フォトアディティブ法用 レジスト材料

増井 克江*, 久保田 繁*, 田中 篤司*,
森脇 紀元*, 安藤 虎彦*

Photo-resist for "Photo-Additive" Printed Wiring Boards.

Katsue MASUI*, Shigeru KUBOTA*, Atsushi TANAKA*,
Toshimoto MORIWAKI* and Torahiko ANDO*

* 三菱電機(株) 材料研究所 (〒661 兵庫県尼崎市塚口本町 8-1-1)

* Mitsubishi Electric Corporation, Materials and Electronic Devices Laboratory. (8-1-1, Tsukaguchi Honmachi, Amagasaki-shi, Hyogo 661)

概要 フォトレジストを用いたアディティブ法——「フォトアディティブ法」に適したフォトレジストの開発を行った。このレジストは、 $50\mu\text{m}$ の配線を形成しうる解像力を有し、高密度配線を有するプリント回路基板が製造可能である。またソルダレジストとしてもすぐれた機械的、熱的、化学的、電気的特性を有しており、これらは高温、強アルカリ性条件下で長時間行われる無電解銅めっき処理後も変化せず、めっき条件下で、すぐれた安定性を示す。このほかに、このレジストは基材として使用したガラスエポキシ積層板とほぼ同等の熱的特性——ガラス転移温度および熱膨張係数を有し、内層基材上に永久レジストとして多層基板を作製しても、基板全体の熱的信頼性を低下させない。

このことは、フォトアディティブ法によって4層基板を試作し、その熱的特性が従来法によって製造されたものとはほぼ同等であることから確認された。

1. 緒 言

従来、プリント回路基板は、銅張り積層板を用い、銅箔の回路に不要な部分をエッチングによって除去するサブトラクティブ法によって製造されている。このサブトラクティブ法は、レジストの転写精度とエッチングの精度という2つの因子が導体パターン精度にかかわるため、ファインパターン、高密度配線を形成するのが困難であること、また高アスペクト比基板において、小径スルーホール、パイアホールが電気めっきでは均一に行えないという欠点を有し、電子機器の高密度化に伴ったプリント回路基板の高密度化に対応しきれなくなっているのが現状である。

この問題を解決するひとつの方法が、アディティブ法である。この方法では導体パターン精度はめ

きレジストの転写精度のみで決定され、また導体部分が無電解めっきのみで形成されるため、高アスペクト比基板においても、スローイングパワーの高い均一なスルーホールめっきを行うことが可能である。

これらの観点から、これまで大量生産に向くとされてきたアディティブ法が、産業用、高密度、高多層基板製造プロセスとして注目を集め始めた。これまで主として民主用途の基板製造のためのアディティブ法では、めっきレジストパターンはスクリーン印刷法によって転写されているが、高密度配線を有するプリント回路基板を製造するためには、めっきレジストパターンを写真製版によって形成すること、すなわちフォトレジストを用いたフォトアディティブ法を考えることが必要となってくる。現在フォトレジストでアディティブ法に使用可能なものも市販されているが、これは熱的特性が十分であるとはいえず、このレジストを内層基材上に残したままでも多

層化、積層を行った場合、問題が生じることが考えられる。

我々はこれらの観点からフォトアディティブ法に適し、さらにすぐれた熱的特性を有し、多層化基板への展開が可能なレジストについての研究を行った。

本報では、このフォトレジストの耐無電解めっき液性(耐アルカリ性)、熱的特性をはじめとする諸特性について報告する。またこのレジストを内層基材上に残した4層基板を試作したので、その2,3の特性についても言及する。

2. 実 験

フォトレジストのガラス転移温度は、示差熱量計を用い、25～200℃の温度範囲で、20℃/分の昇温速度で測定した。(測定装置; パーキン・エルマー DSC-2 C) 熱膨張係数は、レジストフィルムが20～50 μmの厚さでZ方向で測定することが困難なため、5×25mm、厚さ25 μmの試料を用いてx-y方向での引張り法によって測定した。積層品の熱膨張係数は、膨張法によって測定した。(測定装置; パーキン・エルマー TMS-1)

積層品の層間せん断強度は、13×28×2.2 tの試片を作成し、図1に示すようなショートビーム3点曲げ法によって測定した(測定装置; インストロン)。

レジストのめっき条件下での安定性は、レジスト

をパターニングした基板を70℃、pH 12.5 のめっき液に所定時間浸漬後、レジスト層のみの重量変化、赤外吸収スペクトルの変化、硬度、密着性、耐薬品性、電気特性の変化によって評価した。

