アルキルイミダゾラト銅(II)皮膜を エッチングレジストとして使用する エッチングシステム

橘 大吉*, 吉田修二**

New Etching System Using Alkylimidazolato Copper (II)
Film as Etching Resist.

Daikichi TACHIBANA* and Shuji YOSHIDA**

* 四国化成工業株式会社企画調査部 (〒103 東京都中央区日本橋 3-14-5 祥ビル 6F)

** 四国化成株式会社研究開発グループ (〒763 香川県丸亀市港町 147-1)

* Shikoku Chemicals Corporation, Planning & Research Department (Sho Bldg., 3-14-5, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103)

** Shikoku Chemicals Corporation, Research Laboratory (147-1, Marugame-shi, Minatomachi, Kagawa 763)

概要 本法は銅スルーホール配線板の新しいエッチングシステムで銅とアルキルイミダゾールの化学反応を利用するものである。

スルーホールめっきの後、逆パターンを形成した基板をアルキルイミダゾール水溶液に浸漬すると、化学反応により銅上のみにアルキルイミダゾールの皮膜が生成する。

これに銅イオン(Cu^+ , Cu^{++})を供給し、加熱処理を行うと化学的に安定で物理的な強度を持つ錯体であるアルキルイミダゾラト銅(II)に変化する。

アルカリ水溶液で逆パターンを剥離し、アルキルイミダゾラト銅(II)の皮膜をエッチングレジストとして、アルカリエッチャントでエッチングを行った後、酸水溶液でアルキルイミダゾラト銅(II)皮膜を溶解除去すると銅スルーホール配線板のパターンが仕上がる。これがこのエッチングシステムの原理である。

スルーホールめっきの後、ソルダーレジストコーティングまでの工程を自動ラインにすることができ、逆パターンの種類の選択、形成方法により一般の両面配線板の製造から多層板の製造に至るまで幅広く応用することが可能で、パネルめっき法にもパターンめっき法にも適用ができるという特徴を持っている。

1. はじめに

ますます進歩発展を続けるエレクトロニクス産業の分野の中でプリント配線板工業は、エレクトロニクス産業の動脈としてその基盤を担う工業である。

今、この工業に対して高密度化、高集積化の要求が高まり、技術的に拡充強化が求められている。

特にプリント配線板工業の生産管理に関して、「設備機械の更新」、「設備機械の自動化」、「設備機械の能力の増加」、「設備機械のレイアウトの変更」、および「作業員の充実」、が強化、改善されるよう求められている。

しかし、その強化、改善点はプリント配線板工業における作業工程の多さ、複雑さ、製品別による工程の違い、製品の多様化、高度化により「作業の機

械化が困難」、「設備機械の自動化が困難」という相矛盾する問題を同時に抱えている。

アルキルイミダゾラト銅(II)をエッチングレジストとして使用することにより、従来自動化が困難とされていた銅スルーホール配線板のエッチング工程を、自動化することが可能となった。

このエッチングシステムを応用すると、パネルめっき法でスルーホールめっきを行った基板に、逆パターンとしてスクリーン印刷インキを使用すれば、穴うめ法以上の生産性を有し、パターンめっき法でスルーホールめっきを行う基板に、逆パターンとしてドライフィルムを使用すると、ICのリードピン間(2.54mm)に導体パターンを3本通すというパターン形成ができ、従来法のテンティング法、半田剥離法以上の高密度化、高集積化の銅スルーホール配線板の製造が可能である。

2. エッチングシステムの原理について

このエッチングシステムは薬液の化学反応、反応生成物の化学的、物理的な性質を利用するものであり、アルカリ水溶液には安定で侵されることはないが、酸水溶液には容易に溶解剥離するものと、その反対で酸水溶液には安定であるがアルカリ水溶液には溶解剥離するものとの組合せにより成立っている。

図1はこのエッチングシステムの工程図である。

(1) 逆パターン形成

パネル法でスルーホールめっき（図中④）を行った基板に逆パターン（図中⑧）を形成する。

パターン法の場合はパターンめっき（二次銅め

(1)逆パターン形成

(2)アルキルイミダゾール膜形成

(3)逆パターン剥離

(4)アルカリエッチング

(5)アルキルイミダゾール銅皮膜の剥離

図1. パネルめっき法（左）およびパターンめっき法（右）への適用

き）を行う時使用するめっきレジスト（図中⑧）を逆パターンとして利用する。その他はパネルめっき法、パターンめっき法とも工程は同じである。

この逆パターンの種類と形成方法はプリント配線板の生産性、価格、パターン密度に直接関係があり、あまり精度を要求されない穴ウメ法で製造される一般両面配線板の場合は、スクリーン印刷法で逆パターンを形成すればよい。

