



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월21일
(11) 등록번호 10-0787325
(24) 등록일자 2007년12월12일

(51) Int. Cl.

C08K 5/101 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0095264

(22) 출원일자 2006년09월29일

심사청구일자 2006년09월29일

(65) 공개번호 10-2007-0037998

(43) 공개일자 2007년04월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00290765 2005년10월04일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050051574 A

(73) 특허권자

다이요 잉키 세이조 가부시카가이샤

일본국 도쿄도 네리마쿠 하자와 2쵸메 7반 1고

(72) 발명자

이또오, 노부히토

일본 3550222 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
오후라 388다이요 잉키 세이조 가부시카가이샤 란
잔 지교우쇼내

아리마, 마사오

일본 3550222 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
오후라 388다이요 잉키 세이조 가부시카가이샤 란
잔 지교우쇼내

(74) 대리인

위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 이수형

(54) 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물 및 그의 경화물 및 이를 이용하여 얻어지는 프린트 배선판

(57) 요약

프린트 배선판의 제조에 이용되는 솔더 레지스트나 각종 전자 부품의 절연 수지층으로서 유용하고, 고감도로 도막 특성이나 지축 건조성을 저하시키지 않고 레이저 다이렉트 이미징 공법에도 대응할 수 있는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물, 및 그의 경화물 및 이를 이용하여 패턴 형성된 프린트 배선판을 제공한다.

(A) (A1) 카르복실산 함유 수지에 (A2) 1 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 반응시킨 불포화기 함유 카르복실산 수지, (B) 광 중합 개시제, (C) 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물, (D) 충전제, 및 (E) 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및(또는) 환상 티오에테르기를 갖는 열 경화성 성분을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) (A1) 카르복실산 함유 수지에 (A2) 1 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 반응시킨 불포화기 함유 카르복실산 수지 20 내지 60 질량%,
 (B) 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A) 100 질량부에 대하여 0.01 내지 30 질량부의 광중합 개시제,
 (C) 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A) 100 질량부에 대하여 5 내지 100 질량부의, 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물,
 (D) 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A) 100 질량부에 대하여 0.1 내지 300 질량부의 충전제, 및
 (E) 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A)의 카르복실기 1 당량에 대하여 0.6 내지 2.0 당량의, 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기, 환상 티오에테르기, 또는 양자 모두를 갖는 열 경화성 성분
 을 포함하는, 알칼리 수용액에 의해 현상 가능한 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 카르복실산 함유 수지 (A1)가, (a) 다관능 에폭시 수지에 (b) 포화 또는 불포화 모노카르복실산을 반응시킨 후, (c) 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지임을 특징으로 하는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 카르복실산 함유 수지 (A1)가, (d) 2 관능 에폭시 수지에 (e) 2 관능 페놀, (f) 디카르복실산, 또는 양자 모두를 반응시킨 후, (c) 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지임을 특징으로 하는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 카르복실산 함유 수지 (A1)가, (g) 다관능 페놀 수지에 (h) 분자 내에 1개의 에폭시기를 갖는 화합물을 반응시킨 후 (c) 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지임을 특징으로 하는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 카르복실산 함유 수지 (A1)가, (i) 분자 내에 2개 이상의 알코올성 수산기를 갖는 화합물에 (c) 다염기산 무수물을 반응시켜 이루어지는 카르복실기 함유 수지임을 특징으로 하는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 (A2)이 이소포론 디이소시아네이트 유도체임을 특징으로 하는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 (A2)이 3개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물임을 특징으로 하는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물.

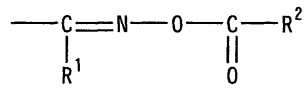
청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 (A2)이, 1,1-(비스아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트임을 특징으로 하는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (B) 광 중합 개시제가 하기 화학식 1로 표시되는 옥심 에스테르기를 포함하는 옥심 에스테르계 광 중합 개시제임을 특징으로 하는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물.

<화학식 1>

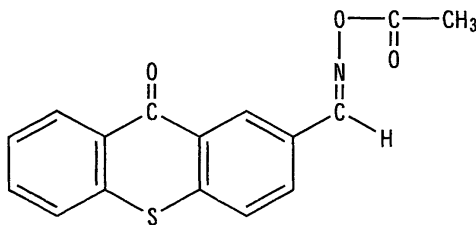


(식 중, R¹은 수소 원자, 탄소수 1 내지 7의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고; R²는 탄소수 1 내지 7의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다.)

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 옥심 에스테르계 광 중합 개시제 (B)가 하기 화학식 2로 표시되는 광 중합 개시제임을 특징으로 하는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물.

<화학식 2>



청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm의 레이저 발진 광원에 의해 경화 가능한 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 캐리어 필름에 도포·건조하여 얻어지는 광 경화성 및 열 경화성 드라이 필름.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 구리 상에서 광 경화하여 얻어지는 경화물.

청구항 14

제12항에 기재된 드라이 필름을 구리 상에서 광 경화하여 얻어지는 경화물.

청구항 15

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 레이저 발진 광원으로 광 경화하여 얻어지는 경화물.

청구항 16

제12항에 기재된 드라이 필름을 레이저 발진 광원으로 광 경화하여 얻어지는 경화물.

청구항 17

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 파장 350 nm 내지 420 nm의 레이저광에 의해 광 경화시킨 후, 열 경화하여 얻어지는 프린트 배선판.

청구항 18

제12항에 기재된 드라이 필름을 파장 350 nm 내지 420 nm의 레이저광에 의해 광 경화시킨 후, 열 경화하여 얻어지는 프린트 배선판.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

<1> [문헌 1] 일본 특허 공개 (소)61-243869호 공보

<2> [문헌 2] 국제 공개 W002/096969호 공보

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<3> 본 발명은 솔더 레지스트를 필요로 하는 프린트 배선판 등이나 각종 전자 부품의 절연 수지층으로서 유용한 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물 및 그의 경화물 및 이를 이용하여 얻어지는 프린트 배선판에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고감도로 레이저 다이렉트 이미징 공법에도 대응할 수 있는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물 및 그의 경화물 및 이를 이용하여 얻어지는 프린트 배선판에 관한 것이다.

<4> 최근의 반도체 부품의 급속한 진보에 따라 전자 기기는 소형 경량화, 고 성능화, 다기능화 경향이 있고, 이들에 추종하여 프린트 배선판의 고밀도화가 진행되고 있다. 이러한 프린트 배선판에 이용되는 솔더 레지스트는 종래에는 열 경화성 조성물이나 광 경화성 조성물을 스크린 인쇄법에 의해 패턴 형성하고, 전사부를 열 경화 또는 광 경화시키는 방법이 일반적이었지만, 프린트 배선판의 고밀도화에 대응하여 현상형 솔더 레지스트가 주류가 되고 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 (소)61-243869호 공보(특허 청구의 범위) 참조).

<5> 이러한 현상형 솔더 레지스트는 프린트 배선 기판 상에 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법, 분무 코팅법, 롤 코팅법 등에 의해 레지스트를 전면 도포하는 도포 공정, 접촉 노광을 가능하게 하기 위해 유기 용제를 휘발시키는 가건조 공정, 냉각하여 접촉 노광하는 노광 공정, 미노광부를 현상에 의해 제거하는 현상 공정, 충분한 도막 특성을 얻기 위한 열 경화 공정을 필요로 한다. 이들 공정 중에서, 노광 공정은 프린트 배선판의 종류에 따라 네가티브 필름을 교환하고, 위치 정합한 후, 탈기하고, 노광하는 등의 매우 번거로운 공정이다. 따라서, 생산성 향상, 저가격화를 위해서는 노광 공정의 단축이 큰 관건이며, 또한, 노광 공정의 단축에는 솔더 레지스트의 고감도화가 크게 기여한다. 이러한 점에서, 범용되는 전자 기기에 사용되는 솔더 레지스트에 대해서는 고감도화의 요망이 높아지고 있다. 일반적으로, 고감도화를 위해서는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 다량으로 첨가하는 것을 생각할 수 있다. 그러나, 저분자량의 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 증량시키면, 감도는 오르지만 접촉 노광시에 필요한 지축 건조성(무점성)이 현저히 저하되고, 금도금 내성 등의 경화 도막 특성도 저하된다는 문제가 있다.

<6> 한편, 분석 기기 등의 소량 생산 기종에 사용되는 프린트 배선판의 제조나, 시작품의 프린트 배선판의 제조와 관련하여, 컴퓨터로부터의 CAD(Computer Aided Design) 데이터에 의해 직접 프린트 배선판에 레이저로 화상을 그리는 레이저 다이렉트 이미징 공법에 대응한 솔더 레지스트가 요구되고 있다. 이러한 레이저 다이렉트 이미징에 사용되는 레이저광은 빔 직경이 5 내지 15 μm 이고, 출력이 수와트 정도이다. 이러한 레이저광을 ON-OFF 시키면서 5 내지 15 μm 폭으로 스캔하여 화상을 그리기 때문에, 1장의 프린트 배선판을 패턴 형성하는 시간은 솔더 레지스트의 감도에 크게 의존한다. 이러한 점에서, 레이저 다이렉트 이미징용 솔더 레지스트에 대해서는 범용되는 접촉 노광에 의한 현상형 솔더 레지스트 이상의 고감도화가 요구되고 있다(예를 들면, 국제 공개 W002/096969호 공보(특허 청구의 범위) 참조).

