



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년06월16일  
 (11) 등록번호 10-1040994  
 (24) 등록일자 2011년06월07일

(51) Int. Cl.

*H01L 21/027* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0033618  
 (22) 출원일자 2006년04월13일  
 심사청구일자 2008년04월04일  
 (65) 공개번호 10-2007-0102018  
 (43) 공개일자 2007년10월18일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP03365874 B2\*  
 KR1019940005613 B1\*  
 KR1020040082947 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코오롱인더스트리 주식회사  
 경기 과천시 별양동 1-23 코오롱타워

(72) 발명자

김 병 기  
 경기 용인시 죽전동 832-1 벽산타운2단지 204-504  
 박 세 형  
 경기 성남시 수정구 태평1동 6409번지  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인명문

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 설관식

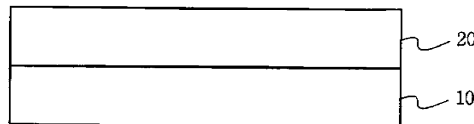
**(54) 포지티브형 포토레지스트 필름**

**(57) 요약**

본 발명은 포지티브형 포토레지스트 필름에 관한 것으로서, 지지체 필름과 상기 지지체 필름상의 포토레지스트층을 포함하고, 상기 포토레지스트층은 알칼리 가용성 수지, 감광성 화합물, 열경화성 수지 및 감도증진제를 포함한다. 본 발명은 상기 화합물 외에도 이형제 등을 포함할 수도 있다.

본 발명은 강알칼리 조건하에서 실시되는 금속 도금공정에 대하여 뛰어난 도금 내성을 갖기 때문에 PDP용 금속 전극 제조 등에 유용하고, 금속 전극 제조에 사용되는 은(Ag)과 같은 금속의 손실량을 줄여 금속 전극의 제조원가를 낮출 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**이 병 일**

경기 수원시 영통구 영통동 청명마을3단지 삼익아파트 321-1603

**박 종 민**

경기도 안양시 동안구 호계동 샘마을 우방아파트 505동 301호

**송 석 정**

경기 용인시 성북동 723 벽산체시빌 아파트 506-502

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

지지체 필름과; 상기 지지체 필름 상의 포토레지스트층을 포함하고,

상기 포토레지스트층이 알칼리 가용성 수지, 감광성 화합물, 열경화성 수지 및 감도증진제를 포함하고,

상기 알칼리 가용성 수지는 메타크레졸의 함량과 파라크레졸의 함량이 중량기준으로 4:6 내지 6:4인 크레졸 노볼락 수지이고, (i) 중량평균 분자량(GPC 기준)이 8,000~30,000인 크레졸 노볼락 수지와 (ii) 중량평균 분자량(GPC 기준)이 2,000~8,000인 크레졸 노볼락 수지가 중량기준으로 7:3 내지 9:1의 비율로 혼합하여 병용한 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 필름.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 상기 포토레지스트층은 상기 알칼리 가용성 수지 100중량부를 기준으로, 상기 감광성 화합물 30 내지 80 중량부, 상기 열경화성 수지 10 내지 30 중량부 및 상기 감도 증진제 3 내지 15 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 필름.

**청구항 3**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 열경화성 수지는 메톡시메틸멜라민(Methoxymethylmelamine)계 수지인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 필름.

**청구항 4**

제 3항에 있어서, 상기 메톡시메틸멜라민(Methoxymethylmelamine)계 수지는 헥사메톡시메틸멜라민(Hexamethoxymethylmelamine)계 수지인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 필름.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제 1항에 있어서, 상기 지지체 필름의 두께는 15 내지 50 $\mu$ m의 범위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 필름.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 감광성 화합물은 디아지드계 감광성 화합물인을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 필름.

**청구항 9**

제 8항에 있어서, 상기 디아지드계 감광성 화합물은 2,3,4,4-테트라하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-설포네이트, 2,3,4-트리하이드록시벤조페논-1, 2-나프토퀴논디아지드-5-설포네이트 및 (1-[1-(4-하이드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-하이드록시페닐)에틸]벤젠)-1,2-나프토퀴논디아지드-5-설포네이트 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 필름.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 감도 증진제는 2,3,4-트리하이드록시벤조페논, 2,3,4,4-테트라하이드록시벤조페논 및 1-[1-(4-하이드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-하이드록시페닐)에틸]벤젠 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 필름.

