



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월19일

(11) 등록번호 10-2490214

(24) 등록일자 2023년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 3/013 (2018.01) C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)

C08L 39/04 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7022090

(22) 출원일자(국제) 2019년12월18일

심사청구일자 2022년12월13일

(85) 번역문제출일자 2021년07월14일

(65) 공개번호 10-2021-0104798

(43) 공개일자 2021년08월25일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/049527

(87) 국제공개번호 WO 2020/130012

국제공개일자 2020년06월25일

(30) 우선권주장

JP-P-2018-236604 2018년12월18일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

W02017199639 A1

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 12 항

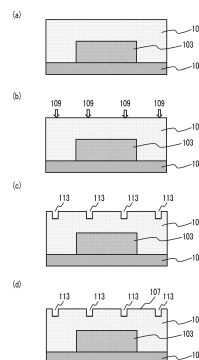
심사관 : 강윤옥

(54) 발명의 명칭 LDS용 열경화성 수지 조성물 및 반도체 장치의 제조 방법

(57) 요약

레이저 다이렉트 스트럭처링(LASER DIRECT STRUCTURING)에 이용하는 LDS용 열경화성 수지 조성물은, (A) 열경화성 수지와, (B) 무기 충전재와, (C) 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물과, (D) 커플링제를 포함하고, 성분 (A)가, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며, 조건 1: 성분 (B) 중, 1 μ m 이상 20 μ m 이하의 입경을 갖는 입자의 비율이 성분 (B)의 전체에 대하여 40체적% 이상 95체적% 이하인 것, 및 조건 2: LDS용 열경화성 수지 조성물의 붕괴각이 35° 이하인 것 중 적어도 하나의 조건을 충족시킨다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/36 (2013.01)
C08K 5/54 (2013.01)
C08L 39/04 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
H01L 23/29 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014088618 A
 JP2016098415 A
 JP2017179184 A
 JP2018024812 A
 JP2015134903 A
 JP2015163682 A
 JP2006233337 A
 JP2017513794 A

(30) 우선권주장

JP-P-2019-025899 2019년02월15일 일본(JP)
 JP-P-2019-025900 2019년02월15일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

반도체 소자의 표면을 덮도록 상기 반도체 소자를 LDS(LASER DIRECT STRUCTURING)용 열경화성 수지 조성물의 경화물에 의하여 봉지하여 봉지재를 형성하는 공정과,

상기 봉지재의 표면의 특성의 부위에 활성 에너지선을 조사하는 공정과,

상기 봉지재의 상기 활성 에너지선이 조사되는 영역을 포함하는 상기 표면을 친수화 처리하는 공정과,

상기 봉지재의 상기 표면의 상기 활성 에너지선이 조사된 영역에 금속층을 선택적으로 형성하는 공정을 포함하고,

친수화 처리하는 상기 공정이,

상기 봉지재의 상기 표면에, 글라이콜에터 및 글라이콜에터아세테이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 처리액을 적용하는 공정을 포함하고,

상기 LDS용 열경화성 수지 조성물이,

(A) 열경화성 수지와,

(B) 무기 충전재와,

(C) 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물과,

(D) 커플링제를 포함하고,

상기 성분 (A)가, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며,

상기 성분 (C)가, (i) 스피넬형의 금속 산화물로부터 선택되는 1종 이상이고,

상기 LDS용 열경화성 수지 조성물이 이하의 조건 1을 더 충족시키는, 반도체 장치의 제조 방법.

(조건 1) 상기 성분 (B) 중, 1 μ m 이상 20 μ m 이하의 입경을 갖는 입자의 비율이 상기 성분 (B)의 전체에 대하여 40체적% 이상 95체적% 이하임

청구항 2

청구항 1에 있어서,

친수화 처리하는 상기 공정이, 활성 에너지선을 조사하는 상기 공정 후, 상기 봉지재의 표면의 상기 특성의 부위를 친수화하는 공정인, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

금속층을 선택적으로 형성하는 상기 공정이,

상기 영역에 금속을 적용하는 공정과,

상기 영역에 상기 금속의 도금층을 성장시키는 공정을 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 활성 에너지선의 파장이 240nm 이상 1100nm 이하인, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 성분 (B)의 d_{10} 입경이 $0.05\mu\text{m}$ 이상 $3\mu\text{m}$ 이하인, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 LDS용 열경화성 수지 조성물이 (E) 경화 촉진제를 더 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 성분 (B)가 실리카를 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 8

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 LDS용 열경화성 수지 조성물 중의 상기 성분 (B) 및 상기 성분 (C)의 함유량의 합계가, 상기 LDS용 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 70질량% 이상 98질량% 이하인, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 LDS용 열경화성 수지 조성물이 카본 블랙을 함유하지 않는, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 10

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 LDS용 열경화성 수지 조성물의 평균 입경 d_{50} 이 1.0mm 이하인, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 11

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 성분 (B)의 평균 입경 d_{50} 이 $10\mu\text{m}$ 이하인, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 12

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 LDS용 열경화성 수지 조성물 중의 상기 성분 (B) 및 상기 성분 (C)의 함유량의 합계가, 상기 LDS용 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 80질량% 이상 98질량% 이하인, 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, LDS용 열경화성 수지 조성물 및 반도체 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 레이저 다이렉트 스트럭처링(LASER DIRECT STRUCTURING; LDS)에 이용되는 수지 재료에 관한 기술로서, 특허문헌 1~3에 기재된 것이 있다.

[0003] 특허문헌 1(일본 공개특허공보 2015-134903호)에는, LDS 첨가제를 포함하는 열가소성 수지 조성물을 연속 섬유에 함침시켜 이루어지는 섬유 강화 수지 재료에 대하여 기재되어 있고, 열가소성 수지로서 폴리아마이드 수지가 사용되고 있다.

[0004] 특허문헌 2(일본 공개특허공보 2015-163682호)에는, 3환 이상의 환을 갖는 다환식 노보넨계 단량체 유래의 반복 단위를 갖는 결정성 환상 올레핀 개환 중합체 수소 첨가물에 대하여, 유리 필러 및 금속 산화물을 각각 특정량 포함하여 이루어지는 중합체 조성물에 대하여 기재되어 있고, 이로써, 양호한 전기 특성(저유전 정접(正接))과 도금 밀착성, 또한 리플로 내열성을 충족시킬 수 있다고 되어 있다.

[0005] 또, 특허문헌 3(일본 공표특허공보 2017-513794호)에는, 레이저 다이렉트 스트럭처링의 프로세스 및 당 기술 분야에서 입증된 많은 추가 기능에 관한 바와 같은, 색, 난연성, 프로세스 수정, 연기의 삭감, 향균 특성, 레이저 마킹, 혹은 "활성화"를 부여하기 위한 첨가물로서 잠재적으로 사용되는, 금속 산화물, 혼합 금속 산화물, 및 금속 화합물의 무기 봉입에 관한 기술로서, 특정의 성분으로 만들어진 코어 셀 복합 재료에 대하여 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2015-134903호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2015-163682호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공표특허공보 2017-513794호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, LDS에 적용되는 수지 조성물에 대하여 발명자가 검토한 결과, LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성, 및 회로 형성 시의 미세화의 점에서 개선의 여지가 있는 것이 명확해졌다.

[0008] 또, 본 발명자들은, 성형 회로 부품(Molded Interconnect Device: MID) 등의 반도체 장치의 제조에 LDS에 의한 미세 가공을 이용하는 것을 검토했다.

[0009] 그래서, 본 발명은, LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성이 우수하고, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있는 기술을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 의하면,

- [0011] 레이저 다이렉트 스트럭처링(LDS)에 이용하는 LDS용 열경화성 수지 조성물로서,
- [0012] (A) 열경화성 수지와,
- [0013] (B) 무기 충전재와,
- [0014] (C) 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물과,
- [0015] (D) 커플링제를 포함하고,
- [0016] 상기 성분 (A)가, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며,
- [0017] 이하의 조건 1 또는 조건 2 중 적어도 하나를 충족시키는, LDS용 열경화성 수지 조성물이 제공된다.
- [0018] (조건 1) 상기 성분 (B) 중, $1\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하의 입경을 갖는 입자의 비율이 상기 성분 (B)의 전체에 대하여 40체적% 이상 95체적% 이하임
- [0019] (조건 2) 당해 LDS용 열경화성 수지 조성물이 과립상이며, 당해 LDS용 열경화성 수지 조성물의 붕괴각이 35° 이하임
- [0020] 본 발명에 의하면,
- [0021] 반도체 소자의 표면을 덮도록 상기 반도체 소자를 LDS(LASER DIRECT STRUCTURING)용 열경화성 수지 조성물의 경화물에 의하여 봉지(封止)하여 봉지재를 형성하는 공정과,
- [0022] 상기 봉지재의 표면의 특징의 부위에 활성 에너지선을 조사하는 공정과,
- [0023] 상기 봉지재의 상기 표면을 친수화 처리하는 공정과,
- [0024] 상기 봉지재의 상기 표면의 상기 활성 에너지선이 조사된 영역에 금속층을 선택적으로 형성하는 공정을 포함하고,
- [0025] 상기 LDS용 열경화성 수지 조성물이, 상기 본 발명에 있어서의 LDS용 열경화성 수지 조성물인, 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.
- [0026] 본 발명에 의하면,
- [0027] 반도체 소자의 표면을 덮도록 상기 반도체 소자를 LDS(LASER DIRECT STRUCTURING)용 열경화성 수지 조성물의 경화물에 의하여 봉지하여 봉지재를 형성하는 공정과,
- [0028] 상기 봉지재의 표면의 특징의 부위에 활성 에너지선을 조사하는 공정과,
- [0029] 상기 봉지재의 상기 표면을 친수화 처리하는 공정과,
- [0030] 상기 봉지재의 상기 표면의 상기 활성 에너지선이 조사된 영역에 금속층을 선택적으로 형성하는 공정을 포함하고,
- [0031] 상기 LDS용 열경화성 수지 조성물이,
- [0032] (A) 열경화성 수지와,
- [0033] (B) 무기 충전재와,
- [0034] (C) 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물과,
- [0035] (D) 커플링제를 포함하며,
- [0036] 상기 성분 (A)가, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.
- [0037] 또한, 이들 각 구성의 임의의 조합이나, 본 발명의 표현을 방법, 장치 등의 사이에서 변환한 것도 또한 본 발명의 양태로서 유효하다.
- [0038] 예를 들면, 본 발명에 의하면, 상기 본 발명에 있어서의 LDS용 열경화성 수지 조성물의 경화물을 구비하는, 수지 성형품이 제공된다.

- [0039] 또, 본 발명에 의하면,
- [0040] 3차원 구조를 갖는 상기 본 발명에 있어서의 수지 성형품과,
- [0041] 상기 수지 성형품의 표면에 형성된 3차원 회로를 구비하는, 3차원 성형 회로 부품이 제공된다.
- [0042] 또, 본 발명에 의하면, 상기 본 발명에 있어서의 반도체 장치의 제조 방법에 의하여 얻어지는 반도체 장치를 제공할 수도 있다.

발명의 효과

- [0043] 본 발명에 의하면, LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성이 우수하고, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있는 기술을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 실시형태에 있어서의 반도체 장치의 제조 공정을 나타내는 단면도이다.
- 도 2는 실시형태에 있어서의 반도체 장치의 구성을 나타내는 단면도이다.
- 도 3은 봉괴각(θ) 및 안식각(ϕ)의 측정 방법을 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여, 도면을 이용하여 설명한다. 또한, 모든 도면에 있어서, 동일한 구성 요소에는 공통의 부호를 붙여, 적절히 설명을 생략한다. 또, 도면은 개략도이며, 실제의 치수 비율과는 반드시 일치하고는 있지 않다. 또, 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여, 각 성분의 구체예를 들어 설명한다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 조성물은, 각 성분을 모두 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 포함할 수 있다. 또, 이하에 있어서, 각 실시형태의 구성은 적절히 조합할 수 있다.
- [0046] (제1 실시형태)
- [0047] LDS에 적용되는 수지 조성물에 대하여 발명자가 검토한 결과, LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성, 및 회로 형성 시의 미세화의 점에서 개선의 여지가 있는 것이 명확해졌다.
- [0048] 본 실시형태는, 성형성 및 LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성이 우수하고, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있는 수지 조성물을 제공한다.
- [0049] 본 실시형태에 의하면,
- [0050] 레이저 다이렉트 스트럭처링(LDS)에 이용하는 LDS용 열경화성 수지 조성물로서,
- [0051] (A) 열경화성 수지와,
- [0052] (B) 무기 충전제와,
- [0053] (C) 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물과,
- [0054] (D) 커플링제를 포함하고,
- [0055] 상기 성분 (A)가, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며,
- [0056] 상기 성분 (B) 중, $1\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하의 입경을 갖는 입자의 비율이 상기 성분 (B)의 전체에 대하여 40체적% 이상 95체적% 이하인, LDS용 열경화성 수지 조성물이 제공된다.
- [0057] 또한, 이들 각 구성의 임의의 조합이나, 본 실시형태의 표현을 방법, 장치 등의 사이에서 변환한 것도 또한 본 실시형태의 양태로서 유효하다.
- [0058] 예를 들면, 본 실시형태에 의하면, 상기 실시형태에 있어서의 LDS용 열경화성 수지 조성물의 경화물을 구비하는, 수지 성형품이 제공된다.
- [0059] 또, 본 실시형태에 의하면,

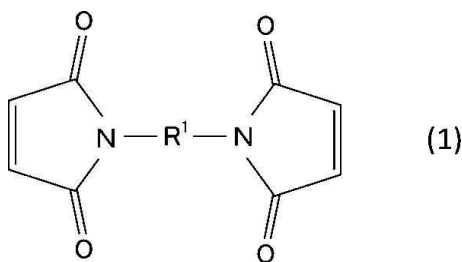
- [0060] 3차원 구조를 갖는 상기 실시형태에 있어서의 수지 성형품과,
- [0061] 상기 수지 성형품의 표면에 형성된 3차원 회로를 구비하는, 3차원 성형 회로 부품이 제공된다.
- [0062] 본 실시형태에 의하면, 성형성 및 LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성이 우수하고, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있는 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0063] 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물은, 레이저 다이렉트 스트럭처링(LASER DIRECT STRUCTURING: LDS)에 이용하는 LDS용 열경화성 수지 조성물이다. LDS란, 3차원 성형 회로 부품(Molded Interconnect Device: MID)의 제조 방법의 하나이다. LDS에 있어서는, 구체적으로는, LDS 첨가제를 함유하는 수지 성형품의 표면에 활성 에너지선을 조사하여 금속핵을 생성하고, 그 금속핵을 시드(seed)로서, 무전해 도금 등의 도금 처리에 의하여, 에너지선 조사 영역에 도금 패턴을 형성한다. 이 도금 패턴에 근거하여 배선, 회로 등의 도전성 부재를 형성할 수 있다.
- [0064] 본 실시형태에 있어서, LDS용 열경화성 수지 조성물(이하, 간단히 "열경화성 수지 조성물"이라고도 부른다.)은, 이하의 성분 (A)~(D)를 포함한다.
- [0065] (A) 열경화성 수지
- [0066] (B) 무기 충전제
- [0067] (C) 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물
- [0068] (D) 커플링제
- [0069] 그리고, 성분 (A)가, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고, 성분 (B) 중, 1 μ m 이상 20 μ m 이하의 입경을 갖는 입자의 비율이 상기 성분 (B)의 전체에 대하여 40체적% 이상 95체적% 이하이다.
- [0070] 본 실시형태에 있어서는, 열경화성 수지 조성물에 있어서, 성분 (A)의 종류 및 성분 (B)의 크기를 적절히 선택함으로써, 열경화성 수지 조성물의 성형성이 우수함과 함께 열경화성 수지 조성물의 경화물을 LDS에 의하여 미세 가공했을 때의 도금 부착 특성을 우수한 것으로 하고, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있다.
- [0071] 이하, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물의 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0072] (성분 (A))
- [0073] 성분 (A)는, 열경화성 수지이다. 성분 (A)를 특정의 크기의 성분 (B)와 조합하여 이용함으로써, LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성을 향상시키고, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 하는 관점에서, 성분 (A)는, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.
- [0074] 또, 경화성, 보존성, 내열성, 내습성, 및 내약품성을 향상시키는 관점에서, 성분 (A)는 바람직하게는 에폭시 수지를 포함하고, 보다 바람직하게는 에폭시 수지이다.
- [0075] 한편, 보다 우수한 내열성을 얻는 관점에서는, 성분 (A)는 바람직하게는 비스말레이미드 수지를 포함하고, 보다 바람직하게는 비스말레이미드 수지이다.
- [0076] 에폭시 수지로서, 1분자 내에 에폭시기를 2개 이상 갖는 모노머, 올리고머, 폴리머 전반을 이용할 수 있고, 그 분자량이나 분자 구조는 한정되지 않는다.
- [0077] 에폭시 수지는, 예를 들면 바이페닐형 에폭시 수지; 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 테트라메틸비스페놀 F형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지; 스티벤형 에폭시 수지; 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지; 트라이페놀메테인형 에폭시 수지, 알킬 변성 트라이페놀메테인형 에폭시 수지 등으로 예시되는 트리스페놀형 에폭시 수지 등의 다관능 에폭시 수지; 페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 페닐렌 골격을 갖는 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 바이페닐렌 골격을 갖는 나프톨아랄킬형 에폭시 수지 등의 페놀아랄킬형 에폭시 수지; 다이하이드록시나프탈렌형 에폭시 수지, 다이하이드록시나프탈렌의 2량체를 글리시딜에터화하여 얻어지는 에폭시 수지 등의 나프톨형 에폭시 수지; 트라이글리시딜아이스사이아누레이트, 모노알릴다이글리시딜아이

소사이아누레이트 등의 트리아진핵 함유 에폭시 수지; 다이사이클로펜타다이엔 변성 페놀형 에폭시 수지 등의 유교(有橋) 환상 탄화 수소 화합물 변성 페놀형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 또는 2종류 이상을 포함한다.

[0078] 열경화성 수지 조성물을 경화하여 얻어지는 성형체의 휨 억제나, 충전성, 내열성, 내습성 등의 모든 특성의 밸런스를 향상시키는 관점에서, 이들 중, 노불락형 에폭시 수지, 다관능 에폭시 수지, 및 페놀아랄킬형 에폭시 수지를 바람직하게 이용할 수 있다. 또, 동일한 관점에서, 에폭시 수지는, 바람직하게는 오쏘크레졸 노불락형 에폭시 수지, 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬형 에폭시 수지 및 트라이페닐메테인형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고, 보다 바람직하게는 오쏘크레졸 노불락형 에폭시 수지 및 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.

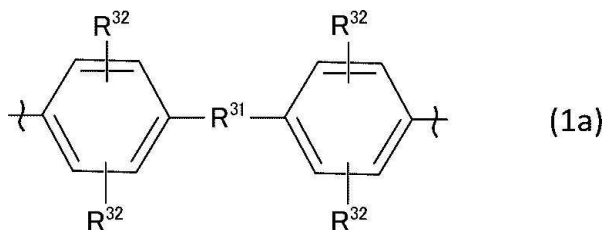
[0079] 또, 비스말레이미드 수지는, 말레이미드기를 2개 이상 갖는 화합물의 (공)중합체이다.

