



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월25일
(11) 등록번호 10-1730218
(24) 등록일자 2017년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 163/00 (2006.01) C23C 18/20 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01) H05K 3/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7034286
(22) 출원일자(국제) 2012년05월29일
심사청구일자 2015년06월22일
(85) 번역문제출일자 2013년12월24일
(65) 공개번호 10-2014-0043906
(43) 공개일자 2014년04월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/063790
(87) 국제공개번호 WO 2012/165439
국제공개일자 2012년12월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-122794 2011년05월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011086729 A
JP2005154727 A
JP2009155354 A
WO2010050472 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
히타치가세이가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2
고
(72) 발명자
후지모토, 다이스케
일본 3080861 이바라키켄 치쿠세이시 모리소에지
마 1919 히타치가세이가부시끼가이샤 내
야마다, 군페이
일본 3080861 이바라키켄 치쿠세이시 모리소에지
마 1919 히타치가세이가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 도금 공정용 프라이머층, 배선판용 적층판 및 그의 제조 방법, 다층 배선판 및 그의 제조 방법

(57) 요약

다관능형 에폭시 수지 (A), 에폭시 수지 경화제 (B), 및 소정의 구조 단위를 갖는 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지 (C)를 포함하는 프라이머층용 수지 조성물에 의해 형성되어 이루어지는 도금 공정용 프라이머층이며, (C) 성분의 배합 비율이, (A) 성분 및 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 5 질량부 이상 25 질량부 미만인 도금 공정용 프라이머층, 당해 프라이머층을 갖는 배선판용 적층판 및 그의 제조 방법, 및 당해 프라이머층을 갖는 다층 배선판 및 그의 제조 방법이다.

(72) 발명자

오가와, 노부유키

일본 3080861 이바라키켄 치쿠세이시 모리소에지마
1919 히타치가세이가부시끼가이샤 내

무라이, 히카리

일본 3080861 이바라키켄 치쿠세이시 모리소에지마
1919 히타치가세이가부시끼가이샤 내

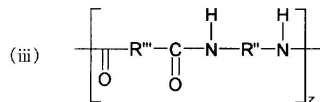
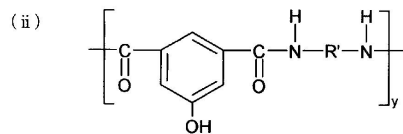
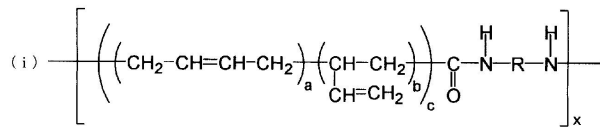
명세서

청구범위

청구항 1

다관능형 에폭시 수지 (A), 에폭시 수지 경화제 (B), 및 하기 화학식 (i), (ii) 및 (iii)으로 표시되는 구조 단위를 갖는 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지 (C)를 포함하는 프라이머층용 수지 조성물에 의해 형성되어 이루어지는 도금 공정용 프라이머층이며,

상기 프라이머층용 수지 조성물에서의 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지 (C)의 배합 비율이, 다관능형 에폭시 수지 (A) 및 에폭시 수지 경화제 (B)의 합계 100 질량부에 대하여 5 질량부 이상 18 질량부 이하인 도금 공정용 프라이머층.



(식 중, a, b, c, x, y 및 z는 각각 평균 중합도이며, a=2 내지 10, b=0 내지 3, c=3 내지 30, x=1에 대하여 y+z=2 내지 300의 정수를 나타내고, 또한 y=1에 대하여 z≥20이고, R, R' 및 R''은 각각 독립적으로 방향족 디아민 또는 지방족 디아민에 기인하는 2가의 기이고, 복수의 R'''은 각각 독립적으로 방향족 디카르복실산, 지방족 디카르복실산, 또는 양쪽 말단에 카르복실기를 갖는 올리고머에 기인하는 2가의 기임)

청구항 2

제1항에 있어서, 두께가 1 내지 10 μm인 도금 공정용 프라이머층.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 프라이머층용 수지 조성물에 포함되는 다관능형 에폭시 수지 (A)가 비페닐 구조를 갖는 아르알킬형 에폭시 수지를 포함하는 도금 공정용 프라이머층.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 프라이머층용 수지 조성물이 평균 일차 입경 100 nm 이하의 무기 충전제 (D)를 함유하는 도금 공정용 프라이머층.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 무기 충전제 (D)가 폼드 실리카인 도금 공정용 프라이머층.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 무기 충전제 (D)에 표면 처리가 실시되어 있는 도금 공정용 프라이머층.

청구항 7

제1항에 있어서, 조화 처리 후의 도금 공정용 프라이머층의 표면 조도(Ra)가 0.4 μm 이하인 도금 공정용 프라이

머층.

청구항 8

제4항에 있어서, 조화 처리 후의 도금 공정용 프라이머층의 표면 조도(Ra)가 0.4 μm 이하인 도금 공정용 프라이머층.

청구항 9

지지체 필름 상에 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그의 양면에 중첩하고, 이어서 외측에 경판을 중첩하여 프레스 성형하고, 성형 후에 상기 지지체 필름을 제거하여 얻은 도금 공정용 프라이머층 부착 배선판용 적층판.

청구항 10

지지체 필름 상에 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그의 양면에 중첩하고, 이어서 외측에 경판을 중첩하여 프레스 성형하고, 성형 후에 상기 지지체 필름을 제거하는 도금 공정용 프라이머층 부착 배선판용 적층판의 제조 방법.

청구항 11

지지체 필름 상에 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그의 양면에 중첩하고, 내열성 고무 시트를 이용한 라미네이터로 가열 및 가압하여 적층하고, 적층 후에 가열하여 경화시켜, 지지체 필름을 제거하여 얻은 도금 공정용 프라이머층 부착 배선판용 적층판.

청구항 12

지지체 필름 상에 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그의 양면에 중첩하고, 내열성 고무 시트를 이용한 라미네이터로 가열 및 가압하여 적층하고, 적층 후에 가열하여 경화시켜, 지지체 필름을 제거하는 공정용 프라이머층 부착 배선판용 적층판의 제조 방법.

청구항 13

지지체 필름 상에 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그에 중첩하고, 이것을 회로 가공한 배선판의 양면에 중첩하고, 이어서 외측에 경판을 중첩하여 프레스 성형하고, 성형 후에 지지체 필름을 제거하여 얻은 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판.

청구항 14

지지체 필름 상에 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그에 중첩하고, 이것을 회로 가공한 배선판의 양면에 중첩하고, 이어서 외측에 경판을 중첩하여 프레스 성형하고, 성형 후에 지지체 필름을 제거하고, 조화 처리, 무전해 도금 처리 및 전기 도금 처리를 순차 실시하는 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판의 제조 방법.

청구항 15

지지체 필름 상에 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그에 중첩하고, 이것을 회로 가공한 배선판의 양면에 중첩하고, 내열성 고무 시트를 이용한 라미네이터로 가열 및 가압하여 적층하고, 적층 후에 가열하여 경화시켜, 지지체를 제거하고, 조화 처리, 무전해 도금 처리 및 전기 도금 처리를 순차 실시하여 얻은 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판.

