



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0138286
(43) 공개일자 2020년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/028 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7030286
(22) 출원일자(국제) 2019년03월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/010702
(87) 국제공개번호 WO 2019/188376
국제공개일자 2019년10월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-065923 2018년03월29일 일본(JP)

(71) 출원인
다이요 잉키 세이조 가부시카이가이사
일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지
가부시카이가이사 닛폰 쇼쿠바이
일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1
(72) 발명자
쿠도, 도모야
일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시카이가이사 내
오카다, 가즈야
일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시카이가이사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이제형, 이석재

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 광경화성 열경화성 수지 조성물 및 드라이 필름 및 경화물, 그리고 프린트 배선판

(57) 요약

본 발명의 경화성 수지 조성물은 카르복실기 함유 감광성 수지, 광중합 개시제, 열경화성 화합물을 포함한다. 해당 카르복실기 함유 감광성 수지는 라디칼 중합성 중합체를 포함한다. 해당 라디칼 중합성 중합체는 베이스 폴리머인 중합체 중에, 말레이미드계 단량체 유래의 구성 단위, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단량체 유래의 구성 단위, 수산기를 갖는 단량체 유래의 구성 단위를 필수 단위로서 함유하고, 당해 베이스 폴리머인 중합체가 갖는 카르복실기에 대하여, 해당 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 단량체를 반응시켜 이루어지는 구조를 갖는다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/038 (2013.01)

H05K 3/28 (2013.01)

(72) 발명자

우에타, 치호

일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가
이샤 내

시마다, 사와코

일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가
이샤 내

이토, 노부히토

일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가
이샤 내

요시다, 마사토시

일본 5640034 오사카후 스이타시 니시 오타비쵸 5
반 8고 가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이 내

마에다, 노부히로

일본 5640034 오사카후 스이타시 니시 오타비쵸 5
반 8고 가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이 내

오츠키, 노부아키

일본 5640034 오사카후 스이타시 니시 오타비쵸 5
반 8고 가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이 내

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 카르복실기 함유 감광성 수지, (B) 광중합 개시제, (C) 열경화성 화합물을 포함하는 경화성 수지 조성물로서,

상기 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지가 라디칼 중합성 중합체를 포함하고, 해당 라디칼 중합성 중합체는 베이스 폴리머인 중합체 100질량% 중, 말레이미드계 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 60질량%, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 40질량%, 수산기를 갖는 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 40질량%를 필수 단위로서 함유하고, 상기 베이스 폴리머인 중합체가 갖는 카르복실기에 대하여, 해당 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 단량체를 반응시켜 이루어지는 구조를 갖는 것이며, 또한

다음 식 (1)에 의해 얻어지는 열처리 후 잔존율 X(질량%)와 다음 식 (2)에 의해 얻어지는 고형분 농도 Y(질량%)의 비율 X/Y로 나타내는 상대값이 0.95 이상인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

식 (1):

열처리 후 잔존율 X(질량%)={라디칼 중합성 중합체 0.3g(가열 건조 전의 질량)과 아세톤 2mL의 혼합물을 상압 200℃에서 30분 가열 건조하여 얻은 건조 혼합물의 질량(g)}/{라디칼 중합성 중합체의 가열 건조 전의 질량 0.3(g)}

식 (2):

고형분 농도 Y(질량%)={라디칼 중합성 중합체 0.3g(가열 건조 전의 질량)을 진공 하 160℃에서 1시간 30분 가열 건조시켜 얻은 고형분의 질량(g)}/{라디칼 중합성 중합체의 가열 건조 전의 질량 0.3(g)}

청구항 2

제1항에 기재된 경화성 수지 조성물이 필름 상에 도포, 건조되어 얻어지는 수지층을 갖는 것을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 3

제1항에 기재된 경화성 수지 조성물 또는 제2항에 기재된 드라이 필름의 수지층이 경화되어 있는 것을 특징으로 하는 경화물.

청구항 4

제3항에 기재된 경화물을 갖는 것을 특징으로 하는 프린트 배선판.

청구항 5

제3항에 기재된 경화물을 갖는 것을 특징으로 하는 전자 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알칼리 수용액에 가용인 라디칼 중합성 중합체를 포함하는 경화성 수지 조성물, 그의 드라이 필름 및 경화물, 그리고 전자 부품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프린트 배선판의 제조에 있어서의 솔더 레지스트 등의 영구 피막의 형성에, 일반적으로 경화성 수지 조성물이 채용되고 있다. 이러한 경화성 수지 조성물로서 드라이 필름형 조성물이나 액상 조성물이 개발되고 있다. 또한, 경화성 수지 조성물은 사진법(포토리소그래피)의 원리를 응용함으로써 미세 가공이 가능하다. 근년에는 환경 대책의 점에서 희박한 약알칼리 수용액으로 현상할 수 있는 알칼리 현상형이 주류가 되고 있다.

- [0003] 상기 경화성 수지 조성물은, 일반적으로 불포화 이중 결합을 갖는 프리폴리머, 중합성 모노머 및 광중합 개시제를 필수 성분으로 하고 있다. 광경화성 성분으로서 주로 사용되는 상기 프리폴리머로서는 폴리에스테르아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트 및 에폭시아크릴레이트 등의 아크릴레이트계 수지를 들 수 있다. 이들 아크릴레이트계 수지는 제조가 용이하고, 광경화성이 우수하다는 점에서 널리 사용되고 있으며, 예를 들어 분자 중에 2개의 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물과 분자 중에 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 반응시켜 얻어지는 불포화기 함유 폴리카르복실산 수지를 함유하는 수지 조성물은 알칼리 현상성, 내열성, 가요성 등의 중요 특성이 양호하다는 것이 알려져 있다(특허문헌 1 참조).
- [0004] 한편, 전자 부품의 경박단소화에 수반하는 프린트 배선판의 고밀도화에 대응하여, 반도체 패키지의 소형화나 다핀화가 실용화되어 양산화가 진행되고, 최근에는 QFP(쿼드 플랫 패키지)나 SOP(스몰 아웃라인 패키지)라고 불리는 반도체 패키지를 대신하여, 패키지 기판을 사용한 BGA(볼 그리드 어레이)나 CSP(칩 스케일 패키지) 등이 널리 채용되고 있다.
- [0005] 이러한 패키지 기판에서는 배선 패턴이 보다 고밀도로 서로 근접하여 형성되어 있기 때문에, 이러한 패키지 기판에 사용되는 솔더 레지스트 등의 영구 피막에는 더 높은 신뢰성(B-HAST 내성, PCT 내성, 내열성, 알칼리 현상성 등)이 요구되도록 되어 왔다. 그러나, 상술한 아크릴레이트계 수지는 에스테르 결합을 갖기 때문에 가수분해성이 높고, B-HAST 내성 등의 절연 신뢰성이 떨어진다는 문제가 있었다.
- [0006] 또한, 높은 내열성에 대한 요구에 따를 수 있는 감광성 수지로서, N-치환 말레이미드기와 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 폴리머가 검토되고 있다(예를 들어 특허문헌 2). 그러나, 이들 계의 감광성 수지에 있어서도, 내열성에 지나치게 중점을 두면 알칼리 현상성이 저하되거나 경화물에 무름이 발현되거나 할수도 있어 내열성, 알칼리 현상성 등의 특성의 밸런스에 개선의 여지가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2001-48495호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-62651호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그래서 본 발명의 목적은 알칼리 현상성, 경화성, 내열성 등의 특성을 유지하면서, B-HAST 내성 등의 절연 신뢰성이 우수한 경화성 수지 조성물, 그의 드라이 필름 및 경화물, 그리고 전자 부품을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 특정 카르복실기 함유 감광성 수지와 열경화성 화합물을 포함하는 수지 조성물이 우수한 알칼리 현상성, 내열성 등을 유지한 채 가요성의 부여, 나아가 우수한 B-HAST 내성 등의 절연 신뢰성을 갖는 경화물을 얻을 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0010] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지, (B) 광중합 개시제, (C) 열경화성 화합물을 포함하는 경화성 수지 조성물로서,
- [0011] 상기 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지가 라디칼 중합성 중합체를 포함하고, 해당 라디칼 중합성 중합체는 베이스 폴리머인 중합체 100질량% 중, 말레이미드계 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 60질량%, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 40질량%, 수산기를 갖는 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 40질량%를 필수 단위로서 함유하고, 상기 베이스 폴리머인 중합체가 갖는 카르복실기에 대하여, 해당 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 단량체를 반응시켜 이루어지는 구조를 갖는 것이며, 또한
- [0012] 다음 식 (1)에 의해 얻어지는 열처리 후 잔존율 X(질량%)와 다음 식 (2)에 의해 얻어지는 고형분 농도 Y(질량%)의 비율 X/Y로 나타내는 상대값이 0.95 이상인 것을 특징으로 한다.

