



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월04일
(11) 등록번호 10-2018392
(24) 등록일자 2019년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) C08K 3/00 (2018.01)
C08K 5/10 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0060908
(22) 출원일자 2013년05월29일
심사청구일자 2018년02월07일
(65) 공개번호 10-2013-0135107
(43) 공개일자 2013년12월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-124032 2012년05월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011132507 A*
KR1020100122935 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아지노모토 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 교바시 1쵸메15반1고
(72) 발명자
나시무라 요시오
일본 210-8681 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠
스즈키초 1-1 아지나모토 가부시키키가이샤 나이
카와이 켄지
일본 210-8681 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠
스즈키초 1-1 아지나모토 가부시키키가이샤 나이
나카무라 시게오
일본 210-8681 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠
스즈키초 1-1 아지나모토 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 수지 조성물

(57) 요약

본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 수지 조성물의 경화물의 저유전 탄젠트화를 달성할 수 있고, 그리고 경화물을 천공 가공하여 조화 처리한 후의 비아홀 내의 스미어를 억제할 수 있는 수지 조성물을 제공하는 것이다.

에폭시 수지, 활성 에스테르 화합물 및 스미어 억제 성분을 함유하는 특정한 수지 조성물.

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 에폭시 수지, (B) 활성 에스테르 화합물 및 (C) 스미어 억제 성분을 함유하는 수지 조성물로서, 상기 수지 조성물의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우에, (C) 스미어 억제 성분이 0.001~10 질량%이며, (C) 스미어 억제 성분이, 유기계 스미어 억제 성분으로서, 안료, 염료, 산화 방지제 및 적외선 흡수제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, (B) 활성 에스테르 화합물의 함유량이 1~30 질량%인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 유기계 스미어 억제 성분이, 안료, 산화 방지제 및 적외선 흡수제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 유기계 스미어 억제 성분이, 안료인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 유기계 스미어 억제 성분이, 청색 안료, 황색 안료, 적색 안료 및 녹색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 유기계 스미어 억제 성분이, 청색 안료, 황색 안료 및 적색 안료를 혼합하여 이루어지는 혼합 안료인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, (D) 무기 충전재를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, (D) 무기 충전재의 평균 입경이, 0.01~5 μm 인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, (D) 무기 충전재의 함유량이 40~85 질량%인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, 무기 충전재의 단위중량당 카본량이, 0.02~3%인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 수지 조성물을 경화하여 절연층을 형성하고, 상기 절연층 표면을 조화 처리한 후의 상기 절연층 표면의 제곱 평균 평방근 거칠기 R_q 가 500 nm 이하이며, 상기 절연층 표면에 도금하여 얻어지는 도체층과 상기 절연층과의 필 강도가 0.3 kgf/cm 이상이고, 수지 조성물의 경화물의 유전 탄젠트가 0.05이하인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 다층 프린트 배선판의 절연층용 수지 조성물인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 시트형상 적층 재료.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 경화물에 의해 절연층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판.

청구항 15

제14항에 기재된 다층 프린트 배선판을 이용하는 것을 특징으로 하는, 반도체 장치.

청구항 16

제13항에 기재된 시트형상 적층 재료를 회로 기판에 적층하고, 수지 조성물을 열경화하여 절연층을 형성하며, 회로 기판상에 형성된 절연층에 지지체 상으로부터 천공 가공하여 비아홀을 형성하는 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 수지 조성물에 관한 것이다. 나아가 시트형상 적층 재료, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자 기기의 소형화, 고성능화가 진행되고, 다층 프린트 배선판에 있어서는, 빌드 업층이 복층화되어, 배선이 미세화 및 고밀도화가 요구되며, 또한 전송 손실 저감을 위해 유전 탄젠트가 낮은 절연 재료가 요구되고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 에폭시 수지, 경화제, 카본 블랙을 포함하는 밀봉용 에폭시 수지 조성물이 개시되고, 카본 블랙의 응집 방지에 관해서 기재되어 있다. 그러나, 스미어나 저유전 탄젠트라는 개념은 일체 개시나 지향되는 것은 아니었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본특허공개 제2008-121010호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 다층 프린트 배선판의 절연층을 천공 가공할 때에는, 비아홀 내에 스미어(수지 잔사)가 발생하고, 조화 처리 공정에서 스미어를 제거하는 것이 필요하다. 그러나, 본 발명자들의 지견에 따르면, 활성 에스테르 화합물을 포함한 저유전 탄젠트의 수지 조성물을 이용하여 다층 프린트 배선판을 제작하고 있었던 바, 절연층의 천공 가공 후

에 비아홀 내를 조화 처리하더라도, 비아홀 내의 스미어(수지 잔사)를 제거하기 어렵다는 문제가 새롭게 발생하였다.

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 수지 조성물의 경화물의 저유전 탄젠트화를 달성할 수 있고, 그리고 경화물을 친공 가공하여 조화 처리한 후의 비아홀 내의 스미어를 억제할 수 있는 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 에폭시 수지, 활성 에스테르 화합물 및 스미어 억제 성분을 함유하는 특정한 수지 조성물에 있어서, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0008] 즉, 본 발명은 이하의 내용을 포함하는 것이다.

[0009] [1] (A) 에폭시 수지, (B) 활성 에스테르 화합물 및 (C) 스미어 억제 성분을 함유하는 수지 조성물이고, 상기 수지 조성물의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우에, (C) 스미어 억제 성분이 0.001~10 질량%인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

[0010] [2] 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, (B) 활성 에스테르 화합물의 함유량이 1~30 질량%인 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재의 수지 조성물.

[0011] [3] (C) 스미어 억제 성분이, 유기계 스미어 억제 성분인 것을 특징으로 하는 상기 [1] 또는 [2]에 기재의 수지 조성물.

[0012] [4] 유기계 스미어 억제 성분이, 안료, 염료, 고무 입자, 산화 방지제 및 적외선 흡수제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [3]에 기재의 수지 조성물.

[0013] [5] 유기계 스미어 억제 성분이, 안료 및/또는 고무 입자인 것을 특징으로 하는 상기 [3]에 기재의 수지 조성물.

[0014] [6] 유기계 스미어 억제 성분이, 안료인 것을 특징으로 하는 상기 [3]에 기재의 수지 조성물.

[0015] [7] 유기계 스미어 억제 성분이, 청색 안료, 황색 안료, 적색 안료 및 녹색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [3]에 기재의 수지 조성물.

[0016] [8] 유기계 스미어 억제 성분이, 청색 안료, 황색 안료 및 적색 안료를 혼합하여 이루어지는 혼합 안료인 것을 특징으로 하는 상기 [3]에 기재의 수지 조성물.

[0017] [9] 또한 (D) 무기 충전재를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재의 수지 조성물.

[0018] [10] (D) 무기 충전재의 평균 입경이, 0.01~5 μm 인 것을 특징으로 하는 상기 [9]에 기재의 수지 조성물.

[0019] [11] 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, (D) 무기 충전재의 함유량이 40~85 질량%인 것을 특징으로 하는 상기 [9] 또는 [10]에 기재의 수지 조성물.

[0020] [12] 무기 충전재의 단위중량당 카본량이, 0.02~3%인 것을 특징으로 하는 상기 [9] ~ [11] 중 어느 하나에 기재의 수지 조성물.

[0021] [13] 수지 조성물을 경화하여 절연층을 형성하고, 상기 절연층 표면을 조화 처리한 후의 상기 절연층 표면의 제곱 평균 평방근 거칠기 R_q 가 500 nm 이하이며, 상기 절연층 표면에 도금하여 얻어지는 도체층과 상기 절연층과의 필 강도가 0.3 kgf/cm 이상이고, 수지 조성물의 경화물의 유전 탄젠트가 0.05이하인 것을 특징으로 하는 상기 [1] ~ [12] 중 어느 하나에 기재의 수지 조성물.

[0022] [14] 다층 프린트 배선판의 절연층용 수지 조성물인 것을 특징으로 하는 상기 [1] ~ [13] 중 어느 하나에 기재의 수지 조성물.

[0023] [15] 상기 [1] ~ [14] 중 어느 하나에 기재의 수지 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 시트형상 적층 재료.

[0024] [16] 상기 [1] ~ [14] 중 어느 하나에 기재의 수지 조성물의 경화물에 의해 절연층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판.

- [0025] [17] 상기 [16] 에 기재의 다층 프린트 배선판을 이용하는 것을 특징으로 하는, 반도체 장치.
- [0026] [18] 상기 [15] 에 기재의 시트형상 적층 재료를 회로 기판에 적층하고, 수지 조성물을 열경화하여 절연층을 형성하며, 회로 기판상에 형성된 절연층에 지지체 상으로부터 천공 가공하여 비아홀을 형성하는 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판의 제조방법.

발명의 효과

- [0027] 에폭시 수지, 활성 에스테르 화합물 및 스미어 억제 성분을 함유하는 특정한 수지 조성물에 의해, 해당 수지 조성물의 경화물의 저유전 탄젠트를 달성할 수 있고, 그리고 경화물을 천공 가공하여 조화 처리한 후의 비아홀 내의 스미어를 억제할 수 있다는 수지 조성물을 제공할 수 있도록 되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명은, (A) 에폭시 수지, (B) 활성 에스테르 화합물 및 (C) 스미어 억제 성분을 함유하는 수지 조성물이며, 상기 수지 조성물의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우에, (C) 스미어 억제 성분이 0.001~10 질량%인 것을 특징으로 하는 수지 조성물이다.

- [0029] <(A) 에폭시 수지>

- [0030] 본 발명에 사용하는 (A) 에폭시 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 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, 안트라센형 에폭시 수지, 선형상 지방족 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 스피로환함유 에폭시 수지, 시클로hex안디메탄올형 에폭시 수지, 트리메틸올형 에폭시 수지, 할로겐화 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

- [0031] 이들 중에서도, 내열성 향상, 절연 신뢰성 향상, 금속박과의 밀착성 향상의 관점에서, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지가 바람직하다. 구체적으로는, 예컨대, 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쓰비시가가꾸(주) 제조 「에피코트 828EL」, 「YL980」), 비스페놀 F형 에폭시 수지(미쓰비시가가꾸(주) 제조 「jER806H」, 「YL983U」), 나프탈렌형 2관능 에폭시 수지(DIC(주) 제조 「HP4032」, 「HP4032D」, 「HP4032SS」, 「EXA4032SS」), 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지(DIC(주) 제조 「HP4700」, 「HP4710」), 나프톨형 에폭시 수지(도토가세이(주) 제조 「ESN-475V」), 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지(다이셀가가꾸고교(주) 제조 「PB-3600」), 비페닐형 에폭시 수지(니혼카야쿠(주) 제조 「NC3000H」, 「NC3000L」, 「NC3100」, 미쓰비시가가꾸(주) 제조 「YX4000」, 「YX4000H」, 「YX4000HK」, 「YL6121」), 안트라센형 에폭시 수지(미쓰비시가가꾸(주) 제조 「YX8800」), 나프틸렌에테르형 에폭시 수지(DIC(주) 제조 「EXA-7310」, 「EXA-7311」, 「EXA-7311L」, 「EXA7311-G3」), 글리시딜에스테르형 에폭시 수지(나가세켄텍스(주) 제조 「EX711」, 「EX721」, (주)프린테크. 제조 「R540」) 등을 들 수 있다.