청구항 16

지지체 필름 상에 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그에 중첩하고, 이것을 회로 가공한 배선판의 양면에 중첩하고, 내열성 고무 시트를 이용한 라미네이터로 가열 및 가압하여 적층하고, 적층 후에 가열하여 경화시켜, 지지체를 제거하고, 조화 처리, 무전해 도금 처리 및 전기 도금 처리를 순차 실시하는 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 도금 공정용 프라이머층, 당해 프라이머층을 갖는 배선판용 적층판 및 그의 제조 방법, 및 당해 프라이머층을 갖는 다층 배선판 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다층 배선판은 하기와 같은 방법에 의해 제조되는 것이 일반적이었다. 즉, 우선 한쪽면 또는 양면에 내층 회로를 형성한 절연 기판 상에, 유리천에 에폭시 수지를 함침하여 반경화 상태로 한 재료(프리프레그)를 동박과 같이 중첩하여 열 프레스에 의해 적층 일체화한다. 그 후, 드릴로 층간 접속용의 관통 구멍이라고 불리는 구멍을 뚫는다. 관통 구멍 내벽 및 동박 표면에 무전해 도금을 행하고, 필요하면 추가로 전기 도금을 행하여 회로 도체로서의 도금층을 필요한 두께로 한다. 그리고, 불필요한 구리를 제거함으로써 다층 배선판을 제조한다.

[0003] 최근에, 전자 기기의 소형화, 경량화, 다기능화가 한층 진행하여, 이것에 따라, LSI나 칩 부품 등의 고집적화가 진행되어 왔다. 그리고, 그의 형태도 다변화, 소형화로 급속히 변화하고 있다. 이 때문에 다층 배선판에 있어서는, 전자 부품의 실장 밀도를 향상시키기 위해서, 미세 배선화의 개발이 진행되고 있다. 배선의 미세화에는 동박과 수지 사이에서의 접착성을 높이기 위해서, 조화 처리를 행하는데, 그 때 동박의 조도를 작게 하는 것이 유효하다. 이것은 동박의 조도를 작게 함으로써 불필요한 동박을 제거하기 쉬워지기 때문이다. 이 때문에, 조화 처리에 의한 조도가 작은 로우 프로파일 동박이나 조화 처리가 실시되어 있지 않은 무조화 동박에 수지와 접착력을 확보하기 위해서 프라이머 수지를 도입한 프라이머 부착 무조화 동박을 사용함으로써 대응하여 왔다(특허문헌 1 참조).

[0004] 그러나, 이러한 대응에서는 제거하는 동박이 두껍기 때문에, 추가적인 미세 배선화를 달성하기 위해서는 불충분하였다.

[0005] 따라서, 이 미세 배선화의 요구에 대응하기 위해서, 유리 클로스를 포함하지 않는 절연 수지를 프리프레그 대신에 절연층으로서 이용하여, 필요한 부분만 비아홀로 접속하면서 배선층을 형성하는 빌드업 방식의 다층 배선판이 많이 이용되게 되었다. 이 빌드업 방식의 다층 배선판은 경량화나 소형화의 점에서도 유용하다.

[0006] 이러한 빌드업 방식의 다층 배선판은, 예를 들면 절연 수지 필름을 내층 회로판에 라미네이트하여, 가열에 의해 경화시킨 후, 레이저 가공에 의한 비아홀을 형성하고, 알칼리과망간산 처리 등에 의하여 조화 처리와 스미어 처리를 행한다. 그 후, 무전해 구리 도금을 하여, 제2 회로와 층간 접속 가능하게 하는 비아홀을 형성시켜 제조한다(특허문헌 2 내지 4 참조).

[0007] 여기서, 특허문헌 2 내지 4에 있는 것과 같은 빌드업 방식의 다층 배선판에서 주로 이용되고 있는 회로 형성 방법은 세미 애디티브법이다. 이 방법은 무전해 구리 도금 후, 필요한 부분에만 전기 구리 도금으로 회로 형성하고, 그 후 불필요한 부분에 있는 무전해 구리 도금층을 제거하는 것이다. 당해 방법은, 제거하는 무전해 구리 도금층이 얇기 때문에, 종래부터도 미세 배선화에 유리하고, 현재의 미세 배선 형성 방법의 주류이다. 이 방법에서는 수지와 무전해 구리 도금과의 접착력은 수지 표면의 조도(앵커 효과)에 의해 확보하고 있는 상황이고, 그의 표면 조도는 Ra에서 0.5 μm 이상으로 큰 상황이었다.

[0008] 다층 배선판에 있어서는, 최근의 반도체 패키지의 소형화·고밀도화에 수반하여, 추가로 회로의 미세화가 요구되어 있다. 이러한 상황에서, 표면을 조화하여 얻어지는 큰 조화 형상(앵커 효과)을 이용하여 무전해 구리 도금과의 접착력을 확보하는 종래와 같은 방법에서는 두께 10 μm 이하의 미세한 회로는 쇼트 불량이나 오픈 불량이 발생하는 경우가 있다. 그 때문에, 다층 배선판을 수율 좋게 제조할 수 없다. 한편으로, 조화 형상을 작게 하면, 무전해 구리 도금과의 접착력이 저하되어, 라인이 박리되는 등의 불량이 발생한다. 그 때문에, 평활

한 표면에서 무전해 구리 도금과 고접착력을 나타내는 배선판 재료가 필요로 되고 있었다.

[0009] 또한, 무전해 구리 도금과 수지와의 양호한 접착성을 확보하는 것을 목적으로, 무전해 구리 도금 촉매를 포함하는 접착층과 절연 수지층과의 2층화 구조의 절연 필름도 제안되어 있다(특허문헌 5 참조). 그러나, 표면의 조화 형상을 평활하게 하는 것을 목적으로 하지 않고, 최근의 배선 미세화에 대응할 수 있는 반도체 패키지용 기판으로서, 불충분하였다.

[0010] 한편, 전자 부품의 박형화에 따라, 사용되는 배선판의 두께도 얇아지고 있다. 그 결과, 유리 클로스를 포함하지 않는 절연 수지를 프리프레그 대신에 절연층으로서 이용한 경우에, 실장시의 휘어짐이 커져, 접속 신뢰성을 저하시켜 버리는 경우가 있었다. 따라서, 유리 클로스를 포함하는 프리프레그가 재차 적시되어 오고 있지만, 에디티브법에 의한 고밀도 배선도 필요해지는 등 몇가지 해결하여야 할 과제가 있다.

[0011] 이러한 상황에서, 배선판용 적층판에, 앵커 효과에 의존하지 않고 무전해 구리 도금과의 접착력의 향상을 목적으로 접착 보조층을 설치하는 기술이 제안되어 있다(특허문헌 6 참조). 그러나, 경화한 적층판에 접착제를 도포하여 접착층을 형성하기 위해서, 접착층과 적층판과의 계면의 접착성을 고려하면, 접착층의 두께를 10 내지 50 μm 로 할 필요가 있어, 박형화에는 적합하지 않다.

