



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년07월23일
<i>H05K 3/38</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0741449
<i>H05K 3/46</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2007년07월13일

(21) 출원번호	10-2005-0007902	(65) 공개번호	10-2005-0078228
(22) 출원일자	2005년01월28일	(43) 공개일자	2005년08월04일
심사청구일자	2005년01월28일		

(30) 우선권주장	JP-P-2004-00024456	2004년01월30일	일본(JP)
	JP-P-2004-00116726	2004년04월12일	일본(JP)

(73) 특허권자 히다치 가세고교 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 신쥬구구 니시신쥬구 2쵸오메 1반 1코

(72) 발명자 다카이, 겐지
일본 이바라끼켄 시모다테시 오아자 오가와 1500 히다치 가세고교 가부
시끼가이샤 소고 쟁쥬쇼 내

모리이게, 노리오
일본 이바라끼켄 시모다테시 오아자 오가와 1500 히다치 가세고교 가부
시끼가이샤 소고 쟁쥬쇼 내

가미야마, 겐이찌
일본 이바라끼켄 시모다테시 오아자 오가와 1500 히다치 가세고교 가부
시끼가이샤 소고 쟁쥬쇼 내

와타나베, 다카코
일본 이바라끼켄 시모다테시 오아자 오가와 1500 히다치 가세고교 가부
시끼가이샤 소고 쟁쥬쇼 내

다카네자와, 신
일본 이바라끼켄 시모다테시 오아자 오가와 1500 히다치 가세고교 가부
시끼가이샤 소고 쟁쥬쇼 내

모리따, 고지
일본 이바라끼켄 시모다테시 오아자 오가와 1500 히다치 가세고교 가부
시끼가이샤 소고 쟁쥬쇼 내

마스다, 가쯔유키
일본 이바라끼켄 시모다테시 오아자 오가와 1500 히다치 가세고교 가부
시끼가이샤 소고 쟁쥬쇼 내

하세가와, 기요시
일본 이바라끼켄 시모다테시 오아자 오가와 1500 히다치 가세고교 가부
시끼가이샤 소고 쟁쥬쇼 내

(74) 대리인 구영창

장수길

(56) 선행기술조사문헌
 JP11214844 A
 JP05057835 A
 JP01276789 A

JP07329246 A
 JP04207097 A

심사관 : 김종희

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 접착 보조제 부착 금속박, 인쇄 배선판 및 인쇄 배선판의제조 방법

(57) 요약

본 발명의 한 실시 형태는 에폭시 수지를 필수 성분으로 하는 접착 보조제의 층이 금속 상에 0.1 내지 10 μm 의 두께로 부착된 금속박에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 한 실시 형태는 절연층과 절연층의 사이에 1층 이상의 접착 보조제층을 갖는 것을 특징으로 하는, 복수층을 갖는 다층 인쇄 배선판에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

에폭시 수지를 필수 성분으로 하는 접착 보조제의 층을, 표면의 10점 평균 조도가 Rz=2.0 μm 이하인 금속박 상에 갖고, 접착 보조제층의 두께가 0.1 내지 10 μm 인, 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 에폭시 수지를 필수 성분으로 하는 수지가 (A) 에폭시 수지, (B) 고무 입자, (C) 에폭시 수지 경화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 (A) 성분이 노볼락형 에폭시 수지로 이루어지거나, 또는 노볼락형 에폭시 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 (A) 성분이 비페닐 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 (B) 성분이 가교 고무 입자인 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 6.

제2항에 있어서, 상기 (B) 성분이 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 카르복실산 변성 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 부타디엔 고무-아크릴 수지의 코어셀 입자로부터 선택되는 1종 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 7.

제2항에 있어서, 상기 (A) 성분 100 중량부에 대하여 상기 (B) 성분이 0.5 내지 20 중량부인 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 8.

제2항에 있어서, 상기 (C) 성분이 노볼락형 페놀 수지인 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 (C) 성분이 트리아진환 함유 크레졸 노볼락형 페놀 수지인 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 금속박의 표면에 접착력의 촉진을 목적으로 하는 조면화 처리를 실시하지 않은 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 금속박이 아연, 크롬, 니켈로부터 선택되는 1종 이상에 의해 방청 처리된 동박인 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 금속박의 표면에 실란 커플링제에 의해 실란 커플링 처리가 실시되어 있는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 실란 커플링제가 에폭시기 또는 아미노기를 갖는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 15.

제1항에 있어서, 상기 금속박의 두께가 5 μm 이하이고, 박리가능한 캐리어를 갖는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

청구항 16.

제1항 내지 제9항, 및 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 상기 접착 보조제 부착 금속박을 사용하여 제조하며, 상기 접착 보조제 부착 금속박의 접착 보조제층을 통해 배치된 절연층과, 상기 접착 보조제 부착 금속박의 금속박으로부터 형성된 1 mm 폭의 도체 회로와의 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 박리 강도가 0.6 kN/m 이상인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.

청구항 17.

제16항에 있어서, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 240 시간 가열한 후의 상기 절연층과 상기 도체 회로의 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 박리 강도가 0.4 kN/m 이상인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.

청구항 18.

접착 보조제층이 절연층층이 되도록 제15항에 기재된 접착 보조제 부착 금속박을 절연층 상에 배치하고, 층간 접속을 위해 구멍을 형성한 후, 무전해 구리 도금을 행하며, 레지스트층을 형성하고, 패턴 전기 도금에 의해 회로 형성을 행하며, 레지스트층 및 나머지 부분의 급전층을 에칭 제거하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판의 제조 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서, 배선의 최외각층에 무전해 금도금을 행하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판의 제조 방법.

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 접착 보조제 부착 금속박, 인쇄 배선판 및 인쇄 배선판의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 다층 배선판, 반도체칩 탑재 기판 및 반도체 패키지 기판에 관한 것이다.

최근, 전자 기기의 소형화·경량화·고속화의 요구가 높아지고, 인쇄 배선판의 고밀도화가 진행되고 있으며, 최근 전기 도금을 이용한 세미에디티브법에 의한 인쇄 배선판의 제조 방법이 주목받고 있다.

일본 특허 공개(평)10-4254호 공보(출원일 1996년 6월 14일)에, 회로를 형성하고자 하는 수지 표면에 레이저 등으로 IVH가 되는 구멍을 형성한 후, 화학 조면화나 플라즈마 처리 등에 의해 수 μm 의 요철을 수지 상에 형성하고, Pd 촉매를 부여하며, 1 μm 정도의 무전해 도금을 행하고, 패턴 전기 도금 레지스트를 형성하며, 패턴 전기 도금에 의해 회로 형성을 행한 후에 레지스트 및 회로 이외의 부분에 존재하는 급전층(給電層)을 제거하는 세미에디티브법이 개시되어 있다. 상기 방법에 의하면, 사이드 에칭이 큰 서브트랙티브법에 비해 보다 미세한 배선 형성을 가능하게 한다. 또한, 일본 특허 공개 제2003-158364호 공보(출원일 2001년 11월 22일)에, 지지 금속박 상에 5 μm 이하의 두께의 금속박이 형성되어 있는 박리가능한 형태의 금속박이 개시되어 있다. 상기 방법에 의하면, 금속박의 두께를 얇게 할 수 있다. 상기 방법에서는 절연 수지층의 표면에 무전해 도금을 실시할 필요가 없기 때문에, 보다 신뢰성이 높은 인쇄 배선판을 제조할 수 있다.

그러나, 이들 방법에 의하면 조면화 형상이 미세 배선 형성에 방해가 될 뿐만 아니라, 조면화 형상에 의해 전기 특성이 저하되는 결점이 발생하고 있었다.

또한, 일본 특허 공개 (평)7-221444호 공보(출원일 1994년 1월 31일)에, 폴리이미드 필름의 단면에 전자빔 증착 장치를 이용하여 1 μm 정도의 구리층을 형성하고, 접착제나 프리프레그를 통해 내층 회로에 적층하여 급전층으로 하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 (평)6-302965호 공보(출원일 1993년 4월 16일)에, 유전체 상에 스퍼터 등으로 급전층을 형성하는 방법이 개시되어 있다. 이들 방법과 같이 증착이나 스퍼터와 같은 건식 공정으로 급전층을 형성함으로써, 조면화 형상을 종래법에 비해 각별히 작게 하는 것이 가능해진다.

그러나, 이들 방법과 같이 수지 상을 편평하게 하면, 그 위에 수지층을 형성하는 것이 곤란해진다. 즉, 코어 기판 상에 빌드업층을 형성하거나, 기판 상에 솔더 레지스트를 형성하는 것이 곤란해진다. 특히, 절연층 표면 조도가 Rz=2.0 μm 이하가 되면, 절연층에 따라서는 그 위에 수지층을 형성하는 것이 어렵다. 언뜻 적층이 가능하다고 하더라도 기판의 내흡습성, 내열성이 나쁜 경우가 많다. 특히, 최근에는 절연층에 관능기를 갖지 않는 저유전 수지를 사용하는 경우가 많고, 그 경향은 현저하다.

종래에는 미세 배선 형성이나 전기 특성, 제조 비용면에서 유리하고, 신뢰성이 높으며, 고주파 특성이 양호한 배선판은 없었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 실시 형태는 이하의 것에 관한 것이다.

- (1) 에폭시 수지를 필수 성분으로 하는 접착 보조제의 층을 금속 상에 갖고, 접착 보조제층의 두께가 0.1 내지 10 μm인 접착 보조제 부착 금속박.
- (2) 상기 (1)에 있어서, 상기 에폭시 수지를 필수 성분으로 하는 수지가 (A) 에폭시 수지, (B) 고무 입자, (C) 에폭시 수지 경화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (3) 상기 (2)에 있어서, 상기 (A) 성분이 노볼락형 에폭시 수지로 이루어지거나, 또는 노볼락형 에폭시 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (4) 상기 (3)에 있어서, 상기 (A) 성분이 비페닐 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (5) 상기 (2) 내지 (4) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (B) 성분이 가교 고무 입자인 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (6) 상기 (2) 내지 (5) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (B) 성분이 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 카르복실산 변성 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 부타디엔 고무-아크릴 수지의 코어셀 입자로부터 선택되는 1종 이상으로 이루어지는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (7) 상기 (2) 내지 (6) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (A) 성분 100 중량부에 대하여 상기 (B) 성분이 0.5 내지 20 중량부인 접착 보조제 부착 금속박.
- (8) 상기 (2) 내지 (7) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (C) 성분이 노볼락형 페놀 수지인 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (9) 상기 (2) 내지 (8) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (C) 성분이 트리아진환 함유 크레졸노볼락형 페놀 수지인 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (10) 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속박의 표면의 10점 평균 조도가 Rz=2.0 μm 이하인 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (11) 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속박의 표면에 접착력의 촉진을 목적으로 하는 조면화 처리를 실시하지 않은 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.

- (12) 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속박이 아연, 크롬, 니켈로부터 선택되는 1종 이상에 의해 방청 처리된 동박인 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (13) 상기 (1) 내지 (12) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속박의 표면에 실란 커플링제에 의해 실란 커플링 처리가 실시되어 있는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (14) 상기 (13)에 있어서, 상기 실란 커플링제가 에폭시 또는 아미노기를 갖는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (15) 상기 (1) 내지 (14) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속박의 두께가 5 μm 이하이고, 박리가 가능한 캐리어를 갖는 것을 특징으로 하는 접착 보조제 부착 금속박.
- (16) 상기 (1) 내지 (15) 중 어느 한 항에 기재된 상기 접착 보조제 부착 금속박을 사용하여 제조하며, 상기 접착 보조제 부착 금속박의 접착 보조제층을 통해 배치된 절연층과, 상기 접착 보조제 부착 금속박의 금속박으로부터 형성된 1 mm 폭의 도체 회로와의 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 박리 강도가 0.6 kN/m 이상인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (17) 상기 (16)에 있어서, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 240 시간 가열한 후의 상기 절연층과 도체 회로의 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 박리 강도가 0.4 kN/m 이상인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (18) 접착 보조제층이 절연층측이 되도록 상기 (15)에 기재된 접착 보조제 부착 금속박을 절연층 상에 배치하고, 층간 접착을 위해 구멍을 형성한 후, 무전해 구리 도금을 행하며, 레지스트층을 형성하고, 패턴 전기 도금에 의해 회로 형성을 행하며, 레지스트층 및 나머지 부분의 금전층을 에칭 제거하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판의 제조 방법.
- (19) 상기 (18)에 있어서, 배선의 최외각층에 무전해 금도금을 행하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판의 제조 방법.
- (20) 절연층과 절연층의 사이에 접착 보조제층을 갖는 것을 특징으로 하는, 복수층을 갖는 다층 인쇄 배선판.
- (21) 절연층과 솔더 레지스트의 사이에 접착 보조제층을 갖는 것을 특징으로 하는, 최외각층에 솔더 레지스트를 갖는 인쇄 배선판.
- (22) 상기 (20) 또는 (21)에 있어서, 상기 접착 보조제층의 두께가 0.1 내지 10 μm 의 범위인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (23) 상기 (20) 내지 (22) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착 보조제층이 에폭시 수지를 필수 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (24) 상기 (23)에 있어서, 상기 에폭시 수지를 필수 성분으로 하는 수지가 (A) 에폭시 수지, (B) 고무 입자, (C) 에폭시 수지 경화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (25) 상기 (24)에 있어서, 상기 (A) 성분이 노불락형 에폭시 수지로 이루어지거나, 또는 노불락형 에폭시 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (26) 상기 (24) 또는 (25)에 있어서, 상기 (A) 성분이 비페닐 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (27) 상기 (24) 내지 (26) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (B) 성분이 가교 고무 입자인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (28) 상기 (24) 내지 (27) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (B) 성분이 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 카르복실산 변성 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 부타디엔 고무-아크릴 수지의 코어셀 입자로부터 선택되는 1종 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (29) 상기 (24) 내지 (28) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (A) 성분 100 중량부에 대하여 상기 (B) 성분이 0.5 내지 20 중량부인 인쇄 배선판.

- (30) 상기 (24) 내지 (29) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (C) 성분이 노불락형 페놀 수지인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (31) 상기 (24) 내지 (30) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (C) 성분이 트리아진환 함유 크레졸노불락형 페놀 수지인 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (32) 상기 (20) 내지 (31) 중 어느 한 항에 있어서, 상기 접착 보조제층이 폴리아미드이미드 수지를 필수 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (33) 상기 (32)에 있어서, 상기 폴리아미드이미드 수지가 포화 탄화수소로 이루어지는 단위 성분을 갖는 폴리아미드이미드를 사용하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.
- (34) 상기 (32) 또는 (33)에 있어서, 상기 폴리아미드이미드와 반응하여 가교시키는 경화 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.

발명의 구성

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명의 실시 형태를 도 1을 참조하여 상세하게 설명한다.