**청구항 14**

제 1항에 있어서, 상기 지지체 필름은 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리카보네이트, 에틸렌비닐 아세테이트, 에틸렌비닐 알코올, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알코올, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌, 에폭시, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 연신 폴리프로필렌으로 구성된 군에서 선택된 1종으로 이루어진 것을 특징으로 하는 포지티브형 포토레지스트 필름.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0002] 본 발명은 포지티브형 포토레지스트 필름에 관한 것으로서, 구체적으로는 내알칼리성 및 도금 내성이 뛰어나 PDP의 은(Ag) 전극 제조공정 등과 같이 강 알칼리 조건하에서 금속 도금을 실시하는 분야에 적합한 포토레지스트 필름에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 감광속도, 현상 콘트라스트, 감도, 해상도 등과 동시에 내알칼리성 및 도금 내성이 우수하여 금속 전극 등의 제조에 유용한 포토레지스트 필름에 관한 것이다.
- [0003] 포토레지스트(photoresist) 및 포토레지스트 필름은 집적회로(IC), 인쇄회로기판(PCB) 및 전자표시 장치인 브라운관(Cathode Ray Tubes: CRT)과 액정 디스플레이(LCD) 및 유기 전계발광 디스플레이(EL 또는 ELD) 등의 고집적 반도체 제조에 이용된다. 이들 소자의 제조 방법에서는 포토리소그래피(photolithography) 및 광가공(photo-fabrication) 기술이 사용된다. 포토레지스트 필름은 매우 가는 선과 7 $\mu$ m 이하의 작은 공간 넓이를 가지는 패턴을 형성할 수 있을 정도의 해상도가 요구된다.
- [0004] 포토레지스트 수지 또는 포토레지스트의 분자 구조의 화학적 변화를 통해 특정 용제에 대한 용해도 변화, 착색, 경화 등과 같이 포토레지스트의 물성이 변화할 수 있다.
- [0005] 금속 전극을 형성하는 종래기술의 일례로서 PDP의 은(Ag) 전극을 제조하는 종래 방법을 살펴보면, 유리기관상에 은(Ag) 입자가 분산되어 있는 수지조성물(이하"실버 페이스트"라고 한다)을 스크린 인쇄방식으로 전면 도포한 다음, 차례로 예비열처리(Pre-bake), 노광, 현상, 건조 및 소성하는 방식으로 은(Ag) 전극을 제조하였다.
- [0006] 상기 종래 방법의 경우 유리기관상에 실버 페이스트를 전면도포한 다음, 불필요한 부분(전극형성의 부분)은 현상을 통해 제거하기 때문에 실버 페이스트 및 전극 형성용 금속(Ag 등)의 손실량이 너무 많아 제조원가가 상승되는 문제가 있었다.
- [0007] 본 발명의 목적은 이와 같은 종래의 문제점들을 해소할 수 있도록 강알리 조건하에서 실시되는 금속 전극 도금 공정에 대하여 뛰어난 도금 내성을 구비하여 강알칼리 조건하에서 실시하는 금속 도금 방식으로 금속전극을 제조하는 공정에 적용이 가능하고, 그로 인해 금속전극 제조시 전극용 금속(Ag 등)의 손실량을 획기적으로 낮추어 제조원가를 절감할 수 있는 포지티브형 포토레지스트 필름을 제공하기 위한 것이다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- [0008] 본 발명은 감광속도, 현상 콘트라스트, 감도 및 해상도가 우수함과 동시에 내알칼리성 및 도금 내성이 우수하여 PDP용 은(Ag) 전극 등과 같은 금속 전극을 강알칼리 조건하에서 금속 도금 방식으로 제조하는 공정에 적용이 가능한 포지티브형 포토레지스트 필름을 제공하고자 한다. 또한, 본 발명은 상기 금속 전극을 제조시 Ag(은) 등과 같은 전극 형성용 금속(Ag 등) 손실량을 줄여 제조비용을 획기적으로 절감할 수 있는 포지티브형 포토레지스트

필름을 제공하고자 한다.

