(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. 6
G03F 7/023
G03F 7/004

(45) 공고일자 2001년07월12일
(11) 등록번호 10-0278257
(24) 등록일자 2000년10월18일

(21) 출원번호 10-1997-0066939
(22) 출원일자 1997년12월09일
(65) 공개번호 특1998-0063926
(43) 공개일자 1998년10월07일

(30) 우선권주장 08/763,031 1996년12월10일 미국(US)
08/910,188 1997년08월13일 미국(US)

(73) 특허권자 모르톤 인터내쇼날 인코포레이티드
화이트 제랄드 케이.
미국 일리노이주 60606-1596 시카고 노스 리버사이드 플라자 100

(72) 발명자 그리그 비. 벨트라모
미국, 캘리포니아, 오랜지, 8734 이스트 인디언 힐스 로드 아파트먼트에이
토마스 에이. 코스
미국, 캘리포니아, 리버사이드, 스타 캐년 코트 17424

(74) 대리인 나영환
이상섭

심사관 : 민만호

(54) 양각 작용성 고해상 건조 필름 포토레지스트

요약

본 발명은 알칼리 수용액 중에서 박리 가능한 양각 작용성 포토레지스트 조성물(예를 들면, 단층 건조 필름)에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 광학적 산 발생제 및 광활성 성분을 효과적으로 광 표백할 수 있는 UV 투명 수지 결합제 시스템을 포함한다. 산 작용성 셀룰로오스 수지가 단일의 결합제 수지이고, 산성 아크릴레이트 수지를 임의로 사용할 수 있다. 건조 코팅은 에칭 및 도금 레지스트로서 사용될 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 음각 작용성 건조 필름 포토레지스트에 통용되는 화학 물질과 장치에 의해 노광 및 현상될 수 있는 단층 건조 필름 형태의 양각 작용성 포토레지스트에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 상기 건조 필름을 적층시켜 인쇄된 회로판을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 포토레지스트 조성물을 액상 레지스트로서 소정의 기판 상에 직접 도포하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 내층 인쇄 및 에칭 용도, 외층 분리 도금 용도, 매립된 랜드리스(landless) 바이어스, 적층된 건조 필름 포토레지스트 또는 도포된 액상 레지스트중 어느 하나에 의해 유도된 예비 감광된 적층체, 및 추가 조립 구조물에 관한 것이다. 이외에도, 본 발명은 하드 디스크 매체 및 기타 방사선 감수성 기록 재료 판독용 박층 헤드의 제조에 상기 포토레지스트를 사용하는 방법에 관한 것이다.

초기에는, 음각 작용성 포토레지스트를 액체 형태로 구리 기판에 도포하고 결상 방식으로 방사선을 조사하여 노광된 영역에 비교적 불용성인 재료를 형성시키고, 현상제로 처리할 경우 세척 제거되어 구리 기판을 노출시킬 수 있는 비교적 가용성 재료를 비노광 영역에 잔류시켰다. 이어서, 구리를 에칭하고, 나머지 구리 트레이스를 덮고 있는 비교적 불용성 재료를 보다 강한 용매로 박리시켰다.

일반적으로, 양각 작용성 포토레지스트의 현상 처리는 에폭시 수지 기판에 적층된 구리 호일에 레지스트 용액을 도포하는 단계, 상기 레지스트를 건조 및 소성시켜 용매를 제거하는 단계, 상기 레지스트를 패턴화된 포토마스트를 통해 화학선에 노광시켜 상을 형성시키는 단계, 상기 레지스트의 노광된 부분을 알칼리 현상액에 용해시켜 상을 현상시키는 단계, 세정 단계, 및 경우에 따라 현상된 레지스트를 후소성시키는 단계로 구성된다. 이어서, 노광된 구리 기판으로 구성되어 있으면서 레지스트가 없는 영역을 에칭하거나 전기 도금한다. 노광된 구리를 에칭할 경우, 나머지 구리 호일을 덮고 있는 레지스트의 미노광 부분을 활성이 보다 큰 알칼리 용매로 박리 제거하여 목적하는 패턴의 구리 트레이스를 노출시킨다. 현상 중에 노출된 구리를 금으로 전기 도금하는 경우에는, 예를 들어 상기 박리 제거 단계에서 새롭게 노출된 구리를 에칭에 의해 제거한다.

적층 가능한 음각 작용성 단일층 필름을 기판 상에 사용하여 건조 필름 포토레지스트를 제조하는 초기의 방법이 미국 특허 제3,469,982호에 개시되어 있다. 뒤이어 수 년이 경과한 후에는, 양각 작용성 조성물의 적층 가능한 필름을 사용하여 건조 필름 포토레지스트를 제조하는 방법이 미국 특허 제4,193,797호에 개시되었다.

그러나, 양각 작용성 포토레지스트 기술 분야에서의 특정 요구로 인해, 우수한 감광성 및 물리적 특성을 가진 건조 필름을 제조하기 위해 포토레지스트 재료로구성된 2층 또는 다층의 적층 가능한 시이트를 사용하게 되었다.

혼합되고 조합되어 있는 2 개의 수지 망상 조직물과 양각 작용성 감광제를 포함하는 친유성이고 적당히 가요성인 건조 필름 포토레지스트가 미국 특허 제 4,247,616호(3M)에 개시되어 있다. 제1 망상 조직물은 노볼락 수지와 폴리이소시아네이트 화합물로부터 유도된 가교 우레탄을 포함하고, 제2 망상 조직물은 열 경화성 에폭시 수지와 이를 위한 경화제를 포함한다. 감광제는 조사된 영역에 산성을 발생시킨다.

상기 '616호 특허의 건조 필름은 단층인데, 차후의 미국 특허 제4,672,020 호(3M)에서는, 그러한 단층 구조를 가진 양각 작용성 건조 필름 포토레지스트가 저장 중의 잔금 형성에 대한 내성, 감광성 및 열적 치수 안정성에 있어서 기존의 상업적인 요건을 만족시킬 수 없음을 교시하고 있다. 상기 미국 특허 제 4,672,020호(3M)에서는 그러한 문제점을 해결하기 위한 수단이 2개 이상의 작용성 층과 임의로 박리 가능한 캐리어 층을 포함하는 양각 작용성 다층 건조 필름 포토레지스트임을 교시하고 있다. 제1 작용성 층은 화학선에 노광시 알칼리 수용액 중에서 더욱 가용성을 갖게 되는 페놀 포름알데히드 수지 결합제 중의 o-퀴논 디아지드를 포함한다. 제2 층은 아크릴 공중합체 또는 삼원 공중합체, 및 폴리이소시아네이트와 가교된 페놀 포름알데히드 수지를 포함하는 것으로서, 제1 층에 인접하게 접착된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

통상적인 음각 작용성 건조 필름 포토레지스트가 나타내는 성능 한계로는 다음과 같은 것들을 들 수 있다.

1. 현상 한계, 제한된 종횡비,

2. 유발되는 개공(open), 유사 개공 및 오목부를 형성시키는 내층 제조시 레지스트 및 부스러기와 관련된 결함,

3. 단락, 간격 감소 및 도금 부족을 야기시키는 외층 제조시 레지스트 및 부스러기와 관련된 결함,

4. 포토레지스트 조성물을 로울 포장하기 위해서는 폴리에틸렌 커버시이트가 필요하다는 점,

5. 제한된 공정 범위(노광, 현상), 및

6. 도금 사이클 중 유기 물질의 용출.

대부분의 회로판 제조업자에 있어 인쇄된 회로판의 제조시 양각 작용성 액상 포토레지스트를 사용하는 것은, 전착된 포토레지스트 시스템, 액상 포토레지스트 로울러 코팅기, 건조용 오븐 및 보조적인 세정실을 구입, 설치 및 유지시키는 데 필요한 자본 지출로 인해 재정상 곤란한 문제가 되어 왔다.

인쇄된 회로판의 제조시 양각 작용성 액상 포토레지스트의 또 다른 성능 상의 한계는, 접촉 방식의 패턴화된 노광 단계 중의 아트 워크 텐팅(artwork tenting)이었다. 양면이 액상 레지스트로 피복된 패널을 건조용 오븐에 통과시키기 위해서는, 기계적 물림 시스템에 각각의 패널을 현수시킬 필요가 있다. 이로써, 레지스트가 이미 코팅된 영역에 각각의 패널이 고정된다. 결과적으로, 액상 레지스트가 컨베이어 장치 자체의 위로 이동한다. 이는, 시간이 지남에 따라 건조용 오븐 내부에서 공중 부양하는 레지스트 부스러기의 문제를 유발시킨다. 따라서, 이러한 부스러기는 피복되어 아직 습윤 상태인 패널 상에 침착됨으로써, 부스러기가 매립된 건조 레지스트 코팅을 형성시킨다. 접촉 방식으로 노광시키는 동안, 이와 같이 매립된 부스러기는 아트 워크 텐팅 공정을 야기시켜 광 산란과 초점 이탈이라는 문제점을 초래할 수 있다.

음각 작용성 건조 필름에 비해 양각 작용성 액상 포토레지스트의 느린 광속은, 얇은 코팅(예: 0.5 mil)을 도포하는 경우조차도 또다른 성능 상의 한계가 된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 양각 작용성 건조 필름 포토레지스트의 장점으로는 다음과 같은 것들을 들 수 있다.

