(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월02일
(11) 등록번호 10-1102186
(24) 등록일자 2011년12월27일

(51) Int. Cl.
G03F 7/09 (2006.01) *G03F 7/028* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7014247
(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년01월28일
심사청구일자 2009년07월08일
(85) 번역문제출일자 2009년07월08일
(65) 공개번호 10-2009-0091323
(43) 공개일자 2009년08월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/051219
(87) 국제공개번호 WO 2008/093643
국제공개일자 2008년08월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-021014 2007년01월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006003435 A*
JP2006154622 A
JP평성11327132 A
JP2004361446 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
히다치 가세고교 가부시끼가이샤
일본국 토쿄도 신쥬구구 니시신주구 2쵸오메 1반 1고
(72) 발명자
쿠보타 마사오
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고 히다치가세고교 가부시끼가이샤나이
타카노 신지
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고 히다치가세고교 가부시끼가이샤나이
야마다 에이이치로우
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고 히다치가세고교 가부시끼가이샤나이
(74) 대리인
특허법인 원전

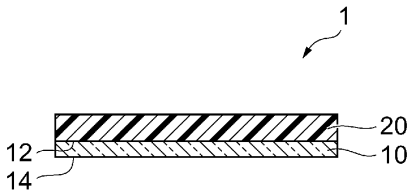
전체 청구항 수 : 총 2 항 심사관 : 김광철

(54) 감광성 엘리먼트

(57) 요 약

지지 필름(10)과, 그 지지 필름(10)상에 형성된 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층(감광층)(20)을 구비하는 감광성 엘리먼트(1)로서, 지지 필름(10)의 헤이즈가 0.01~2.0%이며, 또한 상기 지지 필름(10)중에 포함되는 직경 5㎛ 이상의 입자 및 응집물의 총수가 5개/㎟ 이하이며, 감광층(20)이, (A) 바인더 폴리머, (B) 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 광중합성 화합물 및 (C) 광중합개시제를 함유하고, 또한, 감광층(20)의 두께가 3~30㎛인 감광성 엘리먼트(1).

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

지지 필름과, 그 지지 필름상에 형성된 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층을 구비하는 감광성 엘리먼트로서,

상기 지지 필름의 헤이즈가 0.01~2.0%이며, 또한 그 지지 필름 중에 포함되는 직경 5㎛ 이상의 입자 및 직경 5㎛ 이상의 응집물의 총수가, 편광 현미경을 이용하여 측정했을 때에 5개/㎟ 이하이며,

상기 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층이, (A) 바인더 폴리머, (B) 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 광중합성 화합물 및 (C) 광중합개시제를 함유하고, 또한, 상기 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층의 두께가 3~30㎛인 감광성 엘리먼트.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 (A) 바인더 폴리머의 중량 평균 분자량이, 30000~150000인, 감광성 엘리먼트.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 감광성 엘리먼트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래, 프린트 배선판의 제조 분야 및 금속의 정밀 가공 분야에 있어서, 에칭, 도금 등에 이용되는 레지스트 재료로서는, 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층(이하, 「감광층」이라 한다), 지지 필름 및 보호 필름으로 구성되는 감광성 엘리먼트가 널리 이용되고 있다.

[0003] 프린트 배선판은, 예를 들면 하기와 같이 하여 제조된다. 우선, 감광성 엘리먼트의 보호 필름을 감광층으로부터 박리한 후, 회로 형성용 기판의 도전막상에 감광층을 라미네이트한다. 그 다음에, 감광층에 패턴 노광을 실시한 후, 미노광 부분을 현상액으로 제거하여, 레지스트 패턴을 형성한다. 그리고, 이 레지스트 패턴에 기초하여, 도전막을 패터닝하는 것에 의해서, 프린트 배선판이 형성된다.

[0004] 이 미노광 부분의 제거에 이용되는 현상액으로서는, 탄산수소나트륨 용액 등의 알칼리 현상형이 주로 이용되고 있다. 현상액은, 통상, 어느 정도 감광층을 용해하는 능력이 있으면 좋고, 현상시에는 감광층이 현상액에 용해 또는 현상액 중에 분산된다.

[0005] 최근, 프린트 배선판의 고밀도화에 수반하여, 회로 형성용 기판과 레지스트 재료인 감광층과의 접촉면적이 작아지고 있다. 그 때문에, 감광층에는, 에칭 또는 도금 공정에 있어서 뛰어난 기계 강도, 내약품성, 유연성이 요구됨과 동시에, 회로 형성용 기판과의 뛰어난 밀착성이나 패턴 형성에 있어서의 뛰어난 해상도가 요구되고 있다.

[0006] 통상, 감광성 엘리먼트를 이용하여 레지스트를 형성할 때에는, 감광층을 기판상에 라미네이트한 후, 지지 필름을 박리하지 않고 노광을 행한다. 이와 같은 노광 처리에 대응하기 위해서는, 지지 필름에 광투과성의 재료를 채용하면 좋다. 또한, 패턴 형성에 있어서의 높은 해상도를 얻기 위해서는, 지지 필름을 가능한 한 얇게 할 필요가 있다. 그 한편, 지지 필름상에 감광성 수지 조성물을 균일한 두께로 수율 좋게 도포하기 위해서는, 지지 필름에 어느 정도의 두께(일반적으로 10㎛~30㎛)가 요구된다. 또한, 지지 필름의 생산성을 향상하기 위해서, 즉, 지지 필름의 권취성(券取性)을 향상시키는 목적으로, 일반적으로 지지 필름에, 무기 또는 유기 미립자를 함유시키고 있다. 그 때문에, 종래의 지지 필름은, 헤이즈가 증대하고, 지지 필름이 함유하는 미립자에 의해, 노광시에 광산란이 일어나, 감광성 필름의 고해상도화의 요구에 응할 수 없는 경향이 있다.

[0007] 고해상도화를 달성하는 방법으로서는, 노광 전에, 감광성 엘리먼트에 구비되었던 지지 필름을 박리하여, 지지 필름을 개재시키지 않고 노광하는 방법이 있다. 이 경우, 감광층에 포토 툴을 직접 밀착시키는 경우도 있다. 그러나, 감광층은, 통상 어느 정도의 점착성을 가지고 있기 때문에, 포토 툴을 감광층에 직접 밀착시켜 노광을 행하는 경우, 밀착시킨 포토 툴의 제거가 곤란하게 된다. 또한, 감광층에 의해 포토 툴이 오염되거나, 지지 필름을 박리하는 것에 의해 감광층이 대기 중의 산소에 노출되거나 하여, 광감도가 저하하기 쉬워진다.

[0008] 상술한 점을 개선하기 위해서, 여러 가지의 수단이 제안되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1~3에는, 2층 이상의

감광층을 형성하고, 그 중의 포토 툴과 직접 밀착하는 층을 비점착성으로 하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 4~9에서는, 지지 필름과 감광층과의 사이에 중간층을 설치하는 방법이 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 10, 11에서는, 지지 필름의 편측의 최표면에 무기 또는 유기 미립자를 함유시킴으로써 헤이즈를 낮게 하고, 지지 필름을 개재시켜 노광하여도 고해상도화할 수 있는 방법이 제안되고 있다.

[0009] 특허문헌 1:일본 특허공개공보 소61-031855호

[0010] 특허문헌 2:일본 특허공개공보 평01-221735호

[0011] 특허문헌 3:일본 특허공개공보 평02-230149호

[0012] 특허문헌 4:일본 특허공고공보 소56-040824호

[0013] 특허문헌 5:일본 특허공개공보 소55-501072호

[0014] 특허문헌 6:일본 특허공개공보 소47-000469호

[0015] 특허문헌 7:일본 특허공개공보 소59-097138호

[0016] 특허문헌 8:일본 특허공개공보 소59-216141호

[0017] 특허문헌 9:일본 특허공개공보 소63-197942호

[0018] 특허문헌 10:일본 특허공개공보 평07-333853호

[0019] 특허문헌 11:WO00/079344 팜플렛

발명의 상세한 설명

[0020] **발명의 개시**

[0021] **발명이 해결하고자 하는 과제**

[0022] 그러나, 상기 특허문헌 1~9에 기재된 수단에서는, 중간층을 설치하거나 복수의 감광층을 설치하거나 하기 위한 불필요한 도포 공정이 필요하게 되어, 그 제조공정의 수가 증가한다. 또한, 특허문헌 1~3에 기재된 수단에서는, 기판에 설치했을 때에 감광층은 대기 중의 산소에 노출되기 때문에, 그 광감도를 높게 유지하는 것은 곤란하다. 더욱이, 특허문헌 4~9에 기재된 수단에서는, 중간층이 얇기 때문에, 감광성 엘리먼트 취급이 용이하지는 않다.

[0023] 더욱이, 본 발명자들이 검토한 결과, 특허문헌 10, 11에 기재된 수단에서는, 고해상화는 가능하지만, 레지스트 패턴에 미소한 결손이 생기고, 고밀도의 프린트 배선판의 제조 수율이 저하하는 경향이 있는 것이 판명되었다.

[0024] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이고, 박막의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층을 구비하는 감광성 엘리먼트에 있어서, 레지스트의 미소한 결손을 충분히 저감한 레지스트 패턴을 형성 가능한 감광성 엘리먼트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0025] **과제를 해결하기 위한 수단**

[0026] 본 발명은, 지지 필름과, 그 지지 필름상에 형성된 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층을 구비하는 감광성 엘리먼트로서, 지지 필름의 헤이즈가 0.01~2.0%이고, 또한 상기 지지 필름 중에 포함되는 직경 5㎛ 이상의 입자 및 직경 5㎛ 이상의 응집물의 총수가 5개/㎟ 이하이며, 상기 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층이, (A) 바인더 폴리머, (B) 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 광중합성 화합물 및 (C) 광중합개시제를 함유하고, 또한, 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층의 두께가 3~30㎛인 감광성 엘리먼트를 제공한다.

