

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
G03C 1/52
G03F 7/08

(45) 공고일자 1993년 11월 10일
(11) 공고번호 특 1993-0010774

(21) 출원번호	특 1985-0008740	(65) 공개번호	특 1986-0004334
(22) 출원일자	1985년 11월 22일	(43) 공개일자	1986년 06월 20일
(30) 우선권주장	P 34 42 756.2 1984년 11월 23일 독일(DE)		
(71) 출원인	헬스트 아크티엔게젤샤프트 빌리 베틀라우퍼, 쿠르트 오일러 독일연방공화국 프랑크푸르트/마인 브뤼닝스트라세 45		

(72) 발명자 아놀트 쉬넬러
독일연방공화국 6500 마인쯔 21 아스테른 베그 41
울리히 가이슬러
독일연방공화국 호크하임/마인 6203 알테나우어 스트라세 34

(74) 대리인 이병호

심사관 : 김성완 (특자공보 제3461호)

(54) 방사선감수성 조성물, 이를 사용하여 제조한 기록물질, 및 내열성 기록 양각 상의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

방사선감수성 조성물, 이를 사용하여 제조한 기록물질, 및 내열성 기록 양각 상의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 A) 물에 불용성이고 수성 알칼리용액에 가용성인 중합체 결합제 ; 및 B) 1,2-퀴논디아지드 또는 1) 활성광선의 작용하에서 강산을 형성하는 화합물과 2) 적어도 하나의 분해 가능한 C-O-C 결합을 포함하며 액체 전개제에서의 용해도가 산의 작용으로 증가되는 화합물과의 혼합물을 주성분으로 함유하는 양성 작용성, 방사선 감수성 또는 감광성 조성물, 및 이러한 조성물층으로 피복된 지지체를 함유하며 인쇄판 및 감광성 내식막의 제조에 적합한 방사선감수성 기록물질에 관한 것이다.

양성작용성 감광성 조성물, 즉 상기에서 언급한 성분을 함유하며 그의 감광성층이 노출된 부위에서 가용성인 조성물을 공지되어 있다.

이들 조성물의 거의 대다수는 페놀포름알데히드 축합생성물, 특히 노보락(novolak)을 알칼리가용성 결합제로서 함유한다. 사용할 수 있으면 문헌에 기술되어 있는 기타의 알칼리가용성 결합제로는 비닐페놀의 단독중합체 및 공중합체, 무수 말레산과 스티렌과의 공중합체, 비닐 아세테이트와 크로톤 산과의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트와 메타크릴산과의 공중합체, 또는 클로로아세트산으로 개질된 노보락이 있다. 그러나, 이들 결합제는 일반적으로 승인될 수 없었다. 공지된 거의 모든 시판품은 노보락을 함유한다. 그러나, 결합제로서 사용된 노보락은 특정 용도에 불리하다.

노보락의 근본적인 단점은 열안정성이 불충분한 점이다. 예를 들어, 감광성 내식막 공정에 의한 집적회로의 제조에서 건식 플라즈마 에칭(etching)을 이용할 경우, 사용된 감광성 내식막은 상(image)의 변형 또는 기타의 변화를 수반하지 않고 공정에서 유발되는 고온에 견디어야만 한다. 그러나, 통상적으로 사용되는 노보락은 이러한 요구에 부응하지 않는다. 노보락의 연화범위는 120 내지 130 °C이므로 온도가 이 범위를 넘어서면 내식막이 유동하기 시작한다. 이 결과, 구조가 불명확하게 되어 해상력이 나빠진다.

이와 유사한 단점은 노보락을 양성 인쇄판에 결합제로서 사용할 경우에 관찰된다.

인쇄능을 향상시키기 위하여, 전개후에 인쇄판을 약 200 내지 250 °C의 온도에서 수분 동안 굽는다. 이 단계에서, 노보락 분해과 기타 총 성분이 층으로부터 분리되어 나와 노출된 알루미늄 표면에 재침전될 수 있는데 이는 인쇄 공정에서 스커밍(scumming), 즉 상이 아닌 부분의 면적에 바람직하지 못한 잉크수용을 유도한다.

포지티브 층을 건식 내식막 공정에서 사용할 경우, 공정을 완벽하게 수행하기 위하여 층은 부드럽고 유연하여야 한다. 연이은 전기 도금 단계에 있어서, 층의 연성은 문제를 야기시킬 수 있는데, 이는 예를 들어, 저분자량 총 성분의 층으로 부터의 확산 및 내식막 가장자리의 언더컷팅(undercutting)

에 기인한다.

이러한 단점들을 극복하기 위한 많은 방법이 제안되었다.

DE-A 33 09 222(미합중국 특허 제 4,439,516호와 상응함)에서는 Q-퀴논디아지드를 폴리비닐페놀과 혼합한다. 사용된 폴리비닐페놀의 연화범위(150℃ 이상)가 높기 때문에, 수득된 감광성 내식막은 상을 조금도 변형시키지 않고 승온에 견딜 수 있지만, 동시에 이러한 유형의 감광성 내식막층의 역학적 특성에 불리한 영향을 미친다. 이들 내식막은 로울(roll) 형태의 건식내식막으로서 처리할 수 없는 데, 왜냐하면 이들 공정에서는 기재에 적층시키기 위하여 약 100 내지 130℃에서 열가소성 유동이 필요하기 때문이다. 또한, 이들 물질을 함유한 층은 부식되기 쉽고, 절단하면 쪼개지는 경향이 있다.

독일연방공화국 공개 특허 공보 제 32 31 147호(미합중국 특허 제 4,456,679호와 상응함)에는 감광성 Q-니트로카비놀 에스테르그룹 외에도, 열 작용하에서 카복실그룹과 반응시킨 다음 노출시키면 공유 결합이 형성되는 가교결합 화합물을 함유하는 양성작용성 혼합물이 기술되어 있다. 이 공정의 단점은 Q니트로카비놀에스테르의 감광도가 낮다는 점과 상 형성적 노출 및 전개후에 내식막 층의 열 가교 결합을 위하여 2차적인 전면 노출이 필요하다는 점이다.

