

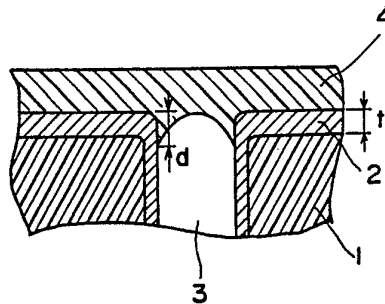


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類<sup>5</sup> B32B 27/00, 15/08, H05K 3/42</p>	<p>AI</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 90/14225</p> <p>(43) 国際公開日 1990年11月29日(29. 11. 1990)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00630 (22) 国際出願日 1990年5月17日(17. 05. 90)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平1/121325 1989年5月17日(17. 05. 89) JP 特願平1/240262 1989年9月18日(18. 09. 89) JP 特願平1/304878 1989年11月27日(27. 11. 89) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 松田英樹(MATSUDA, Hideki)[JP/JP] 〒417 静岡県富士市青島町68 遠藤アパートA-34 Shizuoka, (JP) 佐藤次郎(SATO, Jiro)[JP/JP] 〒417 静岡県富士市中野490-342 Shizuoka, (JP) 森 徹(MORI, Toru)[JP/JP] 〒416 静岡県富士市川成島487-1-102 Shizuoka, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CA, CH(欧州特許), DE(欧州特許)*, DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: PHOTO-CURABLE RESIN LAMINATE AND METHOD OF PRODUCING PRINTED WIRING BOARD USING THE SAME

(54) 発明の名称 光硬化性樹脂積層体及びそれを用いるプリント配線板の製造方法



(57) Abstract

A photo-curable resin laminate composed of a support and a photo-curable resin layer disposed on one of the surfaces of the support, wherein the photo-curable resin layer has: (a) a viscosity of  $10^4$  to  $5 \times 10^5$  P at  $90^\circ\text{C}$ , (b) a thickness of 30 to 150  $\mu\text{m}$ , and (c) a UV transmissivity of 40 to 95 % at a wavelength of 365 nm. This photo-curable resin layer is laminated under pressure on both surfaces of a metal-coated insulating plate having small through-holes having a 0.5 mm or smaller inner diameter in such a manner that the side of the photo-curable resin layer comes into contact with both surfaces of the metal-coated insulating plate, the photo-curable resin layer enters partially inside the inner peripheral edge of the open portion of each through-hole so as to define a photo-curable resin layer extending from this edge along the inner wall of the through-hole in a predetermined depth on the inner wall surface. The curable resin layer which is in close contact with the inner peripheral edge of the opening of the through-hole to the inner wall is formed by exposure and development to give the coating of the opening of the through-hole free from any coating defect. When an unnecessary conductor layer other than the conductor layer of a desired pattern is thereafter removed with an etchant, a printed wiring board having the small diameter through-holes and extremely high reliability of conduction between both surfaces by the through-holes can be produced.

\* 追って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

(57) 要約

支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含し、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)30~150 $\mu\text{m}$ の厚さ、および

(c)波長365nmの紫外線に対して40~95%の紫外線透過率を有するところの光硬化性樹脂積層体が開示される。この光硬化性樹脂層を、内直径0.5mm以下の小径スルーホールを有する金属被覆絶縁板の両面へ光感光性樹脂層側があたるように加圧下で積層して、光硬化性樹脂層が各スルーホールの開口部の内周縁の内側に部分的に入り込み該内周縁からスルーホール内壁に沿って該内壁面上を所定深さまで延びる光硬化性樹脂層を形成させ、露光、現像の工程によりスルーホールの開口部内周縁から内壁上に密着した硬化樹脂層を形成させて被覆不全の無いスルーホールの開口部被覆を得、その後エッチング液で所望パターンの導体層以外の不要な導体層を除去すると、スルーホールによる両面間の導通の信頼性の極めて高い小径スルーホールを有するプリント配線板を製造することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BB バルバドス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	GR ギリシャ	NO ノルウェー
BJ バナン	HU ハンガリー	RO ルーマニア
BR ブラジル	IT イタリア	SD スーダン
CA カナダ	JP 日本	SE スウェーデン
CF 中央アフリカ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SN セネガル
CG コンゴ	KR 大韓民国	SU ソビエト連邦
CH スイス	LI リヒテンシュタイン	TD チャード
CM カメルーン	LK スリランカ	TG トーゴ
DE 西ドイツ	LU ルクセンブルグ	US 米国
DK デンマーク	MC モナコ	

## 明細書

光硬化性樹脂積層体及びそれを用いるプリント配線板の製造方法

〔技術分野〕

- 5 本発明は、光硬化性樹脂積層体に関する。更に詳細には、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に適した新規な光硬化性樹脂積層体、及び、それを用いるプリント配線板の製造方法に関する。

〔背景技術〕

- 10 従来、プリント配線板のスルーホールは、基板の両側の配線パターンの導通をとる機能とともに、基板に実装する素子のピンを挿入し、半田付けにより素子を基板に固定する機能を有していた。したがってスルーホールの直径は数mm(2~6
- 15 mm)程度であり、また基板表面の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)の幅は通常0.5mm前後であった。このようなスルーホールを有するプリント配線板を製造する方法として、光硬化性樹脂積層体を用いるテンティング法と呼ばれる方法が知られており、実際に広く行なわれていた(日本国、特公昭46-3746)。テンティング法は、支持
- 20 体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層よりなる光硬化性樹脂積層体を、両面及びスルーホール全内壁に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層して、該金属被覆絶縁板の各スルーホールの両端開口部を含む両面を光硬

化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する  
方の面でカバーし、次いで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  
光して各スルーホール開口部をカバーする光硬化した樹脂  
5 潜像を形成し、露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹  
脂画像を形成し、そして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。ここでスルーホールの孔  
10 を覆うように形成されたエッチングレジストパターンは、ス  
ルーホールの周囲に形成されたランドの表面に接着すること  
により保持され、エッチング液がスルーホール内へ入り込む  
ことを防ぐことができる。

近年、プリント配線板の高密度化に適した製造技術として  
15 表面実装法が広く行なわれるようになってきた。表面実装法  
によれば、基板に実装される素子は、基板表面の導体層に半  
田付けされ固定される。この場合、スルーホールは基板の両  
側の配線パターンの導通をとる機能だけでよく、素子のピン  
を挿入する機能が不要になったため、従来よりも小さな直径  
20 のスルーホールを用いた高密度プリント配線板の製造が、設  
計上は可能となった。

