プリント配線板用レジストと微細加工

大多和 茂 東京応化工業(株)
Shigeru OTAWA

フォトレジスト材料は半導体をはじめさまざまな微細加工に使用され、めざましい発展を遂げている。プリント基板作製においても、停まることのない回路のファイン化に対応するため、レジストに対する要求もますます高まり、研究開発が活発に行われている。本稿ではプリント基板作製用フォトレジスト材料の現状を解説するとともに将来の展望を行う。

1. はじめに

電子機器の軽薄短小への要求により、半導体はICからLSI、VLSI、ULSIへと急速にその集積度が向上され、パッケージング方法及び実装方式における技術革新があり、従来のピン挿入型実装方式から表面実装方式に変更され、プリント基板技術にも大きな影響を与えた。表面実装部品の増加とともに回路のファインライン化対応などにより、部品搭載後の容積の縮小化がはかられてきたが、さらに配線密度を上げる検討がされ一層ごとに回路を形成し積み上げていくことにより、設計の自由法を向上させるビルドアップ法が発表され注目されている¹⁾。使用されるフォトレジスト材料は回路形成用としてのみでなく、導通穴であるビアホールを精度良く形成するための層間絶縁材料としての要求もあり、フォトソルダーレジストの技術を応用し検討がすすめられている。フォトレジストは今後ますますプリント基板を作製する上で重要な材料となると思われるが、その現状と将来に関し展望をする。

2. プリント基板用フォトレジスト材料

プリント基板は開発当初、スクリーン印刷によりエッチングレジストインクを銅張積層板にパターン印刷し、酸性エッチング液で銅をエッチングし製造されていた。回路密度が比較的低い基板は現在でもその方法で製造されているが、基本的にインクのにじみ等の問題があり、解像性に限界があるためファインライン用としてはフォトレジストが使用されている。

プリント基板製造用フォトレジスト材料としては、ドライフィルム、ED(電着塗装)レジスト、液体レジストがあり、現在回路形成用、ソルダーレジスト用の二種類

の目的に使用されている。高密度回路形成には、フォトレジスト材料が使用される製造プロセスと密接に係わりがあり、フォトレジスト材料の今後の動向を予測する上で非常に重要であるためまずプリント基板の製造プロセスと高密度回路形成との関係に関し述べる。図1にプリント基板の代表的製造プロセスを示す。

製造プロセスは大きくサブトラクティブ法とアディティブ法に分類され、サブトラクティブ法にはパネルめっき法(テンティング法)とパターンめっき法が、またアディティブ法にフルアディティブ、セミアディティブ法等がある。諸外国においては現在パターンめっき法に属する厚付無電解銅めっきを使用したパネルめっき省略法が主流となっているが、日本のみはパネルめっき法(テンティング法)とパネルめっき併用のパターンめっき法が二分している。

各プロセスには長短があるが、ファインピッチを作る場合、図2に示すように回路側面のサイドエッチング量の大きさが重要な要素の一つであり、エッチングされる銅厚が薄いほうがサイドエッチ量を低減できるため有利である。パネルめっき法で銅厚が50 μm 場合、レジスト幅に対しエッチング後の回路トップ幅は30 μm ~50 μm 程度細く仕上がるのに対し、パターンめっき法の場合サイドエッチ量をほぼ半減できるので歩留り、電気特性の面で優れている。パネルめっき法で50 μm の回路を作ろうとした場合、銅厚を40 μm 以下としマスクす

大多和 茂 東京応化工業(株)
(253-01 神奈川県高座郡寒川町
田端 1590)
1973 年明治大工学部工業化学科
卒。同年東京応化工業入社。感光
性樹脂材料の開発に従事。
(趣味) 旅行、ハイキング

Photo Resist for PCB Fine Line

図1 プリント基板回路形成方法

図2 工法により回路断面形状変化

法をサイドエッチの制御のため $80\mu\text{m}$ 程度に設定する必要があるとの報告もある²⁾。

フルアディティブ法は無電解銅めっき液を使用するため、電流密度の影響がなくめっき皮膜厚のばらつきが少ないという長所があり、またエッチングの影響がないのでファイン化に最も適しているプロセスである。しかし強アルカリ、長時間の無電解銅めっき (pH 14, 70°C , 20 時間程度) に耐えるフォトレジストが必要であり、溶剤現像型のフォトレジストを使用し実用化された³⁾が、良い水溶性型フォトレジストの開発が遅れていたため広まっていなかった。しかし最近、一部実用化の段階にきているとの報告もされており今後非常に有効な方法として期待される。