**발명의 구성 및 작용**

- [0009] 상기와 같은 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 지지체 필름과; 상기 지지체 필름 상의 포토레지스트층을 포함하고, 상기 포토레지스트층이 알칼리 가용성 수지, 감광성 화합물, 열경화성 수지 및 감도증진제를 포함하는 포지티브형 포토레지스트 필름을 제공한다. 본 발명의 포토레지스트층은 이형제 등을 더 포함할 수도 있다.
- [0010] 본 발명의 장점은 후술하는 상세한 설명에서 더욱 명확해진다. 그러나, 상세한 설명 및 구체예는 본 발명의 바람직한 구현을 나타내는 것으로 예시를 위한 것이므로 당해 분야의 지식을 가진 자라면 본 발명의 사상과 범위 내에서 다양한 변화 및 수정이 가능함을 이해할 것이다.
- [0011] 이하, 본 발명의 구성에 대하여 첨부된 도면과 함께 더욱 상세히 설명한다.
- [0012] 도 1에 표시된 바와 같이, 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 수지 필름은 지지체 필름(10) 및 상기 지지체 필름(10) 상에 적층 형성된 포토레지스트층(20)을 포함한다. 경우에 따라서는, 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 필름의 보관 안전성 및 운반성을 개선하기 위해 상기 포토레지스트층(20) 위에 보호층 (도시하지 않음)을 더 포함할 수도 있다. 포토레지스트층(20)은 알칼리 가용성 수지, 디아지드계 감광성 화합물, 열경화성 수지 및 감도 증진제를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 지지체 필름(10)은 포지티브형 포토레지스트 필름에 적합한 물성을 가져야 한다. 적절한 지지체 필름 재료의 비제한적인 예를 들면, 폴리카보네이트 필름, 폴리에틸렌(PE) 필름, 폴리프로필렌(PP) 필름, 연신 폴리프로필렌(OPP) 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 필름, 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) 필름, 폴리비닐 필름, 기타 적절한 폴리올레핀 필름, 에폭시 필름 등을 포함한다. 특히 바람직한 폴리올레핀 필름은 폴리프로필렌(PP) 필름, 폴리에틸렌(PE) 필름, 에틸렌비닐 아세테이트(EVA) 필름 등이다. 바람직한 폴리비닐 필름은 폴리 염화비닐(PVC) 필름, 폴리 아세트산비닐(PVA) 필름, 폴리비닐 알코올(PVOH) 필름 등이다. 특히 바람직한 폴리스티렌 필름은 폴리스티렌(PS) 필름, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(ABS) 필름 등이다. 특히, 지지체 필름은 빛이 지지체 필름을 통과하여 포토레지스트 수지층을 조사할 수 있을 정도로 투명한 것이 바람직하다.
- [0014] 지지체 필름(10)은 바람직하게는 포지티브형 포토레지스트 수지 필름의 형상 지지를 위한 골격 역할을 하기 위해 약 10 내지 50 $\mu$ m 범위의 두께를 가지며 바람직하게는 약 15 내지 50 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 25 $\mu$ m 범위의 두께를 가질 수 있다.
- [0015] 다음은 본 발명에 따른 포토레지스트층(20)의 구성 성분에 대하여 상세하게 살펴본다.
- [0016] 상기의 알칼리 가용성 수지는 특별히 한정되지는 않지만 페놀과 알데히드의 축합 생성물인 열경화성 노블락 수지를 포함하며, 가장 바람직하게는 크레졸 노블락 수지를 포함한다.
- [0017] 노블락 수지는 페놀 단독 또는 알데히드 및 산성 촉매와의 조합물을 중축합 반응하여 얻는다.
- [0018] 페놀류로서는 특별히 한정되지 않지만, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-키시레놀, 2,5-키시레놀, 3,4-키시레놀, 3,5-키시레놀, 2,3,5-트리메틸페놀-키시레놀, 4-t-부틸 페놀, 2-t-부틸 페놀, 3-t-부틸 페놀, 4-메틸-2-t-부틸 페놀 등 1가 페놀류; 및 2-나프톨, 1,3-디히드록시 나프탈렌, 1,7-디히드록시 나프탈렌, 1,5-디히드록시 나프탈렌, 레조르시놀, 피로카테콜, 히드로퀴논, 비스페놀 A, 플로로글루시놀, 피로갈롤 등 다가 페놀류 등을 들 수 있으며, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 특히 m-크레졸, p-크레졸의 조합이 바람직하다.
- [0019] 알데히드류로서는 특별히 한정되지 않지만, 포름알데히드, 트리옥산, 파라포름알데히드, 벤즈알데히드, 아세트알데히드, 프로필알데히드, 페닐아세트알데히드,  $\alpha$ - 또는  $\beta$ -페닐 프로필알데히드, o-, m- 또는 p-히드록시 벤즈알데히드, 글루타르알데히드, 테레프탈알데히드 등을 들 수 있으며, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0020] 본 발명에 사용되는 상기 크레졸 노블락 수지는 중량평균 분자량(GPC 기준)이 2,000 내지 30,000 인 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 본 발명에 사용되는 상기 크레졸 노블락 수지는 메타/파라 크레졸의 함량비에 따라 감광속도와 잔막률 등의 물성이 달라지게 되므로, 메타/파라 크레졸의 함량이 중량 기준으로 4:6 내지 6:4의 비율로 혼합되는 것이

바람직하다.

