(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0085341
(43) 공개일자 2014년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0162701
(22) 출원일자 2013년12월24일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2012-284846 2012년12월27일 일본(JP)

(71) 출원인
아지노모토 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오구 교바시 1쵸메15반1고
(72) 발명자
나라하시 히로히사
일본 가나가와켄 210-8681 가와사키시 가와사키쿠 스즈키초 1-1 아지노모토 가부시키가이샤 내
나카무라 시게오
일본 가나가와켄 210-8681 가와사키시 가와사키쿠 스즈키초 1-1 아지노모토 가부시키가이샤 내
니시무라 요시오
일본 가나가와켄 210-8681 가와사키시 가와사키쿠 스즈키초 1-1 아지노모토 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **조화 경화체, 적층체, 프린트 배선판 및 반도체 장치**

(57) 요 약

[과제] 무기 충전재의 함유량이 높다는 특성은 유지하면서, 표면의 조도가 낮고 또한 도체층에 대하여 뛰어난 박리 강도를 나타내는 조화 경화체를 제공한다.

[해결수단] 무기 충전재 함유량이 50질량% 이상인 열경화성 수지 조성물의 열경화체를 조화 처리하여 수득되는 조화 경화체로서, X선 광전자 분광법에 의해 측정한, 표면의 Si양이 25atom% 이하이고, 또한 표면의 O양이 25atom% 이상인, 조화 경화체.

특허청구의 범위

청구항 1

무기 충전재 함유량이 50질량% 이상인 열경화성 수지 조성물의 열경화체를 조화(粗化) 처리하여 수득되는 조화 경화체로서,

X선 광전자 분광법에 의해 측정한, 표면의 Si양이 25atom% 이하이고, 또한 표면의 O양이 25atom% 이상인, 조화 경화체.

청구항 2

제1항에 있어서, 표면의 Si양에 대한 O양의 비(O/Si)가 2.1 이상인, 조화 경화체.

청구항 3

제1항에 있어서, 열경화체의 표면의 긁기 경도(JIS K5600-5-4)가 H 이상인, 조화 경화체.

청구항 4

제1항에 있어서, X선 광전자 분광법에 의해 측정한, 열경화체의 표면의 Si양이 2atom% 미만인, 조화 경화체.

청구항 5

제1항에 있어서, 조화 처리에서의 단위 표면적당의 에칭량이 2g/㎡ 이하인, 조화 경화체.

청구항 6

제1항에 있어서, 표면의 산술 평균 거칠기 Ra가 300nm 이하인, 조화 경화체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 조화 경화체와, 당해 조화 경화체의 표면에 형성된 도체층을 구비하는 적층체.

청구항 8

제7항에 있어서, 조화 경화체와 도체층의 박리 강도가 0.3kgf/cm 이상인, 적층체.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 조화 경화체에 의해 절연층이 형성된 프린트 배선판.

청구항 10

제9항에 기재된 프린트 배선판을 포함하는 반도체 장치.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 조화(粗化) 경화체, 적층체, 프린트 배선판 및 반도체 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 프린트 배선판의 제조 기술로서, 절연층과 도체층을 교대로 적층하는 빌드업 방식에 의한 제조 방법이 알려져 있다. 빌드업 방식에 의한 제조 방법에 있어서, 일반적으로, 절연층은 수지 조성물을 열경화시켜서 형성된다. 예를 들어, 특허문헌 1에는, 실리카 입자를 함유하는 수지 조성물을 열경화시켜서 수득한 경화체를 조화 처리하여 절연층을 형성하는 기술이 개시되어 있다.

[0003] 배선 밀도를 한층 더 향상시키는 것이 요구되는 가운데, 프린트 배선판의 빌드업에 의한 적층수는 증가하는 경

향에 있지만, 적층수의 증가에 따라 절연층과 도체층의 열팽창의 차에 의한 크랙이나 회로 변형의 발생이 문제가 된다. 이러한 크랙이나 회로 변형의 문제를 억제하는 기술로서, 예를 들어, 특허문헌 2에는, 수지 조성물에서의 실리카 입자 등의 무기 충전재의 함유량을 높임으로써, 형성되는 절연층의 열 팽창율을 낮게 억제하는 기술이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 제2010/35451호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2010-202865호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 특허문헌 1에 기재의 기술에서는, 조화 처리에 있어서 경화체 표면의 실리카 입자가 탈리함으로써, 도체층에 대하여 충분한 박리 강도를 나타내는 절연층이 실현된다. 그러나, 열 팽창율이 낮은 절연층을 형성하기 위하여, 실리카 입자 등의 무기 충전재의 함유량이 높은 수지 조성물을 사용하면, 조화 처리 후의 경화체의 표면이 고조도(高粗度)가 되어버리는데다, 도체층에 대한 박리 강도도 저하되어 버리는 경우가 있는 것을 본 발명자들은 발견하였다.

[0006] 본 발명은, 무기 충전재의 함유량이 높다는 특성은 유지하면서, 표면의 조도가 낮고 또한 도체층에 대하여 뛰어난 박리 강도를 나타내는 조화 경화체를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 상기의 과제에 대하여 예의 검토한 결과, 조화 경화체의 표면에서의 규소 원자(Si)와 산소 원자(O)의 양을 특정 범위로 함으로써 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0008] 즉, 본 발명은 이하의 내용을 포함한다.

[0009] [1] 무기 충전재 함유량이 50질량% 이상인 열경화성 수지 조성물의 열경화체를 조화 처리하여 수득되는 조화 경화체로서,

[0010] X선 광전자 분광법에 의해 측정한, 표면의 Si양이 25atom% 이하이고, 또한 표면의 O양이 25atom% 이상인, 조화 경화체.

[0011] [2] [1]에 있어서, 표면의 Si양에 대한 O양의 비(O/Si)가 2.1 이상인, 조화 경화체.

[0012] [3] [1] 또는 [2]에 있어서, 열경화체의 표면의 긁기 경도(JIS K5600-5-4)가 H 이상인, 조화 경화체.

[0013] [4] [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 있어서, X선 광전자 분광법에 의해 측정한, 열경화체의 표면의 Si양이 2atom% 미만인, 조화 경화체.

[0014] [5] [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 있어서, 조화 처리에서의 단위 표면적당의 에칭량이 2g/㎡ 이하인, 조화 경화체.

[0015] [6] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 있어서, 표면의 산술 평균 거칠기 Ra가 300nm 이하인, 조화 경화체.

[0016] [7] [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 조화 경화체와, 당해 조화 경화체의 표면에 형성된 도체층을 구비하는 적층체.

[0017] [8] [7]에 있어서, 조화 경화체와 도체층의 박리 강도가 0.3kgf/㎝ 이상인, 적층체.

[0018] [9] [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 조화 경화체에 의해 절연층이 형성된 프린트 배선판.

[0019] [10] [9]에 기재된 프린트 배선판을 포함하는 반도체 장치.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 무기 충전재의 함유량이 높다는 특성은 유지하면서, 표면의 조도가 낮고 또한 도체층에 대하여 뛰어난 박리 강도를 나타내는 조화 경화체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명을 그 적합한 실시형태에 입각해서 상세하게 설명한다.

[0022] [조화 경화체]

[0023] 본 발명의 조화 경화체는, 무기 충전재 함유량이 50질량% 이상인 열경화성 수지 조성물의 열경화체를 조화 처리하여 수득된 것이며, X선 광전자 분광법에 의해 측정한, 표면의 Si양이 25atom% 이하이고, 또한 표면의 O양이 25atom% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0024] 표면이 저조도라도 도체층에 대하여 뛰어난 박리 강도를 나타내는 조화 경화체를 수득하는 관점에서, X선 광전자 분광법에 의해 측정한 본 발명의 조화 경화체의 표면의 Si양은, 바람직하게는 24atom% 이하, 보다 바람직하게는 22atom% 이하, 더 바람직하게는 20atom% 이하, 보다 더 바람직하게는 18atom% 이하, 특히 바람직하게는 16atom% 이하, 14atom% 이하, 12atom% 이하, 10atom% 이하, 또는 8atom% 이하이다. 이러한 Si양의 하한은 특별히 제한되지 않고, 통상 0atom% 이상이며, 바람직하게는 0.01atom% 이상, 보다 바람직하게는 0.5atom% 이상, 더 바람직하게는 1atom% 이상이다.

[0025] 또한, 조화 경화체의 표면의 Si 원자는, 후술하는 무기 충전재 및 그 표면 처리제 등의 Si 원자 함유 성분에 유래하는 것이다. Si 원자는, 도체층(금속층)과의 밀착성에 기여하지 않는 비극성 원자인 것으로부터, 도체층에 대하여 뛰어난 박리 강도를 나타내는 조화 경화체를 수득하는 관점에서는, 본 발명의 조화 경화체의 표면의 Si양은 적을수록 바람직하다.

[0026] 또한, X선 광전자 분광법에 의해 측정한 본 발명의 조화 경화체의 표면의 O양은, 바람직하게는 26atom% 이상, 보다 바람직하게는 27atom% 이상, 더 바람직하게는 28atom% 이상, 보다 더 바람직하게는 29atom% 이상, 특히 바람직하게는 30atom% 이상이다. 이러한 O양의 상한은 통상 65atom% 이하이며, 바람직하게는 60atom% 이하, 보다 바람직하게는 55atom% 이하, 더 바람직하게는 50atom% 이하, 보다 더 바람직하게는 45atom% 이하, 특히 바람직하게는 40atom% 이하, 38atom% 이하, 36atom% 이하, 34atom% 이하, 또는 32atom% 이하이다.

[0027] 또한, 조화 경화체의 표면의 O 원자는, 후술하는 무기 충전재, 그 표면 처리제, 열경화성 수지, 경화제 등의 O 원자 함유 성분에 유래하는 것이다. O 원자는, 도체층(금속층)과의 밀착성에 기여하는 극성 원자인 것으로부터, 도체층에 대하여 뛰어난 박리 강도를 나타내는 조화 경화체를 수득하는 관점에서, 본 발명의 조화 경화체의 표면의 O양은 상기의 하한값의 조건을 충족하는 것이 바람직하다.

[0028] X선 광전자 분광법에 의한 조화 경화체의 표면 조성 분석은, 예를 들어, 하기의 측정 장치를 이용하여 하기의 측정 조건에 의해 실시할 수 있다.