3. ドライフィルム

回路形成用レジスト材料は初期には液体レジストが使用されたが、1968年にDuPont社がドライフィルムを開発して以来プリント基板製造には欠かせない材料となった。

ドライフィルムは一般には、PETフィルムとPEフィルムでフォトレジストフィルムをサンドイッチした三層構造をしており、専用のホットロールラミネーターでPEフィルムを剥がした後、基板表面に熱圧着され使用される。ドライフィルムがプリント基板作製用として受け入れられた大きな特徴としては次の点があげられる。

- (1) テンティングが可能でスルホール回路形成が容易である。
- (2) レジスト厚みを高く均一にとれるため、パターンめっき信頼性が高い。
- (3) 作業性が良好。

これらの特徴を生かし、ソルダーレジスト用ドライフィルムも開発され、テンティングができるなどドライフィルムならではの特徴を生かし改良も進められているが⁴⁾、回路上のレジスト厚が厚く表面実装に不利であるなどの欠点があり使用量は減少している。しかし回路形成用としては依然として他のレジストを圧倒する地位にあり半導体、TAB (Tape Automatic Bonding)、リードフレーム、液晶ディスプレイなど他のフォトレジスト応

用分野が液体レジストが主流っているのに対し特異な状況である。

ポジ型ドライフィルムも発表されたが、現在使用されているドライフィルムはほとんどネガ型であり、レジストは光増感ラジカル重合タイプのものである。感光機構を上記に示す。

基本組成はバインダーポリマー、反応性モノマー、光重合開始剤の三成分であり、その他の成分として、染料、安定剤などの若干の添加剤を含んでいる。ドライフィルムの基本性能である感度、解像性、密着性、柔軟性、耐薬品性、剝離性などは、ほとんど基本三成分の化学的構造、配合割合により決定されるが、さらに機能性向上のため添上剤が使用されている。感光波長は使用される光重合開始剤の光吸収特性により決定される。通常のドライフィルムは 300～450 nm に感光波長域を持ち、露光光源としては超高压水銀灯が好ましい。最近納期短縮化の面で Ar レーザーを光源としたダイレクト露光機が注目されている。Ar レーザーのもつ波長のうち、350 nm 前後の波長を使用する装置と可視光の 488 nm の波長を利用する装置が紹介されているが⁵⁾、488 nm に対応するためには光増感剤として可視光に吸収を持つクマリン、キノリジン、ナフトチアゾールなどの色素が使用される。

ドライフィルムの高密度回路形成における技術的課題は、密着性向上と解像性向上である。ドライフィルムの場合、熱圧着方式のため、基板との密着性、追従性が液体レジストに比較し基本的に劣る。そのためレジスト組成物の検討により、化学的密着性の改善およびアンカー効果を向上させるためレジストのフロー性を改善するなどの対策を行っている。密着強度の改善のために密着増強剤を添加する方法も非常に効果があり、トリアゾール系化合物、チアゾール系化合物、イミダゾール系化合物などが検討されている。しかし銅との反応性が高い化合物を使用すると、ラミネート後のホールタイムの安定性に悪影響を与えるので不具合のないよう考慮されている。

またドライフィルムラミネート前に 1～2 μm 液体レジストを塗布し、液体レジストの密着性の良い点を利用する試みや⁶⁾、水性液を塗布し基板とドライフィルムの

間のマイクロエアを低減させ、追従性を向上させる試みも発表されている⁷⁾。

ドライフィルムの解像性を向上させるために、構造、および組成の両面から改良を行っている。ドライフィルムは露光時カバーフィルムの上にマスクを置き露光するため、カバーフィルム中での光屈折の影響により解像性低下があるため、カバーフィルムの厚みを薄くしたり、露光前に剝離してコンタクト露光するタイプのドライフィルムが開発され実生産に使用されている⁸⁾。しかし材料コストが通常品に比較し高くなるなどの理由により現在は特殊用途にのみの適応に留まっている。

レジストの厚さが薄くなるに従い解像性は向上する。パターンめっき法の場合レジスト厚はめっきのオーバーハングをきらうため通常 40 μm か 50 μm タイプが使用されており、またテンティング法の場合はテンティング信頼性の点で、リジット基板の場合 50 μm タイプがフレキシブル基板の場合、基板厚が薄いためレジストシュリンクが低くスルホールコーナ厚が低くならないなどの理由により 40 μm タイプの使用が多かった。しかし現像後のドライフィルム皮膜の強度、柔軟性の向上によりテンティング性能が大幅に改良され、リジッド基板にも 40 μm タイプが使用されるようになり、解像性が向上された。