또한, 독일연방공화국 공개 특허 공보 제 30 39 926호(미합중국 특허 제 4,387,152호와 상응함) 및 제 32 46 037호에는 가교결합 가능한 메틸올그룹, 메틸올에테르그룹 또는 메틸올에스테르 그룹을 함유한 저분자량 화합물이 기술되어 있는데, 이들 화합물은 Q-퀴논디아지드와 노보락과의 혼합물에 첨가제로 사용되며, 승온하에서 노보락과 열 가교결합하여 인쇄능을 더욱 향상시킨다. 그러나, 베이킹 단계 또는 전기도금조에서 이들 첨가제가 층으로부터 분리되어 나와 문제를 야기시킬 수 있다.

미리 공보되지 않은 선행 독일연방공화국 공개 특허 공보 제 33 28 443호에는 에틸렌성 불포화 중합성 화합물, 통상의 결합제 및 광개시제 외에도 일반식 $-CH_2OR$ (여기에서, R은 수소, 알킬그룹, 아실그룹 또는 하이드록시알킬그룹이다)의 열 가교결합 가능한 측쇄 그룹을 갖는 결합체를 함유하는 광중합성 혼합물이 기술되어 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 명세서의 서두에서 기술한 형태의 양성작용성 방사선감수성 조성물을 제공하는 것인데, 본 발명에 따른 조성물은 해상력이 높고 열에 대한 안정성이 우수하며 용매, 에칭용액 및 전기도금조에 대한 내성이 우수한 내식막 또는 양각상(relief image)을 제조할 수 있으며, 가열시 휘발성 생성물을 방출함으로써 상의 바탕을 손상시키는 성분을 전혀 함유하지 않는다.

상기의 목적을 성취하기 위하여 하기의 성분을 함유한 방사선감수성 조성물을 제공한다.:

A) 물에 불용성이고 수성 알칼리 용액에 가용성인 중합체 결합제; 및

B) 1,2-퀴논디아지드 또는 1)활성광선의 작용하에서 강산을 형성하는 화합물과 2)적어도 하나의 C-O-C결합을 포함하며 액체 전개제에서의 용해도가 산의 작용으로 증가되는 화합물과의 혼합물.

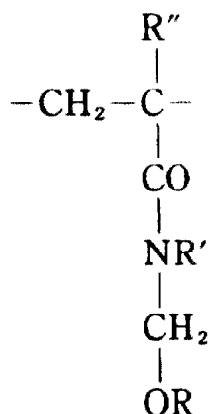
본 발명에 따른 조성물에 있어서, 결합제는 일반식 $-CH_2OR$ (여기에서, R은 수소, 저급알킬그룹, 아실그룹 또는 하이드록시알킬그룹이다)의 가교결합 측쇄 그룹을 갖는 중합체이다.

또한, 본 발명에 따라, 지지체와 상기에서 언급한 방사선감수성층으로 이루어진 방사선감수성 기록 물질을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기에서 설명한 기록 물질을 상 형성적으로 노출시킨 다음, 수성 알칼리 전개제 용액으로 전개시키고, 이어서 수득된 양각상을 승온에서 가열함을 특징으로 하여 내열성 기록 양각상을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명에 다른 방법에 있어서, 감광성 내식막 층은 일반식 $-CH_2OR$ (여기에서, R은 수소, 저급알킬그룹, 아실그룹 또는 하이드록시알킬그룹이다)의 가교결합 측쇄그룹을 갖는 중합체를 결합체로서 함유하고, 전개시킨 층은 80 내지 250℃의 온도로 2 내지 60분동안 가열한다. 가교 결합 $-CH_2OR$ 그룹은 보통 방향족 환의 탄소원자에 결합시키거나, 아미드 질소원자에 결합시킨다.

중합체는 일반식 (I)의 단위를 갖는 공중합체인 것이 바람직하다.



상기식에서, R'은 수소원자 또는 알킬그룹이고, R''은 수소원자 또는 메틸그룹이고, R은 상기에서 정의한 바와 같다.

R'이 알킬그룹인 경우, 일반적으로 1 내지 6개, 바람직하기로는 1 또는 2개의 탄소원자를 함유한다. 특히 바람직한 예는 R'이 수소 또는 메틸인 화합물이다.

R이 알킬그룹인 경우에는 일반적으로 1 내지 6개, 바람직하기로는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하고; R이 아실그룹인 경우에는 일반적으로 1 내지 4개, 바람직하기로는 1 또는 2개의 탄소원자를 함유한다. 일반적으로 바람직한 화합물은 R이 알킬인 화합물이다.

공중합체는 상기 일반식(1)의 단위외에도 다른 단위를 더 포함할 수 있다.

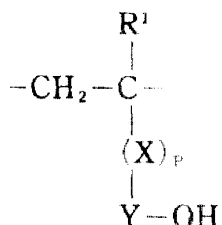
상기에서 언급한 단량체 단위를 포함한 중합체를 유리 하이드록실그룹 또는 유리 카복실그룹을 갖는 중합체 존재하에서 가열시키면, 가교결합된 생성물이 수득된다. 따라서, 이들 생성물은 상기와 같은 치환체를 갖는 중합체 결합체와의 혼합물로서 존재할 수 있다. 특히 바람직한 결합체는 하나의 분자 내에 두가지 유형의 관능성 단위, 즉 일반식(1)의 단위 및 유리 OH 그룹 또는 COOH 그룹을 갖는 단위를 모두 포함하는 결합체이다.

지방족 하이드록시그룹을 갖는 화합물 및 방향족 하이드록시그룹을 갖는 화합물은 유리 하이드록시그룹을 갖는 단량체 단위로서 사용할 수 있다.

지방족 하이드록시그룹을 갖는 단위의 예로는 하이드록시알킬 아크릴레이트, 하이드록시알킬 메타크릴레이트, 하이드록시알콕시알킬 아크릴레이트, 하이드록시알콕시알킬 메타크릴레이트, 글리세롤 모노아크릴레이트, 글리세롤 모노메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노아크릴레이트, 트리메틸올프로판 모노메타크릴레이트, 하이드록시알킬 비닐 에테르 및 비닐 알콜이 있다.

일반적으로 방향족 하이드록시그룹을 갖는 단위가 바람직하는데, 왜냐하면 알칼리성 매질에서의 목적한 용해도를 제공하기 때문이다.

