



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0087516
(43) 공개일자 2025년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/033 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) H05K 3/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/033 (2013.01)
G03F 7/0043 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7005438
(22) 출원일자(국제) 2022년10월05일
심사청구일자 2025년05월12일
(85) 번역문제출일자 2025년02월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/037335
(87) 국제공개번호 WO 2024/075229
국제공개일자 2024년04월11일

(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방
1고
(72) 발명자
쿄무로 노부히토
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방
1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이
다이지마 유타
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방
1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이
(74) 대리인
특허법인원전

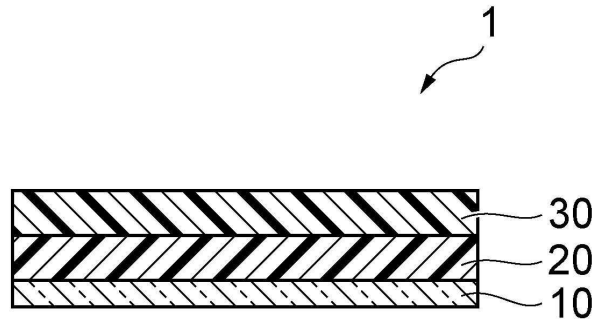
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 감광성 엘리먼트, 프린트 배선판 및 프린트 배선판의 제조 방법

(57) 요약

본 개시는, (A) 산 변성 바이닐기 함유 수지, (B) 에폭시 화합물, (C) 광중합 개시제, (D) 광중합성 화합물 및 (F) 무기 필러를 함유하고, (A) 산 변성 바이닐기 함유 수지에 포함되는 카복시기에 대한, (B) 에폭시 화합물에 포함되는 에폭시기의 당량비가, 1.25~7.5이며, (F) 무기 필러가, 바이닐실레인 화합물에서 유래하는 바이닐기를 갖는 실리카 필러를 포함하는, 영구 레지스트용 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

G03F 7/20 (2013.01)

H05K 3/064 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 산 변성 바이닐기 함유 수지, (B) 에폭시 화합물, (C) 광중합 개시제, (D) 광중합성 화합물 및 (F) 무기 필러를 함유하고,

(A) 산 변성 바이닐기 함유 수지에 포함되는 카복시기에 대한, (B) 에폭시 화합물에 포함되는 에폭시기의 당량비가, 1.25~7.50이며,

(F) 무기 필러가, 바이닐실레인 화합물에서 유래하는 바이닐기를 갖는 실리카 필러를 포함하는, 영구 레지스트용 감광성 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 당량비가, 2.00~7.50인, 감광성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 당량비가, 2.50~7.50인, 감광성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

(E) 안료를 더 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

지지 필름과, 상기 지지 필름 상에 형성된 감광층을 구비하고,

상기 감광층이, 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 포함하는, 감광성 엘리먼트.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 영구 레지스트를 구비하는, 프린트 배선판.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 영구 레지스트의 두께가, 10~50 μm 인, 프린트 배선판.

청구항 8

기판 상에, 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 이용하여 감광층을 형성하는 공정과,

상기 감광층을 노광 및 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과,

상기 레지스트 패턴을 경화하여 영구 레지스트를 형성하는 공정을 구비하는, 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 9

기관 상에, 청구항 5에 기재된 감광성 엘리먼트를 이용하여 감광층을 형성하는 공정과,
 상기 감광층을 노광 및 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과,
 상기 레지스트 패턴을 경화하여 영구 레지스트를 형성하는 공정을 구비하는, 프린트 배선판의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 영구 레지스트용 감광성 수지 조성물, 감광성 엘리먼트, 프린트 배선판 및 프린트 배선판의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프린트 배선판 분야에서는, 프린트 배선판 상에 영구 레지스트를 형성하는 것이 행해지고 있다. 영구 레지스트는, 프린트 배선판의 사용 시에 있어서, 도체층의 부식을 방지하거나, 도체층 사이의 전기 절연성을 유지하거나 하는 역할을 갖고 있다. 최근, 영구 레지스트는, 반도체 소자를 프린트 배선판 상에 댄납을 개재하여 플립 칩 실장, 와이어 본딩 실장 등을 행하는 공정에 있어서도, 프린트 배선판의 도체층의 불필요한 부분에 댄납이 부착되는 것을 방지하는, 댄납 레지스트막으로서의 역할도 갖고 있다.

[0003] 종래, 영구 레지스트는, 열경화성 수지 조성물을 이용하여 스크린 인쇄하는 방법, 또는, 감광성 수지 조성물을 이용한 사진법으로 제작되고 있다. 예를 들면, FC(Flip Chip), TAB(Tape Automated Bonding), COF(Chip On Film) 등의 실장 방식을 이용한 플렉시블 배선판에 있어서는, IC 칩, 전자 부품 또는 LCD(액정 디스플레이) 패널과 접속 배선 패턴 부분을 제거하여, 열경화성 수지 페이스트를 스크린 인쇄하고, 열경화하여 영구 레지스트를 형성하고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

[0004] 전자 부품에 탑재되어 있는 BGA(볼 그리드 어레이), CSP(칩 사이즈 패키지) 등의 반도체 패키지 기판에 있어서는, (1) 반도체 패키지 기판 상에 댄납을 개재하여 반도체 소자를 플립 칩 실장하기 위하여, (2) 반도체 소자와 반도체 패키지 기판을 와이어 본딩 접합하기 위하여, (3) 반도체 패키지 기판을 마더보드 기판 상에 댄납 접합하기 위해서는, 접합 부분의 영구 레지스트를 제거할 필요가 있다. 영구 레지스트의 이미지 형성에는, 감광성 수지 조성물을 도포하고 건조한 후에 선택적으로 자외선 등의 활성광선을 조사하여 경화시켜, 미조사 부분만을 현상으로 제거하여 이미지 형성하는 사진법이 이용되고 있다. 사진법은, 그 작업성의 양호함으로부터 대량 생산에 적합하기 때문에, 전자 재료 업계에서는 감광성 재료의 이미지 형성에 널리 이용되고 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2003-198105호
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 평11-240930호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 한편, 종래의 감광성 수지 조성물로 형성되는 영구 레지스트는, 고온 등의 가혹한 환경하에서, 영구 레지스트에 크랙이 발생해 버리는 경우가 있어, 내(耐)크랙성이 우수한 영구 레지스트를 형성할 수 있는 감광성 수지 조성물이 요구되고 있다. 또, 종래의 감광성 수지 조성물을 이용하여 영구 레지스트를 형성할 때, 현상 후에 레지스트 잔사가 발생해 버리고, 칩과의 범프 접속 시에 치명적인 불량률을 초래해 버리는 경우가 있어, 현상성이 우수한 감광성 수지 조성물이 요구되고 있다.

[0007] 따라서, 본 개시의 목적은, 내크랙성이 우수한 영구 레지스트를 형성할 수 있고, 또한 현상성이 우수한, 영구 레지스트용 감광성 수지 조성물, 당해 감광성 수지 조성물을 이용한 감광성 엘리먼트, 프린트 배선판 및 프린트

배선판의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 개시의 몇 가지의 측면은, 하기 [1] 내지 [9]를 제공한다.
- [0009] [1] (A) 산 변성 바이닐기 함유 수지, (B) 에폭시 화합물, (C) 광중합 개시제, (D) 광중합성 화합물 및 (F) 무기 필러를 함유하고, (A) 산 변성 바이닐기 함유 수지에 포함되는 카복시기에 대한, (B) 에폭시 화합물에 포함되는 에폭시기의 당량비가, 1.25~7.50이며, (F) 무기 필러가, 바이닐실레인 화합물에서 유래하는 바이닐기를 갖는 실리카 필러를 포함하는, 영구 레지스트용 감광성 수지 조성물.
- [0010] [2] 상기 당량비가, 2.00~7.50인, 상기 [1]에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0011] [3] 상기 당량비가, 2.50~7.50인, 상기 [1]에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0012] [4] (E) 안료를 더 함유하는, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0013] [5] 지지 필름과, 지지 필름 상에 형성된 감광층을 구비하고, 감광층이, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 포함하는, 감광성 엘리먼트.
- [0014] [6] 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 영구 레지스트를 구비하는, 프린트 배선판.
- [0015] [7] 상기 영구 레지스트의 두께가, 10~50 μm인, 상기 [6]에 기재된 프린트 배선판.
- [0016] [8] 기관 상에, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 이용하여 감광층을 형성하는 공정과, 감광층을 노광 및 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과, 레지스트 패턴을 경화하여 영구 레지스트를 형성하는 공정을 구비하는, 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0017] [9] 기관 상에, 상기 [5]에 기재된 감광성 엘리먼트를 이용하여 감광층을 형성하는 공정과, 감광층을 노광 및 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과, 레지스트 패턴을 경화하여 영구 레지스트를 형성하는 공정을 구비하는, 프린트 배선판의 제조 방법.

발명의 효과

- [0018] 본 개시에 의하면, 내크랙성이 우수한 영구 레지스트를 형성할 수 있고, 또한 현상성이 우수한, 영구 레지스트용 감광성 수지 조성물, 그 감광성 수지 조성물을 이용한 감광성 엘리먼트, 프린트 배선판 및 프린트 배선판의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은, 본 실시형태에 관한 감광성 엘리먼트를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 개시의 일 실시형태에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본 개시는 이에 한정되는 것은 아니다. 이하의 실시형태에 있어서, 그 구성 요소(요소 스텝 등도 포함한다)는, 특별히 명시한 경우, 원리적으로 명확하게 필수라고 생각되는 경우 등을 제외하고, 필수는 아니다. 수치 및 그 범위에 대해서도 동일하며, 본 개시를 부당하게 제한하는 것은 아니다.
- [0021] 본 개시에 있어서, "층"이라는 용어는, 평면도로서 관찰했을 때에, 전체면에 형성되어 있는 형상의 구조에 더하여, 일부에 형성되어 있는 형상의 구조도 포함된다. 본 개시에 있어서, "공정"이라는 용어는, 독립적인 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우이더라도, 그 공정의 소기의 목적이 달성되면, 본 용어에 포함된다. 본 개시에 있어서, "~"를 이용하여 나타난 수치 범위는, "-"의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최댓값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 본 개시 중에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어느 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 다른 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 또, 본 개시 중에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다. 본 개시에 있어서, "A 또는 B"란, A 및 B 중 어느 일방을 포함하고 있으면 되고, 양방 모두 포함하고 있어도 된다. 이하에서 예시하는 재료는, 특별히 설명하지 않는 한, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 본 개시에 있어서, 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 조성물 중에

각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우, 특별히 설명하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다.

[0022] 본 개시에 있어서, "고형분"이란, 감광성 수지 조성물에 포함되는 물, 희석제 등의 휘발되는 물질을 제외한 불휘발분이며, 그 수지 조성물을 건조시켰을 때에 증발 또는 휘발되지 않고 남는 성분을 나타내고, 실온(25℃, 이하 동일)에서 액상, 물엿상 또는 왁스상의 성분도 포함한다.

