写真現像型ソルダレジストの開発動向

佐藤 米次*

UV Photo Image Liquid Solder Mask.

Yoneji SATO*

*株式会社アサヒ化学研究所 (〒192 東京都八王子市宇津木町 656)

* Asahi Chemical Research Laboratory (656 , Utsugi-cho, Hachioji-shi, Tokyo 192)

まえがき

半導体部品を中心とするマイクロエレクトロニクス技術の進歩によって、電子機器の高性能化、小型化はますます拡大する傾向にあると言える。さらに最近では、それら電子部品を実装するプリント配線板についても高密度配線、高密度多層配線のニーズが高まりつつあって、産業機器用プリント配線板においてはICのリードピン間(2.54mm)に導体パターンを2本以上通すというパターン形成が一般化している。

このような高性能プリント配線板に用いる耐熱性絶縁コーティング《ソルダレジスト》は、従来のスクリーン印刷法では導体パターン回路が密集化された回路間への入り込み不足による塗布ムラや密着不良および塗膜のニジミ現象によるランド部へのしみ出しなど、数々の問題点から均一なコーティングが難しく、その是非が問われているのが実情である。

本稿で紹介する写真現像型ソルダレジストは、長年の使用実績で培われた熱硬化型ソルダレジストの特性利点と紫外線硬化型ソルダレジストの光反応機構を巧みに適合させ、高いパターン精度と優れた量産性を兼備した液状型の感光性ソルダレジストであり、その将来性について報告するものである。

1. ソルダレジストの技術動向

一般にプリント配線板は、回路が片面、両面、多層形成の3種類に大別されることから、使用するソルダレジストについてもその目的や用途に応じた適用がなされているのが現状である。

例えば、コストの低減化および量産性要求の高い民生機器用では、エポキシ・メラミン樹脂系の熱硬化型やエポキシ・アクリレート樹脂を用いた紫外線硬化型(UV)のソルダレジストが主体であり、一方コンピュータを筆頭とする産業機器用では、高信頼性要求からエポキシ樹脂を主成分とした熱硬化型の高膜厚ソルダレジストが主流である。

しかし最近のSMT化への技術革新から、プリント配線板もパターン形成がファイン化へと急速に展開されつつあり、従来のスクリーン印刷法によるソルダレジストでは、その対応に苦慮しているのが今日の実情である。

この理由としては、スクリーン版の伸びによる現象から、ニジミ、版ズレなどが生じて高い印刷精度が得られず、印刷作業に熟練者を必要とすることが最大の原因である。この問題解決の一つとして、ドライフィルム型のソルダレジストが開発されたが、フィルム状であることから、高密度回路間への入り込

み不足によって均一なコーティングができず、ベーパーフロー時の耐熱性や電気絶縁性の低下などの問題点は多いと言える。

その点流動性に優れた液状型フォトレジストは、前述の問題解決も可能であり、量産性を含めた数々の特性利点から今後のプリント配線板のソルダレジストとして主流になると思われる。

2. 写真現像型液状ソルダレジストの特長

IC, LSIプロセスと同様に液状のフォトレジストをプリント配線板の全面に塗布し、マスクを介して露光したのち、有機溶剤・アルカリ溶液で現像してレジストパターンを形成するもので、他のソルダレジストに比べ、

- ①パターン精度が格段によい。
 - ②基板材料との密着性、耐熱性に優れており、はんだ付け不良を大幅に低減できる。
 - ③エポキシ樹脂がベースとなっており、電気絶縁特性、耐水性、耐薬品性が優れている。
 - ④レジストの塗布法がロールコート、カーテンコート、スクリーン法等が対応でき手軽である。
- などの特長をもっている。

3. 写真現像型ソルダレジストの硬化プロセス

写真現像型液状ソルダレジスト（フォソルダレジスト）はエポキシ・ビニルエステル系樹脂を主成分とし、これに光反応開始剤、熱硬化剤とを配合し、

図1. 「フォトレジスト」の硬化プロセス

骨剤、着色料などを添加したもので、図1に示すメカニズムで硬化が進行するものと考えられる。

3.1. ベース樹脂

フォソルダレジストの基本成分は、紫外光によって樹脂の一部が反応硬化して、ある種の有機溶剤あるいは低濃度のアルカリ水溶液に対して不溶性な半硬化物を形成し、ついで熱反応によって3次元構造の不溶・不融性硬化物となるベース樹脂である。

このような硬化プロセスに適する樹脂として、アクリル基のような紫外線によってラジカル架橋する反応基とエポキシ基のような熱反応性に富んだ反応基をもった合成エポキシ・ビニルエステル樹脂が考えられる。

ビニル基、エポキシ基の種類および存在比率により樹脂の特性が大きく異なるので、反応比率の設定条件によっては、いろいろなタイプの樹脂を合成することが可能である。

また、ビニル基の一部をカルボキシル基に置き換えることにより、アルカリ水溶液に膨潤溶解する樹脂が合成でき、これを用いればアルカリ除去型のソルダレジストが可能になる。

ここで、耐熱性、密着性、耐湿電気絶縁性などを十分に確保するにはエポキシ基の存在比の多い樹脂を採用する必要があるが、エポキシ基が多い系では紫外光での感度が鈍く光硬化性が低下する。また、ビニル基の比率を高めれば紫外線感度は向上するが、硬化後の密着性、電気絶縁性などの諸特性が低下する傾向となる。

とくに、アルカリ除去型では官能基としてR-COOHが導入されており、この存在比率によりアルカリ除去性が変化する。存在比が多ければ溶解性が向上するが、耐湿電気絶縁性が低下する。また、レジストインク中に-COOH基があるためにエポキシ基との反応が進みゲル化を早める傾向がある。

3.2 光重合開始剤

ベース樹脂のビニル基を利用して紫外線によって半硬化レジストパターンを形成するために不可欠な成分であって、開裂型、水素引き抜き型等の各種の光開始剤が市販されている。

フォトマスクを介して紫外光が露光されるタイプのソルダレジストにおいては、300 nm 以下の波長

のUV光がフォトマスクに吸収され透過しないため（図2），実際上は使用できない理由により¹⁾，なるべく300～400nmに吸収のある光開始剤を使用している。また，種類により表面硬化性のよいもの，内部硬化性のよいもの等の性質の違いがあり，図3に示す各種光重合開始剤を組み合わせ用いている。

3.3 その他

骨材（フィラー）の選択および添加量もレジスト

の特性を大きく左右する重要なポイントである。とくに骨材の投入量が増えるに従い密着性，耐熱性は向上するが，その量が40%以上になると極端に現像性が悪くなる傾向にある。したがって，耐水性，電気絶縁性，樹脂へのなじみ性などに優れたフィラーを選択することと，適正投入量を実験によって求めることが必要であった（図4）。

フィラーの含有量が多すぎると，レジストの現像

図 2. 各種フィルムの紫外線透過率

図 3. 光重合開始剤の吸収スペクトル

図 4. フォトソルダレジストのSEM写真

図 5. 作業工程図

境界面にフィラー粒子が多く目立つようになり、シャープな解像性が得られにくくなる。

4. フォトリソ使用プロセスの一例

写真現像型液状ソルダレジストの一例として「フォーカスコート」(アサヒ化研製品名)の工程図を図5に示し、以下にその使用方法を説明する。

①レジストの塗布

スクリーン印刷法またはロールコータ法により、プリント配線板全面に均一にコーティングする。

②予備乾燥

溶剤型(DPR-105)は温度90℃、時間〔①-30分、②-15分〕の条件で行い、アルカリ型(DPR-305)は温度80℃、時間〔①-30分、②-15分〕の条件で行い、ソルダレジスト中の溶剤を揮発させ塗膜表面をタックフリーにする。

③紫外線露光

タックフリーのレジスト塗膜にフォトマスクを密着させ、紫外線照射を行う。光源としては、メタルハライドランプまたは超高圧水銀灯が最適である。露光条件は溶剤型が600～900mJ/cm²、アルカリ型が150～300mJ/cm²の紫外線照射が必要である。

④現像

紫外線照射後の未硬化部分を、溶剤型の場合は専用現像溶剤(トリクロルエタン変性品)で、アルカリ型の場合は1.0～1.5%の炭酸ナトリウム(または水酸化ナトリウム)水溶液で溶解除去する。

⑤最終熱硬化

温度130℃、時間60分(アルカリ型は150℃-

表 1. 乾燥条件による現像性

乾燥時間 (℃)	予 備 乾 燥 時 間 (分)							
	15	30	45	60	90	120	150	180
70	○	○	○	○	○	○	△	△
	○	○	○	○	○	△	×	×
80	○	○	○	○	○	○	△	×
	○	○	○	○	○	△	×	×
90	○	○	○	○	○	△	×	×
	○	○	△	×	×	×	×	×
100	○	○	△	×	×	×	×	×
	△	×	×	×	×	×	×	×

○：現像液に可溶，△：一部可溶，×：不溶
上段は溶剤現像型，下段はアルカリ現像型

30分)で完全硬化させる。

5. 写真現像型ソルダレジストの問題点

5.1 作業上の留意点

①予備乾燥

乾燥時間が長くならぬよう設定すべきである。とくにアルカリ型については熱依存性が高く注意が必要である。表1に乾燥条件と現像除去性について示す。

この表から、乾燥時間が長くなるにつれ現像性が低下することがわかる。また、温度が100℃を超えると急激に熱硬化が進み、現像溶解性が低下する。

②露光

ソルダレジストの諸特性からみてオーバ露光のほうが安全性が高いが、基板の種類による裏露光問題の発生を考慮する必要がある。表2に露光量

による解像度および露光感度を、表3にプリント配線板のUV透過率を示した。

③現像

現像の温度および時間によりアンダカットが出たり、現像不足によるレジスト残りが発生するので現像液管理、条件管理が必要である。また、図6のようにスルーホール内のめっきの仕上がり状態が悪いと現像性が悪くなるので注意が必要である。

