



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0053065
(43) 공개일자 2024년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 23/14 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 23/14 (2013.01)
C08J 5/244 (2023.05)
(21) 출원번호 10-2024-7010582
(22) 출원일자(국제) 2021년09월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/033952
(87) 국제공개번호 WO 2023/042305
국제공개일자 2023년03월23일

(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방
1고
(72) 발명자
오타케 슌스케
일본국 105-7325 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시
1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이
미즈쿠라 가즈유키
일본국 105-7325 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시
1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태홍, 김진희

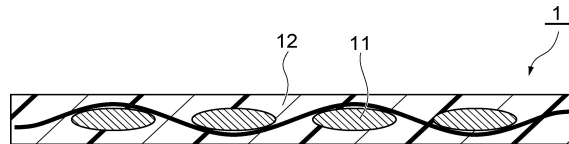
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 반도체 패키지용 기판 재료를 제조하는 방법, 프리프레그, 및 프리프레그의 응용

(57) 요약

적층된 2매 이상의 프리프레그를 포함하는 적층체의 온도를, 적층체를 가압하면서 상승시키는 것을 포함하는 성형 처리에 의하여, 프리프레그로부터 절연 기판을 형성하는 것을 포함하는, 절연 기판을 갖는 반도체 패키지용 기판 재료를 제조하는 방법이 개시된다. 성형 처리가, 적층체의 온도를, 프리프레그의 용융 점도가, 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 $55 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /분 이상의 속도로 $1000 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승하는 가열 조건에서 상승시키는 것을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H05K 1/03 (2019.01)

(72) 발명자

시마오카 신지

일본국 105-7325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1
쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이

후지타 히로아키

일본국 105-7325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1
쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이

다카하시 마사키

일본국 105-7325 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1
쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이

명세서

청구범위

청구항 1

적층된 2매 이상의 프리프레그를 포함하는 적층체의 온도를, 상기 적층체를 가압하면서 상승시키는 것을 포함하는 성형 처리에 의하여, 상기 프리프레그로부터 절연 기판을 형성하는 것을 포함하며,

상기 프리프레그가, 무기 섬유 기재, 및 그 무기 섬유 기재에 함침된 열경화성 수지 조성물을 포함하고, 상기 열경화성 수지 조성물의 함유량이, 상기 프리프레그의 질량을 기준으로 하여 40질량% 이상 80질량% 이하이며,

상기 성형 처리가, 상기 적층체의 온도를, 상기 프리프레그의 용융 점도가, 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 $55 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상의 속도로 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승하는 가열 조건에서 상승시키는 것을 포함하는, 절연 기판을 갖는 반도체 패키지용 기판 재료를 제조하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 가열 조건이, 상기 프리프레그의 용융 점도가, 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 $200 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이하의 속도로 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승하는 조건인, 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 가열 조건이, 상기 프리프레그가 $10 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하의 최저 용융 점도를 나타내는 조건인, 방법.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 가열 조건이, 상기 프리프레그가 $5.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하의 최저 용융 점도를 나타내는 조건인, 방법.

청구항 5

청구항 3 또는 청구항 4에 있어서,

상기 가열 조건이, 상기 프리프레그가 $1.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이상의 최저 용융 점도를 나타내는 조건인, 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

당해 방법이,

형성된 상기 절연 기판 상에 1매 이상의 추가의 프리프레그를 적층하고, 2회째의 적층체를 형성하는 것과,

상기 2회째의 적층체의 온도를, 상기 2회째의 적층체를 가압하면서 상승시키는 것을 포함하는 2회째의 성형 처리에 의하여, 상기 추가의 프리프레그로 형성된 부분을 포함하는, 2회의 적층 후의 절연 기판을 형성하는 것을 더 포함하며,

상기 추가의 프리프레그가, 무기 섬유 기재, 및 그 무기 섬유 기재에 함침된 열경화성 수지 조성물을 포함하고, 상기 열경화성 수지 조성물의 함유량이, 상기 추가의 프리프레그의 질량을 기준으로 하여 40질량% 이상 80질량% 이하이며,

상기 2회째의 성형 처리가, 상기 2회째의 적층체의 온도를, 상기 추가의 프리프레그의 용융 점도가, 최저 용융

점도를 나타낸 시점부터 $55 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ /분 이상의 속도로 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승하는 가열 조건에서 상승시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 7

무기 섬유 기재, 및 그 무기 섬유 기재에 함침된 열경화성 수지 조성물을 포함하는 프리프레그로서,

상기 열경화성 수지 조성물의 함유량이, 상기 프리프레그의 질량을 기준으로 하여 40~80질량%이고,

승온 속도 4°C /분으로 측정되는 상기 프리프레그의 용융 점도가, 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 $55 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ /분 이상의 속도로 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승하는, 프리프레그.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의하여 반도체 패키징용 기판 재료를 제조하기 위한 프리프레그로서 이용되는, 프리프레그.

청구항 9

청구항 7에 기재된 프리프레그의, 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의하여 반도체 패키징용 기판 재료를 제조하기 위한 응용.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 절연 기판을 갖는 반도체 패키징용 기판 재료를 제조하는 방법, 프리프레그, 및, 반도체 패키징용 기판 재료를 제조하기 위한 프리프레그의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 장치의 고속 전송 및 소형화를 실현하기 위하여, 반도체 패키징용 배선 기판과 반도체 칩을 고밀도로 접속하는 것이 요구되고 있다. 반도체 패키징용 배선 기판으로서, 미세 배선층에 의하여 이종(異種)의 반도체 칩을 병렬로 접속할 수 있는 구조, 및, 미세한 범프를 갖는 반도체 칩을 실장할 수 있는 구조를 갖는 것이 제안되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 평11-126978호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 평8-198982호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 반도체 칩이 탑재되는 반도체 패키징용 배선 기판은, 반도체 패키징용 기판 재료의 절연 기판 상에 배선을 형성함으로써 제조되는 경우가 많다. 반도체 패키징용 기판 재료는, 일반적으로, 적층된 수 개의 프리프레그를 포함하는 적층체를 가열 및 가압하는 것을 포함하는 방법에 의하여 제조된다.

[0005] 고밀도화를 위하여, 반도체 패키징용 배선 기판은, 폭 $10 \mu\text{m}$ 이하의 미세한 배선을 갖는 것이 요구되는 경우가 있다. 그러나, 그와 같은 미세한 배선을 형성하는 경우, 배선의 폭의 미소(微小)한 불균일이, 무시할 수 없는 문제로서 현재화(顯在化)되는 경우가 있다.

[0006] 본 개시의 일 측면은, 배선폭의 불균일을 억제하면서, 미세한 배선을 안정적으로 형성하는 것을 가능하게 하는 반도체 패키징용 기판 재료에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 개시의 일 측면은, 적층된 2매 이상의 프리프레그를 포함하는 적층체의 온도를, 상기 적층체를 가압하면서 상승시키는 것을 포함하는 성형 처리에 의하여, 상기 프리프레그로부터 절연 기판을 형성하는 것을 포함하는, 절연 기판을 갖는 반도체 패키징용 기판 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 프리프레그가, 무기 섬유 기재, 및 그 무기 섬유 기재에 함침된 열경화성 수지 조성물을 포함하고, 상기 열경화성 수지 조성물의 함유량이, 상기 프리프레그의 질량을 기준으로 하여 40질량% 이상 80질량% 이하이다. 상기 성형 처리가, 상기 적층체의 온도를, 상기 프리프레그의 용융 점도가, 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 $55 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상의 속도로 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승하는 가열 조건에서 상승시키는 것을 포함한다.

[0008] 일반적으로, 프리프레그의 용융 점도는, 온도의 상승에 따라 저하되고, 최저값(최저 용융 점도)을 나타낸 후, 상승한다. 용융 점도의 상승 속도는, 가열 조건 등의 영향에 따라 변화한다. 본 발명자들의 지견(知見)에 의하면, 기판 재료를 형성하기 위한 성형 처리에 있어서, 특징의 수지 함유량의 프리프레그를 포함하는 적층체를, 프리프레그의 용융 점도의 상승 속도가 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 $55 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상의 속도로 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승하는 가열 조건에서 가열하면, 두께의 불균일이 매우 작은 기판 재료가 형성된다. 그리고, 두께의 불균일이 작은 기판 재료를 이용하여 배선을 형성하면, 배선폭의 불균일이 종래보다 억제된다.

[0009] 본 개시의 다른 일 측면은, 무기 섬유 기재, 및 그 무기 섬유 기재에 함침된 열경화성 수지 조성물을 포함하는 프리프레그에 관한 것이다. 상기 열경화성 수지 조성물의 함유량이, 상기 프리프레그의 질량을 기준으로 하여 40~80질량%이다. 승온 속도 4°C/분 으로 측정되는 당해 프리프레그의 용융 점도가, 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 $55 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상의 속도로 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승한다.

[0010] 본 개시의 일 측면에 관한 프리프레그를 상기 방법에 있어서 이용함으로써, 배선폭의 불균일을 억제하면서, 미세한 배선을 안정적으로 형성하는 것을 가능하게 하는 반도체 패키징용 기판 재료를 용이하게 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 개시의 일 측면에 의하면, 배선폭의 불균일을 억제하면서, 미세한 배선을 안정적으로 형성하는 것을 가능하게 하는 반도체 패키징용 기판 재료가 제공된다. 배선폭의 불균일이 작은 점에서, 고밀도의 미세한 배선을 용이하게 형성할 수 있다. 본 개시의 일 측면에 관한 반도체 패키징용 기판 재료는, 휨 저감의 점에서도 우수하다. 본 개시의 일 측면에 관한 반도체 패키징용 기판 재료로 형성되는 배선 기판은, 미세한 범프를 갖는 반도체 칩을 높은 신뢰성 및 양호한 생산성으로 탑재하는 것을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 프리프레그의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 2는 반도체 패키징용 기판 재료를 제조하는 방법의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 3은 반도체 패키징용 기판 재료를 제조하는 방법의 일례를 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

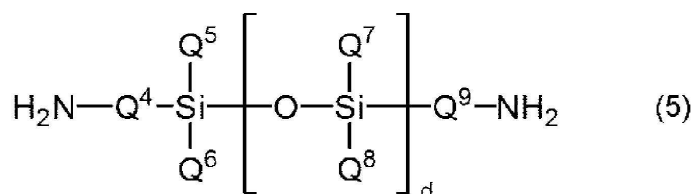
[0013] 본 발명은 이하에 설명되는 예에 한정되는 것은 아니다.

[0014] 도 1은, 프리프레그의 일례를 나타내는 단면도이다. 도 1에 나타나는 프리프레그(1)는, 무기 섬유 기재(11)와, 무기 섬유 기재(11)에 함침된 열경화성 수지 조성물(12)을 포함한다.

[0015] 무기 섬유 기재(11)는, 예를 들면 무기 섬유를 포함하는 직포 또는 부직포일 수 있다. 무기 섬유 기재(11)를 구성하는 무기 섬유는, 유리 섬유, 탄소 섬유 또는 이들의 조합이어도 된다. 무기 섬유 기재(11)가, 유리 섬유로 구성되는 유리 클로스여도 된다. 무기 섬유 기재를 구성하는 무기 섬유 중 유리 섬유의 비율이 80~100질량%, 90~100질량%, 95~100질량%, 또는 99~100질량%여도 된다. 유리 섬유는, 예를 들면, E 유리, S 유리, 또는 석영 유리여도 된다. 무기 섬유 기재(11)의 두께는, $0.01 \sim 0.20 \mu\text{m}$ 여도 된다.

