(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0110954
(43) 공개일자 2014년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7019959
(22) 출원일자(국제) 2012년12월18일
심사청구일자 2014년07월17일
(85) 번역문제출일자 2014년07월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/082797
(87) 국제공개번호 WO 2013/094606
국제공개일자 2013년06월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-282019 2011년12월22일 일본(JP)
JP-P-2011-282020 2011년12월22일 일본(JP)

(71) 출원인
다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤
일본 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지
(72) 발명자
이와야마, 겐토
일본 3550215 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤 내
엔도, 아라타
일본 3550215 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이석재

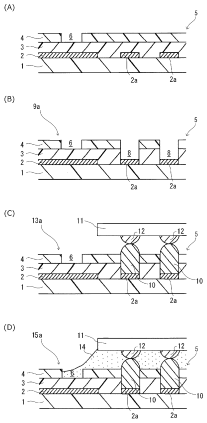
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **드라이 필름 및 그것을 사용한 프린트 배선판, 프린트 배선판의 제조 방법, 및 플립 칩 실장 기판**

(57) 요 약

레이저 가공성 및 디스미어 내성이 우수한 경화 피막을 형성 가능한 드라이 필름 및 그것을 사용한 프린트 배선판을 제공한다. 또한, 언더필의 확산을 방지하는 댐을 간편하게 형성할 수 있는 플립 칩 실장 기판용의 프린트 배선판의 제조 방법, 해당 방법으로 제조한 프린트 배선판, 해당 프린트 배선판에 칩을 플립 칩 실장한 플립 칩 실장 기판을 제공한다. 캐리어 필름과, 광경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 구비하고, 해당 광경화성 수지 조성물층 (L1)과 캐리어 필름 사이에, 열경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 적어도 구비하는 것을 특징으로 하는 드라이 필름이다. 기판의 표면에, 열경화성 수지 조성물층 (L2)와 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 기판 표면측부터 순서대로 갖는 수지 절연층을 형성하는 공정, 포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정, 및 레이저 가공으로 패터닝을 행하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조 방법이다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

미네기시, 쇼지

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

특허청구의 범위

청구항 1

캐리어 필름과 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 구비하고, 해당 광경화성 수지 조성물층 (L1)과 캐리어 필름 사이에 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 적어도 구비하는 것을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 2

캐리어 필름과 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 구비하고, 해당 열경화성 수지 조성물층 (L2)와 캐리어 필름 사이에 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 적어도 구비하는 것을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)의 막 두께가 1 내지 20㎛이며, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 막 두께가 1 내지 100㎛인 것을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1) 중의 무기 충전제의 함유 비율이, L1을 형성하는 광경화성 수지 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여 0 내지 40wt%인 것을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)가

(A) 에폭시 수지,

(B) 에폭시 경화제 및

(C) 무기 충전제

를 함유하는 것을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)가 (D) 열가소성 수지를 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 (D) 열가소성 수지의 중량 평균 분자량(Mw)이 5000 이상인 것을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)이

(E) 카르복실기 함유 수지,

(F) 광중합 개시제 및

(G) 감광성 단량체

를 함유하는 것을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 9

회로 패턴이 형성된 기판 상에, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 드라이 필름을 사용하여 얻어지는 경화 피막을 구비하는 프린트 배선판이며,

표층측에 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 경화하여 이루어지는 경화 피막을 갖고, 기판과 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1) 유래의 경화 피막 사이에, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 경화하여 이루어지는 경화 피막을 적어도 갖는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판.

청구항 10

기판의 표면에, 열경화성 수지 조성물층 (L2)와 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 기판 표면측부터 순서대로 갖는 수지 절연층을 형성하는 공정,

포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정 및

레이저 가공으로 패터닝을 행하는 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정으로 형성된 오목부가 댐인 것을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 댐이 홈상 및 돌기상 중 적어도 어느 한 형상으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 절연층이, 필름 상에 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)과 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)가 적층되어 이루어지는 드라이 필름을, 상기 기판에 라미네이트함으로써 형성된 것임을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 14

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 절연층이, 상기 기판 상에, 열경화성 수지 조성물과 광경화성 수지 조성물을 순서대로 직접 도포, 건조함으로써 형성된 것임을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 15

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정에 의해 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 패터닝하고, 상기 레이저 가공으로 패터닝을 행하는 공정에 의해 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 패터닝하는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판의 제조 방법.

청구항 16

제10항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 프린트 배선판의 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 프린트 배선판.

청구항 17

제16항에 기재된 프린트 배선판에 칩을 플립 칩 실장한 것을 특징으로 하는 플립 칩 실장 기판.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 드라이 필름 및 그것을 사용한 프린트 배선판에 관한 것이며, 상세하게는, 레이저 가공성 및 디스미어 내성이 우수한 경화 피막을 형성 가능한 드라이 필름 및 그것을 사용한 프린트 배선판에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 프린트 배선판의 제조 방법, 해당 제조 방법에 의해 얻어진 프린트 배선판 및 플립 칩 실장 기판에 관한 것이며, 상세하게는 언더필의 확산을 방지하는 댐을 간편하게 형성할 수 있는 프린트 배선판의 제

조 방법, 해당 방법으로 제조한 프린트 배선판, 해당 프린트 배선판에 칩을 플립 칩 실장한 플립 칩 실장 기판에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 전자 기기 등에 사용되는 프린트 배선판에 있어서, 프린트 배선판에 전자 부품을 실장할 때에는, 불필요한 부분에 땜납이 부착되는 것을 방지함과 함께, 회로의 도체가 노출되어 산화나 습도에 의해 부식되는 것을 방지하기 위하여, 회로 패턴이 형성된 기판 상의 접속 구멍을 제외한 영역에 솔더 레지스트층이 형성되어 있다.

[0003] 현재, 주류로 되어 있는 솔더 레지스트는, 광경화성 수지 조성물을 사용하여 형성되는 것과, 열경화성 수지 조성물을 사용하여 형성되는 것이 있다. 광경화성 수지 조성물의 경우, 광이 조사된 부분이 경화되고, 그 밖의 미경화 부분이 희알칼리 용액이나 유기 용제에 의해 제거됨으로써 미세한 솔더 레지스트 패턴이 구성된다.

[0004] 한편, 열경화성 수지 조성물을 사용하여 기판 상에 솔더 레지스트 패턴을 형성하는 방법으로서는, 열경화성 수지 조성물의 스크린 인쇄에 의한 방법을 들 수 있지만, 이 방법은 미세한 패턴 형성에는 부적합하다. 따라서, 열경화성 수지 조성물을 사용한 솔더 레지스트의 패턴 형성이나 실장용의 비아 홀의 제작은 레이저광의 조사에 의해 행하여지는 것이 일반적이다. 특히, 미세한 솔더 레지스트 패턴이 요구되는 경우에는 탄산 가스 레이저, UV-YAG 레이저, 엑시머 레이저 등이 사용된다.

[0005] 레이저광에 의한 비아 홀 형성에서는, 솔더 레지스트막의 성분(스미어)이 충분히 분해 제거되지 않아, 비아 홀의 저부에 잔류하는 현상이 발생한다. 이러한 스미어가 잔류하면, 그 후의 도금 처리에 있어서, 도금 미착 부분이 발생하여, 전자 부품을 실장할 때에 접합 불량을 일으키는 등의 문제가 발생한다. 그로 인해, 이 스미어를 제거하는, 소위 디스미어 공정이 필요해진다(예를 들어 특허문헌 1 등).

[0006] 디스미어 공정에서는, 일반적으로 농알칼리 용액으로 팽윤시킨 후, 과망간산염 용액에 의해 스미어를 분해 제거하는 습식법이 사용되고 있다.

[0007] 최근의 전자 기기의 경박단소화에 수반하여, 칩과 프린트 배선판의 접속 형태로서, 와이어 본딩보다도 반도체 패키지의 고밀도 실장화나 저배화가 가능한 플립 칩 실장이 채용되고 있다.

[0008] 이 플립 칩 실장에서는 땜납 볼을 사용하는 전극끼리의 접합 방법이 널리 알려져 있다. 이 땜납 볼을 사용하는 접합은, 배선 기판 또는 칩 중 어느 하나의 전극 상에 땜납 볼을 배치하고, 다른 쪽 접속 전극과 위치 정렬을 한 뒤 리플로우함으로써 행해지고, 추가로 칩과 배선 기판의 간극에 언더필(밀봉 수지)을 유입하여 경화시킴으로써, 접속 신뢰성을 높이고 있다. 언더필은, 접속부의 보강을 위하여, 칩을 정상으로 하여 펼쳐진 덮개(skirt)가 형성되도록, 칩과 기판의 간극으로부터 약간 주위로 흘러넘치도록 충전된다. 그러나, 언더필은 칩과 기판의 간극을 확실하게 메우기 위하여 유동성이 높게 설계되어 있는 점에서 솔더 레지스트 상에 확산되기 쉽다는 성질이 있다. 특히 고밀도 실장화에 있어서는, 다른 주위의 디바이스나 배선 계통과의 거리가 짧은 점에서, 흘러넘친 언더필이 그들에 도달하여 전기적 작동에 악영향을 주지 않도록 언더필의 확산을 방지할 필요가 있었다.

[0009] 언더필의 확산을 방지하는 수단의 하나로서, 플립 칩 실장부를 포위하도록, 솔더 레지스트에 돌기부나 홈부의 단차를 형성하여, 넘친 언더필을 막는 댐을 설치하는 방법이 알려져 있다. 예를 들어, 특허문헌 2에는 칩의 외측 테두리의 외측 근방의 솔더 레지스트를 NC 밀링 커터 등에 의해 깎아냄으로써, 단차를 형성하는 것이 제안되어 있으나, 고정밀한 댐을 형성하기에는 불충분한 방법이었다. 또한, 특허문헌 2에는, 광경화성 레지스트의 미경화부를 제거함으로써, 칩의 주변에 홈을 설치하는 방법도 제안되고 있으나, 홈에 도달하는 언더필량이 불충분한 경우에, 댐 홈에 위치하는 도체 패턴이 불필요하게 노출되어 버리는 문제가 있었다. 또한, 특허문헌 2에는 솔더 레지스트층 상에 실크 인쇄 등으로 레지스트를 도포하여 돌기부(돌기편)를 형성하는 방법도 제안되고 있으나, 그러한 도포에 의한 형성에서는, 고정밀한 돌기부를 형성하는 것은 곤란했다. 또한, 이러한 돌기부에 알칼리 현상형이나 UV 경화형의 레지스트를 사용할 수 있다는 취지가 기재되어 있지만, 그 경우의 이점이나, 솔더 레지스트층의 조성, 패터닝 방법 등의 구체적인 형태나 실시예의 기재는 없어, 구체적인 실현 방법이 제안되고 있는 것은 아니었다.

[0010] 한편, 솔더 레지스트 상에 잉크를 인쇄하여 돌기부를 형성하는 방법도 제안되고 있다(예를 들어, 특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개(평) 11-54914호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2001-244384호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 제2004-179576호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 그러나, 상기와 같은 방법으로 확실하게 디스미어를 실시하고자 하면, 이들의 약액에 의해 솔더 레지스트층의 표면이 조화되거나, 솔더 레지스트층이 박리된다는 별도의 문제가 발생한다. 한편, 이 조면화 현상이나 박리 현상을 억제하려고 하면, 반대로 스미어를 확실하게 제거할 수 없다(디스미어성이 저하된다)는 문제가 있다.

[0013] 따라서 본 발명의 목적은, 레이저 가공성 및 디스미어 내성이 우수한 경화 피막을 형성 가능한 드라이 필름 및 그것을 사용한 프린트 배선판을 제공하는 데 있다.

[0014] 또한, 잉크를 인쇄하여 돌기부를 형성하는 방법에서는, 충분한 높이를 확보하기 위하여 겹쳐서 인쇄한 경우에는 공정수가 증가하여, 시간이나 비용이 든다는 문제가 있었다. 또한, 특허문헌 3에는 탄산 가스 레이저를 사용한 레이저 가공에 의해 홈부를 형성하는 방법이 제안되어 있으나, 가공 면적에 비례하여 가공 시간이 증가하여, 광범위한 홈부의 형성에는 적합한 것이 아니었다.

[0015] 따라서 본 발명의 목적은, 언더필의 확산을 방지하는 댐을 간편하게 형성할 수 있는 플립 칩 실장 기판용의 프린트 배선판의 제조 방법, 해당 방법으로 제조한 프린트 배선판, 해당 프린트 배선판에 칩을 플립 칩 실장한 플립 칩 실장 기판을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 광경화성 수지 조성물층과 열경화성 수지 조성물층을 구비하는 드라이 필름으로 함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0017] 또한, 열경화성 수지 조성물층과 광경화성 수지 조성물층을 기판 표면측부터 순서대로 갖는 수지 절연층에 대하여, 포토리소그래피법에 의한 패터닝과 레이저 가공에 의한 패터닝을 병용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0018] 즉, 본 발명의 드라이 필름은, 캐리어 필름과, 광경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 구비하고, 해당 광경화성 수지 조성물층 (L1)과 캐리어 필름 사이에 열경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 적어도 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0019] 또한, 본 발명의 다른 드라이 필름은, 캐리어 필름과 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 구비하고, 해당 열경화성 수지 조성물층 (L2)와 캐리어 필름 사이에 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 적어도 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0020] 본 발명의 드라이 필름은, 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)의 막 두께가 1 내지 20㎛이며, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 막 두께가 1 내지 100㎛인 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 본 발명의 드라이 필름은, 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1) 중의 무기 충전제의 함유 비율이, L1을 형성하는 광경화성 수지 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여 0 내지 40wt%인 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 본 발명의 드라이 필름은, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)가, (A) 에폭시 수지, (B) 에폭시 경화제 및 (C) 무기 충전제를 함유하는 열경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 것임이 바람직하다.

[0023] 또한, 본 발명의 드라이 필름은, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)가 (D) 열가소성 수지를 더 포함하는 것임이 바람직하다.

[0024] 또한, 본 발명의 드라이 필름은, 상기 (D) 열가소성 수지의 중량 평균 분자량(Mw)이 5000 이상인 것이 바람직하

다.

[0025] 또한, 본 발명의 드라이 필름은, 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)이, (E) 카르복실기 함유 수지, (F) 광중합 개시제 및 (G) 감광성 단량체를 함유하는 광경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 것임이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 프린트 배선판은, 회로 패턴이 형성된 기판 상에, 상기 어느 한 드라이 필름을 사용하여 얻어지는 경화 피막을 구비하는 프린트 배선판이며, 표층측에 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 경화하여 이루어지는 경화 피막을 갖고, 기판과 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1) 유래의 경화 피막 사이에, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 경화하여 이루어지는 경화 피막을 적어도 갖는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0027] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 기판의 표면에, 열경화성 수지 조성물층 (L2)와 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 기판 표면측부터 순서대로 갖는 수지 절연층을 형성하는 공정, 포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정 및 레이저 가공으로 패터닝을 행하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0028] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 상기 포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정으로 형성된 오목부가 댐인 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 상기 댐이 홈상 및 돌기상 중 적어도 어느 한 형상으로 형성되어 있는 것이 바람직하다.

[0030] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 상기 수지 절연층이, 필름 상에 광경화성 수지 조성물층과 열경화성 수지 조성물층이 적층되어 이루어지는 드라이 필름을, 상기 기판에 라미네이트함으로써 형성된 것임이 바람직하다.

[0031] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 상기 수지 절연층이, 상기 기판 상에, 열경화성 수지 조성물과 광경화성 수지 조성물을 순서대로 직접 도포, 건조함으로써 형성된 것임이 바람직하다.

