



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

(11) 공개번호 10-2014-0102736  
(43) 공개일자 2014년08월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H05K 3/38 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)  
H05K 1/09 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7018973
- (22) 출원일자(국제) 2013년01월11일  
심사청구일자 2014년07월08일
- (85) 번역문제출일자 2014년07월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/050433
- (87) 국제공개번호 WO 2013/105650  
국제공개일자 2013년07월18일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2012-002909 2012년01월11일 일본(JP)

- (71) 출원인  
미쓰이금속광업주식회사  
일본국도쿄도시나가와구오사키1-11-1
- (72) 발명자  
마츠시마, 토시후미  
일본 3620017 사이타마 아게오시 후타쓰미야  
656-2 미쓰이 긴조꾸 고교 가부시킴이샤 일렉트  
로닉 메터리얼스 섹터 내  
사토, 테츠로  
일본 3620021 사이타마 아게오시 하라이치 1333-2  
미쓰이 긴조꾸 고교 가부시킴이샤 코포레이트  
알앤디 센터 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **접착제층 부착 동박, 동박 적층판 및 프린트 배선판**

**(57) 요약**

본건 발명은, 충분한 박리 강도를 가짐과 동시에, 디스미어액(desmear solution) 내성이 높고, 또한, 흡습 열화가 적은 접착제층 부착 동박, 동박 적층판 및 프린트 배선판을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이 목적을 달성하기 위해, 동박의 편면에 접착제층을 구비하는 접착제층 부착 동박으로서, 접착제층이 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 5 질량부 이상 65 질량부 이하로 함유하는 수지 조성물로 이루어지는 것을 채용한다. 또한, 이 접착제층 부착 동박을 이용해 얻어지는 동박 적층판, 이 동박 적층판을 이용해 얻어지는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판을 제공한다.

(72) 발명자

**호소카와, 마코토**

일본 3620017 사이타마 아게오시 후타쓰미야 656-2  
미쓰이 긴조꾸 고교 가부시카가이샤 일렉트로닉  
메타리얼스 섹터 내

**오사와, 카즈히로**

일본 3620017 사이타마 아게오시 후타쓰미야 656-2  
미쓰이 긴조꾸 고교 가부시카가이샤 일렉트로닉  
메타리얼스 섹터 내

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

동박의 편면에 접착제층을 구비하는 접착제층 부착 동박으로서,

상기 접착제층이, 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 5 질량부 이상 65 질량부 이하로 함유하는 수지 조성물로 이루어지는 층인 것을 특징으로 하는 접착제층 부착 동박.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

동박의 표면 조도(Rzjis)가 2 $\mu$ m 이하인 면에 상기 접착제층이 마련되어 있는 접착제층 부착 동박.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 접착제층의 두께가 0.5 $\mu$ m 내지 10 $\mu$ m인 접착제층 부착 동박.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 접착제층이, 아미노 관능성 실란 커플링제, 아크릴 관능성 실란 커플링제, 메타크릴 관능성 실란 커플링제 및 비닐 관능성 실란 커플링제로부터 선택되는 1종 이상을 이용해 표면 처리된 필러 입자를 함유하는 것인 접착제층 부착 동박.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 접착제층 부착 동박을 이용한 것을 특징으로 하는 동박 적층판.

**청구항 6**

제5항에 기재된 동박 적층판을 이용해 얻어진 것을 특징으로 하는 프린트 배선판.

**청구항 7**

제5항에 기재된 동박 적층판을 이용해 상기 동박 적층판 표면의 동박층을 에칭에 의해 제거하고 세미 애더티브 법으로 회로 형성해 얻어진 것을 특징으로 하는 프린트 배선판.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본건 발명은 프린트 배선판용 접착제층 부착 동박, 그 접착제층 부착 동박을 이용한 동박 적층판 및 프린트 배선판에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 종래, 동박 적층판 또는 프린트 배선판을 제조할 때, 특허 문헌 1 혹은 특허 문헌 2에 개시되어 있는 바와 같은 극박 접착제층(프라이머 수지층)을 구비한 동박(이하, '접착제층 부착 동박'이라고 한다)이 이용되고 있다. 이 접착제층 부착 동박을 수지 기판 또는 층간 절연층이 되는 프리프레그, 종이 기재 페놀 수지 등의 수지 기재에 접착제층쪽이 면하도록 적층해 가열 가압 등을 행함으로써, 접착제층을 개재해 수지 기재와 동박의 양호한 접합 밀착성을 확보할 수 있다.

[0003] 특허 문헌 1 또는 특허 문헌 2에 개시된 접착제층은, 환산 두께가 0.5 $\mu$ m 내지 10 $\mu$ m로 극히 얇은 반경화 상태의 수지층이다. 이들 접착제층은 에폭시 수지와, 용제에 가용인 방향족 폴리아미드 수지와, 경화 촉진제 등을 혼합한 수지 조성물(이하, 'PA계 수지 조성물'이라고 한다), 또는, 에폭시 수지와, 폴리 에테르 술폰 수지와, 경화 촉진제 등을 혼합한 수지 조성물(이하, 'PES계 수지 조성물'이라고 한다)을 이용해 형성된 것이다.

[0004] 이와 같은 접착제층 부착 동박을 이용하면, 저조도의 동박이라도 수지 기재와의 밀착성을 확보할 수 있기 때문에, 종래 행해져 온 조화 처리 공정이 필요 없게 될 수 있다. 이에 따라, 제조 효율이 향상되고, 또한, 제조 코스트를 삭감할 수 있다. 또한, 이들 접착제층 부착 동박을 이용한 경우, 에칭에 의해 도체 패턴을 형성할 때, 조화 처리 부분을 용해하기 위한 오버 에칭 타임을 마련할 필요가 없기 때문에, 미세 피치이고 양호한 에칭 패턴을 구비하는 미세 회로를 형성하는 것이 가능하게 된다는 뛰어난 효과를 나타낸다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: 일본 특허공개 2005-53218호 공보  
 (특허문헌 0002) 특허 문헌 2: 일본 특허공개 2009-148962호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 그러나, 상기 예시한 접착제층 부착 동박에 대해서는, 디스미어액(desmear solution) 등에 대한 내약품성의 향상 또는 흡습 열화 내성의 향상이 요구되고 있다.

[0007] 예를 들면, 다층 프린트 배선판을 제조할 때에는, 층간 접착을 위해 스루홀 또는 블라인드 비어 등의 구멍이 드릴이나 레이저 가공에 의해 형성되는 경우가 있다. 이 때, 구멍의 내부에 잔류한 수지(스미어)를 제거하기 위해, 과망간산 칼륨 등으로 이루어지는 디스미어액을 이용해 스미어를 제거하는 디스미어 처리가 행해진다. 그 때, PA계 수지 조성물을 이용해 형성된 접착제층은 디스미어 처리시에 디스미어액에 용해되기 쉽기 때문에, 수지 기재와 동박 사이의 밀착성이 스루홀 또는 블라인드 비어 등의 주위에서 국부적으로 저하될 우려가 있다.

[0008] 한편, PES계 수지 조성물을 이용해 형성된 접착제층은, 디스미어액 내성이 높아 디스미어 처리를 실시해도 용해되지 않는다. 그러나, 흡습 후의 박리 강도의 열화가 현저하다는 문제가 있다.

[0009] 따라서, 본건 발명은, 충분한 박리 강도를 가짐과 동시에, 디스미어액 내성이 높고, 또한, 흡습 열화 내성이 뛰어난 접착제층 부착 동박, 동박 적층판 및 프린트 배선판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 따라서, 본 발명자들은 예의 연구를 행한 결과, 이하의 수지 조성물로 이루어지는 층을 접착제층으로서 채용함으로써 상기 과제를 달성하기에 이르렀다.

[0011] 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박은, 동박의 편면에 접착제층을 구비하는 접착제층 부착 동박으로서, 상기 접착제층이 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 5 질량부 이상 65 질량부 이하로 함유하는 수지 조성물로 이루어지는 층인 것을 특징으로 한다.

[0012] 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박에 있어서, 동박의 표면 조도(Rzjis)가 2 $\mu$ m 이하인 면에 상기 접착제층이 마련되는 것이 바람직하다.

