

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第7421337号  
(P7421337)

(45) 発行日 令和6年1月24日(2024.1.24)

(24) 登録日 令和6年1月16日(2024.1.16)

(51) Int. Cl.	F I				
H 0 5 K 3/38 (2006.01)	H 0 5 K	3/38			E
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B	15/08			Z
B 3 2 B 15/20 (2006.01)	B 3 2 B	15/20			
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J	11/06			
C 0 9 J 125/10 (2006.01)	C 0 9 J	125/10			

請求項の数 9 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-508596(P2019-508596)	(73) 特許権者	000006633
(86)(22) 出願日	平成30年1月15日(2018.1.15)		京セラ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/000824		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(87) 国際公開番号	W02018/179682	(74) 代理人	110002620
(87) 国際公開日	平成30年10月4日(2018.10.4)		弁理士法人大谷特許事務所
審査請求日	令和2年11月2日(2020.11.2)	(72) 発明者	内田 一路
審査番号	不服2023-1446(P2023-1446/J1)		日本国京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内
審査請求日	令和5年1月27日(2023.1.27)	合議体	
(31) 優先権主張番号	特願2017-63283(P2017-63283)	審判長	篠塚 隆
(32) 優先日	平成29年3月28日(2017.3.28)	審判官	岩間 直純
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審判官	富澤 哲生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤付き銅箔、銅張積層板および配線基板

(57) 【特許請求の範囲】

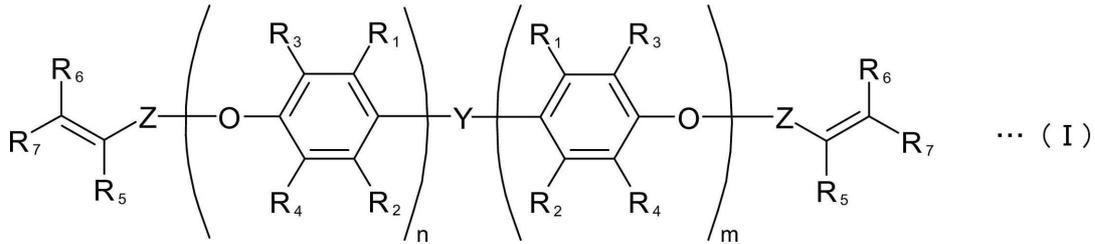
【請求項1】

銅箔と、該銅箔の片面に設けられた接着剤層と、を有する接着剤付き銅箔であって、前記銅箔は、片面に、イソシアヌレートシランで表面処理されてなる粗化面を有し、前記接着剤層は、主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性された変性ポリフェニレンエーテルを主成分とする樹脂組成物からなり、かつ、前記粗化面上に形成されている、ことを特徴とする接着剤付き銅箔。

【請求項2】

前記樹脂組成物が、(A) 主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性された変性ポリフェニレンエーテルと、(B) トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートの少なくとも1種を含むシアヌレート化合物と、(C) 有機過酸化物と、を含有し、前記(A) 変性ポリフェニレンエーテルが、下記一般式(I)で表されるポリフェニレンエーテル

【化1】



(式中、 $R_1 \sim R_7$  は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数が1～8個の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数が2～8個の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数が2～8個の直鎖または分岐鎖アルキニル基、または炭素数が6～10個のアリール基であり、 $Y$  は、酸素原子、メチレン基またはジメチルメチレン基であり、 $Z$  は、カルボニル基、チオカルボニル基、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基またはテトラメチレン基であり、 $n$  は1～100の整数、 $m$  は1～100の整数、 $n+m$  は2～200の整数である。) を含み、

前記(A)変性ポリフェニレンエーテル、前記(B)シアヌレート化合物および前記

(C)有機過酸化物の合計量を100質量%としたとき、前記(C)有機過酸化物の含有割合が、0.5～20質量%である、ことを特徴とする請求項1に記載の接着剤付き銅箔。

【請求項3】

前記樹脂組成物が、さらに(D)ブタジエン・スチレン共重合体を含むことを特徴とする請求項2に記載の接着剤付き銅箔。

【請求項4】

前記銅箔の厚さは5～70 $\mu\text{m}$ であり、前記粗化面の表面粗さ $R_z$ が、前記厚さの2～20%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の接着剤付き銅箔。

【請求項5】

前記表面粗さ $R_z$ が、0.1～2.0 $\mu\text{m}$ である請求項4に記載の接着剤付き銅箔。

【請求項6】

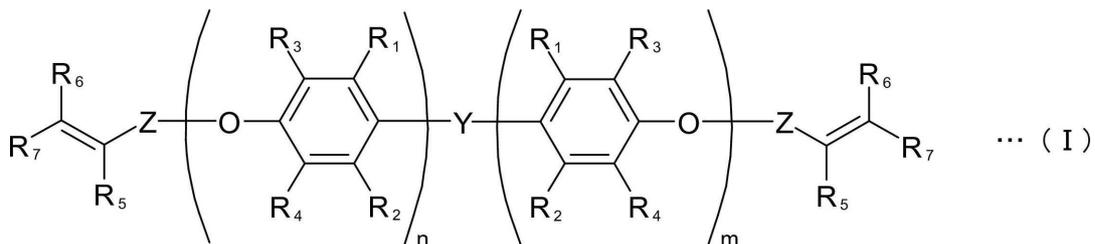
プリプレグと銅箔とを積層してなる銅張積層板であって、前記銅箔は、片面に、イソシアヌレートシランで表面処理されてなる粗化面を有し、前記プリプレグは、主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性された変性ポリフェニレンエーテルを主成分とする樹脂組成物をガラスクロスに含浸してなり、かつ、前記粗化面側に積層されてなる、ことを特徴とする銅張積層板。

【請求項7】

前記樹脂組成物が、(A)主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性された変性ポリフェニレンエーテルと、(B)トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートの少なくとも1種を含むシアヌレート化合物と、(C)有機過酸化物と、を含有し、

前記(A)変性ポリフェニレンエーテルが、下記一般式(I)で表されるポリフェニレンエーテル

【化2】



(式中、 $R_1 \sim R_7$  は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数が1～8個の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数が2～8個の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数が2～8個