<7> 레이저 다이렉트 이미징 공법에 이용되는 광원과 파장은 사용되는 광 경화성 수지 조성물의 용도에 따라 다르지만, 크게 나누면 광원에 가스 이온 레이저를 이용한 타입과 고체 레이저를 이용한 타입으로 나눌 수 있다. 가스 이온 레이저에서는 아르곤 가스가, 고체 레이저에서는 반도체 레이저와 YAG 레이저가 일반적으로 사용되고 있다. 또한, 방사되는 레이저의 파장 영역으로 분류하면 자외 영역 타입과 가시 영역 타입으로 나뉘어지고, 일반적으로 365 nm, 405 nm, 488 nm가 사용되고 있다. 그러나, 가시 광역인 488 nm에서 감광하는 광 경화성 수지

조성물은 적색광 하의 특수 환경에서 사용해야만 하는 점에서, 350 nm 내지 420 nm에서 감광하는 고감도의 광 경화성 수지 조성물의 출현이 요망되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 그 기본적인 목적은 프린트 배선판의 제조에 이용되는 솔더 레지스트나 각종 전자 부품의 절연 수지층으로서 유용하고, 고감도로 도막 특성이나 지축 건조성을 저하시키지 않고 레이저 다이렉트 이미징 공법에도 대응할 수 있는 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물, 및 그의 경화물 및 이를 이용하여 패턴 형성된 프린트 배선판을 제공하는 데에 있다.

발명의 구성 및 작용

- <9> 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구한 결과, (A) (A1) 카르복실산 함유 수지에 (A2) 1 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 반응시킨 불포화기 함유 카르복실산 수지,
- <10> (B) 광 중합 개시제,
- <11> (C) 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물,
- <12> (D) 충전제, 및
- <13> (E) 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및(또는) 환상 티오에테르기를 갖는 열 경화성 성분을 포함하여 이루어지는 희알칼리 용액에 의해 현상 가능한 조성물이, 높은 광 중합 능력을 발휘할 수 있는 동시에 충분한 심부 경화성을 얻을 수 있고, 나아가 금도금 내성 등의 도막 특성이 우수한 조성물임을 발견하여 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- <14> 본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물의 제공 형태로서는 액상 형태일 수도 있고, 또한, 감광성 드라이 필름의 형태일 수도 있다.
- <15> 또한, 본 발명에 따르면, 본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물의 경화물, 및 상기 경화물의 패턴을 형성하여 이루어지는 프린트 배선판이 제공된다.
- <16> <발명을 실시하기 위한 최선의 양태>
- <17> 본 발명에 따른 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물은 (A) (A1) 카르복실산 함유 수지에 (A2) 1 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 반응시킨 불포화기 함유 카르복실산 수지,
- <18> (B) 광 중합 개시제,
- <19> (C) 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물,
- <20> (D) 충전제, 및
- <21> (E) 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및(또는) 환상 티오에테르기를 갖는 열 경화성 성분을 포함하고, 베이스가 되는 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A)가 (A1) 카르복실산 함유 수지에 (A2) 1 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 고감도의 감광성 수지를 이용하는 점에 특징을 갖는다.
- <22> 이하, 본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물의 각 구성 성분에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물에 포함되는 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A)는 (A1) 카르복실산 함유 수지에 (A2) 1 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지이다.
- <23> 상기 카르복실산 함유 수지 (A1)는 분자 중에 카르복실기를 함유하고 있는 공지 관용의 카르복실기 함유 수지를 사용할 수 있다.
- <24> 구체적으로는, 하기에 열거하는 바와 같은 카르복실산 함유 수지 (A1)를 들 수 있다.
- <25> (1) (a) 다관능 에폭시 수지에 (b) 포화 또는 불포화 모노카르복실산을 반응시킨 후, (c) 다염기산 무수물을 반

응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지,

- <26> (2) (d) 2관능 에폭시 수지에 (e) 2관능 페놀, 및(또는) (f) 디카르복실산을 반응시킨 후 (c) 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지,
- <27> (3) (g) 다관능 페놀 수지에 (h) 분자 내에 1개의 에폭시기를 갖는 화합물을 반응시킨 후 (c) 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지,
- <28> (4) (i) 분자 내에 2개 이상의 알코올성 수산기를 갖는 화합물에 (c) 다염기산 무수물을 반응시켜 이루어지는 카르복실기 함유 수지,
- <29> (5) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과 그 이외의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 1종 이상을 공중합함으로써 얻어지는 카르복실기 함유 수지, 및
- <30> (6) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과 그 이외의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 1종 이상의 공중합체에, 글리시딜 (메트)아크릴레이트나 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트등의 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물이나 (메트)아크릴산 클로라이드 등에 의해, 에틸렌성 불포화기를 펜던트로서 부가시킴으로써 얻어지는 카르복실산 함유 감광성 수지, 다관능 에폭시 화합물과 불포화 모노카르복실산을 반응시키고, 생성된 수산기에 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <31> 이들 예시 중에서 바람직한 것으로서는 상기 (1), (2), (3), 및 (4)의 카르복실기 함유 수지이고, 특히 상기 (1)의 카르복실기 함유 수지가 광 경화성, 경화 도막 특성 면에서 바람직하다.
- <32> 한편, 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트란 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 총칭하는 용어로, 다른 유사한 표현에 대해서도 마찬가지다.
- <33> 상기 카르복실산 함유 수지 (A1)의 합성에 이용되는 다관능 에폭시 수지 (A)로서는 모든 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 대표적인 예로서는, 비스페놀 A형, 수소 첨가 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 비스페놀 S형, 페놀 노볼락형, 크레졸 노볼락형, 비스페놀 A의 노볼락형, 비페놀형, 비크실레놀형, N-글리시딜형 등의 공지 관용의 에폭시 화합물이나, 시판품으로서 바람직한 것으로서는 다이셀사 제조의 EHPE-3150 등을 들 수 있다. 또한, 고형의 비스페놀형 에폭시 수지의 수산기에 에피클로로히드린 등의 에피할로히드린을 반응시켜 다관능화된 다관능 비스페놀형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 특히 에폭시기가 많아 고형인 페놀 노볼락형, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지나 다관능 비스페놀형 에폭시 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 이들 다관능 에폭시 화합물 (a)는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- <34> 또한, 포화 또는 불포화 모노카르복실산(b)으로서서는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 락트산, 디메틸 올프로피온산 등의 포화 모노카르복실산이나, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 신남산, α -시아노신남산, β -스티릴아크릴산, β -푸르푸릴아크릴산 등의 불포화 모노카르복실산을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- <35> 한편, 다염기산 무수물 (c)로서는 무수숙신산, 무수말레산, 무수프탈산, 테트라히드로무수프탈산, 헥사히드로무수프탈산, 메틸헥사히드로무수프탈산, 무수이타콘산, 메틸엔도메틸렌테트라히드로무수프탈산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- <36> 상기 (2)의 카르복실기 함유 수지의 합성에 이용되는 2관능 에폭시 수지(d)로서는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 테레프탈산디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- <37> 상기 2관능 에폭시 수지에 반응시키는 2관능 페놀 (e)로서는, 예를 들면 1,4-디히드록시나프탈렌, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 2,7-디히드록시나프탈렌, 2,8-디히드록시나프탈렌 등의 디히드록시나프탈렌 유도체, 비크실레놀, 비페놀 등의 비페놀 유도체, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 알킬기 치환 비스페놀 등의 비스페놀 유도체, 히드로퀴논, 메틸히드로퀴논, 트리메틸히드로퀴논 등의 히드로퀴논 유도체 등을 들 수 있다.
- <38> 또한, 마찬가지로, 상기 2관능 에폭시 수지에 반응시키는 디카르복실산 화합물(f)로서는, 예를 들면 1,4-시클로

헥산디카르복실산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 헥사히드로이소프탈산, 헥사히드로테레프탈산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 숙신산, 아디프산, 뮌콘산, 수베르산, 세박산, 2-히드록시-2-메틸숙신산과 무수프탈산의 부가물 등을 들 수 있지만, 자외선의 투과성, 유연성 부여 측면에서, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 헥사히드로이소프탈산, 헥사히드로테레프탈산, 아디프산, 뮌콘산, 수베르산, 세박산 등 지방족 또는 지환식의 디카르복실산 화합물이 특히 바람직하다.

