

半導体パッケージ基板に適した新規なソルダレジストフィルムを開発した。半導体パッケージで要求される無電解めっき時およびはんだ付け時における銅との密着性、耐クラック性など厳しい条件をクリアし、しかもフィルムタイプで長期保存安定性を実現した。また、微細開口穴の加工を可能とする、アルカリ現像による高解像性が得られた。そして、比較的低温で良好な加熱流動性を有しており、配線回路パターンの埋込み性が良く、平滑な表面を容易に形成できる。さらに、真空ラミネートにより微細穴のスルーホールやブラインドパイアホールをボイドフリーで穴埋め加工が可能である。

## 1 緒言

ソルダレジストはプリント配線板に必須の材料の一つである。高密度プリント配線板には写真法で加工するソルダレジストが使用され、液状レジストが最も一般的である。

最近では、BGA (Ball Grid Array) MPU (Micro Processing Unit) などの半導体パッケージ基板は益々高密度化が進んでおり、パッケージ基板ではソルダレジストの表面平滑性が要求される。そのために、一度の塗布では平滑性が得られず、複数回の塗装が必要となり複雑な工程となっている。工程が複雑になればなるほど加工コストが高くなると共に、ゴミの付着、取り扱いによる欠陥等の発生に伴い歩留まりが悪くなるという問題があった。そこで、ドライフィルム型のソルダレジストフィルムを使い、ソルダレジスト表面の平滑性の確保と、ベースフィルムを露光時の保護フィルムとして利用することによりゴミの付着や傷の防止による歩留まり向上を図りたいという要求が強くなってきた。

また、半導体パッケージ基板は薄型化しており、製造時におけるそり、ねじれによるクラックの発生や、パッケージ基板へ半導体実装後における温度変化によるクラック発生という問題があり、クラックフリーで信頼性の高いソルダレジストの要望が強くなってきた。

これらのニーズに対応するため、当社が蓄積してきたビルドアップ絶縁材料技術を応用してクラックフリーで銅との密着性が高く、ラミネート時の加熱流動性に優れ穴埋め性や平滑性が良好なアルカリ現像タイプのソルダレジストフィルム（以下SRFという）を開発したので紹介する。

## 2 従来技術の問題点

スクリーン印刷法、ロールコート法、カーテンコート法、静電

塗装法など種々の方法で液状レジストを塗布してソルダレジスト層が形成されている。しかしながら、プリント配線板の配線回路上に塗布形成して、液状レジストに含まれる溶剤を除去するための乾燥工程を経ると、配線回路部と配線回路部以外のソルダレジストの厚さが異なり凹凸が生じる。そのため、BGAやMPU用基板で必要となる平滑性を確保するために塗布と乾燥を複数回繰り返し行うことになり、煩雑な工程を必要としていた。例えば液状レジストをスクリーン印刷、乾燥、露光、現像、硬化を行う一連のプロセスは二十数工程に上る。一方、対応するSRFのレジスト形成工程は七工程で済むことになる。

このように、液状レジストの形成工程が長くなると各工程におけるゴミの付着や損傷の確率が高くなり、ソルダレジスト形成工程の歩留まりが悪くなるが、SRFでは工程の簡素化が容易である。

さらに、SRFとしては長期保存性を維持しながら耐めっき性、耐衝撃性を如何に確保するかが課題があった。

一般的なアルカリ現像タイプの液状ソルダレジストは下記の成分からなる。

- カルボキシル基を有する感光性ポリマー
- 架橋剤
- 光硬化開始剤
- 光硬化増感剤
- 熱硬化開始剤
- 充填剤

一液性と二液性があるが実用されているソルダレジストの多くは二液性である。二液性の液状ソルダレジストはカルボキシル基を有する感光性ポリマーと架橋剤としてエポキシ樹脂を主成分として使用されている。エポキシ樹脂の使用目的は、銅との密着性が得やすく、はんだ耐熱性、めっき密着性、絶縁信頼性などを得るためである。しかしながら、感光性ポリマーとエポキシ樹脂と