- [0016] 승온 속도 4℃/분으로 측정되었을 때에, 프리프레그(1)가, 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 $55 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상의 속도로 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승하는 용융 점도를 나타내도 된다. 여기에서의 속도는, 용융 점도가 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승할 때까지의 사이에 있어서의, 1분당 상승하는 용융 점도의 비율의 평균값이며, 본 명세서에서는 "용융 점도 상승 속도"라고 하는 경우가 있다. 용융 점도가 최저 용융 점도[Pa · s]를 나타낸 시점부터 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승할 때까지 시간이 T분인 경우, 용융 점도 상승 속도는 하기 식으로 산출된다.
- [0017] 용융 점도 상승 속도[Pa · s/분] = $(1000 \times 10^3 - \text{최저 용융 점도})/T$
- [0018] 배선평의 가일층의 불균일 억제에 관점에서, 용융 점도 상승 속도가 $60 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상, $65 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상, $70 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상, $75 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상, $80 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상, $85 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상, $90 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상, $95 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상, $100 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상, $105 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상, 또는 $110 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상이어도 되고, $200 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이하, $190 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이하, $180 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이하, $170 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이하, 또는 $160 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이하여도 된다.
- [0019] 프리프레그의 용융 점도는, 프리프레그의 시험편을 직경 8mm인 2매의 평행 플레이트의 사이에 끼우고, 20℃로부터 200℃ 이상의 온도까지 소정의 승온 속도(예를 들면 4℃/분)로 승온시키면서, 전단 모드로 주파수 10Hz의 동적 점탄성을 측정하는 방법에 의하여 측정되는 복소 점성률의 값이다. 측정용의 시험편의 두께는 10~400 μm이며, 필요에 따라 2매 이상의 프리프레그를 적층함으로써 시험편이 제작된다. 측정을 위하여, 예를 들면 점탄성 측정 장치인 ARES(레오 메트릭스 · 사이언티픽 · 에프 · 이 주식회사제)를 이용할 수 있다.
- [0020] 배선평의 가일층의 불균일 억제에 관점에서, 승온 속도 4℃/분으로 측정되는 프리프레그(1)의 최저 용융 점도가, $10 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, $9.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, $8.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, $7.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, $6.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, $5.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, 또는 $4.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하여도 되고, $1.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이상이어도 된다.
- [0021] 프리프레그(1)가 최저 용융 점도를 나타내는 온도는, 프리프레그의 취급성의 관점에서 80℃ 이상이어도 되고, 보존 안정성의 관점에서 120℃ 이상이어도 된다. 프리프레그(1)가 최저 용융 점도를 나타내는 온도는, 생산성의 관점에서 200℃ 이하여도 되고, 휨 저감의 관점에서 180℃ 이하여도 된다.
- [0022] 프리프레그(1)에 있어서의 열경화성 수지 조성물(12)의 함유량은, 40~80질량%여도 된다. 열경화성 수지 조성물(12)을 40~80질량%의 비율로 포함하는 프리프레그를 이용하여, 후술하는 방법에 의하여, 두께의 불균일이 작은 반도체 패키징용 기판 재료를 용이하게 제조할 수 있다. 열경화성 수지 조성물(12)의 함유량은, 예를 들면 무기 섬유 기재(11)의 두께에 따른 경화성 수지 조성물의 도포량에 따라 조절할 수 있다.
- [0023] 프리프레그(1)에 있어서의 열경화성 수지 조성물(12)의 함유량은, 예를 들면, 프리프레그(1)의 단면 사진에 있어서, 2치화 처리에 의하여 무기 섬유 기재(11)의 영역과 열경화성 수지 조성물(12)의 영역으로 분할하고, 각각의 면적을 산출하는 것을 포함하는 방법에 의하여 구할 수 있다. 그 경우, 무기 섬유 기재(11)의 밀도와 열경화성 수지 조성물(12)의 밀도가 동일하다고 간주해도 된다.
- [0024] 열경화성 수지 조성물(12)은, 열경화성의 수지 성분 외에, 무기 성분을 포함할 수 있다. 열경화성 수지 조성물(12)에 있어서의 수지 성분의 비율은, 열경화성 수지 조성물(12)의 질량에 대하여 20~100질량%여도 되고, 선팅창 계수 저감의 관점에서 20~80질량%여도 되며, 적층 후의 보이드 저감의 관점에서 30~100질량%여도 되고, 기판 재료의 평탄성의 한층 더 향상의 관점에서 40~100질량%여도 된다. 이상으로부터, 열경화성 수지 조성물(12)에 있어서의 수지 성분의 비율은, 열경화성 수지 조성물(12)의 질량에 대하여 40~80질량%여도 된다. 즉, 프리프레그(1)에 있어서의 수지 성분의 비율이, 16~64질량%여도 된다.
- [0025] 열경화성 수지 조성물(12)에 포함되는 수지 성분의 비율은, 회분(灰分) 측정 등의 방법으로 산출할 수 있다. 회분 측정이란, 고온에서 수지 성분을 탄화함으로써, 수지 성분의 비율을 산출하는 방법이다.
- [0026] 열경화성 수지 조성물(12)에 있어서, 무기 성분을 제외한 성분을 수지 성분으로 간주해도 된다. 무기 성분의 예는 무기 필러이다. 열경화성 수지 조성물(12)에 있어서, 무기 필러를 제외한 성분을 수지 성분으로 간주해도 된다.

- [0027] 프리프레그(1)의 용융 점도 상승 속도 및 최저 용융 점도는, 예를 들면, 프리프레그(1)에 있어서의 열경화성 수지 조성물의 함유량, 및 수지 성분의 구성에 의하여 제어할 수 있다. 수지 성분에 있어서의 무기 성분의 비율, 수지 성분에 포함되는 고분자량 성분의 분자량 및 유리 전이 온도, 열경화 수지의 종류 및 그 배합 비율, 경화 촉진제의 종류 및 배합 비율을 조정함으로써, 프리프레그(1)의 용융 점도 상승 속도 및 최저 용융 점도를 제어할 수 있다. 열경화성 수지 조성물의 함유량이 크면, 용융 점도 상승 속도가 커지는 경향이 있다.
- [0028] 특히, 수지 성분에 포함되는 고분자량 성분의 분자량 및 유리 전이 온도, 및 경화 촉진제의 종류 및 배합 비율은, 프리프레그의 용융 점도의 거동에 크게 영향을 줄 수 있다. 예를 들면, 고분자량 성분의 유리 전이 온도가, 열경화성 수지 조성물의 경화 반응이 활성화되는 온도보다 낮아도 된다. 고분자량 성분의 유리 전이 온도는, 고분자량 성분의 스트립 형상 성형체의 동적 점탄성을, 척간 거리 20mm, 주파수 10Hz, 승온 속도 5℃/분의 조건에서 40~350℃의 온도 범위에서 측정하고, 그 때의 $\tan \delta$ 의 최댓값을 나타내는 온도여도 된다. 동적 점탄성의 측정을 위하여, 예를 들면, 유비엠제의 동적 점탄성 측정 장치를 이용할 수 있다. 열경화성 수지 조성물의 경화 반응이 활성화되는 온도는, 예를 들면, 열경화성 수지 조성물의 시차 주사 열량 측정을, 승온 속도 5℃/분으로 40~350℃의 온도 범위에서 행했을 때에, 경화 반응에 의한 발열량이 최댓값을 나타내는 온도여도 된다. 시차 주사 열량 측정을 위하여, 예를 들면 퍼킨엘머사제의 시차 주사 열량 측정 장치를 이용할 수 있다.
- [0029] 고분자량 성분의 유리 전이 온도는, 열경화성 수지 조성물의 경화 반응이 활성화되는 온도보다 10~80℃ 낮아도 된다. 프리프레그를 적층할 때의 온도 불균일에 의한 영향을 저감할 수 있는 관점에서, 고분자량 성분의 유리 전이 온도는, 열경화성 수지 조성물의 경화 반응이 활성화되는 온도보다 20~80℃ 낮아도 된다. 프리프레그를 적층할 때의 보이드를 억제할 수 있는 관점에서, 고분자량 성분의 유리 전이 온도는, 열경화성 수지 조성물의 경화 반응이 활성화되는 온도보다 10~60℃ 낮아도 된다. 이상으로부터, 고분자량 성분의 유리 전이 온도는, 열경화성 수지 조성물의 경화 반응이 활성화되는 온도보다 20~60℃ 낮아도 된다.
- [0030] 열경화성 수지 조성물(12)은, 고분자량 성분으로서 열가소성 수지를 포함하고 있어도 된다. 열가소성 수지는, 가열에 의하여 연화되는 수지이면 특별히 한정은 없고, 분자 말단 또는 분자쇄 중에 1종 이상의 반응성 관능기를 갖고 있어도 된다. 반응성 관능기의 예로서는, 에폭시기, 수산기, 카복실기, 아미노기, 아마이드기, 아이소시아나테이트기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 바이닐기, 및 무수 말레산기를 들 수 있다.
- [0031] 열가소성 수지는, 예를 들면, 아크릴 수지, 폴리아마이드 수지, 폴리이미드 수지, 및 폴리우레테인 수지로부터 선택되는 적어도 1종이어도 된다.
- [0032] 열가소성 수지의 함유량은, 열경화성 수지 조성물(12) 중 무기 필러 이외의 성분의 합계 질량을 기준으로 하여, 예를 들면 20~80질량%여도 된다.
- [0033] 흡습 억제의 점에서, 열가소성 수지가 실록세인기를 갖는 수지를 포함해도 된다. 예를 들면, 아크릴 수지, 폴리아마이드 수지, 폴리이미드 수지, 또는 폴리우레테인 수지가 실록세인기를 갖고 있어도 된다. 실록세인기를 갖는 수지가 실리콘 수지여도 된다.
- [0034] 가열 시의 아웃 가스의 억제와 접착성의 관점에서, 열가소성 수지가 실록세인기를 갖는 폴리이미드 수지를 포함해도 된다. 실록세인기를 갖는 폴리이미드 수지는, 예를 들면 실록세인디아민과 테트라카복실산 이무수물의 반응에 의하여 생성되는 중합체, 또는, 실록세인디아민과 비스말레이미드의 반응에 의하여 생성되는 중합체여도 된다.
- [0035] 실록세인디아민은, 예를 들면, 하기 일반식 (5)로 나타나는 화합물이어도 된다.
- [0036] [화학식 1]



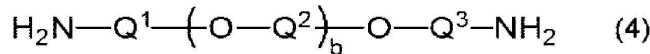
- [0037]
- [0038] 식 중, Q^4 및 Q^9 는 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬렌기 또는 치환기를 가져도 되는 페닐렌기를 나타내고, Q^5 , Q^6 , Q^7 및 Q^8 는 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬기, 페닐기 또는 페녹시기를 나타내며, d는 1~5의 정수

를 나타낸다.

