

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3782134号

(P3782134)

(45) 発行日 平成18年6月7日(2006.6.7)

(24) 登録日 平成18年3月17日(2006.3.17)

(51) Int. Cl.		F I			
H05K	3/42	(2006.01)	H05K	3/42	620A
H05K	3/06	(2006.01)	H05K	3/06	E
G03F	7/028	(2006.01)	G03F	7/028	

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平7-205079	(73) 特許権者	303046277
(22) 出願日	平成7年7月20日(1995.7.20)		旭化成エレクトロニクス株式会社
(65) 公開番号	特開平9-36545		東京都新宿区西新宿一丁目23番7号
(43) 公開日	平成9年2月7日(1997.2.7)	(74) 代理人	100096828
審査請求日	平成13年12月28日(2001.12.28)		弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	森 徹
			静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	有久 慎司
			静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		審査官	川内野 真介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント配線板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

直径が0.5mm以下のスルーホールを持つプリント配線板の製造方法であって、

(1) 貫通孔を有する金属被覆絶縁板の両面に、支持体を含む光硬化性樹脂積層体を積層する工程において、該光硬化性樹脂層が、

(a) 90 において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、(b) 30 ~ 80 μm の厚さ、および

(c) 波長365nmの紫外線に対して20%以上40%未満の紫外線透過率を有し、少なくとも1種の2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体および少なくとも1種のp-アミノフェニルケトンを含有し、これら両方を合わせた含有量が0.1 ~ 5.1重量%であり、

貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁面状に延びる光硬化性樹脂層の深さが、金属被覆絶縁板の各面の金属導体層厚さに対する比として定義される指数nで表して0.5以上になるように貫通孔内部に埋め込ませ、

(2) 該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して貫通孔の開口部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し、

(3) 該樹脂潜像を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し、

(4) エッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングする、
ことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項 2】

前記光硬化性樹脂層に含まれる 2, 4, 5 - トリアリールイミダゾリル二量体の量が 0.1 ~ 5 重量%、p - アミノフェニルケトンの量が 0.01 ~ 0.1 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 3】

前記金属被覆絶縁板の両面への光硬化性樹脂積層体の積層において、上下 1 対の加熱ロールを 2 連以上備えた多段式ラミネーターを用いて加熱圧着することを特徴とする請求項 1 に記載のプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、小径スルーホールを有するプリント配線板の製造技術に関する。

【0002】**【従来の技術】**

スルーホールを持つプリント配線板の製造には、テンティング法と呼ばれる方法が多く使われている。テンティング法は、支持体と光硬化性樹脂層からなる、いわゆるドライフィルムレジスト（以下、「DFR」と称する。）を用いて行われる。

【0003】

テンティング法は、DFRを金属被覆絶縁板（以下、「基板」と称する。）に積層し、光硬化性樹脂層での各貫通孔の両端開口部をカバーした後、配線パターンマスク等を通し露光することにより、貫通孔を覆う硬化レジスト（テンティング膜と呼ばれる）を形成させ、現像液により未露光部分の光硬化性樹脂層の除去後、硬化レジスト画像以外のところの基板上の金属導体層をエッチングすることによりスルーホールを有するプリント配線板を製造する方法である。なお、基板にDFRを積層する工程はラミネート工程と呼ばれる。

20

【0004】

ここで貫通孔を覆うように形成された硬化レジスト層は、スルーホールの周囲に形成される導体層（以下、「ランド」と称する。）表面に接着することにより保持され、エッチング液が貫通孔内に入り込むことを防いでいる。したがって、テンティング法においては、ランドを作ることは設計上不可欠で、その幅は 0.5 mm 前後であった。

【0005】

30

しかしながら、近年プリント配線板の高密度化が進み、従来よりも小さな直径の小径スルーホールとより狭いランドが多用されるようになった。小径スルーホールは、直径が 0.5 mm 以下であり、ランド幅は 0.1 mm 以下、好ましくは 0.05 mm 以下である。