の直鎖または分岐鎖アルキニル基、または炭素数が6～10個のアリール基であり、Yは、酸素原子、メチレン基またはジメチルメチレン基であり、Zは、カルボニル基、チオカルボニル基、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基またはテトラメチレン基であり、nは1～100の整数、mは1～100の整数、n+mは2～200の整数である。)を含み、

前記(A)変性ポリフェニレンエーテル、前記(B)シアヌレート化合物および前記(C)有機過酸化物の合計量を100質量%としたとき、前記(C)有機過酸化物の含有割合が0.5～20質量%であることを特徴とする請求項6に記載の銅張積層板。

【請求項8】

前記銅箔が、請求項1～5のいずれか1項に記載の接着剤付き銅箔であることを特徴とする請求項6または7に記載の銅張積層板。

10

【請求項9】

銅箔が配線パターンに加工された、請求項6～8のいずれか1項に記載の銅張積層板を有することを特徴とする配線基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着剤付き銅箔、銅張積層板および配線基板に係り、特に、低誘電率および低誘電正接を有する配線基板、その製造に好適な接着剤付き銅箔および銅張積層板に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高速化や高集積化、メモリーの大容量化等が進み、これに伴って各種電子部品の小型化、軽量化、薄型化等が急速に進んでいる。このため、材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性等が要求されている。

【0003】

従来、プリント配線板用には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂が用いられている。これらの樹脂は、各種の性能をバランスよく有しているものの、高周波領域での誘電特性が不十分である。

【0004】

この問題を解決する新しい材料として、ポリフェニレンエーテルが注目を浴び、銅張積層板への応用が試みられている(例えば、特許文献1参照)。また近年、回路のファインピッチ化に対応して銅箔面に合金層とシランカップリング剤吸着層を形成したものの応用も検討されている(例えば、特許文献2、3参照)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2005-008829号公報

【文献】特許第4178415号公報

【文献】特開2003-201585号公報

40

【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、近年さらなる高周波領域での誘電率および誘電正接の低下が要求されている。このため、ポリフェニレンエーテルについても、このような高周波領域での誘電率および誘電正接のさらなる低下が要求されている。しかしながらポリフェニレンエーテルは接着に寄与する極性の高い官能基が少ないため、銅箔と樹脂硬化層との接着特性が低下する傾向があり、接着力の高い低誘電基板への要求が高まっている。

【0007】

本発明は、低誘電率および低誘電正接を有する配線基板の提供を目的としている。また、

50

本発明は、そのような配線基板の製造に好適で、銅箔との接着性が改善された接着剤付き銅箔、銅張積層板の提供を目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の接着剤付き銅箔は、銅箔と、該銅箔の片面に設けられた接着剤層と、を有する接着剤付き銅箔であって、前記銅箔は、片面に、イソシアヌレートシランで表面処理されてなる粗化面を有し、前記接着剤層は、主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性された変性ポリフェニレンエーテルを主成分とする樹脂組成物からなり、かつ、前記粗化面上に形成されている、ことを特徴とする。

【0009】

本発明の銅張積層板は、プリプレグと銅箔とを積層してなる銅張積層板であって、前記銅箔は、片面に、イソシアヌレートシランで表面処理されてなる粗化面を有し、前記プリプレグは、主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性された変性ポリフェニレンエーテルを主成分とする樹脂組成物をガラスクロスに含浸してなり、かつ、前記粗化面側に積層されてなる、ことを特徴とする。

【0010】

本発明の配線基板は、銅箔が配線パターンに加工された、上記本発明の銅張積層板を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明の配線基板によれば、低誘電率および低誘電正接を有し、銅箔との接着性に優れた高周波用に好適な配線基板を得ることができる。また、本発明の接着剤付き銅箔および銅張積層板は、上記配線基板を製造するのに好適な材料である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施形態である接着剤付き銅箔の概略構成を示す断面図である。

【図2】本発明の一実施形態である銅張積層板の概略構成を示す断面図である。

【図3】本発明の一実施形態である多層板の概略構成を示す断面図である。

【発明の実施するための形態】

【0013】

以下、本発明について一実施形態を参照しながら説明する。

〔接着剤付き銅箔〕

図1に示したように、本実施形態の接着剤付き銅箔1は、銅箔2と、該銅箔2の片面に設けられた接着剤層3と、を有してなる。この接着剤付き銅箔1は、樹脂基材（プリプレグ等）と接着させることで、樹脂基材表面に銅箔を有する積層部材（銅張積層板等）が得られる。この積層部材は、加工して内層回路板とし、さらに接着剤付き銅箔1を重ねて多層化し、多層板（配線基板等）とすることもできる。以下、この接着剤付き銅箔における各構成要素について説明する。

【0014】

（銅箔）

本実施形態で用いる銅箔は、電子部品の回路板等の材料として用いられる銅箔であれば特に限定されるものではなく、例えば、この銅箔としては電解銅箔および圧延銅箔のいずれを用いてもよく、その種類などの限定はない。さらに、この銅箔の表面は、片面が粗化処理されている。ここで、本明細書において「粗化処理」とは、銅箔の表面に凹凸を作ることを行い、例えば、電解銅箔では、光沢面と反対側の表面をあえて粗くなるようにして銅箔を得て、その粗い表面にさらに小さな凹凸を形成したり、表面が平滑な圧延銅箔の片面にブラスト処理等の公知の方法により凹凸面を形成するようにしたり、して実施できる。

【0015】

また、この銅箔の厚みは5～70 $\mu$ mの範囲が好ましく、また、電解銅箔においては、銅箔の粗化面の表面粗さRzを銅箔の厚さの2～20%の範囲とすることが好ましい。さら

10

20

30

40

50

に、この表面粗さ $R_z$ は $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。ここで表面粗さ $R_z$ は、JIS B0601:2001における最大高さを示す。なお、上記粗化面はいわゆるマット面であり、その反対面は、平滑面（光沢面）となっている。