우선, 2층으로 이루어진 코어 기판을 제조한다. 코어 기판의 제조 방법은 본 발명에서는 특별히 한정하지 않는다. 본 발명에서 설명하는 코어 기판이란, 기판을 제조하기 위한 중간체가 되는 배선이 형성된 기판이다. 이하에 설명하는 것은 코어 기판에 미세 배선을 형성하는 방법의 일례이다. 코어 기판은 절연층과 금속층으로 이루어지는 것이다. 이것을 제조하는 경우, 도 1(a)에 나타난 바와 같은 프리프레그 (1)의 양측에 금속박 (2)를 갖는 적층판을 제조하는 방법이 저렴하여 바람직하다.

프리프레그는 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도공하여 제조된다. 기재로서는 각종의 전기 절연 재료용 적층판에 사용되고 있는 주지의 것을 사용할 수 있다.

기재의 재질로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, E 유리, D 유리, S 유리 또는 Q 유리 등의 무기물 섬유, 폴리아미드, 폴리에스테르 또는 테트라플루오로에틸렌 등의 유기 섬유, 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들 기재는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 예를 들면 직포, 부직포, 러빙, 찢드 스트랜드 매트(chopped strand matt), 서페이싱 매트(surfacing matt) 등의 형상을 갖는다. 기재의 재질 및 형상은 목적으로 하는 성형물의 용도나 성능에 따라 선택된다. 필요에 따라 단독 또는 2종 이상의 재질 및 형상의 사용이 가능하다. 기재의 두께에는 특별히 제한은 없지만, 통상 0.03 내지 0.5 mm 정도의 것을 사용한다. 기재의 표면을 실란 커플링제 등으로 표면 처리한 것이나, 기계적으로 개섬(開纖) 처리를 실시한 것은 내열성이나 내습성, 가공성면에서 바람직하다.

수지 조성물은 인쇄 배선판의 절연 재료로서 사용되는 공지된 관례의 수지 조성물을 사용할 수 있다. 통상, 내열성, 내약품성이 양호한 열경화성 수지가 기재로서 사용된다. 열경화성 수지로서는 페놀 수지, 에폭시 수지, 시아네이트 수지, 말레이미드 수지, 이소시아네이트 수지, 벤조시클로부텐 수지, 비닐 수지 등이 예시되지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 열경화성 수지는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

열경화성 수지 중에서도 에폭시 수지는 내열성, 내약품성, 전기 특성이 우수하고, 비교적 저렴하기 때문에, 절연 수지로서 널리 사용되고 있어서 특히 중요하다. 에폭시 수지로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지, 페놀노불락형 에폭시 수지, 크레졸노불락형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 노불락형 에폭시 수지 등의 노불락형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 지방족쇄형 에폭시 수지, 비페놀의 디글리시딜에테르화물, 나프탈렌디올의 디글리시딜에테르화물, 페놀류의 디글리시딜에테르화물, 알코올류의 디글리시딜에테르화물, 및 이들의 알킬 치환체, 할로겐화물, 수소 첨가물 등이 예시된다. 에폭시 수지는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 상기 에폭시 수지와 함께 사용하는 경화제는 에폭시 수지를 경화시키는 것이면 한정되는 일 없이 사용할 수 있다. 경화제로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 예를 들면 다관능 페놀류, 다관능 알코올류, 아민류, 이미다졸 화합물, 산무수물, 유기 인 화합물 및 이들의 할로겐화물 등이 있다. 이들 에폭시 수지 경화제는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

시아네이트에스테르 수지는 시아네이트에스테르 화합물을 가열함으로써 얻어지는 열경화성 수지이며, 트리아진환을 반복 단위로 하는 수지이다. 시아네이트에스테르 수지는 유전 특성이 우수하기 때문에, 특히 고주파 특성이 요구되는 경우 등에 사용되는 경우가 많다. 시아네이트에스테르 화합물로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 2,2-비스(4-시아나토펜일)프로판, 2,2-비스(4-시아나토펜일)에탄, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-시아나토펜일)메탄, 2,2-비스(4-시아나토펜일)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, α,α'-비스(4-시아나토펜일)-m-디이소프로필벤젠, 페놀노볼락 및 알킬페놀노볼락의 시아네이트에스테르화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 2,2-비스(4-시아나토펜일)프로판은 경화물의 유전 특성과 경화성의 조화가 특히 양호하고, 비용적으로도 저렴하기 때문에 바람직하다. 또한, 시아네이트에스테르 화합물은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 여기서 사용되는 시아네이트에스테르 화합물은 미리 일부가 삼량체나 오량체로 올리고머화되어 있어도 상관없다. 또한, 시아네이트에스테르 화합물에 대하여 경화 촉매나 경화 촉진제를 첨가하여 경화시킬 수도 있다. 경화 촉매로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 등의 금속류를 들 수 있다. 경화 촉매로서는 구체적으로 2-에틸헥산산염, 나프텐산염, 옥틸산염 등의 유기 금속염 및 아세틸아세톤 착체 등의 유기 금속착체를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 경화 촉진제로서는 공지된 것을 사용할 수 있지만, 페놀류를 사용하는 것이 바람직하다. 페놀류로서는 이하의 예로 한정되지 않지만, 노닐페놀, 파라쿠밀페놀 등의 단관능 페놀이나, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S 등의 이관능 페놀, 또는 페놀노볼락, 크레졸노볼락 등의 다관능 페놀 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

수지 조성물에는 유전 특성, 내충격성, 필름 가공성 등을 고려하여 열가소성 수지가 혼합되어 있을 수도 있다. 열가소성 수지로서는 불소 수지, 폴리페닐렌에테르, 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술폰, 폴리카르보네이트, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴레이트, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리부타디엔 등이 예시되지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 열가소성 수지는 1종의 것을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

열가소성 수지 중에서도 폴리페닐렌에테르 및 변성 폴리페닐렌에테르를 배합하면 경화물의 유전 특성이 향상되기 때문에 유용하다. 폴리페닐렌에테르 및 변성 폴리페닐렌에테르로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 예를 들면 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리스틸렌의 합금화 중합체, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 스티렌-부타디엔 공중합체의 합금화 중합체, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 스티렌-무수 말레산 공중합체의 합금화 중합체, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리아미드의 합금화 중합체, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 스티렌-부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체의 합금화 중합체 등을 들 수 있다. 또한, 폴리페닐렌에테르에 반응성, 중합성을 부여하기 위해 중합체쇄 말단에 아미노기, 에폭시기, 카르복실기, 스티릴기, 메타크릴기 등의 관능기를 도입하거나, 중합체쇄 측쇄에 아미노기, 에폭시기, 카르복실기, 스티릴기, 메타크릴기 등의 관능기를 도입할 수도 있다.

열가소성 수지 중에서도 폴리아미드이미드 수지는 내열성, 내습성이 우수할 뿐만 아니라, 금속에 대한 접착성이 양호하기 때문에 유용하다. 폴리아미드이미드의 원료에는 산성분과 아민 성분이 있다. 산 성분으로서의 예로는 한정되지 않지만, 무수 트리멜리트산, 무수 트리멜리트산 모노클로라이드를 들 수 있다. 아민 성분으로서의 예로는 메타페닐렌디아민, 파라페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 비스[4-(아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 등이 예시되지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 건조성을 향상시키기 위해 폴리아미드이미드를 실록산 변성으로 할 수도 있다. 이 경우, 아민 성분으로 실록산 디아민이 사용된다. 필름 가공성을 고려하면 폴리아미드이미드의 분자량은 5 만 이상이 바람직하다.

수지 조성물에는 무기 충전제가 혼합되어 있을 수도 있다. 무기 충전제로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 클레이, 활석, 삼산화안티몬, 오산화안티몬, 산화아연, 용융 실리카, 유리 분말, 석영 분말, 시라스 벌룬 등을 들 수 있다. 이들 무기 충전제는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

수지 조성물은 유기 용매를 함유할 수도 있다. 유기 용매로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤과 같은 케톤계 용매; 테트라히드로푸란과 같은 에테르계 용매; 이소프로판올, 부탄올과 같은 알코올계 용매; 2-메톡시에탄올, 2-부톡시에탄올과 같은 에테르 알코올계 용매; N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드와 같은 아미드계 용매 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 프리프레그를 제조하는 경우에서의 바니시 중의 용매량은 40 내지 80 중량%의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 바니시의 점도는 20 내지 100 cP(25 °C)의 범위인 것이 바람직하다.

수지 조성물은 난연제를 함유할 수도 있다. 난연제로서는 공지된 관례의 난연제를 사용할 수 있다. 난연제는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 예를 들면 데카브로모디페닐에테르, 테트라브로모 비스페놀 A, 테트라브로모무수프탈산, 트리브로모

페놀 등의 브롬 화합물, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리크실실틸포스페이트, 크레실디페닐포스페이트 등의 인 화합물, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄 등의 금속 수산화물, 적인 및 그의 변성물, 삼산화안티몬, 오산화안티몬 등의 안티몬 화합물, 멜라민, 시아놀산, 시아놀산 멜라민 등의 트리아진 화합물 등을 들 수 있다.

수지 조성물에 대하여 필요에 따라서 경화제, 경화 촉진제, 열가소성 입자, 착색제, 자외선 불투과제, 산화 방지제, 환원제 등의 각종 첨가제나 충전제를 추가로 첨가하여 조합한다.

통상, 기재에 대한 수지 조성물의 첨가량이 건조 후의 프리프레그의 수지 함유율로 20 내지 90 중량%가 되도록 기재에 함침 또는 도공한 후, 통상 100 내지 200 °C의 온도에서 1 내지 30 분 가열 건조하고, 반경화 상태(B 스테이지 상태)의 프리프레그를 얻는다. 이 프리프레그를 통상 1 내지 20 배 중첩하고, 그 양면에 금속박을 배치한 구성으로 가열 가압한다. 성형은 통상의 적층판의 수법을 적용할 수 있고, 예를 들면 다단 압축, 다단 진공 압축, 연속 성형, 오토클레이브 성형기 등을 사용할 수 있다. 성형 조건은 통상 온도 100 내지 250 °C에서 압력 2 내지 100 kg/cm², 가열 시간 0.1 내지 5 시간의 범위이다. 그 밖의 조건일 수 있고, 진공 적층 장치 등을 이용하여 적층 조건 50 내지 150 °C에서 0.1 내지 5 MPa의 조건으로 감압하 또는 대기압의 조건으로 행할 수도 있다. 절연층이 되는 프리프레그층의 두께는 용도에 따라 다르지만, 0.1 내지 5.0 mm의 두께의 것이 좋다.

본 발명에서 사용되는 금속박의 표면 조도는 JISB0601에 나타내는 10점 평균 조도(Rz)가 양면에서 2.0 μm 이하인 것이 전기 특성상 바람직하다. 금속박에는 동박, 니켈박, 알루미늄박 등을 사용할 수 있지만, 통상적으로는 동박을 사용한다. 동박의 제조 조건은 황산구리옥의 경우, 황산 50 내지 100 g/L, 구리 30 내지 100 g/L, 액체 온도 20 °C 내지 80 °C에서 전류 밀도 0.5 내지 100 A/dm²가 잘 이용된다. 피롤린산 구리옥의 경우, 피롤린산 칼륨 100 내지 700 g/L, 구리 10 내지 50 g/L, 액체 온도 30 °C 내지 60 °C에서 pH 8 내지 12, 전류 밀도 1 내지 10 A/dm²의 조건이 일반적으로 잘 이용된다. 구리의 물성이나 평활성을 고려하여 각종 첨가제를 넣는 경우도 있다. 동박은 통상 조도 처리라고 하는 조면화 처리를 행하지만, 본 발명에서는 실질적인 조도 처리를 행하지 않는다. 따라서, 동박의 요철이 적다. 동박의 요철이 적으면 에칭시에 수지 상의 회로가 없는 부분에 동박의 잔여가 남지 않는 이점이 있다.

미세 배선을 형성하기 위해, 바람직하게는 두께가 5 μm 이하, 보다 바람직하게는 3.0 μm 이하에서, 표면 조도 Rz가 양면에서 2.0 μm 이하인 박리성 형태의 금속박을 사용하면 좋다. 여기서, 박리성 형태의 금속박이란, 캐리어를 갖는 금속박이며, 캐리어의 박리가 가능한 금속박이다. 예를 들면, 박리성 형태의 매우 얇은 동박의 경우, 두께 10 내지 50 μm의 캐리어박 상에 박리층이 되는 금속 산화물 또는 유기물층을 형성한다. 그 위에 황산구리옥이면 황산 50 내지 100 g/L, 구리 30 내지 100 g/L, 액체 온도 20 °C 내지 80 °C, 전류 밀도 0.5 내지 100 A/dm²의 조건으로, 피롤린산 구리옥이면 피롤린산 칼륨 100 내지 700 g/L, 구리 10 내지 50 g/L, 액체 온도 30 °C 내지 60 °C, pH 8 내지 12, 전류 밀도 1 내지 10 A/dm²의 조건으로 두께 0.3 내지 3.0 μm의 금속박을 형성하여 제조된다. 이러한 박을 급전층에 사용했을 경우, 후술하는 바와 같이 배선 형성성이 양호해진다. 또한, 박리성 형태 대신에 알루미늄 캐리어나 니켈 캐리어를 갖는 에칭성 형태의 동박을 사용할 수도 있다.

금속박의 수지 접착면에 행하는 방청 처리는 니켈, 주석, 아연, 크롬, 몰리브덴, 코발트 중 어느 하나, 또는 이들의 합금을 사용하여 행할 수 있지만, 니켈, 아연 및 크롬으로부터 선택되는 1종 이상에 의해 행해지는 것이 바람직하다. 방청 처리는 스퍼터나 전기 도금, 무전해 도금에 의해 금속박 상에 박막을 형성함으로써 행한다. 비용면에서 전기 도금이 바람직하다. 구체적으로는 도금층에 니켈, 주석, 아연, 크롬, 몰리브덴, 코발트 중 어느 1종 이상의 금속염을 포함하는 도금층을 사용하여 도금을 행한다. 후의 신뢰성 등의 면에서 아연을 포함하는 도금을 행하는 것이 바람직하다. 금속 이온의 석출을 쉽게 하기 위해 시트르산염, 타르타르산염, 설파판산 등의 착화제를 필요량 첨가할 수도 있다. 도금액은 통상 산성 영역에서 사용하고, 실온 내지 80 °C에서의 온도로 행한다. 도금은 통상 전류 밀도 0.1 내지 10 A/dm², 통전 시간 1 내지 60 초, 바람직하게는 1 내지 30 초의 범위에서 적절하게 선택한다. 방청 처리 금속의 양은 금속의 종류에 따라 다르지만, 합계로 10 내지 2000 μg/dm²가 바람직하다. 방청 처리가 지나치게 두꺼우면 에칭저해와 전기 특성의 저하를 야기하고, 지나치게 얇으면 수지와와의 박리 강도 저하의 요인이 될 수 있다.

