



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0136339
(43) 공개일자 2024년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 3/46 (2006.01) H01L 23/14 (2006.01)
H05K 3/00 (2019.01)
(52) CPC특허분류
H05K 3/4644 (2013.01)
H01L 23/145 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7023246
(22) 출원일자(국제) 2023년01월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/000390
(87) 국제공개번호 WO 2023/136253
국제공개일자 2023년07월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-003660 2022년01월13일 일본(JP)

(71) 출원인
아지노모토 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 교바시 1조메15만1고
(72) 발명자
이케히라 슈
일본 2108681 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠
스즈키쵸 1-1 아지노모토 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 회로 기판의 제조방법 및 이에 사용하는 수지 시트

(57) 요약

대면적 기재를 사용하는 경우라도, 계면 보이드의 발생을 억제하면서, 지지체의 표면 전위의 증대를 억제할 수 있는 회로 기판의 제조방법 및 이에 사용하는 수지 시트를 제공한다. 상기 회로 기판의 제조방법은, (X) 제1 및 제2 표면을 갖는 지지체와 상기 지지체의 제2 표면 상에 제공된 수지 조성물 층을 포함하는 수지 시트를, 상기 수지 조성물 층이 기재와 접합하도록, 기재에 적층하는 공정을 포함하고, 하기 조건 (i), (ii-1) 및 (ii-2)를 충족시킨다. (i) 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 또는 접합하기 전에 분위기 압력을 감압한다 (ii-1) 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 1.5m²/g 이상(불휘발 성분 환산)이다 (ii-2) 지지체의 제1 표면의 표면저항율이 1.0×10¹⁰Ω/sq. 이하이다

(52) CPC특허분류

H05K 3/0055 (2013.01)

H05K 2201/0212 (2013.01)

H05K 2203/049 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(X) 제1 및 제2 표면을 갖는 지지체와 상기 지지체의 제2 표면 상에 제공된 수지 조성물 층을 포함하는 수지 시트를, 상기 수지 조성물 층이 기재와 접합하도록, 기재에 적층하는 공정을 포함하고,

하기 조건 (i), (ii-1) 및 (ii-2)를 충족시키는, 회로 기판의 제조방법.

(i) 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 또는 접합하기 전에 분위기 압력을 감압한다

(ii-1) 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상(불휘발 성분 환산)이다

(ii-2) 지지체의 제1 표면의 표면저항율이 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하이다

청구항 2

제1항에서, 기재가, (a) 전극 패드면을 구비한 반도체 웨이퍼, (b) (a)의 반도체 웨이퍼를 개편화(個片化)하여 이루어지는 복수의 반도체 칩을 전극 패드면이 노출되도록 서로 이간(離間)시키고 그 위에 배치한 캐리어 기판, (c) (b)의 캐리어 기판 상에 반도체 칩을 봉지하는 봉지 수지가 추가로 제공된 기판, (d) (c)의 기판의 봉지 수지 상에 재배선층이 추가로 제공된 기판, (e) (a)의 반도체 웨이퍼를 개편화하여 이루어지는 복수의 반도체 칩을 전극 패드면이 캐리어 기판과 서로 마주보도록 서로 이간시키고 그 위에 배치한 캐리어 기판, (f) (e)의 캐리어 기판 상에 반도체 칩을 봉지하는 봉지 수지를 추가로 제공한 후에 캐리어 기판을 박리하여 이루어지는, 전극 패드면이 노출된 반도체 칩 봉지 기판, (g) (f)의 반도체 칩 봉지 기판의 전극 패드면 측에 재배선층이 추가로 제공된 기판인, 회로 기판의 제조방법.

청구항 3

제1항에서, 기재가 박리층 부착 기판인, 회로 기판의 제조방법.

청구항 4

제1항에서, 기재의 주면(主面) 치수(최소 치수)가 150mm 이상인, 회로 기판의 제조방법.

청구항 5

제1항에서, 공정 (X) 후에,

(1) 수지 조성물 층을 경화시켜 절연층을 형성하는 공정,

(2) 절연층을 천공 가공하는 공정,

(3) 절연층을 디스미어 처리하는 공정 및

(4) 절연층 표면에 도체층을 형성하는 공정으로부터 선택되는 1개 이상의 공정을 포함하는, 회로 기판의 제조방법.

청구항 6

제1항에서, 수지 조성물 층이 응력완화재를 함유하는, 회로 기판의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에서, 회로 기판이 웨이퍼 레벨 패키지 또는 패널 레벨 패키지인, 회로 기판의 제조방법.

청구항 8

수지 조성물 층을 포함하는 수지 시트를, 상기 수지 조성물 층이 기재와 접합하도록, 기재에 적층하는 공정을

포함하며, 하기 조건 (i):

- (i) 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 또는 접합하기 전에 분위기 압력을 감압한다를 충족시키는, 회로 기판의 제조방법에 사용되는 수지 시트로서,
- 제1 및 제2 표면을 갖는 지지체와 상기 지지체의 제2 표면 상에 제공된 수지 조성물 층을 포함하며,
- (ii-1) 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상(불휘발 성분 환산)이며,
- (ii-2) 지지체의 제1 표면의 표면저항율이 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하인, 수지 시트.

청구항 9

제8항에서, 기재의 주면 치수(최소 치수)가 150mm 이상인, 수지 시트.

청구항 10

제8항에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상(불휘발 성분 환산)인, 수지 시트.

청구항 11

제8항에서, 지지체의 제2 표면의 표면저항율이 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하인, 수지 시트.

청구항 12

제8항에서, 수지 조성물 층이 응력완화제를 함유하는, 수지 시트.

청구항 13

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에서, 수지 조성물 층의 100℃에서의 용융 점도가 50,000poise 이하인, 수지 시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 회로 기판의 제조방법 및 이에 사용하는 수지 시트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 웨이퍼 레벨 패키지(WLP)나 패널 레벨 패키지(PLP)와 같은 회로 기판의 제조에서, 재배선층은 일반적으로 경화성 수지 재료를 스핀코트법에 의해 웨이퍼나 패널 기판 등의 기재 상에 제공하고 경화시켜 절연층을 형성한 후, 도체층을 형성하고, 이것을 반복하여 다층화함으로써 형성된다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2018-87986호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 전자 기기의 고성능화에 따라, 반도체 패키지의 회로 기판에는 한층 미세 배선화가 요구되고 있으며, 이를 실현하기 위해 표면 평탄성이 양호한 절연층을 형성하는 것이 요구되고 있다. 또한, 회로 기판의 절연층에는, 고주파 환경에서 작동시킬 때의 전송 손실을 억제하기 위해 유전 특성이 우수한 것과, WLP나 PLP의 제조에서 대면적 절연층을 형성하는 경우에 휘어짐의 발생을 억제할 수 있는 것 등 다양한 특성이 요구되고 있으며, 이러한 요구

는 앞으로 점점 더욱 증가되는 경향이 있다.

[0005] 본 발명자들은 양호한 유전 특성이나 저휘어짐성 등 절연층의 고성능화를 달성하는 동시에 표면 평탄성이 양호한 절연층을 초래하기 위해, 수지 시트 형태의 절연 재료의 사용을 시도하였다. 상세하게는, 지지체 상에 수지 조성물 층을 제공한 수지 시트를 사용하여, 상기 수지 조성물 층을 웨이퍼 등의 기재 상에 적층하고 경화시켜 절연층을 형성하는 기술에 대해서 검토하였다. 그 결과, 기재의 면적이 큰 경우, 수지 조성물 층과 기재의 계면에 보이드(이하, 「계면 보이드」라고도 한다.)가 발생하는 경향이 있으며, 경화시에 절연층의 팽창이나 크랙의 발생을 야기하여 소기의 회로 기판을 제조할 수 없는 경우가 있는 것을 확인하였다.

[0006] 대면적 기재에 수지 시트 형태의 절연 재료를 적용하는 경우에도 계면 보이드의 발생을 억제할 수 있는 기술에 대해서 검토한 결과, (a) 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 또는 접합하기 전에 분위기 압력을 감압하는 동시에, (b) 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상(불휘발 성분 환산)이 되도록 무기 충전재의 치수나 함유량을 조정함으로써, 계면 보이드의 발생을 억제할 수 있는 것을 밝혀내었다.

[0007] 이러한 한편, 상기 (a) 및 (b)의 기술을 채용하면, 계면 보이드의 발생은 억제할 수 있지만, 특히 기재의 면적이 큰 경우에, 반도체 칩의 파손이 우려될 정도로 지지체의 표면 전위가 높아지는 것을 밝혀내었다. 이러한 표면 전위의 증대는, 추가의 저유전 정접화나 저휘어짐화를 지향한 수지 조성물 층의 조성에서 현저해지는 경향이 있었다.

[0008] 본 발명의 과제는, 대면적 기재를 사용하는 경우에도, 계면 보이드의 발생을 억제하면서, 지지체의 표면 전위의 증대를 억제할 수 있는 회로 기판의 제조방법 및 이에 사용하는 수지 시트를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 하기 구성을 갖는 회로 기판의 제조방법 및 수지 시트에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 밝혀내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은 이하의 내용을 포함한다.

[0011] [1] (X) 제1 및 제2 표면을 갖는 지지체와 상기 지지체의 제2 표면 상에 제공된 수지 조성물 층을 포함하는 수지 시트를, 상기 수지 조성물 층이 기재와 접합하도록, 기재에 적층하는 공정을 포함하고,

[0012] 하기 조건 (i), (ii-1) 및 (ii-2)를 충족시키는, 회로 기판의 제조방법.

[0013] (i) 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 또는 접합하기 전에 분위기 압력을 감압한다

[0014] (ii-1) 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상(불휘발 성분 환산)이다

[0015] (ii-2) 지지체의 제1 표면의 표면저항율이 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하이다

[0016] [2] 기재가, (a) 전극 패드면을 구비한 반도체 웨이퍼, (b) (a)의 반도체 웨이퍼를 개편화(個片化)하여 이루어지는 복수의 반도체 칩을 전극 패드면이 노출되도록 서로 이간(離間)시키고 그 위에 배치한 캐리어 기판, (c) (b)의 캐리어 기판 상에 반도체 칩을 봉지하는 봉지 수지가 추가로 제공된 기판, (d) (c)의 기판의 봉지 수지 상에 재배선층이 추가로 제공된 기판, (e) (a)의 반도체 웨이퍼를 개편화하여 이루어지는 복수의 반도체 칩을 전극 패드면이 캐리어 기판과 서로 마주보도록 서로 이간시키고 그 위에 배치한 캐리어 기판, (f) (e)의 캐리어 기판 상에 반도체 칩을 봉지하는 봉지 수지를 추가로 제공한 후에 캐리어 기판을 박리하여 이루어지는, 전극 패드면이 노출된 반도체 칩 봉지 기판, (g) (f)의 반도체 칩 봉지 기판의 전극 패드면 측에 재배선층이 추가로 제공된 기판인, [1]에 기재된 방법.

[0017] [3] 기재가 박리층 부착 기판인, [1]에 기재된 방법.

[0018] [4] 기재의 주면(主面) 치수(최소 치수)가 150mm 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0019] [5] 공정 (X) 후에,

[0020] (1) 수지 조성물 층을 경화시켜 절연층을 형성하는 공정,

[0021] (2) 절연층을 천공 가공하는 공정,

[0022] (3) 절연층을 디스미어 처리하는 공정 및

[0023] (4) 절연층 표면에 도체층을 형성하는 공정으로부터 선택되는 1개 이상의 공정을 포함하는, [1] 내지 [4] 중 어

는 하나에 기재된 방법.

- [0024] [6] 수지 조성물 층이 응력완화재를 함유하는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0025] [7] 회로 기판이 웨이퍼 레벨 패키지 또는 패널 레벨 패키지인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0026] [8] 수지 조성물 층을 포함하는 수지 시트를, 상기 수지 조성물 층이 기재와 접합하도록, 기재에 적층하는 공정을 포함하며, 하기 조건 (i):
- [0027] (i) 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 또는 접합하기 전에 분위기 압력을 감압한다
- [0028] 를 충족시키는, 회로 기판의 제조방법에 사용되는 수지 시트로서,
- [0029] 제1 및 제2 표면을 갖는 지지체와 상기 지지체의 제2 표면 상에 제공된 수지 조성물 층을 포함하며,
- [0030] (ii-1) 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상(불휘발 성분 환산)이며,
- [0031] (ii-2) 지지체의 제1 표면의 표면저항율이 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하인, 수지 시트.
- [0032] [9] 기재의 주면 치수(최소 치수)가 150mm 이상인, [8]에 기재된 수지 시트.
- [0033] [10] 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상(불휘발 성분 환산)인, [8] 또는 [9]에 기재된 수지 시트.
- [0034] [11] 지지체의 제2 표면의 표면저항율이 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하인, [8] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 수지 시트.
- [0035] [12] 수지 조성물 층이 응력완화재를 함유하는, [8] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 수지 시트.
- [0036] [13] 수지 조성물 층의 100°C 에서의 용융 점도가 50,000poise 이하인, [8] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 수지 시트.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 의하면, 대면적 기재를 사용하는 경우에도 계면 보이드의 발생을 억제하면서, 지지체의 표면 전위의 증대를 억제할 수 있는 회로 기판의 제조방법 및 이에 사용하는 수지 시트를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 본 발명을 이의 적합한 실시형태에 입각하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은, 하기 실시형태 및 예시물로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 특허청구범위 및 이의 균등한 범위를 일탈하지 않는 범위에서 임의로 변경하여 실시될 수 있다.
- [0039] [회로 기판의 제조방법]
- [0040] 본 발명의 회로 기판의 제조방법(이하, 간단히 「본 발명의 제조방법」이라고도 한다.)은
- [0041] (X) 제1 및 제2 표면을 갖는 지지체와 상기 지지체의 제2 표면 상에 제공된 수지 조성물 층을 포함하는 수지 시트를, 상기 수지 조성물 층이 기재와 접합하도록, 기재에 적층하는 공정을 포함하고,
- [0042] 하기 조건 (i), (ii-1) 및 (ii-2)를 충족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0043] (i) 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 또는 접합하기 전에 분위기 압력을 감압한다
- [0044] (ii-1) 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상(불휘발 성분 환산)이다
- [0045] (ii-2) 지지체의 제1 표면의 표면저항율이 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하이다
- [0046] 상기한 바와 같이, 회로 기판의 절연층에는, 고주파 환경에서 작동시킬 때의 전송 손실을 억제하기 위해 유전 특성이 우수한 것과, WLP나 PLP의 제조에서 대면적 절연층을 형성하는 경우에 휘어짐의 발생을 억제할 수 있는 것 등 다양한 특성이 요구되고 있으며, 이러한 요구는 앞으로 점점 더욱 증가되는 경향이 있다. 이러한 요구에 부응하기 위해서는, 절연 재료의 조성면에서의 어프로치가 고려되는데, 종래의 잉크 형태나 과립 형태의 절연 재료에서는, 상기 요구에 부응하면서 기재에 적용할 때의 도포성·용융 유동성을 충분히 조정하는 것은 곤란한

경우가 있으며, 회로 기판의 추가의 미세 배선화를 실현하기 위해 표면 평탄성이 양호한 절연층을 형성하기에는 한계가 있었다.

[0047] 본 발명자들은, 회로 기판의 절연층에 요구되는 특성을 고도로 만족시키는 동시에 표면 평탄성이 양호한 절연층을 초래하기 위해, 수지 시트 형태의 절연 재료의 사용을 시도한 것이다. 이 점에서, 수지 시트 형태의 절연 재료에 대해서는, 대면적 기재에 적용하는 경우, 계면 보이드가 발생하고, 소기의 회로 기판을 제조할 수 없는 경우가 있는 것을 확인하였다. 이러한 계면 보이드의 발생은, 장치·프로세스면이나 절연 재료의 조성면에서의 개량, 즉, (a) 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 또는 접합하기 전에 분위기 압력을 감압하는 동시에, (b) 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상(불휘발 성분 환산)이 되도록 무기 충전재의 치수나 함유량을 조정함으로써 억제할 수 있는 것을 밝혀내었다. 이러한 한편으로, 상기 (a) 및 (b)의 기술을 채용하면, 특히 기재의 면적이 큰 경우에, 반도체 칩의 파손이 우려될 정도로 지지체의 표면 전위가 높아진다는 새로운 과제가 발생하는 것을 밝혀내었다. 또한 이러한 표면 전위 증대의 문제는, 추가의 저유전 정접화나 저휘어짐화를 지향한 수지 조성물 층의 조성에서 현저해지는 경향이 있는 것을 밝혀내었다.

[0048] 이에 반해, 상기 특정한 조건 (i), (ii-1) 및 (ii-2)를 모두 충족시키는 본 발명의 제조방법에서는, 수지 시트 형태의 절연 재료를 대면적 기재에 적용하는 경우라도, 계면 보이드의 발생을 억제할 수 있는 동시에, 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하는 것이 가능하다. 회로 기판의 절연층에 요구되는 특성을 고도로 만족시키기 위해 조성면에서의 개량을 가한 경우에도 표면 평탄성이 양호한 절연층을 형성하기 쉽다는 수지 시트 형태로의 절연 재료를 채용하는 어프로치의 본래적인 장점도 더불어, 본 발명의 제조방법은, 회로 기판의 절연층에 요구되는 특성을 고도로 만족시키면서, 한층 더 미세 배선화를 실현하는 것에 현저하게 기여하는 것이다.

[0049] <공정 (X)>

[0050] 본 발명의 회로 기판의 제조방법은,

[0051] (X) 제1 및 제2 표면을 갖는 지지체와 상기 지지체의 제2 표면 상에 제공된 수지 조성물 층을 포함하는 수지 시트를, 상기 수지 조성물 층이 기재와 접합하도록, 기재에 적층하는 공정을 포함한다.