[0032] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 상기 포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정에 의해 상기 광경화성 수지 조성물층을 패터닝하고, 상기 레이저 가공으로 패터닝을 행하는 공정에 의해 상기 열경화성 수지 조성물층을 패터닝하는 것이 바람직하다.

[0033] 본 발명의 프린트 배선판은, 상기 프린트 배선판의 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 것이다.

[0034] 본 발명의 플립 칩 실장 기판은, 상기 프린트 배선판에 칩을 플립 칩 실장한 것을 특징으로 하는 것이다.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 의해, 레이저 가공성 및 디스미어 내성이 우수한 경화 피막을 형성 가능한 드라이 필름 및 그것을 사용한 프린트 배선판을 제공하는 것이 가능하게 된다.

[0036] 또한, 본 발명에 의해, 언더필의 확산을 방지하는 댐을 간편하게 형성할 수 있는 프린트 배선판의 제조 방법, 해당 방법으로 제조한 프린트 배선판, 해당 프린트 배선판에 칩을 플립 칩 실장한 플립 칩 실장 기판을 제공하는 것이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 각 시험 기판의 레이저 가공 후(디스미어 처리 전), 디스미어 처리 후의 비아 홀 주변부의 SEM 사진도이다.

도 2는 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법의 공정을 설명하기 위한 개략 단면도이다.

도 3은 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법의 공정을 설명하기 위한 개략 단면도이다.

도 4는 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법의 공정을 설명하기 위한 개략 단면도이다.

도 5는 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법으로 제조한, 홈상의 댐을 설치한 프린트 배선판의 개략 평면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] <드라이 필름>

[0039] 본 발명의 드라이 필름은, 캐리어 필름과, 광경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 광경화성 수지 조성물층 (L1)과, 열경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 적어도 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다. 캐리어 필름, L2, L1의 순서로, 경화성 수지 조성물층이 적층되어 있을 수도 있고, 캐리어 필름, L1, L2의 순서로 경화성 수지 조성물층이 적층되어 있을 수도 있다. 어느 형태로든, L1이 표층, L2가 기판측에 위치하도록, 기판에 대하여 라미네이트함으로써 사용한다. 표층측에 광경화성 수지 조성물층 (L1) 유래의 경화 피막이 위치함으로써 디스미어 내성이 우수한 솔더 레지스트를 얻을 수 있다. 또한, L1과 기판 사이에 열경화성 수지 조성물층 (L2) 유래의 경화 피막을 구비함으로써, 전기 특성이 우수한 솔더 레지스트로 할 수 있다.

[0040] 본 발명의 드라이 필름은, 상기한 바와 같이 L1이 표층, L2가 기판측에 위치하도록, 기판에 대하여 라미네이트함으로써 사용할 수 있는 것이면, 본 발명의 드라이 필름에 있어서 수지 조성물층은 2층 이상일 수도 있다. 즉, 캐리어 필름, L2, L1의 순으로 적층되어 있는 경우는, 캐리어 필름과 L1 사이에 L2 이외의 층을 갖고 있을 수도 있고, 캐리어 필름, L1, L2의 순으로 적층되어 있는 경우는, L1과 L2 사이, 또는 L2 위에 또 다른 수지 조성물의 층을 가질 수도 있다.

[0041] 캐리어 필름으로서는, 플라스틱 필름이 사용되고, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 필름, 폴리이미드 필름, 폴리아미드이미드 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리스티렌 필름 등의 플라스틱 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 캐리어 필름의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 10 내지 150㎛의 범위에서 적절히 선택된다.

[0042] 본 발명의 드라이 필름은, 경화성 수지 조성물층의 표면에 먼지가 부착되는 것을 방지하는 등의 목적으로, 경화성 수지 조성물층의 표면에 박리 가능한 커버 필름을 적층하는 것이 바람직하다.

[0043] 박리 가능한 커버 필름으로서는, 예를 들어 폴리에틸렌 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 표면 처리한 종이 등을 사용할 수 있고, 커버 필름을 박리할 때에 경화성 수지 조성물층과 캐리어 필름의 접착력보다도 경화성 수지 조성물층과 커버 필름의 접착력이 더 작은 것이면 된다.

[0044] 본 발명의 드라이 필름을 제작하는 방법을, 캐리어 필름, L1, L2의 순으로 적층되어 있는 드라이 필름을 예로 들어 설명한다. 상기한 캐리어 필름에, L1을 형성하기 위한 광경화성 수지 조성물을 유기 용제로 희석하여 적절한 점도로 조정하고, 콤마 코터, 블레이드 코터, 립 코터, 로드 코터, 스퀴즈 코터, 리버스 코터, 트랜스퍼 롤 코터, 그라비아 코터, 스프레이 코터 등에 의해 캐리어 필름 상에 균일한 두께로 도포하고, 통상 50 내지 130℃의 온도에서 1 내지 30분간 건조하여 막을 얻는다. 이어서, L2를 형성하기 위한 열경화성 수지 조성물을 마찬가지로 희석, 도포, 건조하여 막을 얻는다.

[0045] L1, L2의 각 층의 도포막 두께에 대하여 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 건조 후의 막 두께로, 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)의 막 두께가 1 내지 20㎛이며, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 막 두께가 1 내지 100㎛이다.

[0046] 본 발명의 드라이 필름은, 공지의 드라이 필름과 마찬가지로 사용할 수 있다. 즉, 라미네이터에 의해, L1이 표층에 위치하도록 기판 상에 맞댐으로써, 수지 절연층을 형성할 수 있다.

[0047] 상기 기판으로서는, 미리 회로 형성된 프린트 배선판이나 플렉시블 프린트 배선판 외에, 종이 페놀, 종이 에폭시, 유리 천 에폭시, 유리 폴리이미드, 유리 천/부직포 에폭시, 유리 천/종이 에폭시, 합성 섬유 에폭시, 불소·폴리에틸렌·폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌옥사이드·시아네이트에스테르 등을 사용한 고주파 회로용 동장 적층판 등의 재질을 사용한 것으로 모든 그레이드(FR-4 등)의 동장 적층판, 그 밖의 폴리이미드 필름, PET 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼판 등을 들 수 있다.

[0048] 본 발명의 프린트 배선판의 경화 피막을 형성하기 위하여 사용되는 경화성 수지 조성물층은, 상술한 바와 같이, 본 발명의 드라이 필름을 구성하는 경화성 수지 조성물층에 의해 형성되어 있다.

[0049] 또한, 블레이드 코터, 립 코터, 콤마 코터, 필름 코터 등의 적절한 방법에 의해 기판에 경화성 수지 조성물을 직접 도포·건조하여 경화성 수지 조성물층을 형성할 수도 있다.

[0050] 또한, 기판에 열경화성 수지 조성물을 직접 도포, 건조함으로써 열경화성 수지 조성물층을 형성하고, 그 열경화성 수지 조성물층 위에 드라이 필름을 라미네이트함으로써 광경화성 수지 조성물층을 형성할 수도 있다.

[0051] 반대로, 드라이 필름을 기판에 라미네이트함으로써 열경화성 수지 조성물층을 형성하고, 그 열경화성 수지 조성

물층 위에 광경화성 수지 조성물을 직접 도포, 건조함으로써 광경화성 수지 조성물층을 형성할 수도 있다.

[0052] 상기 L1은, 광경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 광경화성 수지 조성물층이다. 당해 층은, 본 발명의 드라이 필름을 기판에 접합한 후에 광에 의해 경화한다. 경화 후, 레이저 가공에 의해 패턴 형성을 행할 수 있다.

[0053] 상기 L1은, 후술하는 무기 충전제의 함유 비율이, L1을 형성하는 열경화성 수지 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여 0 내지 40wt%인 것이 바람직하고, 0 내지 30wt%인 것이 보다 바람직하다. 이 범위로 무기 충전제를 함유함으로써, 양호한 디스미어 내성을 발현한다.

[0054] 상기 L1을 구성하는 광경화성 수지 조성물은, (E) 카르복실기 함유 수지, (F) 광중합 개시제 및 (G) 감광성 단량체를 함유하는 것임이 바람직하다.

[0055] [(E) 카르복실기 함유 수지]

[0056] 카르복실기 함유 수지로서는, 분자 중에 카르복실기를 갖고 있는 종래 공지의 각종 카르복실기 함유 수지를 사용할 수 있다. 특히, 분자 중에 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 카르복실기 함유 감광성 수지가 광경화성이나 내현상성의 면에서 바람직하다. 에틸렌성 불포화 이중 결합은, 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 그들의 유도체 유래인 것이 바람직하다.

[0057] 카르복실기 함유 수지의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물(올리고머 및 중합체 중 어느 것이든 좋다)을 들 수 있다.

[0058] (1) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과, 스티렌, α-메틸스티렌, 저급 알킬(메트)아크릴레이트, 이소부틸렌 등의 불포화기 함유 화합물의 공중합에 의해 얻어지는 카르복실기 함유 수지.

[0059] (2) 지방족 디이소시아네이트, 분지 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트와, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 카르복실기 함유 디알코올 화합물 및 폴리카르보네이트계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리올레핀계 폴리올, 아크릴계 폴리올, 비스페놀 A계 알킬렌옥사이드 부가체 디올, 페놀성 히드록실기 및 알콜성 히드록실기를 갖는 화합물 등의 디올 화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 우레탄 수지.

[0060] (3) 디이소시아네이트와, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지 등의 2관능 에폭시 수지의 (메트)아크릴레이트 또는 그의 부분 산 무수물 변성물, 카르복실기 함유 디알코올 화합물 및 디올 화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.

[0061] (4) 상기 (2) 또는 (3)의 수지의 합성 중에, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 등의 분자 내에 1개의 수산기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 첨가하여, 말단 (메트)아크릴화한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.

[0062] (5) 상기 (2) 또는 (3)의 수지의 합성 중에, 이소포론디이소시아네이트와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 등몰 반응물 등, 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 첨가하여 말단 (메트)아크릴화한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.

[0063] (6) 후술하는 바와 같은 2관능 또는 그 이상의 다관능 (고형) 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 반응시켜, 측쇄에 존재하는 수산기에 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0064] (7) 후술하는 바와 같은 2관능 (고형) 에폭시 수지의 수산기를 재차 에피클로로히드린에 의해 에폭시화한 다관능 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 반응시켜, 발생한 수산기에 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0065] (8) 후술하는 바와 같은 2관능 옥세탄 수지에 아디프산, 프탈산, 헥사히드로 프탈산 등의 디카르복실산을 반응시켜, 발생한 1급의 수산기에 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산 등의 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지.

[0066] (9) 1분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0067] (10) 1분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트 화합물을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0068] (11) 상기 (1) 내지 (10)의 수지에 1분자 내에 1개의 에폭시기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 더 부가하여 이루어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0069] 또한, 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 그들의 혼합물을 총칭하는 용어로, 다른 유사한 표현에 대해서도 마찬가지이다.

[0070] 상기와 같은 카르복실기 함유 수지는, 백본·중합체의 측쇄에 다수의 카르복실기를 갖기 때문에, 희알칼리 수용액에 의한 현상이 가능해진다.

[0071] 또한, 상기 카르복실기 함유 수지의 산가는 40 내지 200mgKOH/g의 범위가 적당하고, 보다 바람직하게는 45 내지 120mgKOH/g의 범위이다. 카르복실기 함유 수지의 산가가 40mgKOH/g 미만이면 알칼리 현상이 곤란해지고, 한편 200mgKOH/g를 초과하면 현상액에 의한 노광부의 용해가 진행되기 때문에, 필요 이상으로 라인이 가늘어지거나, 경우에 따라서는 노광부와 미노광부의 구별없이 현상액으로 용해 박리되어 버려, 정상적인 레지스트 패턴의 묘화가 곤란해지므로 바람직하지 않다.

[0072] 또한, 상기 카르복실기 함유 수지의 중량 평균 분자량은 수지 골격에 따라 상이하지만, 일반적으로 2,000 내지 150,000, 나아가 5,000 내지 100,000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 2,000 미만이면 태크 프리 성능이 떨어지는 경우가 있고, 노광 후의 도막 내습성이 나빠, 현상시에 막감소가 발생하여, 해상도가 크게 떨어지는 경우가 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 150,000을 초과하면, 현상성이 현저하게 나빠지는 경우가 있고, 저장 안정성이 떨어지는 경우가 있다.

[0073] 이러한 카르복실기 함유 수지의 배합량은, 광중합성 수지 조성물 중에 20 내지 60질량%, 바람직하게는 30 내지 50질량%의 범위가 적당하다. 카르복실기 함유 수지의 배합량이 상기 범위보다 적은 경우, 피막 강도가 저하되므로 바람직하지 않다. 한편, 상기 범위보다 많은 경우, 광중합성 수지 조성물의 점성이 높아지거나, 캐리어 필름에 대한 도포성 등이 저하되므로 바람직하지 않다.

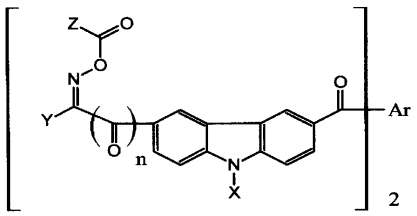
[0074] 이들 카르복실기 함유 수지는, 상기 열거한 것에 한하지 않고 사용할 수 있고, 1종류를 단독으로 사용할 수도 있고, 복수종을 혼합해도 사용할 수도 있다. 특히 상기 카르복실기 함유 수지 중에서, 방향환을 갖고 있는 수지가 굴절률이 높고, 해상성이 우수하므로 바람직하고, 노볼락 구조를 더 갖고 있는 것이 해상성뿐만 아니라, PCT나 크랙 내성이 우수하므로 바람직하다. 그 중에서도 상기 카르복실기 함유 수지 (9), (10)과 같이 페놀 화합물을 출발 물질과 사용하여 합성되는 카르복실기 함유 수지는 HAST 내성, PCT 내성이 우수하기 때문에 적절하게 사용할 수 있다.

[0075] [(F) 광중합 개시제]

[0076] 광중합 개시제로서는, 옥심에스테르기를 갖는 옥심에스테르계 광중합 개시제, α-아미노아세토페논계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 광중합 개시제를 적절하게 사용할 수 있다.

[0077] 특히, 상기 옥심에스테르계 개시제가, 배합량도 적어도 되고 아웃 가스가 억제되기 때문에, PCT 내성이나 크랙 내성에 효과가 있어 바람직하다. 또한, 옥심에스테르계 개시제 외에 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제를 병용해도 해상성이 양호한 형상이 얻어지기 때문에 바람직하다.

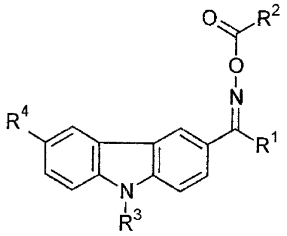
[0078] 옥심에스테르계 광중합 개시제로서는, 시판품으로서 바스프(BASF) 재팬사제의 CGI-325, 이르가큐어 OXE01, 이르가큐어 OXE02, 아데카사제 N-1919, NCI-831 등을 들 수 있다. 또한, 분자 내에 2개의 옥심에스테르기를 갖는 광중합 개시제도 적절하게 사용할 수 있고, 구체적으로는 하기 일반식으로 표시되는 카르바졸 구조를 갖는 옥심에스테르 화합물을 들 수 있다.

