

デジタルイメージング用ドライフィルムレジストの開発

高島 正伸*, 佐藤 守正*, 南 一守*, 芹澤 慎一郎*, 佐々木 義晴*

Development of Dry Film Photoresist for a Digital Imaging System

Masanobu TAKASHIMA*, Morimasa SATOU*, Kazumori MINAMI*,
Shinichiro SERIZAWA*, and Yoshiharu SASAKI*

Abstract

An H-line Dry Film Photoresist (DFR) has been developed. It can give a high resolution printed wiring board with a high productivity in combination with the new laser exposure system "INPREX (Intelligent Printed Circuit Board Exposure System)". These performances have been realized by a new photo initiator matched to the laser, low swelling photosensitive layer, and low scattering support film. It has been shown that removing organic compounds on the surface of a copper-clad lamination is important to obtain a high resolution printed wiring board.

1. はじめに

近年、携帯電話、デジタルカメラに代表される電子機器の、小型化、高機能化によって、プリント回路基板 (Printed Wiring Board : PWB) の高密度化、多品種化、短納期化が急激に進行している。しかし、現在、主流であるフォトマスクを使うアナログ露光では、高精細パターンをアライメント精度良く実現しようとする、マスクコストが増大し、生産性との両立も難しくなる。当社は、これらの課題を解決した、デジタルイメージング (DI) による新しい露光システム INPREX (インプレックス : Intelligent Printed Circuit Board Exposure System) を 2005 年に商品化した¹⁾。Fig. 1 にその外観を示す。

今回、われわれは、この露光システムの特徴を最大限に発揮するために、ドライフィルムレジスト (DFR) も新規に開発した^{2~4)}。本報告では、この DFR の技術内容と、プリント基板の銅回路形成に必要なエッチングにかかわる基礎的な特性について述べる。

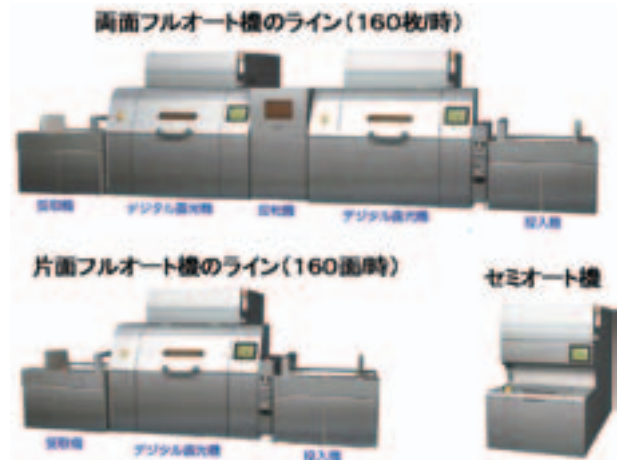


Fig. 1 Fujifilm Digital Exposure System "INPREX".

2. プリント基板デジタル露光システム INPREX の特徴

プリント基板の生産システムにおけるデジタル化の価値は、パターン露光に必要なマスクを不要にし、少量多品種であってもマスク準備に要するコストと時間を節約できることである。同時に、多層基板作成においては、内層の回路パターンを読み取りながら、外層のパターンデータをオンデマンドで修正してパターンニングできるため、層間のアライメント精度もきわめて高く維持できる。一方、アナログ露光からデジタル露光へ移行することは、一括面露光から線 (あるいは点) 露光のスキャンシステムへ移行することになり、原理的に露光の生産性が低下するデメリットを有する。現在商品化されているデジタル露光システムを例にとれば、

本誌投稿論文 (受理 2005 年 11 月 16 日)

*富士写真フィルム (株) R&D 統括本部材料研究本部
デジタル&フォトイメージング材料研究所
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里 200 番地

*Digital & Photo Imaging Materials Research Laboratories
Materials Research Division
Research & Development Management Headquarters
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

