



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년02월04일  
 (11) 등록번호 10-1355777  
 (24) 등록일자 2014년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08J 5/24 (2006.01) B32B 5/28 (2006.01)  
 B32B 15/08 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7022082  
 (22) 출원일자(국제) 2012년01월19일  
 심사청구일자 2013년08월21일  
 (85) 번역문제출일자 2013년08월21일  
 (65) 공개번호 10-2013-0102654  
 (43) 공개일자 2013년09월17일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/000316  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/101991  
 국제공개일자 2012년08월02일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2011-012166 2011년01월24일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2003213021 A  
 JP2006036916 A  
 전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자  
 스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드  
 일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5-8  
 (72) 발명자  
 오히가시 노리유키  
 일본 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5-8  
 스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드 내  
 (74) 대리인  
 특허법인태평양

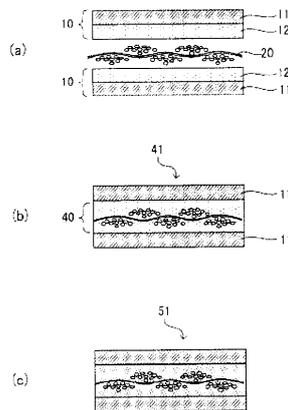
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 프리프레그, 적층판, 프린트 배선판 및 반도체 장치

**(57) 요약**

본 발명에 관한 프리프레그는 스트랜드에 의해 구성되는 섬유 직포에 수지 조성물을 함침시켜서 이루어지는 프리프레그(40)이다. 또, 본 발명에 관한 프리프레그에서 상기 스트랜드 중에는 실리카 입자가 존재한다. 이것에 의해, 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성이 뛰어난 프리프레그를 얻을 수 있다. 또, 상기 프리프레그 및/또는 상기 프리프레그를 사용해 제조한 금속 부착 적층판을 사용하여 프린트 배선판 및 반도체 장치를 제조할 수 있다.

**대표도 - 도1**



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

스트랜드에 의해 구성되는 섬유 직물에 수지 조성물을 함침시켜서 이루어지는 프리프레그로서,

상기 섬유 직물의 부피 밀도는  $1.05\sim 1.30\text{g/cm}^3$ 이고,

상기 수지 조성물은 적어도 열경화성 수지 및 충전재를 포함하며,

상기 충전재는 상기 수지 조성물의 고형분에 대하여 50~85중량%의 비율로 함유되고, 또한 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자를 상기 충전재에 대해 1~20중량%의 비율로 함유하며,

상기 스트랜드 중에 상기 실리카 입자가 존재하고 있는 프리프레그.

### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 스트랜드 중에 상기 스트랜드를 구성하는 섬유가 연신하는 방향에서  $50\mu\text{m}$  이상의 길이를 갖는 공극이 존재하지 않는 프리프레그.

### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 스트랜드 중에서의 직경이  $50\mu\text{m}$  이상인 공극의 수밀도는  $50\text{cm}^{-3}$  이하인 프리프레그.

### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

전체 두께가  $30\sim 220\mu\text{m}$ 인 프리프레그.

### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 스트랜드는 적어도  $\text{SiO}_2$ 를 50~100질량%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 0~30질량%,  $\text{CaO}$ 를 0~30질량%의 비율로 함유하는 유리 섬유에 의해 구성되는 프리프레그.

### 청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 유리 섬유는 T 유리, S 유리, D 유리, E 유리, NE 유리, 석영 유리로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 유리를 사용해서 이루어지는 프리프레그.

### 청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 유리 섬유는 판상으로 했을 때의 영률이 50~100GPa, 판상으로 했을 때의 인장 강도가 25GPa 이상, 섬유 직포로 했을 때의 긴 방향의 인장 강도가 30N/25mm 이상인 프리프레그.

### 청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 섬유 직포의 통기도는  $1\sim 80\text{cc/cm}^2/\text{sec}$ 인 프리프레그.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

상기 실리카 입자는 관능기 함유 실란류 또는 알킬실라잔류에 의해 표면 처리가 실시되는 프리프레그.

**청구항 10**

청구항 1에 기재된 프리프레그를 경화해 얻어진 적층판.

**청구항 11**

청구항 10에 있어서,

상기 프리프레그의 적어도 한쪽의 외측의 면에 도체층이 설치되어 있는 적층판.

**청구항 12**

청구항 1에 기재된 프리프레그 혹은 청구항 10에 기재된 적층판을 내층 회로 기판에 사용해서 이루어지는 프린트 배선판.

**청구항 13**

청구항 12에 있어서,

청구항 1에 기재된 프리프레그가 상기 내층 회로 기판 위에 절연층으로 설치되어 있는 프린트 배선판.

**청구항 14**

청구항 12에 기재된 프린트 배선판에 반도체 소자를 탑재해서 이루어지는 반도체 장치.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 프리프레그, 적층판, 프린트 배선판 및 반도체 장치에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근, 전자기기의 고기능화 등의 요구에 수반해 전자 부품의 고밀도 집적화, 또한 고밀도 실장화 등이 진행되고 있다. 이 때문에, 이들에 사용되는 고밀도 실장 대응의 프린트 배선판은 회로 배선의 미세화 및 스루홀 및 비어 구멍의 축소화가 요구되고 있다.

[0003] 스루홀 및 비어 구멍은 드릴이나, 탄산 가스 레이저 등의 레이저를 사용해 형성되지만, 특히 소경의 구멍 뚫기에는 레이저가 사용된다. 레이저에 의한 구멍 뚫기 가공에서는 구멍을 형성하는 절연층 벽면의 요철이 클수록,

구멍 지름이나 형상이 흐트러지기 쉬워 가공의 정밀도가 저하해 버린다.

[0004] 프린트 배선판의 절연층은 프리프레그를 1매 또는 복수매 포개어 겹친 것을 가열 가압함으로써 형성할 수 있다. 프리프레그는 일반적으로, 열경화성 수지를 주성분으로 하는 수지 조성물을 용제에 함유시켜서 이루어지는 바니시를 유리 클로스 등의 기재에 함침시켜, 이것을 가열 건조시킴으로써 제작된다. 레이저 가공에 의해 구멍을 형성하는 절연층 벽면 중, 기재 부분과 수지 조성물 부분에서 레이저에 의한 용융성에 차이가 있다. 이 때문에, 기재의 밀도가 작아 눈이 성기면 구멍 지름, 형상이 흐트러지기 쉬워지는 경향이 있다. 한편, 눈이 막힌 고밀도의 기재를 사용함으로써, 절연층의 레이저에 의한 구멍 뚫기 가공성을 향상시킬 수 있다(특허 문헌 1, 2).

[0005] 또, 프린트 배선판 위로의 부품 실장의 고밀도화에 대응하기 위해서, 프린트 배선판의 열팽창에 의한 힘을 작게 해 접속 신뢰성을 확보하는 것이 요구되고 있다. 반도체 장치(반도체 패키지)는 프린트 배선판에 반도체 소자를 탑재해서 이루어지지만, 반도체 소자는 열팽창율이 3-6ppm/°C로 일반적인 반도체 패키지에 사용되는 프린트 배선판의 열팽창율보다 작다. 이 때문에, 반도체 패키지에 열충격이 가해졌을 때에 반도체 소자와 반도체 패키지에 사용되는 프린트 배선판의 열팽창율 차이에 의해 반도체 패키지에 힘이 발생해 버리는 경우가 있다. 이 경우, 반도체 소자와 반도체 패키지에 사용되는 프린트 배선판의 사이나, 반도체 패키지와 실장되는 프린트 배선판의 사이에 접속 불량 발생 하는 일이 있다.

[0006] 열팽창율이 작은 절연성 재료를 절연층에 사용함으로써, 프린트 배선판의 열팽창에 의한 힘을 작게 할 수 있다. 절연성 재료가 되는 프리프레그를 저선팽창화하기 위해서, 프리프레그의 제조에 사용되는 수지 조성물로서 무기 충전제를 고충전화시킨 것이 사용되고 있다(특허 문헌 3).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특개 2001-38836호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특개 2000-22302호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특개 2009-138075호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 그렇지만, 고밀도의 기재를 사용해 프리프레그를 제작하면 기재에 대한 수지 조성물의 함침성이 뒤떨어져, 무기 충전제를 다량으로 함유한 수지 조성물에서는 충전제가 기재의 섬유 사이로 비집고 들어갈 수 없기 때문에 수지 조성물의 함침이 곤란해진다. 또, 함침성을 향상시키기 위해서, 예를 들면 충전제의 함유량의 저감 등을 실시했을 경우 프리프레그가 갖는 다른 여러 특성을 유지하는 것이 곤란해지는 일이 있다.

[0009] 본 발명은 상기 문제점을 해소하기 위해 이루어진 것이며, 본 발명의 목적은 프리프레그가 갖는 여러 특성을 유지하면서, 섬유 직포에 대한 열경화성 수지 조성물의 함침성이 뛰어난 프리프레그를 제공하는 것이다. 또, 본 발명의 목적은 상기 프리프레그를 사용한 금속 부착 적층판, 또한 이들을 사용해 얻어진 프린트 배선판 및 반도체 장치를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명에 따르면 스트랜드에 의해 구성되는 섬유 직포에 수지 조성물을 함침시켜서 이루어지는 프리프레그로서, 상기 스트랜드 중에 실리카 입자가 존재하는 프리프레그가 제공된다.

[0011] 본 발명에 따르면 프리프레그가 갖는 여러 특성을 유지하면서, 섬유 직포에 대한 열경화성 수지 조성물의 함침성이 뛰어난 프리프레그를 제공할 수 있다.

[0012] 또, 본 발명에 따르면 상기 프리프레그 및/또는 상기 프리프레그를 사용해 제조한 금속 부착 적층판을 사용하여

프린트 배선판 및 반도체 장치를 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0013] 앞서 말한 목적 및 그 외의 목적, 특징 및 이점은 이하에 기재하는 바람직한 실시 형태 및 그것에 부수하는 이하의 도면에 의해 더욱 분명해진다.
- 도 1은 본 발명의 금속 부착 적층판의 제조 방법의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 금속 부착 적층판의 제조 방법의 다른 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 3은 실시예 1에서 얻어진 프리프레그의 단면도의 사진이다.
- 도 4는 비교예 4에서 얻어진 프리프레그의 단면도의 사진이다.
- 도 5는 실시예 1에서 얻어진 금속 부착 적층판의 동박을 전면 에칭한 표면의 사진이다.
- 도 6은 비교예 6에서 얻어진 금속 부착 적층판의 동박을 전면 에칭한 표면의 사진이다.
- 도 7은 도 6에서 관찰된 보이드의 확대도의 SEM 사진이다.
- 도 8은 도 7에서 관찰된 보이드의 단면의 확대도의 SEM 사진이다.
- 도 9는 실시예 1에서 얻어진 프리프레그의 섬유 직포를 구성하는 스트랜드의 일부를 나타내는 단면도의 SEM 사진이다.
- 도 10은 실시예 1에서 얻어진 프리프레그의 섬유 직포를 구성하는 스트랜드의 일부를 나타내는 단면도의 SEM 사진이다.
- 도 11은 실시예 1에서 얻어진 프리프레그의 섬유 직포를 구성하는 스트랜드의 일부를 나타내는 단면도의 SEM 사진이다.
- 도 12는 실시예 1에서 얻어진 프리프레그의 섬유 직포를 구성하는 스트랜드의 일부를 나타내는 단면도의 SEM 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0014] 이하에, 본 발명의 프리프레그, 금속 부착 적층판, 프린트 배선판 및 반도체 장치에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0015] 1. 프리프레그
- [0016] 본 발명의 프리프레그는 스트랜드에 의해 구성되는 섬유 직포에 수지 조성물을 함침시켜서 이루어지는 프리프레그이다. 또, 섬유 직포를 구성하는 스트랜드 중에는 실리카 입자가 존재한다. 또한, 스트랜드란, 섬유 직포를 구성하는 섬유의 다발이다. 스트랜드를 후술하는 방식 구조가 되도록 묶음으로써, 섬유 직포가 형성된다.
- [0017] 본 발명자는 스트랜드 중에 실리카 입자가 존재하도록 프리프레그를 형성했을 경우, 프리프레그가 갖는 여러 특성을 유지하면서 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성을 향상시킬 수 있는 것을 알아냈다. 여기서, 여러 특성이란, 예를 들면 후술하는 프린트 배선판의 절연 신뢰성, 프리프레그의 레이저 가공성 또는 프리프레그의 저열팽창성 등이다.
- [0018] 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성이 양호한 경우, 얻어진 프리프레그에 보이드가 발생하는 것을 억제할 수 있다. 이것에 의해, 상기 프리프레그를 절연층에 사용한 프린트 배선판에서 절연 신뢰성의 향상을 도모할 수 있다.
- [0019] 또, 고밀도의 섬유 직포를 사용한 경우에도 높은 함침성을 얻을 수 있다. 이 때문에, 고밀도의 섬유 직포를 사용하여 레이저 가공성이 뛰어난 프리프레그를 형성할 수 있다.
- [0020] 또한, 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성을 향상시킴으로써, 섬유 직포 내에 충전재를 고충전하는 것이 가능해진다. 이 때문에, 프리프레그의 저열팽창화를 도모할 수 있다. 이것에 의해, 상기 프리프레그를 절연층에 사용한 프린트 배선판에 힘이 발생하는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 반도체 장치에서의 접속 신뢰성을 향상시키는 것이 가능해진다.

- [0021] 프리프레그를 구성하는 수지 조성물은 적어도 열경화성 수지 및 충전재를 포함하는 열경화성 수지 조성물(이하, 단순히 「수지 조성물」로 칭하는 일 있다)이다.
- [0022] 프리프레그를 구성하는 수지 조성물은, 예를 들면 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자를 충전재의 1~20질량%의 비율로 함유하고 있는 것이 바람직하다. 본 발명자는 다량의 충전재를 함유하는 수지 조성물을 고밀도의 섬유 직포에 함침시켜 얻어진 프리프레그여도, 상기 충전재에 1~20질량%의 비율로 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자를 함유시킴으로써, 수지 조성물의 함침성이 양호해지는 것을 알아냈다. 이것은 상기 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자가 섬유 직포의 섬유 사이, 즉 스트랜드 내로 비집고 들어가 섬유 사이를 넓히기 때문에, 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자 이외의 충전재도 섬유 직포로 비집고 들어갈 수 있게 되기 때문이라고 생각된다. 이와 같이, 평균 입경 5~100nm의 나노 사이즈의 실리카 입자를 충전재로 사용함으로써, 스트랜드 중에 실리카 입자를 갖는 프리프레그를 얻을 수 있다.
- [0023] 또, 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자의 표면 전위와 그 외의 충전재의 표면 전위의 서로 다름으로 인해, 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자와 상기 충전재가 상호작용에 의해 끌어당길 수 있다. 이 때문에, 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자가 상기 충전재의 주위에 존재하게 되어 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자가 스페이서적인 작용을 갖는다. 이와 같이, 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자가 상기 충전재의 주위에 존재하여 스페이서로 작용함으로써, 상기 충전재의 반데르발스력에 의한 끌어당기는 힘을 저감시켜, 응집을 방지한다. 이것에 의해, 상기 충전재가 보다 고분산 상태가 되어 유동성의 저하를 방지할 수 있다.
- [0024] 상기 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자는 미리 유기용매에 분산된 슬러리로 하여 사용하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 충전재의 분산성을 향상시킬 수 있어 그 외의 충전재를 사용했을 때에 발생하는 유동성의 저하를 억제할 수 있다. 이 이유는 다음과 같이 생각된다. 우선, 나노 사이즈의 실리카와 같은 나노 사이즈의 입자는 응집하기 쉬워 수지 조성물에 배합할 때에 2차 응집체 등을 형성해 버리는 것이 많지만, 슬러리상인 것을 사용함으로써, 이와 같은 2차 응집을 방지할 수 있고, 그것에 의해 유동성이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 또, 본 발명에 사용되는 충전재는 응집 방지 및 분산성을 높이기 위해, 미리 표면 처리가 실시되는 것이 바람직하다.
- [0025] 또한, 본 발명에서 고밀도의 섬유 직포란, 실을 박아 넣는 개수를 올릴 뿐만 아니라, 섬유 1개 1개를 균질하게 고개섬화하여, 편평화에 의해 두께를 저감시키는 등의 처리를 한 섬유 직포를 의미한다. 고밀도의 섬유 직포는, 예를 들면 부피 밀도가  $1.05\text{g}/\text{cm}^3$  이상이다. 이것에 의해, 보다 더 섬유 1개 1개의 사이에 수지 조성물을 함침시킬 수 있기 때문에, 충전재의 고충전화를 더욱 도모할 수 있다. 나아가서는, 섬유 직포 위의 수지량을 충분히 확보할 수 있기 때문에, 프리프레그 위에 동박을 적층하고 동장(銅張) 적층판으로 할 때, 또는 동장 적층판의 표면의 평활화시의 성형성을 유지할 수 있다.
- [0026] 이와 같이, 본 발명의 프리프레그는 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성이 양호하기 때문에 보이드의 발생이 적다. 또, 수지 조성물 중에 다량의 충전재가 함유되어 있기 때문에, 저열팽창성이며 본 발명의 프리프레그를 사용해 얻어진 프린트 배선판은 휨이 작다. 또한, 본 발명에서 프리프레그의 열팽창성이란, 프리프레그를 경화시킨 상태에서의 열팽창성을 의미한다.
- [0027] 또, 본 발명의 프리프레그는 충전재를 고충전화시킴으로써, 내열성이 뛰어나며 고강성이다. 또한 본 발명의 프리프레그를 구성하는 섬유 직포의 부피 밀도는  $1.05\sim 1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 인 것이 바람직하다. 부피 밀도가  $1.05\sim 1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 로 고밀도의 섬유 직포를 사용함으로써, 프린트 배선판의 절연층으로 사용했을 때에 레이저 가공에 의한 구멍 지름 및 형상의 정밀도가 좋고, 또한 섬유의 돌출을 억제한 구멍을 형성할 수 있다.
- [0028] 또, 일반적으로 충전재를 다량으로 함유한 수지 조성물을 사용해 얻어진 프리프레그는 기재에 대한 수지 조성물의 함침성이 악화되는 것으로부터, 기재가 수지 조성물을 균일한 두께로 유지하는 것이 어렵고, 상기 프리프레그를 절연층에 사용해 프린트 배선판을 작성할 때에, 상기 절연층이 표면 평활성이나 도체층과의 밀착성이 뒤떨어져, 미세 배선 가공이 곤란하다는 문제점이 있다. 이것은 프리프레그를 박형화시키면 더욱 악화되는 경향이 있다. 한편, 본 발명의 프리프레그는 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성이 양호하기 때문에, 섬유 직포가 수지 조성물을 균일한 두께로 유지할 수 있어 표면 평활성이나 도체층과의 밀착성이 양호하고, 또한 박형화에도 대응 가능하다. 또, 본 발명의 프리프레그는 충전재를 다량으로 함유한 수지 조성물을 사용함으로써, 고내열성, 고강성이 된다.
- [0029] 우선, 본 발명에 사용되는 섬유 직포에 대해서 설명한다.
- [0030] 본 발명에 사용되는 섬유 직포로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 유리 섬유, 아라미드, 폴리에스테르, 방

향족 폴리에스테르, 불소 수지 등의 합성 섬유, 금속 섬유, 카본 섬유, 광물 섬유 등으로 이루어진 섬유 직포를 들 수 있다. 이 중에서도, 저열팽창성, 고강성이며, 치수 안정성이 뛰어난 것으로부터, 유리 섬유로 이루어진 유리 섬유 직포가 바람직하다.

