



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월17일
 (11) 등록번호 10-2000921
 (24) 등록일자 2019년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/26 (2006.01) *B32B 27/38* (2006.01)
H01B 3/40 (2006.01) *H05K 3/46* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0076869
 (22) 출원일자 2013년07월02일
 심사청구일자 2018년04월30일
 (65) 공개번호 10-2014-0005783
 (43) 공개일자 2014년01월15일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2012-152191 2012년07월06일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP11186725 A
 KR1020100094995 A
 W02008090835 A1

(73) 특허권자
아지노모토 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 주오구 교바시 1쵸메15반1고
 (72) 발명자
나카무라 시게오
 일본 가나가와 2108681 가와사키시 가와사키쿠 스즈키쵸 1-1 아지노모토 가부시키키가이샤 내
나라하시 히로히사
 일본 가나가와 2108681 가와사키시 가와사키쿠 스즈키쵸 1-1 아지노모토 가부시키키가이샤 내
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 **절연 수지 시트**

(57) 요약

[과제] 비아 형상, 박막 절연 신뢰성, 표면 평활성 및 매립성이 우수한 절연 수지 시트를 제공하는 것.

[해결수단] 지지체층, 특정한 제 1 층, 및 특정한 제 2 층을 갖는 절연 수지 시트에 있어서, 제 1 층 및 제 2 층의 에칭량을 제어함으로써, 본 발명을 완성시켰다.

[선택도] 없음

명세서

청구범위

청구항 1

지지체와,

상기 지지체 위에 형성된 에폭시 수지, 경화제 및 무기 충전재를 함유하는 제 1 층으로서, 상기 제 1 층의 탄성율이 0.5GPa 이상이며, 상기 제 1 층의 두께가 2 내지 18 μ m인, 상기 제 1 층과,

상기 제 1 층 위에 형성된 에폭시 수지, 경화제 및 무기 충전재를 함유하는 제 2 층으로서, 상기 제 2 층의 최저 용융 점도가 100 내지 19500poise이며, 상기 제 2 층의 두께가 10 내지 120 μ m인, 상기 제 2 층을 가지고,

상기 제 1 층의 단위 면적당 예칭량(E1)과 상기 제 2 층의 단위 면적당 예칭량(E2)이 $E1/E2=0.3$ 내지 3으로 나타내는 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 층의 탄성율이 0.5GPa 이상 10GPa 이하인 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 층의 두께가 2 내지 8 μ m인 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 층 중의 에폭시 수지가 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지 및 나프틸렌에테르형 에폭시 수지로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 층 중의 무기 충전재의 평균 입자 직경이 0.01 내지 0.8 μ m인 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 층의 최저 용융 점도가 100 내지 5000poise인 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 층의 두께가 15 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 층 중의 수지 성분을 100질량%로 한 경우, 제 2 층 중의 액상 에폭시 수지가 1 내지 35질량%인 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 제 2 층 중의 무기 충전재가 표면 처리제로 표면 처리되어 있는 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 층과 상기 제 2 층의 합계 두께가 15 내지 120 μ m인 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 층과 상기 제 2 층이 상이한 재료로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 층의 단위 면적당 에칭량(E1)과 상기 제 2 층의 단위 면적당 에칭량(E2)이 E1/E2=0.5 내지 2인 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 다층 프린트 배선판의 빌드업층용 절연 수지 시트인 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.

청구항 14

(A) 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트를 내층 회로 기판의 한면 또는 양면에 적층하는 공정,

(B) 절연 수지 시트를 열경화하여 절연층을 형성하는 공정,

(C) 지지체를 박리하는 공정,

(D) 절연층에 천공 가공하여 블라인드 비아를 형성하는 공정,

(E) 절연층 표면을 조화 처리하는 공정,

(F) 조화 처리 후의 절연층 표면에 도금하여 도체층을 형성하는 공정을 함유하는 다층 프린트 배선판의 제조 방법으로서,

상기 (D) 절연층에 천공 가공하여 블라인드 비아를 형성하는 공정에 있어서, 레이저 에너지가 1 내지 6mJ이며,

상기 (E) 절연층 표면을 조화 처리하는 공정에 있어서, 60 내지 80℃에서 10 내지 30분간의 산화제에 의한 조화 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 (E) 절연층 표면을 조화 처리하는 공정에 있어서, 50 내지 80℃에서 5 내지 20분간의 팽윤 처리를 행하고, 그 후 수세 처리를 행하고, 그 후 산화제에 의한 조화 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 16

제 14 항에 기재된 방법에 의해 제조된 다층 프린트 배선판을 사용하는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 절연 수지 시트에 관한 것이다. 또한 상기 절연 수지 시트를 함유하는, 다층 프린트 배선판, 반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자 기기의 소형화, 고성능화가 진행되고 있다. 다층 프린트 배선판은 전자 부품의 실장 밀도를 향상시키기 위해서 도체 배선의 미세화, 소형화가 진행되고 있다. 이러한 가운데, 다층 프린트 배선판의 제조 방법으로는 회로 형성된 도체층과 절연층(층간 절연층)을 교대로 쌓아 올려 가는 빌드업 방식이 널리 사용되고 있으며, 상기 빌드업 방식에 있어서의 미세한 도체 배선의 형성에는 통상 어디티브 공법이 채용되고, 특히 세미어디티브 공법이 주류가 되고 있다.

[0003] 이에 대해, 특허문헌 1에서는 수지 조성물층을 복층화하고, 각 층에 상이한 기능을 갖게 하는 것이 기재되어 있

지만, 각 층이 섞여 버리는 등, 품질의 안정화가 곤란하였다. 특허문헌 2에서는 경화물층과 접착층을 갖는 절연 수지 시트가 개시되어 있지만, 천공 가공의 비아 형상에 관해서는 일체 언급되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 재공표 공보 제2008-90835호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제2010-28036호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명자들은 복층화한 필름의 성능을 향상시키기 위해서, 다양한 검토를 행하여, 다층 프린트 배선판을 제조하고 있었던 결과, 복층화한 필름에 있어서는, 각 층의 성질의 차이에 의해, 레이저 가공시에, 에너지 조절이 어렵고, 각 층의 비아에서 단차가 발생하여, 비아 형상이 찌그러져 버린다고 하는 새로운 문제가 발생하였다. 그래서, 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 각 층의 에칭량을 제어함으로써, 비아 형상의 문제를 해결할 수 있는 것을 밝혀내었다.
- [0006] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 본원 발명이 해결하고자 하는 과제는 비아 형상, 박막 절연 신뢰성, 표면 평활성 및 매립성이 우수한 절연 수지 시트를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 지지체층과, 상기 지지체 위에 형성된 특정한 제 1 층과, 상기 제 1 층 위에 형성된 특정한 제 2 층을 갖는 절연 수지 시트에 있어서, 제 1 층 및 제 2 층의 에칭량을 제어함으로써, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0008] 본 발명은 이하의 내용을 포함하는 것이다.
- [0009] [1] 지지체와, 상기 지지체 위에 형성된 에폭시 수지, 경화제 및 무기 충전재를 함유하는 제 1 층으로서, 상기 제 1 층의 탄성율이 0.5GPa 이상이며, 상기 제 1 층의 두께가 2 내지 18 μ m인 제 1 층과, 상기 제 1 층 위에 형성된 에폭시 수지, 경화제 및 무기 충전재를 함유하는 제 2 층으로서, 상기 제 2 층의 최저 용융 점도가 100 내지 19500poise이며, 상기 제 2 층의 두께가 10 내지 120 μ m인 제 2 층을 가지고, 상기 제 1 층의 단위 면적당 에칭량(E1)과 상기 제 2 층의 단위 면적당 에칭량(E2)이, E1/E2=0.3 내지 3으로 나타나는 것을 특징으로 하는 절연 수지 시트.
- [0010] [2] 상기 제 1 층의 탄성율이 0.5GPa 이상 10GPa 이하인 것을 특징으로 하는 [1] 에 기재된 절연 수지 시트.
- [0011] [3] 상기 제 1 층의 두께가 2 내지 8 μ m인 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2] 에 기재된 절연 수지 시트.
- [0012] [4] 상기 제 1 층 중의 에폭시 수지가 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지 및 나프틸렌테트라형 에폭시 수지로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [3] 중의 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트.
- [0013] [5] 상기 제 1 층 중의 무기 충전재의 평균 입자 직경이 0.01 내지 0.8 μ m인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [4] 중의 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트.
- [0014] [6] 상기 제 2 층의 최저 용융 점도가 100 내지 5000poise인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [5] 중의 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트.
- [0015] [7] 상기 제 2 층의 두께가 15 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [6] 중의 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트.
- [0016] [8] 상기 제 2 층 중의 수지 성분을 100질량%로 한 경우, 제 2 층 중의 액상 에폭시 수지가 1 내지 35질량%인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [7] 중의 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트.