アナログ露光機で一般的な生産性、2万m²/ライン・月が、約1/100に低下し、量産機としての商品性はない。この課題を、われわれは、新規に高出力405nm（h線）レーザーラインヘッドの開発により露光効率を約10倍にあげ、さらに、本報告に述べる405nmにおける光感度を10倍以上向上させた新規DFRを開発することで解決した。これにより、510mm×610mmのプリント基板を10秒で露光できるようになり、アナログ機器と遜色ない生産性を実現している。具体的には、(1)自動によりプリント回路基板を装填し、(2)前工程の基板のアライメントマークを計測し、(3)アライメントデータの高速処理を行なって、(4)画像データを修正しながらパターン露光を行なう（Fig. 2）。その結果、22.5秒タクト、すなわち160枚/時の処理速度を有し、両面フルオート機1台で1ライン月産2万5千m²のプリント基板の量産まで対応できる。

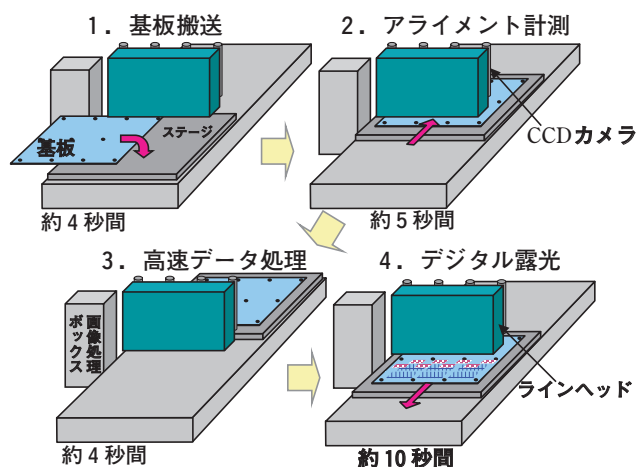


Fig. 2 High productivity in the form of one-time scan.

プリント回路基板の作成法は、大別してサブトラクティブ法とアディティブ法があるが、一般的なプリント回路基板では、工程がより簡便なサブトラクティブ法が多用されている。Fig. 3に、サブトラクティブ法によるプリント基板形成イメージ図を示す⁵⁾。(1)まず絶縁材料の上に銅箔を積層した銅張り積層板を用意し、(2)部品接続に必要な穴をドリル、レーザーなどであけ、(3)基板全体に無電解銅めっきを施す。(4)DFRは、プリント基板回路を形成するために用いられるフィルム型のフォトリソ材料のことであり、支持体上に感光層が塗布され、さらに保護フィルムで感光層を保護している。感光層の主成分はアルカリ溶解性のポリマーおよび光重合性モノマーで、露光により、重合が進行し硬化する。(5)DFR使用時においては、保護フィルムを剥離して前記銅張り積層板の上にラミネートする。(6)回路パターンは、支持体の上からデジタル露光される。これにより、露光部の感光層が硬化する。(7)次に、支持体を剥離し、1%炭酸ソーダ水溶液などの弱アルカリで洗浄すると、未露光部成分は溶解・除去され、

ネガの回路パターンが形成される（現像）。(8)これを塩化第二鉄などのエッチング溶液に浸漬すれば、未露光部の銅箔が露出している部分が溶解・除去され、銅回路のパターンが完成する。(9)最後に、3%苛性ソーダ水溶液などの強アルカリで洗浄することにより、光硬化部分を剥離・除去し、プリント回路基板が完成する。

Fig. 4に、INPREXで露光し、弱アルカリで現像後に得られたレジスト膜のパターン例（SEM画像）を示す。サンプル画像のように、「放射パターン」の斜め線や、「同心円」の曲線など、高感度で滑らかな露光、高精細な現像仕上がりを両立することができた。

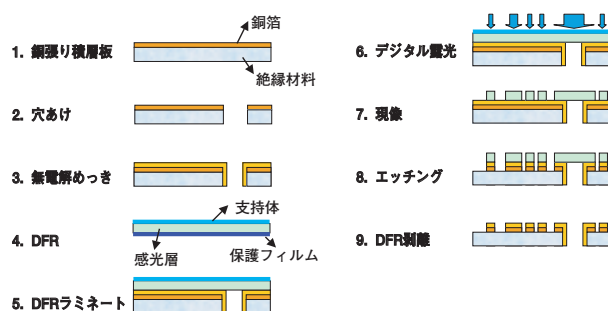


Fig. 3 PWB Subtractive process.

