



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0044193
(43) 공개일자 2008년05월20일

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0116548

(22) 출원일자 2007년11월15일

심사청구일자 2007년11월15일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00309098 2006년11월15일 일본(JP)

(71) 출원인

다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 네리마쿠 하자와 2쵸메 7번 1고

(72) 발명자

시바사끼, 요코

일본 355-0222 사이따마깽 히끼군 란잔마찌 오아자 오꾸라 388다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤 란잔 지교쇼 내

가또, 겐지

일본 355-0222 사이따마깽 히끼군 란잔마찌 오아자 오꾸라 388다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤 란잔 지교쇼 내

아리마, 마사오

일본 355-0222 사이따마깽 히끼군 란잔마찌 오아자 오꾸라 388다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤 란잔 지교쇼 내

(74) 대리인

이석재, 장수길

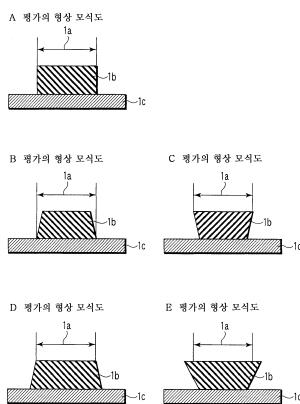
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 솔더 레지스트막 형성 방법 및 감광성 조성물

(57) 요 약

본 발명의 솔더 레지스트막의 형성 방법은 감광성 조성물을 기재에 도포하여 건조시킨 후에, 이 건조 도막에 제1의 레이저 광 및 상기 제1의 레이저 광과 과장이 다른 제2의 레이저 광을 조사하여, 상기 제1의 레이저 광과 제2의 레이저 광의 쌍방이 조사된 패턴 잡상을 형성한 후, 알칼리 수용액에 의해 현상한다. 또한, 본 발명의 솔더 레지스트막 형성 방법에 이용하는 감광성 조성물은 그의 노광 전의 건조 도막이 두께 25 μm 당, 355 nm의 과장 범위에 있어서 0.6 내지 1.2의 흡광도를 나타내고, 또한 405 nm의 과장에 있어서 0.3 내지 0.6의 흡광도를 나타낸다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

감광성 조성물을 기재에 도포하여 건조시킨 후에, 이 건조 도막에 서로 짜장이 다른 2개 이상의 레이저 광을 조사하여, 상기 2개 이상의 레이저 광이 각각 조사된 패턴 잡상을 형성한 후, 알칼리 수용액에 의해 현상하는 것을 특징으로 하는 솔더 레지스트막의 형성 방법.

청구항 2

감광성 조성물을 기재에 도포하여 건조시킨 후에, 이 건조 도막에 제1의 레이저 광 및 상기 제1의 레이저 광과
파장이 다른 제2의 레이저 광을 조사하여, 상기 제1의 레이저 광과 제2의 레이저 광의 쌍방이 조사된 패턴 잡상
을 형성한 후, 알칼리 수용액에 의해 현상하는 것을 특징으로 하는 솔더 레지스트막의 형성 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제1의 레이저 광과 제2의 레이저 광 중 한쪽이 청자색 레이저 광인 것을 특징으로 하는 솔더 레지스트막의 형성 방법.

청구항 4

제2항에 기재된 솔더 레지스트막의 형성 방법에 이용하는 감광성 조성물이며, 그의 노광 전의 건조 도막이 두께 25 μm 당, 355 nm 내지 380 nm의 파장 범위에 있어서 0.6 내지 1.2의 흡광도를 나타내고, 또한 405 nm의 파장에 있어서 0.3 내지 0.6의 흡광도를 나타내는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

첨구항 5

제4항에 있어서, 노광 전의 상기 건조 도막의 두께 25 μm 당, 355 내지 380 nm의 파장 범위에서의 최대 흡광도와 405 nm의 파장에서의 흡광도의 차이가 0.3 이상 0.6 미만인 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 노광 전의 상기 건조 도막이 25 μm 당, 355 nm의 파장에 있어서 0.6 내지 1.0의 흡광도를 나타내고, 405 nm의 파장에 있어서 0.3 내지 0.5의 흡광도를 나타내고, 또한 355 nm의 파장에서의 흡광도와 405 nm의 파장에서의 흡광도의 차이가 0.3 이상 0.5 미만인 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

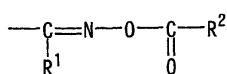
청구항 7

제4항에 있어서, 상기 감광성 조성물이 (A) 카르복실산 함유 수지, (B) 광중합 개시제, 및 (C) 안료를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

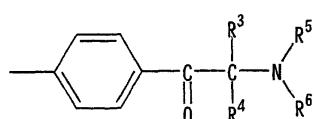
첨구항 8

제7항에 있어서, 상기 광중합 개시제 (B)가 하기 화학식 1로 표시되는 기를 갖는 옥сим에스테르계 광중합 개시제, 하기 화학식 2로 표시되는 기를 갖는 α -아미노아세토페논계 광중합 개시제, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 기를 갖는 아실포스핀옥시드계 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 광중합 개시제인 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

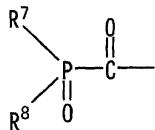
〈화학식 1〉



〈화학식 2〉



<화학식 3>



(식 중,

R^1 은 수소 원자, 페닐기(탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기, 또는 할로겐 원자로 치환될 수 있음), 탄소수 1 내지 20의 알킬기(1개 이상의 수산기로 치환될 수 있고, 알킬쇄의 중간에 1개 이상의 산소 원자를 가질 수 있음), 탄소수 5 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알카노일기 또는 벤조일기(탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기로 치환될 수 있음)를 나타내고,

R^2 는 페닐기(탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 또는 할로겐 원자로 치환될 수 있음), 탄소수 1 내지 20의 알킬기(1개 이상의 수산기로 치환될 수 있고, 알킬쇄의 중간에 1개 이상의 산소 원자를 가질 수 있음), 탄소수 5 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알카노일기 또는 벤조일기(탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기로 치환될 수 있음)를 나타내고,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 아릴알킬기를 나타내고,

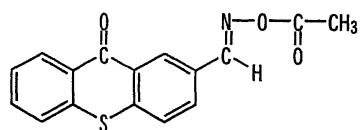
R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 2개가 결합된 환상 알킬에테르기를 나타내고,

R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 아릴기, 또는 할로겐 원자, 알킬기 또는 알콕시기로 치환된 아릴기를 나타내되, 단, R^7 및 R^8 중 한쪽은 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-$ 기(여기서 R 은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기임)를 나타낼 수 있음)

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 기를 갖는 옥심에스테르계 광중합 개시제가 하기 화학식 4의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

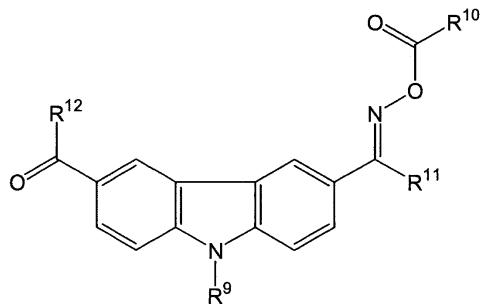
<화학식 4>



청구항 10

제8항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 기를 갖는 옥심에스테르계 광중합 개시제가 하기 화학식 5의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

<화학식 5>



(식 중,

R^9 는 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 벤질기, 벤조일기, 탄소수 2 내지 12의 알카노일기, 탄소수 2 내지 12의 알콕시카르보닐기(알콕실기를 구성하는 알킬기의 탄소수가 2 이상인 경우, 알킬기는 1개 이상의 수산기로 치환될 수 있고, 알킬쇄의 중간에 1개 이상의 산소 원자를 가질 수 있음), 또는 페녹시카르보닐기를 나타내고,

R^{10} , R^{12} 는 각각 독립적으로 페닐기(탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 또는 할로겐 원자로 치환될 수 있음), 탄소수 1 내지 20의 알킬기(1개 이상의 수산기로 치환될 수 있고, 알킬쇄의 중간에 1개 이상의 산소 원자를 가질 수 있음), 탄소수 5 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알카노일기 또는 벤조일기(탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기로 치환될 수 있음)를 나타내고,

R^{11} 은 수소 원자, 페닐기(탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 또는 할로겐 원자로 치환될 수 있음), 탄소수 1 내지 20의 알킬기(1개 이상의 수산기로 치환될 수 있고, 알킬쇄의 중간에 1개 이상의 산소 원자를 가질 수 있음), 탄소수 5 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알카노일기 또는 벤조일기(탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기로 치환될 수 있음)를 나타냄)

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 안료 (C)가 프탈로시아닌 블루계 안료를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

청구항 12

제7항에 있어서, 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및/또는 환상 티오에테르기를 갖는 열경화성 성분 (D)를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

청구항 13

제4항에 있어서, 두께 15 내지 100 μm 의 건조 도막으로서 적용되는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

청구항 14

제4항에 기재된 감광성 조성물을, 캐리어 필름 상에 도포한 후에 건조하여 얻어지는 드라이 필름.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 감광성 조성물을 기재에 도포하여 건조시킨 후에, 이 건조 도막에 레이저 광을 조사한 후, 알칼리 수용액에 의해 현상하여 형성하는 솔더 레지스트막의 형성 방법, 및 본 방법에 이용하는 감광성 조성물 및 상기 조성물을 캐리어 필름 상에 도포한 후에 건조하여 얻어지는 드라이 필름에 관한 것이다.

배경기술

<2> 인쇄 배선판의 최외층에는 솔더 레지스트막이라는 영구 보호막이 설치되어 있다. 이 솔더 레지스트를 형성하기 위해, 미세한 패턴을 정확하게 형성할 수 있는 포토레지스트법이 널리 채용되고 있다. 그 중에서도, 환경면의 배려 등으로부터 알칼리 현상형의 포토레지스트법이 주류를 이루고 있다.