- UV에 대해 투명한 수지 결합제 시스템이 저 노광량에서도 광활성 성분을 효과적으로 광표백시킬 수 있다는 점,

- 가요성이고 점착성이 없으며 인장 강도가 탁월하다는 점,

- 취급시 가루로 부서지거나 파편으로 벗겨지지 않는 점,

- 단단히 권취하였거나 접어 포개었을 때 응력에 의해 균열되지 않는 점,

- 적층하기 전에 폴리에스테르 등의 캐리어 시이트에 접착되는 점,

- 통상의 적층 기법에 의하여 구리 피복된 유전체에 접착되는 점,

- 용매화된 레지스트 제제를 구리 피복된 유전체에 직접 도포하여 건조시킬 수 있으므로, 레지스트 코팅이 기판에 대하여 비점착적 접착성과 가요성을 나타내는 감광성 적층체를 형성시킨다는 점,

- 저장 수명이 1년 이상이라는 점,

- 진공 적층법을 가능하게 하는 레지스트 배합물의 다양성,

- 실온에서 또는 적층 중 가열 시 냄새가 전혀 발생하지 않고, 또한 비교적 비독성이라는 점,

- 상온 유동성 또는 파형 변형이 없다는 점,

- 통상의 적층 장치, 압력 및 온도를 사용한다는 점,

- 통상의 노광 장치와 광원을 사용한다는 점,

- 음각 작용성 포토레지스트에 사용되는 통상의 현상 장치, 화학 물질, 온도, 분무 압력, 농도, 및 소요 시간을 사용할 수 있다는 점,

- 노광 중 또는 노광 후에 질소를 발생시키는 일 없이 통용되는 음각 작용성 건조 필름의 범위 내에 속하는 조사량을 사용하여 접촉 방식의 패턴화된 노광을 실시할 수 있으며, 산소에 민감하지 않다는 점,

- 수 차례 노광시킬 수 있고, 예를 들면 도금 사이클 이후의 미노광된 영역을 노광시킬 수 있다는 점,

- 통상 음각 작용성 건조 필름과 함께 사용되는 아트 워크의 보정 또는 바이어싱 공정의 필요성을 경감시킨다는 점,

- 사용된 프로토콜에 대해서 1:1의 직선 대응성을 나타내 보이는 점,

- 비평행 광원을 사용할 경우에도, 음각 작용성 건조 필름에 비해 과다 노광에 대해 내성이 더욱 크다는 점,

- 수성 알칼리 현상 후 직선형 또는 약간 경사진 측벽을 가짐으로써 음각 작용성 포토레지스트에서 통상적으로 관찰되는 레지스트 푸트(resist foot)를 경감시킨다는 점,

- 비접촉 방식으로의 상당한 노광이 이루어진 경우에만 간격 증대(음각 작용성 건조 필름에서 나타나는 선 증대의 역현상)가 발생한다는 점,

- 노광 범위가 크고, 산란광 또는 미광(迷光)원에 대해 덜 민감하다는 점,

- 우수한 해상도(종횡비) 및 접착성,

- 회로 조밀화(보다 미세한 에칭 간격, 보다 미세한 도선폭), 및 랜드리스 바이어스가 가능하다는 점,

- 알칼리 수용액 현상 후에 미노광된 필름의 손실이 최소 수준(< 5%)이라는 점,

- 알칼리 수용액 현상 후 및 산 에칭 후에 광택과 내마모성이 우수하다는 점,

- 음각 작용성 건조 필름 포토레지스트에 비해 과다 현상에 대하여 덜 민감하다는 점,

- 내층의 제조에 있어서 개공, 유사 개공, 오목부가 최소 수준이라는 점,

- 외층의 제조에 있어서 단락, 간격 감소, 도금 부족이 최소 수준이라는 점,

- 산 에칭에 통상적으로 사용되는 장치, 화학 물질, 온도, 분무 압력, 농도 및 소요 시간을 사용할 수 있다는 점,

- 구리, 주석, 니켈 및 금과 같은 금속의 전기 화학 도금에 통상적으로 사용되는 장치, 화학 물질, 온도, 분무 압력, 농도 및 소요 시간을 사용할 수 있다는 점,

- 통상적인 음각 작용성 건조 필름 포토레지스트 조성물에 비해 성분들의 수가 보다 적으므로, 원료를 검사하고 비축하는데 필요한 표준 원가 및 경비가 저하된다는 점, 및

- 도금 사이클 중 화학 도금 조(bath) 내로의 용출이 전혀 없다는 점.

그러므로, 본 발명의 제1 목적은 통상의 음각 작용성 건조 필름 포토레지스트가 나타내는 성능 상의 한계를 극복하는 데 있다.

본 발명의 제2 목적은 인쇄 회로판의 가공에 있어서 양각 작용성 액상 포토레지스트가 나타내는 성능 상의 한계를 극복하는 데 있다.

본 발명의 제3 목적은 전술한 장점을 하나 이상 가진 양각 작용성 건조 필름 포토레지스트를 제공하는 데 있다.

본 발명의 제4 목적은 로울러 코팅법, 침지 코팅법, 커튼 코팅법 또는 에어레스 분무법에 의해 구리 피복판에 직접 도포될 수 있는 양각 작용성 액상 레지스트 조성물을 제공하는 데 있다.

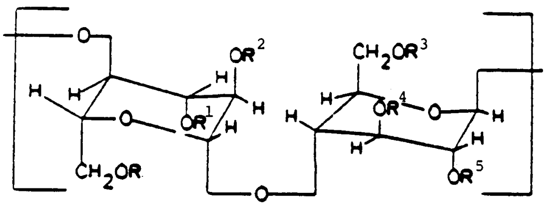
본 발명의 제5 목적은 양각 작용성 액상 레지스트 조성물로 예비 감광 처리한 구리 피복된 유전체를 제공하는데 있다.

본 발명의 제6 목적은 건조 필름으로 전환되어 구리 피복판에 적층될 수 있는 양각 작용성 액상 레지스트 조성물을 제공하는 데 있다.

상기 목적 및 후술하는 발명의 상세한 설명으로부터 파악되는 본 발명의 다른 목적은, 가성 알칼리 수용액 중에서 박리 가능하고, 광학적 산 발생제 및 적은 노광량 하에서도 광활성 성분을 완전히 광표백할 수 있는 UV 투명 수지 결합제 시스템을 포함하는 양각 작용성 포토레지스트 조성물(예, 단층 건조 필름)에 의해 달성된다. 산 작용성 셀룰로오스 수지가 본 발명의 포토레지스트 조성물에서 유일한 결합제 수지가 될 수도 있으며, T_g가 약 -10℃ 내지 약 110℃인 산성 아크릴레이트 수지는 결합제 시스템의 임의 부가 성분이 된다. 그러므로, 본 발명의 양각 작용성 포토레지스트 조성물의 결합제 시스템 중의 수지 고형분(즉, 수지의 비휘발성 부분)은 산 작용성 셀룰로오스 수지 고형분 약 75 중량% 내지 약 100 중량%와, 산성 아크릴레이트 수지 고형분 0 중량% 내지 약 25 중량%를 포함할 수 있다. 상기 결합제 시스템은 0% 내지 약 20%의 산성 아크릴레이트 수지 고형분을 함유하는 것이 바람직하고, 0%의 산성 아크릴레이트 수지 고형분을 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

상기 산 작용성 셀룰로오스 수지는 하기 화학식 1로 표시된다.

화학식 1



상기 식 중, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 수소 원자, C_1 C_6의 알킬, C_2 C_6의 히드록시알킬, C_2 C_4의아실 또는 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ [여기서, R'는 C_2 C_3의 알킬렌, 페닐렌 또는 시클로헥실렌이고, m은 1 또는 2이며, m이 1인 경우 R"는 수소 원자이고, m이 2인 경우 하나 이상의 R"는 수소 원자이고 나머지 R"는 C_1 C_4의 알킬임]으로 표시되는 기이며, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5중 하나 이상은 -C(="O)R'(COOR"")$_m$이고, 나머지 R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5중 하나 이상은 알킬, 히드록시알킬, 아실 또는 -C(="O)R'(COOR"")$_m$이다.

본 발명에 사용하기 적합한 광학적 산 발생제(PAG)는 화학선에 노광되기 전에는 결합제 수지에 가용성이나 수성 알칼리 용매에는 불용성이므로, 알칼리 현상 처리 중에 포토레지스트의 산성 결합제 수지의 용해를 억제하거나 상기 결합제 수지를 보호한다. 그러나, 노광시 PAG는 산 발생제로서의 그 기능에 기인하여 알칼리 용매 중에 가용화된다. 이로써, 노광된 포토레지스트의 모든 성분들은 현상액 중에 더욱 가용화되고, 이들 성분은 용해되어 투영된 상에 대응하는 불용성 포토레지스트의 패턴을 남긴다. 적당한 PAG의 예로는 포토레지스트의 제조시에 통용되는 것들을 들 수 있으며, 예컨대 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제 4,273,668호에 교시된 MF^{-6} 으로 표시되는 VIa족 원소의 오늄 염(예, 트리아릴설포늄 헥사플루오로안티모네이트)을 들 수 있다. 추가로, 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제3,915,706호에 교시된 광학적 산 발생제를 들 수 있다. 그러나, 트리히드록시 벤조페논의 디아조퀴논 설포닐 에스테르 또는 6-니트로-2-메틸올 p-크레졸 및 p-큐밀 페놀의 디아조퀴논 설포닐 에스테르와, 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제 5,308,744호에 설명된 유사한 PAG를 사용하는 것이 바람직하다. 트리히드록시 벤조페논의 2,1,5-디아조퀴논 설포닐 에스테르(이후, 215DNQTHB로 칭함)의 이성질체 혼합물은 매사츄세츠주 피츠버그에 소재하는 켐디자인 코오포레이션으로부터 시판되고 있다. 1 분자 당 약 2개의 설포네이트 작용기를 갖는(이후, 2.0f라 칭함) 6-니트로-2-메틸올 p-크레졸의 215 DNQ 설포네이트 에스테르가 더욱 바람직하다. 광학적 산 발생제는 본 발명의 포토레지스트 조성물 총 중량의 약 5 중량% 내지 약 40 중량%를 구성한다. 더욱 바람직한 양은 약 5 중량% 내지 약 20 중량%이다.

산 작용성 셀룰로오스 유도체는 반도체 마이크로레지스트에 통용되는 반복 크레졸계 반복 단위를 가진 산 작용성 노볼락 수지 결합제를 대신하여 가요성의 UV 투명 재료로서 작용한다. 본 발명의 건조 필름에서 주요 결합제 수지로 사용하기 적합한 산 작용성 셀룰로오스 수지는 다가 카르복실산 및 임의로 1가 카르복실산과 셀룰로오스 에테르의 산성 에스테르이다. 유리된 카르복실기는 개질된 셀룰로오스 쇄를 따라 다가 산 에스테르 기에 측쇄로 존재한다. 셀룰로오스 분자의 에테르화 및 에스테르화는 수성 알칼리 현상액 및 일반 수용액 중에서 상기 수지의 용해도를 감소시킨다. 본 발명에 사용되는 셀룰로오스 수지의 원료로서 적합한 셀룰로오스 에테르는 셀룰로오스의 글루코오스 단위에 있어서 히드록시기 대신 알콕시 및/또는 히드록시알콕시기를 갖는다. 이러한 에테르로는 하기 화학식 2로 표시되는 평균 단위를 갖는 에테르를 들 수 있다.