[0080] 말레이미드기를 2개 이상 갖는 화합물은, 예를 들면 하기 일반식 (1)에 나타내는 화합물 및 하기 일반식 (2)에 나타내는 화합물 중 적어도 일방을 포함한다. 이로써, 열경화성 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도를 높일 수 있어, 경화물의 내열성을 보다 효과적으로 향상시킬 수 있다.



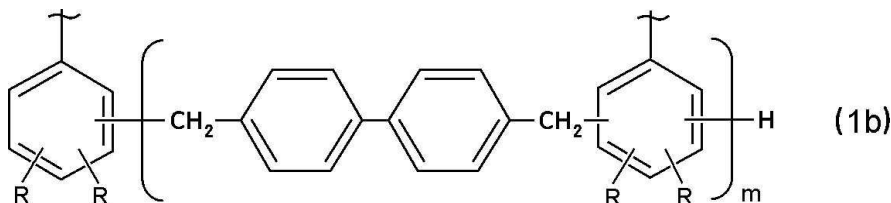
[0081]

[0082] 상기 일반식 (1)에 있어서, R^1 은 탄소수 1 이상 30 이하의 2가의 유기기이며, 산소 원자 및 질소 원자 중의 1종 이상을 포함하고 있어도 된다. 경화물의 내열성을 향상시키는 관점에서는, R^1 이 방향환을 포함하는 유기기인 것이 보다 바람직하다. 본 실시형태에 있어서는, R^1 로서, 예를 들면 하기 일반식 (1a) 또는 (1b)와 같은 구조를 예시할 수 있다.



[0083]

[0084] 상기 일반식 (1a)에 있어서, R^{31} 은, 산소 원자 및 질소 원자 중의 1종 이상을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 이상 18 이하의 2가의 유기기이다. 또, 복수의 R^{32} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 치환 혹은 무치환의 탄화 수소기이다.

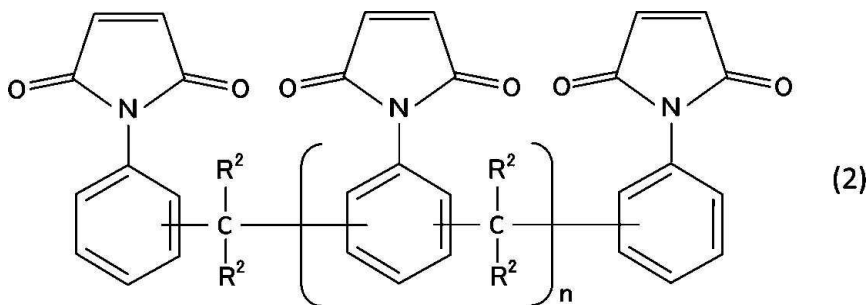
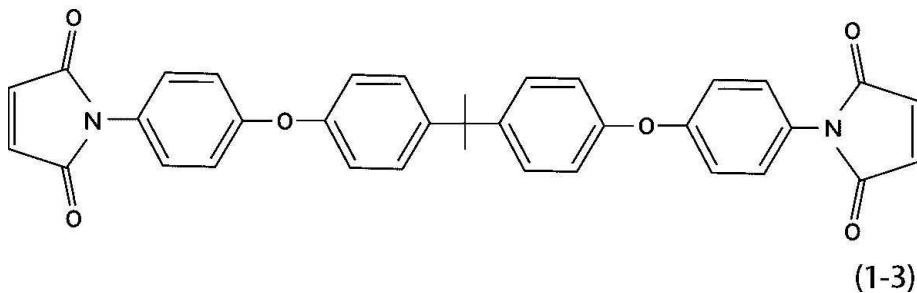
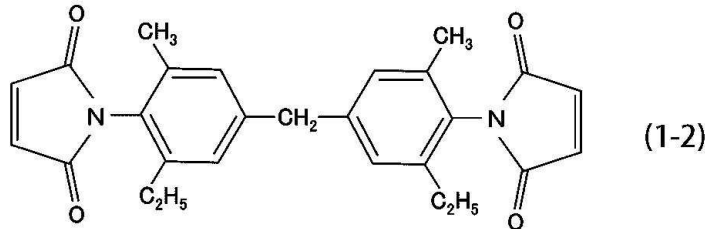
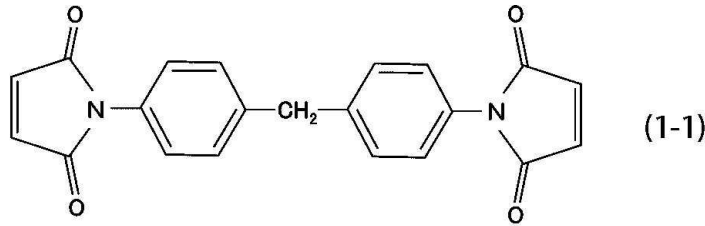


[0085]

[0086] 상기 일반식 (1b)에 있어서, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 존재하고, R은 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기 혹은 페닐기를 나타내며, 바람직하게는 수소 원자이다. 또, m은 평균값이고, 1 이상 5 이하의 수이며, 바람직하게는 1보다 크고 5 이하의 수, 보다 바람직하게는 1보다 크며 3 이하의 수, 더 바람직하게는 1보다 크고 2 이하의 수이다.

[0087] 본 실시형태에 있어서 적용할 수 있는 상기 일반식 (1)에 나타난 화합물로서는, 예를 들면 하기 식 (1-

1)~(1-3)에 나타내는 화합물을 들 수 있다.



상기 일반식 (2)에 있어서, 복수의 R^2 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 치환 혹은 무치환의 탄화 수소기이다. n은 평균값이고, 0 이상 10 이하의 수이며, 바람직하게는 0 이상 5 이하의 수이다.

또, 성분 (A)는, 다른 열경화성 수지를 더 포함해도 된다. 이와 같은 열경화성 수지로서는, 예를 들면 벤즈옥사진 수지, 페놀 수지, 유레아(요소) 수지, 멜라민 수지 등, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리우레테인 수지, 다이알릴프탈레이트 수지, 실리콘 수지, 사이아네이트 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아마이드이미드 수지, 및 벤조사이클로뷰텐 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.

또, 성분 (A)는, 후술하는 페놀 수지 경화제 등의 수지 경화제를 포함할 수 있다.

열경화성 수지 조성물 중의 성분 (A)의 함유량은, 성형 시에 있어서의 유동성을 향상시켜, 충전성이나 성형 안정성의 향상을 도모하는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 1질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 2질량% 이상, 더 바람직하게는 2.5질량% 이상이다.

한편, 내습 신뢰성이나 내리플로성을 향상시키는 관점, 및 성형체의 휨을 억제하는 관점에서, 성분 (A)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 15질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 14질량% 이하, 더 바람직하게는 13질량% 이하이다.

여기에서, 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대한 함유량이란, 열경화성 수지 조성물이 용매를 포함하는 경우에는, 열경화성 수지 조성물 중의 용매를 제외한 고형분 전체에 대한 함유량을 가리킨다. 열경화성 수지 조성물의 고형분이란, 열경화성 수지 조성물 중에 있어서의 불휘발분을 가리키고, 물이나 용매 등의 휘발 성분을 제외한 잔부를 가리킨다.

- [0096] (성분 (B))
- [0097] 성분 (B)는, 무기 충전제이다. 성분 (B)는, 예를 들면 용융 파쇄 실리카, 용융 구상 실리카 등의 용융 실리카; 결정 실리카, 비정질 실리카 등의 실리카; 이산화 규소; 알루미늄; 수산화 알루미늄; 질화 규소; 및 질화 알루미늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 재료를 포함한다. 열경화성 수지 조성물의 경화물의 기계 특성 또는 열특성을 바람직한 것으로 하는 관점에서, 성분 (B)는, 바람직하게는 용융 파쇄 실리카, 용융 구상 실리카, 결정 실리카 등의 실리카를 포함하고, 보다 바람직하게는 실리카이다.
- [0098] 성분 (B) 중, $1\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하의 입경을 갖는 입자의 비율은, LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성을 향상시키는 관점, 및 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격(라인 앤드 스페이스)을 작게 하는 관점에서, 성분 (B)의 전체에 대하여 40체적% 이상이며, 보다 바람직하게는 70체적% 이상이다.
- [0099] 또, 성분 (B) 중의 $1\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하의 입경을 갖는 입자의 비율은, 성형성을 향상시키는 관점에서, 95체적% 이하이다.
- [0100] 성분 (B)의 d_{10} 입경은, 성형성을 향상시키는 관점에서, 예를 들면 $0.03\mu\text{m}$ 이상이며, 바람직하게는 $0.05\mu\text{m}$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.1\mu\text{m}$ 이상, 더 바람직하게는 $0.3\mu\text{m}$ 이상이다.
- [0101] 한편, 레이저 가공 후의 도금 배선폭을 작게 하는 관점에서, 성분 (B)의 d_{10} 입경은, 바람직하게는 $3\mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $2.0\mu\text{m}$ 이하, 더 바람직하게는 $1.0\mu\text{m}$ 이하, 보다 더 바람직하게는 $0.8\mu\text{m}$ 이하이다.
- [0102] 성분 (B)의 d_{50} 입경은, 성형성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 $1.0\mu\text{m}$ 이상이며, 보다 바람직하게는 $2.0\mu\text{m}$ 이상이다.
- [0103] 한편, 레이저 가공 후의 도금 배선폭을 작게 하는 관점에서, 성분 (B)의 d_{50} 입경은, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $7.0\mu\text{m}$ 이하, 더 바람직하게는 $5.0\mu\text{m}$ 이하이다.
- [0104] 성분 (B)의 최대 직경 d_{max} 는, 성형성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 $5.0\mu\text{m}$ 이상이며, 보다 바람직하게는 $6.5\mu\text{m}$ 이상, 더 바람직하게는 $8.0\mu\text{m}$ 이상이다.
- [0105] 한편, 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격(라인 앤드 스페이스)을 작게 하는 관점에서, 성분 (B)의 최대 직경 d_{max} 는, 바람직하게는 $80\mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $60\mu\text{m}$ 이하, 더 바람직하게는 $40\mu\text{m}$ 이하이다. 또, 동일한 관점에서, 성분 (B)의 최대 직경 d_{max} 를 바람직하게는 $15\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $12\mu\text{m}$ 이하, 더 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 이하로 해도 된다.
- [0106] 여기에서, 무기 충전제의 입경 분포는, 시판 중인 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(예를 들면, 시마즈 세이사쿠쇼사제, SALD-7000)를 이용하여 입자의 입도 분포를 체적 기준으로 측정할 수 있다.
- [0107] 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (B)의 함유량은, 경화물의 내열성이나 내습성을 향상시키는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 65질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더 바람직하게는 75질량% 이상이다.
- [0108] 한편, 열경화성 수지 조성물의 성형 시에 있어서의 유동성이나 충전성을 보다 효과적으로 향상시키는 관점에서, 성분 (B)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 95질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 90질량% 이하, 더 바람직하게는 85질량% 이하이다.
- [0109] (성분 (C))
- [0110] 성분 (C)는, 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물이다. 이러한 화합물은, LDS 첨가제로서 작용한다. 성분 (C)는, 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성할 수 있는 것이면 한정되지 않는다. 상세한 메커니즘은 확실하지 않지만, 이와 같은 비도전성 금속 화합물은, 흡수 가능한 파장 영역을 갖는 YAG 레이저 등의 활성 에너지선이 조사되면, 금속핵이 활성화하여(예를 들면, 환원되어), 금속 도금이 가능한 금속핵이 생성된다고 생각된다. 그리고, 비도전성 금속 화합물이 분산된 열경화성 수지 조성물의 경화물의 표면에 대하여 활성 에너지선을 조사하면, 그 조사면에, 금속 도금이 가능한 금속핵을 갖는 시드 영역이 형성된다. 얻어진 시드 영역을 이용함으로써, 열경화성 수지 조성물의 경화물의 표면에, 회로 등의 도금 패턴을 형성하는 것이 가능해진다.

- [0111] 성분 (C)는, 예를 들면 (i) 스피넬형의 금속 산화물, (ii) 주기표 제3족~제12족 중으로부터 선택되어 있고, 또한 당해 족이 인접하는 2 이상의 천이 금속 원소를 갖는 금속 산화물, 및 (iii) 주석 함유 산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.
- [0112] 상기 (i)에 있어서, 스피넬형의 구조란, 복산화물이며 AB_2O_4 형의 화합물(A와 B는 금속 원소)에 보이는 대표적 결정 구조형의 하나이다. 스피넬 구조는, 순(順) 스피넬 구조, (A와 B가 일부 바뀐)역(逆) 스피넬 구조($B(AB)O_4$) 중 어느 것이어도 되지만, 순 스피넬 구조를 보다 바람직하게 사용할 수 있다. 이 경우, 순 스피넬 구조의 A가 구리여도 된다.
- [0113] 스피넬형의 금속 산화물을 구성하는 금속 원자로서는, 예를 들면 구리나 크로뮴을 이용할 수 있다. 즉, 성분 (C)는, 구리 또는 크로뮴을 포함하는 스피넬형의 금속 산화물을 함유할 수 있다. 예를 들면, 구리 도금 패턴과의 밀착성을 높이는 관점에서, 금속 원자로서 구리를 이용할 수 있다.
- [0114] 또, 금속 원자로서, 구리나 크로뮴 외에, 안티모니, 주석, 납, 인듐, 철, 코발트, 니켈, 아연, 카드뮴, 은, 비스무트, 비소, 망가니즈, 마그네슘, 칼슘 등의 금속 원자를 미량 함유하고 있어도 된다. 이들 미량 금속 원자는 산화물로서 존재하고 있어도 된다. 또, 미량 금속 원자의 함유량은, 각각, 금속 산화물 중의 금속 원자 전체에 대하여, 0.001질량% 이하로 할 수 있다.
- [0115] 스피넬형의 금속 산화물은, 열적으로 고안정성이며, 산성 또는 알칼리성의 수성 금속화욕에 있어서 내구성을 가질 수 있다. 스피넬형의 금속 산화물은, 예를 들면 열경화성 수지 조성물의 분산성을 적절히 제어함으로써, 고산화물의 상태로, 열경화성 수지 조성물의 경화물의 표면에 있어서의 미조사 영역에 존재할 수 있다. 이상과 같은 스피넬형의 금속 산화물의 일례로서, 예를 들면 일본 공표특허공보 2004-534408호에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.
- [0116] 상기 (ii)의 천이 금속 원소를 갖는 금속 산화물로서는, 주기표 제3족~제12족 중으로부터 선택되어 있고, 또한 당해 족이 인접하는 2 이상의 천이 금속 원소를 갖는 금속 산화물이다. 여기에서, 상기 천이 금속 원소에 속하는 금속은, 주기표의 n족의 금속과, n+1족의 금속을 함유하면 나타낼 수 있다. 상기 천이 금속 원소를 갖는 금속 산화물은, 이들 금속의 산화물을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0117] 주기표의 n족에 속하는 금속으로서, 예를 들면 3족(스칸듐, 이트륨), 4족(타이타늄, 지르코늄 등), 5족(바나듐, 나이오븀 등), 6족(크로뮴, 몰리브데넘 등), 7족(망가니즈 등), 8족(철, 루테튬 등), 9족(코발트, 로듐, 이리듐 등), 10족(니켈, 팔라듐, 백금), 11족(구리, 은, 금 등), 12족(아연, 카드뮴 등), 13족(알루미늄, 갈륨, 인듐 등)을 들 수 있다.
- [0118] 주기표의 n+1족의 금속으로서, 예를 들면 4족(타이타늄, 지르코늄 등), 5족(바나듐, 나이오븀 등), 6족(크로뮴, 몰리브데넘 등), 7족(망가니즈 등), 8족(철, 루테튬 등), 9족(코발트, 로듐, 이리듐 등), 10족(니켈, 팔라듐, 백금), 11족(구리, 은, 금 등), 12족(아연, 카드뮴 등), 13족(알루미늄, 갈륨, 인듐 등)을 들 수 있다.
- [0119] 이상과 같은 천이 금속 원소를 갖는 금속 산화물의 일례로서, 예를 들면 일본 공표특허공보 2004-534408호에 기재되어 있는 것을 들 수 있다.
- [0120] 또, 상기 (iii)의 주석 함유 산화물로서는, 적어도 주석을 함유하는 금속 산화물이다. 주석 함유 산화물을 구성하는 금속 원자가, 주석 외에 안티모니를 포함해도 된다. 이와 같은 주석 함유 산화물은, 산화 주석, 산화 안티모니를 함유할 수 있다. 더 구체적으로는, 주석 함유 산화물에 포함되는 금속 성분 중, 90질량% 이상이 주석이며, 5질량% 이상이 안티모니여도 된다. 이 주석 함유 산화물은, 금속 성분으로서 납 및/또는 구리를 더 함유해도 된다. 구체적으로는, 주석 함유 산화물에 포함되는 금속 성분에 있어서는, 예를 들면 90질량% 이상이 주석이고, 5~9질량%가 안티모니이며, 0.01~0.1질량%의 범위로 납을 포함하고, 0.001~0.01질량%의 범위로 구리를 포함할 수 있다. 이와 같은 주석 함유 산화물은, 예를 들면 산화 주석 및 산화 안티모니와, 산화 납 및 산화 구리 중 1종 이상을 함유할 수 있다. 또한, 주석 함유 산화물은, 스피넬형의 금속 산화물로 예시된 미량 금속 원자를 함유해도 된다.
- [0121] 또, 주석 함유 산화물은, 상기 (i)의 스피넬형의 금속 산화물 또는 상기 (ii)의 천이 금속 원소를 갖는 금속 산화물과 병용하여 사용해도 된다.
- [0122] 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (C)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 열경화성 수지 조성물의 경화물에 있어서, 도금 부착 특성을 양호한 것으로 하는 관점에서, 예를 들면 2질량% 이상이며, 바람직하게

는 4질량% 이상, 더 바람직하게는 8질량% 이상이다. 또, 열경화성 수지 조성물의 경화물에 있어서, 절연성의 저하나 유전 정접의 증가를 억제하는 관점, 및 성분 (C)의 형상이 비구형인 경우에 있어서, 열경화성 수지 조성물의 유동성을 양호한 것으로 하는 관점에서, 성분 (C)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 예를 들면 20질량% 이하이며, 바람직하게는 18질량% 이하, 더 바람직하게는 15질량% 이하이다.

[0123] 또, 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (B) 및 성분 (C)의 함유량의 합계는, 수지 기계 특성, 수지 강도의 향상의 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 70질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 75질량% 이상이다.

[0124] 한편, 성형성을 향상시키는 관점에서, 성분 (B) 및 성분 (C)의 함유량의 합계는, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 98질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 95질량% 이하이다.

[0125] (성분 (D))

[0126] 성분 (D)는, 커플링제이다. 성분 (D)는, 열경화성 수지 조성물의 점도를 최적으로 함으로써, 금형 성형성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 머캅토실레인, 아미노실레인 및 에폭시실레인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다. 연속 성형성이라는 관점에서는, 머캅토실레인이 바람직하고, 유동성의 관점에서는, 2급 아미노실레인이 바람직하며, 밀착성이라는 관점에서는 에폭시실레인이 바람직하다.