[0013] 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박에 있어서, 상기 접착제층의 두께는 0.5 $\mu$ m 내지 10 $\mu$ m인 것이 바람직하다.

[0014] 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박에 있어서, 상기 접착제층이 아미노 관능성 실란 커플링제, 아크릴 관능성 실란 커플링제, 메타크릴 관능성 실란 커플링제 및 비닐 관능성 실란 커플링제로부터 선택되는 1종 이상을 이용해 표면 처리된 필러 입자를 함유하는 것이 바람직하다.

[0015] 본건 발명에 따른 동박 적층판은, 상기 접착제층 부착 동박을 이용한 것을 특징으로 한다.

[0016] 본건 발명에 따른 프린트 배선판은, 본건 발명에 따른 동박 적층판을 이용해 얻어진 것을 특징으로 한다. 그리고, 본건 발명에 따른 동박 적층판을 이용해, 상기 동박 적층판 표면의 동박층을 에칭에 의해 제거하고 세미 애더티브(Semi additive)법으로 회로를 형성해 얻어지는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판에도 바람직하게 사용할 수 있다.

**발명의 효과**

[0017] 본건 발명에 따르면, 접착제층으로서 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 5 질량부 이상 65 질량부 이하로 함유하는 수지 조성물로 이루어지는 층을 채용함으로써, 당해 접착제층 부착 동박을 수지 기재에 접합시켰을 때의 밀착성을 양호하게 할 수 있다. 이와 동시에, 프린트 배선판의 제조 공정에서 디스미어 처리가 포함되는 경우라도, 디스미어액에 접착제층이 용해되는 것을 방지할 수 있고, 또한, 흡습 후 박리 강도의 열화가 적은 프린트 배선판을 형성할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] 이하, 본 발명에 따른 접착제층 부착 동박, 동박 적층판 및 프린트 배선판의 실시의 형태를 설명한다.

[0019] <접착제층 부착 동박>

[0020] 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박은 프린트 배선판의 제조 재료로서 이용되는 것으로서, 동박의 편면에 접착제층을 구비한 동박이다. 본건 발명에 있어서, 동박의 편면에 구비된 접착제층이 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 5 질량부 이상 65 질량부 이하로 함유하는 수지 조성물로 이루어지는 층인 것을 특징으로 한다. 이하에서는, (1) 동박, (2) 접착제층의 순서로 각 층의 구성 등에 대해 설명한다. 또한, 본건 발명에서 접착제층은 필터 입자를 함유하는 구성으로 해도 된다. 필터 입자에 관해서는 접착제층과는 별도로 항목을 나누어 설명한다. 한편, 본 실시의 형태에서는 주로 당해 접착제층 부착 동박을 수지 기재에 접합시키는 경우를 예로 들어 설명한다. 그러나, 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박의 실시 형태는 이것으로 한정되는 것이 아니고, 당해 접착제층 부착 동박의 접착제층 상에 절연층 등으로서 기능하는 수지 층이 더 마련된 것도 본건 발명에 포함된다. 즉, 본건 발명은 후술하는 동박의 편면에 후술하는 특징을 갖는 접착제를 구비하는 것이면 되고, 당해 접착제층이, 예를 들면 동박 적층판 혹은 프린트 배선판 전체로서 보았을 때, 동박과 절연층 등을 구성하는 수지 부분과의 사이에 개재해, 양자를 접착 또는 밀착시키는 기능을 갖는 것이면 된다.

[0021] (1) 동박

[0022] 본건 발명에 있어서, 접착제층이 마련되는 동박으로서 전해 동박 및 압연 동박 등의 하나를 이용해도 되며, 동박의 종류 등에 관해 한정은 없다. 또한, 전해 동박에 접착제층을 마련하는 경우, 광택면(드럼면) 혹은 석출면(조면)의 어느 한 면에 접착제층이 마련되어도 된다. 또한, 동박의 두께에 대해서도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 1.0 $\mu$ m 내지 18 $\mu$ m 범위의 동박에 대해 접착제층을 마련하는 것이 바람직하다. 프린트 배선판을 제조할 때 요구되는 특성 등에 따라 적의 적절한 동박을 채용하면 된다.

[0023] 또한, 본건 발명에 있어서, 예를 들면 5.0 $\mu$ m 이하의 동박의 편면(일면측)에 접착제층을 구비하는 구성으로 했을 경우, 동박의 다른 면에 이른바 캐리어박(지지체)을 마련해도 된다. 5.0 $\mu$ m 이하의 동박을 이용함으로써, 보다 회로 피치가 좁은 고밀도 회로를 양호한 예칭 팩터로 형성할 수 있다.

[0024] 본건 발명에 있어서, 접착면의 표면 조도(Rzjis)가 2 $\mu$ m 이하인 동박에 대해 접착제층을 마련하는 것이 바람직하다. 그리고, 동박 자체를 예칭 가공해 회로 형성을 행하는 경우에는, 조화 처리가 실시되지 않은 동박을 이용하는 것이 더욱 바람직하다. 한편, 접착면이란, 동박의 수지 기재에 접합되는 쪽의 면을 가리키고, 접착제층이 마련되는 면을 가리키는 것으로 한다. 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박은, 전해 동박 및 압연 동박 등의 종류에 특별히 따르지 않고, 접착면의 표면 조도(Rzjis)가 2 $\mu$ m 이하인 표면이 평활한 동박에 대해서도 동박과 수지 기재 사이에 접착제층을 개재시킴으로써, 동박과 수지 기재의 충분한 접착 강도를 얻을 수 있다. 즉, 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박은, 무조화 동박이라도 수지 기재와의 충분한 접착 강도를 얻을 수 있기 때문에, 종래와 같이 예칭에 의한 도체 패턴 형성시에 조화 처리 부분을 용해할 필요가 없어, 예칭에 필요로 하는 시간을 절감할 수 있다. 이 때문에, 예칭 팩터가 양호한 회로를 형성하는 것이 가능하게 된다. 보다 높은 정밀도의 회로를 형성한다고 하는 관점에서, 동박의 표면 조도는 1.8 $\mu$ m 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 $\mu$ m 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0025] 한편, 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박을 수지 기재에 접합시켜 동박 적층판을 얻은 후, 그 표면의 동박을 예칭 제거해 접착제층을 노출시키고, 그 전체면에 시드층(무전해 동층 등)을 마련해, 당해 시드층상의 회로를 형성하지 않는 부분에 도금 레지스트를 형성하고, 회로를 형성하는 부분에만 도금법으로 회로를 형성하는 세미 애더티브법(Semi Additive Process; SAP법)을 채용하는 경우에는, 조화 처리를 실시한 동박을 사용하는 것이 바람직하다. 조화 처리를 실시한 동박을 이용함으로써, 경화된 접착제층에 대해 조화 처리의 레플리카(replica)

형상을 남겨 접촉면의 비표면적을 늘려, SAP법으로 형성하는 회로와의 밀착성의 향상을 도모할 수 있기 때문이다. 이 때의 조화 처리를 실시한 동박도 표면 조도(Rzjis)가 2 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 그리고, 이 조화 처리를 실시한 면에 상기 접촉제층을 마련해, 본건 발명에 따른 접촉제층 부착 동박이 된다. 당해 동박의 표면 조도가 2 $\mu$ m를 넘는 경우에는, 큰 요철 형상을 갖는 조화 처리가 되는 경향이 많아 플래시 에칭에 의한 시드층의 제거가 힘들어지는 경향이 있어, 회로간의 절연성이 저하될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 이 SAP 법에 대해서는 이후 자세히 설명한다.

[0026] 한편, 본건 발명에서는, 동박의 표면에 녹방지(防銹) 처리를 실시하고, 이 녹방지 처리층의 표면에 접촉제층을 마련하는 구성으로 해도 된다. 동박에 대한 녹방지 처리로서, 아연, 니켈, 코발트 등을 이용한 무기 녹방지 처리, 크롬산염을 이용한 크로메이트 처리, 벤조트리아졸, 이미다졸 등의 유기제를 이용한 유기 녹방지 처리 등을 들 수 있다. 또한, 본건 발명에서, 이하 단순히 동박이라고 칭하는 경우, 녹방지 처리가 실시된 동박을 가리키는 경우가 있다.

