

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ G03F 7/027	(45) 공고일자 1999년06월 15일	(11) 등록번호 10-0198725
(21) 출원번호 10-1996-0014114	(24) 등록일자 1999년03월02일	(65) 공개번호 특1996-0042216
(22) 출원일자 1996년05월01일	(43) 공개일자 1996년12월21일	
(30) 우선권주장 95-107703 1995년05월01일 일본(JP)		
(73) 특허권자 토쿄오오카교교 가부시기가이샤 나카네 히사시 일본국 카나가와켄 카와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지마쯔시다 덴시 교교 가부시기가이샤		
(72) 발명자 일본국 오사카후 다까쓰키시 사이와이쑤 1반 1교 타케하나 히로시 일본국 시가켄 오오쯔시 오오에 7쵸메 7-33 야마모토 테쯔오 일본국 교토후 교토시 우쿄쿠 우즈마사키타로쵸 3-3, 라이온스맨션 우즈마사 다이 2-204 오비야 히로유키 일본국 카나가와켄 카와사키시 사이와이쿠 시모히라마 359 미즈사와 류마 일본국 카나가와켄 치가사키시 코와다 3쵸메 17-10-202		
(74) 대리인 신중훈, 임옥순		

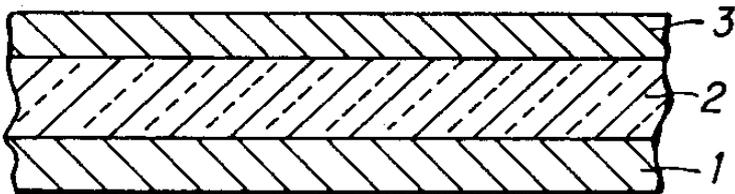
심사관 : 이치영

(54) 샌드블라스트레지스트용 감광성수지조성물

요약

본 발명에는, (a) 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르화합물, 디이소시아네이트화합물 및 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물로부터 얻어진, 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물; (b)산가 50~250mgKOH/g의 알칼리가용성고분자화합물; 및 (c)광중합개시제를 함유하고, 상기 (a)성분을 형성하는, 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에스테르화합물이 락톤모노머의 고리열림중합에 의한 중합체 또는 폴리카보네이트디올인 것을 특징으로 하는, 포토리소그래피패터닝 후에 피처리체표면의 패턴식각용 샌드블라스팅에 대해서 레지스트재료로서 적합한 감광성수지조성물이 개시되어 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

샌드블라스트레지스트용 감광성수지조성물

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 감광성수지조성물을 이용한 감광성건조막의 적층구조를 도시한 종단면도.

제2도(a)~제2도(e)는 각각 본 발명에 의한 샌드블라스트식각방법의 단계를 도시한 도면.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1,3 : 이형막

2 : 건조막(감광성수지조성물층)

4 : 절연층

5 : 도체패턴층

6 : 피처리체(또는 기재)

9 : 패턴레지스트층

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규의 감광성수지조성물, 특히, 샌드블라스트시의 기계적 공격에 견디는 양호한 유연성과, 방전으로 인해 문제를 일으킬지도 모르는 정전기의 축적에 대한 영향이 없이 샌드블라스트식각작업시 레지스트로서 적합한 기재표면상에 경화수지조성물층을 부여할 수 있는 감광성수지조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또 상기 신규의 감광성수지조성물을 이용한 샌드블라스트레지스트용 감광성건조막 및 이것을 이용한 샌드블라스트식각에 의한 기재표면이 패터닝방법에도 관한 것이다.

장식의 목적 또는 금속과 세라믹패턴을 동일기재표면상에 형성하는 플라즈마표시패널과 회로기판 등의 전자디바이스제조시의 패터닝의 목적으로 유리, 대리석, 플라스틱수지판 등의 재료의 기재표면에 릴리프패턴을 형성하는 것이 때때로 바람직하다. 그러한 릴리프패터닝방법의 하나로써, 기재표면상에 감광성수지조성물층을 형성하고 포토리소그래피방법에 의해 패턴레지스트층을 형성해서 표면에 연마입자를 분사시키는 샌드블라스트에 의해 기재표면의 노광 또는 비마스크영역을 식각하는 샌드블라스트에 의한 패턴식각방법이 있다.

감광성수지조성물로서는 일본국 특개소 55-103554호공보에 개시되어 있는 불포화폴리에스테르수지, 불포화모노머 및 광중합개시제로 이루어진 것과, 일본국 특개평 2-69754호 공보에 개시되어 있는 폴리비닐알콜 및 디아소수지로 이루어진 것 등의 샌드블라스트레지스트로서 작용하는 각종 감광성수지조성물이 제안되어 왔다.

하지만, 이들 감광성수지조성물은, 일반적으로 기재표면상에 해당 수지조성물로 패턴레지스트층을 형성하고, 마스크로서 레지스트층으로 샌드블라스트에 의해 기재표면에 식각을 행하면 기재표면이 정전기에 의해 대전되어 결국 방전을 야기시키므로 유리 또는 대리석으로 된 기재가 치핑의 발생에 의해 녹슬거나 손상되는 문제가 있고, 또는 기판으로서의 회로기판은 배선패턴이나 절연층의 손상에 의해 단락 및 단선 등의 원인이 된다고 하는 문제가 있다.

따라서, 본 발명은 종래의 상기 문제 및 결정의 관점에서, 샌드블라스트레지스트에 본래 요구되는 탄성 및 유연성이 양호하고, 기재표면에 대한 밀착성이 우수한 포토리소그래피에 의해 패턴화된 레지스트층을 부여할 수 있고, 또 알칼리현상성이 양호하고, 건조막에 형성가능한외에, 방전으로 인한 문제가 없도록 정전기의 축적에 대한 영향이 없는 신규의 향상된 감광성수지조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

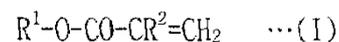
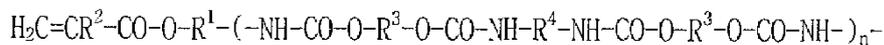
그러므로, 샌드블라스팅에 대한 레지스트재료로서 사용하기에 적합한 본 발명의 포토레지스트수지조성물은:

(a) 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르화합물과, 디이소시아네이트화합물과, 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물로부터 얻어진, 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물;

(b) 산가 50~250mgKOH/g의 알칼리가용성고분자화합물; 및

(c) 광중합개시제를 함유하는 균일한 혼합물이다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 감광성수지조성물은 필수성분으로서 (a),(b),(c)성분을 함유하고, 이중에서도 (a)성분이 가장 특징있다. 본 발명의 조성물에 있어서 이 성분은 분자말단에 (메타)아크릴레이트, 즉, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트기를 지닌 유일한 우레탄화합물이고, 이것은 i) 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르를 과잉량의 ii) 디이소시아네이트화합물과 반응시켜, 분자사슬말단에 이소시아네이트기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르화합물을 얻은 다음, 이소시아네이트기와 동일몰량의 iii) 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물을 또 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 예를들면, (a)성분인 우레탄화합물은, 일반식(i);

