



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0062108  
(43) 공개일자 2020년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H05K 3/46 (2006.01) H05K 3/00 (2019.01)  
H05K 3/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
H05K 3/465 (2013.01)  
H05K 3/0055 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0060857(분할)  
(22) 출원일자 2020년05월21일  
심사청구일자 2020년05월21일

(62) 원출원 특허 10-2013-0130139  
원출원일자 2013년10월30일  
심사청구일자 2018년07월30일

(30) 우선권주장  
JP-P-2012-241869 2012년11월01일 일본(JP)

(71) 출원인  
아지노모토 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 주오구 교바시 1조메15반1고

(72) 발명자  
나카무라 시게오  
일본 가나가와켄 210-8681 가와사키시 가와사키쿠  
스즈키초 1-1 아지노모토 가부시키키가이샤

모리카와 유키노리  
일본 가나가와켄 210-8681 가와사키시 가와사키쿠  
스즈키초 1-1 아지노모토 가부시키키가이샤

요코타 다다히코  
일본 가나가와켄 210-0801 가와사키시 가와사키쿠  
스즈키초 1-2 아지노모토 파인테크노 가부시키키  
가이샤

(74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **프린트 배선판의 제조 방법**

**(57) 요약**

[과제]

본 발명은 저조도이면서, 도체층과의 밀착 강도가 높은 절연층을 형성할 수 있음과 동시에, 스미어 제거성도 뛰어난 프린트 배선판의 제조법을 제공한다.

[해결 수단]

(A) 지지체와, 당해 지지체와 접합하는 수지 조성물층을 포함하는 지지체 부착 수지 시트를, 수지 조성물층이 내층 회로 기판과 접합하도록, 내층 회로 기판에 적층하는 공정, (B) 지지체 부착 수지 시트의 수지 조성물층을 열경화하여 절연층을 형성하는 공정, (C) 절연층에 천공 가공하여 비아홀을 형성하는 공정, (D) 디스미어 처리를 실시하는 공정, (E) 지지체를 박리하는 공정, 및 (F) 절연층의 표면에 도체층을 형성하는 공정을 이 순서로 포함하는, 프린트 배선판의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

*H05K 3/381* (2013.01)

*H05K 3/4661* (2013.01)

*H05K 2201/0209* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(A) 지지체와, 당해 지지체와 접합하는 수지 조성물층을 포함하는 지지체 부착 수지 시트를, 수지 조성물층이 내층 회로 기판과 접합하도록, 내층 회로 기판에 적층하는 공정,  
(B) 지지체 부착 수지 시트의 수지 조성물층을 열경화하여 절연층을 형성하는 공정,  
(C) 절연층에 천공 가공하여 비아홀(via hole)을 형성하는 공정,  
(D) 디스미어(desmear) 처리를 실시하는 공정,  
(E) 지지체를 박리하는 공정, 및  
(F) 절연층의 표면에, 절연층과의 박리강도가 0.4kgf/cm 이상의 도체층을 형성하는 공정을 이 순서로 포함하고,

공정 (B)가, 수지 조성물층을, 50℃ 이상 120℃ 미만의 온도에서, 5분간 내지 150분간 예비 가열한 후, 120℃ 내지 240℃의 온도에서, 5분간 내지 90분간 가열하는 것을 포함하는, 프린트 배선판의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 공정 (D)의 디스미어 처리가, 습식 디스미어 처리, 건식 디스미어 처리 또는 이들의 조합인, 프린트 배선판의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 공정 (F)가, 절연층의 표면을 조화(粗化) 처리하는 것, 및 절연층의 표면에 습식 도금하여 도체층을 형성하는 것을 이 순서로 포함하는, 프린트 배선판의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 공정 (F)가, 절연층의 표면에 건식 도금하여 금속층을 형성하는 것, 및 금속층의 표면에 습식 도금하여 도체층을 형성하는 것을 이 순서로 포함하는, 프린트 배선판의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 지지체 부착 수지 시트의 수지 조성물층이, 에폭시 수지, 경화제 및 무기 충전제를 포함하는, 프린트 배선판의 제조 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 경화제가, 활성 에스테르계 경화제를 포함하는, 프린트 배선판의 제조 방법.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 무기 충전제의 평균 입자 직경이, 0.01 $\mu$ m 내지 3 $\mu$ m인, 프린트 배선판의 제조 방법.

#### 청구항 8

제5항에 있어서, 수지 조성물층 중의 무기 충전제의 함유량이, 수지 조성물층의 불휘발 성분을 100질량%로 했을

때, 40질량% 내지 95질량%인, 프린트 배선판의 제조 방법.

**청구항 9**

제5항에 있어서, 무기 충전제가, 표면 처리제로 표면 처리되어 있는, 프린트 배선판의 제조 방법.

**청구항 10**

제5항에 있어서, 수지 조성물층 중의 무기 충전제의 함유량이, 수지 조성물층의 불휘발 성분을 100질량%로 했을 때, 72질량% 이상인, 프린트 배선판의 제조 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조된 프린트 배선판을 사용한 반도체 장치의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 프린트 배선판의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 각종 전자 기기에 널리 사용되고 있는 프린트 배선판은, 전자 기기의 소형화, 고기능화를 위해, 층의 박형화나 회로의 미세 배선화가 요구되고 있다. 프린트 배선판의 제조 기술로서는, 내층 회로 기판에 절연층과 도체층을 교대로 적층하는 빌드업 방식에 의한 제조 방법이 알려져 있다. 빌드업 방식에 의한 제조 방법에 있어서, 절연층은, 예를 들어, 수지 조성물층을 갖는 접착 필름 등을 사용하여 수지 조성물층을 내층 회로 기판에 적층하고, 수지 조성물층을 열경화시킴으로써 형성된다. 이어서, 형성된 절연층에 천공 가공하여 비아홀(via hole)을 형성하고, 디스미어(desmear) 처리함으로써, 비아홀 내부의 수지 잔사(스미어(smear))의 제거와 절연층 표면의 조화(粗化)가 동시에 이루어진다(예를 들어, 특허문헌 1).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 제2008-37957호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 빌드업 방식에 의한 제조 방법에 있어서는, 디스미어 처리 후에 절연층 표면에 도체층이 형성된다. 이때, 디스미어 처리 후의 절연층 표면의 요철이 크면 미세 배선의 형성에 방해가 되므로, 절연층 표면의 조도(粗度)는, 도체층과의 충분한 밀착 강도를 실현할 수 있는 한도에서 낮게 억제하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 디스미어 처리에 높은 내성을 갖는 수지 조성물을 사용하여 절연층을 형성함으로써 절연층 표면의 조도는 낮게 억제할 수는 있다. 하지만 이러한 방법으로는, 비아홀 내부(특히 비아홀 바닥부)의 스미어의 제거성도 저하되어 버린다.

[0005] 다른 한편, 스미어의 제거성을 높이기 위하여, 비교적 강한 디스미어 처리 조건을 채용하면, 절연층 표면의 조도가 높아지기 때문에, 미세 배선의 형성에 불리해진다. 그뿐 아니라, 무기 충전제 함유량이 높은 수지 조성물을 사용하여 절연층을 형성하는 경우에는, 절연층 표면의 조도가 높음에도 불구하고, 절연층과 도체층과의 밀착 강도가 저하되는 경향이 있음을 발견하였다.

[0006] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 저조도(低粗度)이면서, 도체층과의 밀착 강도가 높은 절연층을 형성할 수 있음과 동시에, 스미어 제거성도 뛰어난 프린트 배선판의 제조법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0007] 본 발명자들은, 상기 과제에 대하여 예의 검토한 결과, 하기 특정의 방법에 의해 프린트 배선판을 제조함으로써 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0008] 즉, 본 발명은 이하의 내용을 포함한다.
- [0009] [1] (A) 지지체와, 당해 지지체와 접합하는 수지 조성물층을 포함하는 지지체 부착 수지 시트를, 수지 조성물층이 내층 회로 기판과 접합하도록, 내층 회로 기판에 적층하는 공정,
- [0010] (B) 지지체 부착 수지 시트의 수지 조성물층을 열경화하여 절연층을 형성하는 공정,
- [0011] (C) 절연층에 천공 가공하여 비아홀을 형성하는 공정,
- [0012] (D) 디스미어 처리를 실시하는 공정,
- [0013] (E) 지지체를 박리하는 공정, 및
- [0014] (F) 절연층의 표면에 도체층을 형성하는 공정
- [0015] 을 이 순서로 포함하는, 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0016] [2] 공정 (D)의 디스미어 처리가, 습식 디스미어 처리, 건식 디스미어 처리 또는 이들의 조합인, [1]에 기재된 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0017] [3] 공정(F)가,
- [0018] 절연층의 표면을 조화 처리하는 것, 및
- [0019] 절연층의 표면에 습식 도금하여 도체층을 형성하는 것
- [0020] 을 이 순서로 포함하는, [1] 또는 [2]에 기재된 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0021] [4] 공정(F)가,
- [0022] 절연층의 표면에 건식 도금하여 금속층을 형성하는 것, 및
- [0023] 금속층의 표면에 습식 도금하여 도체층을 형성하는 것
- [0024] 을 이 순서로 포함하는, [1] 또는 [2]에 기재된 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0025] [5] 지지체 부착 수지 시트의 수지 조성물층이, 에폭시 수지, 경화제 및 무기 충전제를 포함하는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0026] [6] 경화제가, 활성 에스테르계 경화제를 포함하는, [5]에 기재된 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0027] [7] 무기 충전제의 평균 입자 직경이, 0.01 $\mu$ m 내지 3 $\mu$ m인, [5] 또는 [6]에 기재된 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0028] [8] 수지 조성물층 중의 무기 충전제의 함유량이, 수지 조성물층의 불휘발 성분을 100질량%로 했을 때, 40질량% 내지 95질량%인, [5] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0029] [9] 무기 충전제가, 표면 처리제로 표면 처리되어 있는, [5] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0030] [10] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 방법으로 제조된 프린트 배선판.
- [0031] [11] [10]에 기재된 프린트 배선판을 포함하는 반도체 장치.