[0052] 공정 (X)에서 사용하는 「기재」는, 회로 기판을 칩 1st(Chip-1st) 공정으로 제조하는 경우에는, 소정의 기능을 갖는 회로 소자 및 상기 회로 소자 상에 전기적으로 접속되어 있는 복수의 전극 패드를 형성한 전극 패드면을 구비한 반도체 웨이퍼를 사용하면 좋다. 반도체 웨이퍼로서는, 실리콘(Si)계 웨이퍼를 적합하게 들 수 있지만, 이로 한정되는 것은 아니며, 예를 들면, 갈륨비소(GaAs)계, 인듐인(InP)계, 갈륨인(GaP)계, 갈륨나이트라이드(GaN)계, 갈륨텔루르(GaTe)계, 아연셀렌(ZnSe)계, 실리콘카바이드(SiC)계 등의 웨이퍼를 사용해도 좋다. 칩 1st 공정이란, 처음에 반도체 칩을 제공하고, 이의 전극 패드면에 재배선층을 형성하는 공정이다(예를 들면, 일본 공개특허공보 특개2002-289731호, 일본 공개특허공보 특개2006-173345호 등). 이러한 칩 1st 공정에서, 특히 팬아웃(Fan-out) 구조의 패키지를 제조하는 경우에는, 우선 반도체 웨이퍼를 개편화하고, 각 반도체 칩을 캐리어 기판에 서로 이간시켜 배치한 후, 수지 봉지하고, 노출된 전극 패드면과 이의 주위의 봉지 수지층 상에 재배선층을 형성하면 좋다(예를 들면, 일본 공개특허공보 특개2012-15191호, 일본 공개특허공보 특개2015-126123호 등). 캐리어 기판으로서, 팬아웃 구조의 패키지를 제조할 때에 사용되는 공지된 기판을 사용하면 좋고, 이의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 유리 기판, 금속 기판, 플라스틱 기판 등을 들 수 있다. 이러한 양태에서는, 공정 (X)에서 말하는 「기재」는, 개편화된 반도체 칩이 이의 전극 패드면이 노출되도록 주위를 봉지 수지로 봉지되어 이루어지는 기판을 사용하면 좋다. 예를 들면, 반도체 웨이퍼를 개편화하여 이루어지는 복수의 반도체 칩을 전극 패드면이 노출되도록 서로 이간시키고 그 위에 배치한 캐리어 기판으로서, 상기 캐리어 기판 상에 반도체 칩을 봉지하는 봉지 수지가 추가로 제공된 기판을 사용하면 좋다. 후술하는 바와 같이, 본 발명의 회로 기판의 제조방법은, 수지 시트를 기재에 적층하는 공정을 포함하는 회로 기판의 제조에 널리 적용 가능하며, 상기와 같이 재배선층(의 절연층)을 형성하는 경우 이외에, 봉지층이나 솔더레지스트층을 형성하는 경우에도 적용할 수 있다. 예를 들면, 칩 1st 공정에서 팬아웃 구조의 패키지를 제조함에서 봉지층을 형성하는 경우, 공정 (X)에서 말하는 「기재」는, 반도체 웨이퍼를 개편화하여 이루어지는 복수의 반도체 칩을 서로 이간시키고 그 위에 배치한 캐리어 기판을 사용하면 좋다. 회로 기판의 제조방법은, 후술하는 바와 같이, 칩 탑재 방향의 관점에서도 Face-up형과 Face-down형으로 분류할 수 있는데, Face-up형에서는 전극 패드면이 노출되도록 반도체 칩을 배치하면 좋고, Face-down형에서는 전극 패드면이 캐리어 기판과 마주보도록 반도체 칩을 배치하면 좋다. 또한, 솔더레지스트층을 형성하는 경우에는, 재배선층(도체층의 형성을 포함한 제조수순은 후술한다.)을 형성한 후에, 보호층을 형성함에서 공정 (X)를 실시하면 좋다.

[0053] 따라서, 일 실시형태에서, 기재는, (a) 전극 패드면을 구비한 반도체 웨이퍼, (b) (a)의 반도체 웨이퍼를 개편

화하여 이루어지는 복수의 반도체 칩을 전극 패드면이 노출되도록 서로 이간시키고 그 위에 배치한 캐리어 기판, (c) (b)의 캐리어 기판 상에 반도체 칩을 봉지하는 봉지 수지가 추가로 제공된 기판, (d) (c)의 기판의 봉지 수지 상에 재배선층이 추가로 제공된 기판, (e) (a)의 반도체 웨이퍼를 개편화하여 이루어지는 복수의 반도체 칩을 전극 패드면이 캐리어 기판과 마주보도록 서로 이간시키고 그 위에 배치한 캐리어 기판, (f) (e)의 캐리어 기판 상에 반도체 칩을 봉지하는 봉지 수지를 추가로 제공한 후에 캐리어 기판을 박리하여 이루어지는, 전극 패드면이 노출된 반도체 칩 봉지 기판, (g) (f)의 반도체 칩 봉지 기판의 전극 패드면측에 재배선층을 추가로 제공된 기판이다. 여기서, (a)는 팬인(Fan-in) 구조의 패키지를 제조함에서 재배선층(의 절연층)을 형성하는 경우에 해당하고, (c)와 (f)는 팬아웃 구조의 패키지를 제조함에서 재배선층(의 절연층)을 형성하는 경우에 해당하며, (b)와 (e)는 봉지층을 형성하는 경우, (d)와 (g)는 솔더레지스트층을 형성하는 경우에 각각 해당한다. 또한, (b) 내지 (d)가 Face-up형의 공법을 채용하는 경우에 해당하고, (e) 내지 (g)가 Face-down형의 공법을 채용하는 경우에 해당한다.

[0054] 또한, 회로 기판을 재배선층 1st(RDL-1st) 공법으로 제조하는 경우에는, 공정 (X)에서 사용하는 「기재」는 박리층 부착 기판을 사용하면 좋다. 재배선층 1st 공법이란, 처음에 재배선층을 제공하고, 상기 재배선층에, 이의 전극 패드면이 재배선층과 전기 접속할 수 있는 상태에서, 반도체 칩을 제공하는 공정이다(예를 들면, 일본 공개특허공보 특개2015-35551호, 일본 공개특허공보 특개2015-170767호 등). 재배선층 1st 공법에서는, 재배선층에 반도체 칩을 제공한 후, 박리층 부착 기판을 박리함으로써 재배선층이 노출된다. 이러한 재배선층 1st 공법은, 특히 팬아웃 구조의 패키지를 제조하는 경우에 적합하다. 박리층 부착 기판으로서는, 재배선층 1st 공법으로 회로 기판을 제조할 때에 사용되는 공지된 기판을 사용하면 좋으며, 이의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 박리층 부착 유리 기판, 박리층 부착 금속 기판, 박리층 부착 플라스틱 기판 등을 들 수 있다.

[0055] 따라서, 일 실시형태에서, 기재는 박리층 부착 기판이다.

[0056] 기재의 치수는 특별히 한정되지 않으며, 소기의 패키지 설계에 따라 결정하면 좋다. 기재의 주면에 평행한 방향에서의 치수(X-Y 방향에서의 치수; 간단히 「주면 치수」라고도 한다.)에 대해서, 원형 또는 원형의 기재(이하, 간단히 「원형 기재」라고도 한다.)의 경우, 이의 직경은, 예를 들면, 100mm(4인치) 이상, 125mm(5인치) 이상으로 할 수 있다. 본 발명의 제조방법에 의하면, 계면 보이드의 발생이나 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하면서 한층 대면적인 기재를 사용할 수 있다. 예를 들면, 원형 기재의 직경은 150mm(6인치) 이상, 200mm(8인치) 이상, 300mm(12인치) 이상, 450mm(18인치) 이상으로 하면 좋다. 원형 기재의 직경의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 600mm(24인치) 이하 등으로 할 수 있다. 또한, 각형 또는 대략 각형의 기재(이하, 「각형 기재」라고도 한다.)의 경우, 이의 주면 치수(장방형의 경우는 이의 단변의 치수)는, 예를 들면, 50mm 이상, 75mm 이상, 100mm 이상, 125mm 이상으로 할 수 있다. 본 발명의 제조방법에 의하면, 각형 기재를 사용하는 경우에도, 계면 보이드의 발생이나 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하면서 한층 대면적인 기재를 사용할 수 있다. 예를 들면, 각형 기재의 주면 치수(장방형의 경우는 이의 단변의 치수)는 150mm 이상, 200mm 이상, 300mm 이상, 450mm 이상으로 하면 좋다. 각형 기재의 주면 치수의 상한은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 1,000mm 이하 등으로 할 수 있다.

[0057] 따라서, 일 실시형태에서, 기재의 주면 치수(최소 치수)는 150mm 이상이다. 또한, 기재에 대해서 말하는 「주면 치수(최소 치수)」란, 원형 기재의 경우에는 이의 직경을, 각형 기재의 경우에는 주면의 단변의 치수를 말한다.

[0058] 상기한 바와 같이, 본 발명의 제조방법에 의하면, 계면 보이드의 발생이나 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하면서 대면적 기재를 사용할 수 있다. 예를 들면, 기재의 면적(기재의 주면에 수직인 방향에서 본 경우의 투영 면적)은, 150cm² 이상, 200cm² 이상, 300cm² 이상, 500cm² 이상, 700cm² 이상, 1,000cm² 이상, 1,500cm² 이상 등으로 할 수 있다. 기재의 면적의 상한은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 10,000cm² 이하, 8,000cm² 이하 등으로 할 수 있다.

[0059] 공정 (X)에서, 수지 시트(상세하게는 후술한다.)를, 상기 수지 시트의 수지 조성물 층이 기재와 접합하도록, 기재에 적층한다.

[0060] 본 발명의 제조방법에서는, 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 또는 접합하기 전에 분위기 압력을 감압한다(「조건 (i)」). 수지 시트에 대해서 후술하는 조건 (ii-1)과의 조합에서, 조건 (i)을 충족시키도록 공정 (X)를 실시함으로써, 대면적 기재를 사용하는 경우라도 계면 보이드의 발생을 억제할 수 있다.

[0061] 공정 (X)는, 이러한 조건 (i)을 달성할 수 있는 한, 임의의 적층 장치를 사용하여 실시하면 좋다. 예를 들면,

일본 공개특허공보 특개2013-229515호, 일본 공개특허공보 특개2006-310338호 등에 기재되는 적층 장치(시트 부착 장치)를 사용하면 좋다.

- [0062] 후술하는 조건 (ii-1)과의 조합에서 계면 보이드를 적합하게 억제할 수 있는 관점에서, 분위기 압력(처리 대상의 수지 시트와 기체가 수납되는 챔버 내의 분위기 압력)이 바람직하게는 200hPa 이하, 보다 바람직하게는 150hPa 이하, 더욱 바람직하게는 100hPa 이하, 80hPa 이하, 60hPa 이하, 50hPa 이하, 40hPa 이하 또는 30hPa 이하가 되도록 감압한다. 수지 조성물 층과 기체가 접합하는 동시에 분위기 압력을 감압하여 상기 분위기 압력을 달성해도 좋고, 수지 조성물 층과 기체가 접합하기 전에 감압하여 상기 분위기 압력을 달성한 후, 수지 조성물 층과 기체를 접합시켜도 좋다.
- [0063] 공정 (X)에서, 수지 시트와 기체의 적층은, 가열 조건 하에 실시하는 것이 바람직하다. 수지 시트를 기체에 적층할 때의 가열 온도는, 바람직하게는 60℃ 이상, 보다 바람직하게는 80℃ 이상 또는 90℃ 이상이며, 상기 가열 온도의 상한은, 바람직하게는 150℃ 이하, 보다 바람직하게는 140℃ 이하 또는 120℃ 이하이다.
- [0064] 공정 (X)에서, 수지 시트와 기체의 적층시의 압력(압착 압력)은, 바람직하게는 0.098MPa 이상, 보다 바람직하게는 0.29MPa 이상이며, 상기 압착 압력의 상한은, 바람직하게는 1.77MPa 이하, 보다 바람직하게는 1.47MPa 이하이다.
- [0065] 공정 (X)에서, 수지 시트와 기체의 적층시의 시간(압착 시간)은, 바람직하게는 20초간 이상, 보다 바람직하게는 30초간 이상이며, 상기 압착 시간의 상한은, 바람직하게는 400초간 이하, 보다 바람직하게는 300초간 이하이다.
- [0066] 수지 시트와 기체를 압착하는 부재(이하, 「압착 부재」라고도 한다.)는, 적층 장치의 구성에 따라 적절히 결정하면 좋은데, 예를 들면, 고무 등의 탄성재, 금속판 등을 들 수 있다.
- [0067] <기타 공정>
- [0068] 본 발명의 제조방법에서는, 수지 시트에 대해서 후술하는 조건 (ii-1) 및 (ii-2)를 충족시키는 동시에, 상기 조건 (i)이 달성되도록 공정 (X)를 실시하는 한, 소기의 회로 기판을 제조하기 위한 종래 공지된 임의의 공정을 추가로 포함해도 좋다.
- [0069] 이하, 본 발명의 제조방법이 추가로 포함해도 좋은 기타 공정에 대해서 일례를 나타낸다.
- [0070] 일 실시형태에서, 본 발명의 제조방법은, 상기 공정 (X) 후에,
- [0071] (1) 수지 조성물 층을 경화시켜 절연층을 형성하는 공정,
- [0072] (2) 절연층을 천공 가공하는 공정,
- [0073] (3) 절연층을 디스미어 처리하는 공정 및
- [0074] (4) 절연층 표면에 도체층을 형성하는 공정으로부터 선택되는 1개 이상의 공정을 포함한다.
- [0075] 예를 들면, 공정 (X)가 재배선층(의 절연층)을 형성하는 공정이면, 공정 (X) 후에, 공정 (1) 내지 (4)를 모두 실시하면 좋고, 공정 (X)가 봉지층이나 솔더 레지스트층을 형성하는 공정이면, 공정 (X) 후에, 공정 (1)을 실시하면 좋다.
- [0076] -공정 (1)-
- [0077] 공정 (1)에서, 수지 조성물 층을 경화시켜 절연층을 형성한다.
- [0078] 수지 조성물 층의 경화 조건은 특별히 한정되지 않으며, 회로 기판의 절연층을 형성할 때에 통상적으로 채용되는 조건을 사용하면 좋다.
- [0079] 예를 들면, 수지 조성물 층의 경화 조건은, 수지 조성물의 종류 등에 따라서도 상이하지만, 일 실시형태에서, 경화 온도는 바람직하게는 120 내지 250℃, 보다 바람직하게는 150 내지 240℃, 더욱 바람직하게는 180 내지 230℃이다. 경화 시간은 바람직하게는 5 내지 240분간, 보다 바람직하게는 10 내지 150분간, 더욱 바람직하게는 15 내지 120분간으로 할 수 있다.
- [0080] 수지 조성물 층을 경화시키기 전에, 수지 조성물 층을 경화 온도보다도 낮은 온도로 예비 가열해도 좋다. 예를 들면, 수지 조성물 층을 경화시키기에 앞서, 50 내지 120℃, 바람직하게는 60 내지 115℃, 보다 바람직하게는 70 내지 110℃의 온도에서, 수지 조성물 층을 5분간 이상, 바람직하게는 5 내지 150분간, 보다 바람직하게는 15 내지 120분간, 더욱 바람직하게는 15 내지 100분간 예비 가열해도 좋다. 예비 가열을 실시함으로써, 디스미어

처리 후에 표면 조도가 낮은 절연층을 실현하기 쉽기 때문에 유리하다.

[0081] -공정 (2)-

[0082] 공정 (2)에서 절연층을 천공 가공한다.

[0083] 이에 의해 절연층에 비아홀 등의 도통을 위한 홀을 형성할 수 있다. 공정 (2)는 절연층의 형성에 사용하는 수지 조성물의 조성 등에 따라, 예를 들면, 드릴, 레이저, 플라즈마 등을 사용하여 실시하면 좋다. 홀의 치수나 형상은, 회로 기판의 디자인에 따라 적절히 결정하면 좋다.

[0084] -공정 (3)-

[0085] 공정 (3)에서 절연층을 디스미어 처리한다.

[0086] 이에 의해 천공 가공에 의해 비아홀 내에 발생한 스미어를 제거할 수 있다. 디스미어 처리는, 특별히 한정되지는 않으며, 공지된 각종 방법에 의해 실시할 수 있다. 일 실시형태에서, 디스미어 처리는 건식 디스미어 처리, 습식 디스미어 처리 또는 이들의 조합으로 할 수 있다.

[0087] 건식 디스미어 처리로서는, 예를 들면, 플라즈마를 사용한 디스미어 처리 등을 들 수 있다. 플라즈마를 사용한 디스미어 처리는, 플라즈마 발생 장치 내에 가스를 도입하여 발생시킨 플라즈마를 사용하여 절연층을 처리함으로써, 비아홀 내에 발생한 스미어를 제거한다. 플라즈마의 발생 방법으로서 특별히 제한은 없으며, 마이크로파에 의해 플라즈마를 발생시키는 마이크로파 플라즈마, 고주파를 사용한 고주파 플라즈마, 대기압하에서 발생시키는 대기압 플라즈마, 진공 하에 발생시키는 진공 플라즈마 등을 들 수 있으며, 진공 하에 발생시키는 진공 플라즈마가 바람직하다. 또한, 디스미어 처리에서 사용하는 플라즈마는, 고주파에서 여기하는 RF 플라즈마인 것이 바람직하다.

[0088] 플라즈마화하는 가스로서는, 비아홀 내의 스미어를 제거할 수 있는 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, SF_6 을 함유하는 가스를 사용하면 좋다. 이 경우, 플라즈마화하는 가스는, SF_6 에 더하여, 예를 들면, Ar, O_2 등의 기타 가스를 함유해도 좋다. 이 중에서도, 디스미어 처리 후에 표면 조도가 작은 절연층을 실현하기 쉬운 관점에서, 플라즈마화하는 가스로서는, SF_6 과 Ar 및 O_2 중 적어도 한쪽을 함유하는 혼합 가스가 바람직하며, SF_6 , Ar 및 O_2 를 함유하는 혼합 가스가 보다 바람직하다.

[0089] SF_6 과 기타 가스의 혼합 가스를 사용하는 경우, 이들의 혼합비(SF_6 /기타 가스: 단위는 sccm)로서는, 디스미어 처리 후에 표면 조도가 작은 절연층을 실현하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 1/0.01 내지 1/1, 보다 바람직하게는 1/0.05 내지 1/1, 더욱 바람직하게는 1/0.1 내지 1/1이다.

[0090] 플라즈마를 사용한 디스미어 처리의 시간은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 30초간 이상, 보다 바람직하게는 60초간 이상, 90초간 이상 또는 120초간 이상이다. 상기 디스미어 처리의 시간의 상한은, 디스미어 처리 후에 표면 조도가 작은 절연층을 실현하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 10분간 이하, 보다 바람직하게는 5분간 이하이다.

[0091] 플라즈마를 사용한 디스미어 처리는, 시판 플라즈마 디스미어 처리 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 시판 플라즈마 디스미어 처리 장치 중에서도, 회로 기판의 제조 용도에 적합한 예로서, 옥스포드·인스트루먼트사 제조의 플라즈마 드라이에칭 장치, 닛신사 제조의 마이크로파 플라즈마 장치, 세키스이가가쿠교사 제조의 상압 플라즈마 에칭 장치 등을 들 수 있다.

[0092] 건식 디스미어 처리로서는 또한, 연마재를 노즐로부터 분사하여 처리 대상을 연마할 수 있는 건식 샌드블라스트 처리를 사용해도 좋다. 건식 샌드블라스트 처리는, 시판 건식 샌드블라스트 처리 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 연마재로서, 수용성의 연마재를 사용하는 경우에는, 건식 샌드블라스트 처리 후에 수세 처리함으로써, 연마재가 비아홀 내부에 잔류하지도 않고, 스미어를 효과적으로 제거할 수 있다.

[0093] 수지 조성물 층의 조성 등에 관계없이, 표면 조도가 작은 절연층을 실현하기 쉬운 관점에서, 디스미어 처리는 건식 디스미어 처리가 바람직하며, 이 중에서도 플라즈마를 사용한 디스미어 처리가 보다 바람직하다. 따라서, 적합한 일 실시형태에서 절연층을 건식 디스미어 처리하고, 특히 바람직하게는 절연층을 플라즈마를 사용하여 디스미어 처리한다.