화학식 1

(식중, R¹은 2개의 탄소원자간에 적어도 1개의 에테르결합을 임의로 포함하는 알킬렌기, R²는 수소원자 또는 메틸기, R³은 후술하는 디이소시아네이트화합물(OCN-R³-NCO)에서 2개의 이소시아네이트기(-NCO)를 제거함으로써 유도된 2가잔기, R⁴는 후술하는 락톤형 또는 폴리카보네이트디올형 폴리에테르 또는 폴리에스테르화합물(HO-R⁴-OH)로부터 유도된 2가잔기, N은 5이하의 정수)로 표시된다. 특히 제한은 없으나, 상기 2가잔기 R⁴는 샌드블라스트처리중의 방전으로 인해 문제를 일으키지 않는 비교적 낮은 절연저항치의 관점에서 있어서 락톤화합물의 고리열림중합에 의해 얻어진 락톤형 폴리에스테르로부터 유도된 잔기 또는 폴리에스테르화합물의 일종인 폴리카보네이트디올로부터 유도된 잔기가 바람직하지만, 디올과 2염기성카르복시산 사이의 축합반응에 의해 얻어진 종래의 폴리에스테르화합물이어도 된다.

고리열림중합에 의해 락톤형 폴리에스테르가 얻어지는 상기 락톤화합물의 예로는 δ-발레로락톤, ε-카프

로락톤, β -프로피오락톤, α -메틸- β -프로피오락톤, β -메틸- β -프로피오락톤, α , α -디메틸- β -프로피오락톤, β , β -디메틸- β -프로피오락톤 등이 있다.

또 폴리카보네이트디올형의 폴리에스테르는 비스페놀 A 및 디히드록시시클로헥산 등의 디올화합물과 디페닐카보네이트, 포스겐, 및 무수숙신산 등의 카르보닐화합물과의 반응에 의해 제조할 수 있다.

게다가, (a)성분의 제조시 사용할 수 있는 폴리에스테르화합물로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알킬렌글리콜 또는 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 및 디프로필렌글리콜 등의 10이상의 에테르결합에 의해 아킬렌기가 중단되어 있는 알킬렌글리콜과, 말레산, 푸마르산, 글루타르산 및 아디프산 등의 2염기성카르복시산과의 축합에 의해 얻어진 것을 들 수 있다.

또, (a)성분은 상기 폴리에스테르화합물 대신에, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라에틸렌글리콜 및 폴리펜타메틸렌글리콜을 포함하는 아킬렌글리콜화합물의 축합에 의해 얻어진 히드록시말단 폴리에테르화합물로부터 제조할 수 있다.

상기 폴리에스테르 또는 폴리에테르화합물에, 2,2-비스(히드록시메틸)프로피온산, 2,2-비스(2-히드록시메틸)프로피온산 또는 2,2-비스(3-히드록시프로필)프로피온산, 보다 바람직하게는 2,2-비스(히드록시메틸)프로피온산으로부터 유도된 잔기를 도입하면, 그러한 폴리에스테르 또는 폴리에테르화합물로부터 유도된 우레탄 화합물은 알칼리용해성이 양호하므로 바람직하다. 특히 제한은 없지만, 폴리에스테르 또는 폴리에테르화합물의 분자량은 200~4000범위내인 것이 바람직하다.

상기 폴리에스테르 또는 폴리에테르화합물과 반응하는 바람직한 디이소시아네이트화합물의 예로는, 디메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 헵타메틸렌디이소시아네이트, 1,5-디이소시아네이트-2,2-디메틸펜탄, 옥타메틸렌디이소시아네이트, 1,6-디이소시아네이트-2,5-디메틸헥산, 1,5-디이소시아네이트-2,2,4-트리메틸펜탄, 노나메틸렌디이소시아네이트, 1,6-디이소시아네이트-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디이소시아네이트-2,4,4-트리메틸헥산, 데카메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등의 지방족 또는 지방족고리디이소시아네이트화합물이 있다. 분자내에 방향족고리골격을 지닌 디이소시아네이트화합물은 샌드블라스팅에 의해 우레탄화합물의 절연저항치가 상승함과 동시에, 기재면에 대한 접착성이 저하하여 막두께가 저감되므로 바람직하지 못하다.

히드록시말단폴리에스테르 또는 폴리에테르화합물과 디이소시아네이트화합물과의 반응에 의해 얻어진 반응생성물은 분자사슬말단에 이소시아네이트기를 지녀도 되지만, 그러한 이소시아네이트기는 폴리에스테르 또는 폴리에테르화합물의 분자사슬말단에 있는 히드록시와 또 반응하여 폴리우레탄화합물을 형성하는 경우가 때때로 있다. 그러한 경우에는, 폴리에스테르 또는 폴리에테르잔기의 반복단위수를 1~5로 하는 것이 바람직하다.

분자사슬말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물인 (a)성분은, 반응물 iii)인 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물을, 반응물 i)인 히드록시말단폴리에스테르 또는 폴리에테르화합물과 반응물 ii)인 디이소시아네이트화합물과의 반응생성물내의 이소시아네이트기와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물의 예로는, 히드록시메틸아크릴레이트, 히드록시메틸메타크릴레이트, 2-히드록시메틸아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타크릴레이트, 3-히드록시프로필아크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 에틸렌글리콜모노아크릴레이트, 에틸렌글리콜모노메타크릴레이트, 글리세롤모노아크릴레이트, 글리세롤모노메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨모노아크릴레이트, 디펜타에리트리톨모노메타크릴레이트 등의 중합성을 지닌 것이 있다. 이들 히드록시함유 (메타)아크릴레이트화합물은 중간생성물내의 이소시아네이트기와 반응하여 분자사슬말단에 중합성 2중결합을 지닌 우레탄화합물을 생성한다.

히드록시함유(메타)아크릴레이트화합물과 이소시아네이트기를 지닌 중간생성물과의 반응에 의해 얻어진 (a)성분은 그속에 도입된 카르복시기를 함유하지만, 이 (a)성분의 산가는 70mgKOH/g이하, 바람직하게는 20~50mgKOH/g범위내이어야 한다. (a)성분의 산가가 너무 높으면, 조성물로부터 얻어진 경화층이 유연성을 잃게되어 내수성이 저하한다.

(a)성분인 우레탄화합물의 분자량은 1000~30000, 바람직하게는 2000~20000범위내인 것이 바람직하다. 그 분자량이 너무 작으면, 경화후의 기재표면상의 수지조성물층은 유연성을 잃게되므로 결합력이 저하하여 샌드블라스팅시의 기계적 공격을 견디지 못하는 반면, 분자량이 너무 크면, 유기용매중에 용해된 그러한 우레탄화합물을 함유한 감광성수지조성물의 점도가 과도하게 상승해서 도장작업성을 크게 저하시킨다.