화학식 2

$R^1{}_m R^2{}_n A$

상기 식 중, R^1 은 C_2 C_6 의 히드록시알콕시기이고, R^2 는 C_1 C_6 의 알콕시기이며, A는 셀룰로오스 구조의 글루코오스 잔기이고, m은 히드록시기에 대한 히드록시알콕시기의 치환도에 상응하는 양수이며, n은 0 또는 약 2.5 이하로서 히드록시기에 대한 알콕시기의 치환도에 상응하는 양수이고, m+n의 합계는 약 0.05 이상이다.

상기 정의한 셀룰로오스 에테르의 구체적인 예로는 알킬셀룰로오스, 예컨대 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 및 프로필셀룰로오스; 히드록시알킬셀룰로오스, 예컨대 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 및 히드록시부틸셀룰로오스; 히드록시알킬알킬셀룰로오스, 예컨대 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시메틸에틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시프로필에틸셀룰로오스, 히드록시부틸메틸셀룰로오스 및 히드록시부틸에틸셀룰로오스; 및 2 이상의 히드록시알킬기를 갖는 것들, 예컨대 히드록시에틸히드록시프로필메틸셀룰로오스를 들 수 있다.

셀룰로오스 에테르는 그 분자량 및 알콕시기 및/또는 히드록시알콕시기의 치환도에 있어서 제한이 없다. 알킬기의 함량이 클 경우 에스테르화제로서 전술한 산 무수물과의 에스테르화 반응에 약간의 곤란성이 유발되기 때문에, 알킬셀룰로오스 또는 히드록시알킬셀룰로오스에서는 셀룰로오스 에테르의 글루코오스 단위 당 히드록시기를 치환하고 있는 알킬기의 수가 평균 2.5를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 용이한 에스테르화 반응 및 결과로서 발생하는 유기 용매 중에서의 용해도를 고려하면, 셀룰로오스 에테르 내의 총 치환도, 즉 상기 화학식 2에서 m과 n의 합계가 0.05 이상인 것이 바람직하다. 또한, 셀룰로오스 에테르 내 히드록시알킬기의 함량이 더욱 큰 경우에도 에스테르화 반응에 있어서 셀룰로오스 에테르의 반응성에는 거의 영향을 미치지 않는다.

셀룰로오스 에테르의 에스테르화 반응에 사용되는 숙신산 무수물 및 지방족 모노카르복실산의 무수물로는 시판되는 등급의 시약을 그대로 사용할 수 있다. 지방족 모노카르복실산의 무수물로는 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산 등의 무수물을 들 수 있으며, 이들 무수물은 분자 내에 비교적 적은 수, 즉 2 개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 것이 산업 상의 이용 가능성, 가격의 저렴성 및 취급 용이성의 견지에서 볼 때 바람직하다.

셀룰로오스 에테르의 에스테르화 반응은 다음의 2 가지 절차 중 어느 하나에 의해서 수행한다. 제1 절차에서는, 셀룰로오스 에테르를 반응 매질인 카르복실산, 예컨대 아세트산, 프로피온산 또는 부티르산 중에 분산 또는 용해시킨 후에, 에스테르화 반응 촉매인 알칼리 카르복실레이트, 예를 들면 아세트산 나트륨 또는 아세트산 칼륨의 존재 하에 숙신산 무수물 및 지방족 모노카르복실산 무수물과 반응시킨다. 제2 절차에서는, 염기성 촉매, 예컨대 피리딘 또는 α-피콜린의 존재 하에서 셀룰로오스 에테르를 아세톤 또는 디메틸포름아미드와 같은 유기 용매 중에 분산 또는 용해시키고 숙신산 무수물 및 지방족 모노카르복실산 무수물과 반응시킨다. 유기 용매는 적어도 에스테르화 반응이 어느 정도까지 진행된 단계에서 셀룰로오스 에테르에 대해 우수한 용해 성능을 갖는다.

상기 제1 절차에서는, 기본 원료인 셀룰로오스 에테르를 반응 매질인 카르복실산 약 100 중량부 내지 2,000 중량부 및 촉매인 알칼리 카르복실레이트 약 20 중량부 내지 200 중량부(모두 셀룰로오스 에테르 100 중량부를 기준으로 한 것임)와 함께 반응 용기 내로 도입시키고, 이어서 소정량의 숙신산 무수물 및 지방족 모노카르복실산 무수물을 더 도입시킨 다음, 형성된 혼합물을 반응이 완결되기에 충분한 시간, 즉 통상 약 2 시간 내지 25 시간 또는 그 이상의 시간 동안 약 60℃ 내지 110℃에서 가열한다.

제2 절차에서는, 반응시키고자 하는 산 무수물과 적어도 동등한 양의 피리딘 또는 α-피콜린과 같은 염기성 용매를 함유하는 유기 용매, 예를 들면 아세톤 또는 디메틸포름아미드 50 중량부 내지 1,000 중량부 중에 출발 물질인 셀룰로오스 에테르 100 중량부를 용해 또는 분산시키고, 이어서 소정량의 숙신산 무수물 및 모노카르복실산 무수물을 더 첨가한 다음, 형성된 혼합물을 2 시간 내지 120 시간 동안 약 40℃ 내지 120℃에서 가열한다. 에스테르화 반응이 완결된 후에는, 상기 반응 혼합물에 다량의 5%   15% 황산 또는 염산을 첨가하여 반응 생성물을 침전시키고, 이어서 그 생성물을 충분히 물로 세정하여 불순물을 제거한 다음, 건조시켜 고순도 분말상 또는 과립상 생성물을 형성시킨다.

상기 2 가지 무수물, 즉 숙신산 무수물과 지방족 모노카르복실산 무수물은 동시에, 또는 순차적으로 최초로 도입된 어느 한 무수물이 반응하는 동안 또는 반응한 후에 반응 용기 내에 각각 도입할 수 있다. 각 무수물의 도입 양은 최종 생성물에서 얻고자 하는 소정의 에스테르화도에 따라 좌우되며, 보통은 화학양론적인 양의 1.0배 내지 5.0배이다.

본 발명에 있어서, 다가 산이라는 용어는 2 개 또는 3 개의 카르복실기를 가진 카르복실산을 의미하며, 그 무수물까지도 포함하는 의미이다. 본 발명에 적당한 산의 예로는 숙신산, 프탈산, 헥사히드로프탈산, 트리멜리트산, 글루타르산 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 이들 무수물은 본 발명에 유용한 셀룰로오스 에테르 에스테르의 제조 시에 산 대신에 또는 산 대체물로 사용할 수도 있다.

유기 용매 및 수성 염기 중에서의 용해도, 내투습성, 광중합성 불포화 화합물에 대한 상용성 및 안정성과 같은 셀룰로오스 에테르 유도체의 특성은 그 셀룰로오스 에테르 유도체의 제조 원료인 셀룰로오스 에테르에 함유된 치환기의 양에 의해 크게 영향을 받으므로, 히드록시알킬 셀룰로오스에 함유된 히드록시알킬기의 무수 글루코오스 단위 당 치환 몰수 (분자수)(이하, M.S.로 약칭함)는 0.2 내지 5.0인 것이 바람직하고, 1.0 내지 4.0인 것이 더욱 바람직하다. 히드록시알킬 알킬셀룰로오스의 경우, 히드록시알킬기의 M.S.는 0.02 이상인 것이 바람직하며, 0.05 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 히드록시알킬기의 M.S.와 알킬기의 M.S.의 합은 0.5 내지 5.0인 것이 바람직하고, 1.0 내지 4.0인 것이 더욱 바람직하다.

한편, 상기 셀룰로오스 에테르 유도체에서 아실기의 M.S.는 0.2 이상인 것이 바람직하고, 0.3 이상인 것이 가장 바람직하지만, 혼합된 에스테르의 경우에 있어서는, 아실기의 M.S.가 0.2 이상인 것이 바람직하고, 0.3 이상인 것이 가장 바람직하다.

셀룰로오스 에테르 유도체는, 셀룰로오스 에테르 및 다가 산을 소정량으로 유기 산 매질 중에 부어 넣고 그 형성된 혼합물을 촉매인 무수 알칼리 금속의 아세트산 염의 존재 하에서 반응시키므로써 얻을 수 있다. 상기 원료의 양의 비율은 사용된 원료 물질의 종류 뿐만 아니라 생성물의 목적하는 특성에 따라 달라진다. 통상적으로는 상기 셀룰로오스 에테르 100 중량부를 상기 2가 및/또는 3가 산 무수물 30 중량부 내지 200 중량부와 혼합한다. 유기 산 매질로는 아세트산, 프로피온산 또는 부티르산을 사용하는데, 이러한 유기산은 공급된 셀룰로오스 에테르 100 중량부 당 50 중량부 내지 1,000 중량부, 더욱 바람직하게는 200 중량부 내지 600 중량부의 양으로 사용된다.

촉매로 사용된 무수 알칼리 금속의 아세트산 염은 상기 유기 산 매질 100 중량부에 대해 5 중량부 내지 40 중량부의 양으로 사용된다. 반응 온도는 반응의 초기 단계에서는 60℃ 내지 100℃로, 반응의 후기 단계에서는 40℃ 내지 80℃로 유지된다. 이와 같은 온도 범위에서는, 초기 단계에서 반응을 현저하게 진행시킬 수 있고, 후기 단계에서 반응물의 에스테르화 반응을 촉진시킬 수 있다. 반응 시간은 반응 조건에 따라 통상 2 시간 내지 20 시간이다.

출발 물질과 반응 생성물은 모두 유기 산 매질에 가용성이기 때문에, 반응이 균일한 계에서 진행되고, 반응이 종료될 경우 전체 계는 투명한 점성 액체가 된다. 이 점성 액체를 다량의 물에 부어 넣거나, 또는 다량의 물을 상기 점성 액체에 부어 넣으면 반응 생성물이 침전된다. 이어서, 이 침전물을 여과 제거하고, 물로 세정한 다음, 건조시켜 백색 분말로서 회수한다.