【0006】

ランド幅が狭いと小径貫通孔を覆う硬化レジスト膜の基板への接着が十分でなく、小径貫通孔内へのエッチング液のしみ込みによる不良が多発し、実質的に製造が不可能である。従って、従来はテンティング法よりも工程が複雑・高コストである穴埋めインク法やめっき法を使わざる得なかった。

【0007】

これに対して、本出願人は、DFRの光硬化性樹脂層を小径貫通孔内に一定深さまで埋め込ませ、かつ十分光硬化させることにより、ランド幅以上にマスクと貫通孔の位置がずれた場合でも、良好なテンティング膜が形成されるため、小径スルーホールを持つプリント配線板の製造が、従来のテンティングプロセスでも可能となる技術を開示した（特開平 3 - 236956 号公報）。これは「埋め込みテンティング法」として実用化され広まった。

40

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

プリント配線板の導体パターンの微細化は年々進行し、それに伴いDFRにもさらに高い解像度が求められるようになった。いわゆるピン間5本の基板を安定的に作るには、DFRの解像度として60 μm以下が必要とされてきた。しかしながら、上記従来技術による

50

と、配線パターンマスクと基板にラミネートされたDFRとの密着の良否や基板の表面の粗化状態により、解像度が変動しやすく、場合によっては60 μ mより悪い解像性になってしまうため、常に安定した高い解像度を有するDFRが求められてきた。

【0009】

また、プリント配線板の製造に供する基板は、DFRの光硬化性樹脂層がラミネートの際に基板と密着しやすくするため、表面に小さな凹凸をつけてからラミネートすることが一般的である。このように基板表面を粗化する工程は整面工程と呼ばれ、いろいろな方法があるが、近年整面状態に異方性のないジェットスクラブ整面や化学研磨液による整面が多くなっている。しかしながら、本出願人が開示した上記技術(特開平3-236956号公報)では、上記ジェットスクラブ整面や化学研磨液による整面による基板では、本来の解像性が得られにくく、この点からも常に安定した高い解像性を有するDFRが求められてきた。

10

【0010】

本発明は、上記事情に鑑み、小径スルーホールを持つプリント配線板の製造において、「埋め込みテンティング法」用光硬化性樹脂層の解像性の向上を目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに、光硬化性樹脂層に光重合開始剤として少なくとも1種の2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体および少なくとも1種のp-アミノフェニルケトンを加えることにより、マスクと基板の貫通孔との位置がずれた場合にも良好なテンティング膜を形成させる能力を有し、加えてレジストとしての解像度が著しく良くなることを見出し、本発明に至った。

20

【0012】

すなわち本発明によれば、直径が0.5mm以下のスルーホール(貫通孔)を持つプリント配線板の製造方法であって、

(1)貫通孔を有する金属被覆絶縁板の両面に、支持体を含む光硬化性樹脂積層体を積層する工程において、該光硬化性樹脂層が、

(a)90において $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

(b)30~80 μ mの厚さ、および

(c)波長365nmの紫外線に対して20%以上40%未満の紫外線透過率を有し、少なくとも1種の2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体および少なくとも1種のp-アミノフェニルケトンを含む、これら両方を合わせた含有量が0.1~5.1重量%であり、

30

貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁面状に延びる光硬化性樹脂層の深さが、金属被覆絶縁板の各面の金属導体層厚さに対する比として定義される指数nで表して0.5以上になるように貫通孔内部に埋め込ませ、

(2)該金属被覆絶縁板の各面上の光硬化性樹脂層を所定の透過性パターンマスクを通して紫外線露光して貫通孔の開口部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し、

(3)該樹脂潜像を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し、

(4)エッチングレジストとしての上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層をエッチングする、

40

ことを特徴とするプリント配線板の製造方法が提供される。

【0013】

本発明は、特に直径が0.5mm以下、ランド幅が0.1mm以下の小径スルーホールを持つプリント配線板の製造する方法として有用である。

【0014】

本発明の方法で作られたプリント配線板は、マスクのずれにより実質的にランドが形成されなかった部分においても、エッチング液の貫通孔内へのしみ込みが無く、良好な小径スルーホールが得られ、「埋め込みテンティング法」の特性を満たしていた。さらに解像度も高く、整面方法により変化せず、安定な解像性を示した。

