

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
B32B 27/00
B32B 15/08
H05K 3/42

(45) 공고일자 1994년05월 11일
(11) 공고번호 특1994-0004022

(21) 출원번호	특 1990-0701948	(65) 공개번호	특 1992-0700108
(22) 출원일자	1990년08월31일	(43) 공개일자	1992년02월 19일
(86) 국제출원번호	PCT/JP 90/000630	(87) 국제공개번호	WO 90/14225
(86) 국제출원일자	1990년05월 17일	(87) 국제공개일자	1990년 11월 29일

(30) 우선권 주장 121325/89 1989년05월 17일 일본(JP)
 240262/89 1989년09월 18일 일본(JP)
 304878/89 1989년 11월 27일 일본(JP)

(71) 출원인 아사히가세이고오교 가부시끼가이샤 에리 마사요시
 일본국 오오사카후 오오사카시 기따꾸 도지마하마 1쵸메 2방 6고

(72) 발명자 마쓰다 히데끼
 일본국 시즈오카켄 후지시 아오시마쵸 68 엔도아파트 A-34
 사도 지로
 일본국 시즈오카켄 후지시 나가노 490-342
 모리 도루
 일본국 시즈오카켄 후지시 가와나리시마 487-1-102

(74) 대리인 이준구

심사관 : 정낙승 (특자공보 제3622호)

(54) 광경화성 수지 적층체 및 그것을 사용하는 프린트 배선판의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

광경화성 수지 적층체 및 그것을 사용하는 프린트 배선판의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 광경화성 수지 적층체에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 본 발명은 소경 관통공(through-holes of a small diameter)을 갖는 프린트 배선판의 제조에 적합한 신규한 광경화성 수지 적층체, 및 이 적층체를 사용하는 프린트 배선판의 제조 방법에 관한 것이다.

[배경 기술]

종래, 프린트 배선판의 관통공은 기판의 양측의 배선 패턴의 전기전도를 유지하는 기능과 함께, 이 관통공 내에 소자의 핀을 삽입하고, 납땀에 의해 소자를 기판에 고정하는 기능을 갖고 있었다. 따라서, 관통공의 직경은 수 mm(2~6mm) 정도이며, 또 기판 표면의 관통공의 주위에 형성되는 도체층(이하, 이 도체층 부분을 "랜드"라고 칭한다)의 폭은 통상 약 0.5mm였다. 이와 같은 관통공을 갖는 프린트 배선판을 제조하는 방법으로서 광경화성 수지 적층체를 사용하는 텐팅(tenting) 법이라고 불리는 방법이 알려져 있으며, 실제로 널리 행하여 지고 있었다(일본국 특공소 46-3746), 텐팅법은 지지체 및 이 지지체의 한쪽면에 설치한 광경화성 수지층으로 이루어진 광경화성 수지 적층체를, 양면 및 관통공 전내벽(entire inner walls of through-hole)에 금속 도체층을 갖는 금속피복절연판의 양면에 적층하여 이 금속 피복절연판의 각 관통공의 양단 개구부를 포함하는 양면을 광경화성 수지층의 한쪽면인, 이 지지층의 반대측에 위치하는 쪽의 면으로 커버하고 이어서 이 금속 피복 절연판의

각면상의 광경화성 수지층을 소정의 투과성 패린 마스크를 통하여 자외선 노광(light exposure)하여 각 관통공의 개구부를 커버하는 광경화 수지 잠상(latent image)을 형성하고 노광된 수지층을 현상액으로 현상하여 경화 수지화상을 형성하고, 그리하여 에칭 레지스트(etching resist)로서의 상기 경화 수지화상 이외의 곳의 금속피복절연판의 양면상의 금속도체층을 에칭함으로써 관통공을 갖는 프린트 배선판을 제조하는 방법이다. 여기서 관통공의 구멍을 밀도록 형성된 에칭 레지스트 패턴은 관통공의 주위에 형성된 텐드의 표면에 접촉함으로써 유지되고, 에칭액이 관통공 내로 들어가는 것을 방지할 수가 있다.

근래 프린트 배선판의 고밀도화에 적합한 제조기술로서 표면 실장법(mounting-on-surface method)이 널리 행해지게 되었다. 표면 실장법에 의하면 기판에 실장되는 소자는 기판 표면의 도체층에 납땀하여 고정된다. 이 경우 관통공은 기판의 양측의 배선 패턴의 전기전도를 취하는 기능만으로 족하고, 소자의 핀을 삽입하는 기능이 불필요하게 되었기 때문에 종래보다도 작은 직경의 관통공을 사용한 고밀도 프린트 배선판의 제조가 설계상은 가능하게 되었다.

상기한 직경의 작은 관통공은 소경 관통공(또는 미니바이어 관공)이라고 호칭되고 있다. 소경 관통공은 직경이 0.5mm 이하이며, 랜드폭은 100 μ m 이하, 바람직하게는 50 μ m 이하이다.

소경 관통공을 갖는 프린트 배선판을 종래 텐팅법으로 제조하려고 하면, 소경 관통공내에의 에칭액의 스며 들어감으로 인한 불량이나 자주 발생하여 실질적으로 제조가 불가능하다. 이것은 실제의 제조 라인에서는 광경화성 수지층의 노광시에 사용하는 마스크의 열적 신축이나 절연기판에 관통공을 형성할때의 드릴의 흔들림에 의해서 관통공이 굽어서 형성되기 때문에 관통공의 양단 개구부의 상호의 위치 어긋남 등의 여러가지의 원인으로 인해 마스크상의 랜드와 기판의 관통공의 상대적인 위치 어긋남이 생기고 그 어긋남 폭이 랜드폭보다 크게 되기 때문에 관통공의 주위의 일부에 랜드가 없는 부분이 생기고 그 부분에서는 레지스트 패턴이 길락 되기 때문이다.

그래서 소경 관통공 내로 에칭액이 스며드는 것을 방지하기 위하여 미리 관통공내에 구멍 메우는 잉크(plugging ink)라고 칭하는 수지를 충전한 후, 광경화성 수지 적층체를 기판에 적층하는, 구멍 메우는 잉크법이라고 불리는 방법이 널리 행해지고 있다.

그러나 구멍 메우는 잉크법은 종래의 텐팅법에 비하여 구멍 메우는 잉크를 충전하는 공정과 에칭후에 구멍 메우는 잉크를 제거하는 공정이 가하여 지기 때문에 생산성이 대폭적으로 저하된다는 문제를 갖고 있었다.

따라서 소경 관통공을 갖는 프린트 배선판을 에칭 공정중에 소경 관통공내로 에칭액이 스며드는 일이 없고, 극히 높은 관통공의 전도 신뢰성을 가지고, 확실하게 또한 높은 생산성으로 제조하기에 적합한 신규한 광경화성 수지 적층체 및 그것을 사용하는 이 프린트 배선판의 제조방법의 개발이 당 업계의 강한 요망이었다.

따라서, 본 발명의 하나의 목적은 소경 관통공을 갖는 프린트 배선판의 제조에 적합한 신규한 광경화성 수지 적층체를 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 하나의 목적은 상기한 신규한 광경화성 수지 적층체를 사용하는 소경 관통공을 갖는 프린트 배선판의 제조방법을 제공하는데 있다.

상기 및 그외의 본 발명의 제 목적, 제 특징 및 제 이익은 다음의 상세한 기술 및 특허청구의 범위에서 명백히 될 것이다.

[발명의 개시]

본 발명자들은 상기의 과제를 해결하기 위하여 예의 연구를 행한 결과 놀랍게도 특정의 정도, 특정의 두께, 및 특정의 자외선 투과율을 함께 갖는 광경화성 수지층을 갖는 신규한 광경화성 수지 적층체를 사용하여 이 광경화성 수지 적층체를 가압하여 소경 관통공을 갖는 금속 피복기판에의 양면에 적층하면 광경화성 수지 적층체의 광경화성 수지 적층이 소경 관통공의 내주연(inner circumferential edge)의 내측에 들어가서, 기판 양면으로 부터 광경화성수지층을 노광하면 표면측으로부터와 이면측으로 부터의 양측으로 부터의 활성광선의 조사에 의해서 에칭액의 스며드는 것을 완전히 방해하는 레지스트층이 소경 관통공의 주연부로 부터 관통공 내벽상에 형성되어 목적의 소경 관통공형 프린트 배선판이 극히 높은 생산성으로 제조할 수 있는 것을 지견하여 본 발명에 이르렀다.