본 발명의 감광성수지조성물의 (b)성분은, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산에스테르와의 공중합체 및 카르복시기함유셀룰로스수지로 이루어진 군에서 바람직하게 선택한 알칼리가용성 고분자수지이다.

상기 (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산에스테르와의 공중합체를 제조하는데 이용되는 모노머의 예로는, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 말레산, 크로톤산, 신남산, 모노메틸푸마레이트, 모노에틸푸마레이트, 모노프로필푸마레이트, 모노메틸말레이트, 모노에틸말레이트, 모노프로필말레이트, 소르브산, 히드록시메틸아크릴레이트, 히드록시메틸메타크릴레이트, 2-히드록시메틸아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타크릴레이트, 3-히드록시프로필아크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르모노아크릴레이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르모노메타크릴레이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르모노아크릴레이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르모노메타크릴레이트, 글리세롤모노아크릴레이트, 글리세롤모노메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타메타크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸아크릴레이트, 2-디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르모노아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르모노메타크릴레이트, ϵ -카프로락톤변성테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, ϵ -카프로락톤변성

테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르모노아크릴레이트, 이소데실아크릴레이트, 이소데실메타크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 트리데실아크릴레이트, 트리데실메타크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트 등이 있다.

(메타)아크릴산을 포함한 모노머와 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트 및 에틸메타크릴레이트중 1종이상을 조합하여, 보다 바람직하게는 n-부틸(메타)아크릴레이트와 (메타)아크롤리트를 더 첨가하여 공중합체를 얻는 것이 바람직하다.

바람직한 카르복시기함유셀룰로스수지의 예로는 히드록시에틸카르복시메틸셀룰로스와 셀룰로스아세테이트프탈레이트가 있고, 그중에서도, 카르복시기를 지닌 (a)성분과의 양호한 상용성, 고품질의 건조막을 부여하는 우수한 피막형성능 및 양호한 알칼리현상성의 관점에서 셀룰로스아세테이트프탈레이트가 보다 바람직하다.

(a)성분과 (b)성분의 한 부류인 상기 카르복시기함유셀룰로스수지와와의 배합중량비는 50:50~95:5, 바람직하게는 60:40~90:10, 보다 바람직하게는 65:35~85:15범위내이다. 카르복시기함유셀룰로스수지의 배합량이 너무 많으면, 수지조성물의 경화레지스트층은, 절연저항치가 상승하여 결국 샌드블라스팅동안에 정전기의 축적으로 인한 방전에 의해 손상되는 반면, 그 양이 너무 적으면, 수지조성물막의 제조시에 콜드플로(cold flow)의 문제를 야기시키는 어려움에 때때로 봉착하게 된다.

(a)성분과, (b)성분의 또 다른 부류인 상기 (메타)아크릴레이트공중합체와의 배합중량비는 30:70~95:5, 바람직하게는 35:65~85:15, 보다 바람직하게는 40:60~70:30범위내이다. (메타)아크릴레이트공중합체의 배합량이 너무 많으면, 수지조성물의 경화레지스트층은, 절연저항치가 상승하여 결국 샌드블라스팅동안에 정전기의 축적으로 인한 방전에 의해 손상되는 반면, 그 양이 너무 적으면 수지조성물막의 제조시에 콜드플로의 문제를 야기시키는 어려움에 때때로 봉착하게 된다.

(b)성분으로서의 알칼리가용성고분자화합물은, 경화후의 감광성수지조성물의 절연저항치를 과도하게 상승시키지 않으므로 카르복시기함유 셀룰로스수지에서 선택하는 것이 바람직하다.

(b) 성분으로서의 알칼리가용성고분자화합물의 산가는 50~250mgKOH/g, 바람직하게는 80~200mgKOH/g범위내이어야 한다. 산가가 너무 낮으면, 그런 고분자화합물과 합성된 감광성수지조성물의 현상성이 때때로 양호하지 못한 반면, 산가가 너무 높으면, 경화후의 레지스트층의 유연성이 경감되거나 내수성이 저하하게 된다.

본 발명의 감광성조성물에 있어서 (c)성분은 종래에서 공지된 각종 화합물, 즉, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 3,3-디메틸-4-메톡시벤조페논, 벤조페논, 1-클로로-4-프로폭시티옥산톤, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-벤조일-4'-메틸디메틸술피드, 4-디메틸아미노벤조산, 메틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 부틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 2-에틸헥실 4-디메틸아미노벤조에이트, 2-이소아밀 4-디메틸아미노벤조에이트, 2,2-디에톡시아세토페논, 벤질케톤 디메틸아세탈, 벤질케톤 β-메톡시디에틸아세탈, 1-페닐-1,2-프로필디옥심-0,0'-(2-카르보닐)에톡시에테르, 메틸 o-벤조일벤조에이트, 비스(4-디메틸아미노페닐)케톤, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 벤질, 벤조인, 메톡시벤조인, 에톡시벤조인, 이소프로폭시벤조인, n-부톡시벤조인, 이소부톡시벤조인, tert-부톡시벤조인, p-디메틸아미노아세토페논, p-tert-부틸트리클로로아세토페논, p-tert-부틸디클로로아세토페논, 티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 디벤조수베론, α, α-디클로로-4-페녹시아세토페논, 펜틸 4-디메틸아미노벤조에이트 등에서 선택할 수 있는 광중합개시제이다.

상기 예시된 광중합개시제중에서, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2,4,5-트리메틸벤조일 디페닐포스핀옥사이드, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 3,3-디메틸-4-메톡시벤조페논, 벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4-디메틸아미노벤조산, 메틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 에틸 4-디메틸아미노 벤조에이트, 부틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 2-에틸헥실 4-디메틸아미노벤조에이트, 2-이소아밀 4-디메틸아미노벤조에이트, 메틸 o-벤조일벤조에이트 등이 바람직하고, 특히 바람직한 것으로서는 2,4-디에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 티옥산톤, 2-메틸티옥산톤 및 2-이소프로필티옥산톤 등의 티옥산톤 화합물과, 3,3-디메틸-4-메톡시벤조페논, 벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 및 4,4'-디클로로벤조페논 등의 벤조페논화합물을 포함하는 구조추출형의 것이 있고, 이들 티옥산톤화합물 또는 벤조페논화합물에 대해 광중합촉진효과가 있고 또 분자중에 질소원자를 지닌 4-디메틸아미노벤조산, 메틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 부틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 2-에틸헥실 4-디메틸아미노벤조에이트, 이소아밀 4-디메틸아미노 벤조에이트, 메틸 o-벤조일벤조에이트 및 펜틸 4-디메틸아미노벤조에이트등의 화합물과의 조합은, 경화후의 레지스트층의 패턴형상이 우수하고 광중합개시제 그 자체에 의한 경화후의 레지스트층의 절연저항치의 과도한 상승이 없다는 점에서 바람직하다. 본 발명의 조성물중의 광중합개시제량은 조성물내의 비휘발물질 100중량부에 대해 0.1~20중량부의 범위내이다.