전술한 방법에 의해 제조된 셀룰로오스 에테르 유도체는, 출발 물질로서 사용된 산 무수물에 함유된 산 라디칼 중 하나가 셀룰로오스의 히드록시기 또는 상기 셀룰로오스 에테르 내 히드록시알킬기의 히드록시기와 결합하여 에스테르, 카르복실 기를 형성한 것인 모노에스테르 화합물이다. 이러한 유도체의 예로는 상기 셀룰로오스 에테르의 테트라히드로프탈산 모노에스테르 및 헥사히드로프탈산 모노에스테르와 프탈산 무수물 및 트리멜리트산 무수물의 부분 반응에 의해 제조된 혼합된 모노에스테르를 들 수 있다. 이와 같이 제조된 에스테르는 단일 용매 또는 혼합 용매, 예컨대 아세톤, 메틸 알코올, 에틸 알코올, 이소프로필 알코올, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 디옥산 에테르, 메틸에틸 케톤, 디아세틸렌 알코올, 벤젠, 톨루엔, 메틸 락테이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 염화메틸렌, 트리클로로에틸렌, 메틸 클로로포름, 클로로포름 및 염화에틸렌, 특히 알칼리 수용액에 고도로 용해될 수 있는데, 이들은 공지된 셀룰로오스 에테르에 비해 탁월한 내투습성 및 안정성을 나타낸다.

2가 산의 히드록시알킬 알킬셀룰로오스 에스테르는 일본의 신에츠 케미칼 컴파니, 리미티드에서 시판하고 있다.

셀룰로오스 에테르를 다가 산 및 1가 산에 의해 에스테르화시킨 경우, 에스테르화 반응은 다음과 같은 2개의 절차 중 어느 하나에 의해 수행된다. 제1 절차에서는, 셀룰로오스 에테르를 반응 매체인 아세트산, 프로피온산 또는 부티르산과 같은 카르복실산 중에 분산 또는 용해시키고, 이어서 에스테르화 반응 촉매인 아세트산 나트륨 또는 아세트산 칼륨과 같은 알칼리 카르복실레이트의 존재 하에서 숙신산 무수물 및 지방족 모노카르복실산의 무수물과 반응시킨다. 대안으로, 제2 절차에서는, 염기성 촉매, 예컨대 피리딘 또는 α-피콜린의 존재 하에서 셀룰로오스 에테르를 아세톤 또는 디메틸포름아미드와 같은 유기 용매 중에 분산 또는 용해시키고, 숙신산 무수물 및 지방족 모노카르복실산의 무수물과 반응시킨다. 상기 유기 용매는 적어도 에스테르화 반응이 어느 정도까지 진행된 단계에서 셀룰로오스 에테르에 대해 우수한 용해 성능을 갖는다.

상기 제1 절차에서는, 기본 원료인 셀룰로오스 에테르를 반응 매질인 카르복실산 약 100 중량부 내지 2,000 중량부 및

촉매인 알칼리 카르복실레이트 약 20 중량부 내지 200 중량부(모두 셀룰로오스 에테르 100 중량부를 기준으로 한 것임)와 함께 반응 용기내로 도입시키고, 이어서 소정량의 숙신산 무수물 및 지방족 모노카르복실산 무수물을 더 도입시킨 다음, 형성된 혼합물을 반응이 완결되기에 충분한 시간, 즉 통상 약 2 시간 내지 25 시간 또는 그 이상의 시간 동안 약 60℃ 내지 110℃에서 가열한다.

상기 제2 절차에서는, 반응시키고자 하는 산 무수물과 적어도 동등한 양의 피리딘 또는 α-피콜린과 같은 염기성 용매를 함유하는 유기 용매, 예를 들면 아세톤 또는 디메틸포름아미드 50 중량부 내지 1,000 중량부 중에 출발 물질인 셀룰로오스 에테르 100 중량부를 용해 또는 분산시키고, 이어서 소정량의 숙신산 무수물 및 모노카르복실산 무수물을 더 첨가하고, 형성된 혼합물을 2 시간 내지 120 시간 동안 약 40℃ 내지 120℃에서 가열한다. 에스테르화 반응이 완결된 후에는, 상기 반응 혼합물에 다량의 5% 15% 황산 또는 염산을 첨가하여 반응 생성물을 침전시키고, 이어서 그 생성물을 충분히 물로 세정하여 불순물을 제거한 다음, 건조시켜 고순도 분말상 또는 과립상 생성물을 형성시킨다.

상기 2 가지 무수물, 즉 숙신산 무수물과 지방족 모노카르복실산 무수물은 동시에, 또는 순차적으로 각각 최초로 도입된 어느 한 무수물이 반응하는 동안 또는 반응한 후에 반응 용기 내로 도입할 수도 있다. 각 무수물의 도입 양은 최종 생성물에서 얻고자 하는 소정의 에스테르화도에 따라 좌우되는데, 보통은 화학양론적인 양의 1.0배 내지 5.0배이다.

전술한 바와 같은 에스테르화 반응을 위한 절차에 있어서, 출발 물질인 셀룰로오스 에테르는 항상 반응 매질 중에 가용성일 뿐만 아니라, 특히 셀룰로오스 에테르 내의 치환도가 비교적 작은 경우에는 상기 카르복실산 또는 유기 용매 중에 분산되거나 또는 그것들에 의해 팽윤될 수 있다. 에스테르화 반응은 이와 같은 분산 또는 팽윤된 셀룰로오스 에테르를 사용할 경우에도 일어날 수 있으며, 에스테르화 반응이 진행함에 따라 반응 중인 셀룰로오스 에테르는 반응 매질 중에 용해되어 최종적으로 균질한 용액을 형성한다.

에스테르화 반응이 완결된 후에는, 상기 반응 혼합물에 다량의 물을 첨가하므로써 반응 생성물을 침전시킨다. 이어서, 침전된 생성물은 물로 철저히 세정하여 불순물을 제거한 다음, 건조시켜 고순도의 분말상 또는 과립상 형태의 혼합된 에스테르를 생성시킨다.

기본 원료로서 셀룰로오스 에테르에서 일어나는 에스테르화 반응의 가능한 방식에 관해서는, 히드록시알킬-셀룰로오스 또는 히드록시알킬알킬-셀룰로오스의 경우 2 가지 유형의 에스테르화 반응이 일어날 수도 있다. 다시 말해서, 산 무수물, 즉 숙신산 무수물과 지방족 모노카르복실산의 무수물은 셀룰로오스의 글루코시드 잔기에 직접 결합된 히드록시기와 반응하거나, 또는 상기 화학식 2 중 히드록시알킬기(R') 말단의 히드록시기와 반응할 수 있다. 한 유형의 에스테르기를 다른 한 유형의 에스테르기와 식별하는 간단한 방법은 공지되어 있지 않으며, 통상적인 방식으로서 가수분해 시킨 후 과량의 알칼리를 산 적정하는 방법은 2 가지 유형의 에스테르기 전체를 제공하는데 불과하다.

글루코오스 단위 당 산성 숙시닐 및 지방족 아실기에 의한 셀룰로오스 에테르의 평균 치환도는, 생성물인 혼합된 에스테르의 특성 요건에 따라 반응 혼합물 내 무수물의 농도에 의해 조절할 수도 있다. 셀룰로오스 유도체를 사진 현상액과 같은 알칼리 용액 중에 신속하게 용해시킬 수 있고, 그것을 사용하여 얻은 코팅 또는 필름이 충분한 가요성을 갖기 위해서는, 산성 숙시닐기 및 지방족 아실기에 의한 평균 치환도가 산성 숙시닐기의 경우 0.1 내지 1.5이거나 또는 지방족 모노아실 기의 경우 0.05 내지 2.0인 것이 적절하다. 특히, 산성 숙시닐기 및 지방족 모노아실기의 경우는 각각 0.15 내지 1.0 및 0.1 내지 1.8이다.

본 발명에 적합한 모노카르복실산으로는 아세트산, 프로피온산, 부티르산 및 발레르산을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 이들 산의 무수물도 적당하다. C_2 C_4의 산 무수물이 상업적 이용 가능성, 가격 및 취급 용이성 면에서 바람직하다.

히드록시알킬 알킬셀룰로오스와 1가 산 및 2가 산과의 혼합 에스테르는 일본의 신에츠 케미칼 컴파니, 리미티드에서 시판하고 있다. 신에츠에서 상표명 AS-HG로 시판하고 있는 히드록시프로필 메틸셀룰로오스 아세테이트 숙시네이트(이하 HPMCAS 수지로 칭함)이 특히 적당하다. 이것은 메톡시 함량 22   26 중량%, 히드록시프로폭시 함량 6   10 중량%, 아세틸 함량 10   14 중량% 및 숙시노일 함량 4   8 중량%를 갖는다. 이것의 수 평균 분자량은 33,000이고, Pd는 1.7이다. 아세틸 함량이 5% 내지 14%이고, 메톡시 함량이 20% 내지 26%이며, 히드록시프로폭시 함량이 5% 내지 10%이며 숙시노일 함량이 4% 내지 18%(모두 중량 기준)인 다른 HPMCAS 수지도 본 발명의 건조 필름 포토레지스트용 결합제 수지로서 적당하다.

