



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월27일
 (11) 등록번호 10-1454949
 (24) 등록일자 2014년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 15/08 (2006.01) *B32B 15/20* (2006.01)
H01L 23/14 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7021769
 (22) 출원일자(국제) 2009년03월19일
 심사청구일자 2014년03월11일
 (85) 번역문제출일자 2010년09월29일
 (65) 공개번호 10-2010-0134622
 (43) 공개일자 2010년12월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/001227
 (87) 국제공개번호 WO 2009/119046
 국제공개일자 2009년10월01일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-079841 2008년03월26일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000169672 A
 JP2006274218 A
 JP2006321229 A
 JP2007043184 A

(73) 특허권자
 스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드
 일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2초메 5-8
 (72) 발명자
 오히가시 노리유키
 일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2초메 5-8 스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드 내
 (74) 대리인
 특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 15 항

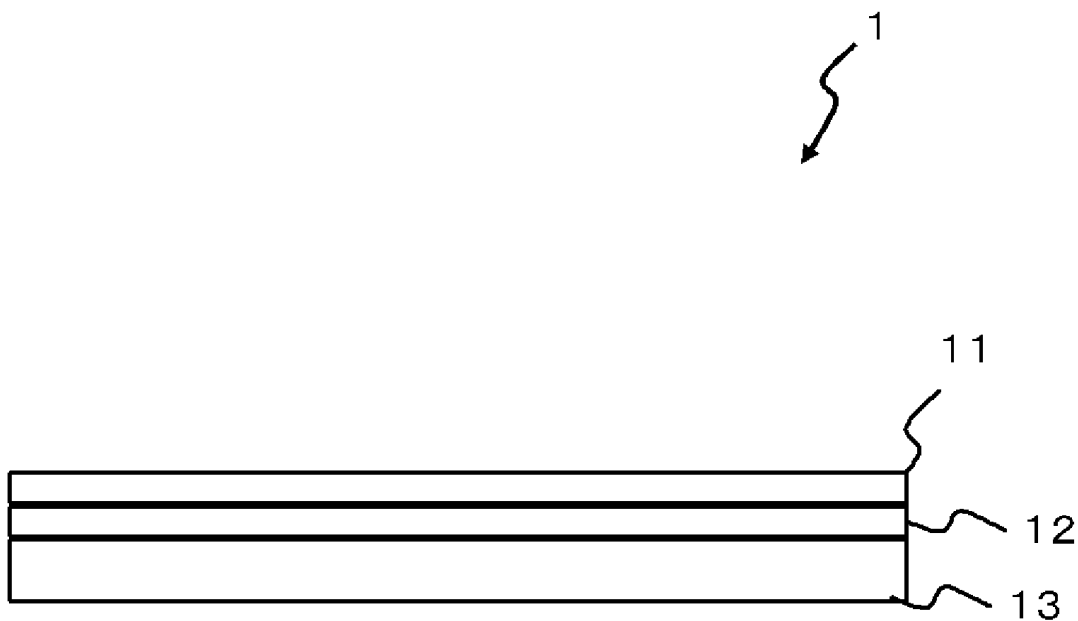
심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 다층 프린트 배선의 판 제조 방법 및 반도체 장치

(57) 요약

캐리어층과 이 캐리어층 상에 설치된 두께 0.5~5 μ m의 구리박층과 이 구리박층 상에 형성된 절연 수지층을 구비하고, 상기 절연 수지층을 기재에 맞닿게 한 후, 상기 캐리어층을 상기 구리박층으로부터 박리하는 구리박 부착 수지 시트로서, 상기 절연 수지층이 페놀 노볼락 골격의 시아네이트 에스테르 수지와 다관능 에폭시 수지를 포함하는 구리박 부착 수지 시트.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

캐리어층과 이 캐리어층 상에 설치된 두께 0.5~5 μ m의 구리박층과 이 구리박층 상에 형성된 반경화 상태의 절연 수지층을 구비하고, 상기 절연 수지층을 기재에 맞게 한 후, 상기 캐리어층을 상기 구리박층으로부터 박리하는 구리박 부착 수지 시트로서,

상기 절연 수지층이 페놀 노볼락 골격의 시아네이트 에스테르 수지와 다관능 에폭시 수지를 포함하는 구리박 부착 수지 시트.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 절연 수지층은 폴리아크릴산 에스테르를 함유하는 구리박 부착 수지 시트.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 폴리아크릴산 에스테르는 (메타)아크릴산 에스테르의 중합체인 구리박 부착 수지 시트.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 (메타)아크릴산 에스테르는 (메타)아크릴산의 알킬에스테르인 구리박 부착 수지 시트.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 절연 수지층은 무기 충전재를 포함하고,

상기 무기 충전재는 평균 입경 D50이 0.3 μ m 이상, 2.0 μ m 이하의 구상 실리카인 구리박 부착 수지 시트.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

이하의 처리 (1) 후의 상기 절연 수지층과 상기 구리박층 사이의 필 강도 A에 대한, 이하의 처리 (1)~(5) 후에 있어서의 상기 절연 수지층과 상기 구리박층 사이의 필 강도 B의 변화율($B/A \times 100(\%)$)이 50% 이상, 150% 이하인 구리박 부착 수지 시트.

(1) 구리박 부착 수지 시트를 200 $^{\circ}$ C, 60분으로 경화시킨다.

(2) 30 $^{\circ}$ C, 습도 60%의 분위기하에 192시간 방치한다.

(3) (2)의 공정 후, 260 $^{\circ}$ C~262 $^{\circ}$ C에서 5~10초간 가열한다.

(4) (3)의 공정 후, 30 $^{\circ}$ C까지 냉각한다.

(5) (3), (4)의 공정을 2회 반복한다.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 6에 있어서,

상기 절연 수지층은 200 $^{\circ}$ C, 60분으로의 가열 처리 후의 25 $^{\circ}$ C에서 150 $^{\circ}$ C의 절연 수지층 표면에 평행한 방향의 평균 열팽창률이 40ppm/ $^{\circ}$ C인 구리박 부착 수지 시트.

청구항 8

청구항 1, 청구항 2, 청구항 3, 청구항 4 및 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,
상기 절연 수지층은 페놀 수지를 포함하는 구리박 부착 수지 시트.

청구항 9

청구항 1, 청구항 2, 청구항 3, 청구항 4 및 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,
상기 절연 수지층은 열가소성 수지를 추가로 포함하는 구리박 부착 수지 시트.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 열가소성 수지는 분자량이 5×10^3 이상, 2.5×10^5 이하의 비페닐 골격을 가지는 페녹시 수지인 구리박 부착 수지 시트.

청구항 11

청구항 1, 청구항 2, 청구항 3, 청구항 4 및 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,
상기 절연 수지층은 유리 섬유포를 포함하는 구리박 부착 수지 시트.

청구항 12

청구항 1, 청구항 2, 청구항 3, 청구항 4 및 청구항 6 중 어느 한 항에 기재된 구리박 부착 수지 시트를 사용한 다층 프린트 배선판의 제조 방법으로서,

상기 구리박 부착 수지 시트의 상기 절연 수지층이 회로 패턴이 형성된 기재 표면에 맞닿도록 상기 기재 상에 상기 구리박 부착 수지 시트를 적층하는 공정과,

상기 구리박 부착 수지 시트로부터 상기 캐리어층을 박리하는 공정과,

레이저에 의해 상기 구리박층과 상기 절연 수지층에 홀을 형성하는 공정을 포함하는 다층 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 구리박 부착 수지 시트로부터 상기 캐리어층을 박리하는 상기 공정의 후단에서,

상기 구리박층의 거칠기화 처리를 행하고, 그 후 상기 홀을 형성하는 상기 공정을 실시하는 다층 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 14

청구항 12에 기재된 다층 프린트 배선판의 제조 방법에 의해 제조되는 프린트 배선판.

청구항 15

청구항 14에 기재된 프린트 배선판에 반도체 소자를 탑재해서 이루어지는 반도체 장치.

명세서

기술분야

본 발명은 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 다층 프린트 배선의 판 제조 방법 및 반도체 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

[0002] 최근 전자기기의 고속 전송화·소형화·경량화의 요구가 높아지는 가운데 프린트 배선판의 고밀도 집적화가 진행되고 있다. 그 때문에, 프린트 배선판의 층간 부분만을 이너 비아 홀(inner via hole)로 접속하면서 배선을 겹쳐 쌓는 빌드업 프로세스(build-up process)가 많이 채용되고 있다. 그 중에서도, 구리박 부착 수지 시트를 이용한 프로세스(특허문헌 1, 2)나, 세미에디티브법(semi-additive process)에 의한 빌드업 프로세스(특허문헌 3,4,5)가 채용되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본 특개 평7-224252호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특개 2002-299834호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특개 2001-181375호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특개 2002-241590호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특개 2005-285540호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 세미에디티브법은 절연 수지층의 표면에 레이저 등으로 비아 홀을 형성한 후, 이너 비아 홀 내의 스미어를 플라즈마 처리나 화학 처리에 의해 제거하고 무전해 구리 도금을 실시한다. 이 방법에서는 수지 표면 전체에 무전해 도금용 촉매인 Pd가 부착하기 때문에 미세 배선 회로간의 절연 신뢰성을 높이는 것이 어렵다. 또, 화학 처리에 의한 수지 표면의 거칠기화는 제거가 어려워 약액의 선정 및 조건의 검토가 필요한 등 범용성이 부족하다. 나아가서는 고주파 대응을 위해 추가로 미세 거칠기화를 실시하면, 수지와 금속층의 밀착성을 향상시키는 것이 곤란했다.

[0005] 한편, 구리박 부착 수지 시트를 사용하는 경우에 있어서도, 수지층과 구리박의 밀착성을 고려해, 현재 상태에서는 두께가 9~18 μ m인 구리박을 이용하기 때문에 미세 배선 회로 형성에는 제약이 있다. 미세 회로 형성을 실시하기 위해서, 5 μ m 이하의 극박 구리박을 이용했을 경우, 절연 수지층과의 밀착성에 문제가 생긴다. 특히, 실장 공정에 있어서 리플로우 등의 가열 처리를 실시하지만, 리플로우 등 후의 극박 구리박과 절연 수지층의 밀착성에 문제가 생긴다.