[0012] 또한, 특허문헌 7에서는 에폭시 수지, 경화제, 페놀성 수산기 함유 폴리아미드를 필수 성분으로 한 에폭시 수지 조성물을 사용한 빌드업 방식용의 절연 재료가 제안되어 있다. 그러나, 당해 재료를 이용하여 제작한 빌드업 기판은 90° 절곡에 의한 필 시험을 행한 경우, 절연 재료와 구리와의 접착성이 불충분하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 특허 제3949676호 공보
(특허문헌 0002) 특허 제3290296호 공보
(특허문헌 0003) 특허 제3654851호 공보
(특허문헌 0004) 특허 제3785749호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 (평)1-99288호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2001-123137호 공보
(특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2001-233945호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 상기와 같이, 반도체 패키지의 소형화 및 배선의 고밀도화에 수반하여, 회로의 미세화가 요구되어 있다. 이러한 상황에서, 적층판이나 절연층 표면을 조화하여 얻어지는 큰 조화 형상(앵커 효과)을 이용하여 무전해 구리 도금과의 접착력을 확보하는 방법으로서, 두께 10 μm 이하의 미세한 회로를 형성하면, 쇼트 불량이나 오픈 불량이 발생하여 버리고, 수율 좋게 제조할 수 없다. 한편으로, 조화 형상을 작게 하면, 무전해 구리 도금과의 접착력이 저하되어, 라인이 박리하는 등의 불량이 발생한다.

[0015] 이상으로부터 본 발명은 무전해 구리 도금에 대하여 높은 접착성을 나타내고, 반도체 패키지의 배선 고밀도화에 대응 가능한 도금 공정용 프라이머층, 당해 프라이머층을 갖는 배선판용 적층판 및 그의 제조 방법, 및 당해 프라이머층을 갖는 다층 배선판 및 그의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

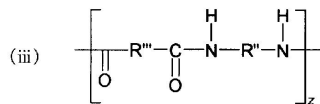
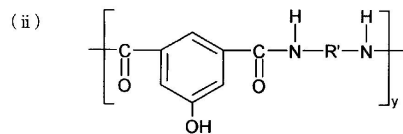
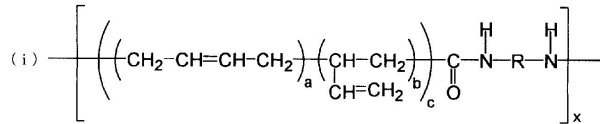
과제의 해결 수단

[0016] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 연구를 진행시킨 결과, 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지를 소정량 포함하는 수지 조성물을 이용하여 형성되는 도금 공정용 프라이머층이, 무전해 구리 도금에 대하여 높은 접착성을 나타내고, 반도체 패키지의 배선 고밀도화에 대응 가능한 것을 발견하여, 본 발명에

상도하였다. 즉, 본 발명은 하기와 같다.

[0017] [1] 다관능형 에폭시 수지 (A), 에폭시 수지 경화제 (B), 및 하기 화학식 (i), (ii) 및 (iii)으로 표시되는 구조 단위를 갖는 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지 (C)를 포함하는 프라이머층용 수지 조성물에 의해 형성되어 이루어지는 도금 공정용 프라이머층이며,

[0018] 상기 프라이머층용 수지 조성물에서의 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지 (C)의 배합 비율이, 다관능형 에폭시 수지 (A) 및 에폭시 수지 경화제 (B)의 합계 100 질량부에 대하여 5 질량부 이상 25 질량부 미만인 도금 공정용 프라이머층.



[0019]

[0020] (식 중, a, b, c, x, y 및 z는 각각 평균 중합도이며, a=2 내지 10, b=0 내지 3, c=3 내지 30, x=1에 대하여 y+z=2 내지 300의 정수를 나타내고, 또한 y=1에 대하여 z≥20이고, R, R' 및 R''은 각각 독립적으로 방향족 디아민 또는 지방족 디아민에 기인하는 2가의 기이고, 복수의 R''은 각각 독립적으로 방향족 디카르복실산, 지방족 디카르복실산, 또는 양쪽 말단에 카르복실기를 갖는 올리고머에 기인하는 2가의 기임)

[0021]

[2] [1]에 있어서, 두께가 1 내지 10 μm인 도금 공정용 프라이머층.

[0022]

[3] [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 프라이머층용 수지 조성물에 포함되는 다관능형 에폭시 수지 (A)가 비페닐 구조를 갖는 아랄킬형 에폭시 수지를 포함하는 도금 공정용 프라이머층.

[0023]

[4] [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 프라이머층용 수지 조성물이 평균 일차 입경 100 nm 이하의 무기 충전제 (D)를 함유하는 도금 공정용 프라이머층.

[0024]

[5] [4]에 있어서, 상기 무기 충전제 (D)가 폼드 실리카인 도금 공정용 프라이머층.

[0025]

[6] [4] 또는 [5]에 있어서, 상기 무기 충전제 (D)에 표면 처리가 실시되어 있는 도금 공정용 프라이머층.

[0026]

[7] [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 있어서, 조화 처리 후의 도금 공정용 프라이머층의 표면 조도(Ra)가 0.4 μm 이하인 도금 공정용 프라이머층.

[0027]

[8] 지지체 필름 상에 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그의 양면에 중첩하고, 이어서 외측에 경판을 중첩하여 프레스 성형하고, 성형 후에 상기 지지체 필름을 제거하여 얻은 도금 공정용 프라이머층 부착 배선판용 적층판.

[0028]

[9] 지지체 필름 상에 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그의 양면에 중첩하고, 이어서 외측에 경판을 중첩하여 프레스 성형하고, 성형 후에 상기 지지체 필름을 제거하는 도금 공정용 프라이머층 부착 배선판용 적층판의 제조 방법.

[0029]

[10] 지지체 필름 상에 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그의 양면에 중첩하고, 내열성 고무 시트를 이용한 라미네이터로 가열 및 가압하여 적층하고, 적층 후에 가열하여 경화시켜, 지지체 필름을 제거하여 얻은 도금 공정용 프라이머층 부착 배선판용 적층판.

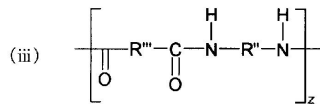
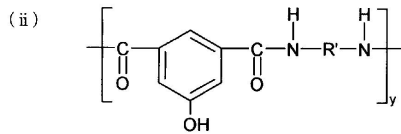
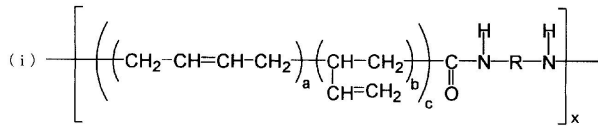
- [0030] [11] 지지체 필름 상에 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그의 양면에 중첩하고, 내열성 고무 시트를 이용한 라미네이터로 가열 및 가압하여 적층하고, 적층 후에 가열하여 경화시켜, 지지체 필름을 제거하는 공정용 프라이머층 부착 배선판용 적층판의 제조 방법.
- [0031] [12] 지지체 필름 상에 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그에 중첩하고, 이것을 회로 가공한 배선판의 양면에 중첩하고, 이어서 외측에 경판을 중첩하여 프레스 성형하고, 성형 후에 지지체 필름을 제거하여 얻은 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판.
- [0032] [13] 지지체 필름 상에 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그에 중첩하고, 이것을 회로 가공한 배선판의 양면에 중첩하고, 이어서 외측에 경판을 중첩하여 프레스 성형하고, 성형 후에 지지체 필름을 제거하고, 조화 처리, 무전해 도금 처리 및 전기 도금 처리를 순차 실시하는 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판의 제조 방법.
- [0033] [14] 지지체 필름 상에 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그에 중첩하고, 이것을 회로 가공한 배선판의 양면에 중첩하고, 내열성 고무 시트를 이용한 라미네이터로 가열 및 가압하여 적층하고, 적층 후에 가열하여 경화시켜, 지지체를 제거하고, 조화 처리, 무전해 도금 처리 및 전기 도금 처리를 순차 실시하여 얻은 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판.
- [0034] [15] 지지체 필름 상에 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을 상기 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그에 중첩하고, 이것을 회로 가공한 배선판의 양면에 중첩하고, 내열성 고무 시트를 이용한 라미네이터로 가열 및 가압하여 적층하고, 적층 후에 가열하여 경화시켜, 지지체를 제거하고, 조화 처리, 무전해 도금 처리 및 전기 도금 처리를 순차 실시하는 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판의 제조 방법.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따르면, 무전해 구리 도금에 대하여 높은 접착성을 나타내고, 반도체 패키지의 배선 고밀도화에 대응 가능한 도금 공정용 프라이머층, 당해 프라이머층을 갖는 배선판용 적층판 및 그의 제조 방법, 및 당해 프라이머층을 갖는 다층 배선판 및 그의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0036] 또한, 연프리카화에 대응 가능한 높은 땀납 내열성도 발휘할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] [도금 공정용 프라이머층]
- [0038] 본 발명의 도금 공정용 프라이머층은 다관능형 에폭시 수지 (A)(이하, 「(A) 성분」이라고 하는 경우가 있음), 에폭시 수지 경화제 (B)(이하, 「(B) 성분」이라고 하는 경우가 있음), 및 하기 화학식 (i), (ii), 및 (iii)으로 표시되는 구조 단위를 갖는 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지 (C)(이하, 「(C) 성분」이라고 하는 경우가 있음)를 포함하는 프라이머층용 수지 조성물에 의해 형성되어 이루어진다.