본 발명에 있어서 아크릴레이트 수지라는 용어는 아크릴레이트 수지 및 메타크릴레이트 수지를 둘다 의미한다. 본 발명의 양각 작용성 건조 필름 포토레지스트용 결합제 시스템의 일부로서 적당한 아크릴레이트 수지는 아크릴산, 메타크릴산, 알킬 아크릴레이트, 스티렌 및 α-메틸 스티렌 중에서 선택된 2 종 이상의 단량체로 이루어진 공중합체이다. 아크릴레이트 단량체 단위의 용액 중합을 일으키기 위해서는 열 활성화된 자유 라디칼 개시제를 사용할 수 있는데, 그와 같은 개시제의 예로는 BPO(벤조일 퍼옥사이드) 또는 AIBN(2,2' 아조비스(2-메틸-프로피오니트릴))를 들 수 있으나 이들에 국한되는 것은 아니다. 아크릴레이트 수지를 본 발명의 결합제 수지 시스템에 사용할 경우, 산가가 높은 아크릴레이트 수지는 결합제 수지 시스템 중에서 PAG가 용해되는 것을 도모하지만, 현상시에 존재할 수 있는 허용 불가능한 미노광 필름의 손실, 및 그 결과로서 발생하는 콘트라스트의 불량과 반드시 균형을 맞춰야 한다. 따라서, 산가는 약 80 mg KOH/g 내지 약 240 mg KOH/g일 수 있다. 아크릴레이트 수지의 분자량은 약 20,000 내지 약 130,000 돌턴일 수 있다. 아크릴레이트 수지의 양은 주어진 분자량에서 그 산가에 반비례한다. 산가가 200   240 범위인 아크릴레이트 수지는 20 중량% 정도를 사용할 수 있지만, 수지가 상기 범위보다 낮은 산가를 가진 경우에는 그 양을 약 25% 까지 증가시킬 수 있다. 감광된 아크릴레이트 수지계 조성물의 순수 유리 전이 온도는 노광 중에 질소 가스의 발생을 방지하기에 충분히 높아야 하지만, 취성을 유발하거나 또는 적층성을 감소시킬 정도로 높아서는 안된다. 전술한 바와 같이 T_g가 약 -10℃ 내지 약 110℃인 아크릴레이트 수지가 적당하지만, T_g가 약 -10 ℃ 내지 약 60℃인 것이 바람직하다.

본 발명의 포토레지스트 조성물은 통상 케톤, 알코올, 에스테르 및 에테르와 같은 용매 중에 배합하므로써 고형분(%)이 15% 내지 50%인 용액으로 얻을 수도 있다. 메틸에틸 케톤(MEK), 아세톤, 이소프로판올 및 에틸 락테이트가 적당한 용매의 예이다. 또한, 통상의 가소제, 예컨대 트리부틸 시트레이트 및 벤질 부틸 프탈레이트도 고형분 중량을 기준으로 하여 약 0.1% 내지 약 15%의 양으로 사용할 수 있다. 정착제, 예를 들면 벤조트리아졸(BTR), 폴리(p-히드록시스티렌)벤조트리아졸(PHS-BZT) (훽스트 셀라니즈 제품)과 같은 중합체 벤조트리아졸, 카르복시벤조트리아졸(BTC), 트리페닐 포스파이트(TPPT) 및 트리페닐 포스핀(TPPN)을 사용할 수 있다.

단층 건조 필름은, 형성된 락카를 약 4 내지 약 20으로 설정된 베이커 바아를 사용하여 도포하고, 대류 오븐 또는 터널 건조기에서 그것을 약 2 분 내지 약 45 분동안 약 35℃ 내지 약 105℃ 하에 건조시켜 약 0.5 mil 내지 약 2.4 mil, 바람직하게는 약 0.8 mil 내지 약 2 mil(약 20 미크론 내지 약 50 미크론) 두께의 필름을 얻으므로써 제조할 수 있다. 이어서, 실온 또는 고온(예, 180℉(82℃))에서 폴리이미드 필름과 같은 구리 피복된 유전체 기판 또는 에폭시 수지 함침된 유리 섬유 보드와 같은 구리 피복된 기판 상에 상기 건조 필름을 건식 적층 또는 습식 적층(예를 들면, 물을 사용함)시킬 수 있다. 상기 구리는 경석에 의해 연마된 표면, 이중 처리 표면, 드럼 사이드 처리된 표면(DSTF), 화학적으로 미세 에칭된 표면, 사전에 세정된 표면(가성 알칼리/황산 처리), 사전에 세정되지 않은(입수한 상태대로의) 표면을 갖을 수 있거나, 또는 기계적으로 연마할 수도 있다. 핫 로울(DYNACHEM 모델 300 또는 360) 적층 장치는 1 피트 내지 5 피트/분의 속도, 40 psi 내지 60 psi(0.28   0.41 MPa)의 로울 압력, 및 235℉ 내지 300℉(113   150℃)의 로울 온도 하에서 사용할 수 있다. 적층 후 소성은 약 220℉(105℃)에서 약 3 분 동안 수행할 수 있지만, 특정 조건 하에

서는 이러한 소성을 생략할 수도 있다.

이어서, 구리 피복된 기판 상의 양각 작용성 포토레지스트 상을 형성시키기 위한 패턴화된 포토마스크를 통해 화학선에 노광시키고, 레지스트의 노광된 부분을 알칼리 현상액 중에 용해시켜 상을 현상시킨 다음, 세정하고, 경우에 따라서는 현상된 레지스트를 후소성 처리하므로써 인쇄된 회로판을 제조할 수 있다. 이어서, 화학 에칭 또는 전기 도금을 수행한다. 이어서, 나머지 구리 호일을 덮고 있는 레지스트의 미노광된 부분을 활성이 더욱 큰 알칼리 용매에 의해 박리 제거하므로써 구리 트레이스 또는 도금된 형상의 원하는 패턴을 노출시킬 수 있다.

홈통 내의 락커를 통과하고, 트랜스퍼 로울 및 이 트랜스퍼 로울에 의해 습윤되어 기판을 피복시키는 배킹 로울을 습윤시키는 계량 로울을 구비한 3 로울 역 코팅 장치와 같은 통상의 코팅 장치가, 전자 장치 용도의 구리 피복된 유전체 또는 인쇄판용 알루미늄과 같은 다른 기판을 예비 감광화시키기 위한 코팅에 특히 유용하다. 인쇄된 회로판에 사용되는 유전체는 유리 에폭시 구조물, 폴리이미드, 액정 중합체, 예컨대 훽스트 셀라니즈에서 상표명 VECTRAN으로 시판되고 있는 것 등일 수 있다. 본 발명의 한 용도에서, 폴리이미드 필름은 한면 또는 양면에 접착된 구리 층을 갖는다. 부정의 길이를 갖는 구리 피복된 유전체의 웨브를 권취하여 코일을 형성할 수 있으며, 그 코일로부터 웨브를 권출하여 제1의 3 로울 코팅 장치에 통과시키고 코팅된 구리를 오븐에 통과시켜 건조시킨 다음, 이와 같이 코팅된 웨브를 이 웨브의 반대면 상에 구리 호일을 코팅하기 위해 배치된 제2의 3 로울 코팅 장치에 통과시키고 제2 건조 오븐에 통과시킨 후, 이와 같이 예비 감광 처리한 구리 피복된 유전체를 다시 권취하므로써 상기 웨브의 노광된 구리의 양쪽 표면을 코팅할 수 있다. 대안으로, 한번 코팅된 웨브를 권취한 후에 뒤집어, 반대면 상의 구리 피복물을 제1의 3 로울 코팅 장치에서 코팅할 수도 있다. 구리 피복된 유전체를 상기 코일로부터 권출하면서 그 양면을 코팅시키기 위한 또다른 방법은, 전술한 바와 같이, 그것을 3로울 코팅 장치에서 코팅시키고, 제1 면을 건조시킨 다음, 웨브를 동일한 3로울 코팅 장치에 통과시키면서, 점차로 큰 경사를 가지고 미코팅 구리를 도포기 롤에 공급하는 일련의 롤러에 통과시킴으로써 상기 웨브를 180 ° 회전시키는 것이다. 2번 코팅된 구리 피복 유전체는 다시 건조 오븐에 통과시킨 후, 재차 코일 형태로 권취한다. 얇은 알루미늄 인쇄 판 원료는 본 발명의 양각 작용성 레지스트 조성물과 유사한 방식으로 코팅할 수 있다. 또한, 본 발명의 양각 작용성 포토레지스트 조성물은 칩의 제조시 한 단계로서 유리 또는 석영 블랭크를 코팅하여 마스크를 제조하는데 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 양각 작용성 조성물은 실리콘 웨이퍼 상의 반도체 레지스트로 사용할 수도 있다. 따라서, 본 발명은 지지체 및 본 발명의 양각 작용성 포토레지스트 조성물을 포함하는 다양한 종류의 방사선 감수성 기록 재료의 제조에 유용하다.

상기 포토레지스트는 240 270 nm에서 1.1 mW/cm^2, 320 390 nm에서 5.9 mW/cm^2, 330 490 nm에서 24.0 mW/cm^2의 용량을 갖는 5 kW HMW 201B 유닛 상에서 노광시킬 수도 있다. 두께 약 1.0 mil의 건조 필름에 대한 노광량은 약 150 mJ/cm^2 내지 약 200 mJ/cm^2, 바람직하게는 약 150 mJ/cm^2이다.

노광된 레지스트의 현상은 현상제, 예를 들면 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화 나트륨, 수산화칼륨, 트리알칸올아민 및 기타 수용성 알칼리 물질과 이들의 혼합물의 묽은 희석 용액을 사용할 수도 있다. 그 용액은, 현상제의 활성에 따라 약 0.25 중량% 내지 약 5 중량%를 함유할 수도 있다. 트리알칸올아민은 식 $(HOR^1)_3N$으로 표시되며, 식 중 R^1은 C_2 C_5의 알킬기, 바람직하게는 C_2 C_3의 알킬기이다. 이러한 알킬기의 예로서는 에틸, n - 프로필, 이소프로필, 부틸 및 아밀을 들 수 있다. 열거된 것 중 가장 활성이 큰 수산화나트륨과 수산화칼륨은 약 0.1% 내지 약 1%의 농도로 사용하는 것이 바람직하다. 탄산염은 약 0.2% 내지 약 3%의 농도로 사용하는 것이 바람직하다. 트리알칸올아민은 약 3% 이하의 농도, 더욱 바람직하게는 약 0.5% 내지 1.5%의 농도로 사용하는 것이 바람직하다. 현상제와 수혼화성 유기 용매, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르로 이루어진 반수성 용액을 사용할 수도 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 트리에탄올아민(99% 순도)의 수용액이 바람직하고, 1.25%의 수성 트리에탄올아민을 함유하는 용액이 특히 바람직하다. 온도는 약 85°F(약 30℃)가 적당하다. 각종 현상제 유닛 중에서 사용할 수 있는 것으로는 CHEMCUT 413, HOLLMULLER COMBISTEM 유닛, 및 상표명 " The Little One" 으로 시판되는 유닛이 있다. 현상 및 세정 중의 분무 압력은 5 psi 내지 24 psi(35 Pa 내지 170 Pa)일 수 있다. 현상 처리는 10 초 내지 10 분 동안 수행할 수 있다.