- [0017] [9] 제 2 층 중의 무기 충전재가 표면 처리제로 표면 처리되어 있는 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [8] 중의 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트.
- [0018] [10] 상기 제 1 층과 상기 제 2 층의 합계 두께가 15 내지 120 μm 인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [9] 중의 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트.
- [0019] [11] 상기 제 1 층과 상기 제 2 층이 상이한 재료로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [10] 중의 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트.
- [0020] [12] 상기 제 1 층의 단위 면적당 예칭량(E1)과 상기 제 2 층의 단위 면적당 예칭량(E2)이 $E1/E2=0.5$ 내지 2인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [11] 중의 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트.
- [0021] [13] 다층 프린트 배선판의 빌드업층용 절연 수지 시트인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [12] 중의 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트.
- [0022] [14] (A) [1] 내지 [13] 중의 어느 한 항에 기재된 절연 수지 시트를 내층 회로 기판의 한면 또는 양면에 적층하는 공정, (B) 절연 수지 시트를 열경화하여 절연층을 형성하는 공정, (C) 지지체를 박리하는 공정, (D) 절연층에 친공 가공하여 블라인드 비아를 형성하는 공정, (E) 절연층 표면을 조화 처리하는 공정, (F) 조화 처리후의 절연층 표면에 도금하여 도체층을 형성하는 공정을 함유하는 다층 프린트 배선판의 제조 방법으로서, 상기 (D) 절연층에 친공 가공하여 블라인드 비아를 형성하는 공정에 있어서, 레이저 에너지가 1 내지 6mJ이며, 상기 (E) 절연층 표면을 조화 처리하는 공정에 있어서, 60 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 내지 30분간의 산화제에 의한 조화 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 다층 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0023] [15] 상기 (E) 절연층 표면을 조화 처리하는 공정에 있어서, 50 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 내지 20분간의 팽윤 처리를 행하고, 그 후 수세 처리를 행하고, 그 후 산화제에 의한 조화 처리를 행하는 것을 특징으로 하는 [14] 에 기재된 다층 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0024] [16] [14] 또는 [15] 에 기재된 방법에 의해 제조된 다층 프린트 배선판을 사용하는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

발명의 효과

- [0025] 지지체와, 상기 지지체 위에 형성된 특정한 제 1 층과, 상기 제 1 층 위에 형성된 특정한 제 2 층을 갖는 절연 수지 시트에 있어서, 제 1 층 및 제 2 층의 예칭량을 제어함으로써, 비아 형상, 박막 절연 신뢰성, 표면 평활성 및 매립성이 우수한 절연 수지 시트를 제공할 수 있게 되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] [절연 수지 시트]
- [0027] 본 발명의 절연 수지 시트는 지지체와, 상기 지지체 위에 형성된 에폭시 수지, 경화제 및 무기 충전재를 함유하는 제 1 층으로서, 상기 제 1 층의 탄성율이 0.5GPa 이상이며, 상기 제 1 층의 두께가 2 내지 18 μm 인 제 1 층과, 상기 제 1 층 위에 형성된, 에폭시 수지, 경화제 및 무기 충전재를 함유하는 제 2 층으로서, 상기 제 2 층의 최저 용융 점도가 100 내지 19500poise이며, 상기 제 2 층의 두께가 10 내지 120 μm 인 제 2 층을 가지고, 상기 제 1 층의 단위 면적당 예칭량(E1)과 상기 제 2 층의 단위 면적당 예칭량(E2)을 $E1/E2=0.3$ 내지 3으로 제어하는 것을 특징으로 한다. 또한, 제 2 층의 노출면측에는 티끌 등의 부착 방지를 위해 보호 필름을 가져도 좋다.
- [0028] 본 발명의 절연 수지 시트에 있어서, 제 1 층의 탄성율과 두께를 규정함으로써 표면 평활성이나 비아 형상을 양호하게 하고, 제 2 층의 최저 용융 점도와 두께를 규정함으로써 매립성이나 표면 평활성을 양호하게 할 수 있다. 그리고, 제 1 층의 단위 면적당 예칭량(E1)과 제 2 층의 단위 면적당 예칭량(E2)을 $E1/E2=0.3$ 내지 3으로 제어함으로써, 디스미어 후에 발생하는 제 1 층과 제 2 층의 비아의 단차를 억제하여, 비아 형상을 양호하게 하는 것을 가능하게 한다. 여기에서, 예칭량이란, 디스미어 처리에 대한 경화물의 조화 상태의 지표이며, 예칭량을 $E1/E2=0.3$ 내지 3, 바람직하게는 0.5 내지 2로 제어함으로써, 디스미어 처리시에 제 1 층과 제 2 층의 조화 상태의 차이를 저감시켜 양호한 비아 형상으로 할 수 있다. 이로 인해, 다층 프린트 배선판의 층간 도통 신뢰성이 우수하고, 다층 프린트 배선판의 절연층용의 절연 수지 시트로서 적합해진다. 또한, 다층 프린트 배선판의 빌드업층용 절연 수지 시트나, 도금에 의해 도체층을 형성하기 위한 절연 수지 시트로서 보다 적합하게 사

용할 수 있다.

[지지체]

본 발명의 지지체로서는 플라스틱 필름이나 금속박을 들 수 있다. 구체적으로, 플라스틱 필름으로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 「PET」라고 약칭하는 경우가 있다.), 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 아크릴, 환상 폴리올레핀, 트리아세틸셀룰로스, 폴리에테르설파이드, 폴리에테르케톤, 폴리이미드 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름이 바람직하며, 특히 저렴한 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이 바람직하다. 금속박으로서는 구리박, 알루미늄박 등을 들 수 있다. 범용성의 점에서, 플라스틱 필름이 바람직하며, 플라스틱 필름을 사용하는 경우, 박리성을 향상시키기 위해서, 수지층의 피형성면이 이형 처리된 지지체를 사용하는 것이 바람직하다. 이형 처리에 사용하는 이형제로서는 수지층이 지지체로부터 박리 가능하면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 실리콘계 이형제, 알키드 수지계 이형제, 폴리올레핀 수지, 우레탄 수지, 불소 수지 등을 들 수 있다. 또한, 시판되고 있는 이형층 부착 플라스틱 필름을 사용해도 좋고, 바람직한 것으로서는, 예를 들면, 알키드 수지계 이형제를 주성분으로 하는 이형층을 갖는 PET 필름인 SK-1, AL-5, AL-7(린텍(주) 제조) 등을 들 수 있다. 또한, 플라스틱 필름은 매트 처리, 코로나 처리를 가하고 있어도 좋고, 상기 처리면 위에 이형층을 형성해도 좋다. 한편, 금속박은 에칭 용액에 의해 제거할 수도 있지만, 제거하지 않고 상기 금속박을 도체층으로서 이용해도 좋다. 지지체의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10 내지 150 μm 의 범위가 바람직하며, 25 내지 50 μm 의 범위가 보다 바람직하다.

보호 필름을 갖는 경우에는 지지체와 같은 플라스틱 필름을 사용할 수 있다. 또한 보호 필름에는 매트 처리, 코로나 처리 등의 표면 처리가 가해져 있어도 좋고, 상기와 같은 이형 처리가 가해져 있어도 좋다. 보호 필름의 두께는 3 내지 30 μm 가 바람직하다.

[수지 조성물]

본 발명의 제 1 층 및 제 2 층은 수지 조성물을 층 형성한 것이다. 수지 조성물로서는 (a) 에폭시 수지, (b) 경화제 및 (c) 무기 충전제를 함유하면 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 또한, 추가로 열가소성 수지나 경화 촉진제, 기타 성분을 배합할 수도 있다. 이하, 배합 성분에 관해서 서술한다.

(a) 에폭시 수지

본 발명에 사용하는 에폭시 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 페놀노블락형 에폭시 수지, tert-부틸-카테콜형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 크레졸노블락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 선상 지방족 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 스피로환 함유 에폭시 수지, 사이클로헥산디메탄올형 에폭시 수지, 트리메틸올형 에폭시 수지, 할로겐화 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.

이들 중에서도, 박막 절연 신뢰성 향상이라는 관점에서, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지가 바람직하다. 특히, 제 1 층을 열경화했을 때의 가교 밀도를 낮게 하고, 비아의 틈 형상을 양호하게 한다는 점에서, 제 1 층 중의 에폭시 수지가 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지 및 나프틸렌에테르형 에폭시 수지로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「에피코트 828EL」, 「YL980」), 비스페놀 F형 에폭시 수지(미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「jER806H」, 「YL983U」), 나프탈렌형 2관능 에폭시 수지(DIC(주) 제조의 「HP4032」, 「HP4032D」, 「HP4032SS」, 「EXA4032SS」), 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지(DIC(주) 제조의 「HP4700」, 「HP4710」), 나프톨형 에폭시 수지(신닛테즈가가쿠(주) 제조의 「ESN-475V」), 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지(다이셀가가쿠고교(주) 제조의 「PB-3600」), 비페닐 구조를 갖는 에폭시 수지(니혼카야쿠(주) 제조의 「NC3000H」, 「NC3000L」, 「NC3100」, 미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「YX4000」, 「YX4000H」, 「YX4000HK」, 「YL6121」), 안트라센형 에폭시 수지(미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「YX8800」), 나프틸렌에테르형 에폭시 수지(DIC(주) 제조의 「EXA-7310」, 「EXA-7311」, 「EXA-7311L」, 「EXA7311-G3」), 글리시딜에스테르형 에폭시 수지(나가세캡텍스(주) 제조의 「EX711」, 「EX721」, (주)프린테크 제조의 「R540」) 등을 들 수 있다.