上記の直径の小さなスルーホールは小径スルーホール（又  
はミニバイアスルーホール）と称されている。小径スルーホ

ールは、直径が0.5mm以下であり、ランド幅は100 $\mu$ m以下、好ましくは50 $\mu$ m以下である。

小径スルーホールを有するプリント配線板を従来のテンテ  
5 イング法で製造しようとする、小径スルーホール内へのエ  
ッチング液のしみ込みによる不良が多発し、実質的に製造不  
可能である。これは、実際の製造ラインでは、光硬化性樹脂  
層の露光時に用いるマスクの熱的伸縮や、絶縁基板にスルー  
ホールを形成する際のドリルのぶれによってスルーホールが  
10 曲がって形成されるためのスルーホールの両端開口部の相互  
の位置ずれ等の種々の原因により、マスク上のランドと基板  
のスルーホールの相対的な位置ずれが起き、そのずれ幅がラ  
ンド幅より大きくなってしまいうために、スルーホールの周囲  
の一部にランドの無い部分が生じ、その部分ではレジストパ  
ターンが欠落してしまうからである。

15 そこで小径スルーホール内へのエッチング液のしみ込みを  
防ぐため、あらかじめスルーホール内に穴埋めインクと称さ  
れる樹脂を充填した後、光硬化性樹脂積層体を基板に積層す  
る穴埋めインク法と呼ばれる方法が広く行なわれている。

しかしながら、穴埋めインク法は、従来のテンテイング法  
20 に比べ、穴埋めインクを充填する工程と、エッチング後に穴  
埋めインクを除去する工程が加わるため、生産性が大幅に低  
下するという問題を有していた。

従って、小径スルーホールを有するプリント配線板を、エ

5        ッチング工程中に小径スルーホール内へのエッチング液のしみ込みがなく、極めて高いスルーホール導通信頼性をもって、確実にかつ高い生産性で製造するのに適した新規な光硬化性樹脂積層体およびそれを用いる該プリント配線板の製造方法

5        の開発が当業界の強い要望であった。

          したがって、本発明の一つの目的は、小径スルーホールを有するプリント配線板の製造に適した新規な光硬化性樹脂積層体を提供することである。

          本発明の他の一つの目的は、上記の新規な光硬化性樹脂積層体を用いる小径スルーホールを有するプリント配線板の製造方法を提供することである。

10

          前記及びその他の本発明の諸目的、諸特徴及び諸利益は、次の詳細な記述及び特許請求の範囲より明らかになるう。

[ 発明の開示 ]

15        本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を行なった結果、驚くべきことに、特定の粘度、特定の厚み、及び特定の紫外線透過率を合せ持つ光硬化性樹脂層を有する新規な光硬化性樹脂積層体を用い、該光硬化性樹脂積層体を小径スルーホールを有する金属被覆基板にの両面に加圧下に積層すると、光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂積層が小径スルーホールの内周縁の内側に入り込み、基板両面から光硬化性樹脂層を露光すると、表面側からと裏側からとの両側からの活性光線の照射によって、エッチング液のしみ込みを完全

20

に妨げるレジスト層が小径スルーホールの周縁部からスルーホール内壁上に形成され、目的の小径スルーホール型プリント配線板が極めて高い生産性で製造できることを知見し、本発明に至った。

5 すなわち、本発明の一態様によれば、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含し、該光硬化性樹脂層が、

(a)90℃において $10^1 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

(b)30～150 $\mu\text{m}$ の厚さ、および

10 (c)波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有するところの光硬化性樹脂積層体が提供される。

さらに、本発明の他の態様によれば、複数の導電性スルーホールを有するプリント配線板製造用光硬化性樹脂積層体であって、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含し、該光硬化性樹脂層は、

15

(a)90℃において $10^1 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

(b)30～150 $\mu\text{m}$ の厚さ、および

(c)波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有し、

20

該光硬化性樹脂積層体は、両面及びスルーホール全内壁に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層して用いられるものであり、その際該金属被覆絶縁板の各スルーホールの両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であっ

て該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、次いで該  
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各スルーホールの開口  
部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し、露光された樹  
5 脂層を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し、そしてエッ  
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ように  
適合された光硬化性樹脂積層体が提供される。

本発明の光硬化性樹脂積層体を小径スルーホールを有する  
10 金属被覆基板の両面に加圧下に積層し、基板の表面側および  
裏側からの両側から露光後、エッチングにより得られるレジ  
スト層は、断面写真や走査型電子顕微鏡写真等により調べた  
結果、次のことが見出された。すなわち、小径スルーホール  
の開口部を覆って形成された光硬化性樹脂層の光硬化した樹  
15 脂膜は、各スルーホールの開口部のところで該開口部の内周  
縁の内側に部分的に入り込み該内周縁からスルーホール内壁  
に沿って該内壁面に密着して所定深さまで延びており、パタ  
ーンマスクのずれにより、実質的にランドが形成されなかつ  
た部分においても、スルーホールの開口部内周縁部からスル  
20 ーホール内壁に密着し硬化した樹脂層がエッチング液のスル  
ーホール内へのしみ込みを防ぎ、スルーホール内壁導体層の  
エッチング液による欠陥が生じなくなっている。このような  
スルーホール用レジストの形成は、従来のテンディング法に



おける、基板表面のランドと光硬化性樹脂層との密着に基づ  
くスルーホール用レジストの形成とは全く異なるものであり、  
このことにより、導電性小径スルーホールの著しく確実な形  
成が可能になったのである。なお、本発明の光硬化性樹脂積  
5 層体を、従来のテンティング法によるスルーホール配線板の  
製造に用いると、従来の光硬化性樹脂積層体と同等又はそれ  
以上の収率で製造することが可能である。

本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層は、90℃に  
おける粘度が $10^4 \sim 5 \times 10^4$ ポイズであることが必要であり、  
10 好ましくは $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ 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スルーホール内周縁から内壁上  
への入り込み性が低下し、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、上記の  
上限を越えると、実質的に有意な差が認められなくなる。一  
15 方、粘度が低くなるに従い、光硬化性樹脂層は小径スルーホ  
ールの中（内周縁から内壁上）へ入り込みやすくなる。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充分安定して保持するこ  
とが困難になる。そして上記の下限を下回ると、ロール状に  
20 巻かれた光硬化性樹脂積層体のロールの端面に、流れ出た樹  
脂のかたまりが生じ、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となる。また、粘度が低すぎ  
ると、スルーホールの孔を覆う光硬化性樹脂層の厚みが不均一

になり、一部に厚みの薄い部分が生じ、十分な膜強度を有しないため、被覆不全(coverage failure)等により、エッチング液のしみ込みを生じるようになる。

5 本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層の厚みは30  
~150  $\mu\text{m}$ であることが必要であり、好ましくは35~100  $\mu\text{m}$ である。厚みが30  $\mu\text{m}$ と薄すぎると、スルーホール開口部の光硬化性樹脂層の被覆膜が現像時に膨潤したり破れを起こしやすくなり、またスルーホール内に周縁からスルーホール内壁上に入り込む光硬化性樹脂層の深さが充分でなく信頼性が低下する。一方、厚みが150  $\mu\text{m}$ と厚すぎると、波長365nm紫外線の紫外線透過率(以下、屡々“365nm紫外線透過率”と略記する)を40%以上に保ちかつ実用的な感度を出すことが難しく、解像性も悪くなるため好ましくない。

