



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월22일
(11) 등록번호 10-1433556
(24) 등록일자 2014년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) C08K 5/5415 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) B32B 27/38 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) C08L 83/06 (2006.01)
H01L 21/52 (2006.01) H01L 23/14 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7033148
(22) 출원일자(국제) 2012년03월27일
심사청구일자 2013년12월13일
(85) 번역문제출일자 2013년12월13일
(65) 공개번호 10-2014-0007961
(43) 공개일자 2014년01월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/058005
(87) 국제공개번호 WO 2012/165012
국제공개일자 2012년12월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-119400 2011년05월27일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006057013 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아지노모토 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 교바시 1쵸메15반1고
(72) 발명자
나카무라 시게오
일본 2108681 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠
스즈키쵸 1-1 아지노모토 가부시키키가이샤 나이
츠루이 가즈히코
일본 2108681 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠
스즈키쵸 1-1 아지노모토 가부시키키가이샤 나이
요다 마사노리
일본 2108681 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠
스즈키쵸 1-1 아지노모토 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
송승필, 김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 에폭시 수지, 알콕시 올리고머 및 무기 충전제를 함유하는 수지 조성물을 제공한다. 상기 수지 조성물은, 유리 전이 온도, 열팽창율을 유지하면서, 습식 조화 공정에서 절연층 표면의 산술 평균 거칠기가 낮을 뿐만 아니라, 제품 평균 제품근 거칠기도 작고, 게다가 충분한 필 강도를 갖는 도금 도체층을 형성할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 에폭시 수지, (B) 알콕시 올리고머 및 (C) 무기 충전제를 함유하고, (B) 알콕시 올리고머가, 글리시독시알킬기 함유 알콕시실릴 수지, 아미노알킬기 함유 알콕시실릴 수지, 머캅토알킬기 함유 알콕시실릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, (C) 무기 충전제의 평균 입경이 $0.01\ \mu\text{m}$ 이상 $3\ \mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는, 도금에 의해 도체층을 형성하는 다층 프린트 배선판의 절연층용 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (B) 알콕시 올리고머의 적어도 일부가 (C) 무기 충전제와 반응하여 반응물을 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제를 미리 반응시키고 나서, (A) 에폭시 수지에 첨가하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제를, $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 에서, $0.5\sim 3$ 시간 미리 반응시키고 나서, (A) 에폭시 수지에 첨가하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, (C) 무기 충전제의 단위 표면적당 카본량이 $0.05\ \text{mg}/\text{m}^2$ 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, [(C) 무기 충전제와 반응한 (B) 알콕시 올리고머가 갖는 탄소 원자의 양(mg)/(C) 무기 충전제의 표면적(m^2)]의 값이, $0.05\ \text{mg}/\text{m}^2$ 이상인 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, (C) 무기 충전제를 100 질량%로 한 경우, (B) 알콕시 올리고머가 0.1~5 질량%인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, (B) 알콕시 올리고머의 점도(25°C)가 $10\ \text{mm}^2/\text{s}\sim 2000\ \text{mm}^2/\text{s}$ 인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 9

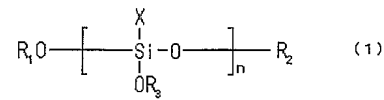
제1항에 있어서, (B) 알콕시 올리고머가, 글리시독시프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지 및 머캅토프로필기 함유 알콕시실릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, (B) 알콕시 올리고머가, 글리시독시프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 에톡시실릴 수지, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지 및 머캅토프로필기 함유 메톡시실릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, (B) 알콕시 올리고머가, 하기 화학식 (1)의 구조로 표시되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.



[식 (1) 중, R_1 , R_2 , R_3 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기이고, X 는 글리시독시알킬기, 아미노알킬기 또는 머캡토알킬기이고, n 은 2~10의 정수이다. 복수 존재하는 X 는 서로 동일해도 좋고 상이해도 좋고, 복수 존재하는 R_3 은 서로 동일해도 좋고 상이해도 좋다.]

청구항 12

제1항에 있어서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, (C) 무기 충전제의 함유량이 20~85 질량%인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, (B) 알콕시 올리고머의 중량 평균 분자량이 350~10000인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, (D) 경화 촉진제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, (E) 경화제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, (F) 열가소성 수지를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서, (G) 고무 입자를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, (H) 난연제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서, 수지 조성물을 경화시켜 절연층을 형성하고, 그 절연층 표면을 조화(粗化) 처리하고, 도금하여 얻어지는 도체층과 절연층의 필(peel) 강도가 0.4 kgf/cm~1.0 kgf/cm이고, 수지 조성물을 경화시켜 절연층을 형성하고, 그 절연층 표면을 조화 처리한 후의 산술 평균 거칠기가 10 nm~300 nm이고, 제곱 평균 제곱근 거칠기가 10~520 nm이고, 상기 절연층 표면의 조화 처리가, 절연층 표면을, 50~80℃에서 5~20분간 팽윤액에, 60~80℃에서 10~30분간 산화제에, 30~50℃에서 3~10분간 중화액에 순차 침지시킴으로써 행해지는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물이 지지체 상에 층형성된 접착 필름.

청구항 21

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물이 시트형 보강 기재 중에 함침된 프리프레그.

청구항 22

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 경화물에 의해 형성된 절연층과, 도금에 의해 형성된

도체층을 포함하는 다층 프린트 배선판.

청구항 23

제22항에 기재된 다층 프린트 배선판을 이용하는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

청구항 24

(A) 에폭시 수지, (B) 알콕시 올리고머 및 (C) 무기 충전제를 함유하는 수지 조성물로서, (B) 알콕시 올리고머가, 글리시독시알킬기 함유 알콕시실릴 수지, 아미노알킬기 함유 알콕시실릴 수지, 머캅토알킬기 함유 알콕시실릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, (C) 무기 충전제의 평균 입경이 0.01 μm 이상 3 μm 이하인 수지 조성물을 경화시켜 절연층을 형성하는 공정, 및

상기 절연층의 표면에 도금에 의해 도체층을 형성하는 공정

을 포함하는, 다층 프린트 배선판의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 수지 조성물에 관한 것이다. 또한 상기 수지 조성물을 함유하는, 접착 필름, 프리프레그, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 전자 기기의 소형화, 고성능화가 진행되고, 다층 프린트 배선판에 있어서는, 빌드업층이 복층화되고, 배선의 미세화 및 고밀도화가 요구되고 있다.

[0003] 이에 대하여 여러가지 대응이 이루어져 왔다. 예컨대, 특허문헌 1에는, 실리콘알콕시 올리고머를 포함하는 수지 조성물이 개시되어 있다. 이들 조성물에 의해 형성되는 절연 재료는, 접착성을 구비할 수 있는 것이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2~4에서는 일반적인 배합 검토도 되어 있다. 그러나, 특수한 수지계인 점 등, 그 성능은 반드시 만족스러운 것은 아니었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2006-117826호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 제4674730호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 제4686750호

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허 제4782870호

발명의 내용

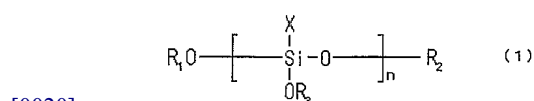
해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 유리 전이 온도, 열팽창율을 유지하면서, 습식 조화 공정에서 절연층 표면의 산술 평균 거칠기가 낮을 뿐만 아니라, 제곱 평균 제곱근 거칠기도 작고, 게다가 충분한 필 강도를 갖는 도금 도체층을 형성할 수 있는 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, (A) 에폭시 수지, (B) 알콕시 올리고머 및 (C) 무기 충전제를 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물에 있어서, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

- [0007] 즉, 본 발명은 이하의 내용을 포함하는 것이다.
- [0008] [1] (A) 에폭시 수지, (B) 알콕시 올리고머 및 (C) 무기 충전제를 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.
- [0009] [2] (B) 알콕시 올리고머의 적어도 일부가 (C) 무기 충전제와 반응하여 반응물을 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 수지 조성물.
- [0010] [3] (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제를 미리 반응시키고 나서, (A) 에폭시 수지에 첨가하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 상기 [2]에 기재된 수지 조성물.
- [0011] [4] (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제를, 50~150℃에서, 0.5~3시간 미리 반응시키고 나서, (A) 에폭시 수지에 첨가하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 상기 [3]에 기재된 수지 조성물.
- [0012] [5] (C) 무기 충전제의 단위 표면적당 카본량이 0.05 mg/m^2 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [2]~[4] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0013] [6] [(C) 무기 충전제와 반응한 (B) 알콕시 올리고머가 갖는 탄소 원자의 양(mg)/(C) 무기 충전제의 표면적(m^2)]의 값이, 0.05 mg/m^2 이상인, 상기 [5]에 기재된 수지 조성물.
- [0014] [7] (C) 무기 충전제를 100 질량%로 한 경우, (B) 알콕시 올리고머가 0.1~5 질량%인 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0015] [8] (B) 알콕시 올리고머의 점도(25℃)가 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ ~ $2000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 인 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0016] [9] (B) 알콕시 올리고머가, 메틸기 함유 알콕시실릴 수지, 페닐기 함유 알콕시실릴 수지, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지, 머캅토기 함유 알콕시실릴 수지, 아미노기 함유 알콕시실릴 수지, 아크릴기 함유 알콕시실릴 수지, 메타크릴기 함유 알콕시실릴 수지, 우레이드기 함유 알콕시실릴 수지, 이소시아네이트기 함유 알콕시실릴 수지, 비닐기 함유 알콕시실릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0017] [10] (B) 알콕시 올리고머가, 글리시독시프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 메타크릴옥시프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 아크릴옥시프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 머캅토프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 우레이도프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 이소시아네이트프로필기 함유 알콕시실릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0018] [11] (B) 알콕시 올리고머가, 글리시독시프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 에톡시실릴 수지, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 메타크릴옥시프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 아크릴옥시프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 머캅토프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 우레이도프로필기 함유 에톡시실릴 수지, 이소시아네이트프로필기 함유 에톡시실릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0019] [12] (B) 알콕시 올리고머가, 하기 화학식 (1)의 구조로 표시되는 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.



- [0020]
- [0021] 식 (1) 중, R_1 , R_2 , R_3 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기이고, X는 저급 알킬기, 글리시독시알킬기, 아미노알킬기, 머캅토알킬기, 아크릴옥시알킬기, 메타크릴옥시알킬기, 우레이도알킬기, 이소시아네이트알킬기 또는 비닐알킬기이고, n은 2~10의 정수이다. 복수 존재하는 X는 서로 동일해도 좋고 상이해도 좋고, 복수 존재하는 R_3 은 서로 동일해도 좋고 상이해도 좋다.

- [0022] [13] (D) 경화 촉진제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 상기 [1]~[12] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0023] [14] (E) 경화제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 상기 [1]~[13] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0024] [15] (F) 열가소성 수지를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 상기 [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0025] [16] (G) 고무 입자를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 상기 [1]~[15] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0026] [17] (H) 난연제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 상기 [1]~[16] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0027] [18] 수지 조성물을 경화시켜 절연층을 형성하고, 그 절연층 표면을 조화 처리하고, 도금하여 얻어지는 도체층과 절연층의 필 강도가 0.4 kgf/cm~1.0 kgf/cm이고, 수지 조성물을 경화시켜 절연층을 형성하고, 그 절연층 표면을 조화 처리한 후의 산술 평균 거칠기가 10 nm~300 nm이고, 제품 평균 제곱근 거칠기가 10~520 nm인 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[17] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0028] [19] 상기 [1]~[18] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물이 지지체 상에 층형성된 접착 필름.
- [0029] [20] 상기 [1]~[18] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물이 시트형 보강 기재 중에 함침된 프리프레그.
- [0030] [21] 상기 [1]~[18] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물의 경화물에 의해 절연층이 형성된 다층 프린트 배선판.
- [0031] [22] 상기 [21]에 기재된 다층 프린트 배선판을 이용하는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

발명의 효과

- [0032] (A) 에폭시 수지, (B) 알콕시 올리고머 및 (C) 무기 충전제를 함유하는 수지 조성물을 이용함으로써, 유리 전이 온도, 열팽창율을 유지하면서, 습식 조화 공정에서 절연층 표면의 산술 평균 거칠기가 낮을 뿐만 아니라, 제품 평균 제곱근 거칠기도 작고, 게다가 충분한 필 강도를 갖는 도금 도체층을 형성할 수 있는 수지 조성물을 제공할 수 있게 되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 발명은, (A) 에폭시 수지, (B) 알콕시 올리고머 및 (C) 무기 충전제를 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물이다.
- [0034] <(A) 에폭시 수지>
- [0035] 본 발명에 사용하는 에폭시 수지로는, 특별히 한정되지 않지만, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, tert-부틸-카테콜형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 선형 지방족 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 스피로환 함유 에폭시 수지, 시클로헥산디메탄올형 에폭시 수지, 트리메틸올형 에폭시 수지, 할로젠화 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.
- [0036] 이들 중에서도, 내열성 향상, 절연 신뢰성 향상, 금속박과의 밀착성 향상의 관점에서, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지가 바람직하다. 구체적으로는, 에컨대, 비스페놀 A형 에폭시 수지(미즈비시 화학(주) 제조 「에피코트 828EL」, 「YL980」), 비스페놀 F형 에폭시 수지(미즈비시 화학(주) 제조 「jER806H」, 「YL983U」), 나프탈렌형 2작용 에폭시 수지(DIC(주) 제조 「HP4032」, 「HP4032D」, 「HP4032SS」, 「EXA4032SS」), 나프탈렌형 4작용 에폭시 수지(DIC(주) 제조 「HP4700」, 「HP4710」), 나프톨형 에폭시 수지(도토 화성(주) 제조 「ESN-475V」), 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지(다이셀 화학 공업(주) 제조 「PB-3600」), 비페닐 구조를 갖는 에폭시 수지(니혼 카야쿠(주) 제조 「NC3000H」, 「NC3000L」, 「NC3100」, 미즈비시 화학(주) 제조 「YX4000」, 「YX4000H」, 「YX4000HK」, 「YL6121」), 안트라센형 에폭시 수지(미즈비시 화학(주) 제조 「YX8800」), 나프틸렌에테르형 에폭시 수지(DIC(주) 제조 「EXA-7310」, 「EXA-7311」, 「EXA-7311L」, 「EXA7311-G3」) 등을 들 수 있다.
- [0037] 에폭시 수지는 2종 이상을 병용해도 좋지만, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 함유하는

것이 바람직하다. 그 중에서도, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖고, 온도 20℃에서 액상인 방향족계 에폭시 수지(이하, 「액상 에폭시 수지」라고 함)와, 1분자 중에 3개 이상의 에폭시기를 갖고, 온도 20℃에서 고체상인 방향족계 에폭시 수지(이하, 「고체상 에폭시 수지」라고 함)를 함유하는 양태가 보다 바람직하다. 또, 본 발명에서 말하는 방향족계 에폭시 수지란, 그 분자 내에 방향환 구조를 갖는 에폭시 수지를 의미한다. 에폭시 수지로서, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 병용하는 경우, 수지 조성물을 접착 필름 형태로 사용하는 경우에 적절한 가요성을 갖는 점이나 수지 조성물의 경화물이 적절한 파단 강도를 갖는 점에서, 그 배합 비율(액상 에폭시 수지: 고체상 에폭시 수지)은 질량비로 1:0.1~1:2의 범위가 바람직하고, 1:0.3~1:1.8의 범위가 보다 바람직하고, 1:0.6~1:1.5의 범위가 더욱 바람직하다.

