

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 국제특허출원의 출원공개공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H05K 3/46

(11) 공개번호 특1998-7001202
(43) 공개일자 1998년04월30일

(21) 출원번호	특1997-7004312	(87) 국제공개번호	WO 97/016056
(22) 출원일자	1997년06월23일	(87) 국제공개일자	1997년05월01일
번역문제출일자	1997년06월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 96/003088		
(86) 국제출원출원일자	1996년10월23일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드		

국내특허 : 중국 대한민국

(30) 우선권 주장	95-273928 1995년10월23일 일본(JP)
	95-317469 1995년11월10일 일본(JP)
	96-163402 1996년06월24일 일본(JP)
(71) 출원인	이비덴 가부시기가이샤 엔도 마사루
	일본 기후켄 오오가키시 간다초 2초메 1반지
(72) 발명자	가와무라 요이치로
	일본국 기후켄 이비군 이비가와초 기타카타 1-1 이비덴 가부시기가이샤내 무라세 히데키
	일본국 기후켄 이비군 이비가와초 기타카타 1-1 이비덴 가부시기가이샤내 아사이 모토오
	일본국 기후켄 이비군 이비가와초 기타카타 1-1 이비덴 가부시기가이샤내
(74) 대리인	장용식, 정진상

심사청구 : 있음

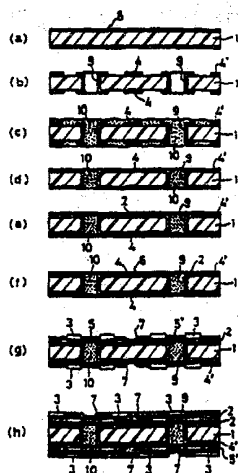
(54) 수지충전제 및 다층 프린트 배선판(Resin Filler and Multilayer Printed Wiring Board)

요약

배선기판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀에 충전하여 적합하게 사용되는 수지충전제와, 그 수지충전제가 충전된 신뢰성이 우수한 빌드업 다층 프린트 배선판의 구성을 제안함을 목적으로 한다.

본 발명은 배선기판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀에 충전되는 무용제 수지충전제로서, 수지성분으로 비스페놀형 에폭시수지, 경화제로 이미다졸 경화제, 필요에 따라 첨가성분으로 무기 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 수지충전제와 이 수지충전제를 사용한 빌드업 다층프린트 배선판을 제안한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

수지충전제 및 다층 프린트 배선판(Resin Filler and Multilayer Printed Wiring Board)

[기술분야]

본 발명은 수지충전제 및 다층프린트 배선판에 관한 것이며, 특히 내약품성이 우수하고, 층간 박리가 없고, 게다가 냉열충격에 의한 크랙이나 벗겨짐이 없는 등의 여러 가지 이점을 갖는 수지충전제와, 이 수지충전제를 배선기판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀에 충전하여 기판표면을 평활화함으로써 얻어지는 신뢰성이 우수한 다층프린트 배선판에 대하여 제안한다.

[배경기술]

근년, 다층프린트 배선판은, 고밀도화라는 요청으로 이른바 빌드업 다층 프린트 배선판이 주목되고 있다. 이 빌드업 다층프린트 배선판은 가령, 특공평 4- 55555호 공보에 개시되어 있는 바와 같은 방법으로 제조된다. 이 방법은 우선, 코어기판상에 감광성 무전해 도금용 접착제로 되는 미경화 수지절연재를 롤코터 등으로 도포하고, 이것을 건조하여 노광, 현상하여 바이어홀용 개구를 갖는 층간 절연재층을 형성한다. 이어서, 이 층간 절연재층 표면을 산화제 등에 의한 처리로 조화(粗化)한 후, 그 조화면에 도금 레지스트를 설치하고, 그후, 레지스트 비형성부분에 무전해도금을 실시하여 바이어홀을 포함한 도체회로 패턴을 형성한다. 그리고, 이같은 공정은 복수회 반복함으로써 다층화하는 것을 특징으로 하는, 빌드업 다층프린트 배선판 제조방법이다.

이같은 빌드업 다층프린트 배선판 제조방법에 있어서, 코어기판에는 도체회로 혹은 드루홀이 형성된다. 이후에 빌드업법에 의한 도체회로는 코어기판 표면에 첩착한 동박은 에칭하여 패턴형성되므로, 그 도체회로간에는 오목부가 생긴다. 그 때문에, 코어기판 표면에 생기는 도체회로간 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀을 그대로의 상태로 하면서 그 표면에 층간절연재를 도포하면, 형성되는 층간절연재층 표면에는 상기 오목부나 드루홀이 상당하는 위치에 오목부가 발생한다. 이 오목부는 최종 제품으로서의 다층프린트 배선판 표면에도 표출하여 전자부품을 탑재할 경우에 접속불량의 원인이 된다.

이에 대하여, 상기 오목부발생을 해소하기 위한 기술로서, 특개소 63-137499호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같은, 드루홀 등의 오목부에 에폭시 수지페이스트를 충전하는 방법이 있다. 이같은 종래의 방법에 있어서 충전수지로 사용하는 상기 에폭시수지 페이스트는 일반적으로 충전에 앞서 용제로 희석함으로써 소정 점도로 조정된다. 그 때문에, 특개소 63-137499호 공보의 제2쪽 좌측하단에도 기재된 바와 같이 이같은 수지 충전제는 도포충전한 후에 용제 제거를 위한 건조가 필요했었다.

그러나, 충전된 수지에서 용제를 완전제거하는 것은 매우 곤란하다. 그 때문에 수지충전제 중에 용제가 잔류하면 빌드업 다층프린트 배선판과 같이 코어기판에 설치된 드루홀 등에 충전한 수지 충전제의 층표면에 층간절연재를 도포하고 가열경화하여 층간절연재층을 형성할 경우, 상기 수지 충전제 중의 잔류용제가 휘발하여 층간절연재층을 밀어올려, 층간 박리가 생기는 문제가 있었다.

또, 빌드업 다층프린트 배선판 제조방법에 있어서, 바이어홀은 감광성의 층간절연재층을 노광, 현상처리하여 형성된다. 이 바이어홀 형성에 있어서 상기 노광조건은 층간절연재층 두께에 크게 영향 받는다. 때문에, 층간절연재층 두께가 코어기재에 설치한 도체회로간 오목부나 드루홀에 기인한 표면 요철 때문에 불균일하게 되면, 노광, 현상조건을 일정하게 할 수 없어, 바이어홀의 형성불량 등이 발생하는 문제가 있었다.

이러한 문제를 해소하기 위해서는, 층간 절연재층 두께를 균일하게 하는 것이 불가결이며, 그 전제조건으로는 코어기재 표면을 평활화하는 것이 필요하다. 그에는, 단순히 도체회로간 오목부나 드루홀내에 수지를 충전할 뿐 아니라, 충전후에 기판표면을 연마하는 것이 필요하다. 그 때문에, 도체회로간의 오목부나 드루홀내에 충전하는 수지는 용이하게 연마되고, 게다가 연마에 의해 크랙 등이 발생하지 않는 수지가 아니면 안된다. 또한 도체회로간 오목부나 드루홀내에 충전한 수지는 내약품성이나 흡습성이 우수하고, 층

간박리가 없고, 게다가 냉열충격에 의한 크랙이나 벗겨짐이 없는 등의 여러 이점을 갖는 것이 필요하게 된다.

이같은 충전수지의 종류에 대해서는, 상기 특개소 63-137499호 공보에 기재된 배선키판과 같이, 프리프렉(prepreg)과 함께 적층하는 방식의 것이라면 임의의 에폭시수지를 선택할 수 있다.

그러나, 빌드업 방식의 다층프린트 배선키판은 도체회로간의 오목부나 드루홀내에 충전하는 수지충전제로서 임의의 에폭시수지를 선택하여 적용할 수는 없고, 열충격시험(저온 고온 사이클시험)등의 신뢰성 시험으로, 충전수지나 도체, 층간절연수지에 크랙이 발생하거나, 수지의 경화수축으로 틈새에서 도금처리액이나 기타 처리액이 상기 오목부나 드루홀내에 침투하는 문제가 있었다.

본 발명은, 도체회로가 오목부나 드루홀내에 수지충전제를 충전할 때에 불가피하게 일어나는 본 발명 분야에 있어서 특유의 상기 문제를 해소하기 위한 구성을 제한하는 것이다.

그 주된 목적은 배선키판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀에 충전하여 적합하게 사용되는 수지충전제와, 그 수지충전제가 충전된 기판표면을 평활화함으로써 얻은 신뢰성이 우수한 빌드업 다층프린트 배선키판 구성에 대하여 제한함에 있다.

