(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월26일
(11) 등록번호 10-1523134
(24) 등록일자 2015년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *C08K 9/00* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7020706
(22) 출원일자(국제) 2011년02월02일
심사청구일자 2012년08월07일
(85) 번역문제출일자 2012년08월07일
(65) 공개번호 10-2012-0109610
(43) 공개일자 2012년10월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/000568
(87) 국제공개번호 WO 2011/096206
국제공개일자 2011년08월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-025485 2010년02월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
EP00549946 A2*
JP2009186510 A*
US05387486 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이요 홀딩스 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 네리마쿠 하자와 2쵸메 7반 1고
(72) 발명자
이또, 노부히또
일본 3550215 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤 내
오까모또, 다이찌
일본 3550215 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 김현숙

(54) 발명의 명칭 **광경화성 수지 조성물, 드라이 필름, 경화물 및 인쇄 배선판**

(57) 요 약

알칼리 현상이 가능하고 우수한 해상성을 가짐과 함께, 내(습)열성, 냉열 충격 내성이 우수한 경화물을 형성하는 것이 가능한 광경화성 수지 조성물, 드라이 필름, 및 이들의 경화물과, 이들의 경화물을 이용한 인쇄 배선판을 제공한다. 본 발명의 광경화성 수지 조성물은 카르복실기 함유 수지와, 광중합 개시제와, 표면 처리가 실시된 노이부르그 규토 입자를 함유하는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

요시다, 다까히로

일본 3550215 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤 내

아리마, 마사오

일본 3550215 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 방향환을 포함하는 카르복실기 함유 수지, (B) 광중합 개시제, 및 (C) 노이부르그 규토(Neuburg siliceous earth) 입자를 함유하고,

상기 (A) 카르복실기 함유 수지가

(1) 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물에, 1분자 중에 적어도 1개의 알코올성 수산기와 1개의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어진 반응 생성물의 알코올성 수산기에 대하여 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지,

(2) 1분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, 알킬렌옥시드를 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에, 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어지는 반응 생성물에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지,

(3) 1분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 환상 카보네이트 화합물을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어지는 반응 생성물에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지, 및

(4) 상기 (1) 내지 (3)의 카르복실기 함유 수지에, 1분자 중에 환상 에테르기와 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지

중 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 노이부르그 규토 입자는 표면 처리가 실시되어 있는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 실란 커플링제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물을 필름 상에 도포 건조하여 얻어지는 건조 도막을 구비하는 것을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 수지 조성물을 기재 상에 도포 건조하거나, 또는 상기 광경화성 수지 조성물을 필름 상에 도포 건조하여 얻어지는 건조 도막을 구비하는 드라이 필름을 기재 상에 부착함으로써, 기재 상에 형성된 건조 도막을 활성 에너지선 조사에 의해 경화시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는 경화물.

청구항 6

제5항에 기재된 경화물을 구비하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 예를 들면 솔더 레지스트 등에 이용되는 광경화성 수지 조성물, 드라이 필름, 및 이들의 경화물과, 이들의 경화물을 이용한 인쇄 배선판에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근에, 일부의 민간용 인쇄 배선판이나 대부분의 산업용 인쇄 배선판의 솔더 레지스트에 있어서, 고정밀도, 고밀도의 관점에서 자외선 조사 후 현상함으로써 화상 형성하고, 열 및/또는 광조사로 마무리 경화(본경화)하는 액상 현상형 솔더 레지스트가 사용되고 있다. 또한, 최근의 일렉트로닉스 기기의 경박 단소화에 따른 인쇄 배선판의 고밀도화에 대응하여 솔더 레지스트의 작업성의 향상이나 고성능화가 요구되고 있다.

[0003] 한편, 환경 문제에의 배려로부터 현상액으로서 알칼리 수용액을 이용하는 알칼리 현상형의 포토 솔더 레지스트가 주류가 되고 있다. 이러한 알칼리 현상형의 포토 솔더 레지스트로서, 일반적으로 에폭시 수지의 변성에 의해 유도된 에폭시아크릴레이트 변성 수지가 이용되고 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에는 노볼락형 에폭시 화합물과 불포화 일염기산의 반응 생성물에 산 무수물을 부가한 감광성 수지, 광중합 개시제, 희석제 및 에폭시 화합물을 포함하는 솔더 레지스트 조성물이 보고되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는 살리실알데히드와 1가 페놀의 반응 생성물에 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어진 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 부가하고, 또한 다염기성 카르복실산 또는 그의 무수물을 반응시켜 얻어지는 감광성 수지, 광중합 개시제, 유기 용제 등을 포함하는 솔더 레지스트 조성물이 개시되어 있다.

[0005] 그러나, 현행의 알칼리 현상형의 포토 솔더 레지스트는, 종래의 열경화형, 용제 현상형의 것과 비교하여 내알칼리성, 내수성, 내열성 등 내구성의 점에서는 충분하다고는 할 수 없다. 이것은 알칼리 현상형 포토 솔더 레지스트는 알칼리 현상이 가능하게 하기 위하여 친수성기를 갖는 것이 주성분으로 되어 있어서, 약액, 물, 수증기 등이 침투하기 쉽기 때문에 알칼리 내성 등 내약품성이나, 레지스트 피막과 구리의 밀착성을 저하시키기 때문이라고 생각된다.

[0006] 특히, BGA(볼 그리드 어레이)나 CSP(칩 스케일 패키지) 등의 반도체 패키지에 있어서는, 특히 내습열성이 요구된다. 그러나, 현실에 있어서는 고습 고온 하에서 행해지는 PCT(프레셔 쿠커 시험)에서는 수시간 내지 십수시간 정도밖에 견디지 못한다. 또한, 고온 가습 조건 하에 전압을 인가하여 행해지는 HAST(고도 가속 수명 시험)에서는, 대부분의 경우 수시간만에 마이그레이션의 발생에 의한 불량이 확인되고 있다.

[0007] 또한, 표면 실장에의 이행이나 환경 문제에의 배려에 따른 납 프리 땜납의 사용 등에 따라, 패키지 내외부의 도달 온도는 현저하게 높아진다. 그리고, 열이력에 의해 도막이 열화 또는 특성이 변화하고, 박리가 발생하거나, PCT 내성이나 HAST 내성이 열화된다고 하는 문제가 생긴다.

[0008] 또한, 솔더 레지스트와, 구리, 실리콘 칩, 기재나 언더필 등의 기판 형성 재료와의 선팽창 계수(CTE)의 차가 커서, TCT(서멀 사이클 시험)에 있어서 레지스트에 균열이 생긴다고 하는 문제가 있다. 이에 대하여, 솔더 레지스트에 황산바륨이나 파쇄 실리카 또는 용융 실리카 등의 무기 충전재를 고충전함으로써 CTE를 저하시키는 것이 가능하다. 그러나, 한편, 이들 무기 충전재는 광반응을 저해하고, 해상성을 저하시키기 때문에 고충전은 곤란하다고 하는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (소)61-243869호 공보(특허청구의 범위)

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (평)3-250012호 공보(특허청구의 범위)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제를 감안하여 이루어진 것이며, 알칼리 현상이 가능하고 우수한 해상성을 가짐과 함께, 내(습)열성, 냉열 충격 내성이 우수한 경화물을 형성하는 것이 가능한 광경화성 수지 조성물, 드라이 필름, 및 이들의 경화물과, 이들의 경화물을 이용한 인쇄 배선판을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 양태의 광경화성 수지 조성물은, 카르복실기 함유 수지와, 광중합 개시제와, 노이부르그 규토(Neuburg siliceous earth) 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 것이다. 이러한 구성에 의해, 알칼리 현상이 가능하고 우수한 해상성을 가짐과 함께, 내(습)열성, 냉열 충격 내성이 우수한 경화물을 형성하는 것이 가능해진다.

[0012] 본 발명의 일 양태의 광경화성 수지 조성물에 있어서, 노이부르그 규토 입자는 표면 처리가 실시되어 있는 것이 바람직하다. 표면 처리가 실시됨으로써, 수지와의 습윤성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0013] 또한, 본 발명의 일 양태의 광경화성 수지 조성물에 있어서, 실란 커플링제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 실란 커플링제를 함유함으로써, 수지와의 습윤성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0014] 본 발명의 일 양태의 드라이 필름은, 상술한 구성의 광경화성 수지 조성물을 필름 상에 도포 건조하여 얻어지는 건조 도막을 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다. 이러한 구성에 의해, 알칼리 현상이 가능하고 우수한 해상성을 가짐과 함께, 내(습)열성, 냉열 충격 내성이 우수한 경화물을 형성하는 것이 가능해진다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 양태의 경화물은, 상술한 구성의 광경화성 수지 조성물을 기재 상에 도포하거나, 또는 상술한 구성의 드라이 필름을 기재 상에 부착한 후, 활성 에너지선 조사에 의해 경화시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는 것이다. 이러한 구성에 의해, 내(습)열성, 냉열 충격 내성을 얻는 것이 가능해진다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 양태의 인쇄 배선판은 이러한 경화물을 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다. 이러한 구성에 의해, 내(습)열성, 냉열 충격 내성을 갖고, 열이력에 의한 열화, 변성을 억제하는 것이 가능해진다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 양태에 따르면, 알칼리 현상이 가능하고 우수한 해상성을 가짐과 함께, 내(습)열성, 냉열 충격 내성이 우수한 경화물을 형성하는 것이 가능한 광경화성 수지 조성물, 드라이 필름, 및 이들의 경화물과, 이들의 경화물을 이용한 인쇄 배선판을 얻는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0019] 본 발명의 일 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은, 카르복실기 함유 수지와, 광중합 개시제와, 노이부르그 규토 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0020] 여기서, 카르복실기 함유 수지로서는 공지된 카르복실기를 포함하는 수지를 이용할 수 있다. 이 중, 에폭시 수지를 출발 원료로서 사용하고 있지 않은 카르복실기 함유 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 카르복실기 함유 수지는 할로겐화물 이온 함유량이 매우 적어 절연 신뢰성의 열화를 억제할 수 있다. 특히, 분자 중에 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 카르복실기 함유 감광성 수지가 광경화성이나 내현상성의 면에서 바람직하다. 그리고, 그 불포화 이중 결합은 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 그들의 유도체 유래의 것이 바람직하다. 또한, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖지 않는 카르복실기 함유 수지만을 이용하는 경우, 조성물을 광경화성으로 하기 위해서는, 후술하는 바와 같은 분자 중에 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(감광성 단량체)을 병용할 필요가 있다.

[0021] 본 실시 형태에 이용할 수 있는 카르복실기 함유 수지의 구체예로서는, 이하에 열거하는 화합물(올리고머 및 중합체 중 어느 것이라도 됨)을 들 수 있다.

[0022] (1) 후술하는 바와 같은 2관능 또는 그 이상의 다관능 (고형) 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 반응시키고, 측쇄에 존재하는 수산기에 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산 등의 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0023] (2) 후술하는 바와 같은 2관능 (고형) 에폭시 수지의 수산기를, 추가로 에피클로로히드린으로 에폭시화한 다관능 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 반응시키고, 생성된 수산기에 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0024] (3) 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물에, 1분자 중에 적어도 1개의 알코올성 수산기와 1개의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, (메트)아크릴산 등의 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어진 반응 생성물의 알코올성 수산기에 대하여 무수 말레산, 테트라히드로 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피

로멜리트산, 아디프산 등의 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0025] (4) 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 노볼락형 페놀 수지, 폴리-p-히드록시스티렌, 나프톨과 알데히드류의 축합물, 디히드록시나프탈렌과 알데히드류의 축합물 등의 1분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드 등의 알킬렌옥시드를 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에, (메트)아크릴산 등의 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어지는 반응 생성물에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0026] (5) 1분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 환상 카보네이트 화합물을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어지는 반응 생성물에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0027] (6) 지방족 디이소시아네이트, 분지 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 화합물과, 폴리카보네이트계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리올레핀계 폴리올, 아크릴계 폴리올, 비스페놀 A계 알킬렌옥시드 부가체 디올, 페놀성 히드록실기 및 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물 등의 디올 화합물의 중부가 반응에 의한 우레탄 수지의 말단에, 산 무수물을 반응시켜 이루어지는 말단 카르복실기 함유 우레탄 수지.

[0028] (7) 디이소시아네이트와, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산 등의 카르복실기 함유 디알코올 화합물과, 디올 화합물과의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 우레탄 수지의 합성 중에, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 등의 분자 중에 1개의 수산기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 첨가하여, 말단 (메트)아크릴화한 카르복실기 함유 우레탄 수지.