[0094] 습식 디스미어 처리로서는, 예를 들면, 산화제 용액을 사용한 디스미어 처리 등을 들 수 있다. 산화제 용액을 사용하여 디스미어 처리하는 경우, 팽윤액에 의한 팽윤 처리, 산화제 용액에 의한 산화 처리, 중화액에 의한 중

화 처리를 이러한 순서로 실시하는 것이 바람직하다. 팽윤액으로서는, 예를 들면, 아토탉재팬(주) 제조의 「스웰링·딥·세큐리간스 P(Swelling Dip Securiganth P)」, 「스웰링·딥·세큐리간스 SBU(Swelling Dip Securiganth SBU)」 등을 들 수 있다. 팽윤 처리는, 비아홀이 형성된 기판을, 60℃ 내지 80℃로 가열한 팽윤액에 5분간 내지 10분간 침지시킴으로써 실시하는 것이 바람직하다. 산화제 용액으로서는, 알칼리성 과망간산 수용액이 바람직하며, 예를 들면, 수산화나트륨의 수용액에 과망간산칼륨이나 과망간산나트륨을 용해한 용액을 들 수 있다. 산화제 용액에 의한 산화 처리는, 팽윤 처리 후의 기판을, 60℃ 내지 80℃로 가열한 산화제 용액에 10분간 내지 30분간 침지시킴으로써 실시하는 것이 바람직하다. 알칼리성 과망간산 수용액의 시판품으로서는, 예를 들면, 아토탉재팬(주)사 제조의 「콘센트레이트·컴팩트 P」, 「콘센트레이트·컴팩트 CP」, 「도징솔류션·세큐리간스 P」 등을 들 수 있다. 중화액에 의한 중화 처리는, 산화 처리 후의 기판을, 30℃ 내지 50℃의 중화액에 3분간 내지 10분간 침지시킴으로써 실시하는 것이 바람직하다. 중화액으로서는, 산성 수용액이 바람직하며, 시판품으로서는, 예를 들면, 아토탉재팬(주) 제조의 「리덕션솔류션·세큐리간스 P」를 들 수 있다.

- [0095] 습식 디스미어 처리로서는 또한, 연마재와 분산매를 노즐로부터 분사하여 처리 대상을 연마할 수 있는 습식 샌드블라스트 처리를 사용해도 좋다. 습식 샌드블라스트 처리는, 시판 습식 샌드블라스트 처리 장치를 사용하여 실시할 수 있다.
- [0096] 적합한 일 실시형태에서 절연층을 습식 디스미어 처리하고, 특히 바람직하게는 절연층을 산화제 용액을 사용하여 디스미어 처리한다.
- [0097] 건식 디스미어 처리와 습식 디스미어 처리를 조합하여 실시하는 경우, 건식 디스미어 처리를 먼저 실시해도 좋고, 습식 디스미어 처리를 먼저 실시해도 좋다.
- [0098] 수지 시트의 지지체는, 공정 (4) 전에 제거하면 좋으며, 공정 (X)와 공정 (1) 사이에 제거해도 좋고, 공정 (1)과 공정 (2) 사이에 제거해도 좋고, 공정 (2)와 공정 (3) 사이에 제거해도 좋고, 공정 (3) 후에 제거해도 좋다. 디스미어 처리 후에 표면 조도가 작은 절연층을 실현하기 쉬운 관점에서, 지지체는, 공정 (2) 후에 제거하는 것이 바람직하며, 공정 (3) 후에 제거하는 것이 보다 바람직하다.
- [0099] -공정 (4)-
- [0100] 공정 (4)에서 절연층 표면에 도체층을 형성한다.
- [0101] 일 실시형태에서, 도체층은 도금에 의해 형성하면 좋다. 예를 들면, 세미어디티브법, 풀어디티브법 등의 종래 공지된 기술에 의해 절연층의 표면에 도금하여, 원하는 배선 패턴을 갖는 도체층을 형성할 수 있으며, 제조의 간편성의 관점에서, 세미어디티브법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 이하, 도체층을 세미어디티브법에 의해 형성하는 예를 나타낸다.
- [0102] 우선, 절연층의 표면에, 무전해 도금에 의해 도금 시드층을 형성한다. 도금 시드층은 적어도 도전 시드층을 포함한다. 도전 시드층은 전해 도금법에서 전극으로서 기능하는 층이다. 도전 시드층을 구성하는 도체 재료로서는, 충분한 도전성을 나타내는 한 특별히 한정되지 않지만, 적합한 예로서는, 구리, 팔라듐, 금, 백금, 은, 알루미늄 및 이들의 합금을 들 수 있다. 도금 시드층은 확산 배리어층을 추가로 포함해도 좋다. 확산 배리어층은, 도전 시드층을 구성하는 도체 재료가 절연층으로 확산되어 절연 파괴를 발생하는 것을 방지하는 층이다. 또한, 확산 배리어층을 구성하는 재료로서는, 도전 시드층을 구성하는 도체 재료의 확산을 억제·방지할 수 있는 한 특별히 한정되지 않지만, 적합한 예로서는, 티탄, 텅스텐, 탄탈륨 및 이들의 합금을 들 수 있다. 도금 시드층은, 이의 위에 원하는 패턴으로 도체층을 형성한 후, 도체층 형성부 이외의 불필요한 부분은 에칭 등에 의해 제거된다. 이 때, 도금 시드층의 두께가 작을 수록, 도금 시드층의 불필요한 부분을 용이하게 제거하는 것이 가능하며, 불필요한 부분을 제거할 때의 도체 패턴의 침식을 최저한으로 억제할 수 있기 때문에 미세 배선화를 실현하는데 유리하다. 도금 시드층의 두께는, 바람직하게는 1,000nm(1 μ m) 이하, 보다 바람직하게는 800nm 이하, 600nm 이하, 500nm 이하, 400nm 이하 또는 300nm 이하이다. 본 발명의 제조방법에서는, 표면 평탄성이 양호한 절연층을 실현할 수 있는 점에서, 도금 시드층의 두께는 더욱 얇게해도 좋다. 예를 들면, 도금 시드층의 두께는, 250nm 이하, 200nm 이하, 150nm 이하, 140nm 이하, 120nm 이하 또는 100nm 이하로 해도 좋다. 도금 시드층이 확산 배리어층을 포함하는 경우, 본 발명에서의 「도금 시드층의 두께」란, 도전 시드층뿐만 아니라 확산 배리어층도 포함한 도금 시드층 전체의 평균 두께를 말한다. 도금 시드층이 확산 배리어층을 포함하는 경우, 상기 확산 배리어층의 두께는, 도전 시드층을 구성하는 도체 재료의 확산을 억제·방지할 수 있는 한 특별히 한정되지 않지만, 미세 배선화에 기여하는 관점에서, 바람직하게는 20nm 이하, 보다 바람직하게는 15nm 이하, 더욱 바람직하게는 10nm 이하이다. 확산 배리어층의 두께의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면,

1nm 이상, 3nm 이상, 5nm 이상 등으로 할 수 있다. 이 경우, 도금 시드층의 잔부는 도전 시드층인 것이 바람직하며, 상기 도전 시드층의 두께는, 확산 배리어층의 두께와의 관계에서 도금 시드층 전체의 두께가 상기의 적합한 범위가 되도록 결정하면 좋다.

[0103] 도금 시드층은, 건식 도금에 의해 형성해도 좋고, 습식 도금에 의해 형성해도 좋다. 건식 도금으로서는, 예를 들면, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 진공 증착법 등의 물리 기상 성장(PVD)법, 열 CVD, 플라즈마 CVD 등의 화학 기상 성장(CVD)법을 들 수 있다. 또한, 습식 도금으로서는, 무전해 도금법을 들 수 있다. 보다 균일한 두께를 갖는 얇은 도금 시드층을 형성할 수 있는 관점에서, 건식 도금법이 바람직하며, 이 중에서도, 밀착 강도가 우수한 미세 배선을 실현할 수 있는 관점에서, 스퍼터링법이 특히 바람직하다.

[0104] 이어서, 형성된 도금 시드층 상에, 원하는 배선 패턴에 대응하여 도금 시드층의 일부를 노출시키는 마스크 패턴을 형성한다. 노출된 도금 시드층 상에, 전해 도금에 의해 금속층을 형성한 후, 마스크 패턴을 제거한다. 금속층에 사용하는 도제 재료는 특별히 한정되지 않는다. 적합한 실시형태에서는, 금속층은, 금, 백금, 팔라듐, 은, 구리, 알루미늄, 코발트, 크롬, 아연, 니켈, 티탄, 텅스텐, 철, 주석 및 인듐으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유한다. 금속층은 단금속층이라도, 합금층이라도 좋고, 합금층으로서는, 예를 들면, 상기 그룹으로부터 선택되는 2종 이상의 금속의 합금(예를 들면, 니켈·크롬 합금, 구리·니켈 합금 및 구리·티탄 합금)으로 형성된 층을 들 수 있다.

[0105] 그 후, 불필요한 도금 시드층을 에칭 등에 의해 제거하여, 원하는 배선 패턴을 갖는 도체층(이하, 「도체 패턴」이라고도 한다.)을 형성할 수 있다.

[0106] 본 발명의 제조방법에 의하면, L/S가 바람직하게는 $5/5\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $4/4\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $3/3\mu\text{m}$ 이하 또는 $2/2\mu\text{m}$ 이하인 도체 패턴을 형성할 수 있으며, L/S가 $1/1\mu\text{m}$ 인 도체 패턴이라도 적합하게 형성 가능하다. 본 발명의 제조방법에 의하면, 이러한 L/S가 작은 도체 패턴을, 바람직하게는 $3\mu\text{m}$ 이하, $2.5\mu\text{m}$ 이하, $2\mu\text{m}$ 이하, $1.5\mu\text{m}$ 이하 또는 $1\mu\text{m}$ 이하의 두께로 형성할 수 있다. 도체 패턴의 두께의 하한은, 예를 들면, $0.5\mu\text{m}$ 이상, $0.6\mu\text{m}$ 이상 등으로 할 수 있다.

[0107] 상기 공정 (X)나 공정 (1) 내지 (4)를 총칭하여 재배선 형성 공정이라고도 한다. 재배선 형성 공정을 반복하여 실시함으로써, 다층 구조의 재배선층을 형성할 수 있다. 다층 구조의 재배선층을 형성하는 경우에서, 반도체 칩층의 재배선층(일반적으로, 칩 1st 공법에서는 처음에 형성하는 재배선층, 재배선 1st 공법에서는, 마지막에 형성하는 재배선층)을 형성하는 경우에 본 발명의 제조방법을 적용하는 것이 바람직하며, 다층의 재배선층 전체에서 본 발명의 제조방법을 적용해도 좋다.

[0108] 본 발명의 제조방법에 의하면, 계면 보이드의 발생과 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하면서, 대면적 기재를 사용하여 WLP, PLP와 같은 회로 기판을 실현할 수 있다.

[0109] WLP나 PLP와 같은 회로 기판의 제조방법은, 특허문헌에 나타내고 상기한 바와 같다. 예를 들면, 팬인 구조의 WLP를 제조하는 경우, 「기재」로서, 소정의 기능을 갖는 회로 소자 및 상기 회로 소자 상에 전기적으로 접속되어 있는 복수의 전극 패드를 형성한 전극 패드면을 구비한 반도체 웨이퍼를 사용하여, 상기 전극 패드면과 수지 조성물 층이 접합하도록 공정 (X)를 실시하면 좋다. 그리고, 공정 (1), 공정 (2), 공정 (3), 공정 (4)를 순서대로 실시하여, 반도체 웨이퍼의 전극 패드면에 재배선층을 형성할 수 있다. 이들 공정을 반복하여 실시함으로써, 다층의 재배선층을 형성하는 것도 가능하다. 그리고, 재배선층의 반도체 웨이퍼와는 반대측의 면에 범프 등의 보드 접속 단자를 형성하고 개편화함으로써, 팬인 구조의 WLP를 제조할 수 있다.

[0110] 예를 들면, 팬아웃 구조의 WLP를 제조하는 경우, 소정의 기능을 갖는 회로 소자 및 상기 회로 소자 상에 전기적으로 접속되어 있는 복수의 전극 패드를 형성한 반도체 웨이퍼를 우선 개편화한다. 그리고 각 반도체 칩을 캐리어 기판(유리 기판, 금속 기판, 플라스틱 기판 등)에 서로 이간시켜 배치한 후, 수지 봉지함으로써, 개편화된 반도체 칩이 이의 전극 패드면이 노출되도록 주위를 봉지 수지로 봉지하여 이루어지는 기판을 얻는다. 이러한 기판을 「기재」로서 사용하고, 이의 전극 패드면측의 기판 표면과 수지 조성물 층이 접합하도록 공정 (X)를 실시하면 좋다. 그리고, 공정 (1), 공정 (2), 공정 (3), 공정 (4)를 순서대로 실시하여, 반도체 칩의 전극 패드면과 그 주위의 봉지 수지층 상에 재배선층을 형성할 수 있다. 이러한 공정을 반복하여 실시함으로써, 다층의 재배선층을 형성하는 것도 가능하다. 그리고, 재배선층의 기판과는 반대측 면에 범프 등의 보드 접속 단자를 형성하고 다시 개편화함으로써, 팬아웃 구조의 WLP를 제조할 수 있다.

[0111] 특히, 본 발명의 제조방법에서 얻어진 팬아웃 구조의 WLP나 PLP는, 재배선층을 대면적으로 형성할 수 있다는 팬아웃 구조의 본래적인 특징과 더불어, 유전 특성이나 저휘어짐성 등을 고도로 충족시키는 절연층을 구비하면서,

매우 미세하고 고밀도인 배선을 대면적으로 형성할 수 있기 때문에 유리하다. 따라서, 일 실시형태에서, 본 발명의 제조방법에 의해 제조되는 회로 기판은 WLP 또는 PLP이며, 보다 적합하게는, 팬아웃 구조의 WLP(FOWLP) 또는 팬아웃 구조의 PLP(FOPLP)이다.

[0112] WLP나 PLP와 같은 회로 기판의 제조방법은, 상기의 칩 1st 공정, 재배선층 1st 공법의 관점을 비롯하여, 칩 탑재 방향(Face-down형, Face-up형)의 관점에서도 다층 다양한 발전을 들고 있는데, 본 발명은 상기 제조 과정에서, 수지 시트를 기재에 적층하는 공정을 포함하는 회로 기판의 제조에 널리 적용 가능하며, 매우 범용성이 높은 기술에 관한 것이다. 예를 들면, 본 발명의 회로 기판의 제조방법이, 재배선층의 형성 이외에, 봉지층이나 솔더레지스트층의 형성에도 적용할 수 있는 것은 상기한 바와 같다.

[0113] [수지 시트]

[0114] 이하, 본 발명의 제조방법에서 사용되는 수지 시트(이하, 간단히 「본 발명의 수지 시트」라고도 한다.)에 대해서 설명한다.

[0115] 본 발명의 수지 시트는, 제1 및 제2 표면을 갖는 지지체와 상기 지지체의 제2 표면 상에 제공된 수지 조성물 층을 포함하고, 하기 조건 (ii-1) 및 (ii-2)를 충족시킨다.

[0116] (ii-1) 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상(불휘발 성분 환산)이다

[0117] (ii-2) 지지체의 제1 표면의 표면저항율이 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하이다

[0118] <수지 조성물 층>

[0119] 상기 조건 (i)과의 조합에서 계면 보이드의 발생을 억제하는 관점에서, 수지 조성물 층은 상기 조건 (ii-1)를 충족시키도록 무기 충전재를 함유한다.

[0120] -무기 충전재-

[0121] 조건 (ii-1)에 대해서 말하는 「수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적」이란, 수지 조성물 층의 불휘발 성분 1g당 함유되는 무기 충전재의 총 표면적을 의미한다. 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적은, 무기 충전재의 비표면적을 $A[\text{m}^2/\text{g}]$ 로 하고, 수지 조성물 층 중 불휘발 성분을 100질량%라고 할 경우의 무기 충전재의 함유량을 $B[\text{질량}\%]$ 로 했을 때, 식: $(A \times B)/100$ 으로 산출할 수 있다. 여기서, 무기 충전재를 복수종 조합하여 사용하는 경우, 수지 조성물 층에 함유되는 모든 무기 충전재에 관계되는 비표면적을 A로 하고, 마찬가지로 모든 무기 충전재에 관계되는 함유량을 B로 하여 산출하면 된다.

[0122] 상기 조건 (i)과의 조합에서 계면 보이드의 발생을 억제하는 관점에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적은 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상이며, 바람직하게는 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 보다 바람직하게는 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상 또는 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상이다. 상기 조건 (i)과의 조합에서 조건 (ii-1)을 충족시키고, 또한 조건 (ii-2)를 충족시키는 본 발명의 제조방법에 의하면, 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하면서, 또한 무기 충전재의 총 비표면적을 높일 수 있다. 예를 들면, 수지 조성물 중 무기 충전재의 총 비표면적은, $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상, $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상, $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상, $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상, $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상 또는 $9.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상으로까지 높여도 좋다. 따라서 적합한 일 실시형태에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적은 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 이상이다. 형성되는 절연층의 저유전 정접화, 저열팽창율화를 비롯한 특성을 개선함에 있어서, 무기 충전재를 높은 함유량으로 배합하는 것이 유익하며, 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하면서 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적을 높일 수 있는 본 발명의 제조방법은, 회로 기판의 절연층에 요구되는 각 기능을 고도로 만족시키는데 있어서 현저하게 기여하는 것이다.

[0123] 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적의 상한은, 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하는 관점에서, 바람직하게는 $25\text{m}^2/\text{g}$ 이하, $20\text{m}^2/\text{g}$ 이하, $18\text{m}^2/\text{g}$ 이하, $16\text{m}^2/\text{g}$ 이하 또는 $15\text{m}^2/\text{g}$ 이하이다.

[0124] 무기 충전재의 재료로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미나, 유리, 코디에라이트, 실리콘산화물, 황산바륨, 탄산바륨, 활석, 점토, 운모 분말, 산화아연, 하이드로탈사이트, 베마이트, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 질화붕소, 질화알루미늄, 질화망간, 붕산알루미늄, 탄산스트론튬, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스무트, 산화티탄, 산화지르코늄, 티탄산바륨, 티탄산지르콘산바륨, 지르콘산바륨, 지르코산칼슘, 인산지르코늄 및 인산텅스텐산지르코늄 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 실리카가 특히 적합하다. 실리카로서는, 예를 들면, 무정형 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 합성 실리카, 중공 실리카 등을 들 수 있다. 또한, 실리카로서는 구상 실리카가 바람직하다. 무기 충전재는, 1종 단독으로 사

용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0125] 무기 충전재의 시판품으로서는, 예를 들면, 닛테츠케미칼&마테리알사 제조의 「SP60-05」, 「SP507-05」; 아도 마텍스사 제조의 「SC2500SQ」, 「SO-C4」, 「SO-C2」, 「SO-C1」, 「YC100C」, 「YA050C」, 「YA050C-MJE」, 「YA010C」; 덴카사 제조의 「UFP-30」, 「DAW-03」, 「FB-105FD」; 토쿠야마사 제조의 「실필NSS-3N」, 「실필NSS-4N」, 「실필NSS-5N」; 타이헤오시멘트사 제조의 「셀스피아즈」, 「MGH-005」; 닛키쇼쿠바이가세이사 제조의 「에스페릭」, 「BA-1」 등을 들 수 있다.