50

【 0 0 1 5 】

【 発明の実施の形態 】

本発明に係る光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層は、

(a) 9 0 において $1 0^4 \sim 5 \times 1 0^5$ ポイズの粘度、

(b) 3 0 ~ 8 0 μm の厚さ、および

(c) 波長 3 6 5 n m の紫外線に対して 2 0 % 以上 4 0 % 未満の紫外線透過率を有し、少なくとも 1 種の 2 , 4 , 5 - トリアリールイミダゾリル二量体および少なくとも 1 種の p - アミノフェニルケトンを含有し、これら両方を合わせた含有量が 0 . 1 ~ 5 . 1 重量 % であることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層は、9 0 における粘度が $1 0^4 \sim 5 \times 1 0^5$ ポイズであることが必要であり、好ましくは $5 \times 1 0^4 \sim 2 \times 1 0^5$ ポイズである。粘度が高くなるに従い、光硬化性樹脂層の小径貫通孔内への埋め込み性が低下し、ラミネート条件を最適にしても、従来のテンティング法に対する優位性が小さくなり、上記上限を越えると、実質的に優位な差が認められなくなる。一方粘度が低くなるに従い、光硬化性樹脂層は小径貫通孔の中へ埋め込まれやすくなる。しかしこの場合、光硬化性樹脂積層体として、室温での保存時に光硬化性樹脂層の所定の均一な厚みを十分安定して保持することが困難になる。そして上記下限を下回ると、ロール状に巻かれた光硬化性樹脂積層体のロール端面に、流れ出た樹脂の固まりが生じ、実質的にラミネーターにより基板に安定して積層することが不可能になる。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層の厚みは 3 0 ~ 8 0 μm であることが必要であり、好ましくは 3 5 ~ 6 0 μm である。厚みが 3 0 μm より薄いと、貫通孔開口部の光硬化性樹脂層のテンティング膜が、現像時に膨潤したり破れを起こしやすくなり、また貫通孔内に埋め込まれる光硬化性樹脂層の深さが十分でなく信頼性が低下する。一方、厚みが 8 0 μm より厚いと、波長 3 6 5 n m 紫外線の透過率 (以下、「3 6 5 n m 紫外線透過率」と称する) を 2 0 % 以上に保つことが難しく、解像性も悪くなるため好ましくない。

【 0 0 1 8 】

本発明に係る光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層の 3 6 5 n m 紫外線透過率は、2 0 % 以上 4 0 % 未満であることが必要である。より好ましくは、2 5 % 以上 3 9 % 未満であることが必要である。3 6 5 n m 紫外線透過率が 2 0 % より低いと、ランドが無い部分において十分なテンティング膜強度が得られず、エッチング液のしみ込みを生ずるようになる。一方、3 6 5 n m 紫外線透過率が 4 0 % 以上であると、露光時間が長くなり生産性の点で不利となる。

【 0 0 1 9 】

本発明に用いる光硬化性樹脂層は、ビニル重合体からなるバインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤を必須成分とするが、必要により染料、発色剤、可塑剤、ラジカル重合禁止剤等を含めることができる。

【 0 0 2 0 】

バインダーは、下記の 2 種類の単量体の中より各々 1 種またはそれ以上の単量体を用い、酸当量が 1 0 0 ~ 6 0 0 になるように共重合させることが好ましい。第 1 の単量体は分子中に炭素 - 炭素二重結合等の重合性不飽和基を 1 個有するカルボン酸である。例えば (メタ) アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸半エステル等である。第 2 の単量体は分子中に炭素 - 炭素二重結合等の重合性不飽和基を有する非酸性単量体であり、光硬化性樹脂層の現像性、エッチング工程での耐性、硬化膜の可とう性等の種々の特性を保持するように選ばれる。例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル等の (メタ) アクリル酸アルキル類、(メタ) アクリル酸ベンジル、酢酸ビニル等のビニルアルコー

10

20

30

40

50

ルのエステル類、スチレンまたは重合可能なスチレン誘導体およびアクリロニトリル等がある。

【0021】

酸当量が100未満であると、重合体の溶解性が低下し、均一な光硬化性樹脂組成物が得にくく、酸当量が600を超えると、アルカリ性現像液に対する分散性が低下し、現像時間が著しく長くなる。

