

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>  
G03F 7/027

(45) 공고일자 2005년12월16일  
(11) 등록번호 10-0537084  
(24) 등록일자 2005년12월09일

(21) 출원번호	10-2002-7015775	(65) 공개번호	10-2003-0076223
(22) 출원일자	2002년11월22일	(43) 공개일자	2003년09월26일
번역문 제출일자	2002년11월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2001/004496	(87) 국제공개번호	WO 2001/92958
국제출원일자	2001년05월29일	국제공개일자	2001년12월06일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 콜롬비아, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에쿠아도르, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터어키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장	JP-P-2000-00157530	2000년05월29일	일본(JP)
	JP-P-2000-00395193	2000년12월26일	일본(JP)

(73) 특허권자      히다치 가세고교 가부시끼가이샤  
일본국 도쿄도 신쥬구구 니시신쥬구 2쵸오메 1반 1고

(72) 발명자      후카야타카히로  
일본국이바라키켄히다치시히가시쵸4쵸메13반1고히다치가세고교가부  
시끼가이샤야마사키지교쇼나이

엔도마사키

일본국이바라키켄히타치시히가시초4초메13반1고히다치가세고교가부  
시끼가이샤야마사키지교쇼나이

아베타쿠지

일본국이바라키켄히타치시히가시초4초메13반1고히다치가세고교가부  
시끼가이샤야마사키지교쇼나이

이타가키가츠토시

일본국이바라키켄히타치시히가시초4초메13반1고히다치가세고교가부  
시끼가이샤야마사키지교쇼나이

(74) 대리인

특허법인 원전

심사관 : 이재형

## (54) 감광성 수지조성물, 감광성 엘리먼트, 레지스트패턴의제조방법 및 프린트배선판의 제조방법

### 요약

이하의 (1) 및 (2)를 만족시키는 감광성 수지조성물 :

(1) 37~42 $\mu$ m의 두께를 갖는 상기 감광성 수지조성물의 층에, 1.0중량% 탄산나트륨수용액을 이하의 조건에서 스프레이 분사한 경우에, 상기 감광성 수지조성물층이 20초 이내에 제거가능하다. 다만, 상기 조건은 상기 스프레이노즐의 내경은 1.2mm, 스프레이의 압력은 0.05MPa, 상기 스프레이노즐에 있어서 상기 감광성 수지조성물층과 가장 가까운 점과 상기 감광성 수지조성물층과의 거리는 50mm이다. ; (2) 직경 6mm의 구멍이 3개 연속되고, 길이가 16mm인 3연속 구멍을 18개 갖는 구리피복 적층판상에, 상기 두께를 갖는 감광성 수지조성물층을 적층하고, 41단 스텝 타블렛에 있어서 24단이 경화하는 노광량으로 광경화하여 얻어진 경화막에, 1.0중량% 탄산나트륨수용액을 상기 조건에서 36초간  $\times$  3회 스프레이분사한 경우에 구멍 파손수가 5개 이하이다.

### 대표도

도 1

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 감광성 수지조성물, 감광성 엘리먼트, 레지스트패턴의 제조방법 및 프린트배선판의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

프린트배선판의 제조방법에는, 텐팅(tenting)법과 도금법의 2가지가 있다. 텐팅법은, 칩탑재를 위한 구리관통홀(through hole)을 레지스트로 보호하고, 에칭, 레지스트박리를 거쳐서, 전기회로형성을 행한다. 이에 반해서, 도금법은, 전기도금에 의해 관통홀에 구리를 석출시키고, 뿔납도금으로 보호하고, 레지스트 박리, 에칭에 의해 전기회로형성을 행한다.

이들의 방법에서는 레지스트로서 감광성 수지조성물 및 감광성 엘리먼트가 사용되고, 특히 러닝코스트(running cost) 및 작업환경의 관점에서, 알칼리현상형 레지스트가 주로 사용된다. 그리고, 이 레지스트를 경화시킨 후, 미경화부는 알칼리현상액에 의해 제거되어 스프레이압에 의해 수세된다. 따라서, 사용되는 감광성 수지조성물은, 현상액이나 수세의 스프레이압에 의해 파손되지 않는 텐팅성, 즉 텐트신뢰성을 갖는 것이 요구된다. 또한, 특히 도금법에 있어서는, 프린트배선판의 미

세션 부분에서의 전류밀도가 배선이 성긴 부분에서의 전류밀도보다도 높게 되므로, 미세선 부분의 도금은 레지스트보다도 두껍게 되어 박리가 남기(오버행박리잔사)쉽게 된다. 따라서, 레지스트는 도금이 오버행(overhang)하여도 박리 잔사가 생기지 않고, 즉 박리성이 우수한 것이 요구된다.

이와 같은 요구에 대해서, 일본국특개평 5-271129호 공보에는, 비닐우레탄화합물을 사용한, 텐트신뢰성이 양호한 감광성 수지조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이와 같은 감광성 수지조성물은, 프린트배선판의 배선의 고밀도화, 고정세화에 따라서, 매년 요구가 엄격하게 되어 고해상도화로의 대응이 곤란한 경향이 있었다. 이것은 우레탄결합을 갖는 이소시아네이트 잔기부분이 현상성이 우수하지 않은 것에 기인한다고 추측된다.

또한, 일본국특개평 제5-232699호 공보에는, 폴리에틸렌글리콜쇄가 단독으로 있는 아크릴레이트계 화합물이 개시되어 있다. 그러나, 폴리에틸렌글리콜쇄가 단독으로 있으면 친수성이 지나치게 강하므로, 텐트신뢰성이나 박리특성의 악화 등의 불량이 발생한다는 문제점이 있다. 또한, 폴리프로필렌글리콜쇄가 단독인 아크릴레이트화합물은 해상도가 낮다. 더욱이, 이와 같은 아크릴레이트화합물은 알칼리현상액에서 분리되기 쉽다. 그 때문에, 현상액에서의 불용물인 슬러지의 발생 원인으로 되어, 이것이 기판에 부착하면 쇼트, 단선의 원인으로 된다.

상기의 텐트신뢰성 및 박리성에 대한 요구 이외에, 프린트배선판의 생산성을 향상시키기 위해서 제조시간을 단축하는 것도 요구되고 있었다. 제조공정의 단축을 도모하기 위해서, 현상시간을 단축하는 것이 본 발명자들에 의해 검토되었다. 종래의 현상시간은 두께 37~42 $\mu$ m 정도의 감광성 수지조성물로 이루어진 층을 현상하는 경우는 25초간 이상 필요하였다. 더구나, 이 현상시간을 20초 이내로 하는 것이 가능하면, 대폭 현상시간을 단축하고, 더욱이 제조시간을 단축하게 된다. 현상시간을 단축하기 위해서는, 감광성 수지조성물의 바인더폴리머의 친수성을 향상시키는 것이 유효하다. 그러나, 감광성 수지조성물의 친수성을 향상시키면 내현상액성이 저하하기 때문에, 텐트의 파손이 증가, 즉, 텐트신뢰성이 저하하는 경향이 있었다. 그 때문에, 종래는 현상시간이 단축되고, 텐트신뢰성을 충분히 만족시키는 감광성 수지조성물은 없었다.

#### 발명의 상세한 설명

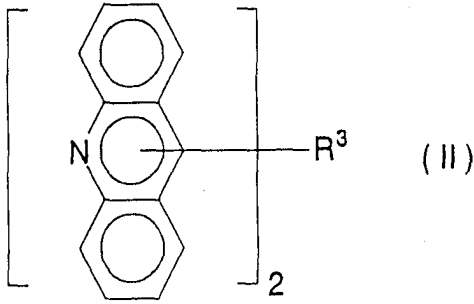
본 발명은 현상시간의 단축이 가능하고, 박리성 및 텐트신뢰성이 높은 감광성 수지조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은 이하의 (1) 및 (2)를 만족시키는 감광성 수지조성물이다. (1) 37~42 $\mu$ m의 두께를 갖는 상기 감광성 수지조성물의 층에, 1.0중량% 탄산나트륨수용액을 이하의 조건에서 스프레이 분사한 경우에, 상기 감광성 수지조성물의 층이 20초 이내에 제거가능하다. 다만, 상기 조건은 상기 스프레이의 노즐의 내경은 1.2mm, 스프레이의 압력은 0.05MPa, 상기 스프레이노즐에서 상기 감광성 수지조성물의 층과 가장 가까운 점과 상기 감광성 수지조성물의 층과의 거리는 50mm이다. (2) 직경 6mm의 구멍이 3개 연속되고, 길이가 16mm인 3연속 구멍을 18개 갖는 구리피복 적층판상에, 상기 두께를 갖는 감광성 수지조성물의 층이 적층되고, 41단 스텝 타블렛(step tablet)에 있어서 24단이 경화하는 노광량으로 광경화시켜 얻어진 경화막에, 1.0중량% 탄산나트륨수용액을 상기 조건에서 36초간  $\times$  3회 스프레이분사한 경우에 구멍 파손수가 5개 이하이다.

