

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

**特開2008-166313
(P2008-166313A)**

(43) 公開日 平成20年7月17日(2008.7.17)

(51) Int.Cl.		F 1			テーマコード (参考)
H05K	3/18	(2006.01)	H05K	3/18	A 2H025
G03F	7/40	(2006.01)	G03F	7/40	2H096
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	512 5E343
H05K	3/24	(2006.01)	G03F	7/004	501
			HO5K	3/18	D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-350678 (P2006-350678)	(71) 出願人	597175673 ニチゴー・モートン株式会社 大阪府大阪市北区大淀中1丁目1番88号
(22) 出願日	平成18年12月26日 (2006.12.26)	(74) 代理人	100109793 弁理士 神谷 恵理子
		(72) 発明者	高宮 博幸 埼玉県児玉郡神川町大字元原200番地1 1 ニチゴー・モートン株式会社技術部児 玉工場内
		(72) 発明者	鈴木 輝美 埼玉県児玉郡神川町大字元原200番地1 1 ニチゴー・モートン株式会社技術部児 玉工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のソルダーレジスト組成物、特にソルダーレジストドライフィルムを用いてレジストパターン形成後、続いて良好な半田付け、金めっきを行なうことができるレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 回路形成された基板上にフォトレジスト層を積層し、露光、現像後、露出した回路部分にめっき処理を行なう前に80～120℃の温度で加熱処理(I)を行ない、更にめっき処理後にも加熱処理(II)を行なう。加熱処理(II)は、加熱処理(I)より高温で行なうことが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

回路形成された基板上にフォトレジスト層を積層した後、パターンマスクを通して露光し、現像により未露光部分を除去した後、露出した回路部分にめっき処理を行なうレジストパターン形成方法において、

前記現像後、前記めっき処理前に、80～120の温度で加熱処理を行ない、

更に、前記めっき処理後にも、加熱処理を行なうことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 2】

前記現像処理後、前記加熱処理前に紫外線照射を行なう請求項1に記載のレジストパターン形成方法。 10

【請求項 3】

前記めっき処理後の加熱処理温度が、100～200である請求項1又は2に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 4】

前記めっき処理後の加熱処理温度が、前記めっき処理前の加熱処理温度よりも高温である請求項3に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 5】

前記めっき処理工程は、金めっき処理を含む請求項1～4のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。 20

【請求項 6】

めっき処理工程において、まずニッケルめっき処理を行ない、次いで金めっき処理を行なうことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 7】

前記フォトレジスト層は、レジストドライフィルムから形成される請求項1～6に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 8】

前記レジストドライフィルムは、下記(A)～(D)

(A)カルボキシル基、アクリロイル基及びヒドロキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するポリマー； 30

(B)光重合可能なエチレン性不飽和モノマー；

(C)光重合開始剤；及び

(D)熱架橋剤

を含む感光性熱樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を有する請求項7に記載のレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ソルダーマスク用フォトレジストを使用して、レジストパターンを形成する方法に関し、特に、金めっき処理を行なう場合に、良好なめっき処理を行なうことができ、且つレジスト層がめっき浴、半田付け等のめっき処理後に行なわれる処理工程に侵されることなく、配線層の多層化を効率よく行なうことができるレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、プリント配線板の製造において、半田付け工程で溶融半田が半田付け不要箇所に付着するのを防止するための保護膜(ソルダーレジスト)として、あるいは導体パターンの絶縁性を確保するための保護膜として、フォトレジストが使用されている。

【0003】

フォトレジストを用いるレジストパターンの形成は、通常、回路形成された基板上に、

10

20

30

40

50

フォトレジストフィルムをラミネートする、又はレジストインクを塗工した後乾燥することによりレジスト層を形成し、その上をネガマスクで覆って露光し、次いで現像することにより行なわれる。このとき、露光されたレジスト部分は現像液に不溶性であるため残存するのに対し、未露光部分は現像液に溶解して洗い流されてしまうため、ネガパターンが形成される。このようにして銅配線部分間を絶縁した後、銅配線部分を半田付けしたり、めっき処理したりする。このようなレジストパターンの形成で使用されるソルダー用レジストとしては、露光部分に対しては、現像液不溶解性、めっき液不溶性、耐熱性が求められ、未露光部分に対しては現像液溶解性が求められる。

【0004】

しかしながら、通常、露光により硬化されたレジスト部分は表層部にとどまるため、現像液には溶解しない程度に硬化しているが、半田付けのような高温に対する耐熱性、めっき液やめっき前処理液に対する耐薬品性が不十分である。このため、現像後、半田付け等の前に加熱処理して、レジスト内部の架橋硬化を進めている。

