

公告本

申請日期	85 年 4 月 24 日
案 號	85104988
類 別	Int. Cl ⁶

A4
C4

323430

323430

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	藉使用填料來製造具有無接地電鍍通孔之印刷電路板的方法
	英 文	A process of manufacturing a printed circuit board with plated landless through-holes by the use of a filling material
二、發明 人	姓 名	(1) 土井克夫 (2) 宮山聡 (3) 小田俊和
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國京都府城陽市久世八丁四四番地四 (2) 日本國京都府宇治市大久保町平盛一〇四番地 ニライオンズマンション宇治大久保一〇九號 (3) 日本國京都府宇治市広野町宮谷九四番地の三 一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 互應化學工業股份有限公司 互応化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國京都府宇治市伊勢田町井尻五八番地
	代 表 人 姓 名	(1) 檀田弘一

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

323430

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本	1995 年 4 月 25 日	P07-125730	<input checked="" type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	1996 年 1 月 13 日	P08-032601	<input checked="" type="checkbox"/> 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

1. 發明領域

本發明有關於藉使用填料來製造具有無接地電鍍通孔之印刷電路板的方法，該填料為可輻射固化油灰物質，以於製程中保護該通孔。

2. 先前技藝

日本公開特許公報(KOKAI)62-202587揭示藉使用可輻射固化油灰物質產製具有無接地導電通孔之印刷電路板的方法。該方法，即所謂的填料法(filling material process)，包括(a)於基板內鑽出通孔；(b)將通孔內部與基板表面予以電鍍；(c)將油灰物質填入通孔並塗覆在基板表面；(d)令該物質曝光以固化之；(e)只移除固化的塗覆物質；(f)在表面上放置乾的光阻膜；(g)以光工具技藝將光阻層曝光；(h)令光阻膜顯影；(h)蝕刻基板表面；(i)移去通孔中的固化油灰物質與光阻膜的剩餘部份。但是因為在膜與固化油灰物質端點間總會產生微小的空間，使得蝕刻液會侵入該空間，結果在製程完成後造成通孔邊緣受損，如第11圖所示。

日本公開特許公報61-139089與58-100493揭示之填料法在塗覆步驟中使用一種用於蝕刻之光可成像液態光阻。使用液態光阻似乎可消除光阻與固化油灰物質端點間的空隙，但是此法中所用填料的固化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

深度不足以在整個製程中保護通孔，且該物質的體積收縮仍使蝕刻液侵入光阻與固化油灰物質端點間的空隙。

發明簡述

本發明首要目的在於提出一種藉著使用填料組成物來製造具有無接地電鍍通孔之印刷電路板的方法，該填料組成物包括作為成分(A)之氫酞酸單酯化合物，作為成分(B)之能夠促進該單酯的乙烯基行光聚合之催化劑；作為成分(C)之高度透明松香(其Hazen色調為300或更低)以改良填料物質曝光後的固化深度；作為成分(D)之粉末，其為至少一種選自下列之填充劑：聚乙烯，耐侖，聚酯，滑石，矽石，氫氧化鋁，氧化鈦，硫酸鋇，高嶺土，碳酸鈣與酞花青。成分(C)的優異透光性賦予填料極佳的固化深度，因而使成分(D)的用量大大提高。

本發明另一目的係提出包括作為成分(E)的乙烯基化合物之填料組成物，其用於幫助氫酞酸單酯(A)之乙烯基聚合。

本發明另一目的在於經由使用上述填料得到700 μ m或更高之固化深度。

上述這些目的以及其他目的，以及其優於現存習知技藝之處，將由下述說明瞭解。

圖式簡單說明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

圖 1 例示在銅層疊基板中具有鍍銅內部之通孔的截面圖。

圖 2 例示填有固化填料物質之通孔與塗覆有固化填料物質層之基板的截面圖。

圖 3 例示填有固化填料物質之通孔與固化填料物質層已被移除之基板的截面圖。

圖 4 例示填有固化填料物質之通孔，液態光阻層，與基板的截面圖。

圖 5 例示填有固化填料物質之通孔，乾燥光阻層，光罩與基板之截面圖。

圖 6 例示無接地通孔製造時通孔上配置有光阻帶與基板的前透視圖。

圖 7 例示延線 7 - 7 之截面圖。

圖 8 例示延線 8 - 8 之截面圖。

圖 9 例示無接地通孔的前透視圖。

圖 10 例示延線 10 - 10 之截面圖。

圖 11 例示邊緣受損之無接地通孔的截面圖。

較佳具體例說明

於基板之通孔中填入一種可輻射固化填料物質。該填料物質包括下列：(A) 氫酞酸單酯；(B) 能夠促進該單酯的乙烯基光聚合之催化劑；(C) 高度透明松香，其係至少一種選自下列者：酸值為 150 - 180 且 Hazen 色調為 300 或更低之無色松香及酸值為 150 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

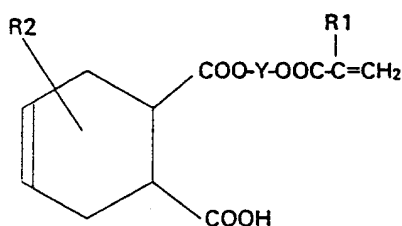
五、發明說明(4)

500且 Hazen 色調為 300 或更低之無色松香衍生物；以及 (D) 填充劑粉末。

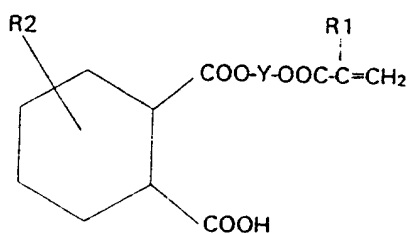
通孔中的填充物質藉由曝於紅外光，可見光，UV 光輻射而固化。在固化步驟中，氫酞酸單酯的乙烯基於促進光聚合催化劑的存在下進行光聚合。

成分 (A) 氫酞酸單酯係由多價酸 (多羧酸) 與具不飽和乙烯基之醇反應而得。該單酯選自下述 (I) 與 (II) 化合物至少一者：

(I)



(II)