또한, 본 발명은 상기 감광성 수지조성물의 층이 바람직하게는 19초, 보다 바람직하게는 18초 이내에 제거가능한 감광성 수지조성물이다.

더욱이, 본 발명은 (A) 바인더폴리머, (B) 광중합성 화합물 및 (C) 광중합개시제를 함유하는 감광성 수지조성물에 있어서, (B) 성분은 분자내에 에틸렌글리콜쇄 및 프로필렌글리콜쇄의 양쪽을 갖는 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트를 포함하고, (C) 성분은 아크리딘 또는 분자내에 적어도 1개의 아크리디닐기를 갖는 아크리딘계 화합물을 함유하는 감광성 수지조성물이다.

더욱이, 본 발명은 (C) 성분의 분자내에 적어도 1개의 아크리디닐기를 갖는 아크리딘계 화합물이, 일반식(II) :



(식중, R<sup>3</sup>은 탄소원자수 6~12의 알킬렌기를 나타낸다)로 표시되는 화합물인 감광성 수지조성물이다.

더욱이, 본 발명은 (A) 바인더폴리머, (B) 광중합성 화합물 및 (C) 광중합개시제를 함유하는 감광성 수지조성물에 있어서, (A) 성분은 중량평균분자량이 30,000~70,000인 폴리머 성분이고, (B) 성분은 분자내에 적어도 1개의 에틸렌성 불포화결합을 갖고, 탄소수 2~6의 알킬렌글리콜의 유니트 수가 15 이상인 광중합성 화합물을 함유하는 감광성 수지조성물이다.

더욱이, 본 발명은 (A) 바인더폴리머, (B) 광중합성 화합물 및 (C) 광중합개시제를 함유하는 감광성 수지조성물에 있어서, (A) 성분은 중량평균분자량이 30,000~70,000인 폴리머 성분이고, (B) 성분은 분자내에 적어도 1개의 에틸렌성 불포화결합을 갖고, 분자량이 900 이상인 광중합성 화합물을 함유하는 감광성 수지조성물이다.

더욱이, 본 발명은 (A) 바인더폴리머, (B) 광중합성 화합물 및 (C) 광중합개시제를 함유하는 감광성 수지조성물에 있어서, (A) 성분 및 (B) 성분의 총량 100중량부에 대해서, (A) 성분의 배합량이 40~80중량부, (B) 성분의 배합량이 20~60중량부 및 (C) 성분의 배합량이 0.01~3중량부인 감광성 수지조성물이다.

더욱이, 본 발명은 상기 어느 하나의 감광성 수지조성물을 지지체상에 도포, 건조하여 이루어지는 감광성 엘리먼트이다.

더욱이, 본 발명은 상기의 감광성 엘리먼트를, 회로형성용 기관상에 감광성 수지조성물층이 밀착하도록 하여 적층하고, 활성광선을 화상상(畫像狀)으로 조사하고, 노광부를 광경화시켜, 미노광부를 현상에 의해 제거하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴의 제조방법이다.

더욱이, 본 발명은 상기의 레지스트패턴의 제조방법에 의해, 레지스트패턴이 제조된 회로형성용 기관을 에칭 또는 도금하는 것을 특징으로 하는 프린트배선판의 제조방법이다.

본 발명에 의하면, 고속현상하는 것이 가능하므로 텐트신뢰성이 우수하고, 관통홀 내로의 에칭액, 도금액 등의 침입을 효율 좋게 방지할 수 있다. 이것에 의해, 프린트배선판의 도통불량, 쇼트불량 등을 방지할 수 있으므로, 수율 좋게 프린트배선판을 제조하는 것이 가능하다. 따라서, 프린트배선판의 생산라인 스피드를 대폭 향상시켜, 제조시간을 감축하므로써, 작업성 및 생산성의 향상이 가능하게 된다.

또한, 본 발명에 의하면, 우수한 텐트신뢰성, 박리특성(오버행박리성), 광감도, 해상도, 내약품성(내도금성) 및 유연성을 감광성 수지조성물에 부여할 수 있다. 그러므로, 본 발명은 프린트배선의 고밀도화 및 고해상화에 유용하다.

더욱이, 본 발명에 의하면, 슬러지 발생성을 낮게 하는 것이 가능하다.

본 출원명세서는 일본국출원 특원 2000-157530 및 특원 2000-395193에 기초하여 우선권주장을 한 것으로서, 이들의 명세서를 참조로서 본 명세서에 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

본 발명의 실험예에 있어서, 이형텐트 파손율을 평가하는 데에 사용된 평가기관의 외관도이다.

### 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하, 본 발명에 관해서 상세하게 설명한다. 또, 본 발명에 있어서, (메타)아크릴산은 아크릴산 및 그것에 대응하는 메타크릴산을 의미하고, (메타)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 그것에 대응하는 메타크릴레이트를 의미하고, (메타)아크릴로일기는 아크릴로일기 및 그것에 대응하는 메타크릴로일기를 의미한다.

본 발명의 감광성 수지조성물은, 이하의 (1) 및 (2)를 만족시키는 감광성 수지조성물이다. (1) 37~42 $\mu$ m의 두께를 갖는 상기 감광성 수지조성물의 층에, 1.0중량%의 탄산나트륨수용액을 이하의 조건에서 스프레이 분사한 경우에, 상기 감광성 수지조성물의 층이 20초 이내에 제거가능하다. 다만, 상기 조건은 상기 스프레이의 노즐의 내경은 1.2mm, 스프레이의 압력은 0.05MPa, 상기 스프레이노즐에서 상기 감광성 수지조성물의 층과 가장 가까운 점과 상기 감광성 수지조성물의 층과의 거리는 50mm이다. (2) 직경 6mm의 구멍이 3개 연속되고, 길이가 16mm인 3연속 구멍을 18개 갖는 구리피복 적층판상에 상기 두께를 갖는 감광성 수지조성물의 층이 적층되고, 41단 스텝 타블렛에서의 24단이 경화하는 노광량으로 광경화시켜 얻어진 경화막에, 1.0중량% 탄산나트륨수용액을 상기 조건에서 36초간  $\times$  3회 스프레이분사한 경우에 구멍 파손수가 5개 이하이다.

상기 감광성 수지조성물은, 예컨대 (A) 바인더폴리머, (B) 광중합성 화합물의 분자내에 에틸렌글리콜쇄 및 프로필렌글리콜쇄의 양쪽을 갖는 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트 및 (C) 아크리딘 또는 분자내에 적어도 1개의 아크리디닐기를 갖는 아크리딘계 화합물을 함유시키므로써 얻어질 수 있다.

더욱이, 상기 감광성 수지조성물은, 예컨대 (A) 중량평균분자량이 30,000~70,000인 폴리머성분, (B) 분자내에 적어도 1개의 에틸렌성 불포화결합을 갖고, 탄소수 2~6의 알킬렌글리콜 유닛의 수가 15 이상인 광중합성 화합물 및 (C) 광중합개시제를 함유시키므로써 얻어질 수 있다.

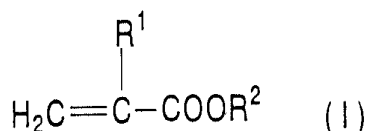
더욱이, 상기 감광성 수지조성물은, 예컨대 (A) 중량평균분자량이 30,000~70,000인 폴리머성분, (B) 분자내에 적어도 1개의 에틸렌성 불포화결합을 갖고, 분자량이 900 이상인 광중합성 화합물 및 (C) 광중합개시제를 함유시키므로써 얻어질 수 있다.

상기 (A) 바인더폴리머로서는, 예컨대 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 에폭시계 수지, 아미드계 수지, 아미드에폭시계 수지, 알키드계 수지, 페놀계 수지 등을 들 수 있다. 알칼리현상성의 건지에서는, 아크릴계 수지가 바람직하다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.

본 발명에 사용되는 상기 (A) 바인더폴리머는 예컨대, 중합성 단량체를 라디칼중합시키므로써 제조할 수 있다.

상기 중합성 단량체로서는 예컨대, 스티렌, 비닐톨루엔,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-에틸스티렌, p-메톡시스티렌, p-에톡시스티렌, p-클로로스티렌, p-브로모스티렌 등의 중합가능한 스티렌유도체, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 비닐-n-부틸에테르 등의 비닐알코올의 에스테르류, (메타)아크릴산알킬에스테르, (메타)아크릴산테트라히드로폴루프릴에스테르, (메타)아크릴산디메틸아미노에틸에스테르, (메타)아크릴산디에틸아미노에틸에스테르, (메타)아크릴산글리시딜에스테르, 2,2,2-트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산,  $\alpha$ -브로모(메타)아크릴산,  $\alpha$ -클로로(메타)아크릴산,  $\beta$ -프릴(메타)아크릴산,  $\beta$ -스티릴(메타)아크릴산, 말레인산, 말레인산무수물, 말레인산모노메틸, 말레인산모노에틸, 말레인산모노이소프로필 등의 말레인산모노에스테르, 푸마르산, 게피산,  $\alpha$ -시아노게피산, 이타콘산, 크로톤산, 프로피올산 등을 들 수 있다.