[0029] (8) 디이소시아네이트와, 카르복실기 함유 디알코올 화합물과, 디올 화합물과의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 우레탄 수지의 합성 중에, 이소포론디이소시아네이트와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 등몰 반응물 등 분자 중에 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 첨가하여, 말단 (메트)아크릴화한 카르복실기 함유 우레탄 수지.

[0030] (9) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과, 스티렌, α-메틸스티렌, 저급 알킬(메트)아크릴레이트, 이소부틸렌 등의 불포화기 함유 화합물과의 공중합에 의해 얻어지는 카르복실기 함유 수지.

[0031] (10) 후술하는 바와 같은 다관능 옥세탄 수지에 아디프산, 프탈산, 헥사히드로프탈산 등의 디카르복실산을 반응시키고, 생성된 1급의 수산기에 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지에, 글리시딜(메트)아크릴레이트, α-메틸글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 1분자 중에 1개의 에폭시기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 더 부가하여 이루어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0032] (11) 상술한 (1) 내지 (10)의 카르복실기 함유 수지에, 1분자 중에 환상 에테르기와 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0033] 또한, 여기서 (메트)아크릴레이트란 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 총칭하는 용어이며, 이하 다른 유사한 표현에 대해서도 마찬가지이다.

[0034] 이러한 카르복실기 함유 수지 중에서도, 상술한 바와 같이 에폭시 수지를 출발 원료로서 이용하고 있지 않은 카르복실기 함유 수지를 바람직하게 이용할 수 있다. 따라서, 상술한 카르복실기 함유 수지의 구체예 중 (4) 내지 (8)을 특히 바람직하게 이용할 수 있다.

[0035] 이와 같이 에폭시 수지를 출발 원료로서 이용하지 않음으로써, 염소 이온 불순물량을 예를 들면 100 ppm 이하로 매우 적게 억제할 수 있다. 본 실시 형태에 바람직하게 이용되는 카르복실기 함유 수지의 염소 이온 불순물 함유량은 0 내지 100 ppm, 보다 바람직하게는 0 내지 50 ppm, 더욱 바람직하게는 0 내지 30 ppm이다.

[0036] 또한, 에폭시 수지를 출발 원료로서 이용하지 않음으로써, 수산기를 포함하지 않는 수지를 용이하게 얻을 수 있다. 일반적으로 수산기의 존재는 수소 결합에 의한 밀착성의 향상 등 우수한 특징도 갖고 있지만, 현저하게 내습성을 저하시키는 것이 알려져 있으며, 수산기를 포함하지 않음으로써 내습성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0037] 또한, 수산기를 많이 포함하는 카르복실기 함유 수지와 비교하여, 수산기를 포함하지 않는 카르복실기 함유 수지는 노이부르그 규토 입자와 실란 커플링제의 처리 또는 첨가 시에 우수한 PCT 내성을 얻을 수 있다. 이것은 수산기를 많이 포함하는 카르복실기 함유 수지의 경우, 실란 커플링제의 실라놀기가 충전재 표면이 아니라 수지의 수산기와 반응하여 충전재와 수지의 결합에 유효하게 작용하지 않기 때문이라고 생각된다. 또한, 다른 측면

에서는 수산기를 포함하지 않는 카르복실기 함유 수지는 실란 커플링제에 대하여 안정하며, 보존 안정성의 관점에서도 유효하다고 할 수 있다.

[0038] 구체적으로는, 염소 이온 불순물을 포함하지 않는 페놀 노볼락 수지를 알킬옥시드 변성한 페놀 수지를 부분적으로 아크릴화하여 산 무수물을 도입함으로써, 이중 결합 등량 300 내지 550, 산가 40 내지 120 mgKOH/g의 범위에서 이론상 수산기를 갖지 않는 수지를 얻는 것이 가능하다. 또한, 염소 이온 불순물을 포함하지 않는 페놀 노볼락 수지는 용이하게 입수할 수 있다.

[0039] 한편, 일반적인 솔더 레지스트에 사용되고 있는 에폭시아크릴레이트 변성 수지를 이용한 경우, 유사한 페놀 노볼락 수지로부터 합성된 에폭시 수지의 에폭시기를 모두 아크릴화하여 모든 수산기에 산 무수물을 도입하면, 이중 결합 등량 400 내지 500이고 산가가 매우 커져 버려, 노광 후에도 내현상성을 갖는 도막이 얻어지지 않게 된다. 나아가, 산가가 높기 때문에 내수성이 떨어지고, 절연 신뢰성, PCT 내성을 현저하게 저하시킨다. 즉, 유사한 페놀 노볼락형 에폭시 수지로부터 유도된 에폭시아크릴레이트계 수지로부터 완전하게 수산기를 없애는 것은 매우 곤란하다.

[0040] 또한, 포스겐을 출발 원료로서 이용하고 있지 않은 이소시아네이트 화합물, 에피할로히드린을 사용하지 않는 원료로부터 합성되고 염소 이온 불순물량이 0 내지 30 ppm인 카르복실기 함유 우레탄 수지도 바람직하게 이용된다. 이러한 우레탄 수지에 있어서, 수산기와 이소시아네이트기의 당량을 맞춤으로써 수산기를 포함하지 않는 수지를 용이하게 합성할 수 있다.

[0041] 또한, 우레탄 수지의 합성 시에 디올 화합물로서 에폭시아크릴레이트 변성 원료를 사용할 수도 있다. 염소 이온 불순물은 들어가 버리지만, 염소 이온 불순물량을 컨트롤할 수 있다고 하는 점에서 사용하는 것은 가능하다.

[0042] 이러한 관점에서, 예를 들면 반도체 패키지용 솔더 레지스트로서 보다 우수한 PCT 내성, HAST 내성, 냉열 충격 내성을 갖는 솔더 레지스트 조성물을 얻기 위해서는, 상술한 카르복실기 함유 수지 (4) 내지 (8)을 보다 바람직하게 이용할 수 있다.

[0043] 또한, 앞서 나타낸 불포화기 함유 화합물과의 공중합에 의해 얻어지는 카르복실기 함유 수지 (9)에 대하여, 1분자 중에 환상 에테르기와 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트를 반응시킨 카르복실기 함유 감광성 수지도 지환식 에폭시를 사용하고 있기 때문에, 염소 이온 불순물이 적어 바람직하게 이용할 수 있다.

[0044] 한편, 카르복실기 함유 수지 (9)에 1분자 중에 환상 에테르기와 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서 글리시딜메타크릴레이트를 반응시킨 것이나, 불포화기 함유 화합물로서 글리시딜메타크릴레이트를 공중합시킨 것은 염소 이온 불순물량이 많아질 우려가 있다.

[0045] 이러한 카르복실기 함유 수지는 백본·중합체의 측쇄에 다수의 카르복실기를 갖기 때문에, 알칼리 수용액에 의한 현상이 가능하다.

[0046] 또한, 이러한 카르복실기 함유 수지의 산가는 40 내지 150 mgKOH/g인 것이 바람직하다. 카르복실기 함유 수지의 산가가 40 mgKOH/g 미만이면 알칼리 현상이 곤란해진다. 한편, 150 mgKOH/g을 초과하면 현상액에 의한 노광부의 용해가 진행되기 때문에 필요 이상으로 라인이 얇아지고, 경우에 따라서는 노광부와 미노광부의 구별없이 현상액에 의해 용해 박리되어 정상적인 레지스트 패턴의 묘화가 곤란해진다. 보다 바람직하게는 40 내지 130 mgKOH/g이다.

[0047] 또한, 이러한 카르복실기 함유 수지의 중량 평균 분자량은 수지 골격에 따라 상이하지만, 일반적으로 2,000 내지 150,000인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 2,000 미만이면 태크 프리 성능이 떨어지는 경우가 있고, 노광 후의 도막의 내습성이 나쁘고, 현상 시에 막 감소가 생기고, 해상도가 크게 떨어지는 경우가 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 150,000을 초과하면 현상성이 현저하게 나빠지는 경우가 있고, 저장 안정성이 떨어지는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 5,000 내지 100,000이다.

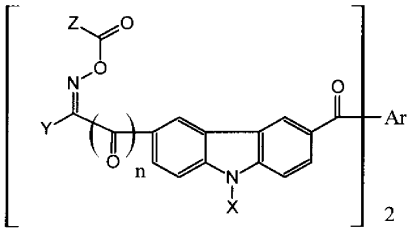
[0048] 이러한 카르복실기 함유 수지의 배합량은, 전체 조성물 중에 20 내지 60 질량%인 것이 바람직하다. 20 질량%보다 적은 경우, 도막 강도가 저하되어 버린다. 한편, 60 질량%보다 많은 경우, 점성이 높아져 도포성 등이 저하되어 버린다. 보다 바람직하게는 30 내지 50 질량%이다.

[0049] 본 실시 형태에 이용되는 광중합 개시제로서는 옥심에스테르기를 갖는 옥심에스테르계 광중합 개시제, α-아미노아세토페논계 광중합 개시제, 아실포스핀옥시드계 광중합 개시제를 사용할 수 있으며, 이들 중 적어도 1종 이

상을 이용하는 것이 바람직하다.

[0050] 옥심에스테르계 광중합 개시제로서는, 시판품으로서 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 CGI-325, 이르가큐어(등록 상표) OXE 01, 이르가큐어 OXE 02, 아데카사 제조의 N-1919, 아데카 아클즈(등록 상표) NCI-831 등을 들 수 있다.

[0051] 또한, 분자 내에 2개의 옥심에스테르기를 갖는 광중합 개시제도 바람직하게 이용할 수 있으며, 구체적으로는 하기 화학식으로 표시되는 카르바졸 구조를 갖는 옥심에스테르 화합물을 들 수 있다.

[0052] 

[0053] (식 중, X는 수소 원자, 탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 페닐기, 페닐기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환되어 있음), 나프틸기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환되어 있음)를 나타내고, Y, Z는 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 할로겐기, 페닐기, 페닐기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환되어 있음), 나프틸기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환되어 있음), 안트릴기, 피리딜기, 벤조푸릴기, 벤조티에닐기를 나타내고, Ar은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌, 비닐렌, 페닐렌, 비페닐렌, 피리딜렌, 나프틸렌, 티오펜, 안트릴렌, 티에닐렌, 푸릴렌, 2,5-피롤-디일, 4,4'-스틸벤-디일, 4,2'-스티렌-디일을 나타내고, n은 0 또는 1의 정수임)

[0054] 특히, 식 중, X, Y가 각각 메틸기 또는 에틸기이고, Z는 메틸 또는 페닐이고, n은 0이고, Ar은 페닐렌, 나프틸렌, 티오펜 또는 티에닐렌인 것이 바람직하다.

[0055] 이러한 옥심에스테르계 광중합 개시제의 배합량은, 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 0.01 내지 5 질량부로 하는 것이 바람직하다. 0.01 질량부 미만이면, 구리 상에서의 광경화성이 부족하고, 도막이 박리됨과 함께, 내약품성 등의 도막 특성이 저하된다. 한편, 5 질량부를 초과하면, 솔더 레지스트 도막 표면에서의 광흡수가 심해져 심부 경화성이 저하하는 경향이 있다. 보다 바람직하게는 0.5 내지 3 질량부이다.

[0056] α-아미노아세토페논계 광중합 개시제로서는, 구체적으로는 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-모르폴리닐)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.

[0057] 아실포스핀옥시드계 광중합 개시제로서는, 구체적으로는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥시드 등을 들 수 있다. 시판품으로서는 바스프(BASF)사 제조의 루시린(등록 상표) TPO, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 이르가큐어 819 등을 들 수 있다.

[0058] 이들 α-아미노아세토페논계 광중합 개시제, 아실포스핀옥시드계 광중합 개시제의 배합량은, 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 0.01 내지 15 질량부인 것이 바람직하다. 0.01 질량부 미만이면, 마찬가지로 구리 상에서의 광경화성이 부족하고, 도막이 박리됨과 함께, 내약품성 등의 도막 특성이 저하된다. 한편, 15 질량부를 초과하면, 충분한 아웃 가스의 감소 효과가 얻어지지 않고, 또한 솔더 레지스트 도막 표면에서의 광흡수가 심해져 심부 경화성이 저하하는 경향이 있다. 보다 바람직하게는 0.5 내지 10 질량부이다.