【0022】

バインダーの重量平均分子量は、2万～30万の範囲であるのが好ましく、より好ましくは4万～20万である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレンの検量線を用いて測定した値である。2万未満であると、硬化レジストの強度が小さくなり埋め込みテンディング法に適さない。30万を超えると、光硬化性樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、小径貫通孔への埋め込み量が低下する。

10

【0023】

また、光硬化性樹脂層に含有されるバインダーの量は20～90重量%の範囲であるのが好ましく、より好ましくは30～70重量%である。20重量%未満であると、アルカリ現像液に対する分散性が低下し、現像時間が著しく長くなる。90重量%を超えると、光硬化性樹脂層の光硬化が不十分となり、レジストとしての耐性が低下する。

【0024】

光重合性モノマーについては、末端エチレン性不飽和基を1個以上有する不飽和化合物が用いられる。その例として、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシプロピル-（アクロイルオキシ）プロピルフタレート、1,4-テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、オクタプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、2-ジ（p-ヒドロキシフェニル）プロパンジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビス（ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート）ポリプロピレングリコール、4-ノルマルオクチルフェノキシペンタプロピレングリコールアクリレート等がある。また、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナートなどの多価イソシアナート化合物と、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアクリレート化合物とのウレタン化反応物などの例を挙げることができる。

20

30

【0025】

光硬化性樹脂層中に含有される光重合性モノマーの量は5～60重量%の範囲であるのが好ましく、より好ましくは20～55重量%である。

40

【0026】

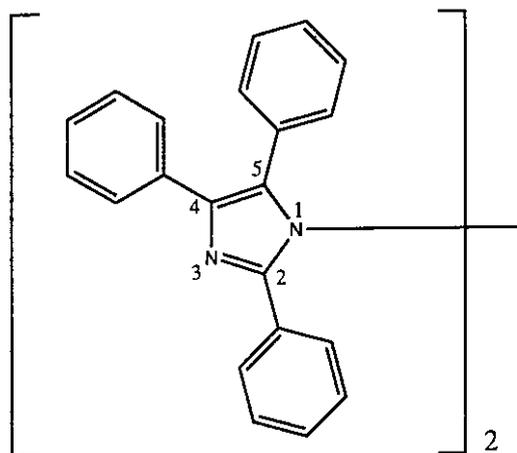
光硬化性樹脂層に含まれる開始剤としては、少なくとも1種の2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体および少なくとも1種のp-アミノフェニルケトンを必須とする。

【0027】

2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体については下記の化学式で表される。

【0028】

【化1】



10

【0029】

2個のロフィン基を結合する共有結合は1・1'-、1・2'-、1・4'-、2・2'-、2・4'-または4・4'-位についているが、1・2'-化合物が好ましい。また、フェニル基が置換されていてもよく例えば2-(o-クロロフェニル)-4・5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-クロロフェニル)-4・5-ビス-(m-メトキシフェニル)イミダゾリル二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4・5-ジフェニルイミダゾリル二量体等が用いられる。

20

【0030】

p-アミノフェニルケトンについては、好ましいものとして例えばp-アミノベンゾフェノン、p-ブチルアミノフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン、p,p'-ビス(エチルアミノ)ベンゾフェノン、p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン[ミヒラズケトン]、p,p'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、p,p'-ビス(ジブチルアミノ)ベンゾフェノン等が用いられる。

【0031】

2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体とp-アミノフェニルケトンは両方とも必要で、両方を合わせた添加量は0.1~5.1重量%が好ましい。さらに好ましくは1~4重量%である。0.1重量%より少ないと、感度が低く実用的な感度が得られない。5.1重量%より多いと、紫外線透過率が小さくなり、マスクと基板の貫通孔との位置がずれた場合に良好なテンティング膜を形成させることができなくなる。