- [0022] 상기 크레졸 노볼락 수지 중의 메타 크레졸의 함량이 상기 범위를 초과하면 감광속도가 빨라지면서 잔막물이 급격히 낮아지며, 파라 크레졸의 함량이 상기 범위를 초과하면 감광속도가 느려지는 단점이 있다.
- [0023] 상기 크레졸 노볼락 수지는 상기와 같이 메타/파라 크레졸의 함량이 중량 기준으로 4:6 내지 6:4인 크레졸 노볼락 수지를 단독으로 사용할 수 있으나, 더욱 바람직하게는 분자량이 서로 다른 수지를 혼합사용할 수 있다. 이 경우, 상기 크레졸 노볼락 수지를 (i) 중량평균 분자량(GPC 기준)이 8,000~30,000인 크레졸 노볼락 수지와 (ii) 중량평균 분자량(GPC 기준)이 2,000~8,000인 크레졸 노볼락 수지를 중량기준으로 7:3 내지 9:1의 비율로 혼합사용하는 것이 바람직하다.
- [0024] 여기에서, 용어 '중량평균 분자량'은 겔투과크로마토그래피(GPC)에 의하여 결정되는, 폴리스티렌 당량의 환산치로 정의한다. 본 발명에서 노볼락 수지의 중량평균 분자량이 2,000 미만이면 포토레지스트 수지 필름은 현상 후 비노광부에서 큰 두께감소를 가져오고, 반면 30,000을 초과하면 현상속도가 낮아져 감도가 저하된다. 본 발명의 노볼락 수지는 반응산물로부터 저분자량 성분을 제거한 후 얻은 수지가 상기한 범위의 중량평균 분자량(2,000 내지 30,000)을 가질 때 가장 바람직한 효과를 달성할 수 있다. 노볼락 수지로부터 저분자량 성분을 제거함에 있어서, 분별침전, 분별용해, 관크로마토그래피 등을 포함하는 기술들을 이용하면 편리하다. 이로써 포토레지스트 수지 필름의 성능을 개선할 수 있고, 특히 스커밍(scumming), 내열성 등을 개선할 수 있다.
- [0025] 상기 노볼락 수지는 알칼리 수용액 내에서 부피 증가없이 용해가능하고, 에칭시 마스크로 사용될 때 프라즈마 에칭에 대하여 고내성을 제공할 수 있는 영상을 제공한다.
- [0026] 상기의 감광성 화합물은 디아지드계 감광성 화합물로서 노볼락 수지의 알칼리에 대한 용해도를 감소시키는 용해억제제(dissolution inhibitor)로서도 작용하게 된다. 그러나 이 화합물은 광이 조사되면 알칼리 가용성 물질로 바뀌어 노볼락 수지의 알칼리 용해도를 증가시키는 역할을 하게 된다.
- [0027] 상기 디아지드계 감광성 화합물은 폴리히드록시 화합물과 퀴논디아지드 술폰산 화합물과의 에스테르화 반응에 의해 합성할 수가 있다. 감광성 화합물을 얻기 위한 에스테르화 반응은 상기 폴리히드록시 화합물과 상기 퀴논디아지드 술폰산 화합물을 디옥산, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 메틸에틸케톤, N-메틸피롤리딘, 클로로포름, 트리클로로에탄, 트리클로로에틸렌 또는 디클로로에탄 같은 용매에 용해시키고, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 트리에틸아민, N-메틸모르폴린, N-메틸피페라진 또는 4-디메틸아미노피리딘 같은 염기성 촉매를 적하하여 축합시킨 후, 얻어진 생성물을 세정, 정제, 건조시켜 행한다. 특정 이성체만을 선택적으로 에스테르화하는 것이 가능하며 에스테르화 비율(평균 에스테르화율)은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 폴리히드록시 화합물의 OH기에 대한 디아지드 술폰산 화합물이 20~100%, 바람직하게는 60~90%의 범위이다. 에스테르화 비율이 너무 낮으면 패턴 형상이나 해상성의 열화를 초래하고, 너무 높으면 감도의 열화를 초래한다.
- [0028] 퀴논디아지드 술폰산 화합물로서는 예컨대, 1,2-벤조퀴논 디아지드-4-술폰산, 1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산, 1,2-벤조퀴논 디아지드-5-술폰산 및 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 등의 o-퀴논 디아지드 술폰산 화합물, 및 그 외의 퀴논 디아지드 술폰산 유도체 등을 들 수 있다. 디아지드계 감광성 화합물은 바람직하게는 1,2-벤조퀴논 디아지드-4-술폰산 클로라이드, 1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 클로라이드 및 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 클로라이드 중 1종 이상이다.
- [0029] 퀴논디아지드 술폰산 화합물들은 스스로 알칼리 중에서 노볼락 수지의 용해도를 낮게 하는 용해 저지제로서의 기능을 가진다. 그러나 노광시 알칼리 가용성 수지를 생산하기 위해 분해하고, 그로 인해 오히려 알칼리에서 노볼락 수지의 용해를 촉진시키는 특성을 갖는다.
- [0030] 폴리히드록시 화합물로서는 2,3,4-트리히드록시 벤조페논, 2,2',3-트리히드록시 벤조페논, 2,3,4'-트리히드록시 벤조페논 등의 트리히드록시 벤조페논류; 2,3,4,4-테트라히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,3,4,5-테트라히드록시벤조페논 등 테트라히드록시벤조페논류; 2,2',3,4,4'-펜타히드록시벤조페논, 2,2',3,4,5-펜타히드록시벤조페논 등 펜타히드록시벤조페논류; 2,3,3',4,4',5'-헥사히드록시벤조페논, 2,2,3,3',4,5'-헥사히드록시벤조페논 등 헥사히드록시벤조페논류; 갈산알킬에스테르; 옥시플라반류 등을 예로 들 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 사용되는 디아지드계 감광성 화합물은 바람직하게는 2,3,4,4-테트라하이드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-술폰네이트, 2,3,4-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰네이트 및 (1-[1-(4-히드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠)-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰네이트 중에서 선택된 1종 이상이다. 또한, 폴리히드록시 벤조페논과 1,2-나프토퀴논디아지드, 2-디아조-1-나프톨-5-술폰산 등