- [0032] 그 중에서도, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 병용하는 것이 바람직하고, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖고, 온도 20℃에서 액상의 방향족계 에폭시 수지(이하, 「액상 에폭시 수지」라고 함)와, 1분자 중에 3개 이상의 에폭시기를 갖고, 온도 20℃에서 고체상의 방향족계 에폭시 수지(이하, 「고체상 에폭시 수지」라고 함)를 함유하는 양태가 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에서 말하는 방향족계 에폭시 수지란, 그 분자 내에 방향환 구조를 갖는 에폭시 수지를 의미한다. 에폭시 수지로서, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 병용하는 경우, 수지 조성물을 접착 필름 형태로 사용하는 경우에 적절한 가요성을 갖는 점이나 수지 조성물의 경화물이 적절한 파단 강도를 갖는 점에서, 그 배합 비율(액상 에폭시 수지: 고체상 에폭시 수지)은 질량비로 1:0.1~1:4의 범위가 바람직하고, 1:0.1~1:2의 범위가 보다 바람직하며, 1:0.3~1:1.8의 범위가 더욱 바람직하고, 1:0.6~1:1.5의 범위가 보다 더 바람직하다.

- [0033] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 수지 조성물의 경화물의 기계 강도나 절연 신뢰성을 향상시킨다고 하는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, (A) 에폭시 수지의 함유량은 3~40 질량%인 것이 바람직하고, 5~35 질량%인 것이 보다 바람직하며, 10~30 질량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0034] <(B) 활성 에스테르 화합물>

[0035] 본 발명에 있어서의 (B) 활성 에스테르 화합물은, 1분자 중에 활성 에스테르기를 1개 이상 갖는 화합물이며, 수지 조성물의 유전 탄젠트를 낮게 하여, 제곱 평균 평방근 거칠기 R_q 도 작게 할 수 있다. (B) 활성 에스테르 화합물은 에폭시 수지 등과 반응할 수 있고, 1분자 중에 활성 에스테르기를 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하다. 일반적으로는, 페놀에스테르류, 티오펜에스테르류, N-히드록시아민에스테르류, 복소환히드록시 화합물의 에스테르류 등의 반응 활성이 높은 에스테르기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하게 이용된다.

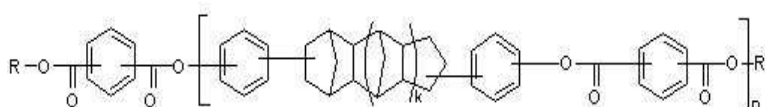
[0036] 내열성 향상의 관점에서, 카르복실산 화합물 및/또는 티오키르복실산 화합물과, 히드록시 화합물 및/또는 티올 화합물을 축합 반응시켜 얻어지는 활성 에스테르 화합물이 보다 바람직하다. 그리고, 카르복실산 화합물과, 페놀 화합물, 나프톨 화합물, 티올 화합물로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 반응시켜 얻어지는 활성 에스테르 화합물이 더욱 바람직하다. 그리고, 카르복실산 화합물과 페놀성 수산기를 갖는 방향족 화합물을 반응시켜 얻어지는, 1분자 중에 2개 이상의 활성 에스테르기를 갖는 방향족 화합물이 보다 더 바람직하다. 그리고, 적어도 2개 이상의 카르복시기를 1분자 중에 갖는 카르복실산 화합물과, 페놀성 수산기를 갖는 방향족 화합물을 반응시켜 얻어지는 방향족 화합물이고, 그리고 상기 방향족 화합물의 1분자 중에 2개 이상의 활성 에스테르기를 갖는 방향족 화합물이 특히 바람직하다. 또, 직쇄형상 또는 다분기형상이라도 좋다. 또, 적어도 2개 이상의 카르복시기를 1분자 중에 갖는 카르복실산 화합물이 지방족쇄를 포함하는 화합물이면 수지 조성물과의 상용성을 높게 할 수 있고, 방향족쇄를 갖는 화합물이면 내열성을 높게 할 수 있다.

[0037] 카르복실산 화합물로서는, 구체적으로는, 벤조산, 아세트산, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등을 들 수 있다. 그 중에서도 내열성의 관점에서 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산이 바람직하고, 이소프탈산, 테레프탈산이 보다 바람직하다. 티오키르복실산 화합물로서는, 구체적으로는, 티오아세트산, 티오벤조산 등을 들 수 있다.

[0038] 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는, 구체적으로는, 히드로퀴논, 레조르신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀프탈린, 메틸화비스페놀 A, 메틸화비스페놀 F, 메틸화비스페놀 S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락 등을 들 수 있다. 그 중에서도 내열성 향상, 용해성 향상의 관점에서, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 메틸화비스페놀 A, 메틸화비스페놀 F, 메틸화비스페놀 S, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락이 보다 바람직하며, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락이 보다 더 바람직하며, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디시클로펜타디에닐디페놀이 특히 바람직하고, 디시클로펜타디에닐디페놀이 특히 바람직하다. 티올 화합물로서는, 구체적으로는, 벤젠디티올, 트리아진디티올 등을 들 수 있다. 활성 에스테르 화합물은 1종 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0039] 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서, 보다 구체적으로는 하기 식(1)의 화합물을 들 수 있다.

화학식 1



[0040]

- [0041] (식 중, R은 페닐기, 나프틸기이며, k는 0 또는 1을 나타내고, n은 반복 단위의 평균수로 0.05~2.5이다)
- [0042] 유전 탄젠트를 저하시켜, 내열성을 향상시킨다는 관점에서, R은 나프틸기가 바람직하고, k는 0이 바람직하며, 또한, n은 0.25~1.5가 바람직하다.
- [0043] (B) 활성 에스테르 화합물로서는, 일본특허공개 제2004-277460호 공보에 개시되어 있는 활성 에스테르 화합물을 이용해도 좋고, 또 시판의 활성 에스테르 화합물을 이용할 수도 있다. 시판되고 있는 활성 에스테르 화합물로서는, 구체적으로는, 디시클로펜타디에닐 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제, 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제, 페놀노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르계 경화제, 페놀노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르계 경화제가 바람직하고, 그 중에서도 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제, 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제가 보다 바람직하다. 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제로서, EXB9451, EXB9460, EXB9460S, HPC-8000-65T(DIC(주) 제조), 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제로서 EXB9416-70BK(DIC(주) 제조), 페놀노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르계 경화제로서 DC808(미쓰비시가가꾸(주) 제조), 페놀노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르계 경화제로서 YLH1026(미쓰비시가가꾸(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0044] (B) 활성 에스테르 화합물의 함유량은, 내열성의 향상, 나아가서는 스미어 발생을 억제시킨다는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, 30 질량% 이하가 바람직하고, 20 질량% 이하가 보다 바람직하며, 10 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 한편, 필 강도를 향상시킨다는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, 1 질량% 이상이 바람직하고, 3 질량% 이상이 보다 바람직하며, 5 질량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0045] 또, (A) 에폭시 수지의 에폭시기수를 1로 한 경우, 수지 조성물의 기계 특성을 향상시킨다는 점에서, (B) 활성 에스테르 화합물의 반응기수는, 0.2~2가 바람직하고, 0.3~1.5가 보다 바람직하며, 0.4~1이 더욱 바람직하다. 여기서, 「에폭시 수지의 에폭시기수」란, 수지 조성물 중에 존재하는 각 에폭시 수지의 고형분 질량을 에폭시 당량으로 나눈 값을 모든 에폭시 수지에 관해서 합계한 값이다. 또한, 「반응기」란 에폭시기와 반응할 수 있는 관능기인 것을 의미하고, 「활성 에스테르 화합물의 반응기수」란, 수지 조성물 중에 존재하는 활성 에스테르 화합물의 고형분 질량을 반응기 당량으로 나눈 값을 전부 합계한 값이다.
- [0046] <(C) 스미어 억제 성분>
- [0047] 본 발명에 있어서 사용되는 스미어 억제 성분은, 수지 조성물의 경화물을 천공 가공하여 조화 처리한 후의 비아 홀의 스미어를 억제할 수 있는 성분이다. 여기서, 스미어 억제란, 천공 가공시에 발생하는 스미어량을 줄이는 것과, 조화 처리시에 스미어를 보다 제거하기 쉽게 하는 것의 양쪽의 의미도 포함한다. 스미어 억제 성분으로서, 유기계 스미어 억제 성분, 무기계 스미어 억제 성분을 들 수 있고, 절연 신뢰성 향상의 점에서 유기계 스미어 억제 성분이 바람직하다. 구체적으로는, 유기계 스미어 억제 성분으로서, 안료, 염료, 고무 입자, 산화 방지제, 적외선 흡수제 등을 들 수 있고, 무기계 스미어 억제 성분으로서, 금속 화합물가루, 금속가루 등을 들 수 있다. (C) 스미어 억제 성분으로서, 안료, 염료, 고무 입자, 산화 방지제 및 적외선 흡수제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 이용하는 것이 바람직하다. 이들 중, 스미어 억제능이 우수하고, 필 강도도 우수하다는 점에서, 안료 및/또는 고무 입자가 보다 바람직하고, 안료가 더욱 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 이용해도 좋다.
- [0048] 안료로서는, 청색 안료, 황색 안료, 적색 안료, 흑색 안료, 녹색 안료 등을 들 수 있다. 청색 안료로서는, 프탈로시아닌계, 안트라퀴논계, 디옥사진계 등의 안료를 들 수 있다. 황색 안료로서는, 모노아조계, 디스아조계, 축합아조계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 안트라퀴논계 등의 안료를 들 수 있다. 적색 안료로서는, 모노아조계, 디스아조계, 아조레이크계, 벤즈이미다졸론계, 페릴렌계, 디케토피롤로피롤계, 축합아조계, 안트라퀴논계, 퀴나크리돈계 등의 안료를 들 수 있다. 흑색 안료로서는, 카본 블랙, 흑연 등을 들 수 있다. 녹색 안료로서는, 프탈로시아닌계 등의 안료를 들 수 있다. 안료는, 1종 또는 2종 이상을 병용해도 좋고, 청색 안료, 황색 안료, 적색 안료, 흑색 안료 및 녹색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 적절하게 배합할 수 있다. 그 중에서도, 절연 신뢰성을 보다 더 향상시킬 수 있는 점에서, 청색 안료, 황색 안료, 적색 안료 및 녹색 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 이용하는 것이 바람직하고, 청색 안료, 황색 안료 및 적색 안료를 혼합하여 이루어지는 혼합 안료를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 청색 안료, 황색 안료 및 적색 안료를 혼합하여 이루어지는 혼합 안료를 조제할 때에는, 천공 가공시의 레이저를 효율적으로 흡수하고, 스미어 발생을 보다 억제할 수 있다는 관점에서, 청색 안료, 황색 안료 및 적색 안료의 질량비는, 2~6:5~9:6~10이

바람직하고, 3~5:6~8:7~9가 보다 바람직하다.