[0031] 상기 유리 섬유는 특별히 한정되지 않지만, 적어도 SiO<sub>2</sub>를 50질량%~100질량%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0질량%~30질량%, CaO를 0질량%~30질량%의 비율로 함유하는 것이 바람직하고, 특히 T 유리(「S 유리」로 칭해지는 경우도 있다), D 유리, E 유리, NE 유리, 석영 유리로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 유리를 사용해서 이루어지는 것이 바람직하고, 이 중에서도, T 유리(S 유리), 석영 유리, D 유리가 보다 바람직하며, 저열팽창성이 뛰어나 고강도인 점에서, T 유리(S 유리), 석영 유리가 더욱 바람직하다.

[0032] 또한, 본 발명에서 T 유리(S 유리)란, SiO<sub>2</sub>를 62질량%~65질량%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 20질량%~25질량%, CaO를 0질량%~0.01질량%, MgO를 10질량%~15질량%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0질량%~0.01질량%, Na<sub>2</sub>O 및 K<sub>2</sub>O를 합해서 0질량%~1질량%의 비율로 함유하는 조성의 유리이고, D 유리란, SiO<sub>2</sub>를 72질량%~76질량%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0질량%~5질량%, CaO를 0질량%~1질량%, MgO를 0질량%~1질량%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 20질량%~25질량%, Na<sub>2</sub>O 및 K<sub>2</sub>O를 합해서 3질량%~5질량%의 비율로 함유하는 조성의 유리이며, E 유리란, SiO<sub>2</sub>를 52질량%~56질량%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 12질량%~16질량%, CaO를 15질량%~25질량%, MgO를 0질량%~6질량%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 5질량%~10질량%, Na<sub>2</sub>O 및 K<sub>2</sub>O를 합해서 0~0.8질량%의 비율로 함유하는 조성의 유리이고, NE 유리란, SiO<sub>2</sub>를 52질량%~56질량%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 10질량%~15질량%, CaO를 0질량%~10질량%, MgO를 0질량%~5질량%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 15질량%~20질량%, Na<sub>2</sub>O 및 K<sub>2</sub>O를 합해서 0질량%~1질량%, TiO<sub>2</sub>를 0.05질량%~5질량%의 비율로 함유하는 조성의 유리이며, 석영 유리란, SiO<sub>2</sub>를 99.0질량%~100질량%의 비율로 함유하는 조성의 유리이다.

[0033] 상기 유리 섬유는 특별히 한정되지 않지만, 판상으로 했을 때의 영률(Young's modulus)이 50~100GPa, 판상으로 했을 때의 인장 강도가 25GPa 이상, 섬유 직포로 했을 때의 긴 방향의 인장 강도가 30N/25mm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 판상으로 했을 때의 영률이 80~100GPa, 판상으로 했을 때의 인장 강도가 35GPa 이상, 섬유 직포로 했을 때의 긴 방향의 인장 강도가 45N/25mm 이상이다. 이것에 의해, 치수 안정성이 뛰어난 프리프레그를 얻을 수 있다. 또한, 상기 영률은 JIS R1602에 준거하여 일반적으로 사용되는 공지된 3점 굽힘 시험기에 의해 측정되는 값이고, 상기 인장 강도는 JIS R3420에 준거하여 일반적으로 사용되는 공지된 정속 신장형 인장 시험기에 의해 측정되는 값이며, 상기 긴 방향의 인장 강도는 JIS R3420에 준거하고, 유리 섬유를 직포로 하여 상기와 같은 정속 신장형 인장 시험기에 의해 측정되는 값이다.

[0034] 또한, 상기 영률의 측정 및 상기 인장 강도의 측정에 있어서, 「판상」이란, 유리 섬유와 동일한 조성의 유리 조성물을 두께 0.5~1.0mm의 유리판으로 한 상태를 의미한다. 또, 상기 긴 방향의 인장 강도의 측정에 대해 「긴 방향」이란, 경사(날실) 방향을 의미한다.

[0035] 상기 유리 섬유는 특별히 한정되지 않지만, JIS R3102에 준거해 측정되는 날실 방향의 열팽창 계수가 10ppm/℃ 이하인 것이 바람직하고, 특히 3ppm/℃ 이하인 것이 바람직하다. 이것에 의해 프린트 배선판의 열팽창에 의한 휨을 작게 할 수 있다.

[0036] 상기 섬유 직포의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10~200 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~140 $\mu$ m이며, 더욱 바람직하게는 20~90 $\mu$ m이다. 이것에 의해, 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성이 양호해져, 박형화에도 대응 가능해진다.

[0037] 상기 섬유 직포의 부피 밀도는 1.05~1.30g/cm<sup>3</sup>인 것이 바람직하고, 특히 1.10~1.25g/cm<sup>3</sup>인 것이 바람직하다. 부피 밀도가 상기 하한값 미만이면 절연층의 레이저 가공성이 뒤떨어지고, 상기 상한값을 넘으면 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성이 악화된다. 또한, 섬유 직포의 부피 밀도의 조정은 경사와 횡사를 막아 넣는 개수와 개섭·평평처리한 섬유의 두께를 조정함으로써 실시한다.

[0038] 상기 섬유 직포는 특별히 한정되지 않지만, 통기도가 1~80cc/cm<sup>2</sup>/sec인 것이 바람직하고, 3~50cc/cm<sup>2</sup>/sec인 것이 특히 바람직하다. 통기도가 상기 하한값 미만이면 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성이 악화되고, 상기 상한값을 넘으면 절연층의 레이저 가공성이 뒤떨어진다.

[0039] 상기 섬유 직포는 특별히 한정되지 않지만, 평량이 10~160g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 15~130g/m<sup>2</sup>인 것이 특히 바람

직하다. 평량이 상기 하한값 미만이면 프리프레그의 저열팽창성이 뒤떨어지고, 상기 상한값을 넘으면 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성이 악화되거나 절연층의 레이저 가공성이 뒤떨어지거나 한다.

- [0040] 또, 상기 섬유 직포에 사용되는 섬유는 특별히 한정되지 않지만, 편평률이 1:2~1:50인 것이 바람직하고, 1:5~1:30인 것이 특히 바람직하다. 섬유 직포에 사용되는 섬유의 편평률을 상기 범위 내로 함으로써, 상기 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성·습윤성이 더욱 뛰어나기 때문에 스투홀간의 절연 신뢰성을 향상 및 절연층의 레이저 가공성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에서 편평률이란, 실의 두께:실의 폭으로 표현되는 값이다.
- [0041] 또, 상기 섬유 직포의 방직 구조는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 평직, 어자직(魚子織), 주자직, 능직 등의 방직 구조 등을 들 수 있고, 이 중에서도 레이저 가공성, 강도, 비어 구멍의 층간 절연 신뢰성이 뛰어난 점에서, 평직 구조가 바람직하다.
- [0042] 다음으로, 본 발명에 사용되는 열경화성 수지 조성물에 대해서 설명한다.
- [0043] 본 발명에 사용되는 열경화성 수지 조성물은 적어도 열경화성 수지 및 충전제를 포함한다. 상기 충전제는 상기 열경화성 수지 조성물의 고형분의 50~85질량%의 비율로 함유된다. 또, 상기 열경화성 수지 조성물은 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자를 상기 충전제의 1~20질량%의 비율로 함유한다. 또한 상기 열경화성 수지 조성물은 필요에 따라서, 경화제, 커플링제 등을 더 포함하고 있어도 된다.
- [0044] (충전제)
- [0045] 상기 충전제는 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자를 상기 충전제 전체의 1~20질량%의 비율로 함유한다.
- [0046] 상기 실리카 입자로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 VMC(Vaporized Metal Combustion)법, PVS(Physical Vapor Synthesis)법 등의 연소법, 파쇄 실리카를 화염 용융하는 용융법, 침강법, 겔법 등의 방법에 의해 제조한 것을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 VMC법이 특히 바람직하다. 상기 VMC법이란, 산소 함유 가스 중에서 형성시킨 화학염 중에 실리콘 분말을 투입해 연소시킨 후, 냉각함으로써, 실리카 미립자를 형성시키는 방법이다. 상기 VMC법에서는 투입하는 실리콘 분말의 입자 지름, 투입량, 화염 온도 등을 조정함으로써, 얻어진 실리카 미립자의 입자 지름을 조절할 수 있다. 또, 상기 실리카 입자로는 NSS-5N(토쿠야마(주) 제), Sicastar43-00-501(Micromod사 제) 등의 시판품을 사용할 수도 있다.
- [0047] 상기 평균 입경 5~100nm 실리카 입자는 함침성의 점에서, 특히 평균 입경 10~75nm인 것이 특히 바람직하다. 실리카 입자의 평균 입자 지름이 5nm 미만에서는 섬유 직포의 섬유 사이를 넓히지 못하고, 또 100nm보다 큰 경우는 섬유 사이로 비집고 들어갈 수 없는 경우가 있다고 생각된다.
- [0048] 상기 실리카 입자의 평균 입경은, 예를 들면 레이저 회절 산란법 및 동적 광 산란법 등에 의해 측정할 수 있다. 상기 평균 입경 5~100nm 실리카 입자의 경우는 입자를 수중에서 초음파에 의해 분산시켜 동적 광 산란식 입도 분포 측정 장치(HORIBA제, LB-550)에 의해 입자의 입도 분포를 체적 기준으로 측정하고, 그 메디안 지름(D50)을 평균 입경으로 한다.
- [0049] 또, 상기 실리카 입자는 특별히 한정되지 않지만, 소수성인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 실리카 입자의 응집을 억제할 수 있어 본 발명의 수지 조성물 중에 실리카 입자를 양호하게 분산시킬 수 있다. 또, 열경화성 수지와 실리카 입자의 친화성이 향상되어 상기 열경화성 수지와 상기 실리카 입자의 표면의 밀착성이 향상되기 때문에, 기계 강도가 뛰어난 절연층을 얻을 수 있다.
- [0050] 실리카 입자를 소수성으로 하는 방법으로는, 예를 들면 실리카 입자를 미리 관능기 함유 실란류 및/또는 알킬실라잔류로 표면 처리하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 관능기 함유 실란류로는 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 에폭시실란, 아미노실란, 비닐실란, 아크릴실란, 머캅토실란, 이소시아네이트실란, 설퍼드실란, 우레이드실란 등을 들 수 있다. 상기 알킬실라잔류로는, 예를 들면 헥사메틸디실라잔(HMDS), 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 옥타메틸트리실라잔, 헥사메틸시클로트리실라잔 등을 들 수 있다. 또, 실리카 입자에 상기 표면 처리를 함으로써, 충전제의 응집 방지 및 분산성을 높이는 효과도 발휘한다.
- [0051] 상기 실리카 입자에 미리 표면 처리하는 관능기 함유 실란류 및/또는 알킬실라잔류의 양은 특별히 한정하지 않지만, 상기 실리카 입자 100중량부에 대해서 0.01중량부 이상, 5중량부 이하인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.1중량부 이상, 3중량부 이하가 바람직하다. 관능기 함유 실란류 및/또는 알킬실라잔류의 함유량이 상기 상한값을 넘으면 프린트 배선판 제조시에 절연층에 크랙이 들어가는 경우가 있고, 상기 하한값 미만이면 수지

성분과 실리카 입자의 결합력이 저하되는 경우가 있다.

- [0052] 상기 실리카 입자를 미리 관능기 함유 실란류 및/또는 알킬실라잔류로 표면 처리하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 습식 방식 또는 건식 방식이 바람직하다. 특히 바람직하게는 습식 방식이 바람직하다. 습식 방식이 건식 방식과 비교했을 경우, 상기 실리카 입자의 표면에 균일하게 처리할 수 있다.
- [0053] 또, 상기 표면 처리는 비표면적의 50% 이상으로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자는 충전재 전체의 1~20질량%의 비율로 함유된다. 함유량이 상기 하한값 미만이면 함침성을 향상시키는 효과가 불충분해지고, 함유량이 상기 상한값을 넘으면 반대로 함침성의 악화나, 프리프레그의 성형성이 뒤떨어질 우려가 있다. 또한, 상기 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자의 함유량은 충전재 전체의 3~15질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0055] 본 발명에 사용되는 충전재는 상기 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자 외에 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탈크, 소성 클레이, 미소성 클레이, 운모, 유리 등의 규산염, 산화 티탄, 알루미늄, 평균 입경이 100nm보다 큰 실리카 입자 등의 산화물, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 히드로탈사이트 등의 탄산염, 수산화 알루미늄, 베마이트(AI(OH)), 「모조」 베마이트로 통상 불리는 베마이트(즉,  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , 여기서,  $x=1$  내지 2)), 수산화 마그네슘, 수산화 칼슘 등의 금속 수산화물, 황산 바륨, 황산 칼슘, 아황산 칼슘 등의 황산염 또는 아황산염, 붕산 아연, 메타붕산 바륨, 붕산 알루미늄, 붕산 칼슘, 붕산 나트륨 등의 붕산염, 질화 알루미늄, 질화 붕소, 질화 규소, 질화 탄소 등의 질화물, 티탄산스트론튬, 티탄산바륨 등의 티탄산염 등의 무기 충전재를 함유할 수 있다. 상기 무기 충전재는 이들 중의 1종류를 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄, 베마이트, 평균 입경이 100nm보다 큰 구상 실리카 입자, 탈크, 소성 탈크, 알루미늄이 바람직하고, 저열팽창성, 함침성의 점에서 특히 베마이트, 평균 입경이 100nm보다 큰 구상 실리카 입자, 구상 알루미늄이 바람직하다.
- [0056] 전술한 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자 이외의 무기 충전재(이하, 「그 외의 무기 충전재」로 칭하는 일이다)로는 특별히 한정되지 않지만, 평균 입경이 단분산인 무기 충전재를 사용할 수도 있고, 평균 입경이 다분산인 무기 충전재를 사용할 수도 있다. 또한 평균 입경이 단분산 및/또는 다분산인 무기 충전재를 1종류 또는 2종류 이상 병용할 수도 있다. 본 발명에서 평균 입경이 단분산이라는 것은 입경의 표준 편차가 10% 이하인 것을 의미하고, 다분산이라는 것은 입경의 표준 편차가 10% 이상인 것을 의미한다.
- [0057] 상기 그 외의 무기 충전재의 평균 입경은 특별히 한정되지 않지만, 0.1 $\mu$ m~5.0 $\mu$ m가 바람직하고, 특히 0.1 $\mu$ m~3.0 $\mu$ m가 바람직하다. 그 외의 무기 충전재의 입경이 상기 하한값 미만이면 수지 조성물의 점도가 높아지기 때문에, 프리프레그 제작시 작업성에 영향을 주는 경우가 있다. 또, 상기 상한값을 넘으면 수지 조성물 중에서 무기 충전재의 침강 등의 현상이 일어나는 경우가 있다. 또한, 평균 입경은 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치(시마즈 제작소 SALD-7000 등의 일반적인 기기)를 사용해 측정할 수 있다.
- [0058] 또한 소경 구멍의 가공, 구멍의 좁은 피치 가공 및 세선 가공을 하는 경우는 상기 그 외의 무기 충전재는 조립 절단되어 있는 것이 바람직하다. 그 중에서도 45 $\mu$ m 이상의 조립(粗粒) 절단되어 있는 것이 바람직하고, 20 $\mu$ m 이상의 조립 절단되어 있는 것이 또한 바람직하며, 10 $\mu$ m 이상의 조립 절단되어 있는 것이 특히 바람직하다. 또한, 「조립 절단」이란, 그 입경 이상의 크기의 조립이 배제되고 있는 것을 의미한다.
- [0059] 또, 본 발명에 사용되는 충전재는 상기 무기 충전재 이외에 고무 입자 등의 유기 충전재 등도 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 고무 입자의 바람직한 예로는 코어 셀형 고무 입자, 가교 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 가교 스티렌부타디엔 고무 입자, 아크릴 고무 입자, 실리콘 입자 등을 들 수 있다.
- [0060] 코어 셀형 고무 입자는 코어층과 셀층을 갖는 고무 입자이며, 예를 들면 외층의 셀층이 유리상 폴리머로 구성되고, 내층의 코어층이 고무상 폴리머로 구성되는 2층 구조, 또는 외층의 셀층이 유리상 폴리머로 구성되고, 중간층이 고무상 폴리머로 구성되며, 코어층이 유리상 폴리머로 구성되는 3층 구조의 것 등을 들 수 있다. 유리상 폴리머층은, 예를 들면 메타크릴산메틸의 중합물 등으로 구성되고, 고무상 폴리머층은, 예를 들면 부틸 아크릴레이트 중합물(부틸 고무) 등으로 구성된다. 코어 셀형 고무 입자의 구체적인 예로는 스타피로이드 AC3832, AC3816N(상품명, 간츠화성(주) 제), 메타브렌 KW-4426(상품명, 미즈비시 레이온(주) 제)을 들 수 있다. 가교 아크릴로니트릴부타디엔 고무(NBR) 입자의 구체적인 예로는 XER-91(평균 입자 지름 0.5 $\mu$ m, JSR(주) 제) 등을 들 수 있다.
- [0061] 가교 스티렌부타디엔 고무(SBR) 입자의 구체적인 예로는 XSK-500(평균 입자 지름 0.5 $\mu$ m, JSR(주) 제) 등을 들

수 있다. 아크릴 고무 입자의 구체적인 예로는 메타브렌 W300A(평균 입자 지름 0.1 $\mu$ m), W450A(평균 입자 지름 0.2 $\mu$ m)(미츠비시 레이온(주) 제) 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 실리콘 입자는 오르가노폴리실록산으로 형성된 고무 탄성 미립자이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 실리콘 고무(오르가노폴리실록산 가교 엘라스토머) 그 자체로 이루어진 미립자 및 이차원 가교 주체의 실리콘으로 이루어진 코어부를 삼차원 가교형 주체의 실리콘으로 피복한 코어 쉘 구조 입자 등을 들 수 있다. 상기 실리콘 입자로는 KMP-605, KMP-600, KMP-597, KMP-594(신에츠 화학(주) 제), 트레이닝 필 E-500, 트레이닝 필 E-600(토오레·다우코닝구(주) 제) 등의 시판품을 사용할 수 있다.