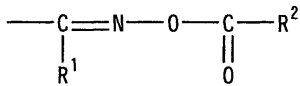
- <39> 이들 상기 2관능 페놀 (e), 및 상기 디카르복실산 화합물 (f)은 각각 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- <40> 또한, (3)의 카르복실기 함유 수지의 합성에 이용되는 다관능 페놀 수지 (g)로서는, 카테콜, 레조르시놀, 히드로퀴논, 디히드록시톨루엔, 나프탈렌디올, t-부틸카테콜, t-부틸히드로퀴논, 피로갈롤, 플루오로글루시놀, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 4,4'-디히드록시벤조페논, 4,4'-디히드록시디페닐에테르, 페놀프탈레인, 노볼락형 페놀 수지, 페놀류와 페놀성 수산기를 갖는 방향족알데히드의 축합물, 폴리-p-히드록시스티렌, 1-나프톨 또는 2-나프톨과 알데히드류 등의 축합물(즉, 나프톨형 노볼락 수지), 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 2,3-, 2,6-, 2,7-디히드록시나프탈렌과 알데히드류의 축합물, 모노나프톨과 상기 디히드록시나프탈렌과 알데히드류의 축합물, 모노 또는 디히드록시나프탈렌과 크실릴렌 글리콜류의 축합물, 모노 또는 디히드록시나프탈렌과 디엔 화합물의 부가물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 페놀성 수산기 함유 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- <41> 상기 다관능 페놀 화합물 (g)에 반응시키는 분자 내에 1개의 에폭시기를 갖는 화합물 (h)로서는 부틸글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 글리시딜, 1,2-에폭시-4-비닐시클로헥산, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 스티렌 옥시드, α-피넨옥시드 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- <42> 또한, (4)의 카르복실기 함유 수지의 합성에 이용되는 분자 내에 2개 이상의 알코올성 수산기를 갖는 화합물 (i)로서는 공지 관용의 폴리올 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 스티렌-알릴알코올 공중합체, 셀룰로오스 수지, 메톡시화 셀룰로오스 수지, 폴리에스테르 폴리올 수지 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- <43> 이와 같이 하여 얻어진 카르복실산 함유 수지 (A1)에 반응시키는 상기 1분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 (A2)로서는, 1,1-(비스아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트, 1,1-(비스메타크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트, 및 1 분자 중에 1개의 수산기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물과, 이소포론 디이소시아네이트, 톨루일렌 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트와의 하프우레탄 화합물을 들 수 있다.
- <44> 이러한 하프우레탄 화합물 중에서 특히 두 이소시아네이트기의 반응성이 다르고, 광 투과성을 저하시키는 방향환을 갖지 않는 이소포론 디이소시아네이트 유도체가 생산성, 광 경화성 면에서 바람직하다.
- <45> 또한, 상기 하프우레탄 화합물의 합성에 이용되는 1 분자 중에 1개의 수산기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로서는, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타메타크릴레이트 등의 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르류나, 이들의 원료가 되는 폴리올에 에틸렌 옥시드(E0라 약칭)나 프로필렌옥시드(P0라 약칭)를 부가한 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르류, 또한 글리시딜 (메트)아크릴레이트나 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트등의 에폭시기 함유 단관능 단량체의 (메트)아크릴산 에스테르류를 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- <46> 이러한 1 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 (A2) 중에서 바람직한 것으로서는 1,1-(비스아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트, 및 이소포론 디이소시아네이트 유도체, 특히 3개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 이소포론 디이소시아네이트 유도체를 들 수 있다.
- <47> 상기한 바와 같이 하여 얻어진 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A)의 산가는 40 내지 200 mgKOH/g의 범위이고, 보다 바람직하게는 45 내지 120 mgKOH/g의 범위이다. 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A)의 산가가 40 mgKOH/g 미만이면 알칼리 현상이 곤란해지고, 한편, 200 mgKOH/g을 초과하면 현상액에 의한 노광부의 용해가 진행되기 때문에 필요 이상으로 라인이 가늘어지거나, 경우에 따라서는 노광부와 미노광부의 구별없이 현상액으로 용해 박리되어 정상적인 레지스트 패턴의 묘화가 곤란해지므로 바람직하지 않다.
- <48> 또한, 상기 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A)의 중량 평균 분자량은 수지 골격에 따라 다르지만, 일반적으로

2,000 내지 150,000, 나아가 5,000 내지 100,000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 2,000 미만이면 무점성능이 떨어질 수 있고, 노광 후의 도막의 내습성이 나빠 현상시에 막 감소가 생기고, 해상도가 크게 떨어질 수 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 150,000을 초과하면, 현상성이 현저히 나빠질 수 있고, 저장 안정성이 떨어질 수 있다.

<49> 이러한 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A)의 배합량은 전체 조성물 중에 20 내지 60 질량%, 바람직하게는 30 내지 50 질량%이다. 상기 범위보다 적은 경우, 도막 강도가 저하되므로 바람직하지 않다. 한편, 상기 범위보다 많은 경우, 점성이 높아지거나 도포성 등이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<50> 본원 발명에 이용되는 광 중합 개시제 (B)로서는, 예를 들면 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등의 벤조인과 벤조인알킬에테르류; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 1-[4-(4-벤조일페닐술팜닐)-2-메틸-2-(4-메틸페닐술팜닐)프로판-1-온] 등의 아세토페논류; 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노아미노프로판-1,2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 등의 아미노아세토페논류; 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-터셔리부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤류; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논 등의 벤조페논류 또는 크산톤류, 또한 하기 화학식 1로 표시되는 옥심 에스테르기를 포함하는 옥심 에스테르계 광 중합 개시제를 들 수 있다.

화학식 1

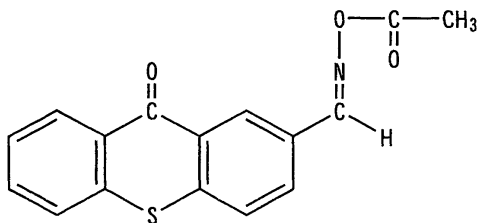


<51>

<52> (식 중, R^1 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 7의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, R^2 는 탄소수 1 내지 7의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다.)

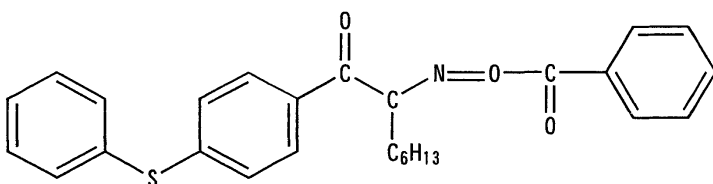
<53> 이들 중에서, 상기 화학식 1로 표시되는 옥심 에스테르계 광 중합 개시제, 예를 들면, 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)](시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 이루가큐어 OXE), 1-페닐-1,2-프로판디온-2(0-에톡시카르보닐)옥심(인터내셔널 바이오신세틱스사 제조의 Quantacure PDO)이나, 하기 화학식 2로 표시되는 광 중합 개시제, 즉, 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산톤-9-온(시바스페셜티 케미컬즈사 제조의 이루가큐어, 이하 CGI-325라 약칭), 하기 화학식 3으로 표시되는 광 중합 개시제(시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 이루가큐어 OXE01), 및 하기 화학식 4로 표시되는 광 중합 개시제(시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 이루가큐어 OXE02)가, 유기 용제에 난용이기 때문에 지축 건조성이 우수하고, 프린트 배선판 제조에 대하여 유용한 350 nm 내지 420 nm의 자외선에 대하여 소량으로 효율적으로 라디칼을 발생하여 광 중합시키는 일이 없고, 또한 열 경화 시간이 나 레이저 노광시의 열에 의해 광 중합 개시제가 승화되기 어려운 일이 없는 점에서 특히 바람직하다.

화학식 2



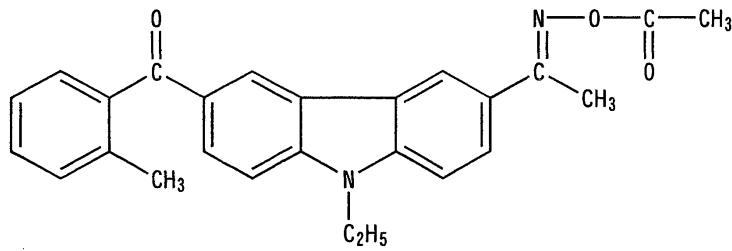
<54>

화학식 3



<55>

화학식 4



<56>

<57>

이들 공지 관용의 광 중합 개시제를 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 광 중합 개시제 (B)의 배합 비율은 상기 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A) 100 질량부에 대하여 0.01 내지 30 질량부가 적당 하지만, 상기 옥심 에스테르계 광 중합 개시제의 경우, 0.01 내지 20 질량부, 바람직하게는 0.01 내지 5 질량부가 적당하다. 광 중합 개시제의 사용량이 상기 범위보다 적은 경우, 광 경화성이 나빠지고, 한편, 많은 경우는 솔더 레지스트로서의 특성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<58>

또한, 본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물은 광 개시 보조제로서 3급 아민 화합물이나 벤조페논 화합물을 함유할 수 있다. 그와 같은 3급 아민류로서는 에탄올아민류, 4,4'-디메틸아미노벤조페논(닛본 소다사 제조의 닛소큐어 MABP), 4-디메틸아미노벤조산에틸(닛본 가야꾸사 제조의 카야큐어 EPA), 2-디메틸아미노벤조산에틸(인터내셔널 바이오신세틱스사 제조 Quantacure DMB), 4-디메틸아미노벤조산(n-부톡시)에틸(인터내셔널 바이오신세틱스사 제조 Quantacure BEA), p-디메틸아미노벤조산이소아밀에틸에스테르(닛본가야꾸사 제조의 카야큐어 DMBI), 4-디메틸아미노벤조산2-에틸헥실(반 디크(Van Dyk)사 제조의 Esolol 507), 4,4'-디에틸아미노벤조페논(호도가야 가가꾸사 제조의 EAB) 등을 들 수 있다. 이들 공지 관용의 3급 아민 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다. 특히 바람직한 3급 아민 화합물은 4,4'-디에틸아미노벤조페논이지만, 특히 이들에 한정되는 것은 아니며, 파장 350 nm 내지 420 nm 영역에서 빛을 흡수하고, 수소 인출형 광 중합 개시제와 병용함으로써 증감 효과를 발휘하는 것이면 광 중합 개시제, 광 개시 보조제에 한정되지 않고 단독으로 또는 복수 병용하여 사용할 수 있다.