15 本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層の365nm紫外線透過率は40~95%であることが必要であり、好ましくは45~90%である。365nm紫外線透過率が40%以下と低いと、スルーホール内周縁からスルーホール内壁に入り込んだ部分の光硬化性樹脂層の硬化が充分行なわれず、ランドが無い部分において被覆不全が生じやすくなる。これはおそらく、スルーホール  
20 ホールの反対側から透過してくる紫外線の強度が充分でないため、特にスルーホール内に入り込んだ部分の光硬化性樹脂層の硬化が不十分のためと考えられる。一方、365nm紫外線透過率が95%以上と高すぎると実用的な光硬化速度(即ち、紫

外線感度)を得ることが不可能となり好ましくない。

本発明に用いる光硬化性樹脂組成物は、ビニル重合体もしくはビニル共重合体からなるバインダー(結合剤)、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も  
5 できる。

ビニル重合体もしくはビニル共重合体からなるバインダーに用いるビニル化合物としては、(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等の(メタ)アクリル酸アルキル類、(メタ)アクリル酸ベン  
10 ジル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン及びアクリロニトリル等がある。また弱アルカリ性水溶液で現像する場合には、上記ビニル化合物に加えてカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などの酸性基を持つビニル化合物を酸当量が100~600に  
15 なる様に共重合させることが望ましい。酸性基としてはカルボキシル基が好ましく、カルボキシル基を有するビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸(半エステルを含む)、フマル酸、マレイン酸(半エステルを含む)、ケイ皮酸、イタコン酸  
20 等が挙げられる。

ビニル共重合体もしくはビニル共重合体からなるバインダーの重量平均分子量は、2万~30万が好ましい。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。

また、光硬化性樹脂層に含有されるバインダーの量は5~90重量%の範囲であり、好ましくは30~70重量%である。90℃の粘度が $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの範囲である光硬化性樹脂層はバインダーの分子量と量、及び共重合組成を選択することにより得ることができる。

本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂積層は、紫外線露光後、現像液で現像するが、現像液は、炭酸ナトリウムなどのアルカリの水溶液または1,1,1-トリクロロエタンなどの有機溶媒を用いて行なうことができる。しかし、本発明の光硬化性樹脂積層体の光硬化性樹脂層は、水には不溶性または非分散性であり、アルカリ水溶液には可溶または分散可能であって、アルカリ水溶液で現像できる光硬化性樹脂層であることが、環境汚染防止の点から好ましい。そのためには上記の酸性基を有するビニル化合物と酸性基を有しないビニル化合物とのビニル共重合体をバインダーとして用いることが好ましい。

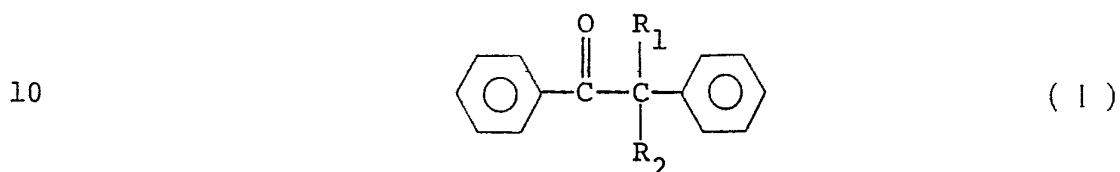
光重合性モノマーについては、末端エチレン性不飽和基を1つ以上有する不飽和化合物が用いられる。その例として、1価又は2価以上の多価アルコールに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られるものがあり、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレンオキサイドの繰返しが2~14のもの)、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレンオキサイドの繰返しが2~14の

もの)、トリメチロールプロパン ジ(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、テトラ  
メチロールメタン トリ(メタ)アクリレート、テトラメチロ  
ールメタン テトラ(メタ)アクリレート、テトラエチレング  
5 リコールフェニルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレン  
グリコールエチルエーテル(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4  
-メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリ  
ロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタク  
リロキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メ  
10 タクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパンを挙げること  
ができる。また、ヘキサメチレン ジイソシアネート、トリ  
レン ジイソシアネートなどの多価イソシアネート化合物  
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  
15 挙げることができる。

そのほか、光重合性モノマーの他の例としては、グリシジ  
ル基含有化合物に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得ら  
れるもの、例えばビスフェノールA ジグリシジルエーテル  
ジ(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテル  
20 (メタ)アクリレートが挙げられる。さらに、多価カルボン  
酸、例えば、無水コハク酸と、水酸基及びエチレン性不飽和  
基を有する化合物、例えば $\beta$ -ヒドロキシエチル (メタ)  
アクリレートとのエステル化物を挙げることができる。

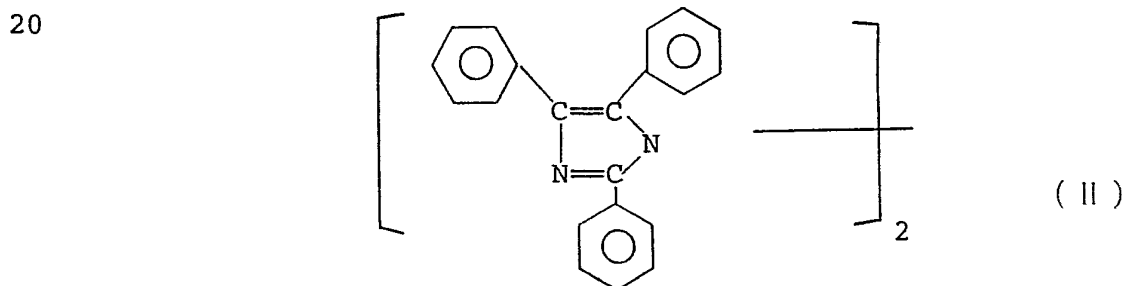
光硬化性樹脂層中に含有される光重合性モノマーの量は5  
 ~80重量%であることが好ましく、より好ましくは20~55重  
 量%である。先に挙げたバインダーと光重合性モノマーの種  
 類とその相対比を適宜選択して、90℃の粘度を $10^4$ ポイズ以  
 5 上 $5 \times 10^5$ ポイズ以下に調整される。

光硬化性樹脂層に含まれる開始剤としては、特に制限は無  
 いが、好ましい例としては下記一般式 (I) 及び (II) で示  
 される化合物を挙げる事ができる。



( $R_1$ 、 $R_2$ はおのこの独立的に水素、水酸基、アルキル基、ア  
 ルコキシ基又はフェノキシ基を示すが、 $R_1$ 、 $R_2$ が同時に水酸  
 基であることはない)