[0006] 본 발명은 절연 수지층과 구리박층의 밀착성이 높은 구리박 부착 수지 시트를 제공하는 동시에, 이 구리박 부착 수지 시트를 사용한 다층 프린트 배선판, 다층 프린트 배선의 판 제조 방법 및 반도체 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 의하면, 캐리어층과 이 캐리어층 상에 설치된 두께 0.5~5 μ m의 구리박층과 이 구리박층 상에 형성된 절연 수지층을 구비하고, 상기 절연 수지층을 기재에 맞닿게 한 후, 상기 캐리어층을 상기 구리박층으로부터 박리하는 구리박 부착 수지 시트로서, 상기 절연 수지층이 페놀 노볼락 골격의 시아네이트 에스테르 수지와 다관능 에폭시 수지를 포함하는 구리박 부착 수지 시트가 제공된다.

[0008] 이 구성에 의하면, 절연 수지층과 두께 0.5~5 μ m의 구리박층의 밀착성을 높일 수 있다. 이것에 의해, 구리박 부착 수지 시트를 사용하여 회로를 형성한 후, 리플로우 등의 가열 처리를 실시하는 일이 있어도, 구리 회로층과 절연 수지층의 밀착성을 높일 수 있다.

[0009] 또, 본 발명에 의하면, 상술한 기재의 구리박 부착 수지 시트를 사용한 다층 프린트 배선판의 제조 방법으로서, 상기 구리박 부착 수지 시트의 상기 절연 수지층이 회로 패턴이 형성된 기재 표면에 맞닿도록 상기 기재 상에 상기 구리박 부착 수지 시트를 적층하는 공정과, 상기 구리박 부착 수지 시트로부터 상기 캐리어층을 박리하는

공정과, 레이저에 의해 상기 구리박층과 상기 절연 수지층에 홀을 형성하는 공정을 포함하는 다층 프린트 배선판의 제조 방법도 제공할 수 있다.

[0010] 나아가서는 이와 같은 다층 프린트 배선판의 제조 방법에 의해 제조되는 프린트 배선판, 이 프린트 배선판에 반도체 소자를 탑재해서 이루어지는 반도체 장치도 제공할 수 있다.

[0011] 본 발명에 의하면, 절연 수지층과 구리박층의 밀착성이 높은 구리박 부착 수지 시트를 제공하는 동시에, 이 구리박 부착 수지 시트를 사용한 다층 프린트 배선판, 다층 프린트 배선의 판 제조 방법 및 반도체 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 상술한 목적 및 그 외의 목적, 특징 및 이점은 이하에 설명하는 바람직한 실시 형태, 및 거기에 부수하는 이하의 도면에 의해서 더욱 분명해진다.

도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 구리박 부착 수지 시트를 나타내는 도면이다.

도 2는 구리박 부착 수지 시트를 기체에 적층하는 상태를 나타내는 도면이다.

도 3은 온도 프로파일을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명의 실시 형태를 도면에 근거해 설명한다.

[0014] 처음에, 도 1 및 2를 참조하여 구리박 부착 수지 시트(1)의 개요에 대해 설명한다. 이 구리박 부착 수지 시트(1)는 캐리어층(11)과 이 캐리어층(11) 상에 설치된 두께 0.5~5 μ m의 구리박층(12)과 이 구리박층(12) 상에 형성된 절연 수지층(13)을 구비한다.

[0015] 이 구리박 부착 수지 시트(1)는 절연 수지층(13)을 기재(2)에 맞게 한 후, 캐리어층(11)을 구리박층(12)으로부터 박리하는 것이다.

[0016] 절연 수지층(13)은 페놀 노볼락 골격의 시아네이트 에스테르 수지와 다관능 에폭시 수지를 포함한다.

[0017] 다음에, 구리박 부착 수지 시트(1)에 대해 상세하게 설명한다.

[0018] 캐리어층(11)은 전술한 바와 같이 구리박층(12)으로부터 박리 가능한 것이다. 이 캐리어층(11)으로는 예를 들면 구리박, 알루미늄박, 니켈박, 구리 합금박, 스테인레스박 및 도금 처리된 복합 금속박을 들 수 있다. 그 중에서도 박리 후에 재이용이 용이한 것으로부터, 특히 구리박을 캐리어층에 이용하는 것이 매우 적합하다. 이와 같은 캐리어층의 두께는 5~100 μ m인 것이 바람직하다. 5 μ m 이상으로 함으로써 핸들링성을 향상시킬 수 있다. 또, 100 μ m 이하로 함으로써 제조 비용의 증가를 억제할 수 있다. 또, 박리 가능이란 다층 프린트 배선판의 제조시에 걸리는 온도 80~260 $^{\circ}$ C, 압력 0.1~5MPa를 가한 후에 캐리어층(11)이 구리박층(12)으로부터 박리할 수 있는 것이다. 그 때문에, 캐리어층(11)과 구리박층(12) 사이에 접합 계면층이 설치되어 있어도 된다.

[0019] 상기 접합 계면층은 구리박층(12)이 간단하게 박리하지 않는 정도의 접착 강도로 캐리어층(11)에 접착하고 있으면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 무기계 접합 계면층으로서 크롬, 납, 은, 아연 및 니켈 등의 금속, 이들의 금속 산화물, 황화나트륨, 황화암모늄, 황화구리 등의 황화물, 크롬산염 등을 사용할 수 있다. 또, 유기계 접합 계면층으로서 질소 화합물, 황 화합물, 유기 실리콘 화합물 및 카르복시산 등을 사용할 수 있다.

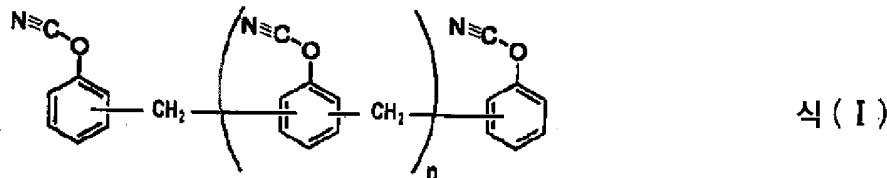
[0020] 구리박층(12)은 예를 들어, 일반적으로 공지의 전해법으로 제조할 수 있고, 입자의 석출 속도 등을 조절하여 얻어지는 것이다. 또, 증량법에 의한 구리박층(12)의 실질적 두께는 0.5~5.0 μ m인 것을 사용한다. 구리박층(12)의 두께를 5 μ m 이하로 함으로써, 미세 회로 형성성이 뛰어난 것으로 할 수 있다. 또, 구리박층(12)의 두께를 0.5 μ m 이상으로 함으로써 캐리어층(11) 모두 벗겨져 버리는 것을 방지할 수 있다. 또한, 구리박층(12)의 두께를 0.5 μ m 이상으로 함으로써 원치않는 선이 들어가기 어려워져, 구리 회로를 형성했을 때의 단락을 방지할 수 있다.

[0021] 또, 구리박층(12)으로서 전해 구리박층을 사용함으로써, 표면에 초미소한 요철 형상이 형성되게 되므로, 절연 수지층(13)과의 밀착성을 높일 수 있다.

[0022] 절연 수지층을 형성하는 수지 조성물은 페놀 노볼락 골격의 시아네이트 에스테르 수지와 다관능 에폭시 수지를

포함한다.

- [0023] 이것에 의해, 저열팽창성이 뛰어나고, 또 절연 수치층과 구리박층의 밀착성이 뛰어난 것이 된다.
- [0024] 상기 다관능 에폭시 수지는 분자 내에 3개 이상의 에폭시기를 가지는 것이다. 이 다관능 에폭시 수지는 비할로겐계인 것이 바람직하다. 상기 다관능 에폭시 수지는 예를 들면 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 비페닐 아랄킬형 에폭시 수지, 아릴 알킬렌형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 페녹시형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 노르보넨형 에폭시 수지, 아다만탄형 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지 등의 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 난연성을 향상시키고 싶은 경우에는 비페닐 아랄킬형 에폭시 수지, 아릴 알킬렌형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 페녹시형 에폭시 수지 등을 매우 적합하게 이용할 수 있다. 또, 흡습 납땜 내열성을 향상시키고 싶은 경우에는 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 노르보넨형 에폭시 수지, 아다만탄형 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지 등의 에폭시 수지를 매우 적합하게 이용할 수 있다. 이들 중에서도, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐 아랄킬형 에폭시 수지가 시아네이트 에스테르 수지와 상용성, 난연성, 내흡습 리플로우성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 이들 에폭시 수지는 1종류 또는 2종류 이상을 병용하거나 할 수도 있고, 특별히 한정되지 않는다.
- [0025] 상기 다관능 에폭시 수지의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 충전제를 제외한 수지 조성물의 10~85중량%가 바람직하고, 특히 30~70중량%가 바람직하다. 10중량% 이상으로 함으로써, 절연 수치층(13)의 밀착성이나 기계 강도를 향상시킬 수 있다. 85중량% 이하로 함으로써, 내열성을 확보할 수 있다.
- [0026] 또한, 에폭시 수지는 중량 평균 분자량(Mw)이 1.5×10^3 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 에폭시 수지를 사용함으로써, 내열성, 난열분해성을 부여할 수 있는 동시에, 구리박 부착 수지 시트를 제조할 때의 제막성이나 다층 프린트 배선판 제조시에 내층 회로 기판과의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 또, 본 발명에 이용되는 (A) 에폭시 수지는 중량 평균 분자량이 1.0×10^3 이하, 2.0×10^2 이상인 것이 성형성의 점으로부터 바람직하다.
- [0027] 또, 에폭시 수지는 반복 단위수 n이 10 미만, 바람직하게는 6 이하인 것이 바람직하다.
- [0028] 페놀 노볼락 골격의 시아네이트 에스테르 수지는 예를 들어 이하의 화학식으로 나타내는 것이다. 또한, 벤젠환에 대한 시아나토기(cyanato group)의 위치는 임의이며, 식 (I)에 나타낸 것으로 한정되지 않는다.



식 (I)

n은 임의의 정수

- [0029]
- [0030] 페놀 노볼락형 시아네이트 에스테르 수지는 난연성 및 저열팽창성이 뛰어나다. 또, 페놀 노볼락형 시아네이트 에스테르 수지에 더해, 다른 시아네이트 에스테르 수지를 1종류 혹은 2종류 이상 병용해도 된다.
- [0031] 다른 시아네이트 에스테르 수지로는 크레졸 노볼락형의 다가 페놀류와 할로겐화 시안의 반응으로 얻어지는 시아네이트 에스테르 수지 등을 들 수 있다.
- [0032] 상기 시아네이트 에스테르 수지의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 충전제를 제외한 수지 조성물의 10~60중량%가 바람직하고, 특히 20~50중량%가 바람직하다. 함유량을 10중량% 이상으로 함으로써 저열팽창성을 확보할 수 있고, 60중량% 이하로 함으로써 절연 수치층(13)의 강도를 확보할 수 있다.
- [0033] 상기 수지 조성물은 무기 충전제를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 무기 충전제를 이용함으로써 저열팽창성이 더 뛰어나다. 이용하는 무기 충전제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탈크, 소성 클레이, 미소성 클레이, 마이카, 유리 등의 규산염, 산화티탄, 알루미늄, 실리카, 용융 실리카 등의 산화물, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 하이드로탈사이트 등의 탄산염, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘 등의 금속 수산화물, 황산바륨, 황산칼슘, 아황산칼슘 등의 황산염 또는 아황산염, 붕산아연, 메타붕산바륨, 붕산알루미늄, 붕산칼슘, 붕산나트륨 등의 붕산염, 질화알루미늄, 질화붕소, 질화규소, 질화탄소 등의 질화물, 티탄산스트론튬, 티탄산바륨

등의 티탄산염 등을 들 수 있다. 이들 중 1종류를 단독으로 이용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도, 저열팽창성 및 절연 신뢰성의 점에서 특히 실리카가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 구상의 용융 실리카이다.