의 디아지드계 화합물을 반응시켜 제조한 디아지드계 감광성 화합물을 사용할 수도 있다.

- [0032] 이러한 디아지드계 감광성 화합물에 관하여는 Light Sensitive Systems, Kosar, J.; John Wiley & Sons, New York, 1965, 제 7장에 상세히 공지되어 있다.
- [0033] 본 발명의 포토레지스트층(20)의 한 구성 성분으로 사용하는 이러한 감광성 화합물(감광제)은 포지티브형 포토레지스트 수지 조성물로서 일반적으로 적용되고 있는 치환된 나프토퀴논 디아지드계 감광제들에서 선택되어지는 것이며, 이러한 감광성 화합물들은 예컨대 미국특허 제 2,797,213; 제 3,106,465; 제 3,148,983; 제 3,201,329; 제 3,785,825 및 제 3,802,885 등에 게재되어 있다.
- [0034] 상기 디아지드계 감광성 화합물은 상기 알칼리 가용성 수지 100 중량부를 기준으로 30 내지 80 중량부를 단독 또는 2 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 30 중량부 이상일 경우 현상액에 더욱 현상이 잘되고 포토레지스트 필름의 잔존비율이 상당히 높아지며, 80 중량부를 초과할 경우에는 고가이므로 경제적이지 못하고 용매 중의 용해도가 낮아진다.
- [0035] 상기 디아지드계 감광성 화합물을 이용하여 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 수지 필름의 감광속도를 조절할 수 있으며, 예를 들면, 감광성 화합물의 양을 조절하는 방법과 2,3,4-트리히드록시벤조페논과 같은 폴리히드록시 화합물과 2-디아조-1-나프톨-5-술폰산과 같은 퀴논디아지드 술폰산 화합물과의 에스테르 반응도를 조절하는 방법이 있다.
- [0036] 상기 디아지드계 감광성 화합물은 노광 전에는 알칼리 가용성 수지의 알칼리 수용액 현상액에 대한 용해성을 약 100배 저하시키지만 노광 후에는 카르복실산 형태로 변하여 알칼리 수용액에 가용성이 되면서 비노광된 포지티브형 포토레지스트조성물에 비해 용해도가 약 1000~1500배 증가하게 된다. LCD, 유기 EL등의 미세회로 패턴의 형성은 포토레지스트의 이러한 성질을 이용한 것이다. 더 구체적으로, 실리콘 웨이퍼나 유리기판 위에 코팅된 포토레지스트에 회로 모양의 반도체 마스크를 통해 자외선을 쬐 후 현상액으로 처리하면 실리콘 웨이퍼나 유리기판 상에는 원하는 회로의 패턴만이 남게 된다.
- [0037] 상기의 열경화성 수지는 메톡시메틸멜라민(Methoxymethylmelamine)계 수지 등으로서 함량은 알칼리 가용성 수지 100 중량부를 기준으로 10~30 중량부인 것이 바람직하다. 10 중량부 이상인 경우에는 본 발명의 내알칼리성 및 도금내성이 우수해지고 30 중량부 이하인 경우에 현상공정이 쉬워진다.
- [0038] 또한, 상기 메톡시메틸멜라민계 수지로는 헥사메톡시메틸멜라민(Hexamethoxymelamine) 수지가 더욱 바람직하다.
- [0039] 본 발명은 상기와 같이 포토레지스트층 내에 열경화성 수지를 포함하기 때문에 금속 전극을 제조하는 후 열처리 공정 중에 상기 열경화성 수지의 가교(Cross-linking) 반응이 일어나 내알칼리성 및 도금내성이 크게 향상된다.