[0029] [측정 장치]

[0030] 장치 형식: QUANTERA SXM(아루박쿠파이 가부시키가이샤 제조 전자동 주사형 X선 광전자 분광 분석 장치)

[0031] 도달 진공도: 7.0×10^{-10}Torr

[0032] X선원: 단색화 Al Kα(1486.6eV)

[0033] 분광기: 정전 동심 반구형 분석기

[0034] 검출기: 다채널식(32 Multi-Channel Detector)

[0035] 중화총 설정 전자: 1.0V(20μA), 이온: 10.0V(7mA)

[0036] [측정 조건]

[0037] [서베이 스펙트럼(와이드 스캔)]

[0038] X선 빔 직경: 100㎛Φ(HP 모드, 100.6W, 20kV)

[0039] 측정 영역: 1400㎛×100㎛

[0040] 신호의 취입각(取込角): 45.0°

[0041] 패스 에너지: 280.0eV

[0042] 표면이 저조도라도 도체층에 대하여 뛰어난 박리 강도를 나타내는 조화 경화체를 수득하는 관점에서, 조화 경화체의 표면에서의 Si양에 대한 O양의 비(O/Si)가 2.1 이상인 것이 바람직하고, 2.2 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.4 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2.6 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 2.8 이상, 3.0 이상, 3.2 이상, 3.4 이상, 3.6 이상, 또는 3.7 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0043] 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율을 상기 범위로 함으로써, 본 발명의 조화 경화체는, 표면이 저조도라도 도체층에 대하여 뛰어난 박리 강도를 나타낼 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 조화 경화체의 표면의 산술 평균 거칠기 Ra는, 미세 배선 형성능 향상의 관점에서, 바람직하게는 350nm 미만, 보다 바람직하게는 300nm 이하, 더 바람직하게는 250nm 이하, 보다 더 바람직하게는 200nm 이하, 특히 바람직하게는 180nm 이하, 160nm 이하, 140nm 이하, 120nm 이하, 100nm 이하, 또는 80nm 이하이다. 산술 평균 거칠기 Ra의 하한값은 특별히 한정되지 않고, 20nm, 40nm 등이 된다. 본 발명의 조화 경화체와 도체층의 박리 강도에 관해서는 후술한다.

[0044] 또한, 조화 경화체의 표면의 산술 평균 거칠기 Ra는, 비접촉형 표면 조도계를 사용하여 측정할 수 있다. 비접촉형 표면 조도계의 구체적인 예로는, 비이코 인스트루먼츠사 제조의 「WYKO NT3300」을 들 수 있다.

[0045] 본 발명의 조화 경화체는, 무기 충전재 함유량이 50질량% 이상인 열경화성 수지 조성물의 열경화체를 조화 처리하여 수득된다.

[0046] 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 수득하는 관점에서, 본 발명의 조화 경화체를 형성하기 위하여 사용하는 열경화체는, JIS K5600-5-4(ISO 15184)에 준거해서 측정된, 표면의 긁기 경도가 H 이상인 것이 바람직하고, 2H 이상인 것이 보다 바람직하고, 3H 이상인 것이 더욱 바람직하고, 4H 이상인 것이 특히 바람직하다. 이러한 긁기 경도의 상한은 8H이며, 바람직하게는 5H 이하이다.

[0047] 열경화체는 또한, X선 광전자 분광법에 의해 측정한, 표면의 Si양이 2atom% 미만인 것이 바람직하고, 1.5atom% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0atom% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.8atom% 이하, 0.6atom% 이하, 0.4atom% 이하, 또는 0.2atom% 이하인 것이 특히 바람직하다. 이러한 Si양의 하한은 특별히 제한되지 않고, 0atom%라도 좋다.

[0048] 열경화체를 조화 처리하여 조화 경화체를 수득함에 있어서, 조화 처리에서의 열경화체 단위 표면적당의 에칭량은 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 수득하는 관점에서, 2g/㎡ 이하인 것이 바람직하고, 1.8g/㎡ 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.6g/㎡ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1.4g/㎡ 이하인 것이 특히 바람직하다. 이러한 에칭량의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 0.01g/㎡ 이상이며, 보다 바람직하게는 0.5g/㎡ 이상이다.

[0049] 본 발명의 조화 경화체의 두께는, 절연성 향상의 관점에서, 바람직하게는 3㎛ 이상, 보다 바람직하게는 5㎛ 이상, 더 바람직하게는 10㎛ 이상, 보다 더 바람직하게는 15㎛ 이상, 특히 바람직하게는 20㎛ 이상이다. 또한 본 발명의 조화 경화체의 두께는 박막화의 관점에서, 바람직하게는 100㎛ 이하, 보다 바람직하게는 90㎛ 이하, 더 바람직하게는 80㎛ 이하, 보다 더 바람직하게는 70㎛ 이하, 특히 바람직하게는 60㎛ 이하이다.

[0050] 본 발명의 조화 경화체는, 2층 이상으로 이루어진 복층 구조라도 좋다. 복층 구조의 조화 경화체의 경우, 전체의 두께가 상기 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0051] 이하, 본 발명의 조화 경화체를 형성하기 위하여 사용하는 열경화성 수지 조성물에 대하여 설명한다.

[0052] <열경화성 수지 조성물>

[0053] 본 발명의 조화 경화체는, 무기 충전재 함유량이 50질량% 이상인 열경화성 수지 조성물의 열경화체를 조화 처리

하여 수득된다. 수득되는 조화 경화체(절연층)의 열 팽창율을 충분히 저하시키는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 중의 무기 충전재의 함유량은, 바람직하게는 55질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더 바람직하게는 65질량% 이상이다.

[0054] 또한, 본 발명에 있어서, 열경화성 수지 조성물을 구성하는 각 성분의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 중의 불휘발 성분의 합계를 100질량%라고 했을 때의 값이다.

[0055] 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 특정 범위에 있는 본 발명의 조화 경화체에 있어서는, 도체층에 대한 박리 강도를 저하시키지 않고, 무기 충전재의 함유량을 더욱 높일 수 있다. 예를 들어, 열경화성 수지 조성물 중의 무기 충전재의 함유량은, 66질량% 이상, 68질량% 이상, 70질량% 이상, 72질량% 이상, 74질량% 이상, 76질량% 이상, 또는 78질량% 이상까지 높여도 좋다.

[0056] 열경화성 수지 조성물 중의 무기 충전재의 함유량의 상한은, 당해 열경화성 수지 조성물의 열경화체의 기계 강도 저하 방지의 관점에서, 바람직하게는 95질량% 이하, 보다 바람직하게는 90질량% 이하, 더 바람직하게는 85질량% 이하이다.

[0057] 무기 충전재로는, 예를 들어, 실리카, 질화규소, 알루미나, 황산바륨, 활석, 클레이, 운모분, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 질화붕소, 붕산알루미늄, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스무스, 산화티탄, 지르콘산바륨, 및 지르콘산칼슘 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 무정형 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 합성 실리카, 중공 실리카 등의 실리카가 특히 적합하다. 또한 실리카로는 구상 실리카가 바람직하다. 무기 충전재는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 시판되고 있는 구상 용융 실리카로서, 가부시키가이샤 아도마텍스 제조 「SOC2」, 「SOC1」을 들 수 있다.

[0058] 무기 충전재의 평균 입자 직경은 0.01㎛ 내지 2㎛의 범위가 바람직하고, 0.05㎛ 내지 1.5㎛의 범위가 보다 바람직하고, 0.07㎛ 내지 1㎛의 범위가 더욱 바람직하고, 0.1㎛ 내지 0.8㎛가 보다 더 바람직하다. 무기 충전재의 평균 입자 직경은 미(Mie) 산란 이론에 기초하는 레이저 회절·산란법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치에 의해, 무기 충전재의 입도 분포를 체적 기준으로 작성하고, 그 미디언 직경을 평균 입자 직경으로 함으로써 측정할 수 있다. 측정 샘플은, 무기 충전재를 초음파에 의해 수중에 분산시킨 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치로는, 가부시키가이샤 호리바세사쿠쇼 제조 LA-500 등을 사용할 수 있다.

[0059] 무기 충전재는 내습성 향상을 위하여, 아미노실란계 커플링제, 에폭시실란계 커플링제, 머캅토실란계 커플링제, 실란계 커플링제, 오가노실라잔 화합물, 티타네이트계 커플링제 등의 1종 이상의 표면 처리제로 처리되어 있는 것이 바람직하다. 표면 처리제의 시판품으로는, 예를 들어, 신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KBM403」(3-글리시독시프로필트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KBM803」(3-머캅토프로필트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KBE903」(3-아미노프로필트리에톡시실란), 신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KBM573」(N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「SZ-31」(헥사메틸디실라잔) 등을 들 수 있다.

[0060] 또한, 표면 처리제로 표면 처리된 무기 충전재는, 용제(예를 들어, 메틸에틸케톤(MEK))에 의해 세정 처리한 후에, 무기 충전재의 단위 표면적당의 카본량을 측정할 수 있다. 구체적으로는, 용제로서 충분한 양의 MEK를 표면 처리제로 표면 처리된 무기 충전재에 가하여, 25℃에서 5분간 초음파 세정한다. 상청액을 제거하고, 고형분을 건조시킨 후, 카본 분석계를 사용하여 무기 충전재의 단위 표면적당의 카본량을 측정할 수 있다. 카본 분석계로는, 가부시키가이샤 호리바세사쿠쇼 제조 「EMIA-320V」 등을 사용할 수 있다.

[0061] 무기 충전재의 단위 표면적당의 카본량은 무기 충전재의 분산성 향상의 관점에서, 0.02mg/㎡ 이상이 바람직하고, 0.1mg/㎡ 이상이 보다 바람직하고, 0.2mg/㎡ 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 수지 와니스의 용융 점도나 필름 형태에서의 용융 점도의 상승을 방지하는 관점에서, 1mg/㎡ 이하가 바람직하고, 0.8mg/㎡ 이하가 보다 바람직하고, 0.5mg/㎡ 이하가 더욱 바람직하다.

[0062] 일 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물은, 상기 무기 충전재와 열경화성 수지를 포함한다. 열경화성 수지로는, 프린트 배선판의 절연층을 형성할 때에 사용되는 종래 공지의 열경화성 수지를 사용할 수 있고, 그 중에서도 에폭시 수지가 바람직하다. 열경화성 수지 조성물은 또한 경화제를 포함하고 있어도 좋다. 일 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물은, 무기 충전재, 에폭시 수지 및 경화제를 포함한다. 열경화성 수지 조성물은, 필요에 따라, 추가로 열가소성 수지, 경화 촉진제, 난연제 및 고무 입자 등의 첨가제를 포함하고 있어도

좋다.

[0063] 이하, 수지 조성물의 재료로서 사용할 수 있는 에폭시 수지, 경화제, 및 첨가제에 대하여 설명한다.

[0064] (에폭시 수지)

[0065] 에폭시 수지로는, 예를 들어, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지, 비스페놀AF형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리스페놀 에폭시 수지, 나프톨노볼락에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 3급-부틸-카테콜형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 글리시딜 에스테르형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 선형 지방족 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 스피로환 함유 에폭시 수지, 사이클로헥산디메탄올형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지 및 트리메티롤형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 에폭시 수지는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0066] 에폭시 수지는, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 에폭시 수지의 불휘발 성분을 100질량%라고 한 경우에, 적어도 50질량% 이상은 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖고, 온도 20℃에서 액상의 에폭시 수지(이하, 「액상 에폭시 수지」라고 함)와, 1분자 중에 3개 이상의 에폭시기를 갖고, 온도 20℃에서 고체상의 에폭시 수지(이하, 「고체상 에폭시 수지」라고 함)를 포함하는 것이 바람직하다. 에폭시 수지로서, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 병용함으로써, 뛰어난 가요성을 갖는 열경화성 수지 조성물을 수득할 수 있다. 또한, 열경화성 수지 조성물을 열경화하여 형성되는 열경화체의 파단 강도도 향상된다.