[0038] 액상 에폭시 수지로는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 또는 나프탈렌형 에폭시 수지가 바람직하고, 나프탈렌형 에폭시 수지가 보다 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

[0039] 고체상 에폭시 수지로는, 4작용 나프탈렌형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리스페놀에폭시 수지, 나프톨노볼락에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 또는 나프틸렌에테르형 에폭시 수지가 바람직하고, 4작용 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 또는 나프틸렌에테르형 에폭시 수지가 보다 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

[0040] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 수지 조성물의 경화물의 기계 강도나 내수성을 향상시킨다는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, 에폭시 수지의 함유량은 3~40 질량%인 것이 바람직하고, 5~35 질량%인 것이 보다 바람직하고, 10~30 질량%인 것이 더욱 바람직하다.

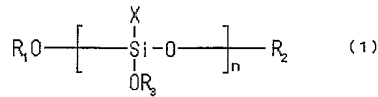
[0041] <(B) 알콕시 올리고머>

[0042] 본 발명에 사용하는 (B) 알콕시 올리고머로는, 특별히 한정되지 않지만, 유기기와 알콕시실릴기를 함께 갖는 저분자 수지를 말하며, 메틸기 함유 알콕시실릴 수지, 페닐기 함유 알콕시실릴 수지, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지, 머캅토기 함유 알콕시실릴 수지, 아미노기 함유 알콕시실릴 수지, 아크릴기 함유 알콕시실릴 수지, 메타크릴기 함유 알콕시실릴 수지, 우레이드기 함유 알콕시실릴 수지, 이소시아네이트기 함유 알콕시실릴 수지, 비닐기 함유 알콕시실릴 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지, 머캅토기 함유 알콕시실릴 수지, 아미노기 함유 알콕시실릴 수지가 바람직하고, 아미노기 함유 알콕시실릴 수지가 보다 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다. 알콕시 올리고머 중에, 유기기는 1종 또는 2종 이상을 갖고 있어도 좋다.

[0043] 구체적으로는, 글리시독시프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 메타크릴옥시프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 아크릴옥시프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 머캅토프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 우레이도프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 이소시아네이트프로필기 함유 알콕시실릴 수지 등을 들 수 있고, 바람직하게는 글리시독시프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, 머캅토프로필기 함유 알콕시실릴 수지이고, 보다 바람직하게는 3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지이고, 더욱 바람직하게는 N-페닐-3-아미노프로필기 함유 알콕시실릴 수지이다.

[0044] 보다 구체적으로는, 글리시독시프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 에톡시실릴 수지, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 메타크릴옥시프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 아크릴옥시프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 머캅토프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 우레이도프로필기 함유 에톡시실릴 수지, 이소시아네이트프로필기 함유 에톡시실릴 수지 등을 들 수 있고, 바람직하게는 글리시독시프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 아미노프로필기 함유 에톡시실릴 수지, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 머캅토프로필기 함유 메톡시실릴 수지이고, 보다 바람직하게는 3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 3-아미노프로필기 함유 에톡시실릴 수지, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지이고, 더욱 바람직하게는 N-페닐-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지이다.

[0045] 더욱 구체적으로는, (B) 알콕시 올리고머는, 하기 화학식 (1)의 구조로 표시할 수 있다.



[0046]

[0047] 식 (1) 중, R_1 , R_2 , R_3 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기이고, 바람직하게는 탄소수 1~5의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 직쇄 또는 분기쇄이고, 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 1-메틸프로필기, 부틸기, 이소부틸기 또는 tert-부틸기이고, 더욱더 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기이고, 특히 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기이다. 복수 존재하는 R_3 은 서로 동일해도 좋고 상이해도 좋다.

[0048]

식 (1) 중, X는 저급 알킬기, 글리시독시알킬기, 아미노알킬기, 머캅토알킬기, 아크릴옥시알킬기, 메타크릴옥시알킬기, 우레이도알킬기, 이소시아네이트알킬기, 비닐알킬기이고, 글리시독시프로필기, 아미노프로필기, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기, N-페닐-3-아미노프로필기, 메타크릴옥시프로필기, 아크릴옥시프로필기, 머캅토프로필기, 우레이도프로필기, 이소시아네이트프로필기가 바람직하고, 글리시독시프로필기, 아미노프로필기, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기, N-페닐-3-아미노프로필기, 머캅토프로필기가 보다 바람직하고, 3-아미노프로필기, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필기, N-페닐-3-아미노프로필기가 더욱 바람직하고, N-페닐-3-아미노프로필기가 더욱더 바람직하다. X는 1종 또는 2종 이상이어도 좋다. 즉 복수 존재하는 X는, 서로 동일해도 좋고 상이해도 좋다.

[0049]

식 (1) 중, n은 2~10의 정수이고, 바람직하게는 2~8의 정수이고, 보다 바람직하게는 2~6의 정수이고, 더욱 바람직하게는 3~5의 정수이다.

[0050]

(B) 알콕시 올리고머의 중량 평균 분자량은, 휘발성을 저감시키고 취급성을 향상시킨다는 관점이나 분산성 향상이라는 관점이나 알콜의 부생량 저감이라는 관점에서, 350~10000이 바람직하고, 400~5000이 보다 바람직하고, 500~3000이 더욱 바람직하다. 본 발명에서의 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)법(폴리스티렌 환산)으로 측정된다. GPC법에 의한 중량 평균 분자량은, 구체적으로는, 측정 장치로서 (주)시마즈 제조소 제조의 LC-9A/RID-6A를, 컬럼으로서 쇼와 덴코(주)사 제조의 Shodex K-800P/K-804L/K-804L을, 이동상으로서 클로로포름 등을 이용하여, 컬럼 온도 40℃에서 측정하고, 표준 폴리스티렌의 검량선을 이용하여 산출할 수 있다.

[0051]

(B) 알콕시 올리고머의 점도(25℃)는, 휘발을 방지하고, 취급성을 향상시킨다는 관점에서, 10 mm²/s 이상이 바람직하고, 20 mm²/s 이상이 보다 바람직하고, 30 mm²/s 이상이 더욱 바람직하고, 40 mm²/s 이상이 더욱더 바람직하고, 50 mm²/s 이상이 특히 바람직하고, 100 mm²/s 이상이 특히 바람직하고, 150 mm²/s 이상이 특히 바람직하고, 200 mm²/s 이상이 특히 바람직하다. 한편, 무기 충전제를 효율적으로 피복한다는 관점에서, 2000 mm²/s 이하가 바람직하고, 1800 mm²/s 이하가 보다 바람직하고, 1600 mm²/s 이하가 더욱 바람직하고, 1500 mm²/s 이하가 더욱더 바람직하고, 1400 mm²/s 이하가 특히 바람직하고, 1300 mm²/s 이하가 특히 바람직하고, 1200 mm²/s 이하가 특히 바람직하다. 본 발명에서의 점도(25℃)는, E형 점도계(도키 산업(주)사 제조 RE-80)를 이용하고, 25℃로 조정된 장치 내에, 시린지를 이용하여 상기 알콕시 올리고머를 약 0.2 ml 칭량하여 넣고, 5~20 rpm으로 설정한 회전수로 측정할 수 있다.

[0052]

알콕시 올리고머의 제조방법은 특별히 제한은 없고, 일본 특허 제3474007호 등의 공지된 방법에 의해 제조할 수 있고, 모노머인 실란 커플링제의 알콕시기를 부분 가수 분해하고, 중축합시키는 반응에 의해 얻을 수 있다. 예컨대, 반응 용기에 실란 커플링제와 유기 용매를 넣고, 20~80℃에서, 0.1~10시간 가수 분해, 축합 반응을 행한다. 그 때, 염산 수용액이나 함불소 화합물 등을 촉매로서 사용할 수도 있다. 반응 후, 사용한 촉매는 제거하는데, 부생한 알콜을 증류 제거한 후 여과 분리하거나, 소수성이 높은 유기 용매계로 변경한 후, 수세하면 된다. 생성물 중의 미량 수분은, 건조제 혹은 공비 탈수 등으로 제거한 후, 용매를 휘발시키는 등, 공지된 후처리법을 채용할 수 있다.

[0053]

알콕시 올리고머는 시판품을 사용해도 좋고, 시판되고 있는 알콕시 올리고머로는, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1053」, 「X-41-1059A」), 메틸기 및 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신

에즈 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」), 1급 아미노기 함유 알콕시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「X-40-2651」), 아미노페닐기 함유 알콕시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「X-40-9281」), 머캅토기 함유 알콕시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「X-40-1805」, 「X-41-1818」), 메틸기 및 머캅토기 함유 알콕시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「X-41-1810」), 메틸기 및 아미노기 함유 알콕시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「X-40-2651」), 메틸기 및 메타크릴기 함유 알콕시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「X-40-2655A」), 메틸기 및 아크릴기 함유 알콕시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「KR-513」), 메틸기 함유 알콕시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「KC-89S」, 「KR-500」, 「X-40-9225」, 「X-40-9246」, 「X-40-9250」), 메틸기 및 페닐기 함유 알콕시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「KR-401N」, 「X-40-9227」, 「X-40-9247」, 「KR-510」, 「KR-9218」, 「KR-213」) 등을 들 수 있다.

[0054] <(C) 무기 충전제>

[0055] 본 발명에 사용하는 (C) 무기 충전제로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 실리카, 알루미늄, 황산바륨, 탈크, 클레이, 운모 가루, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 질화붕소, 붕산알루미늄, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스무트, 산화티탄, 지르콘산바륨, 지르콘산칼슘 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 실리카가 바람직하다. 또한, 무정형 실리카, 분쇄 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 합성 실리카, 중공 실리카 등의 실리카가 바람직하고, 용융 실리카가 보다 바람직하다. 또한, 실리카로는 구형의 것이 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

[0056] 무기 충전제의 평균 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 무기 충전제의 평균 입경의 상한치는, 절연층 상에 미세 배선 형성을 행한다는 관점에서, 5 μm 이하가 바람직하고, 3 μm 이하가 보다 바람직하고, 1 μm 이하가 더욱 바람직하고, 0.7 μm 이하가 더욱더 바람직하고, 0.5 μm 이하가 특히 바람직하고, 0.4 μm 이하가 특히 바람직하고, 0.3 μm 이하가 특히 바람직하다. 한편, 무기 충전제의 평균 입경의 하한치는, 에폭시 수지 조성물을 수지 조성물 바니시로 한 경우에, 바니시의 점도가 상승하여, 취급성이 저하되는 것을 방지한다는 관점에서, 0.01 μm 이상이 바람직하고, 0.03 μm 이상이 보다 바람직하고, 0.05 μm 이상이 더욱 바람직하고, 0.07 μm 이상이 특히 바람직하고, 0.1 μm 이상이 특히 바람직하다. 상기 무기 충전제의 평균 입경은 미(Mie) 산란 이론에 기초한 레이저 회절·산란법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치에 의해, 무기 충전제의 입도 분포를 체적 기준으로 작성하고, 그 메디안 직경을 평균 입경으로 함으로써 측정할 수 있다. 측정 샘플은, 무기 충전제를 초음파에 의해 수중에 분산시킨 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치로는, (주)호리바 제작소 제조의 LA-500, 750, 950 등을 사용할 수 있다.

[0057] 무기 충전제를 배합하는 경우의 함유량은, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, 수지 조성물에 요구되는 특성에 따라서도 상이하지만, 20~85 질량%인 것이 바람직하고, 30~80 질량%가 보다 바람직하고, 40~75 질량%가 더욱 바람직하고, 50~70 질량%가 더욱더 바람직하다. 무기 충전제의 함유량이 지나치게 적으면, 경화물의 열팽창율이 높아지는 경향이 있고, 함유량이 지나치게 크면, 경화물이 취약해지는 경향이 나타날 강도가 저하되는 경향이 있다.

[0058] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, (B) 알콕시 올리고머의 적어도 일부는 (C) 무기 충전제와 반응하여 반응물을 형성하고 있어도 좋다.

[0059] 본 명세서에 있어서, (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제의 「반응」이란, (B) 알콕시 올리고머의 알콕시기와 (C) 무기 충전제의 표면 수산기 사이의 축합 반응을 나타내고, 구체적으로는 가수 분해·탈수 축합 반응, 탈알콜 축합 반응을 나타낸다. 따라서, (B) 알콕시 올리고머가 (C) 무기 충전제와 반응하여 형성되는 「반응물」이란, (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제의 축합물을 나타낸다. 이러한 축합물에 있어서, (B) 알콕시 올리고머는 (C) 무기 충전제의 표면에 공유 결합하고 있다.