또한, 방청 처리 상에 크로메이트 처리층이 형성되어 있으면 수지와와의 박리 강도 저하를 억제할 수 있기 때문에 유용하다. 구체적으로는 6가 크롬 이온을 포함하는 수용액을 사용하여 행해진다. 크로메이트 처리는 단순한 침지 처리로도 가능하지만, 바람직하게는 음극 처리로 행한다. 중크롬산 나트륨 0.1 내지 50 g/L, pH 1 내지 13, 욕온도 0 내지 60 °C, 전류 밀도 0.1 내지 5 A/dm², 전해 시간 0.1 내지 100 초의 조건으로 행할 수 있다. 중크롬산 나트륨 대신에 크롬산 또는 중크롬산 칼륨을 사용하여 행할 수도 있다.

본 발명에서는 금속박의 최고 바깥층에 추가로 실란 커플링제가 흡착되어 있는 것이 바람직하다. 실란 커플링제로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 예를 들면 3-글리시옥시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡

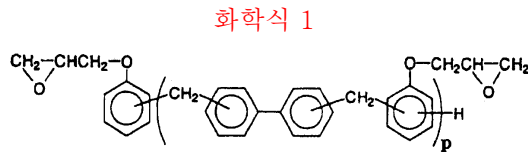
시실란 등의 에폭시 관능성 실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)3-아미노프로필메틸디메톡시실란 등의 아미노 관능성 실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐페닐트리메톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란 등의 올레핀 관능성 실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 아크릴 관능성 실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 메타크릴 관능성 실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등의 머캅토 관능성 실란 등이 사용된다. 후에 도공하는 접착 보조제와의 상용성을 생각하면, 분자 내에 에폭시기 또는 아미노기를 갖는 것이 바람직하다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 복수를 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 커플링제는 물 등의 용매에 0.1 내지 15 g/L의 농도로 용해시켜 실온 내지 50 °C에서의 온도에서 금속박에 도포하거나, 전착시켜 흡착시킨다. 이들 실란 커플링제는 금속박 표면의 방청 금속의 수산화물과 축합 결합함으로써 피막을 형성한다. 실란 커플링 처리 후에는 가열, 자외선 조사 등에 의해 안정적 결합을 형성한다. 가열하면 100 내지 200 °C의 온도에서 2 내지 60 초간 건조시킨다. 자외선 조사이면 200 내지 400 nm, 200 내지 2500 mJ/cm²의 범위에서 행한다.

실란 커플링제 처리를 행한 동박 상에 에폭시 수지를 필수 성분으로 하는 접착 보조제를 도포한다. 도포하는 두께는 0.1 내지 10 μm가 되는 것이 바람직하고, 0.1 내지 5.0 μm의 범위의 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 접착 보조제는 (A) 에폭시 수지, (B) 고무 입자, (C) 에폭시 수지 경화제를 포함하는 것이 바람직하다.

(A) 성분은 노블락형 에폭시 수지로 이루어지거나, 또는 노블락형 에폭시 수지 외에 (A) 성분을 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명에서의 노블락형 에폭시 수지는 비페닐 구조를 갖는 노블락형 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 비페닐 구조를 갖는 노블락형 에폭시 수지란, 분자 중에 비페닐 유도체의 방향족환을 함유한 노블락형의 에폭시 수지를 말하며, 예를 들면 하기 화학식 1로 표시되는 수지일 수도 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.



식 중, p는 1 내지 5를 나타낸다.

시판품으로서의 닛본 가야꾸 가부시끼가이샤 제조의 NC-3000S(p의 평균치가 1.7인 화학식 1의 에폭시 수지), NC-3000S-H(p의 평균치가 2.8인 화학식 1의 에폭시 수지)를 들 수 있다.

(B) 성분은 가교 고무 입자인 것이 바람직하고, 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 카르복실산 변성 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, 부타디엔 고무-아크릴 수지의 코어셀 입자로부터 선택되는 1종 이상으로 이루어지는 것이 바람직하다.

아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자란, 아크릴로니트릴, 부타디엔을 공중합시키고, 공중합하는 단계에서 부분적으로 가교시켜 입자형으로 한 것이다. 또한, 아크릴산, 메타크릴산 등의 카르복실산을 함께 공중합함으로써, 카르복실산 변성 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자를 얻을 수도 있다. 부타디엔 고무-아크릴 수지의 코어셀 입자는 유화 중합으로 부타디엔 입자를 중합시키고, 이어서 아크릴산 에스테르, 아크릴산 등의 단량체를 첨가하여 중합을 계속하는 2단계의 중합 방법으로 얻을 수 있다. 입자의 크기는 1차 평균 입경으로 50 nm 내지 1 μm로 할 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

예를 들면, 카르복실산 변성 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자의 시판품으로서의 닛본 고세이 고무 가부시끼가이샤 제조의 XER-91을 들 수 있다. 부타디엔 고무-아크릴 수지의 코어셀 입자의 시판품으로서의, 예를 들면 구레하 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조의 EXL-2655나 다케다 야꾸힌 고교 가부시끼가이샤 제조의 AC-3832를 들 수 있다.

(A) 성분 100 중량부에 대하여 (B) 성분이 0.5 내지 20 중량부 포함되는 것이 바람직하다.

(C) 성분은 노블락형 페놀 수지인 것이 바람직하고, 트리아진환 함유 크레졸노블락형 페놀 수지인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명에서의 트리아진환 함유 크레졸노블락형 페놀 수지란, 크레졸노블락형 페놀 수지의 주쇄에 트리아진환을 포함하는 크레졸노블락형 페놀 수지를 말한다. 질소 함유량은 트리아진환 함유 크레졸노블락형 페놀 수지 중, 12 내지 22 중량%가

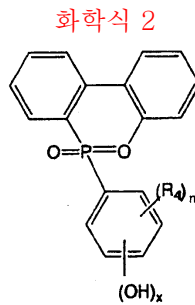
바람직하고, 17 내지 19 중량%가 보다 바람직하며, 18 중량%가 특히 바람직하다. 분자 중의 질소 함유량이 상기 범위에 있으면 유전 손실이 지나치게 커지는 경우도 없고, 접착 보조제를 바니시로 하는 경우에는 용제에의 용해도가 적절하며, 미용해수의 잔존량이 억제된다. 트리아진환 함유 크레졸노볼락형 페놀 수지는 수평균 분자량이 500 내지 600인 것을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

또한, 트리아진환 함유 크레졸노볼락형 페놀 수지는 크레졸, 알데히드 및 트리아진환 함유 화합물을 pH 5 내지 9의 조건하에서 반응시켜 얻을 수 있다. 크레졸은 o-, m-, p-크레졸 모두를 사용할 수 있고, 트리아진환 함유 화합물로서는 멜라민, 구아나민 및 그의 유도체, 시아놀산 및 그의 유도체를 사용할 수 있다.

시판품으로서는 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조의 트리아진환 함유 크레졸노볼락형 페놀 수지 페놀라이트 EXB-9829(질소 함유량 18 중량%)를 들 수 있다.

본 발명의 접착 보조제에는 난연성을 향상시키기 위해 (D) 페놀성 수산기 함유 인 화합물을 함유시킬 수도 있다.

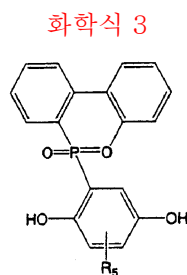
(D) 페놀성 수산기 함유 인 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수도 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

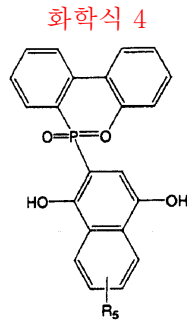


식 중, n이 1인 경우, R₄는 수소 원자, 직쇄 또는 분지형 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기이다. n이 2인 경우, R₄는 각각 독립적으로 수소 원자, 직쇄 또는 분지형 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기이거나, 2개의 R₄는 각각이 결합하고 있는 탄소 원자를 함께 포함하고, 비치환 또는 알킬기 또는 시클로알킬기로 치환되어 있는 벤젠환을 형성한다. x는 2 이상의 자연수이다.

화학식 2에 있어서, R₄가 직쇄 또는 분지형 알킬기인 경우, C₁ 내지 C₆ 알킬기가 바람직하고, 시클로알킬기인 경우에는 C₆ 내지 C₈ 시클로알킬기가 바람직하다. 아릴기의 경우, 페닐기가 바람직하고, 아랄킬의 경우, C₇ 내지 C₁₀ 아랄킬기가 바람직하다. x는 2가 바람직하다. 또한, 화학식 2에 있어서, n이 2이고, 2개의 R₄가 각각이 결합하고 있는 탄소 원자를 함께 포함하며, 비치환 또는 알킬기 또는 시클로알킬기로 치환되어 있는 벤젠환을 형성하는 경우에는 비치환 또는 C₁ 내지 C₄ 알킬기 또는 C₆ 내지 C₈ 시클로알킬기로 치환되어 있는 벤젠환이 바람직하다.

구체적으로는, (D) 페놀성 수산기 함유 인 화합물은 이하의 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물일 수도 있다.





식 중, R₅는 수소 원자, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸기 또는 시클로헥실기를 나타낸다.

(D) 페놀성 수산기 함유 인 화합물로서, 10-(2,5-디히드록시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드 및 이들의 유도체가 바람직하다.

(D) 페놀성 수산기 함유 인 화합물의 시판품으로서의 산꼬 가부시끼가이샤 제조의 HCA-HQ를 들 수 있다.

본 발명에서의 접착 보조제에는 신뢰성 향상을 위해 (E) 무기 충전제를 함유할 수도 있다.

본 발명에서의 (E) 무기 충전제는 특별히 한정되지 않지만, 실리카, 용융 실리카, 활석, 알루미나, 수산화알루미늄, 황산바륨, 수산화칼슘, 아에로질 및 탄산칼슘을 들 수 있다. 무기 충전제에는 분산성을 높이는 등의 목적으로 이들을 실란 커플링제 등의 각종 커플링제로 처리한 것을 포함한다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 유전 특성이나 저열팽창면에서 실리카가 바람직하다.

본 발명의 접착 보조제에서의 (A) 에폭시 수지의 배합량은 (A) 내지 (C) 성분의 중량의 합계 중, 69 내지 94 중량%가 바람직하고, 78 내지 90 중량%가 보다 바람직하다. 배합량이 상기 범위에 있으면 뎀납 내열성이 양호하고, 접착 보조제를 동박에 도포했을 때에 유동성이 적절하여 경화 도막에 요철이 발생하기 쉽다는 우려가 없다.

본 발명의 접착 보조제에서의 (B) 고무 입자의 배합량은 (A) 내지 (C) 성분의 중량의 합계 중, 0.5 중량% 이상이 바람직하고, 1 내지 20 중량%의 범위가 보다 바람직하며, 2 중량% 이상이 보다 바람직하고, 3 내지 13 중량%이 더욱 바람직하며, 4 내지 8 중량%이 한층 더 바람직하다. 배합량이 상기 범위에 있으면 접착 보조제를 동박에 도포했을 때의 도막 외관이 건조 전후 모두 양호하고, 조면화에 의한 얼룩의 발생이나, 절연 신뢰성이 부족하다는 문제가 발생하기 어렵다.

본 발명의 접착 보조제에서의 (C) 에폭시 수지 경화제의 배합량은 (A) 내지 (C) 성분의 중량의 합계 중, 5 내지 19 중량%가 바람직하고, 6 내지 11 중량%가 보다 바람직하다. 배합량이 상기 범위에 있으면 조면화 형상이 영성하지 않게 도체층과의 충분한 접착 강도를 확보할 수 있으며, 경화 도막의 유전 손실, 열팽창 계수, 신장이 양호하며, 열스트레스 시험에 의한 단선 발생이나 유전 손실의 악화라고 하는 문제가 발생하기 어렵다.

난연성을 부여하는 경우, 본 발명의 접착 보조제에서의 (D) 페놀성 수산기 함유 인 화합물의 배합량은 (A) 내지 (D) 성분의 중량의 합계 중, 인 원자 환산으로 1.5 내지 25 중량%의 범위이고, 보다 바람직하게는 1.8 내지 2.2 중량%의 범위이다. 배합량이 상기 범위에 있으면 난연성이 양호하고, 절연 신뢰성이 우수하며, 경화 도막의 Tg가 지나치게 낮은 경우도 없다.

본 발명의 접착 보조제에 있어서, (A) 성분 중의 에폭시기의 갯수에 대한 (C) 성분 중의 수산기와 (D) 성분 중의 수산기의 갯수의 합계의 비(수산기의 갯수/에폭시기의 갯수)는 0.6 내지 1.3의 범위가 바람직하고, 0.75 내지 1.25의 범위가 보다 바람직하다. 이들 비가 상기 범위에 있으면 경화가 충분하고, 경화 도막의 유전 손실, 열팽창 계수를 낮출 수 있는 한편, 도막이 충분한 신장을 얻을 수 있다. 또한, 적절한 조면화가 가능하고, 그 결과 충분한 도체층과의 접착 강도를 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 접착 보조제에 있어서, (A) 성분 중의 에폭시기의 갯수에 대한 (C) 성분 중의 수산기의 갯수의 비(수산기의 갯수/에폭시기의 갯수)는 0.15 내지 0.50이 바람직하고, 0.17 내지 0.30이 보다 바람직하다. 이러한 비가 상기 범위에 있으면 도막의 신장률이 높고, 도체층과의 접착 강도가 부족하다는 문제가 발생하는 경우도 있다.

신뢰성 향상을 위해 (E) 무기 충전제를 사용하는 경우, (E) 무기 충전제의 배합량은 (A) 내지 (E) 성분의 용적의 합계 중, 5 내지 35 용적%의 범위인 것이 바람직하고, 10 내지 30 용적%인 것이 보다 바람직하다. 배합량이 상기 범위에 있으면 열 팽창 계수와 유전 손실이 커질 경우가 없고, 절연층을 내층 회로 상에 형성하는 데 충분한 유동성이 얻어진다. 또한, 본 발명의 접착 보조제에 무기 충전제를 분산시키기 위해서는, 예를 들면 혼련기, 볼밀, 비드밀, 3분롤 등을 이용한 기지의 혼련 방법을 이용할 수 있다.