10

【0005】

例えば、特許文献1（特開平8-234430号公報）には、ポリヒドロキシエーテル樹脂、コポリカーボネートと有機イソシアネートとが鎖状に連結してなるウレタンオリゴマーに不飽和オルガノオキシカルボニルイミド基が結合したオルガノオリゴマー、エチレン性不飽和基含有モノマーとしてエチレンオキサイド変性ビスフェノールAメタクリレート、及び光開始剤を含有する可撓性、半田耐熱性等に優れたソルダーレジスト用感光性樹脂組成物が提案されており、かかる感光性樹脂組成物を用いて、現像後、 3 J/cm^2 の紫外線照射を行ない、さらに150で60分間、加熱処理を行なった後、半田付けを行なった例が示されている。

20

【0006】

また、特許文献2（特開2000-47381号公報）には、ソルダーマスク形成用樹脂組成物として、スチレンと無水マレイン酸から形成された主鎖を含むバインダーポリマー；特定のアクリレート官能性ウレタンオリゴマーと特定のエポキシアクリレートオリゴマーとアクリレート官能性オリゴマーとを含む光画像形成性化合物；アミノプラスチ；及び光開始剤を含む樹脂組成物が提案されており、この樹脂組成物の場合も、現像後、150で60分間、加熱処理して硬化させている。

30

【0007】

以上のように、ソルダーレジストを用いるパターン形成の場合、現像後、150程度で加熱して架橋硬化を十分に行なうことにより、半田耐熱性を確保しているのが現状である。

【0008】

一方、近年、パターン形成に際して、銅配線の酸化を抑制するために、導通の信頼性にも優れる金めっき処理を施す場合が増加しており、なかでも、形成される被膜の厚みの均一性が優れているという理由から、無電解金めっき方法が主流となって利用されている。

【0009】

しかしながら、150程度の高温での加熱硬化を行なった後に、次いで金めっき処理を行なう場合、以下のような問題がある。

40

150で60分間の加熱処理によって銅配線が酸化され、酸化された銅部分（酸化銅）が、ニッケルや金めっき処理に際して行なわれるめっき前処理工程（酸性又はアルカリクリーナー工程、ソフトエッティング工程、酸活性工程など）で用いられる溶液により浸食を受けて溶解してしまう場合がある。酸化銅部分の溶解により、銅配線と絶縁部（フォトレジスト部）との境界においてフォトレジスト部の内部の一部が露出してしまう。続いて行なうめっき処理工程では、新たに露出された銅部分がめっきされることになるが、この場合、絶縁部と溶解により露出した銅部分との境界にめっき液が進入して、本来めっきしなくてよい銅部分までめっきしてしまう「めっき潜り」という現象があこってしまう。このことは、フォトレジスト部内部の硬化が不十分で、めっき液、めっき前処理液により浸食を受けやすい場合、更に境界部分にめっき液が進入しやすくなることから、遂には、レ

50

ジストで絶縁していたネガ部分まで銅がめっきされてしまうといったおそれもある。

【0010】

金めっきを行なうにあたり、めっき潜り現象を回避しようとする試みとして、レジスト組成の工夫がある。

例えば、特許文献3（特開平2001-92130号公報）には、銅基材に対する付着性が優れたイミダゾール等の含窒素化合物、カルボキシル基含有不飽和樹脂、光重合開始剤、及び前記不飽和樹脂中のカルボキシル基と反応する官能基を有する硬化剤を含有する液状タイプのソルダーレジスト樹脂組成物が提案されている。特許文献3に開示のレジストインキ組成物は、レジスト層が銅配線部分に対する付着性に劣ると、金めっき処理液が銅部分とレジスト部分との界面に入り込んで、銅回路を腐食してしまうという問題を解決するためになされたもので、樹脂組成物中に含まれる含窒素化合物により銅配線部分とキレートを形成させることで銅配線部分との付着性を向上させるとともに、銅の酸化を防止しようとするものである。特許文献3では、このソルダーレジスト樹脂組成物を用いるレジストパターン形成方法として、現像後、めっき処理前にレジストパターン皮膜を加熱硬化することが開示されており、めっき処理前の加熱硬化として、150の熱風乾燥器で60分間加熱する実施例が示されている。10

【0011】

一方、フィルムタイプのソルダーレジスト組成物で、金めっきを行なう際のめっき潜りを有効に回避できる組成物は、いまのところ、見当たらない。しかしながら、ラミネートしただけで形成されるフィルムタイプのソルダーレジスト層では、塗工後乾燥硬化により形成される液状タイプのレジスト層よりも、銅部分とレジスト部分との密着性が劣っているため、液状タイプを用いた場合よりも、めっき潜りの問題が重要となる。20

【0012】

【特許文献1】特開平8-234430号公報

【特許文献2】特開2000-47381号公報

【特許文献3】特開2001-92130号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来よりソルダーレジスト組成物として使用していたレジスト層を用いて、レジストパターン形成後、続いて良好な半田付け、金めっきを行なうことができるレジストパターン形成方法を提供することにあり、なかでもソルダーレジストドライフィルムを用いた場合であっても、良好な半田付け、金めっきを行なうことができるレジストパターン形成方法を提供することにある。30

