

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 9일 (09.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/102461 A1

- (51) 국제특허분류:
B32B 15/08 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/000089
- (22) 국제출원일: 2015년 1월 6일 (06.01.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0001472 2014년 1월 6일 (06.01.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)
[KR/KR]; 100-730 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 노우현 (NOH, Woo Hyun); 440-820 경기도 수원시 장안구 수성로 290 번길 35 (영화동), Gyeonggi-do (KR). 한승진 (HAN, Seung Jin); 463-777 경기도 성남시 분당구 중앙공원로 20, 429 동 2801 호 (서현동, 시범단지현대아파트), Gyeonggi-do (KR). 조경운 (CHO, Kyeong Woon); 448-785 경기도 용인시 수지구 진산로 66 번길 10, 520 동 1204 호 (풍덕천동, 삼성래미안 5차 아파트), Gyeonggi-do (KR). 나재익 (NA, Jea Ik); 448-170 경기도 용인시 수지구 진산로 34 번길 24, 104 동 304 호 (풍덕천동, 진산마을푸르지오 아파트), Gyeonggi-do (KR). 김용현 (KIM, Yong Hyun); 446-976 경기도 용인시 기흥구 죽현로 12, 1112 동 201 호 (보정동, 동

원로알듀크아파트), Gyeonggi-do (KR). 고창훈 (KOH, Chang Hoon); 139-925 서울시 노원구 덕릉로 517, 102 동 1303 호 (중계동, 중계건영 2차아파트), Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 한벳 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM); 120-013 서울시 서대문구 충정로 7 구세군빌딩 15층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

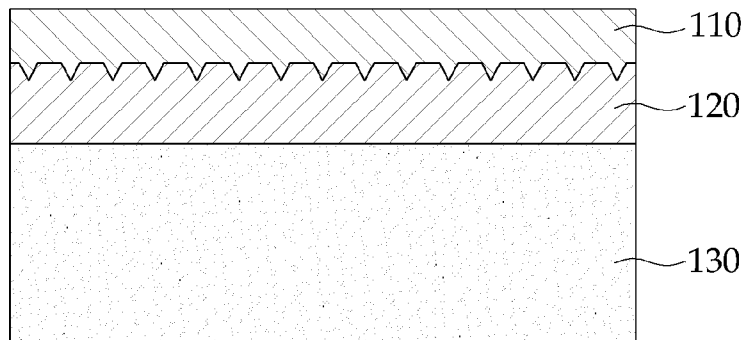
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: RESIN DOUBLE LAYER-ATTACHED COPPER FOIL, MULTILAYER PRINTED CIRCUIT BOARD INCLUDING SAME, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 수지 이중층 부착 동박, 이를 포함하는 다층 인쇄 회로 기판 및 그 제조 방법

100



(57) Abstract: The present invention provides a resin double layer-attached copper foil, a multilayer printed circuit board including the resin double layer-attached copper foil, and a manufacturing method thereof, the copper foil comprising: (a) a copper foil having predetermined surface roughness formed on one side thereof; (b) a first insulation resin layer formed on a rough surface of the copper foil; and (c) a non-fiber substrate type second insulation resin layer which is formed on one side of the first insulation resin layer, and which contains an inorganic filler and a resin. The present invention can provide a buildup printed circuit board capable of implementing a high-density microcircuit pattern by reducing the entire stacking thickness and also lowering an interlayer coefficient of thermal expansion of a substrate.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2015/102461 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 (a) 일면에 소정의 표면 조도가 형성되어 있는 동박; (b) 상기 동박의 표면 조도면 상에 형성되는 제 1 절연 수지층; 및 (c) 상기 제 1 절연 수지층의 일면 상에 형성되고, 무기물 필러 및 수지를 함유하는 비(非)섬유기재형 제 2 절연 수지층을 포함하는 수지 이중층(resin double layer) 부착 동박, 상기 수지 이중층 부착 동박을 포함하는 다층 인쇄 회로 기판 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명에서는 전체 적층 두께를 감소시킴과 더불어 기판의 층간 열팽창계수를 낮추면서 고밀도 미세회로 패턴을 구현할 수 있는 빌드업 인쇄 회로기판을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 수지 이중층 부착 동박, 이를 포함하는 다층 인쇄 회로 기판 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 미세 조도를 가지고 있는 동박 위에, 동박 접착력과 패턴 도금 부착성이 우수한 제1절연 수지층과 저열팽창 특성을 가진 제2절연 수지층을 이중층(double layer)으로 구성함으로써 반도체용 기판의 빌드업 재료로 사용될 수 있는 수지 이중층 동박, 상기 수지 이중층 동박을 절연층으로 포함하여 미세회로 구현, 저열팽창 특성 및 고신뢰성 특성을 발휘하는 다층 인쇄회로 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 전자기기의 박형화 및 경량화에 대한 요구가 강해지고, 반도체 패키지가 반도체용 기판의 박형화, 고밀도화가 가속화 되고 있다. 이러한 박형화, 고밀도화에 대응하고 전자부품을 신뢰성을 높이기 위해서는 미세회로 패턴 구현 기술과 저열팽창을 구현 기술이 필요하다.
- [4] 종래 미세회로를 구현하는 기술로는 필름(Film) 방식과 호일(Foil) 방식이 있다.
- [5] 필름 방식은, 도 1에 도시된 바와 같이, 일반적으로 필름 A 위에 특수한 경화 수지 조성물 B를 코팅하여 제조하고, 내층기판 C와 상기 필름을 라미네이션한 후 필름 박리 공정과 디스미어(desmear) 공정을 거쳐 경화 수지 조성물 B 쪽에 조도를 형성한다. 이후 형성된 조도를 이용하여 패턴 도금을 하여 미세회로를 구현하는 방식이다. 이 경우, 수지층의 열팽창계수가 높아서, 열팽창률이 3~6ppm/°C 수준인 반도체 칩 실장 후에 두 구성 성분간의 열팽창 계수 차이에 의해 반도체 패키지가 휘어지는 현상(warping)이 발생하게 되고, 이로 인해 제품의 신뢰성 저하문제가 발생된다. 전술한 문제를 해결하기 위해, 프리프레그(prepreg)를 사용하고 있으나, 레이저 드릴 후 디스미어 처리시 섬유상 기제가 노출되는 불량 발생하여 패턴 신뢰성 문제가 발생한다. 또한 저열팽창 재료인 무기물 함량을 증량하려는 시도가 있으나, 무기물 함량이 증량되면 이 기술의 핵심인 패턴 도금 접착력이 저하되는 문제가 초래된다.
- [6] 또 다른 방법인 동박 호일(Copper Foil) 방식은, 도 2에 도시된 바와 같이, 미세조도가 있는 동박 호일 A 에 패턴 도금이 가능한 경화 수지 조성물 B를 코팅하여 제조한 후, 내층기판 D 상에 프리프레그 C와 패턴 도금이 가능한 수지층이 형성된 동박 호일을 절연층으로 사용하여 라미네이트를 한다. 이후 SAP(semi-additive) 공법에 따라 동박호일 A의 제거공정을 거치면 호일의 미세조도가 프리프레그 C에 전사되는 원리를 이용하여 패턴 도금을 하여 미세회로를 구현하는 방식이다. 그러나 상기 호일 방식에서도, 절연층으로

프리프레그를 사용함으로써 얇은 두께 구현에 한계가 있으며, 외층 가공을 위한 레이저 드릴시 프리프레그의 유리섬유상 기제가 드러나는 문제가 발생하게 된다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명은 전술한 2가지 종래 미세회로 공법의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 미세조도를 가진 동박 상에, 패턴 도금 접착 특성이 있는 경화 수지 조성물과 낮은 열팽창계수(Low CTE) 구현이 가능한 수지 조성물로 이루어진 재료를 제공함으로써, 종래 필름 방식의 열팽창을 문제와 종래 동박 호일(Copper Foil) 방식의 두께 및 레이저 드릴시의 문제를 해결하여, 미세회로 패턴 구현기술과 저열팽창률을 동시에 구현하고자 한다.

[9] 이에, 본 발명은 종래 미세회로 공법의 문제점을 해결하면서, 미세회로 패턴 구현과 낮은 열팽창계수를 동시에 발휘할 수 있는 신규 적층 구조의 수지 이중층(resin double layer) 부착 동박을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[10] 또한 본 발명은 상기 수지 이중층 부착 동박을 이용하여 형성된 절연층을 포함함으로써, 회로 형성과정에서 불량을 감소시키고, 적층체의 두께 감소, 층간 접착강도, 내열성 및 장기 신뢰성 향상을 동시에 발휘할 수 있는 다층 인쇄회로기판 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

[11]

과제 해결 수단

[12] 본 발명은 (a) 일면에 소정의 표면 조도가 형성되어 있는 동박; (b) 상기 동박의 표면 조도면 상에 형성되는 제1절연 수지층; 및 (c) 상기 제1절연 수지층의 일면 상에 형성되고, 무기물 필러 및 수지를 함유하는 비(非)섬유기재형 제2절연 수지층을 포함하는 수지 이중층(resin double layer) 부착 동박을 제공한다.

[13] 여기서, 상기 동박의 일면 상에 형성된 표면 조도(Rz)는 $0.6\ \mu\text{m}$ 내지 $3.0\ \mu\text{m}$ 범위인 것이 바람직하다.

[14] 또한 상기 제1절연 수지층(b)은 동박의 표면 조도면이 전사되어, 상기 표면 조도면과 접하는 계면에 소정의 표면 조도가 형성되어 있는 것이 바람직하다.

[15] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 동박과 제1절연 수지층 간의 접착력은 $0.7\ \text{kgf/cm}^2$ 이상인 것이 바람직하다.

[16] 본 발명에서, 상기 제1절연 수지층(b)은 (i) 폴리아미드 및 폴리아마이드이미드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 제1수지; 및 (ii) 계면활성제를 포함하며, 추가로 (iii) 비스페놀A형 에폭시, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 페놀노블락형 에폭시 수지, 쿠레놀노블락형 에폭시 수지, 비스페놀A 노블락형 에폭시 수지, 비스페놀F 노블락형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형

에폭시 수지, 다관능 페놀류, 안트라센, 및 나프탈렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 제2수지를 더 포함하는 수지 조성물로부터 형성되는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 제1절연 수지층은 무기물 필러를 포함할 수 있다.

[17] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 제2절연 수지층(c)은 당해 제2절연 수지층을 100 중량부로 할 때, 무기물 필러 55 내지 85 중량부 범위를 함유하는 것이 바람직하다.