- [0039] 식 (5)로 나타나며, d가 1인 실록세인다이아민의 예로서, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(4-아미노페닐)다이실록세인, 1,1,3,3-테트라페녹시-1,3-비스(4-아미노에틸)다이실록세인, 1,1,3,3-테트라페닐-1,3-비스(2-아미노에틸)다이실록세인, 1,1,3,3-테트라페닐-1,3-비스(3-아미노프로필)다이실록세인, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(2-아미노에틸)다이실록세인, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(3-아미노프로필)다이실록세인, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-비스(3-아미노뷰틸)다이실록세인, 및 1,3-다이메틸-1,3-다이메톡시-1,3-비스(4-아미노뷰틸)다이실록세인을 들 수 있다. 식 (5)로 나타나며, d가 2인 실록세인다이아민의 예로서, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(4-아미노페닐)트라이실록세인, 1,1,5,5-테트라페닐-3,3-다이메틸-1,5-비스(3-아미노프로필)트라이실록세인, 1,1,5,5-테트라페닐-3,3-다이메톡시-1,5-비스(4-아미노뷰틸)트라이실록세인, 1,1,5,5-테트라페닐-3,3-다이메톡시-1,5-비스(5-아미노펜틸)트라이실록세인, 1,1,5,5-테트라메틸-3,3-다이메톡시-1,5-비스(2-아미노에틸)트라이실록세인, 1,1,5,5-테트라메틸-3,3-다이메톡시-1,5-비스(4-아미노뷰틸)트라이실록세인, 1,1,5,5-테트라메틸-3,3-다이메톡시-1,5-비스(5-아미노펜틸)트라이실록세인, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(3-아미노프로필)트라이실록세인, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(3-아미노프로필)트라이실록세인, 및 1,1,3,3,5,5-헥사프로필-1,5-비스(3-아미노프로필)트라이실록세인을 들 수 있다.
- [0040] 실록세인다이아민의 시판품의 예로서는, 양 말단에 아미노기를 갖는 "PAM-E"(아미노기 당량 130g/mol), "KF-8010"(아미노기 당량 430g/mol), "X-22-161A"(아미노기 당량 800g/mol), "X-22-161B"(아미노기 당량 1500g/mol), "KF-8012"(아미노기 당량 2200g/mol), "KF-8008"(아미노기 당량 5700g/mol), "X-22-9409"(아미노기 당량 700g/mol, 측쇄 페닐 타입), "X-22-1660B-3"(아미노기 당량 2200g/mol, 측쇄 페닐 타입)(이상, 신에쓰가가쿠 고교 주식회사제), "BY-16-853U"(아미노기 당량 460g/mol), "BY-16-853"(아미노기 당량 650g/mol), 및 "BY-16-853B"(아미노기 당량 2200g/mol)(이상, 도레이 다우코닝 주식회사제)를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 말레이미드기와의 반응성의 점에서, "PAM-E", "KF-8010", "X-22-161A", "X-22-161B", 및 "BY-16-853U" 및 "BY-16-853"으로부터 실록세인다이아민을 선택해도 된다. 유전 특성의 점에서는 "PAM-E", "KF-8010", "X-22-161A", "BY-16-853U", "BY-16-853"으로부터 실록세인다이아민을 선택해도 된다. 바니시의 상용성의 점에서 "KF-8010", "X-22-161A" 및 "BY-16-853"으로부터 실록세인다이아민을 선택해도 된다.
- [0041] 실록세인기를 갖는 폴리이미드 수지에 있어서의 실록세인기의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 반응성 및 상용성의 관점에서, 폴리이미드 수지의 질량을 기준으로 하여 5~50질량%여도 된다. 실록세인기의 함유량은, 내열성의 관점에서 5~30질량%여도 되고, 보다 흡습물을 저감시킬 수 있는 점에서 10~30질량%여도 된다.
- [0042] 폴리이미드 수지는, 실록세인다이아민 이외의 다이아민으로부터 합성되는 중합체여도 되고, 실록세인다이아민 및 그 외의 다이아민의 조합으로부터 합성되는 중합체여도 된다.
- [0043] 폴리이미드 수지의 원료로서 이용되는 그 외의 다이아민은, 특별히 제한은 없고, 그 예로서는, o-페닐렌다이아민, m-페닐렌다이아민, p-페닐렌다이아민, 3,3'-다이아미노다이페닐에터, 3,4'-다이아미노다이페닐에터, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 3,3'-다이아미노다이페닐메테인, 3,4'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'-다이아미노다이페닐에터메테인, 비스(4-아미노-3,5-다이메틸페닐)메테인, 비스(4-아미노-3,5-다이아이소프로필페닐)메테인, 3,3'-다이아미노다이페닐다이플루오로메테인, 3,4'-다이아미노다이페닐다이플루오로메테인, 4,4'-다이아미노다이페닐다이플루오로메테인, 3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 3,4'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 3,3'-다이아미노다이페닐설파이드, 3,4'-다이아미노다이페닐설파이드, 4,4'-다이아미노다이페닐설파이드, 3,3'-다이아미노다이페닐케톤, 3,4'-다이아미노다이페닐케톤, 4,4'-다이아미노다이페닐케톤, 2,2-비스(3-아미노페닐)프로페인, 2,2'-(3,4'-다이아미노다이페닐)프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(3-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-(3,4'-다이아미노다이페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 3,3'-(1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴))비스아닐린, 3,4'-(1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴))비스아닐린, 4,4'-(1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴))비스아닐린, 2,2-비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)프로페인, 2,2-비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로페인, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)설파이드, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)설파이드, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)설폰, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)설폰, 3,3'-다이하이드록시-4,4'-다이아미노바이페닐, 및 3,5-다이아미노벤조산 등의 방향족 다이아민, 1,3-비스(아미노메틸)사이클로헥세인, 2,2-비스(4-아미노페녹시페닐)프로페인, 하기 일반식 (4)로 나타나는 지방족 에터다이아민, 하기 일반식 (11)로 나타나는 지방족 다이아민, 및, 카복실기 및/

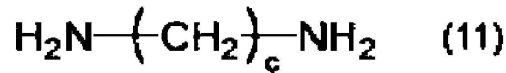
또는 수산기를 갖는 다이아민을 들 수 있다.

[화학식 2]



식 (4) 중, Q^1 , Q^2 및 Q^3 은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, b 는 2~80의 정수를 나타낸다.

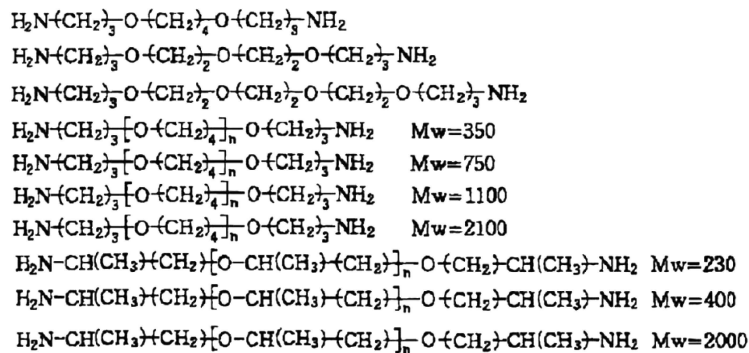
[화학식 3]



식 (11) 중, c 는 5~20의 정수를 나타낸다.

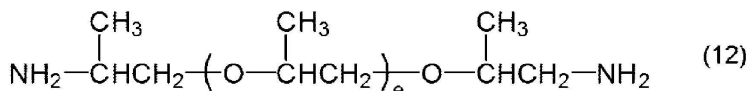
상기 일반식 (4)로 나타나는 지방족 에터다이아민의 예로서는, 하기 일반식;

[화학식 4]



로 나타나는 지방족 다이아민, 및, 하기 일반식 (12)로 나타나는 지방족 에터다이아민을 들 수 있다.

[화학식 5]



식 (12) 중, e 는 0~80의 정수를 나타낸다.

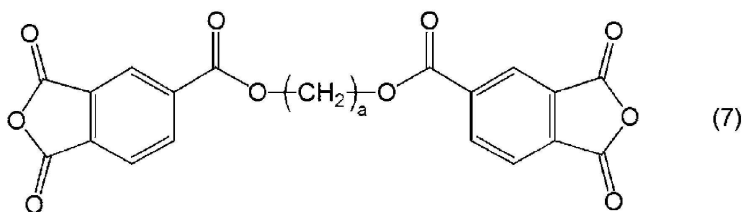
상기 일반식 (11)로 나타나는 지방족 다이아민의 예로서는, 1,2-다이아미노에테인, 1,3-다이아미노프로페인, 1,4-다이아미노부테인, 1,5-다이아미노펜테인, 1,6-다이아미노헥세인, 1,7-다이아미노헵테인, 1,8-다이아미노옥테인, 1,9-다이아미노노네인, 1,10-다이아미노데케인, 1,11-다이아미노운데케인, 1,12-다이아미노도데케인, 및 1,2-다이아미노사이클로헥세인을 들 수 있다.

이상 예시된 다이아민은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

폴리이미드 수지의 원료로서 테트라카복실산 이무수물을 사용할 수 있다. 테트라카복실산 이무수물의 예로서는, 파이로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스(2,3-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 1,1-비스(2,3-다이카복시페닐)에테인 이무수물, 1,1-비스(3,4-다이카복시페닐)에테인 이무수물, 비스(2,3-다이카복시페닐)메테인 이무수물, 비스(3,4-다이카복시페닐)메테인 이무수물, 비스(3,4-다이카복시페닐)설폰 이무수물, 3,4,9,10-페틸렌테트라카복실산 이무수물, 비스(3,4-다이카복시페닐)에터 이무수물, 벤젠-1,2,3,4-테트라카복실산 이무수물, 3,4,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 2,3,2',3'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,2,4,5-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,6-다이클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카복실산 이무수물, 2,7-다이클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카복실산 이무수물, 2,3,6,7-테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카복실산 이무수물, 페난트렌-1,8,9,10-테트라카복실산 이무수물, 피라진-2,3,5,6-테트라카복실산 이무수물, 싸이오펜-2,3,5,6-테트라카복실산 이무수물, 2,3,3',4'-바

이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,4,3',4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 2,3,2',3'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 비스(3,4-다이카복시페닐)다이메틸실레인 이무수물, 비스(3,4-다이카복시페닐)메틸페닐실레인 이무수물, 비스(3,4-다이카복시페닐)다이페닐실레인 이무수물, 1,4-비스(3,4-다이카복시페닐다이메틸실릴)벤젠 이무수물, 1,3-비스(3,4-다이카복시페닐)-1,1,3,3-테트라메틸다이사이클로헥세인 이무수물, p-페닐렌비스(트라이멜리테이트 무수물), 에틸렌테트라카복실산 이무수물, 1,2,3,4-뷰테인테트라카복실산 이무수물, 테카하이드로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카복실산 이무수물, 4,8-다이메틸-1,2,3,5,6,7-헥사하이드로나프탈렌-1,2,5,6-테트라카복실산 이무수물, 사이클로펜테인-1,2,3,4-테트라카복실산 이무수물, 피롤리딘-2,3,4,5-테트라카복실산 이무수물, 1,2,3,4-사이클로뷰테인테트라카복실산 이무수물, 비스(엑소-바이사이클로[2,2,1]헵테인-2,3-다이카복실산 이무수물, 바이사이클로-[2,2,2]-옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페닐)페닐]프로페인 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로페인 이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-다이카복시페닐)페닐]헥사플루오로프로페인 이무수물, 4,4'-비스(3,4-다이카복시페녹시)다이페닐설파이드 이무수물, 1,4-비스(2-하이드록시헥사플루오로아이스프로필)벤젠비스(트라이멜리트산 무수물), 1,3-비스(2-하이드록시헥사플루오로아이스프로필)벤젠비스(트라이멜리트산 무수물), 5-(2,5-다이옥소테트라하이드로퓨릴)-3-메틸-3-사이클로헥센-1,2-다이카복실산 이무수물, 테트라하이드로퓨란-2,3,4,5-테트라카복실산 이무수물, 및, 하기 일반식 (7)로 나타나는 테트라카복실산 이무수물을 들 수 있다.

