装対応のプリント配線板等は、従来にも増して、小型化および高密度化が進んでいる。このプリント配線板の高密度化への対応として、ビルドアップ方式による多層プリント配線板が多く採用されている(特許文献1等)。

【0003】

50

ビルドアップ方式による多層プリント配線板の絶縁層には、通常、熱硬化性樹脂組成物が用いられる。信頼性等を考慮し、絶縁層には、低熱膨張率で、ガラス転移温度の高い樹脂組成物が求められている。そして、上記絶縁層には、今後のさらなる微細配線化、小型化に伴って、吸湿後の信頼性の向上が要求されている。

【0004】

こうした要求を満たすべく、絶縁層を形成する樹脂組成物について、これまでに種々の検討がなされている（特許文献2等）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

10

【特許文献1】特開平07-106767号公報

【特許文献2】特開2010-77262号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来の絶縁層を含むこれまでの多層プリント配線板には、回路層と絶縁層との間の密着性という観点において、依然として、改善の余地を有していることを知見した。具体的には、本発明者らは、従来の絶縁層を含む多層プリント配線板を用いて複数回の半田リフロー処理を実施した場合には、絶縁層と回路層とが剥離（デラミネーション）してしまう可能性があることを見出した。このように、従来の絶縁層を含む多層プリント配線板は、半田リフロー処理後の耐熱性、すなわちリフロー耐熱性という点において改善の余地を有していた。

20

【0007】

以上を踏まえ、本発明は、リフロー耐熱性に優れた多層回路基板、およびそ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】

【0008】

本発明によれば、絶縁層および回路層が交互に積層した多層構造を有し、前記多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層である多層基材と、

30

前記回路層の表面に設けられためっき膜と、

前記めっき膜の前記回路層とは反対側の面に設けられた絶縁樹脂層とを備え、

前記絶縁樹脂層が、

熱硬化性樹脂と、

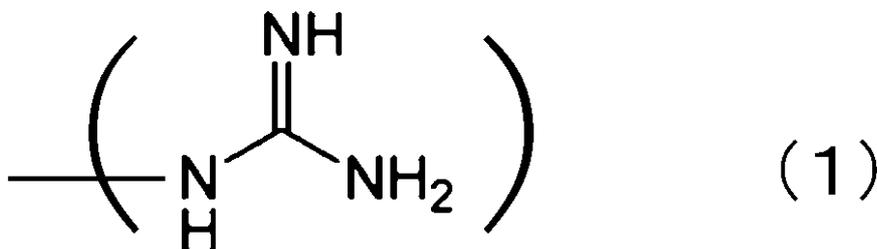
分子構造中にグアニジン構造単位を有するグアニジン誘導体と、を含む樹脂組成物により形成され、

前記グアニジン構造単位が、下記式(1)に示されるグアニジン基である、多層回路基板が提供される。

【0009】

【化1】

40



【0010】

さらに、本発明によれば、絶縁層および回路層が交互に積層した多層構造を有し、前記

50

多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層である多層基材と、  
 前記回路層の表面に設けられためっき膜と、  
 前記めっき膜の前記回路層とは反対側の面に設けられた絶縁樹脂層と  
 を備え、  
 前記絶縁樹脂層が、熱硬化性樹脂および珪灰石を含む樹脂組成物により形成された、多層回路基板が提供される。

## 【0011】

さらに、本発明によれば、絶縁層および回路層が交互に積層した多層構造を有し、前記多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層である多層基材を準備する工程と、

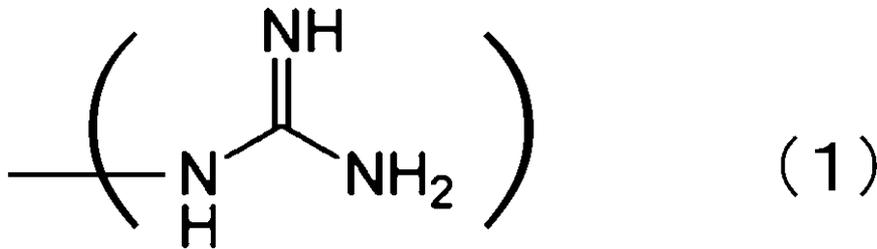
10

前記回路層の表面にめっき膜を形成する工程と、  
 前記めっき膜の前記回路層とは反対側の面に、絶縁樹脂層を形成する工程と  
 を含み、  
 前記絶縁樹脂層が、  
 熱硬化性樹脂と、  
 分子構造中にグアニジン構造単位を有するグアニジン誘導体と、を含む樹脂組成物により形成され、  
 前記グアニジン構造単位が、下記式(1)に示されるグアニジン基である、多層回路基板の製造方法が提供される。