또, 본 발명의 다른 목적은, 빌드업 다층프린트 배선키판에 있어서 적합하게 사용되는, 내약품성이 우수하고, 층간박리가 없고, 게다가 냉열충격에 의한 크랙과 벗겨짐이 없는 등의 여러 이점을 갖는 수지충전제 구성을 제한함에 있다.

또한, 본 발명의 다른 목적은, 드루홀내벽과 수지충전제와의 밀착성이 우수하고, 크랙발생이나 도금처리액등의 침투를 억제할 수 있는 신뢰성 뛰어난 다층프린트 배선키판 구성에 대하여 제한함에 있다.

[발명의 개시]

본 발명자들은, 상기 목적을 실현하기 위하여 예의 연구결과, 이하 제시내용을 요지구성으로 하는 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은,

(1) 배선키판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀에 충전되는 무용제 수지충전제로서, 수지성분으로 비스페놀형 에폭시수지, 경화제로 이미다졸 경화제를 함유하는 것을 특징으로 하는 수지충전제이다.

(2) 배선키판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀에 충전되는 무용제의 수지충전제로서, 수지성분으로 비스페놀형 에폭시수지, 경화제로 이미다졸경화제, 첨가성분으로 무기입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 수지충전제이다.

(3) 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 수지충전제에 있어서, 비스페놀형 에폭시수지는 비스페놀 F형 에폭시수지가 바람직하다.

(4) 상기 (1) 또는 (2)기재의 수지충전제는 그 점도가 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도에 있어서, $0.3 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ cps}$ (30~100Pa·s), 더욱 바람직하게는 $45 \sim 65 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인 것이 바람직하다. 또한, 수지충전제 점도는 도 2에 도시한 바와 같이 측정온도에 의존한다. 이 도면은 회전점도계에 의해 6rpm(회전수/분)으로 측정한 점도와 측정온도와의 관계를 표시한다.

(5) 상기 (2)에 기재된 수지충전제에 있어서, 무기입자는 그 평균입자경이 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.

(6) 도체회로 혹은 드루홀을 갖는 배선키판 표면에 층간절연재층과 도체층을 번갈아 적층하고, 각 도체층이 층간절연재층에 설치한 바이어홀을 통하여 전기적으로 접속하여 이루는 다층프린트 배선키판에 있어서, 상기 배선키판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀내에는 무용제의 수지충전제로서, 수지성분으로 비스페놀형 에폭시수지, 경화제로 이미다졸 경화제를 함유하는 수지충전제가 충전되어 있는 것을 특징으로 하는 다층프린트 배선키판이다.

(7) 도체회로 혹은 드루홀을 갖는 배선키판 표면에 층간절연재층과 도체층을 번갈아 적층하고, 각 도체층이 층간절연재층에 설치한 바이어홀을 통하여 전기적으로 접속하여 이루는 다층프린트 배선키판에 있어서, 상기 배선키판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀내에는 무용제의 수지충전제로서, 수지성분으로 비스페놀형 에폭시수지, 경화제로 이미다졸경화제, 첨가성분으로 무기입자를 함유하는 수지충전제가 충전되어 있는 것을 특징으로 하는 다층프린트 배선키판이다.

(8) 상기 (6) 및 (7)기재의 다층프린트 배선키판에 있어서, 드루홀 내벽의 도체표면에는 조화층이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 여기서, 본 발명에 있어서, 비스페놀형 에폭시수지란, 비스페놀(A형, F형)과 에피클로로하이드린을 축합반응시켜 얻는 비스페놀의 디글리시딜에테르로 되는 모노머, 혹은 이 모노머가 중합된 올리고머를 뜻한다. 또한, 올리고머는 구조단위의 반복수가 2~20정도를 말한다.

[도면의 간단한 설명]

도 1은 본 발명에 관한 수지충전제를 사용한 다층프린트 배선키판의 한 제조공정 표시도이다. 도 2는 수지충전제 점도와 측정온도와의 관계 표시도이다. 도 3은 본 발명의 다층프린트 배선키판에 있어서의 드루홀의 구성을 나타내는 부분단면도이고, 도 4는 종래의 다층프린트 배선키판에 있어서의 드루홀의 구성을 나타내는 부분단면도이다.

여기서, 도면중의 기호 1은 기판, 2는 접착제층(층간절연재층), 3은 도금레지스트(영구레지스트), 4, 4'는 내충동패턴, 5, 5'는 외충도체패턴, 6은 바이어홀용 개구, 7은 바이어홀, 8은 동박, 9는 드루홀, 10은 수지충전제, 11은 조화층이다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

본 발명의 수지충전제는 무용제의 충전재료인 점에 주된 특징이 있다. 때문에, 본 발명의 수지충전제는 기판표면에 생기는 오목부(도체회로간이나 바이어홀)나 그 기판에 설치한 드루홀에 충전하고, 다시 수지 절연제를 도포한 후, 가열건조하여 경화하여도 용제의 휘발에 기인한 문제가 일어나지 않는다. 즉, 본 발명에 따르면 기판표면을 평활화하기 위한 수지충전제층과 그 상층에 설치한 수지절연재층 사이에 생기는 박리를 방지할 수 있다. 게다가, 본 발명의 수지충전제는 용제제거를 위한 건조에 의한 수축이 없으므로 그 수축에 의한 파일 등의 문제를 해소할 수 있다.

본 발명의 수지충전제는 수지성분으로서 비스페놀형 에폭시수지를 사용하는 점에 다른 특징이 있다. 이에 따라, 이같은 에폭시수지를 사용한 수지충전제는 점도가 낮기 때문에 용제로 희석하지 않고 점도를 소정 범위로 조정할 수 있고, 기판표면에 생기는 오목부(도체회로간이나 바이어홀) 혹은 그 기판에 설치한 드루홀내에 양호하게 충전할 수 있다.

이같은 에폭시수지를 사용하는 본 발명의 수지충전제는 그 점도를 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도에 있어서, $0.3 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ cps}$ ($30 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 범위로 조정하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 점도가 과도히 높으면 수지충전제의 충전작업이 곤란하고, 점도가 과도히 낮으면 수지충전제가 유출하기 쉽고, 양호한 충전이 안되기 때문이다. 또한, 수지충전제 점도조정은 경화제 첨가량, 또는 무기입자의 평균입경이나 첨가량으로 행한다. 또, 충전작업시의 온도에 따라서도 수지충전제의 점도를 조정할 수 있다.

또, 수지성분으로 비스페놀형 에폭시수지를 사용하면 중합경화하여 얻어지는 에폭시수지는 노불락형 에폭시 수지와 같은 강직골격이 아니고 가요성이 풍부하다. 때문에, 수지 충전제의 충전경화후에 행하는 기판 표면의 연마작업이 용이하고, 또 연마에 의한 크랙이 생기기 어렵다.

이같은 비스페놀형 에폭시수지는, 비스페놀A형 에폭시수지, 비스페놀F형 에폭시수지가 바람직하다. 특히 점도조정의 관점에서 비스페놀F형 에폭시수지가 최적이다. 비스페놀F형 에폭시수지는 페닐기 사이의 탄소에 메틸기 대신 수소가 결합해 있고, 분자쇄가 움직이기 쉽고, 미경화상태에서는 유동성이 풍부하고, 한편, 경화 상태에서는 가요성이 풍부하기 때문이다.

본 발명의 수지충전제는, 이미다졸경화제를 사용하는 점에 또다른 특징이 있다. 수지충전제의 수지성분인 상기 에폭시수지(모노머 혹은 올리고머)를 이미다졸경화제로 중합경화한 에폭시수지는 내열성, 내약품성이 우수하고, 산화제나 염기에 대한 특성이 우수하기 때문이다. 이에 따라, 본 발명의 수지충전제는 경화상태에서는 내열성, 내약품성, 및 산화제나 염기에 대한 특성이 우수하게 된다. 특히 본 발명의 수지충전제는 산화제에 의해 층간절연층 표면을 조화처리하거나, 강염기성 무전해 도금액에 침지하여 도금처리하는 빌드업 다층배선판 제조에 있어서 유리하다. 왜냐하면, 이미다졸경화제 이외의 경화제를 사용하여 경화한 에폭시수지는 상기 처리에 의해 분해해 버리기 때문이다.

또, 이미다졸 경화제에 의해 중합경화한 에폭시수지는 소수성이고, 흡습하기 어렵다. 때문에, 배선기판에 형성한 도체회로간 절연저항은 충전한 수지충전제의 흡습에 의해 저하되는 일은 없다.