- [0034] 상기 구상의 용융 실리카는 성형시의 유동성이 뛰어나다. 구상 실리카는 미리 표면 처리되어 있어도 되며, 특별히 한정되지 않는다. 미리 표면 처리되는 경우에는 수지 조성물의 유동성을 해치지 않는 표면 처리제를 이용하는 것이 바람직하고, 표면 처리에 의해 유동성을 더욱 향상시킬 수도 있다. 표면 처리제는 관능기 함유 실란류, 환상 올가노실록산류, 올가노할로실란류 및 알킬실라잔류로 이루어진 군으로부터 선택되고, 1종류 또는 2종류 이상을 병용하거나 할 수도 있으며, 특별히 한정되지 않는다.
- [0035] 또, 구상 실리카는 평균 입경 D50이 0.3 μ m 이상, 2.0 μ m 이하인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 0.5 μ m 이상, 1.5 μ m 이하인 것이 바람직하다.
- [0036] 이와 같은 입경의 구상 실리카를 사용함으로써, 후술하는 다층 프린트 배선판을 제조할 때의 레이저 가공성이 뛰어난 것으로 할 수 있다.
- [0037] 여기에서, 평균 입경은 레이저 회절 산란법에 의해 측정할 수 있다. 구상 실리카를 수중에서 초음파에 의해 분산시키고, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(HORIBA제, LA-500)에 의해 구상 실리카의 입도 분포를 부피 기준으로 작성하여, 그 중간 지름을 평균 입자 지름으로 함으로써 측정할 수 있다. 구체적으로는 구상 실리카의 평균 입자 지름은 D50으로 규정된다.
- [0038] 또 상기 무기 충전제는 평균 입자 지름이 단분산인 무기 충전제를 이용할 수도 있고, 평균 입자 지름이 다분산인 무기 충전제를 이용해도 된다. 나아가 평균 입자 지름이 단분산 및/또는 다분산인 무기 충전제를 1종류 또는 2종류 이상 병용하거나 할 수도 있고, 특별히 한정되지 않는다.
- [0039] 상기 무기 충전제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 무기 충전제를 제외한 수지 조성물 100중량부에 대해 20~250중량부 함유하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 50~150중량부로 함으로써, 저열팽창성, 성형성 및 저흡수성을 부여하는 효과를 발현할 수 있다.
- [0040] 상기 수지 조성물은 경화제로서 페놀 수지를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 시아네이트 에스테르 수지의 경화를 촉진해 에폭시 수지의 경화제로서도 작용하기 위한 경화물의 유리 전이 온도를 높게 할 수 있다. 또, 페놀 수지를 포함함으로써 절연 수지층의 기계 강도가 뛰어난 것이 된다. 페놀 수지로는 공지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 페놀 노볼락, 크레졸 노볼락, 페놀 변성 폴리부타디엔, 페놀류 아탈킬 수지, 페놀류와 디시클로펜타디엔의 부가물 및 트리스(히드록시페닐) 알칸류 등의 다가 페놀 수지류를 들 수 있지만, 특별히 한정은 되지 않는다.
- [0041] 상기 페놀 수지의 함유량은 시아네이트 에스테르 수지의 경화를 촉진시키는 촉매량으로부터 에폭시 수지의 경화제로서의 효과를 발현할 수 있는 양까지 이용할 수 있다. 따라서 페놀 수지의 페놀성 수산기 당량과 에폭시 수지의 에폭시 당량의 비가 0.05:1 ~ 1:1의 범위인 것이 바람직하다. 양호하게 페놀성 수산기의 촉매 작용을 발현시키려면 0.05:1 ~ 0.2:1이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.075:1 ~ 0.15:1이다. 또, 페놀 수지의 페놀성 수산기가 에폭시 수지의 경화제로서의 기능을 요구하는 경우에는 페놀 수지의 페놀성 수산기 당량과 에폭시 수지의 에폭시 당량의 비가 0.4:1 ~ 1:1이며, 더욱 바람직하게는 0.7:1 ~ 1:1이다. 함유량이 상기 하한값 미만이면 촉매 작용이 저하하거나 하는 경우가 있고, 상기 상한값을 넘으면 기계 강도가 저하하거나 흡수율이 높아져 내습 신뢰성이 저하하는 경우가 있다.
- [0042] 또, 상기 수지 조성물은 열가소성 수지를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 얻어지는 절연 수지층의 기계 강도 향상, 전해 구리박층과의 밀착성 향상 및 내습 신뢰성 향상을 도모할 수 있다.
- [0043] 상기 열가소성 수지로서 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 페녹시 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리스티렌 수지 등의 열가소성 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체 등의 폴리스티렌계 열가소성 엘라스토머, 폴리올레핀계 열가소성 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머 등의 열가소성 엘라스토머, 폴리부타디엔, 에폭시 변성 폴리부타디엔, 아크릴 변성 폴리부타디엔 및 메타크릴 변성 폴리부타디엔 등의 디엔계 엘라스토머를 들 수 있지만, 본 발명은 전혀 이것들로 한정되지 않는다. 단독으로 이용할 수도 있고, 상이한 중량 평균 분자량을 가지는 2종류 이상을 병용하거나 1종류 또는 2종류 이상과 이들의 프리폴리머를 병용하거나 할 수도 있다. 이들 중에서도, 페녹시 수지가 바람직하다. 이것에 의해, 내열성 및 기계 강도를 향상시킬 수 있다.

- [0044] 여기에서, 페녹시 수지란 중량 평균 분자량(Mw)이 5.0×10^3 이상인 것을 말한다. 페녹시 수지는 반복 단위수가 10 이상인 것이 바람직하고, 나아가서는 반복 단위수가 15 이상, 보다 바람직하게는 반복 단위수가 30 이상이다.
- [0045] 상기 페녹시 수지는 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들면 비스페놀 A 골격을 가지는 페녹시 수지, 비스페놀 F 골격을 가지는 페녹시 수지, 비스페놀 S 골격을 가지는 페녹시 수지, 비스페놀 M(4,4'-(1,3-페닐렌디이소프로필리덴)비스페놀) 골격을 가지는 페녹시 수지, 비스페놀 P(4,4'-(1,4)-페닐렌디이소프로필리덴)비스페놀) 골격을 가지는 페녹시 수지, 비스페놀 Z(4,4'-시클로헥시디엔비스페놀) 골격을 가지는 페녹시 수지 등 비스페놀 골격을 가지는 페녹시 수지, 비스페놀 AP(4,4'-(1-페닐에틸리덴)비스페놀) 골격을 가지는 페녹시 수지, 노볼락 골격을 가지는 페녹시 수지, 안트라센 골격을 가지는 페녹시 수지, 플루오렌 골격을 가지는 페녹시 수지, 디시클로펜타디엔 골격을 가지는 페녹시 수지, 노르보넨 골격을 가지는 페녹시 수지, 나프탈렌 골격을 가지는 페녹시 수지, 비페닐 골격을 가지는 페녹시 수지, 아다만탄 골격을 가지는 페녹시 수지 등을 들 수 있다. 또 페녹시 수지로서 이것들 중의 골격을 복수 종류 가진 구조를 이용할 수도 있고, 각각의 골격의 비율이 상이한 페녹시 수지를 이용할 수 있다. 나아가 상이한 골격의 페녹시 수지를 복수 종류 이용할 수도 있고, 상이한 중량 평균 분자량을 가지는 페녹시 수지를 복수 종류 이용하거나 이들의 프리폴리머를 병용하거나 할 수도 있다. 페녹시 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 $5.0 \times 10^3 \sim 2.5 \times 10^5$ 의 것을 이용할 수 있지만, 바람직하게는 $8.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ 이다. 더욱 바람직하게는 $1.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^4$ 의 범위이다. 그것에 의해, 다른 수지와 상용성 및 성형성이 뛰어나다.
- [0046] 또, 상기 수지 조성물은 폴리아크릴산 에스테르를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 상기 수지 조성물을 구리박층(12) 상에 균일하게 제막할 수 있다. 그것에 의해, 텅겨냄(eye hole)이나 표면 요철 등의 결함 발생을 억제할 수 있어 절연 수지층(13)과 구리박층(12)의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0047] 여기에서, 폴리아크릴산 에스테르란, 이하와 같은 아크릴산 에스테르(모노머)를 중합시킨 폴리머, 혹은 이하의 모노머 2종 이상을 중합시킨 공중합체이다.
- [0048] 아크릴산 에스테르(모노머)로는 아크릴산 에틸, 아크릴산 부틸, 아크릴산 이소프로필, 아크릴산 2에틸-헥실, 아크릴산 이소부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산 s-부틸, 아크릴산 시클로헥실, 아크릴산 옥타데실, 아크릴산 2-에톡시에틸, 아크릴산 라우릴, 아크릴산 스테아릴, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 이소프로필, 메타크릴산 부틸, 메타크릴산 s-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 시클로헥실, 메타크릴산 옥타데실, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 라우릴, 메타크릴산 스테아릴 등을 들 수 있다.
- [0049] 이것에 의해, 구리박층(12)과 절연 수지층(13)의 습윤성을 제어할 수 있다. 또, 이들 중에서도 (메타)아크릴산의 에스테르 중합물(분자량 Mw $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$)이 바람직하고, 나아가서는 (메타)아크릴산의 알킬에스테르 중합물(분자량 Mw $3.0 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$)로 알킬 탄소수 3~10이 바람직하다.
- [0050] 예를 들어, 폴리아크릴산 부틸이 바람직하다. 폴리아크릴산 에스테르의 함유량은 충전재를 제외한 수지 조성물의 0.1~10.0중량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.3~5.0중량%이며, 특히 0.5~2중량%가 바람직하다. 폴리아크릴산 에스테르의 함유량을 10중량% 이하로 함으로써, 절연 수지층 표면에 폴리아크릴산에스테르가 편석하는 것을 방지할 수 있어, 밀착 불량을 확실히 방지할 수 있다. 또, 폴리아크릴산 에스테르의 함유량을 0.1중량% 이상으로 함으로써, 절연 수지층을 형성하기 위한 도막에는 텅겨냄이나 불균일 등의 결함을 방지할 수 있고, 이것에 의해 바니시 층으로부터 미소한 기포를 제빠르게 소실할 수 있다. 또, 0.1중량% 이상으로 함으로써, 절연 수지층(13)의 두께를 확실히 균일한 것으로 할 수 있다.
- [0051] 상기 수지 조성물은 필요에 따라 경화촉진제를 이용해도 된다. 상기 경화 촉진제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이미다졸 화합물, 나프텐산 아연, 나프텐산 코발트, 옥틸산 주석, 옥틸산 코발트, 비스아세틸 아세토나토코발트(II), 트리스아세틸 아세토나토코발트(III) 등의 유기 금속염, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디아자비스클로[2,2,2]옥탄 등의 3급 아민류, 페놀, 비스페놀 A, 노닐페놀 등의 페놀 화합물, 아세트산, 벤조산, 살리실산, 파라톨루엔술폰산 등의 유기산 등, 또는 이 혼합물을 들 수 있다. 이들 중의 유도체도 포함해 1종류를 단독으로 이용할 수도 있고, 이들의 유도체도 포함해 2종류 이상을 병용하거나 할 수도 있다.
- [0052] 상기 경화촉진제 중에서도 특히 이미다졸 화합물이 바람직하다. 이것에 의해, 상기 수지 조성물의 보존 안정성 및 절연 수지층을 형성했을 때의 흡습 납땜 내열성을 향상시킬 수 있다. 상기 이미다졸 화합물은 상기 에폭시 수지와 함께 유기용제에 용해했을 때에 용해하는 것이나 분산성이 양호한 것이 바람직하다.

