

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
B32B 9/00

(45) 공고일자 2000년01월 15일

(11) 등록번호 10-0240373

(24) 등록일자 1999년10월 27일

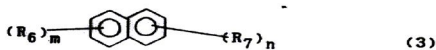
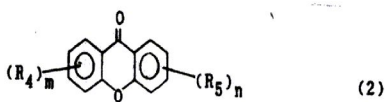
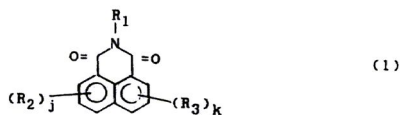
| | | | |
|------------|---|-----------|----------------|
| (21) 출원번호 | 10-1992-0015605 | (65) 공개번호 | 특 1993-0005521 |
| (22) 출원일자 | 1992년08월 28일 | (43) 공개일자 | 1993년03월 23일 |
| (30) 우선권주장 | 242779/91 1991년08월 28일 일본(JP) 242780/91 1991년08월 28일 일본(JP) 242781/91 1991년08월 28일 일본(JP) | | |
| (73) 특허권자 | 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드 오히라 아끼라 | | |
| (72) 발명자 | 일본국 도쿄 100-8324 짜요다구 마루노우찌 2-쵸메 5-2 켄지이시이 일본국 도쿄 가쓰시까-구 니이쯔꾸 6-쵸메 1-1 요시노리콘도 일본국 도쿄 가쓰시까-구 니이쯔꾸 6-쵸메 1-1 히로유키마쓰모토 일본국 도쿄 가쓰시까-구 니이쯔꾸 6-쵸메 1-1 노리오사야마 일본국 도쿄 지요다-구 마루노우찌 2-쵸메 5-2 전준향 | | |
| (74) 대리인 | 전준향 | | |

심사관 : 정진성

(54) 인쇄 회로판용 기판

요약

인쇄회로 패턴의 검사에 사용되는 형광식 회로패턴 검사기로서 인쇄회로의 검사를 용이하게 하고 인쇄회로판으로서의 특성을 변화시키지 않는 인쇄 회로판용 기판이 제공되며, 상기 기판은 하기식 (1), (2) 및 (3)중 어느 화합물을 5.0~0.00001 중량% 함유한 절연층을 갖는다.



명세서

[발명의 명칭]

인쇄회로기판용 기판

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 인쇄회로 패턴의 검사에 사용되는 형광식 회로 패턴 검사기로서 인쇄회로의 검사를 용이하게 하고 인쇄회로판으로서의 성질을 변형시키지 않는 인쇄회로판용 기판에 관한 것이다.

통상 인쇄회로판의 회로패턴은 프로브(probe)를 이용한 직접 도통법(直接導通法), 금속도체 회로패턴으로 부터의 반사광을 이용한 금속 현미경 응용법, 또는 연질 x-선을 이용한 방법으로 검사된다.

최근에는 여기광(exciting light)을 조사하면 인쇄회로 수지층이 형광을 발생시키나 도체 패턴은 형광을 발생시키지 않는다는 현상을 이용하여, 제조된 인쇄회로기판의 회로 패턴에서 발생된 형광패턴과 결함의

없는 정상회로 패턴에서 발생된 형광 패턴을 비교하는 보다 정밀하고 효율이 큰 방법에 의해 회로 패턴이 검사되어지고 있다.

그러나, 이 방법으로 검사하는 경우, 회로의 내층이 있거나 수지층이 얇으면 형광이 충분히 강하지 못하거나 또는 내층의 도체회로의 유무, 검사되는 면에 반대인 면상에 도체 회로의 유무에 의해 형광패턴이 영향을 받거나 또는 안료와 충전제의 사용 유무에 따라 차이가 생겨 충분한 검사가 되지 않는다.

이같은 결점을 해결하기 위하여 일본특허출원 3-2258은 형광백화제(螢光白化濟), 구체적으로는 쿠마린(coumarin)을 함유한 형광백화제를 사용하는 방법을 개시하고 있다.

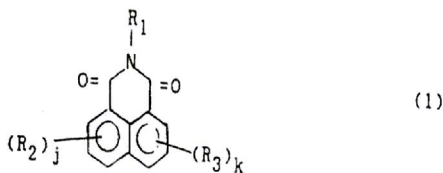
그러나 이 방법에서는, 형광량이 불충분하거나 패턴을 검사하는 파장을 갖는 형광량이 적어 이를 해소하기 위하여 형광백화제의 양이 증가되어야 하며, 형광백화제의 양을 증가시키는 경우 기판의 물성이 변화하는 문제가 있게 된다.

이에 본 발명의 목적은 형광식 회로 패턴 검사기로써 그 인쇄회로를 충분히 검사할 수 있는 인쇄회로판 제조용 기판을 제공하는 것이다.

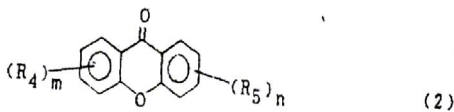
본 발명의 다른 목적은 기판의 물성에 영향을 끼치지 않고 또한 형광식 회로 패턴 검사기로써 인쇄회로를 충분히 검사할 수 있게 하는 소량의 특정 화합물을 함유하는 기판을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 고압 수은등과 금속 할로겐등으로부터 나오는 광을 차단하는데 우수하고 형광식 회로패턴 검사기로써 인쇄회로를 충분히 검사할 수 있게 하는 기판을 제공하는 것이다.