<3> 포토레지스트법의 하나의 수법으로서는, 자외선을 발하는 램프로부터의 빛을 이용하는 일괄 노광법이 널리 알려져 있고, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)01-141904호에 개시되어 있다. 이 일괄 노광법은 기재에 감광성 조성물을 도포하여 건조시킨 후에, 자외선을 발하는 램프로부터의 빛을 포토마스크를 통해 이 건조 도막에 전면 노광한다. 그 때문에, 매우 단시간에 패턴 잠상을 형성할 수 있다. 그러나, 이 일괄 노광법은 포토마스크의 기재에 대한 위치 정합이 필요하고, 이 위치 정합에는 시간이 걸린다. 또한, 기재는 그 회로 형성시의 열 이력에 의해 치수가 변화되어 설계값으로부터의 차이를 발생시키기 쉽다. 이에 반해, 포토마스크는 상기와 같은 치수 변화를 발생시키지 않기 때문에, 이 기재의 차이에 대응한 위치의 보정을 할 수 없다. 미세한 패턴이 될수록 차이의 영향을 크게 받아, 정확한 패턴 잠상을 형성이 곤란해진다. 정확한 패턴 잠상을 형성하기 위해서는, 각 기재의 회로 형성 후의 치수를 각각 측정하고, 이에 대응하는 포토마스크를 기재마다 제조할 필요가 있어 매우 번잡하다.

<4> 이에 반해, 레이저 광을 이용하는 직접 묘화법은 컴퓨터로부터의 데이터에 기초하여, 레이저 광원으로부터의 단일 파장의 빛을 이용하여, 건조 솔더 레지스트 도막에 직접 패턴 잠상을 묘화한다(국제 공개 WO02/096969호). 이 직접 묘화법은 상술한 바와 같은 기재 치수의 설계값으로부터의 차이에 대해서는, 회로 형성 후의 기재의 치수를 측정하고, 설계값으로부터의 차이를 컴퓨터로 보정하여, 원하는 정확한 패턴 잠상을 형성할 수 있다. 따라서, 직접 묘화법은 일괄 노광법과 비교하여, 미세한 패턴 잠상을 보다 정확하면서 용이하게 형성할 수 있다.

<5> 그러나, 직접 묘화법은 기재 상에서 레이저 광을 스캔하여 패턴 잠상을 그린다. 이 때문에, 직접 묘화법에 의해 1장의 기재 상에 패턴 잠상을 형성하기 위한 시간은 일괄 노광법과 비교하여 보다 길어지고, 생산성도 떨어지는 경향이 있다. 따라서, 생산성을 높이기 위해, 고속의 직접 묘화에 이용할 수 있는 고감도의 감광성 조성물이 요구되고 있다. 감광성 조성물의 감도가 낮으면, 고속의 직접 묘화, 즉 단시간의 레이저 광의 조사로 패턴 잠상을 충분히 형성할 수 없다. 일반적인 자외선 경화형 감광성 조성물은 200 mJ 내지 600 mJ의 감도를 갖는다. 이 감도 범위는 직접 묘화법으로 후막의 건조 솔더 레지스트 도막을 노광하여 충분히 경화시키기에는 낮다.

<6> 또한, 레이저 직접 묘화법에서는 단일 파장을 이용한다. 일반적으로, 보다 단파장의 레이저 광을 이용하면, 광선의 에너지가 높기 때문에, 경화를 신속히 진행시킬 수 있다는 이점을 갖는 한편으로, 심부에까지 빛이 투과하기 어려운 경향이 있기 때문에, 솔더 레지스트막의 경화 심도가 저하되는 경향이 있다. 보다 장파장의 레이저 광을 이용하면, 감광성 조성물의 건조 도막의 심부에까지 빛이 닿아 경화 심도가 상승하는 이점을 갖는 한편으로, 광선의 에너지가 낮기 때문에 효율이 나빠 경화에 시간이 걸린다. 또한, 그동안 도막 표면은 산소에 의한 경화 저해를 받기 쉽기 때문에, 충분한 표면 경화가 얻어지지 않는 경향이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<7> 본 발명의 목적은 보다 단파장의 레이저 광과 보다 장파장의 레이저 광의 각각의 이점을 살리면서 각각의 결점을 서로 보완하여, 감광성 조성물로부터 형성되는 도막을, 표면으로부터 심부에 이르기까지 충분히 경화시킬 수 있는 솔더 레지스트막의 형성 방법, 및 상기 방법에 적합하게 사용할 수 있는 고감도의 감광성 조성물을 제공하는 데에 있다.

과제 해결수단

<8> 상기 목적을 해결하기 위해, 본 발명의 제1 측면에 따르면, 감광성 조성물을 기재에 도포하여 건조시킨 후에, 이 건조 도막에 서로 파장이 다른 2개 이상의 레이저 광을 조사하여, 상기 2개 이상의 레이저 광이 각각 조사된 패턴 잠상을 형성한 후, 알칼리 수용액에 의해 현상하는 것을 특징으로 하는 솔더 레지스트막의 형성 방법을 제공한다.

<9> 본 발명의 다른 측면에 따르면, 감광성 조성물을 기재에 도포하여 건조시킨 후에, 이 건조 도막에 제1의 레이저 광 및 상기 제1의 레이저 광과 파장이 다른 제2의 레이저 광을 조사하여, 상기 제1의 레이저 광과 제2의 레이저 광의 쌍방이 조사된 패턴 잠상을 형성한 후, 알칼리 수용액에 의해 현상하는 것을 특징으로 하는 솔더 레지스트

막의 형성 방법을 제공한다.

<10> 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 제1 측면에 따른 솔더 레지스트막의 형성 방법에 이용하는 감광성 조성물이며, 그의 노광 전의 건조 도막이 두께 $25 \mu\text{m}$ 당, 355 nm 내지 380 nm의 파장 범위에 있어서 0.6 내지 1.2의 흡광도를 나타내고, 또한 405 nm의 파장에 있어서 0.3 내지 0.6의 흡광도를 나타내는 것을 특징으로 하는 감광성 조성물을 제공한다.

<11> 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 캐리어 필름 상에, 상기한 감광성 조성물을 도포한 후에 건조하여 얻어지는 드라이 필름을 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<12> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<13> 본 발명의 솔더 레지스트막의 형성 방법은 감광성 조성물을 기재에 도포하여 건조시킨 후에, 이 건조 도막에 서로 파장이 다른 2개 이상의 레이저 광을 조사하여, 상기 2개 이상의 레이저 광이 각각 조사된 패턴 잠상을 형성한 후, 알칼리 수용액에 의해 현상한다.

<14> 특히, 본 발명의 솔더 레지스트막의 형성 방법은 감광성 조성물을 기재에 도포하여 건조시킨 후에, 이 건조 도막에 제1의 레이저 광 및 상기 제1의 레이저 광과 파장이 다른 제2의 레이저 광을 조사하여, 상기 제1의 레이저 광과 제2의 레이저 광의 쌍방이 조사된 패턴 잠상을 형성한 후, 알칼리 수용액에 의해 현상한다.

<15> 감광성 조성물의 건조 도막에, 서로 파장이 다른 2개 이상의 레이저 광, 예를 들면, 제1의 레이저 광 및 제1의 레이저 광과 파장이 다른 제2의 레이저 광을 조사함으로써, 양 레이저 광이 조사된 건조 도막 부분은 충분히 경화되어, 패턴 잠상(양 레이저 광이 조사된 부분)을 정확하게 형성할 수 있다. 2개 이상의 파장이 다른 레이저 광의 조사에 있어서는 어느 레이저 광을 먼저 조사하더라도 상관없고, 순서는 불문한다. 또한, 2개 이상의 파장이 다른 레이저 광을 동시에 조사할 수도 있다.

<16> 이하, 제1의 레이저 광과 제2의 레이저 광의 2개의 레이저 광을 이용하는 양태에 대하여 설명한다.

<17> 본 발명의 솔더 레지스트막의 형성 방법에 이용하는 제1의 레이저 광과 제2의 레이저 광은 반도체 레이저 광 및 고체 레이저 광을 사용할 수 있다. 특히, 제1의 레이저 광 또는 제2의 레이저 광 중 한쪽이 청자색 레이저 광(예를 들면 405 nm)인 것이 바람직하다. 다른 쪽 레이저 광은 통상 자외 레이저 광이다. 이 제1의 레이저 광과 제2의 레이저 광의 광원은 1대의 레이저 조사 장치 내에 설치될 수도 있다.

<18> 상기한 본 발명의 솔더 레지스트막의 형성 방법에는 노광 전의 건조 도막이 두께 $25 \mu\text{m}$ 당, 355 nm 내지 380 nm의 파장 범위에 있어서 0.6 내지 1.2의 흡광도를 나타내고, 또한 405 nm의 파장에 있어서 0.3 내지 0.6의 흡광도를 나타내는 본 발명의 감광성 조성물을 적합하게 사용할 수 있다. 상세하게는, 노광 전의 건조 도막이 단파장측의 355 nm 내지 380 nm의 파장 범위에 있어서 0.6 내지 1.2의 흡광도를 나타냄으로써, 입사되는 빛을 건조 도막의 표층부에서 크게 흡수하여, 표면을 경화시키는 동시에, 장파장측의 405 nm 파장에 있어서 0.3 내지 0.6의 흡광도를 나타냄으로써, 건조 도막의 저부에까지 빛을 투과시켜 충분한 경화 심도를 얻음으로써, 고감도를 실현하고 있다.