[0060] (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제의 반응물(즉 축합물)의 형성은, 예컨대, 카본 분석계를 이용하여 무기 충전제의 표면 조성을 분석함으로써, 탄소 원자의 존재로부터 확인할 수 있다. 카본 분석계로는, 호리바 제작소 제조 「EMIA-320V」 등을 사용할 수 있다.

[0061] 또한, (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제의 반응의 정도는, (B) 알콕시 올리고머 및 (C) 무기 충전제의 2 성분계를 모델 반응계로 하고, 상기 모델 반응계를 용제(예컨대, 메틸에틸케톤(MEK))에 의해 세정 처리한 후의 (C) 무기 충전제의 단위 표면적당 카본량을 가지고 정량화할 수 있다. 구체적으로는, 이하의 순서로 실시할 수 있다. 용제로서 충분한 양의 MEK를 (B) 알콕시 올리고머 및 (C) 무기 충전제의 2성분계에 의한 모델 반응계에 첨가하고, 25℃에서 5분간 초음파 세정한다. 상청액을 제거하고, 고형분을 건조시킨 후, 카본 분석계를 이용하

여 (C) 무기 충전제의 단위 표면적당 카본량을 측정한다. 이러한 카본량의 측정치는, (C) 무기 충전제의 단위 표면적당에서의, (C) 무기 충전제와 반응(축합물을 형성)한 (B) 알콕시 올리고머가 갖는 탄소 원자의 양, 즉 [(C) 무기 충전제와 반응한 (B) 알콕시 올리고머가 갖는 탄소 원자의 양(mg)/(C) 무기 충전제의 표면적(m²)]의 값을 나타낸다. 따라서, 카본량의 측정치를 갖는 경우에는, 「(B) 알콕시 올리고머의 적어도 일부는 (C) 무기 충전제와 반응하여 반응물이 형성된 것」에 상당한다.

[0062] (B) 알콕시 올리고머 및 (C) 무기 충전제의 종류나 이들의 양비에 따라라도 변화되지만, (C) 무기 충전제의 단위 표면적당 카본량은, 무기 충전제의 분산성 향상이나 경화물의 습식 조화 공정 후의 산술 평균 거칠기, 제품 평균 제공근 거칠기를 안정시킨다는 점에서, 0.05 mg/m² 이상이 바람직하고, 0.10 mg/m² 이상이 보다 바람직하고, 0.15 mg/m² 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 수지 바니시의 용융 점도나 접착 필름 형태에서의 용융 점도의 상승을 방지한다는 점에서, 1.00 mg/m² 이하가 바람직하고, 0.75 mg/m² 이하가 보다 바람직하고, 0.50 mg/m² 이하가 더욱 바람직하다.

[0063] 또한, (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제의 반응물(즉 축합물)의 반응율은, FT-IR(푸리에 변환 적외선 분석 장치)에 의해, (C) 무기 충전제의 표면 수산기(예컨대 (C) 무기 충전제로서 실리카를 이용한 경우에는 3747 ~ 3750 cm⁻¹에 고유 피크를 나타내는 실란올기)에 착안하여, [(반응전 정량치-반응후 정량치)/반응전 정량치×100]으로서 나타낼 수도 있다. (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제의 반응율의 하한치로는, 10%가 바람직하고, 30%가 보다 바람직하고, 50%가 더욱 바람직하고, 70%가 더욱더 바람직하고, 80%가 특히 바람직하고, 90%가 특히 바람직하다. (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제의 반응율의 상한치로는, 98%가 바람직하고, 99%가 보다 바람직하고, 100%가 특히 바람직하다.

[0064] 본 발명의 (C) 무기 충전제, 또는, (B) 알콕시 올리고머의 적어도 일부가 반응하여 반응물이 형성된 (C) 무기 충전제는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 에폭시실란계 커플링제, 아미노실란계 커플링제, 머캅토실란계 커플링제, 실란계 커플링제, 오르가노실라잔 화합물, 티타네이트계 커플링제 등의 표면 처리제로 표면 처리한 것을 이용할 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다. 구체적으로 표면 처리제로는, 아미노프로필메톡시실란, 아미노프로필트리메톡시실란, 우레이도프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2(아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노실란계 커플링제, 글리시독시프로필트리메톡시실란, 글리시독시프로필트리에톡시실란, 글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 글리시딜부틸트리메톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시실란계 커플링제, 머캅토프로필트리메톡시실란, 머캅토프로필트리에톡시실란 등의 머캅토실란계 커플링제, 메틸트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 이미다졸실란, 트리아진실란 등의 실란계 커플링제, 헥사메틸디실라잔, 헥사페닐디실라잔, 트리실라잔, 시클로트리실라잔, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸시클로트리실라잔 등의 오르가노실라잔 화합물, 부틸티타네이트 다이머, 티탄옥틸렌글리콜레이트, 디이소프로폭시티탄비스(트리에탄올아미네이트), 디히드록시티탄비스락테이트, 디히드록시비스(암모늄락테이트)티타늄, 비스(디옥틸파이로포스페이트)에틸렌티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)옥시아세테이트티타네이트, 트리-n-부톡시티탄모노스테아레이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 테트라(2-에틸헥실)티타네이트, 테트라이소프로필비스(디옥틸포스파이트)티타네이트, 테트라옥틸비스(디트리데실포스파이트)티타네이트, 테트라(2,2-디알릴옥시메틸-1-부틸)비스(디트리데실)포스파이트티타네이트, 이소프로필트리옥타노일티타네이트, 이소프로필트리쿠릴페닐티타네이트, 이소프로필트리아소스테아로일티타네이트, 이소프로필이소스테아로일디아크릴티타네이트, 이소프로필디메타크릴이소스테아로일티타네이트, 이소프로필트리(디옥틸파이로포스페이트)티타네이트, 이소프로필트리도데실벤젠술폰티타네이트, 이소프로필트리스(디옥틸파이로포스페이트)티타네이트, 이소프로필트리(N-아미드에틸·아미노에틸)티타네이트 등의 티타네이트계 커플링제 등을 들 수 있다. 시판품으로는, 신에츠 화학 공업(주) 제조 「KBM403」(3-글리시독시프로필트리메톡시실란), 신에츠 화학 공업(주) 제조 「KBM803」(3-머캅토프로필트리메톡시실란), 신에츠 화학 공업(주) 제조 「KBE903」(3-아미노프로필트리에톡시실란), 신에츠 화학 공업(주) 제조 「KBM573」(N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란) 등을 들 수 있다.

[0065] 이들 중에서도, (C) 무기 충전제를 오르가노실라잔 화합물로 표면 처리한 것을 이용하면, 수지 바니시의 분산성 향상, 알콕시 올리고머에 의한 무기 충전제의 피복을 향상의 관점에서 유리해진다. 특히, 헥사메틸디실라잔이 바람직하다. 또, 표면 처리제로 표면 처리한 (C) 무기 충전제를 이용하는 경우에는, (B) 알콕시 올리고머는 상기 표면 처리제를 통해 (C) 무기 충전제의 표면에 공유 결합해도 좋다.

[0066] 후술하는 바와 같이, (A) 에폭시 수지, (B) 알콕시 올리고머 및 (C) 무기 충전제를 함유하여 이루어지는 본 발

명의 수지 조성물을 경화시켜 형성되는 절연층은, 습식 조화 처리 후의 표면 거칠기가 낮은 경우에도 상기 절연층 표면에 충분한 필 강도를 나타내는 도금 도체층을 형성할 수 있다. 이러한 효과는, (B) 알콕시 올리고머의 적어도 일부가 (C) 무기 충전제와 반응하여 반응물을 형성하고 있는 수지 조성물을 이용함으로써, 보다 누릴 수 있다. 또, (B) 알콕시 올리고머의 적어도 일부가 (C) 무기 충전제와 반응하여 반응물을 형성하고 있는 수지 조성물은, 후술하는 바와 같이 (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제를 미리 반응시키고 나서, (A) 에폭시 수지(및 필요에 따라 이용되는 다른 성분)에 첨가함으로써 적합하게 얻을 수 있다.

[0067] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제를 수지 조성물 중에 그대로 첨가해도 좋고, (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제를 미리 반응시키고 나서 첨가해도 좋다. 수지 조성물 중에서의 분산성 향상 면에서, (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제를 미리 반응시키고 나서 수지 조성물 중에 첨가하는 것이 바람직하다. 또한 (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제를 미리 반응시키고 나서 수지 조성물 중에 첨가함으로써, 상술한 바와 같은 (B) 알콕시 올리고머의 적어도 일부가 (C) 무기 충전제와 반응하여 반응물을 형성하고 있는 수지 조성물을 적합하게 얻을 수 있다. (B) 알콕시 올리고머와 (C) 무기 충전제를 미리 반응시키는 방법은, 예컨대 이하의 방법을 들 수 있다.

[0068] (C) 무기 충전제를 회전 믹서에 투입하고, (B) 알콕시 올리고머를 미리 메틸에틸케톤(MEK)과 혼합한 것을 분무하면서, (C) 무기 충전제를 5~30분간 교반하고, 또한 50~150℃에서 0.5~3시간 교반하여, 미리 반응시킨다. 보다 바람직하게는 55~130℃에서 0.5~3시간 교반하고, 더욱 바람직하게는 60~110℃에서 0.5~3시간 교반하고, 더욱더 바람직하게는 70~80℃에서 1~3시간 교반한다. 그 후, 휘발 성분을 증류 제거하는 방법을 들 수 있다. 회전 믹서 외에도, 드럼 믹서, 로킹 믹서, 진동 유동층, 분체 건조기 등을 이용할 수 있지만, 간편히 행할 수 있다는 점에서 회전 믹서가 바람직하다. 회전 믹서로는 헨셀형 혼분기(混粉機)를 들 수 있다.

[0069] (B) 알콕시 올리고머의 함유량은, 용융 점도의 상승을 방지한다는 관점에서, (C) 무기 충전제 100 질량%에 대하여, 5 질량% 이하가 바람직하고, 4 질량% 이하가 보다 바람직하고, 3 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 2 질량% 이하가 더욱더 바람직하다. 또한, 수지 바니시의 분산성 향상, 무기 충전제의 피복율 향상이라는 관점에서, 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 0.2 질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.3 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.4 질량% 이상이 더욱더 바람직하다.

[0070] 또, 상기한 함유량은, 수지 조성물의 제조에 사용되는 (B) 알콕시 올리고머 및 (C) 무기 충전제의 주입량을 기준으로 한다.

[0071] 본 발명의 수지 조성물을 경화시켜 절연층을 형성하고, 그 절연층 표면을 조화 처리하고, 도금하여 얻어지는 도체층과 절연층의 필 강도는, 후술하는 <도금 도체층의 박리 강도(필 강도)의 측정>에 기재된 측정 방법에 의해 파악할 수 있다.

[0072] 필 강도의 상한치는, 0.8 kgf/cm 이하가 바람직하고, 0.9 kgf/cm 이하가 보다 바람직하고, 1.0 kgf/cm 이하가 더욱 바람직하다. 필 강도의 하한치는, 0.4 kgf/cm 이상이 바람직하고, 0.5 kgf/cm 이상이 보다 바람직하다.

[0073] 본 발명의 수지 조성물을 경화시켜 절연층을 형성하고, 그 절연층 표면을 조화 처리한 후의 산술 평균 거칠기(Ra값), 제곱 평균 제곱근 거칠기(Rq값)는, 후술하는 <조화 후의 산술 평균 거칠기(Ra값), 제곱 평균 제곱근 거칠기(Rq값)의 측정>에 기재된 측정 방법에 의해 파악할 수 있다.

[0074] 산술 평균 거칠기(Ra값)의 상한치는, 전기 신호의 전송 손실을 경감시키기 위해, 300 nm 이하가 바람직하고, 260 nm 이하가 보다 바람직하고, 240 nm 이하가 더욱 바람직하고, 220 nm 이하가 더욱더 바람직하고, 200 nm 이하가 특히 바람직하고, 170 nm 이하가 특히 바람직하고, 160 nm 이하가 특히 바람직하고, 150 nm 이하가 특히 바람직하다. 산술 평균 거칠기(Ra값)의 하한치는, 필 강도를 향상시킨다는 관점에서, 10 nm 이상이 바람직하고, 20 nm 이상이 보다 바람직하고, 30 nm 이상이 더욱 바람직하고, 40 nm 이상이 더욱더 바람직하고, 50 nm 이상이 특히 바람직하다.

[0075] 제곱 평균 제곱근 거칠기(Rq값)는 절연층 표면의 국소적인 상태가 반영되기 때문에, Rq값에 의해 치밀하고 평활한 절연층 표면으로 되어 있는 것을 확인할 수 있음을 발견했다. 제곱 평균 제곱근 거칠기(Rq값)의 상한치는, 치밀하고 평활한 절연층 표면으로 하기 위해, 520 nm 이하가 바람직하고, 480 nm 이하가 보다 바람직하고, 440 nm 이하가 더욱 바람직하고, 400 nm 이하가 더욱더 바람직하고, 360 nm 이하가 특히 바람직하고, 320 nm 이하가 특히 바람직하고, 280 nm 이하가 특히 바람직하고, 240 nm 이하가 특히 바람직하다. 제곱 평균 제곱근 거칠기(Rq값)의 하한치는, 필 강도를 향상시킨다는 관점에서, 10 nm 이상이 바람직하고, 30 nm 이상이 보다 바람직하고, 40 nm 이상이 더욱 바람직하고, 50 nm 이상이 더욱더 바람직하고, 60 nm 이상이 특히 바람직하다.