ソルダレジストとしての特性評価の方法は、IPC-SM 840 A¹⁾による方法に準じたものである。電気特性はJIS K 6911の方法によって測定した。

3. 結果と考察

3.1 レジストの組成

フォトアディティブ法に適したフォトレジストには、感度や解像度、現像性のようなフォトレジスト本来の特性のほかに、以下のような特性が要求される。

(1) 現像剤は、有機溶剤系では、1,1,1-トリクロロエタン系のものに限定されるため、この溶剤で現像可能であること。

(2) 高温、高アルカリ性条件下で長時間行われる無電解銅めっきに耐えること。

(3) めっき処理後、永久レジストとしてすぐれたソルダレジスト特性を有すること。

(4) 最外層のみならず、内層までフォトアディティブ法によって導体形成を行った場合、フォトレジスト層が内層の一部として積層されても基板全体の熱的信頼性を低下させないために、硬化後、基板として使われているガラス・エポキシ積層板と同等の熱的特性——ガラス転移温度、熱膨張係数を有すること。

これらの特性を満たす、我々が開発した液状レジストは、数種の感光性成分、バインダーポリマー、光重合開始剤、着色剤、溶剤などからなるものである。

感光性成分は、硬化後の耐熱性を向上させるために多官能ノボラック型エポキシ樹脂に、30～50 μmの比較的厚いフィルムの光硬化に適したアクリル基を感光基として導入したものを主成分とする。これは分子量がやや低いため、基板に塗布したとき均一なフィルムになりやすく、また溶剤を揮発除去後も粘着性を有し、マスクフィルムとの密着露光に適さない。このため比較的高分子量のポリマーをバイン

スパン/厚さ比 = 4/1

クロスヘッド速度 2mm/min

層間せん断強度 (τ_{max})

$$\tau_{max} (\text{kg/mm}^2) = \frac{3P}{4ab}$$

P; 破断荷重

a; 試料厚さ

b; 試料幅

図1. 層間せん断強度測定方法

表 1. フォトレジストの組成 (一例)

感光性成分	1	ノボラック系エポキシアクリレート	50 部
	2	ビスフェノール系エポキシアクリレート	13 部
	3	液状多官能アクリレート	5 部
バインダーポリマー			10 部
光重合開始剤			5 部
着色剤			1 部
その他の添加剤 (熱重合禁止剤, 難燃剤, など)			17 部
溶剤 (セロソルブ系)			100 部

ダーポリマーとして配合した。

バインダーポリマーはフィルム性, 非粘着性を与えるほかに, 1,1,1-トリクロロエタンに溶解または膨潤すること, めっき条件に耐えること, 他成分と相溶すること, 感光性に影響を与えないことなどの特性を有することが必要である。

我々は多くのポリマーをバインダーポリマーとして検討した結果, エーテル結合を有するビニル系ポリマーで分子量が 100,000 ~ 300,000 のものが適していることを見出した。

ポリマーマトリクス中でのラジカル重合の反応性は, ポリマーマトリクスの軟らかさに関係するといわれている^{2) 3)}。すなわち露光時のマトリクスのガラス転移温度が室温以上であると理論的には反応は進まない。ガラス転移温度を下げるためには, 可塑性の添加が有効であるが, この場合最終的に硬化したレジストの熱的特性を低下させ, まためっき時に溶出し, めっき浴を汚染する恐れがある。このため, 露光時のガラス転移温度を下げ, 最終的に硬化後は熱的特性を向上させるため液状の多官能アクリレートを第 2 の感光性成分として配合した。

このほかの成分としては光重合開始剤, 着色剤, 溶剤等があげられるが, いずれの成分も最初に設定したフォトアディティブ法に適し, さらにすぐれた永久レジストとしての特性が得られることを考慮して配合されている。