## 【0012】

20

## 【化4】



## 【0013】

30

さらに、本発明によれば、絶縁層および回路層が交互に積層した多層構造を有し、前記多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層である多層基材を準備する工程と、

前記回路層の表面にめっき膜を設ける工程と、  
 前記めっき膜の前記回路層とは反対側の面に、絶縁樹脂層を形成する工程と  
 を備え、  
 前記絶縁樹脂層が、熱硬化性樹脂および珪灰石を含む樹脂組成物により形成される、多層回路基板の製造方法が提供される。

## 【発明の効果】

## 【0014】

40

本発明によれば、リフロー耐熱性に優れた多層回路基板、およびその製造方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0015】

【図1】本実施形態に係る多層回路基板の一例を示す模式図である。  
 【図2】本実施形態に係る多層回路基板の製造方法の一例を示す模式図である。  
 【図3】本実施形態に係る多層回路基板の製造方法の一例を示す模式図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において

50

て、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

【0017】

<多層回路基板1000>

図1は、本実施形態に係る多層回路基板1000の一例を示す模式図である。

図1に示すように、本実施形態に係る多層回路基板1000は、絶縁層30および回路層20が交互に積層した多層構造を有し、多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層20である多層基材500と、回路層20の表面に設けられためっき膜40と、めっき膜40の回路層20とは反対側の面に設けられた絶縁樹脂層200とを備えたものである。

【0018】

そして、本実施形態に係る多層回路基板1000には、図1に示すように、当該多層回路基板1000を貫通する第1の貫通ビア300が設けられ、第1の貫通ビア300の側壁にスルーホールめっき50が形成されている。また、図1に示すように、めっき膜40は、第1の貫通ビア300の側壁を覆うスルーホールめっき50と連続一体に形成されている。さらに、本実施形態に係る多層回路基板1000は、絶縁樹脂層200の回路層20とは反対側の面に設けられた金属層60を備え、多層基材500には、当該多層基材500を貫通する第2の貫通ビア100が設けられている。この第2の貫通ビア100は絶縁樹脂層200の回路層20側の面の一部が、当該第2の貫通ビア100から見て露出するように設けられている。

【0019】

ここで、めっき膜40や、スルーホールめっき50の表面は、たとえば、エッチングにより表面に凹凸形状を形成したり、さらに、シランカップリング剤やシラン化合物、アミン化合物などを用いて化学的に表面処理されたものであること、が好ましい。こうすることで、従来の多層回路基板と比べて、絶縁樹脂層200とめっき膜40との密着性を向上させることができる。ここで、めっき膜40や、スルーホールめっき50を形成する材料は、たとえば、銅及び/又は銅系合金、アルミ及び/又はアルミ系合金、鉄及び/又は鉄系合金、銀及び/又は銀系合金、金及び/又は金系合金、亜鉛及び/又は亜鉛系合金、ニッケル及び/又はニッケル系合金、錫及び/又は錫系合金等の金属箔などを用いることができる。

【0020】

本実施形態に係る絶縁樹脂層200の厚さは、多層回路基板1000の電気的接続信頼性を向上させる観点から、5 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下であることが好ましく、10 $\mu$ m以上250 $\mu$ m以下であるとさらに好ましい。なお、本実施形態に係る絶縁樹脂層200を形成する樹脂組成物の詳細については、後述する。

【0021】

本実施形態においては、絶縁樹脂層200を形成する樹脂組成物の配合組成に係る各種因子を高度に制御することによって、誘電特性、高温多湿下での機械的、電気的接続信頼性等の各種特性をより一層優れたものとすることができる。

【0022】

<多層回路基板1000の製造方法>

図2および図3を参照して、本実施形態に係る多層回路基板1000の製造方法について説明する。

まず、図2(a)に示すコア層10を準備する。次に、図2(b)に示すように、準備したコア層10の両面に対して、絶縁層30および回路層20を交互に積層し、加熱、加圧することにより多層構造を形成する。このとき、上記多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層20となるように、絶縁層30および回路層20を積層する。本実施形態に係る製造方法においては、このようにして、多層基材500を作製する。

なお、上述した多層構造を形成する際に加熱する温度は、最高到達温度が165以上250以下であることが好ましく、最高到達温度が175以上200以下であるとさらに好ましい。そして、加圧する圧力は、0.5MPa以上5MPa以下が好ましく、

