



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0082240
(43) 공개일자 2009년07월29일

(51) Int. Cl.

G03F 7/027 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/032 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7010402

(22) 출원일자 2008년01월25일

심사청구일자 2009년05월21일

(85) 번역문제출일자 2009년05월21일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/051051

(87) 국제공개번호 WO 2008/099655

국제공개일자 2008년08월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-024363 2007년02월02일 일본(JP)

(71) 출원인

아사히 가세이 이-매터리얼즈 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105

(72) 발명자

히메다, 유카리

일본 도쿄 1018101 치요다-쿠 간다 진보쵸 1-105

(74) 대리인

김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 감광성 수지 조성물 및 적층체

(57) 요약

본 발명은, 알칼리성의 시안화 귀금속 도금욕에 대한 내성을 가지고, 해상도, 밀착성 및 레지스트 박리성이 우수하며, 알칼리성 수용액에 의해 현상할 수 있는 감광성 수지조성물, 상기 감광성 수지조성물을 이용한 감광성 수지 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다. (a) 카르복실기 함유바인더: 20 질량%~90 질량%, (b) 적어도 하나의 말단에틸렌성 불포화기를 갖는 부가중합성 모노머: 5 질량%~75 질량%, (c) 광중합개시제: 0.01 질량%~30 질량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지조성물로서, (b) 적어도 하나의 말단에틸렌성 불포화기를 갖는 부가중합성 모노머로서, 특정한 화합물을 감광성 수지조성물 전체 중에 1 질량%~50 질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지조성물.

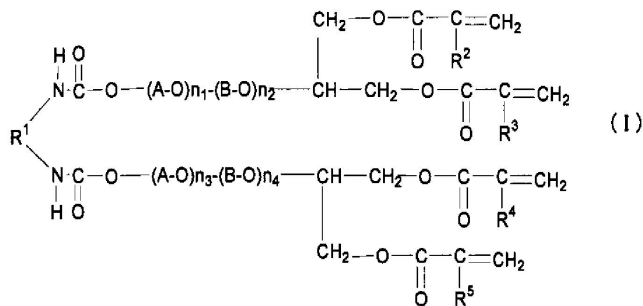
특허청구의 범위

청구항 1

(a) 카르복실기 함유바인더: 20 질량%~90 질량%, (b) 적어도 하나의 말단에틸렌성 불포화기를 갖는 부가중합성 모노머: 5 질량%~75 질량%, (c) 광중합개시제: 0.01 질량%~30 질량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지조성물로서,

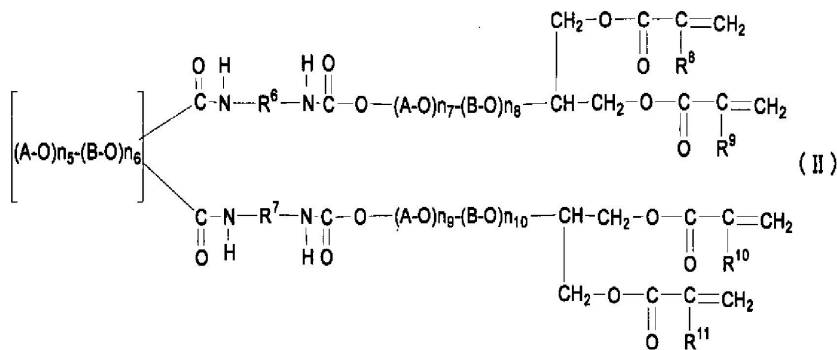
(b) 적어도 하나의 말단에틸렌성 불포화기를 갖는 부가중합성 모노머로서, 하기 일반식(I) 및 일반식(II)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 감광성 수지조성물 전체 중에 1 질량%~50 질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지조성물.

[화학식 1]



(여기서 R^1 은, 탄소수 4~12의 직쇄, 분쇄, 혹은 환형의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 알킬아릴기, $R^2 \sim R^5$ 는, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기, A는 C_2H_4 , B는 $CH_2CH(CH_3)$, $n_1 \sim n_4$ 는, 각각 독립적으로 0~15의 정수이며, $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ 는 2 이상이고, $-(A-O)-$ 및 $-(B-O)-$ 의 반복 단위의 배열은, 랜덤이라도 블록이라도 좋다. 블록인 경우 $-(A-O)-$ 및 $-(B-O)-$ 의 순서는, 어느 쪽이 우레탄결합측이라도 좋다.)

[화학식 2]

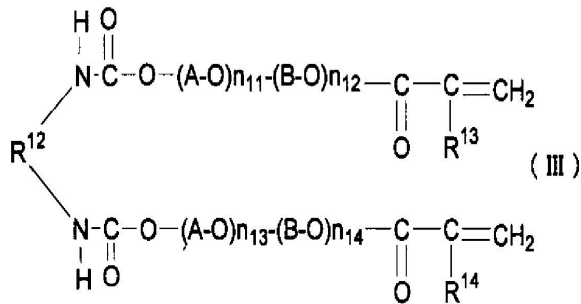


(여기서 R^6 및 R^7 은, 각각 독립적으로, 탄소수 4~12의 직쇄, 분쇄, 혹은 환형의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 알킬아릴기, $R^8 \sim R^{11}$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기, A는 C_2H_4 , B는 $CH_2CH(CH_3)$, n_5 및 n_6 은 0~15의 정수이고, $n_5 + n_6$ 은 1 이상이다. $n_7 \sim n_{10}$ 은, 각각 독립적으로 0~15의 정수이며, $n_7 + n_8 + n_9 + n_{10}$ 은 2 이상이고, $-(A-O)-$ 및 $-(B-O)-$ 의 반복 단위의 배열은 랜덤이라도 블록이라도 좋고, 블록인 경우 $-(A-O)-$ 및 $-(B-O)-$ 의 순서는 어느 쪽이 우레탄결합측이라도 좋다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (b) 적어도 하나의 말단에틸렌성 불포화기를 갖는 부가중합성 모노머로서, 또한, 하기 일반식(III)으로 표시되는 화합물을 포함하는 감광성 수지조성물.

[화학식 3]



(여기서 R^{12} 는, 탄소수 4~12의 직쇄, 분쇄, 혹은 환형의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 알킬아릴기, R^{13} 및 R^{14} 는, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기, A는 C_2H_4 , B는 $CH_2CH(CH_3)$, $n_{11} \sim n_{14}$ 는, 각각 독립적으로 0~15의 정수이며, $n_{11} + n_{12} + n_{13} + n_{14}$ 는 2 이상이고, -(A-O)-및-(B-O)-의 반복 단위의 배열은 랜덤이라도 블록이라도 좋고, 블록인 경우 -(A-O)-및-(B-O)-의 순서는 어느 쪽이 우레탄결합측이라도 좋다.)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재한 감광성 수지조성물로 이루어지는 감광성 수지층과 지지체로 이루어지는 감광성 수지 적층체.

청구항 4

기관 상에, 제3항에 기재한 감광성 수지 적층체를 이용하여 감광성 수지층을 형성하는 라미네이트 공정, 노광 공정 및 현상 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 노광 공정에 있어서, 직접 묘화하여 노광하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을, 에칭하거나 또는 도금하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 7

제4항 또는 제5항에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을, 샌드 블래스트에 의해 가공하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 요철 패턴을 갖는 기재의 제조 방법.

청구항 8

제4항 또는 제5항에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을, 도금하는 공정을 포함하는 반도체 패키지의 제조 방법.

청구항 9

제4항 또는 제5항에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을, 도금하는 공정을 포함하는 범프의 제조 방법.

청구항 10

제4항 또는 제5항에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을, 에칭하는 공정을 포함하는 리드 프레임의 제조 방법.

청구항 11

제4항 또는 제5항에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을, 도금하는 공정을 포함하고, 도금 공정이 시안화 귀금속 도금욕을 이용하는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 12

제4항 또는 제5항에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을, 도금하는 공정을 포함하고, 도금 공정이 시안화 귀금속 도금욕을 이용하는 것을 특징으로 하는 반도체 패키지의 제조 방법.