[0027] 본 발명자들은, 레지스트 패턴에 미소한 결손이 생기는 원인에 관해서, 상세하게 검토를 행했다. 우선, 감광층에 포함되는 성분, 즉 바인더 폴리머, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 광중합성 화합물 및 광중합개시제의 어느 하나가 요인이라고 생각되고, 감광층에 포함되는 성분의 영향에 관해서 여러 가지 검토했지만, 레지스트 패턴의 미소한 결손을 해결할 수 없었다. 그 다음에, 보호 필름에 관해서도 검토했지만, 레지스트 패턴의 미소한 결손을 해결할 수는 없었다.

[0028] 다음에, 본 발명자들은, 지지 필름에 관해서 예의 검토했다. 상기 특허문헌 10, 11에는, 평균 입경이 0.01~5㎛ 정도의 무기 또는 유기 미립자를 함유하고, 헤이즈가 0.01~2.0%인 2층 지지 필름이 명기되어 있다. 그러나, 실제로는, 상기 지지 필름 중에 직경 5㎛ 이상 20㎛ 미만의 입자가 다수(본 발명자들의 조사에 의하면, 20개/㎟ 이상) 존재하는 것을, 본 발명자들은 밝혀냈다. 그리고, 그와 같은 지지 필름에서는, 직경 5㎛ 이상의 입자 및

응집물에 기인하여, 노광시에 조사한 활성 광선의 광산란이 일어나고, 활성 광선이 감광층까지 도달하기 어려워지기 때문에, 현상 후에 레지스트 패턴에 미소한 결손이 생기는 것을 발견했다. 그래서, 지지 필름으로서, 헤이즈를 0.01~2.0%로 충분히 저감할 뿐만 아니라, 더욱이, 필름 중에 포함되는 직경 5㎛ 이상의 입자 및 직경 5㎛ 이상의 응집물의 총수가 5개/㎟ 이하로 충분히 적은 필름을 채용함으로써, 상기 목적을 달성할 수 있다고 생각하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0029] 본 발명의 감광성 엘리먼트에 있어서, 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층이 함유하는 (A) 바인더 폴리머의 중량 평균 분자량은, 30000~150000인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층의 박막화가 용이하게 되어, 레지스트의 미소한 결손을 보다 한층 저감한 레지스트 패턴을 형성 가능하게 된다.

[0030] **발명의 효과**

[0031] 본 발명에 의하면, 박막의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층을 구비하는 감광성 엘리먼트에 있어서, 레지스트의 미소한 결손을 충분히 저감한 레지스트 패턴을 형성 가능한 감광성 엘리먼트를 제공할 수 있다.

[0032] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

[0033] 이하, 필요에 따라서 도면을 참조하면서, 본 발명의 최적의 실시형태에 관해서 상세하게 설명한다. 또한, 도면 중, 동일 요소에는 동일 부호를 붙이는 것으로 하고, 중복하는 설명은 생략한다. 또한, 상하 좌우 등의 위치 관계는, 특별히 단정하지 않는 한, 도면에 나타내는 위치 관계에 근거하는 것으로 한다. 더욱이, 도면의 치수 비율은 도시의 비율에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서의 「(메타)아크릴레이트」란, 「아크릴레이트」 및 그에 대응하는 「메타크릴레이트」를 의미한다. 동일하게 「(메타)아크릴」이란, 「아크릴」 및 그에 대응하는 「메타크릴」을 의미하고, 「(메타)아크릴로일」이란 「아크릴로일」 및 그에 대응하는 「메타크릴로일」을 의미한다.

[0034] 도 1은, 본 발명의 감광성 엘리먼트의 적합한 일실시형태 나타내는 모식단면도이다. 도 1에 나타낸 감광성 엘리먼트(1)는, 지지 필름(10)과, 감광층(20)으로 구성된다. 감광층(20)은 지지 필름(10)의 제1의 주면(12)상에 설치되어 있다. 또한, 지지 필름(10)은, 제1의 주면(12)과는 반대측에 제2의 주면(14)을 가지고 있다.

[0035] (지지 필름)

[0036] 지지 필름(10)은, 헤이즈가 0.01~2.0%이며, 또한 지지 필름(10) 중에 포함되는 직경 5㎛ 이상의 입자 및 응집물(이하, 간단히 「입자 등」이라 한다)의 총수가 5개/㎟ 이하인 것이다. 여기에서, 지지 필름(10) 중에 포함되는 직경 5㎛ 이상의 입자 등에는, 지지 필름의 주면으로부터 돌출하고 있는 것 및 필름 내부에 존재하는 것의 양쪽이 포함된다. 또한, 직경 5㎛ 이상의 입자 등에는, 직경 5㎛ 이상의 1차 입자 및 직경 5㎛ 미만의 1차 입자의 응집물이 포함된다.

[0037] 상기 직경 5㎛ 이상의 입자 등은, 5개/㎟ 이하인 것이 바람직하고, 3개/㎟ 이하인 것이 보다 바람직하고, 1개/㎟ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이 입자 등의 수가 5개/㎟를 넘으면, 노광 및 현상 후의 레지스트의 일부 결손(레지스트 미소 결손)이 생기기 쉬워진다. 그리고, 이와 같은 감광성 엘리먼트를 프린트 배선판에 사용하면, 에칭시의 오픈 불량 발생이나, 도금시의 쇼트 불량 발생의 하나의 요인으로 되어, 프린트 배선판의 제조 수율이 저하하는 경향이 있다.

[0038] 또한, 직경 5㎛ 미만의 입자는 지지 필름(10) 중에 다수 포함되어 있어도, 광산란에 대한 영향은 크지 않다. 그 요인은, 노광 공정에 있어서, 감광층에 광을 조사한 경우, 감광층의 광경화 반응은 광조사부 뿐만 아니라, 약간이지만 광이 직접 조사되어 있지 않은 가로방향(광조사 방향에 대해 수직 방향)으로도 진행한다. 이 때문에 입자경이 작은 경우는, 입자 직하부의 광경화 반응이 충분히 진행하지만, 입자경이 커지게 됨에 따라, 입자 직하부의 광경화 반응이 충분히 진행하지 않기 때문에, 레지스트 미소 결손이 발생한다고 생각된다.

[0039] 여기에서, 지지 필름(10) 중에 포함되는 직경 5㎛ 이상의 입자 등이란, 지지 필름을 구성하는 성분, 예를 들면, 폴리머의 겔상물, 원료인 모노머, 제조시에 사용되는 촉매, 필요에 따라서 포함되는 무기 또는 유기 미립자가 필름 제작시에 응집하여 형성되는 응집물, 활제 함유층을 필름상에 도포했을 때에 발생하는 활제와 접착제에 의한 팽창, 필름 중에 함유하는 직경 5㎛ 이상의 입자 등에 기인하여 생긴 것이다. 직경 5㎛ 이상의 입자 등을 5개/㎟ 이하로 하려면, 이들의 입자 등에서, 입경이 작은 것 또는 분산성이 뛰어난 것을 선택적으로 이용하면 좋다.

[0040] 상기 직경 5㎛ 이상의 입자 등의 수는, 편광현미경을 이용하여 측정할 수 있다. 또한, 직경 5㎛ 이상의 1차 입자와 직경 5㎛ 미만의 1차 입자가 응집하여 형성되는 응집물은, 1개로 하여 센다. 도 2는, 직경 5㎛ 이상의 입

자 등을 가지는 지지 필름의 표면을 관찰한 편광현미경 사진이다. 도 2 중, 동그라미로 둘러싸여 있는 부분은, 직경 5㎛ 이상의 입자 등에 상당하는 부분의 일례를 나타내고 있다. 그리고, 도 3은, 직경 5㎛ 이상의 입자 등을 다수 가지는 지지 필름상에 감광층을 구비하는 감광성 엘리먼트를 이용하여 형성한 레지스트 패턴의 주사형 현미경 사진이다. 이와 같이, 지지 필름의 표면에 직경 5㎛ 이상의 입자 등이 다수 있으면 레지스트의 미소 결손이 생긴다.

[0041] 지지 필름(10)의 재료는, 직경 5㎛ 이상의 입자 등이 5개/㎟ 이하로 되는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 지지 필름(10)으로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, 「PET」라 표기한다) 등의 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지 재료를 포함하는 필름을 들 수 있다.

[0042] 지지 필름(10)은, 단층이어도 다층이어도 좋다. 예를 들면, 2층으로 이루어지는 2층 지지 필름을 이용하는 경우, 2축 배향 폴리에스테르 필름의 한쪽의 면에, 미립자를 함유하는 수지층을 적층하여 이루어지는 2층 필름을 지지 필름으로서 사용하고, 상기 미립자를 함유하는 수지층을 형성한 면과는 반대측의 면에 감광층을 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 지지 필름으로서 3층으로 이루어지는 다층 지지 필름(예를 들면, A층/B층/A층)을 이용할 수도 있다. 다층 지지 필름의 구성은 특별히 제한되지 않지만, 최외층(상기 3층으로 이루어지는 것의 경우는 A층)은 모두 미립자를 함유하는 수지층인 것이, 필름의 미끄럼성 등의 견지에서 바람직하다.

[0043] 종래의 2층 지지 필름은, 미립자를 가지는 수지층을 2축 배향 폴리에스테르 필름에 도포하여 제조하고 있기 때문에, 감광성 필름의 라미네이트시에 미립자를 함유하는 수지층이 박리하기 쉽고, 박리된 수지층이 감광성 수지층에 부착하여 불량의 원인이 될 가능성이 있다. 그 때문에, 본 발명에 있어서는, 미립자를 가지는 수지층을, 2축 배향 폴리에스테르 필름의 양면에 사출성형하여 제작한 3층으로 이루어지는 다층 지지 필름을 이용하는 것이 바람직하다.