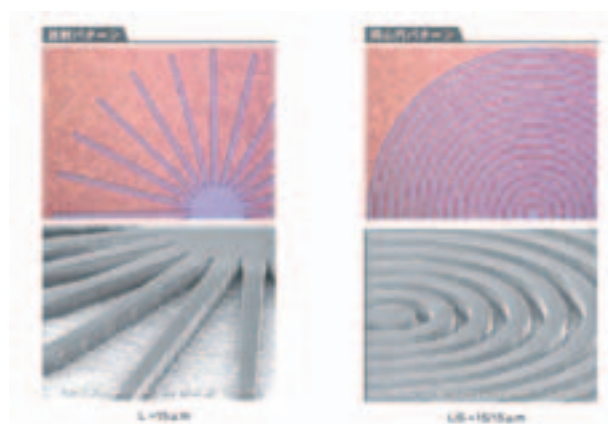


Fig. 4 SEM images of DFR fine patterns obtained by exposure with INPREX.

3. デジタル露光用DFRの主要技術

3.1 高感度と高解像度の両立

今回、開発したデジタル露光（DI）用DFRの最重要技術は、h線である405nmにおいて、既存のDFRに対して10倍以上の高感度化を図ることであった。この目的は、ヘテロ環構造を持つ増感剤と、重合開始剤であるヘキサアリアルビイミダゾール（HABI）を組み合わせることで達成した。

一般的に、アナログ用DFRの感光波長は365nmである。これは、アナログ露光に使用される超高圧水銀灯などが365nmに強い輝線を有しているためである。しかし、高出力のレーザーパワーを得るには405nmがより好ましく、感光材料の設計は405nmで高感度化する

ことを目標とした。405nmと365nmでの高感度化設計の基本的な違いは、光励起される増感剤の分子設計の差にある。増感剤は種々知られているが、405nmでの増感効率が高く、かつ、可視光領域での吸収が少ないものを探索する必要がある。一方、プリント回路基板生産ラインは、UVカット（450～500nm）フィルター付き蛍光灯下で行なわれており、必要以上の長波長化は生産ラインでの“かぶり”を発生させる可能性がある。405nmレーザー対応高感度光重合系の先行技術としては、印刷分野のCTPへの応用⁶⁾が知られており、これらを参考に探索した。

高感度化における問題点は、露光部分の重合率が目論見どおりに上がらないことにあった。Fig. 5に、開発した高感度DI用DFRと、既存の低感度アナログ用DFRの露光量に対する重合反応量の関係を示した。重合反応量は二重結合消費率で定量し、フーリエ変換赤外分光光度計で未露光品のAbs.1635cm⁻¹ (νC=C)/Abs.1610cm⁻¹ (ν芳香環C=C) 吸光度比を100%とした時、露光品の吸光度比から算出した。その結果、高感度DI用DFRは、10mJ/cm²で二重結合消費率が約70%に達した後、露光量増に対する二重結合消費率増が緩やかであるのに対して、低感度アナログ用DFRは70mJ/cm²で70%の二重結合消費率を示した後、容易に90%まで達する。従って、所望の高感度化を達成するには、アナログ用DFRに比較して10%程度低い二重結合消費率領域において、未露光部と露光部のディスクリミネーションを得る必要がある。今回、開発したDI用DFRにおいては、感光層バインダーの疎水性を上げ、重合性化合物の架橋点間密度の制御を行なうことにより、重合進行が不十分であってもアルカリ現像液に対する膨潤性を制御でき、課題を解決した。Fig. 6に、露光量と感光層の膨潤率の関係を示す。膨潤率は、露光後の感光層に30℃、1%炭酸ソーダ水溶液を添加し、露光前後の感光層の膜厚変化から算出した。露光量が2mJ/cm²と小さい場合、感光層のバインダーは炭酸ソーダ水溶液に溶解し、その結果、感光層が溶け出すため、膨潤率は負の値となる。露光量を上げると、重合が進行し、膨潤率は正の値をとる。また、露光量の増加とともに感光層の膨潤率および膨潤速度が小さくなる。今回、開発したDI用DFRは、露光量8mJ/cm²でほぼ十分な膨潤制御ができています。