- [0013] 식 (1):
- [0014] 열처리 후 잔존율 $X(\text{질량}\%) = \{\text{라디칼 중합성 중합체 } 0.3\text{g}(\text{가열 건조 전의 질량}) \text{과 아세톤 } 2\text{mL} \text{의 혼합물을 상압 } 200^{\circ}\text{C} \text{에서 } 30\text{분 가열 건조하여 얻은 건조 혼합물의 질량(g)} / \{\text{라디칼 중합성 중합체의 가열 건조 전의 질량 } 0.3(\text{g})\}$
- [0015] 식 (2):
- [0016] 고형분 농도 $Y(\text{질량}\%) = \{\text{라디칼 중합성 중합체 } 0.3\text{g}(\text{가열 건조 전의 질량}) \text{을 진공 하 } 160^{\circ}\text{C} \text{에서 } 1\text{시간 } 30\text{분 가열 건조시켜 얻은 고형분의 질량(g)} / \{\text{라디칼 중합성 중합체의 가열 건조 전의 질량 } 0.3(\text{g})\}$
- [0017] 본 발명의 드라이 필름은, 상기 경화성 수지 조성물을 필름 상에 도포, 건조하여 얻어지는 수지층을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 경화물은, 상기 경화성 수지 조성물 또는 상기 드라이 필름이 경화되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 전자 부품은, 상기 경화물을 갖는 것을 특징으로 하는 것이다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 알칼리 현상성, 경화성, 내열성, 절연 신뢰성이 우수하다. 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 프린트 배선판의 기재 상이나 반도체 소자의 부재 상에서 활성 에너지선을 조사함으로써 상기 경화물로서 가질 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명의 경화성 수지 조성물, 그의 드라이 필름 및 경화물, 그리고 전자 부품을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0022] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, (A) 카르복실기 함유 감광성 수지, (B) 광중합 개시제, (C) 열경화성 화합물을 포함하는 경화성 수지 조성물로서,
- [0023] 상기 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지가 라디칼 중합성 중합체를 포함하고, 해당 라디칼 중합성 중합체는 베이스 폴리머인 중합체 100질량% 중, 말레이미드계 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 60질량%, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 40질량%, 수산기를 갖는 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 40질량%를 필수 단위로서 함유하고, 상기 베이스 폴리머인 중합체가 갖는 카르복실기에 대하여, 해당 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 단량체를 반응시켜 이루어지는 구조를 갖는 것이며, 또한
- [0024] 다음 식 (1)에 의해 얻어지는 열처리 후 잔존율 $X(\text{질량}\%)$ 와 다음 식 (2)에 의해 얻어지는 고형분 농도 $Y(\text{질량}\%)$ 의 비율 X/Y 로 나타내는 상대값이 0.95 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 식 (1):
- [0026] 열처리 후 잔존율 $X(\text{질량}\%) = \{\text{라디칼 중합성 중합체 } 0.3\text{g}(\text{가열 건조 전의 질량}) \text{과 아세톤 } 2\text{mL} \text{의 혼합물을 상압 } 200^{\circ}\text{C} \text{에서 } 30\text{분 가열 건조하여 얻은 건조 혼합물의 질량(g)} / \{\text{라디칼 중합성 중합체의 가열 건조 전의 질량 } 0.3(\text{g})\}$
- [0027] 식 (2):
- [0028] 고형분 농도 $Y(\text{질량}\%) = \{\text{라디칼 중합성 중합체 } 0.3\text{g}(\text{가열 건조 전의 질량}) \text{을 진공 하 } 160^{\circ}\text{C} \text{에서 } 1\text{시간 } 30\text{분 가열 건조시켜 얻은 고형분의 질량(g)} / \{\text{라디칼 중합성 중합체의 가열 건조 전의 질량 } 0.3(\text{g})\}$
- [0029] <(A) 카르복실기 함유 감광성 수지>
- [0030] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 카르복실기 함유 감광성 수지를 포함한다. 이 카르복실기 함유 감광성 수지는 라디칼 중합성 중합체를 포함한다. 당해 라디칼 중합성 중합체는 말레이미드계 단량체 유래의 구성 단위, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단량체 유래의 구성 단위, 수산기를 갖는 단량체 유래의 구성 단위를 필수 단위로서 갖는 중합체(베이스 폴리머)가 갖는 카르복실기에 대하여, 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 단량체를 반응시켜 이루어지는 구조를 갖는다. 상기 카르복실기는, 상기 중합체(베이스 폴리머) 중의 상기 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단량체 유래의 구성 단위에 포함된다. 상기 라디칼 중합성 중합체에서는, 상기 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단량체 유래의 구성 단위가 갖는 카르복실기

의 바람직하게는 그의 일부에, 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 단량체를 부가시켜 이루어지는 구조를 갖는다.

