



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월20일
(11) 등록번호 10-2242552
(24) 등록일자 2021년04월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) C08F 220/28 (2006.01)
C08F 220/36 (2006.01) C08F 265/06 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01) G03F 7/033 (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0098836
(22) 출원일자 2020년08월06일
심사청구일자 2020년08월06일
- (30) 우선권주장
1020190179685 2019년12월31일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2017167394 A*
JP11316456 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
코오롱인더스트리 주식회사
서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동)
- (72) 발명자
김용현
서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동)
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

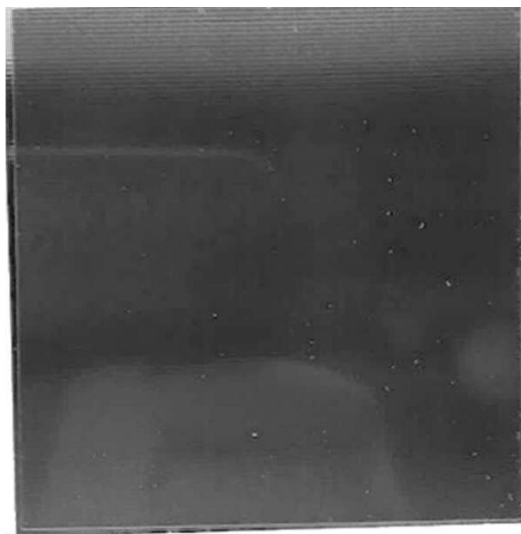
심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 드라이 필름 포토레지스트, 감광성 엘리먼트, 회로기판, 및 디스플레이 장치

(57) 요약

본 발명은 화학식 1로 표시되는 반복단위, 화학식 2로 표시되는 반복단위, 화학식 3으로 표시되는 반복단위, 및 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한 알칼리 현상성 바인더 수지를 사용한 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 드라이 필름 포토레지스트, 감광성 엘리먼트, 회로기판, 및 디스플레이 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 212/08 (2013.01)
C08F 220/06 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)
C08F 220/28 (2013.01)
C08F 220/36 (2013.01)
C08F 265/06 (2013.01)
G03F 7/028 (2013.01)
G03F 7/033 (2013.01)
G03F 7/09 (2013.01)

명세서

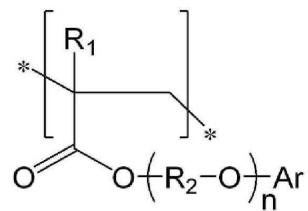
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위, 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한 알칼리 현상성 바인더 수지, 광중합 개시제, 및 광중합성 화합물을 포함하고,

기관 상에 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료에 대하여, 니켈이 함유된 수용액으로 20분 이상 니켈도금 시, 하기 수학적식1로 정의되는 밀착도가 90% 이상인, 감광성 수지 조성물:

[화학식1]



상기 화학식1 에서,

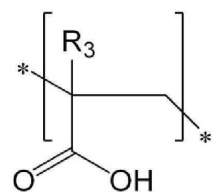
R_1 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R_2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고,

Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

n은 1 내지 20의 정수이고,

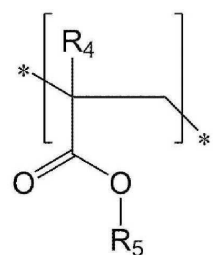
[화학식2]



상기 화학식2 에서,

R_3 는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

[화학식3]

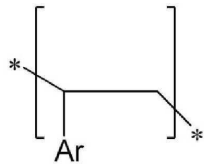


상기 화학식3 에서,

R_4 는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₅는 탄소수 1의 알킬이고,

[화학식4]



상기 화학식4 에서,

Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

[수학식1]

밀착도(%) = (니켈도금 후 기판과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적 / 니켈도금 전 기판과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적) * 100.

청구항 2

제1항에 있어서,

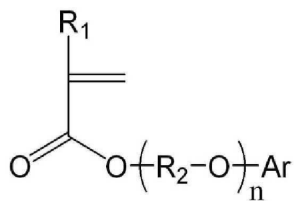
상기 화학식1로 표시되는 반복단위는 상기 알칼리 현상성 바인더 수지에 함유된 전체 반복단위 몰함량 100몰%를 기준으로 5 몰% 이상 40 몰% 이하로 함유되는, 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식1-1로 표시되는 단량체로부터 유래된 반복단위인, 감광성 수지 조성물:

[화학식1-1]



상기 화학식1-1에서,

R₁은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고,

Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

n은 1 내지 20의 정수이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알칼리 현상성 바인더 수지는 상기 알칼리 현상성 바인더 수지에 함유된 전체 반복단위 몰함량 100몰%를

기준으로,

상기 화학식 2로 표시되는 반복단위 20 몰% 이상 60 몰% 이하를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 알칼리 현상성 바인더 수지는 상기 알칼리 현상성 바인더 수지에 함유된 전체 반복단위 몰함량 100몰%를 기준으로,

상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 1 몰% 이상 30 몰% 이하, 및

상기 화학식 4로 표시되는 반복단위 30 몰% 이상 60 몰% 이하를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 반복단위 100 몰에 대하여, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 몰비율이 10 몰 이상 99 몰 이하인, 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 광중합성 화합물은 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 광중합성 화합물은 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

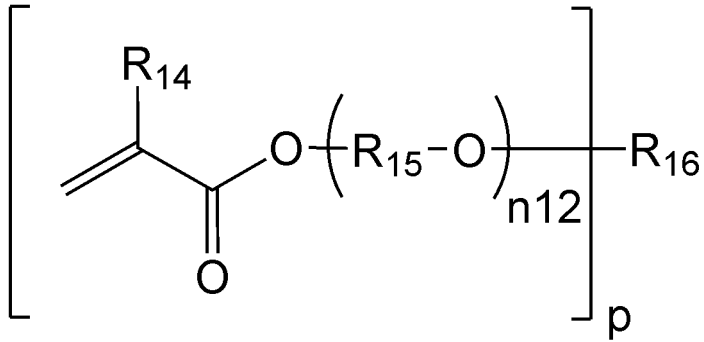
상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 탄소수 1 내지 20의 중심 그룹에 탄소수 1내지 10의 알킬렌 옥사이드 그룹 및 (메트)아크릴레이트 작용기가 각각 3개 이상 결합된 구조를 갖는, 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 12로 표시되는 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물:

[화학식12]



상기 화학식12 에서,

R₁₄은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₁₅는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고,

R₁₆은 탄소수 1 내지 20의 중심 그룹을 포함하는 p가 작용기이고,

n₁₂은 1 내지 20의 정수이고,

p는 상기 R₁₆에 치환되는 작용기수이고, 3 내지 10의 정수이다.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 광중합성 화합물은 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 더 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서,

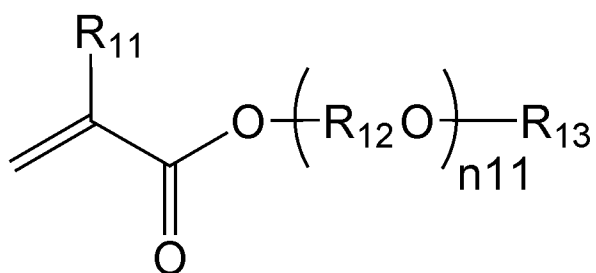
상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 탄소수 1내지 10의 알킬렌 옥사이드 그룹을 포함한 (메트)아크릴레이트를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물:

[화학식11]



상기 화학식11 에서,

R₁₁은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₁₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고,

R₁₃은 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

n₁₁은 1 내지 20의 정수이다.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 수학식1로 정의되는 밀착도 측정에 사용되는 감광성 수지층의 두께는 35 μm 이상 45 μm 이하인 감광성 수지 조성물.

청구항 15

제1항의 감광성 수지 조성물을 함유한 감광성 수지층을 포함하는, 드라이 필름 포토레지스트.

청구항 16

제15항에 있어서,

기판 상에 상기 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층이 적층된 필름 시료에 대하여, 니켈이 함유된 수용액으로 20분 이상 니켈도금 시, 하기 수학식2로 정의되는 밀착도가 90% 이상인, 드라이 필름 포토레지스트:

[수학식2]

밀착도(%) = (니켈도금 후 기판과 접촉한 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층 표면적 / 니켈도금 전 기판과 접촉한 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층 표면적) * 100.

청구항 17

고분자 기재; 및 상기 고분자 기재 상에 형성된 감광성 수지층을 포함하고,

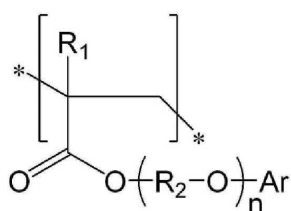
상기 감광성 수지층은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위; 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위;를 포함한 알칼리 현상성 바인더 수지와 광중합성 화합물을 포함하며,

기판 상에 상기 감광성 수지층이 적층된 필름 시료에 대하여, 니켈이 함유된 수용액으로 20분 이상 니켈도금시, 하기 수학식3으로 정의되는 밀착도가 90% 이상인, 감광성 엘리먼트:

[수학식3]

밀착도(%) = (니켈도금 후 기판과 접촉한 감광성 엘리먼트의 감광성 수지층 표면적 / 니켈도금 전 기판과 접촉한 감광성 엘리먼트의 감광성 수지층 표면적) * 100,

[화학식1]



상기 화학식1 에서,

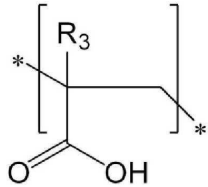
R₁은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고,

Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

n은 1 내지 20의 정수이고,

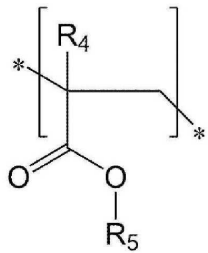
[화학식2]



상기 화학식2 에서,

R₃는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

[화학식3]

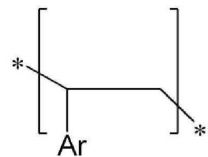


상기 화학식3 에서,

R₄는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₅는 탄소수 1의 알킬이고,

[화학식4]



상기 화학식4 에서,

Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이다

청구항 18

삭제

청구항 19

제1항의 감광성 수지 조성물을 함유한 감광성 수지층을 포함하는, 회로 기판.

청구항 20

제1항의 감광성 수지 조성물을 함유한 감광성 수지층을 포함하는, 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 드라이 필름 포토레지스트, 감광성 엘리먼트, 회로기판, 및 디스플레이 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 감광성 수지 조성물은 인쇄회로기판(Printed Circuit Board; PCB)이나 리드 프레임(Lead Frame)에 사용되고 있는 드라이 필름 포토레지스트(Dry Film Photoresist, DFR), 액상 포토레지스트(Liquid Photoresist Ink) 등의 형태로 사용되고 있다.

[0003] 현재는 인쇄회로기판(PCB)나 리드 프레임 제조뿐만 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 림 베리어(Rib barrier)나 기타 디스플레이의 ITO 전극, 버스 어드레스(Bus Address) 전극, 블랙 매트릭스(Black Matrix) 제조 등에도 드라이 필름 포토레지스트가 널리 사용되고 있다.

[0004] 이러한, 일반적으로 드라이 필름 포토레지스트는 동장적층판(Copper Clad Laminates) 상에 적층되는 용도로 많이 사용된다. 이와 관련하여 인쇄회로기판(Printed Circuit Board, PCB)의 제조과정의 일 예로는, PCB의 원판소재인 동장적층판을 라미네이션하기 위해 먼저 전처리공정을 거친다. 전처리공정은 외층공정에서는 드릴링, 디버링(deburing), 정면 등의 순이며, 내층공정에서는 정면 또는 산세를 거친다. 정면공정에서는 bristle brush 및 jet pumice 이 주로 사용되며, 산세는 soft etching 및 5wt% 황산 산세를 거칠 수 있다.

[0005] 전처리공정을 거친 동장적층판에 회로를 형성시키기 위해서는 일반적으로 동장적층판의 구리층 위에 드라이 필름 포토레지스트(이하, DFR이라 함)을 라미네이션한다. 이 공정에서는 라미네이터를 이용하여 DFR의 보호 필름을 벗겨내면서 DFR의 포토레지스트층을 구리 표면 위에 라미네이션시킨다. 일반적으로 라미네이션 속도 0.5~3.5m/min, 온도 100~130℃, 로울러 압력 가열롤압력 10~90psi에서 진행한다.

[0006] 라미네이션 공정을 거친 인쇄회로기판은 기판의 안정화를 위하여 15분 이상 방치한 후 원하는 회로패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 DFR의 포토레지스트에 대해 노광을 진행한다. 이 과정에서 포토마스크에 자외선을 조사하면 자외선이 조사된 포토레지스트는 조사된 부위에서 함유된 광개시제에 의해 중합이 개시된다. 먼저 초기에는 포토레지스트 내의 산소가 소모되고, 다음 활성화된 모노머가 중합되어 가교반응이 일어나고 그 후 많은 양의 모노머가 소모되면서 중합반응이 진행된다. 한편 미노광부위는 가교 반응이 진행되지 않은 상태로 존재하게 된다.

[0007] 다음 포토레지스트의 미노광 부분을 제거하는 현상공정을 진행하는데, 알카리 현상성 DFR인 경우 현상액으로 0.8~1.2wt%의 포타슘카보네이트 및 소듐카보네이트 수용액이 사용된다. 이 공정에서 미노광 부분의 포토레지스트는 현상액 내에서 결합제 고분자의 카르복시산과 현상액의 비누화 반응에 의해서 씻겨나가고, 경화된 포토레지스트는 구리표면 위에 잔류하게 된다.

[0008] 다음 내층 및 외층공정에 따라 다른 공정을 거쳐 회로가 형성된다. 내층공정에서는 부식과 박리공정을 통하여 기판 상에 회로가 형성되며 외층공정에서는 도금 및 텐팅 공정을 거친 후 에칭과 솔더 박리를 진행하고 소정의 회로를 형성시킨다.

[0009] 한편, 도금을 진행하는 과정에서, 드라이 필름의 도금 내성이 부족한 경우 기포가 발생이나 높은 pH로 인해 경화된 포토레지스트가 들뜸이나 유실 발생하는 한계가 있었다. 특히, ENIG도금공정 중 니켈도금 시 발생하는 기포로 인해 경화된 포토레지스트가 들뜸이나 유실 발생하는 경우가 일반적이다.

