



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월20일  
(11) 등록번호 10-1203216  
(24) 등록일자 2012년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0109106

(22) 출원일자 2004년12월21일

심사청구일자 2009년12월21일

(65) 공개번호 10-2005-0065337

(43) 공개일자 2005년06월29일

(30) 우선권주장

60/532,379 2003년12월24일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002229201 A\*

KR1020010051093 A

KR1020010074515 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

룸 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.  
엘.씨.

미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

(72) 발명자

안즈레스에드워드

미국 매사추세츠 01581 웨스트보로 쿡 스트리트 17

바로버트케이.

미국 매사추세츠 01545 쉬루즈베리 올데 콜로니 드라이브 40

수터토마스씨.

미국 매사추세츠 01520 홀덴 도그우드 씨클 7

(74) 대리인

최규팔, 이은선

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김한성

(54) 발명의 명칭 마스크

(57) 요약

기판상에 이미지를 형성하기 위한 마스크가 개시된다. 마스크는 기판상의 방사에너지 민감 물질(radiant energy sensitive material)에 선택적으로 적용될 수 있다. 복합체(composite)에 적용된 화학 방사선은 마스크로 덮이지 않은 방사에너지 민감 물질의 부분을 화학적으로 변화시킨다. 마스크와 방사에너지 민감 물질의 부분은 적합한 수성 염기성 현상제를 사용하여 제거된다. 마스크는 수성 염기 가용성 또는 분산성 폴리머 및 차광제(light-blocking agent)로 구성된다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a) 방사에너지 민감 물질을 기관에 적용하고;
  - b) 수성 염기에 분산성 또는 가용성인 하나 이상의 폴리머 및 하나 이상의 차광제를 포함하는 차광 조성물을 기관상의 방사에너지 민감 물질에 선택적으로 적용하여 복합체를 형성하며;
  - c) 조성물로부터 용매를 제거하거나 액체상에서 고체상으로 상변화시키고;
  - d) 조성물을 화학 방사선에 노출시킨 다음;
  - e) 수성 염기에 가용 또는 분산가능한 방사에너지 민감 물질의 부분 및 차광 조성물을 제거하여 기관상에 이미지를 형성하는 것을 포함하는,
- 마스크 이미지 형성 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 차광 조성물을 잉크젯 장치에 의해 방사에너지 민감 물질에 선택적으로 적용하는 것을 특징으로 하는, 마스크 이미지 형성 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 차광 조성물이 잉크젯 장치에서 5 cp 내지 25 cp의 점도를 갖는 것을 특징으로 하는, 마스크 이미지 형성 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 차광 조성물의 하나 이상의 차광제가 500 nm 이하의 파장을 갖는 광을 차단하는 것을 특징으로 하는, 마스크 이미지 형성 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 차광 조성물의 하나 이상의 폴리머가 60 이상의 산가를 갖는 것을 특징으로 하는, 마스크 이미지 형성 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 차광 조성물의 차광제가 안료, 염료, 광개시제(photoinitiator) 및 흡수재 중에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 마스크 이미지 형성 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 수성 염기에 분산성 또는 가용성인 상기 하나 이상의 폴리머가 산성 작용기, 무수물 작용기 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는, 마스크 이미지 형성 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 차광 조성물의 상기 차광제가 조성물의 0.1 중량% 내지 90 중량%를 구성하는 것을 특징으로 하는, 마스크 이미지 형성 방법.

### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

삭제

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0001] 본 발명은 차광용 조성물 및 이 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 수성 염기에 분산가능하거나 용해가능하고, 적용후에 그 형태를 유지하며, 기관상에 이미지를 형성하는데 사용될 수 있는 차광용 조성물에 관한 것이다.

##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0002] 기관상에 이미지를 형성하는 방법은 전자공학, 그래픽 분야 및 섬유 산업과 같은 각종 산업을 포함한다. 이미지를 형성하는 방법은 전형적으로 리소그래피(lithography) 또는 포토리소그래피(photolithography)를 수반한다. 예를 들어, 인쇄된 직물 라벨은 각종 기술, 예컨대 스크린 인쇄(screen printing), 오프셋 리소그래피(offset lithography printing), 염색, 플렉소그래픽 인쇄(flexographic printing), 인플랜트 인쇄(in-plant printing) 및 전사(transfer printing)를 사용하여 제조될 수 있다. 이러한 라벨은 장식, 식별, 광고, 세탁 및 취급 설명, 사이즈, 가격 및 기타의 용도로 의복에 적합하다.

[0003] 실크 스크린으로도 알려진 스크린 인쇄는 스크린상에 설치된 다공성 스텐실을 사용하는데, 여기서 비인쇄 영역은 스텐실에 의해 보호된다. 마스크 물질은 또한 건조 래커(lacquer), 셀락(shellac) 또는 아교일 수 있다. 스크린 아래에 천을 공급하고, 페인트와 유사한 컨시스턴시(consistency)를 가진 잉크를 스크린에 적용한 다음, 스퀴지(squeegee)를 사용하여 잉크를 미세 채공(mesh opening)을 통해 도포하거나 밀어냄으로써 기계화된 프레스(press)상에서 인쇄한다.

[0004] 오프셋 리소그래피 방법에서, 이미지 및 비이미지 영역은 주로 얇은 금속 플레이트 표면의 동일 평면상에 존재하며, 이들간의 디피니션(definition)은 화학적으로 유지된다. 잉크는 플레이트상의 친수성 영역에 의해 포집되는 것이 아니라 소수성 영역에 의해 포집된다. 그 후, 이미지는 오프셋 러버 롤(rubber roll)로, 이어 이 롤에서 패브릭 시트로 전사된다.

[0005] 플렉소그래픽 인쇄는 유연 러버 플레이트 및 급속건조성 액체 잉크를 사용하는 회전 활판인쇄(letterpress)의 형태이다. 러버 플레이트는 이미지 영역이 비이미지 영역 위로 도드라지는 이미지 생성용 릴리프 방법을 사용한다. 잉크 롤러는 도드라진(양각) 영역의 상부 표면만을 터치한다. 주위의 비-인쇄 영역은 더 아래쪽에 존재하기 때문에 잉크를 수용하지 못한다. 잉크 이미지는 천에 직접 전사된다. 염색은 상술한 인쇄 공정중 임의의 공정에서 안료(pigmented ink) 보다는 염료를 사용함으로써 달성될 수 있다. 그러나, 염료를 사용하는 경우 패브릭에 염료를 고정시키기 위한 추가의 후처리가 필요하다.

[0006] 전자 산업에서, 이미지는 포토리소그래피에 의해 회로 형성용 기관상에 형성된다. 이는 전면 코팅(spin-casting), 롤러 코팅(roller coating), 스프레이(spray) 및 스크린 인쇄, 및 디핑(dipping))으로써 또는 전면 시트(라미네이션)으로써 표면에 적용되는 감광성 물질과 같은 방사에너지 민감 물질의 사용을 포함한다. 감광성 물질이 코팅된 웨이퍼 또는 구리 패널(pannel)의 전방에 필요한 패턴 마스크를 도입하기 전에 예비노출되지 않도록 보증하기 위해, 이 물질은 광 제어 실험실에서 적용된다. 마스크는 접촉 마스크(contact mask), 근접 마스크(proximity mask) 또는 투사 마스크(projection mask)일 수 있다. 모든 경우에, 마스크는 고정밀도가 되도록 분리된(discrete) 단위로서 제조되며, 손상 또는 먼지/미립자 퇴적에 대해 주의깊게 보호된다. 일단 마스크가 적소에 놓이면, 감광성 물질에 사용되는 광개시제(photoinitiator)와 매치되는(matched) 방사 물질의 램프를 사용하여 마스크에 의해 보호되지 않는 영역에서 기관 코팅을 노출시킬 수 있다. 사용되는 감광성 물질의 형태에 따라, 달성되는 패턴 전사는 마스크에 대해 포지티브 또는 네거티브일 수 있다. 노출후, 처리되지 않은 물질을 수-기체 딥 배쓰 또는 컨베이어 샤워/스프레이에서 세척하는 것과 같은 방식으로, 감광성 물질을 코팅 약품을 변형시키는 현상 약품에 노출시킨다.