[화학식 6]

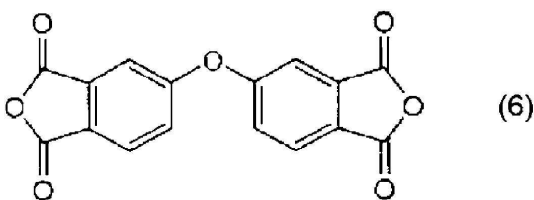


식 (7) 중, a는 2~20의 정수를 나타낸다.

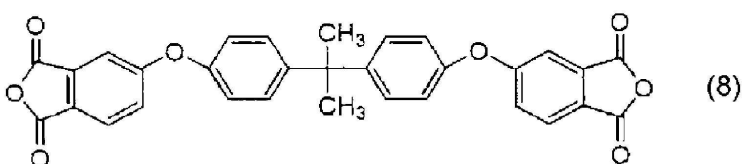
상기 일반식 (7)로 나타나는 테트라카복실산 이무수물의 예로서는, 무수 트라이멜리트산 모노클로라이드 및 대응하는 다이올로부터 합성할 수 있고, 구체적으로는 1,2-(에틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물), 1,3-(트라이메틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물), 1,4-(테트라메틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물), 1,5-(펜타메틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물), 1,6-(헥사메틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물), 1,7-(헵타메틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물), 1,8-(옥타메틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물), 1,9-(노나메틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물), 1,10-(데카메틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물), 1,12-(도데카메틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물), 1,16-(헥사데카메틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물), 및 1,18-(옥타데카메틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물)을 들 수 있다.

테트라카복실산 이무수물은, 용제에 대한 양호한 용해성 및 내습 신뢰성을 부여하는 관점에서, 하기 일반식 (6) 또는 (8)로 나타나는 테트라카복실산 이무수물을 포함할 수 있다.

[화학식 7]



[화학식 8]



이상과 같은 테트라카복실산 이무수물은, 1종을 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0070] 폴리이미드 수지의 원료로서 비스말레이미드를 사용할 수 있다. 비스말레이미드는, 특별히 한정되지 않지만, 그 예로서는, 비스(4-말레이미드페닐)메테인, 폴리페닐메테인말레이미드, 비스(4-말레이미드페닐)에터, 비스(4-말레이미드페닐)설편, 3,3-다이메틸-5,5-다이에틸-4,4-다이페닐메테인비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, m-페닐렌비스말레이미드, 및 2,2-비스(4-(4-말레이미드페녹시)페닐)프로페인을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 비스말레이미드는, 반응성이 높고, 보다 유전 특성 및 포선성(布線性)을 향상시킬 수 있는 비스(4-말레이미드페닐)메테인, 비스(4-말레이미드페닐)설편, 3,3-다이메틸-5,5-다이에틸-4,4-다이페닐메테인비스말레이미드, 및 2,2-비스(4-(4-말레이미드페녹시)페닐)프로페인으로부터 선택해도 되고, 용제에 대한 용해성의 점에서, 3,3-다이메틸-5,5-다이에틸-4,4-다이페닐메테인비스말레이미드, 비스(4-말레이미드페닐)메테인, 및 2,2-비스(4-(4-말레이미드페녹시)페닐)프로페인으로부터 선택해도 되며, 저가인 점에서 비스(4-말레이미드페닐)메테인을 선택해도 되고, 포선성의 점에서 2,2-비스(4-(4-말레이미드페녹시)페닐)프로페인 및 데지그너 몰레클즈 인코포레이티드사의 BMI-3000(제품명)을 선택해도 된다.

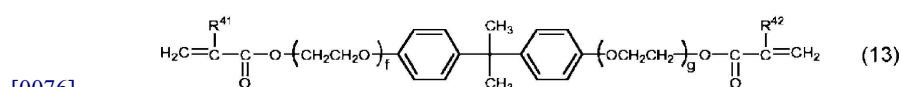
[0071] 열경화성 수지 조성물(12)은, 가열에 의하여 가교 중합체를 형성하는 화합물인 열경화성 수지를 포함한다. 열경화성 수지는, 통상, 가교 반응을 발생시키는 반응성 관능기를 갖는다. 반응성 관능기는, 예를 들면, 에폭시기, 수산기, 카복실기, 아미노기, 아미드기, 아이소시아나토기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 바이닐기, 무수 말레산기, 또는 이들의 조합이어도 된다.

[0072] 열경화성 수지의 함유량은, 열경화성 수지 조성물(12) 중 무기 필러 이외의 성분의 함계 질량을 기준으로 하여, 예를 들면 20~80질량%여도 된다.

[0073] 열경화성 수지 조성물(12)은, 열경화성 수지로서, 에폭시 수지를 포함해도 된다. 에폭시 수지는, 2개 이상의 에폭시기를 포함하는 화합물이어도 된다. 에폭시 수지는, 경화성 및 경화물 특성의 점에서 페놀의 글리시딜에터형의 에폭시 수지여도 된다. 페놀의 글리시딜에터형의 에폭시 수지의 예로서는, 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지, 비스페놀 A형(또는 AD형, S형, F형)의 글리시딜에터, 수소 첨가 비스페놀 A형의 글리시딜에터, 에틸렌옥사이드 부가체 비스페놀 A형의 글리시딜에터, 프로필렌옥사이드 부가체 비스페놀 A형의 글리시딜에터, 페놀 노볼락 수지의 글리시딜에터, 크레졸 노볼락 수지의 글리시딜에터, 비스페놀 A노볼락 수지의 글리시딜에터, 나프탈렌 수지의 글리시딜에터, 3관능형(또는 4관능형)의 글리시딜에터, 및 다이사이클로펜타다이엔페놀 수지의 글리시딜에터를 들 수 있다. 에폭시 수지의 그 외의 예로서는, 다이머산의 글리시딜에스터, 3관능형(또는 4관능형)의 글리시딜아민, 및 나프탈렌 수지의 글리시딜아민 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 이용된다.

[0074] 열경화성 수지 조성물(12)은, 열경화성 수지로서, 아크릴레이트 화합물을 포함해도 된다. 아크릴레이트 화합물은 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖고 있어도 된다. 아크릴레이트 화합물의 예로서는, 다이에틸렌글라이콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 다이에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 트라이에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 트라이메틸올프로페인다이아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인다이메타크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이메타크릴레이트, 1,4-뷰테인다이올다이아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이아크릴레이트, 1,4-뷰테인다이올다이메타크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이메타크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 1,3-아크릴로일옥시-2-하이드록시프로페인, 1,2-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로페인, 메틸렌비스아크릴아마이드, N,N-다이메틸아크릴아마이드, N-메틸올아크릴아마이드, 트리스(β-하이드록시에틸)아이소시아나우레이트의 트라이아크릴레이트, 하기 일반식 (13)으로 나타나는 화합물, 유레테인아크릴레이트 혹은 유레테인메타크릴레이트, 및 요소 아크릴레이트를 들 수 있다.

[0075] [화학식 9]



[0077] 식 (13) 중, R^{41} 및 R^{42} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, f 및 g는 각각 독립적으로, 1 이상의 정수를 나타낸다. 식 (13)으로 나타나는 바와 같은, 글라이콜 골격을 갖는 방사선 중합성 화합물은, 경화 후의 내용제성을 부여할 수 있다. 유레테인아크릴레이트, 유레테인메타크릴레이트, 아이소시아나우르산 변성

다이/트라이아크릴레이트 및 메타크릴레이트는, 경화 후의 고접착성을 부여할 수 있다.