一般に、露光部分のレジストの膨潤性が高いと、現像工程においてレジスト膜と銅箔面との密着力が低下し、“パターン剥離”と呼ばれる問題が生じる。今回、開発したDFRでは、DFRの膜厚が18μmの時15μm幅の細線までレジストの密着は確保されており、膜厚30μmの時でも25μm幅の細線まで良好な密着が得られている（Table 1）。これは、従来のアナログ用DFRと遜色ない値である。

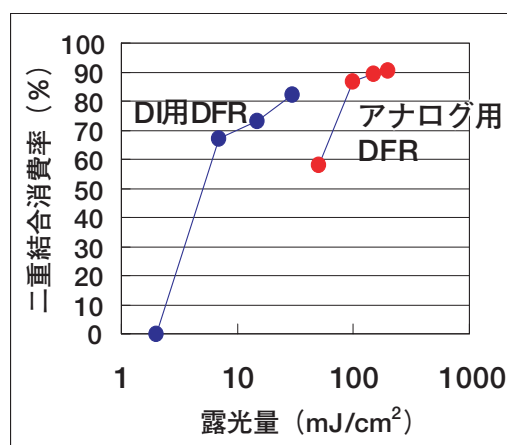


Fig. 5 Difference of the double-bond consumption rate between digital DFR and analog DFR.

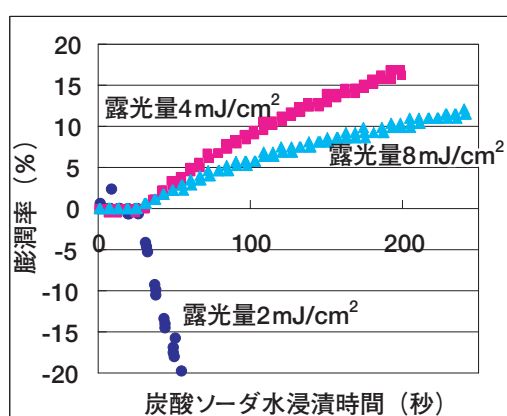


Fig. 6 Relation between the amount of exposure and alkaline swelling of the photosensitive layer.

Table 1 Specification of the Digital DFR.

	RE1801A	RE3001A	備考
厚み	18 μm	30 μm	
感度	10mJ/cm ²	8mJ/cm ²	露光量
解像性	L/S=15/15 μm	L/S=25/25 μm	
密着性	L/S=15/75 μm	L/S=25/125 μm	
テント性	φ2	φ4	t1mm基板

3.2 支持体フィルムの特性

支持体としては、厚み16～19μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを使用した。DI用DFRで導入されている光重合系はラジカル重合であり、雰囲気中の酸素により重合阻害が発生する。従って、DFRをラミネート後、露光は支持体フィルムを介し、極力酸素を遮断した系で行なわれる。その結果、支持体フィルムの光学特性がパターン記録に影響を与える。特に、レーザー光はコヒーレントな光であり、フィルム中、あるいは表面の異物はレーザー光の散乱を誘発し、露光欠陥の原因となる。

Fig. 7に、一般的にアナログ用DFRに用いられているPET表面と、今回、DI用DFRに用いたPET表面のSEM画像を示す。PET表面に見える突起物は滑り性を付与するための滑剤であり、これはPET内部にも存在する。DI用途には、光散乱の影響を最小限に抑えるために、この粒子径を極限まで小さくする必要があった。また、PET表面に大きな粒子が存在しているとラミネート後の感光層厚みが不均一となり、特に、感光層厚みの薄い品種においては欠陥の原因となる。Fig. 8には、波長408nm、ビーム径φ5mmのレーザー光を該当PETフィルムに照射し、透過光をCCDカメラでモニターして光強度の分散を測定した結果を示す。図中、光強度の強い領域ほど淡色で示されている。DI用に導入したPETフィルムは従来のフィルムに比べ散乱が少なく、ビームスポットがシャープであることがわかる。ビームスポットの光強度は、アナログ用PETフィルムを使用した時に比べて20%程度高い。Fig. 9に、その測定系を図示する。