이같은 이미다졸 경화제로는, 2-메틸이미다졸(품명: 2MZ), 4-메틸-2-에틸이미다졸(품명: 2E4MZ), 2-페닐이미다졸(품명: 2PZ), 4-메틸-2-페닐이미다졸(품명: 2P4MZ), 1-벤질-2-메틸이미다졸(품명: 1B2MZ), 2-에틸이미다졸(품명: 2EZ), 2-이소프로필이미다졸(품명: 2IZ), 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸(품명: 2MZ-CN), 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸(품명: 2E4MZ-CN), 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸(품명: C₁₁Z-CN)등이 있다.

그중에서도 25°C 로 액상 이미다졸 경화제를 사용하는 것이 좋고, 가령, 1-벤질-2-메틸이미다졸(품명: 1B2MZ), 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸(품명: 2E4MZ -CN), 4-메틸-2-에틸이미다졸(품명: 2E4MZ)을 들 수 있다. 그 이유는, 본 발명에서는 용제를 함유하지 않은 수지성분을 사용하므로 분말의 이미다졸 경화제로는 수지성분과의 균일한 혼련이 어렵고, 한편, 액상이미다졸 경화제는 수지성분과의 균일혼련이 용이하기 때문이다.

이 이미다졸 경화제는 수지충전제 중의 함유량으로 1~10중량%가 좋다. 그 이유는, 이 범위내면 수지충전제 점도조정이 쉽기 때문이다.

본 발명의 수지충전제는 충전후에 행하는 경화처리에서는 전모노머의 60~80%를 반응경화시키는 것이 좋다. 그 이유는, 이 정도의 반응률로 조정하면, 손쉽게 연마하는데 충분한 수지경도가 얻어지기 때문이다.

그리고, 본발명의 수지충전제는 상기 수지성분 및 이미다졸 경화제를 함유하는 주된 구성에 다시 첨가성분으로서 무기입자를 함유시킨 점에 다른 구성의 특징이 있다. 이에 따라, 수지충전제의 경화에 의한 수축은 작아지고, 코어기판에 젖혀짐이 발생하지 않게 된다. 게다가, 경화상태의 수지충전제는 선 열팽창계수가 작고, 히트사이클에 대한 내성이 우수한 것이 된다.

즉, 본 발명의 수지충전제를 구성하는 비스페놀형 에폭시수지를 중합경화하여 얻는 에폭시수지는 노불락형 에폭시수지에 비해 강직골격이 아니고 연마하기 쉽고 가요성인 반면, 경화수축이나 열팽창계수가 작아진다. 그 점, 첨가성분으로서 무기입자를 첨가하는 상기 다른 구성에 관한 본 발명의 수지충전제는 경화수축이나 열팽창계수에 기인한 문제를 보상할 수 있고, 빌드업 다층프린트 배선판에 있어서는 최적의 수지충전제가 된다. 게다가 무기입자는 흡습하지 않으므로 수지충전제 흡수율을 저감시킬 수 있고, 수지충전제의 흡습에 의한 도체회로간의 절연저항의 저하를 방지할 수 있다.

이같은 무기입자는, 실리카나 알루미늄, 멀라이트, 지르코니아 등을 들 수 있다.

이 무기입자의 평균입자경은 $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 가 바람직하다. 그 이유는, 과도히 미세하면 수지충전제 점도가 과도히 높아져 충전작업이 곤란하고, 과도히 조대하면 표면 평활성이 없어지기 때문이다.

이 무기입자의 배합량은, 비스페놀형 에폭시수지에 대하여 1.0~2.0배 정도로 하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 무기입자 배합량이 상기 범위내이면 수지충전제 점도를 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 에 있어서, $0.3 \times 10^5 \sim 1.0 \times$

10^5 cps(30~100Pa·s)정도로 조정하기 쉽기 때문이다.

다음에, 본 발명의 수지충전제를 필드업 다층프린트 배선판에 적용한 구체예에 대하여 설명한다.

즉, 도체회로 혹은 드루홀을 갖는 배선키판 표면에 층간절연재층과 도체층을 번갈아 적층하고, 각 도체층이 층간절연재층에 설치한 바이어홀을 통하여 전기적으로 접속하여 이루어지는 필드업 다층배선키판은, (1) 배선키판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀에 본발명의 수지충전제를 도포하여 충전하는 공정, (2) 상기 (1)에서 충전한 수지충전제를 경화시키는 공정, (3) 상기 (2)에서 경화한 수지충전제 표층부를 연마하여, 도체회로(바이어홀의 랜드부분을 포함)나 드루홀의 랜드부분을 노출시켜, 기판 표면을 평활하게 하는공정, (4) 층간절연재층을 형성하는 공정, (5) 층간절연재층 표면에 도체회로를 형성하는 공정을 적어도 거쳐서 제조된다.

공정(1)은, 배선키판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀에 본 발명의 수지충전제를 도포하여 충전하는 공정이다.

이 공정에서는, 코어기재상에 형성한 도체회로간 혹은 드루홀내, 및 층간절연재층상에서치한 도체회로간 혹은 바이어홀내에서 선택되는 적어도 어느 1개소에 수지충전제를 도포충전한다.

공정(2)는, 공정(1)에서 충전한 수지충전제를 경화시키는 공정이다.

이 공정에서는, 수지충전제가 연마가능한 상태(전모노머수의 60%~80%를 경화시킨 상태)가 되게 하여, 완전경화상태가 아닌 것이 바람직하다. 연마되기 쉽기 때문이다.

특히, 본 발명의 수지충전제는, 무기입자를 함유하면, 경화수축이 작아지고, 기판에 젖혀짐이 발생하지 않는다. 또, 금속인 도체에 접속시켜서 수지충전제를 충전하면, 히트사이클시에 금속과 수지의 열팽창률 차에 기인한 크랙이 발생하기 쉽다. 이점, 무기입자를 함유하는 본 발명의 수지충전제는, 경화상태에서는 열팽창률이 작고, 히트사이클에 의한 크랙발생을 억제할 수 있다.

공정(3)은, 공정(2)에서 경화한 수지충전제 표층부를 연마하여 도체회로, 드루홀의 랜드부분, 바이어홀의 랜드부분을 노출시켜, 기판표면을 평활하게 하는공정이다. 충전수지가 도체회로나 랜드부분에 부착해 있으면 도통불량의 원인이 되기 때문이다.

또한, 연마방법은, 버프연마, 벨트샌더 등의 방법이 바람직하다.

공정(4)는, 층간절연재층을 형성하는 공정이다.

이 층간절연재층은 2층으로 되고, 하층을 산 혹은 산화제에 난용성인 내열성 수지로 구성하고, 상층을 산 혹은 산화제에 난용성인 내열성수지 매트릭스 중에 산 혹은 산화제에 가용성인 경화수지입자를 분산하여 되는 무전해 도금용 접착체로 구성하는 것이 바람직하다. 상층에 위치하는 무전해 도금용 접착체층은 층 표면에 존재하는 경화수지입자를 산 혹은 산화제로 용해제거하여 표면이 조화되고, 이 조화면상에 형성되는 도체와의, 밀착성을 개선하고, 한편, 하층에 위치하는 내열성수지층은 산이나 산화제에 용해되기 어려운 수지로 구성되므로 상층의 산이나 산화제에 의한 용해가 과도히 진행하여 다시 하층의 도체까지 도달하는 것을 막고 있다.

또, 층간절연재층은, 평활하게 된 기판표면에 형성되기 때문에, 층간절연재층 두께를 균일하게 할 수 있다. 따라서, 바이어홀을 형성할 경우, 균일한 두께로 형성된 층간 절연재를 노광, 현상처리하여 형성하기 때문에 어느 바이어홀도 동일한 노광조건으로 노광되고, 바이어홀의 미개구, 혹은 형상불량 등을 발생시키지 않는다.

또한, 본 발명의 수지충전제는 무용제의 수지충전제이기 때문에, 용제의 휘발에 기인한 층간절연재층과의 층간박리를 방지할 수 있다.

공정(5)는, 층간절연재층 표면에 바이어홀을 포함한 도체회로를 형성하는 공정이다. 즉, 층간절연재층 표면을 산이나 산화제로 조화처리하여 촉매핵을 부여하고, 이어서 도금레지스트를 형성한 후, 레지스트 비형성 부분에 무전해도금을 실시한다.

여기서, 도금레지스트는, 시판품을 비롯하여 각종의 것을 사용할 수 있고, 가령, 페놀노볼락, 크레졸노볼락 등의 노볼락형 에폭시수지의 아크릴레이트가 좋다.

또한, 애디티브법에 의해 형성한 도금레지스트를 연마하여 기판표면을 평활하게 하면, 애디티브법에 의해 배선층을 더욱 다층화할 경우에도 항상 표면을 평활하게 할 수 있다.