[0079] 

[0080] (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 치환되고 있다), 나프틸기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환되고 있다)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 치환되고 있다), 나프틸기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환되고 있다), 안트릴기, 피리딜기, 벤조푸릴기, 벤조티에닐기를 나타내고, Ar은 결합이나, 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-디일로 나타내고, n은 0이나 1의 정수이다)

[0081] 특히, 상기 일반식 중, X, Y가 각각 메틸기 또는 에틸기이며, Z는 메틸 또는 페닐이며, n은 0이며, Ar은 결합이나, 페닐렌, 나프틸렌, 티오펜 또는 티에닐렌인 것이 바람직하다.

[0082] 또한, 바람직한 카르바졸옥심에스테르 화합물로서, 하기 일반식으로 표시할 수 있는 화합물을 들 수도 있다.

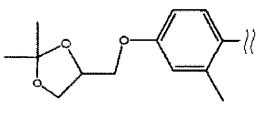
[0083] 

[0084] (식 중, R^1은 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기 또는 니트로기, 할로겐 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기로 치환되어 있을 수도 있는 페닐기를 나타낸다.

[0085] R^2는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 4의 알콕시기, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환되어 있을 수도 있는 페닐기를 나타낸다.

[0086] R^3은 산소 원자 또는 황 원자로 연결되어 있을 수도 있고, 페닐기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기, 탄소 원자수 1 내지 4의 알콕시기로 치환되어 있을 수도 있는 벤질기를 나타낸다.

[0087] R^4는 니트로기, 또는 X-C(=O)-로 표시되는 아실기를 나타낸다. X는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬기로 치환되어 있을 수도 있는 아릴기, 티에닐기, 모르폴리노기, 티오페닐기 또는 하기 식으로 표시되는 구조를 나타낸다)

[0088] 

[0089] 기타, 일본 특허 공개 제2004-359639호 공보, 일본 특허 공개 제2005-097141호 공보, 일본 특허 공개 제2005-220097호 공보, 일본 특허 공개 제2006-160634호 공보, 일본 특허 공개 제2008-094770호 공보, 일본 특허 공표 제2008-509967호 공보, 일본 특허 공표 제2009-040762호 공보, 일본 특허 공개 제2011-80036호 공보에 기재된 카르바졸옥심에스테르 화합물 등을 들 수 있다.

[0090] 이러한 옥심에스테르계 광중합 개시제의 배합량은, 상기 카르복실기 함유 수지 100질량부에 대하여 0.01 내지 5

질량부로 하는 것이 바람직하다. 0.01질량부 미만이면 구리 상에서의 광경화성이 부족하여 도막이 박리됨과 함께, 내약품성 등의 도막 특성이 저하된다. 한편, 5질량부를 초과하면, 솔더 레지스트 도막 표면에서의 광흡수가 심해져, 심부 경화성이 저하되는 경향이 있다. 보다 바람직하게는 0.5 내지 3질량부이다.

[0091] 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, 바스프 재팬사제의 이르가큐어 907, 이르가큐어 369, 이르가큐어 379 등을 들 수 있다.

[0092] 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제로서는, 구체적으로는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 시판품으로서는, 바스프 재팬사제의 루시린 TPO, 이르가큐어 819 등을 들 수 있다.

[0093] 이들 α-아미노아세토페논계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제의 배합량은, 상기 (E) 카르복실기 함유 수지 100질량부에 대하여 0.01 내지 15질량부인 것이 바람직하다. 0.01질량부 미만이면 마찬가지로 구리 상에서의 광경화성이 부족하여 도막이 박리됨과 함께, 내약품성 등의 도막 특성이 저하된다. 한편, 15질량부를 초과하면, 아웃 가스의 저감 효과를 얻지 못하고, 나아가 도막 표면에서의 광흡수가 심해져, 심부 경화성이 저하되는 경향이 있다. 보다 바람직하게는 0.5 내지 10질량부이다.

[0094] 또한, 광중합 개시제로서는 바스프 재팬제의 이르가큐어 389도 적절하게 사용할 수 있다. 이르가큐어 389의 적합한 배합량은, 카르복실기 함유 수지 100질량부에 대하여 0.1 내지 20질량부이며, 더욱 적합하게는 1 내지 15질량부이다.

[0095] 상기 광중합성 수지 조성물은 광중합 개시제 이외에, 광개시 보조제, 증감제를 사용할 수 있다. 광중합성 수지 조성물에 적절하게 사용할 수 있는 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.

[0096] 벤조인 화합물로서는, 구체적으로는, 예를 들어 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등을 들 수 있다.

[0097] 아세토페논 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들어 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논 등을 들 수 있다.

[0098] 안트라퀴논 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들어 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등을 들 수 있다.

[0099] 티오크산톤 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들어 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등을 들 수 있다.

[0100] 케탈 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들어 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등을 들 수 있다.

[0101] 벤조페논 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들어 벤조페논, 4-벤조일디페닐 술피드, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술피드, 4-벤조일-4'-에틸디페닐술피드, 4-벤조일-4'-프로필디페닐술피드 등을 들 수 있다.

[0102] 3급 아민 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들어 에탄올아민 화합물, 디알킬아미노벤젠 구조를 갖는 화합물, 예를 들어 시판품으로서는 4,4'-디메틸아미노벤조페논(닛본 소다(주)제 닛소큐어 MABP), 4,4'-디에틸아미노벤조페논(호도가야 가가꾸(주)제 EAB) 등의 디알킬아미노벤조페논, 7-(디에틸아미노)-4-메틸-2H-1-벤조피란-2-온 (7-(디에틸아미노)-4-메틸쿠마린) 등의 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물, 4-디메틸아미노벤조산에틸(닛본 가야꾸(주)제 카야큐어 EPA), 2-디메틸아미노벤조산에틸(인터내셔널 바이오 신세틱스사제 퀀터큐어(Quantacure) DMB), 4-디메틸아미노벤조산(n-부톡시)에틸(인터내셔널 바이오 신세틱스사제 퀀터큐어 BEA), p-디메틸아미노벤조산이소아밀에틸에스테르(닛본 가야꾸(주)제 카야큐어 DMBI), 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실(반 다이크(Van Dyk)사제 에솔롤(Esolol) 507), 4,4'-디에틸아미노벤조페논(호도가야 가가꾸(주)제 EAB) 등을 들 수 있다.

[0103] 이들 중 티오크산톤 화합물 및 3급 아민 화합물이 바람직하다. 특히, 티오크산톤 화합물이 포함되는 것이 심부 경화성 면에서 바람직하다. 그 중에서도, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0104] 이러한 티오크산톤 화합물의 배합량으로서는, 상기 (E) 카르복실기 함유 수지 100질량부에 대하여 20질량부 이

하인 것이 바람직하다. 티오크산톤 화합물의 배합량이 20질량부를 초과하면, 후막 경화성이 저하됨과 함께, 제품의 비용 상승으로 이어진다. 보다 바람직하게는 10질량부 이하이다.

[0105] 또한, 3급 아민 화합물로서는, 디알킬아미노벤젠 구조를 갖는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 디알킬아미노벤조페논 화합물, 최대 흡수 파장이 350 내지 450㎚의 범위 내에 있는 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물 및 케토쿠마린류가 특히 바람직하다.

[0106] 디알킬아미노벤조페논 화합물로서는, 4,4'-디에틸아미노벤조페논이 독성도 낮아 바람직하다. 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물은, 최대 흡수 파장이 350 내지 410㎚로 자외선 영역에 있기 때문에, 착색이 적어, 무색 투명한 광경화성 수지 조성물은 물론, 착색 안료를 사용하여, 착색 안료 자체의 색을 반영한 착색 솔더 레지스트막을 제공하는 것이 가능하게 된다. 특히, 7-(디에틸아미노)-4-메틸-2H-1-벤조피란-2-온이 파장 400 내지 410㎚의 레이저광에 대하여 우수한 증감 효과를 나타내는 점에서 바람직하다.

[0107] 이러한 3급 아민 화합물의 배합량으로서는, 상기 (E) 카르복실기 함유 수지 100질량부에 대하여 0.1 내지 20질량부인 것이 바람직하다. 3급 아민 화합물의 배합량이 0.1질량부 미만이면 충분한 증감 효과를 얻을 수 없는 경향이 있다. 한편, 20질량부를 초과하면, 3급 아민 화합물에 의한 건조 솔더 레지스트 도막의 표면에서의 광흡수가 심해져, 심부 경화성이 저하되는 경향이 있다. 보다 바람직하게는 0.1 내지 10질량부이다.

[0108] 이 광중합 개시제, 광개시 보조제 및 증감제는 단독으로 또는 2종류 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

[0109] 이러한 광중합 개시제, 광개시 보조제 및 증감제의 총량은, 상기 (E) 카르복실기 함유 수지 100질량부에 대하여 35질량부 이하인 것이 바람직하다. 35질량부를 초과하면, 이들의 광흡수에 의해 심부 경화성이 저하되는 경향이 있다.

[0110] [(G) 감광성 단량체]

[0111] 감광성 단량체는 분자 중에 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물이다. 감광성 단량체는 활성 에너지선 조사에 의한 카르복실기 함유 수지의 광경화를 돕는 것이다.

[0112] 상기 감광성 단량체로서 사용되는 화합물로서는, 예를 들어 관용 공지의 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 폴리에테르(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트, 카르보네이트(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 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 에틸렌옥사이드 부가물, 프로필렌옥사이드 부가물, 또는 ε-카프로락톤 부가물 등의 다가 아크릴레이트류; 페녹시아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트 및 이들 페놀류의 에틸렌옥사이드 부가물 또는 프로필렌옥사이드 부가물 등의 다가 아크릴레이트류; 글리세린디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 글리시딜에테르의 다가 아크릴레이트류; 상기에 한하지 않고, 폴리에테르폴리올, 폴리카르보네이트디올, 수산기 말단 폴리부타디엔, 폴리에스테르폴리올 등의 폴리올을 직접 아크릴레이트화하거나, 또는 디이소시아네이트를 통해 우레탄아크릴레이트화한 아크릴레이트류 및 멜라민아크릴레이트 및/또는 상기 아크릴레이트에 대응하는 각 메타크릴레이트류 등을 들 수 있다.

[0113] 또한, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등의 다관능 에폭시 수지에, 아크릴산을 반응시킨 에폭시아크릴레이트 수지나, 그 에폭시아크릴레이트 수지의 수산기에, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 등의 히드록시아크릴레이트와 이소포론디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트의 하프 우레탄 화합물을 더 반응시킨 에폭시우레탄아크릴레이트 화합물 등을 감광성 단량체로서 사용할 수도 있다. 이러한 에폭시아크릴레이트계 수지는 지촉 건조성을 저하시키지 않고, 광경화성을 향상시킬 수 있다.

[0114] 상기한 감광성 단량체로서 사용되는 분자 중에 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 배합량은, 바람직하게는 (E) 카르복실기 함유 수지 100질량부에 대하여 5 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 70질량부의 비율이다. 상기 배합량이 5질량부 미만인 경우, 광경화성 수지 조성물의 광경화성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 100질량부를 초과한 경우, 도막이 물러지는 경우가 있다.

[0115] (열경화성 성분)

[0116] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 내열성, 절연 신뢰성 등의 특성을 향상시킬 목적으로 열경화성 성분을 더 포함하고 있을 수도 있다. 열경화성 성분으로서는, 아미노 수지, 이소시아네이트 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물, 말레이미드 화합물, 벤조옥사진 화합물, 옥사졸린 화합물, 카르보디이미드 화합물, 시클로카르보네이트 화합물, 다관능 옥세탄 화합물, 에피술피드 수지, 에폭시 수지 등의 공지 관용의 열경화성 수지를 사용할 수 있다.

[0117] 상기 아미노 수지로서는, 멜라민 유도체, 벤조구아나민 유도체 등의 아미노 수지를 들 수 있다. 예를 들어 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 들어 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로폭시메틸기, 부톡시메틸기 등으로 할 수 있다. 특히 인체나 환경에 좋은 포르말린 농도가 0.2% 이하인 멜라민 유도체가 바람직하다.

[0118] 상기 아미노 수지의 시판품으로서는, 예를 들어 사이멜 300, 사이멜 301, 사이멜 303, 사이멜 370, 사이멜 325, 사이멜 327, 사이멜 701, 사이멜 266, 사이멜 267, 사이멜 238, 사이멜 1141, 사이멜 272, 사이멜 202, 사이멜 1156, 사이멜 1158, 사이멜 1123, 사이멜 1170, 사이멜 1174, 사이멜 UFR65, 사이멜 300(이상, 미쯔이 사이아나미드(주)제), 니칼락 Mx-750, 니칼락 Mx-032, 니칼락 Mx-270, 니칼락 Mx-280, 니칼락 Mx-290, 니칼락 Mx-706, 니칼락 Mx-708, 니칼락 Mx-40, 니칼락 Mx-31, 니칼락 Ms-11, 니칼락 Mw-30, 니칼락 Mw-30HM, 니칼락 Mw-390, 니칼락 Mw-100LM, 니칼락 Mw-750LM(이상, (주) 산와 케미컬제) 등을 들 수 있다.

[0119] 상기 이소시아네이트 화합물로서는, 분자 중에 복수의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물을 사용할 수 있다. 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 또는 지환식 폴리이소시아네이트가 사용된다. 방향족 폴리이소시아네이트의 구체예로서는, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, o-크실렌디이소시아네이트, m-크실렌디이소시아네이트 및 2,4-톨릴렌 이량체를 들 수 있다. 지방족 폴리이소시아네이트의 구체예로서는, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 4,4-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트) 및 이소포론디이소시아네이트를 들 수 있다. 지환식 폴리이소시아네이트의 구체예로서는 비시클로헵탄트리이소시아네이트를 들 수 있으며, 상기 예시된 이소시아네이트 화합물의 어덕트체, 뷰렛체 및 이소시아누레이트체를 들 수 있다.

[0120] 블록 이소시아네이트 화합물에 포함되는 블록화 이소시아네이트기는, 이소시아네이트기가 블록제와의 반응에 의해 보호되어 일시적으로 불활성화된 기이다. 소정 온도로 가열되었을 때에 그 블록제가 해리되어 이소시아네이트기가 생성된다.

[0121] 블록 이소시아네이트 화합물로서는, 이소시아네이트 화합물과 이소시아네이트 블록제와의 부가 반응 생성물이 사용된다. 블록제와 반응할 수 있는 이소시아네이트 화합물로서는, 이소시아누레이트형, 뷰렛형, 어덕트형 등을 들 수 있다. 블록 이소시아네이트 화합물을 합성하기 위하여 사용되는 이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 또는 지환식 폴리이소시아네이트를 들 수 있다. 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트, 지환식 폴리이소시아네이트의 구체예로서는, 상기 예시한 바와 같은 화합물을 들 수 있다.

[0122] 이소시아네이트 블록제로서는, 예를 들어 페놀, 크레졸, 크실레놀, 클로로페놀 및 에틸페놀 등의 페놀계 블록제; ε-카프로락탐, δ-파렐로락탐, γ-부티로락탐 및 β-프로피오락탐 등의 락탐계 블록제; 아세토아세트산에틸 및 아세틸아세톤 등의 활성 메틸렌계 블록제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀알코올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 벤질에테르, 글리콜산메틸, 글리콜산부틸, 디아세톤알코올, 락트산메틸 및 락트산에틸 등의 알코올계 블록제; 포름알데히독심, 아세트알독심, 아세톡심, 메틸에틸케톡심, 디아세틸모노옥심, 시클로헥산옥심 등의 옥심계 블록제; 부틸머캅탄, 헥실머캅탄, t-부틸 머캅탄, 티오페놀, 메틸티오페놀, 에틸티오페놀 등의 머캅탄계 블록제; 아세트산아미드, 벤즈아미드 등의 산아미드계 블록제; 숙신산이미드 및 말레산이미드 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.