一方、滑剤の微粒子化により、滑り性の悪化が懸念されるが、粒子密度を高くするなどの効果により同等の潤滑性を得ており、ラミネート時のDFRのハンドリング適性などに障害はなかった。

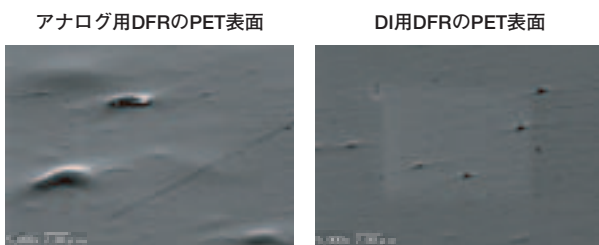


Fig. 7 SEM images of the PET film surface.

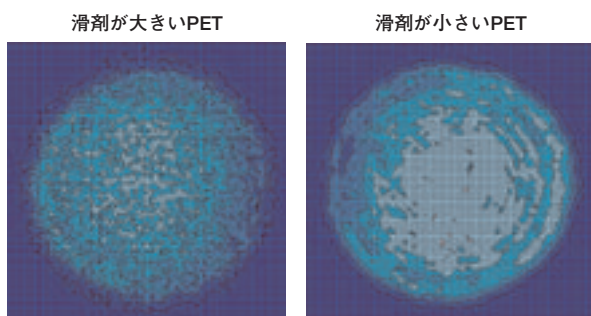


Fig. 8 Distribution of the light scattered by PET film.

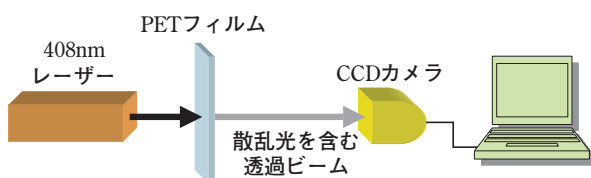


Fig. 9 Light scattering analyzing system.

3.3 エッチング

プリント基板の銅回路パターンは、レジスト現像後の非被覆部の銅箔を塩化第二鉄溶液などでエッチングし除去することにより行なう（サブトラクティブ法）。エッチングは、Fig. 3に示した現像後のレジストパターンの谷間に露出している銅箔を溶解・除去する工程であり、レジストパターンの間隔が狭くなるほど、また、レジストパターンの高さが高くなるほど効率が低下する⁷⁾。従って、高精細を目的とするレジストほど薄膜であることが要求される。

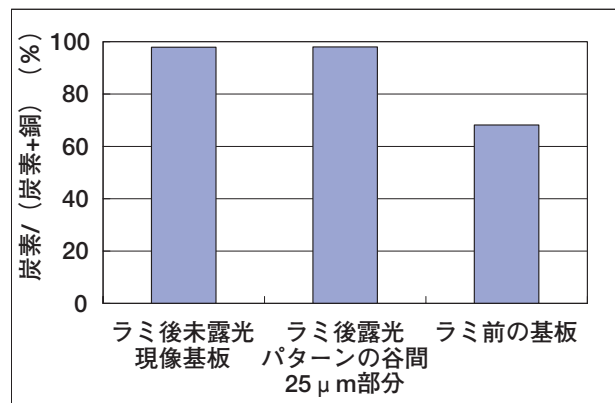


Fig. 10 Amount of carbon on the copper surface.