[0059] 그 밖에 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물에 바람직하게 이용할 수 있는 광중합 개시제, 광개시 보조제 및 증감제로서는 벤조인 화합물, 아세토페논 화합물, 안트라퀴논 화합물, 티오크산톤 화합물, 케탈 화합물, 벤조페논 화합물, 3급 아민 화합물 및 크산톤 화합물 등을 들 수 있다.

[0060] 벤조인 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들면 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등을 들 수 있다.

[0061] 아세토페논 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들면 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논 등을 들 수 있다.

[0062] 안트라퀴논 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들면 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등을 들 수 있다.

[0063] 티오크산톤 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들면 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등을 들 수 있다.

[0064] 케탈 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들면 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등을 들 수 있다.

[0065] 벤조페논 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들면 벤조페논, 4-벤조일디페닐술피드, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술피드, 4-벤조일-4'-에틸디페닐술피드, 4-벤조일-4'-프로필디페닐술피드 등을 들 수 있다.

[0066] 3급 아민 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들면 에탄올아민 화합물, 디알킬아미노벤젠 구조를 갖는 화합물, 예를 들면 시판품으로는 4,4'-디메틸아미노벤조페논(닛본 소다(주) 제조 닛소큐어(등록 상표) MABP), 4,4'-디에틸아미노벤조페논(호도가야 가가꾸 고교(주) 제조 EAB) 등의 디알킬아미노벤조페논, 7-(디에틸아미노)-4-메틸-2H-1-벤조피란-2-온(7-(디에틸아미노)-4-메틸쿠마린) 등의 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물, 4-디메틸아미노벤조산 에틸(닛본 가야꾸(주) 제조 가야큐어(등록 상표) EPA), 2-디메틸아미노벤조산 에틸(인터내셔날 바이오 신세틱스사 제조 퀀타큐어(Quantacure) DMB), 4-디메틸아미노벤조산(n-부톡시)에틸(인터내셔날 바이오 신세틱스사 제조 퀀타큐어 BEA), p-디메틸아미노벤조산 이소아밀에틸에스테르(닛본 가야꾸(주) 제조 가야큐어 DMBI), 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실(반 다이크(Van Dyk)사 제조 에솔롤(Esolol) 507) 등을 들 수 있다.

[0067] 이들 중에서 티오크산톤 화합물 및 3급 아민 화합물이 바람직하다. 특히, 티오크산톤 화합물이 포함됨으로써 심부 경화성을 향상시킬 수 있다.

[0068] 이러한 티오크산톤 화합물의 배합량으로서는, 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 20 질량부 이하인 것이 바람직하다. 티오크산톤 화합물의 배합량이 20 질량부를 초과하면, 후막 경화성이 저하함과 함께 제품의 비용 상승으로 연결된다. 보다 바람직하게는 10 질량부 이하이다.

[0069] 또한, 3급 아민 화합물로서는 디알킬아미노벤젠 구조를 갖는 화합물이 바람직하며, 그 중에서도 디알킬아미노벤조페논 화합물, 최대 흡수 파장이 350 내지 450 nm에 있는 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물 및 케토쿠마린류가 특히 바람직하다.

[0070] 디알킬아미노벤조페논 화합물로서는 4,4'-디에틸아미노벤조페논이 독성이 낮기 때문에 바람직하다. 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물은 최대 흡수 파장이 350 내지 410 nm로 자외선 영역에 있기 때문에, 착색이 적고, 무색 투명한 감광성 조성물은 물론 착색 안료를 이용하여 착색 안료 자체의 색을 반영한 착색 솔더 레지스트막을 얻는 것이 가능해진다. 특히, 7-(디에틸아미노)-4-메틸-2H-1-벤조피란-2-온이 파장 400 내지 410 nm의 레이저광에 대하여 우수한 증감 효과를 나타내기 때문에 바람직하다.

[0071] 이러한 3급 아민 화합물의 배합량으로서는, 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 0.1 내지 20 질량부인 것이 바람직하다. 3급 아민 화합물의 배합량이 0.1 질량부 미만이면, 충분한 증감 효과를 얻지 못하는 경향이 있다. 한편, 20 질량부를 초과하면, 3급 아민 화합물에 의한 도막의 표면에서의 광흡수가 심해져 심부 경화성이 저하하는 경향이 있다. 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 질량부이다.

[0072] 이들 광중합 개시제, 광개시 보조제 및 증감제는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

[0073] 이러한 광중합 개시제, 광개시 보조제 및 증감제의 총량은, 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 35 질량부 이하인 것이 바람직하다. 35 질량부를 초과하면, 이들 광흡수에 의해 심부 경화성이 저하하는 경향이 있다.

[0074] 또한, 이들 광중합 개시제, 광개시 보조제 및 증감제는 특정한 파장을 흡수하기 때문에, 경우에 따라서는 감도가 낮아져 자외선 흡수제로서 기능하는 경우가 있다. 그러나, 이것들은 조성물의 감도를 향상시키는 것만의 목적으로 이용되는 것은 아니다. 필요에 따라 특정한 파장의 광을 흡수시켜 표면의 광반응성을 높여 레지스트의 라인 형상 및 개구를 수직, 테이퍼상, 역테이퍼상으로 변화시킴과 함께, 라인 폭이나 개구 직경의 가공 정밀도를 향상시킬 수 있다.

[0075] 본 실시 형태에 이용되는 노이부르그 규토 입자는 실리틴, 실리콜로이드라고 불리는 천연의 결합물이며, 구상의 실리카와 판상의 카올리나이트가 서로 느슨하게 결합한 구조를 갖는 것이다. 이러한 구조에 의해, 예를 들면 황산바륨이나 파쇄, 또는 용융 실리카 등의 충전재에서는 얻어지지 않는 우수한 경화물 물성을 부여하는 것이 가능해진다.

[0076] 이러한 노이부르그 규토 입자는 경화물의 저 CTE화에 큰 효과를 발휘할 뿐만 아니라, 이용하는 수지류와 굴절률(n=1.55)이 가깝기 때문에, 고충전하여도 해상성을 저하시키는 일이 없고, 물성의 향상과 우수한 해상성의 양립이 가능해진다.

[0077] 또한, 노이부르그 규토 입자는 실리카와 카올리나이트로 구성되기 때문에, 후술하는 실란 커플링제가 매우 유효하게 기능하여 수지류에 대하여 충분한 습윤성을 얻을 수 있다.

[0078] 또한, 종래 충전재로서 사용되고 있는 황산바륨이나 탈크는, 실란 커플링제의 반응점인 실라놀기와의 친화성이 낮기 때문에, 실란 커플링 처리에 의한 습윤성이나 물성의 향상을 거의 얻을 수 없다. 또한, 실리카는 실라놀기와 반응할 수 있기 때문에 실란 커플링제의 효과는 충분히 확인되지만, 굴절률이 1.47로서, 고신뢰성의 레지스트에 바람직하게 사용되는 방향환을 많이 포함하는 감광성(카르복실기 함유) 수지의 굴절률(1.52 내지 1.59)로부터 크게 상이하다. 따라서, 고충전함으로써, 예를 들면 솔더 레지스트의 개구 형상이 헐레이션을 일으켜 설계치로부터 크게 벗어난 형상이 되어 고충전에 의한 물성 향상은 곤란하다.

[0079] 이러한 노이부르그 규토 입자는 용이하게 입수 가능하지만, 광물이기 때문에 비교적 입경이 크다. 그러나, 분쇄함으로써 용이하게 소직경화할 수 있기 때문에, 전자 재료에 사용할 때에 적절하게 최적의 입경으로 함으로써 보다 바람직하게 사용할 수 있다.

[0080] 예를 들면, 고신뢰성이 요구되는 인쇄 배선판용의 광경화성 수지 조성물로서 이용하는 경우, 입경 D_{50}=2.0 ㎛ 이하로 하는 것이 바람직하다. 나아가, 조대한 입자를 완전하게 제거하기 위하여 재차 제트밀, 비드밀 등 분산기로 분산, 더 등급 분류, 또는 슬러리로 하여 여과 분별하여 이용하는 것이 바람직하다. 그 때, 최대 입경은 5.0 ㎛ 이하인 것이 바람직하다. 최대 입경을 5.0 ㎛ 이하로 함으로써, 예를 들면 솔더 레지스트로서 이용한 경우, 해상성이 우수할 뿐만 아니라 개구 측면으로부터의 입자의 돌기물 등이 확인되지 않아 매우 깨끗한 것을 얻을 수 있다. 보다 바람직하게는 3.0 ㎛ 이하이다.

[0081] 노이부르그 규토 입자의 배합량은, 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 5 질량부 이상 300 질량부 이하인 것이 바람직하다. 5 질량부 미만에서는 그 효과가 확인되지 않고, 한편 300 질량부를 초과하면 광경화성 수지 조성물로서 분산 불량, 또한 현저한 틱소트로피성의 향상 등을 야기할 우려가 있기 때문이다. 보다 바람직하게는 20 내지 250 질량부이다.

[0082] 노이부르그 규토 입자로서는, 예를 들면 실리틴 V85, 실리틴 V88, 실리틴 N82, 실리틴 N85, 실리틴 N87, 실리틴 Z86, 실리틴 Z89, 실리콜로이드 P87, 실리틴 N85 퓨리스, 실리틴 Z86 퓨리스, 실리틴 Z89 퓨리스, 실리콜로이드 P87 퓨리스(모두 상품명; 호프만 미네랄(Hoffmann-mineral)사 제조) 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0083] 이러한 노이부르그 규토 입자는 수지류에 대한 충분한 습윤성을 얻기 위하여 표면 처리가 실시되어 있는 것이 바람직하다. 예를 들면, 아미노실란, 머캡토실란이나, 비닐실란, 메타크릴실란, 에폭시실란, 알킬실란 등에 의해 표면 처리(실란 커플링 처리)를 행할 수 있다.

[0084] 표면 처리가 실시된 노이부르그 규토 입자로서는 아크티실 VM56, 아크티실 MAM, 아크티실 MAM-R, 아크티실 EM, 아크티실 AM, 아크티실 MM, 아크티실 PF777(모두 상품명; 호프만 미네랄(Hoffmann-mineral)사 제조) 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0085] 또한, 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은 노이부르그 규토 입자와 수지류의 습윤성을 향상시키기 위하여 실란 커플링제를 이용할 수 있다. 실란 커플링제는 유기물(유기기)과 규소로 구성되는 화합물이며, 분자 중에 2개 이상의 상이한 반응기를 갖는다. 그로 인해, 통상에서는 매우 결합하기 어려운 유기 재료와 무기 재료를 연결하는 중개로서 기능하여, 복합 재료의 강도 향상, 수지의 개질, 표면 개질 등에 사용된다.

[0086] 상술한 바와 같이, 노이부르그 규토 입자는 실리카와 카올리나이트로 구성되기 때문에, 실란 커플링제가 매우 유효하게 기능한다. 따라서, 실란 커플링제를 첨가함으로써, 수지류에 대하여 충분한 습윤성을 얻을 수 있다.

[0087] 미(표면)처리의 노이부르그 규토 입자에 있어서는, 실란 커플링제를 사용함으로써 표면 처리가 행해져 효과적으

로 수지에 대한 습윤성을 향상시킬 수 있다. 표면 처리된 노이부르그 규토 입자에 있어서도 한층 더 습윤성의 향상을 얻을 수 있다. 예를 들면, 상술한 바와 같이 제트밀, 비드밀 등의 분산기를 이용하여 분산, 등급 분류할 때에, 표면적이 증대하기 때문에, 실란 커플링제를 더 첨가함으로써 확실하게 표면 처리를 행할 수 있다.

[0088] 실란 커플링제의 배합량은, 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상 10 질량부 이하인 것이 바람직하다. 0.1 질량부 미만에서는 그 효과가 확인되지 않고, 한편 10 질량부를 초과하면 광경화성 수지 조성물의 증점 또는 비용 상승으로 되기 때문이다. 보다 바람직하게는 5 질량부 이하, 또는 사용하는 노이부르그 규토 입자의 양에 대하여 5 중량% 이하이다.

[0089] 실란 커플링제에 함유되는 유기기로서는, 예를 들면 비닐기, 에폭시기, 스티릴기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 우레이드기, 클로로프로필기, 머캅토기, 폴리술피드기, 이소시아네이트기 등을 들 수 있다.

