

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁶
H05K 3/02

(45) 공고일자 2003년01월10일
(11) 등록번호 10 - 0357292
(24) 등록일자 2002년10월07일

(21) 출원번호 10 - 1994 - 0033674
(22) 출원일자 1994년12월12일

(65) 공개번호 특1995 - 0023246
(43) 공개일자 1995년07월28일

(30) 우선권주장 93 - 316765 1993년12월16일 일본(JP)
94 - 015289 1994년02월09일 일본(JP)

(73) 특허권자 미츠비시 가스 가가쿠 가부시기가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고

(72) 발명자 아오야마데쓰오
일본국니이가타켄니이가다시다유하마아사신와리182미쓰비시가스가가꾸가부시끼가이샤내
나가사까다께시
일본국사이따마켄도꼬로사와시오아자시로673디아텍가부시끼가이샤내
고바야시도시히꼬
일본국사이따마켄도꼬로사와시오아자시로673디아텍가부시끼가이샤내
요시무라나오히도
일본국도쿄도가쓰시까구6쵸메니이주꾸1 - 1미쓰비시가스가가꾸가부시끼가이샤내
나까다다까시
일본국도쿄도가쓰시까구6쵸메니이주꾸1 - 1미쓰비시가스가가꾸가부시끼가이샤내
다끼자와요우이찌
일본국도쿄도가쓰시까구6쵸메니이주꾸1 - 1미쓰비시가스가가꾸가부시끼가이샤내

(74) 대리인 이후동

심사관 : 전범재

(54) 프린트배선판제조용현상액및프린트배선판의제조방법

요약

1. 청구범위에 기재된발명이 속한 기술분야

본발명은 프린트배선판의 제조방법에 관한것이다.

2.발명이 해결하려고하는 기술적과제

소포제를 첨가하는일이없이 미세한 회로형성을 가능하게하는 발포성이 적은 현상액을 제공하고 불용해성분의 제거를위한 수세처리공정을 간략화함과 동시에 프린트배선판의 끝마무리정밀도가 우수하고 불량율이 현저히 감소되고 안정적 및 효율적인 프린트배선판의 제조방법을 제공하는데있다.

3.발명의 해결방법의 요지

일반식, $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot OH^-$ (R 은 탄소수1~3의 알킬기 또는 탄소수 1~3의 히드록시치환알킬기, R^1 은 탄소수 1~3의 알킬기) 로표시되는 제4급 암모늄수산화물과, 일반식, $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot HCO_3^-$ (R 은 탄소수1~3의 알킬기 또는 탄소수 1~3의 히드록시치환알킬기, R^1 은 탄소수 1~3의 알킬기) 로표시되는 제4급암모늄중탄산염과를 함유하고 pH 가 9~13의 범위인 프린트배선판제조용 현상액 및 유기알칼리수용액을 사용한 프린트배선판의 제조방법이다.

4. 발명의 중요한 용도

프린트배선판제조용현상액및 프린트배선판의 제조방법이다.

*선택도 없음

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본발명은 프린트배선판의 제조방법에 관한것이며 더 상세하게는 기판상에 광경화형의 내식막을 접착시키고 포토마스크를 거쳐서 자외선 노출후 알칼리성수용액을 사용해서 현상하고 도금내식막회로 또는 부식내식막회로를 현상하는방법에 관한것이다.

근년의 프린트배선판의 회로가공은 실장부품의 표면실장화의 진전과 함께 미세화의 한길을걷고있고 기준격자상의 스루홀간에 신호선이 5개 배치되는것과같은 소위 핀간 5개의 회로설계도 행하도록 되어있다.

이경우의 신호폭 간격도 설계상 0.08mm 로되어있고 이와같은 미세한 회로망을 안정적으로 제조하기위한 제조방법이 요구되고있다.

미세회로의 형성을 위해 근년에 도금내식막 혹은 부식내식막으로서 박막형의 광경화형광내식막이 개발되어 각광을 받고있으나 전착법에의한 광내식막의 점착도 주목되고있고 또 건식필름형의 광내식막에 대해서도 근년에 개량이 가해져서 미세한 회로판형성에도 대응할수있게 되어있다.

이들 어느것의 형의 광내식막도 현상에있어서 현상액으로서는 탄산소오다수용액을 사용하는것이 일반적이다.

광내식막 현상시 광내식막의 현상액에의 용해에수반해서 내식막과 알칼리의 비누화반응이 진행하여 현상액의 발포성이 증대해서 현상기에 장애가 발생한다.

이때문에 실리콘계등의 유지성분을 주성분으로하는 소포제를 첨가하여 현상액의 발포성을 억제하고있는것이 현상이다.

그러나 이와같은 첨가제(소포제)는 고가이며 또 이것을 사용하므로써 현상액중에 불용해성분이 발생하기때문에 특히 도금내식막 또는 부식내식막의 경우에는 회로형성상의 장애가크다.

또 탄산소오다를 함유하는 현상액을 사용한경우 탄산소오다로 현상한후에는 프린트기판에 부착한 알칼리성의 수분을 제거하기위해 수세처리가 행해지지만 알칼리성분치 제거가 상당히 곤란하고 상기한 불용해성분을 완전히 제거하기위해 현재 사용되고있는 현상장치에서는 통상 5단 이상의 수세조가 설치되어있다.

본발명자들은 프린트배선판을 제조하는때에 있어서의 상기와같은 과제에대해 예의 검토한결과 현상액으로서 유기알칼리수용액을 사용하므로서 소포제를 첨가하는일이 없이 발포성이 억제되고 또 수세처리가 용이해지는것을 발견해서 본발명을 완성하기에 이르렀다.

또 본발명자들은 내식막회로망을 형성하는때에 특정의 현상액을 사용하므로서 현상액중에 용해되지않는 불용해분의 발생을 감소시키므로서 미세한 회로망을 안정적으로 제조할수있을것을 발견해서 본발명을 완성하기에 이른것이다.

본발명의 목적은 소포제를 첨가하는일이없이 미세한 회로형성을 가능하게하는 발포성이 적은 현상액을 제공하는데있다.

본발명의 다른 목적은 불용해성분의 제거를위한 수세처리공정을 간략화함과 동시에 프린트배선판의 끝마무리정밀도가 우수하고 불량율이 현저히 감소되고 안전적 및 효율적인 프린트배선판의 제조방법을 제공하는데있다.

본발명은 일반식 $[(R^1)_3N - R]^+ \cdot OH^-$ (R 은 탄소수1 ~ 3의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 3의 히드록시치환알킬기, R^1 은 탄소수 1 ~ 3의 알킬기) 로표시되는 제4급암모늄수산화물, 바람직하게는 테트라메틸화암모늄수산화물 또는 트리메틸(2-히드록시에틸)암모늄수산화물을 함유하는 프린트배선판제조용 현상액에 관한것이다.

본발명의 프린트배선판제조용 현상액은 제4급암모늄수산화물을 바람직하게는 0.01 ~ 3.0중량%, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 1.0중량% 함유하고 바람직하게는 pH가 9 ~ 13 의범위이다.

또 본발명은 상기한 제4급암모늄수산화물과 일반식 $[(R^1)_3N - R]^+ \cdot HCO_3^-$ (R 은 탄소수1 ~ 3의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 3의 히드록시치환알킬기, R^1 은 탄소수 1 ~ 3의 알킬기) 로표시는 제4급암모늄중탄산염과를 포함하고 바람직하게는 제4급암모늄수산화물을 0.2 ~ 3.0중량%, 제4급암모늄중탄산염을 제4급암모늄수산화물의 몰농도이상 함유하고 또한 pH 가 9 ~ 13이며 특히 바람직하게는 그 제4급암모늄중탄산염으로서 테트라메틸암모늄중탄산염 또는 트리메틸(2-히드록시에틸)암모늄중탄산염을 함유하는 프린트배선판 제조용 현상액에 관한것이다.

다시또 본발명은 기판상에 광경화형의 내식막, 바람직하게는 도금내식막 또는 광부식내식막을 점착시키고 포토마스크를 거쳐 자외선노출후 현상액으로서 유기알칼리수용액, 바람직하게는 상기한 프린트배선판 제조용 현상액을 사용하여 소포제를 사용하지않고 현상을 행하여 회로를 형성하는 프린트 배선판의 제조방법에 관한것이다.

우선 본발명에관한 프린트배선판제조용 현상액에대해 설명한다.

일반적으로 부식내식막을 사용하는 프린트배선판의 제조에 있어서는 표면을 가공한 기판상에 광부식내식막을 도포하고 회로원판인 포토마스크를 거쳐서 자외선조사하여 필요부분의 내식막을 광경화시킨다.

그리고 자외선조사에의해 광경화되지않은 미경화의 부분을 제거하는 공정이 현상이며 종래에는 현상액으로서 0.7 ~ 1.5중량%의 탄산나트륨의 수용액에 발포제를 첨가한것이 일반적으로 사용되어왔다.

본발명의 현상액은 이 탄산나트륨의 수용액대신에 유기알칼리수용액, 특히 제4급암모늄수산화물의 수용액을 제공하는 것이다.

본발명에 사용되는 제4급암모늄수산화물은 일반식 $[(R^1)_3N - R]^+ \cdot OH^-$ (R 은 탄소수1 ~ 3의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 3의 히드록시치환알킬기, R^1 은 탄소수 1 ~ 3의 알킬기) 로표시되고 구체적으로는 테트라메틸암모늄수산화물, 테트라에틸암모늄수산화물, 테트라프로필암모늄수산화물, 트리메틸암모늄수산화물, 디메틸디에틸암모늄수산화물, 트리에틸메틸암모늄수산화물, 트리메틸(2-히드록시에틸)암모늄수산화물, 트리에틸(2-히드록시에틸)암모늄수산화물등을 들 수가있다.

이들 제4급암모늄수산화물중 특히 테트라메틸암모늄수산화물, 트리메틸(2-히드록시에틸)암모늄수산화물이 아주적당하게 사용된다.

본발명의 현상액은 제4급암모늄수산화물을 함유하는 현상액이지만 제4급 암모늄수산화물의 농도는 바람직하게는 0.01 ~ 3.0중량%, 보다바람직하게는 0.05~1.0중량%, 특히 바람직하게는 0.1 ~ 0.5중량%이다.

이 현상액의 pH는 바람직하게는 9 ~ 13의 범위이고 사용온도는 20 ~ 40°C바람직하게는 25 ~ 35°C의 범위이다.

프린트배선판 제조시 제4급암모늄수산화물의 농도가 3.0중량%보다 높은 경우에는 자외선조사된 간행부의 광내식막의 밀착성이 저하하기때문에 세션회로상의 부식내식막이 흐르기때문에 미세가공이 되지않게된다.

또 제4급암모늄수산화물의 농도가 0.01중량%보다 낮은 경우에는 미경화의 광부식내식막의 제거가 불완전하게되고 회로간에서 단선불량을 발생시키는 요인이된다.

이와같은 본발명의 현상액을 사용하면 프린트배선판제조시 소포제의 첨가는 불필요하게되고 현상액중의 불용해성분은 적어진다.

그런데 제4급암모늄수산화물의 수용액을 현상액으로서 사용하는경우 알칼리종류의 농도가낮고 광내식막의 용해에 수반해서 현상액중의 알칼리농도가 저하하는 경우가있다.

이 경우 소비된분의 제4급암모늄수산화물을 보충하므로서 액의 수명을 연장할수가있으나 현상액의 pH 변화가 크게되 기때문에 농도관리를 보다 세밀히 시행할필요가있다.

이 농도관리를 용이하게 행하는방법으로서 알칼리종류의 농도를 높이고 완충액을 첨가하므로서 pH를 안정화시키는방법이 효과적이다.

이 완충액으로서는 제4급암모늄중탄산염이 아주 적당하게 사용된다.

현상액중의 제4급암모늄수산화물을 탄산염화시키면 중탄산염이 되지만 제4급암모늄수산화물을 사용한 현상액이 취급의 용이성과 비용의 점에서 유리하다.

본발명에사용되는 제4급암모늄중탄산염은 일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot HCO_3^-$ (R 은 탄소수1 ~ 3의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 3의 히드록시치환알킬기, R^1 은 탄소수 1 ~ 3의 알킬기) 로표시되고 구체적으로는 테트라메틸암모늄중탄산염, 테트라에틸암모늄중탄산염, 테트라프로필암모늄중탄산염, 트리메틸에틸암모늄중탄산염, 디메틸디에틸암모늄중탄산염, 트리에틸메틸암모늄중탄산염, 트리메틸(2-히드록시에틸)암모늄중탄산염, 트리에틸(2-히드록시에틸)암모늄중탄산염등을 들수가있다.

이들 제4급암모늄중탄산염중 특히 테트라메틸암모늄중탄산염, 트리메틸(2-히드록시에틸)암모늄중탄산염이 아주적당하게 사용된다.

제4급암모늄수산화물과 제4급암모늄중탄산염과의 혼합액으로된 현상액에서는 제4급암모늄수산화물의 농도는 바람직하게는 0.2 ~ 3.0중량%, 보다바람직하게는 0.5 ~ 2.5중량%의 범위이며 또 제4급암모늄중탄산염의 농도는 제4급암모늄수산화물의 몰농도 이상으로하는것이 바람직하다.

이것에의해 현상액의 pH 는 9.0 ~ 13.0, 보다 바람직하게는 9.0 ~ 11.0 이되고 안정된 현상을 행할수가있다.

이와같은 본발명에관한 프린트배선기관용 현상액은 발포성이 적기때문에 프린트배선판의 제조공정에 있어서 소포제가 불필요하게되고 현상액중의 불용해성분이 적게되고 프린트배선판치 끝마무리 정밀도가 향상되어서 불량율이 현저히 감소된다.

또 본발명의 현상액은 종래의 탄산나트륨수용액을 사용하는경우와 비교해서 프린트회로판을 약 3배 처리할수가있다.

다음에 본발명에 관한 프린트배선판의 제조방법에대해 설명한다.

본발명에 있어서 프린트배선판으로 가공되는 기판의 기재재로서는 유리에폭시, 종이에폭시, 종이페놀, 유리폴리이미드 등의 섬유강화의 복합소재, 및 유연성을 갖는 폴리이미드, 테플론, 폴리에스테르등의 내열성수지 및 금속코어가 사용된다.

또 프린트회로망이 형성되는 도체에는 전해동박, 압연동박이 일반적이지만 알루미늄합금등의 금속박 또는 금속판등도 사용된다.

본발명의 프린트배선판의 제조방법에서는 기판에 광경화형의 내식막, 바람직하게는 도금내식막, 광부식내식막을 접착시키고 포토마스크를 거쳐서 자외선노출후 현상액으로서 유기알칼리수용액, 바람직하게는 상기한 프린트배선판제조용 현상액을 사용하여 소포제를 사용하지않고 현상을 행하여 회로를 형성한다.

본발명의 프린트배선판의 제조방법으로서 도금내식막을 사용하는경우에는 프린트배선망으로 가공되는 기판은 필요에 따라 배선회로에 맞춘 구멍을 드릴링머신으로 뚫고 그리고 기계연마, 화학연마를 행하여 기판표면을 청정화한후 무전해도금 전해동도금에의해 기판전면에 약 5 15 마이크론의 두께로 1차 도금처리가 행해진다.

즉 기판표면의 청정화는 통상 상기한 기판을 조절제용해에 침지해서 탈지한후 과황산소오다등으로 일차부식을 행하고 황산수용액으로 처리하여 수세하므로서 행해진다.

그리고 Pd 촉매와 촉진제에의해 표면을 활성화시킨후 무전해도금(화학도금)이 행해진다.

무전해도금된 기판은 동막을 두껍게하고 신뢰성을 높일목적으로 피로인산동욕 혹은 황산동욕에의한 전해동도금이 행해진다.

본발명에서 사용되는 도금내식막은 광경화형의 내식막이며 또한 알칼리성수용액으로 미경화부분의 내식막을 용해 제거하는 알칼리현상형의 도금내식막이다.

이와같은 알칼리현상형의 도금내식막의 일반적인 기본조성은 결합제로서 아크릴 혼성중합체와 카르복실기를 갖는 혼성중합체와의 혼성중합물, 첨가물로서 아크릴로일기를 갖는 (다가)아크릴레이트화합물 또는 메타크릴로일기를 갖는 (다가)메타크릴레이트화합물등의 광중합성모노머 및 광중합개시제, 안정제, 발색제, 밀착촉진제, 염료등으로 되는것이 일반적이다.

도금내식막의 도포방법으로서는 건식필름의 열압착법, 로울 도포등에의한 액살내식막의 도포법. 전착도장법, 정전도장법등 프린트회로망가공에서 사용되는방법이 사용된다.

이와같이 도금내식막을 도포하여 회로원판인 포토마스크를 거쳐서 자외선조사하여 필요부분의 내식막을 광경화시킨다.

한편 본발명의 프린트배선판의 제조방법으로서 부식내식막을 사용하는경우에는 프린트배선망으로 가공되는 기판은 기계연마,화한연마를 행하여 기판표면을 청정화시킨후 광부식내식막을 도포하여 회로원판인 포토마스크를 거쳐서 자외선조사하여 필요부분의 내식막을 광경화시킨다.

본발명에서 사용하는 광부식내식막은 광경화형의 내식막이며 또한 알칼리성수용액으로 미경화부분의 내식만을 용해,제거하는 알칼리현상형의 광부식내식막이다.

이와같은 알칼리현상형의 광부식내식막의 일반적인 기본조성은 결합제로서 아크릴 혼성중합체와 카르복실기를 갖는 혼성중합체와의 혼성중합물,첨가물로서 아크릴로일기를 갖는 (다가)아크릴레이트화합물 또는 메타크릴로일기를 갖는 (다가)메타크릴레이트화합물등의 광중합성모노머 및 광중합개시제,안정제,발색제,밀착촉진제,염료등으로 되는것이 일반적이다.

광부식내식막의 도포방법으로서는 로울 도포등에의한 액상내식막의 도포법,전착도장법,점전도장법, 건식필름법등 프린트회로망가공에서 사용되는방법을 들수가있다.

현상에는 컨베이어형의 현상기를 사용하고 전술한 현상액을 복수의 노즐로부터 분무하는방법이 취해진다.

분무에 사용되는 노즐은 풀코운형의것이 통상사용되지만 팬제트형이나 홀로우코운형도 사용할수가있다.

또 노즐로부터 토출액을 기관상에 균일하게 닿게하기위해 노즐을 부착시킨 배관(다지관)을 기계적으로 작동시키는 진동기능이 부착된 현상기를 사용하는것이 미세한 회로망을 형성하는데 바람직하다.

현상시간의 설정은 사용하는내식막과 현상조건에 따라 다르지만 현상기의 유효치수를 컨베이어속도로 나눈 수치를 사용해서 행해진다.

이 설정의 목표는 광부식내식막을 침착시킨 기관을 현상액을 통해서 미감광의 광내식막이 제거되는 장소가 현상기의 유효치수의 1/2 2/3 의 위치가되도록 설정하는것이 바람직하다.

현상액에의한 처리후의 기관은 에어나이프에의해 탈수한후 될수있는대로 빨리 수세하여 부식을 행하여 회로를 형성한다.

그후 2차도금처리(패턴도금처리)를 행하여 프린트배선판의 회로망이 형성된다.

이 2차도금처리는 1차도금처리와 마찬가지로 기관을 조절제용액에 침지해서 탈지를 행한후 1차부식을 행하고 황산수용액으로 처리하여 황산동도금이 행해진다.

2차도금처리된 기관은 수세,건조시켜서 프린트배선판의 회로망이 형성되지만 수세후 금속내식막으로서 뱀납도금을 실시해도된다.

이와같은 본발명의 프린트배선판의 제조방법에의하면 프린트배선판의 끝마무리 정밀도가 우수하고 또 제조공정에 있어서의 세정도 용이하다.

따라서 프린트배선망의 미세회로가 보다 안정적으로 제조되고 공업적인 의의가 현저하게크다.

다음에 본발명의 실시예에대해 설명한다.

단 본발명은 이들 실시예에의해 제한되는것은 아니다.

또한 각 실시예 및 비교예의 측정결과를 표1 6표에 나타내지만 표중 - 는 현상액의 알칼리도가 저하해서 건식필름이 용해하지않은 경우이며 x 는 발포가 50cm를 초과해서 현상불능으로 되었기때문에 중단한경우이다.

실시예 1.

기재재두께 0.6mm,동반두께 0.07mm 의 유리에폭시 양면동도금적층판을 알루미늄아연마재료가든 나일론브러시(쓰노다 세이사꾸쇼제 #1000)를 사용해서 바프브러시연마기(다이니뽀스크린사제 GMP - 600)로서 절단속도 9m/s, 푸트프린트 10mm, 진동 250회/분, 컨베이어속도 3m/분 로 수세연마한후 수세,건조시켜서 청정기관을 얻었다.

이 청정기관을 조절제 XP - 2122용액 (쉬프리스제)에 50℃ 에서 5분간 침지시켜 탈지한후 수세했다.

다음에 과황산소오다 20%수용액을 사용해서 일차부식을 행하여 황산20% 수용액으로 처리한후 수세했다.

다음에 Pd 촉매의 카타디포지트44(쉬프리스제)와 촉진제19(쉬프리스제)를 사용해서 표면을 활성화시킨후 수세하여 무전해동형 385 - 2(쉬프리스제)를 사용해서 온도 35°C, 17분간의 부전해도금을 행하여 0.03 ~ 0.5 미크론의 동막을 형성했다.

전해도금조작은 이온교환수에 피로인산동 84g/L, 피로인산칼륨 340g/L, 암모니아수 3cc/L 를 용해시킨 도금조(pH 8.8)를 사용하여 55°C에서 25분간 처리해서 약 20 미크론의 동막을 형성했다.

이와같이해서 얻어진 기관에 알칼리현상형 건식필름(아사히 가세이제Sunfort AQ 4036, 필름두께 0.03mm) 를 라미네이터(듀폰사제 HRL - 24) 로서 로울온도 110°C, 압력 2.0 kgf/cm² 컨베이어속도 1.5m/분의 조건으로 열압착하여 적층기판을 얻었다.

적층기판에 형성하는 회로망으로서는 선폭 0.025mm, 0.05mm, 0.075mm, 및 0.10mm 의 선을 0.50mm 의간격으로 배치한 신호선을 검사하는 테스트패턴(L) 과 테스트패턴(L)을 반전시켜서 얻어지는 선간격을 검사하는 테스트패턴(S) 와를 갖는것으로서, 이것을 반전시킨 회로망을 인쇄한 폴링에스테르제의 네가필름을 거쳐서 자외선을 조사하여 노출기판을 얻었다.

현상에 사용한 현상기는 수평반송식으로 컨베이어상하에 분무기를 배치하고 일정한 압력으로 기관의 표면에 현상액이 닿는장치를 사용했다.

이와같은 현상기에 테트라메틸암모늄수산화물의 0.15% 수용액을 넣고 25°C의 조건에서 전술한 노출기판을 처리했다.

처리된기판은 현상기에 부착된 에어나이프에의해 탈수후 수세, 건조시켜 부식을 행하여 2차도금처리를 완료했다.

2차도금처리(패턴도금처리)는 우선 광내식막을 현상한 기판을 엔프레이트 PC - 455(멜덱스사제) 로 탈지하여 20%의 과황산소오다로 부식을 행했다.

다음에 15%의 황산수용액에 1.5분간 침지한후 이온교환수로 황산동 75g/L, 황산 190g/L, 염소이온 75mg/L 를 용해시킨 도금조를 사용하여 셀전압 1 ~ 2V, 25분간의 황산동도금을 행하여 수세하여 건조시켰다.

2차도금처리후의 세션회로의 끝마무리 정밀도를 회로망가공이 될수있는 최소의 도체폭(L폭), 도체간격 (S간격)을 관찰하므로서 측정했다.

노출기판의 처리후 현상액에의 건식필름의 용해량이 0.08m²/L 가 되도록 전술한 건식필름 (아사히 가세이제 Sunfort AQ 4036) 을 용해시킨후, 그 시점에서의 현상기의 탱크내의 현상액의 액면상의 발포높이를 측정했다.

그 결과를 제1표에 나타낸다.

또 현상액 100ml를 채취해서 여과지로 여과해서 여과지상에남는 여과지잔류물의 중량을 측정했다.

그결과를 제2표에 나타낸다.

다시또 상기한 노출기판을 처리하여 부식후의 세션회로의 끝마무리 정밀도를 회로가공이 될수있는 최소의 도체폭(L폭), 도체간격(S간격) 을 관찰하므로서 측정했다.

그결과를 제3표에 나타낸다.

실시에 2

실시예1에 있어서 현상액의 테트라메틸암모늄수산화물의 수용액 농도를 2.0%로하고 여기에 동량의 테트라메틸암모늄중탄산염 3.0%수용액을 첨가한 혼합액을 사용한것외는 실시예1과 같이해서 노출기판을 처리하여 현상액의 포말높이와 현상액 리터당의 여과후의 잔류물중량을 측정함과동시에 상기한 노출기판을 처리하여 부식후의 세션회로의 끝마무리정밀도를 회로망을 가동할수있는 최소의 도체폭 (L폭). 도체간격(S간격)을 관찰하므로서 측정했다.

그후 다시또 건식필름의 용해량이 약 0.08m²/L 씩 증대하도록 현상액중에 건식필름을 용해시켜 같은모양으로 측정했다.

그들 측정의 결과를 제1표, 제2표, 및 제3표에 나타낸다.

또한 프린트회로판의 처리면적은 100m²이며 제1수세조내의 물의 pH 는 8.0이므로 2차도금처리후의 수세처리는 3단으로 충분했다.

비교예 1

실시예1에 있어서 현상액으로서 테트라메틸암모늄수산화물의 수용액 대신에 탄산나트륨 1.0%수용액을 사용한것이외는 실시예1과 같이해서 실험을 행했다.

현상액중의 건식필름의 용해량이 0.03m²/L 를 초과하면 현상기의 탱크내의 현상액의 액면상의 포말높이가 50cm를 초과하여 현상기내로부터 넘치는 상태가 되었기때문에 실험을 중단했다.

비교예 2

비교예1의 현상액에 소포제(닛가 가가꾸제 W - 2369) 를 0.1% 첨가하여 실시예1과 같은 조건으로 노출기판을 처리하여 건식필름의 용해량마다의 현상액의 포말높이와 현상액 1리터당의 여과후의 잔류물중량을 측정함과동시에 전술한 노출기판을 처리하여 부식후의 세션회로의 끝마무리 정밀도를 회로망을 가공할수있는 최소의 도체폭(L 폭) 도체간격(S 간격)을 관찰하므로서 측정했다.

이들 측정의 결과를 제1표, 제2표, 및 제3표에 나타낸다.

또한 프린트회로판의 처리면적은 100m²이며 제1수세조내의 물의 pH 는 9.5 이기때문에 2차도금처리후의 수세처리는 6단이 필요했다.

[제1표]

현상액의포말높이(mm)				
용해량DFR(m ² /L)	0	0.08	0.06	0.25
실시예 1	0	8	-	-
실시예 2	0	9	10	13
비교예 1	0	x	x	x
비교예 2	0	5	8	20

[제2표]

현상액여과후의 잔류물중량(mg/L)				
용해량DFR(m^2/L)	0	0.08	0.16	0.25
실시예 1	0	130	-	-
실시예 2	0	140	210	260
비교예 1	0	x	x	x
비교예 2	0	280	650	1900

[제3표]

현상의 끝마무리정밀도(mm)					
용해량DFR(m^2/L)		0	0.08	0.16	0.25
실시예 1	L 폭	0.075	0.075	-	-
	S 간격	0.075	0.075	-	-
실시예 2	L 폭	0.075	0.075	0.075	0.075
	S 간격	0.075	0.075	0.075	0.075
비교예 1	L 폭	0.075	x	x	x
	S 간격	0.075	x	x	x
비교예 2	L 폭	0.075	0.075	0.075	0.075
	S 간격	0.075	0.075	0.100	0.125

실시예 3

기재재두께 0.6mm, 동박두께 0.07mm 의 유리에폭시 양면동도금적층판을 알루미늄연마재료가든 나일론브러시(쓰노 다세이사꾸쇼제 #600)를 사용해서 바프브러시연마기(다이니뽀스크린사제 GMP - 600)로서 동표면을 연마한후 수세, 건조시켜서 청정기판을 얻었다.

이 알칼리현상형 건식필름(아사히 가세이제 Sunfort AQ 3065) 를 라미네이트해서 노출전의 적층기판을 얻었다.

적층기판에 형성하는 회로망으로서는 선폭 0.025mm, 0.05mm, 0.075mm, 및 0.10mm 의 선을 0.50mm 의간격으로 배치한 신호선을 검사하는 테스트패턴(L) 과 테스트패턴(L)을 반전시켜서 얻어지는 선간격을 검사하는 테스트패턴(S) 와를 갖는것으로서 이것을 반전시킨 회로망을 인쇄한 폴리에스테르제의 네가필름을 거쳐서 자외선을 조사하여 노출기판을 얻었다.

현상에 사용한 현상기는 수평반송신으로 컨베이어상하에 분무기를 배치하고 일정한 압력으로 기관의 표면에 현상액이 닿는장치를 사용했다.

현상기로 처리된기관은 현상기에 부착된 에어나이프에의해 탈수후 수세하여 염화제2철부식액으로서 부식되도록 수세기,부식기를 직렬로 배치했다.

이와같은 현상기로 테트라메틸암모늄수산화물의 0.15%수용액을 넣고 25°C의 조건으로 상기한 노출기관을 처리하여 부식후의 세선회로의 끝마무리 정밀도를 회로망가공이 될수있는 최소의 도체폭 도체간격을 관찰하므로서 측정했다.

노출기관의 처리후 현상액에의 건식필름의 용해량이 $0.08\text{m}^2/\text{L}$ 가 되도록 전술한 건식필름 (아사히 가세이제 AQ 40 36) 을 용해시킨후 그 시점에서의 현상기의 탱크내의 현상액의 액면상의 포말높이를 측정했다.

그 결과를 제4표에 나타낸다.

또 현상액 100ml를 채취해서 여과지로 여과해서 여과지상에남는 여과지잔류물의 중량을 측정했다.

그결과를 제5표에 나타낸다.

다시또 상기한 노출기관을 처리하여 부식후의 세선회로의 끝마무리 정밀도를 회로망가공이 될수있는 최소의 도체폭(L), 도체간격(S간격) 을 관찰하므로서 측정했다.

그결과를 제6표에 나타낸다.

실시에 4

실시에3에 있어서 현상액의 테트라메틸암모늄수산화물의 수용액의 농도를 2.0%로하고 여기에 동량의 테트라메틸암모늄중탄산염 3.0%수용액을 첨가한 혼합액을 사용한것외는 실시예3과 같이해서 노출기관을 처리하여 건식필름의 용해량마다의 현상액의 포말높이와 현상액 리터당의 여과후의 잔류물중량을 측정함과동시에 상기한 노출기관을 처리하여 부식후의 세선회로의 끝마무리정밀도를 회로망을 가공할수있는 최소의 도체폭(L폭) 도체간격(S간격)을 관찰하므로서 측정했다.

그후 다시또 건식필름의 용해량이 약 $0.08\text{m}^2/\text{L}$ 씩 증대하도록 현상액중에 건식필름을 용해시켜 같은모양으로 측정했다.

그들 측정의 결과를 제4표, 제5표, 및 제6표에 나타낸다.

또한 프린트회로판의 처리면적은 100m^2 이며 제1수세조내의 물의 pH 는 8.0 이었다.

비교예 3

실시에3에 있어서 현상액으로서 테트라메틸암모늄수산화물의 수용액 대신에 탄산나트륨 1.0%수용액을 사용했다. 현상액중의 건식필름의 용해량이 $0.03\text{m}^2/\text{L}$ 를 초과하면 현상기의 탱크내의 현상액의 액면상의 포말높이가 50cm 를 초과하여 현상기내로부터 넘치는상태가 되었기때문에 실험을 중단했다.

비교예 4

비교예3의 현상액에 소포제(닛가 가가꾸제 W - 2369) 를 0.1% 첨가하여 실시예1과 같은 조건으로 노출기판을 처리하여 건식필름의 용해량마다의 현상액의 포말높이와 현상액 1리터당의 여과후의 잔류물중량을 측정함과동시에 전술한 노출기판을 처리하여 부식후의 세선회로의 끝마무리 정밀도를 회로망을 가공할수있는 치소의 도체폭(L 폭), 도체간격(S 간격)을 관찰하므로서 측정했다.

이들 측정의 결과를 제4표, 제5표, 및 제6표에 나타낸다.

또한 프린트회로판의 처리면적은 100m²이며 제1수세조내의 물의 pH 는 9.5 였다.

[제4표]

현상액의 포말높이(mm)				
용해량DFR(m ² /L)	0	0.08	0.16	0.25
실시예 3	0	6	-	-
실시예 4	0	7	8	10
비교예 3	0	x	x	x
비교예 4	0	4	6	15

[제5표]

현상액의 여과후잔류물중량(mg/L)				
용해량DFR(m ² /L)	0	0.08	0.16	0.25
실시예 3	0	100	-	-
실시예 4	0	110	160	200
비교예 3	0	x	x	x
비교예 4	0	220	500	1470

[제6표]

현상액끝마무리 정밀도(mm)					
용해량DFR(m ² /L)		0	0.08	0.16	0.25
실시예 3	L 폭	0.075	0.075	-	-
	S 간격	0.075	0.075	-	-
실시예 4	L 폭	0.075	0.075	0.075	0.075
	S 간격	0.075	0.075	0.075	0.075
비교예 3	L 폭	0.075	x	x	x
	S 간격	0.075	x	x	x
비교예 4	L 폭	0.075	0.075	0.075	0.075
	S 간격	0.075	0.075	0.100	0.125

실시예 5.

실시예4의 혼합액을 사용해서 실시예 3과같은 조건으로 노출기판의 처리를 반복했다. 그결과 현상처리는 프린트회로판을 약 360m² 처리하고 용해고형분(광내식막)이 1.2%가 되기까지 현상처리를 행할수있었다.

비교예 5

비교예4의 혼합물을 사용해서 실시예 3과같은 조건으로 노출기판의 처리를 반복했다.

그결과 현상처리는 프린트회로판을 약 120m² 처리하고 용해고형분(광내식막)이 0.4%가 되기까지 현상처리를 행할수 가있었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot OH^-$ (R은 탄소수 1-3의 알킬기 또는 탄소수 1-3의 히드록시치환 알킬기이고, R¹은 탄소수 1-3의 알킬기) 로 표시되는 제4급 암모늄 수산화물과 일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot HCO_3^-$ (R은 탄소수 1-3의 알킬기 또는 탄소수 1-3의 히드록시치환 알킬기이고, R¹은 탄소수 1-3의 알킬기) 로 표시되는 제4급 암모늄 중탄산염을 함유 하는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판 제조용 현상액.

청구항 2.

제1항에 있어서,

제4급 암모늄 수산화물을 0.2 - 3.0중량% 함유하고 제4급 암모늄 중탄산염을 제4급 암모늄 수산화물의 몰농도 이상으 로 함유하고 또한 pH가 9 - 13인 것을 특징으로 하는 프린트 배선판 제조용 현상액

청구항 3.

개1항에 있어서,

제4급 암모늄 중탄산염이 테트라메틸 암모늄 중탄산염 또는 트리메틸(2-히드록시에틸)암모늄 중탄산염인 것을 특징으로 하는 프린트 배선판 제조용 현상액.

청구항 4.

제2항에 있어서,

제4급 암모늄 중탄산염이 테트라메틸 암모늄 중탄산염 또는 트리메틸(2-히드록시에틸)암모늄 중탄산염인 것을 특징으로 하는 프린트 배선판 제조용 현상액.

청구항 5.

기관 상에 광경화형 내식막을 점착시키고 포토마스크를 거쳐 자외선 노출후 현상하여 회로를 형성하는 프린트 배선판 제조방법에 있어서, 상기 현상은 일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot OH^-$ (R은 탄소수 1-3의 알킬기 또는 탄소수 1-3의 히드록시치환 알킬기이고, R^1 은 탄소수 1-3의 알킬기)로 표시되는 제4급 암모늄 수산화물을 함유하는 유기알칼리 수용액을 현상액으로 사용하고 또한 소포제 없이 실행하는 것임을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조방법.

청구항 6.

기관 상에 광경화형 내식막을 점착시키고 포토마스크를 거쳐 자외선 노출후 현상하여 회로를 형성하는 프린트 배선판 제조방법에 있어서, 상기 현상은 일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot OH^-$ (R은 탄소수 1-3의 알킬기 또는 탄소수 1-3의 히드록시치환 알킬기이고, R^1 은 탄소수 1-3의 알킬기)로 표시되는 제4급 암모늄 수산화물과 일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot HCO_3^-$ (R은 탄소수 1의 알킬기 또는 탄소수 1-3의 히드록시치환 알킬기이고, R^1 은 탄소수 1-3의 알킬기)로 표시되는 제4급 암모늄 중탄산염을 함유하는 유기알칼리 수용액을 현상액으로 사용하고 또한 소포제 없이 실행하는 것임을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조방법.

청구항 7.

기관 상에 광경화형 도금내식막을 점착시키고, 포토마스크를 거쳐 자외선 노출후 현상하고 및 전기도금처리하여 전기 또는 전자회로를 형성하는 프린트 배선판 제조방법에 있어서, 상기 현상은 일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot OH^-$ (R은 탄소수 1-3의 알킬기 또는 탄소수 1-3의 히드록시치환 알킬기이고, R^1 은 탄소수 1-3의 알킬기)로 표시되는 제4급 암모늄 수산화물을 함유하는 유기알칼리 수용액을 현상액으로 사용하고 또한 소포제 없이 실행하는 것임을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조방법.

청구항 8.

기관 상에 광경화형 도금내식막을 점착시키고 포토마스크를 거쳐 자외선 노출후 현상하고 및 전기도금처리하여 전기 또는 전자회로를 형성하는 프린트 배선판 제조방법에 있어서, 상기 현상은 일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot OH^-$ (R은 탄소수 1-3의 알킬기 또는 탄소수 1-3의 히드록시치환 알킬기이고, R^1 은 탄소수 1-3의 알킬기)로 표시되는 제4급 암모늄 수산화물과 일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot HCO_3^-$ (R은 탄소수 1-3의 알킬기 또는 탄소수 1-3의 히드록시치환 알킬기이고, R^1 은 탄소수 1-3의 알킬기)로 표시되는 제4급 암모늄 중탄산염을 함유하는 유기알칼리 수용액을 현상액으로 사용하고 또한 소포제 없이 실행하는 것임을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조방법.

청구항 9.

기판 상에 광경화형 광내식막을 점착시키고, 포토마스크를 거쳐 자외선 노출후 현상하여 광내식막 회로를 형성하는 프린트 배선판 제조방법에 있어서, 상기 현상은 일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot OH^-$ (R은 탄소수 1-3의 알킬기 또는 탄소수 1-3의 히드록시치환 알킬기이고, R^1 은 탄소수 1-3의 알킬기)로 표시되는 제4급 암모늄 수산화물을 함유하는 유기 알칼리 수용액을 현상액으로 사용하고 또한 소포제 없이 실행하는 것임을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조방법.

청구항 10.

기판 상에 광경화형 광내식막을 점착시키고 포토마스크를 거쳐 자외선 노출후 현상하여 광내식막 회로를 형성하는 프린트 배선판 제조방법에 있어서, 상기 현상 일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot OH^-$ (R은 탄소수 1-3의 알킬기 또는 탄소수 1-3의 히드록시치환 알킬기이고, R^1 은 탄소수 1-3의 알킬기)로 표시되는 제4급암모늄 수산화물과 일반식 $[(R^1)_3N-R]^+ \cdot HCO_3^-$ (R은 탄소수 1-3의 알킬기 또는 탄소수 1-3의 히드록시치환 알킬기이고, R^1 은 탄소수 1-3의 알킬기)로 표시되는 제4급 암모늄 중탄산염을 함유하는 유기알칼리 수용액을 현상액으로 사용하고 또한 소포제 없이 실행하는 것임을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조방법.