### **발명의 효과**

- [0032] 본 발명에 의하면, 저조도이면서, 도체층과의 밀착 강도가 높은 절연층을 형성할 수 있음과 동시에, 스미어 제거성도 뛰어난 프린트 배선판의 제조법을 제공 할 수 있다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0033] 이하, 본 발명을 이의 적합한 실시형태에 입각해서 상세하게 설명한다.
- [0034] [프린트 배선판의 제조 방법]

- [0035] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 하기 공정 (A) 내지 (F)를 이 순서로 포함한다.
- [0036] (A) 지지체와, 당해 지지체와 접합하는 수지 조성물층을 포함하는 지지체 부착 수지 시트를, 수지 조성물층이 내층 회로 기판과 접합하도록, 내층 회로 기판에 적층하는 공정
- [0037] (B) 지지체 부착 수지 시트의 수지 조성물층을 열경화하여 절연층을 형성하는 공정
- [0038] (C) 절연층에 천공 가공하여 비아홀을 형성하는 공정
- [0039] (D) 디스미어 처리를 실시하는 공정
- [0040] (E) 지지체를 박리하는 공정
- [0041] (F) 절연층의 표면에 도체층을 형성하는 공정
- [0042] 또한 본 발명에 있어서, 공정 (A) 내지 (F)에 대하여 언급되는 「이 순서로 포함한다」란, 공정 (A) 내지 (F)의 각 공정을 포함하고 또 공정 (A) 내지 (F)의 각 공정이 이 순서로 실시되는 한, 기타 공정을 포함하는 것을 방해하는 것이 아니다.
- [0043] 이하, 공정 또는 처리에 대하여 언급되는 「이 순서로 포함한다」에 관해서도 마찬가지이다.
- [0044] <지지체 부착 수지 시트>
- [0045] 각 공정에 대하여 상세하게 설명하기 전에, 본 발명의 제조 방법에서 사용하는 지지체 부착 수지 시트에 대하여 설명한다.
- [0046] 본 발명의 제조 방법에서 사용하는 지지체 부착 수지 시트는, 지지체와, 당해 지지체와 접합하는 수지 조성물층을 포함한다.
- [0047] (지지체)
- [0048] 지지체로서는, 플라스틱 재료로 이루어진 필름, 금속박(동박, 알루미늄박 등), 이형지를 들 수 있고, 플라스틱 재료로 이루어진 필름이 적합하게 사용된다. 플라스틱 재료로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 「PET」라고 약칭하는 경우가 있음), 폴리에틸렌나프탈레이트(이하 「PEN」이라고 약칭하는 경우가 있음) 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트(이하 「PC」라고 약칭하는 경우가 있음), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등의 아크릴, 환상 폴리올레핀, 트리아세틸셀룰로스(TAC), 폴리에테르술퍼드(PES), 폴리에테르케톤, 폴리이미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트가 바람직하고, 저렴한 폴리에틸렌테레프탈레이트가 특히 바람직하다. 적합한 일 실시형태에 있어서, 지지체는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이다.
- [0049] 지지체는, 수지 조성물층과 접합하는 면에 매트 처리, 코로나 처리를 실시해도 좋다.
- [0050] 또한, 지지체로서는, 수지 조성물층과 접합하는 면에 이형층을 갖는 이형층 부착 지지체를 사용해도 좋다. 이형층 부착 지지체의 이형층에 사용하는 이형제로서는, 예를 들어, 알키드 수지, 폴리올레핀 수지, 우레탄 수지, 및 실리콘 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 이형제를 들 수 있다.
- [0051] 본 발명에 있어서, 이형층 부착 지지체는 시판품을 사용해도 좋다. 시판품으로서, 예를 들어, 알키드 수지계 이형제를 주성분으로 하는 이형층을 갖는 PET 필름인, 런텍 가부시키가이샤 제조의 「SK-1」, 「AL-5」, 「AL-7」 등을 들 수 있다.
- [0052] 지지체의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10 $\mu$ m 내지 70 $\mu$ m의 범위가 바람직하고, 20 $\mu$ m 내지 60 $\mu$ m의 범위가 보다 바람직하다. 또한, 지지체가 이형층 부착 지지체인 경우, 이형층 부착 지지 전체의 두께가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0053] (수지 조성물층)
- [0054] 수지 조성물층에 사용하는 수지 조성물은 특별히 한정되지 않고, 이의 경화물이 충분한 경도와 절연성을 갖는 것이라면 좋다. 예를 들어, (a) 에폭시 수지, (b) 경화제 및 (c) 무기 충전제를 포함하는 수지 조성물을 사용할 수 있다. 수지 조성물층에 사용하는 수지 조성물은, 필요에 따라, 추가로 열가소성 수지, 경화 촉진제, 난연제 및 고무 입자 등의 첨가제를 포함하고 있어도 좋다.
- [0055] 또한, 본 발명에 있어서, 수지 조성물을 구성하는 각 성분의 함유량은, 수지 조성물 중의 불휘발 성분의 합계를

100질량%로 했을 때의 값이다.

- [0056] (a) 에폭시 수지
- [0057] 에폭시 수지로서는, 예를 들어, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리스페놀형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 3급-부틸-카테콜형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 선형 지방족 에폭시수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 스피로환 함유 에폭시 수지, 사이클로hex산디메탄올형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지 및 트리메티롤형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 에폭시 수지는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0058] 에폭시 수지는, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 에폭시 수지의 불휘발 성분을 100질량%로 한 경우에, 적어도 50질량% 이상은 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖고, 온도 20℃에서 액상의 에폭시 수지(이하 「액상 에폭시 수지」라고 함)와, 1분자 중에 3개 이상의 에폭시기를 갖고, 온도 20℃에서 고체상의 에폭시 수지(이하 「고체상 에폭시 수지」라고 함)를 포함하는 것이 바람직하다. 에폭시 수지로서, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 병용함으로써, 뛰어난 가요성을 갖는 수지 조성물이 수득된다. 또한, 수지 조성물의 경화물의 파단 강도도 향상된다.
- [0059] 액상 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 또는 나프탈렌형 에폭시 수지가 바람직하고, 나프탈렌형 에폭시 수지가 보다 바람직하다. 액상 에폭시 수지의 구체예로서는, DIC 가부시키가이샤 제조의 「EXA4032SS」(나프탈렌형 에폭시 수지), 「HP4032」(나프탈렌형 에폭시 수지), 「HP4032D」(나프탈렌형 에폭시 수지), 미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조의 「jER828EL」(비스페놀 A형 에폭시 수지), 「jER807」(비스페놀 F형 에폭시 수지), 「jER152」(페놀노볼락형 에폭시 수지), 신닛테츠 카가쿠 가부시키가이샤 제조의 「ZX1059」(비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합품) 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0060] 고체상 에폭시 수지로서는, 4관능 나프탈렌형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리스페놀형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 또는 나프틸렌에테르형 에폭시 수지가 바람직하고, 4관능 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 또는 나프틸렌에테르형 에폭시 수지가 보다 바람직하다. 고체상 에폭시 수지의 구체예로서는, DIC 가부시키가이샤 제조의 「HP-4700」(4관능 나프탈렌형 에폭시 수지), 「N-690」(크레졸노볼락형 에폭시 수지), 「N-695」(크레졸노볼락형 에폭시 수지), 「HP-7200」(디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지), 「EXA7311」(나프틸렌에테르형 에폭시 수지), 「EXA7310」(나프틸렌에테르형 에폭시 수지), 「EXA7311-G3」(나프틸렌에테르형 에폭시 수지), 니혼야쿠 가부시키가이샤 제조의 「EPPN-502H」(트리스페놀 에폭시 수지), 「NC7000L」(나프톨노볼락 에폭시수지), 「NC3000H」(비페닐형 에폭시 수지), 「NC3000」(비페닐형 에폭시 수지), 「NC3000L」(비페닐형 에폭시 수지), 「NC3100」(비페닐형 에폭시 수지), 토토 카세이 가부시키가이샤 제조의 「ESN475」(나프톨노볼락형 에폭시 수지), 「ESN485」(나프톨노볼락형 에폭시 수지), 신닛테츠 카가쿠 가부시키가이샤 제조의 「ESN475V」(나프톨노볼락형 에폭시 수지), 미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조의 「YX4000H」(비페닐형 에폭시 수지), 「YX4000HK」(비크실레놀형 에폭시 수지) 등을 들 수 있다.
- [0061] 에폭시 수지로서, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 병용할 경우, 이것들의 양비(量比)(액상 에폭시 수지: 고체상 에폭시 수지)는, 질량비로 1:0.1 내지 1:5의 범위가 바람직하다. 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지의 양비를 이러한 범위로 함으로써, i) 수지 시트의 형태로 사용하는 경우에 적당한 점착성을 가져오고, ii) 수지 시트의 형태로 사용하는 경우에 충분한 가요성이 얻어지고, 취급성이 향상되고, iii) 충분한 파단 강도를 갖는 경화물을 수득할 수 있는 등의 효과를 얻을 수 있다. 상기 i) 내지 iii)의 효과의 관점에서, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지의 양비(액상 에폭시 수지: 고체상 에폭시 수지)는, 질량비로, 1:0.3 내지 1:4.5의 범위가 보다 바람직하고, 1:0.6 내지 1:4의 범위가 더욱 바람직하다.
- [0062] 수지 조성물 중의 에폭시 수지의 함유량은, 3질량% 내지 35질량%가 바람직하고, 5질량% 내지 30질량%가 보다 바람직하고, 5질량% 내지 25질량%가 더욱 바람직하고, 7질량% 내지 20질량%이 특히 바람직하다.
- [0063] (b)경화제

