ファインパターン対応高信頼性ポジ型電着レジストの開発

田村 孝一*, 大西 晋輔*, 山口 耕司*

Development of Posi Type Electrodeposition Resist for Fine-Line Etching

Koichi TAMURA*, Shinsuke OHNISHI* and Koji YAMAGUCHI*

*関西ペイント株式会社新事業本部オプト・エレクトロ事業部 (〒254 神奈川県平塚市東八幡4-17-1)

*Opt・Electro Dept., New Business Div., Kansai Paint Co., Ltd. (4-17-1 Higashi-yahata, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254)

(1) はじめに

プリント配線板の急速な高密度化、薄形化に対応するため、種々の材料・プロセス開発が進められている。

エッチングレジストとしては従来、主としてドライフィルムレジストが使用されてきたが、高密度化への適応性の高い電着レジストおよび液状レジストが市場に紹介され、注目を集めつつある。

電着レジストは電着塗装によってスルーホール内部にまでレジスト膜を形成する。そのため、スルーホール内部を耐エッチング性のインキで事前に穴埋めすることが必要な液状レジストと比較して、高信頼性・高生産性で安価に外層板を製造できる。

スルーホール内部へのレジスト膜形成が可能である電着レジストの中でも、特に、ポジ型電着レジストは高アスペクト比の小径スルーホール形成に適している。

(2) 従来のポジ型電着レジスト

ポジ型電着レジストは、前述したような特徴から、高密度プリント配線板用エッチングレジストとして原理的に最も優れたものであると言える。

従来のポジ型電着レジストは、UV光の照射によって感光剤であるナフトキノンジアジドがインデンカルボン酸に変化し、アルカリ現像液に対する露光部の溶解性が増大する。電着レジストに使用する樹脂成分は、レジストを水に分散させる必要性からその骨格中にカルボキシル基などの塩基により中和され、イオン化する官能基を含有しており、現像液のアルカリ濃度、温度、現像液との接触時間などの条件によっては未露光のレジストも現像液中に溶出し得る。LSIなどの製造に用いられるレジストの場合は、一般に現像液として強塩基性のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液が用いられるが、未露光部はTMAHと接触することによりジアゾカップリングなどの複雑な反応が生じ、そのごく表層は現像液に対する溶解性が大きく低下するといわれている。しかし、プリント配線板の製造では現像液として、塩基性の弱い炭酸ナトリウム

水溶液などが用いられており、この場合は現像液との接触による未露光部の溶解性低下はほとんど生じない。すなわち、露光部と未露光部との間に生じるわずかな溶解度差のみを利用して画像形成を行うために現像条件の許容幅が非常に狭く、またレジスト膜は硬く脆いために現像およびエッチングの際にパターンの損傷が生じやすく、使用にあたっては厳密なプロセス制御を必要とすることがその普及を妨げていた。さらに300~600mJ/cm²の露光量を必要とするため、解像度、生産性の点でも問題がある。

(3) PEBタイプのポジ型電着レジスト

我々が開発したポジ型電着レジスト ゾンネ EDUV P-500 (以後EDUV P-500と呼ぶ) は、露光後に加熱(Post Exposure Bake: 以後PEBと呼ぶ)することによって、現像・エッチング条件の許容幅を著しく拡大して、ネガ型と同等のレベルにすることに成功した。同時に従来のポジ型EDUVレジストを使用してプリント配線板を工業的に製造する際に歩留まり低下の大きな要因となっていたレジスト膜中のピンホール、現像、エッチング時のレジスト膜の搬送傷、パターンの膜折れなどに起因する断線・欠け等を一挙に解決できた。さらに、従来品と比較して高感度であり、生産性、細線形成性の点でも優れている。

3.1 特徴

本開発品もナフトキノンジアジドの光反応を利用している点では従来型と同じであるが、基体樹脂中にナフトキノンジアジドと選択的に熱反応する官能基を導入している。PEBによって未露光部は架橋膜となり、アルカリ現像液に対し不溶解化するとともに強靱な皮膜を形成する。一方、露光部では熱反応による架橋は生じず、現像液に易溶な状態が保たれる。

3.2 PEB工程での膜状態の変化

図1にDSC法により測定したEDUV P-500の未露光部、および露光部の加熱による変化を示す(昇温速度 10℃/分、空气中、膜厚 8 μm、露光量100mJ/cm²以後、特に断りのない場合は膜厚、露光量は同じ)。その結果、未露光部には約110℃付近から始まり、140℃付近に最大点を持

図1. レジストの熱分析結果 (DSC)

つ熱反応に伴うピークが観察された。しかし、露光部では220℃まで加熱しても発熱反応によるピークは認められなかった。

図2に、レジスト膜の加熱による粘弾性変化を定温法によるFDOM(Free Dumped Oscilation Method)で測定した結果を示す(昇温時間3分、140℃保持)。未露光膜では周期、対数減衰率とも140℃に昇温後5分経過ぐらいから急激な変化を生じ、膜中に架橋が生じたことがわかる。露光膜では周期はほぼ一定値に保たれ、対数減衰率は単調にしか変化しないことから架橋は生じていない。このように開発品EDUV P-500はPEBを行うことにより露光部と未露光部との現像液に対する溶解性差をきわめて大きくすることができ、現像条件の許容幅が飛躍的に広がった。従来型と比較した現像原理を図3に示す。