- [0031] 상기 라디칼 중합성 중합체 중, 상기 중합체(베이스 폴리머) 유래의 구성 단위는 주쇄를 구성한다. 상기 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 단량체 유래의 구성 단위는 라디칼 중합성 중합체의 측쇄를 구성한다.
- [0032] 상기 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 단량체는 라디칼 중합성 탄소-탄소 이중 결합(이하, 간단히 라디칼 중합성 이중 결합이라고 하는 경우가 있음)을 갖는 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 라디칼 중합성 중합체는 바람직하게는 주쇄 100질량% 중, 말레이미드계 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 60질량%, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 40질량% 및 수산기를 갖는 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 40질량%를 포함하며, 또한 측쇄에 라디칼 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는다.
- [0034] 또한, 이하에 있어서 단량체 단위라는 기재는 단량체로부터 유래하는 구성 단위를 나타내고, 당해 단량체 중의 중합성 탄소-탄소 이중 결합($C=C$)이 단결합($C-C$)으로 된 구조 단위를 의미한다. 예를 들어 말레이미드계 단량체 단위란, 말레이미드계 단량체를 공중합 또는 그래프트 중합한 경우의 말레이미드계 단량체 유래의 구성 단위를 의미한다.
- [0035] 말레이미드계 단량체 단위, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산(단량체) 단위, 수산기를 갖는 단량체 단위를 필수 단위로서 갖는 중합체(베이스 폴리머)는 말레이미드계 단량체, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산, 수산기를 갖는 단량체를 필수 성분으로 하여 라디칼 중합시켜 얻어지는 것이 바람직하다. 이하에 단량체에 대하여 설명한다.
- [0036] 말레이미드계 단량체로서는 N-페닐말레이미드, N-(2-메틸페닐)말레이미드, N-(4-메틸페닐)말레이미드, N-(2,6-디에틸페닐)말레이미드, N-(2-클로로페닐)말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-이소프로필말레이미드, N-라우릴말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-벤질말레이미드, N-페닐메틸말레이미드, N-(2,4,6-트리브로모페닐)말레이미드, N-[3-(트리에톡시실릴)프로필]말레이미드, N-옥타데세닐말레이미드, N-도데세닐말레이미드, N-(2-메톡시페닐)말레이미드, N-(2,4,6-트리클로로페닐)말레이미드, N-(4-히드록시페닐)말레이미드, N-(1-히드록시페닐)말레이미드 등의 N-치환 말레이미드나 비치환 말레이미드를 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 내열성 향상 효과가 크고, 공중합성이 양호하고, 또한 입수하기 쉽다고 하는 점에서 N-페닐말레이미드, N-(2-메틸페닐)말레이미드, N-(2,6-디에틸페닐)말레이미드, N-라우릴말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-벤질말레이미드 등이 바람직하고, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-벤질말레이미드가 보다 바람직하고, N-페닐말레이미드, N-벤질말레이미드가 가장 바람직하다.
- [0037] 또한, N-페닐말레이미드와 N-벤질말레이미드를 병용하는 것도 바람직하다. 병용하는 경우의 N-페닐말레이미드와 N-벤질말레이미드의 바람직한 비율은 질량비로 99:1 내지 1:99이다.
- [0038] 다음에, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산(단량체)에 대하여 설명한다. 본 발명에서는 알칼리 현상에 필수가 되는 카르복실기를 도입하고, 게다가 경화물의 특성을 우수한 것으로 하기 위해, 단량체로서 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산을 필수 성분으로서 사용한다. 구체예로서는 (메타)아크릴산, 크로톤산, 신남산, 소르브산, 푸마르산, 말레산 등을 들 수 있고, 그 중에서도 경화물의 특성이 우수하다는 점에서 (메타)아크릴산이 바람직하다. 또한 다른 양태로서, 카르복실기와 함께, 또는 카르복실기 대신에 다른 산기를 도입해도 된다. 다른 산기로서는, 예를 들어 페놀성 수산기, 카르복실산 무수물기, 인산기, 술폰산기 등 알칼리수와 중화 반응하는 관능기를 들 수 있고, 이들 중 1종만을 갖고 있어도 되고, 2종 이상 갖고 있어도 된다. 이하의 기재에 있어서, 카르복실기에 대한 기재는 상기 다른 산기에도 적용된다.
- [0039] 다음에, 수산기를 갖는 단량체에 대하여 설명한다. 본 발명에서는 수산기(히드록실기)를 갖는 단량체를 필수 성분으로서 사용한다. 종래부터 카르복실기를 갖는 중합체로서 (메타)아크릴산을 공중합시킨 것이 알려져 있지만, 알칼리 현상성의 점에서 개선의 여지가 있었다. 또한, 알칼리 현상성을 향상시키는 방법으로서, 수산기를 갖는 단량체 단위를 공중합시켜, 수산기 함유 골격 중의 수산기에 대하여 다염기산 무수물을 반응시킨 것이나, 특허문헌 2에 기재되어 있는 바와 같이 글리시딜기 함유 골격 중의 글리시딜기에 대하여 (메타)아크릴산과 같은 불포화 일염기산을 반응시켜, 글리시딜기가 개환되어 생성된 히드록실기에 대하여 다염기산 무수물을 반응시킨 것이 알려져 있지만, 모두 알칼리 현상성, 내열성의 양립의 점에서 개선의 여지가 있었다.
- [0040] 그에 비해, 본 발명에서는 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산, 수산기를 갖는 단량체의 양쪽을 필수

성분으로서 공중합함으로써 양호한 알칼리 현상성을 발현시킬 수 있고, 게다가 경화물의 특성도 우수한 것으로 할 수 있다. 분자 내에 수산기를 갖는 단량체로서는 (메타)아크릴산2-히드록시에틸, (메타)아크릴산2-히드록시프로필, (메타)아크릴산3-히드록시프로필, (메타)아크릴산2-히드록시부틸, (메타)아크릴산3-히드록시부틸, (메타)아크릴산4-히드록시부틸, (메타)아크릴산2,3-디히드록시프로필 등의 (디)히드록시알킬(메타)아크릴레이트나, 2-히드록시메틸(메타)아크릴아미드, 2-히드록시에틸(메타)아크릴아미드, 2-히드록시프로필(메타)아크릴아미드, 3-히드록시프로필(메타)아크릴아미드, 4-히드록시부틸(메타)아크릴아미드, 히드록시피발릴(메타)아크릴아미드, 5-히드록시펜틸(메타)아크릴아미드, 6-히드록시헥실(메타)아크릴아미드 등의 히드록시알킬(메타)아크릴아미드를 들 수 있으며, 이들 중 1종 또는 2종 이상이 사용 가능하다. 그 중에서도 공중합성의 점에서 히드록시알킬(메타)아크릴레이트가 바람직하고, 특히 (메타)아크릴산2-히드록시에틸이 바람직하다.

[0041] 다음에, 상술한 단량체의 배합 비율에 대하여 설명한다.

[0042] 말레이미드계 단량체(말레이미드계 단량체 단위)는 베이스 폴리머인 중합체 100질량% 중, 바꾸어 말하면 베이스 폴리머를 구성하는 전체 단량체 성분(베이스 폴리머를 구성하는 전체 단량체 단위 100질량%) 중 10 내지 60 질량%이다. 말레이미드계 단량체의 함유량을 10질량% 이상으로 함으로써, 경화물에 충분한 내열성을 부여할 수 있다. 한편, 함유량을 60질량% 이하로 함으로써, 불포화 카르복실산, 수산기를 갖는 단량체에서 기인하는 알칼리 현상성, 경화물 특성을 충분히 부여할 수 있다. 말레이미드계 단량체의 바람직한 하한은 15질량%, 보다 바람직한 하한은 20질량%이다. 또한, 바람직한 상한은 55질량%, 보다 바람직한 상한은 50질량%이다.

[0043] 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산(에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단위)은, 베이스 폴리머를 구성하는 전체 단량체 성분(베이스 폴리머를 구성하는 전체 단량체 단위 100질량%) 중 10 내지 40 질량%이다. 불포화 카르복실산의 함유량을 10질량% 이상으로 함으로써 양호한 알칼리 현상성을 발현시킬 수 있다. 한편, 함유량을 40질량% 이하로 함으로써, 말레이미드계 단량체에서 기인하는 내열성 등의 경화물 특성을 충분히 부여할 수 있다. 불포화 카르복실산의 바람직한 하한은 15질량%, 보다 바람직한 하한은 20질량%이다. 또한, 바람직한 상한은 35질량%, 보다 바람직한 상한은 30질량%이다.

[0044] 수산기를 갖는 단량체(수산기를 갖는 단량체 단위)는, 베이스 폴리머를 구성하는 전체 단량체 성분(베이스 폴리머를 구성하는 전체 단량체 단위 100질량%) 중 10 내지 40질량%이다. 수산기를 갖는 단량체의 함유량을 10질량% 이상으로 함으로써 양호한 알칼리 현상성을 발현시킬 수 있다. 한편, 함유량을 40질량% 이하로 함으로써, 말레이미드계 단량체에서 기인하는 내열성 등의 경화물 특성을 충분히 부여할 수 있다. 수산기를 갖는 단량체의 바람직한 하한은 12질량%, 보다 바람직한 하한은 15질량%이다. 또한, 바람직한 상한은 35질량%, 보다 바람직한 상한은 30질량%이다.

[0045] 본 발명에서는 특성에 악영향을 미치지 않는 한, 중합체(베이스 폴리머)를 얻을 때 다른 공중합 가능한 단량체 성분을 사용해도 된다.

[0046] 이러한 단량체 성분의 구체예로서는 에스테르 결합을 갖지 않는 방향족계 단량체; 아세트산비닐, 아디프산비닐 등의 비닐에스테르 모노머; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴계 단량체; n-프로필비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, n-헥실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르 등의 알킬비닐에테르나 대응하는 알킬비닐(티오)에테르; 무수 말레산 등의 산 무수물기 함유 단량체 혹은 이것을 알코올류 등에 의해 산 무수물기를 개환 변형시킨 단량체나 상기한 것 이외의 불포화 염기산; N-비닐피롤리돈, N-비닐옥사졸리돈 등의 N-비닐계 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시아노기 함유 단량체 등을 들 수 있다.

[0047] 이들 중에서도 말레이미드계 단량체와의 공중합성이 양호하고, 경화물의 특성도 우수하다는 점에서, 에스테르 결합을 갖지 않는 방향족계 단량체가 바람직하다. 구체예로서는 스티렌, α-메틸스티렌, α-클로로스티렌, 비닐톨루엔 등을 들 수 있으며, 전기적 특성이 우수하고 저렴하다는 점에서 스티렌이 가장 바람직하다.