[0126] 무기 충전재의 평균 입자 직경은, 디스미어 처리 후에 표면 조도가 작은 절연층을 실현하기 쉬운 관점에서, 바람직하게는 3 μm 이하, 보다 바람직하게는 2 μm 이하, 더욱 바람직하게는 1 μm 이하, 0.8 μm 이하, 0.6 μm 이하, 0.5 μm 이하, 0.4 μm 이하 또는 0.3 μm 이하이다. 상기 평균 입자 직경의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 0.01 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.05 μm 이상, 더욱 바람직하게는 0.07 μm 이상, 0.1 μm 이상 또는 0.2 μm 이상이다. 무기 충전재의 평균 입자 직경은, 미(Mie) 산란 이론에 기초하는 레이저 회절·산란법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는, 레이저 회절 산란식 입자 직경 분포 측정 장치에 의해, 무기 충전재의 입자 직경 분포를 체적 기준으로 작성하고, 그 메디안 직경을 평균 입자 직경으로 함으로써 측정할 수 있다. 측정 샘플은, 무기 충전재 100mg, 메틸에틸케톤 10g을 바이알병에 칭량하여 담고, 초음파로 10분간 분산시킨 것을 사용할 수 있다. 측정 샘플을, 레이저 회절식 입자 직경 분포 측정 장치를 사용하여, 사용 광원 파장을 청색 및 적색으로 하고, 플로우셀 방식으로 무기 충전재의 체적 기준의 입자 직경 분포를 측정하고, 얻어진 입자 직경 분포로부터 메디안 직경으로서 평균 입자 직경을 산출하였다. 레이저 회절식 입자 직경 분포 측정 장치로서는, 예를 들면, 호리바세사쿠쇼사 제조 「LA-960」 등을 들 수 있다.

[0127] 무기 충전재의 비표면적(A)은, 수지 조성물 중 무기 충전재의 함유량(B)과의 관계에서 상기 「수지 조성물 중 무기 충전재의 총 비표면적」의 적합 범위를 충족시키는 한 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 2 m²/g 이상, 보다 바람직하게는 4m²/g 이상, 더욱 바람직하게는 5m²/g 이상, 6m²/g 이상, 8m²/g 이상 또는 10m²/g 이상이다. 상기 비표면적의 상한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 100m²/g 이하, 보다 바람직하게는 80m²/g 이하, 더욱 바람직하게는 60m²/g 이하 또는 50m²/g 이하이다. 무기 충전재의 비표면적은, BET법에 따라, 비표면적 측정 장치(마운텍사 제조 Macsorb HM-1210)를 사용하여 시료 표면에 질소 가스를 흡착시키고, BET 다점법을 사용하여 비표면적을 산출함으로써 얻어진다.

[0128] 무기 충전재는, 공공을 0체적%의 비중공 무기 충전재(바람직하게는, 비중공 실리카)라도, 공공을 0체적% 초과와 비중공 무기 충전재(바람직하게는, 비중공 실리카)라도 좋고, 양자를 함유하고 있어도 좋다. 무기 충전재는, 비중공 무기 충전재(바람직하게는, 비중공 실리카)만을 함유해도 좋고, 비중공 무기 충전재(바람직하게는, 비중공 실리카)만을 함유해도 좋고, 비중공 무기 충전재(바람직하게는, 비중공 실리카)와 비중공 무기 충전재(바람직하게는, 비중공 실리카)를 조합하여 함유해도 좋다. 무기 충전재가 비중공 무기 충전재를 함유하는 경우, 유전율을 보다 낮게 억제하여 한층 양호한 유전 특성을 나타내는 경화물을 초래하는 수지 조성물을 실현하기 쉽기 때문에 적합하다. 비중공 무기 충전재의 공공율은, 바람직하게는 10체적% 이상, 보다 바람직하게는 15체적% 이상, 더욱 바람직하게는 20체적% 이상이며, 이의 상한은, 바람직하게는 90체적% 이하, 보다 바람직하게는 85체적% 이하, 더욱 바람직하게는 80체적% 이하, 75체적% 이하, 70체적% 이하, 65체적% 이하, 60체적% 이하, 55체적% 이하 또는 50체적% 이하이다. 무기 충전재의 공공율 P(체적%)는, 입자의 외면을 기준으로 한 입자 전체의 체적에 대한 입자 내부에 1개 또는 2개 이상 존재하는 공공의 합계 체적의 체적 기준 비율(공공의 합계 체적/입자의 체적)로서 정의되며, 예를 들면, 무기 충전재의 실제 밀도의 측정값 $D_M(\text{g}/\text{cm}^3)$ 및 무기 충전재를 형성하는 재료의 물질 밀도의 이론값 $D_T(\text{g}/\text{cm}^3)$ 를 사용하여, 하기 수학적 식 1에 의해 산출된다.

[0129] [수학적 식 1]

$$P = \left(1 - \frac{D_M}{D_T}\right) \times 100 \quad \cdots (1)$$

[0130]

[0131] 무기 충전재의 실제 밀도는, 예를 들면, 진밀도 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있다. 진밀도 측정 장치로서는, 예를 들면, QUANTACHROME사 제조의 ULTRAPYCNOMETER1000 등을 들 수 있다. 측정 가스로서는, 예를 들면, 질소를 사용한다.

[0132] 무기 충전재는 적절한 표면 처리제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 표면 처리됨으로써, 무기 충전재의 내습성 및 분산성을 높일 수 있다. 표면 처리제로서는, 예를 들면, 비닐계 실란 커플링제, 에폭시계 실란 커플

링제, 스티릴계 실란 커플링제, (메타)아크릴계 실란 커플링제, 아미노계 실란 커플링제, 이소시아누레이트계 실란 커플링제, 우레이드계 실란 커플링제, 머캅토계 실란 커플링제, 이소시아네이트계 실란 커플링제, 산무수물계 실란 커플링제 등의 실란 커플링제; 메틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란 등의 비실란 커플링제-알콕시실란 화합물; 실란화 화합물 등을 들 수 있다. 표면 처리제는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0133] 표면 처리제의 시판품으로서는, 예를 들면, 신에츠가가쿠교사 제조의 「KBM403」(3-글리시독시프로필트리메톡시실란), 「KBM803」(3-머캅토프로필트리메톡시실란), 「KBE903」(3-아미노프로필트리메톡시실란), 「KBM573」(N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란), 「SZ-31」(헥사메틸디실라잔) 등을 들 수 있다.

[0134] 표면 처리제에 의한 표면 처리의 정도는, 무기 충전재의 분산성 향상의 관점에서, 소정의 범위에 들어가는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 무기 충전재 100질량%, 바람직하게는 0.2 내지 5질량%의 표면 처리제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다.

[0135] 표면 처리제에 의한 표면 처리의 정도는, 무기 충전재의 단위 표면적당 카본량에 의해 평가할 수 있다. 무기 충전재의 단위 표면적당 카본량은, 무기 충전재의 분산성 향상의 관점에서, $0.02\text{mg}/\text{m}^2$ 이상이 바람직하며, $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 이상이 보다 바람직하며, $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 수지 조성물 층의 용융 점도의 상승을 방지하는 관점에서, $1.0\text{mg}/\text{m}^2$ 이하가 바람직하며, $0.8\text{mg}/\text{m}^2$ 이하가 보다 바람직하며, $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ 이하가 더욱 바람직하다. 무기 충전재의 단위 표면적당 카본량은, 표면 처리 후의 무기 충전재를 용제(예를 들면, 메틸에틸케톤(MEK))에 의해 세정 처리한 후에 측정할 수 있다. 구체적으로는, 용제로서 충분한 양의 MEK를 표면 처리제로 표면 처리된 무기 충전재에 가하고, 25°C 에서 5분간 초음파 세정한다. 상청액을 제거하고, 고형분을 건조시킨 후, 카본 분석계를 사용하여 무기 충전재의 단위 표면적당 카본량을 측정할 수 있다. 카본 분석계로서는, 호리바세사쿠쇼사 제조 「EMIA-320V」 등을 사용할 수 있다.

[0136] 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 함유량(B)은, 무기 충전재의 비표면적(A)과의 관계에서 상기 「수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적」의 적합 범위를 충족시키는 한 특별히 한정되는 것은 아니지만, 저유전 정접이나 저열팽창률 등의 각 특성이 양호한 절연층을 실현하는 관점에서, 수지 조성물 층 중 불휘발 성분을 100질량%라고 할 경우, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 40질량% 이상, 더욱 바람직하게는 45질량% 이상, 50질량% 이상, 55질량% 이상, 60질량% 이상, 65질량% 이상, 66질량% 이상, 68질량% 이상, 70질량% 이상, 72질량% 이상, 74질량% 이상 또는 75질량% 이상이다. 무기 충전재의 함유량의 상한은, 바람직하게는 90질량% 이하, 보다 바람직하게는 85질량% 이하, 84질량% 이하, 82질량% 이하 또는 80질량% 이하이다.

[0137] -경화성 수지-

[0138] 본 발명의 수지 시트에서, 수지 조성물 층은 수지로서 경화성 수지를 함유한다. 경화성 수지로서는, 경화하여 절연층을 형성하는 한, 이의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 절연성이나 내열성을 비롯한 제 특성이 양호하기 때문에, 경화성 수지는, 열경화성 수지 및 라디칼 중합성 수지로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0139] 열경화성 수지로서는, 예를 들면, 에폭시 수지, 벤조사이클로부텐 수지, 에폭시아크릴레이트 수지, 우레탄아크릴레이트 수지, 우레탄 수지, 폴리이미드 수지, 멜라민 수지, 실리콘 수지 등을 들 수 있다. 열경화성 수지는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 이 중에서도, 양호한 유전 특성이나 저휘어짐성 등 회로 기판의 절연층에 요구되는 특성을 양호하게 충족시키는 관점에서, 경화성 수지는 에폭시 수지를 함유하는 것이 바람직하다.

[0140] 에폭시 수지는, 1분자 중에 1개 이상(바람직하게는, 2개 이상)의 에폭시기를 갖는 한, 이의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, tert-부틸-카테콜형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 페놀아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 플루오렌 골격형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 선상 지방족 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 스피로환 함유 에폭시 수지, 사이클로헥산디메탄올형 에폭시 수지, 트리메틸올형 에폭시 수지, 할로겐화 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0141] 에폭시 수지는, 온도 20°C 에서 액상인 에폭시 수지(이하, 「액상 에폭시 수지」라고 한다.)와 온도 20°C 에서 고

체상인 에폭시 수지(이하, 「고체상 에폭시 수지」라고 한다.)로 분류할 수 있는데, 본 발명의 수지 시트에서, 수지 조성물 층은 경화성 수지로서, 액상 에폭시 수지만을 함유해도 좋고, 고체상 에폭시 수지만을 함유해도 좋고, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 조합하여 함유해도 좋다. 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 조합하여 함유하는 경우, 배합 비율(액상:고체상)은 질량비로 20:1 내지 1:20의 범위(바람직하게는, 10:1 내지 1:10, 보다 바람직하게는 3:1 내지 1:3)으로 하면 좋다.

[0142] 고체상 에폭시 수지로서는, 1분자 중에 3개 이상의 에폭시기를 갖는 고체상 에폭시 수지가 바람직하며, 1분자 중에 3개 이상의 에폭시기를 갖는 방향족계 고체상 에폭시 수지가 보다 바람직하다. 고체상 에폭시 수지로서는 비크실렌올형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리스페놀형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 페놀아르알킬형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지, 페놀프탈이미딘형 에폭시 수지, 페놀프탈레인형 에폭시 수지가 바람직하다.

[0143] 고체상 에폭시 수지의 구체예로서는, DIC사 제조의 「HP4032H」(나프탈렌형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「HP-4700」, 「HP-4710」(나프탈렌형 4관능 에폭시 수지); DIC사 제조의 「N-690」(크레졸노볼락형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「N-695」(크레졸노볼락형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「HP-7200」, 「HP-7200HH」, 「HP-7200H」, 「HP-7200L」(디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「EXA-7311」, 「EXA-7311-G3」, 「EXA-7311-G4S」, 「HP6000」, 「HP6000L」(나프틸렌에테르형 에폭시 수지); 니혼가야쿠사 제조의 「EPPN-502H」(트리스페놀형 에폭시 수지); 니혼가야쿠사 제조의 「NC7000L」(나프톨노볼락형 에폭시 수지); 니혼가야쿠사 제조의 「NC3000H」, 「NC3000」, 「NC3000L」, 「NC3000FH」, 「NC3100」(비페닐형 에폭시 수지); 닷테츠케미칼&마테리알사 제조의 「ESN475V」(나프탈렌형 에폭시 수지); 닷테츠케미칼&마테리알사 제조의 「ESN485」(나프톨형 에폭시 수지); 닷테츠케미칼&마테리알사 제조의 「ESN375」(디하이드록시나프탈렌형 에폭시 수지); 미쓰비시케미칼사 제조의 「YX4000H」, 「YX4000」, 「YX4000HK」, 「YL7890」(빅크실렌올형 에폭시 수지); 미쓰비시케미칼사 제조의 「YL6121」(비페닐형 에폭시 수지); 미쓰비시케미칼사 제조의 「YX8800」(안트라센형 에폭시 수지); 미쓰비시케미칼사 제조의 「YX7700」(페놀아르알킬형 에폭시 수지); 오사카가스케미칼사 제조의 「PG-100」, 「CG-500」; 미쓰비시케미칼사 제조의 「YX7760」(비스페놀 AF형 에폭시 수지); 미쓰비시케미칼사 제조의 「YL7800」(플루오렌형 에폭시 수지); 미쓰비시케미칼사 제조의 「jER1010」(비스페놀 A형 에폭시 수지); 미쓰비시케미칼사 제조의 「jER1031S」(테트라페닐에탄형 에폭시 수지); 니혼가야쿠사 제조의 「WHR991S」(페놀프탈이미딘형 에폭시 수지) 등을 들 수 있다. 이들은 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0144] 액상 에폭시 수지로서는, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 액상 에폭시 수지가 바람직하다. 액상 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀 A형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 에스테르 골격을 갖는 지환식 에폭시 수지, 사이클로헥산형 에폭시 수지, 사이클로헥산디메탄올형 에폭시 수지 및 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지가 바람직하다.

[0145] 액상 에폭시 수지의 구체예로서는, DIC사 제조의 「HP4032」, 「HP4032D」, 「HP4032SS」(나프탈렌형 에폭시 수지); 미쓰비시케미칼사 제조의 「828US」, 「828EL」, 「jER828EL」, 「825」(비스페놀 A형 에폭시 수지); 미쓰비시케미칼사 제조의 「jER807」, 「1750」(비스페놀 F형 에폭시 수지); 미쓰비시케미칼사 제조의 「jER152」(페놀노볼락형 에폭시 수지); 미쓰비시케미칼사 제조의 「630」, 「630LSD」, 「604」(글리시딜아민형 에폭시 수지); ADEKA사 제조의 「ED-523T」(글리시롤형 에폭시 수지); ADEKA사 제조의 「EP-3950L」, 「EP-3980S」(글리시딜아민형 에폭시 수지); ADEKA사 제조의 「EP-4088S」(디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지); 닷테츠케미칼&마테리알사 제조의 「ZX1059」(비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합품); 나가세켄텍스사 제조의 「EX-721」(글리시딜에스테르형 에폭시 수지); 다이셀사 제조의 「세록사이드 2021P」(에스테르 골격을 갖는 지환식 에폭시 수지); 다이셀사 제조의 「PB-3600」, 니혼소다사 제조의 「JP-100」, 「JP-200」(부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지); 닷테츠케미칼&마테리알사 제조의 「ZX1658」, 「ZX1658GS」(1,4-글리시딜사이클로헥산형 에폭시 수지), 미쓰비시케미칼사 제조의 「YX8000」(수첨 비스페놀 A형 에폭시 수지), 신에츠가카쿠사 제조 「KF-101」(에폭시 변성 실리콘 수지) 등을 들 수 있다. 이들은 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0146] 에폭시 수지의 에폭시기 당량은 바람직하게는 50g/eq. 내지 2,000g/eq., 보다 바람직하게는 60g/eq. 내지 1,000g/eq., 더욱 바람직하게는 80g/eq. 내지 500g/eq.이다. 에폭시기 당량은, 1당량의 에폭시기를 함유하는

에폭시 수지의 질량이며, JIS K7236에 따라 측정할 수 있다.