- [0076] 적합한 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 수지 조성물은, 수지 조성물을 경화시켜 절연층을 형성하고, 그 절연층 표면을 조화 처리하고, 도금하여 얻어지는 도체층과 절연층의 필 강도가 0.4 kgf/cm²~1.0 kgf/cm²이고, 수지 조성물을 경화시켜 절연층을 형성하고, 그 절연층 표면을 조화 처리한 후의 산술 평균 거칠기가 10 nm~300 nm이고, 제곱 평균 제곱근 거칠기가 10~520 nm이다.
- [0077] 보다 적합한 실시형태에 있어서, 본 발명의 수지 조성물은, 수지 조성물을 경화시켜 절연층을 형성하고, 그 절연층 표면을 조화 처리하고, 도금하여 얻어지는 도체층과 절연층의 필 강도가 0.5 kgf/cm²~1.0 kgf/cm²이고, 수지 조성물을 경화시켜 절연층을 형성하고, 그 절연층 표면을 조화 처리한 후의 산술 평균 거칠기가 10 nm~150 nm이고, 제곱 평균 제곱근 거칠기가 10~240 nm이다.
- [0078] <(D) 경화 촉진제>
- [0079] 본 발명의 수지 조성물은, 경화 촉진제를 더 함유시킴으로써, 에폭시 수지와 경화제를 효율적으로 경화시킬 수 있다. 경화 촉진제로는, 특별히 한정되지 않지만, 아민계 경화 촉진제, 구아니딘계 경화 촉진제, 이미다졸계 경화 촉진제, 포스포늄계 경화 촉진제, 금속계 경화 촉진제 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.
- [0080] 아민계 경화 촉진제로는, 특별히 한정되지 않지만, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등의 트리알킬아민, 4-디메틸아미노피리딘, 벤질디메틸아민, 2,4,6,-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 1,8-디아자비스클로(5,4,0)-운데센(이하, DBU라고 약기함) 등의 아민 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.
- [0081] 구아니딘계 경화 촉진제로는, 특별히 한정되지 않지만, 디시안디아미드, 1-메틸구아니딘, 1-에틸구아니딘, 1-시클로헥실구아니딘, 1-페닐구아니딘, 1-(α -톨릴)구아니딘, 디메틸구아니딘, 디페닐구아니딘, 트리메틸구아니딘, 테트라메틸구아니딘, 펜타메틸구아니딘, 1,5,7-트리아자비스클로[4.4.0]데카-5-엔, 7-메틸-1,5,7-트리아자비스클로[4.4.0]데카-5-엔, 1-메틸비구아니드, 1-에틸비구아니드, 1-n-부틸비구아니드, 1-n-옥타데실비구아니드, 1,1-디메틸비구아니드, 1,1-디에틸비구아니드, 1-시클로헥실비구아니드, 1-알릴비구아니드, 1-페닐비구아니드, 1-(α -톨릴)비구아니드 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.
- [0082] 이미다졸계 경화 촉진제로는, 특별히 한정되지 않지만, 2-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸류트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸류트리멜리테이트, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-운데실이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-에틸-4'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진이소시아누르산 부가물, 2-페닐이미다졸이소시아누르산 부가물, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 2,3-디히드로-1H-피롤로[1,2-a]벤즈이미다졸, 1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸류클로라이드, 2-메틸이미다졸린, 2-페닐이미다졸린 등의 이미다졸 화합물 및 이미다졸 화합물과 에폭시 수지의 애덕트체를 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.
- [0083] 포스포늄계 경화 촉진제로는, 특별히 한정되지 않지만, 트리페닐포스핀, 포스포늄보레이트 화합물, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트, n-부틸포스포늄테트라페닐보레이트, 테트라부틸포스포늄테트라페닐보레이트, (4-메틸페닐)트리페닐포스포늄티오시아네이트, 테트라페닐포스포늄티오시아네이트, 부틸트리페닐포스포늄티오시아네이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.
- [0084] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 경화 촉진제(금속계 경화 촉진제를 제외함)의 함유량은, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, 0.005~1 질량%의 범위가 바람직하고, 0.01~0.5 질량%의 범위가 보다 바람직하다. 0.005 질량% 미만이면, 경화가 느려져 열경화 시간이 길게 필요해지는 경향이 있고, 1 질량%를 초과하면, 수지 조성물의 보존 안정성이 저하되는 경향이 된다.
- [0085] 금속계 경화 촉진제로는, 특별히 한정되지 않지만, 코발트, 구리, 아연, 철, 니켈, 망간, 주석 등의 금속의, 유기 금속 착체 또는 유기 금속염을 들 수 있다. 유기 금속 착체의 구체예로는, 코발트(II)아세틸아세토네이트, 코발트(III)아세틸아세토네이트 등의 유기 코발트 착체, 구리(II)아세틸아세토네이트 등의 유기 구리 착체, 아연(II)아세틸아세토네이트 등의 유기 아연 착체, 철(III)아세틸아세토네이트 등의 유기 철 착체, 니켈(II)아세틸아세토네이트 등의 유기 니켈 착체, 망간(II)아세틸아세토네이트 등의 유기 망간 착체 등을 들 수 있다. 유기

금속염으로는, 옥틸산아연, 옥틸산주석, 나프텐산아연, 나프텐산코발트, 스테아르산주석, 스테아르산아연 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

[0086] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 금속계 경화 촉진제의 첨가량은, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, 금속계 경화 촉매에 기초한 금속의 함유량이 25~500 ppm의 범위가 바람직하고, 40~200 ppm의 범위가 보다 바람직하다. 25 ppm 미만이면, 저 산술 평균 거칠기의 절연층 표면에 대한 밀착성이 우수한 도체층의 형성이 곤란해지는 경향이 있고, 500 ppm을 초과하면, 수지 조성물의 보존 안정성, 절연성이 저하되는 경향이 된다.

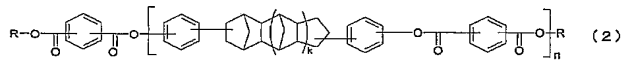
[0087] <(E) 경화제>

[0088] 본 발명의 수지 조성물은, 경화제를 더 함유시킴으로써, 절연성이나 기계 특성을 향상시킬 수 있다. (E) 경화제로는, 특별히 한정되지 않지만, 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제, 활성 에스테르계 경화제, 벤조옥사진계 경화제, 시아네이트에스테르계 경화제, 산 무수물계 경화제 등을 들 수 있고, 산술 평균 거칠기(Ra값), 제곱 평균 거칠기(Rq값)를 보다 저하시킨다는 관점에서, 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제, 활성 에스테르계 경화제가 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

[0089] 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제로는, 특별히 제한은 없지만, 노볼락 구조를 갖는 페놀계 경화제나 노볼락 구조를 갖는 나프톨계 경화제를 들 수 있고, 페놀노볼락 수지, 트리아진 골격 함유 페놀노볼락 수지, 나프톨노볼락 수지, 나프톨아랄킬형 수지, 트리아진 골격 함유 나프톨 수지, 비페닐아랄킬형 페놀 수지가 바람직하다. 시판품으로는, 비페닐아랄킬형 페놀 수지로서, 「MEH-7700」, 「MEH-7810」, 「MEH-7851」, 「MEH7851-4H」(메이와 화성(주) 제조), 「GPH」(니혼 카야쿠(주) 제조), 나프톨노볼락 수지로서, 「NHN」, 「CBN」(니혼 카야쿠(주) 제조), 나프톨아랄킬형 수지로서, 「SN170」, 「SN180」, 「SN190」, 「SN475」, 「SN485」, 「SN495」, 「SN395」, 「SN375」(도토 화성(주) 제조), 페놀노볼락 수지로서 「TD2090」(DIC(주) 제조), 트리아진 골격 함유 페놀노볼락 수지 「LA3018」, 「LA7052」, 「LA7054」, 「LA1356」(DIC(주) 제조) 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0090] 활성 에스테르계 경화제로는, 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 페놀에스테르류, 티오펜에스테르류, N-히드록시마민에스테르류, 복소환 히드록시 화합물의 에스테르류 등의 반응 활성이 높은 에스테르기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하게 이용된다. 상기 활성 에스테르계 경화제는, 카르복실산 화합물 및/또는 티오 카르복실산 화합물과 히드록시 화합물 및/또는 티올 화합물의 축합 반응에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 특히 내열성 향상의 관점에서, 카르복실산 화합물과 히드록시 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르계 경화제가 바람직하고, 카르복실산 화합물과 페놀 화합물 및/또는 나프톨 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르계 경화제가 보다 바람직하다. 카르복실산 화합물로는, 예컨대 안식향산, 초산, 호박산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등을 들 수 있다. 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로는, 히드로퀴논, 레조르신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀프탈린, 메틸화비스페놀 A, 메틸화비스페놀 F, 메틸화비스페놀 S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플루오로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락 등을 들 수 있다. 활성 에스테르계 경화제는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 활성 에스테르계 경화제로는, 일본 특허 공개 제2004-277460호 공보에 개시되어 있는 활성 에스테르계 경화제를 이용해도 좋고, 또한 시판되는 것을 이용할 수도 있다. 시판되고 있는 활성 에스테르계 경화제로는, 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 것, 페놀노볼락의 아세틸화물, 페놀노볼락의 벤조일화물 등이 바람직하고, 그 중에서도 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 것으로서 EXB9451, EXB9460, EXB9460S-65T, HPC-8000-65T(DIC(주) 제조, 활성기 당량 약 223), 페놀노볼락의 아세틸화물로서 DC808(재팬 에폭시 레진(주) 제조, 활성기 당량 약 149), 페놀노볼락의 벤조일화물로서 YLH1026(재팬 에폭시 레진(주) 제조, 활성기 당량 약 200), YLH1030(재팬 에폭시 레진(주) 제조, 활성기 당량 약 201), YLH1048(재팬 에폭시 레진(주) 제조, 활성기 당량 약 245) 등을 들 수 있고, 그 중에서도 EXB9460S가 바니시의 보존 안정성, 경화물의 열팽창율의 관점에서 바람직하다.

[0091] 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제로서, 보다 구체적으로는 하기 식 (2)의 화합물을 들 수 있다.



[0092]

[0093]

[0094]

[0095]

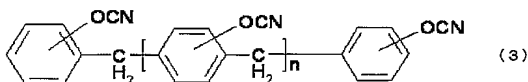
[0096]

(식 중, R은 페닐기, 나프틸기이고, k는 0 또는 1을 나타내고, n은 반복 단위의 평균으로 0.05~2.5이다.)

유전 정점을 저하시키고, 내열성을 향상시킨다는 관점에서, R은 나프틸기가 바람직하고, 한편, k는 0이 바람직하고, 또한, n은 0.25~1.5가 바람직하다.

벤조옥사진계 경화제로는, 특별히 제한은 없지만, 구체예로는, F-a, P-d(시코쿠 화성(주) 제조), HFB2006M(쇼와 고분자(주) 제조) 등을 들 수 있다.

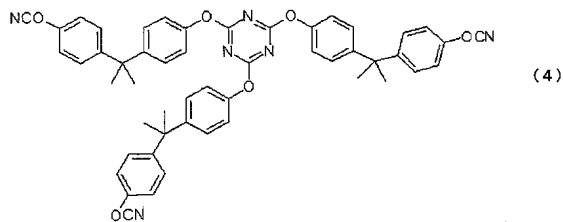
시아네이트에스테르계 경화제로는, 특별히 제한은 없지만, 노불락형(페놀노불락형, 알킬페놀노불락형 등) 시아네이트에스테르계 경화제, 디시클로펜타디엔형 시아네이트에스테르계 경화제, 비스페놀형(비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 비스페놀 S형 등) 시아네이트에스테르계 경화제, 및 이들이 일부 트리아진화된 프리폴리머 등을 들 수 있다. 시아네이트에스테르계 경화제의 중량 평균 분자량은, 특별히 한정되지 않지만, 500~4500이 바람직하고, 600~3000이 보다 바람직하다. 시아네이트에스테르계 경화제의 구체예로는, 예컨대, 비스페놀 A 디시아네이트, 폴리페놀시아네이트(올리고(3-메틸렌-1,5-페닐렌시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 4,4'-에틸리덴디페닐디시아네이트, 헥사플루오로비스페놀 A 디시아네이트, 2,2-비스(4-시아네이트)페닐프로판, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)메탄, 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐-1-(메틸 에틸리덴))벤젠, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 비스(4-시아네이트페닐)에테르 등의 2작용 시아네이트 수지, 페놀노불락, 크레졸노불락, 디시클로펜타디엔 구조 함유 페놀 수지 등으로부터 유도되는 다작용 시아네이트 수지, 이들 시아네이트 수지가 일부 트리아진화된 프리폴리머 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다. 시판되고 있는 시아네이트에스테르 수지로는, 하기 식 (3)으로 표시되는 페놀노불락형 다작용 시아네이트에스테르 수지(론자 재팬(주) 제조, PT30, 시아네이트 당량 124), 하기 식 (4)로 표시되는 비스페놀 A 디시아네이트의 일부 또는 전부가 트리아진화되고 3량체로 된 프리폴리머(론자 재팬(주) 제조, BA230, 시아네이트 당량 232), 하기 식 (5)로 표시되는 디시클로펜타디엔 구조 함유 시아네이트에스테르 수지(론자 재팬(주) 제조, DT-4000, DT-7000) 등을 들 수 있다.



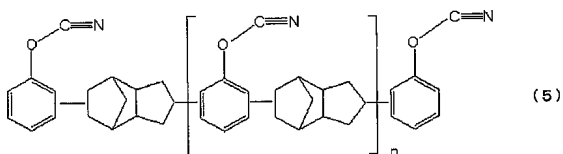
[0097]

[0098]

[식 중, n은 평균치로서 임의의 수(바람직하게는 0~20)를 나타낸다.]



[0099]



[0100]

[0101]

[0102]

(식 중, n은 평균치로서 0~5의 수를 나타낸다.)