- [0064] 경화제로서는, 에폭시 수지를 경화하는 기능을 갖는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제, 활성 에스테르계 경화제, 벤조 옥사진계 경화제, 및 시아네이트 에스테르계 경화제를 들 수 있다. 경화제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0065] 페놀계 경화제 및 나프톨계 경화제로서는, 내열성 및 내수성의 관점에서, 노볼락 구조를 갖는 페놀계 경화제, 또는 노볼락 구조를 갖는 나프톨계 경화제가 바람직하다. 또한, 도체층과의 밀착 강도의 관점에서, 질소 함유 페놀계 경화제가 바람직하고, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제가 보다 바람직하다. 그 중에서도, 내열성, 내수성, 및 도체층과의 밀착 강도를 고도로 만족시키는 관점에서, 경화제로서 트리아진 골격 함유 페놀노볼락 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0066] 페놀계 경화제 및 나프톨계 경화제의 구체예로서는, 예를 들어, 메이와 카세이 가부시키가이샤 제조의 「MEH-7700」, 「MEH-7810」, 「MEH-7851」, 니혼 카야쿠 가부시키가이샤 제조의 「NHN」, 「CBN」, 「GPH」, 토토 카세이 가부시키가이샤 제조의 「SN170」, 「SN180」, 「SN190」, 「SN475」, 「SN485」, 「SN495」, 「SN375」, 「SN395」, DIC 가부시키가이샤 제조의 「LA7002」, 「LA7054」, 「LA3018」, 「LA1356」 등을 들 수 있다.
- [0067] 도체층과의 밀착 강도를 높이는 관점에서, 활성 에스테르계 경화제도 바람직하다. 활성 에스테르계 경화제는 또한, 조화 후의 절연층 표면의 조도를 낮게 억제하는 효과도 나타낸다. 즉, 활성 에스테르계 경화제는, 저조도이면서, 도체층과의 밀착 강도가 높은 절연층을 가져올 수 있다. 이와 같이 활성 에스테르계 경화제는 뛰어난 효과를 나타내는 것이지만, 그 한편으로, 디스미어 처리에 있어서 제거하기 어려운 수지 잔사(스미어)에 귀착한다는 문제도 갖고 있었다. 또한, 비교적 강한 디스미어 처리 조건을 채용함으로써, 스미어를 제거하는 것은 가능해지지만, 그 경우에는 절연층 표면의 조도가 높아져 버려서, 활성 에스테르계 경화제가 본래적으로 나타내는 뛰어난 효과가 감쇄되게 된다.
- [0068] 상세한 것은 후술하겠지만, 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법에 의하면, 절연층 표면의 저조도는 그대로 하고, 스미어 제거성을 높이는 것이 가능하고, 활성 에스테르계 경화제가 본래적으로 나타내는 뛰어난 효과를 유리하게 누릴 수 있다.
- [0069] 활성 에스테르계 경화제로서는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 페놀에스테르류, 티오펜에스테르류, N-하이드록시아민에스테르류, 복소환 하이드록시 화합물의 에스테르류 등의 반응 활성이 높은 에스테르기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하게 사용된다. 당해 활성 에스테르계 경화제는, 카복실산 화합물 및/또는 티오키카복실산 화합물과 하이드록시 화합물 및/또는 티올 화합물과의 축합 반응에 의해 수득되는 것이 바람직하다. 특히 내열성 향상의 관점에서, 카복실산 화합물과 하이드록시 화합물로부터 수득되는 활성 에스테르계 경화제가 바람직하고, 카복실산 화합물과 페놀 화합물 및/또는 나프톨 화합물로부터 수득되는 활성 에스테르계 경화제가 보다 바람직하다. 카복실산 화합물로서는, 예를 들어, 벤조산, 아세트산, 석신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등을 들 수 있다. 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는, 예를 들어, 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀프탈린, 메틸화 비스페놀 A, 메틸화 비스페놀 F, 메틸화 비스페놀 S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 디하이드록시벤조페논, 트리하이드록시벤조페논, 테트라하이드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디사이클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락 등을 들 수 있다.
- [0070] 활성 에스테르계 경화제로서는, 디사이클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 페놀노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물, 페놀노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 디사이클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물이 보다 바람직하다.
- [0071] 활성 에스테르계 경화제의 시판품으로서, 디사이클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서, 「EXB9451」, 「EXB9460」, 「EXB9460S」, 「HPC-8000-65T」(DIC 가부시키가이샤 제조), 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「EXB9416-70BK」(DIC 가부시키가이샤 제조), 페놀노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「DC808」(미쯔비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조), 페놀노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「YLH1026」(미쯔비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조) 등을 들 수 있다.
- [0072] 벤조옥사진계 경화제의 구체예로서는, 쇼와 코분시 가부시키가이샤 제조의 「HFB2006M」, 시코쿠 카세이코교 가

부시키가이샤 제조의 「P-d」, 「F-a」를 들 수 있다.

[0073] 시아네이트 에스테르계 경화제로서는, 예를 들어, 비스페놀 A 디시아네이트, 폴리페놀시아네이트(올리고(3-메틸렌-1,5-페닐렌시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 4,4'-에틸리덴디페닐시아네이트, 헥사플루오로비스페놀 A 디시아네이트, 2,2-비스(4-시아네이트)페닐프로판, 1,1-비스(4-시아네이트페닐메탄), 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐-1-(메틸에틸리덴))벤젠, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 및 비스(4-시아네이트페닐)에테르 등의 2관능 시아네이트 수지, 페놀노볼락 및 크레졸노볼락 등으로부터 유도되는 다관능 시아네이트 수지, 이들 시아네이트 수지가 일부 트리아진화한 프리폴리머 등을 들 수 있다. 시아네이트 에스테르계 경화제의 구체예로서는, 론자자판 가부시키가이샤 제조의 「PT30」 및 「PT60」(모두 페놀노볼락형 다관능 시아네이트 에스테르 수지), 「BA230」(비스페놀 A 디시아네이트의 일부 또는 전부가 트리아진화되어 3량체가 된 프리폴리머) 등을 들 수 있다.

[0074] 에폭시 수지와 경화제와의 양비는, [에폭시 수지의 에폭시기의 합계수] : [경화제의 반응기의 합계수]의 비율로, 1:0.2 내지 1:2의 범위가 바람직하고, 1:0.3 내지 1:1.5의 범위가 보다 바람직하고, 1:0.4 내지 1:1의 범위가 더욱 바람직하다. 여기에서, 경화제의 반응기란, 활성 수산기, 활성 에스테르기 등이며, 경화제의 종류에 따라 다르다. 또한, 에폭시 수지의 에폭시기의 합계수란, 각 에폭시 수지의 고형분 질량을 에폭시 당량으로 나눈 값을 모든 에폭시 수지에 대하여 합제한 값이며, 경화제의 반응기의 합계수란, 각 경화제의 고형분 질량을 반응기 당량으로 나눈 값을 모든 경화제에 대하여 합제한 값이다. 에폭시 수지와 경화제와의 양비를 이러한 범위로 함으로써, 수지 조성물의 경화물의 내열성이 향상된다.

[0075] 상기한 바와 같이, 저조도이면서, 도체층과의 밀착 강도가 높은 절연층을 얻는 관점에서, 경화제는, 활성 에스테르계 경화제를 포함하는 것이 바람직하다. 경화제 전체에서 차지하는 활성 에스테르계 경화제의 비율은, 경화제의 반응기의 수를 기준으로 하여, 10% 이상이 바람직하고, 30% 이상이 보다 바람직하고, 50% 이상이 더욱 바람직하고, 60% 이상이 특히 바람직하다. 당해 비율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100%이면 좋지만, 경화 반응성 향상의 관점에서, 90% 이하가 바람직하고, 80% 이하가 보다 바람직하다. 또한, 경화제로서 활성 에스테르계 경화제와 기타 경화제의 혼합물을 사용하는 경우, 기타 경화제로서는, 조성물의 가용 시간(pot life)을 얻으면서, 저조도 및 도체층과의 밀착 강도가 높은 절연층을 실현하는 관점에서, 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제가 바람직하다.

[0076] (c) 무기 충전제

[0077] 무기 충전제로서는, 예를 들어, 실리카, 알루미늄, 황산바륨, 활석, 클레이, 운모분, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 질화붕소, 붕산알루미늄, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스무스, 산화티타늄, 지르콘산바륨, 및 지르콘산칼슘 등을 들 수 있다. 이 중에서도 무정형 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 합성 실리카, 중공 실리카 등의 실리카가 특히 적합하다. 또한 실리카로서는 구상 실리카가 바람직하다. 무기 충전제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다. 시판되고 있는 구상 용융 실리카로서, 가부시키가이샤 아도마텍스 제조 「SOC2」, 「SOC1」을 들 수 있다.

[0078] 무기 충전제의 평균 입자 직경은 0.01 $\mu\text{m}$  내지 3 $\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하고, 0.05 $\mu\text{m}$  내지 2 $\mu\text{m}$ 의 범위가 보다 바람직하고, 0.1 $\mu\text{m}$  내지 1 $\mu\text{m}$ 의 범위가 더욱 바람직하고, 0.3 $\mu\text{m}$  내지 0.8 $\mu\text{m}$ 의 범위가 특히 바람직하다. 무기 충전제의 평균 입자 직경은 미(Mie) 산란 이론에 기초하는 레이저 회절·산란법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치에 의해, 무기 충전제의 입도 분포를 체적 기준으로 작성하고, 이의 미디언(median) 직경을 평균 입자 직경으로 함으로써 측정할 수 있다. 측정 샘플은, 무기 충전제를 초음파에 의해 수중에 분산시킨 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치로서는, 가부시키가이샤 호리바 세사쿠쇼 제조 LA-500 등을 사용할 수 있다.

[0079] 무기 충전제는, 내습성 향상을 위해, 아미노실란계 커플링제, 에폭시실란계 커플링제, 머캅토실란계 커플링제, 실란계 커플링제, 오가노실라잔 화합물, 티타네이트계 커플링제 등의 1종 또는 2종 이상의 표면 처리제로 처리되어 있는 것이 바람직하다. 표면 처리제의 시판품으로서, 예를 들어, 신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KBM403」(3-글리시독시프로필트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KBM803」(3-머캅토프로필트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KBE903」(3-아미노프로필트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KBM573」(N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「SZ-31」(헥사메틸디실라잔) 등을 들 수 있다.