- [0053] 상기 수지 조성물은 이와 같은 이미다졸 화합물을 이용함으로써, 에폭시 수지의 반응을 효과적으로 촉진시킬 수 있고, 또 이미다졸 화합물의 배합량을 적게 해도 동등한 특성을 부여할 수 있다. 또한, 이와 같은 이미다졸 화합물을 이용한 수지 조성물은 수지 성분과의 사이에서 미소한 매트릭스 단위로부터 높은 균일성으로 경화시킬 수 있다. 이것에 의해, 다층 프린트 배선판에 형성된 절연 수지층의 절연성, 내열성을 높일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 수지 조성물에서 이용되는 상기 이미다졸 화합물은 예를 들면, 1-벤질-2-메틸 이미다졸, 1-벤질-2-페닐 이미다졸, 2-페닐-4-메틸 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸일-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-운데실이미다졸일)-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-에틸-4-메틸이미다졸일-(1')]-에틸-s-트리아진, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸 이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸 이미다졸 등을 들 수 있다.
- [0055] 이들 중에서도, 1-벤질-2-메틸 이미다졸, 1-벤질-2-페닐 이미다졸 및 2-에틸-4-메틸 이미다졸로부터 선택되는 이미다졸 화합물인 것이 바람직하다. 이들 이미다졸 화합물은 특히 뛰어난 상용성을 가짐으로써, 균일성이 높은 경화물이 얻어지는 동시에, 미세하고 균일한 거칠기화(粗化) 면을 형성할 수 있으므로, 미세한 구리 회로를 용이하게 형성할 수 있는 동시에, 다층 프린트 배선판에 높은 내열성을 발현시킬 수 있다.
- [0056] 상기 이미다졸 화합물의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 충전제를 제외한 수지 조성물 전체에 대해서 0.01~5.00중량%가 바람직하고, 특히 0.05~3.00중량%가 바람직하다. 이것에 의해, 특히 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0057] 상기 수지 조성물은 추가로 커플링제를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 커플링제는 특별히 한정되지 않지만, 실란계, 티타네이트계, 알루미늄계 커플링제 등을 들 수 있다. 예를 들면, N-페닐-3-아미노프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필 트리에톡시실란, 3-아닐리노프로필 트리메톡시실란, 3-아닐리노프로필 트리에톡시실란, N-β-(N-비닐벤질아미노에틸)-3-아미노프로필 트리메톡시실란 및 N-β-(N-비닐벤질아미노에틸)-3-아미노프로필 트리에톡시실란 등의 아미노실란 화합물, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란 및 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸 트리메톡시실란 등의 에폭시실란 화합물, 그 외로서 3-메르캅토프로필 트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필 트리에톡시실란, 3-우레이도프로필 트리메톡시실란, 3-우레이도프로필 트리에톡시실란 및 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 중의 1종류를 단독으로 이용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 커플링제를 이용함으로써, 상기 에폭시 수지 및 시아네이트 에스테르 수지와 무기 충전제 계면의 습윤성을 향상시킬 수 있다. 그것에 의해, 내열성, 특히 흡습 낚땀 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0058] 상기 커플링제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 무기 충전제 100중량부에 대해서 0.05~5.00중량부인 것이 바람직하다. 특히 0.01~2.50중량부가 보다 바람직하다. 커플링제의 함유량이 상기 하한값 미만이면, 무기 충전제를 피복해 내열성을 향상시키는 효과가 충분하지 않은 경우가 있다. 한편, 상기 상한값을 넘으면, 절연 수지층의 휨 강도가 저하하는 경우가 있다. 커플링제의 함유량을 상기 범위 내로 함으로써, 이들 특성의 밸런스가 뛰어난 것으로 할 수 있다.
- [0059] 또, 상기 수지 조성물은 수지의 상용성, 안정성, 작업성 등의 각종 특성 향상을 위해, 각종 첨가제, 예를 들면, 레벨링제, 소포제, 안료, 염료, 소포제, 이온 포착제, 비반응성 희석제, 반응성 희석제, 요변성 부여제(thioxotropy-enhancing agent), 증점제 등을 적절히 첨가해도 된다.
- [0060] 상기 수지 조성물은 유리 섬유포를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 추가로 저열팽창성 및 기계 강도, 치수 안정성이 뛰어나다.
- [0061] 유리 섬유포는 각종 프린트 배선판에 이용되고 있는 공지의 것을 사용하는 것이 가능하다. 유리 섬유포의 재질로는 E 유리, D 유리, S 유리, T 유리 및 NE 유리를 들 수 있고, 섬유종으로는 안(yarn)이나 로빙(roving) 등을 들 수 있으며, 형상으로는 직포, 부직포 등을 들 수 있지만 특별히 한정되지 않는다.
- [0062] 이상과 같은 절연 수지층은, 예를 들면 과망간산염, 중크롬산염 등의 산화제를 이용해 스미어 제거를 실시할 때에 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0063] 이상과 같은 구리박 부착 수지 시트(1)는 절연 수지층(13)의 조성을 적절히 조정함으로써, 이하와 같은 특성을 가지는 것이 된다.
- [0064] 캐리어층(11)을 구리박층(12)으로부터 박리해 이하의 처리 (1)만을 실시한 후에 있어서의 절연 수지층(13)과 구

리박층(12) 사이의 90도 필 강도(필 강도 A로 한다)에 대한, 캐리어층(11)을 구리박층(12)으로부터 박리한 후 이하의 처리 (1)~(5)를 실시한 후의 절연 수지층(13)과 구리박층(12) 사이의 90도 필 강도(필 강도 B로 한다)의 변화율($B/A \times 100$)이 50% 이상, 150% 이하가 된다.

[0065] (1) 구리박 부착 수지 시트를 200℃, 60분으로 경화시킨다.

[0066] (2) 30℃, 습도 60%의 분위기하에 192시간 방치한다.

[0067] (3) (2)의 공정 후, 260℃~262℃, 5~10초 가열한다.

[0068] (4) (3)의 공정 후, 30℃까지 냉각한다.

[0069] (5) (3), (4)의 공정을 2회 반복한다((3), (4)의 공정은 전부 3회 실시되게 된다).

[0070] 또한, (3)~(4)의 공정을 보다 구체적으로 설명하면, 도 3에 나타내는 바와 같은 히트 플로우(heat flow)가 된다.

[0071] (2)의 공정이 종료한 후, 구리박층(12) 및 절연 수지층(13)을 실온(25℃)으로부터 160℃까지 서서히 승온한다(50~60초). 다음에, 160℃~200℃까지 50~60초에 걸쳐 승온한다(프리히트, 도 3의 A). 그 후, 200℃로부터 260℃까지 65~75초로 승온하고, 추가로 260~262℃의 온도에서 5~10초 가열(리플로우, 도 3의 B)한다. 리플로우 중의 온도는 260~262℃의 범위이면 된다. 그 후, 15분에 걸쳐 30℃까지 냉각한다(방랭).

[0072] (5)의 공정이 종료하면, 구리박층(12)의 두께가 25 μ m가 되도록 전해 구리 도금을 실시한다. 이것은 90도 필 강도를 측정하기 위해서는 구리박의 두께가 두껍지 않으면 정확하게 측정할 수 없기 때문이다.

[0073] 한편, 처리 (1) 후의 절연 수지층(13)과 구리박층(12) 사이의 90도 필 강도는 이하와 같이 하여 측정한다.

[0074] 우선, (1)의 처리가 종료하면, 구리박층(12)의 두께가 25 μ m가 되도록 전해 구리 도금을 실시한다. 그 후, 절연 수지층(13)과 구리박층(12) 사이의 90도 필 강도를 측정한다.

[0075] 이와 같은 특성을 가지는 구리박 부착 수지 시트(1)는 구리박층(12)과 절연 수지층(13)의 밀착성이 높기 때문에, 신뢰성이 뛰어난 다층 프린트 배선판을 제조할 수 있다.

[0076] 또, 이상과 같은 구리박 부착 수지 시트(1)는 절연 수지층(13)의 조성을 적절히 조정함으로써, 이하와 같은 특성을 가지는 것이 된다.

[0077] 200℃, 60분으로 가열한 후의 절연 수지층(13)의 표면에 평행한 방향의 25℃~150℃의 평균 열팽창률이 40ppm/℃ 이하이다.

[0078] 이와 같은 특성을 가지는 구리박 부착 수지 시트(1)는 경화 처리 전에 대한 경화 처리 후의 절연 수지층의 열팽창률이 40ppm/℃ 이하로 낮기 때문에, 신뢰성이 뛰어난 다층 프린트 배선판을 제조할 수 있다.

