(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월06일
(11) 등록번호 10-2704853
(24) 등록일자 2024년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 15/08 (2006.01) *B32B 15/20* (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01) *H05K 1/05* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 15/08 (2013.01)
B32B 15/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7019670
(22) 출원일자(국제) 2017년01월13일
심사청구일자 2021년12월09일
(85) 번역문제출일자 2018년07월10일
(65) 공개번호 10-2018-0103061
(43) 공개일자 2018년09월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/001134
(87) 국제공개번호 WO 2017/122820
국제공개일자 2017년07월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-006476 2016년01월15일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11156851 A*
JP2007039495 A*
JP2013129827 A*
KR1020110040704 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고
(72) 발명자
도사카, 유지
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고 히타치가세이가부시끼가이샤 내
사이토, 다케시
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고 히타치가세이가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박보현

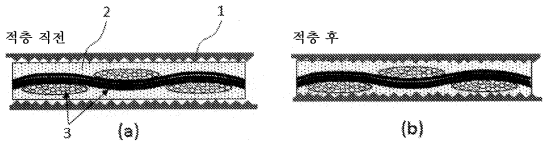
전체 청구항 수 : 총 2 항 심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 **FRP 전구체, 적층판, 금속장 적층판, 프린트 배선판, 반도체 패키지 및 그들의 제조 방법**

(57) 요 약

가령 금속박의 두께가 40㎛ 이하였다 하더라도, 표면 파상도가 작고, 또한 광점이 적은 금속장 적층판을 제공할 수 있는 FRP 전구체를 제공하는 것, 그리고 해당 FRP 전구체를 함유하는 적층판, 해당 적층판 위에 금속박을 갖는 금속장 적층판, 해당 금속장 적층판에 회로 패턴이 형성된 프린트 배선판, 해당 프린트 배선판을 함유하는 반도체 패키지, 그리고 그들의 제조 방법을 제공한다. 해당 FRP 전구체는, 그 양면에 있어서 표면 파상도가 12㎛ 이하인 FRP 전구체이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H05K 1/036 (2013.01)
H05K 1/056 (2013.01)
B32B 2305/08 (2013.01)
B32B 2457/08 (2013.01)
(72) 발명자
나카무라, 유키오
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고 히타치가세이가부시끼가이샤 내
사사키, 료타
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고 히타치가세이가부시끼가이샤 내
시미즈, 히로시
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고 히타치가세이가부시끼가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) B 스테이지화한 프리프레그의 양면의 표면 파상도를 10㎛ 이하로 저감하는 공정,

(2) 상기 공정 (1)에서 얻은 B 스테이지화한 프리프레그를 2매 이상 적층시키는 공정 및

(3) 상기 공정 (2)에서 얻은 적층판에 두께가 40㎛ 이하인 금속박을 설치하는 공정

을 갖고, 여기서,

상기 프리프레그는 적어도 열경화성 수지와 무기 충전재를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 함유하고 있으며,

상기 공정 (1)이, (i) B 스테이지화한 프리프레그를 상하로부터 이형 필름 사이에 끼우고, 가열 가압하는 방법을 포함하는, 금속장 적층판의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속박이 구리박인, 금속장 적층판의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, FRP 전구체, 적층판, 금속장 적층판, 프린트 배선판, 반도체 패키지 및 그들의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] FRP(섬유 강화 플라스틱)는, 파이버 등의 탄성률이 높은 재료를 골재로 하고, 그 골재를, 플라스틱과 같은 모재(매트릭스) 안에 넣어 강도를 향상시킨 복합재료이며, 내후성, 내열성, 내약품성 및 경량성을 살려서, 저렴하면서 또한 경량으로 고내구성을 갖는 복합 재료이다. 해당 FRP는, 조형성 및 고강도를 갖는 점에서, 주택 기기, 선박, 차량 및 항공기 등의 구조재, 그리고 절연성을 살려서 전자 기기 등의 폭넓은 분야에서 사용되고 있다. 전자 기기에 이용되고 있는 FRP로서는 프리프레그를 들 수 있고, 경화 전의 프리프레그는, 특히 FRP 전구체라 칭해지는 경우도 있다.

[0003] 일상 생활에 있어서 사용되는 전자 기기의 전자 부품의 일부도 FRP 전구체를 사용해서 제조되고 있다. 해당 전자 부품은, 사용상의 편리성의 관점 등에서, 가일층의 경량화 및 소형화가 요구되고 있다. 전자 부품에 사용되는 프린트 배선판에 있어서도, 박형화 및 소형화되고, 배선 패턴의 세밀화 및 절연층의 두께의 박형화가 진행되고 있으며, 그 때문에, 절연층 내의 유리 클로스도 얇게 되어 있고, 또한 구리박도 얇게 되어 있다.

[0004] 그런데, 현재의 프린트 배선판의 제조 방법으로서는, 열반 사이에, 프리프레그와 구리박, 또한 필요에 따라 내층 코어 기판을 경판 사이에 끼우고, 가압 가열해서 적층하고, 최외층에 구리박을 배치한 동장 적층판으로 하고, 서브트랙티브 공법으로 회로 가공 및 회로 접속을 행함으로써 프린트 배선판으로 하는 방법이 주류이다. 종래는, 열경화성 수지 조성물과 보강 기재에서 얻어지는 프리프레그의 표면에 신경쓰지 않고, 그대로의 상태로 적층시켜 왔지만, 적층 시에 프레스되어서 평평해지기 때문에, 특히 문제는 없었다. 그 때문에, 프리프레그의 표면 파상도(surface waviness)를 저감하는 등과 같은 불필요하다고 생각되는 처치는 이루어지지 않았다(예를 들어, 특허문헌 1 참조). 이것은, 지금까지의 구리박의 두께가 충분하고, 구리박의 기계적 강도가 높았기 때문이기도 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2004-342871호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 구리박의 박막화의 요구에 수반하여, 최근에는 40㎛ 이하의 두께 구리박을 사용하는 것이 필요한 경우가 생기고 있고, 이 경우에, 상기한 종래의 프린트 배선판의 제조 방법을 실시하면, 광점이 발생하는 경향이 있는 것이 본 발명자의 검토에 의해 판명되었다.

[0007] 이 원인을 검증한바, 프리프레그는 유리 클로스 등의 보강 기재로 강화되고 있기 때문에, 해당 보강 기재 유래의 요철이 프리프레그의 표면에 약간의 요철(표면 파상도)을 부여하고 있다. 이 요철(표면 파상도)은, 구리박의 두께가 충분한 경우에는 구리박에 대하여 아무런 영향도 미치지 않았지만, 구리박의 두께가 40㎛ 이하일 때에는 구리박의 기계적 강도가 저하하기 때문에, 구리박이 이 요철(표면 파상도)에 추종되어버리고, 이것이, 광점의 발생 원인이 되어 있을 가능성이 높은 것이 아닐까 추정했다.

[0008] 또한, 종래 방법으로 구리박을 가압 가열할 때 프리프레그의 표면의 요철이 크면, 구리박의 접착면에 이 요철부

가 닿아서, 구리박 표면에 눌려 흠집이 발생하거나, 나아가 구리박을 찢을 가능성도 있다고 하는 문제가 있다.