<59>

본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물에 이용되는 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 (C)은 활성 에너지선 조사에 의해 광 경화하여 상기 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A)를 알칼리 수용액에 불용화하거나, 또는 불용화를 돕는 것이다. 이러한 화합물로서는, 에틸렌 글리콜, 메톡시테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 등의 글리콜의 디아크릴레이트류; 헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리스-히드록시에틸이소시아누레이트 등의 다가 알코올 또는 이들의 에틸렌 옥시드 부가물 또는 프로필렌 옥시드 부가물 등의 다가 아크릴레이트류; 페녹시아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 및 이들 페놀류의 에틸렌 옥시드 부가물 또는 프로필렌 옥시드 부가물 등의 다가 아크릴레이트류; 글리세린 디글리시딜 에테르, 글리세린 트리글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 트리글리시딜 이소시아누레이트 등의 글리시딜 에테르의 다가 아크릴레이트류; 및 멜라민 아크릴레이트, 및(또는) 상기 아크릴레이트에 대응하는 각 메타크릴레이트류 등을 들 수 있다.

<60>

또한, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등의 다관능 에폭시 수지에 아크릴산을 반응시킨 에폭시 아크릴레이트 수지나, 또한 그 에폭시 아크릴레이트 수지의 수산기에 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 등의 히드록시아크릴레이트와 이소포론 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트의 하프우레탄 화합물을 반응시킨 에폭시우레탄아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다. 이러한 에폭시 아크릴레이트계 수지는 지축 건조성을 저하시키지 않고 광 경화성을 향상시킬 수 있다.

<61>

이러한 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 (C)의 배합량은 상기 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A) 100 질량부에 대하여 5 내지 100 질량부, 보다 바람직하게는 1 내지 70 질량부의 비율이다. 상기 배합량이 5 질량부 미만인 경우, 광 경화성이 저하되고, 활성 에너지선 조사 후의 알칼리현상에 의해 패틴 형성이 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 100 질량부를 초과한 경우, 알칼리 수용액에 대한 용해성이 저하되거나, 도막이 취약해지기 때문에 바람직하지 않다.

<62>

본 발명에 사용되는 충전제 (D)로서는 공지 관용의 무기 또는 유기 충전제를 사용할 수 있지만, 특히 황산바륨, 구형 실리카가 바람직하게 이용된다. 또한, 상술한 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 (C)이나 후술하는 다관능 에폭시 수지 (E-1)에 나노실리카를 분산한 한스 케미(Hanse-Chemie)사 제조의 NANOCRYL(상품명) XP

0396, XP 0596, XP 0733, XP 0746, XP 0765, XP 0768, XP 0953, XP 0954, XP 1045(모두 제품 등급명)나, 한스 케미사 제조의 NANOPOX(상품명) XP 0516, XP 0525, XP 0314(모두 제품 등급명)도 사용할 수 있다.

<63> 이들을 단독으로 또는 2종 이상 배합할 수 있다. 이들 충전제는 도막의 경화 수축을 억제하고, 밀착성, 경도 등의 기본적인 특성을 향상시키는 물론, 활성 에너지선이 광 경화성 수지 조성물 내를 투과할 때에 빛의 반사나 굴절 등의 방해를 억제시킬 목적으로 이용된다.

<64> 이들 충전제 (D)의 배합량은 상기 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A) 100 질량부에 대하여 0.1 내지 300 질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 150 질량부의 비율이다. 상기 충전제(D)의 배합량이 0.1 질량부 미만인 경우, 뎀납 내열, 금도금 내성 등의 경화 도막 특성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 300 질량부를 초과한 경우, 조성물의 점도가 높아져 인쇄성이 저하되거나 경화물이 취약해지기 때문에 바람직하지 않다.

<65> 본 발명에 이용되는 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및(또는) 환상 티오에테르기를 갖는 열 경화성 성분 (이하, 환상 (티오)에테르 화합물이라 약칭) (E)는 분자 중에 3, 4 또는 5원환의 환상 에테르기, 또는 환상 티오에테르기 중 어느 하나 또는 2종의 기를 2개 이상 갖는 화합물이고, 예를 들면, 분자 내에 적어도 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물, 즉 다관능 에폭시 화합물(E-1), 분자 내에 적어도 2개 이상의 옥세탄기를 갖는 화합물, 즉 다관능 옥세탄 화합물(E-2), 분자 내에 2개 이상의 티오에테르기를 갖는 화합물, 즉 에피술피드 수지 등을 들 수 있다.

<66> 상기 다관능성 에폭시 화합물 (E-1)로서는 예를 들면, 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 828, 에피코트 834, 에피코트 1001, 에피코트 1004, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교사 제조의 에피클론 840, 에피클론 850, 에피클론 1050, 에피클론 2055, 도토 가세이사 제조의 에피토토 YD-011, YD-013, YD-127, YD-128, 다우 케미컬사 제조의 D.E.R.317, D.E.R.331, D.E.R.661, D.E.R.664, 시바 스페셜티 케미컬즈사의 아랄다이드 6071, 아랄다이드 6084, 아랄다이드 GY250, 아랄다이드 GY260, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ESA-011, ESA-014, ELA-115, ELA-128, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R.330, A.E.R.331, A.E.R.661, A.E.R.664 등(모두 상품명)의 비스페놀 A형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 YL903, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교사 제조의 에피클론 152, 에피클론 165, 도토 가세이사 제조의 에피토토 YDB-400, YDB-500, 다우 케미컬사 제조의 D.E.R.542, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이드 8011, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ESB-400, ESB-700, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R.711, A.E.R.714 등(모두 상품명)의 브롬화 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 152, 에피코트 154, 다우 케미컬사 제조의 D.E.N.431, D.E.N.438, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교사 제조의 에피클론 N-730, 에피클론 N-770, 에피클론 N-865, 도토 가세이사 제조의 에피토토 YDCN-701, YDCN-704, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이드 ECN 1235, 아랄다이드 ECN 1273, 아랄다이드 ECN 1299, 아랄다이드 XPY 307, 닛본 가야꾸사 제조의 EPPN-201, EOCN-1025, EOCN-1020, EOCN-104S, RE-306, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ESCN-195X, ESCN-220, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R.ECN-235, ECN-299 등(모두 상품명)의 노볼락형 에폭시 수지; 다이닛본 잉크 가가꾸 고교사 제조의 에피클론 830, 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 807, 도토 가세이사 제조의 에피토토 YDF-170, YDF-175, YDF-2004, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이드 XPY 306 등(모두 상품명)의 비스페놀 F형 에폭시 수지; 도토 가세이사 제조의 에피토토 ST-2004, ST-2007, ST-3000(상품명) 등의 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 604, 도토 가세이사 제조의 에피토토 YH-434, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이드 MY720, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ELM-120 등(모두 상품명)의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이드 CY-350(상품명) 등의 히단토인형 에폭시 수지; 다이셀 가가꾸 고교사 제조의 셀록사이드 2021, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이드 CY175, CY179 등(모두 상품명)의 지환식 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 YL-933, 다우 케미컬사 제조의 T.E.N., EPPN-501, EPPN-502 등(모두 상품명)의 트리히드록시페닐메탄형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 YL-6056, YX-4000, YL-6121(모두 상품명) 등의 비크실레놀형 또는 비페놀형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합물; 닛본 가야꾸사 제조 EBPS-200, 아사히텐카 고교사 제조 EPX-30, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교사 제조의 EXA-1514(상품명) 등의 비스페놀 S형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 157S(상품명) 등의 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 YL-931, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이드 163 등(모두 상품명)의 테트라페닐올에탄형 에폭시 수지; 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 아랄다이드 PT810, 닛산 가가꾸 고교사 제조의 TEPIC 등(모두 상품명)의 복소환식 에폭시 수지; 닛본 유시사 제조 브렘머 DGT 등의 디글리시딜프탈레이트 수지; 도토 가세이사 제조 ZX-1063 등의 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지; 신닛테쯔 가가꾸사 제조 ESN-190, ESN-360, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교사 제조의 HP-4032, EXA-4750, EXA-4700 등의 나프탈렌기 함유 에폭시 수지; 다이닛본 잉크 가가꾸 고교사 제조 HP-7200, HP-7200H 등의 디시클로펜타디엔 골격을

갖는 에폭시 수지; 닛본 유시사 제조 CP-50S, CP-50M 등의 글리시딜 메타아크릴레이트 공중합체 에폭시 수지; 또한 시클로헥실말레이미드와 글리시딜메타아크릴레이트의 공중합 에폭시 수지; 에폭시 변성 폴리부타디엔 고무 유도체(예를 들면 다이셀 가가꾸 고교제 PB-3600 등), CTBN 변성 에폭시 수지(예를 들면 도토 가세이사 제조의 YR-102, YR-450 등) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 에폭시 수지는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 특히 노불락형 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

<67> 상기 다관능 옥세탄 화합물 (E-2)로서는 비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르, 비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르, 1,4-비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트나 이들의 올리고머 또는 공중합체 등의 다관능 옥세탄류 외에, 옥세탄과 노불락 수지, 폴리(p-히드록시스티렌), 카르도형 비스페놀류, 칼릭스아렌류, 칼릭스레조르 신아렌류, 또는 실세스퀴옥산 등의 수산기를 갖는 수지와와의 에테르화물 등을 들 수 있다. 그 밖에, 옥세탄환을 갖는 불포화 단량체와 알킬(메트)아크릴레이트와의 공중합체 등도 들 수 있다.