산 무수물계 경화제로는, 특별히 한정되지 않지만, 무수프탈산, 테트라히드로무수프탈산, 헥사히드로무수프탈산, 메틸테트라히드로무수프탈산, 메틸헥사히드로무수프탈산, 메틸나딧산 무수물, 수소화메틸나딧산 무수물, 트리알킬테트라히드로무수프탈산, 도데세닐무수호박산, 5-(2,5-디옥소테트라히드로-3-푸라닐)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산이무수물, 비페닐테트라카르복실산이무수물, 나프탈렌테트라카르복실산이무수물, 옥시디프탈산이무수물, 3,3'-4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산이무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-C]푸란-1,3-디온, 에틸렌글리콜비스(안히드로트리멜리테이트), 스티렌과 말레산이 공중합한 스

티렌·말레산 수지 등의 폴리머형의 산 무수물 등을 들 수 있다.

[0103] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 수지 조성물의 경화물의 기계 강도나 내수성을 향상시킨다는 관점에서, (A) 에폭시 수지의 에폭시기의 합계수와, (E) 경화제의 반응기의 합계수의 비가, 1:0.2~1:2가 바람직하고, 1:0.3~1:1.5가 보다 바람직하고, 1:0.4~1:1이 더욱 바람직하다. 또 수지 조성물 중에 존재하는 에폭시 수지의 에폭시기의 합계수란, 각 에폭시 수지의 고형분 질량을 에폭시 당량으로 나눈 값을 모든 에폭시 수지에 관해 합계한 값이고, 경화제의 반응기의 합계수란, 각 경화제의 고형분 질량을 반응기 당량으로 나눈 값을 모든 경화제에 관해 합계한 값이다.

[0104] <(F) 열가소성 수지>

[0105] 본 발명의 수지 조성물에는, (F) 열가소성 수지를 더 함유시킴으로써 경화물의 기계 강도를 향상시킬 수 있고, 또한 접착 필름의 형태로 사용하는 경우의 필름 성형능을 향상시킬 수도 있다. 이러한 열가소성 수지로는, 페녹시 수지, 폴리이미드 수지, 폴리이미드이미드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리술폰 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리에스테르 수지를 들 수 있다. 이들 열가소성 수지는 각각 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 열가소성 수지의 중량 평균 분자량은 5000~200000의 범위인 것이 바람직하다. 이 범위보다 작으면 필름 성형능이나 기계 강도 향상의 효과가 충분히 발휘되지 않는 경향이 있고, 이 범위보다 크면 시아네이트에스테르 수지 및 나프톨형 에폭시 수지와와의 상용성이 충분하지 않아, 경화 후의 표면 요철이 커지고, 고밀도 미세 배선의 형성이 곤란해지는 경향이 있다. 또 본 발명에서의 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)법(폴리스티렌 환산)으로 측정된다. GPC법에 의한 중량 평균 분자량은, 구체적으로는, 측정 장치로서 (주)시마즈 제작소 제조의 LC-9A/RID-6A를, 컬럼으로서 쇼와 덴코(주)사 제조의 Shodex K-800P/K-804L/K-804L을, 이동상으로서 클로로포름 등을 이용하여, 컬럼 온도 40℃에서 측정하고, 표준 폴리스티렌의 검량선을 이용하여 산출할 수 있다.

[0106] 본 발명의 수지 조성물에, (F) 열가소성 수지를 배합하는 경우에는, 수지 조성물 중의 열가소성 수지의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 조성물 중의 불휘발분 100 질량%에 대하여, 0.1~10 질량%가 바람직하고, 1~5 질량%가 보다 바람직하다. 열가소성 수지의 함유량이 지나치게 적으면 필름 성형능이나 기계 강도 향상의 효과가 발휘되지 않는 경향이 있고, 지나치게 많으면 용융 점도의 상승과, 습식 조화 공정 후의 절연층 표면의 산술 평균 거칠기가 증대되는 경향이 있다.

[0107] <(G) 고무 입자>

[0108] 본 발명의 수지 조성물은, (G) 고무 입자를 더 함유시킴으로써, 도금 필 강도를 향상시킬 수 있고, 드릴 가공성의 향상, 유전 점점의 저하, 응력 완화 효과를 얻을 수도 있다. 본 발명에 있어서 사용될 수 있는 고무 입자는, 예컨대, 상기 수지 조성물의 바니시를 조제할 때에 사용하는 유기 용제에도 용해되지 않고, 필수 성분인 시아네이트에스테르 수지나 에폭시 수지 등과도 상용되지 않는 것이다. 따라서, 상기 고무 입자는, 본 발명의 수지 조성물의 바니시 중에서는 분산 상태로 존재한다. 이러한 고무 입자는, 일반적으로는, 고무 성분의 분자량을 유기 용제나 수지에 용해되지 않는 레벨까지 크게 하고, 입자형으로 함으로써 조제된다.

[0109] 본 발명에서 사용될 수 있는 고무 입자의 바람직한 예로는, 코어셀형 고무 입자, 가교 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 가교 스티렌부타디엔 고무 입자, 아크릴 고무 입자 등을 들 수 있다. 코어셀형 고무 입자는, 코어층과 셀층을 갖는 고무 입자이고, 예컨대, 외층의 셀층이 유리상 폴리머로 구성되고, 내층의 코어층이 고무상 폴리머로 구성되는 2층 구조, 또는 외층의 셀층이 유리상 폴리머로 구성되고, 중간층이 고무상 폴리머로 구성되고, 코어층이 유리상 폴리머로 구성되는 3층 구조의 것 등을 들 수 있다. 유리상 폴리머층은, 예컨대, 메타크릴산메틸의 중합물 등으로 구성되고, 고무상 폴리머층은, 예컨대, 부틸아크릴레이트 중합물(부틸 고무) 등으로 구성된다. 고무 입자는 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 코어셀형 고무 입자의 구체예로는, 스타피로이드 AC3832, AC3816N, IM-401 개(改)1, IM-401 개7-17(상품명, 간츠 화성(주) 제조), 메타부렌 KW-4426(상품명, 미즈비시 레이온(주) 제조)을 들 수 있다. 가교 아크릴로니트릴부타디엔 고무(NBR) 입자의 구체예로는, XER-91(평균 입경 0.5 μm , JSR(주) 제조) 등을 들 수 있다. 가교 스티렌부타디엔 고무(SBR) 입자의 구체예로는, XSK-500(평균 입경 0.5 μm , JSR(주) 제조) 등을 들 수 있다. 아크릴 고무 입자의 구체예로는, 메타부렌 W300A(평균 입경 0.1 μm), W450A(평균 입경 0.2 μm)(미즈비시 레이온(주) 제조)를 들 수 있다.

[0110] 배합하는 고무 입자의 평균 입경은, 바람직하게는 0.005~1 μm 의 범위이고, 보다 바람직하게는 0.2~0.6 μm 의 범위이다. 본 발명에서 사용되는 고무 입자의 평균 입경은, 동적 광산란법을 이용하여 측정할 수 있다. 예컨대, 적당한 유기 용제에 고무 입자를 초음파 등에 의해 균일하게 분산시키고, 농후계 입경 애널라이저(FPAR-1000;

오오즈카 전자(주) 제조)를 이용하여, 고무 입자의 입도 분포를 질량 기준으로 작성하고, 그 메디안 직경을 평균 입경으로 함으로써 측정할 수 있다.

[0111] 고무 입자의 함유량은, 수지 조성물 중의 불휘발분 100 질량%에 대하여, 바람직하게는 0.05~10 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.5~5 질량%이다.

[0112] <(H) 난연제>

[0113] 본 발명의 수지 조성물은, (H) 난연제를 더 함유시킴으로써, 난연성을 부여할 수 있다. 난연제로는, 예컨대, 유기 인계 난연제, 유기계 질소 함유 인 화합물, 질소 화합물, 실리콘계 난연제, 금속 수산화물 등을 들 수 있다. 유기 인계 난연제로는, 산코(주) 제조의 HCA, HCA-HQ, HCA-NQ 등의 페난트렌형 인 화합물, 쇼와 고분자(주) 제조의 HFB-2006M 등의 인 함유 벤조옥사진 화합물, 아지노모토 파인테크노(주) 제조의 레오포스 30, 50, 65, 90, 110, TPP, RPD, BAPP, CPD, TCP, TXP, TBP, TOP, KP140, TIBP, 훗코 화학 공업(주) 제조의 TPP0, PPQ, 클라리안트(주) 제조의 OP930, 다이하치 화학(주) 제조의 PX200 등의 인산에스테르 화합물, 도토 화성(주) 제조의 FX289, FX305, TX0712 등의 인 함유 에폭시 수지, 도토 화성(주) 제조의 ERF001 등의 인 함유 페녹시 수지, 제팬 에폭시 레진(주) 제조의 YL7613 등의 인 함유 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 유기계 질소 함유 인 화합물로는, 시코쿠 화성 공업(주) 제조의 SP670, SP703 등의 인산에스테르아미드 화합물, 오오즈카 화학(주)사 제조의 SPB100, SPE100, (주)후시미 제약소 제조의 FP-series 등의 포스파젠 화합물 등을 들 수 있다. 금속 수산화물로는, 우베 마테리얼즈(주) 제조의 UD65, UD650, UD653 등의 수산화마그네슘, 도모에 공업(주)사 제조의 B-30, B-325, B-315, B-308, B-303, UFH-20 등의 수산화알루미늄 등을 들 수 있다.

[0114] 난연제의 함유량은, 수지 조성물 중의 불휘발분 100 질량%에 대하여, 바람직하게는 0.5~10 질량%이고, 보다 바람직하게는 1~5 질량%이다.

[0115] <다른 성분>

[0116] 본 발명의 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라 다른 성분을 배합할 수 있다. 다른 성분으로는, 비닐벤질 화합물, 아크릴 화합물, 말레이미드 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물과 같은 열경화성 수지, 실리콘 파우더, 나일론 파우더, 불소 파우더 등의 유기 충전제, 오르가노벤토나이트, 벤톤 등의 증점제, 실리콘계, 불소계, 고분자계의 소포제 또는 레벨링제, 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계, 실란계 커플링제 등의 밀착성 부여제, 프탈로시아닌·블루, 프탈로시아닌·그린, 아이오딘·그린, 디스아조 옐로우, 카본 블랙 등의 착색제 등을 들 수 있다.

[0117] 본 발명의 수지 조성물의 조제 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 배합 성분을, 필요에 따라 용매 등을 첨가하고, 회전 믹서 등을 이용하여 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0118] 본 발명의 수지 조성물의 용도는, 특별히 한정되지 않지만, 접착 필름, 프리프레그 등의 절연 수지 시트, 회로 기판(적층판 용도, 다층 프린트 배선판 용도 등), 솔더 레지스트, 언더필재, 다이 본딩재, 반도체 밀봉재, 구멍 매립 수지, 부품 매립 수지 등, 수지 조성물이 필요한 용도에 광범위하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 다층 프린트 배선판의 제조에 있어서, 절연층을 형성하기 위한 수지 조성물(다층 프린트 배선판의 절연층용 수지 조성물)로서 적합하게 사용할 수 있고, 도금에 의해 도체층을 형성하기 위한 수지 조성물(도금에 의해 도체층을 형성하는 다층 프린트 배선판의 절연층용 수지 조성물)로서 보다 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물은, 바니시 상태로 회로 기판에 도포하여 절연층을 형성할 수도 있지만, 산업적으로는 일반적으로, 접착 필름, 프리프레그 등의 시트형 적층 재료의 형태로 이용하는 것이 바람직하다. 수지 조성물의 연화점은, 시트형 적층 재료의 라미네이트성의 관점에서 40~150℃가 바람직하다.

[0119] <접착 필름>

[0120] 본 발명의 접착 필름은, 당업자에게 공지된 방법, 예컨대, 유기 용제에 수지 조성물을 용해시킨 수지 바니시를 조제하고, 이 수지 바니시를, 다이 코터 등을 이용하여 지지체에 도포하고, 또한 가열, 혹은 열풍 분사 등에 의해 유기 용제를 건조시켜 수지 조성물층을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.

[0121] 유기 용제로는, 예컨대, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 초산에틸, 초산부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트 등의 초산에스테르류, 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용매 등을 들 수 있다. 유기 용제는 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0122] 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 수지 조성물층에 대한 유기 용제의 함유량이 10 질량% 이하, 바람직하게

는 5 질량% 이하가 되도록 건조시킨다. 바니시 중의 유기 용제량, 유기 용제의 비점에 따라서도 상이하지만, 예컨대 30~60 질량%의 유기 용제를 포함하는 바니시를 50~150℃에서 3~10분 정도 건조시킴으로써, 수지 조성물층을 형성할 수 있다.

[0123] 접착 필름에 있어서 형성되는 수지 조성물층의 두께는, 도체층의 두께 이상으로 하는 것이 바람직하다. 회로 기판이 갖는 도체층의 두께는 통상 5~70 μm 의 범위이기 때문에, 수지 조성물층은 10~100 μm 의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

[0124] 지지체로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 폴리올레핀의 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 「PET」라고 약칭하는 경우가 있음), 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르의 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리아미드 필름 등의 각종 플라스틱 필름을 들 수 있다. 또한 이형지나 동박, 알루미늄박 등의 금속박 등을 사용해도 좋다. 지지체 및 후술하는 보호 필름에는, 매트 처리, 코로나 처리 등의 표면 처리가 실시되어 있어도 좋다. 또한, 실리콘 수지계 이형제, 알키드 수지계 이형제, 불소 수지계 이형제 등의 이형제로 이형 처리가 실시되어 있어도 좋다.

[0125] 지지체의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10~150 μm 가 바람직하고, 25~50 μm 가 보다 바람직하다.

[0126] 수지 조성물층의 지지체가 밀착되어 있지 않은 면에는, 지지체에 준한 보호 필름을 또한 적층할 수 있다. 보호 필름의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 1~40 μm 이다. 보호 필름을 적층함으로써, 수지 조성물층의 표면의 먼지 등의 부착이나 흠집을 방지할 수 있다. 접착 필름은, 롤형으로 권취하여 저장할 수도 있다.