[0067] 액상 에폭시 수지로는, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 또는 나프탈렌형 에폭시 수지가 바람직하고, 비스페놀A형 에폭시 수지 또는 나프탈렌형 에폭시 수지가 보다 바람직하다. 액상 에폭시 수지의 구체적인 예로는, DIC 가부시키가이샤 제조의 「HP4032」, 「HP4032D」, 「EXA4032SS」, 「HP4032SS」(나프탈렌형 에폭시 수지), 미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조의 「jER828EL」(비스페놀A형 에폭시 수지), 「jER807」(비스페놀F형 에폭시 수지), 「jER152」(페놀노볼락형 에폭시 수지) 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0068] 고체상 에폭시 수지로는, 4관능 나프탈렌형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리스페놀형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 또는 나프틸렌에테르형 에폭시 수지가 바람직하고, 4관능 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 또는 나프틸렌에테르형 에폭시 수지가 보다 바람직하다. 고체상 에폭시 수지의 구체적인 예로는, DIC 가부시키가이샤 제조의 「HP-4700」, 「HP-4710」(4관능 나프탈렌형 에폭시 수지), 「N-690」(크레졸노볼락형 에폭시 수지), 「N-695」(크레졸노볼락형 에폭시 수지), 「HP-7200」(디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지), 「EXA7311」, 「EXA7311-G3」, 「EXA7311-G4」, 「EXA7311-G4S」, 「HP6000」(나프틸렌에테르형 에폭시 수지), 니혼 카야쿠 가부시키가이샤 제조의 「EPPN-502H」(트리스페놀 에폭시 수지), 「NC7000L」(나프톨노볼락 에폭시 수지), 「NC3000H」, 「NC3000」, 「NC3000L」, 「NC3100」(비페닐형 에폭시 수지), 신닛테츠 카가쿠 가부시키가이샤 제조의 「ESN475V」(나프톨노볼락형 에폭시 수지), 「ESN485」(나프톨노볼락형 에폭시 수지), 미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조의 「YX4000H」, 「YX4000HK」, 「YL6121」(비페닐형 에폭시 수지), 오사카 가스 케미카루 가부시키가이샤 제조의 「PG-100」, 「CG-500」, 미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조의 「YL7800」(플루오렌형 에폭시 수지) 등을 들 수 있다.

[0069] 에폭시 수지로서, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 병용할 경우, 그들의 양 비(액상 에폭시 수지:고체상 에폭시 수지)는, 질량비로 1:0.1 내지 1:4의 범위가 바람직하다. 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지의 양 비를 이러한 범위로 함으로써, ⅰ)후술하는 접착 필름의 형태로 사용할 경우에 적당한 점착성을 가져올 수 있고, ⅱ) 접착 필름의 형태로 사용할 경우에 충분한 가요성을 얻을 수 있고, 취급성이 향상되며, ⅲ) 충분한 파단 강도를 갖는 경화체를 수득할 수 있는 등의 효과를 얻을 수 있다. 상기 ⅰ) 내지 ⅲ)의 효과의 관점에서, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지의 양 비(액상 에폭시 수지:고체상 에폭시 수지)는, 질량비로 1:0.3 내지 1:3.5의 범위가 보다 바람직하고, 1:0.6 내지 1:3의 범위가 더욱 바람직하고, 1:0.8 내지 1:2.6의 범위가 특히 바람직하다.

[0070] 열경화성 수지 조성물 중의 에폭시 수지의 함유량은, 3질량% 내지 50질량%가 바람직하고, 5질량% 내지 45질량%가 보다 바람직하고, 5질량% 내지 40질량%가 더욱 바람직하고, 7질량% 내지 35질량%가 특히 바람직하다.

[0071] 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 바람직하게는 50 내지 3000, 보다 바람직하게는 80 내지 2000, 더 바람직하게는 110 내지 1000이다. 이 범위가 됨으로써, 경화물의 가교 밀도가 충분해져서 표면 조도가 낮은 절연층을 가져온다. 또한, 에폭시 당량은, JIS K7236에 따라서 측정할 수 있고, 1당량의 에폭시기를 포함하는 수지의 질량이다.

[0072] (경화제)

[0073] 경화제로는, 에폭시 수지를 경화하는 기능을 갖는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제, 활성 에스테르계 경화제, 벤조 옥사진계 경화제, 및 시아네이트 에스테르계 경화제를 들 수 있고, 특히 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제 및 활성 에스테르계 경화제가 바람직하다. 경화제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0074] 페놀계 경화제 및 나프톨계 경화제로는, 내열성 및 내수성의 관점에서, 노볼락 구조를 갖는 페놀계 경화제, 또는 노볼락 구조를 갖는 나프톨계 경화제가 바람직하다. 또한, 도체층과의 밀착성(박리 강도)의 관점에서, 질소 함유 페놀계 경화제가 바람직하고, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제가 보다 바람직하다. 그 중에서도, 내열성, 내수성, 및 도체층과의 밀착성(박리 강도)를 고도로 만족시키는 관점에서, 트리아진 골격 함유 페놀노볼락 수지를 경화제로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0075] 페놀계 경화제 및 나프톨계 경화제의 구체적인 예로는, 예를 들어, 메이와 카세이 가부시키가이샤 제조의 「MEH-7700」, 「MEH-7810」, 「MEH-7851」, 니혼 카야쿠 가부시키가이샤 제조의 「NHN」, 「CBN」, 「GPH」, 토토 카세이 가부시키가이샤 제조의 「SN170」, 「SN180」, 「SN190」, 「SN475」, 「SN485」, 「SN495」, 「SN375」, 「SN395」, DIC 가부시키가이샤 제조의 「LA7052」, 「LA7054」, 「LA3018」, 군에이 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조의 「GDP-6140」등을 들 수 있다.

[0076] 도체층과의 밀착성(박리 강도)의 관점에서, 활성 에스테르계 경화제도 바람직하다. 상세한 것은 후술하겠지만, 활성 에스테르계 경화제를 사용함으로써, 열경화성 수지 조성물을 열경화시킬 때의 온도 조건이 「논스텝」조건, 「스텝」조건 중 어느것이라도, 원하는 큰기 경도를 갖는 열경화체를 용이하게 수득할 수 있고, 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 간편하게 실현할 수 있다.

[0077] 활성 에스테르계 경화제로는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 페놀 에스테르류, 티오페놀 에스테르류, N-하이드록시아민 에스테르류, 복소환 하이드록시 화합물의 에스테르류 등의 반응 활성이 높은 에스테르기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하게 사용된다. 당해 활성 에스테르계 경화제는, 카복실산 화합물 및/또는 티오카복실산 화합물과 하이드록시 화합물 및/또는 티올 화합물의 축합 반응에 의해 수득되는 것이 바람직하다. 특히 내열성 향상의 관점에서, 카복실산 화합물과 하이드록시 화합물로부터 수득되는 활성 에스테르계 경화제가 바람직하고, 카복실산 화합물과 페놀 화합물 및/또는 나프톨 화합물로부터 수득되는 활성 에스테르계 경화제가 보다 바람직하다. 카복실산 화합물로는, 예를 들어, 벤조산, 아세트산, 석신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등을 들 수 있다. 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로는, 예를 들어, 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀A, 비스페놀F, 비스페놀S, 페놀프탈린, 메틸화 비스페놀A, 메틸화 비스페놀F, 메틸화 비스페놀S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 디하이드록시벤조페논, 트리하이드록시벤조페논, 테트라하이드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디사이클로펜타디에닐디페놀 화합물, 페놀노볼락 등을 들 수 있다. 여기에서, 「디사이클로펜타디에닐디페놀 화합물」이란, 디사이클로펜타디엔 1분자에 페놀 2분자가 축합하여 수득되는 디페놀 화합물을 말한다.

[0078] 활성 에스테르계 경화제로는, 디사이클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 페놀 노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물, 페놀노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 디사이클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물이 보다 바람직하다.

[0079] 활성 에스테르계 경화제의 시판품으로는, 디사이클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서, 「EXB9451」, 「EXB9460」, 「EXB9460S」, 「HPC-8000-65T」(DIC 가부시키가이샤 제조), 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「EXB9416-70BK」(DIC 가부시키가이샤 제조), 페놀노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「DC808」(미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조), 페놀노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「YLH1026」(미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조) 등을 들 수 있다.

[0080] 벤조옥사진계 경화제의 구체적인 예로는, 쇼와 코분시 가부시키가이샤 제조의 「HFB2006M」, 시코쿠 카세이코교

가부시키가이샤 제조의 「P-d」, 「F-a」를 들 수 있다.

[0081] 시아네이트 에스테르계 경화제로는, 예를 들어, 비스페놀A 디시아네이트, 폴리페놀시아네이트(올리고(3-메틸렌-1,5-페닐렌시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 4,4'-에틸리덴디페닐디시아네이트, 헥사플루오로비스페놀A디시아네이트, 2,2-비스(4-시아네이트)페닐프로판, 1,1-비스(4-시아네이트페닐메탄), 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐-1-(메틸에틸리덴))벤젠, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 및 비스(4-시아네이트 페닐)에테르 등의 2관능 시아네이트 수지, 페놀노볼락 및 크레졸노볼락 등으로부터 유도되는 다관능 시아네이트 수지, 이들 시아네이트 수지가 일부 트리아진화한 프레폴리머 등을 들 수 있다. 시아네이트 에스테르계 경화제의 구체적인 예로는, 롱자쟈판 가부시키가이샤 제조의 「PT30」 및 「PT60」(모두 페놀노볼락형 다관능 시아네이트 에스테르 수지), 「BA230」(비스페놀A디시아네이트의 일부 또는 전부가 트리아진화되어 3량체가 된 프레폴리머) 등을 들 수 있다.

[0082] 에폭시 수지와 경화제와의 양 비는, [에폭시 수지의 에폭시기의 합계수(合計數)]:[경화제의 반응기의 합계수]의 비율로, 1:0.2 내지 1:2의 범위가 바람직하고, 1:0.3 내지 1:1.5가 보다 바람직하고, 1:0.4 내지 1:1이 더욱 바람직하다. 여기에서, 경화제의 반응기란, 활성 수산기, 활성 에스테르기 등이며, 경화제의 종류에 따라 다르다. 또한, 에폭시 수지의 에폭시기의 합계수란, 각 에폭시 수지의 고형분 질량을 에폭시 당량으로 나눈 값을 모든 에폭시 수지에 대해서 합계한 값이며, 경화제의 반응기의 합계수란, 각 경화제의 고형분 질량을 반응기 당량으로 나눈 값을 모든 경화제에 대해서 합계한 값이다. 에폭시 수지와 경화제의 양 비를 이러한 범위 로 함으로써, 열경화성 수지 조성물의 열경화체의 내열성이 보다 향상된다.

[0083] 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 조화 경화체를 형성하기 위해서 사용하는 열경화성 수지 조성물은, 상기의 무기 충전재, 에폭시 수지, 및 경화제를 포함한다. 열경화성 수지 조성물은, 무기 충전재로서 실리카를, 에폭시 수지로서 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지의 혼합물(액상 에폭시 수지:고체상 에폭시 수지의 질량비는 1:0.1 내지 1:4의 범위가 바람직하고, 1:0.3 내지 1:3.5의 범위가 보다 바람직하고, 1:0.6 내지 1:3의 범위가 더욱 바람직하고, 1:0.8 내지 1:2.6의 범위가 특히 바람직하다)을, 경화제로서 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제 및 활성 에스테르계 경화제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을 각각 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 특정의 성분을 조합하여 포함하는 열경화성 수지 조성물층에 관해서도, 무기 충전재, 에폭시 수지, 및 경화제의 적합한 함유량은 상기한 바와 같지만, 그 중에서도, 무기 충전재의 함유량이 50질량% 내지 95질량%, 에폭시 수지의 함유량이 3질량% 내지 50질량%인 것이 바람직하고, 무기 충전재의 함유량이 50질량% 내지 90질량%, 에폭시 수지의 함유량이 5질량% 내지 45질량%인 것이 보다 바람직하다. 경화제의 함유량에 관해서는, 에폭시 수지의 에폭시기의 합계수와, 경화제의 반응기의 합계수의 비가, 바람직하게는 1:0.2 내지 1:2의 범위, 보다 바람직하게는 1:0.3 내지 1:1.5의 범위, 더 바람직하게는 1:0.4 내지 1:1의 범위가 되도록 함유시킨다.