10

20

30

40

50

1MPa以上4MPa以下であるとさらに好ましい。

#### 【0023】

上述したコア層10は、たとえば、上述した絶縁樹脂層200を形成する樹脂組成物を基材に含浸させてなるものである。これにより、誘電特性、高温多湿下での機械的、電気的接続信頼性等の各種特性に優れたプリント配線板を製造するのに好適なコア層10を得ることができる。そして、上述した基材としては、たとえば、ガラス織布、ガラス不織布等のガラス繊維基材、ポリアミド樹脂繊維、芳香族ポリアミド樹脂繊維、全芳香族ポリアミド樹脂繊維等のポリアミド系樹脂繊維、ポリエステル樹脂繊維、芳香族ポリエステル樹脂繊維、全芳香族ポリエステル樹脂繊維等のポリエステル系樹脂繊維、ポリイミド樹脂繊維、フッ素樹脂繊維等を主成分とする織布または不織布で構成される合成繊維基材、クラフト紙、コットンリター紙、リターとクラフトパルプの混抄紙等を主成分とする紙基材等の有機繊維基材等が挙げられる。これらの中でもガラス繊維基材が好ましい。これにより、コア層10の強度が向上し、吸水率を下げることができ、また熱膨張係数を小さくすることができる。

10

#### 【0024】

そして、ガラス繊維基材を構成するガラスとしては、例えば、Eガラス、Cガラス、Aガラス、Sガラス、Dガラス、NEガラス、Tガラス、Hガラス等が挙げられる。これらの中でもEガラス、Tガラス、または、Sガラスが好ましい。これにより、ガラス繊維基材の高弾性化を達成することができ、熱膨張係数も小さくすることができる。

#### 【0025】

なお、上述したコア層10を製造する方法は、例えば、エポキシ樹脂組成物を用いて樹脂ワニスを調製し、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法、各種コーターにより塗布する方法、スプレーにより吹き付ける方法等が挙げられる。これらの中でも、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法が好ましい。これにより、基材に対する樹脂組成物の含浸性を向上させることができる。なお、基材を樹脂ワニスに浸漬する場合、通常含浸塗布設備を使用することができる。なお、樹脂ワニスに用いられる溶媒は、樹脂組成物中の樹脂成分に対して良好な溶解性を示すことが望ましいが、悪影響を及ぼさない範囲で貧溶媒を使用しても構わない。良好な溶解性を示す溶媒は、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、セロソルブ系、カルピトール系等が挙げられる。樹脂ワニスの固形分は、前記樹脂組成物の固形分50~80重量%が好ましく、特に60~78重量%が好ましい。これにより、樹脂ワニスの基材への含浸性を更に向上できる。基材に樹脂組成物を含浸させる所定温度、例えば90~220等で乾燥させることによりコア層10を得ることが出来る。

20

30

#### 【0026】

次に、図2(c)に示すように、多層基材500に対して、当該多層基材500を貫通するように、第2の貫通ビア100を形成する。次いで、図2(d)に示すように、めっき膜40を形成する。そして、形成しためっき膜40の表面は、たとえば、上述したように、化学的に表面処理されたものであることが好ましい。ここで、第2の貫通ビア100は、後述する絶縁樹脂層200を設けた時に、前記絶縁樹脂層の前記回路層側の面の一部が、前記第2の貫通ビアの開口表面に露出するように設けられる。上記めっき膜40を形成する材料は、たとえば、銅及び/又は銅系合金、アルミ及び/又はアルミ系合金、鉄及び/又は鉄系合金、銀及び/又は銀系合金、金及び/又は金系合金、亜鉛及び/又は亜鉛系合金、ニッケル及び/又はニッケル系合金、錫及び/又は錫系合金等の金属箔などを用いることができる。また、めっき膜40の厚みは、取り扱い性を良好にする観点から、たとえば、10 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下とすることが好ましい。

40

#### 【0027】

次いで、図2(e)に示すように、第2の貫通ビア100を穴埋め材で充填し、第2の貫通ビア100を設けかつ穴埋め材で充填した多層基材500に形成しためっき膜40を覆うように、絶縁樹脂層200を形成する。また同時に、形成した絶縁樹脂層200の上