[0127] <접착 필름을 이용한 다층 프린트 배선판>

[0128] 다음으로, 상기와 같이 하여 제조한 접착 필름을 이용하여 다층 프린트 배선판을 제조하는 방법의 일례를 설명한다.

[0129] 우선, 접착 필름을, 진공 라미네이터를 이용하여 회로 기판의 편면 또는 양면에 라미네이트한다. 회로 기판에 이용되는 기판으로는, 예컨대, 유리 에폭시 기판, 금속 기판, 폴리에스테르 기판, 폴리아미드 기판, BT 레진 기판, 열경화형 폴리페닐렌에테르 기판 등을 들 수 있다. 또, 여기서 회로 기판이란, 상기와 같은 기판의 편면 또는 양면에 패턴 가공된 도체층(회로)이 형성된 것을 말한다. 또한 도체층과 절연층을 교대로 적층하여 이루어지는 다층 프린트 배선판에 있어서, 상기 다층 프린트 배선판의 최외층의 편면 또는 양면이 패턴 가공된 도체층(회로)으로 되어 있는 것도, 여기서 말하는 회로 기판에 포함된다. 또 도체층 표면에는, 흑화 처리, 구리 에칭 등에 의해 미리 조화 처리가 실시되어 있어도 좋다.

[0130] 상기 라미네이트에 있어서, 접착 필름이 보호 필름을 갖고 있는 경우에는 상기 보호 필름을 제거한 후, 필요에 따라 접착 필름 및 회로 기판을 프리히트하고, 접착 필름을 가압 및 가열하면서 회로 기판에 압착한다. 본 발명의 접착 필름에 있어서는, 진공 라미네이트법에 의해 감압하에서 회로 기판에 라미네이트하는 방법이 적합하게 이용된다. 라미네이트의 조건은, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 압착 온도(라미네이트 온도)를 바람직하게는 70~140℃, 압착 압력을 바람직하게는 1~11 kgf/cm^2 ($9.8 \times 10^4 \sim 107.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$)로 하고, 공기압 20 mmHg(26.7 hPa) 이하의 감압하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다. 또한, 라미네이트의 방법은, 배치식이어도 좋고 롤에 의한 연속식이어도 좋다. 진공 라미네이트는, 시판되는 진공 라미네이터를 사용하여 행할 수 있다. 시판되는 진공 라미네이터로는, 예컨대, 니치고·모톤(주) 제조의 배큘 어플리케이터, (주)메이키 제작소 제조의 진공 가압식 라미네이터, (주)히타치 인터스트리즈 제조의 롤식 드라이 코터, 히타치 에이아이씨(주) 제조의 진공 라미네이터 등을 들 수 있다.

[0131] 또한, 감압하, 가열 및 가압을 행하는 적층 공정은, 일반적인 진공 핫프레스기를 이용하여 행하는 것도 가능하다. 예컨대, 가열된 SUS 판 등의 금속판을 지지체층측에서 프레스함으로써 행할 수 있다. 프레스 조건은, 감압도를 통상 1×10^{-2} MPa 이하, 바람직하게는 1×10^{-3} MPa 이하의 감압하로 한다. 가열 및 가압은, 1단계로 행할 수도 있지만, 수지의 스며나움을 제어하는 관점에서 2단계 이상으로 조건을 나누어 행하는 것이 바람직하다. 예컨대, 1단계제의 프레스를, 온도가 70~150℃, 압력이 1~15 kgf/cm^2 의 범위, 2단계제의 프레스를, 온도가 150~200℃, 압력이 1~40 kgf/cm^2 의 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 각 단계의 시간은 30~120분으로 행하는 것이 바람직하다. 시판되고 있는 진공 핫프레스기로는, 예컨대, MNPC-V-750-5-200 (주)메이키 제작소 제조), VH1-1603(기타가와 세이키(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0132] 접착 필름을 회로 기판에 라미네이트한 후, 실온 부근으로 냉각시키고 나서, 지지체를 박리하는 경우에는 박리

하고, 열경화시킴으로써 회로 기판에 절연층을 형성할 수 있다. 열경화의 조건은, 수지 조성물 중의 수지 성분의 종류, 함유량 등에 따라 적절하게 선택하면 되지만, 바람직하게는 150℃~220℃에서 20분~180분, 보다 바람직하게는 160℃~210℃에서 30~120분의 범위에서 선택된다.

[0133] 절연층을 형성한 후, 경화 전에 지지체를 박리하지 않은 경우에는, 여기서 박리한다. 계속해서 필요에 따라, 회로 기판 상에 형성된 절연층에 천공을 행하여 비아홀, 스루홀을 형성한다. 천공은, 예컨대, 드릴, 레이저, 플라즈마 등의 공지된 방법에 의해, 또한 필요에 따라 이들 방법을 조합하여 행할 수 있지만, 탄산 가스 레이저, YAG 레이저 등의 레이저에 의한 천공이 가장 일반적인 방법이다.

[0134] 계속해서, 건식 도금 또는 습식 도금에 의해 절연층 상에 도체층을 형성한다. 건식 도금으로는, 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅 등의 공지된 방법을 사용할 수 있다. 습식 도금의 경우에는, 절연층 표면을, 팽윤액에 의한 팽윤 처리, 산화제에 의한 조화 처리 및 중화액에 의한 중화 처리를 이 순서로 행함으로써 요철의 앵커를 형성한다. 팽윤액에 의한 팽윤 처리는, 절연층을 50~80℃에서 5~20분간 팽윤액에 침지시킴으로써 행해진다. 팽윤액으로는 알칼리 용액, 계면 활성제 용액 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알칼리 용액이고, 상기 알칼리 용액으로는, 예컨대, 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액 등을 들 수 있다. 시판되고 있는 팽윤액으로는, 예컨대, 아토테크 재팬(주) 제조의 스웰링·딥·세큐리간스 P(Swelling Dip Securiganth P), 스웰링·딥·세큐리간스 SBU(Swelling Dip Securiganth SBU) 등을 들 수 있다. 산화제에 의한 조화 처리는, 절연층을 60℃~80℃에서 10분~30분간 산화제 용액에 침지시킴으로써 행해진다. 산화제로는, 예컨대, 수산화나트륨의 수용액에 과망간산칼륨이나 과망간산나트륨을 용해시킨 알칼리성 과망간산 용액, 중크롬산염, 오존, 과산화수소/황산, 질산 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리성 과망간산 용액에서의 과망간산염의 농도는 5~10 중량%로 하는 것이 바람직하다. 시판되고 있는 산화제로는, 예컨대, 아토테크 재팬(주) 제조의 컨센트레이트·컴팩트 CP, 도징 솔루션 세큐리간스 P 등의 알칼리성 과망간산 용액을 들 수 있다. 중화액에 의한 중화 처리는, 30~50℃에서 3~10분간 중화액에 침지시킴으로써 행해진다. 중화액으로는, 산성의 수용액이 바람직하고, 시판품으로는, 아토테크 재팬(주) 제조의 리덕션 솔루션·세큐리간스 P를 들 수 있다.

[0135] 계속해서, 무전해 도금과 전해 도금을 조합하여 도체층을 형성한다. 또한 도체층과는 반대 패턴의 도금 레지스트를 형성하고, 무전해 도금만으로 도체층을 형성할 수도 있다. 그 후의 패턴 형성의 방법으로서, 예컨대, 당업자에게 공지된 서브트랙티브법, 세미 애디티브법 등을 이용할 수 있다.

[0136] <프리프레그>

[0137] 본 발명의 프리프레그는, 본 발명의 수지 조성물을 섬유로 이루어지는 시트형 보강 기재에 핫멜트법 또는 솔벤트법에 의해 함침시키고, 가열하여 반경화시킴으로써 제조할 수 있다. 즉, 본 발명의 수지 조성물이 섬유로 이루어지는 시트형 보강 기재에 함침된 상태가 되는 프리프레그로 할 수 있다. 섬유로 이루어지는 시트형 보강 기재로는, 예컨대, 유리 클로스나 아라미드 섬유 등의 프리프레그용 섬유로서 상용되고 있는 섬유로 이루어지는 것을 이용할 수 있다.

[0138] 핫멜트법은, 수지를, 유기 용제에 용해시키지 않고, 상기 수지와와 박리성이 양호한 도공지에 일단 코팅하고, 그것을 시트형 보강 기재에 라미네이트하거나, 혹은 수지를, 유기 용제에 용해시키지 않고, 다이 코터에 의해 시트형 보강 기재에 직접 도공하거나 하여, 프리프레그를 제조하는 방법이다. 또한 솔벤트법은, 접착 필름과 동일하게 하여 수지를 유기 용제에 용해시켜 수지 바니시를 조제하고, 이 바니시에 시트형 보강 기재를 침지하고, 수지 바니시를 시트형 보강 기재에 함침시키고, 그 후 건조시키는 방법이다.

[0139] <프리프레그를 이용한 다층 프린트 배선판>

[0140] 다음으로, 상기와 같이 하여 제조한 프리프레그를 이용하여 다층 프린트 배선판을 제조하는 방법의 일례를 설명한다. 회로 기판에 본 발명의 프리프레그를 1장 혹은 필요에 따라 여러장 중첩하고, 이형 필름을 개재하여 금속 플레이트로 끼우고, 가압·가열 조건하에서 진공 프레스 적층한다. 가압·가열 조건은, 바람직하게는, 압력이 5~40 kgf/cm² (49×10⁴~392×10⁴ N/m²), 온도가 120~200℃에서 20~100분이다. 또한 접착 필름과 동일하게, 프리프레그를 진공 라미네이트법에 의해 회로 기판에 라미네이트한 후, 가열 경화시키는 것도 가능하다. 그 후, 상기에서 기재한 방법과 동일하게 하여, 경화된 프리프레그 표면을 조화한 후, 도체층을 도금에 의해 형성하여 다층 프린트 배선판을 제조할 수 있다.

[0141] <반도체 장치>

[0142] 본 발명의 다층 프린트 배선판을 이용함으로써 반도체 장치를 제조할 수 있다. 본 발명의 다층 프린트 배선판의

도통 개소에, 반도체칩을 실장함으로써 반도체 장치를 제조할 수 있다. 「도통 개소」란, 「다층 프린트 배선판에서의 전기 신호를 전하는 개소」로서, 그 장소는 표면이어도, 매립된 개소여도 어느 곳이어도 상관없다. 또한, 반도체칩은 반도체를 재료로 하는 전기 회로 소자이면 특별히 한정되지 않는다.

- [0143] 본 발명의 반도체 장치를 제조할 때의 반도체칩의 실장 방법은, 반도체칩이 유효하게 기능하기만 하면 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 와이어 본딩 실장 방법, 플립칩 실장 방법, 범프리스 빌드업층(BBUL)에 의한 실장 방법, 이방성 도전 필름(ACF)에 의한 실장 방법, 비도전성 필름(NCF)에 의한 실장 방법 등을 들 수 있다.
- [0144] 「범프리스 빌드업층(BBUL)에 의한 실장 방법」이란, 「반도체칩을 다층 프린트 배선판의 오목부에 직접 매립하고, 반도체칩과 프린트 배선판 상의 배선을 접속시키는 실장 방법」을 말하며, 또한, 이하의 BBUL 방법 1), BBUL 방법 2)의 실장 방법으로 크게 나뉜다.
- [0145] BBUL 방법 1) 언더필체를 이용하여 다층 프린트 배선판의 오목부에 반도체칩을 실장하는 실장 방법
- [0146] BBUL 방법 2) 접착 필름 또는 프리프레그를 이용하여 다층 프린트 배선판의 오목부에 반도체칩을 실장하는 실장 방법
- [0147] BBUL 방법 1)은, 구체적으로는 이하의 공정을 포함한다.
- [0148] 공정 1) 다층 프린트 배선판의 양면으로부터 도체층을 제거한 것을 형성하고, 레이저, 기계 드릴에 의해 관통 구멍을 형성한다.
- [0149] 공정 2) 다층 프린트 배선판의 편면에 접착 테이프를 첩부하고, 관통 구멍 안에 반도체칩의 바닥면을 접착 테이프 상에 고정되도록 배치한다. 이 때의 반도체칩은 관통 구멍의 높이보다 낮게 하는 것이 바람직하다.
- [0150] 공정 3) 관통 구멍과 반도체칩의 간극에 언더필체를 주입, 충전함으로써, 반도체칩을 관통 구멍에 고정시킨다.
- [0151] 공정 4) 그 후 접착 테이프를 박리하여, 반도체칩의 바닥면을 노출시킨다.
- [0152] 공정 5) 반도체칩의 바닥면측에 본 발명의 접착 필름 또는 프리프레그를 라미네이트하고, 반도체칩을 피복한다.
- [0153] 공정 6) 접착 필름 또는 프리프레그를 경화 후, 레이저에 의해 천공하고, 반도체칩의 바닥면에 있는 본딩 패드를 노출시키고, 상기에서 나타낸 조화 처리, 무전해 도금, 전해 도금을 행함으로써, 배선과 접속한다. 필요에 따라 더욱 접착 필름 또는 프리프레그를 적층해도 좋다.
- [0154] BBUL 방법 2)는, 구체적으로는 이하의 공정을 포함한다.
- [0155] 공정 1) 다층 프린트 배선판의 양면의 도체층 상에, 포토레지스트막을 형성하고, 포토리소그래피 공법으로 포토레지스트막의 편면에만 개구부를 형성한다.
- [0156] 공정 2) 개구부에 노출된 도체층을 에칭액에 의해 제거하고, 절연층을 노출시키고, 그 후 양면의 레지스트막을 제거한다.
- [0157] 공정 3) 레이저나 드릴을 이용하여, 노출된 절연층을 전부 제거하고 천공을 행하고, 오목부를 형성한다. 레이저의 에너지는, 구리의 레이저 흡수율을 낮게 하고, 절연층의 레이저 흡수율을 높게 하도록 에너지를 조정할 수 있는 레이저가 바람직하고, 탄산 가스 레이저가 보다 바람직하다. 이러한 레이저를 이용함으로써, 레이저는 도체층의 개구부의 대면(對面)의 도체층을 관통하는 경우가 없고, 절연층만을 제거하는 것이 가능해진다.
- [0158] 공정 4) 반도체칩의 바닥면을 개구부측을 향하게 하여 오목부에 배치하고, 본 발명의 접착 필름 또는 프리프레그를 개구부측으로부터 라미네이트하고, 반도체칩을 피복하고, 반도체칩과 오목부의 간극을 매립한다. 이 때의 반도체칩은 오목부의 높이보다 낮게 하는 것이 바람직하다.
- [0159] 공정 5) 접착 필름 또는 프리프레그를 경화 후, 레이저에 의해 천공하고, 반도체칩의 바닥면의 본딩 패드를 노출시킨다.
- [0160] 공정 6) 상기에서 나타낸 조화 처리, 무전해 도금, 전해 도금을 행함으로써, 배선을 접속하고, 필요에 따라 더욱 접착 필름 또는 프리프레그를 적층한다.
- [0161] 반도체칩의 실장 방법 중에서도, 반도체 장치의 소형화, 전송 손실의 경감이라는 관점이나, 땀납을 사용하지 않기 때문에 반도체칩에 그 열 이력이 가해지지 않고, 또한 땀납과 수지의 변형을 장래적으로 발생시킬 수 없다는 관점에서, 범프리스 빌드업층(BBUL)에 의한 실장 방법이 바람직하고, BBUL 방법 1), BBUL 방법 2)가 보다 바람직하고, BBUL 방법 2)가 더욱 바람직하다.