이렇게 하여 제조되는 본 발명의 다층프린트 배선키판은 도체회로 혹은 드루홀을 갖는 배선키판 표면에 층간 절연재층과 도체층을 번갈아 적층하고, 각 도체층이 층간절연재층에 설치한 바이어홀을 통하여 전기적으로 접속하여 구성되는 다층프린트 배선키판에 있어서, 상기 배선키판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀내에는 무용제의 수지충전제로서, 수지성분으로 비스페놀형 에폭시수지, 경화제로 이미다졸 경화제, 첨가성분으로 무기입자를 함유하는 수지충전제가 충전되어 있는 것을 특징으로 한다.

여기서, 본 발명의 다층프린트 배선키판은 드루홀내벽의 도체와 수지충전제와의 밀착성 향상을 도모하기 위하여 드루홀내벽의 도체표면에 조화층(요철층)이 형성되어 있는 것이 바람직하다.

이에 따라, ①, 냉열사이클시험(-65℃ 125℃)이나 납 내열시험(230℃의 침지시험)등의 신뢰성시험에서의 팽창, 수축에 따른 크랙발생을 확실하게 억제할 수 있다. ②, 수지의 경화 수축시에는 드루홀내벽의 도체와 수지충전제의 계면에 틈새가 발생하지 않으므로 도금처리액 등이 침투를 확실하게 억제할 수 있다.

또한, 상기 조화층은 드루홀내벽 이외의 도체표면에도 형성되므로 절연재층을 설치하여 다층화할 경우나 솔더레지스트를 형성하여 납을 공급할 경우에는 도체와 절연재층이나 솔더레지스트의 밀착성도 향상된다.

이같은 본 발명의 다층프린트 배선키판에 있어서, 드루홀 내벽의 도체표면에 형성한 조화층은, 무전해도=니켈-인도금등에 의해 얻어지는 침상(針狀)합금층이나 동의 산화처리로 얻어지는 흑화층, 동의 산화처리 및

환원처리로 얻어지는 흑화환원층, 브라운환원층, 샌드블래스트나 쇼트블래스트, 버프연마, 래핑 등의 물리적 수법으로 얻어지는 물리적 조화층 등이 있다.

그중에서도 무전해동-니켈-인도금 등으로 얻어지는 침상합금층이 바람직하다. 왜냐하면, 이와 같은 합금층은 침상이기 때문에 수지충전제와의 밀착성이 우수하고, 게다가 강인성이 있고 단단하고 깨어지기 어려우며, 히트사이클 특성도 우수하기 때문이다. 여기서, 동-니켈-입합금층을 구성하는 동, 니켈 및 인의 함량은 각각 90~96wt%, 1~5wt%, 0.5~2wt% 정도가 바람직하다. 그 이유는, 상기 범위에 있어서, 석출피막이 침상구조가 되고, 앵커효과가 우수하기 때문이다.

이같은 침상합금층을 형성하기 위한 무전해 도금욕 조성은, 황산동: 1~40g/리터, 황산니켈: 0.1~6.0g/리터, 구연산: 10~20g/리터, 차아인산염: 10~100g/리터, 붕산: 10~20g/리터, 계면활성제: 0.01~10g/리터로 하는 것이 바람직하다. 특히 합금층을 침상으로 하기 위해서는 계면활성제의 존재가 필요하고, 또한 상기 범위를 만족시키지 않으면 안된다. 상기 범위를 일탈하면 석출하는 조화층을 구성하는 도금피막이 치밀하지 못하고 히트사이클 특성이 현저히 저하되기 때문이다.

또, 무전해도금 조건은, 도금욕 온도를 60~80℃, pH를 8.5~10정도의 강염기, 욕비를 0.01~1.0dm²/l로 하고, 석출속도를 1~3μm/10분, 도금시간 5~20분으로 하는 것이 바람직하다.

이같이 하여 형성되는 침상합금층은, 조화층 두께를 0.5~7.0μm, 바람직하게는 1.0~5.0μm, 더욱 바람직하게는 1.5~3.0μm의 동-니켈-인합금층으로 하는 것이 좋다. 그 이유는, 조화층 두께가 7.0μm 보다 두꺼우면 도금시간 장기화에 기인하여 제조비와 재료비 상승의 우려가 있을 뿐더러 침상피막 자체가 취약해져서 수지충전제와의 사이에 틈새가 생기기 쉽다. 한편, 0.5μm 보다 얇으면 앵커 효과가 불충분하여 수지충전제와의 사이에 틈새가 생기기 쉽기 때문이다. 또한, 여기서 말하는 조화층(동-니켈-인합금층)의 두께란, 드루홀내벽의 평활한 도체표면에서 침상합금의 꼭지부까지의 거리를 말한다.

본 발명은, 드루홀 내벽에 형성한 조화층이 무전해동-니켈-인 등의 침상 합금층일 경우는, 그 조화층은 주석층에 의해 보호되는 것이 바람직하다. 그 이유는, 상기 합금도금이 산이나 산화제에 용해되기 쉽고, 조화층의 산화를 방지하여 조화층과 충전수지의 젖음성을 개선하고, 조화층과 충전수지 사이에 빈틈이 발생하는 것을 방지하여 밀착성을 향상시키고, 나아가, 히트사이클 등에 이용되더라도 크랙 발생등을 억제할 수 있기 때문이다.

또한, 주석은 공업적으로 염가이고 독성이 적은 금속으로, 산이나 산화제에서의 변색이 없고, 광택유지를 계속할 수 있고, 또한 동과의 치환반응으로 석출하는 금속이고, 동-니켈-인 층의 침상합금을 파괴하지 않고 피복된다는 점에서 적합하다.

또, 주석은, 동과의 치환반응에 의해 석출되기 때문에, 표층의 동과 일단 치환되면 거기서 치환반응은 끝나고, 매우 얇은 피막으로 상기 조화층의 침상합금을 피복하는 층을 형성한다. 때문에 상기 조화층의 침상합금은 그 뾰족한 형상이 그대로 유지되고, 상기 조화층과 주석도금층은 밀착성도 우수하다.

[실시예]

(실시예 1). (비스페놀 F형 + 실리카)

도 1은 본 발명의 1실시예에 관한 수지충전제를 사용한 다층프린트 배선판 제조공정을 나타내는 도면이다. 이 도 1에 의거하여 본 실시예를 아래에 설명한다.

(1) 두께 1mm의 글라스에폭시수지 또는 BT(비스말레이미드트리아진) 수지로 되는 기판(1) 양면에 18μm의 동박(8)이 라미네이트되어 있는 동장(銅張) 적층판을 출발재료로 하였다(도 1a 참조). 우선, 이 동장 적층판을 드릴삭공(削孔)하고, 도금레지스트를 형성후, 무전해 도금처리하여 드루홀(9)을 형성하고, 또한 동박(8)을 상법따라 패턴상으로 에칭함으로써 기판(1)의 양면에 내충동패턴(4,4')을 형성하였다(도 1b 참조).

(2) 한편, 비스페놀 F형 에폭시모노머(유화셀제, 분자량: 310, 상품명: E-807) 100중량부와, 이미다졸 경화제(시고쿠화학제, 상품명: 2E4MZ-CN) 6중량부를 혼합하고, 다시 이 혼합물에 대하여 평균입径 1.6μm의 SiO₂ 구상입자(여기서 최대입자 크기는 후술하는 내충동패턴 두께(15μm) 이하로 한다) 170중량부를 혼합하고 3개비율로 혼합함으로써 그 혼합물 점도를 23±1℃에 있어서 45,000~49,000cps(15±1℃로 측정할 경우에는 100,000cps, 회전점도계를 사용하여 회전수 6rpm으로 측정한 도 2의 결과 참조)로 조정하여 기판표면평활화를 위한 수지충전제(10)를 얻었다.

이 수지충전제는 무용매이다. 만일 용제가 든 수지충전제를 사용하여 후공정에 있어서 층간제를 도포하여 가열·건조시킬때 수지충전제 층에서 용제가 휘발하고, 수지충전제 층과 층간재 사이에서 박리가 발생하기 때문이다.

(3) 상기 (2)에서 얻은 수지충전제(10)를 도 1b 표시의 기판(1) 양면에 롤코터를 사용하여 도포함으로써 도체회로간 혹은 드루홀내에 충전하고 이어서 150℃, 30분간 가열처리를 행하여 경화하였다(도 1c 참조). 즉, 이 공정으로 수지충전제(10)가 내충동패턴(4,4') 사이 또는 드루홀(9)내에 충전된다.

또한, 상기 수지충전제(10)는 150℃, 3시간 가열처리로 거의 완전하게 가교하여 높은 경도를 보이는 수지가 되었다. 때문에, 이 공정은 수지충전제(10)의 연마작업을 쉽게 행하기 위하여 벨트샌더 연마 또는 버프연마가 가능한 범위내에서 수지충전제(10)를 경화시켰다.