<19> 여기서, 본 발명에 있어서 "노광 전의 건조 도막이 두께 $25 \mu\text{m}$ 당, 355 nm 내지 380 nm의 파장 범위에 있어서 0.6 내지 1.2의 흡광도를 나타내고, 또한 405 nm의 파장에 있어서 0.3 내지 0.6의 흡광도를 나타낸다"는 것은, 후술하는 실시예에서 상세히 설명하지만, 감광성 조성물 페이스트를 도포·건조하여 얻어지는 건조 도막에 대하여 4 개의 상이한 두께와, 각 건조 도막의 두께에서의 파장 355 nm에서의 흡광도의 그래프를 작성하고, 그 근사식으로부터 막 두께 $25 \mu\text{m}$ 의 건조 도막의 흡광도를 산출하여 얻어지는 흡광도가 0.6 내지 1.2의 범위에 있고, 또한 감광성 조성물 페이스트를 도포·건조하여 얻어지는 건조 도막에 대하여 4 개의 상이한 두께와, 각 건조 도막의 두께에서의 파장 405 nm에서의 흡광도의 그래프를 작성하고, 그 근사식으로부터 막 두께 $25 \mu\text{m}$ 의 건조 도막의 흡광도를 산출하여 얻어지는 흡광도가 0.3 내지 0.6의 범위에 있다는 것을 의미한다.

<20> 또한, 본 발명에 있어서 "노광 전의 건조 도막의 두께 $25 \mu\text{m}$ 당, 355 nm 내지 380 nm의 파장 범위에 있어서의 최대 흡광도와 405 nm의 파장에 있어서의 흡광도의 차가 0.3 이상 0.6 미만이다"는 것은, 후술하는 실시예에서 상세히 설명하지만, 감광성 조성물 페이스트를 도포·건조하여 얻어지는 건조 도막에 대하여 4 개의 상이한 두께와, 각 건조 도막의 두께에서의 파장 355 nm에서의 흡광도의 그래프를 작성하고, 그 근사식으로부터 막 두께 $25 \mu\text{m}$ 의 건조 도막의 흡광도를 산출하여 얻어지는 최대 흡광도와, 감광성 조성물 페이스트를 도포·건조하여

얻어지는 건조 도막에 대하여 4 개의 상이한 두께와, 각 건조 도막의 두께에서의 파장 405 nm에서의 흡광도의 그래프를 작성하고, 그 근사식으로부터 막 두께 25 μm 의 건조 도막의 흡광도를 산출하여 얻어지는 흡광도의 차가 0.3 이상 0.6 미만인 것을 의미한다.

<21> 또한, 본 발명에 있어서 "노광 전의 건조 도막이 25 μm 당, 355 nm의 파장에 있어서 0.6 내지 1.0의 흡광도를 나타내고, 405 nm의 파장에 있어서 0.3 내지 0.5의 흡광도를 나타내고, 또한 355 nm의 파장에 있어서의 흡광도와 405 nm의 파장에 있어서의 흡광도의 차가 0.3 이상 0.5 미만이다"는 것은, 후술하는 실시예에서 상세히 설명하지만, 감광성 조성물 페이스트를 도포·건조하여 얻어지는 건조 도막에 대하여 4 개의 상이한 두께와, 각 건조 도막의 두께에서의 파장 355 nm에서의 흡광도의 그래프를 작성하고, 그 근사식으로부터 막 두께 25 μm 의 건조 도막의 흡광도를 산출하여 얻어지는 흡광도가 0.6 내지 1.0의 범위에 있고, 또한 감광성 조성물 페이스트를 도포·건조하여 얻어지는 건조 도막에 대하여 4 개의 상이한 두께와, 각 건조 도막의 두께에서의 파장 405 nm에서의 흡광도의 그래프를 작성하고, 그 근사식으로부터 막 두께 25 μm 의 건조 도막의 흡광도를 산출하여 얻어지는 흡광도가 0.3 내지 0.5의 범위에 있으며, 또한 상기와 동일하게 하여 얻어지는 파장 355 nm와 405 nm에 있어서의 막 두께 25 μm 의 건조 도막의 흡광도를 산출하여 얻어지는 흡광도의 차가 0.3 이상 0.5 미만인 것을 의미한다.

<22> 본 발명의 감광성 조성물의, 노광 전의 그의 건조 도막이 355 nm 내지 380 nm의 파장 범위에 있어서 0.6 미만의 흡광도를 나타내는 경우에는, 표충부에서의 빛의 흡수가 불충분하여 표면 경화가 불충분한 경향이 있다. 1.2를 초과하는 흡광도를 나타내는 경우에는, 표면 경화가 과도하게 진행되어 저부로의 빛의 투과를 저지하는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 노광 전의 건조 도막이 405 nm의 파장에 있어서 0.3 미만의 흡광도를 나타내는 경우에는, 건조 도막에 흡수되지 않는 빛이, 예를 들면 기판 상의 동박에 부딪혀 반사되어, 솔더 레지스트 형상이 변화되는 경향을 갖기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 0.6을 초과하는 흡광도를 나타내는 경우에는, 건조 도막의 저부로까지 충분히 빛을 투과시킬 수 없는 경향이 있어 바람직하지 않다.

<23> 또한, 본 발명의 감광성 조성물은 노광 전의 그의 건조 도막의 두께 25 μm 당, 355 nm 내지 380 nm의 파장 범위에서의 최대 흡광도와 405 nm의 파장에서의 흡광도의 차이가 0.3 이상 0.6 미만인 것이 바람직하다. 흡광도의 차이가 이 범위에 있음으로써, 상기한 표면 경화 및 경화 심도를 효과적으로 얻을 수 있고, 본 발명의 감광성 조성물을 보다 고감도의 것으로 할 수 있다. 이 흡광도의 차이가 0.3 미만이면, 충분한 표면 경화와 경화 심도를 얻기 위해, 보다 긴 노광 시간이 필요하게 되는 경향이 있다. 또한, 0.6을 초과하면, 충분한 표면 경화와 경화 심도를 동시에 얻는 것이 곤란해지는 경향이 있어 바람직하지 않다.

<24> 또한, 본 발명의 감광성 조성물은 노광 전의 그의 건조 도막이 25 μm 당, 355 nm의 파장에 있어서 0.6 내지 1.0의 흡광도를 나타내고, 405 nm의 파장에 있어서 0.3 내지 0.5의 흡광도를 나타내고, 또한 355 nm 파장에서의 흡광도와 405 nm의 파장에서의 흡광도의 차이가 0.3 이상 0.5 미만인 것이 바람직하다.

<25> 본 발명의 감광성 조성물로서는, (A) 카르복실산 함유 수지, (B) 광중합 개시제, 및 (C) 안료를 포함하는 것을 이용할 수 있다.

<26> 카르복실산 함유 수지 (A)로서는 분자 중에 카르복실기를 함유하는 공지 관용의 수지 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 분자 중에 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 카르복실산 함유 감광성 수지가 광경화성이나 내현상성 면에서 보다 바람직하다.

<27> 구체적으로는, 하기에 열거하는 바와 같은 수지를 들 수 있다.

<28> (1) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과, 그 이외의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 1종 이상을 공중합시킴으로써 얻어지는 카르복실산 함유 수지,

<29> (2) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과, 그 이외의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 1종 이상과의 공중합체에, 글리시딜(메트)아크릴레이트나 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트 등의 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물이나 (메트)아크릴산 클로라이드를 반응시킴으로써, 에틸렌성 불포화기를 팬던트로서 부가시킴으로써 얻어지는 카르복실산 함유 감광성 수지,

<30> (3) 글리시딜(메트)아크릴레이트나 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트 등의 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과, 그 이외의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과의 공중합체에, (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산을 반응시키고, 생성된 2급의 수산기에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실산 함유 감광성 수지,

<31> (4) 무수 말레산 등의 불포화 이중 결합을 갖는 산 무수물과, 그 이외의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과의 공중합체에, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트 등의 수산기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 카르복실산 함유 감광성 수지,

<32> (5) 다관능 에폭시 화합물과 (메트)아크릴산 등의 불포화 모노카르복실산을 반응시키고, 생성된 수산기에 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실산 함유 감광성 수지,

<33> (6) 폴리비닐알코올 유도체 등의 수산기 함유 중합체에, 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시킨 후, 생성된 카르복실산에 1 분자 중에 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 수산기 함유의 카르복실산 함유 감광성 수지,

<34> (7) 다관능 에폭시 화합물과, (메트)아크릴산 등의 불포화 모노카르복실산과, 1 분자 중에 1개 이상의 알코올성 수산기와, 에폭시기와 반응하는 알코올성 수산기 이외의 1개의 반응성기를 갖는 화합물(예를 들면, 디메틸올프로피온산 등)과의 반응 생성물에, 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실산 함유 감광성 수지,

<35> (8) 1 분자 중에 2개 이상의 옥세탄환을 갖는 다관능 옥세탄 화합물에 (메트)아크릴산 등의 불포화 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어진 변성 옥세탄 수지 중의 1급 수산기에 대하여 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실산 함유 감광성 수지, 및

<36> (9) 다관능 에폭시 수지(예를 들면, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 등)에 불포화 모노카르복실산(예를 들면, (메트)아크릴산 등)을 반응시킨 후, 다염기산 무수물(예를 들면, 테트라히드로프탈산 무수물 등)을 반응시켜 얻어지는 카르복실산 함유 감광성 수지에, 추가로, 분자 중에 1개의 옥시란환과 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(예를 들면, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등)을 반응시켜 얻어지는 카르복실산 함유 감광성 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

<37> 이들 수지 중에서 바람직한 것은 상기 (2), (5), (7), (9)의 카르복실산 함유 감광성 수지이고, 특히 상기 (9)의 카르복실산 함유 감광성 수지가 광경화성, 경화 도막 특성 면에서 바람직하다.