15 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  
 ェニルエーテルなどを挙げる事ができる。



(但しフェニル基が置換されていても良い)

具体例としては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-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニル  
イミダゾリル二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェ  
5 ニルイミダゾリル二量体、2,4,5-トリフェニルイミダゾリル  
二量体等がある。なお、上記二量体は1,2'-結合の二量体で  
ある。

(I) と (II) はそれぞれ単独で用いても良いが併用する  
ことがより好ましい。

10 また、これらの開始剤に加えて、光重合開始能の高いベン  
ゾフェノン、ミヒラーズケトン類、ジエチルチオキサントン  
等のチオキサントン類等の開始剤を用いることもできるが、  
これらの開始剤は紫外線の吸収が大きいので、365nm紫外線  
透過率を40~95%に保つように少量添加する必要がある。光硬  
15 化性樹脂層に含有される開始剤の量は、一般的に0.1~10重量  
%が好ましいが、ミヒラーズケトンやチオキサントンのよう  
な紫外線の吸収の強い開始剤の添加量は0.01~1重量%が好ま  
しい。

光硬化性樹脂層の熱安定性、保存安定性を向上させるため  
20 ラジカル重合禁止剤を含有させるのが好ましい。例えば、p-  
メトキシフェノール、ヒドロキノン、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1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(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等がある。光硬化性樹脂組成物中にラジカル重合禁止剤を添加する場合の添加量は0.001~0.05重量%が好ましい。

- 5 本発明に用いる光硬化性樹脂層には、染料、顔料等の着色物質を含有させても良い。例えばフクシン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジエータ、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。

また、光硬化部分を未硬化部分と区別するために、光照射により発色する発光系染料などの発色剤を含有させても良い。発光系染料としてはロイコ染料とハロゲン化合物の組合せが良く知られている。ロイコ染料としては、例えばロイコクリスタルバイオレット、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、トリブロモメチルフェニルスルホン、4臭化炭素、トリス(2,3-ジブロモプロピル)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。



また、前記光硬化性樹脂組成物には、必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有していても良い。

上記の着色剤、発色剤、可塑剤は、当業界でよく知られているように、本発明に用いられる光硬化性樹脂層の目的の特性を損わない程度の少量を加える。

光硬化性の支持体としては活性光である紫外線を透過する透明なものが望ましい。紫外線を透過しない支持体も用いることができるが、その際には露光前に支持体を除去する必要がある。

10 活性光を透過する支持体としては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、ポリ塩化ビニルデンフィルム、塩化ビニルデン共重合体フィルム、ポリメ  
15 タクリル酸メチルフィルム、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などが挙げられる。

本発明の光硬化性樹脂積層体の支持体の一方の面に積層した感光性樹脂層の該支持体の反対側の他表面には、必要に応じて保護フィルムを積層することができる。この保護フィルムは光硬化性樹脂層体を金属被覆絶縁板に積層する際には剥

離しなければならないので、光硬化性樹脂層との密着力について、支持体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がある。又日本国、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有利に用いることができる。

本発明の光硬化性積層体を、従来のテンディング法で使用されている装置を用い、小径スルーホールを有し且つ両面及び小径スルーホール全内壁に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層して、該金属被覆絶縁板の各スルーホールの両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、次いで露光、現像、エッチングの工程にかけることによって、小径スルーホール内周縁および内壁上の導体層の損傷のないプリント配線板を効率よく製造することができる。

従って、本発明の更に他の態様によれば、プリント配線板の製造方法であって、

(1) 直径0.5mm以下のスルーホールを少なくとも1つ含む複数のスルーホール全内壁及び両面に金属導体層を有する金属被覆絶縁板を提供し；

(2) 上記金属被覆絶縁板の両面に、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含する光硬化性樹脂積層体を積層して、該金属被覆絶縁板の各スルーホールの両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該

支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、

該光硬化性樹脂層は、

- (a) 90℃において $10^1 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、
  - (b) 30～150  $\mu\text{m}$ の厚さ、および
- 5 (c) 波長365nmの紫外線に対して40～95%の紫外線透過率を有しており、

該光硬化性樹脂積層体の金属被覆絶縁板の両面への積層は加圧下で行ない、それにより光硬化性樹脂層の該支持層の反対側に位置する部分が各スルーホールの開孔部の内周縁の内

10 側に部分的に入り込み該内周縁からスルーホール内壁に沿って該内壁面上を所定深さまで延びており；

(3) 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各スルーホールの開孔部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し；

- 15 (4) 露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し；そして

(5) 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、

- 20 ことを包含する方法が提供される。

本発明の方法において、工程(1)の金属被覆絶縁板の準備と、工程(3)の露光、工程(4)の現像及び工程(5)のエッチングの諸操作は、当業界によく知られた公知の方法

で達成することができ、例えば、米国特許第4,360,582号明細書を参照することができる。

5 工程(2)において上記の本発明の光硬化性積層体を、金属被覆絶縁板の両面へ加圧下に積層し、それにより光硬化性樹脂層の該支持層の反対側に位置する部分が各スルーホール  
10 の開口部の内周縁の内側に部分的に入り込み、該内周縁からスルーホール内壁に沿って該内壁面上を所定深さまで延びる。その後、両面から(同時でも別々に行なってもよい)所定のパターンマスクを通して紫外線露光すると、光硬化性樹脂層  
15 のスルーホール内周縁から内壁上に延びる部分にスルーホールの両方の側から紫外線が照射されて、スルーホール内周縁及び内壁上に光硬化樹脂層が密着し、スルーホール開口部の被覆不全が効果的に防止される。

その際、該スルーホールの該内周縁からスルーホール内壁  
15 に沿って該内壁面上に延びる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  $n$  で表わして0.3より小さくないのが好ましく、0.5より小さくないのが更に好ましく、1.1より小さくないのが最も好ましい。

20 スルーホール内の上記樹脂層深さが  $n$  で表わして大きいほど、大きなずれ幅に対しても欠陥が生じ難くて好ましいが、2以上ではそれ以上の効果の増加は認められず、又エッチング後の硬化樹脂層の剥離時間が長くなって生産性が低下する。

該深さが  $n$  で表わして 0.3 より小さすぎると従来のテンディング法との有意な差が無くなる。

第 1 図は、スルーホールの内周縁部から内壁上に光硬化樹脂層が入った状態を示す概略拡大断面図である。第 1 図において、(1) は絶縁板を示し、(2) は絶縁板の両面に形成された厚さ  $l$  の導体層を示し、(3) はスルーホールを示し、(4) は絶縁板の両面に積層された光硬化性樹脂層を示す。 $d$  は、スルーホール内周縁から、内壁上に延びる光硬化性樹脂層の深さを示す。即ち、指数  $n$  は次式で表わされる。