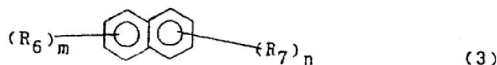
본 발명에 의하면 하기 식(1), 하기식(2) 및 하기식(3)중 어느 한 식의 화합물을 5.0 내지 0.00001 중량% 함유한 절연층을 갖는 인쇄회로판용 기판이 제공된다.



단, 상기 식에서, R_1 은 수소, 치환되었거나 치환되지 않은 알킬기 혹은 아릴기이며, R_2 와 R_3 각각은 독립적으로 히드록실, 아미노, 카복실, 술폰산기 이거나 이들의 염; 이들에게 치환되었거나 치환되지 않은 알킬, 아릴, 아실기가 결합된 것; 알킬, 아릴, 아실의 염; 할로겐; 치환되었거나 치환되지 않은 알킬; 혹은 치환되었거나 치환되지 않은 아릴이며, j 및 k 는 0-3의 정수이다.



단, 상기 식에서 R_4 와 R_5 각각은 독립적으로 히드록실; 치환되었거나 치환되지 않은 당류(saccharide); 치환되었거나 치환되지 않은 알콕시, 아실, 아실옥시, 알킬 혹은 아릴기이며, m 과 n 각각은 0-4의 정수로써 $m+n \geq 1$ 이다.



단, 상기 식에서 R_6 와 R_7 각각은 독립적으로 히드록실, 아미노, 술폰, 니트로 혹은 이들의 염이며, m 과 n 각각은 0-4의 정수로써 $m+n \geq 1$ 이다.

또한 본 발명에 의하면 상기 기판에 레지스트(resist)층이 노광되는 300내지 420nm의 파장을 갖는 광에 대하여 광을 차폐하는 광차폐제를 혼합하여 얻은 인쇄회로판용 기판이 제공된다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명자들은 인쇄회로판으로 가공되고 형광식 회로패턴 검사법으로 인쇄회로를 충분히 검사할 수 있으면서도 인쇄회로판의 물성을 변화시키지 않는 기판을 개발하고자 각고의 노력을 기울인 결과, 형광식 회로 패턴 검사기에 충분히 부합되는 기판을 발견하였으며 그 발견을 근거로 본 발명을 완성하였다.

이하, 본 발명의 구성을 설명한다.

본 발명의 기판은 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물을 함유한 절연층을 포함하며, 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물을 함유한 절연층을 갖는 다양한 기판은 본 발명의 기판에 포함된다.

본 발명의 기판은 전형적으로 (1) 강화기재와 열경화성 수지로 된 프리플렉(p repreg) (2) 여러개의 프리플렉을 적층시켜 만든 구리를 입히지 않은 적층판 (3) 상기 적층판의 일면 또는 양면에 동박을 입혀 얻은 일면 또는 양면 구리 피복 적층판, 및 (4) 내층인 인쇄배선판, 결합층인 다층형성 프리플렉 및 동박 또는 일면동장(一面銅張) 적층판을 결합 및 적층하여 얻은 동장다층판(銅張多層板, copper-clad,

multilayer board)을 포함한다.

이에 덧붙여서, 본 발명의 기판은 (5) 알루미늄층이나 구리 인바(copper-Invar)와 같은 금속코어층을 갖는 적층판 (6) 다공질 세라믹판을 수지에 함침시킨 후 그 수지를 경화하여 얻은 세라믹-수지 복합체판 (7) 임의로 프리플렉을 통해 세라믹-수지 복합체판상에 동박을 부착하여 얻은 동장 세라믹판, 및 (8) 접착제로써 폴리이미드 필름상에 동박을 부착시켜 얻은 가요성 동장판을 포함한다.

본 발명에 사용되는 용어 "절연층"이란 상기 프리플렉 및 상기 프리플렉과 그 위에 형성되는 접착층이 결합된 것을 포함한다.

본 발명의 기판은 그 표면에 형성된 인쇄회로패턴의 검사를 보다 용이하게 하는데 사용된다. 그러므로 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물은 기판의 표면층을 이루는 절연층에 함유되어야 한다.

예를 들면, 어떠한 종류의 동장 적층판(copper-clad laminate)에는 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물이 동박 하부층에 함유된다.

상기 프리플렉을 위한 일성분으로서 강화 기재(基材)는 유리직포 또는 유리부직포; 유리섬유와 기타 섬유의 혼합물로 된 직포 또는 부직포와 같은 공지의 강화물질로부터 선택한다.

특히, 바람직한 것은 E 글라스, S 글라스, D 글라스 또는 수정유리와 같은 유리섬유의 직포 또는 부직포로 형성된 거의 투명한 강화 기재이다. 특별히 제한되는 것은 아니나 이 강화기재의 두께는 0.03-0.40mm 가 바람직하다.

기재에 함침되거나 동박을 외층에 부착시키기 위한 접착층으로서 사용되는 열경화성 수지는 알려진 여러 가지 종류의 열경화성 수지로부터 선택한다. 본 발명에서는 에폭시 수지가 특히 바람직하다.

이 열경화성 수지는 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 노보락(novolak)형 에폭시 수지, 할로겐화 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 할로겐화 노보락형 에폭시 수지 및 기타 최소 3개의 관능기를 갖는 다관능성 에폭시 화합물과 같은 에폭시 수지; 상기 에폭시 수지와, 폴리 에테리이미드나 폴리페닐렌에테르와 같은 내열성 엔지니어링 플라스틱, 또는 포화나 불포화 폴리에스테르 수지와의 혼합물; 상기 에폭시 수지와 디이안디아미드나 디아미노디페닐메탄, 또는 페놀 노보락수지와 페놀 또는 산무수물과 같은 알려진 경화제와의 혼합물; 상기 에폭시 수지와, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸과 같은 이미다졸류, 또는 벤질디메틸아민과 같은 경화 촉매제와의 혼합물; 상기 에폭시 수지와 무기 충전제, 유기충진제, 난연제, 안료나 염료와의 혼합물; 을 들 수 있다.