其中 R 1 示氫或甲基，

R 2 示氫或 C₁ - C₄ 烷基；

Y 示 C₁ - C₄ 伸烷基或 - (C_nH_{2n}O)_p - CH₂ - ，其中 n 為 2 至 6 的整數，p 為 1 至 19 的整數。

可用任何的多價酸，例如，四氫酞酸，3-甲基四氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

酞酸，4-甲基四氫酞酸，3-乙基四氫酞酸，4-乙基四氫酞酸，3-丙基四氫酞酸，4-丙基四氫酞酸，3-丁基四氫酞酸，4-丁基四氫酞酸，六氫酞酸，3-甲基六氫酞酸，4-甲基六氫酞酸，3-乙基六氫酞酸，4-乙基六氫酞酸，3-丙基六氫酞酸，4-丙基六氫酞酸，3-丁基六氫酞酸，4-丁基六氫酞酸。

較佳多價酸為四氫酞酸，3-甲基四氫酞酸，4-甲基四氫酞酸，六氫酞酸，3-甲基六氫酞酸，4-甲基六氫酞酸，而用於提高在鹼性溶液中的溶解度。

可用任何具不飽和乙烷基醇，例如，(甲基)丙烯酸2-羥乙酯，(甲基)丙烯酸2-羥丙酯，(甲基)丙烯酸2-羥丁酯，聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯，聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯，聚丁二醇單(甲基)丙烯酸酯，聚己內酯單(甲基)丙烯酸酯。

氫酞酸單酯化合物可用習知酯類合成法輕易製得，特別是藉由前述具乙烷基之醇類之開環加成至前述多價酸的酸酐上。四氫酞酸單酯化合物係由式(I)表之，六氫酞酸單酯化合物則由式(II)表之。亦可同時使用兩種單酯。

氫酞酸單酯化合物的較佳用量為填料組成物總量之1-70wt%。若用量低於1wt%，則該物質於鹼性溶液的溶解度(於移除通孔固化填料物質與固化光阻時)降低。若用量超過70wt%，則物質之黏度增高使其不易填入通孔中。該單酯最佳用量為5-50wt%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

可選用任何適宜之促進成分(A)乙烯基光聚合之催化劑，例如，任何於近紅外光、可見光、紫外光曝照下會產生自由基或路易士酸的習知催化劑。UV敏感性催化劑為特別適合。

促進自由基光聚合反應的適合催化劑為二苯甲酮；吡酮類，如乙偶醢與苯偶醢；偶姻類，如特戊偶姻(pivaloin)與 α -吡啶偶姻(α -pyridoin)；安息香類，如安息香甲醚，安息香乙醚，安息香異丙醚，安息香異丁醚；苄基二甲基縮酮；乙醢苯類，如4-苯氧基二氯乙醢苯，4-第三丁基二氯乙醢苯與二乙氧基乙醢苯；硫雜蒾酮，如2,4-二甲基硫雜蒾酮，2,4-二乙基硫雜蒾酮，2-氯硫雜蒾酮，2-甲基硫雜蒾酮，異丙基硫雜蒾酮，2,4-二氯硫雜蒾酮，二丙基硫雜蒾酮；蒾醢類，如乙基蒾醢，苯並蒾醢，二胺基蒾醢；以及其他類，如樟腦醢，4,4'-二(二甲胺基)二苯甲酮，二苯並辛二酮(dibenzosuberone)，4,4'-二乙基異醢醢基苯酮，2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-1-丙酮，醢磷氧化物，與2,4,6-三甲基苯甲醢基二苯基磷氧化物。

可使用兩種以上的自由基光聚合催化劑。較佳自由基光聚合催化劑為苄基甲基縮酮，二苯甲酮類，硫雜蒾酮類與蒾醢類。

促進陽離子光聚合的適合催化劑為任何下列陽離子之鹽：芳重氮鎘，二芳鹵鎘，三苯磷鎘，二烷基-4-羥基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

硫鎘，二烷基-4-羥基-苯基硫鎘，與丙二烯-鐵錯合物。鹽則為 PF_6^- ， AsF_6^- ， BF_4^- 與 SbF_6^- 。

亦可同時使用自由基光聚合催化劑與陽離子光聚合催化劑。除了這些催化劑，還可用胺催化劑來幫助光聚合。

此類胺催化劑為脂族與芳族胺：如，三仲乙基四胺，三乙醇胺，甲基二乙醇胺，三異丙醇胺，正丁胺，N-甲基二乙醇胺，二乙胺基乙基(甲基)丙烯酸酯，

Michler's 酮(四甲基二胺基二苯甲酮)，4,4'-二乙基胺苯酮，4-二甲胺基苯甲酸乙酯，4-二甲胺基苯甲酸(正丁氧基)乙酯，與4-二甲胺基苯甲酸異戊酯。

較佳胺催化劑為 Michler's 酮，4,4'-二乙基胺苯酮，4-二甲胺基苯甲酸乙酯，4-二甲胺基苯甲酸(正丁氧基)乙酯，與4-二甲胺基苯甲酸異戊酯。這些芳族胺係用於令曝光後之通孔中的固化油灰增加固化深度。

再者，用於提高催化劑光敏性之適宜化合物(光源通常由雷射裝置產生)有7-二甲胺基-4-甲基香豆素，4,6-二乙基-7-乙胺基香豆素，碳花青類，硫雜蒽酮類等。

成分(B)較佳用量為佔填料物質總量的0.01-20wt%。若用量低於0.01wt%，則經適當曝光後的固化深度令降低。若用量超過20wt%，則物質對蝕刻液的抗性降低。

成分(C)無色松香衍生物係由純化松香與至少一種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

選自 α , β - 不飽和單羧酸與 α , β - 不飽和二羧酸之酸類的加成物予以水合 (hydrating) 而製得。 α , β - 不飽和單羧酸係選自, 例如, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 與巴豆酸。 α , β - 不飽和二羧酸係選自, 例如, 順丁烯二酸, 順丁烯二酸酐與反丁烯二酸。