10

$$n = \frac{d (\mu m)}{l (\mu m)}$$

スルーホール内の樹脂層の深さが指数  $n$  で表わして 1.1 より小さくない場合には、工程(5)におけるエッチング時間を、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除去するための最小必要時間よりも長く、該最小必要時間の  $n$  倍 ( $n$  は上に定義した通り) よりも短い時間とすると極めて信頼性良くスルーホールが形成される。スルーホールの内径が 0.5 mm 以下である時に、特に効果が大きい。

光硬化樹脂層 (4) を第 1 図のごとくスルーホールの内周縁から内壁上に入り込ませるためには、ラミネートする時に、ホットロールラミネーターを使用し、光硬化性樹脂層の粘度、基板の厚み等の条件に合わせて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

20

的に、より深く光硬化性樹脂層を入り込ませるためには、ロール温度及び圧力を上げ、ラミネート速度を遅くすると効果がある。

前述の通り、一般的に光硬化性樹脂層のスルーホールの内壁部への入り込み深さが深いほど、より大きなずれ幅に耐えることができ、浅すぎると許容できるずれ幅が小さくなり、従来のテンティング法との差が無くなる。しかし、深くなりすぎるとレジストの剥離時間が長くなり、生産性が低下する。

従って、生産ラインで生じる、マスクのランドと基板のスルーホールとのずれ幅に合わせ、適切な光硬化性樹脂の入り込み深さになるよう、ラミネート条件を設定する必要がある。

使用されるホットロールラミネーターは、一般的に、上下1対の加熱ロールが、上段加熱ロールの両端に1個ずつ設けたエアシリンダーにより加圧されるようになっており、加熱ロールを所定の速度で回転させることにより、基板の両面に光硬化性樹脂積層対体を積層することができる。ラミネートの圧力はエアシリンダーのエア圧力により調整される。

例えば、ホットラミネーターを用い、投入する金属被覆絶縁基板巾1 cm当たり3 kg以上の力で圧着し、かつロールの温度が70°C以上200°C以下とすることにより目的のラミネートを達成することができる。また、圧着は、二回以上行なうことが好ましく、二連のロールを備えた二段式ラミネーターを使用しても良いし何回か繰り返してロールに通し圧着しても

良い。特に二段式ラミネーターの使用が好ましい。二段式ラミネーターは公知であり(日本国、特公昭63-7477)広く工業的に使用されている。圧着による力(F)は次の式により計算できる。

$$5 \quad F = \frac{\pi r^2 \times P}{2 \ell}$$

r : エアシリンダーの内径 (cm)

P : エアシリンダーにかけたエア圧力 (kg/cm<sup>2</sup> - ゲージ)

ℓ : 投入基板巾 (cm)

F : 圧着による力 (kg/cm)

10 ラミネートの速度は小さい方が入り込みは容易であるが、あまり小さいと、生産性に問題があるため、他の条件を考慮しつつ決める必要がある。好ましくは0.5 m ~ 2 m / 分である。

15 ラミネート温度は高い方が入り込みは容易であるが、あまり高いとドライフィルムの性能を保つことが困難になるし、蒸気の発生などがあるため好ましくない。好ましくは70℃以上200℃以下である。

ラミネーターとしては通常用いられるものより高圧、高温になるため、ロール径、長さ、材質などを適宜選択する必要がある。

20 露光は、配線として残したい部分及び導電性スルーホールの開孔部の被覆として残したい部分が透明な高透過性マスクを通し、超高压水銀燈などの紫外線を用いて行なわれる。

現像は、アルカリ現像型ドライフィルムでは通常1%程度の炭酸ナトリウム水溶液をスプレーし、有機溶剤現像型では1,1,1-トリクロルエタンを用いて行うことができる。現像後すぐにエッチングしてもよいが、さらにそのあと紫外線を照射してもよい。

エッチングは酸性エッチング、アルカリエッチングなど、使用するドライフィルムに適した方法で行なうことができる。

エッチング後の光硬化樹脂画像レジストの剥離は、光硬化性樹脂層がアルカリ現像型の場合は、現像液よりも濃度の高いアルカリ水溶液、例えば、通常3%前後の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水溶液をスプレーして行う。有機溶剤現像型の場合は、現像液よりも溶解力の大きい有機溶剤、一般的に、ジクロルメタンを用いて行なうことができる。



[図面の簡単な説明]

第1図は、スルーホールの内周縁部から内壁上に樹脂層が形成された状態を示す概略拡大断面図である。

[発明を実施するための最良の形態]

5 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲は、実施例に限定されるものではない。

以下の実施例中の「部」は全て「重量部」である。

実施例中の諸特性は、次の方法により測定した。

①粘度の測定方法

10 フローテスター（日本国、島津製作所製 CFT-500）を用い、等速昇温試験により下記式により粘度を得た。

$$VI = \frac{\pi R^4 P}{8LQ} (\text{Poise})$$

ここで P: 試験圧力 (dyne/cm<sup>2</sup>)

15 R: ダイ半径 (mm)

L: ダイ長 (mm)

Q: 流れ値 (ml/sec)

②365nm紫外線透過率の測定

20 UV分光計（日本国、島津製作所製 UV-240）で、測定側にポリエチレンテレフタレート、感光層の積層体を置き、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700μm~300μmまでを連続測定し、365nmの値をチャートより読み取った。

## ③ コールドフロー特性の評価の方法

光硬化性樹脂積層体を2.5cm角に切り、保護フィルム(ポリエチレンフィルム)を剥がし、ポリエチレンテレフタレートフィルム10cm角の中央にはさみ、40℃に加熱した油圧プレスにより100kgの力を5分間加え、レジストの4方向でののはみ出し幅を測定し、その平均値を求めた。

0.5mm未満……………○

0.5mm以上0.8mm未満……………△

0.8mm以上……………×

10 経験的に、この評価により、ロール状にして20℃の雰囲気中で保存した場合に、ロールの端面に流れ出た樹脂のかたまりが生じ、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できなくなるまでの期間は

○:4ヶ月以上

15 △:1週間以上4ヶ月未満

×:1週間未満

であることが解っている。

④ 感光層のスルーホールの開口部内周縁から内壁上への入り込み深さ(以下、屢々“入り込み深さ”と略記する):

20 現像後の基板をエポキシ樹脂により包埋硬化し、ダイヤモンドカッターにより切断し、スルーホール部が現われるまで研磨し、光学顕微鏡により第一図のdの長さを測定した。