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、現像後、めっき処理前に、めっき処理に耐え得る程度の温度で一旦加熱処理を行ない、めっき処理後に、半田耐熱性付与に必要な加熱硬化を行なうことで、金めっき性、半田耐熱性、耐薬品性を満足できることを見出したものである。40

【0015】

すなわち、本発明の要旨は、回路形成された基板上にフォトレジスト層を積層した後、パターンマスクを通して露光し、現像により未露光部分を除去した後、露出した回路部分にめっき処理を行なうレジストパターン形成方法において、前記現像後、前記めっき処理前に、80～120の温度で加熱処理を行ない、更に、前記めっき処理後にも、加熱処理を行なうことを特徴とするレジストパターンの形成方法に関するものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明のレジストパターン形成方法は、従来のフォトレジストを用いても、現像後、めっき処理前に銅を酸化しない程度の温度で加熱処理行なうことで、金めっき性、半田耐熱50

性、耐薬品性といった所望の特性を充足できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本願発明を詳細に説明する。

なお、本願明細書において、「(メタ)アクリル」とは、アクリル、メタクリルの双方を意味しており、これらを特に区別することない場合に、総称する。

【0018】

本発明のレジストパターン形成方法は、回路形成された基板上にフォトレジスト層を積層した後、パターンマスクを通して露光し、現像により未露光部分を除去した後、露出した回路部分にめっき処理を行なうレジストパターン形成方法において、前記現像後であつて前記めっき処理前に、80～120の温度で加熱処理(以下、加熱処理(I)とする)を行ない、更に、前記めっき処理後にも、加熱処理(以下、加熱処理(II)とする)を行なう。

【0019】

〔基板〕

本発明のレジストパターン形成方法の適用対象となる基板は、回路形成された基板であり、具体的には絶縁性基板に銅配線が形成されたものである。絶縁性基板としては、リジッド基板であつてもよいし、フレキシブル基板であつてもよい。

【0020】

リジッド基板としては、紙フェノール基板、紙エポキシ基板、ガラスエポキシ基板、アルミナ基板、フッ素樹脂基板等が挙げられる。フレキシブル基板としては、ポリイミドフィルム等の柔軟性ある絶縁フィルム基板が挙げられる。

【0021】

〔フォトレジスト〕

本発明のパターン形成方法に用いられるフォトレジストは、従来よりソルダーレジストとして用いられているものを使用することができ、レジストインクであつてもよいし、レジストドライフィルムであつてもよい。

【0022】

しかし、レジストインクの場合、基板の配線面上に当該インクを塗工し、乾燥後、硬化させてレジスト層を形成するために、プリント配線基板の製造現場で塗工しなければならず膜厚制御が困難であり、更には、近年の配線多層化にあたり、層間接続専用のスルーホールをテンディングできないといった問題もある。よって、テンティングが可能であり、製造現場での取扱いが便利なレジストドライフィルムがより好ましく用いられる。

【0023】

一方、レジストドライフィルムの場合、ラミネートによりフォトレジスト層が形成されることから、液状レジストを塗工後、乾燥硬化して得られるフォトレジスト層と比べて、銅配線部分との密着性が低いという問題点もある。このため、めっき潜りの問題は、レジストインキよりレジストドライフィルムの場合に起ることが多く、本発明の方法はレジストドライフィルムに適用した場合に、より効果的である。

【0024】

レジストドライフィルムは、支持フィルム上に感光性樹脂組成物層が積層された積層フィルムである。支持フィルムとしては、透明で可撓性を有し、塗工乾燥に耐えうるものであれば特に限定するものではなく、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム等のポリエステルフィルムや、延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム等があげられ、好ましくはPETフィルムが用いられる。

【0025】

通常、レジストドライフィルムは、感光性樹脂組成物層上に、さらに保護フィルムが積層された積層フィルムとして、製造現場に提供される。従つて、保護フィルムが積層されたレジストドライフィルムの場合には、保護フィルムを剥がして、感光性樹脂組成物層の表面を、FPC等の導体回路形成された基板の配線面にラミネータを用いて貼り合わせる

10

20

30

40

50

。このとき、導体回路への追従性の観点から真空ラミネータを用いて貼り合わせることが好ましい。このように、レジストドライフィルムを使用する場合、レジスト層は、感光性樹脂組成物性層及び支持フィルムとの積層体から構成されることになる。

【0026】

本発明の方法が適用されるレジストドライフィルムの種類、特に感光性樹脂組成物層を構成する感光性樹脂組成物の組成としては特に限定しないが、(A)カルボキシル基、アクリロイル基及びヒドロキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するポリマー；(B)光重合可能なエチレン性不飽和モノマー；(C)光重合開始剤；及び(D)熱架橋剤を含む感光性樹脂組成物で構成される感光性樹脂組成物層を用いることが好ましい。かかる感光性樹脂組成物は、めっき液に対して浸食されやすい傾向にあるため、本発明方法による顕著な効果の発揮が期待できる。