[0079] 다음에, 본 발명의 구리박 부착 수지 시트의 제조 방법에 대해 설명한다. 우선, 상기 수지 조성물을 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔, 아세트산 에틸, 시클로헥산, 헵탄, 시클로헥산 시클로헥산온, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세토아미드, 디메틸술폰시드, 에틸렌글리콜, 셀룰로오스, 카르비톨계, 아니솔 등의 유기 용제 중에서, 초음파 분산 방식, 고압 충돌식 분산 방식, 고속 회전 분산 방식, 비즈밀 방식, 고속 전단 분산 방식 및 자전 공전식 분산 방식 등의 각종 혼합기를 이용해 용해, 혼합, 교반해 수지 바니시를 제작한다.

[0080] 상기 수지 바니시 중의 수지 조성물의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 45~85중량%가 바람직하고, 특히 55~75중량%가 바람직하다. 이것에 의해, 필러블 타입(peelable type)의 구리박 상에 절연 수지층을 형성하기 위한 적합한 점도의 수지 바니시로 할 수 있다.

[0081] 다음에 상기 수지 바니시를 각종 도공 장치를 이용하여 캐리어층 부착 구리박층 상에 도공한 후, 이것을 건조한다. 또는 수지 바니시를 스프레이 장치에 의해 구리박 상에 분무 도공한 후, 이것을 건조한다. 이들 방법에 의해 구리박 부착 수지 시트를 제작할 수 있다.

[0082] 상기 도공 장치는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 롤 코터, 바 코터, 나이프 코터, 그라비아 코터, 다이 코터, 콤파 코터 및 커텐 코터 등을 이용할 수 있다. 이들 중에서도, 다이 코터, 나이프 코터 및 콤파 코터를 이용하는 방법이 바람직하다. 이것에 의해, 보이드가 없고 균일한 절연 수지층의 두께를 가지는 구리박 부착 수지 시트를 효율적으로 제조할 수 있다.

- [0083] 상기 수지 바니시를 유리 섬유포 등의 기재에 함침시킨 프리프레그를 이용하는 경우에는 예를 들면, 프리프레그를 전해 구리박층(매트면)과 커버 필름 사이에 사이에 두고 프리프레그를 구성하는 수지의 용점 이상의 온도에서 적층해 구리박 부착 수지 시트를 얻을 수 있다.
- [0084] 본 발명의 구리박 부착 수지 시트의 절연 수지층은 회로 단자의 매립성(filling capability), 및 매립 후의 평탄성, 및 레이저 가공성이 뛰어나다.
- [0085] 상기 구리박 부착 수지 시트의 절연 수지층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1~60 μ m가 바람직하고, 특히 5~40 μ m가 바람직하다. 절연 수지층의 두께는 절연 신뢰성을 향상시키는데 있어서 상기 하한값 이상이 바람직하고, 다층 배선판에 있어서의 목적 중 하나인 박막화를 달성하는데 있어서 상기 상한값 이하가 바람직하다. 이것으로부터 다층 프린트 배선판을 제조할 때에, 내층 회로의 요철을 충전해 성형할 수 있는 동시에, 적합한 절연 수지층 두께를 확보할 수 있다.
- [0086] 또한, 이상과 같이 제조된 구리박 부착 수지 시트의 절연 수지층(11)은 완전하게 경화한 것이 아니고, 예를 들어 반경화 상태로 되어 있다(B 스테이지).
- [0087] 이상과 같이 제조된 구리박 부착 수지 시트를 이용해 다층 프린트 배선판을 제조할 수 있다.
- [0088] 처음에, 도 2(A)에 나타내는 바와 같이 기재(내층 회로 기재)(2)를 준비한다. 다음에, 구리박 부착 수지 시트(1)의 절연 수지층(13)이 기재(2) 표면에 대응하도록 기재(2) 상에 구리박 부착 수지 시트(1)를 적층해 적층체를 형성한다.
- [0089] 다음에, 180 $^{\circ}$ C, 60분으로 상기 적층체를 가열해 절연 수지층(13)을 경화시킨다.
- [0090] 그 후, 도 2(B)에 나타내는 바와 같이, 구리박 부착 수지 시트(1)의 캐리어층(11)을 박리한다. 그 후, 구리박 부착 수지 시트(1)의 구리박층(12)을 거칠기화 처리한다. 거칠기화 처리로는 구리박층(12)을 흑화 처리해 아산화구리 피막을 형성하는 방법이나, 황산 및 과산화수소수로 구리박 표면을 에칭 처리함으로써, 구리 결정립계 피막을 형성하는 방법이 있다.
- [0091] 그 후, 레이저(예를 들어, 탄산 가스 레이저)로 구리박층(12) 및 절연 수지층(13)에 홀을 형성한다. 그 후, 홀내를 도금하고, 추가로 구리박층(12)을 회로의 형상으로 에칭한다.
- [0092] 이상의 공정에 의해, 다층 프린트 배선판을 얻을 수 있다.
- [0093] 그 후, 이 다층 프린트 배선판 상에 납땜 범프를 접합부로서 가지는 반도체 소자를 탑재하고 리플로우를 실시함으로써 반도체 장치를 얻을 수 있다.
- [0094] 이하, 본 발명의 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 및 반도체 장치의 실시예 및 비교예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0095] (실시예 1)
- [0096] 1. 구리박 부착 수지 시트의 제조
- [0097] 에폭시 수지(일본 화학사제, EOCN-1020-75, 에폭시 당량 200) 45중량부(26.2wt%), 시아네이트 에스테르 수지(페놀노블락형 시아네이트 에스테르, PT30) 45중량부(26.2wt%), 무기 충전제로서 평균 입경 0.5 μ m의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 70중량부(40.8wt%), 열가소성 수지로서 페녹시 수지(JER사제, YX8100, 분자량 30,000) 10중량부(5.9wt%), 폴리아크릴산 에스테르(빅케미사제, BYK-350) 1중량부(0.6wt%), 경화촉진제(시고쿠 화학사제, 1B2PZ) 0.5중량부(0.3wt%)를 메틸에틸케톤에 혼합 용해시켰다. 그 다음에, 고속 교반 장치를 이용해 60분간 교반하여 고형분 70중량%의 수지 바니시를 조정했다.
- [0098] 이와 같이 하여 얻어진 수지 바니시를 박리 가능한 캐리어층과 전해 구리박층을 부착시킨 구리박(미츠이 금속광산사제, 마이크로신 Ex-3, 캐리어층: 구리박(18 μ m), 전해 구리박층(3 μ m))의 전해 구리박층에 콤팩트 코터를 이용해 도포했다. 건조 후의 수지층이 40 μ m가 되도록 도포했다. 그리고, 이것을 150 $^{\circ}$ C의 건조 장치로 10분간 건조하여 구리박 부착 수지 시트를 제조했다.
- [0099] 또한, 구상 실리카의 평균 입경은 이하와 같이 하여 측정한 것이다. 다른 실시예, 비교예에 있어서도 마찬가지이다.

- [0100] 구상 실리카를 수중에서 초음파에 의해 분산시키고, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(HORIBA제, LA-500)에 의해 구상 실리카의 입도 분포를 부피 기준으로 작성해, 그 중간 지름을 평균 입자 지름으로 함으로써 측정할 수 있다. 구체적으로는 구상 실리카의 평균 입자 지름은 D50으로 규정된다.
- [0101] 다음에, 1의 공정에서 얻어진 구리박 부착 수지 시트를 이용해 제작한 다층 프린트 배선에 대해 설명한다.
- [0102] **2. 내층 회로 및 절연 수지층의 형성**
- [0103] 총 두께가 0.2mm이고 구리박 두께가 12 μ m인 양면 구리 부착 적층판(스미토모 베이클리트(주)제 ELC-4785GS)를 이용하고, 드릴기로 개공 후, 무전해 도금으로 상하 구리박 간의 도통을 도모했다. 그 후, 상기 양면의 구리박을 에칭함으로써 내층 회로를 양면에 형성했다.
- [0104] 다음에 내층 회로를 거칠기화 처리(맥크사제, CZ-8101)해 표면에 요철을 형성했다. 다음에, 1의 공정에서 얻어진 구리박 부착 수지 시트를 내층 회로 상에 진공 적층 장치를 이용해 적층했다. 다음에, 온도 180 $^{\circ}$ C, 시간 60분간 가열해 절연 수지층을 경화 후, 캐리어층을 박리했다. 또한, 구리박 부착 수지 시트를 적층하는 조건은 온도 100 $^{\circ}$ C, 압력 1MPa, 시간 30초로 했다.
- [0105] 이상으로부터, 내층 회로 및 구리박 부착 수지 시트를 포함하는 적층체가 얻어졌다.
- [0106] **3. 레이저 가공 및 외층 회로의 형성**
- [0107] 다음에, 표면의 전해 구리박층에 흑화 처리를 실시한 후, 탄산 가스 레이저로 층간 접속용의 ϕ 60 μ m의 비아 홀을 형성했다. 흑화 처리는 이하의 조건으로 실시했다.
- [0108] 약액은 아염소산나트륨(NaClO₂) 5~6g/L, 수산화나트륨(NaOH) 9~12g/L 포함하고, 잔부는 물이다.
- [0109] 약액의 온도를 85 $^{\circ}$ C로 하여, 이 약액에 내층 회로 및 구리박 부착 수지 시트를 포함하는 적층체를 5분간 담겼다.
- [0110] 다음에, 적층체를 70 $^{\circ}$ C의 팽윤액(아토탉재팬사제, 스웰링딕 세큐리간트 P)에 5분간 침지하고, 추가로 80 $^{\circ}$ C의 과망간산칼륨 수용액(아토탉재팬사제, 콘센트레이트 컴팩트 CP)에 15분 침지 후, 중화하여 비아 홀 내의 데스메어(desmear) 처리를 실시했다.
- [0111] 다음에, 플래시 에칭에 의해 전해 구리박층 표면을 1 μ m 정도 에칭한 후, 무전해 구리 도금을 두께 1.0 μ m로 실시했다. 그 후, 전해 구리 도금용 레지스트층을 두께 19 μ m로 형성하고, 회로 패턴에 따라 노광하고 미노광 부분을 제거했다. 다음에, 레지스트층에 피복되어 있지 않은 구리 도금 부분을 에칭해 회로 패턴을 형성했다. 또한, 전해 구리 도금을 실시해 회로 패턴의 두께를 두껍게 했다. 그 후, 온도 200 $^{\circ}$ C 시간 60분 가열하고 포스트큐어해 절연 수지층을 경화시켰다. 다음에, 레지스트층을 박리하고 전면을 플래시 에칭하여 회로 높이 20 μ m, L/S = 20/20 μ m의 패턴을 형성했다. 또, L/S = 20/20 μ m 패턴과는 별도로 회로 높이 10 μ m, L/S = 10/10 μ m 패턴의 것도 작성했다.
- [0112] 마지막에 회로 표면에 솔더 레지스트(타이요잉크사제 PSR4000/AUS308)를 두께 20 μ m로 형성하고, 노광·현상에 의해 반도체 소자가 실장할 수 있도록 접속용 전극부가 노출하도록 하고, 150 $^{\circ}$ C, 60분간 가열해 솔더 레지스트를 경화시켜 다층 프린트 배선판을 얻었다. 또한, 필요에 따라 접속용 전극부 등의 노출부는 니켈 도금, 금 도금을 실시해도 된다.
- [0113] 실시예 1의 구리박 부착 수지 시트에 관해서 다음의 평가를 실시하고 그 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0114] **(1) 열팽창률**
- [0115] 1의 공정에서 얻어진 구리박 부착 수지 시트의 수지면을 2매 라미네이트하고, 계속해서 질소 분위기하의 건조기에 의해 200 $^{\circ}$ C에서 1시간, 가열 경화한 수지 조성물을 샘플로 했다. 또한, 이 샘플은 구리박층, 캐리어층을 제거한 것이다.
- [0116] 열기계 측정 장치(TA 인스트루먼트사제)를 이용해 질소 분위기하, 인장 모드로 승온 속도 10 $^{\circ}$ C/min, 온도 25~300 $^{\circ}$ C, 하중 5g, 2 사이클 측정을 실시했다. 선열팽창률은 2사이클째의 온도 25~150 $^{\circ}$ C에서의 평균 선열팽창 계수(절연 수지층 표면에 평행한 방향의 평균 선열팽창 계수)로 했다.
- [0117] **(2) 표면 거칠기도**
- [0118] 표면 거칠기도(Ra)를 비접촉형 삼차원광 간섭식 표면 거칠기계(non-contact three dimensional optical