純化松香為, 例如, 由粗製松香 (如, 樹膠松香, 木質松香與獸脂 (tall oil)) 中除去不可皂化物質。粗製松香包括至少一種選自下列群體之松香酸: 松脂酸, 普拉司酸 (palustric acid) 新松脂酸, 多馬酸 (pimaric acid), 異多馬酸, 去氫松脂酸。自粗製松香中移除不可皂化物質的方法係選自蒸餾, 再結晶與萃取, 較好用蒸餾法來製備具有高透光性的無色松香衍生物。

使用 Diels-Alder 反應將純化松香加成至 α , β - 不飽和單羧酸與 α , β - 不飽和二羧酸至少一者。此加成反應係於, 例如, 惰性氣體存在時, 180 - 240 °C 進行 1 - 9 小時。加成物的水合係於, 例如, Pd / C 或 Rh / C 存在時, 常壓或加壓下, 加熱而完成。

本發明所用無色松香衍生物之 Hazen 色調必需為 300 或更低。習知技藝松香, 如順丁烯二酸改質松香具有之 Gardner 色調為 8 - 12。Hazen 色調 400 等於 Gardner 色調 1。

特淺色松香 [KE - 610] 可用作為無色松香衍生物, 其為 ARAKAWA Chemical Co. Ltd. 之無色松香衍生物產物, Hazen 色調為 50, 酸值 254, 熔點 132 °C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

。此衍生物係揭示於日本公開特許公報 3 - 2 7 7 6 7 5 。

該無色松香衍生物得具有 1 5 0 - 5 0 0 的酸值。若酸值低於 1 0 0，則該物質對鹼性溶液的溶解度將降低。若酸值高於 5 0 0，則物質對蝕刻劑酸性的抵抗性降低，減弱了通孔中物質的保護力。最好使用具有 1 5 0 - 4 0 0 酸值的松香衍生物。

成分 (C) 的無色松香係如下輕易製得：將純化松香在 P d / C 或 R h / C 存在時，常壓或加壓下，加熱而水合之。

該無色松香的 Hazen 色調為 3 0 0 或更低，酸值為 1 5 0 - 1 8 0 。

特淺色松香 [K E - 6 0 4]：可用作為無色松香，其為 ARAKAWA Chemical Co. Ltd. 之產品，Hazen 色調為 6 0，酸值 1 7 0，熔點 8 5 °C。此松香亦揭示於日本公開特許公報 3 - 2 7 7 6 7 5 。

本發明之高度透明松香 (C) 為無色松香或無色松香衍生物。

高度透明松香 (C) 的穿透性優於習知松香樹脂。所以應用此種松香使通孔中的物質具有優異的固化深度。此外，高穿透性亦使得該填料對光阻 (用來形成光阻層) 之溶解抗性變價異，且在移除固化油灰與固化光阻時，使物質在鹼性溶液的溶解度變優異。

成分 (C) 較佳量為佔填料組成物總重的 5 - 4 0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

w t %。此一用量使通孔中物質在曝光後具有優異的固化深度，亦使其對鹼性溶液的溶解度十分優異。若成分(C)的用量低於5 w t %，則物質對鹼性溶液的溶解度降低。若用量高於40 w t %，則物質的黏度提高，使其不易填入通孔中。

填充劑(D)適合者有無機化合物，如，滑石，矽石，氫氧化鋁，氧化鈦，硫酸鋇，高嶺土，碳酸鈣與酞花青；有機聚合物，如聚乙烯，耐侖，聚酯等。較佳的填充劑為無機化合物。

因為高度透明松香的穿透性優異，所以可以在填料物質中添加20-90 w t %填充劑。添加此一數量的填充劑改善物質於通孔中的充填狀況，且使得固化油灰與固化光阻較易移除。此外，適量的填充劑使物質不必含有去沫劑，且不會在光阻層中逸流，另外，該組成物仍具有優異的固化深度。若填充劑用量超過90 w t %，則因為高黏度而使充填步驟極為困難。

於填料物質中，除了成分(A)，(B)，(C)，(D)以外，可添加任何乙烯基化合物作為成分(E)，以提高光聚合反應速率。

適合的乙烯基化合物有，例如，(甲基)丙烯酸2-羥乙酯，(甲基)丙烯酸2-羥丙酯，(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯，(甲基)丙烯酸甲基2-乙氧基乙酯，(甲基)丙烯酸乙基2-乙氧基乙醇，(甲基)丙烯酸丁基2-乙氧基乙酯，二甘醇單丙烯酸酯，甲基卡必醇(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

carbitol) (甲基) 丙烯酸酯，丁基卡必醇 (甲基) 丙烯酸酯，(甲基) 丙烯酸苯氧乙酯，(甲基) 丙烯酸二氯戊二烯酯，(甲基) 丙烯酸二氯戊二烯基氧乙酯，乙酸乙烯酯，N - 吡咯烷酮，(甲基) 丙烯醯胺，(甲基) 丙烯酸四氫呋喃酯，聚乙二醇單 (甲基) 丙烯酸酯，聚丙二醇單 (甲基) 丙烯酸酯，聚丁二醇單 (甲基) 丙烯酸酯，聚己內酯單 (甲基) 丙烯酸酯，苯基縮水甘油基醚 (甲基) 丙烯酸酯，聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯，聚丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯，聚丁二醇二 (甲基) 丙烯酸酯，聚己內酯二 (甲基) 丙烯酸酯。

該乙烯基化合物較佳用量為佔填料組成物總重的 2 - 50 wt %。若用量超過 50 wt %，則該填料物質於鹼性溶液中的溶解度會降低，使得該物質不易自通孔移除。

成分 (A)，(B)，(C)，(D)，(E) 與添加劑係於特定容器內以混合器摻合。此填料物質係用於具無接地通孔之印刷電路板的製程中。

藉由使用該混合物質組成物的具無接地通孔之印刷電路板的製程說明如下。

如圖 1 所示，用鑽子在基板 1 作一個通孔 20。通孔 20 的內部以及基板 1 的各不同面 (即基板表面) 被鍍以銅，而於基板表面及內部形成銅層 3。

又可使用在製成通孔 20 前原已在各基板表面上有銅層 3 的基板 1。然後用鑽子在具有銅層 3 之基板 1 上作通孔 20，再將通孔 20 內部鍍銅以形成銅層 3。所以內部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