[0127] 이 중, 에폭시실레인으로서, 예를 들면 γ -글리시독시프로필트라이에톡시실레인, γ -글리시독시프로필트라이메톡시실레인, γ -글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인 등을 들 수 있고, 바람직하게는 γ -글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인이다.

[0128] 아미노실레인으로서, 예를 들면 페닐아미노프로필트라이메톡시실레인, γ -아미노프로필트라이에톡시실레인, γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, N- β (아미노에틸) γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, N- β (아미노에틸) γ -아미노프로필메틸다이메톡시실레인, N-페닐- γ -아미노프로필트라이에톡시실레인, N-페닐- γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, N- β (아미노에틸) γ -아미노프로필트라이에톡시실레인, N-(6-아미노헥실)3-아미노프로필트라이메톡시실레인, N-(3-(트라이메톡시실릴)프로필)-1,3-벤젠다이메타넨인 등을 들 수 있고, 바람직하게는 N-페닐- γ -아미노프로필트라이에톡시실레인이다. 아미노실레인의 1급 아미노 부위를 케톤 또는 알데하이드를 반응시켜 보호한 잠재성 아미노실레인 커플링제로서 이용해도 된다. 또, 아미노실레인은, 2급 아미노기를 가져도 된다.

[0129] 또, 머캅토실레인으로서, 예를 들면 γ -머캅토프로필트라이메톡시실레인, 3-머캅토프로필메틸다이메톡시실레인 외에, 비스(3-트라이에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 비스(3-트라이에톡시실릴프로필)다이설파이드와 같은 열분해하는 것에 의하여 머캅토실레인 커플링제와 동일한 기능을 발현하는 실레인 커플링제 등을 들 수 있고, 바람직하게는 γ -머캅토프로필트라이메톡시실레인이다.

[0130] 이들 실레인 커플링제는 미리 가수분해 반응시킨 것을 배합해도 된다. 이들 실레인 커플링제는 1종류를 단독으로 이용해도 되고 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0131] 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (D)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물의 플로 유동 길이를 길게 함으로써 사출 성형성을 향상시키는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 0.01질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상, 더 바람직하게는 0.1질량% 이상이다.

[0132] 한편, 열경화성 수지 조성물의 경화물의 흡수성의 증대를 억제하여, 양호한 방청성을 얻는 관점에서, 성분 (D)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 1질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.8질량% 이하, 더 바람직하게는 0.6질량% 이하이다.

[0133] (그 외의 성분)

[0134] 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물은, 상술한 성분 (A)~(D) 이외의 성분을 포함해도 된다.

[0135] 예를 들면, 열경화성 수지 조성물은, (E) 경화 촉진제를 더 포함해도 된다.

[0136] (성분 (E))

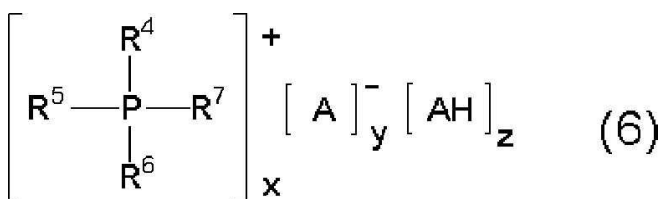
[0137] 성분 (E)는, 경화 촉진제이다. 경화 촉진제는, 열경화성 수지와 경화제의 가교 반응을 촉진시키는 것이면 되고, 일반의 열경화성 수지 조성물에 사용하는 것을 이용할 수 있다.

[0138] 성분 (E)는, 예를 들면 유기 포스핀, 테트라 치환 포스포늄 화합물, 포스포베타인 화합물, 포스핀 화합물과 쿼논 화합물의 부가물, 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물 등의 인 원자 함유 화합물; 1,8-다이아자바이

사이클로[5.4.0]운데센-7, 벤질다이메틸아민, 2-메틸이미다졸 등이 예시되는 아미딘이나 3급 아민, 상기 아미딘이나 아민의 4급염 등의 질소 원자 함유 화합물로부터 선택되는 1종류 또는 2종류 이상을 포함할 수 있다. 이들 중에서도, 경화성을 향상시키는 관점에서는 인 원자 함유 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또, 성형성과 경화성의 밸런스를 향상시키는 관점에서는, 테트라 치환 포스포늄 화합물, 포스포베타인 화합물, 포스핀 화합물과 퀴는 화합물의 부가물, 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물 등의 잠복성을 갖는 것을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 동일한 관점에서, 성분 (E)는, 바람직하게는 테트라페닐포스포늄비스(나프탈렌-2,3-다이옥시)페닐실리케이트 및 테트라페닐포스포늄-4,4'-설폰일다이페놀레이트로부터 선택되는 1 이상을 포함한다.

[0139] 유기 포스핀으로서는, 예를 들면 에틸포스핀, 페닐포스핀 등의 제1 포스핀; 다이메틸포스핀, 다이페닐포스핀 등의 제2 포스핀; 트라이메틸포스핀, 트라이에틸포스핀, 트라이부틸포스핀, 트라이페닐포스핀 등의 제3 포스핀을 들 수 있다.

[0140] 테트라 치환 포스포늄 화합물로서는, 예를 들면 하기 일반식 (6)으로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.

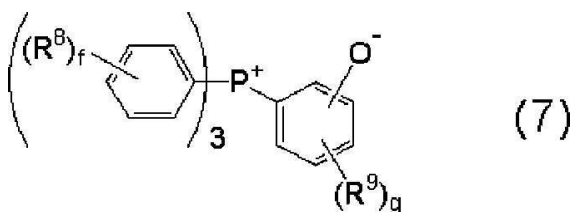


[0141]

[0142] (상기 일반식 (6)에 있어서, P는 인 원자를 나타낸다. R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 방향족기 또는 알킬기를 나타낸다. A는 하이드록실기, 카복실기, 싸이올기로부터 선택되는 관능기 중 어느 하나를 방향환에 적어도 하나 갖는 방향족 유기산의 음이온을 나타낸다. AH는 하이드록실기, 카복실기, 싸이올기로부터 선택되는 관능기 중 어느 하나를 방향환에 적어도 하나 갖는 방향족 유기산을 나타낸다. x, y는 1~3의 수, z는 0~3의 수이며, 또한 x=y이다.)

[0143] 일반식 (6)으로 나타나는 화합물은, 예를 들면 이하와 같이 하여 얻어지지만 이에 한정되는 것은 아니다. 먼저, 테트라 치환 포스포늄화라이드와 방향족 유기산과 염기를 유기 용제에 섞어 균일하게 혼합하여, 그 용액계 내에 방향족 유기산 음이온을 발생시킨다. 이어서 물을 첨가하면, 일반식 (6)으로 나타나는 화합물을 침전시킬 수 있다. 일반식 (6)으로 나타나는 화합물에 있어서, 인 원자에 결합하는 R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 이 페닐기이고, 또한 AH는 하이드록실기를 방향환에 갖는 화합물, 즉 페놀류이며, 또한 A는 그 페놀류의 음이온인 것이 바람직하다. 상기 페놀류로서는, 페놀, 크레졸, 레조신, 카테콜 등의 단환식 페놀류, 나프톨, 다이하이드록시나프탈렌, 안트라퀴놀 등의 축합 다환식 페놀류, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S 등의 비스페놀류, 페닐페놀, 바이페놀 등의 다환식 페놀류 등이 예시된다.

[0144] 포스포베타인 화합물로서는, 예를 들면 하기 일반식 (7)로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.

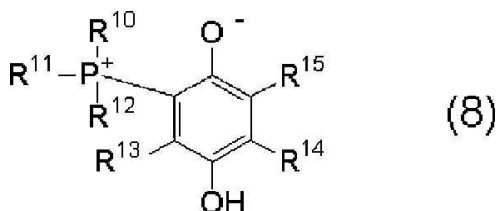


[0145]

[0146] (상기 일반식 (7)에 있어서, P는 인 원자를 나타낸다. R^8 은 탄소수 1~3의 알킬기, R^9 는 하이드록실기를 나타낸다. f는 0~5의 수이며, g는 0~3의 수이다.)

[0147] 일반식 (7)로 나타나는 화합물은, 예를 들면 이하와 같이 하여 얻어진다. 먼저, 제3 포스핀인 트라이 방향족 치환 포스핀과 다이아조늄염을 접촉시켜, 트라이 방향족 치환 포스핀과 다이아조늄염이 갖는 다이아조늄기를 치환시키는 공정을 거쳐 얻어진다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0148] 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물로서는, 예를 들면 하기 일반식 (8)로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.



[0149]

[0150] (상기 일반식 (8)에 있어서, P는 인 원자를 나타낸다. R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²는 탄소수 1~12의 알킬기 또는 탄소수 6~12의 아릴기를 나타내고, 서로 동일해도 되며 달라도 된다. R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵는 수소 원자 또는 탄소수 1~12의 탄화수소기를 나타내고, 서로 동일해도 되며 달라도 되고, R¹⁴와 R¹⁵가 결합하여 환상 구조로 되어 있어도 된다.)

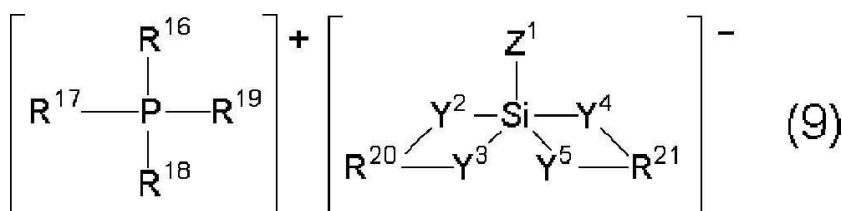
[0151] 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물에 이용하는 포스핀 화합물로서는, 예를 들면 트라이페닐포스핀, 트리스(알킬페닐)포스핀, 트리스(알콕시페닐)포스핀, 트라이나프틸포스핀, 트리스(벤질)포스핀 등의 방향환에 무치환 또는 알킬기, 알콕시기 등의 치환기가 존재하는 것이 바람직하고, 알킬기, 알콕시기 등의 치환기로서는 1~6의 탄소수를 갖는 것을 들 수 있다. 입수의 용이성의 관점에서는 트라이페닐포스핀이 바람직하다.

[0152] 또, 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물에 이용하는 퀴논 화합물로서는, 벤조퀴논, 안트라퀴논류를 들 수 있고, 그중에서도 p-벤조퀴논이 보존 안정성의 점에서 바람직하다.

[0153] 포스핀 화합물과 퀴논 화합물의 부가물의 제조 방법으로서, 유기 제3 포스핀과 벤조퀴논류의 양자가 용해할 수 있는 용매 중에서 접촉, 혼합시킴으로써 부가물을 얻을 수 있다. 용매로서는 아세톤이나 메틸에틸케톤 등의 케톤류에서 부가물로의 용해성이 낮은 것이 좋다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0154] 일반식 (8)로 나타나는 화합물에 있어서, 인 원자에 결합하는 R¹⁰, R¹¹ 및 R¹²가 페닐기이며, 또한 R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵가 수소 원자인 화합물, 즉 1,4-벤조퀴논과 트라이페닐포스핀을 부가시킨 화합물이 열경화성 수지 조성물의 경화물의 열시(熱時) 탄성률을 저하시키는 점에서 바람직하다.

[0155] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물로 이용할 수 있는 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물로서는, 예를 들면 하기 일반식 (9)로 나타나는 화합물 등을 들 수 있고, 바람직하게는 테트라페닐포스포늄비스(나프탈렌-2,3-다이옥시)페닐실리케이트를 들 수 있다.



[0156]

[0157] (상기 일반식 (9)에 있어서, P는 인 원자를 나타내고, Si는 규소 원자를 나타낸다. R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ 및 R¹⁹는, 각각, 방향환 또는 복소환을 갖는 유기기, 혹은 지방족기를 나타내고, 서로 동일해도 되며 달라도 된다. 식 중 R²⁰은, 기 Y² 및 Y³과 결합하는 유기기이다. 식 중 R²¹은, 기 Y⁴ 및 Y⁵와 결합하는 유기기이다. Y² 및 Y³은, 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기를 나타내고, 동일 분자 내의 기 Y² 및 Y³이 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. Y⁴ 및 Y⁵는 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기를 나타내고, 동일 분자 내의 기 Y⁴ 및 Y⁵가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. R²⁰, 및 R²¹은 서로 동일해도 되고 달라도 되며, Y², Y³, Y⁴ 및 Y⁵는 서로 동일해도 되고 달라도 된다. Z¹은 방향환 또는 복소환을 갖는 유기기, 혹은 지방족기이다.)

[0158] 일반식 (9)에 있어서, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ 및 R¹⁹로서는, 예를 들면 페닐기, 메틸페닐기, 메톡시페닐기, 하이드록시페닐기, 나프틸기, 하이드록시나프틸기, 벤질기, 메틸기, 에틸기, n-뷰틸기, n-옥틸기 및 사이클로헥실기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 페닐기, 메틸페닐기, 메톡시페닐기, 하이드록시페닐기, 하이드록시나프틸기 등의 알킬

기, 알콕시기, 수산기 등의 치환기를 갖는 방향족기 혹은 무치환의 방향족기가 보다 바람직하다.

[0159] 또, 일반식 (9)에 있어서, R^{20} 은, Y^2 및 Y^3 과 결합하는 유기기이다. 동일하게 R^{21} 은, 기 Y^4 및 Y^5 와 결합하는 유기기이다. Y^2 및 Y^3 은 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기이며, 동일 분자 내의 기 Y^2 및 Y^3 이 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. 동일하게 Y^4 및 Y^5 는 프로톤 공여성기가 프로톤을 방출하여 이루어지는 기이며, 동일 분자 내의 기 Y^4 및 Y^5 가 규소 원자와 결합하여 킬레이트 구조를 형성하는 것이다. 기 R^{20} 및 R^{21} 은 서로 동일해도 되고 달라도 되며, 기 Y^2 , Y^3 , Y^4 , 및 Y^5 는 서로 동일해도 되고 달라도 된다. 이와 같은 일반식 (9) 중의 $-Y^2-R^{20}-Y^3-$, 및 $Y^4-R^{21}-Y^5-$ 로 나타나는 기는, 프로톤 공여체가, 프로톤을 2개 방출하여 이루어지는 기로 구성되는 것이며, 프로톤 공여체로서는, 분자 내에 카복실기, 또는 수산기를 적어도 2개 갖는 유기산이 바람직하고, 나아가서는 방향환을 구성하는 인접하는 탄소에 카복실기 또는 수산기를 적어도 2개 갖는 방향족 화합물이 바람직하며, 방향환을 구성하는 인접하는 탄소에 수산기를 적어도 2개 갖는 방향족 화합물이 보다 바람직하고, 예를 들면 카테콜, 파이로갈롤, 1,2-다이하이드록시나프탈렌, 2,3-다이하이드록시나프탈렌, 2,2'-바이페놀, 1,1'-바이-2-나프톨, 살리실산, 1-하이드록시-2-나프토산, 3-하이드록시-2-나프토산, 클로라닐산, 탄닌산, 2-하이드록시벤질알코올, 1,2-사이클로헥세인다이올, 1,2-프로페인다이올 및 글리세린 등을 들 수 있지만, 이들 중에서도, 카테콜, 1,2-다이하이드록시나프탈렌, 2,3-다이하이드록시나프탈렌이 보다 바람직하다.

[0160] 또, 일반식 (9) 중의 Z^1 은, 방향환 또는 복소환을 갖는 유기기 또는 지방족기를 나타내고, 이들의 구체적인 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 헥실기 및 옥틸기 등의 지방족 탄화 수소기나, 페닐기, 벤질기, 나프틸기 및 바이페닐기 등의 방향족 탄화 수소기, 글리시딜옥시프로필기, 머캅토프로필기, 아미노프로필기 등의 글리시딜옥시기, 머캅토기, 아미노기를 갖는 알킬기 및 바이닐기 등의 반응성 치환기 등을 들 수 있지만, 이들 중에서도, 메틸기, 에틸기, 페닐기, 나프틸기 및 바이페닐기가 열안정성의 면에서, 보다 바람직하다.

[0161] 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물의 제조 방법으로서, 메탄올을 넣은 플라스크에, 페닐트라이메톡시실레인 등의 실레인 화합물, 2,3-다이하이드록시나프탈렌 등의 프로톤 공여체를 첨가하여 용해하고, 다음으로 실온 교반하 나트륨메톡사이드-메탄올 용액을 적하한다. 추가로 거기에 미리 준비한 테트라페닐포스포늄브로마이드 등의 테트라 치환 포스포늄할라이드를 메탄올에 용해한 용액을 실온 교반하 적하하면 결정이 석출된다. 석출된 결정을 여과, 수세, 진공 건조하면, 포스포늄 화합물과 실레인 화합물의 부가물이 얻어진다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0162] 열경화성 수지 조성물이 성분 (E)를 포함할 때, 성분 (E)의 함유량은, 성형 시에 있어서의 경화성을 효과적으로 향상시키는 관점에서, 열경화성 수지 조성물의 전체에 대하여 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.15질량% 이상, 더 바람직하게는 0.25질량% 이상이다.

[0163] 한편, 성형 시에 있어서의 유동성의 향상을 도모하는 관점에서, 경화 촉진제의 함유량은, 열경화성 수지 조성물의 전체에 대하여 바람직하게는 1질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.8질량% 이하이다.

[0164] 또, 열경화성 수지 조성물은, 성분 (C)의 비도전성 금속 화합물 외에, 적어도 1종류의 유기성의 열안정성 금속 킬레이트 착염을 함유하고 있어도 된다.

[0165] 또, 열경화성 수지 조성물은, 경화제를 더 포함해도 된다. 경화제로서는, 예를 들면 중부가형의 경화제, 촉매형의 경화제, 및 축합형의 경화제의 3타입으로 크게 나눌 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0166] 중부가형의 경화제는, 예를 들면 다이에틸렌트라이아민(DETA), 트라이에틸렌테트라아민(TETA), 메타자일릴렌다이아민(MXDA) 등의 지방족 폴리아민, 다이아미노다이페닐메테인(DDM), m-페닐렌다이아민(MPDA), 다이아미노다이페닐설폰(DDS) 등의 방향족 폴리아민 외에, 다이사이안다이아마이드(DICY), 유기산 다이하이드라자이드 등을 포함하는 폴리아민 화합물; 헥사하이드로 무수 프탈산(HHPA), 메틸테트라하이드로 무수 프탈산(MTHPA) 등의 지방족 산무수물, 무수 트라이멜리트산(TMA), 무수 피로멜리트산(PMDA), 벤조페논테트라카복실산(BTDA) 등의 방향족 산무수물 등을 포함하는 산무수물; 노볼락형 페놀 수지, 폴리바이닐페놀, 아랄킬형 페놀 수지 등의 페놀 수지계 경화제; 폴리설파이드, 싸이오에스터, 싸이오에터 등의 폴리머캡탄 화합물; 아이소사이아네이트 프리폴리머, 블록화 아이소사이아네이트 등의 아이소사이아네이트 화합물; 카복실산 함유 폴리에스터 수지 등의 유기산류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함한다.