interference surface roughness analyzer)로 측정했다(일본 비코사제, WYKO NT1100). 또한, 평가 샘플은 1의 공정에서 얻어진 구리박 부착 수지 시트를 적층 후, 전해 구리박층을 전면 에칭한 것을 이용했다.

[0119] (3) 필 강도의 변화율

[0120] 캐리어층을 구리박층으로부터 박리하고, 이하의 처리 (1)만을 실시한 후에 있어서의 절연 수지층과 구리박층 사이의 90도 필 강도(필 강도 A로 한다)에 대한, 캐리어층을 구리박층으로부터 박리한 후 이하의 처리 (1)~(5)를 실시한 후의 절연 수지층과 구리박층 사이의 90도 필 강도(필 강도 B로 한다)의 변화율($B/A \times 100$)을 산출했다.

[0121] (1) 구리박 부착 수지 시트를 200℃, 60분으로 경화시킨다.

[0122] (2) 30℃, 습도 60%의 분위기하에 192시간 방치한다.

[0123] (3) (2)의 공정 후, 260℃~262℃, 5~10초간 가열한다(리플로우 로에 통과시킨다).

[0124] (4) (3)의 공정 후, 30℃까지 냉각한다.

[0125] (5) (3), (4)의 공정을 2회 반복한다.

[0126] 또한, (3)~(4)의 공정을 보다 구체적으로 설명하면, 도 3에 나타내는 히트 플로우가 된다.

[0127] (2)의 공정이 종료한 후, 구리박층 및 절연 수지층을 실온(25℃)으로부터 160℃까지 서서히 승온한다(50~60초). 다음에, 160℃~200℃까지 50~60초에 걸쳐 승온한다. 그 후, 200℃로부터 260℃까지 65~75초로 승온하고, 추가로 260~262℃의 온도에서 5~10초 가열(리플로우)한다. 그 후, 15분에 걸쳐 30℃까지 냉각한다 (방랭).

[0128] (5)의 공정이 종료하면, 구리박의 두께가 25 μ m가 되도록 전해 구리 도금을 실시한다.

[0129] 그 후, 절연 수지층과 구리박층 사이의 90도 필 강도의 측정을 실시한다.

[0130] 한편, 처리 (1) 후의 절연 수지층과 구리박층 사이의 90도 필 강도는 이하와 같이 하여 측정한다.

[0131] 우선, (1)의 처리가 종료하면, 구리박의 두께가 25 μ m가 되도록 전해 구리 도금을 실시한다. 그 후, 절연 수지층과 구리박층 사이의 90도 필 강도를 측정한다.

[0132] 결과를 표 2, 3에 나타낸다. 표 중의 각 부호는 이하와 같다.

[0133] ◎: 양호, 80% 이상 120% 미만

[0134] ○: 실질상 문제 없음, 50% 이상~80% 미만, 120% 이상~150% 미만

[0135] △: 실질상 사용 불가, 150% 이상

[0136] ×: 사용 불가, 박리

[0137] 또한, 실시예 1 및 후술하는 실시예 9, 10만 상기 (2)의 공정을 85℃, 습도 85%의 분위기하에 168시간 방치하는 공정으로 했을 경우(다른 공정은 상술한 것 것과 동일함)의 필 강도 변화율을 측정했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 부호는 전술한 필 강도 변화율과 동일한 것을 의미하고 있다.

[0138] (4) 미세 배선 형성성

[0139] 외층 회로 패턴의 단락 및 단선의 유무를 금속 현미경으로 관찰 및 도통 테스트로 판정했다. 또, 단면으로부터 배선 형상을 관찰해 평가를 실시했다. 또한, 평가 샘플은 레이저 가공 및 외층 회로에 있어서 L/S = 20/20 μ m 패턴 형성한 것, L/S = 10/10 μ m 패턴 형성한 것의 2 종류를 이용했다.

[0140] 각 부호는 이하와 같다.

[0141] ◎: 양호, 단락·단선·박리 없고 회로 형상이 정상

[0142] ○: 실질상 문제 없음, 단락·단선·박리 없지만, 회로 형상이 약간 이상

[0143] △: 실질상 사용 불가, 단락·단선·박리 중 어느 하나, 회로 형상이 이상

[0144] ×: 사용 불가, 단락 있음, 단선 있음, 박리 있음

[0145] (5) 선간 절연 신뢰성

[0146] 인가 전압 5VDC, 온도 130℃, 습도 85%의 조건으로, 선간 절연 신뢰성 시험을 실시했다. 또한, 평가 샘플은 상

기 $L/S = 20/20\mu\text{m}$ 패턴으로 제작한 기판 상에 수지 시트를 추가로 적층한 다층 프린트 배선판을 이용했다.

[0147]

절연 저항값이 $1 \times 10^8 \Omega$ 미만에서 종료로 했다.

[0148]

각 부호는 이하와 같다.

[0149]

◎: 양호, 500시간 이상

[0150]

○: 실질상 문제 없음, 200시간 이상 500시간 미만

[0151]

△: 실질상 사용 불가, 100시간 이상 200시간 미만

[0152]

×: 사용 불가, 100시간 미만

[0153]

다음에, 3의 공정으로 얻은 다층 프린트 배선판을 이용해 제조한 반도체 장치에 대해 설명한다.

[0154]

상기 다층 프린트 배선판은 반도체 소자의 납땜 범프 배열에 상당하는 니켈 금 도금 처리가 이루어진 접속용 전극부를 배치한 것을 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 의 크기로 절단해 사용했다. 반도체 소자(TEG 반도체 소자, 사이즈 $15\text{mm} \times 15\text{mm}$, 두께 0.8mm)는, 납땜 범프는 Sn/Pb 조성의 공정(共晶)으로 형성되고, 회로 보호막은 포지티브형 감광성 수지(스미토모 베이클리트사제 CRC-8300)로 형성된 것을 사용했다. 반도체 장치의 조립은 우선, 납땜 범프에 플릭스재를 전사법에 의해 균일하게 도포하고, 다음에 플립칩 본더 장치를 이용해 다층 프린트 배선판 상에 가열 압착에 의해 탑재했다. 다음에, IR 리플로우 로에서 납땜 범프를 용융 접합한 후, 액상 봉지 수지(스미토모 베이클리트사제, CRP-4152R)를 충전하고 액상 봉지 수지를 경화시킴으로써 반도체 장치를 얻었다. 또한, 액상 봉지 수지의 경화 조건은 온도 150°C , 120분의 조건이었다.

[0155]

상기에서 얻어진 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치에 대해서, 이하의 평가 항목의 평가를 실시했다. 또, 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0156]

(6) 실장 신뢰성

[0157]

실장 신뢰성은 상기에서 얻어진 반도체 장치를 IPC/JEDEC의 J-STD-20에 준거해 평가했다. 또한, 리플로우 260°C 리플로우를 3회 실시하고, 초음파 심상검사 장치(ultrasonic flaw detector)로 절연 수지층의 박리, 반도체 소자 이면의 박리 및 납땜 범프의 디펙트를 평가했다.

[0158]

각 부호는 이하와 같다.

[0159]

◎: Level 2a 패스: 양호

[0160]

○: Level 3 패스: 실질상 문제 없음

[0161]

△: 실질상 사용 불가, 절연 수지층과 구리 회로의 박리 있음

[0162]

×: 사용 불가, 절연 수지층과 구리 회로의 박리, 반도체 소자 이면의 박리 및 범프 디펙트 있음

[0163]

(실시예 2)

[0164]

무기 충전재로서 탈크(후지탈크공업사제, LMS-400) 70중량부(40.8wt%)로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하도록, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제작하고, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[0165]

(실시예 3)

[0166]

에폭시 수지(일본화약사제, EOCN-1020-75) 28.8wt%, 시아네이트 에스테르 수지로서 페놀노볼락형 시아네이트 에스테르 30중량부(19.2wt%)를 사용하는 동시에, 1,1'-비스(4-시아나토펜일)에탄 15중량부(9.6wt%)를 사용했다. 또, 무기 충전재로서 평균 입경 $0.5\mu\text{m}$ 의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 55중량부(35.1wt%)로 했다. 또한, 페녹시 수지(JER사제, YX8100, 분자량 30,000) 6.4wt%로 했다. 다른 점은 실시예 1과 동일하다. 실시예 1과 동일하도록, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제작하고, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[0167] (실시예 4)

[0168] 에폭시 수지(일본화약사제, EOCN-1020-75) 26중량부(11.5wt%), 시아네이트 에스테르 수지(페놀노블락형 시아네이트 에스테르, PT30) 50중량부(22.1wt%), 무기 충전제로서 평균입경 0.5 μ m의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 125중량부(55.2wt%), 폴리아크릴산 에스테르(빅케미사제, BYK-350) 1중량부(0.4wt%), 페놀 수지(메이와화성사제, MEH7851-4L) 24중량부(10.6wt%), 경화촉진제(시고쿠화성사제, 1B2PZ) 0.2wt%를 메틸에틸케톤에 혼합 용해시켰다. 다음에, 고속 교반 장치를 이용해 60분간 교반하여 고형분 70중량%의 수지 바니시를 조정했다. 실시예 1과 동일하도록, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제작하고, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[0169] (실시예 5)