[0023] [감광성 수지 조성물]

[0024] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, (A) 산 변성 바이닐기 함유 수지, (B) 에폭시 화합물, (C) 광중합 개시제, (D) 광중합성 화합물 및 (F) 무기 필러를 함유하고, (A) 산 변성 바이닐기 함유 수지에 포함되는 카복시기에 대한 (B) 에폭시 화합물에 포함되는 에폭시기의 당량비(에폭시기/카복시기의 당량비, 몰비)가, 1.25~7.50이며, (F) 무기 필러가, 바이닐실레인 화합물에서 유래하는 바이닐기를 갖는 실리카 필러를 포함한다. 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, 네거티브형의 감광성 수지 조성물이며, 감광성 수지 조성물의 경화물은, 영구 레지스트로서 적합하게 이용할 수 있다. 본 발명자들은, 상기 에폭시기/카복시기의 당량비가 1.25 이상이면, 에폭시 화합물에서 유래하는 에폭시기가 산 변성 바이닐기 함유 수지에서 유래하는 카복시기보다 많이 존재하게 되고, 그로써 형성되는 영구 레지스트의 탄력성이 양호해지기 쉬우므로, 영구 레지스트의 내크랙성을 향상시킬 수 있지만, 에폭시기/카복시기의 당량비가 높아짐에 따라, 형성되는 경화물의 현상액에 대한 용해성이 낮아져, 현상성이 낮아지는 경향이 있는 것을 발견하며, 무기 필러로서 바이닐실레인 화합물에서 유래하는 바이닐기를 갖는 실리카 필러를 조합하여 사용함으로써, 다른 실리카 필러와 비교하여, 바이닐실레인 화합물에서 유래하는 바이닐기를 갖는 실리카 필러가 감광성 수지 조성물에 있어서의 산 변성 바이닐기 함유 수지, 광중합성 화합물 등에 포함되는 바이닐기 등의 관능기와 결합하여 현상되기 쉽기 때문에, 에폭시기/카복시기의 당량비가 높아도, 형성되는 경화물의 현상액에 대한 용해성이 낮아지는 것을 억제할 수 있어, 현상성을 향상시킬 수 있는 것을 알아내, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0025] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, 내크랙성이 우수한 영구 레지스트를 형성할 수 있고, 또한, 현상 후에 잔사의 발생을 저감시킬 수 있으므로, 현상성도 우수하다. 또, 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, 유동성이 우수하고, 구리 기관에 대한 밀착성이 우수한 영구 레지스트를 형성할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, 프린트 배선판의 제조에 이용되는 감광성 수지 조성물에 요구되는 성능, 예를 들면 해상성, 전기 절연성, 땀납 내열성, 내용제성, 내산성 및 내알칼리성도 우수하다. 이하, 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0026] <(A) 성분: 산 변성 바이닐기 함유 수지>

[0027] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, (A) 성분으로서 산 변성 바이닐기 함유 수지를 함유한다. 산 변성 바이닐기 함유 수지는, 광중합성의 에틸렌성 불포화 결합인 바이닐 결합과, 알칼리 가용성의 산성기를 갖고 있으면, 특별히 한정되지 않는다.

[0028] (A) 성분이 갖는 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 예를 들면, 바이닐기, 알릴기, 프로파길기, 뷰텐일기, 에타인일기, 페닐에타인일기, 말레이미드기, 나트이미드기 및 (메트)아크릴로일기를 들 수 있다. 이들 중에서도, 반응성 및 해상성의 관점에서, (메트)아크릴로일기여도 된다. (A) 성분이 갖는 산성기로서는, 예를 들면, 카복시기, 설포기 및 페놀성 수산기를 들 수 있다. 이들 중에서도, 해상성의 관점에서, 카복시기여도 된다.

[0029] (A) 성분은, (a) 에폭시 수지(이하, "(a) 성분"이라고 칭하는 경우가 있다.)와, (b) 에틸렌성 불포화기 함유 유기산(이하, "(b) 성분"이라고 칭하는 경우가 있다.)을 반응시켜 이루어지는 수지 (A')(이하, "(A') 성분"이라고 칭하는 경우가 있다.)에, (c) 포화기 또는 불포화기 함유 다염기산 무수물(이하, "(c) 성분"이라고 칭하는 경우가 있다.)을 반응시켜 이루어지는 산 변성 바이닐기 함유 에폭시 유도체여도 된다.

[0030] 산 변성 바이닐기 함유 에폭시 유도체로서는, 예를 들면, 산 변성 에폭시(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 산 변성 에폭시(메트)아크릴레이트는, (a) 성분과 (b) 성분의 반응물인 에폭시(메트)아크릴레이트를 (c) 성분으로 산 변성한 수지이다. 산 변성 에폭시(메트)아크릴레이트로서, 예를 들면, 에폭시 수지와 바이닐기 함유 모노카복실산을 반응시켜 얻어지는 에스터화물에, 포화 또는 불포화 다염기 산무수물을 부가한 부가 반응물을 이용할 수 있다.

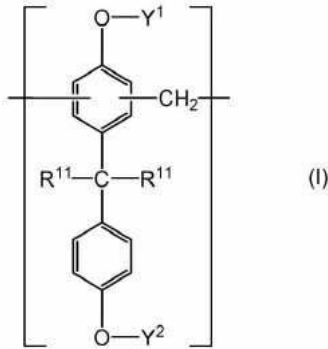
[0031] (A) 성분으로서, 예를 들면, (a) 성분으로서 비스페놀 노볼락형 에폭시 수지 (a1)(이하, "에폭시 수지 (a1)"이라고 칭하는 경우가 있다.)을 이용하여 얻어지는 산 변성 바이닐기 함유 수지 (A1)(이하, "(A1) 성분"이라고

칭하는 경우가 있다.), 및 (a) 성분으로서 에폭시 수지 (a1) 이외의 에폭시 수지 (a2)(이하, "에폭시 수지 (a2)"라고 칭하는 경우가 있다.)를 이용하여 얻어지는 산 변성 바이닐기 함유 수지 (A2)(이하, "(A2) 성분"이라고 칭하는 경우가 있다.)를 들 수 있다. 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0032] (에폭시 수지 (a1))

[0033] 에폭시 수지 (a1)로서는, 예를 들면, 하기 식 (I) 또는 (II)로 나타나는 구조 단위를 갖는 에폭시 수지를 들 수 있다. 에폭시 수지 (a1)은, 식 (I)로 나타나는 구조 단위를 갖는 에폭시 수지여도 된다.

[0034] [화학식 1]



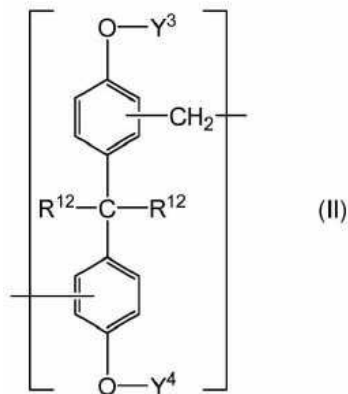
[0035]

[0036] 식 (I) 중, R¹¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, 복수의 R¹¹은 동일해도 되고 상이해도 된다. Y¹ 및 Y²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타내지만, Y¹ 및 Y² 중 적어도 일방은 글리시딜기이다.

[0037] 해상성을 향상시키는 관점에서, R¹¹은, 수소 원자여도 되고, Y¹ 및 Y²는, 글리시딜기여도 된다.

[0038] 에폭시 수지 (a1) 중의 식 (I)로 나타나는 구조 단위의 구조 단위수는, 1 이상이며, 10~100, 15~80 또는 15~70 이어도 된다. 구조 단위수가 상기 범위 내이면, 내열성 및 전기 절연성을 향상시키기 쉬워진다. 여기에서, 구조 단위수는, 단일의 분자에 있어서는 정수값을 나타내고, 복수 종의 분자의 집합체에 있어서는 평균값인 유리수를 나타낸다(이하, 동일).

[0039] [화학식 2]



[0040]

[0041] 식 (II) 중, R¹²은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, 복수의 R¹²은 동일해도 되고 상이해도 된다. Y³ 및 Y⁴는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타내지만, Y³ 및 Y⁴ 중 적어도 일방은 글리시딜기이다.

[0042] 해상성을 향상시키는 관점에서, R¹²은, 수소 원자여도 되고, Y³ 및 Y⁴는, 글리시딜기여도 된다.

[0043] 에폭시 수지 (a1) 중의 식 (II)로 나타나는 구조 단위의 구조 단위수는, 1 이상이며, 10~100, 15~80 또는 15~70 이어도 된다. 구조 단위수가 상기 범위 내이면, 내열성 및 전기 절연성을 향상시키기 쉬워진다.

[0044] 식 (II)에 있어서, R¹²가 수소 원자이고, Y³ 및 Y⁴가 글리시딜기인 에폭시 수지는, EXA-7376 시리즈(DIC 주식회

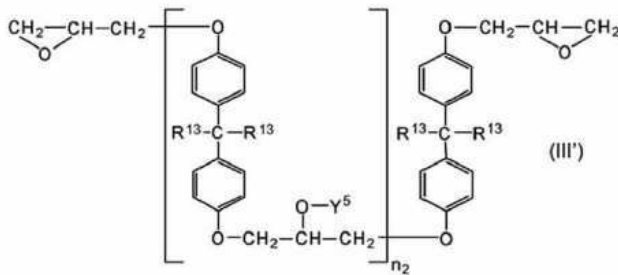
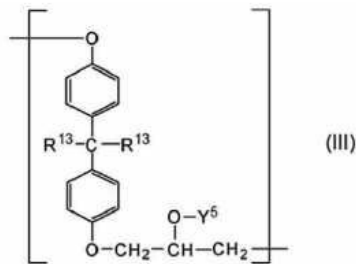
사제, 상품명)로서 상업적으로 입수 가능하다. 식 (II)에 있어서, R^{12} 가 메틸기이며, Y^3 및 Y^4 가 글리시딜기인 에폭시 수지는, EPON SU8 시리즈(미쓰비시 케미컬 주식회사제, 상품명)로서 상업적으로 입수 가능하다.

[0045] (에폭시 수지 (a2))

[0046] 에폭시 수지 (a2)는, 에폭시 수지 (a1)과는 상이한 에폭시 수지이면 특별히 제한되지 않지만, 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 트라이페놀메테인형 에폭시 수지, 및 바이페닐형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이어도 된다.

[0047] 에폭시 수지 (a2)로서, 예를 들면, 하기 식 (III)으로 나타나는 구조 단위를 갖는 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 비스페놀 F형 에폭시 수지를 들 수 있다. 이와 같은 구조 단위를 갖는 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 하기 식 (III')으로 나타나는 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 비스페놀 F형 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0048] [화학식 3]



[0049]

[0050] 식 (III) 및 (III') 중, R^{13} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, 복수 존재하는 R^{13} 은 동일해도 되고 상이해도 되며, Y^5 는 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타낸다. 식 (III') 중, n_2 는 1 이상의 수를 나타내며, n_2 가 2 이상인 경우, 복수의 Y^5 는 동일해도 되고 상이해도 되며, 적어도 하나의 Y^5 는 글리시딜기이다.