- [0147] 에폭시 수지의 중량 평균 분자량(M_w)은, 바람직하게는 100 내지 5,000, 보다 바람직하게는 250 내지 3,000, 더욱 바람직하게는 400 내지 1,500이다. 에폭시 수지의 M_w 는 GPC법에 의해 폴리스티렌 환산의 값으로서 측정할 수 있다.
- [0148] 라디칼 중합성 수지로서는, 1분자 중에 1개 이상(바람직하게는, 2개 이상)의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 한, 이의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 라디칼 중합성 수지로서는, 예를 들면, 라디칼 중합성 불포화기로서, 말레이미드기, 비닐기, 알릴기, 스티릴기, 비닐페닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 푸마로일기 및 말레오일기로부터 선택되는 1종 이상을 갖는 수지를 들 수 있다. 이 중에서도, 양호한 유전 특성이나 저 휘어짐성 등 회로 기판의 절연층에 요구되는 특성을 양호하게 충족시키는 관점에서, 경화성 수지는, 말레이미드 수지, (메타)아크릴 수지 및 스티릴 수지로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0149] 말레이미드 수지로서는, 1분자 중에 1개 이상(바람직하게는, 2개 이상)의 말레이미드기(2,5-디하이드로-2,5-디옥소-1H-피롤-1-일기)를 갖는 한, 이의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 말레이미드 수지로서는, 예를 들면, (1) 「BMI-3000J」, 「BMI-5000」, 「BMI-1400」, 「BMI-1500」, 「BMI-1700」, 「BMI-689」(모두 테지쿠나몰레컬즈사 제조) 등의 다이머-디아민 유래의 탄소원자수 36의 지방족 골격을 함유하는 말레이미드 수지; (2) 발명협회공개기보 공개번호 2020-500211호에 기재된 인단 골격을 함유하는 말레이미드 수지(시판품으로서, 「MIR-5000-60T」(니혼가야쿠사 제조) 등을 들 수 있다); (3) 「MIR-3000-70MT」(니혼가야쿠사 제조), 「BMI-4000」(야마토가세이사 제조), 「BMI-80」(케이아이가세이사 제조) 등의 말레이미드기의 탄소원자와 직접 결합하고 있는 방향환 골격을 함유하는 말레이미드 수지를 들 수 있다.
- [0150] (메타)아크릴 수지로서는, 1분자 중에 1개 이상(바람직하게는, 2개 이상)의 (메타)아크릴로일기를 갖는 한, 이의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 단량체라도, 올리고머라도 좋다. 여기서, 「(메타)아크릴로일기」라는 용어는, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 총칭이다. 메타크릴 수지로서는, (메타)아크릴레이트 단량체 이외에, 예를 들면, 「A-DOG」(신나카무라가가쿠고교사 제조), 「DCP-A」(쿄에이사가가쿠사 제조), 「NPDGA」, 「FM-400」, 「R-687」, 「THE-330」, 「PET-30」, 「DPHA」(모두 니혼가야쿠사 제조) 등의 (메타)아크릴 수지를 들 수 있다.
- [0151] 스티릴 수지로서는, 1분자 중에 1개 이상(바람직하게는, 2개 이상)의 스티릴기 또는 비닐페닐기를 갖는 한, 이의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 단량체라도, 올리고머라도 좋다. 스티릴 수지로서는, 스티렌 단량체 이외에, 예를 들면, 「OPE-2St」, 「OPE-2St 1200」, 「OPE-2St 2200」(모두 미쓰비시가가쿠사 제조) 등의 스티릴 수지를 들 수 있다.
- [0152] 본 발명의 수지 시트에서, 수지 조성물 층은, 경화성 수지로서, 열경화성 수지만을 함유해도 좋고, 라디칼 중합성 수지만 함유해도 좋고, 열경화성 수지와 라디칼 중합성 수지를 조합하여 함유해도 좋다.
- [0153] 수지 조성물 층 중 경화성 수지의 함유량은, 수지 조성물 층 중 수지 성분을 100질량%라고 할 경우, 바람직하게는 5질량% 이상, 보다 바람직하게는 10질량% 이상, 더욱 바람직하게는 12질량% 이상, 14질량% 이상 또는 15질량% 이상이다. 상기 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않으며, 수지 조성물에 요구되는 특성에 따라 결정하면 좋으며, 예를 들면, 80질량% 이하, 70질량% 이하, 60질량% 이하 또는 50질량% 이하 등으로 할 수 있다.
- [0154] 본 발명에서 「수지 성분」이란, 수지 조성물 층을 구성하는 불휘발 성분 중 후술하는 무기 충전제를 제외한 성분을 말한다.
- [0155] 수지 조성물 층에서, 경화성 수지의 불휘발 성분을 100질량%라고 할 경우, 에폭시 수지의 함유량은, 바람직하게는 40질량% 이상, 보다 바람직하게는 50질량% 이상, 더욱 바람직하게는 55질량% 이상, 60질량% 이상, 65질량% 이상 또는 70질량% 이상이다. 경화성 수지에서 차지하는 에폭시 수지의 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 100질량%라도 좋지만, 예를 들면, 95질량% 이하, 90질량% 이하 등으로 해도 좋다.
- [0156] -경화제-
- [0157] 본 발명의 수지 시트에서, 수지 조성물 층은 경화제를 함유해도 좋다. 경화제는 통상 경화성 수지와 반응하여 수지 조성물을 경화시키는 기능을 가진다.
- [0158] 경화제로서는, 예를 들면, 활성 에스테르계 경화제, 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제, 산무수물계 경화제, 시아네이트에스테르계 경화제, 카보디이미드계 경화제, 아민계 경화제 등을 들 수 있다. 경화제는 1종 단독으로 사

용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

- [0159] 이 중에서도, 유전 특성, 도체 밀착성이 우수한 경화물(절연층)을 초래할 수 있는 관점에서, 경화제는 활성 에스테르계 경화제, 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 것이 바람직하며, 특히 유전 특성이 우수한 경화물을 초래할 수 있는 관점에서, 활성 에스테르계 경화제를 함유하는 것이 바람직하다. 따라서, 일 실시형태에서, 경화제는, 활성 에스테르계 경화제, 페놀계 경화제, 나프톨계 경화제로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하고, 보다 적합하게는 활성 에스테르계 경화제를 함유한다.
- [0160] 활성 에스테르계 경화제로서는, 1분자 중에 1개 이상의 활성 에스테르기를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 이 중에서도, 활성 에스테르계 경화제로서는, 페놀에스테르류, 티오펜에스테르류, N-하이드록시아민에스테르류, 복소환 하이드록시 화합물의 에스테르류 등의, 반응 활성이 높은 에스테르기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하다. 상기 활성 에스테르계 경화제는, 카복실산 화합물 및/또는 티오키카복실산 화합물과 하이드록시 화합물 및/또는 티올 화합물과의 축합 반응에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 특히, 내열성 향상의 관점에서, 카복실산 화합물과 하이드록시 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르계 경화제가 바람직하며, 카복실산 화합물과 페놀 화합물 및/또는 나프톨 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르계 경화제가 보다 바람직하다.
- [0161] 카복실산 화합물로서는, 예를 들면, 벤조산, 아세트산, 석신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등을 들 수 있다.
- [0162] 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀프탈린, 메틸화 비스페놀 A, 메틸화 비스페놀 F, 메틸화 비스페놀 S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 디하이드록시벤조페논, 트리하이드록시벤조페논, 테트라하이드록시벤조페논, 플루오로글루신, 벤젠트리올, 디사이클로펜타디엔형 디페놀 화합물, 페놀노볼락 등을 들 수 있다. 여기서, 「디사이클로펜타디엔형 디페놀 화합물」이란, 디사이클로펜타디엔 1분자에 페놀 2분자가 축합하여 얻어지는 디페놀 화합물을 말한다.
- [0163] 활성 에스테르계 경화제의 바람직한 구체예로서는, 디사이클로펜타디엔형 디페놀 구조를 함유하는 활성 에스테르계 경화제, 나프탈렌 구조를 함유하는 활성 에스테르계 경화제, 페놀노볼락의 아세틸화물을 함유하는 활성 에스테르계 경화제, 페놀노볼락의 벤조일화물을 함유하는 활성 에스테르계 경화제를 들 수 있다. 이 중에서도, 나프탈렌 구조를 함유하는 활성 에스테르계 경화제, 디사이클로펜타디엔형 디페놀 구조를 함유하는 활성 에스테르계 경화제가 보다 바람직하다. 「디사이클로펜타디엔형 디페놀 구조」란, 페닐렌-디사이클로펜타디엔-페닐렌으로 이루어지는 2개의 구조 단위를 나타낸다.
- [0164] 활성 에스테르 화합물의 시판품으로서, 디사이클로펜타디엔형 디페놀 구조를 함유하는 활성 에스테르 화합물로서, 「EXB9451」, 「EXB9460」, 「EXB9460S」, 「HPC-8000L-65TM」, 「HPC-8000-65T」, 「HPC-8000H-65TM」(DIC사 제조); 나프탈렌 구조를 함유하는 활성 에스테르 화합물로서 「EXB-8100L-65T」, 「EXB-9416-70BK」, 「HPC-8150-62T」(DIC사 제조); 인 함유 활성 에스테르 화합물로서 「EXB9401」(DIC사 제조), 페놀노볼락의 아세틸화물인 활성 에스테르 화합물로서 「DC808」(미쓰비시케미칼사 제조), 페놀노볼락의 벤조일화물인 활성 에스테르 화합물로서 「YLH1026」, 「YLH1030」, 「YLH1048」(미쓰비시케미칼사 제조), 스티릴기 및 나프탈렌 구조를 함유하는 활성 에스테르 화합물로서 「PC-1300-02-65MA」(에어·워터사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0165] 페놀계 경화제 및 나프톨계 경화제로서는, 내열성 및 내수성의 관점에서, 노볼락 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 도체층과의 밀착성의 관점에서, 함질소 페놀계 경화제, 함질소 나프톨계 경화제가 바람직하며, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제, 트리아진 골격 함유 나프톨계 경화제가 보다 바람직하다.
- [0166] 페놀계 경화제 및 나프톨계 경화제의 구체예로서는, 예를 들면, 메이와가세이사 제조의 「MEH-7700」, 「MEH-7810」, 「MEH-7851」, 「MEH-8000H」; 니혼가야쿠사 제조의 「NHN」, 「CBN」, 「GPH」; 닛테츠케미칼&마테리알사 제조의 「SN-170」, 「SN-180」, 「SN-190」, 「SN-475」, 「SN-485」, 「SN-495」, 「SN-495V」, 「SN-375」, 「SN-395」; DIC사 제조의 「TD-2090」, 「LA-7052」, 「LA-7054」, 「LA-1356」, 「LA-3018-50P」, 「EXB-9500」, 「HPC-9500」, 「KA-1160」, 「KA-1163」, 「KA-1165」; 군에이가가쿠사 제조의 「GDP-6115L」, 「GDP-6115H」, 「ELPC75」 등을 들 수 있다.
- [0167] 산무수물계 경화제로서는, 1분자 내 중에 1개 이상의 산무수물기를 갖는 경화제를 들 수 있다. 산무수물계 경화제의 구체예로서는, 무수프탈산, 테트라하이드로무수프탈산, 헥사하이드로무수프탈산, 메틸테트라하이드로무수프탈산, 메틸헥사하이드로무수프탈산, 메틸나딕산무수물, 수소화메틸나딕산무수물, 트리알킬테트라하이드로무

수프탈산, 도테세닐무수석신산, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로-3-푸라닐)-3-메틸-3-사이클로헥센-1,2-디카복실산 무수물, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 벤조페논테트라카복실산 2무수물, 비페닐테트라카복실산 2무수물, 나프탈렌테트라카복실산 2무수물, 옥시디프탈산 2무수물, 3,3'-4,4'-디페닐설포테트라카복실산 2무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사하이드로-5-(테트라하이드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-C]푸란-1,3-디온, 에틸렌 글리콜비스(안하이드로트리멜리테이트), 스티렌과 말레산이 공중합한 스티렌·말레산 수지 등의 중합체형의 산 무수물 등을 들 수 있다. 산무수물계 경화제의 시판품으로서는, 신니혼리카사 제조의 「MH-700」 등을 들 수 있다.

[0168] 시아네이트에스테르계 경화제로서는, 예를 들면, 비스페놀 A 디시아네이트, 폴리페놀시아네이트, 올리고(3-메틸렌-1,5-페닐렌시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 4,4'-에틸렌디페닐디시아네이트, 헥사플루오로비스페놀 A 디시아네이트, 2,2-비스(4-시아네이트)페닐프로판, 1,1-비스(4-시아네이트페닐메탄), 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐-1-(메틸에틸리덴))벤젠, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르 및 비스(4-시아네이트페닐)에테르 등의 2관능 시아네이트 수지; 페놀노볼락 및 크레졸노볼락 등으로부터 유도되는 다관능 시아네이트 수지; 이들 시아네이트 수지가 일부 트리아진화된 프레폴리머 등을 들 수 있다. 시아네이트에스테르계 경화제의 구체예로서는, 론자재팬사 제조의 「PT30」 및 「PT60」(페놀노볼락형 다관능 시아네이트에스테르 수지), 「ULL-950S」(다관능 시아네이트에스테르 수지), 「BA230」, 「BA230S75」(비스페놀 A 디시아네이트의 일부 또는 전부가 트리아진화되어 삼량체가 된 프레폴리머) 등을 들 수 있다.

[0169] 카보디이미드계 경화제의 구체예로서는, 닛세이보케미칼사 제조의 카보디라이트(등록상표) V-03(카보디이미드기 당량: 216g/eq.), V-05(카보디이미드기 당량: 262g/eq.), V-07(카보디이미드기 당량: 200g/eq.); V-09(카보디이미드기 당량: 200g/eq.); 라인케미사 제조의 스타박줄(등록상표)P(카보디이미드기 당량: 302g/eq.)를 들 수 있다.

[0170] 아민계 경화제로서는, 1분자 내 중에 1개 이상의 아미노기를 갖는 경화제를 들 수 있으며, 예를 들면, 지방족 아민류, 폴리에테르아민류, 지환식 아민류, 방향족 아민류 등을 들 수 있다. 아민계 경화제의 구체예로서는, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸아닐린), 디페닐디아미노설포, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐설포, 3,3'-디아미노디페닐설포, m-페닐렌디아민, m-크실릴렌디아민, 디에틸톨루엔디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디하이드록시벤지딘, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로판, 3,3-디메틸-5,5-디에틸-4,4-디페닐메탄디아민, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)설포, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)설포 등을 들 수 있다. 아민계 경화제는 시판품을 사용해도 좋고, 예를 들면, 니혼가야쿠사 제조의 「KAYABOND C-200S」, 「KAYABOND C-100」, 「카야하드 A-A」, 「카야하드 A-B」, 「카야하드 A-S」, 미쓰비시케미칼사 제조의 「에피큐어W」 등을 들 수 있다.

[0171] 유전 특성, 도체 밀착성이 우수한 경화물을 초래할 수 있는 관점에서, 수지 조성물 중의 경화제의 함유량은, 수지 조성물 중의 수지 성분을 100질량%라고 할 경우, 바람직하게는 5질량% 이상, 보다 바람직하게는 10질량% 이상, 더욱 바람직하게는 15질량% 이상, 20질량% 이상, 25질량% 이상 또는 30질량% 이상이다. 상기 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않으며, 수지 조성물에 요구되는 특성에 따라 결정하면 좋은데, 예를 들면, 70질량% 이하, 60질량% 이하 또는 55질량% 이하 등으로 할 수 있다.

[0172] 상기한 바와 같이, 유전 특성이 우수한 경화물을 초래하는 관점에서, 경화제는 활성 에스테르계 경화제를 함유하는 것이 바람직하다. 수지 조성물 중이 경화제로서 활성 에스테르계 경화제를 함유하는 경우, 경화제 중의 활성 에스테르계 경화제의 함유량은, 한층 우수한 유전 특성을 나타내는 경화물을 얻는 관점에서, 경화제의 불휘발 성분을 100질량%라고 할 경우, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70질량% 이상, 75질량% 이상 또는 80질량% 이상이다. 경화제에서 차지하는 활성 에스테르계 경화제의 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 100질량%라도 좋지만, 예를 들면, 95질량% 이하, 90질량% 이하 등으로 해도 좋다.

[0173] 수지 조성물 중이 경화제로서 활성 에스테르계 경화제를 함유하는 경우, 경화성 수지에 대한 활성 에스테르계 경화제의 질량비(활성 에스테르계 경화제/경화성 수지)는, 한층 우수한 유전 특성을 나타내는 관점에서, 바람직하게는 0.5 이상, 보다 바람직하게는 0.6 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 이상 또는 0.8 이상이다. 상기 질량비(활성 에스테르계 경화제/경화성 수지)의 상한은, 예를 들면, 2 이하, 1.8 이하, 1.6 이하, 1.5 이하 등으로 하면 좋다.

- [0174] 적합한 일 실시형태에서, 수지 조성물 층은, 무기 충전재, 경화성 수지 및 경화제를 함유하고, 또한, 상기 조건 (ii-1)을 충족시킨다. 수지 조성물 층은, 상기 조건 (ii-1)을 충족시키고 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 응력완화제, 경화 촉진제로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을 추가로 함유해도 좋다.
- [0175] -응력완화제-
- [0176] 수지 조성물 층은 응력완화제를 추가로 함유해도 좋다. 응력완화제를 함유함으로써, 대면적 기재에 절연층을 형성하는 경우라도 휘어짐을 억제할 수 있다.
- [0177] 응력완화제로서는, 분자 내에 폴리부타디엔 구조, 폴리실록산 구조, 폴리(메타)아크릴레이트 구조, 폴리알킬렌 구조, 폴리알킬렌옥시 구조, 폴리이소프렌 구조, 폴리이소부틸렌 구조 및 폴리카보네이트 구조로부터 선택되는 1종 이상의 구조를 갖는 수지인 것이 바람직하며, 폴리부타디엔 구조, 폴리(메타)아크릴레이트 구조, 폴리알킬렌옥시 구조, 폴리이소프렌 구조, 폴리이소부틸렌 구조 및 폴리카보네이트 구조로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 구조를 갖는 수지인 것이 보다 바람직하다. 또한, 「(메타)아크릴레이트」란, 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 쌍방을 포함하는 용어이다. 이들 구조는 주쇄에 포함되어 있어도 측쇄에 포함되어 있어도 좋다.
- [0178] 응력완화제는, 휘어짐을 억제할 수 있는 관점에서 고분자량인 것이 바람직하다. 응력완화제의 수 평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 1,000 이상, 보다 바람직하게는 1,500 이상, 더욱 바람직하게는 2,000 이상, 2,500 이상, 3,000 이상, 4,000 이상 또는 5,000 이상이다. Mn의 상한은 바람직하게는 1,000,000 이하, 보다 바람직하게는 900,000 이하, 800,000 이하 또는 700,000 이하이다. 수 평균 분자량(Mn)은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법에 의해 폴리스티렌 환산의 값으로서 측정할 수 있다.
- [0179] 응력완화제는, 휘어짐을 억제할 수 있는 관점에서, 유리 이전 온도(Tg)가 25℃ 이하인 수지 및 25℃에서 액상인 수지로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 여기서, Tg가 복수 관측되는 수지에 대해서, 가장 저온의 Tg가 25℃ 이하이면 「Tg가 25℃ 이하인 수지」에 해당한다.
- [0180] Tg가 25℃ 이하인 수지에 대해서, Tg는 바람직하게는 20℃ 이하, 보다 바람직하게는 15℃ 이하이다. Tg의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 -50℃ 이상으로 할 수 있다. 또한, 25℃에서 액상인 수지에 대해서, 바람직하게는 20℃ 이하에서 액상이며, 보다 바람직하게는 15℃ 이하에서 액상이다.
- [0181] 응력완화제는, 경화성 수지 등과 반응하여 응집력(층내 밀착 강도)이 높은 절연층을 실현하는 관점에서, 경화성 수지 등과 반응할 수 있는 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 경화성 수지 등과 반응할 수 있는 관능기로서는, 가열에 의해 나타나는 관능기도 포함한다.
- [0182] 일 실시형태에서, 경화성 수지 등과 반응할 수 있는 관능기는, 하이드록시기, 카복시기, 산무수물기, 페놀성 수산기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 우레탄기로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 관능기이다. 이 중에서도, 상기 관능기로서는, 하이드록시기, 산무수물기, 페놀성 수산기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 우레탄기가 바람직하며, 하이드록시기, 산무수물기, 페놀성 수산기, 에폭시기가 보다 바람직하다. 단, 관능기로서 에폭시기를 함유하는 경우, 수 평균 분자량(Mn)은 5,000 이상인 것이 바람직하다.
- [0183] 일 실시형태에서, 응력완화제는 폴리부타디엔 구조를 함유하는 수지(이하, 「폴리부타디엔 수지」라고도 한다.)를 함유한다. 또한, 폴리부타디엔 구조는 일부 또는 전부가 수소 첨가되어 있어도 좋다.
- [0184] 폴리부타디엔 수지의 구체예로서는, 클레이밸리사 제조의 「Ricon 130MA8」, 「Ricon 130MA13」, 「Ricon 130MA20」, 「Ricon 131MA5」, 「Ricon 131MA10」, 「Ricon 131MA17」, 「Ricon 131MA20」, 「Ricon 184MA6」(산무수물기 함유 폴리부타디엔), 니혼소다사 제조의 「JP-100」, 「JP-200」(에폭시화 폴리부타디엔), 「GQ-1000」(수산기, 카복실기 도입 폴리부타디엔), 「G-1000」, 「G-2000」, 「G-3000」(양 말단 수산기 폴리부타디엔), 「GI-1000」, 「GI-2000」, 「GI-3000」(양 말단 수산기 수소화폴리부타디엔), 다이셀사 제조의 「PB3600」, 「PB4700」(폴리부타디엔 골격 에폭시 수지), 「에포프렌드 A1005」, 「에포프렌드 A1010」, 「에포프렌드 A1020」(스티렌과 부타디엔과 스티렌 블록 공중합체의 에폭시화물), 나가세캠텍스사 제조의 「FCA-061L」(수소화폴리부타디엔 골격 에폭시 수지), 「R-45EPT」(폴리부타디엔 골격 에폭시 수지) 등을 들 수 있다. 폴리부타디엔 수지로서는 또한, 하이드록실기 말단 폴리부타디엔, 디이소시아네이트 화합물 및 4염기산 무수물을 원료로 하는 선상 중합체(일본 공개특허공보 특개2006-37083호, 국제공개 제2008/153208호에 기재된 중합체), 페놀성 수산기 함유 부타디엔 등을 들 수 있다. 상기 중합체의 부타디엔 구조의 함유율은, 바람직하게는 50질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 60질량% 내지 95질량%이다. 상기 중합체의 상세는, 일본 공개특허공보 특개2006-37083호, 국제공개 제2008/153208호의 기재를 참조할 수 있으며, 이들의 내용은 본 명세서에 편입된다.