상기 열경화성 수지중 어느 하나에 폴리 비닐 부티랄 수지 또는 멜라민 수지를 배합하여 제조한 열경화성 수지 조성물 역시 접착층으로 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 상기 식(1)의 화합물은 나프탈이미드를 함유한 합성염료로 널리 사용되는 화합물이다. R_1 , R_2 , R_3 치환체로서 다양한 것이 알려져 있다. 수지에 대한 첨가제로서, 최적인 화합물은 열적 안정도와 착색성을 고려하여 선택되어야 하지만 본 발명에서는 상기 식(1)의 화합물이 소량이라도 충분한 효과를 낼 수 있기 때문에 치환체로서 소디움 술포네이트, 등을 갖는 화합물 또한 본 발명에 사용될 수 있다.

상기 식(1)의 화합물의 상세한 예로는, 나프탈렌-1,8-디카보닐이미드, 1-클로로나프탈렌-4,5-디카복실-N-메틸이미드, 4,5-디클로로나프탈렌-1,8-디카복실산-N-메틸이미드, N-페닐-4-아미노-1,8-나프탈이미드, N-(3',4'-디메틸페닐)-4-아미노-1,8-나프탈이미드, 4-아미노-N-메틸나프탈이미드, N-메틸-4-히드록시나프탈이미드, N-4-히드록시나프탈이미드, N-(n-부틸)-4-(N'-n-부틸아미노)-1,8-나프탈이미드, 2-알콕시(c=1-2)-1,8-나프탈렌디카복실산-N-메틸이미드, N-(N'-알콕시(c=1-2)-1',8'-나프탈이미드-(4')-일)알콕시(c=1-2)-1,8-나프탈이미드, N-(3'-메톡시프로필)-4-히드록시나프탈이미드, 1,4-비스-(알콕시(c=1-2)-1,8-나프탈이미드) 벤젠, N-메틸-1-술포나프탈렌-4,5-디카복실산이미드와 그 산, N-에틸-1-술포-4,5-나프탈렌디카복실산이미드와 그 염, N-에틸-4-술포나프탈이미드와 그 염, N-(2',4'-디메틸페닐)나프탈렌-1,8-디카복실산 이미드-4-술포산과 그 염, N-(3'-메톡시-n-프 로필)나프탈렌-4,5-디카복실산이미 드-1-술포산과 그 염, 및 N-(3'-이소프로폭시-n-프로필)나프탈렌-4,5-디카복실산이미드-1-술포산과 그 염을 들 수 있다.

상기 식(2)의 혼합물은 치환체 R_4 와 R_5 가 크산톤(xanthone)링상에서 치환되는 것이다. 크산톤 유도체는 널리 자연적으로 발생한다.

치환체 R_4 와 R_5 의 예로는 히드록실; 치환되었거나 치환되지 않은 당류; 치환되었거나 치환되지 않은 알콕시, 아실, 아실옥시, 알킬 및 아릴; 을 들 수 있다.

R_4 와 R_5 로써 전형적인 치환체는 히드록실이다.

예를들면, 겐티신은 크산톤 링상에 히드록실이 치환된 화합물이다.

상기 식(2)의 화합물의 예로는 겐티아닌; 이소겐티신; 겐티오시드; 겐티신; 알킬, 알킬옥시, 및 아실이 화합반응에 의해 치환된 것들; 상기 당류들의 히드록실기를 에테르화 또는 에스테르화 하여 얻어지는 것들을 들 수 있다.

상기 식(3)의 화합물의 전형적인 예로는 플라비안산염 염료로 알려져 있는 일군의 화합물들을 들 수 있으며, 보다 상세한 예로는 2,4-디니트로-1-나프톨-7-술포산 (플라비안산), 1-니트로-1-나프톨 및 1-나프틸아민-2,7-디술포산을 들 수 있다.

본 발명에 의한 인쇄회로판용 기판에서는 절연층이 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물을 0.00001

내지 5중량% 함유하고 있고, 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물의 최적 함량은 상기 화합물의 종류, 상기 화합물의 사용법, 상기 절연층의 두께, 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물이 배합된 수지에 함침되는 기재의 두께, 및 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물이 배합된 접착층의 두께에 따라 달라지게 된다.

상기 절연층은 열경화성 수지와 경화물질로 이루어지거나 혹은 열경화성수지, 강화물질 및 접착층으로 이루어진다. 후자의 경우에서는 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물은 상기 열경화성 수지와 상기 접착층중 어느 하나에 배합될 수 있다.

또한 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물을 함유한 접착층을 접착을 위해 처리된(거칠게 된) 동박의 표면에 형성시켜 접착층을 갖는 동박을 얻게 된다.

예를 들면, 상기 식(1)의 화합물은 열경화성 수지를 기준으로 0.03 내지 0.00005중량%, 강화물질을 기준으로 0.1 내지 0.001 중량%, 또는 접착층내의 수지 고형량을 기준으로 0.1 내지 0.003 중량%의 양으로 사용하는 것이 좋다.

상기 식(2)의 화합물은 열경화성 수지를 기준으로 0.01 내지 1.0중량%, 강화물질을 기준으로 0.05 내지 3.0중량%, 또는 접착층내의 수지 고형량 기준으로 0.05 내지 1.0중량%의 양으로 사용하는 것이 좋다.