[0170] 에폭시 수지로서 비페닐아랄킬형 에폭시 수지(일본화약사제, NC3000) 50중량부(31.9wt%), 시아네이트 에스테르 수지(페놀노블락형 시아네이트 에스테르, PT30) 30중량부(19.2wt%), 무기 충전제로서 평균 입경 0.5 μ m의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 55중량부(35.1wt%), 열가소성 수지로서 페녹시 수지(JER사제, YX8100, 분자량 30,000) 20중량부(12.9wt%), 폴리아크릴산 에스테르(빅케미사제, BYK-350) 1중량부(0.6wt%), 경화촉진제(시고쿠화성사제, 1B2PZ) 0.5중량부(0.3wt%)를 메틸에틸케톤에 혼합 용해시켰다. 그 다음에, 고속 교반 장치를 이용해 60분간 교반하여 고형분 70중량%의 수지 바니시를 조정했다. 실시예 1과 동일하도록, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제작하고, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[0171] (실시예 6)

[0172] 실시예 1의 수지 바니시를 유리 섬유포에 미리 함침, 건조시킨 프리프레그를 제작하고, 실시예 1에서 사용한 구리박인 전해 구리박층 상(매트면)과 커버 필름 사이에 프리프레그의 용점 이상의 온도에서 라미네이트하여 구리박 부착 수지 시트를 제작한 것 이외에는 실시예 1과 동일하도록 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제조하고, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 1에 나타냈다.

[0173] (실시예 7)

[0174] 에폭시 수지(일본화약사제, EOCN-1020-75) 50중량부(29.2wt%), 시아네이트 에스테르 수지(페놀노블락형 시아네이트 에스테르, PT30) 35중량부(20.4wt%), 무기 충전제로서 평균 입경 0.5 μ m의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 70중량부(40.8wt%), 열가소성 수지로서 페녹시 수지(JER사제, YX8100, 분자량 30,000) 10중량부(5.8wt%), 폴리아크릴산 에스테르(빅케미사제, BYK-350) 1중량부(0.6wt%), 페놀 수지(메이와화성사제, MEH7851-4L) 5중량부(2.9wt%), 경화촉진제(시고쿠화성사제, 1B2PZ) 0.5중량부(0.3wt%)를 메틸에틸케톤에 혼합 용해시켰다. 그 다음에, 고속 교반 장치를 이용해 60분간 교반하여 고형분 70중량%의 수지 바니시를 조정했다. 실시예 1과 동일하도록, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제작하고, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 2에 나타냈다. 또한, 수지 조성물 중의 무기 충전제의 비율은 약 41중량%였다.

[0175] (실시예 8)

[0176] 에폭시 수지(일본화약사제, EOCN-1020-75) 29.3wt%, 시아네이트 에스테르 수지(페놀노블락형 시아네이트 에스테르, PT30) 20.5wt%, 무기 충전제로서 평균 입경 0.5 μ m의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 41.1wt%, 열가소성 수지로서 페녹시 수지(JER사제, YX8100, 분자량 30,000) 5.9wt%, 페놀 수지(메이와화성사제, MEH7851-4L) 2.9wt%, 경화촉진제(시고쿠화성사제, 1B2PZ) 0.3wt%를 메틸에틸케톤에 혼합 용해시켰다. 다음에, 고속 교반 장치를 이용해 60분간 교반하여 고형분 70중량%의 수지 바니시를 조정했다. 실시예 1과 동일하도록, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제작하고, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체

장치를 평가해 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[0177] (실시예 9)

[0178] 에폭시 수지(일본화약사제, EOCN-1020-75) 17.5wt%, 시아네이트 에스테르 수지(페놀노볼락형 시아네이트 에스테르, PT30) 35.0wt%, 무기 충전재로서 평균 입경 0.5 μ m의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 40.8wt%, 열가소성 수지로서 페녹시 수지(JER사제, YX8100, 분자량 30,000) 5.9wt%, 폴리아크릴산 에스테르(빅케미사제, BYK-350) 0.6wt%, 경화촉진제(시고쿠화성사제, 1B2PZ) 0.2wt%를 메틸에틸케톤에 혼합 용해시켰다. 다음에, 고속 교반 장치를 이용해 60분간 교반하여 고형분 70중량%의 수지 바니시를 조정했다.

[0179] 실시예 1과 동일하도록, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제작하고, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0180] (실시예 10)

[0181] 에폭시 수지(일본화약사제, EOCN-1020-75) 35.0wt%, 시아네이트 에스테르 수지(페놀노볼락형 시아네이트 에스테르, PT30) 17.2wt%, 무기 충전재로서 평균 입경 0.5 μ m의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 40.8wt%, 열가소성 수지로서 페녹시 수지(JER사제, YX8100, 분자량 30,000) 5.9wt%, 폴리아크릴산 에스테르(빅케미사제, BYK-350) 0.6wt%, 경화촉진제(시고쿠화성사제, 1B2PZ) 0.5wt%를 메틸에틸케톤에 혼합 용해시켰다. 다음에, 고속 교반 장치를 이용해 60분간 교반하여 고형분 70중량%의 수지 바니시를 조정했다.

[0182] 실시예 1과 동일하도록, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제작하고, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0183] (실시예 11)

[0184] 에폭시 수지(일본화약사제, EOCN-1020-75) 34.2wt%, 시아네이트 에스테르 수지(페놀노볼락형 시아네이트 에스테르, PT30) 16.8wt%, 무기 충전재로서 평균 입경 0.5 μ m의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 40.8wt%, 열가소성 수지로서 페녹시 수지(JER사제, YX8100, 분자량 30,000) 5.7wt%, 폴리아크릴산 에스테르(빅케미사제, BYK-350) 2.0wt%, 경화촉진제(시고쿠화성사제, 1B2PZ) 0.5wt%를 메틸에틸케톤에 혼합 용해시켰다. 다음에, 고속 교반 장치를 이용해 60분간 교반하여 고형분 70중량%의 수지 바니시를 조정했다.

[0185] 실시예 1과 동일하도록, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제작하고, 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0186] (비교예 1)

[0187] 박리 가능한 캐리어층과 0.5~5.0 μ m 두께의 전해 구리박층을 접착시킨 구리박 대신에, 절연 수지층의 지지체로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 이용했다. 또, 절연 수지층을 형성하는 수지 조성물의 시아네이트 에스테르 수지를 배합하지 않고, 에폭시 수지로서 비스 A형 에폭시 수지(JER사제, 에피코트 828EL) 17중량부(9.9wt%), 페놀노볼락형 에폭시 수지(대일본인크공업사제, N865 에폭시 당량 200~215) 34중량부(19.8wt%), 무기 충전재로서 평균 입경 0.5 μ m의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 70중량부(40.8wt%), 경화제로서 변성 페놀 노볼락(대일본인크공업사제, TD-2090) 39중량부(22.7wt%), 열가소성 수지로서 페녹시 수지(JER사제, YX8100, 분자량 30,000) 10중량부(5.9wt%), 폴리아크릴산 에스테르(빅케미사제, BYK-350) 1중량부(0.6wt%), 경화촉진제(시고쿠화성사제, 2E4MZ) 0.5중량부(0.3wt%)를 메틸에틸케톤에 혼합 용해시켰다. 그 다음에, 고속 교반 장치를 이용해 60분간 교반하여 고형분 70중량%의 수지 바니시를 조정했다. 실시예 1과 동일하도록, 수지 시트를 제작하고 내층 회로 상에 진공 적층 장치를 이용해 적층했다. 다음에, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 박리하고, 온도 180 $^{\circ}$ C, 시간 60분간 가열해 절연 수지층을 형성했다. 계속해서 레이저 가공 및 외층 회로 가공은 실시예 1과 동일하게 했다. 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[0188] (비교예 2)

[0189] 절연 수지층을 형성하는 수지 조성물을 이하와 같이 하여 작성했다.

[0190] 에폭시 수지로서 페놀노블락형 에폭시 수지(대일본인크공업사제, N865) 26.2wt%, 2,2-비스(4-시아나토펜일)프로판(론자재팬사제 BA230) 26.2wt%, 무기충전재로서 평균 입경 0.5 μ m의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 40.8wt%, 열가소성 수지로서 페녹시 수지(JER사제, YX8100, 분자량 30,000) 5.9wt%, 폴리아크릴산 에스테르(빅케미사제, BYK-350) 0.6wt%, 경화촉진제(시고쿠화성사제, 2E4MZ) 0.3wt%를 메틸에틸케톤에 혼합 용해시켰다. 다음에, 고속 교반 장치를 이용해 60분간 교반하여 고형분 70중량%의 수지 바니시를 조정했다. 실시예 1과 동일하도록, 수지 시트를 제작하고 내층 회로 상에 진공 적층 장치를 이용해 적층했다. 다음에, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 박리하고 온도 180 $^{\circ}$ C, 시간 60분간 가열해 절연 수지층을 형성했다. 계속해서, 레이저 가공 및 외층 회로 가공은 실시예 1과 동일하게 했다. 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[0191] (비교예 3)

[0192] 절연 수지층을 이하와 같이 하여 제조했다.

[0193] 에폭시 수지로서 비스 A형 에폭시 수지(JER사제, 에피코트 828EL) 26.2wt%, 1,1-비스(4-시아나토펜일)에탄(론자재팬사제 LECY) 26.2wt%, 무기 충전재로서 평균 입경 0.5 μ m의 구상 실리카(아드마텍스사제, SO-25H) 40.8wt%, 열가소성 수지로서 페녹시 수지(JER사제, YX8100, 분자량 30,000) 5.9wt%, 폴리아크릴산 에스테르(빅케미사제, BYK-350) 0.6wt%, 경화촉진제(시고쿠화성사제, 2E4MZ) 0.3wt%를 메틸에틸케톤에 혼합 용해시켰다. 다음에, 고속 교반 장치를 이용해 60분간 교반하여 고형분 70중량%의 수지 바니시를 조정했다. 실시예 1과 동일하도록, 수지 시트를 제작하고 내층 회로 상에 진공 적층 장치를 이용해 적층했다. 다음에, 폴리에틸렌 테레프탈레이트를 박리하고 온도 180 $^{\circ}$ C, 시간 60분간 가열해 절연 수지층을 형성했다. 계속해서, 레이저 가공 및 외층 회로 가공은 실시예 1과 동일하게 했다. 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 평가해 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[0194] 표 2에 실시예 1~8 및 비교예 1~3의 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판 및 반도체 장치의 평가 결과를 나타냈다. 또, 표 3에 실시예 1, 9, 10, 11의 구리박 부착 수지 시트, 다층 프린트 배선판 및 반도체 장치의 평가 결과를 나타냈다. 또한, 표 1에는 각 실시예, 비교예에서의 절연 수지층의 조성을 나타내고 있다. 표 1의 단위는 중량%이다.