<38> 한편, 본 명세서 중에 있어서, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 총칭하는 용어이며, 다른 유사한 표현에 대해서도 마찬가지다. 이들 아크릴레이트 화합물 및 메타크릴레이트 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<39> 상기와 같은 카르복실산 함유 수지 (A)는 백본 중합체의 측쇄에 카르복실기를 갖기 때문에, 알칼리 수용액에 의한 현상이 가능해진다.

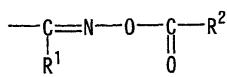
<40> 또한, 상기 카르복실산 함유 수지 (A)의 산가는 바람직하게는 40 내지 200 mgKOH/g의 범위에 있고, 보다 바람직하게는 45 내지 120 mgKOH/g의 범위에 있다. 카르복실산 함유 수지의 산가가 40 mgKOH/g 미만이면 알칼리 현상이 곤란해져 바람직하지 않다. 한편, 200 mgKOH/g을 초과하면 현상액에 의한 노광부의 용해가 진행되기 때문에, 필요 이상으로 라인이 가늘어지거나, 경우에 따라서는 노광부와 미노광부의 구별없이 현상액으로 용해 박리되어 벼려, 정상적인 솔더 레지스트 패턴의 묘화가 곤란해지므로 바람직하지 않다.

<41> 또한, 상기 카르복실산 함유 수지 (A)의 중량 평균 분자량은 수지 골격에 따라 다르지만, 일반적으로 2,000 내지 150,000, 나아가 5,000 내지 100,000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 2,000 미만이면, 무점착 성능이 떨어질 수 있고, 또한 노광 후의 도막의 내습성이 나빠 현상시에 막 감소가 생겨, 해상도가 크게 떨어질 수 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 150,000을 초과하면, 현상성이 현저히 나빠질 수 있고, 또한 저장 안정성이 떨어질 수 있다.

<42> 이러한 카르복실산 함유 수지 (A)의 배합량은 본 발명의 감광성 조성물의 전체 질량에 기초하여 20 내지 60 질량%, 바람직하게는 30 내지 50 질량%의 범위에서 선택할 수 있다. 20 질량% 미만의 경우, 도막 강도가 저하되는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 60 질량%를 초과하면, 점성이 높아지거나, 도포성 등이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

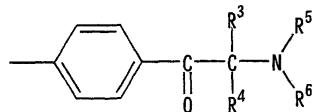
<43> 광중합 개시제 (B)로서는, 하기 화학식 1로 표시되는 기를 갖는 옥심에스테르계 광중합 개시제, 하기 화학식 2로 표시되는 기를 갖는 α -아미노아세토페논계 광중합 개시제, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 기를 갖는 아실 포스핀옥시드계 광중합 개시제로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 광중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다.

화학식 1



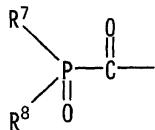
<44>

화학식 2



<45>

화학식 3



<46>

<47> (식 중,

<48> R^1 은 수소 원자, 페닐기(탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기, 또는 할로겐 원자로 치환될 수 있음), 탄소수 1 내지 20의 알킬기(1개 이상의 수산기로 치환될 수 있고, 알킬쇄의 중간에 1개 이상의 산소 원자를 가질 수 있음), 탄소수 5 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알카노일기 또는 벤조일기(탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기로 치환될 수 있음)를 나타내고,

<49> R^2 는 페닐기(탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 또는 할로겐 원자로 치환될 수 있음), 탄소수 1 내지 20의 알킬기(1개 이상의 수산기로 치환될 수 있고, 알킬쇄의 중간에 1개 이상의 산소 원자를 가질 수 있음), 탄소수 5 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알카노일기 또는 벤조일기(탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기로 치환될 수 있음)를 나타내고,

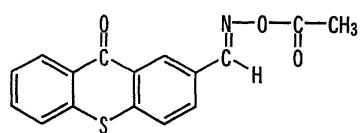
<50> R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 아릴알킬기를 나타내고,

<51> R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 2개가 결합된 환상 알킬에테르기를 나타내고,

<52> R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 아릴기, 또는 할로겐 원자, 알킬기 또는 알콕시기로 치환된 아릴기를 나타내되, 단, R^7 및 R^8 중 한쪽은 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-$ 기(여기서 R 은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기임)를 나타낼 수 있음)

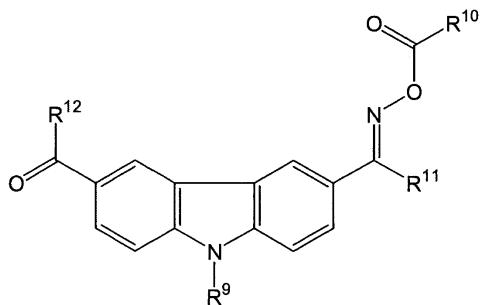
<53> 상기 화학식 1로 표시되는 기를 갖는 옥심에스테르계 광중합 개시제로서는, 바람직하게는 하기 화학식 4로 표시되는 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산텐-9-온, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

화학식 4



<54>

화학식 5



<55>

<56> (식 중,

R^9 는 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 벤질기, 벤조일기, 탄소수 2 내지 12의 알카노일기, 탄소수 2 내지 12의 알콕시카르보닐기(알콕실기를 구성하는 알킬기의 탄소수가 2 이상인 경우, 알킬기는 1개 이상의 수산기로 치환될 수 있고, 알킬쇄의 중간에 1개 이상의 산소 원자를 가질 수 있음), 또는 페녹시카르보닐기를 나타내고,

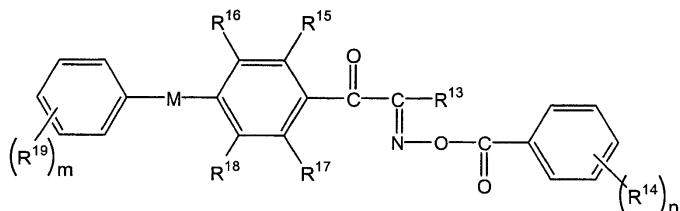
<58>

R^{10} , R^{12} 는 각각 독립적으로 페닐기(탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 또는 할로겐 원자로 치환될 수 있음), 탄소수 1 내지 20의 알킬기(1개 이상의 수산기로 치환될 수 있고, 알킬쇄의 중간에 1개 이상의 산소 원자를 가질 수 있음), 탄소수 5 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알카노일기 또는 벤조일기(탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기로 치환될 수 있음)를 나타내고,

<59>

R^{11} 은 수소 원자, 페닐기(탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 또는 할로겐 원자로 치환될 수 있음), 탄소수 1 내지 20의 알킬기(1개 이상의 수산기로 치환될 수 있고, 알킬쇄의 중간에 1개 이상의 산소 원자를 가질 수 있음), 탄소수 5 내지 8의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알카노일기 또는 벤조일기(탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기로 치환될 수 있음)를 나타냄)

화학식 6



<60>

<61> (식 중,

R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 나타내고,

<63>

R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고,

<64>

M 은 O, S 또는 NH를 나타내고,

<65>

m 및 n 은 0 내지 5의 정수를 나타냄)

<66>

그 중에서도, 상기 화학식 4로 표시되는 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산텐-9-온, 및 화학식 5로 표시되는 화합물이 보다 바람직하다. 시판품으로서는, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 CGI-325, 이르가큐어 OXE01, 이르가큐어 OXE02 등을 들 수 있다. 이를 옥심에스테르계 광중합 개시제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<67>

상기 화학식 2로 표시되는 기를 갖는 α -아미노아세토페논계 광중합 개시제로서는, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로파논-1, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르

폴리닐)페닐]-1-부타논, N,N-디메틸아미노아세토페논 등을 들 수 있다. 시판품으로서는, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 이르가큐어 907, 이르가큐어 369, 이르가큐어 379 등을 들 수 있다.

<68> 상기 화학식 3으로 표시되는 기를 갖는 아실포스핀옥시드계 광중합 개시제로서는, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐 포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸 포스핀옥시드 등을 들 수 있다. 시판품으로서는, 바스프사 제조의 루시린 TPO, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 이르가큐어 819 등을 들 수 있다.

<69> 이러한 광중합 중합 개시제 (B)의 배합량은 상기 카르복실산 함유 수지 (A) 100 질량부에 대하여 0.01 내지 30 질량부, 바람직하게는 0.5 내지 15 질량부의 범위에서 선택할 수 있다. 0.01 질량부 미만이면, 구리 상에서의 광경화성이 부족하여 도막이 박리되거나, 내약품성 등의 도막 특성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 30 질량부를 초과하면, 광중합 개시제 (B)의 솔더 레지스트 도막 표면에서의 광 흡수가 심해져서 심부 경화성이 저하되는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다.

<70> 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 기를 갖는 옥심에스테르계 광중합 개시제의 경우, 그의 배합량은 상기 카르복실산 함유 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 0.01 내지 5 질량부의 범위에서 선택하는 것이 바람직하다. 이러한 옥심에스테르계 광중합 개시제 (I)은 동박과의 계면에서 구리 원자와 반응하여 광중합 개시제로서의 기능이 실활되는 경우가 있기 때문에, α -아미노아세토페논계 광중합 개시제 (II) 등과 병용하는 것이 바람직하다.