50

記めっき膜 40 とは反対側の面に金属層 60 を形成する。

【0028】

次に、図 3 ( f ) に示すように、多層基材 500、めっき膜 40、絶縁樹脂層 200 および最外層に形成した金属層 60 を貫通するように、たとえば、ドリル等を用いて第 1 の貫通ビア 300 を形成する。次いで、図 3 ( g ) に示すように、最外層に形成した金属層 60 および第 1 の貫通ビア 300 の側面を覆うようにスルーホールめっき 50 を形成する。形成したスルーホールめっき 50 の表面は、たとえば、上述したように、化学的に表面処理されたものであることが好ましい。このスルーホールめっき 50 は、回路層 20 の表面および第 2 の貫通ビア 100 の側面を覆うように形成しためっき膜 40 と連続一体に形成されている。そして、スルーホールめっき 50 を形成する材料は、上述しためっき膜 40 を形成する材料と同じものを使用することができる。

10

【0029】

次いで、ドリル等によりビア 400 を形成する。次いで、ビア 400 の側壁にめっき膜を形成する ( 図示せず )。こうすることで、図 1 に示す本実施形態に係る多層回路基板 1000 を得ることができる。

【0030】

ここで、半田リフロー処理時には、相当量の水蒸気が発生する。そして、半田リフロー処理時に発生した水蒸気の圧は、多層回路基板 1000 における絶縁樹脂層 200 とめっき膜 40 との界面領域に加わることになる。

【0031】

従来の多層回路基板においては、上述した半田リフロー処理時に発生した水蒸気圧が絶縁層とめっき膜の剥離駆動力となり、剥離 ( デラミネーション ) が生じていたものと考えられる。また、従来の多層回路基板においても、絶縁樹脂層とめっき膜の密着性を向上させるために、めっき膜の表面を化学処理することがある。しかしながら、めっき膜の表面を化学的に表面処理した場合においても、従来の多層回路基板における絶縁樹脂層とめっき膜との密着強度は、上述した剥離駆動力により発生する剥離 ( デラミネーション ) を抑制するためには、不十分であった。

20

【0032】

一方、本実施形態に係る多層回路基板 1000 は、絶縁樹脂層 200 を、熱硬化性樹脂とともに、分子構造中に下記式 ( 1 ) に示されるグアニジン基をグアニジン構造単位として有するグアニジン誘導体、または珪灰石を含む樹脂組成物により形成する。こうすることで、従来の多層回路基板と比べて、絶縁樹脂層 200 とめっき膜 40 との密着性を向上させることができる。そのため、多層回路基板 1000 の製造プロセスにおいて熱履歴を加えた後においても、絶縁樹脂層 200 とめっき膜 40 との密着性を十分に保持することができる。すなわち、本実施形態によれば、熱硬化性樹脂とともに、上述した特定の成分を含む樹脂組成物により絶縁樹脂層 200 を形成しているため、リフロー耐熱性に優れた多層回路基板 1000 を実現することができる。

30

【0033】

以下、本実施形態に係る絶縁樹脂層 200 を形成する樹脂組成物 ( 以下、「絶縁層組成物」という。 ) について、詳細に説明する。

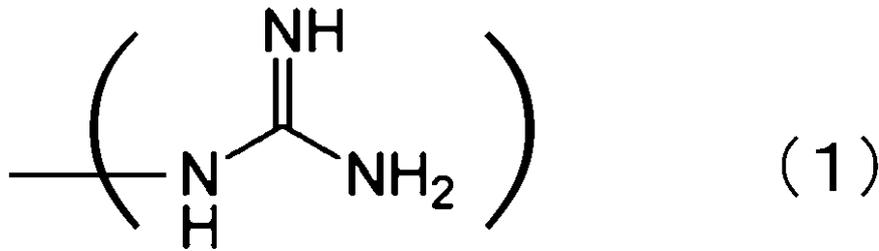
40

【0034】

絶縁樹脂層 200 は、熱硬化性樹脂とともに、分子構造中に下記式 ( 1 ) に示されるグアニジン基をグアニジン構造単位として有するグアニジン誘導体、または珪灰石を含む絶縁層組成物により形成する。こうすることで、多層回路基板 1000 をリフロー耐熱性に優れたものとすることができる。この理由としては、上述した分子構造中に下記式 ( 1 ) に示されるグアニジン基をグアニジン構造単位として有するグアニジン誘導体や、珪灰石 ( ウォラストナイト ) は、いずれも、熱硬化性樹脂を含む絶縁層組成物の硬化性と密着性を向上させることができる材料であることが挙げられる。