[0010] 따라서 향상된 도금 내성을 갖는 드라이 필름의 필요성이 증대되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

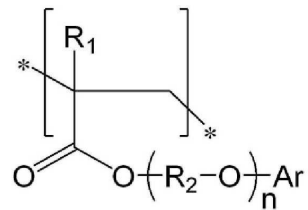
[0011] 본 발명은 향상된 도금 내성을 구현하면서 동시에 25 μ m 이하의 뛰어난 1:1 해상도를 구현할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기의 감광성 수지 조성물을 이용한 드라이 필름 포토레지스트, 감광성 엘리먼트, 회로기판, 및 디스플레이 장치를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 명세서에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위, 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한 알칼리 현상성 바인더 수지, 광중합 개시제, 및 광중합성 화합물을 포함하고, 기판 상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료에 대하여, 니켈이 함유된 수용액으로 20분 이상 니켈도금 시, 하기 수화식1로 정의되는 밀착도가 90% 이상인 감광성 수지 조성물을 제공한다.

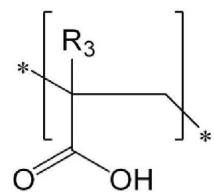
[0014] [화학식1]



[0015]

[0016] 상기 화학식1 에서, R₁은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고, n은 1 내지 20의 정수이고,

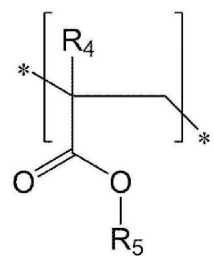
[0017] [화학식2]



[0018]

[0019] 상기 화학식2 에서, R₃는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

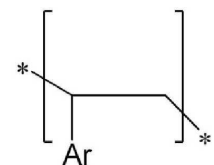
[0020] [화학식3]



[0021]

[0022] 상기 화학식3 에서, R₄는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R₅는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

[0023] [화학식4]



[0024]

[0025] 상기 화학식4 에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

- [0026] [수학식1]
- [0027] 밀착도(%) = (니켈도금 후 기판과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적 / 니켈도금 전 기판과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적) * 100.
- [0028] 본 명세서에서는 또한, 상기 감광성 수지 조성물을 함유한 감광성 수지층을 포함하는 드라이 필름 포토레지스트가 제공된다.
- [0029] 본 명세서에서는 또한, 고분자 기재; 및 상기 고분자 기재 상에 형성된 감광성 수지층을 포함하고, 기판 상에 상기 감광성 수지층이 적층된 필름 시료에 대하여, 니켈이 함유된 수용액으로 20분 이상 니켈도금 시, 하기 수학식3으로 정의되는 밀착도가 90% 이상인 감광성 엘리먼트가 제공된다.
- [0030] [수학식3]
- [0031] 밀착도(%) = (니켈도금 후 기판과 접촉한 감광성 엘리먼트의 감광성 수지층 표면적 / 니켈도금 전 기판과 접촉한 감광성 엘리먼트의 감광성 수지층 표면적) * 100.
- [0032] 본 명세서에서는 또한, 상기 감광성 수지 조성물을 함유한 감광성 수지층을 포함하는 회로 기판 및 디스플레이 장치가 제공된다.
- [0034] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 드라이 필름 포토레지스트, 감광성 엘리먼트, 회로기판, 및 디스플레이 장치에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0036] 본 명세서에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [0037] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [0038] 본 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0039] 그리고, 본 명세서에서 '제 1' 및 '제 2'와 같이 서수를 포함하는 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로 사용되며, 상기 서수에 의해 한정되지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위 내에서 제 1 구성요소는 제 2 구성요소로도 명명될 수 있고, 유사하게 제 2 구성요소는 제 1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0040] 본 명세서에서, 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 본 명세서에서, "치환"이라는 용어는 화합물 내의 수소 원자 대신 다른 작용기가 결합하는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정되지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0042] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 카르보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미드기; 1차 아미노기; 카르복시기; 술폰산기; 술폰아미드기; 포스포옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 시클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알콕시실릴알킬기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수도 있다.
- [0043] 본 명세서에서, $\frac{\text{---}}{\text{---}}$, 또는 ---^* 는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미하고, 직접결합은 L 로 표시되는 부분에 별도의 원자가 존재하지 않은 경우를 의미한다.
- [0044] 본 명세서에서, (메트)아크릴은 아크릴 및 메타크릴을 모두 포함하는 의미이다.
- [0045] 본 명세서에 있어서, 알킬기는 알케인(alkane)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 상기 직쇄 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20인 것이 바람직하다. 또한, 상기 분지쇄 알킬기

의 탄소수는 3 내지 20이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펀틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실, 2,6-디메틸헵탄-4-일 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 상기 알킬기는 치환 또는 비치환될 수 있으며, 치환되는 경우 치환기의 예시는 상술한 바와 같다.

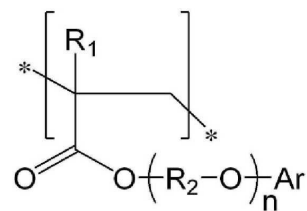
[0046] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 아렌(arene)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페틸레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 아릴기는 치환 또는 비치환될 수 있으며, 치환되는 경우 치환기의 예시는 상술한 바와 같다.

[0048] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0050] 1. 감광성 수지 조성물

[0051] 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위, 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한 알칼리 현상성 바인더 수지, 광중합 개시제, 및 광중합성 화합물을 포함하고, 기판 상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료에 대하여, 니켈이 함유된 수용액으로 20분 이상 니켈도금 시, 하기 수학적식1로 정의되는 밀착도가 90% 이상인 감광성 수지 조성물이 제공될 수 있다.

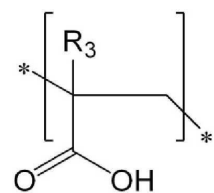
[0052] [화학식1]



[0053]

[0054] 상기 화학식1 에서, R₁은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고, n은 1 내지 20의 정수이고,

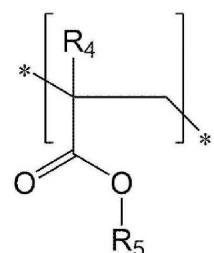
[0055] [화학식2]



[0056]

[0057] 상기 화학식2 에서, R₃는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

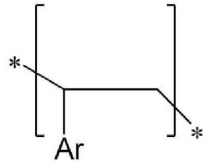
[0058] [화학식3]



[0059]

[0060] 상기 화학식3 에서, R_4 는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R_5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

[0061] [화학식4]



[0062]

[0063] 상기 화학식4 에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

[0064] [수학식1]

[0065] 밀착도(%) = (니켈도금 후 기관과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적 / 니켈도금 전 기관과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적) * 100.

[0066] 본 발명자들은 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물은 알칼리 현상성 바인더 수지 내에 상기 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함시켜, 알칼리 현상성 바인더 수지의 도금 내성을 향상시킴에 따라, 상기 감광성 수지 조성물을 이용한 드라이 필름 포토레지스트의 니켈도금 시 수소기포에 의한 들뜸현상을 최소화할 수 있음을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.

[0068] (1) 알칼리 현상성 바인더 수지

[0069] 본 발명의 알칼리 현상성 바인더 수지는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위, 및 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0070] 구체적으로, 상기 알칼리 현상성 바인더 수지는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위, 및 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위의 랜덤 공중합체를 포함할 수 있다.

[0071] 상기 알칼리 현상성 바인더 수지 내에 상기 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함시켜, 상기 화학식1로 표시되는 반복단위에 포함된 벤젠 구조를 통해 알칼리 현상성 바인더 수지의 소수성 정도를 증가시킴에 따라, 상기 감광성 수지 조성물을 이용한 드라이 필름 포토레지스트의 현상공정에서 거품(foam) 발생을 억제하여 우수한 현상성을 나타내며, 기관 밀착력을 향상시켜 적정물성(해상도, 세션 밀착력 등)을 확보할 수 있다.

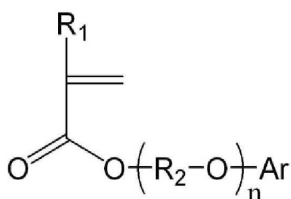
[0072] 상기 화학식1에서, R_1 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 중 어느 하나일 수 있으며, 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬의 구체적인 예로는 메틸을 들 수 있다.

[0073] 상기 화학식1에서, R_2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬렌의 구체적인 예로는 에틸렌을 들 수 있다.

[0074] 상기 화학식1에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고, 상기 탄소수 6 내지 20의 아릴의 구체적인 예로는 페닐을 들 수 있다.

[0075] 상기 화학식1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식1-1로 표시되는 단량체로부터 유래된 반복단위일 수 있다.

[0076] [화학식1-1]



[0077]

[0078] 상기 화학식1-1에서, R_1 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R_2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고, n은 1 내지 20의 정수이다. 상기 화학식1-1에서, R_1 , R_2 , Ar, n에 관한 내용은 상기 화학식1에서 상술한 내용과 같다.

[0079] 상기 화학식1-1로 표시되는 단량체의 구체적인 예로, 페녹시폴리에틸렌옥시아크릴레이트, 보다 구체적으로는 2-페녹시에틸메타크릴레이트(PHEMA)를 들 수 있다.

[0080] 상기 화학식1로 표시되는 반복단위는 상기 알칼리 현상성 바인더 수지에 함유된 전체 반복단위 몰함량 100몰%를 기준으로 5 몰% 이상 40 몰% 이하, 또는 5 몰% 이상 30 몰% 이하, 또는 5 몰% 이상 25 몰% 이하, 또는 10 몰% 이상 25 몰% 이하로 함유될 수 있다.

[0081] 상기 화학식2 내지 4에서, R_3 및 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R_5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이다.

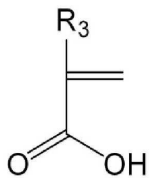
[0082] 상기 화학식2 내지 4에서, R_3 및 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 중 어느 하나일 수 있으며, 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬의 구체적인 예로는 메틸을 들 수 있다.

[0083] R_5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬의 구체적인 예로는 메틸을 들 수 있다.

[0084] Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고, 상기 탄소수 6 내지 20의 아릴의 구체적인 예로는 페닐을 들 수 있다.

[0085] 상기 화학식2로 표시되는 반복단위는 하기 화학식2-1로 표시되는 단량체로부터 유래된 반복단위일 수 있다.

[0086] [화학식2-1]

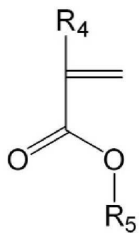


[0087]

[0088] 상기 화학식2-1에서, R_3 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이다. 상기 화학식2-1에서, R_3 에 관한 내용은 상기 화학식2에서 상술한 내용과 같다. 상기 화학식2-1로 표시되는 단량체의 구체적인 예로, 메타크릴산(Methacrylic acid, MAA)을 들 수 있다.

[0089] 상기 화학식3으로 표시되는 반복단위는 하기 화학식3-1로 표시되는 단량체로부터 유래된 반복단위일 수 있다.

[0090] [화학식3-1]

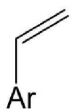


[0091]

[0092] 상기 화학식3-1에서, R_4 는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R_5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬이다. 상기 화학식3-1에서, R_4 및 R_5 에 관한 내용은 상기 화학식3에서 상술한 내용과 같다. 상기 화학식3-1로 표시되는 단량체의 구체적인 예로, 메틸메타크릴레이트(Methylmethacrylate, MMA)를 들 수 있다.

[0093] 상기 화학식4로 표시되는 반복단위는 하기 화학식4-1로 표시되는 단량체로부터 유래된 반복단위일 수 있다.

[0094] [화학식4-1]



[0095]

[0096] 상기 화학식4-1에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이다. 상기 화학식4-1에서, Ar에 관한 내용은 상기 화학식4에서 상술한 내용과 같다. 상기 화학식4-1로 표시되는 단량체의 구체적인 예로, 스티렌(Styrene, SM)을 들 수 있다.