的銅層 3 與通孔邊緣 2 1 的銅層 3 接續，銅層 3 可經由內部銅層 3 導電。

基板 1 係由紙、玻璃纖維、陶瓷或金屬基材塗覆上樹脂或鐵弗龍 (Teflon) 而成。

如圖 2 所示，通孔 2 0 以習用充填技術 (如，浸，網版印刷，針 (pin) 或輥 (roll) 充填法) 充填具有上述組成之填料物質 2 4，同樣地亦將銅層 3 塗覆物質 2 4。充填步驟後，將物質 2 4 曝於高壓汞燈或金屬氫化物燈 (光能量：5 0 0 - 2 0 0 0 m J / 表面) 下而使物質 2 4 固化，即液態物質 2 4 光化學地轉化成固化填料物質 2 5。用此法曝光，固化物質 2 5，可得到 7 0 0 μ m 或更深的固化深度。

如圖 3 所示，銅層 3 上的固化物質 2 5 用低磨光力之帶式磨光機，磨輪式或磨光工具來移除，只有固化油灰 2 6 與通孔 2 0 中的固化物質 2 5 會留下來。結果發現，在通孔邊緣 2 1 附近沒有固化油灰 2 6 的碎片或碎屑；充填效率 (定義為：固化油灰 2 6 的體積除以通孔 2 0 的體積，再乘以 1 0 0 %) 為 9 0 % 至 1 0 0 %；固化油灰 2 6 的端點與銅層 3 約齊平且呈平滑。

如圖 4 所示，銅層 3 與固化油灰 2 6 的端點上塗覆一層用來蝕刻的光可成像光阻液，此係用習知技術，如網版印刷，帘幕塗覆，輥塗覆，旋轉塗覆與噴灑塗覆法來達成。光阻層 3 3 用加熱器乾燥以形成乾燥光阻層 3 4。

如圖 5 所示，將具有條狀電路圖案的光罩 4 0 放在乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

燥光阻層 3 4 之上。然後將近紅外光、可見光或 U V 光照在基板 1 有光阻層 3 4 與光罩 4 0 的整個面上。光阻層 3 4 位於光罩 4 0 條狀下的部分被固化後將光罩 4 0 移除。光阻層 3 4 未固化的部分用弱鹼性溶液處理而自基板 1 移除，於銅層 3 上留下固化光阻條 3 5。

如圖 6 所示，光阻條 3 5 的寬度小於通孔直徑，所以有些未被條 3 5 覆蓋的固化油灰 2 6 會曝露於空氣中。延線 7 - 7 之縱向截面圖如圖 7 所示，延線 8 - 8 之橫向截面圖如圖 8 所示。

銅層 3 未被光阻條 3 5 覆蓋的部分用氯化鐵 (III) 或氯化銅 (II) 溶液來蝕刻。在此步驟中，光阻條 3 5 覆蓋了作為電路圖案之銅層 3 剩餘部分。於基板 1 另一面進行相同的蝕刻步驟。

如圖 9 所示，在蝕刻步驟後，將光阻條 3 5 與固化油灰用下述溶液之一自基板 1 移除：無機鹼性水溶液，如苛性鈉，苛性鉀與矽酸鈉；與有機鹼性水溶液：如烷胺與烷醇胺。

如圖 1 0 所示，基板各表面形成銅層 3 的印刷電路圖案 1 8。

實例 1

於已具有銅層之板 (即玻璃纖維板料熔融塗覆有環氧樹脂並層疊有銅) 中鑽 3 0 0 0 個通孔。該板為兩邊均有環氧樹脂之鍍銅玻璃板 [R 1 7 0 5] ，其為 Matushita

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

Electric Works, Co., Ltd., 的產品，板厚度為 1.6 mm，尺寸為 330 mm × 330 mm，銅層厚度為 35 μm。

通孔內部鍍銅以形成鍍銅層，且銅層厚度為 30 μm。通孔直徑為 0.3 mm。且各銅層再全部鍍上另一厚 30 μm 的銅層。

將上述本發明混合物質組成物充填到通孔內並塗覆在銅層上。該填料組成物如下組成：兩種成分 (A)，即氫酞酸單酯化合物 (A-1) 與另一單酯化合物 (A-2)；兩種成分 (B)：即苯基二甲基縮酮與 2-乙基蒽醌；一種成分 (C)：特淺色松香 [KR-610]；三種成分 (D)：即 Aerosil 200, Tokuseal P 與 BF-20；一種成分 (E)：甲基丙烯酸 2-羥乙酯。組成物中各成分的用量列於表 I，某些成分的商品名於下文中說明。

氫酞酸單酯 (A-1)，(A-2)，(A-3) 的製備說明如下。

氫酞酸單酯 (A-1) 的製備：

將六氫酞酸酐 154 g (1 mole)，丙烯酸 2-羥乙酯 116 g (1 mole)，N, N-二甲基苯胺 0.1 g 與氫醌單甲醚 0.1 g 於燒瓶中混合。令所成混合物攪拌、通氣泡並加熱至 90 °C，直到 IR 光譜中酸酐環的峰線消失 (約 24 小時)；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

氫酞酸單酯 (A-2) 的製備：

將 4-甲基六氫酞酸酐 168 g (1 mole)，甲基丙烯酸 2-羥丙酯 144 g (1 mole)，N, N-二甲基苄胺 0.1 g 與氫醌 0.3 g 於燒瓶中混合。令所成混合物在上述相同條件下反應。

氫酞酸單酯 (A-3) 的製備：

將四氫酞酸酐 152 g (1 mole)，丙烯酸 2-羥乙酯 144 g (1 mole)，N, N-二甲基苄胺 0.1 g 與氫醌 0.3 g 於燒瓶中混合。令所成混合物在上述相同條件下反應。