본 발명의 감광성수지조성물은, 자외광에 대한 노광에 의한 경화후의 유리전이점이 -40~100℃, 바람직하게는 30~80℃범위내인 것이 바람직하다. 경화된 수지조성물의 유리전이점이 너무 낮으면, 레지스트층의 물리적 특성이 약화되는 반면, 유리전이점이 너무 높으면 경화된 레지스트층이 유연성을 잃게되어 내샌드블라스팅성이 경감된다.

선택적이긴 하지만, 조성물의 감도를 일층 증가시키고 바람직하지 못한 막두께의 감소와 현상처리시의 팽윤을 저감시킬 목적으로 본 발명의 감광성수지조성물에 광중합성모노머화합물을 첨가혼합시키는 것이 바람직하다.

상기 부가적인 광중합성모노머는 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 말레산, 모노메틸푸마레이트, 모노에

틸푸마레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 모노아크릴레이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르모노메타크릴레이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르모노아크릴레이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르모노메타크릴레이트, 글리세롤모노아크릴레이트, 글리세롤모노메타크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트 등의 단일작용성 모노머와, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 테트라메틸올프로판테트라아크릴레이트, 테트라메틸올프로판테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 카르도에폭시디아크릴레이트 등의 다작용성 모노머에서 선택된다.

상기 예시된 광중합성 모노머의 사용량은 (a)성분 100중량부에 대해서 20중량부를 초과하지 않는 범위일 필요가 있다. 그 양이 너무 많으면, 본 발명의 조성물로부터 제조한 건조막이 바람직하지 않은 콜드플로 현상을 일으키고, 또, 자외선조사에 의한 경화후의 해당 조성물로부터 형성된 레지스트층이 유연성을 잃게 되어 내샌드블라스트성이 저하하게 된다.

또, 필요에 따라, 알콜류, 케톤류, 아세트산 에스테르류, 글리콜에테르류, 글리콜에테르에스테르류, 석유계탄화수소류 등의 적절한 유기용매의 혼합에 의해 본 발명의 감광성 수지조성물의 정도를 조정해오 된다.

유기용매의 구체예로는, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 벤질알콜, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세롤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 2-메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 4-메톡시부틸아세테이트, 2-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-에틸-3-메톡시부틸아세테이트, 2-에톡시부틸아세테이트, 4-에톡시부틸아세테이트, 4-프로폭시부틸아세테이트, 2-메톡시펜틸아세테이트, 3-메톡시펜틸아세테이트, 4-메톡시펜틸아세테이트, 2-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 4-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 부틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 메틸벤조에이트, 에틸벤조에이트, 프로필벤조에이트, 부틸벤조에이트, 메틸부티레이트, 에틸부티레이트, 프로필부티레이트, 등외에도, 스와졸(마루젠석유화학사제품), 솔베소스(토넨석유화학사제품) 등의 상품명하에서 입수가능한 석유계탄화수소용매가 있다.

필요에 따라서 본 발명의 수지조성물에 첨가할 수 있는 기타 임의의 첨가제로서는, 예를들면 오라민, 로다민, 메틸바이올렛, 메틸렌블루 및 말라카이트그린 등의 염료, 트리-p-니트로페닐메틸, p-벤조퀴논, p-tert-부틸카테콜 및 디티오벤조일디술포드 등의 중합억제제, 탄소의 전기전도성미세분말 또는 절연저항치조정용 금속, 알칼리술포산염, 알킬포스포산염, 지방족아민염 및 아미노카르복시산염 등의 양이온성, 음이온성 및 양성 계면활성제 등등이 있다.

본 발명의 경화후의 감광성수지조성물의 절연저항치는 1000V의 DC(직류)전압인가에 의해 구한 경우 실온에서 1.0×10^{14} ohm·cm이하, 바람직하게는 1.0×10^{13} ohm·cm이하이어야 한다. 절연저항치가 너무 높으면, 샌드블라스팅동안에 레지스트층에서 정전기의 축적이 발생하므로 결국 방전에 의해 기재본체에 손상이나 처리시 회로기판에서 단락이 발생하는 문제가 야기된다.

본 발명의 기재표면상의 감광성수지조성물의 레지스트층은 몇가지 다른 방법으로 형성될 수 있다. 예를들면, 본 발명의 수지조성물은 액체상태 그대로 스크린 인쇄등의 공지의 코팅방법에 의해 기재표면상에 도포하여 레지스트층을 형성하는 방법이 있고 또는, 본 수지조성물을 적합한 시딩방법에 의해 용매를 포함하지 않는 감광성건조막의 형태로 형성하고, 해당 건조막을 기재표면에 붙인 다음 포토리소그래피기술에 의해 패턴화하고 샌드블라스트처리하는 방법도 있다. 미리 준비된 패턴수지막의 도포 및 전사에 의해 전자부품등의 표면에 패턴레지스트층을 형성하는 종래의 방법과 비교해서, 레지스트층의 정밀한 패턴링이 필요한 경우, 본 발명의 감광성수지조성물의 건조막을 사용하는 상기 방법은 식각공정시 샌드블라스팅의 위치결정에 고정밀도가 수반되므로 유리하다. 수지페이스트층에 식각을 희망하는 경우에는, 페이스트층에 감광성수지조성물을 포함하는 용액의 형태로 코팅조성물의 침입이 없으므로 상기 건조막을 사용하는 방법이 바람직하다.

첨부도면중 제1도는 플라스틱막처럼 유연성을 지닌 2개의 보호이형막(1),(3)사이에 샌드위치된 상기한 건조막(2)의 일례의 종단면도이다. 이들 막(1),(3)은 건조막(2)의 취급 및 운송중에 감광성수지조성물의 건조막(2)을 일시적으로 보호하고, 건조막(2)의 사용전에 박리에 의해 제거된다. 그위에 감광성수지의 건조막(2)을 지지하는 보호막(1)상에는 적당한 기계적 유연성이 있어야 한다. 예를들면, 폴리메틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 폴리염화비닐 등의 기타 플라스틱수지막도 사용할 수 있지만, 막두께가 15~125 μ m인 폴리메틸렌테레프탈레이트수지막이 상기 목적에 적합하다. 건조막(2)은, 어플리케이션, 바코더, 롤코더, 커튼플로코더 등을 이용한 적당한 코팅방법에 의해 막(1)에 감광성수지조성물을 액상 그대로 도포한 다음 건조하는 것에 의해 기판인 이 막(1)표면상에 형성하여 건조막두께가 10~100 μ m인 건조층을 얻을 수 있다.

다른 보호막(3)도 건조막(2)의 일시보호를 위해 작용하므로 자발적으로 떨어지지 않고 건조막(2)의 사용

직전에 박리에 의해 쉽게 제거되어야 한다. 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의, 막두께가 15~125 μm 인 플라스틱수지막을 실리콘계이형제로 처리함으로써 만족스러운 이형막을 얻을 수 있다.