[18] 여기서, 상기 제2절연 수지층을 구성하는 무기물 필러는 평균 입경이 0.01~10 μm 의 제1무기물 필러와 평균 1~50nm의 제2무기물 필러를 혼용(混用)하는 것이 바람직하며, 추가로 유기물 필러를 더 사용하는 것이 바람직하다.

[19] 또한 상기 제2절연 수지층을 구성하는 수지는 에폭시 수지를 포함하며, 추가로 비스말레이미드계 수지 및 시아네이트 에스테르계 수지로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지를 더 포함하는 것이 바람직하다. 이때 상기 제2절연 수지층(c)은 경화 후 50~110°C에서의 열팽창계수가 50 ppm/°C 미만일 수 있으며, 25 ppm/°C 이하인 것이 바람직하다.

[20] 본 발명에서, 상기 제1절연 수지층의 두께는 제1절연 수지층과 제2절연 수지층의 두께를 합한 전체 두께의 1 내지 30% 범위인 것이 바람직하다.

[21] 여기서, 상기 제1절연 수지층과 제2절연 수지층의 전체 두께는 10 내지 50 μm 범위일 수 있다. 또한, 상기 제1절연 수지층의 두께는 1 내지 3 μm 범위이고, 상기 제2절연 수지층의 두께는 10 내지 50 μm 범위인 것이 바람직하며, 상기 동박의 두께는 5 μm 미만인 것이 바람직하다.

[22] 또한 본 발명은 전술한 수지 이중층(resin double layer) 부착 동박에 의해 절연층이 형성된 다층 인쇄 회로 기판을 제공한다.

[23] 아울러, 본 발명은 전술한 수지 이중층 부착 동박을 이용한 다층 인쇄회로 기판의 제조방법을 제공한다.

[24] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 제조방법은 (i) 내층 배선판의 일면 또는 양면 상에, 전술한 수지 이중층 부착 동박을 하나 이상 적층하되, 상기 수지 이중층 부착 동박의 제2절연 수지층을 상기 배선판의 금속면과 접하도록 배치한 후 가열, 가압공정을 통해 절연층을 형성하여 적층체를 빌드업하는 단계; (ii) 상기 적층체의 최상면에 위치하는 동박을 에칭하는 단계; (iii) 상기 적층체의 절연층 내에 하나 이상의 홀을 형성하는 단계; (iv) 상기 절연층의 표면 및 홀 내부를 디스미어 처리하는 단계; (v) 노출된 제1절연 수지층의 표면 조도면과 홀 내부면에 무전해 도금층을 형성하는 단계; (vi) 형성된 무전해 도금층 상에 포토레지스트를 사용하여 패턴을 형성하는 단계; (vii) 상기 패턴 상에 전해 도금에 의한 회로층을 형성하는 단계; 및 (viii) 상기 포토레지스트를 박리하고 노출된 무전해 도금층을 제거하는 단계를 포함하여 구성될 수 있다.

[25]

발명의 효과

- [26] 본 발명에서는 미세 조도를 가진 동박, 다른 기재(예, 동박)와의 접착력 및 도금 접착력이 우수한 제1절연 수지층; 및 저열팽창률 특성을 가진 제2절연 수지층이 순차적으로 적층된 기능성 수지이중층 부착 동박을 사용하므로, 보다 정밀한 미세회로 구현이 가능하며, 레이저 가공시 절연층의 마이크로크랙(micro-crack) 발생율을 유의적으로 감소시킬 수 있다.
- [27] 또한 제2절연 수지층에 고함량의 무기물 필러를 로딩하여 기판의 열팽창계수(CTE)를 낮출 수 있다.
- [28] 나아가, 인쇄회로기판의 두께를 현저히 감소시킬 수 있으며, 최종물로서의 구조적 휘어짐 특성을 최소화하여 제조 용이성을 확보할 수 있다.

[29]

도면의 간단한 설명

- [30] 도 1은 종래 필름 방식을 이용한 다층 인쇄회로기판의 제조공정을 나타내는 단면도이다.
- [31] 도 2는 종래 동박 포일 방식을 이용한 다층 인쇄회로기판의 제조공정을 나타내는 단면도이다.
- [32] 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 수지 이중층 부착 동박의 구성을 나타내는 단면도이다.
- [33] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 수지 이중층 부착 동박을 이용하여 다층 인쇄회로기판의 제조공정을 나타내는 단면도이다.
- [34] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [35] 100: 수지 이중층 부착 동박 110: 동박
- [36] 120: 제1절연 수지층 130: 제2 절연 수지층

[37]

발명의 실시를 위한 형태

- [38] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [39] 본 발명에서는 인쇄회로기판 제조시 절연층을 형성할 수 있는 빌드업 재료로서, '기재 및 도금층과의 우수한 접착력'과 '저열팽창 특성'을 각각 발휘하는 기능성 수지가 이중층으로 구성되는 신규 수지이중층(resin double layer) 부착 동박을 제공하는 것을 기술적 특징으로 한다.
- [40] 상기 수지이중층 부착 동박은, (a) 일면에 소정의 표면 조도를 갖는 동박; (b) 상기 동박의 표면 조도면 상에 형성되고, 다른 기재(예, 동박)와의 접착력 및 도금 접착력이 우수한 제1절연 수지층; 및 (c) 상기 제1절연 수지층 상에 형성되고, 저열팽창률 특성을 가진 비(非)섬유기재형 제2절연 수지층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다(도 3 참조).
- [41] 여기서, 제1절연 수지층은 무기 충전제가 포함하지 않거나 또는 극소량이 포함되어 있는 수지층이므로, 인쇄회로기판 제조공정 중 레이저 가공단계에서

절연층에 포함된 고함량의 무기 필러에 의한 마이크로 크랙(micro-crack) 발생율을 유의적으로 감소시켜, 보다 정밀한 회로 구현이 가능하다.

[42] 또한 상기 제1절연 수지층은 다른 기재와의 접착력 및 도금 접착력이 우수한 수지 조성물로 구성되었기 때문에, 미세 회로패턴 구현이 가능할 뿐만 아니라 도금공정에 의해 형성되는 도금층 간의 접착 강도를 향상시켜 제품의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[43] 아울러, 본 발명에 따른 제2절연 수지층은 무기물 필러를 고함량으로 로딩할 수 있으므로, 기관의 열팽창계수(CTE) 감소 효과를 나타낼 수 있다. 이때 제2절연 수지층을 구성하는 무기물 필러와 수지의 성분, 이들의 조성을 조절함으로써 기관의 열팽창계수 조절도 가능하다.

[44] 나아가 본 발명에서는 미세회로 패턴 구현을 하는 제1절연 수지층과 낮은 열팽창률 특성을 가진 제2절연 수지층의 두께 비(ratio)를 자유롭게 조절할 수 있다. 특히, 제1절연 수지층은 기관의 열팽창 특성에 영향을 주지 않는 두께로 조절함에 따라, 비(非)프리프레그형 저열팽창성 제2절연 수지층을 사용함에도 불구하고 저열팽창률 효과를 온전히 발휘할 수 있으며, 최종 적층체의 전체 두께를 감소시킬 수 있다.

[45]

[46] <수지이중층 부착 동박>

[47] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 수지이중층 부착 동박에 대하여 상세히 설명한다.

[48] 도 3을 참조하여 보다 상세히 설명하면, 본 발명의 수지이중층 부착 동박(100)은, 일면에 미세조도가 형성된 동박(110), 상기 동박의 표면 조도면 상에 형성되는 제1절연 수지층(120); 및 상기 제1절연 수지층 상에 형성되고, 무기물 필러 및 수지를 함유하는 비(非)섬유기재형 제2절연 수지층(130)을 포함하고, 이들이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다.

[49]

[50] <미세 조도가 형성된 동박>

[51] 본 발명의 수지이중층 부착 동박에서, 상기 동박(110)은 일면 상에 소정의 표면조도(Rz)가 형성되어 있는 동박을 사용할 수 있다.

[52] 상기 동박은 당 분야에 알려진 통상적인 동박을 제한없이 사용할 수 있으며, 일례로 압연법 및 전해법으로 제조되는 모든 동박을 포함한다. 여기서, 동박은 표면이 산화 부식되는 것을 방지하기 위해서, 녹방지 처리되어 있을 수 있다.

[53] 상기 동박은 제1절연 수지층과 접하는 일면 상에 소정의 표면 조도(Rz)가 형성되는데, 이때 표면조도(Rz)는 0.6 μm 내지 3.0 μm 범위가 바람직하다. 그러나 이에 제한되지 않는다.

[54] 또한 상기 동박의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 최종물의 두께와 기계적 특성을 고려하여 12 μm 이하인 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 2 내지 5 μm 범위일 수 있다.

[55] 사용 가능한 동박의 예로는, Mitsui 18MT-EX, F2-WS, F1-WS, FWL-WS, T4X 등이 있다.

[56]

[57] <제1절연 수지층>

[58] 본 발명의 수지이중층 부착 동박에서, 제1절연 수지층(120)은 동박(110)의 표면 조도면과 접하여 배치되며, 기재(substrate)인 동박과의 우수한 접착력 및 패턴 도금 접착력 구현 기능을 보유한 열경화 수지 조성물을 경화시켜 형성된 경화층을 포함한다.

[59] 이러한 제1절연 수지층은, 제2절연 수지층에서 고함량으로 로딩된 유/무기 충전제로 인해 낮아진 동박 접착력을 개선하기 위해서 구성되는 기능성 수지층이다. 또한 상기 제1절연 수지층은 디스미어 처리에 의해 조도 형성이 가능한 조성물로 구성되는 것이 바람직하다.

[60] 전술한 제1절연 수지층을 형성하기 위한 본 발명의 수지 조성물은, 폴리아미드(PI)계 제1수지와 계면활성제로 구성될 수 있으며, 필요에 따라 에폭시 수지 등의 제2수지를 더 포함할 수 있다.

[61] 본 발명의 제1절연 수지층 형성용 수지 조성물에서, 폴리아미드계 수지는 당 업계에 알려진 통상적인 폴리아미드(PI)계 수지를 사용할 수 있다.

[62] 폴리아미드(PI)는 이미드(imide) 고리를 가지는 고분자 물질로서, 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 내열성, 내화학적, 내마모성과 내후성 등을 발휘하며, 그 외에도 낮은 열팽창율, 낮은 통기성 및 뛰어난 전기적 특성 등을 나타낸다. 또한 경화 후의 수지 조성물에 적당한 가요성을 부여할 수 있다.