상기 (메타)아크릴산알킬에스테르로서는, 예컨대 일반식(I)



(식중, R<sup>1</sup>은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>2</sup>는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타낸다)로 표시되는 화합물, 이들 화합물의 알킬기에 수산기, 에폭시기, 할로젠기 등이 치환된 화합물 등을 들 수 있다.

상기 일반식(1)중의  $R^2$ 로 표시되는 탄소수 1~12의 알킬기로서는, 예컨대 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기 및 이들의 구조이성체를 들 수 있다.

상기 일반식(I)로 표시되는 단량체로서는, 예컨대 (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산프로필, (메타)아크릴산부틸, (메타)아크릴산펜틸, (메타)아크릴산헥실, (메타)아크릴산헵틸, (메타)아크릴산옥틸, (메타)아크릴산2-에틸헥실 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.

상기 (A) 바인더폴리머는, 알칼리현상성의 견지에서, 카르복실기를 함유시키는 것이 바람직하다. 예컨대, 카르복실기를 갖는 중합성 단량체와 그 밖의 중합성 단량체를 라디칼중합시키므로써 제조할 수 있다. 상기 카르복실기를 갖는 중합성 단량체로서는, 메타크릴산이 바람직하다. 또한, 상기 (A) 바인더폴리머는 가요성의 견지에서 스티렌 또는 스티렌유도체를 중합성 단량체로서 함유시키는 것이 바람직하다.

상기 스티렌 또는 스티렌유도체를 공중합성분으로 하여, 밀착성 및 박리특성을 모두 양호하게 하는 데에는, 2~30중량% 포함하는 것이 바람직하고, 2~28중량% 포함하는 것이 보다 바람직하며, 2~27중량% 포함하는 것이 특히 바람직하다. 이 함유량이 2중량% 미만에서는 밀착성이 열세한 경향이 있고, 30중량%를 넘으면 박리편이 크게 되어, 박리시간이 길게 되는 경향이 있다.

이들 바인더폴리머는 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜 사용된다. 2종류 이상을 조합시켜 사용하는 경우의 바인더폴리머로서는, 예컨대 다른 공중합 성분으로 이루어진 2종류 이상의 바인더폴리머, 다른 중량평균분자량의 2종류 이상의 바인더폴리머, 다른 분산도의 2종류 이상의 바인더폴리머 등을 들 수 있다. 또한, 일본국특개평 11-327137호 공보에 기재된 멀티모드 분자량분포를 갖는 폴리머를 사용하여도 좋다.

바인더폴리머의 중량평균분자량은 30,000~70,000이 바람직하고, 35,000~65,000이 보다 바람직하며, 40,000~60,000이 바람직하다. 이 분자량이 30,000보다 낮으면 필름도막성 및 텐팅성이 열세한 경향이 있다. 또한, 분자량이 70,000을 넘으면 현상시간이 길게되는 경향이 있다. 중량평균분자량은 겔퍼미에이션크로마토그래피(GPC)로 측정하고, 표준폴리스티렌을 사용한 검량선에 의해 환산하여 얻어진다.

또한, 바인더폴리머를 2성분 이상 사용하는 경우는, 혼합한 후의 폴리머성분의 중량평균분자량을 측정한다. 후술하는 본원 시험예에서 사용한 중량평균분자량이 60,000인 바인더폴리머와 30,000인 바인더폴리머를 혼합한 후의 폴리머성분의 중량평균분자량은 55,000이었다.

바인더폴리머의 분산도에 관해서는, 바인더폴리머를 2종류 이상 혼합시켜 사용한 경우는 폴리머 전체의 분산도(중량평균분자량/수평균분자량)가, 또는 바인더폴리머 단독으로 사용한 때에는 그 폴리머성분의 분산도가 1.5~5.0인 것이 바람직하고, 1.8~4.0인 것이 보다 바람직하며, 2.0~3.5인 것이 특히 바람직하다. 또, 수평균분자량은 중량분자량과 동일하게 GPC로 측정하여 표준폴리스티렌으로 환산한다.

본원 발명에 사용되는 (B) 광중합성 화합물로서, 분자내에 적어도 1개의 에틸렌성 불포화결합을 갖는 것이 바람직하지만, 텐팅성, 박리특성의 관점에서 2 이상이 보다 바람직하고, 2인 것이 특히 바람직하다.

(B) 성분으로서, 탄소수 2~6의 알킬렌글리콜의 유니트 수가 15 이상인 광중합성 화합물을 사용할 수 있다.

상기 탄소수는 텐팅성의 관점에서 2~6이 바람직하지만, 2~5가 보다 바람직하고, 2 또는 3이 특히 바람직하다. 또한, 상기 유니트 수, 즉 반복하는 단위 총수는 15~30인 것이 바람직하지만, 15~25인 것이 보다 바람직하고, 15~20인 것이 특히 바람직하다. 유니트 수가 15 미만에서는, 텐팅성 및 감도가 열세하고, 박리시간이 길게 되는 경향이 있다. 또한, 유니트 수가 30을 넘으면 해상도가 악화되어, 얻어지는 레지스트형상이 무르게 되는 경향이 있다.

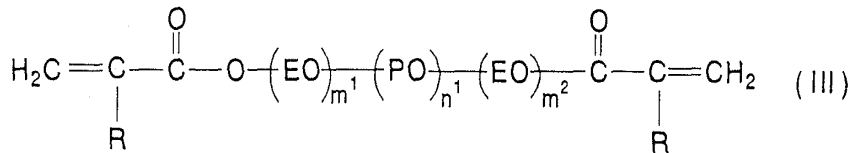
(B) 성분의 분자량은 900 이상이 바람직하고, 900~2500인 것이 보다 바람직하며, 1000~1500인 것이 특히 바람직하다. 분자량이 900 미만에서는 텐팅성 및 감도가 열세하고, 박리시간이 길게 되는 경향이 있다.

(B) 성분에는 분자내에 에틸렌글리콜쇄 및 프로필렌글리콜쇄의 양쪽을 갖는 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트가 포함되어 있는 것이 바람직하다. 이 (메타)아크릴레이트는 분자내의 알킬렌글리콜쇄로서, 에틸렌글리콜쇄 및 프로필렌글리

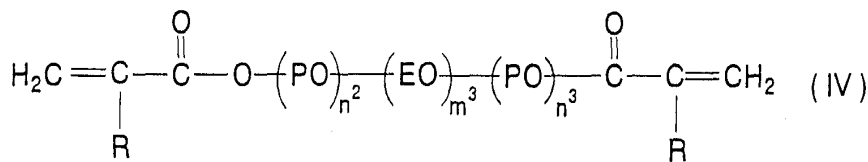
콜쇄(n-프로필렌글리콜쇄 또는 이소프로필렌글리콜쇄)의 양쪽을 갖고 있으면 특별히 제한은 없다. 또한, 이 (메타)아크릴레이트는 n-부틸렌글리콜쇄, 이소부틸렌글리콜쇄, n-펜틸렌글리콜쇄, 헥실렌글리콜쇄, 이들의 구조이성체 등인 탄소수 4~6 정도의 알킬렌글리콜쇄를 더 갖고 있어도 좋다.

상기 에틸렌글리콜쇄 및 프로필렌글리콜쇄가 복수인 경우, 복수의 에틸렌글리콜쇄 및 프로필렌글리콜쇄는 각각 연속하여 블록으로 존재할 필요는 없고, 랜덤하게 존재하여도 좋다. 또한, 상기 이소프로필렌글리콜쇄에 있어서, 프로필렌기의 2급 탄소가 산소원자에 결합하고 있어도 좋고, 1급 탄소가 산소원자에 결합하고 있어도 좋다.