감광성수지조성물에서의 산소감지저감작용을 방지함과 동시에 광에 대한 패턴형노광시에 그위에 직접 밀착탑재된 패턴포토마스크와 건조막(2)간의 점착을 방지하기 위한 목적으로, 선택적이지만 보호막(1)과 건조막(2)사이 수용성수지층을 삽입하는 것이 좋다. 그러한 수용성수지의 삽입층은 적당한 코팅방법에 의해 폴리비닐알콜 및 부분비누화 폴리비닐아세테이트 등의 5~중량%의 농도의 수용성 폴리머의 수용액을 막(1)에 도포한 다음 건조시키는 것에 의해 형성함으로써 막두께가 1~10 μm 인 건조층을 얻을 수 있다. 필요하다면, 코팅용 수용성수지의 상기 수용액과, 수량의 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 등과의 혼합물에 의해서 수용성수지층에 건조막(2)으로부터의 막(1)의 증대된 유연성 및 향상된 이형성을 부여할 수 있다. 또 상기 수용액의 점도와 발포거동을 고려하여 상기 수용액을 메틸알콜, 에틸렌글리콜도 노메틸에테르, 아세톤 등의 유기용매 및 수성소포제와 혼합할 수도 있다.

첨부도면중 제2도(a)~제2도(e) 각각은 상기 방식으로 제조된 건조막을 이용하여 피처리체(6)의 식각공정 단계를 경시적으로 설명하기 위한 중단면도이다.

제2도(a)는 절연층(4)의 피복에 의해 패턴전기전도층(5)이 형성된 피처리체(6)와, 보호막중 하나(3)를 제거하고(위쪽과 아래쪽이 바뀜), 제1도에 도시된 건조막을 탑재한 다음 건조막(2)에서 다른 보호막(1)을 제거하여 절연층(4)상에 탑재한 본 발명의 수지조성물의 감광성층(2)을 도시한 것이다. 절연층(4)에 대한 감광성층(2)의 양호하고 밀착한 상태를 확보하기 위해서는, 도체패턴층(5)과 절연층(4)이 적층된 피처리체(6)를 적당한 온도에서 가열한 다음, 그 위에 건조막(2)을 탑재하여 피처리체(6)에 대해서 프레스하는 소위 열압착방식을 수행하는 것이 바람직하다. 감광성수지조성물은 (a)성분으로서 카르복시변성우레탄화합물을 함유하므로 감광성층(2)과 절연층(4)과의 밀착성은 매우 양호하다.

제2도(b)는 자외광에 대한 감광성층(2)의 패턴노광을 위한, 제2도(a)의 다음 단계를 도시한 것이다. 즉, 패턴포토마스크(7)를 저압, 고압 및 초고압수은등, 아르곤, 크세논램프 등의 적당한 광원으로 부터 발광된 자외광 등의 화학선(8)에 피터노광시킨 감광성층(2)상에 밀착시켜서 감광성층의 패턴의 잠상을 형성한다. 화학선에 대한 감광성층(2)의 패턴노광은 엑시머레이저빔, X선 및 전자빔에 의해서도 행할 수 있다. 그다음에, 포토마스크를 벗겨내고, 감광성층(2)에 형성된 잠상을 현상하여 제2도(c)에 도시한 바와 같이 패턴 레지스트층(9)을 형성한다.

화학선에 대한 패턴노광후의 현상처리에 있어서는, 즉 비노광영역의 레지스트층(2)을 제거하여 경화수지조성물의 패턴층(9)을 남긴다. 여기에 사용되는 현상액으로서는, 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리금속의 수산화물, 탄산염, 중탄산염, 인산염 피로인산염 등의 알칼리화합물, 벤질아민, 부틸아민 등의 1차아민, 디메틸아민, 디벤질아민, 디에탄올아민 등의 2차아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리에탄올아민 등의 3차아민, 모르폴린, 피페라진, 피리딘 등의 고리아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 폴리아민, 콜린, 테트라에틸암모늄히드록시드, 트리메틸벤질암모늄히드록시드, 트리페닐벤질암모늄히드록시드 등의 4차암모늄히드록시드류, 트리메틸술포늄히드록시드, 디에틸메틸술포늄히드록시드, 디메틸벤질술포늄히드록시드 등의 술포늄히드록시드류, 그외 수용성실리케이트를 함유한 완충용액 등이 있다.

패턴레지스트층(9)을 부여하는 현상처리다음의 단계는 제2도(d)에 도시되어 있는 바와같이 레지스트로서 경화수지조성물(9)의 패턴층에 의해 목적하는 깊이의 식각이 얻어질때까지 샌드블라스트에 의해 피처리체(6)상의 절연층(4)을 식각처리하는 것이다. 샌드블라스팅에 사용되는 블라스트재는 특히 제한이 없고, 피식각체의 재료에 의해 종래의 어느 것이라도 사용할 수 있다. 적당한 블라스트재의 예로 유리구슬외에 실리콘카바이드, 실리콘디옥사이드, 알루미늄, 지르코니아 등의 2~100 μm 정도의 미립자가 있다.

샌드블라스팅처리후의 식각공정의 최종단계는 제2도(e)에 도시한 바와같이 절연층(4)의 비식각표면을 노출시키기 위해 pH가 13이상인 수산화나트륨 및 수산화칼륨 등의 알칼리수산화물수용액인 적당한 제거용액을 이용하여 제거할 수 있는 패턴레지스트층(9)의 박리공정이다. 또는, 다른 부분이 소각용 온도에 견딜 수 있다면 경화수지조성물의 패턴층(9)을 소각시켜서 제거하는 것도 가능한 방법이다.

이하, 본 발명에 대해서는, (a)성분으로서의 우레탄(메타)아크릴레이트화합물의 합성제조예를 먼저 설명하고, 이어서 이를 이용한 각종 실시예를 상세히 설명한다. 이하의 설명중, 부는 중량부를 나타낸다.

[합성예 1]

히드록시말단 폴리에틸렌글리콜(수평균분자량 1100) 220부, 디페닐주석디아세테이트 2부 및 메틸에틸케톤 55부의 혼합물을 반응기중에 넣어 교반하에 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시키고, 헥사메틸렌디이소시아네이트 48.9부를 순차 적하한 다음, 얻어진 혼합물을 동일온도에서 2시간 계속 교반하에 반응시킨 후, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 26.5부를 순차 적하하고, 얻어진 혼합물을 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 더 교반하에 반응시키는 것에 의해 우레탄메타크릴레이트화합물(이하, A-1성분이라 칭함)을 얻었다. 이와 같이 해서 얻어진 우레탄메타크릴레이트화합물의 수평균분자량은 3000이었다.