- [0080] 또한, 표면 처리제로 표면 처리된 무기 충전재는, 용제(예를 들어, 메틸에틸케톤(MEK))에 의해 세정 처리한 후의 무기 충전재의 단위 표면적당의 카본량을 측정할 수 있다. 구체적으로는, 용제로서 충분한 양의 MEK를 표면 처리제로 표면 처리된 무기 충전재에 더하여, 25℃에서 5분간 초음파 세정한다. 상청액을 제거하고, 고형분을 건조시킨 후, 카본 분석계를 이용하여 무기 충전재의 단위 표면적당의 카본량을 측정할 수 있다. 카본 분석계로서는, 가부시기가이샤 호리바 세사쿠쇼 제조 「EMIA-320V」 등을 사용할 수 있다.
- [0081] 무기 충전재의 단위 표면적당의 카본량은, 무기 충전재의 분산성 향상의 관점에서, 0.02mg/m<sup>2</sup> 이상이 바람직하고, 0.1mg/m<sup>2</sup> 이상이 보다 바람직하고, 0.2mg/m<sup>2</sup> 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 수지 바니시의 용융 점도나 시트 형태에서의 용융 점도의 상승을 방지한다는 점에서, 1mg/m<sup>2</sup> 이하가 바람직하고, 0.8mg/m<sup>2</sup> 이하가 보다 바람직하고, 0.5mg/m<sup>2</sup> 이하가 더욱 바람직하다.
- [0082] 본 발명자들은, 앞서 서술한 바와 같이, 무기 충전재 함유량이 높은 수지 조성물을 사용하여 절연층을 형성하는 경우에, 절연층과 도체층과의 밀착 강도가 저하되기 쉽다는 것을 발견하였는데, 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법에 의하면, 무기 충전재 함유량이 높은 수지 조성물을 사용하는 경우에도 절연층과 도체층과의 충분한 밀착 강도를 실현할 수 있다.
- [0083] 수지 조성물 중의 무기 충전재의 함유량은, 절연층의 열팽창율을 저하시켜서, 절연층과 도체층과의 열팽창의 차에 의한 크랙이나 회로 변형의 발생을 방지하는 관점에서, 40질량% 이상이 바람직하고, 50질량% 이상이 보다 바람직하고, 60질량% 이상이 더욱 바람직하고, 65질량% 이상이 특히 바람직하다.
- [0084] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법에 있어서는, 절연층과 도체층과의 밀착 강도를 저하시키지 않고, 수지 조성물 중의 무기 충전재의 함유량을 더욱 높일 수 있다. 예를 들어, 수지 조성물 중의 무기 충전재의 함유량은, 66질량% 이상, 68질량% 이상, 70질량% 이상, 72질량% 이상, 또는 74질량% 이상으로까지 높여도 좋다.
- [0085] 무기 충전재의 함유량의 상한은, 절연층의 기계 강도의 관점에서, 95질량% 이하가 바람직하고, 90질량% 이하가 보다 바람직하고, 85질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0086] 일 실시형태에 있어서, 수지 조성물층에 사용하는 수지 조성물은, 상기의 (a) 에폭시 수지, (b) 경화제 및 (c) 무기 충전재를 포함한다. 그 중에서도, 수지 조성물은, (a) 에폭시 수지로서 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지와의 혼합물(액상 에폭시 수지: 고체상 에폭시 수지의 질량비는 바람직하게는 1:0.1 내지 1:5, 보다 바람직하게는 1:0.3 내지 1:4.5, 더 바람직하게는 1:0.6 내지 1:4)을, (b) 경화제로서 활성 에스테르계 경화제, 페놀계 경화제 및 나프톨계 경화제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을, (c) 무기 충전재로서 실리카를, 각각 포함하는 것이 바람직하다. 저조도 및 도체층과의 밀착 강도가 높은 절연층을 보다 유리하게 형성할 수 있는 관점에서, (a) 에폭시 수지로서 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지와의 혼합물(액상 에폭시 수지: 고체상 에폭시 수지의 질량비는 바람직하게는 1:0.1 내지 1:5, 보다 바람직하게는 1:0.3 내지 1:4.5, 더 바람직하게는 1:0.6 내지 1:4)을, (b) 경화제로서 활성 에스테르계 경화제를 포함하는 경화제를, (c) 무기 충전재로서 실리카를, 각각 포함하는 것이 보다 바람직하다. 이러한 특성의 성분을 조합하여 포함하는 수지 조성물층에 관해서도, (a) 에폭시 수지, (b) 경화제, 및 (c) 무기 충전재의 적합한 함유량은 상기한 바와 같지만, 그 중에서도, (a) 에폭시 수지의 함유량이 3질량% 내지 35질량%, (c) 무기 충전재의 함유량이 40질량% 내지 90질량%인 것이 바람직하고, (a) 에폭시 수지의 함유량이 5질량% 내지 25질량%, (c) 무기 충전재의 함유량이 50질량% 내지 90질량%인 것이 보다 바람직하다. (b) 경화제의 함유량에 관해서는, (a) 에폭시 수지의 에폭시기의 합계수(合計數)와, (b) 경화제의 반응기의 합계수와의 비가, 1:0.2 내지 1:2가 되도록 함유시키는 것이 바람직하고, 1:0.3 내지 1:1.5가 되도록 함유시키는 것이 보다 바람직하고, 10.4 내지 1:1이 되도록 함유시키는 것이 더욱 바람직하다.
- [0087] 수지 조성물층에 사용하는 수지 조성물은, 필요에 따라, 추가로 열가소성 수지, 경화 촉진제, 난연제 및 고무 입자 등의 첨가제를 포함하고 있어도 좋다.
- [0088] 열가소성 수지로서는, 예를 들어, 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈수지, 폴리이미드수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르술폰 수지, 및 폴리술폰 수지 등을 들 수 있다. 열가소성 수지는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0089] 열가소성 수지의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 8,000 내지 70,000의 범위가 바람직하고, 10,000 내지 60,000의 범위가 보다 바람직하고, 20,000 내지 60,000의 범위가 더욱 바람직하다. 열가소성 수지의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법으로 측정된다. 구체적으로는, 열가소성 수지의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 측정 장치로서 가부시기가이샤 시마즈 세사쿠쇼 제조 LC-9A/RID-6A를,

칼럼으로서 쇼와 덴코 가부시카이가이샤 제조 ShodexK-800P/K-804L/K-804L을, 이동상으로서 클로로포름 등을 사용하여, 칼럼 온도 40℃에서 측정하고, 표준 폴리스티렌의 검량선을 사용하여 산출할 수 있다.

- [0090] 페녹시 수지로서는, 예를 들어, 비스페놀 A 골격, 비스페놀 F 골격, 비스페놀 S 골격, 비스페놀 아세토페논 골격, 노볼락 골격, 비페닐 골격, 플루오렌 골격, 디사이클로펜타디엔 골격, 노르보르넨 골격, 나프탈렌 골격, 안트라센 골격, 아다만탄 골격, 테르펜 골격, 및 트리메틸사이클로hex산 골격으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 골격을 갖는 페녹시 수지를 들 수 있다. 페녹시 수지의 말단은, 페놀성 수산기, 에폭시기 등의 어느 관능기라도 좋다. 페녹시 수지는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여도 좋다. 페녹시 수지의 구체예로서는, 미즈비시 카가쿠 가부시카이가이샤 제조의 「1256」 및 「4250」(모두 비스페놀 A 골격 함유 페녹시 수지), 「YX8100」(비스페놀 S 골격 함유 페녹시 수지), 및 「YX6954」(비스페놀 아세토페논 골격 함유 페녹시 수지)를 들 수 있고, 그 밖에도, 토토 카세이 가부시카이가이샤 제조의 「FX280」 및 「FX293」, 미즈비시 카가쿠 가부시카이가이샤 제조의 「YL7553」, 「YL6794」, 「YL7213」, 「YL7290」 및 「YL7482」 등을 들 수 있다.
- [0091] 폴리비닐아세탈수지의 구체예로서는, 덴키 카가쿠교고 가부시카이가이샤 제조의 전화(電化) 부티랄 4000-2, 5000-A, 6000-C, 6000-EP, 세키스이 카가쿠교고 가부시카이가이샤 제조의 에스텍 BH 시리즈, BX 시리즈, KS 시리즈, BL 시리즈, BM 시리즈 등을 들 수 있다.
- [0092] 폴리이미드 수지의 구체예로서는, 신닛뽀 리카 가부시카이가이샤 제조의 「리카 코트 SN20」 및 「리카 코트 PN20」을 들 수 있다. 폴리이미드 수지의 구체예로서는 또한, 2관능성 수산기 말단 폴리부타디엔, 디이소시아네이트 화합물 및 4염기산 무수물을 반응시켜 수득되는 선형 폴리이미드(일본 공개특허공보 제2006-37083호 기재의 것), 폴리실록산 골격 함유 폴리이미드(일본 공개특허공보 제2002-12667호 및 제2000-319386호 등에 기재된 것) 등의 변성 폴리이미드를 들 수 있다.
- [0093] 폴리아미드이미드 수지의 구체예로서는, 토요 보세키 가부시카이가이샤 제조의 「바이로막스 HR11NN」 및 「바이로막스 HR16NN」을 들 수 있다. 폴리아미드이미드 수지의 구체예로서는 또한, 히타치 카세이코고 가부시카이가이샤 제조의 폴리실록산 골격 함유 폴리아미드이미드 「KS9100」, 「KS9300」 등의 변성 폴리아미드이미드를 들 수 있다.
- [0094] 폴리에테르술폰 수지의 구체예로서는, 쓰미토모 카가쿠 가부시카이가이샤 제조의 「PES5003P」 등을 들 수 있다.
- [0095] 폴리술폰 수지의 구체예로서는, 솔베이 어드밴스트 폴리머즈 가부시카이가이샤 제조의 폴리술폰 「P1700」, 「P3500」 등을 들 수 있다.
- [0096] 수지 조성물 중의 열가소성 수지의 함유량은, 0.1질량% 내지 20질량%인 것이 바람직하다. 열가소성 수지의 함유량을 이러한 범위로 함으로써, 수지 조성물의 점도가 적당하게 되고, 두께나 벌크 성상(性狀)이 균일한 수지 조성물을 형성할 수 있다. 수지 조성물 중의 열가소성 수지의 함유량은, 0.5질량% 내지 10질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0097] 경화 촉진제로서는, 예를 들어, 유기 포스핀 화합물, 이미다졸 화합물, 아민 어덕트 화합물, 및 3급 아민 화합물 등을 들 수 있다. 경화 촉진제의 함유량은, (a) 에폭시 수지와 (b) 경화제의 불휘발 성분의 합계를 100질량%로 했을 때, 0.05질량% 내지 3질량%의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 경화 촉진제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0098] 난연제로서는, 예를 들어, 유기 인계 난연제, 유기계 질소 함유 인 화합물, 질소 화합물, 실리콘계 난연제, 금속 수산화물 등을 들 수 있다. 난연제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다. 수지 조성물 중의 난연제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 0.5질량% 내지 10질량%가 바람직하고, 1질량% 내지 9질량%가 보다 바람직하고, 1질량% 내지 8질량%가 더욱 바람직하다.
- [0099] 고무 입자로서는, 예를 들어, 후술하는 용체에 용해되지 않고, 상기의 에폭시 수지, 경화제, 및 열가소성 수지 등과도 상용(相溶)되지 않는 것이 사용된다. 이러한 고무 입자는, 일반적으로는, 고무 성분의 분자량을 용체나 수지에 용해되지 않는 레벨까지 크게 하여, 입자상으로 함으로써 조제된다.
- [0100] 고무 입자로서는, 예를 들어, 코어셸형 고무 입자, 가교 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 가교 스티렌부타디엔 고무 입자, 아크릴 고무 입자 등을 들 수 있다. 코어셸형 고무 입자는, 코어층과 셸층을 갖는 고무 입자이며, 예를 들어, 외층의 셸층이 유리상 중합체로 구성되고, 내층의 코어층이 고무상 중합체로 구성되는 2층 구조, 또는 외층의 셸층이 유리상 중합체로 구성되고, 중간층이 고무상 중합체로 구성되고, 코어층이 유리상

중합체로 구성되는 3층 구조의 것 등을 들 수 있다. 유리상 중합체층은, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트 중합물 등으로 구성되고, 고무상 중합체층은, 예를 들어, 부틸아크릴레이트 중합물(부틸 고무)등으로 구성된다. 고무 입자는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