즉, 본 발명의 1태양에 의하면 지지체 및 이지지체의 한쪽면에 설치한 광경화성 수지층을 포함하고, 이 광경화성 수지층이,

- (a) 90 $^{\circ}$ C에서 $10^4 \sim 5 \times 10^5$ 포이즈 점도.
- (b) 30~150 μ m의 두께, 및
- (c) 파장 365nm의 자외선에 대하여 40~95%의 자외선 투과율을 갖는 것의 광경화성 수지 적층체가 제공된다.

또 본 발명의 다른 태양에 의하면 복수의 전도성 관통공을 갖는 프린트 배선판 제조용 광경화성 수지 적층체로서 지지체 및 이 지지체의 한쪽면에 설치한 광경화성 수지층을 포함하고 이 광경화성 수지층은

- (a) 90 $^{\circ}$ C에서 $10^4 \sim 5 \times 10^5$ 포이즈 점도
- (b) 30~150 μ m의 두께, 및
- (c) 파장 365nm의 자외선에 대하여 40~95%의 자외선 투과율을 가지며,

이 광경화성 수지 적층체는 양면 및 관통공 전내벽에 금속 도체층을 갖는 금속 피복절연판의 양면에 적층하여 사용하는 것이며, 그때 이 금속피복절연판의 각 관통공의 양단 개구부를 포함한 양면을 광경화성 수지층의 한쪽면인, 이 지지층의 반대측에 위치하는 쪽의 면으로 커버하고, 이어서 이 금속 피복절연판의 각면상의 광경화성 수지층을 소정의 투과성 패턴 마스크를 통하여 자외선 노광하여 각 관통공의 개구부를 커버하는 광경화한 수지 장상을 형성하고, 노광된 수지층을 현상액으로 현상하여 경화수지 화상을 형성하고, 그리하여 에칭 레지스트로서의 상기 경화수지화상 이외의 곳의 금속피복 절연판의 양면상의 금속 도체층을 에칭하도록 적합한 광경화성 수지 적층체가 제공된다.

본 발명의 광경화성 수지 적층체를 소경 관통공을 갖는 금속 피복기판의 양면에 가압하에서 적층하고 기판의 표면측 및 이면측으로 부터의 양측으로부터 노광후 에칭에 의해 얻어지는 레지스트 층은 단면 사진이나 주사형 전자 현미경 사진 등에 의해 조사한 결과, 다음 것이 발견되었다. 즉, 소경 관통공의 개구부를 밀어서 형성된 광경화성 수지층의 광경화한 수지막은 각 관통공의 개구부의 곳에서 이 개구부의 내주연의 내측에 부분적으로 인입(intrusion)되어 이 내주연으로부터 관통공 내벽을 따라서 이 내벽면에 밀착하여 소정 깊이까지 뺨어 있고, 패턴 마스크의 어긋남에 의해 실질적으로 랜드가 형성되지 않았던 부분에 있어서도, 관통공의 개구부 내주연부로 부터 관통공내로의 스며들어 가는 것을 방지하고 관통공 내벽 도체층의 에칭액에 의한 결함이 생기지 않게 되어 있다. 이와 같은 관통공용 레지스트의 형성은 종래의 텐팅법에 있어서의 기판 표면의 랜드와 광경화성 수지층과의 밀착에 의거한 관통공용 레지스트의 형성과는 전혀 상이한 것이며, 이 사실로 인해 전도성 소경 관통공의 현저하고 확실한 형성이 가능케 된 것이다. 그리고 본 발명의 광경화성 수지 적층체를 종래의 텐팅법에 의한 관통공 배선판의 제조에 사용하면, 종래의 광경화성 수지 적층체와 동등하게 또는 그 이상의 수율로 제조하는 것이 가능하다.

본 발명의 광경화성 수지 적층체의 광경화성 수지층은 90℃에 있어서의 점도가 $10^4 \sim 5 \times 10^5$ 포이즈인 것이 필요하며, 바람직하게는 $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ 포이즈이다. 점도가 높아짐에 따라 광경화성 수지층의 소경 관통공 내주연으로 부터 내벽상으로의 인입성이 저하하고 적층 조건을 최적으로 하더라도 종래의 텐팅법에 대한 우위성이 작아져서 상기한 사항을 초과하면 실질적으로 유의한 차를 인정할 수 없게 된다. 한편 점도가 낮아짐에 따라 광경화성 수지층은 소경 관통공의 안(내주연으로 부터 내벽 위)으로 인입(intrusion)되기 쉬워진다. 그러나 이 경우 광경화성 수지 적층체를 실온에서 보존할때 광경화성 수지층의 소정의 균일한 두께를 충분히 안정하게 해서 유지하는 것이 곤란하게 된다. 그리하여 상기의 하한을 하회하면 로울상으로 감겨진 광경화성 수지 적층체의 로울의 단면에 유출된 수지의 덩어리가 생겨 실질적으로 광경화성 수지 적층체를 기판에 안정되게 적층하는 것이 불가능하게 된다. 또 점도가 지나치게 낮으면 관통공의 구멍을 덮는 광경화성 수지층의 두께가 불균일하게 되고 일부에 두께의 얇은 부분이 생겨, 충분한 막강도를 갖지 않기 때문에 피복 불안전(coverage failure)등으로 인해 에칭액이 관통공 속으로 스며들게 된다.

본 발명의 광경화성 수지 적층체의 광경화성 수지층의 두께는 30~150 μ m인 것이 필요하고, 바람직하기는 35 내지 100 μ m이다. 두께가 30 μ m 이하로 지나치게 얇으면 관통공 개구부의 광경화성 수지층의 피복막이 현상시에 팽윤을 하거나 찢어짐이 생기기가 쉽게 되고 또 관통공내에 주연으로부터 관통공 내벽상에 인입되는 광경화성 수지층의 깊이가 충분히 얇고 신뢰성이 저하한다. 한편 두께가 150 μ m 이상으로 지나치게 두꺼우면 파장 365nm 자외선의 자외선 투과율(이하 자주 "365nm 자외선 투과율" 이라고 약기한다)을 40% 이상으로 유지하고 또한 실용적인 점도를 내는 것이 어렵고 해상성도 약화되기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명의 광경화성 수지 적층체의 광경화성 수지층의 365nm 자외선 투과율은 40~95%인 것이 필요하며, 바람직하기는 45~90%이다. 365nm 자외선 투과율이 40% 이하로 낮으면 관통공 내주연으로부터 관통공 내벽에 인입된 부분의 광경화성 수지층의 경화가 충분히 수행되지 않고, 랜드가 없는 부분에 있어서 피복 불안전이 생기기 쉽게 된다. 이것은 필경 관통공의 반대측으로 부터 투과되어 오는 자외선의 강도가 충분하지 않기 때문에 특히 관통공내로 인입된 부분의 광경화성 수지층의 경화가 불충분하기 때문이라고 생각된다. 한편, 365nm 자외선 투과율이 95% 이상으로 지나치게 높으면 실용적인 광경화속도(즉 자외선 강도)를 얻는 것이 불가능하게 되어 바람직하지 않다.

본 발명에 사용하는 광경화성 수지 조성물은 비닐 중합체 또는 비닐 공중합체로 이루어진 바인더(결합제), 광중합성 단량체, 광중합 개시제(initiator)를 필수 성분으로 하나, 필요에 따라 염료, 발색제, 가소제, 라디칼 중합 금지제 등을 함유할 수도 있다.