- [0097] 상기 알칼리 현상성 바인더 수지는 상기 알칼리 현상성 바인더 수지에 함유된 전체 반복단위 몰함량 100몰%를 기준으로, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위 20 몰% 이상 60 몰% 이하, 또는 20 몰% 이상 50 몰% 이하, 또는 30 몰% 이상 40 몰% 이하를 포함할 수 있다.
- [0098] 또한, 상기 알칼리 현상성 바인더 수지는 상기 알칼리 현상성 바인더 수지에 함유된 전체 반복단위 몰함량 100 몰%를 기준으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 1 몰% 이상 30 몰% 이하, 또는 5 몰% 이상 30 몰% 이하, 및 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위 30 몰% 이상 60 몰% 이하, 또는 30 몰% 이상 50 몰% 이하, 또는 30 몰% 이상 40 몰% 이하를 포함할 수 있다.
- [0099] 보다 구체적으로, 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위 100 몰에 대하여, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 몰비율이 10 몰 이상 99 몰 이하, 또는 15 몰 이상 95 몰 이하, 또는 20 몰 이상 95 몰 이하일 수 있다.
- [0100] 이처럼, 소수성인 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위 함량이 증가됨에 따라, 알칼리 현상성 바인더 수지의 소수성 정도 또한 증대되어, 상기 감광성 수지 조성물을 이용한 드라이 필름 포토레지스트의 현상공정에서 거품(foam) 발생을 억제할 수 있다.
- [0101] 상기 알칼리 현상성 바인더 수지는 중량평균분자량이 30000 g/mol 이상 150000 g/mol 이하이며, 유리전이온도는 20 ℃ 이상 150 ℃ 이하일 수 있다. 이에 따라, 드라이 필름 포토레지스트의 코팅성, 추종성, 그리고 회로형성 후 레지스트 자체의 기계적 강도가 향상될 수 있다.
- [0102] 본 명세서에서, 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다.
- [0103] 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 알칼리 현상성 바인더 수지는 1.0 (w/w)% in THF (고형분 기준 약 0.5 (w/w)%)의 농도가 되도록 테트라히드로푸란에 용해시켜 0.45 μ m Pore Size의 Syringe Filter를 이용하여 여과 후 GPC에 20 μ l를 주입하고, GPC의 이동상은 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran, THF)을 사용하고, 1.0mL/분의 유속으로 유입하였으며, 컬럼은 Agilent PLgel 5 μ m Guard (7.5 x 50 mm) 1개와 Agilent PLgel 5 μ m Mixed D (7.5 x 300 mm) 2개를 직렬로 연결하고, 검출기로는 Agilent 1260 Infinity II system, RI Detector를 이용하여 40 ℃에서 측정하였다.
- [0104] 이를, 테트라히드로푸란에 0.1 (w/w)% 농도로 아래와 같이 다양한 분자량을 갖는 폴리스티렌을 용해시킨 폴리스티렌 표준품 시료(STD A, B, C, D)를 0.45 μ m Pore Size의 Syringe Filter로 여과 후 GPC에 주입하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 알칼리 현상성 바인더 수지의 중량평균분자량(Mw)의 값을 구하였다.
- [0105] STD A (Mp) : 791,000 / 27,810 / 945
- [0106] STD B (Mp) : 282,000 / 10,700 / 580
- [0107] STD C (Mp) : 126,000 / 4,430 / 370
- [0108] STD D (Mp) : 51,200 / 1,920 / 162
- [0109] 유리전이온도는 DSC(Differential Scanning Calorimeter)(Perkin-Elmer사, DSC-7)에 reference와 바인더 폴리머를 비교하였다. 온도 설정은 20℃에서 15분 유지한 후, 200℃까지 승온속도 1℃/min로 승온시켜 측정할 수 있다.
- [0110] 상기 알칼리 현상성 바인더 수지는 산가가 120 mgKOH/g 이상 200 mgKOH/g 이하, 또는 140 mgKOH/g 이상 160 mgKOH/g 이하일 수 있다. 산가는 상기 알칼리 현상성 바인더 수지를 1g 남짓 샘플링하여 50ml 혼합용제(MeOH 20%, Acetone80%)에 녹이고 1%-페놀프탈레인 지시약을 두 방울 첨가한 다음, 0.1N-KOH로 적정하여 산가를 측정하였다.
- [0111] 상기 알칼리 현상성 바인더 수지는, 고형분 기준으로 감광성 수지 조성물 총 중량에 대하여, 20 중량% 이상 80 중량% 이하로 포함된다. 상기 알칼리 현상성 바인더 수지의 함량이 상기 범위 내에 있는 경우 회로형성 후, 세션 밀착력을 강화시키는 효과를 얻을 수 있다. 상기 중량의 기준인 고형분은, 상기 감광성 수지 조성물에서 용매를 제외한 나머지 성분을 의미한다.
- [0112] 상기 알칼리 현상성 바인더 수지는, 고형분 기준으로 감광성 수지 조성물 총중량에 대하여, 20 중량% 이상 80

중량% 이하로 포함된다. 상기 알칼리 현상성 바인더 수지의 함량이 상기 범위 내에 있는 경우 회로형성 후, 세션 밀착력을 강화시키는 효과를 얻을 수 있다. 상기 중량의 기준인 고형분은, 상기 감광성 수지 조성물에서 용매를 제외한 나머지 성분을 의미한다.

[0113] 본 발명의 알칼리 현상성 바인더 수지의 함량은 감광성 수지 조성 총 중량에 대하여 40 중량% 이상 70중량% 이하일 수 있다. 상기 알칼리 현상성 바인더 수지의 함량이 전체 감광성 수지 조성물에 대하여 40중량% 미만일 경우, 현상단 오염이 발생하여 단락 등의 불량을 초래하는 단점이 있고, 70중량%를 초과할 경우 밀착력과 해상도 등의 회로물성이 불량해 지는 문제가 있다.

[0115] (2) 광중합 개시제

[0116] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에 포함되는 광중합 개시제는 UV 및 기타 radiation에 의해서 광중합성 모노머의 연쇄반응을 개시시키는 물질로서, 드라이 필름 포토레지스트의 경화에 중요한 역할을 한다.

[0117] 상기 광중합 개시제로 사용할 수 있는 화합물로는 2-메틸 안트라퀴논, 2-에틸 안트라퀴논 등의 안트라퀴논 유도체; 벤조인 메틸 에테르, 벤조페논, 페난트렌 퀴논, 4,4'-비스-(디메틸아미노)벤조페논 등의 벤조인 유도체를 들 수 있다.

[0118] 이외에도 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4'-5,5'-테트라페닐비스이미다졸, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-[4-모르폴리노페닐] 부탄-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 1-[4-(2-히드록시메톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 3,3-디메틸-4-메톡시벤조페논, 벤조페논, 1-클로로-4-프로폭시티옥산톤, 1-(4-이소프로필페닐)2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-벤조일-4'-메틸디메틸설파이드, 4-디메틸아미노벤조산, 메틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 부틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 2-에틸헥실 4-디메틸아미노벤조에이트, 2-이소아밀 4-디메틸아미노벤조에이트, 2,2-디에톡시아세토페논, 벤질케톤 디메틸아세탈, 벤질케톤 β-메톡시 디에틸아세탈, 1-페닐-1,2-프로필디옥심-o,o'-(2-카르보닐)에톡시에테르, 메틸 o-벤조일벤조에이트, 비스[4-디메틸아미노페닐]케톤, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 벤질, 벤조인, 메톡시벤조인, 에톡시벤조인, 이소프로폭시벤조인, n-부톡시벤조인, 이소부톡시벤조인, tert-부톡시벤조인, p-디메틸아미노아세토페논, p-tert-부틸트리클로로아세토페논, p-tert-부틸디클로로아세토페논, 티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 디벤조수베론, α, α-디클로로-4-페녹시아세토페논, 펜틸 4-디메틸아미노벤조에이트 중에서 선택된 화합물을 광중합 개시제로 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0119] 상기 광중합 개시제는, 고형분 기준으로 감광성 수지 조성물 총 중량에 대하여, 1 중량% 이상 10 중량% 이하로 포함된다. 상기 광중합 개시제의 함량이 상기 범위 내에 있는 경우 충분한 감도를 얻을 수 있다. 상기 중량의 기준인 고형분은, 상기 감광성 수지 조성물에서 용매를 제외한 나머지 성분을 의미한다.

[0120] 상기 광중합 개시제의 함량이 1 중량% 미만일 경우, 광효율이 낮아 노광량이 많이 들어가야 하기 때문에 생산효율성이 극히 저하되는 단점이 있고, 10중량%를 초과할 경우 필름이 부서지기 쉬운(brittle) 단점과 현상액 오염성이 높아져 단락 등의 불량을 초래하는 문제가 있다.

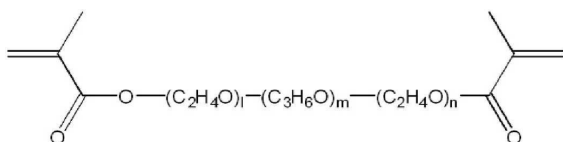
[0122] (3) 광중합성 화합물

[0123] 본 발명의 광중합성 화합물은 UV 노광 후 현상액에 대한 내성을 가져 패턴 형성이 가능하게 한다.

[0124] 한편, 상기 광중합성 화합물은 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 알킬렌글리콜계 디(메트)아크릴레이트, 또는 비스페놀계 디(메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

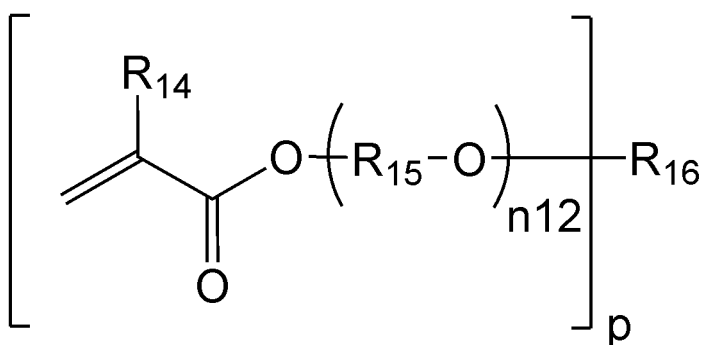
[0125] 상기 알킬렌글리콜계 디(메트)아크릴레이트로는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0126] [화학식5]



[0127]

- [0128] 상기 화학식 5에서, $1+n$ 은 2 또는 3의 정수이고, m 은 12 내지 18의 정수이다.
- [0129] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 감광성 수지 조성물의 소수성을 향상시켜 현상액 및 도금액에 대한 내성을 현격히 증가시키고, 경화막의 박리 시간을 단축시킬 수 있다.
- [0130] 본 발명에서는 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 감광성 수지 조성물 고형분 총 중량에 대하여 10 중량% 이상 60중량% 이하, 또는 20 중량% 이상 40중량% 이하일 수 있다.
- [0131] 만일 상기 화학식 5로 표시되는 화합물의 함량이 감광성 수지 조성물 고형분 총 중량에 대하여, 10 중량% 미만 일 경우, 화학식 5로 표시되는 화합물의 첨가에 따른 효과가 미흡하고, 60중량%를 초과할 경우에는 소수성이 증가하여 노광 후 현상 공정에서의 현상시간이 급격히 증가하는 문제점이 발생될 수 있다.
- [0132] 상기 비스페놀계 디(메트)아크릴레이트로는 에틸렌옥사이드가 함유된 상기 비스페놀계 디(메트)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 상기 에틸렌옥사이드가 함유된 상기 비스페놀계 디(메트)아크릴레이트는 분자당 에틸렌옥사이드가 8몰 이하로 함유된 비스페놀계 디(메트)아크릴레이트 및 분자당 에틸렌옥사이드가 8몰 초과 16몰 이하로 함유된 비스페놀계 디(메트)아크릴레이트의 2종을 포함할 수 있다.
- [0133] 상기 에틸렌옥사이드가 8몰 이하로 함유된 비스페놀계 디(메트)아크릴레이트의 예로는 Miwon Specialty Chemical Co., Ltd.제품의 Miramer M244(BPA(EO)3DA, Bisphenol A (EO)₃ Diacrylate), Miramer M240(BPA(EO)₄DA, Bisphenol A (EO)₄ Diacrylate), Miramer M241(Bisphenol A (EO)₄ Dimethacrylate)를 들 수 있다.
- [0134] 상기 에틸렌옥사이드가 8몰 초과 16몰 이하로 함유된 비스페놀계 디(메트)아크릴레이트의 예로는 Miwon Specialty Chemical Co., Ltd.제품의 Miramer M2100 (BPA(EO)₁₀DA, Bisphenol A (EO)₁₀ Diacrylate), Miramer M2200 (BPA(EO)₂₀DA, Bisphenol A (EO)₂₀ Diacrylate), Miramer M2101 (Bisphenol A (EO)₁₀ Dimethacrylate) 등을 사용할 수 있다.
- [0135] 보다 구체적으로, 분자당 에틸렌옥사이드가 8몰 초과 16몰 이하로 함유된 비스페놀계 디(메트)아크릴레이트 100 중량부에 대하여, 분자당 에틸렌옥사이드가 8몰 이하로 함유된 비스페놀계 디(메트)아크릴레이트를 100 중량부 이하, 50 중량부 이하, 1 중량부 이상 100 중량부 이하, 또는 1 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [0136] 한편, 상기 광중합성 화합물은 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [0137] 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 탄소수 1 내지 20의 중심 그룹에 탄소수 1내지 10의 알킬렌 옥사이드 그룹 및 (메트)아크릴레이트 작용기가 각각 3개 이상 결합된 구조를 가질 수 있다.
- [0138] 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 12로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0139] [화학식12]



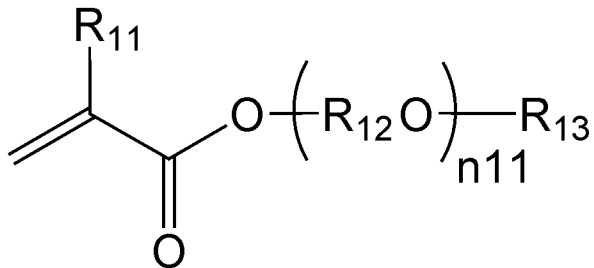
- [0140]
- [0141] 상기 화학식12 에서, R_{14} 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R_{15} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, R_{16} 은 탄소수 1 내지 20의 중심 그룹을 포함하는 p 가 작용기이고, $n12$ 은 1 내지 20의 정수이고, p 는 상기 R_{16} 에 치환되는 작용기수이고, 3 내지 10의 정수이다.
- [0142] 상기 광중합성 화합물은 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 더 포함할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 감광성 수지 조성물은 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 및 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화

합물의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0143] 상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 옥사이드 그룹을 포함한 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[0144] 보다 구체적으로, 상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0145] [화학식 11]



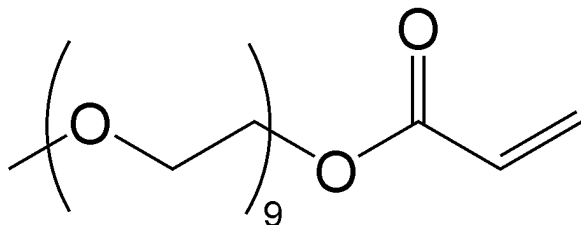
[0146]

[0147] 상기 화학식 11에서, R₁₁은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R₁₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, R₁₃은 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, n₁₁은 1 내지 20의 정수이다.

[0148] 상기 화학식 11로 표시되는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 및 상기 화학식 12로 표시되는 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하여, 기존 제품과의 회로물성은 동등하나 광경화 속도를 빠르게 하여 그로 인한 필름에서 발색이 발생하는 시간을 빠르게 하고 발색 변화량을 높이게 하는 기술적 이유로 콘트라스트 변경 시간이 개선됨에 따라, 우수한 현상성을 확보할 수 있다.

[0149] 구체적으로, 상기 화학식 11에서, n₁₁은 1 내지 20의 정수, 1 내지 10의 정수, 또는 5 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 화학식 11로 표시되는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 예가 크게 한정되지 않으나, 예를 들어 하기 화학식 A로 표시되는 A040(Methoxy propylene glycol [400] acrylate) 일 수 있다.