방향족 하이드록시그룹을 갖는 적절한 단위는 하기 일반식에 상응한다:



상기식에서, R'은 수소원자, 알킬그룹, 할로겐원자 또는 시아노 그룹이고; Y는 치환되거나 비치환된 단핵 또는 이핵 방향족 그룹이고; X는 2가의 결합원소이고; P는 0 또는 1이다.

Y는 할로겐원자 또는 C₁ 내지 C₄의 알킬 또는 알콕시그룹으로 임의 치환된 단핵 방향족 그룹이 바람직하다. 이핵 그룹도 동일한 방법으로 치환될 수 있다. X는 산 아마이드 그룹 또는 카복실산 에스테르 잔기이거나, 이들을 함유하는 것이 바람직하다.

이러한 단위의 바람직한 예로는 N-(4-하이드록시페닐) 메타크릴아미드, N-(3-하이드록시페닐) 아크릴아미드, N-(5-하이드록시나프트-1-일)-메타크릴아미드, Q-, m- 및 p-하이드록시페닐 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-(3'-하이드록시벤조일옥시) 프로필 메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-(2'-하이드록시나프토일옥시) 프로필메타크릴레이트 및 Q-, m- 및 p-하이드록시스티렌이 있다.

유리 카복실그룹을 갖는 적절한 단량체 단위로는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 비닐벤조산, 4-(아크릴아미도) 베조산 및 4-(메타크릴-아미도) 벤조산 단위가 포함된다.

공중합체는 가교결합 가능한 치환된 메타크릴아미드 또는 아크릴아미드 단위 및 유리 하이드록시 그룹 및/또는 카복실그룹을 갖는 단위 외에도 다른 단위를 더욱 함유할 수 있다.

다른 적절한 단위를 형성하는 화합물의 예로는 스티렌, -클로로스티렌, -메틸스티렌, 2-, 3- 또는 4-클로로메틸 스티렌, 4-브로모스티렌, 메틸비닐 에테르, 에틸비닐 에테르, 프로필비닐 에테르, 부틸비닐 에테르, 아크릴로니트릴, 아크롤레인, 부타디엔, 아크릴산과 메타크릴산의 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 및 2-에틸헥실 에스테르, 비닐 아세테이트, 비닐-이소부틸 케톤, 무수 말레산, 에틸렌 및 프로필렌이 포함된다. 이들 중에서 아크릴 및 메타크릴산 에스테르, 특히 4 내지 12개의 탄소원자를 갖는 에스테르, 및 스티렌이 특히 바람직하다.

조성물을 가열하였을 때에 형성되는 가교결합 밀도는 중합체 분자중에 함유된 가교결합 그룹 및 가교결합 가능한 그룹의 수에 의존하며, 카복실산 그룹 및/또는 OH 그룹에 대한 치환된 산 아마이드 그룹의 비율에 의존한다. COOH 또는 OH에 대한 ROCH₂NR'의 몰 비율은 0.1:1 내지 1.5:1, 바람직하기로는 0.2:1 내지 1.0:1이 유리하다.

공중합체중에 존재하는 카복실그룹함유 단위 또는 페놀성 하이드록시그룹함유 단위의 양적비율은 유기 용매가 존재하지 않는 것이 바람직한 수성 알칼리용액으로 문제점이 없이 빠른 속도로 전개시키고, 비노출된 면적의 과잉 전개를 최대한 방지하는 데에 필요한 양으로 결정한다. 또한, 이들 특성은 중합체 및 기타 충성분의 평균분자량에 의해 영향을 받는다. 카복실그룹 함유 단위를 사용할 경우, 일반적으로 산의 수는 50 내지 300, 바람직하기로는 100 내지 220이어야 한다.

하이드록시그룹 함유 단위를 사용할 경우, 상응하는 애수는 100 내지 400, 바람직하기로는 150 내지 300이어야 한다. 유기용매가 함유된 전개제를 사용할 경우에는 산의 수 또는 애의 수가 더욱 적을

수 있다.

바람직한 3원공중합체는 가교결합 가능한 치환된 산 아미드단위를 약 2 내지 50몰%, 바람직하기로는 약 5 내지 40몰%의 양으로 함유하는 것이 일반적이다. 카복실단위 및/또는 애단위의 비율은 상기에서 언급한 산의 수 또는 애의 수와 상응한다. 카복시그룹 함유 단위만을 사용할 경우, 이들 단위는 보통 5 내지 50몰%, 바람직하기로는 10 내지 40몰%의 양으로 존재한다. 애단위를 갖는 공중합체는 보통 20 내지 95몰%, 바람직하기로는 30 내지 80몰%의 양으로 존재한다.

공중합체의 분자량은 광범위하게 변화시킬 수 있다. 분자량이 500 내지 200,000, 특히 2,000 내지 100,000인 중합체가 바람직하다. 결합제는 양이온성 개시제 또는 유리 라디칼 개시제 존재하에서 상응하는 단량체를 교상중합, 유화중합 또는 용액중합하여 제조하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 조성물은 상기에서 언급한 경합제를 수성 알킬리 전개제 용액에서의 용해도가 노출에 의해 증가되는 감광성 화합물 또는 혼합물과 혼합하여 제조한다. 예를 들면 Q-퀴논디아지드 또는 광분해성 산 공여체와 산으로 분해할 수 있는 화합물과의 혼합물을 결합제와 혼합한다.

바람직하게 사용되는 Q-퀴논디아지드의 예는 나프록시논-(1,2)-디아지드-(2)-4- 또는 -5-설폰산 에스테르 또는 아미드이다. 이들 중에서 에스테르, 특히 5-설폰산의 에스테르가 특히 바람직하다. 이러한 유형의 적절한 화합물은 공지의 화합물로서, 예를 들어 독일연방공화국 특허 제 938,233호 및 독일연방공화국 공개 특허 공보 제 21 31 377호, 제 25 47 905호 및 제 28 28 017호에 기술되어 있다.

Q-퀴논디아지드 화합물의 양은 일반적으로 조성물중의 비휘발성 성분내 대하여 3 내지 50중량%, 바람직하기로는 7 내지 35중량%이다.