[0090] 실란 커플링제의 시판품으로서는, 예를 들면 KA-1003, KBM-1003, KBE-1003, KBM-303, KBM-403, KBE-402, KBE-403, KBM-1403, KBM-502, KBM-503, KBE-502, KBE-503, KBM-5103, KBM-602, KBM-603, KBE-603, KBM-903, KBE-903, KBE-9103, KBM-9103, KBM-573, KBM-575, KBM-6123, KBE-585, KBM-703, KBM-802, KBM-803, KBE-846, KBE-9007(모두 상품명; 신에쓰 실리콘사 제조) 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0091] 이와 같이 노이부르그 규토 입자의 표면 처리 또는 실란 커플링제의 첨가로 수지류에 대한 충분한 습윤성이 얻어짐으로써, 수지류와 노이부르그 규토 입자의 계면이 없어지고, 한층 더 절연 신뢰성, PCT 내성, 경화물 물성 등의 여러가지 특성의 향상이 가능해진다.

[0092] 또한, 필요에 따라 도막이나 경화물의 물리적 강도를 높이기 위하여, 아울러 그 밖의 충전재를 배합할 수도 있다. 이러한 충전재로서는 공지된 무기 또는 유기 충전재를 사용할 수 있지만, 특히 황산바륨, 구상 실리카 및 탈크가 바람직하다. 또한, 백색의 외관이나 난연성을 얻기 위하여 산화티탄이나 금속 산화물, 수산화알루미늄 등의 금속 수산화물을 충전재로서도 사용할 수 있다.

[0093] 또한, 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물에는 내열성을 부여하기 위하여 열경화성 성분을 첨가할 수 있다. 열경화성 성분으로서는 이소시아네이트, 블록 이소시아네이트 화합물, 아미노 수지, 다관능 에폭시 화합물, 다관능 옥세탄 화합물, 에피술피드 수지, 멜라민 유도체, 벤조구아나민 유도체, 말레이미드 화합물, 벤조옥사진 수지, 카르보디이미드 수지, 시클로카보네이트 화합물 등의 공지된 열경화성 수지를 사용할 수 있다.

[0094] 이 중, 이소시아네이트, 블록 이소시아네이트 화합물이나 아미노 수지는 수산기나 또는 카르복실기와 용이하게 반응 가능하다. 이것들을 반응시킴으로써 견고한 3차원 네트워크에 삽입되어, 현저하게 유연성을 부여한 경화물을 얻을 수 있다.

[0095] 특히, 상술한 열경화성 성분 중에서 1분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및/또는 환상 티오에테르기(이하, 환상 (티오)에테르기라고 약칭함)를 갖는 것이 바람직하다. 이들 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분은 시판되고 있는 종류가 많으며, 그 구조에 따라 다양한 특성을 부여할 수 있다.

[0096] 이러한 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분은 분자 중에 3, 4 또는 5원환의 환상 에테르기, 또는 환상 티오에테르기 중 어느 한쪽 또는 2종의 기를 2개 이상 갖는 화합물이며, 예를 들면 분자 중에 적어도 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물, 즉 다관능 에폭시 화합물, 분자 중에 적어도 2개 이상의 옥세타닐기를 갖는 화합물, 즉 다관능 옥세탄 화합물, 분자 중에 2개 이상의 티오에테르기를 갖는 화합물, 즉 에피술피드 수지 등을 들 수 있다.

[0097] 다관능 에폭시 화합물로서는, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 글리시딜 아민형 에폭시 수지, 히단토인형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 트리히드록시페닐메탄형 에폭시 수지, 비크실레놀형 또는 비페놀형 에폭시 수지 또는 그들의 혼합물, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 테트라페닐올에탄형 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 디글리시딜프탈레이트 수지, 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지, 나프탈렌기 함유 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지, 글리시딜메타크릴레이트 공중합계 에폭시 수지, 시클로헥실말레이미드와 글리시딜메타크릴레이트의 공중합에폭시 수지, 에폭시 변성의 폴리부타디엔 고무 유도체, CTBN 변성 에폭시 수지를 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 이들 다관능 에폭시 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0098] 다관능 옥세탄 화합물로서는 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 그들의 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. 이들 다관능 옥세탄 화합물은 단독 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0099] 에피술피드 수지로서는, 예를 들면 비스페놀 A형 에피술피드 수지 등을 들 수 있다. 또한, 마찬가지의 합성 방법을 이용하여 노볼락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 치환한 에피술피드 수지 등도 이용할 수 있다. 이들 에피술피드 수지는 단독 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0100] 이러한 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분의 배합량은, 카르복실기 함유 수지의 카르복실기 1당량에 대하여 0.6 내지 2.5당량인 것이 바람직하다. 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분의 배합량이 0.6 당량 미만인 경우, 솔더 레지스트막에 카르복실기가 남아 내열성, 내알칼리성, 전기 절연성 등이 저하된다. 한편, 2.5당량을 초과하는 경우, 저분자량의 환상 (티오)에테르기가 도막에 잔존함으로써 도막의 강도 등이 저하된다. 보다 바람직하게는 0.8 내지 2.0당량이다.

[0101] 또한, 바람직하게 이용할 수 있는 열경화성 성분으로서 멜라민 유도체, 벤조구아나민 유도체 등을 들 수 있다. 예를 들면 메틸올멜라민 화합물, 메틸올벤조구아나민 화합물, 메틸올글리콜우릴 화합물 및 메틸올요소 화합물 등이 있다. 또한, 알콕시메틸화 멜라민 화합물, 알콕시메틸화 벤조구아나민 화합물, 알콕시메틸화 글리콜우릴 화합물 및 알콕시메틸화 요소 화합물은, 각각의 메틸올멜라민 화합물, 메틸올벤조구아나민 화합물, 메틸올글리콜우릴 화합물 및 메틸올요소 화합물의 메틸올기를 알콕시메틸기로 변환함으로써 얻어진다. 이 알콕시메틸기의 종류에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 부톡시메틸기 등으로 할 수 있다. 특히 인체나 환경 친화적인 포르말린 농도가 0.2% 이하인 멜라민 유도체가 바람직하다. 이들 멜라민 유도체, 벤조구아나민 유도체는 단독 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0102] 또한, 이소시아네이트, 블록 이소시아네이트 화합물로서는 1분자 중에 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 즉 폴리이소시아네이트 화합물, 또는 1분자 중에 2개 이상의 블록화 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 즉 블록 이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다. 이것들을 이용함으로써, 조성물의 광경화성 수지 조성물의 경화성 및 얻어지는 경화물의 강인성을 향상시킬 수 있다.

[0103] 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 또는 지환식 폴리이소시아네이트가 이용된다.

[0104] 방향족 폴리이소시아네이트의 구체예로서는 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, o-크실릴렌디이소시아네이트, m-크실릴렌디이소시아네이트 및 2,4-톨릴렌 이량체를 들 수 있다.

[0105] 지방족 폴리이소시아네이트의 구체예로서는 테트라메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 4,4-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트) 및 이소포론디이소시아네이트를 들 수 있다.

[0106] 지환식 폴리이소시아네이트의 구체예로서는 비시클로헵탄트리이소시아네이트를 들 수 있다. 또한, 앞서 예시된 이소시아네이트 화합물의 어덕트체, 뷰렛체 및 이소시아누레이트체를 들 수 있다.

[0107] 블록 이소시아네이트 화합물에 포함되는 블록화 이소시아네이트기는, 이소시아네이트기가 블록제와의 반응에 의해 보호되어 일시적으로 불활성화된 기이다. 소정 온도로 가열되었을 때에, 그 블록제가 해리되어 이소시아네이트기가 생성된다.

[0108] 블록 이소시아네이트 화합물로서는 이소시아네이트 화합물과 이소시아네이트 블록제의 부가 반응 생성물이 이용된다. 블록제와 반응할 수 있는 이소시아네이트 화합물로서는 이소시아누레이트형, 뷰렛형, 어덕트형 등을 들 수 있다. 이 이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면 상술한 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 또는 지환식 폴리이소시아네이트가 이용된다.

[0109] 이소시아네이트 블록제로서는, 예를 들면 페놀, 크레졸, 크실레놀, 클로로페놀 및 에틸페놀 등의 페놀계 블록제; ε-카프로락탐, δ-발레로락탐, γ-부티로락탐 및 β-프로피오락탐 등의 락탐계 블록제; 아세토아세트

산 에틸 및 아세틸아세톤 등의 활성 메틸렌계 블록제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀알코올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 벤질에테르, 글리콜산 메틸, 글리콜산 부틸, 디아세톤알코올, 락트산 메틸 및 락트산 에틸 등의 알코올계 블록제; 포름알데히독심, 아세토알독심, 아세톡심, 메틸에틸케톡심, 디아세틸모노옥심, 시클로헥산옥심 등의 옥심계 블록제; 부틸머캅탄, 헥실머캅탄, t-부틸머캅탄, 티오페놀, 메틸티오페놀, 에틸티오페놀 등의 머캅탄계 블록제; 아세트산 아미드, 벤즈아미드 등의 산 아미드계 블록제; 숙신산 이미드 및 말레산 이미드 등의 이미드계 블록제; 크실리딘, 아닐린, 부틸아민, 디부틸아민 등의 아민계 블록제; 이미다졸, 2-에틸이미다졸 등의 이미다졸계 블록제; 메틸렌이민 및 프로필렌이민 등의 이민계 블록제 등을 들 수 있다.

[0110] 이들 폴리이소시아네이트 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0111] 이러한 폴리이소시아네이트 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물의 배합량은, 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 1 내지 100 질량부인 것이 바람직하다. 배합량이 1 질량부 미만인 경우, 충분한 도막의 강인성이 얻어지지 않고, 한편, 100 질량부를 초과한 경우, 보존 안정성이 저하된다. 보다 바람직하게는 2 내지 70 질량부이다.

[0112] 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물에는 수산기나 카르복실기와 이소시아네이트기와의 경화 반응을 촉진시키기 위하여 우레탄화 촉매를 첨가할 수 있다. 우레탄화 촉매로서는 주석계 촉매, 금속 염화물, 금속 아세틸아세토네이트염, 금속 황산염, 아민 화합물 또는/및 아민염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 우레탄화 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0113] 주석계 촉매로서는, 예를 들면 제1주석옥토에이트, 디부틸주석디라우레이트 등의 유기 주석 화합물, 무기 주석 화합물 등을 들 수 있다.

[0114] 금속 염화물로서는 Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu 또는 Al을 포함하는 금속의 염화물이며, 예를 들면 염화제2코발트, 염화제1니켈, 염화제2철 등을 들 수 있다.

[0115] 금속 아세틸아세토네이트염으로서는 Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu 또는 Al을 포함하는 금속의 아세틸아세토네이트염이며, 예를 들면 코발트아세틸아세토네이트, 니켈아세틸아세토네이트, 철아세틸아세토네이트 등을 들 수 있다.

[0116] 금속 황산염으로서는 Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu 또는 Al을 포함하는 금속의 황산염이며, 예를 들면 황산구리 등을 들 수 있다.

[0117] 아민 화합물로서는, 예를 들면 공지된 트리에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산디아민, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N,N-디메틸에탄올아민, 디모르폴리노디에틸에테르, N-메틸이미다졸, 디메틸아미노피리딘, 트리아진, N'-(2-히드록시에틸)-N,N,N'-트리메틸-비스(2-아미노에틸)에테르, N,N-디메틸헥산올아민, N,N-디메틸아미노에톡시에탄올, N,N,N'-트리메틸-N'-(2-히드록시에틸)에틸렌디아민, N-(2-히드록시에틸)-N,N',N'',N''-테트라메틸디에틸렌트리아민, N-(2-히드록시프로필)-N,N',N'',N''-테트라메틸디에틸렌트리아민, N,N,N'-트리메틸-N'-(2-히드록시에틸)프로판디아민, N-메틸-N'-(2-히드록시에틸)피페라진, 비스(N,N-디메틸아미노프로필)아민, 비스(N,N-디메틸아미노프로필)이소프로판올아민, 2-아미노퀴누클리딘, 3-아미노퀴누클리딘, 4-아미노퀴누클리딘, 2-퀴누클리디올, 3-퀴누클리디놀, 4-퀴누클리디놀, 1-(2'-히드록시프로필)이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-히드록시프로필)이미다졸, 1-(3'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, N,N-디메틸아미노프로필-N'-(2-히드록시에틸)아민, N,N-디메틸아미노프로필-N',N'-비스(2-히드록시에틸)아민, N,N-디메틸아미노프로필-N',N'-비스(2-히드록시프로필)아민, N,N-디메틸아미노에틸-N',N'-비스(2-히드록시에틸)아민, N,N-디메틸아미노에틸-N',N'-비스(2-히드록시프로필)아민, 멜라민 또는/및 벤조구아나민 등을 들 수 있다.