표 1

실시예

| | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 실시예4 | 실시예5 | 실시예6 | 실시예7 | 실시예8 | 실시예9 | 실시예10 | 실시예11 |
|-------|--|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 예측시 | 일본화학사계 [E.O.C.N-1.0.2.0-7.5] | 노볼락예측시 | 26.2 | 26.2 | 28.8 | 11.5 | 26.2 | 29.2 | 29.3 | 35.0 | 34.2 |
| 패널 | 비데일 드레일렌 (일본화학주식회사계 [N.C.3.0.0.0], 예측시당량 27.5 g/e q) | 비데일아몰립 | | | | 31.9 | | | | | |
| 시아이리트 | 메타몰비-4L 메타몰비주식회사, 수산기당량:107 | 비데일아몰립 | | 10.6 | | | 2.9 | | | | |
| 무기충진제 | 패널노볼락형 시아이리트엑스텐트, 분자량사계 [PT-80] | 노볼락시아이리트 | 26.2 | 26.2 | 19.2 | 22.1 | 20.4 | 20.5 | 35.0 | 17.2 | 16.8 |
| 패널시 | 1.1'-비스(4-시아나토헤닐)에탄 | 비스(4-시아나토헤닐)에탄 | 40.8 | 35.1 | 9.6 | 55.2 | 40.8 | 41.1 | 40.8 | 40.8 | 40.8 |
| 무기충진제 | 경유인경 0.5 μm, 이드머사계 [S.O-2.5H] | 실리카 | | | | | | | | | |
| 패널시 | 유지탈크공업사계 [T.M.S-4.0.0] | 탈크 | | 40.8 | | | | | | | |
| 패널시 | 1.1'-비스(4-시아나토헤닐)에탄 | 비데일 / 비스 | 5.9 | 5.9 | 6.4 | | 12.9 | 5.8 | 5.9 | 5.9 | 5.7 |
| 패널시 | 비데일사계 [Y.X.8-3.5.0] | 올리마크탈스엑스텐트 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.4 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 패널시 | 경유충진제 : 이마다를 화학물 (시크쿠와성업주식회사계 [쿠이올 1.B.2.P.Z]) | 1B2PZ | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.5 |
| 패널시 | 경유충진제 : 이마다를 화학물 | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

비교예

| | 비교예1 | 비교예2 | 비교예3 |
|-------|--|--------|--------|
| 예측시 | 노볼락예측시 | | |
| 패널 | 비스(4-시아나토헤닐)에탄 | 26.20 | 26.20 |
| 시아이리트 | 패널노볼락 | | |
| 무기충진제 | 노볼락시아이리트 | | |
| 패널시 | 비스(4-시아나토헤닐)에탄 | 26.20 | 26.20 |
| 패널시 | 비스(4-시아나토헤닐)에탄 | | |
| 패널시 | 경유인경 0.5 μm, 이드머사계 [S.O-2.5H] | | |
| 패널시 | 유지탈크공업사계 [T.M.S-4.0.0] | | |
| 패널시 | 1.1'-비스(4-시아나토헤닐)에탄 | 40.80 | 40.80 |
| 패널시 | 비데일사계 [Y.X.8-3.5.0] | 5.90 | 5.90 |
| 패널시 | 경유충진제 : 이마다를 화학물 (시크쿠와성업주식회사계 [쿠이올 1.B.2.P.Z]) | 0.60 | 0.60 |
| 패널시 | 경유충진제 : 이마다를 화학물 (시크쿠와성업주식회사계 [쿠이올 2E-AMZ]) | 0.30 | 0.30 |
| 패널시 | 경유충진제 : 이마다를 화학물 | 100.00 | 100.00 |

표 2

| | 실시에 1 | 실시에 2 | 실시에 3 | 실시에 4 | 실시에 5 | 실시에 6 | 실시에 7 | 실시에 8 | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (1) 열팽창률 (ppm/°C) | 31 | 33 | 36 | 23 | 38 | 18 | 30 | 31 | 47 | 39 | 43 |
| (2) 표면거칠기도 (Ra) (μm) | 0.41 | 0.39 | 0.40 | 0.41 | 0.39 | 0.42 | 0.38 | 0.51 | 0.62 | 0.39 | 0.41 |
| (3) 필의 변화율 ^{주1)} | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | △ | × | × |
| (4) 미세배선 형성성 (LS=20/20) | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| (4) 미세배선 형성성 (LS=10/10) | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | △ | △ | × | × |
| (5) 선간 절연 신뢰성 | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | × | × | × |
| (6) 실장 신뢰성 | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × |

주 1) 온도 30°C 습도 60% 시간 192 시간의 처리후에 이어 260°C 리플로우를 3회 통한 처리를 실시했다

[0196]

표 3

| | 실시에 1 | 실시에 9 | 실시에 10 | 실시에 11 |
|---------------------------|-------|-------|--------|--------|
| (1) 열팽창률 (ppm/°C) | 31 | 31 | 38 | 38 |
| (2) 표면거칠기도 (Ra) (μm) | 0.41 | 0.47 | 0.35 | 0.34 |
| (3) 필 변화율 ^{주1)} | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| (3') 필 변화율 ^{주2)} | ○ | × | × | × |
| (4) 미세배선 형성성 (LS=20/20) | ◎ | ○ | ○ | ○ |
| (4) 미세배선 형성성 (LS=10/10) | ◎ | ○ | ○ | ○ |
| (5) 선간 절연 신뢰성 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| (6) 실장 신뢰성 | ◎ | ○ | ○ | ○ |

주 1) 온도 30°C 습도 60% 시간 192 시간의 처리후에 이어 260°C 리플로우를 3회 통한 처리를 실시했다

주 2) 온도 85°C 습도 85% 시간 168 시간의 처리후에 이어 260°C 리플로우를 3회 통한 처리를 실시했다

[0197]

[0198] 표 2, 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1~11은 구리박 부착 수지 시트의 절연 수지층의 열팽창률이 40ppm/°C 이하인 양호한 값이었다. 그 결과, 구리박 부착 수지 시트는 실장 신뢰성이 뛰어나다.

[0199] 또, 실시예 1~11은 필 강도의 변화율이 작았다. 선간 절연 신뢰성이나 실장 신뢰성이 뛰어난 것은 필 강도의 변화율이 작은 것에 기인한다고 생각된다. 또, 실시예 1~10에서는 LS = 20/20인 경우에는 모두 미세 배선 형성성도 양호했다. 따라서, 높은 선간 절연 신뢰성이 요구되어 박형화, 고밀도화의 반도체 장치에 매우 적합하게 이용할 수 있다. 또, 실시예 1~7, 실시예 9, 10, 11은 LS = 10/10 경우에 있어서도, 모두 미세 배선 형성성도 양호했다. 실시예 8에 있어서는 LS = 10/10 경우에는 미세 배선 형성성은 양호하지 않았다. 절연 수지층을 형성한 직후에, 수지층 표면의 표면 거칠기 Rz(10점 평균 거칠기)를 측정했는데 11.1μm였다. 이것과는 대조적으로, 실시예 1에서는 절연 수지층을 형성한 직후의 수지층 표면의 표면 거칠기 Rz(10점 평균 거칠기)는 3.38μm였다.

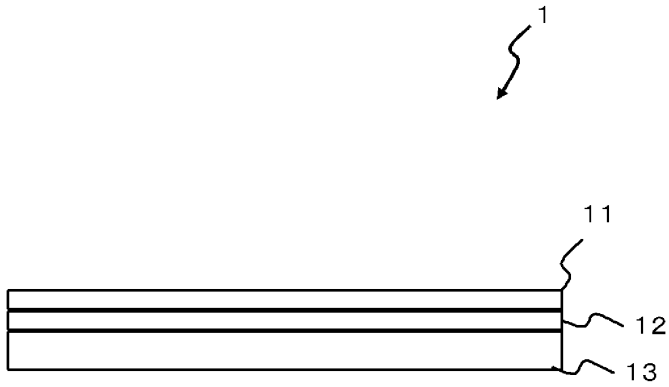
[0200] 또한, 폴리아크릴산 에스테르의 함유량은 충전재를 제외한 수지 조성물 중 에 있어서 10.0중량% 이하인 것이 바람직한 것을 알 수 있다.

[0201] 또, 실시예 4, 7에서는 페놀을 경화제로서 사용했을 경우여도, 원하는 특성을 유지하고, 또한 경화 속도를 빨리 할 수 있는 것을 알 수 있었다.

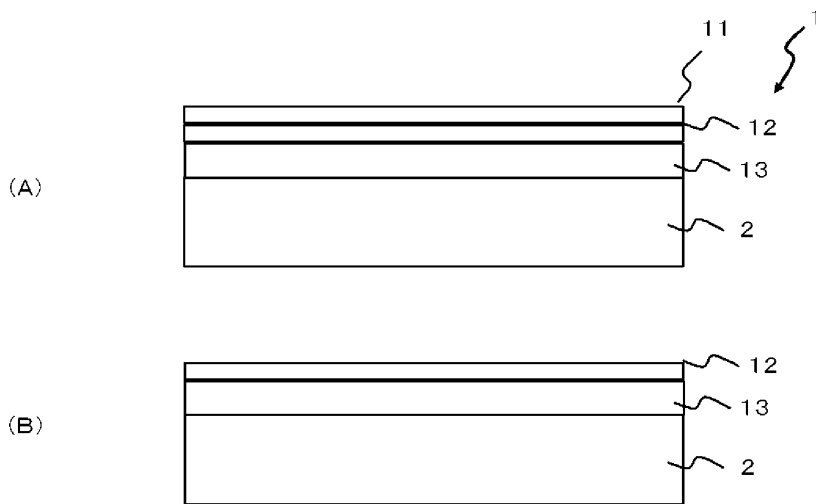
[0202] 비교예 1~3은 절연 수지층의 표면 거칠기도가 크기 때문에 고주파 특성이 떨어지고, 필 강도의 변화율이 컸기 때문에 선간 절연 신뢰성이 저하하며, 열팽창률이 크기 때문에 실장 신뢰성이 저하하는 결과가 되었다.

도면

도면1



도면2



도면3