[0007] 표면 릴리프 이미지를 달성하는 스핀-캐스트, 딥, 롤러 코팅, 스프레이 및 스크린 인쇄, 또는 시트 라미네이션 포토리소그래픽 방법이 성공적이더라도, 이들 방법은 재료 낭비(전면 기법이기 때문에)와 같은 다수의 문제점을 가지며, 선택적인 3-D 패턴화가 어렵고 시간이 걸리며, 감광성 물질에 사용되는 약품의 독성도가 높고, 대량의

독성 현상 약품을 제거해야하며, 간단한 패턴화가 포토코팅, 마스크 얼라인먼트, 방사선 노출, 마스크 제거, 패턴 현상, 과량의 물질 세정 제거 및 기판 건조와 같은 다단계의 공정이다.

[0008] 이와 같은 하나 이상의 문제점은 스텐실링(스크린 인쇄), 마이크로도트 전사(스탬핑) 및 레이저 라이팅(writing)-에칭(etching)(에블레이션 스크라이빙(ablation scribing) 및 직접-기록 포토리소그래피 등가 이미징화(direct-write photolithography equivalent imaging))를 비롯하여 표면위에 패턴화된 릴리프 구조를 제공할 수 있는 추가의 공정이 도입함으로써 해소될 수 있다. 각각의 기법들은 신속한 패턴 생성, 릴리프 패턴 두께, 에칭능의 제어, 공정 비용 및 사용 공정의 용이성과 같이 의도하는 용도의 항목에 의해 구동되는 제한점 및 장점을 가진다. 그러나, 임의의 하나의 공정으로는 상기 언급된 문제를 모두 해소할 수 없다.

[0009] 미국 특허 제 6,093,239호에는 인쇄 스크린 제조 공정에서와 같이 기판상에 마스크를 형성하는데 사용될 수 있는 핫 멜트 잉크가 개시되어 있다. 본 특허는 잉크에 적어도 50%의 수 자기분산성(water auto-dispersible)이 있다는 것을 개시하고 있다. 잉크는 왁스 또는 수지, 착색제, 안정화제를 함유하며, 잉크젯 장치를 사용하여 적용될 수 있다. 본 특허는 잉크가 실온에서는 고체이고 실온 이상의 온도에서는 액체임을 개시하고 있다. 본 특허는 또한, 이미지가 완료된 후 물을 사용하여 기판으로부터 잉크를 쉽게 제거할 수 있다고 개시하고 있다. 그러나, 이와 같은 잉크의 수 자기분산성은 불리한 점이 하나 있다. 이러한 잉크는 많은 제조 플랜트에서 찾아볼 수 있는 습한 환경에서 사용하기에는 적합하지 않다. 적절한 적용을 위해 수분을 흡수하기 때문에, 이런 잉크는 지나치게 유체화될 수 있다.

[0010] 전자 디바이스의 제조에 사용되는 다수의 방법들은 전체 제조 공정중 후속 단계들을 가능케 하는데 사용되는 감광성 물질의 선택적 적용을 요한다. 예를 들어, 솔더 마스크는 인쇄배선판에서 관통홀(through-hole)로부터 배제되지만, 제조 공정에 있어서 나중에 적용되는 솔더에 대해 저항성을 필요로 하는 판의 다른 영역에는 존재한다.

[0011] 솔더 마스크 또는 다른 감광성 물질의 선택적인 최종 존재를 가능케하는 다양한 방법이 현재 이루어지고 있다. 예를 들어, 솔더 마스크는 노출시키고자 하는 부분을 제외하고 전자 회로를 완전히 커버하기 위해, 예를 들어 다른 성분에 솔더링하기 위해 패턴화된다. 솔더 마스크는 전형적으로 인쇄회로판과 같은 기판에 적용되는 감광성 조성물로 형성된다. 감광성 물질은 화학 방사선에 노출되고, 아트워크(artwork) 또는 포토툴(phototool)의 수단에 의해 이미지화된다. 노출에 이어, 감광성 물질은 물질의 노출 또는 비노출 부분을 세척하는 용매에서 현상된다(감광성 물질이 포지티브 작용성(positive-acting)인지 네거티브 작용성(negative-acting)인지에 따라 달라짐). 그후, 기판상에 남은 물질의 부분을 예를 들어 열 또는 UV 광으로 경화시켜 인쇄 회로를 보호하는 견고하고 영구적인 솔더 마스크를 형성한다.

[0012] 다층 인쇄배선판의 제조에서와 같이 전자 산업에서 있어서의 하나의 문제는 적절한 얼라인먼트(alignment) 또는 레지스트레이션(registration)이다. 레지스트레이션은 인쇄배선판상의 소기의 위치에 대한 하나 이상의 인쇄 배선 패턴 또는 그의 부분 또는 인쇄배선판의 다른 면상의 또 다른 패턴의 상대적인 위치이다. 다층 인쇄배선판의 제조에서 도전층 하나가 적당한 내층 레지스트레이션을 수득하는 것이다. 내부 피쳐(feature)는 서로 정확하게 정합되어야 하며, 이들은 임의로 천공된 홀에 정확하게 정합되어야 한다. 홀-대-내층 미스레지스트레이션(misregistration)은 회선접속에 대한 홀의 결함 및 홀과 절연 도선 사이의 단락이라는 두 가지의 잠재적인 신뢰성 문제를 발생시킨다. 내부 층의 미스레지스트레이션은 또한 전기 저항성을 증가시키고 전도성을 감소시킨다. 일부 미스레지스트레이션은 연속성의 완벽한 결함인 개방-회로 상태를 생성한다.

[0013] 다층 인쇄배선판의 제조에 있어서, 마지막 단계의 하나는 외층에 솔더 마스크를 적용하는 것이다. 상술한 바와 같이, 솔더 마스크는 판의 특정 영역이 현상될 수 있도록 포토툴을 사용하여 선택적으로 노출된다. 전형적으로 디아조, 실버 할라이드 또는 석영 및 크롬으로 구성되는 이러한 포토툴은 회로선 배치(placement)의 "이상적인(idealized)" 치수(dimension)를 기초로 하여 제조된다. 그러나, 판의 제조에 사용되는 엄격한 공정때문에, "이상적인" 치수와 회로선의 실제 판 치수의 차이는 통상적이다. 판을 다이내믹하게 변화시키면서 "이상적인" 포토툴을 사용하는 경우, 다층 라미네이트에서 판 사이의 레지스트레이션 문제가 종종 발생한다. 솔더 마스크 단계가 다층 인쇄배선판의 제조에서 최종 단계중 하나이기 때문에, 미스레지스트레이션에 의해 판이 폐기되고, 이로 인해 제조 공정은 비용이 많이 들고 비효율적이게 된다.

[0014] 또한, 종래의 방법에서 작업자들은 종종 미스레지스트레이션을 방지하기 위해 여러 개의 고정 포토툴을 제조하여 포토툴과 판사이의 최적 피트(fit)를 찾으려 했다. 이러한 방법은 부정확하고 시간소비적이어서 다층 인쇄배선판 제조에 있어서 효율을 떨어뜨린다.