【0035】

【化5】



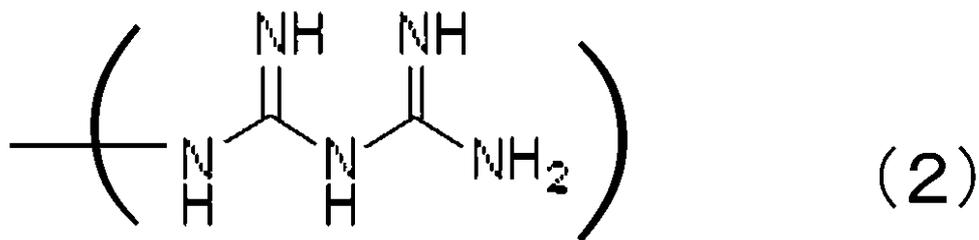
【0036】

10

グアニジン誘導体は、分子構造中に上記式(1)に示されるグアニジン基をグアニジン構造単位として有するものであり、下記式(2)で示される官能基をグアニジン構造単位として有するものであるのが、下記一般式(3)により表される化合物であるとより一層好ましい。

【0037】

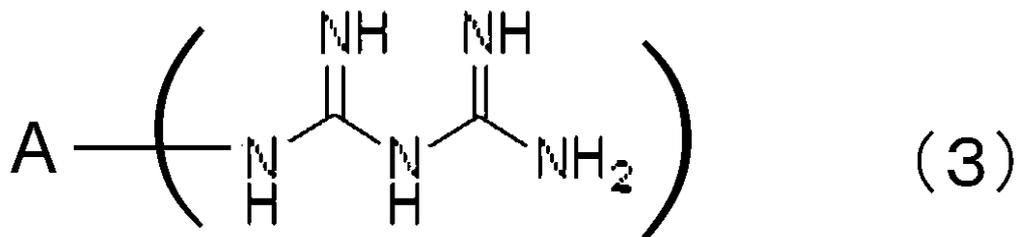
【化6】



20

【0038】

【化7】



30

【0039】

(一般式(3)中、Aは置換または無置換の芳香環である。)

【0040】

一般的に、グアニジンは、柔軟性および熱安定性に優れた樹脂組成物の原料であるとされている。そのため、本実施形態のように特定のグアニジン構造単位を有するグアニジン誘導体を、熱硬化性樹脂とともに絶縁層組成物中に含ませた場合、架橋密度が高くなり、ガラス転移温度が上昇するため、耐久性、耐熱性および断熱性に優れた絶縁樹脂層200を形成することができる。これにより、上記熱硬化性樹脂とともに特定のグアニジン構造単位を有するグアニジン誘導体を含む絶縁樹脂層200を備えた多層回路基板1000は、リフロー耐熱性に優れたものとすることができる。

40

【0041】

グアニジン誘導体としては、たとえば、1-o-トリルピグアニドやジシアンジアミドなどが挙げられる。中でも、一般式(3)により表される1-o-トリルピグアニドが好ましい。

【0042】

珪灰石(ウォラストナイト)は、珪酸カルシウムを主成分として含む鉱物である。その

50

形状は、針状、板状または繊維状である。そして、珪灰石（ウォラストナイト）は、結晶水をほとんど持たず、熱分解し難い材料である。すなわち、珪灰石（ウォラストナイト）は、熱分解性をほとんど有さない鉱物である。また、珪灰石（ウォラストナイト）は、耐熱性に優れた材料でもある。さらに、珪灰石（ウォラストナイト）を絶縁層組成物中に含ませた場合、当該絶縁層組成物の耐久性を向上させることが可能である。そのため、本実施形態のように珪灰石（ウォラストナイト）を、熱硬化性樹脂とともに絶縁層組成物中に含ませた場合、耐久性、耐熱性および断熱性に優れた絶縁樹脂層200を形成することができる。これにより、上記熱硬化性樹脂とともに珪灰石（ウォラストナイト）を含む絶縁樹脂層200を備えた多層回路基板1000は、リフロー耐熱性に優れたものとする事ができる。

10

**【0043】**

分子構造中に下記式（1）に示されるグアニジン基をグアニジン構造単位として有するグアニジン誘導体の含有量は、絶縁層組成物の全固形分量を100質量%としたとき、0.03質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.03質量%以上5質量%以下であるとさらに好ましい。こうすることで、絶縁樹脂層200のリフロー耐熱性をより一層優れたものとする事ができる。

**【0044】**

珪灰石（ウォラストナイト）の含有量は、絶縁層組成物の全固形分量を100質量%としたとき、1質量%以上40質量%以下であることが好ましく、2質量%以上20質量%以下であるとさらに好ましい。こうすることで、絶縁樹脂層200のリフロー耐熱性をより一層優れたものとする事ができる。