#### 【0016】

本実施形態に用いる銅箔は、上記粗化面側を接着面とするものであり、接着剤付き銅箔においては、接着剤層が設けられる面と粗化面とは同じである。ここで、本明細書において「接着面」とは銅箔の樹脂基材に貼り合わされる側の面を指し、接着剤層が設けられる面を指す。本実施形態に係る接着剤付き銅箔は、電解銅箔及び圧延銅箔等の種類の別によらず、接着面側の表面を粗化処理しており、銅箔のこの粗化処理面と樹脂基材との間に接着剤層を介在させることにより、銅箔と樹脂基材との十分な接着強度を得ることができる。

10

#### 【0017】

すなわち、本実施形態に係る接着剤付き銅箔は、いわゆる低粗化銅箔（ロープロファイル銅箔）であっても、樹脂基材との十分な接着強度を得ることができるため、従来のようにエッチングによる導体パターン形成時に、銅箔表面を溶解する必要がなく、エッチングに要する時間を削減することができる。このため、エッチングファクターの良好な回路を形成することが可能になる。より高精細な回路を形成するという観点から、銅箔の表面粗さ $R_z$ は $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

#### 【0018】

また、本実施形態では、銅箔の片面（粗化面側）にシランカップリング剤による表面処理を施しシランカップリング剤層を形成し、このシランカップリング剤層の表面に後述する接着剤層を設ける構成とする。シランカップリング剤層を介して、接着剤層を銅箔の表面に設けることにより、銅箔の表面と接着剤層との濡れ性が改善し、当該接着剤付き銅箔を樹脂基材に貼り合わせた時の接着強度を向上させ、貼り合わせ密着性をより良好なものとすることができる。そして、シランカップリング剤層を介在させることにより、シランカップリング剤層が存在しない場合に比べて、銅箔をより強固に後述する樹脂基材（プリプレグ）に密着させることができる。

20

#### 【0019】

シランカップリング剤層を形成する際には、溶媒としての水にシランカップリング剤を $0.5 \sim 10 \text{g/L}$ 溶解させたものを、室温レベルの温度で、浸漬法、シャワーリング法、噴霧法等により銅箔の表面とシランカップリング剤とを均一に接触させて、銅箔の表面にシランカップリング剤を均一に吸着させることが好ましい。シランカップリング剤は、銅箔の表面に突き出したOH基と縮合結合することにより、被膜を形成する。

30

#### 【0020】

シランカップリング剤の濃度が $0.5 \text{g/L}$ 未満の溶液を用いた場合、銅箔の表面に対するシランカップリング剤の吸着速度が遅く、一般的な商業ベースの採算に合わず好ましくない。また、シランカップリング剤も銅箔の表面に対して不均一に吸着されるため好ましくない。また、シランカップリング剤の濃度が $10 \text{g/L}$ を超える場合、それ以上特に吸着速度や均一性が向上する等効果が高まるわけではなく、経済性の観点から好ましくない。

40

#### 【0021】

シランカップリング剤としては、エポキシ系やアミノ系の市販のシランカップリング剤が、エポキシ系基材には効果が有り、長年使用されてきていたが、近年の高周波化への対応には、ピール強度及び耐熱性等の要求特性を満足することができない場合が増えてきている。そのため、本実施形態では、シランカップリング剤として、メタクリルシラン、アクリルシランまたはイソシアヌレートシランを用いると、ピール強度および耐熱性が良好になり、高周波特性が良好になる。

#### 【0022】

なお、本実施形態では、シランカップリング剤処理前に、銅箔の表面（粗化面）に防錆処理を施し、その後シランカップリング剤処理を行い、この防錆処理層とシランカップリン

50

グ層が形成された表面にさらに接着剤層を設ける構成としてもよい。銅箔に対する防錆処理として、亜鉛、ニッケル、コバルト等を用いた無機防錆処理、クロム酸塩を用いたクロメート処理、ベンゾトリアゾール、イミダゾール等の有機剤を用いた有機防錆処理、等が挙げられる。本実施形態において、以下、単に「銅箔」と称した場合、防錆処理が施された銅箔も含む。

【0023】

(接着剤層)

ここで用いる接着剤層は、銅箔の片面に設けられるものであって、主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性された変性ポリフェニレンエーテルを主成分とする樹脂組成物からなる。

10

【0024】

ここで用いる変性ポリフェニレンエーテルは、ポリフェニレンエーテルの主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性されたものであり、樹脂組成物の硬化物における誘電率および誘電正接を、低下させる。

【0025】

この樹脂組成物としては、より具体的には、(A)主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性された変性ポリフェニレンエーテルと、(B)トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートの少なくとも1種を含むシアヌレート化合物と、(C)有機過酸化化合物と、を含有する樹脂組成物が好ましい。以下、各成分について具体的に説明する。

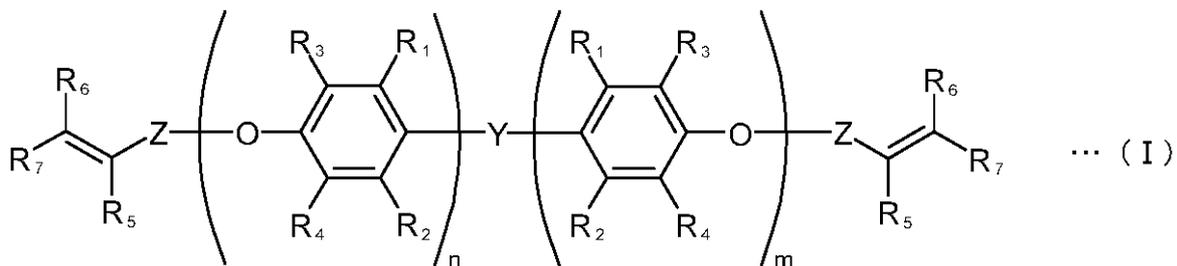
20

【0026】

本実施形態で用いられる(A)変性ポリフェニレンエーテルは、例えば、下記一般式(I)で表されるポリフェニレンエーテルを含むことが好ましい。

【0027】

【化1】



30

(ただし、一般式(I)中、 $R_1 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数が1~8個の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数が2~8個の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数が2~8個の直鎖または分岐鎖アルキニル基、または炭素数が6~10個のアリール基であり、Yは、酸素原子、メチレン基またはジメチルメチレン基を示し、Zは、カルボニル基、チオカルボニル基、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基またはテトラメチレン基を示し、nは1~100の整数、mは1~100の整数、 $n+m$ が2~200の整数である。)