[0051] 해상성을 향상시키는 관점에서, R^{13} 은 수소 원자여도 된다. 내크랙성을 보다 향상시키는 관점에서, Y^5 는 글리시딜기여도 된다. n_2 는 1 이상을 나타내지만, 10~100, 10~80 또는 15~60이어도 된다. n_2 가 상기 범위 내이면, 레지스트 패턴 윤곽의 직선성 및 내열성을 향상시키기 쉬워진다.

[0052] 식 (III) 중의 Y^5 가 글리시딜기인 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 비스페놀 F형 에폭시 수지는, 예를 들면, 식 (III) 중의 Y^5 가 수소 원자인 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 비스페놀 F형 에폭시 수지의 수산기($-OY^5$)와 에피클로로하이드린을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0053] 수산기와 에피클로로하이드린의 반응을 촉진시키기 위해서는, 반응 온도 50~120°C에서 알칼리 금속 수산화물의 존재하, 다이메틸포아마이드, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드 등의 극성 유기 용제 중에서 반응을 행해도 된다. 반응 온도가 상기 범위 내이면, 반응이 과도하게 느려지지 않고, 부반응을 억제할 수 있다.

[0054] 식 (III')으로 나타나는 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 비스페놀 F형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, jER807, jER815, jER825, jER827, jER828, jER834, jER1001, jER1004, jER1007 및 jER1009(이상, 미쓰비시 케미컬 주식회사제, 상품명), DER-330, DER-301 및 DER-361(이상, 다우·케미컬사제, 상품명), YD-8125, YDF-170, YDF-175S, YDF-2001, YDF-2004 및 YDF-8170(이상, 닷테쓰 케미컬&머티리얼 주식회사제, 상품명)이 상업적으로 입수 가능하다.

- [0055] (에틸렌성 불포화기 함유 유기산 (b))
- [0056] (b) 성분으로서는, 예를 들면, 아크릴산; 아크릴산의 이량체, 메타크릴산, β -피푸릴아크릴산, β -스타이릴아크릴산, 신남산, 크로톤산, α -사이아노신남산 등의 아크릴산 유도체; 수산기 함유 아크릴레이트와 이염기 산무수물의 반응 생성물인 반(半)에스터 화합물; 및 바이닐기 함유 모노글리시딜에터 또는 바이닐기 함유 모노글리시딜에스터와 이염기 산무수물의 반응 생성물인 반에스터 화합물을 들 수 있다. (b) 성분은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0057] 반에스터 화합물은, 예를 들면, 수산기 함유 아크릴레이트, 바이닐기 함유 모노글리시딜에터 또는 바이닐기 함유 모노글리시딜에스터와 이염기 산무수물을 등몰비로 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0058] 수산기 함유 아크릴레이트, 바이닐기 함유 모노글리시딜에터 및 바이닐기 함유 모노글리시딜에스터로서는, 예를 들면, 하이드록시에틸아크릴레이트, 하이드록시에틸메타크릴레이트, 하이드록시프로필아크릴레이트, 하이드록시프로필메타크릴레이트, 하이드록시부틸아크릴레이트, 하이드록시부틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜모노아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜모노메타크릴레이트, 트라이메틸올프로페인디아아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인다이메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이메타크릴레이트, 다이펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 펜타에리트리톨펜타메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트 및 글리시딜메타크릴레이트를 들 수 있다.
- [0059] 이염기 산무수물로서는, 예를 들면, 무수 석신산, 무수 말레산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 무수 프탈산, 메틸테트라하이드로 무수 프탈산, 에틸테트라하이드로 무수 프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸헥사하이드로 무수 프탈산, 에틸헥사하이드로 무수 프탈산 및 무수 이타콘산을 들 수 있다.
- [0060] (a) 성분과 (b) 성분의 반응에 있어서, (a) 성분의 에폭시기 1당량에 대하여, (b) 성분이 0.6~1.05당량이 되는 비율로 반응시켜도 되고, (b) 성분이 0.8~1.0당량이 되는 비율로 반응시켜도 된다. 이와 같은 비율로 반응시킴으로써, 광중합성을 향상시키는, 즉 광감도가 커지므로, 해상성을 향상시키기 쉬워진다.
- [0061] (a) 성분 및 (b) 성분은, 유기 용제에 용해하여 반응시킬 수 있다. 유기 용제로서는, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤류; 톨루엔, 자일렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화 수소; 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸카비톨, 부틸카비톨, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 다이프로필렌글라이콜모노에틸에터, 다이프로필렌글라이콜다이에틸에터, 트라이에틸렌글라이콜모노에틸에터 등의 글라이콜에터류; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 부틸셀로솔브아세테이트, 카비톨아세테이트 등의 에스터류; 옥테인, 데케인 등의 지방족 탄화 수소; 석유 에터, 석유 나프타, 수소 첨가 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제를 들 수 있다. 유기 용제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0062] (a) 성분과 (b) 성분의 반응을 촉진시키기 위하여 촉매를 이용해도 된다. 촉매로서는, 예를 들면, 트라이에틸아민, 벤질메틸아민, 메틸트라이에틸암모늄 클로라이드, 벤질트라이메틸암모늄 클로라이드, 벤질트라이메틸암모늄 브로마이드, 벤질트라이메틸암모늄 아이오다이드 및 트라이페닐포스핀을 들 수 있다. 촉매는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0063] (a) 성분과 (b) 성분의 반응을 촉진시키는 관점에서, 촉매의 사용량은, (a) 성분과 (b) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 0.01~10질량부, 0.05~2질량부 또는 0.1~1질량부여도 된다.
- [0064] 반응 중의 중합을 방지할 목적으로, 중합 금지제를 사용해도 된다. 중합 금지제로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에터, 카테콜 및 과이로갈롤을 들 수 있다. 중합 금지제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 중합 금지제의 사용량은, 저장 안정성의 관점에서, (a) 성분과 (b) 성분의 합계 100질량부에 대하여, 0.01~1질량부, 0.02~0.8질량부 또는 0.04~0.5질량부여도 된다.
- [0065] (a) 성분과 (b) 성분의 반응 온도는, 생산성의 관점에서, 60~150℃, 80~120℃ 또는 90~110℃여도 된다.
- [0066] (a) 성분과 (b) 성분을 반응시켜 이루어지는 (A') 성분은, (a) 성분의 에폭시기와 (b) 성분의 카복시기의 개환 부가 반응에 의하여 형성되는 수산기를 갖고 있다고 추측된다. (A') 성분에, (c) 성분을 더 반응시킴으로써, (A') 성분의 수산기((a) 성분 중에 원래 존재하는 수산기도 포함한다)와 (c) 성분의 산무수물기가 반에스터화된, 산 변성 바이닐기 함유 에폭시 수지가 얻어진다고 추측된다.
- [0067] (다염기산 무수물 (c))
- [0068] (c) 성분으로서는, 예를 들면, 무수 석신산, 무수 말레산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 무수 프탈산, 메틸테트

라하이드로 무수 프탈산, 에틸테트라하이드로 무수 프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸헥사하이드로 무수 프탈산, 에틸헥사하이드로 무수 프탈산 및 무수 이타콘산을 들 수 있다. 이들 중에서도, 해상성의 관점에서, 테트라하이드로 무수 프탈산이어도 된다. (c) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

- [0069] (A') 성분과 (c) 성분의 반응 온도는, 생산성의 관점에서, 50~150℃, 60~120℃ 또는 70~100℃여도 된다.
- [0070] 필요에 따라, (a) 성분으로서, 예를 들면, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지를 병용해도 되고, 스타이렌-무수 말레산 공중합체의 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 변성물 등의 스타이렌-말레산계 수지를 병용해도 된다.
- [0071] (A') 성분과 (c) 성분의 반응에 있어서, 예를 들면, (A') 성분 중의 수산기 1당량에 대하여, (c) 성분을 0.1~1.0당량 반응시킴으로써, (A) 성분의 산가를 조정할 수 있다.
- [0072] (A) 성분의 산가는, 30~150mgKOH/g 또는 40~120mgKOH/g이어도 된다. (A) 성분의 산가가 30mgKOH/g 이상이면, 감광성 수지 조성물의 희(希)알칼리 용액에 대한 용해성이 우수한 경향이 있다. 동일한 관점에서, (A) 성분의 산가는, 35mgKOH/g 이상 또는 40mgKOH/g 이상이어도 된다. (A) 성분의 산가가 150mgKOH/g 이하이면, 영구 레지스트의 전기 특성을 향상시키기 쉬워진다. 동일한 관점에서, (A) 성분의 산가는, 120mgKOH/g 이하, 100mgKOH/g 이하, 90mgKOH/g 이하, 80mgKOH/g 이하, 70mgKOH/g 이하, 60mgKOH/g 이하 또는 50mgKOH/g 이하여도 된다.
- [0073] 여기에서, 산가는, 이하의 방법에 의하여 측정할 수 있다. 먼저, (A) 성분의 용액 약 1g을 정밀하게 칭량한다. 그 후, 이 용액에 아세톤을 30g 첨가하고, 균일하게 혼합한다. 혼합 후의 용액에, 지시약인 페놀프탈레인을 적당량 첨가한다. 0.1N의 KOH 수용액을 이용하여 적정을 행한다. KOH 수용액의 적정량을 구하여, 다음 식에 의하여 산가를 산출한다.
- [0074]
$$\text{산가} = 10 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times I)$$
- [0075] 식 중, V_f 는 0.1N의 KOH 수용액의 적정량(mL)을 나타내고, W_p 는 측정된 (A) 성분의 용액의 질량(g)을 나타내며, I 는 측정된 (A) 성분의 용액 중의 불휘발분의 비율(질량%)을 나타낸다.
- [0076] (A) 성분의 중량 평균 분자량(M_w)은, 해상성, 내열성 및 전기 절연성의 관점에서, 3000~30000, 4000~25000 또는 5000~18000이어도 된다. 여기에서, M_w 는, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)법에 의하여 측정할 수 있다. M_w 는, 예를 들면, 하기의 GPC 조건에서 측정하고, 표준 폴리스타이렌의 검량선을 사용하여 환산한 값을 M_w 로 할 수 있다. 검량선의 작성은, 표준 폴리스타이렌으로서 5샘플 세트("PStQuick MP-H" 및 "PStQuickB", 도소 주식회사제)를 이용할 수 있다.
- [0077] (GPC 조건)
- [0078] GPC 장치: 고속 GPC 장치 "HCL-8320GPC"(도소 주식회사제)
- [0079] 검출기: 시차 굴절계 또는 UV 검출기(도소 주식회사제)
- [0080] 칼럼: 칼럼 TSKgel SuperMultipore HZH(칼럼 길이: 15cm, 칼럼 내경: 4.6mm)(도소 주식회사제)
- [0081] 용리액: 테트라하이드로퓨란(THF)
- [0082] 측정 온도: 40℃
- [0083] 유량: 0.35mL/분
- [0084] 시료 농도: 10mg/THF 5mL
- [0085] 주입량: 20 μ L
- [0086] 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (A) 성분의 함유량은, 영구 레지스트의 내열성, 전기 특성 및 내약품성을 향상시키는 관점에서, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량을 기준으로 하여, 10질량% 이상, 15질량% 이상 또는 20질량% 이상이어도 되고, 80질량% 이하, 70질량% 이하, 50질량% 이하 또는 40질량% 이하여도 된다. 동일한 관점에서, (A) 성분의 함유량은, 10질량%~80질량%, 15질량%~70질량%, 20질량%~50질량% 또는 20질량%~40질량%여도 된다.
- [0087] (A) 성분으로서, (A1) 성분과 (A2) 성분을 조합하여 이용하는 경우, (A) 성분 중의 (A1) 성분과 (A2) 성분의 합계 함유량은, 땀납 내열성을 향상시키는 관점에서, (A) 성분의 전량을 기준으로 하여, 80~100질량%, 90~100질량%, 95~100질량% 또는 100질량%여도 된다. (A1) 성분 또는 (A2) 성분을 단독으로 이용하는 경우에도, 상기 범위로

부터 적절히 선택할 수 있다.