- [0101] 고무 입자의 평균 입자 직경은, 바람직하게는 0.005 $\mu\text{m}$  내지 1 $\mu\text{m}$ 의 범위이고, 보다 바람직하게는 0.2 $\mu\text{m}$  내지 0.6 $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 고무 입자의 평균 입자 직경은, 동적 광 산란법을 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 적당한 유기 용제에 고무 입자를 초음파 등에 의해 균일하게 분산시키고, 농후계 입자 직경 애널라이저(FPAR-1000; 오즈카 덴시 가부시키키가이샤 제조)를 사용하고, 고무 입자의 입도 분포를 질량 기준으로 작성하고, 이의 미디언 직경을 평균 입자 직경으로 함으로써 측정할 수 있다. 수지 조성물 중의 고무 입자의 함유량은, 바람직하게는 1질량% 내지 10질량%이고, 보다 바람직하게는 2질량% 내지 5질량%이다.
- [0102] 수지 조성물층에 사용하는 수지 조성물은 필요에 따라, 기타 첨가제를 포함하고 있어도 좋다. 이러한 기타 첨가제로서는, 예를 들어, 유기 동 화합물, 유기 아연 화합물 및 유기 코발트 화합물 등의 유기 금속 화합물, 및 유기 필러, 증점제, 소포제, 레벨링제, 밀착성 부여제, 착색제 및 경화성 수지 등의 수지 첨가제 등을 들 수 있다.
- [0103] 지지체 부착 수지 시트에 있어서, 수지 조성물층의 두께는, 3 $\mu\text{m}$  내지 100 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 5 $\mu\text{m}$  내지 80 $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, 20 $\mu\text{m}$  내지 60 $\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.
- [0104] 지지체 부착 수지 시트에 있어서, 수지 조성물층은, 2층 이상으로 이루어지는 복층 구조라도 좋다. 복층 구조의 수지 조성물층을 사용하는 경우, 전체의 두께가 상기 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0105] 지지체 부착 수지 시트는, 지지체 위로 수지 조성물층을 형성함으로써 제조 할 수 있다.
- [0106] 수지 조성물층은, 공지의 방법으로, 지지체 위에 형성할 수 있다. 예를 들어, 용제에 수지 조성물을 용해한 수지 바니시를 조제하고, 이 수지 바니시를, 다이 코터 등의 도포 장치를 사용하여 지지체 표면에 도포하고, 수지 바니시를 건조시켜서 수지 조성물층을 형성할 수 있다.
- [0107] 수지 바니시의 조제에 사용하는 용제로서는, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤 및 사이클로헥산은 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브 아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 카비톨 아세테이트 등의 아세트산 에스테르계 용매, 셀로솔브 및 부틸카비톨 등의 카비톨계 용매, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 디메틸포름아미드, 디메틸 아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용매 등을 들 수 있다. 용제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0108] 수지 바니시의 건조는, 가열, 열풍 분사 등의 공지의 건조 방법에 의해 실시해도 좋다. 수지 조성물층 중에 용제가 많이 잔류하면, 경화 후에 팽창이 발생하는 원인이 되기 때문에, 수지 조성물 중의 잔류 용제량이 통상 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하가 되도록 건조시킨다. 수지 바니시 중의 유기 용제의 비점에 따라서도 다르지만, 예를 들어, 30질량% 내지 60질량%의 용제를 포함하는 수지 바니시를 사용하는 경우, 50 $^{\circ}\text{C}$  내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3분 내지 10분 건조시킴으로써, 수지 조성물층을 형성할 수 있다.
- [0109] 지지체 부착 수지 시트에 있어서, 수지 조성물층의 지지체와 접합하고 있지 않는 면(즉, 지지체와는 반대측의 면)에는, 지지체에 준한 보호 필름을 더 적층할 수 있다. 보호 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 1 $\mu\text{m}$  내지 40 $\mu\text{m}$ 이다. 보호 필름을 적층함으로써, 수지 조성물층의 표면으로의 먼지 등의 부착이나 흡을 방지할 수 있다. 지지체 부착 수지 시트는, 롤 형상으로 권취하여 유지하는 것이 가능하며, 프린트 배선판을 제조할 때에는, 보호 필름을 벗김으로써 사용가능해진다.
- [0110] 이러한 지지체 부착 수지 시트는, 저조도이면서 도체층과의 밀착 강도가 뛰어난 절연층으로 귀착하는 것으로부터, 프린트 배선판의 절연층용, 특히 층간 절연층용으로서 유용하다.
- [0111] 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.
- [0112] <공정 (A)>
- [0113] 공정 (A)에 있어서, 지지체와, 당해 지지체와 접합하는 수지 조성물층을 포함하는 지지체 부착 수지 시트를, 수지 조성물층이 내층 회로 기판과 접합하도록, 내층 회로 기판에 적층한다.
- [0114] 공정 (A)에 있어서 사용하는 지지체 부착 수지 시트의 구성은 상기한 바와 같다. 또한, 「내층 회로 기판」이란, 유리 에폭시 기판, 금속 기판, 폴리에스테르 기판, 폴리이미드 기판, BT 레진 기판, 열경화형 폴리페닐렌에테르 기판 등의 기판의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 패턴 가공된 도체층(회로)을 갖고, 프린트 배선판을 제조할 때

에, 추가로 절연층 및 도체층이 형성되어야 할 중간 제조물을 말한다.

- [0115] 공정 (A)에서의 지지체 부착 수지 시트와 내층 회로 기판과의 적층은, 종래 공지의 임의의 방법으로 실시해도 좋지만, 롤 압착이나 프레스 압착 등으로, 지지체 부착 수지 시트의 수지 조성물층이 내층 회로 기판과 접합하도록 라미네이트 처리하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 감압하에서 라미네이트하는 진공 라미네이트법이 보다 바람직하다. 라미네이트의 방법은, 뱃치식이라도 연속식이라도 좋다.
- [0116] 라미네이트 처리는, 일반적으로, 압착 압력을 1kgf/cm<sup>2</sup> 내지 11kgf/cm<sup>2</sup>(0.098MPa 내지 1.078MPa)의 범위로 하고, 압착 온도를 70℃ 내지 120℃의 범위로 하고, 압착 시간을 5초간 내지 180초간의 범위로 하고, 공기압이 20mmHg(26.7hPa) 이하인 감압하에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0117] 라미네이트 처리는, 시판되고 있는 진공 라미네이터를 사용하여 실시할 수 있다. 시판되고 있는 진공 라미네이터로서는, 예를 들어, 가부시키가이샤 메키 세사쿠쇼 제조의 진공 가압식 라미네이터, 니치고 모톤 가부시키가이샤 제조의 배큘 어플리케이터 등을 들 수 있다.
- [0118] 공정 (A)에 있어서, 지지체 부착 수지 시트는, 내층 회로 기판의 한쪽 면에 적층해도 좋고, 양쪽 면에 적층해도 좋다.
- [0119] <공정 (B)>
- [0120] 공정 (B)에 있어서, 지지체 부착 수지 시트의 수지 조성물층을 열경화하여 절연층을 형성한다.
- [0121] 수지 조성물층의 열경화 조건은 특별히 한정되지 않고, 프린트 배선판의 절연층을 형성할 때에 통상 채용되는 조건을 사용해도 좋다.
- [0122] 예를 들어, 수지 조성물층의 열경화 조건은, 수지 조성물의 종류 등에 의해서도 다르지만, 경화 온도는 120℃ 내지 240℃의 범위(바람직하게는 150℃ 내지 210℃의 범위, 보다 바람직하게는 170℃ 내지 190℃의 범위), 경화 시간은 5분간 내지 90분간의 범위(바람직하게는 10분간 내지 75분간, 보다 바람직하게는 15분간 내지 60분간)로 할 수 있다.
- [0123] 수지 조성물층을 열경화시키기 전에, 수지 조성물층을 경화 온도보다도 낮은 온도에서 예비 가열해도 좋다. 예를 들어, 수지 조성물층을 열경화시키기 앞서, 50℃ 이상 120℃ 미만(바람직하게는 60℃ 이상 110℃ 이하, 보다 바람직하게는 70℃ 이상 100℃ 이하)의 온도에서, 수지 조성물층을 5분간 이상(바람직하게는 5분간 내지 150분간, 보다 바람직하게는 15분간 내지 120분간) 예비 가열해도 좋다.
- [0124] <공정 (C)>
- [0125] 공정 (C)에 있어서, 절연층에 천공 가공하여 비아홀을 형성한다.
- [0126] 비아홀은, 층간의 전기 접속을 위해 형성되고, 절연층의 특성을 고려하여, 드릴, 레이저, 플라즈마 등을 사용하는 공지의 방법에 의해 형성할 수 있다. 예를 들어, 지지체 위부터 레이저광을 조사하여, 절연층에 비아홀을 형성할 수 있다. 비아홀의 개구의 크기는, 탑재하는 부품의 미세도로 선택되지만, 탑(top) 직경 40μm 내지 500μm의 범위가 바람직하다.
- [0127] 레이저 광원으로서, 예를 들어, 탄산 가스 레이저, YAG 레이저, 엑시머 레이저 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 가공 속도, 비용의 관점에서, 탄산 가스 레이저가 바람직하다.
- [0128] 레이저 광원으로서 탄산 가스 레이저 장치를 사용하는 경우, 일반적으로 9.3μm 내지 10.6μm의 파장의 레이저광이 사용된다. 또한, 쇼트(shot)수는, 형성해야 할 비아홀의 깊이, 구멍 직경에 의해서도 다르지만, 통상 1 내지 10쇼트의 범위에서 선택된다. 가공 속도를 높여서 프린트 배선판의 생산성을 향상시키는 관점에서, 쇼트수는 적은 편이 바람직하고, 1 내지 5쇼트의 범위인 것이 바람직하고, 1 내지 3쇼트의 범위인 것이 보다 바람직하다. 또한, 쇼트수가 2쇼트 이상인 경우, 버스트 모드, 사이클 모드 중 어느 모드로 레이저광을 조사해도 좋다.
- [0129] 레이저 광원으로서 탄산 가스 레이저 장치를 사용하는 경우, 레이저광의 에너지는, 쇼트수, 비아홀의 깊이, 지지체의 두께에도 따르지만, 바람직하게는 0.25mJ 이상, 보다 바람직하게는 0.5mJ 이상, 더 바람직하게는 1mJ 이상으로 설정된다. 레이저광의 에너지의 상한은, 바람직하게는 20mJ 이하, 보다 바람직하게는 15mJ 이하, 더 바람직하게는 10mJ 이하이다.
- [0130] 천공 가공은, 시판되고 있는 레이저 장치를 이용하여 실시할 수 있다. 시판되고 있는 탄산 가스 레이저 장치로서는, 예를 들어, 히타치 비아메카니쿠스 가부시키가이샤 제조 LC-2E21B/1C, 미즈비시 덴키 가부시키가이샤 제

조의 ML605GTWII, 마츠시타 요세즈 시스템 가부시키키가이샤 제조의 기관 천공 레이저 가공기를 들 수 있다.