40

【0028】

なお、上記一般式(I)中における $R_1 \sim R_7$ の炭素原子を含有する有機基はさらに置換基を有していてもよく、この置換基としては、例えば、カルボキシル基、アルデヒド基、ヒドロキシル基、アミノ基等が挙げられる。

【0029】

この $R_1 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、またはフェニル基、であることが好ましい。ここで、フェニル基は、さらに置換基を有していてもよい。この置換基としては、上記した置換基と同一である。

【0030】

(A)変性ポリフェニレンエーテルの含有量は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、

50

(B) シアヌレート化合物、および (C) 有機過酸化物の合計量を 100 質量%としたとき、29.9~90 質量%であることが好ましい。この含有範囲とすることで、この樹脂組成物を用いて得られる硬化物の誘電率および誘電正接を、低下させることができる。また、(A) 変性ポリフェニレンエーテルの含有量は、40~75 質量%であることがより好ましい。

#### 【0031】

本実施形態で用いられる (B) シアヌレート化合物は、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートから選ばれる 1 種を含んでなるものであり、(A) 変性ポリフェニレンエーテルと架橋する架橋剤として作用するものである。(B) シアヌレート化合物は、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートをそれぞれ単独で用いてもよいし、これらを併用してもよい。トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートから選ばれる少なくとも 1 種の化合物を用いることにより、優れた誘電特性および耐熱性を有する硬化物を得ることができる。なかでも、トリアリルイソシアヌレートを用いることが好ましい。

10

#### 【0032】

この (B) シアヌレート化合物としては、市販品を用いることができる。例えば、トリアリルイソシアヌレートの市販品としては、TAICROS (エボニックデグサ社製、商品名; ジアリルイソシアヌレート含有量: 100~400 ppm) 等が挙げられる。また、耐熱性の低下を抑制する観点から、トリアリルイソシアヌレートに含まれる不純物としてのジアリルイソシアヌレートは 500 ppm 以下であることが好ましい。これは、トリアリルシアヌレートでも同様である。

20

#### 【0033】

(B) シアヌレート化合物の含有量は、(A) 変性ポリフェニレンエーテル、(B) シアヌレート化合物、および (C) 有機過酸化物の合計量を 100 質量%としたとき、9.9~70 質量%であることが好ましい。この含有範囲とすることで、高い耐熱性の硬化物を得ることができる。また、(B) シアヌレート化合物の含有量は、20~50 質量%であることがより好ましい。

#### 【0034】

本実施形態で用いられる (C) 有機過酸化物は、ラジカル開始剤として作用する化合物である。この (C) 有機過酸化物は、(A) 変性ポリフェニレンエーテルと (B) シアヌレート化合物とを、ラジカル反応により重合させてこれらの重合体 (架橋物) を得るために、穏和な条件でラジカルを発生させ、重合反応を進める化合物である。

30

#### 【0035】

この (C) 有機過酸化物は、公知のラジカル開始剤として機能する有機過酸化物であればよく、特に限定されるものではない。このような有機過酸化物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシド) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシド) ヘキシン-3、*t*-ブチルクミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。

#### 【0036】

この (C) 有機過酸化物としては、市販品を使用することができる。このようなものとしては、例えば「パーブチルD」、「パーヘキサ25B」、「パーヘキシン25B」、「パーブチルC」、「パーブチルP」、「パーブチルZ」(以上、いずれも日油株式会社製) 等が挙げられる。

40

#### 【0037】

なお、(C) 有機過酸化物は、ベンゼン環を有しない構造が好ましい。ベンゼン環を有しないことで、誘電正接をより効率よく低下させることができる。

#### 【0038】

(C) 有機過酸化物の含有量は、(A) 変性ポリフェニレンエーテル、(B) シアヌレート化合物、および (C) 有機過酸化物の合計量を 100 質量%としたとき、0.1~7 質

50

量%であることが好ましい。この含有範囲とすることで、高い耐熱性の硬化物を得ることができる。また、(C)有機過酸化物の含有量は、0.5～5質量%であることがより好ましい。

#### 【0039】

本実施形態の樹脂組成物としては、上記(A)～(C)の各成分が配合されていることが好ましいが、次に説明する(D)ブタジエン・スチレン共重合体を含有させることがさらに好ましい。

#### 【0040】

本実施形態で用いられる(D)ブタジエン・スチレン共重合体は、ブタジエンとスチレンを重合して得られる共重合体であり、(A)変性ポリフェニレンエーテルおよび(B)シアヌレート化合物と反応して重合体(架橋物)を形成する成分である。具体的には、

(D)ブタジエン・スチレン共重合体中に存在する二重結合と、(A)変性ポリフェニレンエーテルおよび(B)シアヌレート化合物中に存在する二重結合と、が反応して重合する。

#### 【0041】

この(D)ブタジエン・スチレン共重合体は、ブタジエンとスチレンとを50/50～90/10の質量比(ブタジエン/スチレン)で重合させたものが好ましい。質量比が50/50～90/10である場合、銅箔との密着性を高めることができる。なお、この質量比は、誘電正接等の観点から、50/50～80/20がより好ましく、50/50～70/30がさらに好ましい。

#### 【0042】

この(D)ブタジエン・スチレン共重合体の重量平均分子量や数平均分子量は特に限定されず、重合度の比較的低い(分子量の小さい)オリゴマーを用いることもできる。なお、この(D)ブタジエン・スチレン共重合体としては、通常、1,000～100,000程度の重量平均分子量を有するものを用いることができる。