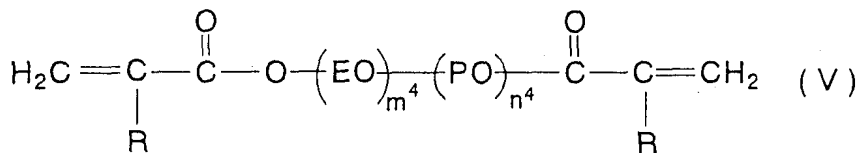
이들 (B) 성분중, 적어도 1개의 중합가능한 에틸렌성 불포화결합을 갖고, 또한 분자내에 에틸렌글리콜쇄 및 프로필렌글리콜쇄의 양쪽을 갖는 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트의, 분자내의 알킬렌글리콜쇄는 예컨대, 일반식(III) :



(식중, 2개의 R은 각각 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, EO는 에틸렌글리콜쇄를 나타내며, PO는 프로필렌글리콜쇄를 나타내고,  $m^1$ ,  $m^2$  및  $n^1$ 은 각각 독립하여 1~30의 정수이다)로 표시되는 화합물, 일반식(IV) :



(식중, 2개의 R은 각각 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, EO는 에틸렌글리콜쇄를 나타내며, PO는 프로필렌글리콜쇄를 나타내고,  $m^3$ ,  $n^2$  및  $n^3$ 은 각각 독립하여 1~30의 정수이다)로 표시되는 화합물 및 일반식(V) :



(식중, 2개의 R은 각각 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, EO는 에틸렌글리콜쇄를 나타내고, PO는 프로필렌글리콜쇄를 나타내며,  $m^4$  및  $n^4$ 는 각각 독립하여 1~30의 정수이다)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜 사용된다.

상기 일반식(III), 일반식(IV) 및 일반식(V)에 있어서 탄소수 1~3의 알킬기로서는, 예컨대 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기 등을 들 수 있다.

상기 일반식(III), 일반식(IV) 및 일반식(V)에 있어서 에틸렌글리콜쇄의 반복수의 총수( $m^1 + m^2$ ,  $m^3$  및  $m^4$ )는 각각 독립하여 1~30의 정수이고, 1~10의 정수인 것이 바람직하고, 4~9의 정수인 것이 보다 바람직하며, 5~8의 정수인 것이 특히 바람직하다. 이 반복수가 30을 넘으면 텐트신뢰성 및 레지스트형상이 악화되는 경향이 있다.

상기 일반식(III), 일반식(IV) 및 일반식(V)에 있어서, 프로필렌글리콜쇄의 반복수의 총수( $n^1$ ,  $n^2 + n^3$  및  $n^4$ )는 각각 독립하여 1~30의 정수이고, 5~20의 정수인 것이 바람직하고, 8~16의 정수인 것이 보다 바람직하며, 10~14의 정수인 것이 특히 바람직하다. 이 반복수가 30을 넘으면 해상도가 악화하고, 슬러지가 발생하는 경향이 있다.

상기 일반식(III)으로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 예컨대  $R = \text{메틸기}$ ,  $m^1 + m^2 = 4$ (평균치),  $n^1 = 12$ (평균치)인 비닐화합물(히다치카세이코교(주)제, 상품명 FA-023M) 등을 들 수 있다. 상기 일반식(IV)로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 예컨대  $R = \text{메틸기}$ ,  $m^3 = 6$ (평균치),  $n^2 + n^3 = 12$ (평균치)인 비닐화합물(히다치카세이코교(주)제, 상품명 FA-024M) 등을 들 수 있다. 상기 일반식(V)로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 예컨대  $R = \text{수소원자}$ ,  $m^4 = 1$ (평균치),  $n^4 = 9$ (평균치)인 비닐화합물(신나까무라가가쿠교(주)제, 샘플명 NK에스테르HEMA-9P) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용된다.

더욱이, (B) 성분으로서, 분자내에 에틸렌글리콜쇄 및 프로필렌글리콜쇄의 양쪽을 갖는 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트 이외의 광중합성 화합물을 함유시킬 수 있다. 그들의 예로서는, 다가알코올에  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화카본산을 반응시켜 얻어지는 화합물, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시폴리에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시폴리프로폭시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시폴리부톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시폴리에톡시폴리프로폭시)페닐)프로판 등의 비스페놀A계 (메타)아크릴레이트화합물, 글리시딜기함유 화합물에  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화카본산을 반응시켜 얻어지는 화합물, 분자내에 우레탄결합을 갖는 (메타)아크릴레이트화합물 등의 우레탄모노머, 노닐페녹시폴리에틸렌옥시 아크릴레이트,  $\gamma$ -클로로- $\beta$ -히드록시프로필- $\beta'$ -(메타)아크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트,  $\beta$ -히드록시알킬- $\beta'$ -(메타)아크릴로일옥시알킬-o-프탈레이트 등의 프탈산계 화합물, (메타)아크릴산알킬에스테르 등을 들 수 있지만, 비스페놀A계 (메타)아크릴레이트화합물 또는 분자내에 우레탄결합을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물을 필수성분으로 하는 것이 바람직하다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용된다.

본 발명에 사용되는 (C) 광중합개시제로서, 아크리딘 또는 분자내에 적어도 1개의 아크리디닐기를 갖는 아크리딘계 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이 아크리딘계 화합물로서는 예컨대, 상기 일반식(II)로 표시되는 화합물, 9-페닐아크리딘, 9-피리딜아크리딘, 9-피라디닐아크리딘, 1,2-비스(9-아크리디닐)에탄, 1,3-비스(9-아크리디닐)프로판, 1,4-비스(9-아크리디닐)부탄, 1,5-비스(9-아크리디닐)펜탄 등의 비스(9-아크리디닐)알칸 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상 조합하여 사용된다.

상기 일반식(II)에 있어서 탄소수 6~12의 알킬렌기로서는 예컨대, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 데실렌기, 운데실렌기, 도데실렌기, 이들의 구조이성체 등을 들 수 있다.

상기 일반식(II)로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 1,6-비스(9-아크리디닐)헥산, 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄, 1,8-비스(9-아크리디닐)옥탄, 1,9-비스(9-아크리디닐)노난, 1,10-비스(9-아크리디닐)데칸, 1,11-비스(9-아크리디닐)운데칸, 1,12-비스(9-아크리디닐)도데칸 등을 들 수 있다. 상기 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄은 아사히텐카고교(주)제 상품명 N-1717로서 입수가능하다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 감광성 수지조성물에는, 상기 (C) 아크리딘 또는 분자내에 적어도 1개의 아크리디닐기를 갖는 아크리딘계 화합물 이외의 광중합개시제를 함유시킬 수 있고, 그들의 예로서는 예컨대, 벤조페논, N,N'-테트라메틸-4,4'-디아미노벤조페논(미히라케톤) 등의 N,N'-테트라알킬-4,4'-디아미노벤조페논, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰포리노페닐)-부타논-1,2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-몰포리노-프로판-1 등의 방향족 케톤, 알킬안트라퀴논 등의 퀴논류, 벤조인알킬에테르 등의 벤조인에테르화합물, 벤조인, 알킬벤조인 등의 벤조인화합물, 벤질디메틸케탈 등의 벤질유도체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸이량체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(메톡시페닐)이미다졸이량체, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸이량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸이량체, 2-(p-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸이량체 등의 2,4,5-트리아릴이미다졸이량체, N-페닐글리신, N-페닐글리신유도체, 쿠말린계 화합물, 오늄염 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용된다.

상기 (A) 바인더폴리머의 배합량은, (A) 성분 및 (B) 성분의 총량 100중량부에 대해서, 40~80중량부인 것이 바람직하고, 45~70중량부인 것이 보다 바람직하다. 이 배합량이 40중량부 미만에서는 광경화물이 무르게 되기 쉽고, 감광성 엘리트먼트로서 사용한 경우에 도막성이 열세한 경향이 있고, 80중량부를 넘으면 광감도가 불충분하게 되는 경향이 있다.

상기 (B) 광중합성 화합물의 배합량은 (A) 성분 및 (B) 성분의 총량 100중량부에 대해서, 20~60중량부인 것이 바람직하고, 30~55중량부인 것이 보다 바람직하다. 이 배합량이 20중량부 미만에서는 광감도가 불충분하게 되는 경향이 있고, 60중량부를 넘으면 광경화물이 무르게 되는 경향이 있다.

(B) 성분중, 분자내에 에틸렌글리콜쇄 및 프로필렌글리콜쇄의 양쪽을 갖는 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 탄소수 2~6의 알킬렌글리콜의 유니트 수가 15 이상인 화합물 또는 분자량이 900 이상인 광중합성 화합물의 비율은 30중량%



이상인 것이 바람직하고, 40중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 50중량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 이 비율이 30중량% 이상에서는 본 발명의 효과가 보다 바람직하고, 50중량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 이 비율이 30중량% 미만에서는 본 발명의 효과가 얻어지지 않는 경향이 있다.

상기 (C) 광중합개시제의 배합량은 (A) 성분 및 (B) 성분의 총량 100중량부에 대해서, 0.01~3중량부인 것이 바람직하고, 0.1~2중량부인 것이 보다 바람직하다. 이 배합량이 0.01중량부 미만에서는 광감도가 불충분하게 되는 경향이 있고, 3중량부를 넘으면 노광의 경우에 조성물의 표면에서의 흡수가 증대하여 내부의 광경화가 불충분하게 되는 경향이 있다.