[0048] 상기 다른 공중합 가능한 단량체 성분의 함유량은, 베이스 폴리머를 구성하는 전체 단량체 성분(베이스 폴리머를 구성하는 전체 단량체 단위 100질량%) 중 합계로 바람직하게는 0 내지 70질량%, 보다 바람직하게는 0 내지 55질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 20질량%이다.

[0049] 또한, 에스테르 결합을 갖지 않는 방향족계 단량체(에스테르 결합을 갖지 않는 방향족계 단량체 단위)가 베이스 폴리머를 구성하는 전체 단량체 성분(베이스 폴리머를 구성하는 전체 단량체 단위 100질량%) 중에 1 내지 35질량% 포함되어 있는 것이 바람직하다. 에스테르 결합을 갖지 않는 방향족계 단량체의 함유량을 1질량% 이상으로 함으로써, 경화물 특성을 보다 충분히 부여할 수 있다. 한편, 함유량을 35질량% 이하로 함으로써, 말레이

미드계 단량체, 불포화 카르복실산, 수산기를 갖는 단량체에서 기인하는 내열성, 알칼리 현상성을 보다 충분히 부여할 수 있다. 에스테르 결합을 갖지 않는 방향족계 단량체의 보다 바람직한 하한은 5질량%, 더욱 바람직한 하한은 7질량%, 특히 바람직한 하한은 8질량%이다. 또한, 보다 바람직한 상한은 33질량%, 더욱 바람직한 상한은 30질량%이다.

- [0050] 상기 라디칼 중합성 중합체의 제조 방법을 설명한다. 하기 식 (1) 및 (2)
- [0051] 열처리 후 잔존율 $X(\text{질량}\%) = \{ \text{라디칼 중합성 중합체 } 0.3\text{g}(\text{가열 건조 전의 질량}) \text{과 아세톤 } 2\text{mL} \text{의 혼합물을 상압 } 200^{\circ}\text{C} \text{에서 } 30\text{분 가열 건조하여 얻은 건조 혼합물의 질량(g)} / \{ \text{라디칼 중합성 중합체의 가열 건조 전의 질량 } 0.3(\text{g}) \}$ (1)
- [0052] 고형분 농도 $Y(\text{질량}\%) = \{ \text{라디칼 중합성 중합체 } 0.3\text{g}(\text{가열 건조 전의 질량}) \text{을 진공 하 } 160^{\circ}\text{C} \text{에서 } 1\text{시간 } 30\text{분 가열 건조시켜 얻은 고형분의 질량(g)} / \{ \text{라디칼 중합성 중합체의 가열 건조 전의 질량 } 0.3(\text{g}) \}$ (2)
- [0053] 에 의해 얻어지는 열처리 후 잔존율 $X(\text{질량}\%)$ 와 고형분 농도 $Y(\text{질량}\%)$ 의 상대값 X/Y 가 0.95 이상인 라디칼 중합성 중합체의 제조 방법으로서,
- [0054] 단량체 성분 100질량% 중, 말레이미드계 단량체 10 내지 60질량%, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단량체 10 내지 40질량% 및 수산기를 갖는 단량체 10 내지 40질량%를 필수로서 함유하는 상기 단량체 성분을 반응시켜 중합체(베이스 폴리머)를 얻는 공정과,
- [0055] 상기 중합체가 갖는 카르복실기에 대하여, 상기 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 단량체를 반응시켜 라디칼 중합성 중합체를 얻는 공정
- [0056] 을 포함하고 있다.
- [0057] 단량체 성분을 반응시켜 중합체(베이스 폴리머)를 얻는 공정에 있어서 해당 중합체를 얻는 방법은 특별히 한정되지 않고, 용액 중합법이나 괴상 중합법 등 종래 공지된 중합법의 채용이 가능하다. 그 중에서도 중합 반응 중의 온도 제어가 용이한 용액 중합법이 바람직하다.
- [0058] 용액 중합 시의 용매로서는, 중합을 저해하거나 원료 단량체 각 성분을 변질시키거나 할 우려가 없는 용매라면 특별히 한정되지 않는다. 사용 가능한 용매의 구체예로서는 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소류; 셀로솔브아세테이트, 카르비톨아세테이트, (디)프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 글루타르산(디)메틸, 숙신산(디)메틸, 아디프산(디)메틸, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 메틸프로피오네이트 등의 에스테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 메틸-*t*-부틸에테르, (디)에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류; *N,N*-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 디메틸술폭시드 등의 술폭시드류 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 특히 말레이미드계 단량체의 사용량이 30질량%를 초과하는 경우나 (메타)아크릴산 등의 불포화 카르복실산의 사용량이 30질량%를 초과하는 경우에는, 단량체나 중합체의 용해성 향상을 위해 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트나 카르비톨아세테이트 등의 에스테르류와 프로필렌글리콜모노메틸에테르나 이소프로판올 등의 알코올류의 혼합 용매가 바람직하다.
- [0059] 중합 반응 시에 사용 가능한 중합 개시제로서는, 통상의 라디칼 중합 개시제를 들 수 있다. 구체적으로는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸이소부티로니트릴) 등의 아조계 화합물; 라우로일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, *t*-부틸퍼옥시네오데카네이트, *t*-부틸퍼옥시팔레이트, *t*-아밀퍼옥시옥토에이트, *t*-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, *t*-부틸퍼옥시벤조에이트, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드 등의 유기 과산화물 등을 들 수 있으며, 원하는 반응 조건이나, 얻어지는 중합체에 대한 요구 특성에 따라 적절하게 선택하여 사용하면 된다.
- [0060] 상기 중합 개시제의 사용량은, 상기 중합 반응에 사용하는 단량체 성분 100질량%에 대하여 0.001 내지 15질량%로 하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.01 내지 10질량%이다.
- [0061] 중합체(베이스 폴리머)를 얻는 구체적 방법으로서 특별히 한정되지 않지만, 용매 중에 모든 성분을 일괄적으로 투입하여 중합하는 방법, 미리 용매와 성분의 일부를 투입한 반응 용기에 남은 성분을 연속 첨가 혹은 촉차 첨가하여 중합하는 방법 등이 채용 가능하다.
- [0062] 중합체(베이스 폴리머)의 제조에서는, 베이스 폴리머를 구성하는 전체 단량체 성분 중 말레이미드계 단량체 10

내지 60질량%, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단량체 10 내지 40질량%, 수산기를 갖는 단량체 10 내지 40질량%를 필수 성분으로 하는 단량체를, 상기 중합 개시제를 사용하여 라디칼 중합시키는 것이 바람직하다.

[0063] 상기 전체 단량체 성분 중, 에스테르 결합을 갖지 않는 방향족계 단량체 1 내지 35질량%를 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0064] 반응 시의 압력에 대해서도 특별히 한정은 없으며, 상압, 가압 중 어느 조건 하에서 행해도 된다. 중합 반응 시의 온도에 대해서는, 사용하는 원료 모노머의 종류나 조성비, 사용 용매의 종류에 따라 다르지만, 통상은 20 내지 150℃의 범위에서 행하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 30 내지 120℃이다.

[0065] 중합 반응 시에는, 중합체 용액의 최종 고형분 농도가 10 내지 70질량%가 되도록 용매와 각 단량체 성분의 양을 설정하는 것이 바람직하다. 이 최종 고형분 농도가 10질량% 미만에서는 생산성이 낮아지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 최종 고형분 농도가 70질량%를 초과하는 경우, 용액 중합의 경우라도 중합액의 점도가 상승하여 중합 전환율이 상승하지 않을 우려가 있다. 보다 바람직한 최종 고형분 농도는 20 내지 65질량%이고, 더욱 바람직하게는 25 내지 60질량%이다.

[0066] 상기 라디칼 중합성 중합체를 포함하여 이루어지는 수지 조성물로서의 특성, 알칼리 현상성, 경화 도막 물성, 내열성 등을 고려하면, 중합체의 중량 평균 분자량 Mw는 겔 투과 크로마토그래피(이하, 「GPC」라고도 함)에 의해 측정하였을 때의 값으로서, 폴리스티렌 환산값으로 1,000 내지 100,000이 바람직하다. Mw를 1,000 이상으로 함으로써, 경화물에 충분한 내열성을 부여할 수 있다. 한편, Mw를 100,000 이하로 함으로써, 충분한 알칼리 현상성을 부여할 수 있다. Mw의 보다 바람직한 하한은 2,000, 더욱 바람직한 하한은 3,000이다. 또한, 보다 바람직한 상한은 50,000, 더욱 바람직한 상한은 30,000이다.