[0118] 아민염으로서는, 예를 들면 DBU(1,8-디아자-비시클로[5,4,0]운데센-7)의 유기산염계의 아민염 등을 들 수 있다.

[0119] 이들 우레탄화 촉매의 배합량은 통상의 양적 비율로 충분하며, 예를 들면 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10.0 질량부이다.

[0120] 상술한 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분을 사용하는 경우, 열경화 촉매를 함유하는 것이 바람직하다. 그러한 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-디메틸벤질아민, 4-메톡시-N,N-디메틸벤질아민, 4-메틸-N,N-디메틸벤질아민 등의 아민 화합물, 아디프산 디히드라지드, 세박산 디히드라지드 등의 히드라진 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물, 디메틸아민의 블록 이소시아네이트 화합물, 2환식 아미딘 화합물 및 그의 염 등을 들 수 있다.

[0121] 특히, 이것들에 한정되는 것이 아니며, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열경화 촉매, 또는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기와 카르복실기의 반응을 촉진하는 것이면 되며, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 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 수도 있다. 또한, 이들 밀착성 부여제로서도 기능하는 화합물을 열경화 촉매와 병용하는 것이 바람직하다.

[0122] 이들 열경화 촉매의 배합량은 통상의 양적 비율로 충분하며, 예를 들면 카르복실기 함유 수지 또는 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15.0 질량부이다.

[0123] 또한, 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은 착색제를 배합할 수 있다. 착색제로서는 적색, 청색, 녹색, 황색 등의 공지된 착색제를 사용할 수 있으며, 안료, 염료, 색소 중 어느 것이어도 된다. 단, 환경 부하 감소 및 인체에의 영향의 관점에서 할로겐을 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0124] 적색 착색제로서는 모노아조계, 디스아조계, 아조레이크계, 벤즈이미다졸론계, 페릴렌계, 디케토피롤로피롤계, 축합 아조계, 안트라퀴논계, 퀴나크리돈계 등을 들 수 있다.

[0125] 청색 착색제로서는 프탈로시아닌계, 안트라퀴논계를 들 수 있다. 그 밖에 금속 치환 또는 비치환의 프탈로시아닌 화합물도 사용할 수 있다.

[0126] 녹색 착색제로서는 마찬가지로 프탈로시아닌계, 안트라퀴논계, 페릴렌계를 들 수 있다. 그 밖에 금속 치환 또는 비치환의 프탈로시아닌 화합물도 사용할 수 있다.

[0127] 황색 착색제로서는 모노아조계, 디스아조계, 축합 아조계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 안트라퀴논계 등을 들 수 있다.

[0128] 그 밖에 색조를 조정할 목적에서 보라색, 오렌지색, 갈색, 흑색 등의 착색제를 첨가할 수도 있다.

[0129] 이들 착색제의 배합 비율은 특별히 제한은 없지만, 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 0 내지 10 질량부로 충분하다. 보다 바람직하게는 0.1 내지 5 질량부이다.

[0130] 또한, 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물에 있어서, 활성 에너지선 조사에 의해 광경화하여 카르복실기 함유 수지를 알칼리 수용액에 불용화, 또는 카르복실기 함유 수지의 불용화를 돕기 위하여, 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 함유할 수 있다. 이러한 화합물로서는 공지된 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 폴리에테르(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트, 카보네이트(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트 등을 사용할 수 있고, 구체적으로는 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트 등의 히드록시알킬아크릴레이트류; 에틸렌글리콜, 메톡시테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜의 디아크릴레이트류; N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드 등의 아크릴아미드류; N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필아크릴레이트 등의 아미노알킬아크릴레이트류; 헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리스-히드록시에틸이소시아누레이트 등의 다가 알코올 또는 이들의 에틸렌옥시드 부가물, 프로필렌옥시드 부가물, 또는 ε-카프로락톤 부가물 등의 다가 아크릴레이트류; 페녹시아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 및 이들 페놀류의 에틸렌옥시드 부가물 또는 프로필렌옥시드 부가물 등의 다가 아크릴레이트류; 글리세린디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 글리시딜에테르의 다가 아크릴레이트류; 상기에 한정되지 않고, 폴리에테르폴리올, 폴리카보네이트디올, 수산기 말단 폴리부타디엔, 폴리에스테르폴리올 등의 폴리올을 직접 아크릴레이트화 또는 디이소시아네이트를 통하여 우레탄아크릴레이트화한 아크릴레이트류 및 멜라민아크릴레이트, 및/또는 이들 아크릴레이트류에 대응하는 각 메타크릴레이트류 등을 들 수 있다.

[0131] 또한, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등의 다관능 에폭시 수지에 아크릴산을 반응시킨 에폭시아크릴레이트 수지

나, 또한 그 에폭시아크릴레이트 수지의 수산기에 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 등의 히드록시아크릴레이트와 이소포론디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트의 하프우레탄 화합물을 반응시킨 에폭시우레탄아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다. 이러한 에폭시아크릴레이트계 수지는 지촉 건조성을 저하시키지 않고, 광경화성을 향상시킬 수 있다.

[0132] 이러한 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 배합량은, 카르복실기 함유 수지 100 질량부에 대하여 5 내지 100 질량부인 것이 바람직하다. 배합량이 5 질량부 미만인 경우, 광경화성이 저하하고, 활성 에너지선 조사 후의 알칼리 현상에 의해 패턴 형성이 곤란해진다. 한편, 100 질량부를 초과한 경우, 알칼리 수용액에 대한 용해성이 저하하여 도막이 취성이 된다. 보다 바람직하게는 5 내지 70 질량부이다.

[0133] 또한, 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은 지촉 건조성의 개선, 취급성의 개선 등을 목적으로 결합제 중합체를 함유할 수 있다. 예를 들면 폴리에스테르계 중합체, 폴리우레탄계 중합체, 폴리에스테르우레탄계 중합체, 폴리아미드계 중합체, 폴리에스테르아미드계 중합체, 아크릴계 중합체, 셀룰로오스계 중합체, 폴리락트산계 중합체, 페녹시계 중합체 등을 이용할 수 있다. 이들 결합제 중합체는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

[0134] 또한, 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은 유연성의 부여, 경화물의 취성을 개선하는 것 등을 목적으로 엘라스토머를 사용할 수 있다.

[0135] 특히 수산기 함유 엘라스토머는, 그 수산기가 카르복실기와 환상 (티오)에테르기(예를 들면 에폭시기)와의 반응에 의해 생성되는 수산기와 반응하거나, 나아가 그 수산기끼리 반응함으로써 견고한 3차원 네트워크로 조립할 수 있다. 따라서, 수산기나 또는 카르복실기와 용이하게 반응 가능한 아미노 수지나 이소시아네이트, 블록 이소시아네이트류를 이용함으로써 현저하게 유연성을 부여한 경화물을 얻을 수 있다.

[0136] 그 밖에 예를 들면 폴리에스테르계 엘라스토머, 폴리우레탄계 엘라스토머, 폴리에스테르우레탄계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 폴리에스테르아미드계 엘라스토머, 아크릴계 엘라스토머, 올레핀계 엘라스토머를 이용할 수 있다. 또한, 여러가지 골격을 갖는 에폭시 수지의 일부 또는 전부의 에폭시기를 양쪽 말단 카르복실산 변성형 부타디엔-아크릴로니트릴 고무로 변성한 수지 등도 사용할 수 있다. 또한, 에폭시 함유 폴리부타디엔계 엘라스토머, 아크릴 함유 폴리부타디엔계 엘라스토머 등도 사용할 수 있다. 이들 엘라스토머는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

[0137] 또한, 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은, 카르복실기 함유 수지의 합성이나 조성물의 조정을 위하여, 또는 기판이나 캐리어 필름에 도포하기 위한 점도 조정을 위하여 유기 용제를 함유할 수 있다.

[0138] 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; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 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.

[0139] 또한, 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은 산화를 방지하기 위하여 산화 방지제를 첨가할 수 있다. 일반적으로 고분자 재료의 대부분은 한번 산화가 시작되면, 차례차례로 연쇄적으로 산화 열화가 일어나 고분자 소재의 기능 저하를 초래하지만, 산화 방지제의 첨가에 의해 기능 저하를 억제할 수 있다.

[0140] 산화 방지제로서는, 발생한 라디칼을 무효화하는 라디칼 포착제나, 발생한 과산화물을 무해한 물질로 분해하여 새로운 라디칼이 발생하지 않도록 하는 과산화물 분해제로서 기능하는 것을 들 수 있다.

[0141] 라디칼 포착제로서 기능하는 산화 방지제로서는, 구체적으로는 예를 들면 히드로퀴논, 4-t-부틸카테콜, 2-t-부틸히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 2,2-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 1,3,5-트리스(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-S-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)트리온 등의 페놀계, 메타퀴논, 벤조퀴논 등의 퀴논계 화합물, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-세바케이트, 페노티아진 등의 아

민계 화합물 등을 들 수 있다.

[0142] 과산화물 분해제로서 기능하는 산화 방지제로서는, 구체적으로는 예를 들면 트리페닐포스파이트 등의 인계 화합물, 펜타에리트리톨테트라라우릴티오프로피오네이트, 디라우릴티오디프로피오네이트, 디스테아릴3,3'-티오디프로피오네이트 등의 황계 화합물 등을 들 수 있다.

[0143] 이들 산화 방지제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0144] 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은 자외선 흡수제를 함유할 수 있다. 일반적으로 고분자 재료는 광을 흡수하여 분해·열화를 일으키지만, 자외선 흡수제를 첨가함으로써 자외선에 대한 안정화를 도모할 수 있다.

[0145] 자외선 흡수제로서는 벤조페논 유도체, 벤조에이트 유도체, 벤조트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 벤조티아졸 유도체, 신나메이트 유도체, 안트라닐레이트 유도체, 디벤조일메탄 유도체 등을 들 수 있다.

[0146] 벤조페논 유도체의 구체적인 예로서는 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논 및 2,4-디히드록시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0147] 벤조에이트 유도체의 구체적인 예로서는 2-에틸헥실살리실레이트, 페닐살리실레이트, p-t-부틸페닐살리실레이트, 2,4-디-t-부틸페닐-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트 및 헥사데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트 등을 들 수 있다.

[0148] 벤조트리아졸 유도체의 구체적인 예로서는 2-(2'-히드록시-5'-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸 및 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-아밀페닐)벤조트리아졸 등을 들 수 있다.

[0149] 트리아진 유도체의 구체적인 예로서는 히드록시페닐트리아진, 비스에틸헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진 등을 들 수 있다.

[0150] 이들 자외선 흡수제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또한, 산화 방지제와 병용함으로써, 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물의 안정화를 도모할 수 있다.

[0151] 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물에는, 감도를 향상시키기 위하여 연쇄 이동제로서 공지된 N-페닐글리신류, 페녹시아세트산류, 티오페녹시아세트산류, 머캅토티아졸 등을 이용할 수 있다.

[0152] 구체적으로는, 예를 들면 머캅토숙신산, 머캅토아세트산, 머캅토프로피온산, 메티오닌, 시스테인, 티오살리실산 및 그의 유도체 등의 카르복실기를 갖는 연쇄 이동제; 머캅토에탄올, 머캅토프로판올, 머캅토부탄올, 머캅토프로판디올, 머캅토부탄디올, 히드록시벤젠티올 및 그의 유도체 등의 수산기를 갖는 연쇄 이동제; 1-부탄티올, 부틸-3-머캅토프로피오네이트, 메틸-3-머캅토프로피오네이트, 2,2-(에틸렌디옥시)디에탄티올, 에탄티올, 4-메틸벤젠티올, 도데실머캅탄, 프로판티올, 부탄티올, 펜탄티올, 1-옥탄티올, 시클로펜탄티올, 시클로헥산티올, 티오글리세롤, 4,4-티오비스벤젠티올 등을 들 수 있다.

[0153] 또한, 다관능성 머캅탄계 화합물을 이용할 수 있다. 다관능성 머캅탄계 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 예를 들면 헥산-1,6-디티올, 데칸-1,10-디티올, 디머캅토디에틸에테르, 디머캅토디에틸술피드 등의 지방족 티올류, 크실릴렌디머캅탄, 4,4'-디머캅토디페닐술피드, 1,4-벤젠디티올 등의 방향족 티올류; 에틸렌글리콜비스(머캅토아세테이트), 폴리에틸렌글리콜비스(머캅토아세테이트), 프로필렌글리콜비스(머캅토아세테이트), 글리세린트리스(머캅토아세테이트), 트리메틸올에탄트리스(머캅토아세테이트), 트리메틸올프로판트리스(머캅토아세테이트), 펜타에리트리톨테트라키스(머캅토아세테이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(머캅토아세테이트) 등의 다가 알코올의 폴리(머캅토아세테이트)류; 에틸렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트), 폴리에틸렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트), 프로필렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트), 글리세린트리스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올에탄트리스(머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트) 등의 다가 알코올의 폴리(3-머캅토프로피오네이트)류; 1,4-비스(3-머캅토부티릴옥시)부탄, 1,3,5-트리스(3-머캅토부틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토부티레이트) 등의 폴리(머캅토부티레이트)류를 이용할 수 있다.