[0063] 본 발명에 사용되는 충전재 중, 평균 입경이 5~100nm인 실리카 입자 이외의 충전재에서도, 응집 방지 및 분산성을 높이기 위해 미리 표면 처리가 실시되는 것이 바람직하다. 표면 처리제는 공지된 실란 커플링제를 사용할 수 있고, 예를 들면 에폭시실란, 아미노실란, 비닐실란, 아크릴실란, 머캡토실란 등을 들 수 있다. 또, 표면 처리는 비표면적의 50% 이상이 바람직하다.

[0064] 본 발명에 사용되는 수지 조성물 중의 충전재의 함유량은 수지 조성물 전체의 고형분 기준으로 50~85질량%인 것이 바람직하고, 특히 65~75질량%인 것이 바람직하다. 충전재 함유량이 상기 상한값을 넘으면 수지 조성물의 유동성이 극히 나쁘고, 프리프레그 제조시의 작업성이 뒤떨어진다. 상기 하한값 미만이면 열팽창율이 높고, 절연층의 강도가 충분하지 않은 경우가 있다.

[0065] (열경화성 수지)

[0066] 상기 열경화성 수지로는 특별히 한정되지 않지만, 에폭시 수지, 시아네이트 수지, 비스말레이미드 수지, 페놀 수지, 벤조옥사진 수지, 비닐벤질에테르 수지, 벤조시클로부텐 수지 등이 사용되고, 통상은 에폭시 수지에 다른 열경화성 수지를 적당히 조합해서 사용된다.

[0067] 상기 에폭시 수지로는 특별히 한정되지 않지만, 실질적으로 할로겐 원자를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 여기서, 「실질적으로 할로겐 원자를 포함하지 않는다」란, 에폭시 수지의 합성 과정에서 사용된 할로겐계 성분으로부터 유래하는 할로겐이 할로겐 제거 공정을 거쳐도 또한, 에폭시 수지에 잔존하고 있는 것을 허용하는 것을 의미한다. 통상, 에폭시 수지 중에 30ppm을 넘는 할로겐 원자를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

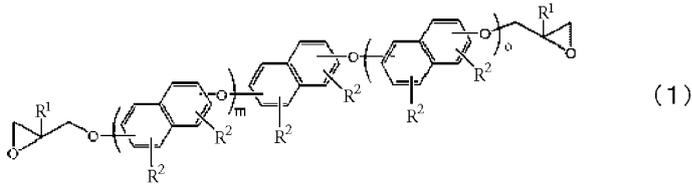
[0068] 상기 실질적으로 할로겐 원자를 포함하지 않는 에폭시 수지로는, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 E형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 Z형 에폭시 수지(4,4'-시클로헥시디엔비스페놀형 에폭시 수지), 비스페놀 P형 에폭시 수지(4,4'-(1,4)-페닐렌다이소프로필리덴)비스페놀형 에폭시 수지), 비스페놀 M형 에폭시 수지(4,4'-(1,3)-페닐렌다이소프로필리덴)비스페놀형 에폭시 수지) 등의 비스페놀형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 크실릴렌형 에폭시 수지, 페놀 아랄킬형 에폭시 수지, 비페닐아랄킬형 에폭시 수지, 비페닐디메틸렌형 에폭시 수지, 트리스페놀메탄노볼락형 에폭시 수지, 1,1,2,2-(테트라페놀)에탄의 글리시딜에테르류, 3관능, 또는 4관능의 글리시딜아민류, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지 등의 아릴 알킬렌형 에폭시 수지, 나프탈렌 골격 변성 에폭시 수지, 메톡시 나프탈렌 변성 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 메톡시 나프탈렌 디메틸렌형 에폭시 수지, 나프탈렌 에테르형 에폭시 수지 등의 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 페녹시형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 노르보넨형 에폭시 수지, 아다만탄형 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지, 상기 에폭시 수지를 할로겐화한 난연화 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0069] 이들 중의 1종류의 에폭시 수지를 단독으로 사용할 수도 있고, 상이한 중량 평균 분자량을 갖는 2종류 이상의 에폭시 수지를 병용할 수도 있으며, 1종류 또는 2종류 이상의 에폭시 수지와 에폭시 수지의 프리폴리머를 병용할 수도 있다.

[0070] 이들 에폭시 수지 중에서도 특히, 비페닐 디메틸렌형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 나프탈렌 변성 크레졸 노볼락 에폭시 수지 및 안트라센형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 이들 에폭시 수지를 사용함으로써, 얻어진 적층판 및 프린트 배선판의 흡습 납땜 내열성 및 난연성을 향상시킬 수 있다.

[0071] 또, 이들 에폭시 수지 중에서도 나프탈렌 에테르형 에폭시 수지를 사용함으로써, 얻어진 적층판 및 프린트 배선판의 내열성, 저열팽창성 및 저열수축성을 향상시킬 수 있다.

[0072] 나프틸렌 에테르형 에폭시 수지는, 예를 들면 하기 일반식 (1)로 나타낼 수 있다.



[0073]

[0074] (식 중, R<sup>1</sup>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자수 1~4의 알킬기, 아릴킬기, 나프탈렌기 또는 글리시딜에테르기 함유 나프탈렌기를 나타내며, o 및 m는 각각 0~2의 정수이고, 또한 o 또는 m 중 어느 한쪽은 1 이상이다.)

[0075] 상기 에폭시 수지의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 수지 조성물 전체의 고형분 기준으로 5~60중량%로 하는 것이 바람직하다. 함유량이 상기 하한값 미만이면 수지 조성물의 경화성이 저하되거나 상기 수지 조성물을 사용해 얻어진 프리프레그, 또는 프린트 배선판의 내습성이 저하되거나 하는 경우가 있다. 또, 상기 상한값을 넘으면 프리프레그, 또는 프린트 배선판의 선열 팽창율이 커지거나 내열성이 저하되거나 하는 경우가 있다. 상기 에폭시 수지의 함유량은, 특히 바람직하게는 수지 조성물 전체의 고형분 기준으로 10~50중량%가다.

[0076] 상기 에폭시 수지의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 1.0×10<sup>2</sup>~2.0×10<sup>4</sup>가 바람직하다. 중량 평균 분자량이 상기 하한값 미만이면 프리프레그의 표면에 점착(tack)성이 발생하는 경우가 있고, 상기 상한값을 넘으면 프리프레그의 납땜 내열성이 저하되는 경우가 있다. 중량 평균 분자량을 상기 범위 내로 함으로써, 이들 특성의 밸런스가 뛰어난 것으로 할 수 있다.

[0077] 본 발명에서, 상기 에폭시 수지의 중량 평균 분자량은, 예를 들면 겔 침투 크로마토그래피(GPC)로 측정하여 폴리스티렌 환산의 중량 분자량으로 특정할 수 있다.

[0078] 상기 수지 조성물은 특별히 한정되지 않지만, 시아네이트 수지를 포함함으로써, 난연성을 향상시키고, 열팽창 계수를 작게 하며, 또한 프리프레그의 전기 특성(저유전율, 저유전점) 등을 향상시킬 수 있다.

[0079] 상기 시아네이트 수지는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 할로겐화 시안 화합물과 페놀류나 나프톨류를 반응시키고, 필요에 따라서 가열 등의 방법으로 프리폴리머화함으로써 얻을 수 있다. 또, 이와 같이 하여 조제된 시판품을 사용할 수도 있다.

[0080] 상기 시아네이트 수지의 종류로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 노볼락형 시아네이트 수지, 비스페놀 A형 시아네이트 수지, 비스페놀 E형 시아네이트 수지, 테트라메틸 비스페놀 F형 시아네이트 수지 등의 비스페놀형 시아네이트 수지 등을 들 수 있다.

[0081] 상기 시아네이트 수지는 분자 내에 2개 이상의 시아네이트기(-O-CN)를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면 2,2'-비스(4-시아네이토펜일)이소프로필리덴, 1,1'-비스(4-시아네이토펜일)에탄, 비스(4-시아네이토펜-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이토펜-1-(1-메틸에틸리덴))벤젠, 디시클로펜타디엔형 시아네이토에스테르, 페놀 노볼락형 시아네이트에스테르, 비스(4-시아네이토펜일)티오에테르, 비스(4-시아네이토펜일)에테르, 1,1,1-트리스(4-시아네이토펜일)에탄, 트리스(4-시아네이토펜일)포스파이트, 비스(4-시아네이토펜일)설펜, 2,2-비스(4-시아네이토펜일)프로판, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6- 또는 2,7-디시아네이토나프탈렌, 1,3,6-트리시아네이토나프탈렌, 4,4-디시아네이토펜비페닐 및 페놀 노볼락형, 크레졸 노볼락형의 다가 페놀류와 할로겐화 시안의 반응으로 얻어진 시아네이트 수지, 나프톨 아탈킬형의 다가 나프톨류와 할로겐화 시안의 반응으로 얻어진 시아네이트 수지 등을 들 수 있다.

[0082] 이들 중에서, 페놀 노볼락형 시아네이트 수지가 난연성 및 저열팽창성이 뛰어나고, 2,2'-비스(4-시아네이토펜일)이소프로필리덴 및 디시클로펜타디엔형 시아네이토에스테르가 가교 밀도의 제어 및 내습 신뢰성이 뛰어나다. 특히, 페놀 노볼락형 시아네이트 수지가 저열팽창성의 점에서 바람직하다. 또, 다른 시아네이트 수지를 1종류 혹은 2종류 이상 더 병용하거나 할 수도 있으며, 특별히 한정되지 않는다.

[0083] 상기 시아네이트 수지는 단독으로 사용해도 된다. 또, 중량 평균 분자량이 상이한 시아네이트 수지를 2종 이상 병용하거나 상기 시아네이트 수지와 그 프리폴리머를 병용하거나 할 수도 있다.

[0084] 상기 프리폴리머는, 통상 상기 시아네이트 수지를 가열 반응 등에 의해, 예를 들면 3량화함으로써 얻어진 것이

며, 수지 조성물의 성형성, 유동성을 조정하기 위해서 바람직하게 사용되는 것이다.

- [0085] 상기 프리폴리머는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 3량화율이 20-50중량%인 프리폴리머를 사용했을 경우, 양호한 성형성, 유동성을 발휘할 수 있다.
- [0086] 상기 시아네이트 수지의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 수지 조성물 전체의 고형분 기준으로 5~60중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~50중량%이다. 시아네이트 수지의 함유량이 상기 범위 내에 있으면, 보다 효과적으로 프리프레그의 내열성 및 난연성을 향상시킬 수 있다. 시아네이트 수지의 함유량이 상기 하한 미만이면 프리프레그의 열팽창성이 커져 내열성이 저하되는 경우가 있고, 상기 상한값을 넘으면 프리프레그의 강도가 저하되는 경우가 있다.
- [0087] 상기 시아네이트 수지의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만,  $5.0 \times 10^2 \sim 4.5 \times 10^3$ 이 바람직하고, 특히  $6.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$ 이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 상기 하한값 미만이면 프리프레그의 표면에 점착성이 생기거나 기계적 강도가 저하되거나 하는 경우가 있다. 또, 중량 평균 분자량이 상기 상한값을 넘으면 수지 조성물의 경화 반응이 빨라져, 도체층과의 밀착성이 악화되는 경우가 있다.
- [0088] 본 발명에서, 상기 시아네이트 수지의 중량 평균 분자량은, 예를 들면 겔 침투 크로마토그래피(GPC)로 측정해 폴리스티렌 환산의 중량 분자량으로 특정할 수 있다.
- [0089] 상기 수지 조성물은 특별히 한정되지 않지만, 비스말레이미드 수지를 포함함으로써, 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0090] 상기 비스말레이미드 수지로는 특별히 한정되지 않지만, N,N'-(4,4'-디페닐메탄)비스말레이미드, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스[4-(4-말레이미드 페녹시)페닐]프로판 등의 비스말레이미드 수지를 들 수 있다. 상기 비스말레이미드 수지는, 다른 비스말레이미드 수지를 1종류 혹은 2종류 이상 더 병용하거나 할 수도 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 또, 상기 비스말레이미드 수지는 단독으로 사용해도 된다. 또, 중량 평균 분자량이 상이한 비스말레이미드 수지를 병용하거나 상기 비스말레이미드 수지와 그 프리폴리머를 병용하거나 할 수도 있다.
- [0091] 상기 비스말레이미드 수지의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 수지 조성물 전체의 고형분 기준으로 1~35중량%인 것이 바람직하고, 특히 5~20중량%가 바람직하다.
- [0092] (경화제, 경화촉진제)
- [0093] 본 발명에 사용되는 수지 조성물은 경화제를 병용해도 된다. 경화제로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 상기 열경화성 수지로 에폭시 수지를 사용하는 경우는 에폭시 수지의 경화제로 일반적으로 사용되는 페놀계 경화제, 지방족 아민, 방향족 아민, 디시안디아미드, 디카르복시산디히드라지드 화합물, 산무수물 등을 사용할 수 있다.
- [0094] 또, 본 발명에 사용되는 수지 조성물은 필요에 따라서 경화촉진제를 첨가할 수 있다. 상기 경화촉진제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 유기 금속염, 3급 아민류, 이미다졸류, 유기산, 오늄염 화합물 등을 들 수 있다. 경화촉진제로는, 이들 중의 유도체도 포함해 1종류를 단독으로 사용할 수도 있고, 이들 유도체도 포함해 2종류 이상을 병용하거나 할 수도 있다.
- [0095] (커플링제)
- [0096] 상기 수지 조성물은 커플링제를 더 함유해도 된다. 커플링제는 열경화성 수지와 충전제의 계면의 습윤성을 향상시키기 위해서 배합된다. 이것에 의해, 섬유 직포에 대해서 수지 및 충전제를 균일하게 정착시켜, 프리프레그의 내열성, 특히 흡습 후의 납땜 내열성을 개량할 수 있다.
- [0097] 상기 커플링제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 에폭시실란 커플링제, 양이온성 실란 커플링제, 아미노실란 커플링제, 티타네이트계 커플링제, 실리콘 오일형 커플링제 등을 들 수 있다. 이것에 의해, 충전제의 계면과의 습윤성을 높게 할 수 있고, 그것에 따라 프리프레그의 내열성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0098] 상기 커플링제의 첨가량은 특별히 한정되지 않지만, 충전제 100중량부에 대해서 0.05~3중량부가 바람직하고, 특히 0.1~2중량부가 바람직하다. 함유량이 상기 하한값 미만이면 충전제를 충분히 피복할 수 없기 때문에 내열성을 향상시키는 효과가 저하되는 경우가 있다. 또, 함유량이 상기 상한값을 넘으면 반응에 영향을 주어 굴곡 강도 등이 저하되는 경우가 있다.