⑤ スルーホールの開口部被覆保持率

エッチング後、光学顕微鏡により開口部被覆を観察し、  
破れの有無を確認した。

$$\text{開口部被覆保持率} = \frac{\text{被覆不全のないホール数}}{\text{観察ホール数}} \times 100$$

## 5 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 n-ブチル（重量比が65/27/8）の組成を有し重量平均分子量が8.0万の共重合体の35%メチルエチルケトン溶液(B-1)	140部
10	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（日本国、日本油脂株式会社PP-1000）とのウレタン化反応物(M-1)	30部
	ノナプロピレングリコールジアクリレート(M-2)	10部
	ベンジルジメチルケタール(I-1)	5部
15	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)	0.5部
	マラカイトグリーン(D-1)	0.1部
	ロイコクリスタルバイオレット(D-2)	0.4部
	トリブロモメチルフェニルスルホン(D-3)	0.4部
	メチルエチルケトン(MEK)	8部
20	上記組成より成る溶液を厚さ25 $\mu$ m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 $^{\circ}$ Cの乾燥機中で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（以下、屢々“感光性層”と略記する）の厚	

さは $50\mu\text{m}$ であった。この感光性層の $90^\circ\text{C}$ における粘度は $1.5 \times 10^5$ ポイズであり、 $365\text{nm}$ の紫外線透過率は68%であった。

感光性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 $35\mu\text{m}$ 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。

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、感光性層を銅張り積層板にホットロールラミネーター(日本国、旭化成工業株式会社製「AL-70型」)により $120^\circ\text{C}$ でラミネートした。内径が $4\text{cm}$ のエアシリンダーを用い加圧し、エアシリンダーにかけたエア圧力は $5\text{kg}/\text{cm}^2$ ゲージとし、ラミネート速度は $1.0\text{m}/\text{min}$ とした。また、用いた銅張り積層板は厚さ $1.6\text{mm}$ 又は $0.8\text{mm}$ でありガラス繊維エポキシ基材の両面に $50\mu\text{m}$ 銅箔を張り合せ、巾 $30\text{cm}$ 長さ $20\text{cm}$ の基板中に直径 $0.4\text{mm}$ のスルーホールを $1000$ 個作り、スルーホールメッキにより、さらに $20\mu\text{m}$ の銅を析出させて両面の導通を図ったものとした。

感光性層に、直径 $0.45\text{mm}$ の円状の透過部をスルーホールの位置に合わせて $1000$ 個作ったネガフィルムを通じて、超高圧水銀ランプ(日本国、オーク製作所 201KB)により $100\text{MJ}/\text{cm}^2$ で露光した。この時一方の面は、マスクをずれ巾が $100\mu\text{m}$ 又は $20\mu\text{m}$ となるようにずらして露光し、もう一方の面はずれないようにして露光した。マスクをずらした場合は、上記したネガフィルムの円状透過部とスルーホール開口部(断面円形)

との各円周間のずれ巾を、マスクの非透過部と該スルーホール開口部が重なる側において、円状透過部及びスルーホール開口部の各々の中心を通る直線上において測定し、マスクずれとした。次いでポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を約70秒スプレーし未露光部分を溶解除去したところ、良好な硬化樹脂画像を得た。感度はコダック21段ステップタブレットを用いて7段目まで硬化樹脂膜が残っていた。この基板を塩化第二銅エッチング液によりエッチングした。この時の最小必要エッチング時間は100秒で、エッチング時間は120秒とした。50℃の3%水酸化ナトリウム水溶液120秒スプレーしてレジストとして用いた硬化樹脂膜を剥離した後テスターによりスルーホール内部の導通を見たところ、1.6mm厚の基板で100 $\mu$ mずれた部分の断線は10ヶ所(1.0%)であり、20 $\mu$ mずれた部分の断線は0ヶ所(0.0%)であった。又、スルーホール開口部被覆(以下、屢々、“開口部被覆”と略記する)の保持率(板厚1.6mm マスクずれ20 $\mu$ m)は100%であり開口部被覆不全は無かった。

#### 実施例2～5及び比較例1～8

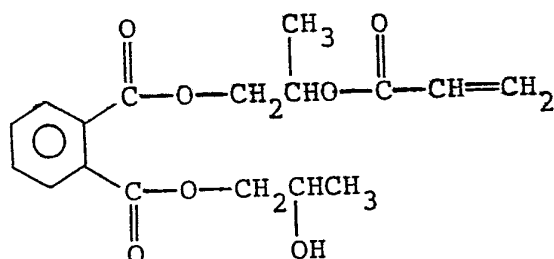
実施例1と同様にして、第1表に示す組成により実施した結果を同じく第1表に示す。

尚、第1表に示す組成の略号は、実施例1と以下に示すものである。

M-3: 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

5



日本国、日本触媒化学(OE-A200)。

10 B-2:メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸 n-ブチル/スチレン (重量比が40/25/10/25) の組成を有し重量平均分子量が7.0万であるポリマーの35%メチルエチルケトン溶液。

B-3:B-1と共重合組成が同じで、重量平均分子量が12.5万であるポリマーの30%メチルエチルケトン溶液。

15 B-4:B-1と共重合組成が同じで、重量平均分子量が2.5万であるポリマーの40%メチルエチルケトン溶液。

I-3:ベンゾフェノン。

I-4:ミヒラーズケトン。

第1表 (続く)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	
組成 ( )内は 重量部	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-2(155) M-1(30) M-2(10) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(3) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-2(155) M-1(30) M-2(10) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(148) M-1(24) M-2(10) M-3(8) I-1(4) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	
粘度(ポイズ) 90°C	$1.5 \times 10^8$	$7.0 \times 10^8$	$1.0 \times 10^8$	$8.5 \times 10^8$	$1.5 \times 10^8$	
膜厚( $\mu\text{m}$ )	50	50	80	80	50	
UV透過率 (365nm)	68	60	48	45	70	
感度(100 $\text{m}^2/\text{cm}^2$ コダック21段 ステップ タブレット)	7	7	7	8	7	
入り込み深さ (d)( $\mu\text{m}$ )	35	40	45	45	40	
スル板厚マスク ーホ1.6 ずれ ール mm 100 $\mu\text{m}$ 断線 20 $\mu\text{m}$	率 (%)	0.8	0	0	0	0
		0.8	0	—	—	—
開口部被覆保持 率(%) (板厚 1.6mmマスク ずれ20 $\mu\text{m}$ )	100	100	100	100	100	
コールドフロー 特性	○	△	○	△	○	

第1表 (続き)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成 ( )内は 重量部	B-3(167) M-1(30) M-2(10) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-3(190) M-1(25) M-2(5) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-3(4) I-4(0.1) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(7) I-2(3.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)
粘度(ポイズ) 90°C	$6 \times 10^5$	$5 \times 10^5$	$1.5 \times 10^5$	$1.7 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$
膜厚(μm)	50	50	50	40	50
UV透過率 (365nm)	70	70	6	96	35
感度(100 m <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> コダック21段 ステップ タブレット)	7	7	7	0	10
入り込み深さ (d)(μm)	10	5	37	30	35
スル板厚マスク ーホ1.6 ずれ ール mm 100 μm 断線 20 μm 率 板厚 (%) 0.8 20 μm mm	8 3 2	15 5 —	26 4 —	100 90 —	13 2 —
開口部被覆保持 率(%) (板厚 1.6mmマスク ずれ20 μm)	10	0	0	0	50
コールドフロー 特性	○	○	○	○	○