<68> 상기 분자 중에 2개 이상의 환상 티오에테르기를 갖는 화합물로서는 예를 들면 재팬 에폭시 레진사 제조의 비스페놀 A형 에피솔피드 수지 YL7000 등을 들 수 있다. 또한, 동일한 합성 방법을 이용하여 노불락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 치환한 에피솔피드 수지 등도 사용할 수 있다.

<69> 이러한 환상 (티오)에테르 (E)의 배합량은 상기 불포화기 함유 카르복실산 수지의 카르복실기 1 당량에 대하여 0.6 내지 2.0 당량, 바람직하게는 0.8 내지 1.5 당량이 되는 범위이다. 환상 (티오)에테르 (E)의 배합량이 상기 범위보다 적은 경우, 카르복실기가 남아 내열성, 내알칼리성, 전기 절연성 등이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 상기 범위를 초과한 경우, 저분자량의 환상 (티오)에테르 (E)가 잔존함으로써 도막의 강도 등이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

<70> 상기 환상 (티오)에테르 화합물 (E)을 사용하는 경우, 열경화 촉매를 함유하는 것이 바람직하다. 그와 같은 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 히드라지드, 세박산 히드라지드 등의 하이드라진 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 등, 또한 시판되는 것으로서는 예를 들면 시코쿠 가세이 고교사 제조의 2MZ-A, 2MZ-OK, 2PHZ, 2P4BHZ, 2P4 MHZ(모두 이미다졸계 화합물의 상품명), 산 아프로사 제조의 U-CAT3503X, U-CAT3502X(모두 디메틸아민의 블록이소시아네이트 화합물의 상품명), DBU, DBN, U-CATSA102, U-CAT5002(모두 이환식 아민인 화합물 및 그의 염) 등이 있다. 특히, 이들에 한정되는 것은 아니며, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열경화 촉매, 또는 에폭시기 및(또는) 옥세타닐기와 카르복실기의 반응을 촉진하는 것이면 바람직하고, 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 밀착성 부여제로서도 기능하는 구아나민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 펄라민, 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 있고, 바람직하게는 이들 밀착성 부여제로서도 기능하는 화합물을 상기 열경화 촉매와 병용한다.

<71> 열경화 촉매의 배합량은 통상적인 양적 비율로 충분하고, 예를 들면 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A) 또는 환상 (티오)에테르 화합물 (E) 100 질량부에 대하여 0.1 내지 20 질량부, 바람직하게는 0.5 내지 15.0 질량부의 비율이다.

<72> 또한, 본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물은 상기 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A)의 합성이나 조성물의 조정을 위해, 또는 기관이나 캐리어 필름에 도포하기 위한 점도 조정을 위해 유기 용제를 사용할 수 있다.

<73> 이러한 유기 용제로서는 케톤류, 방향족 탄화수소류, 글리콜 에테르류, 글리콜 에테르 아세테이트류, 에스테르류, 알코올류, 지방족 탄화수소, 석유계 용제 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 메틸 에틸 케톤, 시클로헥산 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 셀로솔브, 메틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 카르비톨, 메틸 카르비톨, 부틸 카르비톨, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 디에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 등의 글리콜 에테르류; 디프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 에틸에테

르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 부틸에테르 아세테이트 등의 글리콜 에테르 아세테이트류; 아세트산에틸, 아세트산부틸 및 상기 글리콜 에테르류의 아세트산 에스테르화물 등의 에스테르류; 에탄올, 프로판올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 등의 알코올류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소; 석유 에테르, 석유 나프타, 수소 첨가 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등이다.

<74> 이러한 유기 용제는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 이용된다.

<75> 본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물은, 추가로 필요에 따라 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 아이오딘 그린, 디스아조엘로우, 크리스탈바이올렛, 산화티탄, 카본 블랙, 나프탈렌 블랙 등의 공지 관용의 착색제, 히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, t-부틸카테콜, 피로갈롤, 페노티아진 등의 공지 관용의 열 중합금지제, 미분 실리카, 유기 벤토나이트, 몬모릴로나이트 등의 공지 관용의 증점제, 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및(또는) 레벨링제, 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제 등과 같은 공지 관용의 첨가제류를 배합할 수 있다.

<76> 본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물은 예를 들면 상기 유기 용제로 도포 방법에 적합한 점도로 조정하고, 기재 상에 딥 코팅법, 플로우 코팅법, 롤 코팅법, 바 코팅법, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법 등의 방법에 의해 도포하고, 약 60 내지 100 ℃의 온도에서 조성물 중에 포함되는 유기 용제를 휘발 건조(가건조)시킴으로써 무점성의 도막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 조성물을 캐리어 필름 상에 도포하고, 건조시켜 필름으로서 권취한 것을 기재 상에 접합시킴으로써 수지 절연층을 형성할 수 있다. 그 후, 접촉식(또는 비접촉 방식)에 의해 패턴을 형성한 포토마스크를 통해 선택적으로 활성 에너지선에 의해 노광하고, 미노광부를 회알칼리 수용액(예를 들면 0.3 내지 3% 탄산소다 수용액)에 의해 현상하여 레지스트 패턴이 형성된다. 또한, 예를 들면 약 140 내지 180 ℃의 온도로 가열하여 열 경화시킴으로써, 상기 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A)의 카르복실기와 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및(또는) 환상 티오에테르기를 갖는 열 경화성 성분 (E)이 반응하여 내열성, 내약품성, 내흡습성, 밀착성, 전기 특성 등의 여러 특성이 우수한 경화 도막을 형성할 수 있다.

<77> 상기 기재로서는 종이 페놀, 종이 에폭시, 유리천 에폭시, 유리 폴리이미드, 유리천/부직포 에폭시, 유리천/종이 에폭시, 합성 섬유 에폭시, 불소·폴리에틸렌·PP0·시아네이트 에스테르 등을 이용한 고주파 회로용 동박 적층판 등의 재질을 이용한 것으로 모든 등급(FR-4 등)의 동박 적층판, 기타 폴리이미드 필름, PET 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼판 등을 들 수 있다.

<78> 본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포한 후에 행하는 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 방법 및 노즐로부터 지지체에 분무하는 방식)을 이용하여 행할 수 있다.

<79> 이하와 같이 본 발명의 광 경화성 수지 조성물을 도포하고, 휘발 건조한 후, 얻어진 도막에 대하여 노광(활성 에너지선의 조사)을 행한다. 도막은 노광부(활성 에너지선에 의해 조사된 부분)이 경화된다.

<80> 상기 활성 에너지선 조사에 이용되는 노광기로서는 직접 묘화 장치(예를 들면 컴퓨터로부터의 CAD 데이터에 의해 직접 레이저로 화상을 그리는 레이저 다이렉트 이미징 장치)를 사용할 수 있다. 활성 에너지선으로서 최대 파장이 350 nm 내지 420 nm의 범위에 있는 레이저광을 이용하고 있으면 가스 레이저, 고체 레이저 모두 바람직하다. 또한, 그 노광량은 막 두께 등에 따라 다르지만, 일반적으로는 2 내지 100 mJ/cm², 바람직하게는 5 내지 60 mJ/cm², 더욱 바람직하게는 10 내지 30 mJ/cm²의 범위 내로 할 수 있다. 상기 직접 묘화 장치로서는 예를 들면 펜텍스사 제조, 히타치비어메카닉스사 제조, 볼 세미컨덕터사에서 제조한 것 등을 사용할 수 있고, 어느 장치를 사용하여도 좋다.

<81> 상기 현상 방법으로서의 딥핑법, 샤워법, 분무법, 브러시법 등에 의할 수 있고, 현상액으로서의 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.

<82> (실시예)

<83> 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아님은 물론이다.