は反応し易いため2液として別容器で保管され、作業直前に調合して使用される。そのため、短時間の内に作業をする必要があった。

上記2液性の液状レジスト組成物をPETフィルムに塗布したSRFを作成してドライフィルムタイプのSRFを作成しても、保存安定性が得られず、製造してから短時間で使いこなさなければならぬため材料ロスが大きくなる。そこで、長期保存安定性を得るためには多くの優れた特性を有するエポキシ樹脂の代替えとなる材料技術が必要であった。

### 3. 解決手段

上記の課題であるソルダレジストとして必要な特性である耐めつき性、耐衝撃性、高信頼性、長期保存性を確保するために、エポキシ樹脂の代替えとして密着補強剤技術の導入、優れたアルカリ溶解性を維持してクラック対策を講じたSRFの開発に成功した。その概要について以下に記す。

#### 3.1 エポキシ樹脂の代替え技術

従来ソルダレジストはエポキシ樹脂を併用することにより銅箔との密着性を確保していたが、当社ではエポキシ樹脂以外の材料組成として有効な添加剤で密着性増強剤となるカルボキシルベンゾトリアゾール(CBT)<sup>1)</sup>、および特定のリン酸エステル<sup>2)</sup>の添加に効果が顕著であるとの知見を有していた。しかしながら、CBTとリン酸エステルを添加した場合は耐熱性、絶縁信頼性などはクリアできるものの耐無電解金めつき性が十分に得られなかった。

筆者らはさらに検討した結果、上記密着補強剤に加えて後述するクラック対策で採用したカルボキシル基含有ゴム微粒子を介在させることにより、耐無電解金めつき性の向上を図ることができるを見いだした。ゴム微粒子を添加して上記密着補強剤を添加しないと耐無電解金めつき性が不十分であることから、ゴム微粒子と上記密着補強剤の相乗効果が考えられる。

ここで、エポキシ樹脂を使用しないためSRF組成は未硬化状態でも安定であり、PETフィルムに塗布した状態で3ヶ月(15以下)以上の保存性が得られる。

#### 3.2 クラック対策

- 樹脂のクラックを防止する方法としては、
- 樹脂の骨格となるポリマーをIPN構造にする、
- ベースポリマーにゴム成分を付与する、
- ゴム微粒子を添加する、
- 無機フィラーを添加する、

などがあるが、筆者らはゴム微粒子と無機フィラーを採用した。なぜならば、SRFは高解像度を維持するために現像性の優れたアルカリ溶解性の高い組成とする必要があるからである。アルカリ溶解性を高めるには樹脂組成がアルカリにより溶解除去されやすいことが要求される。すなわち、独立した粒子であるゴム微粒子

や微細な無機フィラーを利用した方がアルカリ溶解性は確保しやすいからである。

ここで、ゴム微粒子も種々あるが、重要なのはカルボキシル基を有するゴム微粒子である。カルボキシル基含有感光性ポリマーに対する他の成分が多くなると、クラック対策はカルボキシル基のないゴム微粒子でも有効であるが十分な現像性が得られなくなる。そこで、クラック対策が可能で高い現像性を得るにはカルボキシル基を有するゴム微粒子が必要であることを筆者らは見いだしたのである。

常温時のクラックの代用評価として、FR-4基材にSRFを形成して20mm角の金型を用いてハンドプレスで抜いた時のコーナー部分のクラック発生状態を評価した結果をFig. 1、Fig. 2に示す。