30

【0032】

特にp-アミノフェニルケトンは紫外線透過率の点から0.01~0.1重量%が好ましく、さらに好ましくは0.02~0.08重量%である。0.01重量%未満であると、光硬化がほとんど起こらない。0.1重量%を超えると、紫外線透過率が小さくなり、マスクと基板の貫通孔との位置がずれた場合に良好なテンティング膜を形成させることが難しくなる。

【0033】

光硬化性樹脂層に含まれる他の開始剤としては、特に制限はなく、公知のあらゆる化合物を用いることができる。

40

【0034】

具体例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジプロピルケタール、ベンジルジフェニルケタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾフェノン、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、
-ジメトキシ-
-モルホリノ-メチルチオフェニルアセトフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルホスホンオキシド、フェニルグリシン、さらに1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-o-ベンゾイルオキシム、2,3-ジオキソ-3-フェニルプロピオン酸エチル-2-(o-

50

ベンゾイルカルボニル) - オキシム等のオキシムエステル類がある。

【0035】

光硬化性樹脂の熱安定性、保存安定性を向上させるために、光硬化性樹脂層にラジカル重合禁止剤を含有させることは好ましいことである。例えば、p - メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert - ブチルカテコール、塩化第一銅、2, 6 - ジ - tert - ブチル - p - クレゾール、2, 2' - メチレンビス(4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)等がある。

【0036】

本発明に係る光硬化性樹脂層には染料、顔料等の着色物質を含有してもよい。例えばフクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジエント、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等がある。

10

【0037】

また、光照射により発色する発色系染料を含有しても良い。発色系染料としては、ロイコ染料とハロゲン化合物の組み合わせが良く知られている。ロイコ染料としては、例えばトリス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)メタン[ロイコクリスタルバイオレット]、トリス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)メタン[ロイコマラカイトグリーン]等が挙げられる。一方ハロゲン化合物としては臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2, 3 - ジプロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1, 1, 1 - トリクロロ - 2, 2 - ビス(p - クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン等がある。

20

【0038】

さらに光硬化性樹脂層には、必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有しても良い。例えばジエチルフタレート等のフタル酸エステル類、o - トルエンスルホン酸アミド、p - トルエンスルホン酸アミド、クエン酸トリブチル、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリ - n - プロピル、アセチルクエン酸トリ - n - ブチル、ポリプロピレングリコール等が例示できる。

30

【0039】

光硬化性樹脂積層体の支持層としては、活性光を透過する透明なものが望ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合体フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム等が挙げられる。これらのフィルムは必要に応じ延伸されたものも使用可能である。

【0040】

支持層と積層した光硬化性樹脂層の他、光硬化性樹脂層表面に必要な応じて保護層を積層する。この保護層の重要な特性は光硬化性樹脂層との密着力について、支持層よりも保護層の方が、充分小さく容易に剥離できることである。例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等がある。また、特開昭59 - 202457号公報に示された剥離性の優れたフィルムを用いることもできる。

40

【0041】

本発明の光硬化性樹脂積層体を金属被覆絶縁板の両面に積層し、貫通孔内部に埋め込ませる工程において、貫通孔の内周縁から貫通孔内壁に沿って該内壁面上に延びる光硬化性樹脂層の所定深さが、該深さの金属被覆絶縁板の各面の金属導体層の厚さに対する比として定義される指数nとは、図1において、絶縁板1の両面に形成された導体層2の厚みtと、貫通孔3の内周縁から内壁面上に延びる光硬化性樹脂層4の深さdを用いて次式で表され

50

る指数である。

【0042】

$$n = d (\mu m) / t (\mu m)$$

【0043】

上記指数 n は、0.5 以上が好ましく、1.1 以上がさらに好ましい。

【0044】

指数 n が、大きいほど、大きなずれ幅に対しても欠陥が生じがたく好ましいが、2 以上ではそれ以上の効果の増加は認められず、またエッチング後の硬化レジスト層の剥離時間が長くなって生産性が低下する。0.5 より小さいと従来のテンティング法との有意な差が無くなる。