<84> <불포화기 함유 카르복실산 수지의 합성>

<85> 합성예 1

- <86> 교반기, 온도계, 환류 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 1 리터의 분리 플라스크에, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(다이닛본 잉크 가가꾸사 제조, 에피클론 N-680, 연화점 78 ℃, 에폭시 당량 215) 215 g, 및 탈수 건조한 카르비톨 아세테이트 112.3 g을 가하고, 90 ℃로 가열 및 교반하여 용해시켰다. 다음으로, 일단 60 ℃까지 냉각하고, 아크릴산 72 g, 트리페닐포스핀 1.0 g, 메틸히드로퀴논 0.2 g을 첨가하여 95 ℃에서 16 시간 반응시켜 산가가 0.2 mgKOH/g인 반응 생성물을 얻었다. 여기에 테트라히드로무수프탈산 91.2 g을 넣고, 85 ℃로 가열하고, 8 시간 반응시켰다.
- <87> 이 반응 용액에 이데미쓰 세끼유 가가꾸사 제조의 이프졸 #150 112.3 g을 첨가하고, 약 60 ℃로 유지하였다. 추가로, 미리 통상법에 의해 펜타에리트리톨 1몰(298 g)과 이소포론 디이소시아네이트 1몰(222 g)을 반응시킨 하프우레탄 15.6 g을 탈탄산에 의한 발포에 주의하면서 약 1 시간에 걸쳐 서서히 적하 및 반응시켰다. 추가로, 80 ℃까지 가열하고, 1 시간 반응시킨 후 꺼내었다.
- <88> 이와 같이 하여 얻어진 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A) 용액은 바니시 산가가 52.1 mgKOH/g, 이중 결합 당량(고형분 환산치)가 358, 불휘발분이 63.6 질량%였다. 이 수지 용액을 이하 (A-1) 바니시라 칭한다.
- <89> <불포화기 함유 카르복실산 수지의 합성>
- <90> 합성예 2
- <91> 교반기, 온도계, 환류 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 분리 플라스크에, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(다이닛본 잉크 가가꾸사 제조, 에피클론 N-680, 연화점 78 ℃, 에폭시 당량 215) 215 g, 및 탈수 건조한 카르비톨 아세테이트 128.1 g을 첨가하고, 90 ℃로 가열 및 교반하여 용해시켰다. 다음으로, 일단 60 ℃까지 냉각하고, 아크릴산 72 g, 트리페닐포스핀 1.0 g, 메틸히드로퀴논 0.2 g을 첨가하여 95 ℃에서 16 시간 반응시켜 산가가 0.2 mgKOH/g인 반응 생성물을 얻었다. 여기에 테트라히드로무수프탈산 91.2 g을 넣고, 85 ℃로 가열하고, 8 시간 반응시켰다.
- <92> 이 반응 용액에, 이데미쓰 세끼유 가가꾸사 제조의 이프졸 #150 128.1 g을 첨가하고, 약 60 ℃로 유지하였다. 추가로, 미리 통상법에 의해 펜타에리트리톨 1몰(298 g)과 이소포론 디이소시아네이트 1몰(222 g)을 반응시킨 하프우레탄 31.2 g을 탈탄산에 의한 발포에 주의하면서 약 1 시간에 걸쳐 서서히 적하 및 반응시켰다. 추가로, 80 ℃까지 가열하고, 1 시간 반응시킨 후 꺼내었다.
- <93> 이와 같이 하여 얻어진 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A) 용액은 바니시 산가가 51.2 mgKOH/g, 이중 결합 당량(고형분 환산치)이 347, 불휘발분이 61.5 질량%였다. 이 수지 용액을 이하 (A-2) 바니시라 칭한다.
- <94> <불포화기 함유 카르복실산 수지의 합성>
- <95> 합성예 3
- <96> 교반기, 온도계, 환류 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 분리 플라스크에, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(다이닛본 잉크 가가꾸사 제조, 에피클론 N-680, 연화점 78 ℃, 에폭시 당량 215) 215 g, 및 탈수 건조한 카르비톨 아세테이트 126.3 g을 첨가하고, 90 ℃로 가열 및 교반하여 용해시켰다. 다음으로, 일단 60 ℃까지 냉각하고, 아크릴산 72 g, 트리페닐포스핀 1.0 g, 메틸히드로퀴논 0.2 g을 첨가하여 95 ℃에서 16 시간 반응시켜 산가가 0.2 mgKOH/g인 반응 생성물을 얻었다. 여기에 테트라히드로무수프탈산 101.3 g을 넣고, 85 ℃로 가열하고, 8 시간 반응시켰다.
- <97> 이 반응 용액에, 이데미쓰 세끼유 가가꾸사 제조의 이프졸 #150 126.3 g을 첨가하고, 약 60 ℃로 유지하였다. 추가로, 쇼와 덴코사 제조의 카렌즈 BEI(1,1-(비스아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트) 23.9 g을 탈탄산에 의한 발포에 주의하면서 약 1 시간에 걸쳐 서서히 적하 및 반응시켰다. 추가로, 80 ℃까지 가열하고, 1 시간 반응시킨 후 꺼내었다.
- <98> 이와 같이 하여 얻어진 불포화기 함유 카르복실산 수지 (A) 용액은 바니시 산가가 47.8 mgKOH/g, 이중 결합 당량(고형분 환산치)이 343.5, 불휘발분이 62.0 질량%였다. 이 수지 용액을 이하 (A-3) 바니시라 칭한다.
- <99> <분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 합성>
- <100> 합성예 4
- <101> 교반기, 온도계, 환류 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 분리 플라스크에, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지의 에피클론 N-680(다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조, 에폭시 당량=215 g/당량) 215부를 넣

고, 카르비톨 아세테이트 266.5부를 첨가하여 가열 용해시켰다. 이 수지 용액에 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.05부와 반응 촉매로서 트리페닐포스핀 1.0부를 첨가하였다. 이 혼합물을 85 내지 95 ℃로 가열하고, 아크릴산 72부를 서서히 적하하고 24 시간 반응시켰다. 이 에폭시 아크릴레이트에 미리 이소포론 디이소시아네이트와 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트를 1:1몰로 반응시킨 하프우레탄 208부를 서서히 적하하고, 60 내지 70 ℃에서 4 시간 반응시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 분자 중에 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 (C)인 에폭시 우레탄 아크릴레이트 바니시(불휘발분=65 질량%)를 이하 (C-1) 바니시라 칭한다.

<102> 비교 합성예 1

<103> 교반기, 온도계, 환류 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 분리 플라스크에, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지의 에피클론 N-680(다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주)제, 에폭시 당량=215) 215부를 넣고, 카르비톨 아세테이트 110.3부를 가하여 가열 용해시켰다. 이 수지 용액에 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.05부와 반응 촉매로서 트리페닐포스핀 1.0부를 첨가하였다. 이 혼합물을 85 내지 95 ℃로 가열하고, 아크릴산 72부를 서서히 적하하고 24 시간 반응시켜 산가가 0.2 mgKOH/g인 반응 생성물을 얻었다. 여기에 테트라히드로무수프탈산 91.2 g을 넣고, 85 ℃로 가열하고, 8 시간 반응시켰다. 이 용액에 이데미쓰 세끼유 가가꾸사 제조의 이프졸 #150 110.3 g을 첨가하고 꺼내었다.

<104> 이와 같이 하여 얻어진 불포화기 함유 카르복실산 수지 용액은 바니시 산가가 57.9 mgKOH/g, 이중 결합 당량이 378, 불휘발분이 65.0 질량%였다. 이 수지 용액을 이하 (R-1) 바니시라 칭한다.

<105> <i>선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물의 조장

<106> 상기 합성예 1 내지 4 및 비교 합성예 1의 수지 용액을 이용하여 하기 표 1에 나타내는 다양한 성분과 함께 표 1에 나타내는 비율(질량부)로 배합하고, 교반기로 예비 혼합한 후, 3개 를 밀로 혼련하여 i선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 제조하였다. 여기서, 얻어진 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물의 분산도를 에릭센사 제조의 그라인드미터에 의한 입도 측정으로 평가한 결과 15 μm 이하였다.

<107> <i>선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물

표 1

	실시예				비교예
	1	2	3	4	1
(A-1) 바니시	1 5 5		—	—	—
(A-2) 바니시	—	1 5 5	—	1 5 5	—
(A-3) 바니시	—	—	1 5 5		—
(R-1) 바니시	—	—	—	—	1 5 5
광중합 개시제 (B-1) * ¹	1	1	1	—	1
광중합 개시제 (B-2) * ²	6	6	6	6	6
광중합 개시제 (B-3) * ³	0. 6	0. 6	0. 6	0. 6	0. 6
광중합 개시제 (B-4) * ⁴	—	—	—	0. 8	0. 6
(C-1) 바니시	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0
화합물 C (C-2) * ⁵	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5
화합물 C (C-3) * ⁶	5	5	5	5	5
충전제 (D-1) * ⁷	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0
열경화성 성분 (E-1) * ⁸	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5
열경화성 성분 (E-2) * ⁹	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0
프탈로시아닌 블루	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3
황색 안료* ¹⁰	0. 7	0. 7	0. 7	0. 7	0. 7
미분 멜라민	5	5	5	5	5
실리콘계 소포제	3	3	3	3	3
DPM* ¹¹	5	5	5	5	5
* 1: 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산텐-9-온 * 2: 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노아미노프로판-1-온 * 3: 2,4-디에틸티오크산톤 * 4: 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조의 이루가큐어 OXE02 * 5: 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 * 6: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 * 7: 황산바륨(사카이 가가꾸 고교사 제조의 B-30) * 8: 페놀 노볼락형 에폭시 수지의 75 질량% 바니시(닛본 가야꾸사 제조의 EPPN-201을 카르비톨 아세테이트에 불휘발분이 75 질량%가 되도록 용해시킨 바니시) * 9: 비크실레놀형 에폭시 수지(제펜 에폭시 레진사 제조의 YX-4000) * 10: 안트라퀴논계 황색 안료 * 11: 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트					

<108>

<109>

<h선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물의 조장

<110>

상기 합성예 1 내지 4 및 비교 합성예 1의 수지 용액을 이용하여 하기 표 2에 나타내는 다양한 성분과 함께 표 2에 나타내는 비율(질량부)로 배합하고, 교반기로 예비 혼합한 후, 3개 롤 밀로 혼련하여 h선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 제조하였다. 여기서, 얻어진 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물의 분산도를 에릭센사 제조의 그라인트미터에 의한 입도 측정으로 평가한 결과 15 μm 이하였다.