본 발명의 접착 보조제에는 반응 촉진제로서 잠재성의 열경화제인 각종 이미다졸류나 BF₃ 아민착체를 배합할 수도 있다. 접착 보조제의 보존 안정성, B 스테이지로 했을 때의 취급성 및 뿜납 내열성면에서 2-페닐이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸류트리멜리테이트가 바람직하다. 이들의 배합량은 접착 보조제 중의 (A) 에폭시 수지에 대하여 0.2 내지 0.6 중량%의 범위가 바람직하다. 이러한 범위에 있으면 충분한 뿜납 내열성, 양호한 접착 보조제의 보존 안정성 및 B 스테이지로 했을 때 양호한 취급성을 얻을 수 있다.

본 발명의 접착 보조제에는 필요에 따라 안료, 레벨링제, 소포제, 이온 트랩제 등의 첨가제를 배합할 수도 있다.

이상 상술한 에폭시 수지를 필수 성분으로 하는 접착 보조제 외에는 폴리아미드이미드 수지를 필수 성분으로 하는 접착 보조제를 사용할 수도 있다.

폴리아미드이미드의 제조 방법으로서의 무수 트리멜리트산과 방향족 디이소시아네이트의 반응에 의한 이소시아네이트법이 알려져 있다. 그 응용예로서는 미국 특허 공보 제2,897,186호에 방향족 트리카르복실산 무수물과 에테르 결합을 갖는 디아민을 디아민 과잉 조건에서 반응시키고, 이어서 디이소시아네이트를 반응시키는 방법이 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 (평)04-182466호에는 방향족 디아민과 무수 트리멜리트산을 반응시키는 방법이 개시되어 있다.

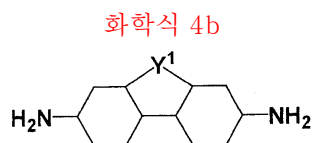
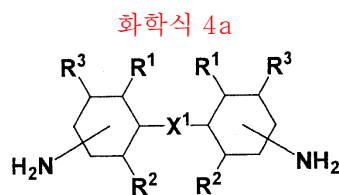
최근에는 폴리아미드이미드에 실록산 구조를 도입함으로써 탄성률, 가요성, 건조 효율 등의 특성을 향상시키는 시도가 이루어지고 있다. 이러한 폴리아미드이미드도 이소시아네이트법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 일본 특허 공개 (평)04-182466호에는 방향족 트리카르복실산 무수물, 방향족 디이소시아네이트 및 실록산디아민을 중축합시키는 방법이 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 (평)06-116517호에는 방향족 디카르복실산, 또는 방향족 트리카르복실산과 실록산디아민을 중축합시키는 방법이 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 (평)11-130831호에 방향족환을 3개 이상 갖는 디아민 및 실록산디아민을 포함하는 혼합물과 무수 트리멜리트산을 반응시켜 얻어지는 디이미드디카르복실산을 포함하는 혼합물과 방향족 디이소시아네이트를 반응시키는 방법이 개시되어 있다.

이상의 방법만으로도 충분한 접착 강도를 얻을 수 있지만, 포화 탄화수소로 이루어진 단위 성분을 가짐으로써, 높은 흡습 내열성을 특징으로 하는 폴리아미드이미드를 사용하면 신뢰성면에서 더욱 바람직하다.

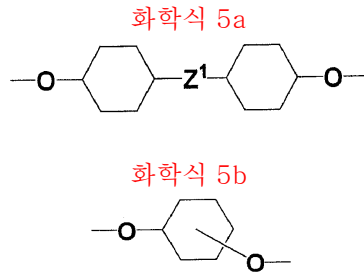
즉, 본 발명에서 사용하는 폴리아미드이미드는 포화 탄화수소로 이루어진 단위 성분을 갖고 있는 것이 특징이고, 그 구성 단위에 지환식 탄화수소기를 갖는 것이 바람직하다. 지환식 탄화수소기를 함유함으로써 이러한 폴리아미드이미드는 흡습 내열성 뿐만 아니라, 높은 Tg를 나타낸다.

지환식 탄화수소기를 갖는 포화 탄화수소 성분은 원료가 되는 지환식 탄화수소기를 갖는 포화 탄화수소로 이루어진 디아민 화합물로부터 유도된다.

이러한 디아민은, 하기 화학식 4a 또는 4b로 나타낼 수 있다.



식 중, X¹은 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 3의 할로젠화 지방족 탄화수소기, 술폰닐기, 에테르기, 카르보닐기, 단결합 또는 하기 화학식 5a 또는 5b로 표시되는 2가의 기로부터 선택된다. Y¹은 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 3의 할로젠화 지방족 탄화수소기, 술폰닐기, 에테르기, 카르보닐기를 나타내고, R¹, R², R³은 각각 독립적이거나 또는 동일하고, 수소 원자, 수산기, 메톡시기, 메틸기, 할로젠화 메틸기로부터 선택된다.



{단, Z¹은 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 3의 할로젠화 지방족 탄화수소기, 술폰닐기, 에테르기, 카르보닐기 또는 단결합임}

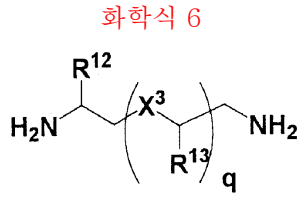
지환식 탄화수소기를 갖는 포화 탄화수소로 이루어진 디아민 화합물은 이하의 예로는 한정되지 않지만, 예를 들면 2,2-비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]프로판, 비스[4-(3-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]술폰, 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]헥사플루오로프로판, 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]메탄, 4,4'-비스(4-아미노시클로헥실옥시)디시클로헥실, 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]에테르, 비스[4-(4-아미노시클로헥실옥시)시클로헥실]케톤, 1,3-비스(4-아미노시클로헥실옥시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노시클로헥실옥시)벤젠, 2,2'-디메틸비스(4-아미노시클로헥실-4,4'-디아민), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)디시클로헥실-4,4'-디아민, 2,6,2',6'-테트라메틸-4,4'-디아민, 5,5'-디메틸-2,2'-술폰닐-디시클로헥실-4,4'-디아민, 3,3'-디히드록시디시클로헥실-4,4'-디아민, (4,4'-디아미노)디시클로헥실에테르, (4,4'-디아미노)디시클로헥실술폰, (4,4'-디아미노시클로헥실)케톤, (3,3'-디아미노)벤조페논, (4,4'-디아미노)디시클로헥실메탄, (4,4'-디아미노)디시클로헥실에테르, (3,3'-디아미노)디시클로헥실에테르, (4,4'-디아미노)디시클로헥실메탄, (3,3'-디아미노)디시클로헥실에테르, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판 등을 예시할 수 있다. 이들 디아민 화합물은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있고, 추가로 다른 디아민 화합물을 병용할 수도 있다.

이러한 지환식 탄화수소기를 갖는 포화 탄화수소로 이루어진 디아민 화합물은 방향족 디아민 화합물을 수소 환원함으로써 쉽게 얻을 수 있다.

이러한 방향족 디아민 화합물로서 이하의 예로는 한정되지 않지만, 예를 들면 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 (BAPP), 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디아민, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐-4,4'-디아민, 2,6,2',6'-테트라메틸-4,4'-디아민, 5,5'-디메틸-2,2'-술폰닐-비페닐-4,4'-디아민, 3,3'-디히드록시비페닐-4,4'-디아민, (4,4'-디아미노)디페닐에테르, (4,4'-디아미노)디페닐술폰, (4,4'-디아미노)벤조페논, (3,3'-디아미노)벤조페논, (4,4'-디아미노)디페닐메탄, (4,4'-디아미노)디페닐에테르, (3,3'-디아미노)디페닐에테르 등을 예시할 수 있다.

방향족 디아민 화합물의 수소 환원은 방향환의 일반적인 환원 방법에 의해 가능하다. 예를 들면, 수소의 존재하에 환원제를 사용하여 수소 환원한다. 환원제로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 예를 들면 라니-니켈이나 산화백금(문헌 [D.Varech 등, Tetrahedron Letter 26, 61(1985)], [R.H.Baker 등, J.Am.Chem.Soc., 69, 1250(1947)], [로뎀-산화알루미늄(J.C.Sircar 등, J.Org.Chem., 30, 3206(1965)], [A.I.Meyers 등, Organic Synthesis Collective Volume VI, 371(1988)], [A.W.Burgstahler, Organic Synthesis Collective Volume V, 591(1973)], [A.J.Briggs, Synthesis, 1988, 66]), 산화로듐-산화백금(문헌 [S.Nishimura, Bull.Chem.Soc.Jpn., 34, 32(1961)], [E.J.Corey 등, J.Am.Chem.Soc. 101, 1608(1979)]), 목탄 담지 로듐(문헌 [K.Chebaane 등, Bull.Soc.Chim.Fr., 1975, 244])의 촉매계 및 수소화붕소나 트립-염화로듐계(문헌 [P.G.Gassman 등, Organic Synthesis Collective Volume VI, 581(1988)], [P.G.Gassman 등, Organic Synthesis Collective Volume VI, 601(1988)]) 등을 들 수 있다.

본 발명의 폴리아미드이미드 및 그의 제조 방법에 있어서는 지방족 디아민 화합물로서 상술한 디아민 화합물 뿐만 아니라, 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.



단, 식 중 X³은 메틸렌기, 술폰닐기, 에테르기, 카르보닐기 또는 단결합을 나타낸다. R¹² 및 R¹³은 각각 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 치환 페닐기를 나타낸다. q는 1 내지 50의 정수를 나타낸다.

R¹² 및 R¹³의 구체예로서는 수소 원자, 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 페닐기, 치환 페닐기가 바람직하다. 페닐기에 결합할 수도 있는 치환기로서는 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 할로젠 원자 등을 예시할 수 있다.

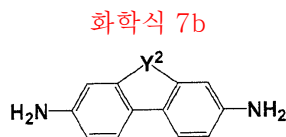
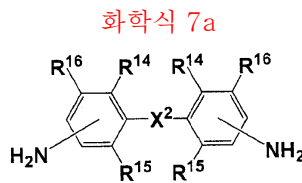
상기한 화학식 6으로 표시되는 지방족 디아민은 저탄성률과 고Tg 양립의 관점에서 상기 화학식 6에서의 X가 에테르기인 것이 바람직하다. 이러한 지방족 디아민으로서는 제파민 D-400, 제파민 D-2000 등을 예시할 수 있다.

본 발명자들은 본 발명의 폴리아미드이미드는 상술한 바와 같은 특정한 지방족 구조를 갖는 디아민 화합물을 사용하고 있기 때문에, 상세한 메카니즘에 대해서는 반드시 명확하지 않지만, 흡수성 또는 친수성이 종래의 폴리아미드이미드에 비해 매우 높다고 생각하고 있다.

따라서, 치환식 탄화수소기를 갖는 포화 탄화수소로 이루어진 폴리아미드이미드를 후술의 열경화성 수지 조성물로서 적층체의 층형성 재료로 사용했을 때, 수소 환원 전의 방향족으로 이루어진 조성의 폴리아미드이미드 수지 조성물에 비해 흡수시의 접착성의 저하가 낮아진다.

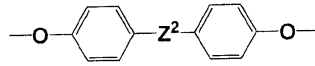
본 발명의 폴리아미드이미드 및 제조 방법에서는 디아민 화합물로서 상술한 디아민 화합물 뿐만 아니라, 방향족 디아민을 추가로 포함할 수 있다.

이러한 방향족 디아민 화합물로서는, 하기 화학식 7a 또는 하기 화학식 7b를 예시할 수 있다.

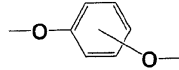


상기 화학식 7a에 있어서, X²는 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 3의 할로겐화 지방족 탄화수소기, 술폰닐기, 에테르기, 카르보닐기, 단결합 또는 하기 화학식 8a 또는 8b로 표시되는 2개의 기로부터 선택되는 기를 나타낸다. R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶은 각각 독립적이거나 또는 동일하고, 수소 원자, 수산기, 메톡시기, 메틸기, 할로겐화 메틸기로부터 선택되는 기를 나타낸다. 상기 화학식 7b에 있어서, Y²는 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 3의 할로겐화 지방족 탄화수소기, 술폰닐기, 에테르기, 카르보닐기로부터 선택되는 기를 나타낸다.

화학식 8a



화학식 8b



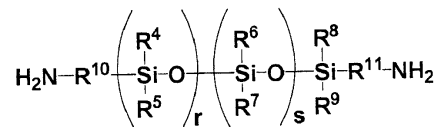
{Z²는 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 3의 할로젠화 지방족 탄화수소기, 술폰닐기, 에테르기, 카르보닐기로부터 선택되는 기 또는 단결합을 나타냄}

이러한 방향족 디아민으로서는, 방향환에 2개의 아미노기가 직접 결합하고 있는 화합물, 및 2개 이상의 방향환이 직접 또는 하나의 관능기를 통해 결합하고 있는 디아민이라면 특별히 제한은 없다. 방향족 디아민으로서 이하의 예로는 한정되지 않지만, 예를 들면 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP), 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2,-디메틸비페닐-4,4'-디아민, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐-4,4'-디아민, 2,6,2',6'-테트라메틸-4,4'-디아민, 5,5'-디메틸-2,2'-술폰닐-비페닐-4,4'-디아민, 3,3'-디히드록시비페닐-4,4'-디아민, (4,4'-디아미노)디페닐에테르, (4,4'-디아미노)디페닐술폰, (4,4'-디아미노)벤조페논, (3,3'-디아미노)벤조페논, (4,4'-디아미노)디페닐메탄, (4,4'-디아미노)디페닐에테르, (3,3'-디아미노)디페닐에테르 등을 예시할 수 있다. 이들 방향족 디아민 화합물은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

상술한 방향족 디아민 화합물을 사용함으로써 Tg(유리 전이 온도)를 더욱 향상시키고, 내열성을 개량할 수 있다.

본 발명의 폴리아미드이미드 및 그의 제조 방법에서는 디아민 화합물로서 상술한 디아민 화합물 뿐만 아니라, 하기 화학식 9로 표시되는 실록산디아민을 추가로 포함할 수 있다.

화학식 9



화학식 9에 있어서, R⁴ 내지 R⁹로서는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 페닐기, 치환 페닐기가 바람직하다. 또한, 치환 페닐기의 치환기로서는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 할로젠 원자가 바람직하다. R¹⁰ 및 R¹¹로서는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기 또는 아릴렌기가 바람직하다. 아릴렌기로서는 페닐렌기, 치환 페닐렌기, 나프탈렌기, 치환 나프탈렌기가 바람직하다. 또한, 치환 아릴렌기의 치환기로서는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 할로젠 원자가 바람직하다. 또한, 다수개 존재하는 R⁴ 내지 R¹¹은 각각 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다. r 및 s는 1 내지 15의 정수인 것이 바람직하다. 이러한 실록산디아민으로서는 디메틸실록산계 양쪽 말단 디아민을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이들 실록산디아민은 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 상기 화학식 9로 표시되는 실록산디아민은 이하의 예로 한정되지 않지만, 예를 들면 실리콘 오일 X-22-161AS(아민당량 450), X-22-161A(아민당량 840), X-22-161B(아민당량 1500), X-22-9409(아민당량 700), X-22-1660B-3(아민당량 2200, 이상 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조), BY16-853(아민당량 650), BY16-853B(아민당량 2200, 이상 도레이 다우코닝 실리콘 가부시끼가이샤 제조) 등으로서 상업적으로 입수할 수 있다.