以上のようにして検討したレジスト組成の一例を表 1 に示す。

3.2 パターニングプロセス

我々が開発した液状フォトレジストは, 通常の液状レジストと同様の方法でパターニングを行うことが可能である (図 2)。すなわち,

(1) 表面を粗化し, 一般的な方法を用いて全面に

図 2. フォトアディティブ法プロセス

めっき核を付与したガラス・エポキシ積層板へのローラーコーター, ワイヤバー, スピンコーターなどを用いた塗布。

(2) 熱または赤外線による溶剤の加熱除去 (プレベーク)。

(3) フォトマスクを介しての紫外光照射による画像形成。

(4) 1,1,1-トリクロロエタンを現像溶媒とするスプレー現象。

(5) 2 J/cm^2 の強力な紫外光と 150°C で 30 分の加熱による後硬化 (ポストキュアリング)。

このようにして形成されためっきレジストパターンを用いて無電解銅めっきによって内層回路を形成後, プリプレグを介して積層プレスを行い, 穴あけを行った後, 最外層のレジストパターンを同様の方法で形成した。

ここで, 液状レジストを使用するとき, スルーホール内へのレジストの侵入は避けられなかったため, 小径スルーホールからでも除去が容易な穴埋めインクを用いた。

レジストパターン形成, 穴埋めインク除去後, 最外層およびスルーホールの無電解銅めっきを行い,

図3. フォトレジストのパターニング例

多層化基板を試作した。

レジストのパターンの例とそのめっき後の写真を図3に示す。ここで示されるように、最小50 μ mの幅の導体パターンを無電解めっきによって形成することが可能であった。

次にこのフォトレジスト層の特性について詳しく検討を行った。

3.3 レジストの熱的特性

硬化したレジストは、めっき後剥離せず永久レジストとして基材上に残される。このような基板を積層し多層化を行う場合、レジストは内層の一部となる。このときレジストの熱的特性が基材より劣れば、基板全体の熱的信頼性、特にめっきスルーホール の信頼性を低下させる一因となる。このため、熱的特性、特にガラス転移温度と熱膨張係数が基材であるガラス・エポキシ積層板とほぼ同等であるレジストであることが必要である。

表2に後硬化の条件を変化させた場合のレジスト

表2. フォトレジストのガラス転移温度(°C)

Thermal	Photo/J/cm ²						
	0	0.4	2.0	4.0	6.0	8.0	
130 °C × 60 min	87	87	98	102	112	127	
150 °C × 30 min	90	97	107	124	127	129	
150 °C × 60 min	97	97	99	128	131	131	

Measured by DSC

表3. フォトレジストの熱膨張係数

Sample	α_1	α_2	Comment
Photo-resist film	5.4×10^{-5}	1.3×10^{-4}	Thickness; 25 μ m
Glass-epoxy laminate	5.6×10^{-5}	2.2×10^{-4}	Z-direction

Measured by TMA

のガラス転移温度をDSCによって測定した結果を示す。ガラス転移温度はこの表に示されるように後硬化の条件により大きく変化し、特に紫外光による硬化が有効であることがわかった。紫外光による硬化が不十分な場合、熱硬化を十分行っても、ガラス転移温度はガラス・エポキシ積層板とほぼ同等の130°C付近までにはならない。またこのとき、未反応のアクリル基に起因する発熱ピークがDSC測定において観測された。これらの結果から、レジスト中の感光基であるアクリル基のほとんどすべてを反応させ高次の架橋構造を形成し、熱的特性、特にガラス転移温度を高くするためには、強力な紫外光による後硬化が不可欠であることがわかった。

次にレジストの熱膨張係数の測定結果を表3に示す。レジストの熱膨張係数は、ガラス・エポキシ積層板のZ方向の熱膨張係数とほぼ同等であり、このレジストを内層に永久レジストとして残して多層化基板を製作しても、従来法であるガラス・エポキシプリプレグを層間絶縁層としたものとほぼ同等の熱的信頼性を有すると考えられる。

3.4 無電解銅めっき浴の組成

および被膜特性

本報における実験において使用した無電解銅めっき液の組成を表4に示す。このめっき液はアミン系の安定剤を添加したもので、めっき条件はpH 11.5～12.5、浴温60～75°Cである。めっき速度は、約2 μ m/hである。このめっき浴で得られた銅被膜特性は、のび率4～8%、引張り強度29～34kg/mm²であった。

表 4. 無電解銅めっき浴組成と得られた銅被膜の特性

CuSO ₄	0.03 ~ 0.05 M
EDTA (Copper ligand)	0.05 ~ 0.15 M
Folmaldehyde	0.04 ~ 0.10 M
Stabilizer	Small amount
Additives	Small amount
pH (maintained by NaOH)	11.5 ~ 12.5
Plating temperature	60 ~ 75 °C
Elongation	4 ~ 8 %
Tensile strength (after 130 °C × 1 h)	29 ~ 34 kg / mm ²
Plating rate	2 μm / h