- [0049] 염료로서는, 아조(모노아조, 디스아조 등) 염료, 아조-메틴 염료, 안트라퀴논계 염료, 퀴놀린 염료, 케톤이민 염료, 플루오론 염료, 니트로 염료, 크산텐 염료, 아세나프텐 염료, 퀴노프탈론 염료, 아미노케톤 염료, 메틴 염료, 페릴렌 염료, 쿠마린 염료, 페리논 염료, 트리페닐 염료, 트리알릴메탄 염료, 프탈로시아닌 염료, 잉크로 페놀 염료, 아진 염료, 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0050] 고무 입자로서는, 코어셸형 고무 입자, 가교 아크릴로니트릴 부타디엔 고무 입자, 가교 스티렌 부타디엔 고무 입자, 아크릴 고무 입자 등을 들 수 있다. 코어셸형 고무 입자는, 코어층과 셸층을 갖는 고무 입자이며, 예컨대, 외층의 셸층이 유리형상 폴리머로 구성되고, 내층의 코어층이 고무형상 폴리머로 구성되는 2층 구조, 또는 외층의 셸층이 유리형상 폴리머로 구성되고, 중간층이 고무형상 폴리머로 구성되며, 코어층이 유리형상 폴리머로 구성되는 3층 구조의 것 등을 들 수 있다.
- [0051] 산화 방지제로서는, 힌더드페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 유황계 산화 방지제 등을 들 수 있다. 시판 품으로서, 펜타에리스리톨테트라키스 [3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트(치바제팬(주) 제조 「IRGANOX 1010」), 2,2-티오-디에틸렌비스 [3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](치바제팬(주) 제조 「IRGANOX 1035」), 1,3,5-트리스 [3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]메틸]-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온(치바제팬(주) 제조 「IRGANOX 3114」)등을 들 수 있다.
- [0052] 적외선 흡수제로서는, 프탈로시아닌계 화합물, 안트라퀴논 화합물, 니켈 착체 등을 들 수 있다. 시판품으로서, IR-14(니혼쇼쿠바이(주) 제조), TX-HA-1(니혼쇼쿠바이(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0053] 금속 화합물가루로서는, 산화티탄 등의 티타니아류, 산화마그네슘 등의 마그네시아류, 산화철 등의 철산화물, 산화 니켈 등의 니켈 산화물, 이산화망간, 산화 아연 등의 아연 산화물, 이산화규소, 산화알루미늄, 희토류 산화물, 산화코발트 등의 코발트 산화물, 산화주석 등의 주석 산화물, 산화텅스텐 등의 텅스텐 산화물, 탄화규소, 탄화텅스텐, 질화붕소, 질화규소, 질화티탄, 질화알루미늄, 황산바륨, 희토류산화물, 또는 이들의 혼합물의 분말 등을 들 수 있다.
- [0054] 금속가루로서는, 은, 알루미늄, 비스무트, 코발트, 구리, 철, 마그네슘, 망간, 몰리브덴, 니켈, 팔라듐, 안티몬, 규소, 주석, 티탄, 바나듐, 텅스텐, 아연, 또는 이들의 합금 혹은 혼합물의 분말 등을 들 수 있다.
- [0055] (C) 스미어 억제 성분의 함유량은, 경화 물성의 저하를 방지한다고 하는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분 100 질량%에 대하여, 10 질량% 이하가 바람직하고, 5 질량% 이하가 보다 바람직하며, 4 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 3 질량% 이하가 보다 더 바람직하고, 2 질량% 이하가 특히 바람직하다. 또, 스미어 억제능을 향상 시킨다는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분 100 질량%에 대하여, 0.001 질량% 이상이 바람직하고, 0.01 질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.02 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.05 질량% 이상이 보다 더 바람직하며, 0.08 질량% 이상이 특히 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 특히 바람직하다.
- [0056] <(D) 무기 충전제>
- [0057] 본 발명의 수지 조성물은, 선열 팽창률을 저하시키는 목적 및 조화 처리시의 스미어 제거성을 향상시키는 목적으로, 또한 (D) 무기 충전재를 함유할 수 있다. (D) 무기 충전재로서는, 예컨대, 실리카, 알루미늄, 황산바륨, 탈크, 클레이, 운모가루, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 질화붕소, 붕산알루미늄, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스무트, 산화티탄, 지르콘산 바륨, 지르콘산칼슘 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 실리카가 바람직하다. 실리카로서는, 무정형 실리카, 분쇄 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 합성 실리카, 중공 실리카 등이 바람직하고, 용융 실리카가 보다 바람직하다. 또, 실리카로서는 구형상의 실리카가 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다. 시판되고 있는 구형상 용융 실리카로서, (주)에드마텍스 제조 「S0-C2」, 「S0-C1」를 들 수 있다.
- [0058] (D) 무기 충전재의 평균 입경은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 무기 충전재의 평균 입경의 상한값은, 절연층 상으로 미세 배선 형성을 행한다는 관점, 무기 충전재의 총 표면적을 증대시킴으로써 천공 가공시의 스미어 발생을 억제시킨다는 관점에서, 5 μm 이하가 바람직하고, 3 μm 이하가 보다 바람직하며, 1 μm 이하가 더욱 바람직하고, 0.7 μm 이하가 보다 더 바람직하고, 0.5 μm 이하가 특히 바람직하며, 0.4 μm 이하가 특히 바람직하고, 0.3 μm 이하가 특히 바람직하다. 한편, 무기 충전재의 평균 입경의 하한값은, 수지 조성물을 바니스로 한 경우에, 바니스의 점도가 상승하여, 취급성이 저하되는 것을 방지한다는 관점에서, 0.01 μm 이상이 바람직하고, 0.03 μm 이상이 보다 바람직하며, 0.05 μm 이상이 더욱 바람직하고, 0.07 μm 이상이 특히 바람직하며, 0.1 μm 이상이 특히 바람직하다. 상기 무기 충전재의 평균 입경은 미(Mie)산란 이론에 기초한 레이저 회절·산란법에

의해 측정할 수 있다. 구체적으로는 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치에 의해, 무기 충전재의 입도 분포를 체적 기준으로 작성하고, 그 메디안 직경을 평균 입경으로 함으로써 측정할 수 있다. 측정 샘플은, 무기 충전재를 초음파에 의해 수중에 분산시킨 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치로서는, (주)호리바세이사쿠쇼 제조 LA-500, 750, 950 등을 사용할 수 있다.

[0059] (D) 무기 충전재의 함유량은, 특별히 제한되지 않지만, 수지 조성물을 필름형태로 했을 때의 가요성이 저하되는 것을 방지한다는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, 85 질량% 이하가 바람직하고, 80 질량% 이하가 보다 바람직하며, 75 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 절연층의 열팽창율을 낮게 한다는 관점, 무기 충전재의 총 표면적을 증대시킴으로써 천공 가공시의 스미어 발생을 억제시켜, 조화 처리시에는 스미어를 제거하기 쉽게 한다는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100 질량%로 한 경우, 40 질량% 이상이 바람직하고, 50 질량% 이상이 보다 바람직하며, 60 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 70 질량% 이상이 보다 더 바람직하다.

[0060] (D) 무기 충전재는, 내습성, 분산성을 향상시키는 관점에서, 아미노실란계 커플링제, 우레이드실란계커플링제, 에폭시실란계커플링제, 머캅토실란계커플링제, 실란계커플링제, 비닐실란계커플링제, 스티릴실란계커플링제, 아크릴레이트실란계커플링제, 이소시아네이트실란계커플링제, 술폰드실란계커플링제, 오르가노실란 화합물, 티타네이트계커플링제 등의 표면 처리제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 무기 충전재를 오르가노실란 화합물로 표면 처리 후, 다시 실란계커플링제로 표면 처리함으로써, 무기 충전재의 내습성이나 분산성이 더욱 향상된다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

[0061] 구체적으로는, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필디에톡시메틸실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필디메톡시메틸실란 등의 아미노실란계커플링제, 3-우레이드프로필트리메톡시실란 등의 우레이드실란계커플링제, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필디에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필(디메톡시)메틸실란, 글리시딜부틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란등의 에폭시실란계커플링제, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 11-머캅토운데실트리메톡시실란 등의 머캅토실란계커플링제, 메틸트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메타크록시프로필트리메톡시실란, 이미다졸실란, 트리아진실란, tert-부틸트리메톡시실란 등의 실란계커플링제, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란 등의 비닐실란계커플링제, p-스티릴트리메톡시실란 등의 스티릴실란계커플링제, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디에톡시실란 등의 아크릴레이트실란계커플링제, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란 등의 이소시아네이트실란계커플링제, 비스(트리에톡시실릴프로필)디술폰드, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술폰드 등의 술폰드실란계커플링제, 헥사메틸디실라잔, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 헥사페닐디실라잔, 트리실라잔, 시클로트리실라잔, 2,2,4,4,6,6-헥사메틸시클로트리실라잔, 옥타메틸시클로테트라실라잔, 헥사부틸디실라잔, 헥사옥틸디실라잔, 1,3-디에틸테트라메틸디실라잔, 1,3-디-n-옥틸테트라메틸디실라잔, 1,3-디페닐테트라메틸디실라잔, 1,3-디메틸테트라페닐디실라잔, 1,3-디에틸테트라메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라페닐-1,3-디메틸디실라잔, 1,3-디프로필테트라메틸디실라잔, 헥사메틸시클로트리실라잔, 디메틸아미노트리메틸실라잔, 테트라메틸디실라잔 등의 오르가노실란 화합물, 테트라-n-부틸타타네이트다이머, 티타늄-i-프로폭시옥틸렌글리콜레이트, 테트라-n-부틸타타네이트, 티탄옥틸렌글리콜레이트, 디이소프로폭시티탄비스(트리에탄올아미네이트), 디히드록시티탄비스락테이트, 디히드록시비스(암모늄락테이트)티타늄, 비스(디옥틸파이로포스페이트)에틸렌타타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)옥시아세테이트타타네이트, 트리-n-부톡시티탄모노스테아레이트, 테트라-n-부틸타타네이트, 테트라(2-에틸헥실)타타네이트, 테트라이소프로필비스(디옥틸포스파이트)타타네이트, 테트라옥틸비스(디트리테실포스파이트)타타네이트, 테트라(2,2-디알릴옥시메틸-1-부틸)비스(디트리테실)포스파이트타타네이트, 이소프로필트리아미노옥타일타타네이트, 이소프로필퀴네일타타네이트, 이소프로필트리아미노스테아로일타타네이트, 이소프로필이소스테아로일디아크릴타타네이트, 이소프로필디메타크릴이소스테아로일타타네이트, 이소프로필트리(디옥틸포스페이트)타타네이트, 이소프로필트리도데실벤젠술폰타타네이트, 이소프로필트리스(디옥틸파이로포스페이트)타타네이트, 이소프로필트리(N-아미드에틸·아미노에틸)타타네이트 등의 티타네이트계커플링제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 아미노실란계커플링제는 내습성, 분산성, 경화물의 특성 등이 우수하여 바람직하고, 오르가노실란 화합물은 수지 바니시의 분산성 향상이 우수하여 바람직하다. 표면 처리제의 시판품으로서, 신에츠가가꾸교(주) 제조 「KBM403」(3-글리시옥시프로필트리메톡시실란), 신에츠가가꾸교(주) 제조 「KBM803」(3-머