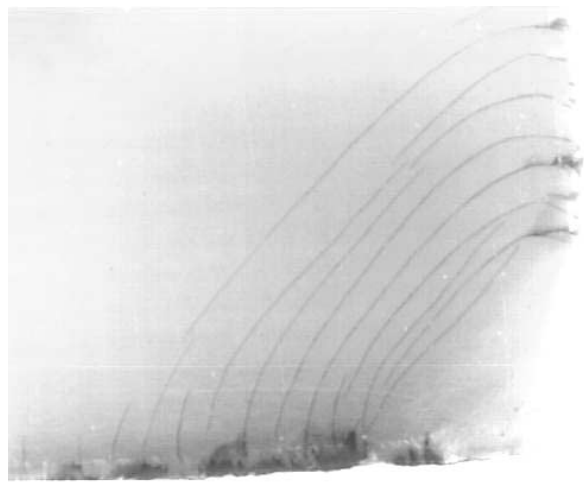


Fig.1 ゴム微粒子無添加のSRF表面 ×10

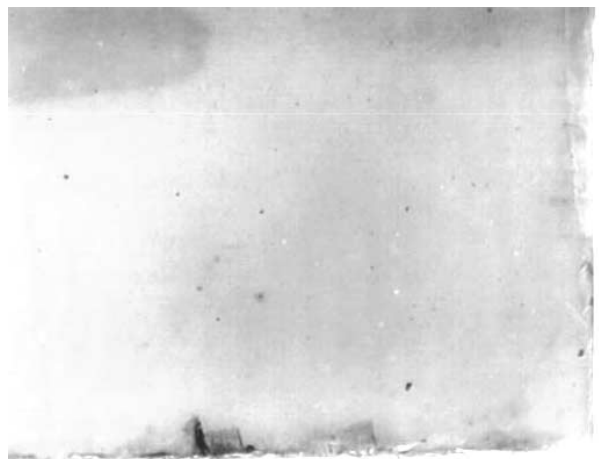


Fig.2 ゴム微粒子添加したSRF表面 ×10

Fig. 1はゴム微粒子の添加していない樹脂組成でありコーナー部分にクラックが多発するが、Fig. 2はゴム微粒子を添加したものでありクラックの発生はない。

ここで、クラック対策にはゴム微粒子と無機フィラーがいずれも必要であった。ゴム微粒子は樹脂に柔軟性を与え、常温時の物理的な加工による耐衝撃性を向上させ、無機フィラーは樹脂の

熱膨張係数の低減を図り、微細なクラック発生を防止するものと考えられる。なお、ゴム微粒子は樹脂分散時点で平均粒径0.1 μmであり、無機フィラーは平均1.5 μmの粒径のものを使用した。また、冷熱サイクル試験の条件によってはこのゴム微粒子量と無機フィラー量の比率も重要なファクターになる。重量比で同等程度の比率が好ましい。

上記の検討結果をまとめるとTable 1 のようになる。

Table 1 樹脂組成による特性比較

		組成1	組成2	組成3	組成4	組成5	
基本成分	感光性ポリマー	○	○	○	○	○	
	ゴム微粒子(カルボキシル基有り)	○		○			
	ゴム微粒子(カルボキシル基無し)		○				
	密着増強剤	○	○		○		
	エポキシ樹脂					○	
SRF特性	アルカリ溶解性 30℃ 1% 炭酸ナトリウム溶液	GOOD	NG	GOOD	GOOD	GOOD	
	耐無電解金めっき性 85℃ 5分	GOOD	GOOD	NG	NG	GOOD	
	はんだ耐熱性(はんだもぐり) 260℃20秒 3回	GOOD	GOOD	NG	GOOD	GOOD	
	耐クラック性	はんだ付け時 260℃ 60秒	GOOD	GOOD	GOOD	NG	NG
		折り曲げ時	GOOD	GOOD	GOOD	NG	NG
保管期間(調合またはフィルム塗工後) at 15℃	3ヶ月以上	3ヶ月以上	3ヶ月以上	3ヶ月以上	24時間		

#### 4. SRFの加工性

##### 4.1 ラミネート加工

SRFは1 kPa以下の真空下で60~70℃の加熱で容易にラミネートができる。特に大きな加圧は不要で数MPa程度で十分である。加熱時の樹脂流動性が良好であるため、配線回路パターン(導体厚35 μm)の埋込性がよくFig. 3のように平滑性が得やすい。また、Fig. 4に示すようにスルーホール埋込性も良好である。

