

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ G03F 7/027	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년10월18일 10-0521999 2005년10월10일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2002-0052692 2002년09월03일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0021185 2004년03월10일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 주식회사 코오롱
 경기 과천시 별양동 1-23

(72) 발명자 최준혁
 경기도용인시기홍읍상갈리금화마을대우현대아파트112동1104호

 한국현
 경기도성남시중원구성남동4362번지

 노중현
 부산광역시부산진구전포1동339-2한우맨션301호

(74) 대리인 김능균

심사관 : 이재형

(54) 샌드블라스트 레지스트용 감광성수지 조성물

요약

본 발명은 샌드블라스트 레지스트용 감광성 수지 조성물로서, 이는 분자 말단이 알킬그룹인 폴리알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트 화합물, 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트 화합물 중에서 선택된 화합물, 더하여 분자사슬 말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르 화합물, 디이소시아네이트 화합물 및 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트 화합물로부터 얻어지며 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄 화합물로부터 선택된 화합물을 광중합 올리고머로 포함하는 것으로, 이와같이 얻어진 감광성 수지 조성물을 포함하는 레지스트는 반응성이 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄 화합물만을 사용한 경우나 여기에 드라이 필름에서 주로 사용하여 왔던 불포화 (메타)아크릴레이트 화합물을 혼용하여 사용한 경우보다 현저히 개선되며, 특히 카르복시기를 가진 셀룰로스 화합물을 알칼리 수용성 고분자로 사용할 경우 심했던 자외선 경화된 부위에 대한 현상 후 감광성 수지 조성물 표면의 손상이 현저히 개선되는 바, 결과적으로 고해상도 및 고해상의 PDP 제조를 가능케 할 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 샌드블라스트 레지스터용 감광성 수지조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 우레탄 계열의 (메타)아크릴레이트와 비우레탄계열의 에틸렌옥사이드와 프로필렌 옥사이드 공중합체를 포함하고 있는 (메타)아크릴레이트를 광중합 올리고머로 포함하여 PDP(Plasma Display Panel)의 고해상화에 따라 드라이 필름 레지스트의 고해상도 및 고밀착력 요구 물성을 해결할 수 있는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

드라이 필름 레지스트는 인쇄회로기판 제조에 있어서 회로 패터닝을 위한 기본 소재로 널리 사용되어지고 있으며 최근에 들어서는 그 활용 범위가 점점 더 확대되어지고 있다.

과거에 액상 레지스트에서 행해지던 많은 영역들을 드라이 필름 레지스트로 전환하고자 하는 노력들이 진행 중에 있으며, IC 패키징, 리드 프레임(Lead Frame)이나 BGA(Ball Grid Alley) 공정에서는 드라이 필름 레지스트들이 많이 사용되어지고 있다. 최근에 들어서는 PDP(Plasma Display Panel)제조에 있어서 투명전극인 ITO(Indium Tin Oxide)의 패터닝 공정과 격벽형성 공정에 드라이필름 포토 레지스트가 많이 사용되어지고 있다.

드라이 필름 레지스트를 이용하여 PDP(Plasma Display Panel) 하판의 격벽을 형성하는 공정은, 격벽재가 인쇄된 PDP(Plasma Display Panel) 소재에 가열롤라를 이용하여 드라이 필름 레지스트를 라미네이션한다. 이 공정에서는 라미네이터를 이용하여 DFR의 보호 필름을 벗겨내면서 DFR의 포토레지스트층을 격벽재 위에 라미네이션시킨다. 일반적으로 라미네이션 속도 0.5~3.5m/min, 온도 100~130℃, 로울러 압력 가열롤압력 10~90psi에서 진행한다.

라미네이션 공정을 거친 유리기판을 기판의 안정화를 위하여 15분이상 방치한 후 원하는 회로패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 드라이 필름 레지스트의 포토레지스트에 대해 노광을 진행한다. 이 과정에서 포토마스크에 자외선을 조사하면 자외선이 조사된 포토레지스트는 조사된 부위에서 함유된 광개시제에 의해 중합이 개시된다. 먼저 초기에는 포토레지스트내의 산소가 소모되고, 다음 활성화된 모노머가 중합되어 가교반응이 일어나고 그 후 많은 양의 모노머가 소모되면서 중합반응이 진행된다. 한편 미노광부위는 가교 반응이 진행되지 않은 상태로 존재하게 된다.

다음, 포토레지스트의 미노광 부분을 제거하는 현상공정을 진행하는데, 알칼리 현상성 드라이 필름 레지스트인 경우 현상액으로 0.2~1.2wt%의 포타슘카보네이트 및 소듐카보네이트 수용액이 사용된다. 이 공정에서 미노광 부분의 포토레지스트는 현상액 내에서 결합제 고분자의 카르복시산과 현상액의 비누화 반응에 의해서 씻겨 나가고, 경화된 포토레지스트는 격벽재 표면 위에 잔류하게 된다.

위와 같이 드라이 필름 레지스트가 패터닝된 유리기판은 샌드블라스팅(sandblasting) 공정에 의하여 격벽 패턴을 형성하게 된다. 상기 샌드블라스팅 공정에서 격벽재 위에 형성된 드라이 필름 패턴은 밑에 있는 격벽재료가 깎이는 것을 방지하는 보호막 역할을 한다.

그 후, 상기 드라이 필름 레지스트의 패턴을 제거하는 박리공정, 그리고 격벽재를 경화시키는 소성공정을 함으로써 격벽형성이 완성된다.