[63] 상기 폴리아미드(PI)는 일반적으로 방향족의 이무수물 및 방향족 디아민 (또는 방향족 디이소시아네이트)을 축중합하여 합성되며, 상기 폴리아미드는 열경화형 폴리아미드가 바람직하다. 사용 가능한 폴리아미드계 수지의 비제한적인 예로는, 폴리아미드, 폴리아마이드이미드, 또는 이들의 복합 수지 등이 있다.

[64] 여기서, 상기 폴리아미드계 수지는 당 업계에 알려진 통상적인 디안하이드라이드와 디아민의 이미드화 반응을 통하여 얻어지는 폴리아믹산 바니쉬를 이미드화 반응하여 제조될 수 있다.

[65] 본 발명에 따른 제1절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물에서, 상기 폴리아미드계 수지의 함량은 전체 수지 조성물 100 중량부 대비 70 내지 100 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 80 내지 100 중량부 범위일 수 있다. 폴리아미드계 수지의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 경화성, 성형 가공성 및 접착력이 양호하다.

[66]

[67] 본 발명의 제1절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물에서, 계면활성제는 당 업계에 알려진 통상적인 계면활성제 성분을 제한 없이 사용할 수 있다.

- [68] 상기 계면활성제는 상기 제1절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물 바니쉬의 표면 장력을 조절해주어, 코팅 기재인 동박에 대한 코팅성과 도포성, 균일성 등을 향상시키는 작용을 갖는 성분이다.
- [69] 사용 가능한 계면활성제의 비제한적인 예로는, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 비이온계 계면활성제 또는 이들의 1종 이상 혼합 형태 등이 있다.
- [70] 본 발명에 따른 제1절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물에서, 상기 계면활성제의 함량은 전체 수지 조성물 100 중량부 대비 0.001 내지 0.1 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 0.001 내지 0.05 중량부 범위일 수 있다. 계면활성제의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 기재에 대한 코팅성 및 도포성, 균일성이 양호하다.
- [71]
- [72] 본 발명에 따른 제1절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물은, 필요에 따라 에폭시 수지 등의 제2수지를 포함할 수 있다.
- [73] 상기 에폭시 수지는 당 업계에 알려진 통상적인 에폭시 수지를 제한 없이 사용할 수 있으며, 1 분자 내에 에폭시 기가 2개 이상 존재하는 것이 바람직하다.
- [74] 사용 가능한 에폭시 수지의 비제한적인 예를 들면, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀A 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀F 노볼락형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 다관능 페놀류, 안트라센, 나프탈렌, 또는 이들의 1종 이상 혼합 형태 등이 있다.
- [75] 보다 구체적인 예를 들면, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸 비페닐형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 S 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨 페놀 공축 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨 크레졸 공축 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 에폭시 수지, 트리페닐 메탄형 에폭시 수지, 테트라 페닐에탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 페놀 부가반응형 에폭시 수지, 페놀 아랄킬형 에폭시 수지, 다관능성 페놀 수지, 나프톨 아랄킬형 에폭시 수지 등이 있다. 이들 중에서도 내열성, 신뢰성, 접착력의 관점에서 비스페놀 A 형 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지 등이 바람직하다.
- [76] 특히 수소 첨가 에폭시 수지를 사용할 경우에는, 내열성, 신뢰성 접착력이 우수하여 비스페놀 A 또는 바이페닐형 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 아울러 상기 에폭시 수지 중 분자량이 큰 수지를 이용할 경우 절연층에 보다 큰 연성을 부여할 수 있기 때문에 도금 후 적층체와 금속간의 밀착 특성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 액상 비스페놀 A형

에폭시 수지(재팬에폭시레진 가부시키키가이샤 제조 「에피코트 828EL」 (「jER828EL」), 비페닐 구조를 갖는 에폭시 수지(니혼카야쿠 가부시키키가이샤 제조 「NC3000H」, 「NC3000L」, 재팬에폭시레진 가부시키키가이샤 제조 「YX4000」) 등을 들 수 있다. 이때 전술한 에폭시 수지를 단독 사용할 수 있으며, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

- [77] 본 발명에 따른 제1절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물에서, 상기 에폭시 수지의 함량은 전체 수지 조성물 100 중량부 대비 0 내지 30 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 0 내지 20 중량부 범위일 수 있다. 에폭시 수지의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 경화성, 성형 가공성 및 접착력이 양호하다.
- [78] 전술한 성분 이외에, 본 발명의 제1절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물은 무기물 필러 등의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 사용 가능한 무기물 필러로는 실리카, 알루미나, 수산화알루미늄, 탄산칼슘, 클레이, 활석, 질화규소, 질화붕소, 산화티탄, 티탄산바륨, 또는 티탄산염 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [79] 여기서, 제1절연 수지층에 포함되는 무기물 필러의 평균 입경은 0.1 내지 10 μm 범위일 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 2 μm 범위일 수 있다. 또한 상기 무기물 필러의 함량은 전체 수지 조성물 100 중량부 대비 0 내지 20 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 0 내지 15 중량부 범위일 수 있다. 무기물 필러의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 내화학성 및 성형성이 양호하다.
- [80] 한편, 본 발명의 제1절연 수지층 형성용 수지 조성물은, 상기 수지 조성물의 고유 특성을 해하지 않는 범위 내에서, 필요에 따라 당 업계에 일반적으로 알려진 난연제나, 상기에서 기재되지 않은 다른 열경화성 수지나 열가소성 수지 및 이들의 올리고머와 같은 다양한 고분자, 고체상 고무 입자 또는 자외선 흡수제, 항산화제, 중합개시제, 염료, 안료, 분산제, 증점제, 레벨링제, 경화촉진제 등과 같은 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다.
- [81] 일례로, 유기인계 난연제, 유기계 질소 함유 인 화합물, 질소 화합물, 실리콘계 난연제, 금속 수산화물 등의 난연제; 실리콘계 파우더, 나일론 파우더, 불소수지 파우더 등의 유기충전제, 오르벤, 벤톤 등의 증점제; 실리콘계, 불소수지계 등의 고분자계 소포제 또는 레벨링제; 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계, 실란계 커플링제 등의 밀착성 부여제; 프탈로시아닌, 카본 블랙 등이 착색제 등을 들 수 있다.
- [82] 상기 제1절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물에는 경화 후의 수지 조성물에 적당한 가요성을 부여하는 것 등을 목적으로 하여, 열가소성 수지를 배합할 수 있다. 이러한 열가소성 수지의 예를 들면, 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리에테르설폰, 폴리설폰 등을 들 수 있다. 이들의 열가소성 수지는 어느 1종만을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.

- [83] 본 발명에 따른 제1절연 수지층은, 우수한 접착력을 발휘하는 성분을 포함함에 따라, 상기 동박(110)과 제1절연 수지층(120) 간의 접착력은 0.7 kgf/cm^2 이상을 나타낼 수 있으며, 바람직하게는 0.7 내지 1.0 kgf/cm^2 범위를 나타낼 수 있다.
- [84] 여기서, 상기 제1절연 수지층(120)은 동박(110)의 표면 조도면이 전사되어, 상기 표면 조도면과 접하는 계면(界面)에 소정의 표면 조도가 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이때 제1절연 수지층의 표면 조도(R_z)는 동박의 표면 조도(R_z)값과 동일할 수 있으며, 일례로 $0.6 \mu\text{m}$ 내지 $3.0 \mu\text{m}$ 범위일 수 있다. 상기 전사하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 일례로 동박과 제1절연 수지층을 적층한 후 가압함으로써 이루어질 수 있다.
- [85] 또한 본 발명에 따른 수지이중층 동박의 물리적 강성, 열팽창계수 및 박형화 등을 고려할 때, 상기 제1절연 수지층(120)의 두께는 제1절연 수지층(120)과 제2절연 수지층(130)의 두께를 합한 전체 두께의 1 내지 30% 범위일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 20% 범위일 수 있다. 이러한 두께 범위를 가질 경우, 제1절연 수지층은 기관의 열팽창특성에 영향을 주지 않을 수 있다.
- [86] 여기서, 상기 제1절연 수지층과 제2절연 수지층의 전체 두께는 10 내지 $50 \mu\text{m}$ 범위일 수 있으며, 바람직하게는 15 내지 $50 \mu\text{m}$ 범위일 수 있다. 일례로, 본 발명에 따른 제1절연 수지층의 두께는 1 내지 $3 \mu\text{m}$ 범위일 수 있다.
- [87]
- [88] <제2절연 수지층>
- [89] 본 발명의 수지이중층 부착 동박에서, 제2절연 수지층(130)은 제1절연 수지층(120) 상에 형성되며, 저열팽창 특성과 레이저 드릴 가공성을 가진 경화 수지 조성물을 경화시켜 형성된 경화층을 포함한다.
- [90] 상기 제2절연 수지층(130)은 얇고 균일한 두께를 구현하면서, 레이저 드릴 가공성을 향상시키기 위해서, 글라스 기재 등의 섬유상 기제가 배제되는 비(非)프리프레그(Non-prepreg) 타입이다. 이러한 제2절연 수지층은 유/무기물 필러가 고함량으로 포함되어 있으므로 기관의 열팽창계수(CTE)를 낮출 수 있으며, 투입되는 유/무기물 필러의 함량을 자유롭게 조절할 수 있으므로, 기관의 열팽창계수의 조절이 가능하다.
- [91] 또한 섬유기제를 포함하지 않는 비(非)섬유기제형이므로, 레이저 드릴 가공시 섬유 기제가 노출되는 초래되는 문제점도 해결될 수 있다.
- [92] 전술한 제2절연 수지층을 형성하기 위한 본 발명의 수지 조성물은, 유기, 무기물 필러, 에폭시 수지, 경화제를 포함하여 구성될 수 있으며, 필요한 경우 말레이미드계 수지, 시아네이트 에스테르계 수지, 촉매 등을 더 포함할 수 있다.
- [93]
- [94] 본 발명의 제2절연 수지층 형성용 수지 조성물에서, 필러는 당 업계에 알려진 통상적인 유기물 필러, 무기물 필러 또는 이들 모두를 제한 없이 사용할 수 있다.
- [95] 상기 무기물 필러는 절연층과 내층 배선판과의 열팽창계수(CTE) 차이를 감소시켜 최종 제품의 휨 특성, 저팽창화, 기계적 물성, 저응력화를 효과적으로

향상시키기 위해 사용되는 것으로서, 당 업계에 알려진 통상적인 무기 필러를 제한 없이 사용할 수 있다.