[0009] 또한, 적층할 때 프리프레그 중 열경화성 수지가 연화되는 온도까지는 압력을 가하지 않고, 연화된 후에 가압하는 적층 방법, 즉 가열 가압 공정을 2단계로 나누어서 행하는 방법이 있다. 그러나, 당해 방법은, 연화 온도에서 일시 유지하기 위해서 적층 시의 시간이 길어져서, 생산성을 저해하는 요인이 되었다. 또한, 당해 방법에 의해서도, 연화된 열경화성 수지는 유리 클로스에 추종하기 때문에, 프리프레그의 표면의 요철(표면 파상도)은 잔존해 있어, 광점의 발생을 충분히 억제할 수는 없었다.

[0010] 본 발명은, 이러한 사정을 감안하여, 가령 금속박의 두께가 40㎛ 이하였다 하더라도, 표면 파상도가 작고, 또한 광점이 적은 금속장 적층판을 제공할 수 있는 FRP 전구체를 제공하는 것, 그리고 해당 FRP 전구체를 함유하는 적층판, 해당 적층판 위에 금속박을 갖는 금속장 적층판, 해당 금속장 적층판에 회로 패턴이 형성된 프린트 배선판, 해당 프린트 배선판을 함유하는 반도체 패키지, 그리고 그들의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구한 결과, 소정의 표면 파상도 이하의 FRP 전구체이면 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다. 본 발명은, 관계되는 지견에 기초해서 완성한 것이다.

[0012] 본 발명은 하기 [1] 내지 [13]에 관한 것이다.

[0013] [1] FRP 전구체로서, 그 양면에 있어서 표면 파상도가 12㎛ 이하인 FRP 전구체.

[0014] [2] 상기 표면 파상도가 10㎛ 이하인, 상기 [1]에 기재된 FRP 전구체.

[0015] [3] 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 FRP 전구체를 함유하는 적층판.

[0016] [4] 상기 [3]에 기재된 적층판 위에 금속박을 갖는 금속장 적층판.

[0017] [5] 상기 금속박의 두께가 40㎛ 이하인, 상기 [4]에 기재된 금속장 적층판.

[0018] [6] 상기 금속박이 구리박인, 상기 [4] 또는 [5]에 기재된 금속장 적층판.

[0019] [7] 상기 [4] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 금속장 적층판에 회로 패턴이 형성된, 프린트 배선판.

[0020] [8] 상기 [7]에 기재된 프린트 배선판을 함유하는, 반도체 패키지.

[0021] [9] (1) FRP 전구체의 양면의 표면 파상도를 12㎛ 이하로 저감하는 공정

[0022] 을 갖는 상기 [1]에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.

[0023] [10] (1) FRP 전구체의 양면의 표면 파상도를 12㎛ 이하로 저감하는 공정 및

[0024] (2) 상기 공정 (1)에서 얻은 FRP 전구체를 2매 이상 적층시키는 공정,

[0025] 을 갖는 적층판의 제조 방법.

[0026] [11] (1) FRP 전구체의 양면의 표면 파상도를 12㎛ 이하로 저감하는 공정,

[0027] (2) 상기 공정 (1)에서 얻은 FRP 전구체를 2매 이상 적층시키는 공정 및

[0028] (3) 상기 공정 (2)에서 얻은 적층판에 금속박을 설치하는 공정,

[0029] 을 갖는 금속장 적층판의 제조 방법.

[0030] [12] 상기 금속박의 두께가 40㎛ 이하인, 상기 [11]에 기재된 금속장 적층판의 제조 방법.

[0031] [13] 상기 금속박이 구리박인, 상기 [11] 또는 [12]에 기재된 금속장 적층판의 제조 방법.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 의해, 가령 금속박의 두께가 40㎛ 이하였다 하더라도, 금속장 적층판의 금속박에 있어서의 광점의 발생을 억제할 수 있다. 그 때문에, 금속박 표면에 눌려 흠집이 발생하거나, 금속박이 찢어질 우려가 작다. 또한, 적층판의 제조 시의 가열 가압 공정을 2단계로 나눌 필요성이 없어, 적층 조건이 공업적으로 유리하다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1의 (a)는 본 발명의 금속장 적층판의 제조 방법에 있어서의, 적층 직전의 상태를 도시하는 모식도이고, (b)는 본 발명의 금속장 적층판의 제조 방법에 있어서의, 적층 후의 상태를 도시하는 모식도이다.

도 2의 (c)는 종래의 금속장 적층판의 제조 방법에 있어서의, 적층 직전의 상태를 도시하는 모식도이고, (d)는 종래의 금속장 적층판의 제조 방법에 있어서의, 적층 후의 상태를 도시하는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] [FRP 전구체]

[0035] FRP(Fiber Reinforced Plastics: 섬유 강화 플라스틱)는, 파이버 등의 탄성률이 높은 재료를 골재로 하고, 그 골재를, 플라스틱과 같은 모재(매트릭스) 안에 넣어 강도를 향상시킨 복합 재료이다. FRP는, 주택 기기, 선박, 차량 및 항공기 등의 구조재, 및 전자 기기 등의 폭넓은 분야에서 사용 가능하다. 전자 기기에 이용되는 FRP로서는, 프린트 배선판용 프리프레그를 함유하는 적층판 등을 들 수 있다. 여기서, 프린트 배선판용 FRP 전구체로서는, 프리프레그를 들 수 있다.

[0036] 본 발명의 FRP 전구체는, 그 양면에 있어서 표면 파상도가 12㎛ 이하이다. 해당 표면 파상도는, ISO 4287(1997년)에 따라서 굴곡 곡선에서 얻을 수 있다. ISO 4287(1997년) 대신에 JIS B 0601(2001년)을 이용해도 된다. 굴곡 곡선에 대해서는, JIS B 0601(2001년)의 3.1.7을 참조할 수 있다. 본 발명에 있어서의 표면 파상도는, 표면 조도 측정기의 「서프 테스트 SV-3200」(가부시키가이샤 미츠토요 제조)을 사용하여 측정한 표면 파상도(굴곡 파라미터라고도 칭한다)이다. 또한, 특별한 언급이 없더라도, 표면 파상도는, FRP 전구체의 「양면」의 표면 파상도가며, 예를 들어 편면의 표면 파상도가 12㎛ 이하여도, 다른 쪽 면의 표면 파상도가 12㎛를 초과하고 있는 FRP 전구체는, 본 발명에는 포함되지 않는다.

[0037] 본 발명의 FRP 전구체의 표면 파상도는, 바람직하게는 10㎛ 이하, 보다 바람직하게는 9㎛ 이하이다. 하한값에 특별히 제한은 없지만, 2㎛여도 되고, 4㎛여도 되고, 5㎛여도 되고, 6㎛여도 된다.

[0038] 표면 파상도가 12㎛ 이하인 FRP 전구체인 것에 의해, 가령 후술하는 금속장 적층판의 금속박의 두께가 40㎛ 이하였다 하더라도, 금속장 적층판의 금속박에 있어서의 광점의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 금속박 표면에 눌려 흠집이 발생하거나, 금속박이 찢어지거나 할 우려가 적다.