[0150] [화학식 A]



[0151]

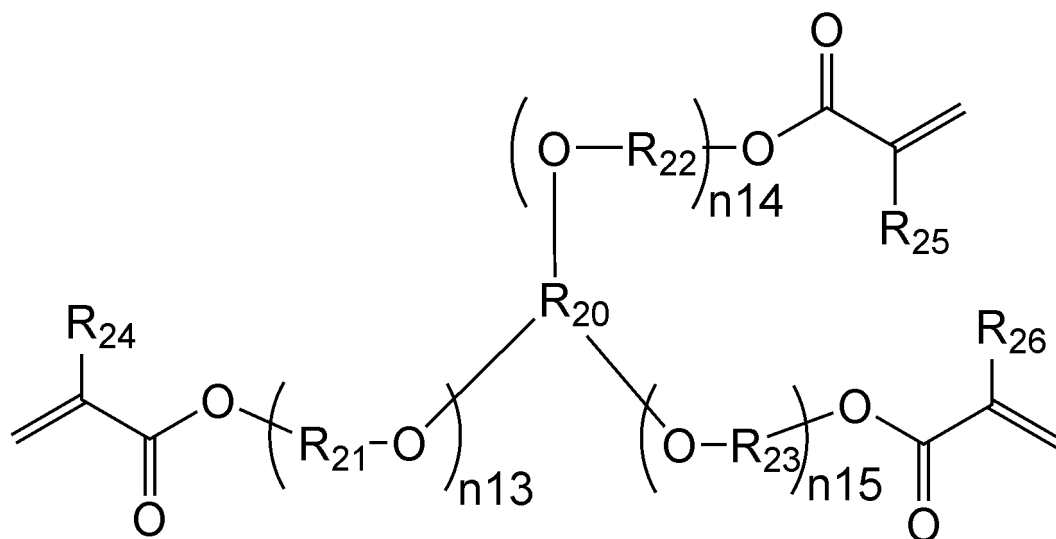
[0152] 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물이 상기 화학식 11로 표시되는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함함에 따라, 광경화 속도를 빠르게 하는 기술적 원인에 의하여 노광되는 부분의 필름 색 변화를 빠르게 구현하는 효과를 구현할 수 있다.

[0153] 또한, 상기 화학식 12에서 n₁₂은 1 내지 20의 정수, 1 내지 10의 정수, 또는 1 내지 5의 정수 이고, p는 상기 R₁₆에 치환되는 작용기수를 의미하는 것으로, 3 내지 10의 정수, 3 내지 5의 정수, 또는 3 내지 4의 정수일 수 있다.

[0154] 즉, 상기 화학식 12에서 상기 R₁₆에 치환되는 작용기수를 의미하는 p가 3 내지 10의 정수임에 따라 상기 화학식 12로 표시되는 3 관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물일 수 있다.

[0155] 구체적으로, 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 12-1로 표시될 수 있다.

[0156] [화학식 12-1]



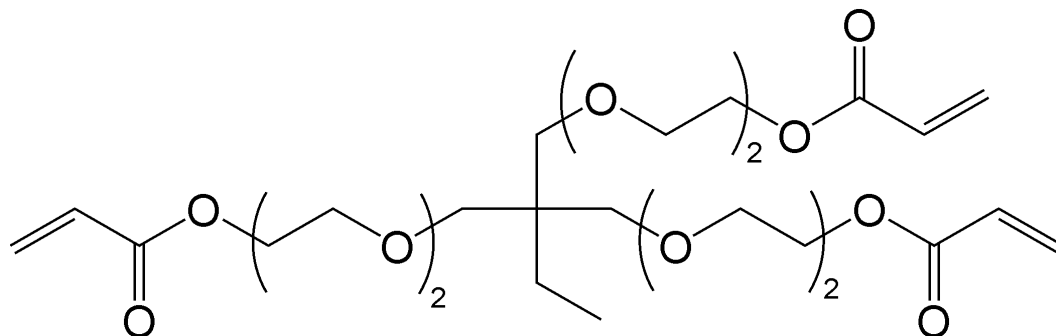
[0157]

[0158] 상기 화학식 12-1에서, R₂₀은 3가의 유기기이고, R₂₁ 내지 R₂₃는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, R₂₄ 내지 R₂₆는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, n 내지 n5는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

[0159] 상기 화학식 12-1에서 n13 내지 n15는 1 내지 20의 정수, 1 내지 10의 정수, 또는 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0160] 상기 화학식 12로 표시되는 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 예가 크게 한정되지 않으나, 예를 들어 하기 화학식 B로 표시되는 T063 (Trimethylolpropane [E0]₆ triacrylate) 일 수 있다.

[0161] [화학식 B]



[0162]

[0163] 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물이 상기 화학식 12로 표시되는 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함함에 따라, 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물에 비해 상기 화학식 12로 표시되는 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물이 광경화 시 가교결합이 증가하고 반응기가 많은 기술적 원인에 의하여 회로 물성 저하를 방지하며 발색 변화량을 증가시키는 효과를 구현할 수 있다.

[0164] 또한, 상기 광중합성 화합물은 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 상기 화학식 11로 표시되는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 및 상기 화학식 12로 표시되는 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0165] 즉, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물은 광중합성 화합물을 포함하며, 상기 광중합성 화합물은 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 및 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0166] 구체적으로, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물은 상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 상기 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 500 중량부 이상 1500 중량부 이하, 500 중량부 이상 1000 중량부 이하, 750 중량부 이상 1000 중량부 이하, 800 중량부 이상 900 중량부 이하로 포함할 수 있다.

- [0167] 또한, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물은 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 상기 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 500 중량부 이상 1000 중량부 이하, 500 중량부 이상 800 중량부 이하, 500 중량부 이상 750 중량부 이하, 500 중량부 이상 700 중량부 이하, 500 중량부 이상 600 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [0168] 또한, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물은 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 상기 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 500 중량부 이상 1000 중량부 이하, 500 중량부 이상 800 중량부 이하, 500 중량부 이상 750 중량부 이하, 500 중량부 이상 700 중량부 이하, 500 중량부 이상 600 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [0169] 상술한 바와 같이 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는 동시에, 상기 중량 범위를 만족하도록 포함함에 따라, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물은 적절한 회로물성의 발현이 가능하며, $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이상의 광량을 주었을 때, 노광되는 부분의 빠른 발색 및 색변화가 가능한 기술적 효과가 구현될 수 있다.
- [0170] 보다 구체적으로, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물은 상기 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 상기 화학식 11로 표시되는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 및 상기 화학식 12로 표시되는 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 100 중량부 이하, 50 중량부 이하, 1 중량부 이상 100 중량부 이하, 또는 1 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [0171] 상기 광중합성 화합물의 함량은 고형분 기준으로 감광성 수지 조성물 총 중량에 대하여, 10 중량% 이상 70중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 광중합성 화합물의 함량이 상기 범위 내에 있는 경우 광감도와 해상도, 밀착성 등을 강화시키는 효과를 얻을 수 있다. 상기 중량의 기준인 고형분은, 상기 감광성 수지 조성물에서 용매를 제외한 나머지 성분을 의미한다.
- [0173] (4) 감광성 수지 조성물
- [0174] 상기 감광성 수지 조성물은, 기판 상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료에 대하여, 니켈이 함유된 수용액으로 20분 이상 니켈도금시, 하기 수학적식1로 정의되는 밀착도가 90% 이상, 또는 90% 이상 100% 이하일 수 있다.
- [0175] [수학적식1]
- [0176]
$$\text{밀착도}(\%) = (\text{니켈도금 후 기판과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적} / \text{니켈도금 전 기판과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적}) * 100$$
- [0177] 상기 수학적식1로 정의되는 밀착도는 니켈도금 전 기판과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적 대비 니켈도금 후 기판과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적의 퍼센트 비율을 의미한다.
- [0178] 상기 밀착도를 구하기 위한 표면적은 광학현미경 이미지를 통해 측정할 수 있다.
- [0179] 상기 니켈도금의 구체적인 조건이 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 니켈이 함유된 수용액으로 ICP NICORON GIB 수용액(850cc 증류수에 100cc의 ICP NICORON GIB-M과 50cc의 ICP NICORON GIB-1을 투입한 혼합액)을 사용하여 50 ℃ 이상 100 ℃ 이하의 조건에서 20분 이상, 또는 20분 이상 30분 이하동안 상기 기판 상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료를 침지하여 도금을 실시할 수 있다.
- [0180] 니켈 도금에 앞서 반드시 상기 니켈이 함유된 수용액에 의한 침지공정 이전에 촉매 수용액에 의한 침지공정을 더 수행해야 한다. 상기 촉매 수용액에 의한 침지공정의 구체적인 조건이 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 촉매 수용액으로 염산계 과라돌 촉매제 ICP ACCERA H 수용액(870cc 증류수에 90cc의 35% 염산수용액과 40cc의 ICP ACCERA H를 투입한 혼합액)을 사용하여 10 ℃ 이상 40 ℃ 이하의 조건에서 0.1분 이상 10분 이하동안 상기 기판 상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료를 침지할 수 있다.
- [0181] 또한, 필요에 따라, 상기 니켈이 함유된 수용액에 의한 침지공정 이후에 금이 함유된 수용액에 의한 침지공정을 더 수행할 수 있다. 상기 금이 함유된 수용액에 의한 침지공정의 구체적인 조건이 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 금이 함유된 수용액을 사용하여 70 ℃ 이상 100 ℃ 이하의 조건에서 1분 이상 20분 이하동안 상기 기판 상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료를 침지할 수 있다.

- [0182] 상기 금이 함유된 수용액의 구체적인 예로는 IM GOLD IB MAKE UP SALT 수용액(1000cc의 증류수에 80g의 IM GOLD IB MAKE UP SALT와 2.92g의 Potassium gold cyanide를 투입한 혼합액)을 들 수 있다.
- [0183] 상기 기판 상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료는 임의의 기판 상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 적층체일 수 있으며, 상기 수학식1로 정의되는 밀착도 측정에 사용되는 기판의 예로는 10 μm 이상 100 mm 이하의 두께를 갖는 구리층이 표면에 위치한 동장적층판을 들 수 있다.
- [0184] 상기 감광성 수지층은 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물의 건조물 혹은 경화물을 포함할 수 있다. 상기 건조물이란, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물의 건조공정을 거쳐 얻어지는 물질을 의미한다. 상기 경화물이란, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물의 경화공정을 거쳐 얻어지는 물질을 의미한다.
- [0185] 상기 감광성 수지층은 개구부가 없는 필름 형태일 수도 있고, 개구부를 갖는 패턴 형태일 수도 있다.
- [0186] 상기 패턴 형태의 감광성 수지층을 형성하는 방법의 예로는, 후술하는 다른 구현예의 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층을 기판 상에 적층시킨 후, 노광 및 현상을 진행하는 방법을 들 수 있다. 또한, 후술하는 다른 구현예의 감광성 엘리먼트의 감광성 수지층을 기판상에 적층시킨 후, 노광 및 현상을 진행하는 방법을 들 수 있다.
- [0187] 상기 다른 구현예의 드라이 필름 포토레지스트 혹은 감광성 엘리먼트가 감광성 수지층 상에 보호필름을 갖는 경우, 감광성 수지층을 회로 기판 또는 디스플레이 장치 제조용 기판상에 적층공정 이전에 보호필름을 제거하는 공정을 더 거칠 수 있다.
- [0188] 또한 상기 다른 구현예의 드라이 필름 포토레지스트 혹은 감광성 엘리먼트가 감광성 수지층 일면에 적층된 고분자 기재 혹은 기재필름을 갖는 경우, 노광공정 직후 고분자 기재 혹은 기재필름을 제거하는 공정을 더 거칠 수 있다.
- [0189] 상기 수학식1로 정의되는 밀착도 측정시 노광 조건은 노광기를 사용하여 20mJ/cm² 이상 200mJ/cm²이하, 또는 50mJ/cm² 이상 100mJ/cm² 이하의 노광량으로 자외선을 조사할 수 있다. 상기 노광시간은 1초 이상 10분 이하, 또는 1초 이상 10초 이하일 수 있다.
- [0190] 상기 수학식1로 정의되는 밀착도 측정시 현상 조건은 농도가 0.5 중량% 이상 1.5 중량% 이하, 또는 0.9 중량% 이상 1.1 중량% 이하인 알칼리 수용액을 사용할 수 있다. 상기 알칼리 수용액의 pH는 9 이상 11이하의 범위일 수 있고, 그 온도는, 감광성 수지층의 현상성에 맞추어 조절될 수 있다. 상기 알칼리 수용액의 구체적인 예로는 탄산나트륨 수용액, 탄산칼륨 수용액, 수산화나트륨 수용액 등을 사용할 수 있다.
- [0191] 상기 현상은 상기 알칼리 수용액을 감광성 수지층과 접촉시키는 방법을 사용할 수 있으며, 구체적인 접촉방법의 예로는 스프레이 분사 또는 침지 방식을 사용할 수 있다. 상기 현상시간은 30초 이상 10분 이하, 또는 30초 이상 2분 이하일 수 있다.
- [0192] 상기 수학식1로 정의되는 밀착도 측정에 사용되는 감광성 수지층의 두께는 20 μm 이상 80 μm 이하, 또는 30 μm 이상 60 μm 이하일 수 있다. 또한, 상기 수학식1로 정의되는 밀착도 측정에 사용되는 감광성 수지층은 지면에 평행한 단면의 면적이 0.10 m² 이상 1.00 m² 이하, 또는 0.15 m² 이상 0.30 m² 이하일 수 있다. 상기 감광성 수지층의 두께나 단면적은 광학 현미경을 통해 측정할 수 있다.
- [0193] 도금을 진행하는 과정에서 발생한 기포에 의해 상기 수학식1로 정의되는 밀착도가 90% 미만으로 지나치게 감소하게 되면 최종적으로 얻어지는 회로기판이나 디스플레이 내에 원치 않는 회로가 구성될 수 있다.
- [0194] 상기 감광성 수지 조성물은 고형분 기준으로, 알칼리 현상성 바인더 수지 20 중량% 이상 80 중량% 이하, 광중합 개시제 1 중량% 이상 10 중량% 이하, 및 광중합성 화합물 10 중량% 이상 70 중량% 이하를 포함할 수 있다.
- [0195] 상기 감광성 수지 조성물은 용제를 더 포함할 수 있다. 상기 용제로는 일반적으로 메틸에틸케톤(MEK), 메탄올, THF, 톨루엔, 아세톤 중에서 선택된 것을 사용하며 상기 용제로 특별히 한정되는 것은 아니며, 함량 역시, 광중합 개시제, 알칼리 현상성 바인더 수지 및 광중합성 화합물의 함량에 따라 조절하여 함유될 수 있다.
- [0196] 또한, 상기 감광성 수지 조성물은 필요에 따라 기타 첨가제를 더 포함할 수 있는데, 기타 첨가제로는 가소제로서 프탈산 에스테르 형태의 디부틸 프탈레이트, 디헥틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디알릴 프탈레이트; 글리콜 에스테르 형태인 트리에틸렌 글리콜 디아세테이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아세테이트; 산 아미드 형태인

p-톨루엔 설펜아미드, 벤젠설펜아미드, n-부틸벤젠설펜아미드; 트리페닐 포스페이트 등을 사용할 수 있다.