[0039]

[0040] (식 중, a, b, c, x, y 및 z는 각각 평균 중합도이며, a=2 내지 10, b=0 내지 3, c=3 내지 30, x=1에 대하여 y+z=2 내지 300((y+z)/x)의 정수를 나타내고, 또한 y=1에 대하여 z≥20(z/y)이고, R, R' 및 R''은 각각 독립적으로 방향족 디아민 또는 지방족 디아민에 기인하는 2가의 기이고, 복수의 R''은 각각 독립적으로 방향족 디카르복실산, 지방족 디카르복실산, 또는 양쪽 말단에 카르복실기를 갖는 올리고머에 기인하는 2가의 기임)

[0041] 또한, R, R', R' 및 R''은, 구체적으로는 후술하는 디아민 원료 및 디카르복실산 원료에서 유래되는 것이다.

[0042] 또한, 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지 (C)의 중량 평균 분자량은 60,000 내지 250,000인 것이 바람직하고, 80,000 내지 200,000인 것이 보다 바람직하다.

[0043] 여기서, 본 발명의 도금 공정용 프라이머층은 배선판용 적층판이나 다층 배선판의 층의 일부가 되기 전에는, 지지체 상이나 프리프레그 상 등에서 반경화 상태(이른바 B 스테이지 상태)로 존재한다. 또한, 본 발명에서, 「도금 공정용」이란, 형성된 도금 공정용 프라이머층의 표면에, 도금층(바람직하게는 무전해 구리 도금층)을 설치하기 위한 용도를 의미한다.

[0044] 이하, 성분 (A) 내지 (C)에 대하여 설명한다.

[0045] <(C) 성분>

[0046] 프라이머층용 수지 조성물에 있어서, (C)의 배합 비율은 (A) 성분 및 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 5 질량부 이상 25 질량부 미만으로 되어 있다. 이 비율로 배합함으로써, 양호한 내열성을 유지한 채로, 도금 구리와 양호한 접착 강도가 얻어진다.

[0047] 이러한 효과가 얻어지는 이유에 대해서는, 반드시 분명하지 않지만 다음과 같은 이유가 생각된다.

[0048] 즉, (C) 성분인 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지는 에폭시 수지와 반응 가능하기 때문에, 에폭시 수지가 양호한 내열성을 유지한 채로, 수지의 강인화가 가능해진다. 또한, 구리와 접착성이 높은 아미드기를 많이 갖기 때문에, 도금 구리와 높은 접착력이 얻어진다.

[0049] 또한, 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지가, 에폭시 수지와 상용성이 좋은 페놀성 수산기와, 에폭시 수지와 비상용인 폴리부타디엔을 함유하기 때문에, 그의 배합 비율이 (A) 성분 및 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 5 질량부 이상 25 질량부 미만인 경우, 미세한 해도 구조를 형성할 수 있다. 이 해도 구조의 형성에 의해, 조화 처리시에 바다층과 섬층과의 조화량이 다른 것을 이용하여, 조화 처리시에 치밀한 형상을 형성하는 것이 가능해진다. 이 형상은 미세하지만, 균일하기 때문에, 앵커 효과에 기인한 높은 물리적 접착력을 발현하고, 도금 구리와 접착성이 현저히 향상된다.

[0050] (C) 성분의 배합 비율이 5 질량부 미만인 경우, 해도 구조의 도메인 크기가 커지기 때문에, 조화 처리 후의 Ra가 커져 버린다. 또한, 수지의 강인성이 낮고, 또한 치밀한 조화 형상이 얻어지지 않고, 도금 구리와 접착력이 저하된다.

[0051] 한편, (C) 성분의 배합 비율이 25 질량부 이상의 경우, 구리와 접착성이 높은 아미드기의 비율은 증가하지만, 해도 구조의 도메인 크기가 너무 작아지는 것 등에 의해, 앵커 효과에 의한 접착력은 저하되기 때문에, 결과적으로 무전해 도금 구리와 접착력은 저하된다. 또한, 내열성이 저하되거나, 조화 공정시의 약액에 내성도

저하되기도 한다.