그런데 자외선에 의하여 경화된 드라이 필름 레지스트를 제거시키는 박리공정에 있어서, 일반적으로 인쇄회로 기판에서 주로 사용되어지고 있는 NaOH 수용액이나 KOH 수용액을 사용하여 박리를 수행할 경우에는 박리공정 도중에 소성되지 않은 상태의 격벽이 무너지는 현상이 발생됨에 따라 아민계통의 전용 박리액이나 공정수정을 통하여 이러한 문제점을 해결해 나가고 있다. 그러나 아민계통의 전용 박리액을 사용한 경우 드라이 필름 레지스트의 박리시편 크기가 너무 작아 연마재에 의하여 유발된 격벽의 표면에 끼는 현상이 발생되며 이 경우 심각한 불량요인으로 작용한다.

또한 납유리기판의 경우 표면이 매우 거칠어서 추종성 불량에 의한 드라이 필름 레지스트의 밀착불량이 따르며, 이로 인한 격벽의 손상이 관찰되기도 한다.

샌드블라스트 레지스터용 수지 조성물에 관한 종래기술의 일례로, 일본공개특허 소60-10242에는 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물과 단관능성 에틸렌성 불포화 화합물, 그리고 광중합 개시제들로 이루어지는 샌드블라스트 레지스터용 수지조성물이 개시되어 있고, 일본공개특허 소55-103554에는 불포화 폴리에스터, 불포화 모노머, 그리고 광중합개시제로 이루어진 샌드블라스트 레지스터용 수지조성물이 개시되어 있다. 그리고, 일본공개특허 평2-69754에는 폴리비닐알코올과 디아조수지로 이루어진 샌드블라스트용 수지조성물이 개시되어 있다.

그러나, 이들 수지조성물은 액상의 형태이므로 다루기가 어렵고 수지조성물의 두께를 제어하기 어려운 문제점이 있다.

한편, 일본공개특허 평6-161097호와 평6-161098호에는 말단에 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 우레탄 올리고머, 셀룰로스 유도체 또는 에틸렌성 불포화 이중 결합 함유 화합물, 광중합 개시제를 포함한 감광성 수지조성물이 개시되어 있다.

그리고, 국내 특허 제198725호, 미국특허 제6200733호, 제5924912호, 제6322947호, 일본 특허공개 평8-54734, 평11-119430, 일본특허공개 2000-66391호에서는 광중합 개시제; 알칼리 가용성 고분자 화합물; 그리고 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르화합물, 디이소시아네이트화합물 및 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물로부터 얻어진 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물을 구성성분으로 하는 샌드블래스트 레지스트의 제조 기술이 개시되어 있다.

그러나, 상기 기술의 경우 탄성이 높고 유연하며 알칼리 현상성은 양호하나, 반응성 올리고머로 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물을 사용함에 따라서 반응성이 낮아 내알칼리현상성이 부족하며 막의 강도가 다소 약하여 샌드블래스트 공정을 이용한 고해상도의 PDP(Plasma Display Panel)에 적용하는데 어려움이 있다.

다시말해, 기존의 샌드블래스트 레지스트용 수지조성물은 광중합 개시제, 알칼리 가용성 고분자 화합물, 그리고 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르화합물, 디이소시아네이트화합물 및 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물로부터 얻어진 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물을 구성성분하고 있는데, 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물을 반응성올리고머로 사용한 경우 반응성이 떨어져 내알칼리 현상성이 저하되어 드라이 필름 레지스트의 밀착력이 떨어지는 동시에 현상 후 드라이 필름 레지스트 패턴의 팽윤성(swelling)이 증가되어 해상도에도 악영향을 끼친다. 또한 상기 수지조성물에서 언급된 알칼리 수용성 고분자화합물의 경우, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산에스테르와의 공중합체 및 카르복시기함유 셀룰로스 화합물로 이루어진 군에서 선택된 것으로 되어 있는데, 특히 카르복시기함유 셀룰로스 화합물을 사용한 경우 알칼리 수용액에 대한 내약품성이 매우 나빠져 현상공정에서 형성된 패턴의 손상이 심해짐에 따라서 고해상, 고밀착성의 패턴 형성이 어렵게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

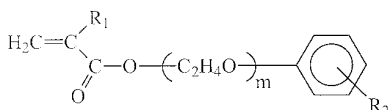
따라서 본 발명자들은 상기 조성물의 문제점인 셀룰로스 화합물을 바인더 폴리머로 사용하고 반응성 올리고머로서 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물을 동시에 사용하였을 경우에 발생하는 내알칼리 약품성의 현저한 저하라는 단점을 보완하기 위하여 연구노력하던 중, 특성의 모노 또는 다관능성 반응성 불포화 (메타)아크릴레이트를 가소제와 함께 사용한 결과, 해상도가 현저히 증가하는 동시에 내알칼리 약품성이 증가되어 세션밀착력도 현저히 증가함을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명은 샌드블래스트 레지스트 본래 요구대로 탄성 및 유연성이 양호하고, 기재표면에 대한 밀착성이 우수한 포토리소그래피에 의해 패턴화된 레지스트층을 부여할 수 있고, 또 알칼리 현상성 및 박리성이 양호한 샌드블래스트 레지스트용 감광성 수지 조성물을 제공하는 데 그 목적이 있다.

특히, 본 발명에서는 우레탄계열의 (메타)아크릴레이트와 비우레탄계열의 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드 공중합체를 포함하고 있는 (메타)아크릴레이트 및 가소제를 사용하여 PDP(Plasma Display Panel)의 고해상화에 따른 드라이 필름에 고해상도 및 고밀착력 요구 물성을 해결할 수 있는 샌드블래스트 레지스트용 감광성 수지 조성물을 제공하는 데 그 목적이 있다.