図 5. フォトレジストの赤外吸収スペクトル

図 4. めっき時間に伴うレジスト層の重量減少

次にこのめっき液を使用して、レジストのめっき浴中での安定性について検討した。

3.5 レジストのめっき浴中での安定性

レジストがめっき浴中で不安定であると、レジスト自体の劣化がおこるだけでなく、レジストからの溶出物がめっき浴を汚染し、めっき被膜の特性低下、さらにはめっき析出反応の停止、めっき浴の分解をひきおこす。このためレジストはめっきプロセス中において十分に安定で、変化しないものでなければならない。

各種条件で後硬化を行ったレジストをめっき浴中に浸漬し、その重量変化を調べた結果を図 4 に示す。硬化条件が不十分であると、めっき時間 5 時間ですでに 6 % 以上の重量減少が見られ、またレジスト表面が白化した。さらにめっきを続けると、硬度の著しい低下、レジストフィルムの膨潤や剥離がおこり、めっき浴中で不安定であることが示された。一方、十分に後硬化されたレジストは、めっきを 20 時間以上行っても、重量減少は 1 % 以下であり、外観の変化はまったく観察されなかった。これは十分に硬化

されたレジストは、めっき温度よりかなり高い 110 ~ 130 °C 付近にガラス転移温度を有し、また架橋構造が堅固であるため、めっき浴中のアルカリ種による攻撃を受け加水分解されることが難しくなったためだと考えられる。

めっき前後のレジストの IR スペクトルを図 5 に示す。レジスト中でめっき液中のアルカリ種によって加水分解を受けると考えられる 1700 cm⁻¹ 付近のカルボニル基の吸収にはほとんど変化がみられず、化学構造的にもこのレジストがめっき浴中で安定であることが示されている。

これらの結果より、レジストのめっき浴中での安定性は、レジスト本来の特性のみでなく、その処理条件にも大きく依存することがわかった。

次にレジストの各種特性のめっき時間に伴う変化を調べた。表 5 にレジストの機械的、熱的、化学的特性、表 6 に電気特性のめっき時間に伴う変化を示す。

レジストの鉛筆硬度は、めっきを行っても 5 H で変化しない。また基材であるガラス・エポキシ積層板との密着性も変化しないことをクロスカット、セロハンテープ剥離テストにより確認した。

このほかに 260 °C × 10 秒の半田フロートテストを 5 回行った後、プリント基板製造プロセスにおいて多く使われる薬品、溶剤に 24 時間浸漬した後も、外観、硬度、密着性の変化はみられなかった。体積抵抗、表面抵抗、誘電率、誘電損失等の電気特性値は、誤差の範囲内ではば一定とみなされ、めっき浴浸漬によってレジスト中のポリマー鎖の切断が起これば観測されると考えられる電気特性値の低下はみられなかった。

表 5. フォトレジストの一般的特性のめっき時間に伴う変化

Plating time/h	0	5	10	15	20
Properties					
Hardness (Pencil)	5 H	5 H	5 H	5 H	5 H
Adhesion (Tape)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Solder floating	○	○	○	○	○
Resistance to Chemicals					
10 wt% NaOH	○	○	○	○	○
10 vol% H ₂ SO ₄	○	○	○	○	○
Trichloroethylene	○	○	○	○	○
1,1,1-Trichloroethane	○	○	○	○	○
Dichloromethane	○	○	○	○	○

a) 260℃×10sec, 5 cycles
b) Immersed for 2 minutes and 24 hours
c) Immersed for 2 minutes and 1 hour

表 6. フォトレジストの電気特性のめっき時間に伴う変化

Plating time/h	0	5	10	15	20
Properties					
Volume resistivity/ $\Omega \cdot \text{cm}$	1.6×10^{16}	1.6×10^{16}	1.4×10^{16}	1.5×10^{16}	1.6×10^{16}
Surface resistivity/ Ω	1.5×10^{15}	1.9×10^{15}	3.1×10^{15}	2.6×10^{15}	2.0×10^{15}
Dielectric Constant	3.85	3.61	3.81	3.61	3.33
Dielectriethane	0.030	0.032	0.040	0.033	0.031