- [0099] (그 외)
- [0100] 또, 상기 수지 조성물에는 필요에 따라서, 소포제, 레벨링제, 자외선 흡수제, 발포제, 산화 방지제, 난연제, 인계, 포스파젠 등의 난연조제, 이온 포착제 등의 상기 성분 이외의 첨가물을 첨가해도 된다.
- [0101] 본 발명의 프리프레그는 상술한 열경화성 수지 조성물을 용제에 함유하는 바니시를 섬유 직포에 보유시킨 후, 상기 용제를 제거함으로써 얻을 수 있다. 상기 바니시의 조제 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 열경화성 수지 및 충전재를 용매에 분산시킨 슬러리를 조제하고, 상기 슬러리에 그 외의 수지 조성물의 성분을 첨가하며, 또한 상기 용매를 가해 용해·혼합시키는 방법이 바람직하다. 이것에 의해, 충전재의 분산성을 향상시켜, 상기 충전재에 포함되는 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자를 섬유 직포로 비집고 들어가기 쉽게 할 수 있어 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성을 향상시킬 수 있다.
- [0102] 또한, 본 발명에서 열경화성 수지 조성물을 용제에 함유하는 것은 상기 열경화성 수지 조성물에 포함되는 가용성의 수지 등은 용제에 용해되고, 불용성의 충전재 등은 용제에 분산되어 있는 것을 의미한다.
- [0103] 상기 용매로는 특별히 한정되지 않지만, 상기 수지 조성물에 대해서 양호한 용해성을 나타내는 용매가 바람직하고, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 시클로헥산온(ANON), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 시클로펜탄온, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다. 또한, 악영향을 미치지 않는 범위에서 빈 용매를 사용해도 상관없다.
- [0104] 상기 바니시가 포함하는 수지 조성물의 고형분(바니시로부터 용제를 제외한 성분)은 특별히 한정되지 않지만, 30~80중량%가 바람직하고, 특히 40~70중량%가 바람직하다. 이것에 의해, 수지 조성물의 섬유 직포에 대한 함침성이 향상된다. 또, 코팅시의 표면 평활성, 두께 격차 등을 억제할 수 있다.
- [0105] 상기 바니시를 상기 섬유 직포에 함침시키는 방법은, 예를 들면 섬유 직포를 바니시에 침지하는 방법, 각종 코터에 의해 도포하는 방법, 스프레이에 의해 분사하는 방법, 바니시를 기체에 도포·건조시켜 수지 시트를 제작하고, 상기 수지 시트를 수지층이 섬유 직포에 접하도록 배치해 압착시키는 방법 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 섬유 직포를 바니시에 침지하는 방법이 바람직하다. 이것에 의해, 섬유 직포에 대한 열경화성 수지 조성물의 함침성을 향상시킬 수 있다. 또한, 섬유 직포를 바니시에 침지하는 경우, 통상의 함침 도포 설비를 사용할 수 있다. 또, 상기 바니시의 용제를, 예를 들면 90~180℃에서, 1~10분간 건조시킴으로써 반경화된 프리프레그를 얻을 수 있다.
- [0106] 상기 프리프레그는 섬유 직포로 이루어진 섬유 직포층과 상기 섬유 직포층의 양면에 형성되는 수지 조성물로 이루어진 수지층으로 구성된다. 상기 섬유 직포층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10~200 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~140 $\mu$ m이며, 더욱 바람직하게는 20~90 $\mu$ m이다. 상기 수지층의 두께(한 면만의 한층분의 두께)는 특별히 한정되지 않지만, 0.5~20 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 2~10 $\mu$ m인 것이 특히 바람직하다. 섬유 직포층의 두께 및 수지층의 두께를 상기 범위 내로 함으로써, 도체층과의 밀착성 및 표면 평활성이 더욱 양호해진다.
- [0107] 상기 프리프레그의 전체 두께는 특별히 한정되지 않지만, 30~220 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 특히 40~165 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 프리프레그의 취급성이 양호하고, 박형화에도 대응 가능해진다.
- [0108] 상기 프리프레그에서, 섬유 직포를 구성하는 스트랜드 중에는 스트랜드를 구성하는 섬유가 연신하는 방향에서 50 $\mu$ m 이상의 길이를 갖는 공극이 존재하지 않는다. 이것에 의해, 프리프레그를 절연층에 사용한 프린트 배선판의 절연 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 나아가서는, 섬유 직포를 구성하는 스트랜드 중에는 스트랜드를 구성하는 섬유가 연신하는 방향에서 20 $\mu$ m 이상, 특히 10 $\mu$ m 이상의 길이를 갖는 공극이 존재하지 않는 것이 바람직하다.
- [0109] 또, 상기 프리프레그에서 섬유 직포를 구성하는 스트랜드 중에서 직경이 50 $\mu$ m 이상인 공극의 수밀도는 50cm<sup>-3</sup> 이하이다. 이 경우에도, 프리프레그를 절연층에 사용한 프린트 배선판의 절연 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또, 섬유 직포를 구성하는 스트랜드 중에서 직경이 50 $\mu$ m 이상인 공극의 수밀도는 20cm<sup>-3</sup> 이하, 특히 10cm<sup>-3</sup> 이하인 것이 바람직하다.
- [0110] 또한, 상술한 스트랜드 중에서 공극의 길이나 수밀도는 스트랜드 중에 존재하는 실리카 입자의 평균 입경이나 섬유 직포의 부피 밀도 등을 적당히 조정함으로써 실현된다.
- [0111] 2. 적층판

- [0112] 다음으로, 적층판에 대해서 설명한다.
- [0113] 본 발명의 적층판은 상기 본 발명에 관한 프리프레그를 경화해 얻어진 것을 특징으로 한다. 또, 본 발명의 적층판은 상기 본 발명에 관한 프리프레그의 적어도 한쪽의 외측의 면에 도체층이 설치되어서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0114] 상기 프리프레그는 1매로 사용해도 되고, 2매 이상 적층한 적층체를 사용해도 된다. 도체층이 설치되어서 이루어지는 적층판(이하, 「금속 부착 적층판」으로 칭하는 일이 있다)의 경우는 상술한 프리프레그 위에 금속박을 적층하고 가열 가압해 얻을 수 있다. 프리프레그를 1매로 사용할 때는 그 상하 양면 혹은 한면에 금속박을 포개고, 프리프레그를 2매 이상 적층한 적층체를 사용할 때는 해당 적층체의 가장 외측의 상하 양면 혹은 한면에 금속박을 포갠다. 다음으로, 프리프레그와 금속박을 포갠 것을 가열 가압 성형함으로써 금속 부착 적층판을 얻을 수 있다.
- [0115] 상기 금속박으로는, 예를 들면 동, 동계 합금, 알루미늄, 알루미늄계 합금, 은, 은계 합금, 금, 금계 합금, 아연, 아연계 합금, 니켈, 니켈계 합금, 주석, 주석계 합금, 철, 철계 합금 등의 금속박을 들 수 있다. 또, 상기 와 같은 동, 동계 합금 등의 도체층을 도금에 의해 형성해도 된다.
- [0116] 금속 부착 적층판의 제조시, 가열하는 온도는 특별히 한정되지 않지만, 120~220℃가 바람직하고, 특히 150~200℃가 바람직하다. 가압하는 압력은 특별히 한정되지 않지만, 0.5~5MPa가 바람직하고, 특히 1~3MPa가 바람직하다. 또, 필요에 따라서 고온조 등으로 150~300℃의 온도에서 후경화를 실시해도 상관없다.
- [0117] 또, 본 발명의 금속 부착 적층판을 제조하는 다른 방법으로서, 도 1에 나타내는 수지층 부착 금속박을 사용한 금속 부착 적층판의 제조 방법을 들 수 있다. 우선, 금속박(11)에 균일한 수지층(12)을 코터로 도공한 수지층 부착 금속박(10)을 준비한다. 그 다음으로, 섬유 직포(20)의 양측에 수지층 부착 금속박(10), (10)을 수지층(12)을 안쪽으로 하여 배치하고(도 1(a)), 진공 중에서 가열 60~130℃, 가압 0.1~5MPa로 라미네이트 함침시킨다. 이것에 의해, 금속박 부착 프리프레그(41)를 얻는다(도 1(b)). 그 다음으로, 금속박 부착 프리프레그(41)를 직접 가열 가압 성형함으로써, 금속 부착 적층판(51)을 얻을 수 있다(도 1(c)).
- [0118] 또한 본 발명의 금속 부착 적층판을 제조하는 다른 방법으로 도 2에 나타내는 수지층 부착 고분자 필름 시트를 사용한 금속 부착 적층판의 제조 방법도 들 수 있다. 우선, 고분자 필름 시트(31)에 균일한 수지층(32)을 코터로 도공한 수지층 부착 고분자 필름 시트(30)을 준비한다. 그 다음으로, 섬유 직포(20)의 양측에 수지층 부착 고분자 필름 시트(30), (30)을 수지층(32)을 안쪽으로 하여 배치하고(도 2(a)), 진공 중에서 가열 60~130℃, 가압 0.1~5MPa로 라미네이트 함침시킨다. 이것에 의해, 고분자 필름 시트 부착 프리프레그(42)를 얻을 수 있다(도 2(b)). 그 다음으로, 고분자 필름 시트 부착 프리프레그(42)의 적어도 한면의 고분자 필름 시트(31)를 박리 후(도 2(c)에서는 양면을 박리), 고분자 필름 시트(31)를 박리한 면에 금속박(11)을 배치해(도 2(d)) 가열 가압 성형한다. 이것에 의해, 금속 부착 적층판(52)을 얻을 수 있다(도 2(e)). 또한 양면의 고분자 필름 시트를 박리하는 경우는 전술한 프리프레그 같이 2매 이상 적층할 수도 있다. 프리프레그를 2매 이상 적층할 때는 적층한 프리프레그의 가장 외측의 상하 양면 혹은 한면에 금속박 또는 고분자 필름 시트를 배치해 가열 가압 성형함으로써 금속 부착 적층판을 얻을 수 있다. 이와 같은 제조 방법으로 얻어진 금속 부착 적층판은 두께 정밀도가 높고, 두께가 균일하며, 또한 표면 평활성이 뛰어나다. 또 성형 왜곡이 작은 금속 부착 적층판을 얻을 수 있기 때문에, 상기 제조 방법에 의해 얻어진 금속 부착 적층판을 사용해 제작한 프린트 배선판 및 반도체 장치는 휨이 작고, 휨 격차도 작다. 또한 프린트 배선판 및 반도체 장치를 수율이 좋게 제조할 수 있다.
- [0119] 상기 가열 가압 성형하는 조건으로는 온도는 특별히 한정되지 않지만, 120~250℃가 바람직하고, 특히 150~220℃가 바람직하다. 상기 가압하는 압력은 특별히 한정되지 않지만, 0.1~5MPa가 바람직하고, 특히 0.5~3MPa가 바람직하다. 또한 필요에 따라서 고온조 등으로 150~300℃의 온도에서 후 경화를 실시해도 상관없다.
- [0120] 도 1~2 등의 금속 부착 적층판은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 수지층 부착 금속박을 제조하는 장치 및 금속 부착 적층판을 제조하는 장치를 사용해 제조된다.
- [0121] 상기 수지층 부착 금속박을 제조하는 장치에서 금속박은, 예를 들면 길이가 긴 시트 제품을 두루마리 형태로 한 것 등을 사용하고, 이것에 의해 연속적으로 권출(卷出)함으로써 공급할 수 있다. 수지의 공급 장치에 의해, 수지 바니시가 소정량 연속적으로 금속박 위에 공급된다. 여기서 수지 바니시로는 본 발명의 수지 조성물을 용제에 용해, 분산시킨 도포액이 사용된다. 수지 바니시의 도공량은 콤팩 롤과 상기 콤팩 롤의 백업 롤의 클리어런스에 의해 제어할 수 있다. 소정량의 수지 바니시가 도공된 금속박은 횡반송형의 열풍 건조 장치의 내부를 이송해, 수지 바니시 안에 함유되는 유기용제 등을 실질적으로 건조 제거하고, 필요에 따라서 경화 반응을 도중까지

진행한 수지층 부착 금속박으로 할 수 있다. 수지층 부착 금속박은 그대로 권취할 수도 있지만 라미네이트 롤에 의해 수지층이 형성된 측에 보호 필름을 포개어 겹치고, 상기 보호 필름이 라미네이트된 수지층 부착 금속박을 권취해서 두루마리 형태의 절연 수지층 부착 금속박을 얻는다. 도 1~2 등의 제조 방법을 사용했을 경우, 종래의 바니시를 함침시키는 제조 방법보다, 균일한 수지량의 제어 및 면내 두께 정밀도가 뛰어나기 때문에, 반도체 소자를 탑재한 반도체 장치의 휨 격차가 작고, 제품 수율이 향상된다.

[0122] 또, 이와 같은 제조 방법에 의해 금속 부착 적층판을 얻었을 경우, 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성을 고려할 필요가 있다. 충전재는 평균 입경 5~100nm의 실리카 입자를 사용함으로써, 특히 섬유 기재에 대한 함침성이 향상되기 때문에, 가열 가압 성형시에 금속 부착 적층판 내에서의 수지 조성물의 플로우를 억제해 용융 수지의 불균일한 이동이 억제되기 때문에, 금속 부착 적층판 표면의 줄무늬 상의 얼룩짐을 방지하고, 또한 균일한 두께로 할 수 있다.

[0123] 3. 프린트 배선판

[0124] 다음으로, 본 발명의 프린트 배선에 대해서 설명한다.

[0125] 본 발명의 프린트 배선판은 상기의 프리프레그 및/또는 상기의 적층판을 내층 회로 기판에 사용해서 이루어진다.

[0126] 또는, 본 발명의 프린트 배선판은 상기의 프리프레그를 내층 회로 위의 절연층에 사용해서 이루어진다.

[0127] 또한, 내층 회로 기판에 본 발명의 프리프레그 또는 본 발명의 적층판을 사용한 프린트 배선판의 경우, 내층 회로 기판 내의 프리프레그가 경화하여 생긴 층은 절연층이다.

[0128] 본 발명에서 프린트 배선판이란, 절연층 위에 금속박 등의 도체층을 마련해 도체 회로층을 형성한 것이며, 한편 프린트 배선판(한층판), 양면 프린트 배선판(2층판) 및 다층 프린트 배선판(다층판) 중 어느 것이어도 된다. 다층 프린트 배선판이란, 도금 스투홀법이나 빌드업법 등에 의해 3층 이상으로 포개진 프린트 배선판이며 내층 회로 기판에 절연층을 포개어 겹쳐 가열 가압 성형함으로써 얻을 수 있다. 상기 내층 회로 기판으로는, 예를 들면 본 발명의 적층판 및/또는 본 발명의 프리프레그를 사용해서 이루어지는 것을 사용할 수 있다. 본 발명의 적층판을 사용해서 이루어지는 내층 회로 기판으로는, 예를 들면 금속박을 가지지 않는 본 발명의 적층판에 세미 애디티브법 등에 의해 소정 패턴의 도체 회로를 형성해 상기 도체 회로 부분을 흑화 처리한 것이나, 본 발명의 금속 부착 적층판의 금속박에 소정 패턴의 도체 회로를 형성해 해당 도체 회로 부분을 흑화 처리한 것을 매우 적합하게 사용할 수 있다.

[0129] 또, 본 발명의 프리프레그를 사용해서 이루어지는 내층 회로 기판으로는 경화 수지 등으로 이루어진 절연성의 지지체 위에 콘덴서, 저항, 칩 등의 전기/전자 부품을 탑재하고, 그 위에 본 발명의 프리프레그를 적층해 가열 가압 경화해 얻어진 부품 내장 기판에 세미 애디티브법 등에 의해 소정 패턴의 도체 회로를 형성해 해당 도체 회로 부분을 흑화 처리한 것을 사용할 수도 있다.

[0130] 또한 본 발명에서는 이와 같은 본 발명의 적층판 및/또는 본 발명의 프리프레그를 사용해서 이루어지는 내층 회로 기판이나, 종래 공지된 내층 회로 기판의 도체 회로 위에, 또한 본 발명의 프리프레그를 적층해 가열 가압 경화시킨 것을 내층 회로 기판으로 할 수도 있다. 상기 내층 회로 위의 절연층으로는 본 발명의 프리프레그를 사용할 수 있다. 또한, 상기 내층 회로 위의 절연층으로서, 본 발명의 프리프레그를 사용하는 경우 상기 내층 회로 기판은 본 발명의 프리프레그 또는 적층판을 사용해서 이루어지는 것이 아니어도 된다.

[0131] 이하, 본 발명의 프린트 배선판의 대표예로서 본 발명의 금속 부착 적층판을 내층 회로 기판으로 사용하고, 본 발명의 프리프레그를 절연층으로서 사용하는 경우의 다층 프린트 배선에 대해서 설명한다.

[0132] 내층 회로 기판은 상기 금속 부착 적층판의 한면 또는 양면에 소정 패턴의 도체 회로를 형성하고, 상기 도체 회로 부분을 흑화 처리함으로써 제작한다. 상기 도체 회로의 형성 방법은 특별히 한정되지 않고, 서브트랙티브법, 애디티브법, 세미 애디티브법 등의 공지된 방법에 의해 실시할 수 있다. 또, 내층 회로 기판에는 드릴 가공, 레이저 가공 등에 의해 스투홀을 형성하고 도금 등으로 양면의 전기적 접속을 취할 수 있다. 상기 내층 회로 기판은 본 발명의 금속 부착 적층판으로 이루어지기 때문에, 특히 레이저 가공에 의해, 구멍 지름, 형상 등의 정밀도가 뛰어난 스투홀을 형성할 수 있다. 상기 레이저는 엑시머 레이저(excimer laser), UV 레이저 및 탄산 가스 레이저 등을 사용할 수 있다.

[0133] 다음으로, 이 내층 회로 기판에 상기 프리프레그를 포개어 겹쳐 가열 가압 성형하고, 또한 가열 경화함으로써 절연층을 형성한다. 구체적으로는, 상기 프리프레그와 상기 내층 회로 기판을 포개고, 진공 가압식 라미네이터

장치 등을 사용해 진공 가열 가압 성형한 후 열풍 건조 장치 등으로 절연층을 가열 경화시킨다. 여기서 가열 가압 성형하는 조건으로는 특별히 한정되지 않지만, 일례를 들면 온도 60~160℃, 압력 0.2~3MPa에서 실시할 수 있다. 또, 가열 경화시키는 조건으로는 특별히 한정되지 않지만, 일례를 들면 온도 140~240℃, 시간 30~120분 사이에서 실시할 수 있다.