[0084] 열경화성 수지 조성물은, 필요에 따라, 추가로 열가소성 수지, 경화 촉진제, 난연제 및 고무 입자 등의 첨가제를 포함하고 있어도 좋다.

[0085] (열가소성 수지)

[0086] 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 용이하게 실현할 수 있는 관점에서, 열경화성 수지 조성물은 열가소성 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 열가소성 수지로는, 예를 들어, 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리부타디엔 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르설폰 수지, 폴리페닐렌에테르 수지 및 폴리설폰 수지 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지가 바람직하다. 열가소성 수지는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0087] 열가소성 수지의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 8,000 내지 70,000의 범위가 바람직하고, 10,000 내지 60,000의 범위가 보다 바람직하고, 20,000 내지 60,000의 범위가 더욱 바람직하다. 열가소성 수지의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법으로 측정된다. 구체적으로는, 열가소성 수지의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 측정 장치로서 가부시키가이샤 시마즈세사쿠쇼 제조 LC-9A/RID-6A를, 컬럼으로서 쇼와덴코 가부시키가이샤 제조Shodex K-800P/K-804L/K-804L을, 이동상으로서 클로로포름 등을 사용하여, 컬럼 온도 40℃에서 측정하고, 표준 폴리스티렌의 검량선을 사용하여 산출할 수 있다.

[0088] 페녹시 수지로는, 예를 들어, 비스페놀A 골격, 비스페놀F 골격, 비스페놀S 골격, 비스페놀아세토페논 골격, 노볼락 골격, 비페닐 골격, 플루오렌 골격, 디사이클로펜타디엔 골격, 노르보르넨 골격, 나프탈렌 골격, 안트라센 골격, 아다만탄 골격, 테르펜 골격, 및 트리메틸사이클로헥산 골격으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 골격을 갖는 페녹시 수지를 들 수 있다. 페녹시 수지의 말단은, 페놀성 수산기, 에폭시기 등의 어느 관능

기라도 좋다. 페녹시 수지는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다. 페녹시 수지의 구체적인 예로는, 미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조의 「1256」 및 「4250」(모두 비스페놀A 골격 함유 페녹시 수지), 「YX8100」(비스페놀S 골격 함유 페녹시 수지), 및 「YX6954」(비스페놀아세토페논 골격 함유 페녹시 수지)를 들 수 있고, 그 밖에도, 토토 카세이 가부시키가이샤 제조의 「FX280」 및 「FX293」, 미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조의 「YL7553」, 「YL6794」, 「YL7213」, 「YL7290」 및 「YL7482」 등을 들 수 있다.

[0089] 폴리비닐아세탈 수지로는, 폴리비닐부티랄 수지가 바람직하고, 그 구체적인 예로는, 덴키 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조의 전화(電化) 부티랄 4000-2, 5000-A, 6000-C, 6000-EP, 세키스이 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조의 에스렉 BH 시리즈, BX 시리즈, KS 시리즈, BL 시리즈, BM 시리즈 등을 들 수 있다.

[0090] 폴리이미드 수지의 구체적인 예로는, 신닛쁜 리카 가부시키가이샤 제조의 「리카 코트 SN20」 및 「리카 코트 PN20」을 들 수 있다. 폴리이미드 수지의 구체적인 예로는 또한, 2관능성 수산기 말단 폴리부타디엔, 디이소시아네이트 화합물 및 4염기산 무수물을 반응시켜 수득되는 선형 폴리이미드(일본 공개특허공보 특개2006-37083호 기재의 것), 폴리실록산 골격 함유 폴리이미드(일본 공개특허공보 특개2002-12667호 및 일본 공개특허공보 특개2000-319386호 등에 기재된 것) 등의 변성 폴리이미드를 들 수 있다.

[0091] 폴리아미드이미드 수지의 구체적인 예로는, 토요 보세키 가부시키가이샤 제조의 「바이로막스 HR11NN」 및 「바이로막스 HR16NN」을 들 수 있다. 폴리아미드이미드 수지의 구체적인 예로는 또한, 히타치 카세이코교 가부시키가이샤 제조의 폴리실록산 골격 함유 폴리아미드이미드 「KS9100」, 「KS9300」등의 변성 폴리아미드이미드를 들 수 있다.

[0092] 폴리에테르설폰 수지의 구체적인 예로는, 쓰미토모 카가쿠 가부시키가이샤 제조의 「PES5003P」등을 들 수 있다.

[0093] 폴리설폰 수지의 구체적인 예로는, 솔베이 어드밴스트 폴리머즈 가부시키가이샤 제조의 폴리설폰「P1700」, 「P3500」 등을 들 수 있다.

[0094] 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 용이하게 실현할 수 있는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 중의 열가소성 수지의 함유량은, 0.1질량% 내지 20질량%인 것이 바람직하고, 0.5질량% 내지 10질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0095] 경화 촉진제로는, 예를 들어, 인계 경화 촉진제, 아민계 경화 촉진제, 이미다졸계 경화 촉진제, 구아니딘계 경화 촉진제등을 들 수 있다. 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 용이하게 실현할 수 있는 관점에서, 경화 촉진제로는 아민계 경화 촉진제, 이미다졸계 경화 촉진제가 보다 바람직하다.

[0096] 인계 경화 촉진제로는, 예를 들어, 트리페닐포스핀, 포스포늄보레이트 화합물, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트, n-부틸포스포늄테트라페닐보레이트, 테트라부틸포스포늄데칸산염, (4-메틸페닐)트리페닐포스포늄티오시아네이트, 테트라페닐포스포늄티오시아네이트, 부틸트리페닐포스포늄티오시아네이트 등을 들 수 있다.

[0097] 아민계 경화 촉진제로는, 예를 들어, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등의 트리알킬아민, 4-디메틸아미노피리딘, 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노 메틸)페놀, 1,8-디아자비사이클로(5,4,0)-운데센 등을 들 수 있고, 4-디메틸아미노 피리딘, 1,8-디아자비사이클로(5,4,0)-운데센이 바람직하다.

[0098] 이미다졸계 경화 촉진제로는, 예를 들어, 2-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1,2-디메틸 이미다졸, 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-운데실이미다졸륨트리메리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸륨트리메리테이트, 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-디하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2,3-디하이드로-1H-피롤로[1,2-a]벤즈이미다졸, 1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸륨클로라이드, 2-메틸이미다졸린, 2-페닐이미다졸린 등의 이미다졸 화합물 및 이미다졸 화합물과 에폭시 수지와의 어덕트체를 들 수 있고, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸이 바람직하다.

[0099] 구아니딘계 경화 촉진제로는, 예를 들어, 디시안디아미드, 1-메틸구아니딘, 1-에틸구아니딘, 1-사이클로헥실구아니딘, 1-페닐구아니딘, 1-(o-트릴)구아니딘, 디메틸구아니딘, 디페닐구아니딘, 트리메틸구아니딘, 테트라메틸

구아니딘, 펜타메틸구아니딘, 1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]데카-5-엔, 7-메틸-1,5,7-트리아자비사이클로[4.4.0]데카-5-엔, 1-메틸비구아니드, 1-에틸비구아니드, 1-n-부틸비구아니드, 1-n-옥타데실비구아니드, 1,1-디메틸비구아니드, 1,1-디에틸비구아니드, 1-사이클로헥실비구아니드, 1-알릴비구아니드、1-페닐비구아니드, 1-(o-트릴)비구아니드 등을 들 수 있다.

[0100] 경화 촉진제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 적합한 일 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물에 함유되는 경화 촉진제는, 아민계 경화 촉진제 및 이미다졸계 경화 촉진제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상이다. 열경화성 수지 조성물 중의 경화 촉진제의 함유량은, 에폭시 수지와 경화제의 불휘발 성분 합계량을 100질량%라고 했을 때, 0.05질량% 내지 3질량%의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0101] 난연제로는, 예를 들어, 유기 인계 난연제, 유기계 질소 함유 인 화합물, 질소 화합물, 실리콘계 난연제, 금속 수산화물 등을 들 수 있다. 난연제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다. 열경화성 수지 조성물층 중의 난연제의 함유량은 특별히 한정은 되지 않지만, 0.5질량% 내지 10질량%가 바람직하고, 1질량% 내지 9질량%가 보다 바람직하고, 1.5질량% 내지 8질량%가 더욱 바람직하다.

[0102] 고무 입자로는, 예를 들어, 후술하는 유기 용제에 용해되지 않고, 상기의 에폭시 수지, 경화제, 및 열가소성 수지 등과도 상용되지 않는 것이 사용된다. 이러한 고무 입자는, 일반적으로는, 고무 성분의 분자량을 유기 용제나 수지에 용해되지 않는 레벨까지 크게 하여, 입자상으로 함으로써 조제된다.

[0103] 고무 입자로는, 예를 들어, 코어쉘형 고무 입자, 가교 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 가교 스티렌부타디엔 고무 입자, 아크릴 고무 입자 등을 들 수 있다. 코어쉘형 고무 입자는 코어층과 쉘층을 갖는 고무 입자이며, 예를 들어, 외층의 쉘층이 유리상 중합체로 구성되고, 내층의 코어층이 고무상 중합체로 구성되는 2층 구조, 또는 외층의 쉘층이 유리상 중합체로 구성되고, 중간층이 고무상 중합체로 구성되고, 코어층이 유리상 중합체로 구성되는 3층 구조의 것 등을 들 수 있다. 유리상 중합체층은, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트 중합물 등으로 구성되고, 고무상 중합체층은, 예를 들어, 부틸아크릴레이트 중합물(부틸 고무) 등으로 구성된다. 고무 입자는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0104] 고무 입자의 평균 입자 직경은, 바람직하게는 0.005㎛ 내지 1㎛의 범위이고, 보다 바람직하게는 0.2㎛ 내지 0.6㎛의 범위이다. 고무 입자의 평균 입자 직경은 동적 광 산란법을 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 적당한 유기 용제에 고무 입자를 초음파 등에 의해 균일하게 분산시키고, 농후계 입자 직경 애널라이저(FPAR-1000; 오츠카 덴시 가부시키가이샤 제조)를 사용하여, 고무 입자의 입도 분포를 질량 기준으로 작성하고, 그 미디언 직경을 평균 입자 직경으로 함으로써 측정할 수 있다. 열경화성 수지 조성물 중의 고무 입자의 함유량은, 바람직하게는 1질량% 내지 10질량%이고, 보다 바람직하게는 2질량% 내지 5질량%이다.