비닐 중합체 또는 비닐 공중합체로 이루어진 바인더로 사용하는 비닐 화합물로서의 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메탈)아크릴레이트 및 프로필(메타)아크릴레이트와 같은 알킬(메타)아크릴레이트, 및 벤질(메타)아크릴레이트, 스티렌, α -메틸 스티렌 및 아크릴로 니트릴 등이 있다. 또 약 알칼리성 수용액으로 현상하는 경우에는 상기 비닐 화합물을 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등의 산성기를 가진 기타의 비닐 화합물과 산당량이 100~600으로되도록 공중합시키는 것이 바람직하다. 산성기로서는 카르복실기가 바람직하고, 카르복실기를 갖는 비닐 화합물로서는 (메타)아크릴산(반 에스테르(half ester)를 함유함), 푸마르산, 말레산(반에스테르를 함유함), 계피산, 이타콘산 등을 들수 있다. 비닐 공중합체 또는 비닐 공중합체로 이루어진 바인더의 중량 평균 분자량은 2만~30만이 바람직하다. 중량 평균 분자량은 겔 피어머 에어션 크로마토그래프(GPC)에 의해 표준 폴리스티렌의 검량선을 사용하여 측정한 값이다.

또, 광경화성 수지층에 함유되는 바인더의 양은 5~90중량%의 범위이며, 바람직하기는 30~70중량%이다. 90℃에서의 점도가 $10^4 \sim 5 \times 10^5$ 포이즈의 범위인 광경화성 수지층은 바인더의 분자량 및 양을 적당하게 선택하고(또는) 적당한 조성을 가지는 공중합체를 바인더로서 사용함으로써 수득될 수 있다.

본 발명은 광경화성 수지 적층체의 광경화성 수지층은 자외선 노광후, 현상액으로 현상하나, 현상액은 탄산나트륨 등의 알칼리 수용액 또는 1, 1, 1-트리클로로에탄등의 유기 용매를 사용하여 행할 수가 있다. 그러나 본 발명의 광경화성 수지 적층체의 광경화성 수지층은 물에는 불용성 또는 비분산

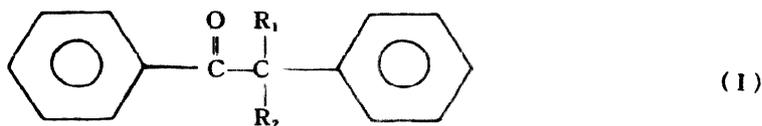
성이며, 알칼리 수용액에는 가용 또는 분산 가능하며, 알칼리 수용액으로 현상할 수 있는 광경화성 수지층인 것이 환경 오염 방지의 점에서 바람직하다. 그러기 위해서는 상기한 산성기를 갖는 비닐 화합물과 산성기를 갖지 않은 비닐 화합물과의 비닐 공중합체를 바인더로서 사용하는 것이 바람직하다.

광중합성 단량체에 대해서는 말단 에틸렌성 불포화기를 하나 이상 갖는 불포화 화합물이 사용된다. 그예로서는 1가 또는 2가 이상의 다가 알콜에 α, β -불포화 카르복실산을 부가하여 얻어지는 것이 있으며, 예를 들면 폴리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(에틸렌옥사이드의 반복이 2~14의 것), 폴리프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(프로필렌 옥사이드의 반복이 2~14의 것), 트리메틸올 프로판 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸올 프로판트리(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리(메타)아크릴레이트, 테트라 에틸올 메탄 테트라(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 페닐에테르(메타)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 에틸에테르(메타)아크릴레이트, 2, 2-비스(4-메타크릴록시페닐)프로판, 2, 2-비스(4-메타크릴록시트리에톡시페닐)프로판, 2, 2-비스(4-메타크릴록시테트라에톡시페닐)프로판, 2, 2-비스(4-메타크릴록시펜타에톡시페닐) 프로판을 들 수 있다. 또 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트 등의 다가 이소시아네이트 화합물과 2-히드록시프로필(메탄)아크릴레이트 등의 히드록시아크릴레이트 화합물과의 우레탄화 반응물등의 예를 들 수가 있다.

그외에, 광중합성 단량체의 다른예로서는 글리시딜기 함유 화합물에 α, β -불포화 카르복실산을 부가하여 얻어지는 것, 예를 들면 비스페놀 A디글리시딜에테르 디(메타)아크릴레이트, 페닐 글리시딜 에테르(메타)아크릴레이트를 들 수가 있다. 또 다가 카르복실산, 예컨대 무수 숙신산과 수산기 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물, 예를 들면 β -히드록시에틸(메타)아크릴레이트와의 에스테르화물을 들 수가 있다.

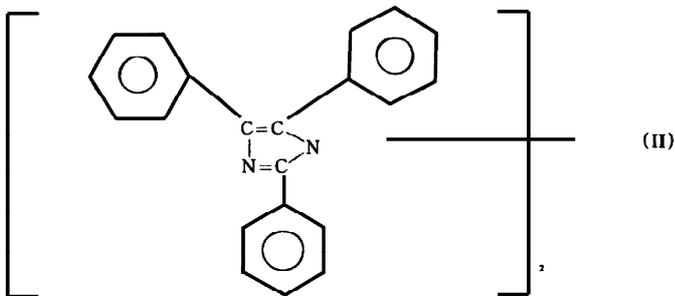
광경화성 수지층 중에 함유되는 광중합성 단량체의 양은 5~80중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~55중량%이다. 앞서 든 바인더와 광중합성 단량체의 종류와 그 상대비를 알맞게 선택하여 90°C의 정도를 10^4 포이즈 이상 5×10^5 포이즈 이하로 조정한다.

광경화성 수지층에 함유되는 개시제로서는 특별히 제한은 없으나 바람직한 예로서는 하기의 일반식 (I) 및 (II)로 표현되는 화합물을 들 수 있다.



(R_1, R_2 는 각각 독립적으로 수소, 수산기, 알킬기, 알콕시기 또는 페녹시기를 나타내는데 R_1, R_2 가 동시에 수산기일 수는 없다)

구체적인 예로서는 벤질디메틸케탈, 벤질디에틸케탈, 벤질디프로필케탈, 벤질디페닐케탈, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인프로필에테르, 벤조인페닐에테르 등을 들 수 있다.



(단, 페닐기가 치환되어 있어도 무방하다)

구체적인 예로서는 2-(o-클로로페닐)-4, 5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2-(o-플루오로페닐)-4, 5-디페닐이미다졸릴 이량체, 2, 4-디(p-메톡시페닐)-5-페닐이미다졸릴이량체, 2, 4, 5-트리페닐 이미다졸릴 이량체 등이 있다. 그리고 상기의 이량체는 1, 2'-결합의 이량체이다.

(I)과 (II)는 각각 단독으로 사용해도 무방하나 병용하는 것이 보다 바람직하다.

또, 이들 개시제에 덧붙여 광중합 개시능력이 강한 벤조페논, 미츨러스(Michler's) 케톤류, 디에틸 티오크산톤 등의 티오크산톤류 등의 개시제를 사용할 수도 있는데 이들 개시제는 자외선 흡수가 크기 때문에 365nm 자외선 투과율을 40~95%로 유지하도록 소량 첨가할 필요가 있다. 광경화성 수지층에 함유되는 개시제의 양은 일반적으로 0.1~10중량%가 바람직하나 미츨러스케톤이나 티오크산톤과 같은 자외선 흡수가 강한 개시제의 첨가량은 0.01~1중량%가 바람직하다.

광경화성 수지층의 열안정성, 보존 안정성을 향상시키기 위해 라디칼 중합금지제를 함유하는 것이 바람직하다. 예를 들면 p-메톡시페놀, 하이드로퀴논, 피로갈롤(pyrogallol), 나프틸아민, tert-부틸 카테콜, 염화제1구리, 2, 6-디-tert-부틸-p-크레졸, 2, 2'-메틸렌-비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 2, 2'-메틸렌-비스(2-메틸-6-tert-부틸페놀)등이 있다. 광경화성 수지 조성물 중에 라디칼 중합 금지제를 첨가할 경우의 첨가량은 0.001~0.05중량%가 바람직하다.