- [0037] 에폭시 수지는 액상 에폭시 수지를 함유함으로써 매립성을 향상시킬 수 있다. 또한, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 병용하는 것이 바람직하다. 액상 에폭시 수지로서는 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 가지고, 온도 20℃에서 액상인 방향족계 에폭시 수지가 바람직하며, 고체상 에폭시 수지로서는 1분자 중에 3개 이상의 에폭시기를 가지고, 온도 20℃에서 고체상인 방향족계 에폭시 수지가 바람직하다. 또한, 본 발명에서 말하는 방향족계 에폭시 수지란, 그 분자내에 방향환 구조를 갖는 에폭시 수지를 의미한다. 에폭시 수지로서, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 병용하는 경우, 수지 조성물의 경화 물성의 밸런스를 구비한다는 점에서, 그 배합 비율(액상 에폭시 수지:고체상 에폭시 수지)은 질량비로 1:0.1 내지 1:2의 범위가 바람직하며, 1:0.3 내지 1:1.8의 범위가 보다 바람직하며, 1:0.6 내지 1:1.5의 범위가 더욱 바람직하다.
- [0038] 액상 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지가 바람직하며, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지가 보다 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다. 고체상 에폭시 수지로서는, 4관능 나프탈렌형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리스페놀에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지가 바람직하며, 나프톨형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지가 보다 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.
- [0039] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 수지 조성물의 경화물의 박막 절연 신뢰성을 향상시킨다고 하는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 한 경우, 에폭시 수지의 함유량은 3 내지 40질량%인 것이 바람직하며, 5 내지 35질량%인 것이 보다 바람직하며, 10 내지 30질량%인 것이 더욱 바람직하다. 특히, 제 2층의 매립성을 향상시킨다는 점에서, 제 2층 중의 수지 성분을 100질량%로 한 경우, 제 2층 중의 액상 에폭시 수지의 함유량은 1 내지 35질량%가 바람직하며, 3 내지 30질량%가 보다 바람직하며, 6 내지 25질량%가 더욱 바람직하다.
- [0040] (b) 경화제
- [0041] 본 발명에 사용하는 경화제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 페놀계 경화제, 활성 에스테르계 경화제, 시아네이트에스테르계 경화제, 벤조옥사진계 경화제, 산무수물계 경화제 등을 들 수 있고, 페놀계 경화제, 활성 에스테르계 경화제 및 시아네이트에스테르계 경화제로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다.
- [0042] 페놀계 경화제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 비페닐형 경화제, 나프탈렌형 경화제, 페놀노볼락형 경화제, 나프틸렌에테르형 경화제, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제가 바람직하다. 구체적으로는, 비페닐형 경화제의 MEH-7700, MEH-7810, MEH-7851(메이와가세이(주) 제조), 나프탈렌형 경화제의 NHN, CBN, GPH(니혼카야쿠(주) 제조), SN170, SN180, SN190, SN475, SN485, SN495, SN375, SN395(신닛테즈가가쿠(주) 제조), EXB9500(DIC(주) 제조), 페놀노볼락형 경화제의 TD2090(DIC(주) 제조), 나프틸렌에테르형 경화제의 EXB-6000(DIC(주) 제조) 등을 들 수 있다. 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제의 구체적인 예로서는, LA3018, LA7052, LA7054, LA1356(DIC(주) 제조) 등을 들 수 있다. 특히, 나프탈렌형 경화제, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제가 보다 적합하다.
- [0043] 활성 에스테르계 경화제에는, 일반적으로 페놀에스테르류, 티오펜에스테르류, N-하이드록시아민에스테르류, 복소환 하이드록시 화합물의 에스테르류 등의 반응 활성이 높은 에스테르기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하게 사용된다. 상기 활성 에스테르계 경화제는, 카복실산 화합물 및/또는 티오키카복실산 화합물과 하이드록시 화합물 및/또는 티올 화합물과의 축합 반응에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 특히 내열성 향상의 관점에서, 카복실산 화합물과 하이드록시 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르계 경화제가 바람직하며, 카복실산 화합물과 페놀 화합물 및/또는 나프톨 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르계 경화제가 보다 바람직하다. 카복실산 화합물로서는, 예를 들면 벤조산, 아세트산, 석신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등을 들 수 있다. 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는, 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀프탈린, 메틸화 비스페놀 A, 메틸화 비스페놀 F, 메틸화 비스페놀 S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 디하이드록시벤조페논, 트리하이드록시벤조페논, 테트라하이드록시벤조페논, 플루오로글루신, 벤젠트리올, 디사이클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락 등을 들 수 있다. 활성 에스테르계 경화제는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 디사이클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제, 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제, 페놀노볼락의 아세틸화물인 활

성 에스테르계 경화제, 페놀노볼락의 벤조일화물인 활성 에스테르계 경화제 등이 바람직하며, 이 중에서도 수지 조성물층의 용융 점도를 저하시켜, 매립성을 향상시킬 수 있다는 점에서, 디사이클로펜타디엔디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제가 보다 바람직하다. 시판품으로서, 디사이클로펜타디엔디페놀 구조를 포함하는 것으로서 EXB9451, EXB9460, EXB9460S-65T, HPC8000-65T(DIC(주) 제조, 활성기 당량 약 223), 페놀노볼락의 아세틸화물인 활성 에스테르계 경화제로서 DC808(미쓰비시가가쿠(주) 제조, 활성기 당량 약 149), 페놀노볼락의 벤조일화물인 활성 에스테르계 경화제로서 YLH1026(미쓰비시가가쿠(주) 제조, 활성기 당량 약 200), YLH1030(미쓰비시가가쿠(주) 제조, 활성기 당량 약 201), YLH1048(미쓰비시가가쿠(주) 제조, 활성기 당량 약 245) 등을 들 수 있다.

[0044] 시아네이트에스테르계 경화제로서는, 특별히 제한은 없지만, 노볼락형(페놀노볼락형, 알킬페놀노볼락형 등) 시아네이트에스테르계 경화제, 디사이클로펜타디엔형 시아네이트에스테르계 경화제, 비스페놀형(비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 비스페놀 S형 등) 시아네이트에스테르계 경화제, 및 이들이 일부 트리진화된 프레폴리머 등을 들 수 있다. 시아네이트에스테르계 경화제의 중량 평균 분자량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 500 내지 4500 이 바람직하며, 600 내지 3000이 보다 바람직하다. 시아네이트에스테르계 경화제의 구체적인 예로서는, 예를 들면, 비스페놀 A 디시아네이트, 폴리페놀시아네이트(올리고(3-메틸렌-1,5-페닐렌시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 4,4'-에틸렌디페닐디시아네이트, 헥사플루오로비스페놀 A 디시아네이트, 2,2-비스(4-시아네이트)페닐프로판, 1,1-비스(4-시아네이트페닐메탄), 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐-1-(메틸에틸리덴))벤젠, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 비스(4-시아네이트페닐)에테르 등의 2관능 시아네이트 수지, 페놀노볼락, 크레졸노볼락, 디사이클로펜타디엔 구조 함유 페놀 수지 등으로부터 유도되는 다관능 시아네이트 수지, 이들 시아네이트 수지가 일부 트리진화된 프레폴리머 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다. 시판되고 있는 시아네이트에스테르 수지로서는, 페놀노볼락형 다관능 시아네이트에스테르 수지(론자재팬(주) 제조, PT30, 시아네이트 당량 124), 비스페놀 A 디시아네이트의 일부 또는 전부가 트리진화되어 3량체가 된 프레폴리머(론자재팬(주) 제조, BA230, 시아네이트 당량 232), 디사이클로펜타디엔 구조 함유 시아네이트에스테르 수지(론자재팬(주) 제조, DT-4000, DT-7000) 등을 들 수 있다.

[0045] 에폭시 수지와 경화제의 배합 비율은, 에폭시 수지의 에폭시기 수를 1로 했을 때에, 경화제의 반응기 수가 0.3 내지 2.0의 범위가 되는 비율이 바람직하며, 0.5 내지 1.0의 범위가 되는 비율이 보다 바람직하다. 또한 수지 조성물 중에 존재하는 에폭시 수지의 에폭시기 수란, 각 에폭시 수지의 고형분 질량을 에폭시 당량으로 나눈 값을 모든 에폭시 수지에 관해서 합계한 값이며, 경화제의 반응기 수란, 각 경화제의 고형분 질량을 반응기 당량으로 나눈 값을 모든 경화제에 관해해서 합계한 값이다.

[0046] (c) 무기 충전제

[0047] 본 발명에 사용하는 무기 충전제로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 운모, 마이카, 규산염, 황산바륨, 수산화마그네슘, 산화티탄 등을 들 수 있고, 실리카, 알루미늄이 바람직하며, 특히 무정형 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 합성 실리카, 중공 실리카, 구상 실리카 등의 실리카가 바람직하며, 구상 실리카, 용융 실리카가 보다 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 수지 조성물로의 충전성 향상의 관점에서, 구상 용융 실리카가 더욱 바람직하다. 시판되고 있는 구상 용융 실리카로서, (주)아드마텍스 제조의 「SOC2」, 「SOC1」을 들 수 있다.

[0048] 무기 충전제의 평균 입자 직경은, 박막 절연 신뢰성 향상이나 표면 평활성 향상의 점에서, 2 μm 이하가 바람직하며, 1 μm 이하가 보다 바람직하며, 0.8 μm 이하가 더욱 바람직하고, 0.6 μm 이하가 더욱 한층 바람직하다. 한편, 무기 충전제의 평균 입자 직경은, 무기 충전제의 분산성 향상의 점에서, 0.01 μm 이상이 바람직하며, 0.05 μm 이상이 보다 바람직하며, 0.1 μm 이상이 더욱 바람직하다. 특히, 제 1 층의 표면 평활성을 향상시키기 위해서, 제 1 층 중의 무기 충전제의 평균 입자 직경은 0.01 내지 0.8 μm 가 바람직하며, 0.01 내지 0.6 μm 가 보다 바람직하다. 무기 충전제의 평균 입자 직경은 미 산란 이론에 기초하는 레이저 회절·산란법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치에 의해, 무기 충전제의 입도 분포를 체적 기준으로 작성하고, 그 메디안 직경을 평균 입자 직경으로 함으로써 측정할 수 있다. 측정 샘플은 무기 충전제를 초음파에 의해 수중에 분산시킨 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치로서는, (주)호리바세사쿠쇼 제조의 LA-950 등을 사용할 수 있다.