パネルめっきによるテンティング法の代りに、逆パターンとしてドライフィルムを使用すれば、テント破れの心配がない。

(2) アルキルイミダゾール処理

逆パターン形成後の基板をアルキルイミダゾール水溶液に浸漬し、スルーホール内およびパターン部にアルキルイミダゾールの皮膜（図中③）を形成する。

近年、プリント配線板に対して高密度化、高精度化の要求が高まり、スルーホールめっきも、パネルめっき法からパターンめっき法へ移行するケースが増えつつある。

その理由は、

- ① ランドレススルーホール配線板はパターンめっき法でしか製造することができない。
 - ② エッチングをする銅の厚みがパターンめっき法の方が薄く高密度化、高精度化に対応しやすい。
 - ③ テント破れの心配がない。
- 等である。

このエッチングシステムをパターンめっき法へ応用するには、スルーホールめっき（二次銅めっき）の後、半田めっきの代りにアルキルイミダゾールの皮膜を形成し、エッチングレジストとして使用すればよい。

半田めっきをエッチングレジストとして使用する時間問題となる、異種金属間における局部電池作用によるサイドエッチ、また半田めっきを剥離して銅スルーホール配線板を製造する時に発生する重金属イオンを含む廃液の心配がない。

銅上にもみ形成したアルキルイミダゾール皮膜を、アルカリエッチャントのエッチングに耐えられるように化学的、物理的な強度を持たせるため、レベリング処理、加熱処理を行って皮膜を錯体であるアル

キルイミダゾラト銅(II)にする。

図3の化学構造のアルキルイミダゾールに銅イオン(レベリング液中では Cu^+ と Cu^{2+} が平衡の状態)で共存している)を供給し、熱を加えて錯体であるアルキルイミダゾラト銅(II)へ化学反応を進める。

これでスルーホール内、パターン部にエッチングレジストの皮膜が完成する。

(3) 逆パターンの剥離

アルカリ水溶液で逆パターンの剥離を行い、エッチングを行う部分の銅を露出させる。

アルキルイミダゾールからアルキルイミダゾラト銅(II)に化学反応を進行させるため、遠赤外線ヒータで 140°C (基板表面温度)、3分間程度の加熱を行うがその加熱処理後でも、容易にアルカリ水溶液で剥離できる逆パターンを使用しなければならない。

(4) アルカリエッチング

アルキルイミダゾラト銅(II)皮膜はアルカリにしか耐えられないので、必ずアルカリエッチャントでエッチングを行いパターンを完成させる。

(5) アルキルイミダゾラト銅(II)皮膜の除去

アルキルイミダゾラト銅(II)皮膜はアルカリに対しては非常に安定であるが、酸水溶液には容易に溶解する化学的な性質を利用し、塩酸水溶液でスルーホール内、パターン部の銅上に残っているアルキルイミダゾラト銅(II)皮膜を溶解除去すると、銅スルーホール配線板のパターンが仕上がる。

すなわち、スルーホールめっきの後、耐酸性でアルカリ水溶液に溶解する逆パターンを形成し、弱酸性の水溶液であるアルキルイミダゾール水溶液、レ

ベリング液で処理を行い、熱を加えてエッチングレジストの役目をする、アルキルイミダゾラト銅(II)の皮膜にする。

アルキルイミダゾラト銅(II)の皮膜は、耐アルカリ性で酸水溶液には容易に溶解する性質を持っているので、アルカリ水溶液で逆パターンを剥離し、アルカリエッチャントでエッチングを行い、銅上に残ったアルキルイミダゾラト銅(II)皮膜を塩酸水溶液で溶解除去すると、銅スルーホール配線板のパターンが完成する。

これがアルキルイミダゾラト銅(II)をエッチングレジストとして使用したエッチングシステムの原理である。

図2は、パターン法でめっきを行い、銅上のみにアルキルイミダゾールの皮膜を形成し、レベリング処理、加熱処理を終えた基板の断面写真である。

この後アルカリ水溶液でドライフィルムを剥離し、アルカリエッチャントでエッチングを行うと、銅スルーホール配線板のパターンが完成する。

3. アルキルイミダゾールについて

このエッチングシステムに使用するアルキルイミダゾール水溶液は、主成分のアルキルイミダゾール(図3参照)の他に、銅イオン(液中 Cu^+ 、 Cu^{2+} が平衡状態で共存)アンモニウムイオン(NH_4^+)、酢酸イオン(CH_3COO^-)、等を含んだ弱酸性、青緑色透明の水溶液である(表1参照)。