본 발명에 사용하는 광경화성 수지층에는 염료, 안료 등의 착색 물질을 함유시켜도 무방하다. 예를 들면 폭신(Fuchsin), 오오라민염기, 칼콜시드그린 S, 파라마젠타, 크리스탈바이올렛, 메틸오렌지, 나일블루 2B, 빅토리아블루, 마라카이트그린, 배이식블루 20, 다이아몬드그린 등이 있다.

또, 광경화 부분을 미경화 부분과 구별하기 위해서 광조사에 의해 발색하는 발광계 염료등의 발색제를 함유시켜도 무방하다. 발색계 염료로서는 류코(leuco) 염료와 할로겐 화합물의 조합이 잘 알려져 있다. 류코 염료로서는 예를 들면 류코 크리스탈 바이올렛, 류코마라카이트그린 등을 들 수 있다. 한편 할로겐화합물로서는 브롬화아밀, 브롬화이소아밀, 브롬화 이소부틸렌, 브롬화에틸렌, 브롬화디페닐메틸, 브롬화벤잘, 브롬화메틸렌, 트리브로모메틸페닐술폰, 4브롬화탄소, 트리스(2, 3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리클로로아세트아미드, 요오드화아민, 요오드화이소부틸, 1, 1, 1-트리클로로-2, 2-비스(p-클로로페닐)에탄, 헥사클로로에탄 등이 있다.

또, 상기 광경 화성 수지 조성물에는 필요에 따라 가소제 등의 첨가제를 함유시켜도 무방하다.

상기의 착색제, 발색제, 가소제는 당업계에서 잘 알려져 있는 것처럼 본 발명에 사용되는 광경화성 수지층의 목적인 특성을 해치지 않을 정도의 소량을 가한다.

광경화성 수지층의 지지체로서는 활성광인 자외선을 투과하는 투명한 것이 바람직하다. 자외선을 투과하지 않는 지지체도 사용할 수 있으나 그때에는 노광전에 지지체를 제거할 필요가 있다.

활성광을 투과하는 지지체로서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 폴리비닐 알코올 필름, 폴리염화비닐 필름, 염화비닐 공중합체 필름, 폴리염화비닐리덴 필름, 염화비닐리덴 공중합체 필름, 폴리메타크릴산메틸 필름, 폴리메타크릴산메틸 공중합체 필름, 폴리스티렌 필름, 폴리아크릴로니트릴 필름, 스티렌 공중합체 필름, 폴리아미드 필름, 셀룰로오스 유도체 필름들을 들 수 있다.

본 발명의 광경화성 수지 적층체의 지지체 한쪽면에 적층된 감광성 수지층의 그 지지체의 반대쪽 다른 표면에는 필요에 따라 보호 필름을 적층할 수 있다. 이 보호필름은 광경화성 수지층을 금속피복절연판에 적층할 때에는 박리되어야 하기 때문에 광경화성 수지층체과의 밀착력에 있어서 지지체보다도 보호층 폭이 충분히 작아야만 용이하게 박리할 수 있는 것이다. 예를 들면 폴리에틸렌필름, 폴리프로필렌 필름을 사용할 수 있다. 또, 일본국 특개소 59-202457호에 나타내어진 박리성이 뛰어난 필름을 유리하게 이용할 수 있다.

본 발명의 광경화성 수지층을 종래의 텐팅법에서 사용되고 있는 장치를 이용하여 소경 관통공을 가지는 동시에 양면 및 소경 관통공 전내벽(全内壁)에 금속도체층을 가지는 금속피복절연판의 양면에 적층해서 그 금속피복절연판의 각 관통공의 양단 개구부를 포함하는 양면을 광경화성 수지층의 한쪽면인 그 지지층의 반대측에 위치하는 쪽의 면으로 커버하고, 그 다음에 노광, 현상, 에칭의 공정을 거침으로써 소경 관통공 내 주연 및 내벽위의 도체층의 손상이 없는 프린트 배선판을 효율 좋게 제조할 수 있다.

따라서, 본 발명의 또 다른 양태에 의하면, 프린트 배선판의 제조 방법으로서

(1) 직경 0.5mm 이하의 관통공을 적어도 1개 포함하는 복수의 관통공 전내벽 및 양면에 금속도체층을 가지는 금속피복절연판을 제공하고; (2) 상기 금속피복절연판의 양면에 지지체 및 그 지지체의 한쪽면에 형성한 광경화성 수지층을 포함하는 광경화성 수지 적층체를 적층하여 금속피복절연판의 각 관통공의 양단개구부를 포함하는 양면을 광경화성 수지층의 한쪽면인, 그 지지층의 반대측에 위치하는 쪽의 면으로 커버하고,

상기 광경화성 수지층은

(a) 90℃에서 $10^4 \sim 5 \times 10^5$ 포이즈의 점도,

(b) 30~150 μ m의 두께 및

(c) 파장 365nm의 자외선에 대해서 40~95%의 자외선 투과율을 가지고 있으며, 가압하에서 상기 광경화성 수지 적층체를 금속피복절연판의 양면에 적층하여 그 지지층의 반대측에 위치하는 광경화성 수지층 부분이 각 관통공의 개구부 내주연의 안쪽으로 부분적으로 인입되어 그 내주연으로부터 관통공 내벽을 따라 그 내벽면의 소정깊이까지 뺨어 있으며; (3) 상기 금속피복절연판의 각면위의 광경화성 수지층을 소정의 투과성 패턴 마스크를 통해서 자외선노광하여 각 관통공의 개구부를 커버하는 광경화된 수지 장상을 형성하고; (4) 노광된 수지층을 현상액으로 현상하여 경화수지화상을 형성하며; 그리고 (5) 에칭레지스트로서의 상기 경화수지화상 이외의 부분인 금속피복절연판의 양면위의 금속도체층을 에칭하는 것을 포함하는 방법이 제공된다.

본 발명의 방법에 있어서, 공정(1)의 금속피복절연판의 준비와 공정(3)의 노광, 공정(4)의 현상 및 공정(5)의 에칭의 제조작은 당업계에 잘 알려진 공지의 방법으로 달성할 수 있고, 예를 들면 미국특허 제4, 360, 582호 명세서를 참조할 수 있다.

공정(2)에 있어서, 상기 본 발명 광경화성 수지층을 금속피복절연판의 양면에 가압하게 적층하고 그 염으로써 광경화성 수지층의 그 지지층 반대측에 위치하는 부분이 각 관통공 개구부의 내주연 안쪽으로 부분적으로 인입되어 그 내주연으로부터 관통공 내벽을 따라 그 내벽면의 소정깊이까지 뺨는다. 그후, 양면에서(동시에 하든 따로따로 하든 상관 없다) 소정의 패턴 마스크를 통해서 자외선 노광하면 광경화성 수지층의 관통공 내주연으로부터 내벽면으로 뺨은 부분에 관통공의 양쪽면으로부터 자외선이 조사되어 관통공 내주연 및 내벽위에 광경화성 수지층이 밀착하고 관통공 개구부의 피복불완전이 효과적으로 방지된다.

그때, 상기 관통공의 그 내주연으로부터 관통공 내벽을 따라 그 내벽면위로 뺨은 수지층의 소정깊이가, 그 깊이의 금속피복절연판 각면의 금속도체층의 두께에 대한 비로서 정의되는 지수 n으로 나타내서 0.3보다 작지 않은 것이 바람직하고, 0.5보다 작지 않은 것이 더욱 바람직하며, 1.1보다 작지

얇은 것이 가장 바람직하다.

관통공내의 상기 수지층 깊이가 n으로 나타내서 클수록 큰 편차 폭에 대해서도 결함이 생기기 어려워 바람직하나 2이상에서는 그 이상의 효과의 증가는 인지되지 않고 또 에칭후의 경화수지층의 박리시간이 길어져서 생산성이 저하한다. 그 깊이가 n으로 표시하여 0.3보다 지나치게 작으면 종래의 텐팅법과의 의의 있는 차가 없너진다.