(4) 상기 (3)의 처리를 끝낸 도 1c 표시의 기판 한쪽면을 #600의 벨트연마지(산교이화학제)를 사용하여 벨트샌더연마에 의해 내충동패턴(4,4') 표면이나 드루홀(9)의 랜드표면에 수지충전제(10)가 남지 않도록 연마하고, 이어서 상기 벨트샌더연마에 의한 상처를 제거하기 위한 버프연마를 행하였다. 이와 같은 일련의 연마를 기판의 다른쪽면에 관해서도 마찬가지로 행하였다. 그리고, 드루홀(9)등에충전된 수지충전제(10)를 150℃, 3시간 가열처리로 완전하게 가교경화됨으로써 기판양면을 수지충전제(10)로 평활화한 기판을 얻었다(도 1d 참조). 즉, 이 공정에 의해 수지충전제(10) 표면과 내충동패턴(4,4') 표면이 동일평면

이 된다.

또한, 이 공정은, 수지충전제(10)가 내충동패턴(4,4') 표면이나 드루홀(9)의 랜드표면에 약간 남도록, 벨트샌더연마로 연마하고, 이어서 버프연마하는 방법, 혹은 버프연마만에 의한 연마방법도 채용된다. 또, 상기 조성에 관한 SiO₂ 구성입자를 함유하는 수지충전제(10)는 경화수축이 작기 때문에 기판에 뒤틀림이 발생하지 않았다. 게다가, 경화상태에서는 열팽창계수가 작아지기 때문에 히트사이클에 대한 내성에도 우수하다.

(5) 또 한편, DMDG(디에틸렌글리콜디메틸에테르)에 용해한 크레졸노볼락형 에폭시수지(니혼화약제, 분자량 2500)의 25% 아크릴화물을 70중량부, 폴리에테르술폰(PES) 30중량부, 이미다졸 경화제(시고쿠 화학제, 상품명: 2E4MZ-CN)4중량부, 감광성 모노머인 카프로락톤 변성트리스(아크록시에틸)이소시아누레이트(도아합성제, 상품명: 아로닉스 M325) 10중량부, 광개시제로서의 벤조페논(간토 화학제) 5중량부, 광증감제로서의 미히라 케톤(간토 화학제) 0.5중량부, 다시 이들 혼합물에 대하여 에폭시수지입자의 평균입경 5.5 μ m를 35중량부, 평균입경 0.5 μ m를 5중량부 혼합후, 다시 NMP를 첨가하면서 혼합하고, 호모디스퍼 교반기로 점도 12Pa·s로 조정하고, 이어서 3개비율로 혼련하여 감광성 접착제 용액을 얻었다.

(6) 상기 공정(4)을 끝낸 도 1d에 나타난 기판을 수세하고, 건조후, 그 기판을 산성탈지하고, 다시 소프트에칭하였다. 이어서, 이 기판을 염화팔라듐과 유기산으로 되는 촉매용액에 침지처리하여 Pd 촉매를 부여하고, 활성화를 행한 후, 무전해도금을 실시하고, 동도체와 바이어홀패드 표면에 두께 2.5 μ m의 Cu-Ni-P 합금으로 되는 조화층(요철층)을 형성하였다. 그리고 또, 그 기판을 수세후, 붕플루오르화주석-티오요소액으로 되는 무전해주석도금욕에 50℃로 1시간 침지하고, Cu-Ni-P합금으로 되는 상기 조화층 표면에 두께 0.3 μ m의 주석치환 도금층을 형성하였다.

(7) 상기 (6)의 처리를 끝낸 기판양면에, 상기 (5)에서 얻은 감광성 접착제 용액을 롤코터를 사용하여 도포하고, 수평상태로 20분간 방치하여, 60℃로 30분 건조하고, 도 1e에 나타난 두께 60 μ m의 접착제층(2)을 형성하였다.

또한, 이 공정은, 수지충전제 총상에 감광성 접착층을 직접 형성하는 상기 이외의 구성으로 하여 수지충전제의 총상에 절연재층을 형성하고, 이 절연재층상에 감광성 접착제층을 형성하는 형태를 채용할 수 있다. 즉, 절연재층과 접착제층의 2층으로 되는 층간절연층을 형성할 수 있다. 이 때의 절연재는 크레졸노볼락 에폭시수지의 25% 아크릴화물(니혼화약제) 70중량%, 폴리에테르술폰(미츠이 동양제) 25중량%, 벤조페논 4중량%, 미히라케톤 0.4중량% 및 이미다졸 경화제를 혼합후 노르말메틸피롤리돈(NMP)을 첨가하면서 호모디스퍼 교반기로 점도 30Pa·s로 조정하고, 다시 3개비율로 혼련하여 얻는다.

(8) 상기 (7)에서 접착제층(2)을 형성한 기판 양면에, 100 μ m의 흑원(黑圓)이 인쇄된 포토마스크필름을 밀착시키고, 초고압수은 등으로 500mJ/cm²로 노광하였다. 이것을 DMDG 용액으로 스프레이 현상함으로써 접착제층(2)에 100 μ m의 바이어홀이 되는 개구를 형성하였다. 다시 그 기판을 초고압수은 등으로 3000mJ/cm²로 노광하고, 100℃로 1시간, 그 후 150℃로 5시간의 가열처리를 함으로써 포토마스크필름에 상당한 치수정밀도가 우수한 개구(바이어홀 형성용 개구: 6)를 갖는 두께 50 μ m의 층간절연재층(접착제층: 2)을 형성하였다(도 1f 참조). 또한 바이어홀이 되는 개구(6)에는 도시하지 않은 주석도금층을 부분적으로 노출시켰다.

(9) 상기(8)의 처리를 실시한 기판을 크롬산에 1분간 침지하고, 층간절연재층 표면의 에폭시수지입자를 용해제거함으로써 그 층간절연재층 표면을 조화하고, 그 후, 중화용액(시프레이사제)에 침지하고 수세하였다. 또한, 조화처리한 그 기판 표면에 팔라듐촉매(아토테크사제)를 부여함으로써 층간절연재층 표면 및 바이어홀용 개구(6)의 내벽면에 촉매핵을 붙였다.

(10) 한편, DMDG에 용해시킨 크레졸노볼락형 에폭시수지(니혼화약제, 상품명: EOCN-103S)의 에폭시기 25%를 아크릴화한 감광성 부여의 올리고머(분자량 4,000), 이미다졸 경화제(시고쿠화학제, 상품명: 2PMHZ-PW), 감광성 모노머인 아크릴계 이소시아나이트(도아합성제, 상품명: 아토닉스 M215), 광개시제로서의 벤조페논(간토화학제), 광증감제로서의 미히라케톤(간토화학제)을 이하의 조성으로 NMP를 사용하여 혼합하고, 호모디스퍼 교반기로 점도 3,000 cps로 조정하고, 이어서 3개비율로 혼련하여 액상레지스트를 얻었다.

수지조성물: 감광성에폭시/M215/BP/MK/이미다졸=100/10/5/0.5/5

(11) 상기 (9)의 처리를 끝낸 기판의 양면에 상기 액상레지스트를 롤코터를 사용하여 도포하고, 60℃로 30분간 건조하여, 두께 30 μ m의 레지스트층을 형성하였다. 이어서, L/S(라인과 스페이스의 비)=50/50의 도체 회로 패턴이 묘사된 마스크필름 밀착시켜, 초고압수은 등에 의해 1000mJ/cm²로 노광하고, DMDG로 스프레이 현상처리함으로써 기판상에 도체회로 패턴부가 빠진 도금용 레지스트를 형성하고, 다시 초고압 수은 등으로 6000mJ/cm²로 노광하고, 100℃로 1시간, 그후, 150℃로 3시간의 가열처리를 행하고, 층간절연재층상에 영구 레지스트(3)를 형성하였다.

(12) 상기 영구레지스트(3)를 형성한 기판을 100g/l의 황산수용액에 침지처리하여 촉매핵을 활성화한 후, 하기 조성을 갖는 무전해동-니켈합금도금욕을 사용하여 일차 도금을 행하고, 레지스트 비형성 부분에 두께 약 1.7 μ m의 동-니켈-인도금박막을 형성하였다. 이때, 도금욕은 온도는 60℃로 하고, 도금침지시간은 1시간으로 하였다.