청구항 13

제4항 또는 제5항에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을, 도금하는 공정을 포함하고, 도금 공정이 시안화 귀금속 도금욕을 이용하는 것을 특징으로 하는 범프의 제조 방법.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은, 알칼리성 수용액에 의해 현상 가능한 감광성 수지조성물, 상기 감광성 수지조성물을 지지체 상에 적층한 감광성 수지 적층체, 상기 감광성 수지 적층체를 이용하여 기판 상에 레지스트 패턴을 형성하는 방법 및 상기 레지스트 패턴의 용도에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 프린트 배선판의 제조, 플렉시블 프린트 배선판의 제조, IC 칩 탑재용 리드 프레임(이하, 「리드 프레임」이라고 함)의 제조, 메탈마스크 제조 등의 금속박 정밀 가공, BGA(볼 그리드 어레이)나 CSP(칩 사이즈 패키지) 등의 반도체 패키지 제조, TAB(Tape Automated Bonding)나 COF(Chip On Film: 반도체 IC를 필름형의 미세 배선판 상에 탑재한 것)로 대표되는 테이프 기판의 제조, 반도체 범프의 제조, 플랫 패널 디스플레이 분야에 있어서의 ITO 전극, 어드레스 전극, 또는 전자파 실드 등의 부재의 제조에 적합한 레지스트 패턴을 부여하는 감광성 수지조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 종래, 프린트 배선판은 포토리소그래피법에 의해 제조되고 있다. 포토리소그래피법이란, 감광성 수지조성물을 기판 상에 도포하고, 패턴 노광하여 상기 감광성 수지조성물의 노광부를 중합 경화시키고, 미노광부를 현상액으로 제거하여 기판 상에 레지스트 패턴을 형성하고, 에칭 또는 도금 처리를 실시하여 도체 패턴을 형성한 후, 상기 레지스트 패턴을 상기 기판 상에서 박리 제거함으로써, 기판 상에 도체 패턴을 형성하는 방법을 말한다.
- <3> 상기한 포토리소그래피법에 있어서는, 감광성 수지조성물을 기판 상에 도포하는 데 있어서, 감광성 수지조성물 용액을 기판에 도포하여 건조시키는 방법, 또는 지지체, 감광성 수지조성물로 이루어지는 층(이하, 「감광성 수지층」이라고 함) 및 필요에 따라서는 보호층을 순차 적층한 감광성 수지 적층체(이하, 「드라이필름 레지스트」라고 함)를 기판에 적층하는 방법 중 어느 하나가 사용된다. 그리고, 프린트 배선판의 제조에 있어서는, 후자의 드라이필름 레지스트가 사용되는 경우가 많다.
- <4> 상기한 드라이필름 레지스트를 이용하여 프린트 배선판을 제조하는 방법에 대해, 이하에 간단하게 진술한다.
- <5> 우선, 드라이필름 레지스트가 폴리에틸렌 필름 등의 보호층을 갖는 경우에는, 감광성 수지층으로부터 이것을 박리한다. 계속해서, 라미네이터를 이용하여 구리장(銅張) 적층판 등의 기판 상에, 상기 기판, 감광성 수지층, 지지체의 순서가 되도록, 감광성 수지층 및 지지체를 적층한다. 계속해서, 배선 패턴을 갖는 포토마스크를 통해, 상기 감광성 수지층을 초고압 수은등이 발하는 i선(365 nm) 등의 자외선으로 노광함으로써, 노광 부분을 중합 경화시킨다. 계속해서 폴리에틸렌테레프탈레이트 등으로 이루어지는 지지체를 박리한다. 계속해서, 약알칼리성을 갖는 수용액 등의 현상액에 의해 감광성 수지층의 미노광 부분을 용해 또는 분산 제거하여, 기판 상에 레지스트 패턴을 형성시킨다. 계속해서, 형성된 레지스트 패턴을 보호마스크로서 공지의 에칭 처리, 또는 패턴 도금 처리를 행한다. 패턴 도금 처리에는, 통상, 산성의 구리 도금욕이 이용된다. 마지막으로, 상기 레지스트 패턴을 기판으로부터 박리하여 도체 패턴을 갖는 기판, 즉 프린트 배선판을 제조한다.
- <6> 최근 전자 부품에는 도금 기술이 많이 사용되고 있다. 도금 기술은 프린트 배선판, 세라믹 기판 등과 같이 비도전성의 재질에 전기 특성을 부여할 수 있는 점, 본딩성, 납땜성과 같은 접합에 적합한 기능을 갖게 할 수 있고, 안정된 접촉 저항치를 갖게 할 수 있는 점 등 새로운 특성을 부여할 수 있기 때문이다.
- <7> 도금용 소재로는 많은 특성을 가진 여러 가지 소재가 개발되어 있다. 예컨대 금, 은, 구리, 백금, 로듐, 팔라듐, 니켈, 코발트, 크롬, 아연, 주석 및 이들 금속의 합금 도금 등이 있다. 특히 전자 부품에는 내식성이

우수하고, 경시 변화에 따른 접촉 저항치의 변화가 낮으며, 또한 본딩성이 우수한 금도금, 또한, 금보다는 산화되기 쉽지만, 염가인 은도금 등이 이용되고 있다. 금도금, 은도금에는 각각, 시안성욕(浴)(알칼리성욕, 중성욕, 산성욕), 비시안성욕 등이 있고, 피막의 요구 특성에 따라, 도금욕이 선택된다.

<8> 특히 와이어 본딩되는 용도의 경우, 연질의 피막이 요구되며, 이 경우 중성~알칼리성의 시안화 귀금속 도금욕이 선택된다.

<9> 한편 드라이필름 레지스트는 패터닝 및 도금 공정 후, 박리되는 공정을 포함한다. 이 박리 공정은 알칼리성 수용액인 경우가 많다. 포토레지스트 중의 카르복실기 함유바인더가 알칼리성 수용액에서 용해하기 때문이다.

<10> 중성~알칼리성옥을 이용한 도금 공정에서, 포토레지스트를 이용한 패터닝을 행하는 경우, 원래 알칼리성에 의해 용해하는 카르복실기 함유바인더를 함유하는 포토레지스트는 알칼리에 의해 용해되어 버리고, 도금은 기재와 포토레지스트의 간극으로부터 도금액이 스며들어, 혹은 포토레지스트가 박리되어 정상적인 패터닝을 할 수 없다고 하는 현상이 생기기 쉬웠다. 한편 내도금성을 향상하기 위해, 알칼리 용해성을 너무 낮게하면, 박리 공정에서 기판으로부터 포토레지스트가 박리될 수 없다고 하는 문제가 생기기 쉬웠다.

<11> 이러한 이유에서, 중성~알칼리성의 시안화 귀금속 도금욕에 견디고, 도금욕의 오염성에 우수하며, 해상도, 밀착성이 우수하고, 또한 레지스트 박리성이 우수한 감광성 수지조성물이 요구되고 있었다.

<12> 또, 레지스트의 내도금성에 관해서는 특허 문헌 1에, 메타크릴산/메타크릴산에틸/스티렌의 삼원공중합체와 비스페놀 A계(메트)아크릴레이트화합물, 우레탄결합을 갖는 메타아크릴레이트화합물, 2,2'-비스(2,3-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비스이미다졸을 함유하는 감광성 수지조성물의 해상도, 밀착성, 감도, 도금욕 오염성, 현상성, 기계 강도에 대해 논의되고 있지만, 중성~알칼리성의 시안화 귀금속 도금욕에 대한 내성을 갖는 것으로 언급되지 않았고, 박리성에 대해서는 아무것도 논의되고 있지 않다.

<13> [특허 문헌 1] 일본국 특허 공개 제2001-222106호 공보

발명의 상세한 설명

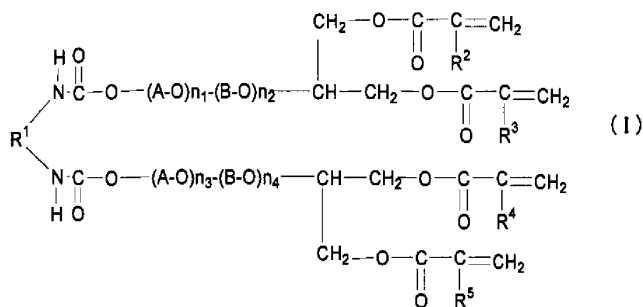
<14> 본 발명은 중성~알칼리성의 시안옥에서의 귀금속 도금에 견디고, 해상도, 밀착성, 레지스트 박리성이 우수한 감광성 수지조성물, 상기 감광성 수지조성물을 이용한 감광성 수지 적층체, 상기 감광성 수지 적층체를 이용하여 기판 상에 레지스트 패턴을 형성하는 방법 및 상기 레지스트 패턴의 용도를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<15> 과제를 해결하기 위한 수단

<16> 상기 목적은, 본 발명의 다음 구성에 의해 달성할 수 있다.

<17> 1. (a) 카르복실기 함유바인더: 20 질량%~90 질량%, (b) 적어도 하나의 말단에틸렌성 불포화기를 갖는 부가중합성 모노머: 5 질량%~75 질량%, (c) 광중합개시제: 0.01 질량%~30 질량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지조성물로서, (b) 적어도 하나의 말단에틸렌성 불포화기를 갖는 부가중합성 모노머로서, 하기 일반식(I) 및 일반식(II)로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 감광성 수지조성물 전체 중에 1 질량%~50 질량% 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지조성물.

<18> [화학식 1]

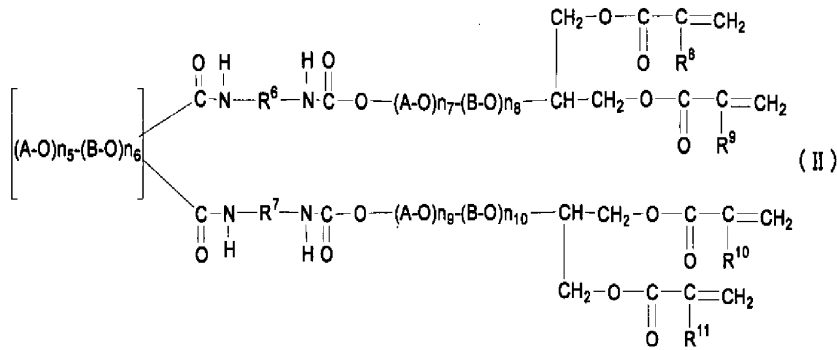


<19>

<20> (여기서 R¹은, 탄소수 4~12의 직쇄, 분쇄, 혹은 환형의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 알킬아릴기, R²~R⁵는, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기, A는 C₂H₄, B는 CH₂CH(CH₃), n₁~n₄는, 각각 독립적으로 0~15의 정수이고, n₁+n₂+n₃+n₄는 2 이상이며, -(A-O)-및-(B-O)-의 반복 단위의 배열은 랜덤이라도 블록이라도 좋고, 블록인 경우

-(A-O)-및-(B-O)-의 순서는, 어느 쪽이 우레탄결합측이라도 좋다.)

<21> [화학식 2]

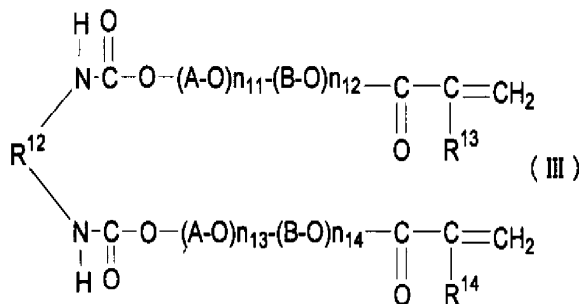


<22>

<23> (여기서 R^6 및 R^7 은, 각각 독립적으로, 탄소수 4~12의 직쇄, 분쇄, 혹은 환형의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 알킬아릴기, $R^8 \sim R^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기, A는 C_2H_4 , B는 $CH_2CH(CH_3)$, n_5 및 n_6 은 0~15의 정수이고, n_5+n_6 은 1 이상이며, $n_7 \sim n_{10}$ 은, 각각 독립적으로 0~15의 정수이고, $n_7+n_8+n_9+n_{10}$ 은 2 이상이며, -(A-O)-및-(B-O)-의 반복 단위의 배열은 랜덤이라도 블록이라도 좋고, 블록인 경우 -(A-O)-및-(B-O)-의 순서는 어느 쪽이 우레탄결합측이라도 좋다.)