제1도는, 관통공의 내주연부로부터 내벽상으로 광경화성 수지층이 인입된 상태를 나타낸 개략확대 단면도이다. 제1도에 있어서, (1)은 절연판을 나타내고, (2)는 절연판의 양면에 형성된 두께 t의 도체층을 나타내고, (3)은 관통공을 나타내고, (4)는 절연판의 양면에 적층된 광경화성 수지층을 나타냄. d는, 관통공의 내주연부로부터 내벽상으로 뻗은 광경화성 수지층의 깊이를 나타냄. 즉, 지수 n은 다음식으로 표시된다.

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

관통공내의 수지층의 깊이가 지수 n으로 표시하여 1.1보다 작지 않은 경우에는 공정(5)에 있어서의 에칭 시간을, 상기 경화수지 화상 이외의 곳의 금속피복절연판의 양면상의 금속도체층을 제거하기 위한 최소 필요시간 보다도 길고, 그 최소 필요시간의 n배(n은 위에 정의한 바와 같이)보다도 짧은 시간으로하면 매우 신뢰성이 좋은 관통공이 형성된다. 관통공의 내경이 0.5mm 이하인 때에는, 특히 효과가 크다.

제1도와 같이 광경화성 수지층(4)을 관통공의 내주연으로부터 내벽상에 인입하기 위해서는, 적층할 때에, 핫 로울 적층기(hot roll laminater)를 사용하고, 광경화성 수지층의 점도, 기판의 두께 등의 조건에 맞추어서 적층기의 로울온도, 압력, 적층 속도 등을 적절하게 설정할 필요가 있다. 일반적으로, 보다 길게 광경화성 수지층을 인입하기 위해서는 로울온도 및 압력을 올리고, 적층속도를 증가시키면 효과가 있다.

전술한 바와 같이, 일반적으로 광경화성 수지층이 관통공의 내벽부로 인입되는 깊이가 깊을수록, 보다 큰 편차폭에 견딜 수가 있으며, 지나치게 얇으면 허용 가능한 편차폭이 작아져서 종래의 텐팅법과의 차가 없어진다. 그러나, 지나치게 깊으면 레지스트의 박리시간이 길어져서 생산성이 저하한다.

따라서, 생산라인에서 생기는 마스크의 랜드와 기판의 관통공과의 편차폭에 맞추어, 적절한 광경화성 수지의 인입되는 깊이가 되도록 적층 조건을 설정할 필요가 있다.

사용되는 핫로울 적층기는, 일반적으로 상하 1쌍의 가열로울이, 상단 가열로울의 양단에 1개씩 설치된 에어실린더에 의해 가압되도록 되어 있으며, 가열로울을 소정의 속도로 회전시킴으로서, 기판의 양면에 광경화성 수지 적층체를 적층할 수 있다. 적층기의 압력은 에어실린더의 에어압력에 의해 조정된다. 예컨데, 핫 적층기를 사용하고, 투입하는 금속피복 절연기판 폭 1cm당 3kg 이상의 힘으로 압착하고, 또한 로울의 온도가 70℃ 이상 200℃ 이하로 함으로써 목적의 적층을 달성할 수 있다. 또, 압착은 2회 이상 행하는 것이 바람직하며, 2연의 로울을 갖춘 2단식 적층기를 사용하여도 좋고, 몇회든 반복해서 로울에 통하여 압착하여도 좋다. 특히 2단식 적층기의 사용이 바람직하다. 2단식 적층기는 공지이며(일본국, 특공소 63-7477호) 널리 공업적으로 사용되고 있다.

압착에 의한 힘(F)는 다음의 식에 의해 계산할 수 있다.

$$F = \frac{\pi r^2 \times p}{2 l}$$

r : 에어실린더의 내경(cm)

p : 에어실린더에 걸린 에어압력(kg/cm²-게이지)

ℓ : 투입기판폭(cm)

f : 압착에 의한 힘(kg/cm)

적층 속도가 낮을때 수지층의 인입이 용이하지만, 너무 작으면, 생산성에 문제가 있기 때문에, 다른 조건을 고려해가면서 결정할 필요가 있다. 바람직하게는 0.5m~2m/분이다.

적층 온도는 높은편이 인입이 용이하지만, 너무 높으면 드라이 필름의 성능을 유지하는 것이 곤란해지며, 증기의 발생 등이 있기 때문에 바람직하지 않다. 바람직하게는 70℃ 이상 200℃ 이하이다.

적층 공정은 통상의 방법에서 보다 고압, 고온에서 행하기 때문에, 로울 지름, 길이, 재질 등을 적당히 선택할 필요가 있다.

노광은, 배선으로서 남기고 싶은 부분 및 전도성 관통공의 개구부의 피복으로서 남기고 싶은 부분이 투명한 고무과성 마스크를 통과, 초고압수은등 등의 자외선을 사용해서 행하여진다. 현상은 알칼리현상형 드라이필름에서는 통상 1% 정도의 탄산나트륨 수용액을 분무하고, 유기용제 현상형에서는 1, 1, 1-트리클로르에탄을 사용해서 행할 수 있다. 현상후 곧 에칭하여도 좋지만, 다시 그 뒤에 자외선을 조사하여도 좋다.

에칭은 산성에칭, 알칼리에칭 등, 사용하는 드라이 필름에 알맞는 방법으로 행할 수 있다.

에칭후의 광경화수지화상 레지스트의 박리는, 광경화성수지층이 알칼리 현상형인 경우는, 현상액 보다도 농도가 높은 알칼리 수용액, 예컨데, 통상 3% 전후의 수산화나트륨 또는 수산화칼륨의 수용액을 분무하여 행한다. 유기용제현상형의 경우는, 현상액보다도 용해력이 큰 유기용제, 일반적으로, 디클로르메탄을 사용하여 행할 수 있다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 관통공의 내주연부로 부터 내벽사에 수지층이 형성된 상태를 나타낸 개략 확대 단면도이다.

[발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명하겠으나, 본 발명의 범위는, 실시예에 한정되는 것은 아니다.

이하의 실시예중의 「부」는 모두 「중량부」이다.

실시예중의 특징은, 다음의 방법에 의해 측정하였다.

① 점도의 측정방법

플루우레스터(일본국 시마즈세이사쿠소제 CFT-500)을 사용하고, 등속 승온시험에 의해 하기식에 의해 점도(VI)를 얻었다.

$$VI = \frac{\pi R^3 P}{81Q} \text{ (poise)}$$

여기서 P : 시험 압력(dyne/cm²)

R : 다이반경(mm)

L : 다이 길이(mm)

Q : 흐름 값(ml/초)

② 365nm 자외선 투과율의 측정

UV분광계(일본국, 시마즈세이사쿠소제 UV-240)으로, 측정면에 폴리에틸렌테레프탈레이트, 광광층의 적층체를 위치시키고 참고면(reference side)에 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 위치시키며, T% 모우드에 의해 700~300μm 까지를 연속 측정하고, 365nm에서의 값을 수득된 차아트에 의해 판ehr다.

③ 콜드플로우 특성(Cold Flow Characteristics)의 평가의 방법

광경화성 수지 적층체를 가로세로가 각각 2.5cm인 사각형으로 자르고, 보호필름(폴리에틸렌 필름)을 벗기고, 가로 세로가 각각 10cm인 1쌍의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 사이에 끼우고 그 필름의 중앙부분에 위치시킨 후, 40℃로 가열한 유압프레스에 의해 100kg의 힘을 5분간 가하여, 레지스트가 빠져나온 폭을 4방향으로 측정하고, 그 평균치를 구하였다.

- 0.5mm 미만○
- 0.5mm 이상 0.8mm 미만△
- 0.8mm 이상×

경험적으로, 로울상으로 하여 20℃의 분위기로 보존한 경우에, 로울의 양말단에서 흘러나온 수지가 고형화에 의해 수지 덩어리가 형성되어 적층기에 의해 기판에 안정하게 적층할 수 없게 될때까지의 기간과 상기 콜드플로우 특성과의 관계는 하기와 같다.