[0027] 또한, 본건 발명에서는, 동박의 편면측 표면에 실란 커플링제 처리를 실시하고, 이 실란 커플링제층의 표면에 접촉제층을 마련하는 구성으로 해도 된다. 실란 커플링제층을 개재해 접촉제층을 동박의 표면에 마련함으로써 동박의 표면과 접촉제층의 젖음성(wettability)을 개선해, 당해 접촉제층 부착 동박을 수지 기재에 접합시켰을 때의 접착 강도를 보다 양호하게 하여, 접합 밀착성을 보다 양호한 것으로 할 수 있다. 그리고, 실란 커플링제층을 개재시킴으로써, 실란 커플링제층이 존재하지 않는 경우와 비교해, 동박을 보다 강고하게 수지 기재에 밀착시킬 수 있다. 또한, 본건 발명에서, 이하 단순히 동박이라고 칭하는 경우, 실란 커플링제 처리가 실시된 동박을 가리키는 경우가 있다.

[0028] 실란 커플링제층으로서, 구체적으로는, 아미노 관능성 실란 커플링제층, 아크릴 관능성 실란 커플링제층, 메타크릴 관능성 실란 커플링제, 비닐 관능성 실란 커플링제, 에폭시 관능성 실란 커플링제층, 올레핀 관능성 실란 커플링제층, 메르캅토 관능성 실란 커플링제층 등의 여러 가지 실란 커플링제를 이용해 형성된 층을 채용할 수 있다.

[0029] 실란 커플링제층을 형성할 때에는, 용매로서의 물에 실란 커플링제를 0.5 g/l 내지 10 g/l 용해시킨 것을 실온 레벨의 온도에서 침지법, 샤워법, 분무법 등에 의해 동박의 표면과 실란 커플링제를 균일하게 접촉시켜, 동박의 표면에 실란 커플링제를 균일하게 흡착시키는 것이 바람직하다. 실란 커플링제는 동박의 표면에 돌출된 OH기와 축합 결합함으로써 피막을 형성한다. 실란 커플링제의 농도가 0.5 g/l 미만인 용액을 이용하는 경우, 동박의 표면에 대한 실란 커플링제의 흡착 속도가 늦어 일반적인 상업 베이스의 채산에 맞지 않아 바람직하지 않다. 또한, 실란 커플링제도 동박의 표면에 대해 불균일하게 흡착되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 실란 커플링제의 농도가 10 g/l를 넘는 용액을 이용하는 경우라도, 특별히 흡착 속도나 균일 흡착성이 향상되는 것이 아니므로 경제적 관점에서 바람직하지 않다.

[0030] 상기 실란 커플링제층을 형성할 때 이용하는 실란 커플링제로서, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다. 비닐트리메톡시실란, 비닐페닐트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란, 4-글리시딜부틸트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸)  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-3-(4-(3-아미노프로폭시)프로필)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 이미다졸실란, 트리아진실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 실란 커플링제를 이용할 수 있다.

[0031] 한편, 이하, 동박이라고 칭하는 경우, 동박 표면에 실란 커플링제층이 형성되어 있는 동박도 포함하는 것으로 하고, 동박의 표면이라고 칭하는 경우, 실란 커플링제층의 표면인 경우도 포함한다.

[0032] (2) 접촉제층

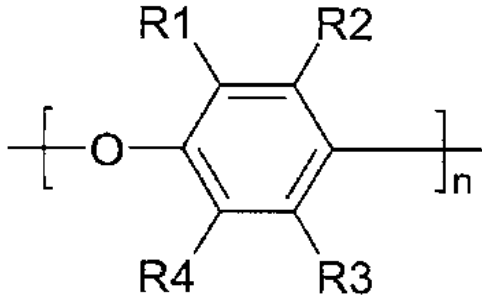
[0033] 다음으로, 접촉제층에 대해 설명한다. 본건 발명에 있어서, 접촉제층은 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 5 질량부 이상 65 질량부 이하로 함유하는 수지 조성물로 이루어지는 층인 것을 특징으로 한다.

[0034] 우선, 폴리페닐렌에테르 화합물에 대해 설명한다. 폴리페닐렌에테르 화합물은, 그 구조로부터 디스미어액 내성이 높아 디스미어액에 거의 용해되지 않는다. 이 때문에, 폴리페닐렌에테르 화합물을 주성분으로 하여 접촉제층을 구성함으로써, 디스미어액에 용해되는 수지량을 감소시킬 수 있다. 따라서, 프린트 배선판의 제조 공정 등에서 디스미어 처리 공정이 존재하는 경우라도, 디스미어 처리의 전후에 접촉제층이 국소적으로 용해해, 디스미어 처리의 전후에서 수지 기재와 동박 사이의 밀착성이 국부적으로 저하되는 일 없이, 디스미어 처리 후에도 동박

과 수지 기재의 양호한 밀착성을 확보할 수 있다. 또한, 폴리페닐렌에테르 화합물을 이용함으로써, 저유전을 및 저유전정점의 전기 특성이 좋은 접착제층을 얻을 수 있다.

[0035] 본 발명에 이용되는 폴리페닐렌에테르 화합물은, 다음 일반식으로 표시된다. 단, 하기 일반식에서 R1, R2, R3, R4는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기를 나타낸다.

**화학식 1**



[0036]

[0037] 상기 폴리페닐렌에테르 화합물로는, 구체적으로 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르 등을 이용할 수 있다. 또한, 상기 일반식으로 표시되는 폴리페닐렌에테르 화합물에서 말단기는 수산기인 것이 바람직하다. 그러나, 본건 발명에서는 말단기가 수산기인 폴리페닐렌에테르 화합물 뿐만이 아니라, 필요에 따라 스티렌이나 글리시딜기를 갖는 화합물을 이용해, 공지의 방법에 의해 말단기를 변성시킨 스티렌 변성 폴리페닐렌에테르 화합물이나, 글리시딜 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 등도 바람직하게 이용할 수 있다. 또한, 이들의 시판품을 이용해도 된다.

[0038] 폴리페닐렌에테르 화합물의 수 평균 분자량은 500 내지 4000인 것이 바람직하고, 1000 내지 3000인 것이 보다 바람직하다. 폴리페닐렌에테르 화합물의 수 평균 분자량이 500 미만인 경우, 얻어지는 접착제층의 가요성이 낮아지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 폴리페닐렌에테르 화합물의 수 평균 분자량이 4000을 넘는 경우, 메틸 에틸 케톤이나 톨루엔 등의 용제에 대한 용해성이 낮아지기 때문에 바람직하지 않다.

[0039] 다음으로, 스티렌 부타디엔 블록 공중합체에 대해 설명한다. 스티렌 부타디엔 블록 공중합체는, 폴리페닐렌에테르 화합물에 대한 중합(가교) 성분이다. 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체가 중합함으로써, 부타디엔 구조체 부분에 유래하는 고유연성에 의해 당해 접착제층이 탄성, 가요성을 나타내게 된다. 특히, 스티렌 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 또는 글리시딜 변성 폴리페닐렌에테르 화합물을 이용하는 경우, 이 경향이 현저해진다. 그 결과, 접착제층의 동박에 대한 밀착성이 향상됨과 동시에, 크랙(crack) 내성도 향상될 수 있다. 그리고, 당해 접착제층 부착 동박을 이용해 프린트 배선판을 제조했을 때, 회로의 박리 강도를 실용상 요구되는 값으로 할 수 있다. 또한, 당해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 이용함으로써 흡습 열화 내성을 향상시킬 수 있어, 박리 강도가 다습 환경하에서 경시적으로 열화되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 스티렌 부타디엔 블록 공중합체는 극성기가 적어, 폴리페닐렌에테르 화합물이 갖는 저유전특성에 미치는 영향이 적기 때문에, 폴리페닐렌에테르 화합물에 유래하는 저유전을 및 저유전정점의 전기적 특성을 양호하게 유지할 수 있다.