또한, 산으로 분해할 수 있는 화합물을 기본으로 하는 물질을 본 발명의 조성물에 사용하면 우수한 결과가 수득된다.

산으로 분해할 수 있는 화합물은 무엇보다도 먼저 하기의 조건을 만족하는 화합물이어야 한다:

a) 적어도 하나의 Q-카복실산 에스테르 및/또는 카복실산 아미드 아세탈잔기를 갖는 화합물: 당해 화합물은 중합체 특성을 지닐 수 있고, 언급한 잔기는 주쇄에 대하여 결합원소로서 존재하거나 측쇄 치환체로서 존재할 수 있다.

b) 주쇄에 순환적 아세탈 및/또는 케탈 잔기를 올리고며 또는 중합체 화합물.

c) 적어도 하나의 에놀에테르 또는 N-아실아미노카보네이트 잔기를 갖는 화합물.

유형 a)에 상응하는, 산으로 분해할 수 있는 화합물은 방사선감수성 조성물중의 성분으로서 사용하며, 이는 유럽 공개공보 제 0 022 571호에 상세히 기술되어 있고: 유형 b)의 화합물을 함유하는 조성물은 독일연방공화국 특허 제 23 06 248호 및 제 27 18 254호에 기술되어 있고: 유형c)의 화합물은 유럽 공개 공보 제 0 006 626호 및 제 0 006 627호에 기술되어 있다.

결합제 및 분해가능한 화합물의 형태와 양은 의도된 용도에 따라 다를 수 있지만, 결합제는 바람직하기로는 30 내지 90중량%, 특히 바람직하기로는 55 내지 85중량%의 비율로 존재한다. 분해가능한 화합물의 비율은 5 내지 70중량%, 바람직하기로는 5 내지 40중량%의 범위에서 변화시킬 수 있다.

수많은 기타의 올리고머 및 중합체를 추가로 사용할 수 있는데, 예를 들면, 노보락 형태의 페놀수지 또는 비닐중합체(예:폴리비닐 아세탈, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 에테르 및 폴리비닐 피롤리돈)이며, 이들은 공단량체에 의해 개질될 수 있다.

이들 첨가제의 가장 바람직한 비율은 사용에 관련된 요구조건에 의존하고, 전개조건에 미치는 영향에 의존하는데, 가교결합 그룹을 갖는 중합체의 20%를 넘지 않는다. 유연성, 접착성, 광택 등과 같은 특정한 요구조건에 부응하기 위하여, 감광성 층은 예를 들어 폴리글리콜, 셀룰로오스 에테르(예:에틸 셀룰로오스), 계면활성제, 염료 및 미분된 안료와 같은 물질을 추가로 소량 함유할 수 있다.

방사선을 조사할 경우에 강산을 형성하거나 분해시키는 것이 바람직한 방사선감수성 성분으로서는 다수의 공지된 화합물 및 혼합물이 적절하며, 예를 들면, 디아조늄, 포스포늄, 설포늄 및 아이오도늄의 염, 할로겐 화합물, Q-퀴논디아지드 설포콜로라이드 및 유기 금속/유기 할로겐 혼합물이다.

상기에서 언급한 디아조늄, 포스포늄, 설포늄 및 아이오도늄 화합물은 유기용매에 가용성인 그의 염의 형태로 사용하는 것이 일반적인데, 이는 보통 착산(Complex acid)(예:사물화붕산, 육불화인산, 육불화안티몬산 및 육불화비산)으로 분리하여 수득한 생성물이다.

원칙적으로, 할로겐화수소산을 형성하는 할로겐함유 방사선감수성 화합물로는 광화학 유리 라디칼 개시제로서도 공지되어 있는 유기 할로겐 화합물, 예를 들어 원자상이나 방향족 환중에 하나 이상의 할로겐원자를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 화합물의 예는 미합중국 특허 제 3,515,552호, 제 3,536,489호 및 제 3,779,778호 : 독일연방공화국 특허 제 26 10 842호 및 독일연방공화국 공개 특허 공보 제 22 43 621호, 제 27 18 259호 및 제 33 37 024호에 기술되어 있다. 이들 화합물중에서, 트리아진 핵중에 하나의 방향족 또는 불포화 치환체 및 두 개의 할로겐 메틸그룹(특히, 트리클로로메틸그룹)을 함유한 S-트리아진 유도체 [참조:독일연방공화국 공개 특허 공보 제 27 18 259호 및 제 33 37 024호]가 바람직하다. 또한, 이들 할로겐함유 화합물의 작용은 공지의 감광제에 의하여 스펙트럼적으로 영향을 받고 증강될 수 있다.

적절한 산 공여체의 예를 들면, 4-(디-n-프로필아미노)-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트, 4-p-톨릴메트캅토-2,5-디에톡시-벤젠 디아조늄헥사플루오로포스페이트, 4-p-톨릴메트캅토-2,5-디에톡시-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트, 디페닐아민-4-디아조늄 설페이트, 4-메틸-6-트리클로로메틸-2-피론, 4-(3,4,5-트리메톡시스티릴)-6-트리클로로메틸-2-피론, 4-(4-메톡시스티릴)-6-(3,3,3-

트리클로로프로페닐)-2-피론, 2-트리클로로메틸벤즈이미다졸, 2-트리브로모메틸퀴놀린, 2,4-디메틸-1-트리브로모아세틸벤젠, 3-니트로-1-트리브로모아세틸벤젠, 4-디브로모아세틸-벤조산, 1,4-비스-디브로모메틸벤젠, 트리스-디브로모메틸-S-트리아진, 2-(6-메톡시-나프트-2-일)-, 2-(나프트-1-일)-, 2-(나프트-2-일)-, 2-(4-에톡시메틸-나프트-1-일)-, 2-(벤조피란-3-일)-, 2-(4-메톡시-안트라크-1-일)-, 2-(4-스티릴-페닐)-, 2-(페난트르-9-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-S-트리아진 및 실시예에 특기된 화합물이다.

또한, 산 공여체의 양은 그의 화학적 특성 및 혼합물의 구성에 따라 광범위하게 변화시킬 수 있다. 고체 전체를 기준으로 하여 약 0.1 내지 10중량%, 바람직하기로는 0.2 내지 5중량%를 사용하면 좋은 결과가 수득된다. 특히, 두께가 10 μ m 이상인 복사층의 경우에는 비교적 소량의 산 공여체를 사용하는 것이 바람직하다.