[0044] 본 발명에 있어서는, 지지 필름 중에 포함되는 직경 5㎛ 이상의 입자 등을 5개/㎟ 이하로 조정함과 동시에, 이와 같은 미립자를 함유하는 수지층을 구비한 다층 지지 필름이면 특히 최적이다. 이것에 의해, 필름의 미끄럼성이 좋아짐과 동시에, 노광시의 광산란의 억제를 균형 좋게, 보다 높은 레벨에서 완수할 수 있다. 미립자의 평균 입자경은, 미립자를 함유하는 수지층의 층 두께의 0.1~10배인 것이 바람직하고, 0.2~5배인 것이 보다 바람직하다. 평균 입자경이 0.1배 미만에서는 미끄럼성이 뒤떨어지는 경향이 있고, 10배를 넘으면 감광층에 특히 요철이 생기기 쉬운 경향이 있다.

[0045] 상기 미립자는, 미립자를 함유하는 수지층 중에 0.01~50중량% 함유되어 있는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 미립자로서는, 예를 들면, 각종 핵제에 의해 중합시에 생성한 미립자, 응집체, 이산화규소 미립자(응집 실리카 등), 탄산칼슘 미립자, 알루미나 미립자, 산화티탄 미립자, 황산바륨 미립자 등의 무기 미립자, 가교 폴리스티렌 미립자, 아크릴 미립자, 이미드 미립자 등의 유기 미립자, 이들의 혼합체를 이용할 수 있다.

[0046] 3층 이상의 다층 지지 필름에 있어서, 미립자를 함유하는 최외층에서 끼워진 1 이상의 중간층은, 상기 미립자를 함유하는 것이어도 함유하지 않는 것이어도 좋지만, 해상도의 견지에서는, 상기 미립자를 함유하고 있지 않은 것이 바람직하다. 중간층이 상기 미립자를 함유하는 경우는, 중간층에 있어서의 함유량은 최외층의 함유량의 1/3 이하인 것이 바람직하고, 1/5 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0047] 해상도의 견지에서는, 또한, 상기 미립자를 함유하는 수지층의 층 두께는 0.01~5㎛인 것이 바람직하고, 0.05~3㎛인 것이 보다 바람직하고, 0.1~2㎛인 것이 특히 바람직하다. 그리고, 최외층의 중간층에 대향하지 않는 면은, 1.2 이하의 정마찰 계수를 가지는 것이 바람직하다. 정마찰 계수가 1.2를 넘으면 필름 제조시 및 감광성 엘리먼트 제조시에 주름이 들어가기 쉽고, 또한, 정전기를 발생하기 쉬워지기 때문에 먼지가 부착하기 쉬워지는 경향이 있다. 본 발명에 있어서, 정마찰 계수는, ASTMD1894에 준해 측정할 수 있다.

[0048] 또한, 지지 필름(10) 중에 포함되는 직경 5㎛ 이상의 입자 등이 5개/㎟ 이하로 하기 위해서는, 미립자를 함유하는 수지층이 함유하는 미립자의 입자 지름은 5㎛ 미만인 것이 바람직하다. 그리고, 노광시의 광산란을 보다 한층 저감하기 위해서, 미립자의 입자지름에 맞추어 미립자를 함유하는 수지층의 층 두께를 적절하게 조정하는 것이 바람직하다.

[0049] 또한, 지지 필름(10)은, 그 감광 특성을 손상하지 않는 범위에서, 필요에 따라서, 대전방지제 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0050] 지지 필름(10)의 헤이즈는, 0.01~2.0%인 것이 바람직하고, 0.01~1.5%인 것이 보다 바람직하고, 0.01~1.0%인 것이 특히 바람직하고, 0.01~0.5%인 것이 극히 바람직하다. 이 헤이즈가 0.01% 미만에서는 지지 필름 자체의 제조

가 용이하지 않게 되는 경향이 있고, 2.0%를 넘으면 감도 및 해상도가 저하하는 경향이 있다. 여기에서, 「헤이즈」란 흐린 정도를 의미한다. 본 발명에 있어서의 헤이즈는, JIS K7105에 규정되는 방법에 준거하여, 시판의 흐림도계(탁도계)를 이용하여 측정된 값을 말한다. 헤이즈는, 예를 들면, NDH-1001DP(일본전색공업사제, 상품명) 등의 시판의 탁도계로 측정이 가능하다.

[0051] 지지 필름(10)의 두께는 5~40㎛인 것이 바람직하고, 8~35㎛인 것이 보다 바람직하고, 10~30㎛인 것이 특히 바람직하고, 12~25㎛인 것이 더욱 바람직하다. 두께가 5㎛ 미만이면, 감광성 엘리먼트(1)로부터 지지 필름(10)을 박리할 때에, 지지 필름(10)이 찢어지기 쉬워지는 경향이 있다. 또한, 두께가 40㎛를 넘으면, 해상도가 저하하는 경향이 있음과 동시에, 염가성이 뒤떨어지는 경향이 있다.

[0052] 또한, 지지 필름(10)은, 시판의 일반 공업용 필름중에서, 감광성 엘리먼트(1)의 지지 필름으로서 사용 가능한 것을 입수하고, 적절히 가공하여 이용되어도 좋다. 지지 필름(10)으로서 사용 가능한 시판의 일반 공업용 필름으로서는, 예를 들면, 최외층이 미립자를 함유하는 3층 구조의 PET 필름인 「QS-48」(토오레사제, 상품명)을 들 수 있다.

[0053] (감광층)

[0054] 감광층(20)은 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층이다. 감광층(20)을 구성하는 감광성 수지 조성물은, (A) 바인더 폴리머, (B) 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 광중합성 화합물 및 (C) 광중합개시제를 함유한다. 이하, 상기 각 성분에 관해서 상세하게 설명한다.

[0055] (A)성분인 바인더 폴리머로서는, 종래의 감광성 수지 조성물에 이용되고 있는 것이면 특별히 한정은 되지 않고, 예를 들면, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 에폭시 수지, 아미드 수지, 아미드에폭시 수지, 알키드 수지, 페놀 수지를 들 수 있다. 이들 중에서, 알칼리 현상성의 견지에서는, 아크릴 수지가 바람직하다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용된다.

[0056] 바인더 폴리머는, 중합성 단량체를 라디칼 중합시키는 것에 의해 제조할 수 있다. 중합성 단량체로서는, 스티렌, 비닐톨루엔, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-에틸스티렌 등의 중합 가능한 스티렌 유도체, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 비닐-n-부틸에테르 등의 비닐알코올의 에스테르류, (메타)아크릴산알킬에스테르, (메타)아크릴산벤질에스테르, (메타)아크릴산테트라히드로푸르푸릴에스테르, (메타)아크릴산디메틸아미노에틸에스테르, (메타)아크릴산디에틸아미노에틸에스테르, (메타)아크릴산글리시딜에스테르, 2,2,2-트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 2,2,3, 3-테트라플루오로프로필(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, α-브로모(메타)아크릴산, α-클로르(메타)아크릴산, β-푸릴(메타)아크릴산, β-스티릴(메타)아크릴산, 말레산, 말렌산무수물, 말레산모노메틸, 말레산모노에틸, 말레산모노이소프로필 등의 말레산모노에스테르, 푸마르산, 계피산, α-시아노계피산, 이타콘산, 크로톤산 및 프로피올산을 들 수 있다.

[0057] 상기 (메타)아크릴산알킬에스테르로서는, 에스테르 부위의 알킬기가 탄소수 1~12의 알킬기인 것을 들 수 있다. 이러한 (메타)아크릴산알킬에스테르로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산프로필, (메타)아크릴산부틸, (메타)아크릴산펜틸, (메타)아크릴산헥실, (메타)아크릴산헵틸, (메타)아크릴산옥틸 및 (메타)아크릴산2-에틸헥실, 및, 이들의 구조이성체를 들 수 있다. 또한, 상기 알킬기가, 수산기, 에폭시기, 할로겐기 등의 치환기를 가지고 있어도 좋다.

[0058] 바인더 폴리머는, 알칼리 현상성의 견지에서, 분자 내에 카르복실기를 가지는 것이 바람직하다. 카르복실기를 가지는 바인더 폴리머는, 카르복실기를 가지는 중합성 단량체와 그 외의 중합성 단량체를 라디칼 중합시키는 것에 의해 제조할 수 있다. 카르복실기를 가지는 중합성 단량체로서는, 메타크릴산이 바람직하다. 그 중에서도, (메타)아크릴산알킬에스테르 및 (메타)아크릴산을 단량체 단위로서 가지는 바인더 폴리머가 바람직하다.

[0059] 또한, 바인더 폴리머는, 밀착성 및 내약품성(내도금성)의 견지에서 스티렌 또는 스티렌 유도체를 단량체 단위로서 가지는 것이 바람직하다. 스티렌 또는 스티렌 유도체를 공중합 성분으로 하여, 밀착성 및 박리특성을 모두 양호하게 하려면, 바인더 폴리머가 이들을 3~30중량% 포함하는 것이 바람직하고, 4~28중량% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 5~27중량% 포함하는 것이 특히 바람직하다. 이 함유량이 3중량% 미만에서는 밀착성이 저하하는 경향이 있고, 30중량%를 넘으면 박리편이 커지게 되어, 박리시간이 길어지게 되는 경향이 있다.

[0060] 바인더 폴리머의 중량 평균 분자량은, 30000~150000인 것이 바람직하고, 40000~120000인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 감광성의 엘리먼트를 감광층의 막 두께를 얇게 하는 것이 바람직한 에칭 용도에 이용하는 경우는, 막강도(텐팅성)를 향상할 수 있는 관점에서, 바인더 폴리머의 중량 평균 분자량을 80000~100000으로 하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 감광층의 막 두께를 두껍게 하는 것이 바람직한 도금 용도에 이용하는 경우는, 감광층의

박리성 향상의 관점에서, 바인더 폴리머의 중량 평균 분자량을 40000~60000으로 하는 것이 특히 바람직하다. 이 중량 평균 분자량이 30000 미만에서는, 감광층이 물러지는 경향이 있고, 150000을 넘으면 사상(絲狀) 현상 나머지가 발생하고, 해상도가 저하하는 경향이 있다. 또한, 상기 중량 평균 분자량은 겔퍼미에이션크로마토그래피(이하, 「GPC」라 표기한다)에 의해 측정하여, 표준 폴리스티렌 환산한 값을 사용한 것이다.