[0067] 이 범위의 분자량으로 조정하기 위해, 필요하면 중합 반응 시에 연쇄 이동제를 사용해도 되지만, 사용하지 않음으로써 머잡단 냄새가 없는 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0068] 사용하는 경우의 사용 가능한 연쇄 이동제로서는, 중합에 사용하는 각 단량체 성분에 악영향을 미치지 않는 것이면 되며, 통상 티올 화합물이 사용된다. 구체적으로는 n-옥틸머캡탄, n-도데실머캡탄, t-도데실머캡탄 등의 알킬머캡탄; 티오펜올 등의 아릴머캡탄; 머캡토프로피온산, 머캡토프로피온산메틸 등의 머캡토기 함유 지방족 카르복실산 및 그의 에스테르 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다. 연쇄 이동제의 사용량은 특별히 한정되지 않으며, 원하는 분자량을 갖는 중합체가 얻어지도록 적절하게 조절하면 되지만, 일반적으로는 중합에 사용되는 단량체 총량에 대하여 0.1 내지 15질량%로 하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10질량%이다.

[0069] 다음에, 라디칼 중합성 중합체를 얻는 공정에 있어서, 중합체(베이스 폴리머)가 갖는 카르복실기에 대하여, 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 단량체를 반응시켜 라디칼 중합성을 부여하여 라디칼 중합성 중합체를 얻는다. 라디칼 중합성을 부여하기 위해, 바람직하게는 라디칼 중합성 탄소-탄소 이중 결합 도입 반응을 행한다. 라디칼 중합성기(바람직하게는 탄소-탄소 이중 결합) 도입 반응은 상기 중합체의 카르복실기와, 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기 그리고 라디칼 중합성기(바람직하게는 탄소-탄소 이중 결합)를 갖는 단량체의 상기 관능기와의 반응이며, 메틸하이드로퀴논이나 산소 등의 중합 금지제와, 트리에틸아민 등의 3급 아민, 트리에틸벤질암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄염, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 트리페닐포스핀 등의 인 화합물, 금속의 유기산염 및 무기산염, 킬레이트 화합물 등의 반응 촉매의 공존 하에서, 80 내지 130℃ 정도에서 행할 수 있다. 또한 다른 양태로서, 카르복실기와 함께, 또는 카르복실기 대신에 상기 다른 산기와 반응시켜도 된다.

[0070] 카르복실기 등의 산기와 반응할 수 있는 관능기로서는 글리시딜기, 옥사졸리닐기, 이소시아네이트기 및 옥세타닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 라디칼 중합성 탄소-탄소 이중 결합은 (메타)아크릴로일기인 것이 바람직하다.

[0071] 글리시딜기를 갖는 단량체의 구체예로서는 글리시딜(메타)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, α-에틸글리시딜(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 아크릴레이트(예를 들어, 가부시키가이샤 다이셀체의 「사이클로머 A400」 등), 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타아크릴레이트(예를 들어, 가부시키가이샤 다이셀체의 「사이클로머 M100」 등) 등을 들 수 있다.

[0072] 옥사졸리닐기를 갖는 단량체의 구체예로서는 N-비닐옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린 등을 들 수 있다.

[0073] 이소시아네이트기를 갖는 단량체의 구체예로서는 (메타)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, (메타)아크릴로일옥

시에톡시에틸이소시아네이트, 비스(아크릴옥시메틸)에틸이소시아네이트 혹은 이들의 변성체 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 「카렌즈 MOI」(메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트), 「카렌즈 AOI」(아크릴로일옥시에톡시에틸이소시아네이트), 「카렌즈 MOI-EG」(메타크릴로일옥시에톡시에틸이소시아네이트), 「카렌즈 MOI-BM」(카렌즈 MOI의 이소시아네이트 블록체), 「카렌즈 MOIBP」(카렌즈 MOI의 이소시아네이트 블록체), 「카렌즈 BEI」(비스(아크릴옥시메틸)에틸이소시아네이트)가 쇼와 덴코사에서 시판되고 있다. 또한, 이들 상품명은 모두 등록 상표이다.

- [0074] 옥세타닐기를 갖는 단량체의 구체예로서는 3-(메타)아크릴로일옥시메틸옥세탄, 3-에틸-3-(메타)아크릴로일옥시메틸옥세탄 등을 들 수 있다.
- [0075] 이들 단량체 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 반응성이나 공업적 입수성의 관점에서, 글리시딜(메타)아크릴레이트나 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트가 바람직하다. 특히 바람직하게는 글리시딜메타크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트이다.
- [0076] 상기 라디칼 중합성 중합체에 있어서는, 이중 결합 당량이 600 내지 4000g/당량이 되도록 라디칼 중합성 탄소-탄소 이중 결합 도입 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이중 결합 당량은 광경화성이나 경화물의 물성에 관련되어 있으며, 상기 범위로 함으로써 내열성이나 강도, 가요성 등의 물성이 우수한 경화물을 제공할 수 있다. 또한, 광경화성과 알칼리 현상성이 양립하는 밸런스가 취해진 감광성 수지가 얻어진다. 이중 결합 당량의 보다 바람직한 범위는 700 내지 3000g/당량이고, 더욱 바람직하게는 800 내지 2500g/당량이다.
- [0077] 상기와 같이 하여 얻어지는 라디칼 중합성 중합체의 산가는 30mgKOH/g 이상이 바람직하고, 40mgKOH/g 이상이 보다 바람직하고, 50mgKOH/g 이상이 더욱 바람직하며, 또한 160mgKOH/g 이하가 바람직하고, 155mgKOH/g 이하가 보다 바람직하고, 150mgKOH/g 이하가 더욱 바람직하다. 라디칼 중합성 중합체의 산가를 30mgKOH/g 이상으로 함으로써, 양호한 알칼리 현상성을 발현하기 쉬워진다. 라디칼 중합성 중합체의 산가가 160mgKOH/g 이하이면, 알칼리 현상액에 의해 노광 부분이 침식되기 어려워지고, 또한 경화물의 내수성이나 내습성이 향상된다.
- [0078] 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 단량체의 사용량은, 라디칼 중합성 탄소-탄소 이중 결합 도입 반응을 행하기 전의 중합체가 갖는 카르복실기 1당량에 대하여 0.01 내지 0.99 당량의 범위이며, 또한 얻어지는 라디칼 중합성 중합체의 이중 결합 당량과 산가가 상기 적합 범위로 되도록 결정하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 라디칼 중합성 중합체의 Mw의 적합 범위는, 상기 라디칼 중합성 탄소-탄소 이중 결합 도입 반응 전의 중합체의 Mw의 적합 범위와 마찬가지로 한다.
- [0079] 상기 라디칼 중합성 중합체는, 하기 식에 의해 얻어지는 열처리 후 잔존율 X(질량%)와 고형분 농도 Y(질량%)의 상대값 X/Y가 0.95 이상이다.
- [0080] 열처리 후 잔존율 X(질량%)={라디칼 중합성 중합체 0.3g(가열 건조 전의 질량)과 아세톤 2mℓ의 혼합물을 상압 200℃에서 30분 가열 건조하여 얻은 건조 혼합물의 질량(g)}/{라디칼 중합성 중합체의 가열 건조 전의 질량 0.3(g)}
- [0081] 고형분 농도 Y(질량%)={라디칼 중합성 중합체 0.3g(가열 건조 전의 질량)을 진공 하 160℃에서 1시간 30분 가열 건조시켜 얻은 고형분의 질량(g)}/{라디칼 중합성 중합체의 가열 건조 전의 질량 0.3(g)}
- [0082] 상기 식에 있어서, 라디칼 중합성 중합체로서는 상기 용매를 포함한 것이어도 된다. 라디칼 중합성 중합체의 가열 건조는 알루미늄 컵 등의 열전도성이 높은 용기에서 행하는 것이 바람직하다. 라디칼 중합성 중합체의 가열 건조 전의 질량 0.3g에 대해서는 정밀하게 칭량한 질량을 알 수 있으면 되며, 0.3g 전후(예를 들어 0.28 내지 0.32g)여도 된다.
- [0083] 상기 라디칼 중합성 중합체에서는, 라디칼 중합성기 도입 반응 전의 중합체의 전체 단량체 유래의 구성 단위 100질량% 중, 말레이미드계 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 60질량%, 에스테르 결합을 갖지 않는 불포화 카르복실산 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 40질량%, 수산기를 갖는 단량체 유래의 구성 단위 10 내지 40질량%를 필수 단위로서 갖기 때문에, 에스테르 결합의 함유율이 낮게 억제되고 우수한 내열 분해성이 얻어진다.
- [0084] 상기 상대값 X/Y는 열분해가 전혀 발생하지 않은 경우에는 1로 되고, 상기 상대값 X/Y가 1에 가까울수록 내열 분해성이 좋다. 상기 상대값 X/Y는 바람직하게는 0.96 이상, 보다 바람직하게는 0.97 이상, 더욱 바람직하게는 0.98 이상이다.
- [0085] 상기 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지는 에폭시 수지를 출발 원료로 하지 않는, 알칼리 현상성과 내열성의 밸런스를 취한 말레이미드 골격을 가진 공중합형 수치이다. 따라서, 본 발명의 경화성 수치 조성물은 상기 (A)