[0134] 다음으로, 적층한 절연층에 레이저를 조사하고, 개공부(비어 구멍)를 형성한다. 상기 레이저는 스루홀 형성에 사용되는 레이저와 동일한 것을 사용할 수 있다. 상기 절연층은 본 발명의 프리프레그로 이루어지기 때문에 레이저 가공에 의해, 구멍 지름, 형상 등의 정밀도가 뛰어난 개공부를 형성할 수 있다.

[0135] 레이저 조사 후의 수지 잔사(스미어) 등은 과망간산염, 중크롬산염 등의 산화제 등에 의해 제거하는 처리, 즉 데스미어 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 데스미어 처리가 불충분하고 데스미어성이 충분히 확보되어 있지 않으면, 개공부에 금속 도금 처리를 실시해도, 스미어가 원인으로 상층 도체 회로층과 하층 도체 회로층의 통전성이 충분히 확보되지 않게 될 우려가 있다. 또, 데스미어 처리를 실시함으로써, 평활한 절연층의 표면을 동시에 조화할 수 있기 때문에, 금속 도금 처리에 의해 절연층 표면에 도체층을 형성했을 때에 절연층 표면과 도체층의 밀착성이 뛰어나다. 또한, 레이저 조사에 의한 개공부 형성 전에 절연층 표면에 도체층을 형성해도 된다.

[0136] 다음으로, 개공부 및 절연층 표면에 금속 도금 처리를 실시해 도체층을 형성한다. 상기 절연층 표면에는 또한 전술한 공지된 방법 등에 의해 도체 회로 형성을 실시한다. 또한, 개공부에 금속 도금 처리를 실시해 도체층을 형성함으로써, 상층 도체 회로층과 하층 도체 회로층의 도전을 도모할 수 있다.

[0137] 또한 절연층을 적층해 상기와 같이 도체 회로 형성을 실시해도 되지만, 다층 프린트 배선판에서는 도체 회로 형성 후, 최외층에 솔더 레지스트막을 형성한다. 솔더 레지스트막의 형성 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 드라이필름 타입의 솔더 레지스트를 적층(라미네이트)해 노광 및 현상에 의해 형성하는 방법 또는 액상 레지스트를 인쇄한 것을 노광 및 현상에 의해 형성하는 방법에 의해 이루어진다. 얻어진 다층 프린트 배선판을 반도체 장치에 사용하는 경우는 반도체 소자를 실장 하기 위한 접속용 전극부를 마련한다. 접속용 전극부는 금 도금, 니켈 도금 및 납땜 도금 등의 금속 피막으로 적당히 피복할 수 있다.

[0138] 4. 반도체 장치

[0139] 다음으로, 본 발명의 반도체 장치에 대해서 설명한다.

[0140] 상기에서 얻어진 프린트 배선판에 납땜 범프를 갖는 반도체 소자를 실장하고 납땜 범프를 통하여, 상기 프린트 배선판과의 접속을 도모한다. 그리고, 프린트 배선판과 반도체 소자의 사이에는 밀봉 수지를 충전해 반도체 장치를 형성한다. 납땜 범프는 주석, 납, 은, 동, 비스무트 등으로 이루어진 합금으로 구성되는 것이 바람직하다.

[0141] 반도체 소자와 프린트 배선판의 접속 방법은 플립 칩 본더 등을 사용하고, 프린트 배선판 위의 접속용 전극부와 반도체 소자의 납땜 범프의 위치 맞춤을 실시한 뒤, IR 리플로우 장치, 열판, 그 외 가열 장치를 사용해 납땜 범프를 용접 이상으로 가열해 프린트 배선판과 납땜 범프를 용융 접합함으로써 접속한다. 또한, 접속 신뢰성을 좋게 하기 위해, 미리 프린트 배선판 위의 접속용 전극부에 납땜 페이스트 등, 비교적 용점이 낮은 금속의 층을 형성해 두어도 된다. 이 접합 공정에 앞서, 납땜 범프 및/또는 프린트 배선판 위의 접속용 전극부의 표층에 플럭스를 도포함으로써 접속 신뢰성을 향상시킬 수도 있다.

[0142] **실시예**

[0143] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 근거해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0144] 실시예 및 비교예에서 사용한 섬유 직포는 JIS R3413로 규정되는 유리 섬유가 평직 제직된 직포로 이하의 유리 섬유 직포 A~L이다.

[0145] A: T 유리, E1101/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 44.5개, 42개, 개섬·편평 처리한 두께 130 $\mu$ m, 평량 155g/m<sup>2</sup>

[0146] B: E 유리, DE1501/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 46.5개, 44개, 개섬·편평 처리한 두께 95 $\mu$ m, 평량 121g/m<sup>2</sup>

[0147] C: T 유리, E2251/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 65개, 64개, 개섬·편평 처리한 두께 95 $\mu$ m, 평량 121g/m<sup>2</sup>

- [0148] D: D 유리, E2251/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 65개, 64개, 개섬·편평 처리한 두께 95 $\mu$ m, 평량 121g/m<sup>2</sup>
- [0149] E: T 유리, D4501/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 59개, 59개, 개섬·편평 처리한 두께 46 $\mu$ m, 평량 53g/m<sup>2</sup>
- [0150] F: T 유리, BC15001/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 90개, 90개, 개섬·편평 처리한 두께 20 $\mu$ m, 평량 24g/m<sup>2</sup>
- [0151] G: T 유리, C12001/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 74개, 77개, 개섬·편평 처리한 두께 25 $\mu$ m, 평량 31g/m<sup>2</sup>
- [0152] H: T 유리, E1101/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 44.5개, 42개, 개섬·편평 처리한 두께 115 $\mu$ m, 평량 155g/m<sup>2</sup>
- [0153] I: T 유리, E1101/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 43개, 40개, 개섬·편평 처리한 두께 145 $\mu$ m, 평량 150g/m<sup>2</sup>
- [0154] J: T 유리, E2251/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 59개, 54개, 개섬·편평 처리한 두께 97 $\mu$ m, 평량 100g/m<sup>2</sup>
- [0155] K: T 유리, D4501/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 60개, 47개, 개섬·편평 처리한 두께 50 $\mu$ m, 평량 48g/m<sup>2</sup>
- [0156] L: T 유리, C12001/0의 유리 섬유사를 사용해 경사와 횡사의 25mm 당 박아 넣은 개수가 68개, 72개, 개섬·편평 처리한 두께 27 $\mu$ m, 평량 25g/m<sup>2</sup>
- [0157] 실시예 및 비교예에서 사용한 바니시는 이하의 바니시 제조예 1~7에 의해 수지 조성물을 용체에 함유·혼합시켜 제조된 것이다.
- [0158] (바니시 제조예 1)
- [0159] 에폭시 수지(DIC사 제 HP-5000)를 6중량부, 페놀 노볼락형 시아네이트 수지(몬자사 제 PT30) 12중량부, 페놀계 경화제(메이와화성사 제 MEH-7851-4L)를 6중량부, 실리카 입자(토쿠야마사 제 NSS-5N, 평균 입경 70nm)를 10중량부, 구상 실리카(아드마텍스사 제 SO-31R, 평균 입경 1.0 $\mu$ m)를 65중량부, 에폭시실란(신에츠화학공업사 제 KBM-403E) 1.0중량부를 메틸에틸케톤 중에 함유·혼합시키고, 고속교반장치를 사용해 교반하여, 에폭시 수지 조성물이 고흡분 기준으로 70중량%인 바니시를 얻었다. 또한, 바니시에 함유·혼합시킨 수지 조성물에 포함되는 충전재 전체를 100질량%로 하면 상기 충전재에 포함되는 실리카 입자는 13질량%, 구상 실리카는 87질량%였다.
- [0160] (바니시 제조예 2)
- [0161] 에폭시 수지로 비페닐아랄킬형 에폭시 수지(일본화약사 제 NC-3000) 9중량부, 비스말레이미드 수지(케이아이카 세이공업사 제 BMI-70) 17중량부, 4,4'-디아미노디페닐메탄 3중량부, 실리카 입자(토쿠야마사 제 NSS-5N, 평균 입경 70nm)를 10중량부, 베마이트(카와이석회사 제 BMB, 평균 입경 0.5 $\mu$ m) 60중량부, 에폭시실란(신에츠화학공업사 제 KBM-403E) 1.0중량부를 디메틸포름아미드에 함유·혼합시켰다. 그 다음으로, 고속교반장치를 사용해 교반하여 불휘발분 70중량%되도록 조정해 수지 바니시를 조제했다. 또한, 바니시에 함유·혼합시킨 수지 조성물에 포함되는 충전재 전체를 100질량%로 하면 상기 충전재에 포함되는 실리카 입자는 14질량%, 베마이트는 86질량%였다.
- [0162] (바니시 제조예 3)
- [0163] 비페닐아랄킬형 에폭시 수지(일본화약사 제 NC-3000FH) 20중량부, 나프탈렌형 에폭시 수지(DIC(주) 제 HP4032D) 5중량부, 시아네이트 수지(토토 화성(주) 제 SN485의 유도체, 나프톨형) 17중량부, 비스말레이미드 수지(케이아이카 세이공업사 제 BMI-70) 7.5중량%, 실리카 입자(토쿠야마사 제 NSS-5N, 평균 입경 70nm)를 7중량부, 구상 실리카(아드마텍스사 제 SO-31R, 평균 입경 1.0 $\mu$ m) 35.5중량부, 실리콘 입자(신에츠 화학공업(주) 제 KMP600, 평

균 입경 5 $\mu$ m) 7.5중량부, 옥틸산아연 0.01중량, 에폭시실란(신에츠 화학공업사 제 KBM-403E) 0.5중량을 메틸에틸케톤에 함유·혼합시켰다. 그 다음으로, 고속교반장치를 사용해 교반하여 불휘발분 70중량%되도록 조정해 수지 바니시를 조제했다. 또한, 바니시에 함유·혼합시킨 수지 조성물에 포함되는 충전재 전체를 100질량%로 하면 상기 충전재에 포함되는 실리카 입자는 14질량%, 구상 실리카는 71질량%, 실리콘 입자는 15질량%였다.

[0164] (바니시 제조예 4)

[0165] 에폭시 수지로 비페닐아랄킬형 에폭시 수지(일본화약사 제 NC-3000) 18.5중량부, 비스말레이미드 수지(케이아이 카세이공업사 제 BMI-70) 34.9중량부, 4,4'-디아미노디페닐메탄 6.1중량부, 실리카 입자(토쿠야마사 제 NSS-5N, 평균 입경 70nm)를 5중량부, 베마이트(카와이석회사 제 BMB, 평균 입경 0.5 $\mu$ m) 35중량부, 에폭시실란(신에츠 화학공업사 제 KBM-403E) 0.5중량부를 디메틸포름아미드에 함유·혼합시켰다. 그 다음으로, 고속교반장치를 사용해 교반하여 불휘발분 70중량%되도록 조정해 수지 바니시를 조제했다. 또한, 바니시에 함유·혼합시킨 수지 조성물에 포함되는 충전재 전체를 100질량%로 하면 상기 충전재에 포함되는 실리카 입자는 12.5질량%, 베마이트는 87.5질량%였다.

[0166] (바니시 제조예 5)

[0167] 에폭시 수지로 비페닐아랄킬형 에폭시 수지(일본화약사 제 NC-3000) 2.80중량부, 비스말레이미드 수지(케이아이 카세이공업사 제 BMI-70) 5.27중량부, 4,4'-디아미노디페닐메탄 0.93중량부, 실리카 입자(토쿠야마사 제 NSS-5N, 평균 입경 70nm)를 10중량부, 베마이트(카와이석회사 제 BMB, 평균 입경 0.5 $\mu$ m) 80중량부, 에폭시실란(신에츠 화학공업사 제 KBM-403E) 1.0중량부를 디메틸포름아미드에 함유·혼합시켰다. 그 다음으로, 고속교반장치를 사용해 교반하여 불휘발분 70중량%되도록 조정해 수지 바니시를 조제했다. 또한, 바니시에 함유·혼합시킨 수지 조성물에 포함되는 충전재 전체를 100질량%로 하면 상기 충전재에 포함되는 실리카 입자는 11질량%, 베마이트는 89질량%였다.

[0168] (바니시 제조예 6)

[0169] 에폭시 수지(DIC사 제 HP-5000)를 6중량부, 페놀 노볼락형 시아네이트 수지(몬자사 제 PT30) 12중량부, 페놀계 경화제(메이와화성사 제 MEH-7851-4L)를 6중량부, 실리카 입자(토쿠야마사 제 NSS-5N, 평균 입경 70nm)를 30중량부, 구상 실리카(아드마텍스사 제 SO-31R, 평균 입경 1.0 $\mu$ m)를 45중량부, 에폭시실란(신에츠 화학공업사 제 KBM-403E) 1.0중량부를 메틸에틸케톤 중에 함유·혼합시켜, 고속교반장치를 사용해 교반하여 에폭시 수지 조성물이 고형분 기준으로 70중량%의 바니시를 얻었다. 또한, 바니시에 함유·혼합시킨 수지 조성물에 포함되는 충전재 전체를 100질량%로 하면 상기 충전재에 포함되는 실리카 입자는 40질량%, 구상 실리카는 60질량%였다.

[0170] (바니시 제조예 7)

[0171] 에폭시 수지(일본화약사 제 NC-3000)를 6중량부, 페놀 노볼락형 시아네이트 수지(몬자사 제 PT30) 12중량부, 페놀계 경화제(메이와화성사 제 MEH-7851-4L)를 6중량부, 구상 실리카(아드마텍스사 제 SO-31R, 평균 입경 1.0 $\mu$ m)를 75중량부, 에폭시실란(신에츠 화학공업사 제 KBM-403E) 1.0중량부를 메틸에틸케톤 중에 함유·혼합시키고, 고속교반장치를 사용해 교반하여 에폭시 수지 조성물이 고형분 기준으로 70중량%의 바니시를 얻었다. 또한, 바니시에 함유·혼합시킨 수지 조성물에 포함되는 충전재 전체를 100질량%로 하면 상기 충전재에 포함되는 실리카 입자는 0질량%, 구상 실리카는 100질량%였다.

[0172] 바니시 제조예 1~7에 사용되는 수지 조성물의 조성을 표 1에 나타낸다. 또한, 각 성분의 배합량은 중량부로 나타낸다.

표 1

	바니시 제조예						
	1	2	3	4	5	6	7
에폭시 수지	6	9	20	18.5	2.8	6	6
HP-5000 NC-3000 HP4032D			5				
시아네이트 수지	12		17			12	12
PT30 5N485의 유도체							
비스말레이미드 수지		17	7.5	34.9	5.27		
BMI-70							
경화제	6	3		6.1	0.93	6	6
페놀계 경화제 4-4-디아미노디페닐메탄							
경화촉진제			0.01				
음탐산 아연							
충진제	65		35.5			45	75
구상 실리카(평균 입경 1.0 $\mu$ m)			7.5				
실리콘 파우더(평균 입경 5 $\mu$ m)		60		35	80		
베마이트(평균 입경 0.5 $\mu$ m)		10	7	5	10	30	
실리카 입자(평균 입경 70nm)		1.0	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0
에폭시 실란	100	100	100.01	100	100	100	100
계							

[0173]

[0174] 상기 유리 섬유 직포 및 상기 바니시를 사용하여, 프리프레그, 금속 부착 적층판, 프린트 배선판(내층 회로 기판), 다층 프린트 배선판 및 반도체 장치를 제작했다.

[0175] <실시에 1>

[0176] (1) 프리프레그의 제작

[0177] 제조예 1에서 얻어진 바니시를 두께 38 $\mu$ m의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기재(이하, PET 기재) 위에 유연 도포하고, 온도 140 $^{\circ}$ C에서 시간 10분에 용제를 휘발 건조시켜, 수지층의 두께가 30 $\mu$ m가 되도록 했다. 상기 수지층 부착 기재를 유리 직포 A의 양면에 수지층이 유리 직포에 접하도록 배치하고, 압력 0.5MPa, 온도 140 $^{\circ}$ C에서 1분간의 조건으로 진공 가압식 라미네이터(메이키제작소사 제 MLVP-500)에 의해 가열 가압하여 수지 조성물을 함침시켰다. 이것에 의해, 양면에 PET 기재를 갖는 두께 150 $\mu$ m의 프리프레그(수지층(한면): 10 $\mu$ m, 섬유 직포층: 130 $\mu$ m)를 얻었다.

[0178] (2) 금속 부착 적층판의 제작

[0179] 상기 프리프레그의 양면에 캐리어 부착 2 $\mu$ m의 동박(미츠이금속광업사 제, 마이크로신 MT18Ex-2)을 포개고, 압력 3MPa, 온도 220 $^{\circ}$ C에서 2시간 가열 가압 성형했다. 이것에 의해, 프리프레그가 경화해서 이루어지는 두께 150 $\mu$ m의 절연층의 양면에 동박을 갖는 금속 부착 적층판을 얻었다.