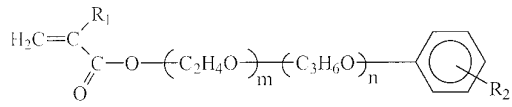
상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 샌드블래스트 레지스트용 감광성 수지 조성물은 알칼리 수용성 고분자 화합물, 광중합성 올리고머, 광중합 개시제 및 첨가제를 포함하는 조성물로서, 이때 광중합성 올리고머는 다음 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 분자 말단이 알킬그룹인 폴리알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트 화합물 및 다음 화학식 5 내지 8로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트 화합물 중에서 선택된 적어도 하나 이상의 것을 포함하는 것임을 그 특징으로 한다.

화학식 1



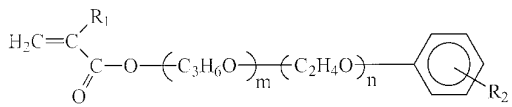
상기 식에서, R₁은 수소원자 또는 메틸기이고, R₂는 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며, m은 1~30의 정수이다.

화학식 2



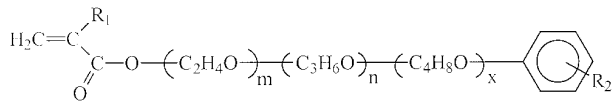
상기 식에서, R₁, R₂ 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며, n은 1 내지 30의 정수로서, n+ m은 2~50의 정수를 만족한다.

화학식 3



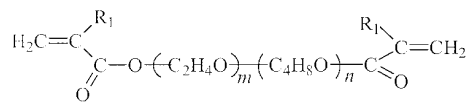
상기 식에서, R₁, R₂, m 및 n은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

화학식 4



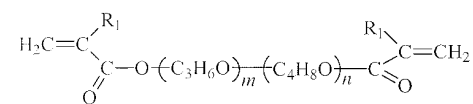
상기 식에서, R₁, R₂, m, n은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같으며, x는 1 내지 30의 정수로서, m+ n+ x는 6 내지 30을 만족한다.

화학식 5



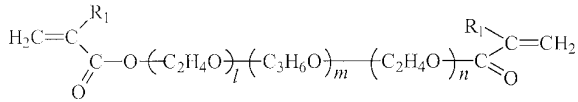
상기 식에서, R₁은 수소원자 또는 메틸기이고, m은 1~30의 정수이고, n은 1~30의 정수이며, m+ n은 3~30의 정수를 만족한다.

화학식 6



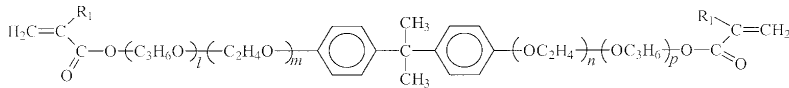
상기 식에서, R₁, m 및 n은 상기 화학식 5에서 정의한 바와 같다.

화학식 7



상기 식에서, R₁, m, n은 상기 화학식 5에서 정의한 바와 같고, l은 1~30의 정수로서, m+n+l=3~50의 정수를 만족한다.

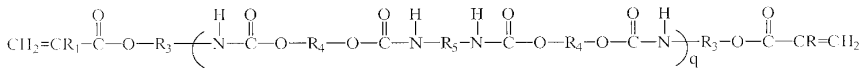
화학식 8



상기 식에서, R₁, m, n, l은 상기 화학식 7에서 정의한 바와 같고, p는 1~30의 정수로서, l+m+n+p=4~40의 정수를 만족한다.

또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 상기와 같은 광중합 올리고머와 다음 화학식 9로 표시되는 분자사슬 말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르 화합물, 디이소시아네이트 화합물 및 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트 화합물로부터 얻어지며 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄 화합물로부터 선택된 적어도 하나 이상의 것의 혼합물임을 그 특징으로 한다.

화학식 9



상기 식에서, R₁ 및 R은 서로 같거나 다른 것으로서 수소원자 또는 메틸기이고, R₃는 알킬렌기 또는 알킬렌에테르기, R₄는 디이소시아네이트 유도체에서 2개의 이소시아네이트기를 제거함으로써 유도된 2가 잔기이고, R₅는 분자 말단이 하이드록시기이며 주사슬의 구조가 폴리에테르 및 폴리에스테르인 디올 유도체에서 하이드록시기를 제거함으로써 유도된 2가 잔기이고, q는 1~10이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 알칼리 현상성이 우수한 샌드블래스트 레지스트용 감광성 수지조성물에 관한 것으로, 특히 내 알칼리약품성이 우수하여 현상공정 후 레지스트의 밀착력이 아주 우수한 특징을 갖는 샌드블래스트 레지스트용 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 상기 샌드블래스트 레지스트는 유연성과 탄성이 우수하고 미세한 패턴의 형성이 가능하다.

상술한 바와 같이, 기존의 샌드블래스트 내성을 향상시키기 위하여 광중합성 올리고머로 분자 내에 적어도 하나 이상의 (메타)아크릴레이트기를 가지는 폴리우레탄 화합물을 사용한 종래기술(한국 특허 제198725호; 미국특허 제 6,200,733호; 미국특허 제5,924,912호; 미국특허 제6,322,947호)에 있어서, 우레탄기를 포함하는 상기 화합물들은 탄성 및 연성은 우수하나 반응성이 낮은 동시에, 주로 카르복시기를 함유한 셀룰로스 유도체를 바인더 폴리머로 사용한 경우에는 현상액에 내알칼리약품성이 떨어지므로 세션밀착력이 떨어지는 단점이 있다. 또한 한국특허 제198725호에서, 부가물질로 사용된 광중합성 모노머(단관능성 모노머 및 다관능성 모노머)의 함량을 전체 광중합성 조성물에 대하여 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 가지는 폴리우레탄 화합물 100중량부에 대하여 20중량부 이하로 한정하는 것은 이들 광중합성모노머가 많이 들어갈 경우, 자외선 경화공정 후 레지스트가 취약(brittle)해져서 내샌드블래스트성이 떨어지는 문제가 있기 때문이다.