카르복실기 함유 감광성 수지를 포함함으로써, 내열성 및 알칼리 현상성이 양호한 수지 조성물을 얻을 수 있고, 또한 가요성도 우수하다.

[0086] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서는, (A) 이외의 카르복실기 함유 수지를 더 함유해도 된다. (A) 이외의 카르복실기 함유 수지로서는, 분자 중에 카르복실기를 갖고 있는 종래 공지된 각종 카르복실기 함유 수지를 사용할 수 있다. 특히, 분자 중에 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 카르복실기 함유 감광성 수지가 광경화성이거나 내현상성의 면에서 바람직하다. 에틸렌성 불포화 이중 결합은 아크릴산 혹은 메타크릴산 또는 그들의 유도체 유래인 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖지 않는 카르복실기 함유 수지만을 사용하는 경우, 조성물을 광경화성으로 하기 위해서는, 후술하는 분자 중에 복수의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물, 즉 광반응성 모노머를 병용할 필요가 있다.

[0087] (A) 이외의 카르복실기 함유 수지의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물(올리고머 및 폴리머 중 어느 것이어도 됨)을 들 수 있다.

[0088] (1) (메타)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과, 스티렌, α -메틸스티렌, 저급 알킬(메타)아크릴레이트, 이소부틸렌 등의 불포화기 함유 화합물의 공중합에 의해 얻어지는 카르복실기 함유 수지.

[0089] (2) 지방족 디이소시아네이트, 분지 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트와, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 카르복실기 함유 디알코올 화합물 및 폴리카보네이트계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리올레핀계 폴리올, 아크릴계 폴리올, 비스페놀 A계 알킬렌옥사이드 부가체 디올, 페놀성 히드록실기 및 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물 등의 디올 화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 우레탄 수치.

[0090] (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 (메타)아크릴레이트 혹은 그의 부분 산 무수물 변성물, 카르복실기 함유 디알코올 화합물 및 디올 화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.

[0091] (4) 상기 (2) 또는 (3)의 수지의 합성 중에, 히드록시알킬(메타)아크릴레이트 등의 분자 내에 1개의 수산기와 1개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물을 첨가하여 말단 (메타)아크릴화한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.

[0092] (5) 상기 (2) 또는 (3)의 수지의 합성 중에, 이소포론다이소시아네이트와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 등 몰 반응물 등, 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물을 첨가하여 말단 (메타)아크릴화한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.

[0093] (6) 2관능 또는 그 이상의 다관능 (고형) 에폭시 수지에 (메타)아크릴산을 반응시키고, 측쇄에 존재하는 수산기에 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0094] (7) 2관능 (고형) 에폭시 수지의 수산기를 에피클로로히드린으로 더 에폭시화한 다관능 에폭시 수지에 (메타)아크릴산을 반응시키고, 발생한 수산기에 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0095] (8) 2관능 옥세탄 수지에 아디프산, 프탈산, 헥사하이드로프탈산 등의 디카르복실산을 반응시키고, 발생한 1급 수산기에 무수 프탈산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산 등의 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지.

[0096] (9) 1분자 중에 복수의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물에, p-히드록시페네틸알코올 등의 1분자 중에 적어도 1개의 알코올성 수산기와 1개의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, (메타)아크릴산 등의 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어진 반응 생성물의 알코올성 수산기에 대하여, 무수 말레산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 아디프산 등의 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지.

[0097] (10) 1분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어지는 반응 생성물에 디염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0098] (11) 1분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 환상 카보네이트 화합물을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어지는 반응

생성물에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

- [0099] (12) 상기 (1) 내지 (11)의 수지가 1분자 내에 1개의 에폭시기와 1개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물을 더 부가하여 이루어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0100] 또한, 본 명세서에 있어서 (메타)아크릴레이트란, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 그들의 혼합물을 총칭하는 용어이며, 다른 유사한 표현에 대해서도 마찬가지이다.
- [0101] 상기 카르복실기 함유 수지의 산가는 30 내지 150mgKOH/g의 범위가 적당하며, 보다 바람직하게는 50 내지 120mgKOH/g의 범위이다. 카르복실기 함유 수지의 산가가 30mgKOH/g 미만이면 알칼리 현상이 곤란해지고, 한편 150mgKOH/g을 초과하면 현상액에 의한 노광부의 용해가 진행되기 때문에, 노광부와 미노광부의 구별없이 현상액으로 용해 박리되어 버려, 정상적인 레지스트 패턴의 묘화가 곤란해지므로 바람직하지 않다.
- [0102] 또한, 상기 카르복실기 함유 수지의 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, 노광 후의 도막의 내습성이 나쁘고 현상 시에 막 감소가 발생하고, 해상도가 크게 떨어지는 경우가 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 150,000을 초과하면 현상성이 현저하게 나빠지는 경우가 있고, 저장 안정성에 있어서도 떨어지는 경우가 있다. 중량 평균 분자량은 GPC에 의해 측정할 수 있다.
- [0103] 이들 (A) 이외의 카르복실기 함유 수지는 상기 열거한 것에 한정되지 않고 사용할 수 있으며, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 혼합하여 사용해도 된다. 그 중에서도 상기 카르복실기 함유 수지 (10), (11)과 같이 페놀 화합물을 출발 원료로 사용하여 합성되는 카르복실기 함유 수지는 HAST 내성, PCT 내성이 우수하기 때문에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0104] 이들 (A) 이외의 카르복실기 함유 수지를 사용하는 경우, 본 발명의 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지 100질량부에 대하여, (A) 이외의 카르복실기 함유 수지를 700질량부 이하로 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 상한값은 600질량부, 더욱 바람직한 상한값은 500질량부이다.
- [0105] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서는 공지된 라디칼 중합성 화합물을 더 함유해도 된다. 이러한 라디칼 중합성 화합물에는 라디칼 중합성 수지와 라디칼 중합성 모노머가 있다.
- [0106] 라디칼 중합성 수지로서는 불포화 폴리에스테르, 에폭시아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트 등을 사용할 수 있다. 이들 라디칼 중합성 수지를 사용하는 경우, 본 발명의 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지 100질량부에 대하여, 라디칼 중합성 수지를 80질량부 이하로 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 상한값은 70질량부, 더욱 바람직한 상한값은 60질량부이다.
- [0107] 라디칼 중합성 모노머로서는 단관능 모노머(라디칼 중합성 이중 결합이 1개)와 다관능 모노머(라디칼 중합성 이중 결합이 2개 이상) 모두 사용 가능하다. 라디칼 중합성 모노머는 중합에 관여하기 때문에, 얻어지는 경화물의 특성을 개선하는 데다가 수지 조성물의 점도를 조정할 수도 있다. 라디칼 중합성 모노머를 사용하는 경우의 바람직한 사용량은, 본 발명의 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지 100질량부에 대하여 300질량부 이하, 보다 바람직하게는 100질량부 이하이다. 바람직한 하한값으로서는 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지 100질량부에 대하여 1질량부, 보다 바람직하게는 5질량부이다. 또한, (A) 카르복실기 함유 감광성 수지와 (A) 이외의 카르복실기 함유 수지를 병용하는 경우, 라디칼 중합성 모노머의 사용량은, (A) 카르복실기 함유 감광성 수지 및 (A) 이외의 카르복실기 함유 수지의 합계량 100질량부에 대하여 상기 범위로 한다.
- [0108] 라디칼 중합성 모노머의 구체예로서는 N-페닐말레이미드, N-(2-메틸페닐)말레이미드, N-(4-메틸페닐)말레이미드, N-(2,6-디메틸페닐)말레이미드, N-(2-클로로페닐)말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-이소프로필말레이미드, N-라우릴말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-페닐메틸말레이미드, N-(2,4,6-트리브로모페닐)말레이미드, N-[3-(트리에톡시실릴)프로필]말레이미드, N-옥타데세닐말레이미드, N-도데세닐말레이미드, N-(2-메톡시페닐)말레이미드, N-(2,4,6-트리클로로페닐)말레이미드, N-(4-히드록시페닐)말레이미드, N-(1-히드록시페닐)말레이미드 등의 N-치환 말레이미드기 함유 단량체; 스티렌, α-메틸스티렌, α-클로로스티렌, 비닐톨루엔, p-히드록시스티렌, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트, 디알릴벤젠포스포네이트 등의 방향족 비닐계 단량체; 아세트산비닐, 아디프산비닐 등의 비닐에스테르 모노머; (메타)아크릴산, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시메틸(메타)아크릴아미드, 펜타에리트리톨모노(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨모노(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판모노(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올모노(메타)아크릴레이트, 글리세롤모