[0049] 무기 충전제의 함유량은, 시트 형태의 가요성이 저하되는 것을 방지하고, 또한 선열 팽창율을 낮게 한다는 점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 한 경우, 35 내지 85질량%가 바람직하며, 40 내지 75질량%가

보다 바람직하다.

- [0050] 무기 충전제는 에폭시실란계 커플링제, 아미노실란계 커플링제, 머캡토실란계 커플링제, 실란계 커플링제, 오르가노실란계 화합물, 티타네이트계 커플링제 등의 표면 처리제로 표면 처리하여 그 내습성을 향상시킨 것이 바람직하다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 좋다. 이들 중에서도 아미노실란계 커플링제는 내습성, 분산성, 경화물의 특성 등이 우수하여 바람직하다. 특히, 제 2 층의 매립성을 향상시키기 위해서, 제 2 층 중의 무기 충전제가, 표면 처리제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 시판품으로서, 신에츠가가쿠고교(주) 제조의 「KBM403」(3-글리시독시프로필트리메톡시실란), 신에츠가가쿠고교(주) 제조의 「KBM803」(3-머캡토프로필트리메톡시실란), 신에츠가가쿠고교(주) 제조의 「KBE903」(3-아미노프로필트리에톡시실란), 신에츠가가쿠고교(주) 제조의 「KBM573」(N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란), 신에츠가가쿠고교(주) 제조의 「KBM103」(페닐트리메톡시실란), 신에츠가가쿠고교(주) 제조의 「SZ-31」(헥사메틸디실라잔) 등을 들 수 있다.
- [0051] (d) 열가소성 수지
- [0052] 열가소성 수지로서는, 예를 들면, 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테르설폰 수지, 및 폴리설폰 수지 등을 들 수 있고, 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지가 바람직하다. 열가소성 수지는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0053] 열가소성 수지의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 8000 내지 70000의 범위가 바람직하며, 10000 내지 60000의 범위가 보다 바람직하며, 20000 내지 60000의 범위가 더욱 바람직하다. 열가소성 수지의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법으로 측정된다. 구체적으로는, 열가소성 수지의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 측정 장치로서 (주)시마즈세사쿠쇼 제조의 LC-9A/RID-6A를, 칼럼으로서 쇼와덴코(주) 제조의 Shodex K-800P/K-804L/K-804L을, 이동상으로서 클로로포름 등을 사용하고, 칼럼 온도 40℃에서 측정하고, 표준 폴리스티렌의 검량선을 사용하여 산출할 수 있다.
- [0054] 페녹시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A 골격, 비스페놀 F 골격, 비스페놀 S 골격, 비스페놀아세트페논 골격, 노볼락 골격, 비페닐 골격, 플루오렌 골격, 디사이클로펜타디엔 골격, 노르보르넨 골격, 나프탈렌 골격, 안트라센 골격, 아다만탄 골격, 테르펜 골격, 및 트리메틸사이클로헥산 골격으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 골격을 갖는 페녹시 수지를 들 수 있다. 페녹시 수지의 말단은, 페놀성 수산기, 에폭시기 등의 어느 관능기라도 좋다. 페녹시 수지는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다. 페녹시 수지의 구체적인 예로서는, 미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「1256」 및 「4250」(모두 비스페놀 A 골격 함유 페녹시 수지), 「YX8100」(비스페놀 S 골격 함유 페녹시 수지), 및 「YX6954」(비스페놀아세트페논 골격 함유 페녹시 수지)을 들 수 있고, 그 밖에도, 도토가세이(주) 제조의 「FX280」 및 「FX293」, 미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「YL7553」, 「YL6794」, 「YL7213」, 「YL7290」 및 「YL7482」 등을 들 수 있다.
- [0055] 폴리비닐아세탈 수지의 구체적인 예로서는, 덴카가가쿠고교(주) 제조의 덴카부티랄4000-2, 5000-A, 6000-C, 6000-EP, 세키스이가가쿠고교(주) 제조의 에스텍 BH시리즈, BX시리즈, KS시리즈, BL시리즈, BM시리즈 등을 들 수 있다.
- [0056] 열가소성 수지의 함유량은, 수지 조성물 중의 불휘발 성분 100질량%에 대해, 0.5 내지 60질량%가 바람직하며, 3 내지 50질량%가 보다 바람직하며, 5 내지 40질량%가 더욱 바람직하다.
- [0057] (e) 경화 촉진제
- [0058] 경화 촉진제로서는, 예를 들면, 유기 포스핀 화합물, 이미다졸 화합물, 아민어덕트 화합물, 및 3급 아민 화합물 등을 들 수 있다. 경화 촉진제의 함유량은, 에폭시 수지와 경화제의 불휘발 성분의 합계를 100질량%로 한 경우, 0.01 내지 3질량%의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 경화 촉진제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 또는 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0059] 본원 발명의 수지 조성물에, 난연제, 고무 입자, 유기 용제, 기타 첨가제 등 적절히 배합할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 성분을 적절히 혼합하고, 또한, 필요에 따라 3개 물, 불 밀, 비즈 밀, 샌드 밀 등의 혼련 수단, 또는 슈퍼 믹서, 플라네타리 믹서 등의 교반 수단에 의해 혼련 또는 혼합함으로써, 수지 바니쉬로서 제조할 수 있다.
- [0061] [제 1 층]

- [0062] 본원 발명의 제 1 층은 지지체 위에 수지 조성물을 층 형성한 수지 조성물층으로서 제작할 수 있다. 수지 조성물층은, 예를 들면, 유기 용제를 함유하는 수지 조성물을 조제하고, 지지체 위에 상기 수지 조성물을 도포하고, 건조, 가열에 의해 수지 조성물층을 형성시킬 수 있다. 건조, 가열 조건으로서는, 탄성율의 조정, 기관의 생산성 향상의 점에서, 130 내지 170℃에서 5 내지 30분이 바람직하며, 140 내지 160℃에서 5 내지 20분이 보다 바람직하다.
- [0063] 본원 발명의 제 1 층의 탄성율은 0.5GPa 이상이 되도록 제어한다. 이와 같이 함으로써, 제 1 층과 제 2 층이 섞이지 않고, 우수한 절연 수지 시트를 제작할 수 있게 된다. 특히 표면 평활성을 향상시키는 점에서, 0.8GPa 이상이 바람직하며, 1GPa 이상이 보다 바람직하며, 1.5GPa 이상이 더욱 바람직하고, 2GPa 이상이 더욱 한층 바람직하다. 또한, 상한값에 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 10GPa 이하, 5GPa 이하가 된다.
- [0064] 본원 발명의 제 1 층의 두께는 2 내지 18 μm 가 되도록 제어한다. 이와 같이 함으로써, 표면 평활성이 우수하고, 또한 비아 형상도 우수한 절연 수지 시트를 제작할 수 있게 된다. 표면 평활성 향상의 점에서, 3 μm 이상이 보다 바람직하며, 4 μm 이상이 더욱 바람직하다. 비아 형상을 양호하게 하는 점에서, 16 μm 이하가 바람직하며, 14 μm 이하가 보다 바람직하며, 12 μm 이하가 더욱 바람직하고, 10 μm 이하가 더욱 한층 바람직하며, 8 μm 이하가 특히 바람직하다.
- [0065] [제 2 층]
- [0066] 본 발명의 제 2 층도, 상기와 같은 수지 조성물을 사용하여, 지지체 위에 수지 조성물을 층 형성한 수지 조성물층으로서 제작할 수 있다. 수지 조성물층은, 예를 들면, 유기 용제를 함유하는 수지 조성물을 조제하고, 지지체 위에 상기 수지 조성물을 도포하고, 건조에 의해 수지 조성물층을 형성시킬 수 있다. 건조 조건으로서는 80 내지 120℃에서 3 내지 15분이 바람직하다. 수지 조성물로서는 제 1 층과 제 2 층이 상이한 재료로 구성되도록 조정하는 것이 바람직하며, 구체적으로는 배합 성분의 종류가 상이한 수지 조성물이나 배합 성분의 함유량이 상이한 수지 조성물 등을 들 수 있다. 이와 같이 함으로써, 제 1 층과 제 2 층 각각에 특징적인 성능을 부여할 수 있다.
- [0067] 본원 발명의 제 2 층의 최저 용융 점도는, 100 내지 19500poise가 되도록 제어한다. 이와 같이 함으로써, 매립성이나 표면 평활성이 우수한 절연 수지 시트를 제작할 수 있게 된다. 매립시에 공기가 함께 들어가는 것을 방지하는 점에서, 18000poise 이하가 바람직하며, 15000poise 이하가 보다 바람직하며, 10000poise 이하가 더욱 바람직하고, 8000poise 이하가 더욱 한층 바람직하며, 5000poise 이하가 특히 바람직하다. 매립시에 스며나오는 것을 방지하는 점에서, 200poise 이상이 바람직하며, 400poise 이상이 보다 바람직하며, 600poise 이상이 더욱 바람직하고, 800 이상이 더욱 한층 바람직하다.
- [0068] 본원 발명의 제 2 층의 두께는 10 내지 120 μm 가 되도록 제어한다. 이와 같이 함으로써, 표면 평활성이나 매립성이 우수한 절연 수지 시트를 제작할 수 있고, 박막화도 우수한 것이 된다. 표면 평활성 향상이나 매립성 향상의 점에서, 15 μm 이상이 바람직하다. 비아 형상을 양호하게 하는 점에서, 100 μm 이하가 바람직하며, 50 μm 이하가 보다 바람직하며, 25 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0069] [절연 수지 시트의 제작 방법]
- [0070] 절연 수지 시트의 제작 방법으로서 다양한 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 지지체 위에 제 1 층인 수지 조성물층을 형성하고, 그 위에 수지 조성물을 도포하고, 건조에 의해 제 2 층인 수지 조성물층을 형성시킬 수 있다. 또한, 지지체 위에 제 1 층인 수지 조성물층을 형성한 것, 다른 지지체 위에 제 2 층인 수지 조성물층을 형성한 것을 각각 제작한 후, 각각의 수지 조성물층면을 라미네이트에 의해 첩합하는 방법도 들 수 있다. 라미네이트에 의해 첩합할 때의 조건은 라미네이트 온도 70 내지 110℃, 라미네이트 시간 5 내지 30초, 라미네이트 압력 1 내지 10kgf/cm²이 바람직하다.
- [0071] 본원 발명의 제 1 층과 제 2 층의 합계 두께는, 박막화의 관점에서, 15 내지 120 μm 인 것이 바람직하며, 20 내지 60 μm 인 것이 보다 바람직하며, 20 내지 40 μm 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0072] [절연 수지 시트를 사용한 다층 프린트 배선판]
- [0073] 이하, 본 발명의 절연 수지 시트를 사용한 다층 프린트 배선판의 제조 방법의 일례에 관해서 상세하게 서술한다.
- [0074] 본 발명의 다층 프린트 배선판의 제조 방법에 있어서는, (A) 절연 수지 시트를 내층 회로 기관의 한면 또는 양면에 적층하는 공정, (B) 절연 수지 시트를 열경화하여 절연층을 형성하는 공정, (C) 지지체를 박리하는 공정,