10

【0045】

本発明の光硬化性樹脂積層体の基板への積層方法は、従来のテンティング法で使用されているホットロールラミネーターあるいは真空ラミネーターを用いることができるが、貫通孔の内周縁から内壁上に埋め込ませるために、ラミネーターのロール温度、圧力、ラミネート速度等を適切に設定する必要がある。一般的に、より深く光硬化性樹脂層を埋め込ませるためには、ロール温度および圧力を上げ、ラミネート速度を遅くすると効果がある。

【0046】

本発明において、金属被覆絶縁板の両面への光硬化性樹脂積層体の積層は、上下1対の加熱ロールを2連以上備えた多段式ラミネーターを用いて加熱圧着して行うことが好ましい。

20

【0047】

多段式ラミネーターを用いることにより、指数 n が0.5 以上になるように貫通孔内部に埋め込ませることが1段式ラミネーターに比べて、より高速で達成できることに優れている。

【0048】

露光は、配線として残したい部分および導電性貫通孔の開口部の被覆として残したい部分に対し、透明な高透過性マスクを通して、超高圧水銀灯などの紫外線を用いて行われる。

【0049】

現像は、アルカリ水溶液を用いて未露光部を現像除去する。アルカリ水溶液としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液を用いる。最も一般的には0.5 ~ 3%の炭酸ナトリウム水溶液が用いられる。

30

【0050】

エッチングは酸性エッチング、アルカリエッチングなど、使用するDFRに適した方法で行うことができる。

【0051】

エッチング後の光硬化レジストの剥離は、現像で用いたアルカリ水溶液よりもさらに強いアルカリ性の水溶液により剥離される。例えば、1 ~ 5%の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水溶液を用いる。

【0052】

【実施例】

40

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲は、実施例に限定されるものではない。

【0053】

以下の実施例中の「部」はすべて「重量部」である。

【0054】

実施例中の諸特性は、次の方法により測定した。

【0055】

1) 粘度

島津製作所製フローテスターCF T - 500を用いた。

【0056】

50

2) 紫外線透過率

島津製作所製UV分光計UV-240で、測定側にポリエチレンテレフタレートフィルムと光硬化性樹脂層の積層体を置き、リファレンス側にポリエチレンテレフタレートフィルムを置き、T%モードにより測定した。

【0057】

3) 埋め込み深さ

現像後の基板をエポキシ樹脂により包埋硬化し、貫通孔が現れるまで研磨し、光学顕微鏡で基板表面から内壁上に延びた長さd(図1参照)を測定した。

【0058】

4) スルーホール不良率

マスクを30μmずらして露光し、現像、エッチング、硬化レジスト剥離後、光学顕微鏡により、スルーホール内壁銅の腐食の有無を調べた。腐食のあるスルーホールの個数を全体数で割った値を「スルーホール不良率(%)」とした。

【0059】

[実施例1]

次の組成を有する溶液を調製した。

・メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸 ブチル(重量比が65/25/10)の組成を有 し重量平均分子量が7.7万の共重合体の34% メチルエチルケトン溶液(B-1)	147部	10
・ノナエチレングリコールジアクリレート(M-1)	10部	
・ビス(ペンタエチレングリコールメタクリレート) ノナプロピレングリコール(M-2)	26.5部	20
・無水フタル酸と2-ヒドロキシプロピルアクリレー トとの半エステル化物とプロピレンオキシドとの反 応物(M-3:日本触媒化学社製OE-A200)	8部	30
・ミヒラーズケトン(I-1)	0.08部	
・2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニル イミダゾリル二量体(I-2)	3部	
・マラカイトグリーン(D-1)	0.05部	
・ロイコクリスタルバイオレット(D-2)	0.5部	
・トリプロモフェニルスルホン(D-3)	0.5部	
・メチルエチルケトン(MEK)	14.2部	40

【0060】

上記組成よりなる溶液を厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布し、90の乾燥機中に5分間乾燥して、光硬化性樹脂層を形成した。光硬化性樹脂層の厚さは50μmであった。この光硬化性樹脂層の365nm紫外線透過率は22%であった。

【0061】

光硬化性樹脂層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に30μmのポリエチレンフィルムを張り合わせて光硬化性樹脂積層体を得た。