노(메타)아크릴레이트, (디)에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리스[2-(메타)아크릴로일옥시에틸]트리아진, 텐드리틱아크릴레이트 등의 (메타)아크릴계 단량체; n-프로필비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, n-헥실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, 4-히드록시부틸비닐에테르 등의 (히드록시)알킬비닐(티오)에테르; (메타)아크릴산2-(비닐옥시에톡시)에틸, (메타)아크릴산2-(이소프로페녹시에톡시에톡시)에틸, (메타)아크릴산2-(이소프로페녹시에톡시에톡시에톡시에톡시)에틸, (메타)아크릴산2-(이소프로페녹시에톡시에톡시에톡시에톡시)에틸 등의 라디칼 중합성 이중 결합을 갖는 비닐(티오)에테르; 무수 말레산 등의 산 무수물기 함유 단량체 혹은 이것을 알코올류, 아민류, 물 등에 의해 산 무수물기를 개환 변형시킨 단량체; N-비닐피롤리돈, N-비닐옥사졸리돈 등의 N-비닐계 단량체; 알릴알코올, 트리알릴시아누레이트 등, 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 1개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0109] 이들은 용도나 요구 특성에 따라 적절하게 선택되며, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0110] 본 발명의 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지와 (A) 이외의 카르복실기 함유 수지와 라디칼 중합성 화합물을 포함하여 이루어지는 수지 조성물은, 벤조일퍼옥사이드나 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 공지된 열중합 개시제를 사용함으로써 열중합도 가능하지만, 광중합 개시제를 배합한 경화성 수지 조성물로 함으로써 광에 의한 라디칼 중합이 가능하게 된다. 특히, 네거티브형의 경화성 수지 조성물로 할 수 있다.

[0111] <(B) 광중합 개시제>

[0112] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (B) 광중합 개시제를 포함한다.

[0113] 광중합 개시제로서는 공지된 것을 사용할 수 있으며, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르 등의 벤조인과 그의 알킬에테르류; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)아세토페논 등의 아세토페논류; 2-메틸안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤, 2-클로로티옥산톤 등의 티옥산톤류; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)벤조페논, 3,3',4,4'-테트라키스(t-부틸디옥시카르보닐)벤조페논 등의 벤조페논류; 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온이나 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1; 아실포스핀옥사이드류 및 크산톤류 등을 들 수 있다.

[0114] 또한, 광중합 개시제로서는 옥심에스테르기를 갖는 옥심에스테르계 광중합 개시제, α-아미노아세토페논계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 티타노센계 광중합 개시제 등을 사용할 수도 있다.

[0115] 상기 옥심에스테르계 광중합 개시제로서는, 시판품으로서 BASF 재팬사제의 CGI-325, 이르가큐어 OXE01, 이르가큐어 OXE02, ADEKA사제 N-1919, NCI-831 등을 들 수 있다.

[0116] 상기 α-아미노아세토페논계 광중합 개시제로서는, 구체적으로 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-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 있으며, 시판품로서는 IGM Resins사제의 Omnirad(옵니라드) 907, Omnirad(옵니라드) 369, Omnirad(옵니라드) 379 등을 사용할 수 있다.

[0117] 상기 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제로서는, 구체적으로 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드 등을 들 수 있으며, 시판품로서는 IGM Resins사제의 Omnirad(옵니라드) TPO, IGM Resins사제의 Omnirad(옵니라드) 819 등을 사용할 수 있다.

[0118] 상기 티타노센계 광중합 개시제로서는, 구체적으로는 비스(시클로펜타디에닐)-디-페닐-티타늄, 비스(시클로펜타디에닐)-디-클로로-티타늄, 비스(시클로펜타디에닐)-비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐)티타늄, 비스(시클로펜타디에닐)-비스(2,6-디플루오로-3-(피롤-1-일)페닐)티타늄 등을 들 수 있다. 시판품로서는 IGM Resins사제의 Omnirad(옵니라드) 784 등을 들 수 있다.

[0119] 이들 광중합 개시제는 1종 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용되며, 본 발명의 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지 100질량부에 대하여 0.005 내지 40질량부 포함되어 있는 것이 바람직하다. 광중합 개시제의 양이 0.005질량부보다 적은 경우에는, 광조사 시간을 증가시키지 않으면 안되거나, 광조사를 행해도 중합이 일어나기 어렵거나 하기 때문에 적절한 표면 경도가 얻어지지 않게 된다. 또한, 광중합 개시제를 30질량부를 초과하여 배합해도

다량으로 사용하는 장점은 적다.

[0120] 또한, (A) 카르복실기 함유 감광성 수지와 (A) 이외의 카르복실기 함유 수지를 병용하는 경우, (B) 광중합 개시제의 사용량은, (A) 카르복실기 함유 감광성 수지 및 (A) 이외의 카르복실기 함유 수지의 합계량 100질량부에 대하여 상기 범위로 한다.

[0121] <(C) 열경화성 화합물>

[0122] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 (C) 열경화성 화합물을 포함한다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은 열경화성 화합물을 더 함유함으로써, 알칼리 현상성을 부여시킨 극성기와 반응하여 당해 극성기를 소실시킬 수 있다. 그 결과, 절연 신뢰성에 악영향을 미치는 흡수율이 저하되기 때문에, 절연 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 또한, 열경화성 화합물을 포함함으로써 내열성을 더 향상시킬 수 있다.

[0123] (C) 열경화성 화합물로서는 블록 이소시아네이트 화합물, 아미노 수지, 말레이미드 화합물, 카르보디이미드 수지, 다관능 에폭시 화합물, 다관능 옥세탄 화합물 등의 공지 관용의 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 이들 중에서도 바람직한 열경화성 성분은, 1분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및 환상 티오에테르기 중 어느 적어도 1종(이하, 환상 (티오)에테르기라고 약칭함)을 갖는 열경화성 성분이다. 이들 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분은 시판되고 있는 종류가 많으며, 그 구조에 따라 다양한 특성을 부여할 수 있다.