[0154] 또한, 연쇄 이동제로서 머캅토기를 갖는 복소환 화합물을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 머캅토-4-부티로락톤(별칭: 2-머캅토-4-부타놀리드), 2-머캅토-4-메틸-4-부티로락톤, 2-머캅토-4-에틸-4-부티로락톤, 2-

머캅토-4-부티로티오락톤, 2-머캅토-4-부티로락탐, N-메톡시-2-머캅토-4-부티로락탐, N-에톡시-2-머캅토-4-부티로락탐, N-메틸-2-머캅토-4-부티로락탐, N-에틸-2-머캅토-4-부티로락탐, N-(2-메톡시)에틸-2-머캅토-4-부티로락탐, N-(2-에톡시)에틸-2-머캅토-4-부티로락탐, 2-머캅토-5-발레로락톤, 2-머캅토-5-발레로락탐, N-메틸-2-머캅토-5-발레로락탐, N-에틸-2-머캅토-5-발레로락탐, N-(2-메톡시)에틸-2-머캅토-5-발레로락탐, N-(2-에톡시)에틸-2-머캅토-5-발레로락탐, 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토-5-메틸티오-티아디아졸, 2-머캅토-6-헥사노락탐, 2,4,6-트리머캅토-s-트리아진, 2-디부틸아미노-4,6-디머캅토-s-트리아진, 및 2-아닐리노-4,6-디머캅토-s-트리아진 등을 들 수 있다.

[0155] 특히, 광경화성 수지 조성물의 현상성을 손상시키는 일이 없는 머캅토벤조티아졸, 3-머캅토-4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸, 5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 1-페닐-5-머캅토-1H-테트라졸이 바람직하다.

[0156] 이들 연쇄 이동제는 단독 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0157] 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은, 층간의 밀착성 또는 수지층과 기재의 밀착성을 향상시키기 위하여 밀착 촉진제를 함유할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 벤조이미다졸, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 2-머캅토벤조이미다졸, 2-머캅토벤조옥사졸, 2-머캅토벤조티아졸, 3-모르폴리노메틸-1-페닐-트리아졸-2-티온, 5-아미노-3-모르폴리노메틸-티아졸-2-티온, 2-머캅토-5-메틸티오-티아디아졸, 트리아졸, 테트라졸, 벤조트리아졸, 카르복시벤조트리아졸, 아미노기 함유 벤조트리아졸, 실란 커플링제 등이 있다.

[0158] 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은, 필요에 따라 미분 실리카, 유기 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 히드로탈사이트 등의 틱소트로피화제를 더 함유할 수 있다. 유기 벤토나이트, 히드로탈사이트는 틱소트로피화제로서의 경시 안정성이 높고, 특히 히드로탈사이트는 전기 특성이 우수하다.

[0159] 또한, 그 밖에 열중합 금지제나, 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및/또는 레벨링제, 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제, 방청제, 비스페놀계, 트리아진티올계 등의 동해방지제(copper inhibitor)와 같은 공지된 첨가제류를 배합할 수 있다.

[0160] 열중합 금지제는 중합성 화합물의 열적인 중합 또는 경시적인 중합을 방지하기 위하여 이용된다. 열중합 금지제로서는, 예를 들면 4-메톡시페놀, 히드로퀴논, 알킬 또는 아릴 치환 히드로퀴논, t-부틸카테콜, 피로갈롤, 2-히드록시벤조페논, 4-메톡시-2-히드록시벤조페논, 염화제1구리, 페노티아진, 클로라닐, 나프틸아민, β-나프톨, 2,6-디-t-부틸-4-크레졸, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 피리딘, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 피크르산, 4-톨루이딘, 메틸렌 블루, 구리와 유기 킬레이트제 반응물, 살리실산 메틸, 및 페노티아진, 니트로소 화합물, 니트로소 화합물과 Al의 킬레이트 등을 들 수 있다.

[0161] 이와 같이 구성되는 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은, 예를 들면 이하와 같이 하여 이용된다.

[0162] 우선, 유기 용제로 도포 방법에 적합한 점도로 조정하고, 기재 상에 침지 코팅법, 플로우 코팅법, 롤 코팅법, 바 코터법, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법 등의 방법에 의해 도포한다. 그리고, 약 60 내지 100℃의 온도에서 조성물 중에 포함되는 유기 용제를 휘발 건조(임시 건조)시킴으로써 태크 프리의 도막을 형성한다.

[0163] 이어서, 활성 에너지선의 조사에 의해 선택적으로 패턴 노광하여 경화시킨다. 그리고, 미노광부를 알칼리 수용액(예를 들면 0.3 내지 3% 탄산나트륨 수용액)에 의해 현상하여 패턴이 형성된다.

[0164] 형성된 패턴에 대하여 필요에 따라 열처리(열경화)를 행할 수 있다. 열경화성 성분을 함유하고 있는 경우, 예를 들면 약 140 내지 180℃의 온도로 가열하여 열경화시킴으로써, 카르복실기 함유 수지의 카르복실기와, 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및/또는 환상 티오에테르기를 갖는 열경화성 성분이 반응하여, 내열성, 내약품성, 내흡습성, 밀착성, 전기 특성 등의 여러가지 특성이 우수한 경화물을 형성할 수 있다. 또한, 열경화성 성분을 함유하고 있지 않는 경우라도, 열처리함으로써 노광 시에 미반응의 상태로 남은 광경화성 성분의 에틸렌성 불포화 결합이 열라디칼 중합하여 도막 특성을 향상시킬 수 있다.

[0165] 여기서, 도막이 형성되는 기재로서는, 미리 회로 형성된 인쇄 배선판이나 플렉시블 인쇄 배선판 외에, 종이-페놀 수지, 종이-에폭시 수지, 유리천-에폭시 수지, 유리-폴리이미드, 유리천/부직포-에폭시 수지, 유리천/종이-에폭시 수지, 합성 섬유-에폭시 수지, 불소 수지·폴리에틸렌·PPO·시아네이트에스테르 등의 복합재를 이용한 모든 등급(FR-4 등)의 구리 도금 적층판, 폴리이미드 필름, PET 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼판 등을 이용할 수 있다.

[0166] 또한, 휘발 건조는 열풍 순환식 건조로, IR로, 핫 플레이트, 컨백션 오븐 등 증기에 의한 공기 가열 방식의 열원을 구비한 것을 이용하여, 건조기 내의 열풍을 향류 접촉시키는 방법이나 노즐로부터 지지체에 분무하는 방법

등을 이용하여 행할 수 있다.

[0167] 또한, 활성 에너지선 조사에는 포토마스크(접촉, 비접촉)를 이용하여 도막에 패턴 노광을 행하는 노광기나, 컴퓨터로부터의 CAD 데이터에 의해 도막에 직접 화상을 그리는 직접 묘화 장치를 이용할 수 있다.

[0168] 노광기의 광원으로서는, 예를 들면 메탈 할라이드 램프, (초)고압 수은 램프, 수은 쇼트 아크 램프 등을 이용할 수 있다. 또한, 직접 묘화 장치의 광원으로서는 가스 레이저, 고체 레이저 등의 레이저나, (초)고압 수은 램프 등의 자외선 램프 등을 이용할 수 있다. 이러한 직접 묘화 장치로서는, 예를 들면 닛본 오르보테크사 제조, 펜탁스사 제조 등의 것을 사용할 수 있다.

[0169] 활성 에너지선으로서는 최대 파장이 350 내지 410 nm의 범위에 있으면 되며, 그 노광량은 막 두께 등에 의해 다르지만, 일반적으로는 5 내지 500 mJ/cm^2, 바람직하게는 5 내지 200 mJ/cm^{2}이다.

[0170] 현상 방법으로서는 디핑법, 샤워법, 스프레이법, 브러시법 등을 이용할 수 있다. 또한, 현상액으로서는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.

[0171] 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물은, 액상의 조성물을 직접 기재에 도포하는 형태 이외에도 드라이 필름의 형태로 사용할 수 있다.

[0172] 드라이 필름은, 캐리어 필름과, 광경화성 수지 조성물을 도포·건조하여 얻어지는 건조 도막과, 필요에 따라 이용되는 박리 가능한 커버 필름이 순차적으로 적층된 구조를 갖는 것이다.

[0173] 이러한 드라이 필름은 캐리어 필름에 건조 도막을 형성한 후, 커버 필름을 그 위에 적층하거나, 커버 필름에 건조 도막을 형성하고, 이 적층체를 캐리어 필름에 적층함으로써 얻어진다. 이 때, 건조 도막은, 예를 들면 액상의 광경화성 수지 조성물을 블레이드 코터, 립 코터, 콤마 코터, 필름 코터 등에 의해 10 내지 150 ㎛의 두께로 균일하게 도포하고 건조하여 형성된다.

[0174] 캐리어 필름으로서는 2 내지 150 ㎛의 두께의 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 열가소성 필름이 이용된다. 또한, 커버 필름으로서는 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름 등을 사용할 수 있지만, 솔더 레지스트층과의 접착력이 캐리어 필름보다도 작은 것이 좋다.

[0175] 이러한 드라이 필름을 이용하여, 예를 들면 인쇄 배선판 상에 보호막(영구 보호막)을 제작하기 위해서는, 필요에 따라 커버 필름을 박리하고, 광경화성 수지 조성물의 건조 도막과 회로 형성된 기재를 겹쳐 라미네이터 등을 이용하여 접합시키고, 회로 형성된 기재 상에 광경화성 수지 조성물층을 형성한다. 그리고, 마찬가지로 노광, 현상, 필요에 따라 열처리(열경화)를 행함으로써 경화물(경화 도막)을 형성할 수 있다. 이 때, 캐리어 필름은 노광 전 또는 노광 후 중 어느 한 시점에서 박리하면 된다.

[0176] <실시예>

[0177] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 실시 형태에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것이 아닌 것은 물론이다. 또한, 이하에 있어서 「부」 및 「%」로 되어 있는 것은, 특별히 언급이 없는 한 모두 질량 기준이다.

[0178] (카르복실기 함유 수지의 합성)

[0179] 합성예 1

[0180] 온도계, 질소 도입 장치겸 알킬렌옥시드 도입 장치 및 교반 장치를 구비한 오토클레이브에 노볼락형 크레졸 수지(쇼와 고분시(주) 제조, 상품명; 쇼놀(등록 상표) CRG951, OH 당량: 119.4) 119.4g, 수산화칼륨 1.19g 및 톨루엔 119.4g을 투입하고, 교반하면서 계 내를 질소 치환하여 가열 승온하였다.

[0181] 이어서, 프로필렌옥시드 63.8g을 서서히 적하하고, 125 내지 132℃, 0 내지 4.8 kg/cm^{2}에서 16시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 이 반응 용액에 89% 인산 1.56g을 첨가 혼합하여 수산화칼륨을 중화하고, 불휘발분 62.1%, 수산기가가 182.2 g/eq.인 노볼락형 크레졸 수지의 프로필렌옥시드 반응 용액을 얻었다. 이것은 페놀성 수산기 1당량당 알킬렌옥시드가 평균 1.08몰 부가되어 있는 것이었다.

[0182] 그리고, 얻어진 노볼락형 크레졸 수지의 알킬렌옥시드 반응 용액 293.0g, 아크릴산 43.2g, 메탄술폰산 11.53g, 메틸히드로퀴논 0.18g 및 톨루엔 252.9g을 교반기, 온도계 및 공기 흡입관을 구비한 반응기에 투입하고, 공기를

10 ml/분의 속도로 흡입하여 교반하면서 110℃에서 12시간 반응시켰다. 반응에 의해 생성된 물은 톨루엔과의 공비 혼합물로서 12.6g의 물이 증류되었다.