상기 감광성 수지조성물에는, 필요에 따라서 분자내에 적어도 1개의 양이온 중합가능한 환상에테르기를 갖는 광중합성 화합물, 양이온 중합개시제, 마라카이트그린 등의 염료, 트리브로모페닐설펜, 로이코크리스탈바이올렛 등의 광발색제, 열발색방지제, p-톨루엔설펜아미드 등의 가소제, 안료, 충전제, 소포제, 난연제, 안정제, 밀착성부여제, 레벨링제, 박리촉진제, 산화방지제, 향료, 이미징제, 열가교제 등을 (A) 성분 및 (B) 성분의 총량 100중량부에 대해서 각각 0.01~20중량부 정도 함유할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용된다.

상기 감광성 수지조성물은 필요에 따라서 메탄올, 에탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸세로솔브, 에틸세로솔브, 톨루엔, N,N-디메틸포름아미드, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 용제 또는 이들의 혼합용제에 용해하여 고형분 30~60중량% 정도의 용액으로 도포할 수 있다.

상기 감광성 수지조성물은 특별히 제한은 없지만, 구리, 구리계 합금, 철, 철계 합금 등의 금속면상에 액상 레지스트로서 도포하여 건조후, 필요에 따라서 보호필름을 피복하여 사용하거나, 감광성 엘리먼트의 형태로 사용되는 것이 바람직하다. 또한, 감광성 수지조성물층의 두께는 용도에 따라 다르지만, 건조후의 두께로 1~100 $\mu\text{m}$  정도인 것이 바람직하다. 액상 레지스트에 보호필름을 피복하여 사용하는 경우는, 보호필름으로서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 중합체필름 등을 들 수 있다.

상기 감광성 엘리먼트는 예컨대, 지지체로서 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르 등의 중합체필름상에 감광성 수지조성물을 도포, 건조하므로써 얻을 수 있다. 상기 도포는 예컨대, 로울코터, 콤파코터, 그라비아코터, 에어나이프코터, 다이코터, 마코터 등의 공지의 방법으로 행할 수 있다. 또한, 건조는 70~150 $^{\circ}\text{C}$ , 5~30분간 정도로 행할 수 있다. 또한, 감광성 수지조성물층중의 잔존 유기용제량은 후의 공정에서의 유기용제의 확산을 방지한다는 점에서 2중량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

이들 중합체 필름의 두께는 1~100 $\mu\text{m}$ 로 하는 것이 바람직하다. 이들 중합체필름의 하나는 감광성 수지조성물층의 지지체로서, 다른 하나는 감광성 수지조성물의 보호필름으로서 감광성 수지조성물층의 양면에 적층하여도 좋다. 보호필름으로서, 감광성 수지조성물층 및 지지체의 접착력보다도 감광성 수지조성물층 및 보호필름의 접착력의 쪽이 작은 것이 바람직하고, 또한 낮은 피쉬아이(fish eye) 필름이 바람직하다.

또한, 상기 감광성 엘리먼트는 감광성 수지조성물층, 지지체 및 보호필름 이외에 쿠션층, 접착층, 광흡수층, 가스배리어층 등의 중간층이나 보호층을 갖고 있어도 좋다.

상기 감광성 엘리먼트는 예컨대, 그대로 또는 감광성 수지조성물층의 다른 면에 보호필름을 더 적층하여 원통상의 권심(卷芯)에 감아서 저장된다. 또, 이 경우 지지체가 1번 외측으로 되도록 권취되는 것이 바람직하다. 상기 롤상의 감광성 엘리먼트의 단면에는 단면보호의 견지에서 단면세퍼레이터를 설치하는 것이 바람직하고, 내에지퓨전의 견지에서 방습단면세퍼레이터를 설치하는 것이 바람직하다. 또한, 곤포(梱包)방법으로서, 투습성이 작은 블랙시트에 싸서 포장하는 것이 바람직하다. 상기 권심으로서의 예컨대, 폴리에틸렌수지, 폴리프로필렌수지, 폴리스티렌수지, 폴리염화비닐수지, ABS수지(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌공중합체) 등의 플라스틱 등을 들 수 있다.

최소현상시간을 빠르게 하기 위해서, 감광층의 점도(유동성)를 높게하는 방법이 있지만, 유동성이 높게 되면 보존안정성이 악화되는 경향이 있다. 또한, 이 유동성이 지나치게 낮으면, 기관으로의 추종성이 악화되는 경향이 있다.

이 유동성은 120~300 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 120~260 $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며, 140~220 $\mu\text{m}$ 가 특히 바람직하다. 이 유동성이 120 $\mu\text{m}$  미만에서는 기관으로의 추종성이 악화되는 경향이 있고, 300 $\mu\text{m}$ 를 넘으면 보존안정성이 악화되는 경향이 있다.

여기에서, 유동성의 평가방법을 이하에 나타낸다. 우선, 감광층을 지지체 필름으로부터 벗기고, 2mm 두께로 될때까지 기포, 주름, 이물 등이 혼입하지 않도록 접합시킨 후, 20mm $\Phi$ 의 펀칭템플형으로 뚫어, 시험편으로 하였다. 다음에, 30 $^{\circ}\text{C}$ 의

항온실중에 방치되어 있는 플라스토미터의 시험대 위에 시험편을 10분간 방치한 후, 시험편에 5kg의 하중을 가하고, 15분간 경과후의 시험편의 두께변화량을 유동성으로 하였다. 상기 플라스토미터로서는, 예컨대 일본국특개평 2-54255호 공보에 기재되어 있는 장치를 들 수 있다.

상기 감광성 엘리먼트를 사용하여 레지스트패턴을 제조하는 경우로서는, 상기의 보호필름이 존재하고 있는 경우에는, 보호필름을 제거후, 감광성 수지조성물층을 70~130℃ 정도로 가열하면서 회로형성용 기관에 0.1~1MPa 정도(1~10kgf/cm<sup>2</sup>정도)의 압력으로 압착하는 것에 의해 적층하는 방법 등을 들 수 있고, 감압하에서 적층하는 것도 가능하다. 적층되는 표면은 통상 금속면이지만, 특별히 제한은 없다.

이와 같이 하여 적층이 완료된 감광성 수지조성물층은 네거티브 또는 포지티브 마스크패턴을 통하여 활성광선이 화상상으로 조사된다. 상기 활성광선의 광원으로서, 공지의 광원, 예컨대 카본아크등, 수은증기아크등, 고압수은등, 크세논램프 등의 자외선, 가시광 등을 유효하게 방사하는 것이 사용된다.

다음으로, 노광후, 감광성 수지조성물층상에 지지체가 존재하고 있는 경우에는, 지지체를 제거한 후, 알칼리성 수용액, 수계 현상액, 유기용제 등의 현상액에 의한 웨트현상, 드라이현상 등으로 미노광부를 제거하여 현상하고, 레지스트패턴을 제조할 수 있다.

상기 알칼리성 수용액으로서, 예컨대, 0.1~5중량% 탄산나트륨의 희박용액, 0.1~5중량% 탄산칼륨의 희박용액, 0.1~5중량% 수산화나트륨의 희박용액 등을 들 수 있다. 상기 알칼리성 수용액의 pH는 9~11의 범위로 하는 것이 바람직하고, 그 온도는 감광성 수지조성물층의 현상성에 맞추어서 조절된다. 또한, 알칼리성 수용액중에는 표면활성제, 소포제, 유기용제 등을 혼입시켜도 좋다. 상기 현상의 방식으로서, 예컨대, 딥방식, 스프레이방식, 블러싱, 슬러핑 등을 들 수 있다.

현상후의 처리로서, 필요에 따라서 60~250℃ 정도의 가열 또는 0.2~10J/cm<sup>2</sup> 정도의 노광을 행함으로써 레지스트패턴을 더 경화하여 사용하여도 좋다.

현상후에 행해지는 금속면의 에칭에는 예컨대, 염화제이구리용액, 염화제이철용액, 알칼리에칭용액 등을 사용할 수 있다.

본 발명의 감광성 엘리먼트를 사용하여 프린트배선판을 제조하는 경우, 현상된 레지스트패턴을 마스크로 하여, 회로형성용 기관의 표면을 에칭, 도금 등의 공지방법으로 처리한다.

상기 도금법으로서, 예컨대, 구리도금, 땀납도금, 니켈도금, 금도금 등이 있다.

다음으로, 레지스트패턴은 예컨대, 현상에 사용된 알칼리성 수용액보다 더 강알칼리성의 수용액으로 박리할 수 있다.

상기 강알칼리성 수용액으로서, 예컨대, 1~10중량% 수산화나트륨수용액, 1~10중량% 수산화칼륨수용액 등이 사용된다. 상기 박리방법으로서, 예컨대, 침지방식, 스프레이방식 등을 들 수 있다. 또한, 레지스트패턴이 형성된 프린트배선판은 다층프린트배선판이어도 좋고, 작은지름의 관통홀을 갖고 있어도 좋다.