【0062】

この光硬化性樹脂積層体のポリエチレンを剥がしながら、光硬化性樹脂層を銅張り積層板に2段式ホットロールラミネーター（旭化成工業製「AL-700」）により120/160でラミネートした。内径が4cmのエアシリンダーを用い加圧し、エアシリンダーに加えたエア圧力は6.8kg/cm²ゲージとし、ラミネート速度は1.0m/minとした。また、用いた銅張り積層板は厚み1.6mmでありガラス繊維エポキシ基材の両面に18μm銅箔を張り合わせ、幅35cm長さ33cmの基板中に直径0.35mmの貫通孔を600個作り、めっきによりさらに約25μmの銅を析出させて両面の導通を図ったものとした。

【0063】

光硬化性樹脂層に、直径0.4mmの円状の導通部を貫通孔の位置に合わせて作ったネガフィルムをスルーホールを中心に対して30μmずらして置き、超高圧水銀ランプ（オーク製作所製HMW-201KB）により80mJ/cm²で露光した。

10

【0064】

続いてポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、30の1%炭酸ナトリウム水溶液を60秒スプレーし、未露光部分を溶解除去した。さらに50の塩化第二銅溶液を約115秒スプレーし、レジストの無い部分の銅をエッチングした。最後に50の3%水酸化ナトリウム水溶液を80秒スプレーした。

【0065】

以上のようにして得られた本実施例のプリント配線板では、全孔ともスルーホール内壁は腐食が無く、スルーホール不良率は0%だった。

20

【0066】

また、別に貫通孔の無い銅張り積層板を用意し、1つはバフロール整面（3M社製HDフラップブラシ #600/#600 2連）し、もう1つはジェットスクラブ整面（砥粒：サクラダムR #220、砥粒濃度：20%、スプレー圧：2kg/cm²）した。それぞれの基板に光硬化性樹脂積層体をラミネートし、21段ステップタブレット（コダック社製）および露光部と未露光部が同じ幅のラインパターンを通して、露光した（80mJ/cm²）。現像後、光硬化性樹脂積層体の感度および解像度を見たところ、バフロール整面の基板とジェットスクラブ整面の基板とは同じ結果であり、それぞれ8段および60μmだった。

【0067】

[実施例2～8および比較例1～8]

実施例1と同様にして、表1及び表2に示す組成により実施した結果を同じく表1及び表2に示す。比較例1および2では、スルーホール不良率が小さいが、解像度が60μmより悪く、また整面方法による解像度の変動があり十分な性能が得られなかった。

30

【0068】

なお、表1及び表2に示す組成の略号は、実施例1と以下に示すものである。

【0069】

B-2：メタクリル酸メチル/メタクリル酸/メタクリル酸ベンジル（重量比が60/25/25）の組成を有し重量平均分子量が6万である共重合体の33%メチルエチルケトン溶液

40

B-3：メタクリル酸メチル/メタクリル酸/スチレン（重量比が50/25/25）の組成を有し重量平均分子量が5万である共重合体の35%メチルエチルケトン溶液

B-4：メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸ブチル（重量比が65/25/10）の組成を有し重量平均分子量が12万の共重合体の29%メチルエチルケトン溶液

M-4：テトラプロピレングリコールジアクリレート

M-5：ヘキサメチレンジイソシアネートとオリゴプロピレングリコールモノメタクリレートとのウレタン反応物

M-6：4-ノルマルオクチルフェノキシペンタプロピレングリコールアクリレート

M-7：トリメチロールプロパントリアクリレート

M-8：ヘキサメチレンジイソシアネートとオリゴプロピレングリコールモノメタクリレ

50

ートおよびエチレングリコールモノアクリレートとのウレタン反応物

M - 9 : フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート

I - 3 : 4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン

I - 4 : 2 - (p - メトキシフェニル) - 4 ・ 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体

I - 5 : ベンジルジメチルケタール

I - 6 : 2 , 4 - ジエチルチオキサントン

I - 7 : p - ジメチルアミノ安息香酸エチル

【 0 0 7 0 】

[比較例 9]