캡토프로필트리메톡시실란), 신에즈가가꾸고교(주) 제조 「KBE903」(3-아미노프로필트리에톡시실란), 신에즈가가꾸고교(주) 제조 「KBM573」(N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란) 등을 들 수 있다.

또한, 표면 처리제로 표면 처리된 무기 충전재는, 용제(에컨대, 메틸에틸케톤)에 의해 세정 처리한 후의 무기 충전재의 단위중량당 카본량을 측정할 수 있다. 여기서, 「무기 충전재의 단위중량당 카본량」이란, 무기 충전재 1 g에 결합하고 있는 카본량(g)을 백분율로 나타낸 것이다. 구체적으로는, 용제로서 충분한 양의 MEK를 표면 처리제로 표면 처리된 무기 충전재에 가하여, 25℃에서 5분간 초음파 세정한다. 상청액을 제거하여, 고형분을 건조시킨 후, 카본 분석계를 이용하여 무기 충전재의 단위중량당 카본량을 측정할 수 있다. 카본 분석계로서는, 호리바세이사쿠쇼 제조 「EMIA-320V」 등을 사용할 수 있다.

무기 충전재의 단위중량당 카본량은, 무기 충전재의 분산성 향상이나 경화물의 조화 처리 후의 제품 평균 평방근 거칠기를 안정시킨다는 점에서, 0.02% 이상이 바람직하고, 0.05% 이상이 보다 바람직하며, 0.1% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 수지 바니시의 용융 점도나 접착 필름 형태에서의 용융 점도의 상승을 방지한다는 점에서, 3% 이하가 바람직하고, 2% 이하가 보다 바람직하며, 1% 이하가 더욱 바람직하다.

<(E) 경화 촉진제>

본 발명의 수지 조성물은, 경화 시간 및 경화 온도를 조정하는 등의 목적으로 또한 (E) 경화 촉진제를 함유할 수 있다. (E) 경화 촉진제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 이미다졸계 경화 촉진제, 아민계 경화 촉진제, 유기 포스핀 화합물, 유기포스포늄염 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

이미다졸계 경화 촉진제로서는, 2-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸류트림멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸류트림멜리테이트, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-운데실이미다졸릴(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-에틸-4'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진이소시아눌산 부가물, 2-페닐이미다졸이소시아눌산 부가물, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5히드록시메틸이미다졸, 2,3-디히드로-1H-피롤로[1,2-a]벤즈이미다졸, 1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸류클로라이드, 2-메틸이미다졸린, 2-페닐이미다졸린 등의 이미다졸 화합물 및 이미다졸 화합물과 에폭시 수지와와의 애덕트체를 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

아민계 경화 촉진제로서는, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등의 트리알킬아민, 4-디메틸아미노피리딘, 벤질디메틸아민, 2,4,6,-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 1,8-디아자비시클로(5,4,0)-운데센(이하, DBU라 약기함) 등의 아민 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

유기포스핀 화합물, 유기포스포늄염 화합물로서는, TPP, TPP-K, TPP-S, TPTP-S, TBP-DA, TPP-SCN, TPTP-SCN(호료가가꾸고교(주) 상품명) 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

(E) 경화 촉진제의 함유량은, 수지 바니스의 보존 안정성이나 경화의 효율화의 점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분 100 질량%에 대하여, 0.01~3 질량%가 바람직하고, 0.1~2 질량%가 보다 바람직하다.

<(F) 열가소성 수지>

발명의 수치 조성물에는, 또한 (F) 열가소성 수지를 함유시킴으로써, 상기 수치 조성물로부터 얻어지는 수치 바니스의 점도를 적합한 범위로 조정할 수 있고, 경화물의 가요성을 높일 수 있다. 열가소성 수치로서는, 특별히 한정되지 않지만, 페녹시 수치, 폴리비닐아세탈 수치, 폴리이미드 수치, 폴리아미드이미드 수치, 폴리아미드 수치, 폴리에테르술폰 수치, 폴리술폰 수치, 폴리부타디엔 수치, ABS 수치 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 경화물의 가요성을 높여, 밀착성에 기여한다는 관점에서 페녹시 수치, 폴리비닐아세탈 수치가 바람직하고, 페녹시 수치가 보다 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다. 열가소성 수지는 유리 전이 온도가 80℃ 이상인 것이 바람직하다.

엘가소성 수지의 중량 평균 분자량은 5000~800000의 범위인 것이 바람직하고, 10000~200000의 범위인 것이 보다 바람직하며, 15000~150000의 범위인 것이 더욱 바람직하고, 20000~100000의 범위인 것이 보다 더 바람직하다. 범위 내에 있음으로써 필름 성형능이나 기계 강도 향상의 효과가 충분히 발휘되고, 에폭시 수지와와의 상용성을 향상시킬 수도 있다. 또 본 발명에 있어서의 중량 평균 분자량은, 겔퍼미에이션크로마토그래피(GPC)법(폴리

스티렌 환산)으로 측정된다. GPC법에 의한 중량 평균 분자량은, 구체적으로는, 측정 장치로서 (주)시마즈세이사쿠쇼 제조 LC-9A/RID-6A를, 컬럼으로서 쇼와덴코(주)사 제조 Shodex K-800P/K-804L/K-804L을, 이동상으로서 클로로포름 등을 이용하여, 컬럼 온도 40℃로 측정하고, 표준 폴리스티렌의 검량선을 이용하여 산출할 수 있다.

[0073] 페녹시 수지로서는, 비스페놀 A 골격, 비스페놀 F 골격, 비스페놀 S 골격, 비스페놀아세토페논 골격, 노볼락 골격, 비페닐 골격, 플루오렌 골격, 디시클로펜타디엔 골격, 노르보넨 골격, 나프탈렌 골격, 안트라센 골격, 아다만탄 골격, 테르펜 골격, 트리메틸실클로헥산 골격으로부터 선택되는 1종 이상의 골격을 갖는 것을 들 수 있다. 페녹시 수지는 2종 이상을 혼합하여 이용해도 좋다. 페녹시 수지의 말단은 페놀성 수산기, 에폭시기 등의 어느 관능기라도 좋다. 시판품으로서, 예컨대, 미쓰비시가가꾸(주) 제조 1256, 4250(비스페놀 A 골격 함유 페녹시 수지), 미쓰비시가가꾸(주) 제조 YX8100(비스페놀 S 골격 함유 페녹시 수지), 미쓰비시가가꾸(주) 제조 YX6954(비스페놀아세토페논 골격 함유 페녹시 수지)를 들 수 있다. 시판품으로서는 또한, 신닛테츠가가꾸(주) 제조 FX280, FX293, 미쓰비시가가꾸(주) 제조 YL7553, YL6954, YL6794, YL7213, YL7290, YL7482 등을 들 수 있다.

[0074] 폴리비닐아세탈 수지의 구체예로서는, 덴키가가꾸고교(주) 제조, 덴카부티랄4000-2, 5000-A, 6000-C, 6000-EP, 세키스이가가꾸고교(주) 제조 에스랙 BH 시리즈, BX 시리즈, KS 시리즈, BL 시리즈, BM 시리즈 등을 들 수 있다. 폴리이미드 수지의 구체예로서는, 신닛폰리카(주) 제조의 폴리이미드 「리카코트 SN20」 및 「리카코트 PN20」을 들 수 있다. 또, 2관능성 히드록실기 말단 폴리부타디엔, 디이소시아네이트 화합물 및 4염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 선형상 폴리이미드(일본특허공개 제2006-37083호 공보에 기재된 것), 폴리실록산 골격 함유 폴리이미드(일본특허공개 제2002-12667호 공보, 일본특허공개 제2000-319386호 공보 등에 기재된 것) 등의 변성 폴리이미드를 들 수 있다. 폴리아미드이미드 수지의 구체예로서는, 도요보세키(주) 제조의 폴리아미드이미드 「바이로맥스 HR11NN」 및 「바이로맥스 HR16NN」을 들 수 있다. 또, 히타치가세이고교(주) 제조의 폴리실록산 골격 함유 폴리아미드이미드 「KS9100」, 「KS9300」 등의 변성 폴리아미드이미드를 들 수 있다. 폴리에테르술폰 수지의 구체예로서는, 스미토모가가꾸(주) 제조의 폴리에테르술폰 「PES5003P」 등을 들 수 있다. 폴리술폰 수지의 구체예로서는, 솔벤어드밴스트폴리머즈(주) 제조의 폴리술폰 「P1700」, 「P3500」 등을 들 수 있다.

[0075] 열가소성 수지의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 시트형상 적층 재료의 용융 점도의 조정이나 수지 바니스 점도의 조정의 점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분 100 질량%에 대하여, 0.5~30 질량%가 바람직하고, 1~20 질량%가 보다 바람직하다.