<71> 본 발명의 감광성 조성물에 포함되는 안료 (C)로서, 프탈로시아닌 블루계 안료가 함유되는 것이 바람직하다. 405 nm의 단일 파장의 빛(레이저 광)에 대하여 프탈로시아닌 블루계 안료를 첨가한 감광성 조성물 쪽이, 보다 저노광량으로 표면 경화성이 얻어지는 것이 본 발명자 등에 의해 발견되었다. 이 프탈로시아닌 블루계 안료의 증감 효과의 이유는 분명하지 않지만, 예를 들면 막 두께 25 μm 당 흡광도가 0.3 미만인 감광성 조성물에, 프탈로시아닌 블루를 첨가하고, 흡광도를 0.3 이상으로 하는 것만으로 충분한 표면 경화성과 경화 심도가 동시에 저노광량으로 얻어진다. 또한, 이 증감 효과는 표면의 반응성(광택 개선)에 효과가 있고, 경화 심도는 반대로 나빠진다. 즉, 노광된 빛을 반사하는 듯한 기능을 한다. 이 기능은 솔더 레지스트의 형상의 안정화에도 유효하다. 프탈로시아닌 블루계 안료로서는, α 형 구리 프탈로시아닌 블루, α 형 모노클로로 구리 프탈로시아닌 블루, β 형 구리 프탈로시아닌 블루, ε 형 구리 프탈로시아닌 블루, 코발트 프탈로시아닌 블루, 금속-무함유 프탈로시아닌 블루 등을 들 수 있다.

<72> 이러한 안료 (C)의 적정한 첨가량은, 감광성 조성물의 건조 도막의 405 nm의 파장에서의 흡광도가 25 μm 당 0.3 내지 0.6이 되는 범위이면 임의로 첨가할 수 있고, 예를 들면 카르복실산 함유 수지 (A) 100 질량부에 대하여 0.01 내지 5 질량부 범위이다.

<73> 그 밖에 본 발명의 감광성 조성물에 적합하게 사용할 수 있는 광중합 개시제, 광개시 보조제 및 증감제로서는, 벤조인 화합물, 아세토페논 화합물, 안트라퀴논 화합물, 티오크산톤 화합물, 케탈 화합물, 벤조페논 화합물, 크산톤 화합물 및 3급 아민 화합물 등을 들 수 있다.

<74> 벤조인 화합물의 구체예를 들면, 예를 들면, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르이다.

<75> 아세토페논 화합물의 구체예를 들면, 예를 들면, 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논이다.

<76> 안트라퀴논 화합물의 구체예를 들면, 예를 들면, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논이다.

<77> 티오크산톤 화합물의 구체예를 들면, 예를 들면, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤이다.

<78> 케탈 화합물의 구체예를 들면, 예를 들면, 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈이다.

<79> 벤조페논 화합물의 구체예를 들면, 예를 들면, 벤조페논, 4-벤조일디페닐술피드, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술피드, 4-벤조일-4'-에틸디페닐술피드, 4-벤조일-4'-프로필디페닐술피드이다.

<80> 3급 아민 화합물의 구체예를 들면, 예를 들면, 에탄올아민 화합물, 디알킬아미노벤젠 구조를 갖는 화합물, 예를 들면, 4,4'-디메틸아미노벤조페논(니혼소다사 제조의 낫소큐어 MABP), 4,4'-디에틸아미노벤조페논(호도가야 가

가구사 제조의 EAB) 등의 디알킬아미노벤조페논, 7-(디에틸아미노)-4-메틸-2H-1-벤조페란-2-온(7-(디에틸아미노)-4-메틸쿠마린) 등의 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물, 4-디메틸아미노벤조산에틸(낫본 가야꾸사 제조의 카야큐어 EPA), 2-디메틸아미노벤조산에틸(인터내셔널 바이오-신테ックス사 제조의 Quantacure DMB), 4-디메틸아미노벤조산(n-부록시)에틸(인터내셔널 바이오-신테ックス사 제조의 Quantacure BEA), p-디메틸아미노벤조산이소아밀에틸에스테르(낫본 가야꾸사 제조의 카야큐어 DMBI), 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실(반 다익사 제조의 Esolol 507), 4,4'-디에틸아미노벤조페논(호도가야 가야꾸사 제조의 EAB)이다.

<81> 상기한 것 중에서도 티오크산톤 화합물 및 3급 아민 화합물이 바람직하다. 본 발명의 조성물에는 티오크산톤 화합물이 포함되는 것이 심부 경화성 면에서 바람직하고, 그 중에서도 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤 화합물이 바람직하다.

<82> 이러한 티오크산톤 화합물의 배합량으로서는, 상기 카르복실산 함유 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 20 질량부 이하, 보다 바람직하게는 10 질량부 이하의 비율이다. 티오크산톤 화합물의 배합량이 너무 많으면, 후막 경화성이 저하되어 제품의 비용 상승으로 이어지기 때문에, 바람직하지 않다.

<83> 3급 아민 화합물로서는 디알킬아미노벤젠 구조를 갖는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 디알킬아미노벤조페논 화합물, 최대 흡수 파장이 350 내지 410 nm에 있는 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물이 특히 바람직하다. 디알킬아미노벤조페논 화합물로서는, 4,4'-디에틸아미노벤조페논이 독성도 낮아 바람직하다. 최대 흡수 파장이 350 내지 410 nm에 있는 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물은 최대 흡수 파장이 자외선 영역에 있기 때문에 착색이 적어, 무색 투명한 솔더 감광성 조성물은 물론이고, 착색 안료를 이용하여 착색 안료 자체의 색을 반영한 착색 솔더 레지스트를 제공하는 것이 가능해진다. 특히, 7-(디에틸아미노)-4-메틸-2H-1-벤조페란-2-온이 파장 400 내지 410 nm의 레이저 광에 대하여 우수한 증감 효과를 나타내기 때문에 바람직하다.

<84> 이러한 3급 아민 화합물의 배합량으로서는, 상기 카르복실산 함유 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 질량부의 비율이다. 3급 아민 화합물의 배합량이 0.1 질량부 이하이면, 충분한 증감 효과를 얻을 수 없는 경향이 있다. 20 질량부를 초과하면, 3급 아민 화합물에 의한 건조 솔더 레지스트 도막의 표면에서의 광 흡수가 심해져, 심부 경화성이 저하되는 경향이 있다.

<85> 이들 광중합 개시제, 광개시 보조제 및 증감제는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

<86> 이러한 광중합 개시제, 광개시 보조제 및 증감제의 총량은 상기 카르복실산 함유 수지 (A) 100 질량부에 대하여 35 질량부 이하가 되는 범위에 있는 것이 바람직하다. 35 질량부를 초과하면, 이들의 광 흡수에 의해 심부 경화성이 저하되는 경향이 있다.

<87> 본 발명의 감광성 조성물에는 내열성을 부여하기 위해, 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및/또는 환상 티오에테르기(이하, 환상 (티오)에테르기라 약칭함)를 갖는 열경화성 성분 (D)를 배합할 수 있다.

<88> 이러한 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분 (D)는, 분자 중에 3, 4 또는 5원환의 환상 에테르기 또는 환상 티오에테르기 중 어느 한쪽 또는 2종의 기를 2개 이상 갖는 화합물이다. 예를 들면, 분자 내에 적어도 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물, 즉 다관능 에폭시 화합물 (D-1), 분자 내에 적어도 2개 이상의 옥세타닐기를 갖는 화합물, 즉 다관능 옥세탄 화합물 (D-2), 분자 내에 2개 이상의 티오에테르기를 갖는 화합물, 즉 에피솔피드 수지 (D-3) 등을 들 수 있다.

<89> 상기 다관능 에폭시 화합물 (D-1)로서는, 예를 들면 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 828, 에피코트 834, 에피코트 1001, 에피코트 1004, 다이닛본 잉끼 가가꾸 고교사 제조의 에피클론 840, 에피클론 850, 에피클론 1050, 에피클론 2055, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YD-011, YD-013, YD-127, YD-128, 다우 케미컬사 제조의 D.E.R.317, D.E.R.331, D.E.R.661, D.E.R.664, 시바 스페셜티 케미컬즈사의 아랄다이트 6071, 아랄다이트 6084, 아랄다이트 GY250, 아랄다이트 GY260, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미-에폭시 ESA-011, ESA-014, ELA-115, ELA-128, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R.330, A.E.R.331, A.E.R.661, A.E.R.664 등(모두 상품명)의 비스페놀 A형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 YL903, 다이닛본 잉끼 가가꾸 고교사 제조의 에피클론 152, 에피클론 165, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YDB-400, YDB-500, 다우 케미컬사 제조의 D.E.R.542, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이트 8011, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미-에폭시 ESB-400, ESB-700, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R.711, A.E.R.714 등(모두 상품명)의 브롬화 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 152, 에피코트 154, 다우 케미컬사 제조의 D.E.N.431, D.E.N.438, 다이닛본 잉끼 가가꾸 고교사 제조의 에피클론 N-730, 에피클론 N-770, 에피클론 N-865, 도토 가세이사 제조의