본 발명의 폴리아미드이미드의 제조 방법에 있어서, 상술한 실록산디아민을 추가로 함유시킬 수도 있다. 이에 따라 얻어지는 폴리아미드이미드는 주쇄에 실록산 구조를 갖게 된다. 따라서, 얻어지는 폴리아미드이미드의 가요성이 향상되고, 고온 조건하에서 팽창 등의 발생을 대폭 저감시킬 수 있다.

본 발명의 폴리아미드이미드의 제조 방법에 있어서, 상기 디아민 화합물의 아미노기는 무수 트리멜리트산의 카르복실기 또는 무수 카르복실기와 반응하지만, 무수 카르복실기와 반응시키는 것이 바람직하다. 이러한 반응은 비양성자성 극성 용매 중, 70 내지 100 °C에서 행할 수 있다.

비양성자성 극성 용매로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), T-부티로락톤, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 술포란, 시클로헥산 등이 예시된다. 이들의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수도 있다. 그 중에서도 NMP를 이용하는 것이 바람직하다.

이러한 비양성자성 극성 용매는 용액의 전체 중량에 대하여 고형분이 10 내지 70 중량%가 되는 양을 첨가하는 것이 바람직하고, 20 내지 60 중량%가 되는 양을 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 용액 중의 고형분이 10 중량% 미만인 경우, 용매의 사용량이 많아지기 때문에 공업적으로 불리해지는 경향이 있다. 또한, 70 중량%를 초과하는 경우, 무수 트리멜리트산의 용해성이 저하되며, 충분한 반응을 행하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.

상기한 반응 후, 물과 공비가능한 방향족 탄화수소를 첨가하고, 150 내지 200 °C에서 더 반응시켜 탈수 폐환 반응을 행할 수도 있다. 이에 따라 이미드기 함유 디카르복실산을 얻을 수 있다. 물과 공비가능한 방향족 탄화수소로서는 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 에틸벤젠 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도, 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 방향족 탄화수소는 비양성자성 극성 용매의 중량에 대하여 중량비로 10 내지 50 중량%가 되는 양을 첨가하는 것이 바람직하다. 방향족 탄화수소의 첨가량이 비양성자성 극성 용매의 중량에 대하여 10 중량% 미만인 경우, 물의 제거 효과가 불충분해지는 경향이 있고, 이미드기 함유 디카르복실산의 생성량도 감소하는 경향이 있다. 또한, 50 중량%를 초과하는 경우, 반응 온도가 저하되고, 이미드기 함유 디카르복실산의 생성량이 감소하는 경향이 있다.

또한, 탈수 폐환 반응 중에 물과 동시에 방향족 탄화수소도 유출됨으로써, 방향족 탄화수소량이 상기의 바람직한 범위보다 적어지는 경우가 있다. 따라서, 예를 들면 코크가 부착된 수분 정량 장치로 유출된 방향족 탄화수소를 물과 분리한 후에 반응 용액 중으로 되돌리는 등 방향족 탄화수소량을 일정한 배합으로 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 탈수 폐환 반응의 종료 후에는 온도를 150 내지 200 °C 정도로 유지하고, 물과 공비가능한 방향족 탄화수소를 제거해 두는 것이 바람직하다.

상기 반응에 의해 얻어지는 이미드기 함유 디카르복실산은, 예를 들면 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물이 바람직하다. 또한, 식 중 G는 상기 화학식 4a, 4b, 9, 6, 7a 또는 7b로 표시되는 디아민의 아미노기를 제외한 잔기를 나타내고, R¹ 내지 R⁶ 및 q, r, s는 상기와 동일하다.



본 발명의 폴리아미드이미드는 상기 이미드기 함유 디카르복실산을 산할로젠화물로 유도하고, 상기 디아민 화합물과 중합시켜 제조할 수 있다.

이러한 반응에 있어서, 이미드기 함유 디카르복실산은 염화티오닐, 삼염화인, 오염화인 또는 디클로로메틸 메틸에테르에 의해 쉽게 산할로젠화물로 유도할 수 있다. 이미드기 함유 디카르복실산할로젠화물은 실온하 또는 가열하에서 쉽게 상기 디아민 화합물과 중합시킬 수 있다.

또한, 본 발명의 폴리아미드이미드는 상기 이미드기 함유 디카르복실산을 축합제의 존재하에 상기 디아민 화합물과 중합시켜 제조할 수 있다.

이러한 반응에 있어서, 축합제로서는 아미드 결합을 형성하는 일반적인 축합제를 사용할 수 있다. 축합제로서 디시클로헥실카르보다이미드나 디이소프로필카르보다이미드, N-에틸-N'-3-디메틸아미노프로필카르보다이미드를 단독으로 사용하거나, 또는 N-히드록시숙신이미드나 1-히드록시벤조트리아졸과 병용하여 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 폴리아미드이미드는 상기 이미드기 함유 디카르복실산을 산할로젠화물로 하고, 디이소시아네이트를 반응시켜 제조할 수 있다.

이러한 반응에 있어서, 디아민 화합물:무수 트리멜리트산:다이소시아네이트는 몰비로 1:2 내지 2.2:1 내지 1.5의 범위인 것이 바람직하고, 1:2 내지 2.2:1 내지 1.3의 범위인 것이 보다 바람직하다. 반응에서의 몰비를 상기 범위로 함으로써, 보다 고분자량의 필름 형성에 유리한 폴리아미드이미드를 얻을 수 있게 된다.

본 발명의 폴리아미드이미드의 제조 방법에서 사용하는 다이소시아네이트로서는 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.



식 중, D는 1개 이상의 방향환을 갖는 2가의 유기기 또는 2가의 지방족 탄화수소기이다. D로서는 -C₆H₄-CH₂-C₆H₄-로 표시되는 기, 톨릴렌기, 나프틸렌기, 헥사메틸렌기, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌기 및 이소포론기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 기인 것이 바람직하다.

상기 화학식 11로 표시되는 다이소시아네이트로서는 지방족 다이소시아네이트 및(또는) 방향족 다이소시아네이트를 사용할 수 있다. 방향족 다이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하고, 둘 다를 병용하는 것이 특히 바람직하다.

방향족 다이소시아네이트로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트(MDI), 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌이량체 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도 MDI를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 방향족 다이소시아네이트로서 MDI를 사용함으로써, 얻어지는 폴리아미드이미드의 가요성을 향상시키고, 결정성을 저감시킬 수 있으며, 폴리아미드이미드의 필름 형성성을 향상시킬 수 있다.

지방족 다이소시아네이트로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트 등을 예시할 수 있다.

방향족 다이소시아네이트 및 지방족 다이소시아네이트를 병용하는 경우에는 지방족 다이소시아네이트를 방향족 다이소시아네이트에 대하여 5 내지 10 몰% 정도 첨가하는 것이 바람직하다. 이러한 병용에 의해 얻어지는 폴리아미드이미드의 내열성을 더욱 향상시킬 수 있다.

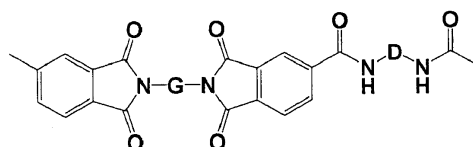
또한, 이미드기 함유 디카르복실산과 다이소시아네이트와의 반응은 상술한 반응에 의해 얻어진 이미드기 함유 디카르복실산을 포함하는 용액 중에 다이소시아네이트를 첨가하고, 반응 온도 130 내지 200 °C에서 행할 수 있다.

이미드기 함유 디카르복실산과 다이소시아네이트와의 반응은 염기성 촉매를 사용하는 경우, 70 내지 180 °C에서 행하는 것이 바람직하고, 120 내지 150 °C에서 행하는 것이 보다 바람직하다. 염기성 촉매의 존재하에서 이러한 반응을 행하는 경우에는, 염기성 촉매의 부재하에서 반응을 행하는 경우에 비해 보다 낮은 온도에서 반응시킬 수 있다. 따라서, 다이소시아네이트끼리에 의한 반응 등의 부반응의 진행을 억제할 수 있고, 고분자량의 폴리아미드이미드를 얻는 것이 더욱 가능해진다.

이러한 염기성 촉매로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리(2-에틸헥실)아민, 트리옥틸아민 등의 트리알킬아민을 예시할 수 있다. 그 중에서도 트리에틸아민은 반응 촉진에 바람직한 염기성이고, 반응 후의 제거가 용이하기 때문에 특히 바람직하다.

상기 반응에 의해 얻어지는 폴리아미드이미드는 하기 화학식 12로 표시되는 반복 단위를 갖고 있다. 또한, 식 중 G는 상기 화학식 4a, 4b, 9, 6, 7a 또는 7b로 표시되는 디아민의 아미노기를 제외한 잔기를 나타내고, R¹ 내지 R¹⁶ 및 q, r, s는 상기 와 동일하다.

화학식 12



상술한 바와 같이 하여 얻어진 폴리아미드이미드의 중량 평균 분자량은 20,000 내지 300,000인 것이 바람직하고, 30,000 내지 200,000인 것이 보다 바람직하며, 40,000 내지 150,000인 것이 특히 바람직하다. 또한, 여기서 말하는 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정을 행하고, 표준 폴리스틸렌을 사용하여 제조한 검량선에 의해 환산한 것이다.

상술한 바와 같이 하여 얻어진 폴리아미드이미드에 폴리아미드이미드의 아미드기와 반응하는 관능기를 갖는 아미드 반응성 화합물을 첨가함으로써, 열경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

아미드 반응성 화합물은 폴리아미드이미드 중의 아미드기와 열 등을 첨가함으로써 반응하는 관능기를 갖는 화합물이다. 아미드 반응성 화합물로서는, 예를 들면 다관능 에폭시 화합물, 옥세탄 화합물 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도, 다관능 에폭시 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

다관능 에폭시 화합물로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 테트라브로모 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지 등을 예시할 수 있다. 또한, 이들의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

아미드 반응성 화합물의 배합량은 폴리아미드이미드 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부인 것이 바람직하고, 15 내지 25 중량부인 것이 보다 바람직하다. 아미드 반응성 화합물의 배합량이 10 중량부 미만이면 얻어지는 열경화성 수지 조성물의 열경화성이 저하되는 경향이 있다. 아미드 반응성 화합물의 배합량이 40 중량부를 초과하면, 경화 후의 열경화성 수지 조성물의 가교 구조가 조밀해지고, 수지의 취성이 저하되는 경향이 있다.

상기 열경화성 수지 조성물은 경화 촉진제를 추가로 함유하고 있는 것이 바람직하다. 경화 촉진제는 폴리아미드이미드와 아미드 반응성 화합물의 혼합물의 경화를 촉진시키는 성분이다. 특히, 아미드 반응성 화합물의 경화를 촉진하는 성분인 것이 바람직하다. 경화 촉진제로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 아민류, 이미다졸류를 예시할 수 있다. 이들의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

아민류로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 디시안디아미드, 디아미노디페닐에탄, 구아닐 요소 등을 예시할 수 있다. 이미다졸류로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 알킬 치환 이미다졸, 벤조이미다졸 등을 예시할 수 있다.

이러한 경화 촉진제의 배합량은 아미드 반응성 화합물의 종류에 따라 결정할 수 있다. 예를 들면, 아미드 반응성 화합물로서 다관능 에폭시 화합물을 사용하고, 경화 촉진제로서 아민류를 사용하는 경우, 다관능 에폭시 화합물에서의 에폭시당량과, 아민류의 아미노기의 활성 수소의 당량이 거의 동일해지도록 아민류를 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 아미드 반응성 화합물로서 다관능 에폭시 화합물을 사용하고, 경화 촉진제로서 이미다졸류를 사용하는 경우, 이미다졸류는 다관능 에폭시 화합물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 2.0 중량부를 첨가하는 것이 바람직하다. 경화 촉진제의 첨가량이 불충분한 경우, 미경화의 아미드 반응성 화합물이 열경화성 수지 조성물 중에 잔존하고, 열경화성 수지 조성물의 경화 후의 내열성이 저하되는 경향이 있다. 경화 촉진제의 첨가량이 지나치게 많으면 경화 촉진제가 열경화성 수지 조성물 중에 잔존하고, 경화 후의 열경화성 수지 조성물의 절연성이 저하되는 경향이 있다.

이상과 같이 제조한 접착 보조제는 용제에 희석하여 바니시로 하고, 동박에 도공한다. 용제로서는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류, 벤젠, 크실렌, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 알코올류, 에틸에톡시프로피오네이트 등의 에스테르류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류를 들 수 있다. 이들 용제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 접착 보조제에 대한 용제의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 종래부터 사용되고 있는 양으로 할 수 있다.

본 발명의 접착 보조제 및 상기한 바니시를 동박의 단면에 도공하고, 반경화시킴으로써, 접착 보조제가 부착된 동박이 완성된다.

접착 보조제를 바니시로 하고, 콤마 코터(comma coater)로 동박에 도공하는 경우에는, 접착 보조제의 전체 고형분량이 40 내지 70 중량%가 되도록 용제의 사용량을 조절하는 것이 바람직하다. 또한, 필름 형성용 설비에 설정된 양을 조정할 수 있다.

이상과 같은 접착 보조제 부착 금속박을 사용한 기관의 제조 방법의 예를 이하에 나타낸다. 접착 보조제 부착 금속박과 프리프레그는 종래 공지된 방법에 의해 적층 일체화되고, 도 1(a)에 나타내는 적층판을 얻을 수 있다.

이어서, 상기 적층체에 층간 접속용 스루홀(through hall) (4)를 형성한다(도 1(b)). 스루홀 직경이 100 μm 이상이면 드릴에 의한 가공이 바람직하다. 스루홀 직경이 100 μm 이하이면 CO_2 나 CO, 엑시머 등의 기체 레이저나 야그(YAG) 등의 고체 레이저가 바람직하다. 스루홀 직경이 100 μm 정도이면 어느 것이라도 좋다.

이어서, 금속박 상부 및 스루홀 내부에 촉매핵을 부여한다. 촉매핵의 부여에는 팔라듐 이온 촉매인 액티베이터 네오건트(아트랙·재팬 가부시끼가이샤 제조, 상품명)나 팔라듐 콜로이드 촉매인 HS201B(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)를 사용할 수 있다. 팔라듐 촉매를 부여하는 경우, 예를 들면 CLC-201(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤, 상품명)에 의한 컨디셔닝 처리를 사전에 행한다.