[0076] <(G) 경화제>

[0077] 본 발명의 수지 조성물에는, 또한 (G) 경화제를 함유시킬 수 있다. 이에 따라, 수지 조성물의 경화물의 절연 신뢰성, 필 강도, 기계 특성을 높일 수 있다. (G) 경화제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 페놀계 경화제, 시아네이트에스테르계 경화제, 벤조옥사진계 경화제, 산무수물계 경화제 등을 예로 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 스미어 제거성의 향상, 유전 특성의 향상이라는 관점에서, 페놀계 경화제, 시아네이트에스테르계 경화제가 바람직하다.

[0078] 페놀계 경화제로서는, 특별히 제한은 없지만, 페놀노볼락 수지, 트리아진골격 함유 페놀노볼락 수지, 나프톨노볼락 수지, 나프톨아랄킬형 수지, 트리아진 골격 함유 나프톨 수지, 비페닐아랄킬형 페놀 수지 등을 들 수 있다. 예컨대, 비페닐아랄킬형 페놀 수지로서, 「MEH-7700」, 「MEH-7810」, 「MEH-7851」(메이와가세이(주) 제조), 「NHN」, 「CBN」, 「GPH」(니혼카야쿠(주) 제조), 나프톨아랄킬형 수지로서, 「SN170」, 「SN180」, 「SN190」, 「SN475」, 「SN485」, 「SN495」, 「SN375」, 「SN395」(도토가세이(주) 제조), 페놀노볼락 수지로서 「TD2090」(DIC(주) 제조), 트리아진 골격 함유 페놀노볼락 수지로서 「LA3018」, 「LA7052」, 「LA7054」, 「LA1356」(DIC(주) 제조) 등을 들 수 있다. 페놀계 경화제는 1종 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0079] 시아네이트에스테르계 경화제로서는, 특별히 제한은 없지만, 노볼락형(페놀노볼락형, 알킬페놀노볼락형 등)시아네이트에스테르계 경화제, 디시클로펜타디엔형시아네이트에스테르계 경화제, 비스페놀형(비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 비스페놀 S형등)시아네이트에스테르계 경화제, 및 이들이 일부 트리아진화한 프리폴리머 등을 들 수 있다. 시아네이트에스테르계 경화제의 중량 평균 분자량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 500~4500이 바람직하고, 600~3000이 보다 바람직하다. 시아네이트에스테르계 경화제의 구체예로서는, 예컨대, 비스페놀 A 디시아네이트, 폴리페놀시아네이트(올리고(3-메틸렌-1,5-페닐렌시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 4,4'-에틸렌디페닐디시아네이트, 핵사플루오로비스페놀 A 디시아네이트, 2,2-비스(4-시아네이트)페닐프로판, 1,1-비스(4-시아네이트)페닐메탄), 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐-1-(메틸에틸렌))벤젠, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 비스(4-시아네이트페닐)에테르 등의 2관능시아네이트 수지, 페놀노볼락, 크레졸노볼락, 디시클로펜타디엔 구조함유 페놀 수지 등으로부터 유도되는 다관능시아네이트

이트 수지, 이들 시아네이트 수지가 일부 트리아진화한 프리폴리머 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다. 시판되고 있는 시아네이트에스테르 수지로서는, 페놀노볼락형 다관능시아네이트에스테르 수지(론더제팬(주) 제조, PT30, 시아네이트 당량 124), 비스페놀 A 디시아네이트의 일부 또는 전부가 트리아진화되어 삼량체가 된 프리폴리머(론더제팬(주) 제조, BA230, 시아네이트 당량 232), 디시클로펜타디엔 구조 함유 시아네이트에스테르 수지(론더제팬(주) 제조, DT-4000, DT-7000) 등을 들 수 있다.

[0080] 벤조옥사진계 경화제로서는, 특별히 제한은 없지만, 구체적으로, F-a, P-d(시코쿠가세이(주) 제조), HFB2006M(쇼와코분시(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0081] 수지 조성물 중의 (G) 경화제의 함유량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물의 경화물이 취약해지는 것을 방지한다는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분 100 질량%에 대하여, 0.5~10 질량%가 바람직하고, 1~6 질량%가 보다 바람직하다.

[0082] <그 밖의 성분>

[0083] 본 발명의 수지 조성물은, 또한, 필요에 따라서 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 말레이미드 화합물, 비스알릴나디미드 화합물, 비닐벤질 수지, 비닐벤질에테르 수지 등의 열경화 성분, 실리콘 파우더, 나일론 파우더, 불소 파우더 등의 유기 충전제, 올벤, 벤톤 등의 증점제, 실리콘계, 불소계, 고분자계의 소포제 또는 레벨링제, 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계, 실란커플링제 등의 밀착성 부여제, 인계 화합물, 수산화금속물 등의 난연제 등을 예로 들 수 있다.

[0084] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 성분을 적절하게 혼합하고, 또, 필요에 따라서 3개 볼, 볼 밀, 비드 밀, 샌드 밀 등의 혼련 수단, 혹은 수퍼 믹서, 플라네타리 믹서 등의 교반 수단에 의해 혼련 또는 혼합함으로써, 수지 바니스로서 제조할 수 있다. 그리고, 본 발명의 수지 조성물의 경화물은, 저유전 탄젠트화를 달성할 수 있고, 그리고 경화물을 천공 가공하여 조화 처리한 후의 비아홀 내의 스미어를 억제할 수 있다.

[0085] 본 발명의 수지 조성물의 경화물의 유전 탄젠트는, 후술의 <유전 탄젠트의 측정>에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는, 공동 공진기 섭동법에 의해 주파수 5.8 GHz, 측정 온도 23℃에서 측정할 수 있다. 고주파에서의 발열 방지, 신호 지연 및 신호 노이즈의 저감이라는 관점에서, 유전 탄젠트는 0.05이하가 바람직하고, 0.04이하가 보다 바람직하며, 0.03이하가 더욱 바람직하고, 0.02이하가 보다 더 바람직하고, 0.01이하가 특히 바람직하다. 한편, 유전 탄젠트의 하한값은 특별히 제한은 없지만, 0.001이상이 바람직하다.

[0086] 본 발명의 수지 조성물의 경화물의 제품 평균 평방근 거칠기 R_q 는, 후술하는 <제품 평균 평방근 거칠기(R_q)의 측정>에 기재된 측정 방법에 의해 파악할 수 있다. 조화 처리 후의 절연층 표면은, 전기 신호의 손실을 경감시킨다는 점에서, 미세한 요철로 되어 있는 것이 요구된다. 절연층 표면의 요철의 치밀함을 나타내는 것으로서, 제품 평균 평방근 거칠기 R_q 가 있다. 이 지표에 의해, 절연층 표면의 요철의 단순한 평균값이 아니라, 절연층 표면이 치밀한 요철 형상으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 구체적으로는, 수지 조성물을 경화하여 절연층을 형성하고, 상기 절연층 표면을 조화 처리한 후의 상기 절연층 표면의 제품 평균 평방근 거칠기 R_q 는, 500 nm 이하가 바람직하고, 400 nm 이하가 보다 바람직하며, 300 nm 이하가 더욱 바람직하고, 200 nm 이하가 보다 더 바람직하며, 100 nm 이하가 특히 바람직하다. 또한, 하한값은 도금 도체층과의 양호한 밀착성을 얻는다는 점에서, 5 nm 이상이 바람직하고, 10 nm 이상이 보다 바람직하며, 20 nm 이상이 더욱 바람직하다.

[0087] 본 발명의 수지 조성물의 경화물의 필 강도는, 후술하는 <도금 도체층의 박리 강도(필 강도)의 측정>에 기재된 측정 방법에 의해 파악할 수 있다. 구체적으로는, 수지 조성물을 경화하여 절연층을 형성하고, 조화 처리한 후의 상기 절연층 표면에 도금하여 얻어지는 도체층과 상기 절연층과의 필 강도가, 0.3 kgf/cm 이상이 바람직하고, 0.5 kgf/cm 이상이 보다 바람직하며, 0.6 kgf/cm 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 상한값은 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 1.2 kgf/cm 이하가 된다.

[0088] 본 발명의 수지 조성물의 용도는, 특별히 한정되지 않지만, 접착 필름, 프리프레그 등의 시트형상 적층 재료, 회로 기판(적층판 용도, 다층 프린트 배선판 용도 등), 솔더레지스트, 언더충전재, 다이본딩재, 반도체 밀봉재, 구멍 메움 수지, 부품 매립 수지 등, 수지 조성물이 필요해지는 용도의 광범위에 사용할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 수지 조성물에 있어서는, 경화물을 천공 가공하여 조화 처리한 후의 비아홀 내의 스미어를 억제할 수 있기 때문에, 비아홀 내의 도금 밀착력이 향상됨으로써, 비아홀 내의 보이드 발생을 방지하여, 다단에 형성된 다층 프린트 배선판의 절연층간의 도통 신뢰성을 확보할 수 있다. 즉, 다층 프린트 배선판의 제조에 있어서, 절연층을 형성하기 위한 수지 조성물(다층 프린트 배선판의 절연층용 수지 조성물)로서 적합하게 사용할 수 있고, 도금에 의해 도체층을 형성하기 위한 수지 조성물(도금에 의해 도체층을 형성하는 다층 프린트 배선판의 절연층

용 수지 조성물)로서 보다 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물은, 바니스 상태로 회로 기판에 도포하여 절연층을 형성할 수도 있지만, 공업적으로는 일반적으로, 접착 필름, 프리프레그 등의 시트형상 적층 재료의 형태로 이용하는 것이 바람직하다. 수지 조성물의 연화점은, 시트형상 적층 재료의 라미네이트성의 관점에서 40~150℃가 바람직하다.

[0089] <시트형상 적층 재료>

[0090] (접착 필름)

[0091] 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 시트형상 적층 재료는 접착 필름이다. 상기 접착 필름은, 지지체상에 수지 조성물층이 형성된 것이다. 상기 접착 필름은, 당업자에 공지의 방법, 예컨대, 유기 용제에 수지 조성물을 용해한 수지 바니스를 조제하고, 이 수지 바니스를, 다이코터 등을 이용하여, 지지체에 도포하며, 또한 가열, 혹은 열풍 분무 등에 의해 유기 용제를 건조시켜 수지 조성물층을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.

[0092] 유기 용제로서는, 예컨대, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산은 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트 등의 아세트산에스테르류, 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용매 등을 예로 들 수 있다. 유기 용제는 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0093] 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 수지 조성물층에 있어서의 유기 용제의 함유량이 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하가 되도록 건조시킨다. 바니스 중의 유기 용제량, 유기 용제의 비점에 따라서도 상이하지만, 예컨대 30~60 질량%의 유기 용제를 포함하는 바니스를 50~150℃에서 3~10분간 정도 건조시킴으로써, 수지 조성물층을 형성할 수 있다.