따라서 본 발명에서는 광중합성 올리고머로 분자 내에 적어도 하나 이상의 (메타)아크릴레이트기를 가지는 폴리우레탄 화합물 외에 특정 에틸렌성 불포화기를 갖는 광중합성 화합물을 사용하고 가소제를 첨가하여 드라이 필름 포토레지스트의 노광공정 후 탄성 및 연성을 증가시키며 반응성 및 내현상액약품성을 증가시켜 고밀착성 및 고해상도를 구현하도록 한 것이다.

본 발명에서 감광성 수지 조성물이라 함은, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름과 폴리에틸렌(PE) 필름 사이에 위치한 포토레지스트 층을 말하는데, 여기서 포토레지스트 층은 (a)광중합개시제, (b)알칼리 현상성 바인더폴리머, (c)광중합성 올리고머 및 (d)각종 첨가제를 포함한다.

감광성 수지 조성물은 특히 샌드블래스팅 공정 동안 기관에 대한 밀착성이 우수하여야 하며 샌드블래스팅의 기계적인 내충격성을 가지기 위하여 우수한 탄성과 유연성이 요구된다.

감광성 수지 조성물을 구성하는 각 조성을 살펴보면 다음과 같다.

(a)광중합 개시제

상기 감광성 수지 조성물에서 광중합 개시제라 함은 광개시제는 UV 및 기타 radiation에 의해서 광중합성 올리고머의 연쇄반응을 개시시키는 물질로서, 드라이 필름 레지스트의 경화에 중요한 역할을 하는 화합물이다.

이같은 광개시제로 사용할 수 있는 화합물로는 안트라퀴논 유도체 즉, 2-메틸 안트라퀴논과 2-에틸 안트라퀴논, 벤조인 유도체 즉, 벤조인 메틸 에테르, 벤조페논, 페난트렌 퀴논, 그리고 4,4'-비스-(디메틸아미노)벤조페논 등을 들 수 있다.

이 외에도 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-디에톡시아세토페논, 벤질케톤 디메틸아세탈, 벤질케톤 β-메톡시 디에틸아세탈, 1-페닐-1,2-프로필디옥심-*o,o'*-(2-카르보닐)에톡시에테르, 메틸 *o*-벤조일벤조에이트, 비스[4-디메틸아미노페닐]케톤, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 벤질, 벤조인, 메톡시벤조인, 에톡시벤조인, 이소프로폭시벤조인, *n*-부톡시벤조인, 이소부톡시벤조인, *tert*-부톡시벤조인, *p*-디메틸아미노아세토페논, *p-tert*-부틸트리클로로아세토페논, *p-tert*-부틸디클로로아세토페논, 티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 디벤조수베론, α,α-디클로로-4-페녹시아세토페논, 펜틸 4-디메틸아미노벤조에이트 중에서 선택된 화합물을 광중합 개시제로서 사용할 수 있다. 광개시제의 함량은 전체 감광성 수지 조성의 고형분 함량 중 2~10중량%인 것이 바람직하다.

(b)알칼리 수용성 고분자 화합물

본 발명 감광성 수지 조성물에 있어서 알칼리 수용성 고분자 화합물은 (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산에스테르와의 공중합체 및 카르복시기함유 셀룰로오스수지로 이루어진 군에서 바람직하게 선택한 알칼리가용성 고분자수지이다.

(메타)아크릴산과 (메타)아크릴산에스테르와의 공중합체로서, 구체적으로는 다음에서 선택된 둘 이상의 모노머들의 공중합을 통해 얻어진 공중합 아크릴산 고분자이다; 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 2-히드록시 에틸 아크릴레이트, 2-히드록시 에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시 프로필 아크릴레이트, 2-히드록시 프로필 메타크릴레이트, 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, 스타이렌, α-메틸 스타이렌으로 합성된 선형 아크릴산 고분자로는 드라이 필름 레지스트의 코팅성, 추종성, 그리고 회로형성 후 레지스트 자체의 기계적 강도를 고려해서 평균분자량이 20,000~150,000이며, 유리전이온도는 20~150℃ 범위인 고분자 화합물이다. 카르복시산 바인더 폴리머의 함량은 전체 감광성 수지 조성의 고형분 함량 중 20~80중량%인 것이 바람직하다.

바람직한 (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산에스테르와의 공중합체는 유리전이온도가 비교적 낮은 근상공업주식회사의 하이필 M-0619와 M-0919를 사용하였다.

바람직한 카르복시기함유 셀룰로스 수지의 예로는 히드록시에틸카르복시메틸셀룰로스, 셀룰로스아세테이트하이드로전프탈레이트, 및 히드록시프로필메틸셀룰로스프탈레이트 등이 있으나, 히드록시메틸셀룰로스프탈레이트가 안정성, 고품질의 건조막, 우수한 피막형성능 그리고 양호한 알칼리 현상성 및 박리성의 관점에서 바람직하다.