アルキルイミダゾール水溶液は非常に低粘度であり、しかもアルキルイミダゾール自体の持っている界面活性効果により、細いスルーホール内にも容易に入って皮膜を形成するので、アスペクト比の大きい多層板へ適用することも可能である。

図3. アルキルイミダゾールおよびアルキルイミダゾラト銅の化学構造

図2. アルキルイミダゾール処理後の断面写真

表 1. アルキルイミダゾール水溶液の性状

形 状	青緑色透明水溶液
比重 (20℃)	1.019 ± 0.005
pH (20℃)	4.40 ± 0.10

銅に対して皮膜を作るアルキルイミダゾール以外の物質としては、ベンゾトリアゾールが有名で、またステアリン酸等の脂肪酸も知られている。

ベンゾトリアゾールの場合、銅と化学反応をする最適条件下でも、75 分間浸漬して得られる膜厚が、わずか 0.27μm であり、ステアリン酸では単分子膜か数分子膜程度の皮膜しか得ることができない。

このように薄い皮膜しか得られない理由は、ベンゾトリアゾールの場合は化学反応のみによって皮膜が形成されるためであり、ステアリン酸の場合は、ファンデルワールスの結合力のみによって皮膜が形成されるためである。

この程度の薄い皮膜ではエッチングレジストとして使用することはできない。我々の実験では 3.0μm 以上の膜厚がなければエッチングレジストとしての役目を果たさないという結果を得た。

このエッチングシステムに使用するアルキルイミダゾールの場合、化学反応とファンデルワールスの結合力の相乗効果と、さらにアルキルイミダゾール自体の持つ会合力が作用し、短時間のうちに厚い皮膜が形成するものと考えられる。

3.1 アルキルイミダゾール水溶液の
処理条件に伴う膜厚の変化

アルキルイミダゾール水溶液の液温、処理時間、有効成分濃度、pH 等の条件により銅上の皮膜の形成速度が大きく異なる。(図 4、図 5、図 6 参照)。アルカリエッチャントのエッチングレジストとして使用するためには、3.0μm 以上の膜厚が必要であるので、工程設備の条件を 3.0μm 以上の皮膜が得られるように設定し、アルキルイミダゾール水溶液の液管理は完璧に行わなければならない。

アルキルイミダゾール水溶液の使用限界は、電気伝導度により知ることができる。

初期値は、25℃で 7 mS/cm であるが、使用に伴

図 4. 液温とアルキルイミダゾート銅(Ⅱ)膜厚

図 5. 処理時間とアルキルイミダゾート銅(Ⅱ)膜厚

図 6. アルキルイミダゾール有効成分と膜厚

い有効成分のアルキルイミダゾールが消費され、Cu⁺、Cu²⁺、NH₄⁺、CH₃COO⁻等の電解質濃度が上り、25℃で 16 mS/cm になると液の更新が必要である。

表 2. レベリング液の性状

形 状	青色透明水溶液
比重 (20℃)	1.020 ± 0.005
pH (20℃)	5.30 ± 0.10

3.2 アルキルイミダゾールの レベリング処理

エッチングレジストとして使用するためには、3.0 μm 以上の膜厚とアルキルイミダゾラト銅(II)の錯体皮膜にすることが必要であり、そのためには銅イオン (Cu^+ , Cu^{2+}) の供給が不可欠である。

図3の化学構造から明らかなようにアルキルイミダゾラト銅(II)の中に銅原子が存在する。その銅を供給するために銅イオン (Cu^+ , Cu^{2+}) を含む、弱酸性のレベリング液(表2参照)に浸漬する。

基板の銅上に形成したアルキルイミダゾールが、レベリング液中の銅イオン (Cu^+ , Cu^{2+}) を取りこみ、加熱処理を行うことにより化学反応が進み、アルキルイミダゾラト銅(II)の錯体皮膜となる。

銅上に初期に形成されたアルキルイミダゾール皮膜には、銅イオン (Cu^+ , Cu^{2+}) が不足しており、このまま加熱すると完全な形のアルキルイミダゾラト銅(II)にはならず、エッチング時にボイド、スルーホールのエッジ欠け等のトラブル発生の原因になることがある。

3.3 加熱処理とアルキルイミダゾラト銅(II) 皮膜の化学的、物理的な性質

レベリング処理後、アルキルイミダゾラト銅(II)皮膜にするためには加熱が必要で、標準加熱処理条件は遠赤外線ヒータで140℃(基板表面温度)3分間である。

銅表面上におけるアルキルイミダゾール、およびアルキルイミダゾラト銅(II)の分子構造は、吉田、石田¹⁾らによってFT-IRを使用し、初めて研究された。

彼らは、銅表面に形成された2-ウンデシルイミダゾールの皮膜をかき取り、その赤外線スペクトルと、別途合成した2-ウンデシルイミダゾラト銅(II)の赤外線スペクトルとを比較し、この2つのスペク