에포토토 YDCN-701, YDCN-704, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이트 ECN1235, 아랄다이트 ECN1273, 아랄다이트 ECN1299, 아랄다이트 XPY307, 낫본 가야꾸사 제조의 EPPN-201, EOCN-1025, EOCN-1020, EOCN-104S, RE-306, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미-에폭시 ESCN-195X, ESCN-220, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R. ECN-235, ECN-299 등(모두 상품명)의 노볼락형 에폭시 수지; 다이낫본 잉끼 가가꾸 고교사 제조의 에피클론 830, 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 807, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YDF-170, YDF-175, YDF-2004, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이트 XPY306 등(모두 상품명)의 비스페놀 F형 에폭시 수지; 도토 가세이사 제조의 에포토토 ST-2004, ST-2007, ST-3000(상품명) 등의 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 604, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YH-434, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이트 MY720, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미-에폭시 ELM-120 등(모두 상품명)의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이트 CY-350(상품명) 등의 히단토인형 에폭시 수지; 다이셀 가가꾸 고교사 제조의 셀록사이드 2021, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이트 CY175, CY179 등(모두 상품명)의 지환식 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 YL-933, 다우 케미컬사 제조의 T.E.N., EPPN-501, EPPN-502 등(모두 상품명)의 트리히드록시페닐메탄형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 YL-6056, YX-4000, YL-6121(모두 상품명) 등의 비크실레놀형 또는 비페놀형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합물; 낫본 가야꾸사 제조의 EBPS-200, 아사히 덴카 고교사 제조의 EPX-30, 다이낫본 잉끼 가가꾸 고교사 제조의 EXA-1514(상품명) 등의 비스페놀 S형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 157S(상품명) 등의 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 YL-931, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이트 163 등(모두 상품명)의 테트라페닐올에탄형 에폭시 수지; 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이트 PT810, 낫산 가가꾸 고교사 제조의 TEPIC 등(모두 상품명)의 복소환식 에폭시 수지; 낫본 유시사 제조의 브렌더 DGT 등의 디글리시딜프탈레이트 수지; 도토 가세이사 제조의 ZX-1063 등의 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지; 신닛테쓰 가가꾸사 제조의 ESN-190, ESN-360, 다이낫본 잉끼 가가꾸 고교사 제조의 HP-4032, EXA-4750, EXA-4700 등의 나프탈렌기 함유 에폭시 수지; 다이낫본 잉끼 가가꾸 고교사 제조의 HP-7200, HP-7200H 등의 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지; 낫본 유시사 제조의 CP-50S, CP-50M 등의 글리시딜메타크릴레이트 공중합체 에폭시 수지; 또한 시클로헥실말레이미드와 글리시딜메타크릴레이트의 공중합 에폭시 수지; 에폭시 변성의 폴리부타디엔 고무 유도체(예를 들면, 다이셀 가가꾸 고교 제조의 PB-3600 등), CTBN 변성 에폭시 수지(예를 들면, 도토 가세이사 제조의 YR-102, YR-450 등) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 에폭시 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 특히 노볼락형 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

<90>

상기 다관능 옥세탄 화합물 (D-2)로서는, 비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르, 비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르, 1,4-비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트나 이들의 올리고머 또는 공중합체 등의 다관능 옥세탄류 외에, 옥세탄알코올과 노볼락 수지, 폴리(p-히드록시스티렌), 카르도형 비스페놀류, 칼릭스아렌류, 칼릭스레조르신아렌류, 또는 실세스퀴옥산 등의 수산기를 갖는 수지와의 에테르화물 등을 들 수 있다. 그 밖에, 옥세탄환을 갖는 불포화 단량체와 알킬(메트)아크릴레이트의 공중합체 등도 들 수 있다.

<91>

상기 분자 중에 2개 이상의 환상 티오에테르기를 갖는 화합물 (D-3)으로서는, 예를 들면 재팬 에폭시 레진사 제조의 비스페놀 A형 에피슬피드 수지 YL7000 등을 들 수 있다. 또한, 동일한 합성 방법을 이용하여, 노볼락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 치환한 에피슬피드 수지 등도 사용할 수 있다.

<92>

상기 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분 (D)의 배합량은 상기 카르복실산 함유 수지의 카르복실기 1 당량에 대하여, 바람직하게는 0.6 내지 2.0 당량, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.5 당량이 되는 범위에 있다. 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분 (D)의 배합량이 0.6 미만인 경우, 솔더 레지스트막에 카르복실기가 남아, 내열성, 내알칼리성, 전기 절연성 등이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 2.0 당량을 초과하는 경우, 저분자량의 환상 (티오)에테르기가 건조 도막에 잔존함으로써, 도막의 강도 등이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<93>

상기 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분 (D)를 사용하는 경우, 열경화 촉매를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 열경화 촉매로서는, 예를 들면 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸 유도체; 디시안디아미드, 벤질디메틸아민, 4-(디메틸아미노)-N,N-디메틸 벤질아민, 4-메톡시-N,N-디메틸벤질아민, 4-메틸-N,N-디메틸벤질아민 등의 아민 화합물, 아디프산

디히드라지드, 세박산 디히드라지드 등의 히드라진 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 등, 또한 시판되고 있는 열경화 촉매로서는, 예를 들면 시코쿠 가세이 고교사 제조의 2MZ-A, 2MZ-OK, 2PHZ, 2P4BHZ, 2P4MHZ(모두 이미다졸계 화합물의 상품명), 산 아프로사 제조의 U-CAT3503N, U-CAT3502T(모두 디메틸아민의 블록 이소시아네이트 화합물의 상품명), DBU, DBN, U-CATSA102, U-CAT5002(모두 2환식 아미딘 화합물 및 그의 염) 등을 들 수 있다. 특별히 이들에 한정되는 것은 아니며, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열경화 촉매, 또는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기와 카르복실기의 반응을 촉진시키는 것이면 되고, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 상관없다. 또한, 구아나민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 멜라민, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-S-트리아진, 2-비닐-2,4-디아미노-S-트리아진, 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진 이소시아누르산 부가물, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-S-트리아진 이소시아누르산 부가물 등의 S-트리아진 유도체를 이용할 수 있고, 바람직하게는 이들 밀착성 부여제로서도 기능하는 화합물을 상기 열경화 촉매와 병용한다.

<94> 이들 열경화 촉매의 배합량은 통상의 양적 비율이면 충분하고, 예를 들면 카르복실산 함유 수지 (A) 또는 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분 (D) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15.0 질량부이다.

<95> 본 발명의 감광성 조성물은 그 도막의 물리적 강도 등을 높이기 위해, 필요에 따라 충전제를 배합할 수 있다. 이러한 충전제로서는, 공지 관용의 무기 또는 유기 충전제를 사용할 수 있지만, 특히 황산바륨, 구상 실리카 및 탈크가 바람직하게 이용된다. 또한, 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물이나 상기 다관능 에폭시 수지 (D-1)에 나노실리카를 분산시킨 한스 케미(Hanse-Chemie)사 제조의 NANOCRYL(상품명) XP 0396, XP 0596, XP 0733, XP 0746, XP 0765, XP 0768, XP 0953, XP 0954, XP 1045(모두 제품 등급명)나, 한스 케미사 제조의 NANOPOX(상품명) XP 0516, XP 0525, XP 0314(모두 제품 등급명)도 사용할 수 있다. 이들을 단독으로 또는 2종 이상 배합할 수 있다.

<96> 이들 충전제의 배합량은 상기 카르복실산 함유 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 300 질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.1 내지 300 질량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 150 질량부이다. 상기 충전제의 배합량이 300 질량부를 초과한 경우, 감광성 조성물의 점도가 높아져 인쇄성이 저하되거나, 경화물이 취약해지기 때문에 바람직하지 않다.

<97> 또한, 본 발명의 감광성 조성물은 상기 카르복실산 함유 수지 (A)의 합성이나 조성물의 조정을 위해, 또는 기판이나 캐리어 필름에 도포하기 위한 점도 조정을 위해 유기 용제를 사용할 수 있다.

<98> 이러한 유기 용제로서는, 케톤류, 방향족 탄화수소류, 글리콜에테르류, 글리콜에테르아세테이트류, 에스테르류, 알코올류, 지방족 탄화수소, 석유계 용제 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 셀로솔브, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 카르비톨, 메틸카르비톨, 부틸카르비톨, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류; 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알코올류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소; 석유 에테르, 석유 나프타, 수소 첨가 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등이다. 이러한 유기 용제는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 이용된다.

<99> 본 발명의 감광성 조성물은, 추가로 필요에 따라 하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, t-부틸카테콜, 피로갈콜, 폐노티아진 등의 공지 관용의 열 중합 금지제, 미분 실리카, 유기 벤토나이트, 몬모릴로나이트 등의 공지 관용의 중점제, 실리콘제, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및/또는 레벨링제, 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제, 산화 방지제, 방청제 등과 같은 공지 관용의 첨가제류를 배합할 수 있다.

<100> 본 발명의 감광성 조성물을, 예를 들면 상기 유기 용제로 도포 방법에 적합한 점도로 조정하고, 회로 형성한 기판 상에, 딥 코팅법, 플로우 코팅법, 롤 코팅법, 바 코팅법, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법 등의 방법에 의해 도포하고, 약 60 내지 100 °C의 온도에서 조성물 중에 포함되는 유기 용제를 휘발 건조(가건조)시킴으로써, 무점착 도막을 형성할 수 있다. 이 본 발명의 감광성 조성물의 건조 도막은 15 내지 100 μm 의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 감광성 조성물을 캐리어 필름 상에 도포하고, 건조시킴으로써 드라이 필름을 얻을 수 있다. 필름으로서 권취한 것을 회로 형성한 기판에 접합시키고, 캐리어 필름을 박리함으로써, 회로 형성한 기판 상에 솔더 레지스트막을 형성할 수 있다. 그 후, 직접 묘화 장치(레이저 디렉트 이미징 장치)로 패턴 잠상을 묘화한 후, 미노광부를 알칼리 수용액(예를 들면, 0.3 내지 3% 탄산나트륨 수용액)에 의해 현상하여 솔

더 레지스트 패턴이 형성된다. 또한, 열경화성 성분을 함유하고 있는 경우, 예를 들면 약 140 내지 180 °C의 온도로 가열하여 열경화시킴으로써, 상기 카르복실산 함유 수지 (A)의 카르복실기와, 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분 (D)의 환상 (티오)에테르기가 반응하여, 내열성, 내약품성, 내흡습성, 밀착성, 전기 특성 등의 제반 특성이 우수한 경화 도막을 형성할 수 있다.

<101> 상기 기판에 이용하는 기재로서는, 종이 폐볼, 종이 에폭시, 유리천 에폭시, 유리 폴리이미드, 유리천/부직포 에폭시, 유리천/종이 에폭시, 합성 섬유 에폭시, 불소·폴리에틸렌·PPO·시아네이트 에스테르 등을 이용한 고주파 회로용 동장(銅張) 적층판 등의 재질을 이용한 것으로 모든 등급(FR-4 등)의 동장 적층판, 기타 폴리이미드 필름, PET 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼판 등을 들 수 있다.