20

**【0045】**

熱硬化性樹脂の含有量は、絶縁層組成物の全固形分量を100質量%としたとき、10質量%以上70質量%以下であることが好ましく、20質量%以上50質量%以下であるとさらに好ましい。こうすることで、絶縁樹脂層200とめっき膜40との密着性をより一層優れたものとする事ができる。

**【0046】**

絶縁樹脂層200を形成する絶縁層組成物中には、260でのリフロー耐熱性をより一層向上させる観点から、ビスフェノールA型ノボラック化合物を含むことが好ましい。

**【0047】**

ビスフェノールA型ノボラック化合物の含有量は、絶縁層組成物の全固形分量を100質量%としたとき、2質量%以上40質量%以下であることが好ましく、5質量%以上20質量%以下であるとさらに好ましい。こうすることで、リフロー耐熱性に優れた絶縁樹脂層200を実現することができる。

30

**【0048】**

絶縁樹脂層200を形成する絶縁層組成物に含まれる熱硬化性樹脂としては、たとえば、エポキシ樹脂が挙げられる。このエポキシ樹脂としては、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、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールM型エポキシ樹脂、ビスフェノールP型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ピフェニルアラルキル型エポキシ樹脂などのアリーラルキレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ノルボルネン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂、テトラフェノール基エタンノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中の1種類を単独で用いることもできるし、2種類以上を併用することもできる。

40

**【0049】**

エポキシ樹脂の含有量は、とくに限定されないが、絶縁層組成物全体の15質量%以上

50

80質量%以下であることが好ましい。さらに好ましくは25質量%以上50質量%以下である。

【0050】

また、絶縁層組成物には、メラミン樹脂、ユリア樹脂、シアネートエステル樹脂などのエポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂を含んでいてもよい。シアネート樹脂の種類としては、とくに限定されないが、例えばノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノールA型シアネート樹脂、ビスフェノールE型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂などのビスフェノール型シアネート樹脂などを挙げることができる。

【0051】

絶縁層組成物は、無機充填材を含むことが好ましい。この無機充填材としては、例えばタルク、焼成クレー、未焼成クレー、マイカ、ガラスなどのケイ酸塩、酸化チタン、アルミナ、二酸化ケイ素、シリカ、熔融シリカなどの酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの水酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウムなどの硫酸塩または亜硫酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウムなどのホウ酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化炭素などの窒化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムなどのチタン酸塩などを挙げることができる。これらの中の1種類を単独で用いることもできるし、2種類以上を併用することもできる。これらの中でも、とくに水酸化アルミニウムが好ましい。

10

20

【0052】

また、無機充填材は、とくに限定されないが、平均粒子径が単分散の無機充填材を用いることもできるし、平均粒子径が多分散の無機充填材を用いることもできる。さらに平均粒子径が単分散および/または、多分散の無機充填材を1種類または2種類以上を併用することもできる。

【0053】

無機充填材の含有量は、とくに限定されないが、絶縁層組成物全体の2質量%以上70質量%以下が好ましく、とくに5質量%以上60質量%以下が好ましい。含有量が上記範囲内であると、とくに低熱膨張、低吸水和することができる。

【0054】

絶縁層組成物は、カップリング剤をさらに含んでいてもよい。絶縁層組成物に対してカップリング剤を配合することにより、熱硬化性樹脂と、無機充填材との界面の濡れ性を向上させることができる。これにより、耐熱性、とくに吸湿後の半田耐熱性を改良することができる。

30

【0055】

カップリング剤としては、たとえば、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、カチオンシランカップリング剤、ビニルシランカップリング剤等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコーンオイル型カップリング剤等が挙げられる。これらは、単独あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。これにより、無機充填材の界面との濡れ性を高くすることができ、それによって耐熱性をより向上させることができる。

40

【0056】

絶縁層組成物は、さらにフェノール系硬化剤を使用することができる。フェノール系硬化剤としてはフェノールノボラック樹脂、アルキルフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、サイロックス型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ポリビニルフェノール類など公知慣用のものを単独あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0057】

絶縁層組成物には、必要に応じて硬化触媒を用いてもよい。硬化触媒としては公知の物を用いることができる。例えばナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、

50

オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト(II)、トリスアセチルアセトナートコバルト(III)などの有機金属塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンなどの3級アミン類、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2,4-ジエチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシイミダゾールなどのイミダゾール類、フェノール、ビスフェノールA、ノニルフェノールなどのフェノール化合物、酢酸、安息香酸、サリチル酸、パラトルエンスルホン酸などの有機酸など、またはこの混合物が挙げられる。硬化触媒として、これらの中の誘導体も含めて1種類を単独で用いることもできるし、これらの誘導体も含めて2種類以上を併用することもできる。