[합성예 2]

히드록시말단 폴리에스테르디올(아디프산, 프로필렌글리콜 및 2,2-비스(히드록시메틸)프로피온산의 축중합에스테르화물, 수평균분자량 2400) 120부, 디페닐주석디아세테이트 2부 및 메틸에틸케톤 50부의 혼합물을 반응기중에 넣어 교반하에 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시키고, 이소포론디이소시아네이트 22.5부를 순차 적하한 다음, 얻어진 혼합물을 동일온도에서 2시간 계속 교반하에 반응시킨 후, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 11.6부를 순차 적하하고, 얻어진 혼합물을 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 더 교반하에 반응시키는 것에 의해 우레탄아크릴레이트화합물(이하, A-2성분이라 칭함)을 얻었다. 이와 같이해서 얻어진 우레탄아크릴레이트화합물의 수평균분자량은 3000이었다.

[합성예 3]

히드록시말단폴리에스테르디올(ϵ -카프로락톤의 고리열림중합에스테르화물, 수평균분자량 2500) 125부,

디페닐주석디아세테이트 2부 및 메틸에틸케톤 50부의 혼합물을 반응기중에 넣어 교반하에 80℃에서 반응시키고, 헥사메틸렌디이소시아네이트 17.0부를 순차 적하한 다음, 얻어진 혼합물을 동일온도에서 2시간 계속 교반하에 반응시킨 후, 2-히드록시에틸아크릴레이트 13.0부를 순차 적하하고, 얻어진 혼합물을 80℃에서 2시간 더 교반하에 반응시키는 것에 의해 우레탄아크릴화합물(이하, A-3성분이라 칭함)을 얻었다. 이와 같이 해서 얻어진 우레탄아크릴레이트 화합물의 수평균분자량은 3000이었다.

[합성예 4]

히드록시말단폴리에스테르디올(1,6-헥산디올과 무수숙신산과의 에스테르교환반응물, 수평균분자량 3000) 150부, 디페닐주석디아세테이트 2부 및 메틸에틸케톤 30부의 혼합물을 반응기중에 넣어 교반하에 80℃에서 반응시키고, 헥사메틸렌디이소시아네이트 50.6부를 순차 적하한 다음, 얻어진 혼합물을 동일온도에서 2시간 계속 교반하에 반응시킨 후, 2-히드록시에틸아크릴레이트 11.6부를 순차 적하하고, 얻어진 혼합물을 80℃에서 2시간 더 교반하에 반응시키는 것에 의해 우레탄아크릴레이트화합물(이하, A-4성분이라 칭함)을 얻었다. 이와 같이 해서 얻어진 우레탄아크릴레이트화합물의 수평균분자량은 9800이었다.

이하의 실시예에서는 상기 얻어진 A-1~A-4성분중 하나와, (b)성분, (c)성분, 광중합성모노머화합물인 (d)성분과, 열중합억제제인 (e)성분을 조합하였고, 이들은 각각 이하에 기재된 특정화합물군에서 선택하였다. 각 비교예에서는, (a)성분을 생략하여 수지조성물을 제조하였고, 비교예2 및 비교예 3에서는 (d)성분도 생략하였다.

(b) 성분

B-1 : 산가가 120mgKOH/g이고, 용매로서 메틸에틸케톤 75중량%를 함유한 셀룰로스아세테이트프탈레이트(KC-71, 와코준야쿠사제품)

B-2 : 평균분자량이 약 80000이고, 산가가 150mgKOH/g, 용매로서 에틸아세테이트 50중량%를 함유한, 메타크릴산과 부틸메타크릴레이트와 아크릴로니트릴과의 공중합체(OLA-301, 토아고세이가카쿠사제품)

B-3 : 평균분자량이 약 77000이고, 산가가 290mgKOH/g, 용매로서 에틸아세테이트 50중량%를 함유한, 메타크릴산, 부틸메타크릴레이트, 아크릴로니트릴(중량비 45:45:10)의 공중합체

B-4 : 평균분자량이 약 85000이고, 산가가 45mgKOH/g, 용매로서 에틸아세테이트 50중량%를 함유한 메타크릴산, 부틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 및 아크릴로니트릴(중량비 7:40:35:18)의 공중합체

(c) 성분(광중합개시제)

C-1:2,4-디에틸티옥산톤

C-2:2-이소아밀 2,4-디메틸아미노벤조에이트

C-3:2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드

(d) 성분(광중합성모노머)

D-1:트리메틸올프로판트리아크릴레이트

(e) 성분(열중합억제제)

E-1:디메틸벤질케탈

[실시예 1~8 및 비교예 1~3]

A-1성분 40부, B-1성분 60부, C-1성분 2부, C-2성분 1부 및 E-1성분 0.05부를 균일하게 혼합해서 실시예 1의 감광성수지조성물을 제조하였다. A-1성분 대신에 각각 동일량의 A-2, A-3 또는 A-4성분을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 실시예 2,3 및 4의 조성물을 형성하였다.

B-1성분 60부 대신에 B-2성분 30부를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 해서 실시예 5의 조성물을 형성하였다. C-1성분 2부 및 C-2성분 1부 대신에 C-3성분 3부를 이용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 해서 실시예 6의 조성물을 형성하였다.

C-2성분 생략하고 그 대신에 C-1의 양을 2부에서 3부로 증가시킨 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 해서 실시예 7의 조성물을 형성하였다. 또, D-1성분 4부를 더 첨가한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 해서 실시예 8의 조성물을 형성하였다.

B-2성분 90부 C-1성분 2부, C-2성분 1부, D-1성분 20부 및 E-1성분 0.05부를 균일하게 혼합해서 비교예 1의 감광성수지조성물을 제조하였다. D-1성분을 생략하고, B-2성분 90부 대신에 각각 B-3성분 또는 B-4성분 30부를 이용한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 해서 비교예 2 및 비교예 3의 감광성수지조성물을 각각 형성하였다.

상기 제조한 감광성수지조성물 각각에 대해서 하이레지스텐스미터(모델 4339A, 휴렛패커드사제품)를 이용하여 이하의 방법으로 경화전후의 절연저항치를 측정하였다. 두께 45 μ m, 선폭 625 μ m의 PZT배선이 1825 μ m의 피치로 형성되어 있는 유리섬유강화에폭시수지적층기재에 감광성수지조성물을 건조두께가 50 μ m가 되도록 어플리케이터를 이용하여 도포하고 건조한 후, 이 도포층의 절연저항치를 측정하였다. 또, 수지조성물의 도포층을 화학램프에 의한 자외광으로 100mJ/cm²의 노광량으로 조사하여 경화시키고, 이와같이 경화된 층의 절연저항치를 다시 측정하였다. 그 결과는 이하의 표 1에 표시한다.