이어서, 도 1(c)에 나타낸 바와 같이 촉매핵을 부여한 금속박 상부 및 스루홀 내부에 얇게 부착된 무전해 도금층 (5)를 형성한다. 이 무전해 도금이 이하의 예로는 한정되지 않지만, CUST2000(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)이나 CUST201(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명) 등의 시판되는 무전해 구리 도금을 사용할 수 있다. 이들 무전해 구리 도금은 황산구리, 포르말린, 착화제 및 수산화나트륨을 주성분으로 한다. 도금의 두께는 다음 전기 도금을 행할 수 있는 두께이면 좋다. 구체적으로는, 도금 두께는 0.1 내지 1 μm 정도로 충분하다. 또한, 층간 접속이 필요없는 경우에는 무전해 구리 도금을 생략할 수 있다.

이어서, 도 1(d)에 나타낸 바와 같이 무전해 도금을 행한 위에 도금 레지스트 (6)을 형성한다. 도금 레지스트의 두께는 그 후 도금하는 도체의 두께와 같은 정도나 보다 두꺼운 막 두께로 하는 것이 바람직하다. 도금 레지스트에 사용할 수 있는 수지로는, 예를 들면 PMER P-LA900PM(도쿄 오카 가부시끼가이샤 제조, 상품명)과 같은 액상 레지스트나, HW-425(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명), RY-3325(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명) 등의 건식 필름이 있다. 비아홀 위와 도체 회로가 되어야 하는 부분은 도금 레지스트를 형성하지 않는다.

이어서, 도 1(e)에 나타낸 바와 같이 전기 도금에 의해 회로 패턴 (7)을 형성한다. 전기 도금에는 통상 인쇄 배선판으로 사용되는 황산구리 전기 도금을 사용할 수 있다. 도금의 두께는 회로 도체로서 사용할 수 있으면 좋고, 1 내지 100 μm 의 범위인 것이 바람직하며, 5 내지 50 μm 의 범위인 것이 보다 바람직하다.

이어서, 도 1(f)에 나타낸 바와 같이 알칼리성 박리액이나 황산, 또는 시판되는 레지스트 박리액을 사용하여 레지스트의 박리를 행하고, 패턴부 이외의 구리를 에칭 제거한다. 이 경우 고압 분무 등에 의해 에칭을 행하는 것이 일반적이지만, 배선이 미세한 부분은 어느 경우에도 액의 교환이 악화된다. 따라서 구리와 에칭액의 반응은 확산속이 아니고, 반응물속인 것이 바람직하다. 구리와 에칭액의 반응이 반응물속이면 확산을 그 이상 강화하여도 에칭 속도는 변하지 않는다. 즉, 액교환이 좋은 장소와 나쁜 장소에서의 에칭 속도차가 크게 발생되지 않는다. 구체적으로는 과산화수소와 할로겐 원소를 포함하지 않는 산을 주성분으로 하는 에칭액을 사용하는 것이 좋다. 산화제에 과산화수소를 사용하면 과산화수소 농도를 조정함으로써 엄밀한 에칭 속도 제어가 가능해진다. 또한, 에칭액에 할로겐 원소를 혼입하면 용해 반응이 확산속이 되기 쉽다. 할로겐을 포함하지 않는 산으로서는 질산, 황산, 유기산 등을 사용할 수 있지만, 황산인 것이 저렴하여 바람직하다. 또한, 황산과 과산화수소가 주성분인 경우에는 각각의 농도를 5 내지 300 g/L, 5 내지 200 g/L로 하는 것이 에칭 속도, 액의 안정성면에서 바람직하다.

이상, 패턴 전기 도금법으로 기판을 제조하는 방법을 나타냈지만, 서브트랙티브법으로도 상관없다. 이상 나타낸 방법에 의해 2층으로 구성된 코어 기판이 완성된다. 이상과 같이 제조한 코어 기판은 도체 회로의 표면 조도가 $R_z=2.0 \mu\text{m}$ 이하이고, 코어 기판의 절연층의 표면 조도가 $R_z=2.0 \mu\text{m}$ 이하인 것이 전기 특성상 바람직하다.

이상과 같이 제조한 도체 회로 및 절연층은 편평하다. 따라서, 이들 층을 확실히 접촉시키기 위해, 도 1(g)에 나타낸 바와 같이, 접촉성을 촉진하기 위한 접착 보조제층 (8)을 형성할 수 있다. 신뢰성을 고려하면 접착 보조제층을 형성하는 것이 바람직하다. 접착 보조제층의 두께는 0.1 내지 10 μm 의 사이인 것이 바람직하고, 0.1 내지 5 μm 의 사이인 것이 더욱 바람직하다. 접착 보조제층의 두께가 0.1 μm 보다 적으면 접착성이 불충분한 경우가 있다. 두께가 10 μm 보다 크면 신장물이나 유전율, 유전 정접이라고 하는 각종 특성에 영향을 미치는 경우가 있다. 접착 보조제의 조성은 (a)의 공정에서 동박에 도공한 수지와 동일할 수도 있다.

도체 회로 상에 니켈이나 크롬, 주석, 아연, 팔라듐이라고 하는 방청 처리를 행하고, 커플링제 처리를 행한 후에 접착 보조제층을 형성하면 박리 강도가 향상된다. 방청 처리나 커플링제 처리를 행하는 방법은 동박에 행하는 경우와 동일할 수 있다. 방청 처리는 무전해 도금으로 행하는 것이 바람직하다.

접착 보조제층의 도막 방법에서는 접착 보조제 용액에 코어 기관을 침지시킨다. 침지하기 전에 산이나 알칼리, 각종 계면활성제 용액에 침지하여 산화층의 제거나 습윤성을 향상시킬 수 있다. 도막형성 후의 도체 회로의 표면 조도는 $Rz=2.0 \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 접착 보조제의 고형분 농도는 특별히 한정되지 않지만, 침지 후의 수지 두께를 고려하면 1% 내지 50%의 범위가 바람직하고, 3% 내지 25%의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 접착 보조제 처리 온도는 실온에서 충분하지만, 10 내지 50 °C의 범위에서 액체 온도를 조절할 수도 있다.

침지 후에는 온풍 블로우 등으로 건조한다. 건조 온도는 90 °C 내지 210 °C에서의 범위가 바람직하고, 120 °C 내지 190 °C의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 건조 후에 잔용제가 1% 이하가 되도록 한다. 잔용제가 1%보다 높으면 최종적으로 제조한 인쇄 배선판의 신뢰성이 저하되는 경우가 있다. 건조 시간은 건조 온도 등에 따라 다르지만, 1분 내지 60분의 사이가 좋다. 건조 후의 수지는 완전경화가 아니고 반경화의 B 스테이지 상태로 해둔다. 수지를 완전 경화하면 그 위에 적층하는 절연층과의 접착력이 약해지는 경우가 있다.

이어서, 접착 보조제로 처리한 코어 기관 상에 도 1(h)에 나타낸 바와 같이 절연층 (9)와 금속층 (10)으로 이루어진 단면 금속박이 부착된 수지를 적층한다. 절연층 (9)와 금속층 (10)의 사이에 접착 보조제층 (11)을 설치할 수도 있다. 절연층의 두께는 10 내지 100 μm 정도, 바람직하게는 20 내지 60 μm 가 좋다. 금속박 (10)의 두께는 0.3 내지 3 μm 가 바람직하다. 단면 금속박이 부착된 수지의 제조에 사용하는 수지, 동박은 적층판사와 동일한 것을 사용할 수 있다. 수지 바니시를 금속박에 키스 코터, 롤 코터, 콤파 코터 등을 이용하여 도포하고, 금속박이 부착된 수지를 형성하거나, 또는 필름형의 수지를 금속박에 적층하여 금속박이 부착된 수지를 형성할 수도 있다. 수지 바니시를 금속박에 도포하는 경우에는, 그 후 가열 및 건조시킨다. 가열 및 건조 조건은 100 내지 200 °C의 온도에서 1 내지 30 분으로 하는 것이 적당하다. 가열, 건조 후의 수지 조성물 중에서의 잔류 용제량은 0.2 내지 10% 정도가 적당하다. 필름형의 수지를 금속박에 적층하는 경우에는 50 내지 150 °C에서 0.1 내지 5 MPa, 진공 또는 대기압의 조건이 적당하다. 절연층에 예폭시 수지가 도입됨으로써 B 스테이지의 폴리이미드이미드와의 접착성이 향상된다. 또한, 코어 기관과 프리프레그, 동박을 적층 압축하는 경우에는 사용하는 프리프레그는 코어 기관과 동일한 방법으로 제조한다. 접착 보조제층과 동박과의 박리 강도는, 접착 보조제를 도포한 절연층과 1 mm 폭의 도체 회로의 20 °C에서의 박리 강도가 0.6 kN/m 이상인 것이 바람직하다. 150 °C에서 240 시간 가열한 후의 접착 보조제를 도포한 절연층과 1 mm 폭의 도체 회로의 20 °C에서의 박리 강도가 0.4 kN/m 이상인 것이 보다 바람직하다.

이어서, 도 1(i)에 나타낸 바와 같이 금속박 상에서 층간 수지 절연층에 IVH (12)를 형성한다. IVH를 형성하는 방법으로서 레이저를 이용하는 것이 바람직하다. 여기서 이용할 수 있는 레이저로서는 CO₂나 CO, 엑시머 등의 기체 레이저나 야그 등의 고체 레이저가 있다. CO₂ 레이저가 쉽게 대출력을 얻을 수 있기 때문에, $\phi 50 \mu\text{m}$ 이상의 IVH의 가공에 적합하다. $\phi 50 \mu\text{m}$ 이하의 미세한 IVH를 가공하는 경우에는 보다 단과장으로 집광성이 좋은 야그 레이저가 적합하다.

또한, IVH 형성에 컨포멀 관통기를 이용할 수 있다. 이 경우, 포토리소법에 의해 동박에 창구멍을 형성하고, 창구멍보다 큰 레이저 직경으로 IVH를 형성하는 것이다. 이 경우, 본 발명에 의한 접착 보조제를 사용함으로써, 수지가 박리되어 나온 부분(기관의 단부)에의 도금 부착성이 향상된다. 따라서, 기관 단부의 도금 박리라고 하는 결점이 발생하기 어렵다.

이어서, 과망간산염, 크롬산염, 크롬산 같은 산화제를 사용하여 IVH 내부 수지의 잔여분을 제거한다. 이어서, 금속박 상부 및 IVH 내부에 촉매핵을 부여한다.

이어서, 도 1(j)에 나타낸 바와 같이 촉매핵을 부여한 금속박 상부 및 IVH 내부에 얇게 부착된 무전해 도금층 (13)을 형성한다. 상기 무전해 도금으로는 CUST2000(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)이나 CUST201(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명) 등의 시판되는 무전해 구리 도금을 사용할 수 있다. 이러한 무전해 구리 도금은 황산구리, 포르말린, 착화제, 수산화나트륨을 주성분으로 한다. 도금의 두께는 다음 전기 도금을 행할 수 있는 두께이면 좋다. 구체적으로는, 도금 두께는 0.1 내지 1 μm 정도로 충분하다.

이어서, 도 1(k)에 나타낸 바와 같이 무전해 도금을 행한 후에 도금 레지스트 (14)를 형성한다. 도금 레지스트의 두께는 그 후 도금하는 도체의 두께와 같은 정도나, 보다 두꺼운 막 두께로 하는 것이 바람직하다. 도금 레지스트에 사용할 수 있는 수지에는 이하의 예로는 한정되지 않지만, 예를 들면 PMER P-LA900PM(도쿄 오카 가부시끼가이샤 제조, 상품명)과 같은 액상 레지스트나, HW-425(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명), RY-3325(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명) 등의 건식 필름이 있다. 비아홀 위와 도체 회로가 되어야 하는 부분은 도금 레지스트를 형성하지 않는다.

이어서, 도 1(l)에 나타낸 바와 같이 전기 도금에 의해 회로 패턴 (15)을 형성한다. 전기 도금에는 통상 인쇄 배선판으로 사용되는 황산구리 전기 도금을 사용할 수 있다. 도금의 두께는 회로 도체로서 사용할 수 있으면 좋다. 구체적으로는, 도금 두께는 1 내지 100 μm 의 범위인 것이 바람직하고, 5 내지 50 μm 의 범위인 것이 보다 바람직하다.

이어서, 알칼리성 박리액이나 황산, 또는 시판되는 레지스트 박리액을 사용하여 레지스트의 박리를 행한다.

이어서, 패턴부 이외의 구리는 에칭액을 사용하여 제거함으로써 회로 형성을 종료한다(도 1(m)). 에칭액으로서 10 내지 300 g/L의 황산 및 10 내지 200 g/L의 과산화수소를 주성분으로 하는 것이 바람직하다.

또한, 회로 상에 무전해 금도금을 행하고 금도금층 (16)을 형성할 수도 있다(도 1(n)). 금도금의 방법으로서 SA-100(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)과 같은 활성화 처리액으로 도체 계면의 활성화 처리를 행하고, NIPS-100(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)과 같은 무전해 니켈 도금을 1 내지 10 μm 정도 행하며, HGS-100(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)과 같은 치환 금도금을 0.01 내지 0.1 μm 정도 행한 후, HGS-2000(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)과 같은 무전해 금도금을 0.1 내지 1 μm 정도 행한다. 또한, 일본 특허 공개(평) 11-140659에 개시되어 있는 무전해 니켈 도금과 무전해 금도금의 사이에 무전해 팔라듐 도금을 행하면 접속 신뢰성이 더욱 향상된다. 무전해 팔라듐 도금은 펠렛(고지마 가가꾸 야쿠힌 가부시끼가이샤 제조, 상품명) 등을 사용하여 0.01 내지 1 μm 정도의 두께로 한다. 전기 특성을 고려했을 경우, 무전해 니켈 도금을 생략할 수 있다. 또한, 이들의 조합은 제품용도에 따라 다르고, 비용, 전기 특성, 접속 신뢰성을 고려한 후에 결정된다. 본 발명은 어느 쪽의 수법을 사용한 경우라도 유효하다.

또한, 무전해 금도금을 행하는 대신에, 영구 레지스트로서의 솔더 레지스트의 인쇄를 행할 수도 있다(도 1(n)). 솔더 레지스트 (16)은 배선 상 및 절연층 상에 인쇄하고, 노광, 현상함으로써 실장에 필요한 부분 이외에 형성한다. 솔더 레지스트에는 PSR-4000(다이요 잉크 가부시끼가이샤 제조, 상품명) 등의 포토 솔더 레지스트를 사용할 수도 있다. 여기서, 솔더 레지스트와 C 스테이지의 절연층의 접착 강도가 문제되는 경우가 많지만, 본 발명에서는 접착 보조제층을 갖기 때문에, 접착성이 향상된다. 본 발명의 한 형태에 의한 인쇄 배선판은 접착 보조제층을 갖기 때문에, 내흡습, 내열성이 우수하고, 그 후의 땀납 리플로우 처리 등에서의 결점이 발생하기 어렵다.