실시예에서 사용된 바인더 폴리머는 다음과 같다; Hi-pearl M-0619: 분자량 60,200, Mw/Mn 1.93, 산가 124.5mgKOH/g, KOLON BP-120 : 분자량 75,400 Mw/Mn 1.93, 산가 124.5mgKOH/g, 셀룰로스아세이트하이드로 전프탈레이트(CAP): ALDRICH (catalog. no. 32,807-3), 히드록시프로필메틸셀룰로스프탈레이트(HPMCP): ALDRICH (catalog. no. 43,519-8)

(c)광중합성 올리고머

본 발명의 핵심사항인 광중합성 올리고머는 (c-1)상기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 분자 말단이 알킬그룹인 폴리알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트화합물; (c-2)상기 화학식 5 내지 8로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트 화합물; (c-3)상기 화학식 9로 표시되는 분자사슬 말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르화합물 및 디이소시아네이트화합물 및 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물로부터 얻어진 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물 중 적어도 하나 이상의 물질을 포함한다.

광중합 올리고머로서 (c-1) 및 (c-2)로부터 선택된 적어도 하나 이상과, (c-3) 화합물을 혼합사용할 경우 (c-3) 화합물 100중량부에 대하여 (c-1) 또는 (c-2) 화합물을 5~70중량부로 사용하는 것이 바람직하다. 만일 (c-1) 또는 (c-2)의 함량이 (c-3) 화합물 100중량부에 대하여 70중량부 초과면 드라이 필름 레지스트의 탄성이 감소하며 내샌드블래스팅성이 감소하는 문제가 있을 수 있다.

특히 본 발명에서는 광중합성 올리고머로 (c-1)성분과 (c-2)성분을 사용할 경우에 자외선 경화 후 드라이 필름이 hard 해져 샌드블래스팅의 기계적인 충격에 대한 내성의 원동력인 유연성을 잃어버리게 되는 단점이 있는데, 이러한 단점을 해결하기 위하여 적절한 가소제를 첨가하는 것이 바람직하다.

상기 화학식 9로 표시되는 올리고머의 제조에서 사용되는 구체 화합물들을 살펴보면 다음과 같다; 상기 폴리에스테르 또는 폴리에테르 화합물 그룹을 포함하는 디올 유도체와 반응하는 바람직한 디이소시아네이트 화합물의 예로는, 디메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 헵타메틸렌디이소시아네이트, 1,5-디이소시아네이트-2,2-디메틸펜탄, 옥타메틸렌디이소시아네이트, 1,6-디이소시아네이트-2,5-디메틸헥산, 1,5-디이소시아네이트-2,2,4-트리메틸펜탄, 노나메틸렌디이소시아네이트, 1,6-디이소시아네이트-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디이소시아네이트-2,4,4-트리메틸헥산, 데카메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐페탄-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,2'-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸-사이클로헥산, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트 등의 지방족 또는 지방족 고리 디이소시아네이트 화합물과 이들 방향족 고리 디이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다.

상기 디이소시아네이트 화합물과 반응하는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 그룹을 포함하는 디올 유도체에서 폴리에테르라 함은 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 테트라하이드로퓨란의 개환반응으로부터 기인된 호모 및 코폴리머를 말하며, 폴리에스테르라 함은 락톤의 개환 중합에 의해 얻어지는 폴리에스테르 화합물로서, δ-발레로락톤, ε-카프로락톤, β-프로피오락톤, α-메틸-β-프로피오락톤, β-메틸-β-프로피오락톤, α,α-디메틸-β-프로피오락톤, β,β-디메틸-β-프로피오락톤 등을 들 수 있으며, 분자의 말단이 하이드록시기이며 주사슬이 에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 그리고 디프로필렌 글리콜의 디올과 아디프산, 프탈산과 같은 디카르복실산 유도체 화합물을 말한다.

이와같이 광중합성 올리고머로 (c-1)분자 말단이 알킬그룹인 폴리알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트화합물, (c-2) 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트 화합물, (c-3)분자사슬 말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르화합물, 디이소시아네이트화합물 및 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물로부터 얻어진, 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물 중 적어도 하나 이상의 물질을 사용하고, 여기에 통상의 알칼리 수용성 고분자 화합물, 광중합 개시제 및 가소제와 혼합하여 만든 감광성 수지 조성물의 경우, 감광성 수지 조성물은 반응성에 있어서 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물만을 광중합성 올리고머로 사용한 경우보다 현저히 개선되며, 특히, 카르복시기를 가진 셀룰로스화합물을 알칼리 수용성 고분자 화합물로 사용했을 경우 심했던 자외선 경화된 부위에 대한 현상 후 감광성 수지조성물의 표면의 손상이 현저히 개선됨에 따라서 고해상도 및 고해상의 PDP 제조가 가능해질 수 있다.

알칼리 수용성 고분자 화합물과 광중합 올리고머의 중량비는 고형분 함량을 기준으로 70:30~5:95가 바람직한 바, 만일 그 비가 상기 범위를 벗어나면 드라이 필름의 피막특성이 급격하게 저하되거나, cold flow라 불리는 edge fusion이 발생하는 문제가 있을 수 있다.

실시예 1			
조성		함량(중량부)	비고
알칼리 수용성 고분자 화합물	CAP(Aldrich)	160.0	25wt% in MEK
광개시제	벤조페논	2.0	
	4,4'-(비스디에틸아미노)벤조페논	3.0	
	루코 크리스탈 바이올렛	3.0	
	톨루엔술폰산1수화물	0.5	
	다이아몬드 그린 GH	0.5	
광중합성 올리고머	50ADET-1800 (일본유지)	10.0	40.0
	PU-280(주식회사 미원)	20.0	
	PU-210(주식회사 미원)	10.0	
가소제	트리에틸렌 글리콜 디아세테이트 (ALDRICH)	3.0	
용매	메틸에틸케톤	13.0	

표 2.