[0180] (3) 다층 프린트 배선판 절연층용 프리프레그의 제작

- [0181] 상기 제조예 1에서 얻어진 바니시를 유리 직포(두께 16 $\mu$ m, 유니치카사 제 E 유리 직포, E02Z, 평량 17.5g/m<sup>2</sup>)에 함침하고, 180 $^{\circ}$ C의 가열로에서 2분간 건조하여 프리프레그 중의 수지 조성물이 고흡분 기준으로 약 78중량%인 프리프레그(두께 40 $\mu$ m)를 얻었다. 또한, 상기 유리 직포는 부피 밀도 1.09g/cm<sup>3</sup>, 통기도 41cc/cm<sup>2</sup>/sec, 편평률(두께:폭) 1:16이었다. 또, 상기 유리 직포는 판상으로 했을 때의 영률이 93GPa, 판상으로 했을 때의 인장 강도가 48GPa, 섬유 직포로 했을 때의 긴 방향의 인장 강도가 90N/25mm의 유리 섬유로 이루어진 것이었다.
- [0182] (4) 프린트 배선판(내층 회로 기판)의 제조
- [0183] 상기 금속 부착 적층판으로부터 캐리어박을 박리하고, 탄산 가스 레이저(미츠비전기사 제, ML605GTX3-5100U2)를 사용하여 애퍼처(aperture)  $\Phi$ 1.4mm, 빔 지름 약 120 $\mu$ m, 에너지 7~9mJ, 쇼트 수 6의 조건으로,  $\Phi$  100 $\mu$ m의 관통 스루홀을 형성했다. 그 다음으로, 상기 금속 부착 적층판을 70 $^{\circ}$ C의 팽윤액(아트텍크제팬사 제, 스웰링딕 시큐어리간트 P)에 5분간 침지하고, 또한 80 $^{\circ}$ C의 과망간산칼륨 수용액(아트텍크제팬사 제, 콘센트레이트 콤팩트 CP)에 10분 침지 후, 중화해 조화 처리를 실시했다. 다음으로, 무전해 도금(카미무라공업사 제, 스루커퍼(through-cupper) PEA 프로세스)으로 상하 동박간의 도전을 도모했다.
- [0184] 그 다음으로, 이 무전해 도금층의 표면에 두께 25 $\mu$ m의 자외선 감광성 드라이 필름(아사히화학사 제, 산포트 UFG-255)을 핫롤 라미네이터에 의해 접합하였다. 그 다음으로, 최소 선폭/선간이 20/20 $\mu$ m인 패턴이 그려진 유리 마스크(토픽사 제)의 위치를 맞추었다. 그 다음에 상기 유리 마스크를 사용하여 노광 장치(오노소키 EV-0800)로 노광한 후, 탄산소다 수용액으로 현상해 레지스트 마스크를 형성했다. 다음으로, 무전해 도금층을 급전층 전극으로 하여 전해 동도금(오쿠노제약사 제81-HL)을 3A/dm<sup>2</sup>, 25분간 실시했다. 이것에 의해, 두께 약 20 $\mu$ m인 동배선의 패턴을 형성했다. 다음으로, 박리기를 사용하여 모노에탄올아민 용액(미츠비기스화학사 제 R-100)으로 상기 레지스트 마스크를 박리했다. 그리고, 급전층인 패턴 형상 이외의 불필요한 동박 및 무전해 도금층을 플래시 에칭(에바라전산사 제 SAC-702M와 SAC-701R35의 순수 용액)에 의해 제거하여, L/S=20/20 $\mu$ m의 패턴을 형성했다.
- [0185] 그 다음으로, 도체 회로의 조화 처리(맥크사 제, 맥크에이치본드 CZ-8100)를 실시했다. 상기 조화 처리는 액온 35 $^{\circ}$ C, 스프레이압 0.15MPa의 조건으로 스프레이 분무 처리해, 동표면에 조도 3 $\mu$ m 정도의 조면화를 실시함으로써 행해졌다. 그 다음으로, 도체 회로의 표면 처리(맥크사 제, 맥크에이치본드 CL-8300)를 실시했다. 상기 표면 처리에서는 액온 25 $^{\circ}$ C, 침지 시간 20초간의 조건으로 침지하고, 동표면에 방녹 처리를 실시했다. 이와 같이 하여 프린트 배선판(내층 회로 기판)을 제작했다.
- [0186] (5) 다층 프린트 배선판의 제조
- [0187] 다음으로, 상기에서 얻어진 프린트 배선판을 내층 회로 기판으로 하여 그 양면에 상기 다층 프린트 배선판 절연층용 프리프레그와 캐리어 부착 2 $\mu$ m의 동박(미츠이금속공업사 제, 마이크로신 MT18Ex-2)을 포개어 배치하고 적층 진공 적층 장치를 사용해 적층하고, 온도 200 $^{\circ}$ C, 압력 3MPa, 시간 120분간 가열 경화해 다층 적층체를 얻었다. 다음으로, 외층 회로 형성을 상기 (4) 프린트 배선판(내층 회로 기판)의 제조 방법과 동일하게 실시하고, 마지막으로 회로 표면에 솔더 레지스트(태양인크사 제, PSR4000/AUS308)를 형성해 다층 프린트 배선판을 얻었다.
- [0188] 상기 다층 프린트 배선판은 반도체 소자의 납땜 범프 배열에 상당하는 접속용 전극부에 ENEPIG 처리를 실시했다. ENEPIG 처리는 [1] 클리너 처리, [2] 소프트 에칭 처리, [3] 산세 처리, [4] 프리딥 처리, [5] 팔라듐 촉매 부여, [6] 무전해 니켈 도금 처리, [7] 무전해 팔라듐 도금 처리, [8] 무전해 금 도금 처리의 공정으로 행해졌다.
- [0189] (6) 반도체 장치의 제조
- [0190] 반도체 장치는 ENEPIG 처리가 실시된 프린트 배선판 위에 납땜 범프를 갖는 반도체 소자(TEG 칩, 사이즈 10mm $\times$  10mm, 두께 0.1mm)를 플립 칩 본더 장치로 가열 압착에 의해 탑재하고, 다음으로 IR 리플로우 로에서 납땜 범프를 용융 접합한 후, 액상 밀봉 수지(스미토모 베이클리트사 제, CRP-4152S)를 충전해 액상 밀봉 수지를 경화시킴으로써 얻었다. 또한, 액상 밀봉 수지는 온도 150 $^{\circ}$ C, 120분의 조건으로 경화시켰다. 또한, 상기 반도체 소자의 납땜 범프는 Sn/Pb 조성의 공정으로 형성된 것을 사용했다. 마지막으로 14mm $\times$ 14mm의 사이즈로 라우터(router)로 개편화해 반도체 장치를 얻었다.
- [0191] <실시예 2~3 및 비교예 1~6>

- [0192] 표 4에 나타난 섬유 직포 및 바니시의 제조예에 의해 얻어진 바니시를 사용하여, 실시예 1과 동일하게 프리프레그, 두께 150 $\mu$ m인 절연층의 양면에 동박을 갖는 금속 부착 적층판, 프린트 배선판(내층 회로 기판), 다층 프린트 배선판 및 반도체 장치를 얻었다.
- [0193] <실시예 4~6 및 비교예 7>
- [0194] 프리프레그 제작시에 수지층 부착 기재의 수지층의 두께를 표 5에 기재된대로 한 것 이외에는, 표 5에 나타내는 섬유 직포 및 바니시의 제조예에 의해 얻어진 바니시를 사용하여, 실시예 1과 동일하게 하여 프리프레그, 두께 100 $\mu$ m인 절연층의 양면에 동박을 갖는 금속 부착 적층판, 프린트 배선판(내층 회로 기판), 다층 프린트 배선판 및 반도체 장치를 얻었다.
- [0195] 또한, 프린트 배선판의 관통 스루홀 형성은 탄산 가스 레이저(미츠비시 전기사 제, ML605GTX3-5100U2)를 사용하고, 애퍼처  $\Phi$ 1.1mm, 빔 지름 약 110 $\mu$ m, 에너지 7~9mJ, 쇼트 수 6의 조건으로 행하여 직경 100 $\mu$ m인 관통 스루홀을 형성했다.
- [0196] <실시예 7, 8 및 비교예 8>
- [0197] 실시예 7 및 비교예 8은 프리프레그 제작시에 수지층 부착 기재의 수지층의 두께를 표 6에 기재된대로 한 것 이외에는, 표 6에 나타내는 섬유 직포 및 바니시의 제조예에 의해 얻어진 바니시를 사용하여, 실시예 1과 동일하게 프리프레그, 두께 60 $\mu$ m인 절연층의 양면에 동박을 갖는 금속 부착 적층판, 프린트 배선판(내층 회로 기판), 다층 프린트 배선판 및 반도체 장치를 얻었다.
- [0198] 실시예 8은 프리프레그 제작시에 수지층 부착 기재의 수지층의 두께를 표 6에 기재된대로 한 것 이외에는, 표 6에 나타내는 섬유 직포 및 바니시의 제조예에 의해 얻어진 바니시를 사용하여, 실시예 1과 동일하게 프리프레그(전체 두께 30 $\mu$ m), 상기 30 $\mu$ m의 프리프레그를 2매 적층해, 경화해서 이루어지는 두께 60 $\mu$ m인 절연층의 양면에 동박을 갖는 금속 부착 적층판, 내층 회로 기판, 다층 프린트 배선판 및 반도체 장치를 얻었다.
- [0199] 또한, 프린트 배선판의 관통 스루홀 형성은 탄산 가스 레이저(미츠비시 전기사 제, ML605GTX3-5100U2)를 사용하고, 애퍼처  $\Phi$ 1.1mm, 빔 지름 약 110 $\mu$ m, 에너지 6~8mJ, 쇼트 수 6의 조건으로 행하여 직경 100 $\mu$ m의 관통 스루홀을 형성했다.
- [0200] <실시예 9 및 비교예 9>
- [0201] 프리프레그 제작시에 수지층 부착 기재의 수지층의 두께를 표 7에 기재된대로 한 것 이외에는, 표 7에 나타내는 섬유 직포 및 바니시의 제조예에 의해 얻어진 바니시를 사용하여, 실시예 1과 동일하게 프리프레그, 두께 40 $\mu$ m인 절연층의 양면에 동박을 갖는 금속 부착 적층판, 프린트 배선판(내층 회로 기판), 다층 프린트 배선판 및 반도체 장치를 얻었다.
- [0202] 또한, 프린트 배선판의 관통 스루홀 형성은 탄산 가스 레이저(미츠비시 전기사 제, ML605GTX3-5100U2)를 사용하고, 애퍼처  $\Phi$ 1.1mm, 빔 지름 약 110 $\mu$ m, 에너지 6~8mJ, 쇼트 수 6의 조건으로 행하여 직경 100 $\mu$ m의 관통 스루홀을 형성했다.
- [0203] 실시예 및 비교예에서 얻어진 프리프레그, 금속 부착 적층판, 프린트 배선판(내층 회로 기판) 및 반도체 장치에 대해서, 이하의 평가를 실시했다. 평가 항목을 내용과 함께 나타낸다. 또 얻어진 평가 결과를 표 4~7에 나타낸다.
- [0204] 또한, 후술하는 PKG 휨의 측정 결과가 금속 부착 적층판의 절연층의 두께에 의존하기 때문에, 금속 부착 적층판의 절연층의 두께가 150 $\mu$ m인 실시예 및 비교예의 평가 결과를 표 4에 나타내고, 금속 부착 적층판의 절연층의 두께가 100 $\mu$ m인 실시예 및 비교예의 평가 결과를 표 5에 나타내며, 금속 부착 적층판의 절연층의 두께가 60 $\mu$ m인 실시예 및 비교예의 평가 결과를 표 6에 나타내고, 금속 부착 적층판의 절연층의 두께가 40 $\mu$ m인 실시예 및 비교예의 평가 결과를 표 7에 나타냈다.
- [0205] 또, 표 4~7 중에서 수지 조성물 중의 충전재량(질량%)은 수지 조성물 전체를 100질량%로 했을 때의 충전재량을 나타낸 것이며, 충전재의 조성(질량)%은 충전재 전체를 100질량%로 했을 때의 각 성분의 비율을 나타낸 것이다.
- [0206] <평가방법>
- [0207] (1) 수지 조성물의 함침성

- [0208] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 프리프레그를 170℃의 온도에서 1시간 경화 후, 단면(폭 방향의 단면부 300mm의 범위에 대해서)을 SEM(주사형 전자현미경)으로 관찰해 섬유 내부에서의 보이드의 유무를 평가했다. 보이드는 화상 위, 섬유 단면에서의 백색 입상의 점으로 관찰된다.
- [0209] 각 부호는 다음과 같다.
- [0210] ○: 수지 조성물이 모두 양호하게 함침해 섬유 내부에 보이드가 없는 경우
- [0211] ×: 섬유 내부에 보이드가 있는 경우
- [0212] (2) 성형성
- [0213] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 금속 부착 적층판의 동박을 전면 에칭한 후에, 500mm×500mm의 범위를 SEM(주사형 전자현미경)에 의해 관찰해 절연층(섬유 직포층의 표면에 있는 수지층)의 표면에서의 보이드의 유무를 평가했다. 보이드는 화상 위, 백색 입상의 점으로 관찰된다.
- [0214] 각 부호는 다음과 같다.
- [0215] ○: 보이드 없음
- [0216] ×: 보이드 있음
- [0217] (3) 흡습 납땜 내열성
- [0218] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 금속 부착 적층판을 50mm×50mm 사각형으로 절단한 샘플을 사용하여, JIS C-6481에 근거하여 상기 샘플의 한면의 반 이외의 전체 동박을 에칭 제거해, 프레스 쿠키(pressure cooker) 시험기(에스펙사 제)로 121℃, 2 기압에서 2시간 처리 후, 260℃의 납땜조에 30초간 침지시키고, 외관 변화의 이상의 유무를 육안으로 관찰했다.
- [0219] 각 부호는 다음과 같다.
- [0220] ○: 이상이 없는 경우
- [0221] ×: 팽창, 벗겨짐이 있음
- [0222] (4) 선열팽창 계수(CTE)(ppm/K)
- [0223] 선열팽창 계수(CTE)는 TMA(열기계적 분석) 장치(TA인스트루먼트사 제, Q400)를 사용하고, 4mm×20mm의 시험편을 제작해 온도 범위 30~300℃, 10℃/분, 하중 5g의 조건으로 2 사이클 짜의 50~100℃에서의 CTE를 측정했다. 또한, 샘플은 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 금속 부착 적층판의 동박을 에칭 제거한 것을 사용했다.
- [0224] (5) 레이저 가공성
- [0225] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 프린트 배선판(내층 회로 기판)을 사용해 탄산 레이저 가공 후의 관통 스루홀의 클로스 돌출량, 구멍 지름의 진원도를 측정했다. 클로스 돌출량 및 진원도의 측정은 갈라 3D 레이저 현미경(키엔스사 제, 장치명 VK-9710)을 사용하고, 클로스 돌출량의 측정은 레이저 입사축의 구멍의 바로 위에서 관찰해 구멍 벽면으로부터의 돌출 길이를 측정함으로써 실시하고, 진원도의 측정은 레이저 입사축의 구멍의 바로 위에서 관찰하여 구멍 최고 지름의 장경과 단경을 측정해 장경÷단경을 산출함으로써 실시했다. 또한, 샘플은 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 프린트 배선판(내층 회로 기판)을 사용해 하기 표 2에 나타낸 탄산 가스 레이저 조건으로 직경 100 $\mu$ m의 구멍 가공 직후의 기판을 바로 위에서 관찰해 관통공 10개의 평균값으로 했다.

표 2

금속 부착 적층판의 절연층 두께 ( $\mu$ m)	에퍼처 (mm)	범 지름 ( $\mu$ m)	에너지 (mJ)	쇼트 수
150	$\phi$ 1.4	약 120	7-9	6
100	$\phi$ 1.1	약 110	7-9	6
60	$\phi$ 1.1	약 110	6-8	6
40	$\phi$ 1.1	약 110	6-8	6

[0226]

- [0227] 장치: 미츠비시 전기사 제, ML605GTX3-5100U2
- [0228] 펄스 길이 : 10 μ sec/1쇼트+97 μ sec/2~6쇼트
- [0229] 각 부호는 다음과 같다.
- [0230] ○: 클로스 돌출량이 10μm 이내, 또는 진원도가 0.85 이상이었을 경우
- [0231] △: 클로스 돌출량이 10μm 이상, 또는 진원도가 0.85 미만이었을 경우
- [0232] ×: 클로스 돌출량이 10μm 이상, 또는 진원도가 0.85 미만이었을 경우
- [0233] (6) 관통 스루홀의 절연 신뢰성
- [0234] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 프린트 배선판(내층 회로 기판)을 사용해 관통 스루홀간의 절연 신뢰성을 평가했다.
- [0235] 프린트 배선판의 스루홀 벽면 0.1mm 부분을 사용해 인가 전압 10V, 온도 130℃ 습도 85%의 조건에서 연속 측정으로 평가했다. 또한, 측정은 고도 가속 수명 시험 장치(에스펙사 제 EHS-211(M), AMI 이온 마이그레이션 시스템)을 사용해 실시하고, 절연 저항값이 10<sup>8</sup> Ω 미만이 되는 시점에서 종료했다.
- [0236] 각 부호는 다음과 같다.
- [0237] ◎: 200시간을 넘었다.
- [0238] ○: 100시간 이상 200 이하였다.
- [0239] △: 50시간 이상 100시간 미만이었다.
- [0240] ×: 50시간 미만이었다.
- [0241] (7) PKG 휨
- [0242] 실시예 및 비교예에서 얻어진 반도체 장치(14mm×14mm)를 온도 가변 레이저 삼차원 측정기(히타치 테크놀로지 앤 서비스사 제, 형식 LS220-MT100MT50)의 샘플 챔버에 반도체 소자면을 아래로 하여 설치하고, 상기 측정기를 사용해 반도체 장치의 실온(25℃) 및 260℃에서의 휨을 측정했다. 휨의 측정은 높이 방향의 변위를 측정해 변위 차이가 가장 큰 값을 휨 양으로 했다. 또한, 측정 범위는 13mm×13mm 사이즈였다.
- [0243] 각 부호는 이하의 표 3대로이다. 또한, PKG 휨의 측정은 금속 부착 적층판의 절연층의 두께에 의존하므로, 금속 부착 적층판의 절연층의 두께별로 표 3에 나타내는 바와 같이 판정했다.