- [0131] <공정 (D)>
- [0132] 공정 (D)에 있어서, 디스미어 처리를 실시한다.
- [0133] 공정 (C)에서 형성된 비아홀 내부(특히 비아홀 바닥부)에는, 일반적으로, 수지 잔사(스미어)가 부착되어 있다. 이러한 스미어는, 층간의 전기 접속 불량률의 원인이 되기 때문에, 공정 (D)에서 스미어를 제거하는 처리(디스미어 처리)를 실시한다.
- [0134] 본 발명의 다층 프린트 배선판의 제조 방법에 있어서는, 절연층에 지지체가 부착된 상태에서 디스미어 처리를 실시한다. 지지체를 박리한 후에 디스미어 처리를 실시하는 종래 기술과는 달리, 절연층의 표면은 지지체로 보호되어 있기 때문에, 절연층의 표면이 조화되지 않고, 비아홀 내부의 스미어를 제거할 수 있다. 또한, 절연층의 표면이 손상을 받는다는 제약이 없기 때문에, 광범위한 디스미어 처리 방법 및 디스미어 처리 조건을 채용할 수 있다. 이것에 의해, 절연층을 형성하기 위한 수지 조성물로서, 디스미어 처리에 있어서 제거하기 어려운 수지 잔사(스미어)로 귀착하는 활성 에스테르계 경화제를 포함하는 수지 조성물을 사용하는 경우라도, 절연층 표면의 조도를 높이지 않고, 스미어를 효과적으로 제거하는 것이 가능해진다.
- [0135] 공정 (D)에 있어서, 디스미어 처리는 특별히 제한이 없고, 공지의 각종 방법에 의해 실시할 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 디스미어 처리는 건식 디스미어 처리, 습식 디스미어 처리 또는 이들의 조합으로 할 수 있다.
- [0136] 건식 디스미어 처리로서는, 예를 들어, 플라즈마를 이용한 디스미어 처리 등을 들 수 있다. 플라즈마를 이용한 디스미어 처리에 관해서는, 플라즈마에 의한 절연층의 표면 변성 등에 기인하여 절연층과 도체층과의 밀착 강도가 저하되기 쉬운 것이 알려져 있는데, 절연층에 지지체가 부착된 상태에서 디스미어 처리를 실시하는 본 발명의 방법에 있어서는, 절연층의 표면 변성 없이, 유리하게 디스미어 처리할 수 있다.
- [0137] 플라즈마를 이용한 디스미어 처리는, 시판하는 플라즈마 디스미어 처리 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 시판하는 플라즈마 디스미어 처리 장치 중에서도, 프린트 배선판의 제조 용도로 적합한 예로서, 가부시키키가이샤 닛신 제조의 마이크로파 플라즈마 장치, 세키스이 카가쿠코교 가부시키키가이샤 제조의 상압 플라즈마 에칭 장치 등을 들 수 있다.
- [0138] 건식 디스미어 처리로서는 또한, 연마재를 노즐로부터 분사하여 처리 대상을 연마할 수 있는 건식 샌드 블라스트(sand blast) 처리를 사용해도 좋다. 건식 샌드 블라스트 처리는, 시판하는 건식 샌드 블라스트 처리 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 연마재로서, 수용성의 연마재를 사용하는 경우에는, 건식 샌드 블라스트 처리 후에 수세 처리함으로써, 연마재가 비아홀 내부에 잔류할 일도 없고, 스미어를 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0139] 습식 디스미어 처리로서는, 예를 들어, 산화제 용액을 이용한 디스미어 처리 등을 들 수 있다. 산화제 용액을 이용하여 디스미어 처리하는 경우, 팽윤액에 의한 팽윤 처리, 산화제 용액에 의한 산화 처리, 중화액에 의한 중화 처리를 이 순서대로 실시하는 것이 바람직하다. 팽윤액으로서, 예를 들어, 아토탉자판 가부시키키가이샤 제조의 「스웰링 딥 시큐리간트 P(Swelling Dip Securiganth P)」, 「스웰링 딥 시큐리간트 SBU(Swelling Dip Securiganth SBU)」 등을 들 수 있다. 팽윤 처리는, 비아홀이 형성된 기관을, 60℃ 내지 80℃로 가열한 팽윤액에 5분간 내지 10분간 침지시킴으로써 실시하는 것이 바람직하다. 산화제 용액으로서, 알카리성 과망간산 수용액이 바람직하고, 예를 들어, 수산화나트륨의 수용액에 과망간산 칼륨이나 과망간산나트륨을 용해한 용액을 들 수 있다. 산화제 용액에 의한 산화 처리는, 팽윤 처리 후의 기관을, 60℃ 내지 80℃로 가열한 산화제 용액에 10분간 내지 30분간 침지시킴으로써 실시하는 것이 바람직하다. 알카리성 과망간산 수용액의 시판품으로서, 예를 들어, 아토탉자판 가부시키키가이샤 제조의 「콘센트레이트 컴팩트 P」, 「콘센트레이트 컴팩트 CP」, 「도징 솔루션 시큐리간트 P」 등을 들 수 있다. 중화액에 의한 중화 처리는, 산화 처리 후의 기관을, 30℃ 내지 50℃의 중화액에 3분간 내지 10분간 침지시킴으로써 실시하는 것이 바람직하다. 중화액으로서, 산성의 수용액이 바람직하고, 시판품으로서, 예를 들어, 아토탉자판 가부시키키가이샤 제조 「리덕션 솔루션 · 시큐리간트 P」를 들 수 있다.
- [0140] 습식 디스미어 처리로서는 또한, 연마재와 분산매를 노즐로부터 분사하여 처리 대상을 연마할 수 있는 샌드 블라스트 처리를 이용해도 좋다. 습식 샌드 블라스트 처리는, 시판하는 습식 샌드 블라스트 처리 장치를 사용하여 실시할 수 있다.
- [0141] 건식 디스미어 처리와 습식 디스미어 처리를 조합하여 실시하는 경우, 건식 디스미어 처리를 먼저 실시해도 좋고, 습식 디스미어 처리를 먼저 실시해도 좋다.

- [0142] <공정 (E)>
- [0143] 공정 (E)에 있어서, 지지체를 박리한다. 이것에 의해, 절연층의 표면이 노출된다.
- [0144] 지지체의 박리는, 수동으로 박리해도 좋고, 자동 박리 장치에 의해 기계적으로 박리해도 좋다. 또한, 지지체로서 금속박을 사용한 경우에는, 에칭 용액에 의해 금속박을 에칭하여 제거해도 좋다.
- [0145] 공정 (D)에서의 디스미어 처리 동안, 절연층의 표면은 지지체에 의해 보호되어 있었기 때문에, 본 공정에서 노출되는 절연층의 표면은 낮은 조도를 유리하게 갖는다(절연층 표면의 조도의 값에 대해서는 후술한다.).
- [0146] <공정 (F)>
- [0147] 공정 (F)에 있어서, 절연층의 표면에 도체층을 형성한다.
- [0148] 도체층에 사용하는 도체 재료는 특별히 한정되지 않는다. 적합한 실시형태에서는, 도체층은, 금, 백금, 팔라듐, 은, 동, 알루미늄, 코발트, 크롬, 아연, 니켈, 티타늄, 텅스텐, 철, 주석 및 인듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함한다. 도체층은, 단일 금속층이라도 합금층이라도 좋고, 합금층으로서, 예를 들어, 상기의 군으로부터 선택되는 2종 이상의 금속의 합금(예를 들어, 니켈·크롬 합금, 동·니켈 합금 및 동·티타늄 합금)으로 형성된 층을 들 수 있다. 그 중에서도, 도체층 형성의 범용성, 비용, 패터닝의 용이성 등의 관점에서, 크롬, 니켈, 티타늄, 알루미늄, 아연, 금, 팔라듐, 은 또는 동의 단일 금속층, 또는 니켈·크롬 합금, 동·니켈합금, 동·티타늄 합금의 합금층이 바람직하고, 크롬, 니켈, 티타늄, 알루미늄, 아연, 금, 팔라듐, 은 또는 동의 단일 금속층, 또는 니켈·크롬 합금의 합금층이 보다 바람직하고, 동의 단일 금속층이 더욱 바람직하다.
- [0149] 도체층은, 단층 구조라도, 다른 종류의 금속 또는 합금으로 이루어지는 단일 금속층 또는 합금층이 2층 이상 적층한 복층 구조라도 좋다. 도체층이 복층 구조인 경우, 절연층과 접하는 층은, 크롬, 아연 또는 티타늄의 단일 금속층, 또는 니켈·크롬 합금의 합금층인 것이 바람직하다.
- [0150] 도체층의 두께는, 원하는 프린트 배선판의 디자인에 의하지만, 일반적으로 3 $\mu$ m 내지 35 $\mu$ m, 바람직하게는 5 $\mu$ m 내지 30 $\mu$ m이다.
- [0151] 도체층은, 풀-어디티브(full-additive)법, 세미-어디티브(semi-additive)법 등의 종래 공지의 각종 방법을 사용하여 절연층의 표면에 형성할 수 있다.
- [0152] 일 실시형태에 있어서, 공정 (F)는,
- [0153] 절연층의 표면을 조화 처리하는 것, 및
- [0154] 절연층의 표면에 습식 도금하여 도체층을 형성하는 것
- [0155] 을 이 순서로 포함한다(이하, 이러한 공정을 「공정 (F-1)」이라고 함).
- [0156] 조화 처리로서는, 예를 들어, 건식 조화 처리, 습식 조화 처리를 들 수 있고, 이들을 조합하여 조화 처리를 실시해도 좋다.
- [0157] 건식 조화 처리는, 앞서 기술한 건식 디스미어 처리와 동일하게 해서 실시할 수 있다. 또한, 습식 조화 처리는, 앞서 기술한 습식 디스미어 처리와 동일하게 해서 실시할 수 있다.
- [0158] 건식 조화 처리와 습식 조화 처리를 조합하여 실시하는 경우, 건식 조화 처리를 먼저 실시해도 좋고, 습식 조화 처리를 먼저 실시해도 좋다.
- [0159] 이러한 조화 처리는, 절연층의 노출 표면의 조화를 목적으로 하는 것이지만, 비아홀 내부의 스미어 제거에 관해서도 일정한 효과를 나타낸다. 따라서, 공정 (D)를 온화한 조건으로 실시한 경우에도, 스미어의 잔류를 방지할 수 있다.
- [0160] 공정 (F-1)에 있어서는, 절연층의 표면을 조화 처리한 후, 절연층의 표면에 습식 도금하여 도체층을 형성한다.
- [0161] 예를 들어, 세미-어디티브법, 풀-어디티브법 등의 종래 공지의 기술에 의해, 절연층의 표면에 습식 도금하여, 원하는 배선 패턴을 갖는 도체층을 형성할 수 있다. 이하, 도체층을 세미-어디티브법에 의해 형성하는 예를 기재한다.
- [0162] 우선, 절연층의 표면에, 무전해 도금에 의해 도금 시드(seed) 층을 형성한다. 이어서, 형성된 도금 시드 층 위

에, 원하는 배선 패턴에 대응하여 도금 시드 층의 일부를 노출시키는 마스크 패턴을 형성한다. 노출된 도금 시드 층 위에, 전해 도금에 의해 금속층을 형성한 후, 마스크 패턴을 제거한다. 그 후, 불필요한 도금 시드 층을 에칭 등에 의해 제거하여, 원하는 배선 패턴을 갖는 도체층을 형성할 수 있다.