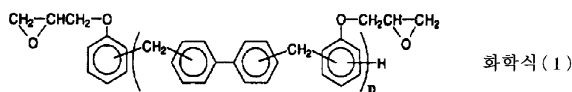
- [0052] 도금 구리와와 보다 양호한 접착성을 얻는 것을 고려하여, (C)의 배합 비율은 (A) 성분 및 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 8 질량부 이상 25 질량부 미만인 것이 바람직하고, 10 질량부 이상 25 질량부 미만인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상 20 질량부 미만인 것이 더욱 바람직하다.
- [0053] 또한, 페놀성 수산기 함유 폴리아미드 수지나 페놀성 수산기 함유 아크릴로니트릴-부타디엔 변성 폴리아미드 수지로서는, 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지와 비교하여 에폭시 수지와와의 상용성이 양호하기 때문에, 해도 구조를 확인할 수 없을 정도로 너무 치밀하여, 조화 처리 후에 미세한 형상을 형성하는 것이 어렵고, 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지 정도의 도금 구리와와의 접착력을 발휘할 수 없다.
- [0054] 또한, 니트릴기가 도입되면 흡습율이 높아져, 흡습시의 절연성도 저하된다. B 스테이지의 프리프레그와의 접착성으로서는 프라이머층과 프리프레그가 반응 가능하기 때문에 강한 접착을 확보할 수 있다. 그러나, 프리프레그 중의 수지가 프라이머층으로 많이 이행한 경우, 프라이머 수지 중의 해도 구조의 도메인 크기가 제어할 수 없게 되는 것이나 프라이머층과 구리의 밀착성을 악화시킬 가능성이 있기 때문에, 후술하는 바와 같이 프라이머층의 B 스테이지 상태를 제어하는 것이 필요하게 된다.
- [0055] (C) 성분인 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지는, 예를 들면 디아민과 페놀성 수산기 함유의 디카르복실산, 페놀성 수산기를 함유하지 않은 디카르복실산, 양쪽 말단에 카르복실기를 갖는 폴리부타디엔을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 유기 용매 중에서, 촉매로서 아인산에스테르와 피리딘 유도체의 존재하에서 카르복실기와 아미노기를 중축합시킴으로써 합성된다.
- [0056] 본 발명에서, 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드의 제조에 사용하는 디아민(디아민 원료)으로서, 방향족 디아민이거나 지방족 디아민일 수도 있다.
- [0057] 방향족 디아민의 구체예로서는 디아미노벤젠, 디아미노톨루엔, 디아미노페놀, 디아미노디메틸벤젠, 디아미노메시틸렌, 디아미노니트로벤젠, 디아미노디아조벤젠, 디아미노나프탈렌, 디아미노비페닐, 디아미노디메톡시아닐린, 디아미노디페닐에테르, 디아미노디메틸디페닐에테르, 메틸렌디아민, 메틸렌비스(디메틸아닐린), 메틸렌비스(메톡시아닐린), 메틸렌비스(디메톡시아닐린), 메틸렌비스(에틸아닐린), 메틸렌비스(디에틸아닐린), 메틸렌비스(에톡시아닐린), 메틸렌비스(디에톡시아닐린), 이소프로필리렌디아닐린, 디아미노벤조페논, 디아미노디메틸벤조페논, 디아미노안트라퀴논, 디아미노디페닐티오에테르, 디아미노디메틸디페닐티오에테르, 디아미노디페닐술폰, 디아미노디페닐술폰폭시드, 디아미노플루오렌 등을 들 수 있다.
- [0058] 지방족 디아민의 구체예로서는 에틸렌디아민, 프로판디아민, 히드록시프로판디아민, 부탄디아민, 헵탄디아민, 헥산디아민, 디아미노디에틸아민, 디아미노프로필아민, 시클로헥탄디아민, 시클로헥산디아민, 아자헥탄디아민, 트리아자운데카디아민 등을 들 수 있다. 이들 방향족 및 지방족 디아민은 1종만을 이용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합할 수도 있다.
- [0059] 본 발명에서, 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드의 제조에 사용하는 페놀성 수산기 함유 디카르복실산으로서의 히드록시이소프탈산, 히드록시프탈산, 히드록시테레프탈산, 디히드록시이소프탈산, 디히드록시테레프탈산 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 본 발명에서, 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드의 제조에 사용하는 페놀성 수산기를 함유하지 않은 디카르복실산(디카르복실산 원료)으로서의 방향족 디카르복실산이거나 지방족 디카르복실산이거나 양쪽 말단에 카르복실기를 갖는 올리고머일 수도 있다. 방향족 디카르복실산의 구체예로서는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 비페닐디카르복실산, 메틸렌이벤조산, 티오이벤조산, 카르보닐이벤조산, 술폰이벤조산, 나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0061] 지방족 디카르복실산으로서의 옥살산, 말론산, 메틸말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 말레산, 푸마르산, 말산, 타르타르산, (메트)아크릴로일옥시숙신산, 디(메트)아크릴로일옥시숙신산, (메트)아크릴로일옥시말산, (메트)아크릴아미드숙신산이나, (메트)아크릴아미드말산 등을 들 수 있다.
- [0062] 양쪽 말단에 카르복실기를 갖는 폴리부타디엔은 수 평균 분자량 200 내지 10000, 바람직하게는 수 평균 분자량 500 내지 5000의 올리고머가 바람직하다.
- [0063] 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 수지 (C)의 시판품으로서의 닛본 가야꾸 가부시끼가이샤 제

조의 BPAM-155를 들 수 있다.

<(A) 성분>

(A) 성분인 다관능형 에폭시 수지란, 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지이며, 페놀 노볼락형 에폭시 수지나, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 아르알킬형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 다관능형 에폭시 수지로서, 아르알킬노볼락형 에폭시 수지 또는 아르알킬노볼락형 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

아르알킬노볼락형 에폭시 수지는, 비페닐 구조를 갖는 아르알킬노볼락형 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 비페닐 구조를 갖는 노볼락형 에폭시 수지란, 분자 중에 비페닐 유도체의 방향족 환을 함유한 아르알킬노볼락형의 에폭시 수지를 말하며, 예를 들면 하기 화학식 (1)(식 중, p는 1 내지 5를 나타냄)로 표시되는 에폭시 수지를 들 수 있다.



상기 화학식 (1)로 표시되는 에폭시 수지는 복수종을 조합하여 이용할 수도 있다.

또한, 당해 수지의 시판품으로서 는 닛본 가야꾸 가부시키가이샤 제조의 NC-3000(p가 1.7인 화학식 (1)의 에폭시 수지), NC-3000-H(p가 2.8인 화학식 (1)의 에폭시 수지)를 들 수 있다.

(A) 다관능 에폭시 수지의 배합량은, 프라이머층용 수지 조성물 중의 비율로 20 내지 80 질량%인 것이 바람직하고, 40 내지 70 질량%인 것이 보다 바람직하다. (A) 성분의 배합량이 20 내지 80 질량%임으로써, 회로 도체와의 접착 강도 및 땀납 내열성을 양호한 상태로 할 수 있다.

<(B) 성분>

(B) 성분인 에폭시 수지 경화제로서는 각종 페놀 수지류, 산 무수물류, 아민류, 히드라제트류 등을 사용할 수 있다. 페놀 수지류로서는 노볼락형 페놀 수지, 레졸형 페놀 수지 등을 사용할 수 있다. 산 무수물류로서는 무수 프탈산, 벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 메틸하이믹산 등을 사용할 수 있다. 아민류로서, 디시안디아미드, 디아미노디페닐메탄, 구아닐 요소 등을 사용할 수 있다. 신뢰성을 향상시키기 위해서는, 노볼락형 페놀 수지인 것이 바람직하다.

에폭시 수지 경화제의 배합량은 에폭시기에 대하여 0.5 내지 1.5 당량인 것이 바람직하다. 에폭시기에 대하여 0.5 내지 1.5 당량임으로써, 외층 구리와의 접착성의 저하를 막고, 또한 Tg(유리 전이 온도)나 절연성의 저하도 막을 수 있다.

또한, 경화제 이외에, 필요에 따라서 반응 촉진제를 사용할 수 있다. 반응 촉진제로서는 잠재성의 열 경화제인 각종 이미다졸류나 BF₃ 아민 착체를 사용할 수 있다. 프라이머층용 수지 조성물의 보존 안정성이나 B 스테이지 상(반경화상)의 프라이머층용 수지 조성물의 취급성 및 땀납 내열성의 점에서, 2-페닐이미다졸이나 2-에틸-4-메틸이미다졸이 바람직하고, 그의 배합량은 에폭시 수지의 배합량에 대하여 0.1 내지 5.0 질량%인 것이 바람직하다.

프라이머층용 수지 조성물에는 평균 1차 입경이 100 nm 이하인 무기 충전재 (D)(이하, 「(D) 성분」이라고 하는 경우가 있음)가 함유되어 있을 수도 있다. (D) 성분을 함유함으로써 내열성에 가하여, 레이저 가공성을 향상시킬 수 있다. 이하, (D) 성분에 대하여 설명한다.