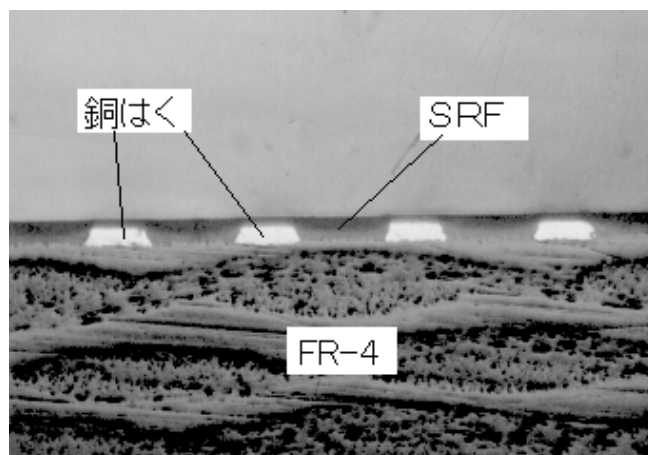


Fig.3 銅配線上に形成したSRFの断面  
(L/S=100/150 μm)

筆者らは穴径100 μm(板厚250 μm)でも完全に埋めることができることを確認している。

銅はく表面は研磨直後に真空ラミネートすれば密着性はある程度得られるが、より強固な接着性が必要な場合はメックエッチボンドなどの銅はく粗化処理を施しても良い。

##### 4.2 露光現像

PETフィルムにSRF樹脂を30 μm塗布したSRFをプリント配線板にラミネートした後、PETフィルム上から平行光露光および現

像を行うと60 μmの穴を設けることができた。露光量は250~350mJで、現像は30%の1%炭酸ナトリウム溶液で75~90秒である。

ここで、上記PETフィルムを除去して露光も可能であるが、ゴミ付着や取扱時の傷を防止するためにPETフィルムを保護フィルムとして利用する方が好ましい。

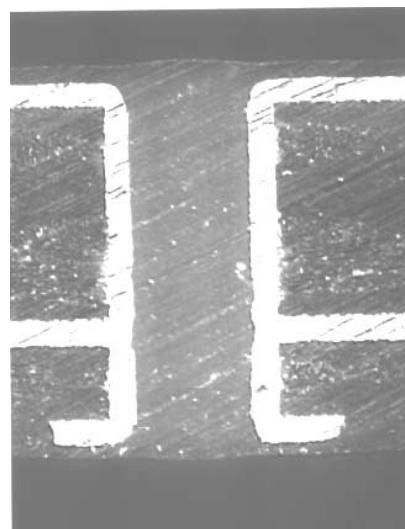


Fig.4 SRFを埋め込んだPTH断面  
(250 μm, 400 μm)

### 4.3 硬化

露光現像後、170～175℃で30～60分の熱処理により樹脂を硬化させることができる。

耐無電解めっき性を高めるためには熱硬化前にポストUVとして0.7～1.0Jの照射をする方が好ましい。

## 5. SRFの特性および信頼性

### 5.1 一般特性

SRFの特性をTable 2に示すように解像性を維持しながらクラック対策を講じてソルダレジストとして電気特性、はんだ耐熱性、耐無電解めっき性、耐薬品性などにおいて実用レベルであることを確認した。

表中の品番SS-6000は低ハロゲンタイプ、品番SS-6100はノンハロゲンタイプのSRFである。それぞれの誘電率、誘電正接をインピーダンスマテリアルアナライザ法 (HP4291A) により1MHz～1GHzまで変化させて測定した結果をFig. 5～Fig. 8に示す。エポキシ樹脂を使用していないことおよび誘電率の比較的低い無機フィラーを採用しているために低い誘電率が得られている。