[0039] 또한, 금속장 적층판의 금속박의 두께가 40㎛ 이하와 같이 얇은 경우에는, 표면 파상도가 상기 범위가 아니면, 금속박이 휘고, 텐트성이 저하되는 것을 알 수 있다. 이것은, 금속박이 충분히 두꺼우면 기계적 강도가 높기 때문에 발생하지 않는 현상이다. 표면 파상도를 12㎛ 이하로 함으로써, 금속박과의 접점끼리의 거리가 짧아지고, 금속박의 텐트성을 높이고, 그 결과, 금속박의 표면 파상도가 감소해서 광점의 수가 감소하는 것이 아닐까 추정된다. 여기서, 금속박의 텐트성이란, 금속박이 몇 가지의 지지점에서 지지되고 있을 때, 금속박이 평평한 상태를 유지하는 성질이며, 금속박의 텐트성이 높다고 하는 것은, 금속박이 휘지 않고 평평한 상태를 유지하는 성질이 높은 것을 의미한다.

[0040] 또한, 본 발명의 FRP 전구체이면, 후술하는 적층판의 제조 시의 가열 가압 공정을 2단계로 나눌 필요성이 없어, 적층 조건이 공업적으로 유리해진다.

[0041] 당해 현상에 대해서, 도 1 및 도 2를 사용해서 설명한다. 도 1의 (a)는, 본 발명의 금속장 적층판의 제조 방법에 있어서의, 적층 직전의 상태를 도시하는 모식도이다. 도 1의 (a)에서는, FRP 전구체(프리프레그)의 표면 파상도가 12㎛ 이하가 되도록 처리된 것을 사용하고 있고, 본 발명에 상당한다. 한편, 도 2의 (c)는, 종래의 금속장 적층판의 제조 방법에 있어서의, 적층 직전의 상태를 도시하는 모식도이다. 도 2의 (c)에서는, FRP 전구체(프리프레그)는, 종래법에 따라서 제작된 것을 그대로 사용하고 있기 때문에, FRP 전구체(프리프레그)의 표면에는 약간의 요철이 있고, 비교용 모식도이다. 또한, 어느 것에 있어서도, 금속박은 두께 12㎛의 얇은 것을 사용하고 있다.

[0042] 이들을 가열 가압함으로써 금속장 적층판을 제조한 결과가, 각각, 도 1의 (b), 도 2의 (d)이다. 도 1의 (b)에서는, 금속박의 표면 파상도가 작아, 광점도 발생하지 않았다. 한편, 도 2의 (d)에서는, 금속박이 FRP 전구체(프리프레그)의 요철에 추종한 결과, 광점이 발생하기 쉽다고 생각된다.

[0043] [FRP 전구체의 제조 방법]

[0044] 본 발명의 FRP 전구체(이하, FRP 전구체는, 「프리프레그」로 대체할 수 있다)는, (1) FRP 전구체의 양면의 표면 파상도를 12㎛ 이하로 저감하는 공정[이하, 공정 (1)이라고 칭한다]을 갖는 FRP 전구체의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0045] 공정 (1)에서 사용하는, 표면 파상도가 12㎛ 이하로 저감되기 전의 FRP 전구체는, 종래의 방법에 따라서 제조할 수 있다. 예를 들어, 프리프레그이면, 후술하는 통상의 프리프레그 제조 방법을 따라서 제조한 것이면, 표면 파상도가 12㎛를 초과한 것에 상당한다.

[0046] 이어서, 표면 파상도를 12㎛ 이하로 저감하는 방법으로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 당업자가 생각할 수 있는 방법을 모두 채용 가능하지만, 예를 들어 (i) FRP 전구체를 상하로부터 끼우고, 진공 라미네이터 등에 의해 가열 가압하는 방법, (ii) FRP 전구체의 양면에 열경화성 수지 필름을 라미네이트하는 방법 등을 들 수 있다.

[0047] 방법 (i)에서는, FRP 전구체를 이형 필름 사이에 끼우고, 그 후, 이것을 가열 가압함으로써, FRP 전구체의 표면 파상도를 12㎛ 이하로 저감한다. 이형 필름으로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 2축 연신 폴리프로필렌(OPP), 폴리에틸렌, 폴리비닐플루오레이트, 폴리이미드 등의 유기 필름; 구리, 알루미늄, 및 이들 금속의 합금 필름이나, 이들 유기 필름 또는 금속 필름의 표면에 이형제로 이형 처리를 행한 필름 등을 들 수 있다.

[0048] 상기 방법 (i)에 있어서, 가열 가압 조건은 특별히 제한되는 것은 아니고, 당업자가 통상 채용하는 범위 내에서 설정하면 된다. 구체적으로는, 가열 온도로서는, 바람직하게는 80 내지 180℃, 보다 바람직하게는 100 내지 150℃이다. 또한, 이형 필름 사이에 끼워진 FRP 전구체를 가압할 때의 부하 압력으로서는, 바람직하게는 0.1 내지 5MPa, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2MPa이다. 가열하는 시간으로서는, 가압 전에 바람직하게는 5 내지 60초, 보다 바람직하게는 5 내지 40초이고, 상기 FRP 전구체를 가압하면서 바람직하게는 10 내지 60초, 보다 바람직하게는 15 내지 45초이다.

[0049] 또한, 방법 (i)은 진공 하에서 실시하는 것이 바람직하다. 진공도는, 바람직하게는 -80kPa(G) 이하, 보다 바람직하게는 -90kPa(G) 이하이다.

[0050] 상기 방법 (ii)에 있어서, 열경화성 수지 필름으로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 후술하는 열경화성 수지 조성물을 사용해서 형성한 필름을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 후술하는 열경화성 수지 조성물을 건조시켜서, 유기 용제를 제거함과 함께, 열경화성 수지 조성물을 반경화시킴으로써 형성한 필름을 사용할 수 있다.

[0051] 열경화성 수지 필름의 두께(열경화성 수지 부위의 두께)는, 바람직하게는 3 내지 50㎛, 보다 바람직하게는 3 내지 30㎛, 더욱 바람직하게는 3 내지 15㎛, 특히 바람직하게는 3 내지 10㎛이다.

[0052] 상기 방법 (i) 및 (ii) 이외에도, 열경화성 수지 조성물을 이형 필름에 도포하고, 불필요한 유기 용제를 제거하고 나서 열경화시켜서 필름화하고, 유리 클로스에 가열 라미네이트해서 FRP 전구체의 제작과 표면 파상도의 저감을 동시에 행하는 방법 등도 채용할 수 있다.

[0053] 이하, FRP 전구체의 하나인 프리프레그에 대해서, 구체적으로 설명한다.

[0054] [프리프레그]

[0055] 프리프레그는, 보강 기재와 열경화성 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 것이다. 프리프레그의 보강 기재로서는, 각종 전기 절연 재료용 적층판에 사용되고 있는 주지의 것을 사용할 수 있다. 보강 기재의 재질로서는, 종이, 코튼 린터와 같은 천연 섬유; 유리 섬유 및 아스베스토 등의 무기물 섬유; 아라미드, 폴리이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에스테르, 테트라플루오로에틸렌 및 아크릴 등의 유기 섬유; 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 난연성의 관점에서, 유리 섬유가 바람직하다. 유리 섬유 기재로서는, E 유리, C 유리, D 유리, S 유리 등을 사용한 직포 또는 단섬유를 유기 결합제로 접착한 유리 직포; 유리 섬유와 셀룰로오스 섬유를 혼사한 것 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, E 유리를 사용한 유리 직포이다.