[표 1]

	절연저항치 (경화전: $\times 10^{12}$ ohm \cdot cm)	절연저항치 (경화후: $\times 10^{12}$ ohm \cdot cm)
실시예 1	19.8	30.6
실시예 2	16.4	20.1
실시예 3	8.4	9.7
실시예 4	5.1	6.4
실시예 5	18.7	38.1
실시예 6	11.7	23.1
실시예 7	5.9	6.9
실시예 8	4.4	5.3
비교예 1	70.5	432.4
비교예 2	8.9	18.1
비교예 3	9.2	18.9

다음에, 실시예 8을 제외한 각각의 수지조성물을 건조막의 형태로 형성하여, 유리기재상에 ITO패턴층 및 절연평탄화층을 형성한 플라즈마표시패널의 절연평탄화층의 식각처리에 사용하였다.

따라서, 두께가 50 μ m인 폴리에틸렌테레프탈레이트막상에 수지조성물을 건조후의 막두께가 50 μ m가 되도록 도포한 다음 건조하여 감광성수지층을 얻은 후, 이위에 두께 25 μ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트막을 이형 보호막으로서 적층하여 감광성건조막을 완성하였다.

제2폴리에틸렌테레프탈레이트막의 제거후, 건조막의 감광성수지층을 플라즈마표시패널에 밀착시켰다. 즉, 80 $^{\circ}$ C로 유지된 플라즈마표시패널에 건조막의 감광성수지층을 진공밀착시킨 다음, 제1폴리에틸렌테레프탈레이트막을 박리에 의해 제거하고, 상기 감광성수지층에 밀착시킨 60 μ m선폭의 라인앤드스페이스패턴을 지닌 포토마스크를 통해 100mJ/cm 2 의 노광량으로 초고압수은등으로부터의 자외광에 노광시킨 감광성수지층을 노광하였다.

이와 같이 패턴노광된 감광성수지층에 대해서 0.2%탄산나트륨수용액을 1.5kg/cm 2 의 분사압으로 분사하여 현상처리를 행하였다.

상기 방식으로 패턴레지스트층이 형성된 플라즈마표시패널에 대해서 4kg/cm 2 의 블라스팅압하에서 180초간 #800 실리콘디옥사이드분말을 샌드블라스팅한 다음 540~560 $^{\circ}$ C온도에서 5시간 열처리하였다. 표 2는 이하의 각 기준에 의한, 레지스트층의 현상성, 샌드블라스팅에 의한 막두께감소 및 샌드블라스팅 후의 플라즈마표시패널의 상태에 대한 상기 식각공정의 평가시험의 결과를 표시한 것이다.

대신에 B-2성분 3부를 이용한 것이외에는 실시예 4와 마찬가지로 해서 실시예 5의 조성물을 형성하였다. C-1성분 2부 및 C-2성분 1부 대신에 C-3성분 3부를 이용한 것이외는 실시예 4와 마찬가지로 해서 실시예 6의 조성물을 형성하였다.

실시예 8에서 제조한 감광성수지조성물에 대해서 건조막의 형태로 조성물을 형성하는 것 대신에, 용액의 형태의 조성물을 어플리케이션을 이용해서 건조시의 두께가 50 μ m가 되도록 플라즈마표시패널에 도포하고 건조시킨 다음 자외광에 대해서 패턴노광을 행한 이외는 상기와 동일한 방법으로 샌드블라스팅시험을 행하였다.

(1) 현상성

- A : 30초이내에 현상작업종료
- B : 30초이내에 현상작업이 종료됐지만, 막두께감소가 10%초과
- C : 현상처리 180초후에도 현상작업종료안됨

(2) 샌드블라스팅에 의한 막두께감소

- A : 20%이하
- B : 20~50%
- C : 50%초과, 그리고 일부의 패턴레지스트층이 떨어져 나감

(3) 열처리후의 플라즈마표시패널의 상태

A : 포토마스크패턴으로 양호한 식각이 행해짐

B : 하부면으로부터 보면 방전에 의한 손상이 없어도 샌드블라스팅중 일부에 방전이 관찰됨

C : 하부면으로부터 보면 전극 및 절연층의 일부에 방전에 의한 손상이 보이고 단락을 지남

[표 2]

	현상성	샌드블라스트에 의한 막두께감소	열처리후의 플라즈마 표시패널의 상태
실시예 1	A	A	B
실시예 2	A	A	B
실시예 3	A	A	A
실시예 4	A	A	A
실시예 5	A	A	B
실시예 6	A	A	B
실시예 7	B	B	A
실시예 8	A	A	A
비교예 1	A	B	C
비교예 2	A	C	A
비교예 3	C	A	A

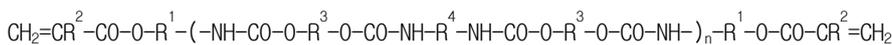
(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르화합물과, 디이소시아네이트화합물과, 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물로부터 얻어진, 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물 100중량부; (b)상기 (a)성분과 해당 (b)성분과의 중량비가 30:70~95:5범위내가 되도록 한 양의 산가 50~250mgKOH/g의 알칼리가용성고분자화합물; 및 (c) 광중합개시제 0.1~20중량부를 균일한 혼합물로서 함유하고, 상기 (a)성분을 형성하는, 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에스테르화합물이 락톤모노머의 고리열림중합에 의한 중합체 또는 폴리카보네이트디올인 것을 특징으로 하는 샌드블라스팅에 대해서 레지스트재로서 이용하기에 적합한 감광성수지조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (a)성분인 우레탄화합물은, 하기 일반식



(식중, R¹은 알킬렌기 또는 알킬렌에테르기, R²는 수소원자 또는 메틸기, R³은, 디메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 헵타메틸렌디이소시아네이트, 1,5-디이소시아네이트-2,2-디메틸펜탄, 옥타메틸렌디이소시아네이트, 1,6-디이소시아네이트-2,5-디메틸헥산, 1,5-디이소시아네이트-2,2,4-트리메틸펜탄, 노나메틸렌디이소시아네이트, 1,6-디이소시아네이트-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디이소시아네이트-2,4,4-트리메틸헥산, 데카메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 디이소시아네이트화합물로부터 2개의 이소시아네이트기가 제거된 2가 잔기, R⁴는 δ-발레로락톤, ε-카프로락톤, β-프로피오락톤, α-메틸-β-프로피오락톤, β-메틸-β-프로피오락톤, α,α-디메틸-β-프로피오락톤, β,β-디메틸-β-프로피오락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 락톤화합물의 고리열림중합에 의해 얻어진 락톤형 폴리에스테르화합물, 또는 비스페놀 A 및 디히드록시시클로hex산으로 이루어진 군으로부터 선택된 디올화합물과 디페닐카보네이트, 포스겐 및 무수숙신산으로 이루어진 군으로부터 선택된 카르보닐화합물과의 반응에 의해 얻어진 폴리카보네이트디올형의 폴리에스테르로

부터 유도된 2가잔기, n은 5이하의 양의 정수)으로 표시되는 것을 특징으로 하는 감광성수지조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (a)성분인 우레탄화합물의 분자량은 1000~30000범위내인 것을 특징으로 하는 감광성수지조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (b)성분의 알칼리가용성고분자화합물은 (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산에스테르와의 공중합체 및 카르복시기함유셀룰로스화합물로 이루어진 군에서 선택한 것을 특징으로 하는 감광성수지조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 (b)성분인 알칼리가용성고분자화합물은 (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산에스테르와의 공중합체이고, 상기(a)성분과 (b)성분과의 중량비는 35:65~85.15범위내인 것을 특징으로 하는 감광성수지조성물.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 (b)성분의 알칼리가용성고분자화합물은 카르복시기함유셀룰로스화합물이고, 상기 (a)성분과 (b)성분과의 중량비는 50:50~95:5범위내인 것을 특징으로 하는 감광성수지조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, (b)성분의 알칼리가용성고분자화합물의 산가는 80~200mgKOH/g범위내인 것을 특징으로 하는 감광성수지조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (d) 상기 (a)성분 100중량부에 대해서 20중량부이하의 양의 광중합성모노머를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성수지조성물.