以橡皮帶掃除板上過剩的填料物質 (不在通孔內) 並使其平整。令板的兩面均曝於高壓汞燈 (光能量為 1000 mJ / 表面) 下以固化物負層。

固化物質層先用磨光機 [帶式磨光機] (Marugen Iron Works Co, Ltd., 的產品, 帶子編號為 400, 使用 2 A 之負載電流) 再用四軸雙面拋光機 [IOP-600] (其為 Ishii Hyoki Co, Ltd. 的產品, 且配置有拋光輪 ([CP Wheel VF], 其為 Sumitomo 3M Co, Ltd. 之產品)) 磨光而移除。現在只有固化油灰留在通孔中。

在磨光步驟之後, 將蝕刻用光可成像液態光阻 [EKIRESIN PER-800 (RB-102)] (Goo Chemical Co. Ltd. 的產品) 以塗覆裝置 [橫向雙面輥塗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

覆機，Furnace Co, Ltd. 的產品)塗覆在各銅層以及固化油灰的端點。然後用遠紅外光乾燥器於70℃將板的另一面乾燥3分鐘以形成乾燥光阻層。

將具有印刷電路圖案的光罩置於各光阻層上，於是板上具有銅層、通孔中的固化油灰、乾燥光阻層及位於表面上的光罩，將此板曝於光阻雙面輻射燈〔HMW 201GX, Orc Manufacturing Co, Ltd. 的產品)產生的光之下，光能量為100mJ/基板表面。

在曝光後，使用碳酸鈉水溶液(1wt%)將光阻層顯影，然後將銅層未被光阻層覆蓋的部分以蝕刻液(Cu(II)Cl₂)，50℃，自板上移除，再用水潤洗。

光阻層與固化油灰的部分用氫氧化鈉水溶液(3wt%)自板上移除。然後於板上製作無接地通孔。

板的性質以下列測試評定之：(1)磨光測試，(2)光阻塗覆測試，(3)銅層蝕刻測試，與(4)導電性測試。

磨光測試係測試用上述磨光機移除填料層的難易程度，即藉由檢視固化油灰邊緣附近的碎屑以及板表面上固化填料殘留物。

光阻塗覆測試係檢視液體光阻塗覆在銅層與固化油灰端點的情況，即藉由檢查固化油灰是否有淬漏至光阻層而決定，以及檢視固化光阻的情況，即藉由檢視光阻層與銅層及固化油灰是否有剝離或分離的情形而決定。液態光阻塗覆情況為「良」表示液態光阻塗覆平整且光滑，「可」

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

表示有部分較不平整光滑，但仍可用。同樣地，固化光阻狀況「良」表示形成平整光滑的乾燥光阻，「可」可表有部分較不平整光滑，但仍可用。

銅層蝕刻測試係檢測對蝕刻液（用於移除銅層部分）的抗性，即藉由檢查通孔內部是否受損而定出。蝕刻狀況「良」表示通孔內部沒有受損。

導電性測試係用於檢視是否有因為通孔內部破裂所引起的中斷。導電性良表示沒有中斷。

固化油灰的固化深度係由下法測出（其中該固化油灰具有圓柱形密閉殼之固化物質與殼中的固化液體混合物）：將印刷電路板中的通孔剖開，移出固化油灰，分離出未固化的部分，用微測量計〔Micrometer 293，Mitoyo Seisakusho 的產品〕測量固化物質的厚度。

測定固化油灰的充填效率，亦同時目視評估充填的狀況。充填狀況「良」表示95%—100%充填率，「可」為90%至約95%充填率。

這些測試的結果以及固化狀況、充填狀況、移除光阻與固化油灰的時間（分鐘）列於表II中。

實例 2 - 7

使用與實例1相同的印刷電路板製程方法，固化條件與性質測試，不同之處在於物質成分の種類與用量，詳如表I所列。這些實例的性質測試結果亦列於表II。

注意在實例5中只使用5wt%的成分(D)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

比較例 1

比較例 1 使用相同的印刷電路板製程方法，固化條件與性質測試。惟其填料組成物有下列不同點：使用先前技藝的松香 Malkeed 3 1（而非成分（C））；使用去沫劑 Shinetu 矽酮〔KS-66〕；僅使用 5 wt% 填充粉末。

結果此組成物的固化深度只達 400 μm 。由於部分未固化填料組成物逸流到光阻層中，使得通孔的邊緣在蝕刻步驟後有受損情形。

比較例 2

比較例 2 使用與比較例 1 相同的印刷電路板製程方法，固化條件成分與性質測試。惟一的差別在於使用較高的曝光能量。

結果，此組成物的固化深度為 600 μm 。由於部分未固化填料組成物逸流到光阻層中，使得通孔的邊緣在蝕刻步驟後有受損情形。

比較例 3

比較例 3 使用相同的印刷電路板製程方法與性質測試。在此例中，光能量增至 2000 $\text{mJ}/\text{板表面}$ ，且沒有用去沫劑。然而此物質無法完全固化，所以難以評估。

特淺色松香〔KR-610〕：一種無色松香，
ARAKAWA Chemical Co, Ltd. 之產品，其 Hazen 色調為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

60，酸值170，熔點85℃。

特淺色松香〔KE-604〕：一種無色松香衍生物，ARAKAWA Chemical Co, Ltd. 之產品，其 Hazen 色調為50，酸值254，熔點132℃。

Aerosil 200：一種矽酸鹽細粉，Nippon Aerosil Co, Ltd. 之產品。

Tokuseal P：一種矽酸鹽，Tokuyama Co, Ltd. 之產品。

BF-20：硫酸鋇，Sakai Chemical Industry Co, Ltd. 之產品。

Malkeed 31：一種主要由改質順丁烯二酸樹脂所組成之松香，為先前技藝之松香，Arakawa Chemical Industry Co, Ltd. 之產品，其 Gardner 色調為9，酸值200，熔點135℃。

Shinetu Silicone〔KS-66〕：一種去沫劑矽酮，Shinetu Chemical Industry Co, Ltd. 之產品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20) 表 I