第1表 (続き)

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	
組成 ( )内は 重量部	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-1(140) M-1(30) M-2(10) I-1(2) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4) MEK(8)	B-4(143) M-1(25) M-2(8) I-1(5) I-2(0.5) D-1(0.1) D-2(0.4) D-3(0.4)	
粘度(ポイズ) 90°C	$1.5 \times 10^5$	$1.7 \times 10^5$	$5 \times 10^5$	
膜厚( $\mu\text{m}$ )	25	170	50	
UV透過率 (365nm)	80	50	70	
感度(100 $\text{m}^2/\text{cm}^2$ コダック21段 ステップ タブレット)	7	2	5	
入り込み深さ (d)( $\mu\text{m}$ )	15	45	10	
スル ーホ ール 断線 率 (%)	板厚 1.6 mm マスク ずれ 100 $\mu\text{m}$ 20 $\mu\text{m}$ 板厚 0.8 mm 20 $\mu\text{m}$	52 5 —	9 0.4 —	5 1 12
開口部被覆保持 率(%) (板厚 1.6mmマスク ずれ20 $\mu\text{m}$ )	40	50	70	
コールドフロー 特性	○	○	×	

## 比較例 9

次の組成を有する溶液を調製した。

	スチレン/マレイン酸モノブチルエステル 共重合体(重量平均分子量20,000, 酸価180)	35.5部
	スチレン/アクリル酸(重量比75/25) 共重合体(重量平均分子量7000)	25.5部
5	トリメチロールプロパントリアクリレート	28.0部
	テトラエチレングリコールジアクリレート	3.0部
	ベンゾインメチルエーテル	7.5部
	I - 2	2.0部
	ベンゾトリアゾール	0.4部
10	D - 2	0.4部
	D - 1	0.1部
	M E K	100部

上記組成より成る溶液を用い、実施例 1 と同様の方法により感光性層を得た。この感光性層の厚さは50  $\mu\text{m}$  であり、90  
 15  $^{\circ}\text{C}$  における粘度は $1 \times 10^3$  ポイズであり、365nmの紫外線透過率は60%であった。実施例 1 と同様にして光硬化性積層体を作成し、実施例 1 と同様の方法により評価したところ(基板厚さは、1.6mm)、感度はコダック21段ステップタブレットを用いて7段であり、スルーホール内部の断線率は(マスクずれ  
 20 100  $\mu\text{m}$ )8%であった。

## 実施例 6

次の組成を有する溶液を調製した。

	メタクリル酸メチル／アクリル酸メチル(重量比で98/2)の組成を有し重量平均分子量が20万の共重合体	50部
	ヘキサメチレンジイソシアネートとアクリル酸-2-ヒドロキシプロピルとのウレタン化反応物	13部
5	トリメチロールプロパントリアクリレート	13部
	テトラエチレングリコールジアクリレート	13部
	I - 1	5部
	I - 2	0.5部
	D - 1	0.1部
10	D - 2	0.4部
	D - 3	0.5部
	p-トルエンスルホンアミド	6部
	メチルエチルケトン	140部

上記組成より成る溶液を用い、実施例1と同様に感光性層を得た。感光性層の厚さは50 $\mu$ mであり、90 $^{\circ}$ Cにおける粘度は $1.3 \times 10^5$ ポイズであり、365nmの紫外線透過率は67%であった。

実施例1と同様にして光硬化性積層体を作成し、未露光部の溶解に1,1,1-トリクロロエタンを用いて100秒スプレーした他は実施例1と同様の方法により評価したところ(基板厚さは、1.6mm)、感度はコダック21段ステップタブレットを用いて7段であり、スルーホール内部の断線率は(マスクずれ10 $\mu$ m)0.8%であった。

## 比較例 10

次の組成を有する溶液を調製した。

	ポリメタクリル酸メチル(重量平均分子量10万)	65部
	M-3	20部
5	ベンゾインメチルエーテル	5部
	D-2	0.2部
	D-3	0.5部
	トリエチレングリコールジアセテート	8部
	p-メトキシフェノール	0.5部
10	M E K	100部

上記組成より成る溶液を用い、実施例1と同様の方法により感光性層を得た。感光性層の厚さは50 $\mu$ mであり、90 $^{\circ}$ Cにおける粘度は $1 \times 10^7$ ポイズであり、365nmの紫外線透過率は60%であった。実施例1と同様にして光硬化性積層体を作成し、実施例6と同様の方法により評価したところ、感度はコ  
 15 ダック21段ステップタブレットを用いて6段であり、スルーホール内部の断線率は(マスクずれ100 $\mu$ m)37%であった。

## 実施例7~9、比較例11~13

次のA及びBの溶液を調合した。

- 20 A:実施例1と同じ組成
- B:比較例2のD-1の代わりにダイヤモンドグリーン  
 の0.06部を用いた組成

A及びBの各組成物を用いて、実施例1と同様の方法によ

り光硬化性樹脂積層体を得た。感光層の膜厚は $50\mu\text{m}$ である。

性能評価の試験については、実施例1と同一の方法により行なったが、二段式ラミネーターとしてはAL-700(日本国、旭化成工業製)を用いた。ラミネート速度は $0.5\text{m}/\text{min}$ とした。

- 5 圧力を種々変化させることにより基板巾 $1\text{cm}$ 当たりの圧着力を変化させた。試験の結果を第2表に示す。

第2表

	組成	ラミネート方式 温度(前段/後段)	基板巾1cm当り の圧着力(kg)	入り込み 深さ(d)( $\mu\text{m}$ )	開口部被覆 保持率(%) <sup>1)</sup>	$\rho$	エッチング時間 最小エッチング時間 <sup>2)</sup>
実施例 7	A	一段式 120	6.0	60	56	1.2	1.1
実施例 8	A	二段式 120/140	4.5	80	95	1.6	1.2
実施例 9	A	二段式 120/140	5.5	92	100	1.8	1.2
比較例 1 1	B	二段式 120/140	5.5	86	0	1.7	1.2
比較例 1 2	A	一段式 120	2.0	10	0	0.2	1.2
比較例 1 3	A	二段式 120/140	2.0	22	5	0.4	1.2