[0040] 다음으로, 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체의 배합비에 대해 설명한다. 본건 발명에서는, 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 5 질량부 이상 65 질량부 이하의 범위로 이용하는 것이 바람직하다. 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체가 65 질량부를 넘는 경우, 정상 상태의 박리 강도가 낮고, 또한, PCT(Pressure Cooker Test) 등에 의해 고온 가습 환경하에서의 가속 시험을 행한 경우, 시장에서 요구되는 수준의 PCT 후의 박리 강도를 유지하는 것이 힘들기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체가 5 질량부 미만인 경우, 성막이 곤란할 뿐만 아니라, 충분한 탄성, 가요성을 얻을 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 여기에서, 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체의 배합비는 10 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 10 질량부 이상, 바람직하게는 20 질량부 이상 배합함으로써, 성막이 용이해지고, 접착제층에 탄성 및 가요성을 줄 수 있기 때문이다.

- [0041] 또한, 정상 상태의 박리 강도가 높고, 흡습 열화 내성이 높아진다는 관점에서, 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 30 질량부 내지 55 질량부의 범위로 배합하는 것이 보다 바람직하고, 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 35 질량부 내지 45 질량부의 범위로 배합하는 것이 더욱 바람직하다. 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 30 질량부 내지 55 질량부의 범위로 배합함으로써, 정상 상태 및 PCT 후의 모든 경우에 박리 강도가 높아져, PCT 전후의 박리 강도의 열화율을 저감시킬 수 있다. 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 35 질량부 내지 45 질량부의 범위로 배합함으로써 PCT 후의 박리 강도가 보다 높아져, PCT 전후의 박리 강도의 열화율이 더욱 저감된다.
- [0042] 한편, 필요에 따라, 상기 수지 조성물이 에폭시 수지, 경화제, 경화 촉진제, 열가소성 입자, 착색제, 산화 방지제, 난연제, 커플링제 등의 각종 첨가제를 포함하는 구성으로 해도 된다. 이들 각종 첨가제를 본건 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 적절한 양 첨가해도 된다.
- [0043] 다음으로, 접착제층의 두께에 대해 설명한다. 본건 발명에서, 접착제층의 두께(두께 게이지)는 0.5 $\mu$ m 내지 10 $\mu$ m의 범위 내인 것이 바람직하다. 접착제층의 두께가 0.5 $\mu$ m 미만인 경우에는, 접착제층이 너무 얇아 동박과 접착제층의 밀착성이 향상되지 않는다. 이에 대해, 접착제층의 두께가 10 $\mu$ m를 넘어도, 동박과 접착제층의 밀착성이 그 이상 향상되는 것이 아니므로, 자원의 낭비가 되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0044] (3) 필러 입자
- [0045] 다음으로, 필러 입자에 대해 설명한다. 본건 발명에서는, 전술한 바와 같이, 접착제층이 필러 입자를 함유하는 구성으로 해도 된다. 접착제층에 필러 입자를 함유시킴으로써, 필러 입자를 함유하지 않는 접착제층에 비해, 정상 상태의 박리 강도 및 흡습 열화 내성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전술한 수지 조성물로 이루어지는 접착제층에 필러 입자를 함유시키는 경우, 특정의 표면 처리를 실시한 필러 입자를 이용함으로써 접착제층과 동박의 밀착성을 보다 양호하게 해, 당해 접착제층 부착 동박과 수지 기재를 보다 강고하게 밀착시킬 수 있다. 그 결과, 박리 강도를 보다 향상시킬 수 있어 디라미네이션(delamination)의 발생을 억제할 수 있다.
- [0046] 본건 발명에서 이용할 수 있는 필러 입자로는, 용융 실리카, 결정성 실리카, 알루미늄, 수산화 알루미늄, 탄산 칼슘, 황산바륨, 운모(mica), 활석(talc) 등을 들 수 있다. 이들 중 어느 1종 또는 2종 이상을 혼합해 이용할 수 있다.
- [0047] 본건 발명에서 이용하는 필러 입자는, 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 실란 커플링제로는, 아미노 관능성 실란 커플링제, 아크릴 관능성 실란 커플링제, 메타크릴 관능성 실란 커플링제, 에폭시 관능성 실란 커플링제, 올레핀 관능성 실란 커플링제, 메르캅토 관능성 실란 커플링제, 비닐 관능성 실란 커플링제 등의 여러 가지 실란 커플링제를 이용할 수 있다. 그 중에서도 아미노 관능성 실란 커플링제, 아크릴 관능성 실란 커플링제, 메타크릴 관능성 실란 커플링제, 비닐 관능성 실란 커플링제 등이 보다 바람직하다.
- [0048] 이와 같이 필러 입자에 대해 상기 표면 처리를 실시함으로써 용제와의 젖음성이 향상되어, 수지 용액 중에 필러 입자를 양호하게 분산시킬 수 있다. 그 결과, 필러 입자가 층 내에 균일하게 분산된 접착제층을 얻을 수 있다. 또한, 필러 입자에 대해 상기 표면 처리를 실시함으로써, 필러 입자와 전술한 수지 조성물의 상용성을 양호하게 할 수 있어, 필러 입자와 수지 조성물의 밀착성도 양호하게 할 수 있다.
- [0049] 상기 실란 커플링제로는, 구체적으로 다음과 같은 것을 들 수 있다. 우선, 아미노 관능성 실란 커플링제로서 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시시릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0050] 메타크릴 관능성 실란 커플링제, 아크릴 관능성 실란 커플링제로서, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0051] 또한, 비닐 관능성 실란 커플링제로는, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐페닐트리에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0052] 또한, 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등의 알콕시실란을 이용해도 무방하다.
- [0053] 이들 실란 커플링제를 이용한 표면 처리의 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 적의 적절한 방법을 이용해 행

할 수 있다.