- [0088] (A) 성분으로서, (A1) 성분과 (A2) 성분을 조합하여 이용하는 경우, 그 질량비(A1/A2)는, 뿔납 내열성을 향상시키는 관점에서, 20/80~90/10, 20/80~80/20 또는 30/70~70/30이어도 된다.
- [0089] <(B) 성분: 에폭시 화합물>
- [0090] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, (B) 성분으로서 에폭시 화합물을 함유한다. (B) 성분으로서는, 2 이상의 에폭시기를 갖는 화합물을 이용할 수 있고, (A) 성분에 포함되는 카복시기와, 열 또는 자외선으로 경화되는 에폭시 화합물을 들 수 있다. 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, (B) 성분을 사용함으로써, 내열성, 밀착성 및 내약품성이 우수한 영구 레지스트를 형성할 수 있다. (B) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0091] (B) 성분으로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브로민화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 트라이글리시딜아이스사이아누레이트 등의 복소환식 에폭시 수지, 및 바이자일렌올형 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0092] (B) 성분의 에폭시 당량은, 내크랙성의 관점에서, 100g/eq 이상, 130g/eq 이상 또는 150g/eq 이상이어도 된다. (B) 성분의 에폭시 당량은, 450g/eq 이하, 400g/eq 이하 또는 380g/eq 이하여도 된다. (B) 성분의 에폭시 당량은, 100g/eq~450g/eq, 130g/eq~400g/eq 또는 150g/eq~380g/eq여도 된다. 에폭시 당량은, JIS K 7236에 따라 측정할 수 있다.
- [0093] 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (B) 성분의 함유량은, 내크랙성의 관점에서, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량을 기준으로 하여, 2질량% 이상, 4질량% 이상 또는 6질량% 이상이어도 된다. (B) 성분의 함유량은, 40질량% 이하 또는 35질량% 이하여도 된다. (B) 성분의 함유량은, 2~40질량%, 4~40질량% 또는 6~35질량%여도 된다.
- [0094] 내크랙성 및 현상성이 우수한 관점에서, (A) 성분에 포함되는 카복시기에 대한, (B) 성분에 포함되는 에폭시기의 당량비는, 1.25~7.50이다. 내크랙성 및 현상성이 보다 우수한 관점에서, 당해 당량비는, 1.50 이상, 1.75 이상, 1.95 이상, 2.00 이상, 2.20 이상, 2.40 이상, 2.50 이상, 3.00 이상, 3.50 이상 또는 4.00 이상이어도 되고, 7.40 이하, 7.30 이하, 7.20 이하, 7.10 이하, 7.00 이하, 6.75 이하, 6.50 이하 또는 6.00 이하여도 된다. 동일한 관점에서, 당해 당량비는, 2.00~7.50, 2.00~7.00, 2.50~7.00 또는 4.00~7.00이어도 된다. 당해 당량비가 1.25 이상 7.50 이하인 경우, 내크랙성 및 현상성에 더하여, 해상성, 뿔납 내열성, 내용제성, 내산성, 내알칼리성 및 전기 절연성도 우수한 경향이 있다. 즉, 감광성 수지 조성물 중의 (B) 성분의 함유량은, (A) 성분에 포함되는 카복시기 1당량에 대하여 (B) 성분에 포함되는 에폭시기가 1.25~7.50당량이 되지만, 1.50당량 이상, 1.75당량 이상, 1.95당량 이상, 2.00당량 이상, 2.20당량 이상, 2.40당량 이상, 2.50당량 이상, 3.00당량 이상, 3.50당량 이상 또는 4.00당량 이상이어도 되고, 7.40당량 이하, 7.30당량 이하, 7.20당량 이하, 7.10당량 이하, 7.00당량 이하, 6.75당량 이하, 6.50당량 이하 또는 6.00당량 이하여도 된다.
- [0095] 에폭시기/카복시기의 당량비는, 이하의 식에 의하여 산출할 수 있다.
- [0096] 카복시기의 양(mmol)=(A) 성분의 배합부수×(A) 성분의 산가(mgKOH/g)/KOH 분자량
- [0097] 에폭시기의 양(mmol)=(B) 성분의 배합부수/(B) 성분의 에폭시 당량(g/eq)×1000
- [0098] 에폭시기/카복시기의 당량비(몰비)=에폭시기의 양(mmol)/카복시기의 양(mmol)
- [0099] <(C) 성분: 광중합 개시제>
- [0100] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, (C) 성분으로서, 광중합 개시제를 함유한다. (C) 성분으로서는, (D) 성분인 광중합성 화합물을 중합시킬 수 있으면, 특별히 한정되지 않는다. (C) 성분으로서는, 예를 들면, 알킬페논계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 싸이오잔톤 골격을 갖는 화합물, 및 타이타노센계 광중합 개시제를 들 수 있다. 이들 중에서도, 뿔납 내열성을 향상시키는 관점에서, 알킬페논계 광중합 개시제, 싸이오잔톤 골격을 갖는 화합물 또는 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제여도 된다. (C) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0101] 알킬페논계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 벤조페논, N,N,N',N'-테트라알킬-4,4'-다이아미노벤조페논, 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-뷰탄온-1,2-메틸-1-[4-(메틸싸이오)페닐]-2-모폴리노-1-프로판온, 4,4'-비스(다이메틸아미노)벤조페논(미힐러케톤), 4,4'-비스(다이메틸아미노)벤조페논 및 4-메톡시-4'-다이메틸

아미노벤조페논을 들 수 있다.

- [0102] 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, (2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-펜틸포스핀옥사이드, 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀옥사이드, 에틸-2,4,6-트라이메틸벤조일페닐포스피네이트, 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, (2,5-다이하이드록시페닐)다이페닐포스핀옥사이드, (p-하이드록시페닐)다이페닐포스핀옥사이드, 비스(p-하이드록시페닐)페닐포스핀옥사이드, 트리스(p-하이드록시페닐)포스핀옥사이드 및 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸-펜틸포스핀옥사이드를 들 수 있다.
- [0103] 싸이오잔톤 골격을 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 싸이오잔톤, 2-클로로싸이오잔톤, 2-메틸싸이오잔톤, 2,4-다이메틸싸이오잔톤, 아이소프로필싸이오잔톤, 2,4-다이클로로싸이오잔톤, 2,4-다이에틸싸이오잔톤, 아이소프로필싸이오잔톤, 2,4-다이아이소프로필싸이오잔톤 및 도데실싸이오잔톤을 들 수 있다.
- [0104] 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (C) 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량을 기준으로 하여, 0.2~15질량%, 0.4~5질량% 또는 0.6~1질량%여도 된다. (C) 성분의 함유량이, 0.2질량% 이상이면, 노광부가 현상 중에 용출되기 어려워지고, 15질량% 이하이면 내열성의 저하를 억제하기 쉬워진다.
- [0105] <(D) 성분: 광중합성 화합물>
- [0106] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, (D) 성분으로서, 광중합성 화합물을 함유한다. (D) 성분은, 광중합성을 나타내는 관능기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 광중합성을 나타내는 관능기로서는, 예를 들면, 바이닐기, 알릴기, 프로파길기, 뷰텐일기, 에타인일기, 페닐에타인일기, 말레이미드기, 나드이미드기, (메트)아크릴로일기 등의 에틸렌성 불포화기를 들 수 있다. 반응성의 관점에서, (D) 성분은, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 포함해도 된다.
- [0107] (D) 성분으로서, 예를 들면, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트 화합물; 에틸렌글라이콜, 메톡시테트라에틸렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜 등의 글라이콜의 모노 또는 다이(메트)아크릴레이트 화합물; N,N-다이메틸(메트)아크릴아마이드, N-메틸올(메트)아크릴아마이드 등의 (메트)아크릴아마이드 화합물; N,N-다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 아미노알킬(메트)아크릴레이트 화합물; 헥세인다이올, 트라이메틸올프로페인, 펜타에리트리톨, 다이트라이메틸올프로페인, 다이펜타에리트리톨, 트리스-하이드록시에틸아이스오시아누레이트 등의 다가 알코올 또는 이들의 에틸렌옥사이드 혹은 프로필렌옥사이드 부가물의 다가 (메트)아크릴레이트 화합물; 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A의 폴리에톡시다이(메트)아크릴레이트 등의 페놀 화합물의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드 부가물의 (메트)아크릴레이트 화합물; 글리세린다이글리시딜에터, 트라이메틸올프로페인트라이글리시딜에터, 트라이글리시딜아이스오시아누레이트 등의 글리시딜에터의 (메트)아크릴레이트 화합물; 및 벨라민(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. (D) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0108] 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (D) 성분의 함유량은, 감광성 수지 조성물 중의 고형분 전량을 기준으로 하여, 0.1~10질량%, 0.5~8질량%, 또는 2질량%~7질량%여도 된다. (D) 성분의 함유량이 0.1질량% 이상이면, 노광부가 현상 중에 용출되기 어려워지고, 10질량% 이하이면, 내열성을 향상시키기 쉬워진다.
- [0109] <(E) 성분: 안료>
- [0110] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, (E) 성분으로서 안료를 더 함유해도 된다. (E) 성분으로서, 배선을 은폐하거나 할 때에 원하는 색을 발색하는 착색제를 이용할 수 있다. (E) 성분으로서, 예를 들면, 프탈로사이아닌 블루, 프탈로사이아닌 그린, 아이오딘 그린, 다이아조 옐로, 크리스탈 바이올렛, 산화 타이타늄, 카본 블랙, 나프탈렌 블랙 등의 공지의 착색제를 들 수 있다. (E) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0111] (E) 성분의 함유량은, 배선을 보다 은폐시키는 관점에서, 감광성 수지 조성물 중의 고형분 전량을 기준으로 하여, 2~30질량%, 2.5~20질량% 또는 2.5~10질량%여도 된다.
- [0112] <(F) 성분: 무기 필러>
- [0113] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, 영구 레지스트의 밀착성, 경도 등의 특성을 향상시킬 목적으로, (F) 성분으로서 무기 필러를 함유한다. (F) 성분으로서, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 탭크, 수산화알루미늄, 탄산 칼슘, 황산 바륨, 황산 칼슘, 산화 아연, 타이타늄산 마그네슘 및 카본을 들 수 있다. (F) 성분