[0183] 그 후, 실온까지 냉각하고, 얻어진 반응 용액을 15% 수산화나트륨 수용액 35.35g으로 중화하고, 이어서 수세하였다. 그리고, 증발기로 톨루엔을 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 118.1g으로 치환하면서 증류 제거하여 노볼락형 아크릴레이트 수지 용액을 얻었다. 또한, 얻어진 노볼락형 아크릴레이트 수지 용액 332.5g 및 트리페닐포스핀 1.22g을 교반기, 온도계 및 공기 흡입관을 구비한 반응기에 투입하고, 공기를 10 ml/분의 속도로 흡입하여 교반하면서 테트라히드로프탈산 무수물 60.8g을 서서히 첨가하여 95 내지 101℃에서 6시간 반응시켰다.

[0184] 이와 같이 하여 고형물의 산가 88 mgKOH/g, 불휘발분 71%의 카르복실기 함유 감광성 수지의 수지 용액을 얻었다. 이하, 이것을 바니시 A-1이라고 칭한다.

[0185] 합성예 2

[0186] 온도계, 교반기 및 환류 냉각기를 구비한 5리터의 세퍼러블 플라스크에 중합체 폴리올로서 폴리카프로락톤디올(다이셀 가가꾸 고교(주) 제조, 상품명; 플락셀(등록 상표) 208, 분자량 830) 1,245g, 카르복실기를 갖는 디히드록실 화합물로서 디메틸올프로피온산 201g, 폴리이소시아네이트로서 이소포론디이소시아네이트 777g 및 히드록실기를 갖는 (메트)아크릴레이트로서 2-히드록시에틸아크릴레이트 119g, 또한 p-메톡시페놀 및 디-t-부틸-히드록시톨루엔을 각각 0.5g씩 투입하였다.

[0187] 교반하면서 60℃까지 가열하여 정지하고, 디부틸주석디라우레이트 0.8g을 첨가하였다. 반응 용기 내의 온도가 저하하기 시작하면 재차 가열하여 80℃에서 교반을 계속하고, 적외선 흡수 스펙트럼으로 이소시아네이트기의 흡수 스펙트럼(2280 cm^{-1})이 소실된 것을 확인하여 반응을 종료하고, 점조 액체의 우레탄아크릴레이트 화합물을 얻었다. 그리고, 얻어진 우레탄아크릴레이트 화합물을 카르비톨아세테이트를 이용하여 불휘발분=50 질량%로 조정하였다.

[0188] 이와 같이 하여 고형물의 산가 47 mgKOH/g, 불휘발분 50%의 카르복실기를 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물의 수지 용액을 얻었다. 이하, 이것을 바니시 A-2라고 칭한다.

[0189] 합성예 3

[0190] 교반기, 온도계, 환류 냉각기, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2리터의 세퍼러블 플라스크에 용매로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 900g 및 중합 개시제로서 t-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트(니찌유(주) 제조, 상품명; 퍼부틸(등록 상표) O) 21.4g을 첨가하여 90℃로 가열하였다.

[0191] 가열 후, 여기에 메타크릴산 309.9g, 메타크릴산 메틸 116.4g 및 락톤 변성 2-히드록시에틸메타크릴레이트(다이셀 가가꾸 고교(주) 제조, 상품명; 플락셀(등록 상표) FM1) 109.8g을 중합 개시제인 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트(니찌유(주) 제조, 상품명; 퍼로일(등록 상표) TCP) 21.4g과 함께 3시간에 걸쳐 적하하여 첨가하고, 6시간 더 숙성함으로써 카르복실기 함유 공중합 수지를 얻었다. 또한, 반응은 질소 분위기 하에서 행하였다.

[0192] 다음에, 얻어진 카르복실기 함유 공중합 수지에 3,4-에폭시시클로헥실메틸아크릴레이트(다이셀 가가꾸 고교(주) 제조, 상품명; 사이클로머 A200) 363.9g, 개환 촉매로서 디메틸벤질아민 3.6g, 중합 억제제로서 히드로퀴논모노메틸에테르 1.80g을 첨가하여 100℃로 가열하고, 교반함으로써 에폭시의 개환 부가 반응을 16시간 행하였다.

[0193] 이와 같이 하여 고형분 산가가 108.9 mgKOH/g, 중량 평균 분자량이 25,000, 고형분이 54%인 수지 용액을 얻었다. 이하, 이것을 바니시 A-3이라고 칭한다.

[0194] 합성예 4

[0195] 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 600g에 오르토크레졸 노볼락형 에폭시 수지(다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조, 상품명; 에피클론(EPICLON; 등록 상표) N-695, 연화점 95℃, 에폭시 당량 214, 평균 관능기수 7.6) 1070g(글리시딜기수(방향환 총수): 5.0몰), 아크릴산 360g(5.0몰) 및 히드로퀴논 1.5g을 투입하고, 100℃로 가열 교반하여 균일 용해하였다.

[0196] 이어서, 트리페닐포스핀 4.3g을 투입하고, 110℃로 가열하여 2시간 반응시킨 후, 120℃로 승온하여 12시간 더 반응을 행하였다. 얻어진 반응액에 방향족계 탄화수소(솔벳소 150) 415g, 테트라히드로 무수 프탈산

456.0g(3.0몰)을 투입하고, 110℃에서 4시간 반응을 행하고 냉각하였다.

[0197] 이와 같이 하여 고형분 산가 89 mgKOH/g, 고형분 65%의 수지 용액을 얻었다. 이하, 이것을 바니시 R-1이라고 칭한다.

[0198] 합성예 5

[0199] 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(닛본 가야꾸(주) 제조, 상품명; EOCN(등록 상표)-104S, 연화점 92℃, 에폭시 당량 220) 2200부, 디메틸올프로피온산 134부, 아크릴산 648.5부, 메틸히드로퀴논 4.6부, 카르비톨아세테이트 1131부 및 솔벤트 나프타 484.9부를 투입하고, 90℃로 가열하고 교반하여 반응 혼합물을 용해하였다.

[0200] 이어서, 반응액을 60℃까지 냉각하고, 트리페닐포스핀 13.8부를 투입하여 100℃로 가열하고, 약 32시간 반응시켜 산가가 0.5 mgKOH/g인 반응물을 얻었다. 다음에, 여기에 테트라히드로 무수 프탈산 364.7부, 카르비톨아세테이트 137.5부 및 솔벤트 나프타 58.8부를 투입하고, 95℃로 가열하여 약 6시간 반응시키고 냉각하였다.

[0201] 이와 같이 하여 고형분 산가 40 mgKOH/g, 불휘발분 65%의 카르복실기 함유 감광성 수지의 수지 용액을 얻었다. 이하, 이것을 바니시 R-2라고 칭한다.

[0202] 합성예 6

[0203] 에폭시 당량 800, 연화점 79℃의 비스페놀 F형 고형 에폭시 수지 400부를 에피클로로히드린 925부와 디메틸술폭시드 462.5부에 용해시킨 후, 교반 하에 70℃에서 98.5% NaOH 81.2부를 100분에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 후, 70℃에서 3시간 더 반응을 행하였다.

[0204] 이어서, 과잉의 미반응 에피클로로히드린 및 디메틸술폭시드의 대부분을 감압 하에 증류 제거하고, 부생염과 디메틸술폭시드를 포함하는 반응 생성물을 메틸이소부틸케톤 750부에 용해시키고, 또한 30% NaOH 10부를 첨가하여 70℃에서 1시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 물 200부로 2회 수세를 행하였다. 기름-물 분리 후, 유층으로부터 메틸이소부틸케톤을 증류 회수하여 에폭시 당량 290, 연화점 62℃의 에폭시 수지(a-1) 370부를 얻었다.

[0205] 얻어진 에폭시 수지(a-1) 2900부(10당량), 아크릴산 720부(10당량), 메틸히드로퀴논 2.8부, 카르비톨아세테이트 1950부를 투입하고, 90℃로 가열, 교반하여 반응 혼합물을 용해하였다. 이어서, 반응액을 60℃로 냉각하고, 트리페닐포스핀 16.7부를 투입하여 100℃로 가열하고, 약 32시간 반응시켜 산가가 1.0 mgKOH/g인 반응물을 얻었다. 다음에, 여기에 무수 숙신산 786부(7.86몰), 카르비톨아세테이트 423부를 투입하고, 95℃로 가열하여 약 6시간 반응을 행하였다.

[0206] 이와 같이 하여 고형분 산가 100 mgKOH/g, 고형분 65%의 수지 용액을 얻었다. 이하, 이것을 바니시 R-3이라고 칭한다.

[0207] (노이부르그 규토 입자 슬러리의 제조)

[0208] 실리틴 N85 퓨리스 슬러리의 제조;

[0209] 실리틴 N85 퓨리스(호프만 미네랄사 제조) 500g과, 용제로서 카르비톨아세테이트 500g, 실란 커플링제로서 N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 15g을 혼합 교반하고, 비드밀로 0.5 ㎛의 지르코니아 비드를 이용하여 분산 처리를 행하였다. 이것을 2회 반복하고, 3 ㎛의 필터를 통과시킴으로써 실리틴 N85 퓨리스 슬러리를 제조하였다.

[0210] 아크티실 AM 슬러리의 제조;

[0211] 아크티실 AM(호프만 미네랄사 제조) 500g과, 용제로서 카르비톨아세테이트 500g, 실란 커플링제로서 N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 15g을 혼합 교반하고, 비드밀로 0.5 ㎛의 지르코니아 비드를 이용하여 분산 처리를 행하였다. 이것을 2회 반복하고, 3 ㎛의 필터를 통과시킴으로써 아크티실 AM 슬러리를 제조하였다.

[0212] 아크티실 MM 슬러리의 제조;

[0213] 아크티실 MM(호프만 미네랄사 제조) 500g과, 용제로서 카르비톨아세테이트 500g, 실란 커플링제로서 N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 15g을 혼합 교반하고, 비드밀로 0.5 ㎛의 지르코니아 비드를 이용하여 분산 처리를 행하였다. 이것을 2회 반복하고, 3 ㎛의 필터를 통과시킴으로써 아크티실 MM 슬러리를 제조하였다.

[0214] (실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 3의 광경화성 수지 조성물의 제조)

[0215] 이들 합성예의 수지 용액을 이용하여 표 1에 나타내는 비율(질량부)로 배합하고, 교반기로 예비 혼합한 후, 3축

롤밀로 혼련하여 광경화성 수지 조성물을 제조하였다. 여기서, 얻어진 광경화성 수지 조성물의 분산도를 에릭센사 제조의 그라인드 미터에 의한 입도 측정으로 평가한 바, 15 ㎛ 이하이었다.

표 1

조성 (질량부)		실시예											비교예		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
바니시	A-1	141	141	141	141	99	99	99	141	141	141		141		
	A-2					60									
	A-3						56								
	R-1											108		77	
	R-2							46						77	
	R-3											46			154
광중합 개시제	B-1*1											7.5			15
	B-2*2														1
	B-3*3	1.5	1.5	1.5					1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	B-4*24				1.0	1.0	1.0	1.0							
열경화성 성분	E-1*5	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	E-2*6	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
노이부르그 규토 입자	*7	200				40									
	*8		200	160	160	160	160	160		500					
	*9								340		160	160			
멜라민		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
착색제	G-1*10	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	G-2*11	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
산화 방지제	*12	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	*13	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
연쇄 이동제 *14		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
충전재	*15		30										180	25	120
	*16					5	5	5	5	5	5	5		160	
	*17			30	30	20	30	30			30	30		20	10
틱소트로피제*18		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
실리콘계 소포제		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
실란 커플링제 *19									3	3			3	3	3
유기 용제*20		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
DPHA*21		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
열경화성 성분	*22						5								
	*23					5									

비고

*1: 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온(이르가큐어 907: 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조)
*2: 2,4-디에틸티오크산톤(가야큐어 DETX-S: 닛본 가야꾸(주) 제조)
*3: 에타논,1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-,1,1-(O-아세틸옥심)
(이르가큐어 OXE 02: 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조)
*4: 아데카 아클즈 NCI-831 : (주)아데카 제조
*5: 비페닐노볼락형 에폭시 수지(NC3000HCA75: 닛본 가야꾸(주) 제조)
*6: 비크실레놀형 에폭시 수지(YX-4000: 재팬 에폭시 레진(주) 제조)
*7: 실리틴 N85 퓨리스 슬러리
*8: 아크티실 AM 슬러리
*9: 아크티실 MM 슬러리
*10: C.I.피그먼트 블루 15:3
*11: C.I.피그먼트 옐로우147
*12: 페노티아진
*13: 이르가녹스 1010: 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조
*14: 2-머캅토벤조티아졸(액셀(등록 상표) M: 가와구찌 가가꾸 고교(주) 제조)
*15: 황산바륨(B-30: 사까이 가가꾸(주) 제조)
*16: 구상 실리카(SO-E3: (주)어드마텍스사 제조)
*17: 탈크(SG-2000: 닛본 탈크(주) 제조)
*18: 히드로탈사이트(DHT-4A: 교와 가가꾸 고교(주) 제조)
*19: KBM-573(신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조)
*20: 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트
*21: 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트
*22: 에폭시화 폴리부타디엔(PB3600: 다이셀 가가꾸 고교(주) 제조)
*23: 메틸화 멜라민 수지(Mw-100LM: (주)산와 케미컬 제조)

[0216]

[0217] 도막 특성 평가:

[0218] <최적 노광량>

[0219] 구리 두께 18 ㎛의 회로 패턴 기판을 구리 표면 조화 처리(메크(주) 제조 메크에치본드(등록 상표) CZ-8100) 후, 수세하고 건조하였다. 그리고, 기판 전체면에 실시예 1-11 및 비교예 1-3의 광경화성 수지 조성물을 건조 막 두께가 약 20 ㎛가 되도록 롤 코터를 이용하여 도포하고, 80℃의 열풍 순환식 건조로에서 60분간 건조시켰다.