[0123] 블록 이소시아네이트 화합물은 시판되는 것일 수도 있고, 예를 들어 스미쥴 BL-3175, BL-4165, BL-1100, BL-1265, 디스모쥴 TPLS-2957, TPLS-2062, TPLS-2078, TPLS-2117, 디스모텀 2170, 디스모텀 2265(이상, 스미토모

바이엘우레탄사제, 상품명), 코로네이트 2512, 코로네이트 2513, 코로네이트 2520(이상, 닛본 폴리우레탄 고교사제, 상품명), B-830, B-815, B-846, B-870, B-874, B-882(이상, 미쓰이 다케다 케미컬사제, 상품명), TPA-B80E, 17B-60PX, E402-B80T(이상, 아사히 가세이 케미컬즈사제, 상품명) 등을 들 수 있다. 또한, 스미쥴 BL-3175, BL-4265는 블록제로서 메틸에틸옥심을 사용하여 얻어지는 것이다.

[0124] 상기 폴리이소시아네이트 화합물 또는 블록 이소시아네이트 화합물의 배합량은, 상기 (E) 카르복실기 함유 수지 100질량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 2 내지 70질량부이다. 상기 배합량이 1질량부 미만인 경우, 충분한 도막의 강인성을 얻지 못하는 경우가 있어, 바람직하지 않다. 한편, 100질량부를 초과한 경우, 보존 안정성이 저하되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다.

[0125] 상기 광경화성 수지 조성물에는 우레탄화 촉매를 더 첨가할 수 있다. 우레탄화 촉매로서는, 주석계 촉매, 금속 염화물, 금속 아세틸아세토네이트염, 금속 황산염, 아민 화합물, 또는/및 아민염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 우레탄화 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0126] 상기 주석계 촉매로서는, 예를 들어 스태너스옥토에이트, 디부틸주석디라우레이트 등의 유기 주석 화합물, 무기 주석 화합물 등을 들 수 있다.

[0127] 상기 금속 염화물로서는, Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu 및 Al로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 염화물이며, 예를 들어 염화 제2코발트, 염화 제1니켈, 염화 제2철 등을 들 수 있다.

[0128] 상기 금속 아세틸아세토네이트염은, Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu 및 Al로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 아세틸아세토네이트염이며, 예를 들어 코발트아세틸아세토네이트, 니켈아세틸아세토네이트, 철아세틸아세토네이트 등을 들 수 있다.

[0129] 상기 금속 황산염으로서는, Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu 및 Al로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 황산염으로, 예를 들어 황산구리 등을 들 수 있다.

[0130] 상기 말레이미드 화합물로서는, 다관능 지방족/지환족 말레이미드, 다관능 방향족 말레이미드를 들 수 있다. 다관능 지방족/지환족 말레이미드로서는, 예를 들어 N,N'-메틸렌비스말레이미드, N,N'-에틸렌비스말레이미드, 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트와 지방족/지환족 말레이미도카르복실산을 탈수 에스테르화하여 얻어지는 이소시아누레이트 골격의 말레이미드에스테르 화합물, 트리스(카바메이트헥실)이소시아누레이트와 지방족/지환족 말레이미드알코올을 우레탄화하여 얻어지는 이소시아누레이트 골격의 말레이미드우레탄 화합물 등의 이소시아누르 골격 폴리말레이미드류; 이소포론비스우레탄비스(N-에틸말레이미드), 트리에틸렌글리콜 비스(말레이미드에틸카르보네이트), 지방족/지환족 말레이미도카르복실산과 각종 지방족/지환족 폴리올을 탈수 에스테르화, 또는 지방족/지환족 말레이미도카르복실산에스테르와 각종 지방족/지환족 폴리올을 에스테르 교환 반응하여 얻어지는 지방족/지환족 폴리말레이미드에스테르 화합물류; 지방족/지환족 말레이미도카르복실산과 각종 지방족/지환족 폴리에폭시드를 에테르 개환 반응하여 얻어지는 지방족/지환족 폴리말레이미드에스테르 화합물류, 지방족/지환족 말레이미드알코올과 각종 지방족/지환족 폴리이소시아네이트를 우레탄화 반응하여 얻어지는 지방족/지환족 폴리말레이미드우레탄 화합물류 등이 있다.

[0131] 다관능 방향족 말레이미드로서는, 말레이미도카르복실산과 각종 방향족 폴리올을 탈수 에스테르화, 또는 말레이미도카르복실산에스테르와 각종 방향족 폴리올을 에스테르 교환 반응하여 얻어지는 방향족 폴리말레이미드에스테르 화합물류, 말레이미도카르복실산과 각종 방향족 폴리에폭시드를 에테르 개환 반응하여 얻어지는 방향족 폴리말레이미드에스테르 화합물류, 말레이미드알코올과 각종 방향족 폴리이소시아네이트를 우레탄화 반응하여 얻어지는 방향족 폴리말레이미드우레탄 화합물류와 같은 방향족 다관능 말레이미드류 등이 있다.

[0132] 다관능 방향족 말레이미드의 구체예로서는, 예를 들어 N,N'-(4,4'-디페닐메탄)비스말레이미드, N,N'-2,4-톨릴렌비스말레이미드, N,N'-2,6-톨릴렌비스말레이미드, 1-메틸-2,4-비스말레이미도벤젠, N,N'-m-페닐렌비스말레이미드, N,N'-p-페닐렌비스말레이미드, N,N'-m-톨루일렌비스말레이미드, N,N'-4,4'-비페닐렌비스말레이미드, N,N'-4,4'-〔3,3'-디메틸-비페닐렌〕비스말레이미드, N,N'-4,4'-〔3,3'-디메틸디페닐메탄〕비스말레이미드, N,N'-4,4'-〔3,3'-디에틸디페닐메탄〕비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐프로판비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐에테르비스말레이미드, N,N'-3,3'-디페닐술폰비스말레이미드, N,N'-4,4'-디페닐술폰비스말레이미드, 2,2-비스〔4-(4-말레이미도페녹시)페닐〕프로판, 2,2-비스〔3-t-부틸-4-(4-말레이미도페녹시)페닐〕프로판, 2,2-비스〔3-s-부틸-4-(4-말레이미도페녹시)페닐〕프로판, 1,1-비스〔4-(4-말레이미도페녹시)페닐〕데칸, 1,1-비스〔2-메틸-4-(4-말레이미도페녹시)-5-t-부틸페닐〕-2-메틸프로판, 4,4'-시클로헥실리덴-비스〔1-(4-말레이미도페녹시)-2-(1,1-디메틸에틸)벤젠〕, 4,4'-메틸렌-비스〔1-(4-말레이미도페녹시)-2,6-비스

(1,1-디메틸에틸)벤젠], 4,4'-메틸렌-비스[1-(4-말레이미도페녹시)-2,6-디-s-부틸벤젠], 4,4'-시클로헥실리덴-비스[1-(4-말레이미도페녹시)-2-시클로헥실벤젠, 4,4'-메틸렌비스[1-(말레이미도페녹시)-2-노닐벤젠], 4,4'-(1-메틸에틸리덴)-비스[1-(말레이미도페녹시)-2,6-비스(1,1-디메틸에틸)벤젠], 4,4'-(2-에틸헥실리덴)-비스[1-(말레이미도페녹시)-벤젠], 4,4'-(1-메틸헵틸리덴)-비스[1-(말레이미도페녹시)-벤젠], 4,4'-시클로헥실리덴-비스[1-(말레이미도페녹시)-3-메틸벤젠], 2,2-비스[4-(4-말레이미도페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-메틸-4-(4-말레이미도페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[3-메틸-4-(4-말레이미도페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3,5-디메틸-4-(4-말레이미도페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[3,5-디메틸-4-(4-말레이미도페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-에틸-4-(4-말레이미도페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[3-에틸-4-(4-말레이미도페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 비스[3-메틸-(4-말레이미도페녹시)페닐]메탄, 비스[3,5-디메틸-(4-말레이미도페녹시)페닐]메탄, 비스[3-에틸-(4-말레이미도페녹시)페닐]메탄, 3,8-비스[4-(4-말레이미도페녹시)페닐]-트리시클로[5.2.1.02,6]데칸, 4,8-비스[4-(4-말레이미도페녹시)페닐]-트리시클로[5.2.1.02,6]데칸, 3,9-비스[4-(4-말레이미도페녹시)페닐]-트리시클로[5.2.1.02,6]데칸, 4,9-비스[4-(4-말레이미도페녹시)페닐]-트리시클로[5.2.1.02,6]데칸, 1,8-비스[4-(4-말레이미도페녹시)페닐]멘탄, 1,8-비스[3-메틸-4-(4-말레이미도페녹시)페닐]멘탄, 1,8-비스[3,5-디메틸-4-(4-말레이미도페녹시)페닐]멘탄 등을 들 수 있다.

[0133] 상기 말레이미드 화합물의 시판품으로서는, 예를 들어 BMI-1000, BMI-1000H, BMI-1000S, BMI-1100, BMI-1100H, BMI-2000, BMI-2300, BMI-3000, BMI-3000H, BMI-4000, BMI-5100, BMI-7000, BMI-7000H 및 BMI-TMH(이상, 야마토 가세이 고교사제), MIA-200(DIC사제) 등을 들 수 있다.

[0134] 이들의 비스말레이미드 유도체는 통상법에 의해 합성할 수도 있고, 시판품을 사용할 수도 있다. 특히 비스말레이미드 유도체 중에서, 환경에 부하를 가하지 않는 점에서는, 분자 내에 할로겐 원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0135] 상기 벤조옥사진 화합물로서는, 비스페놀 A형 벤조옥사진, 비스페놀 F형 벤조옥사진, 비스페놀 S형 벤조옥사진 등을 들 수 있다. 이들의 시판품으로서는, 「F-a」(시꼬꾸 가세사제)를 들 수 있다.

[0136] 상기 옥사졸린 화합물로서는, 옥사졸린기를 함유하고 있으면 특별히 한정되지 않는다. 이들의 시판품으로서는 에포크로스(닛본 쇼꾸바이사제)의 K-2010E, K-2020E, K-2030E, WS-500, WS-700, RPS-1005를 들 수 있다.

[0137] 상기 카르보디이미드 화합물로서는, 디시클로헥실카르보디이미드, 디이소프로필카르보디이미드 등을 들 수 있다.

[0138] 상기 시클로카르보네이트 화합물로서는, 환상 화합물에 카르보네이트 결합을 갖고 있으면 특별히 한정되지 않는다. 예로서는 다관능 구조를 갖는 알킬렌카르보네이트 화합물을 들 수 있다.

[0139] 상기 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. 기타, 옥세탄환을 갖는 불포화 단량체와 알킬(메트)아크릴레이트의 공중합체 등도 들 수 있다.

[0140] 상기 에피술피드 수지로서는, 예를 들어 미쯔비시 가가꾸사제의 YL7000(비스페놀 A형 에피술피드 수지)이나, 도또 가세이(주)제 YSLV-120TE 등을 들 수 있다. 또한, 마찬가지의 합성 방법을 사용하여, 노볼락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 치환한 에피술피드 수지 등도 사용할 수 있다.

[0141] 상기 에폭시 수지로서는, 1분자 중에 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 공지 관용의 다관능 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 에폭시 수지는 액상일 수도 있고, 고형 내지 반고형일 수도 있다.

[0142] 에폭시 수지로서는, 예를 들어 미쯔비시 가가꾸사제의 jER828, jER834, jER1001, jER1004, DIC사제의 에피클론 840, 에피클론 850, 에피클론 1050, 에피클론 2055, 도또 가세이사제의 에포토토 YD-011, YD-013, YD-127, YD-128, 다우 케미컬사제의 D.E.R. 317, D.E.R. 331, D.E.R. 661, D.E.R. 664, 바스프 재팬사의 아랄다이트 6071, 아랄다이트 6084, 아랄다이트 GY250, 아랄다이트 GY260, 스미토모 가가꾸 고교사제의 스미-에폭시 ESA-011, ESA-014, ELA-115, ELA-128, 아사히 가세이 고교사제의 A.E.R. 330, A.E.R. 331, A.E.R. 661, A.E.R. 664 등

(모두 상품명)의 비스페놀 A형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 jERYL903, DIC사제의 에피클론 152, 에피클론 165, 도또 가세이사제의 에포토토 YDB-400, YDB-500, 다우 케미컬사제의 D.E.R. 542, 바스프 재팬사제의 아랄다이트 8011, 스미토모 가가꾸 고교사제의 스미-에폭시 ESB-400, ESB-700, 아사히 가세이 고교사제의 A.E.R. 711, A.E.R. 714 등(모두 상품명)의 브롬화에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 jER152, jER154, 다우 케미컬사제의 D.E.N. 431, D.E.N. 438, DIC사제의 에피클론 N-730, 에피클론 N-770, 에피클론 N-865, 도또 가세이사제의 에포토토 YDCN-701, YDCN-704, 바스프 재팬사제의 아랄다이트 ECN1235, 아랄다이트 ECN1273, 아랄다이트 ECN1299, 아랄다이트 XPY307, 닛본 가야꾸사제의 EPPN-201, EOCN-1025, EOCN-1020, EOCN-104S, RE-306, NC-3000, 스미토모 가가꾸 고교사제의 스미-에폭시 ESCN-195X, ESCN-220, 아사히 가세이 고교사제의 A.E.R.ECN-235, ECN-299, 신닛테츠 가가꾸사제의 YDCN-700-2, YDCN-700-3, YDCN-700-5, YDCN-700-7, YDCN-700-10, YDCN-704 YDCN-704A, DIC사제의 에피클론 N-680, N-690, N-695(모두 상품명) 등의 노볼락형 에폭시 수지; DIC사제의 에피클론 830, 미쯔비시 가가꾸사제 jER807, 도또 가세이사제의 에포토토 YDF-170, YDF-175, YDF-2004, 바스프 재팬사제의 아랄다이트 XPY306 등(모두 상품명)의 비스페놀 F형 에폭시 수지; 도또 가세이사제의 에포토토ST-2004, ST-2007, ST-3000(상품명) 등의 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 jER604, 도또 가세이사제의 에포토토 YH-434, 바스프 재팬사제의 아랄다이트 MY720, 스미토모 가가꾸 고교사제의 스미-에폭시 ELM-120 등(모두 상품명)의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 바스프 재팬사제의 아랄다이트 CY-350(상품명) 등의 히단토인형 에폭시 수지; 다이셀 가가꾸 고교사제의 셀록시드 2021, 바스프 재팬사제의 아랄다이트 CY175, CY179 등(모두 상품명)의 지환식 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 YL-933, 다우 케미컬사제의 T.E.N., EPPN-501, EPPN-502 등(모두 상품명)의 트리히드록시페닐메탄형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 YL-6056, YX-4000, YL-6121(모두 상품명) 등의 비크실레놀형 또는 비페놀형 에폭시 수지 또는 그들의 혼합물; 닛본 가야꾸사제 EBPS-200, 아데카(ADEKA)사제 EPX-30, DIC사제의 EXA-1514(상품명) 등의 비스페놀 S형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 jER157S(상품명) 등의 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사제의 jERYL-931, 바스프 재팬사제의 아랄다이트 163 등(모두 상품명)의 테트라페닐올에탄형 에폭시 수지; 바스프 재팬사제의 아랄다이트 PT810, 닛산 가가꾸 고교사제의 TEPIC 등(모두 상품명)의 복소환식 에폭시 수지; 닛본 유시사제 브렌마 DGT 등의 디글리시딜프탈레이트 수지; 도또 가세이사제 ZX-1063 등의 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지; 신닛테츠 가가꾸사제 ESN-190, ESN-360, DIC사제 HP-4032, EXA-4750, EXA-4700 등의 나프탈렌기 함유 에폭시 수지; DIC사제 HP-7200, HP-7200H 등의 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지; 닛본 유시사제 CP-50S, CP-50M 등의 글리시딜메타크릴레이트 공중합계 에폭시 수지; 나아가 시클로헥실말레이미드와 글리시딜메타크릴레이트의 공중합 에폭시 수지; CTBN 변성 에폭시 수지(예를 들어 도또 가세이사제의 YR-102, YR-450 등) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도 비스페놀 A형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지 또는 그들의 혼합물이 바람직하다.