[0061] 바인더 폴리머의 산가는, 30~300mgKOH/g인 것이 바람직하고, 100~200mgKOH/g인 것이 보다 바람직하다. 이 산가가 30mgKOH/g 미만에서는 현상 시간이 길어지는 경향이 있고, 300mgKOH/g을 넘으면 광경화한 레지스트의 알칼리 현상액에 대한 산성이 저하하는 경향이 있다.

[0062] 이들의 바인더 폴리머는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용된다. 2종 이상을 조합하여 사용하는 경우의 바인더 폴리머의 조합으로서는, 예를 들면, 다른 공중합 성분으로 이루어지는 2종류 이상의 바인더 폴리머, 다른 중량 평균 분자량의 2종류 이상의 바인더 폴리머, 다른 분산도를 가지는 2종류 이상의 바인더 폴리머를 들 수 있다. 또한, 일본 특허공개공보 평11-327137호 공보 기재의 멀티 모드 분자량 분포를 가지는 폴리머를 사용할 수도 있다.

[0063] 또한, 현상 공정으로서 유기용매에서의 현상을 행하는 경우는, 카르복실기를 가지는 중합성 단량체를 소량으로 조제하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라서 바인더 폴리머는 감광성기를 가지고 있어도 좋다.

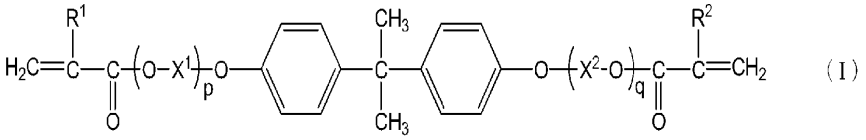
[0064] (B)성분인 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 광중합성 화합물로서는, 탄소수 2~6의 옥시알킬렌 단위(알킬렌글리콜 유니트)를 분자 내에 4~40개 가지는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. (B)성분으로서 이와 같은 화합물을 함유하는 것에 의해서, (A) 바인더 폴리머와의 상용성을 향상할 수 있다.

[0065] 상기 탄소수 2~6의 옥시알킬렌 단위로서는, 옥시에틸렌 단위, 옥시프로필렌 단위, 옥시이소프로필렌 단위, 옥시부틸렌 단위, 옥시펜틸렌 단위 및 옥시헥실렌 단위를 들 수 있고, 이들 중에서, 상기 옥시알킬렌 단위로서는, 해상도 및 내도금성을 향상시키는 관점에서, 옥시에틸렌 단위 또는 옥시이소프로필렌 단위가 바람직하다.

[0066] 또한, 이들의 광중합성 화합물 중에서도, 본 발명의 효과를 보다 확실하게 얻을 수 있는 경향이 있기 때문에, 비스페놀A계 (메타)아크릴레이트 화합물 또는 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트를 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0067] 상기 비스페놀A계 (메타)아크릴레이트 화합물로서는, 하기 일반식(I)로 표시되는 화합물을 바람직하게 들 수 있다.

[0068] [화1]

[0069] 

(I)

[0070] 상기 일반식(I) 중, R^1 및 R^2는 각각 독립하여 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, 메틸기인 것이 바람직하다. 상기 일반식(I) 중, X^1 및 X^2는 각각 독립하여 탄소수 2~6의 알킬렌기를 나타내고, 에틸렌기 또는 프로필렌기인 것이 바람직하고, 에틸렌기인 것이 보다 바람직하다. 상기 일반식(I) 중, p 및 q는 p+q=4~40으로 되도록 선택되는 양의 정수를 나타낸다. p+q의 값은 6~34인 것이 바람직하고, 8~30인 것이 보다 바람직하고, 8~28인 것이 특히 바람직하고, 8~20인 것이 매우 바람직하고, 8~16인 것이 극히 바람직하고, 8~12인 것이 가장 바람직하다. p+q의 값이 4 미만에서는, (A)성분인 바인더 폴리머와의 상용성이 저하하고, 회로 형성용 기판에 감광성 엘리먼트를 라미네이트했을 때에 박리하기 쉬운 경향이 있다. 또한, p+q의 값이 40을 넘으면, 친수성이 증가하고, 현상시에 레지스트상이 박리하기 쉽고, 땜납 도금 등에 대한 내도금성도 저하하는 경향이 있다. 그리고, 어느 경우에서도 감광성 엘리먼트의 해상도가 저하하는 경향이 있다.

[0071] 탄소수 2~6의 알킬렌기로서는, 예를 들면, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기 및 헥실렌기를 들 수 있다. 이들 중에서는, 해상도 및 내도금성을 향상시키는 관점에서, 에틸렌기 또는 이소프로필렌기가 바람직하다.

[0072] 또한, 상기 일반식(I) 중의 방향환은 치환기를 가지고 있어도 좋다. 그들 치환기로서는, 예를 들면, 할로겐원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~18의 아릴기, 페나실기, 아미노기, 탄소수 1~10의 알킬아미노 기, 탄소수 2~20의 디알킬아미노기, 니트로기, 시아노기, 카르보닐기, 메르캅토기,

탄소수 1~10의 알킬메르캅토기, 알릴기, 수산기, 탄소수 1~20의 히드록시아킬기, 카르복실기, 알킬기의 탄소수가 1~10의 카르복시알킬기, 알킬기의 탄소수가 1~10의 아실기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 1~20의 알콕시카르보닐기, 탄소수 2~10의 알킬카르보닐기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 2~10의 N-알킬카바모일기 또는 복소환을 포함한 기, 혹은, 이들의 치환기로 치환된 아릴기를 들 수 있다. 상기 치환기는, 축합환을 형성하고 있어도 좋고, 또한, 이들의 치환기 중의 수소원자가 할로겐원자 등의 상기 치환기 등으로 치환되고 있어도 좋다. 또한, 치환기의 수가 각각 2 이상인 경우, 2 이상의 치환기는 각각 동일하더라도 다르더라도 좋다.

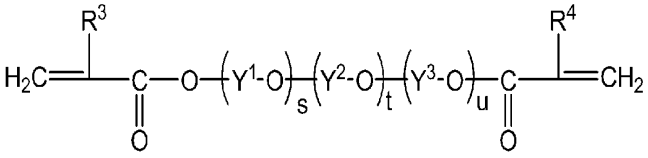
[0073] 상기 일반식(I)로 표시되는 화합물로서는, 예를 들면, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시폴리에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시폴리프로폭시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시폴리부톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시폴리에톡시폴리프로폭시)페닐)프로판 등의 비스페놀A계 (메타)아크릴레이트 화합물을 들 수 있다.

[0074] 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시폴리에톡시)페닐)프로판으로서는, 예를 들면, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시디에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시트리에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시테트라에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시펜타에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시헥사에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시헵타에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시옥타에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시노나에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시운데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시도데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시트리데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시테트라데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시펜타데카에톡시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시헥사데카에톡시)페닐)프로판을 들 수 있다. 이들 중, 2,2-비스(4-(메타크릴옥시펜타에톡시)페닐)프로판은, BPE-500(제품명, 신나카무라화학공업사제)으로서 상업적으로 입수 가능하다. 또한, 2,2-비스(4-(메타크릴옥시펜타데카에톡시)페닐)프로판은, BPE-1300(상품명, 신나카무라화학공업사제)으로서 상업적으로 입수 가능하다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용된다.

[0075] 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시폴리에톡시폴리프로폭시)페닐)프로판으로서는, 예를 들면, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시디에톡시옥타프로폭시)페닐)프로판, 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시테트라에톡시테트라프로폭시)페닐)프로판 및 2,2-비스(4-((메타)아크릴옥시헥사에톡시헥사프로폭시)페닐)프로판을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.

[0076] 폴리알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 하기 일반식(II)로 표시되는 화합물을 바람직하게 들 수 있다.

[0077] [화2]

[0078] 

(II)

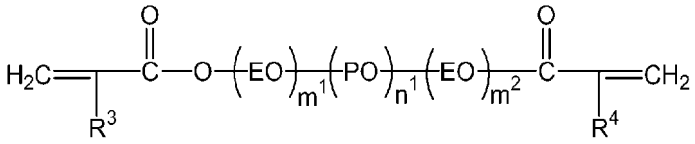
[0079] 상기 일반식(II) 중, R^3 및 R^4는 각각 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, 메틸기인 것이 바람직하다. 상기 일반식(II) 중, Y^1, Y^2 및 Y^3는 각각 독립하여 탄소수 2~6의 알킬렌기를 나타내고, 에틸렌기 또는 프로필렌기인 것이 바람직하다. 상기 일반식(II) 중, s, t 및 u는 s+t+u=4~40으로 되도록 선택되는 0~30의 정수를 나타낸다. s+t+u의 값은 5~30인 것이 바람직하고, 8~23인 것이 보다 바람직하고, 10~15인 것이 특히 바람직하다. 이 s+t+u의 값이 4 미만에서는, 당해 화합물의 비점이 저하하고, 감광층(20)의 악취가 강해지게 되는 경향이 있다. 또한, s+t+u의 값이 40을 넘으면, 단위중량당의 광반응성 부위의 농도가 낮아지기 때문에, 실용적인 감도가 얻어지지 않는 경향이 있다.

[0080] 또한, 일반식(II) 중의 옥시알킬렌 단위($-(Y^1-O)_s-$, $-(Y^2-O)_t-$, 및, $-(Y^3-O)_u-$)가, 예를 들면, 옥시에틸렌 단위 및 옥시프로필렌 단위를 포함하는 경우, 그들이 복수 존재할 때에, 복수의 옥시에틸렌 단위 및 옥시프로필렌 단위는 각각 연속하여 블록적으로 존재할 필요성은 없이, 랜덤으로 존재해도 좋다.

[0081] 더욱이, 옥시알킬렌 단위가 옥시이소프로필렌 단위인 경우, 프로필렌기의 2급 탄소가 산소원자에 결합하고 있어도 좋고, 1급 탄소가 산소원자에 결합하고 있어도 좋다.