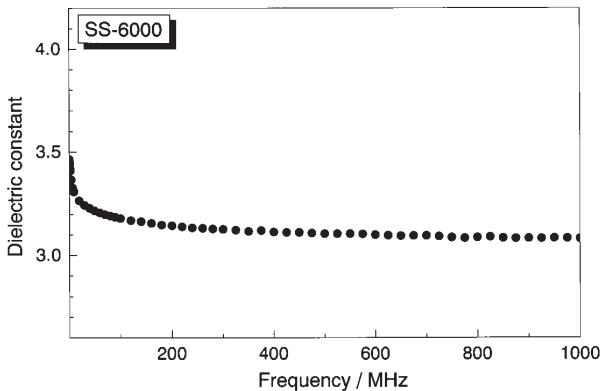


Fig. 5 SS-6000の誘電率

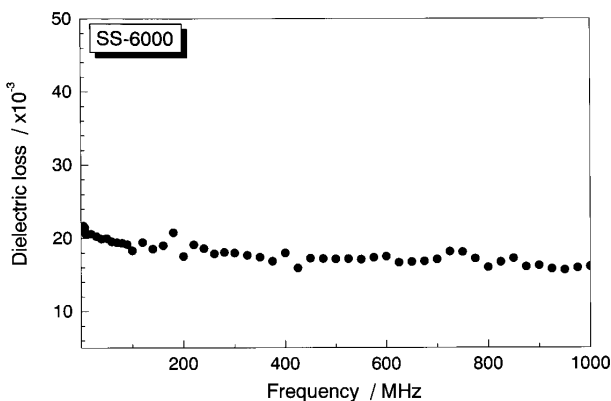


Fig. 6 SS-6000の誘電正接

また、SRFの物性をTable 3に示す。

なお、低ハロゲンタイプの改良品として低熱膨張係数 (CTE) のSS-6115を開発中である。CTEの  $\alpha_1$  が45ppm、 $\alpha_2$  が75ppm