청구항 9

(A)(a) 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르화합물과, 디이소시아네이트화합물과, 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물로부터 얻어진, 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물 100중량; (b) 상기 (a)성분과 해당 (b)성분과의 중량비가 30:70~95:5범위내가 되도록 한 양의 산가 50~250mgKOH/g의 알칼리가용성고분자화합물; 및 (c) 광중합개시제 0.1~20중량부를 균일한 혼합물로서 함유하는, 플라스틱수지막상에 형성된 감광성수지조성물층과; (B) 상기(A)층의 양면상에 이형가능하게 유연하게 적층되어 상기 (A)층을 샌드위치하는 2개의 막을 구비하고, 상기 (a)성분을 형성하는, 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에스테르화합물이 락톤모노머의 고리열림중합에 의한 중합체 또는 폴리카보네이트디올인 것을 특징으로 하는, 샌드블라스팅에 대해서 레지스트로서 적합하게 적층된 감광성건조막.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 (A)층의 두께는 10~100 μ m범위내인 것을 특징으로 하는 감광성건조막.

청구항 11

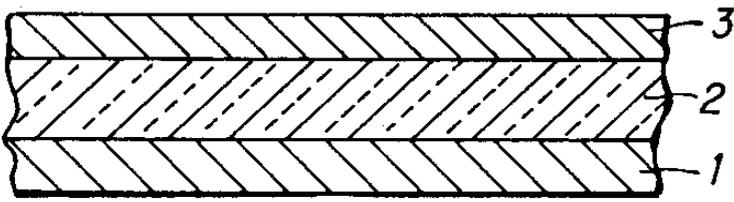
i) (a)분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에테르 또는 폴리에스테르화합물과, 디이소시아네이트화합물과, 히드록시기를 지닌 (메타)아크릴레이트화합물로부터 얻어진, 분자말단에 (메타)아크릴레이트기를 지닌 우레탄화합물 100중량부; (b)상기 (a)성분과 해당 (b)성분과의 중량비가 30:70~95:5범위내가 되도록 한 양의 산가 50~250mgKOH/g의 알칼리가용성고분자화합물; 및 (c) 광중합개시제 0.1~20중량부를 균일한 혼합물로서 함유한 감광성수지조성물층을 피처리체표면상에 형성하는 공정; ii) 상기 감광성수지조성물층을 화학선으로 패턴 노광시켜 패턴의 장상을 형성하고; iii) 레지스트로서 경화수지조성물의 패턴층이 잔재하는 장상을 현상하는 공정; 및 iv) 피처리체의 패턴이 제거된 표면을 샌드블라스팅처리하는 공정으로 이루어지고, 상기 (a)성분을 형성하는, 분자사슬말단에 히드록시기를 지닌 폴리에스테르화합물이 락톤모노머의 고리열림중합에 의한 중합체 또는 폴리카보네이트디올인 것을 특징으로 하는 피처리체표면의 패턴식각방법.

청구항 12

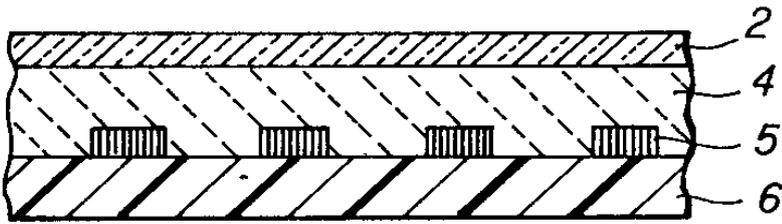
제11항에 있어서, 표면이 패턴식각처리된 피처리체는 플라즈마표시패널인 것을 특징으로 하는 피처리표면의 패턴식각방법.

도면

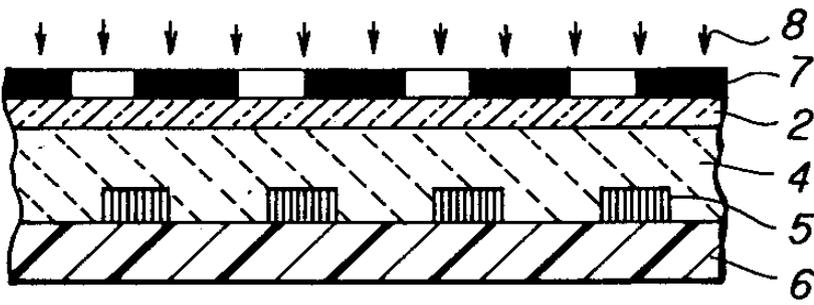
도면1



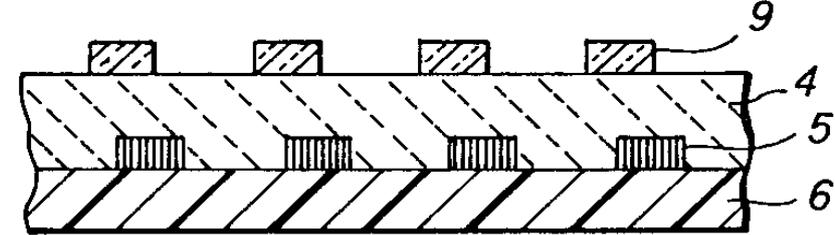
도면2a



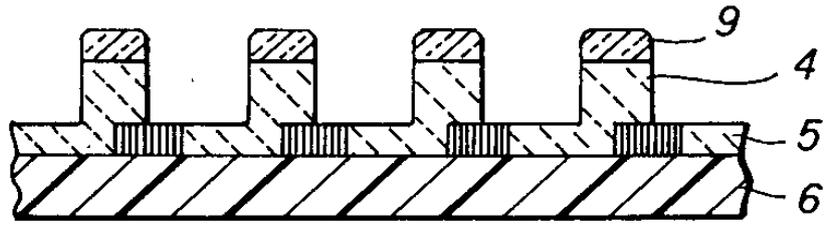
도면2b



도면2c



도면2d



도면2e