상기 식(3)의 화합물은 열경화성 수지를 기준으로 0.001 내지 0.03중량%, 강화물질을 기준으로 0.01 내지 0.1중량%, 또는 상기 접착층내의 수지 고형량을 기준으로 0.03내지 1.0중량%의 양으로 사용하는 것이 좋다.

본 발명에 의한 인쇄회로판용 기판은 필요에 따라 프리플렉, 동박 및 통상의 프리플렉을 적층성형하여 얻는다.

본 발명에 사용되는 프리플렉은 (a) 강화기재를 상기 식(1), 식(2) 및 식(3)의 화합물중 어느 하나를 함유하는 열경화성 수지와 같은 매트릭스 수지에 함침하고 상기 수지가 건조되도록 가열하여 얻은 프리플렉 (b) 상기 식(1), 식(2) 및 식(3)의 화합물중 어느 하나를 강화기재에 접착시킨 후 그 강화기재를 일반적인 열경화성 수지에 함침하고, 그 수지를 가열 건조하여 얻은 프리플렉; 및 (c) 상기 식(1), 식(2) 및 식(3)의 화합물중 어느 하나를 함유한 열경화수지층을 일반적인 프리플렉상에 형성하여 얻은 프리플렉; 을 포함한다.

또한, 상기 동박으로는 상기 식(1), 식(2) 및 식(3)의 화합물중 어느 하나를 함유하는 접착층이 부착된 동박을 들 수 있다.

접착층이 부착된 상기 동박은 상기 접착층을 동박의 거친 표면에 형성하는 방법으로 얻어진다.

상기 프리플렉(a),(b),(c)중 어느 하나를 사용할 때, 이를 최외곽층으로서 적층하는 것이 바람직하다.

본 발명에 의한 인쇄회로기판용 기판을 제조할 때에는, 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물 양; 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물을 배합하는 방법; 을 결정하기 위해 상기 식(1), 식(2) 및 식(3)의 화합물의 물리적 성질, 내부의 프리플렉, 내부의 인쇄회로, 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물을 함유한 내부 프리플렉의 사용, 충전제의 사용, 등을 고려하여야 한다.

상기 식(1), 식(2) 및 식(3)의 화합물은 442nm의 파장을 갖는 레이저광에 의해 여기되어 형광을 발생시키며, 그 형광의 최소 30%, 또는 어떤 화합물의 경우는 최소 60%가 490 내지 620nm의 파장의 범위에 놓여진다.

상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물을 함유한 절연층에서는, 490 내지 620nm의 파장 범위에 있는 상대형광량(아래에 정의됨)이 상기 식(1), 식(2) 및 식(3)의 화합물중 어느 것도 함유하지 않는 절연층의 형광량보다 적어도 10배 되어야 하는 것이 바람직하다.

이 상대 형광량은 Vision 206E(OPTROTECH 사 제품)로써 다음의 방법에 따라 측정하였다.

Vision 206E에서, 시료위에 있는 레이저로부터 442nm의 파장을 갖는 레이저 광선을 시료에 조사 및 주사하고, 동시에 조사된 부위로부터 490 내지 620nm의 파장을 갖는 형광을 위에 놓여진 형광검출기로써 검출한다.

즉, 형광제를 함유하지 않은 0.1mm 두께의 유리 에폭시, 양면 동장 적층판이 형광강도보다 100배의 형광강도를 갖는 표준판을 Vision 206E에 장착하고, 검출된 형광강도가 상기 표준판의 형광강도보다 100배가 되도록 레이저 광을 조사하면서 Vision 206E 의 검출감응도를 조절한다.

시료를 장착하고 상가한 바와 같이 형광강도를 측정하여 얻은 값을 상대형광량으로서 나타내었다.

본 발명의 인쇄회로판용 기판은 442nm의 파장을 갖는 레이저 광선으로 조사하면서 제조된 인쇄회로판의 회로 패턴으로부터 발생되는 490 내지 620nm의 파장을 갖는 형광패턴을 기준이 되는 정상의 회로 패턴으로부터 발생되는 형광패턴과 비교하는 방법으로 검사하는 것이 일반적이다.

본 발명의 인쇄회로판용 기판으로는 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물을 함유하는 프리플렉으로 구성되는 적층판을 들 수 있다.

본 발명은 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물을 함유한 프리플렉을 인쇄회로판용 기판 또는 기판의 일부로서 사용; 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물이 접착되는 강화기재는 인쇄회로판용 기판의 강화기재로 사용; 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물을 함유한 접착제가 부착되는 동박을 인쇄회로판용 기판의 동박으로 사용; 뒀을 포함한다.

본 발명에서는, 레지스트 패턴을 형성할 때(레지스트 패턴을 형성하기 위한 고압수은등 또는 금속 할로겐등으로 부터의) 광선이 상기 판의 배면으로 투과되는 것을 방지하기 위하여 노광용 300 내지 420nm의

파장을 갖는 광선을 흡수하거나 차폐막으로서 작용하는 화합물을 상기 절연층에 배합시킬 수 있다.

상세하게 설명하면, 본 발명의 인쇄회로판용 기판은 식각된 레지스트 패턴 또는 솔더 레지스트 패턴을 형성하기 위해 상기 기판을 동시에 노광시키는 방법에서 기판으로 사용할 수 있는 것이다.