<24> 2. 상기 (b) 적어도 하나의 말단에틸렌성 불포화기를 갖는 부가중합성 모노머로서, 하기 일반식(III)으로 표시되는 화합물을 더 포함하는 1.에 기재한 감광성 수지조성물.

<25> [화학식 3]



<26>

<27> (여기서 R^{12} 는, 탄소수 4~12의 직쇄, 분쇄, 혹은 환형의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 알킬아릴기, R^{13} 및 R^{14} 는, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기, A는 C_2H_4 , B는 $CH_2CH(CH_3)$, $n_{11} \sim n_{14}$ 는, 각각 독립적으로 0~15의 정수이고, $n_{11}+n_{12}+n_{13}+n_{14}$ 는 2 이상이며, -(A-O)-및-(B-O)-의 반복 단위의 배열은 랜덤이라도 블록이라도 좋고, 블록인 경우 -(A-O)-및-(B-O)-의 순서는, 어느 쪽이 우레탄결합측이라도 좋다.)

<28> 3. 1. 또는 2.에 기재한 감광성 수지조성물로 이루어지는 감광성 수지층과 지지체로 이루어지는 감광성 수지 적층체.

<29> 4. 기관 상에, 3.에 기재한 감광성 수지 적층체를 이용하여 감광성 수지층을 형성하는 라미네이트 공정, 노광 공정 및 현상 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 패턴의 형성 방법.

<30> 5. 상기 노광 공정에 있어서, 직접 묘화하여 노광하는 것을 특징으로 하는 4.에 기재한 레지스트 패턴의 형성 방법.

<31> 6. 4.또는 5.에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기관을 에칭하거나 또는 도금하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조 방법.

<32> 7. 4.또는 5.에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기관을 샌드 블래스트에 의해 가공하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 요철 패턴을 갖는 기재(基材)의 제조 방법.

- <33> 8. 4. 또는 5.에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을 도금하는 공정을 포함하는 반도체 패키지의 제조 방법.
- <34> 9. 4. 또는 5.에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을 도금하는 공정을 포함하는 범프(vamp)의 제조 방법.
- <35> 10. 4. 또는 5.에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을 에칭하는 공정을 포함하는 리드 프레임의 제조 방법.
- <36> 11. 4. 또는 5.에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을 도금하는 공정을 포함하고, 도금 공정이 시안화 귀금속 도금욕을 이용하는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조 방법.
- <37> 12. 4. 또는 5.에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을 도금하는 공정을 포함하고, 도금 공정이 시안화 귀금속 도금욕을 이용하는 것을 특징으로 하는 반도체 패키지의 제조 방법.
- <38> 13. 4. 또는 5.에 기재한 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 기판을 도금하는 공정을 포함하고, 도금 공정이 시안화 귀금속 도금욕을 이용하는 것을 특징으로 하는 범프의 제조 방법이다.

<39> [발명의 효과]

- <40> 본 발명은, 중성~알칼리성의 시안화 귀금속 도금욕에 대한 내성을 가지고, 해상도, 밀착성 및 레지스트 박리성이 우수하며 알칼리성 수용액에 의해 현상할 수 있는 감광성 수지조성물, 상기 감광성 수지조성물을 이용한 감광성 수지 적층체, 상기 감광성 수지 적층체를 이용하여 기판 상에 레지스트 패턴을 형성하는 방법 및 상기 레지스트 패턴의 용도를 제공하여, 프린트 배선판의 제조, 리드 프레임의 제조, 반도체 패키지의 제조, 평면 디스플레이의 제조에 적합하게 사용할 수 있다.

실시예

- <41> 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.
- <42> (a) 카르복실기 함유바인더
- <43> 본 발명의 감광성 수지조성물에 있어서, (a) 카르복실기 함유바인더로서는, α , β -불포화카르복실기를 함유하는 단량체를 공중합 성분으로서 포함하는, 산당량으로 100~600, 중량 평균 분자량이 5,000~500,000인 것이 바람직하게 이용된다.
- <44> 카르복실기 함유바인더의 카르복실기는, 감광성 수지조성물이 알칼리수용액으로 이루어지는 현상액이나 박리액에 대해, 현상성이나 박리성을 갖기 위해 필요하다. 산당량은, 100~600이 바람직하고, 보다 바람직하게는 250~450이다. 용매 또는 조성물 중의 다른 성분, 특히 후술하는 (b) 부가중합성 모노머와의 상용성을 확보한다고 하는 관점에서 100 이상이고, 또한, 현상성이나 박리성을 유지한다고 하는 관점에서 600 이하가 바람직하다. 여기서, 산당량이란, 그 중에 1 당량의 카르복실기를 갖는 열가소성공중합체의 질량(그램)을 말한다. 또, 산당량의 측정은, 히라누마 레포팅타이트레이터(COM-555)를 이용하여, 0.1 mol/L의 NaOH 수용액으로 전위차 적정법에 의해 행해진다.
- <45> 본 발명의 카르복실기 함유바인더의 중량 평균 분자량은, 5,000으로부터 500,000인 것이 바람직하다. 드라이필름 레지스트의 두께를 균일하게 유지하고, 현상액에 대한 내성을 얻는다고 하는 관점에서 5,000 이상이며, 또한, 현상성을 유지한다고 하는 관점에서 500,000 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 중량 평균 분자량은, 20,000~100,000이다. 이 경우의 중량 평균 분자량이란, 겔침투크로마토그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography)에 의해 표준 폴리스티렌(쇼와덴코(주)제 Shodex STANDARD SM-105)에 의한 검량선을 이용하여 측정한 중량 평균 분자량이다. 상기 중량 평균 분자량은, 니혼분코(주)제 겔침투크로마토그래피를 사용하여, 이하의 조건으로 측정할 수 있다.
- <46> 시차 굴절율계: RI-1530
- <47> 펌프: PU-1580
- <48> 디개서(Degasser): DG-980-50
- <49> 컬럼 오븐: CO-1560

<50> 컬럼: 순서대로 KF-8025, KF-806 M×2, KF-807

<51> 용리액: JHF

<52> 카르복실기 함유바인더는, 후술하는 제1 단량체의 적어도 1종 이상과 후술하는 제2 단량체의 적어도 1종 이상으로 이루어지는 공중합체인 것이 바람직하다.

<53> 제1 단량체는, 분자 중에 α , β -불포화카르복실기를 함유하는 단량체이다. 예컨대, (메트)아크릴산, 푸마르산, 신남산(cinnamic acid), 크로톤산, 이타콘산, 말레산무수물 및 말레산반에스테르를 들 수 있다. 그 중에서도, 특히(메트)아크릴산이 바람직하다.

<54> 제2 단량체는, 비산성으로, 분자 중에 중합성불포화기를 적어도 1개 갖는 단량체이다. 예컨대, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, iso-프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, iso-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 초산비닐 등의 비닐알콜의 에스테르류, (메트)아크릴로니트릴, 스티렌 및 중합 가능한 스티렌유도체를 들 수 있다. 그 중에서도, 특히 메틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 스티렌, 벤질(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

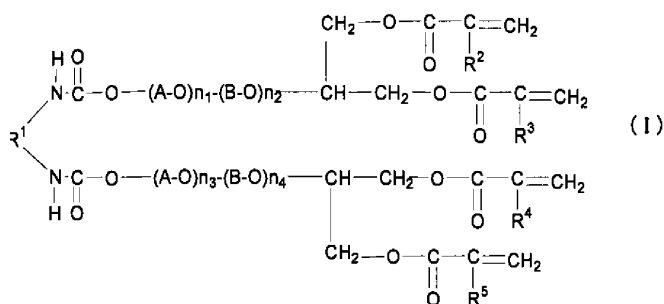
<55> 본 발명에 이용되는 (a) 카르복실기 함유바인더는, 상기 모노머의 혼합물을, 아세톤, 메틸에틸케톤, 이소프로판올 등의 용제로 희석한 용액에, 과산화벤조일, 아조이소부티로니트릴 등의 라디칼중합개시제를 적량 첨가하여, 가열 교반함으로써 합성을 행할 수 있다. 혼합물의 일부를 반응액에 적하하면서 합성을 행하는 경우도 있다. 합성 수단으로서는, 용액 중합 이외에, 괴상 중합, 현탁 중합 및 유화 중합을 이용하여도 좋다.

<56> 본 발명에 이용되는 (a) 카르복실기 함유바인더의 광중합성수지조성물 전체에 대한 비율은, 20 질량% 이상 90 질량% 이하이고, 30 질량% 이상 70 질량% 이하가 보다 바람직하며, 40 질량% 이상 60 질량% 이하가 특히 바람직하다. 텐팅(tenting)막 강도가 향상하고, 엣지 퓨즈가 억제되는 점에서 20 질량% 이상이고, 현상성이 향상하는 점에서 90 질량% 이하이다.