[0143] 이들 에폭시 수지는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0144] (열경화 촉매)

[0145] 상기한 열경화성 성분을 함유하는 경우는 열경화 촉매를 더 함유하는 것이 바람직하다. 열경화 촉매로서는, 예를 들어 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, 아디프산디히드라지드, 세박산디히드라지드 등의 히드라진 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들어 시꼬꾸 가세이 고교(주)제의 2MZ-A, 2MZ-OK, 2PHZ, 2P4BHZ, 2P4MHZ(모두 이미다졸계 화합물의 상품명), 산-아프로사제의 U-CAT(등록 상표) 3503N, U-CAT3502T(모두 디메틸아민의 블록 이소시아네이트 화합물의 상품명), DBU, DBN, U-CATSA102, U-CAT5002(모두 2환식 아미딘 화합물 및 그의 염) 등을 들 수 있다. 특히, 이들에 한정되는 것은 아니고, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열경화 촉매, 또는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기와 카르복실기의 반응을 촉진하는 것이면 되고, 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 사용할 수도 있고, 바람직하게는 밀착성 부여제로서도 기능하는 이들 화합물을 상기 열경화 촉매와 병용한다.

[0146] 열경화 촉매의 배합량은, 상기 열경화성 성분 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 20질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15.0질량부이다.

[0147] (무기 충전제)

[0148] 상기 무기 충전제로서는, 공지 관용의 무기 충전제를 사용할 수 있지만, 특히 실리카, 알루미나(산화알루미늄), 질화붕소, 황산바륨, 탈크 및 노이부르크규토가 바람직하게 사용된다. 또한, 난연성을 부여할 목적으로, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 베마이트 등도 사용할 수 있다. 또한, 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물이나 상기 다관능 에폭시 수지에 나노실리카를 분산한 한스-케미(Hanse-Chemie)사제의 나노크릴(NANOCRYL)(상품명) XP 0396, XP 0596, XP 0733, XP 0746, XP 0765, XP 0768, XP 0953, XP 0954, XP 1045(모두 제품 그레이드명)나, 한스-케미사제의 나노폭스(NANOPOX)(상품명) XP 0516, XP 0525, XP 0314(모두 제품 그레이드명)도 사용할 수 있다.

[0149] 상기 실리카, 알루미나는 구상의 것이 바람직하다. 구상 실리카의 평균 입경(D50)은 바람직하게는 0.1 내지 10㎛이다. 구상 알루미나의 평균 입경은 바람직하게는 0.1 내지 20㎛이다. 평균 입경은 레이저 회절법에 의해 측정된다. 또한, 구상 실리카, 구상 알루미나의 진구도는 바람직하게는 0.8 이상이다. 표면을 실란 커플링제로 처리한 것일 수도 있다. 진구도는 이하와 같이 측정된다. SEM에 의해 사진을 찍고, 그의 관찰되는 입자의 면적과 주위 길이로부터, (진구도)={4π×(면적)÷(주위 길이)^2}로 산출되는 값으로서 산출한다. 구체적으로는 화상 처리 장치를 사용하여 100개의 입자에 대하여 측정한 평균값을 채용한다.

[0150] 시판되고 있는 구상 실리카로서는, 아드마텍스사제 SO 시리즈, 도아 고세사제 HPS 시리즈(HPS-0500, HPS-1000, HPS3500 등) 등을 들 수 있다.

[0151] 시판되고 있는 구상 알루미나로서는, 아드마텍스사제 AO 시리즈, 아드마텍스사제 TC-975c, 쇼와 덴꼬사제 알루나비즈/CB 시리즈 등을 들 수 있다.

[0152] 상기 성분 외에, L1을 형성하기 위한 광경화성 수지 조성물에는, 후술하는 바와 같은 성분을 임의로 첨가할 수 있다.

[0153] 상기 L2는 열경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 열경화성 수지 조성물층이다. 당해 층은, 본 발명의 드라이 필름을 기판에 접합한 후에, 열처리에 의해 경화하고, 레이저에 의해 패턴 형성을 행할 수 있다.

[0154] 상기 L2를 구성하는 열경화성 수지 조성물은, (A) 에폭시 수지, (B) 에폭시 경화제 및 (C) 무기 충전제를 함유하는 것임이 바람직하다. 또한, 해당 열경화성 수지 조성물은, (D) 열가소성 수지 조성물을 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0155] [(A) 에폭시 수지]

[0156] (A) 에폭시 수지로서는, 상기의 에폭시 수지와 마찬가지의 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 또는 그들의 혼합물이 바람직하다.

[0157] 이 에폭시 수지는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0158] (A) 에폭시 수지의 조성물 중 배합량은, L2용의 열경화성 수지 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여 바람직하게는 15 내지 80질량%이며, 보다 바람직하게는 15 내지 60질량%이다.

[0159] [(B) 에폭시 수지용 경화제]

[0160] (B) 에폭시 수지용 경화제는, 에폭시기와 반응하는 기를 갖는 화합물이며, 에폭시 수지용 경화제로서 공지의 것을 모두 사용할 수 있다. 에폭시 수지용 경화제로서는, 다관능 페놀 화합물, 폴리카르복실산 및 그의 산 무수물, 시아네이트에스테르 수지, 활성 에스테르 수지, 지방족 또는 방향족의 1급 또는 2급 아민, 폴리아미드 수지, 폴리머캅토 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서 다관능 페놀 화합물 및 폴리카르복실산 및 그의 산 무수물, 시아네이트에스테르 수지, 활성 에스테르 수지가 바람직하고, 다관능 페놀 화합물이 보다 바람직하다.

[0161] 상기 다관능 페놀 화합물은, 1분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 다관능 페놀 화합물이면 되고, 공지 관용의 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 비스페놀 A, 알릴화비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 A의 노볼락 수지, 비닐페놀 공중합 수지 등을 들 수 있다. 또한, 이들 페놀류와 알데히드류와 트리아진환을 갖는 화합물의 중축합물인 트리아진환 함유 노볼락 수지일 수도 있다. 페놀 화합물 중에서도 페놀 수지가 바람직하고, 페놀 노볼락 수지가 반응성이 높고, 내열성을 올리는 효과도 높기 때문에 보다 바람직하다. 에폭시 수지용 경화제로서 사용되는 시판되고 있는 다관능 페놀 화합물로서는, 예를 들어 (주)

기후 셀락사제 GPX-41 등의 크레졸 노볼락 수지, 메이와 가세이사제 MEH-7500H 등의 트리스페놀메탄형 페놀 수지, 메이와 가세이사제 MEH-7851-4H 등의 비페닐아르알킬형 페놀 수지, 메이와 가세이사제 HF-1M H60 등의 페놀 노볼락 수지 등을 들 수 있다.

[0162] 상기 폴리카르복실산 및 그의 산 무수물은, 1분자 중에 2개 이상의 카르복실기를 갖는 화합물 및 그의 산 무수물이며, 예를 들어 (메트)아크릴산의 공중합물, 무수 말레산의 공중합물, 이염기산의 축합물 등 외에, 카르복실산 말단 이미드 수지 등의 카르복실산 말단을 갖는 수지를 들 수 있다. 시판품으로서는, 바스프 재팬사제의 존크릴(상품군명), 사토마사제의 SMA 레진(상품군명), 신닛본 리까사제의 폴리아젤라산 무수물, DIC사제의 V-8000, V-8002 등의 카르복실산 말단 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다.

[0163] 상기 시아네이트에스테르 수지는, 1분자 중에 2개 이상의 시아네이트에스테르기(-OCN)를 갖는 화합물이다. 시아네이트에스테르 수지는, 공지의 것을 모두 사용할 수 있다. 시아네이트에스테르 수지로서는, 예를 들어 페놀노볼락형 시아네이트에스테르 수지, 알킬페놀 노볼락형 시아네이트에스테르 수지, 디시클로펜타디엔형 시아네이트에스테르 수지, 비스페놀 A형 시아네이트에스테르 수지, 비스페놀 F형 시아네이트에스테르 수지, 비스페놀 S형 시아네이트에스테르 수지를 들 수 있다. 또한, 일부가 트리아진화한 예비중합체일 수도 있다. 시아네이트에스테르 수지의 시판품으로서는, 론자 재팬사제의 페놀 노볼락형 다관능 시아네이트에스테르 수지 PT30, 론자 재팬사제의 비스페놀 A형 디시아네이트로 일부가 트리아진화된 예비중합체 BA230, 론자 재팬사제의 디시클로펜타디엔 구조 함유 시아네이트에스테르 수지 DT-4000, DT-7000 등을 들 수 있다.

[0164] 상기 활성 에스테르 수지는, 1분자 중에 2개 이상의 활성 에스테르기를 갖는 수지이다. 활성 에스테르 수지는, 일반적으로 카르복실산 화합물과 히드록시 화합물의 축합 반응에 의해 얻을 수 있다. 그 중에서도, 히드록시 화합물로서 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물을 사용하여 얻어지는 활성 에스테르 화합물이 바람직하다. 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는, 히드로퀴논, 레조르신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀프탈린, 메틸화비스페놀 A, 메틸화비스페놀 F, 메틸화비스페놀 S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락 등을 들 수 있다. 시판되고 있는 활성 에스테르 화합물로서는, 예를 들어 DIC사제 EXB-9451, EXB-9460, 미쯔비시 가가꾸사제 DC808, YLH1030) 등을 들 수 있다.

[0165] (B) 에폭시 수지용 경화제의 배합량은, 각각 에폭시기의 몰수와 경화제 중의 에폭시기와 반응하는 기의 몰수비로 3:1 내지 0.75:1로 되는 것이 바람직하고, 2.5:1 내지 1:1이 보다 바람직하고, 2.3:1 내지 1.1:1이 특히 바람직하다. 배합비가 3:1 내지 0.75:1의 범위로부터 벗어나면, 라미네이트성의 저하나, 절연 신뢰성 저하의 우려가 있다.

[0166] [(C) 무기 충전제]

[0167] 상기 (C) 무기 충전제로서는, 상기한 무기 충전제와 마찬가지의 것을 들 수 있다. L2를 형성하기 위한 열경화성 수지 조성물 중의 배합량은, L2를 형성하는 열경화성 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여 30 내지 80질량%가 바람직하다.

[0168] [(D) 열가소성 수지]

[0169] 상기 열가소성 수지(결합제 중합체)는 얻어지는 경화물의 가요성, 지촉 건조성의 향상을 목적으로 배합된다. 열가소성 수지로서는, 관용 공지의 것을 사용할 수 있다. 열가소성 수지로서는 셀룰로오스계 수지, 폴리에스테르계 수지, 페녹시 수지가 바람직하다. 셀룰로오스계 수지로서는 이스트만사제 셀룰로오스아세테이트 부티레이트(CAB), 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(CAP) 시리즈 등을 들 수 있고, 폴리에스테르계 수지로서는 도요보사제 바이런 시리즈, 페녹시 수지로서는 비스페놀 A형, 비스페놀 F형 및 그러한 수소 첨가 화합물의 페녹시 수지가 바람직하다. (D) 열가소성 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 5000 이상이며, 보다 바람직하게는 5000 내지 100000이다.

[0170] 상기 (D) 열가소성 수지의 배합량은, 열경화성 수지 조성물층용의 열경화성 수지 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 1 내지 50질량%, 특히 바람직하게는 5 내지 35질량%이다.

[0171] 이 범위로 열가소성 수지를 함유함으로써, 양호한 라미네이트성, 개구부의 잔사 제거성을 발현한다.

[0172] (블록 공중합체)

[0173] 상기 L2용의 열경화성 수지 조성물에는 블록 공중합체를 적절하게 배합할 수 있다. 블록 공중합체란, 성질이 상이한 2종류 이상의 중합체가 공유 결합으로 연결되어 긴 연쇄가 된 분자 구조의 공중합체이다. 20℃ 내지 30℃의 범위에서 고체인 것이 바람직하다. 이 범위 내에 있어서 고체이면 되며, 이 범위 밖의 온도에 있어서도 고체일 수도 있다. 상기 온도 범위에 있어서 고체임에 의해 드라이 필름화했을 때나 기판에 도포하여 가건조했을 때의 태크성이 우수하다.

[0174] 본 발명에서 사용하는 블록 공중합체로서는 X-Y-X 또는 X-Y-X'형 블록 공중합체가 바람직하다. X-Y-X 또는 X-Y-X'형 블록 공중합체 중 중앙의 Y가 소프트 블록이며 유리 전이점 Tg가 낮고, 바람직하게는 0℃ 미만이고, 그의 양 외측 X 또는 X'가 하드 블록이며 Tg가 높고, 바람직하게는 0℃ 이상의 중합체 단위에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다. 유리 전이점 Tg는 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의해 측정된다.

[0175] 또한, X-Y-X 또는 X-Y-X'형 블록 공중합체 중, X 또는 X'가 Tg가 50℃ 이상인 중합체 단위를 포함하고, Y가 Tg가 -20℃ 이하인 중합체 단위를 포함하는 블록 공중합체가 더욱 바람직하다.

[0176] 또한, X-Y-X 또는 X-Y-X'형 블록 공중합체 중, X 또는 X'가 상기 (A) 에폭시 수지와의 상용성이 높은 것이 바람직하고, Y가 상기 (A) 에폭시 수지와의 상용성이 낮은 것이 바람직하다. 이와 같이, 양단의 블록이 매트릭스에 상용이며, 중앙의 블록이 매트릭스에 불상용인 블록 공중합체로 함으로써, 매트릭스 중에 있어서 특이적인 구조를 나타내기 쉬워진다고 생각되어진다.

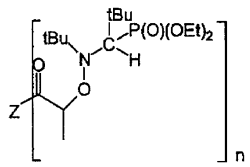
[0177] X 또는 X'로서, 폴리메틸(메트)아크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌(PS) 등을 포함하는 것이 바람직하고, Y로서 폴리n-부틸아크릴레이트(PBA), 폴리부타디엔(PB) 등을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, X 또는 X' 성분의 일부에 스티렌 유닛, 수산기 함유 유닛, 카르복실기 함유 유닛, 에폭시 함유 유닛, N 치환 아크릴아미드 유닛 등으로 대표되는 상기에 기재한 카르복실기 함유 수지와 상용성이 우수한 친수성 유닛을 도입하여 더욱 상용성을 향상시키는 것이 가능하게 된다.

[0178] 블록 공중합체의 시판품으로서는, 아르케마사제의 리빙 중합을 사용하여 제조되는 아크릴계 트리블록 공중합체를 들 수 있다. 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리메틸메타크릴레이트로 대표되는 SBM 타입, 폴리메틸메타크릴레이트-폴리부틸아크릴레이트-폴리메틸메타크릴레이트로 대표되는 MAM 타입, 또한 카르복실산 변성이나 친수기 변성 처리된 MAM N 타입이나 MAM A 타입을 들 수 있다. SBM 타입으로서는 E41, E40, E21, E20 등을 들 수 있고, MAM 타입으로서는 M51, M52, M53, M22 등을 들 수 있고, MAM N 타입으로서는 52N, 22N, MAM A 타입으로서는 SM4032XM10 등을 들 수 있다.