[0197] 본 발명에 있어서 감광성 수지 조성물의 취급성을 향상시키기 위해서 루이코 염료나 착색 물질을 넣을 수도 있다. 상기 루이코 염료로는, 트리스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)메탄, 트리스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)메탄, 플루오란 염료 등을 들 수 있다. 그중에서도, 루이코 크리스탈 바이올렛을 사용한 경우, 콘트라스트가 양호하여 바람직하다. 루이코 염료를 함유하는 경우의 함유량은 감광성 수지 조성물 중에 0.01 중량% 이상 1 중량% 이하 일 수 있다. 콘트라스트의 발현이라는 관점에서, 0.01중량% 이상이 바람직하고, 보존 안정성을 유지한다는 관점에서는 1 중량% 이하가 바람직하다.

[0198] 착색 물질로는, 예를 들어 톨루엔설펜산1수화물, 푸크신, 프탈로시아닌 그린, 오라민 염기, 파라마젠타, 크리스탈 바이올렛, 메틸 오렌지, 나일 블루 2B, 빅토리아 블루, 말라카이트 그린, 다이아몬드 그린, 베이직 블루 20 등을 들 수 있다. 상기 착색 물질을 함유하는 경우의 첨가량은 감광성 수지 조성물 중에 0.001 중량% 이상 1 중량% 이하일 수 있다. 0.001중량% 이상의 함량에서는 취급성 향상이라는 효과가 있고, 1중량% 이하의 함량에서는 보존 안정성을 유지한다는 효과가 있다.

[0199] 그 외에 기타 첨가제로는 열중합 방지제, 염료, 변색제(discoloring agent), 밀착력 촉진제 등을 더 포함할 수 있다.

[0201] 2. 드라이 필름 포토레지스트

[0202] 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물을 함유한 감광성 수지층을 포함하는 드라이 필름 포토레지스트가 제공될 수 있다. 상기 감광성 수지 조성물에 대한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함한다.

[0203] 구체적으로, 상기 감광성 수지층은 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물의 건조물 혹은 경화물을 포함할 수 있다. 상기 건조물이란, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물의 건조공정을 거쳐 얻어지는 물질을 의미한다. 상기 경화물이란, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물의 경화공정을 거쳐 얻어지는 물질을 의미한다. 상기 감광성 수지층의 두께가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 0.01 μm 내지 1 mm 범위내에서 자유롭게 조절 가능하다.

[0204] 상기 드라이 필름 포토레지스트의 두께가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 0.01 μm 내지 1 mm 범위내에서 자유롭게 조절 가능하다. 상기 드라이 필름 포토레지스트의 두께가 특정 수치만큼 증가하거나 감소하는 경우 드라이 필름 포토레지스트에서 측정되는 물성 또한 일정 수치만큼 변화할 수 있다.

[0205] 상기 드라이 필름 포토레지스트는 기재필름 및 보호필름을 더 포함할 수 있다. 상기 기재필름은 드라이 필름 포토레지스트를 제조하는 동안 감광성 수지층의 지지체 역할을 하는 것으로, 점착력을 갖고 있는 감광성 수지층의 노광시 취급이 용이하도록 하는 것이다.

[0206] 상기 기재필름은 각종 플라스틱 필름이 사용가능하며, 예를 들어, 아크릴계 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름, 폴리노르보넨(PNB) 필름, 사이클로올레핀폴리머(COP) 필름, 및 폴리카보네이트(PC) 필름으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 플라스틱 필름을 포함할 수 있다. 상기 기재 필름의 두께가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 0.01 μm 내지 1 mm 범위내에서 자유롭게 조절 가능하다.

[0207] 상기 보호필름은 취급시 레지스트의 손상을 방지해 주고, 먼지와 같은 이물질로부터 감광성 수지층을 보호하는 보호 덮개 역할을 하는 것으로서, 감광성 수지층의 기재 필름이 형성되지 않은 이면에 적층된다. 상기 보호필름은 감광성 수지층을 외부로부터 보호하는 역할을 하는 것으로서, 드라이 필름 포토레지스트를 후공정에 적용할 때는 용이하게 이탈되면서, 보관 및 유통할 때에는 이형되지 않도록 적당한 이형성과 점착성을 필요로 한다.

[0208] 상기 보호필름은 각종 플라스틱 필름이 사용가능하며, 예를 들어, 아크릴계 필름, 폴리에틸렌(PE) 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름, 폴리노르보넨(PNB) 필름, 사이클로올레핀폴리머(COP) 필름, 및 폴리카보네이트(PC) 필름으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 플라스틱 필름을 포함할 수 있다. 상기 보호필름의 두께가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 0.01 μm 내지 1 mm 범위내에서 자유롭게 조절 가능하다.

[0209] 상기 드라이 필름 포토레지스트는, 기판상에 상기 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층이 적층된 필름 시료에 대하여, 니켈이 함유된 수용액으로 20분 이상 니켈도금 시, 하기 수확식2로 정의되는 밀착도가 90% 이상, 또는 90% 이상 100% 이하일 수 있다.

- [0210] [수학식2]
- [0211] 밀착도(%) = (니켈도금 후 기판과 접촉한 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층 표면적 / 니켈도금 전 기판과 접촉한 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층 표면적) * 100
- [0212] 상기 수학식2로 정의되는 밀착도는 니켈도금 전 기판과 접촉한 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층의 표면적 대비 니켈도금 후 기판과 접촉한 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층의 표면적의 퍼센트 비율을 의미한다.
- [0213] 상기 밀착도를 구하기 위한 표면적은 광학현미경 이미지를 통해 측정할 수 있다.
- [0214] 상기 니켈도금의 구체적인 조건이 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 니켈이 함유된 수용액으로 ICP NICORON GIB 수용액(850cc 증류수에 100cc의 ICP NICORON GIB-M과 50cc의 ICP NICORON GIB-1을 투입한 혼합액)을 사용하여 50 ℃ 이상 100 ℃ 이하의 조건에서 20분 이상, 또는 20분 이상 30분 이하동안 상기 기판상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료를 침지하여 도금을 실시할 수 있다.
- [0215] 니켈 도금에 앞서 반드시 상기 니켈이 함유된 수용액에 의한 침지공정 이전에 촉매 수용액에 의한 침지공정을 더 수행해야한다. 상기 촉매 수용액에 의한 침지공정의 구체적인 조건이 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 촉매 수용액으로 염산계 파라듐 촉매제 ICP ACCERA H 수용액(870cc 증류수에 90cc의 35% 염산수용액과 40cc의 ICP ACCERA H를 투입한 혼합액)을 사용하여 10 ℃ 이상 40 ℃ 이하의 조건에서 0.1분 이상 10분 이하동안 상기 기판상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료를 침지할 수 있다.
- [0216] 또한, 필요에 따라, 상기 니켈이 함유된 수용액에 의한 침지공정 이후에 금이 함유된 수용액에 의한 침지공정을 더 수행할 수 있다. 상기 금이 함유된 수용액에 의한 침지공정의 구체적인 조건이 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 금이 함유된 수용액을 사용하여 70 ℃ 이상 100 ℃ 이하의 조건에서 1분 이상 20분 이하동안 상기 기판상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료를 침지할 수 있다.
- [0217] 상기 금이 함유된 수용액의 구체적인 예로는 IM GOLD IB MAKE UP SALT 수용액(1000cc의 증류수에 80g의 IM GOLD IB MAKE UP SALT와 2.92g의 Potassium gold cyanide를 투입한 혼합액)을 들 수 있다.
- [0218] 상기 기판상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료는 임의의 기판상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 적층체일 수 있으며, 상기 수학식2로 정의되는 밀착도 측정에 사용되는 기판의 예로는 10 μm 이상 100 mm 이하의 두께를 갖는 구리층이 표면에 위치한 동장적층판을 들 수 있다.
- [0219] 상기 감광성 수지층은 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물의 건조물 혹은 경화물을 포함할 수 있다. 상기 건조물이란, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물의 건조공정을 거쳐 얻어지는 물질을 의미한다. 상기 경화물이란, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물의 경화공정을 거쳐 얻어지는 물질을 의미한다.
- [0220] 상기 감광성 수지층은 개구부가 없는 필름 형태일 수도 있고, 개구부를 갖는 패턴 형태일 수도 있다.
- [0221] 상기 패턴 형태의 감광성 수지층을 형성하는 방법의 예로는, 상기 다른 구현예의 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층을 기판상에 적층시킨 후, 노광 및 현상을 진행하는 방법을 들 수 있다. 또한, 후술하는 다른 구현예의 감광성 엘리먼트의 감광성 수지층을 기판상에 적층시킨 후, 노광 및 현상을 진행하는 방법을 들 수 있다.
- [0222] 상기 다른 구현예의 드라이 필름 포토레지스트 혹은 감광성 엘리먼트가 감광성 수지층 상에 보호필름을 갖는 경우, 감광성 수지층을 회로 기판 또는 디스플레이 장치 제조용 기판상에 적층공정 이전에 보호필름을 제거하는 공정을 더 거칠 수 있다.
- [0223] 또한 상기 다른 구현예의 드라이 필름 포토레지스트 혹은 감광성 엘리먼트가 감광성 수지층 일면에 적층된 고분자 기재 혹은 기재필름을 갖는 경우, 노광공정 직후 고분자 기재 혹은 기재필름을 제거하는 공정을 더 거칠 수 있다.
- [0224] 상기 수학식2로 정의되는 밀착도 측정시 노광 조건은 노광기를 사용하여 20mJ/cm² 이상 200mJ/cm²이하, 또는 50mJ/cm² 이상 100mJ/cm² 이하의 노광량으로 자외선을 조사할 수 있다. 상기 노광시간은 1초 이상 10분 이하, 또는 1초 이상 10초 이하일 수 있다.
- [0225] 상기 수학식2로 정의되는 밀착도 측정시 현상 조건은 농도가 0.5 중량% 이상 1.5 중량% 이하, 또는 0.9 중량%

이상 1.1 중량% 이하인 알칼리 수용액을 사용할 수 있다. 상기 알칼리 수용액의 pH는 9 이상 11이하의 범위일 수 있고, 그 온도는, 감광성 수지층의 현상성에 맞추어 조절될 수 있다. 상기 알칼리 수용액의 구체적인 예로는 탄산나트륨 수용액, 탄산칼륨 수용액, 수산화나트륨 수용액 등을 사용할 수 있다.

[0226] 상기 현상은 상기 알칼리 수용액을 감광성 수지층과 접촉시키는 방법을 사용할 수 있으며, 구체적인 접촉방법의 예로는 스프레이 분사 또는 침지 방식을 사용할 수 있다. 상기 현상시간은 30초 이상 10분 이하, 또는 30초 이상 2분 이하일 수 있다.

[0227] 상기 수학식2로 정의되는 밀착도 측정에 사용되는 감광성 수지층의 두께는 20 μm 이상 80 μm 이하, 또는 30 μm 이상 60 μm 이하일 수 있다. 또한, 상기 수학식2로 정의되는 밀착도 측정에 사용되는 감광성 수지층은 지면에 평행한 단면의 면적 0.10 m^2 이상 1.00 m^2 이하, 또는 0.15 m^2 이상 0.30 m^2 이하일 수 있다. 상기 감광성 수지층의 두께나 단면적은 광학 현미경을 통해 측정할 수 있다.

[0228] 도금을 진행하는 과정에서 발생한 기포에 의해 상기 수학식2로 정의되는 밀착도가 90% 미만으로 지나치게 감소하게 되면 최종적으로 얻어지는 회로기판이나 디스플레이 내에 원치 않는 회로가 구성될 수 있다.

[0229] 상기 드라이 필름 포토레지스트를 제조하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 통상의 기재 필름 위에 통상의 코팅 방법을 이용하여 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물을 코팅시킨 다음, 건조시키고, 상기 건조된 감광성 수지층 상면에 폴리에틸렌과 같은 통상의 보호 필름을 이용하여 라미네이션시켜 드라이 필름을 제조할 수 있다.

[0230] 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물을 코팅하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 코팅 바 등의 방법이 이용될 수 있다.

[0231] 상기 코팅된 감광성 수지 조성물을 건조시키는 단계는 열풍오븐, 핫 플레이트, 열풍 순환로, 적외선로 등의 가열 수단에 의해 실시될 수 있고, 50 $^{\circ}\text{C}$ 이상 120 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도로 수행할 수 있다.

[0233] 3. 감광성 엘리먼트

[0234] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 고분자 기재; 및 상기 고분자 기재 상에 형성된 감광성 수지층을 포함하고, 기판상에 상기 감광성 수지층이 적층된 필름 시료에 대하여, 니켈이 함유된 수용액으로 20분 이상 니켈 도금시, 하기 수학식3으로 정의되는 밀착도가 90% 이상인, 감광성 엘리먼트가 제공될 수 있다.

[0235] [수학식3]

[0236] 밀착도(%) = (니켈도금 후 기판과 접촉한 감광성 엘리먼트의 감광성 수지층 표면적 / 니켈도금 전 기판과 접촉한 감광성 엘리먼트의 감광성 수지층 표면적) * 100.

[0237] 상기 감광성 수지층 및 밀착도에 대한 내용은 상기 일 구현예와 다른 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함한다. 즉, 상기 감광성 수지층은 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위; 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위; 및 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위;를 포함한 알칼리 현상성 바인더 수지와 광중합성 화합물을 포함할 수 있다.