図 6. 4層基板層構成

図 7. 4層基板断面図（スルーホール部）

これらの結果から、本報におけるフォトレジストはすぐれた諸特性を有し、それらはめっき処理によってもほとんど変化することがないため、プリント基板上に永久レジストとして残されていても、プリント基板全体の特性に影響を与えることがないことがわかった。

3.6 多層化基板の試作

最後にこのレジストのすぐれた熱的特性を生かして、レジストを永久レジストとして内層基材上に残したままでプリプレグを介して積層し、4層基板を試作した。その層構成を図6に示す。

プレス条件は40kg/cm²、170℃、60分で、層間に0.1tのガラス・エポキシプリプレグを2枚介している。内層基材としては、UV不透過の接着剤層を有するガラス・エポキシ積層板および特殊な方法で粗面化を行ったガラス・エポキシ積層板を用いた。

このようにして積層した基板に0.35mmのスルーホールを穴あけし、内層と同様の方法を用いて全面にめっき核を処理した後、穴埋めを行い、この後外層のレジストパターンニング、穴埋めインク除去、外

表 7. 4層基板の特性

	α_1	α_2	層間せん断力/kg/mm ²
4層基板(接着剤層有)	6.3×10^{-5}	2.3×10^{-4}	—
4層基板(接着剤層なし)	5.8×10^{-5}	2.2×10^{-4}	6.3
ガラス・エポキシ積層板	5.6×10^{-5}	2.2×10^{-4}	6.5

層導体およびスルーホール部の無電解銅めっきを行った。この基板のスルーホール部断面図を図7に示す。無電解めっきの特徴である小径スルーホールにおけるめっきのつきまわり性の良さが確認された。

多層化基板の特性を表7に示す。層間せん断強度は、従来法によるプリプレグのみを層間絶縁層としたものとはほとんど変わらない値で、レジストとプリプレグとの接着性が良好であることがわかった。またこの値は、260℃×10秒の半田フロートテストを5サイクル行った後も変化しなかった。

熱膨張係数は、内層基材として接着剤つきのガラス・エポキシ積層板を使用したものは、接着剤層の熱特性が低いため、他に比べて大きくなっているが、他は比較品とほぼ同等であった。

表 8. フォトレジストの諸特性

Color	Green
Non-volatile content	50 wt %
Viscosity	150 PS
Pot life (room temperature)	>7 weeks
Image Exposure	200 mJ/cm ²
Resolution	50 μm
Development	1,1,1-Trichloroethane Spray
Post curing	UVlight +Heat
Solder floating (260°C×10sec, 5cycle)	OK
Hardness (Pencil)	5H
Adhesion (Tape test)	100/100
Volume resistivity	$1.55 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$
Surface resistivity	$1.50 \times 10^{15} \Omega$
Dielectric constant (1MHz)	3.85
Dielectric loss (1MHz)	0.03
Glass transition temperature	128°C
Coefficient of thermal expansion	$5.4 \times 10^{-5} \text{ mm/mm} \cdot ^\circ\text{C}$

これらのことから、ここで試作した4層基板は、従来法によって作られたものと同等の熱的信頼性を有していることが示唆されている。

4. 結 論

以上述べたように、フォトアディティブ法に適したフォトレジストについて検討した。ここで得られ

たフォトレジストの主な特性は表8に示すとおりである。すなわち、200 mJ/cm² の露光量で50 μmの導体幅を規定できる解像度を有していること、無電解銅めっき条件に耐えること、永久レジストとしてすぐれた熱的、機械的、化学的、電気的特性を有しており、それらはめっき処理後も変化しないこと、等である。

諸特性のうち、特に熱的特性にすぐれており、適切な後硬化後、ガラス転移温度と熱膨張係数が基材として用いたガラス・エポキシ積層板とほぼ同等となるため、多層基板の内層に永久レジストとして残されても基板全体の特性に影響を与えない。

この他にレジストの特性はレジスト自体の化学構造、組成のみでなく、その処理条件にも大きく依存し、特に強力な紫外光による後露光が有効であることがわかった。(1987. 11. 9—受理)

文 献

- 1) IPC Standard 1983 ANSI / IPC-SM-840 A
- 2) N.F.Molair, J.Polym. Sci., Polym. Chem Ed., 20, 847 ('82)
- 3) 中川照夫, 小笠原善久, 第3回フォトポリマーコンファレンス講演要旨集, p.226 ('82)