본 발명에 있어서 감광성 수지조성물층의 제거시간의 측정방법은 예컨대, 하기 ①~⑥의 방법에 의해 행할 수 있다.

① 상기 지지체상에 감광성 수지조성물층의 두께가 37~42 $\mu$ m로 되도록 감광성 수지조성물을 도포, 건조하고, 필요에 따라서 보호필름을 더 적층하여, 감광성 엘리먼트를 얻는다. 상기 지지체의 표면은 감광성 수지조성물층이 제거곤란하게 되는 특별한 처리가 실시되지 않은 폴리에틸렌테레프탈레이트필름인 것이 바람직하다.

② ①에서 얻어진 감광성 엘리먼트를 30mm×30mm 사방으로 절단하여, 제거시간측정용 시료로 한다.

③ ②에서 얻어진 제거시간측정용 시료의 지지체의 감광성 수지조성물층을 갖는 측과는 반대측의 면과 유리기관을 양면테이프를 사용하여 붙이고, 필요에 따라서 존재하는 보호필름을 벗겨서, 유리기관/지지체/감광성 수지조성물층의 순서로 접합시킨 적층체를 얻는다.

④ 내경 1.2mm의 스프레이노즐(스프레이시스템재팬(주)제, 각형 플루콘타입스프레이노즐)을 상기 스프레이노즐의 감광성 수지조성물층과 가장 가까운 점(스프레이노즐의 선단)과 감광성 수지조성물층과의 거리가 50mm로 되도록 설치한다.

⑤ 30mm×30mm 사방의 감광성 수지조성물층 전면에 충분히 접하도록 1.0중량% 탄산나트륨수용액을 스프레이압력 0.05MPa로 스프레이분사한다. 또, 스프레이압력은 스프레이노즐에 1.0중량% 탄산나트륨수용액을 공급하는 관의 압력을 측정하는 것이 용이하다.

⑥ 다음으로 수조의 물중에서 가볍게 5초간 정도 수세하고, 제거되지 않은 감광성 수지조성물층을 관찰한다. 감광성 수지조성물층을 완전히 제거할 수 있었던 스프레이분사의 시간을 제거시간으로 한다.

본 발명에 있어서 경화막의 구멍 파손수의 측정방법은 예컨대, 하기 ①~⑧의 방법에 의해 행할 수 있다.

① 상기 지지체상에 감광성 수지조성물층의 두께가 37~42 $\mu$ m로 되도록 감광성 수지조성물을 도포, 건조하고, 필요에 따라서 보호필름을 더 적층하여, 감광성 엘리먼트를 얻는다. 상기 지지체의 표면은 감광성 수지조성물층이 제거곤란하게 되는 특별한 처리가 실시되지 않은 폴리에틸렌테레프탈레이트필름인 것이 바람직하다.

② 양면에 35 $\mu$ m 두께의 구리박이 부착된 1.6mm 두께의 구리피복 적층판((주)아인제)에 직경 6mm의 구멍이 3개 연속되고, 길이가 16mm인 도 1에 나타나는 3연속 구멍으로 되도록 형발기(型拔機)로 3연속 구멍을 18개 만든다. 다음으로, 구리피복 적층판의 3연속 구멍을 만든 경우에 생긴 버(bur)를 #600상당의 블러시를 갖는 연마기(산제이(주)제)를 사용하여 제거하고, 이것을 구멍 파손수 측정용 기관으로 하였다. 또, 3연속 구멍과 3연속 구멍은 6~18mm 정도의 거리로 등간격으로 늘어서게 제조하는 것이 바람직하다.

③ ①에서 얻어진 감광성 엘리먼트를 ②에서 얻어진 구멍 파손수 측정용 기관의 편면에 필요에 따라서 존재하는 보호필름을 벗기면서 감광성 수지조성물층을 120℃의 히트롤을 사용하여 0.4MPa의 압력, 1.5m/분의 속도로 라미네이트한다.

④ ③에서 얻어진 구멍 파손수 측정용 기관에 라미네이트된 감광성 수지조성물층을, 고압수은등 램프를 갖는 노광기(오크(주)제 상품명 HMW-201B)로 41단 스텝 타블렛(후지샤싱필름(주)제 상품명 히다치41단 스텝 타블렛)의 24단이 광경화하는 노광량으로 광경화하여, 경화막을 얻고, 다음으로 지지체를 벗긴다.

⑤ 내경 1.2mm의 스프레이노즐(스프레이시스템재팬(주)제, 각형 플루콘타입 스프레이노즐)을 상기 스프레이노즐의 경화막과 가장 가까운 점(스프레이노즐의 선단)과 경화막과의 거리가 50mm로 되도록 설치한다.

⑥ 경화막 전면에 충분히 접하도록 1.0중량% 탄산나트륨수용액을 스프레이압력 0.05MPa에서 36초간×3회 스프레이분사한다. 또, 스프레이압력은 스프레이노즐에 1.0중량% 탄산나트륨수용액을 공급하는 관의 압력을 측정하는 것이 용이하다. 또한, 1.0중량% 탄산나트륨수용액이 18개의 3연속 구멍에 충분히 접하도록 복수개의 스프레이노즐이나 목 회전형의 노즐을 사용하는 것이 바람직하다.

⑦ 다음으로, 몇개의 3연속 구멍의 개소에서 경화막이 파손된 것을 관찰하고, 파손된 개소의 수를 측정한다.

⑧ 상기 ①~⑦의 조작을 합계 3회 행하여, 그들의 파손된 개소의 수의 평균치를 구멍 파손수로 한다.

37~42 $\mu$ m의 두께 이외의 감광성 엘리먼트의 감광성 수지조성물층을 제거하는 시간의 측정을 행하는 경우, 또는 이들을 경화시켜 얻어진 경화막의 구멍 파손수의 측정을 행하는 경우는 예컨대, 복수의 감광성 엘리먼트를 감광성 수지조성물층이 겹쳐지도록 접합시키는 방법, 감광성 수지조성물을 아세톤, 디메틸포름아미드 등의 용제에 용해시키고, 상기 유동성의 범위로 되도록 37~42 $\mu$ m의 두께의 감광성 엘리먼트를 제조하는 방법 등을 들 수 있지만, 후자의 방법이 바람직하다.

## 시험예

이하, 본 발명을 시험예에 의해 설명한다.

(예 1~8)

표 1에 나타나는 재료를 배합하여, 용액을 얻었다. 다음으로 얻어진 용액에, 표 2 및 표 3에 나타난 (B) 성분을 용해시켜, 감광성 수지조성물의 용액을 얻었다.

[표 1]

재 료		배합(g)	
		①	②
(A) 성 분	메타크릴산/메타크릴산메틸/아크릴산 에틸/스티렌공중합체(20/57/21/2 (중량비)), 중량평균분자량=60,000, 60중량% 메틸세로솔브/톨루엔=6/4 (중량비)용액, 분산도=2.5	89	89
	메타크릴산/메타크릴산메틸/아크릴산 부틸/메타크릴산부틸공중합체 (24/44/15/17(중량비)), 중량평균 분자량=30,000, 60중량% 메틸세로솔브 (고형분53)/톨루엔=6/4(중량비)용액, 분산도=2.0	19	19
(C) 성 분	1,7-비스(9-아크리디닐헵탄)	0.4	0
	N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논	0.04	0.13
	2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 2량체	0	2.5
	N-페닐글리신	0	0.05
첨 가 제	로이코크리스탈바이올렛	0.9	0.9
	트리브로모메틸페닐설폰	1.3	1.3
	마라카이트그린	0.05	0.05
용 제	아세톤	12.0	12.0
	톨루엔	5.0	5.0
	디메틸포름아미드	0	3.0
	메탄올	3.0	3.0

[표 2]

재 료		예 1	예 2	예 3	예 4
(B) 성분	배합				
FA-024M	①	36	-	-	-
	②	-	-	-	36
FA-023M	①	-	36	-	-
HEMA-9P	①	-	-	36	-
UA-13	①	-	-	-	-
APG-400	①	-	-	-	-
	②	-	-	-	-
4G	①	-	-	-	-

[표 3]

재 료		예 5	예 6	예 7	예 8
(B) 성분	배합				
FA-024M	①	-	-	-	-
	②	-	-	-	-
FA-023M	①	-	-	-	-
HEMA-9P	①	-	-	-	-
UA-13	①	36	-	-	-
APG-400	①	-	36	-	-
	②	-	-	36	-
4G	①	-	-	-	36

또, 표 2 및 표 3에 있어서 사용된 재료를 하기에 나타낸다.