成分	實例						
	1	2	3	4	5	6	7
成分(A):							
氫酞酸單酯化合物(A-1)	13	23	13	8	40	13	
氫酞酸單酯化合物(A-2)	20						
氫酞酸單酯化合物(A-3)						20	13
成分(B):							
苯基二甲基縮酮	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
2-乙基蒽醌	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2
成分(C):							
特淺色松香[KR-610]	36		16		33	21	
特淺色松香[KR-604]		26		6			9
成分(D):							
Aerosil 200	5	5	5	5	5	5	5
Tokuseal P	10	20	30	40		10	30
BF-20	10	20	30	40		20	30
成分(E):							
甲基丙烯酸2-羥乙酯	10		10	5	20	10	
二甘醇單丙烯酸酯		10					10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

表

五、發明說明 (>1)

表 II

	實 例						
	1	2	3	4	5	6	7
固化條件：							
曝光能量(mJ)/基質表面	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
固化深度(μm)	1200	1000	900	800	1200	1200	1000
充填狀況：							
充填效率(%)	96	96	98	98	93	98	98
目視充填狀況	良	良	良	良	可	良	良
磨光測試結果：							
通孔邊緣附近的 固化油灰小片	無	無	無	無	有	無	無
板表面上的固化 油灰殘留物	無	無	無	無	有	無	無
光阻塗覆測試結果：							
液態光阻塗覆狀況	良	良	良	良	可	良	良
固化光阻狀況	良	良	良	良	可	良	良
銅層蝕刻測試結果：							
蝕刻狀況	良	良	良	良	良	良	良
導電性測試結果：							
無接地通孔的導電性	良	良	良	良	良	良	良
固化油灰與光阻的 移除時間(分鐘)	4	3	2	2	5	3	3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (>2)

表 III

成分	比較例		
	1	1	2
成分(A):			
氫酞酸單酯化合物(A-1)	40	40	13
成分(B):			
苜基二甲基縮酮	0.5	0.5	0.5
2-乙基萘醌	0.5	0.5	0.5
習知技藝松香:			
Malkeed 31	33	33	16
成分(D):			
Aerosil 200	5	5	5
Tokuseal P			30
BF-20			30
成分(E):			
甲基丙烯酸2-羥乙酯	20	20	10
去沫劑			
矽酮 [KS-66]	1	1	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (>3)

表 IV

	比較例		
	1	2	3
固化條件：			
曝光能量 (mJ)/基質表面	1000	2000	2000
固化深度 (μm)	400	600	28
充填狀況：			
充填效率 (%)	90	90	固化不足
目視充填狀況	可	可	未測
磨光測試結果：			
通孔邊緣附近的 固化油灰小片	有	有	—
板表面上的固化 油灰殘留物	有	有	—
光阻塗覆測試結果：			
液態光阻塗覆狀況	擴散逸流	厚度降低	—
固化光阻狀況	剝離	可	
銅層蝕刻測試結果：			
蝕刻狀況	邊緣受損	邊緣受損	—
導電性測試結果：			
無接地通孔的導電性	斷續	斷續	—
固化油灰與光阻的 移除時間 (分鐘)	5	6	—

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

味

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

藉使用填料來製造具有無接地電鍍通孔之印刷電路板的方法

本發明係有關於一種製造具有無接地電鍍通孔之印刷電路板的方法，其係將可輻射固化油灰物質填入基板內之鍍銅通孔，光輻射該物質使其固化，在基板表面放置液態光阻，於該光阻上覆以光罩，以該具有電路圖案之光罩使光阻層曝光，令光阻顯影，蝕刻基板表面，移去通孔中的固化油灰以及光阻的殘留部分。本方法所用的填料組成物包括作為成分 (A) 之氫酞酸單酯化合物，作為成分 (B) 之能夠促進該單酯的乙烯基行光聚合之催化劑；作為成分 (C) 之高度透明松香 (其 Hazen 色調為 300 或更低) 以改良填料物質曝光後的固化深度；作為成分 (D) 之粉末，其為至少一種選自下列之填充劑 (extender)：聚乙烯，耐侖，聚酯，滑石，矽石，氫氧化鋁，氧化鈦，硫酸鋇，高嶺土，碳酸鈣與酞花青 (phthalocyanine)。

英文發

A process of manufacturing a printed circuit board having plated landless through-holes involves filling a radiation curable putty material in through-holes plated with copper in a substrate, exposing the material under radiation of light in order to cure the material, placing a liquid resist on the substrate surface, covering a mask over the resist, exposing the resist layer by using a mask having a circuit pattern, developing the resist, etching the substrate surface, and removing the cured putty material in the through-holes and the remaining portion of the resist. The filling material composition used in the process comprises hydrophthalic mono ester compound as a component (A), a catalyst for promoting photo polymerization of a vinyl group in the mono ester as a component (B), a highly transparent rosin having a Hazen color tone of 300 or less for the improvement of cure depth of the material after exposure of light as a component (C), and a powder of at least one extender selected from polyethelene, nylon, polyester, talc, silica, aluminum hydroxide, titanium oxide, barium sulfate, kaolinite, calcium carbonate, and phthalocyanine as a component (D).

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

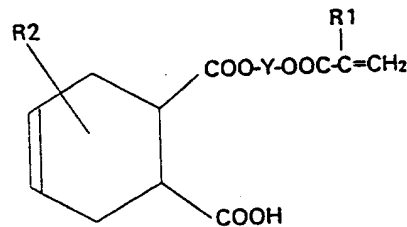
線

六、申請專利範圍

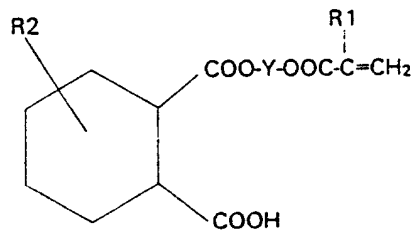
1. 一種製造具有電鍍通孔的印刷電路板之方法，其係於印刷導體圖案至該印刷電路板之前，使用填料組成物充填該通孔，該通孔填料組成物包括：

(A) 佔組成物總量 1 - 70 wt % 之氫酞酸單酯化合物，其係至少一種選自式 (I) 第一化合物與式 (II) 第二化合物之化合物：

(I)



(II)