감광성 조성물은 가용성 또는 미분된 분산성 염료와 추가로 혼합할 수 있고, 또한, 의도한 목적에 따라 UV 흡광제와도 혼합할 수 있다. 유용한 것으로 밝혀진 염료는 트리페닐메탄 염료, 특히 그들의 카비놀 기재 형태이다. 성분들의 가장 바람직한 양적 비율은 각 경우에 있어서 예비시험을 거쳐 쉽게 결정할 수 있다.

복사공정에서 공업적으로 통상 사용하는 물질이라면 어느 것이라도 감광성 조성물중 지지체로서 사용하기에 적합하다. 예로는 플라스틱 필름, 구리로 피복된 절연판, 기계적 또는 전기 화학적으로 무늬를 넣고, 경우에 따라서는 양극 산화한 알루미늄, 목재, 세라믹, 유리 및 규소를 들 수 있으며, 이들의 표면을 화학적으로 전환시켜, 예를 들어 질화규소 또는 이산화규소를 형성할 수 있다.

두께가 10 μ m 이상인 층에 사용하기에 바람직한 지지체는 플라스틱 필름으로서, 이는 전사층(transfer layer)의 일시적인 지지체로서 사용된다. 이러한 목적 뿐만 아니라 색 교정 필름(color proofing film) 용으로 폴리에스테르 필름(예: 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름)이 바람직하다. 또한, 폴리올레핀 필름(예: 폴리프로필렌 필름)도 적합하다. 층의 두께가 약 10 μ m 이하인 경우에는 대부분 금속 지지체를 사용한다. 옵셋 인쇄판에 사용할 수 있는 지지체 물질은 기계적 또는 화학적으로 무늬를 넣고, 경우에 따라서는 양극 산화한 알루미늄을 함유하는데, 언급한 알루미늄은 예를 들어 폴리비닐 포스포산, 규산염 또는 인산염을 사용하여 화학적으로 미리 처리할 수 있다.

직접 피복할 수 있거나, 일시적인 지지체로부터 한쪽 또는 양쪽 면이 구리피복된 절연판을 갖는 회로판으로, 접착력 증가를 위하여 미리 처리하였을 수 있는 유리 또는 세라믹 물질로, 및 규소 웨이퍼로 층 전사하여 피복할 수 있다. 또한, 목재, 직물 및 투시촬영에 의해 유리하게 상이 형성되며 알칼리성 전해질의 작용에 대하여 내성인 많은 물질의 표면을 피복할 수 있다.

본 발명에 따른 조성물은 용액으로서 사용하거나 고체 형태로 사용하는 것에 관계없이 건식 내식막으로서 보존수명이 우수하다. 이는 수 개월 동안 보존한 후에도 아무런 문제없이 쉽게 처리할 수 있다. 적층성, 전개성 및 과잉전개에 대한 내성이 있어서, 갓 제조한 층과 비교하여 차이가 없다.

통상의 광원(예: 형광 투브, 펄스 크세논 램프, 금속 할라이드 첨가 고압 수은증기 램프 및 탄소 아크 램프)를 사용하여 노출시킬 수 있다.

본 명세서에서 용어 "조사(irradiation)"는 파장이 약 500nm 미만인 활성 전자기 방사선의 작용에 관한 것이다. 이 범위의 파장을 방사하는 방사선원이라면 어느 것이라도 기본적으로 적절하다.

레이저 조사장치, 특히, 방사선원이라면 어느 것이라도 기본적으로 적절하다.

레이저 조사장치, 특히, 방사선원으로서 아르곤이온 레이저가 장치된 자동 처리단위를 사용하는 것이 유리하다.

또한, 전자 비임(electron beam)을 사용하여 조사할 수도 있다. 이러한 경우에 있어서, 보통 비감광성인 산 형성화합물을 가용화 반응의 개시제로서 사용할 수 있는데, 예를 들면, 할로겐화된 방향족 화합물 또는 할로겐화된 중합체 탄화수소이다. 또한, X-선을 사용하여 상을 형성할 수도 있다.

상 형성적으로 노출 또는 조사된 층은 시판용 나프토크논디아지드 층에 사용하는 것과 실제로 동일한 전개제 및 감광성 내식막 조성물을 사용하여 공지의 방법으로 제거할 수 있거나, 신규 물질의 복사작용은 통상적인 보조제(예: 전개제)와 프로그램 통제 분무 전개장치로 유리하게 조절할 수 있다. 수성 전개제 용액은, 예를 들어, 알칼리 금속의 인산염, 알칼리 금속의 규산염 또는 알칼리 금속의 수산화물을 함유할 수 있으며, 또한 계면활성제 및 임의로는 비교적 소량의 유기용매를 더욱 함유할 수 있다. 특정한 경우에는, 용매/물 혼합물을 전개제로서 사용할 수도 있다. 가장 바람직한 전개제는 각 경우에 사용한 층으로 수행되는 시험을 통하여 선택할 수 있다. 경우에 따라서는 전개를 기계적으로 도울 수 있다.

양성작용성 물질을 사용하면, 상 형성을 위한 첫 번째 노출 후에 남아있는 내식막 층을, 임의로는 애칭 또는 금속침전단계를 수행한 후에 또 다른 노출단계에 의하여 더욱 분화시킬 수 있다는 잇점이 있다.

상기에서 기술한 공정단계에 의하여 커버된, 완전히 제조된 층 지지체(예: 회로판 또는 규소 웨이퍼)는 층을 열경화시키는 동안 고온처리할 수 있다.

우수한 역학적, 열적 및 화학적 특성의 원인이 되는 침투 조직이 이 처리에서 형성되는 것으로 추측된다. 이 열처리는 80 내지 200 $^{\circ}$ C의 온도에서 약 5 내지 60분 동안 수행하는 것이 일반적이다.

본 발명에 따른 조성물은 비노출 상태에서 역학적 강도 및 유연성이 크고 경화상태에서 내열성이 큰 내식막 조성물을 제조한다. 경우에 따라서는, 이 형태의 층을 수회 분화할 수 있고, 경우에 따라, 최종적으로 경화시킬 수 있다. 경화된 마스크는 대기적 영향, 열적 영향, 특히, 화학적 영향에 대하여 장기간 동안 내성이다.