- [96] 사용 가능한 무기물 필러의 비제한적인 예로는, 실리카, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 알루미늄, 마그네시아, 클레이, 탈크, 규산칼슘, 산화티탄, 산화안티몬, 유리섬유, 붕산알루미늄, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스무스, 산화티탄, 지르콘산바륨, 지르콘산칼슘, 질화붕소, 질화규소, 활석(talc), 운모(mica) 등이 있다. 이들을 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.
- [97] 전술한 무기물 필러와 더불어, 본 발명에서는 유기물 필러를 사용할 수 있다. 사용 가능한 유기물 필러의 예로는, 실리콘 파우더, 나일론 파우더, 불소 파우더 등이 있다. 이때 유기물 필러의 평균 입경은 특별히 제한되지 않으나, 일례로 평균 입경은 0.01 내지 10 μm 범위일 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 2 μm 범위일 수 있다.
- [98] 본 발명의 제2절연 수지층 형성용 수지 조성물에서, 상기 무기물 필러의 사용량은 힘 특성, 기계적 물성 등을 고려하여 적절히 조절할 수 있다. 일례로 상기 무기물 필러의 함량은 본원 제2절연 수지층을 100 중량부로 할 때, 55 내지 85 중량부 범위로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 55 내지 80 중량부 범위일 수 있다. 또한 무기물 필러의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 일례로 구형, 타원체, 사면체, 육면체, 삼각 기둥, 사각기둥, 원기둥, 타원 기둥, 다각 기둥 또는 무정형일 수 있으며, 바람직하게는 구형일 수 있다.
- [99] 본 발명에서는 상기 무기물 필러로서 평균 입경이 상이한 2종 이상을 혼용하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 평균 입경이 상이한 2종의 무기물 필러와 1종의 유기물 필러를 혼용하는 것이다. 이때 상기 2종의 무기물 필러 중 제1무기물 필러의 평균 입경은 0.01 내지 10 μm 범위일 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 2 μm 범위일 수 있다. 또한 제2무기물 필러의 평균 입경은 1 내지 50nm 범위일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 30nm 범위일 수 있다.
- [100] 본 발명의 바람직한 일례를 들면, 실리카 제1무기물 필러(평균 입경 0.5 μm), 나노 실리카 제2무기물 필러(평균 입경 20nm), 실리콘 러버(평균 입경 0.5 μm)를 혼용하는 것이다. 이때 이들의 함량 범위는 특별히 제한되지 않으며, 적절히 조절할 수 있다.
- [101] 본 발명의 제2절연 수지층을 구성하는 성분인 수지는 상기 무기물 필러를 고정 및 결합하는 역할을 하는 당 업계에 알려진 통상적인 수지(resin) 성분을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [102] 이때 제2절연 수지층의 열팽창계수를 낮추기 위해서, 저열팽창성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 사용 가능한 수지의 비제한적인 예로는, 에폭시 수지, 비스말레이미드계 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 및 열경화성 수지로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [103] 이때 에폭시 수지를 사용하는 경우, 전술한 제1절연 수지층을 구성하는 에폭시

수지의 성분과 동일하거나 또는 상이한 것을 사용할 수 있다. 사용 가능한 에폭시 수지의 비제한적인 예를 들면, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸 비페닐형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 S 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨 페놀 공축 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨 코레졸 공축 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 에폭시 수지, 트리페닐 메탄형 에폭시 수지, 테트라 페닐에탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 페놀 부가반응형 에폭시 수지, 페놀 아랄킬형 에폭시 수지, 다관능성 페놀 수지, 나프톨 아랄킬형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합형태 등이 있다.

- [104] 이들 중에서도 내열성, 절연 신뢰성, 밀착성의 관점에서, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지가 바람직하다. 구체적인 예를 들면, 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지(재팬에폭시레진 가부시키키가이샤 제조 「에피코트 828EL」 (「jER828EL」), 나프탈렌형 2관능 에폭시 수지(다이닛폰잉크가가쿠고교 가부시키키가이샤 제조 「HP4032」, 「HP4032DJ」), 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지(다이닛폰잉크가가쿠고교 가부시키키가이샤 제조 「HP4700」), 나프톨형 에폭시 수지(토토가세이가부시키키가이샤 제조 「ESN-475V」), 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지(다이셀가가쿠고교 가부시키키가이샤 제조 「PB-3600」), 비페닐 구조를 갖는 에폭시 수지(니혼카야쿠 가부시키키가이샤 제조 「NC3000H」, 「NC3000L」, 재팬에폭시레진 가부시키키가이샤 제조 「YX4000」) 등을 들 수 있다. 이때 전술한 에폭시 수지를 단독 사용할 수 있으며, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [105] 본 발명에서 말하는 방향족계 에폭시 수지란, 그 분자 내에 방향환 골격을 갖는 에폭시 수지를 의미한다. 또한 본 발명에서는 에폭시 수지로서, 액상 에폭시 수지와 고형 에폭시 수지를 혼용할 수 있다. 이 경우 수지 조성물을 접착 필름의 형태로 사용하는 경우에, 충분한 가요성을 나타내어 취급성이 우수한 접착 필름을 형성할 수 있는 동시에, 수지 조성물의 경화물의 과단 강도가 향상되어 다층 프린트 배선판의 내구성이 향상될 수 있다.
- [106] 본 발명의 에폭시 수지의 함량은 전체 수지 조성물 100 중량부 대비 5 내지 75 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 15 내지 65 중량부 범위일 수 있다. 에폭시 수지의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우 수지 조성물의 경화성, 성형 가공성 및 접착력이 양호하다.
- [107]
- [108] 본 발명의 제2절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물은, 필요에 따라 비스말레이드계 수지, 시아네이트 에스테르계 수지 또는 이들 모두를 포함할 수

있다.

[109] 비스말레이미드계 수지는 경화되기 전에는 높은 유동성을 나타내지만, 경화 후에는 뛰어난 내열성 및 낮은 열팽창계수를 나타낸다. 또한, 에폭시 수지와 비교해도 말레이미드계 수지가 보다 더 열팽창계수(CTE)가 낮아진다.

[110] 상기 비스말레이드계 수지는 분자 내에 2개 이상의 말레이미드기를 가지는 말레이드계 수지를 제한 없이 사용할 수 있다. 사용 가능한 비스말레이드계 수지의 비제한적인 예로는, 4,4'-디페닐메탄

비스말레이미드(4,4'-diphenylmethane bismaleimide), 페닐메탄

말레이미드(phenylmethanemaleimide),

비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드-페닐)메탄

수지[Bis(3-Ethyl-5-Methyl-4-Maleimide-Phenyl) Methane resin],

비스(말레이미드-트리아진) 부가 공중합체[bis(maleimide-triazine) addition

copolymer], N,N'-페닐렌비스말레이미드, N,N'-헥사메틸렌비스말레이미드,

N,N'-벤조페논비스말레이미드, N,N'-디페닐메탄비스말레이미드,

N,N'-옥시-디-p-페닐렌비스말레이미드, N,N'-4,4'-벤조페논비스말레이미드,

N,N'-p-디페닐술폰비스말레이미드,

N,N'-(3,3'-디메틸)메틸렌-디-p-페닐렌비스말레이미드,

2,2'-비스(4-페녹시페닐)프로판-N,N'-비스말레이미드,

비스(4-페녹시페닐)술폰-N,N'-비스말레이미드,

1,4-비스(4-페녹시)벤젠-N,N'-비스말레이미드,

1,3-비스(4-페녹시페닐)술폰-N,N'-비스말레이미드,

1,3-비스-(3-페녹시)벤젠-N,N'-비스말레이미드 등이 있고, 나아가

비스말레이미드 화합물의 프리폴리머또는 비스말레이미드 화합물과 아민

화합물의 프리폴리머의 형태로 병합된 것일 수 있다. 이들은 단독 또는 2종

이상이 혼합하여 사용될 수 있다. 상기 비스말레이미드 시판품의 일례로는

Daiwakasei industry 사의 BMI-1000, BMI1100, BMI-2000, BMI-2300, BMI-5100

등이 있다.

[111] 본 발명의 제2절연 수지층 형성용 수지 조성물에서, 상기 비스말레이드계 수지의 함량은 전체 수지 조성물 100 중량부 대비 2 내지 70 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 50 중량부 범위일 수 있다.

[112]

[113] 또한 시아네이트 에스테르계 수지는 하나 이상의 시아네이트 에스테르 작용기(-O-C≡N)를 함유하는 단량체들로 이루어진 수지이다.

[114] 이는 열에 의해 cyclotrimerization reaction이 개시되어 트리아진기(triazine group)에 의한 가교 결합된 망상 구조를 갖기 때문에, 높은 내열성 및 고강도를 부여할 수 있다. 상기 시아네이트 에스테르 수지는 에폭시 수지의 경화제로서 작용할 수 있기 때문에, 에폭시 수지와 시아네이트 에스테르 수지를 혼용하는 경우 경화제의 사용 없이 경화 촉진제만을 사용할 수 있다.

- [115] 상기 시아네이트 에스테르 수지의 예로는 비스페놀 A형(bisphenol A type) 시아네이트 에스테르 수지, 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지, 비스페놀 F형 시아네이트 에스테르 수지, 노볼락형(novolak type) 시아네이트 에스테르 수지, 디사이클로펜타디엔 비스페놀형(dicyclopentadiene Bisphenol type, DCPD type) 시아네이트 에스테르 수지 및 이들의 프리폴리머 등이 있는데, 이에 제한되지 않는다. 보다 구체적인 예로는 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판, 비스(4-시아네이트페닐)에탄, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)메탄, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로 프로판, 페놀 부가 디사이클로펜타디엔 중합체의 시아네이트 에스테르, 프리폴리머 비스 페놀 A 디시아네이트 올리고머(prepolymerbisphenol A dicyanate oligomer), 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판 단독중합체[2,2-Bis(4-cyanatophenyl)propane homopolymer], 폴리세레졸 시아네이트(polycycol cyanate), 폴리페놀시아네이트(polyphenolcyanate), 4,4'-에틸리덴디페닐 디시아네이트{4,4'-ethylidenediphenyl dicyanate}, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐 시아네이트)[4,4'-methylenebis(2,6-dimethylphenyl cyanate)] 등이 있으며, 이들은 단독 또는 2 종 이상이 혼합하여 사용될 수 있다. 이들 시판품의 일례로는 Lonza사의 BA-230S, PT-30, PT-60, PT-90, Arocy B-10, XU-366, AroCy M-10, XU-71787 등이 있다. 상기 시아네이트 에스테르 수지의 함량은 전체 수지 조성물 100 중량부 대비약 2 내지 60 중량부 범위일 수 있고, 바람직하게는 약 5 내지 50 중량부 범위일 수 있다. 시아네이트 에스테르 수지의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 경화성, 성형 가공성 및 접착력이 양호하다.
- [116] 본 발명의 제2절연 수지층 형성용 수지 조성물에서, 상기 비스말레이미드계 수지와 시아네이트 에스테르 수지의 함량은 전체 수지 조성물 100 중량부 대비 2 내지 70 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 50 중량부로 구성될 수 있다.
- [117] 본 발명의 제2절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물을 구성하는 경화제 성분은 당 업계에 알려진 통상적인 경화제를 제한 없이 사용할 수 있다.
- [118] 이때 경화제는 사용하고자 하는 에폭시 수지의 종류에 따라 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 사용 가능한 경화제의 비제한적인 예로는 페놀계, 무수물계, 디시안아미드계, 경화제가 있으며, 이 중에서 페놀계 경화제가 내열성 및 접착성을 더 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [119] 사용 가능한 경화제의 비제한적인 예로는, 페놀노볼락, 크레졸노볼락, 비스페놀A 노볼락, 페놀계 경화제, 나프탈렌형 경화제, 활성 에스테르계 경화제, 또는 이들의 1종 이상 혼합물 등이 있다. 내열성, 내수성의 관점에서, 노볼락 구조를 갖는 페놀계 경화제나 노볼락 구조를 갖는 경화제가 바람직하다. 이러한 노볼락 구조를 갖는 페놀계 경화제나 노볼락 구조를 갖는 나프톨계 경화제의 시판품으로서는, 예를 들면, MEH-7700, MEH-7810, MEH-7851[참조:

메이와가세이가부시키가이샤 제조], NHN, CBN, GPH[참조: 니혼카야쿠 가부시키가이샤 제조], SN170, SN180, SN190, SN475, SN485, SN495, SN375, SN395[참조: 토토가세이 가부시키가이샤 제조], LA7052, LA7054[참조: 다이넛폰잉크가가쿠고교 가부시키가이샤 제조] 등을 들 수 있다. 활성 에스테르계 경화제로서는, EXB-9451, EXB-9460 [참조: 다이넛폰잉크가가쿠고교 가부시키가이샤 제조], DC808 [참조: 재팬에폭시레진 가부시키가이샤제조] 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서, 경화제는 1종을 사용해도 2종 이상을 병용할 수 있다.

[120] 본 발명에서 경화제의 함량은 특별히 제한되지 아니하나, 전체 조성물 100 중량부 대비 5 내지 65 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 45 중량부 범위일 수 있다. 경화제의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우 경화물의 강도 및 내열성이 양호하게 발휘되며, 유동성으로 인해 성형성이 우수하게 발휘될 수 있다.

[121]

[122] 본 발명의 제2절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물은 당 업계에 알려진 통상적인 경화촉진제를 사용할 수 있다. 이러한 경화촉진제는 에폭시 수지와 경화제와의 반응을 촉진하는 물질로서, 이미다졸계 경화촉진제, 아민계 경화촉진제, 금속계 경화촉진제 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[123] 사용 가능한 이미다졸계 경화촉진제의 비제한적인 예를 들면, 이미다졸, 2-메틸 이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-데실이미다졸, 2-헥틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-운데실 이미다졸, 2-헵탄데실 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸 이미다졸, 1-벤질-2-메틸 이미다졸, 1-벤질-2-페닐 이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실-이미다졸 트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐 이미다졸 트리멜리테이트, 2,4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸-(1'))-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'에틸-4-메틸이미다졸-(1'))-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-운데실이미다졸-(1'))-에틸-s-트리아진, 2-페실-4,5-디하이드록시메틸이미다졸, 2-페실-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-페실-4-벤질-5-하이드록시메틸이미다졸, 4,4'-메틸렌-비스-(2-에틸-5-메틸이미다졸), 2-아미노에틸-2-메틸 이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐-4,5-디(시아노에톡시 메틸)이미다졸, 1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸리늄클로라이드, 이미다졸 함유 폴리아미드, 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 그 외, 제 3급 아민, 유기금속화합물, 유기인화합물, 붕소화합물 등을 추가로 사용할 수 있다.

[124] 아민계 경화촉진제의 비제한적인 예를 들면, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등의

트리알킬아민; 4-디메틸아미노피리딘, 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 1,8-디아자비사이클로(5,4,0)-운데셀 (DBU) 등의 아민 화합물, 또는 이들의 1종 이상 혼합물 등이 있다.

- [125] 금속계 경화촉진제로는 코발트, 구리, 아연, 철, 니켈, 망간, 주석 등의 금속의 유기 금속 착체 또는 유기 금속염을 들 수 있다. 일례로, 유기 금속 착체의 구체예로서는, 코발트(II) 아세틸아세토네이트, 코발트(III) 아세틸아세토네이트 등의 유기 코발트 착체, 구리(II) 아세틸아세토네이트 등의 유기 구리 착체, 아연(II) 아세틸아세토네이트 등의 유기 아연 착체, 철(III) 아세틸아세토네이트 등의 유기 철 착체, 니켈(II) 아세틸아세토네이트 등의 유기 니켈 착체, 망간(II) 아세틸아세토네이트 등의 유기 망간 착체 등을 들 수 있다. 유기 금속염으로서, 옥틸산아연, 옥틸산주석, 나프텐산아연, 나프텐산코발트, 스테아르산주석, 스테아르산아연 등을 들 수 있다. 금속계 경화 촉진제는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 양호하다
- [126] 상기 경화 촉진제의 함량은 전체 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0.002 내지 10 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 0.006 내지 1 중량부 범위일 수 있다.
- [127] 전술한 제1절연수지층 형성용 수지 조성물과 마찬가지로, 본 발명의 제2절연 수지층 형성용 수지 조성물은 조성물의 고유 특성을 해하지 않는 범위 내에서, 필요에 따라 당 업계에 일반적으로 알려진 난연제나, 상기에서 기재되지 않은 다른 열경화성 수지나 열가소성 수지 및 이들의 올리고머와 같은 다양한 고분자, 경화촉진제, 고체상 고무 입자 또는 자외선 흡수제, 항산화제, 중합개시제, 염료, 안료, 분산제, 증점제, 레벨링제 등과 같은 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다.
- [128] 본 발명에 따른 제2절연 수지층(130)은, 고함량의 무기물 필러와 낮은 열팽창성 수지 성분을 포함함에 따라, 경화 후 열팽창계수가 50 ppm/°C 미만일 수 있으며, 바람직하게는 25 ppm/°C 이하의 범위일 수 있다.
- [129] 또한 본 발명에 따른 수지이중층 부착 동박의 물리적 강성, 열팽창계수 및 박형화 등을 고려할 때, 상기 제2절연 수지층의 두께는 10 내지 50 μm 범위일 수 있다.
- [130] 본 발명에 따른 제2절연 수지층(130)은, 레이저에 의한 홀의 가공성을 더욱 향상시키기 위해서, 레이저 에너지 흡수성 성분을 함유하여도 좋다. 레이저 에너지 흡수성 성분으로서 카본분, 금속 화합물분, 금속분 또는 흑색 염료 등의 공지의 것을 사용할 수 있다. 또한, 이들은 어느 1종이나 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [131] 카본분으로는 퍼니스 블랙(furnace black), 채널 블랙, 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙(thermal black), 안트라센블랙 등의 카본 블랙의 분말, 흑연 분말, 또는 이들의 혼합물의 분말 등을 들 수 있다. 금속 화합물분으로는 산화티탄 등의 티타니아류, 산화마그네슘 등의 마그네시아류, 산화철 등의 철 산화물, 산화니켈 등의 니켈 산화물, 이산화망간, 산화아연 등의 아연 산화물, 이산화규소,

산화알루미늄, 희토류 산화물, 산화코발트 등의 코발트 산화물, 산화주석 등의 주석 산화물, 산화텅스텐 등의 텅스텐 산화물, 탄화규소, 탄화텅스텐, 질화붕소, 질화규소, 질화티탄, 질화알루미늄, 황산바륨, 희토류산화물, 또는 이들의 혼합물의 분말 등을 들 수 있다. 금속분으로는 은, 알루미늄, 비스머스, 코발트, 구리, 철, 마그네슘, 망간, 몰리브덴, 니켈, 팔라듐, 안티몬, 규소, 주석, 티탄, 바나듐, 텅스텐, 아연, 또는 이들의 합금 또는 혼합물의 분말 등을 들 수 있다. 레이저 에너지 흡수성 성분은 레이저 에너지의 열에 대한 변환 효율이나, 범용성 등의 관점에서, 카본분이 바람직하다. 또한, 레이저 에너지 흡수성 성분의 평균 입경의 상한치는 레이저 에너지를 효율적으로 흡수한다는 관점에서, 0.01 μm 내지 20 μm 범위가 바람직하다.

- [132] 한편 상기 제2절연 수지층(130)은 표면의 손상, 이물의 부착 방지 등을 위해, 보호 필름에 의해 보호되어 있을 수 있다. 보호 필름은 당 업계에 알려진 통상적인 플라스틱 필름과 같은 것을 사용할 수 있다. 보호 필름의 두께는 1 내지 40 μm , 바람직하게는 10 내지 30 μm 범위일 수 있다.

[133]

[134] <수지이중층 부착 동박의 제조방법>

- [135] 본 발명에 따른 수지이중층 부착 동박(100)은, 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 일례로, 동박(100)의 표면 조도면 상에 상기 제1절연 수지층 형성용 조성물이 경화된 제1절연 수지층(120)과 제2절연 수지층 형성용 조성물이 경화된 제2절연 수지층(130)을 접착시킴으로써 얻을 수 있다.

- [136] 보다 상세하게는, 동박의 표면 조도면 상에 제1절연성 수지층 형성용 조성물과 제2절연성 수지층 형성용 조성물을 각각 순차적으로 도포한 후 경화하는 방법, 동박 상에 접착된 제1절연성 수지층의 일면 상에, 지지체 상에 형성된 제2절연성 수지층 접착시트를 라미네이트하여 접착하는 방법 등이 있으며, 또는 시트 형상의 동박, 제1절연성 수지층과 제2절연성 수지층을 각각 롤형으로 권취한 후 연속식으로 라미네이트하거나, 롤형의 양 시트를 재단한 후 라미네이트를 수행하여도 무방하다.

- [137] 여기서, 상기 제1절연 수지층(120)은, 제1절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물 바니쉬를 동박의 표면 조도면 상에 도포하고 가열, 건조 및 경화를 동시/순차적으로 수행하여 얻을 수 있으며, 또는 지지체 상에 도포된 수지 바니쉬를 가열 및 건조하여 얻어진 접착 시트나 필름을 동박의 표면 조도면 상에 배치한 후 접착하여 얻을 수도 있다.