[0056] 이들 보강 기재는, 직포, 부직포, 로빙, 촙드 스트랜드 매트 또는 서페이싱 매트 등의 형상을 갖는다. 또한, 재질 및 형상은, 목적으로 하는 성형물의 용도나 성능에 따라 선택되며, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 필요에 따라, 2종 이상의 재질 및 형상을 조합할 수도 있다.

[0057] 프리프레그는, 예를 들어 열경화성 수지 조성물을 보강 기재에 함침 또는 도포 시공하고, 유기 용제의 제거 및 열경화 등에 의해 반경화(B 스테이지화)시켜서 제조할 수 있다. 반경화(B 스테이지화)시킬 때의 가열 온도는,

유기 용제의 제거도 동시에 행하기 때문에, 유기 용제의 제거 효율이 양호한 유기 용제의 비점 이상의 온도, 즉 바람직하게는 80 내지 200℃, 보다 바람직하게는 140 내지 180℃이다. 또한, 본 발명에 있어서는, 반경화(B 스테이지화)시켜서 얻어진 프리프레그는, 미경화의 프리프레그로 파악하고, C 스테이지화된 프리프레그를 경화 후의 프리프레그로 파악한다.

[0058] 〔열경화성 수지 조성물〕

[0059] 열경화성 수지 조성물은, 적어도 열경화성 수지를 함유한다. 해당 열경화성 수지 외에, 필요에 따라서, 경화제, 경화 촉진제, 무기 충전재, 유기 충전재, 커플링제, 레벨링제, 산화 방지제, 난연제, 난연 보조제, 요변성 부여제, 증점제, 틱소트로픽성 부여제, 가요성 재료, 계면 활성제, 광중합 개시재 등을 들 수 있고, 이들에서 선택되는 적어도 하나를 함유하는 것이 바람직하다.

[0060] 이하, 열경화성 수지 조성물이 함유하는 각 성분에 대해서 순서대로 설명한다.

[0061] (열경화성 수지)

[0062] 열경화성 수지로서는, 에폭시 수지, 페놀 수지, 불포화 이미드 수지, 시아네이트 수지, 이소시아네이트 수지, 벤조옥사진 수지, 옥세탄 수지, 아미노 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알릴 수지, 디시클로펜타디엔 수지, 실리콘 수지, 트리아진 수지, 멜라민 수지 등을 들 수 있다. 또한, 특히 이들에 제한되지 않고, 공지된 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도, 성형성 및 전기 절연성의 관점에서, 에폭시 수지가 바람직하다.

[0063] 에폭시 수지로서는, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 아르알킬노볼락형 에폭시 수지, 비페닐노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 T형 에폭시 수지, 비스페놀 Z형 에폭시 수지, 테트라브로모 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지, 트리페닐형 에폭시 수지, 테트라페닐형 에폭시 수지, 나프톨아르알킬형 에폭시 수지, 나프탈렌디올아르알킬형 에폭시 수지, 나프톨아르알킬형 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지, 에틸렌성 불포화기를 골격에 갖는 에폭시 수지, 지환식형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 에폭시 수지는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 절연 신뢰성 및 내열성의 관점에서, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0064] 에폭시 수지의 시판품으로서는, 크레졸노볼락형 에폭시 수지인 「EPICLON(등록상표) N-660」(DIC 가부시키가이샤 제조), 비스페놀 A형 에폭시 수지인, 「EPICLON(등록상표) 840S」(DIC 가부시키가이샤 제조), 「jER828EL」, 「YL980」(이상, 미츠비시 가가꾸 가부시키가이샤 제조) 등을 들 수 있다.

[0065] 여기서, 에폭시 수지로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 유연성을 부여하는 관점에서, 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 가짐과 함께, 알킬렌기의 탄소수 3 이상의 알킬렌글리콜에서 유래하는 구조 단위를 주쇄에 갖는 에폭시 수지여도 된다. 또한, 유연성을 보다 향상시키는 관점에서는, 알킬렌기의 탄소수 3 이상의 알킬렌글리콜에서 유래하는 구조 단위는, 2개 이상 연속해서 반복하고 있어도 된다.

[0066] 알킬렌기의 탄소수 3 이상의 알킬렌글리콜로서는, 알킬렌기의 탄소수 4 이상의 알킬렌글리콜이 바람직하다. 알킬렌기의 탄소수의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 15 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하고, 8 이하가 더욱 바람직하다.

[0067] 또한, 에폭시 수지로서, 난연성의 관점에서, 할로겐화 에폭시 수지를 사용해도 된다.

[0068] (경화제)

[0069] 경화제로서는, 열경화성 수지가 에폭시 수지인 경우에는, 페놀계 경화제, 시아네이트에스테르계 경화제, 산무수물계 경화제, 아민계 경화제, 활성 에스테르기 함유 화합물 등의 에폭시 수지용 경화제 등을 들 수 있다. 또한, 열경화성 수지가 에폭시 수지 이외의 수지인 경우, 그 열경화성 수지용 경화제로서 공지된 것을 사용할 수 있다. 경화제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0070] 상기 페놀계 경화제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 크레졸노볼락형 경화제, 비페닐형 경화제, 페놀노볼락형 경화제, 나프틸렌에테르형 경화제, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제 등이 바람직하게 들 수 있다.

[0071] 페놀계 경화제의 시판품으로서는, KA-1160, KA-1163, KA-1165(모두 DIC 가부시키가이샤 제조) 등의 크레졸노볼락형 경화제; MEH-7700, MEH-7810, MEH-7851(모두 메이와 가세이 가부시키가이샤 제조) 등의 비페닐형 경화제; 페놀라이트(등록상표) TD2090(DIC 가부시키가이샤 제조) 등의 페놀노볼락형 경화제; EXB-6000(DIC 가부시키가이

샤 제조) 등의 나프틸렌에테르형 경화제; LA3018, LA7052, LA7054, LA1356(모두 DIC 가부시키가이샤 제조) 등의 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제 등을 들 수 있다.

[0072] 상기 시아네이트 에스테르계 경화제로서는, 특별히 제한은 없지만, 비스페놀 A 디시아네이트, 폴리페놀시아네이트(올리고(3-메틸렌-1,5-페닐렌시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 4,4'-에틸리덴디페닐디시아네이트, 헥사플루오로비스페놀 A 디시아네이트, 2,2-비스(4-시아네이트)페닐프로판, 1,1-비스(4-시아네이트페닐메탄), 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐-1-(메틸에틸리덴))벤젠, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 비스(4-시아네이트페닐)에테르 등을 들 수 있다.

[0073] 상기 산무수물계 경화제로서는, 특별히 제한은 없지만, 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 메틸테트라히드로 무수 프탈산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산, 메틸나드산 무수물, 수소화메틸나드산 무수물, 트리알킬테트라히드로 무수 프탈산, 도데세닐 무수 숙신산, 5-(2,5-디옥소테트라히드로-3-푸라닐)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있다.

[0074] 상기 아민계 경화제로서는, 특별히 제한은 없지만, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디에틸아미노프로필아민 등의 지방족 아민; 메타페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄 등의 방향족 아민 등을 들 수 있다.