은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

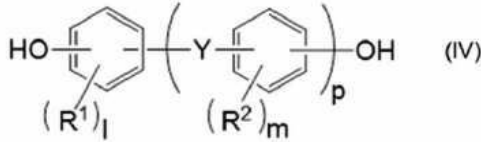
- [0114] (F) 성분은, 내크랙성, 현상성 및 해상성의 관점에서, 바이닐실레인 화합물에서 유래하는 바이닐기를 갖는 실리카 필러(이하, "바이닐기 함유 실리카 필러"라고 칭하는 경우도 있다)를 포함한다. 바이닐기 함유 실리카 필러는, 실리카 입자를 바이닐실레인 화합물로 표면 처리함으로써 얻을 수 있다. 표면 처리는, 예를 들면, 실리카 입자에 바이닐실레인 화합물의 용액을 첨가하여 교반함으로써 행할 수 있다.
- [0115] 바이닐실레인 화합물은, 규소 원자에 결합하는 바이닐기를 1개 이상 갖는 실레인 화합물이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 바이닐실레인 화합물에 있어서, 규소 원자에 결합하는 바이닐기의 수는, 2개여도 되고, 3개여도 된다. 바이닐실레인 화합물은, 규소 원자에 결합하는 바이닐기 이외의 기로서, 알콕시기, 아세톡시기, 알킬기 등을 가져도 된다. 바이닐실레인 화합물로서, 예를 들면, 바이닐알콕시실레인 및 바이닐알콕시실레인에 있어서의 알콕시기가 아세톡시기로 치환된 아세톡시실레인을 들 수 있다.
- [0116] 바이닐알콕시실레인은, 규소 원자에 결합하는 바이닐기 및 규소 원자에 결합하는 알콕시기를 갖는 실레인 화합물이면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 바이닐알콕시실레인에 있어서, 규소 원자에 결합하는 알콕시기의 수는, 2개여도 되고, 3개여도 된다. 바이닐알콕시실레인에 있어서, 규소 원자에 결합하는 알콕시기의 수가 2개 이상인 경우, 이들 알콕시기는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 규소 원자에 결합하는 알콕시기의 탄소 원자수는, 1~10, 1~6, 1~5, 1~4 또는 1~3이어도 된다. 바이닐알콕시실레인은, 규소 원자에 결합하는 알킬기를 가져도 된다. 바이닐알콕시실레인이, 규소 원자에 결합하는 알킬기를 갖는 경우, 당해 알킬기의 탄소 원자수는, 1~10, 1~6, 1~5, 1~4 또는 1~3이어도 된다.
- [0117] 바이닐알콕시실레인으로서, 예를 들면, 바이닐트라이메톡시실레인, 바이닐트라이에톡시실레인, 바이닐트라이아이소프로폭시실레인 등의 규소 원자에 결합하는 알콕시기를 3개 갖는 바이닐트라이알콕시실레인, 바이닐다이메톡시실레인, 바이닐다이에톡시실레인, 바이닐다이아이소프로폭시실레인 등의 규소 원자에 결합하는 알콕시기를 2개 갖는 바이닐다이알콕시실레인, 및, 바이닐모노메톡시실레인, 바이닐모노에톡시실레인, 바이닐모노아이소프로폭시실레인 등의 규소 원자에 결합하는 알콕시기를 1개 갖는 바이닐알콕시실레인을 들 수 있다. 이들 바이닐알콕시실레인은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0118] 바이닐아세톡시실레인으로서, 예를 들면, 바이닐트리아세톡시실레인, 바이닐다이아세톡시실레인 및 바이닐모노아세톡시실레인을 들 수 있다.
- [0119] (F) 성분은, 뿔납 내열성, 내크랙성 및 내프레스 쿨커성(내PCT성)의 관점에서, 황산 바륨을 포함해도 된다. (F) 성분은, 응집 방지 효과를 향상시키는 관점에서, 알루미늄을 포함해도 된다.
- [0120] (F) 성분의 평균 입경은, 0.1~20 μm , 0.1~10 μm , 0.1~5 μm 또는 0.1~1 μm 여도 된다. 평균 입경이 20 μm 이하이면, 영구 레지스트의 절연 신뢰성의 저하를 보다 억제할 수 있다.
- [0121] (F) 성분의 함유량은, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량을 기준으로 하여, 10~80질량%, 15~70질량%, 20~60질량%, 25~50질량%, 30~45질량%여도 된다. (F) 성분의 함유량이 상기 범위 내이면, 감광성 수지 조성물의 해상성을 보다 향상시킬 수 있음과 함께, 영구 레지스트의 강도, 내열성, 절연 신뢰성 및 내크랙성을 보다 향상시킬 수 있다. 동일한 관점에서, (F) 성분의 함유량은, 10질량% 이상, 15질량% 이상, 20질량% 이상, 25질량% 이상 또는 30질량% 이상이어도 되고, 80질량% 이하, 70질량% 이하, 60질량% 이하, 50질량% 이하 또는 45질량% 이하여도 된다.
- [0122] 바이닐기 함유 실리카 필러의 함유량은, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량을 기준으로 하여, 5~60질량%, 15~55질량%, 20~50질량% 또는 25~45질량%여도 된다. 바이닐기 함유 실리카 필러의 함유량이 상기 범위 내이면, 감광성 수지 조성물의 현상성 및 해상성 및 영구 레지스트의 내크랙성을 보다 향상시킬 수 있다. 동일한 관점에서, 바이닐기 함유 실리카 필러의 함유량은, 5질량% 이상, 15질량% 이상, 20질량% 이상 또는 25질량% 이상이어도 되고, 60질량% 이하, 55질량% 이하, 50질량% 이하 또는 45질량% 이하여도 된다.
- [0123] (F) 성분에 있어서의 바이닐기 함유 실리카 필러의 함유량은, 현상성, 해상성 및 내크랙성의 관점에서, (F) 성분의 전량을 기준으로 하여, 50질량%~100질량%, 55질량%~100질량%, 60질량%~100질량% 또는 65질량%~100질량%여도 된다.
- [0124] (F) 성분으로서 황산 바륨을 이용하는 경우, 황산 바륨의 함유량은, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량을 기준으로 하여, 5~30질량%, 5~25질량% 또는 5~20질량%여도 된다. 황산 바륨의 함유량이 상기 범위 내이면, 뿔납 내열성 및 내PCT성을 보다 향상시킬 수 있다.

- [0125] <(G) 성분: 경화제>
- [0126] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, (G) 성분으로서 경화제를 더 함유해도 된다. (G) 성분으로서는, 예를 들면, 그것 자체가 열, 자외선 등으로 경화되는 화합물, 또는, (A) 성분의 카복시기 또는 수산기와, 열, 자외선 등으로 반응하여 경화되는 화합물을 들 수 있다. 경화제를 이용함으로써, 영구 레지스트의 내열성, 밀착성, 내약품성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0127] (G) 성분으로서는, 예를 들면, 멜라민 화합물, 옥사졸린 화합물 등의 열경화성 화합물을 들 수 있다. 멜라민 화합물로서는, 예를 들면, 트리아미노트리아진, 헥사메톡시멜라민 및 헥사뷰톡시화 멜라민을 들 수 있다. (G) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0128] (G) 성분을 이용하는 경우, 그 함유량은, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량을 기준으로 하여, 2~40질량%, 3~30질량% 또는 5~20질량%여도 된다. (G) 성분의 함유량이 상기 범위 내이면, 보다 양호한 현상성을 유지하면서, 형성되는 영구 레지스트의 내열성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0129] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물에는, 영구 레지스트의 내열성, 밀착성, 내약품성 등의 특성을 더 향상시킬 목적으로, (D) 성분의 경화를 촉진시키기 위한 경화 촉진제를 병용해도 된다.
- [0130] 경화 촉진제로서는, 예를 들면, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸 등의 이미다졸 유도체; 아세토구아나민, 벤조구아나민 등의 구아나민류; 다이아미노다이페닐메테인, m-페닐렌디아민, m-자일렌디아민, 다이아미노다이페닐설폰, 다이사이안다이아마이드, 요소, 요소 유도체, 멜라민, 다염기 하이드라자이드 등의 폴리아민; 이들 유기산염 또는 에폭시 어덕트; 삼불화 붕소의 아민 착체; 에틸다이아미노-S-트리아진, 2,4-다이아미노-S-트리아진, 2,4-다이아미노-6-자일릴-S-트리아진 등의 트리아진 유도체를 들 수 있다. 경화 촉진제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0131] 경화 촉진제를 이용하는 경우, 그 함유량은, 신뢰성 향상의 관점에서, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량을 기준으로 하여, 0.01~20질량% 또는 0.1~10질량%여도 된다.
- [0132] <(H) 성분: 엘라스토머>
- [0133] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, (H) 성분으로서 엘라스토머를 더 함유해도 된다. (H) 성분은, 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물을 반도체 패키지 기판에 이용하는 경우에 사용해도 된다. 감광성 수지 조성물에 (H) 성분을 첨가함으로써, (A) 성분의 경화 수축에 의한 수지 내부의 왜곡(내부 응력)에 기인하는 가요성 및 접착 강도의 저하를 억제할 수 있다. 즉, 감광성 수지 조성물에 의하여 형성되는 영구 레지스트의 가요성 및 접착 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0134] (H) 성분으로서는, 예를 들면, 스타이렌계 엘라스토머, 올레핀계 엘라스토머, 유레테인계 엘라스토머, 폴리에스터계 엘라스토머, 폴리아마이드계 엘라스토머, 아크릴계 엘라스토머, 실리콘계 엘라스토머 등의 열가소성 엘라스토머를 들 수 있다. 열가소성 엘라스토머는, 내열성 및 강도에 기여하는 하드 세그먼트 성분과, 유연성 및 강인성에 기여하는 소프트 세그먼트 성분으로 구성되어 있다. (H) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0135] 유레테인계 엘라스토머로서는, 저분자(단쇄) 다이올 및 다이아이소사이아네이트로부터 형성되는 하드 세그먼트와, 고분자(장쇄) 다이올 및 다이아이소사이아네이트로부터 형성되는 소프트 세그먼트로 구성되는 화합물을 이용할 수 있다. 저분자 다이올로서, 예를 들면, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 1,4-뷰테인다이올 및 비스페놀 A를 들 수 있다. 고분자 다이올로서, 예를 들면, 폴리프로필렌글라이콜, 폴리테트라메틸렌옥사이드, 폴리(1,4-뷰틸렌아디페이트), 폴리(에틸렌-1,4-뷰틸렌아디페이트), 폴리카프로락톤, 폴리(1,6-헥실렌카보네이트) 및 폴리(1,6-헥실렌-네오펜틸렌아디페이트)를 들 수 있다.
- [0136] 저분자 다이올의 수평균 분자량(Mn)은, 48~500이어도 된다. 고분자 다이올의 Mn은, 500~10000이어도 된다. 유레테인 엘라스토머로서, 예를 들면, PANDEX T-2185, T-2983N(DIC 주식회사제), 및 미락트란 E790(닛폰 미락트란 주식회사제)이 상업적으로 입수 가능하다.
- [0137] 폴리에스터계 엘라스토머로서는, 다이카복실산 또는 그 유도체와, 다이올 화합물 또는 그 유도체를 중축합하여 얻어지는 화합물을 이용할 수 있다. 다이카복실산으로서, 예를 들면, 테레프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산 등의 방향족 다이카복실산 및 이들의 방향족의 수소 원자가 메틸기, 에틸기, 페닐기 등으로 치환된 방향족 다이카복실산; 아디프산, 세바스산, 도데케인다이카복실산 등의 탄소수 2~20의 지방족 다이카복실산; 및

사이클로헥세인다이카복실산 등의 지환식 다이카복실산을 들 수 있다.