- [0015] 따라서, 기관상에 이미지를 형성하는 개선된 방법이 요망된다.
- [0016] 발명의 요약
- [0017] 조성물은 수성 염기에 분산성이거나(이하, "수성 염기 분산성"이라고도 한다) 수성 염기에 가용성(이하, "수성 염기 가용성"이라고도 한다)인 하나 이상의 화합물 및 하나 이상의 차광제를 포함하며, 조성물의 액체상에서 고체상으로의 상변화 또는 용매 제거후에 25 ℃ 이하의 온도에서, 적어도 10,000 cp의 의점도(pseudoviscosity) (여기서, 의점도는 가장 점도가 높은 상태의 조성물의 점도를의미한다)를 가진다.
- [0018] 다른 구체예에서, 조성물은 폴리머 분자당 900 달톤(dalton) 이상의 질량을 가진 하나 이상의 수성 염기 분산성 또는 수성 염기 가용성 폴리머 및 하나 이상의 차광제를 포함하며, 조성물의 액체상에서 고체상으로의 상변화 또는 용매 제거후에 25 ℃ 이하의 온도에서 적어도 10,000 cp의 의점도를 가진다.
- [0019] 추가의 구체예에서, 조성물은 하나 이상의 수성 염기 분산성 또는 수성 염기 가용성 폴리머 및 500 nm 미만의 광을 차단하는 하나 이상의 차광제를 포함하며, 조성물의 액체상에서 고체상으로의 상변화 또는 용매 제거후에 25 ℃ 이하의 온도에서 적어도 10,000 cp의 의점도를 가진다.
- [0020] 추가의 구체예에서, 조성물은 60 이상의 산가를 가진 하나 이상의 수성 염기 분산성 또는 수성 염기 가용성 폴리머 및 하나 이상의 차광제를 포함하며, 조성물의 액체상에서 고체상으로의 상변화 또는 용매 제거후에 25 ℃ 이하의 온도에서 적어도 10,000 cp의 의점도를 가진다.
- [0021] 또 다른 구체예는 기관을 제공하고; 기관에 방사에너지 민감 물질을 적용하며; 하나 이상의 수성 염기 분산성 또는 수성 염기 가용성 화합물 및 하나 이상의 차광제를 포함하며, 용매 제거 또는 액체상에서 고체상으로의 상변화후에 25 ℃ 이하의 온도에서 적어도 10,000 cp의 의점도를 가진 조성물을 방사에너지 민감 물질에 선택적으로 적용하여 복합 기관을 형성하고; 복합 기관을 화학 방사선에 노출시킨 다음; 화학 방사선에 노출되지 않은 조성물 및 방사에너지 민감 물질을 현상하여 기관상에 이미지를 형성하는 것을 포함하여 이미지를 형성하는 방법이다. 이미지화된 기관은 이미지에 의해 형성된 스페이스(space) 또는 채널(channel)에 금속을 침착시킴으로써 기관상에 전기 회로를 형성하는 것과 같이 또는 다층 인쇄배선판을 형성하는 것과 같이 추가로 처리될 수 있다.
- [0022] 조성물은 수성 염기에 의해 쉽게 제거된다. 따라서, 유기 현상제는 본 조성물을 사용하는 이미지화 방법에서 배제될 수 있고, 따라서 작업자들은 많은 통상의 이미지화 방법에 사용되는 독성이 있고 환경적으로 비친화적인 유기 현상제에 노출되지 않는다. 추가로, 조성물이 중성 또는 산성 용액이 아닌 수성 염기에 쉽게 분산가능하거나 용해가능하기 때문에, 습한 환경에서 사용하기에 적합하다. 이러한 습한 환경은 많은 제조 공장에서는 통상적이다.
- [0023] 조성물은 용매 제거 또는 액체상에서 고체상으로의 상변화후 25 ℃ 이하의 온도에서 적어도 10,000 cp의 의점도를 가지며, 이로 인해 조성물은 적용후 기관상에 원하는 패턴의 유지가 가능케된다.
- [0024] 또한, 종래의 포토들을 가진 많은 통상의 기술을 사용하여 교정하기 어려운 레지스트레이션 문제가 차광 조성물을 사용하는 이미지화 방법에 의해 효율적으로 해소될 수 있다. 이러한 레지스트레이션 문제는 전형적으로 전자 디바이스에서 판의 효율적인 제조 및 조작에 있어서 인접하는 판 사이의 관통-홀의 얼라인먼트가 중요한 다층 인쇄배선판의 제조에서 나타난다.

### 발명의 구성 및 작용

- [0025] 본 명세서 전체에 걸쳐서 사용된 다음 약자는 명확하게 지칭되지 않는 한 다음과 같은 의미를 가진다: ℃=섭씨 온도; gm=그램; L=리터; mL=밀리리터; wt%=중량%; cp=센티포아즈; kV=킬로볼트; psi=제곱 인치당 파운드; mJ=밀리줄; cm=센티미터.
- [0026] 용어 "인쇄배선판(printed wiring board)" 및 "인쇄회로판(printed circuit board)"은 본 명세서 전체에 걸쳐 혼용하여 사용된다. "침착(depositing)" 및 "도금(plating)"은 본 명세서 전체에 걸쳐 혼용하여 사용되며, 무전해 도금 및 전해 도금 둘 다를 포함한다. "다층(multi-layer)"은 2층 이상의 층을 의미한다. "폴리머" 및 "코폴리머"는 본 명세서 전체에 걸쳐 혼용하여 사용된다. "방사에너지 (radiant energy)"는 광 또는 열로부터의 에너지를 의미한다. "화학 방사선(actinic radiation)"은 화학 변화를 일으키는 광으로부터의 방사선을 의미한다. "(알킬)아크릴레이트"는 "아크릴레이트" 및 "알킬아크릴레이트" 둘 다를 포함한다. "점도(Viscosity)"=내부 유체 마찰 또는 유체의 전단속도에 대한 전단응력의 비. "의점도(pseudoviscosity)"=최대



점성 상태에 있는 텍스트로픽 물질의 점도. 산가=유리산 1 gm을 중화시키는데 필요한 수산화칼륨의 그램이고 물질에 존재하는 유리산을 측정하는데 필요한 수산화칼륨의 그램.

- [0027] 모든 퍼센트는 달리 명시하지 않는 한 중량에 의하여, 건조 중량 또는 용매가 없는 중량을 기준으로 한다. 모든 수치 범위는 포괄적이고 임의의 순서로 조합가능하다. 단, 이러한 수치 범위가 합하여 100% 이하가 되도록 제한되어야 한다.
- [0028] 조성물은 하나 이상의 수성 염기 분산성 또는 수성 염기 가용성 화합물 및 하나 이상의 차광제를 포함하며, 조성물의 상변화 또는 용매 제거후에 25 °C 이하의 온도에서 적어도 10,000 cp의 의점도를 가진다. 상 변화의 예는 웜(warm) 멜트 및 핫 멜트의 냉각이다. 차광 조성물은 기관상에 이미지를 형성하는 방법에서 마스크로서 사용될 수 있다. 차광 조성물은 방사에너지 민감 물질에 선택적으로 적용될 수 있다. 예를 들어, 감광성 물질이 인쇄배선판의 형성에서와 같이 기관에 적용될 수 있다. 차광 조성물의 성분을 가진 마스크는 디지털 방법과 같은 임의의 적합한 방법에 의해 감광성 물질에 패턴과 같이 적용될 수 있다. 화학 방사선이 기관, 감광성 물질 및 패턴화된 마스크를 포함하는 복합체에 적용된다. 마스크에 함유된 차광제는 마스크로 덮힌 감광성 물질에 도달하는 화학 방사선을 차단하여 감광성 물질의 화학적 변화를 방지한다. 예를 들어 광은 조성물중의 하나 이상의 차광제에 의해 흡수되거나 반사될 수 있다. 차광 조성물로 덮히지 않은 감광성 물질은 화학적으로 변화된다. 그후, 마스크가 수성 염기에 의해 제거된다. 적합한 염기성 수용액의 pH 범위는 7.5 내지 14, 또는 8 내지 13, 또는 9 내지 12이다.
- [0029] 염기성 수용액은 또한 화학 방사선에 노출되지 않은 감광성 물질을 제거할 수 있거나, 다르게는 화학 방사선에 노출된 감광성 물질을 제거할 수 있다. 전형적으로, 화학 방사선에 노출되지 않은 네거티브-작용성 감광성 물질이 제거되고, 화학 방사선에 노출된 포지티브 작용성 감광성 물질이 제거된다. 이러한 감광성 물질의 예로는 레지스트 및 잉크가 포함된다. 레지스트로는 포토레지스트, 예컨대 네거티브-작용성 및 포지티브-작용성 포토레지스트, 도금 레지스트, 에칭 또는 내층 레지스트 및 솔더 마스크가 포함된다.
- [0030] 차광 조성물은 수성 염기 분산성 또는 수성 염기 가용성인 하나 이상의 화합물을 포함한다. 이러한 화합물은 조성물을 수성 염기 분산성 또는 수성 염기 가용성으로 제조하는데 충분한 양으로 조성물에 포함된다. 이러한 화합물로는 산성 작용기, 무수물 작용기 또는 이들의 조합을 가진 화합물이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 이러한 화합물은 조성물의 0.1 내지 99 중량%, 또는 1 내지 90 중량%, 또는 15 내지 80 중량%, 또는 25 내지 60 중량%를 구성한다. 이러한 화합물의 예로는 산성 작용기, 무수물 작용기, 및 이들의 조합을 가진 폴리머 및 비중합성 유기산, 무수물 함유 화합물 및 이들의 조합이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 폴리머 및 비중합성 화합물을 서로 혼합하여 수성 염기 분산성 또는 수성 염기 가용성을 제공할 수 있다.
- [0031] 폴리머가 사용되는 경우, 폴리머는 차광 조성물의 1 내지 99 중량%, 또는 10 내지 80 중량%, 또는 25 내지 60 중량%를 구성한다. 차광 조성물이 수성 염기 가용성 또는 적어도 수성 염기 분산성이라면, 임의의 폴리머 또는 폴리머들의 배합물이 조성물에 포함될 수 있다. 적합한 폴리머의 예로는 폴리아미드; 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 유도체 및 코폴리머; 폴리비닐피롤리돈, 비닐 피롤리돈 및 비닐아세테이트 코폴리머, 알킬화된 폴리비닐 피롤리돈, 비닐 피롤리돈 및 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 코폴리머, 비닐 피롤리돈-비닐카프로락탐디메틸아미노에틸메타크릴레이트 터폴리머, 비닐 피롤리돈 및 스티렌 코폴리머, 및 비닐 피롤리돈 및 아크릴산 코폴리머; 메틸비닐에테르 및 말레산 무수물 코폴리머; 폴리옥사졸린, 예컨대 폴리(2-에틸-2-옥사졸린, 및 폴리(2-에틸-2-옥사졸린)-코-(2-페닐-2-옥사졸린); 폴리비닐 메틸 에테르; 폴리아크릴아미드; 폴리비닐 알콜; 폴리알콕실레이트; 폴리알킬렌 글리콜; 산 작용성 아크릴 폴리머; 스티렌 및 말레산 무수물 코폴리머; 및 하이드록실, 아미드, 설펜, 포스페이트, 설펜아미드, 우레탄, 카복시산, 아민 및 카보네이트 작용 그룹을 가진 극성 왁스를 비롯한 열가소성 폴리머 왁스가 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 상술한 폴리머 및 코폴리머의 적합한 유도체가 또한 사용될 수 있다. 다수의 폴리머 및 코폴리머는 상업적으로 입수가능하거나, 당업계 및 문헌에 공지된 방법에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 이러한 폴리머는 전형적으로 900 달톤 이상, 또는 2,000 내지 500,000 달톤, 또는 10,000 내지 300,000 달톤, 또는 20,000 내지 100,000의 분자량을 가진다.
- [0032] 수성 염기 가용성 또는 분산성을 제공하기 위해, 차광 조성물은 전형적으로 그 구조에 무수물 또는 산 작용기를 가진 하나 이상의 폴리머 또는 이들의 배합물을 포함한다. 이러한 무수물 또는 산 작용기를 가진 폴리머 및 이들의 배합물의 예로는 비닐 피롤리돈 및 아크릴산 코폴리머, 메틸비닐에테르 및 말레산 무수물 코폴리머, 산 작용성 아크릴 폴리머 및 코폴리머, 스티렌 및 말레산 무수물 코폴리머, 및 산 작용기를 가진 열가소성 왁스가 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 전형적으로, 무수물 또는 산 작용기를 가진 하나 이상의 전술한 폴리머 및 코폴리머는 차광 조성물에 포함된다. 이러한 폴리머의 산가 범위는 적어도 60 gm의 수산화칼륨, 또는 70 내지