#### 【0043】

(D)ブタジエン・スチレン共重合体の含有量は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)シアヌレート化合物、(C)有機過酸化物、および(D)ブタジエン・スチレン共重合体の合計量を100質量%としたとき、0.5～20質量%が好ましい。この含有範囲とすることで、電子部品の誘電率、誘電正接を低下させるとともに、銅箔との密着性を高めることができる。(D)ブタジエン・スチレン共重合体の含有量は、3～15質量%であることがより好ましい。

#### 【0044】

本実施形態に用いられる樹脂組成物は、必要に応じて、かつ、本発明の趣旨に反しない限度において、さらに溶剤を含んでもよい。ここで、溶剤は(A)～(D)の各成分を溶解または分散させるための溶剤として用いられ、例えば、トルエン等が挙げられる。

#### 【0045】

この溶剤は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)シアヌレート化合物、(C)有機過酸化物、および(D)ブタジエン・スチレン共重合体の合計量を100質量部としたとき、70～140質量部であることが好ましく、80～130質量部であることがより好ましい。

#### 【0046】

本実施形態に用いられる樹脂組成物は、さらに、必要に応じて、かつ本発明の趣旨に反しない限度において、充填材、難燃剤、応力緩和剤等を含むこともできる。

#### 【0047】

充填材としては、例えば、粉碎シリカ、溶融シリカ等のシリカ、カーボンブラック、酸化チタン、チタン酸バリウム、ガラスビーズ、ガラス中空球等が挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。充填材としては、市販品を用いることができ、例えば、シリカとしては、メタクリルシラン処理溶融シリカ：SF P-130MHM(電気化学工業株式会社製、商品名)、FUSELEX E-2、Adma

10

20

30

40

50

Fine SO-C5、PLV-3（いずれも株式会社龍森製、商品名）等が挙げられる。

【0048】

充填材の平均粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $10\mu\text{m}$ 以下の場合、銅箔との密着性をより高めることができる。

【0049】

充填材を配合する場合、その含有割合は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)シアヌレート化合物、(C)有機過酸化物、および(D)ブタジエン・スチレン共重合体の合計量を100質量部としたとき、5～40質量部であることが好ましい。この含有範囲とすることで、樹脂組成物の熔融流動性が良好になるとともに、銅箔との密着性が高くなり、スルーホール導体の接続信頼性も高くなる。充填材は、10質量部以上がより好ましく、15質量部以上がさらに好ましく、20質量部以上が特に好ましい。また、シリカは、35質量部以下がより好ましい。

10

【0050】

難燃剤としては、リン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、赤燐、芳香族リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、ホスフィンオキサイド、ホスファゼン、メラミンシアノレート等が挙げられる。これらの難燃剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、誘電特性、耐燃性、耐熱性、密着性、耐湿性、耐薬品性、信頼性等の観点から、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウムが好ましい。

20

【0051】

難燃剤を配合する場合、その含有割合は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)シアヌレート化合物、(C)有機過酸化物、および(D)ブタジエン・スチレン共重合体の合計量を100質量部としたとき、15～45質量部であることが好ましい。この含有範囲とすることで、硬化物の誘電特性、密着性、耐湿性にほとんど影響を与えることなく、耐燃性、耐熱性をより向上させることができる。

【0052】

応力緩和剤としては、コアシェル構造を有しないシリコーン樹脂粒子等が挙げられる。このようなシリコーン樹脂粒子としては、例えば、X-52-875、X-52-854（以上、信越化学工業株式会社製、商品名）、MSP-1500（日興リカ株式会社製、商品名）、MSP-3000（日興リカ株式会社製、商品名）等が挙げられる。これらの応力緩和剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0053】

応力緩和剤の平均粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $10\mu\text{m}$ 以下である場合、銅箔との密着性をより高めることができる。なお、本明細書における平均粒径は、レーザ回折・散乱法を用いて体積基準の粒度分布を測定し、得られた粒度分布曲線から求められる50%積算値（50%粒子径）である。

【0054】

応力緩和剤を配合する場合、その含有割合は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)シアヌレート化合物、(C)有機過酸化物、および(D)ブタジエン・スチレン共重合体の合計量を100質量部としたとき、1～10質量部であることが好ましい。この含有範囲とすることで、硬化物の銅箔との密着性および耐吸湿性をより高めることができ、スルーホール導体の接続信頼性もより高めることができる。

40

【0055】

本実施形態で用いられる樹脂組成物は、さらに、添加剤等を含むことができる。この添加剤としては、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等が挙げられる。添加剤の具体的なものは、例えば、R-42（堺化学株式会社製）、IRGANOX1010（BASF社製）等が挙げられる。充填剤や添加剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

50

## 【0056】

また、本実施形態で用いられる樹脂組成物は、さらに他の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の少なくとも1種を含むことができる。熱可塑性樹脂としては、例えば、GPPS（汎用ポリスチレン）、HIP S（耐衝撃性ポリスチレン）等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0057】

本実施形態で用いられる樹脂組成物は、例えば、必須成分である（A）～（C）の各成分、必要に応じて添加されるその他の成分を混合して得られる。混合方法としては、全成分を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、押出機等により加熱して行う溶融ブレンド法等が挙げられる。

10

## 【0058】

## 〔接着剤付き銅箔の製造方法〕

本実施形態の接着剤付き銅箔1は、上記銅箔2の接着面（粗化面）に、上記した樹脂組成物を塗布した後、該樹脂組成物を乾燥させて接着剤層3を形成することにより製造することができる。この際、樹脂組成物は、必要に応じて上記した溶媒に溶解または分散させて用いることができる。

## 【0059】

ここで用いる塗布方法としては、上記樹脂組成物の溶解液または分散液を銅箔の接着面に塗布できるものであれば公知の塗布方法を特に制限されることなく用いることができる。この塗布方法としては、例えば、スプレー、刷毛、バーコーター等を用いた塗布方法が挙げられる。

20

## 【0060】

## 〔銅張積層板〕

図2に示したように、本発明の一実施形態である銅張積層板10は、プリプレグ11の両面に銅箔2を設けて構成される。

## 【0061】

## （銅箔）

ここで用いられる銅箔2は、上記接着剤付き銅箔で説明した銅箔と同一のものを使用することができる。すなわち、粗化面を有し、該粗化面がシランカップリング剤で処理された、シランカップリング剤層を有する銅箔である。この銅箔2は、粗化面をプリプレグ11側にして積層され、銅張積層板が構成される。