[0105] 본 발명의 조화 경화체를 형성하기 위하여 사용하는 열경화성 수지 조성물은, 필요에 따라, 기타 첨가제를 포함해도 좋고, 이러한 기타 첨가제로는, 예를 들어, 유기 동(銅) 화합물, 유기 아연 화합물 및 유기 코발트 화합물 등의 유기 금속 화합물, 및 유기 필러, 증점제, 소포제, 레벨링(levelling)제, 밀착성 부여제, 착색제 및 경화성 수지 등의 수지 첨가제 등을 들 수 있다.

[0106] 본 발명의 조화 경화체는, 프린트 배선판의 절연층을 형성하기 위한 조화 경화체(프린트 배선판의 절연층용 조화 경화체)로서 사용할 수 있다. 그 중에서도, 빌드업 방식에 의한 프린트 배선판의 제조에 있어서, 절연층을 형성하기 위한 조화 경화체(프린트 배선판의 빌드업 절연층용 조화 경화체)로서 적합하게 사용할 수 있고, 도금에 의해 도체층을 형성하기 위한 경화체(도금에 의해 도체층을 형성하는 프린트 배선판의 빌드업 절연층용 조화 경화체)로서 한층 더 적합하게 사용할 수 있다.

[0107] 프린트 배선판에 본 발명의 조화 경화체를 사용할 경우, 본 발명의 조화 경화체를 형성하기 위해서 사용하는 열경화성 수지 조성물은, 회로 기판으로의 적층을 간편하게 또 효율적으로 실시할 수 있는 관점에서, 당해 열경화성 수지 조성물로 이루어진 층을 포함하는 접착 필름의 형태로 사용하는 것이 적합하다.

[0108] 일 실시형태에 있어서, 접착 필름은 지지체와, 당해 지지체와 접합하고 있는 열경화성 수지 조성물층(접착층)을 포함하여 이루어진다.

[0109] 또한, 복층 구조의 조화 경화체를 형성하기 위하여, 복층 구조의 열경화성 수지 조성물층을 사용해도 좋다. 이 경우, 열경화성 수지 조성물층 전체로서 무기 충전재 함유량이 50질량% 이상이면 좋다.

[0110] 지지체로는 플라스틱 재료로 이루어진 필름이 적합하게 사용된다. 플라스틱 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌

테레프탈레이트(이하, 「PET」라고 약칭하는 경우가 있음), 폴리에틸렌나프탈레이트(이하, 「PEN」이라고 약칭하는 경우가 있음) 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트(이하, 「PC」라고 약칭하는 경우가 있음), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등의 아크릴, 환상 폴리올레핀, 트리아세틸셀룰로스(TAC), 폴리에테르술피드(PES), 폴리에테르케톤, 폴리이미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트가 바람직하고, 저렴한 폴리에틸렌테레프탈레이트가 특히 바람직하다. 적합한 일 실시형태에 있어서, 지지체는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이다.

[0111] 지지체는 열경화성 수지 조성물층과 접합하는 측의 표면에 매트 처리, 코로나 처리를 실시해도 좋다. 또한, 지지체로는, 열경화성 수지 조성물층과 접합 하는 측의 표면에 이형층을 갖는 이형층 부착 지지체를 사용해도 좋다.

[0112] 지지체의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 5㎛ 내지 75㎛의 범위가 바람직하고, 10㎛ 내지 60㎛의 범위가 보다 바람직하다. 또한, 지지체가 이형층 부착 지지체인 경우, 이형층 부착 지지체 전체의 두께가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0113] 접착 필름은, 예를 들어, 유기 용제에 열경화성 수지 조성물을 용해한 수지 와니스를 조제하고, 이 수지 와니스를, 다이 코터 등을 사용하여 지지체 위에 도포하고, 더욱 가열, 또는 열풍 분사 등에 의해 유기 용제를 건조시켜서 열경화성 수지 조성물층을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.

[0114] 유기 용제로는, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤(이하 「MEK」라고도 함) 및 사이클로헥사논 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 카비톨아세테이트 등의 아세트산 에스테르류, 셀로솔브 및 부틸카비톨 등의 카비톨류, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용매 등을 들 수 있다. 유기 용제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0115] 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 열경화성 수지 조성물층 중의 유기 용제의 함유량(잔류 용제량)이 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하가 되도록 건조시킨다. 잔류 용제량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 열경화성 수지 조성물층의 취급성이나 필름 형태에서의 용융 점도의 상승을 방지하는 관점에서, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1질량% 이상이 보다 바람직하다. 수지 와니스 중의 유기 용제의 비점에 의해서도 다르지만, 예를 들어, 30질량% 내지 60질량%의 유기 용제를 포함하는 수지 와니스를 사용할 경우, 50℃ 내지 150℃에서 3 내지 10분 건조시킴으로써, 열경화성 수지 조성물층을 형성할 수 있다.

[0116] 접착 필름에 있어서, 열경화성 수지 조성물층의 지지체와 접합하고 있지 않는 면(즉, 지지체와는 반대측의 면)에는, 지지체에 준한 보호 필름을 추가로 적층 할 수 있다. 보호 필름의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 1㎛ 내지 40㎛이다. 보호 필름을 적층함으로써, 열경화성 수지 조성물층의 표면으로의 먼지 등의 부착이나 상처를 방지할 수 있다. 접착 필름은, 롤 형상으로 권취하여 보존하는 것이 가능해서, 본 발명의 조화 경화체를 제조할 때에는 보호 필름을 벗김으로써 사용 가능해진다.

[0117] 본 발명의 조화 경화체는, 무기 충전재 함유량이 50질량% 이상인 상기 열경화성 수지 조성물의 열경화체를 조화 처리하여 수득된다. 예를 들어, 본 발명의 조화 경화체는 하기 공정 (A) 및 (B)를 포함하는 방법에 의해 제조된다.

[0118] (A) 무기 충전재 함유량이 50질량% 이상인 열경화성 수지 조성물을 열경화시켜서 열경화체를 형성하는 공정

[0119] (B) 열경화체를 조화 처리하여 조화 경화체를 형성하는 공정

[0120] 공정 (A)에서 사용하는 열경화성 수지 조성물의 구성은 상기한 바와 같다. 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 용이하게 실현할 수 있는 관점에서, 무기 충전재(바람직하게는 실리카), 에폭시 수지, 경화제 및 열가소성 수지를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 사용하는 것이 바람직하고, 무기 충전재(바람직하게는 실리카), 에폭시 수지, 경화제, 열가소성 수지 및 경화 촉진제를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 용이하게 실현할 수 있는 관점에서, 경화제로는 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제 및 활성 에스테르계 경화제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을, 열가소성 수지로는 페녹시 수지 및 폴리비닐아세탈 수지로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을, 경화 촉진제로는 아민계 경화 촉진제 및 이미다졸계 경화 촉진제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을, 각각 사용하는 것이 바람직하다.

[0121] 공정 (A)에서의 열경화성 수지 조성물의 열경화는, 열경화성 수지 조성물을 소정의 온도에서 소정의 시간 가열

하는 조건(이하 「논스텝 조건」이라고 함)으로 실시해도 좋고, 또는 온도 T_1로 소정 시간 가열한 후, 온도 T_1보다도 높은 온도 T_2로 소정 시간 가열하는 조건(이하 「스텝 조건」이라고 함)으로 실시해도 좋다. 또한, 스텝 조건으로 열경화성 수지 조성물을 열경화시킬 경우, 2단계의 가열($T_1 \rightarrow T_2$)로 한정되지 않고, 3단계($T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3$) 또는 보다 다단계의 가열로 해도 좋다.

[0122] 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 보다 용이하게 실현할 수 있는 관점에서, 스텝 조건으로 열경화성 수지 조성물을 열경화시키는 것이 바람직하다. 경화제로서 활성 에스테르계 경화제를 사용할 경우에는, 논스텝 조건, 스텝 조건의 어느 조건으로 열경화성 수지 조성물을 열경화시킬 경우에도 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 용이하게 실현할 수 있다.

[0123] 논스텝 조건으로 열경화성 수지 조성물을 열경화시킬 경우, 열경화성 수지 조성물의 조성에 의해서도 다르지만, 경화 온도는 바람직하게는 150℃ 내지 240℃의 범위, 보다 바람직하게는 150℃ 내지 210℃의 범위, 더 바람직하게는 170℃ 내지 190℃의 범위이고, 경화 시간은 바람직하게는 5분간 내지 90분간의 범위, 보다 바람직하게는 10분간 내지 75분간의 범위, 더 바람직하게는 15분간 내지 60분간의 범위이다. 실온으로부터 상기 경화 온도까지의 승온 속도는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 1.5℃/분 내지 30℃/분, 보다 바람직하게는 2℃/분 내지 30℃/분이다.

[0124] 스텝 조건으로 열경화성 수지 조성물을 열경화시킬 경우, 예를 들어, 온도T_1(단, $50℃ \leq T_1 < 150℃$)에서 10분간 이상 가열한 후, 온도 T_2(단, $150℃ \leq T_2 \leq 240℃$)에서 5분간 이상 가열해도 좋다.

[0125] 스텝 조건에 있어서, 온도 T_1은 열경화성 수지 조성물의 조성에도 따르지만, 바람직하게는 $60℃ \leq T_1 \leq 130℃$, 보다 바람직하게는 $70℃ \leq T_1 \leq 120℃$, 더 바람직하게는 $80℃ \leq T_1 \leq 110℃$를 만족시킨다.

[0126] 스텝 조건에 있어서, 온도 T_1에서 가열하는 시간은 온도 T_1의 값에도 따르지만, 바람직하게는 10분간 내지 150분간, 보다 바람직하게는 15분간 내지 120분간이다.

[0127] 스텝 조건에 있어서, 온도 T_2는 열경화성 수지 조성물의 조성에도 따르지만, 바람직하게는 $155℃ \leq T_2 \leq 230℃$, 보다 바람직하게는 $160℃ \leq T_2 \leq 220℃$, 더 바람직하게는 $170℃ \leq T_2 \leq 210℃$를 만족시킨다.

[0128] 또한, 온도 T_1과 온도 T_2는 바람직하게는 $20℃ \leq T_2-T_1 \leq 150℃$, 보다 바람직하게는 $30℃ \leq T_2-T_1 \leq 140℃$, 더 바람직하게는 $40℃ \leq T_2-T_1 \leq 130℃$, 특히 바람직하게는 $50℃ \leq T_2-T_1 \leq 120℃$의 관계를 만족시킨다.

[0129] 스텝 조건에 있어서, 온도 T_2에서 가열하는 시간은 온도 T_2의 값에도 따르지만, 바람직하게는 5분간 내지 100분간, 보다 바람직하게는 10분간 내지 80분간, 더 바람직하게는 10분간 내지 50분간이다.

[0130] 스텝 조건에 있어서, 실온으로부터 온도 T_1까지의 승온 속도는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 1.5℃/분 내지 30℃/분, 보다 바람직하게는 2℃/분 내지 30℃/분이다. 또한, 온도 T_1로부터 온도 T_2로의 승온 속도는 바람직하게는 1.5℃/분 내지 30℃/분, 보다 바람직하게는 2℃/분 내지 30℃/분, 더 바람직하게는 4℃/분 내지 20℃/분, 보다 더 바람직하게는 4℃/분 내지 10℃/분이다.