[0082] 상기 일반식(II)로 표시되는 화합물의 바람직한 예로서는, 하기 일반식(III), (IV) 및 (V)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.

[0083] [화3]

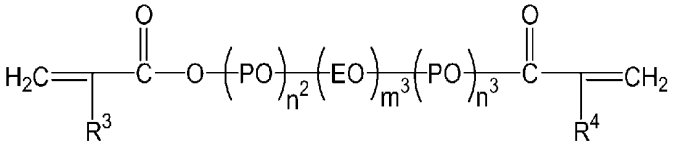


(III)

[0084]

[0085] 식(III) 중, R^3 및 R^4는 각각 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, EO는 옥시에틸렌 단위를 나타내고, PO는 옥시프로필렌 단위를 나타내고, m^1, m^2 및 n^1은 $m^1+m^2+n^1$=4~40이 되도록 선택되는 1~30의 정수를 나타낸다.

[0086] [화4]

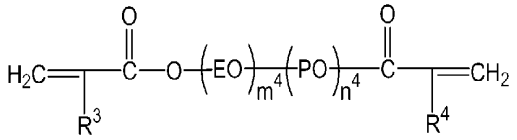


(IV)

[0087]

[0088] 식(IV) 중, R^3 및 R^4는 각각 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, EO는 옥시에틸렌 단위를 나타내고, PO는 옥시프로필렌 단위를 나타내고, m^3, n^2 및 n^3은 $m^3+n^2+n^3$=4~40으로 되도록 선택되는 1~30의 정수를 나타낸다.

[0089] [화5]



(V)

[0090]

[0091] 식(V) 중, R^3 및 R^4는 각각 독립하여 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타내고, EO는 옥시에틸렌 단위를 나타내고, PO는 옥시프로필렌 단위를 나타내고, m^4 및 n^4는 m^4+n^4=4~40으로 되도록 선택되는 1~30의 정수를 나타낸다.

[0092] 일반식(III), (IV) 및 (V)에 있어서의 탄소수 1~3의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 및 이소프로필기를 들 수 있다.

[0093] 또한, 상기 일반식(III), (IV) 및 (V)에 있어서의 옥시에틸렌 단위의 반복수의 총수(m^1+m^2, m^3 및 m^4)는, 각각 독립하여 1~30의 정수인 것이 바람직하고, 1~10의 정수인 것이 보다 바람직하고, 4~9의 정수인 것이 더욱 바람직하고, 5~8의 정수인 것이 특히 바람직하다. 이 반복수가 30을 넘으면 텐트 신뢰성 및 레지스트 형상이 악화하는 경향이 있다.

[0094] 상기 일반식(III), (IV) 및 (V)에 있어서의 옥시프로필렌 단위의 반복수의 총수(n^1, n^2+n^3 및 n^4)는, 각각 독립하여 1~30의 정수인 것이 바람직하고, 5~20의 정수인 것이 보다 바람직하고, 8~16의 정수인 것이 더욱 바람직하고, 10~14의 정수인 것이 특히 바람직하다. 이 반복수가 30을 넘으면 해상도가 악화하고, 슬러지가 발생하는 경향이 있다.

[0095] 상기 일반식(III)으로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, R^3 및 R^4가 메틸기, m^1+m^2=4(평균치), n^1=12(평균치)인 비닐 화합물(히다치화성공업사제, 상품명:FA-023M)을 들 수 있다.

[0096] 상기 일반식(IV)로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, R^3 및 R^4가 메틸기, m^3=6(평균치), n^2+n^3=12(평균치)인 비닐 화합물(히다치화성공업사제, 상품명:FA-024M)을 들 수 있다.

[0097] 상기 일반식(V)로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, R^3 및 R^4가 수소원자, m^4=1(평균치), n^4=9(평균치)인 비닐 화합물(신나카무라화학공업사제, 샘플명:NK에스테르HEMA-9P)를 들 수 있다.

[0098] 또한, 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용된다.

[0099] (B)성분에는, 이상 설명한 바와 같은, 분자 내에 중합 가능한 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 광중합성 화합물에 더하여, 더욱이, 그 외의 에틸렌성 불포화 결합을 1개 가지는 광중합성 화합물을 함유시키는 것이 바람직하다. 그 외의 에틸렌성 불포화 결합을 1개 가지는 광중합성 화합물로서는, 예를 들면, 노닐페녹시폴리에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리프로필렌옥시(메타)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌옥시폴리프로필렌옥시(메타)아크릴레이트 등의 노닐페녹시폴리알킬렌옥시(메타)아크릴레이트, γ-클로로-β-히드록시프로필-β'-(메타)아크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트, β-히드록시알킬-β'-(메타)아크릴로일옥시알킬-o-프탈레이트 등의 프탈산계 화합물, (메타)아크릴산알킬에스테르를 들 수 있다. 상기 에틸렌성 불포화 결합을 1개 가지는 광중합성 화합물을 함유시키는 것에 의해, 현상액 특성, 박리성 등의 특성을 향상할 수 있다.

[0100] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 상술한 광중합성 화합물 이외의 광중합성 화합물을 함유시켜도 좋다. 그와 같은 광중합성 화합물로서는, 예를 들면, 글리시딜기 함유 화합물에 α,β-불포화카본산을 반응시켜 얻어지는 화합물, 분자 내에 우레탄 결합을 가지는(메타)아크릴레이트 화합물 등의 우레탄 모노머를 들 수 있다.

[0101] (C)성분인 광중합개시제로서는, 예를 들면, 벤조페논; N,N'-테트라메틸-4,4'-디아미노벤조페논(미힐러케톤) 등의 N,N'-테트라알킬-4,4'-디아미노벤조페논; 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로파논-1 등의 방향족 케톤; 알킬안트라퀴논 등의 퀴논 화합물; 벤조인알킬에테르 등의 벤조인에테르 화합물; 벤조인, 알킬벤조인 등의 벤조인 화합물; 벤질디메틸케탈 등의 벤질 유도체; 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(메톡시페닐)이미다졸 이량체, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체, 2-(p-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체 등의 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체; 9-페닐아크리딘, 1,7-비스(9,9'-아크리디닐)헵탄 등의 아크리딘 유도체; N-페닐글리신, N-페닐글리신 유도체, 쿠마린계 화합물을 들 수 있다. 또한, 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체에 있어서, 2개의 2,4,5-트리아릴이미다졸의 아릴기의 치환기는 동일하여 대칭인 화합물을 주어도 좋고, 상위하여 비대칭인 화합물을 주어도 좋다. 이들 중에서는, 밀착성 및 감도를 향상시키는 관점에서, 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체가 바람직하다. 이들은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.

[0102] (A)성분인 바인더 폴리머의 배합량은, (A)성분 및 (B)성분의 총량 100중량부에 대해서, 40~70중량부인 것이 바람직하고, 50~60중량부인 것이 보다 바람직하다.

[0103] 이 배합량이 40중량부 미만에서는 광경화물이 물러지는 경향이 있고, 70중량부를 넘으면, 해상도 및 광감도가 불충분하게 되는 경향이 있다.

[0104] (B)성분인 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 광중합성 화합물의 배합량은, (A)성분 및 (B)성분의 총량 100중량부에 대해서, 30~60중량부인 것이 바람직하고, 40~50중량부인 것이 보다 바람직하다. 이 배합량이 30중량부 미만에서는, 해상도 및 광감도가 불충분하게 되는 경향이 있고, 60중량부를 넘으면 광경화물이 물러지는 경향이 있다.

[0105] (C)성분인 광중합개시제의 배합량은, (A)성분 및 (B)성분의 총량 100중량부에 대해서, 0.1~20중량부인 것이 바람직하고, 0.2~10중량부인 것이 보다 바람직하고, 0.5~5중량부인 것이 특히 바람직하다. 이 배합량이 0.1중량부 미만에서는 광감도가 불충분하게 되는 경향이 있고, 20중량부를 넘으면, 노광할 때에 감광성 수지 조성물의 표면에서의 광흡수가 증대하여 내부의 광경화가 불충분하게 되는 경향이 있다.

[0106] 또한, 감광성 수지 조성물에는, 필요에 따라서, 분자 내에 적어도 1개의 양이온 중합가능한 환상 에테르기를 가지는 광중합성 화합물(옥세탄 화합물 등), 양이온중합개시제, 마라카이트그린 등의 염료, 트리브로모페닐설폰, 로이코크리스탈바이올렛 등의 광발색제, 열발색방지제, p-톨루엔설폰아미드 등의 가소제, 안료, 충전제, 소포제, 난연제, 안정제, 밀착성 부여제, 레벨링제, 박리촉진제, 산화방지제, 향료, 이미징제, 열가교제 등의 첨가제를 함유시켜도 좋다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다. 이들의 첨가제는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한에 있어서, (A)성분 및 (B)성분의 총량 100중량부에 대해서 각각 0.01~20중량부 정도 함유하고 있어도 좋다.

[0107] 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라서, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브,

톨루엔, N,N-디메틸포름아미드 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 용제 또는 이들의 혼합 용제에 용해하여, 고형분 30~60중량% 정도의 용액으로서 조제할 수 있다.