- [0078] 열경화성 수지 조성물(12)은, 열경화성 수지로서, 스타이렌계 엘라스토머, 올레핀계 엘라스토머, 유레테인계 엘라스토머, 폴리에스터계 엘라스토머, 폴리아마이드계 엘라스토머, 아크릴계 엘라스토머, 및 실리콘계 엘라스토머로부터 선택되는 열경화성 엘라스토머를 포함해도 된다. 열경화성 엘라스토머는, 하드 세그먼트 성분과 소프트 세그먼트 성분으로 구성되며, 일반적으로 하드 세그먼트 성분이 내열성 및 강도에 기여하고, 소프트 세그먼트 성분이 유연성 및 강인성(韌性)에 기여한다. 이들 열경화성 엘라스토머는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 열경화성 엘라스토머는, 내열성, 절연 신뢰성의 점에서, 스타이렌계 엘라스토머, 올레핀계 엘라스토머, 폴리아마이드계 엘라스토머, 및 실리콘계 엘라스토머로부터 선택해도 되고, 유전 특성의 점에서, 스타이렌계 엘라스토머 및 올레핀계 엘라스토머로부터 선택해도 된다.
- [0079] 열경화성 엘라스토머는, 분자 말단 또는 분자쇄 중에 반응성 관능기를 갖는다. 반응성 관능기의 예로서는, 에폭시기, 수산기, 카복실기, 아미노기, 아마이드기, 아이소사이아네이트기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 바이닐기, 및 무수 말레스기를 들 수 있다. 열경화성 엘라스토머의 반응성 관능기는, 상용성 및 포션성 등의 점에서, 에폭시기, 아미노기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 바이닐기, 또는 무수 말레스기여도 되고, 에폭시기, 아미노기, 또는 무수 말레스기여도 된다. 열경화성 엘라스토머의 함유량은, 열경화성 수지 조성물의 질량을 기준으로 하여, 10~70질량%여도 되고, 유전 특성 및 바니시의 상용성의 점에서 20~60질량%여도 된다.
- [0080] 열경화성 수지 조성물은, 필요에 따라, 열경화성 수지의 경화 반응을 촉진하는 경화 촉진제를 포함해도 된다. 경화 촉진제의 예로서는, 과산화물, 이미다졸 화합물, 유기 인계 화합물, 제2 아민, 3급 아민, 및 제4급 암모늄염을 들 수 있다. 이들은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 열경화성 수지가 에폭시 수지인 경우, 경화 촉진제가 예를 들면 이미다졸 화합물이어도 된다.
- [0081] 경화 촉진제의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 중 무기 필러 이외의 성분의 합계 질량을 기준으로 하여, 0.1~10질량%여도 되고, 유전 특성 및 프리프레그의 취급성의 점에서 0.5~5질량%, 또는 0.75~3질량%여도 된다.
- [0082] 열경화성 수지 조성물(12)은, 밀착 조제(助劑)를 포함해도 된다. 밀착 조제의 예로서는, 실레인 커플링제, 트라이아졸 화합물, 및 테트라졸 화합물을 들 수 있다.
- [0083] 실레인 커플링제는, 금속과의 밀착성을 향상시키기 위하여, 질소 원자를 갖는 화합물이어도 된다. 실레인 커플링제의 예로서는, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이에톡시실레인, 3-트라이에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸뷰틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 트리스-(트라이메톡시실릴프로필)아이소사이아누레이트, 3-유레이도프로필트라이알콕시실레인, 및 3-아이소사이아네이트프로필트라이에톡시실레인을 들 수 있다.
- [0084] 실레인 커플링제의 함유량은, 첨가에 의한 효과, 내열성 및 제조 비용 등의 관점에서, 열경화성 수지 조성물(12) 중 무기 필러 이외의 성분의 합계 질량을 기준으로 하여, 0.1~20질량%여도 된다.
- [0085] 트라이아졸 화합물의 예로서는, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-뷰틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-tert-아밀페닐)벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조트라이아졸, 2,2'-메틸렌비스[6-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-tert-옥틸페놀], 6-(2-벤조트라이아졸일)-4-tert-옥틸-6'-tert-뷰틸-4'-메틸-2,2'-메틸렌비스페놀, 1,2,3-벤조트라이아졸, 1-[N,N-비스(2-에틸헥실)아미노메틸]벤조트라이아졸, 카복시벤조트라이아졸, 1-[N,N-비스(2-에틸헥실)아미노메틸]메틸벤조트라이아졸, 및 2,2'-[(메틸-1H-벤조트라이아졸-1-일)메틸]이미노]비스에탄올을 들 수 있다.
- [0086] 테트라졸 화합물의 예로서는, 1H-테트라졸, 5-아미노-1H-테트라졸, 5-메틸-1H-테트라졸, 5-페닐-1H-테트라졸, 1-메틸-5-에틸-1H-테트라졸, 1-메틸-5-머캅토-1H-테트라졸, 1-페닐-5-머캅토-1H-테트라졸, 1-(2-다이메틸아미노에틸)-5-머캅토-1H-테트라졸, 2-메톡시-5-(5-트라이플루오로메틸-1H-테트라졸-1-일)-벤즈알데하이드, 4,5-다이(5-테트라졸일)-[1,2,3]트라이아졸, 및 1-메틸-5-벤조일-1H-테트라졸을 들 수 있다.
- [0087] 트라이아졸 화합물 및 테트라졸 화합물의 함유량은, 첨가에 의한 효과, 내열성 및 제조 비용의 관점에서, 열경화성 수지 조성물(12) 중 무기 필러 이외의 성분의 합계 질량을 기준으로 하여, 0.1~20질량%여도 된다.
- [0088] 실레인 커플링제, 트라이아졸 화합물, 및 테트라졸 화합물은, 각각 단독으로 사용해도 되고, 병용해도 된다.
- [0089] 열경화성 수지 조성물(12)은, 이온 포착제를 포함해도 된다. 이온 포착제에 의하여 유기 절연층 중의 이온성 불순물을 흡착함으로써, 흡습 시의 절연 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 이온 포착제의 예로서는, 트라이아진싸이클

화합물 및 페놀계 환원제 등의 구리가 이온화하여 용출되는 것을 방지하기 위한 동해(銅害) 방지제로서 알려진 화합물, 및, 비스무트계, 안티모니계, 마그네슘계, 알루미늄계, 지르코늄계, 칼슘계, 타이타늄계, 주석계, 또는 이들 혼합계의 무기 화합물을 들 수 있다.

- [0090] 이온 포착제의 시판품의 예로서는, 도아 고세이 주식회사제의 무기 이온 포착제(상품명: IXE-300(안티모니계), IXE-500(비스무트계), IXE-600(안티모니, 비스무트 혼합계), IXE-700(마그네슘, 알루미늄 혼합계), IXE-800(지르코늄계), 및 IXE-1100(칼슘계))을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.
- [0091] 이온 포착제의 함유량은, 첨가에 의한 효과, 내열성 및 제조 비용 등의 관점에서, 열경화성 수지 조성물(12) 중 무기 필러 이외의 성분의 합계 질량을 기준으로 하여, 0.01~10질량%여도 된다.
- [0092] 열경화성 수지 조성물(12)은, 저흡습성, 저투습성을 부여하기 위하여, 필러를 포함해도 된다. 필러는, 무기 필러, 유기 필러 또는 이들의 조합이어도 된다. 무기 필러는, 절연 기판에 열전도성, 저열팽창성, 저흡습성 등을 부여할 목적으로 첨가할 수 있다. 유기 필러는 절연 기판에 인성 등을 부여할 목적으로 첨가할 수 있다.
- [0093] 무기 필러의 예로서는, 알루미늄, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 규산 칼슘, 규산 마그네슘, 산화 칼슘, 산화 마그네슘, 산화 알루미늄, 질화 알루미늄, 결정성 실리카, 비정성 실리카, 질화 붕소, 타이타니아, 유리, 산화 철, 세라믹, 및 카본을 들 수 있다. 유기 필러의 예로서는, 고무계 필러를 들 수 있다. 이들 무기 필러 또는 유기 필러는, 1종을 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 열경화성 수지 조성물(12)이, 실리카 필러 및/또는 알루미늄 필러를 포함해도 된다.
- [0094] 필러의 평균 입자경이 10 μm 이하 또는 5 μm 이하여도 된다. 필러의 최대 입자경이 30 μm 이하, 또는 20 μm 이하여도 된다. 평균 입자경이 10 μm 를 초과하고, 또한 최대 입자경이 30 μm 를 초과하면, 파괴 인성 향상의 효과가 얻어지기 어려운 경향이 있다. 평균 입자경 및 최대 입자경의 하한은 특별히 제한은 없지만, 통상, 0.001 μm 이다.
- [0095] 필러는, 평균 입자경 10 μm 이하, 최대 입자경은 30 μm 이하의 양방을 충족시켜도 된다. 최대 입자경이 30 μm 이하이지만 평균 입자경이 10 μm 를 초과하는 필러는, 접착 강도를 상대적으로 감소시키는 경향이 있다. 평균 입자경은 10 μm 이하이지만 최대 입자경이 30 μm 를 초과하는 필러는, 접착 강도의 불균일을 크게 하는 경향이 있다.
- [0096] 필러의 평균 입자경 및 최대 입자경은, 예를 들면, 주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여, 개 정도의 필러의 입경을 측정하는 방법으로 측정할 수 있다. SEM을 이용한 측정 방법의 경우, 예를 들면, 열경화성 수지 조성물을 가열 경화하여 얻은 경화물을 제작하여, 경화물의 중심 부분의 단면을 SEM으로 관찰해도 된다. 입자경 30 μm 이하의 필러의 존재 확률이 전체 필러의 80% 이상이어도 된다.
- [0097] 필러(특히 무기 필러)의 함유량은, 열경화성 수지 조성물(12) 중 필러 이외의 성분의 합계 질량을 기준으로 하여, 예를 들면 40~300질량%여도 된다.
- [0098] 보존 안정성, 일렉트로 마이그레이션 방지, 및 금속 도체 회로의 부식 방지를 위하여, 열경화성 수지 조성물이 산화 방지제를 포함해도 된다. 산화 방지제의 예로서는, 벤조페논계, 벤조에이트계, 헥서드 아민계, 벤조트리아아졸계, 또는 페놀계의 산화 방지제를 들 수 있다. 산화 방지제의 함유량은, 첨가에 의한 효과, 내열성 및 비용 등의 점에서, 열경화성 수지 조성물(12) 중 무기 필러 이외의 성분의 합계 질량을 기준으로 하여, 0.01~10질량%여도 된다.
- [0099] 열경화성 수지 조성물(12)의 경화물의 10GHz에서의 유전율이, 3.0 이하여도 되고, 또한 전기 신호의 신뢰성을 향상시킬 수 있는 점에서 2.8 이하여도 된다. 열경화성 수지 조성물(12)의 경화물의 10GHz에서의 유전 탄젠트 0.005 이하여도 된다. 유전율은, 열경화성 수지 조성물의 경화물인 길이 60mm, 폭 2mm, 두께 300 μm 의 시험편을 이용하여 측정할 수 있다. 시험편을, 측정 전에 30℃에서 6시간 진공 건조해도 된다. 유전 탄젠트는 10GHz에 있어서 얻어지는 공진 주파수와 무부하 Q값으로부터 산출할 수 있다. 측정 장치는 키사이트 테크놀로지제 벡터형 네트워크 애널라이저 E8364B, 간토 텐시 오오 가이하쓰제 CP531(10GHz 공진기) 및 CPMV2(프로그램)여도 된다. 측정 온도는 25℃여도 된다.
- [0100] 열경화성 수지 조성물(12)의 열경화에 의하여 형성되는 경화물의 유리 전이 온도는, 온도 사이클 시의 크랙을 억제하는 관점에서 120℃ 이상이어도 되고, 배선에 대한 응력을 완화할 수 있는 점에서 140℃ 이상이어도 된다. 경화물의 유리 전이 온도는, 저온에서의 래미네이트를 가능하게 하는 점에서 240℃ 이하여도 되고, 경화 수축을

억제할 수 있는 점에서 220℃ 이하여도 된다.