[0131] 열경화성 수지 조성물의 열경화는, 가압 하에서 실시해도 상압 하에서 실시해도 감압 하에서 실시해도 좋지만, 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 용이하게 실현할 수 있는 관점에서, 바람직하게는 0.075㎜Hg 내지 3751㎜Hg(0.1hPa 내지 5000hPa)의 범위, 보다 바람직하게는 1㎜Hg 내지 1875㎜Hg(1.3hPa 내지 2500hPa)의 범위의 공기압으로 실시하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 공정 (B)는 상압 하에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0132] 이렇게 해서 형성되는 열경화체는 상기한 바와 같이, JIS K5600-5-4(ISO 15184)에 준거해서 측정된, 표면의 긁기 경도가 높고, 또한, X선 광전자 분광법에 의해 측정한 표면의 Si양이 낮은 경향이 있다. 이러한 열경화체는, 후술하는 공정 (B)의 조화 처리에 있어서, 표면이 적당히 조화되기 때문에, 표면 조도의 과도 한 상승을 억제할 수 있다. 또한, 조화 처리 후에 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위가 되는 것으로부터, 표면이 저조도라도 도체층에 대하여 높은 박리 강도를 나타내는 조화 경화체를 실현할 수 있다.

[0133] 공정 (B)에서의 조화 처리의 순서, 조건은 특별히 한정되지 않고, 프린트 배선판의 절연층을 형성함에 있어서

통상 사용되는 공지의 순서, 조건을 채용할 수 있다.

[0134] 예를 들어, 팽윤액에 의한 팽윤처리, 산화제에 의한 조화 처리, 중화액에 의한 중화 처리를 이 순서대로 실시하여 경화체 표면을 조화 처리할 수 있다. 팽윤액으로는 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 용액, 계면활성제 용액 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알칼리 용액이고, 당해 알칼리 용액으로는, 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액이 보다 바람직하다. 시판되고 있는 팽윤액으로는, 예를 들어, 아토텍쟈판 가부시키가이샤 제조의 스웰링 딥 시큐리간스 P(Swelling Dip Securiganth P), 스웰링 딥 시큐리간스 SBU(Swelling Dip Securiganth SBU) 등을 들 수 있다. 팽윤액에 의한 팽윤 처리는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 30 내지 90℃의 팽윤액에 경화체를 1분간 내지 20분간 침지시킴으로써 실시할 수 있다. 경화체의 수지의 팽윤을 적당한 레벨로 억제하는 관점에서, 40 내지 80℃의 팽윤액에 경화체를 5초간 내지 15분간 침지시키는 것이 바람직하다. 산화제로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 수산화나트륨의 수용액에 과망간산칼륨이나 과망간산나트륨을 용해한 알카리성 과망간산 용액을 들 수 있다. 알카리성 과망간산 용액 등의 산화제에 의한 조화 처리는, 60℃ 내지 80℃로 가열한 산화제 용액에 경화체를 10분간 내지 30분간 침지시켜 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 알카리성 과망간산 용액에서의 과망간산염의 농도는 5질량% 내지 10질량%가 바람직하다. 시판되고 있는 산화제로는, 예를 들어, 아토텍쟈판 가부시키가이샤 제조의 콘센트레이트 컴팩트 CP, 도징 솔루션 시큐리간스 P 등의 알카리성 과망간산 용액을 들 수 있다. 또한, 중화액으로는 산성의 수용액이 바람직하고, 시판품으로는, 예를 들어, 아토텍쟈판 가부시키가이샤 제조의 리덕션 솔류션 시큐리간스 P를 들 수 있다. 중화액에 의한 처리는 산화제 용액에 의한 조화 처리가 된 처리면을 30 내지 80℃의 중화액에 5분간 내지 30분간 침지시킴으로써 실시할 수 있다. 작업성 등의 점에서, 산화제 용액에 의한 조화 처리가 된 대상물을, 40 내지 70℃의 중화액에 5분간 내지 20분간 침지하는 방법이 바람직하다.

[0135] 이렇게 하여 수득된 본 발명의 조화 경화체는, 무기 충전재 함유량이 높다는 특성을 유지하면서, 표면의 조도가 낮고 또 도체층에 대하여 뛰어난 박리 강도를 나타내는 것으로부터, 프린트 배선판의 미세 배선화에 현저히 기여하는 것이다.

[0136] [적층체]

[0137] 본 발명의 적층체는, 본 발명의 조화 경화체와, 당해 조화 경화체의 표면에 형성된 도체층을 구비한다.

[0138] 도체층은 금속층으로 이루어지고, 도체층에 사용하는 금속은 특별히 한정되지 않지만, 적합한 일 실시형태에서는, 도체층은 금, 백금, 은, 동, 알루미늄, 코발트, 크롬, 아연, 니켈, 티타늄, 텅스텐, 철, 주석 및 인듐으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함한다. 도체층은 단(單)금속층이라도 합금층이라도 좋고, 합금층으로는, 예를 들어, 상기의 그룹으로부터 선택되는 2종 이상의 금속의 합금(예를 들어, 니켈·크롬 합금, 동·니켈 합금 및 동·티타늄 합금)으로부터 형성된 층을 들 수 있다. 그 중에서도, 금속층 형성의 범용성, 비용, 에칭에 의한 제거의 용이성 등의 관점에서, 크롬, 니켈, 티타늄, 알루미늄, 아연, 금, 은 또는 동의 단금속층, 또는 니켈·크롬 합금, 동·니켈 합금, 동·티타늄 합금의 합금층이 바람직하고, 크롬, 니켈, 티타늄, 알루미늄, 아연, 금, 은 또는 동의 단금속층, 또는 니켈·크롬 합금의 합금층이 보다 바람직하고, 동의 단금속층이 더욱 바람직하다.

[0139] 도체층은 단층 구조라도, 다른 종류의 금속 또는 합금으로 이루어진 단금속층 또는 합금층이 2층 이상 적층한 복층 구조라도 좋다. 도체층이 복층 구조인 경우, 조화 경화체와 접하는 층은 크롬, 아연 또는 티타늄의 단금속층, 또는 니켈·크롬 합금의 합금층인 것이 바람직하다.

[0140] 도체층의 두께는 프린트 배선판의 미세 배선화의 관점에서, 40㎛ 이하가 바람직하고, 1 내지 35㎛가 보다 바람직하고, 3 내지 20㎛가 더욱 바람직하다. 금속층이 복층 구조인 경우도, 금속층 전체의 두께는 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0141] 도체층은 건식 도금 또는 습식 도금에 의해 형성할 수 있다. 건식 도금으로는, 예를 들어, 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅 등의 공지의 방법을 들 수 있다. 습식 도금의 경우에는, 예를 들어, 무전해 도금과 전해 도금을 조합하여 금속층을 형성한다. 또는, 금속층(도체층)과는 반대 패턴의 도금 레지스트를 형성하고, 무전해 도금만으로 금속층을 형성할 수도 있다. 배선 패턴 형성의 방법으로는, 예를 들어, 당업자에게 공지인 서브트랙티브법, 세미 어디티브법 등을 사용할 수 있다.

[0142] 도체층의 두께는 프린트 배선판의 미세 배선화의 관점에서, 40㎛ 이하가 바람직하고, 1 내지 35㎛가 보다 바람직하고, 3 내지 20㎛가 더욱 바람직하다. 도체층이 복층 구조인 경우도, 도체층 전체의 두께는 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0143] 본 발명의 적층체에 있어서, 조화 경화체와 도체층의 박리 강도는 바람직하게는 0.3kgf/cm 이상, 보다 바람직하게는 0.4kgf/cm 이상, 더 바람직하게는0.5kgf/cm 이상, 보다 더 바람직하게는 0.55kgf/cm 이상, 특히 바람직하게는 0.6kgf/cm 이상이다. 한편, 박리 강도의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 1.2kgf/cm 이하, 0.9kgf/cm 이하 등이 된다.

[0144] 본 발명의 적층체는, 조화 경화체의 표면의 산술 평균 거칠기 Ra가 작음에도 불구하고, 이와 같이 높은 박리 강도를 나타내는 것으로부터, 프린트 배선판의 미세 배선화에 현저히 기여하는 것이다.

[0145] 또한 본 발명에 있어서, 조화 경화체와 도체층의 박리 강도란, 도체층을 조화 경화체에 대하여 수직 방향(90도 방향)으로 떼어냈을 때의 박리 강도(90도 필(peel) 강도)를 말하고, 도체층을 조화 경화체에 대하여 수직 방향(90도 방향)으로 떼어냈을 때의 박리 강도를 인장 시험기로 측정함으로써 구할 수 있다. 인장 시험기로는, 예를 들어, 카부시키가이샤 TSE 제조의 「AC-50C-SL」 등을 들 수 있다.

[0146] [프린트 배선판]

[0147] 본 발명의 프린트 배선판은, 본 발명의 경화체에 의해 절연층이 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0148] 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 프린트 배선판은 상기의 접착 필름을 이용하여 제조할 수 있다. 이러한 실시형태에 있어서는, 접착 필름의 열경화성 수지 조성물층이 회로 기판과 접합하도록 라미네이트 처리한 후, 상기의 「공정 (A)」 및 「공정 (B)」를 실시하여 본 발명의 조화 경화체를 회로 기판 위에 형성할 수 있다. 접착 시트가 보호 필름을 갖는 경우, 보호 필름을 제거한 후에 제조에 이용할 수 있다. 또한, 지지체의 박리는, 라미네이트 처리와 공정 (A)의 사이에 실시해도 좋고, 공정 (A)의 뒤에 실시해도 좋지만, 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 있는 조화 경화체를 용이하게 실현하는 관점에서, 라미네이트 처리와 공정 (A)의 사이에 실시하는 것이 바람직하다.

[0149] 라미네이트 처리의 조건은 특별히 한정되지 않고, 접착 필름을 이용하여 프린트 배선판의 절연층을 형성함에 있어서 사용되는 공지의 조건을 채용할 수 있다. 예를 들어, 가열된 SUS 경판 등의 금속판을 접착 필름의 지지체 측으로부터 프레스함으로써 실시할 수 있다. 이 경우, 금속판을 직접 프레스하는 것이 아니고, 회로 기판의 회로 요철에 접착 필름이 충분히 추수(追隨)하도록, 내열 고무 등의 탄성재를 개재하여 프레스를 실시하는 것이 바람직하다. 프레스 온도는 바람직하게는 70℃ 내지 140℃의 범위이고, 프레스 압력은 바람직하게는 1kgf/㎠ 내지 11kgf/㎠(0.098MPa 내지 1.079MPa)의 범위로 실시되고, 프레스 시간은 바람직하게는 5초간 내지 3분간의 범위이다. 또한, 라미네이트 처리는, 바람직하게는 20mmHg(26.7hPa) 이하의 감압 하에서 실시한다. 라미네이트 처리는 시판되어 있는 진공 라미네이터를 사용하여 실시할 수 있다. 시판되고 있는 진공 라미네이터로는, 예를 들어, 가부시키가이샤 메이키 세사쿠쇼 제조의 진공 가압식 라미네이터, 니치고 모톤 가부시키가이샤 제조의 배큠 어플리케이터 등을 들 수 있다.

[0150] 또한, 본 발명에 있어서, 「회로 기판」이란, 주로 유리 에폭시 기판, 금속기판, 폴리에스테르 기판, 폴리이미드 기판, BT 레진 기판, 열경화형 폴리페닐렌에테르 기판 등의 기판의 한쪽 면 또는 양면에 패턴 가공된 도체층(회로)이 형성된 것을 말한다. 또한 프린트 배선판을 제조할 때에, 추가로 절연층 및/또는 도체층이 형성되어야 할 중간 제조물의 내층 회로 기판도 본 발명에서 말하는 「회로 기판」에 포함된다.