[0238] 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위; 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위; 및 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위;를 포함한 알칼리 현상성 바인더 수지와 광중합성 화합물에 대한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 모든 내용을 포함한다.

[0239] 상기 고분자 기재는 각종 플라스틱 필름이 사용가능하며, 예를 들어, 아크릴계 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름, 폴리노르보넨(PNB) 필름, 싸이클로올레핀폴리머(COP) 필름, 및 폴리카보네이트(PC) 필름으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 플라스틱 필름을 포함할 수 있다. 상기 고분자 기재의 두께가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 0.01 μm 내지 1 mm 범위내에서 자유롭게 조절 가능하다.

[0240] 상기 고분자 기재의 구체적인 예로는 미연신 폴리에스테르 필름을 일축연신하고, 그 일면에 바인더 수지와 유기입자를 포함하는 조액을 도포하여 나머지 일축연신하는 인-라인 코팅 방식에 의해 안티블로킹층이 형성된 폴리에스테르 필름을 들 수 있다.

[0241] 상기 고분자 기재는 통상적으로 제조시의 주행성 및 권취특성을 고려하여 첨가되어 온 안티블로킹제를 첨가하지 않는 대신에 인-라인 코팅 방식을 선택하였으며, 투명성을 저해하지 않는 대체 입자를 사용한 유기입자층을 구

비한 것이다.

- [0242] 여기서 주행성 및 권취특성을 고려하면서 투명성을 저해하지 않는 입자로 사용된 유기입자의 예로는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 노말부틸메타크릴레이트, 노말부틸메틸메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산의 공중합체 또는 삼원공중합체 등의 아크릴계 입자; 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 입자; 아크릴과 올레핀계의 공중합체; 또는 단일중합체의 입자를 형성한 후 그 층위에 다른 종류의 단량체를 코팅한 다층다성분계 입자 등의 유기입자 등을 들 수 있다.
- [0243] 이같은 유기입자는 구체적으로는 구형이면서 바인더수지와와 굴절율의 차이가 있어야 한다. 여기서 '구형'은 타원에 있어 단축(a)과 장축(b)의 비가 $0.5 < a/b < 2$ 이고, 직사각형에 있어서 대각선(d)과의 관계가 $d2 \leq a2+b2$ 인 것으로 정의된다. 그리고 육면체에 있어서 꼭지점간의 거리가 가장 긴 축(f)과 a, b축이외의 c축과의 관계는 $f2 \leq c2+a2+b2$ 로 정의한다. 입자의 형상이 구형이어야 주행성 측면에서 바람직하다.
- [0244] 그리고, 유기입자의 바인더 수지와의 굴절율 차이는 0.05이하인 것을 그 특징으로 한다. 굴절율의 차이가 0.05보다 크면 Haze를 증가시킨다. 이것은 산란광이 많음을 의미하며, 이러한 산란광이 많을 경우 사이드월의 스무징효과가 떨어진다. 이것은 유기입자의 크기와 양에도 의존한다. 유기입자는 평균입경이 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 정도인 것이 좋으며, 이보다 작을 경우 주행특성 및 권취특성이 저하되며, $5\mu\text{m}$ 보다 클 경우 헤이즈를 증가시키며, 탈락문제 발생을 감안하여 바람직하지 못하다. 유기입자의 함량은 바인더 수지와의 총량을 기준으로 1 내지 10중량%인 것이 바람직하다.
- [0245] 유기입자의 함량이 바인더 수지와의 총량을 기준으로 하여 1중량% 미만이면 안티블로킹 효과가 미흡하여 스크래치에 약하며, 권취특성, 주행특성이 나빠지고, 10중량%를 초과면 헤이즈가 증가하여 투명특성이 나빠지는 문제가 있을 수 있다.
- [0246] 한편, 상기와 같은 유기입자에 더하여 무기계 입자를 첨가할 수도 있는데, 이때는 통상 사용되어온 무기계 안티블로킹제를 첨가하는 것은 바람직하지 않으며, 입자 크기 100nm 이하인 콜로이드 실리카를 첨가하는 것이 바람직하다. 그 함량은 바인더 수지 100중량부에 대해 10중량부 이하로 포함하는 것이 바람직하다. 상기와 같은 입자크기와 함량을 만족할 때, 드라이 필름 포토레지스트를 이용한 패턴 형성에서 안티블로킹층으로 인해 발생하는 사이드월의 결손이나 분화구와 같은 흠을 발생시키지 않을 수 있다.
- [0247] 이같은 유기입자를 미연신의 폴리에스테르 필름 상에 도포하기 위한 접착제의 역할을 하는 바인더 수지로는 유기입자와 상용성이 좋은 것을 사용하면 되는 데, 이러한 수지의 예로는 불포화 폴리에스테르, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 노말부틸메타크릴레이트, 노말부틸메틸메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산의 공중합체 또는 삼원공중합체 등과 같은 아크릴계 수지; 우레탄계 수지; 에폭시계 수지; 또는 멜라민계 수지 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 아크릴계 수지이다.
- [0248] 바인더 수지와 유기입자로 조액함에 있어서 사용할 수 있는 솔벤트는 바람직하기로는 물이다.
- [0249] 이와 같이 바인더 수지에 유기입자를 포함하는 조액을, PET 펠렛을 용융압출하여 얻어진 미연신 폴리에스테르 필름을 일축으로 연신한 후, 일축으로 연신된 필름상에 도포한다. 도포는 일축연신 필름의 적어도 일면에 행해질 수 있으며, 그 두께는 최종 건조 후 두께를 기준으로 하여 30 nm 내지 200nm 정도인 것이 바람직하다. 만일, 유기입자를 포함하는 조액을 일축연신필름 상에 30nm 보다 얇게 도포하면 유기입자의 탈락이 쉬워 스크래치에 취약하고, 백분이 발생하는 문제가 있으며, 200nm 보다 두껍게 도포하면 조액의 점도 상승으로 인하여 코팅 속도가 빠른 인라인 코팅에서는 코팅방향으로 코팅줄이 발생한다.
- [0250] 이와같이 인-라인 코팅방식에 의해, 일반적인 안티블로킹제가 아닌 유기입자를 사용하여 도포하여 얻어진 상기 고분자 기재는, 입자층으로 인해 권취특성 및 주행특성은 유지되면서, 광투과성이 우수한 유기입자로 인해 투명성이 우수한 기재필름이다.
- [0251] 감광성 수지층의 적층은 고분자 기재에 있어서 유기입자를 포함하는 층의 반대면에 수행되는 바, 이와같이 유기입자를 포함하는 층의 반대면에 감광성 수지층이 형성됨에 따라서 종전과 같이 안티블로킹제를 포함하는 기재필름이 적층됨에 따라 나타나는 분화구 모양의 흠의 발생이 없다. 실리카 등의 입자는 유기입자에 비하여 그 크기가 클 뿐만 아니라 그 분포가 기재필름 전반에 걸쳐 있기 때문에 감광성 수지층과 인접한 부분에서도 실리카의 영향이 미미하게나마 나타나는 것이다.
- [0252] 반면에 본 발명에서 사용된 고분자 기재에 있어서는 그 크기가 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 인 유기입자이면서, 그 유기입자층이 감광성 수지층과 인접되어 있지 않아서 유기입자의 물리적 영향이 미치지 않는다. 또한, 우수한 광투과성

을 갖는 유기입자를 사용함에 따라서 사이드월의 결손도 줄일 수 있으면서, 여타의 회로물성을 저해하지 않게 되는 것이다.

[0253] 상기 감광성 엘리먼트는 감광성 수지층 상에 형성된 보호필름을 더 포함할 수 있다. 상기 보호필름은 취급시 감광성 수지층의 손상을 방지해 주고, 먼지와 같은 이물질로부터 감광성 수지층을 보호하는 보호 덮개 역할을 하는 것으로서, 감광성 수지층의 고분자 기체가 형성되지 않은 이면에 적층된다. 상기 보호필름은 감광성 수지층을 외부로부터 보호하는 역할을 하는 것으로서, 감광성 엘리먼트를 후공정에 적용할 때는 용이하게 이탈되면서, 보관 및 유통할 때에는 이형되지 않도록 적당한 이형성과 점착성을 필요로 한다.

[0254] 상기 보호필름은 각종 플라스틱 필름이 사용가능하며, 예를 들어, 아크릴계 필름, 폴리에틸렌(PE) 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름, 폴리노르보넨(PNB) 필름, 싸이클로올레핀폴리머(COP) 필름, 및 폴리카보네이트(PC) 필름으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 플라스틱 필름을 포함할 수 있다. 상기 보호필름의 두께가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 0.01 μm 내지 1 mm 범위내에서 자유롭게 조절 가능하다.

[0256] 4. 회로 기판, 디스플레이 장치

[0257] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 감광성 수지 조성물을 함유한 감광성 수지층을 포함하는, 회로 기판 또는 디스플레이 장치가 제공될 수 있다. 상기 감광성 수지 조성물에 대한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함한다.

[0258] 상기 회로기판 또는 디스플레이 장치에 관한 구체적인 내용은 특별히 한정되지 않으며, 종래 알려진 다양한 기술 구성이 제한없이 적용 가능하다.

[0259] 상기 회로 기판 또는 디스플레이 장치에 포함된 감광성 수지층은 개구부가 없는 필름 형태일 수도 있고, 개구부를 갖는 패턴 형태일 수도 있다.

[0260] 상기 패턴 형태의 감광성 수지층을 형성하는 방법의 예로는, 상기 다른 구현예의 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층을 기판 상에 적층시킨 후, 노광 및 현상을 진행하는 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 다른 구현예의 감광성 엘리먼트의 감광성 수지층을 기판 상에 적층시킨 후, 노광 및 현상을 진행하는 방법을 들 수 있다.

[0261] 기판으로서는 동박 적층판, ITO 및 IZO 등의 투명 전극이 스퍼터링 또는 증착된 유리 기판, 같은 필름 기판, 유전체 페이스트가 도포된 유리 기판, 실리콘 웨이퍼, 비정질 실리콘이 증착된 유리 웨이퍼, 구리, 탄탈, 몰리브덴 등의 금속 박막이 스퍼터링된 실리콘 웨이퍼 등을 이용할 수 있다.

[0262] 노광 공정은 UV, 가시광선, 레이저, 그중에서도 파장 350 내지 410nm의 광, 특히 i선(365nm) 또는 h선(405nm) 등의 광원을 포함하는 Laser Direct 노광기를 이용하는 것이 바람직하다. Laser Direct 노광기를 이용시, 노광 에너지량이 3 내지 15 mJ/cm² 이하의 조건에서, 일반적인 램프 노광기를 이용할 경우, 노광 에너지량이 20mJ/cm² 이하의 조건에서 작업이 가능하여 PCB, 리드 프레임, PDP, 및 기타 디스플레이 소자 등의 이미지를 제조하는 데 유용하다.

[0263] 현상 공정은 디핑법, 샤워법, 스프레이법, 브러시법 등에 의할 수 있고, 현상액으로서는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.

[0264] 상기 다른 구현예의 드라이 필름 포토레지스트 혹은 감광성 엘리먼트가 감광성 수지층 상에 보호필름을 갖는 경우, 감광성 수지층을 회로 기판 또는 디스플레이 장치 제조용 기판 상에 적층공정 이전에 보호필름을 제거하는 공정을 더 거칠 수 있다.

[0265] 또한 상기 다른 구현예의 드라이 필름 포토레지스트 혹은 감광성 엘리먼트가 감광성 수지층 일면에 적층된 고분자 기체 혹은 기체필름을 갖는 경우, 노광공정 직후 고분자 기체 혹은 기체필름을 제거하는 공정을 더 거칠 수 있다.

[0266] 이에 따라, 상기 다른 구현예의 드라이 필름 포토레지스트 혹은 감광성 엘리먼트에 함유된 감광성 수지층이 상기 회로 기판 또는 디스플레이 장치에 포함될 수 있다.

[0267] 또한, 본 발명의 드라이 필름 포토레지스트를 사용하여 이후 통상의 에칭/도금 공정을 거쳐 미세 선폭을 갖는 회로를 형성하고, 공지의 공정을 통해 미세 선폭을 갖는 PCB, 이외에 리드 프레임, PDP, 기타 디스플레이 소자, 반도체 소자 등에 이미지를 생성하는데 있어서 생산성을 극대화할 수 있다.

[0268] 구체적으로 예를 들면, 상술한 패턴 형태의 감광성 수지층에 의해 노출된 하부의 기판을 식각 또는 도금함으로써, 도체 패턴, 인쇄배선기판, 리드프레임, ITO전극, 블랙매트리스, 반도체 범프 등을 제조할 수 있다. 필요에 따라, 상기 식각 또는 도금 이후에 상기 패턴 형태의 감광성 수지층을 현상액보다 강한 알칼리성을 가지는 수용액에 의해 기판에서 박리하여 제거할 수도 있다.

발명의 효과

[0269] 본 발명에 따르면, 향상된 도금 내성을 구현할 수 있는 감광성 수지 조성물 및 이를 이용한 드라이 필름 포토레지스트, 회로기판, 및 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0270] 도 1은 실시예에서 측정한 기판과 감광성 수지층의 밀착도 광학현미경 이미지를 나타낸 것이다.
 도 2은 비교예1(20분 침지 조건)에서 측정한 기판과 감광성 수지층의 밀착도 광학현미경 이미지를 나타낸 것이다.
 도 3은 비교예1(30분 침지 조건), 비교예2(20분 침지 조건)에서 측정한 기판과 감광성 수지층의 밀착도 광학현미경 이미지를 나타낸 것이다.
 도 4은 비교예2(30분 침지 조건)에서 측정한 기판과 감광성 수지층의 밀착도 광학현미경 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0271] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0273] <제조예 및 비교제조예: 알칼리 현상성 바인더 수지의 제조>

[0274] 제조예1

[0275] 4구 반응 플라스크 Jacket set에 기계식 교반기(mechanical stirrer)와 환류장치를 장착한 다음, 질소로 플라스크 내부를 퍼지하였다. 상기 질소로 퍼지된 플라스크에 메틸에틸케톤(Methyl Ethyl Ketone, MEK) 90g 및 메탄올(Methanol, MeOH) 10g를 투입한 다음, 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN) 0.9g을 투입하여 완전히 용해시켰다. 여기에 단량체로 메타크릴산(Methacrylic acid, MAA) 24g, 메틸메타크릴레이트(Methylmethacrylate, MMA) 6g, 스티렌(Styrene, SM) 30g, 및 2-페녹시에틸메타크릴레이트(2-phenoxyethyl methacrylate, PHEMA) 40g의 단량체 혼합물을 투입하고, 80 °C까지 승온한 다음 6시간 동안 중합하여 알칼리 현상성 바인더 수지(중량평균분자량 : 50000 g/mol, 고형분함량 50.0 중량%, 산가 155 mgKOH/g)를 제조하였다.