<111>

<h선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물>

표 2

	실시에				비교예 2
	5	6	7	8	
(A-1) 바니시	1 5 5		—	1 5 5	—
(A-2) 바니시	—	1 5 5	—	—	—
(A-3) 바니시	—	—	1 5 5	—	—
(R-1) 바니시	—	—	—	—	1 5 5
광중합 개시제 (B-1) * ¹	2	2	2	—	2
광중합 개시제 (B-2) * ²	1 2	1 2	1 2	1 2	1 2
광중합 개시제 (B-3) * ³	0. 6	0. 6	0. 6	0. 6	0. 6
광중합 개시제 (B-5) * ⁴	0. 6	0. 6	0. 6	0. 6	0. 6
광중합 개시제 (B-6) * ⁵	—	—	—	2	—
(C-1) 바니시	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0
화합물 C (C-2) * ⁶	2 5	2 5	2 5	2 5	2 5
화합물 C (C-3) * ⁷	5	5	5	5	5
충전제 (D-1) * ⁸	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0	1 3 0
열경화성 성분 (E-1) * ⁹	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5
열경화성 성분 (E-2) * ¹⁰	3 0	3 0	3 0	3 0	3 0
프탈로시아닌 블루	0. 9	0. 9	0. 9	0. 9	0. 9
황색 안료* ¹¹	2. 3	2. 3	2. 3	2. 3	2. 3
미분 멜라민	5	5	5	5	5
실리콘계 소포제	3	3	3	3	3
DPM * ¹²	5	5	5	5	5
이프졸 1 5 0 * ¹³	5	5	5	5	5
* 1: 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산텐-9-온 * 2: 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노아미노프로판-1-온 * 3: 2,4-디에틸티오크산톤 * 4: 4,4'-비스디에틸아미노벤조페논 * 5: 시바 스페셜티 케미컬즈 제조의 이루가큐어 OXE01 * 6: 디펜타에리트릴 헥사아크릴레이트 * 7: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 * 8: 황산바륨(사카이 가가꾸 고교사 제조의 B-30) * 9: 페놀 노블락형 에폭시 수지의 75 질량% 바니시(닛본 가야꾸사 제조의 EPPN-201을 카르비톨 아세테이트에 불휘발분이 75 질량%가 되도록 용해시킨 바니시) * 10: 비크실레놀형 에폭시 수지(제펜 에폭시 레진사 제조의 YX-4000) * 11: 안트라퀴논계 황색 안료 * 12: 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 * 13: 이데미쓰 세끼유 가가꾸사 제조의 방향족계 유기 용제					

<112>

<113>

<메탈 할라이드 램프선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물의 조정

<114>

상기 합성예 1 내지 4 및 비교 합성예 1의 수지 용액을 이용하여 하기 표 3에 나타내는 다양한 성분과 함께 표 3에 나타내는 비율(질량부)로 배합하고, 교반기로 예비 혼합한 후, 3개 롤 밀로 혼련하여 메탈 할라이드 램프선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 제조하였다. 여기서, 얻어진 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물의 분산도를 에릭센사 제조의 그라인드미터에 의한 입도 측정으로 평가한 결과 15 μm 이하였다.

<115>

<메탈 할라이드 램프선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물

표 3

	실시에			비교예 3
	9	10	11	
(A-1)바니시	155	—	—	—
(A-2)바니시	—	155	—	—
(A-3)바니시	—	—	155	—
(R-1)바니시	—	—	—	155
광중합 개시제 (B-1) * ¹	0.25	0.25	0.25	0.25
광중합 개시제 (B-2) * ²	10	10	10	10
광중합 개시제 (B-3) * ³	0.6	0.6	0.6	0.6
(C-1)바니시	20	20	20	20
화합물 C (C-2) * ⁴	25	25	25	25
화합물 C (C-3) * ⁵	5	5	5	5
충전제 (D-1) * ⁶	130	130	130	130
열경화성 성분 (E-1) * ⁷	15	15	15	15
열경화성 성분 (E-2) * ⁸	30	30	30	30
프탈로시아닌 블루	0.3	0.3	0.3	0.3
황색 안료* ⁹	0.7	0.7	0.7	0.7
미분 멜라민	5	5	5	5
실리콘계 소포제	3	3	3	3
DPM* ¹⁰	5	5	5	5
이프졸 150 * ¹¹	5	5	5	5
* 1: 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산텐-9-온 * 2: 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노아미노프로판-1-온 * 3: 2,4-디에틸티오크산톤 * 4: 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 * 5: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 * 6: 황산바륨(사카이 가가꾸 고교사 제조의 B-30) * 7: 페놀 노블락형 에폭시 수지의 75 질량% 바니시(닛본 가야꾸사 제조의 EPPN-201을 카르비톨 아세테이트에 불휘발분이 75 질량%가 되도록 용해시킨 바니시) * 8: 비크실레놀형 에폭시 수지(제펜 에폭시 레진사 제조의 YX-4000) * 9: 안트라퀴논계 황색 안료 * 10: 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 * 11: 이테미쓰 세키유 가가꾸사 제조의 방향족계 유기 용제				

성능 평가:

<감도>

이와 같이 하여 제조한 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 3의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 동박 적층판 FR-4의 동박을 모두 제거한 예칭 아웃 기판에 스크린 인쇄법으로 건조막 두께가 약 20 μm 이 되도록 전면 도포하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분간 건조하여 무점성 도막을 얻었다.

실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 i선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포 및 건조한 기판 상에 코닥 No.2의 스텝 타블렛을 밀착시키고, 적산 광량이 50 mJ/cm^2 가 되도록 오르보테크사 제조의 i선용 레이저 다이렉트 이미징 장치(Paragon 8000)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상한 후, 스텝 타블렛으로부터 얻어진 단수로부터 감도를 평가하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.

실시예 5 내지 8 및 비교예 2의 h선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포 및 건조한 기판 상에 코닥 No.2의 스텝 타블렛을 밀착시키고, 적산 광량이 50 mJ/cm^2 가 되도록 펜텍스사 제조의 h선용 레이저 다이렉트 이미징 장치(DI- μ 10)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상한 후, 스텝 타블렛으로부터 얻어진 단수로부터 감도를 평가하였다. 그 결과를 표 5에 나타내었다.

실시예 9 내지 11 및 비교예 3의 메탈 할라이드 램프선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포 및 건조한 기판 상에 코닥 No.2의 스텝 타블렛을 밀착시키고, 적산 광량이 150 mJ/cm^2 가 되도록 오크 세이사꾸쇼사 제조의 노광기(GW-680)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상한 후, 스텝 타블렛으로부터 얻어진 단수로부터 감도를 평가하였다. 그 결과를 표 6에 나타내었다.

- <123> <해상성>
- <124> 상기와 마찬가지로, 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 3의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 동박 적층판 FR-4의 동박을 모두 제거한 에칭 아웃 기판에, 스크린 인쇄법으로 건조막 두께가 약 20 μm 이 되도록 전면 도포하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분간 건조하여 무점성 도막을 얻었다.
- <125> 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 i선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포 및 건조한 기판 상에 라인/스페이스가 각각 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 μm 인 패턴이 그려져 있는 포토마스크를 밀착시키고, 적산 광량이 50 mJ/cm^2 가 되도록 오르보테크사 제조의 i선용 레이저 다이렉트 이미징 장치(Paragon 8000)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상한 후, 화상이 남은 최소 라인폭을 육안으로 평가하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.
- <126> 실시예 5 내지 8 및 비교예 2의 h선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포 및 건조한 기판 상에, 라인/스페이스가 각각 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 μm 인 패턴이 그려져 있는 포토마스크를 밀착시키고, 적산 광량이 50 mJ/cm^2 가 되도록 펜텍스사 제조의 h선용 레이저 다이렉트 이미징 장치(DI- μ 10)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상한 후, 화상이 남은 최소 라인폭을 육안으로 평가하였다. 그 결과를 표 5에 나타내었다.
- <127> 실시예 9 내지 11 및 비교예 3의 메탈 할라이드 램프선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포 및 건조한 기판 상에, 라인/스페이스가 각각 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 μm 인 패턴이 그려져 있는 포토마스크를 밀착시키고, 적산 광량이 150 mJ/cm^2 가 되도록 오크 세이사꾸쇼사 제조의 노광기(GW-680)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상한 후, 화상이 남은 최소 라인폭을 육안으로 평가하였다. 그 결과를 표 6에 나타내었다.
- <128> <도막 특성 평가 기판의 제조>
- <129> 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 3의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을, 회로 형성된 동박 적층판 FR-4에 스크린 인쇄법으로 건조막 두께가 약 20 μm 이 되도록 전면 도포하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분간 건조하여 무점성 도막을 얻었다.
- <130> 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 i선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포 및 건조한 기판 상에, 원하는 회로 패턴이 그려진 포토마스크를 밀착시키고, 적산 광량이 50 mJ/cm^2 가 되도록 오르보테크사 제조의 i선용 레이저 다이렉트 이미징 장치(Paragon 8000)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상하여 도막 특성 평가용 기판을 제조하였다.
- <131> 마찬가지로, 실시예 5 내지 8 및 비교예 2의 h선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포 및 건조한 기판 상에, 원하는 회로 패턴이 그려진 포토마스크를 밀착시키고, 적산 광량이 50 mJ/cm^2 가 되도록 펜텍스사 제조의 h선용 레이저 다이렉트 이미징 장치(DI- μ 10)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상하여 도막 특성 평가용 기판을 제조하였다.
- <132> 실시예 9 내지 11 및 비교예 3의 메탈 할라이드 램프선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포 및 건조한 기판 상에, 원하는 회로 패턴이 그려진 포토마스크를 밀착시키고, 적산 광량이 150 mJ/cm^2 가 되도록 오크 세이사꾸쇼사 제조의 노광기(GW-680)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상하여 도막 특성 평가용 기판을 제조하였다.
- <133> (땀납 내열성)
- <134> 상기와 같이 하여 얻어진 각 평가 기판에 로진계 플럭스를 도포하고, 미리 260 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 땀납조에 30초간 침지하고, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르로 플럭스를 세정한 후, 육안에 의한 레지스트층의 부풀음·박리·변색에 대하여 평가하였다. 그 결과를 각각 표 4, 표 5, 및 표 6에 나타내었다.
- <135> ○: 전혀 변화가 보이지 않는 것
- <136> △: 아주 조금 변화된 것
- <137> ×: 도막에 부풀음, 박리가 있는 것