<(D) 성분>

(D) 성분인 무기 충전재로서는 실리카, 알루미늄, 황산바륨, 탈크, 클레이, 운모 가루, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 질화붕소, 붕산알루미늄, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산비스무스, 산화티탄, 지르콘산바륨, 지르콘산칼슘 등을 들 수 있다. 그 중에서도 폼드 실리카가 바람직하다.

무기 충전재는 층간 절연층 상에 미세 배선을 형성하는 관점에서, 비표면적이 20 m²/g 이상인 것이 바람직하다. 또한, 도금 공정에서 있어서의 조화 처리 후의 표면 형상을 작게 하는 관점에서, 평균 1차 입경은 100 nm 이하인 것이 바람직하다.

- [0079] 또한, 여기서 말하는 「평균 1차 입경」이란, 응집한 입자의 평균 직경, 즉 2차 입경이 아닌, 응집하지 않은 단체에서의 평균 입경을 말한다. 당해 1차 평균 입경은, 예를 들면 레이저 회절식 입도 분포계에 의해 측정하여 구할 수 있다.
- [0080] 또한, 무기 충전제는 내습성을 향상시키기 위하여 실란 커플링제 등의 표면 처리제로 표면 처리하고 있는 것이 바람직하고, 분산성을 향상시키기 위하여 소수성화 처리되어 있는 것이 바람직하다.
- [0081] (D) 성분의 함유량으로서는 프라이머층용 수지 조성물 중 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 배합량이 10 질량% 이하이면, 조화 처리 후의 양호한 표면 형상을 유지할 수 있고, 도금 특성 및 층간의 절연 신뢰성의 저하를 막을 수 있다.
- [0082] 평균 1차 입경이 100 nm 이하인 무기 충전제의 시판품으로서는 닛본 에어로실 가부시끼가이샤 제조의 AEROSIL R972(상품명) 및 AEROSIL R202, 후소 가가꾸사 제조의 PL-1(상품명, 비표면적 181 m²/g) 및 PL-7(상품명, 비표면적 36 m²/g) 등이 있다.
- [0083] 이미 상술한 것과 같은 무기 충전제는 1종만이라도 상관없고, 2종 이상을 병용하더라도 상관없다.
- [0084] 또한, 이들 무기 충전제는 분산성을 높이는 목적으로 혼련기, 볼밀, 비드밀, 3축 물, 나노마이저 등 기지의 혼련·분산 방법에 의해 사용에 제공할 수도 있다.
- [0085] 본 발명에서의 프라이머층용 수지 조성물은 이미 상술의 (A) 내지 (C)의 필수 성분을 배합하여 얻어지는 것 이외에, (D) 성분, 통상의 수지 조성물에 사용되는 텍스트로픽성 부연제, 계면활성제, 커플링제 등의 각종 첨가제를 적절하게 배합할 수 있다. 이들을 충분히 교반한 후, 거품이 없어질 때까지 정치하여 프라이머층용 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0086] 본 발명에서의 프라이머층용 수지 조성물은 용제 중에서 혼합하여 희석 또는 분산시켜 바니시의 형태로 하는 것이 작업성의 점에서 바람직하다. 이 용제에는 메틸에틸케톤, 크실렌, 톨루엔, 아세톤, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 시클로헥산, 에틸에톡시프로피오네이트, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등을 사용할 수 있다. 이들 용제는 단독 또는 혼합제일 수도 있다.
- [0087] 용제의 프라이머층용 수지 조성물에 대한 비율은 프라이머층용 수지 조성물의 도막 형성의 설비에 맞춰 적절하게 조정할 수 있지만, 용제를 제외한 수지 조성물의 고형분이 바니시 중 8 내지 40 질량%가 되도록 용제의 사용량을 조절하는 것이 바람직하다.
- [0088] 본 발명의 도금 공정용 프라이머층은 프라이머층용 수지 조성물(또는 이것을 함유하는 바니시)을 지지체 필름이나 프리프레그 상에 도포하여, 100 내지 230℃에서 1 내지 10분 정도 건조함으로써 얻어진다.
- [0089] 사용하는 지지체 필름으로서는 조화되어 있지 않은 무조화 동박이나 표면 조도(Ra)가 0.4 μm 이하인 저조화 동박, 프라이머 수지를 광택면에 도포하는 것을 전제로 하여 일반 동박, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리페닐렌술퍼드 필름, 테플론(등록 상표) 필름, 폴리이미드 필름 및 알루미늄박 등이 바람직하다. 또한, 이들 지지체 필름은 프라이머 수지와 박리를 용이하게 하기 위하여 표면이 이형 처리된 것을 사용할 수도 있다.
- [0090] 여기서, 본 발명의 도금 공정용 프라이머층은 B 스테이지의 프리프레그 등과 반응시키는 경우에는, 그의 경화도를 제어하는 것이 중요하다. 경화도는 시차 주사 열량계로부터 측정되는 반응열에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는 도금 공정용 프라이머층의 반응열이 50 내지 99인 것이 필요하다. 50% 이상으로 함으로써 적층·경화 중에 접착 보조층이 프리프레그와 혼합되어 버리는 것을 막을 수 있다. 99% 이하로 함으로써 프리프레그와의 계면의 접착력이 저하되어, 도금 구리와 접착력이 저하되는 것을 막을 수 있다.
- [0091] 프리프레그로서는 배선판용이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 다관능 에폭시 수지, 에폭시 수지 경화제, 경화 촉진제, 용제와 필요에 따라서 무기 충전제를 혼합하여, 적층판용 유리 클로스에 함침·건조시켜 얻어진다. 시판품으로서는 히타치 가세이 고교(주) 제조 GEA-67N이나 GEA-679F, GEA-679GT 등을 들 수 있다.
- [0092] 또한, 본 발명의 도금 공정용 프라이머층이 후술하는 것과 같은 배선판용 적층판이나 다층 배선판에 적용되는 경우에는, 그의 표면에 조화 처리가 실시된다. 이 조화 처리 후의 프라이머층의 표면 조도(Ra)는 0.4 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.3 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 표면 조도(Ra)가 0.4 μm 이하임으로써, 반도체 패키지의 고밀도화에 충분히 대응시킬 수 있다.