- [138] 이때 제1절연 수지층 형성용 수지 조성물을 기재 상에 도포하는 경우, 일례로 롤 코터, 바 코터, 코머 코터, 블레이드 코터, 립 코터, 로드 코터, 스퀴즈 코터, 리버스 코터, 트랜스퍼 롤 코터, 그라비아 코터, 분무 코터 등으로 기재 상에 열경화성 수지 조성물을 도포하고, 50 내지 130°C의 온도에서 1 내지 30분간 건조하여 수행할 수 있다.

- [139] 상기 제1절연성 수지층을 형성하는 수지 조성물을 조제시 사용 가능한 유기

용제의 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카비톨아세테이트 등의 아세트산 에스테르류, 셀로솔브, 부틸카비톨 등의 카비톨류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다. 유기 용제는 1종을 사용하거나 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

[140] 또한 제2절연 수지층(130) 또한 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 일례로 제2절연 수지층 형성용 열경화성 수지 조성물 바니쉬를 제1절연 수지층의 일면 상에 도포하고 가열, 건조 및 경화를 동시/순차적으로 수행하여 얻을 수 있으며, 또는 지지체 상에 도포된 수지 바니쉬를 가열 및 건조하여 얻어진 접착 시트를 동박과 접합되는 제1절연 수지층의 일면 상에 배치한 후 접착하여 얻을 수도 있다.

[141] 여기서, 상기 제2절연 수지층(130)은 자기 지지성을 가지는 필름 내지 시트 형상일 수 있다. 이러한 제2절연 수지층은 일례로 당 업계에 공지된 방법에 따라 전술한 무기물 필러와 수지를 포함하는 제2절연 수지층 형성용 조성물을 기재(substrate) 상에 도포 및 건조/경화하여 형성하거나, 또는 상기 수지 조성물을 필름 상으로 성형할 수도 있다. 이때 상기 수지 조성물의 경화층이 부착된 기재 표면은 이형처리된 것일 수 있으며, 상기 수지 조성물이 경화된 경화층은 보호 필름으로 보호될 수도 있다.

[142] 본 발명의 수지이중층 부착 동박에서, 제1절연 수지층(120) 및 제2절연 수지층(130)의 전체 두께는 10 μm 내지 50 μm 의 범위이며, 바람직하게는 15 내지 50 μm 범위일 수 있다. 절연 수지 시트의 두께가 전술한 범위에 해당될 경우 회로의 매립이 충분하며, 다층 인쇄회로기판의 박형화를 도모할 수 있다.

[143]

[144] <인쇄회로기판>

[145] 본 발명은 전술한 수지이중층 부착 동박을 절연층으로 이용하는 인쇄회로 기판을 포함한다.

[146] 본 발명에서 인쇄회로기판이란, 도금 스루홀법이나 빌드업법 등에 의해 1층 이상 적층한 인쇄회로기판을 지칭하며, 내층 배선판에 절연 수지 시트를 포개어 맞추고 가열 가압 성형함으로써 얻을 수 있다. 상기 인쇄회로기판은 낮은 열팽창계수를 갖는 제2절연 수지층과 동박 접착력 및 도금 접착력이 우수한 제1절연 수지층이 순차적으로 적층된 본 발명에 따른 수지이중층 부착 동박을 이용함으로써 전체 적층 두께를 감소시킴과 더불어 기판의 층간 열팽창계수를 낮추면서 고밀도 미세회로 패턴을 구현할 수 있다.

[147] 본 발명의 인쇄회로기판은 전술한 수지이중층 부착 동박을 사용하는 것을 제외하고는, 당 분야에 알려진 통상적인 방법, 일례로 세미-어디티브법(semi-additive)에 의해 제조될 수 있다.

[148] 상기 제조방법의 바람직한 일 실시형태를 들면, (i) 내층 배선판의 일면 또는

양면 상에, 전술한 수지 이중층 부착 동박을 하나 이상 적층하되, 상기 수지 이중층 부착 동박의 제2절연 수지층을 상기 배선판의 금속면과 접하도록 배치한 후 가열, 가압공정을 통해 절연층을 형성하여 적층체를 빌드업하는 단계; (ii) 상기 적층체의 최상면에 위치하는 동박을 에칭하는 단계; (iii) 상기 적층체의 절연층 내에 하나 이상의 홀을 형성하는 단계; (iv) 상기 절연층의 표면 및 홀 내부를 디스미어 처리하는 단계; (v) 노출된 제1절연 수지층의 표면 조도면과 홀 내부면에 무전해 도금층을 형성하는 단계; (vi) 형성된 무전해 도금층 상에 포토레지스트를 사용하여 패턴을 형성하는 단계; (vii) 상기 패턴 상에 전해 도금에 의한 회로층을 형성하는 단계; 및 (viii) 상기 포토레지스트를 박리하고 노출된 무전해 도금층을 제거하는 단계를 포함하여 구성될 수 있다.

[149] 이하, 첨부된 도 4를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 인쇄 회로기판의 제조공정에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 하기 예시된 공정으로만 한정되는 것은 아니다.

[150] 1) 내층 배선판의 일면 또는 양면 상에, 수지이중층 부착 동박의 제2절연 수지층을 상기 배선판의 금속면과 접하도록 배치한 후 가열, 가압하여 적층체를 형성한다.

[151] 상기 내층 배선판은 코어 기판으로 사용되는 것으로서, 양면 플렉시블 금속 부착 적층판도 사용할 수 있다. 일례로, 양면 동장판을 드릴링하여 홀을 형성하여 도금한 후 양면에 드라이 필름 레지스터를 적층하고, 노광, 현상, 에칭하여 배선 패턴을 형성한 후 노출부분에 프레스 피복하여 제조될 수 있다.

[152] 도 4를 참조하여 상기 단계의 보다 구체적인 일례를 들면, 내층 배선판과 수지이중층 부착 동박을 적층하되, 내층 배선판의 금속면과 수지이중층 부착 동박의 제2절연 수지층을 접하도록 배치한 후 진공 가압식 라미네이타 장치 등을 이용해 진공 가열 가압 성형한다.

[153] 여기서, 가열 가압 성형하는 조건으로는 특별히 한정되지 않지만, 일례를 들면 온도 60~160°C, 압력 0.2~3 MPa에서 실시할 수 있다. 또, 가열시키는 조건으로는 특별히 한정되지 않지만, 일례를 들면 온도 140~240°C, 시간 30~120분간으로 실시할 수 있다.

[154] 또는 상기 수지이중층 부착 동박의 제2절연 수지층을 상기 내층 배선판에 포개어 맞추고, 이것을 평판 프레스 장치 등으로 가열 가압 성형한다. 여기서, 가열 가압 성형하는 조건으로는 특별히 한정되지 않지만, 일례를 들면 온도 140~240°C, 압력 1~4 MPa에서 실시할 수 있다. 이와 같은 평판 프레스 장치 등에 의한 가열 가압 성형에서는 가열 가압 성형과 동시에 절연층이 형성된다.

[155] 상기와 같이 가압 공정을 거치게 되면, 동박의 표면 조도면이 전사되어, 상기 표면 조도면과 접하는 제1절연 수지층의 계면(界面) 상에 소정의 표면 조도가 형성된다.

[156]

[157] 2) 상기 적층체의 최상면에 위치하는 동박을 에칭한다.

- [158] 상기 적층체의 최상면에 위치하는 동박을 에칭하여 제거한다. 본 단계를 거치게 되면, 소정의 표면 조도를 가지는 제1절연 수지층이 외면 상에 노출된다.
- [159] 이때 상기 동박을 에칭하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 방법을 사용할 수 있다.
- [160]
- [161] 3) 적층체의 절연층 내에 하나 이상의 홀을 형성한다.
- [162] 상기 적층체의 절연층에 레이저를 조사하여 홀을 형성한다. 상기 레이저는 엑시머 레이저, UV 레이저 및 탄산 가스(CO_2) 레이저 등을 사용할 수 있다.
- [163] 본 단계를 거치게 되면, 상기 내층 배선판에 연결되는 홀이 형성된다.
- [164]
- [165] 4) 상기 절연층의 표면 및 홀 내부면을 디스미어 처리한다.
- [166] 디스미어(desmear) 공정은 레이저 조사 후의 수지 잔사 등(스미어)을 과망간산염, 중크롬산염 등의 산화제 등에 의해 제거하는 공정이다.
- [167] 이때, 절연층의 최상면에 위치하는 제1절연 수지층의 표면은 이미 소정의 표면 조도(R_z)가 형성되어 있는 반면, 홀의 내부면에는 표면 조도가 형성되어 있지 않다. 따라서 본 단계를 거치면 레이저 가공에 의한 홀의 내면을 가공하여 적절한 거칠기(조도)를 갖는 조도면이 형성된다.
- [168] 이때 디스미어 처리가 불충분하고, 디스미어 내성이 충분히 확보되어 있지 않으면 홀에 금속 도금 처리를 실시해도 스미어가 원인으로 상층 금속 배선과 하층 금속 배선의 통전성이 충분히 확보되지 않게 될 수 있다. 또, 평활한 절연층의 표면을 동시에 조화(粗化)할 수 있어 계속되는 금속 도금에 의해 형성되는 도전 배선 회로의 밀착성을 올릴 수 있다.
- [169] 필요에 따라, 디스미어 공정 이후 상기 절연층 위에 적절한 거칠기를 가지는 수평 조도면을 유지하기 위해서, 식각 공정을 추가로 수행할 수도 있다.
- [170]
- [171] 5) 상기 절연층의 조도면과 홀 내부면에 무전해 도금층을 형성한다.
- [172] 상기 제1절연 수지층의 조도면과 홀 내면에 무전해 도금을 수행하여 비교적 얇은 도금층을 형성한다. 이러한 무전해 도금층은 그 위에 형성될 미세 회로 패턴층을 올리기 위하여 절연 수지층에 미리 접착 강도를 확보하여 주기 위한 것이다.
- [173] 일반적으로, 형성되는 회로 전극과 기판과의 접착성은 밀접한 관계를 가지고, 기판과 회로 전극 사이에는 무전해 도금층이 형성된다. 여기서, 상기 무전해 도금층은 표면 도포된 촉매를 활성점으로 하여 형성되기 때문에, 궁극적으로는 기판과의 접착성은 없다. 그러므로 기판 표면의 조도가 큰 경우에는 이들 사이의 접착은 앵커 효과에 의해 양호하게 유지되지만, 기판 표면에 조도가 없다면 그 접착성은 낮아지는 경향을 보인다. 따라서 형성되는 회로폭의 0.1 배 정도 이하의 표면 조도를 갖도록 조절하는 것이 양호한 회로 형상을 얻을 수 있어 바람직하다.