상기의 설명에서, 본 발명은 감광성 내식막 마스크를 제조하기 위한 용도에 관하여 바람직하게 설명

되었지만, 본 발명이 이 용도로 제한되는 것은 아니다. 본 발명은 열적, 역학적 및 화학적 내성이 특히 큰상 형성적 스텐실(stencil)을 제조하고자 하는 경우에는 어느 경우에도 적용할 수 있다. 또한, 감광성 내식막 적용의 경우, 예를 들어, 공격조(aggressive bath) 및/또는 승온에 내성인 땀납 마스크를 제조하고자 하는 경우도 포함된다.

혼합물은 건식 내식막 기법을 이용하여 처리하는 것이 바람직하다. 그러나 혼합물은 인쇄회로판 및 땀납 마스크의 제조에 있어서 모두, 액체 내식막기법, 즉 성분용액을 최종 층 지지체에 적용시키는 방법으로 처리하는 데에도 대단히 적합하다.

또한, 본 발명의 혼합물은 예를 들어 알루미늄, 강철 또는 크롬을 지지체 물질로서 사용하여 옴세트 인쇄판을 제조하는 데에 적합한데, 언급한 판은 전개시킨 후에 공지의 방법으로 구워서 상 스텐실을 고화시킨다. 이 공정은 영국 특허 제1,154,749호에 기술되어 있다. 그러나, 이러한 양태로 적용할 경우에는 보다 높은 온도에서 보다 짧은 시간 동안 가열하여야 하는데, 일반적으로 160 내지 250℃에서 2 내지 20분 동안 가열한다. 이와 같이 하면 인쇄능이 상당히 향상된다.

하기의 실시예는 본 발명에 따른 조성물의 특정 양태를 설명한다. 특별한 지시가 없는 한, 백분율 및 양적비율은 중량을 기준으로 한다. 조성물중의 함량은 중량부로 나타낸다.

[실시예 1]

하기의 성분을 사용하여 피복용액을 제조한다 : 에탄올 400중량부 및 부타논 250중량부중의 (1) 3원 공중합체 a) N-(4-하이드록시페닐)메타크릴아미드, 스티렌, N-부톡시메틸 메타크릴아미드(50 : 40 : 10), OH 수=170, b) N-(4-하이드록시페닐)메타크릴아미드, 부틸 메타크릴레이트, N-부톡시메틸 메타크릴아미드(45 : 30 : 25), OH 수=143, 및 c) 4-하이드록시스티렌, 스티렌, N-부톡시메틸 메타크릴아미드(70 : 20 : 10) OH 수=310중의 어느 하나 12중량부 : (2) 트릴에틸렌 글리콜과 부티르알데히드로부터 수득한 폴리아세탈 3중량부 : (3) 2-(4-스티릴페닐)-4,-6-비스-트리클로로메틸-S-트리아진 0.1중량부 : 및 (4)크리스탈 바이올렛 기재 0.015중량부.

철솔(wire brush)을 사용하여 한쪽 면에 기계적으로 무늬를 넣은 알루미늄판에 상기의 용액을 피복시킨다. 이 판을 건조 캐비닛 속에서 80℃의 온도하에 5분 동안 건조시킨다.

이러한 방법으로 미리 감광시킨 물질을 5kw 금속 할라이드 램프하에 8초 동안 노출시킨다. 10분이 경과한 후, 5.3중량부의 메타규산 나트륨, 9H₂O, 3.4중량부의 인산삼나트륨 · 12H₂O, 0.3중량부의 인산이수소나트륨(무수물) 및 91.0중량부의 물로 이루어진 용액으로 전개시킨다.

전개공정에 있어서, 빛으로 충격을 가한 감광성층 부분을 제거하면, 비노출된 상 면적이 지지체 상에 남는다. 이와 같이 제조한 인쇄 조판으로부터 100,000개의 우수한 인쇄물이 옴세트 인쇄기에서 수득된다.

전개공정에 있어서, 빛으로 충격을 가한 감광성층 부분을 제거하면, 비노출된 상 면적이 지지체 상에 남는다. 이와 같이 제조한 인쇄 조판으로부터 100,000개의 우수한 인쇄물이 옴세트 인쇄기에서 수득된다.

인쇄능 및 인쇄 스텐실의 역학적 안정성을 증가시키기 위하여 인쇄조판을 열처리한다. 이를 위하여, 건조된 인쇄조판을 전개시킨 다음, 베이킹 오븐중에서 190℃까지 5분동안 가열한다. 가열한 결과, 층이 가교결합되고, 따라서 경화되어, 300,000부의 사본을 인쇄할 수 있을 정도로 인쇄능이 증가된다. 저분자량의 성분이 층으로부터 분리되어 나왔음을 나타내는 인쇄판의 스커밍 현상은 전혀 관찰되지 않는다. 경화된 인쇄 스텐실을 화학약품에 대하여 내성이므로, 유기 용매(예: 아세톤, 알콜, 디메틸 포름아미드, 에틸 아세테이트, 톨루엔 또는 크실렌)에 용해되지 않는다.

[실시예 2]

하기의 성분을 사용하여 피복용액을 제조한다 : 부타논 45중량부 및 에탄올 45중량부 중의 (1) N-(4-하이드록시페닐)-N-메틸-아크릴아미드, 스티렌 및 N-부톡시메틸 메타크릴아미드(55 : 25 : 20)의 공중합체(OH 수=220) 4.4중량부 : (2) 연화온도가 105 내지 120℃인 크레졸/포름알데히드 노보락 4.4중량부 : 및 (3) 1몰의 2,3,4-트리하이드록시벤조페논과 3몰의 나프토퀴논-(1,2)-디아지드-(2)-5-설폰산 클로라이드로부터 수득한 에스테르화 생성물 1.1중량부.

구경이 0.2μm인 필터를 통하여 용액을 여과시킨 다음, 표면을 미리 산화시킨 웨이퍼상에 스핀코팅시키고, 이어서 건조시킨다. 두께가 약 1.6μm인 층이 수득된다. 층을 60℃에서 10분 동안 건조시킨 다음, 시험 마스크를 통하여 365nm의 파장에서 4.5mW/cm²의 강도로 15초 동안 웨이퍼를 접촉 노출시키고, 이어서 실시예 1의 용액으로 전개시킨다. 수득된 상 형태의 해상력은 1.0μm이다.