其中 R 1 示氫或甲基，

R 2 示氫或 C₁ - C₄ 烷基；

Y 示 C₁ - C₄ 伸烷基或 - (C_nH_{2n}O)_p - CH₂ - ，其中 n 為 2 至 6 的整數，p 為 1 至 19 的整數；

(B) 佔組成物總量 0.01 - 20 wt % 之能夠促進該氫酞酸單酯的乙烯基光聚合之催化劑；

(C) 佔組成物總量 5 - 40 wt % 至少一種選自下

六、申請專利範圍

列群體之透明松香：

無色松香，其酸值為 150 - 180，Hazen 色調為 300 或更低，其係由水合一經純化松香而得，無色松香衍生物，其酸值為 150 - 500，Hazen 色調為 300 或更低，其係由水合一經純化松香加成物而得，該加成物係經至少一種選自 α ， β - 不飽和單羧酸與 α ， β - 不飽和二羧酸加成而得；

(D) 佔組成物總量 20 - 90 wt % 之粉末填充劑

；

該方法包括如下步驟：

(a) 於容器中將該填料組成物的成分 (A) 至 (D) 混合；

(b) 於相反兩面具有銅層的基板上製作通孔；

(c) 於該通孔內部鍍銅使形成的鍍層與銅層連續；

(d) 於銅層上塗覆該填料組成物並以該組成物充填通孔形成油灰 (putty) ；

(e) 以光源輻射而將銅層上的組成物及油灰固化；

(f) 將基板表面上的固化物質移除，只留下通孔中的固化油灰；

(g) 於銅層及油灰相對的面塗覆一種光可成像液態蝕刻光阻，形成光阻層；

(h) 乾燥該光阻層而於基板相對的面上得到光阻膜

；

(i) 根據預期圖案以光源輻射以在各光阻膜上得到

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

泉

六、申請專利範圍

固化部分與未固化部分：

(j) 自基板各面上移除光阻膜未固化部分，留下光阻層固化部分，其覆蓋了一部分的銅層與固化油灰；

(k) 蝕刻未被光阻層覆蓋的銅層，於基板上製得印刷導體圖案；

(l) 用鹼性洗液洗去光阻層與固化油灰，製得該印刷電路板。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該組成物包含(E)佔組成物總量2-50wt%之乙烯基化合物。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該填充劑係選自下述群體：聚乙烯，耐侖，聚酯，滑石，矽石，氫氧化鋁，氧化鈦，硫酸鋇，高嶺土，碳酸鈣與酞花青。

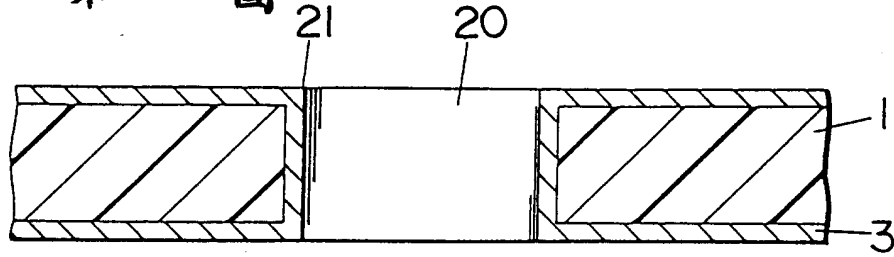
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該組成物當在通孔中被輻射固化時，具有700 μ m或更高的固化深度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