[0108] 본 발명의 감광성 엘리먼트(1)에 있어서의 감광층(20)은, 상술한 감광성 수지 조성물을 지지 필름(10)상에 도포하고, 용제를 제거하는 것에 의해 형성할 수 있다. 여기에서, 도포 방법으로서는, 예를 들면, 롤코트, 콤마코트, 그라비아코트, 에어나이프코트, 다이코트, 바코트 등의 공지의 방법을 채용할 수 있다. 또한, 용제의 제거는, 예를 들면, 70~150℃에서 5~30분간 정도 처리함으로써 행할 수 있다. 또한, 감광층(20) 중의 잔존 유기용제량은, 후의 공정에서의 유기용제의 확산을 방지 하는 점에서, 2중량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0109] 이와 같이 하여 형성되는 감광층(20)의 두께는, 건조 후의 두께로 3~30㎛이며, 5~25㎛인 것이 바람직하다. 본 발명의 감광성 엘리먼트를 에칭 용도에 이용하는 경우는, 8~18㎛인 것이 보다 바람직하고, 10~15㎛인 것이 특히 바람직하다. 이 두께가 3㎛ 미만이면, 회로 형성용 기판에 감광층을 적층할 때에 불량이 발생하기 쉬워지는 것, 텐팅성이 떨어지고, 현상 및 에칭 공정 중에서 레지스트가 파손하여, 오픈 불량의 하나의 요인으로 되는 경우가 있고, 프린트 배선판의 제조 수율이 저하하는 경향이 있다. 한편, 두께가 30㎛를 넘으면, 감광층(20)의 해상도가 저하하거나, 에칭액의 액체 주위가 악화하기 때문에, 사이드 에칭의 영향이 커지게 되면, 고밀도의 프린트 배선판의 제조가 곤란하게 되는 경향이 있다. 또한, 본 발명의 감광성 엘리먼트를 도금 용도에 이용하는 경우는, 15~25㎛인 것이 보다 바람직하고, 20~25㎛인 것이 특히 바람직하다. 이 두께가 3㎛ 미만이면, 회로 형성용 기판에 감광층을 적층할 때에 불량이 발생하기 쉬워지는 것, 도금액이 오버행하기 쉬워지게 되므로, 도금 후에 있어서의 감광층의 박리시에, 감광층이 완전히 박리할 수 없는 경우가 있어, 프린트 배선판의 제조 수율이 저하하는 경향이 있다. 한편, 두께가 30㎛를 넘으면, 감광층(20)의 해상도가 저하하고, 고밀도의 프린트 배선판의 제조가 곤란하게 되는 경향이 있다.

[0110] 감광성 엘리먼트(1)는, 감광층(20)의 지지 필름(10)에 접하는 제1의 주면(12)과는 반대측의 제2의 주면(14)상에 보호 필름(도시하지 않음.)을 구비하고 있어도 좋다. 보호 필름으로서는, 감광층(20)과 지지 필름(10)과의 사이의 접착력보다, 감광층(20)과 보호 필름과의 사이의 접착력이 작아지는 필름을 이용하는 것이 바람직하고, 또한, 저피쉬 아이의 필름을 이용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 불활성인 폴리올레핀 필름을 들 수 있다. 감광층(20)으로부터의 박리성의 견지에서, 폴리에틸렌 필름이 바람직하다. 보호 필름의 두께는, 용도에 따라 다르지만 1~100㎛ 정도인 것이 바람직하다.

[0111] 감광성 엘리먼트(1)는, 지지 필름(10), 감광층(20) 및 보호 필름 외에, 쿠션 층, 접착층, 광흡수층, 가스배리아층 등의 중간층 또는 보호층을 더욱 구비하고 있어도 좋다.

[0112] 본 실시형태의 감광성 엘리먼트(1)는, 예를 들면, 그대로의 상태로 또는 감광층(20)상에 보호 필름을 더욱 적층한 것을, 원통상의 권심에 감은 상태로 저장 되어도 좋다. 이 때, 지지 필름(10)이 최외층으로 되도록 롤상으로 감기는 것이 바람직하다. 또한, 롤상으로 감은 감광성 엘리먼트(1)의 단면에는, 단면 보호의 견지에서 단면 세퍼레이터를 설치하는 것이 바람직하고, 내엣지퓨젼의 견지에서 방습 단면 세퍼레이터를 설치하는 것이 바람직하다. 또한, 곤포 방법으로서 투습성이 낮은 블랙시트에 싸서 포장하는 것이 바람직하다.

[0113] 권심의 재료로서는, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리염화비닐 수지 및 ABS 수지(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체) 등의 플라스틱을 들 수 있다.

[0114] (레지스트 패턴의 형성방법)

[0115] 본 실시형태의 레지스트 패턴의 형성 방법은, 상기 감광성 엘리먼트(1)를, 감광층(20), 지지 필름(10)의 순서로 회로 형성용 기판상에 적층하는 적층 공정과, 활성 광선을, 상기 지지 필름(10)을 통해 감광층(20)의 소정 부분에 조사하여, 감광층(20)에 광경화부를 형성시키는 노광 공정과, 상기 광경화부 이외의 감광층(20)의 부분을 제거하는 현상 공정을 포함한 방법이다.

[0116] 적층 공정에 있어서, 감광층(20)을 회로 형성용 기판상에 적층하는 방법으로서는, 감광층(20)상에 보호 필름이 존재하고 있는 경우에는, 상기 보호 필름을 제거한 후, 감광층(20)을 70~130℃ 정도로 가열하면서 회로 형성용 기판에 0.1~1MPa 정도의 압력으로 압착하는 것에 의해 적층하는 방법을 들 수 있다. 이 적층 공정에 있어서, 감압하에서 적층하는 것도 가능하다. 또한, 회로 형성용 기판의 적층되는 표면은 통상 금속면이지만, 특별히 제한되지 않는다. 또한, 적층성을 더욱 향상시키기 위해서, 회로 형성용 기판의 예열 처리를 행해도 좋다.

[0117] 다음에, 상기 적층 공정에서 적층이 완료한 감광층(20)에 대해서, 네거티브 또는 포지티브 마스크패턴을 가지는 포토마스크를 지지 필름(10)의 제2의 주면(14)에 위치 맞춤을 하여 밀착시킨다. 그 후, 노광 공정에서는, 감광층(20)에 대해서, 지지 필름(10)을 통하여 활성 광선이 화상상으로 조사하여, 감광층(20)에 광경화부를 형성시

키는 것에 의해서 행해진다. 상기 활성 광선의 광원으로서는, 공지의 광원, 예를 들면, 카본 아크등, 수은증기 아크등, 고압 수은등, 크세논 램프 등의 자외선이나 가시광 등을 유효하게 방사하는 것이 이용된다. 또한, 레이저 직접 묘화 노광법도 사용할 수 있다.

[0118] 그 다음에, 상기 노광 공정 후, 포토마스크를 지지 필름(10)으로부터 박리한다. 또한, 지지 필름(10)을 감광층(20)으로부터 박리제거한다. 다음에 현상 공정에 있어서, 알칼리성 수용액, 수계 현상액, 유기용제 등의 현상액에 의한 웨트 현상, 드라이 현상 등으로 감광층(20)의 미노광부(미광경화부)를 제거하여 현상하여, 레지스트 패턴을 제조할 수 있다.

[0119] 알칼리성 수용액으로서는, 예를 들면, 0.1~5중량% 탄산나트륨의 희박 용액, 0.1~5중량% 탄산칼륨의 희박 용액, 0.1~5중량% 수산화나트륨의 희박 용액을 들 수 있다. 상기 알칼리성 수용액의 pH는 9~11의 범위로 하는 것이 바람직하고, 그 온도는, 감광층(20)의 현상성에 맞추어 조절된다. 또한, 알칼리성 수용액 중에는, 표면 활성제, 소포제, 유기용매를 혼입시켜도 좋다. 또한, 현상의 방식으로서는, 예를 들면, 딥 방식, 스프레이 방식, 브러싱, 슬래핑을 들 수 있다.

[0120] 또한, 현상 공정 후의 처리로서, 필요에 따라서 60~250℃ 정도의 가열 또는 0.2~10J/㎠ 정도의 노광을 행하는 것에 의해, 레지스트 패턴을 더욱 경화해도 좋다.

[0121] 상술한 방법에 의해서, 회로 패턴이 형성된 도체층상에 레지스트 패턴의 형성을 행할 수 있다. 레지스트 패턴은, 실장부품의 접합시에, 도체층상의 불필요한 부분에의 땜납의 부착을 방지하는 솔더레지스트로서 이용할 수 있다.

[0122] 또한, 상술한 형성 방법에 의해 얻어진 레지스트 패턴은, 리지트상의 기재상에 인장강도, 신장율 등의 물리 특성이 뛰어나고, 또한 내전식성을 만족하는 경화 수지를 형성하기 위해서 이용되어도 좋고, 리지트상의 기재상에 형성되는 영구 마스크(솔더레지스트)로서 사용되면 보다 바람직하다. 구체적으로는, 리짓트 기판을 구비하는 프린트 배선판의 솔더레지스트나 리짓트 기판을 구비하는 패키지 기판의 솔더레지스트로서 이용되면 유용하다.

[0123] (프린트 배선판의 제조방법)

[0124] 본 실시형태의 프린트 배선판의 제조방법은, 상기 레지스트 패턴의 형성 방법에 의해 레지스트 패턴이 형성된 회로 형성용 기판을, 에칭 또는 도금하는 것에 의해서 행해진다. 여기에서, 회로 형성용 기판의 에칭 또는 도금은, 현상된 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 회로 형성용 기판의 표면을 공지의 방법에 의해 에칭 또는 도금하는 것에 의해서 행해진다.

[0125] 에칭에 이용되는 에칭액으로서는, 예를 들면, 염화제이구리 용액, 염화제이철 용액, 알칼리에칭 용액을 이용할 수 있다.

[0126] 도금으로서는, 예를 들면, 구리도금, 땜납도금, 니켈도금, 금도금을 들 수 있다.

[0127] 에칭 또는 도금을 행한 후, 레지스트 패턴은, 예를 들면, 현상에 이용한 알칼리성 수용액보다 더욱 강알칼리성의 수용액으로 박리할 수 있다. 이 강알칼리성의 수용액으로서는, 예를 들면, 1~10중량% 수산화나트륨 수용액, 1~10중량% 수산화 칼륨 수용액이 이용된다. 또한, 박리방식으로서는, 예를 들면, 침지방식, 스프레이방식을 들 수 있다. 또한, 레지스트 패턴이 형성된 프린트 배선판은, 다층 프린트 배선판이라도 좋고, 소경 스루홀을 가지고 있어도 좋다.