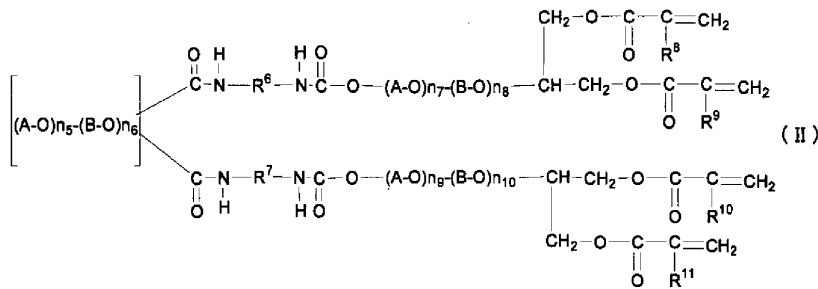
<57> (b) 적어도 하나의 말단에틸렌성 불포화기를 갖는 부가중합성 모노머

<58> 본 발명에서 이용되는 (b) 적어도 하나의 말단에틸렌성 불포화기를 갖는 부가중합성 모노머(이하, 단순히 부가중합성 모노머라고 하는 경우도 있음)로서는, 하기 일반식(I) 및 일반식(II)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 필수 성분으로서 포함한다.

<59> [화·학·식 1]



<62> [화학식 2]



<63>

<64> (여기서 R^6 및 R^7 은, 각각 독립적으로, 탄소수 4~12의 직쇄, 분쇄, 혹은 환형의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 알킬아릴기, $R^8 \sim R^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기, A는 C_2H_4 , B는 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, n_5 및 n_6 은, 각각 독립적으로 0~15의 정수이며, $n_5 + n_6$ 은 1 이상이며, $n_7 \sim n_{10}$ 은, 각각 독립적으로 0~15의 정수이고, $n_7 + n_8 + n_9 + n_{10}$ 은 2 이상이며, 0-(A-O)-및-(B-O)-의 반복 단위의 배열은 랜덤이라도 블록이라도 좋고, 블록인 경우 -(A-O)-및-(B-O)-의 순서는, 어느 쪽이 우레탄결합측이라도 좋다.)

<65> 상기 일반식(I) 및 일반식(II)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물이, 본 발명의 감광성 수지조성물에 포함되는 비율은, 감광성 수지조성물 전체 중에 1 질량%~50 질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 질량%~30 질량%이다. 더욱 바람직하게는, 20 질량% 이하이다. 이 양은, 양호한 도금성이 발현된다고 하는 관점에서 1 질량% 이상이고, 또한 양호한 박리성을 갖는다고 하는 관점에서 50 질량% 이하이다.

<66> 상기 일반식(I)으로 표시되는 화합물로서는, 폴리이소시아네이트와 일분자 중에 히드록실기와 두 개의 (메트)아크릴기를 갖는 화합물(글리세린디메타크릴레이트의 폴리에틸렌옥사이드쇄부가체, 글리세린디메타크릴레이트의 폴리프로필렌옥사이드쇄부가체, 글리세린디메타크릴레이트의 폴리에틸렌·폴리프로필렌옥사이드쇄부가체 등)와의 우레탄화합물을 들 수 있다. 이용되는 폴리이소시아네이트로서는, 톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, o-크실릴렌디이소시아네이트, m-크실릴렌디이소시아네이트, p-크실릴렌디이소시아네이트, α, α' -디메틸-o-크실릴렌디이소시아네이트, α, α' -디메틸-m-크실릴렌디이소시아네이트, α, α' -디메틸-p-크실릴렌디이소시아네이트, α, α, α' -트리메틸-o-크실릴렌디이소시아네이트, α, α, α' -트리메틸-m-크실릴렌디이소시아네이트, α, α, α' -트리메틸-p-크실릴렌디이소시아네이트, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -테트라메틸-o-크실릴렌디이소시아네이트, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -테트라메틸-m-크실릴렌디이소시아네이트, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -테트라메틸-p-크실릴렌디이소시아네이트, 시클로헥산디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 디이소시아네이트화합물의 방향환을 수소첨가화한 화합물, 예컨대 m-크실릴렌디이소시아네이트의 수소첨가화물(미쓰이다케다케미컬제 타케네이트 600) 등도 들 수 있다.

<67> 상기 일반식(I)으로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 헥사메틸렌디이소시아네이트와 평균 5몰의 프로필렌옥사이드를 부가한 글리세린디메타크릴레이트와의 반응물[상기 일반식(I)에 있어서, R^1 이 헥사메틸렌기, $R^2 \sim R^5$ 는 메틸기이고, $n_1 = n_3 = 0$, $n_2 = n_4 = 5$ 인 화합물, 도호화학공업(주)제조, UA-47], 헥사메틸렌디이소시아네이트와 평균 4몰의 에틸렌옥사이드를 부가한 글리세린디메타크릴레이트와의 반응물[상기 일반식(I)에 있어서, R^1 이 헥사메틸렌기, $R^2 \sim R^5$ 는 메틸기이고, $n_1 = n_3 = 4$, $n_2 = n_4 = 0$ 인 화합물, 도호화학공업(주)제조, UA-41]을 들 수 있다.

<68> 상기 일반식(II)로 표시되는 화합물로서는, 폴리이소시아네이트와, 1분자 중에 히드록실기와 두 개의 (메트)아크릴기를 갖는 화합물(글리세린디메타크릴레이트의 폴리에틸렌옥사이드쇄부가체, 글리세린디메타크릴레이트의 폴리프로필렌옥사이드쇄부가체, 글리세린디메타크릴레이트의 폴리에틸렌·폴리프로필렌옥사이드쇄부가체 등)과 (폴리)알킬렌글리콜과의 우레탄화합물을 들 수 있다. 폴리이소시아네이트로서는, 전술한 것이 이용된다.

<69> 상기 일반식(II)로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 헥사메틸렌디이소시아네이트와 평균 4몰의 에틸렌옥사이드를 부가한 글리세린디메타크릴레이트와, 평균 6몰의 에틸렌옥사이드와 평균 13몰의 프로필렌옥사이드를 부가한 폴리알킬렌글리콜과의 반응물[즉, 상기 일반식(II)에 있어서, R^6 과 R^7 이 헥사메틸렌기, $R^8 \sim R^{11}$ 은 메틸기이고, $n_7 = n_9 = 4$, $n_8 = n_{10} = 0$, $n_5 = 6$, $n_6 = 13$ 인 화합물: 도호화학공업(주)제조, UA-42], 헥사메틸렌디이소시아네이트와 평균 5몰의 프로필렌옥사이드를 부가한 글리세린디메타크릴레이트와, 평균 6몰의 에틸렌옥사이드와 평균 13몰의

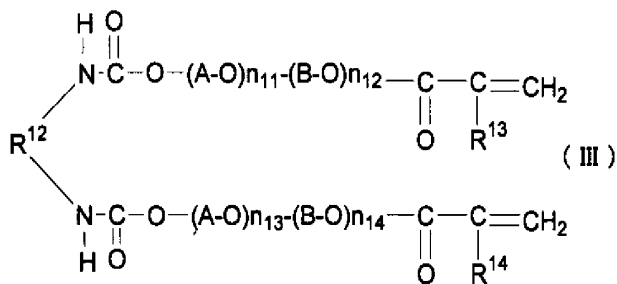
프로필렌옥사이드를 부가한 폴리알킬렌글리콜과의 반응물[즉, 상기 일반식(II)에 있어서, R⁶과 R⁷이 헥사메틸렌기, R⁸~R¹¹은 메틸기이고, n₇= n₉=0, n₈= n₁₀=5, n₅=6, n₆= 13인 화합물: 도호화학공업(주)제조, UA-48) 등을 들 수 있다.

<70> 본 발명에 이용되는 (b) 부가중합성 모노머로서는, 상기한 화합물 이외에도, 적어도 하나의 말단에틸렌성 불포 화기를 갖는 공지의 화합물을 병용할 수 있다.

<71> 예컨대, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 노나에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 폴리옥시에틸트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨에톡시화테트라(메트)아크릴레이트, 4-노닐페닐헵타에틸렌글리콜디프로필렌글리콜아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 페녹시헥사에틸렌글리콜아크릴레이트, 무수프탈산과 2-히드록시프로필아크릴레이트와의 반에스테르화합물과 프로필렌옥사이드와의 반응물(니혼쇼쿠바이화학제조, 상품명 OE-A 200), 4-노르말옥틸페녹시펜타프로필렌글리콜아크릴레이트, 2,2-비스[{4-(메트)아크릴록시폴리에톡시}페닐]프로판, 2,2-비스{(4-아크릴록시폴리에톡시)시클로헥실}프로판 또는 2,2-비스{(4-메타크릴록시폴리에톡시)시클로헥실}프로판, 1,6-헥산디올(메트)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올디(메트)아크릴레이트, 또한 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등의 폴리옥시알킬렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 2-디(p-히드록시페닐)프로판디(메트)아크릴레이트, 글리세롤트리(메트)아크릴레이트, 2,2-비스(4-메타크릴록시펜타에톡시페닐)프로판 및 이소시아누르산에스테르화합물의 다관능(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

<72> 또한, 하기 일반식(III)으로 표시되는 화합물을 함유하는 것은, 해상성, 밀착성 및 중성~알칼리성의 시안옥에서의 귀금속 도금에의 내성을 더욱 향상시킨다고 하는 관점에서, 바람직한 본원 발명의 실시형태이다.

<73> [화학식 3]



<74>

<75> (여기서 R^{12} 는, 탄소수 4~12의 직쇄, 분쇄, 혹은 환형의 알킬기, 또는 탄소수 6~12의 알킬아릴기, R^{13} 및 R^{14} 는, 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기, A는 C_2H_4 , B는 $CH_2CH(CH_3)$, $n_{11} \sim n_{14}$ 는, 각각 독립적으로 0~15의 정수이며, $n_{11} + n_{12} + n_{13} + n_{14}$ 는 2 이상이며, -(A-O)-및-(B-O)-의 반복 단위의 배열은 랜덤이라도 블록이라도 좋고, 블록인 경우 -(A-O)-및-(B-O)-의 순서는 어느 쪽이 우레탄결합측이라도 좋다.)

<76> 상기 일반식(III)으로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 디이소시아네이트화합물(예컨대, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 또는 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트)와, 1분자 중에 히드록실기와 (메트)아크릴기를 갖는 화합물(예컨대, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 프로필렌글리콜쇄를 갖는 모노메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜쇄를 갖는 모노메타크릴레이트, 에틸렌옥사이드쇄와 프로필렌옥사이드쇄를 갖는 모노메타크릴레이트 등)과의 우레탄화합물을 들 수 있다.