350 gm의 수산화칼륨, 또는 80 내지 250 gm의 수산화칼륨, 또는 90 내지 150 gm의 수산화칼륨이다. 이러한 산 및 산무수물 함유 폴리머는 전형적으로 차광 조성물중 폴리머 성분의 10 내지 100 중량%, 20 내지 80 중량%, 40 내지 60 중량%를 구성한다.

[0033] 적합한 비중합성 산 또는 무수물 함유 화합물의 예로는 옥탄산, 옥살산, 말론산, 타르타르산, 시트르산, 벤조산, 프탈산, 글리콜산, 말산, 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 락트산, 살리실산, 세바신산, 벤젠트리카복시산, 사이클로헥산 카복시산, 및 프탈산 무수물이 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 하나 이상의 이러한 화합물은 조성물의 25 중량% 이하, 또는 조성물의 20 중량% 이하, 또는 조성물의 15 내지 0.1 중량%, 또는 조성물의 10 내지 1 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0034] 방사에너지 민감 물질의 광화학 변성을 방지하는데 충분한 광을 차단한다면, 임의의 적합한 차광제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 차광제는 전형적으로 광개시제 시스템의 흡수 스펙트럼과 겹치며, 400 nm 이상, 또는 425 내지 700 nm, 또는 450 내지 500 nm에서 광을 흡수한다. 이러한 차광제의 예로는 무기 안료 및 유기 안료와 같은 안료, 염료, 광개시제 및 흡수제가 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 합성 및 천연 염료 및 안료에는 또한 컬러 지수(C.I.; The Society of Dyers and Colorists Company에 의해 공표됨)에서 "안료"하에 분류된 화합물이 포함된다. 하나 이상의 이러한 차광제는 차광제 조성물중 0.1 내지 90 중량%, 또는 1 내지 50 중량%, 또는 10 내지 30 중량%의 양으로 조성물에 포함된다. 하나 이상의 차광제는 파장 500 nm 미만의 광이 차단되도록, 또는 450 nm 미만의 광이 차단되도록, 또는 450 내지 500 nm의 광이 차단되도록 조성물에 포함된다.

[0035] 적합한 무기 안료의 예로는 산화철, 예컨대 산화제이철, 산화아연, 산화크롬, 산화코발트, 카드뮴 레드, 황산바륨, 울트라마린 블루(알루미늄실리케이트), 혼합상(mixed phase) 티타나이트, 예컨대 C.I. 안료 그린-옐로우 PY-53, C.I. 안료 옐로우 PY-53 및 C.I. 안료 레드-옐로우 PBr-24, 혼합상 금속 산화물, 예컨대 C.I. 안료 옐로우 PY-119, C.I. 안료 브라운 PBr-29 및 C.I. 안료 브라운 PBr-31, 티타늄 디옥사이드, 예컨대 루틸(rutile) 및 아나타제(anatase), 앰버(amber), 및 크롬산납이 포함되나 이들에 한정되지 않는다.

[0036] 적합한 유기 안료의 예로는 카본 블랙, 인디고, 프탈로시아닌, 파라 레드, 플라바노이드(flavanoid), 예컨대 레드, 옐로우, 블루, 오렌지 및 아이보리 컬러가 포함되나 이들에 한정되지 않는다.

[0037] 적합한 유기 염료의 예로는 아조 염료, 안트라퀴논, 벤조디푸라논, 인디골드, 폴리메틴 및 관련 염료, 스티릴, 디- 및 트리aryl 카보늄 염료 및 관련 염료, 퀴노프탈론, 황-기체 염료, 니트로 및 니트로소 염료, 스티벤, 포르마잔, 디옥사진, 페틸렌, 퀴아크리돈, 피롤로-피롤, 이소인돌린 및 이소인돌리논이 포함되나 이들에 한정되지 않는다.

[0038] 컬러 지수(C.I.) 번호를 가진 안료의 예로는 C.I. 안료 옐로우 12, C.I. 안료 옐로우 13, C.I. 안료 옐로우 14, C.I. 안료 옐로우 17, C.I. 안료 옐로우 20, C.I. 안료 옐로우 24, C.I. 안료 옐로우 31, C.I. 안료 옐로우 55, C.I. 안료 옐로우 83, C.I. 안료 옐로우 93, C.I. 안료 옐로우 109, C.I. 안료 옐로우 110, C.I. 안료 옐로우 139, C.I. 안료 옐로우 153, C.I. 안료 옐로우 154, C.I. 안료 옐로우 166, C.I. 안료 옐로우 168, C.I. 안료 오렌지 36, C.I. 안료 오렌지 43, C.I. 안료 오렌지 51, C.I. 안료 레드 9, C.I. 안료 레드 97, C.I. 안료 레드 122, C.I. 안료 레드 123, C.I. 안료 레드 149, C.I. 안료 레드 176, C.I. 안료 레드 177, C.I. 안료 레드 180, C.I. 안료 레드 215, C.I. 안료 바이올렛 19, C.I. 안료 바이올렛 23, C.I. 안료 바이올렛 29, C.I. 안료 블루 15, C.I. 안료 블루 15:3, C.I. 안료 블루 15:6, C.I. 안료 그린 7, C.I. 안료 그린 36, C.I. 안료 브라운 23, C.I. 안료 브라운 25, C.I. 안료 블랙 1 및 C.I. 안료 블랙 7이 포함된다.

[0039] 적합한 흡수제로는 벤조페논 및 유도체, 예컨대 하이드록시벤조페논, 벤조트리아졸 및 유도체, 예컨대 벤조트리아졸 카복시산, 트리아진, 예컨대 s-트리아진, 벤조에이트, 예컨대 옥틸-p-디메틸아미노벤조에이트, 신나메이트, 예컨대 옥틸메톡시신나메이트, 살리실레이트, 예컨대 옥틸살리실레이트, 크릴렌, 예컨대 옥토크릴렌, 시아노아크릴레이트, 예컨대 2-에틸헥실 2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트, 말로네이트, 옥사닐리드, 2-시아노아크릴레이트, 포름아미딘이 포함되나 이들에 한정되지 않는다.