실시예 2			
조성		함량(중량부)	비고
알칼리 수용성 고분자 화합물	CAP (Aldrich)	160.0	25wt% in MEK
광개시제	벤조페논	2.0	
	4,4'-(비스디에틸아미노)벤조페논	3.0	
	루코 크리스탈 바이올렛	3.0	
	톨루엔술폰산1수화물	0.5	
	다이아몬드 그린 GH	0.5	
광중합성 올리고머	50ADET-1800 (일본유지)	20.0	
	70ANEP-550 (일본유지)	20.0	
가소제	트리에틸렌 글리콜 디아세테이트(ALDRICH)	3.0	
용매	메틸에틸케톤	20.0	

표 3.

비교예 1			
조성		함량(중량부)	비고
알칼리 수용성 고분자 화합물	CAP (Aldrich)	160	25wt% in MEK
광개시제	벤조페논	2.0	
	4,4'-(비스디에틸아미노)벤조페논	3.0	
	루코 크리스탈 바이올렛	3.0	
	톨루엔술폰산1수화물	0.5	
	다이아몬드 그린 GH	0.5	
광중합성 올리고머	9G (신나카무라)	10.0	
	PU-280 (주식회사 미원)	20.0	
	PU-210 (주식회사 미원)	10.0	
가소제	트리에틸렌 글리콜 디아세테이트(ALDRICH)	3.0	
용매	메틸에틸케톤	20.0	

표 4.

비교예 2			
조성		합량(중량부)	비고
알칼리 수용성 고분자 화합물	HPMCP(Aldrich)	160	25wt% in MEK
광개시제	벤조페논	2.0	
	4,4'-(비스디에틸아미노)벤조페논	3.0	
	루코 크리스탈 바이올렛	3.0	
	톨루엔술폰산1수화물	0.5	
	다이아몬드 그린 GH	0.5	
광중합성 올리고머	9G (신나카무라)	12.5	
	BPE-1300N (신나카무라)	12.5	
가소제	트리에틸렌글리콜 디아세테이트(ALDRICH)	3.0	
용매	메틸에틸케톤	20.0	

상기 표 1 내지 4에 따라 감광성 수지 조성물의 혼합액을 만든 후 이를 20마이크론의 PET 필름위에 코팅 바를 이용하여 균일한 두께(40 μ m)로 코팅한 후 열풍오븐 속에서 80 $^{\circ}$ C에서 약 5분 정도 건조시키고 이 위에 PE 필름을 라미네이션시켜 샌드블래스트 레지스트를 완성하였다.

상기 완성된 샌드블래스트 레지스트를 유리기관위에 PE 필름을 제거하고 난 후 가열압착롤러를 이용하여 라미네이션시켰다. 여기에 5 μ m 단위로 나누어져 있는 10~200 μ m의 포토마스크를 이용하여 레지스트의 밀착력과 해상도를 측정하였다. 밀착력의 경우 포토마스크의 패턴은 Line/Space=x:400(단위: μ m)이며 해상도의 경우는 Line/Space =400:y(단위: μ m)로 되어 있다. 반응성의 측도로 사용되어지는 감도는 Stouffer Graphic Arts Equipment Co.)의 21단 스텝 tablet을 사용하여 레지스트를 기준으로 하여 측정하였다. 샌드블래스트 레지스트의 중요한 물성인 샌드블래스트 내성은 PE필름을 제거시킨 후 유리기관 위에 드라이 필름을 라미네이션하고 여기에 5kW 평행광 노광기를 이용하여 100mJ/cm²(실제 드라이 필름이 받는 노광에너지=포토마스크 아래에서 측정한 UV에너지)를 조사하였다. 이후에 PET 필름을 제거하고 여기에 연마제를 샌드블래스터 노즐을 이용하여 1.5kg/cm²의 압력으로 분사시켜 드라이 필름의 막이 완전히 제거되는데 까지 걸리는 시간을 측정하였다. 여기서 샌드블래스트 노즐과 기관사이의 거리는 1cm이다.

경화 부위의 현상액에 대한 내성은 현상 후 세척액을 건조시키지 않은 상태에서 경화부위의 표면을 손으로 문질러 레지스트가 녹아나는 정도로 측정하였다. 이 경우, 경화부위의 표면이 약간 녹아나는 느낌이 있을 경우에 少, 완전히 녹아나는 경우 多, 그리고 소와 다의 중간 정도의 녹아나는 느낌이 있을 경우 中으로 표시하였다.

그 결과는 다음 표 5에 나타낸 바와 같다.

표 5.

	노광량*1	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2
현상 후 경화 면의 현상액에 대한 손상		中	少	多	少
샌드블래스팅 내성		180 초	150 초	130 초	90 초
감도*2	70	8/21	8.5/21	6/21	9/21
	100	9/21	9.5/21	6.5/21	10.5/21
	150	10/21	11/21	7.5/20	13/21
해상도*3 (μm)	30	40	35	55	80
	40	47	40	65	100
	50	60	45	75	130
세선밀착력 (μm)	30	40	30	50	30
	40	30	25	40	25
	50	25	20	30	25
*1 artwork 밑에서의 노광량, 즉 드라이 필름 포토레지스트가 받는 노광량(mJ/cm^2)					
*2 감도는 Stouffer 21 step tablet으로 측정된 것이다.					
*3 해상도는 회로라인과 회로라인 사이의 공간을 1:1로 하여 측정된 것이다.					
*4 드라이 필름 포토레지스트의 라미네이션 조건: HAKUTO MACH 610i; 온도 115℃; 압력 4kgf/cm ² ; 스피드 2.5m/min; 예열 온도 80℃					
*5 드라이 필름 포토레지스트의 노광조건: Perkin-Elmer™ OB7120(평행광 노광기)					
*6 드라이 필름 포토레지스트의 현상조건: 현상액 Na ₂ CO ₃ 농도 0.5중량%; 온도 30℃, 스프레이 압력 1.5Kgf/cm ² , 과단점 65%					