- [0185] 일 실시형태에서, 응력완화재는, 폴리(메타)아크릴레이트 구조를 함유하는 수지(이하, 「폴리(메타)아크릴 수지」라고도 한다.)를 함유한다. 폴리(메타)아크릴 수지의 구체예로서는, 나가세켄텍스사 제조의 테이산레진 「SG-70L」, 「SG-708-6」, 「WS-023」, 「SG-700AS」, 「SG-280TEA」(카복시기 함유 아크릴산에스테르 공중합체 수지, 산가 5 내지 34mg KOH/g, 중량 평균 분자량 40만 내지 90만, Tg -30 내지 5℃), 「SG-80H」, 「SG-80H-3」, 「SG-P3」(에폭시기 함유 아크릴산에스테르 공중합체 수지, 에폭시 당량 4,761 내지 14,285g/eq, 중량 평균 분자량 35만 내지 85만, Tg 11 내지 12℃), 「SG-600TEA」, 「SG-790」(하이드록시기 함유 아크릴산에스테르 공중합체 수지, 수산기가 20 내지 40mg KOH/g, 중량 평균 분자량 50만 내지 120만, Tg -37 내지 -32℃), 네가미고교사 제조의 「ME-2000」, 「W-116.3」(카복시기 함유 아크릴산에스테르 공중합체 수지), 「W-197C」(수산기 함유 아크릴산에스테르 공중합체 수지), 「KG-25」, 「KG-3000」(에폭시기 함유 아크릴산에스테르 공중합체 수지) 등을 들 수 있다.
- [0186] 일 실시형태에서, 응력완화재는 폴리카보네이트 구조를 함유하는 수지(이하, 「폴리카보네이트 수지」라고도 한다.)를 함유한다. 폴리카보네이트 수지의 구체예로서는, 아사히가세이케미칼즈사 제조의 「T6002」, 「T6001」(폴리카보네이트디올), 쿠라레사 제조의 「C-1090」, 「C-2090」, 「C-3090」(폴리카보네이트디올) 등을 들 수 있다. 또한, 하이드록실기 말단 폴리카보네이트, 디이소시아네이트 화합물 및 4염기산 무수물을 원료로 하는 선상 폴리이미드를 사용할 수도 있다. 상기 폴리이미드 수지의 카보네이트 구조의 함유율은, 바람직하게는 50 질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 60 내지 96질량%이다. 상기 폴리이미드 수지의 상세는, 국제공개 제 2016/129541호의 기재를 참조할 수 있으며, 이의 내용은 본 명세서에 편입된다.
- [0187] 일 실시형태에서, 응력완화재는 폴리실록산 구조를 함유하는 수지(이하, 「폴리실록산 수지」라고도 한다.)를 함유한다. 폴리실록산 수지의 구체예로서는, 예를 들면, 신에츠실리콘사 제조의 「SMP-2006」, 「SMP-2003PGMEA」, 「SMP-5005PGMEA」, 아민기 말단 폴리실록산 및 4염기산 무수물을 원료로 하는 선상 폴리이미드(국제공개 제2010/053185호, 일본 공개특허공보 특개2002-12667호 및 일본 공개특허공보 특개2000-319386호 등) 등을 들 수 있다.
- [0188] 일 실시형태에서, 응력완화재는 폴리알킬렌 구조, 폴리알킬렌옥시 구조를 함유하는 수지(이하, 각각 「폴리알킬렌 수지」, 「폴리알킬렌옥시 수지」라고도 한다.)를 함유한다. 폴리알킬렌 수지, 폴리알킬렌옥시 수지의 구체예로서는, 아사히가세이센이샤 제조의 「PTXG-1000」, 「PTXG-1800」 등을 들 수 있다.
- [0189] 일 실시형태에서, 응력완화재는 폴리이소프렌 구조를 함유하는 수지(이하, 「폴리이소프렌 수지」라고도 한다.)를 함유한다. 폴리이소프렌 수지의 구체예로서는, 쿠라레사 제조의 「KL-610」, 「KL613」 등을 들 수 있다.
- [0190] 일 실시형태에서, 응력완화재는, 폴리이소부틸렌 구조를 함유하는 수지(이하, 「폴리이소부틸렌 수지」라고도 한다.)를 함유한다. 폴리이소부틸렌 수지의 구체예로서는, 카네카사 제조의 「SIBSTAR-073T」(스티렌-이소부틸렌-스티렌 트리블록 공중합체), 「SIBSTAR-042D」(스티렌-이소부틸렌 디블록 공중합체) 등을 들 수 있다.
- [0191] 다른 적합한 일 실시형태에서, 응력완화재는 유기 충전재를 함유한다. 유기 충전재로서는, 고무 성분을 함유하는 유기 충전재를 널리 사용할 수 있다. 유기 충전재에 함유되는 고무 성분으로서, 예를 들면, 폴리디메틸실록산 등의 실리콘계 엘라스토머; 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리클로로부타디엔, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-이소부틸렌 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 이소프렌-이소부틸렌 공중합체, 이소부틸렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체, 에틸렌-프로필렌-부텐 삼원 공중합체 등의 올레핀계 열가소성 엘라스토머; 폴리(메타)아크릴산프로필, 폴리(메타)아크릴산부틸, 폴리(메타)아크릴산사이클로헥실, 폴리(메타)아크릴산옥틸 등의 아크릴계 열가소성 엘라스토머 등의 열가소성 엘라스토머 등을 들 수 있다. 또한, 고무 성분에는, 폴리오가노실록산 고무 등의 실리콘계 고무를 혼합해도 좋다. 고무 입자에 함유되는 고무 성분은, Tg가 예를 들면, 0℃ 이하이며, -10℃ 이하가 바람직하며, -20℃ 이하가 보다 바람직하며, -30℃ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0192] 일 실시형태에서, 유기 충전재는, 상기에서 열거한 고무 성분을 함유하는 코어 입자와, 코어 입자에 함유되는 고무 성분과 공중합 가능한 단량체 성분을 그래프트 공중합시킨 셀부로 이루어지는 코어-셀형 고무 입자이다. 여기서, 코어-셀형이란, 반드시 코어 입자와 셀부를 명확하게 구별할 수 있는 것만을 가리키고 있는 것은 아니며, 코어 입자와 셀부의 경계가 불명료한 것도 포함하며, 코어 입자와 셀부로 완전히 피복되어 있지 않아도 좋다.
- [0193] 고무 성분을 함유하는 유기 충전재의 구체예로서는, 예를 들면, 체일인더스트리즈사 제조의 「CHT」; UMGABS사

제조의 「B602」; 쿠레하가가쿠고교사 제조의 「파라로이드 EXL-2602」, 「파라로이드 EXL-2603」, 「파라로이드 EXL-2655」, 「파라로이드 EXL-2311」, 「파라로이드 EXL-2313」, 「파라로이드 EXL-2315」, 「파라로이드 KM-330」, 「파라로이드 KM-336P」, 「파라로이드 KCZ-201」, 미쓰비시레이온사 제조의 「메타블렌 C-223A」, 「메타블렌 E-901」, 「메타블렌 S-2001」, 「메타블렌 W-450A」, 「메타블렌 SRK-200」, 카네카사 제조의 「카네에이스 M-511」, 「카네에이스 M-600」, 「카네에이스 M-400」, 「카네에이스 M-580」, 「카네에이스 MR-01」, 아이카고교사 제조의 「스타필로이드 AC3355」, 「스타필로이드 AC3816」, 「스타필로이드 AC3832」, 「스타필로이드 AC4030」, 「스타필로이드 AC3364」 등을 들 수 있다. 이들은 코어-셀형 고무 입자이다.

[0194] 수지 조성물 층이 응력완화재를 함유하는 경우, 수지 조성물 층 중 응력완화재의 함유량은, 휘어짐을 억제할 수 있는 절연 재료를 실현하는 관점에서, 수지 조성물 층의 수지 성분을 100질량%라고 할 경우, 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 2질량% 이상, 더욱 바람직하게는 3질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 4질량% 이상 또는 5질량% 이상이다. 이 점에서, 수지 조성물 층 중 응력완화재의 함유량을 높이면, 휘어짐을 억제할 수 있는 한편, 상기 조건 (i)과의 조합에서 조건 (ii-1)을 충족시키고 계면 보이드 발생의 억제를 도모한 회로 기판의 제조방법에서는, 반도체 칩의 파손이 우려될 정도로 지지체의 표면 전위의 증대가 현저해지는 경향이 있는 것을 본 발명자들은 밝혀내었다. 이에 반해, 조건 (i)과의 조합에서 조건 (ii-1)을 충족시키고, 또한, 조건 (ii-2)를 충족시키는 본 발명의 제조방법에 의하면, 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하면서, 더욱 응력완화재의 함유량을 높일 수 있다. 예를 들면, 수지 조성물 층 중 응력완화재의 함유량은, 수지 조성물 층의 수지 성분을 100질량%라고 할 경우, 6질량% 이상, 8질량% 이상, 10질량% 이상, 12질량% 이상, 14질량% 이상, 15질량% 이상으로까지 높이면 좋다. 상기 함유량의 상한은, 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 35질량% 이하 또는 30질량% 이하이다.

[0195] 수지 조성물 층 중 응력완화재의 함유량은 또한, 경화성 수지와 경화제의 합계에 대한 응력완화재의 질량비, 즉, 응력완화재/[경화성 수지 + 경화제]로서, 바람직하게는 0.05 이상, 보다 바람직하게는 0.06 이상, 0.08 이상 또는 0.1 이상이다. 상기 질량비의 상한은, 바람직하게는 3 이하, 보다 바람직하게는 2 이하, 1.8 이하, 1.6 이하 또는 1.5 이하이다.

[0196] -경화 촉진제-

[0197] 수지 조성물 층은 경화 촉진제를 추가로 함유해도 좋다. 경화 촉진제를 함유함으로써, 경화 시간 및 경화 온도를 효율적으로 조정할 수 있다.

[0198] 경화 촉진제로서는, 예를 들면, 「TPP」, 「TPP-K」, 「TPP-S」, 「TPTP-S」(홋코가가쿠고교사 제조) 등의 유기 포스핀 화합물; 「큐아졸 2MZ」, 「2E4MZ」, 「C11Z」, 「C11Z-CN」, 「C11Z-CNS」, 「C11Z-A」, 「2MZ-OK」, 「2MA-OK」, 「2PHZ」(시코쿠가세이고교사 제조) 등의 이미다졸 화합물; 노바큐어(아사히가세이고교사 제조), 후지큐어(후지가세이고교사 제조) 등의 아민에터트 화합물; 1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]운데센-7,4-디메틸아미노피리딘, 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 4-디메틸아미노피리딘 등의 아민 화합물; 코발트, 구리, 아연, 철, 니켈, 망간, 주석 등의 유기 금속 착체 또는 유기 금속염 등을 들 수 있다.

[0199] 수지 조성물 층이 경화 촉진제를 함유하는 경우, 수지 조성물 층의 경화 촉진제의 함유량은, 수지 조성물에 요구되는 특성에 따라 결정하면 좋은데, 수지 조성물 층의 수지 성분을 100질량%라고 할 경우, 바람직하게는 3질량% 이하, 보다 바람직하게는 2질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하이며, 하한은 0.001질량% 이상, 0.01질량% 이상, 0.05질량% 이상 등으로 할 수 있다.

[0200] -기타 첨가제-

[0201] 본 발명의 수지 시트에서, 수지 조성물 층은 기타 첨가제를 추가로 함유해도 좋다. 이러한 첨가제로서는, 예를 들면, 과산화물계 라디칼 중합 개시제, 아조계 라디칼 중합개시제 등의 라디칼 중합 개시제; 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리설푼 수지, 폴리에테르설푼 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리에스테르 수지 등의 열가소성 수지; 유기 구리 화합물, 유기 아연 화합물, 유기 코발트 화합물 등의 유기 금속 화합물; 프탈로시아닌블루, 프탈로시아닌그린, 아이오딘그린, 디아조엘로우, 크리스탈바이올렛, 산화티탄, 카본블랙 등의 착색제; 하이드로퀴논, 카테콜, 피로갈롤, 페노티아진 등의 중합 금지제; 실리콘계 레벨링제, 아크릴 중합체계 레벨링제 등의 레벨링제; 벤톤, 몬모틸로나이트 등의 증점제; 실리콘계 소포제, 아크릴계 소포제, 불소계 소포제, 비닐 수지계 소포제 등의 소포제; 벤조트리아졸계 자외선 흡수제 등의 자외선 흡수제; 요소실란 등의 접착성 향상제; 트리아졸계 밀착성 부여제, 테트라졸계 밀착성 부여제, 트리아진계 밀착성 부여제 등의 밀착성 부여제; 힌더드페놀계 산화 방지제 등의 산화 방지제; 스티벤 유도체 등의 형광 증백제; 불소계

계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등의 계면활성제; 인계 난연제(예를 들면, 인산에스테르 화합물, 포스파젠 화합물, 포스핀산 화합물, 적린), 질소계 난연제(예를 들면, 황산멜라민), 할로젠계 난연제, 무기계 난연제(예를 들면, 삼산화안티몬) 등의 난연제; 인산에스테르계 분산제, 폴리옥시알킬렌계 분산제, 아세틸렌계 분산제, 실리콘계 분산제, 음이온성 분산제, 양이온성 분산제 등의 분산제; 보레이트계 안정제, 티타네이트계 안정제, 알루미늄에이트계 안정제, 지르코네이트계 안정제, 이소시아네이트계 안정제, 카복실산계 안정제, 카복실산 무수물계 안정제 등의 안정제 등을 들 수 있다. 이러한 첨가제의 함유량은, 수지 조성물 층에 요구되는 특성에 따라 결정하면 좋다.

[0202] 본 발명의 수치 시트에서, 수치 조성물 층의 두께는, 회로 기판의 소기의 설계에 따라 결정하면 좋은데, 바람직 하계는 $50\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하계는 $40\mu\text{m}$ 이하, $35\mu\text{m}$ 이하, $30\mu\text{m}$ 이하, $25\mu\text{m}$ 이하 또는 $20\mu\text{m}$ 이하이다. 수치 조성물 층의 두께의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 $1\mu\text{m}$ 이상, $2\mu\text{m}$ 이상, $3\mu\text{m}$ 이상, $5\mu\text{m}$ 이상 등 으로 할 수 있다.

[0203] 기재에 적층할 때의 취급성의 관점에서, 수지 조성물 층의 100℃에서의 용융 점도는, 바람직하게는 50,000poise 이하, 보다 바람직하게는 45,000poise 이하, 더욱 바람직하게는 40,000poise 이하, 35,000poise 이하 또는 30,000poise 이하이다. 상기한 바와 같이, 휘어짐을 억제하는 관점에서, 수지 조성물 층은 응력완화재를 함유하는 것이 바람직하다. 이 점에서, 수지 조성물 층 중 응력완화재의 함유량을 높이는 경우 등 적층 온도역에서의 수지 조성물 층의 용융 점도가 저하되면, 상기 조건 (i)과의 조합에서 조건 (ii-1)을 충족시켜 계면 보이드 발생의 억제를 도모한 회로 기판의 제조방법에서는, 반도체 칩의 파손이 우려될 정도로 지지체의 표면 전위의 증대가 현저해지는 경향이 있는 것을 본 발명자들은 밝혀냈다. 이에 반해, 조건 (i)과의 조합에서 조건 (ii-1)을 충족시키고, 또한 조건 (ii-2)를 충족시키는 본 발명의 제조방법에 의하면, 응력완화재의 함유량을 높이는 등 하여 수지 조성물 층의 용융 점도가 더욱 저하되어도 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하는 것이 가능하다. 예를 들면, 수지 조성물 층의 100℃에서의 용융 점도는, 25,000poise 이하, 20,000poise 이하, 18,000poise 이하, 16,000poise 이하, 15,000poise 이하, 14,000poise 이하, 12,000poise 이하, 10,000poise 이하라도 좋다. 수지 조성물 층의 100℃에서의 용융 점도는, 계면 보이드의 발생을 한층 억제하는 관점에서, 바람직하게는 1,000poise 이상, 1,500poise 이상 또는 2,000poise 이상이다. 본 발명에서, 수지 조성물 층의 100℃에서의 용융 점도는, 후술하는 <용융 점도의 측정>란에 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.

[0204] <지 지 체>

[0205] 본 발명의 수치 시트에서, 지지체는 제1 및 제2 표면을 가지며, 상기 제1 표면의 표면저항율이 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하인 것(상기 「조건 (ii-2)」)을 특징으로 한다.

[0206] 본 발명에서, 지지체의 제1 표면이란, 수지 조성물 층과 접합하지 않는 노출 표면을 말하며, 지지체의 제2 표면이란, 수지 조성물 층과 접합하는 표면을 말한다.