10

【0027】

カルボキシル基、アクリロイル基及びヒドロキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するポリマー(A)としては、例えば、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルの共重合体、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとスチレンとの共重合体、スチレンとマレイン酸から形成された主鎖を含むポリマー、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びエピクロルヒドリンから誘導される縮合ポリマー(ポリヒドロキシエーテル樹脂)、エポキシ系樹脂、アミドフェノール系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、フェノール系樹脂などが挙げられる。

20

【0028】

これらのポリマーは単独で用いてもよいし、2種類以上のポリマーを適宜混合して用いてもよい。また、同種ポリマー、例えば、カルボキシル基含有ポリマーが用いられる場合において、酸価や分子量が異なる2種類以上のカルボキシル基含有ポリマーを混合して用いてもよい。

【0029】

光重合可能なエチレン性不飽和化合物(B)としては、例えば、エチレンオキサイドを分子内に5～20個含有する二官能(メタ)アクリル系モノマー；一分子中に水酸基を2個以上含有するエポキシ(メタ)アクリレート系化合物；エチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリル系モノマー成分；2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルアクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート系化合物；(メタ)アクリレート官能性ウレタンオリゴマー；N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類；イソホロンジイソシアネート等イソシアネート基含有不飽和化合物などが挙げられる。

30

【0030】

これらのエチレン性不飽和化合物は、1種、好ましくは2種以上組合させて用いられる。また使用するポリマーの種類に応じて、適宜選択される。エチレン性不飽和化合物は、モノマーであってもよいし、オリゴマーであってもよい。

【0031】

光重合開始剤(C)としては、光照射によりラジカルを発生し、エチレン性不飽和化合物を重合させることができるものであればよく、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類(2-イソプロピルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等)、キノン類、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォルノプロパン-1-オン、9-フェニルアクリジン等を用いることができる。

40

【0032】

熱架橋剤(D)は、上記カルボキシル基含有ポリマー、エチレン性不飽和化合物が官能基(カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基など)を有する場合には、当該官能基と反応して、架橋構造を形成することができるものであればよく、具体的には、ユリア樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂等のアミノ樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、

50

ノボラックエポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フェノール樹脂等の樹脂類を用いてもよいし、アミン類、イソシアネート類、ブロックイソシアネート類、オキサゾリン誘導体等を用いてもよい。

【0033】

さらに必要に応じて、上記感光性樹脂組成物層には、難燃剤(例えば、リン系化合物等)、顔料、染料、酸化防止剤、密着付与剤、光吸収剤、レベリング剤、充填剤、消泡剤等の他の添加剤が含有されていてもよい。

【0034】

〔露光〕

レジスト層を積層した後、レジスト層上に回路部分を遮光するパターンマスクを直接接觸(密着)させて露光する。また、プロキシミティ露光、投影露光の場合は、パターンマスクを非接觸状態として露光する。さらに、パターンマスクを使用せずにレーザーを用いたダイレクトイメージング(直接露光)を行ってもよい。上記露光は、通常、紫外線(UV)照射により行ない、その際の光源としては、高圧水銀灯、超高压水銀灯、カーボンアーチ灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、アルゴンレーザー等が用いられる。露光により、光重合が開始し、エチレン性不飽和化合物がビニル重合する。

【0035】

露光条件は、次の現像工程において、露光部分が現像液に溶解しない程度に硬化できる条件で行なえばよく、通常、 $50 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ で行なうことが好ましい。必要以上に露光しすぎた場合、レジストラインが所期幅よりも太くなつて解像不良となるからである。

【0036】

〔現像〕

露光後は、上記感光性樹脂組成物層上の支持体フィルムを引き剥がしてから未露光部分(未硬化部)を現像によって溶解・分散除去する。上記感光性樹脂組成物が稀アルカリ現像型である場合、現像液には、炭酸ソーダ、炭酸カリウム等のアルカリ濃度0.3~2重量%程度の稀薄水溶液を用いる。上記現像に際しては、均一圧力でスプレーする方法が、解像、密着の安定性の観点から好ましい。なお、上記アルカリ水溶液中には、界面活性剤、消泡剤や、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。そして、現像後は、水洗を充分に行ない、乾燥させる。現像により、未露光のレジスト部分は、溶解して、下のめっきまたは半田付けが必要な銅パターン部分を露出させる。