[0138] 다이올 화합물로서, 예를 들면, 에틸렌글라이콜, 1,3-프로페인다이올, 1,4-뷰테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 1,10-데케인다이올, 1,4-사이클로헥세인다이올 등의 지방족 다이올 또는 지환식 다이올, 및, 하기 식 (IV)로 나타나는 2가 페놀을 들 수 있다.

[0139] [화학식 4]



[0140]

[0141] 식 (IV) 중, Y는 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 4~8의 사이클로알킬렌기, 에터기, 싸이오에터기, 설펜일기 또는 단결합을 나타내고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내며, l 및 m은 각각 독립적으로 0~4의 정수이고, p는 0 또는 1이다. 알킬렌기, 사이클로알킬렌기는, 직쇄상이어도 되고 분기상이어도 되며, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 아미노기, 아마이드기, 알콕시기 등으로 치환되어 있어도 된다.

[0142] 식 (IV)로 나타나는 2가 페놀로서는, 예를 들면, 비스페놀 A, 비스-(4-하이드록시페닐)메테인, 비스-(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인 및 레조신을 들 수 있다. 이들 화합물은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0143] 폴리에스테르계 엘라스토머로서, 방향족 폴리에스테르(예를 들면, 폴리부틸렌테레프탈레이트) 부분을 하드 세그먼트 성분으로, 지방족 폴리에스테르(예를 들면, 폴리테트라메틸렌글라이콜) 부분을 소프트 세그먼트 성분으로 한 멀티블록 공중합체를 이용할 수 있다. 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트의 종류, 비율, 분자량의 차이에 따라, 다양한 등급의 폴리에스테르계 엘라스토머가 있다. 폴리에스테르계 엘라스토머로서, 예를 들면, 하이트렐(듀폰-도레이 주식회사제, "하이트렐"은 등록 상표), 펠프렌(도요보 주식회사제, "펠프렌"은 등록 상표), 및 에스펠(쇼와 덴코 머티리얼즈 주식회사제, "에스펠"은 등록 상표)이 상업적으로 입수 가능하다.

[0144] 아크릴계 엘라스토머는, 아크릴산 에스테르에 근거하는 구성 단위를 주성분으로 하여 포함하는 화합물을 이용할 수 있다. 아크릴산 에스테르로서, 예를 들면, 에틸아크릴레이트, 뷰틸아크릴레이트, 메톡시에틸아크릴레이트 및 에톡시에틸아크릴레이트를 들 수 있다. 아크릴계 엘라스토머는, 아크릴산 에스테르와, 아크릴로나이트릴을 공중합한 화합물이어도 되고, 가교점이 되는 관능기를 갖는 모노머를 더 공중합한 화합물이어도 된다. 관능기를 갖는 모노머로서, 예를 들면, 글리시딜메타크릴레이트 및 알릴글리시딜에터를 들 수 있다. 아크릴계 엘라스토머로서, 예를 들면, 아크릴로나이트릴-뷰틸아크릴레이트 공중합체, 아크릴로나이트릴-뷰틸아크릴레이트-에틸아크릴레이트 공중합체 및 아크릴로나이트릴-뷰틸아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 공중합체를 들 수 있다.

[0145] 열가소성 엘라스토머 이외의 엘라스토머로서, 고무 변성된 에폭시 수지를 이용해도 된다. 고무 변성한 에폭시 수지는, 예를 들면, 상술한 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 살리실알데하이드형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지 또는 크레졸노볼락형 에폭시 수지가 갖는 에폭시기의 일부 또는 전부를, 양(兩) 말단 카복실산 변성형 뷰타다이엔-아크릴로나이트릴 고무, 말단 아미노 변성 실리콘 고무 등으로 변성함으로써 얻어진다. 이들 엘라스토머 중에서, 진단 칩착성의 관점에서, 양 말단 카복시기 변성 뷰타다이엔-아크릴로나이트릴 공중합체, 수산기를 갖는 폴리에스테르계 엘라스토머인 에스펠(쇼와 덴코 머티리얼즈 주식회사제, 에스펠 1612, 1620)을 사용해도 된다.

[0146] (H) 성분의 함유량은, (A) 성분 100질량부에 대하여, 2~40질량부, 4~30질량부, 10~25질량부 또는 15~22질량부여도 된다. (H) 성분의 함유량을 상기 범위 내로 함으로써, 감광층의 미노광부가 현상액으로 보다 용출되기 쉬워지고, 또한, 영구 레지스트의 고온 영역에서의 탄성률이 보다 낮아지는 경향이 있다.

[0147] <그 외의 성분>

[0148] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물에는, 필요에 따라, 점도를 조정하기 위하여, 유기 용제 등의 희석제를 혼합해도 된다. 유기 용제로서는, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤류, 톨루엔, 자일렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화 수소, 메틸셀로솔브, 뷰틸셀로솔브, 메틸카비톨, 뷰틸카비톨, 프로필렌글라이콜 모노메틸에터, 다이프로필렌글라이콜모노에틸에터, 다이프로필렌글라이콜다이에틸에터, 트라이에틸렌글라이콜모

노에틸에터 등의 글라이콜에터류, 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 뷰틸셀로솔브아세테이트, 카비톨아세테이트 등의 에스터류, 옥테인, 데케인 등의 지방족 탄화 수소, 석유 에터, 석유 나프타, 수소 첨가 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제를 들 수 있다.

[0149] 회석제를 이용하는 경우, 감광성 수지 조성물 중의 회석제의 함유량은, 10~50질량%, 20~40질량% 또는 25~35질량%여도 된다. 회석제의 함유량을 상기 범위 내로 함으로써, 감광성 수지 조성물의 도포성이 향상되어, 보다 고정세(高精細)한 패턴의 형성이 가능해진다.

[0150] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물에는, 필요에 따라, 각종 첨가제를 더 혼합해도 된다. 첨가제로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에터, 카테콜, 과이로갈롤 등의 중합 금지제; 벤톤, 몬모틸로나이트 등의 증점제; 실리콘계, 불소계 또는 바이닐 수지계의 소포제; 실레인 커플링제; 브로민화 에폭시 화합물, 산 변성 브로민화 에폭시 화합물, 안티모니 화합물, 인산계 화합물의 포스페이트 화합물, 방향족 축합 인산 에스터, 함할로젠 축합 인산 에스터 등의 난연제를 들 수 있다.

[0151] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물은, 상술한 각 성분을 롤 밀, 비즈 밀 등으로 균일하게 혼합함으로써 조제할 수 있다.

[0152] [감광성 엘리먼트]

[0153] 본 실시형태에 관한 감광성 엘리먼트는, 지지 필름과, 상술한 감광성 수지 조성물을 포함하는 감광층을 구비한다. 도 1은, 본 실시형태에 관한 감광성 엘리먼트를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 도 1에 나타나는 바와 같이, 감광성 엘리먼트(1)는, 지지 필름(10)과, 지지 필름(10) 상에 형성된 감광층(20)을 구비하고 있다.

[0154] 감광성 엘리먼트(1)는, 예를 들면, 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물을, 리버스 롤 코트, 그라비아 롤 코트, 콤파 코트, 커튼 코트 등의 공지의 방법으로 지지 필름(10) 상에 도포한 후, 도막을 건조하여 감광층(20)을 형성함으로써 제작할 수 있다.

[0155] 지지 필름으로서, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스터 필름, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 필름을 들 수 있다. 지지 필름의 두께는, 예를 들면, 5~100 μm여도 된다. 감광층의 두께는, 예를 들면, 10~50 μm, 15~40 μm 또는 20~30 μm여도 된다.

[0156] 도막의 건조는, 열풍 건조, 원적외선 또는 근적외선을 이용한 건조를 이용할 수 있다. 건조 온도는, 60~120℃, 70~110℃ 또는 80~100℃여도 된다. 건조 시간은, 1~60분, 2~30분 또는 5~20분이어도 된다.

[0157] 감광층(20) 상에는, 감광층(20)을 피복하는 보호 필름(30)을 더 구비하고 있어도 된다. 감광성 엘리먼트(1)는, 감광층(20)의 지지 필름(10)과 접하는 면과는 반대 측의 면에 보호 필름(30)을 적층할 수도 있다. 보호 필름(30)으로서, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 중합체 필름을 이용해도 된다. 보호 필름은, 지지 필름과 동일한 필름이어도 되고, 상이한 필름이어도 된다.

[0158] [프린트 배선판]

[0159] 본 실시형태에 관한 프린트 배선판은, 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 영구 레지스트를 구비한다. 본 실시형태에 관한 프린트 배선판은, 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 영구 레지스트를 구비하기 때문에, 영구 레지스트의 크랙의 발생을 저감시킬 수 있다.

[0160] 본 실시형태에 관한 프린트 배선판의 제조 방법은, 기관 상에, 상술한 감광성 수지 조성물 또는 상술한 감광성 엘리먼트를 이용하여 감광층을 형성하는 공정과, 감광층을 노광 및 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과, 레지스트 패턴을 경화하여 영구 레지스트를 형성하는 공정을 구비한다. 이하, 각 공정의 일례에 대하여 설명한다.

[0161] 먼저, 기관으로서, 구리 피복 적층판 등의 금속 피복 적층판을 준비하고, 그 기관 상에, 감광층을 형성한다. 감광성 수지 조성물을 이용하는 경우, 스크린 인쇄법, 스프레이법, 롤 코트법, 커튼 코트법, 정전 도장법 등의 방법으로, 기관 상에 감광성 수지 조성물을 도포하고, 형성된 도막을 60~110℃에서 건조시켜, 감광층을 형성해도 된다. 도막의 두께는, 10~200 μm, 15~150 μm, 20~100 μm 또는 23~50 μm여도 된다. 감광성 엘리먼트를 이용하는 경우, 래미네이터를 이용하여 감광성 엘리먼트의 감광층을 기관 상에 열 래미네이팅함으로써, 감광층을 형성해도 된다.