- [0040] 상기의 감도증진제는 포지티브형 포토레지스트 필름의 감도를 향상시키기 위하여 사용된다. 상기 감도 증진제는 2 내지 7개의 페놀계 히드록시 그룹을 가지고, 폴리스티렌 대비 중량평균분자량이 1,000 미만인 폴리히드록시 화합물이다. 바람직한 예를 들면, 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,3,4,4-테트라히드록시벤조페논, 1-[1-(4-히드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠 중에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 감도 증진제로 사용되는 폴리히드록시 화합물은 상기 알칼리 가용성 수지 100 중량부를 기준으로 3 내지 15 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 감도 증진제가 3 중량부 미만인 경우 감광 효과가 미미하여 해상도, 감도 등이 미흡하고, 15 중량부를 초과할 경우에는 고감도가 되어 공정상 윈도우 공정 마진이 좁아지는 문제가 있다.
- [0042] 또한, 본 발명의 포토레지스트층(20)은 상술한 성분들 외에도 적층후 지지체 필름의 이형성을 향상시키기 위해 이형제를 더 포함할 수 있다. 상기 이형제의 바람직한 예를 들면, 실리콘 수지, 불소 수지, 올레핀 수지, 왁스 등이 있다. 이들 중에서 특히 바람직한 것은 약 1,000 내지 10,000 cps 범위의 점도를 갖는 불소 수지이다.
- [0043] 이형제의 함량은 바람직하게는, 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 약 0.5 내지 4 중량부의 범위이다.
- [0044] 지지체 필름(10)이 연신 폴리프로필렌(OPP)필름인 경우에는 상기 연신 폴리프로필렌(OPP)필름은 자체의 소수성으로 인해 우수한 이형성을 갖기 때문에 포지티브형 포토레지스트층에 이형제를 첨가하지 않아도 된다.
- [0045] 그러나, 지지체 필름(10)이 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)필름인 경우에는 상기 PET필름은 자체의 친수성으로 인해 이형성이 나쁘기 때문에 포지티브형 포토레지스트층에 이형제를 첨가하는 것이 좋다.
- [0046] 상술한 구성 성분의 조성 이외에도, 본 발명에 따른 포토레지스트층은 종래의 포토레지스트 수지 조성물에 사용

되는 통상의 공지된 성분들 예를 들어, 레벨링제, 충전제, 안료, 염료, 계면활성제 등의 기타 성분이나 첨가제를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 지지체 필름 상에 상기 포지티브형 포토레지스트층을 형성시키는 방법은 일반적으로 사용되고 있는 롤러, 롤코터, 메이어 로드(meyer rod), 그라비아, 스프레이 등의 도장법에 의하여 상기 용제와 혼합된 조성물을 상기 지지체 필름 상에 도장하고 건조를 행해 조성물 중의 용제를 휘발시킴으로써 행해진다. 필요에 따라서는 도포된 조성물을 가열 경화해도 좋다.

[0048] 더욱이, 상기 제조된 본 발명인 포지티브형 포토레지스트 필름은 포지티브형 포토레지스트층의 상부에 추가로 보호층을 더 포함하는 것이 가능한 바, 이러한 보호층은 공기 차단 및 이물 등으로 부터 포지티브형 포토레지스트 수지층을 보호하는 역할을 수행하는 것으로서, 폴리에틸렌 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 폴리프로필렌 필름 등으로 형성된 것이 바람직하며, 그 두께는 15 내지 30 $\mu$ m인 것이 더욱 바람직하다.