- : 4개월 이상
- △ : 1주간 이상 4개월 미만
- × : 1주간 미만

④ 광광층의 관통공의 개구부 내주연으로부터 내벽상으로 인입되는 깊이(이하 간혹 "인입깊이 (intrusion depth)"라 약기한다) : 현상후, 기판을 에폭시수지에 싸묻어 경화하고, 다이어몬드 절단기에 의해 절단하고, 관통공이 나타날때까지 연마하고, 광학현미경에 의해 제1도의 d의 길이를 측정하였다.

⑤ 관통공의 개구부 피복 유지율

에칭후, 광학현미경에 의해 개구부피복을 관찰하고, 갈라짐의 유무를 확인하였다.

$$\text{개구부 피복 유지율} = \frac{\text{피복불완전이 없는 호울수}}{\text{관찰호울수}} \times 100$$

[실시예 1]

다음의 조성을 갖는 용액을 조제하였다.

메틸메타크릴레이트/메타크릴산/n-부틸아크릴레이트(중량비가 65/27/8)의 조성을 가지며 중량평균 분자량이 80,000의 공중합체의 35% 메틸에틸케톤 용액(B-1)	140부
헥사메틸렌 디이소시아네이트와 올리고 프로필렌글리콜 모노메타크릴레이트(일본국 닛뽀 유시가부시끼가 이샤제 pp-1000)과의 우레탄화 반응물(M-1)	30부
노나프로필렌글리콜 디아크릴레이트(M-2)	10부
벤질디에틸케탈(I-1)	5부
2-(o-클로로페닐)-4,5-디케닐이미다졸릴 2중체(I-2)	0.5부
마라카이트그린(D-1)	0.1부
듀코크리스탈바이올렛(D-2)	0.4부
트리브로모메틸케닐술폰(D-3)	0.4부
메틸에틸케톤(MEK)	8 부

상기 조성으로된 용액을 두께 25 μ m의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 바코오러(bar coater)를 사용하여 균일하게 도포하고, 90 $^{\circ}$ C의 건조기중에서 5분간 건조하고, 광경화성 수지층을 형성하였다. 광경화성 수지층(이하, 간혹 "감광성층"이라 약기 한다)의 두께는 50 μ m였다. 이 감광성층의 90 $^{\circ}$ C에 있어서의 점도는 1.5×10^5 포이즈이고, 365nm의 자외선 투과율은 68%였다.

감광성층의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 적층하고 있지 않은 표면상에 35 μ m의 폴리에틸렌필름을 적층하여 광경화성 수지적층체를 얻었다.

이 광경화성 수지 적층체의 폴리에틸렌을 박리하면서, 감광성층을 구리 피복 적층판에 핫 로울라 적층기(일본국 아사히가세이 공업주식회사제 「AL-70형」)로 120 $^{\circ}$ C에서 적층하였다. 내경이 4cm이 에 이실린더를 사용하여 가압하고, 에어실린더에 긴 에이압력은 5kg/cm²-게이지로하며, 적층 속도는 1.0m/분으로 하였다. 또, 사용한 구리피복 적층판은 두께 1.6mm 또는 0.8mm이고 유리섬유에폭시 기재의 양면에 50 μ m 등 박을 피복하고, 폭 30cm길이 20cm의 기판중에 직경 0.4mm의 관통공의 구멍을 1000개 만들고, 도금에 의해 관통공 내벽에 20 μ m 두께의 구리를 침착시켜서, 형성된 기판의 양 표면 간에 전기전도가 되도록 한다.

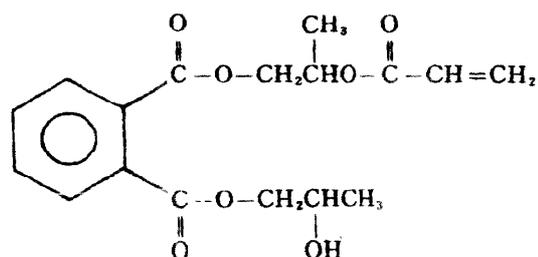
관통공의 위치와 일치시킨 1000개의 직경 0.45mm의 원(circular) 상의 투과부가 형성된 네가티브 필름을 통해서 감광성층에 초고압수은램프(일본국 오우크 제작소 201KB)를 100MJ/cm²로 노광하였다. 이 때 한쪽의 면은 마스크를 편차폭이 100 μ m 또는 20 μ m로 되도록 어긋나게 노광하고, 또 한쪽의 면은 어긋나지 않도록하여 노광하였다. 마스크를 어긋나게 한 경우는, 상기한 네가티브 필름의 원상투과부의 원주와 관통공 개구부(단면원형)의 원주와의 편차폭을, 마스크의 비투과부와 그 관통공 개구부가 겹치는 측에 있어서, 원상 투과부 및 관통공 개구부의 각각의 중심을 통하는 직선상에서 측정하고, 이를 "마스크 편차"라고 칭하였다. 이어서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 박리한 후, 1% 탄산나트륨 수용액을 약 70초 분무하고, 미노광부분을 용해제거하였던 바, 양호한 경화수지화상을 얻었다. 감도는 코닥 21단 스텝정제(kodak 21-stage step tablet)을 사용하여 측정하였을 때, 7단계까지 강화수지막이 남아 있었다. 이 기판을 염화제2구리 에칭액에 의해 에칭하였다. 이때의 최소 필요 에칭시간은 100초로, 에칭시간은 120초로 조정하였다. 50 $^{\circ}$ C의 3% 수산화나트륨 수용액을 120초 분무하여 레지스트로서 사용한 경화수지막을 박리한 후 레스터에 의해 관통공 내부의 전기전도를 시험해 본 결과, 1.6mm 두께의 구리피복기판을 사용하고 100 μ m 마스크 편차를 가진 네가티브 필름을 통해 노광시킨 경우에는 관통공 전도단절(through-hole tion breakage)이 10개소(1.0%)이며, 마스크 편차가 20 μ m인 경우에는 모든 관통공에서 관통공 전도단절이 발생치 않았다. 또 관통공 개구부 피복(이하, 간혹 "개구부 피복"이라 약기한다)의 유지율(판두께 1.6mm 마스크 편차 20 μ m)은 100%이고 개구부 피복부전(coverage failure)은 없었다.

[실시에 2~5 및 비교예 1~8]

[실시에 1과 마찬가지로하여, 표 1에 나타낸 조성에 의해 실시한 결과를 마찬가지로 표 1에 나타냄.

그리고, 표 1에 나타낸 조성의 약호는, [실시에 1과 이하에 나타낸 것이다.

M-3 : 무수프탈산과 2-히드록시프로필 아크릴레이트와의 반 에스테르화물과 프로필렌 옥시드와의 반응물



일본국, 닛뽀쇼쿠바이가꾸(0E-A200)

B-2 : 메틸메타크릴레이트/메타크릴산/n-부틸 아크릴레이트/스티렌(중량비가 40/25/10/25)의 조성을 가지며 중량평균 분자량이 70,000인 공중합체의 35% 메틸에틸케톤 용액.

B-3 : B-1과 공중합조성이 같고, 중량 평균 분자량 125,000인 공중합체의 30% 메틸에틸케톤 용액.

B-4 : B-1과 공중합조성이 같고, 중량 평균 분자량이 25,000만인 공중합체의 40% 메틸에틸케톤 용액.

1-3 : 벤조페논.

1-4 : 미러스 케톤.