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

삭제

발명의 효과

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 분자 말단이 알킬그룹인 폴리알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트 화합물, 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트 화합물 중에서 선택된 화합물, 더하여 분자사슬 말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르 화합물, 디이소시아네이트 화합물 및 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트 화합물로부터 얻어지며 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄 화합물로부터 선택된 화합물을 광중합 올리고머로 포함하고, 여기에 가소제를 혼합 사용하는 감광성 수지 조성물은 반응성이 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄 화합물만을 사용한 경우나 여기에 드라이 필름에서 주로 사용하여 왔던 불포화 (메타)아크릴레이트 화합물을 혼용하여 사용한 경우보다 현저히 개선되며, 특히 카르복시기를 가진 셀룰로스 화합물을 알칼리 수용성 고분자로 사용할 경우 심했던 자외선 경화된 부위에 대한 현상 후 감광성 수지 조성물 표면의 손상이 현저히 개선되는 바, 결과적으로 고해상도 및 고해상의 PDP 제조를 가능케 할 수 있는 샌드블래스터 레지스터를 제공할 수 있다.

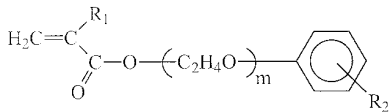
(57) 청구의 범위

청구항 1.

알칼리 수용성 고분자 화합물, 광중합 올리고머, 광중합 개시제 및 첨가제를 포함하는 샌드블래스터 레지스터용 감광성 수지 조성물에 있어서,

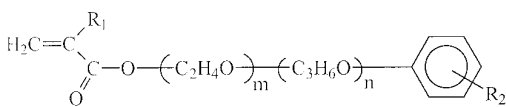
상기 광중합 올리고머는 다음 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로부터 선택된 분자 말단이 알킬그룹인 폴리알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트 화합물 및 다음 화학식 5 내지 8로 표시되는 화합물로부터 선택된 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트 화합물 중에서 선택된 적어도 하나 이상의 것임을 특징으로 하는 샌드블래스터 레지스터용 감광성 수지 조성물.

화학식 1



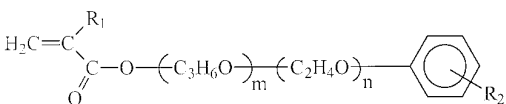
상기 식에서, R₁은 수소원자 또는 메틸기이고, R₂는 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며, m은 1~30의 정수이다.

화학식 2



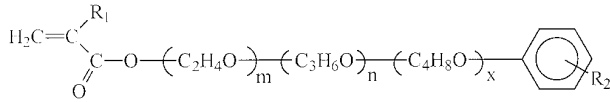
상기 식에서, R₁, R₂ 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며, n은 1 내지 30의 정수로서, n+m은 2~50의 정수를 만족한다.

화학식 3



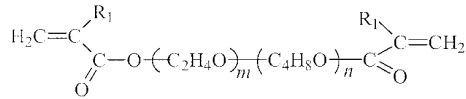
상기 식에서, R₁, R₂, m 및 n은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

화학식 4



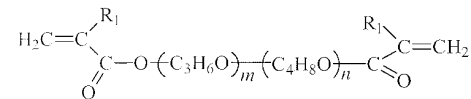
상기 식에서, R₁, R₂, m, n은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같으며, x는 1 내지 30의 정수로서, m+n+x는 6 내지 30을 만족한다.

화학식 5



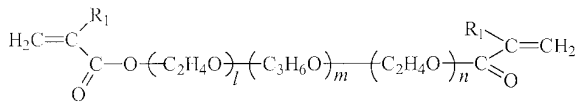
상기 식에서, R₁은 수소원자 또는 메틸기이고, m은 1~30의 정수이고, n은 1~30의 정수이며, m+n은 3~30의 정수를 만족한다.

화학식 6



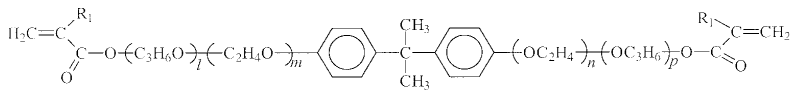
상기 식에서, R₁, m 및 n은 상기 화학식 5에서 정의한 바와 같다.

화학식 7



상기 식에서, R₁, m, n은 상기 화학식 5에서 정의한 바와 같고, l은 1~30의 정수로서, m+n+l=3~50의 정수를 만족한다.

화학식 8



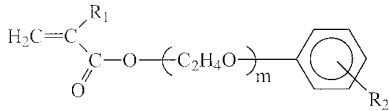
상기 식에서, R₁, m, n, l은 상기 화학식 7에서 정의한 바와 같고, p는 1~30의 정수로서, l+m+n+p=4~40의 정수를 만족한다.

청구항 2.

알칼리 수용성 고분자 화합물, 광중합 올리고머, 광중합 개시제 및 첨가제를 포함하는 샌드블래스트 레지스터용 감광성 수지 조성물에 있어서,

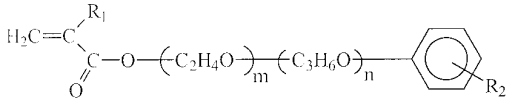
상기 광중합 올리고머는 다음 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로부터 선택된 분자 말단이 알킬그룹인 폴리알킬렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트 화합물 및 다음 화학식 5 내지 8로 표시되는 화합물로부터 선택된 폴리알킬렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트 화합물 중에서 선택된 적어도 하나 이상의 것과 다음 화학식 9로 표시되는 분자사슬 말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르 화합물, 디이소시아네이트 화합물 및 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트 화합물로부터 얻어지며 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄 화합물로부터 선택된 적어도 하나 이상의 것의 혼합물임을 특징으로 하는 샌드블래스트 레지스트용 감광성 수지 조성물.