- [0162] 실시예
- [0163] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.
- [0164] <측정 방법·평가 방법>
- [0165] 우선은 각종 측정 방법·평가 방법에 관해 설명한다.
- [0166] <필 강도, 산술 평균 거칠기(Ra값), 제곱 평균 제곱근 거칠기(Rq값) 측정용 샘플의 조제>
- [0167] (1) 내층 회로 기판의 하지 처리
- [0168] 내층 회로를 형성한 유리천 기재 에폭시 수지 양면 동박 적층판(동박의 두께 18 μm , 기판 두께 0.3 mm, 마츠시타 전공(주) 제조의 R5715ES)의 양면을 메크(주) 제조의 CZ8100으로 1 μm 에칭하여 구리 표면의 조화 처리를 행했다.
- [0169] (2) 접착 필름의 라미네이트
- [0170] 실시예 및 비교예에서 제작한 접착 필름을, 배치식 진공 가압 라미네이터 MVLP-500(메이키(주) 제조 상품명)을 이용하여, 내층 회로 기판의 양면에 라미네이트했다. 라미네이트는, 30초간 감압하여 기압을 13 hPa 이하로 하고, 그 후 30초간, 100℃, 압력 0.74 MPa로 프레스함으로써 행했다.
- [0171] (3) 수지 조성물의 경화
- [0172] 라미네이트된 접착 필름을, 실시예 1~9에 관해서는 PET 필름을 박리한 후에, 100℃, 30분 계속해서 180℃, 30분의 경화 조건에서 수지 조성물을 경화시키고, 실시예 10에 관해서는 동조건에서 열경화시킨 후에 PET 필름을 박리하여, 절연층을 형성했다.
- [0173] (4) 조화 처리
- [0174] 절연층을 형성한 내층 회로 기판을, 팽윤액인, 아토테크 재팬(주)의 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 함유의 스웰링·딥·세큐리간스 P(글리콜에테르류, 수산화나트륨의 수용액)에, 실시예 1~9에 관해서는 60℃에서 5분간, 실시예 10에 관해서는 60℃에서 10분간, 침지하고, 다음으로 조화액으로서, 아토테크 재팬(주)의 컨센트레이트·컴팩트 P(KMnO_4 : 60 g/L, NaOH: 40 g/L의 수용액)에 실시예 1~9에 관해서는 80℃에서 15분간, 실시예 10에 관해서는 80℃에서 20분간, 침지, 마지막으로 중화액으로서, 아토테크 재팬(주)의 리덕션 솔루션·세큐리간스 P(글리옥살, 황산의 수용액)에 40℃에서 5분간 침지했다. 80℃에서 30분 건조 후, 이 조화 처리 후의 절연층 표면에 관해, 산술 평균 거칠기(Ra값)의 측정을 행했다.
- [0175] (5) 세미 애디티브 공법에 의한 도금
- [0176] 절연층 표면에 회로를 형성하기 위해, 내층 회로 기판을, PdCl_2 를 포함하는 무전해 도금용 용액에 40℃에서 5분간 침지하고, 다음으로 무전해 구리 도금액에 25℃에서 20분간 침지했다. 150℃에서 30분간 가열하여 어닐링 처리를 행한 후에, 에칭 레지스트를 형성하고, 에칭에 의한 패턴 형성 후에, 황산구리 전해 도금을 행하여, $35 \pm 5 \mu\text{m}$ 의 두께로 도체층을 형성했다. 다음으로, 어닐링 처리를 200℃에서 60분간 행했다. 이 회로 기판에 관해 도금 도체층의 박리 강도(필 강도)의 측정을 행했다.
- [0177] <도금 도체층의 박리 강도(필 강도)의 측정>
- [0178] 회로 기판의 도체층에, 폭 10 mm, 길이 100 mm 부분을 절입하고, 이 일단을 벗겨 그립 도구(주식회사 티·에스·이, 오토콧형 시험기 AC-50C-SL)로 쥐고, 실온 중에서, 50 mm/분의 속도로 수직 방향으로 35 mm를 박리했을 때의 하중(kgf/cm)을 측정했다.
- [0179] <조화 후의 산술 평균 거칠기(Ra값), 제곱 평균 제곱근 거칠기(Rq값)의 측정>
- [0180] 비접촉형 표면 거칠기계(비코 인스트루먼트사 제조 WYKO NT3300)를 이용하여, VSI 컨택트 모드, 50배 렌즈에 의해 측정 범위를 $121 \mu\text{m} \times 92 \mu\text{m}$ 로 하여 얻어지는 수치에 의해 Ra값, Rq값을 구했다. 그리고, 각각 10점의 평균치를 구함으로써 측정했다.
- [0181] <평균 열팽창율 및 유리 전이 온도의 측정>
- [0182] 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 접착 필름을 200℃에서 90분간 가열함으로써 열경화시키고, PET 필름을 박리함으로써 시트형의 경화물을 얻었다. 그 경화물을, 폭 약 5 mm, 길이 약 15 mm의 시험편으로 절단하고, 열기계

분석 장치 Thermo Plus TMA8310((주)리가쿠 제조)을 사용하여, 인장 가중법으로 열기계 분석을 행했다. 시험편을 상기 장치에 장착 후, 하중 1 g, 승온 속도 5℃/분의 측정 조건에서 연속하여 2회 측정했다. 2회째의 측정에서의 25℃부터 150℃까지의 평균 열팽창율(ppm)을 산출했다. 또한 2회째의 측정에서의 치수 변화 시그널의 기울기가 변화되는 점으로부터 유리 전이 온도(℃)를 산출했다.

[0183] <단위 표면적당 카본량의 산출>

[0184] 제조예에 있어서 얻어진 각 제조물의 3 g을 각각 시료로서 이용했다. 시료와 30 g의 MEK(메틸에틸케톤)를 원심분리기의 원심관에 넣고, 교반하여 고형분을 현탁시키고, 500 W의 초음파를 5분간 조사했다. 그 후, 원심분리에 의해 고액 분리하고, 상청액을 제거했다. 또한, 30 g의 MEK를 첨가하고, 교반하여 고형분을 현탁시키고, 500 W의 초음파를 5분간 조사했다. 그 후, 원심분리에 의해 고액 분리하고, 상청액을 제거했다. 고형분을 150℃에서 30분간 건조시켰다. 이 건조 시료 0.3 g을 측정용 도가니에 정확히 칭량하여 넣고, 또한 측정용 도가니에 조연제(助燃劑)(텅스텐 3.0 g 및 주석 0.3 g)를 넣었다. 측정용 도가니를 카본 분석계((주)호리바 제작소 제조「EMIA-320V」)에 세트하고, 카본량을 측정했다. 카본량의 측정치를, 사용한 무기 충전제의 비표면적으로 나눔으로써, 단위 표면적당 카본량을 산출했다.

[0185] <제조예 1>

[0186] 구형 실리카((주)에드마테크스 제조「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부를 헨셀형 혼분기에 투입하고, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학공업(주) 제조「X-41-1056」, 글리시독시프로필기 함유 메톡시실릴 수지, 점도 40 mm^2/s) 0.6 질량부를 분무하면서 구형 실리카를 10분간 교반하고, 75℃에서 1시간 더 교반 후, 휘발 성분을 증류 제거하여, 제조물 1(단위 표면적당 카본량 0.30 mg/m^2)을 제작했다.

[0187] <제조예 2>

[0188] 구형 실리카((주)에드마테크스 제조「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부를 헨셀형 혼분기에 투입하고, 머캅토기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학공업(주) 제조「X-41-1805」, 머캅토프로필기 함유 메톡시실릴 수지 및 머캅토프로필기 함유 에톡시실릴 수지, 점도 30 mm^2/s) 0.6 질량부를 분무하면서 구형 실리카를 10분간 교반하고, 75℃에서 1시간 더 교반 후, 휘발 성분을 증류 제거하여, 제조물 2(단위 표면적당 카본량 0.25 mg/m^2)를 제작했다.

[0189] <제조예 3>

[0190] 구형 실리카((주)에드마테크스 제조「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부를 헨셀형 혼분기에 투입하고, 아미노기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학공업(주) 제조「X-40-2651」, 3-아미노프로필기 함유 에톡시실릴 수지, 점도 20 mm^2/s) 0.6 질량부를 분무하면서 구형 실리카를 10분간 교반하고, 75℃에서 1시간 더 교반 후, 휘발 성분을 증류 제거하여, 제조물 3(단위 표면적당 카본량 0.18 mg/m^2)을 제작했다.

[0191] <제조예 4>

[0192] 구형 실리카((주)에드마테크스 제조「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부를 헨셀형 혼분기에 투입하고, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지(신에츠 화학공업(주) 제조「KBM573」과 메틸트리메톡시실란의 알콕시기를 부분 가수 분해하고, 중축합시키는 반응에 의해 얻은 것, 점도 234 mm^2/s) 0.6 질량부를 분무하면서 구형 실리카를 10분간 교반하고, 75℃에서 1시간 더 교반 후, 휘발 성분을 증류 제거하여, 제조물 4(단위 표면적당 카본량 0.16 mg/m^2)를 제작했다.

[0193] <제조예 5>

[0194] 구형 실리카((주)에드마테크스 제조「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부를 헨셀형 혼분기에 투입하고, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지(신에츠 화학공업(주) 제조「KBM573」의 알콕시기를 부분 가수 분해하고, 중축합시키는 반응에 의해 얻은 것, 점도 1045 mm^2/s) 0.6 질량부를 분무하면서 구형 실리카를 10분간 교반하고, 75℃에서 1시간 더 교반 후, 휘발 성분을 증류 제거하여, 제조물 5(단위 표면적당 카본량 0.20 mg/m^2)를 제작했다.