상기 화합물(광 차폐성 화합물)로는 아크릴레이트와 같은 불포화 탄소-탄소 이중결합을 갖는 화합물을 통상 사용하는 아세토펜, 벤조인, α -아실옥시메스테르, 아실포스핀 옥사이드, 치환된 α -아미노 케톤, 수소제거형 밀러(Michler) 케톤, 티오크산톤 및 알킬티오크산톤과 같은 광중합 개시제; 그 자외선광의 조사에 의해 활성화를 촉진시키는 아세나프텐과 플루오렌과 같은 광중합조제; 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-3,5-디-tert-아밀페닐)벤조트리아졸 및 2-(2-히드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸과 같은 벤조트리아졸이나 자외선 흡수제; 및 형광백화제를 들 수 있다.

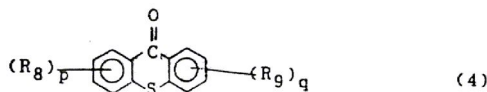
광차폐성 또는 광흡수성제로서 사용하기 위한 상기 화합물의 사용량은 열경화성 수지의 총고형량을 기준으로 0.2 내지 6중량%의 범위이다.

적층판의 두께가 작을 때, 프리플렉에 사용될 때, 또는 동박의 접착층에만 배합할 때에는 1 내지 6중량%, 특히 2 내지 6중량% 범위의 비교적 다량으로 사용한다.

적층판의 두께가 클 때, 그리고 아주 균일하게 배합할 때에는 0.2 내지 2중량% 범위의 비교적 소량으로 사용한다.

상기 사용량이 상기 하한치보다 적은 경우, 자외선 흡수능이 불충분하며 6.0중량%를 초과하는 양은 과도하고 불필요하다.

본 발명에서는 하기 식(4)의 알킬티오크산톤을 함유한 것이 바람직하다.



단, 상기 식에서 R_8 과 R_9 각각은 알킬이고, p와 q 각각은 0 내지 4의 정수이고 $p+q \geq 1$ 이다.

본 발명의 인쇄회로판용 기판은 상기 식(1), 식(2) 또는 식(3)의 화합물을 소량 함유함으로써 원하는 형광을 발생시키고, 인쇄회로패턴의 검사를 위해 사용하는 형광식회로패턴 검사기로서 인쇄회로를 용이하게 검사할 수 있게 한다.

더욱이 인쇄회로판용 기판은 고압수은등 또는 금속 할로겐등의 레지스트 노광용 광을 차폐하는 특성이 우수하고, 식각된 레지스트 패턴 또는 솔더 레지스트 패턴을 형성하기 위해 동시에 노광시키는 방법으로 사용하는데 적합하다.

이하, 본 발명을 실시예에 따라 보다 상세히 설명한다.

실시예에서의 "부" 및 "%"는 별도의 설명이 없는 한 "중량부" 및 "중량%"를 나타낸다.

[실시예 1, 2]

브롬화 비스페놀 A형 에폭시수지(상표명 : Epikoto 1045, 브롬함량 18-20%, 에폭시 당량 450-500, Yuka Shell Epoxy 주식회사 제품) 100부, 디시안디아미드 3.5부 및 2-메틸이미다졸 0.2부를 메틸 에틸 케톤과 N,N-디메틸 포름아미드의 혼합용제에 용해시켜 에폭시 수지 니스(이하, "V1"이라 한다)를 얻었다.

상기 V1에 N-(n-부틸)-4-(N'-부틸아미노)-1, 8-나프탈이미드(이하, "NAI"라 한다)를 NAI가 수지고형량 기준으로 하여 0.003% 되게 V1에 첨가하였으며, 0.1mm 두께의 평직 유리섬유를 제조된 니스로 함침시켰다.

이와 별도로, NAI를 피세틴이 수지고형량을 기준으로 0.0005% 되게 상기 V1과 같은 니스에 첨가시켰으며 상기와 동일한 평직 유리섬유를 제조된 니스로 함침시켰다. 상기 함침된 섬유들을 160℃에서 6분간 건조시켜 수지함량이 45% 되는 프리플렉(이하, "PP1" 및 "PP2"라 한다)을 얻었다.

접착을 위하여 거친 표면을 갖고 두께가 35 μ m인 전에 동박을 PP1과 PP2의 각각의 면에 놓고, 30kg/cm²의 압력 및 170℃온도에서 2시간 동안 적층 성형하여 절연층의 두께가 0.1mm인 양면 동장 적층판을 얻었다.

상기에서 얻은 동장을 에칭하여 각각의 일면으로부터 동박을 완전히 제거하고 각각의 반대면으로 부터는 동박을 절반 제거하였다(양면동제거부=투과면, 일면동제거부=동장면).

이 동장 적층판에 대하여 Vision 206E(OPTROTECH 사 제품)로써 다음 방법에 따라 형광생성량을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

Vision 206E에서, 시료 위에 있는 레이저로부터 442nm 파장의 레이저 광선을 시료에 조사 및 주사하였으며, 동시에 조사된 부위로부터 490 내지 620nm 파장의 형광을 상부에 위치한 형광검출기로써 검출하였다.