노광된 구리의 에칭은, 유전체 코어 상의 구리 두께에 따라 CHEMCUT 547 기계 중에서 염산 수용액 중의 염화 제2 구리 용액을 사용하여, 에칭 및 세정을 위한 약 120°F(약 49℃)의 온도 및 10 30 psi(70 Pa 내지 210 Pa)의 분무 압력 하에서 약 80 초의 기간 동안 수행할 수 있다.

이하에서는 중간체인 질산화된 메틸올 알킬페놀 및 이것의 디아조나프토퀴논 설포네이트 에스테르의 제조 방법을 본 발명에 적합한 광학적 산 발생제를 제조하기 위한 일반적인 절차의 구체적인 일례로서 설명하고자 한다.

6 - 니트로 - 2 - 메틸올 p - 크레졸(NMC)의 제조

비스메틸올 파라 크레졸(BMPC) (분석: 97.9%, 융점: 124.5℃ 내지 126.5℃) 134.3 g, 및 탈이온수 3000 g을 입구가 넓은 5 리터들이 비이커에 채워 넣고, 교반시켜서 BMPC의 콜로이드질 분산액을 형성시킨 후, 온도를 20℃ 내지 30℃로 유지시키면서 진한 질산 200 g을 30 분 내에 첨가하므로써 6 - 니트로 - 2 - 메틸올 p - 크레졸을 제조하였다. 그 혼합물을 24 시간 동안 실온에서 더 혼합한 후에 뷔흐너 깔대기로 여과하였다. 젖은 케이크를 유출물의 pH가 6이 될때까지 탈이온수로 세척하였다. 이어서, 젖은 케이크를, 잔류하는 수분 분석 함량이 1% 미만이 될때까지 진공 오븐에서 건조시켰다(30 35℃, < 10 torr). 수율: 80% 내지 85%.

6 - 니트로 - 2 - 메틸올 - p - 크레졸의 설포네이트

6 - 니트로 - 2 - 메틸올 p - 크레졸 20 g , 2,1,5 - 디아조나프토퀴논 설포닐 클로라이드 56.6 g, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PM) 390 g, 및 메틸에틸 케톤 165 g을, 전동 교반기, 물질 온도계, 빙/수 냉각기 및 적하 깔대기를 구비한 1000 ml 들이 3목 둥근 바닥 플라스크 내에 채워 넣으므로써, 평균 2.0개의 설포네이트기를 가진 NMC의 디아조나프토퀴논 설포네이트 에스테르를 제조하였다. 3목 플라스크의 내용물을 0℃ 내지 10℃로 냉각시킨 후, 트리에틸 아민 21.4 g을 PM 100 g에 용해시킨 별도의 용액을 15 분에 걸쳐 적가하였다. 이어서, 플라스크 내용물을 3 시간 동안 더 혼합하면서 온도는 0℃ 내지 10℃로 유지시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 탈이온수(0℃ 내지 10℃) 3300 g에 첨가하여 혼합하였다. 이 탈이온수에 유기 반응 혼합물을 완전히 첨가한 후, 슬러리를 10 분 동안 더 혼합시키고, 뷔흐너 깔대기로 여과하였다. 젖은 케이크를 탈이온수 1000 g으로 더 세척하였다. 그 젖은 케이크를 유동층 건조기(50℃의 공기)에서, 잔류하는 수분의 분석 함량이 1% 미만인 것으로 측정될 때까지 건조시켰다. 수율: > 95%. 이하, 이 생성물은 NMC의 2.0f 215 DNQ 설포네이트로서 칭하였다.

이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명의 양각 작용성 건조 필름 포토레지스트를 더욱 상세히 예시하고자 한다.

실시예 1

이하의 배합물을 양각 작용성 건조 필름 포토레지스트로 제조하고 후술하는 바와 같이 처리하였다(BORS는 수지 고형분을 기준으로 함을, 그리고 BONV는 80℃에서 비휘발성 물질을 기준으로 함을 의미한다).

HPMCAS - HG(신에츠) 수지 고형분의 80%

아크릴레이트 수지* 수지 고형분의 20%

NMC의 2.0f 215 DNQ 에스테르 18% BORS

트리페닐 포스파이트 4% BORS

MEK/에틸 락테이트(75:25) 중량% 512% BORS

* 아크릴산 30.3%, 2-에틸헥실 아크릴레이트 12.7%, 스티렌 57.0%(모두 중량 기준), 및 0.76 몰%의 BPO로부터 제조된 용액 중합된 수지. 산가: 235.9, T_g: 60℃, Mw: 24,000.

최종 고형분(중량%) 19.25

베이커 바아 설정 6

대류 오븐 건조 105℃/3 분

코팅 두께 0.6 mil

구리 표면 기계적 연마

적층 전 예열 180°F(약 82℃) 평형

적층 장치 DYNACHEM 핫 로울 모델 360

적층 속도 2.5 Ft/분

적층 로울 압력 60 psi

적층 로울 온도 300°F(약 149℃)

적층 후 소성 105℃/3 분

노광 유닛 HMW 201B 5kW

1.1 mW/cm^2 (240   270 nm)

5.9 mW/cm^2 (320   390 nm)

24.0 mW/cm^2 (330   490 nm)

노광량(접촉 방식) 200 mJ/cm^2

현상 유닛 Chemcut 413

현상 화학 물질 탄산 나트륨(1.0%)

현상 온도 85°F(약 29℃)

현상 분무 압력 현상(10 psi)

세정(10 psi)

현상 기간 60 초

산 에칭 장치 CHEMCUT 547

산 에칭제 염화 제2 구리(2N HCl)

산 에칭 온도 120°F(약 49℃)

산 에칭제 분무 압력 에칭(30 psi)

세정(30 psi)

산 에칭 기간 78 초

실시예 2

본 발명의 또다른 양각 작용성 건조 필름 포토레지스트의 배합, 처리 및 특성은 다음과 같다.

HPMCAS - HG 수지 고형분의 80%

실시예 1의 아크릴레이트 수지 수지 고형분의 20%

NMC의 2.0f 215 DNQ 에스테르 10% BORS

트리부틸 시트레이트 20% BORS

MEK265% BORS

최종 고형분(중량%) 25.3

베이커 바아 설정 6

대류 오븐 건조 105℃/3 분

코팅 두께 0.7 mil 내지 0.8 mil

구리 표면 기계적 연마

적층 전 예열 180°F(약 82℃) 평형

적층 장치 DYNACHEM Hot Roll 모델 360

적층 속도 2.0 Ft/분

적층 로울 압력 60 psi

적층 로울 온도 130℃(265°F)

노광 유닛 HMW 201B 5kW

1.1 mW/cm^2 (240   270 nm)

5.9 mW/cm^2 (320   390 nm)

24.0 mW/cm^2 (330   490 nm)

노광량(접촉 방식) 150 mJ/cm ^{2}

현상 유닛 교반 침지 유닛

현상 화학 물질 수성 트리에탄올 아민(1.0%)

현상 온도 85°F(약 29℃)

현상 기간 60 초

상기 건조 필름을 평가한 결과 2/2, 2/4, 2/4 mil(선 나비/간격 나비) 형상에 있어서 접착 불량의 증거는 전혀 나타나지 않았다. 미노광된 필름 손실은 10% 내지 15%이었다.

실시예 3

본 발명의 또 다른 건조 필름을 다음과 같이 제조하고 처리하였다.

HPMCAS-HG 수지 고형분의 80%

실시예 1의 아크릴레이트 수지 수지 고형분의 20%

NMC의 2.0f 215 DNQ 에스테르 10% BORS

MEK 394% BORS

최종 고형분(중량%) 21.82

베이커 바아 설정 8

대류 오븐 건조 80℃/3 분

코팅 두께 0.93 mil

구리 표면 기계적 연마, 1/1, 0.059, FR4

적층 전 예열 180°F(약 82℃)/3 분

적층 장치 DYNACHEM Hot Roll 모델 360

적층 속도 2.0 Ft/분

적층 로울 압력 60 psi

적층 로울 온도 265°F(130℃)

적층 후 소성 없음

노광 유닛 HMW 201B 5kW-비평행

1.1 mW/cm ^{2} (240 270 nm)

5.9 mW/cm^2 (320 390 nm)

24.0 mW/cm^2 (330 490 nm)

노광량(접촉 방식) 150 mJ/cm^2

노광 후 소성 없음

현상 유닛 The Little One

현상 화학 물질 트리에탄올 아민(2%)

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(8%)

현상 온도 85°F(약 29℃)

현상 분무 압력 현상(15 psi)

세정(15 psi)

현상 기간 78 초

상기 생성물은 전술한 바와 같이 처리하였을 때, 현상 후 다음과 같은 성능 특성을 나타내었다.

접착력 15 ㎛/400 ㎛(선 나비/간격 나비)

해상도 15 ㎛/15 ㎛; 400 ㎛/15 ㎛

미노광된 필름의 손실 2.2%

현상 후 레지스트 두께 0.91 mil

종횡비(레지스트 두께/해상된 형상 크기) 22.75 ㎛/15 ㎛="1.52

실시예 4

본 발명의 또 다른 건조 필름을 다음과 같이 제조하고 처리하였다.

HPMCAS - HG 수지 고형분의 80%

실시예 1의 아크릴레이트 수지 수지 고형분의 20%

NMC의 2.0f 215 DNQ 에스테르 10% BORS

MIBK 33% BORS

MEK 394% BORS

최종 고형분(중량%) 20.47

베이커 바아 설정 8

대류 오븐 건조 80℃/2 분

코팅 두께 0.9 mil

구리 표면 사전 세정 없음, 5 미크론/5 미크

론, 0.002, 폴리이미드

적층 전 예열 없음

적층 장치 DYNACHEM 모델 724(진공)

적층 사이클 시간 50 초

적층 부착 기간 4 초

적층 평판 온도 203°F(95℃)

적층 후 소성 없음

노광 유닛 HMW 201B 5kW - 비평행

1.1 mW/cm ^{2} (240 270 nm)

5.9 mW/cm ^{2} (320 390 nm)

24.0 mW/cm ^{2} (330 490 nm)

노광량(접촉 방식) 150 mJ/cm ^{2}

노광 후 소성 없음

현상 유닛 The Little One

현상 화학 물질 트리에탄올 아민(2%)

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테

르(8%)

물(90%)

현상 온도 85°F(약 29℃)

현상 분무 압력 현상(15 psi)

세정(15 psi)

현상 기간 50 초

상기 생성물은 전술한 바와 같이 처리하였을 때, 현상 후 다음과 같은 성능 특성을 나타내었다.