[표 1a]

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	
		B-1(140)	B-2(155)	B-1(140)	B-2(155)	B-1(148)	
		M-1(30)	M-1(30)	M-1(30)	M-1(30)	M-1(24)	
		M-2(10)	M-2(10)	M-2(10)	M-2(10)	M-2(10)	
		I-1(5)	I-1(5)	I-1(3)	I-1(5)	M-3(8)	
조성()안은 중량부		I-2(0.5)	I-2(0.5)	I-2(0.5)	I-2(0.5)	I-1(4)	
		D-1(0.1)	D-1(0.1)	D-1(0.1)	D-1(0.1)	I-2(0.5)	
		D-2(0.4)	D-2(0.4)	D-2(0.4)	D-2(0.4)	D-1(0.1)	
		D-3(0.4)	D-3(0.4)	D-3(0.4)	D-3(0.4)	D-2(0.4)	
		MEK(8)	MEK(8)	MEK(8)	MEK(8)	D-3(0.4)	
						MEK(8)	
경도(포이즈), 90℃		1.5×10 ⁵	7.0×10 ⁴	1.0×10 ⁵	8.5×10 ⁴	1.5×10 ⁵	
막두께(μm)		50	50	80	80	50	
UV 투과율(365nm)		68	60	48	45	70	
강도(100MJ/cm ² , 코닥 21-단 스텝 설계)		7	7	7	8	7	
인입깊이(d)(μm)		35	40	45	45	40	
관통공전도 단결율(%)	판 두께 1.6mm	마스크편 차100μm	1.0	0.4	1.0	1.2	0.7
		20μm	0	0	0	0.2	0
	판 두께 0.8mm	마스크편 차20μm	0	-	-	-	-
개구부 피복 유지율(%) (판두께=1.6mm, 마스크 편차=20μm)		100	100	100	100	100	
코올드 플로우 특성		○	△	○	△	○	

[표 1b]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	
		B-3(187)	B-3(190)	B-1(140)	B-1(140)	B-1(140)	
		M-1(30)	M-1(25)	M-1(30)	M-1(30)	M-1(30)	
		M-2(10)	M-2(5)	M-2(10)	M-2(10)	M-2(10)	
		I-1(5)	I-1(5)	I-3(4)	I-1(0.5)	I-1(7)	
조성()안은 중량부		I-2(0.5)	I-2(0.5)	I-4(0.1)		I-3(3.5)	
		D-1(0.1)	D-1(0.1)	D-1(0.1)	D-1(0.1)	D-1(0.1)	
		D-2(0.4)	D-2(0.4)	D-2(0.4)	D-2(0.4)	D-1(0.4)	
		D-3(0.4)	D-3(0.4)	D-3(0.4)	D-3(0.4)	D-3(0.4)	
		MEK(8)	MEK(8)	MEK(8)	MEK(8)	MEK(8)	
						MEK(8)	
경도(포이즈), 90℃		6×10 ⁵	5×10 ⁶	1.5×10 ⁵	1.7×10 ⁵	1.3×10 ⁵	
막두께(μm)		50	50	50	40	50	
UV 투과율(365nm)		70	70	6	96	35	
강도(100MJ/cm ² , 코닥 21-단 스텝 설계)		7	7	7	0	10	
인입깊이(d)(μm)		10	5	37	30	35	
관통공전도 단결율(%)	판 두께 1.6mm	마스크편 차100μm	8	15	26	100	13
		20μm	3	5	4	90	2
	판 두께 0.8mm	마스크편 차 20μm	2	-	-	-	-
개구부 피복 유지율(%) (판두께=1.6mm, 마스크 편차=20μm)		10	0	0	0	50	
코올드 플로우 특성		○	○	○	○	○	

[표 1c]

	비교예 6	비교예 7	비교예 8		
	B-1(140)	B-1(140)	B-4(143)		
	M-1(30)	M-1(30)	M-1(25)		
	M-2(10)	M-2(10)	M-2(8)		
	I-1(5)	I-1(2)	I-1(5)		
조성()안은 중량부	I-2(0.5)	I-2(0.5)	I-2(0.5)		
	D-1(0.1)	D-1(0.1)	D-1(0.1)		
	D-2(0.4)	D-2(0.4)	D-2(0.4)		
	D-3(0.4)	D-3(0.4)	D-3(0.4)		
	MEK(8)	MEK(8)			
경도(포이즈), 90℃	1.5×10 ⁴	1.7×10 ⁴	5×10 ⁴		
막두께(μm)	25	170	50		
UV 투과율(365nm)	80	50	70		
감도(100MJ/cm ² , 코닥 21-단 스텝 정제)	7	2	5		
인입깊이(d)(μm)	15	45	10		
관통공 전도 단결율(%)	판 두께 1.6mm	마스크편차 52	9	5	
		100μm			
	판 두께 0.8mm	20μm	5	0.4	1
		마스크편차	-	-	12
	20μm				
계구부 피복 유리용(%) (판두께=1.6mm, 마스크 편차=20μm)	40	50	70		
코올드 플로우 특성	○	○	×		

[비교예 9]

다음의 조성을 갖는 용액을 조제하였다.

스티렌/탈레산 모노 부틸 에스테트 공중합체(중량 평균 분자량 20,000 산가 180)	35.5부
스티렌/아크릴산(중량비 75/25) 공중합체(중량 평균 분자량 7,000)	25.5부
트리메틸롤 프로판 트리아크릴레이트	28.0부
테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트	3.0부
벤조인 메틸에테르	7.5
I-2	2.0부
벤조트리아졸	0.4부
D-2	0.4부
D-1	0.1부
MEK	100부

상기 조성으로 이루어진 용액을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법에 의해 감광성층을 얻었다. 이 감광성층의 두께는 50μm이며, 90℃에 있어서의 점도는 1×10³ 포이즈이며, 365nm의 자외선 투과율은 60%였다. 실시예 1과 동일하게하여 광경화성 적층체를 만들고, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 평가한 바(기판 두께는 1.6mm), 감도는 코닥 21단 스텝정제를 사용하여 7단이며, 관통공 내부의 전도단 절율은(마스크 편차는 100μm) 8%였다.

[실시예 6]

다음의 조성을 갖는 용액을 조제하였다.

메틸메타크릴레이트/메틸아크릴레이트(중량비로 92/2)의 조성을 가지며 중량 평균 분자량이 20만의 공중합체	50부
헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2-히드록시 프로필 아크릴레이트와의 우레탄화 반응물	13부
트리메틸롤프로필 아크릴레이트	13부
테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트	13부
I-1	5부
I-2	0.5부
D-1	0.1부
D-2	0.4부
D-3	0.5부
p-톨루엔술폰이미드	6부

상기 조성으로 이루어진 용액을 사용하여, [실시예 1과 동일하게 감광성층을 얻었다. 감광성층의 두께는 50μm이며, 90℃에 있어서의 점도는 1.3×10⁵ 포이즈이며 365nm의 자외선 투과율은 67%였다.

실시예 1과 동일하게하여 광경화성 적층체를 만들고 이 노광부의 용해에 1, 1, 1-트리클로로에탄을

사용하여 100초 분무 한것 외는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 평가한 바(기판 두께는 1.6mm), 감도는 코닥 21단 스텝 정제를 이용하여 7단이며, 관통공 내부의 전도단절율은(마스크 편차 10 μ m) 0.8%였다.

[비교예 10]

다음의 조성을 갖는 용액을 조제하였다.

메틸폴리메타크릴레이트(중량 평균 분자량 10만) 65부

M-3
20부

벤조인케틸에테르
5부

D-2
0.2부

D-3
0.5부

트리에틸렌글리콜디아세레이트 8부

p-메톡시페놀
0.5부

MEK
100부

상기 조성으로 이루어진 용액을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법에 의해 감광성층을 얻었다. 감광성층의 두께는 50 μ m이며, 90 $^{\circ}$ C에 있어서의 점도는 1×10^7 포이즈이며, 360nm의 자외선 투과율은 60%였다. 실시예 1과 동일하게하여 광경화성 적층체를 만들고 실시예 6과 동일한 방법에 의해 평가한 바 감도는 코닥 21단 스텝 정제를 사용하여 6단이며, 관통공 내부의 전도단절율은(마스크 편차 100 μ m) 37%였다.