즉, 형광제를 함유하지 않은 0.1mm 두께의 유리 에폭시, 양면 동장적층판의 형광강도보다 100배의 형광강도를 갖는 표준판을 Vision 206E에 장착하고, 검출된 형광강도가 상기 표준판의 형광강도보다 100배가 되도록 레이저 광선을 조사하면서 Vision 206E의 검출강도도를 조절하였다. 시료를 장착하고 상기한 바와같이 형광강도를 측정하였다. 이렇게 하여 얻어진 값을 상대형광량으로 나타내었다

[실시예 3]

함침용 니스로서, NAI, 2,4-디에틸티오크산톤(이하, "ESX"라 한다) 및 2-(2-히드록시-3,5-디-*t*-아밀페닐)벤조트리아졸(이하, "BTA"라 한다)을 수지 고형량 기준으로 하여 0.003%, 2.0% 및 2.0%의 양으로 V1에 첨가하여 제조한 니스를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 트리플렉(이하 "PP3"라 한다)를 제조하였다. 그후 양면 동장 적층판을 제조하여 실시예 1과 같은 방법으로 상대형광량을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

또한, 상기 적층판을 식각하여 모든 잔류동박을 제거하였다. 이렇게 제조된 적층판을 고압수은등(파장 300-400nm, 1kw, H 1형, USHINO U-TECH, Inc. 제품)에서 20cm의 거리에 놓고 1000ml/cm²까지 광을 조사하여 광투과율과 투과된 광량을 측정하였다.

또한, 상기 적층판을 금속할로겐등(파장 380-420nm, 1kw, GL 형, USHINO U-TECH, Inc 제품)의 광을 24mW/cm²에서 1000ml/cm²까지의 광세기로 조사하여 광투과율 및 투과된 광량(이하, "노광차폐성"이라 한다)을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[실시예 4-6 및 비교예 1-3]

NAI를 실란 결합제에 첨가하였으며, 실시예 1에서 사용한 동일한 평직 유리섬유를 상기 실란 결합제로 처리하여 NAI 접착량이 0.1%되는 기재를 얻었다.

이 기재를 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 V1으로 함침하여 수지함량이 45%되는 프리플렉(이하, "PPA"라 한다)를 얻었다. 그후 양면, 동박 적층판을 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 PP4로부터 제조하였고, 실시예 1과 동일한 방법으로 처리하여 상대형광량을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

이와 별도로, 두께가 0.1mm 되는 평직 유리섬유를 V1으로 함침하였으며, 상기 함침된 섬유를 160℃에서 6분간 건조시켜 45%의 수지량을 갖는 프리플렉(이하, "PPC"라 한다)을 얻었다.

NAI를 수지고형량 기준으로 0.05%로 V1에 첨가하였으며, 그 결과의 니스를 PPC의 각 표면에 입히고 건조시켜 각각의 표면에 20μm 두께의 접착층이 형성되는 프리플렉(이하 "PP5"라 한다)을 얻었다.

그후 양면 동장 적층판을 실시예 1에서의 방법과 동일하게 PP5로부터 제조하였고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 처리하여 상대형광량을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

또한, 상기 니스를 2장의 동박 시트 각각의 거친 면에 입혀 20μm 두께의 접착층을 갖는 2장의 동박시트(이하, "Cu 6"라 한다)를 얻었다. 그후 양면 동장 적층판을 PP6 및 Cu 6와 동일한 프리플렉으로부터 제조하였고, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 처리하여 상대형광량을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

이와 별도로, 함침용 니스로서, 쿠마린계 형광백화제를 수지고형량 기준으로 0.03% 및 0.1%로 PPC 및 V1에 첨가하여 제조된 니스로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1 및 실시예 2와 동일한 방법으로 프리플렉(이하, "PPC1" 및 "PPC2"라 한다)을 제조하였다. 이를 이용하여 양면 동장 적층판을 제조하여 실시예 1과 같은 방법으로 상대형광량을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1에 나타난 바와 같이, 형광제량의 증가는 상대형광량의 증가에 비례하는 것이 아니다.

즉, 형광제의 양이 6배까지 증가하면, 상대형광량은 3배까지 증가한다. 또한 동을 입히지 않은 비동장면에서의 상대형광량은 단순 모델을 기준으로 예측되는 것보다 2배 이상이었으며, 즉 동장면에서 보다 3 내지 4배 더 컸다.

상기 현상에 대한 이유는 명확하지 않으나 다음과 같은 것으로 추정된다. 즉, 절연층 표면 및 시료가 놓여지는 베드상에서, 에폭시 수지가 형광제로부터의 형광에 감응하여 형광을 발생시키거나, 또는 레이저 광선이 상기 절연층 내에서 불규칙하게 반사됨에 따라 형광이 발생하는 체적이 증가하는 것이다.

[표 1]

| 실시예 | 프리플록 | 화합물 | 함량비 | 상 대 광 량 | | |
|-----|------|------|-----------------------------|---------------------|-----------|-----|
| | | | | C 표복면 | 동장(구리피복)면 | |
| 실시예 | 1 | PP1 | NAI | 0.003 | 210 | 50 |
| | 2 | PP2 | NAI | 0.0005 | 100 | 30 |
| | 3 | PP3 | NAI ESX BTA | 0.003 2.0 2.0 | 200 | 50 |
| | 4 | PP4 | NAI (기재에 부착) | 0.01 | 200 | 60 |
| | 5 | PP5 | NAI (PP상의 접착층에서) | 0.05 | 150 | 40 |
| | 6 | PPC | NAI (구리, Cu 상의 접착층에서) | 0.05 | 150 | 40 |
| 비교예 | 1 | PPC | - | 3.9 | 1.0 | |
| | 2 | PPC1 | 쿠마린계 | 0.03 | 4.0 | 1.0 |
| | 3 | PPC2 | 쿠마린계 | 0.1 | 7.0 | 1.5 |

[표 2]

PP3으로부터 제조한 적층판의 노광차폐성

고압수은등

| | | | | |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-------|
| ○ 조사량 (mJ/cm ²) | 300 | 500 | 700 | 1,000 |
| ○ 투과율 (%) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ○ 투과광의 양 (mJ/cm ²) | 0 | 0 | 0 | 0 |

금속할로겐등

| | | | | |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-------|
| ○ 조사량 (mJ/cm ²) | 300 | 500 | 700 | 1,000 |
| ○ 투과율 (%) | 4.3 | 2.8 | 2.0 | 1.4 |
| ○ 투과광의 양 (mJ/cm ²) | 13 | 14 | 14 | 14 |

[실시에 7-10]

함침용 니스로서, 크산톤(이하, "Ax"라 한다)을 수지고형량 기준으로 V1에 1.0% 첨가하여 얻어진 니스를 대신한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 수지량이 45%되는 프리플렉(PP7)을 제조하였다.