[0040] 적합한 광개시제로는 헥사아릴이미다졸 화합물, 알파-아미노알킬페논, 아실포스핀 옥사이드, 오늄 염, 및 아릴 설포늄 염이 포함되나 이들에 한정된다.

[0041] 상술한 차광제 및 폴리머 이외에, 차광제는 임의로 다른 성분을 포함할 수 있다. 이러한 임의 성분으로는 산화방지제, 가소제, 증점제, 계면활성제, 습윤제, 킬레이트제, 제포제, 완충제, 살생물제, 살균제, 점도 조절제, 살균제, 용매, 예컨대 물 및 유기 용매, 및 소수성 폴리머 및 왁스, 예컨대 포화 및 불포화 탄화수소가 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 가소제, 증점제, 소수성 폴리머 및 왁스와 같은 임의 성분이 차광 조성물의

점도 및 의점도, 기계적 성질, 접착성 및 내마모성을 조정하는데 사용될 수 있다.

- [0042] 가소제는 차광제 조성물의 0.5 내지 20 중량%, 또는 1 내지 15 중량%, 또는 5 내지 10 중량%의 양으로 포함된다. 적합한 가소제의 예로는 에틸렌 비닐 아세테이트, 프탈레이트 에스테르, 에컨대 디부틸프탈레이트, 디헥틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트 및 디알릴프탈레이트, 글리콜, 에컨대 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜, 글리콜 에스테르, 에컨대 트리에틸렌글리콜디아세테이트, 테트라에틸렌글리콜디아세테이트 및 디프로필렌글리콜디벤조에이트, 포스페이트 에스테르, 에컨대 트리크레실포스페이트 및 트리페닐포스페이트, 아마이드, 에컨대 p-톨루엔설폰아미드, 벤젠설폰아미드 및 N,N-부틸아세톤아미드, 지방족 이염기산 에스테르, 에컨대 디이소부틸아디페이트, 디옥틸아디페이트, 디메틸세바케이트, 디옥틸아젤레이트 및 디부틸 말레이이트, 시트레이트, 에컨대 트리에틸시트레이트, 트리부틸시트레이트, 트리에틸아세틸시트레이트, 부틸라우레이트, 디옥틸-4,5-디에폭시사이클로헥산-1,2-디카복실레이트 및 글리세린트리아세틸에스테르가 포함된다. 각종 가소제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0043] 임의의 적합한 증점제가 사용될 수 있다. 많은 통상의 증점제가 당업계에 잘 알려져 있다. 증점제는 0.05 내지 10 중량%, 또는 1 내지 5 중량%의 양으로 포함될 수 있다. 적합한 증점제의 예로는 벤토나이트 및 그 외의 실리케이트형 물질, 라우린산 또는 스테아르산과 같은 지방산의 알루미늄, 칼슘 및 아연 염, 및 혼중 실리카 또는 이들의 혼합물이 포함되나 이들에 한정되지 않는다.
- [0044] 적합한 계면활성제로는 비이온성 계면활성제, 이온성 계면활성제, 에컨대 음이온성 및 양이온성 계면활성제, 및 양성 계면활성제, 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 계면활성제는 차광 조성물의 0.5 내지 10 중량%, 또는 1 내지 5 중량%의 양으로 포함된다.
- [0045] 물 또는 하나 이상의 유기 용매, 또는 이들의 혼합물과 같은 임의의 적합한 용매 또는 희석제가 사용될 수 있다. 유기 용매의 예로는 저급 알킬 알콜, 에컨대 메틸 알콜, 에틸 알콜, 프로필 알콜, 케톤, 에컨대 아세톤 및 메틸에틸 케톤이 포함된다. 물 및 하나 이상의 유기 용매의 혼합물이 사용될 수 있다. 일반적으로, 용매는 목적하는 고체 제제를 제공하는 양으로 사용될 수 있다. 전형적인 고체 제제는 5 내지 90 중량%, 또는 10 내지 80 중량%, 또는 20 내지 70 중량%의 범위이다.
- [0046] 임의의 적합한 열 안정화제가 사용될 수 있다. 이러한 열 안정화제는 통상적인 양으로 사용되며, 당업자들에게 공지되어 있다.
- [0047] 다른 임의의 성분이 통상의 양으로 사용될 수 있거나 최소한의 실험을 사용함으로써 특정 제제에 맞출 수 있다.
- [0048] 차광 조성물은 당업계에 공지된 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 하나의 방법은 성분들의 현탁액 또는 유액을 형성하는 것이다. 성분들은 적합한 혼합기 또는 균질기에서 임의의 순서로 조합될 수 있다. 성분들이 충분히 유동적이지 않을 경우, 물 또는 유기 용매와 같은 용매를 성분에 첨가하여 충분히 혼합한다.
- [0049] 성분을 혼합하는 동안, 혼합물이 너무 점성화되지 않도록 25 °C 이상 내지 150 °C의 온도로 가열시킬 수 있다. 성분을 균일하게 혼합한 후, 혼합물을 냉각시키는데, 25 °C 이하의 온도에서 차광제 조성물이 전형적으로 적용하기에는 너무 점성을 띠기 때문에, 25 °C 이하로는 냉각시키지 않는다. 따라서, 차광제 조성물은 가온 환경에 저장되며, 사용하기 직전에 제조된다.
- [0050] 차광제 조성물은 임의의 적합한 수단에 의해 방사에너지 민감 물질에 선택적으로 적용될 수 있다. 적합한 적용 방법의 예로는 잉크 젯팅(ink jetting)이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 방사에너지 민감 물질의 예로는 레지스트 및 잉크가 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 레지스트로는 감광성 물질, 에컨대 포토레지스트 및 도금 레지스트가 포함된다.
- [0051] 임의의 적합한 잉크젯 장치를 사용하여 차광 조성물을 방사에너지 민감 물질에 선택적으로 적용할 수 있다. 잉크젯 장치는 방사에너지 민감 물질에 선택적인 마스크 디자인이 적용되도록 정보를 메모리에 디지털적으로 저장할 수 있어, 차광 조성물을 중간 단계없이 방사에너지 민감 물질에 선택적으로 직접 적용시킬 수 있다. 적합한 컴퓨터 프로그램의 예로는 작업 데이터(tooling data) 생성용 표준 CAD(Computer aided design, 컴퓨터 지원 설계) 프로그램이 있다. 작업자들은 잉크젯 장치에 디지털적으로 저장된 프로그램을 변화시킴으로써 차광 조성물의 선택적 침착을 쉽게 조정할 수 있다. 추가로, 레지스트레이션 문제를 또한 쉽게 해결할 수 있다. 잉크젯 장치는 다층 인쇄배선판의 제조에서와 같이 기판 사이에서 잠재적인 잘못된 얼라인먼트(alignment)를 감지하도록 프로그램될 수 있다. 장치가 판 사이의 미스레지스트레이션을 감지하는 경우, 프로그램은 마스크 패턴의 잉크젯 적용을 조절하여 인접하는 판 사이에서 미스레지스트레이션을 방지하거나 바로 잡는다. 판에서 판으로 마스크 패턴을 재설계하는 능력은 판 사이의 미스레지스트레이션을 가능성을 감소시켜, 여러개의 고정



포토를 제조함에 있어서 비용이 많이 들고 비효율적인 작업을 배제한다. 따라서, 마스크 및 이미지 형성의 선택적 침착의 효율은 많은 종래의 방법에 비해 개선된다.