- [0054] 또한, 접착제층에 필러 입자를 함유시키는 경우, 그 함유율은 40 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 필러 입자의 함유율이 40 질량%를 넘는 경우, 접착제층을 구성하는 수지 조성물과 동박의 접촉 면적이 감소해 접착 강도가 급격하게 저하되기 때문이다.
- [0055] 또한, 접착제층에 함유시키는 필러 입자는, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 체적 누적 입경  $D_{50}$ 의 값이,  $0.01\mu\text{m}$  내지  $1.0\mu\text{m}$  범위 내의 것을 이용하는 것이 바람직하고,  $0.01\mu\text{m}$  내지  $0.5\mu\text{m}$  범위 내의 것을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 필러 입자의 당해 체적 누적 입경  $D_{50}$ 의 값이  $0.01\mu\text{m}$  미만이면, 필러 입자가 너무 미립이기 때문에, 접착제층을 형성할 때 조제하는 수지 용액 중에 균일하게 분산시키는 것이 힘들어 바람직하지 않다. 한편, 필러 입자의 당해 체적 누적 입경  $D_{50}$ 의 값이  $1.0\mu\text{m}$ 를 넘는 경우, 동박과 수지층의 밀착성이 저하되는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않다. 이와 같은 관점에서, 필러 입자의 당해 체적 누적 입경  $D_{50}$ 이  $0.5\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 미립의 필러 입자를 이용함으로써, 당해 접착제층 부착 동박을 이용해 회로를 형성한 경우의 박리 강도를 더욱 향상시키는 것이 가능하게 된다.
- [0056] <접착제층 부착 동박의 제조 방법>
- [0057] 다음으로, 상기 접착제층 부착 동박의 제조 방법의 일례를 설명한다. 상기 접착제층 부착 동박의 제조 공정은, 예를 들면, (1) 수지 용액 조제 공정과, (2) 수지 용액 도포 공정과, (3) 건조 공정으로 크게 나눌 수 있다. 이하, 각 공정별로 설명한다.
- [0058] (1) 수지 용액 조제 공정
- [0059] 수지 용액 공정은, 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 5 질량부 내지 65 질량부의 범위로 함유함과 동시에, 수지 고형분 농도가 10 질량% 내지 40 질량%인 수지 용액을 조제하는 공정이다. 당해 수지 용액을 조제할 때에는, 예를 들면, 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 미리 소정의 배합비로 혼합한 수지 조성물을 용제에 용해시켜도 되고, 폴리페닐렌에테르 화합물 및 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 각각 용제에 용해시킨 것을 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체가 소정의 배합비가 되도록 혼합해도 된다. 수지 용액의 조제 방법은 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 당해 공정에서 이용하는 폴리페닐렌에테르 화합물은, 전술한 폴리페닐렌에테르 화합물과 같은 것을 이용할 수 있기 때문에, 여기에서는 설명을 생략한다. 마찬가지로, 스티렌 부타디엔 블록 공중합체는, 전술한 스티렌 부타디엔 블록 공중합체와 같은 것을 이용할 수 있기 때문에, 스티렌 부타디엔 블록 공중합체에 대해서도 설명을 생략한다. 또한, 수지 조성물에서의 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체의 배합비에 대해서도 전술한 접착제층 내에서의 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체의 배합비와 마찬가지로 여기에서는, 여기에서는 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체의 배합비에서의 보다 바람직한 범위 등의 기재는 생략한다.
- [0061] 수지 용액의 용제로는, 메틸 에틸 케톤 등의 케톤계 용제, 혹은 톨루엔 등의 방향족계 용제를 이용할 수 있다. 이들 용제를 이용함으로써 수지 조성물을 용해시키기 쉽고, 또한, 수지 용액의 점도 조정도 용이하게 된다. 또한, 이들 용제는 모두 당해 접착제층 부착 동박과 수지 기재의 접합을 위해 가열 가압할 때 효율적으로 용제를 휘발시킬 수 있고, 휘발한 가스의 정화 처리도 용이하다.
- [0062] 또한, 수지 고형분 농도를 10 질량% 내지 40 질량%로 함으로써 용액 점도를 적정한 것으로 할 수 있어, 동박의 표면에 수지 용액을 도포했을 때, 고정밀도로 원하는 두께의 도포막을 형성할 수 있다. 수지 고형분 농도가 10 질량% 미만인 경우에는 용액 점도가 낮아, 동박 표면에 도포한 직후에 수지 용액이 흘러내리기 때문에, 균일한 두께의 도포막을 형성하는 것이 힘들다. 한편, 수지 고형분 농도가 40 질량%를 넘는 경우, 용액 점도가 너무 높아져  $10\mu\text{m}$  이하의 도포막을 형성하는 것이 힘들어진다.
- [0063] 한편, 접착제층에 필러 입자를 함유시키는 경우에는, 이 단계에서 소정의 표면 처리를 실시한 필러 입자를 적당량 수지 조성물에 혼합한다. 필러 입자 및 표면 처리, 배합량 등에 대해서는 전술한 바와 같기 때문에, 여기에서는 설명을 생략한다. 또한, 이하에서 수지 조성물이라고 칭하는 경우, 수지 조성물이 필러 입자를 함유하는 경우도 있다.
- [0064] (2) 수지 용액 도포 공정
- [0065] 수지 용액 도포 공정은, 동박의 편면에 건조 후의 접착제층의 두께가  $0.5\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ 가 되도록 당해 수지 용액

을 도포하는 공정이다. 수지 용액을 도포할 때의 도포 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 형성하는 접착제층의 두께에 따라 적의 적절한 방법을 채용하면 된다. 그러나, 0.1 $\mu$ m 내지 10 $\mu$ m의 극박 접착제층을 형성하는 점을 고려하면, 박막 형성에 유리한 도포 방법을 채용하는 것이 바람직하고, 예를 들면, 그라비아 코터를 이용해 수지 용액을 동박의 표면에 도포하는 것이 바람직하다.

[0066] (3) 건조 공정

[0067] 건조 방법은 종래 기존의 방법에 의해 적절하게 행할 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 당해 공정에 의해 도포막으로부터 용제를 휘발시킴과 동시에, 수지 조성물의 경화 반응을 중간 단계에서 종료시킨 반경화 상태의 수지로 한다. 이상의 공정에 의해, 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박을 제조할 수 있다.

[0068] <동박 적층판>

[0069] 다음으로, 본건 발명에 따른 동박 적층판의 실시의 형태를 설명한다. 본건 발명에 따른 동박 적층판은, 전술한 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박을 이용하는 것을 특징으로 한다. 여기에서, 지지하는 바와 같이, 동박 적층판이란, 종이 또는 글라스 클로스(glass cloth) 등에 절연성 수지를 함침시킨 시트를 필요 매수 겹친 프리프레그, 종이 기재 페놀 수지 등의 수지 기재의 편면 또는 양면에 동박을 적층하고 가열 가압해 적층한 판을 말하고, 프린트 배선판의 제조 재료로서 이용된다. 본건 발명에서는, 프리프레그 등의 수지 기재에 적층하는 동박으로서, 전술한 접착제층 부착 동박을 이용한다. 그리고, 접착제층 부착 동박의 접착제층쪽이 수지 기재의 접착면 쪽에 면하도록, 수지 기재의 접착면에 당해 접착제층 부착 동박을 적층하고 가열 가압한다. 이에 따라, 수지 기재의 수지와 접착제층이 각각 용융, 경화하는 과정에서 수지 기재의 수지와 접착제층이 일체화해, 수지 기재와 동박이 강고하게 밀착되게 된다.

[0070] <프린트 배선판>

[0071] 또한, 본건 발명에 따른 프린트 배선판은, 전술한 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박을 이용하는 것을 특징으로 하는 것으로서, 상기 동박 적층판을 이용하는 것이 바람직하다. 그리고, 본건 발명에 따른 프린트 배선판은, 다층 프린트 배선판이라도 무방한 것은 물론이며, 예를 들면, 당해 접착제층 부착 동박을 이용해 빌드업층(build-up layer)을 형성한 빌드업 프린트 배선판이라도 된다. 또한, 이 프린트 배선판은 동박 적층판으로부터 어떤 방법을 이용해 제조해도 상관없다.

[0072] 본건 발명에 따른 동박 적층판은, 전술한 세미 애더티브법으로 프린트 배선판을 제조하는 경우에도 적합하게 사용할 수 있다. 즉, 본건 출원에 따른 접착제층 부착 동박을 이용한 동박 적층판을 이용함으로써, 최종적으로 형성한 회로와 수지 기재의 밀착성 저하를 방지할 수 있기 때문이다. 일반적인 SAP법으로는, 후술하는 SAP-1 또는 SAP-2 중 하나의 프로세스가 채용되고 있다.

[0073] SAP-1: '동박 적층판의 동박을 모두 에칭 제거'→'레이저법에 의한 천공 가공'→'디스미어 처리'→'무전해 동도금을 행해, 수지 기재상에 시드층이 되는 무전해 동층을 형성'→'무전해 동층의 회로를 형성하지 않는 부위에 도금 레지스트를 형성'→'도금 레지스트가 없는 부위에 전기 동도금으로 회로를 형성'→'도금 레지스트의 박리'→'회로를 형성하지 않은 부위에 있는 무전해 동층을 플래시 에칭에 의해 제거'→'회로 완성'

[0074] 전술한 SAP-1 프로세스를 채용하는 경우, 천공 가공전에 동박 적층판의 동박을 모두 에칭 제거하기 때문에, 전체면이 디스미어 용액에 노출되어 침식됨으로써, 일반적으로 형성된 비어 홀 내벽부의 디스미어 처리에 의한 침식, 및 최종적으로 형성한 회로와 수지 기재의 밀착성이 저하되는 경향이 있다. 그러나, SAP-1 프로세스에서 본건 발명에 따른 동박 적층판을 이용하면, 천공 가공전에 동박 적층판의 동박을 모두 에칭 제거해도, 수지 기재의 표면에는 디스미어 내성이 뛰어난 접착제층이 존재하기 때문에, 전체면이 디스미어 용액에 노출되어도 최종적으로 형성된 회로와 수지 기재의 밀착성 저하를 억제할 수 있게 된다.