이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

<실시예 1>

하기에 나타내는 금속박 A를 제조하였다.

(금속박 A)

폭 510 mm, 두께 35 μm 의 전해 동박(캐리어 동박)의 광택면에 하기의 조건으로 크롬 도금을 연속적으로 행하여 1.0 mg/dm²의 두께의 크롬 도금층(박리층)을 형성하였다. 크롬 도금 형성 후의 표면 조도 Rz는 0.5 μm 였다. 또한, 표면 조도는 JIS-B-0601에 기초하여 측정하였다.

크롬 도금 조건

액조성: 삼산화크롬 250 g/L, 황산 2.5 g/L

욕온도: 25 °C

애노드(anode): 납

전류 밀도: 20 A/dm²

이어서, 하기에 나타내는 광택 도금 조건으로 두께 2.0 μm 의 전기 구리 도금을 행하였다. 전기 구리 도금 종료 후의 금속박 표면 조도 Rz는 0.6 μm 였다.

황산구리 도금 조건

액조성: 황산구리 5 수화물 100 g/L, 황산 150 g/L, 염화물 이온 30 ppm

욕온도: 25 °C

애노드: 납

전류 밀도: 10 A/dm²

이어서, 하기에 나타낸 바와 같이 전기 도금에 의해 아연 방청 처리를 행하였다.

액조성: 아연 20 g/L, 황산 70 g/L

욕온도: 40 °C

애노드: 납

전류 밀도: 15 A/dm²

전해 시간: 10 초

이어서, 하기에 나타내는 크로메이트 처리를 행하였다.

액조성: 크롬산 5.0 g/L

pH: 11.5

욕온도: 55 °C

애노드: 납

침지 시간: 5 초

이어서, 하기에 나타내는 실란 커플링 처리를 행하였다.

액조성: 3-아미노프로필트리메톡시실란 5.0 g/L

액체 온도: 25 °C

침지 시간: 10 초

실란 커플링 처리 후, 금속박을 120 °C에서 건조하여 커플링제를 금속박 표면에 흡착시켰다. 그 때의 금속박 표면 조도는 Rz=0.6 μm였다.

하기의 조성을 포함하는 수지 조성물 A를 제조하였다. 수지 조성물 A는 하기 공정에서 접착 보조제로서 사용된다.

(수지 조성물 A)

·비페닐 구조를 갖는 노볼락형 에폭시 수지, NC3000S-H(닛본 가야꾸 가부시끼가이샤 제조) 80 중량부

·카르복실산 변성 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자, XER-91SE-15(JSR 가부시끼가이샤 제조) 5 중량부

·트리아진환 함유 크레졸노볼락형 페놀 수지, 페놀라이트 EXB-9829(질소 함유량 18 %, 수산기당량 151, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교가부시끼가이샤 제조)

9 중량부

·페놀성 수산기 함유 인 화합물, HCA-HQ(산꼬 가부시끼가이샤 제조)

26 중량부

·무기 충전제, 구상 실리카, 애드머파인 SC-2050(가부시끼가이샤 애드머 테크스사 제조) 40 중량부

·이미다졸 유도체 화합물, 1-시아노에틸-2페닐이미다졸륨트리멜리테이트, 2PZ-CNS(시꼬꾸 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조) 0.24 중량부

·용제, 메틸에틸케톤

하기에 나타내는 수지 조성물 B를 제조하였다. 수지 조성물 B는 하기 공정에서 절연층으로서 이용된다.

(수지 조성물 B)

폴리페닐렌에테르 수지(PKN4752, 닛본 디이플라스틱스 가부시끼가이샤 제조, 상품명) 20 중량%, 2,2-비스(4-시아나토펜일)프로판(아크로시B-10, 아사히 시바 가부시끼가이샤 제조, 상품명) 40 중량%, 인 함유 페놀 화합물(HCA-HQ, 산꼬 가가꾸 가부시끼가이샤 제조, 상품명) 8 중량%, 나프텐산 망간(Mn 함유량=6 중량%, 닛본 가가꾸 산교 가부시끼가이샤 제조) 0.1 중량%, 2,2-비스(4-글리시딜페닐)프로판(DER331L, 다우 케미컬 닛본 가부시끼가이샤 제조, 상품명) 32 중량%를 톨루엔에 80 °C에서 가열 용해시키고, 폴리페닐렌에테르-시아네이트계 수지 조성물 바니시를 제조하였다.

하기에 나타내는 금속박 B를 제조하였다. 금속박 B는 금속박 A에 접착 보조제인 수지 조성물 A를 도공한 접착 보조제 부착 금속박이다.

(금속박 B)

금속박 A의 실란 커플링제 처리면에 접착 보조제인 수지 조성물 A를 도공하였다. 도공 후에는 잔용제가 11 % 이하가 되도록 160 °C에서 1 분 정도의 건조를 행하여 금속박 B를 제조하였다. 도공한 수지 조성물 A의 두께는 2.0 μm 였다.

이어서, 수지 조성물 B를 0.2 mm 두께의 유리천(평균 210 g/m²)에 함침하고, 120 °C에서 5 분간 건조하여 프리프레그를 얻었다. 이 프리프레그 4매와 그 상하에 수지 조성물 A가 도공된 면이 프리프레그에 접하도록 금속박 B를 적층하였다. 이어서, 이들을 170 °C에서 2.45 MPa의 조건으로 1 시간 압축 성형하였다. 또한, 동박 상의 캐리어박을 박리함으로써 도 1(a)에 나타낸 바와 같은 프리프레그 (1), 접착 보조제층 (3) 및 금속박 (2)로 이루어진 동장(銅張) 적층판을 제조하였다.

도 1(b)에 나타낸 바와 같이, 금속박 상에서 탄산 가스 임팩트 레이저 관통 기계 L-500(스미또모 주기카이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)에 의해 직경 80 μm의 스루홀 (4)를 열었다. 이어서, 이것을 과망간산 칼륨 65 g/리터와 수산화나트륨 40 g/리터의 혼합 수용액에 액체 온도 70 °C에서 20 분간 침지하고, 얼룩을 제거하였다.

그 후, 팔라듐 촉매인 HS-201B(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)를 부여하였다. 그 후, CUST-201(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)을 사용하고, 액체 온도 25 °C에서 30 분간의 조건으로 무전해 구리 도금을 행하며, 도 1(C) 에 나타낸 바와 같이 두께 0.5 μm의 무전해 구리 도금층 (5)를 형성하였다. 팔라듐 촉매의 부여 조건을 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

처리공정	처리액	처리조건
클리너	CLC-501	60 °C, 5분
냉·온수 세정	순수	40 °C, 4분
에칭	퍼옥소이황산암모늄 187g/l	25 °C, 10초

흐르는 물에 세정	순수	25 °C, 3분
산처리	10 vol% 황산	25 °C, 3분
흐르는 물에 세정	순수	25 °C, 2분
촉매부여 전처리	PD301	25 °C, 2분
촉매부여 처리	HS-201B	25 °C, 8분
흐르는 물에 세정	순수	25 °C, 3분
밀착 촉진제	ADP-201	25 °C, 4분
흐르는 물에 세정	순수	25 °C, 2분

도 1(d)에 나타낸 바와 같이, 건식 필름 포토레지스트인 RY-3325(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)를 무전해 도금층의 표면에 적층하였다. 이어서, 전해 구리 도금을 행하는 부분을 마스크한 포토마스크를 통해 자외선을 노광 현상하여 도금 레지스트 (6)을 형성하였다.

도 1(e)에 나타낸 바와 같이 황산구리욕을 사용하고, 액체 온도 25 °C에서 전류 밀도 1.0 A/dm²의 조건으로 전해 구리 도금을 20 μm 정도 행하며, 최소 회로 도체폭/회로 도체 간격(L/S)이 23/17 μm가 되도록 회로 패턴 (7)을 형성하였다.

이어서, 도 1(f)에 나타낸 바와 같이 레지스트 박리액인 HTO(니찌고·모톤 가부시끼가이샤 제조, 상품명)로 건식 필름의 제거를 행하였다. 그 후, H₂SO₄ 100g/L, H₂O₂ 10 g/L의 조성의 에칭액을 사용하고, 패턴부 외의 구리를 에칭 제거하여 코어 기판을 제조하였다. 코어 기판의 절연층의 표면 조도 Rz는 0.5 μm였다. 도체 회로의 표면 조도 Rz는 1.2 μm였다. 또한, 표면 조도는 JIS-B-0601에 기초하여 측정하였다. 이어서, 도체 회로 표면에 1 μm의 무전해 니켈 도금을 행한 후, 하기에 나타내는 실란 커플링 처리를 행하였다.

액조성: 3-아미노프로필트리메톡시실란 5.0 g/L

액체 온도: 25 °C

침지 시간: 10 초

이어서, 기판 전체를 수지 조성물 A의 용액에 침지하고, 꺼내 올린 후 160 °C에서 10 분간 건조함으로써 잔용제를 1 % 이하로 하며, 도 1(g)에 나타낸 바와 같이 기판 전체를 수지 조성물 A로 코팅하여 접착 보조제층 (8)을 형성하였다. 코팅 두께는 건조 후 약 2 μm였다.

코팅 후의 코어 기판 상에 상기 수지 조성물 B가 함침된 두께 60 μm의 프리프레그와 금속박 B를 적층하였다. 이어서, 170 °C에서 2.45 MPa의 조건으로 1 시간 압축 성형하고, 동박 상의 캐리어박을 박리함으로써 도 1(h)에 나타낸 바와 같은 절연층 (9), 접착 보조제층 (11) 및 금속박 (10)이 형성된 기판을 제조하였다.

도 1(i)에 나타낸 바와 같이, 금속박 상에서 탄산 가스 임팩트 레이저 관통 기계 L-500(스미또모 주기카이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)에 의해 최소 직경 50 μm의 IVH (12)를 열고, 과망간산 칼륨 65 g/리터와 수산화나트륨 40 g/리터의 혼합 수용액에 액체 온도 70 °C에서 20 분간 침지하고, 얼룩을 제거하였다.

그 후, 팔라듐 촉매인 HS-201B(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)를 부여하였다. 그 후, CUST-201(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)을 사용하고, 액체 온도 25 °C에서 30 분간의 조건으로 무전해 구리 도금을 행하며, 도 1(j)에 나타낸 바와 같이 두께 0.5 μm의 무전해 구리 도금층 (13)을 형성하였다. 팔라듐 촉매의 부여 조건을 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

처리공정	처리액	처리조건
클리너	CLC-501	60 °C, 5분
냉·온수 세정	순수	40 °C, 4분

에칭	퍼옥소이황산암모늄 187g/l	25 °C, 10초
흐르는 물에 세정	순수	25 °C, 3분
산처리	10 vol% 황산	25 °C, 3분
흐르는 물에 세정	순수	25 °C, 2분
촉매부여 전처리	PD301	25 °C, 2분
촉매부여 처리	HS-201B	25 °C, 8분
흐르는 물에 세정	순수	25 °C, 3분
밀착 촉진제	ADP-201	25 °C, 4분
흐르는 물에 세정	순수	25 °C, 2분

도 1(k)에 나타낸 바와 같이, 건식 필름 포토레지스트인 RY-3325(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)를 무전해 도금층의 표면에 적층하였다. 또한, 전해 구리 도금을 행하는 부분을 마스크한 포토마스크를 통해 자외선을 노광 현상하여 도금 레지스트 (14)를 형성하였다.

도 1(l)에 나타낸 바와 같이 황산구리욕을 사용하고, 액체 온도 25 °C에서 전류 밀도 1.0 A/dm²의 조건으로 전해 구리 도금을 20 μm 정도 행하며, 최소 회로 도체폭/회로 도체 간격(L/S)이 23/17 μm가 되도록 회로 패턴 (15)를 형성하였다.

이어서, 도 1(m)에 나타낸 바와 같이, 레지스트 박리액인 HTO(니찌고·모톤 가부시끼가이샤 제조, 상품명)로 건식 필름의 제거를 행하였다. 그 후, H₂SO₄ 100 g/L, H₂O₂ 10 g/L의 조성의 에칭액을 사용하여 패턴부 이외의 구리를 에칭 제거하였다. 에칭 후의 최소 회로 도체폭/회로 도체 간격(L/S)은 20/20 μm였다. 이어서, 도 1(n)에 나타낸 바와 같이 최고 바깥층에 무전해 금도금을 행하고, 금도금층 (16)을 형성하여 인쇄 배선판을 제조하였다. 또한, 무전해 금도금의 조건을 하기 표 3에 나타낸다.

[표 3]

공정	용액	농도	온도	침지 시간
탈지	Z-200		60 °C	1분
수세			25 °C	2분
소프트 에칭	과황산암모늄	100 g/L	25 °C	1분
수세			25 °C	2분
산세	황산	10 vol%	25 °C	1분
수세			25 °C	2분
활성화처리	SA-100		25 °C	5분
수세			25 °C	2분
무전해 니켈 인 도금	NIPS-100		85 °C	20분
수세			25 °C	2분
무전해 니켈 붕소 도금	툽케미알로이66		65 °C	5분
수세			25 °C	2분
무전해 팔라듐 도금	펠렛		70 °C	5분
수세			25 °C	2분
치환 금도금	HGS-100		85 °C	10분
수세			25 °C	2분
무전해 금도금	HGS-2000		65 °C	40분

주)
 Z-200 (가부시끼가이샤 월드 메탈 제조, 상품명)
 SA-100 (히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)
 NIPS-100 (히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)
 톱데미알로이66 (오쿠노 야꾸힌 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)
 펠렛 (소도 가가꾸 야꾸힌 가부시끼가이샤 제조, 상품명)
 HGS-100 (히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)
 HGS-2000 (히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)

<실시예 2>

실시예 1에 있어서, 수지 조성물 A를 제조할 때, 비페닐 구조를 갖는 노블락형 에폭시 수지(NC3000S-H)의 배합량을 80 중량부에서 82.8 중량부로 변경하고, 트리아진환 함유 크레졸노블락형 페놀 수지(페놀라이트 EXB-9829)의 배합량을 9 중량부에서 12.2 중량부로 변경하였다. 그 밖에는 실시예 1과 동일하게 하여 인쇄 배선판을 제조하였다.

<실시예 3>

실시예 1에 있어서, 금속박 B를 제조할 때, 수지 조성물 A의 두께를 2.0 μm 에서 5 μm 의 두께로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 인쇄 배선판을 제조하였다.