【0037】

〔加熱処理(I)〕

加熱処理(I)は、 $80 \sim 120$ で加熱することにより行なわれる。好ましくは、当該温度で、 $30 \sim 90$ 分間保持することにより行なう。上記温度範囲内で、複数回に分けて加熱することにより実施してもよい。比較的穏和な加熱処理(I)により、カルボキシル基含有ポリマー やエチレン不飽和化合物又はこれらの重合物の官能基が反応して、三次元架橋構造を形成できる。そして、露光工程での未反応モノマー、未反応オリゴマーが残存していても、架橋構造に取り込まれることにより、次に行なうめっき液への溶出を抑制することができる。 120 より高い温度での加熱では、銅の酸化腐食が進み、銅酸化部分が、めっき処理工程において、めっき液に溶解し、結果としてめっき潜り現象を引き起こす原因となるので、 120 以下で行なう必要がある。

【0038】

加熱処理の方法としては、熱風乾燥機内に所定時間放置して行なうことができる。

尚、加熱処理(I)は、上記温度範囲内の異なる温度で2回以上行なつてもよい。

【0039】

また、加熱処理(I)の前に、現像後の乾燥を充分に行なった後、紫外線照射(後露光)を行なうことが好ましい。後露光は、 $0.5 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ にて行なうことが好ましい。後露光により、現像前に行なった露光時の未反応エチレン性不飽和化合物、特にレジスト内部で未反応エチレン性不飽和化合物の光重合反応を進めることができる。

10

20

30

40

50

【0040】

〔めっき処理〕

めっき処理としては、金めっき処理が主として行なわれる。導通の信頼性向上、銅回路の酸化抑制の点で優れているからである。めっき方法としては、無電解めっきを行なうことが好ましい。無電解金めっき処理の場合には、まず無電解ニッケルめっきにより無電解ニッケル皮膜を形成した後、置換反応を主反応とする無電解金めっきを行なうことが好ましい。

無電解めっきの処理方法は、従来より公知の方法で行なうことができる。処理工程としては、具体的には、脱脂、水洗、ソフトエッティング、水洗、酸浸漬、水洗、触媒付与、水洗、無電解めっき、水洗、湯洗の工程が挙げられる。

10

【0041】

〔加熱処理（II）〕

加熱処理（II）は、加熱処理（I）では十分ではなかった、半田付けなどに耐え得る耐熱性、耐薬品性を付与するために行なわれる。加熱処理（II）における加熱温度は、100～200であることが好ましく、より好ましくは110～190、特に好ましくは150～180であり、当該温度で30～90分間保持することが好ましい。加熱処理（II）の温度、時間は、フォトレジスト層の組成、加熱処理（I）の温度条件、後露光の有無などに応じて、適宜設定される。

【0042】

加熱処理（II）は加熱処理（I）よりも高温で行なうことが好ましく、例えば、加熱処理（II）を加熱処理（I）よりも30以上、特に40以上高い温度で行なうことが好ましい。加熱処理（II）を上記温度に設定することで、加熱処理（I）で反応せずに残存している官能基による熱架橋硬化が内部まで進み、架橋密度が高い三次元網状化を進めることができ、これによりレジスト層に、永久レジスト（ソルダーレジスト）としての特徴を付与することができる。

20

【0043】

加熱処理（II）の方法としては、加熱処理（I）の方法と同様に、熱風乾燥機内に所定時間放置して行なうことができる。また、加熱処理（II）を1回で行なうだけでなく、複数回に分けておこなってもよいし、温度を多段階的に変えて2回以上行なってもよい。

30

【実施例】

【0044】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、例中、「部」「%」とあるのは、断りのない限り、重量基準を意味する。

【0045】

〔感光性樹脂組成物の調製及びレジストドライフィルムの作製〕

表1に示す組成を有する感光性樹脂組成物を調製した。

【表1】

成 分		含有量(重量部)
カルボキシル基含有 ポリマー(A)	A 1 (高分子量タイプ)	18.5
	A 2 (中分子量タイプ)	20.5
エチレン性不飽和化 合物(B)	B 1	4.5
	B 2	28.5
	B 3	12.9
光重合開始剤(C)	C 1	0.35
	C 2	0.55
熱架橋剤(D)	ブロック化イソシアネート	7.0
その他の添加剤	ビスフェノールAビス(ジフェニル) ホスフェート	2.7
	フタロシアニンブルー顔料	0.7
	レベリング剤	0.3
	ヒュームドシリカ	3.5

10

20

表1に示す成分は、下記の通りである。

カルボキシル基含有ポリマー(A)として、下記高分子量タイプ(A1)及び中分子量タイプ(A2)を用いた。

【0046】

高分子量タイプ(A1)：

メチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/ステレン/メタクリル酸=45/15/15/25(重量比)の割合で重合させてなるカルボキシル基含有ポリマー(重量平均分子量Mw=168,000、酸価163mgKOH/g)。なお、重量平均分子量Mwは、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)装置を用い、乾燥ポリマーのTHF(テトラヒドロフラン)溶解液を、ポリスチレン基準で測定した値である。

中分子量タイプ(A2)：

メチルメタクリレート/ステレン/2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸=31/30/15/24(重量比)の割合で重合させてなるカルボキシル基含有ポリマー(重量平均分子量Mw=45,000、酸価156mgKOH/g)