- [0167] 축매형의 경화제는, 예를 들면 벤질다이메틸아민(BDMA), 2,4,6-트리스다이메틸아미노메틸페놀(DMP-30) 등의 3급 아민 화합물; 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸(EMI24) 등의 이미다졸 화합물; BF_3 착체 등의 루이스산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함한다.
- [0168] 축합형의 경화제는, 예를 들면 레졸형 페놀 수지; 메틸올기 함유 요소 수지 등의 요소 수지; 메틸올기 함유 멜라민 수지 등의 멜라민 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함한다.
- [0169] 이들 중에서도, 내연성, 내습성, 전기 특성, 경화성, 및 보존 안정성 등에 대한 밸런스를 향상시키는 관점에서, 페놀 수지계 경화제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 페놀 수지계 경화제로서는, 예를 들면 1분자 내에 페놀성 수산기를 2개 이상 갖는 모노머, 올리고머, 폴리머 전반을 이용할 수 있고, 그 분자량, 분자 구조는 한정되지 않는다.
- [0170] 페놀 수지계 경화제는, 예를 들면 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 비스페놀 노볼락 등의 노볼락형 페놀 수지; 폴리바이닐페놀, 트라이페닐메테인형 페놀 수지 등의 다관능형 페놀 수지; 터펜 변성 페놀 수지, 다이사이클로펜타다이엔 변성 페놀 수지 등의 변성 페놀 수지; 페닐렌 골격 및/또는 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬 수지, 페닐렌 및/또는 바이페닐렌 골격을 갖는 나프톨아랄킬 수지 등의 페놀아랄킬형 페놀 수지; 비스페놀 A, 비스페놀 F 등의 비스페놀 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함한다. 이들 중에서도, 성형체의 휨을 억제하는 관점에서는, 노볼락형 페놀 수지, 다관능형 페놀 수지 및 페놀아랄킬형 페놀 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또, 페놀 노볼락 수지, 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬 수지, 폼알데하이드로 변성한 트라이페닐메테인형 페놀 수지를 바람직하게 사용할 수도 있다.
- [0171] 열경화성 수지 조성물 중의 경화제의 함유량은, 성형 시에 있어서, 우수한 유동성을 실현하여, 충전성이나 성형성의 향상을 도모하는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 0.5질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 1질량% 이상, 더 바람직하게는 1.5질량% 이상이다.
- [0172] 한편, 전자 부품의 내습 신뢰성이나 내리플로성을 향상시키는 관점, 및 얻어지는 성형체의 휨을 억제하는 관점에서, 경화제의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 9질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 8질량% 이하, 더 바람직하게는 7질량% 이하이다.
- [0173] 또, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에는, 필요에 따라, 예를 들면 이형제, 난연제, 이온 포착제, 착색제, 저응력제 및 산화 방지제 등의 첨가제를 함유할 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0174] 열경화성 수지 조성물 중의 이들 각 성분의 양은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 각각, 0.01~2질량% 정도의 양으로 할 수 있다.
- [0175] 이형제는, 예를 들면 카나우바 왁스 등의 천연 왁스; 글리세린트라이몬탄산 에스터 등의 몬탄산 에스터 왁스, 산화 폴리에틸렌 왁스 등의 합성 왁스; 스테아르산 아연 등의 고급 지방산과 그 금속염류; 및 파라핀으로부터 선택되는 1종류 또는 2종류 이상을 포함할 수 있다.
- [0176] 난연제는, 예를 들면 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 붕산 아연, 몰리브데넘산 아연, 포스파젠으로부터 선택되는 1종류 또는 2종류 이상을 포함할 수 있다.
- [0177] 이온 포착제는, 하이드로탈사이트류 또는 마그네슘, 알루미늄, 비스무트, 타이타늄, 지르코늄으로부터 선택되는 원소의 함수산화물로부터 선택되는 1종류 또는 2종류 이상을 포함할 수 있다.
- [0178] 착색제는, 카본 블랙, 땡갈라, 산화 타이타늄으로부터 선택되는 1종류 또는 2종류 이상을 포함할 수 있다.
- [0179] 저응력제는, 폴리뷰타다이엔 화합물; 아크릴로나이트릴뷰타다이엔 공중합 화합물; 실리콘 오일, 실리콘 고무 등의 실리콘 화합물로부터 선택되는 1종류 또는 2종류 이상을 포함할 수 있다.
- [0180] 또, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 도금 부착 특성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는, 상기 착색제로서 이용하는 카본 블랙 등의 카본을 함유하지 않는 구성이다.
- [0181] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물의 제조 방법으로서, 예를 들면 열경화성 수지 조성물의 각 성분을, 공지의 수단으로 혼합함으로써 혼합물을 얻는다. 또한, 혼합물을 용융 혼련함으로써, 혼련물을 얻는다. 혼련 방법으로서, 예를 들면 1축형 혼련 압출기, 2축형 혼련 압출기 등의 압출 혼련기나, 믹싱 롤 등의 롤식 혼련기를 이용할 수 있지만, 2축형 혼련 압출기를 이용하는 것이 바람직하다. 냉각한 후, 혼련물을 소정의 형상으로 할 수

있다.

- [0182] 본 실시형태에 있어서 얻어지는 열경화성 수지 조성물은, 성분 (A)~(D)를 포함하고, 성분 (A)의 종류 및 성분 (B)의 크기가 적절히 선택되어 있기 때문에, 그 경화물을 LDS에 의하여 미세 가공했을 때의 도금 부착 특성을 우수한 것으로 하고, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있다.
- [0183] 열경화성 수지 조성물의 형상으로서, 예를 들면 분립상, 과립상, 태블릿상 또는 시트상 등의 소정의 형상을 갖고 있어도 된다. 이로써, 트랜스퍼 성형, 사출 성형, 및 압축 성형 등의 공지의 성형 방법에 적합한 열경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0184] 여기에서, 분립상의 열경화성 수지 조성물이란, 얻어진 혼련물을 분쇄한 분쇄물이고, 과립상의 열경화성 수지 조성물이란, 열경화성 수지 조성물의 분말(분립(粉粒)상의 혼련물)끼리를 응고시킨 응집체 또는 공지의 조립(造粒)법으로 얻어진 조립물이며, 태블릿상의 열경화성 수지 조성물이란, 열경화성 수지 조성물을 고압으로 타정(打錠) 성형함으로써 소정 형상을 갖도록 조형된 조형체(造形體)이고, 시트상의 열경화성 수지 조성물이란, 예를 들면 매엽상 또는 권취 가능한 롤상을 갖는 열경화성 수지 조성물로 이루어지는 수지막인 것을 의미한다.
- [0185] 본 실시형태에 있어서, 분립상, 과립상, 태블릿상 또는 시트상의, 열경화성 수지 조성물은, 반경화 상태(B 스테이지 상태)여도 된다.
- [0186] 본 실시형태에 있어서의 열경화성 수지 조성물의 성형 방법으로서, 예를 들면 사출 성형이나 트랜스퍼 성형 등의 금형 성형을 들 수 있다. 이와 같은 성형 방법을 사용함으로써, 상기 열경화성 수지 조성물의 경화물을 구비하는 수지 성형품을 제조할 수 있다.
- [0187] 본 실시형태에 있어서, 수지 성형품은, LDS 첨가제를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 경화물이며, 구체적으로는, 3차원 구조의 수지 성형품이다. 3차원 구조를 갖고 있으면 수지 성형품의 형상은 한정되지 않고, 예를 들면 일부에 곡면을 갖고 있어도 된다.
- [0188] 수지 성형품을 LDS에 제공함으로써, MID를 얻을 수 있다.
- [0189] MID는, 3차원 형상, 상기 수지 성형품, 3차원 회로의 3요소를 갖는 것이며, 예를 들면 3차원 구조의 수지 성형품의 표면에 금속막으로 회로 형성된 부품이다. MID는, 구체적으로는, 3차원 구조를 갖는 수지 성형품과, 이 수지 성형품의 표면에 형성된 3차원 회로를 구비할 수 있다. 이와 같은 MID를 사용함으로써, 공간을 유효 활용할 수 있어, 부품 개수의 삭감이나 경박(輕薄) 단소화가 가능하다.
- [0190] 본 실시형태에 있어서, MID의 제조 공정은, LDS에 이용하는 열경화성 수지 조성물의 제작, 이 열경화성 수지 조성물의 성형, 얻어진 수지 성형품에 대한 활성화 에너지선의 조사, 및 도금 처리에 의한 회로 형성의 각 공정을 포함할 수 있다. 또, 도금 처리 전에 표면 세정 공정을 추가해도 된다.
- [0191] 수지 성형품에 조사하는 활성화 에너지선으로서, 예를 들면 레이저를 이용할 수 있다. 레이저는, 예를 들면 YAG 레이저, 엑시머 레이저, 전자선 등의 공지의 레이저로부터 적절히 선택할 수 있고, YAG 레이저가 바람직하다. 또, 레이저의 파장도 정하는 것은 아니지만, 예를 들면 200nm~12000nm이다. 이 중에서도, 바람직하게는 248nm, 308nm, 355nm, 532nm, 1064nm 또는 10600nm를 사용해도 된다.
- [0192] 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물이 성분 (A)~(D)를 포함하고, 성분 (A)의 종류 및 성분 (B)의 크기가 적절히 선택되어 있기 때문에, 경화물로 구성되는 수지 성형품에 레이저 조사에 의하여 회로를 형성할 때의 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있다.
- [0193] 도금 처리로서는, 전해 도금 또는 무전해 도금 중 어느 것을 이용해도 된다. 상술한 레이저가 조사된 영역에, 도금 처리를 실시함으로써, 회로(도금층)를 형성할 수 있다. 도금액으로서, 정하는 것은 아니고, 공지의 도금액을 널리 채용할 수 있으며, 금속 성분으로서, 구리, 니켈, 금, 은, 팔라듐이 혼합되어 있는 도금액을 이용해도 된다.
- [0194] 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물이 성분 (A)~(D)를 포함하고, 성분 (A)의 종류 및 성분 (B)의 크기가 적절히 선택되어 있기 때문에, 열경화성 수지 조성물의 성형성이 우수함과 함께 경화물로 구성되는 수지 성형품의 도금 부착 특성이 우수하다.
- [0195] 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물의 경화물로 구성되는 수지 성형품은, 최종 제품에 한정되지 않고, 복합 재료나 각종 부품도 포함할 수 있다. 수지 성형품은, 휴대 전자 기기, 차량 및 의료 기기의 부품이나, 그 외의 전기 회로를 포함하는 전자 부품, 반도체 봉지재 및, 이들을 형성하기 위한 복합 재료로서 이용할 수

있다. 또, MID로서는, 휴대전화나 스마트폰과 내장 안테나, 센서, 반도체 장치에 적용할 수도 있다.

[0196] 이하의 실시형태에 있어서는, 제1 실시형태와 다른 점을 중심으로 설명한다.

[0197] (제2 실시형태)

[0198] LDS에 적용되는 수지 조성물에 대하여 발명자가 검토한 결과, 수지 조성물의 경화물의 제조 안정성, LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성, 및 회로 형성 시의 미세화의 점에서 개선의 여지가 있는 것이 명확해졌다.

[0199] 본 실시형태는, 수지 조성물의 경화물의 제조 안정성 및 LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성이 우수하고, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있는 수지 조성물을 제공한다.

[0200] 본 실시형태에 의하면,

[0201] 레이저 다이렉트 스트러처링(LDS)에 이용하는 과립상의 LDS용 열경화성 수지 조성물로서,

[0202] 열경화성 수지와,

[0203] 무기 충전재와,

[0204] 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물과,

[0205] 커플링제를 포함하고,

[0206] 상기 열경화성 수지가, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며,

[0207] 당해 LDS용 열경화성 수지 조성물의 붕괴각이 35° 이하인, LDS용 열경화성 수지 조성물이 제공된다.

[0208] 또한, 이들 각 구성의 임의의 조합이나, 본 실시형태의 표현을 방법, 장치 등의 사이에서 변환한 것도 또한 본 실시형태의 양태로서 유효하다.

[0209] 예를 들면, 본 실시형태에 의하면, 상기 본 실시형태에 있어서의 LDS용 열경화성 수지 조성물의 경화물을 구비하는, 수지 성형품을 얻을 수도 있다.

[0210] 또, 본 실시형태에 의하면,

[0211] 3차원 구조를 갖는 상기 본 실시형태에 있어서의 수지 성형품과,

[0212] 상기 수지 성형품의 표면에 형성된 3차원 회로를 구비하는, 3차원 성형 회로 부품을 얻을 수도 있다.

[0213] 본 실시형태에 의하면, 수지 조성물의 경화물의 제조 안정성 및 LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성이 우수하고, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있는 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0214] 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물은, LDS에 이용하는 과립상의 LDS용 열경화성 수지 조성물이다.

[0215] 본 실시형태에 있어서, LDS용 열경화성 수지 조성물(이하, 간단히 "열경화성 수지 조성물"이라고도 부른다.)은, 과립상이며, 이하의 성분 (A)~(D)를 포함한다.

[0216] (A) 열경화성 수지

[0217] (B) 무기 충전재

[0218] (C) 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물

[0219] (D) 커플링제

[0220] 성분 (A)는, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다. 또, 열경화성 수지 조성물의 붕괴각이 35° 이하이다.

[0221] 본 실시형태에 있어서는, LDS용의 수지 조성물로서, 열경화성 수지 조성물을 이용하여, 그 구성 성분을 적절히 선택함과 함께, 열경화성 수지 조성물의 형상을 과립상으로 하고, 열경화성 수지 조성물의 붕괴각을 적절히 선택함으로써, 열경화성 수지 조성물의 성형 시의 제조 안정성이 우수함과 함께, 열경화성 수지 조성물의 경화물을 LDS에 의하여 미세 가공했을 때의 도금 부착 특성을 우수한 것으로 하며, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있다.

- [0222] 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물의 붕괴각은, 유동성을 나타내는 지표가 되는 것이며, 35° 이하이다. 이로써, 진동 피더 등의 반송 수단을 이용하여 과립상의 열경화성 수지 조성물이 반송될 때, 고착이나 막힘 등을 일으키기 어려워 안정적으로 반송할 수 있다. 이로써, 성형의 안정성을 향상시킬 수 있다. 동일한 관점에서, 열경화성 수지 조성물의 붕괴각은, 바람직하게는 35° 이하이며, 보다 바람직하게는 30° 이하, 더 바람직하게는 25° 이하이다.
- [0223] 또, 붕괴각의 하한값에 대해서는 한정되는 것은 아니지만, 상기 붕괴각은, 낮을수록 고착이나 막힘 등을 일으키기 어려워지기 때문에, 예를 들면 1° 이상이며, 바람직하게는 10° 이상이다.
- [0224] 여기에서, 붕괴각은 이하의 방법으로 측정된다. 즉, 먼저, 과립상의 열경화성 수지 조성물을, 깔때기의 구멍으로부터 일정 면적의 수평판 상에 일정 형상이 될 때까지 낙하 퇴적시켜, 원뿔상의 과립체를 형성시킨다. 이어서, 수평판과 동일한 대좌(臺座) 상에 있는 일정한 무게의 분동(分銅)을 낙하시킴으로써, 그 과립체에 일정한 충격을 주어, 일부 과립상의 열경화성 수지 조성물이 자연 유동하여 수평판으로부터 탈락된 후, 남은 원뿔상의 과립체에 대하여, 바닥면 외주의 점부터 원뿔의 정점까지의 양각(仰角)으로서, 붕괴각을 구할 수 있다. 또, 충격을 주기 전의 과립체에 있어서의 양각을 안식각이라고 하고, 안식각과 붕괴각의 차를 차각이라고 한다.
- [0225] 붕괴각, 안식각의 측정 장치로서는, 파우더 테스터(호소카와 미크론사제)를 들 수 있다.
- [0226] 열경화성 수지 조성물의 차각은, 진동 피더 등의 반송 장치로부터의 진동 등에 의한 과립상의 열경화성 수지 조성물의 붕괴의 용이성을 나타내는 지표가 되는 것이며, 수송 안정성을 향상시켜 성형의 안정성을 높이는 관점에서, 예를 들면 5° 이상이면 되고, 바람직하게는 10° 이상이며, 보다 바람직하게는 12° 이상, 더 바람직하게는 15° 이상이다. 또, 열경화성 수지 조성물의 차각은, 구체적으로는 안식각 이하이다.
- [0227] 열경화성 수지 조성물의 d₅₀ 입경은, 레이저 가공 후의 도금 배선펙을 작게 하는 관점에서, 바람직하게는 1.0mm 이하이며, 보다 바람직하게는 0.5mm 이하, 더 바람직하게는 0.3mm 이하이다.
- [0228] 또, 열경화성 수지 조성물의 취급성을 보다 바람직한 것으로 하는 관점에서, 열경화성 수지 조성물의 d₅₀ 입경은, 예를 들면 100 μm 이상이며, 바람직하게는 200 μm 이상이다.
- [0229] 여기에서, 열경화성 수지 조성물의 입경 분포는, 시판 중인 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(예를 들면, 시마즈 세이사쿠쇼사제, SALD-7000)를 이용하여 입자의 입도 분포를 체적 기준으로 측정할 수 있다.
- [0230] 다음으로, 열경화성 수지 조성물에 포함되는 성분에 대하여 설명한다.
- [0231] (성분 (A))
- [0232] 성분 (A)는, 열경화성 수지이다. LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성을 향상시키고, 또 회로를 형성할 때에 배선펙 및 배선 간격을 작게 하는 관점에서, 성분 (A)는, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.
- [0233] 또, 경화성, 보존성, 내열성, 내습성, 및 내약품성을 향상시키는 관점에서, 성분 (A)는 바람직하게는 에폭시 수지를 포함하고, 보다 바람직하게는 에폭시 수지이다.
- [0234] 한편, 보다 우수한 내열성을 얻는 관점에서는, 성분 (A)는 바람직하게는 비스말레이미드 수지를 포함하고, 보다 바람직하게는 비스말레이미드 수지이다.
- [0235] 에폭시 수지로서, 1분자 내에 에폭시기를 2개 이상 갖는 모노머, 올리고머, 폴리머 전반을 이용할 수 있고, 그 분자량이나 분자 구조는 한정되지 않는다.
- [0236] 에폭시 수지는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 또는 2종류 이상을 포함한다.
- [0237] 열경화성 수지 조성물을 경화하여 얻어지는 성형체의 휨 억제나, 충전성, 내열성, 내습성 등의 모든 특성의 밸런스를 향상시키는 관점에서, 이들 중, 노불락형 에폭시 수지, 다관능 에폭시 수지, 및 페놀아랄킬형 에폭시 수지를 바람직하게 이용할 수 있다. 또, 동일한 관점에서, 에폭시 수지는, 바람직하게는 오소크레졸 노불락형 에폭시 수지, 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬형 에폭시 수지 및 트라이페닐메테인형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고, 보다 바람직하게는 오소크레졸 노불락형 에폭시 수지 및 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.