[0094] 접착 필름에 있어서 형성되는 수지 조성물층의 두께는, 도체층의 두께 이상으로 하는 것이 바람직하다. 회로 기판이 갖는 도체층의 두께는 통상 5~70 μm 의 범위이기 때문에, 수지 조성물층은 10~100 μm 의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 박막화의 관점에서, 15~80 μm 가 보다 바람직하다.

[0095] 지지체로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 폴리올레핀의 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 「PET」라고 약칭하는 경우가 있음), 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르의 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리이미드 필름 등의 각종 플라스틱 필름을 들 수 있다. 또 이형지나 구리박, 알루미늄박 등의 금속박 등을 사용해도 좋다. 그 중에서도, 범용성의 점에서, 플라스틱 필름이 바람직하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이 보다 바람직하다. 지지체 및 후술하는 보호 필름에는, 마드(MAD) 처리, 코로나 처리 등의 표면 처리가 실시되어 있어도 좋다. 또, 실리콘 수지계 이형제, 알키드 수지계 이형제, 불소수지계 이형제 등의 이형제로 이형 처리가 실시되어 있어도 좋다.

[0096] 지지체의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 지지체상으로부터 천공 가공을 행하는 경우에, 레이저 조사의 에너지가 큰 경우에도 수지 잔사가 남기 어려워져 스미어의 발생을 억제할 수 있다는 점에서, 10 μm 이상이 바람직하고, 20 μm 이상이 보다 바람직하며, 30 μm 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 코스트 퍼포먼스 향상이나 지지체상으로부터 천공을 행하는 경우에 효율적인 천공을 행할 수 있다는 관점에서, 150 μm 이하가 바람직하고, 100 μm 이하가 보다 바람직하며, 50 μm 이하가 더욱 바람직하다.

[0097] 수지 조성물층의 지지체가 밀착하고 있는 면의 반대측의 면에는, 지지체에 준한 보호 필름을 더욱 적층할 수 있다. 이 경우, 접착 필름은, 지지체와, 상기 지지체의 위에 형성된 수지 조성물층과, 상기 수지 조성물층의 위에 형성된 보호 필름을 포함한다. 보호 필름의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, 1~40 μm 이다. 보호 필름을 적층함으로써, 수지 조성물층의 표면으로의 먼지 등의 부착이나 상처를 방지할 수 있다. 접착 필름은, 물형상으로 권취하여 저장할 수도 있다.

[0098] (프리프레그)

[0099] 일 실시형태에 있어서, 본 발명의 시트형상 적층 재료는 프리프레그이다. 상기 프리프레그는, 본 발명의 수지 조성물을 시트형상 보강 기재에 핫멜트법 또는 솔벤트법에 의해 함침시키고, 가열하여 반경화시킴으로써 제조할 수 있다. 즉, 본 발명의 수지 조성물이 시트형상 보강 기재에 함침한 상태가 되는 프리프레그로 할 수 있다. 시트형상 보강 기재로서는, 예컨대, 유리 크로스나 아라미드 섬유 등의 프리프레그용 섬유로서 상용되고 있는 섬유로 이루어지는 것을 이용할 수 있다. 그리고 지지체상에 프리프레그가 형성된 것이 적합하다.

[0100] 핫멜트법은, 수지 조성물을 유기 용제에 용해하지 않고, 지지체상에 일단 코팅하며, 그것을 시트형상 보강 기재

에 라미네이트하는, 혹은 다이코터에 의해 시트형상 보강 기재에 직접 도공하는 등 하여, 프리프레그를 제조하는 방법이다. 또 솔벤트법은, 접착 필름과 동일하게 하여 수지를 유기 용제에 용해하여 수지 바니스를 조제하고, 이 바니스에 시트형상 보강 기재를 침지하며, 수지 바니스를 시트형상 보강 기재에 함침시키고, 그 후 건조시키는 방법이다. 또, 접착 필름을 시트형상 보강 기재의 양면으로부터 가열, 가압 조건하, 연속적으로 열라미네이트함으로써 조제할 수도 있다. 지지체나 보호 필름 등도 접착 필름과 동일하게 이용할 수 있다.

[0101] <시트형상 적층 재료를 이용한 다층 프린트 배선판>

[0102] 다음으로, 상기한 바와 같이 하여 제조한 시트형상 적층 재료를 이용하여 다층 프린트 배선판을 제조하는 방법의 일례를 설명한다.

[0103] 우선, 시트형상 적층 재료를, 진공라미네이터를 이용하여 회로 기관의 한 면또는 양면에 라미네이트(적층)한다. 회로 기관에 이용되는 기관으로서, 예컨대, 유리에폭시 기관, 금속 기관, 폴리에스테르 기관, 폴리이미드 기관, BT 레진 기관, 열경화형 폴리페닐렌에테르 기관 등을 들 수 있다. 또한, 여기서 회로 기관이란, 상기과 같은 기관의 한 면 또는 양면에 패턴 가공된 도체층(회로)이 형성된 것을 말한다. 또 도체층과 절연층을 교대로 적층하여 이루어지는 다층 프린트 배선판에 있어서, 상기 다층 프린트 배선판의 최외층의 한 면 또는 양면이 패턴 가공된 도체층(회로)으로 되어 있는 것도, 여기서 말하는 회로 기관에 포함된다. 또한 도체층 표면에는, 흑화 처리, 구리 에칭 등에 의해 미리 조화 처리가 실시되어 있어도 좋다.

[0104] 시트형상 적층 재료가 보호 필름을 갖고 있는 경우에는, 상기 보호 필름을 제거한 후, 필요에 따라서 시트형상 적층 재료 및 회로 기관을 프리히트하고, 시트형상 적층 재료를 가압 및 가열하면서 회로 기관에 라미네이트한다. 적합한 일 실시형태에서는, 진공 라미네이트법에 의해 감압하에서, 본 발명의 시트형상 적층 재료를, 회로 기관에 라미네이트한다. 라미네이트의 조건은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대, 압착 온도(라미네이트 온도)를 바람직하게는 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$, 압착 압력(라미네이트 압력)을 바람직하게는 $1\sim 11\text{ kgf/cm}^2(9.8\times 10^4\sim 107.9\times 104\text{ N/m}^2)$ 로 하고, 압착 시간(라미네이트 시간)을 바람직하게는 $5\sim 180$ 초간으로 하며, 공기압 $20\text{ mmHg}(26.7\text{ hPa})$ 이하의 감압하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다. 또, 라미네이트의 방법은, 배치식이라도 롤에서의 연속식이라도 좋다. 진공 라미네이트는, 시판의 진공 라미네이터를 사용하여 행할 수 있다. 시판의 진공 라미네이터로서는, 예컨대, 니치고·모튼(주) 제조 버큘 어플리케이터, (주)메이키세이사쿠쇼 제조 진공 가압식 라미네이터, (주)히타치인더스트리즈 제조 롤 식 드라이코터, 히타치에이아이씨(주) 제조 진공 라미네이터 등을 예로 들 수 있다.

[0105] 시트형상 적층 재료를 회로 기관에 라미네이트한 후, 실온 부근으로 냉각하고 나서, 지지체를 박리하는 경우는, 박리하고 수지 조성물을 열경화하여 절연층을 형성한다. 이에 따라, 회로 기관상에 절연층을 형성할 수 있다. 열경화의 조건은, 수지 조성물 중의 수지 성분의 종류, 함유량 등에 따라서 적절하게 선택하면 좋지만, 바람직하게는 $150^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$ 에서 $20\sim 180$ 분간, 보다 바람직하게는 $160^{\circ}\text{C}\sim 210^{\circ}\text{C}$ 에서 $30\sim 120$ 분간의 범위에서 선택된다. 절연층을 형성한 후, 경화 전에 지지체를 박리하지 않은 경우는, 필요에 따라 여기서 박리할 수도 있다.

[0106] 또한, 시트형상 적층 재료를, 진공 프레스기를 이용하여 회로 기관의 한 면 또는 양면에 적층할 수도 있다. 감압하, 가열 및 가압을 행하는 적층 공정은, 일반의 진공 핫 프레스기를 이용하여 행하는 것이 가능하다. 예컨대, 가열된 SUS판 등의 금속판을 지지체층측으로부터 프레스함으로써 행할 수 있다. 프레스 조건은, 감압도를 통상 $1\times 10^{-2}\text{ MPa}$ 이하, 바람직하게는 $1\times 10^{-3}\text{ MPa}$ 이하의 감압하로 한다. 가열 및 가압은, 1단계에서 행할 수도 있지만, 수지의 열폭집을 제어하는 관점에서 2단계 이상으로 조건을 나누어 행하는 것이 바람직하다. 예컨대, 1단계째의 프레스를, 온도가 $70\sim 150^{\circ}\text{C}$, 압력이 $1\sim 15\text{ kgf/cm}^2$ 인 범위에서 행하고, 2단계째의 프레스를, 온도가 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$, 압력이 $1\sim 40\text{ kgf/cm}^2$ 인 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 각 단계의 시간은 $30\sim 120$ 분으로 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이 수지 조성물층을 열경화함으로써 회로 기관상에 절연층을 형성할 수 있다. 시판되고 있는 진공 핫 프레스기로서는, 예컨대, MNPC-V-750-5-200((주)메이키세이사쿠쇼 제조), VH1-1603(기타가와세이키(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0107] 계속해서, 회로 기관상에 형성된 절연층에 천공 가공을 행하여 비아홀, 관통 구멍을 형성한다. 천공 가공은, 예컨대, 드릴, 레이저, 플라스마 등의 공지의 방법에 의해, 또한 필요에 따라 이들의 방법을 조합시켜 행할 수 있다. 그 중에서도, 탄산 가스 레이저, YAG 레이저 등의 레이저에 의한 천공 가공이 가장 일반적인 방법이다. 또한, 본 발명의 시트형상 적층 재료를 회로 기관에 적층하고, 수지 조성물층을 열경화하여 절연층을 형성하며, 회로 기관상에 형성된 절연층에 지지체상으로부터 천공 가공하여 비아홀을 형성함으로써 다층 프린트 배선판을 제조하는 것이 바람직하고, 천공 가공후에 지지체를 박리하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 지지체상으로부터

천공 가공하여 비아홀을 형성함으로써, 스미어의 발생을 억제할 수 있다. 또, 다층 프린트 배선판의 박형화에 대응하기 위해서, 비아홀의 탑 지름(직경)은 15~70 μm 가 바람직하고, 20~65 μm 가 보다 바람직하며, 25~60 μm 가 더욱 바람직하다.