【0047】

エチレン性不飽和化合物(B)としては、下記3種類を使用した。

B1：エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート(含有エチレンオキサイド数10)

B2：ダイセルUCB社製の「Ebecryl 648」(これは、OH基を1分子中に2個以上含有するビスフェノールAエポキシアクリレート)

B3：トリメチロールプロパントリプロポキシトリアクリレート

【0048】

光重合開始剤(C)として、下記2種類を使用した。

C1：Ciba社製の「Irgacure 651」

C2：Ciba社製の「Irgacure 369」

【0049】

30

40

50

熱架橋剤(D)としては、旭化成ケミカルズ株式会社製のブロック化イソシアネートである「デュラネット T P A - B 8 0 E 」を用いた。

【 0 0 5 0 】

レベリング剤としては、Surface Specialties 社製の「Modaf low」を使用した。

【 0 0 5 1 】

表1に示す各成分を同表に示す割合で溶剤(メチルエチルケトン：イソプロパノール=75:25 [重量比])に溶解して、55重量%の感光性樹脂組成物溶液を調製した。ついで、この感光性樹脂組成物溶液を、アプリケーター用いて厚み19μmのPETフィルム(支持体フィルム)上に均一に塗工し、室温にて1分30秒間放置した後、130°のオーブンで3分間乾燥して、厚み40μmの感光性樹脂組成物層を形成した。つぎに、梨地柄が形成された厚み30μmで表面平均粗さRa=1.51のポリエチレンフィルム(保護フィルム)[Raはフィルムロールの横断方向(TD方向)に10.0mm長を、接触子の先端2μmR、測定荷重0.07g fにて測定したときの値]を、30°にて、0.2MPaにて、上記感光性樹脂組成物層と梨地柄形成面とが接触するよう積層し、レジストドライフィルムを作製した。
10

作成したレジストドライフィルムの感度及び回路追随性は、下記の通りであった。

【 0 0 5 2 】

(1) 感度

作成したフォトレジストドライフィルムの保護フィルムを剥がし、感光性樹脂組成物層を、厚み25μmのポリイミドフィルムに厚み18μmの銅箔を貼り合わせてなるFPC用銅張ポリイミドフィルム(大きさ150mm×150mm)の銅箔表面に載置して仮付けし、ダイヤフラム式真空ラミネート機(ニチゴー・モートン社製、「V-130」)を用いて、減圧時間30秒、プラテン温度55°、スラップダウン8秒という条件にて積層した。この積層品を2時間、20°にて放置し、PETフィルムの上にStouffer社製の21段ステップタブレットを密着させ、2kWの水銀ショートアーク灯(平行灯)にて露光した後、30°の1重量%Na₂CO₃水溶液にて最小現像時間の2倍の時間スプレー現像(スプレー圧0.15MPa)し、水洗、乾燥した。そして、金属部分が出ているステップタブレットの数値が10となるとき(10段)の露光量を感度として表示した。感度は、100であった。
20

【 0 0 5 3 】

(2) 導体回路の追随性

感光性樹脂組成物層の厚みを25μmに変更したレジストドライフィルムを用いて、感度測定の場合と同様にして、銅厚35μm厚の銅張ポリイミドフィルムにIPC-B25A(IPC規格)の銅配線を形成した基材に貼り合せ積層し、150mJ/cm²にて露光した。ダイヤフラム式真空ラミネート機(ニチゴー・モートン社製、「V-130」)を用いて、減圧時間30秒、スラップダウン8秒という条件において、プラテン温度50°に下げた場合であっても、感光性樹脂組成物層は導体回路に追随することができ、感光性樹脂組成物層と導体回路との間に空間は無く、良好であった。
30

【 0 0 5 4 】

[I : 加熱処理条件と金めっき性]

感光性樹脂組成物層の厚みを40μmとしたフォトレジストドライフィルムを用いて、加熱処理と金めっき性の関係を調べた。

作成したレジストドライフィルムの保護フィルムを剥がし、感光性樹脂組成物層を、IPC-B25A(IPC規格)の銅配線を形成したリジッド板と貼り合わせた。ついで、3mmのパターンマスクを用いて、上記2kW超高压水銀ショートアーク灯(平行光)でStouffer社製の21段ステップタブレットの10段相当の露光量を照射し、現像、乾燥を行った。現像後、3J/cm²で紫外線照射(後露光)を行ない、続いて表2のNo.1~3のいずれかの加熱処理を行なって、FPC板を作製した。
40

【 0 0 5 5 】

50

作製したFPC板を、表3に示す工程に従って、無電解ニッケルめっき(0.3~0.5 μm厚)、無電解金めっき(0.03~0.05 μm厚)を行ない、25倍顕微鏡にて、金めっきとレジストの境界部分を観察し、レジスト開口部からレジスト下へのめっき潜りの有無、及びめっきつきまわり性を観察した。結果を表2に併せて示す。