- [0238] 또, 비스말레이미드 수지는, 말레이미드기를 2개 이상 갖는 화합물의 (공)중합체이다.
- [0239] 말레이미드기를 2개 이상 갖는 화합물은, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 일반식 (1)에 나타내는 화합물 및 일반식 (2)에 나타내는 화합물 중 적어도 일방을 포함한다. 이로써, 열경화성 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도를 높일 수 있어, 경화물의 내열성을 보다 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0240] 또, 성분 (A)는, 다른 열경화성 수지를 더 포함해도 된다. 이와 같은 열경화성 수지로서는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.
- [0241] 또, 성분 (A)는, 후술하는 페놀 수지 경화제 등의 수지 경화제를 포함할 수 있다.
- [0242] 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (A)의 함유량은, 성형 시에 있어서의 유동성을 향상시켜, 충전성이나 성형 안정성의 향상을 도모하는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 1질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 2질량% 이상, 더 바람직하게는 2.5질량% 이상이다.
- [0243] 한편, 내습 신뢰성이나 내리플로성을 향상시키는 관점, 및 성형체의 휨을 억제하는 관점에서, 성분 (A)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 15질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 14질량% 이하, 더 바람직하게는 13질량% 이하이다.
- [0244] 여기에서, 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대한 함유량이란, 열경화성 수지 조성물이 용매를 포함하는 경우에는, 열경화성 수지 조성물 중의 용매를 제외한 고형분 전체에 대한 함유량을 가리킨다. 열경화성 수지 조성물의 고형분이란, 열경화성 수지 조성물 중에 있어서의 불휘발분을 가리키고, 물이나 용매 등의 휘발 성분을 제외한 잔부를 가리킨다.
- [0245] (경화제)
- [0246] 열경화성 수지 조성물은, 경화제를 포함해도 된다. 경화제로서는, 예를 들면 중부가형의 경화제, 촉매형의 경화제, 및 축합형의 경화제의 3타입으로 크게 나눌 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0247] 중부가형의 경화제는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종 산무수물; 제1 실시형태에서 상술한 각종 페놀 수지계 경화제; 제1 실시형태에서 상술한 각종 폴리머캡탄 화합물; 제1 실시형태에서 상술한 각종 아이소사이아 네이트 화합물; 제1 실시형태에서 상술한 각종 유기산류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함한다.
- [0248] 촉매형의 경화제는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함한다.
- [0249] 축합형의 경화제는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함한다.
- [0250] 이들 중에서도, 내연성, 내습성, 전기 특성, 경화성, 및 보존 안정성 등에 대한 밸런스를 향상시키는 관점에서, 페놀 수지계 경화제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 페놀 수지계 경화제로서는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 것을 들 수 있다.
- [0251] 페놀 수지계 경화제는, 성형체의 휨을 억제하는 관점에서는, 노볼락형 페놀 수지, 다관능형 페놀 수지 및 페놀 아랄킬형 페놀 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또, 페놀 노볼락 수지, 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬 수지, 폼알데하이드로 변성한 트라이페닐메테인형 페놀 수지를 바람직하게 사용할 수도 있다.
- [0252] 열경화성 수지 조성물 중의 경화제의 함유량은, 성형 시에 있어서, 우수한 유동성을 실현하여, 충전성이나 성형성의 향상을 도모하는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 0.5질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 1질량% 이상, 더 바람직하게는 1.5질량% 이상이다.
- [0253] 한편, 전자 부품의 내습 신뢰성이나 내리플로성을 향상시키는 관점, 및 얻어지는 성형체의 휨을 억제하는 관점에서, 경화제의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 9질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 8질량% 이하, 더 바람직하게는 7질량% 이하이다.
- [0254] (성분 (B))
- [0255] 성분 (B)는, 무기 충전제이다. 성분 (B)는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종으로 이루어지는 군으로부

터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 재료를 포함한다. 열경화성 수지 조성물의 경화물의 기계 특성 또는 열특성을 바람직한 것으로 하는 관점에서, 성분 (B)는, 바람직하게는 용융 파쇄 실리카, 용융 구상 실리카, 결정 실리카 등의 실리카를 포함하고, 보다 바람직하게는 실리카이다.

[0256] 성분 (B)의 d_{50} 입경은, 레이저 가공 후의 도금 배선펙을 작게 하는 관점에서, 예를 들면 $10\mu\text{m}$ 이하이면 되고, 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $3\mu\text{m}$ 이하, 더 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 이하이다.

[0257] 한편, 성형성을 향상시키는 관점에서, 성분 (B)의 d_{50} 입경은, 예를 들면 $0.1\mu\text{m}$ 이상이며, 보다 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이상이다.

[0258] 여기에서, 무기 충전재의 입경 분포는, 시판 중인 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(예를 들면, 시마즈 세이사쿠쇼사제, SALD-7000)를 이용하여 입자의 입도 분포를 체적 기준으로 측정할 수 있다.

[0259] 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (B)의 함유량은, 경화물의 내열성이나 내습성을 향상시키는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 65질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더 바람직하게는 75질량% 이상이다.

[0260] 한편, 열경화성 수지 조성물의 성형 시에 있어서의 유동성이나 충전성을 보다 효과적으로 향상시키는 관점에서, 성분 (B)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 95질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 90질량% 이하, 더 바람직하게는 85질량% 이하이다.

[0261] (성분 (C))

[0262] 성분 (C)는, 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물이다. 이러한 화합물은, LDS 첨가제로서 작용한다. 성분 (C)에 대하여, 구체적으로는, 제1 실시형태에서 상술한 구성을 적용할 수 있다.

[0263] 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (C)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 열경화성 수지 조성물의 경화물에 있어서, 도금 부착 특성을 양호한 것으로 하는 관점에서, 예를 들면 2질량% 이상이며, 바람직하게는 4질량% 이상, 더 바람직하게는 8질량% 이상이다. 또, 열경화성 수지 조성물의 경화물에 있어서, 절연성의 저하나 유전 정점의 증가를 억제하는 관점, 및 성분 (C)의 형상이 비구형인 경우에 있어서, 열경화성 수지 조성물의 유동성을 양호한 것으로 하는 관점에서, 성분 (C)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 예를 들면 20질량% 이하이며, 바람직하게는 18질량% 이하, 더 바람직하게는 15질량% 이하이다.

[0264] 또, 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (B) 및 성분 (C)의 함유량의 합계는, 수지 기계 특성, 수지 강도의 향상의 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 70질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 75질량% 이상, 더 바람직하게는 80질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 85질량% 이상이다.

[0265] 한편, 성형성을 향상시키는 관점에서, 성분 (B) 및 성분 (C)의 함유량의 합계는, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 98질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 95질량% 이하이다.

[0266] (성분 (D))

[0267] 성분 (D)는, 커플링제이다. 성분 (D)에 대하여, 구체적으로는, 제1 실시형태에서 상술한 구성을 적용할 수 있다.

[0268] 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (D)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물의 플로 유동 길이를 길게 함으로써 성형성을 향상시키는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 0.01질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상, 더 바람직하게는 0.1질량% 이상이다.

[0269] 한편, 열경화성 수지 조성물의 경화물의 흡수성의 증대를 억제하여, 양호한 방청성을 얻는 관점에서, 성분 (D)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 1질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.8질량% 이하, 더 바람직하게는 0.6질량% 이하이다.

[0270] (그 외의 성분)

[0271] 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물은, 상술한 성분 이외의 성분을 포함해도 된다.

[0272] 예를 들면, 열경화성 수지 조성물은, (E) 경화 촉진제를 더 포함해도 된다.

[0273] (성분 (E))

- [0274] 성분 (E)는, 경화 촉진제이다. 경화 촉진제로서, 구체적으로는 제1 실시형태에서 상술한 구성을 적용할 수 있다.
- [0275] 열경화성 수지 조성물이 성분 (E)를 포함할 때, 성분 (E)의 함유량은, 성형 시에 있어서의 경화성을 효과적으로 향상시키는 관점에서, 열경화성 수지 조성물의 전체에 대하여 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.15질량% 이상, 더 바람직하게는 0.25질량% 이상이다.
- [0276] 한편, 성형 시에 있어서의 유동성의 향상을 도모하는 관점에서, 경화 촉진제의 함유량은, 열경화성 수지 조성물의 전체에 대하여 바람직하게는 1질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.8질량% 이하이다.
- [0277] 또, 열경화성 수지 조성물은, 성분 (C)의 비도전성 금속 화합물 외에, 적어도 1종류의 유기성의 열안정성 금속 킬레이트 착염을 함유하고 있어도 된다.
- [0278] 또, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에는, 필요에 따라, 예를 들면 이형제, 난연제, 이온 포착제, 착색제, 저응력제 및 산화 방지제 등의 첨가제를 함유할 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 첨가제에 대하여, 구체적으로는, 제1 실시형태에서 상술한 구성을 적용할 수 있다.
- [0279] 열경화성 수지 조성물 중의 이들 각 성분의 양은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 각각, 0.01~2질량% 정도의 양으로 할 수 있다.
- [0280] 또, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 도금 부착 특성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는, 상기 착색제로서 이용하는 카본 블랙 등의 카본을 함유하지 않는 구성이다.
- [0281] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물의 제조 방법으로서, 예를 들면 열경화성 수지 조성물의 각 성분을, 공지의 수단으로 혼합함으로써 혼합물을 얻는다. 또한, 혼합물을 용융 혼련함으로써, 혼련물을 얻는다. 혼련 방법으로서, 예를 들면 1축형 혼련 압출기, 2축형 혼련 압출기 등의 압출 혼련기나, 믹싱 롤 등의 롤식 혼련기를 이용할 수 있지만, 2축형 혼련 압출기를 이용하는 것이 바람직하다. 냉각한 후, 혼련물을 과립상으로 할 수 있다.
- [0282] 여기에서, 과립상의 열경화성 수지 조성물이란, 구체적으로는, 열경화성 수지 조성물의 분말(분립상의 혼련물)끼리를 응고시킨 응집체 또는 조립물이다. 과립상의 열경화성 수지 조성물은, 반경화 상태(B 스테이지 상태)여도 된다.
- [0283] 그리고, 본 실시형태에 있어서는, 혼련물을 조립할 때에, 얻어진 분말, 조립물을 체가름함으로써, 붕괴각이 소정의 범위에 있는 과립상의 열경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0284] 과립 형상으로 한 열경화성 수지 조성물을 제작하는 성형 공정으로서, 예를 들면 용융 혼련 후, 냉각한 혼련물을 분쇄하는 공정을 들 수 있다. 또한, 예를 들면 과립 형상으로 한 열경화성 수지 조성물을 체가름하여, 과립의 크기를 조절해도 된다. 또, 예를 들면 과립 형상으로 한 열경화성 수지 조성물을, 원심 제분법 또는 핫컷법 등의 방법으로 처리하여, 분산도 또는 유동성 등을 조정해도 된다.
- [0285] 또, 분쇄 형상으로 한 열경화성 수지 조성물을 제작하는 성형 공정으로서, 예를 들면 혼련물을 분쇄하여 과립형상의 열경화성 수지 조성물로 한 후, 그 과립형상의 열경화성 수지 조성물을 추가로 분쇄하는 공정을 들 수 있다.
- [0286] 본 실시형태에 있어서 얻어지는 열경화성 수지 조성물은, 소정의 성분을 포함함과 함께 소정의 붕괴각을 나타내는 과립상이기 때문에, 수지 조성물의 경화물의 제조 안정성이 우수하고, 예를 들면 수지 조성물의 성형 시의 공급 안정성, 성형성이 우수한 것으로 할 수 있다. 또, 본 실시형태에 있어서 얻어지는 열경화성 수지 조성물은, 경화물을 LDS에 의하여 미세 가공했을 때의 도금 부착 특성이 우수하여, 회로를 형성할 때의 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있다.
- [0287] 본 실시형태에 있어서의 열경화성 수지 조성물의 성형 방법으로서, 예를 들면 트랜스퍼 성형, 사출 성형, 압축 성형 등의 금형 성형을 들 수 있다. 이와 같은 성형 방법을 사용함으로써, 상기 열경화성 수지 조성물의 경화물을 구비하는 수지 성형품을 제조할 수 있다.
- [0288] 본 실시형태에 있어서, 수지 성형품은, LDS 첨가제를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 경화물이며, 구체적으로는, 3차원 구조의 수지 성형품이다. 3차원 구조를 갖고 있으면 수지 성형품의 형상은 한정되지 않고, 예를 들면 일부에 곡면을 갖고 있어도 된다.
- [0289] 또, 열경화성 수지 조성물의 경화물로 구성되는 수지 성형품은, 최종 제품에 한정되지 않고, 복합 재료나 각종

부품도 포함할 수 있다. 수지 성형품은, 휴대 전자 기기, 차량과 의료 기기의 부품이나, 그 외의 전기 회로를 포함하는 전자 부품, 반도체 봉지재 및, 이들을 형성하기 위한 복합 재료로서 이용할 수 있다.

- [0290] 또, 수지 성형품을 LDS에 제공함으로써, MID를 얻을 수 있다.
- [0291] MID는, 3차원 형상, 상기 수지 성형품, 3차원 회로의 3요소를 갖는 것이며, 예를 들면 3차원 구조의 수지 성형품의 표면에 금속막으로 회로 형성된 부품이다. MID는, 구체적으로는, 3차원 구조를 갖는 수지 성형품과, 이 수지 성형품의 표면에 형성된 3차원 회로를 구비할 수 있다. 이와 같은 MID를 사용함으로써, 공간을 유효 활용할 수 있어, 부품 개수의 삭감이나 경박 단소화가 가능하다. MID로서는, 휴대전화나 스마트폰과 내장 안테나, 센서, 반도체 장치에 적용할 수도 있다.
- [0292] 본 실시형태에 있어서, MID의 제조 공정은, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각 공정을 포함할 수 있다. 또, 도금 처리 전에 표면 세정 공정을 추가해도 된다.
- [0293] 수지 성형품에 조사하는 활성 에너지선으로서, 예를 들면 레이저를 이용할 수 있다. 레이저로서는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 것을 이용할 수 있다.
- [0294] 본 실시형태에 있어서는, LDS용의 수지 조성물이 성분 (A)~(D)를 포함하는 열경화성 수지 조성물이며, 그 형상이, 소정의 봉괴각을 나타내는 과립상이기 때문에, 경화물로 구성되는 수지 성형품에 레이저 조사에 의하여 회로를 형성할 때의 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있다.
- [0295] 도금 처리로서는, 전해 도금 또는 무전해 도금 중 어느 것을 이용해도 된다. 상술한 레이저가 조사된 영역에, 도금 처리를 실시함으로써, 회로(도금층)를 형성할 수 있다. 도금액으로서, 정하는 것은 아니고, 공지의 도금액을 넓게 채용할 수 있으며, 금속 성분으로서 구리, 니켈, 금, 은, 팔라듐이 혼합되어 있는 도금액을 이용해도 된다.
- [0296] 본 실시형태에 있어서는, LDS용의 수지 조성물이 성분 (A)~(D)를 포함하는 열경화성 수지 조성물이며, 그 형상이, 소정의 봉괴각을 나타내는 과립상이기 때문에, 열경화성 수지 조성물의 공급 안정성이나 성형성이 우수함 등, 수지 조성물의 경화물의 제조 안정성이 우수함과 함께 경화물로 구성되는 수지 성형품의 도금 부착 특성이 우수하다.
- [0297] (제3 실시형태)
- [0298] 본 발명자들은, MID 등의 반도체 장치의 제조에 LDS에 의한 미세 가공을 이용하는 것을 검토했다.
- [0299] 본 실시형태는, 봉지재의 성형성 및 LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성이 우수하고, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있는 반도체 장치의 제조 방법을 제공한다.
- [0300] 본 실시형태에 의하면,
- [0301] 반도체 소자의 표면을 덮도록 상기 반도체 소자를 LDS(LASER DIRECT STRUCTURING)용 열경화성 수지 조성물의 경화물에 의하여 봉지하여 봉지재를 형성하는 공정과,
- [0302] 상기 봉지재의 표면의 특징의 부위에 활성 에너지선을 조사하는 공정과,
- [0303] 상기 봉지재의 상기 표면을 친수화 처리하는 공정과,
- [0304] 상기 봉지재의 표면의 상기 활성 에너지선이 조사된 영역에 금속층을 선택적으로 형성하는 공정을 포함하고,
- [0305] 상기 LDS용 열경화성 수지 조성물이,
- [0306] (A) 열경화성 수지와,
- [0307] (B) 무기 충전재와,
- [0308] (C) 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물과,
- [0309] (D) 커플링제를 포함하며,
- [0310] 상기 성분 (A)가, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.
- [0311] 또한, 이들 각 구성의 임의의 조합이나, 본 실시형태의 표현을 방법, 장치 등의 사이에서 변환한 것도 또한 본

실시형태의 양태로서 유효하다.

- [0312] 예를 들면, 본 실시형태에 의하면, 상기 본 실시형태에 있어서의 반도체 장치의 제조 방법에 의하여 얻어지는 반도체 장치를 제공할 수도 있다.
- [0313] 본 실시형태에 의하면, 봉지재의 성형성 및 LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성이 우수하고, 또 회로를 형성할 때에 배선폭 및 배선 간격을 작게 할 수 있는 반도체 장치의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0314] (반도체 장치의 제조 방법)
- [0315] 도 1의 (a)~도 1의 (d) 및 도 2는, 본 실시형태에 있어서의 반도체 장치의 제조 공정을 나타내는 단면도이다. 도 2에는, 이러한 제조 방법으로 얻어지는 반도체 장치(100)의 구성이 함께 나타나 있다.
- [0316] 반도체 장치(100)(도 2)는, 기판(101), 기판(101)에 탑재된 반도체 소자(103), 반도체 소자(103)를 봉지하는 봉지재(105), 및 봉지재(105)의 표면의 소정의 영역에 선택적으로 마련된 금속층(111)을 갖는다. 여기에서, 봉지재(105)는, LDS 첨가제를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 경화물이다.
- [0317] 반도체 장치(100)의 구체예로서, 성형 회로 부품, 각종 반도체 패키지를 들 수 있다.
- [0318] 성형 회로 부품의 구체예로서, 자동차용의 부재에 이용되는 것 등을 들 수 있다.
- [0319] 또, 반도체 패키지의 구체예로서 MAP(Mold Array Package), QFP(Quad Flat Package), SOP(Small Outline Package), CSP(Chip Size Package), QFN(Quad Flat Non-leaded Package), SON(Small Outline Non-leaded Package), BGA(Ball Grid Array), LF-BGA(Lead Flame BGA), FCBGA(Flip Chip BGA), MAPBGA(Molded Array Process BGA), eWLB(Embedded Wafer-Level BGA), Fan-In형 eWLB, Fan-Out형 eWLB 등의 반도체 패키지; SIP(System In package) 등을 들 수 있다.
- [0320] 반도체 장치(100)의 제조 방법은, 이하의 공정 1~공정 4를 포함한다.
- [0321] (공정 1) 반도체 소자(103)의 표면을 덮도록 반도체 소자(103)를 LDS(LASER DIRECT STRUCTURING)용 열경화성 수지 조성물의 경화물에 의하여 봉지하여 봉지재(105)를 형성하는 공정
- [0322] (공정 2) 봉지재(105)의 표면의 특정의 부위에 활성 에너지선(레이저(109))을 조사하는 공정
- [0323] (공정 3) 봉지재(105)의 표면을 친수화 처리하는 공정
- [0324] (공정 4) 봉지재(105)의 표면의 레이저(109)가 조사된 영역에 금속층(111)을 선택적으로 형성하는 공정
- [0325] 여기에서, LDS용 열경화성 수지 조성물(이하, 간단히 "열경화성 수지 조성물"이라고도 부른다.)은, (A) 열경화성 수지와, (B) 무기 충전재와, (C) 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물과, (D) 커플링제를 포함한다. 그리고, 성분 (A)는, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.
- [0326] 이하, 처음에 각 공정을 구체적으로 설명하고, LDS용 열경화성 수지 조성물의 구성에 대해서는 후술한다.
- [0327] (공정 1)
- [0328] 공정 1에 있어서는, 반도체 소자(103)를 봉지하는 봉지재(105)를 형성한다(도 1의 (a)).
- [0329] 여기에서, 공정 1에 앞서, 기판(101)에 반도체 소자(103)를 탑재할 수 있다. 기판(101)은, 예를 들면 인터포저 등의 배선 기판, 또는 리드 프레임이다. 또, 반도체 소자(103)는, 와이어 본딩 또는 플립 칩 접속 등에 의하여, 기판(101)에 전기적으로 접속된다.
- [0330] 봉지재(105)의 성형 방법은, 열경화성 수지 조성물에 포함되는 성분, 열경화성 수지 조성물의 형상 등에 따라 선택할 수 있고, 구체예로서 압축 성형, 트랜스퍼 성형을 들 수 있다.
- [0331] (공정 2)
- [0332] 공정 2에 있어서는, 봉지재(105)의 표면의 특정의 부위에 레이저(109) 등의 활성 에너지선을 선택적으로 조사한다(도 1의 (b)).
- [0333] 레이저(109) 조사에 의하여, 예를 들면 봉지재(105)의 레이저 조사부에 오목부(113)를 형성할 수 있다(도 1의 (c)).