[0075] 또한, 경화제로서는, 우레아수지 등도 사용할 수 있다.

[0076] 열경화성 수지 조성물이 경화제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 열경화성 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 20 내지 150질량부, 보다 바람직하게는 20 내지 100질량부, 더욱 바람직하게는 40 내지 100질량부이다.

[0077] 또한, 열경화성 수지 조성물이 경화제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 관능기 당량을 사용해서 나타내도 되고, 또한 그렇게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, (열경화성 수지의 질량/관능기 당량)≒(경화제의 질량/열경화성 수지와 반응할 수 있는 관능기 당량)×상수 C가 되도록 경화제를 함유시키는 것이 바람직하다. 상수 C는, 경화제의 관능기의 종류에 따라 변화하고, 해당 관능기가 페놀성 수산기인 경우에는 0.8 내지 1.2가 바람직하고, 아미노기인 경우에는 0.2 내지 0.4가 바람직하고, 활성 에스테르기인 경우에는 0.3 내지 0.6이 바람직하다.

[0078] 열경화성 수지가 에폭시 수지인 경우에는, 상기 식은, (에폭시 수지의 질량/에폭시기 당량)≒(경화제의 질량/에폭시기와 반응할 수 있는 관능기 당량)×상수 C가 된다.

[0079] (경화 촉진제)

[0080] 경화 촉진제로서는, 상기 열경화성 수지의 경화에 사용되는 일반적인 경화 촉진제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 열경화성 수지가 에폭시 수지인 경우, 경화 촉진제로서는, 이미다졸 화합물 및 그의 유도체; 인계 화합물; 제3급 아민 화합물; 제4급 암모늄 화합물 등을 들 수 있다. 경화 반응의 촉진의 관점에서, 이미다졸 화합물 및 그의 유도체가 바람직하다.

[0081] 이미다졸 화합물 및 그의 유도체의 구체예로서는, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-1-메틸이미다졸, 1,2-디에틸이미다졸, 1-에틸-2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 4-에틸-2-메틸이미다졸, 1-이소부틸-2-메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 2,3-디히드로-1H-피롤로[1,2-a]벤즈이미다졸, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-운데실이미다졸릴-(1')]에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-에틸-4'-메틸이미다졸릴-(1')]에틸-s-트리아진 등의 이미다졸 화합물; 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸륨트리멜리테이트 등의 상기 이미다졸 화합물과 트리멜리트산의 염; 상기 이미다졸 화합물과 이소시아누르산의 염; 상기 이미다졸 화합물과 브롬화수소산의 염 등을 들 수 있다. 이미다졸 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0082] 열경화성 수지 조성물이 경화 촉진제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 열경화성 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 20질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10질량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 6질량부이다.

[0083] (무기 충전재)

[0084] 무기 충전재에 의해, 열팽창률의 저감 및 도막 강도를 향상시킬 수 있다.

[0085] 무기 충전재로서는, 실리카, 알루미나, 황산바륨, 탈크, 마이카, 카올린, 베마이트, 베릴리아, 티타늄산바륨,

티타늄산칼륨, 티타늄산스트론튬, 티타늄산칼슘, 탄산알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 붕산알루미늄, 규산알루미늄, 탄산칼슘, 규산칼슘, 규산마그네슘, 붕산아연, 주석산아연, 산화알루미늄, 지르코니아, 멀라이트, 마그네시아, 산화아연, 산화티타늄, 탄화규소, 질화규소, 질화붕소, 소성 클레이 등의 클레이, 유리 단섬유, 유리분 및 중공 유리 비즈 등을 들 수 있고, 이들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하게 사용된다. 유리로서는, E 유리, T 유리, D 유리 등을 바람직하게 들 수 있다. 이들 중에서도, 열팽창률의 저감, 비유전율 및 유전 정접의 저감의 관점에서, 실리카, 알루미나가 바람직하고, 실리카가 보다 바람직하다.

[0086] 상기 실리카로서는, 습식법으로 제조되어 함수율이 높은 침강 실리카와, 건식법으로 제조되어 결합수 등을 거의 포함하지 않는 건식법 실리카를 들 수 있다. 건식법 실리카로서는, 또한 제조법의 차이에 의해, 파쇄 실리카, 흄드 실리카, 용융 실리카(용융 구상 실리카)를 들 수 있다.

[0087] 무기 충전재는, 내습성을 향상시키기 위해서 실란 커플링제 등의 표면 처리제로 표면 처리되어 있어도 되고, 분산성을 향상시키기 위해서 소수성화 처리되어 있어도 된다.

[0088] 무기 충전재는, 목적에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 미세 배선을 형성하기 쉽게 한다는 관점에서, 무기 충전재의 비표면적은, 바람직하게는 20㎡/g 이상, 보다 바람직하게는 30 내지 250㎡/g, 더욱 바람직하게는 100 내지 250㎡/g이다. 무기 충전재의 비표면적은, 당업자가 통상 행하는 측정 방법으로 구할 수 있고, 예를 들어 BET법에 의해 측정할 수 있다. BET법은, 분체 입자 표면에, 흡착 점유 면적을 알 수 있는 분자를 액체 질소의 온도에서 흡착시키고, 그 양으로부터 시료의 비표면적을 구하는 방법이다. 비표면적 분석으로, 가장 잘 이용되고 있는 것이, 질소 등의 불활성 기체에 의한 BET법이다.

[0089] 무기 충전재로서는, 평균 1차 입자 직경이 100㎚ 이하인 무기 충전재를 함유하는 것이 바람직하고, 평균 1차 입자 직경이 보다 바람직하게는 1 내지 80㎚, 더욱 바람직하게는 1 내지 50㎚, 더욱 바람직하게는 5 내지 30㎚인 무기 충전재, 특히 바람직하게는 10 내지 30㎚인 무기 충전재를 함유하는 것이 바람직하다. 여기서, 「평균 1차 입자 직경」이란, 응집한 입자의 평균 직경, 즉 2차 입자 직경이 아니고, 응집하지 않은 단체에서의 평균 입자 직경을 가리킨다. 당해 1차 평균 입자 직경은, 레이저 회절식 입도 분포계로 측정해서 구할 수 있다. 또한, 해당 평균 1차 입자 직경은, 입자의 전체 체적을 100%로 해서 입자 직경에 의한 누적 도수 분포 곡선을 구했을 때, 꼭 체적 50%에 상당하는 점의 입자 직경이다.

[0090] 평균 1차 입자 직경이 100㎚ 이하인 무기 충전재의 시판품으로서는, AEROSIL 200(비표면적=200±25㎡/g, 평균 1차 입자 직경≒15 내지 16㎚, 카탈로그값), AEROSIL R972(비표면적=110±20㎡/g, 평균 1차 입자 직경≒16㎚, 카탈로그값), AEROSIL R202(비표면적=100±20㎡/g, 평균 1차 입자 직경≒14㎚, 카탈로그값)[이상, 닛본 에어로실 가부시키가이샤 제조, 상품명]; PL-1(비표면적=181㎡/g, 평균 1차 입자 직경=15㎚, 카탈로그값) 및 PL-7(비표면적=36㎡/g, 평균 1차 입자 직경=75㎚, 카탈로그값)[이상, 후소 가가꾸 고교 가부시키가이샤 제조, 상품명]; AL-A06(비표면적=55㎡/g, 카탈로그값)[CIK 나노 테크 가부시키가이샤 제조, 상품명]; 「SO-C1」(구상 실리카, 비표면적=17㎡/g, 카탈로그값)[가부시키가이샤 애드마텍스제, 상품명] 등이 있다.