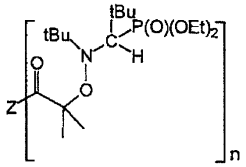
[0179] 또한, 가부시끼가이샤 구라레제의 구라리티(KURARITY)도 메타크릴산메틸과 아크릴산부틸로부터 유도되는 블록 공중합체이다.

[0180] 또한 본 발명에 사용하는 블록 공중합체로서는 3원 이상의 블록 공중합체가 바람직하고, 리빙 중합법에 의해 합성된 분자 구조가 정밀하게 컨트롤된 블록 공중합체가 본 발명의 효과를 얻는 데 있어서 보다 바람직하다. 이것은, 리빙 중합법에 의해 합성된 블록 공중합체는 분자량 분포가 좁고, 각각의 유닛의 특징이 명확해졌기 때문이라고 생각되어진다. 사용하는 블록 공중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)는 3 이하가 바람직하고, 2.5 이하가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2.0 이하이다.

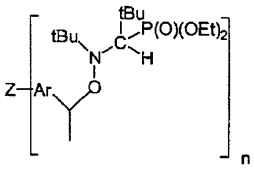
[0181] 상기와 같은 (메트)아크릴레이트 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2007-516326호, 일본 특허 공개 제2005-515281호 명세서에 기재된 방법, 특히 하기 식 (1) 내지 (4) 중 어느 하나로 표시되는 알콕시아민 화합물을 개시제로 하여 Y 단위를 중합한 후에 X 단위를 중합함으로써 적절하게 얻을 수 있다.



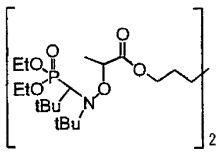
(1)



(2)



(3)



(4)

[0182]

[0183] (식 중, n은 2를 나타내고, Z는 2가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 1,2-에탄디옥시, 1,3-프로판디옥시, 1,4-부탄디옥시, 1,6-헥산디옥시, 1,3,5-트리스(2-에톡시)시아누르산, 폴리아미노아민, 예를 들어 폴리에틸렌아민, 1,3,5-트리스(2-에틸아미노)시아누르산, 폴리디옥시, 포스포네이트 또는 폴리포스포네이트 중에서 선택되는 것이고, Ar은 2가의 아릴기를 나타낸다)

[0184] 블록 공중합체의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 20,000 내지 400,000, 보다 바람직하게는 50,000 내지 300,000의 범위이다. 중량 평균 분자량이 20,000 미만이면 목적으로 하는 강인성, 유연성의 효과를 얻지 못하고, 열경화성 수지 조성물을 드라이 필름화했을 때나 기판에 도포하여 가건조했을 때의 태크성도 떨어진다. 한편, 중량 평균 분자량이 400,000을 초과하면, 열경화성 수지 조성물의 점도가 높아져, 인쇄성, 가공성이 현저하게 나빠지는 경우가 있다. 중량 평균 분자량이 50,000 이상이면 외부로부터의 충격에 대한 완화성에 있어서 우수한 효과가 얻어진다.

[0185] 상기 블록 공중합체의 배합량은, 열경화성 수지 조성물층용의 열경화성 수지 조성물의 전체 고형분을 기준으로 하여 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 1 내지 50질량%, 특히 바람직하게는 5 내지 35질량%이다.

[0186] 이 범위로 블록 공중합체를 함유함으로써, 양호한 라미네이트성, 개구부의 잔사 제거성을 발현한다.

[0187] 상기 열경화성 수지 조성물에는 에폭시 수지 이외의 열경화성 성분, 열경화 촉매를 배합할 수 있다. 열경화성 성분, 열경화 촉매는 상기한 것과 마찬가지의 것을 들 수 있다. 열경화 촉매의 배합량은, 상기 (A) 에폭시 수지 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 20질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15.0질량부이다.

[0188] (유기 용제)

[0189] 상기한 광경화성 수지 조성물, 열경화성 수지 조성물에는 수지 조성물의 제조를 위해서나, 기판이나 캐리어 필름에 도포하기 위한 점도 조정을 위하여, 유기 용제를 사용할 수 있다.

[0190] 이러한 유기 용제로서는, 케톤류, 방향족 탄화수소류, 글리콜에테르류, 글리콜에테르아세테이트류, 에스테르류, 알코올류, 지방족 탄화수소, 석유계 용제 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 셀로솔브, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 카르비톨, 메틸카르비톨, 부틸카르비톨, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류; 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알코올류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소; 석유 에테르, 석유 나프타, 수소 첨가 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등이다. 이러한 유기 용제는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수도 있다.

[0191] (그 밖의 임의 성분)

[0192] 상기한 광경화성 수지 조성물, 열경화성 수지 조성물에는, 필요에 따라 엘라스토머, 밀착 촉진제, 착색제, 산화 방지제, 자외선 흡수제 등의 성분을 더 배합할 수 있다. 이들은, 전자 재료의 분야에 있어서 공지의 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기한 광경화성 수지 조성물, 열경화성 수지 조성물에는, 미분 실리카, 히드로탈사이트,

유기 벤토나이트, 몬모릴로나이트 등의 공지 관용의 증점제, 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및/또는 레벨링제, 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제, 방청제 등과 같은 공지 관용의 첨가제류를 배합할 수 있다.

[0193] 본 발명의 프린트 배선판은, 회로 패턴이 형성된 기판 상에, 상기 본 발명의 드라이 필름을 사용하여 얻어지는 경화 피막을 구비하는 프린트 배선판이며, 표층측에 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 경화하여 이루어지는 경화 피막을 갖고, 기판과 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1) 유래의 경화 피막 사이에, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 경화하여 이루어지는 경화 피막을 적어도 갖는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0194] 본 발명의 프린트 배선판은, 고압 수은등 램프, 초고압 수은등 램프, 메탈 할라이드 램프, 수은 쇼트 아크 램프 등의 활성 에너지선 조사에 사용되는 노광기를 사용하여, 표층의 광경화성 수지 조성물층을 광경화시킨 후, 예를 들어 약 140 내지 180℃의 온도에서 가열하여 열경화시킴으로써, 광경화성 수지 조성물의 후경화 및 열경화성 수지 조성물의 열경화를 행하여, 경화 피막을 얻는다. 경화 피막을 얻은 후, 레이저에 의해 패턴 형성 가공을 행하여, 미세한 패턴을 형성한다. 그 후, 디스미어 처리에 의해 스미어를 제거한다. 레이저 가공, 디스미어 처리는 공지의 방법으로 행할 수 있다. 디스미어 처리는 습식, 건식 모두 가능하다.

[0195] <프린트 배선판의 제조 방법>

[0196] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 열경화성 수지 조성물층 (L2)와 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 기판 표면측부터 순서대로 갖는 수지 절연층을 형성하는 공정, 포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정 및 레이저 가공으로 패터닝을 행하는 공정을 포함하는 것이다. 포토리소그래피법으로 댐을 형성함으로써, 광범위한 댐이어도, 한번의 현상 공정으로 고정밀하게 형성할 수 있다. 또한, 광경화성 수지 조성물층 (L1) 하에 위치하는 열경화성 수지 조성물층 (L2)에 의해, 현상 공정 후에도 도체 패턴을 보호할 수 있다. 또한, 비아의 형성 등의 플립 칩 접속되는 도체부 등의 부품 실장부의 노출에는 레이저 가공을 적용할 수 있어, 보다 고정밀한 패터닝이 가능하게 된다. 또한, 도체의 피복을 목적으로 하는 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 패턴에 영향을 주지 않고 댐을 형성할 수 있다. 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법에 있어서, 상기 포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정에 의해 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 패터닝하고, 상기 레이저 가공으로 패터닝을 행하는 공정에 의해 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 패터닝하는 것이 바람직하다. 댐은, 홈상 및 돌기상 중 적어도 어느 한 형상으로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 의해 댐뿐만 아니라, 마킹도 형성할 수 있다.

[0197] 이하, 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다.

[0198] (수지 절연층을 형성하는 공정)

[0199] 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법에 있어서의, 상기 기판의 표면에, 열경화성 수지 조성물층 (L2)와 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 기판 표면측부터 순서대로 갖는 수지 절연층을 형성하는 공정에 있어서, 상기 기판의 표면이란, 부품 실장부가 설치된 표면이다. 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)과 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)는 각각 후술하는 광경화성 수지 조성물과 열경화성 수지 조성물을 사용하여 형성할 수 있다. 광경화성 수지 조성물층 (L1)과 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 각 층의 막 두께에 대하여 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 건조 후의 막 두께로, 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)의 막 두께가 1 내지 20㎛이며, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 막 두께가 1 내지 100㎛이다. 또한, 상기 수지 절연층은 솔더 레지스트를 형성하는 것이 바람직하다. 프린트 배선판 상에 형성된 도체 패턴으로서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 종래 공지의 동박 등의 패턴을 사용할 수 있다.

[0200] 상기 기판으로서는, 미리 회로 형성된 프린트 배선판이나 플렉시블 프린트 배선판 외에, 종이 페놀, 종이 에폭시, 유리 천 에폭시, 유리 폴리이미드, 유리 천/부직포 에폭시, 유리 천/종이 에폭시, 합성 섬유 에폭시, 불소·폴리에틸렌·폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌옥사이드·시아네이트에스테르 등을 사용한 고주파 회로용 동장 적층판 등의 재질을 사용한 것으로 모든 그레이드(FR-4 등)의 동장 적층판, 그밖의 폴리이미드 필름, PET 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼판 등을 들 수 있다.

[0201] 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)와 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)은, 2층 이상의 수지 조성물층을 형성하고 있을 수도 있다. 즉, 기판과 열경화성 수지 조성물층 (L2) 사이나, 열경화성 수지 조성물층 (L2)와 광경화성 수지 조성물층 (L1) 사이에, 다른 수지 조성물의 층을 가질 수도 있다.

[0202] 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)와 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 기판의 표면에 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고 종래 공지의 방법으로 형성할 수 있다. 바람직한 방법으로서는, 필름 상에 광경화성 수지 조

성물층 (L1)과 열경화성 수지 조성물층 (L2)가 적층되어 이루어지는 드라이 필름을, 상기 기판에 라미네이트하여 형성하는 방법이나, 상기 기판에 열경화성 수지 조성물과 광경화성 수지 조성물을 직접 도포, 건조하여 형성하는 방법을 들 수 있다. 전자의 드라이 필름을 사용한 방법은, 일괄하여 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)와 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 기판의 표면에 형성할 수 있기 때문에 보다 바람직하다. 상기 드라이 필름을 사용한 방법의 경우, 드라이 필름은, 캐리어 필름과, 광경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 광경화성 수지 조성물층 (L1)과, 열경화성 수지 조성물을 도포, 건조하여 이루어지는 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 적어도 구비하고 있으면 되고, 캐리어 필름, 열경화성 수지 조성물층 (L2), 광경화성 수지 조성물층 (L1)의 순서로 적층되어 있을 수도 있고, 캐리어 필름, 광경화성 수지 조성물층 (L1), 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 순서로 경화성 수지 조성물층이 적층되어 있을 수도 있다. 어느 형태에서든, 광경화성 수지 조성물층 (L1)이 표층, 열경화성 수지 조성물층 (L2)가 기판측에 위치하도록, 기판에 대하여 라미네이트하면 된다.

[0203] 또한, 상기 기판에 열경화성 수지 조성물을 직접 도포, 건조함으로써 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 형성하고, 그 열경화성 수지 조성물층 (L2) 위에 드라이 필름을 라미네이트함으로써 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 형성할 수도 있다.

[0204] 반대로, 드라이 필름을 상기 기판에 라미네이트함으로써 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 형성하고, 그 열경화성 수지 조성물층 (L2) 위에 광경화성 수지 조성물을 직접 도포, 건조함으로써 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 형성할 수도 있다.

[0205] (포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정)

[0206] 본 발명에 있어서의 상기 포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정으로서, 노광 공정과 현상 공정에 의한 종래 공지의 포토리소그래피법에 의한 패터닝을 적용할 수 있다. 포토리소그래피법으로 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)에 오목부를 형성함으로써, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2) 위에 언더필의 확산을 방지하는 댐을 간편하게 형성할 수 있다.

[0207] 노광 공정은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 접촉식(또는 비접촉 방식)에 의해, 댐의 패턴을 형성한 포토마스크를 통해 선택적으로 활성 에너지선에 의해 노광할 수도 있거나, 또는 직접 묘화 장치에 의해 직접 댐의 패턴을 활성 에너지선에 의해 노광할 수도 있다. 단, 광범위한 댐을 형성하는 경우에는, 노광 시간을 단축할 수 있기 때문에, 직접 묘화 장치에 의해 노광하는 것보다도 포토마스크를 통해 노광하는 것이 바람직하다.

[0208] 노광기의 광원으로서는, 예를 들어 메탈 할라이드 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 수은 쇼트 아크 램프, LED 등을 사용할 수 있다. 또한, 직접 묘화 장치에 의해 노광하는 경우는, 가스 레이저, 고체 레이저 등의 레이저나, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프 등의 자외선 램프, LED 등을 사용할 수 있다. 이러한 직접 묘화 장치로서는, 예를 들어 닛본 오르보테크사제, 오크 세이사꾸쇼사제, 다이니폰 스크린 제조사제 등의 것을 사용할 수 있다.

[0209] 활성 에너지선으로서는, 최대 파장이 350 내지 410㎚의 범위에 있는 레이저광을 사용하는 것이 바람직하다. 최대 파장을 이 범위로 함으로써, 광중합 개시제로부터 효율적으로 라디칼을 생성할 수 있다. 또한, 그의 노광량은 막 두께 등에 따라 상이하지만, 일반적으로는 5 내지 500mJ/㎠, 바람직하게는 10 내지 300mJ/㎠의 범위 내로 할 수 있다.

[0210] 현상 공정은 특별히 한정되는 것은 아니며, 디핑법, 샤워법, 스프레이법, 브러시법 등을 사용할 수 있다. 또한, 현상액으로서는, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.

[0211] 본 발명에 있어서, 댐의 패턴은 특별히 한정되지 않지만, 부품 실장부의 주위를 둘러싸도록 댐을 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 예를 들어 도 3 및 4에 도시한 바와 같이 오목부를 형성하고, 홈상의 댐 및/또는 돌기상의 댐을 형성할 수도 있다. 댐의 폭이나 깊이(높이)는, 사용하는 언더필의 양이나 종류에 따라 정하면 된다. 또한, 댐 이외의 부분도, 포토리소그래피법으로 패터닝할 수도 있다.

[0212] 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)이 열경화성 성분을 함유하고 있는 경우는, 열처리, 예를 들어 약 140 내지 180℃의 온도로 가열함으로써, 열경화시킬 수 있다. 또한, 열경화성 성분을 함유하고 있지 않은 경우에도, 열처리함으로써, 노광시에 미반응의 상태로 남은 광경화성 성분의 에틸렌성 불포화 결합이 열 라디칼 중합하여, 도막 특성을 향상시킬 수 있다. 그러한 열처리는, 상기 포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정에 의해, 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 노출시킨 후, 상기 레이저 가공으로 패터닝을 행하는 공정 전에 행하는 것이 바람직하고, 그 경우, 상기 광경화성 수지 조성물의 후경화와 상기 열경화성 조성물층의 열경화 공정을 동시에 행

할 수 있다.