[0162] 다음으로, 감광층에 네거티브 마스크를 직접 접촉 또는 지지 필름 등의 투명한 필름을 개재하여 접촉시키고, 활성광선을 조사하여 노광한 후, 미노광부를 현상액으로 용해 제거하여 레지스트 패턴을 형성한다. 활성광선으로

서는, 예를 들면, 전자선, 자외선, X선 등을 들 수 있고, 바람직하게는 자외선이다. 광원으로서, 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 할로젠 램프 등을 사용할 수 있다. 노광량은, 10~2000mJ/cm², 100~1500mJ/cm² 또는 300~1000mJ/cm²여도 된다. 현상 방법으로서, 예를 들면, 디핑법 및 스프레이법을 들 수 있다. 현상액으로서, 예를 들면, 수산화 칼륨, 수산화 나트륨, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 수산화 테트라메틸암모늄 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.

[0163] 다음으로, 형성된 레지스트 패턴에 대하여, 후노광 및 후가열 중 적어도 일방의 처리를 함으로써 충분히 경화시켜 영구 레지스트를 형성할 수 있다. 후노광의 노광량은, 100~5000mJ/cm², 500~2000mJ/cm² 또는 700~1500mJ/cm²여도 된다. 후가열의 가열 온도는, 100~200℃, 120~180℃ 또는 135~165℃여도 된다. 후가열의 가열 시간은, 5분~12시간, 10분~6시간 또는 30분~2시간이어도 된다. 영구 레지스트의 두께는, 10~50 μm, 15~40 μm 또는 20~30 μm여도 된다. 그 후, 에칭에 의하여, 배선을 형성하고, 프린트 배선판이 제작된다.

[0164] 본 실시형태에 관한 영구 레지스트는, 반도체 소자의 층간 절연층 또는 표면 보호층으로서 이용할 수 있다. 상술한 감광성 수지 조성물의 경화막으로 형성된 층간 절연층 또는 표면 보호층을 구비하는 반도체 소자, 그 반도체 소자를 포함하는 전자 디바이스를 제작할 수 있다. 반도체 소자는, 예를 들면, 다층 배선 구조, 재배선 구조 등을 갖는, 메모리, 패키지 등이어도 된다. 전자 디바이스로서는, 예를 들면, 휴대전화, 스마트폰, 태블릿형 단말, 컴퓨터, 및 하드 디스크 서스펜션을 들 수 있다. 본 실시형태에 관한 감광성 수지 조성물에 의하여 형성되는 패턴 경화막을 구비함으로써, 신뢰성이 우수한 반도체 소자 및 전자 디바이스를 제공할 수 있다.

[0165] 실시예

[0166] 이하, 실시예에 의하여 본 개시를 더 상세하게 설명하지만, 본 개시는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0167] (합성예 1)

[0168] 교반기, 환류 냉각기 및 온도계를 구비한 플라스크에, 비스페놀 F 노블락형 에폭시 수지(상품명: EXA-7376; DIC 주식회사제; 식 (I) 중, Y¹ 및 Y²가 글리시딜기, R¹¹이 수소 원자인 구조를 갖는 비스페놀 F 노블락형 에폭시 수지; 에폭시 당량: 186g/eq) 350질량부, 아크릴산 70질량부, 메틸하이드로퀴논 0.5질량부 및 카비톨아세테이트 120질량부를 투입하고, 90℃에서 교반하여 혼합물을 완전히 용해했다. 다음으로, 얻어진 용액을 60℃로 냉각하고, 트라이페닐포스핀 2질량부를 더하여, 100℃로 가열하며, 용액의 산가가 1mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켰다. 반응 후의 용액에, 테트라하이드로 무수 프탈산(THPAC) 98질량부와 카비톨아세테이트 85질량부를 더하고, 80℃에서 6시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각하고, (A) 성분인 THPAC 변성 비스페놀 F 노블락형 에폭시아크릴레이트의 용액을 얻었다(고형분 산가: 50.0mgKOH/g; 고형분 농도: 73질량%).

[0169] [감광성 수지 조성물]

[0170] 표 1 및 2에 나타내는 배합량에 따라 각 성분을 배합하고, 3롤밀로 혼련했다. 그 후, 고형분 농도가 70질량%가 되도록 카비톨아세테이트를 더하여, 감광성 수지 조성물을 얻었다. 표 1 및 2에는, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량을 기준으로 한 경우에 있어서의 (A) 성분~(F) 성분의 고형분의 질량부를 나타낸다.

[0171] 표 1 및 2 중의 각 성분의 상세는 이하와 같다.

[0172] A-1: 합성예 1에서 얻어진 산 변성 바이닐기 함유 수지

[0173] A-2: 식 (III') 중, R¹³이 수소 원자, Y⁵가 글리시딜기인 구조를 갖는 노블락형 에폭시 수지(상품명: UE-EXP-3165; DIC 주식회사제)의 글리시딜기를 아크릴레이트화하고, 수산기를 테트라하이드로 무수 프탈산으로 변성하여 얻어진 산 변성 바이닐기 함유 수지(산가: 42.4mgKOH/g)

[0174] B-1: 비스페놀 A형 에폭시 수지(상품명: YD-8125; 닷테쓰 케미컬&머티리얼 주식회사제; 에폭시 당량: 173g/eq)

[0175] B-2: 노블락형 다관능 에폭시 수지(상품명: RE-306; 닷폰 가야쿠 주식회사제; 에폭시 당량: 270g/eq)

[0176] B-3: 비스페놀 A형 노블락 에폭시 수지(상품명: jER157S70; 미쓰비시 케미컬 주식회사제; 에폭시 당량: 210g/eq)

[0177] B-4: 비스페놀 F형 에폭시 수지(상품명: EXA-9580; DIC 주식회사제; 에폭시 당량: 360g/eq)

[0178] B-5: 4관능 에폭시 수지(상품명: jER1031S; 미쓰비시 케미컬 주식회사제; 에폭시 당량: 200g/eq)

- [0179] C-1: 2-메틸-1-[4-(메틸싸이오)페닐]-2-모폴리노-1-프로판온(상품명: 이르가큐어 907; BASF사제)
- [0180] C-2: 2,4-다이에틸싸이오잔톤(상품명: DETX-S; 닛폰 가야쿠 주식회사제)
- [0181] D-1: 다이펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(상품명: DPHA; 닛폰 가야쿠 주식회사제)
- [0182] E-1: 프탈로시아닌계 안료(상품명: C. I. Pigment Blue 15; 산요 시키소 주식회사제)
- [0183] F-1: 황산 바륨 입자(상품명: B34; 사카이 가가쿠 고교 주식회사제; 평균 입경: $0.3\mu\text{m}$)
- [0184] F-2: 미처리의 실리카 입자(상품명: S0-C2; 주식회사 아드마텍스제, 평균 입경: $0.5\mu\text{m}$) 100g에 대하여, 1질량%의 바이닐트라이메톡시실레인(상품명: KBM-1003; 신에쓰 실리콘 주식회사제)을 1g 첨가하고, 80°C 에서 30분간 교반하여 얻어진, 바이닐실레인 화합물에서 유래하는 바이닐기를 갖는 실리카 필러
- [0185] F-3: 바이닐트라이메톡시실레인을 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인(상품명: KBM-403; 신에쓰 실리콘 주식회사제)으로 변경한 것 이외에, F-2와 동일하게 하여 얻어진, 에폭시기를 갖는 실리카 필러
- [0186] F-4: 바이닐트라이메톡시실레인을 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인(상품명: KBM-502; 신에쓰 실리콘 주식회사제)으로 변경한 것 이외에, F-2와 동일하게 하여 얻어진, 메타크릴로일기를 갖는 실리카 필러
- [0187] F-5: 바이닐트라이메톡시실레인을 N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실레인(상품명: KBM-573; 신에쓰 실리콘 주식회사제)으로 변경한 것 이외에, F-2와 동일하게 하여 얻어진, 페닐아미노기를 갖는 실리카 필러
- [0188] F-6: 미처리의 실리카 입자(상품명: S0-C2; 주식회사 아드마텍스제, 평균 입경: $0.5\mu\text{m}$)
- [0189] 표 1 및 2에 나타나는 당량비, 즉 (A) 성분에 포함되는 카복시기에 대한 (B) 성분에 포함되는 에폭시기의 당량비는, 이하와 같이 (A) 성분의 카복시기의 양 및 (B) 성분의 에폭시기의 양을 각각 계산하고 나서 산출되었다.
- [0190] 카복시기의 양(mmol)=(A) 성분의 질량부(g) \times (A) 성분의 산가(mgKOH/g)/KOH의 분자량
- [0191] 에폭시기의 양(mmol)=(B) 성분의 질량부(g)/(B) 성분의 에폭시 당량(g/eq) \times 1000
- [0192] 실시예 1을 예로 한 경우, (A) 성분의 질량부(고형분)는, $26.9(\text{g})$ 이며, (A) 성분의 산가(고형분)는, $50(\text{mgKOH/g})$ 이고, KOH의 분자량은 56.11 인 점에서, (A) 성분의 카복시기의 양은, $26.9 \times 50 / 56.11 = 23.97(\text{mmol})$ 이었다. (B) 성분의 질량부(고형분)는, $6.2(\text{g})$ 이며, (B) 성분의 에폭시 당량은 173g/eq 인 점에서, (B) 성분의 에폭시기의 양은, $6.2 / 173 \times 1000 = 35.84(\text{mmol})$ 였다. 따라서, 실시예 1에 있어서, (A) 성분의 카복시기에 대한 (B) 성분의 에폭시기의 당량비는, 1.50 이었다.
- [0193] 감광성 수지 조성물을 이용하여, 하기에 나타내는 조건에서 각 평가를 행했다. 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.
- [0194] (시험편 1의 제작)
- [0195] 실시예 및 비교예의 감광성 수지 조성물을, 두께 0.6mm 의 구리 피복 적층 기판(유리 에폭시체에 배치된 구리박을 구비하는 구리 피복 적층 기판, 쇼와 덴코 머티리얼즈 주식회사제, 상품명: MCL-E-67)에, 건조 후의 두께가 $35\mu\text{m}$ 가 되도록 스크린 인쇄법으로 도포한 후, 80°C 에서 20분간 열풍 순환식 건조기를 이용하여 건조시켜 감광층을 형성했다. 다음으로, 얻어진 감광층에 소정의 패턴을 갖는 네거티브 마스크를 밀착시키고, 자외선 노광 장치를 이용하여 600mJ/cm^2 의 노광량으로 노광했다. 그 후, 1질량%의 탄산 나트륨 수용액으로 60초간, $1.765 \times 10^5\text{Pa}$ 의 압력으로 스프레이 현상하고, 미노광부를 용해 현상했다. 다음으로, 자외선 노광 장치를 이용하여 1000mJ/cm^2 의 노광량으로 노광하고, 150°C 에서 1시간 가열하여, 영구 레지스트를 갖는 시험편 1을 제작했다.
- [0196] (내크랙성)
- [0197] 시험편 1에 대하여, -65°C 에서 30분간 및 150°C 에서 30분간을 1사이클로 하여 온도 사이클 시험을 실시하고, 1000사이클, 2000사이클 및 3000사이클의 시점에서 영구 레지스트를 육안 및 광학 현미경으로 관찰하여, 이하의 기준으로 내크랙성을 평가했다.
- [0198] S: 3000사이클에서 크랙의 발생이 확인되지 않았다.
- [0199] A: 2000사이클에서 크랙의 발생이 확인되지 않았지만, 3000사이클에서 크랙의 발생이 확인되었다.
- [0200] B: 1000사이클에서 크랙의 발생이 확인되지 않았지만, 2000사이클에서 크랙의 발생이 확인되었다.