접착력 15 ㎛/400 ㎛(선 나비/간격 나비)

해상도 15 ㎛/15 ㎛; 400 ㎛/15 ㎛

미노광 필름의 손실 15   20%

종횡비 1.2(18.0 ㎛/15 ㎛)

실시예 5

PAG를 215DNQTHB로 대체하는 것을 제외하고는, 실시예 4의 배합물을 다음과 같은 방식으로 처리하였다.

최종 고형분(중량%) 20.47

베이커 바아 설정 8

대류 오븐 건조 80℃/2 분

코팅 두께 0.9 mil

구리 표면 사전 세정 없음, 5 미크론/5 미크

론, 0.002, 폴리이미드

적층 전 예열 없음

적층 장치 진공 적층 장치 DYNACHEM

모델 724

적층 사이클 시간 50 초

적층 부착 기간 4 초

적층 평판 온도 203°F(95℃)

적층 후 소성 없음

노광 유닛 HMW 201B 5kW - 비평행

1.1 mW/cm^2 (240   270 nm)

5.9 mW/cm^2 (320   390 nm)

24.0 mW/cm^2 (330   490 nm)

노광량(접촉 방식) 150 mJ/cm ^{2}

노광 후 소성 없음

현상 유닛 The Little One

현상 화학 물질 트리에탄올 아민(2%)

프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르

(8%)

현상 온도 85°F(약 29℃)

현상 분무 압력 현상(15 psi)

세정(15 psi)

현상 기간 50 초

상기 생성물은 전술한 바와 같이 처리하였을 때, 실시예 4에 기술된 바와 유사한 성능을 나타내었다.

실시예 6

본 발명의 또 다른 건조 필름을 다음과 같이 제조하고 처리하였다.

신에츠 HPMCAS-HG 수지 고형분의 100%

215 DNQTHB 10% BORS

트리부틸 시트레이트 12.5% BONV

플렉소 블루 680 0.22% BONV

MEK 442% BONV

최종 고형분(중량%) 22.18

베이커 바아 설정 8

터널 오븐 건조 90°F(약 32℃)/2 분

코팅 두께 1.0 mil

구리 표면 기계적 연마, 1/1, 0.059, FR4

적층 전 예열 180°F(약 82℃)/3 분

적층 장치 핫 로울 모델 300

적층 속도 2.0 Ft/분

적층 로울 압력 40 psi

적층 로울 온도 235°F(113℃)

적층 후 소성 없음

노광 유닛 HMW 201B 5kW-비평행

1.1 mW/cm ^{2} (240　270 nm)

5.9 mW/cm ^{2} (320　390 nm)

24.0 mW/cm ^{2} (330　490 nm)

노광량(접촉 방식) 150 mJ/cm ^{2}

노광 후 소성 없음

현상 유닛 The Little One

현상 화학 물질 트리에탄올 아민(0.5%), 물

(99.5%)

현상 온도 85°F(약 29℃)

현상 분무 압력 현상(15 psi)

세정(15 psi)

현상 기간 55 초

상기 생성물은 전술한 바와 같이 처리하였을 때, 현상 후 다음과 같은 성능 특성을 나타내었다.

접착력 15 ㎛/400 ㎛(선 나비/간격 나비)

해상도 15 ㎛/15 ㎛; 400 ㎛/15 ㎛

미노광 필름의 손실 20%

종횡비 18.0 ㎛/15 ㎛="1.2

실시예 7

본 발명의 또 다른 건조 필름을 다음과 같이 제조하고 처리하였다.

신에츠 HPMCAS-HG 수지 고형분의 100%

215 DNQTHB 10% BORS

벤조트리아졸(BTR) 2.4% BONV

플렉소 블루 680 0.22% BONV

MEK 437% BONV

최종 고형분(중량%) 20.55

베이커 바아 설정 8

대류 오븐 건조 80℃/10 분

코팅 두께 0.9 mil

구리 표면 기계적 연마, 1/1, 0.059, FR4

적층전 예열 없음

적층 장치 핫 로울 모델 300

적층 속도 2.0 Ft/분(습식 적층-물 사용)

적층 로울 압력 40 psi

적층 로울 온도 235°F(113℃)

적층 후 소성 없음

노광 유닛 HMW 201B 5kW-비평행

1.1 mW/cm^2 (240 270 nm)

5.9 mW/cm^2 (320 390 nm)

24.0 mW/cm^2 (330 490 nm)

노광량(접촉 방식) 150 mJ/cm^2

노광 후 소성 없음

현상 유닛 The Little One

현상 화학 물질 트리에탄올 아민(0.5%), 물(99.5%)

현상 온도 75°F(약 24℃)

현상 분무 압력 현상(15 psi)

세정(15 psi)

현상 기간 240 초

상기 생성물은 전술한 바와 같이 처리하였을 때, 현상 후 다음과 같은 성능 특성을 나타내었다.

접착력 5 ㎛/400 ㎛(선 나비/간격 나비)

해상도 10 ㎛/10 ㎛; 400 ㎛/10 ㎛

미노광 필름의 손실 < 2%

종횡비 22.5 ㎛/10 ㎛="2.25

실시예 8

본 발명의 또 다른 건조 필름을 다음과 같이 제조하고 처리하였다.

신에츠 HPMCAS-HG 수지 고형분의 100%

215 DNQTHB 10% BORS

플렉소 블루 680 0.22% BONV

MEK 443% BONV

최종 고형분(중량%) 19.91

구리 표면 사전 세정 없음, 5 미크론/5 미크

론, 0.002, 폴리이미드

도포 방법 구리 피복 기판 상에 직접 도포

베이커 바아 설정 8

대류 오븐 건조 80℃/5 분

코팅 두께 1.0 mil

노광 유닛 HMW 201B 5kW-비평행

1.1 mW/cm^2 (240   270 nm)

5.9 mW/cm^2 (320   390 nm)

24.0 mW/cm^2 (330   490 nm)

노광량(접촉 방식) 150 mJ/cm^2

노광 후 소성 없음

현상 유닛 The Little One

(현상 유닛을 통해 패널이 지지되고

있음)

현상 화학 물질 트리에탄올 아민(1.25%),

물(98.75%)

현상 온도 85°F(약 29℃)

현상 분무 압력 현상(15 psi)

세정(15 psi)

현상 기간 48 초

상기 생성물은 전술한 바와 같이 처리하였을 때, 현상 후 다음과 같은 성능 특성을 나타내었다.

접착력 5 ㎛/400 ㎛(선 나비/간격 나비)

해상도 5 ㎛/5 ㎛; 400 ㎛/5 ㎛

미노광 필름의 손실 < 2%

종횡비 22.5 ㎛/10 ㎛="2.25

실시예 9

본 발명의 또 다른 건조 필름을 다음과 같이 제조하고 처리하였다.

신에츠 HPMCAS-HG 수지 고형분의 100%

215 DNQTHB 10% BORS

플렉소 블루 680 0.22% BONV

MEK 341% BONV

최종 고형분(중량%) 24.4

베이커 바아 설정 8

대류 오븐 건조 80℃/5 분

코팅 두께 1.0 mil

구리 표면 기계적 연마, 1/1, 0.059, FR4

적층 전 예열 없음

적층 장치 핫 로울 모델 300

적층 속도 2.0Ft/분(습식 적층-물 사용)

적층 로울 압력 40 psi

적층 로울 온도 235°F(113℃)

적층 후 소성 없음

노광 유닛 HMW 201B 5kW-비평행

1.1 mW/cm^2 (240   270 nm)

5.9 mW/cm^2 (320   390 nm)

24.0 mW/cm^2 (330   490 nm)

노광량(접촉 방식) 150 mJ/cm^2

노광 후 소성 없음

현상 유닛 The Little One

현상 화학 물질 트리에탄올 아민(1.25%),

물(98.75%)

현상 온도 85°F(약 29℃)

현상 분무 압력 현상(15 psi)

세정(15 psi)

현상 기간 50 초

상기 생성물은 전술한 바와 같이 처리하였을 때, 현상 후 다음과 같은 성능 특성을 나타내었다.

접착력 5 ㎛/400 ㎛(선 나비/간격 나비)

해상도 5 ㎛/5 ㎛; 400 ㎛/5 ㎛

미노광 필름의 손실 < 2%

종횡비 22.5 ㎛/10 ㎛="2.25

발명의 효과

본 발명에 의하면, 노광량이 적고, 탁월한 물리 화학적 성질을 가지며, 우수한 저장 수명을 나타낼 뿐만 아니라, 비독성이고, 통상의 장치에 의해 처리될 수 있으며, 해상도와 접착성이 탁월하고, 알칼리 수용액에 의한 현상 후 미노광된 필름의 손실이 극소한 양각 작용성 건조 필름 포토레지스트 조성물이 제공된다.

(57) 청구의 범위

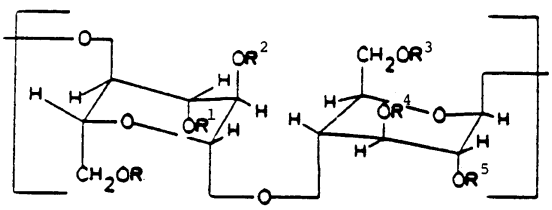
청구항 1.