(D) 절연층에 천공 가공하여 블라인드 비아를 형성하는 공정, (E) 절연층 표면을 조화 처리하는 공정, (F) 조화 처리 후의 절연층 표면에 도금하여 도체층을 형성하는 공정, 등을 포함할 수 있다.

[0075] (A) 절연 수지 시트를 내층 회로 기판의 한면 또는 양면에 적층하는 공정((A) 공정)에서는, 절연 수지 시트의 제 2 층을 내층 회로 기판측으로 하여, 내층 회로 기판의 한면 또는 양면에 적층한다. 여기에서 말하는 내층 회로 기판이란 유리 에폭시 기판, 금속 기판, 폴리에스테르 기판, 폴리이미드 기판, BT 레진 기판, 열경화형 폴리페닐렌에테르 기판의 한면 또는 양면에 패턴 가공된(회로 형성된) 도체층을 가지고, 다층 프린트 배선판을 제조할 때에, 추가로 절연층 및 도체층이 형성되어야 하는 중간 제조물을 말한다. 또한, 도체층 표면은 흑화 처리 등에 의해 미리 조화 처리가 가해져 있는 편이 절연층과 내층 회로 기판의 밀착성 향상의 관점에서 바람직하다.

[0076] (A) 공정에 있어서, 절연 수지 시트가 보호 필름을 가지고 있는 경우에는 상기 보호 필름을 제거한 후, 필요에 따라 절연 수지 시트 및 내층 회로 기판을 프레히트하고, 절연 수지 시트를 가압 및 가열하면서 내층 회로 기판에 압착한다. 본 발명의 절연 수지 시트에 있어서는, 진공 라미네이트법에 의해 감압 하에서 회로 기판에 적층하는 방법이 적합하게 사용된다. 라미네이트의 조건은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 압착 온도(라미네이트 온도)를 바람직하게는 70 내지 140℃, 압착 압력(라미네이트 압력)을 바람직하게는 1 내지 11kgf/cm²(9.8×10⁴ 내지 107.9×10⁴N/m²)으로 하고, 압착 시간(라미네이트 시간)을 바람직하게는 5 내지 180초로 하고, 공기압 20mmHg(26.7hPa) 이하의 감압하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다. 또한, 라미네이트의 방법은, 뱃치식이라도 물에 의한 연속식이라도 좋다. 진공 라미네이트는 시판 진공 라미네이터를 사용하여 행할 수 있다. 시판 진공 라미네이터로서는, 예를 들면, 니치고·모튼(주) 제조의 배큘 어플리케이터, (주) 메이키세사쿠쇼 제조의 진공 가압식 라미네이터, (주) 히타치인더스트리즈 제조의 롤식 드라이 코터, 히타치AIC(주) 제조의 진공 라미네이터 등을 들 수 있다.

[0077] (B) 절연 수지 시트를 열경화하여 절연층을 형성하는 공정((B) 공정)에서는, 절연 수지 시트를 내층 회로 기판에 적층한 후, 제 1 층 및 제 2 층을 열경화함으로써 내층 회로 기판 위에 절연층(경화물)을 형성할 수 있다. 열경화의 조건은 수지 조성물 중의 수지 성분의 종류, 함유량 등에 따라 적절히 선택하면 되는데, 바람직하게는 150℃ 내지 220℃에서 20분 내지 180분, 보다 바람직하게는 160℃ 내지 210℃에서 30 내지 120분의 범위에서 선택된다. 또한, 지지체를 박리하지 않고 열경화함으로써, 열경화 중의 티끌이나 먼지 등의 이물 부착을 방지할 수 있다.

[0078] (C) 지지체를 박리하는 공정((C) 공정)에서는 지지체를 박리한다. 기체가 플라스틱 필름인 경우에는, 기체의 박리는 수동 또는 자동 박리 장치에 의해 기계적으로 제거함으로써 행할 수 있다. 또한, 기체가 금속박인 경우에는, 에칭액 등에 의해 금속박을 용해하여, 금속박을 박리, 제거할 수 있다.

[0079] (D) 절연층에 천공 가공하여 블라인드 비아를 형성하는 공정((D) 공정)에서는 절연층에 천공 가공하여 블라인드 비아를 형성한다. 천공 가공은, 예를 들면, 드릴, 레이저, 플라즈마 등의 공지의 방법에 의해, 또한 필요에 따라 이들의 방법을 조합하여 행할 수 있지만, 탄산가스 레이저, YAG 레이저 등의 레이저에 의한 천공 가공이 바람직하며, 범용성의 관점에서 탄산가스 레이저가 보다 바람직하다. 또한, (D) 공정은 (C) 공정 전에 행해도 좋고, (C) 공정 후에 행해도 좋다.

[0080] 탄산가스 레이저로 블라인드 비아를 형성하는 경우에는, 쇼트 수는 형성해야 하는 블라인드 비아의 깊이, 구멍 직경에 따라서도 상이하지만, 통상 1 내지 5쇼트 사이에서 선택된다. 블라인드 비아의 가공 속도를 빠르게 하고, 다층 프린트 배선판의 생산성을 향상시키기 위해서 쇼트 수는 적은 편이 양호하고, 쇼트 수는 1 내지 3이 바람직하다. 또한, 복수의 쇼트로 가공하는 경우, 연속적인 쇼트인 버스트 모드는 구멍 안에 가공열이 가득하여, 비아 형상이 찌그러지기 쉽기 때문에, 시간적 간격을 갖게 한 복수 쇼트인, 사이클 모드가 바람직하다.

[0081] 탄산가스 레이저의 펄스 폭은 특별히 한정되지 않으며, 28μ초의 미들 레인지로부터 4μ초의 단 펄스까지 넓은 범위에서 선택 가능하지만, 고에너지의 경우, 단 펄스인 편이 비아 가공 형상이 우수하다.

[0082] 탄산가스 레이저에 의해 천공 가공하는 경우, 본 발명의 절연 수지 시트에 있어서는 제 1 층과 제 2 층의 단차를 억제하고, 비아 형상을 양호하게 한다는 점에서, 레이저 에너지를 1 내지 6mJ로 조정하는 것이 바람직하며, 2 내지 5mJ로 조정하는 것이 보다 바람직하다.

[0083] (E) 절연층 표면을 조화 처리하는 공정((E) 공정)에서는, 지지체 박리 후, 절연층 표면을 조화 처리한다. 건식의 조화 처리인 경우에는 플라즈마 처리 등을 들 수 있고, 습식의 조화 처리인 경우에는 팽윤액에 의한 팽윤 처리, 산화제에 의한 조화 처리 및 중화액에 의한 중화 처리를 이 순서로 행하는 방법을 들 수 있다. 습식의 조

화 처리쪽이 절연층 표면에 요철 앵커를 형성하면서, 블라인드 비아 내의 스미어를 제거할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0084] 팽윤액에 의한 팽윤 처리는, 절연층을 50 내지 80℃에서 5 내지 20분간(바람직하게는 55 내지 70℃에서 8 내지 15분간), 팽윤액에 침지시킴으로써 행해진다. 팽윤액으로는 알칼리 용액, 계면활성제 용액 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알칼리 용액이며, 상기 알칼리 용액으로서는, 예를 들면, 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액 등을 들 수 있다. 시판되고 있는 팽윤액으로서는, 예를 들면, 아토타캐팬(주) 제조의 스웰링·딥·세큐리간트 P(Swelling Dip Securiganth P), 스웰링·딥·세큐리간트 SBU(Swelling Dip Securiganth SBU) 등을 들 수 있다. 또한, 팽윤 처리를 행하고, 그 후 수세 처리를 행하고, 그 후 산화제에 의한 조화 처리를 행함으로써, 비아 형상을 보다 양호하게 유지할 수 있다.

[0085] 산화제에 의한 조화 처리는 절연층을 60 내지 80℃에서 10 내지 30분간(바람직하게는 70 내지 80℃에서 15 내지 25분간), 산화제 용액에 침지시킴으로써 행해진다. 산화제로서는, 예를 들면, 수산화나트륨의 수용액에 과망간산칼륨이나 과망간산나트륨을 용해한 알칼리성 과망간산 용액, 중크롬산염, 오존, 과산화수소/황산, 질산 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리성 과망간산 용액에 있어서의 과망간산소염의 농도는 5 내지 10중량%로 하는 것이 바람직하다. 시판되고 있는 산화제로서는, 예를 들면, 아토타캐팬(주) 제조의 콘센트레이트·컴팩트 CP, 도징솔루션 세큐리간트 P 등의 알칼리성 과망간산 용액을 들 수 있다.