- [0195] <제조예 6>
- [0196] 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 $0.5\ \mu\text{m}$) 100 질량부를 헨셀형 혼분기에 투입하고, N-페닐-3-아미노프로필기 함유 메톡시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「KBM573」과 메틸트리메톡시실란의 알콕시기를 부분 가수 분해하고, 중축합시키는 반응에 의해 얻은 것, 점도 $1392\ \text{mm}^2/\text{s}$) 0.6 질량부를 분무하면서 구형 실리카를 10분간 교반하고, 75°C 에서 1시간 더 교반 후, 휘발 성분을 증류 제거하여, 제조물 6(단위 표면적당 카본량 $0.15\ \text{mg}/\text{m}^2$)을 제작했다.
- [0197] <제조예 7>
- [0198] 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 $0.5\ \mu\text{m}$) 100 질량부를 헨셀형 혼분기에 투입하고, 에폭시기 함유 실란 커플링제(신에즈 화학 공업(주) 제조 「KBM403」) 0.6 질량부를 분무하면서 구형 실리카를 10분간 교반하고, 75°C 에서 1시간 더 교반 후, 휘발 성분을 증류 제거하여, 제조물 7(단위 표면적당 카본량 $0.22\ \text{mg}/\text{m}^2$)을 제작했다.
- [0199] <제조예 8>
- [0200] 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 $0.5\ \mu\text{m}$) 100 질량부를 헨셀형 혼분기에 투입하고, 머캅토기 함유 실란 커플링제(신에즈 화학 공업(주) 제조 「KBM803」) 0.6 질량부를 분무하면서 구형 실리카를 10분간 교반하고, 75°C 에서 1시간 더 교반 후, 휘발 성분을 증류 제거하여, 제조물 8(단위 표면적당 카본량 $0.17\ \text{mg}/\text{m}^2$)을 제작했다.
- [0201] <제조예 9>
- [0202] 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 $0.5\ \mu\text{m}$) 100 질량부를 헨셀형 혼분기에 투입하고, 아미노기 함유 실란 커플링제(신에즈 화학 공업(주) 제조 「KBE903」) 0.6 질량부를 분무하면서 구형 실리카를 10분간 교반하고, 75°C 에서 1시간 더 교반 후, 휘발 성분을 증류 제거하여, 제조물 9(단위 표면적당 카본량 $0.12\ \text{mg}/\text{m}^2$)를 제작했다.
- [0203] <제조예 10>
- [0204] 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 $0.5\ \mu\text{m}$) 100 질량부를 헨셀형 혼분기에 투입하고, 반응성 실리콘 오일(신에즈 화학 공업(주) 제조 「KF-857」, 알콕시기 대신에 알킬기가 결합되어 있는 것, 점도 $65\ \text{mm}^2/\text{s}$) 0.6 질량부를 분무하면서 구형 실리카를 10분간 교반하고, 75°C 에서 1시간 더 교반 후, 휘발 성분을 증류 제거하여, 제조물 10(단위 표면적당 카본량 $0.26\ \text{mg}/\text{m}^2$)을 제작했다.
- [0205] <실시에 1>
- [0206] 나프탈렌형 에폭시 수지(에폭시 당량 144, DIC(주) 제조 「HP4700」) 5 질량부, 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량 180, 미츠비시 화학(주) 제조 「JER828EL」) 14 질량부, 비페닐형 에폭시 수지(에폭시 당량 269, 니혼 카야쿠(주) 제조 「NC3000H」) 14 질량부를 솔벤트 나프타 30 질량부에 교반하면서 가열 용해시키고, 그 후 실온까지 냉각시켜, 혼합물 1을 제작했다. 계속해서, 고무 입자(간츠 화성(주) 제조, 스타피로이드 AC3816N) 1.5 질량부를, 솔벤트 나프타 6 질량부에 12시간, 20°C 에서 정치 팽윤시켜, 혼합물 2를 제작했다. 혼합물 1에, 혼합물 2와, 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 $0.5\ \mu\text{m}$) 100 질량부와, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」, 에폭시 당량 280) 0.6 질량부를 그대로 첨가하고, 또한 난연제(산코(주) 제조 「HCA-HQ」, 10-(2,5-디히드록시페닐)-10-히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 평균 입경 $1\ \mu\text{m}$) 5 질량부를 첨가하고, 3분 롤로 혼련하여 분산시켰다. 여기에, 페놀노블락계 경화제(DIC(주) 제조 「LA-7054」, 페놀성 수산기 당량 124의 불휘발분 60 질량%의 메틸에틸케톤(이하 「MEK」라고 약칭함) 용액) 10 질량부, 나프탈렌계 페놀 수지(페놀성 수산기 당량 215, 신닛테츠 화학(주) 제조 「SN485」, 불휘발분 60 질량%의 MEK 용액) 10 질량부, 페녹시 수지(중량 평균 분자량 35000, 미츠비시 화학(주) 제조 「YL7553」 불휘발분 30 질량%의 MEK와 시클로헥사논의 1:1 용액) 7 질량부, 경화 촉진제로서 4-디메틸아미노피리딘의 5 질량%의 MEK 용액 2 질량부, 메틸에틸케톤(MEK) 4 질량부를 혼합하고, 회전 믹서로 균일하게 분산시켜, 수지 바니시를 제작했다. 다음으로, 이러한 수지 바니시를 알키드계 이형 처리가 실시된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께 $38\ \mu\text{m}$)의 이형면 상에, 건조 후의 수지 조성물층의 두께가 $40\ \mu\text{m}$ 가 되도록 다이 코터로 균일하

게 도포하고, 80~110℃(평균 95℃)에서 5분간 건조시켰다(수지 조성물층 중의 잔류 용매량: 약 2 질량%). 계속해서, 수지 조성물층의 표면에 두께 15 μm 의 폴리프로필렌 필름을 접합하면서 롤형으로 권취했다. 롤형의 접착 필름을 폭 507 mm로 슬릿하여, 507×336 mm 사이즈의 시트형 접착 필름을 얻었다.

[0207] <실시예 2>

[0208] 실시예 1의 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를, 머캅토기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1805」, 머캅토 당량 800) 0.6 질량부로 변경한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0209] <실시예 3>

[0210] 실시예 1의 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를, 아미노기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-40-2651」) 0.6 질량부로 변경한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0211] <실시예 4>

[0212] 실시예 1의 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부와, 에폭시기 함유 메톡시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 그대로 첨가하는 대신에, 제조물 1을 첨가한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0213] <실시예 5>

[0214] 실시예 1의 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부와, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 그대로 첨가하는 대신에, 제조물 2를 첨가한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0215] <실시예 6>

[0216] 실시예 1의 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부와, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 그대로 첨가하는 대신에, 제조물 3을 첨가한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0217] <실시예 7>

[0218] 실시예 1의 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부와, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 그대로 첨가하는 대신에, 제조물 4를 첨가한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0219] <실시예 8>

[0220] 실시예 1의 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부와, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 그대로 첨가하는 대신에, 제조물 5를 첨가한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0221] <실시예 9>

[0222] 실시예 1의 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부와, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 그대로 첨가하는 대신에, 제조물 6을 첨가한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

- [0223] <실시에 10>
- [0224] 나프탈렌형 에폭시 수지(에폭시 당량 144, DIC(주) 제조 「EXA4032SS」) 8 질량부와, 비크실레놀형 에폭시 수지(에폭시 당량 190, 미츠비시 화학(주) 제조 「YX4000HK」) 11 질량부, 변성 나프탈렌형 에폭시 수지(에폭시 당량 약 330, 신닛테츠 화학(주) 제조 「ESN475V」) 9 질량부를 솔벤트 나프타 32 질량부에 교반하면서 가열 용해시키고, 그 후 실온까지 냉각시켰다. 그 혼합 용액에, 고무 입자로서 스타피로이드(간츠 화성(주) 제조, AC3816N) 1.5 질량부를, 솔벤트 나프타 6 질량부에 12시간, 20℃에서 정치 팽윤시킨 것, 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 140 질량부, 아미노기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-40-2651」) 0.7 질량부를 혼합하고, 3분 풀로 혼련, 균일하게 분산시켰다. 여기에, 활성 에스테르 경화제(DIC(주) 제조 「HPC-8000-65T」, 활성기 당량 약 223의 불휘발분 65 질량%의 톨루엔 용액) 45 질량부, 페녹시 수지(중량 평균 분자량 35000, 미츠비시 화학(주) 제조 「YL7553」 불휘발분 30 질량%의 MEK와 시클로헥사논의 1:1 용액) 5 질량부, 경화 촉진제로서 1-벤질-2-페닐이미다졸의 10 질량%의 MEK 용액 3 질량부, 메틸에틸 케톤(MEK) 7 질량부를 혼합하고, 회전 믹서로 균일하게 분산시켜, 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.
- [0225] <비교예 1>
- [0226] 실시예 1의 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」)를 첨가하지 않은 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.
- [0227] <비교예 2>
- [0228] 실시예 1의 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 에폭시기 함유 실란 커플링제(신에츠 화학 공업(주) 제조 「KBM403」) 0.6 질량부로 변경한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.
- [0229] <비교예 3>
- [0230] 실시예 1의 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 에폭시기 함유 실란 커플링제(신에츠 화학 공업(주) 제조 「KBM803」) 0.6 질량부로 변경한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.
- [0231] <비교예 4>
- [0232] 실시예 1의 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 아미노기 함유 실란 커플링제(신에츠 화학 공업(주) 제조 「KBM903」) 0.6 질량부로 변경한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.
- [0233] <비교예 5>
- [0234] 실시예 1의 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부와, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 그대로 첨가하는 대신에, 제조물 7을 첨가한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.
- [0235] <비교예 6>
- [0236] 실시예 1의 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부와, 에폭시기 함유 알콕시실릴 수지(신에츠 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 그대로 첨가하는 대신에, 제조물 8을 첨가한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.
- [0237] <비교예 7>
- [0238] 실시예 1의 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부와, 에폭시기 함유 알

복시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 그대로 첨가하는 대신에, 제조물 9를 첨가한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

<비교예 8>

실시예 1의 구형 실리카((주)에드마테크스 제조 「SOC2」, 평균 입경 0.5 μm) 100 질량부와, 에폭시기 함유 메복시실릴 수지(신에즈 화학 공업(주) 제조 「X-41-1056」) 0.6 질량부를 그대로 첨가하는 대신에, 제조물 10을 첨가한 것 이외에는, 완전히 동일하게 하여 수지 바니시를 제작했다. 다음으로 이러한 수지 바니시를 사용하여, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

실시예 1~3, 10 및 비교예 1~4의 결과를 표 1에 나타낸다. 실시예 4~9 및 비교예 5~8의 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

배합 합계 (%)	수지 바니시 조성비 (%)	실시예				비교예			
		1	2	3	10	1	2	3	4
(A) 에폭시 수지	NC3000H	14	14	14		14	14	14	14
	HP-700	5	5	5		5	5	5	5
	IER228EL	14	14	14		14	14	14	14
	ESN475V				9				
	YX4000HK				11				
	EYA4032SS				8				
	X-41-1056	0.6							
	X-41-1805		0.6						
	X-40-2651			0.6	0.7				
	KBM-403						0.6		
(B) 실란 커플링제*	KBM-303							0.6	0.6
	KBM-503								0.6
(C) 무기 충전제	SOC2	100	100	100	140	100	100	100	100
(D) 경화 촉진제	DMAp	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1
	IB272				0.3				
(E) 경화제	LA7054	6	6	6		6	6	6	6
	SN485	6	6	6		6	6	6	6
(F) 열가소성 수지	HP08000-65T				29.25				
	YL7563	2.1	2.1	2.1	1.5	2.1	2.1	2.1	2.1
(G) 고무 성분	AC3816N	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	HCA-H0	5	5	5		5	5	5	5
실리카 함유량(질량%)		64.8	64.8	64.8	69.6	65.1	64.8	64.8	64.8
	유리 전이 온도 (°C)	153	158	157	149	154	154	159	157
	열팽창률 (ppm)	26	24	26	23	25	25	25	24
	산술 평균 거칠기(Ra) (nm)	0.53	0.52	0.53	0.50	0.32	0	0	0
각 호는 측정	필 경도 (Hrf/gm)	235	281	172	50	350	520	552	545
	제곱 평균 제곱근 거칠기(Rq) (nm)	352	412	313	65	522	765	812	723

* 불휘발 성분 함산
*1 「(B) 알콕시올리고머」의 비교 성분

표 2

배합	수지 조성비율 (% 질량 부)	실시예								비교예							
		4	5	6	7	8	9	5	6	7	8	5	6	7	8	5	6
(A) 에폭시 수지	NC3000H	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	NC4700	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ESN28E1	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	ESN479V																
	YX4000HK																
	EXA4025SS	100.6															
	제 조 물 1		100.6														
	제 조 물 2			100.6													
	제 조 물 3				100.6												
	제 조 물 4					100.6											
(B) 알록시 올리고머와 (C) 무기 충전제의 반응물	제 조 물 5						100.6										
	제 조 물 6							100.6									
	제 조 물 7								100.6								
	제 조 물 8									100.6							
	제 조 물 9										100.6						
	제 조 물 10											100.6					
	DMAP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	IBPZ																
	LA7054	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	SN485	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
(D) 경화 촉진제	HC3000-65T	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	Y1753	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	AC3816N	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	HCA-HQ	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2
	유리 전이 온도 (°C)	159	160	159	156	155	156	156	161	158	154	154	154	154	154	154	154
	열팽창률 (ppm)	25	23	23	24	24	23	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	필 강도 (kgf/cm)	0.56	0.52	0.54	0.55	0.54	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
	산술 평균 거칠기 (Ra) (nm)	220	282	165	104	101	108	480	535	582	582	582	582	582	582	582	582
	제곱 평균 제곱근 거칠기 (Rq) (nm)	338	390	295	141	139	177	612	788	743	743	743	743	743	743	743	743
(E) 경화제	제 조 물 1																
	제 조 물 2																
	제 조 물 3																
	제 조 물 4																
	제 조 물 5																
	제 조 물 6																
	제 조 물 7																
	제 조 물 8																
	제 조 물 9																
	제 조 물 10																
(F) 열가소성 수지	제 조 물 1																
	제 조 물 2																
	제 조 물 3																
	제 조 물 4																
	제 조 물 5																
	제 조 물 6																
	제 조 물 7																
	제 조 물 8																
	제 조 물 9																
	제 조 물 10																
(G) 고무 성분	제 조 물 1																
	제 조 물 2																
	제 조 물 3																
	제 조 물 4																
	제 조 물 5																
	제 조 물 6																
	제 조 물 7																
	제 조 물 8																
	제 조 물 9																
	제 조 물 10																
(H) 난연제	제 조 물 1																
	제 조 물 2																
	제 조 물 3																
	제 조 물 4																
	제 조 물 5																
	제 조 물 6																
	제 조 물 7																
	제 조 물 8																
	제 조 물 9																
	제 조 물 10																

*1 「(B) 알록시 올리고머와 (C) 무기 충전제의 반응물」의 비교 성분

[0243]

[0244]

표 1 및 표 2의 결과로부터, 실시예 1~10의 수지 조성물은, 저 산술 평균 거칠기, 저 제곱 평균 제곱근 거칠기이고 필 강도가 충분한 값이 얻어진 것을 알 수 있다. 또, Rq값은 절연층 표면의 국소적인 상태가 반영되기 때문에, Rq값의 감소에 의해 치밀한 조면(粗面)으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 1~8에서는, 산술 평균 거칠기, 제곱 평균 제곱근 거칠기가 커지고, 도금이 팽창하여 필 강도가 현저히 작은 값이 되었다.

[0245]

산업상 이용 가능성

[0246]

유리 전이 온도, 열팽창율을 유지하면서, 습식 조화 공정에서 절연층 표면의 산술 평균 거칠기가 낮을 뿐만 아니라, 제곱 평균 제곱근 거칠기도 작고, 게다가 충분한 필 강도를 갖는 도금 도체층을 형성할 수 있는 수지 조성물을 제공할 수 있게 되었다. 또한 그것을 이용한 접착 필름, 프리프레그, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제공할 수 있게 되었다. 또한 이들을 탑재한 컴퓨터, 휴대 전화, 디지털 카메라, 텔레비전 등의 전기 제품이나, 자동 이륜차, 자동차, 전차, 선박, 항공기 등의 교통 기관도 제공할 수 있게 되었다.