함침용 니스로서, Ax를 수지 고형량 기준으로 V1에 0.5% 첨가하여 얻어진 니스를 대신한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 수지량이 45%되는 프리플렉(PP8)을 제조하였다.

함침용 니스로서, Ax, ESX 및 BTA를 수지고형량 기준으로 Ax, ESX 및 BTA 각각의 비율이 1.0%, 2.0% 및 2.0%가 되게 V1에 첨가하여 얻어진 니스를 대신하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 수지량이 45%되는 프리플렉(PP9)을 제조하였다.

또한 Ax를 실란결합제에 첨가하였으며, 0.1mm 두께의 평직 유리섬유를 상기 실란결합제로 처리하여 Ax 접착량이 0.5%가 되는 기재를 얻었다. 이 기재를 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 V1으로 함침하여 수지량이 45%가 되는 프리플렉(이하, "PP10"이라 한다)을 얻었다.

양면 동장 적층판을 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 PP7 내지 PP10으로 제조하고 처리하였고 실시예 1에서와 동일한 방법으로 상대형광량을 측정하였으며, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

또한 PP9으로 제조한 양면 동장 적층판을 처리하였고, 실시예 3(PP3 으로 제조한 적층판)에서와 동일한 방법에 따라 노광차폐성을 측정하였으며, 그 결과는 측정상의 오차 범위내에서 동일한 값을 나타내고 있다.

[표 3]

| 실시예 | 프리플렉 | 회전형용 | 함량비 | 상 대 형 광 량 | |
|-------|------|------|------------------|-----------|-----------|
| | | | | 면피복면 | 동장(구리피복)면 |
| 실시예 7 | PP7 | Ax | 1.0 | 50 | 20 |
| 8 | PP8 | Ax | 0.5 | 30 | 12 |
| 9 | PP9 | Ax | 1.0 | 55 | 25 |
| | | ESX | 2.0 | | |
| | | BTA | 2.0 | | |
| 10 | PP10 | Ax | 0.5 (기재에 부착됨) | 30 | 13 |

[실시에 11-14]

함침용 니스로서, 플라비안산(이하, "FRA"라 한다)을 수지고형량 기준으로 V1에 0.03% 첨가하여 얻어진 니스를 대신한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 수지량이 45% 되는 프리플렉(PP11)을 제조하였다.

함침용 니스로서, FRA를 수지고형량 기준으로 V1에 0.003% 첨가하여 얻어진 니스를 대신한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 수지량이 45% 되는 프리플렉(PP12)을 제조하였다.

함침용 니스로서, FRA, ESX 및 BTA 및 수지 고형량 기준으로 FRA, ESX 및 BTA 각각의 비율이 0.03%, 2.0% 및 2.0%가 되게 V1에 첨가하여 얻어진 니스를 대신하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 제조하였다.

또한 FRA를 실란 결합제에 첨가하였으며, 0.1mm두께의 평직 유리섬유를 상기 실란결합제로 처리하여 FRA 접착량이 0.5%가 되는 기재를 제조하였다.

이 기재를 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 V1으로 함침하여 수지량이 45%가 되는 프리플렉(이하, "PP14"와 한다)을 제조하였다.

양면 동작 적층판을 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 PP10 내지 PP13으로 제조하여 처리하였고, 실시예 1에서와 동일한 방법에 따라 상대형광량을 측정하였으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

또한 PP13으로 제조한 양면 동장 적층판을 처리하였고, 실시예 3(PP3 으로 제조한 적층판)에서와 동일한 방법에 따라 노광차폐성을 측정하였으며, 그 결과를 측정상의 오차 범위내에서 동일한 값을 나타내고 있다.

[표 4]

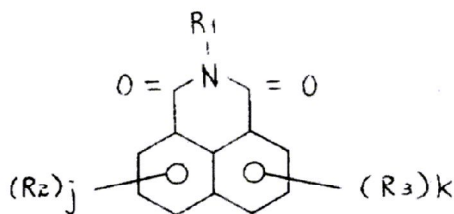
| 실시예 | 프리플렉 | 화합물 | 용량비 | 상 대 형 광 량 | |
|--------|------|-------------------|--------------------|-----------|-----------|
| | | | | 미광복면 | 동장(구리피복)면 |
| 실시예 11 | PP11 | FRA | 0.03 | 50 | 20 |
| 12 | PP12 | FRA | 0.003 | 30 | 12 |
| 13 | PP13 | FRA ESA ETA | 0.03 2.0 2.0 | 55 | 25 |
| 14 | PP14 | FRA | 0.05 (기재에 부족) | 30 | 13 |

(57) 청구의 범위

청구항 1

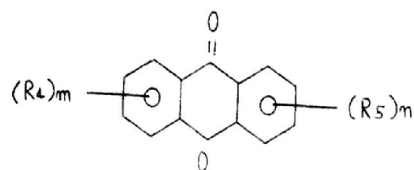
하기식 (1), (2) 및 (3)의 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 화합물을 5.0~0.00001중량%로 함유하며, 강화기재와 하기식(4)의 알킬티오크산톤(alkylthioxanthone)을 함유하는 열경화성수지로부터 형성된 프리플렉의 라미네이트된 생성물을 포함하는 절연층을 갖는 인쇄회로판용기판.