표 3

금속 부착 적층판의 절연층 두께 (μm)	25℃ 휨	260℃ 휨
150	○: 150 μm 이하 ×: 150 μm 초과	○: 80 μm 이하 ×: 80 μm 초과
100	○: 200 μm 이하 ×: 200 μm 초과	○: 100 μm 이하 ×: 100 μm 초과
60	○: 250 μm 이하 ×: 250 μm 초과	○: 120 μm 이하 ×: 120 μm 초과
40	○: 320 μm 이하 ×: 320 μm 초과	○: 150 μm 이하 ×: 150 μm 초과

[0244]

표 4

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	
유리 기재 기초 유리 종류 평균 (g/m <sup>2</sup> ) 두께 (μm) 부피 밀도 (g/cm <sup>3</sup> ) 통기도 (cc/cm <sup>2</sup> /s) 변광률 (두께:폭) 유리의 인장 강도 (GPa) 유리의 양률 (GPa) 직포의 긴 방향의 인장 강도 (N/25mm)	A T유리 155 130 1.19 5.0 1.8 46 93 750	H T유리 155 130 1.19 5.0 1.8 46 93 750	I T유리 150 145 1.03 7.0 1.8 46 93 735							
	바나시 제 조 예	1	2	3	4	5	6	7	1	
	수지 조성물 중의 충전제량(질량%)	75	70	50	40	90	75	75	75	75
	구상 실리카(평균 입경 1.0μm)	87		71			60	100	87	
	실리카 입자(평균 입경 5μm)		86	15	87.5	89				
	메타이트(평균 입자 0.5μm)	13	14	14	12.5	11	40		13	13
	실리카 입자(평균 입자 70nm)									
수지층 부착 기재의 수지층 두께(μm)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
수지층(한 면) 두께(μm)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
수지층(양면) 두께(μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
프린트레그	130	130	130	130	130	130	130	130	130	
금속 부착 적층판의 적층 두께(μm)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
PP의 함량	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
성형성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
흡수 누출	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
CTE (ppm/K)	3.2	4.9	5.1	9.5	3.7	4.4	6.6	4.9	5.5	
레이저 가공성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
관통 스루홀의 절연 신뢰성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
PKG 휨	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0245]

표 5

		실시예4	실시예5	실시예6	비교예7
섬유 직포	유리 기재 기호	B	C	D	J
	유리 종류	E유리	T유리	D유리	T유리
	평량(g/m <sup>2</sup> )	121	114	114	100
	두께(μm)	95	95	95	97
	부피 밀도(g/cm <sup>3</sup> )	1.27	1.20	1.20	1.03
	통기도(cc/cm <sup>2</sup> /s)	4.2	7.1	7.2	11.0
	편평률(두께:폭)	1:8	1:8	1:8	1:10
	유리의 인장 강도(GPa)	46	32	25	46
	유리의 영률(GPa)	93	85	60	93
	직포의 긴 방향의 인장 강도(N/25mm)	395	350	390	730
바니시 제조에		1	1	1	7
수지 조성물 중의 충전재량(질량%)		75	75	75	75
충전재의 조성(질량%)	구상 실리카(평균 입경 1.0μm)	87	87	87	100
	실리카 입자(평균 입경 70nm)	13	13	13	0
	계	100	100	100	100
수지층 부착	기재의 수지층 두께(μm)	27	29	29	31
프리프레그	수지층(한 면) 두께(μm)	2.5	2.5	2.5	1.5
	섬유직포층 두께(μm)	95	95	95	97
	전체 두께(μm)	100	100	100	100
금속 부착	적층판의 절연층 두께(μm)	100	100	100	100
평가	PP의 함침성	○	○	○	×
	성형성	○	○	○	×
	흡습 남땀	○	○	○	×
	CTE (ppm/K)	5.6	5.9	4.9	4.7
	레이저 가공성	○	○	○	△
	관통 스루홀의 절연 신뢰성	◎	◎	○	△
	PKG 휨	○	○	○	×

[0246]

표 6

		실시예7	실시예8	비교예8
섬유 직포	유리 기재 기호	E	F	K
	유리 종류	T유리	T유리	T유리
	평량(g/m <sup>2</sup> )	54	24	48
	두께(μm)	50	20	50
	부피 밀도(g/cm <sup>3</sup> )	1.08	1.2	0.96
	통기도(cc/cm <sup>2</sup> /s)	8.8	9.0	20.0
	편평률(두께:폭)	1:17	1:15	1:20
	유리의 인장 강도(GPa)	46	46	46
	유리의 영률(GPa)	93	93	93
	직포의 긴 방향의 인장 강도(N/25mm)	320	140	120
바니시 제조에		1	1	7
수지 조성물 중의 충전재량(질량%)		75	75	75
충전재의 조성(질량%)	구상 실리카(평균 입경 1.0μm)	87	87	100
	실리카 입자(평균 입경 70nm)	13	13	0
	계	100	100	100
수지층 부착	기재의 수지층 두께(μm)	19.5	11	21
프리프레그	수지층(한 면) 두께(μm)	5	5	5
	섬유직포층 두께(μm)	50	20	50
	전체 두께(μm)	60	30	60
금속 부착	적층판의 절연층 두께(μm)[플라이 수]	60[1]	60[2]	60[1]
평가	PP의 함침성	○	○	×
	성형성	○	○	○
	흡습 남땀	○	○	○
	CTE (ppm/K)	4.5	4.9	6.5
	레이저 가공성	○	○	△
	관통 스루홀의 절연 신뢰성	◎	○	○
	PKG 휨	○	○	×

[0247]

표 7

		실시에9	비교예9
섬유 직포	유리 기재 기호	G	L
	유리 종류	T유리	T유리
	평균(g/m <sup>2</sup> )	31	25
	두께(μm)	27	27
	부피 밀도(g/cm <sup>3</sup> )	1.15	0.93
	통기도(cc/cm <sup>2</sup> /s)	14.0	70.0
	편평률(두께:폭)	1:29	1:25
	유리의 인장 강도(GPa)	46	46
	유리의 영률(GPa)	93	93
	직포의 긴 방향의 인장 강도(N/25mm)	240	190
바니시 제조에		1	7
수지 조성물 중의 충전제량(질량%)	75	75	
충전제의 조성(질량%)	구상 실리카(평균 입경 1.0μm)	87	100
	실리카 입자(평균 입경 70nm)	13	0
수지층 부착	기재의 수지층 두께(μm)	14	15
프리프레그	수지층(한 면) 두께(μm)	6.5	6.5
	섬유직포층 두께(μm)	27	27
	전체 두께(μm)	40	40
금속 부착 적층판의 절연층 두께(μm)	40	40	
평가	PP의 함침성	○	×
	성형성	○	○
	흡습 납땀	○	○
	CTE (ppm/K)	4.8	6.2
	레이저 가공성	○	△
	관통 스루홀의 절연 신뢰성 PKG	◎	◎

[0248]

[0249]

[0250]

[0251]

[0252]

[0253]

[0254]

[0255]

[0256]

[0257]

상기 (1) 수지 조성물의 함침성의 관찰 결과의 대표예로서 실시예 1에서 얻어진 프리프레그의 단면도의 사진을 도 3에 나타내고, 비교예 4에서 얻어진 프리프레그의 단면도의 사진을 도 4에 나타냈다.

도 4에서 알 수 있듯이, 비교예 4에서는 수지 조성물의 함침성이 나쁘기 때문에 섬유 직포 중에 보이드가 관찰되었다. 한편, 도 3에서 알 수 있듯이, 실시예 1에서는 수지 조성물의 함침성이 양호하기 때문에 섬유 직포 중에 보이드가 없었다.

실시예 1에서는 나노 사이즈의 실리카 입자가 스트랜드 중으로 비집고 들어감으로써, 수지 조성물의 함침성이 향상된 것이라고 생각된다. 이것에 대해, 비교예 4에서는 나노 사이즈의 실리카 입자를 함유하고 있지 않기 때문에, 수지 조성물의 함침성의 향상을 도모할 수 없었던 것을 알 수 있다.

상기 (2) 금속 부착 적층판의 성형성 관찰 결과의 대표예로서 실시예 1에서 얻어진 금속 부착 적층판의 동박을 전면 에칭한 표면의 사진을 도 5에 나타내고, 비교예 6에서 얻어진 금속 부착 적층판의 동박을 전면 에칭한 표면의 사진을 도 6에 나타내며, 또한 도 6에서 관찰되는 보이드(화상 위에서 백색 입상의 점)의 확대도의 SEM 사진을 도 7에 나타내고, 도 7에서 관찰되는 보이드의 단면의 확대도의 SEM 사진을 도 8에 나타냈다. 도 6, 7, 8에서 알 수 있듯이, 비교예 6에서는 금속 부착 적층판을 전면 에칭한 표면에 보이드가 관찰되었다. 한편, 도 5에서 알 수 있듯이, 실시예 1에서는 전면 에칭한 표면에 보이드가 없었다.

도 9~12는 실시예 1에서 얻어진 프리프레그의 섬유 직포를 구성하는 스트랜드의 일부를 나타내는 단면도의 SEM 사진이다. 도 9는 스트랜드의 연신 방향과 평행한 단면을 나타내고 있다. 도 10~12는 스트랜드의 연신 방향과 수직인 단면을 나타내고 있다.

도 9~12에 나타내는 바와 같이, 실시예 1에서 얻어진 프리프레그에서 스트랜드 중에 실리카 입자가 존재하는 것을 알 수 있다.

표 4~7에 나타내는 실시예 1~9에서는 양호한 프리프레그 함침성을 얻을 수 있었다. 또, 다른 여러 특성에 대해서도 모두 양호한 결과를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. 이것은 실리카 입자가 섬유 직포를 구성하는 스트랜드 중으로 비집고 들어가는 조건에서 프리프레그의 작성을 실시했던 것에 기인한다고 생각된다.

또한, 스트랜드 중의 실리카 입자가 비집고 들어가는 것을 제어하는 인자로는, 예를 들면 실리카 입자의 평균 입경, 충전제 중의 실리카 입자의 함유량, 수지 조성물 중의 충전제의 함유량, 섬유 직포의 부피 밀도 등, 여러 가지 것을 들 수 있다.

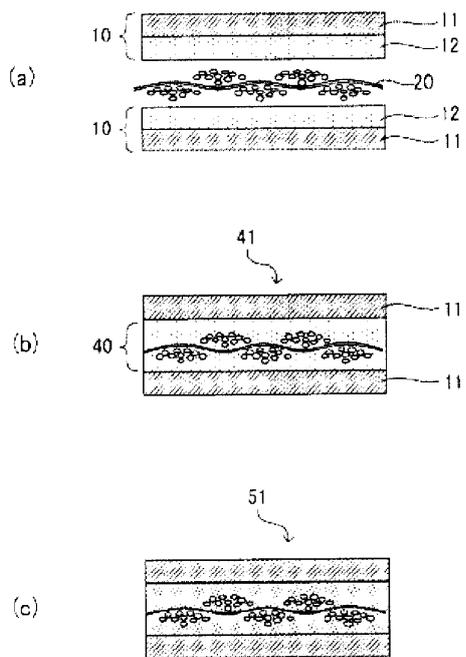
표 4~7에서 알 수 있듯이, 실시예 1~9에서는 바니시에 함유되는 수지 조성물이 충전제를 상기 수지 조성물 전체

의 50~85질량% 함유하고, 상기 충전재 중 평균 입경이 5~100nm인 실리카 입자를 1~20질량% 함유하며, 또한 섬유 직포의 부피 밀도가 1.05~1.30g/cm<sup>3</sup>였다. 이 경우, 상기 모든 평가 항목에서 뛰어난 평가 결과가 되었다. 즉 본 실시예와 관련된 프리프레그는 섬유 직포에 대한 수지 조성물의 함침성이 뛰어나고 저열팽창성이며, 프린트 배선판의 절연층으로 사용했을 때에 레이저 가공성이 뛰어나고, 레이저에 의해 형성된 구멍이 구멍 지름 및 형상의 정밀도가 좋고, 또한, 섬유의 돌출을 억제하는 구멍을 형성할 수 있는 것을 알 수 있었다. 게다가 본 실시예와 관련된 프리프레그는 흡습 납땀 내열성이 뛰어난 것으로부터 고내열성이고, 성형성이 뛰어난 것으로부터 표면 평활성도 뛰어나며, 나아가서는 도체층과의 밀착성이 뛰어나다고 말할 수 있다. 또, 본 발명의 반도체 장치에서의 PKG 휨이 작은 것으로부터 본 실시예와 관련된 프리프레그는 저열팽창성임과 함께 고강성인 것도 알 수 있다.

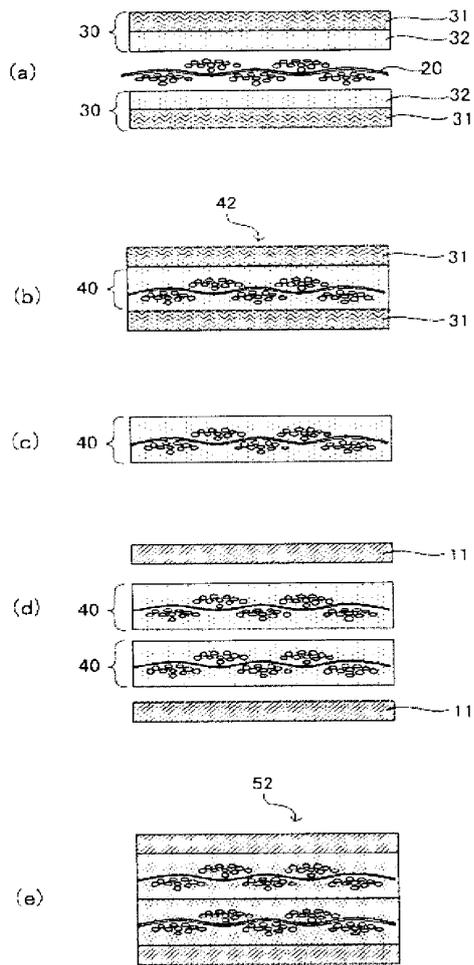
- [0258] 비교예 1에서도 양호한 프리프레그 함침성을 얻었다.
- [0259] 그렇지만, 비교예 1에서는 CTE 및 패키지 휨에 있어서 양호한 결과를 얻을 수 없었다. 이것은 충전재의 함유량이 낮기 때문에 수지 조성물의 수지 성분만이 스트랜드 내로 비집고 들어감으로써, 실리카 입자가 스트랜드 중으로 들어오는 것이 억제되기 때문이라고 생각된다. 이것에 의해, 충전재를 고충전화하지 못해, 프리프레그의 CTE가 높아져, 패키지 휨이 발생한 것이라고 생각된다.
- [0260] 또, 비교예 6에서는 양호한 결과를 얻을 수 없었다. 이것은 부피 밀도가 낮음으로 인해 충분한 양의 수지 조성물을 함침시킬 수 없기 때문에, 수지 조성물 중에 포함되는 실리카 입자에 대해서도 스트랜드 중으로 들어오는 것이 억제되어 버리는 것에 기인한다고 생각된다. 또, 섬유 직포의 부피 밀도가 작기 때문에 두꺼운 섬유 기재가 되는 것으로부터, 프리프레그의 표층의 수지층의 두께가 얇아진다. 이 때문에, 성형성, 흡습 납땀 내열성이 뒤떨어져서 CTE는 양호하지만 PKG 휨이 생긴 것이라고 생각된다.
- [0261] 비교예 4 및 7~9에서는 프리프레그의 함침성에 대해 양호한 결과를 얻을 수 없었다. 비교예 4 및 7~9에서는 프리프레그를 구성하는 수지 조성물 중에 나노 사이즈의 실리카 입자가 함유되어 있지 않다. 이 때문에, 실리카 입자가 스트랜드 중으로 비집고 들어가지 못해, 수지 조성물의 함침성의 향상을 도모할 수 없었던 것이라고 생각된다. 또, 이것에 의해, CTE 및 패키지 휨 등, 다른 여러 특성에 대해서도 양호한 결과를 얻을 수 없었다.
- [0262] 비교예 7에서는 섬유 직포의 부피 밀도가 작은 것으로부터 레이저 가공성이 뒤떨어지고, 함침성이 나쁜 것으로부터 관통 스루홀의 절연 신뢰성이 뒤떨어진다. 또, 비교적 두꺼운 섬유 직포를 사용했기 때문에 프리프레그의 수지층의 두께가 얇아져, 성형성, 흡습 납땀 내열성이 뒤떨어져서 PKG 휨이 생겼다.
- [0263] 비교예 8 및 9에서는 금속 부착 적층판의 절연층 두께가 비교적 얇기 때문에, 성형성, 흡습 납땀 내열성, 관통 스루홀의 절연 신뢰성이 뛰어나다. 그렇지만, 섬유 직포의 부피 밀도가 작기 때문에, 레이저 가공성에서 양호한 결과를 얻을 수 없었다.
- [0264] 비교예 2, 3 및 5에서도 프리프레그의 함침성에 대해 양호한 결과를 얻을 수 없었다. 또, 다른 여러 특성에 대해서도 양호한 결과는 얻을 수 없었다. 비교예 2에서는 충전재의 함유량이 너무 많은 것으로부터, 수지 조성물 중에서의 실리카 입자의 유동성을 얻지 못하고, 결과 스트랜드 중에 실리카 입자가 비집고 들어가는 것이 억제된 것이라고 생각된다. 비교예 3에서는 나노 사이즈의 실리카 입자의 함유량이 많기 때문에, 나노 사이즈의 실리카 입자가 응집해 버려서, 결과 스트랜드 중으로 실리카 입자가 비집고 들어가는 것이 억제된 것이라고 생각된다. 비교예 5에서는 섬유 직포의 부피 밀도가 크기 때문에, 실리카 입자가 스트랜드 중으로 비집고 들어가는 것이 억제된 것이라고 생각된다.
- [0265] 비교예 5에서는 섬유 직포의 부피 밀도가 너무 크기 때문에, 수지 조성물의 함침성이 나쁘고 흡습 납땀 내열성이 뒤떨어져, 레이저 가공성 및 관통 스루홀의 절연 신뢰성도 뒤떨어졌다.
- [0266] 비교예 6에서는 섬유 직포의 부피 밀도가 작기 때문에, 레이저 가공성 및 관통 스루홀의 절연 신뢰성이 뒤떨어졌다. 또한 섬유 직포의 부피 밀도가 작기 때문에 두꺼운 섬유 기재가 되는 것으로부터, 프리프레그의 표층의 수지층의 두께가 얇아진다. 이 때문에, 성형성, 흡습 납땀 내열성이 뒤떨어져서 PKG 휨이 생겼다.
- [0267] 이 출원은 2011년 1월 24일에 출원된 일본 출원 특원 2011-012166호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시된 전부를 여기에 삽입한다.