30

## 【0062】

## （プリプレグ）

本実施形態のプリプレグ11は、繊維基材に、主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性された変性ポリフェニレンエーテルを主成分とする樹脂組成物を含浸して得られるものである。

## 【0063】

ここで、樹脂組成物としては、上記接着剤付き銅箔で説明した樹脂組成物と同一のものを

40

## 【0064】

また、繊維基材としては、通常、プリプレグに用いられるものであれば公知の基材（例えば、ガラスクロス）を特に限定されずに使用でき、例えば、ガラスクロスとしては通常のEガラスの他、Dガラス、Sガラス、クォーツガラスなどの材質により構成されるものが挙げられる。

## 【0065】

プリプレグの中で基材の占める割合は、プリプレグ全体の好ましくは20～80質量%が好ましい。基材がこのような割合であれば、プリプレグの硬化後の寸法安定性および強度がより発揮されやすく、さらに、より優れた誘電特性も得られる。本実施形態に係るプリプレグには、必要に応じてシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などの

50

カップリング剤を使用することができる。

【0066】

(プリプレグの製造方法)

このプリプレグは、常法に従って樹脂組成物を基材に含浸塗付した後、乾燥させて樹脂を半硬化することによって製造できる。

【0067】

本実施形態に係るプリプレグを製造する方法は特に限定されず、例えば、本実施形態に係る樹脂組成物を、必要に応じて溶媒（例えば、芳香族系溶媒、アセトンのようなケトン系溶媒など）に均一に溶解または分散させて、基材に塗布または含浸後、乾燥する方法が挙げられる。また、樹脂組成物を溶融して、基材中に含浸させてもよい。

10

【0068】

塗布方法および含浸方法は特に限定されず、例えば、樹脂組成物の溶解液または分散液をスプレー、刷毛、バーコーターなどを用いて塗布する方法、樹脂組成物の溶解液または分散液に基材を浸漬する方法（ディッピング）などが挙げられる。塗布または含浸は、必要に応じて複数回繰り返すことも可能である。あるいは、樹脂濃度の異なる複数の溶解液または分散液を用いて、塗布または含浸を繰り返すことも可能である。

【0069】

(銅張り積層板の製造方法)

本実施形態の銅張積層板10は、上記プリプレグ11に上記シランカップリング処理した銅箔2を重ね合わせ、加熱加圧成形して製造することができる。この銅張積層板は、例えば、所望の厚さに応じてプリプレグと銅箔を複数枚重ね合わせ、加熱加圧成形することによって得ることができる。さらに、得られた銅張積層板と別のプリプレグとを組み合わせ、より厚い積層板とすることもできる。

20

【0070】

[配線基板]

次に、本実施形態の配線基板について説明する。

本実施形態の配線基板は、絶縁層と、絶縁層の両面や絶縁層間に配置された導体層とを有し、絶縁層が上記樹脂組成物を含んで形成されている。すなわち、上記本実施形態の銅張積層板の銅箔が配線パターンに加工され、その配線パターンを有する銅張積層板を有して構成されているものが例示できる。

30

【0071】

このような配線基板は、例えば、以下のようにして製造することができる。

まず、上記銅張積層板に回路およびスルーホール導体を形成して内層板を製造する。その後、この内層板の表面にプリプレグおよび銅箔（接着剤付き銅箔も含む）等の導電性金属箔を積層して加熱加圧成形が行われて多層板に加工され、配線基板が得られる。この多層板には、さらに、別の接着剤付き銅箔を積層して組み合わせ、より多層化した高多層板を得ることもできる。

図3には本実施形態の多層板の一例として、回路形成した内層板21の両面に、接着剤付き銅箔1を積層した多層板20の概略構成断面図を示した。

【0072】

40

加熱加圧成形は、例えば、熱プレス機を用いて成形と硬化とを同時に行う。加熱加圧成形は、80～300℃、0.1～50MPaの加圧下、1分～10時間行われることが好ましく、150～250℃、0.5～6MPaの加圧下、60分～5時間行われることがより好ましい。なお、成形と硬化とは分けて行ってもよい。例えば、半硬化状態の積層板を成形した後、熱処理機により処理して完全に硬化させてもよい。

【0073】

このような方法により、複数の絶縁層の間に導体層が配置された配線基板を得ることができる。さらに、この配線基板の表面に設けられた導電性金属箔に回路およびスルーホールを形成して、多層プリント配線基板としてもよい。

【実施例】

50

## 【0074】

次に、実施例を参照して本実施形態を具体的に説明する。なお、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。まず、本実施例および比較例で用いた樹脂組成物の原料、銅箔製造の材料を以下に示した。

## 【0075】

<樹脂組成物>

[成分(A)]

(A1) : メタクリル変性ポリフェニレンエーテル (サビックス社製、商品名 : SA9000 ; 数平均分子量  $M_n$  2,000 ~ 3,000、一般式 (I) において  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  がメチル基、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  が水素原子、 $Y$  がジメチルメチレン基、 $Z$  がカルボニル基で表されるもの) 10

(A2) : メタクリル変性ポリフェニレンエーテル (サビックス社製、商品名 : SA6000 ; 数平均分子量  $M_n$  3,000 ~ 5,000、一般式 (I) において  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  がメチル基、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  が水素原子、 $Y$  がジメチルメチレン基、 $Z$  がカルボニル基で表されるもの)

(A3) : ポリフェニレンエーテル (サビックス社製、商品名 : SA90、数平均分子量  $M_n$  2,000 ~ 3,000)

## 【0076】

[成分(B)]

(B1) : トリアリルイソシアヌレート : TAICROS (エボニック株式会社製、商品名 ; ジアリルイソシアヌレート量 300 ppm) 20

[成分(C)]

(C1) :  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジ- (t-ブチルパーオキシ) ジオソプロピルベンゼン : パーブチルP

[成分(D)]