[0086] 중화액에 의한 중화 처리는 30 내지 50℃에서 3 내지 10분간(바람직하게는 35 내지 45℃에서 3 내지 8분간), 중화액에 침지시킴으로써 행해진다. 중화액으로서는 산성의 수용액이 바람직하며, 시판품으로서는 아토타캐팬(주) 제조의 리덕션솔루션·세큐리간트 P를 들 수 있다.

[0087] 본원 발명의 절연 수지 시트에 있어서는 제 1 층의 단위 면적당 에칭량(E1)과 제 2 층의 단위 면적당 에칭량(E2)을 E1/E2=0.3 내지 3으로 제어함으로써, 디스미어 후에 발생하는 제 1 층과 제 2 층의 비아의 단차를 억제하여, 비아 형상을 양호하게 하는 것을 가능하게 한다. 특히, 상기한 조화 처리 조건을 채용함으로써, 비아 형상을 보다 양호하게 제어하기 쉬워진다.

[0088] (F) 조화 처리후의 절연층 표면에 도금하여 도체층을 형성하는 공정((F 공정))에서는 절연층 표면에 도체층을 형성할 수 있다. 도금 형성의 방법으로서, 건식 도금 또는 습식 도금에 의해 절연층 위에 도체층을 형성하는 것을 들 수 있다. 건식 도금으로서는, 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅 등의 공지의 방법을 사용할 수 있다. 습식 도금으로서는, 조화 처리 후에 무전해 도금과 전해 도금을 조합하여 도체층을 형성하는 방법, 도체층과는 반대 패턴의 도금 레지스트를 형성하고, 무전해 도금만으로 도체층을 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 그 후의 패턴 형성의 방법으로서, 예를 들면, 당업자에게 공지된 서브트랙티브법, 세미어디티브법 등을 사용할 수 있다.

[0089] 상기의 일련의 공정을 복수회 반복함으로써, 빌드업층을 다단으로 적층한 다층 프린트 배선판이 된다. 본 발명에서는, 비아 형상을 양호하게 함으로써, 층간의 도통 신뢰성을 확보할 수 있기 때문에, 다층 프린트 배선판의 빌드업층용 절연 수지 시트로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0090] <반도체 장치>

[0091] 본 발명의 방법에 의해 제조된 다층 프린트 배선판을 사용함으로써 반도체 장치를 제조할 수 있다. 본 발명의 다층 프린트 배선판의 도통 개소에 반도체칩을 실장함으로써 반도체 장치를 제조할 수 있다. 「도통 개소」란 「다층 프린트 배선판에 있어서의 전기 신호를 전달하는 개소」로서, 그 장소는 표면이라도, 매립된 개소라도 어느 것이라도 상관없다. 또한, 반도체칩은 반도체를 재료로 하는 전기 회로 소자이면 특별히 한정되지 않는다.

[0092] 본 발명의 반도체 장치를 제조할 때의 반도체칩의 실장 방법은 반도체칩이 유효하게 기능하기만 하면, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 와이어 본딩 실장 방법, 플립 칩 실장 방법, 범프리스 빌드업층(BBUL)에 의한 실장 방법, 이방성 도전 필름(ACF)에 의한 실장 방법, 비도전성 필름(NCF)에 의한 실장 방법 등을 들 수 있다.

[0093] [실시예]

[0094] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 기재 중의 「부」는 「질량부」를 의미한다.

- [0095] 우선, 본 명세서에서의 물성 평가에 있어서의 측정 방법·평가 방법에 관해서 설명한다.
- [0096] <비어 형상의 평가>
- [0097] (1) 기관의 하지 처리
- [0098] 유리포 기재 에폭시 수지 양면 동장 적층판[구리박의 두께 18 μ m, 기관 두께 0.3mm, 마쓰시타덴코(주) 제조의 R5715ES]의 양면을 머크(주) 제조의 CZ8100에 침지하여 구리 표면의 조화 처리를 행하였다.
- [0099] (2) 절연 수지 시트의 라미네이트
- [0100] 실시예 및 비교예에서 작성한 절연 수지 시트를, 뱃치식 진공 가압 라미네이터 MVL P-500(메이키(주) 제조, 상품명)을 사용하여, 제 2 층이 동장 적층판의 양면에 접하도록 라미네이트하였다. 라미네이트는 30초간 감압하여 기압을 13hPa 이하로 하고, 그 후 30초간, 100 $^{\circ}$ C, 압력 0.74MPa로 압착시킴으로써 행하였다.
- [0101] (3) 수지 조성물의 경화
- [0102] 라미네이트 후, 100 $^{\circ}$ C에서 30분, 그 후 180 $^{\circ}$ C에서 30분의 경화 조건으로 수지 조성물을 경화하여 절연층을 형성하였다.
- [0103] (4) 블라인드 비아의 형성
- [0104] 경화 후, 지지체를 박리하고, 제 1 층 위로부터, 레이저 가공기(미쓰비시덴키(주) 제조의 탄산가스 레이저 장치: ML605GTWII-P)를 사용하여, 블라인드 비아를 형성하였다. 레이저 조사의 조건은, 펄스 폭 13 μ 초, 에너지 3mJ, 쇼트 수 1쇼트, 마스크 직경 1.1mm로 행하였다.
- [0105] (5) 디스미어 처리
- [0106] 블라인드 비아 형성 후, 팽윤액인, 아토탉재팬(주)의 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 함유의 스웰링 딥·세큐리간트 P에 60 $^{\circ}$ C에서 5분간 침지하고, 다음에 조화액으로서, 아토탉재팬(주)의 콘센트레이트·컴팩트 P(KMnO₄: 60g/L, NaOH: 40g/L의 수용액)에 80 $^{\circ}$ C에서 20분간 침지, 수세 처리 후, 마지막에 중화액으로서, 아토탉재팬(주)의 리덕션솔루션·세큐리간트 P에 40 $^{\circ}$ C에서 5분간 침지하였다. 그 후, 130 $^{\circ}$ C에서 15분 건조시켰다. 이것에 의해 블라인드 비아내의 스미어를 제거하였다.
- [0107] (6) 비아의 관찰
- [0108] 비아의 단면을 SEM으로 관찰하였다. 제 1 층과 제 2 층의 벽면 단차가 5 μ m 이상인 것을 「×」로 하고, 벽면 단차는 5 μ m 미만이지만 비아 직경이 커져버린 것을 「△」, 벽면 단차가 5 μ m 미만이고 비아 직경의 확대가 없는 것을 「○」로 하였다.
- [0109] <박막 절연 신뢰성의 평가>
- [0110] (1) 기관의 하지 처리
- [0111] 내층 회로를 형성한 유리포 기재 에폭시 수지 양면 동장 적층판[구리박의 두께 18 μ m, 잔동율(殘銅率) 60%, 기관 두께 0.3mm, 마쓰시타덴코(주) 제조의 R5715ES]의 양면을 머크(주) 제조의 CZ8100에 침지하여 구리 표면의 조화 처리를 행하였다.
- [0112] (2) 절연 수지 시트의 라미네이트
- [0113] 실시예 및 비교예에서 작성한 절연 수지 시트를, 뱃치식 진공 가압 라미네이터 MVL P-500(메이키(주) 제조, 상품명)을 사용하여, 제 2 층이 동장 적층판의 양면에 접하도록 라미네이트하였다. 라미네이트는 30초간 감압하여 기압을 13hPa 이하로 하고, 그 후 30초간, 100 $^{\circ}$ C, 압력 0.74MPa로 압착시킴으로써 행하였다.
- [0114] (3) 수지 조성물의 경화
- [0115] 라미네이트 후, 100 $^{\circ}$ C에서 30분, 그 후 180 $^{\circ}$ C에서 30분의 경화 조건으로 수지 조성물을 경화하여 절연층을 형성하였다. 이 기관을 평가 기관 A로 한다.
- [0116] (4) 디스미어 처리
- [0117] 평가 기관 A를, 팽윤액인, 아토탉재팬(주)의 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 함유의 스웰링 딥·세큐리간트 P에 60 $^{\circ}$ C에서 5분간 침지하고, 다음에 조화액으로서, 아토탉재팬(주)의 콘센트레이트·컴팩트 P(KMnO₄: 60g/L,

NaOH: 40g/L의 수용액)에 80℃에서 20분간 침지, 수세 처리 후, 마지막에 중화액으로서, 아토텍재팬(주)의 리덕 선솔류신·세큐리간트 P에 40℃에서 5분간 침지하였다.