[0207] 상기한 바와 같이, 조건 (ii-1)을 충족시키는 수지 조성물 층을 구비하는 수지 시트를 사용하여, 조건 (i)을 충족시키도록 공정 (X)를 실시함으로써, 대면적 기재를 사용하는 경우라도 계면 보이드의 발생을 억제할 수 있는 것을 밝혀내었다. 이런 한편, 특히 기재의 면적이 큰 경우에, 반도체 칩의 파손이 우려될 정도로 지지체의 표면 전위가 높아진다는 새로운 과제가 발생하는 것을 밝혀내었다. 또한, 이러한 표면 전위 증대의 문제는, 추가의 저유전 정접촉나 반휘어짐화를 지향한 수지 조성물 층의 조성에서 현저해지는 경향이 있는 것도 상기한 바와 같다. 본 발명자들은, 조건 (i) 및 (ii-1)과의 조합에서 조건 (ii-2)을 충족시킴으로써, 수지 시트 형태의 절연 재료를 대면적 기재에 적용하는 경우라도, 계면 보이드의 발생을 억제할 수 있는 동시에, 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하는 것을 가능하게 한 것이다.

[0208] 회로 기판의 제조에서, 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하는 관점에서, 지지체의 제1 표면의 표면저항율은, $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하이며, 바람직하게는 $1.0 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1.0 \times 10^8 \Omega/\text{sq.}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $5.0 \times 10^7 \Omega/\text{sq.}$ 이하, $1.0 \times 10^7 \Omega/\text{sq.}$ 이하, $5.0 \times 10^6 \Omega/\text{sq.}$ 이하, $1.0 \times 10^6 \Omega/\text{sq.}$ 이하 또는 $5.0 \times 10^5 \Omega/\text{sq.}$ 이하이다. 상기 표면저항율의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 $1.0 \times 10^1 \Omega/\text{sq.}$ 이상, $5.0 \times 10^1 \Omega/\text{sq.}$ 이상, $1.0 \times 10^2 \Omega/\text{sq.}$ 이상 등으로 할 수 있다. 본 발명에서, 지지체 표면의 표면저항율은, 후술하는 <표면저항율의 측정>란에 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.

[0209] 지지체의 제2 표면의 표면저항율은, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, $1.0 \times 10^{15} \Omega/\text{sq.}$ 이하, $1.0 \times 10^{14} \Omega$

/sq. 이하, $5.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq.}$ 이하 등이면 좋은데, 지지체의 표면 전위의 증대를 보다 한층 억제하는 관점에서, 바람직하게는 $1.0 \times 10^{12} \Omega/\text{sq.}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1.0 \times 10^{11} \Omega/\text{sq.}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하, $1.0 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ 이하, $1.0 \times 10^8 \Omega/\text{sq.}$ 이하 또는 $5.0 \times 10^7 \Omega/\text{sq.}$ 이하이다. 상기 표면저항율의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 $1.0 \times 10^1 \Omega/\text{sq.}$ 이상, $5.0 \times 10^1 \Omega/\text{sq.}$ 이상, $1.0 \times 10^2 \Omega/\text{sq.}$ 이상 등으로 할 수 있다.

[0210] 지지체로서는, 상기 조건 (ii-2)를 충족시키는 한, 이의 재질이나 구성은 특별히 한정되지 않는다. 지지체로서는, 예를 들면, 열가소성 수지 필름, 금속박, 이형지를 들 수 있으며, 열가소성 수지 필름이 바람직하다.

[0211] 지지체로서 열가소성 수지 필름을 사용하는 경우, 열가소성 수지로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등의 아크릴, 환상 폴리올레핀, 트리아세틸셀룰로스(TAC), 폴리에테르설파이드(PES), 폴리에테르케톤, 폴리이미드 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트가 바람직하다.

[0212] 지지체는, 수지 조성물 층과 접합하는 면(「제2 표면」)에 매트 처리, 코로나 처리, 대전 방지 처리가 가해져 있어도 좋다. 지지체로서는 또한, 제2 표면에 이형층을 갖는 이형층 부착 지지체를 사용해도 좋다. 이형층 부착 지지체의 이형층에 사용하는 이형체로서는, 예를 들면, 알키드 수지, 폴리올레핀 수지, 우레탄 수지 및 실리콘 수지로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 이형지를 들 수 있다.

[0213] 상기한 바와 같이, 본 발명의 수지 시트에서 지지체는 이의 제1 표면의 표면저항율이 소기의 범위에 있는 것을 특징으로 한다(조건 (ii-2)).

[0214] 이러한 소기 (ii-2)를 충족시킴에 있어서, 본 발명의 수지 시트에서, 지지체는 대전 방지 처리가 가해져 있는 것이 바람직하다. 이러한 대전 방지 처리로서는, 예를 들면, (a) 대전 방지제를 함유하는 대전 방지층을 지지체의 제1 표면측(및 필요에 따라 제2 표면측)에 제공하는 것, (b) 지지체를 구성하는 재료에 대전 방지제를 첨가하는 것 등을 들 수 있다.

[0215] 대전 방지체로서는, 예를 들면, 도전성 고분자, 도전성 미립자, 이온성 화합물 및 4급 암모늄염계 화합물로부터 선택되는 종래 공지된 것을 1종 이상 사용하면 좋다. 도전성 고분자의 적합한 예로서는, 폴리티오펜계 도전성 고분자, 폴리아닐린계 도전성 고분자, 폴리피롤계 도전성 고분자를 들 수 있으며, 폴리티오펜계 도전성 고분자로서는, 예를 들면, 폴리티오펜, 폴리(3-알킬티오펜), 폴리(3-티오펜-β-에탄설폰산), 폴리알킬렌디옥시티오펜과 폴리스티렌설포네이트(PSS)의 혼합물(도핑된 것을 포함) 등을 들 수 있으며; 폴리아닐린계 도전성 고분자로서는, 예를 들면, 폴리아닐린, 폴리메틸아닐린, 폴리메톡시아닐린 등을 들 수 있으며; 폴리피롤계 도전성 고분자로서는, 예를 들면, 폴리피롤, 폴리3-메틸피롤, 폴리3-옥틸피롤 등을 들 수 있다. 또한, 도전성 미립자의 적합한 예로서는, 산화주석, 안티몬 도핑 산화주석(ATO), 산화인듐-산화주석(ITO), 산화아연, 오산화안티몬 등의 도전성 무기 미립자; 실리콘 미립자 등의 유기 미립자의 표면이 도전성 화합물로 피복된 미립자; 카본 미립자 등의 도전성 미립자를 들 수 있다. 이온성 화합물의 적합한 예로서는, 염질소 오염염, 염황 오염염, 염인 오염염, 알칼리금속염, 알칼리토금속염을 들 수 있다. 4급 암모늄염계 화합물의 적합한 예로서는, 피롤리딘환, 알킬아민의 4급화물, 또한 이들을 아크릴산이나 메타크릴산과 공중합한 것, N-알킬아미노아크릴아미드의 4급화물, 비닐벤질트리메틸암모늄염, 2-하이드록시3-메타크릴옥시프로필트리메틸암모늄염 등을 들 수 있다.

[0216] 지지체의 대전 방지 처리로서, 지지체의 제1 표면측(및 필요에 따라 제2 표면측)에 대전 방지층을 제공하는 경우, 대전 방지층은, 대전 방지제에 더하여, 바인더 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 바인더 성분으로서, 대전 방지제를 분산시키는 동시에 제막 가능한 성분이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 폴리에스테르 수지, 우레탄 수지, 아크릴 수지 등의 경화성 수지를 사용하면 좋다.

[0217] 대전 방지층 중 대전 방지제의 함유량은, 소기의 표면저항율을 달성할 수 있는 한 특별히 한정되지 않으며, 적절히 결정하면 좋다. 예를 들면, 상기 대전 방지제의 함유량은, 대전 방지층 전체를 100질량%라고 할 경우, 바람직하게는 0.01질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상 또는 0.1질량% 이상이며, 이의 상한은 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이하이다.

[0218] 따라서, 일 실시형태에서, 본 발명의 수지 시트에서, 지지체는, 상기 지지체의 제1 표면에 접합한 대전 방지층을 갖는 대전 방지층 부착 지지체이다.

[0219] 이하, 대전 방지층 부착 지지체를 사용한 본 발명의 수지 시트의 적합한 양태(층 구성)의 예를 나타낸다.

- [0220] (1) 수지 조성물 층/지지체/대전 방지층
- [0221] (2) 수지 조성물 층/이형층/지지체/대전 방지층
- [0222] (3) 수지 조성물 층/대전 방지층/지지체/대전 방지층
- [0223] (4) 수지 조성물 층/이형층/대전 방지층/지지체/대전 방지층
- [0224] 상기 (1) 내지 (4)의 양태는 어느 것이나 이의 제1 표면에 접합한 대전 방지층을 갖는 대전 방지층 부착 지지체를 사용한 양태이다. 이들 중 (3) 및 (4)의 양태에서는, 지지체의 제2 표면측에도 대전 방지층이 제공되어 있기 때문에, 지지체의 제2 표면의 표면저항율도 저하시키는 것이 가능하다.
- [0225] 또한, 지지체의 제2 표면측에 이형층을 제공하는 경우에는, 이형층 중에 상기 대전 방지제를 첨가하여, 대전 방지 특성을 나타내는 이형층으로 해도 좋다. 이러한 경우, 이형층이 대전 방지층을 겸하게 된다.
- [0226] 지지체의 대전 방지 처리로서는 또한, 지지체를 구성하는 재료에 상기 대전 방지제를 첨가하고, 대전 방지 특성을 나타내는 지지체를 형성하는 것도 들 수 있다. 예를 들면, 지지체가 열가소성 수지 필름인 경우, 열가소성 수지에 대전 방지제를 첨가하고 이를 필름화함으로써, 대전 방지 특성을 나타내는 열가소성 수지 필름을 형성할 수 있다.
- [0227] 이하, 대전 방지 특성을 나타내는 지지체를 사용한 본 발명의 수지 시트의 적합한 양태(층 구성)의 예를 나타낸다.
- [0228] (5) 수지 조성물 층/대전 방지 지지체
- [0229] (6) 수지 조성물 층/이형층/대전 방지 지지체
- [0230] 본 발명의 수지 시트에서, 지지체의 두께는 특별히 한정되지 않지만, $5\mu\text{m}$ 내지 $75\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하며, $10\mu\text{m}$ 내지 $60\mu\text{m}$ 의 범위가 보다 바람직하다. 또한, 대전 방지층이나 이형층을 갖는 지지체를 사용하는 경우, 대전 방지층이나 이형층의 두께를 포함한 지지체 전체의 두께가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0231] 본 발명의 수지 시트는, 예를 들면, 유기 용제에 수지 조성물 층을 용해한 수지 바니쉬를 조제하고, 상기 수지 바니쉬를, 다이코터 등을 사용하여 지지체의 제2 표면측에 도포하고, 다시 건조시켜 수지 조성물 층을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0232] 유기 용제로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK) 및 사이클로헥산온 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 카비톨아세테이트 등의 아세트산에스테르류; 셀로솔브 및 부틸카비톨 등의 카비톨류; 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드(DMAc) 및 N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용제 등을 들 수 있다. 유기 용제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0233] 건조는 가열, 열풍 분사 등의 공지된 방법에 의해 실시하면 좋다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 수지 조성물 층 중 잔류 용제량이 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하가 되도록 건조시킨다. 수지 바니쉬 중 유기 용제의 비점에 따라서도 상이하지만, 예를 들면, 30질량% 내지 60질량%의 유기 용제를 함유하는 수지 바니쉬를 사용하는 경우, 50°C 내지 150°C 에서 3분간 내지 10분간 건조시킴으로써 수지 조성물 층을 형성할 수 있다.
- [0234] 상기와 바와 같이, 본 발명의 수지 시트는, 제1 및 제2 표면을 갖는 지지체와 상기 지지체의 제2 표면 상에 제공된 수지 조성물 층을 포함하고, 이하의 조건 (ii-1) 및 (ii-2)를 충족시킨다.
- [0235] (ii-1) 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적이 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상(불회발 성분 환산)이다
- [0236] (ii-2) 지지체의 제1 표면의 표면저항율이 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 이하이다
- [0237] 이러한 본 발명의 수지 시트는, 본 발명의 회로 기관의 제조방법, 즉, 수지 조성물 층을 포함하는 수지 시트를, 상기 수지 조성물 층이 기재와 접합하도록, 기재에 적층하는 공정을 포함하며, 하기 조건 (i):
- [0238] (i) 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 또는 접합하기 전에 분위기 압력을 감압한다
- [0239] 를 충족시키는 회로 기관의 제조방법에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0240] 이에 의해, 대면적 기재에 적용하는 경우라도, 계면 보이드의 발생을 억제할 수 있는 동시에, 지지체의 표면 전

위의 증대를 억제하는 것이 가능하다. 회로 기판의 절연층에 요구되는 특성을 고도로 충족시키기 위해 조성면에서의 개량을 가한 경우에도 표면 평탄성이 양호한 절연층을 형성하기 쉽다는 수지 시트 형태에서의 절연 재료를 채용하는 어프로치의 본래적인 특징과 더불어, 본 발명의 수지 시트는, 회로 기판의 절연층에 요구되는 특성을 고도로 만족시키면서, 추가의 미세 배선화를 실현하는 것에 현저하게 기여하는 것이다.

[0241] 실시예

[0242] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이러한 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에서, 양을 나타내는 「부」 및 「%」는, 별도 명시가 없는 한 각각 「질량부」 및 「질량%」를 의미한다. 특별히 지정이 없는 경우의 온도 조건, 압력 조건 및 습도 조건은, 실온(25℃), 대기압(1atm) 및 50%RH이다.

[0243] 우선, 각종 측정 방법·평가 방법에 대해서 설명한다.

[0244] <용융 점도의 측정>

[0245] 실시예 및 비교예에서 제작한 수지 시트의 수지 조성물 층에 대해서, 동적 점탄성 측정 장치(유·비·엠사 제조 「Rheosol-G3000」)를 사용하여 용융 점도를 측정하였다. 수지 조성물 층으로부터 채취한 시료 수지 조성물 1g에 대해서, 직경 18mm의 패럴렐 플레이트를 사용하고, 개시 온도 60℃로부터 200℃까지 승온 속도 5℃/분으로 승온시키고, 측정 온도 간격 2.5℃, 진동수 1Hz, 탄성 1deg의 측정 조건으로 동적 점탄성율을 측정하고, 100℃에서의 용융 점도(poise)를 측정하였다.

[0246] <표면저항율의 측정>

[0247] 실시예 및 비교예에서 사용한 지지체의 표면저항율($\Omega/\text{sq.}$)은, 표면저항율 측정 장치(심코재팬 가부시킴이가이사 제조 「ST-4」, 이중 링 전극법)를 사용하여 측정하였다.

[0248] <계면 보이드의 평가>

[0249] (1) 수지 시트의 적층

[0250] 실시예 및 비교예에서 제작한 수지 시트를, 시트 부착 장치를 사용하여, 수지 조성물 층이 기재와 접합하도록, 기재의 편면에 적층하였다. 비교예 1에서는, 수지 조성물 층과 기재를 접합시킨 후, 처리 대상인 수지 시트와 기재가 수납되는 챔버 내를 감압하여 분위기 압력을 13hPa 이하로 하였다. 한편, 실시예 1 내지 8 및 비교예 2에서는, 처리 대상인 수지 시트와 기재가 수납되는 챔버 내를 감압하여 분위기 압력을 13hPa 이하로 한 후에, 수지 조성물 층과 기재를 접합시켰다. 그리고 온도 100℃, 압착 압력 5MPa에서 100초간 압착함으로써 수지 시트를 기재에 적층하였다.

[0251] 본 평가에서는, 기재로서, 8인치의 실리콘 웨이퍼(표 1 중 「8inch wafer」)와, 5cm각(角)의 동장 적층판(표 1 중 「5cm CCL」)을 준비하였다.

[0252] (2) 계면 보이드의 평가

[0253] 얻어진 수지 시트와 기재의 적층체에 대해서, 지지체를 박리한 후, 광학 현미경(150배)으로 관찰하고, 수지 조성물 층과 기재의 계면에 보이드가 존재하는지 여부를 평가하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0254] 평가 기준:

[0255] ○: 보이드가 존재하지 않는다

[0256] △: 보이드가 존재한다(면 내의 보이드 수가 10개 미만)

[0257] ×: 보이드가 존재한다(면 내의 보이드 수가 10개 이상)

[0258] <표면 전위의 평가>

[0259] (1) 수지 시트의 적층

[0260] 상기 <계면 보이드의 평가>와 같이 하여, 수지 시트와 기재의 적층체를 얻었다.

[0261] (2) 표면 전위의 평가

[0262] 얻어진 적층체에 대해서, 지지체의 표면 전위(kV)를 표면 전위계(심코재팬 가부시킴이가이사 제조 「FMX-004」)를

사용하여 측정하였다. 그리고, 이하의 기준으로 표면 전위를 평가하였다.

- [0263] 평가 기준:
- [0264] ○: 표면 전위가 2kV 이하
- [0265] △: 표면 전위가 2kV 초과 4kV 이하
- [0266] ×: 표면 전위가 4kV 초과
- [0267] <휘어짐의 평가>
- [0268] (1) 수지 시트의 적층
- [0269] 기재로서 8인치의 실리콘 웨이퍼 대신 12인치의 실리콘 웨이퍼(표 1 중 「12inch wafer」)를 사용한 것 이외에는, 상기 <계면 보이드의 평가>와 같이 하여, 수지 시트와 기재의 적층체를 얻었다.
- [0270] (2) 수지 조성물 층의 경화
- [0271] 얻어진 적층체를, 180℃의 오븐에 투입하고 90분간 가열하여 수지 조성물 층을 경화시켰다. 얻어진 기판을 「평가 기판 A」라고 칭한다.
- [0272] (3) 휘어짐의 평가
- [0273] 얻어진 평가 기판 A의 단부를 수평한 대(臺)에 내리누르고, 내리누른 개소의 반대측의 기재 단부와 대의 거리를 휘어짐량으로서 측정하였다. 그리고, 이하의 기준으로 휘어짐을 평가하였다.
- [0274] 휘어짐의 평가 기준:
- [0275] ○: 휘어짐량이 0mm 이상 2mm 이하
- [0276] ×: 휘어짐량이 2mm보다 크다
- [0277] <사용한 지지체>
- [0278] 실시예 및 비교예에서 사용한 지지체의 층 구성은 이하와 같다. 이하에서, 지지체(PET 필름)의 우측이 「제1 표면」측이고, 좌측이 「제2 표면」측이다.
- [0279] 지지체 1: PET 필름/대전 방지층
- [0280] (제1 표면의 표면저항을 $1.0 \times 10^5 \Omega/\text{sq.}$, 제2 표면의 표면저항을 $>1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq.}$, 두께 약 38 μm)
- [0281] 지지체 2: 이형층/PET 필름/대전 방지층
- [0282] (제1 표면의 표면저항을 $1.0 \times 10^5 \Omega/\text{sq.}$, 제2 표면의 표면저항을 $>1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq.}$, 두께 약 38 μm)
- [0283] 지지체 3: 이형층/대전 방지층/PET 필름/대전 방지층
- [0284] (제1 표면의 표면저항을 $1.0 \times 10^5 \Omega/\text{sq.}$, 제2 표면의 표면저항을 $1.0 \times 10^7 \Omega/\text{sq.}$, 두께 약 38 μm)
- [0285] 지지체 4: 이형층/PET 필름
- [0286] (제1 표면의 표면저항을 $>1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq.}$, 제2 표면의 표면저항을 $>1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq.}$, 두께 약 38 μm)
- [0287] <합성예 1>(중공 실리카 입자 A의 제조)
- [0288] 반응조에, 메탄올 40g, 고형분 25% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액 0.3g, 도데실트리메틸암모늄클로라이드 0.7g, 헥산 0.4g을 넣어 교반하고, 용해하였다. 상기 메탄올 용액에 이온 교환수 120g을 첨가하고, 헥산의 유화적을 석출시켰다. 그 후, 테트라메톡시실란 0.85g을 서서히 가하고, 실온(25℃)에서 8시간 교반한 후, 12시간 숙성시켰다. 이어서, 얻어진 백색 침전물을, 아도반텍 제조 여과지(5C)로 여과한 후, 300mL의 물로 세정하고, 90℃의 온도 조건으로 8시간 건조시켜, 실리카 입자의 건조 분말을 얻었다.
- [0289] 얻어진 건조 분말을, 고속 승온 전기로(모토야마사 제조 「SK-2535E」)를 사용하여, 에어 플로우(3L/min)하면서 1℃/분의 속도로 600℃까지 승온시키고, 600℃에서 2시간 소성함으로써 유기 성분을 제거하여, 중공 실리카 전구체 입자를 얻었다. 상기 중공 실리카 전구체 입자 0.5g을 알루미나제 도가니로 옮기고, 상기 전기로를 사용

하여, 공기 하 1,000℃에서 72시간 소성함으로써 중공 실리카 입자 A(평균 입자 직경 1.6 μ m, BET 비표면적 12m²/g, 공공율 50체적%)를 얻었다.