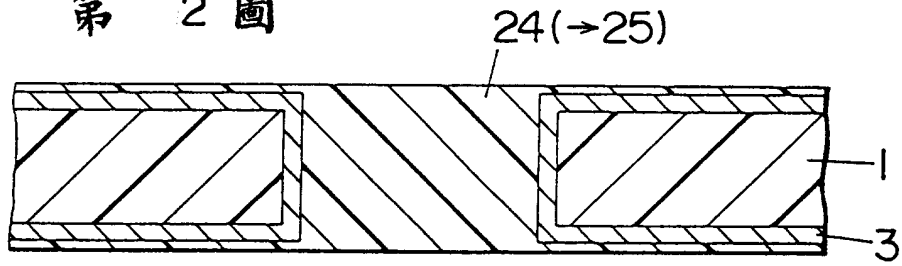
訂

線

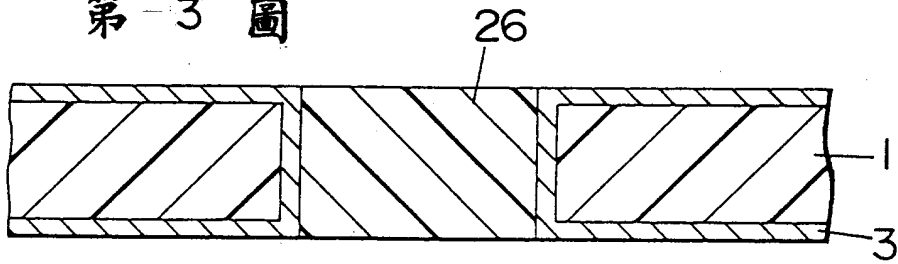
第 1 圖



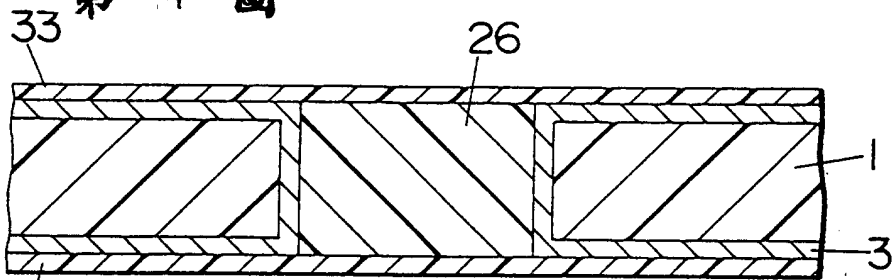
第 2 圖



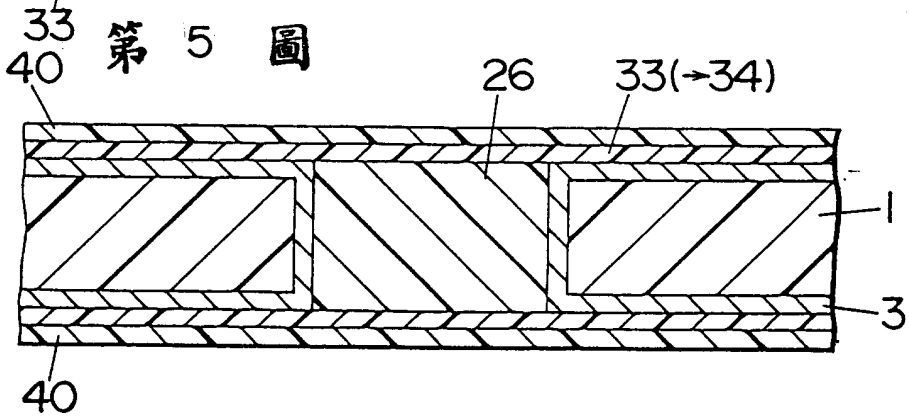
第 3 圖



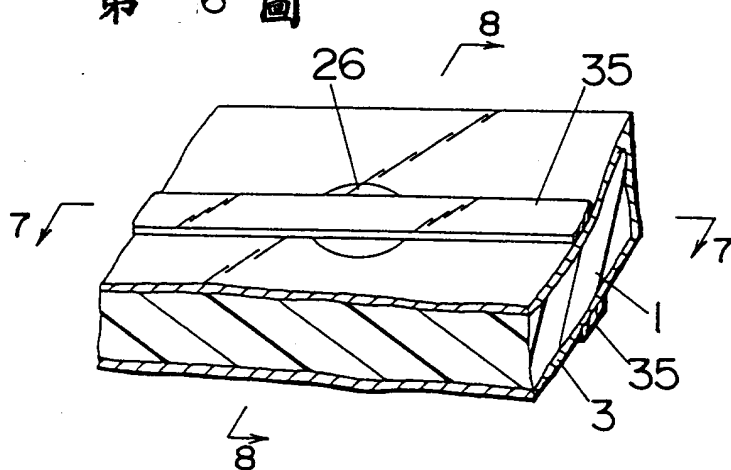
第 4 圖



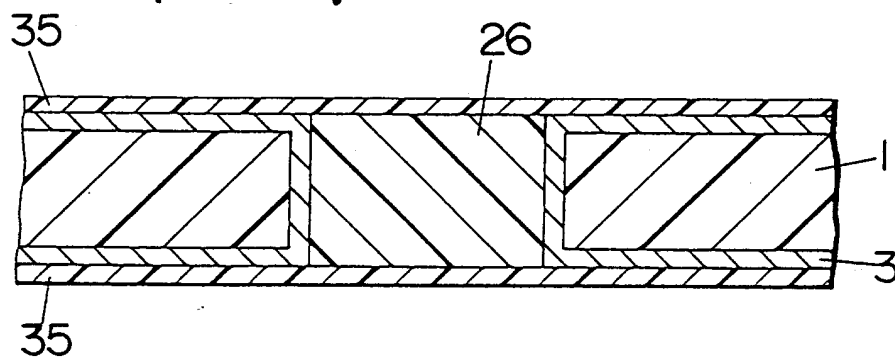
第 5 圖



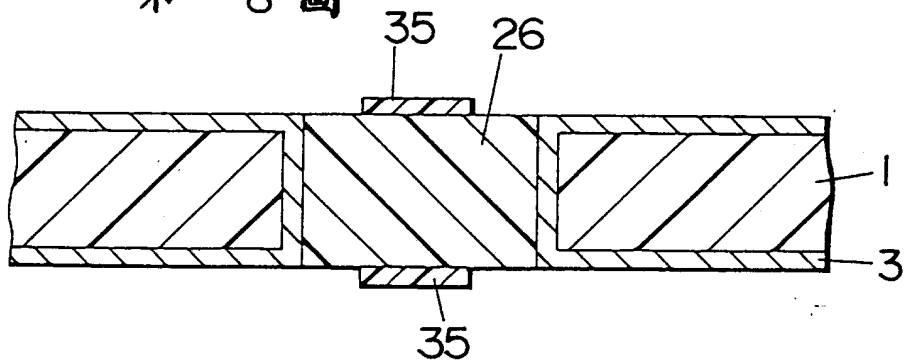
第 6 圖



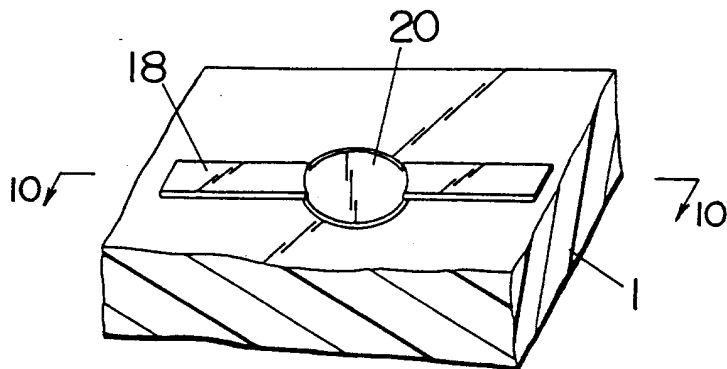
第 7 圖



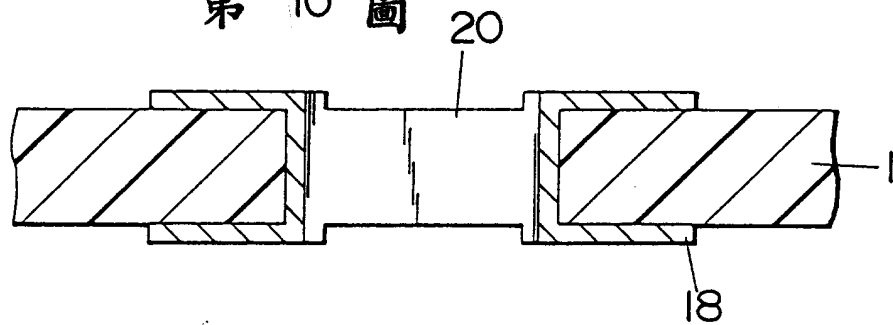
第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖

