

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022년 10월 6일 (06.10.2022)



(10) 국제공개번호

WO 2022/211455 A1

(51) 국제특허분류:

G03F 7/004 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
G03F 7/033 (2006.01) H05K 3/06 (2006.01)
C08F 222/20 (2006.01) H05K 3/12 (2006.01)
B32B 7/06 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/004419

(22) 국제출원일: 2022년 3월 29일 (29.03.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0042139 2021년 3월 31일 (31.03.2021) KR

(71) 출원인: 코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.) [KR/KR]; 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).

(72) 발명자: 석상훈 (SUK, Sang Hoon); 07793 서울특별시 강서구 마곡동로 110, Seoul (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

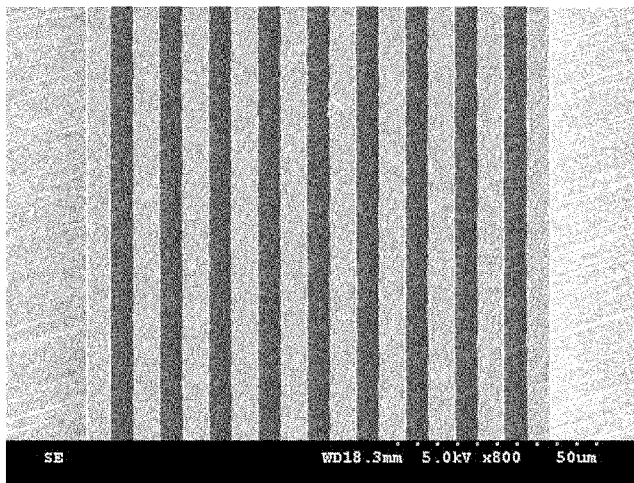
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE LAMINATE AND METHOD OF MANUFACTURING CIRCUIT BOARD

(54) 발명의 명칭: 감광성 적층체, 및 회로 기판 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a photensitive laminate and a method of manufacturing a circuit board by using the photensitive laminate, the photensitive laminate comprising: a barrier layer having a haze of 2% or less; and a photensitive resin layer containing a binder resin and a photo-polymerizable compound including a trifunctional or more polyfunctional (meth)acrylate compound, wherein the bubbles with a diameter of less than 1 μm are present at 5/mm² or less in the photensitive resin layer.

(57) 요약서: 본 발명은, 2% 이하의 헤이즈를 갖는 베리어층; 및 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 광중합성 화합물 및 바인더 수지를 포함한 감광성 수지층;을 포함하고, 상기 감광성 수지층 내에 1 μm 미만의 직경을 갖는 기포가 5개/mm² 이하로 존재하는 감광성 적층체, 상기 감광성 적층체를 이용하는, 회로 기판의 제조 방법에 관한 것이다.



WO 2022/211455 A1

명세서

발명의 명칭: 감광성 적층체, 및 회로 기판 제조방법

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2021년 3월 31일자 한국 특허 출원 제 10-2021-0042139호 에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 감광성 적층체, 및 회로 기판 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [4] 감광성 수지 조성물은 인쇄회로기판(Printed Circuit Board; PCB)이나 리드 프레임(Lead Frame)에 사용되고 있는 드라이 필름 포토레지스트(Dry Film Photoresist, DFR), 액상 포토 레지스트(Liquid Photoresist Ink) 등의 형태로 사용되고 있다.
- [5] 최근 반도체 소자의 경박단소화 경향이나 다단 패키징에 따라서 회로 기판의 고밀도화가 요구되고 있으며, 초고압 수은 등이나 레이저 다이렉트(Laser Direct) 노광 등이 적용되는 공정이나 지지 필름과 감광성 수지층을 포함한 감광성 적층체를 이용한 회로 기판의 제조 공정 등도 널리 사용되고 있다.
- [6] 이에 따라, 보다 높은 신뢰성을 확보하면서도 높은 밀도 및 감도를 구현하고 보다 미세한 배선의 형성을 가능하게 하는 방법 및 공정의 개발에 대한 요구가 계속 이어지고 있다.
- [7] 선행기술문헌
- [8] 특허문헌
- [9] (특허문헌 1) 일본공개특허공보 제2006-106287호(공개일: 2006.04.20.)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 미세한 배선의 형성에서 결손을 저감할 수 있으며, 현상시 높은 신뢰성을 확보하여 고밀도의 회로 형성이 가능한 감광성 적층체를 제공하기 위한 것이다.
- [11] 또한 본 발명은, 상기 감광성 적층체를 이용하는 회로 기판의 제조 방법에 관한 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 본 명세서에서는, 2% 이하의 헤이즈를 갖는 베리어층; 및 3관능 이상의 다관능(페트)아크릴레이트 화합물을 포함한 광중합성 화합물 및 바인더 수지를 포함한 감광성 수지층;을 포함하고, 상기 감광성 수지층 내에 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 5개/mm² 이하로 존재하는, 감광성 적층체가 제공될 수 있다.
- [13] 또한, 본 명세서에서는, 상기 감광성 적층체를 이용하는, 회로 기판의 제조

방법이 제공될 수 있다.

[14]

[15] 이하 발명의 구체적인 구현예의 따른 감광성 적층체, 및 회로 기판 제조방법에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[16]

[17] 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.

[18]

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°C에서 측정하였다.

[19]

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.

[20]

STD A (Mp) : 791,000 / 27,810 / 945

[21]

STD B (Mp) : 282,000 / 10,700 / 580

[22]

STD C (Mp) : 126,000 / 4,430 / 370

[23]

STD D (Mp) : 51,200 / 1,920 / 162

[24]

[25] 본 명세서에서, " (광)경화물 " 또는 " (광)경화 " 되었다 함은, 화학 구조 중에 경화 또는 가교 가능한 불포화기를 갖는 구성 성분이 전부 경화, 가교 또는 중합된 경우뿐만 아니라, 이의 일부가 경화, 가교 또는 중합된 경우까지 포괄할 수 있다.

[26]

[27] 발명의 일 구현예에 따르면, 2% 이하의 헤이즈를 갖는 베리어층; 및 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 광중합성 화합물 및 바인더 수지를 포함한 감광성 수지층;을 포함하고, 상기 감광성 수지층 내에 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 5개/mm² 이하로 존재하는, 감광성 적층체가 제공될 수 있다.

[28]

본 발명자들은, 2% 이하의 헤이즈를 갖는 베리어층 및 1 μ m 미만, 또는 0.001 μ m 이상 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 5개/mm² 이하로 존재하는 감광성 수지층을

포함한 감광성 적층체를 새로이 개발하였고, 이러한 감광성 적층체를 이용하면 회로 기판의 제조 과정에서 노광에 대한 높은 감도를 구현할 수 있으며, 현상시 신뢰성이 높아져서, 높은 신뢰성을 확보하면서도 높은 밀도 및 감도를 구현하고 보다 미세한 배선의 형성을 가능하는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

- [29] 본 발명자들은, 2% 이하의 헤이즈를 갖는 광학 특성이 우수한 베리어층을 포함함에 따라, 감광성 적층체를 이용한 드라이 필름 포토레지스트 제조 공정에서 우수한 회로 패턴 해상도를 구현할 수 있음을 확인하였다. 구체적으로, 2% 이하의 헤이즈를 갖는 베리어층을 포함함에 따라 베리어층이 산소 라디칼 반응을 차단하는 산소 배리어 막으로 작용하여 감광성 수지층 내에 이물 또는 기포 등의 형성을 최소화 하여 최종 제조되는 드라이 필름 포토레지스트의 해상도 및 신뢰도가 향상될 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [30] 구체적으로, 상기 일 구현예의 감광성 적층체에서 상기 베리어층은 2% 이하, 0.001% 이상 2%이하, 0.1 % 이상 2% 이하의 헤이즈를 가질 수 있다.
- [31] 상기 헤이즈의 측정 방법은 크게 제한되지 않으나, 예를 들어 HAZE METER(모델명: NDH7000, Nippon denshoku 社)를 이용하여 ASTM D1003의 측정법에 따라 측정할 수 있다.
- [32] 상기 헤이즈의 측정 대상이 되는 베리어층의 두께는 0.1 μm 내지 10 μm , 또는 1 μm 내지 3 μm 일 수 있다. 상기 베리어층의 두께가 특정 수치만큼 증가하거나 감소하는 경우 베리어층에서 측정되는 물성 또한 일정 수치만큼 변화할 수 있다.
- [33] 상기 베리어층의 헤이즈가 2% 를 초과하는 경우 회로물성 해상도가 저해되는 문제가 발생할 수 있다.
- [34] 상기 일 구현예의 감광성 적층체에서 상기 베리어 층은 10cc/m²/day 이하, 5cc/m²/day 이하, 4cc/m²/day 이하, 0.01 cc/m²/day 이상 10cc/m²/day 이하 , 0.01 cc/m²/day 이상 5cc/m²/day 이하, 또는 0.01 cc/m²/day 이상 4cc/m²/day 이하의 산소 투과도를 가질 수 있다. 상기 산소 투과도의 측정 방법은 크게 제한되지 않으나, 예를 들어 OX-Tran (Model 2/61, Mocon社) 를 이용하여 ASTM F1927 의 측정법에 따라 측정할 수 있다.
- [35] 상기 산소 투과도의 측정 대상이 되는 베리어층의 두께는 0.1 μm 내지 10 μm , 또는 1 μm 내지 3 μm 일 수 있다. 상기 베리어층의 두께가 특정 수치만큼 증가하거나 감소하는 경우 베리어층에서 측정되는 물성 또한 일정 수치만큼 변화할 수 있다.
- [36]
- [37] 상기 베리어 층은 10cc/m²/day 이하의 산소 투과도를 가짐에 따라, 상기 베리어층이 산소 라디칼 반응을 차단하는 산소 배리어 막으로 작용할 수 있으며, 이에 따라 감광성 수지층 내에 이물 또는 기포 등의 형성을 최소화 하여 최종 제조되는 드라이 필름 포토레지스트의 해상도 및 신뢰도가 향상될 수 있다.
- [38] 상기 베리어층은 베리어층 형성용 조성물로부터 형성될 수 있으며, 상기

베리어층 형성용 조성물은 폴리비닐알콜 수지를 포함할 수 있다.

[39] 즉, 상기 베리어층은 5,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 7,000 g/mol 내지 750,000 g/mol, 7,000 g/mol 내지 700,000 g/mol, 7,000 g/mol 내지 50,000 g/mol, 7,000 g/mol 내지 30,000 g/mol, 또는 10,000 g/mol 내지 30,000 g/mol의 중량평균분자량을 갖는 폴리비닐알콜 수지를 포함할 수 있다. 상기 베리어층이 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol의 중량평균분자량을 갖는 폴리비닐알콜 수지를 포함함에 따라, 상기 베리어층의 헤이즈가 2 % 이하를 만족할 수 있다.

[40] 보다 구체적으로, 상기 폴리비닐알콜 수지는, 1.0 cP 내지 10.0 cP, 3.0 cP 내지 10.0 cP, 3.0 cP 내지 5.0 cP의 점도를 가질 수 있다. 상기 폴리비닐알콜 수지의 점도가 1.0 cP 내지 10.0 cP를 만족함에 따라 상기 베리어층의 헤이즈가 2 % 이하를 만족할 수 있다.

[41] 또한, 상기 베리어층 형성용 조성물은 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매를 포함할 수 있다.

[42] 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매의 예로는 부탄올, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 감마부티로락톤, 부틸카피톨, 부틸셀로솔브, 메틸셀로솔브, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜 메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디프로필렌글리콜 디메틸에테르, 메틸 3-메톡시 프로피오네이트, 에틸 3-메톡시 프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르 프로피오네이트, 디프로필렌글리콜 디메틸에테르, 사이클로헥사논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 및 이들의 1 이상의 혼합 용매를 들 수 있다.

[43]

[44] 구체적으로, 상기 베리어층 형성용 조성물은 상기 폴리비닐알콜 수지 100 중량부에 대하여 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매를 60 중량부 이상, 60 중량부 이상 200 중량부 이하, 70 중량부 이상 200 중량부 이하, 80 중량부 이상 200 중량부 이하, 80 중량부 이상 100 중량부 이하, 또는 90 중량부 이상 100 중량부 이하로 포함할 수 있다.

[45] 상기 베리어층 형성용 조성물은 상기 폴리비닐알콜 수지 100 중량부에 대하여 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매를 60 중량부 이상으로 포함함에 따라, 상기 베리어층의 헤이즈가 2 % 이하를 만족할 수 있으며, 상기 베리어층 형성용 조성물은 상기 폴리비닐알콜 수지 100 중량부에 대하여 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매를 60 중량부 미만으로 포함하는 경우 상기 베리어층의 헤이즈가 급격하게 증가하는 기술적 문제점이 발생할 수 있다.

[46]

[47]

[48] 상기 감광성 적층체에서 상기 베리어층 및 감광성 수지층의 두께는 크게 한정되지 않지만, 구체적인 예로 상기 베리어층의 두께는 0.1 μm 내지 10 μm , 또는

1 μm 내지 3 μm 일 수 있고, 상기 감광성 수지층의 두께는 1 μm 내지 100 μm , 또는 5 μm 내지 50 μm 일 수 있다.

[49]

[50] 상기 일 구현예의 감광성 적층체는 상기 베리어층 상에 형성되고 1 μm 내지 100 μm 의 두께를 갖는 지지 기재를 더 포함할 수 있다. 구체적인 예로 상기 지지 기재의 두께는 1 μm 내지 100 μm , 또는 5 μm 내지 50 μm 일 수 있다. 즉, 상기 일 구현예의 감광성 적층체는 지지 기재, 베리어층, 및 감광성 수지층이 차례로 적층된 적층 구조를 가질 수 있다. 상기 지지 기재는 상기 감광성 적층체의 제조 과정에서 일종의 캐리어 역할을 할 수 있다. 또한, 상기 지지 기재는 상기 감광성 적층체가 적용되는 반도체 제조 공정이나 최종 제조되는 제품에 따라서, 상기 감광성 적층체에 선택적으로 포함되거나 포함되지 않을 수 있다.

[51]

[52] 또한, 상기 일 구현예의 감광성 적층체는 상기 감광성 수지층 상에 형성되고 0.01 μm 내지 1 m의 두께를 갖는 이형층을 더 포함할 수 있다. 구체적인 예로 상기 이형층의 두께는 0.01 μm 내지 1 m, 1 μm 내지 100 μm , 또는 5 μm 내지 50 μm 일 수 있다. 즉, 상기 일 구현예의 감광성 적층체는 지지 기재, 베리어층, 감광성 수지층 및 이형층이 차례로 적층된 적층 구조를 가질 수 있다.

[53]

[54] 상술한 바와 같이, 상기 감광성 적층체를 이용한 드라이 필름 포토레지스트 제조 공정에서, 상기 지지 기재와 이형층은 제거될 수 있다. 상기 감광성 적층체가 2% 이하의 헤이즈를 갖는 베리어층을 포함함에 따라, 지지 기재가 제거되더라도 최종 제조되는 드라이 필름 포토레지스트가 우수한 신뢰성 및 해상도를 구현할 수 있다.

[55]

구체적으로, 상기 일 구현예의 감광성 적층체는 감광성 수지층 내에 1 μm 미만의 직경을 갖는 기포가 5개/ mm^2 이하로 존재하거나 실질적으로 상기 기포가 존재하지 않음에 따라, 2% 이하의 헤이즈를 갖는 베리어층만이 형성된 상태로 반도체 제조 공정에 적용 가능하며, 이에 따라 보다 얇은 두께로도 기존에 알려진 감광성 적층체 대비 동등 수준 이상의 신뢰성 및 감도 등을 구현할 수 있다.

[56]

또한, 상기 일 구현예의 감광성 적층체는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름 등의 지지 기재를 박리한 상태에서 반도체 제조 공정에 적용 가능함에 따라서, 반도체 제조 공정 상에서 상기 지지 기재의 박리 공정을 별도로 수행하는 것을 생략할 수 있으며, 또한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름 등의 지지 기재 등이 합지 또는 적층된 구조에서 지지 기재로 인하여 광학 특성이나 노광, 현상, 감도 구현 등에서 제한이 있었던 점을 개선할 수 있다.

[57]

[58] 한편, 본 발명자들은, 제조 공정에서 다양한 이유로 발생할 수 있는 미세 기포 또는 미세 부산물의 혼적 등을 제거하기 위한 연구 개발을 계속 진행하였으며,

후술하는 감광성 적층체의 제조 방법에서 상술하는 바와 같이 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매 및 100°C이하의 비점을 갖는 저비점 용매를 포함한 혼합 용매; 바인더 수지; 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 광중합성 화합물; 및 광개시제;를 포함한 수지 조성물을 이용하여, 상기 감광성 수지층 내에 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 5개/mm² 이하, 또는 3개/mm² 이하로 존재할 수 있도록 하였다.

[59] 또한, 상기 감광성 적층체의 제조 방법에서, 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매 및 100°C이하의 비점을 갖는 저비점 용매를 포함한 혼합 용매를 사용하는 것 이외로도, 건조 속도 및/또는 건조 온도의 조정을 통하여 상기 감광성 수지층 내에 형성되는 미세 기포의 양을 크게 줄이거나 실질적으로 존재하지 않게 할 수 있다.

[60] 상술한 바와 같이, 상기 감광성 적층체에 포함되는 감광성 수지층 내에 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 5개/mm² 이하로 존재하거나 실질적으로 상기 기포가 존재하지 않음에 따라서, 높은 신뢰성을 확보하면서도 높은 밀도 및 감도를 구현하고 보다 미세한 배선의 형성을 가능하다.

[61]

[62] 한편, 상기 감광성 수지층 내에 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 5개/mm² 이하, 또는 3개/mm² 이하로 존재할 수 있는데, 특히 상기 지지 기재와 상기 감광성 수지층 간의 계면의 반대면, 또는 감광성 수지층이 외부면 쪽으로 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 미량으로 존재하거나 실질적으로 존재하지 않을 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 베리어층과 상기 감광성 수지층 간의 계면의 반대면으로부터 상기 감광성 수지층의 전체 두께의 50% 이내에, 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 3개/mm² 이하로 존재할 수 있다.

[63] 상기 베리어층과 상기 감광성 수지층 간의 계면의 반대면, 또는 감광성 수지층이 외부면 쪽으로 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 미량으로 존재하거나 실질적으로 존재하지 않음에 따라서, 현상시 신뢰성이 높아져서 고밀도의 회로 형성이 가능 하고 미세한 배선의 형성에서 결손을 저감 할 수 있으며, 이에 따라 상기 감광성 적층체를 이용하는 경우 노광에 대한 높은 감도를 구현할 수 있으며, 고밀도의 인쇄회로기판의 제조 수율을 향상 할 수 있다.

[64] 또한, 상기 감광성 적층체는 상술한 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포를 극미량 포함하거나 실질적으로 포함하지 않을 뿐만 아니라, 1 μ m 이상 5 μ m이하의 직경을 갖는 기포를 포함하지 않을 수 있다.

[65] 이와 같이, 상기 감광성 수지층 내에 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 미량으로 존재하는 상기 감광성 적층체를 이용하여 회로 기판 제조시 높은 신뢰성을 확보하면서도 높은 밀도 및 감도를 구현하고 보다 미세한 배선의 형성을 할 수 있다.

[66] 보다 구체적으로, 상기 감광성 수지층을 자외선으로 노광하고 알칼리 용액으로 현상하여도 전체 영역에 걸쳐 결함 (Defect)가 발생하지 않거나 발생하여 극미량

발생할 수 있으며, 특히 감광성 수지층의 상면에는 결함 (Defect)이 실질적으로 존재하지 않고 현상 이후 감광성 수지층의 하면이나 내측에 미세 크기의 결함 (Defect)이 극미량 존재할 수 있다.

[67] 구체적으로, 상기 감광성 수지층을 자외선으로 노광하고 알칼리 용액으로 현상한 이후에 $0.3\mu\text{m}$ 내지 $4\mu\text{m}$, 또는 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $3\mu\text{m}$ 이하의 단면 직경을 갖는 결함 (Defect)이 $3\text{개}/\text{mm}^2$ 이하, 또는 $1\text{개}/\text{mm}^2$ 이하로 관찰될 수 있으며, 실질적으로 존재하지 않을 수도 있다. 상기 결함의 단면 직경은 상기 감광성 수지층 상의 일방향으로의 단면에서 정의되는 상기 결함의 직경 중 가장 큰 직경으로 정의할 수 있다.

[68] 상기 노광 및 현상의 조건이 크게 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 노광은 상기 감광성 적층체에 대하여 조사하는 광선의 파장이 340nm 내지 420nm 의 범위에서 Stouffer Graphic Arts Equipment 사의 41단 스텝 tablet을 사용하여 측정한 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 에너지량으로 1분 내지 60분 진행할 수 있다. 또한, 상기 현상은 0.1 내지 $3.0\text{wt}\%$ 의 농도를 갖는 Na_2CO_3 등의 알칼리 수용액으로 스프레이 분사방식 등의 방법을 통하여 수행할 수 있다.

[69]

[70] 또한, 상기 감광성 적층체를 이용하면 보다 낮은 에너지를 사용하면서도 보다 높은 밀도 및 감도를 구현할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 감광성 적층체에 대하여 조사하는 광선의 파장이 340nm 내지 420nm 의 범위에서 Stouffer Graphic Arts Equipment 사의 41단 스텝 tablet을 사용하여 측정한 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 에너지량이 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 이하, 또는 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 이하일 수 있으며, 현상 후 해상도가 $15\mu\text{m}$ 이하, 또는 $10\mu\text{m}$ 이하, 또는 $6\mu\text{m}$ 이하, 또는 $5\mu\text{m}$ 이하로 구현될 수 있다.

[71]

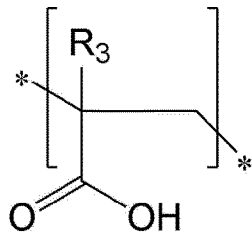
[72] 한편, 상기 감광성 적층체의 특징이나 상기 감광성 수지층 내에 $1\mu\text{m}$ 미만의 직경을 갖는 기포가 $5\text{개}/\text{mm}^2$ 이하로 존재하는 구성 상의 특징은 상술한 제조 방법에 기인할 것일 수 있으며, 상기 감광성 수지층의 특징에 따른 것일 수도 있다.

[73] 구체적으로, 상기 감광성 수지층은 카르복실기를 포함한 알칼리 현상성 바인더 수지를 포함할 수 있다. 상기 알칼리 현상성 바인더는 분자 내에 카르복실기를 적어도 1개 이상 포함하여 현상 과정에서 알칼리와 반응할 수 있다.

[74] 상기 알칼리 현상성 바인더의 구체적인 예가 한정되는 것은 아니지만, 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위, 및 하기 화학식 6로 표시되는 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함한 중합체이거나 공중합체일 수 있다.

[75] [화학식 4]

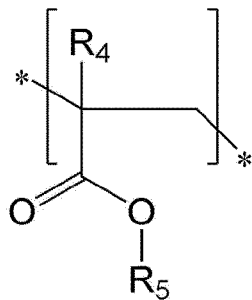
[76]

[77] 상기 화학식 4에서, R_3 는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

[78]

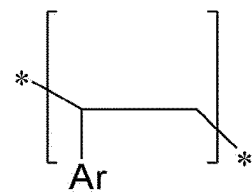
[79] [화학식 5]

[80]

[81] 상기 화학식 5에서, R_4 는 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R_5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

[82] [화학식 6]

[83]



[84] 상기 화학식 6에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이다.

[85]

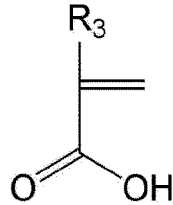
[86] 상기 화학식4 내지 6에서, R_3 및 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R_5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이다.[87] 상기 화학식2 내지 4에서, R_3 및 R_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 중 어느 하나일 수 있으며, 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬의 구체적인 예로는 메틸을 들 수 있다.[88] R_5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬의 구체적인 예로는 메틸을 들 수 있다.

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

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

[91] [화학식4-1]

[92]

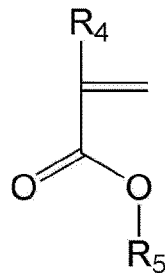


[93] 상기 화학식4-1에서, R_3 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이다. 상기 화학식4-1에서, R_3 에 관한 내용은 상기 화학식4에서 상술한 내용과 같다. 상기 화학식4-1로 표시되는 단량체의 구체적인 예로, 아크릴산(Acrylic acid, AA), 메타크릴산(Methacrylic acid, MAA)을 들 수 있다.

[94] 상기 화학식5로 표시되는 반복단위는 하기 화학식5-1로 표시되는 단량체로부터 유래된 반복단위일 수 있다.

[95] [화학식5-1]

[96]



[97] 상기 화학식5-1에서, R_4 은 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), 부틸아크릴레이트(Butyl acrylate, BA)를 들 수 있다.

[98] 상기 화학식 6으로 표시되는 반복단위는 하기 화학식6-1로 표시되는 단량체로부터 유래된 반복단위일 수 있다.

[99] [화학식6-1]

[100]



[101] 상기 화학식6-1에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴이다. 상기 화학식6-1에서, Ar에 관한 내용은 상기 화학식4에서 상술한 내용과 같다. 상기 화학식6-1로 표시되는 단량체의 구체적인 예로, 스티렌(Styrene, SM)을 들 수 있다.

[102]

[103] 한편, 상기 바인더 수지는 상기 감광성 수지층의 기재 역할을 할 수 있으며, 이에 따라 최소한의 분자량을 가져야 하며, 예를 들어 20,000 g/mol 내지 300,000 g/mol, 30,000 g/mol 내지 300,000 g/mol, 30,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 30,000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 또는 30,000 g/mol 내지 150,000 g/mol 의 중량평균분자량을 가질 수 있다.

- [104] 또한, 상기 바인더 수지는 일정 수준 이상의 내열성을 가져야 하는데, 이에 따라 20 °C 이상 150 °C 이하, 50 °C 이상 150 °C 이하, 70 °C 이상 150 °C 이하, 70 °C 이상 120 °C 이하, 80 °C 이상 120 °C 이하, 또는 100 °C 이상 120 °C 이하의 유리전이온도를 가질 수 있다.
- [105] 또한, 상기 바인더 수지는 상기 감광성 수지층의 현상성 등을 고려하여, 100 mgKOH/g 이상 300 mgKOH/g 이하, 120 mgKOH/g 이상 300 mgKOH/g 이하, 120 mgKOH/g 이상 250 mgKOH/g 이하, 120 mgKOH/g 이상 200 mgKOH/g 이하, 또는 150 mgKOH/g 이상 200 mgKOH/g 이하의 산가를 가질 수 있다.
- [106]
- [107] 한편, 상기 바인더 수지는 상이한 종류 또는 상이한 특성을 갖는 2 이상의 알칼리 현상성 바인더를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더 수지는 제1 알칼리 현상성 바인더 수지 및 제2 알칼리 현상성 바인더 수지를 포함할 수 있다.
- [108] 상기 제1 알칼리 현상성 바인더 수지 및 제2 알칼리 현상성 바인더 수지는 중량평균분자량이 20,000 g/mol 내지 300,000 g/mol, 30,000 g/mol 내지 300,000 g/mol, 30,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 30,000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 또는 30,000 g/mol 내지 150,000 g/mol 이며, 유리전이온도는 20 °C 이상 150 °C 이하, 50 °C 이상 150 °C 이하, 70 °C 이상 150 °C 이하, 70 °C 이상 120 °C 이하, 80 °C 이상 120 °C 이하, 또는 100 °C 이상 120 °C 이하 일 수 있으며, 각각 상이한 중량평균분자량, 유리전이온도, 또는 산가를 가질 수 있다.
- [109] 예를 들어, 상기 제1 알칼리 현상성 바인더 수지는 산가가 140 mgKOH/g 이상 160 mgKOH/g 이하일 수 있다. 또한 상기 제2 알칼리 현상성 바인더 수지는 산가가 160 mgKOH/g 이상 200 mgKOH/g 이하일 수 있다.
- [110] 또한, 상기 제1 알칼리 현상성 바인더 수지와 제2 알칼리 현상성 바인더 수지의 유리전이온도 비율이 1:1.5 이상 1:5 이하, 1:1.5 이상 1:3 이하, 1:1.5 이상 1:2 이하, 1:1.5 이상 1:1.8 이하, 1:1.5 이상 1:75 이하, 또는 1:1.6 이상 1:7 이하일 수 있다.
- [111] 또한, 상기 제1 알칼리 현상성 바인더 수지와 제2 알칼리 현상성 바인더 수지의 산가 비율이 1:1.01 이상 1:1.5 이하, 1:1.1 이상 1:1.5 이하, 1:1.25 이상 1:1.5 이하, 또는 1:1.4 이상 1:1.5 이하일 수 있다.
- [112]
- [113] 한편, 상기 감광성 수지층은 바인더 수지와 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 광중합성 화합물 간의 가교 공중합체를 포함할 수도 있다.
- [114] 상기 광중합성 화합물은 상기 감광성 수지층의 기계적 강도 등을 높여주는 가교제 역할이나 현상액에 대한 내성을 높여주고 경화막의 유연성을 부여하는 역할을 할 수 있다.
- [115] 상기 감광성 수지층의 구체적인 용도나 특성에 따라서, 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 광중합성 화합물의 함량을 조절할 수 있으며, 예를 들어 상기 바인더 수지 100중량부 대비 3관능 이상의 다관능

(메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 광중합성 화합물 1 내지 80중량부, 1 내지 50중량부, 1 내지 30중량부, 1 내지 20중량부, 1 내지 10중량부, 2 내지 50중량부, 2 내지 30중량부, 2 내지 20중량부, 2 내지 10중량부, 5 내지 50중량부, 5 내지 30중량부, 5 내지 20중량부, 5 내지 10중량부를 포함할 수 있다.

[116]

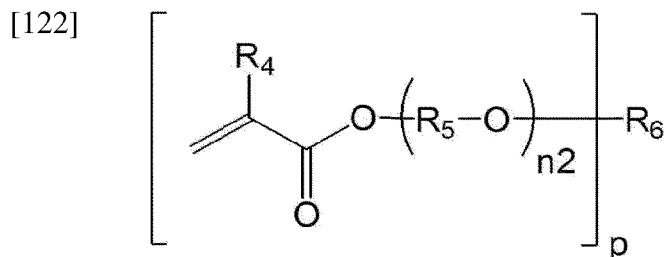
[117] 즉, 상기 구현예의 감광성 적층체는 후술하는 제조 방법에서 설명하는 바와 같이 비점을 달리하는 2종 이상의 용매를 혼합하여 사용하고, 사용하는 광중합성 화합물의 선택에 따라서, 감광성 수지층 내부에 미세 기포가 미량으로 존재하거나 실질적으로 존재하지 않을 수 있다.

[118] 구체적으로, 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은, 탄소수 1 내지 20의 중심 그룹에 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 옥사이드 그룹 및 (메트)아크릴레이트 작용기가 각각 3개 이상 결합된 구조를 가질 수 있다.

[119] 이러한 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 구조로 인하여, 상기 감광성 수지층 내에 $1\mu\text{m}$ 이하의 직경을 갖는 기포가 미량으로 존재하게 할 수 있으며, 이에 따라 미세한 배선의 형성에서 결손을 저감할 수 있으며, 현상시 높은 신뢰성을 확보하여 고밀도의 회로 형성이 가능한 감광성 적층체가 제공될 수 있다.

[120] 보다 구체적으로, 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식1의 화합물을 포함할 수 있다.

[121] [화학식1]



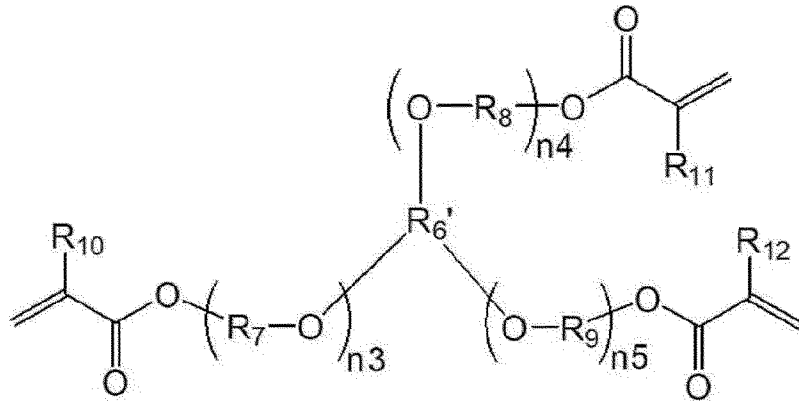
[123] 상기 화학식1에서, R_4 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R_5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, R_6 은 탄소수 1 내지 20의 중심 그룹을 포함하는 p가 작용기이고, $n2$ 은 1 내지 20의 정수이고, p는 상기 R_6 에 치환되는 작용기수이고, 3 내지 10의 정수이다.

[124]

[125] 상기 화학식1의 화합물의 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 1-1의 화합물을 들 수 있다.

[126] [화학식 1-1]

[127]



[128] 상기 화학식 1-1에서, R_6' 은 탄소수 1 내지 10의 3가 작용기이고, R_7 내지 R_9 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, R_{10} 내지 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, n_3 내지 n_5 는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.

[129]

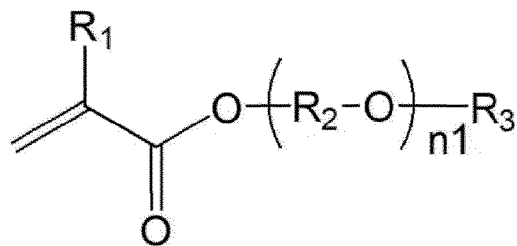
[130] 한편, 상기 광중합성 화합물은 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 또는 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 더 포함할 수 있다.

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

[132] 구체적으로, 상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함할 수 있다.

[133] [화학식2]

[134]



[135] 상기 화학식2에서, R_1 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R_2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, R_3 은 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, n_1 은 1 내지 20의 정수이다.

[136] 상기 광중합성 화합물은 상술한 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 함께 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 광중합성 화합물은 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 옥사이드 그룹을 포함한 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물; 및 탄소수 1 내지 20의 중심 그룹에 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 옥사이드 그룹 및 (메트)아크릴레이트 작용기가 각각 3개 이상 결합된 구조를 갖는 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물;을 포함할 수 있다.

[137] 상기 감광성 수지층 및 감광성 적층체의 특성 등을 고려하여, 상기 광중합성 화합물에 포함되는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 3관능 이상의 다관능

(메트)아크릴레이트 화합물의 함량을 조절할 수 있다.

[138] 예를 들어, 상기 광중합성 화합물은 상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 110 중량부 이상 500 중량부 이하로 포함할 수 있다.

[139] 또한, 상기 광중합성 화합물은 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 상기 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물 500 중량부 이상 1000 중량부 이하, 500 중량부 이상 900 중량부 이하, 500 중량부 이상 850 중량부 이하로 포함할 수 있다.

[140]

[141] 한편, 상기 광중합성 화합물은 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 이외로도 이들과 중복되지 않는 단관능 또는 다관능의 (메트)아크릴레이트 화합물을 더 포함할 수 있다. 이때, 사용 가능한 단관능 또는 다관능의 (메트)아크릴레이트 화합물로 상기 화학식 1의 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 상기 화학식 2의 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 제외한다.

[142] 추가적으로 사용 가능한 광중합성 화합물의 예가 크게 한정되는 것은 아니지만, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트(diethylene glycol dimethacrylate), 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트(tetraethylene glycol dimethacrylate), 프로필렌글리콜디메타크릴레이트(propylene glycol dimethacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디메타크릴레이트(polypropylene glycol dimethacrylate), 부틸렌글리콜디메타크릴레이트(butylene glycol dimethacrylate), 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트(neopentyl glycol dimethacrylate), 1,6-헥산글리콜디메타크릴레이트(1,6-hexane glycol dimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 글리세린 디메타크릴레이트(glycerin dimethacrylate), 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트(pentaerythritol dimethacrylate), 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트(pentaerythritol trimethacrylate), 디펜타에리트리톨 펜타메타크릴레이트(dipentaerythritol pentamethacrylate), 2,2-비스(4-메타크릴옥시디에톡시페닐)프로판(2,2-bis(4-methacryloxydiethoxyphe nyl)propane), 2,2-비스(4-메타크릴옥시폴리에톡시페닐)프로판(2,2-bis(4-methacryloxypolyethox yphenyl)propane), 2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로필 메타크릴레이트(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl methacrylate), 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르 디메타크릴레이트(ethylene glycol diglycidyl ether dimethacrylate), 디에틸렌글리콜 디글리시딜에테르 디메타크릴레이트(diethylene

glycol diglycidyl ether dimethacrylate), 프탈산 디글리시딜에스테르 디메타크릴레이트(phthalic acid diglycidyl ester dimethacrylate), 글리세린 폴리글리시딜에테르 폴리메타크릴레이트(glycerin polyglycidyl ether polymethacrylate) 및 우레탄기를 함유한 다관능 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[143]

[144] 한편, 상기 지지 기체는 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.

[145] 한편, 상기 이형층은 보호필름을 포함할 수 있다.

[146] 즉, 상기 감광성 적층체는 상기 감광성 수지층을 중심으로 지지 기체와 대향하도록 형성되는 보호 필름을 더 포함할 수도 있다. 상기 보호 필름은 취급시 레지스트의 손상을 방지해 주고, 먼지와 같은 이물질로부터 감광성 수지층을 보호하는 보호 덮개 역할을 하는 것으로서, 감광성 수지층의 기재 필름이 형성되지 않은 이면에 적층될 수 있다.

[147] 상기 보호 필름은 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.

[148] 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 m 범위 내에서 자유롭게 조절 가능하다.

[149]

[150] 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매 및 100°C이하의 비점을 갖는 저비점 용매를 포함한 혼합 용매; 바인더 수지; 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 광중합성 화합물; 및 광개시제;를 포함한 수지 조성물을 베리어층 상에 도포 및 건조하는 단계를 포함하는, 감광성 적층체의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[151] 상기 제조 방법에 따라서 상기 일 구현예에서 상술한 감광성 적층체가 제공될 수 있다.

[152] 상술한 바와 같이, 상기 감광성 적층체는, 2% 이하의 헤이즈를 갖는 베리어층; 및 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 광중합성 화합물

및 바인더 수지를 포함한 감광성 수지층;을 포함하고, 상기 감광성 수지층 내에 $1\mu\text{m}$ 미만의 직경을 갖는 기포가 $5\text{개}/\text{mm}^2$ 이하로 존재할 수 있다.

[153]

[154] 상기 감광성 수지층의 형성 과정에서, 감광성 수지 조성물의 용액 제조 과정이나 상기 조성물의 용액 건조 공정 중에 발생하는 기포 등의 이유로 $1\mu\text{m}$ 미만의 직경이 감광성 수지층 내에 형성될 수 있는데, 상기 감광성 적층체의 제조 방법에서는, 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매 및 100°C 이하의 비점을 갖는 저비점 용매를 포함한 혼합 용매를 사용함에 따라, 감광성 수지 조성물의 용액의 증발되는 시간을 늦춰서 기포가 수지층에 갇히지 않게 할 수 있으며, 이에 따라 상기 감광성 수지층 내에 $1\mu\text{m}$ 미만의 직경을 갖는 기포가 $5\text{개}/\text{mm}^2$ 이하로 존재할 수 있다.

[155]

[156] 보다 구체적으로, 상기 감광성 수지층 내에 $1\mu\text{m}$ 미만의 직경을 갖는 기포가 $5\text{개}/\text{mm}^2$ 이하, 또는 $3\text{개}/\text{mm}^2$ 이하로 존재할 수 있다.

[157] 또한, 상기 베리어층과 상기 감광성 수지층 간의 계면의 반대면으로부터 상기 감광성 수지층의 전체 두께의 50% 이내에, $1\mu\text{m}$ 미만의 직경을 갖는 기포가 $3\text{개}/\text{mm}^2$ 이하로 존재할 수 있다.

[158] 상기 베리어층과 상기 감광성 수지층 간의 계면의 반대면, 또는 감광성 수지층이 외부면 쪽으로 $1\mu\text{m}$ 미만의 직경을 갖는 기포가 미량으로 존재하거나 실질적으로 존재하지 않음에 따라서, 현상시 신뢰성이 높아져서 고밀도의 회로 형성이 가능 하고 미세한 배선의 형성에서 결손을 저감 할 수 있으며, 이에 따라 상기 감광성 적층체를 이용하는 경우 노광에 대한 높은 감도를 구현할 수 있으며, 고밀도의 인쇄회로기판의 제조 수율을 향상 할 수 있다.

[159]

[160] 상술한 바와 같이, 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매는 감광성 수지 조성물의 액상 성분이 증발되는 시간을 늦춰서 기포가 수지층에 갇히지 않게 하는 역할을 할 수 있다. 이에 따라 상기 감광성 수지층 내에 $1\mu\text{m}$ 미만의 직경을 갖는 기포가 $5\text{개}/\text{mm}^2$ 이하로 존재할 수 있다.

[161] 상기 혼합 용매는 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매를 일정 이상의 함량으로 포함할 수 있으며, 예를 들어 상기 혼합 용매 100중량부 대비 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점의 함량이 3중량부 이상, 또는 5중량부 이상, 또는 3 내지 50중량부, 또는 5 내지 40중량부 일수 있다.

[162] 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매에 함께 상기 100°C 이하의 비점을 갖는 저비점 용매를 사용함에 따라서, 상기 감광성 수지 조성물의 용해력을 높일 수 있다.

[163] 상기 혼합 용매는 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매 대비 상기 100°C 이하의 비점을 갖는 저비점 용매를 보다 높은 함량으로 포함할 수 있다.

[164] 보다 구체적으로, 상기 혼합 용매는 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점

용매 : 상기 100°C이하의 비점을 갖는 저비점 용매를 1:2 내지 1:20, 또는 1:3 내지 1:15의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매 : 상기 100°C이하의 비점을 갖는 저비점 용매를 상술한 함량으로 포함함에 따라서, 감광성 수지 조성물의 용해력을 크게 할 수 있다.

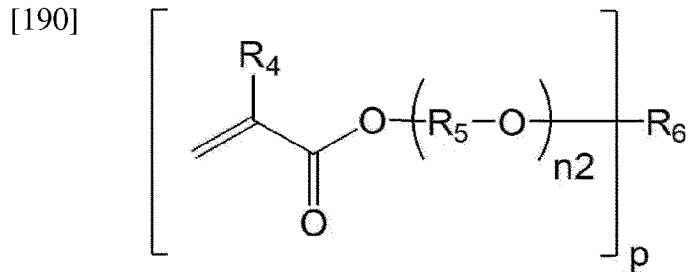
- [165] 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매의 예로는 부탄올, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 감마부티로락톤, 부틸카피톨, 부틸셀로솔브, 메틸셀로솔브, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디프로필렌글리콜 디메틸에테르, 메틸 3-메톡시 프로피오네이트, 에틸 3-에톡시 프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르 프로피오네이트, 디프로필렌글리콜 디메틸에테르, 사이클로헥사논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 및 이들의 1 이상의 혼합 용매를 들 수 있다.
- [166] 상기 100°C이하의 비점을 갖는 저비점 용매의 예로는 메틸에틸케톤, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, 이소프로필알콜 및 이들의 1 이상의 혼합 용매를 들 수 있다.
- [167] 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매 및 100°C이하의 비점을 갖는 저비점 용매를 포함한 혼합 용매; 바인더 수지; 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 광중합성 화합물; 및 광개시제;를 포함한 수지 조성물은 구체적인 용도나 적용 분야 등을 고려하여 고형분 함량을 조절할 수 있으며, 예를 들어 상기 수지 조성물은 상기 혼합 용매 10 내지 99중량%를 포함할 수 있다.
- [168]
- [169] 한편, 상기 수지 조성물을 베리어층 상에 도포 및 건조하는 단계에서 사용 가능한 방법이나 장치가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 베리어층 위에 통상의 코팅 방법을 이용하여 상기 감광성 수지 조성물을 코팅시킨 다음, 건조시켜서 드라이 필름으로 제조할 수 있다.
- [170] 상기 수지 조성물을 코팅하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 코팅 바 등의 방법이 이용될 수 있다.
- [171] 상기 감광성 적층체의 제조 방법에서, 상기 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매 및 100°C이하의 비점을 갖는 저비점 용매를 포함한 혼합 용매를 사용하는 것 이외로도, 건조 속도 및/또는 건조 온도의 조절을 통하여 상기 감광성 수지층 내에 형성되는 미세 기포의 양을 크게 줄이거나 실질적으로 존재하지 않게 할 수 있다.
- [172] 보다 구체적으로, 상기 코팅된 수지 조성물을 건조시키는 단계는 열풍오븐, 핫 플레이트, 열풍 순환로, 적외선로 등의 가열 수단에 의해 실시될 수 있고, 50 °C 내지 100 °C의 온도, 또는 60 °C 내지 90 °C의 온도, 70 °C 내지 85 °C의 온도로 수행할 수 있다.

- [173] 상기 건조가 수행되는 시간은 상기 건조 온도에 따라 달리질 수 있으며, 예를 들어 30초 내지 20분일 수 있고, 보다 구체적으로 1분 내지 10분, 또는 3분 내지 7분일 수 있다.
- [174]
- [175] 상기 수지 조성물에 포함되는 바인더 수지에 관한 내용은 상기 일 구현예의 감광성 적층체에서 상술한 내용을 포함한다.
- [176] 상기 바인더 수지는 20,000 g/mol 내지 300,000 g/mol, 30,000 g/mol 내지 300,000 g/mol, 30,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 30,000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 또는 30,000 g/mol 내지 150,000 g/mol 의 중량평균분자량 및 20 °C 이상 150 °C 이하, 50 °C 이상 150 °C 이하, 70 °C 이상 150 °C 이하, 70 °C 이상 120 °C 이하, 80 °C 이상 120 °C 이하, 또는 100 °C 이상 120 °C 이하의 유리전이온도를 가질 수 있다.
- [177] 상기 바인더 수지는 100 mgKOH/g 이상 300 mgKOH/g 이하, 120 mgKOH/g 이상 300 mgKOH/g 이하, 120 mgKOH/g 이상 250 mgKOH/g 이하, 120 mgKOH/g 이상 200 mgKOH/g 이하, 또는 150 mgKOH/g 이상 200 mgKOH/g 이하의 산가를 가질 수 있다.
- [178]
- [179] 상기 수지 조성물은 알칼리 현상성 바인더 수지와 함께 광중합성 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [180] 상기 수지 조성물은 상기 알칼리 현상성 바인더 수지 100중량부 대비 광중합성 화합물 1 내지 80중량부, 1 내지 50중량부, 1 내지 30중량부, 1 내지 20중량부, 1 내지 10중량부, 2 내지 50중량부, 2 내지 30중량부, 2 내지 20중량부, 2 내지 10중량부, 5 내지 50중량부, 5 내지 30중량부, 5 내지 20중량부, 5 내지 10중량부를 포함할 수 있다.
- [181]
- [182] 상기 광중합성 화합물에 관한 내용은 상기 일 구현예의 감광성 적층체에서 상술한 내용을 포함한다.
- [183]
- [184] 상기 감광성 수지층이 상술한 특성을 만족하기 위하여 상기 광중합성 화합물은 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [185] 상기 구현예의 감광성 적층체의 제조 방법에서는, 비점을 달리하는 2종 이상의 용매를 혼합하여 사용하고, 사용하는 광중합성 화합물의 선택에 따라서, 미세 기포가 미량으로 존재하거나 실질적으로 존재하지 않는 감광성 수지층을 형성할 수 있다.
- [186] 구체적으로, 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은, 탄소수 1 내지 20의 중심 그룹에 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 옥사이드 그룹 및 (메트)아크릴레이트 작용기가 각각 3개 이상 결합된 구조를 가질 수 있다.
- [187] 이러한 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 구조로 인하여, 상기 감광성 수지층 내에 1 μ m 이하의 직경을 갖는 기포가 미량으로 존재하게 할

수 있으며, 이에 따라 미세한 배선의 형성에서 결손을 저감할 수 있으며, 현상시 높은 신뢰성을 확보하여 고밀도의 회로 형성이 가능한 감광성 적층체가 제공될 수 있다.

[188] 보다 구체적으로, 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식1의 화합물을 포함할 수 있다.

[189] [화학식1]



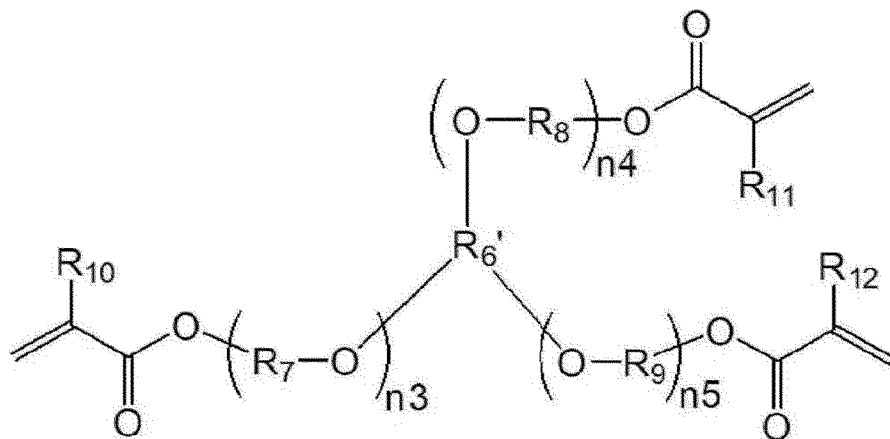
[191] 상기 화학식1에서, R_4 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R_5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, R_6 은 탄소수 1 내지 20의 중심 그룹을 포함하는 p 가 작용기이고, $n2$ 은 1 내지 20의 정수이고, p 는 상기 R_6 에 치환되는 작용기수이고, 3 내지 10의 정수이다.

[192]

[193] 상기 화학식1의 화합물의 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 1-1의 화합물을 들 수 있다.

[194] [화학식 1-1]

[195]



[196] 상기 화학식 1-1에서, R'_6 은 탄소수 1 내지 10의 3가 작용기이고, R_7 내지 R_9 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, R_{10} 내지 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, $n3$ 내지 $n5$ 는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.

[197]

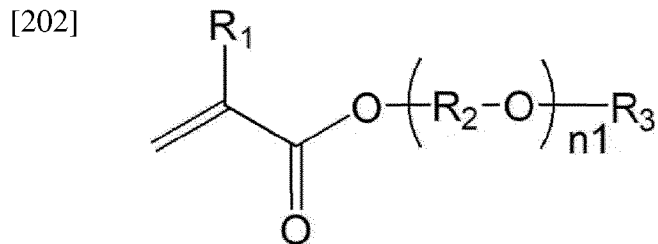
[198] 한편, 상기 광중합성 화합물은 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 또는 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 더 포함할 수 있다.

[199] 상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌

옥사이드 그룹을 포함한 (메트)아크릴레이트를 포함할 수 있다.

[200] 구체적으로, 상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함할 수 있다.

[201] [화학식2]



[203] 상기 화학식2에서, R₁은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, R₃은 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, n₁은 1 내지 20의 정수이다.

[204] 상기 광중합성 화합물은 상술한 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 함께 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 광중합성 화합물은 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 옥사이드 그룹을 포함한 (메트)아크릴레이트를 포함하는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물; 및 탄소수 1 내지 20의 중심 그룹에 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 옥사이드 그룹 및 (메트)아크릴레이트 작용기가 각각 3개 이상 결합된 구조를 갖는 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물;을 포함할 수 있다.

[205]

[206] 상기 감광성 수지층 및 감광성 적층체의 특성 등을 고려하여, 상기 광중합성 화합물에 포함되는 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 함량을 조절할 수 있다.

[207] 예를 들어, 상기 광중합성 화합물은 상기 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 110 중량부 이상 500 중량부 이하로 포함할 수 있다.

[208] 또한, 상기 광중합성 화합물은 상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 상기 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물 500 중량부 이상 1000 중량부 이하로 포함할 수 있다.

[209] 상기 광개시제는 UV 및 기타 radiation에 의해서 광중합성 모노머의 연쇄반응을 개시시키는 물질로서, 상기 수지 조성물 및 상기 감광성 적층체의 감광성 수지층의 경화에 중요한 역할을 한다.

[210] 상기 광개시제로 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.

[211] 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-히드록시-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-디에톡시아세토펜, 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*-디메틸아미노아세토펜,
p-tert-부틸트리클로로아세토펜, *p-tert*-부틸디클로로아세토펜, 티옥산톤,
 2-메틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 디벤조수베론,
 α,α -디클로로-4-페녹시아세토펜, 펜틸 4-디메틸아미노벤조에이트 중에서
 선택된 화합물을 광개시제로 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[212] 상기 광개시제의 함량은 고형분 기준으로, 상기 수지 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 20중량% 또는 1 중량% 이상 10 중량% 이하로 포함된다. 상기 광개시제의 함량이 상기 범위 내에 있는 경우 충분한 감도를 얻을 수 있다.

[213] 상기 광개시제의 함량이 너무 낮은 경우, 광효율이 낮아 노광량이 많이 들어가야 하기 때문에 생산효율성이 극히 저하될 수 있다. 상기 광개시제의 함량이 너무 높은 경우 필름이 부서지기 쉬운(*brittle*) 단점과 현상액 오염성이 높아져 단락 등의 불량률 초래할 수 있다.

[214]

[215] 또한, 상기 수지 조성물은 필요에 따라 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 기타 첨가제로는 가소제로서 프탈산 에스테르 형태의 디부틸 프탈레이트, 디헥틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디알릴 프탈레이트; 글리콜 에스테르 형태인 트리에틸렌 글리콜 디아세테이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아세테이트; 산아미드 형태인 *p*-톨루엔 설포아미드, 벤젠설포아미드, *n*-부틸벤젠설포아미드; 트리페닐 포스페이트 등을 사용할 수 있다.

[216] 상기 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 0.1 중량% 이상 10 중량% 이하 일 수 있다. 콘트라스트의 발현이라는 관점에서, 0.1 중량% 이상이 바람직하고, 보존 안정성을 유지한다는 관점에서는 10 중량% 이하가 바람직하다.

[217] 착색 물질로는, 예를 들어 톨루엔술폰산1수화물, 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. 0.001 중량% 이상의 함량에서는 취급성 향상이라는 효과가 있고, 1 중량% 이하의 함량에서는 보존 안정성을 유지한다는 효과가 있다.

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

[219]

[220] 한편, 발명의 또 다른 구현에 따르면, 상기 일 구현예의 감광성 적층체를 이용하는, 회로 기판의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[221] 상기 일 구현예의 감광성 적층체는 동장적층판(Copper Clad Laminates) 상에 적층되는 용도로 사용될 수 있다.

[222] 회로 기판 또는 인쇄회로기판(Printed Circuit Board, PCB)의 제조과정의 일 예로는, PCB의 원판소재인 동장적층판을 라미네이션하기 위해 먼저 전처리 공정을 거친다. 전처리공정은 외층공정에서는 드릴링, 디버링(deburing), 정면 등의 순이며, 내층공정에서는 정면 또는 산세를 거친다. 정면공정에서는 bristle brush 및 jet pumice 공정이 주로 사용되며, 산세는 soft etching 및 황산 산세를 거칠 수 있다.

[223] 전처리 공정을 거친 동장적층판에 회로를 형성시키기 위해서는 일반적으로 동장적층판의 구리층 위에 상기 감광성 적층체 또는 드라이 필름 포토레지스트(이하, DFR이라 함)을 라미네이션 할 수 있다. 이 공정에서는 라미네이터를 이용하여 DFR의 보호 필름을 벗겨내면서 DFR의 포토레지스트층을 구리 표면 위에 라미네이션시킨다. 일반적으로 라미네이션 속도 0.5 내지 3.5m/min, 온도 100 내지 130°C, 로울러 압력 가열롤압력 10 내지 90psi에서 진행할 수 있다.

[224] 라미네이션 공정을 거친 인쇄회로기판은 기판의 안정화를 위하여 15분 이상 방치한 후 원하는 회로패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 DFR의 포토레지스트에 대해 노광을 진행할 수 있다. 이 과정에서 포토마스크에 자외선을 조사하면 자외선이 조사된 포토레지스트는 조사된 부위에서 함유된

광개지제에 의해 중합이 개시될 수 있다. 먼저 초기에는 포토레지스트내의 산소가 소모되고, 다음 활성화된 모노머가 중합되어 가교반응이 일어나고 그 후 많은 양의 모노머가 소모되면서 중합반응이 진행될 수 있고, 미노광부위는 가교반응이 진행되지 않은 상태로 존재할 수 있다.

[225] 다음 포토레지스트의 미노광 부분을 제거하는 현상공정을 진행하는데, 알칼리 현상성 DFR인 경우 현상액으로 0.8 내지 1.2wt%의 포타슘카보네이트 및 소듐카보네이트 수용액이 사용될 수 있다. 이 공정에서 미노광 부분의 포토레지스트는 현상액내에서 결합제 고분자의 카르복시산과 현상액의 비누화 반응에 의해서 씻겨나가고, 경화된 포토레지스트는 구리표면 위에 잔류할 수 있다.

[226] 다음 내층 및 외층 공정에 따라 다른 공정을 거쳐 회로가 형성될 수 있다. 내층공정에서는 부식과 박리공정을 통하여 기판상에 회로가 형성될 수 있고, 외층공정에서는 도금 및 텐팅공정을 거친 후 에칭과 솔더 박리를 진행하고 소정의 회로를 형성시킬 수 있다.

[227] 상기 노광에는 통상적으로 알려진 광원, 보다 구체적으로 초고압 수은등이나 레이저 다이렉트(Laser Direct) 노광 장비 등을 사용할 수도 있다.

[228]

발명의 효과

[229] 본 발명에 따르면, 미세한 배선의 형성에서 결손을 저감할 수 있으며, 현상시 신뢰성이 높아져서 고밀도의 회로 형성이 가능한 감광성 적층체와, 상기 감광성 적층체의 제조 방법과, 상기 감광성 적층체를 이용하는 회로 기판의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[230]

도면의 간단한 설명

[231] 도1는 편광 현미경을 이용하여 실시예 1의 감광성 수지층의 표면 및 단면을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, 800배)로 확인한 사진이다.

[232] 도2는 편광 현미경을 이용하여 비교예 1의 감광성 수지층의 표면 및 단면을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, 800배)로 확인한 사진이다.

[233] 도3은 편광 현미경을 이용하여 비교예 2의 감광성 수지층의 표면 및 단면을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, 800배)로 확인한 사진이다.

[234] 도4은 편광 현미경을 이용하여 비교예 3의 감광성 수지층의 표면 및 단면을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, 800배)로 확인한 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

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

[236]

[237] <제조예 >

[238] 제조예1: 알칼리 현상성 바인더 수지의 제조

[239] 4구 둥근바닥 플라스크에 기계식 교반기(mechanical stirrer)와 환류장치를 장착한 다음, 질소로 플라스크 내부를 퍼지하였다. 상기 질소로 퍼지된 플라스크에 메틸에틸케톤(Methyl Ethyl Ketone, MEK) 170g 및 메탄올(Methanol, MeOH) 12.5g를 투입한 다음, 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN) 2.25g을 투입하여 완전히 용해시켰다. 여기에 단량체로 메타크릴산(Methacrylic acid, MAA) 60g, 벤질메타크릴산(Benzyl methacrylate, BzMA) 100g, 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA) 15g, 및 스티렌(Styrene, SM) 75g의 단량체 혼합물을 투입하고, 80 °C까지 승온한 다음 6시간 동안 중합하여 알칼리 현상성 바인더 수지(중량평균분자량 40,000 g/mol, 유리전이온도 102 °C, 고형분함량 50 중량%, 산가 156 mgKOH/g)를 제조하였다.

[240]

[241] 상기 제조예 1 에서 제조된 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 주입하였다. GPC의 이동상은 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran, THF)을 사용하고, 1.0mL/분의 유속으로 유입하였으며, 분석은 40°C에서 수행하였다. 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 연결하였다. 검출기로는 Agilent 1260 Infinity II System, RI Detector를 이용하여 40°C에서 측정하였다.

[242] 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.

[243] STD A (Mp) : 791,000 / 27,810 / 945

[244] STD B (Mp) : 282,000 / 10,700 / 580

[245] STD C (Mp) : 126,000 / 4,430 / 370

[246] STD D (Mp) : 51,200 / 1,920 / 162

[247]

[248] 제조예2: 베리어층 형성용 조성물의 제조

[249] 4구 둥근바닥 플라스크에 기계식 교반기(mechanical stirrer)와 환류장치를 장착한 다음, 질소로 플라스크 내부를 퍼지하였다. 상기 질소로 퍼지된 플라스크에 증류수 200 g 및 부틸셀로솔브 (Butyl cellosolve, BC) 20 g 를 투입하여 완전히 용해시켰다. 여기에 PVA-205 (KURARAY 社, 폴리비닐알콜, 점도: 3.5 cP, 중량평균분자량: 22,000 g/mol) 20 g, BYK-349 (BYK 社) 1.5 g 을 투입하여 베리어층 형성용 조성물을 제조하였다.

[250]

[251] 제조예3: 베리어층 형성용 조성물의 제조

[252] 4구 둥근바닥 플라스크에 기계식 교반기(mechanical stirrer)와 환류장치를 장착한 다음, 질소로 플라스크 내부를 퍼지하였다. 상기 질소로 퍼지된 플라스크에 증류수 200 g 및 부틸셀로솔브 (Butyl cellosolve, BC) 10 g 를 투입하여 완전히 용해시켰다. 여기에 PVA-205 (KURARAY 社, 폴리비닐알콜, 점도: 3.5 cP, 중량평균분자량: 22,000 g/mol) 20 g, BYK-349 (BYK 社) 1.5 g 을 투입하여 베리어층 형성용 조성물을 제조하였다.

[253]

[254] <실시예 및 비교예: 감광성 수지 조성물 및 드라이 필름 포토레지스트 제조>

[255] 실시예 1-3

[256] 상기 제조예 2에서 수득된 베리어층 형성용 조성물을 25 μm 의 PET 필름 위에 코팅 바(bar)를 이용하여 코팅시켰다. 코팅된 베리어층은 열풍오븐을 이용하여 건조시키는데, 이때 건조 온도는 80 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 건조 시간은 10분이며, 건조 후 베리어층의 두께는 2~3 μm , 베리어층의 헤이즈 값은 1 %, 산소 투과도는 3.5 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 이었다.

[257] 이후, 하기 표1에 기재된 조성에 따라, 광개시제를 유기 용매에 녹인 후, 광중합성 화합물과 알칼리 현상성 바인더 수지를 첨가하여 기계적 교반기를 이용하여 약 1시간 정도 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[258] 상기 수득된 감광성 수지 조성물을 상기 베리어층 위에 코팅 바(bar)를 이용하여 코팅시켰다. 코팅된 감광성 수지 조성물층은 열풍오븐을 이용하여 건조시키는데, 이때 건조 온도는 80 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 건조 시간은 5 분이며, 건조 후 감광성 수지층의 두께는 25 μm 이었다.

[259] 건조가 완료된 감광성 수지 조성물층 위에 보호필름(폴리에틸렌)를 이용하여 라미네이션하여 감광성 적층체(드라이 필름 포토레지스트)를 제조하였다.

[260] 상기 베리어 층의 헤이즈는 PET 필름을 박리하고 HAZE METER(모델명: NDH7000, Nippon denshoku 社)를 이용하여 ASTM D1003의 측정법에 따라 측정한 값이다.

[261] 상기 베리어 층의 산소 투과도는 3.5 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 이었고, OX-Tran (Model 2/61, Mocon社) 기기를 이용하여 ASTM F1927 의 측정법에 따라 측정한 값이다.

[262]

[263] 비교예 1

[264] 하기 표1의 실시예 1에 기재된 조성에 따라, 광개시제를 유기 용매에 녹인 후, 광중합성 화합물과 알칼리 현상성 바인더 수지를 첨가하여 기계적 교반기를 이용하여 약 1시간 정도 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[265] 상기 수득된 감광성 수지 조성물을 25 μm 의 PET 필름 위에 코팅 바(bar)를 이용하여 코팅시켰다. 코팅된 감광성 수지 조성물층은 열풍오븐을 이용하여 건조시키는데, 이때 건조 온도는 80 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 건조 시간은 5 분이며, 건조 후 감광성 수지층의 두께는 25 μm 이었다.

[266] 건조가 완료된 감광성 수지 조성물층 위에 보호필름(폴리에틸렌)를 이용하여 라미네이션하여 감광성 적층체(드라이 필름 포토레지스트)를 제조하였다.

[267]

[268] **비교예 2**

[269] 상기 제조예 2에서 수득된 베리어층 형성용 조성물 대신 상기 제조예 3에서 수득된 베리어층 형성용 조성물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 감광성 적층체(드라이 필름 포토레지스트)를 제조하였다.

[270] 제조된 베리어층의 헤이즈는 5 % 이었고, 상기 베리어 층의 헤이즈는 감광성 수지 조성물을 도포하기 전 PET 필름을 박리하고 HAZE METER(모델명: NDH7000, Nippon denshoku 社)를 이용하여 ASTM D1003의 측정법에 따라 측정한 값이다.

[271] 제조된 베리어층의 산소 투과도는 4.0 cc/m²/day이었고, OX-Tran (Model 2/61, Mocon社) 기기를 이용하여 ASTM F1927 의 측정법에 따라 측정한 값이다.

[272]

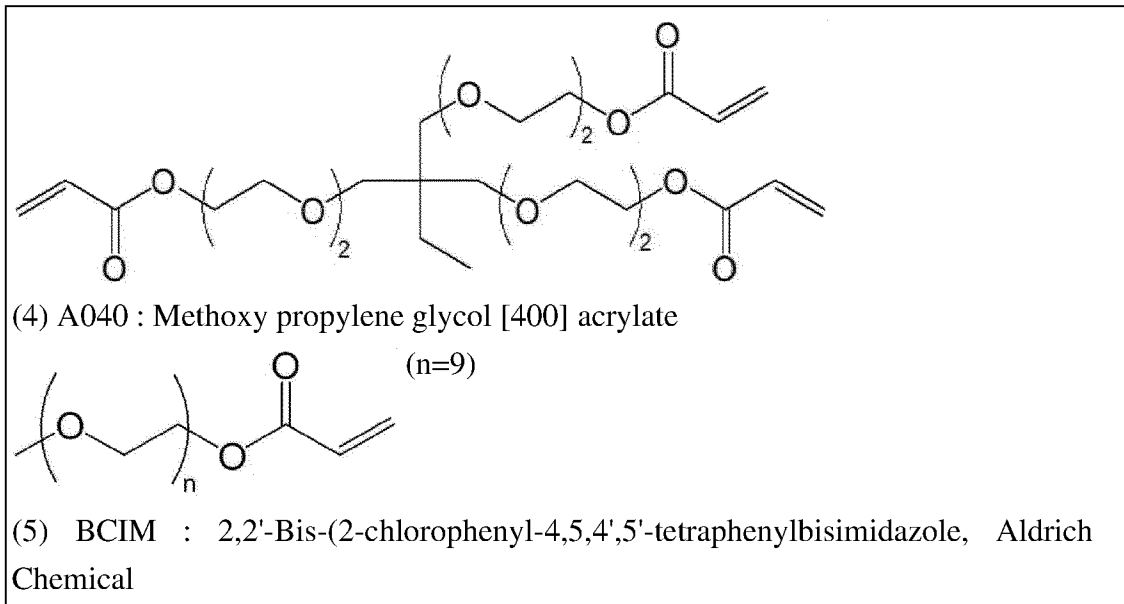
[273] **비교예 3**

[274] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라, 감광성 수지 조성물을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예와 동일한 방법으로 감광성 적층체(드라이 필름 포토레지스트)를 제조하였다.

[275]

[276] [표1]

성 분	상품명 (또는 성분명)	함량(중량%)			
		실시예1	실시예2	실시예3	비교예3
알칼리 현상성 바인더 수지	제조예1	55	55	55	55
광중합성 화합물	M-2101	14	13	12	14
	M-241	3	3	3	3
	T063	2	3	3	
	A040	1	1	2	3
광중합 개시제	BCIM	3.5	3.5	3.5	3.5
	9,10-디부톡시안트라센	0.5	0.5	0.5	0.5
첨가제	N,N-Diethylbutylamine	0.2	0.2	0.2	0.2
	루이코 크리스탈 바이올렛 (일본 Hodogaya Co.)	0.5	0.5	0.5	0.5
	다이아몬드 그린 GH(일본 Hodogaya Co.)	0.3C	0.3C	0.3C	0.3C
용 제	MEK(Methyl Ethyl Ketone, 비점 약 80 °C)	15	15	15	18
	메탄올(Methanol, 약 64.7 °C)	2	2	2	2
	프로필렌글리콜모노메틸에 테르아세테이트(PGMEA, 비점 약 146.4°C)	3	3	3	
(1) M2101 : Bisphenol A (EO) ₁₀ dimethacrylate (미원스페셜티케미칼) (2) M241 : 비스페놀 A (에톡시레이트) ₄ 디메타크릴레이트 (미원스페셜티케미칼) (3) T063 : Trimethylolpropane [EO] ₆ triacrylate					



- [277] **비교예 4** 특허문헌 1의 실시예 4의 기재 사항을 기초로, 본원의 명세서의 제조예 1에서 얻어진 “알칼리 현상성 바인더 수지” 300 중량부 대비, 하기 성분을 기계적 교반기를 이용하여 약 1 시간 정도 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예와 동일한 방법으로 감광성 적층체(드라이 필름 포토레지스트)를 제조하였다.
- [278] <감광성 수지 조성물의 성분>
- [279] (1) 2,2-비스(4-(메타크릴옥시 펜타에톡시) 페닐) 프로판 100 중량부
- [280] (2) EO,PO 변성 우레탄 디 메타크릴레이트 50 중량부
- [281] (3) 폴리프로필렌글리콜 디 아크릴레이트(프로필렌 글리콜쇄의 수: 7) 50 질량부
- [282] (4) 광중합 개시제: 벤조페논 25 질량부, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐 이미다졸 이량체 1.0 질량부 및 디에틸 아미노벤조페논 1.0 질량부
- [283] (5) 광 발색제 5.0 질량부
- [284] (6) 염료 0.15 질량부
- [285] (7) 혼합용매:
- [286] 아세톤(비점 56°C) 477 질량부, 톨루엔(비점 110°C) 26.5 질량부 및 프로필렌글리콜 모노 메틸에테르(비점 146.4°C) 26.5 질량부 [100°C이하의 비점을 갖는 저비점 용매: 115°C 이상의 비점을 갖는 고비점 용매의 중량비 = 19: 1]
- [287]
- [288] <실험예>
- [289] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이 필름 포토레지스트에 대하여, 하기 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [290]
- [291] 1. 노광량 (단위: mJ/cm²)의 측정

- [292] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이필름 포토레지스트를 브러시(Brush) 연마처리된 1.6mm 두께의 동장적층판에 라미네이션 하였다. 이때 상기 라미네이션은 HAKUTO MACH 610i를 이용하여, 기판 예열 롤 온도 120 °C, 라미네이터 롤 온도 115 °C, 롤 압력 4.0kgf/cm² 및 롤 속도 2.0min/m를 적용하였다.
- [293] 동장적층판에 라미네이션한 드라이 필름 포토레지스트의 PET필름을 제거하고 베리어층 위에 ORC사의 FDi-3을 이용하여 Stouffer Graphic Arts Equipment 사의 41단 스텝 tablet을 사용하여 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 노광량으로 405nm파장의 자외선을 조사한 후 15분 방치하였다. 그 후 Na₂CO₃ 1.0wt% 수용액으로 스프레이 분사방식의 현상조건으로 현상을 실시하였다. 이때, 정한 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 에너지량을 측정하였다.
- [294] 비교예1은 동장적층판에 라미네이션한 드라이 필름 포토레지스트의 PET필름 위에 ORC사의 FDi-3을 이용하여 Stouffer Graphic Arts Equipment 사의 41단 스텝 tablet을 사용하여 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 노광량으로 405nm파장의 자외선을 조사한 후 15분 방치하였다. 그 후 Na₂CO₃ 1.0wt% 수용액으로 스프레이 분사방식의 현상조건으로 현상을 실시하였다. 이때, 정한 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 에너지량을 측정하였다.
- [295]
- [296] 2. 1:1 해상도(단위: μm)의 측정
- [297] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이필름 포토레지스트를 브러시(Brush) 연마처리된 1.6mm 두께의 동장적층판에 라미네이션 하였다. 이때 상기 라미네이션은 HAKUTO MACH 610i를 이용하여, 기판 예열 롤 온도 120 °C, 라미네이터 롤 온도 115 °C, 롤 압력 4.0kgf/cm² 및 롤 속도 2.0min/m를 적용하였다.
- [298] 상기 적층체의 PET필름을 제거하고 베리어층 위에 현상이후 회로라인(line) 폭과 회로라인 사이의 공간(space) 간격이 1:1이 될 수 있도록 4 내지 20 μm 까지 0.5 μm 의 간격으로 형성되어 있는 data를 사용하여, ORC사의 FDi-3을 통해 Stouffer Graphic Arts Equipment 사의 41단 스텝 tablet을 사용하여 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 노광량으로 405nm파장의 자외선을 조사한 후 15분 방치하였다. 그 후 Na₂CO₃ 1.0wt% 수용액으로 스프레이 분사방식의 현상조건으로 현상을 실시하였다.
- [299] 이후, ZEISS AXIOPHOT Microscope을 이용하여 회로라인과 비회로라인 사이의 공간을 1:1로 하여 측정한 값으로 해상도를 결정하였다.
- [300] 비교예1은 동장적층판에 라미네이션한 드라이 필름 포토레지스트의 PET필름 위에 ORC사의 FDi-3을 이용하여 Stouffer Graphic Arts Equipment 사의 41단 스텝 tablet을 사용하여 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 노광량으로 405nm파장의 자외선을 조사한 후 15분 방치하였다. 그 후 Na₂CO₃ 1.0wt% 수용액으로 스프레이 분사방식의 현상조건으로 현상을 실시하였다. 이때, 정한 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 에너지량을 측정하였다.

[301]

[302] 3. 기포(단위 : 개수/mm²) 확인

[303] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이 필름 포토레지스트에 대하여, PET필름과 PE 필름을 제거하고 난 후, 편광 현미경을 이용하여 감광성 수지층(단위 면적(1mm*1mm))에서 내에 존재하는 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포의 개수(개수/mm²)를 확인하였다.

[304]

[305] 4. 노광/현상후 하지 Defect (단위 : 개수/mm²) 확인

[306] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이필름 포토레지스트를 브러시(Brush) 연마처리된 1.6mm 두께의 동장적층판에 라미네이션 하였다. 이때 상기 라미네이션은 HAKUTO MACH 610i를 이용하여, 기판 예열 롤 온도 120 °C, 라미네이터 롤 온도 115 °C, 롤 압력 4.0kgf/cm² 및 롤 속도 2.0min/m를 적용하였다.

[307] 상기 적층체의 PET필름을 제거하고 베리어층 위에 현상이후 회로라인(line) 폭과 회로라인 사이의 공간(space) 간격이 14 μ m:14 μ m이 될 수 있도록 ORC사의 FDi-3을 통해 Stouffer Graphic Arts Equipment 사의 41단 스텝 tablet을 사용하여 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 노광량으로 405nm파장의 자외선을 조사한 후 15분 방치하였다. 그 후 Na₂CO₃ 1.0wt% 수용액으로 스프레이 분사방식의 현상조건으로 현상을 실시하였다.

[308] 상기 현상된 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이필름 포토레지스트 각각에 대하여 전자 현미경을 이용하여 단위 면적(1mm*1mm) 내에 레지스트의 상면 및 하면을 관찰하여 0.5 μ m이상 3 μ m이하의 결함 (Defect)가 존재하는 개수(개수/mm²)를 확인하였고, 실시예 및 비교예 각각에서 얻어진 감광성 수지층의 표면 및 단면을 전계방출형 주사전자현미경 (FE-SEM, Hitachi사 제품, 확대 배율 3000배)을 이용하여 관찰하였다.

[309] 비교예1은 동장적층판에 라미네이션한 드라이 필름 포토레지스트의 PET필름 위에 ORC사의 FDi-3을 이용하여 Stouffer Graphic Arts Equipment 사의 41단 스텝 tablet을 사용하여 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 노광량으로 405nm파장의 자외선을 조사한 후 15분 방치하였다. 그 후 Na₂CO₃ 1.0wt% 수용액으로 스프레이 분사방식의 현상조건으로 현상을 실시하였다. 이때, 정한 잔존 스텝 단수가 15 단으로 되는 에너지량을 측정하였다.

[310]

[311] [표2]

구분	노광량 [mJ/cm ²]	1:1 해상도 [μ m]	1 μ m 미만 직경의 기포 [개수/mm ²]	노광/현상후 하지 Defect [개수/mm ²]
실시예 1	50	5	0	0
실시예 2	50	5	0	0
실시예 3	50	5	1	0
비교예 1	50	7	0	0
비교예 2	50	8	11	7
비교예 3	50	11	28	12
비교예 4	350	14	17	7

[312] 상기 표2 및 도1에서 확인되는 바와 같이, 실시예들의 감광성 적층체의 감광성 수지층 내에는 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 1개/mm² 이하로 존재함이 확인되었다. 또한, 상기 실시예들의 감광성 수지층은 자외선으로 노광하고 알칼리 용액으로 현상한 이후에도 상기 0.5 μ m 이상 3 μ m 이하의 직경을 갖는 결함 (Defect)이 실질적으로 발생하지 않는다는 점이 확인되었다. 즉, 상기 실시예들의 감광성 수지층 내에 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 미량으로 존재하고, 헤이즈가 2 % 이하인 베리어층을 포함함에 따라서, 상기 감광성 적층체를 이용하여 회로 기판 제조시 높은 신뢰성을 확보하면서도 높은 밀도 및 감도를 구현하고 보다 미세한 배선의 형성을 할 수 있다는 점 또한 관찰 되었다.

[313] 이에 반하여, 비교예들의 감광성 수지 적층체에서는 실시예와 동등 수준의 에너지를 이용하여도 실시예 수준의 해상도 구현이 어려울 뿐만 아니라, 감광성 수지층 내에는 1 μ m 미만의 직경을 갖는 기포가 10개/mm² 이상 존재하였다.

[314] 또한, 도 2 내지 도4에서 확인되는 바와 같이, 비교예에서 각각 얻어진 감광성 수지층을 노광하고 알칼리 용액으로 현상한 이후에 0.5 μ m 이상 3 μ m 이하의 직경을 갖는 결함 (Defect)이 다수 나타난다는 점이 확인되었다.

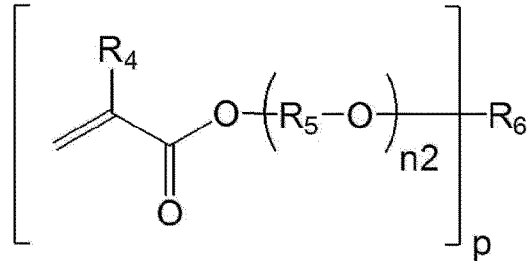
청구범위

- [청구항 1] 2% 이하의 헤이즈를 갖는 베리어층; 및
3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한 광중합성 화합물 및 바인더 수지를 포함한 감광성 수지층;을 포함하고,
상기 감광성 수지층 내에 $1\mu\text{m}$ 미만의 직경을 갖는 기포가 5개/ mm^2 이하로 존재하는, 감광성 적층체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 베리어층은 $10\text{ cc/m}^2\text{/day}$ 이하의 산소 투과도를 갖는, 감광성 적층체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 베리어층은 $5,000\text{ g/mol}$ 내지 $1,000,000\text{ g/mol}$ 의 중량평균분자량을 갖는 폴리비닐알콜 수지를 포함하는, 감광성 적층체.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 폴리비닐알콜 수지는, 1.0 cP 내지 10.0 cP 의 점도를 갖는, 감광성 적층체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 베리어층의 두께는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이고,
상기 감광성 수지층의 두께는 $1\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 인, 감광성 적층체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 베리어층 상에 형성되고 $1\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 지지 기재를 더 포함하는, 감광성 적층체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 감광성 수지층 상에 형성되고 $0.01\mu\text{m}$ 내지 1 m 의 두께를 갖는 이형층을 더 포함하는, 감광성 적층체.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 베리어층과 상기 감광성 수지층 간의 계면의 반대면으로부터 상기 감광성 수지층의 전체 두께의 50% 이내에, $1\mu\text{m}$ 미만의 직경을 갖는 기포가 3개/ mm^2 이하로 존재하는, 감광성 적층체.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 감광성 수지층은 $1\mu\text{m}$ 이상 $5\mu\text{m}$ 이하의 직경을 갖는 기포를 포함하지 않는, 감광성 적층체.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 감광성 수지층은 자외선 노광 및 알칼리 현상 이후, $0.3\mu\text{m}$ 내지 $4\mu\text{m}$ 의 단면 직경을 갖는 결함 (Defect)이 3개/ mm^2 이하로 존재하는, 감광성 적층체.
- [청구항 11] 제1항에 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 적층체.

- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 3관능 이상의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식1의 화합물을 포함하는, 감광성 적층체:

[화학식1]



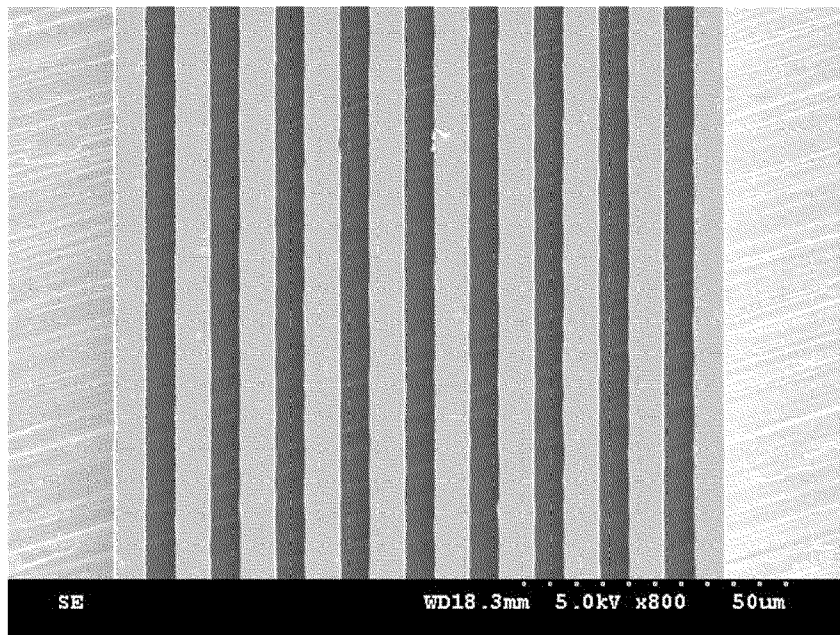
상기 화학식1에서,
R₄은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,
R₅는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고,
R₆은 탄소수 1 내지 20의 중심 그룹을 포함하는 p가 작용기이고,
n₂은 1 내지 20의 정수이고,
p는 상기 R₆에 치환되는 작용기수이고, 3 내지 10의 정수이다.

- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 광중합성 화합물은 단관능 (메트)아크릴레이트 화합물 또는 이관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 더 포함하는, 감광성 적층체.

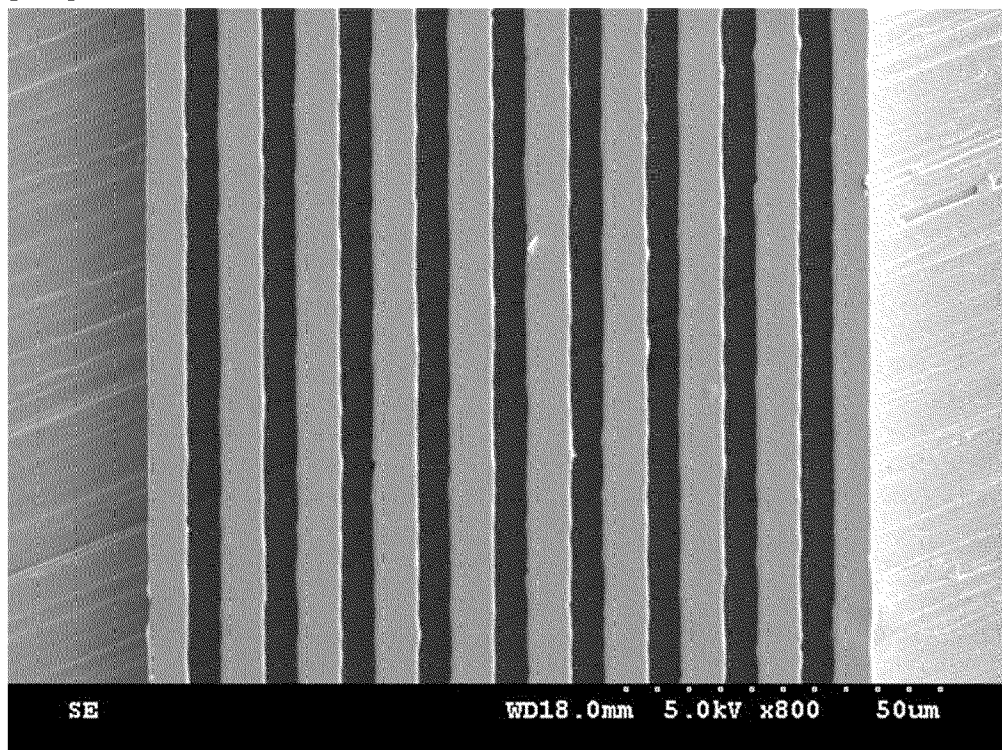
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 바인더 수지는 20,000 g/mol 내지 300,000 g/mol의 중량평균분자량 및 20 °C 이상 150 °C 이하의 유리전이온도를 갖는, 감광성 적층체.

- [청구항 15] 제1항의 감광성 적층체를 이용하는, 회로 기관의 제조 방법.

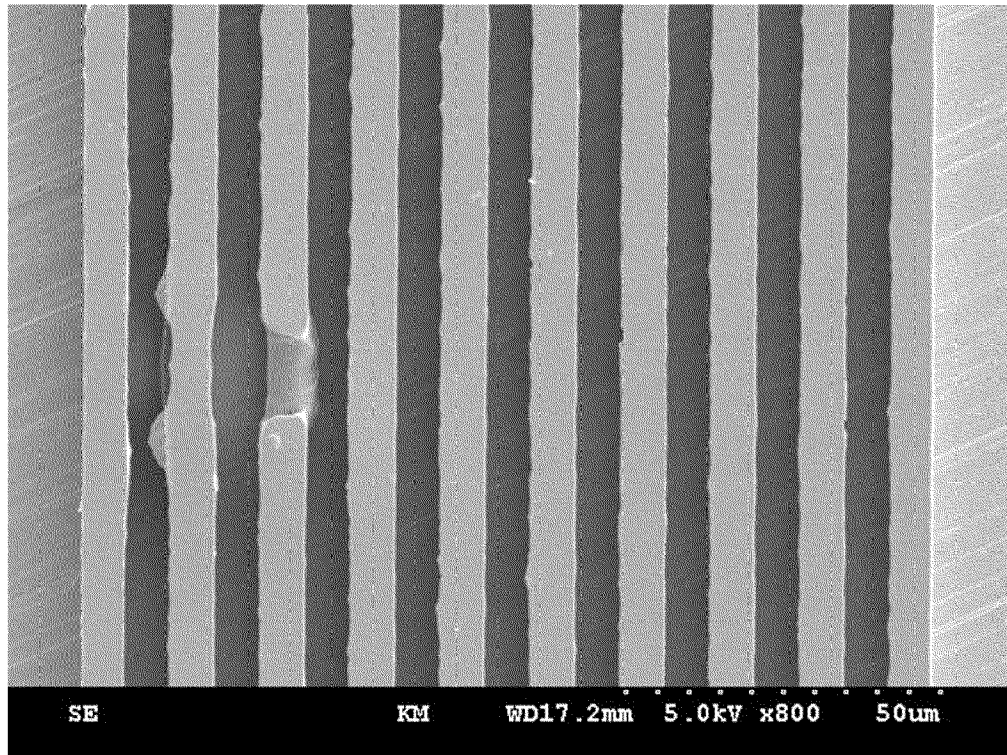
[도1]



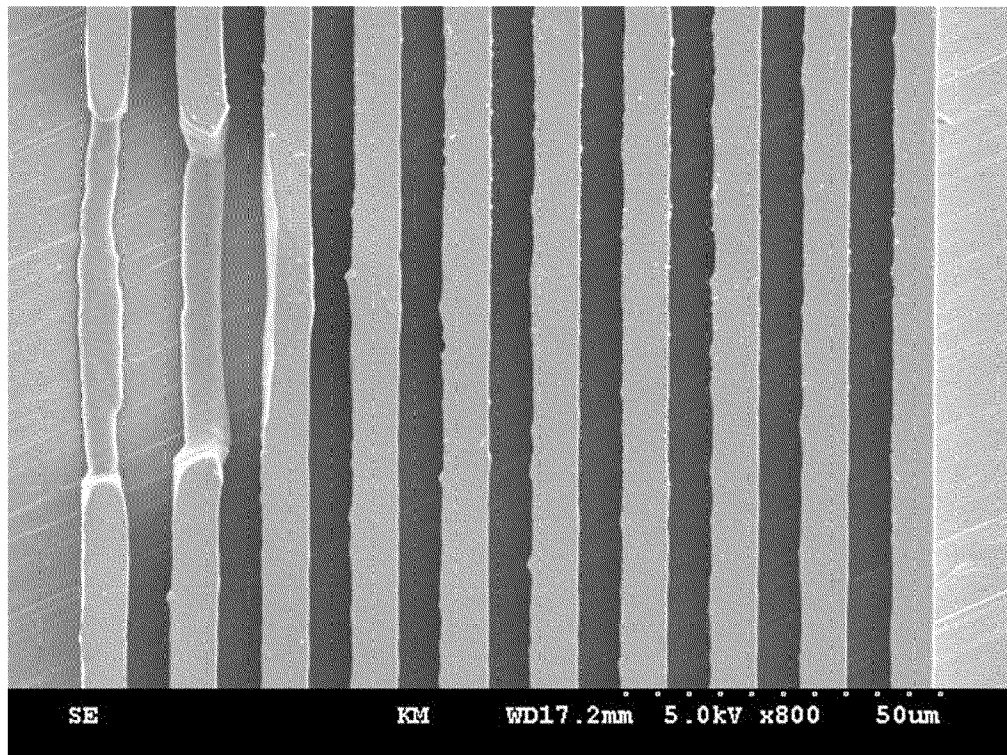
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/004419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i; **G03F 7/033**(2006.01)i; **C08F 222/20**(2006.01)i; **B32B 7/06**(2006.01)i; **B32B 27/30**(2006.01)i;
H05K 3/06(2006.01)i; **H05K 3/12**(2006.01)i; **H05K 1/03**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F 7/004(2006.01); C08F 2/50(2006.01); G03F 7/022(2006.01); G03F 7/023(2006.01); G03F 7/038(2006.01);
G03F 7/11(2006.01); H05K 3/00(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & keywords: 감광층(photosensitive layer), 베리어층(barrier layer), 적층체(laminate), 헤이즈(haze), 폴리비닐 알콜(polyvinyl alcohol), 광중합성 화합물(photopolymerizable compound), 다관능(multifunctional), 3관능(trifunctional), 기포(bubble)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
DY	JP 2006-106287 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 20 April 2006 (2006-04-20) See claims 1-10; and paragraphs [0036], [0037], [0039], [0042]-[0044], [0054], [0059], [0061], [0063], [0081], [0085] and [0089].	1-15
Y	KR 10-2011-0067320 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 22 June 2011 (2011-06-22) See claims 1-9; and paragraphs [0030], [0051]-[0053], [0090]-[0104] and [0161].	1-15
Y	KR 10-2018-0035827 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 06 April 2018 (2018-04-06) See claims 1-13; and paragraph [0195].	1-15
A	JP 2018-155802 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 04 October 2018 (2018-10-04) See claims 1-15; and paragraphs [0027]-[0030] and [0135].	1-15
A	KR 10-2006-0088842 A (KOLON CORPORATION) 07 August 2006 (2006-08-07) See paragraphs [0066]-[0075] and [0107]; and claims 1-28.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2022

Date of mailing of the international search report

30 June 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/004419**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-047771 A (FUJIFILM CORP.) 22 February 2007 (2007-02-22) See claims 1-15; and paragraphs [0011] and [0012].	1-15
A	KR 10-2177310 B1 (KOLON INDUSTRIES, INC.) 10 November 2020 (2020-11-10) See claims 1-21.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/004419

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2006-106287	A	20 April 2006	None			
KR	10-2011-0067320	A	22 June 2011	KR	10-1335076	B1	13 December 2013
KR	10-2018-0035827	A	06 April 2018	CN	107924130	A	17 April 2018
				CN	107924130	B	14 January 2022
				CN	110161802	A	23 August 2019
				CN	110225665	A	10 September 2019
				CN	110225665	B	06 April 2021
				JP	6870612	B2	12 May 2021
				TW	201710796	A	16 March 2017
				TW	I705307	B	21 September 2020
				WO	2017-018299	A1	02 February 2017
JP	2018-155802	A	04 October 2018	None			
KR	10-2006-0088842	A	07 August 2006	CN	101111803	A	23 January 2008
				CN	101111803	B	20 July 2011
				EP	1856577	A1	21 November 2007
				EP	1856577	B1	27 May 2015
				JP	2008-529080	A	31 July 2008
				JP	4699482	B2	08 June 2011
				KR	10-0778802	B1	28 November 2007
				TW	200632559	A	16 September 2006
				TW	I313399	B	11 August 2009
				US	2008-0166659	A1	10 July 2008
				WO	2006-083103	A1	10 August 2006
JP	2007-047771	A	22 February 2007	None			
KR	10-2177310	B1	10 November 2020	KR	10-2177311	B1	11 November 2020
				KR	10-2253140	B1	14 May 2021
				KR	10-2253141	B1	14 May 2021
				TW	202136325	A	01 October 2021
				WO	2021-137466	A1	08 July 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/033(2006.01)i; C08F 222/20(2006.01)i; B32B 7/06(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; H05K 3/06(2006.01)i; H05K 3/12(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G03F 7/004(2006.01); C08F 2/50(2006.01); G03F 7/022(2006.01); G03F 7/023(2006.01); G03F 7/038(2006.01); G03F 7/11(2006.01); H05K 3/00(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 감광층(photosensitive layer), 베리어층(barrier layer), 적층체(laminate), 헤이즈(haze), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol), 광중합성 화합물(photopolymerizable compound), 다관능(multifunctional), 3관능(trifunctional), 기포(bubble)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
DY	JP 2006-106287 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2006.04.20 청구항 1-10; 단락 [0036], [0037], [0039], [0042]-[0044], [0054], [0059], [0061], [0063], [0081], [0085], [0089]	1-15
Y	KR 10-2011-0067320 A (코오롱인더스트리 주식회사) 2011.06.22 청구항 1-9; 단락 [0030], [0051]-[0053], [0090]-[0104], [0161]	1-15
Y	KR 10-2018-0035827 A (히타치가세이가부시끼가이샤) 2018.04.06 청구항 1-13; 단락 [0195]	1-15
A	JP 2018-155802 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2018.10.04 청구항 1-15; 단락 [0027]-[0030], [0135]	1-15
A	KR 10-2006-0088842 A (주식회사 코오롱) 2006.08.07 단락 [0066]-[0075], [0107]; 청구항 1-28	1-15
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년06월30일(30.06.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년06월30일(30.06.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2007-047771 A (FUJIFILM CORP.) 2007.02.22 청구항 1-15; 단락 [0011], [0012]	1-15
A	KR 10-2177310 B1 (코오롱인더스트리 주식회사) 2020.11.10 청구항 1-21	1-15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2006-106287 A	2006/04/20	없음	
KR 10-2011-0067320 A	2011/06/22	KR 10-1335076 B1	2013/12/13
KR 10-2018-0035827 A	2018/04/06	CN 107924130 A	2018/04/17
		CN 107924130 B	2022/01/14
		CN 110161802 A	2019/08/23
		CN 110225665 A	2019/09/10
		CN 110225665 B	2021/04/06
		JP 6870612 B2	2021/05/12
		TW 201710796 A	2017/03/16
		TW I705307 B	2020/09/21
		WO 2017-018299 A1	2017/02/02
JP 2018-155802 A	2018/10/04	없음	
KR 10-2006-0088842 A	2006/08/07	CN 101111803 A	2008/01/23
		CN 101111803 B	2011/07/20
		EP 1856577 A1	2007/11/21
		EP 1856577 B1	2015/05/27
		JP 2008-529080 A	2008/07/31
		JP 4699482 B2	2011/06/08
		KR 10-0778802 B1	2007/11/28
		TW 200632559 A	2006/09/16
		TW I313399 B	2009/08/11
		US 2008-0166659 A1	2008/07/10
		WO 2006-083103 A1	2006/08/10
JP 2007-047771 A	2007/02/22	없음	
KR 10-2177310 B1	2020/11/10	KR 10-2177311 B1	2020/11/11
		KR 10-2253140 B1	2021/05/14
		KR 10-2253141 B1	2021/05/14
		TW 202136325 A	2021/10/01
		WO 2021-137466 A1	2021/07/08