- [0334] 레이저(109)는, 예를 들면 YAG 레이저, 엑시머 레이저, 전자선 등의 공지의 레이저로부터 적절히 선택할 수 있고, YAG 레이저가 바람직하다. 또, 레이저(109)의 파장도 정하는 것은 아니지만, 예를 들면 200nm 이상 2000nm 이하이며, 세선화의 관점에서, 바람직하게는 240nm 이상 1100nm 이하이다. 이 중에서도, 바람직하게는 248nm, 308nm, 355nm, 515nm, 532nm, 1064nm 또는 1060nm의 것을 레이저(109)로서 들 수 있다.
- [0335] (공정 3)
- [0336] 공정 3에 있어서는, 봉지재(105)의 표면의 적어도 일부를 친수화 처리하여 친수화면(107)을 형성한다(도 1의 (d)).
- [0337] 친수화면(107)은, 봉지재(105)의 표면의 일부여도 되고 전체여도 된다. 또, 친수화면(107)은, 평면, 곡면 중 어느 것이어도 되고, 이들 양방을 포함해도 된다. 또, 친수화면(107)은, LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성을 향상시키는 관점, 및 회로를 형성할 때에 배선펙 및 배선 간격을 작게 하는 관점에서, 바람직하게는, 공정 2에 있어서 레이저(109)가 조사되는 영역 전체를 포함한다.
- [0338] 공정 3은, 구체적으로는, 공정 2의 전 또는 후에 행할 수 있다.
- [0339] 공정 2에서 발생한 잔사를 제거하고, 공정 4에 있어서 금속층(111)을 더 안정적으로 형성하는 관점에서, 공정 3은, 바람직하게는, 공정 2의 후, 봉지재(105)의 표면의 레이저 조사 부위, 구체적으로는 오목부(113)의 내표면을 친수화하는 공정이다.
- [0340] 또, 봉지재(105)의 표면을 안정적으로 친수화 처리하는 관점에서, 공정 3은, 바람직하게는 봉지재(105)의 표면에 처리액을 적용하는 공정을 포함한다. 또, 공정 3에 있어서, 예를 들면 봉지재(105)의 표면에 처리액을 적용하고, 40~60℃ 정도로 가온하면서 초음파 처리를 실시해도 된다.
- [0341] 처리액으로서, 예를 들면 글라이콜계 유기 용제, 알코올계 유기 용매, 락톤계 유기 용제를 들 수 있다.
- [0342] 글라이콜계 유기 용제의 구체예로서, 에틸렌글라이콜, 다이에틸렌글라이콜, 트라이에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜 등의 글라이콜류; 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 트라이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터, 다이프로필렌글라이콜모노메틸에터 등의 글라이콜에터류; 에틸렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터아세테이트 등의 글라이콜에터아세테이트류를 들 수 있다.
- [0343] 알코올계 유기 용매의 구체예로서, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올 등의 탄소수 3 이상 8 이하의 알코올에터를 들 수 있다.
- [0344] 락톤계 유기 용제로서는 γ -부티로락톤, α -메틸- γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, γ -라우로락톤, δ -발레로락톤, 헥사노락톤 등을 들 수 있다.
- [0345] 봉지재(105)의 표면의 적합한 친수화의 관점에서, 처리액은 바람직하게는 글라이콜계 유기 용제를 포함하고, 보다 바람직하게는 글라이콜계 친수성 유기 용제를 포함한다.
- [0346] 친수화면(107)을 형성한 후, LDS에 의하여 친수화면(107)에 소정의 영역에 선택적으로 금속층(111)이 형성된다. LDS에 있어서는, 구체적으로는, LDS 첨가제를 함유하는 수지 성형품의 표면에 활성 에너지선을 조사하여 금속핵을 생성하고, 그 금속핵을 시드로서 무전해 도금 등의 도금 처리에 의하여, 에너지선 조사 영역에 도금 패턴을 형성한다. 이 도금 패턴에 근거하여 배선, 회로 등의 도전성 부재를 형성할 수 있다. 이하, 더 구체적으로 설명한다.
- [0347] (공정 4)
- [0348] 공정 4에서는, 봉지재(105)의 표면의 레이저 조사 부위, 구체적으로는 오목부(113)에 금속층(111)을 선택적으로 형성한다(도 2). 금속층(111)은, 구체적으로는 도금막이다.
- [0349] 또, 공정 4는, 구체적으로는, 오목부(113)에 금속을 적용하는 공정과, 오목부(113)에 금속의 도금층을 성장시키는 공정을 포함한다.
- [0350] 도금 처리로서는, 전해 도금 또는 무전해 도금 중 어느 것을 이용해도 된다. 공정 2에 있어서 레이저(109)가 조사된 영역에, 도금 처리를 실시함으로써, 회로(도금층)를 형성할 수 있다. 도금액으로서, 정하는 것은 아니고, 공지의 도금액을 널리 채용할 수 있으며, 금속 성분으로서 구리, 니켈, 금, 은, 팔라듐이 혼합되어 있는 도금액을 이용해도 된다.

- [0351] 이상의 공정에 의하여, 반도체 장치(100)가 얻어진다. 본 실시형태에 있어서는, 성분 (A)~(D)를 포함하는 열경화성 수지 조성물의 경화물인 봉지재(105)에 레이저(109)를 조사하고, 레이저 조사 영역을 포함하는 봉지재(105)의 표면을 친수화 처리한 후, 친수화면(107)에 금속층(111)을 형성함으로써, 반도체 패키지 등의 반도체 장치(100)의 원하는 영역에 직접 회로를 형성할 수 있으며, 그때의 배선평 및 배선 간격을 작게 할 수 있다. 또, 봉지재(105)의 성형성 및 LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성이 우수한 반도체 장치(100)를 얻을 수 있다.
- [0352] 또한, 이상에 있어서는, 레이저 조사 부위에 오목부(113)를 형성하고, 오목부(113) 내에 금속층(111)을 성장시켜 배선으로 하는 구성을 예로 설명했지만, 오목부(113) 및 이것에 대응하는 금속층(111)의 형상이나 기능은 이것에 한정되지 않고, 예를 들면 오목부(113)로서 바이어를 형성해도 된다. 본 실시형태에 있어서는, 레이저(109)의 조사 부위를 친수화하기 위하여, 바이어를 형성하는 경우에도, 레이저 조사 후의 잔사를 효과적으로 제거할 수 있다. 이로써, 원하는 크기 및 피치로 안정적으로 바이어를 형성할 수 있다.
- [0353] 또, 이상에 있어서는, 레이저(109)를 조사하는 공정 2의 후, 친수화면(107)을 형성하는 공정 3을 행하는 경우를 예로 설명했지만, 공정 2와 공정 3의 전후는 이것에 한정되지 않고, 공정 2의 전에 공정 3을 행하여 친수화면(107)을 형성하며, 그 후 공정 2에 있어서 친수화면(107)의 특성의 영역에 선택적으로 레이저(109)를 조사해도 된다.
- [0354] (LDS용 열경화성 수지 조성물)
- [0355] 다음으로, LDS용 열경화성 수지 조성물의 구성을 설명한다. 본 실시형태에 있어서, LDS용 열경화성 수지 조성물은, 상술한 성분 (A)~(D)를 포함한다.
- [0356] 본 실시형태에 있어서는, 봉지재(105)를 친수화 처리함과 함께, 열경화성 수지 조성물에 포함되는 성분의 종류를 적절히 선택함으로써, 열경화성 수지 조성물의 성형성, 및 열경화성 수지 조성물의 경화물을 LDS에 의하여 미세 가공했을 때 도금 부착 특성을 우수한 것으로 하고, 또 회로를 형성할 때에 배선평 및 배선 간격을 작게 할 수 있다.
- [0357] 열경화성 수지 조성물의 성형성을 더 향상시키는 관점에서는, 바람직하게는 열경화성 수지 조성물을 제1 실시형태에 기재된 구성으로 한다.
- [0358] 또, 열경화성 수지 조성물의 성형 시의 제조 안정성을 더 향상시키는 관점에서는, 바람직하게는 열경화성 수지 조성물을 제2 실시형태에 기재된 구성으로 한다.
- [0359] (성분 (A))
- [0360] 성분 (A)는, 열경화성 수지이다. LDS에 의한 미세 가공 시의 도금 부착 특성을 향상시키고, 또 회로를 형성할 때에 배선평 및 배선 간격을 작게 하는 관점에서, 성분 (A)는, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.
- [0361] 또, 경화성, 보존성, 내열성, 내습성, 및 내약품성을 향상시키는 관점에서, 성분 (A)는 바람직하게는 에폭시 수지를 포함하고, 보다 바람직하게는 에폭시 수지이다.
- [0362] 한편, 보다 우수한 내열성을 얻는 관점에서는, 성분 (A)는 바람직하게는 비스말레이미드 수지를 포함하고, 보다 바람직하게는 비스말레이미드 수지이다.
- [0363] 에폭시 수지로서, 1분자 내에 에폭시기를 2개 이상 갖는 모노머, 올리고머, 폴리머 전반을 이용할 수 있고, 그 분자량이나 분자 구조는 한정되지 않는다.
- [0364] 에폭시 수지는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종류 또는 2종류 이상을 포함한다.
- [0365] 열경화성 수지 조성물을 경화하여 얻어지는 성형체의 휨 억제나, 충전성, 내열성, 내습성 등의 모든 특성의 밸런스를 향상시키는 관점에서, 이들 중, 노불락형 에폭시 수지, 다관능 에폭시 수지, 및 페놀아랄킬형 에폭시 수지를 바람직하게 이용할 수 있다. 또, 동일한 관점에서, 에폭시 수지는, 바람직하게는 오소크레졸 노불락형 에폭시 수지, 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬형 에폭시 수지 및 트라이페닐메테인형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고, 보다 바람직하게는 오소크레졸 노불락형 에폭시 수지 및 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.

- [0366] 또, 비스말레이미드 수지는, 말레이미드기를 2개 이상 갖는 화합물의 (공)중합체이다.
- [0367] 말레이미드기를 2개 이상 갖는 화합물은, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 일반식 (1)에 나타내는 화합물 및 일반식 (2)에 나타내는 화합물 중 적어도 일방을 포함한다. 이로써, 열경화성 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도를 높일 수 있어, 경화물의 내열성을 보다 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0368] 또, 성분 (A)는, 다른 열경화성 수지를 더 포함해도 된다. 이와 같은 열경화성 수지로서는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.
- [0369] 또, 성분 (A)는, 후술하는 페놀 수지 경화제 등의 수지 경화제를 포함할 수 있다.
- [0370] 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (A)의 함유량은, 성형 시에 있어서의 유동성을 향상시켜, 충전성이나 성형 안정성의 향상을 도모하는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 1질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 2질량% 이상, 더 바람직하게는 2.5질량% 이상이다.
- [0371] 한편, 내습 신뢰성이나 내리플로성을 향상시키는 관점, 및 성형체의 휨을 억제하는 관점에서, 성분 (A)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 15질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 14질량% 이하, 더 바람직하게는 13질량% 이하이다.
- [0372] 여기에서, 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대한 함유량이란, 열경화성 수지 조성물이 용매를 포함하는 경우에는, 열경화성 수지 조성물 중의 용매를 제외한 고형분 전체에 대한 함유량을 가리킨다. 열경화성 수지 조성물의 고형분이란, 열경화성 수지 조성물 중에 있어서의 불휘발분을 가리키고, 물이나 용매 등의 휘발 성분을 제외한 잔부를 가리킨다.
- [0373] (경화제)
- [0374] 열경화성 수지 조성물은, 경화제를 포함해도 된다. 경화제로서는, 예를 들면 중부가형의 경화제, 촉매형의 경화제, 및 축합형의 경화제의 3타입으로 크게 나눌 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0375] 중부가형의 경화제는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종 산무수물; 제1 실시형태에서 상술한 각종 페놀 수지계 경화제; 제1 실시형태에서 상술한 각종 폴리머캡탄 화합물; 제1 실시형태에서 상술한 각종 아이소시아네이트 화합물; 제1 실시형태에서 상술한 각종 유기산류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함한다.
- [0376] 촉매형의 경화제는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함한다.
- [0377] 축합형의 경화제는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함한다.
- [0378] 이들 중에서도, 내연성, 내습성, 전기 특성, 경화성, 및 보존 안정성 등에 대한 밸런스를 향상시키는 관점에서, 페놀 수지계 경화제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 페놀 수지계 경화제로서는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 것을 들 수 있다.
- [0379] 페놀 수지계 경화제는, 성형체의 휨을 억제하는 관점에서는, 노볼락형 페놀 수지, 다관능형 페놀 수지 및 페놀 아랄킬형 페놀 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또, 페놀 노볼락 수지, 바이페닐렌 골격을 갖는 페놀아랄킬 수지, 폼알데하이드로 변성한 트라이페닐메테인형 페놀 수지를 바람직하게 사용할 수도 있다.
- [0380] 열경화성 수지 조성물 중의 경화제의 함유량은, 성형 시에 있어서, 우수한 유동성을 실현하여, 충전성이나 성형성의 향상을 도모하는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 0.5질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 1질량% 이상, 더 바람직하게는 1.5질량% 이상이다.
- [0381] 한편, 전자 부품의 내습 신뢰성이나 내리플로성을 향상시키는 관점, 및 얻어지는 성형체의 휨을 억제하는 관점에서, 경화제의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 9질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 8질량% 이하, 더 바람직하게는 7질량% 이하이다.
- [0382] (성분 (B))
- [0383] 성분 (B)는, 무기 충전제이다. 성분 (B)는, 예를 들면 제1 실시형태에서 상술한 각종으로 이루어지는 군으로부

터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 재료를 포함한다. 열경화성 수지 조성물의 경화물의 기계 특성 또는 열특성을 바람직한 것으로 하는 관점에서, 성분 (B)는, 바람직하게는 용융 파쇄 실리카, 용융 구상 실리카, 결정 실리카 등의 실리카를 포함하고, 보다 바람직하게는 실리카이다.

[0384] 성분 (B)의 d_{50} 입경은, 레이저 가공 후의 도금 배선펙을 작게 하는 관점에서, 예를 들면 $10\mu\text{m}$ 이하이면 되고, 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이하이며, 보다 바람직하게는 $3\mu\text{m}$ 이하, 더 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 이하이다.

[0385] 한편, 성형성을 향상시키는 관점에서, 성분 (B)의 d_{50} 입경은, 예를 들면 $0.1\mu\text{m}$ 이상이며, 보다 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이상이다.

[0386] 여기에서, 무기 충전재의 입경 분포는, 시판 중인 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(예를 들면, 시마즈 세이사쿠쇼사제, SALD-7000)를 이용하여 입자의 입도 분포를 체적 기준으로 측정할 수 있다.

[0387] 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (B)의 함유량은, 경화물의 내열성이나 내습성을 향상시키는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 65질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더 바람직하게는 75질량% 이상이다.

[0388] 한편, 열경화성 수지 조성물의 성형 시에 있어서의 유동성이나 충전성을 보다 효과적으로 향상시키는 관점에서, 성분 (B)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 95질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 90질량% 이하, 더 바람직하게는 85질량% 이하이다.

[0389] (성분 (C))

[0390] 성분 (C)는, 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물이다. 이러한 화합물은, LDS 첨가제로서 작용한다. 성분 (C)에 대하여, 구체적으로는, 제1 실시형태에서 상술한 구성을 적용할 수 있다.

[0391] 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (C)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 열경화성 수지 조성물의 경화물에 있어서, 도금 부착 특성을 양호한 것으로 하는 관점에서, 예를 들면 2질량% 이상이며, 바람직하게는 4질량% 이상, 더 바람직하게는 8질량% 이상이다. 또, 열경화성 수지 조성물의 경화물에 있어서, 절연성의 저하나 유전 정점의 증가를 억제하는 관점, 및 성분 (C)의 형상이 비구형인 경우에 있어서, 열경화성 수지 조성물의 유동성을 양호한 것으로 하는 관점에서, 성분 (C)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 예를 들면 20질량% 이하이며, 바람직하게는 18질량% 이하, 더 바람직하게는 15질량% 이하이다.

[0392] 또, 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (B) 및 성분 (C)의 함유량의 합계는, 수지 기계 특성, 수지 강도의 향상의 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 70질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 75질량% 이상, 더 바람직하게는 80질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 85질량% 이상이다.

[0393] 한편, 성형성을 향상시키는 관점에서, 성분 (B) 및 성분 (C)의 함유량의 합계는, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 바람직하게는 98질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 95질량% 이하이다.

[0394] (성분 (D))

[0395] 성분 (D)는, 커플링제이다. 성분 (D)에 대하여, 구체적으로는, 제1 실시형태에서 상술한 구성을 적용할 수 있다.

[0396] 열경화성 수지 조성물 중의 성분 (D)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물의 플로 유동 길이를 길게 함으로써 성형성을 향상시키는 관점에서, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 0.01질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상, 더 바람직하게는 0.1질량% 이상이다.

[0397] 한편, 열경화성 수지 조성물의 경화물의 흡수성의 증대를 억제하여, 양호한 방청성을 얻는 관점에서, 성분 (D)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 바람직하게는 1질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.8질량% 이하, 더 바람직하게는 0.6질량% 이하이다.