[0052] 잉크-젯 프린팅의 주된 두 카테고리는 "드롭-온-디맨드형(Drop-On-Demand)" 잉크젯과 "연속형(Continuous)" 잉크젯이다. 드롭-온-디맨드형 잉크젯 기술을 사용하는 경우, 차광 조성물은 저장기에 저장되고, 프린터의 프린트 헤드 노즐로 전달된다. 이 방법은 노즐 밖에서 및 방사에너지 민감 물질상에 차광 조성물을 단일 드롭하기 위해 존재한다. 전형적으로, 이것은 노즐밖으로 드롭렛을 "펌프(pump)"하는 챔버내에서 격판(diaphragm)의 압전 액추에이션(actuation)이거나, 챔버내의 압력을 증가시켜 드롭렛을 분사하기 위한 유체의 국부 가열이다. 연속형 잉크젯의 경우, 전도 차광 조성물은 가압하에 잉크 노즐에 공급되고, 전형적으로 직경이 35 내지 80  $\mu\text{m}$  인 작은 오리피스를 통해 방출된다. 노즐을 통과하기 전에, 가압 차광 조성물 스트림은 전류에 영향받기 쉬운 세라믹 결정을 통과한다. 이 전류는 AC(alternating current 교류) 전류의 주파수와 동등한 압전 진동을 일으킨다. 이어, 이 진동은 끊이지 않은 스트림으로부터 조성물의 드롭렛을 생성한다. 조성물은 동등한 스페이스와 동등한 크기의 연속적인 일련의 드롭으로 분해된다. 드롭이 전극에서 액체 스트림으로부터 분리되는 지점에서 제트를 에워싸면, 전극 및 드롭 스트림사이에 전압이 인가된다. 드롭이 스트림으로부터 중지되면, 각각의 드롭은 중지되는 그 순간에 인가 전압에 비례하는 전하를 운반한다. 드롭이 생성되는 것과 동일한 속도로 전극 전압을 변화시킴으로써, 모든 드롭을 예정된 수준으로 충전시킬 수 있다. 드롭 스트림은 빨리 흘러  $\pm 0.1 \text{ kV}$  내지  $\pm 0.5 \text{ kV}$ , 또는  $\pm 1 \text{ kV}$  내지  $\pm 3 \text{ kV}$ 와 같은 일정한 전위를 유지시키는 두 개의 편향판 사이를 통과한다. 이런 장의 존재하에서, 드롭은 운반된 전하에 비례하는 양에 의해 플레이트중 한 쪽으로 편향된다. 하전되지 않은 드롭은 편향되지 않고 거터(gutter)에 수집되고 잉크 노즐로 리사이클된다. 하전되어 편향된 드롭은 드롭 편향의 방향에 대해 직각으로 움직이는 방사에너지 민감 물질상에 충돌한다. 개개의 드롭에 대해 전하를 변화시킴으로써, 목적하는 패턴을 적용할 수 있다. 드롭 사이즈는 직경이 30 내지 100  $\mu\text{m}$  또는 40 내지 80  $\mu\text{m}$  또는 50 내지 70  $\mu\text{m}$ 의 범위일 수 있다.

[0053] 잉크-젯 프로세스는 끊임없이 변하기 쉬운 데이터의 고속 적용을 위해 컴퓨터 제어에 적응시킬 수 있다. 잉크-젯 인쇄방법은 세 가지의 일반적인 카테고리로 나눌 수 있다: 고압(10 psi 이상), 저압(10 psi 미만) 및 진공 기술. 이 모든 것이 당업계에 공지되었거나 문헌에 개시되어 있으며, 방사에너지 민감 물질에 차광 조성물을 적용하는데 사용될 수 있다.

[0054] 차광 조성물은 5 cp 내지 25 cp, 또는 5 cp 내지 20 cp, 또는 10 cp 내지 15 cp의 점도, 25  $^{\circ}\text{C}$  이상, 또는 50 내지 250  $^{\circ}\text{C}$ , 또는 100 내지 150  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 잉크젯으로부터 적용된다. 차광 조성물의 의점도는 25  $^{\circ}\text{C}$  미만, 또는 15 내지 23  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 10,000 cp 이상, 또는 20,000 내지 100,000 cp, 또는 30,000 내지 70,000 cp이다. 용매 제거 또는 상 변화 후에 이러한 의점도가 존재한다. 전형적으로, 워م(warm) 멜트 또는 핫(hot) 멜트로서 조성물을 냉각하여 견고한 결합을 형성하는 경우, 상 변화가 존재한다. 용매는 당업계에 공지된 임의의 적합한 방법, 예컨대 공기-건조 또는 열 적용에 의해 제거할 수 있다. 워م 및 핫 멜트는 냉각 공기에 의한 공기 건조와 같이 당업계에 공지된 임의의 적합한 방법을 사용함으로써 상 변화를 거칠 수 있다.

[0055] 상술한 폴리머와 폴리머의 양은 목적하는 점도 및 의점도의 형성에 기여한다. 상술한 임의의 성분이 또한 목적하는 점도 및 의점도를 달성하는데 사용된다. 차광 조성물은 잉크젯 장치의 노즐에서는 물지만(5 내지 25 cp), 기판에 적용된 후에는 진해진다(10,000 cp 이상).

[0056] 임의의 적합한 수성 염기가 마스크를 제거하는데 사용될 수 있다. 이러한 수성 염기로는 수산화리튬, 수산화나트륨 및 수산화칼륨의 수용액과 같은 수성 알칼리 용액 또는 염기-작용성 알칼리 금속 염 또는 약산, 예컨대 리튬, 소듐 및 포타슘 카보네이트 및 바이카보네이트가 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 이러한 용액은 알칼리 체제를 0.001 내지 10 중량%, 또는 0.5 내지 3 중량%의 양으로 함유한다.

[0057] 마스크를 방사에너지 민감 물질의 일부와 함께 마스크를 제거하면, 기판상에 패턴이 남는다. 패턴화된 기판은 추가로 처리될 수 있거나, 패턴화된 기판이 완제품일 수 있다. 솔더 마스크의 경우, 기판상에 남은 물질의 일부는 UV 광 또는 UV 열 방사선에 의해 경화시킨다. 통상의 방법이 사용될 수 있다.

[0058] 전자 제품에 사용되는 기판은 패턴에 의해 형성된 스페이스 및 채널에서 한 이상의 금속 층을 침착시킴으로써 추가로 처리될 수 있다. 금속 또는 금속 합금은 무전해적으로, 전해적으로 및 침지에 의해 침착될 수 있다. 임의의 적합한 무전해, 전해 및 침지 배쓰, 및 방법이 금속 또는 금속 합금 층을 침착하는데 사용될 수 있다. 많은 배쓰가 상업적으로 입수가능하거나 문헌으로부터 쉽게 제조될 수 있다. 또한 많은 방법이 당업계에 및 문헌에 공지되어 있다. 침착될 수 있는 금속으로는 귀금속 및 비귀금속 및 이들의 합금이 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 적합한 귀금속의 예로는 금, 은, 백금, 팔라듐 및 이들의 합금이 포함되나 이들에 한정되지 않

는다. 적합한 비귀금속의 예로는 구리, 니켈, 코발트, 납, 철, 비스무스, 아연, 루테튬, 로듐, 루비듐, 인듐 및 이들의 합금이 포함되나 이들에 한정되지 않는다.

[0059] 금속 또는 금속 합금 침착을 포함하는 기판은 예를 들어 라미네이션(lamination)에 의해 함께 결합되어 다층 인쇄회로판을 형성할 수 있다. 다양한 라미네이션 방법이 당업계에 공지되어 있고, 문헌에 개시되어 있다. 다층 인쇄배선판의 제조와 관련된 하나의 문제는 상술한 바와 같은 레지스트레이션이다. 레지스트레이션은 인쇄배선판상의 소기의 위치에 대한 하나 이상의 인쇄배선 패턴 또는 그의 부분 또는 인쇄배선판의 다른 면상의 또 다른 패턴의 상대적인 위치이다. 다층 인쇄배선판의 제조에서 도전층 하나가 적당한 내층 레지스트레이션을 수득하는 것이다. 내부 피쳐는 서로 정확하게 정합되어야 하며, 이들은 임의로 천공된 홀에 정확하게 정합되어야 한다. 홀-대-내층 미스레지스트레이션은 회선접속에 대한 홀의 결함 및 홀과 절연 도선 사이의 단락이라는 두 가지의 잠재적인 신뢰성 문제를 발생시킨다. 내부 층의 미스레지스트레이션은 또한 전기 저항성을 증가시키고 전도성을 감소시킨다. 일부 미스레지스트레이션은 연속성의 완벽한 결함인 개방-회로 상태를 생성한다.

[0060] 본 발명의 방법은 미스레지스트레이션 문제를 해소한다. 예를 들어, 잉크젯에 의한 차광 조성물의 적용은 기판위에서 방사에너지 민감 물질상의 선택적인 위치에서 조성물의 정확한 침착을 가능케한다. 잉크젯의 정확한 반복 적용을 위해 디지털적으로 프로그램될 수 있기 때문에, 이러한 선택적인 침착은 다중 기판에 대해 신뢰할 만한 정확성을 가지고 반복될 수 있다. 또한, 이러한 프로그램은 미스얼라인먼트(misalignment) 및 리디자인(redesigning) 마스크 패턴을 감지함으로써 미스레지스트레이션 문제를 바로 잡아 인접한 기판사이에 미스레지스트레이션을 방지할 수 있다.