[0151] 기타 실시형태에 있어서, 본 발명의 프린트 배선판은 상기의 수지 와니스를 사용하여 제조할 수 있다. 이러한 실시형태에 있어서는, 수지 와니스를 다이 코터 등에 의해 회로 기판 위에 균일하게 도포하고, 가열, 건조시킴으로써 회로 기판 위에 열경화성 수지 조성물층을 형성한 후, 상기의 「공정 (A)」 및 「공정 (B)」를 실시하여 본 발명의 조화 경화체를 회로 기판 위에 형성할 수 있다. 수지 와니스에 사용하는 유기 용제 및 가열, 건조의 조건은 접착 필름의 제조에 대하여 설명한 것과 동일한 것이라 할 수 있다.

[0152] 이어서, 회로 기판 위에 형성된 조화 경화체의 표면에 도체층을 형성한다. 또한, 프린트 배선판의 제조에 있어서는, 절연층에 비아(via)를 형성하는 공정, 비아 내부의 수지 잔사(스미어)를 제거하는 공정 등을 추가로 포함해도 좋다. 이들 공정은 당업자에게 공지된, 프린트 배선판의 제조에 사용되고 있는 각종 방법에 따라 실시할 수 있다.

[0153] 본 발명의 프린트 배선판은 크랙이나 회로 변형의 발생 없이 회로의 미세 배선화를 유리하게 실현하는 것이다.

[0154] [반도체 장치]

[0155] 상기의 프린트 배선판을 사용하여 반도체 장치를 제조할 수 있다.

[0156] 이러한 반도체 장치로는, 전기 제품(예를 들어, 컴퓨터, 휴대 전화, 디지털 카메라 및 텔레비전 등) 및 탈것(예를 들어, 자동 이륜차, 자동차, 전차, 선박 및 항공기 등) 등에 제공되는 각종 반도체 장치를 들 수 있다.

[0157] [실시예]

[0158] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하겠지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 기재에 있어서, 「부」 및 「%」는, 별도 명시가 없는 한 각각 「질량부」 및 「질량%」를 의미한다.

[0159] 우선 각종 측정 방법·평가 방법에 대하여 설명한다.

[0160] [측정·평가용 샘플의 조제]

[0161] (1) 회로 기판의 하지 처리

[0162] 내층 회로가 형성된 유리포(布) 기재(基材) 에폭시 수지 양면 동장(銅張) 적층판(동박(銅箔) 두께 18㎛, 기판 두께 0.3㎜, 마츠시타 덴코 가부시키가이샤 제조「R5715ES」)의 양면을, 메크 가부시키가이샤 제조 「CZ8100」에 침지하고 1㎛ 에칭하여 동 표면의 조화 처리를 실시하였다.

[0163] (2) 접착 필름의 라미네이트 처리

[0164] 실시예 및 비교예에서 제작한 접착 필름을, 뱃치식 진공 가압 라미네이터(메이키 세사쿠쇼 가부시키가이샤 제조 「MVLP-500」)를 사용하여, 열경화성 수지 조성물층이 내층 회로 기판과 접합하도록, 내층 회로 기판의 양면에 라미네이트 처리하였다. 라미네이트 처리는 30초간 감압하여 기압을 13hPa 이하로 한 후, 100℃, 압력 0.74MPa로 30초간 프레스함으로써 실시하였다.

[0165] (3) 열경화성 수지 조성물층의 열경화

[0166] 열경화성 수지 조성물층의 라미네이트 처리 후, 열경화성 수지 조성물층을 열경화시켜서 내층 회로 기판의 양면 위에 열경화체를 형성하였다. 그 때, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1, 2에 관해서는, 지지체인 PET 필름을 박리한 후에 열경화성 수지 조성물층을 열경화시켰다. 실시예 5에 관해서는, 지지체인 PET필름이 부착된 상태에서 열경화성 수지 조성물층을 열경화시켰다.

[0167] 열경화성 수지 조성물층의 열경화는, 실시예 1, 2, 4 및 5에 관해서는 하기 스텝 조건으로, 실시예 3 및 비교예 1, 2에 관해서는 하기 논스텝 조건으로 각각 실시하였다.

[0168] 스텝 조건: 실온(20℃)으로부터 10℃/분으로 승온하여 100℃에서 30분간 유지한 후, 10℃/분으로 승온하여 180℃에서 30분간 유지

[0169] 논스텝 조건: 실온(20℃)으로부터 10℃/분으로 승온하여 180℃에서 30분간 유지

[0170] 수득된 열경화체에 대하여, 긁기 경도, 표면 Si양 및 표면 O양을 측정하는 동시에, 단위 표면적당의 에칭량을 평가하였다.

[0171] (4) 조화 처리

[0172] 양면 위에 열경화체가 형성된 내층 회로 기판을, 팽윤액(아토텍쟈판 가부시키가이샤 「스웰링 딥 시큐리간스 P」, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 함유의 수산화나트륨 수용액)에 60℃에서 5분간 침지하고, 이어서 산화제(아토텍쟈판 가부시키가이샤 「콘센트레이트 컴팩트 CP」, 과망간산칼륨 농도 약 6질량%, 수산화나트륨 농도 약 4질량%의 수용액)에 80℃에서 20분간 침지했다. 그 후, 1분간 수세한 후, 중화액(아토텍쟈판 가부시키가이샤 「리덕션 솔류션 시큐리간스 P」, 황산하이드록실아민 수용액)에 40℃에서 5분간 침지하고, 내층 회로 기판의 양면 위에 조화 경화체를 형성하였다.

[0173] 수득된 조화 경화체에 대하여, 표면의 Si양, 표면 O양, 표면의 산술 평균 거칠기 Ra를 측정하였다.

[0174] (5) 도체층의 형성

[0175] 세미 어디티브법에 따라, 조화 경화체의 표면에 도체층을 형성하였다.

[0176] 즉, 양면 위에 조화 경화체가 형성된 내층 회로 기판을, 팔라듐 화합물(Pd)을 포함하는 무전해 동 도금액에 침지하고, 조화 경화체 표면에 도금 시드층을 형성하였다. 그 후, 150℃에서 30분간 가열하여 어닐 처리를 실시한 후에, 도금 시드층 위에 에칭 레지스트를 형성하고, 에칭에 의해 도금 시드층을 패턴 형성하였다. 이어서,

황산동 전해 도금을 실시하고, 30±5㎛의 두께의 동층을 형성한 후, 180℃에서 60분간 어닐 처리하여, 조화 경화체의 표면에 도체층을 형성하였다.

[0177] <긁기 경도의 측정>

[0178] 열경화체의 표면의 긁기 경도는, JIS K5600-5-4에 준거하여 측정하였다. 측정에 사용한 연필은 미츠비시 엔피츠 가부시키가이샤 제조 「uni」였다.

[0179] <열경화체의 단위 표면적당의 에칭량의 평가>

[0180] 열경화체의 단위 표면적당의 에칭량은 하기에 따라서 평가하였다.

[0181] 즉, 실시예 및 비교예에서 조제한 수지 와니스를, 알키드 수지계 이형층 부착 PET 필름(가부시키가이샤 린텍 제조 「AL-5」가 도포된 PET 필름, 이하 「이형층 부착 PET」라고 함) 위에, 다이 코터로 균일하게 도포하고, 75℃에서 3분간 건조시켜서, 두께 10㎛의 열경화성 수지 조성물층을 형성하였다. 이어서, 실시예 1, 2, 4 및 5에 관해서는 상기 「스텝 조건」으로, 또한 실시예 3 및 비교예 1, 2에 관해서는 상기 「논스텝 조건」으로 각각 가열하여 열경화체를 수득하였다. 그 후, 이형층 부착 PET를 박리하고, 130℃에서 15분간 건조시켰다. 수득된 시료의 건조 직후의 질량(초기의 질량 (X1))을 측정하였다. 이어서, 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]란의 「(4) 조화 처리」와 동일 조건으로 열경화체의 표면을 조화 처리하였다. 조화 처리 후, 수세하고, 130℃에서 15분간 건조시켰다. 수득된 조화 시료의 건조 직후의 질량(조화 처리 후의 질량 (X2))을 측정하였다. 그리고, 하기 식에 의해, 각 열경화체의 단위 표면적당의 에칭량을 구했다.

[0182] 단위 표면적당의 에칭량(g/㎡)=(X1-X2)/경화물의 표면적

[0183] <표면 Si양 및 표면 O양의 측정>

[0184] 열경화체의 표면 Si양 및 표면 O양은 하기의 측정 장치 및 측정 조건을 사용하여 X선 광전자 분광법에 의해 측정하였다. 조화 경화체의 표면 Si양 및 표면 O양도 동일하게 하여 측정하였다.

[0185] [측정 장치]

[0186] 장치 형식: QUANTERA SXM(아루박쿠파이 가부시키가이샤 제조 전자동 주사형 X선 광전자 분광 분석 장치)

[0187] 도달 진공도: 7.0×10^{-10}Torr

[0188] X선원: 단색화 Al Kα(1486.6eV)

[0189] 분광기: 정전 동심 반구형 분석기

[0190] 검출기: 다채널식(32 Multi-Channel Detector)

[0191] 중화 총설정 전자: 1.0V(20μA), 이온: 10.0V(7mA)

[0192] [측정 조건]

[0193] [서베이 스펙트럼(와이드 스캔)]

[0194] X선 빔 직경: 100㎛φ(HP 모드, 100.6W, 20kV)

[0195] 측정 영역: 1400㎛×100㎛

[0196] 신호의 수광각: 45.0°

[0197] 패스 에너지: 280.0eV

[0198] <산술 평균 거칠기 Ra의 측정>

[0199] 조화 경화체의 표면의 산술 평균 거칠기 Ra는, 비접촉형 표면 조도계(비이코 인스트루먼츠사 제조 「WYKO NT3300」)를 사용하여, VSI 콘택트 모드, 50배 렌즈에 의해 측정 범위를 121㎛×92㎛로 하여 수득되는 수치에 의해 구하였다. 각 조화 경화체에 대하여, 10점의 평균치를 구하였다.

[0200] <박리 강도의 측정>

[0201] 조화 경화체와 도체층의 박리 강도는 하기에 따라서 측정하였다.

[0202] 즉, 수득된 적층체의 도체층에, 폭 10mm, 길이 100mm의 부분의 절개를 넣고, 이 일단(一端)을 벗겨서 잡기 도구로 집고, 실온 중에서 50mm/분의 속도로 수직 방향으로 35mm를 떼어냈을 때의 하중(kgf/cm)을 측정하여 박리 강도를 구하였다. 측정에는 인장 시험기(가부시키가이샤 TSE 제조, 「AC-50C-SL」)를 사용하였다.