FA-024M : 상기 일반식(IV)에 있어서 R = 메틸기,  $m^3 = n^2 = n^3 = 6$ (평균치)인 화합물(히다치카세이교교(주)제 상품명), 분자량 1282, 탄소수 2~6의 알킬렌글리콜의 유닛 수 18

FA-023M : 상기 일반식(III)에 있어서 R = 메틸기,  $m^1 = m^2 = 2$ (평균치),  $n^1 = 12$ (평균치)인 화합물(히다치카세이교교(주)제 상품명, 분자량 1194, 탄소수 2~6의 알킬렌글리콜의 유닛 수 16

HEMA-9P : 상기 일반식(V)에 있어서 R = 수소원자,  $m^4 = 1$ (평균치),  $n^4 = 9$ (평균치)인 화합물(신나까무라가가쿠교교(주)제 상품명), 분자량 676, 탄소수 2~6의 알킬렌글리콜의 유닛 수 10

UA-13 : 폴리(에틸렌 · 프로필렌글리콜) 변성 우레탄디메타크릴레이트(신나까무라가가쿠고교(주)제 상품명), 분자량 1056, 탄소수 2~6의 알킬렌글리콜의 유닛 수 20

APG-400 : 헵타프로필렌글리콜디아크릴레이트(신나까무라가가쿠고교(주)제 상품명), 분자량 532, 탄소수 2~6의 알킬렌글리콜의 유닛 수 7

4G : 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트(신나까무라가가쿠고교(주)제 상품명), 분자량 330, 탄소수 2~6의 알킬렌글리콜의 유닛 수 4

다음으로, 얻어진 감광성 수지조성물의 용액을 16 $\mu$ m 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트필름(데이징(주)제 상품명 G2-16) 상에 균일하게 도포하고, 100℃의 열풍대류식건조기로 10분간 건조한 후, 폴리에틸렌제 보호필름(타마폴리(주)제 상품명 NF-13)으로 보호하여 감광성 엘리먼트를 얻었다. 감광성 수지조성물층의 건조후의 막두께는 40 $\mu$ m이고, 유동성은 140~220 $\mu$ m의 범위로 조정되었다.

다음으로, 구리박(두께 35 $\mu$ m)을 양면에 적층한 유리에폭시재인 구리피복 적층판(히다치카세이고교(주)제 상품명 MCL-E-61)의 구리표면을 #600 상당의 블리시를 갖는 연마기(산케이(주)제)를 사용하여 연마하고, 수세후, 공기흐름에서 건조하고, 얻어진 구리피복 적층판을 80℃로 가온하고, 그 구리표면상에 상기 감광성 수지조성물층을 보호필름을 벗기면서 120℃의 히트롤을 사용하여 1.5m/분의 속도로 라미네이트하였다.

또한, 해상도는 스토퍼의 21단 스텝 타블렛을 갖는 포토기구와 해상도 평가용 네거티브로서 라인폭/스페이스폭이 30/30~200/200(단위 :  $\mu$ m)인 배선패턴을 갖는 포토기구를 밀착시키고, 스토퍼의 21단 스텝 타블렛의 현상후의 잔존스텝단수가 8.0으로 되는 에너지량으로 노광을 행하였다. 여기에서, 노광은 고압수은등램프를 갖는 노광기(오크(주)제, 상품명 HMW-201B)를 사용하여 행하였다. 해상도는 현상처리에 의해서 미노광부를 깨끗하게 제거할 수 있는 라인폭간의 스페이스폭의 가장 작은 값에 의해 평가하였다. 해상도의 평가는 수치가 작을 수록 양호한 값이다.

또한, 오버행 박리성은 상기와 같이 라미네이트하고, 소정의 노광량에 의해 노광을 행하고, 다음으로, 상기 현상액에 의해 현상후, 탈지욕(PC-455(메르텍스사제) 20중량%)에 2분간 침지하고, 수세하였다. 다음으로, 소프트에칭욕(과황산암모늄 150g/리터)에 60초간 침지하고, 수세하였다. 다음으로, 10중량% 황산욕에 1분간 침지하는 순서로 전처리를 행하고, 황산구리도금욕(황산구리 75g/리터, 황산 190g/리터, 염소이온 50ppm, 카파그립PCM(메르텍스사제) 5밀리리터/리터)에 넣고, 황산도금을 실온하, 1.2A/dm<sup>2</sup>으로 60분간 행하였다.

그 후, 수세하여 10중량% 붕불화수소산에 1분 침지하고, 땀납도금욕(45중량% 붕불화납 64밀리리터/리터, 45중량% 붕불화아연 22밀리리터/리터, 42중량% 붕불화수소산 200밀리리터/리터, 프루틴LA콘덕티비티솔트(메르텍스사제) 20g/리터, 프루틴LA스타터(메르텍스사제) 41밀리리터/리터)에 넣고, 땀납도금을 실온하, 2A/dm<sup>2</sup>에서 15분간 행하였다. 수세, 건조후, 레지스트를 박리하고, 위쪽으로부터 광학현미경, 투영기 등을 사용하여, 레지스트가 박리하고 남은 최소의 도금라인폭을 측정하고, 이 값으로 오버행 박리성을 평가하였다. 오버행 박리성은 이 수치가 클수록 양호한 값이다.

또한, 텐트신뢰성은 1.6mm두께의 구리피복 적층판에 직경 4mm, 5mm 및 6mm의 구멍이 각각 3개 연속되어 있는 이형구멍을 갖는 기재(도 1 참조)에 감광성 수지조성물의 적층체를 양면에 라미네이트하고, 소정의 노광량에 의해 노광을 행하고, 36초간의 현상을 3회 행하였다. 현상후, 도 1중의 이형구멍 합계 216개의 구멍 파손수를 측정하고, 이형텐트 파손율(하기 수식(1))로서 평가하고, 이것을 텐트신뢰성으로 하였다.

$$\text{이형텐트파손율(\%)} = (\text{구멍 파손수(개)}/216(\text{개})) \times 100 \quad (1)$$

또한, 현상슬러지의 제거성은, 얻어진 감광성 엘리먼트의 감광성 수지조성물층을 0.4m<sup>2</sup> 취출하고, 1.0중량% 탄산나트륨 수용액에 가하고, 교반기를 사용하여 30℃에서 90분간 교반하여 1주간 방치하였다. 1주간 후, 용기의 바닥부에 퇴적하여, 부착한 슬러지를 다시 교반제거한 후, 저부에 잔존하는 부착한 슬러지의 양을 관찰하였다. 또, 슬러지 제거량은 하기식(2)로서 평가하였다.

O : 슬러지 제거량 81% 이상 제거

△ : 슬러지 제거량 20~80% 제거

× : 슬러지 제거량 19% 이상 제거

슬러지 제거량 = {(슬러지가 잔존, 부착한 부위의 면적)/(바닥부 면적)} × 100

이상의 결과를 요약하여 표 4 및 표 5에 나타내었다.

[표 4]

	예 1	예 2	예 3	예 4
오버행박리잔량 ( $\mu\text{m}$ )	15	15	15	15
이형텐트파손율(%)	11	11	11	11
해상도 ( $\mu\text{m}$ )	45	45	45	50
슬러지제거성	○	○	○	×

[표 5]

	예 5	예 6	예 7	예 8
오버행박리잔량 ( $\mu\text{m}$ )	13	11	11	8
이형텐트파손율(%)	22	50	50	89
해상도 ( $\mu\text{m}$ )	50	45	50	45
슬러지제거성	○	△	×	△

표 4 및 표 5로부터 명확한 바와 같이, 특히 예 1, 2 및 3은 오버행 박리성, 이형텐트 파손율이 우수하고, 또한 해상도 및 슬러지 제거성도 양호하다.

(예 9)

메타크릴산/메타크릴산메틸/아크릴산에틸/스티렌공중합체(20/57/21/2(중량비)), 중량평균분자량 = 60,000, 60중량% 메틸세로솔브/톨루엔 = 6/4(중량비) 용액 105g(고형분 64g), FA-024M 36g, 1,7-비스(9-아크리디닐헵탄) 0.4g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논 0.04g, 로이코크리스탈바이올렛 0.9g, 트리브로모메틸페닐설펜 1.3g, 마라카이트그린 0.05g, 아세톤 12.0g, 톨루엔 5.0g 및 메탄올 3.0g을 배합하여 용액을 얻었다.

다음으로 얻어진 감광성 수지조성물의 용액을 16 $\mu\text{m}$ 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트필름(상품명 G2-16, 데이징(주)제) 상에 균일하게 도포하고, 100℃의 열풍대류식건조기로 10분간 건조한 후, 폴리에틸렌제 보호필름(상품명 : NF-13, 타마폴리(주)제)으로 보호하여 감광성 수지조성물 적층체를 얻었다. 감광성 수지조성물층의 건조후의 막두께는 40 $\mu\text{m}$ 이었다.