<실시예 4>

실시예 1에서 금속박 A의 실란 커플링 처리에 사용한 실란 커플링 처리액에 있어서, 3-아미노프로필트리메톡시실란을 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 인쇄 배선판을 제조하였다.

<실시예 5>

실시예 1에서 수지 조성물 A를 제조할 때, 카르복실산 변성 아크릴로니트릴부타디엔 고무 입자 5 중량부 대신에, 부타디엔 고무-아크릴 수지의 코어셸 입자, EXL-2655(구레하 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조) 10 중량부를 사용하였다. 그 밖에는 실시예 1과 동일하게 하여 인쇄 배선판을 제조하였다.

<실시예 6>

실시예 1의 공정 (g)에서 수지 조성물 B에서 얻은 프리프레그 대신에, 60 μm 의 프리프레그인 GEA-679-FG(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)를 사용하였다. 그 밖에는 실시예 1과 동일하게 하여 인쇄 배선판을 제조하였다.

<실시예 7>

금속박 B를 제조할 때, 금속박 A에 도포한 수지 조성물 A의 두께를 2 μm 에서 8 μm 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 인쇄 배선판을 제조하였다.

<비교예 1>

실시예 1의 공정 (g)에 있어서, 수지 조성물 A로 코팅한 후, 코어 기관 상에 수지 조성물 B가 함침된 프리프레그와 금속박 B를 적층하는 대신에, 금속박 A를 적층한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 인쇄 배선판을 제조하였다.

<도체 박리 강도 측정>

실시예 1 내지 7 및 비교예 1용의 인쇄 배선판(샘플)의 도체 박리 강도를 측정하였다. 박리 강도는 수치 박리 강도를 측정하였다. 박리 강도는 초기값 및 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 240 시간 가열한 후의 값을 측정하였다. 측정은 항상 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 행하였다. 측정 조건을 하기 표 4에 나타낸다.

[표 4]

도체 박리 강도 시험의 조건	
항목	조건
장치	시마즈 세이사꾸쇼(주) 제조 오토그래프AC-100C
박리속도	50 mm/분
시험폭	1 mm

<흡습 내열 시험>

실시에 1 내지 7 및 비교예 1의 샘플의 흡습 내열 시험을 행하였다. 구체적으로는, 각 샘플을 121 °C에서 습도 100 %, 2 기압의 조건으로 96 시간 처리하였다. 또한, 시험에는 히라야마 세이사꾸쇼 제조의 포화형 PCT 장치 PC-242를 이용하였다.

이 후, 샘플에 팽창 등이 발생하지 않는지의 여부를 확인하였다. 또한, 샘플의 도체 박리 강도를 20 °C에서 측정하였다.

<접속 신뢰성 평가>

실시에 1 내지 7, 비교예 1에서 얻어진 인쇄 배선판의 접속 신뢰성을 평가하였다. 접속 신뢰성 평가는 도 2에 나타내는 패턴을 이용하였다. 도 2에 있어서, 패턴은 도체 회로 (17), IVH (18) 및 절연층 (19)를 구비한다. 도 2에 나타난 패턴의 사양을 하기 표 5에 나타낸다. 접속 신뢰성 평가는 -65 °C, 30 분에서 125 °C, 30 분을 1 사이클이라고 하고, 1000 사이클 후의 저항치 변화가 초기값의 ±10 % 이내이면 합격으로 하였다.

[표 5]

접속 신뢰성 평가 패턴의 사양		
	단위	사용
IVH 직경	μm	80
IVH 피치	mm	1.27
내층 패턴 직경	μm	150
외층 패턴 직경	μm	150
IVH 수	개	400

<시험 결과>

시험 결과를 하기 표 6에 나타낸다. 실시에 1 내지 7에서는 도체 박리 강도의 초기값, 150 °C에서 240 시간 후, 흡습 내열 시험 후 모두 0.7 kN/m 이상으로 높은 값이었다. 또한, 흡습 내열 시험 후의 부풀림도 없고, 접속 신뢰성도 양호한 결과였다.

한편, 비교예 1에 의하면 도체 박리 강도가 약하고, 흡습 내열 시험 후 내층 도체와 절연층의 사이에서 팽창이 발생하였다. 또한, 접속 신뢰성도 양호한 결과가 얻어지지 않았다.

[표 6]

	도체박리강도 (kN/m)			팽창 흡습내열시험후	접속 신뢰성
	초기	150 °C 240시간후	흡습내열시험후		
실시예 1	1.2	1.1	1	없음	양호
실시예 2	1.2	1.1	1	없음	양호
실시예 3	1.3	1.2	1.1	없음	양호
실시예 4	1.1	0.9	0.9	없음	양호
실시예 5	1.2	1.1	1.1	없음	양호
실시예 6	1.2	1.1	1.1	없음	양호
실시예 7	1.3	1.2	1.1	없음	양호
비교예 1	0.3	0.3	0.2	있음	불량

<실시예 8>

실시예 1의 공정 (a)에 있어서, 얻어진 프리프레그를 사용하는 대신에, 0.6 mm 두께의 프리프레그인 GE-679-FG(히다치 가세이 고교 가부시끼가이샤 제조, 상품명)를 사용하여 동장 적층판을 제조하였다. 또한, 공정 (f) 및 (g)에 있어서, 코어 기관 제조 후 실란 커플링 처리하고, 기관 전체를 수지 조성물 A의 용액에 침지하여 접착 보조제층 (8)을 형성하는 대신에, 코어 기관 제조 후 실란 커플링 처리를 행하지 않고, 기관 전체를 수지 조성물 C의 용액에 침지하여 접착 보조제층 (8)을 형성하였다. 또한, 공정 (n)에 있어서 무전해 금도금을 행하여 금도금층 (16)을 형성하는 대신에, 광감광성의 솔더 레지스트인 PSR-4000(다이요 잉크 사이즈 가부시끼가이샤 제조, 상품명)을 도포하고, 노광 현상함으로써 도 1(n)에 나타낸 바와 같은 인쇄 배선판을 제조하였다. 상기 이외에는 실시예 1과 동일하게 행하였다.

또한, 수지 조성물 C는 이하와 같이 제조하였다. 수지 조성물 C는 접착 보조제이다.

<수지 조성물 C>

딘스태크(Dienstag) 환류 냉각기, 온도계, 교반기를 구비한 500 mL의 분리 플라스크에 지환식 디아민 화합물로서 (4,4'-디아미노)디시클로헥실메탄(완다민HM(약호 WHM) 신닛본 케미컬(주) 제조, 상품명) 45 mmol, 실록산디아민으로서 반응성실리콘 오일 X-22-161-B(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조, 상품명, 아민당량 1500) 5 mmol, 무수 트리멜리트산(TMA) 105 mmol, 비양성자성 극성 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 145 g을 첨가하여 80 °C에서 30 분간 교반하였다.

교반 종료 후, 물과 공비가능한 방향족 탄화수소로서 톨루엔 100 mL을 첨가하고, 온도를 160 °C로 승온시켜 2 시간 환류시켰다. 수분 정량 장치에 이론량의 물이 채워지고, 물의 유출이 보이지 않는 것을 확인하면, 수분 정량 장치 중의 물과 톨루엔을 제거하고, 온도를 190 °C까지 상승시켜 반응 용액 중의 톨루엔을 제거하였다.

플라스크의 용액을 실온까지 냉각한 후, 디이소시아네이트로서 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI) 60 mmol을 첨가하고, 온도를 190 °C로 상승시켜 2 시간 반응시켜서 폴리아미드이미드 수지의 NMP 용액을 얻었다. 이어서, 에폭시 수지인 YDCN-500-10(도도 가세이샤 제조)을 충고형분 중량의 10 %가 되도록 배합하고, 추가로 경화 촉진제로서 2-에틸-4-메틸이미다졸을 에폭시 수지의 고형분의 1 중량%를 첨가하며, 디메틸아세트아미드로 희석하여 열경화성 수지의 바니시(고형분 10 %)를 얻었다.

<실시예 9>

실시예 8의 공정 (g)에 있어서, 기관 전체를 수지 조성물 C의 용액에 침지하고, 꺼내 올린 후 160 °C에서 10 분간 건조함으로써 잔용제를 1 % 이하로 하고, 기관 전체를 수지 조성물 C로 코팅하는 대신에, 도체 회로를 에칭하여 3 μm 정도의 요철을 제조하였다. 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 기관을 제조하였다. 에칭에는 CZ 처리(맥크 가부시끼가이샤 제조, 상품명)를 이용하였다.

<실시예 10>

실시예 8에 있어서, 금속박 B를 제조할 때, 수지 조성물 A의 두께를 2 μm에서 5 μm로 변경한 것 이외에는, 실시예 8과 동일하게 하여 기관을 제조하였다.

<비교예 2>

실시에 8의 공정 (h)에 있어서, 코팅 후의 코어 기관 상에 수지 조성물 B가 함침된 프리프레그와 금속박 B를 적층하는 대신에, 금속박 A를 적층하였다. 이외에는 실시예 8과 동일하게 하여 기관을 제조하였다.

<흡습 내열 시험>

실시에 8 내지 10, 비교예 2에서 제조한 인쇄 배선의 흡습 내열 시험을 행하였다. 얻어진 각 인쇄 배선판(샘플)을 121 ℃에서 습도 100 %, 2기압의 조건으로 96 시간 처리하였다. 그 후, 기관에 팽창 등이 발생하지 않는지의 여부를 확인하였다. 시험에는 히라야마 세이사꾸쇼 제조의 포화형 PCT 장치 PC-242를 이용하였다.

<흡습 땀납 시험>

실시에 8 내지 10, 비교예 2에서 제조한 기관의 흡습 땀납 시험을 행하였다. 기관의 시험은 각 샘플을 121 ℃에서 습도 100 %, 2기압의 조건으로 1 시간 처리하고, 그 후 288 ℃의 땀납조에 침지하였다. 그 후, 팽창 등의 이상이 발생하지 않는지의 여부를 확인하였다. 시험에는 히라야마 세이사꾸쇼 제조의 포화형 PCT 장치 PC-242를 이용하였다.

<시험 결과>

실시에 8 내지 10, 비교예 2에서 제조한 샘플의 시험 결과를 하기 표 7에 나타낸다. 표 7에 나타낸 바와 같이 실시예 8 내지 10에서 제조한 샘플은 접착 보조제층을 갖기 때문에 특별히 이상이 발생하지 않았지만, 비교예 2에서 제조한 기관은 기재와 솔더 레지스트의 사이에서 팽창이 발생하였다.

[표 7]

	흡습내열시험	흡습땀납시험
실시에 8	이상없음	이상없음
실시에 9	이상없음	이상없음
실시에 10	이상없음	이상없음
비교예 2	수지-수지 사이에서 팽창	수지-수지 사이에서 팽창

발명의 효과

본 발명의 한 형태에 따르면, 미세 배선 형성이나 전기 특성, 제조 비용면에서 유리하고, 신뢰성이 높으며, 고주파 특성이 양호한 배선판을 제공하는 것이 가능해진다.

또한, 본 발명의 한 형태에 따르면, 수지-수지 사이의 접착성을 향상시키고, 내흡습, 내열성이 우수한 인쇄 배선판을 제공할 수 있다.

또한, 본 발명의 한 형태에 따르면, 수지-금속 사이의 접착성을 향상시키고, 내흡습, 내열성이 우수한 인쇄 배선판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한 실시 형태에 의한 인쇄 배선판의 제조 공정의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 2는 실시예에서 사용한 접속 신뢰성 평가용 샘플의 단면도이다.

<발명의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1: 프리프레그 2: 금속박

3, 8, 11: 접착 보조층 4: 스루홀(through hole)

5, 13: 무전해 도금층 6, 14: 도금 레지스트

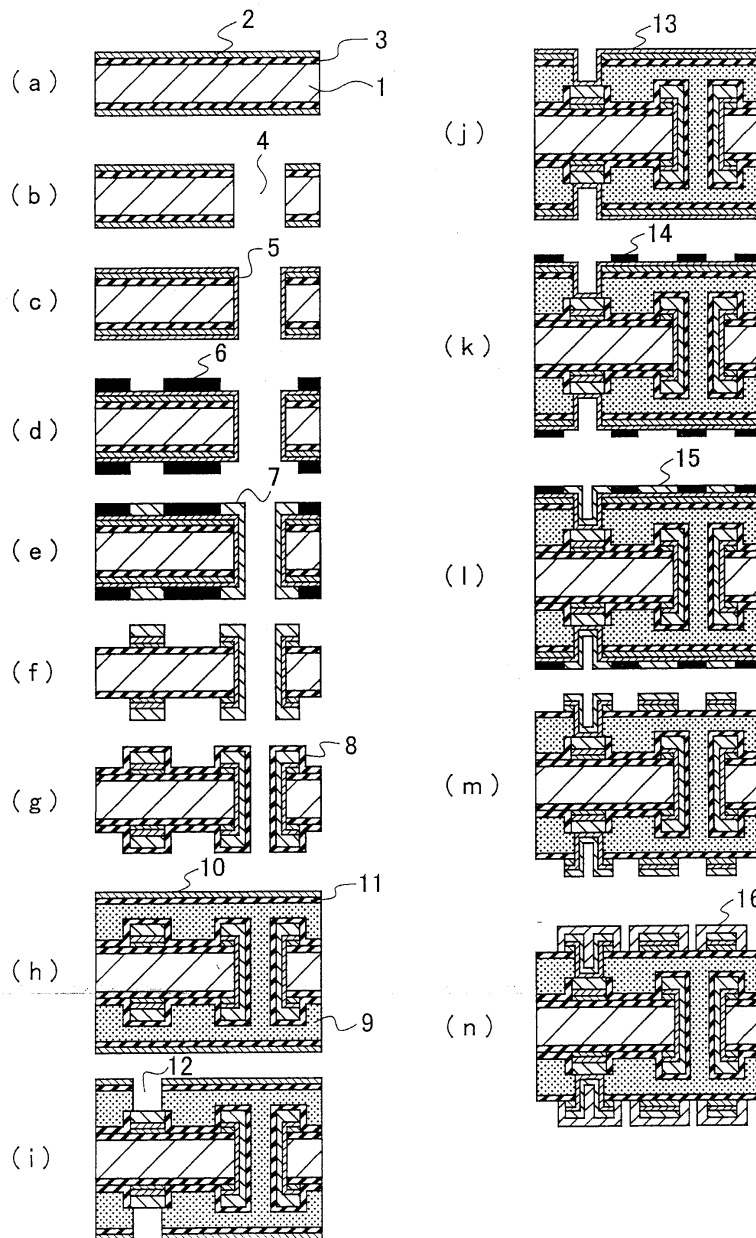
7, 15: 회로 패턴 9, 19: 절연층

10: 금속층 12, 18: IVH

16: 금도금층 17: 도체 회로

도면

도면1



도면2