- [0118] (5) 도금 형성
- [0119] 디스미어 후, 적층판을 PdCl₂을 함유하는 무전해 구리 도금액에 침지하였다. 그 후, 150℃에서 30분간 가열하여 어닐 처리를 행하고, 황산구리 전해 도금액에 침지하고, 30μm의 두께로 도금 도체층을 형성하였다. 마지막에, 어닐 처리를 180℃에서 60분간 행하였다.
- [0120] (6) 샘플 조정
- [0121] 원형으로 잘라낸 레지스트 레이프(닛토덴코(주) 제조, 엘렘마스킹테이프 N380)를 도금 도체층 위에 붙이고, 염화제2철 수용액에서 30분간 침지시켰다. 레지스트 레이프가 붙여져 있지 않은 부분의 도금 도체층을 제거하고, 절연층 위에 원형의 도금 도체층이 형성된 평가 기판을 제작하였다. 그 후, 절연층의 일부분을 깎아 하지의 구리박을 노출시켰다. 그리고, 노출시킨 구리박과 원형의 도금 도체층을 배선(와이어)으로 접속시켰다. 평가 기판의 배선에 직류 전원((주)다카사고세사쿠쇼 제조, TP018-3D)을 접속하고, 130℃에서 85%RH의 조건으로, 200시간, 3.3V의 전압을 주었다. 200시간 후에 저항값을 측정하고, 저항값이 1.0×10⁷Ω 이상인 것을 「○」로 하고, 1.0×10⁷Ω 미만인 것을 「×」로 하였다. 박막의 두께 정밀도가 낮아 측정할 수 없었던 것은 「-」로 하였다.
- [0122] <표면 평활성 및 매립성의 평가>
- [0123] (1) 표면 평활성의 관찰
- [0124] 평가 기판 A를, 절연층 표면을 비접촉형 표면 거칠기계(비코인스트루먼트 제조의 WYKO NT3300)로 측정하고, 파동이 2μm 이하인 경우를 「○」로 하고, 2μm을 초과하는 경우를 「×」로 하였다.
- [0125] (2) 매립성의 관찰
- [0126] 평가 기판 A를, 절연층 표면을 마이크로 현미경으로 관찰하고, 보이드없이 확실하게 매립되어 있는 것을 「○」로 하고, 보이드 발생이나 수지가 스며나온 것을 「×」로 하였다.
- [0127] <단위 면적당 에칭량의 측정>
- [0128] 바니쉬 A 내지 G에 관해서, 알키드계 이형체를 도포한 PET 필름(이하, 이형 PET) 위에, 건조 후의 수지 조성물층의 두께가 10μm가 되도록, 다이 코터로 균일하게 도포하고, 180℃에서 30분간 가열함으로써 경화물을 얻었다. 그 후, 이형 PET를 박리하고, 130℃에서 15분 건조시키고, 상기 건조 직후의 질량(초기 질량(X1))과, 상기 건조 후에 추가로 디스미어 처리, 수세를 하고, 130℃에서 15분 건조시킨 직후의 질량(디스미어후 질량(X2))을 측정하고, 하기 식에 의해, 각각의 경화물의 에칭량을 구하였다. 또한, 여기에서 말하는 「디스미어 처리」는 상기의 디스미어 처리와 동일한 처리이다.
- [0129] 단위 면적당 에칭량(g/m²)=(X1-X2)/경화물의 표면적
- [0130] <탄성율의 측정>
- [0131] 바니쉬 A 내지 G에 관해서, 이형 PET 위에, 건조 후의 수지 조성물층의 두께가 40μm가 되도록, 다이 코터로 균일하게 도포하고, 180℃에서 30분간 가열함으로써 경화물을 얻었다. 상기 경화물을 폭 7mm, 길이 40mm의 시험편으로 절단하고, 동적 기계 분석 장치 DMS-6100(세이코인스트루먼트(주) 제조)을 사용하여, 인장 모드로 동적 기계 분석을 행하였다. 시험편을 상기 장치에 장착 후, 주파수 1Hz, 승온 속도 5℃/분의 측정 조건으로 측정하였다. 이러한 측정에 있어서의 25℃일 때의 저장 탄성률(E')의 값을 판독하였다.
- [0132] <최저 용융 점도의 측정>
- [0133] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 7에서 작성한 제 2 층의 수지 조성물층의 용융 점도를 측정하였다. (주)U·B·M사 제조의 형식 Rheosol-G3000을 사용하고, 수지량은 1g, 직경 18mm의 패럴렐 플레이트를 사용하고, 개시 온도 60℃에서부터 200℃까지, 승온 속도 5℃/분, 측정 온도 간격 2.5℃, 진동 1Hz, 변형 1deg의 측정 조건으로 최저 용융 점도(poise)를 측정하였다.
- [0134] <두께 측정>

- [0135] 실시예 및 비교예에서 사용한 제 1 층, 제 2 층을, 접촉식 증후계((주)미쯔토요 제조, MCD-25MJ)를 사용하여 측정하였다.
- [0136] (제조예 1)
- [0137] 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량 180, 미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「에피코트 828EL」) 21부와, 비페닐형 에폭시 수지(에폭시 당량 269, 니혼카야쿠(주) 제조의 「NC3000L」) 21부와, 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지(에폭시 당량 163, DIC(주) 제조의 「HP4700」) 5부와, 페녹시 수지(미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「YX6954BH30」, 고형분 30질량%의 MEK와 사이클로헥산온의 1:1 용액) 120부와, 페녹시 수지(미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「YX1256」, 고형분 40%의 MEK 용액) 30부를 MEK 25부와 사이클로헥산온 25부의 혼합 용매에 교반하면서 가열 용해시켰다. 거기에, 트리아진 함유 페놀노블락 수지(수산기 당량 125, DIC(주) 제조의 「LA7054」, 고형분 60질량%의 MEK 용액) 20부, 나프톨계 경화제(수산기 당량 215, 도토가세이(주) 제조의 「SN-485」, 고형분 60%의 MEK 용액) 20부, 경화 촉매(시코쿠가세이교교(주) 제조의 「2E4MZ」) 0.1부, 구형 실리카(평균 입자 직경 0.5 μ m, (주)아드마텍스 제조의 「SOC2」) 80부, 폴리비닐부티랄 수지(세키스이가가쿠교교(주) 제조의 「KS-1」, 에탄올과 톨루엔의 질량비가 1:1인 혼합 용매에 용해한 고형분 15%의 용액) 40부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산시켜, 수지 조성물 바니쉬 A를 제작하였다.
- [0138] (제조예 2)
- [0139] 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량 180, 미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「에피코트 828EL」) 10부와, 액상 사이클로헥산디메탄올형 에폭시 수지(에폭시 당량 135, 신닛테츠키카구(주) 제조의 ZX-1658) 4부와, 비페닐형 에폭시 수지(에폭시 당량 269, 니혼카야쿠(주) 제조의 「NC3000L」) 25부와, 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지(에폭시 당량 163, DIC(주) 제조의 「HP4700」) 10부와, 페녹시 수지(미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「YX6954BH30」, 고형분 30질량%의 MEK와 사이클로헥산온의 1:1 용액) 10부를 MEK 25부와 사이클로헥산온 25부의 혼합 용매에 교반하면서 가열 용융시켰다. 거기에, 트리아진 함유 페놀노블락 수지(수산기 당량 125, DIC(주) 제조의 「LA7054」, 고형분 60질량%의 MEK 용액) 16부, 나프톨계 경화제(수산기 당량 215, 신닛테츠키카구(주)제 「SN-485」, 고형분 60%의 MEK 용액) 16부, 경화 촉매(시코쿠가세이교교(주) 제조, 「2E4MZ」) 0.1부, 구형 실리카(평균 입자 직경 1 μ m, 아미노실란 처리한 (주)아드마텍스 제조의 「SOC4」) 320부, 반응형 난연제(수산기 당량 162, (주)산코 제조의 「HCA-HQ」, 인 함유량 9.5%) 10부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산시켜 수지 조성물 바니쉬 B를 제작하였다.
- [0140] (제조예 3)
- [0141] 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량 180, 미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「에피코트 828EL」) 28부와, 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지(에폭시 당량 163, 다이니폰잉크가가쿠교교(주) 제조의 「HP4700」) 28부, 페녹시 수지(미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「YX6954BH30」, 고형분 30질량%의 MEK와 사이클로헥산온의 1:1 용액) 20부를 MEK 15부, 사이클로헥산온 15부에 교반하면서 가열 용해시켰다. 거기에, 트리아진 함유 페놀노블락 수지(수산기 당량 125, DIC(주) 제조의 「LA7054」, 고형분 60질량%의 MEK 용액) 27부, 나프톨계 경화제(수산기 당량 215, 신닛테츠키가가쿠교교(주) 제조의 「SN-485」, 고형분 60중량%의 MEK 용액) 27부, 경화 촉매(시코쿠가세이교교(주) 제조, 「2E4MZ」) 0.1부, 구형 실리카(평균 입자 직경 0.5 μ m, 아미노실란 처리한 (주)아드마텍스 제조의 「SOC2」) 70부, 반응형 난연제(수산기 당량 162, (주)산코 제조의 「HCA-HQ」, 인 함유량 9.5%) 6부, 폴리비닐부티랄 수지(세키스이가가쿠교교(주) 제조의 「KS-1」, 고형분 15중량%의 에탄올과 톨루엔의 1:1 용액) 30부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산시켜 수지 조성물 바니쉬 C를 제작하였다.
- [0142] (제조예 4)
- [0143] 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량 180, 미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「에피코트 828EL」) 15부와, 비페닐형 에폭시 수지(에폭시 당량 269, 니혼카야쿠(주) 제조의 「NC3000L」) 35부와, 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지(에폭시 당량 163, 다이니폰잉크가가쿠교교(주) 제조의 「HP4700」) 8부, 페녹시 수지(미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「YX7553BH30」, 고형분 30%의 MEK 용액) 15부를 MEK 20부, 사이클로헥산온 20부에 교반하면서 가열 용해시켰다. 거기에, 트리아진 함유 페놀노블락 수지(수산기 당량 125, DIC(주) 제조의 「LA7054」, 고형분 60질량%의 MEK 용액) 10부, 활성 에스테르계 경화제(수산기 당량 223, DIC(주) 제조의 「HPC-8000-65T」, 고형분 65질량%의 톨루엔 용액) 60부, 경화 촉매(시코쿠가세이교교(주) 제조, 「2E4MZ」) 0.1부, 구형 실리카(평균 입자 직경 0.5 μ m, 아미노실란 처리한 (주)아드마텍스 제조의 「SOC2」) 300부, 반응형 난연제(수산기 당량 162, (주)산코 제조의 「HCA-HQ」, 인 함유량 9.5%) 6부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산시켜 수지 조성물 바니쉬 D를

제작하였다.