[0075] SAP-2: '레이저법에 의한 천공 가공'→'디스미어 처리'→'동박 적층판의 동박을 모두 에칭 제거'→'무전해 동도금을 행해, 수지 기재상에 시드층이 되는 무전해 동층을 형성'→'무전해 동층의 회로를 형성하지 않는 부위에 도금 레지스트를 형성'→'도금 레지스트가 없는 부위에 전기 동도금으로 회로를 형성'→'도금 레지스트의 박리'→'회로를 형성하지 않은 부위에 있는 무전해 동층을 플래시 에칭에 의해 제거'→'회로 완성'

[0076] 이 SAP-2 프로세스를 채용한 경우, 동박 적층판의 동박을 모두 에칭 제거하기 전에, 레이저법에 의한 천공 가공, 디스미어 처리가 행해지기 때문에, 형성된 비어 홀의 주위에 존재하는 접착제층이 디스미어 처리에 의해 침식되는 경향이 있다. 그러나, SAP-2 프로세스에서 본건 발명에 따른 동박 적층판을 이용하면, 형성한 비어 홀의 개공부의 주위에 존재하는 접착제층의 디스미어 내성이 뛰어나기 때문에, 이 부분의 디스미어 처리에 의한

침식을 방지할 수 있어, 랜드 형성부와 수지 기재의 양호한 밀착성을 유지할 수 있다.

[0077] 이상 설명한 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박, 동박 적층판 및 프린트 배선판의 실시 형태는 본건 발명의 일 형태에 지나지 않고, 본건 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 적절하게 변경 가능한 것은 물론이다. 또한, 이하에서는 실시예를 들어 본건 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본건 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것이 아닌 것도 물론이다. 이하에서, 비교예 1 내지 비교예 3은 실시예 1 내지 실시예 5와 대비하기 위한 것이다. 그리고, 비교예 4는 실시예 6과 대비하기 위한 것이다.

[0078] 실시예 1

[0079] <접착제층 부착 동박의 제조>

[0080] 실시예 1에서는, 다음과 같이 하여 접착제층 부착 동박을 제조했다. 우선, 교반 장치, 온도 조절기, 환류관을 구비한 1리터의 4구 플라스크에 폴리페닐렌에테르 수지(SABIC사 제품; MX-90) 200g과 톨루엔 400g을 주입하고, 60℃에서 교반 용해했다. 계속해서, 당해 플라스크 내에 클로로메틸스티렌 10g을 도입해 교반 용해하고, 액운을 80℃로 했다. 또한, 교반하면서 수산화 나트륨 50 질량% 수용액 24g을 적하 도입하고, 80℃에서 3시간 교반을 계속했다. 다음으로, 내용물을 1N 염산 수용액으로 중화한 후, 메탄올을 첨가해 화합물을 침전시켜 여과했다. 여과물을 메탄올 수용액(메탄올:증류수=4:1)으로 2회 세정 후, 용제, 수분을 건조 제거해 폴리페닐렌에테르 화합물을 얻었다.

[0081] 다음으로, 얻어진 폴리페닐렌에테르 화합물을 톨루엔에 용해해, 50 질량% 폴리페닐렌에테르 화합물 용액을 조제했다. 또한, 스티렌 부타디엔 블록 공중합체(JSR 주식회사 제품; TR2003)를 톨루엔에 용해해 30 질량%의 스티렌 부타디엔 블록 공중합체 용액을 조제했다. 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체가 10 질량부가 되도록 양자를 혼합함과 함께, 수지 고형분 농도가 25%가 되도록 수지 용액(바니스)을 조제했다.

[0082] 그리고, 3μm 두께의 캐리어 부착 극박 무조화 동박(표면 조도(Rzjis) 0.7μm)의 표면에 니켈 21 mg/m<sup>2</sup>, 아연 8 mg/m<sup>2</sup>, 크롬 3 mg/m<sup>2</sup>를 함유하는 녹방지 처리를 실시한 후, 이 녹방지 처리층의 표면에 아미노계 실란 커플링제 처리를 실시해 실란 커플링제층을 형성했다. 계속해서, 실란 커플링제층의 표면에 그라비아 코터를 이용해 건조 후의 접착제층의 두께가 2.5μm가 되도록 당해 수지 용액을 도포했다. 도포막을 형성한 후, 180℃에서 2분간 건조함으로써, 수지 조성물을 반경화시킨 접착제층을 구비하는 접착제층 부착 동박을 제조했다.

[0083] <동박 적층판의 제조>

[0084] 이상과 같이 하여 제조한 접착제층 부착 동박의 접착제층쪽을 100μm 두께의 FR-4 프리프레그(미츠비시가스카가쿠 주식회사 제품: GHPL-830NS)의 편면에 맞대고 220℃×90분, 40 kgf/cm<sup>2</sup>의 가열 가압 조건하에서 열간 프레스 성형함으로써 동박 적층판을 제조했다.

[0085] <박리 강도 측정용 샘플의 제작>

[0086] 이상과 같이 하여 제조한 동박 적층판의 동박층으로부터 캐리어를 박리한 후, 표면에 전해 동도금에 의해 10μm의 두께가 되도록 도금하고, 드라이 필름을 접합시켜 에칭 레지스트층을 형성했다. 그리고, 에칭 레지스트층에 폭 0.4mm의 박리 강도 측정용 회로 패턴을 노광해 현상하여 에칭 패턴을 형성했다. 그 후, 동에칭액으로 회로 에칭, 에칭 레지스트 박리를 행하여, 회로 두께 10μm의 박리 강도 측정용 샘플을 제작했다.

[0087] <디스미어액 내성 평가용 샘플의 제작>

[0088] 또한, 본 실시예에서는, 디스미어액 내성 평가용 샘플을 다음과 같이 제작했다. 우선, 상기와 같이 조제한 수지 용액을 내열성 필름의 표면에 두께가 100μm가 되도록 도포 건조해 수지층을 형성한 것을 2매 준비했다. 그리고, 수지층끼리를 열간 가공에 의해 접합시킨 후, 내열성 필름을 박리해 가로세로 5cm×5cm로 커팅하여 디스미어액 내성 평가용 샘플을 제작했다.

[0089] 실시예 2

[0090] 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 20 질량부 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 접착제층 부착 동박 및 디스미어액 내성 평가용 샘플을 제작했다. 또한, 이 실시예 2의 접착제층 부착 동박을 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 동박 적층판을 제조해, 박리 강도 측정용 샘플을 제작했다.

- [0091] 실시예 3
- [0092] 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 40 질량부 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 접착제층 부착 동박 및 디스미어액 내성 평가용 샘플을 제작했다. 또한, 이 접착제층 부착 동박을 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 동박 적층판을 제조해, 박리 강도 측정용 샘플을 제작했다.
- [0093] 실시예 4
- [0094] 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 60 질량부 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 접착제층 부착 동박 및 디스미어액 내성 평가용 샘플을 제작했다. 또한, 이 접착제층 부착 동박을 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 동박 적층판을 제조해, 박리 강도 측정용 샘플을 제작했다.
- [0095] 실시예 5
- [0096] 비닐계 실란 커플링제로서 비닐트리메톡시실란을 이용해 표면을 처리한 필러 입자(체적 누적 입경  $D_{50}$ : 0.3 $\mu$ m, 실리카)를 30 질량% 함유하는 것 외에는 실시예 3과 마찬가지로 하여, 접착제층 부착 동박 및 디스미어액 내성 평가용 샘플을 제작했다. 또한, 이 접착제층 부착 동박을 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 동박 적층판을 제조해, 박리 강도 측정용 샘플을 제작했다.
- [0097] 다음으로, 비교예 1 내지 비교예 3에 대해 설명한다.
- [0098] [비교예 1]
- [0099] 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 70 질량부 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 접착제층 부착 동박 및 디스미어액 내성 평가용 샘플을 제작했다. 또한, 이 비교예 1의 접착제층 부착 동박을 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 동박 적층판을 제조해, 박리 강도 측정용 샘플을 제작했다.
- [0100] [비교예 2]
- [0101] 비교예 2에서는, 특허 문헌 2의 비교 시료 3에 기재된 수지 용액을 조제해, 이 수지 용액을 이용해 도포막을 형성하고, 그 후의 건조 온도를 150℃로 한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 접착제층 부착 동박 및 디스미어액 내성 평가용 샘플을 제작했다. 또한, 이 비교예 2의 접착제층 부착 동박을 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 동박 적층판을 제조해, 박리 강도 측정용 샘플을 제작했다. 이하, 비교예 2의 수지 용액의 조제 방법을 설명한다.
- [0102] 비교예 2에서는, PA계 수지 조성물로서 방향족 폴리아미드 수지 폴리머(니뽀카야쿠 주식회사 제품; BPAM-155) 70 질량부와 에폭시 수지(니뽀카야쿠 주식회사 제품; EPPN-502) 30 질량부를 이용했다. 그리고, 이 PA계 수지 조성물 100 질량부에 대해 경화 촉진제로서 이미다졸계의 2P4MHZ(시코쿠카세이 주식회사 제품) 1 질량부를 혼합해 수지 조성물로 했다. 이 수지 조성물을 디메틸아세트아미드에 용해해, 수지 고형분 농도가 15 질량%가 되도록 수지 용액을 조제했다.
- [0103] [비교예 3]
- [0104] 비교예 3에서는, 특허 문헌 1의 실시예 3에 기재된 제2 수지 조성물 C를 이용한 프라이머 수지 용액을 조제해, 이 프라이머 수지 용액을 이용해 도포막을 형성하고, 그 후의 건조 온도를 150℃로 한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 접착제층 부착 동박 및 디스미어액 내성 평가용 샘플을 제작했다. 또한, 이 비교예 4의 접착제층 부착 동박을 이용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 동박 적층판을 제조해, 박리 강도 측정용 샘플을 제작했다. 이하, 비교예 3의 수지 용액의 조제 방법을 설명한다.
- [0105] 비교예 3에서는, PES계 수지 조성물로서 폴리 에테르 술폰 수지(스미토모카가쿠 주식회사 제품; 스미카아쿠세루 PES-5003P) 70 질량부, 에폭시 수지(니뽀카야쿠 주식회사 제품 EPPN-502) 30 질량부를 이용했다. 그리고, 이 PES계 수지 조성물 100 질량부에 대해 경화 촉진제로서 이미다졸계의 2P4MHZ(시코쿠카세이 주식회사 제품) 1 질량부를 혼합해 수지 조성물로 했다. 이 수지 조성물을 디메틸아세트아미드에 용해해, 수지 고형분 농도가 15 질량%가 되도록 수지 용액을 조제했다.
- [0106] [평가 1]