[0061] 예시적인 일례로, 차광 조성물은 인쇄회로판과 같은 기판상에 솔더 마스크를 형성함에 있어서 포토레지스트상에 선택적으로 침착될 수 있다. 솔더 마스크는 비전도성 물질의 영구적인 경화층으로서, 인쇄회로의 회로 트레이스를 캡슐화하는 인쇄회로판의 표면을 커버한다. 차광조성물은 솔더 마스크가 최종 제품에서 회로 트레이스를 커버하는 것과 같이 마스크가 패턴을 그리도록 인쇄회로판상의 포토레지스트에 선택적으로 적용될 수 있다. 차광 조성물의 선택적인 적용은 잉크젯팅에 의해 수행될 수 있다.

[0062] 액체 및 건조-필름 뿐만아니라 포지티브-작용성 및 네거티브-작용성 포토레지스트가 사용될 수 있다. 예를 들어, 차광 조성물이 마스크로써 네거티브-작용성 포토레지스트에 적용되는 경우, 마스크 및 포토레지스트는 모두 화학 방사선에 노출후 수성 염기에 의해 제거될 수 있다. 차광 조성물이 마스크로서 포지티브-작용성 포토레지스트에 적용되는 경우, 마스크 및 노출된 포토레지스트는 모두 수성 염기에 의해 제거될 수 있다. 기판상에 남는 포토레지스트의 부분은 통상의 방법을 사용하여 경화될 수 있으며, 기판은 임의로 산업에 공지된 방법에 따라 추가로 처리될 수 있다.

[0063] 차광 조성물 및 마스크 형성 방법은 임의의 적합한 방사에너지 민감 물질상에서 실시될 수 있다. 전형적으로, 이러한 물질은 마스크를 형성하기 전에 기판상에 코팅되거나 적층될 수 있다. 적합한 기판의 예로는 금속, 유전체, 예컨대 세라믹, 유리, 플라스틱, FR4 인쇄배선판에서와 같은 에폭시/유리섬유 물질이 포함되나 이에 한정되지 않는다.

[0064] 차광 조성물을 사용하여 마스크를 형성하는 전술한 방법은 소모적이지 않다. 본 발명은 차광 조성물을 방사에너지 민감 물질에 적용하여 제품을 제조하는 그 외의 장치 및 방법을 포함한다.

### 발명의 효과

[0065] 실시예 1

[0066] 네거티브-작용성 포토레지스트상의 마스크 형성

[0067] 네거티브-작용성 액체 포토레지스트를 커튼 코팅 방법(curtain coating process)를 통해 필름으로써 인쇄회로판에 적용하였다. 다음의 조건의 사용하였다: 구리 회로상에서 0.1 mil 두께 및 판상에서 2 mil의 필름 두께가 달성되도록 25 gm/m<sup>2</sup>의 습식 코팅 물질을 적용하였다. 코팅 속도는 2 m/분이었다. 포토레지스트를 90 °C에서 15 분동안 건조시킨 다음 실온으로 냉각시켰다.

[0068] 차광 조성물을 다음과 같이 제조하였다:

성분	Wt%
아크릴산 코폴리머	55

이산화티탄	20
카본 블랙	10
1,3-디하이드록시벤조페논	1
폴리옥시에틸렌 (40) 모노스테아레이트	14

- [0070] 하기한 일반적인 방법에 따라 추가의 폴리머를 제조하였다:
- [0071] 3 ℓ 플라스크에 960g의 탈이온수를 채우고, 질소 대기하에 두어 85 °C로 가열하였다. 275g의 2-에틸헥실 아크릴레이트(52 부), 227g의 메틸 메타크릴레이트(43 부), 27 g의 메타크릴산(5 부), 1.5 g의 TREMLF-40 용액 (36%, Henkel Corp.) 및 177g 탈이온수로 이루어진 모노머 에멀전을 별도로 제조하였다. 이 에멀전을 케틀 (kettle)에 첨가하기 전에, 암모니아(4.8%-9.6% 수용액 24 g), 암모늄 퍼설페이트(9.6% 용액 11 g) 및 54 nm 아크릴산 모노머 시드(seed)(22.8% 용액 22.5 g)를 케틀에 첨가하였다. 그후, 0.2 g/분의 속도로 2.24% 수성 암모늄 퍼설페이트 24.6 g의 용액과 함께, 모노머 에멀전을 20 분동안 3.9 g/분의 속도로 교반하면서 케틀에 공급한 다음, 각각 6.4 및 0.20 g/분으로 100 분 교반하고 20 분 유지시켰다. 이 혼합물을 60 °C로 냉각시키고, 0.15% 황산철 2.6 g, 4.4% t-부틸 하이드로퍼옥사이드 3.2 g 및 1.6% 소듐 포름알데히드 설폭실레이트 6.1 g의 혼합물을 첨가한 다음 20 분동안 유지하고, 이어 tBHP 및 SFS의 동일한 부분을 추가로 첨가하였다. 그후, 혼합물을 냉각시키고 여과한 다음, 충분한 29% 수성 암모니아를 첨가하여 pH를 8.0-9.0의 범위로 조정하였다.
- [0072] 55 gm 양의 아크릴산 코폴리머를 수중 14 gm의 폴리옥시에틸렌 (40) 모노스테아레이트 및 1 gm의 1,3-디하이드록시벤조페논과 혼합해 두었다.
- [0073] 20 gm의 이산화티탄 및 10 gm의 카본 블랙을 대두유에 포화되도록 용해시켰다. 이산화티탄 및 카본 블랙을 대두유에 용해시킨 다음 수중에서 성분과 혼합하였다. 이 혼합물을 통상의 유화 장치를 사용하여 유화시켰다. 충분한 양의 물을 유화된 성분에 첨가하여 60 중량% 고체 제제를 제공하였다.
- [0074] 차광 조성물을 드롭-온-디맨드 잉크젯 장치의 저장소에 배치하였다. 적합한 기계는 압전형 드롭-온-디맨드 잉크젯 헤드를 가진 Spectra Apollo였다. 인쇄배선판의 구리 회로 트레이스를 커버링하지 않는 선택적인 마스크를 포토레지스트 일부에 형성하도록 차광 조성물을 선택적으로 적용하기 위해 잉크젯 장치를 프로그래밍하였다. 차광 조성물을 고압 기술, 즉 50 psi를 사용하여 잉크젯 장치로부터 분사하였다.
- [0075] 차광 조성물을 저장소로부터 50 psi로 끌어내어 직경 70  $\mu$ m의 오리피스를 가진 잉크젯 노즐을 통해 배출시켰다. 조성물 드롭의 점도는 5 내지 20 cp일 것으로 예측하였다. 점성 차광 조성물의 온도를 주위 온도에서 공기를 불어넣어 20 °C로 낮추었다. 조성물을 포토레지스트에 부착시켜 판상의 회로 트레이스를 커버링하지 않는 마스크를 포토레지스트위에 형성하였다. 차광 조성물의 드롭은 10,000 cp 이상일 것으로 예측하였다.
- [0076] 판, 포토레지스트 및 마스크의 복합체를 적어도 350 mJ/cm<sup>2</sup>의 UV 에너지 노출 레벨을 가진 화학 방사선에 노출시켰다. 마스크는 마스크로 덮인 포토레지스트가 수성 염기에 의해 제거되는 것과 같은 정도의 충분한 양의 UV 에너지를 차단한다. 노출 시간은 화학 방사선에 노출된 포토레지스트의 부분이 수성 염기의 적용동안 온전히 남는 정도의 시간이다.
- [0077] 노출되지 않은 포토레지스트와 함께 마스크를 1 중량% 탄산나트륨 일수화물의 염기성 수용액을 사용하여 복합체로부터 현상하였다. 구리 회로 트레이스를 커버링하는 솔더 마스크가 기판상에 남았다. 판을 하나 이상의 다른 판과 적층하여 다층 인쇄배선판을 형성하였다.
- [0078] 실시예 2
- [0079] 포지티브-작용성 포토레지스트상에 마스크 형성
- [0080] 포지티브-작용성 액체 포토레지스트를 커튼 코팅 방법을 통해 습식 필름으로써 인쇄회로판에 적용하였다. 다음의 조건의 사용하였다: 구리 회로상에서 0.1 mil 두께 및 판상에서 3 mil의 필름 두께가 달성되도록 20 gm/m<sup>2</sup>의 습식 코팅 물질을 적용하였다. 코팅 속도는 2 m/분이었다. 포토레지스트를 90 °C에서 15 분동안 건조시킨 다음 실온으로 냉각시켰다. 그후, 포토레지스트를 하기와 같은 차광 조성물로 선택적으로 코팅하였다.