開発品のレジスト膜のPEB前後でのガラス転位温度変化をTMA法により測定した。未露光膜も露光膜もPEB前はTgは20.0℃であったが、PEB後は未露光膜のみ49.7℃となり、約30℃のTg上昇が認められた。

膜の強靱性をローラダメージ法により評価した。評価は

図2. PEB工程での粘弾性変化(FDOM)

図3. PEB型ポジEDUVの現像原理

40℃の0.8%炭酸ナトリウム水溶液にラインアンドスペース125/125μmのレジストパターンを持つ銅張積層板を浸せきし、パターンと直交するように現像機用のゴムローラを1.5kgの力で押しつけながら転がした後、パターンの損傷度合いをSEMで観察した。図4にSEM像を示す。従来品はパターンのはがれ、欠けが生じており、損傷が大きい。一方、EDUV P-500では損傷は認められず、膜が強靱であり、パターンの膜折れ、搬送傷がきわめて起きにくいことがわかる。

電着レジストは電着法により銅張積層板上に塗布されるが、電着時に発生したガスおよびレジストの皮膜形成成分と共析して膜中に取り込まれた水・溶剤が塗布後に80℃程度に加熱されることにより除去される。ポジ型の場合は膜のガラス転移温度が高く、熱フローが十分でなく、これらの揮発成分が揮散する際に生じた穴は完全には修復されず、微細なピンホールとして膜に残る。ポジ型ではレジスト膜厚が薄いためにこのピンホールは銅表面まで達しているものが多く、エッチング時にピンホール部よりエッチング液が侵入し直径100μm以下程度の真円状ピンホールを銅上に発生させる。それゆえ、パターン幅100μm以下のような微細エッチングパターンを形成する必要がある高密度配線板では、このピンホールの有無が大きく歩留まりに影響してくる。EDUV P-500の場合図1、2からもわかるように100℃以上でも未露光部で架橋の起こらない領域があるために、PEB過程で熱フローにより前述したピンホールは完全に消滅する。

3.3 レジストの特性

表1に、EDUV P-500の標準工程を示す。

3.3.1 現像性

40℃の0.5%炭酸ナトリウム現像液に対する溶解率を図

図4. ローラダメージ試験

表1. ゾンネEDUV P-500標準プロセス条件

工 程	内 容
a. 前処理	化学整面 (脱脂→ソフトエッチング→酸洗)
b. 電着	電流密度 50mA/dm ² 電着時間 60~90秒 標準膜厚 7~8 μm 液 温 25℃
c. プレヒート	80℃ * 10分間
d. 露光	100mJ/cm ²
e. PEB	140℃ * 15分間
f. 現像	現像液 0.5~0.8%炭酸ナトリウム水溶液 液 温 30~40℃ 現像時間 B.P.*1.5~2.5
g. エッチング	50℃-塩化第二銅
h. はく離	はく離液 2~4%水酸化ナトリウム水溶液 液 温 50~55℃

図6. ピンホール試験

図7. 現像後のレジストパターン

図5. アルカリ現像液に対する溶解性の比較

表2. レジスト性能 (標準プロセス条件)

項 目	内 容
a. ピンホール(図6)	レジストに起因するピンホールはない。
b. 最低露光量	60mJ/cm ² パターン形成時 100mJ/cm ² 時の感度: 4 段 ストファー製ステップタブレット (21段)
c. パターン形成性(図7)	現像後 独立細線: 10 μm以下 解像度: 20 μm以下
d. スルーホール形成性	φ 0.25/3.2t形成可能 アスペクト比12.8

5に示す。従来型のポジ型電着レジストと比較して現像時間の許容幅が大幅に拡大していることが確認された。

3.3.2 レジスト性能

標準プロセス条件でのレジスト性能を表2に示す。

図6にピンホール評価結果を示す。評価は銅厚35μmの600mm×500mm角の片面銅張積層板に所定の膜厚のレジストを上記の標準工程で塗布し、未露光膜をPEB後、現像(B.P.×2)、エッチング(B.P.×2)を行い銅上のピンホール数を測定した。EDUV P-500ではレジストに起因するピンホールは生じなかった。従来品の場合は40個のピンホールが検出された。図7には現像後のパターンのSEM像を示す。散乱光で露光してもL/S=20/20μmのパターンが完全に形成できた。

〔4〕 まとめ

本開発品は、新規材料と新規工法を取り入れた結果、ポジ型電着レジストの特徴—高解像性、信頼性の高いスルーホール形成性—とネガ型電着レジストの使いやすさ、高生産性を兼ね備えている。

急速な高密度化が進んでいるプリント配線板を高信頼性、高生産性のもとで製造するために、本レジストおよび新規工法(PEB)の組み合わせは大いに寄与できるものと期待している。

(1997.4.22-受理)

田村 孝一 (たむら こういち)

昭和37年生まれ。昭和59年、東京理科大学工学部工業化学科卒業。現在、関西ペイント株式会社新事業本部オプト・エレクトロ事業部において、ポジ型電着レジストの開発に従事。

大西 晋輔 (おおにし しんすけ)

昭和37年生まれ。昭和61年、立命館大学理工学部化学科卒業。現在、関西ペイント株式会社新事業本部オプト・エレクトロ事業部において、ポジ型電着レジストの開発に従事。

山口 耕司 (やまぐち こうじ)

昭和43年生まれ。平成元年、山形大学工学部応用化学科卒業。現在、関西ペイント株式会社新事業本部オプト・エレクトロ事業部において、ポジ型電着レジストの開発に従事。