<102> 본 발명의 감광성 조성물을 도포한 후에 행하는 휘발 건조는 열풍 순환식 건조로, IR로, 핫 플레이트, 컨벡션 오븐 등(증기)에 의한 공기 가열 방식의 열원을 구비한 것을 이용하여 건조기 내의 열풍을 향류 접촉시키는 방법 및 노즐로부터 지지체에 송풍하는 방식)을 이용하여 행할 수 있다.

<103> 본 발명의 감광성 조성물의 노광 수단에 이용하는 광원으로서는 반도체 레이저나 고체 레이저를 사용할 수 있다. 또한, 그의 노광량은 본 발명의 감광성 조성물의 건조 막두께 등에 따라 다르지만, 일반적으로는 5 내지 100 mJ/cm^2 , 바람직하게는 5 내지 60 mJ/cm^2 , 더욱 바람직하게는 5 내지 30 mJ/cm^2 의 범위 내로 할 수 있다. 직접 묘화 장치로서는, 예를 들면 펜탁스사제, 히타치 비어메카닉스사제, 볼 세미컨덕터사제의 것 등을 사용할 수 있다.

<104> 상기 현상 방법으로서는, 침지법, 샤크법, 분무법, 브러시법 등을 들 수 있고, 현상액으로서는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 테트라메틸암모늄히드록시드 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.

<105> <실시 예>

<106> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 여기에 한정되는 것은 아니다.

<107> <카르복실산 함유 수지의 합성>

<108> 교반기, 온도계, 환류 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 분리 플라스크에, 크레졸노볼락형 에폭시 수지(닛본 가야꾸(주) 제조, EOCN-104S, 연화점 92 °C, 에폭시 당량=220 g/당량) 660 g, 용매로서 카르비톨 아세테이트 421.3 g 및 솔벤트 나프타 180.6 g을 넣고, 90 °C로 가열·교반하여, 용해시켰다. 다음으로, 일단 60 °C까지 냉각시키고, 아크릴산 216 g, 반응 촉매로서 트리페닐포스핀 4.0 g, 중합 금지제인 메틸하이드로퀴논 1.3 g을 가하여 100 °C에서 12 시간 반응시켜 산가가 0.2 mgKOH/g인 반응 생성물을 얻었다. 여기에 테트라하이드로무수프틸산 241.7 g을 넣어 90 °C로 가열하고, 6 시간 반응시켰다. 이에 따라, 불휘발분=65 질량 %, 고형분 산가=77 mgKOH/g, 이중 결합 당량(불포화기 1몰당 수지의 g 중량)=400 g/당량, 중량 평균 분자량=7,000의 카르복실산 함유 수지의 용액을 얻었다. 이하, 이 카르복실산 함유 수지의 용액을 A-1 바니시라 칭한다.

<109> <감광성 조성물 1 내지 7의 제조>

<110> 하기 표 1에 나타내는 성분을 동 표에 나타내는 양(질량부)으로 배합·교반하고, 3축 롤로 분산시켜 각각 감광성 조성물을 얻었다.

표 1

	감광성 조성물						
	1	2	3	4	5	6	7
A - 1 바니시	154	154	154	154	154	154	154
광중합 개시제 (B-1) * ¹	1	1	1	1	0.8	0.9	2
광중합 개시제 (B-2) * ²	0.45	0.45	0.45	0.45	0.2		0.2
광중합 개시제 (B-3) * ³	6	6	6	6	6	6	
광중합 개시제 (B-4) * ⁴	5	5	5	5	1	1	5
증감제 (C-1) * ⁵		1					0.5
증감제 (C-2) * ⁶			0.1				0.2
증감제 (C-3) * ⁷				0.5	0.5		
화합물 (D-2) * ⁸	20	20	20	20	20	20	20
증진제 (E-1) * ⁹	130	130	130	130	130	130	120
열경화성 성분(F-1-1) * ¹⁰	15	15	15	15	15	15	15
열경화성 성분(F-1-2) * ¹¹	30	30	30	30	30	30	30
프탈로시아닌 블루	0.40	0.40	0.40	0.40		0.34	0.8
황색 안료 * ¹²	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.3
미분 멜라민	3	3	3	3	3	3	3
실리콘계 소포제	3	3	3	3	3	3	3
DPM * ¹³	5	5	5	5	5	5	5
#150 * ¹⁴	5	5	5	5	5	5	5
비고	*1 : 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산-9-온(옥심에스테르계 광중합 개시제(I)) *2 : 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심) (시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 이르가큐어 OXE 02) (옥심에스테르계 광중합 개시제(I)) *3 : 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로파논-1 (아미노아세토페논계 광중합 개시제(II)) *4 : (2,4,6-트리메틸벤조일)디페닐포스핀옥시드 (아실포스핀옥시드계 광중합 개시제(III)) *5 : 2,4-디에틸티오크산론 *6 : 4,4'-비스디에틸아미노벤조페논 *7 : 7-(디에틸아미노)-4-메틸-2H-1-벤조페란-2-온 *8 : 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 *9 : 황산바륨(사카이 가가꾸 고교사 제조의 B-30) *10 : 폐놀노불락형 에폭시 수지(닛본 가야꾸사 제조의 EPPN-201) *11 : 비크실레놀형 에폭시 수지(제팬 에폭시 레진사 제조의 YX-4000) *12 : 안트라퀴논계 황색 안료 *13 : 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 *14 : 이데미쓰 세끼유 가가꾸사 제조의 방향족계 유기 용제, 상품명 이프콜 #150						

<111>

<112>

감광성 조성물 1 내지 7을 이용하여 형성한 솔더 레지스트막의 흡광도를 조사하였다. 즉, 각 감광성 조성물을 유리판에 어플리케이터로 도포한 후, 열풍 순환식 건조로를 이용하여 80 °C에서 30분 건조시키고, 그 건조 도막을 유리판 상에 제조하였다. 이 유리판 상의 각 감광성 조성물의 건조 도막에 대하여, 자외 가시 분광 광도계(닛본 분광 가부시끼가이샤 제조의 Ubest-V-570DS), 및 적분구 장치(닛본 분광 가부시끼가이샤 제조의 ISN-470)를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 또한, 각 감광성 조성물을 도포한 유리판과 동일한 유리판에 대하여, 300 내지 500 nm의 광장 범위에서의 흡광도 베이스 라인을 측정하였다. 제조한 건조 도막 부착 유리판의 흡광도로부터 베이스 라인을 차감함으로써 건조 도막의 흡광도를 산출하였다. 이 작업을 어플리케이터에 의한 도포 두께를 4 단계로 바꾸어 행하고, 건조 도막 두께와 흡광도의 그래프를 작성하고, 이 그래프로부터 건조 솔더 레지스트막 두께 25 μm 에서의 흡광도를 구하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

		감광성 조성물						
		1	2	3	4	5	6	7
흡광도 (25 μm)	355-375nm의 최대 흡광도 A	0.81	0.86	0.94	0.86	0.60	0.56	1.21
	405nm의 최대 흡광도 B	0.32	0.35	0.43	0.41	0.42	0.26	0.42
	A와 B의 차이	0.49	0.51	0.51	0.45	0.18	0.2	0.79

<113>

<114>

다음으로, 감광성 조성물 1에 대하여 하기 표 3에 나타내는 실시예 1 및 2, 및 비교예 1 내지 4의 노광 방법에 의해 그의 건조 도막을 노광하였다.

표 3

노광 방법	
실시예 1	355 nm의 파장의 자외 레이저 광을 발하는 광원을 갖는 직접 묘화기로 노광하여 폐던 잠상을 형성한 후에, 이 폐던 잠상 위를, 405 nm의 청자색 레이저 광을 발하는 청자색 레이저 광원을 갖는 직접 묘화기로 노광함.
실시예 2	405 nm의 파장의 청자색 레이저 광을 발하는 청자색 레이저 광원을 갖는 직접 묘화기로 노광하여 폐던 잠상을 형성한 후에, 이 폐던 잠상 위를, 355 nm의 파장의 자외 레이저 광을 발하는 광원을 갖는 직접 묘화기로 노광함.
비교예 1	355 nm의 파장의 자외 레이저 광을 발하는 광원을 갖는 직접 묘화기로 노광하여 폐던 잠상을 형성함.
비교예 2	355 nm의 파장의 자외 레이저 광을 발하는 광원을 갖는 직접 묘화기로 노광하여 폐던 잠상을 형성한 후, 이 폐던 잠상 위를, 동일한 광원을 갖는 직접 묘화기로 노광함.
비교예 3	405 nm의 파장의 청자색 레이저 광을 발하는 청자색 레이저 광원을 갖는 직접 묘화기로 노광하여 폐던 잠상을 형성함.
비교예 4	405 nm의 파장의 청자색 레이저 광을 발하는 청자색 레이저 광원을 갖는 직접 묘화기로 노광하여 폐던 잠상을 형성한 후, 이 폐던 잠상 위를, 동일한 광원을 갖는 직접 묘화기로 노광함.

<115>

<116>

여기서, 형성되는 솔더 레지스트막의 제반 성질을 조사하기 위해 이하와 같이 하여 시험하고, 평가를 행하였다.