- [0201] C: 1000사이클에서 크랙의 발생이 확인되었다.
- [0202] (현상성)
- [0203] 실시예 및 비교예의 감광성 수지 조성물을, 구리 피복 적층 기관(쇼와 덴코 머티리얼즈 주식회사제, 상품명: MCL-E-67)에, 건조 후의 두께가 15 μm 가 되도록 스크린 인쇄법으로 도포한 후, 75 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 열풍 순환식 건조기를 이용하여 건조시켜 감광층을 형성했다. 다음으로, 얻어진 감광층에, 1 \times 1cm의 정사각형의 면적에 직경 80 μm 의 광비투과부가 점재하는 네거티브 마스크를 통하여 적산 노광량 100mJ/cm²의 자외선을 조사했다. 그 후, 1질량%의 탄산 나트륨 수용액으로 60초간, 1.8kgf/cm²의 압력으로 스프레이 현상하고, 미노광부를 용해 현상하여 시험편 2를 제작했다. 그 후, SEM(주식회사 하이테크로지스제, 형번: S4200, 전계 방출형 주사 전자 현미경)을 이용하여, 시험편 2의 개구부를 1만배로 관찰하고, 레지스트 잔사의 나머지 정도에 근거하여, 이하의 기준으로 현상성을 평가했다.
- [0204] S: 1시야에서 잔사가 0개였다.
- [0205] A: 1시야에서 잔사가 1개 이상, 5개 미만이었다.
- [0206] B: 1시야에서 잔사가 5개 이상, 10개 미만이었다.
- [0207] C: 1시야에서 잔사가 10개 이상이었다.
- [0208] (해상성)
- [0209] 네거티브 마스크로서, 소정 사이즈의 개구 패턴(개구 직경 사이즈: 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 150, 200 μm)을 갖는 네거티브 마스크를 사용한 것 이외에는, 상기 시험편 1과 동일하게 하여, 소정 사이즈의 개구 패턴이 형성된 경화막을 갖는 시험편 3을 제작했다. 시험편 3을, 광학 현미경을 이용하여 관찰하고, 이하의 기준으로 해상성을 평가했다.
- [0210] A: 개구되는 마스크 직경의 최소 직경이 35 μm 이하였다.
- [0211] B: 개구되는 마스크 직경의 최소 직경이 35 μm 초과, 55 μm 이하였다.
- [0212] C: 개구되는 마스크 직경의 최소 직경이 55 μm 를 초과했다.
- [0213] (땀납 내열성)
- [0214] 시험편 1에 수용성 플럭스를 도포하고, 265 $^{\circ}\text{C}$ 의 땀납조(槽)에 10초간 침지했다. 이것을 1사이클로 하여, 6사이클 반복한 후, 영구 레지스트의 외관을 육안으로 관찰하여, 이하의 기준으로 땀납 내열성을 평가했다.
- [0215] A: 영구 레지스트 30cm \times 30cm 내에, 외관 변화는 없었다.
- [0216] B: 영구 레지스트 30cm \times 30cm 내에, 도막의 들뜸 또는 블리스터(blister)가 1개~5개 발생했다.
- [0217] C: 영구 레지스트 30cm \times 30cm 내에, 도막의 들뜸 또는 블리스터가 6개 이상 발생했다.
- [0218] (내용제성)
- [0219] 시험편 1을 아이소프로필알코올에 실온에서 30분간 침지하고, 영구 레지스트의 외관에 이상이 없는지를 확인한 후, 셀로판 테이프에 의하여 박리 시험을 행했다. 이하의 기준으로 내용제성을 평가했다.
- [0220] A: 영구 레지스트의 외관에 이상이 없고, 박리가 발생하지 않았다.
- [0221] B: 영구 레지스트의 외관에 약간 미세한 변화가 발생했다.
- [0222] C: 영구 레지스트의 외관에 이상이 있거나, 또는, 박리가 발생했다.
- [0223] (내산성)
- [0224] 시험편 1을 10질량% 염산 수용액에 실온에서 30분간 침지하고, 영구 레지스트의 외관에 이상이 없는지를 확인한 후, 셀로판 테이프에 의하여 박리 시험을 행했다. 이하의 기준으로 내산성을 평가했다.
- [0225] A: 영구 레지스트의 외관에 이상이 없고, 박리가 발생하지 않았다.
- [0226] B: 영구 레지스트의 외관에 약간 미세한 변화가 발생했다.

[0227] C: 영구 레지스트의 외관에 이상이 있거나, 또는, 박리가 발생했다.

[0228] (내알칼리성)

[0229] 시험편 1을 5질량% 수산화 나트륨 수용액에 실온에서 30분간 침지하고, 영구 레지스트의 외관에 이상이 없음을 확인한 후, 셀로판 테이프에 의하여 박리 시험을 행했다. 이하의 기준으로 내알칼리성을 평가했다.

[0230] A: 영구 레지스트의 외관에 이상이 없고, 박리가 발생하지 않았다.

[0231] B: 영구 레지스트의 외관에 약간 미세한 변화가 발생했다.

[0232] C: 영구 레지스트의 외관에 이상이 있거나, 또는, 박리가 발생했다.

[0233] (전기 절연성)

[0234] 구리 피복 적층 기판 대신에, 빗형 전극(라인/스페이스=10 μm/10 μm)이 형성된 비스말레이미드트라이아진 기판을 이용한 것 이외에는, 시험편 1과 동일하게 하여, 시험편 4를 형성했다. 다음으로, 시험편 4를 135℃, 85%, 5V의 조건하에 노출시켰다. 그 후, 영구 레지스트에 있어서의 마이그레이션의 발생의 정도를, 100배의 금속 현미경에 의하여 관찰하고, 이하의 기준으로 전기 절연성을 평가했다.

[0235] A: 200시간을 초과해도 영구 레지스트에 마이그레이션이 발생하지 않은 상태로, 저항값이 10⁻⁶ Ω 이하로 저하되는 경우가 없었다.

[0236] B: 100시간 이상 200시간 미만, 영구 레지스트에 마이그레이션이 발생하지 않은 상태로, 저항값이 10⁻⁶ Ω 이하로 저하되는 경우가 없었다.

[0237] C: 100시간 미만에, 영구 레지스트에 마이그레이션이 발생하여, 저항값이 10⁻⁶ Ω 이하로 저하되었다.

[0238] [표 1]

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(A)	A-1	26.90	26.90	26.90	26.90	-	18.83	26.90	26.90	26.90	26.90	26.90	26.90
	A-2	-	-	-	-	26.90	8.07	-	-	-	-	-	-
(B)	B-1	6.20	8.29	10.35	16.57	14.05	15.84	29.03	-	-	-	-	16.57
	B-2	-	-	-	-	-	-	-	25.83	-	-	-	9.89
	B-3	-	-	-	-	-	-	-	-	20.10	-	-	-
	B-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.50	-	21.32
	B-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19.16	-
(C)	C-1	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77
	C-2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
(D)	D-1	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30
(E)	E-1	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05
(F)	F-1	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	-
	F-2	25.88	25.88	25.88	25.88	25.88	25.88	25.88	25.88	25.88	25.88	25.88	37.25
당량비	1.50	2.00	2.50	4.00	4.00	4.00	7.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
내크랙성	B	A	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
현상성	A	A	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
해상성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
땀납 내열성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
내용제성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
내산성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
내알칼리성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
전기 절연성	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0239]

[0240] [표 2]

비교예		1	2	3	4	5	6	7
(A)	A-1	26.90	26.90	26.90	26.90	26.90	26.90	26.90
(B)	B-1	4.15	33.18	16.57	16.57	16.57	16.57	16.57
(C)	C-1	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77
	C-2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
(D)	D-1	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30
(E)	E-1	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05	3.05
(F)	F-1	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	11.37	37.25
	F-2	25.88	25.88	-	-	-	-	-
	F-3	-	-	25.88	-	-	-	-
	F-4	-	-	-	25.88	-	-	-
	F-5	-	-	-	-	25.88	-	-
	F-6	-	-	-	-	-	25.88	-
당량비		1.00	8.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
내크랙성	C	A	A	A	A	C	C	
현상성	A	C	C	C	C	C	C	
해상성	A	C	C	C	C	C	C	
땀납 내열성	A	C	A	A	A	A	A	
내용제성	A	C	A	A	A	A	A	
내산성	A	C	A	A	A	A	A	
내알칼리성	A	C	A	A	A	A	A	
전기 절연성	C	A	A	A	A	A	A	

[0241]

[0242] 표 1 및 2에 의하여, 실시예의 감광성 수지 조성물은, 내크랙성이 우수한 영구 레지스트를 형성할 수 있고, 또한 현상성이 우수한 것이 확인되었다.

[0243] [감광성 엘리먼트]

[0244] 각 감광성 수지 조성물을 메틸에틸케톤으로 희석하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 상에 도포하여 90℃에서 10분 건조하며, 두께 25 μm의 감광층을 형성했다. 감광층 상에 보호 필름으로서 PET 필름을 첩합하여, 감광성 엘리먼트를 제작했다.

[0245] 감광성 엘리먼트의 감광층을 이용하여, 내크랙성, 현상성, 해상성, 땀납 내열성, 내용제성, 내산성, 내알칼리성, 및 전기 절연성을 평가한 결과, 표 1 및 2에 나타난 감광성 수지 조성물을 이용한 경우의 평가 결과와 동일한 결과가 얻어졌다. 감광층을 이용한 경우의 시험편은, 상기 감광성 엘리먼트로부터 보호 필름을 박리하고, 기관에 감광성 엘리먼트의 감광층을 열 래미네이팅하고 나서 지지 필름을 박리함으로써 기관 상에 감광층을 형성한 것 이외에는, 상기 시험편 1~4와 동일하게 하여 시험편을 제작했다.

부호의 설명

[0246] 1...감광성 엘리먼트

10...지지 필름

20...감광층

30...보호 필름

도면

도면1