[0049] 한편, 본 발명의 포토레지스트 수지 필름을 사용하여 패턴을 형성하는 방법은,

[0050] (1) 유리 기판 상에서, 본 발명에 따라 제조된 지지체 상에 포토레지스트 수지층이 도포된 포토레지스트 수지 필름을 형성하고 필요에 따라 상기 포토레지스트 수지 필름의 지지체 필름을 박리하는 단계;

[0051] (2) 상기 피막 상에 원하는 패턴을 얻을 수 있도록 자외선을 마스크를 통하거나 또는 통하지 않고 직접 조사하는 단계; 및

[0052] (3) 상기 포토레지스트 수지 필름의 지지체 필름을 박리하지 않은 경우는 이것을 박리한 후 조사부의 포지티브형 포토레지스트 수지 피막을 현상 처리에 의하여 제거함으로써 레지스트 패턴 피막을 형성하는 단계를 포함한다.

[0053] 본 발명의 포지티브 포토레지스트 수지 필름을 현상처리하기 위한 현상액은 2.38% TMAH(tetramethylammonium hydroxide)가 바람직하다.

[0054] 상기 단계 (1)은, 기판 상에 포지티브형 포토레지스트 필름을 지지체 필름 상에 포토레지스트 수지층이 접하도록 부착시킴으로써 포지티브형 포토레지스트 수지 피막을 형성하는 단계이다. 지지체 필름은 박리하지 않아도 좋다. 또한 기판 상에 형성된 포토레지스트 수지 피막을 건조할 필요는 없다.

[0055] 이렇게 해서 단계 (1), (2) 및 (3)에 의하여 원하는 레지스트 패턴 피막이 형성된다.

[0056] 이렇게 제조된 본 발명에 따른 지지체 필름 상에 포토레지스트 수지층을 포함하는 포지티브형 포토레지스트 수지 필름은 종래의 액상 포토레지스트 수지 조성물을 사용하였을 때 발생하는 문제점인 액상 조성물의 보관시 색상도, 감도 등이 저하되는 문제나, 유리 기판에 도포할 때 반드시 필요한 스핀 코팅 및 건조 공정 등을 생략할 수 있게 됨으로써 두께 편차 문제, 건조시의 기포 발생 문제 등을 없애고 수율 향상을 기할 수 있게 되었으며, 특히, 공정 비용을 상당히 줄일 수 있게 되었다.

[0057] 또한, 본 발명에 따른 포지티브형 포토레지스트 수지 필름을 이용한 미세회로 패턴은 종래의 액상 포지티브형 포토레지스트 수지 조성물과 유사한 2 내지 7 $\mu$ m수준의 고해상도의 패턴을 형성할 수 있어 LCD, 유기 ELD 등의 미세회로 형성에 사용할 수 있는 것이다.

[0058] 한편, 본 발명을 사용하여 PDP의 은(Ag) 전극을 제조하는 공정을 살펴본다. 먼저, 금속 플레이트상에 본 발명의 포지티브형 포토레지스트 필름을 라미네이팅 시킨 다음, 차례로 예비 열처리(Pre-bake), 노광, 현상, 후 열처리(Post-bake) 공정을 거쳐 금속전극이 형성될 부위를 제외한 나머지 부분에 포토레지스트층을 형성시킨 다음, 포토레지스트층을 제거하면 금속 플레이트 상에 원하는 패턴으로 은(Ag) 전극이 형성된다.

[0059] 그 후, 금속 플레이트 상에 형성된 은(Ag) 전극을 박리 및 전사 공정을 통해 은(Ag) 전극만을 분리하여, 이를 유리기판상에 형성할 수 있다.

[0060] 이때, 후 열처리 공정에서는 조성물내 열경화성 수지의 가교화 반응이 일어날 수 있도록 125~150 $^{\circ}$ C에서 3~20분간 열처리하고, 은(Ag) 도금 공정은 은 도금이 치밀하게 되도록 pH 11~12의 강알칼리 조건하에서 실시한다.

[0061] 상술한 바와 같은 본 발명의 특징 및 기타 장점들은 후술되는 비한정적인 실시예의 기재로부터 보다 명백해질 것이다. 그러나, 이하의 실시예는 단지 본 발명의 구체적 구현예로서 예시하는 것일 뿐이므로 본 발명의 범위를 국한시키는 것으로 이해되어서는 안 될 것이다.