[0091] 무기 충전재로서는, 상기 평균 1차 입자 직경이 100㎚ 이하인 무기 충전재와 함께, 평균 1차 입자 직경이 0.1 내지 50㎛의 무기 충전재를 더 함유하고 있어도 된다. 해당 무기 충전재의 평균 1차 입자 직경은, 보다 바람직하게는 0.1 내지 30㎛, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 15㎛, 특히 바람직하게는 0.5 내지 7㎛이다.

[0092] 열경화성 수지 조성물이 무기 충전재를 함유하는 경우, 그 함유량은, 첨가 목적에 따라서도 다르지만, 0.1 내지 65체적%가 바람직하다. 착색 및 불 투과 목적으로는 0.1체적% 이상이면 충분히 효과를 발휘할 수 있는 경향이 있다. 한편, 증량 목적으로 첨가할 때는, 65체적% 이하로 억제함으로써, 접착력이 저하되는 것을 억제할 수 있는 경향이 있고, 또한 수지 성분 배합 시의 점도가 너무 높아지지 않아, 작업성이 저하되는 것을 억제하기 쉬운 경향이 있다. 마찬가지 관점에서, 무기 충전재의 함유량은, 보다 바람직하게는 5 내지 50체적%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40체적%이다.

[0093] (커플링제)

[0094] 커플링제를 함유시킴으로써, 무기 충전재 및 유기 충전재의 분산성의 향상, 및 보강 기재 및 금속박에 대한 밀착성의 향상 효과가 있다. 커플링제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0095] 커플링제로서는, 실란계 커플링제가 바람직하다. 실란계 커플링제로서는, 아미노실란계 커플링제[예를 들어, 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란 등], 에폭시실란계 커플링제[예를 들어, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등], 페닐실란계

커플링제, 알킬실란계 커플링제, 알케닐실란계 커플링제[예를 들어, 비닐트리클로로실란, 비닐트리에톡시실란 등의 비닐실란계 커플링제 등], 알키닐실란계 커플링제, 할로알킬실란계 커플링제, 실록산계 커플링제, 히드로실란계 커플링제, 실라잔계 커플링제, 알콕시실란계 커플링제, 클로로실란계 커플링제, (메트)아크릴실란계 커플링제, 아미노실란계 커플링제, 이소시아누레이트실란계 커플링제, 우레이드실란계 커플링제, 머캅토실란계 커플링제, 술피드실란계 커플링제 및 이소시아네이트실란계 커플링제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에폭시실란계 커플링제가 바람직하다.

[0096] 또한, 실란 부위가 티타네이트로 치환된, 소위 티타네이트계 커플링제를 사용할 수도 있다.

[0097] 열경화성 수지 조성물이 커플링제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 열경화성 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 20질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10질량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 6질량부이다.

[0098] (유기 용제)

[0099] 취급을 용이하게 하는 관점에서, 수지 조성물에 유기 용제를 더 함유시켜도 된다. 본 명세서에서는, 유기 용제를 함유하는 수지 조성물을, 수지 바니시라 칭 하는 경우가 있다.

[0100] 해당 유기 용제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올계 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 부타논, 시클로헥사논, 4-메틸-2-펜타논 등의 케톤계 용제;아세트산에틸, 아세트산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르계 용제; 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용제; 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족계 용제; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 질소 원자 함유 용제; 디메틸술폭시드 등의 황 원자 함유 용제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 용해성 및 도포 후의 외관의 관점에서, 케톤계 용제가 바람직하고, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤이 보다 바람직하고, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤이 더욱 바람직하다.

[0101] 유기 용제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0102] 유기 용제의 함유량은, 도포 용이성의 관점에서, 예를 들어 수지 조성물의 불휘발분이 바람직하게는 20 내지 85질량%, 보다 바람직하게는 40 내지 80질량%가 되도록 유기 용제의 사용량을 조절한다.

[0103] 한편, 특성상 문제가 없으면, 유기 용제를 사용하지 않고, 상기 성분을 분말 형상으로 해서 혼합하는 분체 혼합을 채용해도 되고, 감탁화 등의 수용액화를 이용해도 된다. 또한, 열경화성 수지 조성물의 경화가 현저하게 진행되지 않는 온도에서, 또한 열경화성 수지 조성물이 액상화하는 온도에서 직접 교반 혼합해도 된다.

[0104] (열경화성 수지 조성물의 제조 방법)

[0105] 상기 열경화성 수지 조성물의 제조 방법에 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 제조 방법을 채용할 수 있다.

[0106] 예를 들어, 상기 용매 중에, 열경화성 수지 및 필요에 따라서 그 밖의 성분을 첨가한 후, 각종 혼합기를 사용해서 혼합·교반함으로써, 수지 바니시로서 제조할 수 있다. 혼합기로서는, 초음파 분산 방식, 고압 충돌식 분산 방식, 고속 회전 분산 방식, 비즈 밀 방식, 고속 전단 분산 방식 및 자전 공전식 분산 방식 등의 혼합기를 들 수 있다.

[0107] [적층판 및 금속장 적층판]

[0108] 본 발명은, 상기 FRP 전구체(프리프레그)를 함유하는 적층판과 함께, 해당 적층판 위에 금속박을 갖는 금속장 적층판도 제공한다.

[0109] 본 발명의 적층판은,

[0110] (1) FRP 전구체의 양면의 표면 파상도를 12㎛ 이하로 저감하는 공정 및

[0111] (2) 상기 공정 (1)에서 얻은 FRP 전구체를 2매 이상 적층시키는 공정,

[0112] 을 갖는 적층판의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0113] 또한, 본 발명의 금속장 적층판은,

[0114] (1) FRP 전구체의 양면의 표면 파상도를 12㎛ 이하로 저감하는 공정,

[0115] (2) 상기 공정 (1)에서 얻은 FRP 전구체를 2매 이상 적층시키는 공정 및

[0116] (3) 상기 공정 (2)에서 얻은 적층판에 금속박을 설치하는 공정,

[0117] 을 갖는 금속장 적층판의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0118] 보다 구체적으로는, 상기 FRP 전구체(프리프레그)를 2매 이상, 바람직하게는 2 내지 20장 겹친 상태에서 적층 성형함으로써, 적층판을 제조할 수 있다. FRP 전구체(프리프레그) 사이에 내층 회로 가공을 행하고 있는 기판을 끼워도 된다.

[0119] 또한, 상기 FRP 전구체(프리프레그)를 2매 이상, 바람직하게는 2 내지 20장 겹치고, 그 편면 또는 양면, 바람직하게는 양면에, 금속박을 배치한 구성으로 적층 성형함으로써, 금속장 적층판을 제조할 수 있다.

[0120] 상기 공정 (2)에 있어서의 적층 조건으로서는, 적층판의 제조에 이용되는 공지된 조건을 채용할 수 있다. 예를 들어, 다단 프레스, 다단 진공 프레스, 연속 성형, 오토클레이브 성형기 등을 사용하고, 온도 100 내지 250℃, 압력 0.2 내지 10㎫, 가열 시간 0.1 내지 5시간으로 적층하는 조건을 채용할 수 있다.