도면

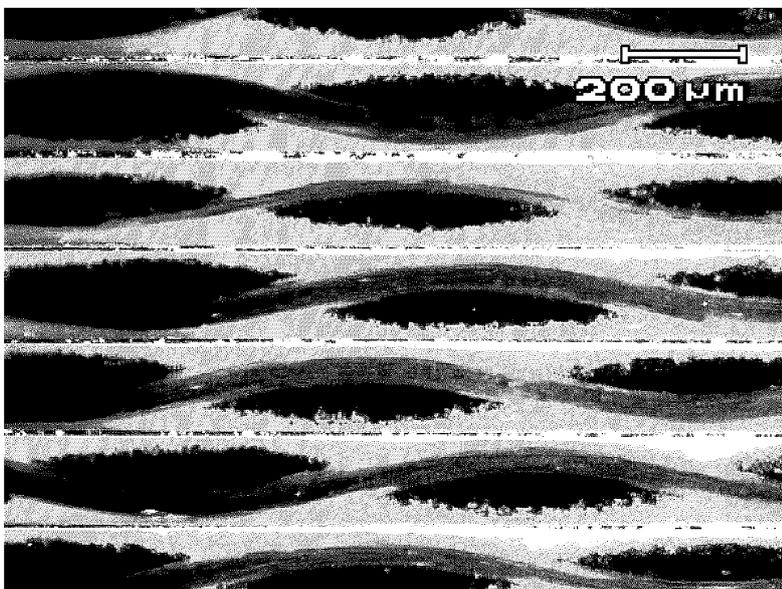
도면1



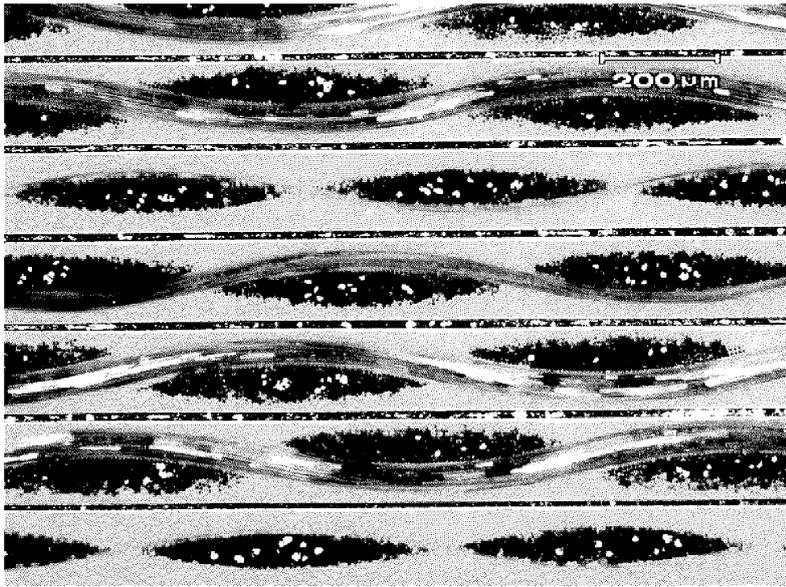
도면2



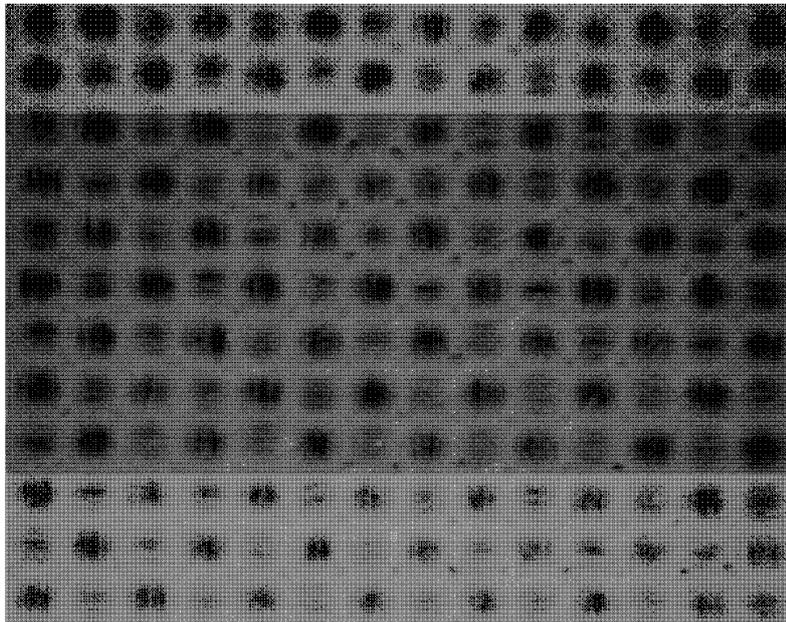
도면3



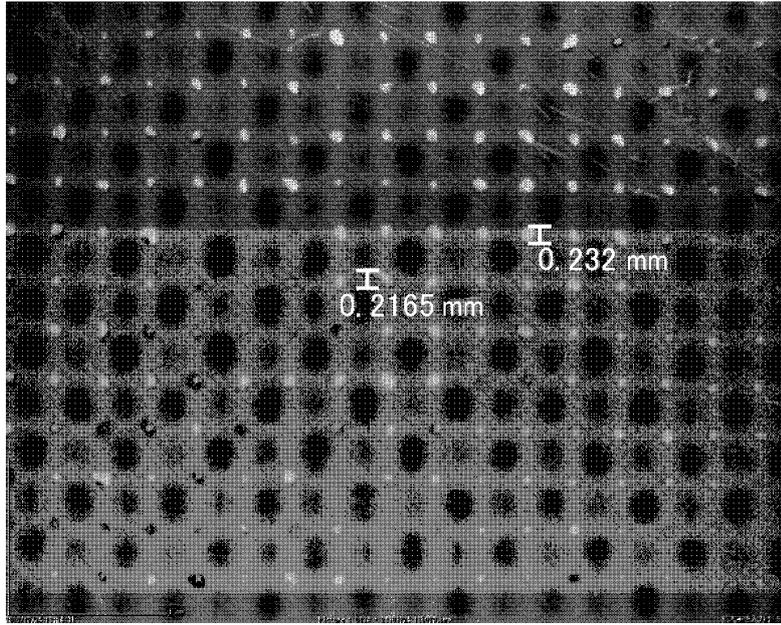
도면4



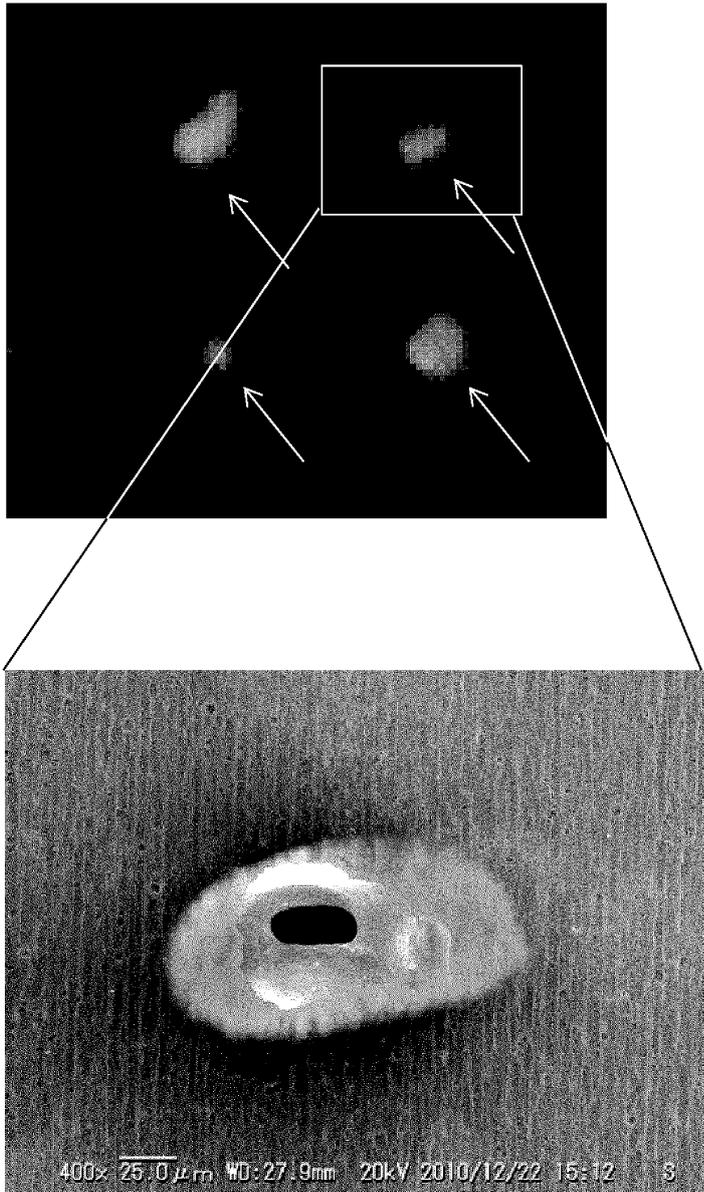
도면5



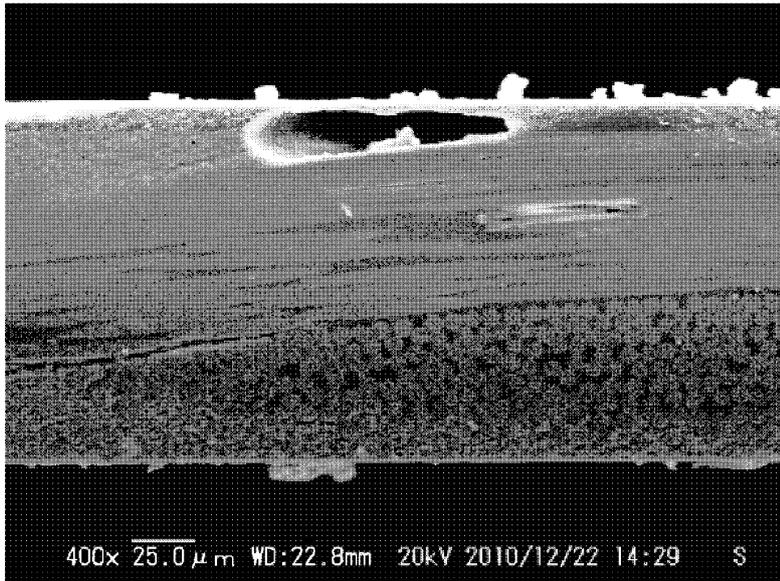
도면6



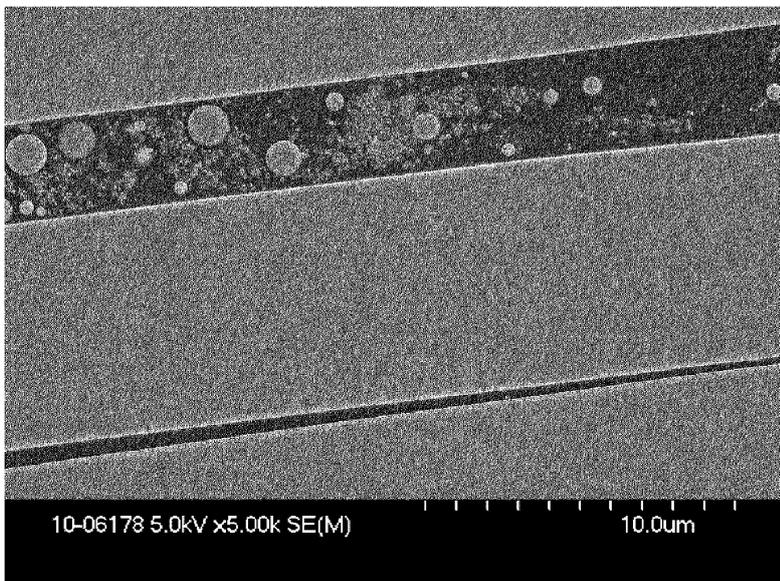
도면7



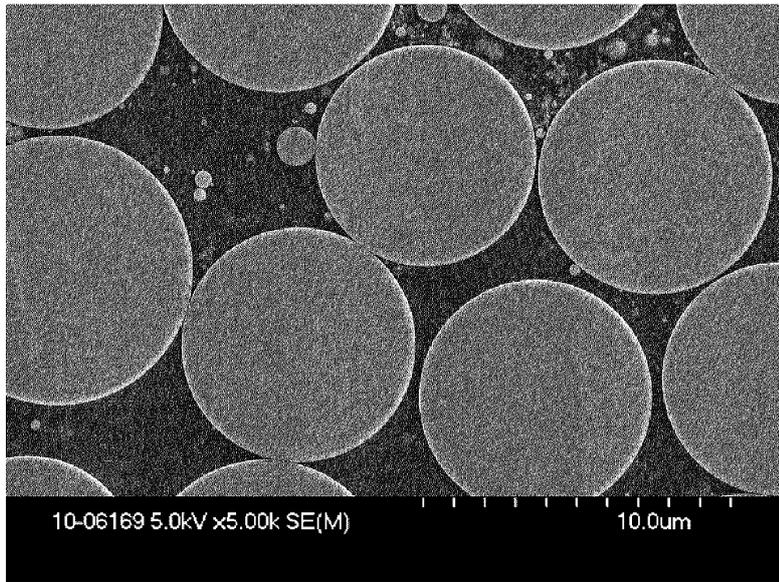
도면8



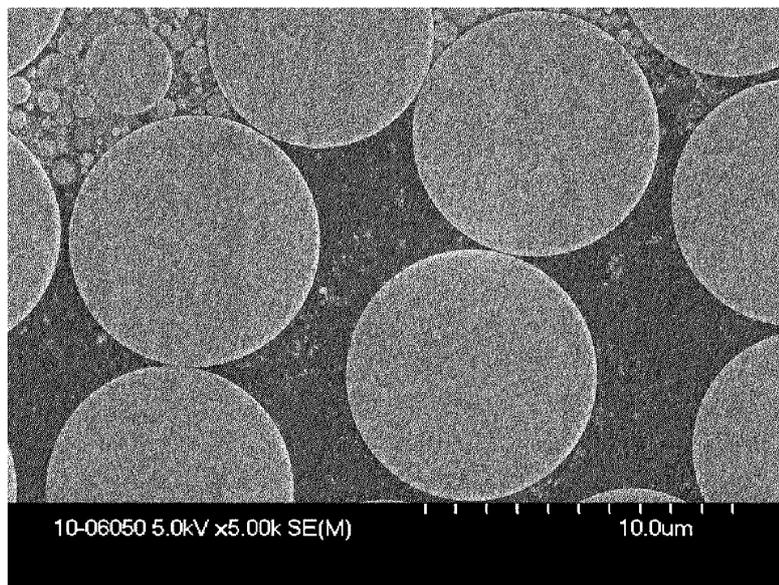
도면9



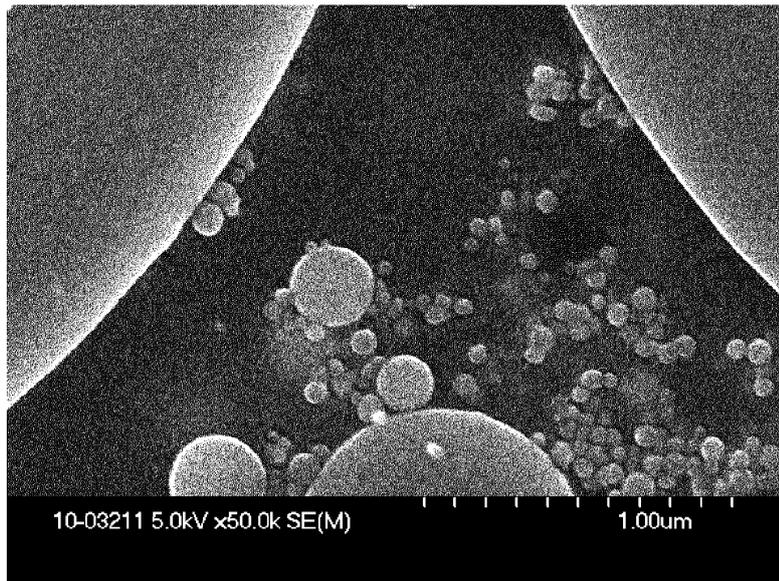
도면10



도면11



도면12



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

충진제

【변경후】

충전재