で、Tgが160℃ (DMS) の材料である。

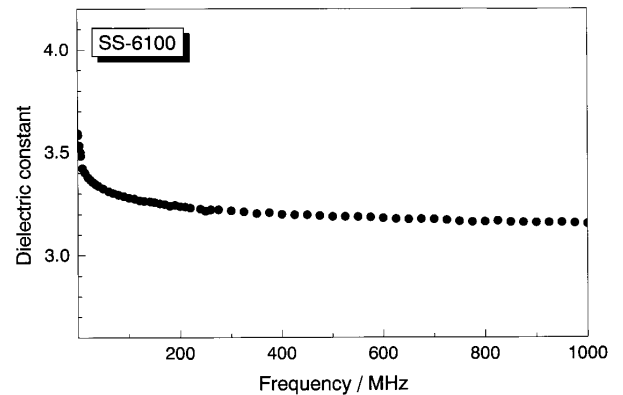


Fig. 7 SS-6100の誘電率

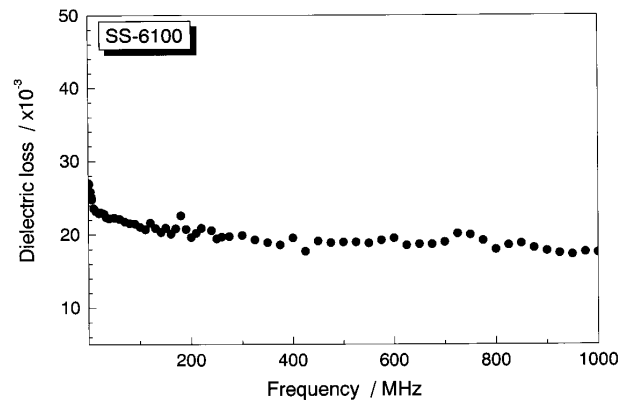


Fig. 8 SS-6100の誘電率

Table 3 SRFの物性

物性		SS-6000 低ハロゲン	SS-6100 ノンハロゲン
Tg(°C TMA)		119	125
Tg(°C DMA)		134	139
CTE (PPM)	$\alpha_1$	114	107
	$\alpha_2$	147	135
ヤング率(GPa DMA)	RT	3.6	3.1
架橋密度(mol/cc)		1.83E-03	1.70E-03
破断強度GPa		0.035	0.033
伸び率 %		4.6	4.8
吸水率	23°C/24H	0.35	0.26
	Tg(重量減%)		
	100°C	0.0	1.0
	200°C	1.4	1.5
	300°C	9.9	5.6
	400°C	25.8	23.0

### 5.2 信頼性

#### 5.2.1 耐湿負荷試験

Fig. 9に示すテストピースのように、FR-4基材上に銅はくによるくし形パターン (L/S=75/75) を形成後、はんだ有り無しのものを作成した。恒温恒湿層に入れて85℃、85%RHで、DC50Vを負荷し、2000時間まで評価したが、Fig.10に示すように大きな絶縁抵抗の劣化およびマイグレーションは見られなかった。

Table 2 SRFの一般特性

特性項目			処理条件	測定値		備考
				SS-6000	SS-6100	
電気特性	表縁	初期 $\Omega$	C-96/20/65	$10^{12} \sim 10^{13}$	$10^{12} \sim 10^{13}$	
	面抵	耐湿負荷	C-2000/85/85 *1	$10^{11} \sim 10^{12}$	$10^{11} \sim 10^{12}$	*1 50VDC
	絶抗	HAST	C-500/110/85 *2	$10^{11} \sim 10^{13}$	$10^{11} \sim 10^{13}$	*2 5.5VDC
	誘電率	1GHz	C-96/20/65	3.1	3.2	
	誘電正接	1GHz	C-96/20/65	0.016	0.018	
物理特性	はんだ耐熱		260°C/20sec	3回以上	3回以上	
	鉛筆硬度		C-96/20/65	4H以上	4H以上	
			煮沸 1 Hr	4H以上	4H以上	
	クロッカット試験		C-96/20/65	100/100	100/100	JIS D0202
			煮沸 1 Hr	100/100	100/100	
難燃性		UL94	94V-0相当	94V-0相当	FR-4/0.3厚上	
化学特性	耐薬品性		10%NaOH RT20分	異常無し	異常無し	
			10%HC l RT20分	〃	〃	
			10%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> RT20分	〃	〃	
			トリクレン RT60分	〃	〃	
			IPA RT60分	〃	〃	

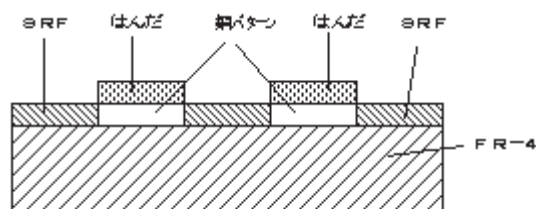


Fig.9 テストピースの構成

### 5.2.2 HAST試験

前項と同じテストピース (L/S=75/75) を作成し、110°C、85%RHでDC5.5Vを負荷し、500時間まで評価したが、Fig.11に示すように大きな絶縁抵抗の劣化およびマイグレーションは見られ

なかった。なお、SRFのTg120°C以上のHAST試験は樹脂の挙動が大きく、信頼性試験にはならないと考えて110°Cで実施した。

### 5.2.3 冷熱サイクル試験

FR-4基材の銅はくをメックエッチボンド処理したのち30μmSRFを形成し、孔径80μmの開口部分を200μmピッチで形成した。冷熱サイクル試験として-55°C 30分～125°C 30分の条件で2000サイクル処理した。比較用に作成した従来のソルダレジストではFig.12のようにクラックが多発するが、ゴム微粒子、無機フィラーを添加したSRFではクラックが皆無であった。