- [0163] 기타의 실시형태에 있어서, 공정 (F)는,
- [0164] 절연층의 표면에 건식 도금하여 금속층을 형성하는 것, 및
- [0165] 금속층의 표면에 습식 도금하여 도체층을 형성하는 것
- [0166] 을 이 순서로 포함한다(이하, 이러한 공정을 「공정 (F-2)」이라고 함).
- [0167] 공정 (F-2)에 있어서는, 우선, 절연층의 표면에 건식 도금하여 금속층을 형성한다. 건식 도금으로서, 예를 들어, 진공 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅, 레이저 어블레이션(laser ablation) 등의 물리 기상 성장(PVD)법, 열 CVD, 플라즈마 CVD 등의 화학 기상 성장(CVD)법을 들 수 있고, 그 중에서도 증착, 스퍼터링이 바람직하다. 금속층은, 이들 건식 도금의 2종을 조합하여 형성해도 좋다.
- [0168] 이어서, 형성된 금속층을 도금 시드(seed) 층으로서 사용하고, 세미-어디티브법에 의해 당해 금속층에 습식 도금하여 도체층을 형성할 수 있다.
- [0169] 또한, 공정 (F-2)에 있어서는, 절연층의 표면을 조화 처리하지 않고도 절연층과 도체층과의 충분한 밀착 강도를 달성할 수 있지만, 절연층의 표면을 조화 처리해도 좋다. 이 경우, 공정 (F-2)는,
- [0170] 절연층의 표면을 조화 처리하는 것,
- [0171] 절연층의 표면에 건식 도금하여 금속층을 형성하는 것, 및
- [0172] 금속층의 표면에 습식 도금하여 도체층을 형성하는 것
- [0173] 을 이 순서로 포함한다.
- [0174] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 저조도이면서, 도체층과의 밀착 강도가 높은 절연층(층간 절연층)을 형성할 수 있음과 동시에, 뛰어난 스미어 제거성을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 층간의 전기 접속 불량 발생하지 않고, 프린트 배선판의 미세 배선화에 현저하게 기여하는 것이다.
- [0175] [프린트 배선판]
- [0176] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 프린트 배선판에 관해서는, 절연층의 표면의 산술 평균 조도(Ra)가 180nm 이하인 것이 바람직하고, 140nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 100nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 90nm 이하, 80nm 이하, 70nm 이하, 또는 60nm 이하인 것이 특히 바람직하다. Ra값의 하한은 특별히 한정되지는 않지만, 0.5nm 이상이 바람직하고, 1nm 이상이 보다 바람직하다. 또한 절연층의 표면의 자승 평균 평방근 조도(Rq)는 250nm 이하인 것이 바람직하고, 200nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 150nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 130nm 이하, 110nm 이하, 또는 90nm 이하인 것이 특히 바람직하다. Rq값의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 도체층과의 밀착 강도를 안정화시키기 위하여, 10nm 이상, 30nm 이상 등이 된다.
- [0177] 절연층의 표면의 산술 평균 조도(Ra) 및 자승 평균 평방근 조도(Rq)는, 비접촉형 표면 조도계를 이용하여 측정할 수 있다. 비접촉형 표면 조도계의 구체예로서는, 비코 인스트루먼트즈 제조의 「WYKO NT3300」을 들 수 있다.
- [0178] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 프린트 배선판은, 절연층 표면의 조도가 상기한 바와 같이 낮음에도 불구하고, 당해 절연층 표면에 충분한 밀착 강도(박리 강도), 즉, 바람직하게는 0.4kgf/cm 이상, 보다 바람직하게는 0.45kgf/cm 이상, 더 바람직하게는 0.5kgf/cm 이상을 나타내는 도체층을 구비한다. 박리 강도는 높을수록 바람직하지만, 일반적으로 15kgf/cm이 상한이 된다.
- [0179] 절연층과 도체층의 박리 강도의 측정은, JIS C6481에 준거해서 실시할 수 있다.
- [0180] [반도체 장치]
- [0181] 본 발명의 방법에 의해 제조된 프린트 배선판을 사용하여 반도체 장치를 제조할 수 있다.
- [0182] 이러한 반도체 장치로서는, 전기 제품(예를 들어, 컴퓨터, 휴대 전화, 디지털 카메라 및 텔레비전 등) 및 탈 것(예를 들어, 자동 이륜차, 자동차, 전차, 선박 및 항공기 등) 등에 제공되는 각종 반도체 장치를 들 수 있다.
- [0183] [실시예]

- [0184] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에서, 「부」 및 「%」는, 별도 명시가 없는 한, 각각 「질량부」 및 「질량%」를 의미한다.
- [0185] 우선, 각종 측정 방법·평가 방법에 대하여 설명한다.
- [0186] [측정·평가용 샘플의 조제]
- [0187] (1) 내층 회로 기판의 하지(下地) 처리
- [0188] 내층 회로를 형성한 유리포(布) 기재 에폭시 수지 양면 동장(銅張) 적층판(동박의 두께 18 $\mu$ m, 기판 두께 0.3mm, 마츠시타 덴코 가부시키키가이샤 제조 「R5715ES」)의 양면을, 맥크 가부시키키가이샤 제조 「CZ8100」으로 1 $\mu$ m 에칭하여 동 표면의 조화 처리를 실시하였다.
- [0189] (2) 지지체 부착 수지 시트의 적층
- [0190] 실시예 및 비교예에서 제작한 지지체 부착 수지 시트를, 배치식 진공 가압 라미네이터(가부시키키가이샤 메키 세사쿠쇼 제조 「MVL P-500」)를 사용하여, 수지 조성물층이 내층 회로 기판과 접하도록, 내층 회로 기판의 양면에 적층하였다. 적층은, 30초간 감압하여 기압을 13hPa 이하로 한 후, 100 $^{\circ}$ C, 압력 0.74MPa로 30초간 라미네이트 처리함으로써 실시하였다.
- [0191] (3) 수지 조성물의 경화
- [0192] 적층된 지지체 부착 수지 시트를, 80 $^{\circ}$ C에서 30분간, 이어서 170 $^{\circ}$ C에서 30분간 가열하고, 수지 조성물층을 열경화하여 절연층을 형성하였다.
- [0193] (4) 비아홀의 형성
- [0194] 히타치 비아메카니쿠스 가부시키키가이샤 제조 CO<sub>2</sub> 레이저 가공기 「LC-2E21B/1C」를 사용하고, 지지체 위로부터 절연층을 천공 가공하여, 비아홀을 형성하였다. 절연층 표면에서의 비아홀의 탐 직경은 50 $\mu$ m이었다. 또한, 천공 가공의 조건은, 마스크 직경 1.60mm, 포커스 오프셋값 0.050, 펄스 폭 25 $\mu$ s, 에너지 0.33mJ/쇼트(출력 0.66W, 주파수 2000Hz), 애퍼처(aperture) 13, 쇼트수 2, 버스트 모드였다.
- [0195] (5) 디스미어 처리
- [0196] 비아홀의 형성 후, 절연층을 형성한 내층 회로 기판을, 지지체가 부착된 상태 그대로 디스미어 처리하였다. 디스미어 처리 후의 기판에 대하여, 비아홀 바닥부의 스미어 제거성을 평가하였다. 또한, 디스미어 처리로서는, 하기 습식 디스미어 처리 또는 건식 디스미어 처리를 실시하였다.
- [0197] 습식 디스미어 처리:
- [0198] 절연층을 형성한 내층 회로 기판을, 팽윤액(아토탉자판 가부시키키가이샤 제조 「스웰링 딥 시큐리간트 P」, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 및 수산화나트륨의 수용액)에 60 $^{\circ}$ C에서 5분간, 이어서 산화제 용액(아토탉자판 가부시키키가이샤 제조 「콘센트레이트 콤팩트 P」, 과망간산칼륨 농도 약 6%, 수산화나트륨 농도 약 4%의 수용액)에 80 $^{\circ}$ C에서 20분간, 마지막으로 중화액(아토탉자판 가부시키키가이샤 「리덕션 솔루션 시큐리간트 P」, 황산 수용액)에 40 $^{\circ}$ C에서 5분간 침지한 후, 80 $^{\circ}$ C에서 15분간 건조하였다.
- [0199] 건식 디스미어 처리:
- [0200] 절연층을 형성한 내층 회로 기판을, 진공 플라즈마 에칭 장치(Tepla사 제조 100-E PLASMA SYSTEM)를 사용하여, O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>(혼합 가스비)=25/75, 진공도 100Pa의 조건으로, 5분간 처리를 실시하였다.
- [0201] (6) 지지체의 박리
- [0202] 지지체를 박리하여, 절연층의 표면을 노출시켰다.
- [0203] (7) 도체층의 형성
- [0204] 절연층의 노출 표면에 도체층을 형성하였다. 도체층은, 하기 습식법 또는 건식법에 의해 형성하였다. 또한, 하기 습식법은 상기한 공정 (F-1)에, 하기 건식법은 공정 (F-2)에 각각 대응한다.
- [0205] 습식법:
- [0206] 절연층을 형성한 내층 회로 기판을, 팽윤액(아토탉자판 가부시키키가이샤 제조 「스웰링 딥 시큐리간트 P」, 디에

틸렌글리콜모노부틸에테르 및 수산화나트륨의 수용액)에 60℃에서 10분간, 이어서 조화액(粗化液)(아토텍자판 가부시킴가이샤 제조 「콘센트레이트 콤팩트 P」, 과망간산칼륨 농도 약 6%, 수산화나트륨 농도 약 4%의 수용액)에 80℃에서 20분간, 마지막으로 중화액(아토텍자판 가부시킴가이샤 제조 「리덕션 솔루션 시큐리간트 P」, 황산 수용액)에 40℃에서 5분간 침지한 후, 80℃에서 30분간 건조하였다. 건조 후의 기판을 「평가 기판 A」라고 칭한다.

[0207] 그 후, 평가 기판 A를, PdCl<sub>2</sub>를 포함하는 무전해 도금용 용액에 40℃에서 5분간 침지하고, 이어서 무전해 동 도금액에 25℃에서 20분간 침지하였다. 150℃에서 30분간 가열하여 어닐링 처리를 실시한 후, 세미-어디티브법에 따라, 에칭 레지스트를 형성하고, 노광·현상에 의한 패턴 형성 후에, 황산동 전해 도금을 실시하고, 25μm의 두께로 도체층을 형성하였다. 도체 패턴 형성 후, 190℃에서 60분간 가열하여 어닐링 처리를 실시하였다. 얻어진 프린트 배선판을 「평가 기판 B」라고 칭한다.

[0208] 건식법:

[0209] 건식법에 있어서는, 지지체를 박리하여 절연층의 표면을 노출시킨 기판을 「평가 기판 A」라고 칭한다. 평가 기판 A에, 스퍼터링 장치(캐논 아네르바 가부시킴가이샤 제조 「E-400S」)를 사용하여, 티타늄층(두께 30nm), 이어서 동층(두께 300nm)을 형성하였다. 수득된 기판을, 150℃에서 30분간 가열하여 어닐링 처리를 실시한 후에, 세미-어디티브법에 따라, 에칭 레지스트를 형성하고, 노광·현상에 의한 패턴 형성 후, 황산동 전해 도금을 실시하고, 25μm의 두께로 도체층을 형성하였다. 도체 패턴 형성 후, 190℃에서 60분간 가열하여 어닐링 처리를 실시하였다. 수득된 프린트 배선판을 「평가 기판 B」라고 칭한다.