- [0101] 프리프레그(1)의 폭은, 예를 들면 200~1,300mm여도 된다. 프리프레그(1)의 두께는, 예를 들면 15~300 μm 여도 된다. 프리프레그(1)의 두께가 15 μm 를 하회하면 무기 섬유 기재(11)에서 유래하는 요철이 잔존하여 평탄성이 상대적으로 저하되는 경향이 있다. 프리프레그(1)의 두께가 300 μm 를 상회하면 휨이 커지는 경향이 있다.
- [0102] 프리프레그(1)는, 예를 들면, 무기 섬유 기재(11)에 열경화성 수지 조성물(12) 및 용제를 포함하는 수지 바니시를 함침시키는 것과, 수지 바니시로부터 용제를 제거하는 것을 포함하는 방법에 의하여 얻을 수 있다.
- [0103] 도 2 및 도 3은, 반도체 패키징용 기판 재료를 제조하는 방법의 일례를 나타내는 단면도이다. 도 2 및 도 3에 나타나는 방법은, 금속박(3), 2매 이상의 프리프레그(1), 및 금속박(3)을 갖고, 이들이 이 순서로 적층된 적층체(5)의 온도를, 적층체(5)를 가압하면서 상승시키는 것을 포함하는 성형 처리에 의하여, 2매 이상의 프리프레그(1)가 일체화됨으로써 형성된 절연 기판(10), 및 절연 기판(10)의 양면 상에 마련된 금속박(3)을 갖는 반도체 패키징용 기판 재료(100)를 형성하는 공정을 포함한다. 금속박(3)과 적층체(5)의 사이에 절연 수지층이 마련되여도 된다.
- [0104] 반도체 패키징용 기판 재료(100)를 형성하기 위한 성형 처리에 있어서, 프리프레그(1)의 용융 점도가 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 $55 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상의 속도로 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승하는 가열 조건에서, 적층체(5)가 가열 및 가압된다. 이와 같은 가열 조건의 성형 처리에 의하면, 두께의 불균일이 작은 반도체 패키징용 기판 재료(100)를 용이하게 제조할 수 있다. 반도체 패키징용 기판 재료(100)를 이용하여, 미세한 배선을 형성하고, 미세한 범프를 갖는 칩이 접속된, 주파수가 높은 신호를 전송하는 반도체 장치를 높은 신뢰성 및 생산성으로 제조할 수 있다. 얻어지는 반도체 패키징용 기판 재료(100)는, 휨의 저감의 점에서도 우수하다.
- [0105] 배선펙의 가열층의 불균일 억제의 관점에서, 반도체 패키징용 기판 재료(100)를 형성하기 위한 성형 처리의 가열 조건에 있어서 프리프레그(1)가 나타내는 용융 점도 상승 속도가, $60 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상, $65 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상, $70 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상, $75 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상, $80 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상, $85 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상, $90 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상, $95 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상, $100 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상, $105 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상, 또는 $110 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이상이어도 되고, $200 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이하, $190 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이하, $180 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이하, $170 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이하, 또는 $160 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s/분}$ 이하여도 된다.
- [0106] 배선펙의 가열층의 불균일 억제의 관점에서, 반도체 패키징용 기판 재료(100)를 형성하기 위한 성형 처리의 가열 조건에 있어서 프리프레그(1)가 나타내는 최저 용융 점도가, $10 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, $9.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, $8.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, $7.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, $6.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, $5.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하, 또는 $4.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이하여도 되고, $1.0 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 이상이어도 된다.
- [0107] 성형 처리에 있어서 프리프레그(1)가 최저 용융 점도를 나타내는 온도는, 80℃ 이상 또는 120℃ 이상이어도 되고, 200℃ 이하 또는 180℃ 이하여도 된다.
- [0108] 2매 이상의 프리프레그(1)는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 상이한 2매 이상의 프리프레그(1)가 이용되는 경우, 그들 중 적어도 가장 외측(금속박(3) 측)에 위치하는 프리프레그(1)의 용융 점도 상승 속도 및 최저 용융 점도가, 상기의 범위 내에 있어도 된다.
- [0109] 반도체 패키징용 기판 재료(100)를 형성하기 위한 성형 처리의 가열 조건에 있어서, 프리프레그(1)의 용융 점도는 최저 용융 점도까지 저하된 후, 경화 반응의 진행에 따라 상승한다. 일반적으로, 승온 속도가 크면, 프리프레그(1)의 최저 용융 점도가 낮아지는 경향이 있다. 승온 속도는, 예를 들면 2℃/분 이상, 3℃/분 이상 또는 4℃/분 이상이어도 되고, 8℃/분 이하, 7℃/분 이하, 또는 6℃/분 이하여도 된다. 승온 속도는, 일정해도 되고, 변동되여도 된다. 적층체(5)의 온도를, 예를 들면, 예를 들면 20~120℃의 범위의 온도로부터 출발하여 상승시켜도 된다.
- [0110] 반도체 패키징용 기판 재료(100)를 형성하기 위한 성형 처리의 가열 조건이, 적층체(5)의 온도를 소정의 승온 속도로 성형 온도까지 상승시키는 것과, 적층체(5)의 온도를 성형 온도에서 유지하는 것을 포함해도 된다. 이 경우의 성형 온도는, 예를 들면 100~250℃, 또는 150~00℃여도 된다. 성형 온도에서의 가열 및 가압의 시간은, 예를 들면 0.1~5시간이어도 된다.

[0111] 성형 처리 동안, 통상, 적층체(5)는 계속적으로 가압된다. 성형 처리 동안, 적층체(5)에 대하여 가해지는 압력은, 예를 들면 0.2~10MPa여도 된다.

[0112] 금속박(3)은, 도전성(導電性)의 관점에서, 구리, 금, 은, 니켈, 백금, 몰리브데넘, 루테튬, 알루미늄, 텅스텐, 철, 타이타늄, 크로뮴, 또는 이들 금속 원소 중 적어도 1종을 포함하는 합금을 포함해도 된다. 금속박(3)이, 구리박, 또는 알루미늄박이어도 되고, 구리박이어도 된다. 금속박(3)의 프리프레그(1) 측의 표면 상에 절연 수지층이 마련되어도 된다.

[0113] 적층체(5)를 가열 및 가압하는 성형 처리를 위한 장치는, 열프레스 장치일 수 있고, 예를 들면, 다단 프레스, 다단 진공 프레스, 연속 성형, 또는 오토클레이브 성형기여도 된다.

[0114] 프리프레그(1)를 구성하는 무기 섬유 기재(11)가, 무기 섬유를 포함하는 직포인 경우, 2매 이상의 프리프레그가, 무기 섬유의 방향이 맞춰지는 방향으로 적층되어도 되고, 무기 섬유의 방향이 직각이 되는 방향으로 적층되어도 된다.

[0115] 반도체 패키징용 기판 재료를 형성하기 위한 성형 처리가 열프레스인 경우, 금속박(3)의 프리프레그(1)와는 반대 측의 표면 상에 금속판이 배치되어도 된다. 금속판의 두께는, 0.5mm~7mm여도 된다. 금속판이 0.5mm보다 얇으면, 금속판이 이동하기 쉬워질 가능성이 있다. 금속판이 7mm보다 두꺼우면, 핸들링성이 저하될 가능성이 있다. 금속판은, 예를 들면 스테인리스판이어도 된다.

[0116] 금속판 내의 임의의 사이즈의 면적 중의 임의의 수의 개소에 있어서 측정되는 두께의 표준 편차가, 4 μ m 이하도 된다. 금속판의 두께의 표준 편차는, 예를 들면, 금속판의 임의의 n개소의 두께를 측정했을 때의 그들 두께를 각각 T₁, T₂, ..., T_n으로 하고, 금속판의 평균 두께를 T로 할 때, 하기 식으로부터 구할 수 있다.

[0117] [수학식 1]

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_i - T)^2}$$

[0118]

[0119] 반도체 패키징용 기판 재료를 형성하기 위한 열프레스에 있어서, 금속박(3)의 프리프레그(1)와는 반대 측의 표면 상에 쿠션재를 배치해도 된다. 쿠션재는, 예를 들면 두께가 0.2mm 정도의 지재(紙材)여도 된다. 쿠션재와 금속판의 양방을 이용해도 된다.

[0120] 반도체 패키징용 기판 재료를 형성하기 위한 성형 처리는, 복수 회로 나누어 행해도 된다. 예를 들면, 반도체 패키징용 기판 재료를 제조하는 방법이, 1회째의 성형 처리에 의하여 형성된 절연 기판 상에 1매 이상의 추가의 프리프레그를 적층하고, 2회째의 적층체를 형성하는 공정과, 2회째의 적층체의 온도를, 2회째의 적층체를 가압하면서 상승시키는 것을 포함하는 성형 처리에 의하여, 추가의 프리프레그로 형성된 부분을 포함하는, 2회의 적층 후의 절연 기판을 형성하는 공정을 더 포함해도 된다. 이 경우, 추가의 프리프레그도, 무기 섬유 기재, 및 그 무기 섬유 기재에 함침된 열경화성 수지 조성물을 포함하고 있어도 된다. 열경화성 수지 조성물의 함유량이, 추가의 프리프레그의 질량을 기준으로 하여 40질량% 이상 80질량% 이하여도 된다. 추가의 프리프레그는, 1회째의 성형 처리에 있어서의 적층체를 구성하는 프리프레그와 동일해도 되고 상이해도 된다. 2회의 적층 후의 절연 기판을 형성하기 위한 성형 처리에 있어서, 2회째의 적층체의 온도를, 추가의 프리프레그의 용융 점도가, 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 55 $\times 10^3$ Pa $\cdot$ s/분 이상의 속도로 1000 $\times 10^3$ Pa $\cdot$ s까지 상승시키는 가열 조건에서 상승시킨다. 통상, 추가의 프리프레그가 절연 기판에 적층되기 전에, 1회째의 적층체로부터 금속박이 제거된다.

[0121] 반도체 패키징용 기판 재료(100)의 폭은, 생산성의 관점에서 200~1,300mm여도 된다. 반도체 패키징용 기판 재료(100)의 두께는 200~1500 μ m여도 된다.

[0122] 반도체 패키징용 기판 재료(100)는, 불균일이 작은 두께를 가질 수 있다. 예를 들면, 반도체 패키징용 기판 재료의 두께의 표준 편차가 4 μ m 이하, 3.5 μ m 이하, 3 μ m 이하, 2.5 μ m 이하 또는 2 μ m 이하여도 되고, 0.1 μ m 이상이어도 된다. 반도체 패키징용 기판 재료(100)의 두께의 표준 편차는, 반도체 패키징용 기판 재료의 주면(主面) 전체를 1변 50mm인 정사각형의 복수의 에어리어로 분할하고, 각각의 에어리어의 네 코너의 모서리로부터 내측으로 2mm의 위치의 4개소의 두께를 측정하는 것과, 각 에어리어에 있어서 측정된 4개소의 두께의 값을 모집단(母集團)으로 하여 두께의 표준 편차의 값을 산출하는 것과, 각 에어리어에 있어서 산출된 두께의 표준 편차

의 값 중 최댓값을, 반도체 패키징용 기판 재료(100)의 두께의 표준 편차로 하는 것을 포함하는 방법에 의하여, 결정되는 값일 수 있다. 두께는 예를 들면 마이크로미터를 이용하여 측정된다.

[0123] 반도체 패키징용 기판 재료(100)는, 예를 들면, 반도체 칩이 탑재되는 반도체 패키징용 배선 기판을 형성하기 위한 코어재로서 이용할 수 있다. 반도체 패키징용 기판 재료(100)의 금속박(3)을 이용하여, 또는 금속박(3)을 제거하여, 노출한 절연 기판 상에 배선을 형성함으로써, 미세한 배선을 갖는 반도체 패키징용 배선 기판을 제조할 수 있다.

[0124] 반도체 패키징용 배선 기판은, 예를 들면, 금속박(3) 상에 서브 트랙티브법에 의하여 배선을 형성하는 것을 포함하는 방법, 또는, 금속박(3)을 필요에 따라 제거하고 나서 세미 애디티브법에 의하여 배선을 형성하는 것을 포함하는 방법에 의하여 얻을 수 있다. 필요에 따라, 절연 기판(10)을 관통하는 스루홀을 형성하고, 스루홀을 충전하는 도전성 비아를 형성해도 된다.

[0125] 반도체 패키징용 배선 기판의 소정의 위치에, 반도체 칩, 메모리 등을 탑재함으로써, 반도체 패키지가 제조된다. 본 개시에 관한 반도체 패키징용 기판 재료를 이용하여 얻어진 반도체 패키징용 배선 기판은, 두께의 불균일이 작기 때문에, 반도체 칩을 탑재하는 공정의 수율이 향상되는 경향이 있다. 또, 미소한 솔더 범프를 갖는 반도체 칩을, 보다 용이하게 배선 기판에 탑재할 수 있다.