[0290] <합성에 2>(중공 실리카 입자 B의 제조)

[0291] 일본 특허공보 제5940188호의 기재에 따라 중공 실리카 입자 B를 합성하였다. 구체적으로는, 하기의 순서에 의해 중공 실리카 입자 B를 합성하였다.

[0292] 물유리 수용액(SiO₂/Na₂O 몰비 3.2, SiO₂ 농도 24중량%) 300g을 사용하여, 2유체 노즐의 한쪽에 0.12kg/hr의 유량으로, 다른쪽 노즐에 공기를 31,800L/hr(공기/액 체적비 31,800)의 유량으로, 입구 온도 400℃의 열풍에 분무하여 실리카계 입자 전구체 입자(1)를 얻었다. 이 때, 출구 온도는 150℃였다. 이어서, 실리카계 입자 전구체 입자(1) 50g을 농도 10중량%의 황산 수용액 500g에 침지하고 2시간 교반하였다. 이어서, 건조기로, 90℃에서 12시간 건조·가열 처리하여 중공 실리카 입자를 얻었다.

[0293] 얻어진 중공 실리카 입자를, 고속 승온 전기로(모토야마사 제조 「SK-2535E」)를 사용하여, 에어플로우(3L/min)하면서 1℃/분의 속도로 600℃까지 승온시키고, 600℃에서 2시간 소성 후, 상기 중공 실리카 입자 0.5g을 알루미나계 도가니로 옮기고, 상기 전기로를 사용하여 공기 하 1,000℃에서 72시간 소성함으로써, 중공 실리카 입자 B(평균 입자 직경 2.0 μ m, BET 비표면적 3.8m²/g, 공공율 20체적%)를 얻었다.

[0294] <합성에 3>(응력완화제 A의 합성)

[0295] 반응 용기에, 2관능성 하이드록시기 말단 폴리부타디엔(니혼소다사 제조 「G-3000」, 수 평균 분자량: 3,000, 하이드록시기 당량: 1,800g/eq.) 69g과, 방향족 탄화수소계 혼합 용제(이데미츠세키유가가쿠사 제조 「이프졸 150」) 40g과, 디부틸주석라우레이트 0.005g을 넣고 혼합하여 균일하게 용해시켰다. 얻어진 용액을 60℃로 승온시키고, 다시 교반하면서 이소포론다이소시아네이트(에보닉테구사제팬사 제조 「IPDI」, 이소시아네이트기 당량: 113g/eq.) 8g을 첨가하고, 약 3시간 반응을 실시하였다. 이에 의해, 제1 반응 용액을 얻었다.

[0296] 이어서, 제1 반응 용액에, 크레졸노볼락 수지(DIC사 제조 「KA-1160」, 수산기 당량: 117g/eq.) 23g과, 에틸디글리콜아세테이트(다이셀사 제조) 60g을 첨가하고, 교반하면서 150℃까지 승온시키고 약 10시간 반응을 실시하였다. 이에 의해, 제2 반응 용액을 얻었다. FT-IR에 의해 2,250cm⁻¹의 NCO 피크의 소실을 확인하였다. NCO 피크의 소실 확인을 반응의 종점으로 간주하고, 제2 반응 용액을 실온까지 강온시켰다. 그리고, 제2 반응 용액을 100메쉬의 여과포로 여과하였다. 이에 의해, 여과액으로서, 반응성 관능기를 갖는 응력완화제 A(페놀성 수산기 함유 폴리부타디엔 수지)를 불휘발 성분으로서 함유하는 용액(불휘발 성분 50질량%)을 얻었다. 응력완화제 A의 수 평균 분자량은 5,900, 유리 전이 온도는 -7℃였다.

[0297] [실시에 1. 수지 시트 1의 제작]

[0298] (1) 수지 조성물의 조제

[0299] 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쓰비시케미칼사 제조 「828EL」, 에폭시 당량 189g/eq.) 3부, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지(DIC사 제조 「HP6000」, 에폭시 당량 250g/eq.) 4부, 비크실레놀형 에폭시 수지(미쓰비시케미칼사 제조 「YX4000H」, 에폭시 당량 185g/eq.) 4부, 응력완화제(다우·케미칼사 제조 「파라로이드 EXL2655」) 2부, 무기 충전제(아민계 실란 커플링제(신에츠가쿠고교사 제조 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(아도마텍스사 제조 「SO-C2」, 평균 입자 직경 0.5 μ m, 비표면적 5.8m²/g)) 76부, 페녹시 수지(미쓰비시가가쿠사 제조 「YX7553BH30」, 불휘발분 30질량%의 MEK와 사이클로헥산온의 1:1 용액) 3부, 페놀계 경화제(DIC사 제조 「KA-1160」, 페놀성 수산기 당량 117g/eq.) 3부, 활성 에스테르계 경화제(DIC사 제조 「HPC-8000-65T」, 활성기 당량 223g/eq., 고형분 65질량%의 톨루엔 용액) 11부, 경화 촉진제(4-디메틸아미노피리딘(DMAP)) 0.05부 및 메틸 에틸케톤 15부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산시켜 수지 조성물의 바니쉬를 조제하였다.

[0300] (2) 수지 시트의 제작

[0301] 지지체 1의 제2 표면 상에, 조제한 바니쉬를, 건조 후의 수지 조성물 층의 두께가 50 μ m이 되도록 균일하게 도포하였다. 그 후, 바니쉬를 80℃ 내지 120℃(평균 100℃)에서 4분간 건조시켜, 지지체와 상기 지지체의 제2 표면 상에 제공된 수지 조성물 층을 포함하는 수지 시트 1을 제작하였다. 얻어진 수지 시트 1에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전제의 총 비표면적은 4.4m²/g이었다.

[0302] [실시에 2. 수지 시트 2의 제작]

- [0303] 지지체 1 대신 지지체 2를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여 수지 시트 2를 제작하였다. 얻어진 수지 시트 2에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적은 $4.4\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0304] [실시예 3. 수지 시트 3의 제작]
- [0305] 지지체 1 대신 지지체 3을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여 수지 시트 3을 제작하였다. 얻어진 수지 시트 3에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적은 $4.4\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0306] [실시예 4. 수지 시트 4의 제작]
- [0307] (1) 수지 조성물의 조제
- [0308] (i) 무기 충전재(아민계 실란 커플링제(신에츠가가쿠고교사 제조 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(아도마텍스사 제조 「SO-C2」, 평균 입자 직경 $0.5\mu\text{m}$, 비표면적 $5.8\text{m}^2/\text{g}$)의 배합량을 78부에서 50부로 변경한 점
(ii) 무기 충전재(아민계 실란 커플링제(신에츠가가쿠고교사 제조 「KBM573」)으로 표면 처리된 구형 실리카(텐카사 제조 「UFP-30」, 평균 입자 직경 $0.3\mu\text{m}$, 비표면적 $30.7\text{m}^2/\text{g}$) 20부를 추가로 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 같이 하여 수지 조성물의 바니쉬를 조제하였다.
- [0309] (2) 수지 시트의 제작
- [0310] 지지체 1 대신 지지체 2를 사용하고, 상기 지지체 2의 제2 표면에 조제한 수지 조성물의 바니쉬를 도포한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 수지 시트 4를 제작하였다. 얻어진 수지 시트 4에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적은 $9.6\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0311] [실시예 5. 수지 시트 5의 제작]
- [0312] (1) 수지 조성물의 조제
- [0313] 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쓰비시케미칼사 제조 「828EL」, 에폭시 당량 $189\text{g}/\text{eq.}$) 3부, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지(DIC사 제조 「HP6000」, 에폭시 당량 $250\text{g}/\text{eq.}$) 1부, 비크실레놀형 에폭시 수지(미쓰비시케미칼사 제조 「YX4000H」, 에폭시 당량 $185\text{g}/\text{eq.}$) 4부, 응력완화제(다우·케미칼사 제조 「파라로이드 EXL2655」) 2부, 응력완화제(니혼소다사 제조 「JP-100」, 에폭시화 폴리부타디엔 수지) 3부, 응력완화제 A 3부, 무기 충전재((아민계 실란 커플링제(신에츠가가쿠고교사 제조 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(아도마텍스사 제조 「SO-C2」, 평균 입자 직경 $0.5\mu\text{m}$, 비표면적 $5.8\text{m}^2/\text{g}$) 76부, 페놀계 경화제(DIC사 제조 「KA-1160」, 페놀성 수산기 당량 $117\text{g}/\text{eq.}$) 2부, 활성 에스테르계 경화제(DIC사 제조 「HPC-8000-65T」, 활성기 당량 $223\text{g}/\text{eq.}$, 고형분 65질량%의 톨루엔 용액) 11부, 경화 촉진제(4-디메틸아미노피리딘(DMAP)) 0.05부 및 메틸에틸케톤 15부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산시켜 수지 조성물의 바니쉬를 조제하였다.
- [0314] (2) 수지 시트의 제작
- [0315] 지지체 1 대신 지지체 2를 사용하고, 상기 지지체 2의 제2 표면에 조제한 수지 조성물의 바니쉬를 도포한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 수지 시트 5를 제작하였다. 얻어진 수지 시트 5에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적은 $4.4\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0316] [실시예 6. 수지 시트 6의 제작]
- [0317] (1) 수지 조성물의 조제
- [0318] 무기 충전재(아민계 실란 커플링제(신에츠가가쿠고교사 제조 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(아도마텍스사 제조 「SO-C2」, 평균 입자 직경 $0.5\mu\text{m}$, 비표면적 $5.8\text{m}^2/\text{g}$) 76부 대신, 무기 충전재(KBM573으로 표면 처리된 구형 알루미늄(평균 입자 직경 $2\mu\text{m}$, 비표면적 $2.1\text{m}^2/\text{g}$) 110부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 수지 조성물의 바니쉬를 조제하였다.
- [0319] (2) 수지 시트의 제작
- [0320] 지지체 1 대신 지지체 3을 사용하고, 상기 지지체 3의 제2 표면에 조제한 수지 조성물의 바니쉬를 도포한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 수지 시트 6을 제작하였다. 얻어진 수지 시트 6에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전재의 총 비표면적은 $1.7\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0321] [실시예 7. 수지 시트 7의 제작]

- [0322] (1) 수지 조성물의 조제
- [0323] (i) 무기 충전제(아민계 실란 커플링제(신에츠가가쿠고교사 제조 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(아도마텍스사 제조 「S0-C2」, 평균 입자 직경 $0.5\mu\text{m}$, 비표면적 $5.8\text{m}^2/\text{g}$)의 배합량을 76부에서 66부로 변경한 점, (ii) 중공 실리카 입자 A 10부를 사용한 점 이외에는, 실시예 5와 같이 하여, 수지 조성물의 바니쉬를 조제하였다.
- [0324] (2) 수지 시트의 제작
- [0325] 지지체 1 대신 지지체 3을 사용하고, 상기 지지체 3의 제2 표면에 조제한 수지 조성물의 바니쉬를 도포한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 수지 시트 7을 제작하였다. 얻어진 수지 시트 7에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전제의 총 비표면적은 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0326] [실시예 8. 수지 시트 8의 제작]
- [0327] (1) 수지 조성물의 조제
- [0328] (i) 무기 충전제(아민계 실란 커플링제(신에츠가가쿠고교사 제조 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(아도마텍스사 제조 「S0-C2」, 평균 입자 직경 $0.5\mu\text{m}$, 비표면적 $5.8\text{m}^2/\text{g}$)의 배합량을 76부에서 66부로 변경한 점, (ii) 중공 실리카 입자 B 10부를 사용한 점 이외에는, 실시예 5와 같이 하여, 수지 조성물의 바니쉬를 조제하였다.
- [0329] (2) 수지 시트의 제작
- [0330] 지지체 1 대신 지지체 3을 사용하고, 상기 지지체 3의 제2 표면에 조제한 수지 조성물의 바니쉬를 도포한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 수지 시트 8을 제작하였다. 얻어진 수지 시트 8에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전제의 총 비표면적은 $4.2\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0331] [비교예 1. 수지 시트 C1의 제작]
- [0332] (1) 수지 조성물의 조제
- [0333] (i) 응력완화재(다우·케미칼사 제조 「파라로이드 EXL2655」) 2부를 사용하지 않은 점, (ii) 무기 충전제(아민계 실란 커플링제(신에츠가가쿠고교사 제조 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(아도마텍스사 제조 「S0-C2」, 평균 입자 직경 $0.5\mu\text{m}$, 비표면적 $5.8\text{m}^2/\text{g}$)의 배합량을 76부에서 20부로 변경한 점 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 수지 조성물의 바니쉬를 조제하였다.
- [0334] (2) 수지 시트의 제작
- [0335] 지지체 1 대신 지지체 4를 사용하고, 상기 지지체 4의 제2 표면에 조제한 수지 조성물의 바니쉬를 도포한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 수지 시트 C1을 제작하였다. 얻어진 수지 시트 C1에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전제의 총 비표면적은 $2.8\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0336] [비교예 2. 수지 시트 C2의 제작]
- [0337] (1) 수지 조성물의 조제
- [0338] 응력완화재(다우·케미칼사 제조 「파라로이드 EXL2655」) 2부를 사용하지 않은 점 이외에는, 실시예 4와 같이 하여, 수지 조성물의 바니쉬를 조제하였다.
- [0339] (2) 수지 시트의 제작
- [0340] 지지체 1 대신 지지체 4를 사용하고, 상기 지지체 4의 제2 표면에 조제한 수지 조성물의 바니쉬를 도포한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여, 수지 시트 C2를 제작하였다. 얻어진 수지 시트 C2에서, 수지 조성물 층 중 무기 충전제의 총 비표면적은 $9.8\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0341] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 및 2의 결과를 표 1에 기재한다.

표 1

배합 성분 (전량부)	불휘발분 (전량부)	실시예										비교예	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
무기 충전제	UFF30	100											
	SO-C2	100	76	76	20	76		66	66			20	20
	중공 실리카 A	100						10	10				50
	중공 실리카 B	100											
경화성 수지	양투미나 A	100					110						
	828EL	100	3	3	3	3	3	3	3			3	3
	HP-6000	100	4	4	4	1	1	1	1			4	4
	YX400H	100	4	4	4	4	4	4	4			4	4
경화제	KA-1160	100	3	3	3	2	2	2	2			3	3
	HPC-8000-65T	65	11	11	11	11	11	11	11			11	11
	EXL2655	100	2	2	2	2	2	2	2				
	JP-100	100				3	3	3	3				
움려완화제	움려완화제 A	50											
	DMAP	100	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05			0.05	0.05
	기타		3	3	3							3	3
	불휘발 성분 합계		100.1	100.1	100.1	94.1	99.7	99.7	99.7			42.1	92.1
무기 충전제의 총 비표면적 (m ² /g)	무기 충전제 함유량(전량부)		76	76	76	74	76	76	76			48	76
	100℃에서의 용융 점도 (poise)		4.4	4.4	4.4	9.6	4.4	5.0	4.2			2.8	9.8
	No.		1	2	3	2	2	3	3			4	4
	표면 저항률 (Ω/sq.)		>10 ¹³	>10 ¹³	10 ⁷	>10 ¹³	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷			>10 ¹³	>10 ¹³
평가 결과	계면 보이드		○	○	○	○	○	○	○			○	○
	표면 전위		2	2	0	0	3	0	0			1	5
	표면 전위		0	0	0	0	0	0	0			0	0
	표면 전위		○	○	○	○	○	○	○			○	○

[0342]

[0343]

[0344]

[0345]

수지 시트를 사용하여 수지 조성물 층을 기재 상에 적층하고 경화시켜 절연층을 형성하는 기술에 대해서 검토한 결과, 기재의 면적이 큰 경우에, 계면 보이드가 발생하는 경향이 있는 것을 확인하였다(비교예 1; 비교예 1에서는, 수지 조성물 층과 기재를 접합시킨 후, 처리 대상인 수지 시트와 기재가 수납되는 챔버 내를 감압하였다.).

대면적 기재에 수지 시트 형태의 절연 재료를 적용하는 경우에도 계면 보이드의 발생을 억제할 수 있는 기술에 대해서 검토한 결과, (a) 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 또는 접합하기 전에 분위기 압력을 감압하는 동시에, (b) 수지 조성물 층 중 무기 충전제의 총 비표면적이 1.5m²/g 이상(불휘발 성분 환산)이 되도록 무기 충전제의 치수나 함유량을 조정함으로써, 계면 보이드의 발생을 억제할 수 있는 것을 밝혀내었다(비교예 2). 그러나 그 한편으로, 특히 기재의 면적이 큰 경우에, 지지체의 표면 전위가 높아지는 것을 밝혀내었다(비교예 2). 또한, 비교예 2나 실시예 1 내지 8에서는, 수지 조성물 층과 기재가 접합하기 전에 분위기 압력을 소기의 값으로 감압했지만, 수지 조성물 층과 기재가 접합하는 동시에 분위기 압력을 감압하는 경우에도, 같은 경향(계면 보이드의 발생은 억제되지만 지지체의 표면 전위가 높아진다)을 확인하고 있다.

이에 반해, 상기 조건 (i), (ii-1) 및 (ii-2)를 모두 충족시키는 본 발명의 제조방법에서는, 수지 시트 형태의

절연 재료를 대면적 기재에 적용하는 경우에도 계면 보이드의 발생을 억제할 수 있는 동시에, 지지체의 표면 전위의 증대를 억제하는 것이 가능한 것을 확인하였다(실시예 1 내지 8).