<77> 상기 일반식(III)으로 표시되는 화합물을 함유하는 경우의 함유량은, 감광성 수지조성물 전체에 대해, 3 질량% ~70 질량%가 바람직하다. 해상도의 관점에서 3 질량% 이상이 바람직하고, 레지스트 패턴의 가요성의 관점에서 70 질량% 이하가 바람직하다.

<78> 본 발명의 감광성 수지조성물 중에 함유되는 (b) 부가중합성 모노머의 양은, 5 질량%~75 질량%의 범위이고, 보다 바람직한 범위는 15 질량%~70 질량%이다. 이 양은, 경화불량 및 현상 시간의 지연을 억제한다고 하는 관점에서 5 질량% 이상이고, 또한, 콜트 플로우(cold flow) 및 경화레지스트의 박리 지연을 억제한다고 하는 관점에서 75 질량% 이하이다.

<79> (c) 광중합개시제

<80> 본 발명의 감광성 수지조성물에는, (c) 광중합개시제로서, 일반적으로 알려져 있는 것을 사용할 수 있다. 본 발명의 감광성 수지조성물에 함유되는 (c) 광중합개시제의 양은, 0.01 질량%~30 질량%의 범위이고, 보다 바람직한 범위는 0.05 질량%~10 질량%이다. 충분한 감도를 얻는다고 하는 관점에서 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 또한, 레지스트 저면에까지 광을 충분히 투과시켜, 양호한 고해상도를 얻는다고 하는 관점에서 30 질량% 이하가 바람직하다.

<81> 이러한 광중합개시제로서는, 2-에틸안트라퀴논, 옥타에틸안트라퀴논, 1,2-벤조안트라퀴논, 2,3-벤조안트라퀴논, 2-페닐안트라퀴논, 2,3-디페닐안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 2-메틸안트라퀴논, 1,4-나프토퀴논, 9,10-페난트라퀴논, 2-메틸-1,4-나프토퀴논, 9,10-페난트라퀴논, 2-메틸-1,4-나프토퀴논, 2,3-디메틸안트라퀴논, 3-클로로-2-메틸안트라퀴논 등의 퀴논류, 벤조페논, 미힐러케톤[4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논], 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 등의 방향족케톤류, 벤조인, 벤조인에틸에테르, 벤조인페닐에테르, 메틸벤조인, 에틸벤조인 등의 벤조인에테르류, 벤질디메틸케탈, 벤질디에틸케탈 등의 디알킬케탈류, 디에틸티오크산톤, 크롤티오크산톤 등의 티오크산톤류, 디메틸아미노벤조산에틸 등의 디알킬아미노벤조산에스테르류, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-O-벤조일옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(O-에톡시카르보닐)옥심 등의 옥심에스테르류, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다조릴이랑체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-비스-(m-메톡시페닐)이미다조릴이랑체, 2-(p-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다조릴이랑체 등의 로핀이랑체, 아크리딘, 9-페닐아크리딘, 9-(p-메틸페닐)아크리딘, 9-(p-에틸페닐)아크리딘, 9-(p-iso-프로필페닐)아크리딘, 9-(p-n-부틸페닐)아크리딘, 9-(p-tert-부틸페닐)아크리딘, 9-(p-메톡시페닐)아크리딘, 9-(p-에톡시페닐)아크리딘, 9-(p-아세틸페닐)아크리딘, 9-(p-디메틸아미노페닐)아크리딘, 9-(p-시아노페닐페닐)아크리딘, 9-(p-크롤시페닐)아크리딘, 9-(p-브로모페닐)아크리딘, 9-(m-메틸페닐)아크리딘, 9-(m-n-프로필페닐)아크리딘, 9-(m-iso-프로필페닐)아크리딘, 9-(m-n-부틸페닐)아크리딘, 9-(m-tert-부틸페닐)아크리딘, 9-(m-메톡시페닐)아크리딘, 9-(m-에톡시페닐)아크리딘, 9-(m-아세틸페닐)아크리딘, 9-(m-디메틸아미노페닐)아크리딘, 9-(m-디에틸아미노페닐)아크리딘, 9-(시아노페닐)아크리딘, 9-(m-크롤페닐)아크리딘, 9-(m-브로모페닐)아크리딘, 9-메틸아크리딘, 9-에틸아크리딘, 9-n-프로필아크리딘, 9-iso-프로필아크리딘, 9-시아노에틸아크리딘, 9-히드록시에틸아크리딘, 9-클로로에틸아크리딘, 9-메톡시아크리딘, 9-에톡시아크리딘, 9-n-프로폭시아크리딘, 9-iso-프로폭시아크리딘, 9-클로로에톡시아크리딘, N-페닐글리신, N-메틸-N-페닐글리신, N-에틸-N-페닐글리신, 브롬화아밀, 브롬화이소아밀, 브롬화이소부틸렌, 브롬화에틸렌, 브롬화디페닐메틸, 브롬화벤질, 브롬화메틸렌, 트리브로모메틸페닐술폰, 사브롬화탄소, 트리스(2,3-디브로모프로필)포스페이트, 트리클로로아세트아미드, 요오드화아밀, 요오드화이소부틸, 1,1,1-트리클로로-2,2-비스(p-클로로페닐)에탄, 1-페닐-3-(4-tert-부틸-스티릴)-5-(4-tert-부틸-페닐)-피라졸린 등의 피라졸린화합물 등을 들 수 있다.

<82> 특히 고해상도의 관점에서 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다조릴이랑체와, 미힐러 케톤[4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논] 또는 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논을 조합시키는 것이 바람직하다.

<83> 본 발명의 감광성 수지조성물에 있어서는, 전술한 성분에 부가하여, 염료, 안료 등의 착색 물질을 채용할 수 있다. 이러한 착색 물질로서는, 예컨대, 프탈로시아닌그린, 크리스탈바이올렛, 메틸오렌지, 나일블루2B, 빅토리아블루, 말라카이트그린, 베이식블루 20 및 다이아몬드그린 등을 들 수 있다.

<84> 또한, 노광에 의해 가시성을 부여할 수 있도록, 본 발명의 감광성 수지조성물 중에 발색제를 첨가하여도 좋다. 이러한 발색제로서는, 류코염료 또는 플루오란 염료와, 할로겐화합물의 조합을 들 수 있다. 상기 할로겐화합물로서는, 브롬화아밀, 브롬화이소아밀, 브롬화이소부틸렌, 브롬화에틸렌, 브롬화디페닐메틸, 브롬화벤질, 브롬화메틸렌, 트리브로모메틸페닐술폰, 사브롬화탄소, 트리스(2,3-디브로모프로필)포스페이트, 트리클로로아세트아미드, 요오드화아밀, 요오드화이소부틸, 1,1,1-트리클로로-2,2-비스(p-클로로페닐)에탄, 헥사클로로에탄 및 크롤화트리아진화합물 등을 들 수 있다.

<85> 착색 물질 및 발색제의 양은, 감광성 수지조성물 중에 있어서, 각각 0.01 질량%~10 질량%가 바람직하다. 충분한 착색성(발색성)을 인식할 수 있는 점에서 0.01 질량% 이상, 노광부와 미노광부의 콘트라스트를 갖는 점과, 보존 안정성 유지의 관점에서 10 질량% 이하가 바람직하다.

<86> 또한, 본 발명의 감광성 수지조성물의 열안정성, 보존 안정성을 향상시키기 위해, 감광성 수지조성물에 라디칼중합 금지제, 벤조트리아졸류 및 카르복시벤조트리아졸류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상의 화합물을 함유시키는 것은 바람직한 일이다.