非被覆部分は、弱アルカリ溶液により未露光レジスト膜が溶解・除去された部分で、見かけ上、銅箔が露出しているように見えるが、さまざまな条件によってエッチング速度が影響されることが知られている。原因解析のために、ESCA（X線光電子分光分析装置）を使い、銅張り積層板表面（深さ約7nmまで）の分析を行なったところ、市販の銅張り積層板表面から有機物が有意で検出された（Fig. 10）。有機物の存在量は炭素/（炭素+銅）換算で約70%にもなることがわかった。ラミ前の銅張り積層板断面のTEM解析により、銅張り積層板表面に厚み30～40nmの有機物層が存在していることを確認した。この有機物は、アセトン洗浄では除去できないほど強固に銅表面に付着している。その結果、DFRのパターニングを完了した現像済み基板の非被覆部においては、現像時に除去しきれなかったDFR残渣と合わせて、ほぼ100%有機成分で被覆された状態になっていることが確認された。ただし、DFR起因成分はアセトン洗浄で容易に除去可能であった。すなわち、エッチング過程において、初期は、シャワーから放出されたエッチング液がDFR由来の数10nm厚に付着した有機物を洗い流し、その後、銅を溶解していくものと推定される。従って、銅張り積層板にもともと付着している有機物を除去すれば、さらにエッチング性を良好化できると考えられる。実際に、DFRの回路パターンを酸素プラズマによるドライエッチング処理することで

エッチング適性が向上し、エッチング後の解像度が $5\mu\text{m}$ 向上した。Fig. 11に、ドライエッチング前後での銅張り積層板上の炭素/(炭素+銅)変化を示す。ドライエッチングを実施することにより、ラミ前の状態よりも炭素/(炭素+銅)が少なくなり、もともと銅張り積層板上に付着していた有機物が除去されることが確認された。

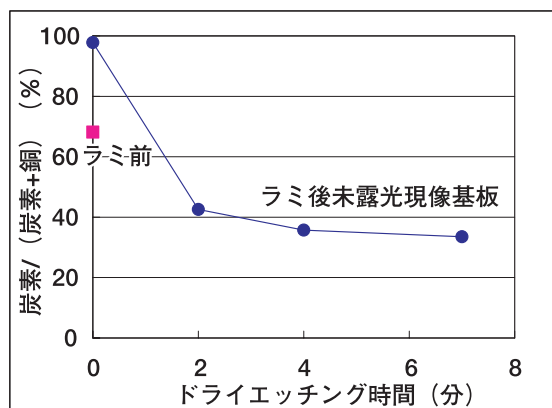


Fig. 11 Relation between the dry etching time and the amount of carbon on the copper surface.

4. INPREXの今後の展望

レーザー露光によるデジタル露光システムは、パターンマスクが不要であり、前工程の回路パターンを読み取り、アライメントを補正しながらパターン露光ができるといった、従来のアナログシステムでは原理的に実現できない特徴を有している。また、小ロット、オンデマンド対応といった生産に対する利便性も高い。

今後、レーザー露光装置、DFRともに高解像化を進めることにより、最終的にはサブミクロンの回路、チップ製造のDI化が可能となる。また、プリント回路

基板作成以外の、FPD（フラットパネルディスプレイ）への展開も望まれている。これらのニーズを的確に把握しながら、デジタル露光システムを発展させていきたい。

5. まとめ

当社は、デジタルイメージング（DI）による新規プリント基板露光システムINPREXを商品化した。われわれは、この露光システムに好適なDI用高感度DFRを新規に開発し、INPREXと組み合わせることで、高感度で高精細なプリント基板回路パターン作成を実現した。高感度化領域で、解像性と密着性が両立したロバスト性の高い感光性材料は、ユーザーにとって使いやすく、かつ信頼性の高いものであると考える。

参考文献

- 1) <http://fujifilm.jp/business/material/circuit/exposure/inprex/>.
- 2) 電子材料. **43** (10), 91-93 (2004).
- 3) 沢野充. 電子材料. **44** (10), 141-145 (2005).
- 4) 高島正伸. 電子材料. **44** (10), 164-165 (2005).
- 5) 杉本栄一. 図解プリント配線板材料最前線. 東京, 工業調査会, 2005, 22p.
- 6) 渋谷明規, 小泉滋夫, 國田一人. 日本印刷学会誌. **42** (4), 214-219 (2005).
- 7) 山本卓也, 中野修, 平澤裕, 片岡卓. エレクトロニクス実装学会誌. **3** (3), 228-233 (2000).

(本報告中にある“INPREX”, “Fujifilm”は、富士写真フイルム(株)の商標です。)