めっき潜りがなく、且つめっきのつきまわりも良好な場合を「良好」とした。

【0056】

【表2】

処理No	1	2	3
加熱処理条件	110°C, 1 hr	160°C, 1 hr	なし
金めっき性	良好	めっき潜り有り	めっきつきまわり不良

10

【0057】

【表3】

工程順序	処理工程	浴	温度	時間(分)
1	脱脂	メルプレート PC-316	45°C	5
2	水洗	水	—	1
3	エッチング	メルプレート AD-331	25°C	1
4	水洗	水	—	1
5	酸活性	10%硫酸	25°C	1
6	水洗	水	—	1
7	触媒	メルプレートアクチベータ 354	25°C	5
8	水洗	水	—	1
9	ニッケルめっき	メルプレート NI-865 (0.5MTO) pH4.8	85°C	15
10	水洗	水	—	1
11	置換金メッキ	メルプレート AU-6601M pH5.8	90°C	3
12	水洗	水	—	1
13	乾燥	—	—	表面水が なくなる まで乾燥

20

30

40

【0058】

表2から、110で加熱処理を行なった場合(No.1)には、めっき潜りも、めっきつきまわり不良も観察されないのでに対し、160ではめっき潜りが観察され(No.2)、加熱処理無しではめっきつきまわりが不良となること(No.3)が確認できた。

【0059】

[II : 加熱処理条件と半田耐熱性、耐薬品性、難燃性]

(II-1) 半田耐熱性

50

厚み 40 μm の感光性樹脂組成物層を有するフォトレジストドライフィルムを作成し、保護フィルムを剥がして、感光性樹脂組成物層を、銅厚 18 μm 厚の銅張りポリイミドフィルムを用いて IPC - B 25 A (IPC 規格) の銅配線を形成したものと貼り合わせた。ついで、この回路の D パターンの端子が半田付けできるパターンマスクを用いて、上記 2 kW 超高圧水銀ショートアーク灯 (平行光) で Stouffer 社製の 21 段ステップタブレットの 10 段相当の露光量を照射し、現像、乾燥を行った。搬送式 UV 露光機「モデル UVC S 923」を用いて 3 J/cm² の紫外線照射 (後露光) を行なった (International Light 社製、「IL - 390 A」での測定値)。このときの基板温度は 120 度であった。次いで、一旦冷却した後、表 4 の No. 4 ~ 6 のいずれかの条件で加熱処理を行ない (No. 6 は加熱処理を行なわずに)、感光性樹脂組成物層からなるカバーレイが形成されたフレキシブルプリント配線板 (FPC) を作製した。

10

【0060】

作製した FPC 表面にタムラ化研社製の「フラックス ULF - 500 VS」を塗布した後、100 度で 1 分間乾燥を行ない、260 度の半田付け処理を 10 秒間行なった。このフラックス塗布～半田付け操作を計 3 回繰り返し行なったときの、カバーレイのクラック発生状態、D パターンの半田もぐりの発生状態、膨れの発生状態を目視により観察し総合して、半田耐熱性を下記のように評価した。

- ・・・ 3 回ともクラック、半田もぐり、膨れの発生がみられなかった。
- ・・・ 2 回とも何ら問題はなかったが、3 回目に若干の半田もぐりが確認された。
- ・・・ 2 回目に若干の半田もぐりが確認され、3 回目には膨れが発生した。
- ×・・・ 1 回目ですでに半田付け操作に耐えられなかった。

20

【0061】

(II - 2) 耐薬品性

上記で作成したの FRP 板について、さらに 40 度の 10 重量% NaOH 水溶液に 15 分間浸漬し、続いて水中に浸漬した後の F RP 板のレジスト浮き、剥がれの発生状態を観察するとともに、レジストが濡れている所をキムワイプで擦ることでのレジストの剥がれ性を確認し、下記基準に従って評価をした。結果を表 4 に示す。

- ・・・ 浮き、剥がれの発生がなく、キムワイプでも問題なかった。
- ・・・ 浮き、剥がれは発生していないが、キムワイプで傷がついた。
- ×・・・ 浮きまたは剥がれが発生した。

30

【0062】

(II - 3) 難燃性

F R - 4 [絶縁基材厚み 0.3 mm の銅張積層板 (新神戸電機社製の CEL 475 SD) の銅箔を両面エッチングしたもの] に、厚み 40 μm の感光性樹脂組成物層を積層したレジストドライフィルムを、感度測定の場合と同様にして張合わせた後、両面を 150 mJ/cm² にて露光した (ORC 「UV - 351」積算光量計)。その後、30 度の 1 重量% Na₂CO₃ 水溶液の現像槽内を、0.15 MPa で 45 秒のバス時間で通し、水洗、乾燥を充分に行なった。その後、モデル UVC S 923 を用いて、両面 UV キュアを 3 J/cm² (International Light 社製、「IL - 390 A」での測定値) 行ない、さらに表 4 に示す条件で加熱処理を行なって、測定用サンプルを作製した。