- [0144] (제조예 5)
- [0145] 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량 180, 미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「에피코트 828EL」) 10부와, 비페닐형 에폭시 수지(에폭시 당량 269, 니혼카야쿠(주) 제조의 「NC3000L」) 10부와, 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지(에폭시 당량 163, DIC(주) 제조의 「HP4700」) 5부를, MEK 10부와 사이클로헥산은 10부의 혼합 용매에 교반하면서 가열 용해시켰다. 거기에, 트리아진 함유 페놀노볼락 수지(수산기 당량 125, DIC(주) 제조의 「LA7054」, 고형분 60질량%의 MEK 용액) 11부, 나프톨계 경화제(수산기 당량 215, 도토가세이(주) 제조의 「SN-485」, 고형분 60%의 MEK 용액) 11부, 경화 촉매(시코쿠가세이교교(주) 제조의 「2E4MZ」) 0.05부, 구형 실리카(평균 입자 직경 0.5 μ m, (주)아드마텍스 제조의 「SOC2」) 20부, 폴리비닐부티랄 수지(세키스이가가쿠교교(주) 제조의 「KS-1」, 에탄올과 툴루엔의 질량비가 1:1인 혼합 용매에 용해한 고형분 15%의 용액) 800부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산시켜 수지 조성물 바니쉬 E를 제작하였다.
- [0146] (제조예 6)
- [0147] 제조예 2의 경화 촉매(시코쿠가세이교교(주) 제조, 「2E4MZ」) 0.1부, 구형 실리카(평균 입자 직경 0.5 μ m, 아미노실란 처리한 (주)아드마텍스 제조의 「SOC4」) 320부를 배합하지 않은 것 이외에는 제조예 2와 같이 하여, 수지 조성물 바니쉬 F를 제작하였다.
- [0148] (제조예 7)
- [0149] 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지(에폭시 당량 180, 미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「에피코트 828EL」) 40부와, 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지(에폭시 당량 163, 다이니폰잉크가가쿠교교(주) 제조의 「HP4700」) 8부, 페녹시 수지(미쓰비시가가쿠(주) 제조의 「YX7553BH30」, 고형분 30%의 MEK 용액) 15부를 MEK 20부, 사이클로헥산은 20부에 교반하면서 가열 용해시켰다. 거기에, 트리아진 함유 페놀노볼락 수지(수산기 당량 125, DIC(주) 제조의 「LA7054」, 고형분 60질량%의 MEK 용액) 30부, 구형 실리카(평균 입자 직경 0.5 μ m, (주)아드마텍스 제조의 「SOC2」) 300부, 반응형 난연제(수산기 당량 162, (주)산코 제조의 「HCA-HQ」, 인 함유량 9.5%) 6부, 에폭시 변성 폴리부타디엔(다이셀가가쿠교교(주) 제조의 「PB-3600」) 20부를 혼합하고, 고속 회전 믹서로 균일하게 분산시켜 수지 조성물 바니쉬 G를 제작하였다.
- [0150] (실시에 1)
- [0151] <제 1 층의 제작>
- [0152] 수지 조성물 바니쉬 A를, 이형 PET 위에, 건조 후의 수지 조성물층의 두께가 2 μ m가 되도록, 다이 코터로 균일하게 도포하고, 160 $^{\circ}$ C에서 10분간 건조시킴으로써, 이형 PET 위에 제 1 층을 얻었다.
- [0153] <제 2 층의 제작>
- [0154] 수지 조성물 바니쉬 B를, 이형 PET 위에, 건조 후의 수지 조성물층의 두께가 25 μ m가 되도록, 다이 코터로 균일하게 도포하고, 80 $^{\circ}$ C에서부터 120 $^{\circ}$ C(평균 100 $^{\circ}$ C)까지 6분간 건조시킴으로써, 이형 PET 위에 제 2 층을 얻었다.
- [0155] <제 1 층과 제 2 층의 접합>
- [0156] 제 1 층과 제 2 층이 접촉하도록 하고, 진공 라미네이트(벡치식 진공 가압 라미네이터 MVL P-500((주)메이키세사쿠쇼 제조 상품명)에 의해, 90 $^{\circ}$ C, 15초에서 접합함으로써 절연 수지 시트를 제작하였다.
- [0157] (실시에 2)
- [0158] 실시예 1의 제 1 층의 두께를 8 μ m로 한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 절연 수지 시트를 제작하였다.
- [0159] (실시에 3)
- [0160] 실시예 1의 제 1 층의 두께를 5 μ m로 하고, 제 2 층에 수지 조성물 바니쉬 C를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 절연 수지 시트를 제작하였다.
- [0161] (실시에 4)
- [0162] 실시예 1의 제 1 층의 두께를 5 μ m로 하고, 제 2 층에 수지 조성물 바니쉬 D를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과

같은 방법으로 절연 수지 시트를 제작하였다.

- [0163] (실시예 5)
- [0164] 실시예 1의 제 1 층의 두께를 5 μ m로 하고, 제 2 층에 수지 조성물 바니쉬 D를 사용하고, 두께를 100 μ m로 한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 절연 수지 시트를 제작하였다.
- [0165] (비교예 1)
- [0166] 실시예 1의 제 1 층의 두께를 1 μ m로 한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 절연 수지 시트를 제작하였다.
- [0167] (비교예 2)
- [0168] 실시예 1의 제 1 층의 두께를 20 μ m로 한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 절연 수지 시트를 제작하였다.
- [0169] (비교예 3)
- [0170] 실시예 1의 제 1 층의 두께를 5 μ m로 하고, 제 2 층에 수지 조성물 바니쉬 C를 사용하고, 두께를 5 μ m로 한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 절연 수지 시트를 제작하였다.
- [0171] (비교예 4)
- [0172] 실시예 1의 제 1 층에 수지 조성물 바니쉬 E를 사용하고, 제 2 층에 수지 조성물 바니쉬 C를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 절연 수지 시트를 제작하였다.
- [0173] (비교예 5)
- [0174] 실시예 1의 제 1 층의 두께를 5 μ m로 하고, 제 2 층의 건조 조건을 150 $^{\circ}$ C, 10분으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 절연 수지 시트를 제작하였다.
- [0175] (비교예 6)
- [0176] 실시예 1의 제 1 층의 두께를 5 μ m로 하고, 제 2 층에 수지 조성물 바니쉬 F를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 절연 수지 시트를 제작하였다.
- [0177] (비교예 7)
- [0178] 실시예 1의 제 1 층의 두께를 5 μ m로 하고, 제 2 층에 수지 조성물 바니쉬 G를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 절연 수지 시트를 제작하였다.
- [0179] 결과를 표 1에 기재한다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
제 1 층	수지 바니쉬	A	A	A	A	A	A	A	E	A	A	A	A
	두께 (μ m)	2	8	5	5	5	1	20	5	5	5	5	5
	탄성율	2	2	2	2	2	2	2	2	0.3	2	2	2
제 2 층	수지 바니쉬	B	B	C	D	B	B	C	C	B	F	G	
	두께 (μ m)	25	25	25	25	100	25	25	5	25	25	25	25
	용융 점도 (poise)	1500	1500	1800	1200	1200	1500	1500	1800	1800	20000	50	3000
	ET/2	1	1	0.5	2	2	1	1	1	1	1	1	4
비아 형상	○	○	○	○	△	○	x	○	○	○	○	x	
박막 절연 신뢰성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
표면 평활성	○	○	○	○	○	x	○	x	x	x	x	○	
매립성	○	○	○	○	○	○	○	x	○	x	x	○	

- [0180]
- [0181] 표 1의 결과로부터 명백한 바와 같이, 실시예 1 내지 5의 절연 수지 시트는 우수한 특성을 나타내고 있다. 한편, 비교예 1에서는 제 1 층의 두께가 1 μ m이기 때문에, 표면 평활성이 떨어져 버렸다. 비교예 2에서는 제 1 층의 두께가 20 μ m이기 때문에, 제 1 층과 제 2 층의 레이저 가공성의 조정이 어려워 비아 형상이 찌그러져 버렸다. 비교예 3에서는 제 2 층이 얇아 표면 평활성이나 매립성이 떨어져 버렸다. 비교예 4에서는 제 1 층의 탄성율이 낮고, 표면 평활성이 떨어져 버렸다. 비교예 5에서는 제 2 층의 최저 용융 점도가 크고, 표면 평활성 떨어지고, 보이드가 발생하는 등 매립성도 떨어지고 있었다. 비교예 6에서는 제 2 층의 최저 용융 점도가 작고, 라미네이트 후의 두께 정밀도가 낮기 때문에, 박막 절연 신뢰성의 평가를 할 수 없는 데다가, 표면 평활성이 떨어지고, 수지가 스며나오는 등 매립성도 떨어지고 있었다. 비교예 7에서는 제 2 층의 에칭량이 지나치

게 작기 때문에, 비아 형상이 찌그러져 버렸다.

산업상 이용가능성

[0182]

본 발명에 있어서, 비아 형상, 박막 절연 신뢰성, 표면 평활성 및 매립성이 우수한 절연 수지 시트를 제공할 수 있게 되었다. 또한, 그것을 사용한 다층 프린트 배선판, 반도체 장치를 제공할 수 있게 되었다. 또한, 이들을 탑재한 컴퓨터, 휴대 전화, 디지털 카메라, 텔레비전 등의 전기 제품이나, 자동 이륜차, 자동차, 전차, 선박, 항공기 등의 탈것도 제공할 수 있게 되었다.