[0276] 상기 중량평균분자량 측정 조건의 구체적인 예로, 알칼리 현상성 바인더 수지는 1.0 (w/w)% in THF (고형분 기준 약 0.5 (w/w)%의 농도가 되도록 테트라히드로푸란에 용해시켜 0.45 μ m Pore Size의 Syringe Filter를 이용하여 여과 후 GPC에 20 μ l를 주입하고, GPC의 이동상은 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran, THF)을 사용하고, 1.0mL/분의 유속으로 유입하였으며, 컬럼은 Agilent PLgel 5 μ m Guard (7.5 x 50 mm) 1개와 Agilent PLgel 5 μ m Mixed D (7.5 x 300 mm) 2개를 직렬로 연결하고, 검출기로는 Agilent 1260 Infinity II system, RI Detector를 이용하여 40°C에서 측정하였다.

[0277] 산가는 알칼리 현상성 바인더 수지 1g을 샘플링하여 50ml 혼합용제(MeOH 20%, Acetone80%)에 녹이고 1%-페놀프탈레인 지시약을 두 방울 첨가한 다음, 0.1N-KOH로 적정하여 산가를 측정하였다.

[0278] 고형분함량은 전술된 제조예에서 제조된 알칼리 현상성 바인더 수지의 중량을 기준으로 오븐에서 150 °C, 120분간 가열한 이후 남은 고형분의 중량 퍼센트 비율을 측정하였다.

[0280] 제조예2

[0281] 4구 반응 플라스크 Jacket set에 기계식 교반기(mechanical stirrer)와 환류장치를 장착한 다음, 질소로 플라스크 내부를 퍼지하였다. 상기 질소로 퍼지된 플라스크에 메틸에틸케톤(Methyl Ethyl Ketone, MEK) 90g 및 메탄올(Methanol, MeOH) 10g를 투입한 다음, 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN) 0.85g을 투입하여 완전히 용해시켰다. 여기에 단량체로 메타크릴산(Methacrylic acid, MAA) 24g, 메틸메타크릴레이트

(Methylmethacrylate, MMA) 26g, 스티렌(Styrene, SM) 30g, 및 2-페녹시에틸메타크릴레이트(2-phenoxyethyl methacrylate, PHEMA) 20g의 단량체 혼합물을 투입하고, 80 ℃까지 승온한 다음 6시간 동안 중합하여 알칼리 현상성 바인더 수지(중량평균분자량 : 48000 g/mol, 고형분함량 50.0 중량%, 산가 155 mgKOH/g)를 제조하였다.

[0283] 비교제조예1

[0284] 4구 반응 플라스크 Jacket set에 기계식 교반기(mechanical stirrer)와 환류장치를 장착한 다음, 질소로 플라스크 내부를 퍼지하였다. 상기 질소로 퍼지된 플라스크에 MEK(Methyl Ethyl Ketone) 90g 및 메탄올(Methanol, MeOH) 10g을 투입한 다음, 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN)0.8g을 투입하여 완전히 용해시켰다. 여기에 메틸메타크릴산 24g, 메틸메타크릴레이트 46g 및 스티렌 30g의 단량체 혼합물을 투입하고, 80 ℃까지 승온한 다음 6시간 동안 중합하여 알칼리 현상성 바인더 수지(중량평균분자량 : 49000 g/mol 고형분함량 50.0 중량%, 산가 155 mgKOH/g)를 제조하였다.

[0286] <실시에 및 비교예 : 감광성 수지 조성물 및 드라이 필름 포토레지스트 제조>

[0287] 하기 표1에 기재된 조성에 따라, 광중합 개시제류들을 용제인 메틸에틸케톤(MEK)에 녹인 후, 광중합성 화합물과 알칼리 현상성 바인더 수지를 첨가하여 기계적 교반기를 이용하여 약 1시간 정도 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0288] 상기 수득된 감광성 수지 조성물을 19 μm의 PET 필름 위에 코팅 바(bar)를 이용하여 코팅시켜 감광성 수지층을 형성하고, 열풍오븐을 이용하여 건조시키는데, 이때 건조 온도는 80 ℃이고, 건조 시간은 5분이며, 건조후 감광성 수지층 두께는 40μm이었다.

[0289] 건조가 완료된 감광성 수지층 위에 보호필름(폴리에틸렌)를 이용하여 라미네이션하여 드라이 필름 포토레지스트를 제조하였다.

[0290] 상기 PET필름은 다음과 같은 공정을 통해 제조되었다.

[0291] 에틸렌글리콜과 테레프탈산으로부터 에스테르 교환 반응, 중축합 반응을 행하여 PET를 제조하였다. 이 PET 펠렛을 120℃에서 8시간 동안 감압 건조한 후, 압출기에 공급하여 280℃로 용융하였다. 이것을 정전 인가 캐스트법을 사용하여 표면 온도 20℃의 캐스팅드럼에 감아서 냉각 고화하고, 미연신 필름을 만들었다. 압출기의 토출량을 조절하여 미연신 필름의 두께를 250μm로 조절하였다. 그 다음, 미연신 필름을 종방향으로 4배 연신한 다음, 그 일면에, 아크릴계 수지 4g와 유기입자로서 폴리메틸메타크릴레이트 0.1g을 물95.9g에 혼합한 조액을 그라비어를 이용하여 최종 건조 후 두께 50nm 되도록 도포하였다. 여기서 사용된 폴리메틸메타크릴레이트는 표면에 폴리스티렌으로 코팅된 것으로서 구형이며, 아크릴계 수지와와의 굴절율 차이가 0.03인 것이다.

[0292] 유기입자를 포함하는 조액이 도포된 종방향 일축연신 필름을 120℃에서 예열하고, 횡방향으로 4배 연신하였다.

[0293] 이 필름을 정해진 길이 하에서 최고온도 230℃로 10초 동안 동안 열고정하고, 상온으로 냉각하여 총 두께 19μm, 코팅층의 두께 50nm의 폴리에스테르 필름을 얻었다.

표 1

성 분	상품명(또는 성분명)	함량(중량%)					
		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2
알칼리 현상성 바인더 수지	제조예1	65.0	-	30.0	-	-	-
	제조예2	-	65.0	-	30.0	-	-
	비교제조예1	-	-	30.0	30.0	65.0	55.0
광중합 성 화합 물	M241	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	M2101	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	T063	-	-	2.0	2.0	-	-
	A040	-	-	2.0	2.0	-	-
	PHEMA	-	-	-	-	-	10.0
광중합 개시제	EAB	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	BCIM	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30

첨가제	톨루엔술폰산1수화물 (Aldrich Chemical)	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044
	N,N-BDA	0.066	0.066	0.066	0.066	0.066	0.066
	루이코 크리스탈 바이 올렛(일본 Hodogaya Co.)	0.170	0.170	0.170	0.170	0.170	0.170
	다이아몬드 그린 GH (일본 Hodogaya Co.)	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
용 제	MEK(Methyl Ethyl Ketone)	8.355	8.355	9.355	9.355	8.355	8.355

(1) M241 : Bisphenol A (EO)₄ dimethacrylate (미원스페셜티케미칼)

(2) M2101 : Bisphenol A (EO)₁₀ dimethacrylate(미원스페셜티케미칼)

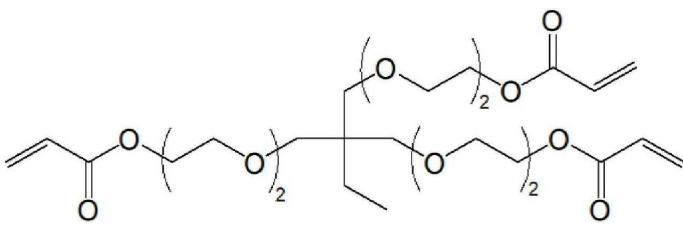
(3) PHEMA : 2-페녹시에틸메타크릴레이트

(4) EAB : 4,4'-(Bisdiethylamino)benzophenone(Aldrich Chemical)

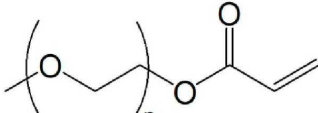
(5) BCIM : 2,2'-Bis-(2-chlorophenyl-4,5,4',5'-tetraphenylbisimidazole(Aldrich Chemical)

(6) N,N-BDA : N,N-benzylidimethylamide

(7) T063 : Trimethylolpropane [EO]₆ triacrylate



(8) A040 : Methoxy propylene glycol [400] acrylate(n=9)



[0296] <실험예>

[0297] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이 필름 포토레지스트에 대하여, 하기 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과를 표2 및 표3에 나타내었다.

[0299] 1. 도금 내성

[0300] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이 필름 포토레지스트의 보호필름을벗겨 내어 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층이 브러시(Brush) 연마처리된 1.6mm 두께의 동장적층판의 구리층 표면과 접촉하도록 기판 예열 롤 온도 120 ℃, 라미네이터 롤 온도 115 ℃, 롤 압력 4.0kgf/cm² 그리고 롤 속도 2.0min/m의 조건으로 HAKUTO MACH 610i를 이용하여 라미네이션하여 적층체를 형성하였다.

[0301] 상기 적층체에서 드라이 필름 포토레지스트의 지지체 PET 필름을 벗겨낸 후, ORC EXM-1201-F(평행광 노광기)을 통해 80mJ/cm²의 노광량으로 자외선을 전면에 4초간 조사한 후 15분 방치하였다. 그 후 30±1 ℃의 Na₂CO₃ 1.0wt% 수용액으로 스프레이 압력 1.5kgf/cm²에서 분사방식의 현상조건으로 1 분간 현상을 실시하였다.

[0302] 현상이 완료된 적층체를 가로 5cm X 세로 5cm 크기로 잘라 샘플을 제조하고, 해당 크기와 동일한 PFA소재의 wafer carrier에 적재한 후, 니켈 수용액의 도금액 1L에 침지하여 니켈도금을 진행하였다.

[0303] 보다 구체적으로 니켈도금은, 엠케이켄텍 건축조건에 맞춰 염산계 과라뿔 촉매제 ICP ACCERA H 수용액(870cc 증류수에 90cc의 35% 염산수용액과 40cc의 ICP ACCERA H를 투입한 혼합액)에서 25 ℃ 조건으로 1분간 경화막을 침지한 후, 무전해 Ni-P 약품 ICP NICORON GIB 수용액(850cc 증류수에 100cc의 ICP NICORON GIB-M과 50cc의 ICP NICORON GIB-1을 투입한 혼합액)에서 80 ℃ 조건으로 하기 표2에 기재된 침지시간과 같이 각각 10분, 20분, 30분간 경화막을 침지하였다. (니켈도금액은 엠케이켄텍에서 ICP ACCERA H, ICP NICORON GIB-M, ICP NICORON GIB-1를 구매하였다.)

[0304] 니켈도금을 마쳤을 때, 광학현미경 이미지를 통해 동장적층판 상 드라이 필름 포토레지스트의 밀착도를 파악하여 도금 내성을 평가하고, 하기 표2에 기재하였다. 상기 드라이 필름 포토레지스트의 밀착도는 하기 수학적식4와 같이 니켈도금 전 동장적층판과 접촉한 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층 표면적 대비 니켈도금 후 동장적층판과 접촉한 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층 표면적의 퍼센트 비율을 의미한다.

[0305] [수학적식4]

[0306] 밀착도(%) = (니켈도금 후 동장적층판과 접촉한 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층 표면적 / 니켈도금 전 동장적층판과 접촉한 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층 표면적) * 100

표 2

구분	니켈도금 내성		
ICP NICORON GIB 수 용액 침지시간	10분	20분	30분
실시예1	100%밀착(도면1참조)	100%밀착(도면1참조)	100%밀착(도면1참조)
실시예2	100%밀착(도면1참조)	100%밀착(도면1참조)	100%밀착(도면1참조)
실시예3	100%밀착(도면1참조)	100%밀착(도면1참조)	100%밀착(도면1참조)
실시예4	100%밀착(도면1참조)	100%밀착(도면1참조)	100%밀착(도면1참조)
비교예1	100%밀착(도면1참조)	80%밀착(도면2참조)	60%밀착(도면3참조)
비교예2	80%밀착(도면2참조)	60%밀착(도면3참조)	20%밀착(도면4참조)

[0309] 상기 표 2에서 보는 바와 같이 실시예는 비교예 대비 ENIG도금 중 니켈도금시 기판에 대한 밀착력이 유지되어 우수한 도금 내성을 가진다는 점을 확인할 수 있다.

[0311] 2. 세션 밀착력(단위: μm)

[0312] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이 필름 포토레지스트의 보호필름을벗겨내어 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층이 브러시(Brush) 연마처리된 1.6mm 두께의 동장적층판의 구리층 표면과 접촉하도록 기판 예열 롤 온도 120 °C, 라미네이터 롤 온도 115 °C, 롤 압력 4.0kgf/cm² 그리고 롤 속도 2.0min/m의 조건으로 HAKUTO MACH 610i를 이용하여 라미네이션하여 적층체를 형성하였다.

[0313] 상기 적층체에서 드라이 필름 포토레지스트의 지지체 PET 필름을 벗겨낸 후, 회로평가용 포토마스크를 사용하여, ORC EXM-1201-F(평행광 노광기)을 통해 80mJ/cm²의 노광량으로 자외선을 4초간 조사한 후 15분 방치하였다. 그 후 30±1 °C의 Na₂CO₃ 1.0wt% 수용액으로 스프레이 압력 1.5kgf/cm²에서 분사방식의 현상조건으로 1분간 현상을 실시하였다.