- [174] 이때, 전해 도금층의 시드층이 되는 상기 무전해 도금층은, 일반적으로 0.1 내지 5 μm 범위인 것이 바람직하다.
- [175]
- [176] 6) 형성된 무전해 도금층 상에 포토레지스트를 사용하여 패턴을 형성한다.
- [177] 상기 무전해 도금층 위에 원하는 회로 패턴을 형성하기 위하여, 리소그래피 공정으로서 포토레지스트를 코팅하고, 외층 패턴을 형성하기 위한 개구부를 형성하는 과정을 거쳐서 미세 회로 패턴을 형성한다.
- [178] 여기서, 상기 포토레지스트는 드라이 필름(dry film) 등을 사용할 수 있다.
- [179]
- [180] 7) 상기 패턴 상에 전해 도금에 의한 회로층을 형성한다.
- [181] 이후, 상기 포토레지스트층의 개구부에 상기 미세 회로 패턴을 형성하기 위한 도체층을 전해 도금에 의해 형성한다.
- [182] 본 단계를 거치면, 상기 전해 도금층은 상기 홀에 의하여 상기 내층 배선판과 연결되는 새로운 회로층을 형성하게 된다. 여기서, 상기 전해 도금층의 두께는 약 1 μm 내지 20 μm 범위인 것이 바람직하다.
- [183] 본 단계에서 형성된 회로 패턴의 라인/스페이스는 25 μm / 25 μm 미만일 수 있으며, 바람직하게는 15/15 내지 20/20 $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ 범위일 수 있다.
- [184]
- [185] 8) 상기 포토레지스트를 박리하고 노출된 무전해 도금층을 제거한다.
- [186] 마지막으로, 불필요한 포토레지스트층을 제거하고 노출된 상기 무전해 도금층을 제거하는 단계를 거쳐서 회로 패턴을 완성한다.
- [187] 이후 필요한 경우, 당 업계에 알려진 통상적인 인쇄회로기판의 제조 공정, 에컨대 전자소자 실장 공정 등을 더 수행함으로써 인쇄회로기판 제작이 완료된다.
- [188] 전술한 다층 인쇄회로기판의 제조방법은 상기 설명된 각 단계를 순차적으로 수행하여 제조되어야 하는 것이 아니라, 설계 사양에 따라 각 공정의 단계가 변형되거나 선택적으로 혼용되어 수행될 수 있다.
- [189] 이하 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[190]

[191] **[실시예 1~9]**

[192] 1. 제1절연 수지 조성물 및 제2절연 수지 조성물의 제조

- [193] 하기 표 1~2에 기재된 조성에 따라 상기 폴리아미드 수지, 에폭시 수지, 경화제, 계면활성제 등을 혼합하여 제1절연 수지층 형성용 수지 조성물 및 제2절연 수지층 형성용 조성물을 각각 제조하였다. 하기 표 1~2에서 각 조성물의 사용량 단위는 중량부이다.

[194]

- [195] 2. 수지 이중층 부착 동박 및 인쇄회로기판의 제조
- [196] 전술한 제1절연 수지 조성물, 제2절연 수지 조성물과 동박을 각각 이용하여 수지 이중층 부착 동박 및 이를 포함하는 인쇄회로기판을 각각 제조하였다.
- [197]
- [198] **[비교예 1~4]**
- [199] 하기 표 1~2에 기재된 조성에 따른 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 방법으로 수지 조성물, 수지 이중층 부착 동박 및 인쇄회로기판을 제조하였다. 하기 표 1~2에서 각 조성물의 사용량 단위는 중량부이다.
- [200] 표 1

[Table 1]

구분	원재료	상품명	부가설명	중량 부	허용 범위	제조사
동박층	동박	F0-WS				Furukawa
		F1-WS				
		F2-WS				
		FWL-WS				Mitsui
		18MT-EX				
1st 수지층	Silica Filler	SC-1050 NNC	0.5 μm	15	0~20	Admatech
	H/F Epoxy	NC-3000H	EEW 210~240	4.5	0~5	Nippon Kayaku
	Polyimide	DSPI-SAF	M.W 100,000	80	70~100	Doosan
	계면활성제	F 477	-	0.001	0.001~0.1	DIC
2nd 수지층	Silica Filler	SC-2050 MNK	0.5 μm	70	55~85	Admatech
	Nano Silica Filler	Nanopol	20 nm	5		
	Silicon Rubber	EXL-2655	0.5 μm	2		Rohm&Hass
	비스말레이 미드	BMI 5100	Yellow Powder	5	2~70	daiwakasei
	H/F Epoxy	YX 4000K	EEW 170~190	2	5~75	Japan Epoxy Resin
		HP 4710	EEW 170~190	9		DIC
	경화제	TPE	EEW 90~110	6.94	5~65	Kolon
	Catalyst	1B2PZ	-	0.06	0.002~10	Shikoku

[Table 2]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
Total 두께(μm)	10	20	50	20	20	20	20	20	20	20	20	20	2
제 1 절연 수지층 두께(%)	10%	10%	10%	30%	20%	10%	10%	10%	10%	10%	100%		100%
제 1 절연 수지층 PI	80	80	80	80	80	80	80	70	85	80	80		80
제 1 절연 수지층 Epoxy	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	14.5	-	4.5	4.5	-	4.5
제 1 절연 수지층 Filler	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		15
제 2 절연 수지층 두께(%)	90%	90%	90%	70%	80%	90%	90%	90%	90%	90%		100%	
제 2 절연 수지층 Filler 함량	70	70	70	70	70	55	85	70	70			70	
제 2 절연 수지층 Epoxy 1	4	4	4	4	4	5.8	2.2	4	4			4	
제 2 절연 수지층 Epoxy 2	11	11	11	11	11	18.2	5.7	11	11	-		11	
제 2 절연 수지층 비스말레이미드	6	6	6	6	6	7.5	2.9	6	6			6	
제 2 절연 수지층 Hardener 1	9	9	9	9	9	13.5	4.2	9	9			9	
Normal Epoxy + 경화제 system	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100		-	
DMA Tg (°C)	260	260	260	260	260	260	260	260	260	150	180	260	260
CTE (ppm/°C)	23	23	23	23	24	32	14	23	23	68	55	22	7
적층 성형성	△	○	○	△	○	○	△	○	○	○	X	○	△
내열성	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○	○
Warpage	○	○	○	△	△	△	○	○	○	X	X	○	○
Line&Space(μm)	>15/15	>15/15	>15/15	>15/15	>15/15	>15/15	>15/15	>15/15	>15/15	>15/15	>15/15	>30/30	>15/15
Laser Drill 가공성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X
Desnear	○	○	○	△	○	○	○	○	△	X	△	○	△
P/S (@1/3Oz)	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.1	1.5	1.3	1.3	0.6	1.3
도금 P/S (@1/3Oz)	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	0.3	0.7

[202]

[203] 실험예 1. 인쇄회로기판의 물성 평가

[204] 실시예 1~9 및 비교예 1~4에서 제조된 인쇄회로기판에 대하여 하기 실험을 하여, 그 결과를 상기 표 1에 나타내었다.

[205] 1) 도금 접착력: 도금층과 절연체 사이의 접착강도를 측정하기 위하여 IPC-TM-650 2.4.8의 시험 규격에 준하여 측정하였다.

- [206] 2) 납 내열성: 288°C의 납조에서 5cm x 5cm의 크기로 절단한 샘플을 넣은 후 이상이 발생하기 시작하는 시간을 측정하였다.
- [207] 3) 유리전이온도(T_g)는 DMA (Dynamic Mechanical Analysis), TA사의 Q800을 이용하여 IPC-TM-650-2.4.24.4 (DMA Method)에 의해 측정하였다.
- [208] 4) CTE는 TMA (Thermomechanical Analyser), TMA Q400을 이용하여 IPC-TM-650-2.4.24.5 (TMA Method)로 평가하였다.
- [209] 5) 적층 성형성 : 0.1T, 3 μ m 동박 적용의 내층 기판에 Ratio 60%로 패턴 설계 후, 제품을 적층하여 Void 유무 및 성형 가능 여부를 기준으로 판단하였다.
- [210] 실험 결과, 본 발명의 수지이중층 부착 동박을 이용한 인쇄회로기판은 도금 접착력 및 기판 열팽창 계수, 유전율 및 유리전이온도 면에서 뛰어난 특성을 보였다(표 2 참조).
- [211] 따라서 향후 신뢰성이 높은 다층 인쇄회로기판을 제조할 수 있으며, 소형, 경량의 신규 반도체 패키지의 구성 재료로서 유용하게 사용될 것으로 판단된다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 일면에 소정의 표면 조도가 형성되어 있는 동박;
(b) 상기 동박의 표면 조도면 상에 형성되는 제1절연 수지층; 및
(c) 상기 제1절연 수지층의 일면 상에 형성되고, 무기물 필러 및 수지를 함유하는 비(非)섬유기재형 제2절연 수지층을 포함하는 수지 이중층(resin double layer) 부착 동박.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 동박의 일면에 형성된 표면 조도(Rz)는 $0.6\ \mu\text{m}$ 내지 $3.0\ \mu\text{m}$ 범위인 것을 특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1절연 수지층(b)은 동박의 표면 조도면이 전사되어, 상기 표면 조도면과 접하는 계면에 소정의 표면 조도가 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 동박과 제1절연 수지층 간의 접착력은 $0.7\ \text{kgf/cm}^2$ 이상인 것을 특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 제1절연 수지층(b)은
(i) 폴리아미드 및 폴리아마이드이미드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 제1수지; 및 (ii) 계면활성제를 포함하며,
추가로 (iii) 비스페놀A형 에폭시, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 에폭시 수지, 페놀노블락형 에폭시 수지, 쿠레졸노블락형 에폭시 수지, 비스페놀A 노블락형 에폭시 수지, 비스페놀F 노블락형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 다관능 페놀류, 안트라센, 및 나프탈렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 제2수지를 더 포함하는 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1절연 수지층(b)은 무기물 필러를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제2절연 수지층(c)은 당해 제2절연 수지층 100 중량부 대비, 무기물 필러 55 내지 85 중량부 범위를 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제2절연 수지층을 구성하는 무기물 필러는 평균 입경이 $0.01\sim 10\ \mu\text{m}$ 의 제1무기물 필러와 평균 $1\sim 50\text{nm}$ 의 제2무기물 필러를