[0398] (그 외의 성분)

[0399] 열경화성 수지 조성물은, 상술한 성분 이외의 성분을 포함해도 된다.

[0400] 예를 들면, 열경화성 수지 조성물은, (E) 경화 촉진제를 더 포함해도 된다.

[0401] (성분 (E))

- [0402] 성분 (E)는, 경화 촉진제이다. 경화 촉진제로서, 구체적으로는 제1 실시형태에서 상술한 구성을 적용할 수 있다.
- [0403] 열경화성 수지 조성물이 성분 (E)를 포함할 때, 성분 (E)의 함유량은, 성형 시에 있어서의 경화성을 효과적으로 향상시키는 관점에서, 열경화성 수지 조성물의 전체에 대하여 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.15질량% 이상, 더 바람직하게는 0.25질량% 이상이다.
- [0404] 한편, 성형 시에 있어서의 유동성의 향상을 도모하는 관점에서, 경화 촉진제의 함유량은, 열경화성 수지 조성물의 전체에 대하여 바람직하게는 1질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.8질량% 이하이다.
- [0405] 또, 열경화성 수지 조성물은, 성분 (C)의 비도전성 금속 화합물 외에, 적어도 1종류의 유기성의 열안정성 금속 킬레이트 착염을 함유하고 있어도 된다.
- [0406] 또, 열경화성 수지 조성물에는, 필요에 따라, 예를 들면 이형제, 난연제, 이온 포착제, 착색제, 저응력제 및 산화 방지제 등의 첨가제를 함유할 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 첨가제에 대하여, 구체적으로는, 제1 실시형태에서 상술한 구성을 적용할 수 있다.
- [0407] 열경화성 수지 조성물 중의 이들 각 성분의 양은, 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여, 각각, 0.01~2질량% 정도의 양으로 할 수 있다.
- [0408] 또, 열경화성 수지 조성물은, 도금 부착 특성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는, 상기 착색제로서 이용하는 카본 블랙 등의 카본을 함유하지 않는 구성이다.
- [0409] 열경화성 수지 조성물의 제조 방법으로서, 예를 들면 열경화성 수지 조성물의 각 성분을, 공지의 수단으로 혼합함으로써 혼합물을 얻는다. 또한, 혼합물을 용융 혼련함으로써, 혼련물을 얻는다. 혼련 방법으로서, 예를 들면 1축형 혼련 압출기, 2축형 혼련 압출기 등의 압출 혼련기나, 믹싱 롤 등의 롤식 혼련기를 이용할 수 있지만, 2축형 혼련 압출기를 이용하는 것이 바람직하다. 냉각한 후, 혼련물을 소정의 형상으로 할 수 있다.
- [0410] 열경화성 수지 조성물의 형상으로서, 예를 들면 분립상, 과립상, 태블릿상 또는 시트상 등의 소정의 형상을 갖고 있어도 된다. 이로써, 트랜스퍼 성형, 사출 성형, 및 압축 성형 등의 공지의 성형 방법에 적합한 열경화성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0411] 여기에서, 분립상의 열경화성 수지 조성물이란, 얻어진 혼련물을 분쇄한 분쇄물이며, 과립상의 열경화성 수지 조성물이란, 열경화성 수지 조성물의 분말(분립상의 혼련물)끼리를 응고시킨 응집체 또는 공지의 조립법으로 얻어진 조립물이고, 태블릿상의 열경화성 수지 조성물이란, 열경화성 수지 조성물을 고압으로 타정 성형함으로써 소정 형상을 갖도록 조형된 조형체이며, 시트상의 열경화성 수지 조성물이란, 예를 들면 매엽상 또는 권취 가능한 롤상을 갖는 열경화성 수지 조성물로 이루어지는 수지막인 것을 의미한다.
- [0412] 본 실시형태에 있어서, 분립상, 과립상, 태블릿상 또는 시트상의, 열경화성 수지 조성물은, 반경화 상태(B 스테이지 상태)여도 된다.
- [0413] 이상, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명했지만, 이들은 본 발명의 예시이며, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수도 있다.
- [0414] 실시예
- [0415] 이하, 본 발명에 대하여 실시예를 참조하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예의 기재에 결코 한정되는 것은 아니다.
- [0416] (실시예 A1~A4, 비교예 A1 및 A2)
- [0417] 표 1에 기재된 배합으로 각 예의 LDS용 열경화성 수지 조성물을 조제하여, 평가했다. 각 예에서 이용한 성분은 이하와 같다.
- [0418] (무기 충전제)
- [0419] 무기 충전제 A1: 비정질 실리카/결정질 실리카, MUF-4V, 다쓰모리사제, 평균 입자경 3.8 μm , 비표면적 4.0 m^2/g
- [0420] 무기 충전제 A2: 이산화규소, SC-2500-SQ, 아드마텍스사제, 평균 입자경 0.6 μm , 비표면적 6.4 m^2/g

- [0421] 무기 충전재 A3: 이산화규소, SC-5500-SQ, 아드마텍스사제, 평균 입자경 $1.6\mu\text{m}$, 비표면적 $4.4\text{m}^2/\text{g}$
- [0422] 무기 충전재 A4: 이산화규소, TS-6026, 마이크론 컴퍼니사제, 평균 입자경 $9.0\mu\text{m}$, 비표면적 $3.4\text{m}^2/\text{g}$
- [0423] 무기 충전재 A5: 이산화규소, TS-6021, 마이크론 컴퍼니사제, 평균 입자경 $10.0\mu\text{m}$, 비표면적 $3.5\text{m}^2/\text{g}$
- [0424] 무기 충전재 A6: 실리카, FB-560, 텐카사제, 평균 입자경 $27.2\mu\text{m}$, 비표면적 $1.5\text{m}^2/\text{g}$
- [0425] 무기 충전재 A7: 실리카, UF-305, 도쿠야마사제, 평균 입자경 $2.7\mu\text{m}$, 비표면적 $2.1\text{m}^2/\text{g}$
- [0426] (착색제)
- [0427] 착색제 A1: 카본 블랙, 카본 #5, 미쓰비시 가가쿠사제
- [0428] (커플링제)
- [0429] 커플링제 A1: 3-머캅토프로필트라이메톡시실레인, S810, 치소사제
- [0430] 커플링제 A2: 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, S510, 치소사제
- [0431] 커플링제 A3: N-페닐- γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, CF-4083, 도레이 다우코닝사제
- [0432] (열경화성 수지)
- [0433] 에폭시 수지 A1: 오쏘크레졸 노볼락형 에폭시 수지, EOCN-1020, 닛폰 가야쿠사제
- [0434] 에폭시 수지 A2: 바이페닐렌 골격 함유 페놀아랄킬형 에폭시 수지, NC3000, 닛폰 가야쿠사제
- [0435] (경화제)
- [0436] 경화제 A1: 노볼락형 페놀 수지, PR-HF-3, 스미토모 베이크라이트사제
- [0437] 경화제 A2: 바이페닐렌 골격 함유 페놀아랄킬형 수지, MEH-7851SS, 메이와 가세이사제
- [0438] (경화 촉진제)
- [0439] 경화 촉진제 A1: 테트라페닐포스포늄비스(나프탈렌-2,3-다이옥시)페닐실리케이트
- [0440] 경화 촉진제 A2: 테트라페닐포스포늄-4,4'-설포닐다이페놀레이트
- [0441] (이형제)
- [0442] 이형제 A1: 글리세린트라이몬탄산 에스터, 리콜브-WE-4, 클라리언트·재팬사제
- [0443] (첨가제: 비도전성 금속 화합물)
- [0444] 첨가제 A1: 무기 복합 산화물, 30C965, 셰퍼드 컬러사제
- [0445] (실리콘)
- [0446] 실리콘 A1: 폴리옥시알킬렌에폭시 변성 다이메틸폴리실록세인, FZ-3730, 도레이 다우코닝사제
- [0447] (저응력제)
- [0448] 저응력제 A1: 에폭시화 폴리뷰타다이엔, JP-200, 닛폰 소다사제
- [0449] (열경화성 수지 조성물의 조제)
- [0450] 표 1에 나타내는 배합량의 각 원재료를, 상온에서 믹서를 이용하여 혼합한 후, $70\sim 100^\circ\text{C}$ 에서 물 혼련했다. 이어서, 얻어진 혼련물을 냉각한 후, 이것을 분쇄하여, 분립상의 열경화성 수지 조성물을 얻었다. 이어서, 일부의 예에 대해서는, 체를 이용하여 조립(粗粒)과 미분의 제거를 행하여 분립상의 열경화성 수지 조성물을 얻었다.
- [0451] (무기 충전재의 사이즈의 측정)
- [0452] 각 예에서 이용한 무기 충전재 전체의 입도 분포, d_{10} , d_{50} 및 d_{max} 를 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(시마즈 세이사쿠쇼사제, SALD-7000)에 의하여 측정했다.

- [0453] (열경화성 수지 조성물의 붕괴각의 측정)
- [0454] 도 3의 (a) 및 도 3의 (b)를 참조하여 후술하는 방법으로 행했다.
- [0455] (평가 방법)
- [0456] (성형성)
- [0457] 각 예에서 얻어진 수지 조성물을 175℃의 조건으로, 트랜스퍼 성형기를 이용하여, 50mm×50mm×두께 2 μm의 성형물을 얻었다. 얻어진 성형물의 샘플을 관찰하여, 이하의 판단 기준으로 평가했다.
- [0458] ◎: 내부 보이드, 외부 보이드 모두 없음
- [0459] △: 외부 보이드가 관찰됨
- [0460] ×: 미충전이 있음
- [0461] (도금성)
- [0462] 각 예에서 얻어진 수지 조성물을 175℃의 조건으로 성형 경화하여 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물의 표면에, YAG 레이저를 조사하고, 그 레이저 조사 영역에 있어서의 도금 부착성에 대하여, 이하의 판단 기준으로 평가했다.
- [0463] ◎: 도금 표면에 불균일 없음
- [0464] ○: 도금 표면에 다소의 불균일이 보이지만 도금 미착 부분은 없음
- [0465] △: 도금 표면에 불균일이 보이지만 도금 미착 부분은 없음
- [0466] ×: 도금 표면에 심한 불균일이 보이고 도금 미착부 있음
- [0467] (L/S)
- [0468] 상술한 도금 부착성 평가와 동일하게 하여, 성형물을 제작하고, 얻어진 수지 성형물의 표면에 대하여, UV 레이저를 조사하여, 각각의 라인폭의 회로를 제작하며, 도통이 취해진 것에서 가장 협(狹)피치인 것을 표 1 중에, 각각의 예의 결과로서 기재했다.
- [0469] 평가 수준은, L/S=20, 30, 40, 50, 75, 100 및 200 μm의 7수준으로 했다.

[0470] [표 1]

		실시예 A1	실시예 A2	실시예 A3	실시예 A4	비교예 A1	비교예 A2
성분 (질량%)	무기 충전재 A1	65.00	66.25				
	무기 충전재 A2	10.00	5.00	5.00	5.00		
	무기 충전재 A3		5.00	5.00	5.00	5.00	
	무기 충전재 A4			66.25			
	무기 충전재 A5				66.25		
	무기 충전재 A6					71.25	
	무기 충전재 A7						76.25
	착색제 A1	0.30					
	커플링제 A1	0.10					
	커플링제 A2	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	커플링제 A3		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	에폭시 수지 A1	8.99					
	에폭시 수지 A2		8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	경화제 A1	3.99					
	경화제 A2		4.56	4.56	4.56	4.56	4.56
	경화 촉진제 A1	0.50	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	경화 촉진제 A2	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	이형제 A1	0.20	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	첨가제 A1	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	실리콘 A1	0.15	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	저응력제 A1	0.50					
합계(질량%)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
((B)+(C))(질량%)		85.00	86.25	86.25	86.25	86.25	86.25
무기 충전재의 사이즈	d ₁₀ (μm)	0.60	0.05	0.90	0.90	0.41	1.30
	d ₅₀ (μm)	3.00	3.60	8.00	8.60	21.60	2.40
	d _{max} (μm)	21.00	43.00	69.00	78.00	110.00	5.00
	1-20 μm 의 입자의 비율	78%	75%	89%	90%	38%	96%
생산 방법	체가름	있음	있음	있음	있음	없음	없음
	붕괴각(°)	25	25	28	30	38	40
평가 결과	성형성	◎	◎	◎	◎	◎	×
	도금성	◎	◎	◎	○	○	◎
	L/S($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)	20/20	20/20	30/30	50/50	100/100	20/20

[0471]

[0472] 표 1로부터, 각 실시예에서 얻어진 수지 조성물은, 비교예에서 얻어진 것에 대하여, 성형성, 도금성 및 L/S의 협피치화의 각 효과의 밸런스가 우수했다.

[0473] (실시예 B1, B2)

[0474] 표 2에 기재된 배합으로 각 예의 LDS용 열경화성 수지 조성물을 조제하여, 평가했다. 각 예에서 이용한 성분은 이하와 같다.

[0475] (원료)

[0476] (무기 충전재)

[0477] 무기 충전재 B1: 비정질 실리카/결정질 실리카, MUF-4V, 다쓰모리사제, 평균 입자경 3.8 μm

[0478] 무기 충전재 B2: 이산화규소, SC-2500-SQ, 아드마텍스사제, 평균 입자경 0.6 μm

[0479] 무기 충전재 B3: 이산화규소, SC-5500-SQ, 아드마텍스사제, 평균 입자경 1.6 μm

[0480] 무기 충전재 B4: 이산화규소, TS-6026, 마이크론 컴퍼니사제, 평균 입자경 9.0 μm

[0481] (커플링제)

[0482] 커플링제 B1: 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, S510, 치소사제

[0483] 커플링제 B2: N-페닐- γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, CF-4083, 도레이 다우코닝사제

[0484] (열경화성 수지)

[0485] 에폭시 수지 B1: 바이페닐렌 골격 함유 페놀아랄킬형 에폭시 수지, NC3000, 닛폰 가야쿠사제

[0486] (경화제)

- [0487] 경화제 B1: 바이페닐렌 골격 함유 페놀아랄킬형 수지, MEH-7851SS, 메이와 가세이사제
- [0488] (경화 촉진제)
- [0489] 경화 촉진제 B1: 테트라페닐포스포늄비스(나프탈렌-2,3-다이옥시)페닐실리케이트
- [0490] 경화 촉진제 B2: 테트라페닐포스포늄-4,4'-설포닐다이페놀레이트
- [0491] (이형제)
- [0492] 이형제 B1: 글리세린트라이몬탄산 에스터, 리콜브-WE-4, 클라리언트 · 재팬사제
- [0493] (첨가제: 비도전성 금속 화합물)
- [0494] 첨가제 B1: 무기 복합 산화물, 30C965, 세퍼드 컬러사제
- [0495] (실리콘)
- [0496] 실리콘 B1: 폴리옥시알킬렌에폭시 변성 다이메틸폴리실록세인, FZ-3730, 도레이 다우코닝사제
- [0497] (열경화성 수지 조성물의 조제)
- [0498] 표 2에 나타내는 배합량의 각 원재료를, 상온에서 믹서를 이용하여 혼합한 후, 70~100℃에서 물 혼련했다. 이어서, 얻어진 혼련물을 냉각한 후, 이것을 분쇄하여, 분립상의 열경화성 수지 조성물을 얻었다. 이어서, 일부의 예에 대해서는, 체를 이용하여 조립과 미분의 제거를 행하여 분립상의 열경화성 수지 조성물을 얻었다.
- [0499] (열경화성 수지 조성물의 붕괴각, 차각의 측정)
- [0500] 도 3의 (a)에 나타난 바와 같이, 파우더 테스터(호소카와 미크론사제, 형식 PT-E)에 설치한 직경 80mm의 원판상인 수평판(505)의 중심을 향하여, 깔때기(501)를 이용하여 수직 방향으로부터, 과립상의 열경화성 수지 조성물(502)을 투입하고, 수평판(505) 상에 원뿔상의 과립체(504)를 형성했다. 과립상의 열경화성 수지 조성물의 투입은 원뿔이 일정 형상을 유지할 때까지 행하고, 분도기를 이용하여 도 3의 (a)와 같이 양각(ϕ)을 구하여 안식각으로 했다. 다음으로, 도 3의 (b)에 나타내는 바와 같이, 수평판(505)과 동일한 대좌(506) 상에 있는 109g의 분동(503)을 높이 160mm의 장소로부터 3회 낙하시켜, 충격에 의하여 일부의 과립상의 열경화성 수지 조성물이 붕괴되어 탈락된 후, 분도기를 이용하여 도 3의 (b)와 같이, 과립체(507)의 양각(θ)을 구하여 붕괴각을 측정했다. 그리고, 안식각과 붕괴각의 차를 차각으로 했다.
- [0501] (열경화성 수지 조성물의 평균 입경 d_{50} 의 측정)
- [0502] 각 예에서 얻어진 열경화성 수지 조성물의 d_{50} 을 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(시마즈 세이사쿠쇼사제, SALD-7000)에 의하여 측정했다.
- [0503] (무기 충전재의 사이즈의 측정)
- [0504] 각 예에서 이용한 무기 충전재 전체의 입도 분포, d_{50} 을 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(시마즈 세이사쿠쇼사제, SALD-7000)에 의하여 측정했다.
- [0505] (평가 방법)
- [0506] (수지 조성물의 공급 안정성)
- [0507] 각 예에서 얻어진 수지 조성물에 대하여, 압축 성형기(TOWA사제)를 이용하여, 자동 수지 공급 모드에서, 수지를 공시(供試)시켜, 캐비티 내를 감압하면서, 금형 온도 175℃, 클램프 압력 9.6MPa, 주입(압축) 시간 20초, 경화 시간 120초로, MapBGA(회로나 바이어 배선을 갖지 않는 BT 수지 기판, PKG 외치수: 234mm×71mm×0.2mm, 칩 마운트 없음)를, 이형 필름을 사용하여 성형했다. 연속해서 10매 성형할 수 있었던 경우는 ◎, 수지 공급부에서의 에러가 발생하여 성형이 중단된 경우는 ×로 했다.
- [0508] (성형성)
- [0509] 각 예에서 얻어진 수지 조성물을 175℃의 조건으로, 트랜스퍼 성형기를 이용하여, 50mm×50mm×두께 2 μ m의 성형물을 얻었다. 얻어진 성형물의 샘플을 관찰하여, 이하의 판단 기준으로 평가했다.
- [0510] ◎: 내부 보이드, 외부 보이드 모두 없음

[0511] △: 외부 보이드가 관찰됨

[0512] ×: 미충전이 있음

[0513] (도금성)

[0514] 각 예에서 얻어진 수지 조성물을 175℃의 조건으로 성형 경화하여 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물의 표면에, YAG 레이저를 조사하고, 그 레이저 조사 영역에 있어서의 도금 부착성에 대하여, 이하의 판단 기준으로 평가했다.