[화학식 1]



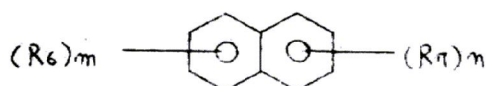
(단, 상기식에서 R₁은 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴 혹은 치환된 아릴이며, R₂및 R₃는 각각 독립적으로 히드록시, 아미노, 카르복시, 술포닐, 히드록시염, 아미노염, 카르복시염, 술포염, 알킬 혹은 치환된 알킬이 결합된 히드록시, 알킬 혹은 치환된 알킬이 결합된 아미노, 알킬 혹은 치환된 알킬이 결합된 카르복시, 알킬 혹은 치환된 알킬이 결합된 술포, 아릴 혹은 치환된 아릴이 결합된 히드록시, 아릴 혹은 치환된 아릴이 결합된 아미노, 아릴 혹은 치환된 아릴이 결합된 카르복시, 아릴 혹은 치환된 아릴이 결합된 카르복시, 아실 혹은 치환된 아실이 결합된 히드록시, 아실 혹은 치환된 아실이 결합된 아미노, 아실 혹은 치환된 아실이 결합된 카르복시, 아실 혹은 치환된 아실이 결합된 술포, 알킬염, 아릴염, 아실염, 할로겐, 알킬, 치환된 알킬, 아릴 혹은 치환된 아릴이며, J 및 K는 각각 0~3의 정수이다.)

[화학식 2]



(단, 상기식에서 R₄ 및 R₅ 는 각각 독립적으로 히드록시, 사카라이드, 치환된 사카라이드, 알콕시, 치환된 알콕시 아실, 치환된 아실, 아실옥시, 치환된 아실옥시, 알킬, 치환된 알킬, 아릴 혹은 치환된 아릴이며, m및 n은 각각 0~4의 정수로서, m+n≧1 이다) 및

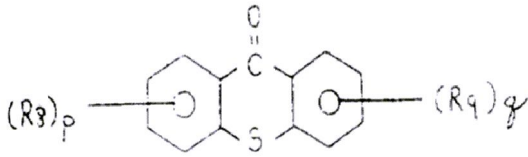
[화학식 3]



(단, 상기식에서 R₆ 및 R₇ 은 각각 독립적으로 히드록시, 아미노, 술포, 니트로 혹은 이들의 염이며, R₆

및 R_7 중 최소 하나는 술폰, 니트로 혹은 이들의 염이며, m 및 n 은 각각 0~4의 정수로서 $m+n \geq 1$ 이다.)

[화학식 4]



(단, 상기식에서 R_8 및 R_9 는 각각 알킬이며, p 및 q 는 각각 0~4의 정수로서 $p+q \geq 1$ 이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열경화성 수지는 열경화성 수지의 중량을 기준으로 화학식(1)의 화합물을 0.03~0.0005 중량% 함유함을 특징으로 하는 기판.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 강화기재는 그 강화기재의 중량을 기준으로 강화기재에 부착하는 식(1)의 화합물을 0.1~0.001중량% 함유함을 특징으로 하는 기판.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 절연층은 열경화성 수지로부터 형성된 접착층을 가지며, 그 접착층은 상기 식(1)의 화합물을 0.1~0.003중량% 함유함을 특징으로 하는 기판.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 접착층은 동박(銅箔)의 거친면상에 형성됨을 특징으로 하는 기판.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화학식(4)의 알킬티오키산톤은 열경화성 수지의 중량을 기준으로 약 0.2~6중량%량으로 함유됨을 특징으로 하는 기판.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 식(1)의 화합물은 파장 442nm인 레이저광에 의해 여기되어 형광을 발생시키며, 발생된 형광의 최소 60%는 490~620nm의 파장범위에 있음을 특징으로 하는 기판.

청구항 8

제1항에 있어서, 파장 442nm의 레이저광에 여기되어 식(1), (2) 및 (3)의 화합물 중 어느 것도 함유하지 않은 절연층에서 발생하는 형광의 상대 형광량보다 10배의 상대 형광량으로 형광이 발생됨을 특징으로 하는 기판

청구항 9

제조된 인쇄회로판의 회로패턴에 발생된 형광무늬를 기준이 되는 정상회로 패턴의 회로 패턴에서 발생된 형광무늬와 비교하는 청구항 1항의 기판의 사용방법.

청구항 10

기판을 동시에 로광시켜 식각된 레지스터 패턴이나 솔더 레지스트 패턴을 형성하는 청구항 1항의 기판의 사용방법.

청구항 11

제조된 인쇄회로판의 회로패턴에서 발생된 형광무늬를 기준이 되는 정상 회로패턴의 회로패턴에서 발생된 형광무늬와 비교하는 청구항 1항의 기판의 사용방법.

청구항 12

청구항 1항의 프리플랙을 인쇄회로판용 기판으로 사용하는 방법.

청구항 13

청구항 3항의 강화기재를 인쇄회로기판용 기판에 사용하는 방법

청구항 14

청구항 5항의 상부에 접착층을 갖는 동박을 인쇄회로판용 기판에 사용하는 방법.