- [0107] 이상과 같이 제조한 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 3의 각 샘플을 이용해 (1) 디스미어액 내성의 평가, (2) 박리 강도의 평가, (3) 땀납 특성의 평가를 행했다. 이하, 평가 방법과 평가 결과로 나누어 설명한다.
- [0108] 1. 평가 방법
- [0109] (1) 디스미어액 내성의 평가
- [0110] 디스미어액 내성의 평가는 다음과 같이 행했다. 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제작한 디스미어액 내성 평가용 샘플을 각각 3매 이용해, 각 디스미어액 내성 평가용 샘플을 75℃의 팽윤액(롬·앤·하스(Rohm & Haas) 전자재료 주식회사 제품)에 20분간 침지한 후, 80℃의 과망간산 칼륨 용액(롬·앤·하스 전자재료 주식회사 제품)(알칼리 규정도: 1.25N)에 20분간 침지했다. 그 후, 45℃의 중화액(롬·앤·하스 전자재료 주식회사 제품)에 5분간 침지해 수세했다. 이 일련의 디스미어 처리에 제공하는 전후의 각 디스미어액 내성 평가용 샘플의 무게를 측정해, 디스미어 처리 전후의 중량 감소율(%)을 구하고 그 평균치를 구했다.
- [0111] (2) 박리 강도의 평가
- [0112] 박리 강도의 평가는 다음과 같이 행했다. 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제작한 박리 강도 측정용 샘플을 이용해 PCT 전의 박리 강도를 측정해, 이것을 정상 상태의 박리 강도로 했다. 또한, 121℃, 2 atm, 100% RH의 프레스 쿠키 베스(Pressure Cooker Bath)에 24시간 보관한 후의 박리 강도를 측정해, 이것을 PCT 후의 박리 강도로 했다. 박리 강도의 측정은 JIS C-6481에 준해 행했다.
- [0113] (3) 땀납 특성의 평가
- [0114] 땀납 특성의 평가는 다음과 같이 행했다. 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조한 접착 제층 부착 동박으로부터, 가로세로 5cm×5cm로 커팅하고, 동박 부분이 1/2의 크기(2.5cm×5cm)가 되도록 에칭 처리를 실시한 것을 땀납 특성 평가용 샘플로 했다. 각 땀납 특성 평가용 샘플을 121℃, 2 atm, 100% RH의 프레스 쿠키 베스에 5시간 보관한 후, 260℃의 땀납욕에 1분간 침지해 부품(swelling) 발생의 유무를 관찰했다. 그리고, 부품이 발생하지 않은 경우는 PCT 후의 땀납 특성이 합격 레벨에 있다고 판단해 '○'라고 했다. 한편, 부품이 발생한 샘플은 '×'라고 했다.
- [0115] 2. 평가 결과
- [0116] (1) 디스미어액 내성의 평가
- [0117] 표 1에 디스미어 처리 전후에서의 중량 감소율(%)의 평균치를 나타낸다. 표 1에 나타내는 바와 같이, 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체로 이루어지는 접착제층을 구비하는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1은, 비교예 2에 비해 디스미어 처리 후의 중량 감소율(%)이 낮아, 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 이용해 접착제층을 구성함으로써, 디스미어액 내성이 향상된 접착제층 부착 동박을 제공할 수 있다는 것이 확인되었다. 한편, 비교예 3은 디스미어 처리 후의 중량 감소율(%)이 1% 이하로 낮은 것이 확인되었다.

표 1

	중량감소율 (%)	멤납특성
실시에 1	3. 1 3	○
실시에 2	4. 3 4	○
실시에 3	3. 0 3	○
실시에 4	2. 4 4	○
실시에 5	—	○
비교예 1	2. 2 8	○
비교예 2	7. 0 1	○
비교예 3	0. 6 8	×

[0118]

[0119] (2) 박리 강도의 평가

[0120] 다음으로, 표 2에 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조한 박리 강도 측정용 샘플을 이용해 측정된 정상 상태의 박리 강도, PCT 후의 박리 강도, PCT 후의 열화율을 나타냈다.

[0121] 표 2에 나타난 바와 같이, 디스미어액 내성이 높았던 비교예 3은 PCT 후의 열화율이 83%로 매우 높고, PCT 후의 박리 강도도 평균 0.10 kgf/cm로, 흡습 열화가 현저한 것이 확인되었다. 한편, 비교예 2는, 정상 상태의 박리 강도가 평균 0.63 kgf/cm를 나타내고, PCT 후의 박리 강도가 평균 0.55 kgf/cm였다. 비교예 2는 PCT 후에도 시장에서 요구되는 수준의 박리 강도를 유지하고 있지만, 열화율은 12.7%였다.

[0122] 한편, 점착제층(12)을 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 이용해 구성한 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1에서는, 열화율이 20% 이하로 흡습 열화 내성이 개선되는 것이 확인되었다. 또한, 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 5 질량부 내지 65 질량부의 범위로 배합함으로써, 정상 상태에서 0.5 kgf/cm 이상, PCT 후에서 0.45 kgf/cm 이상의 값이 얻어진다고 생각된다. 특히, 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 35 질량부 내지 45 질량부의 범위로 배합함으로써, PCT 후의 박리 강도가 0.54 kgf/cm 이상의 값이 얻어진다고 생각된다. 이와 같이, 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 5 질량부 내지 65 질량부의 범위 내에서 배합함으로써, 충분한 박리 강도를 가짐과 동시에 디스미어액 내성이 높고, 또한, 흡습 열화 내성이 높은 점착제층 부착 동박을 제공할 수 있다는 것이 확인되었다. 한편, 비교예 1은, 상술한 바와 같이, 흡습 열화 내성의 개선이 보이지만, 실시예 1 내지 실시예 5와 비교하면, 정상 상태 및 PCT 후의 박리 강도가 약간 낮아진다.