- <87> 이러한 라디칼 중합 금지제로서는, 예컨대, p-메톡시페놀, 히드로퀴논, 피로갈롤, 나프틸아민, tert-부틸카테콜, 염화제1 구리, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 니트로소페닐히드록시아민알루미늄염 및 디페닐니트로소아민 등을 들 수 있다.
- <88> 또한, 벤조트리아졸류로서는, 예컨대, 1,2,3-벤조트리아졸, 1-클로로-1,2,3-벤조트리아졸, 비스(N-2-에틸헥실)아미노메틸렌-1,2,3-벤조트리아졸, 비스(N-2-에틸헥실)아미노메틸렌-1,2,3-톨릴트리아졸 및 비스(N-2-히드록시에틸)아미노메틸렌-1,2,3-벤조트리아졸 등을 들 수 있다.
- <89> 또한, 카르복시벤조트리아졸류로서는, 예컨대, 4-카르복시-1,2,3-벤조트리아졸, 5-카르복시-1,2,3-벤조트리아졸, N-(N,N-디-2-에틸헥실)아미노메틸렌카르복시벤조트리아졸, N-(N,N-디-2-히드록시에틸)아미노메틸렌카르복시벤조트리아졸 및 N-(N,N-디-2-에틸헥실)아미노메틸렌카르복시벤조트리아졸 등을 들 수 있다.
- <90> 라디칼 중합 금지제, 벤조트리아졸류 및 카르복시벤조트리아졸류의 합계 첨가량은, 바람직하게는 0.01 질량%~3 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.05 질량%~1 질량%이다. 이 양은, 감광성 수지조성물에 보존 안정성을 부여한다고 하는 관점에서 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 또한, 감도를 유지한다고 하는 관점에서 3 질량% 이하가 보다 바람직하다.
- <91> 본 발명의 감광성 수지조성물의 색상 안정성을 향상시키기 위해, 감광성 수지조성물에 아인산에스테르화합물을 함유시켜도 좋다. 아인산에스테르화합물로서는, 예컨대, 2,4,8,10-테트라-tert-부틸-6-[3-(3-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)프로폭시]디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스펜, 2,2'-메틸렌비스(4, 6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리스리톨-디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 4,4'-부틸렌비스(3-메틸-6-tert-부틸페닐-디-트리데실포스파이트, 4,4'-이소프로필렌-디-페놀알킬포스파이트 또는 트리스이소데실포스파이트를 들 수 있다. 아인산에스테르화합물을 첨가하는 경우의 첨가량은, 0.01 질량%~5 질량%이다.
- <92> 본 발명의 감광성 수지조성물에는, 필요에 따라, 가소제를 함유시켜도 좋다. 이러한 가소제로서는, 예컨대, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리옥시프로필렌폴리옥시에틸렌에테르, 폴리옥시에틸렌모노메틸에테르, 폴리옥시프로필렌모노메틸에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌모노메틸에테르, 폴리옥시에틸렌모노메틸에테르, 폴리옥시프로필렌모노메틸에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌모노메틸에테르 등의 글리콜에테르류, 디에틸프탈레이트 등의 프탈산에스테르류, o-톨루엔술폰산아미드, p-톨루엔술폰산아미드, 시트르산트리부틸, 시트르산트리에틸, 아세틸시트르산트리에틸, 아세틸시트르산트리-n-프로필, 아세틸시트르산트리-n-부틸을 들 수 있다.
- <93> 가소제를 첨가하는 경우의 첨가량으로서는, 감광성 수지조성물 중에, 5 질량%~50 질량% 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 5 질량%~30 질량%이다. 현상 시간의 지연을 억제하거나, 경화막에 유연성을 부여한다고 하는 관점에서 5 질량% 이상이 바람직하고, 또한, 경화부족이나 콜드 플로우를 억제한다고 하는 관점에서 50 질량% 이하가 바람직하다.
- <94> <감광성 수지조성물 조합액>
- <95> 본 발명의 감광성 수지조성물은, 용매를 첨가한 감광성 수지조성물조합액으로 하여도 좋다. 적합한 용매로서는, 메틸에틸케톤(MEK)으로 대표되는 케톤류 및 메탄올, 에탄올 및 이소프로필알콜 등의 알콜류를 들 수 있다. 감광성 수지조성물조합액의 점도가 25℃에서 500 mPa·sec~4000 mPa·sec가 되도록, 용매를 감광성 수지조성물에 첨가하는 것이 바람직하다.
- <96> <감광성 수지 적층체>
- <97> 감광성 수지 적층체는, 감광성 수지조성물로 이루어지는 감광성 수지층과 지지체로 이루어진다. 감광성 수지조성물층을, 지지체 상에 적층하여 감광성 수지 적층체로 할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 지지체와 반대측의 감광성 수지층의 표면에 보호층을 갖고 있어도 좋다.
- <98> 여기서 이용되는 지지체로서는, 노광 광원으로부터 방사되는 광을 투과하는 투명한 것이 바람직하다. 이러한 지지체로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트필름, 폴리비닐알콜필름, 폴리염화비닐필름, 염화비닐공중합체필름, 폴리염화비닐리덴필름, 염화비닐리덴공중합체필름, 폴리메타크릴산메틸중합체필름, 메타크릴산메틸공중합체필름, 폴리스티렌필름, 스티렌공중합체필름, 폴리아크릴로니트릴필름, 폴리아미드필름 및 셀룰로오스유도체필름 등을 들

수 있다. 이들의 지지체는, 필요에 따라 연신된 것도 사용 가능하다. 헤이즈는 5 이하의 것이 바람직하다. 지지체의 두께는, 얇은 쪽이 화상 형성성 및 경제성의 면에서 유리하지만, 강도를 유지할 필요 등에서, 10 μm ~30 μm 인 것이 바람직하게 이용된다.

- <99> 또한, 감광성 수지 적층체에 이용되는 보호층의 중요한 특성은, 감광성 수지층과의 밀착력에 대해, 지지체보다도 보호층쪽이 충분히 작아 용이하게 박리할 수 있다. 예컨대, 폴리에틸렌필름 및 폴리프로필렌필름 등이 보호층으로서 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 일본 특허 공개 소화59-202457호 공보에 나타난 박리성이 우수한 필름을 이용할 수 있다. 보호층의 막 두께는 10 μm ~100 μm 가 바람직하고, 10 μm ~50 μm 가 보다 바람직하다.
- <100> 본 발명의 감광성 수지 적층체에 있어서의 감광성 수지층의 두께는, 바람직하게는, 5 μm ~100 μm , 보다 바람직하게는, 7 μm ~60 μm 이다. 두께가 얇을수록 해상도는 향상하고, 또한, 두꺼울수록 경화막의 강도가 향상하기 때문에, 용도에 따라 적절하게 선택할 수 있다.
- <101> 지지체, 감광성 수지층 및 필요에 따라, 보호층을 순차 적층하여, 본 발명의 감광성 수지 적층체를 작성하는 방법은, 종래 알려져 있는 방법을 채용할 수 있다.
- <102> 예컨대, 감광성 수지층에 이용하는 감광성 수지조성물을, 전술한 감광성 수지 조성물 조합액으로 해 두고, 우선 지지체 상에 바코더나 롤코터를 이용하여 도포하여 건조시켜, 지지체 상에 상기 감광성 수지조성물로 이루어지는 감광성 수지층을 적층한다.
- <103> 계속해서, 필요에 따라, 상기 감광성 수지층 상에 보호층을 라미네이터를 이용하여 적층함으로써 감광성 수지 적층체를 작성할 수 있다.
- <104> <레지스트 패턴 형성 방법>
- <105> 본 발명의 감광성 수지 적층체를 이용한 레지스트 패턴은, 라미네이트 공정, 노광 공정 및 현상 공정을 포함하는 공정에 의해 형성할 수 있다. 구체적인 방법의 일례를 나타낸다.
- <106> 우선, 라미네이터를 이용하여 라미네이트 공정을 행한다. 감광성 수지 적층체가 보호층을 갖는 경우에는 보호층을 박리한 후, 라미네이터로 감광성 수지층을 기판 표면에 가열 압착하여 라미네이트한다. 이 경우, 감광성 수지층은 기판 표면의 한 면에만 라미네이트하여도 좋고, 필요에 따라 양면에 라미네이트하여도 좋다. 이때의 가열 온도는 일반적으로 40℃~160℃이다. 또한, 상기 가열 압착을 2번 이상 행함으로써, 얻어지는 레지스트 패턴의 기판에 대한 밀착성을 향상시킨다. 이때, 압착은 이연(二連)의 롤을 구비한 이단식 라미네이터를 사용하여도 좋고, 몇 회인가 반복하여 롤에 통과시켜 압착하여도 좋다.
- <107> 다음으로, 노광기를 이용하여 노광 공정을 행한다. 필요하다면 지지체를 박리하여 포토마스크를 통해 활성광에 의해 노광한다. 노광량은, 광원 조도 및 노광 시간에 의해 결정된다. 광량계를 이용하여 측정하여도 좋다.
- <108> 노광 공정에서 있어서는, 직접 묘화하는 노광 방법을 이용하여도 좋다. 직접 묘화하는 노광 방법에서는, 포토마스크를 사용하지 않고, 기판 상에 직접 묘화 장치에 의해 노광한다. 광원으로는 파장 350 nm~410 nm의 반도체 레이저나 초고압 수은등 등이 이용된다. 묘화 패턴은 컴퓨터에 의해 제어되고, 이 경우의 노광량은, 노광 광원의 조도 및 기판의 이동 속도에 따라 결정된다.
- <109> 다음으로, 현상 장치를 이용하여 현상 공정을 행한다. 노광 후, 감광성 수지층 상에 지지체가 있는 경우에는 이것을 제거한다. 계속해서 알칼리수용액으로 이루어지는 현상액을 이용하여 미노광부를 현상 제거하여, 레지스트 화상을 얻는다. 알칼리수용액으로서는, Na_2CO_3 , 또는 K_2CO_3 등의 수용액이 바람직하다. 이들은 감광성 수지층의 특성에 맞추어 선택되지만, 0.2 질량%~2 질량%의 농도의 Na_2CO_3 수용액이 일반적이다. 상기 알칼리수용액 중에는, 표면활성제, 소포제, 현상을 촉진시키기 위한 소량의 유기 용제 등을 혼입시켜도 좋다. 또, 현상 공정에 있어서의 상기 현상액의 온도는, 20℃~40℃의 범위에서 일정 온도로 유지하는 것이 바람직하다.
- <110> 전술한 공정에 의해 레지스트 패턴을 얻을 수 있지만, 경우에 따라서는, 또한 100℃~300℃의 가열 공정을 행할 수 있다. 가열 시간은 1분~30분이 바람직하다. 이 가열 공정을 실시함으로써, 한층 더 내약품성 향상이 가능해진다. 가열에는, 열풍, 적외선, 또는 원적외선 등의 방식의 가열로를 이용할 수 있다.
- <111> 또한 경우에 따라서는, 더욱 패터닝한 후의 노광에 의한 공정을 실시할 수도 있다. 이 노광 공정을 실시함으로써, 한층 더 내약품성 향상이 가능해진다.
- <112> <프린트 배선판의 제조 방법>