이어서, 내식막 스텐실을 150℃에서 30분 동안 굽는다. 현미경을 사용하여 구조를 관찰하면, 가장자리의 완만함(rounding)이나 선의 흐름이 전혀 관찰되지 않는다. 이는 중합체 가교 결합제와 노보락과의 반응을 나타내는데, 명백한 것은 이 반응이 노보락과의 유동온도보다 낮은 온도에서 시작된다는 사실이다. 이러한 구조의 웨이퍼는 열안정성이 높기 때문에 후속되는 건식 에칭공정에 특히 적합하다.

비교하기 위하여, 공중합체 대신에 4.4중량부의 노보락을 더 함유하는 유사한 피복용액을 동일한 방법으로 처리한 다음, 150℃에서 굽는다. 현미경을 사용하여 샘플을 관찰하면, 매우 미세한 선이 있는 면적에서 선의 뚜렷한 흐름이 나타나고, 몇몇 경우에는 이들 선이 하나로 병합된다.

[실시예 3]

부타논 45중량부 및 에탄올 45중량부중 (1) 4-하이드록시스티렌, 스티렌 및 N-부톡시메틸 메타크릴아미드(68 : 22 : 10)의 공중합체(OH 수=295) 8.9중량부 : 및 (2) 1몰의 2,3,4-트리하이드록시벤조페논과 3몰의 나프토퀴논-(1,2)-디아지드-(2)-5-설폰산 클로라이드로부터 수득한 에스테르화 생성

물 1.1중량부를 함유하는 감광성 내식막 용액을 실시예 2에 기술된 바와 동일한 방법으로 웨이퍼상에 스펀피복시킨 다음, 노출시킨다.

이 경우에도 역시 열경화층이 수득되는데, 이 층은 열처리 후 승온 및 공격물질(예 : HF 플라즈마)에 대한 내성이 탁월하다.

[실시예 4]

(1) 4-하이드록시스티렌, n-헥실메타크릴레이트 및 N-부톡시메틸 메타크릴아미드(65 : 25 : 10)의 공중합체(OH 수=270) 40중량부 : (2) 실시예 1에서 기술한 폴리아세탈 11.7중량부 : (3) 2-(4-에톡시-나프트-1-일)-4,6-비스-트리클로로메틸-S-트리아진 0.5중량부 : 및 (4) 크리스탈 바이올렛 기재 0.1중량부를 에탄올 50중량부 및 부타논 30중량부 중에 용해시켜 양성 건식 내식막을 제조한다.

양측으로 신장시킨 다음, 열경화시킨 26 μ m 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름위에 상기의 용액을 스펀피복시키고, 이어서 60℃에서 10분동안 건조시킨다. 두께가 25 μ m인 층이 수득된다. 먼지가 묻거나 흠집이 생기는 것을 방지하기 위하여, 폴리에틸렌 피복필름을 추가로 층에 적층시킨다.

상기의 건식 내식막 필름으로부터 피복필름을 분리시킨 다음, 35 μ m 두께로 구리 피복된 절연물질로 이루어진, 세척 및 예비가열된 지지체상에 시판용 적층기를 사용하여 건식 내식막 필름을 적층시켜 인쇄 회로판을 제조한다. 지지체 필름을 분리하여 제거하고, 사후 건조시킨 후, 5kw 급속 할라이드 램프(거리 110cm)를 사용한 광원하에 물질을 90초 동안 노출시키고, 10분동안 경과시킨 후, 실시예 1에서 기술한 전개제로 1분동안 전개시킨다.

이러한 방법으로 제조한 내식막 스텐실을 150℃에서 30분 동안 굽는다. 후속되는 에칭공정 또는 공격조(예를 들어, 니켈도금 또는 금도금)중에서 처리할 때에 내식막 층은 변화하지 않는다. 용매에 대한 내성을 시험하기 위하여, 경화된 층을 이소프로판올중에 8시간 동안 보존한다. 그 결과, 층이 용매에 의해 부식되지 않는다. 또한, 1차 분화 및 전기도금 공정후에 내식막 층을 노출, 전개 및 열경화할 수 있다.

[실시예 5]

실시예 4에서 기술한 공중합체 대신에 N-(4-하이드록시페닐)메타크릴아미드, n-헥실메타크릴레이트 및 N-부톡시메틸 메타크릴아미드(40 : 45 : 15)로 이루어진 공중합체(OH 수 = 162)를 사용하여 실시예 4를 반복한다. 이 실시예에서도 또한, 양성작용성 건식 내식막이 수득되는데, 이는 노출 및 전개시킨 다음, 열경화시킬 수 있다.

[실시예 6]

옵셋 인쇄조판을 제조하기 위하여, 부타논 45중량부 및 에탄올 45중량부중에 (1) 메타크릴산, 스티렌 및 N-부톡시메틸 메타크릴아미드(30 : 50 : 20)의 공중합체(산의 수 = 158) 1.5중량부 : (2) 실시예 2의 노보락 7.4중량부 : 및 (3) 실시예 2의 나프토퀴논디아지드 1.1중량부를 용해시켜 피복 용액을 제조한다.

표면을 폴리비닐포스폰산 수용액으로 더욱 처리한, 전기화학적으로 무늬를 넣고 양극산화된 알루미늄판에 상기 피복용액을 적용시킨다. 이와 같은 방법으로 제조한 인쇄판을 투명한 양성 광원하에 상형성적으로 노출시킨 다음, 실시예 1에 기술된 용액으로 전개시킨다. 열경화(180℃에서 5분 동안)시킨 후, 이 실시예에 따라 제조한 인쇄조판을 사용하면 고도의 인쇄능이 성취된다.