[0203] [제작예 1]

[0204] (1) 수지 와니스 1의 조제

[0205] 액상 비스페놀A형 에폭시 수지(에폭시 당량 180, 미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조 「jER828EL」) 10부, 비페닐형 에폭시 수지(에폭시 당량 269, 니혼 카야쿠 가부시키가이샤 제조 「NC3000L」) 20부, 4관능 나프탈렌형 에폭시 수지(에폭시 당량 163, DIC 가부시키가이샤 제조 「HP4700」) 6부, 및 페녹시 수지(미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조 「YL7553BH30」, 고형분 30질량%의 MEK와 사이클로헥사논의 1:1 용액, 중량 평균 분자량 35000) 10부를, MEK 5부, 사이클로헥사논 5부 및 솔벤트나프타 15부의 혼합 용매에 교반하면서 가열 용해시켰다. 실온까지 냉각한 후, 거기에, 트리아진 함유 페놀노볼락계 경화제(수산기 당량 125, DIC 가부시키가이샤 제조 「LA7054」, 고형분 60질량%의 MEK 용액) 15부, 나프톨계 경화제(수산기 당량 215, 토토 카세이 가부시키가이샤 제조 「SN-485」, 고형분 60%의 MEK 용액) 15부, 아민계 경화 촉진제(4-디메틸아미노피리딘(DMAP), 고형분 5질량%의 MEK 용액) 1부, 이미다졸계 경화 촉진제(1-벤질-2-페닐이미다졸, 시코쿠 카세이코교 가부시키가이샤 제조 「1B2PZ」, 고형분 5질량%의 MEK 용액) 0.3부, 난연제(산코우 가부시키가이샤 제조 「HCA-HQ」, 10-(2,5-디하이드록시페닐)-10-하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 평균 입자 직경 2㎛) 5부, 아미노실란계 커플링제(신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(평균 입자 직경 0.5㎛, 가부시키가이샤 아도마텍스 제조 「SOC2」, 단위 면적당의 카본량 0.39mg/㎡) 140부, 폴리비닐부티랄 수지(세키스이 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KS-1」, 고형분 15중량%의 에탄올과 톨루엔의 1:1 용액) 15부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산시켜서 수지 와니스 1을 조제하였다.

[0206] (2) 접착 필름 1의 제작

[0207] 지지체로서, 두께 38㎛의 PET 필름을 준비하였다. 당해 지지체의 표면에, 상기 (1)에서 수득된 수지 와니스 1을, 건조 후의 열경화성 수지 조성물층의 두께가 40㎛가 되도록 다이 코터로 균일하게 도포하고, 80 내지 120℃(평균 100℃)에서 6분간 건조시킴으로써 접착 필름 1을 제작하였다.

[0208] [제작예 2]

[0209] 나프톨계 경화제(수산기 당량 215, 토토 카세이 가부시키가이샤 제조 「SN-485」, 고형분 60%의 MEK 용액) 15부 대신에, 디사이클로펜타디엔형 페놀노볼락형 경화제(수산기 당량 192, 군에이 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「GDP-6140」, 고형분 50%의 MEK 용액) 16부를 사용한 것 이외는, 제작예 1과 동일하게 하여 수지 와니스 2를 조제하였다.

[0210] 수득된 수지 와니스 2를 사용하여, 제작예 1과 동일하게 하여 접착 필름 2를 제작하였다.

[0211] [제작예 3]

[0212] (1) 수지 와니스 3의 조제

[0213] 액상 비스페놀A형 에폭시 수지(에폭시 당량 180, 미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조 「jER828EL」) 15부, 및 비페닐형 에폭시 수지(에폭시 당량 291, 니혼 카야쿠 가부시키가이샤 제조 「NC3000H」) 15부를, MEK 15부와 사이클로헥사논 15부의 혼합 용매에 교반하면서 가열 용해시켰다. 실온까지 냉각한 후, 거기에 활성 에스테르계 경화제(활성 에스테르 당량 223, DIC 가부시키가이샤 제조 「HPC-8000-65T」, 고형분 65%의 톨루엔 용액) 20부, 트리아진 함유 크레졸노볼락 수지(페놀 당량 151, DIC 가부시키가이샤 제조 「LA3018-50P」, 고형분 50%의 2-메톡시프로판올 용액) 6부, 아민계 경화 촉진제(4-디메틸아미노피리딘(DMAP), 고형분 5질량%의 MEK 용액) 1부, 아미노실란계 커플링제(신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(평균 입자 직경 0.5㎛, 가부시키가이샤 아도마텍스 제조 「SOC2」, 단위 면적당의 카본량 0.39mg/㎡) 110부, 페녹시 수지(미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조 「YL7553BH30」, 고형분 30질량%의 MEK와 사이클로헥사논의 1:1 용액, 중량 평균 분자량 35000) 7부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산하여 수지 와니스 3을 조제하였다.

[0214] (2) 접착 필름 3의 제작

[0215] 상기 (1)에서 얻은 수지 와니스 3을 사용하여, 제작예 1과 동일하게 하여 접착 필름 3을 제작하였다.

[0216] [제작예 4]

[0217] 아미노실란계 커플링제(신에츠 카가쿠코교 가부시키가이샤 제조 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(평균 입자 직경 0.5㎛, 가부시키가이샤 아도마텍스 제조 「SOC2」, 단위 면적당의 카본량 0.39mg/㎡)의 배합량을, 140부에서 200부로 변경한 것 이외는, 제작예 1과 동일하게 하여 수지 와니스 4를 조제하였다.

[0218] 수득된 수지 와니스 4를 사용하여, 제작예 1과 동일하게 하여 접착 필름 4를 제작하였다.

[0219] [제작예 5]

[0220] 아민계 경화 촉진제(4-디메틸아미노피리딘(DMAP), 고형분 5질량%의 MEK 용액) 1부 및 이미다졸계 경화 촉진제(1-벤질-2-페닐이미다졸, 시코쿠 카세이코교 가부시키가이샤 제조 「1B2PZ」, 고형분 5질량%의 MEK 용액) 0.3부 대신에, 인계 경화 촉진제(테트라페닐포스포늄테트라-p-톨릴보레이트, 홋코우산교 가부시키가이샤 제조 「TPP-MK」) 2부를 사용한 것 이외는, 제작예 1과 동일하게 하여 수지 와니스 5를 조제하였다.

[0221] 수득된 수지 와니스 5를 사용하여, 제작예 1과 동일하게 하여 접착 필름 5를 제작하였다.

[0222] [제작예 6]

[0223] 페녹시 수지(미츠비시 카가쿠 가부시키가이샤 제조 「YL7553BH30」, 고형분 30질량%의 MEK와 사이클로헥사논의 1:1 용액, 중량 평균 분자량 35000) 10부를 사용하지 않은 것 이외는, 제작예 1과 동일하게 하여 수지 와니스 6을 조제하였다.

[0224] 수득된 수지 와니스 6을 사용하여, 제작예 1과 동일하게 하여 접착 필름 6을 제작하였다.

[0225] 제작한 접착 필름 1 내지 6에 대하여, 열경화성 수지 조성물층의 조성을 표 1에 정리하여 기재한다.

표 1

[0226]

				접착 필름					
				1	2	3	4	5	6
열경화성 수지 조성물	배합 성분(* 질량부)	에폭시 수지	jER828EL	10	10	15	10	10	10
			NC3000L	20	20	15	20	20	20
			HP4700	6	6		6	6	6
		무기 충전제	SOC2	140	140	110	200	140	140
		경화제	LA7054	9	9		9	9	9
			SN485	9			9	9	9
			HPC-8000-65T			13			
			LA3018-50P			3			
			GDP-6140		8				
		열가소성 수지	YL7553BH30	3	3	2.1	3	3	
			KS-1	2.25	2.25		2.25	2.25	2.25
		경화 촉진제	DMAP	0.05	0.05	0.05	0.05		0.05
			1B2PZ	0.015	0.015		0.015		0.015
			TPP-MK					2	
		난연제	HCA-HQ	5	5		5	5	5
		계		204.315	203.315	158.15	264.315	206.25	201.315
	무기 충전제 함유량 (질량%)			68.5	68.9	69.6	75.7	67.9	69.5

[0227] *불휘발 성분 환산

[0228] <실시예 1>

[0229] 접착 필름 1을 사용하고, 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 따라서 프린트 배선판을 제조하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.

[0230] <실시예 2>

[0231] 접착 필름 2를 사용하고, 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 따라서 프린트 배선판을 제조하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.

[0232] <실시예 3>

[0233] 접착 필름 3을 사용하고, 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 따라서 프린트 배선판을 제조하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.

[0234] <실시예 4>

[0235] 접착 필름 4를 사용하고, 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 따라서 프린트 배선판을 제조하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.

[0236] <실시예 5>

[0237] 접착 필름 2를 사용하고, 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 따라서 프린트 배선판을 제조하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.

[0238] <비교예 1>

[0239] 접착 필름 5를 사용하여, 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 따라서 프린트 배선판을 제조하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.

[0240] <비교예 2>

[0241] 접착 필름 6을 사용하여, 상기 [측정·평가용 샘플의 조제]의 순서에 따라서 프린트 배선판을 제조하였다. 각 평가 결과를 표 2에 기재한다.

표 2

[0242]

		실시예					비교예	
		1	2	3	4	5	1	2
접착 필름	번호	1	2	3	4	2	5	6
	무기 충전재 함유량 (질량%)*1	68.5	68.9	69.6	75.7	68.9	67.9	69.5
경화 조건 *2		스텝 지지체무	스텝 지지체무	스텝 지지체무	스텝 지지체무	스텝 지지체 부착	논스텝 지지체무	논스텝 지지체무
경화체	긁기 경도	3H	4H	4H	3H	H	F	H
	에칭량 (g/m^2)	1.3	1.2	0.5	1.4	1.8	1.6	1.7
	표면 Si량 (atom%)	0.4	0.15	0.1	0.2	0.1	2	3
	표면 O량 (atom%)	17	21	20	22	22	20	21
조화 경화체	표면 Si량 (atom%)	13	20	8	16	13	30	27
	표면 O량 (atom%)	39	52	30	45	38	56	55
	표면 O/Si비	3.00	2.60	3.75	2.81	2.92	1.87	2.04
평가 결과	산출 평균 거칠기 Ra (nm)	150	250	80	150	250	450	350
	박리 강도 (kgf/cm)	0.6	0.5	0.65	0.55	0.3	0.15	0.2

[0243] *1 수지 조성물층 중의 무기 충전재 함유량(불휘발 성분 환산)

[0244] *2 상단은 가열 조건을 나타냄.

[0245] 「스텝」: 실온(20℃)으로부터 10℃/분으로 승온하여 100℃에서 30분간 유지한 후, 10℃/분으로 승온하여 180℃에서 30분간 유지

[0246] 「논스텝」: 실온(20℃)으로부터 10℃/분으로 승온하여 180℃에서 30분간 유지

[0247] 하단은 경화시의 지지체의 유무를 나타냄.

[0248] 「지지체 무」: 지지체를 박리한 후에 수지 조성물층의 열경화를 실시

[0249] 「지지체 부착」: 지지체가 부착된 상태에서 수지 조성물층의 열경화를 실시

[0250] 표 2로부터, X선 광전자 분광법에 의해 측정한, 표면의 Si양이 25atom% 이하이고, 또 O양이 25atom% 이상인 실시예 1 내지 5의 조화 경화체는, 표면의 조도가 낮고 또한 도체층에 대하여 뛰어난 박리 강도를 나타내는 것이 확인된다. 한편, 표면의 Si 원자와 O 원자의 비율이 원하는 범위에 없는 비교예 1 및 2의 조화 경화체는 표면 조도가 높음에도 불구하고, 도체층에 대하여 충분한 박리 강도를 나타내지 않는 것이 확인된다.