10

#### 【0058】

絶縁層組成物は、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂などの熱可塑性樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体などのポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマーなどの熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン、エポキシ変性ポリブタジエン、アクリル変性ポリブタジエン、メタクリル変性ポリブタジエンなどのジエン系エラストマーを併用してもよい。これらの中でも、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂等の耐熱性の高分子樹脂が好ましい。これによって、ビルドアップ材の厚み均一性に優れ、配線基板として、耐熱性、および微細配線の絶縁性に優れる。また、この絶縁層組成物には、必要に応じて、顔料、染料、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、発泡剤、酸化防止剤、難燃剤、イオン捕捉剤などの上記成分以外の添加物を添加してもよい。

20

#### 【0059】

なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。本発明は、これに限定されるものではなく、多層回路基板1000を構成する各部は、同様の機能を発揮し得る任意の構成のものとして置換することができる。また、任意の構成物が付加されていてもよい。

#### 【0060】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

30

また、上記実施形態では、多層回路基板1000を貫通する第1の貫通ビア300が設けられた貫通基板である場合を例に挙げて説明したが、絶縁層30および回路層20が交互に積層した多層構造を有し、多層構造の少なくとも一方の面を構成する最外層が回路層20である多層基材500と、回路層20の表面に設けられためっき膜40と、めっき膜40の回路層20とは反対側の面に設けられた絶縁樹脂層200とを備えたものであれば、

コア層10の片面または両面に対して、絶縁層30と回路層20とを交互に積層し、たとえば、レーザを用いて形成された非貫通状態にあるビアにめっきを施すことにより層間を導通接続した多層回路基板1000、すなわちビルドアップ基板であってもよい。この場合においても、上記実施形態と同様の効果を得ることができる。

40

#### 【実施例】

#### 【0061】

次に、本発明の実施例について説明する。

#### 【0062】

各実施例及び比較例で用いた原料成分を下記に示した。特に記載しない限り、以下に記載の「%」は「質量%」を示す。

#### 【0063】

(熱硬化性樹脂(A))

50

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学社製、j E R 8 2 8 ）
- ・臭素化エポキシ樹脂（ダウ・ケミカル社製、D E R 5 3 0 ）

【 0 0 6 4 】

（グアニジン誘導体（B））

- ・1-ο-トリルピグアニド（大内新興化学工業社製、ノクセラ-B G ）

【 0 0 6 5 】

（珪灰石（C））

- ・ウォラストナイト（キンセイマテック社製、F P Wシリーズ）

【 0 0 6 6 】

（その他の添加剤）

- ・フェノールノボラック樹脂（住友ベークライト社製、P R - 5 1 4 7 0 ）
- ・ビスフェノールA型ノボラック化合物（D I C社製、L F - 4 8 7 1 ）
- ・触媒：2-フェニル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業社製、2 P 4 M Z ）
- ・シランカップリング剤：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（モメンティブ
- ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、S I L Q U E S T A - 1 8 7 ）
- ・水酸化アルミニウム

【 0 0 6 7 】

（実施例および比較例）

以下の表1に示す配合量に従って各成分を配合した実施例1～4および比較例1～2の絶縁層組成物を用いて形成した絶縁樹脂層を含む、図1に示す多層回路基板を作製した。絶縁樹脂層の厚みは、いずれも80μmとした。

【 0 0 6 8 】

得られた各多層回路基板について、下記に示す評価を行った。

【 0 0 6 9 】

（評価項目）

吸湿リフロー：得られた多層回路基板を、I P C / J E D E CのJ - S T D - 2 0に準拠して、温度40、湿度90%で96時間前処理した後に、260リフロー炉を通し、多層回路基板の膨れの有無を評価した。下記表1に記載した符号は、以下の通りである。

：5回以上繰り返した場合においても、多層回路基板の膨れは発生しなかった。

×：5回繰り返す前に、多層回路基板の膨れが発生した。

【 0 0 7 0 】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	
樹脂組成物の配合[%]	熱硬化性樹脂（A）	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	17.2	17.4	17.2	17.1	17.4	17.1
		臭素化エポキシ樹脂	29.8	29.9	29.8	29.8	30.03	29.8
	グアニジン誘導体（B）	1-ο-トリルピグアニド	0.1	0.14	-	-	-	-
		珪灰石（C）	-	-	10.1	10.2	-	-
	その他の添加剤	ウォラストナイト	-	-	10.1	10.2	-	-
		フェノールノボラック樹脂	8.5	17.1	8.5	8.6	17.1	8.6
		ビスフェノールA型ノボラック化合物	9.6	-	9.7	9.7	-	9.7
		2-フェニル-4-メチルイミダゾール	0.1	0.04	0.1	0.1	0.04	0.1
		3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.7	0.82	0.7	0.7	0.83	0.7
		水酸化アルミニウム	34	34.6	23.9	23.8	34.6	34
全固形分量		100	100	100	100	100	100	
吸湿リフロー		○	○	○	○	×	×	