(예 10)

메타크릴산/메타크릴산메틸/아크릴산에틸공중합체(17.5/52.5/30(중량비)), 중량평균분자량 = 80,000, 60중량% 메틸세로솔브/톨루엔 = 6/4(중량비)용액 89g(고형분 53g), 메타크릴산/메타크릴산메틸/아크릴산부틸/메타크릴산부틸공중합체(24/44/15/17), 중량평균분자량 = 30,000, 60중량% 메틸세로솔브/톨루엔 = 6/4(중량비) 용액 19g(고형분 11g), FA-024M 36g, 1,7-비스(9-아크리디닐헵탄) 0.4g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논 0.04g, 로이코크리스탈바이올렛 0.9g, 트리브로모메틸페닐설폰 1.3g, 마라카이트그린 0.05g, 아세톤 12.0g, 톨루엔 5.0g 및 메탄올 3.0g을 배합하여 용액을 얻었다.

다음으로 얻어진 감광성 수지조성물의 용액을 16 $\mu$ m 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트필름(상품명 G2-16, 데이징(주)제) 상에 균일하게 도포하고, 100℃의 열풍대류식건조기로 10분간 건조한 후, 폴리에틸렌제 보호필름(상품명 : NF-13, 타마폴리(주)제)으로 보호하여 감광성 수지조성물 적층체를 얻었다. 감광성 수지조성물층의 건조후의 막두께는 40 $\mu$ m이었다.

다음으로, 얻어진 예 1, 예 2, 예 6, 예 8, 예 9 및 예 10에서 얻어진 감광성 엘리먼트를 30mm×30mm 사방으로 절단하고, 감광성 엘리먼트의 폴리에틸렌테레프탈레이트필름면을 유리기관상에 붙인 후, 폴리에틸렌제 보호필름을 벗겨서, 유리기관/폴리에틸렌테레프탈레이트필름/감광성 수지조성물의 순으로 집합시킨 적층체를 얻었다.

다음으로, 내경 1.2mm의 스프레이노즐(스프레이시스템재팬(주)제, 각형 플루콘타입 스프레이노즐)을 상기 스프레이노즐의 감광성 수지조성물층과 가장 가까운 점(스프레이노즐의 선단)과 감광성 수지조성물층과의 거리가 50mm로 되도록 설치하였다. 30mm×30mm 사방의 감광성 수지조성물층 전면에 충분히 접하도록 1.0중량% 탄산나트륨수용액을 스프레이압력 0.05MPa로 스프레이분사하고, 감광성 수지조성물이 완전히 제거될 수 있었던 시간을 감광성 수지조성물층의 제거 시간으로 하여, 결과를 표 6에 나타내었다.

또한, 양면에 35 $\mu$ m 두께의 구리박이 부착된 1.6mm두께의 구리피복 적층판((주)아인제)에 직경 6mm의 구멍이 3개 연속되고, 길이가 16mm인 도 1에 나타나는 3연속 구멍으로 되도록 형발기로 3연속 구멍을 18개 만들고, 3연속 구멍을 제조한 경우에 생긴 버를 #600 상당의 블러시를 갖는 연마기(산게이(주)제)를 사용하여 제거하고, 이것을 구멍 파손수 측정용 기관으로 하였다. 또, 3연속 구멍과 3연속 구멍은 10mm의 거리로 늘어서도록 제조되었다.

다음으로, 얻어진 예 1, 예 2, 예 6, 예 8, 예 9 및 예 10에서 얻어진 감광성 엘리먼트를, 폴리에틸렌제 보호필름을 벗기면서 감광성 수지조성물층을 120℃의 히트롤을 사용하여 0.4MPa의 압력, 1.5m/분의 속도로 라미네이트하였다. 구멍 파손수 측정용 기관에 라미네이트된 감광성 수지조성물층을 고압수온등램프를 갖는 노광기(오크(주)제 상품명 HMW-201B)로 41단 스텝 타블렛(후지샤싱필름(주)제 상품명 히다치41단 스텝 타블렛)의 24단이 광경화하는 노광량으로 광경화하여, 경화막을 얻고, 다음으로 지지체를 벗겼다.

다음으로 내경 1.2mm의 스프레이노즐(스프레이시스템재팬(주)제, 각형 플루콘타입 스프레이노즐)을 상기 스프레이노즐의 경화막과 가장 가까운 점(스프레이노즐의 선단)과 경화막과의 거리가 50mm로 되도록 설치하였다. 경화막의 층 전면에 충분히 접하도록 1.0중량% 탄산나트륨수용액을 스프레이압력 0.05MPa에서 36초간×3회 노즐분사하고, 몇개의 3연속 구멍의 개소에서 경화막이 파손된 것을 관찰하고, 파손된 개소의 수를 구멍 파손수로 하여, 결과를 표 6에 나타내었다. 또, 스프레이노즐은 18개의 3연속 구멍에 충분히 1.0중량% 탄산나트륨수용액이 접하도록 30mm간격으로 6개를 나란히 배치하였다.



[표 6]

	제거시간(초)	구멍파손수(개)
예 1	18	3
예 2	18	3
예 6	18	6
예 8	18	15
예 9	22	3
예 10	25	3

상기와 같이, 예 1, 예 2, 예 6, 예 8, 예 9 및 예 10에서 얻어진 감광성 엘리먼트를 사용하여 프린트배선판의 생산라인향상을 행하였다. 이들 중에서도, 특히 예 1 및 예 2에서 얻어진 감광성 엘리먼트는 관통홀 내로의 에칭액, 도금액 등의 침입을 효율 좋게 방지할 수 있고, 프린트배선판의 도통불량, 쇼트불량 등을 방지할 수 있어, 수율 좋게 프린트배선판을 제조할 수 있었다.

산업상 이용 가능성

이상과 같이, 본 발명은 수율 좋게 프린트배선판을 제조하고, 프린트배선판의 생산라인스피드를 대폭 향상시키고, 제조시간을 감축하므로써, 작업성 및 생산성의 향상이 가능해지기 때문에 유용하다.

또한, 본 발명은 프린트배선의 고밀도화 및 고해상화에 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

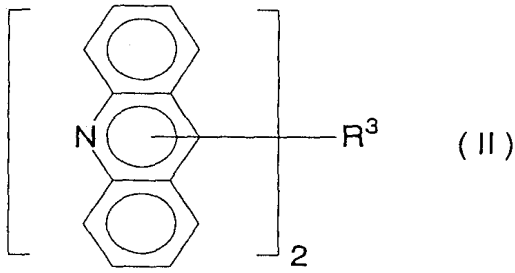
삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

(A) 바인더폴리머, (B) 광중합성 화합물 및 (C) 광중합개시제를 함유하는 감광성 수지조성물로서, 상기 (B) 성분은 분자내에 에틸렌글리콜쇄 및 프로필렌글리콜쇄의 양쪽을 갖는 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트를 포함하고, 상기 (C) 성분은, 하기 일반식(Ⅱ)로 표시되는 분자내에 적어도 1개의 아크리디닐기를 갖는 아크리딘계 화합물을 포함하고,



다만, 식중,  $R^3$ 은 탄소원자수 6~12의 알킬렌기인 감광성 수지조성물.

#### 청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 (A) 성분은 중량평균분자량이 30,000~70,000인 폴리머 성분이고, 상기 (B) 성분은 분자내에 적어도 1개의 에틸렌성 불포화결합을 갖고, 탄소수 2~6의 알킬렌글리콜 유닛의 수가 15 이상인 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트를 함유하는 감광성 수지조성물.

#### 청구항 7.

제5항에 있어서, 상기 (A) 성분은 중량평균분자량이 30,000~70,000인 폴리머 성분이고, 상기 (B) 성분은 분자내에 적어도 1개의 에틸렌성 불포화결합을 갖고, 분자량이 900 이상인 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트를 함유하는 감광성 수지조성물.

#### 청구항 8.

제 5항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분 및 (B) 성분의 총량 100중량부에 대해서, (A) 성분의 배합량이 40~80중량부, (B) 성분의 배합량이 20~60중량부 및 (C) 성분의 배합량이 0.01~3중량부인 것을 특징으로 하는 감광성 수지조성물.

#### 청구항 9.

제 5항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지조성물을 지지체상에 도포, 건조하여 이루어지는 감광성 엘리먼트.

#### 청구항 10.

제 9항에 기재된 감광성 엘리먼트를, 회로형성용 기관상에 감광성 수지조성물층이 밀착하도록 하여 적층하고, 활성광선을 화상상으로 조사하고, 노광부를 광경화시켜, 미노광부를 현상에 의해 제거하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴의 제조 방법.

#### 청구항 11.

제 10항에 기재된 레지스트패턴의 제조방법에 의해, 레지스트패턴이 제조된 회로형성용 기관을 에칭 또는 도금하는 것을 특징으로 하는 프린트배선관의 제조방법.

도면

도면1