- 혼용하는 것을 특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제2절연 수지층을 구성하는 수지는 에폭시 수지를 포함하며,
추가로 비스말레이미드계 수지 및 시아네이트 에스테르계 수지로
구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지를 더 포함하는 것을
특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 제2절연 수지층(c)은 경화 후 50~110°C에서의 열팽창계수가
25 ppm/°C 이하인 것을 특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 제1절연 수지층의 두께는 제1절연 수지층과 제2절연
수지층의 두께를 합한 전체 두께의 1 내지 30% 범위인 것을
특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 제1절연 수지층과 제2절연 수지층의 전체 두께는 10 내지 50
 μm 범위인 것을 특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 제1절연 수지층의 두께는 1 내지 3 μm 범위이고,
상기 제2절연 수지층의 두께는 10 내지 50 μm 범위인 것을
특징으로 하는 수지 이중층 부착 동박.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 동박의 두께는 12 μm 이하인 것을 특징으로 하는 수지 이중층
부착 동박.
- [청구항 15] 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 수지 이중층(resin
double layer) 부착 동박에 의해 절연층이 형성된 다층 인쇄 회로
기판.
- [청구항 16] (i) 내층 배선판의 일면 또는 양면 상에, 제1항 내지 제14항 중 어느
한 항에 기재된 수지 이중층 부착 동박을 하나 이상 적층하되, 상기
수지 이중층 부착 동박의 제2절연 수지층을 상기 배선판의
금속면과 접하도록 배치한 후 가열, 가압공정을 통해 절연층을
형성하여 적층체를 빌드업하는 단계;
(ii) 상기 적층체의 최상면에 위치하는 동박을 에칭하는 단계;
(iii) 상기 적층체의 절연층 내에 하나 이상의 홀을 형성하는 단계;
(iv) 상기 절연층의 표면 및 홀 내부를 디스미어 처리하는 단계;
(v) 노출된 제1절연 수지층의 표면 조도면과 홀 내부면에 무전해
도금층을 형성하는 단계;
(vi) 형성된 무전해 도금층 상에 포토레지스트를 사용하여 패턴을
형성하는 단계;

(vii) 상기 패턴 상에 전해 도금에 의한 회로층을 형성하는 단계; 및
(viii) 상기 포토레지스트를 박리하고 노출된 무전해 도금층을 제거하는 단계

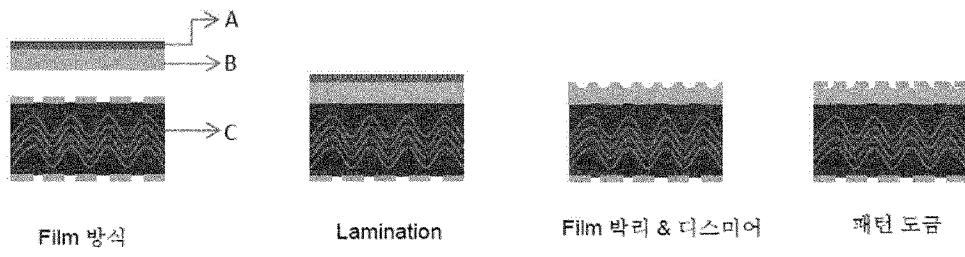
를 포함하는 다층 인쇄 회로 기판의 제조방법.

[청구항 17]

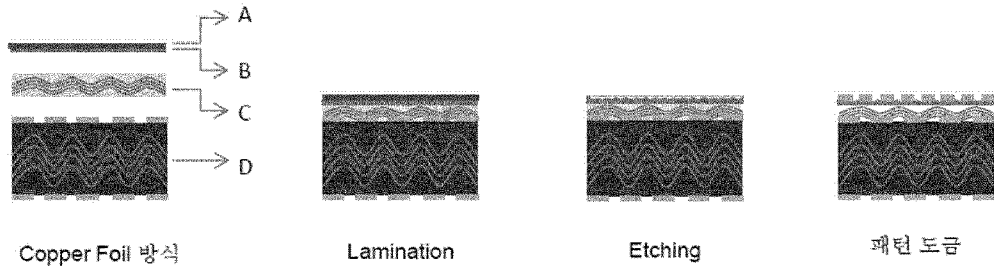
제16항에 있어서,

상기 형성된 회로 패턴의 라인/스페이스는 $20\mu\text{m} / 20\mu\text{m}$ 미만인 것을 특징으로 하는 다층 인쇄 회로 기판의 제조방법.

[Fig. 1]

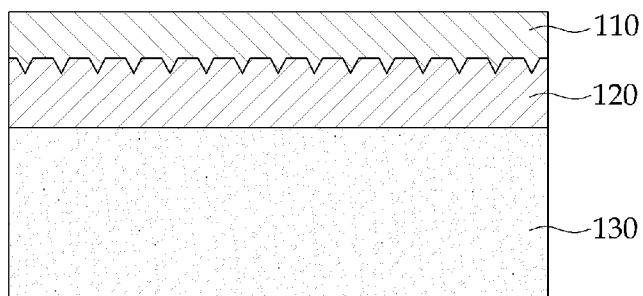


[Fig. 2]

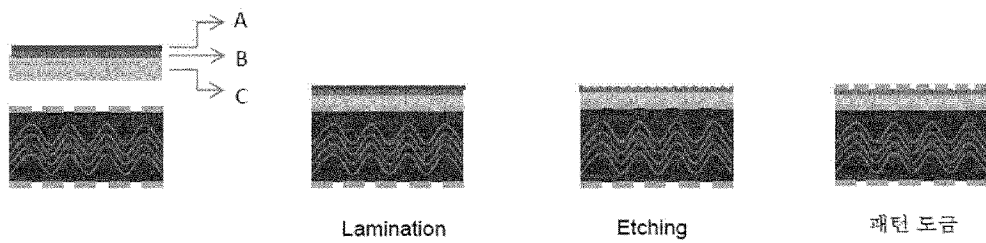


[Fig. 3]

100



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/000089**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B32B 15/08(2006.01)i, B32B 15/088(2006.01)i, H05K 1/03(2006.01)i, H05K 3/28(2006.01)i***

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)

B32B 15/08; H05K 3/46; C08L 63/00; B32B 15/20; B32B 15/088; B32B 27/08; B32B 7/12; H05K 1/03; H05K 3/28

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: copper foil, surface roughness, insulation resin layer, polyimide, polyamide-imide, surfactant, inorganic filler

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2010-0100930 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 15 September 2010 See paragraphs [0027], [0032]-[0045], [0060], [0074]-[0082] and [0090].	1-17
Y	JP 2013-077590 A (TAMURA SEISAKUSHO CO., LTD.) 25 April 2013 See paragraphs [0046]-[0055], [0062]-[0068] and [0083]-[0086].	1-17
Y	KR 10-2009-0100388 A (SUMITOMO BAKELITE COMPANY LIMITED) 23 September 2009 See paragraphs [0008]-[0011].	5,15-17
A		1-4,6-14
A	KR 10-2010-0086786 A (DOOSAN CORPORATION) 02 August 2010 See paragraphs [0023]-[0030], [0042]-[0044], [0086]-[0088] and figure 2.	1-17



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

15 APRIL 2015 (15.04.2015)

Date of mailing of the international search report

16 APRIL 2015 (16.04.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/000089

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0100930 A	15/09/2010	CN 101909878 A	08/12/2010
		JP 05-636159 B2	03/12/2014
		JP 2009-173017 A	209/08/06
		KR 10-1357230 B1	03/02/2014
		TW 200944370 A	01/11/2009
		TW I461287 B	21/11/2014
		WO 2009-084533 A1	09/07/2009
JP 2013-077590 A	25/04/2013	NONE	
KR 10-2009-0100388 A	23/09/2009	CN 101583489 A	18/11/2009
		MY 150055 A	29/11/2013
		TW 200846176 A	01/12/2008
		TW I443015 B	01/07/2014
		US 2010-0101843 A1	29/04/2010
		US 8357859 B2	22/01/2013
KR 10-2010-0086786 A	02/08/2010	WO 2008-087972 A1	24/07/2008
		CN 102361753 A	22/02/2012
		JP 2012-515671 A	12/07/2012
		KR 10-1102180 B1	02/01/2012
		US 2012-0018197 A1	26/01/2012
		WO 2010-085113 A2	29/07/2010
		WO 2010-085113 A3	04/11/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B32B 15/08(2006.01)i, B32B 15/088(2006.01)i, H05K 1/03(2006.01)i, H05K 3/28(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B32B 15/08; H05K 3/46; C08L 63/00; B32B 15/20; B32B 15/088; B32B 27/08; B32B 7/12; H05K 1/03; H05K 3/28

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 동박, 표면조도, 절연수지층, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 계면활성제, 무기필러

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2010-0100930 A (미쓰이 긴조꾸 고교 가부시키가이샤) 2010.09.15 단락 [0027], [0032]-[0045], [0060], [0074]-[0082] 및 [0090] 참조.	1-17
Y	JP 2013-077590 A (TAMURA SEISAKUSHO CO., LTD.) 2013.04.25 단락 [0046]-[0055], [0062]-[0068] 및 [0083]-[0086] 참조.	1-17
Y	KR 10-2009-0100388 A (스미토모 베이클리트 컴파니 리미티드) 2009.09.23 단락 [0008]-[0011] 참조.	5, 15-17
A		1-4, 6-14
A	KR 10-2010-0086786 A (주식회사 두산) 2010.08.02 단락 [0023]-[0030], [0042]-[0044], [0086]-[0088] 및 도면 2 참조.	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 04월 15일 (15.04.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 04월 16일 (16.04.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

이인철

전화번호 +82-42-481-3458

한인
인원

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0100930 A	2010/09/15	CN 101909878 A JP 05-636159 B2 JP 2009-173017 A KR 10-1357230 B1 TW 200944370 A TW I461287 B WO 2009-084533 A1	2010/12/08 2014/12/03 2009/08/06 2014/02/03 2009/11/01 2014/11/21 2009/07/09
JP 2013-077590 A	2013/04/25	없음	
KR 10-2009-0100388 A	2009/09/23	CN 101583489 A MY 150055 A TW 200846176 A TW I443015 B US 2010-0101843 A1 US 8357859 B2 WO 2008-087972 A1	2009/11/18 2013/11/29 2008/12/01 2014/07/01 2010/04/29 2013/01/22 2008/07/24
KR 10-2010-0086786 A	2010/08/02	CN 102361753 A JP 2012-515671 A KR 10-1102180 B1 US 2012-0018197 A1 WO 2010-085113 A2 WO 2010-085113 A3	2012/02/22 2012/07/12 2012/01/02 2012/01/26 2010/07/29 2010/11/04