광학적 산 발생제, 및

(a) 하기 화학식 1로 표시되는 산 작용성 셀룰로오스 수지와, (b) 수지의 총 중량을 기준으로 하여 0 중량% 내지 25 중량%의 산성 아크릴레이트 수지로 이루어진 결합제 수지

를 포함하는 양각 작용성 포토레지스트 조성물(positive acting photoresist composition):

화학식 1



상기 식 중, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는 수소 원자, 알킬, 히드록시알킬, 아실 또는 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ [여기서 R'는 알킬렌, 페닐렌 또는 시클로헥실렌이고, m은 1 또는 2이며, m이 1인 경우 R" 는 수소 원자이고, m이 2인 경우 하나 이상의 R" 는 수소 원자이며 나머지 R" 는 C_1 C_4 의 알킬임]로 표시되는 기이고, 단 R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 중 하나 이상은 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ 이고, 나머지 R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 중 하나 이상은 알킬, 히드록시알킬, 아실 또는 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ 이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 아크릴레이트 수지의 T_g 가 약 -10℃ 내지 약 110℃인 것인 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 결합제 수지(b)의 양이 0%인 것인 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 p-큐밀 페놀의 디아조퀴논 설포닐 에스테르인 것인 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 6-니트로-2-메틸올 p-크레졸의 디아조퀴논 설포닐 에스테르인 것인 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, m이 1인 것인 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 로 표시되는 치환체들이 동시에 수소 원자, 알킬, 히드록시알킬, 아실 및 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ 인 것인 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 6-니트로-2-메틸올 p-크레졸의 디아조퀴논 설포닐 에스테르이고, 결합제 수지(b)의 양은 0%이며, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 로 표시되는 치환체들은 동시에 수소 원자, 메틸, 히드록시프로필, 아세틸 및 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ [여기서, m은 1이며, R'는 C_2 C_3 의 알킬렌기임]인 것인 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 p-큐밀 페놀의 디아조퀴논 설포닐 에스테르이고, 결합제 수지(b)의 양은 0%이며, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 로 표시되는 치환체들은 동시에 수소 원자, 메틸, 히드록시프로필, 아세틸 및 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ [여기서, m은 1이며, R'는 C_2 C_3 의 알킬렌기임]인 것인 조성물.

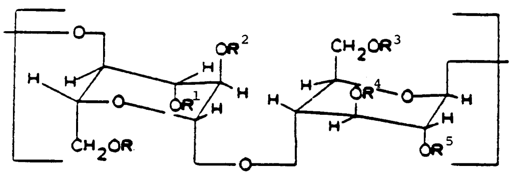
청구항 10.

광학적 산 발생제, 및

(a) 하기 화학식 1로 표시되는 산 작용성 셀룰로오스 수지와, (b) 결합제 수지의 총 중량을 기준으로 하여 0 중량% 내지 25 중량%의 산성 아크릴레이트 수지로 이루어진 결합제 수지

를 포함하는 양각 작용성 포토레지스트 조성물로 예비 감광 처리된 구리 피복 유전체:

화학식 1



상기 식 중, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는 수소 원자, 알킬, 히드록시알킬, 아실 또는 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ [여기서, R'는 알킬렌, 페닐렌 또는 시클로헥실렌이고, m은 1 또는 2이며, m이 1인 경우 R" 는 수소 원자이고, m이 2인 경우 하나 이상의 R" 는 수소 원자이고 나머지 R" 는 C_1 C_4 의 알킬임]으로 표시되는 기이며, 단 R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 중 하나 이상은 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ 이고, 나머지 R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 중 하나 이상은 알킬, 히드록시알킬, 아실 또는 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ 이다.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 아크릴레이트 수지의 T_g가 약 -10℃ 내지 약 110℃인 것인 구리 피복 유전체.

청구항 12.

제10항에 있어서, 상기 결합제 수지(b)의 양이 0%인 것인 구리 피복 유전체.

청구항 13.

제10항에 있어서, 상기 양각 작용성 포토레지스트 조성물이 단층인 것인 구리 피복 유전체.

청구항 14.

제10항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 p - 큐밀 페놀의 디아조퀴논 설포닐 에스테르인 것인 구리 피복 유전체.

청구항 15.

제10항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 6 - 니트로 - 2 - 메틸올 p - 크레졸의 디아조퀴논 설포닐 에스테르인 것인 구리 피복 유전체.

청구항 16.

제10항에 있어서, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 로 표시되는 치환체들이 동시에 수소 원자, 알킬, 히드록시알킬, 아실 및 -C(="O)R'(COOR"") $_m$ 인 것인 구리 피복 유전체.

청구항 17.

제10항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 6 - 니트로 - 2 - 메틸올 p - 크레졸의 디아조퀴논 설포닐 에스테르이고, 결합제 수지(b)의 양은 0%이며, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 로 표시되는 치환체들은 동시에 수소 원자, 메틸, 히드록시프로필, 아세틸 및 - C(="O)R'(COOR"") $_m$ [여기서, m은 1이고, R'는 C_2 C_3 의 알킬렌기임]인 것인 구리 피복 유전체.

청구항 18.

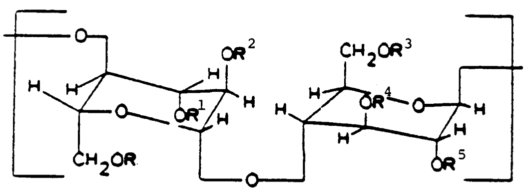
지지체, 및

이 지지체 상의 양각 작용성 포토레지스트로 된 단층

을 포함하고,

상기 포토레지스트는 광학적 산 발생제, 및 (a) 하기 화학식 1로 표시되는 산 작용성 셀룰로오스 수지와, (b) 결합제 수지의 총 중량을 기준으로 하여 0 중량% 내지 25 중량%의 산성 아크릴레이트 수지로 이루어진 결합제 수지를 포함하는 것인 방사선 감수성 기록 재료:

화학식 1



상기 식 중, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는 수소 원자, 알킬, 히드록시알킬, 아실 또는 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ [여기서, R'는 알킬렌, 페닐렌 또는 시클로헥실렌이고, m은 1 또는 2이며, m이 1인 경우 R" 는 수소 원자이고, m이 2인 경우 하나 이상의 R" 는 수소 원자이며 나머지 R" 는 C_1 C_4 의 알킬임]으로 표시되는 기이고, 단 R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 중 하나 이상은 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ 이며, 나머지 R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 중 하나 이상은 알킬, 히드록시알킬, 아실 또는 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ 이다.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 아크릴레이트 수지의 T_g가 약 -10℃ 내지 약 110℃인 것인 방사선 감수성 기록 재료.

청구항 20.

제18항에 있어서, 상기 결합제 수지(b)의 양이 0%인 것인 방사선 감수성 기록 재료.

청구항 21.

제18항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 p-큐밀 페놀의 디아조퀴논 설포닐 에스테르인 것인 방사선 감수성 기록 재료.

청구항 22.

제18항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 6-니트로-2-메틸올 p-크레졸의 디아조퀴논 설포닐 에스테르인 것인 방사선 감수성 기록 재료.

청구항 23.

제18항에 있어서, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 로 표시되는 치환체들이 동시에 수소 원자, 알킬, 히드록시알킬, 아실 및 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ 인 것인 방사선 감수성 기록 재료.

청구항 24.

제18항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 6-니트로-2-메틸올 p-크레졸의 디아조퀴논 설포닐 에스테르이고, 결합제 수지(b)의 양은 0%이며, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 로 표시되는 치환체들은 동시에 수소 원자, 메틸, 히드록시프로필, 아세틸 및 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ [여기서, m은 1이고, R'는 C_2 C_3 의 알킬렌기임]인 것인 방사선 감수성 기록 재료.

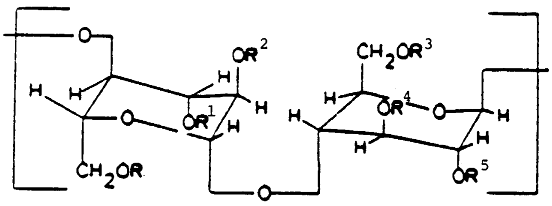
청구항 25.

광학적 산 발생제, 및

(a) 하기 화학식 1로 표시되는 산 작용성 셀룰로오스 수지와, (b) 결합제 수지의 총 중량을 기준으로 하여 0 중량% 내지 25 중량%의 산성 아크릴레이트 수지로 이루어진 결합제 수지

를 포함하는 양각 작용성 포토레지스트로 된 단층 건조 필름:

화학식 1



상기 식 중, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5는 수소 원자, 알킬, 히드록시알킬, 아실 또는 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ [여기서, R'는 알킬렌, 페닐렌 또는 시클로헥실렌이고, m은 1 또는 2이며, m이 1인 경우 R"는 수소 원자이고, m이 2인 경우 하나 이상의 R"는 수소 원자이며 나머지 R"는 C_1 C_4의 알킬임]으로 표시되는 기이며, 단 R, R^1, R^2, R^3, ^{4} 및 R^5 중 하나 이상은 -C(="O)R'(COOR"")$_m$이고, 나머지 R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5 중 하나 이상은 알킬, 히드록시알킬, 아실 또는 -C(="O)R'(COOR"")$_m$이다.

청구항 26.

제25항에 있어서, 상기 아크릴레이트 수지의 T_g가 약 -10℃ 내지 약 110℃인 것인 건조 필름.

청구항 27.

제25항에 있어서, 상기 결합제 수지(b)의 양이 0%인 것인 건조 필름.

청구항 28.

제25항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 p-큐밀 페놀의 디아조퀴논 설포닐 에스테르인 것인 건조 필름.

청구항 29.

제25항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 6-니트로-2-메틸올 p-크레졸의 디아조퀴논 설포닐 에스테르인 것인 건조 필름.

청구항 30.

제25항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 트리아릴설포늄 헥사플루오로안티모네이트인 것인 건조 필름.

청구항 31.

제25항에 있어서, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5로 표시되는 치환체들이 동시에 수소 원자, 알킬, 히드록시알킬, 아실 및 -C(="O)R'(COOR"")$_m$인 것인 건조 필름.

청구항 32.

제25항에 있어서, 상기 광학적 산 발생제가 6-니트로-2-메틸올 p-크레졸의 디아조퀴논 설포닐 에스테르이고, 결합제 수지(b)의 양은 0%이며, R, R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5로 표시되는 치환체들은 동시에 수소 원자, 메틸, 히드록시프로필, 아세틸 및 -C(="O)R'(COOR"")$_m$ [여기서, m은 1이고, R'는 C_2 C_3의 알킬렌기임]인 것인 건조 필름.