薄膜レジストの場合でも、使用される樹脂等のレジスト成分の透明度が解像性など基本性能に影響を与える。ドライフィルムの場合、液体レジストが比較にならないほどの厚膜で使用され、良好なレジストプロファイルを得るためには、光重合開始剤、染料等の光吸収の影響を考慮しその種類や添加量の最適化を行う必要がある。また低露光状態での密着性および未露光部現像性も解像性に大きな影響を及ぼすため考慮し開発を行い、弊社では、レジスト厚み 80 μm で L/S=50 μm/50 μm、レジスト厚み 40 μm で L/S=30 μm/30 μm をクリアーするなどの高解像ドライフィルムを開発した。図 3, 4 にその解像性データおよび SEM 写真を示す。

ドライフィルムもその長所を生かしたなかで、欠点を改良する努力がされており、まだ当分の間は主流を占められると思われるが、将来的には液体レジストと共存する時代に入ると予測される。

図3 レジスト解像性比較

レジスト厚 40 μm , $L/S=30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$

図4 レジスト解像ドライフィルムの電顕写真

4. 回路形成用液体レジスト

フォトリソ材料にはポジ型とネガ型がある。露光部を現像工程で除去するタイプがポジ型であり、反対に未露光部を除去するタイプがネガ型である。液体レジストの外層プリント基板への応用としては、穴埋め剤でスルホールを保護し、ローラーコーターを用い液体レジストを塗布する応用例も紹介されているが、スルホールの無い内層基板や片面フレキ基板への応用が中心であった。ドライフィルムと同一のマスクが使用でき、また現像、剥離などのプロセス互換性があるためネガ型、光増感重合タイプのレジストが主流であり、感光機構、基本組成もほぼドライフィルム用レジストと同じである。ネガ型レジストが基本的にパターンが太るのに比較し、ポジ型は細めに仕上がるため解像性に優れるという理由で、ポジ型レジストの使用例もある⁹⁾。ポジ型レジストは上記のようにキノンジアジドの光分解を利用しており、露光により生じるカルボキシル基を利用しアルカリ水溶液で現像することにより、画像を形成する。ポジ型レジストとネガ型レジストの特徴を表1に示す。

液体レジストを外層板に適応する場合の課題は、レジ

ポジ感光機構

表1 ネガ型レジストとポジ型レジスト性能比較

	ネガ型レジスト	ポジ型レジスト
膜厚 (μm)	5~15	3~7
感光度 (mJ/cm^2)	50~150	200~500
皮 膜	軟 > 硬	
解像性	< 良好	
現像液	炭酸ナトリウム 0.5~1.5%, 27~32°C 膨潤現象	カセイソーダ等 1%, 30°C 溶解現象
剥 離	カセイソーダ 2~5%, 40~50°C	後露光必要 カセイソーダ
表面タック	ややあり	な し
価 格	< 高い	

スト性能の向上はもちろんのことであるが、下記の点も非常に重要である。

- (1) スルホールの形成方法の開発
- (2) 良い塗布搬送装置の開発

技術的に困難な課題が多いが、液体レジストは解像性が良好であるため、ファインピッチ対応に対し各種検討が行われてきている。弊社ではフォトリソレジストをカバーリング良く塗布するための静電スプレー塗装機を開発したり、スクリーン印刷で塗布できるエッチング用フォトリソインクを開発するなどユーザーが容易に取り組める液体レジストプロセスの、改良開発を行っている。

回路形成用液体レジストの塗布装置としてはディップコーター、ロールコーター、スプレーコーター、グラビアコーターなどがすでに外層板用以外の用途では量産で使用されている。プリント基板塗布装置としては、両面同時塗布でなおかつ多種の基板の厚さ、サイズの違いに自動改良が行われている。外層板への適応等さらなる改良が期待される。

5. ED 法 (電着塗装法)

基礎技術は電着塗装であり、自動車の下塗り塗装などに実用化されており、約30年の歴史がある。電着機構からアニオン型とカチオン型の二種類があり、両タイプ

とも発表されている¹⁰⁾。くわしくは多くの文献があるので省略するが水に溶解あるいは分散させたフォトレジストを通电することにより不溶化させ基板表面に析出させるという従来と異なるレジスト皮膜形成プロセスである。プリント基板の製造プロセスそのものを変えてしまう可能性を秘めており注目された。