- [0093] 또한, 조화 처리의 조건은, 뒤에 설명하는 조화 처리 조건을 적용할 수 있다.
- [0094] [도금 공정용 프라이머층 부착 배선판용 적층판 및 그의 제조 방법, 및 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판 및 그의 제조 방법]
- [0095] 본 발명의 제1 도금 공정용 프라이머층 부착 배선판용 적층판은 지지체 필름 상에 본 발명의 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을, 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그의 양면에 중첩하고, 이어서 외측에 경판을 중첩하여 프레스 성형하고, 성형 후에 상기 지지체 필름을 제거함으로써 제조된다.
- [0096] 또한, 본 발명의 제2 공정용 프라이머층 부착 배선판용 적층판은 지지체 필름 상에 본 발명의 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을, 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그의 양면에 중첩하고, 내열성 고무 시트를 이용한 라미네이터로 가열 및 가압하여 적층하고, 적층 후에 가열하여 경화시켜, 지지체 필름을 제거함으로써 제조된다.
- [0097] 본 발명에서, 프레스 성형에 있어서의 가열 온도는 150 내지 240℃로 하는 것이 바람직하다. 가압시의 압력은 1.0 내지 4.0 MPa로 하는 것이 바람직하다. 또한, 내열성 고무 시트를 이용한 라미네이터에 있어서의 가열 온도는 80 내지 150℃로 하는 것이 바람직하다. 가압시의 압력은 0.3 내지 20 MPa로 하는 것이 바람직하다.
- [0098] 본 발명의 제1 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판은 지지체 필름 상에 본 발명의 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을, 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그에 중첩하여, 이것을 회로 가공한 배선판의 양면에 중첩하고, 이어서 외측에 경판을 중첩하여 프레스 성형하고, 성형 후에 지지체 필름을 제거하여, 조화 처리, 무전해 도금 처리, 레지스트 형성, 및 전기 도금 처리 등을 순차 실시함으로써 회로 가공하여, 제조된다.
- [0099] 본 발명의 제2 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판은 지지체 필름 상에 본 발명의 도금 공정용 프라이머층이 형성된 프라이머층 부착 지지체 필름을, 도금 공정용 프라이머층이 내측이 되도록 배선판용 프리프레그에 중첩하고, 이것을 회로 가공한 배선판의 양면에 중첩하고, 내열성 고무 시트를 이용한 라미네이터로 가열 및 가압하여 적층하고, 적층 후에 가열하여 경화시켜, 지지체를 제거하고, 조화 처리, 무전해 도금 처리, 레지스트 형성, 및 전기 도금 처리 등을 순차 실시함으로써 회로 가공하여, 제조된다.
- [0100] 회로 가공한 배선판(내층 회로판)은, 예를 들면 제1 회로층(내층 배선)이 표면에 형성된 내층 기판이고, 내층 기판으로서, 통상의 배선판에 있어서 이용되고 있는 공지된 적층판, 예를 들면 유리천-에폭시 수지, 종이-페놀 수지, 종이-에폭시 수지, 유리천·유리지-에폭시 수지 등을 사용할 수 있고 특별히 제한은 없다. 또한, 비스말레이미드-트리아진 수지를 함침시킨 BT 기판, 또한 폴리이미드 필름을 기재로서 이용한 폴리이미드 필름 기판 등도 사용할 수 있다.
- [0101] 회로를 형성하기 위한 방법에 대해서는, 상기 도금 공정을 사용하여 회로를 형성하는 세미 애디티브법에 가하여, 캐리어로서 동박을 사용하고, 캐리어 동박과 절연 기판을 접합시킨 동장 적층판을 이용하여, 동박이 불필요한 부분을 에칭 제거하는 서브트랙티브법이나, 절연 기판이 필요한 개소에 무전해 도금에 의하여 회로를 형성하는 애디티브법 등, 공지된 배선판의 제조 방법을 사용할 수 있다.
- [0102] 필요에 따라서, 회로층의 표면을 접착성에 적합한 상태로 표면 처리하지만 이 수법도, 특별히 제한은 없다.
- [0103] 예를 들면, 차아염소산나트륨의 알칼리 수용액에 의해 회로층 1의 표면에 산화 구리의 침상 결정을 형성하고, 형성한 산화 구리의 침상 결정을 디메틸아민보란 수용액에 침지하여 환원하는 등 공지된 제조 방법을 사용할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 적층판 또는 다층 배선판의 도금 공정용 프라이머층 상에 도금법으로 회로 가공하는 경우에는, 우선 조화 처리를 행한다. 이 경우의 조화액으로서, 크롬/황산 조화액, 알칼리과망간산 조화액, 불화나트륨/크롬/황산 조화액, 붕불산 조화액 등의 산화성 조화액을 사용할 수 있다. 조화 처리로서는, 예를 들면 우선 팽윤액으로서, 디에틸렌글리콜모노부틸테르와 NaOH와의 수용액을 70℃로 가온하여 적층판 또는 다층 배선판을 5분간 침지 처리한다. 다음으로, 조화액으로서, KMnO₄와 NaOH와의 수용액을 80℃로 가온하여 10분간 침지 처리한다. 계속해서, 중화액, 예를 들면 염화제1주석(SnCl₂)의 염산 수용액에 실온에서 5분간 침지 처리하여 중화한다.
- [0105] 조화 처리 후에는, 팔라듐을 부착시키는 도금 촉매 부여 처리를 행한다. 도금 촉매 처리는 염화팔라듐계의 도금 촉매액에 침지하여 행해진다. 다음으로, 무전해 도금액에 침지하여 도금 공정용 프라이머층의 표면 전체면

에 두께가 0.3 내지 1.5 μm 의 무전해 도금층(도체층)을 석출시키는 무전해 도금 처리로 행한다.

[0106] 다음으로 도금 레지스트를 형성한 후에, 전기 도금 처리를 행하여 원하는 개소에 원하는 두께의 회로를 형성한다. 무전해 도금 처리에 사용하는 무전해 도금액은 공지된 무전해 도금액을 사용할 수 있고 특별히 제한은 없다. 도금 레지스트도 공지된 도금 레지스트를 사용할 수 있고, 특별히 제한은 없다. 또한, 전기 도금 처리에 대해서도 공지된 방법에 의할 수 있고 특별히 제한은 없다. 이들 도금은 구리 도금인 것이 바람직하다. 또한 불필요한 개소의 무전해 도금층을 에칭 제거하여 외층 회로를 형성할 수 있다.

[0107] 이하, 추가로 동일한 공정을 반복하여 층수가 많은 다층 배선판을 제조할 수 있다.

[0108] 실시예

[0109] 다음으로 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0110] [도금 공정용 프라이머층용 수지 바니시의 제조]

[0111] (제조예 1)

[0112] (C) 성분인 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드(닛본 가야꾸사 제조, 상품명: BPAM-155) 0.75 g에, N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)를 6.75 g 배합한 후, (A) 성분인 비페닐아르알킬형 에폭시 수지(닛본 가야꾸사 제조, 상품명: NC-3000H) 10 g, (B) 성분인 크레졸 노볼락형 페놀 수지(DIC사 제조, 상품명: KA-1165) 4.1 g, 추가로 경화 촉진제로서 2-페닐이미다졸(시코쿠 가세이 고교사 제조, 상품명: 2PZ) 0.1 g을 첨가한 후, DMAc 및 메틸에틸케톤을 포함하는 혼합 용제로 희석하여, 도금 공정용 프라이머층용 수지 바니시 A(고형분 농도 약 25 질량%)를 얻었다.

[0113] (제조예 2)

[0114] (C) 성분인 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드(닛본 가야꾸사 제조, 상품명: BPAM-155) 1.5 g에, N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)를 13.5 g 배합한 후, (A) 성분인 비페닐아르알킬형 에폭시 수지(닛본 가야꾸사 제조, 상품명: NC-3000H) 10 g, (B) 성분인 노볼락형 페놀 수지(DIC사 제조, 상품명: TD-2090) 3.6 g, 경화 촉진제로서 2-페닐이미다졸(시코쿠 가세이 고교사 제조, 상품명: 2PZ) 0.1 g을, 폼드 실리카(닛본 에어로실사 제조, 상품명: R972) 0.9 g을 첨가한 후, DMAc 및 메틸에틸케톤을 포함하는 혼합 용제로 희석하였다(고형분 농도 약 25 질량%). 그 후, 분산기(나노마이저, 상품명, 요시다 기카이 고교 가부시끼가이샤 제조)를 이용하여, 균일한 도금 공정용 프라이머층용 수지 바니시 B를 얻었다.