[0213] (레이저 가공으로 패터닝을 행하는 공정)

[0214] 본 발명에 있어서의 상기 레이저 가공으로 패터닝을 행하는 공정으로서, 수지 조성물에 레이저를 조사하는 종래 공지의 레이저 가공에 의한 패터닝을 적용할 수 있다. 레이저 가공으로 패터닝함으로써, 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)에 원하는 패턴을 형성할 수 있고, 또한, 부품 실장부에 설치된 비아의 형성 등 미세부도 패터닝할 수 있다. 레이저 가공에 의한 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 패터닝은, 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)마다 행할 수도 있고, 또한, 상기 포토리소그래피법으로 패터닝을 행하는 공정에 의해 노출된 부분에 대하여 행할 수도 있다. 레이저 가공은, 열경화성 수지 조성물을 열경화하고 나서 행하는 것이 바람직하다. 조사하는 레이저로서는, 탄산 가스 레이저, UV-YAG 레이저, 엑시머 레이저 등을 사용할 수 있다.

[0215] 레이저 조사 후의 수지 잔사(스미어) 등은 과망간산염, 중크롬산염 등의 산화제 등에 의해 제거하는 처리, 즉 디스미어 처리를 행하는 것이 바람직하다. 디스미어 처리가 불충분하면, 스미어가 원인으로 통전성을 충분히 확보하지 못하게 될 우려가 있다.

[0216] 본 발명의 프린트 배선판 및 플립 칩 실장 기판의 제조 방법의 구체예를 도 2 내지 4에 기초하여 이하에 설명하지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0217] 도 2는 도체 패턴(2)이 형성된 기판(1)의 표면에, 열경화성 수지 조성물층 (L2)(3)과 광경화성 수지 조성물층 (L1)(4)을 기판 표면측부터 순서대로 갖는 수지 절연층(5)을 도시하는 것이다.

[0218] 도 3은 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법에 의해, 홈상의 댐을 형성한 경우의 구체예를 나타낸다. 먼저, 포토리소그래피법에 의한 패터닝으로, 부품 실장부(2a)를 둘러싸도록, 광경화성 수지 조성물층 (L1)(4)에 홈상의 댐(6)을 형성한다(도 3의 (A)). 이 공정에서는, 열경화성 수지 조성물층 (L2)가 잔존하므로, 도체 패턴이 노출되지는 않는다. 따라서, 도체의 피복을 목적으로 하는 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 패턴에 영향을 주지 않고 댐을 형성할 수 있다. 그 후, 열처리를 하여, 광경화성 수지 조성물층 (L1)의 열처리 및 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 열경화를 동시에 행한다. 부품 실장부(2a)를 노출시키기 위하여, 광경화성 수지 조성물층 (L1)(4)마다, 열경화성 수지 조성물(3)을 레이저 가공에 의해 패터닝하여, 개구부(8)를 형성한다(도 3의 (B)). 이 공정에서는, 광경화성 수지 조성물층 (L1) 유래의 피막과 열경화성 수지 조성물층 (L2) 유래의 피막을 통합하여 깍아낼 수 있다. 이와 같이 하여, 홈상의 댐이 형성된 프린트 배선판(9a)을 제조할 수 있다(도 3의 (B), 도 5).

[0219] 도 4는 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법에 의해, 돌기상의 댐을 형성한 경우의 구체예를 나타낸다. 먼저, 포토리소그래피법에 의한 패터닝으로 부품 실장부(2a)를 둘러싸도록, 광경화성 수지 조성물층 (L1)(4)에 돌기상의 댐(7)을 형성한다(도 4의 (A)). 이 공정에서는, 상기와 마찬가지로, 열경화성 수지 조성물층 (L2)는 잔존하므로, 도체 패턴은 노출되지 않고, 도체의 피복을 목적으로 하는 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 패턴에 영향을 주지 않고 댐을 형성할 수 있다. 그 후, 열처리를 하여, 광경화성 수지 조성물층 (L1)의 열처리 및 열경화성 수지 조성물층 (L2)의 열경화를 동시에 행한다. 부품 실장부(2a)를 노출시키기 위하여, 열경화성 수지 조성물(3)을 레이저 가공에 의해 패터닝하고, 개구부(8)를 형성함으로써, 돌기상의 댐이 형성된 프린트 배선판(9b)이 제조된다(도 4의 (B)).

[0220] 칩과 프린트 배선판을 플립 칩 접속하는 방법은 종래 공지의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 플립 칩 접속을 위한 단자로서, 개구부(8)에 땜납 볼(10)을 설치하고, 칩(11)에 설치한 범프(12)와 위치 정렬을 한 후, 리플로우함으로써, 플립 칩 접속시키는 방법을 들 수 있다(도 3의 (C), 도 4의 (C)). 칩과의 간극을 메우기 위하여 충전된 언더필(14)이 흘러 넘친 경우, 상기와 같이 형성된 홈상 또는 돌기상의 댐에 의해 막을 수 있다(도 3의 (D), 도 4의 (D)).

[0221] 상기 광경화성 수지 조성물층 (L1)을 구성하는 광경화성 수지 조성물은, 카르복실기 함유 수지, 광중합 개시제 및 감광성 단량체를 함유하는 것임이 바람직하다.

[0222] 카르복실기 함유 수지, 광중합 개시제 및 감광성 단량체는 각각 상기 (E), (F) 및 (G)와 마찬가지이다. 또한, 열경화성 성분, 열경화 촉매, 무기 충전제 등의 임의 성분도 상기와 마찬가지이다.

[0223] 상기 열경화성 수지 조성물층 (L2)를 구성하는 열경화성 수지 조성물은, 에폭시 수지, 에폭시 경화제 및 무기 충전제를 함유하는 것임이 바람직하다. 또한, 해당 열경화성 수지 조성물은 열가소성 수지 조성물을 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0224] 에폭시 수지, 에폭시 경화제, 무기 충전제 및 열가소성 수지 조성물은, 각각 상기 (A), (B), (C), (D) 성분과 마찬가지이다. 또한, 블록 공중합체, 유기 용제 등의 임의 성분도 상기와 마찬가지이다.

[0225] 본 발명의 플립 칩 실장 기판용 프린트 배선판이란, 본 발명의 방법에 의해 제조된 것이다. 구체예로서는, 도 3의 (A), (B) 및 도 4의 (A), (B)와 함께 상기에서 설명한 방법으로 제조된 플립 칩 실장 기판용 프린트 배선판을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0226] 본 발명의 플립 칩 실장 기판이란, 본 발명의 플립 칩 실장 기판용 프린트 배선판에 플립 칩을 실장한 것이다. 구체예로서는, 도 3의 (C) 및 도 4의 (C)와 함께 상기에서 설명한 바와 같이 플립 칩을 실장한 플립 칩 실장 기판용 프린트 배선판을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 칩과의 간극이 언더필로 충전되어 있을 수도 있다(예를 들어, 도 3의 (D) 및 도 4의 (D)).

[0227] **실시예**

[0228] 이하에 실시예 및 비교예를 기재하여 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아님은 물론이다. 또한, 이하에 있어서 「부」 및 「%」란 것은, 특별히 언급하지 않는 한 모두 질량 기준이다.

[0229] (L1, L2용 바니시의 제조)

[0230] 하기 표 1에 나타내는 성분을, 표 중에 나타내는 비율(질량부)로 배합하고, 교반기에 의해 예비혼합한 후, 3축 롤밀로 혼련하여, L1용의 광경화성 수지 조성물 바니시를 제조했다. 마찬가지로, 하기 표 2에 나타내는 성분을, 표 중에 나타내는 비율(질량부)로 배합하고, 교반기에 의해 예비혼합한 후, 3축 롤밀로 혼련하여, L2용의 열경화성 수지 조성물 바니시를 제조했다.

표 1

	L1-1	L1-2	L1-3	L1-4	L1-5	L1-6
에폭시아크릴레이트 수지 ※1	153	—	—	76.9	153	153
공중합 아크릴레이트 수지※2	—	222	—	—	—	—
아크릴레이트 수지※3	—	—	153	76.9	—	—
아크릴레이트 단량체※4	20	20	20	20	20	20
광중합 개시제※5	2	1	—	—	—	—
광중합 개시제※6	—	—	8	—	—	—
광중합 개시제※7	—	8	—	8	8	8
테트라메틸비페닐에폭시※8	—	—	—	40	—	—
이미다졸※9	—	—	—	1	—	—
구상 실리카※10	—	—	—	—	15	55
합계량(바니시)	175	251	181	222.8	196	236
합계량(고형분)	121	129	127	169	143	183
충전제 배합률(wt%)	0	0	0	0	10	30

※1: R-2000PG, 고형분 65%(DIC사제)
※2: 사이크로마P(ACA)Z250, 고형분 45%(다이셀·사이텍사제)
※3: RMA-11902, 고형분 65%(닛본 뉴까자이사제)
※4: DA-600(산요 가세이 고교사제)
※5: 이르가큐어 OXE02(바스프 재팬사제)
※6: 이르가큐어 389(바스프 재팬사제)
※7: 루시린 TPO(바스프 재팬사제)
※8: YX-4000(미쯔비시 가가꾸사제), 분체
※9: 1B2PZ(시꼬꾸 가세사제)
※10: SO-C2(아드마텍스사제), D50=0.5㎛

[0231]

표 2

	L2-1	L2-2	L2-3	L2-4	L2-5	L2-6	L2-7	L2-8	L2-9
에폭시 수지※1	50	—	—	15	15	15	15	15	15
에폭시 수지※2	50	100	—	40	40	40	40	40	40
에폭시 수지※3	—	—	167	75	75	75	75	75	75
페놀 수지※4	47	47	47	47	47	47	—	—	—
카르복실산 말단 다분지 이미드 수지※5	—	—	—	—	—	—	—	111	—
활성에스테르 수지※6	—	—	—	—	—	—	62	—	—
시아네이트에스테르 수지※7	—	—	—	—	—	—	—	—	50
페녹시 수지※8	—	133	133	—	—	—	150	167	167
MMA/nBA 블록공중합체※9	—	—	—	133	—	—	—	—	—
MMA/nBA 블록공중합체※10	—	—	—	—	133	—	—	—	—
아세트산프로피온산셀룰로오스※11	—	—	—	—	—	20	—	—	—
폴리비닐아세탈 ※12	—	—	—	—	—	66.7	—	—	—
구상 실리카※13	250	—	—	250	250	250	280	300	310
구상 알루미나※14	—	250	—	—	—	—	—	—	—
질화붕소※15	—	—	250	—	—	—	—	—	—
코발트아세틸아세토네이트※16	—	—	—	—	—	—	—	—	5
이미다졸※17	1	1	1	1	1	1	1	1	—
합계량(바니시)	398	531	598	561	561	514.7	623	709	662
합계량(고형분)	379	419	419	419	419	419	466	501	515
고분자수지 배합량※18 (고형분)	0	40	40	40	40	40	45	50	50
고분자수지 배합률※19 (wt%)	0	10	10	10	10	10	10	10	10
충전재 배합률(wt%)	66	60	60	60	60	60	60	60	60

※1: 비스페놀 A형 액상 에폭시 수지, 828(미쓰비시 가가꾸사제)
※2: 나프톨형 에폭시 수지, HP-4032(DIC사제)
※3: 크레졸노볼락형 에폭시 수지, N-665 H60(DIC사제)
시클로헥사논으로 용해, 고형분 60%
※4: 페놀노볼락형, HF-1M H60(메이와 가세이사제)
시클로헥사논으로 용해, 고형분 60%
※5: V-8000(DIC사제), 고형분 45%
※6: EXB9560-65T(DIC사제), 고형분 65%
※7: PT30(론 더사제), 반고형
※8: FX293H30, Mw=30000 내지 50000(신닛테츠 가가꾸사제)
시클로헥사논으로 용해, 고형분 30%
※9: MMA부 친수 처리, MAM M52N H30(아르케마사제)
시클로헥사논으로 용해, 고형분 30%
※10: MAM M52 H30, Mw=95000(아르케마사제)
시클로헥사논으로 용해, 고형분 30%
※11: CAP-482-20, Mw=75000(이스트만(EASTMAN)사제)
※12: 에스렉 KS10 H30, Mw=17000(세끼스이 가가꾸사제)
시클로헥사논으로 용해, 고형분 30%
※13: SO-C2(아드마텍스사제), D50=0.5㎛
※14: AO-802(아드마텍스사제), D50=0.7㎛
※15: SN-9FWS, D50=0.7㎛(덴끼 가가꾸 고교사제)
※16: Co(II)acac의 1% DMF 용액
※17: 1B2PZ(시꼬꾸 가세사제)
※18: 열가소성 수지 또는 블록 공중합체의 고형분 환산의 배합량
※19: 열가소성 수지 또는 블록 공중합체의 고형분 환산의 배합률

[0232]

[0233] (드라이 필름의 제작)

[0234] 상기에서 제조한 L1용 바니시를 캐리어 필름(PET 필름, 두께: 38㎛) 상에 어플리케이터에 의해 도포했다. 또한, 90℃에서 10분 건조한 후, 두께가 약 5㎛로 되도록 제조했다. 90℃, 10분의 건조 후, 상기에서 제조한 L2용 바니시를 L1 상에 어플리케이터에 의해 도포했다. L2용 바니시는, 90℃에서 10분 건조한 후, 두께가 약 20㎛로 되도록 제조했다.

[0235] (시험 기판의 제작)

[0236] 각 실시예, 비교예에 대하여, 하기 표 3, 표 4의 기재에 따라, L1용 바니시, L2용 바니시를 사용했다. 구리 두

께가 15㎛인, 미리 회로 패턴이 형성되어 있는 편면 프린트 배선판에 대하여, 맥크 가부시끼가이샤의 CZ-8100을 사용하여 전처리를 행했다. 그 후, 상기에서 제작한 드라이 필름을 진공 라미네이터에 의해 접합함으로써, 기판부터 순서대로 L2, L1이 적층되어 있는 기판을 제작했다. 접합은, 라미네이트 후의 필름 두께가 구리 상에서 약 15㎛로 되는 조건에서 행했다.

[0237] 이어서, 고압 수은등을 등재한 노광 장치를 사용하여, 최적 노광량으로 L1의 광경화성 수지 조성물을 광경화시켰다. 그 후, 캐리어 필름을 박리하고, 열풍 순환식 건조로에 있어서 170℃에서 60분 열경화시켜, 시험 기판을 제작했다.

[0238] (시험 기판의 평가)

[0239] 하기 방법에 따라, 각 실시예, 비교예 각각의 시험 기판에 대하여 평가를 행했다. 결과를 하기 표 3, 표 4에 나타낸다.

[0240] (레이저 가공성)

[0241] CO_2 레이저(히타치 비아 메카닉스사제)를 사용하여 레이저 가공성을 평가했다. 표적 가공 직경은 톱 직경 65㎛/보텀 직경 50㎛였다. 가공 조건은, 어퍼처(마스크 직경): 3.1㎜, 펄스폭 20μsec, 출력 2W, 주파수 5kHz, 샷수: 버스트 3샷으로 했다. 각 시험 기판에 대하여, 하기 기준에 따라 평가했다. 또한, 표적 가공 직경의 차란, 표적 가공 직경보다도 큰 경우, 작은 경우 모두 포함한다.

[0242] ○: 표적 가공 직경의 차가 2㎛ 미만

[0243] △: 표적 가공 직경의 차가 2㎛ 내지 5㎛

[0244] ×: 표적 가공 직경의 차가 5㎛ 초과

[0245] (디스미어 후 표면 상태)

[0246] 하기 디스미어 처리 조건 및 평가 기준에 따라, 과망간산 디스미어 수용액(습식법)에 의한 디스미어 내성을 평가했다.

[0247] 디스미어 처리에 사용한 약제(롬&하스사)와 조건은 이하와 같다.