금속염 ...CuSO₄·5H₂O : 6.0mM (1.5g/l)

...NiSO₄·6H₂O : 95.1mM(25g/l)

착화제 ...Na₃C₆H₅O₇ : 0.23M(60g/l)

환원제 ...NaPH₂O₂·H₂O : 0.19M(20g/l)

pH조절제 ... H_2O : 0.75(pH=9.5)

안정제 ...질산납 : 0.2mM(80ppm)

계면활성제 : 0.05g/l

석출속도 1.7 μm /시간

(13) 상기 (12)의 공정에서 일차도금 처리한 기판을 상기 도금욕에서 끌어올려 표면에 부착된 도금욕을 수세하고, 다시 그 기판을 산성용액으로 처리함으로써 동-니켈-인도금 박막표층의 산화피막을 제거하였다. 그후, Pd치환을 행하지 않고 동-니켈-인도금 박막상에, 하기 조성의 무전해용 도금욕을 사용하여 이차도금을 실시함으로써 애디티브법으로 도체층으로 필요한 외층도체패턴(5,5') 및 바이어홀(BVH: 7)을 형성하였다(도 1g 참조). 이때, 도금욕온도는 50~70℃로 하고, 도금침지시간 90~360분으로 하였다.

금속염 ... $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 8.6mM

착화제 ...TEA : 0.15M

환원제 ...HCHO : 0.02M

기타 ...안정제(비피리딘, 페로시안화칼륨 등): 소량 석출속도는 6 μm /시간

(14) 이렇게 하여 애디티브법으로 도체층을 형성후, 상기 (4)의 공정과 같이하여 #600의 벨트연마지를 사용한 벨트샌더연마에 의해 기판 한쪽면을 영구레지스트 표층과 바이어홀의 동의 최상면이 가지런할 때까지 연마하였다. 계속, 벨트샌더에 의한 상처를 제거하기 위하여 버프연마를 행하였다(버프연마 만으로 된다). 그리고, 다른쪽 면에 대해서도 동일하게 연마하여 기판양면이 평활한 프린트 배선기판을 형성하였다.

(15) 그리고, 상기 공정을 반복함으로써 애디티브법에 의한 도체층을 다시 한층 형성하고, 이렇게 하여 배선층을 빌드업함으로써 6층의 다층프린트 배선판을 제조하였다(도 1h 참조).

(실시예 2). (비스페놀 F형)

(1) 비스페놀 F형 에폭시모노머를 100중량부와, 이미다졸 경화제(시고쿠화성제, 상품명: 2E4MZ-CN) 6중량부를 혼합하여 3개비율로 혼련하여 23±1℃에 있어서의 점도가 35,000cps의 수지충전제를 얻었다. 이 수지 충전제는 무용제가 수지충전제이다. (2) 실시예 1과 동일하게 하여 프린트 배선판을 제조하였다.

(비교예 1) (비스페놀 F형)

(1) 비스페놀 A형 에폭시모노머(유화셀제) 100중량부와, 이미다졸 경화제(시고쿠화성제, 상품명: 2E4MZ-CN) 6중량부를 혼합하고, 다시 이 혼합물에 대하여 평균입경 1.6 μm 의 SiO_2 구상입자(여기서, 최대입자 크기는 후술하는 내충동패턴의 두께(15 μm)이하로 한다)를 170중량부를, NMP와 함께 혼합하고, 3개비율로 혼련하여 23±1℃에 있어서의 점도가 50,000cps의 수지충전제를 얻었다.

(2) 실시예 1과 동일하게 하여 프린트 배선판을 제조하였다.

(비교예 2) (페놀노볼락 + 용제)

(1) 페놀노볼락형 에폭시수지 올리고머를 100중량부와, 이미다졸 경화제(시고쿠화성제, 상품명: 2E4MZ-CN) 6중량부를 혼합하고, 다시 이 혼합물에 대하여 평균입경 1.6 μm 의 SiO_2 구상입자(여기서, 최대 입자 크기는 후술하는 내충동패턴의 두께(15 μm)이하로 한다)를 170중량부를 NMP와 함께 혼합하고, 3개비율로 혼련하여 23±1℃에 있어서의 점도가 50,000cps의 수지충전제를 얻었다.

(2) 실시예 1과 동일하게 하여 프린트 배선판을 제조하였다.

(비교예 3) (페놀노볼락 + 용제 + 무기입자 없음)

(1) 페놀노볼락형 에폭시수지 올리고머를 100중량부, 이미다졸 경화제(시고쿠화성제, 상품명: 2E4MZ-CN) 6중량부를 NMP와 함께 혼합하고, 3개비율로 혼련하여 23±1℃에 있어서의 점도가 50,000cps의 수지충전제를 얻었다.

(2) 실시예 1과 동일하게 하여 프린트 배선판을 제조하였다.

이상 설명한 바와 같은 실시예와 비교예에 있어서, 프린트배선판을 제조함에 있어서, 수지충전제의 충전성, 수지충전제의 연마성, 수지충전제의 경화수축 유무, 층간박리 유무를 조사하고, 다시 얻어진 프린트 배선판에 관하여 내열충격특성 및 흡습성을 조사하였다. 그 결과를 표 1에 표시한다.

[표 1]

	실시예		비교예		
	1	2	1	2	3
수지충전제의 충전성	○	○	○	○	○
수지충전제의 연마성	○	○	○	×	×
수지충전제의 경화시 수축	무	다소유	유	유	유
충간박리 유무	무	무	유	유	유
냉열충격특성	○	×	○	○	×
흡습성	○	×	○	○	×

[수지충전제의 충전성]

수지충전제를 롤코터를 사용하여 도체회로간 혹은 드루홀내에 충전할 때, 확실하게 충전되었는지 여부로 판단하였다.

[수지충전제의 연마성]

경화한 수지충전제를 연마할 때, 결함이나 크랙이 발생하는지 여부로 판단하였다.

[수지충전제의 경화수축]

기판에 설치한 드루홀 부분의 단면을 광학현미경으로 관찰하여 틈새가 있는지 여부로 판단하였다.

[충간 박리 유무]

수지충전제 층과 접착제층 혹은 절연재층의 계면의 박리상태를 기판단면을 광학현미경으로 관찰함으로써 확인하였다.

[냉열충격특성]

-65℃~125℃의 히트사이클을 1000회 반복후에, 도체회로나 수지충전제층에 발생하는 크랙유무로 판단하였다.

[흡습성]

배선판을 비등수에 1시간 침지하여 드루홀부에 발생하는 크랙과 박리유무로 판단하였다.

실시에 1에서는 수지충전제의 수지성분으로, 무용제이고 비교적 부드러운 비스페놀 F형 에폭시수지를 채용했기 때문에 이같은 수지충전제는 실리카 입자를 혼합하여도 그 정도가 낮고, 23±1℃에 있어서의 점도가 45-49Pa·s 였다.

이 때문에 표 1에 나타난 결과로도 분명한 바와 같이, ① 실시예 1에 있어서의 수지충전제는 충전성이 우수하고, 크랙이나 결함을 초래하지 않고 연마가능하고 연마성도 우수하였다. ② 실시예 1에 있어서의 수지충전제는 용제휘발에 따른 수축이 없고, 실리카입자에 의한 수축방지작용도 있기 때문에 경화시의 수축이 전혀 없었다. ③ 실시예 1에 있어서의 수지충전제는 무용제수지로 조성되기 때문에 용제휘발에 기인한 충간박리를 발생하지는 않았다. ④ 실시예 1에 있어서의 수지충전제는 실리카입자가 충전수지의 열팽창률을 작게하므로, 히트사이클에 대한 내성이 우수하였다. ⑤ 실시예 1에 있어서의 수지충전제는 흡습하지 않는 실리카 입자를 함유하여 충전제 자체의 흡습을 억제할 수 있으므로 흡습에 따른 크랙 등의 발생을 방지할 수 있었다.

실시에 2에서는, 수지충전제의 수지성분으로 무용제로 비교적 부드러운 비스페놀 F형 에폭시수지를 채용하고, 게다가 실리카입자를 함유하지 않으므로 이같은 수지충전제는 점도가 낮고 23±1℃에 있어서의 점도가 35Pa·s 였다. 이 때문에, 표 1에 나타난 결과로도 분명한 바와 같이, ① 실시예 2에 있어서의 수지충전제는 충전성이 우수하고 크랙과 결함을 일으키지 않고 연마가능하며 연마성도 우수하였다. ② 실시예 2에 있어서의 수지충전제는 용제휘발에 따른 수축이 없으므로 경화시의 수축이 적었다. 단, 본 실시예에서는 실리카입자(무기입자)의 수축방지작용이 기대되지 않으므로 수지자체의 경화수축에 의해 드루홀내에 약간의 틈새가 보이는 경우가 있었다. ③ 실시예 2에 있어서의 수지충전제는 무용제 수지로 조성되기 때문에 용제휘발에 기인한 충간박리를 일으키지는 않았다. ④ 실시예 2에 있어서의 수지충전제는 무기입자가 존재하지 않으므로 히트사이클 특성과흡습성이 실시예 1의 결과에 비해 떨어졌다. 또한, 실시예 2와 같이, 무기입자를 함유하지 않은 구성의 경우는, 충전성의 점에서 비스페놀 F형 에폭시수지 보다 점도가 높은 비스페놀 A형 에폭시수지를 채용하는 것이 바람직하다. 비교예 1에서는 수지충전제의 수지성분으로, 비스페놀 A형 에폭시수지를 채용하고, 게다가 실리카입자를 함유하므로 이같은 수지충전제는 점도가 높고, 충전성을 확보하기 위해서는 용제를 첨가할 필요가 있었다. 이 때문에, 표 1에 나타난 결과로도 분명한 바와 같이, ① 비교예 1에 있어서의 수지충전제는 비스페놀 A형 에폭시수지를 채용하고있으므로 연마성도는 우수하였다. ② 비교예 1에 있어서의 수지충전제는 무기입자를 함유하므로 히트사이클 특성과 흡습성이 우수하였다. 그러나, ③ 비교예 1에 있어서의 수지충전제는 경화시에 용제가 휘발하므로, 무기입자를 함유하고 있어도 수축이 생기고, 충간박리도 생겼다. 비교예 2에서는, 수지충전제의 수지성분으로, 강직골격을 갖는 노볼락형 에폭시수지를 채용하고, 게다가 실리카입자를 함유하므로 이같은