【 0 0 7 1 】

各実施例で得られた多層回路基板は、いずれもリフロー耐熱性に優れたものであった。一方、比較例の多層回路基板は、リフロー耐熱性という点において良好な結果を得ることができなかった。

【符号の説明】

【 0 0 7 2 】

- 1 0 コア層
- 2 0 回路層
- 3 0 絶縁層
- 4 0 めっき膜

10

20

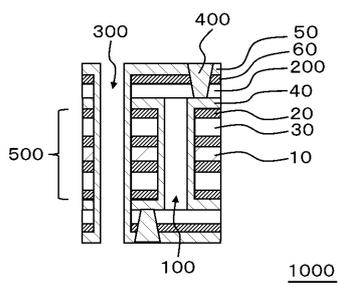
30

40

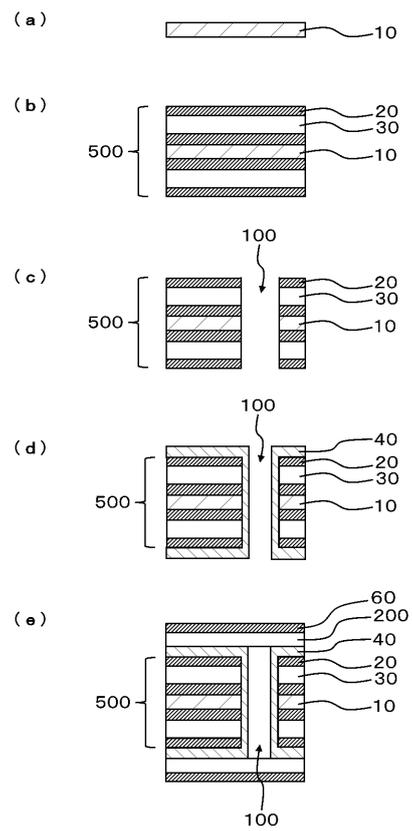
50

- 50 スルーホールめっき
- 60 金属層
- 100 第2の貫通ビア
- 200 絶縁樹脂層
- 300 第1の貫通ビア
- 400 ビア
- 500 多層基材
- 1000 多層回路基板

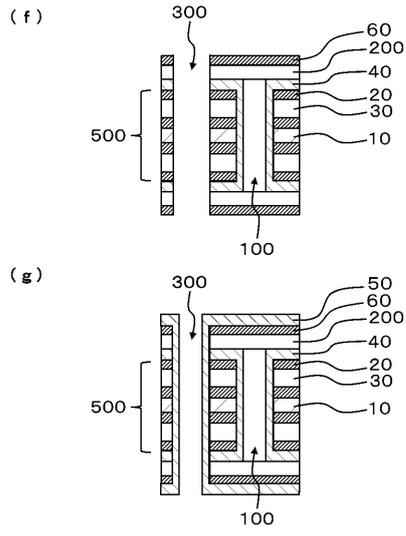
【図1】



【図2】



【 図 3 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>C 0 8 K 3/34 (2006.01)</b>	B 3 2 B 15/08	J
	B 3 2 B 15/08	U
	C 0 8 L 63/00	C
	C 0 8 K 3/34	

(72)発明者 馬場 孝幸

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AH03D AK33D BA02 BA08 BA10D EH71C JB13D JG01B JG04A JG04D  
 JJ03  
 4J002 CC043 CC063 CD052 CD121 DE147 DJ008 ER026 EU119 EX069 FD017  
 FD018 FD143 FD146 FD159 GF00 GQ05  
 4J036 AA01 AA05 AD08 AD09 DA01 DC26 DC41 FA03 FA05 FB07  
 GA28 JA08 JA11  
 5E316 AA02 AA12 CC03 CC04 CC05 CC09 CC32 CC33 CC34 CC37  
 CC38 CC39 DD02 DD12 EE33 FF04 FF07 FF08 FF09 FF10  
 GG15 GG17 GG27 GG28 HH18