[0210] <산술 평균 조도(Ra값), 자승 평균 평방근 조도(Rq값)의 측정 및 평가>

[0211] 평가 기판 A에 대하여, 비접촉형 표면 조도계(비코 인스트루멘츠 가부시킴가이샤 제조 「WYKO NT3300」)를 사용하고, VSI 콘택트 모드, 50배 렌즈에 의해 측정 범위를 121μm×92μm로 하여 얻어지는 수치에 의해 Ra값, Rq값을 구하였다. 각각, 무작위로 뽑은 10점의 평균치를 구함으로써 측정하였다.

[0212] <절연층과 도체층의 밀착 강도(박리 강도)의 측정>

[0213] 절연층과 도체층의 박리 강도의 측정은, 평가 기판 B에 대하여, JIS C6481에 준거하여 실시하였다. 구체적으로는, 평가 기판 B의 도체층에, 폭 10mm, 길이 100mm의 부분의 절개를 넣고, 이 일단을 박리하여 잡기 도구로 잡고, 실온 중에서, 50mm/분의 속도로 수직 방향으로 35mm를 박리했을 때의 하중(kgf/cm)을 측정하여, 박리 강도를 구하였다. 측정에는, 인장 시험기(가부시킴가이샤 TSE 제조 「AC-50C-SL」)를 사용하였다.

[0214] <스미어 제거성의 평가>

[0215] 비아홀 바닥부의 주위를 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하고, 얻어진 화상으로부터 비아홀 바닥부의 벽면으로부터의 최대 스미어 길이를 측정하였다. 스미어 제거성은, 이하의 기준에 따라서 평가하였다.

[0216] 평가 기준:

[0217] ○: 최대 스미어 길이가 3μm 미만

[0218] ×: 최대 스미어 길이가 3μm 이상

[0219] [제작예 1]

[0220] (1) 수지 바니시 1의 조제

[0221] 비스페놀형 에폭시 수지(에폭시 당량 약 165, 신닛테츠 카가쿠 가부시킴가이샤 제조 「ZX1059」, 비스페놀 A형과 비스페놀 F형의 1:1 혼합품) 5부, 비크실레놀형 에폭시 수지(에폭시 당량 약 185, 미츠비시 카가쿠 가부시킴가이샤 제조 「YX4000HK」) 10부, 비페닐형 에폭시 수지(에폭시 당량 약 290, 니혼 카야쿠 가부시킴가이샤 제조 「NC3000H」) 10부, 및 페녹시 수지(미츠비시 카가쿠 가부시킴가이샤 제조 「YL7553BH30」, 고형분 30질량%의 메틸에틸케톤(MEK) 용액) 10부를, 솔벤트 나프타 20부에 교반하면서 가열 용해시켰다. 실온으로까지 냉각한 후, 거기에, 나프톨계 경화제(수산기 당량 215, 신닛테츠 카가쿠 가부시킴가이샤 제조 「SN-485」, 고형분 60%의 MEK 용액) 18부, 트리아진 함유 페놀노볼락계 경화제(수산기 당량 146, DIC 가부시킴가이샤 제조 「LA-1356」, 고형분 60%의 MEK 용액) 6부, 경화 촉진제(4-디메틸아미노피리딘(DMAP), 고형분 2질량%의 MEK 용액) 4부, 난연제(산코 가부시킴가이샤 제조 「HCA-HQ」, 10-(2,5-디하이드록시페닐)-10-하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 평균 입자 직경 2μm) 2부, 아미노실란계 커플링제(신에츠 카가쿠코교 가부시킴가이샤 제조

「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(평균 입자 직경 0.5 $\mu$ m, 가부시킴이샤 아도마텍스 제조 「SOC2」, 단위 면적당의 카본량 0.39mg/m<sup>2</sup>) 120부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산하여, 수지 바니시 1을 조제하였다.

[0222] (2) 지지체 부착 수지 시트 1의 제작

[0223] 지지체로서, 알키드 수지계 이형제로 이형 처리한 PET 필름(린텍 가부시킴이샤 제조 「AL5」, 두께 38 $\mu$ m)을 준비하였다. 당해 지지체의 이형면에, 다이 코터로 수지 바니시 1을 도포하고, 180 $^{\circ}$ C 내지 120 $^{\circ}$ C(평균 100 $^{\circ}$ C)에서 5분간 건조시켜, 수지 조성물층 1을 형성하였다. 수지 조성물층 1의 두께는 30 $\mu$ m이었다. 이어서, 수지 조성물층 1의 지지체와 접합하고 있지 않는 면에, 보호 필름으로서 폴리프로필렌 필름(오지 토쿠슈가미 가부시킴이샤 「알판 MA-411」, 두께 15 $\mu$ m)의 평활면측을 첩합(貼合)하고, 보호 필름/수지 조성물층 1/지지체로 언급되는 층 구성을 갖는 지지체 부착 수지 시트 1을 얻었다.

[0224] [제작예 2]

[0225] (1) 수지 바니시 2의 조제

[0226] 비스페놀형 에폭시 수지(에폭시 당량 약 165, 신닛테츠 카가쿠 가부시킴이샤 제조 「ZX1059」, 비스페놀 A형과 비스페놀 F형의 1:1 혼합품) 5부, 비크실레놀형 에폭시 수지(에폭시 당량 약 185, 미즈비시 카가쿠 가부시킴이샤 제조 「YX4000HK」) 10부, 비페닐형 에폭시 수지(에폭시 당량 약 290, 니혼 카야쿠 가부시킴이샤 제조 「NC3000H」) 10부, 및 페녹시 수지(미즈비시 카가쿠 가부시킴이샤 제조 「YL7553BH30」, 고형분 30질량%의 MEK 용액) 10부를, 솔벤트 나프타 30부에 교반하면서 가열 용해시켰다. 실온으로까지 냉각한 후, 거기에, 활성 에스테르 화합물(활성기 당량 약 223, DIC 가부시킴이샤 제조 「HPC8000-65T」, 불휘발 성분 65질량%의 톨루엔 용액) 20부, 나프톨계 경화제(수산기 당량 215, 신닛테츠 카가쿠 가부시킴이샤 제조 「SN-485」, 고형분 60%의 MEK 용액) 12부, 경화 촉진제(4-디메틸아미노피리딘(DMAP), 고형분 2질량%의 MEK 용액) 4부, 난연제(산코 가부시킴이샤 제조 「HCA-HQ」, 10-(2,5-디하이드록시페닐)-10-하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 평균 입자 직경 2 $\mu$ m) 2부, 아미노실란계 커플링제(신에츠 카가쿠코교 가부시킴이샤 제조, 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(평균 입자 직경 0.5 $\mu$ m, 가부시킴이샤 아도마텍스 제조 「SOC2」, 단위 면적당의 카본량 0.39mg/m<sup>2</sup>) 150부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산하여, 수지 바니시 2를 조제하였다.

[0227] (2) 지지체 부착 수지 시트 2의 제작

[0228] 상기 (1)에서 조제한 수지 바니시 2를 사용하고, 제작예 1과 동일하게 하여, 보호 필름/수지 조성물층 2/지지체로 언급되는 층 구성을 갖는 지지체 부착 수지 시트 2를 얻었다.

[0229] 지지체 부착 수지 시트 1 및 2의 수지 조성물층의 조성을 표 1에 정리하여 기재한다.

표 1

			지지체 부착 수지 시트		
			1	2	
수지 조성물층	배합 성분 (*질량부)	에폭시 수지	ZX1059	5	5
			YX4000HK	10	10
			NC3000H	10	10
	경화제	HPC8000-65T		13	
		LA-1356	3.6		
		SN485	10.8	7.2	
	무기충전제	SOC2	120	150	
	경화촉진제	DMAP	0.08	0.08	
	열가소성 수지	YL7553BH30	3	3	
	난연제	HCA-HQ	2	2	
	합계		164.48	200.28	
무기충전제 함유량(질량%)		73.0	74.9		

\* 불휘발 성분 환산

[0230]

[0231] <실시에 1>

[0232] 지지체 부착 수지 시트 1을 사용하고, 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 따라 프린트 배선판을 제조하였다.

[0233] 실시예 1에서는, 디스미어 처리로서 건식 디스미어 처리를 실시함과 동시에, 건식법에 의해 도체층을 형성하였

다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.

- [0234] <실시에 2>
- [0235] 지지체 부착 수지 시트 2를 사용하고, 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 따라 프린트 배선판을 제조하였다.
- [0236] 실시예 2에서는, 디스미어 처리로서 습식 디스미어 처리를 실시함과 동시에, 습식법에 의해 도체층을 형성하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.
- [0237] <실시에 3>
- [0238] 지지체 부착 수지 시트 2를 사용하고, 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 따라 프린트 배선판을 제조하였다.
- [0239] 실시예 3에서는, 디스미어 처리로서 건식 디스미어 처리를 실시함과 동시에, 습식법에 의해 도체층을 형성하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.
- [0240] <비교예 1>
- [0241] 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 있어서, (5) 디스미어 처리와 (6) 지지체의 박리의 순서를 교체한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 프린트 배선판을 제조하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.
- [0242] 또한, 비교예 1에서는, 건식 디스미어 처리 후의 기판을 「평가 기판 A」로서 사용하였다.
- [0243] <비교예 2>
- [0244] 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 있어서, (5) 디스미어 처리를 생략한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 프린트 배선판을 제조하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.
- [0245] <비교예 3>
- [0246] 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 있어서, (5) 디스미어 처리와 (6) 지지체의 박리의 순서를 교체한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 프린트 배선판을 제조하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.

**표 2**

	실시에			비교예			
	1	2	3	1	2	3	
지지체 부착 수지 시트	1	2	2	1	2	2	
디스미어 공정	건식*1	습식*1	건식*1	건식*2	—	습식*2	
도체층 형성 공정	건식	습식	습식	건식	습식	습식	
평가 결과	박리 강도(kgf/cm)	0.53	0.51	0.52	0.21	0.50	0.36
	Ra (nm)	51	62	68	270	52	185
	Rq (nm)	70	80	89	400	73	270
	스미어 제거성	○	○	○	○	×	○

\*1 지지체가 부착한 상태에서 건식 또는 습식 디스미어 처리를 실시

\*2 지지체를 박리한 후에 건식 또는 습식 디스미어 처리를 실시

- [0247]
- [0248] 절연층에 지지체가 부착된 상태에서 디스미어 처리를 실시하는 실시예 1 내지 3에서는, 저조도이면서, 도체층과의 밀착 강도(박리 강도)가 높은 절연층을 형성할 수 있음과 동시에, 뛰어난 스미어 제거성도 나타내는 것이 확인되었다. 한편, 비교예 1, 3에서는, 절연층 표면의 조도가 높음에도 불구하고, 절연층과 도체층과의 밀착 강도(박리 강도)는 낮은 결과가 되었다. 또한, 비교예 2에서는, 비아홀 바닥부의 스미어를 충분히 제거할 수 없었다.