- <113> 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 기관으로서 구리장 적층판 또는 플렉시블 기관에 전술한 레지스트 패턴 형성 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성한 후에, 이하의 공정을 거치는 것으로 행해진다.
- <114> 우선, 현상에 의해 노출한 기관의 구리면에 에칭하는 공정, 또는 도금하는 공정 등의 기지의 방법을 이용하여 도체 패턴을 형성하는 공정을 행한다.
- <115> 도금하는 공정에는, 구리 도금욕을 이용하여도 좋고, 시안화 귀금속 도금욕을 이용하여도 좋다.
- <116> 시안화 귀금속 도금의 귀금속으로서는, 예컨대, 금, 은이 있다.
- <117> 본원 발명에는, 시안화금 도금욕이 바람직하게 이용할 수 있다.
- <118> 시안화 금도금의 경우, 도금액은 시안착체를 포함하고 있고, 알칼리시안화욕(pH 8.5~13) 중성시안욕(pH 6~8.5), 산성시안욕(pH 3~6)으로 분류된다. 이들 도금 액은 시판되어 있는 것을 이용할 수 있다.
- <119> 본원 발명의 감광성 수지조성물은, 중성~알칼리성의 시안화 귀금속 도금에 견딜 수 있다.
- <120> 그 후, 레지스트 패턴을, 현상액보다도 강한 알칼리성을 갖는 수용액에 의해 기관으로부터 박리하는 박리 공정을 행하여 원하는 프린트 배선판을 얻는다. 박리용의 알칼리수용액(이하, 「박리액」이라고도 함)에 대해서도 특별히 제한은 없지만, 2 질량%~5 질량%의 농도의 NaOH, 또는 KOH의 수용액이 일반적으로 이용된다. 박리액에도, 소량의 수용성용매를 첨가하는 것은 가능하다. 또, 박리 공정에 있어서의 상기 박리액의 온도는, 40℃~70℃에서의 범위인 것이 바람직하다.
- <121> <요철 패턴을 갖는 기체의 제조 방법>
- <122> 전술한 레지스트 패턴 형성 방법에 의해 레지스트 패턴을 샌드 블래스트 공법에 의해 기관에 가공을 실시할 때의 보호 마스크 부재로서 사용할 수 있다.
- <123> 기관으로서는, 유리, 실리콘웨이퍼, 비정질실리콘, 다결정실리콘, 세라믹, 사파이어, 금속 재료 등을 들 수 있다. 이들 유리 등의 기관 상에, 전술한 레지스트 패턴 형성 방법과 같은 방법에 의해, 레지스트 패턴을 형성한다. 그 후, 형성된 레지스트 패턴 상에서 블러스트재를 분무하여 원하는 깊이로 절삭하는 샌드 블래스트 처리 공정, 기관 상에 잔존한 레지스트 패턴 부분을 알칼리 박리액 등으로 기관으로부터 제거하는 박리 공정을 거쳐서, 기관 상에 미세한 요철 패턴을 갖는 기체로 할 수 있다. 상기 샌드 블래스트 처리 공정에 이용하는 블러스트재는 공지의 것이 이용되고, 예컨대 SiC, SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, ZrO₂, 유리, 스테인리스 등의 2 μm~100 μm 정도의 미립자가 이용된다.
- <124> 전술한 샌드 블래스트 공법에 의한 요철 패턴을 갖는 기체의 제조 방법은, 플랫폼 패널 디스플레이의 칸막이 벽의 제조, 유기 EL의 유리캡 가공, 실리콘웨이퍼의 천공 가공 및 세라믹의 핀 직립(pin erection) 가공 등에 사용할 수 있다. 또한, 강유전체막 및 귀금속, 귀금속합금, 고용점금속 및 고용점금속화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 재료층의 전극 제조에 이용할 수 있다.
- <125> <반도체 패키지의 제조 방법>
- <126> 본 발명의 반도체 패키지의 제조 방법은, LSI로서의 회로 형성이 종료한 칩을 이하의 공정에 의해 실장함으로써 반도체 패키지를 제조한다.
- <127> 우선, 현상에 의해 얻어지는 레지스트 패턴 부착 기체에 있어서의 기체 금속이 노출한 부분에 황산동 도금, 또는, 전술한 시안화 귀금속 도금을 실시하여, 도체 패턴을 형성한다. 그 후, 레지스트 패턴을 전술한 프린트 배선판의 제조 방법과 동일한 방법으로 박리하는 박리 공정을 행하고, 주상(柱狀) 도금 이외의 부분에 대해서는 얇은 금속층을 제거하기 위해 에칭을 더 행하며, 상기 칩을 실장하여, 원하는 반도체 패키지를 얻는다.
- <128> <범프의 제조 방법>
- <129> 본 발명의 범프의 제조 방법은, LSI로서의 회로 형성이 종료한 칩을 실장하기 위해 행해지는 하기 공정에 의해 제조한다.
- <130> 우선, 현상에 의해 얻어지는 레지스트 패턴 부착 기체에 있어서의 기체 금속이 노출한 부분에 황산동 도금, 또는, 전술한 시안화 귀금속 도금을 실시하여, 도체 패턴을 형성한다. 그 후, 레지스트 패턴을 전술한 프린트 배선판의 제조 방법과 동일한 방법으로 박리하는 박리 공정을 행하여, 주상 도금 이외의 부분의 얇은 금속층을 에칭에 의해 제거하는 공정을 더 행함으로써, 원하는 범프를 얻는다.

- <131> <리드 프레임의 제조 방법>
- <132> 본 발명의 리드 프레임의 제조 방법은, 기관으로서 금속판, 예컨대, 구리, 구리합금, 또는 철계 합금에, 전술한 레지스트 패턴 형성 방법에 따라 레지스트 패턴을 형성한 후에, 이하의 공정을 거치는 것으로 행해진다.
- <133> 우선, 현상에 의해 노출한 기관을 에칭하여 도체 패턴을 형성하는 공정을 행한다. 그 후, 레지스트 패턴을 전술한 프린트 배선판의 제조 방법과 동일한 방법으로 박리하는 박리 공정을 행하여, 원하는 리드 프레임을 얻는다.
- <134> **실시예**
- <135> 이하, 본 발명의 실시형태의 예를 구체적으로 설명한다.
- <136> (실시예 1~11, 비교예 1)
- <137> 우선 실시예 및 비교예의 평가용 샘플의 제작 방법을 설명하고, 계속해서 얻어진 샘플에 대한 평가 방법 및 그 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- <138> 표 1에 있어서의 약호로 나타낸 감광성 수지 조성물 조합액 중의 재료 성분 B-1~K-1의 명칭을 표 2에 나타낸다.
- <139> 1. 평가용 샘플의 제작
- <140> 실시예 및 비교예에 있어서의 감광성 수지 적층체는 다음과 같이 하여 제작했다.
- <141> <카르복실기 함유바인더의 제작>
- <142> 우선, 하기에 나타내는 바인더를 준비했다.
- <143> (합성예)
- <144> 질소 도입구, 교반익근, 짐로트 및 온도계를 구비한 1000 cc의 사구 플라스크에, 질소 분위기 하에서 메틸에틸 케톤 300 g을 넣고, 온수욕의 온도를 80℃로 올렸다. 계속해서 메타크릴산/스티렌/벤질메타크릴레이트를 각각 30/20/50(질량비)의 조성비로 합계 400 g의 고형분의 용액을 조제했다. 이 조제액에, 아조비스이소부티로니트릴 3 g을 30 g의 메틸에틸케톤에 용해한 용액을 제작하여, 교반하면서 2시간 걸어 적하했다. 그 후 6시간 가열 교반했다(일차 중합). 그 후 아조비스이소부티로니트릴 6 g을 30 g의 메틸에틸케톤에 용해한 용액을 4시간마다 3회에 나누어 적하한 후, 5시간 가열 교반했다(이차 중합). 계속해서 메틸에틸케톤 240 g을 첨가하여 중합반응물을 플라스크로부터 추출하여, 바인더 용액 B-1을 얻었다. 이때의 중량 평균 분자량은 5.5만, 분산도는 2.6, 산당량은 290이었다. 얻어진 바인더 용액 B-1 중의 수지 고형분은, 41 질량%였다.
- <145> 마찬가지로 하여, 메타크릴산/스티렌/메틸메타크릴레이트= 25/25/50(중량비)이 되도록, 바인더 용액 B-2를 합성했다. 중합성 물질의 조성비 및 얻어진 바인더 용액의 수지 고형분, 중량 평균 분자량, 분산도, 산당량을 이하에 나타낸다.
- <146> 바인더 용액 B-1: 메타크릴산/스티렌/벤질메타크릴레이트= 30/20/50(중량비)(중량 평균 분자량 5.5만, 분산도 2.6, 산당량 290, 고형분 농도가 41 질량%인 메틸에틸케톤 용액).
- <147> 바인더 용액 B-2: 메타크릴산/스티렌/메틸메타크릴레이트= 25/25/50(중량비)(중량 평균 분자량 5.0만, 분산도 2.8, 산당량 344, 고형분 농도가 41 질량%인 메틸에틸케톤 용액).
- <148> <감광성 수지 적층체의 제작>
- <149> 표 1에 나타내는 조성의 감광성 수지조성물 및 용매를 잘 교반, 혼합하여 감광성 수지조성물 조합액으로 하고, 지지체로서 16 μm 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트필름의 표면에 바코터를 이용하여 균일하게 도포하며, 95℃의 건조기 내에서 4분간 건조하여 감광성 수지층을 형성했다. 감광성 수지층의 두께는 40 μm 였다.
- <150> 계속해서, 감광성 수지층의 폴리에틸렌테레프탈레이트필름을 적층하지 않는 표면 상에, 보호층으로서 23 μm 두께의 폴리에틸렌필름을 접합시켜 감광성 수지 적층체를 얻었다.
- <151> <기관 정면(整面)>
- <152> 해상도 평가용 기관, 밀착성 평가용 기관, 레지스트 박리성 평가용 기관, 알칼리성의 시안화 귀금속 도금욕에 대한 내성 평가용 기관은, 35 μm 압연 동박(銅箔)을 적층한 1.6 mm 두께의 구리장 적층판을 이용하여, 표면을 습식버프를 연마[쓰리엠(주)제조, 스카치브라이트(등록상표) HD#600, 2회 내왕]했다.