実施例 1 の光硬化性樹脂積層体を用い、実施例 1 と同様の方法で実施した。ただし、基板 10
へ光硬化性樹脂積層体を積層する際のラミネート速度を 2 . 0 m / m i n にし、埋め込み
深さを変化させた。結果を表 2 に示した。

【 0 0 7 1 】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
組成 ()内は 重量部	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-1(0.08) I-2(3)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-1(0.04) I-2(3)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-1(0.08) I-2(1)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-1(0.08) I-2(5)	B-2(163) M-4(8) M-5(20) M-6(13) I-1(0.08) I-2(3)	B-3(149) M-7(6) M-8(26) M-9(8) I-1(0.08) I-2(3)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-3(0.08) I-4(3)	B-4(179) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-1(0.05) I-2(3)
90℃粘度 (ポイズ)	2×10 ⁵	2×10 ⁵	3×10 ⁵	2×10 ⁵	5×10 ⁴	2×10 ⁴	1×10 ⁵	5×10 ⁵
膜厚 (μm)	50	50	50	50	50	50	30	80
UV透過率(365nm)	22	38	25	20	22	22	39	25
感度(80mJ/cm ²)	8	8	7	9	8	9	8	8
コダック21段ステップタレット 解像度(ステップタレット8段の露光量)	60	60	50	60	60	60	50	60
解像度(ステップタレット8段の露光量) ジェットスクラブ整面	60	60	50	60	60	60	50	60
埋め込み深さ (μm)	65	65	55	70	55	60	35	70
ステップタレット8段の露光量 でのスルーホール不良率 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0

【 0 0 7 2 】

【 表 2 】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	
組成 ()内は 重量部	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-5(5) I-2(0.5)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-5(5) I-2(0.5) I-6(0.4) I-7(4)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-1(0.16)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-2(3)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-1(0.2) I-2(5)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-1(0.04) I-2(0.04)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-6(0.1) I-7(4)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-1(0.08) I-2(3)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-1(0.08) I-2(3)	B-1(147) M-1(10) M-2(26.5) M-3(8) I-1(0.08) I-2(3)
90℃粘度 (ポイズ)	1×10 ⁵	8×10 ⁴	4×10 ⁵	2×10 ⁵	2×10 ⁵	4×10 ⁵	1×10 ⁵	2×10 ⁵	2×10 ⁵	
膜厚 (μm)	50	50	50	50	50	50	25	100	50	
UV透過率(365nm)	59	36	5	88	3	52	33	18	22	
感度(80mJ/cm ²)	6	8	0	1	9	0	8	8	8	
コダック21段ステップタブレット 解像度(ステップタブレット8段の露光量)	100	70	-	-	60	-	60	70	60	
解像度(ステップタブレット8段の露光量)	120	80	-	-	60	-	70	80	60	
ジェットスクラブ整面	70	55	50	60	50	55	15	70	20	
埋め込み深さ (μm)										
ステップタブレット8段の露光量 でのスルーホール不良率 (%)	0	0	100	100	100	100	90	60	60	

10

20

30

【0073】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のプリント配線板の製造方法によれば、マスクと貫通孔の位置がずれた場合でも、良好なテンティング膜を形成でき、エッチング液の貫通孔内への入り込みを防ぎ、かつ高い解像度が安定して得られるため、近年の小径スルーホールを利用した高密度プリント配線板の製造に極めて有利に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】貫通孔の内周縁部から内壁に沿って形成された樹脂層の状態を示す概略拡大断面図である。

【符号の説明】

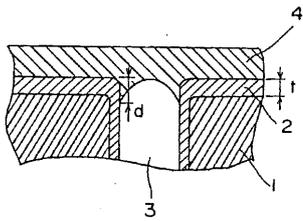
1 絶縁板

40

50

- 2 絶縁板の両面に形成された導体層
- 3 貫通孔
- 4 絶縁板の両面に積層された光硬化性樹脂層

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03 - 236956 (JP, A)
特開平03 - 006202 (JP, A)
特開平07 - 248623 (JP, A)
特開平04 - 153276 (JP, A)
特開平06 - 067427 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H05K 1/11, 3/40-42

H05K 3/02- 3/08

G03F 7/028