穴あけ時または、めっき時での問題が現像型液

表 2. 露光量による露光感度

露 光 量 (mJ/cm ²)	100	200	300	500	700	900	1200	1500
解像密着度	—	—	—	300	200	50	60	100
μm	200	60	50	60	80	200	—	—
露 光 感 度	—	—	—	2	4	6	8	10
* 段 数	2	5	7	10	13	16	—	—

* 21段ステップタブレットの段数
上段の数値は溶剤現像型、下段はアルカリ現像型

表 3. FR-4 基材の板厚と光透過性

プリント配線 板厚(mm)	各波長における透過率(%)			裏 面 露 光 性
	波 長 (nm)			
	250	365	420	
1.6	19.1	5.0	16.3	○
1.1	21.8	7.0	19.6	△
0.7	26.5	12.0	25.5	×
0.5	30.1	16.1	29.8	×

裏面露光性 ○：なし、△：若干あり、×：あり

状フォトソルダーレジストを使用することにより、現像溶解性に悪影響をもたらすことがある。

5.2 物性上の問題点

①はんだ耐熱性

硬化条件によるはんだ耐熱性に差が出るので、規定条件以下の熱処理は避けるべきである(図7)。

とくにリフロー装置によるはんだ付け処理では、はんだ付け作業の時間が長く、温度も比較的高いことから十分な検討が必要である。

②絶縁抵抗

溶剤型は問題ないが、アルカリ除去タイプのソルダレジストでは分子内に親水基-COOHをもっているため、吸湿した場合の絶縁性が溶剤型より悪くなる傾向にある(図8)。

上記内容で明らかなように、作業上での問題点は多々あるものの、高信頼性ソルダレジストとしての

図 7. 加熱硬化条件とはんだ耐熱性

図 6. スルーホール内壁の凹凸

図 8. 耐湿絶縁抵抗値の変化

特性機能は十分に兼ね備えており、今後の高密度プリント配線板に有用であると言えるため、今後ますます進展するエレクトロニクス技術にあって最も着目されている材料の一つである。

6. 今後の課題

液状型フォトリソレジストの使用実績のあるユーザからの意見をまとめてみると、次の改良要求が多い。

①指触乾燥（タックフリー）性の改良

フォトリソレジストの未露光部分が露光時の熱により軟化し、フォトリソマスクを汚す。

②露光感度の向上

エポキシ含有量の多い溶剤現像型はとくにUV感度が鈍く露光に時間がかかる。

③硬化条件の緩和

量産性より硬化時間が長いと一日当たりの処理基板枚数が高められない。

これらの要求に対して、特性との絡みもあって即解決は難しい状況であるが、主成分である合成樹脂の検討やレジスト材料の改良とユーザでのプロセス改善など各方面での積極的な努力によっていっそうのレベルアップがなされるであろうと思われる。

(1987. 5. 20—受理)

文 献

- 1) 松井悦造：高分子学会誌, Vol.16, No. 182, p. 591—595

SIST (科学技術情報流通基準) — 01 抄録作成

—— 日本科学技術情報センター発行より抜粋 ——

4. 抄録の書き方

(1) 客観的に書く。

抄録は、原記事の重要な内容を客観的にかたよらずに伝えるべきである。抄録作成者の主観的な解釈や批判を加えてはならない。

(2) 著者が読者に伝えたい内容を重点的にとりあげる。

新規性のある内容や、著者が最も強調している知見は重点的に抄録に盛り込むこと。

(3) 常識的な内容は排除する。

その専門分野で常識になっているような内容は抄録に含めない。

(4) 簡潔で明確な表現をする。

抄録の字数は限られているので、ことばを選びすぎ、言いまわしを吟味して簡潔、明確な表現をしなければならない。ただし、極端な省略文体の使用は避ける。

(5) 標題の内容の繰り返しは避ける。

抄録は必ず標題といっしょに印刷されるから、標題に書いてあることを抄録の中で繰り返すことは避ける。

(6) 一人称は使わない。

抄録の中では一人称代名詞および類似の主語（例えば、“当研究所”など）は使わない。

(7) 主題の取り扱い方を明示する。

原記事の性格や原記事における主題の取り扱い

方を明示する。例えば、“……を理論的に考察する”, “……の現況を報告した”, “……を展望した”, “……の文献調査を行った”などのように記述する。

(8) 図・表・数式番号の引用はしない。

抄録中では原記事の図・表・数式番号などを引用してはならない。

(9) 原則として、原記事で使われている専門用語を使う。

原記事で使用されている専門用語を使用することを原則とする。原記事が欧文であるときの和文抄録においては、適切な和訳のない専門用語は原語のままとする。

(10) 略語、略称、略号は、初めて出てくる箇所の説明を加える。

ただし、隣接分野の読者にも明らかに理解できる略語、略称、略号は、説明を加えずに使用してよい。

(11) 単位記号、量記号は、原記事に使用されているとおり使用する。

(12) 商品名は、内容の理解に不可欠な場合に限り使用してよい。

ただし、一般名、化学名を付記することが望ましい。

(13) 数式、化学式は使用してもよい。

(14) 図・表は原則としては使用しない。