[실시예 7]

부타논 85중량부중의 (1) 메타크릴산, 스티렌 및 N-부톡시메틸 메타크릴아미드(35 : 50 : 15)의 공중합체(산의 수 = 173) 2.8중량부 : (2) 실시예 2의 노보락 17.2 중량부 : 및 (3) 실시예 2의 나프토퀴논디아지드 2.5중량부로 이루어진 용액을 0.2 μ m 필터를 통하여 여과시킨 다음, 웨이퍼상에 스펀피복시킨다. 피복된 웨이퍼를 60℃의 온도하에 공기순환 캐비닛 중에서 30분 동안 건조시킨다. 두께가 1.6 μ m인 층이 수득된다. 365nm의 파장에서 5mW/cm²의 강도로 접촉노출시킨 다음, 실시예 1의 용액으로 전개시킨다. 100℃에서 30분 동안 열경화시킨 다음, 150℃에서 15분 동안 더 열경화시키면, 내식막의 구조가 변형되지 않는다.

[실시예 8]

양성 건식 내식막을 제조하기 위하여, 에탄올 50중량부 및 부타논 30중량부중의 (1) 4-하이드록시페닐 메타크릴레이트, 2-에틸-헥실메타크릴레이트 및 N-부톡시메틸 메타크릴아미드(68 : 20 : 12)의 공중합체(OH 수 = 230) 40중량부 : (2) 2-에틸-2-부틸-1, 3-프로판디올의 버스-(5-에틸-5부틸-1, 3-디옥산-2-일)-에테르 8.5중량부 : (3) 실시예 4의 트리아진 0.5중량부 : 및 (4) 크리스탈 바이올렛 기재 0.05중량부 용액을 제조한다.

이 용액을 실시예 4에서 기술한 바와 같이 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름상에 스펀피복시킨다. 두께가 32 μ m인 층이 수득된다.

수득된 건식 내식막 필름을 60℃에서 10분 동안 건조시킨 다음, 구리로 적층된 기재물질에 적층시킨다.

지지체 필름을 제거시킨 후, 광원을 통하여 40초 동안 노출시킨다. 10분이 경과한 후, 실시예 1의 전개제 중에서 1분 동안 전개시킨다.

전기 도금하여 Cu를 침전시킨 다음, 노출된 면적에 Pb/Sn을 침전시키고, 판을 다시 40초 동안 노출시킨 다음, 1분 동안 전개시킨다. 이어서, 150℃에서 15분 동안 굽는다. 염화제이구리의 암모니아성 용액으로 부식시켜 노출된 면적을 제거한다.

이러한 방법으로 예를 들어, 마운팅 호일(mounting hole) 및 구리 회로선(Copper circuit path)에서

Cu 및 Pb/Sn을 선택적으로 침전시킴으로써 구리 기법을 이용하여 인쇄 회로판을 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

A) 일반식-CH₂ OR (여기에서, R은 수소원자이거나, 저급 알킬그룹, 아실그룹 또는 하이드록시알킬그룹이다)의 가교결합 측쇄그룹을 지니며, 물에 불용성이고 수성 알칼리용액에 가용성인 중합체 결합제, 및 B) 1,2-퀴논디아지드 또는 1) 활성 광선의 작용하에서 강산을 형성하는 화합물과 2) 적어도 하나의 분해가능한 C-O-C 결합을 포함하며 액체 전개제에서의 용해도가 산의 작용으로 증가되는 화합물과의 혼합물을 함유하는 방사선감수성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체가 일반식(I)의 단위를 함유하는 공중합체인 방사선감수성 조성물.



상기식에서, R'은 수소원자 또는 알킬그룹이고, R''은 수소원자 또는 메틸그룹이고, R은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 3

제2항에 있어서, 공중합체가 카복실 측쇄그룹을 갖는 단위를 추가로 함유하는 방사선감수성 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 공중합체가 페놀성 하이드록시 측쇄그룹을 갖는 단위를 추가로 함유하는 방사선감수성 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 페놀성 하이드록시 측쇄그룹을 갖는 단위가 하이드록시스티렌, N-(하이드록시페닐) 아크릴아미드, N-(하이드록시페닐) 메타크릴아미드, 하이드록시페닐 아크릴레이트 또는 하이드록시페닐 메타크릴레이트 단위인 방사선감수성 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 카복실 측쇄그룹을 갖는 단위가 아크릴산 또는 메타크릴산 단위인 방사선감수성 조성물.

청구항 7

제3항 내지 6항중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 스티렌, 스티렌 유도체, 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트 단위를 추가로 함유하는 방사선 감수성 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 추가의 단위를 C₄ 내지 C₁₂의 알킬 메타크릴레이트로부터 유도하는 방사선감수성 조성물.

청구항 9

A) 일반식-CH₂ OR (여기에서, R은 수소원자이거나, 저급 알킬그룹, 아실그룹 또는 하이드록시알킬그룹이다)의 가교결합 측쇄그룹을 지니며, 물에 불용성이고 수성 알칼리용액에 가용성인 중합체 결합제, 및 B) 1,2-퀴논디아지드 또는 1) 활성 광선의 작용하에서 강산을 형성하는 화합물과 2) 적어도 하나의 분해가능한 C-O-C 결합을 포함하며 액체 전개제에서의 용해도가 산의 작용으로 증가되는 화합물과의 혼합물을 함유하는 방사선감수성 조성물 및 층 지지체를 포함하는 방사선 감수성 기록물질.

청구항 10

A) 물에 불용성이고 수성 알칼리용액에 가용성인 중합체 결합제, 및 B) 1,2-퀴논디아지드 또는 1) 활성 광선의 작용하에서 강산을 형성하는 화합물과 2) 적어도 하나의 분해가능한 C-O-C 결합을 포함하며 액체 전개제에서의 용해도가 산의 작용으로 증가되는 화합물과의 혼합물을 함유하는 방사선감수성 층[여기에서, 층은 일반식 -CH₂ OR(여기에서, R은 수소원자이거나, 저급 알킬그룹, 아실그룹 또는

는 하이드록시 알킬 그룹이다)의 가교결합 측쇄그룹을 갖는 중합체를 결합제로서 함유한다] 및 층지지체를 포함하는 방사선 감수성 기록물질에 상에 노출시킨 다음, 수성 알칼리성 현상 용액으로 현상시키고, 이어서 생성된 양각상을 80 내지 250℃의 온도로 2 내지 60분 동안 가열함을 특징으로 하는 내열성 기록 양각 상의 제조방법.