40

【0063】

作製したサンプルを、長さ 125 ± 5 mm、幅 13.0 mm ± 0.5 mm に切り出し、米国の Underwriters Laboratories Inc. (以下「UL」と称す) の高分子材料の難燃性試験規格 UL - 94 にしたがって、垂直燃焼性試験を行なった。難燃性評価は、この規格に従い、難燃性が良好なものから、V - 0、V - 1、V - 2、NOT - V として表記した。結果を表 4 に示す。

【0064】

【表4】

処理No	4	5	6
加熱処理条件	160°C、1hr	110°C、1hr	なし
耐熱性	◎	○	△
耐薬品性	◎	○	×
難燃性	V-0	V-0	V-0

10

【0065】

耐薬品性、半田耐熱性を満足させるためには、160、1hrの加熱処理が必要であることがわかる（No.4）。また、110程度の加熱処理（No.5）では、半田耐熱性、耐薬品性ともにある程度満足しているものの、実用に供するレベルではなかった。尚、難燃性については、加熱処理条件は影響を及ぼすことなく、いずれもV-0であった。

【0066】

〔実施例1〕

金めっき性の評価でNo.1の加熱処理（I）を行なって金めっき性を評価した後、更に160、1時間の加熱処理（II）を行ない、上記（II-1）に準じて260で半田付け処理を10秒間行ない、半田耐熱性を評価した。また、金めっき性の評価に用いたレジストドライフィルムと同様のフィルムを用いて、金めっき性を評価した後、更に160、1時間の加熱処理（II）を行ない、上記（II-2）に準じて40の10重量%NaOH水溶液に15分間浸漬し、耐薬品性を調べた。評価結果を表5に示す。

20

【0067】

〔実施例2〕

実施例1において、加熱処理（II）の温度を110に変更した以外は同様にして、半田耐熱性、耐薬品性を調べた。評価結果を表5に示す。

【0068】

〔比較例1〕

30

金めっき性の評価でNo.2の加熱処理を行なって金めっき性を評価した後、加熱処理を行なうことなく、上記実施例1と同様にして半田耐熱性、耐薬品性を調べた。結果を表5に示す。

【0069】

〔比較例2〕

金めっき性の評価でNo.3の処理（加熱処理（I）なし）のFPC板について金めっき性を評価した後、160で1時間の加熱処理（II）を行ない、上記実施例1と同様にして半田耐熱性、耐薬品性を調べた。結果を表5に示す。

【0070】

【表5】

40

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
加熱処理（I）	110°C、1hr	110°C、1hr	160°C、1hr	なし
加熱処理（II）	160°C、1hr	110°C、1hr	無し	160°C、1hr
金めっき性	良好	良好	めっき潜り有り	めっきつきまわり不良
耐熱性	◎	○	×	×
耐薬品性	◎	○	×	・

50

【0071】

表5から、金めっき処理前に120℃以下の温度での加熱処理(I)を行なうことにより、良好な金めっきを行なうことができ、さらに加熱処理(II)を行なうことで、半田耐熱性、耐薬品性を確保することができた(実施例1,2)が、実用に供するレベルの半田耐熱性、耐薬品性の確保のためには、加熱処理(II)の温度を160℃とすることが好ましかった(実施例1)。

一方、加熱処理(I)を160℃という高温で行なうと、めっき潜り現象が起こり、レジストと銅回路基板との密着性が損なわれてしまうために、その後の半田、薬品処理に耐えることができなかつた(比較例1)。また、金めっき処理前の加熱処理(I)を行なわなかつた場合には、めっきつきまわりが不良となり、この場合もレジストと銅回路基板との密着性が損なわれてしまうために、その後で、160℃で加熱処理(II)を行なつたとしても、半田耐熱性、耐薬品性を付与することができなかつた(比較例2)。10

【産業上の利用可能性】**【0072】**

本発明のパターン形成方法によれば、めっき処理前に低温で加熱処理を行なうだけで、その後に行なう金めっき性を向上させることができるので、金めっきを行なう場合のレジストパターン形成方法として非常に有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 K 3/24

A

(72)発明者 高坂 英治

埼玉県児玉郡神川町大字元原200番地11 ニチゴー・モートン株式会社技術部児玉工場内

F ターム(参考) 2H025 AA14 AB11 AB15 AC01 AD01 BC14 BC43 CA01 CA09 CB13
CB14 CB16 CB43 CB55 CC08 CC12 CC17 CC20 EA08 FA17
2H096 AA26 BA05 CA16 EA02 GA09 HA01 HA03 HA27 JA04
5E343 AA14 AA15 AA17 AA18 BB23 BB24 BB44 CC62 DD43 ER11
ER16 ER18 ER32 ER33 ER39 GG20