[0126] 반도체 패키징용 배선 기판 상에 빌드업층을 형성해도 된다. 그 경우, 빌드업층 상에, 반도체 칩에 접속되는 배선을 형성할 수 있다. 빌드업층의 형성 방법은, 예를 들면, 서브 트랙티브법, 풀 애디티브법, 세미 애디티브법(SAP: Semi Additive Process), 모디파이드 세미 애디티브법(m-SAP: modified Semi Additive Process), 또는 트랜치법이어도 된다.

[0127] 트랜치법은, 배선 기판 상에, 홈부를 포함하는 패턴을 갖는 빌드업재 또는 감광성 절연체층을 형성하는 것과, 홈부에 도전 재료를 충전하는 것을 포함하는 방법이다. 홈부 이외에 형성된 도전 재료는 CMP 또는 플라이트법 등의 방법에 의하여 제거된다. 반도체 패키징용 기판 재료의 두께의 불균일이 작으면, 홈부에 충전된 도전 재료를 잔존시킨 상태로, 홈부 이외에 형성된 도전 재료를 용이하게 제거할 수 있다.

[0128] 실시에

[0129] 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0130] 1. 프리프레그의 제작

[0131] 프리프레그 A

[0132] 교반기, 온도계, 및 질소 치환 장치를 구비한 플라스크 내에, 실리콘다이아민(상품명 "KF-8010", 신에쓰 실리콘제) 24g, 비스(4-말레이미드페닐)메테인을 240g, 프로필렌글라이콜모노메틸에터를 400g 투입했다. 형성된 반응액을 115℃에서 4시간 가열함으로써 폴리이미드 수지 1을 생성시켰다. 그 후, 반응액을 상압에서 130℃까지 승온시켜 농축하고, 농도 60질량%의 폴리이미드 수지 용액을 얻었다.

[0133] 얻어진 폴리이미드 수지 용액(폴리이미드 수지 함유량: 50g)과, 40g의 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지(상품명 "NC-3000-H", 닛폰 가야쿠제)가 프로필렌글라이콜모노메틸에터에 용해된 에폭시 수지 용액과, 0.5g의 경화 촉진제(상품명 "2P4MHZ-PW", 시코쿠 가세이제)와, 40g의 실리카 필러를 포함하는 실리카 슬러리(상품명 "SC2050-KNK", 아드마텍스제)와, N-메틸피롤리돈을 혼합하고, 혼합물을 30분간 교반하여, 수지 바니시를 얻었다. 수지 바니시에 있어서의 폴리이미드 수지 및 에폭시 수지의 합계 농도는 65질량%였다. 얻어진 수지 바니시를, E 유리 섬유에 의하여 형성된 유리 클로스(두께 0.1mm)에 함침시키고, 150℃에서 10분간의 가열 건조에 의하여, 수지 함유량(열경화성 수지 조성물의 함유량)이 50질량%인 프리프레그 A를 얻었다.

[0134] 프리프레그 B

[0135] 수지 함유량을 70질량%로 변경한 것 이외에는 프리프레그 A와 동일하게 하여, 프리프레그 B를 제작했다.

[0136] 프리프레그 C

[0137] 교반기, 온도계, 및 질소 치환 장치를 구비한 플라스크 내에, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로페인 10.3g, 1,4-부테인다이올 비스(3-아미노프로필)에터(상품명 "B-12", 도쿄 가세이제) 4.1g, 및, N-메틸피롤리돈 101g을 투입했다. 이어서, 1,2-(에틸렌)비스(트라이멜리테이트 무수물) 20.5g을 첨가했다. 형성된 반응액을 실온에서 1시간 교반한 후, 플라스크에 수분 수용기 부착 환류 냉각기를 장착했다. 질소 가스를 불어넣으면서 반

응액을 180℃로 승온시키고, 그 온도를 5시간 유지하여 물을 제거하면서 반응을 진행시킴으로써, 폴리이미드 수지 2를 생성시켰다. 폴리이미드 수지 용액을 실온까지 냉각했다.

[0138] 얻어진 폴리이미드 수지 용액(폴리이미드 수지 함유량: 50g)과, 40g의 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지(상품명 "NC-3000-H", 닛폰 가야쿠제)가 N-메틸피롤리돈에 용해된 에폭시 수지 용액과, 0.5g의 경화 촉진제(이미다졸 화합물, 상품명 "2P4MHZ-PW", 시코쿠 가세이제)와, 40g의 실리카 필러를 포함하는 실리카 슬러리(상품명 "SC2050-KNK", 아드마텍스제)와, N-메틸피롤리돈을 혼합하고, 혼합물을 30분간 교반하여, 수지 바니시를 얻었다. 수지 바니시에 있어서의 폴리이미드 수지 및 에폭시 수지의 합계 농도는 65질량%였다. 얻어진 수지 바니시를, E 유리 섬유에 의하여 형성된 유리 클로스(두께 0.1mm)에 함침시키고, 150℃에서 10분간의 가열 건조에 의하여, 수지 함유량 50질량%인 프리프레그 C를 얻었다.

[0139] 프리프레그 D

[0140] 수지 함유량을 70질량%로 변경한 것 이외에는 프리프레그 C와 동일하게 하여, 프리프레그 D를 제작했다.

[0141] 프리프레그 E

[0142] 수지 함유량을 35질량%로 변경한 것 이외에는 프리프레그 A와 동일하게 하여, 프리프레그 E를 제작했다.

[0143] 프리프레그 F

[0144] 폴리이미드 수지 1을 포함하는 폴리이미드 용액(폴리이미드 함유량: 50g)과, 60g의 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지(상품명 "NC-3000-H", 닛폰 가야쿠제)가 프로필렌글라이콜모노메틸에터에 용해된 에폭시 수지 용액과, 1.5g의 경화 촉진제(이미다졸 화합물, 상품명 "2P4MZ", 시코쿠 가세이제)와, 50g의 실리카 필러를 포함하는 실리카 슬러리(상품명 "SC2050-KNK", 아드마텍스제)와, N-메틸피롤리돈을 혼합하고, 혼합물을 30분간 교반하여, 수지 바니시를 얻었다. 수지 바니시에 있어서의 폴리이미드 수지 및 에폭시 수지의 합계 농도는 65질량%였다. 얻어진 수지 바니시를, E 유리 섬유에 의하여 형성된 유리 클로스(두께 0.1mm)에 함침시키고, 150℃에서 10분간의 가열 건조에 의하여, 수지 함유량이 50질량%인 프리프레그 F를 얻었다.

[0145] 프리프레그 G

[0146] 수지 함유량을 40질량%로 변경한 것 이외에는 프리프레그 A와 동일하게 하여, 프리프레그 G를 제작했다.

[0147] 프리프레그 H

[0148] 수지 함유량을 80질량%로 변경한 것 이외에는 프리프레그 A와 동일하게 하여, 프리프레그 H를 제작했다.

[0149] 2. 프리프레그의 최저 용융 점도, 및 용융 점도 상승 속도

[0150] 제작한 프리프레그를, 직경 8mm인 2매의 평행 플레이트의 사이에 끼우고, 점탄성 측정 장치(ARES, 레오 메트릭스·사이언티픽·에프·이 주식회사제)를 이용하여, 하기 조건 A의 승온 조건에서, 적층체의 용융 점도(복소 점성률)를, 주파수 10Hz의 전단 모드에서 측정했다. 측정 결과로부터, 최저 용융 점도를 구했다. 또한, 용융 점도가 최저 용융 점도를 나타낸 시점부터 $1000 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 까지 상승하는 동안에 있어서의, 1분당 용융 점도 상승 속도를 구했다. 프리프레그 A 및 D에 대해서는, 승온 조건을 이하의 조건 B로 변경한 경우의 최저 용융 점도 및 용융 점도 상승 속도를 측정했다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

[0151] 조건 A: 승온 속도 4℃/분으로 20℃로부터 250℃까지 승온

[0152] 조건 B: 승온 속도 6℃/분으로 20℃로부터 250℃까지 승온

[0153] 프리프레그 A가 최저 용융 점도를 나타낸 온도는, 조건 A의 경우에 135℃이고, 조건 B의 경우에 145℃였다.

[0154] [표 1]

프리프레그		A	B	C	D	E	F	G	H
폴리이미드 수지 1		50	50			50	50	50	50
폴리이미드 수지 2				50	50				
에폭시 수지 (NC-3000-H)		40	40	40	40	40	50	40	40
경화 촉진제	2P4MHZ-PW 2P4MZ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5
실리카 필러		40	40	40	40	40	50	40	40
수지 함유량[wt.%]		50	70	50	70	35	50	40	80
최저 용융 점도 [Pa·s]	조건 A	4500	2500	2000	1500	5500	7000	5000	2000
	조건 B	3500							
용융 점도 상승 속도 [kPa·s/min]	조건 A	60	110	120	150	50	40	55	125
	조건 B	80			160				

[0155]

[0156] 3. 기판 재료의 제작

[0157] 프리프레그 A-H 중 어느 하나를 1번 250mm인 정사각형의 사이즈로 재단했다. 재단 후의 프리프레그 4매를 겹치고, 그 양면 상에 구리박(미쓰이 긴조쿠 고교제, MT18EX-5)을 배치했다. 프리프레그 및 구리박의 적층체를, 열프레스 장치(메이키 세이사쿠쇼제, MHPC-VF-350-350-3-70)를 이용하여, 적층체의 양측에 배치된 두께 0.2mm의 쿠션재(오지 세이시제, KS190) 5매를 끼우면서, 압력 3MPa, 진공도 40hPa로 가압했다. 가압하면서, 열프레스 장치의 온도를 하기의 조건 A 또는 B에 의하여 230℃의 성형 온도까지 승온시킨 후, 230℃로 유지하면서, 2시간, 적층체를 가열 및 가압했다. 그 후, 적층체의 4변을 따르는 폭 25mm의 단부를 커팅 소를 이용하여 잘라내어, 절연 기판 및 그 양면 상에 적층된 구리박을 갖고, 1번 200mm인 정사각형의 주면을 갖는 기판 재료를 얻었다. 표 2에, 각 실시예 또는 비교예에 있어서 적용된 프리프레그와 승온 조건의 조합이 나타난다.

[0158] 조건 A: 승온 속도 4℃/분으로 실온(약 25℃)으로부터 230℃까지 승온

[0159] 조건 B: 승온 속도 6℃/분으로 실온(약 25℃)으로부터 230℃까지 승온

[0160] 4. 기판 재료의 평가

[0161] 기판 재료의 평탄성(두께의 불균일), 휨, 솔더 범프의 접속성, 미세 배선 형성성 및 배선평의 불균일을 이하의 방법에 의하여 평가했다. 평가 결과가 표 2에 나타난다. 표 2 중에 나타나는 프리프레그의 최저 용융 점도 및 용융 점도 상승 속도는, 각 실시예 또는 비교예에 있어서 채용된 승온 조건에 상응하는 승온 조건에서 측정된 값이다.