[0220] 건조 후, 고압 수은등 탑재의 노광 장치를 이용하여 스텝 타블렛(코닥(Kodak) No.2)을 통하여 노광하였다. 현상(30℃, 0.2 MPa, 1 중량% 탄산나트륨 수용액)을 60초간 행하고, 잔존하는 스텝 타블렛의 패턴이 7단일 때의 노광량을 최적 노광량으로 하였다.

[0221] <최대 현상 수명>

[0222] 실시예 1-11 및 비교예 1-3의 광경화성 수지 조성물을 패턴 형성된 동박 기판 상에 건조막 두께가 약 20 ㎛가 되도록 롤 코터를 이용하여 전체면 도포하고, 80℃에서 건조를 행하였다. 그리고, 20분부터 80분까지 10분 걸러 기판을 취출하여 각각 실온까지 방냉하였다.

[0223] 건조 시간이 상이한 기판에 각각 30℃의 1 중량% 탄산나트륨 수용액에 의해 스프레이압 0.2 MPa의 조건에서 60

초간 현상을 행하고, 잔사가 남지 않는 최대 허용 건조 시간을 최대 현상 수명으로 하였다.

[0224] 경화물 특성 평가:

[0225] 실시예 및 비교예의 광경화성 수지 조성물을 패턴 형성된 동박 기판 상에 건조막 두께가 약 20 ㎛가 되도록 롤 코터를 이용하여 전체면 도포하고, 80℃에서 30분간 건조하고 실온까지 방냉하였다. 이 기판에 고압 수은등을 탑재한 노광 장치를 이용하여 최적 노광량으로 패턴을 노광한 후, 30℃의 1 중량% 탄산나트륨 수용액에 의해 스프레이압 0.2 MPa의 조건에서 90초간 현상을 행하여 패턴을 얻었다.

[0226] 이 기판을 UV 컨베이어로에서 적산 노광량 1000 mJ/cm^2의 조건에서 자외선 조사한 후, 150℃에서 60분 가열하고 경화시켜 경화물 패턴이 형성된 평가 기판을 얻었다.

[0227] 얻어진 평가 기판을 이용하여 내산성, 내알칼리성, 땜납 내열성, 무전해 금 도금 내성, PCT 내성에 대하여 이하와 같이 평가하였다. 또한, 마찬가지로 하여 평가 기판을 제조하여 냉열 충격 내성, HAST 내성, CTE 측정, 해상성에 대하여 이하와 같이 평가하였다.

[0228] <내산성>

[0229] 평가 기판을 10 부피% H_2SO_4 수용액에 실온에서 30분간 침지하여 스며듬이나 도막의 용출을 육안으로 확인하고, 또한 테이프 필링에 의한 박리를 확인하였다. 판정 기준은 이하와 같다.

[0230] ○: 변화가 확인되지 않는 것

[0231] △: 극히 약간 변화되어 있는 것

[0232] ×: 도막에 팽창 또는 팽윤 탈락이 있는 것

[0233] <내알칼리성>

[0234] 평가 기판을 10 부피% NaOH 수용액에 실온에서 30분간 침지하여 스며듬이나 도막의 용출을 육안으로 확인하고, 또한 테이프 필링에 의한 박리를 확인하였다. 판정 기준은 이하와 같다.

[0235] ○: 변화가 확인되지 않는 것

[0236] △: 극히 약간 변화되어 있는 것

[0237] ×: 도막에 팽창 또는 팽윤 탈락이 있는 것

[0238] <땜납 내열성>

[0239] 평가 기판에 로진계 플럭스를 도포한 후, 미리 260℃로 설정한 땜납조에 침지하였다. 그리고, 변성 알코올로 플럭스를 세정한 후, 육안에 의한 레지스트층의 팽창·박리에 대하여 평가하였다. 판정 기준은 이하와 같다.

[0240] ○: 10초간 침지를 3회 이상 반복하여도 박리가 확인되지 않음

[0241] △: 10초간 침지를 3회 이상 반복하면 조금 박리됨

[0242] ×: 10초간 침지의 3회 이내에서 레지스트층에 팽창, 박리가 있음

[0243] <무전해 금 도금 내성>

[0244] 평가 기판에 대하여 시판품인 무전해 니켈 도금욕 및 무전해 금 도금욕을 이용하여 니켈 5 ㎛, 금 0.05 ㎛의 조건에서 도금을 행하였다. 도금된 평가 기판에 있어서, 테이프 필링에 의해 레지스트층의 박리 유무나 도금의 스며듬 유무를 평가한 후, 테이프 필링에 의해 레지스트층의 박리 유무를 평가하였다. 판정 기준은 이하와 같다.

[0245] ○: 도금 후에 스며듬이 보이지 않고, 테이프 필링 후에 박리는 없음

[0246] △: 도금 후에 백화가 확인되지만, 테이프 필링 후의 박리는 없음

[0247] ×: 도금 후에 약간 스며듬이 확인되고, 테이프 필링 후에 박리도 보여짐

[0248] <PCT 내성>

[0249] 무전해 금 도금 내성의 평가와 마찬가지로 무전해 금 도금을 실시한 평가 기판을, PCT 장치(에스펙(주) 제조

HAST SYSTEM TPC-412MD)를 이용하여 121℃, 포화, 0.2 MPa의 조건에서 168시간 처리하고, 도막의 상태에 따라 PCT 내성을 평가하였다. 판정 기준은 이하와 같다.

[0250] ○: 팽창, 박리, 변색, 용출이 없는 것

[0251] △: 약간의 팽창, 박리, 변색, 용출이 있는 것

[0252] ×: 팽창, 박리, 변색, 용출이 많이 보여지는 것

[0253] <냉열 충격 내성>

[0254] 마찬가지로 하여 기판 상에 □ 펀칭, ○ 펀칭의 경화물 패턴을 형성하여 얻어진 냉열 충격 내성 평가 기판에 대하여, 냉열 충격 시험기(에탁(주) 제조)에 의해 -55℃/30분 내지 150℃/30분을 1사이클로 하여 1000사이클의 내성 시험을 행하였다.

[0255] 시험 후, 처리 후의 경화물 패턴을 육안에 의해 관찰하고, 균열의 발생 상황을 평가하였다. 판정 기준은 이하와 같다.

[0256] ○: 균열 발생률 30% 미만

[0257] △: 균열 발생률 30 내지 50%

[0258] ×: 균열 발생률 50% 이상

[0259] <HAST 내성>

[0260] 빗형 전극(라인/스페이스=30 마이크로미터/30 마이크로미터)이 형성된 BT 기판 상에 마찬가지로 하여 광경화성 수지 조성물의 경화물 패턴을 형성하고, HAST 내성 평가 기판을 제조하였다. 이 평가 기판을 130℃, 습도 85%의 분위기 하의 고온 고습조에 넣어 전압 12V를 하전하고, 168시간, 조 내 HAST 시험을 행하였다.

[0261] 168시간 경과 시의 조 내 절연 저항치를 측정하여 HAST 내성을 평가하였다. 판정 기준은 이하와 같다.

[0262] ○: 10^{8}Ω 이상

[0263] △: 10^{6} 내지 10^{8}Ω

[0264] ×: 10^{6}Ω 이하

[0265] <CTE 측정>

[0266] 약 40 ㎛ 두께의 광경화성 수지 조성물의 경화물을 형성하고, TMA(SII 나노테크놀로지(주) 제조의 TMA/SS 6100)에 의해 선팽창 계수(CTE)를 측정하였다. 측정은 경화 수축 등의 영향을 배제하기 위하여 1st Run에서 어닐링 처리를 행하고, 2nd Run의 측정에서 CTE를 산출하였다. 또한, 측정한 CTE의 값은 30℃ 내지 80℃의 평균치로서 결정하였다.

[0267] <해상성 평가>

[0268] 기판 상에 100 ㎛의 개구를 갖는 광경화성 수지 조성물의 경화물 패턴을 형성하고, SEM(주사형 전자 현미경)에 의해 관찰하였다. 얻어진 개구경을 길이 측정함으로써 네가티브 치수에 대한 해상성의 변화율에 의해 평가하였다. 평가 기준은 하기와 같이 판단하였다.

[0269] ○: 개구경 축소율 15% 미만

[0270] ×: 개구경 축소율 15% 이상

표 2

[0271]

특성	실시예											비교예		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
최적 노광량 (mJ/cm^2)	200	200	200	150	130	130	150	150	100	200	200	200	150	350
최대 현상 수명(분)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	50	60	60	40
내산성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
내알칼리성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
땜납 내열성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
무전해 금 도금 내성	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△
PCT 내성	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	△	○	×	×
냉열 충격 내성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△
HAST 내성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
CTE ($\times 10^{-6}$/℃)	47	46	41	42	42	40	40	35	30	41	43	56	45	54
해상성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

[0272] 실시예 12 내지 22 및 비교예 4 내지 6

[0273] 표 1에 나타내는 배합 비율로 제조한 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 3의 각 광경화성 수지 조성물을 메틸에틸케톤으로 희석하고, PET 필름 상에 도포하였다. 이것을 80℃에서 30분간 건조하여 두께 20 ㎛의 건조 도막을 형성하고, 또한 그 위에 커버 필름을 접합하여 실시예 12 내지 22, 비교예 4 내지 6의 드라이 필름을 제작하였다.

[0274] 얻어진 드라이 필름에 대하여, 이하와 같이 평가를 행하였다.

[0275] <드라이 필름 평가>

[0276] 얻어진 드라이 필름으로부터 커버 필름을 박리하고, 패턴 형성된 동박 기판에 드라이 필름을 열 라미네이트하였다. 이어서, 이 기판에 고압 수은등을 탑재한 노광 장치를 이용하여 최적 노광량으로 패턴 노광을 행하였다.

[0277] 노광 후, 캐리어 필름을 박리하고, 30℃의 1 중량% 탄산나트륨 수용액에 의해 스프레이압 0.2 MPa의 조건에서 90초간 현상을 행하여 패턴을 얻었다. 이 기판을 UV 컨베이어로에서 적산 노광량 1000 mJ/cm^2의 조건에서 자외선 조사한 후, 150℃에서 60분간 가열하고 경화하여 경화물 패턴이 형성된 평가 기판을 얻었다.

[0278] 얻어진 평가 기판에 대하여, 실시예 1 내지 11, 비교예 1 내지 3의 평가와 마찬가지로 하여 각 특성의 평가를 행하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0279]

특성	실시예											비교예		
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	4	5	6
최적 노광량 (mJ/cm^2)	200	200	200	150	130	130	150	150	100	200	200	200	150	350
내산성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
내알칼리성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
땜납 내열성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
무전해 금 도금 내성	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△
PCT 내성	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	△	○	×	×
냉열 충격 내성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△
HAST 내성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
CTE ($\times 10^{-6}$/℃)	47	46	41	42	42	40	40	35	30	41	43	56	45	54
해상성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

[0280] 표 2 및 표 3에 나타낸 결과로부터, 본 실시 형태의 광경화성 수지 조성물 및 그 드라이 필름에 있어서 우수한 도막 특성을 갖고, 그 경화물에 있어서 예를 들면 반도체 패키지용 솔더 레지스트에 필요시되는 PCT 내성, 냉열 충격 내성, HAST 내성을 가짐과 함께, 우수한 경화물 물성, 해상성을 겸비하는 것을 알 수 있다.