- <153> <라미네이트>
- <154> 감광성 수지 적층체의 폴리에틸렌필름을 박리하면서, 정면(整面)하여 60℃로 예열한 구리장 적층판에 핫몰라미네이터(아사히카세이일렉트로닉스(주)제조, AL-70)에 의해, 물 온도 105℃로 라미네이트했다. 에어 압력은 0.35 MPa로 하고, 라미네이트 속도는 1.5 m/min으로 했다.
- <155> <노광>
- <156> 감광성 수지층의 평가에 필요한 패턴 마스크를 지지체인 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에 두고, 초고압 수은 램프(오크제작소제조, HMW-201KB)에 의해 50 mJ/cm²의 노광량으로 노광했다.
- <157> <현상>
- <158> 폴리에틸렌테레프탈레이트필름을 박리한 후, 30℃의 1 질량% Na₂CO₃ 수용액을 소정 시간 스프레이하고, 감광성 수지층의 미노광 부분을 용해 제거했다. 이 때, 미노광 부분의 감광성 수지층이 완전히 용해하는 데 소요되는 가장 적은 시간을 최소 현상 시간으로 했다.
- <159> <도금 전처리>
- <160> 현상 후의 알칼리성의 시안화 귀금속 도금욕에 대한 내성 평가 기판을 산성 탈지 FRX(10% 수용액, 아토텍스재팬(주)제조)욕에 40℃로 4분 침지시켰다. 수세한 후, 10% 황산수용액에 실온 하에서 2분간 침지시켰다.
- <161> <시안화 금도금욕>
- <162> 시안화금칼륨 20 g/L, 인산일나트륨 15 g/L, 인산이나트륨 20 g/L의 조성의 도금욕을 이용하여 전류 밀도 0.5 A/m², 70℃로 10분간 도금을 행했다.
- <163> <박리>
- <164> 도금 처리를 한 평가 기판을 50℃, 3 질량%의 가성소다 수용액에서 스프레이하여 레지스트막을 박리 제거했다.
- <165> 2. 평가 방법
- <166> (1) 해상도 평가
- <167> 라미네이트 후 15분 경과한 해상도 평가용 기판을, 노광부와 미노광부의 폭이 1:1인 비율의 라인 패턴 마스크를 통해 노광했다. 최소 현상 시간의 2배의 현상시간으로 현상하여, 경화 레지스트 라인이 정상적으로 형성되어 있는 최소 마스크라인폭을 해상도의 값으로서 이하와 같이 순위 나눴다.
- <168> ◎: 해상도의 값이 20 μm 이하.
- <169> ○: 해상도의 값이 20 μm를 넘고, 25 μm 이하.
- <170> ×: 해상도의 값이 25 μm를 넘음.
- <171> (2) 밀착성 평가
- <172> 라미네이트 후 15분 경과한 밀착성 평가용 기판을, 노광부와 미노광부의 폭이 1:100인 비율의 라인 패턴 마스크를 통해 노광했다. 최소 현상 시간의 2배의 현상 시간으로 현상하여, 경화 레지스트라인이 정상적으로 형성되어 있는 최소 마스크 라인폭을 밀착성의 값으로서 이하와 같이 순위 나눴다.
- <173> ◎: 밀착성의 값이 20 μm 이하.
- <174> ○: 밀착성의 값이 20 μm를 넘고, 25 μm 이하.
- <175> ×: 밀착성의 값이 25 μm를 넘음.
- <176> (3) 레지스트 박리성 평가
- <177> 라미네이트 후 15분 경과한 레지스트 박리성 평가용 기판을, 6 cm× 6 cm의 패턴을 갖는 마스크를 통해 노광했다. 최소 현상 시간의 2배의 현상 시간으로 현상한 후, 50℃, 3 질량%의 가성소다수용액에 침지시켜, 레지스트막이 박리되는 시간을 측정하여, 이하와 같이 순위 나눴다.
- <178> ○: 박리 시간이 60초 이하

<179> △: 박리 시간이 60초를 넘고 120초 이하

<180> ×: 박리 시간이 120초를 넘음

<181> (4) 알칼리성의 시안화 귀금속 도금욕에 대한 내성 평가

<182> 라미네이트 후 15분 경과한 알칼리성의 시안화 귀금속 도금욕에 대한 내성 평가용 기관에, 노광부와 미노광부의 폭이 1:5인 비율의 라인 패턴 마스크를 통해 노광하고, 최소 현상 시간의 2배의 현상 시간으로 현상하여, 경화 레지스트 패턴을 얻었다. 그 후, 전술한 조건으로 시안화 금도금을 행하여, 경화레지스트 패턴을 더욱 박리했다. 레지스트 박리 후, 100 μm 부분의 금도금 라인을 광학현미경으로 관찰하여 도금액 내성을 이하와 같이 순위를 매겼다.

<183> ◎: 도금 침잠(plating submersion), 스며들기가 전혀 없고, 양호한 라인을 나타내고 있음.

<184> ○: 도금 침잠은 없고, 스며들기의 폭이 5 μm 미만임.

<185> △: 도금 침잠은 없고, 스며들기의 폭이 5 μm 이상이다.

<186> ×: 도금 침잠 발생.

<187> 3. 평가 결과

<188> 실시예 및 비교예의 평가 결과는 표 1에 나타냈다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	비교예 1
감광성 수지조성물 (질량부)	B-1	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	B-2											110	
	M-1	10							5	15	5	10	
	M-2		10			10	10	10					
	M-3			10									
	M-4				10								
	M-5					10			15	5	15	10	20
	M-6						10						
	M-7							10					
	M-8	10	10	10	10						10		
	M-9												
	M-10	15	15	15	15	15	15	15	15	15	5	15	15
	M-11	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	M-12	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	I-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	I-2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
용매 (질량부)	D-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	D-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	K-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
용매 (질량부)	메틸에틸케톤	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
해상도 평가 (단위: μm)	랭크	Q25	Q25	Q25	Q25	Q20	Q20	Q20	Q20	Q20	Q20	Q25	×30
밀착성	랭크	Q25	Q25	Q25	Q25	Q20	Q20	Q20	Q20	Q20	Q20	Q25	×30
박리성	랭크	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
알칼리성의 시안화귀금속의 도금욕에 대한 내성	랭크	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×

<189>

표 2

B-1	메타크릴산/스티렌/벤질메타크릴레이트(중합비가 30/20/50)의 조성을 가지고, 산당량이 290이며, 중량 평균 분자량이 5만 5천인 공중합체의 41 질량%(고형분)메틸에틸케톤용액
B-2	메틸메타크릴레이트/메타크릴산/스티렌(중합비가 50/25/25)의 조성을 가지고, 산당량이 344이며 중량 평균 분자량이 5만인 공중합체의 41 질량%(고형분)메틸에틸케톤용액
M-1	헥사메틸렌다이소시아네이트와 평균 4몰의 에틸렌옥사이드를 부가한 글리세린디메타크릴레이트와의 반응물
M-2	헥사메틸렌다이소시아네이트와 평균 5몰의 프로필렌옥사이드를 부가한 글리세린디메타크릴레이트와의 반응물
M-3	헥사메틸렌다이소시아네이트와 평균 4몰의 에틸렌옥사이드를 부가한 글리세린디메타크릴레이트와, 평균 6몰의 에틸렌옥사이드와 평균 13몰의 프로필렌옥사이드를 부가한 폴리알킬렌글리콜과의 반응물
M-4	헥사메틸렌다이소시아네이트와 평균 5몰의 프로필렌옥사이드를 부가한 글리세린디메타크릴레이트이며 평균 6몰의 에틸렌옥사이드와 평균 13몰의 프로필렌옥사이드를 부가한 폴리알킬렌글리콜과의 반응물
M-5	헥사메틸렌다이소시아네이트와 평균 5몰의 프로필렌글리콜을 갖는 모노메타크릴레이트와의 우레탄화합물
M-6	헥사메틸렌다이소시아네이트와 평균 5몰의 에틸렌글리콜을 갖는 모노메타크릴레이트와의 우레탄화합물
M-7	헥사메틸렌다이소시아네이트와 평균 5몰의 에틸렌글리콜을 갖는 모노메타크릴레이트와 평균 9몰의 프로필렌글리콜을 갖는 모노메타크릴레이트와의 우레탄화합물
M-8	비스페놀 A의 양단에 각각 평균 5몰씩의 에틸렌옥사이드를 부가한 폴리에틸렌글리콜의 디메타크릴레이트(신나카무라화학사제조 BPE-500, 제품명)
M-9	비스페놀 A의 양단에 각각 평균 2몰씩의 에틸렌옥사이드를 부가한 폴리에틸렌글리콜의 디메타크릴레이트(신나카무라화학사제조 BPE-200, 제품명)
M-10	평균 12몰의 프로필렌옥사이드를 부가한 폴리프로필렌글리콜에 에틸렌옥사이드를 양단에 각각 평균 3몰씩 더 부가한 폴리알킬렌글리콜의 디메타크릴레이트
M-11	트라이메틸올프로판에 평균 3몰의 에틸렌옥사이드를 부가한 트리아크릴레이트(신나카무라화학사 A-TMPT--3EO, 제품명)
M-12	4-노닐페닐헥타에틸렌글리콜디프로필렌글리콜아크릴레이트(니호유지(주)제조, LS-100A)
I-1	4, 4'-비스(디에틸아미노)벤조페논
I-2	2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체
D-1	다이아몬드그린
D-2	로이코크리스탈바이올렛
K-1	1-(2-디-n-부틸아미노메틸)-5-카복실벤조트리아졸과 1-(2-디-n-부틸아미노메틸)-6-카복실벤조트리아졸의 1:1 혼합물

산업상 이용 가능성

본 발명은, 프린트 배선판의 제조, 플렉시블 프린트 배선판의 제조, IC칩 탑재용 리드 프레임(이하, 리드 프레임이라고 함)의 제조, 메탈 마스크 제조 등의 금속박 정밀 가공, BGA(볼 그리드 어레이)나 CSP(칩 사이즈 패키지) 등의 반도체 패키지 제조, TAB(Tape Automated Bonding)나 COF(Chip On Film: 반도체 IC를 필름형의 미세 배선판 상에 탑재한 것)로 대표되는 테이프 기판의 제조, 반도체 범프의 제조, 플랫 패널 디스플레이 분야에 있어서의 ITO 전극, 어드레스 전극, 또는 전자파 실드 등의 부재의 제조에 이용할 수 있다.