표 2

	정상상태 (k g f / c m)			PCT후 (k g f / c m)			열화율 (%)
	n = 1	n = 2	平均	n = 1	n = 2	平均	
실시예1	0.50	0.51	0.51	0.46	0.46	0.46	9.8
실시예2	0.53	0.54	0.53	0.48	0.49	0.48	9.2
실시예3	0.60	0.55	0.58	0.55	0.58	0.56	2.3
실시예4	0.50	0.51	0.50	0.47	0.49	0.48	4.3
실시예5	0.65	0.65	0.65	0.64	0.65	0.65	0.8
비교예1	0.46	0.47	0.46	0.43	0.44	0.44	5.8
비교예2	0.62	0.65	0.63	0.54	0.56	0.55	12.7
비교예3	0.60	0.58	0.59	0.11	0.10	0.10	83.1

[0123]

[0124]

(3) 땀납 특성의 평가

[0125]

표 1에 나타난 바와 같이, 비교예 3과 비교해, 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체로 이루어지는 접착제층을 구비하는 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1은 각각 땀납 특성이 양호하다는 것이 확인되었다.

[0126]

3. 기타

[0127]

실시예 3과 실시예 5는 접착제층에 필러 입자를 함유하는지 여부에서만 상이하다. 표 2에 나타난 바와 같이, 정상 상태 및 PCT 후의 박리 강도는 모두 필러 입자를 함유하는 실시예 5가 높은 값을 나타내고 있어, 박리 강도의 향상을 도모하기 위해서는 필러 입자를 첨가하는 것이 유효하다는 것이 확인되었다.

[0128]

실시예 6

[0129]

실시예 6에서는, 전술한 SAP-1 프로세스에서의 동 회로와 수지 기재의 밀착성을 평가하기 위해, 이하의 간단 프로세스에 의한 평가를 행했다. 이하, 프로세스별로 설명한다.

[0130]

동박 적층판: 전술한 실시예 3과 같은 수지 조성을 사용해, 실시예 1과 마찬가지로 하여 접착제층 부착 동박을 제조했다. 한편, 여기에서 사용한 캐리어 부착 극박 동박은, 실시예 1에서 이용한 두께 3 $\mu$ m의 캐리어 부착 극박 무조화 동박(표면 조도(Rzjis) 0.7 $\mu$ m)의 동박층의 표면에 미세 동 입자를 부착시키고 조화 처리를 실시해, 조화 처리 후의 표면 조도(Rzjis)를 1.9 $\mu$ m로 한 것을 이용했다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 동박 적층판을 얻었다.

[0131]

동박층의 제거: 전술한 동박 적층판의 표면에 노출된 동박층을 시판되는 황산-과산화수소수계 동에칭액을 이용해 완전하게 용해 제거해, 경화한 접착제층을 표면에 구비하는 수지 기재로 했다.

[0132]

디스미어 처리: 당해 경화한 접착제층을 표면에 구비하는 수지 기재를, 전술한 '(1) 디스미어액 내성의 평가'에서 이용한 디스미어 용액에 침지해 동일한 디스미어 처리를 행했다.

[0133]

무전해 동도금: 그리고, 디스미어 처리 후 경화한 접착제층을 표면에 구비하는 수지 기재 표면에 시드층으로서 무전해 동도금층을 형성해, 무전해 동도금층을 구비한 수지 기재로 했다. 이 때, 시판되는 무전해 동도금층에서 사용되는 프로세스(카미무라코교 주식회사 제품의 무전해 동도금을 사용한 프로세스)를 채용했다.

[0134]

베이킹: 무전해 동도금이 종료하면, 당해 무전해 동도금층을 구비한 수지 기재에 대기 분위기중에서 150 $^{\circ}$ C $\times$ 30분의 가열 처리를 행했다.

[0135]

회로 형성: 상기 무전해 동도금층을 구비한 수지 기재의 무전해 동도금층에서 회로 형성을 행하지 않는 부분에 도금 레지스트를 형성했다. 그리고, 전기 동도금을 행해, 도금 레지스트가 존재하지 않는 부분에 동을 석출시켜 회로를 형성했다. 또한, 도금 레지스트의 박리를 행해 기재 표면에 회로 형상을 형성했다.

[0136] 플래시 에칭: 마지막으로, 시판되는 황산-과산화수소수계 동에칭액을 이용해, 회로 사이에 노출된 무전해 동도금층을 구비한 수지 기재의 표면에 있는 무전해 동도금층을 제거하고, 수세, 건조함으로써, 회로폭 0.4mm, 회로 두께 18 $\mu$ m의 동 회로를 구비하고, 또한, 땀납 특성의 평가 시료를 얻을 수 있는 프린트 배선판을 얻었다. 그리고, 이 프린트 배선판으로부터 전술한 박리 강도 측정용 샘플 및 땀납 특성 평가용 샘플을 얻었다.

[0137] [비교예 4]

[0138] 비교예 4에서는, 전술한 비교예 2의 수지 조성을 이용한 것 외에는 실시예 6과 마찬가지로 하고 SAP법으로 프린트 배선판을 제조해, 전술한 박리 강도 측정용 샘플 및 땀납 특성 평가용 샘플을 얻었다.

[0139] [평가 2]

[0140] 이상과 같이 제조한 실시예 6 및 비교예 4의 샘플을 이용해, (1) 박리 강도의 평가, (2) 땀납 특성의 평가를 행했다. 이하, 평가 방법과 평가 결과로 나누어 설명한다.

표 3

			실시예6	비교예4
박리강도	정상상태	k g f / c m	0.52	0.28
	PCT후		0.47	0.22
	PCT후의열화율	%	9.8	21.4
땀납특성			○	×

[0141]

[0142] 1. 평가 방법

[0143] 평가 2에서의 '박리 강도의 평가', '땀납 특성의 평가' 모두 전술한 '평가 1'과 같은 방법을 채용하였다. 따라서, 중복되는 설명은 생략한다.

[0144] 2. 평가 결과

[0145] (1) 박리 강도의 평가

[0146] 표 3에는, 실시예 6 및 비교예 4에서 제조한 박리 강도 측정용 샘플을 이용해 측정된 '정상 상태의 박리 강도', 'PCT 후의 박리 강도', 'PCT 후의 열화율'을 나타냈다. 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 3과 같은 폴리페닐렌 에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 이용해 구성된 수지 조성을 채용한 실시예 6에서는, 정상 상태에서의 박리 강도가 평균 0.52 kgf/cm를 나타내고, PCT 후의 박리 강도가 평균 0.47 kgf/cm로, 열화율 9.8%의 흡습 열화 내성이 되는 것이 확인되었다. 이에 대해, 전술한 디스미어액 내성이 낮은 비교예 2의 수지 조성을 채용한 비교예 4에서는, 정상 상태에서의 박리 강도가 평균 0.28 kgf/cm를 나타내고, PCT 후의 박리 강도가 평균 0.22 kgf/cm로, 열화율 21.4%로 흡습 열화 내성이 저하되는 것이 확인되었다. 이와 같이, 비교예 4의 박리 강도가 실시예 6에 비해 낮아지는 것은, 비교예 4의 경우는 디스미어 처리에 의해 수지 기재의 표면이 용해되어, 동박 조화 처리의 레플리카 형상의 요철이 감소해 접촉면의 비표면적이 감소하기 때문이라고 생각된다.

[0147] (2) 땀납 특성의 평가

[0148] 표 3에 나타난 바와 같이, 폴리페닐렌에테르 화합물과 스티렌 부타디엔 블록 공중합체로 이루어지는 접착제층을 구비하는 실시예 6은, 비교예 4에 비해 땀납 특성이 양호하다는 것이 확인되었다.

[0149] <산업상의 이용 가능성>

[0150] 본건 발명에 따른 접착제층 부착 동박은, 접착제층으로서 폴리페닐렌에테르 화합물 100 질량부에 대해 스티렌 부타디엔 블록 공중합체를 10 질량부 내지 65 질량부의 범위로 함유하는 수지 조성물로 이루어지는 층을 채용함으로써, 당해 접착제층 부착 동박을 수지 기재에 접합시켰을 때의 밀착성을 양호하게 할 수 있다. 또한, 동시에, 프린트 배선판의 제조 공정에 디스미어 처리가 포함되는 경우라도, 접착제층이 디스미어액에 용해되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 정상 상태에서 충분한 박리 강도를 가짐과 동시에, 박리 강도의 열화가 적은 프린트 배선판을 제조할 수 있다. 따라서, 프린트 배선판의 제조 재료로서 적합하게 이용할 수 있는 접착제층 부착 동박을 제공할 수 있다.