<117>

(1) 표면 경화성

<118>

구리 두께 35 μm의 동장 기판을 베프 롤 연마 후, 수세하고, 건조시켰다. 그 후, 감광성 조성물 1을 이 기판

상에 스크린 인쇄법에 의해 도포하고, 80 °C의 열풍 순환식 건조로에서 60분간 건조시켰다. 건조 후, 실시예 1 및 2, 및 비교예 1 내지 4의 노광 방법에 의해, 이 건조 솔더 레지스트 도막에 노광하였다. 노광 패턴은 전면 노광 패턴을 이용하였다. 노광 후, 현상액으로서 1 질량% 탄산나트륨 수용액을 이용하여 30 °C에서 0.2 MPa로 60초간 현상을 행하고, 계속해서 150 °C에서 60분간 열경화를 행하였다.

<119> 이와 같이 하여 얻어진 경화 도막의 표면 경화성을, 광택도계 마이크로트리그로스(빅 가드너사 제조)를 이용하여, 입사각 60° 일 때의 광택도에 대하여 평가하였다. 평가 기준을 광택도 50으로 하고, 이 수치 이상을 양호, 이 수치 미만을 불량으로 하였다. 이 평가 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

<120> (2) 경화 심도 및 단면 형상

<121> 라인/스페이스가 300 μm /300 μm 의 폭이고, 구리 두께가 70 μm 인 회로 패턴 기판을 각각 베프 롤 연마 후, 수세하고, 건조시켰다. 이 회로 패턴 기판 상에, 감광성 조성물 1을 스크린 인쇄법에 의해 도포하고, 80 °C의 열풍 순환식 건조로에서 30분간 건조시켰다. 건조 후, 실시예 1 및 2, 및 비교예 1 내지 4의 노광 방법을 이용하여 이 건조 도막에 노광하였다. 노광 패턴은 상술한 스페이스부에, 각각 순서대로 30/40/50/60/70/80/90/100 μm 폭의 라인을 묘화시키는 패턴을 사용하였다. 노광 후, 1.0 질량부% 탄산나트륨 수용액을 이용하여 현상을 행함으로써 솔더 레지스트 패턴을 얻었다. 계속해서 고압 수은등을 이용하여 1000 mJ/cm^2 의 노광량으로 자외광을 조사한 후, 60분간 열경화시켰다. 이 때, 잔존하는 최소 라인 폭을 경화 심도의 평가로 하였다.

<122> 또한, 단면 형상의 평가를, 경화 도막의, 라인 폭의 설계값이 100 μm 인 라인부의 단면을 관찰함으로써 행하였다. 여기서, 구리 두께 70 μm 일 때의 솔더 레지스트막의 두께는 65 μm 였다. 단면 형상을 도 1의 모식도에 따라서 A 내지 E의 5 단계로 평가하였다. 도면 중, 1a는 라인 폭의 설계값을, 1b는 노광 · 현상 후의 솔더 레지스트막의 형상을, 1c는 기판을 나타낸다. 각 평가의 상태는 이하와 같다. 즉,

<123> A 평가: 설계 폭 그대로의 이상적인 상태,

<124> B 평가: 내현상성 부족 등에 의한 표면층의 부식 발생,

<125> C 평가: 언더컷 상태,

<126> D 평가: 헬레이션 등에 의한 선 굽어짐이 발생,

<127> E 평가: 표면층의 선 굽어짐과 언더컷이 발생.

<128> 여기서, 언더컷 및 헬레이션이란, 모두 설계값으로부터의 차이를 나타내는 용어이다. 언더컷이란, 특히 하부가 설계값보다 가늘어지는 것을 나타내고, 헬레이션은 상부 · 하부 중 어느 한쪽 또는 양쪽이 설계값보다 굽어지는 것을 나타낸다.

<129> 특히 A 평가에 있어서는 설계값으로부터의 차이가 라인의 상부 · 하부 모두 5 μm 이내의 것으로 하였다.

<130> A 평가뿐 아니라, C 평가, D 평가도 솔더 레지스트로서는 사용 가능한 수준이다. 이에 반해, B 평가, E 평가의 것은 라인, 언더컷부가 박리되기 쉬워 솔더 레지스트로서는 사용이 곤란한 수준이며, 특히 E 평가는 사용 불가능한 수준이다.

<131> 평가 결과를 하기 표 4에 함께 나타내었다.

표 4

노광 방법	실시예		비교예			
	1	2	1	2	3	4
노광량 (mJ/cm^2) (1대체 / 2대체)	20/20	20/20	70/-	30/30	60/-	30/30
노광 시간(초) (1대체 / 2대체)	20/20	20/20	70/-	30/30	60/-	30/30
단면 형상	A	A	C	C	B	B
경화 심도 최소 라인폭	60	50	90	90	50	60
표면 경화성 60° 광택	양호	양호	양호	양호	불량	불량

<132>

표 4로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 노광 방법인 실시예 1 및 2의 노광 방법을 이용한 경우, 낮은 노광량 및 짧은 노광 시간으로, 우수한 단면 형상, 경화 심도 및 표면 경화성이 얻어졌다. 한편, 비교예 1 내지 4의 노광 방법을 이용한 경우에는, 조성물을 경화시키기 위해 보다 높은 노광량 및 긴 노광 시간이 필요하였고, 또한 얻어지는 솔더 레지스트막의 단면 형상, 경화 심도 및 표면 경화성은 불충분한 것이었다.

<134>

또한, 감광성 조성물 2 내지 7에 대해서도 그의 건조 도막에 노광하여 솔더 레지스트막을 형성하였다. 형성되는 솔더 레지스트막의 제반 성질을 조사하기 위해, 노광 방법으로서는 실시예 1 및 2의 방법을 이용하여 상기와 동일하게 하여 시험하고, 평가를 행하였다. 이들에 대한 평가 결과와, 표 4에서의 배합예 1에 대한 평가 결과를 함께 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

실시예 1							
감광성 조성물	1	2	3	4	5	6	7
노광량 (mJ/cm^2) (1 대체 / 2 대체)	20/20	20/20	20/20	20/20	15/15	20/20	20/20
노광 시간(초) (1 대체 / 2 대체)	20/20	20/20	20/20	20/20	15/15	20/20	20/20
단면 형상	A	A	A	A	A 또는 D	C	E
경화 심도 최소 라인폭	60	60	60	60	60	70	100
표면 경화성 60° 광택	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호

실시예 2							
감광성 조성물	1	2	3	4	5	6	7
노광량 (mJ/cm^2) (1 대체 / 2 대체)	20/20	20/20	20/20	20/20	15/15	20/20	20/20
노광 시간(초) (1 대체 / 2 대체)	20/20	20/20	20/20	20/20	15/15	20/20	20/20
단면 형상	A	A	A	A	A 또는 D	C	E
경화 심도 최소 라인폭	50	50	50	50	50	70	90
표면 경화성 60° 광택	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호

<135>

표 5의 결과로부터, 본 발명의 솔더 레지스트막의 형성 방법에 있어서는, 노광 전의 건조 도막의 두께 25 μm 당 355 내지 380 nm의 광장 범위에 있어서 0.6 내지 1.2의 범위에 있고, 또한 405 nm에서 0.3 내지 0.6의 범위에 있는 흡광도를 나타내는 감광성 조성물(1 내지 5)을 이용하는 것이 보다 바람직함을 알 수 있다.

<136>

실시예 3

표 1에 나타낸 감광성 조성물 1을 메틸에틸케톤으로 희석하여 캐리어 필름 상에 도포하고, 80 °C의 열풍 건조기에서 30분 가열 건조하여 두께 25 μm 의 광경화성 · 열경화성 수지 조성물층을 형성하고, 그 위에 커버 필름을 접합시켜 드라이 필름을 얻었다. 그 후, 커버 필름을 박리하고, 패턴 형성된 동박 기판에 얻어진 드라이 필름을 열 라미네이팅하였다. 그 후, 표 3에 나타낸 실시예 1과 2의 조건으로 노광을 실시하고, 캐리어 필름을 제거한 후, 1 중량%의 탄산나트륨 수용액으로 60초 동안 현상하여 화상을 얻었다. 또한, 150 °C의 열풍 건조기에서 60분 가열 경화를 행하여 시험 기판을 제조하였다. 얻어진 경화 피막을 갖는 시험 기판에 대하여, 상술한 시험 방법 및 평가 방법으로 각 특성의 평가 시험을 행하였다. 결과는 표 5의 감광성 조성물 1의 결과와 동일하였다.

도면의 간단한 설명

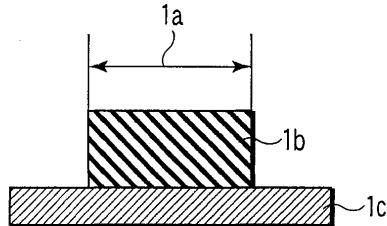
<137>

도 1은 감광성 조성물의 건조 도막에 노광하고, 이것을 현상한 후 얻어지는 솔더 레지스트막의 단면 형상의 모습도.

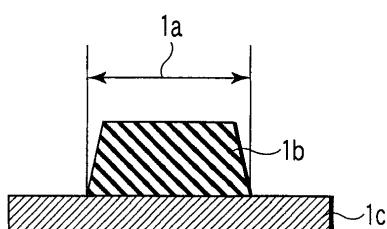
도면

도면1

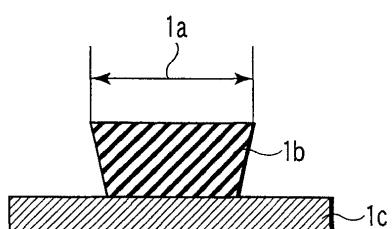
A 평가의 형상 모식도



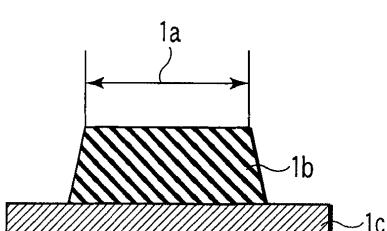
B 평가의 형상 모식도



C 평가의 형상 모식도



D 평가의 형상 모식도



E 평가의 형상 모식도