[0081] 차광 조성물을 다음과 같이 제조하였다:

성분	Wt%
분자량 60,000의 메틸비닐에테르 및 말레산 무수물 코폴리머	20
분자량 20,000의 폴리(2-에틸-2-옥사졸린)	20
분자량 30,000의 비닐 피롤리돈 및 비닐아세테이트 의 코폴리머	10
옥탈메톡시신나메이트	12.5
옥틸살리실레이트	12.5
폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르	25
메틸 에틸 케톤	10% 고체 조성물을 형성하는데 충분한 양

[0083] 성분들을 25 내지 50 °C의 온도에서 메틸 에틸 케톤에서 혼합하였다.

[0084] 차광 조성물을 드롭-온-디맨드 잉크젯 장치의 저장소에 배치하였다. 인쇄배선판의 구리 회로 트레이스를 커버링하는 마스크를 포토레지스트 일부에 형성하도록 차광 조성물을 선택적으로 적용하기 위해 잉크젯 장치를 프로그램화하였다. 차광 조성물을 고압 기술, 즉 60 psi를 사용하여 잉크젯 장치로부터 분사하였다.

[0085] 차광 조성물을 저장소로부터 60 psi로 끌어내어 직경 80  $\mu$ m의 오리피스를 가진 잉크젯 노즐을 통해 배출시켰다. 드롭의 점도는 5 내지 20 cp일 것으로 예측하였다. 점성 차광 조성물의 온도는 75 °C이고, 메틸 에틸 케톤 용매는 통상의 헤어 드라이어를 사용하여 제거하였다. 조성물을 포토레지스트에 부착시켜 판상의 구리 트레이스를 커버링하는 선택적 마스크를 포토레지스트위에 형성하였다. 판 주위의 주위 온도는 22 °C였다. 차광 조성물의 드롭이 포토레지스트의 표면과 접촉할 때, 조성물의 의점도는 용매 제거후 10,000 cp 이상일 것으로 예측하였다.

[0086] 판, 포토레지스트 및 마스크의 복합체를 300 mJ/cm<sup>2</sup>의 UV 에너지 노출 레벨을 가진 화학 방사선에 노출시켰다. 마스크는 마스크로 덮힌 포지티브-작용성 포토레지스트가 수성 염기에 의해 제거되지 않는 것과 같이 화학적으로 변하지 않는 정도의 충분한 양의 UV 에너지를 차단한다. 노출 시간은 화학 방사선에 노출된 포토레지스트의 부분이 수성 염기에 의해 판에서 쉽게 제거되는 정도의 시간이다.

[0087] 노출된 포지티브-작용성 포토레지스트와 함께 마스크를 1 중량% 탄산칼륨의 염기성 수용액을 사용하여 복합체로부터 현상하였다. 구리 회로 트레이스를 커버링하는 솔더 마스크가 기판상에 남았다. 판을 하나 이상의 다른 판과 적층하여 다층 인쇄배선판을 형성하였다.

[0088] 실시예 3

[0089] 네거티브-작용성 포토레지스트상에 마스크 형성

[0090] 네거티브-작용성 액체 포토레지스트를 스크린 인쇄를 통해 습식 필름으로써 인쇄회로판에 적용하였다. 스크린 메쉬는 61 에서 120 메쉬 폴리에스테르로 변경하였다. 스크린된 포토레지스트를 80 °C에서 30 분동안 건조시켰다. 아래 기술된 성분을 가진 차광 조성물을 포토레지스트상에 선택적 마스크로서 적용하였다.

[0091] 다음과 같은 성분을 가진 차광 조성물을 제조하였다:

성분	Wt%
분자량 50,000의 스티렌 및 말레산 무수물 코폴리머	19
메틸비닐에테르 및 말레산 무수물 코폴리머	20
솔비탄 세스퀴올레이트	10
산화철(III)	20
1,3-디하이드록시 벤조페논	20
2-에틸헥실 2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트	1
4-벤조트리아졸 카복시산	10

[0093] 상기 성분들을 150 °C의 온도에서 함께 혼합하였다.

[0094] 차광 조성물을 드롭-온-디맨드 잉크젯 장치의 저장소에 배치하였다. 인쇄배선판의 구리 회로 트레이스를 커버

링하지 않는 선택적인 마스크를 포토레지스트 일부에 형성하도록 차광 조성물을 선택적으로 적용하기 위해 잉크젯 장치를 프로그래밍화하였다. 차광 조성물을 고압 기술, 즉 70 psi를 사용하여 잉크젯 장치로부터 분사하였다.

[0095] 차광 조성물을 저장소로부터 70 psi로 끌어내어 직경 80  $\mu\text{m}$ 의 오리피스를 가진 잉크젯 노즐을 통해 배출시켰다. 조성물 드롭의 점도는 5 내지 20 cp일 것으로 예측하였다. 잉크젯으로부터 배출됨에 따라, 점성 차광 조성물의 온도는 150  $^{\circ}\text{C}$ 이었다. 조성물을 판상의 포토레지스트에 부착하여 주위온도에서 포토레지스트위에 선택적인 마스크를 형성하였다. 인쇄배선판 주위의 주위 온도는 23  $^{\circ}\text{C}$ 이었다. 조성물의 의점도는 10,000 cp 이상일 것으로 예측하였다.

[0096] 판, 포토레지스트 및 마스크의 복합체를 적어도 275  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 UV 에너지 노출 레벨을 가진 화학 방사선에 노출시켰다. 마스크는 마스크로 덮힌 포토레지스트가 수성 염기에 의해 제거되는 것과 같은 정도의 충분한 양의 UV 에너지를 차단한다. 노출 시간은 화학 방사선에 노출된 포토레지스트의 부분이 수성 염기의 적용동안 온전히 남는 정도의 시간이다.

[0097] 노출되지 않은 포토레지스트와 함께 마스크를 1 중량% 탄산나트륨 일수화물의 염기성 수용액을 사용하여 복합체로부터 현상하였다. 구리 회로 트레이스를 커버링하는 솔더 마스크가 기관상에 남았다. 판을 하나 이상의 다른 판과 적층하여 다층 인쇄배선판을 형성하였다.

[0098] 실시예 4

[0099] 마스크 형성

[0100] 차광 조성물을 다음과 같이 형성하였다.

성분	Wt%
분자량 160,000의 비닐 피롤리돈 및 디메틸아미노 에틸메타크릴레이트 코폴리머	30
분자량 40,000의 스티렌 및 말레산 무수물 코폴리머	20
폴리옥시에틸렌 (20) 트리올레에이트	15
솔비탄 트리올레에이트	10
o-하이드록시페닐-s-트리아진	12.5
벤조페논-1	12.5

[0102] 충분한 양의 메틸 에틸 케톤을 첨가하여 10% 고체 조성물을 제공하였다. 조성물의 성분들을 45  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 함께 혼련하여 혼합물을 형성하였다. 그후, 차광 조성물을 상기 실시예 1, 2 및 3에서와 같이 마스크로서 선택적으로 적용하여, 인쇄배선판상에 구리 회로를 커버하는 솔더 마스크를 형성하였다. 판을 다른 판과 적층하여 다층 라미네이트를 형성하였다.

[0103] 실시예 5

[0104] 마스크 형성

[0105] 차광 조성물을 다음과 같이 형성하였다.

성분	Wt%
분자량 5,000의 폴리비닐 피롤리돈	20
분자량 100,000의 메틸비닐에테르 및 말레산 무수물 코폴리머	20
옥틸살리실레이트	30
옥토크릴렌	10
폴리옥시에틸렌 (40) 모노스테아레이트	20

[0107] 성분들을 150  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 10% 고체 제제를 형성하는데 충분한 양의 아세톤과 혼합하였다. 그후, 차광 조성물을 마스크로서 적용하여 상기 실시예 1, 2 및 3에서와 같이 인쇄배선판상에 솔더 마스크를 형성하였다. 이



어, 솔더 마스크를 가진 판을 다른 판과 적층하여 다층 인쇄배선판을 형성하였다.

[0108] 실시예 5

[0109] 워프 멜트

[0110] 하기 워프 멜트인 차광 조성물을 제조하였다:

성분	Wt%
폴리에틸렌 글리콜	69
산 작용성 아크릴산 폴리머	20
산 엘로우 17	5
하이드록시벤조페논	5
IRGANOX 1010	0.5
산화방지 안정화제	0.5

[0112] 성분들을 60 °C의 온도에서 혼합하였다. 그후, 차광 조성물을 70 내지 90 °C의 온도에서 잉크젯팅을 통해 적용하여 상기 실시예 1, 2 및 3에 기술된 바와 같이 실질적으로 인쇄배선판상에 솔더 마스크를 형성하였다. 이어, 솔더 마스크를 가진 판을 다른 판과 적층하여 다층 인쇄배선판을 형성하였다.