EDレジストは液体レジストと同様に解像性に優れ、水系溶媒を使用するため環境に優しいという特徴を持っているが、電気めっき的にスルホール部の壁面に均一にフォトレジストを塗布できるという長所もある。EDレジストにもネガ型とポジ型のレジストがあるが、スルホール基板対応としてはスルホール内に露光しなくて良いためポジ型が有利であり、注目されている。

EDレジストも液体レジスト同様作業性、管理の面でドライフィルムと比較され不利であるため現在実施例はまださほど多くないが、液体レジストと同様今後のファイン化の流れのなかで期待されるプロセスである。

6. ソルダレジスト用レジスト材料

ソルダレジストは回路形成用レジスト材料がフォト化された後も、長い間スクリーン印刷法で行われてきたが、SMT (Surface Mount Technology) 用基板のフラットパックのパット間にレジストを残すなど高解像性、高信頼性の要求が高まり最近急速にフォト化が進んできた。

ソルダレジストの主成分は、ベース樹脂、光重合開始剤、エポキシ硬化剤、フィラー、有機溶剤であり、その他に着色剤、消泡剤等の添加剤を含んでいる。ソルダレジストは260℃でのハンダ耐熱性が必要であり、また回路の永久保護皮膜として残るため厳しい電気特性が求められる。そのためベース樹脂としては通常エポキシ樹脂が使用されており、下図のようなエポキシ樹脂自身が感光性をもつエポキシアクリレートが併用される場合もある。現在アルカリ水溶液で現像するタイプが主流となっているため、エポキシ樹脂自身にカルボキシル基を導入するような変成や、カルボキシル基を持ったアクリ

エポキシアクリレート

ル共重合樹脂等が使用されている。感光機構はドライフィルムと同様光増感重合タイプであるが、現像後はポストキュア (140～150℃, 1時間程度) によりエポキシ成分を反応させ硬化皮膜を形成する必要がある。

ビルドアップ法用には特殊なフォトソルダレジストが使用される。フォトソルダレジストの持つ耐熱性、電気特性に加え層間絶縁皮膜として使用されるため、ガラスクロスにエポキシ樹脂を含浸させ半硬化させたプリプレグを使用した従来の多層板にできるだけ近い層間接着性が要求され、レジスト上に析出される無電解銅めっきとの密着性を上げる工夫が必要である。そのためレジスト表面を機械的に粗化する方法や過マンガン酸カリなどで化学的に粗化する方法や薬品に溶解性のよい樹脂などを混合することによりアンカー効果を高める検討がされており、一部ビルドアップ法によりプリント基板が実用化され、今後伸びが期待できる。

当初、フォトソルダレジストは熱硬化型ソルダレジストに比較し物性が劣るため受入れられるのに時間を要したが、改良され現在高密度基板には必要不可欠な材料となっている。今後その用途はますます広がると思われる。

7. おわりに

プリント基板用フォトレジスト材料の現状と将来を展望したが、プリント基板製造技術の延長線としてボールグリッドアレー (BGA)、マルチチップモジュール (MCM)、ハイブリッド IC などの用途があり、それらはチップオンボード (COB) 実装のため TAB (テープオートマティックボンディング)、ピングリッドアレー (PGA) 並の解像性が必要となっている。今後プリント基板とパッケージング部品とはボーダーレス化の時代に入ると言っても過言でなく、ますますフォトレジスト材料に対する要求が高まると予測され、弊社もフォトレジスト材料の開発、プロセスの改善により貢献していきたいと思う。

文 献

- 1) 塚田 裕: サーキットテクノロジー, 9, 5 (1994)
- 2) 和泉修作, 浜岡伸夫: 電子材料, 1991年10月, p. 115
- 3) 川本峰雄, ほか: サーキットテクノロジー, 6, 2 (1991)
- 4) 犬飼健一: *Electronic Packaging Technology*, 8, 3 (1992)
- 5) 野中 純: 電子材料, 1994年10月, p. 99
- 6) 青山俊身: 電子技術, 26, 7 ()
- 7) 高橋 健, ほか: *Electronic Packaging Technology*, 8, 3 (1992)
- 8) 大多和茂: 電子材料, 1992年10月, p. 63
- 9) 島田恵一郎, ほか: Printed Circuit World Convention, IV, session 13, No. 62
- 10) 西島寛治: サーキットテクノロジー, 5, 1 (1990)