[0108] 계속해서, 절연층 표면의 조화 처리를 행한다. 건식의 조화 처리로서는 플라즈마 처리 등을 들 수 있고, 습식의 조화 처리로서는 팽윤액에 의한 팽윤 처리, 산화제에 의한 조화 처리 및 중화액에 의한 중화 처리를 이 순서로 행하는 방법을 들 수 있다. 건식, 습식의 어느 쪽의 조화 처리를 채용해도 좋지만, 습식의 조화 처리쪽이, 절연층 표면에 요철의 앵커를 형성하면서, 비아홀 내의 스미어를 제거할 수 있는 점에서 바람직하다. 팽윤액에 의한 팽윤 처리는, 절연층을 50~80℃에서 5~20분간(바람직하게는 55~70℃에서 8~15분간), 팽윤액에 침지시킴으로써 행해진다. 팽윤액으로서 알칼리 용액, 계면활성제 용액 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알칼리 용액이다. 상기 알칼리 용액으로서, 예컨대, 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액 등을 들 수 있다. 시판되고 있는 팽윤액으로서, 예컨대, 아토테크제팬(주) 제조의 스웰링·딥·시큐리건스 P(Swelling Dip Securiganth P), 스웰링·딥·시큐리건스 SBU(Swelling Dip Securiganth SBU) 등을 예로 들 수 있다. 산화제에 의한 조화 처리는, 절연층을 60~80℃에서 10~30분간(바람직하게는 70~80℃에서 15~25분간), 산화제 용액에 침지시킴으로써 행해진다. 산화제로서는, 예컨대, 수산화나트륨의 수용액에 과망간산칼륨이나 과망간산나트륨을 용해한 알칼리성과 망간산 용액, 중크롬산염, 오존, 과산화수소/황산, 질산 등을 예로 들 수 있다. 또, 알칼리성과 망간산 용액에 있어서의 과망간산염의 농도는 5~10 중량%로 하는 것이 바람직하다. 시판되고 있는 산화제로서는, 예컨대, 아토테크제팬(주) 제조의 컨센트레이트·컴팩트 CP, 도징 솔루션 시큐리건스 P 등의 알칼리성과 망간산 용액을 들 수 있다. 중화액에 의한 중화 처리는, 절연층을 30~50℃에서 3~10분간(바람직하게는 35~45℃에서 3~8분간), 중화액에 침지시킴으로써 행해진다. 중화액으로서, 산성의 수용액이 바람직하고, 시판품으로서, 아토테크제팬(주) 제조의 리덕션솔루션·시큐리건스 P를 들 수 있다.

[0109] 계속해서, 건식 도금 또는 습식 도금에 의해 절연층상에 도체층을 형성한다. 건식 도금으로서, 증착, 스퍼터링, 이온플레이팅 등의 공지의 방법을 사용할 수 있다. 습식 도금으로서, 무전해 도금과 전해 도금을 조합하여 도체층을 형성하는 방법, 도체층과는 역패턴인 도금 레지스트를 형성하여, 무전해 도금만으로 도체층을 형성하는 방법, 등을 들 수 있다. 그 후의 패턴 형성의 방법으로서, 예컨대, 당업자에게 공지의 서브트랙티브법, 세미애드티브법 등을 이용할 수 있다. 그리고, 전술의 일련의 공정을 복수회 반복함으로써 빌드 업층을 다단으로 적층한 다층 프린트 배선판을 제조할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 스미어의 발생이 억제되기 때문에, 층간의 도통 신뢰성을 확보할 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 시트형상 적층 재료는 다층 프린트 배선판의 빌드 업층을 형성하기 위해서 적합하게 사용할 수 있다.

[0110] <반도체 장치>

[0111] 본 발명의 다층 프린트 배선판을 이용함으로써 반도체 장치를 제조할 수 있다. 본 발명의 다층 프린트 배선판의 도통 개소에, 반도체칩을 실장함으로써 반도체 장치를 제조할 수 있다. 「도통 개소」란, 「다층 프린트 배선판에 있어서의 전기 신호를 전달하는 개소」로서, 그 장소는 표면이라도 매립된 개소라도 어디라도 상관없다. 또, 반도체칩은 반도체를 재료로 하는 전기 회로 소자이면 특별히 한정되지 않는다.

[0112] 본 발명의 반도체 장치를 제조할 때의 반도체칩의 실장 방법은, 반도체칩이 유효하게 기능하기만 하면, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 와이어 본딩 실장 방법, 플립 칩 실장 방법, 범프레스 빌드 업층(BBUL)에 의한 실장 방법, 이방성 도전 필름(ACF)에 의한 실장 방법, 비도전성 필름(NCF)에 의한 실장 방법, 등을 들 수 있다.

[0113] 실시예

[0114] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 이들은 본 발명을 어떠한 의미에서도 제한하는 것은 아니다. 또한, 이하의 기재에 있어서, 「부」는 「질량부」를 의미한다.

[0115] <측정 방법·평가 방법>

[0116] 우선은 각종 측정 방법·평가 방법에 관해서 설명한다.

[0117] <스미어 평가>

[0118] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 접착 필름 조성물 시트에 관해서, 이하에 따라서 스미어(수지 잔사)의 평가를 행하였다.

[0119] (1) 회로 기관의 제작

- [0120] 유리천 기재 에폭시 수지 양면 구리 장적층판(구리박의 두께 18 μm , 기판 두께 0.8 mm, 마쓰시타덴코(주) 제조 R5715ES)의 양면에 에칭에 의해 회로 패턴을 형성하고, 또한 마이크로에칭제(맥크(주) 제조 CZ8100)로 조화 처리를 행하여, 회로 기판을 제작하였다.
- [0121] (2) 접착 필름의 라미네이트
- [0122] 각 실시예 및 각 비교예에서 제작한 접착 필름 조성물 시트를, 배치식 진공 가압 라미네이터 MVLP-500(상품명, 메이키(주) 제조)를 이용하여, 상기 (1)에서 제작한 회로 기판의 양면에 라미네이트하였다. 라미네이트는, 30초간 감압하여 기압을 13 hPa 이하로 하고, 그 후, 100℃, 30초간, 압력 0.74 MPa로 압착시킴으로써 행하였다.
- [0123] (3) 수지 조성물층의 경화
- [0124] 실시예 1-8 및 비교예 1에 있어서는, 라미네이트된 접착 필름으로부터 PET 필름을 박리하고, 170℃, 30분간의 경화 조건으로 수지 조성물층을 경화하여 절연층을 형성하였다. 실시예 9에 있어서는, PET 필름을 박리하지 않고, 170℃, 30분간의 경화 조건으로 수지 조성물층을 경화하여, 절연층을 형성하였다.
- [0125] (4) 비아홀 형성
- [0126] 마쓰시다요세즈시스템(주) 제조 CO₂ 레이저 가공기(YB-HCS03T04)를 사용하여, 주파수 1000 Hz에서 펄스폭 13 μ 초, 샷 수 3의 조건으로 절연층을 천공하고, 절연층 표면에서의 비아홀의 탑 지름(직경)이 60 μm 인 비아홀을 형성하였다. 실시예 9에 있어서는, 그 후 PET 필름을 박리하였다.
- [0127] (5) 조화 처리
- [0128] 회로 기판을, 팽윤액인 아토테크재팬(주)의 스웰링 딥 · 시큐리건스 P에 60℃에서 10분간 침지하였다. 다음으로, 조화액(산화제)인 아토테크재팬(주)의 컨센트레이트 · 컴팩트 P(KMnO₄ : 60 g/L, NaOH : 40 g/L의 수용액)에 80℃에서 20분간 침지하였다. 마지막으로, 중화액인 아토테크재팬(주)의 리덕션솔루션 · 시큐리건스 P에 40℃에서 5분간 침지하였다.
- [0129] (6) 비아홀 바닥부의 잔사 평가
- [0130] 비아홀 바닥부의 주위를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하고, 얻어진 화상으로부터 비아홀 바닥부의 벽면으로부터의 최대 스미어 길이를 측정하였다. ◎○는 최대 스미어 길이가 2 μm 미만, ◎은 최대 스미어 길이가 2 μm 이상 3.5 μm 미만, ○은 최대 스미어 길이가 3.5 μm 이상 5 μm 미만, ×는 최대 스미어 길이가 5 μm 이상을 나타낸다.
- [0131] <도금 도체층의 박리 강도(필 강도)의 측정, 제품 평균 평방근 거칠기(Rq)의 측정 및 절연 신뢰성의 평가>
- [0132] (1) 적층판의 기초 처리
- [0133] 내층 회로의 형성된 유리천 기재 에폭시 수지 양면 구리 장적층판(구리박의 두께 18 μm , 잔구리율 60%, 기판 두께 0.3 mm, 마쓰시타덴코(주) 제조 R5715ES)의 양면을 맥크(주) 제조 CZ8100에 침지하여 구리 표면의 조화 처리를 행하였다.
- [0134] (2) 접착 필름의 라미네이트
- [0135] 각 실시예 및 각 비교예에서 작성한 접착 필름을, 배치식 진공 가압 라미네이터 MVLP-500((주) 메이키세이사쿠쇼 제조, 상품명)을 이용하여, 적층판의 양면에 라미네이트하였다. 라미네이트는, 30초간 감압하여 기압을 13 hPa 이하로 하고, 그 후, 30초간, 100℃, 압력 0.74 MPa로 압착시킴으로써 행하였다.
- [0136] (3) 수지 조성물의 경화
- [0137] 라미네이트된 접착 필름으로부터 PET 필름을 박리하고, 170℃, 30분간의 경화 조건으로 수지 조성물을 경화하였다.
- [0138] (4) 조화 처리
- [0139] 적층판을, 팽윤액인, 아토테크재팬(주)의 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 함유 스웰링 딥 · 시큐리건스 P에 60℃에서 10분간 침지하고, 다음으로 조화액으로서, 아토테크재팬(주)의 컨센트레이트 · 컴팩트 P(KMnO₄ : 60 g/L, NaOH : 40 g/L의 수용액)에 80℃에서 20분간 침지, 마지막으로 중화액으로서, 아토테크재팬(주)의 리덕션 솔루션 · 시큐리건스 P에 40℃에서 5분간 침지하였다. 이 조화 처리 후의 적층판을 샘플 A로 하였다.