[실시예 7~9, 비교예 11~13]

다음의 A 및 B의 용액을 제조하였다

A : 실시예 1과 같은 조성

B : 비교예 2의 D-1 대신에 다이아몬드 그린의 0.06부를 사용한 조성

A 및 B의 각 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법에 의해 광경화성 수지 적층체를 얻었다. 감광층의 막두께는 50 μ m이다.

성능평가의 시험에 관해서는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 행하였으나, 2단식 라미네이터로서는 AL-700(일본국 아사히가세이고오교오제)를 사용하였다. 적층속도는 0.5/분으로 하였다. 압력을 여러가지로 변화시킴으로써 기판폭 1cm 당의 압착력을 변화시켰다. 시험의 결과를 표 2에 표시하였다.

[표 2]

	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 11	비교예 12	비교예 13
조성	A	A	A	B	A	A
적층 방식, 온도($^{\circ}$ C) (전단/후단)	1단식 120'	2단식 120/140'	2단식 120/140'	2단식 120/140'	1단식 120'	2단식 120/140'
기판폭 1cm당의 압착력(kg)	6.0	4.5	5.5	5.5	2.0	2.0
인입길이(d)(μ m)	60	80	92	86	10	22
개구부 피복 유지율(%) 1)	56	95	100	0	0	5
n	1.2	1.6	1.8	1.7	0.2	0.4
에칭시간 최소 에칭 시간 2)	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

1) 마스크편차=100 μ m

2) 최소 필요 에칭 시간=100초

[산업상의 이용 가능성]

본 발명의 신규한 광경화성 수지 적층체는 그것을 가압하에 소경관통공을 갖는 금속 피복 절연판의 양면에 적층하고 자외선 노광 및 현상액에 의한 행하면 소경 관통공의 양개구부의 내주연부로 부터 내벽상에 밀착한 경화수지층이 관통공 내부에 형성되어서 피복 불완전이 없는 관통공의 개구부 피복이 얻어지고, 그후의 에칭공정에 있어서 에칭액이 관통공 내로 스며드는 위험이 없어지고 신뢰성이 극히 높은 관통공에 의한 양면간의 전기전도가 이루어지고 근래 점점 그 수요가 증가해가고 있는 소경 관통공을 갖는 프린트 배선판의 제조에 유력하게 이용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

지지체 및 이 지지체의 한쪽면에 설치한 광경화성 수지층을 포함하고, 이 광경화성 수지층이, (a) 90°C에서 $10^4 \sim 5 \times 10^5$ 포이즈의 점도, (b) 30~150 μ m의 두께, 및 (c) 파장 365nm의 자외선에 대하여 40~95%의 자외선 투과율을 갖는 것의 광 경화성 수지 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서, 이 광경화성 수지층이 물에 불용성 또는 비분산성이며, 알칼리 수용액에 가용 또는 분산가능한 광 경화성 수지 적층체.

청구항 3

제2항에 있어서, 이 광경화성 수지층이 비닐 공중합체, 광중합성 단량체 및 광중합 개시제를 함유하는 광 경화성 수지 적층체.

청구항 4

복수의 전도성 관통공을 갖는 프린트 배선판 제조용 광경화성 수지 적층체로서, 지지체 및 이 지지체의 한쪽면에 설치한 광 경화성 수지층을 포함하고, 이 광경화성 수지층은, (a) 90°C에서 $10^4 \sim 5 \times 10^5$ 포이즈의 점도, (b) 30~150 μ m의 두께, 및 (c) 파장 365nm의 자외선에 대하여 40~95%의 자외선 투과율을 가지며, 이 광경화성 수지 적층체는 양면 및 관통공 전 내벽에 금속도체층을 갖는 금속 피복 절연기판의 양면에 적층하여 사용되는 것이며, 그때 이 금속 피복 절연기판의 각 관통공의 양단개구부를 함유하는 양면을 광경화성 수지층의 한쪽면인, 이 지지층의 반대측에 위치하는 쪽의 면으로 커버하고, 이어서 이 금속 피복 절연기판의 각면상의 광 경화성 수지층을 소정의 투과성 패턴 마스크를 통하여 자외선 노광하여 각 관통공의 양 말단 개구부를 커버하는 광경화한 수지잠상을 형성하고 노광된 수지층을 현상액으로 현상하여 경화수지화상을 형성하고 그리하고 에칭 레지스트로서의 상기 경화 수지화상 이외의 곳의 금속 피복 절연기판의 양면상의 금속도체층을 에칭하도록 적합한 광경화성 수지 적층체.

청구항 5

제4항에 있어서, 이 복수의 관통공이 직경 0.5mm 이하의 관통공을 적어도 하나를 포함하고 있는 광 경화성 수지 적층체.

청구항 6

제4항에 있어서, 이 광경화성 수지가 물에 불용성 또는 비분산성이며, 알칼리 수용액에 가용 또는 분산가능한 광경화성 수지 적층체.

청구항 7

제6항에 있어서, 이 광경화성 수지가 비닐 공중합체, 광중합성 단량체 및 광중합 개시제를 함유하는 광경화성 수지 적층체.

청구항 8

프린트 배선판의 제조 방법으로서, (1) 직경 0.5mm 이하의 관통공을 하나이상 포함하는 복수의 관통공 전내벽 및 양면에 금속도체층을 갖는 금속 피복 절연판을 제공하고 : (2) 상기 금속 피복 절연판의 양면에 지지체 및 이 지지체의 한쪽면에 설치한 광경화성 수지층을 포함하는 광경화성 수지 적층체를 적층하여, 이 금속 피복절연판의 각 관통공의 양단 개구부를 포함하는 양면을 광경화성 수지층의 한쪽면이며 이 지지층의 반대측에 위치하는 쪽의 면으로 커버하고, 이 광경화성 수지층은, (a) 90°C에 있어서 $10^4 \sim 5 \times 10^5$ 포이즈의 점도, (b) 30~150 μ m의 두께, 및 (c) 파장 365nm의 자외선에 대하여 40~95%의 자외선 투과율을 가지며, 이 광경화성 수지 적층체의 금속 피복 절연판의 양면으로의 적층은 가압하에서 행하고, 그것에 의해 광 경화성 수지층의 이 지지층의 반대측에 위치하는 부분이 각 관통공의 개구부의 내주연의 내측에 부분적으로 인입(intrusion)되어 이 내주연으로부터 관통공 내벽에 따라서 이 내벽면위를 소정 깊이까지 뺀어 있으며 : (3) 이 금속피복 절연판의 각면상의 광 경화성 수지층을 소정의 투과성 패턴 마스크를 통하여 자외선 노광하여 각 관통공의 개구부를 커버하는 광경화성 수지 잠상을 형성하고 : (4) 노광된 수지층을 현상액으로 현상하여 경화 수지 화상을 형성하고 : 그리하여 (5) 에칭 레지스트로서의 상기 경화 수지화상이외의 곳의 금속피복절연판의 양면상의 금속도체층을 에칭하는 것을 포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 이 관통공의 이 내주연으로부터 관통공 내벽에 따라 이 내벽 면위를 소정 깊이까지 뺀어 소정 깊이가, 이 깊이의 금속피복절연판의 각면의 금속 도체층의 두께에 대한 비로서 정의되는 지수 n으로 표시하여 0.3보다 적지 않은 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 이 깊이가 지수 n으로 표시하여 0.5보다 적지 않은 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 이 깊이가 지수 n으로 표시하여 1.1보다 적지 않고 또한 공정(5)에 있어서의 에칭 시간을 상기 경화 수지화상 이외의 곳의 금속 피복절연판의 양면상의 금속 도체층을 제거하기 위한

최소 필요시간 보다도 길고, 이 최소 필요시간의 n 배(n 은 위에서 정의한대로)보다도 짧은 시간으로 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제8항 내지 11항 중의 어느 하나에 있어서, 이 광경화성 수지층이 물에 불용성 또는 비분산성이며, 알칼리 수용액에 가용 또는 분산 가능한 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 이 광경화성 수지층이 비닐 공중합체, 광중합체 단량체 및 광중합 개시제를 함유하는 방법.

도면

도면1