[0121] 금속박의 두께로서는, 본 발명의 효과를 현저하게 발현하는 관점에서, 바람직하게는 40㎛ 이하, 보다 바람직하게는 1 내지 40㎛, 더욱 바람직하게는 5 내지 40㎛, 특히 바람직하게는 5 내지 35㎛, 가장 바람직하게는 5 내지 25㎛, 특히 바람직하게는 5 내지 17㎛이다.

[0122] 금속박의 금속으로서는, 도전성의 관점에서, 구리, 금, 은, 니켈, 백금, 몰리브덴, 루테늄, 알루미늄, 텅스텐, 철, 티타늄, 크롬, 또는 이들 금속 원소 중 적어도 1종을 포함하는 합금인 것이 바람직하다. 합금으로서는, 구리계 합금, 알루미늄계 합금, 철계 합금이 바람직하다. 구리계 합금으로서는, 구리-니켈 합금 등을 들 수 있다. 철계 합금으로서는, 철-니켈 합금(42알로이) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 금속으로서는, 구리, 니켈, 42알로이가 보다 바람직하고, 입수 용이성 및 비용의 관점에서는, 구리가 더욱 바람직하다.

[0123] [프린트 배선판]

[0124] 또한, 상기 적층판에 배선 패턴을 형성함으로써, 프린트 배선판을 제조할 수 있다. 배선 패턴의 형성 방법으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 서브트랙티브법, 풀애디티브법, 세미애디티브법(SAP: Semi Additive Process) 또는 모디파이드 세미 애디티브법(m-SAP:modified Semi Additive Process) 등의 공지된 방법을 들 수 있다.

[0125] [반도체 패키지]

[0126] 본 발명의 반도체 패키지는, 본 발명의 프린트 배선판을 함유하는 것이며, 보다 상세하게는, 본 발명의 프린트 배선판에 반도체를 탑재하여 이루어지는 것이다. 본 발명의 반도체 패키지는, 본 발명의 프린트 배선판의 소정의 위치에, 반도체 칩, 메모리 등을 탑재해서 제조할 수 있다.

[0127] 실시예

[0128] 이어서, 하기의 실시예에 의해 본 발명을 또한 상세하게 설명하지만, 이들 실시예는 본 발명을 어떠한 의미에 있어서도 제한하는 것이 아니다. 또한, 각 예에서 제조한 프리프레그 또는 동장 적층판을 사용하고, 하기 방법에 따라, 표면 파상도 및 광점의 수를 측정했다.

[0129] (1. 표면 파상도)

[0130] 각 예에서 제작한 적층 전의 프리프레그, 또는 동장 적층판을 사용하고, ISO 4287(1997년)에 따라, 굴곡 곡선에서 얻어지는 표면 파상도를 측정했다. 보다 구체적으로는, 측정 장치로서 표면 조도 측정기 「서프 테스트 SV-3200」(가부시키가이샤 미츠토요 제조)을 사용해서 표면 파상도(굴곡 파라미터)을 측정했다.

[0131] 또한, 표면 파상도는, 양면에 대해서 측정하고, 값이 큰 쪽을 채용했다.

[0132] (2. 광점의 수)

[0133] 각 예에서 얻은 동장 적층판을 사용하여, 500㎜×500㎜의 범위 내의 광점의 수를 측정했다. 측정은, 「IPC-TM-650 No.2.1.8(마무리성)」에 준한 조건으로 행하였다.

[0134] 광점이 적을수록 외관이 양호하다. 또한, 광점은, 구리박에 무리인 힘이 걸려서 발생하고 있기 때문에, 광점이 적을수록, 그 부분의 구리박이 깨지고 있을 가능성이 적어 바람직하다고 할 수 있다.

[0135] [제조예 1] 열경화성 수지 조성물(열경화성 수지 바니시 1)의 제조

[0136] 크레졸노볼락형 에폭시 수지 「EPICLON(등록상표) N-660」(DIC 가부시키가이샤 제조) 100질량부, 비스페놀 A형 에폭시 수지「EPICLON840S」(DIC 가부시키가이샤 제조) 10질량부 및 페놀노볼락 수지「페놀라이트(등록상표) TD2090」(DIC 가부시키가이샤 제조) 60질량부에, 시클로헥사논 30질량부 및 메틸에틸케톤 120질량부를 첨가하여, 잘 교반해서 용해했다. 거기에, 수산화알루미늄 「CL-303」(스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조) 120질량부, 실리카 「FB-3SDC」(덴끼 가가꾸 고교 가부시끼가이샤) 35질량부, 나노실리카 「AEROSIL 200」(니폰 에어로질 가부시키가이샤 제조) 3질량부, 커플링제 「A-187」(모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈사 제조) 2질량부, 1-이소부틸-2-메틸이미다졸 「IBMI-12」(경화 촉진제, 미츠비시 가가꾸 가부시키가이샤 제조) 2질량부를 첨가하여, 교반해서 용해 및 분산시키고, 불휘발분 70질량%의 열경화성 수지 바니시 1(실리카 및 나노실리카의 함유량: 9체적%, 수산화알루미늄의 함유량: 25체적%)로 하였다.

[0137] [실시예 1] 프리프레그 및 동장 적층판의 제조(프리프레그의 제조)

[0138] 제조예 1에서 얻은 열경화성 수지 바니시 1을, 유리 클로스(평량 48g/㎡, IPC#1080, 기재폭 530㎜, 니토 보세키 가부시키가이샤 제조)에 건조 후의 수지 분이 62질량%가 되도록 도포했다. 이어서, 유기 용제의 제거와 함께 열경화성 수지 바니시 1을 반경화시키기 위해서, 160℃의 열풍식 건조기에서 가열하고, 프리프레그 a를 얻었다.

[0139] 이 프리프레그 a를, 이형 알루미늄박 「세파늄 202BC」(도요 알루미늄 치바 가부시키가이샤 제조)로 상하를 끼우고, 이것을, 진공 라미네이터 「MVLP500」(가부시키가이샤 메이키 세이사쿠쇼 제작)에 의해, 120℃에서 진공하에서 20초 방치한 후, 동일 온도 그대로 한쪽으로부터 가압(부하 압력: 0.5MPa)해서 30초 유지함으로써 표면 파상도의 저감을 행하여, 프리프레그 A를 제작했다. 상기 방법에 따라, 해당 프리프레그 A의 표면 파상도를 구하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0140] (동장 적층판의 제조)

[0141] 이어서, 얻어진 프리프레그 A를 4장 겹치고, 이것을, 두께 12㎛의 구리박 「GTS-12」(후루가와 덴키 고교 가부시키가이샤 제조) 2매을 사용해서 끼워 넣고, 하기 적층 조건 1 또는 2에서 동장 적층판을 제작했다. 상기 방법에 따라서, 얻어진 동장 적층판의 표면 파상도와 광점의 수를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.(적층 조건 1)

[0142] 승온 속도 3℃/분에서 25℃로부터 185℃로 승온하고, 185℃에서 90분 유지후, 30분 냉각(계 173분)

[0143] 제품 압력(구리박 사이에 끼워진 4장의 프리프레그 A에 걸리는 압력): 4MPa(승온 개시부터 냉각 종료까지)