1) マスクずれ 100  $\mu\text{m}$

2) 最小必要エッチング時間 100秒

## 〔産業上の利用可能性〕

本発明の新規な光硬化性樹脂積層体は、それを加圧下に小径スルーホールを有する金属被覆絶縁板の両面に積層し、紫外線露光及び現像液による現像を行なうと、小径スルーホールの両開口部の内周縁部より内壁上に密着した硬化樹脂層がスルーホール内部に形成されて被覆不全の無いスルーホールの開口部被覆が得られ、その後のエッチング工程においてエッチング液がスルーホール内にしみ込む危険がなくなり、信頼性の極めて高いスルーホールによる両面間の導通が得られ、近年益々その需要が増加しつつある小径スルーホールを有するプリント配線板の製造に有利に利用できる。

## 請求の範囲

1. 支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含し、該光硬化性樹脂層が、

(a)90℃において $10^1 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

5 (b)30~150 $\mu\text{m}$ の厚さ、および

(c)波長365nmの紫外線に対して40~95%の紫外線透過率を有するところの光硬化性樹脂積層体。

2. 該光硬化性樹脂層が水に不溶性または非分散性であり、アルカリ水溶液に可溶または分散可能である請求項1の光硬化性樹脂積層体。

10

3. 該光硬化性樹脂層がビニル共重合体、光重合性モノマー及び光重合開始剤を含む請求項2の光硬化性樹脂積層体。

4. 複数の導電性スルーホールを有するプリント配線板製造用光硬化性樹脂積層体であって、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含し、該光硬化性樹脂層は、

15

(a)90℃において $10^1 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

(b)30~150 $\mu\text{m}$ の厚さ、および

(c)波長365nmの紫外線に対して40~95%の紫外線透過率

20 を有し、

該光硬化性樹脂積層体は、両面及びスルーホール全内壁に金属導体層を有する金属被覆絶縁板の両面に積層して用いられるものであり、その際該金属被覆絶縁板の各スルーホール



の両端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、次いで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各スルーホールの開口部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し、露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し、そして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ように適合された光硬化性樹脂積層体。

5 10 5. 該複数のスルーホールが直径0.5mm以下のスルーホールを少なくとも1つ含んでいる請求項4の光硬化性樹脂積層体。

6. 該光硬化性樹脂が水に不溶性または非分散性であり、アルカリ水溶液に可溶または分散可能である請求項4の光硬化性樹脂積層体。

15 7. 該光硬化性樹脂がビニル共重合体、光重合性モノマー及び光重合開始剤を含む請求項6の光硬化性樹脂積層体。

8. プリント配線板の製造方法であって、

(1)直径0.5mm以下のスルーホールを少なくとも1つ含む複数のスルーホール全内壁及び両面に金属導体層を有する金属被覆絶縁板を提供し;

20 (2)上記金属被覆絶縁板の両面に、支持体および該支持体の一方の面に設けた光硬化性樹脂層を包含する光硬化性樹脂積層体を積層して、該金属被覆絶縁板の各スルーホールの両

端開口部を含む両面を光硬化性樹脂層の一方の面であって該支持層の反対側に位置する方の面でカバーし、

該光硬化性樹脂層は、

(a)90℃において $10^1 \sim 5 \times 10^5$ ポイズの粘度、

5 (b)30~150 $\mu\text{m}$ の厚さ、および

(c)波長365nmの紫外線に対して40~95%の紫外線透過率

を有しており、

該光硬化性樹脂積層体の金属被覆絶縁板の両面への積層は加圧下で行ない、それにより光硬化性樹脂層の該支持層の反対側に位置する部分が各スルーホールの開口部の内周縁の内  
10 側に部分的に入り込み該内周縁からスルーホール内壁に沿って該内壁面上を所定深さまで延びており；

(3)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各スルーホール  
15 の開口部をカバーする光硬化した樹脂潜像を形成し；

(4)露光された樹脂層を現像液で現像して硬化樹脂画像を形成し；そして

(5)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  
20 する、

ことを包含する方法。

9. 請求項8の方法にして、該スルーホールの該内周縁からスルーホール内壁に沿って該内壁面上を所定深さまで延びる

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  $n$  で表わして 0.3 より小さくない方法。

5 10. 該深さが指数  $n$  で表わして 0.5 より小さくない請求項 9 の方法。

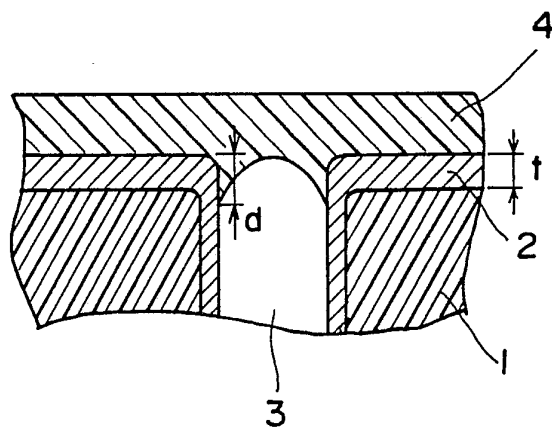
11. 該深さが指数  $n$  で表わして 1.1 より小さくなく、且つ工程 (5) におけるエッチング時間を、上記硬化樹脂画像以外のところの金属被覆絶縁板の両面上の金属導体層を除去するための最小必要時間よりも長く、該最小必要時間の  $n$  倍 ( $n$  は上に定義した通り) よりも短い時間とすることを特徴とする請求項 10 の方法。

12. 該光硬化性樹脂層が水に不溶性または非分散性であり、アルカリ水溶液に可溶または分散可能である請求項 8 ~ 11 のいずれかの方法。

15 13. 該光硬化性樹脂層がビニル共重合体、光重合性モノマー及び光重合開始剤を含む請求項 12 の方法。

$\frac{1}{1}$

FIG. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00630

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl <sup>5</sup>	B32B27/00, B32B15/08, H05K3/42			
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	B32B27/00			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>				
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1990			
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1990			
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>				
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>		
Y	JP, A, 61-171721 (Toyobo Co., Ltd.), 2 August 1986 (02. 08. 86), (Family: none)	1 - 13		
Y	JP, A, 61-89846 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 8 May 1986 (08. 05. 86), (Family: none)	1 - 13		
Y	JP, A, 59-130568 (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 27 July 1984 (27. 07. 84), (Family: none)	1 - 13		
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
<b>IV. CERTIFICATION</b>				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
August 3, 1990 (03. 08. 90)	August 20, 1990 (20. 08. 90)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP90/00630

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. B32B27/00, B32B15/08, H05K3/42		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	B32B27/00	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1990年 日本国公開実用新案公報 1971-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 61-171721 (東洋紡績株式会社), 2. 8月. 1986 (02. 08. 86), (ファミリーなし)	1-13
Y	J.P, A, 61-89846 (旭化成工業株式会社), 8. 5月. 1986 (08. 05. 86), (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, A, 59-130568 (日東電気工業株式会社), 27. 7月. 1984 (27. 07. 84), (ファミリーなし)	1-13
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 03. 08. 90	国際調査報告の発送日 20.08.90	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 赤坂信一	4F 6701