[0248] 팽윤 MLB-211 온도 80℃/시간 10분

[0249] 과망간산 MLB-213 온도 80℃/시간 15분

[0250] 환원 MLB-216 온도 50℃/시간 5분

[0251] 디스미어 후, 표면 상태를 평가하기 위하여, 레이저 현미경(VK-8500, 키엔스사제)을 사용하여 표면 조도 Ra를 측정했다. 평가 기준은 이하와 같다.

[0252] ○: 표면 조도 Ra가 0.1㎛ 미만

[0253] △: 표면 조도 Ra가 0.1 내지 0.3㎛

[0254] ×: 표면 조도 Ra가 0.3㎛ 초과

[0255] (비아 홀 주변의 표면 상태)

[0256] 디스미어 처리 후의 비아 홀 주변부의 SEM 관찰을 행하여 하기 기준에 따라 평가했다.

[0257] ○: 디스미어 처리 후에도 비아 홀 주변부에 손상이 보이지 않음

[0258] △: 디스미어 처리 후에 비아 홀 주변부에 조금 손상이 보임

[0259] ×: 디스미어 처리 후에 비아 홀 주변부에 손상이 보임

[0260] 또한, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 시험 기판에 대하여, 레이저 가공 후, 디스미어 처리 후의 SEM 사진을 도 1에 도시한다. 사진 하부의 백선이 10㎛를 나타낸다.

표 3

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
L1	L1-1	L1-2	L1-3	L1-4	L1-5	L1-6	L1-1	L1-1
L2	L2-1	L2-1	L2-1	L2-1	L2-1	L2-1	L2-2	L2-3
레이저가공성	○	○	○	○	○	△	○	○
디스미어후 표면상태	○	○	○	○	△	△	○	○
비어홀 주변부의 표면상태	○	○	○	○	○	△	○	○

[0261]

표 4

	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	비교예 1	비교예 2	비교예 3
L1	L1-1	L1-1	L1-1	L1-1	L1-1	L1-1	—	—	—
L2	L2-4	L2-5	L2-6	L2-7	L2-8	L2-9	L2-1	L2-7	L2-8
레이저가공성	○	○	○	○	○	○	×	×	×
디스미어후 표면상태	○	○	○	○	○	○	×	×	△
비어홀 주변부의 표면상태	○	○	○	○	○	○	×	×	×

[0262]

[0263] 상기 각 실시예의 결과로부터 명백해진 바와 같이, 표층에 광경화성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 층을 구비함으로써, 디스미어 처리에 대한 내성이 현저히 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 각 실시예의 시험 기판은, 레이저 가공성에 대해서도 양호했다. 그에 반하여, 표층에 광경화성 수지 조성물의 경화물을 구비하지 않고, 열경화성 수지 조성물의 경화물만을 포함하는 레지스트층을 구비한 비교예의 시험 기판은, 레이저 가공성 및 디스미어 내성 모두 떨어지는 것이었다.

[0264] (시험 기판의 제작)

[0265] 각 실시예에 대하여, 하기 표 5, 표 6의 기재에 따라, 광경화성 수지 조성물층용 바니시, 열경화성 수지 조성물층용 바니시를 사용했다. 구리 두께가 15㎛인, 미리 회로 패턴이 형성되어 있는 편면 프린트 배선판에 대하여, 맥크 가부시끼가이샤의 CZ-8100을 사용하여 전처리를 행했다. 그 후, 상기에서 제작한 드라이 필름을 진공 라미네이터에 의해 접합함으로써, 기판부터 순서대로 열경화성 수지 조성물층, 광경화성 수지 조성물층이 적층되어 있는 기판을, 시험 기판으로서 제작했다. 접합은, 라미네이트 후의 필름 두께가 구리 상에서 약 15㎛로 되는 조건에서 행했다.

[0266] (시험 기판의 평가)

[0267] 하기 방법에 따라, 각 실시예의 시험 기판에 대하여 평가를 행했다. 결과를 하기 표 5, 표 6에 나타낸다.

[0268] (포토리소그래피법에 의한 홈상 또는 돌기상의 댐 형성)

[0269] 상기 시험 기판에 대하여, 라인 폭 100㎛, 세로 11㎜×가로 11㎜의 홈상 또는 돌기상의 댐을 형성하도록, 고압 수은등을 등재한 노광 장치를 사용하여 노광한 후, 캐리어 필름을 박리하고, 액온 30℃의 1.0wt% Na_2CO_3 수용액을 사용하여 현상 시간을 90초로 현상을 행했다. 스텝 태블릿(코닥사제 No.2 21단)에 의해 7단의 잔존 감도가 얻어지는 노광량으로 했다. 그 후, 열풍 순환식 건조로에 있어서 170℃에서 60분 열경화시켰다. 건조 후의 기판을 사용하여, 홈상 또는 돌기상의 댐의 형성 여부를 관찰하여 평가하고, 형성할 수 있는 것을 ○로 평가했다.

[0270] (레이저 가공성)

[0271] CO_2 레이저(히타치 비아 메카닉스사제)를 사용하여 레이저 가공성을 평가했다. 표적 가공 직경은 톱 직경 65㎛/보텀 직경 50㎛였다. 가공 조건은, 어퍼처(마스크 직경): 3.1㎜, 펄스폭 20μsec, 출력 2W, 주파수 5kHz, 샷수: 버스트 3샷으로 했다. 각 시험 기판에 대하여, 광경화성 수지 조성물층마다 열경화성 수지 조성물층을 레이저 가공하고, 하기 기준에 따라 평가했다. 또한, 표적 가공 직경의 차란, 표적 가공 직경보다도 큰 경우, 작은 경우 모두 포함한다.

[0272] ○: 표적 가공 직경의 차가 2㎛ 미만

[0273] △: 표적 가공 직경의 차가 2㎛ 내지 5㎛

표 5

[0274]

	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22
L1	L1-1	L1-2	L1-3	L1-4	L1-5	L1-6	L1-1	L1-1
L2	L2-1	L2-1	L2-1	L2-1	L2-1	L2-1	L2-2	L2-3
홈상의 댐의 형성	○	○	○	○	○	○	○	○
돌기상의 댐의 형성	○	○	○	○	○	○	○	○
레이저가공성	○	○	○	○	○	△	○	○

표 6

[0275]

	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28
L1	L1-1	L1-1	L1-1	L1-1	L1-1	L1-1
L2	L2-4	L2-5	L2-6	L2-7	L2-8	L2-9
홈상의 댐의 형성	○	○	○	○	○	○
돌기상의 댐의 형성	○	○	○	○	○	○
레이저가공성	○	○	○	○	○	○

[0276] 상기 각 실시예의 결과로부터 명백해진 바와 같이, 열경화성 수지 조성물층과 광경화성 수지 조성물층을 기판 표면측부터 순서대로 갖는 수지 절연층에 대하여, 포토리소그래피법으로 패터닝함으로써, 댐을 형성할 수 있었다. 당해 방법에 의한 댐의 형성은, 스크린 인쇄 등의 방법과 비교하여 고정밀한 댐의 형성이 가능하고, 또한 레이저 가공과 비교하여 신속한 댐의 형성을 가능하게 하는 것이다.

[0277] 각 실시예의 시험 기판은 레이저 가공성에 대해서도 양호했다.

부호의 설명

[0278] 1. 기판

2. 도체 패턴

2a. 부품 실장부

3. 열경화성 수지 조성물층

4. 광경화성 수지 조성물층

5. 수지 절연층

6. 홈상의 댐

7. 돌기상의 댐

8. 개구부

9a. 프린트 배선판

9b. 프린트 배선판

10. 땜납 볼

11. 칩

12. 범프

13a. 플립 칩 실장 기판

13b. 플립 칩 실장 기판

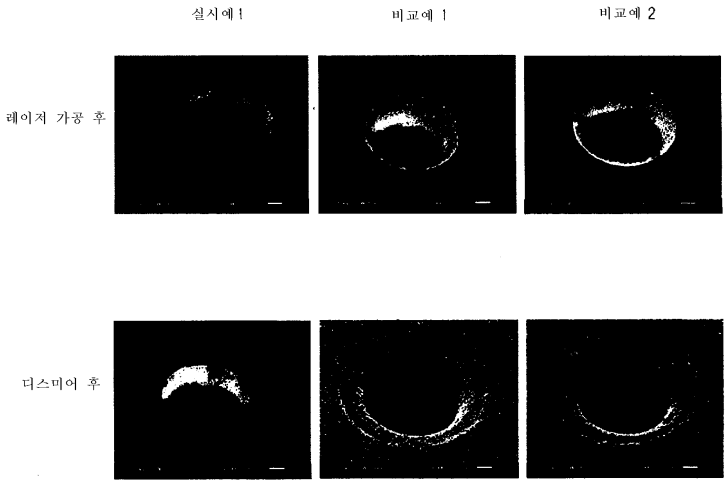
14. 언더필

15a. 언더필을 충전한 플립 칩 실장 기판

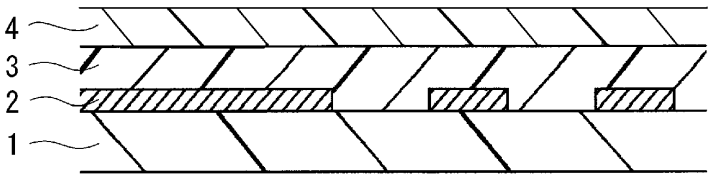
15b. 언더필을 충전한 플립 칩 실장 기판

도면

도면1

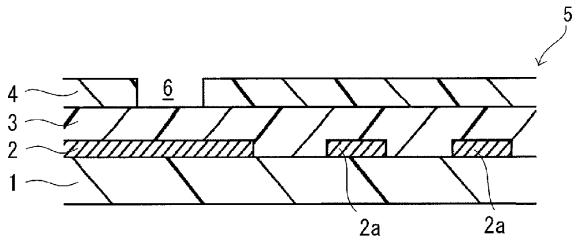


도면2

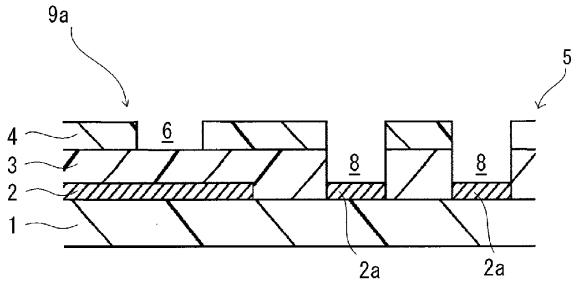


도면3

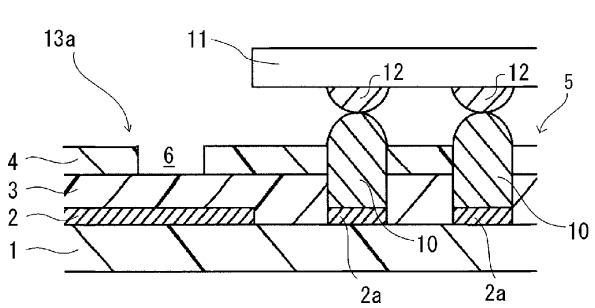
(A)


5
6
4
3
2
1
2a
2a

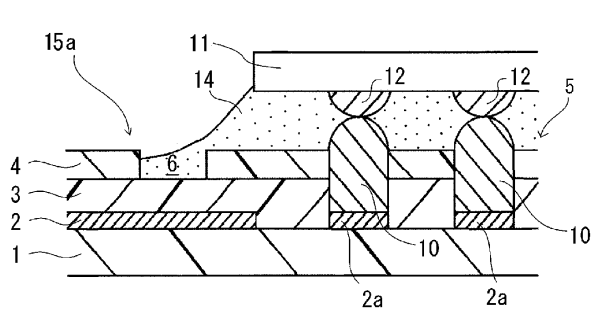
(B)


9a
5
6
8
8
4
3
2
1
2a
2a

(C)

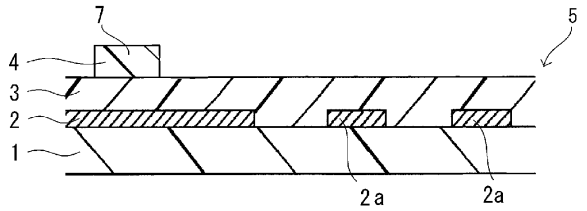

13a
11
12
12
5
6
4
3
2
1
10
10
2a
2a

(D)

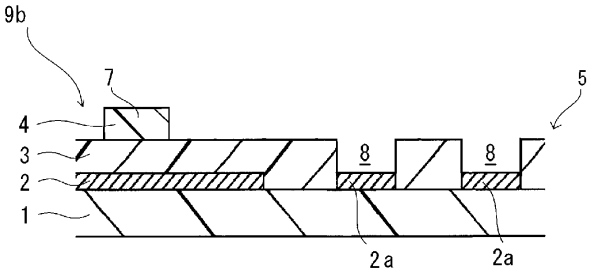

15a
11
14
12
12
5
6
4
3
2
1
10
10
2a
2a

도면4

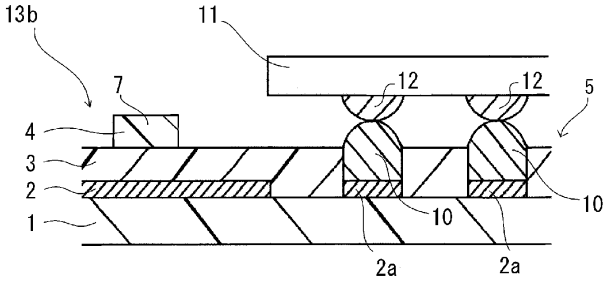
(A)


7
5
4
3
2
1
2a
2a

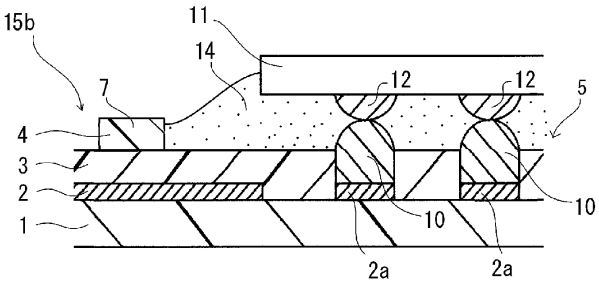
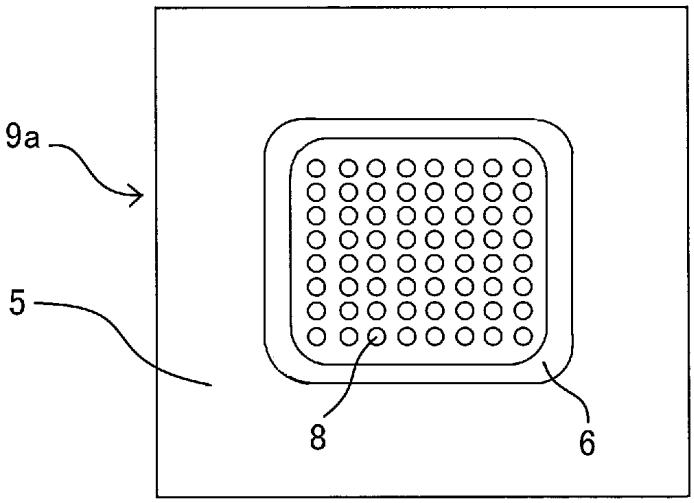
(B)


9b
7
5
4
3
2
1
8
8
2a
2a

(C)


13b
11
7
12
12
5
4
3
2
1
10
10
2a
2a

(D)


15b
11
14
7
12
12
5
4
3
2
1
10
10
2a
2a

도면5