[0144] (적층 조건 2) 승온 속도 3℃/분에서 25℃로부터 130℃로 승온하고, 130℃에서 15분 유지후, 승온 속도 3℃/분에서 185℃로 승온하고, 185℃에서 90분 유지 후, 30분 냉각(계 188분)

[0145] 제품 압력(구리박 사이에 끼워진 4장의 프리프레그 A에 걸리는 압력): 0.5MPa(승온 개시부터 130℃ 유지 종료까지) → 4MPa(냉각 종료까지)

[0146] [실시예 2]

[0147] 실시예 1에 있어서, 두께 12㎛의 구리박 「GTS-12」(후루가와 덴키 고교 가부시키가이샤 제조) 대신에, 두께 35㎛의 구리박 「GTS-35MP」(후루가와 덴키 고교 가부시키가이샤 제조)를 사용한 것 이외에는 마찬가지로 조작을 행하여, 동장 적층판을 제작했다. 상기 방법에 따라서, 얻어진 동장 적층판의 표면 파상도와 광점의 수를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0148] [비교예 1]

[0149] 실시예 1에 있어서, 동장 적층판을 제조할 때 프리프레그 A 대신에 프리프레그 a를 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 조작을 행함으로써 동장 적층판을 제작하고, 얻어진 동장 적층판의 표면 파상도와 광점의 수를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0150] [비교예 2]

[0151] 비교예 1에 있어서, 두께 12㎛의 구리박 「GTS-12」(후루가와 덴키 고교 가부시키가이샤 제조) 대신에 두께 35㎛의 구리박 「GTS-35MP」(후루가와 덴키 고교 가부시키가이샤 제조)를 사용한 것 이외에는 마찬가지로 조작을 행하여, 동장 적층판을 제작했다. 상기 방법에 따라서, 얻어진 동장 적층판의 표면 파상도와 광점의 수를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0152] [실시예 3]

[0153] 제조예 1에서 얻은 열경화성 수지 바니시 1을, 580㎜폭의 PET 필름 「G-2」(데이진 듀퐁 필름 가부시키가이샤 제조)에 도포했다. 이때, 도포폭은 525㎜이고, 두께는 건조 후 5㎛가 되도록 도포량을 조정했다. 도포 후, 건조시켜서, 유기 용제를 제거함과 함께, 열경화성 수지 바니시 1을 반경화시킴으로써, 열경화성 수지 필름 A'을 제작했다.

[0154] 해당 열경화성 수지 필름 A'를 실시예 1에서 얻은 프리프레그 a의 양면에 라미네이트하였다. 라미네이트의 가압 롤 조건은, 상압 하, 롤 온도 110℃, 선압 0.25㎫, 속도 2.0m/분으로 하였다.

[0155] 그 후, 냉각 롤로 냉각해서 권취하고, 프리프레그 B를 제작하였다. 상기 방법에 따라서, 해당 프리프레그 B의 표면 파상도를 구하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0156] 이어서, 실시예 1에 있어서 프리프레그 A 대신에 프리프레그 B를 사용한 것 이외에는 마찬가지로 하여 조작을 행하여, 동장 적층판을 제작했다. 상기 방법에 따라서, 얻어진 동장 적층판의 표면 파상도와 광점의 수를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0157] [실시예 4]

[0158] 실시예 3에 있어서, 두께 12㎛의 구리박 「GTS-12」(후루가와 덴키 고교 가부시키가이샤 제조) 대신에 두께 35㎛의 구리박 「GTS-35MP」(후루가와 덴키 고교 가부시키가이샤 제조)을 사용한 것 이외에는 마찬가지로 조작을 행하여, 동장 적층판을 제작했다. 상기 방법에 따라서, 얻어진 동장 적층판의 표면 파상도와 광점의 수를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0159]

			실시예				비교예	
			1	2	3	4	1	2
측정결과	프리프레그 a의 표면 굴곡	㎛	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4
	프리프레그 A 또는 B의 표면 굴곡	㎛	8.3	8.3	8.2	8.2	—	—
	사용한 프리프레그		A	A	B	B	a	a
	광점의 수(적층 조건 1)	개	5	5	2	0	23	11
	광점의 수(적층 조건 2)	개	1	0	0	0	3	1
	동장 적층판의 표면 굴곡(적층 조건 1)	㎛	2.1	1.9	1.6	1.6	5.8	2.6
	동장 적층판의 표면 굴곡(적층 조건 2)	㎛	1.8	1.6	1.1	1.2	3.4	1.9

[0160] 표 1로부터, 실시예 1 내지 4에서는, 프리프레그의 표면 파상도를 12㎛ 이하로 함으로써, 동장 적층판의 표면 파상도가 작고, 동장 적층판의 광점이 적어졌다. 그 때문에, 구리박 표면에 눌려 흠집이 발생할 우려 및 구리박이 찢어질 우려도 적고, 구리박의 텐트성도 높다고 할 수 있다. 이와 같이, 본 발명에 따르면, 비특허문헌 1과 같이 적층판의 제조 시의 가열 가압 공정을 2단계로 나누지 않더라도, 표면 파상도를 작게 하고, 또한 광점을 저감할 수 있기 때문에, 공업적으로 매우 유리하다.

[0161] 한편, 비교예 1 내지 2에서는, 동장 적층판의 광점이 많아, 동장 적층판의 표면 파상도가 커졌다.

산업상 이용가능성

[0162] 본 발명의 프리프레그를 사용해서 형성된 금속장 적층판은, 가령 금속박이 40㎛ 이하라도 광점이 적고, 또한 표면 파상도가 작기 때문에, 전자 기기용 프린트 배선판으로서 유용하다.

부호의 설명

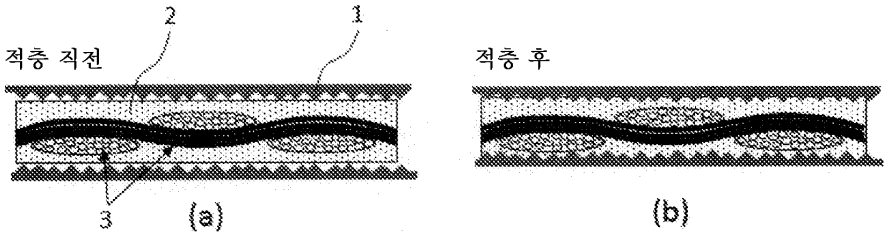
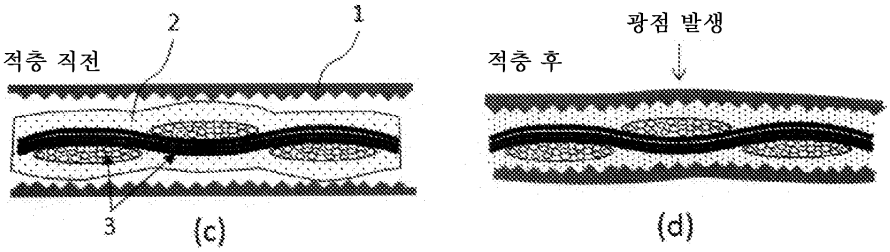
[0163] 1 : 금속박

2 : 열경화성 수지 조성물

3 : 보강 기재

도면

도면1



도면2