[0062] 실시예 1



[0063] 알칼리 가용성 수지로서 크레졸 노볼락 수지; 상기 알칼리 가용성 수지 100중량부에 대하여, 감광성 화합물로서 34 중량부의 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-5-술폰산 클로라이드; 열경화성 수지로서 15 중량부의 헥사메톡시메틸멜라민; 감도 증진제로서 3.6 중량부의 2,3,4-트리히드록시벤조페논; 용매로서 165 중량부의 메틸에틸 케톤과 55 중량부의 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트; 및 이형제로서 0.5 중량부의 불소계 실리콘 수지를 포함하는 용액을 제조하였다. 이 제조된 용액을 0.2 $\mu$ m의 밀리포어(millipore) 테프론 필터를 통해 여과시켜 불용 물질을 제거하였다. 결과로 얻은 용액을 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(두께 19 $\mu$ m) 위에 5 $\mu$ m의 두께로 도포하여 포지티브형 포토레지스트 필름을 제조하였다. 상기와 같이 제조된 포지티브형 포토레지스트 필름을 SUS 금속 플레이트상에 라미네이팅한 다음, 차례로 예비 열처리(Pre-bake), 노광, 현상, 후 열처리(Post-bake) 공정을 거쳐 금속전극이 형성된 부위를 제외한 나머지 부분에 포토레지스트층을 형성시킨 다음, 은(Ag) 도금공정을 실시하여 포토레지스트층이 형성안된 부분에 은(Ag) 전극을 형성시킨 다음, 박리공정을 통해 은(Ag) 전극만을 분리한 다음, 이를 유리기판상에 전사하여, PDP용 은(Ag) 전극을 제조하였다. 이때, 후 열처리(Post-bake)공정은 130 $^{\circ}$ C에서 10분간 실시하였고, 은(Ag) 도금 공정은 pH 12의 강알칼리 조건하에서 실시하였다. 제조된 포지티브형 포토레지스트 필름의 각종 물성을 평가한 결과는 표 2와 같다.

[0064] 실시예 2 ~ 실시예 4 및 비교실시예 1

[0065] 열경화성 수지인 헥사메톡시메틸멜라민의 함량, 후 열처리(Post-bake)의 온도 및 시간, 은(Ag) 도금 공정의 pH 조건을 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 포토레지스트 수지 필름과 Ag(은) 전극을 제조하였다. 제조된 포지티브형 포토레지스트 필름의 각종 물성을 평가한 결과는 표 2와 같다.

**표 1**

[0066] 제조 조건

구분	헥사메톡시메틸멜라민 함량(중량부)	후 열처리 조건		은(Ag) 도금시 pH
		온도( $^{\circ}$ C)	시간(분)	
실시예 1	15	130	10	12
실시예 2	10	125	15	11
실시예 3	20	140	10	12
실시예 4	30	150	3	11
비교실시예 1	0	150	10	11

**표 2**

[0067] 물성 결과

구분	은(Ag) 전극 생산가능성 여부	포토레지스트수지 필름의 물성	
		감도(mJ/cm $^2$ )	해상도( $\mu$ m)
실시예 1	가능	120	4.5
실시예 2	가능	120	5.0
실시예 3	가능	120	5.0
실시예 4	가능	120	5.0
비교실시예 1	불가능	120	5.0

[0068] \* 비교실시예 1의 경우에는 은(Ag) 도금 공정 중에 포지티브형 포토레지스트 부분이 박리되어 은(Ag) 전극 생산이 사실상 불가능하였다.

[0069] 표 2의 물성들은 아래 방법으로 평가하였다.

[0070] [감도 평가]

[0071] 상기 라미네이션한 기재를 노광량별로 노광한 후, 상온에서 2.38질량% TMAH 수용액으로 60초간 현상하고 30초간 수세하여 건조시킨 뒤 광학현미경을 통해 노광량을 측정하였다.

[0072] [해상도 평가]

[0073] 상기 제조된 필름을 라미네이션 속도 2.0m/min, 온도 110 $^{\circ}$ C, 가열롤 압력 10~90psi에서 라미네이션한 후 포토 마스크를 이용하여 자외선에 조사한 다음 지지체 필름인 PET 필름을 벗겨서 2.38% TMAH 알칼리 현상액에 현상하

여, 미노광 부분은 남게 되어 회로를 형성되는데 이때의 해상도를 전자현미경으로 관찰하였다.

**발명의 효과**

- [0074] 본 발명은 감광속도, 현상 콘트라스트, 감도 및 해상도가 우수함과 동시에 내알칼리성 및 도금 내성이 우수하여 PDP용 은(Ag) 전극 등과 같은 금속 전극을 강알칼리 조건하에서 금속 도금 방식으로 제조하는 공정에 적용이 가능하다.
- [0075] 또한, 본 발명은 상기 금속 전극을 제조시 Ag(은) 등과 같은 전극 형성용 금속의 손실량을 줄여 제조비용을 획기적으로 절감할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0001] 도 1은 본 발명에 따른 포지티브형 포토레지스트 필름의 단면도.

**도면**

**도면1**