[0128] 또한, 도금이 절연층과 절연층상에 형성된 도체층을 구비한 회로 형성용 기판에 대해서 행해졌을 경우에는, 패턴 이외의 도체층을 제거할 필요가 있다. 이 제거 방법으로서는, 예를 들면, 레지스트 패턴을 박리한 후에 가볍게 에칭하는 방법이나, 상기 도금에 이어서 땜납도금 등을 행하고, 그 후 레지스트 패턴을 박리하는 것으로 배선 부분을 땜납으로 마스크하고, 그 다음에 도체층만을 에칭 가능한 에칭액를 이용하여 처리하는 방법을 들 수 있다.

[0129] (반도체 패키지 기판의 제조방법)

[0130] 본 발명의 감광성 엘리먼트(1)는, 리짓트 기판과, 그 리짓트 기판상에 형성된 절연막을 구비하는 패키지 기판에 이용할 수도 있다. 이 경우, 감광층의 광경화부를 절연막으로서 이용하면 좋다. 감광층의 광경화부를, 예를 들면 반도체 패키지 용의 솔더레지스트로서 이용하는 경우는, 상술의 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서의 현상 종료 후, 땜납 내열성, 내약품성 등을 향상시키는 목적으로, 고압수은램프에 의한 자외선 조사나 가열을 행하는 것이 바람직하다. 자외선을 조사시키는 경우는 필요에 따라서 그 조사량을 조정할 수 있고, 예를 들면 0.2~10J/

㎠ 정도의 조사량으로 조사를 행할 수도 있다. 또한, 레지스트 패턴을 가열하는 경우는, 100~170℃ 정도의 범위에서 15~90분 정도 행해지는 것이 바람직하다. 더욱이 자외선조사와 가열을 동시에 행할 수도 있고, 어느 한쪽을 실시한 후, 다른 쪽을 실시할 수도 있다. 자외선의 조사와 가열을 동시에 행하는 경우, 땜납 내열성, 내약품성 등을 효과적으로 부여하는 관점에서, 60~150℃로 가열하는 것이 보다 바람직하다.

[0131] 이 솔더레지스트는, 기판에 땜납부착을 실시한 후의 배선의 보호막을 겸하고, 인장강도나 신장율 등의 물리 특성 및 내열 충격성이 뛰어나므로, 반도체 패키지용의 영구 마스크로서 유효하다.

[0132] 이와 같이 하여 레지스트 패턴을 구비한 패키지 기판은, 그 후, 반도체소자등의 실장(예를 들면, 와이어본딩, 땜납 접속)이 되고, 그리고, 퍼스널 컴퓨터 등의 전자 기기에 장착된다.

[0133] 이상, 설명한 본 실시형태의 감광성 엘리먼트, 레지스트 패턴의 형성 방법, 프린트 배선판 및 반도체 패키지 기판의 제조방법에 의하면, 지지 필름(10)으로서, 지지 필름 중에 포함되는 직경 5㎛ 이상의 입자 등이 5개/㎟ 이하인 지지 필름을 감광성 엘리먼트(1)가 구비하고 있다. 이것에 의해, 지지 필름(10)을 통하여 감광층(20)에 활성 광선을 조사했을 때에, 지지 필름(10) 중에서의 광산란을 최소한으로 억제하고, 감광층(20)에 레지스트 미소 결손을 충분히 저감한 광경화부를 형성할 수 있다. 따라서, 얻어지는 레지스트 패턴 및 프린트 배선판에 있어서의 회로 패턴도, 패턴의 미소 결손을 충분히 저감할 수 있기 때문에, 프린트 배선판의 제조 수율을 향상하는 것이 가능하게 된다.

[0134] 이상, 본 발명을 그 실시형태에 근거하에 상세하게 설명했다. 그러나, 본 발명은 상기 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 여러가지 변형이 가능하다.

실 시 예

[0140] 이하에, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0141] (실시예 1~5 및 비교예 1~7)

[0142] 하기 표 1에 나타내는 각 성분을 배합하여, 감광성 수지 조성물의 용액을 조제했다.

[0143] 또한, (A)성분의 바인더 폴리머의 중량 평균 분자량은, GPC에 의해서 측정 하고, 표준 폴리스티렌의 검량선을 이용하여 환산하는 것에 의해 산출했다. GPC의 조건을 이하에 나타낸다.

[0144] 펌프:히다치L-6000형(히다치제작소사제)

[0145] 칼럼:Gelpack GL-R440 + Gelpack GL-R450 + Gelpack GL-R440M(계 3개)(이상, 히다치화성공업사제, 제품명)

[0146] 용리액:테트라히드로푸란

[0147] 측정 온도:40℃

[0148] 유량:2.05mL/분

[0149] 검출기:히다치L-3300형 RI(히다치제작소사제)

표 1

			배합량(g)
(A)성분	A-1	메타크릴산/메타크릴산메틸/스티렌 공중합체 (질량비:25/30/25, 중량평균분자량:50000 산가:163mgKOH/g)의 60중량% 톨루엔/메틸셀로솔브(질량비:6/4)용액	150 (고형분 60g)
	A-2	메타크릴산/메타크릴산메틸/스티렌 공중합체 (질량비:25/30/25, 중량평균분자량:90000 산가:163mgKOH/g)의 60중량% 톨루엔/메틸셀로솔브(질량비:6/4)용액	
	A-3	메타크릴산/메타크릴산메틸/스티렌 공중합체 (질량비:25/30/25, 중량평균분자량:5000, 산가:163mgKOH/g)의 60중량% 톨루엔/메틸셀로솔브(질량비:6/4)용액	
(B)성분		2,2-비스(4-(메타크릴옥시펜타데카에톡시) 페닐프로판	30
		노닐페녹시폴리에틸렌옥시아크릴레이트 (옥시에틸렌 단위의 반복수:8)	10
(C)성분		N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논	0.15
		2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체	3
그 외의 성분		로이코크리스탈바이올렛	0.5
		마라카이트그린	0.05
		p-톨루엔설폰산아미드	4
용제		아세톤	10
		톨루엔	10
		메탄올	3
		N,N-디메틸포름아미드	3

[0150]

[0151] (감광성 엘리먼트의 제작)

[0152] 감광성 엘리먼트의 지지 필름으로서, 표 2 및 3에 나타내는 PET 필름을 준비했다. 각 PET 필름 중에 포함되는 5㎛ 이상의 입자 등의 개수 및 헤이즈를 측정한 결과를 표 2, 3에 나타낸다.

[0153] 상기 입자 등의 개수는, 1㎟ 단위로 존재하는 5㎛ 이상의 입자 등의 수를 편광현미경을 이용하여 측정한 값이다. 그 때의 n수는 5로 했다. 또한, 헤이즈는, JIS K 7105에 준거하여 측정한 값이다. 이들의 지지 필름의 두께는, 모두 16㎛이었다.

[0154] 다음에, 각각의 PET 필름상에 상기의 감광성 수지 조성물의 용액을 두께가 균일하게 되도록 하여 도포하고, 100℃의 열풍대류 건조기로 2분간 건조하여 용매를 제거했다. 건조 후, 폴리에틸렌제 보호 필름(타마폴리사제, 상품명 「NF-15」, 두께 20㎛)으로 감광층을 피복하여 감광성 엘리먼트를 얻었다. 또한, 건조 후의 감광층의 두께는, 표 2 및 표 3에 나타내는 「감광층의 막 두께」로 되도록 조정했다.

[0155] (적층체의 제작)

[0156] 구리박(두께:35㎛)을 양면에 적층한 유리 에폭시재인 구리피복적층판(히다치화성공업사제, 상품명 「MLC-E-679」)의 구리 표면을, #600 상당의 블러시를 가지는 연마기(산케이사제)를 이용하여 연마하고, 수세 후, 공기류로 건조했다. 얻어진 구리피복적층판을 80℃로 가온하고, 보호 필름을 박리하면서, 감광층이 구리 표면에 접하도록 감광성 엘리먼트를 라미네이트했다. 이렇게 하여, 구리피복적층판, 감광층, 지지 필름의 순서로 적층된 적층체를 얻었다. 라미네이트는, 120℃의 히트롤을 이용하여, 0.4MPa의 압착 압력, 1.5m/분의 롤 속도로 행했다. 이들의 적층체는, 이하에 나타내는 시험에 있어서의 시험편으로서 이용했다.

[0157] (광감도 측정 시험)

[0158] 시험편의 지지 필름상에, 네거티브로서 스토파 21단 스텝 타블렛을 재치하고, 고압 수은등 램프를 가지는 노광기(오크사제, 상품명 「EXM-1201」)를 이용하고, 60mJ/㎠의 조사 에너지량으로 되도록 감광층을 노광했다. 다음에, 지지 필름을 박리하고, 30℃의 1중량% 탄산나트륨 수용액을 최소 현상 시간의 2배의 시간으로 스프레이 현상하고, 미노광 부분을 제거하여 현상을 행했다. 그리고, 구리피복적층판상에 형성된 광경화막의 스텝 타블렛의 단수를 측정하는 것에 의해, 감광성 수지 조성물의 광감도를 평가했다. 광감도는, 스텝 타블렛의 단수로 나타내

고, 이 스텝 타블렛의 단수가 높을수록, 광감도가 높은 것을 나타낸다. 결과를 표 2, 3에 나타낸다.

[0159] (해상도 측정 시험)

[0160] 해상도를 조사하기 위해, 스토파 21단 스텝 타블렛을 가지는 포토 툴과, 해상도 평가용 네거티브로서 라인 폭/스페이스 폭이 2/2~30/30(단위:㎛)의 배선패턴을 가지는 유리 크롬 타입의 포토 툴을 시험편의 지지 필름상에 밀착시키고, 고압 수은등 램프를 가지는 노광기(오크사제, 상품명 「EXM-1201」)를 이용하여, 스토파 21단 스텝 타블렛의 현상 후의 잔존 스텝 단수가 8.0으로 되는 조사 에너지량으로 노광을 행했다. 다음에, 지지 필름을 박리하고, 30℃에서 1중량% 탄산나트륨 수용액을 최소 현상 시간의 4배의 시간에서 스프레이 현상하고, 미노광 부분을 제거하여 현상을 행했다. 여기에서, 해상도는, 현상 처리에 의해서 미노광부를 깨끗하게 제거할 수 있었던 라인 폭간의 스페이스 폭의 가장 작은 값(단위:㎛)에 의해 평가했다. 또한, 해상도의 평가는 수치가 작을수록 양호한 값이다. 결과를 표 2, 3에 나타낸다.