トルがよく似ていることから、銅表面のアルキルイミダゾールは、銅イオン (Cu^+ , Cu^{2+}) の供給と、マイルドな加熱処理で、容易にアルキルイミダゾラト銅(II)になると推測している。

アルキルイミダゾラト銅(II)の分子構造は、Jarvis²⁾によりX線を使用して明らかにされた。

結晶学的には等しくない2つのタイプの銅原子が存在し、それぞれ異なったイミダゾールの4つの窒素原子に結合しているため、全体としてはイミダゾール分子によってつながれた銅原子の3次元的な、ネットワーク構造が作られる。

1つの銅原子のまわりの配位は、square planarであり、他はflattened tetrahedralである。

銅表面に形成された3次元のアルキルイミダゾラト銅(II)皮膜の物理的な強度は、クロスカット後のテープ剥離試験で100/100、500g加重時の鉛筆硬度がH~2Hである。

化学的には、銅原子とイミダゾールの窒素原子間の結合は共有結合、または配位結合のためアルカリ水溶液と、ほとんどの有機溶剤には安定であるが、酸水溶液によっては容易に結合が切断される。

また、吉田、石田³⁾らは銅板上に形成された2-ウンデシルイミダゾール皮膜の加熱分解を、FT-IRの反射吸収法によって調べた。

銅板上に形成された2-ウンデシルイミダゾールの皮膜を、80℃、150℃、210℃の温度で15分間加熱した。

加熱によりイミダゾール環は酸化され、皮膜中のアルキル基の濃度が減少した。

さらに濃度の低い塩酸から高い塩酸へ順次浸漬し、表面から除かれる物質を観察した。

これらの結果から、2-ウンデシルイミダゾールは酸素と銅の触媒作用で酸化され、まずイミダゾロンとなりさらに分解が進むものと推測している。

同じように、アルキルイミダゾラト銅(II)の錯体皮膜を加熱し続けると、大気中の酸素と銅の触媒作用により数段階のステップを踏んで、皮膜は分解されると考えられる。

アルキルイミダゾラト銅(II)皮膜の化学的な性質と物理的な強度は、錯体形成の状態と酸化分解のステップによりいろいろと変化するので、用途に合っ

た処理条件を選択しなければならない。

4. エッチングラインの設備機械
および薬液処理の条件

図7はアルキルイミダゾラト銅(II)をエッチングレジストとして使用した銅スルーホール配線板のエッチングシステムの、全自動ラインである。

このラインは全長約41mで逆パターン形成後の基板を投入すると、約26分後に銅スルーホール配線板のパターンが完成する。

逆パターンの種類については、パネルめっき法のスクリーン印刷、ドライフィルム、パターンめっき

図7. アルキルイミダゾラト銅(II)皮膜をエッチングレジストとして使用したエッチングシステムの全自動ライン

法のドライフィルムのいずれも投入が可能である。

このラインの生産能力は30m²/hである。

この全自動エッチングラインは、表3に示す7つの薬液処理工程を経て銅スルーホール配線板が製造される。

5. ま と め

以上がアルキルイミダゾラト銅(II)の錯体皮膜をエッチングレジストとして使用したエッチングシステムである。

アルキルイミダゾールと銅イオンとの化学反応を利用したもので、電氣的にエッチングレジストを形成する方法とは異なり、ライン化の自由度が大きいのが特徴である。

(1987. 8. 3 - 受理)

文 献

1) S. Yoshida and H. Ishida, J. Chem. phy., 78, 6960 (1983)
2) J.A.J. Jarvis and A.F. Wells, Acta Cryst., 13, 1027 (1960)
3) S. Yoshida, "The Molecular Structure of Imidazole Derivatives on Copper.", Ph.D. Dissertation, Case Western Reserve University, August 1983

表3. 各工程と処理条件

工 程	薬 液 等	標準処理条件
前 処 理	ソフトエッチング液	40℃ / 1 分
アルキルイミダゾール処理	アルキルイミダゾール水溶液	50℃ / 2 分
レベリング処理	レベリング水溶液	50℃ / 2 分
加 熱 処 理	遠赤外線炉(熱風循環炉)	110 ~ 130℃ [*] / 3 分 (140℃ / 15分)
逆 パ タ ー ン 剥 離	3% NaOH 水溶液	45 ~ 50℃ / 1 ~ 2 分
エ ッ チ ン グ	アルカリエッチング液	エッチ厚による
アルキルイミダゾラト銅(II)剥離	3.5% HCl 水溶液	40 ~ 50℃ / 1 分

^{*} 逆パターン部表面温度