[0115] (제조예 3)

[0116] (B) 성분인 에폭시 수지 경화제를 비스페놀 A 노볼락(미쯔비시 가가꾸사 제조 상품명: YLH129)으로 하고, 하기 표 1의 배합으로 한 것 이외에는 제조예 2와 동일하게 하여, 도금 공정용 프라이머층용 수지 바니시 C(고형분 농도 약 25 질량%)를 얻었다.

[0117] (제조예 4, 6)

[0118] (B) 성분인 에폭시 수지 경화제를 크레졸 노볼락(KA1165)으로 하고, 하기 표 1의 배합으로 한 것 이외에는 제조예 2와 동일하게 하여, 도금 공정용 프라이머층용 수지 바니시 D, F(모두 고형분 농도 약 25 질량%)를 얻었다.

[0119] (제조예 5)

[0120] (B) 성분인 에폭시 수지 경화제를 페놀 노볼락(TD-2090)으로 하고, 하기 표 1의 배합으로 한 것 이외에는 제조예 2와 동일하게 하여, 도금 공정용 프라이머층용 수지 바니시 E(고형분 농도 약 25 질량%)를 얻었다.

[0121] (제조예 7)

[0122] (C) 성분인 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 변성 폴리아미드 대신에 페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 변성 폴리아미드(닛본 가야꾸사 제조, 상품명 BPAM-01)를 사용하고, 하기 표 1의 배합으로 한 것 이외에는 제조예 2와 동일하게 하여, 도금 공정용 프라이머층용 수지 바니시 G(고형분 농도 약 25 질량%)를 얻었다.

표 1

	도금 공정용 프라이머층용 수지 바니시						
	A	B	C	D	E	F	G
(A) 성분	67	62	55	57	64	52	66
(B) 성분	27	22	21	23	26	23.5	19
(C) 성분	5	9.3	10.5	14	3.5	19	-
페놀성 수산기 함유 아크릴로니트릴부타디엔 변성 폴리아미드	-	-	-	-	-	-	9.4
경화 촉진제	1	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
폼드 실리카	-	6	12	5.5	6	5	5
(A) 성분 및 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대한 C 성분의 비율	5	11	14	18	4	25	0

단위는 질량부

[0123]

[0124]

(실시에 1)

[0125]

제조예 1에서 얻어진 수지 바니시를, 두께 18 μm 의 전해 동박(F0-WS-18, 로우 프로파일 동박, 후루가와 덴끼 고교사 제조)의 M면(조화 처리면 표면 조도(Ra): 0.2 μm)에 각각 바코터를 이용하여, 건조 후 5 μm 가 되도록 도포하고, 180°C에서 10분간 건조시켜 도금 공정용 프라이머층을 형성하였다.

[0126]

배선판용 프리프레그(히타치 가세이 고교(주) 제조, 상품명: GEA-679F 0.10 mm 두께) 4매를 중첩하고, 그 상하에 도금 공정용 프라이머층을 동박이 외측이 되도록 중첩하고, 이어서 경판과 쿠션지를 중첩하고, 프레스기를 이용하여 3.0 MPa, 180°C에서 1시간 가열 경화시켰다. 냉각 후, 동박을 박리하여, 도금 공정용 프라이머층 부착 적층판을 얻었다.

[0127]

이 도금 공정용 프라이머층 부착 적층판을 화학 조화하기 위해서, 팽윤액으로서, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르: 200 ml/L, NaOH: 5 g/L의 수용액을 제작하고, 70°C로 가온하여 5분간 침지 처리하였다. 다음으로, 조화액으로서, KMnO_4 : 60 g/L, NaOH: 40 g/L의 수용액을 제작하고, 80°C로 가온하여 10분간 침지 처리하였다. 계속해서, 중화액(SnCl_2 : 30 g/L, HCl: 300 ml/L)의 수용액에 실온에서 5분간 침지 처리하여 중화하였다.

[0128]

도금 공정용 프라이머층 부착 적층판에 회로층을 형성하기 위해서, 우선 PdCl_2 를 포함하는 무전해 도금용 촉매인 HS-202B(히타치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조)에, 실온-10분간 침지 처리하고, 수세하여, 무전해 구리 도금용인 도금액 CUST-201(히타치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조)에 실온에서 15분간 침지하고, 이어서 황산구리 전해 도금을 행하였다. 그 후, 어닐링을 180°C에서 60분간 행하여 두께 35 μm 의 도체층을 형성하였다.

[0129]

다음으로, 도금 도체가 불필요한 개소를 에칭 제거하기 위해서, 우선 구리 표면의 산화 피막을 #600의 버프 롤 연마로 제거한 후, 에칭 레지스트를 형성하고, 이어서 에칭하고, 그 후 에칭 레지스트를 제거하고, 회로 형성을 행하여, 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판을 제작하였다.

[0130]

(실시에 2 내지 4 및 비교예 1 내지 3)

[0131]

제조예 2 내지 7에서 얻어진 수지 바니시 B 내지 G를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 도금 공정용 프라이머층 부착 적층판, 및 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판을 제작하였다.

[0132]

(실시에 5)

[0133]

실시에 2의 전해 동박 대신에 이형 처리가 끝난 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(린텍사 제조 PET-38X)를 이용하였다(실시에 2의 M면은 PET 필름의 이형 처리면이 됨) 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여, 도금 공정용 프라이머층 부착 적층판, 및 도금 공정용 프라이머층 부착 다층 배선판을 제작하였다.

[0134]

이상과 같이 하여 제작한 다층 배선판에 대하여, 외층 회로와의 접착 강도, 도금 공정용 프라이머층의 표면 조

도, 288℃ 땀납 내열성 시험을 하기와 같이 하여 실시하였다. 그의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0135]

[외층 회로와의 접착 강도]

[0136]

각 실시예 및 비교예에서 얻은 다층 배선판의 회로층의 일부에 구리의 에칭 처리에 의해서, 폭 10 mm, 길이 100 mm의 부분을 형성하고, 이 일단을 회로층/수지 계면에서 박리하여 집게로 집어, 수직 방향으로 인장 속도 약 50 mm/분, 실온 중에서 박리했을 때의 하중을 측정하였다.

[0137]

[절연 수지의 표면 조도]

[0138]

각 실시예 및 비교예에서 얻은 다층 배선판의 회로층의 일부에 구리를 에칭 처리에 의하여 얻은 절연 수지 표면을 료카 시스템사 제조 마이크로 맵 MN5000형을 이용하여, 표면 조도 Ra를 측정하였다.

[0139]

[288℃ 땀납 내열성]

[0140]

각 실시예 및 비교예에서 제작한 다층 배선판을 25 mm 각으로 절단하여, 288±2℃로 조정된 땀납욕에 띄워, 팽창이 발생하기까지의 시간을 조사하였다.

표 2

항목	단위	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
바니시의 종류		A	B	C	D	B
접착 강도	kN/m	0.74	0.82	0.89	0.94	0.81
Ra	μm	0.35	0.28	0.24	0.20	0.26
땀납 내열성	s	>600	>600	>600	>600	>600

[0141]

표 3

항목	단위	비교예1	비교예2	비교예3
바니시의 종류		E	F	G
접착 강도	kN/m	벗겨짐	0.97	0.44
Ra	μm	0.41	0.18	0.16
땀납 내열성	s	—	280	180

[0142]