[0515] ◎: 도금 표면에 불균일 없음

[0516] ○: 도금 표면에 다소의 불균일이 보이지만 도금 미착 부분은 없음

[0517] △: 도금 표면에 불균일이 보이지만 도금 미착 부분은 없음

[0518] ×: 도금 표면에 심한 불균일이 보이고 도금 미착부 있음

[0519] (L/S)

[0520] 상술한 도금 부착성 평가와 동일하게 하여, 성형물을 제작하고, 얻어진 수지 성형물의 표면에 대하여, UV 레이저를 조사하여, 각각의 라인폭의 회로를 제작하며, 도통이 취해진 것에서 가장 협피치인 것을 표 2 중에, 각각의 예의 결과로서 기재했다.

[0521] 평가 수준은, L/S=20, 30, 40, 50, 75, 100 및 200 μm의 7수준으로 했다.

[0522] [표 2]

		실시예 B1	실시예 B2
성분 (질량%)	무기 충전재 B1	66.25	
	무기 충전재 B2	5.00	5.00
	무기 충전재 B3	5.00	5.00
	무기 충전재 B4		66.25
	커플링제 B1	0.10	0.10
	커플링제 B2	0.20	0.20
	에폭시 수지 B1	8.00	8.00
	경화제 B1	4.56	4.56
	경화 촉진제 B1	0.40	0.40
	경화 촉진제 B2	0.04	0.04
	이형제 B1	0.25	0.25
	첨가제 B1	10.00	10.00
	실리콘 B1	0.20	0.20
합계(질량%)		100.00	100.00
무기 충전재의 d ₅₀ (μm)		3.60	8.00
무기 충전재 중의 1-20μm의 입자의 비율(체적%)		75%	89%
생산 방법	체가름	있음	있음
평가 결과	d ₅₀ (mm)	0.40	0.40
	붕괴각(°)	25	25
	차각(°)	8	8
	수지 공급 안정성	◎	◎
	성형성	◎	◎
	도금성	◎	◎
	L/S(μm/μm)	20/20	30/30

[0523]

[0524] 표 2로부터, 각 실시예에서 얻어진 수지 조성물은, 비교예에서 얻어진 것에 대하여, 수지 조성물의 공급 안정성, 성형성, 도금성 및 L/S의 협피치화의 각 효과의 밸런스가 우수했다.

[0525] (실시예 C1~C4)

[0526] 표 3에 기재된 배합으로 각 예의 열경화성 수지 조성물을 조제하고, 얻어진 열경화성 수지 조성물을 이용하여

봉지재의 제작 및 평가를 행했다. 각 예에서 이용한 원료 성분은 이하와 같다.

- [0527] (원료)
- [0528] (무기 충전재)
- [0529] 무기 충전재 C1: 비정질 실리카/결정질 실리카, MUF-4V, 다쓰모리사제, 평균 입자경 3.8 μm
- [0530] 무기 충전재 C2: 이산화규소, SC-2500-SQ, 아드마텍스사제, 평균 입자경 0.6 μm
- [0531] 무기 충전재 C3: 이산화규소, SC-5500-SQ, 아드마텍스사제, 평균 입자경 1.6 μm
- [0532] 무기 충전재 C4: 이산화규소, TS-6026, 마이크론 컴퍼니사제 평균 입자경 9.0 μm
- [0533] 무기 충전재 C5: 이산화규소, TS-6021, 마이크론 컴퍼니사제 평균 입자경 10.0 μm
- [0534] (착색제)
- [0535] 착색제 C1: 카본 블랙, 카본 #5, 미쓰비시 가가쿠사제
- [0536] (커플링제)
- [0537] 커플링제 C1: 3-머캅토프로필트라이메톡시실레인, S810, 치소사제
- [0538] 커플링제 C2: 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, S510, 치소사제
- [0539] 커플링제 C3: N-페닐- γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, CF-4083, 도레이 다우코닝사제
- [0540] (열경화성 수지)
- [0541] 에폭시 수지 C1: 오쏘크레졸 노볼락형 에폭시 수지, EOCN-1020, 닛폰 가야쿠사제
- [0542] 에폭시 수지 C2: 바이페닐렌 골격 함유 페놀아랄킬형 에폭시 수지, NC3000, 닛폰 가야쿠사제
- [0543] (경화제)
- [0544] 경화제 C1: 노볼락형 페놀 수지, PR-HF-3, 스미토모 베이크라이트사제
- [0545] 경화제 C2: 바이페닐렌 골격 함유 페놀아랄킬형 수지, MEH-7851SS, 메이와 가세이사제
- [0546] (경화 촉진제)
- [0547] 경화 촉진제 C1: 테트라페닐포스포늄비스(나프탈렌-2,3-다이옥시)페닐실리케이트
- [0548] 경화 촉진제 C2: 테트라페닐포스포늄-4,4'-설풀다이하놀레이트
- [0549] (이형제)
- [0550] 이형제 C1: 글리세린트라이몬탄산 에스터, 리콜브-WE-4, 클라리언트 · 재팬사제
- [0551] (첨가제: 비도전성 금속 화합물)
- [0552] 첨가제 C1: 무기 복합 산화물, 30C965, 셰퍼드 컬러사제
- [0553] (실리콘)
- [0554] 실리콘 C1: 폴리옥시알킬렌에폭시 변성 다이메틸폴리실록세인, FZ-3730, 도레이 다우코닝사제
- [0555] (저응력제)
- [0556] 저응력제 C1: 에폭시화 폴리뷰타다이엔, JP-200, 닛폰 소다사제
- [0557] (무기 충전재의 사이즈의 측정)
- [0558] 각 예에서 이용한 무기 충전재 전체의 입도 분포를 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(시마즈 세이사쿠쇼사제, SALD-7000)에 의하여 측정했다.
- [0559] (열경화성 수지 조성물의 조제)
- [0560] 표 3에 나타내는 배합량의 각 원재료를, 상온에서 믹서를 이용하여 혼합한 후, 70~100℃에서 물 혼련했다. 이어

서, 얻어진 혼련물을 냉각한 후, 이것을 분쇄하여, 분립상의 열경화성 수지 조성물을 얻었다. 이어서, 일부의 예에 대해서는, 체를 이용하여 조립과 미분의 제거를 행하여 분립상의 열경화성 수지 조성물을 얻었다.

- [0561] (열경화성 수지 조성물의 붕괴각의 측정)
- [0562] 도 3의 (a) 및 도 3의 (b)를 참조하여 상술한 방법으로 행했다.
- [0563] (붕지재의 제작)
- [0564] 각 예에서 얻어진 수지 조성물을 175℃의 조건으로, 트랜스퍼 성형기를 이용하여, 50mm×50mm×두께 2 μm의 성형물을 얻었다.
- [0565] (평가)
- [0566] (성형성)
- [0567] "붕지재의 제작"에 의하여 얻어진 각 예의 성형물의 샘플을 관찰하여, 이하의 판단 기준으로 평가했다.
- [0568] ◎: 내부 보이드, 외부 보이드 모두 없음
- [0569] △: 외부 보이드가 관찰됨
- [0570] ×: 미충전이 있음
- [0571] (도금성)
- [0572] 각 예에서 얻어진 수지 조성물을 175℃의 조건으로 성형 경화하여 경화물을 얻었다.
- [0573] 얻어진 경화물을 친수화 처리한 예에 있어서는, 경화물을 얻은 후, 레이저 조사전에, 처리액으로서 다이프로필렌글라이콜모노메틸에터를 이용하여 50℃로 가열하면서 초음파 세정(주파수 40kHz, 출력 110W)을 5분간 행하여, 경화물의 표면 전체를 린스했다.
- [0574] 그 후, 경화물의 표면에, YAG 레이저(파장 1064nm)를 조사하고, 그 레이저 조사 영역에 있어서의 도금 부착성에 대하여, 이하의 판단 기준으로 평가했다.
- [0575] ◎: 도금 표면에 불균일 없음
- [0576] ○: 도금 표면에 다소의 불균일이 보이지만 도금 미착 부분은 없음
- [0577] △: 도금 표면에 불균일이 보이지만 도금 미착 부분은 없음
- [0578] ×: 도금 표면에 심한 불균일이 보이고 도금 미착부 있음
- [0579] (L/S)
- [0580] 도금성의 평가 결과가 "×"였던 예 이외의 예에 대하여, 상술한 도금 부착성 평가와 동일하게 하여, 성형물을 제작하고, 얻어진 수지 성형물의 표면에 대하여, UV 레이저를 조사하여, 각각의 라인폭의 회로를 제작하며, 도통이 취해진 것에서 가장 협피치인 것을 표 3 중에, 각각의 예의 결과로서 기재했다.
- [0581] 평가 수준은, L/S=20, 30, 40, 50, 75, 100 및 200 μm의 7수준으로 했다.

[0582] [표 3]

		실시에 C1	실시에 C2	실시에 C3	실시에 C4
성분 (질량%)	무기 충전재 C1	65.00	66.25		
	무기 충전재 C2	10.00	5.00	5.00	5.00
	무기 충전재 C3		5.00	5.00	5.00
	무기 충전재 C4			66.25	
	무기 충전재 C5				66.25
	착색제 C1	0.30			
	커플링제 C1	0.10			
	커플링제 C2	0.20	0.10	0.10	0.10
	커플링제 C3		0.20	0.20	0.20
	에폭시 수지 C1	8.99			
	에폭시 수지 C2		8.00	8.00	8.00
	경화제 C1	3.99			
	경화제 C2		4.56	4.56	4.56
	경화 촉진제 C1	0.50	0.40	0.40	0.40
	경화 촉진제 C2	0.07	0.04	0.04	0.04
	이형제 C1	0.20	0.25	0.25	0.25
	첨가제 C1	10.00	10.00	10.00	10.00
	실리콘 C1	0.15	0.20	0.20	0.20
	저용력제 C1	0.50			
합계(질량%)		100.00	100.00	100.00	100.00
생산 방법	체가름	있음	있음	있음	있음
수지 조성물의 붕괴각(°)		25	25	28	30
무기 충전재 중의 1~20 μ m의 입자의 비율(체적%)		78%	78%	75%	89%
친수화 처리 (50℃로 가열하면서 초음파 세정 5분)		있음	있음	있음	있음
평가 결과	성형성	◎	◎	◎	◎
	도금성	◎	◎	◎	○
	L/S(μ m/ μ m)	20/20	20/20	30/30	50/50

[0583]

[0584] 표 3으로부터, 각 실시예에서 얻어진 수지 조성물은, 비교예에서 얻어진 것에 대하여, 성형성, 도금성 및 L/S의 협피치화의 각 효과의 밸런스가 우수했다.

[0585] 이하, 참고 형태의 예를 부기한다.

[0586] A1. 레이저 다이렉트 스트럭처링(LDS)에 이용하는 LDS용 열경화성 수지 조성물로서,

[0587] (A) 열경화성 수지와,

[0588] (B) 무기 충전재와,

[0589] (C) 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물과,

[0590] (D) 커플링제를 포함하고,

[0591] 상기 성분 (A)가, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며,

[0592] 상기 성분 (B) 중, 1 μ m 이상 20 μ m 이하의 입경을 갖는 입자의 비율이 상기 성분 (B)의 전체에 대하여 40체적% 이상 95체적% 이하인, LDS용 열경화성 수지 조성물.

[0593] A2. 상기 성분 (B)의 d_{10} 입경이 0.05 μ m 이상 3 μ m 이하인, A1.에 기재된 LDS용 열경화성 수지 조성물.

[0594] A3. (E) 경화 촉진제를 더 포함하는, A1. 또는 A2.에 기재된 LDS용 열경화성 수지 조성물.

[0595] A4. 상기 성분 (B)가 실리카를 포함하는, A1. 내지 A3. 중 어느 한 항에 기재된 LDS용 열경화성 수지 조성물.

[0596] A5. 당해 LDS용 열경화성 수지 조성물 중의 상기 성분 (B) 및 상기 성분 (C)의 함유량의 합계가, 당해 LDS용 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 70질량% 이상 98질량% 이하인, A1. 내지 A4. 중 어느 한 항에 기재된 LDS용 열경화성 수지 조성물.

[0597] B1. 레이저 다이렉트 스트럭처링(LDS)에 이용하는 과립상의 LDS용 열경화성 수지 조성물로서,

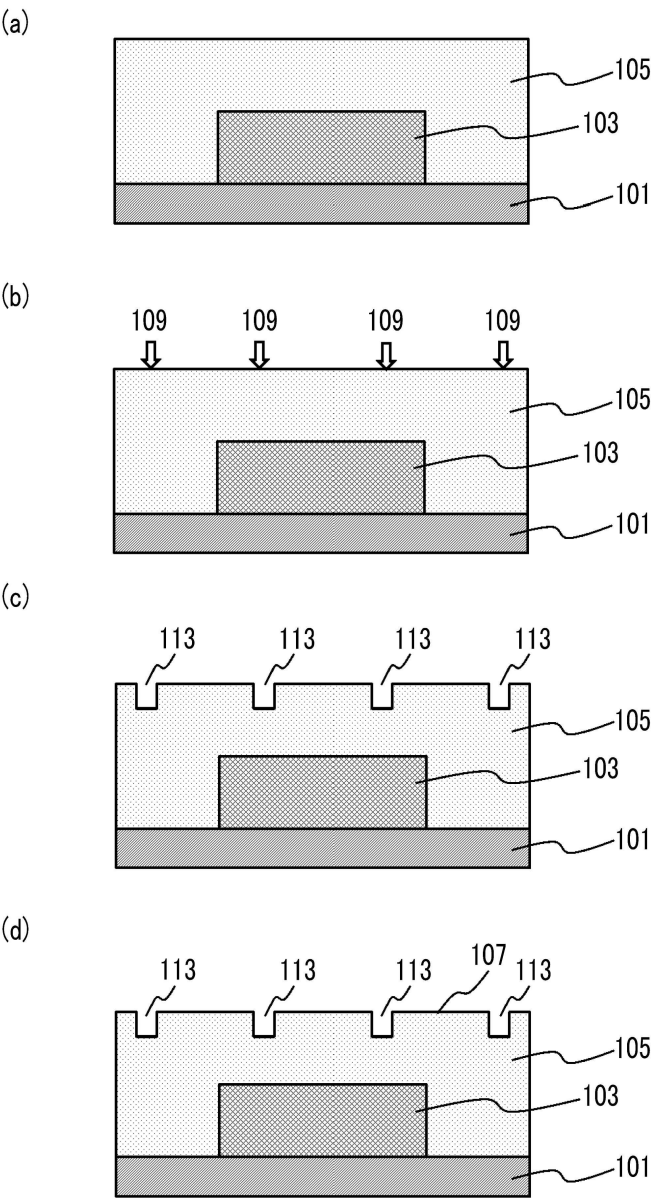
[0598] 열경화성 수지와,

- [0599] 무기 충전재와,
- [0600] 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물과,
- [0601] 커플링제를 포함하고,
- [0602] 상기 열경화성 수지가, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며,
- [0603] 당해 LDS용 열경화성 수지 조성물의 붕괴각이 35° 이하인, LDS용 열경화성 수지 조성물.
- [0604] B2. 당해 LDS용 열경화성 수지 조성물의 차각이 5° 이상인, B1.에 기재된 LDS용 열경화성 수지 조성물.
- [0605] B3. 당해 LDS용 열경화성 수지 조성물의 평균 입경 d_{50} 이 1.0mm 이하인, B1. 또는 B2.에 기재된 LDS용 열경화성 수지 조성물.
- [0606] B4. 상기 무기 충전재의 평균 입경 d_{50} 이 $10\mu\text{m}$ 이하인, B1. 내지 B3. 중 어느 한 항에 기재된 LDS용 열경화성 수지 조성물.
- [0607] B5. 당해 LDS용 열경화성 수지 조성물 중의 상기 무기 충전재 및 상기 비도전성 금속 화합물의 함유량의 합계가, 당해 LDS용 열경화성 수지 조성물 전체에 대하여 80질량% 이상 98질량% 이하인, B1. 내지 B4. 중 어느 한 항에 기재된 LDS용 열경화성 수지 조성물.
- [0608] C1. 반도체 소자의 표면을 덮도록 상기 반도체 소자를 LDS(LASER DIRECT STRUCTURING)용 열경화성 수지 조성물의 경화물에 의하여 봉지하여 봉지재를 형성하는 공정과,
- [0609] 상기 봉지재의 표면의 특징의 부위에 활성 에너지선을 조사하는 공정과,
- [0610] 상기 봉지재의 상기 표면을 친수화 처리하는 공정과,
- [0611] 상기 봉지재의 표면의 상기 활성 에너지선이 조사된 영역에 금속층을 선택적으로 형성하는 공정을 포함하고,
- [0612] 상기 LDS용 열경화성 수지 조성물이,
- [0613] (A) 열경화성 수지와,
- [0614] (B) 무기 충전재와,
- [0615] (C) 활성 에너지선의 조사에 의하여 금속핵을 형성하는 비도전성 금속 화합물과,
- [0616] (D) 커플링제를 포함하며,
- [0617] 상기 성분 (A)가, 에폭시 수지 및 비스말레이미드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 반도체 장치의 제조 방법.
- [0618] C2. 상기 봉지재의 표면을 친수화 처리하는 상기 공정이, 활성 에너지선을 조사하는 상기 공정 후, 상기 봉지재의 표면의 상기 특징의 부위를 친수화하는 공정인, C1.에 기재된 반도체 장치의 제조 방법.
- [0619] C3. 친수화 처리하는 상기 공정이,
- [0620] 상기 봉지재의 상기 표면에, 글라이콜계 유기 용제를 포함하는 처리액을 적용하는 공정을 포함하는, C1. 또는 C2.에 기재된 반도체 장치의 제조 방법.
- [0621] C4. 금속층을 선택적으로 형성하는 상기 공정이,
- [0622] 상기 영역에 금속을 적용하는 공정과,
- [0623] 상기 영역에 상기 금속의 도금층을 성장시키는 공정을 포함하는, C1. 내지 C3. 중 어느 한 항에 기재된 반도체 장치의 제조 방법.
- [0624] C5. 상기 활성 에너지선의 파장이 240nm 이상 1100nm 이하인, C1. 내지 C4. 중 어느 한 항에 기재된 반도체 장치의 제조 방법.
- [0625] 이 출원은, 2018년 12월 18일에 출원된 일본 특허출원 2018-236604호, 2019년 2월 15일에 출원된 일본 특허출원 2019-025899호 및 2019년 2월 15일에 출원된 일본 특허출원 2019-025900호를 기초로 하는 우선권을 주장하고,

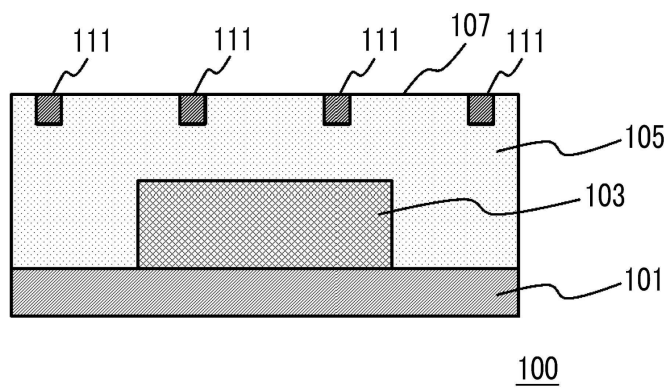
그 개시의 전부를 여기에 원용한다.

도면

도면1



도면2



도면3