화학식 1



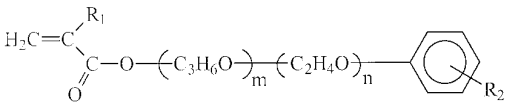
상기 식에서, R₁은 수소원자 또는 메틸기이고, R₂는 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며, m은 1~30의 정수이다.

화학식 2



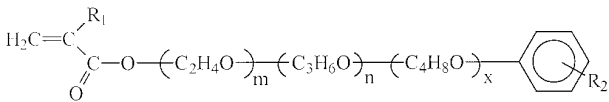
상기 식에서, R₁, R₂ 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며, n은 1 내지 30의 정수로서, n+m은 2~50의 정수를 만족한다.

화학식 3



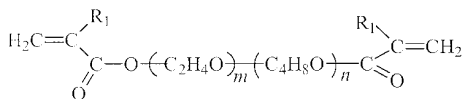
상기 식에서, R₁, R₂, m 및 n은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

화학식 4



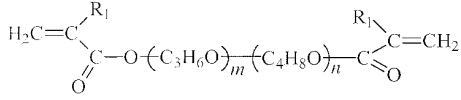
상기 식에서, R₁, R₂, m, n은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같으며, x는 1 내지 30의 정수로서, m+n+x는 6 내지 30을 만족한다.

화학식 5



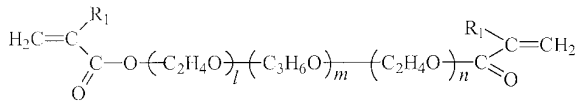
상기 식에서, R₁은 수소원자 또는 메틸기이고, m은 1~30의 정수이고, n은 1~30의 정수이며, m+n은 3~30의 정수를 만족한다.

화학식 6



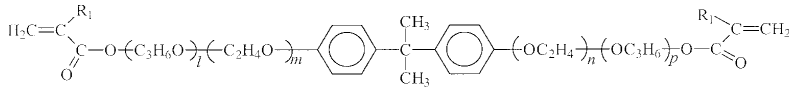
상기 식에서, R₁, m 및 n은 상기 화학식 5에서 정의한 바와 같다.

화학식 7



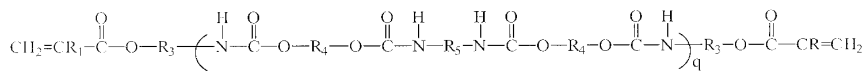
상기 식에서, R₁, m, n은 상기 화학식 5에서 정의한 바와 같고, l은 1~30의 정수로서, m+n+l=3~50의 정수를 만족한다.

화학식 8



상기 식에서, R₁, m, n, l은 상기 화학식 7에서 정의한 바와 같고, p는 1~30의 정수로서, l+m+n+p=4~40의 정수를 만족한다.

화학식 9



상기 식에서, R₁ 및 R은 서로 같거나 다른 것으로서 수소원자 또는 메틸기이고, R₃는 알킬렌기 또는 알킬렌에테르기, R₄는 디이소시아네이트 유도체에서 2개의 이소시아네이트기를 제거함으로써 유도된 2가 잔기이고, R₅는 분자 말단이 하이드록시기이며 주사슬의 구조가 폴리에테르 및 폴리에스테르인 디올 유도체에서 하이드록시기를 제거함으로써 유도된 2가 잔기이고, q는 1~10이다.

청구항 3.

(2회정정)제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 알칼리 수용성 고분자 화합물과 광중합 올리고머 중량비는 고형분 함량을 기준으로 70:30~5:95인 것임을 특징으로 하는 샌드블라스트 레지스트용 감광성 수지 조성물.

청구항 4.

(정정)제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 광중합 개시제는 전체 감광성 수지 조성의 고형분 함량 기준으로 2~10중량%로 포함되는 것임을 특징으로 하는 샌드블라스트 레지스트용 감광성 수지 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 가소제를 감광성 수지 조성물의 고형분 기준으로 0.01~50중량% 되도록 더 포함하는 것을 특징으로 하는 샌드블라스트 레지스트용 감광성 수지 조성물.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 가소제는 디부틸 프탈레이트, 디헥틸 프탈레이트, 디옥틸 프탈레이트, 디알릴 프탈레이트와 같은 프탈산 에스테르 형태; 트리에틸렌 글리콜 디아세테이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아세테이트와 같은 글리콜 에스테르 형태; p-톨루엔설폰아미드, 벤젠 설폰아미드, N-n-부틸-벤젠설폰아미드와 같은 산 아미드(acid amide) 형태; 디이소프로필 아디페이트, 디옥틸 아젤레이트, 디부틸 말레에이트와 같은 지방족 이염기산 에스테르(aliphatic dibasic acid ester) 형태; 트리페닐 포스페이트와 같은 포스페이트 형태; 및 트리부틸 시트레이트, 글리세롤 트리아세테이트, 디옥틸 부틸 라우릴 4,5-디에폭시사이클로헥산-1,2-디카르복실레이트 중에서 선택된 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 샌드블라스트 레지스트용 감광성 수지 조성물.

청구항 7.

제 2 항에 있어서, 상기 화학식 9로 표시되는 화합물 100중량부에 대하여 상기 화학식 1 내지 4 또는 화학식 5 내지 8로 표시되는 화합물을 5~70중량부 되도록 포함하는 것임을 특징으로 하는 샌드블라스트 레지스트용 감광성 수지 조성물.