- <138> (무전해 금도금 내성)
- <139> 상기와 같이 하여 얻어진 각 평가 기판을 30 ℃의 산성 탈지액(닛본 맥더미드사 제조의 Metex L-5B의 20 vol% 수용액)에 3분간 침지하여 탈지하고, 이어서 유수 중에 3분간 침지하여 수세하였다. 이 평가 기판을 14.3 중량% 과황산암모늄 수용액에 실온에서 3분간 침지하여 소프트 에칭을 행하고, 이어서 유수 중에 3분간 침지하여 수세하였다. 10 vol% 황산 수용액에 실온에서 시험 기판을 1분간 침지한 후, 유수 중에 30초 내지 1분간 침지하여 수세하였다. 이 평가 기판을 30 ℃의 촉매액(멜텍스사 제조, 멜플레이트 액티베이터 350의 10 vol% 수용액)에 7분간 침지하고, 촉매 부여를 행한 후, 유수 중에 3분간 침지하여 수세하였다. 촉매 부여를 행한 평가 기판을, 85 ℃의 니켈 도금액(멜텍스사 제조, 멜플레이트 Ni-865M의 20 vol% 수용액, pH 4.6)에 20분간 침지하여 무전해 니켈 도금을 행하였다. 10 vol% 황산 수용액에 실온에서 평가 기판을 1분간 침지한 후, 유수 중에 30초 내지 1분간 침지하여 수세하였다. 이어서, 평가 기판을 95 ℃의 금도금액(멜텍스사 제조, 오우로 렉트로레스 UP 15 vol%와 시안화금칼륨 3 vol%의 수용액, pH 6)에 10분간 침지하여 무전해 금도금을 행한 후, 유수 중에 3분간 침지하여 수세하고, 추가로 60 ℃의 온수에 3분간 침지하여 수세하였다. 충분히 수세한 후, 물을 잘 빼고, 건조하여 무전해 금도금을 한 평가 기판을 얻었다. 이와 같이 하여 무전해 금도금을 한 평가 기판을 이용하여 셀로판 점착 테이프에 의한 박리 테스트를 행하여 도막의 박리·변색에 대하여 다음 기준으로 평가하였다. 그 결과를 각각 표 4, 표 5, 및 표 6에 나타내었다.
- <140> ○: 전혀 변화가 보이지 않음.
- <141> △: 도막이 아주 조금 박리되었고, 또는 변색이 보였음.
- <142> ×: 도막에 박리가 보임.
- <143> <전기 절연성>
- <144> 상기와 마찬가지로, 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 3의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 IPC B-25 빗형 전극 B 쿠폰이 형성된 동박 적층판 FR-4 기판에 스크린 인쇄법으로 건조막 두께가 약 20 μm 가 되도록 전면 도포하고, 80 ℃에서 15분간 건조하여 무점성 도막을 얻었다.
- <145> 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 i선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포 및 건조한 기판 상에, 원하는 회로 패턴이 그려진 포토마스크를 밀착시키고, 적산 광량이 50 mJ/cm^2 가 되도록 오르보텍스사 제조의 i선용 레이저 다이렉트 이미징 장치(Paragon 8000)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상하여 도막 특성 평가용 기판을 제조하였다.
- <146> 마찬가지로, 실시예 5 내지 8 및 비교예 2의 h선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포·건조한 기판 상에, 원하는 회로 패턴이 그려진 포토마스크를 밀착시키고, 적산 광량이 50 mJ/cm^2 가 되도록 펜텍스사 제조의 h선용 레이저 다이렉트 이미징 장치(DI- μ 10)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상하여 도막 특성 평가용 기판을 제조하였다.
- <147> 실시예 9 내지 11 및 비교예 3의 메탈 할라이드 램프선용 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물을 도포 및 건조한 기판 상에, 원하는 회로 패턴이 그려진 포토마스크를 밀착시키고, 적산 광량이 150 mJ/cm^2 가 되도록 오크 셰이사꾸쇼사 제조의 노광기(GW-680)로 전면 노광하고, 1 중량%의 Na_2CO_3 수용액에 의해 분무압 0.2 MPa로 1분간 현상하여 도막 특성 평가용 기판을 제조하였다.
- <148> 이와 같이 하여 얻어진 평가 기판의 빗형 전극에 DC 5.5V의 바이어스 전압을 인가하고, 습도 85%, 온도 130 ℃에서 150 시간 방치한 후의 절연 저항치를 측정하였다. 그 결과를 각각 표 4, 표 5, 및 표 6에 나타내었다.

표 4

	실시예				비교예 1
	1	2	3	4	
감도 (코닥 N o. 2) 오르보테크사 제조 Paragon8000 50mJ / cm ²	7 단	8 단	7 단	8 단	4 단
해상성 (최소 라인폭 μm)	5 0	4 0	5 0	4 0	8 0
뱀납 내열성	○	○	○	○	×
무전해 금도금 내성	○	○	○	○	×
전기 절연성 (Ω)	1.0×10 ¹² 이상	1.0×10 ¹² 이상	1.0×10 ¹² 이상	1.0×10 ¹² 이상	8.0×10 ¹⁰

표 5

	실시예				비교예 2
	5	6	7	8	
감도 (코닥 N o. 2) 펜텍스사 제조 Paragon8000 50mJ / cm ²	7 단	8 단	7 단	7 단	4 단
해상성 (최소 라인폭 μm)	5 0	5 0	5 0	5 0	8 0
뱀납 내열성	○	○	○	○	×
무전해 금도금 내성	○	○	○	○	×
전기 절연성 (Ω)	1.0×10 ¹² 이상	1.0×10 ¹² 이상	1.0×10 ¹² 이상	1.0×10 ¹² 이상	8.0×10 ¹⁰

표 6

	실시예			비교예 3
	9	1 0	1 1	
감도 (코닥 N o. 2) 오크사 제조 Paragon8000 50mJ / cm ²	7 단	8 단	8 단	4 단
해상성 (최소 라인폭 μm)	5 0	5 0	5 0	8 0
뱀납 내열성	○	○	○	×
무전해 금도금 내성	○	○	○	×
전기 절연성 (Ω)	1.0×10 ¹² 이상	1.0×10 ¹² 이상	1.0×10 ¹² 이상	8.0×10 ¹⁰

상기 표 4, 표 5, 및 표 6에 나타내는 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 불포화기 함유 카르복실산 수지를 이용한 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물은 종래의 수지와 달리 고감도이고 해상성, 뱀납 내열성, 무전해 금도금 내성이 우수하다.

또한, 본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물은 광 중합 개시제 조성을 변경함으로써, i선이나 h선 등의 단색광에 대해서도, 또한 메탈 할라이드 램프 등의 자외선 광원에 대해서도 대응이 가능함을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 광 경화성 및 열 경화성 수지 조성물은 고감도이고 도막 특성이나 지축 건조성을 저하시키지 않는 점에서, 프린트 배선판 제조시의 작업성이 향상되고, 신뢰성이 높은 프린트 배선판을 저렴하게 제공하는 것이 가능해진다.

또한, 350 nm 내지 420 nm의 레이저 발진 광원에 의해 경화 가능한 점에서, 적색광 하 등의 특수 환경에서 사용할 필요가 없이 레이저 다이렉트 이미징 공법을 사용할 수 있고, 네가티브 패턴이 불필요해져 초기 생산성의 향상, 저비용화에 공헌할 수 있다.