(D1) : ブタジエン・スチレン共重合体 (CRAY VALLEY製、商品名 : RICON184 ; 質量比 (ブタジエン/スチレン) = 72/28)

[その他]

(シリカ) : SFP-130MC (電気化学工業株式会社製、商品名 ; 平均粒径 0.5  $\mu$ m) 30

## 【0077】

<銅箔>

[銅箔]

(銅箔1) : FV0-WS (古河電気工業株式会社製、商品名 ; 厚さ 18  $\mu$ m、表面粗さ  $R_z$  (粗化面側) 1.1  $\mu$ m)

(銅箔2) : FZ0-WS (古河電気工業株式会社製、商品名 ; 厚さ 18  $\mu$ m、表面粗さ  $R_z$  (粗化面側) 0.8  $\mu$ m)

## 【0078】

[シランカップリング剤]

(メタクリル) : 3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン 40

(アクリル) : 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン

(イソシアヌレート) : トリス- (トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート

(エポキシ) : 2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン

(アミン) : N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

(ビニル) : ビニルトリメトキシシラン

## 【0079】

(実施例1~10、比較例1~6)

表1~2に示したように、所定のシランカップリング剤を水に溶解させて2.0 g/Lに水溶液を得た。この水溶液を、クロメート処理された厚さ18  $\mu$ mの電解銅箔 (銅箔1または銅箔2) の粗化面に、ディッピング方式で均一になるように塗工した。その後、10 50

0℃で4分間乾燥させ、シランカップリング処理銅箔を得た。

【0080】

次に、表1～2に示す割合となるように各原料を混合し、これらを室温（25℃）で攪拌して樹脂組成物を得た。次いで、得られた樹脂組成物をトルエンに溶解させて樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスをシランカップリング処理銅箔の粗化面に塗工した。その後、ワニス塗工された銅箔を110℃で4分間乾燥させ、厚さ3μmの樹脂層（接着剤層）を有する接着剤付き銅箔を得た。

【0081】

この接着剤付き銅箔を、プリプレグ（京セラ製、商品名：TLP-596MN、厚さ100μm）の上下に重ね合わせた。その後、3MPaの加圧下、195℃、100分間の加熱を行って、接着剤付き銅箔及びプリプレグ中の樹脂を硬化させ、0.14mmの厚みを有する銅張積層板を得た。

10

【0082】

（実施例11～14、比較例7～9）

表3に示したように、所定のシランカップリング剤を水に溶解させて2.0g/Lに水溶液を得た。この水溶液を、クロメート処理された厚さ18μmの電解銅箔（銅箔1）の粗化面に、ディッピング方式で均一になるように塗工した。その後、100℃で4分間乾燥させ、シランカップリング処理銅箔を得た。

【0083】

次に、表3に示す割合となるように各原料を混合し、これらを室温（25℃）で攪拌して樹脂組成物を得た。次いで、得られた樹脂組成物をトルエンに溶解させて樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスに、厚さ100μmのガラス織布（旭化成株式会社製、商品名：#2116）を浸漬して、ガラス織布に樹脂ワニスを含浸させた。その後、この樹脂ワニスを含浸されたガラス織布を130℃で7分間乾燥させ、100μmの厚みを有するプリプレグを得た。なお、プリプレグにおける基材の割合は60質量%である。

20

【0084】

このプリプレグを8枚重ね合わせて積層体を製造した。さらに、この積層体の両面に上記で得られたシランカップリング処理銅箔を積層した。その後、4MPaの加圧下、195℃、75分間の加熱を行って、プリプレグ中の樹脂を硬化させ、0.8mmの厚みを有する銅張積層板を得た。

30

【0085】

〔試験例〕

次に、実施例1～14および比較例1～9で得られた銅張積層板及び該銅張積層板を用いた配線板について以下の評価を行った。結果を表1～3に併せて示した。

（ピール強度）

銅張積層板について、銅箔の90度剥離試験を行うことによりピール強度（kN/m）を測定した。

（耐熱性）

288℃、300℃、または320℃のハンダ中に銅張積層板を5分間浸漬し、銅箔の膨れを観察した。3枚の銅張積層板について観察を行い、以下の基準で評価した。

40

「優良」：320℃で3枚とも膨れが発生しなかった。

「良」：300℃で3枚とも膨れが発生しなかった。

「不良」：300℃で1枚でも膨れが生じた。

【0086】

（耐リフロー性）

得られた銅張積層板にスルーホールを形成した後、回路（配線層）およびスルーホール導体を形成して内層板を得た。この内層板とプリプレグ（京セラ製：TLP-596MN 100μm）を重ね合わせて、190℃、4MPaで加熱加圧して3.0mm配線板を得た。耐リフロー性を、前処理：85℃/85%/168h、リフロー条件：Pbフリーリフロー（260℃）で試験し、デラミレーションの発生を走査型電子顕微鏡で確認した。

50

「優良」：リフロー20回後にデラミネーションの発生がない。  
 「良」：リフロー10回後にデラミネーションの発生がない。  
 「不良」：一部のデラミネーションの発生があった。

【0087】

(絶縁信頼性)

得られた銅張積層板にスルーホールを形成した後、回路(配線層)およびスルーホール導体を形成して内層板を得た。この内層板とプリプレグ(京セラ製: TLP-596MN 100μm)を重ね合わせて、190℃、4MPaで加熱加圧して3.0mm配線板を得た。スルーホール間の絶縁性を、前処理:Pbフリーリフロー10サイクル、条件:65℃/85%/50VDCで試験し、絶縁抵抗を確認し、以下の基準で評価した。

10

「優良」：2000h後に絶縁抵抗が10<sup>8</sup>Ω以上を維持できていた。  
 「良」：1000h後に絶縁抵抗が10<sup>8</sup>Ω以上を維持できていた。  
 「不良」：一部の絶縁抵抗が10<sup>8</sup>Ω以下であった。

【0088】

(接続信頼性)

得られた銅張積層板にスルーホールを形成した後、回路(配線層)およびスルーホール導体を形成して内層板を得た。この内層板とプリプレグ(京セラ製: TLP-596MN 100μm)を重ね合わせて、190℃、4MPaで加熱加圧して3.0mm配線板を得た。