은 수지충전제는 정도가 높고, 충전성을 확보하기 위해서는 용제를 첨가할 필요가 있었다. 이 때문에, 표 1에 나타난 결과로도 분명한 바와 같이, ① 비교예 2에 있어서의 수지충전제는 무기입자를 함유하므로 히트사이클 특성과 내습성이 우수하였다. ② 비교예 2에 있어서의 수지충전제는 단단하고 무른 노불락형 에폭시수지를 채용하고 있으므로 연마에 의해 결함과 크랙이 발생하였다. ③ 비교예 2에 있어서의 수지충전제는 경화시에 용제가 휘발하므로 무기입자를 함유하고 있어도 수축이 생기고 층간박리도 생겼다. 비교예 3에서는 수지충전제 수지성분으로 강직골격을 갖는 노불락형 에폭시수지를 채용하고 있으므로 이같은 수지충전제는 실리카 입자를 함유하지 않아도 정도가 높고, 충전성을 확보하기 위해서는 용제를 첨가할 필요가 있었다. 이 때문에, 표 1에 나타난 결과로도 분명한 바와 같이, ① 비교예 3에 있어서의 수지충전제는 단단하고 무른 노불락형 에폭시수지를 채용하고 있으므로 연마에 결함과 크랙이 발생하였다. ② 비교예 3에 있어서의 수지충전제는 경화시에 용제의 휘발에 의한 수축과, 무기입자를 함유하지 않음에 따른 수지자체의 수축이 생기고, 또 층간박리도 생겼다. ③ 무기입자를 함유하지 않으므로 히트사이클 특성과 내습성이 나쁘다.

(실시예 3).

(1) 글라스에폭시 동장(銅張) 적층판(FR-4)에 드릴 천공(穿孔) 가공에 의해 드루홀 형성용 관통공을 형성하였다. 이어서, 그 기판(1)을 활성화하고, 무전해도금과 전해도금을 실시하고, 드루홀(9)을 형성하였다.

(2) 다음에, 상기 (1)에서 드루홀(9)을 형성한 기판(1)을 산성탈지하고, 소프트에칭하여 염화팔라듐과 유사한 것으로 되는 촉매용액으로 처리하여 Pd 촉매를 부여하고, 활성화를 행한 후, 하기표에 표시하는 조성의 무전해 도금욕으로 도금을 실시하고, 동패턴(4)과 드루홀(9) 내벽에 Cu-Ni-P 합금의 두께 2.5 μ m의 조화층(요철층: 11)을 형성하였다.

무전해도금욕 (Cu-Ni-P)	
황산동	: 0.050mol/l
황산니켈	: 0.0039mol/l
구연산	: 0.078mol/l
차아인산나트륨	: 0.33mol/l
붕산	: 0.50mol/l
계면활성제	: 0.1g/l
pH	: 9.0

특히 본 실시예에서는 Cu-Ni-P 합금이 상기 조화층(11)을 형성하기 위한 도금욕은 에하라 유지라이트(2) 사제, 상품명 「인터플레이트프로세스」를 사용하였다. 그 처리조건은 70℃, 10분으로 하였다.

(3) 다음에, 상기 (2)의 처리를 끝낸 기판을 수세(및 필요에 따라 건조)한 후, 다시 붕플루오르화주석-티오요소액(혹은 염화주석-티오요소액)으로 되는 무전해 주석도금욕에 50℃로 1분간 침지하여 Cu-Ni-P 합금의 조화층(11) 표면에 두께 0.3 μ m의 주석도금층을 치환형성하였다.

또한, 이 무전해 주석도금은 치환반응이기 때문에 Cu-Ni-P의 표면이 주석도금으로 일단 치환되면 도금반응이 그 이상 진행되지 않고, 매우 얇은 주석 도금층을 형성할 수 있다. 게다가 치환반응이기 때문에 Cu-Ni-P층과 주석도금층의 밀착성도 우수하다.

치환도금 (주석)	
붕플루오르화주석	: 0.1mol/l
티오요소	: 0.1mol/l
온도	: 50℃
pH	: 1.2

(4) 그리고, 상기와 같은 처리를 실시한 드루홀(9)내에 수지충전제(10)를 충전하였다. 또한, 수지충전제(10)의 조성은 이하에 표시하는 바와 같고, 충전은 스퀴지 인쇄방법에 따라 행하였다.

- E 807 (유화셀사제) : 60중량부
- HN-2200 (하다치 화성제) : 40중량부
- 2E4MZ-CN (시코쿠화성제, 경화제) : 0.5wt%
- SiO₂ 분말(다츠모리제) : 150wt%

(5) 수지충전제(10)를 충전한 후, 80℃로 1시간, 100℃로 1시간, 120℃로 1시간, 150℃로 3시간의 조건으로 경화처리하였다(도 3 참조).

(실시예 4).

(1) 실시예 3과 같이하여 드루홀(9)을 형성한 기판(1)을 탈지하고, 수세하여, 산처리를 하여 흑화욕에 6분간 침지하고, 흑화처리를 실시하였다. 또한, 흑화욕은 NaOH(10g/l), NaClO₂(40g/l), Na₃PO₄(6g/l)의 혼합액을 사용하였다.

(2) 다음에, 상기(1)의 처리를 실시한 기판(1)을 수세하고, 환원욕에 1분간 침지하고, 환원처리를 실시하였다. 또한 환원욕은 NaOH(10g/l), NaBH₄의 혼합액을 사용하였다.

(3) 다시, 상기 (1),(2)의 처리를 끝낸 기판(1)의 수세를 반복함으로써 조도(粗度)가 1.5 μ m~3 μ m범위에 있는 조화층(요철층: 11)을 드루홀(9)내벽에 형성하였다.

(4) 그리고, 상기와 같은 처리를 실시한 드루홀(9)내에 수지충전제(10)를 충전하였다. 또한, 수지충전제

(10) 조성은 이하에 표시하는 바와 같으며, 충전은 롤코터를 사용하여 행하였다.

- A-BPE-4 (신나카무라 화학제) : 80중량부
- E 807 (유화셀제) : 20중량부
- 2P4MHZ (시고쿠화성제, 경화제) : 5중량부
- DETX (니혼화약제, 경화제) : 5중량부
- I-907 (치바가이기에, 경화제) : 5중량부
- SiO₂분말 (후지미연마제공업제) : 100wt%
- S-65 (산노프코제, 소포제) : 0.5wt%

(5) 수지충전제(10)를 충전후, 자외선 1000mJ/cm²로 노광하고, 기판표면에서 돌출해 있는 부분을 버프연마로 연삭하고, 또한, 100℃로 1시간 150℃로 5시간의 열경화를 행하였다.

(실시에 5).

(1) 실시예 3과 같이하여 드루홀(9)의 형성과 조화층(요철층: 11)의 형성을 행하였다. 이때의 조화층(11) 두께는 1.0μm였다. (2) 다음에, 드루홀(9)내에 수지충전제(10)를 충전하였다. 또한, 수지충전제(10)의 조성은 이하에 표시하는 바와 같다.

- 828A (유화셀제) : 100중량부
- 벤조페논 (간토화학제, 개시제) : 5중량부
- 미히라케톤 (간토화학제, 개시제) : 0.5중량부
- 글라스파이버 : 100wt%
- F-45 (산노프코제, 탈포제) : 1중량부

(3) 수지충전제(10)를 충전한 후, 자외선 1000mJ/cm²로 가(假)노광하고, 기판표면에서 돌출해 있는 부분을 버프연마로 연삭하고, 또한, 자외선 6000mJ/cm²으로 노광하여 본경화를 하였다.