[0314] 현상이 완료된 적층체에서, 감광성 수지층의 최소 선폭을 ZEISS AXIOPHOT Microscope으로 측정하여 세션 밀착력으로 평가하였다. 이 값이 작을수록 세션밀착력이 우수하다고 평가할 수 있다.

[0316] 3. 1:1 해상도(단위: μm)

[0317] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이 필름 포토레지스트의 보호필름을벗겨내어 드라이 필름 포토레지스트의 감광성 수지층이 브러시(Brush) 연마처리된 1.6mm 두께의 동장적층판의 구리층 표면과 접촉하도록 기판 예열 롤 온도 120 °C, 라미네이터 롤 온도 115 °C, 롤 압력 4.0kgf/cm² 그리고 롤 속도 2.0min/m의 조건으로 HAKUTO MACH 610i를 이용하여 라미네이션하여 적층체를 형성하였다.

[0318] 상기 적층체에서 드라이 필름 포토레지스트의 지지체 PET 필름을 벗겨낸 후, 현상이후 회로라인(line) 폭과 회로라인 사이의 공간(space) 간격이 1:1이 될 수 있도록 회로평가용 포토마스크를 사용하여, ORC EXM-1201-F(평행광 노광기)을 통해 80mJ/cm²의 노광량으로 자외선을 4초간 조사한 후 15분 방치하였다. 그 후 30±1 °C의 Na₂CO₃ 1.0wt% 수용액으로 스프레이 압력 1.5kgf/cm²에서 분사방식의 현상조건으로 1분간 현상을 실시하였다.

[0319] 현상이 완료된 적층체에서, 감광성 수지층간 간격의 최소값을 ZEISS AXIOPHOT Microscope으로 측정하여 1:1 해상도로 평가하였다. 이 값이 작을수록 1:1 해상도 값이 우수하다고 평가할 수 있다.

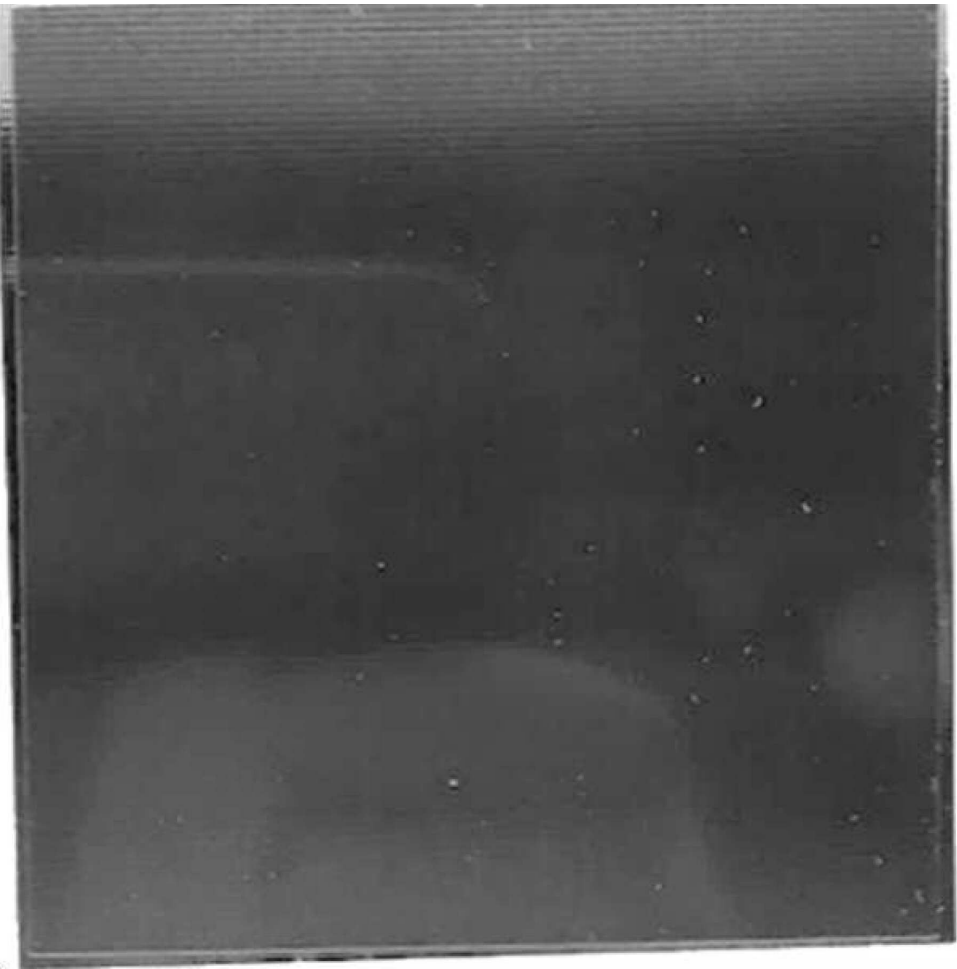
표 3

구분	세션밀착력	1:1 해상도
실시예 1	15	16
실시예 2	20	20
실시예 3	20	20
실시예 4	22	20
비교예 1	25	24
비교예 2	40	25

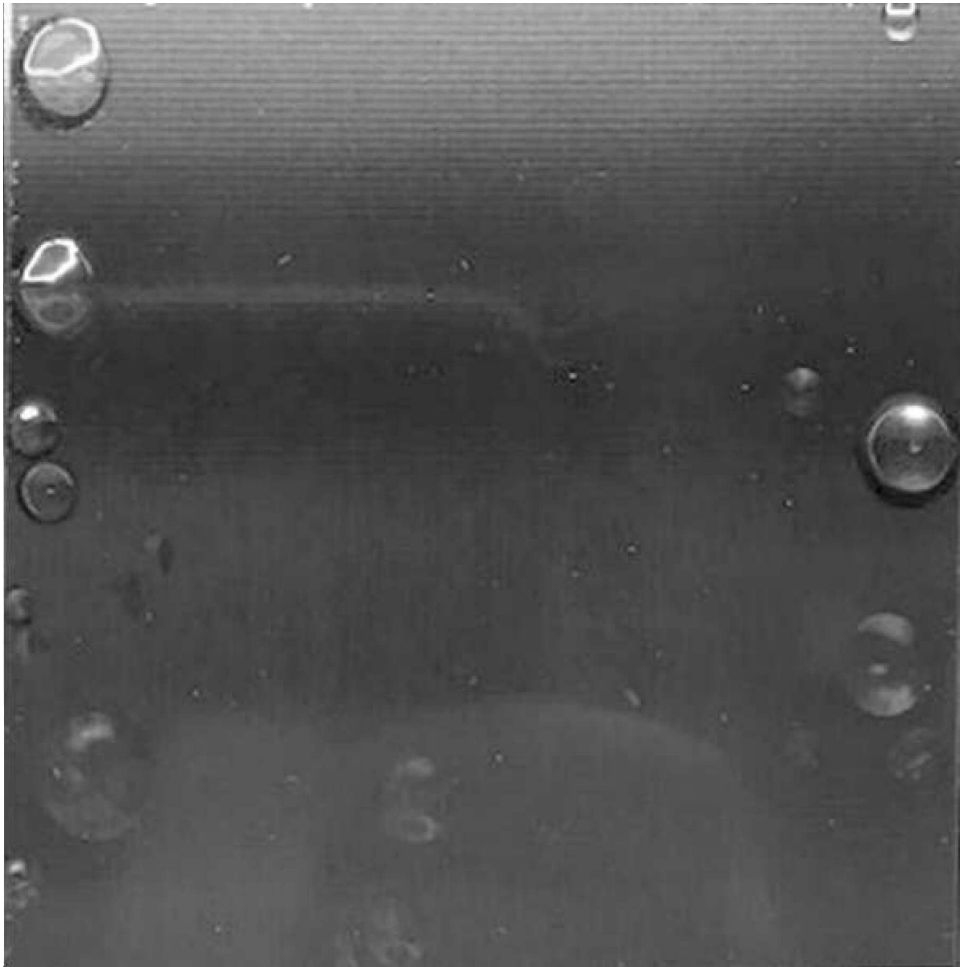
상기 표 3에서 보는 바와 같이 실시예는 비교예 대비 세션밀착력 및 해상도가 뛰어나다는 점을 확인할 수 있다.

도면

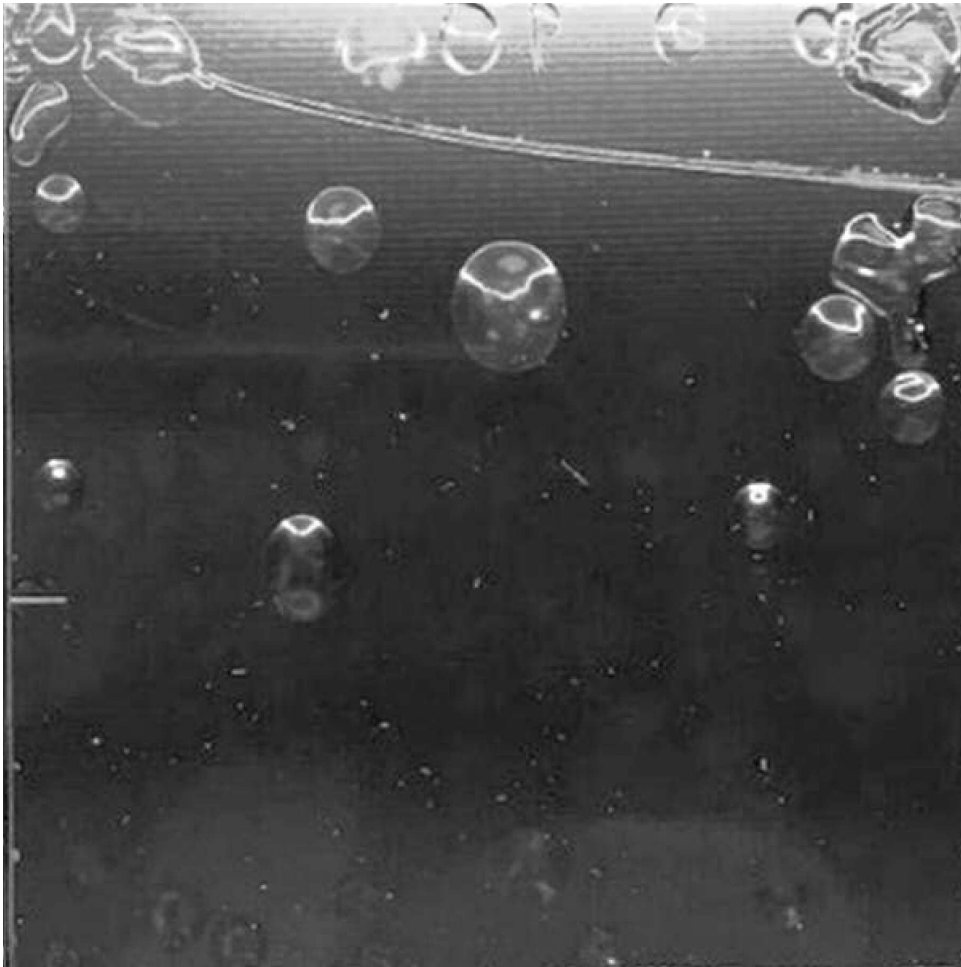
도면1



도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

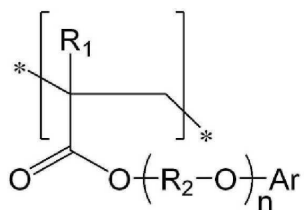
【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위, 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한 알칼리 현상성 바인더 수지, 광중합 개시제, 및 광중합성 화합물을 포함하고,

기관 상에 상기 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료에 대하여, 니켈이 함유된 수용액으로 20분 이상 니켈도금 시, 하기 수학적식1로 정의되는 밀착도가 90% 이상인, 감광성 수지 조성물:

[화학식1]



상기 화학식1 에서,

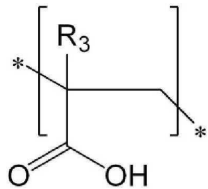
R₁은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고,

Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

n은 1 내지 20의 정수이고,

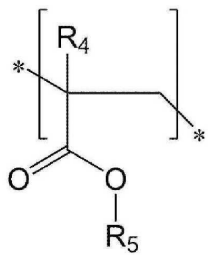
[화학식2]



상기 화학식2 에서,

R₃는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

[화학식3]

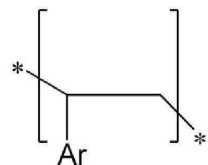


상기 화학식3 에서,

R₄는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₅는 탄소수 1의 알킬이고,

[화학식4]



상기 화학식4 에서,

Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

[수학식1]

밀착도(%) = (니켈도금 후 기관과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적 / 니켈도금 전 기관과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적) * 100.

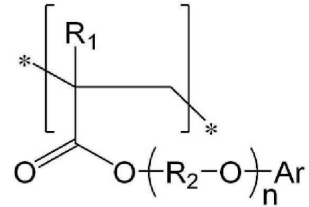
【변경후】

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단

위, 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한 알칼리 현상성 바인더 수지, 광중합 개시제, 및 광중합성 화합물을 포함하고,

기판 상에 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층이 적층된 필름 시료에 대하여, 니켈이 함유된 수용액으로 20분 이상 니켈도금 시, 하기 수화식1로 정의되는 밀착도가 90% 이상인, 감광성 수지 조성물:

[화학식1]



상기 화학식1 에서,

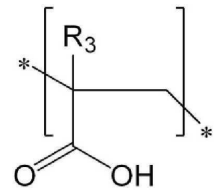
R₁은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고,

Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

n은 1 내지 20의 정수이고,

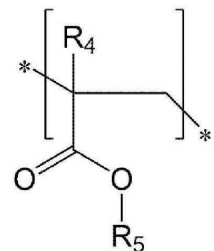
[화학식2]



상기 화학식2 에서,

R₃는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

[화학식3]

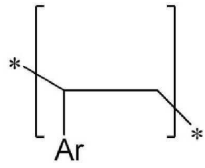


상기 화학식3 에서,

R₄는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₅는 탄소수 1의 알킬이고,

[화학식4]



상기 화학식4 에서,

Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

[수학식1]

밀착도(%) = (니켈도금 후 기판과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적 / 니켈도금 전 기판과 접촉한 감광성 수지 조성물이 함유된 감광성 수지층의 표면적) * 100.