- [0140] (5) 세미에디티브 공법에 의한 도금 형성
- [0141] 절연층 표면에 회로를 형성하기 위해서, 적층판을, PdCl_2 을 포함하는 무전해 도금용 용액에 침지하고, 다음으로 무전해구리 도금액에 침지하였다. 150°C 에서 30분간 가열하여 어닐링 처리를 행한 후에, 에칭 레지스터를 형성하고, 에칭에 의한 패턴 형성의 후에, 황산구리 전해도금을 행하여, $30\ \mu\text{m}$ 의 두께로 도체층을 형성하였다. 다음으로, 어닐링 처리를 180°C 에서 60분간 행하였다. 이 적층판을 샘플 B로 하였다.
- [0142] (6) 제곱 평균 평방근 거칠기(R_q 값)의 측정
- [0143] 샘플 A에 관해서, 비접촉형 표면 거칠기계(비코인스트루먼트사 제조 WYKO NT3300)를 이용하여, VSI 컨택트 모드, 50배 렌즈에 의해 측정 범위를 $121\ \mu\text{m} \times 92\ \mu\text{m}$ 로 하여 얻어지는 수치에 의해 R_q 값을 구하였다. 그리고, 각각 10점의 평균값을 구함으로써 측정값으로 하였다.
- [0144] (7) 도금 도체층의 박리 강함(필 강도)의 측정
- [0145] 샘플 B의 도체층에, 폭 $10\ \text{mm}$, 길이 $100\ \text{mm}$ 의 부분의 노치를 넣고, 이 일단을 박리하여 집게(가부시키가시아 티·에스·이, 오토컴형 시험기 AC-50C-SL)로 붙잡고, 실온 중에서, $50\ \text{mm}/\text{분}$ 의 속도로 수직 방향으로 $35\ \text{mm}$ 를 박리했을 때의 하중(kgf/cm)을 측정하였다.
- [0146] (8) 절연 신뢰성의 평가
- [0147] 원형으로 잘라낸 레지스트 테이프(닛토텐코(주) 제조, 에렙마스킹테이프 N380)을 샘플 B의 도체층 상에 붙이고, 염화제2철 수용액으로 30분간 침지시켰다. 레지스트 테이프가 붙어있지 않은 부분의 도체층을 제거하고, 절연층 상에 원형의 도체층이 형성된 평가 기판을 제작하였다. 그 후, 절연층의 일부분을 깎음으로써 기초의 구리박을 노출시켰다. 그리고, 노출시킨 구리박과 원형의 도체층을 배선(와이어)으로 접속시켰다. 평가 기판의 배선에 직류 전원((주)다카사고세이사쿠쇼 제조, TP018-3D)을 접속하고, 130°C , 85% RH의 조건으로, 200시간, 3.3V의 전압을 부여하였다. 200시간 후에 저항값을 측정하고, 저항값이 $1.0 \times 10^8\ \Omega$ 이상인 것을 「○」로 하고, $1.0 \times 10^7\ \Omega$ 이상 $1.0 \times 10^8\ \Omega$ 미만인 것을 「△」로 하며, $1.0 \times 10^7\ \Omega$ 미만인 것을 「×」로 하였다.
- [0148] <유전 탄젠트의 측정>
- [0149] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 접착 필름을 190°C 에서 90분간 열경화시켜, PET 필름을 박리하여 시트형상의 경화물을 얻었다. 그 경화물을, 폭 $2\ \text{mm}$, 길이 $80\ \text{mm}$ 의 시험편으로 절단하고, 간토덴시오요가이하츠(주) 제조 공동 공진기 섭동법 유전률 측정 장치 CP521 및 애질런트 테크놀로지(주) 제조 네트워크 애널리저 E8362B를 사용하여, 공동 공진기 섭동법으로 측정 주파수 $5.8\ \text{GHz}$ 에서 유전 탄젠트($\tan \delta$)의 측정을 행하였다. 2개의 시험편에 관해서 측정을 행하고, 평균값을 산출하였다.
- [0150] (실시예 1)
- [0151] 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량 180, 미쓰비시가가꾸(주) 제조 「828US」) 10부와, 비페닐형 에폭시 수지(에폭시 당량 291, 니혼카야쿠(주) 제조 「NC3000H」) 20부를 메틸에틸케톤(이하 「MEK」라고 약칭함) 15부, 시클로헥사논 15부에 교반하면서 가열 용해시켰다. 거기에, 활성 에스테르 화합물(DIC(주) 제조 「HPC8000-65T」, 활성 에스테르 당량 223, 고형분 65%의 톨루엔 용액) 28부, 트리아진 함유 크레졸노볼락 수지(DIC(주) 제조 「LA3018-50P」, 페놀 당량 151, 고형분 50%의 2-메톡시프로판올 용액) 7부, 경화 촉진제(고에가꾸고교(주) 제조, 「4-디메틸아미노피리딘」) 0.1부, 구형 실리카(평균 입경 $0.5\ \mu\text{m}$, 아미노실란 처리 부 「SO-C2」, (주)에드마텍스 제조, 단위중량당 카본량 0.18%) 140부, 폐녹시 수지(YL7553BH30, 고형분 30 질량%의 MEK와 시클로헥사논의 1:1 용액, 중량 평균 분자량 40000) 7부, 청색 안료(다이니치세이카(주) 제조, 시아닌블루 4920) 0.04부, 황색 안료(BASF(주) 제조, 파리오트몰엘로 K1841) 0.07부, 적색 안료(클라리언트제팬(주) 제조, PV Fast Pink E01) 0.08부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산하여 수지 바니스를 제작하였다. 다음으로, 이러한 수지 바니스를 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께 $38\ \mu\text{m}$, 이하 「PET 필름」이라고 약칭함) 상에, 건조 후의 수지 두께가 $40\ \mu\text{m}$ 가 되도록 다이코터로 도포하고, $80 \sim 120^\circ\text{C}$ (평균 100°C)에서 6분간 건조시켜, 시트형상의 접착 필름을 얻었다.
- [0152] (실시예 2)
- [0153] 실시예 1의 청색 안료 0.04부, 황색 안료 0.07부, 적색 안료 0.08부를, 청색 안료 0.4부, 황색 안료 0.66부, 적색 안료 0.84부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 수지 바니스를 제작하였다. 다음으로

실시에 1과 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0154] (실시에 3)

[0155] 실시예 1의 청색 안료 0.04부, 황색 안료 0.07부, 적색 안료 0.08부를, 청색 안료 0.9부, 황색 안료 1.4부, 적색 안료 1.6부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 수지 바니스를 제작하였다. 다음으로 실시예 1과 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0156] (실시에 4)

[0157] 실시예 1의 청색 안료 0.04부, 황색 안료 0.07부, 적색 안료 0.08부를, 카본 블랙 3부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 수지 바니스를 제작하였다. 다음으로 실시예 1과 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0158] (실시에 5)

[0159] 실시예 1의 청색 안료 0.04부, 황색 안료 0.07부, 적색 안료 0.08부를, 고무 입자(간즈가세이(주) 제조 「AC3816N」) 3.5부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 수지 바니스를 제작하였다. 다음으로 실시예 1과 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0160] (실시에 6)

[0161] 실시예 1의 청색 안료 0.04부, 황색 안료 0.07부, 적색 안료 0.08부를, 산화 방지제(BASF(주) 제조 「IRGANOX 1010」) 3.5부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 수지 바니스를 제작하였다. 다음으로 실시예 1과 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0162] (실시에 7)

[0163] 실시예 1의 청색 안료 0.04부, 황색 안료 0.07부, 적색 안료 0.08부를, 적외선 흡수제((주)니혼쇼쿠바이 제조 「IR-14」) 3.5부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 수지 바니스를 제작하였다. 다음으로 실시예 1과 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0164] (실시에 8)

[0165] 실시예 2의 구형 실리카(평균 입경 0.5 μm , 아미노실란 처리 부여 「SO-C2」, (주)에드마텍스제조, 단위중량당 카본량 0.18%) 140부를, 구형 실리카(평균 입경 0.25 μm , 아미노실란 처리 부여 「SO-C1」, (주)에드마텍스 제조, 단위중량당 카본량 0.8%) 100부로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 완전히 동일하게 하여 수지 바니스를 제작하였다. 다음으로 실시예 1과 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0166] (실시에 9)

[0167] 실시예 2와 동일한 접착 필름을 이용하였다.

[0168] (비교예 1)

[0169] 실시예 1의 청색 안료 0.04부, 황색 안료 0.07부, 적색 안료 0.08부를 첨가하지 않는 것 이외에는, 실시예 1과 완전히 동일하게 하여 수지 바니스를 제작하였다. 다음으로 실시예 1과 동일하게 하여 접착 필름을 얻었다.

[0170] 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

불휘발성분 환산	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 1
(A) 828US	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
NC3000H	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(B) HPC8000-65T	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
(C) 시아닌블루-4920	0.04	0.4	0.9					0.4	0.4	
파리오토로멜로-K1841	0.07	0.66	1.4					0.66	0.66	
PV Fast Pink E01	0.08	0.84	1.6					0.84	0.84	
카본블랙				3						
AC3816N					3.5					
IRGANOX1010						3.5				
IR-14							3.5			
(D) SO-C2	140	140	140	140	140	140	140		140	140
SO-C1								100		
(E) DMAP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(F) YL7553BH30	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
(G) LA3018-50P	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
(A) 성분(wt%)	15.5	15.3	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	19.3	15.3	15.5
(B) 성분(wt%)	6.1	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	7.6	6.0	6.1
(C) 성분(wt%)	0.1	1.0	2.0	1.5	1.8	1.8	1.8	1.2	1.0	0.0
(D) 성분(wt%)	72	72	71	71	71	71	71	64	72	72
스미어 평가	○	◎	◎○	○	○	○	○	◎○	◎○	×
필 강도 (kgf)	0.6	0.55	0.55	0.55	0.6	0.55	0.55	0.5	0.55	0.6
유전 탄젠트	0.0052	0.0052	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0052	0.0052
절연 신뢰성	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
Rq	50	50	80	80	100	90	100	40	50	50

[0171]

[0172]

표 1로부터 분명한 바와 같이 실시예에 있어서는, 저유전 탄젠트이며, 그리고 비아홀 내의 스미어 억제에 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1~3, 5~9에서는 절연 신뢰성도 특히 우수한 결과가 되고, 실시예 3, 8, 9에서는 스미어가 한층더 억제된 결과가 되었다. 한편, 비교예 1은 유전 탄젠트는 낮지만, 스미어가 남아 버리는 결과가 되었다.

[0173]

산업상의 이용가능성

[0174]

수지 조성물의 경화물의 저유전 탄젠트화를 달성할 수 있고, 그리고 경화물을 천공 가공하여 조화 처리한 후의 비아홀 내의 스미어를 억제할 수 있는 수지 조성물, 시트형상 적층 재료, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제공할 수 있게 되었다. 또한 이들을 탑재한 컴퓨터, 휴대 전화, 디지털카메라, 텔레비전, 등의 전기제품이나, 자동 이륜차, 자동차, 전차, 선박, 항공기, 등의 탈것도 제공할 수 있게 되었다.