[0161] (레지스트 라인의 측면 형상 평가)

[0162] 상기 해상도 측정 시험에서 평가한 기판에 있어서, 레지스트 라인의 측면 형상을 주사형 전자현미경(히다치제작소사제, 상품명 S-2100A)에 의해 관찰하여, 이하와 같이 평가했다. 결과를 표 2, 3에 나타낸다.

[0163] A:매끄러운 형상

[0164] B:약간 거친 형상

[0165] C:거친 형상

[0166] (밀착성 측정 시험)

[0167] 밀착성을 조사하기 위해서, 스토파 21단 스텝 타블렛을 가지는 포토 툴과, 밀착성 평가용 네거티브로서 라인 폭/스페이스 폭이 2/1000~30/1000(단위:㎛)의 배선패턴을 가지는 유리 크롬 타입의 포토 툴을 시험편의 지지 필름상에 밀착시키고, 고압 수은등 램프를 가지는 노광기(오크사제, 상품명 「EXM-1201」)를 이용하여, 스토파 21단 스텝 타블렛의 현상 후의 잔존 스텝 단수가 8.0으로 되는 조사 에너지량으로 노광을 행했다. 다음에, 지지 필름을 박리하고, 30℃에서 1중량% 탄산나트륨 수용액을 최소 현상 시간의 4배의 시간에서 스프레이 현상하고, 미노광 부분을 제거하여 현상을 행했다. 여기에서, 해상도는, 현상 처리에 의해서 미노광부를 깨끗하게 제거 할 수 있었던 라인 폭이 가장 작은 값(단위:㎛)에 의해 평가했다. 또한, 밀착성의 평가는 수치가 작을수록 양호한 값이다. 결과를 표 2, 3에 나타낸다.

[0168] (텐팅성 측정 시험)

[0169] 텐팅성을 조사하기 위해서, 스루홀이 형성되어 있는 구리피복적층판을 이용한 것 이외는, 상기와 동일하게 적층체를 제작했다. 이용한 기판의 스루홀의 직경은, 3.0㎜이며, 구멍(穴)수는 200이다. 텐팅성을 조사하기 위해, 스토파 21단 스텝 타블렛을 가지는 포토 툴을 시험편의 지지 필름상에 밀착시켜, 고압 수은등 램프를 가지는 노광기(오크사제, 상품명 「EXM-1201」)를 이용하여, 스토파 21단 스텝 타블렛의 현상 후의 잔존 스텝 단수가 8.0으로 되는 조사 에너지량으로 노광을 행했다. 또한, 스루홀부에 포토 툴은 이용하지 않고 전면 노광했다. 다음에, 지지 필름을 박리하고, 30℃에서 1중량% 탄산나트륨 수용액을 최소 현상 시간의 8배의 시간에서 스프레이 현상하고, 현상을 행했다. 스루홀부의 레지스트가 파손되어 있는 개소의 수를 확인하여, 텐트 파괴율(%)을 산출했다. 텐트 파괴율의 값이 작을수록 양호한 값이다. 결과를 표 2, 3에 나타낸다.

[0170] (레지스트 미소 결손부 발생성 측정 시험)

[0171] 레지스트의 미소 결손부 발생성을 조사하기 위해서, 스토파 21단 스텝 타블렛을 가지는 포토 툴과 라인 폭/스페이스 폭이 10/30(단위:㎛)의 배선패턴을 가지는 유리 크롬 타입의 포토 툴을 시험편의 지지 필름상에 밀착시키고, 고압 수은등 램프를 가지는 노광기를 이용하여, 스토파 21단 스텝 타블렛의 현상 후의 잔존 스텝 단수가 5.0으로 되는 조사 에너지량으로 노광을 행했다. 다음에, 지지 필름을 박리하고, 30℃의 1중량% 탄산나트륨 수용액을 최소 현상 시간의 2배의 시간 스프레이하여, 미노광 부분을 제거했다. 그 다음에, 현미경을 이용하여, 레지스트 결손부의 개수를 세었다. 라인 길이가 1㎜에서 라인 갯수가 10개를 관찰 단위로 하고, n수를 5로 했을 때의 평균치를 레지스트 미소 결손부 발생수로 했다. 그 결과를 표 2, 3에 나타낸다.

표 2

[0172]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
지지 필름	상품명	QS-48*1	QS-48	QS-48	QS-48	QS-48
	막두께(㎛)	16	16	16	16	16
	입자 등	1	1	1	1	1
	헤이즈	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(A)성분		A-1	A-2	A-2	A-1	A-3
감광층의 막두께(㎛)		15	10	25	10	10
최소 현상 시간(초)		9	7	15	5	9
광감도(단)		7.0	8.0	7.5	7.5	8.5
밀착성(㎛)		10	10	12	8	9
해상도(㎛)		8	8	12	6	15
텐트 파괴율(%)		10	0	0	45	0
레지스트 측면형상		A	A	A	A	A
레지스트 미소 결손부 발생수		0	0	0	0	0

표 3

[0173]

		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7
지지 필름	상품명	HTF-01*2	HTR-02*3	A-1517*4	R-340G*5	A2100-16*6	HTF-01	HTR-02
	막두께(㎛)	16	16	16	16	16	16	16
	입자 등	28	318	105	41	110	28	318
	헤이즈	0.2	2.0	0.2	0.5	0.2	0.2	2.0
(A)성분		A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2
감광층의 막두께(㎛)		15	15	15	15	15	10	10
최소 현상 시간(초)		9	9	9	9	9	7	7
광감도(단)		7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	8.0	8.0
밀착성(㎛)		10	10	10	10	10	10	10
해상도(㎛)		8	8	8	8	8	8	9
텐트 파괴율(%)		10	10	10	10	10	0	0
레지스트 측면형상		B	C	B	B	B	B	C
레지스트 미소 결손부 발생수		7	172	4	15	5	5	151

[0174] *1:미립자를 함유하는 층을 표리에 가지는 3층 구조의 2축 배향 PET 필름, 토오레사제

[0175] *2:미립자의 함유율이 표리에서 다른 2층 구조의 2축 배향 PET 필름, 테이진 듀퐁필름사제

[0176] *3:미립자를 함유하는 층을 표리에 가지는 3층 구조의 2축 배향 PET 필름, 테이진듀퐁필름사제

[0177] *4:미립자를 함유하는 층을 한쪽의 면에 가지는 2층 구조의 2축 배향 PET 필름, 토요방적사제

[0178] *5:미립자를 함유하는 2축 배향 PET 필름(층구조 불명), 미츠비시화학폴리에스테르필름사제

[0179] *6:미립자를 함유하는 층을 한쪽의 면에 가지는 2층 구조의 2축 배향 PET 필름, 토요방적사제

[0180] 표 2 및 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 1~5 및 비교예 1~7에서 이용한 PET 필름의 헤이즈는, 거의 동등하지만, 실시예 1~5에서 이용한 PET 필름의 1㎟ 단위에 존재하는 5㎛ 이상의 입자 등의 개수는 1개이며, 비교예 1~7에서 이용한 PET 필름과 비교하여 매우 적었다. 그 때문에, 레지스트 미소 결손부 발생수에 있어서도 실시예 1~5는, 레지스트 결손이 0이며, 비교예 1~7에 비해 매우 적다고 하는 결과가 얻어졌다. 더욱이, 실시예 1~5에서는 현상 후의 레지스트 측면 형상이 매끄럽고, 양호한 레지스트 패턴을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

산업상 이용 가능성

[0181] 본 발명에 의하면, 박막의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층을 구비하는 감광성 엘리먼트에 있어서, 레지스트의 미소한 결손을 충분히 저감한 레지스트 패턴을 형성 가능한 감광성 엘리먼트를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0135] 도 1은 본 발명의 감광성 엘리먼트의 최적의 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다.

[0136] 도 2는 직경 5㎛ 이상의 입자 등을 가지는 지지 필름의 표면을 관찰한 편광현미경 사진이다.

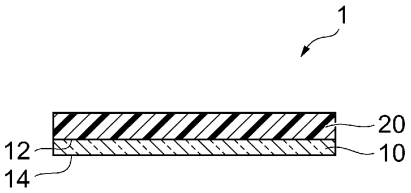
[0137] 도 3은 직경 5㎛ 이상의 입자 등을 다수 가지는 지지 필름상에 감광층을 구비하는 감광성 엘리먼트를 이용하여 형성한 레지스트 패턴의 주사형 현미경 사진이다.

[0138] <부호의 설명>

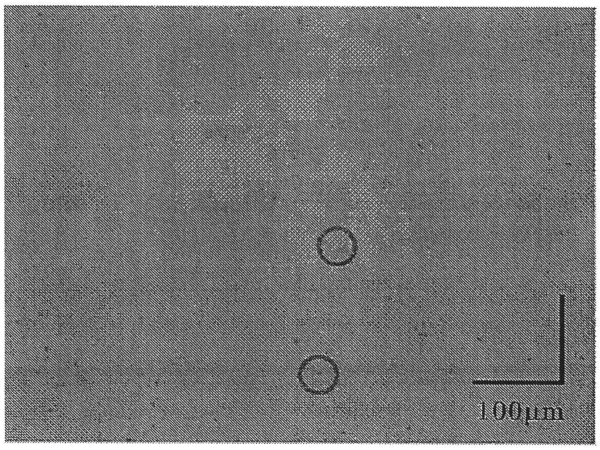
[0139] 1…감광성 엘리먼트, 10…지지 필름, 12…제1의 주면, 14…제2의 주면, 20…감광층

도면

도면1



도면2



도면3