[0162] 평탄성(두께의 불균일)

[0163] 기판 재료의 주면을 1번 50mm인 16개의 정사각형의 에어리어로 분할하고, 각각의 에어리어의 네 코너의 모서리로부터 내측으로 2mm의 위치의 4개소의 두께를, 마이크로미터(미쓰토요제, ID-C112X)를 이용하여 측정했다. 16개의 각 에어리어에 있어서 측정된 4개소의 두께의 최댓값과 최솟값의 차를 산출하고, 16개의 에어리어에 있어서의 두께의 최댓값과 최솟값의 차의 평균값(두께의 차의 평균값)을 산출했다. 16개의 각 에어리어에 있어서 측정된 4개소의 두께의 값을 모집단으로 하여, 두께의 표준 편차의 값을 산출했다. 16개의 각 에어리어에 있어서의 두께의 표준 편차 중 최댓값을, 기판 재료의 표준 편차로서 기록했다.

[0164] 휨

[0165] 기판 재료를 수평인 받침대 위에 정치시키고, 한 변이 200mm인 정사각형 기판 재료의 4변과 받침대의 표면의 거리를 측정했다. 측정된 4개의 거리 중 최댓값을 기판 재료의 휨의 값으로서 기록했다.

[0166] 솔더 범프의 접속성

[0167] 기판 재료로부터, 1번 50mm인 정사각형의 주면을 갖는 시험용의 기판 재료를 다이싱에 의하여 잘라냈다. 기판 재료를 농도 10질량%의 황산 수용액에 1분간 침지했다. 수세 후, 기판 재료의 표면에 플럭스제(센주 긴조쿠 고교제, SPARKLE FLUX WF-6317)를 도포했다. 플럭스제가 도포된 기판 재료의 표면에 솔더 범프를 갖는 반도체 칩을 얹고, 질소 분위기하, 최고 온도가 260℃로 설정된 리플로 장치(센주 긴조쿠 고교제, SNR-1065GT) 중에서의 가열에 의하여, 반도체 칩을 기판 재료에 탑재했다. 여기에서 이용된 반도체 칩은, 직경 75μm이며 높이 45μm의 구리 필러와 그 위에 마련된 높이 15μm의 솔더 범프(SnAg)를 갖고, 150μm 피치로 배치된 접속 단자를 갖는

다. 반도체 칩은, 725 μm 두께의 실리콘 웨이퍼(왈츠제, FBW150-00SnAg01JY)의 다이싱에 의하여 얻어진, 1변 25mm인 정사각형의 주면을 갖는 것이다.

[0168] 기관 재료 및 그것에 탑재된 칩을, 초음파 세정기를 이용하여, 주파수 45kHz, 세정 시간 10분의 조건에서 세정함으로써 플럭스제를 제거하고, 이어서 100℃에서 30분간의 가열에 의하여 건조했다. 계속해서, 110℃로 가열한 핫플레이트 상에서 기관 재료와 반도체 칩의 사이에 언더 필을 주입하고, 150℃에서 2시간 더 가열하여, 평가용의 반도체 패키지를 얻었다. 얻어진 반도체 패키지에 있어서의 반도체 칩의 모서리의 네 코너에 위치하는 각 솔더 범프의 단면을, 주사형 전자 현미경으로 10개소씩 관찰하여, 솔더 범프와 기관 재료의 구리박의 접착을 확인했다. 동일한 수순으로 제작된 3개의 반도체 패키지에 대하여, 합계 120개소를 관찰했다. 그 중, 솔더 범프와 기관 재료의 구리박의 접착이 확인된 장소의 비율을 산출했다. 이 비율이 90% 이상인 경우를 "A", 이 비율이 90% 미만인 경우를 "B"로 판정했다.

[0169] 미세 배선 형성성

[0170] 기관 재료로부터, 1변 50mm인 정사각형의 주면을 갖는 시험용의 기관 재료를 다이싱에 의하여 잘라냈다. 과황산 암모늄 수용액에 침지하는 에칭에 의하여, 기관 재료로부터 구리박을 제거했다. 노출한 절연 기관에, 감광성 절연 재료(히타치 가세이제, AR5100)를 슬릿 코터로 도포하여, 도막을 120℃에서 1분간의 가열에 의하여 건조시키고, 계속해서 230℃에서 2시간, 질소 분위기하에서의 가열에 의하여 경화시켜, 두께 5 μm 의 절연 수지층을 형성했다. 절연 수지층 상에, 스퍼터링에 의하여 타이타늄층(두께 50nm), 및 구리층(두께 150nm)으로 구성되는 시드층을 형성했다. 시드층 상에, 포토레지스트(히타치 가세이제, RY-5107UT)의 층을 형성하고, 투영 노광 장치(주식회사 서마 프레시전제, S6Ck 노광기)를 이용하여, 포토레지스트의 한 변이 70mm인 정사각형의 범위를 UV로 노광했다. 노광 후의 포토레지스트를, 스핀 현상기(블루 오션 테크놀로지 주식회사제, 초고압 스핀 현상 장치)를 이용하여, 탄산 나트륨 1질량% 수용액의 스프레이에 의하여 현상했다. 이와 같은 노광 및 현상에 의하여, 길이 400 μm 의 20개의 직선 부분이 레지스트 폭/스페이스 폭=2 μm /2 μm 로 나열된 패턴을 20세트 형성했다. 노출한 시드층의 표면을, 플라즈마 애셔(노드슨·어드밴스트·테크놀로지 주식회사제, AP 시리즈 배치(batch)식 플라즈마 처리 장치)를 이용하여, 출력 500W, 압력 150mTorr, 가스양 100sccm의 조건의 산소 플라즈마에 의하여 1분간 처리했다. 그 후, 전해 구리 도금법에 의하여, 시드층 상에 두께 3 μm 의 구리 도금을 형성했다. 2.38질량%의 수산화 테트라메틸암모늄 수용액을 이용하여 포토레지스트를 박리했다. 노출한 시드층을, 구리의 에칭액(미쓰비시 가스 가가쿠제, WLC-C2)과 순수를 1:1의 질량비로 혼합함으로써 조정된 수용액을 이용하여 23℃에서 30초간 세정했다. 계속해서, 타이타늄의 에칭액(미쓰비시 가스 가가쿠제, WLC-T)과 23%의 암모니아 수용액을 50:1의 질량비로 혼합함으로써 조정된 23℃의 수용액에 10분간 침지하여, 구리층 및 타이타늄층을 제거했다. 이상의 조작에 의하여, 20개의 직선 부분으로 구성되는 20세트의 배선이 형성되었다. 형성된 배선의 합계 400개의 직선 부분 중, 붕괴가 확인된 것의 비율을 산출했다. 이 비율이 80% 이상 100% 이하인 경우를 "A", 이 비율이 50% 이상 80% 미만인 경우를 "B", 이 비율이 0% 이상 50% 미만인 경우를 "C"로 판정했다.

[0171] 배선평의 불균일

[0172] 레지스트 폭/스페이스 폭을 5 μm /5 μm 로 변경한 것 이외에는 "미세 배선 형성성"의 평가와 동일하게 하여, 기관 재료 상에 배선을 형성했다. 배선의 단면을 주사형 전자 현미경(주식회사 히타치 하이테크놀로지스, SU8200형 주사 전자 현미경)을 이용하여 관찰함으로써, 배선의 임의의 3개소에 있어서의 폭을 측정하고, 그 표준 편차를 산출했다.

[0173] [표 2]

	실시예								비교예	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
프리프레그	A	A	B	C	D	D	G	H	E	F
프리프레그 수지 함유량[wt%]	50	50	70	50	70	70	40	80	35	50
송은 조건	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A
프리프레그 최저 용융 점도[Pa·s]	4500	3500	2500	2000	1500		5000	2000	5500	7000
용융 점도 상승 속도[kPa·s/min]	60	80	110	120	150	160	55	125	50	40
평탄성	4	3	2	2	3	5	5	2	7	8
	[μm]	3	2	1	2	4	4	1	5	7
표준 편차										
휨[μm]	1.8	0.8	0.5	1	1.2	2.3	2.8	0.4	4.2	6.2
솔더 범프의 접속성	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
미세 배선 형성성	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C
배선평의 표준 편차	0.8	0.4	0.2	0.3	0.4	0.9	1	0.2	1.4	2.1
[μm]										

[0174]

[0175] 표 2에 나타나는 바와 같이, 프리프레그의 용융 점도 상승 속도가 $55 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}/\text{분}$ 이상이 되는 가열 조건에서 형성된 각 실시예의 기판 재료를 이용함으로써, 배선평의 불균일을 억제하면서, 미세한 배선을 안정적으로 형성할 수 있는 것이 확인되었다.

부호의 설명

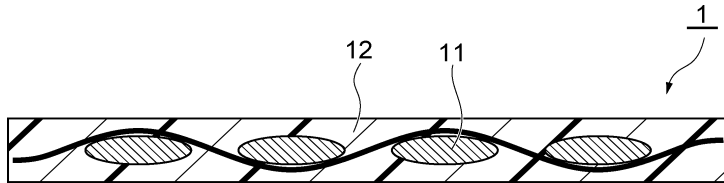
- [0176] 1…프리프레그
- 3…금속박
- 5…적층체
- 10…절연 기판
- 11…무기 섬유 기재

12...열경화성 수지 조성물

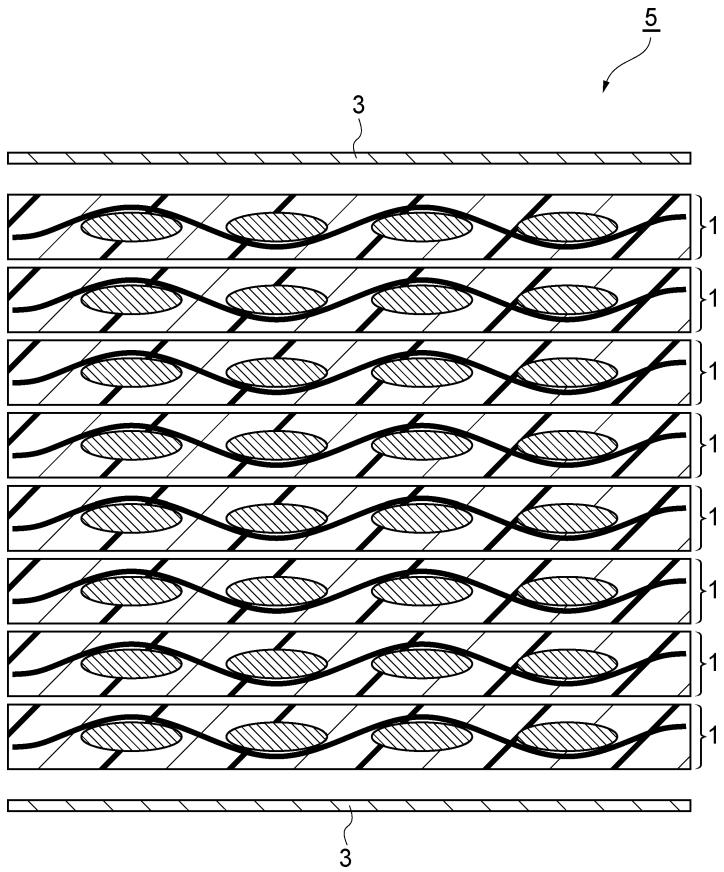
100...반도체 패키지의 기판 재료

도면

도면1



도면2



도면3