20

スルーホール導体と配線板との接続性を、前処理:Pbフリーリフロー10サイクル、条件:-65℃×30分と125℃×30分での温度サイクルの繰り返しで試験し、配線基板の断面を走査型電子顕微鏡で確認し、以下の基準で評価し、併せて表に示した。

「優良」：スルーホール導体と配線板とが2000サイクル後に接続されている。  
 「良」：スルーホール導体と配線板とが1000サイクル後に接続されている。  
 「不良」：一部のスルーホール導体と配線層が接続されていない。

【0089】

【表1】

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
樹脂組成物	(A)	(A1)	50	50	50	50	50	—	50	50	—	50
		(A2)	—	—	—	—	—	50	—	—	50	—
		(A3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B)	(B1)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		(その他)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
処理銅箔	銅箔	銅箔1						銅箔2	銅箔1	銅箔2		
	表面粗さRz	1.1μm						0.8μm	1.1μm	0.8μm		
	シランカップリング剤	メタクリル				アクリル			イソシアヌレート			
特性	ピール強度	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.9	0.7	0.9	0.9	0.7	
	耐熱性	優良	良	優良	良	優良	優良	優良	優良	優良	優良	
	耐リフロー性	優良	優良	優良	優良	優良	良	良	優良	良	良	
	絶縁信頼性	優良	優良	優良	優良	優良	良	良	優良	良	良	
	接続信頼性	優良	優良	優良	優良	優良	良	良	優良	良	良	

30

40

【0090】

50

【表 2】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	
(樹脂組成物)	(A)	(A1)	50	—	50	—	50	—
		(A2)	—	—	—	—	—	—
		(A3)	—	50	—	50	—	50
	(B)	(B1)	35	35	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10	10	10
	(その他)	30	30	30	30	30	30	
処理銅箔	銅箔	銅箔 1						
	表面粗さRz	1.1 μm						
	シランカップリング剤	エポキシ		アミン		ビニル		
特性	ピール強度	0.2	0.9	0.2	0.9	0.7	0.9	
	耐熱性	不良	優良	良	良	不良	良	
	耐リフロー性	不良	良	良	良	不良	良	
	絶縁信頼性	不良	良	不良	良	良	良	
	接続信頼性	不良	良	良	良	不良	良	

10

【0091】

【表 3】

		実施例				比較例			
		11	12	13	14	7	8	9	
(樹脂組成物)	(A)	(A1)	50	50	50	50	50	50	50
		(A2)	—	—	—	—	—	—	—
		(A3)	—	—	—	—	—	—	—
	(B)	(B1)	35	35	35	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10	10	10	10
	(その他)	30	30	30	30	30	30	30	
処理銅箔	種類	銅箔 1							
	表面粗さRz	1.1 μm							
	シランカップリング剤	メタクリル	アクリル	イソシアヌレート	エポキシ	アミン	ビニル		
特性	ピール強度	0.7	0.7	0.9	0.9	0.2	0.2	0.7	
	耐熱性	優良	良	優良	優良	不良	良	不良	
	耐リフロー性	優良	優良	優良	優良	不良	良	不良	
	絶縁信頼性	優良	優良	優良	優良	不良	不良	良	
	接続信頼性	優良	優良	優良	優良	不良	良	不良	

20

30

【0092】

表 1～3 から明らかなように、特定のポリフェニレンエーテル、シアヌレート化合物、有機過酸化物ならびにブタジエン・スチレン共重合体を含有する樹脂組成物を、メタクリルシラン、アクリルシラン、イソシアヌレートシランのいずれかで表面処理された粗化面を有する銅箔の表面の粗化面側表面に設けた接着剤付き銅箔を用いた銅張積層板は、そのピール強度および耐熱性を高くすることができる。さらに、この銅張積層板を用いて回路基板としたとき、その耐リフロー性、絶縁信頼性、接続信頼性を向上させることができる。

40

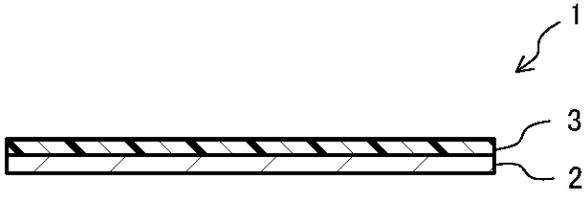
【符号の説明】

【0093】

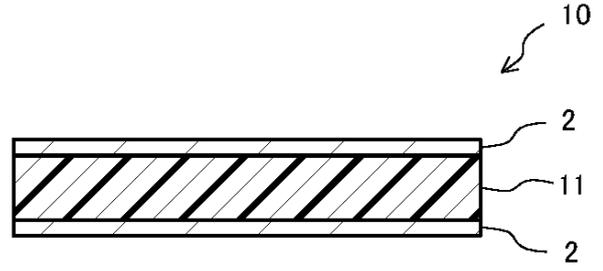
1…接着剤付き銅箔、2…銅箔、3…接着剤層、10…銅張積層板、11…プリプレグ、20…多層板、21…内層板。

50

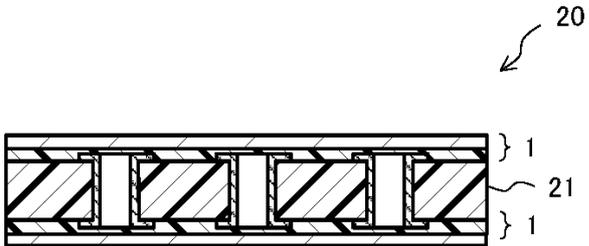
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 J 171/12 (2006.01) C 0 9 J 171/12  
H 0 5 K 1/03 (2006.01) H 0 5 K 1/03 6 3 0 H

(56)参考文献

特開2016-028885 (JP, A)  
国際公開第2013/105650 (WO, A1)  
特開2005-015613 (JP, A)  
特開2003-138127 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H05K 1/03  
H05K 3/38  
B32B15/08  
B32B15/20