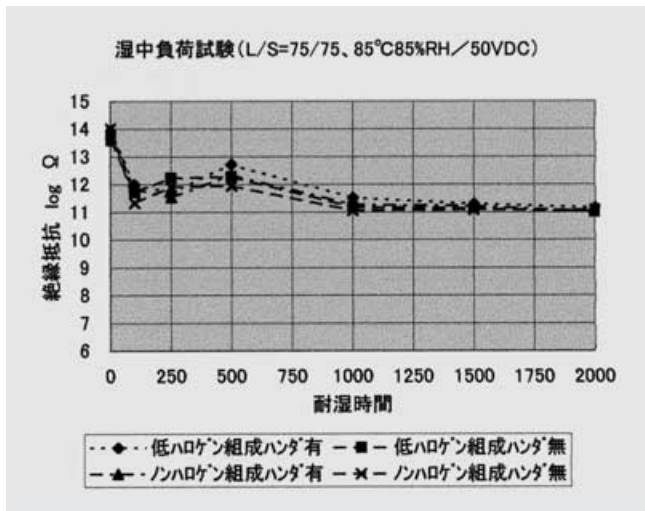


Fig.10 湿中負荷試験結果

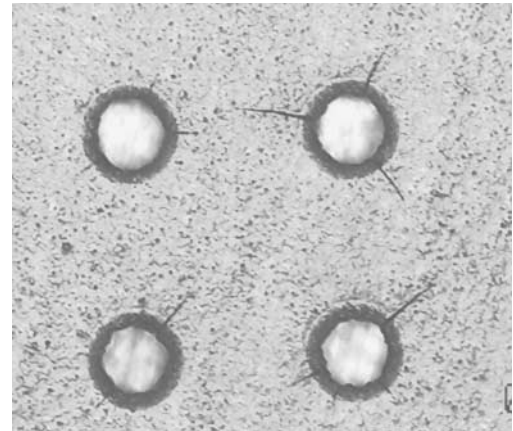


Fig.12 従来SRの開口部に発生したクラック

引用文献

- 1) 特許公報 第2540921号
- 2) 特許公報 第2546362号
- 3) 春田、神林他：新規な多層プリント回路板用絶縁シート。マイクロエレクトロニクスシンポジウム (MES)。(1993)

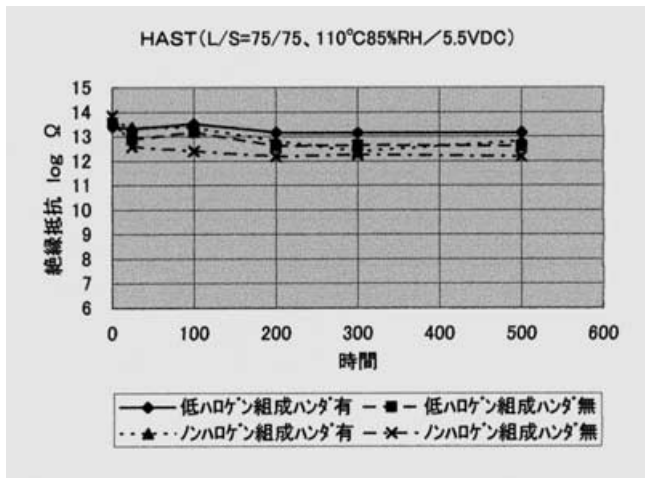


Fig.11 HAST試験結果

6. まとめ

以上に述べたように、密着性補強剤と特定のゴム微粒子の組合せによりアルカリ現像性を維持してクラック防止が可能なソルダレジストフィルムが開発できた。これにより、ICパッケージ基板のように平滑性、樹脂埋込性、高信頼性を維持して高密度実装を図るために必要な、ラミネートによる工程の簡素化、配線歩留まりの向上、長期保存性による材料ロスの低減等が得られるSRFは今後益々有用になると考えられる。

今後は、さらに進む高密度化に対応する小径穴の加工できる高解像度SRF、フレキシブル配線板用SRF、高純度SRF等の開発が必要である。