(비교예 4)

실시예 3과 같이하여 드루홀(9)을 형성하고, 조화층(요철층: 11)을 형성하지 않고 이 드루홀(9)내에 실시예 3과 동일조성의 수지충전제(10)를 충전하였다(도 4 참조).

(비교예 5)

실시예 3과 같이하여 드루홀(9) 형성과 조화층(요철층: 11) 형성을 행하였다. 이때의 조화층(11) 두께는 0.2μm였다.

그리고, 실시예 3과 동일조성의 수지충전제(10)를 드루홀(9)내에 충전하였다.

(비교예 6)

실시예 3과 같이하여 드루홀(9) 형성과 조화층(요철층: 11) 형성을 행하였다. 이때의 조화층(11) 두께는 10μm였다.

그리고, 실시예 3과 동일조성의 수지충전제(10)를 드루홀(9)내에 충전하였다.

이와 같이 하여 실시예 3~5와 비교예 4~6으로 얻은 드루홀(9)내에 수지충전제를 충전한 기판에 관하여 냉열사이클특성(-65℃ ⇔ 125℃의 냉열충격시험에서의 크랙발생 사이클수로 표시) 및 드루홀내의 단면관찰에 의한 액 침투 유무(도금부식 또는 도체도금/수지충전제 계면의 틈새발생)를 조사하였다.

그 결과를 표 2에 표시한다. 이 표시결과로 분명한 바와 같이, 본 발명에 관한 드루홀 구성에 따르면, 드루홀 내벽의 도체와 수지충전제의 밀착성이 향상한다. 그 때문에 냉열사이클 특성이 우수하고, 경화시의 팽창, 수축에 따른 크랙발생을 억제할 수 있다. 게다가 경화수축시에 드루홀내벽의 도체와 수지충전제와의 계면에 틈새가 발생하지 않으므로 도금처리액 등의 침투를 억제할 수 있음을 확인하였다.

[표 2]

		요철층 종류와 두께 또는 조도	*2 냉열충격시험	*3 액침투
실 시 예	3	Cu-Ni-P(1 μ m)	2000cyc	없음
	4	CuO(2 μ m ^{*1})	2000cyc	없음
	5	Cu-Ni-P(1 μ m)	2000cyc	없음
비 교 예	4	-	1100cyc	있음
	5	Cu-Ni-P (0.2 μ m)	1400cyc	있음
	6	Cu-Ni-P (10 μ m)	1600cyc	없음
*1 : 조도 *2 : -65℃ $\leftrightarrow$ 125℃의 냉열충격시험에 있어서의 크랙발생 사이클수 *3 : 드루홀내의 단면관찰로 액침투유무 (도금부식 또는 도체도금/수지충전제 계면의 틈새발생)				

[산업상이용가능성]

이상 설명한 바와 같이 본 발명의 수지충전제는 충전성 및 연마성이 우수하고, 게다가 무기입자를 함유할 경우는 경화수축이 적다. 그 결과, 본 발명의 수지충전제는 배선기판 표면에 생기는 오목부 또는 그 기판에 설치한 드루홀에 충전하여 기판 표면을 확실하게 평활화할 수 있고, 내약품성과 흡습성이 우수하며, 층간박리가 없고, 게다가 냉열충격에 의한 크랙과 벗겨짐이 없는 등의 여러 가지 이점이 있다. 또한, 본 발명의 수지충전제에 따라 기판표면을 평활화하면, 층간절연재층 두께를 균일화할 수 있으므로 바이어홀의 미개구나 형상불량을 초래하지 않는 이점이 있다.

또, 본 발명의 수지충전제를 사용하고, 특히 드루홀내벽에 조화층을 설치한 본 발명의 다층프린트 배선판에 따르면, 드루홀 내벽과 수지충전제의 밀착성이 우수하고, 크랙발생과 도금처리액 등의 침투가 억제된다.

본 내용은 요부공개 건이므로 전문 내용을 수록하지 않았음

(57) 청구의 범위

청구항 1

배선기판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀에 충전되는 무용제의 수지충전제로서, 수지성분으로 비스페놀형 에폭시수지, 경화제로 이미다졸 경화제를 함유하는 것을 특징으로 하는 수지충전제.

청구항 2

배선기판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀에 충전되는 무용제의 수지충전제로서, 수지성분으로 비스페놀형 에폭시수지, 경화제로 이미다졸 경화제, 첨가성분으로 무기입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 수지충전제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 비스페놀형 에폭시수지는 비스페놀 F형 에폭시수지인 것을 특징으로 하는 수지충전제.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 수지충전제는 그 점도가 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도에 있어서, $0.3 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ cps}$ (30~100Pa · s)인 것을 특징으로 하는 수지충전제.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 무기입자는, 그 평균입자경이 0.1~0.5 μ m인 것을 특징으로 하는 수지충전제.

청구항 6

도체화로 혹은 드루홀을 갖는 배선기판 표면에 층간절연재층과 도체층을 번갈아 적층하고, 각 도체층이 층간절연재층에 설치한 바이어홀을 통하여 전기적으로 접속하여 구성되는 다층프린트 배선판에 있어서, 상기 배선기판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀내에는, 무용제의 수지충전제로서, 수지성분으로 비스페놀형 에폭시수지, 경화제로 이미다졸 경화제를 함유하는 수지충전제가 충전되어 있는 것을 특징으로 하는 다층프린트 배선판.

청구항 7

도체화로 혹은 드루홀을 갖는 배선기판 표면에 층간절연재층과 도체층을 번갈아 적층하고, 각 도체층이

층간절연재층에 설치한 바이어홀을 통하여 전기적으로 접속하여 구성되는 다층프린트 배선판에 있어서, 상기 배선기판 표면에 생기는 오목부 혹은 그 기판에 설치한 드루홀내에는, 무용제의 수지충전제로서, 수지성분으로 비스페놀형 에폭시수지, 경화제로 이미다졸 경화제, 첨가성분으로 무기입자를 함유하는 수지충전제가 충전되어 있는 것을 특징으로 하는 다층프린트 배선판.

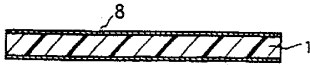
청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 드루홀 내벽의 도체표면에는 조화층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 다층프린트 배선판.

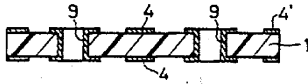
※ 참고사항 : 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.

도면

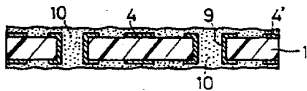
도면1a



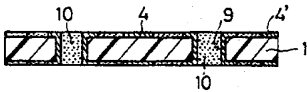
도면1b



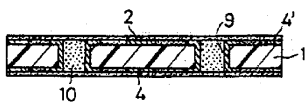
도면1c



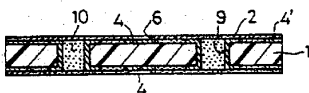
도면1d



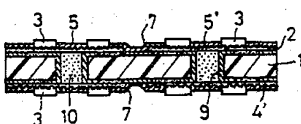
도면1e



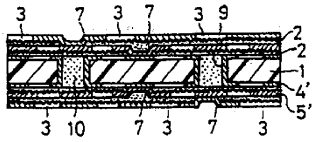
도면1f



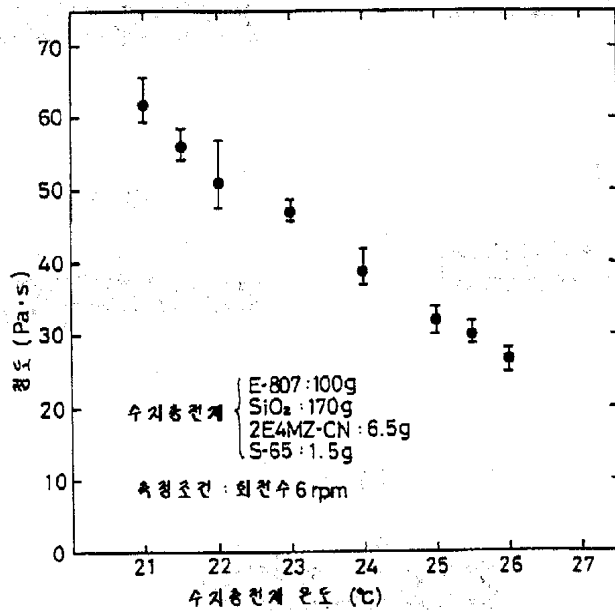
도면1g



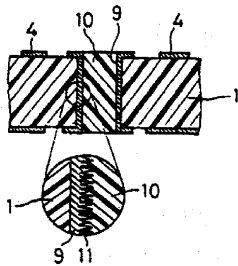
도면1h



도면2



도면3



도면4