[0124] 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분은, 분자 중에 3, 4 또는 5원환의 환상 에테르기, 또는 환상 티오에테르기 중 어느 한쪽 또는 2종류의 기를 2개 이상 갖는 화합물이며, 예를 들어 분자 중에 적어도 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물, 즉 다관능 에폭시 화합물 (C-1), 분자 중에 적어도 2개 이상의 옥세타닐기를 갖는 화합물, 즉 다관능 옥세탄 화합물 (C-2), 분자 중에 2개 이상의 티오에테르기를 갖는 화합물, 즉 에피술퍼드 수지 (C-3) 등을 들 수 있다.

[0125] 다관능 에폭시 화합물 (C-1)로서는, 예를 들어 미츠비시 케미컬사제의 jER828, jER834, jER1001, jER1004, DIC사제의 에피클론 840, 에피클론 850, 에피클론 1050, 에피클론 2055, 신닛테츠 스미킨 가가쿠사제의 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, 스미토모 가가쿠 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; 미츠비시 케미컬사제의 jERYL903, DIC사제의 에피클론 152, 에피클론 165, 신닛테츠 스미킨 가가쿠사제의 에포토토 YDB-400, YDB-500, 다우 케미컬사제의 D.E.R.542, 스미토모 가가쿠 고교사제의 스미-에폭시 ESB-400, ESB-700, 아사히 가세이 고교사제의 A.E.R.711, A.E.R.714 등(모두 상품명)의 브롬화 에폭시 수지; 미츠비시 케미컬사제의 jER152, jER154, 다우 케미컬사제의 D.E.N.431, D.E.N.438, DIC사제의 에피클론 N-730A, 에피클론 N-770, 에피클론 N-865, 신닛테츠 스미킨 가가쿠사제의 에포토토 YDCN-701, YDCN-704, 닛폰 가가쿠사제의 EPPN-201, EOCN-1025, EOCN-1020, EOCN-104S, RE-306, 스미토모 가가쿠 고교사제의 스미-에폭시 ESCN-195X, ESCN-220, 아사히 가세이 고교사제의 A.E.R.ECN-235, ECN-299 등(모두 상품명)의 노불락형 에폭시 수지; DIC사제의 에피클론 830, 미츠비시 케미컬사제의 jER807, 신닛테츠 스미킨 가가쿠사제의 에포토토 YDF-170, YDF-175, YDF-2004 등(모두 상품명)의 비스페놀 F형 에폭시 수지; 신닛테츠 스미킨 가가쿠사제의 에포토토 ST-2004, ST-2007, ST-3000(상품명) 등의 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지; 미츠비시 케미컬사제의 jER604, 신닛테츠 스미킨 가가쿠사제의 에포토토 YH-434, 스미토모 가가쿠 고교사제의 스미-에폭시 ELM-120 등(모두 상품명)의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 가부시키가이샤 다이셀체의 셀록사이드 2021P 등(상품명)의 지환식 에폭시 수지; 미츠비시 케미컬사제의 YL-933, 다우 케미컬사제의 T.E.N., EPPN-501, EPPN-502 등(모두 상품명)의 트리히드록시페닐메탄형 에폭시 수지; 미츠비시 케미컬사제의 YL-6056, YX-4000, YL-6121(모두 상품명) 등의 비크실레놀형 혹은 비페놀형 에폭시 수지 또는 그들의 혼합물; 닛폰 가가쿠사제의 EBPS-200, 아사히 덴카 고교사제의 EPX-30, DIC사제의 EXA-1514(상품명) 등의 비스페놀 S형 에폭시 수지; 미츠비시 케미컬사제의 jER157S(상품명) 등의 비스페놀 A 노불락형 에폭시 수지; 미츠비시 케미컬사제의 jERYL-931 등(상품명)의 테트라페닐올에탄형 에폭시 수지; 닛산 가가쿠 고교사제의 TEPIC 등(모두 상품명)의 복소환식 에폭시 수지; 니치유사제의 블램머 DDT 등의 디글리시딜프탈레이트 수지; 신닛테츠 스미킨 가가쿠사제의 ZX-1063 등의 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지; 신닛테츠 스미킨 가가쿠사제의 ESN-190, ESN-360, DIC사제의 HP-4032, EXA-4750, EXA-4700 등의 나프탈렌기 함유 에폭시 수지; DIC체의 HP-7200, HP-7200H 등의 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지; 니치유사제의 CP-50S, CP-50M 등의 글리시딜메타크릴레이트 공중합체 에폭시 수지; 또한 시클로헥실말레이미드와 글리시딜메타크릴레이트의 공중합 에폭시 수지; 에폭시 변성의 폴리부타디엔 고무 유도체(예를 들어 가부시키가이샤 다이셀체의 에폴리드 PB-3600 등), CTBN 변성 에폭시 수지(예를 들어 신닛테츠 스미킨 가가쿠사제의 YR-102, YR-450 등) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정

되는 것은 아니다. 이들 에폭시 수지는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 특히 노불락형 에폭시 수지, 변성 노불락형 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지 또는 그들의 혼합물이 바람직하다.

[0126] 다관능 옥세탄 화합물 (C-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 그들의 올리고머 또는 공중합체 등의 다관능 옥세탄류 외에, 옥세탄알코올과 노불락 수지, 폴리(p-히드록시스티렌), 카르도형 비스페놀류, 칼릭사렌류, 칼릭스레조르신아렌류, 또는 실세스퀴옥산 등의 수산기를 갖는 수지의 에테르화물 등을 들 수 있다. 그 밖에 옥세탄환을 갖는 불포화 모노머와 알킬(메타)아크릴레이트의 공중합체 등도 들 수 있다.

[0127] 분자 중에 2개 이상의 환상 티오에테르기를 갖는 에피술피드 수지 (C-3)로서는, 예를 들어 미즈비시 케미컬사제의 YL7000(비스페놀 A형 에피술피드 수지)이나, 신닛테츠 스미킨 가가쿠사제의 YSLV-120TE 등을 들 수 있다. 또한, 마찬가지로의 합성 방법을 사용하여, 노불락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 치환한 에피술피드 수지 등도 사용할 수 있다.

[0128] 열경화성 화합물의 배합량은, 경화성 수지 조성물의 유기 용제를 제외한 고형분 기준으로 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지 100질량부에 대하여 10 내지 100질량부가 바람직하다. 특히, 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 화합물의 배합량은, 경화성 수지 조성물의 유기 용제를 제외한 고형분 기준으로 (A) 카르복실기 함유 수지의 카르복실기 1당량에 대하여, 환상 (티오)에테르기가 바람직하게는 0.5 내지 4.0당량, 보다 바람직하게는 0.8 내지 3.5당량이 되는 범위이다. 열경화성 화합물의 배합량이 상기 범위이면, 내열성, 내알칼리성, 전기 절연성, 경화 피막의 강도 등이 양호하다.

[0129] 또한, (A) 카르복실기 함유 감광성 수지와 (A) 이외의 카르복실기 함유 수지를 병용하는 경우, (C) 열경화성 화합물의 사용량은, (A) 카르복실기 함유 감광성 수지 및 (A) 이외의 카르복실기 함유 수지의 합계량 100질량부에 대하여 상기 범위로 한다.

[0130] 본 발명에서 사용되는 (C) 열경화성 화합물은 에폭시 수지, 우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 수산기, 아미노기 또는 카르복실기 함유 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리카보네이트류, 폴리올, 페녹시 수지, 아크릴계 공중합 수지, 비닐 수지, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 옥사진 수지, 시아네이트 수지 등의 공지 관용의 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 또한, 그것들에 대응하는 경화제로서 (블록)이소시아네이트류, 아민류, 페놀류 등도 사용할 수 있다.

[0131] (유기 용제)

[0132] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는, 조성물의 조제나, 기관이나 캐리어 필름에 도포할 때의 점도 조정 등의 목적으로 유기 용제를 함유시킬 수 있다. 유기 용제로서는 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 셀로솔브, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 카르비톨, 메틸카르비톨, 부틸카르비톨, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜에테르류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트, 카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 탄산프로필렌 등의 에스테르류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소류; 석유 에테르, 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등, 공지 관용의 유기 용제를 사용할 수 있다. 이들 유기 용제는 단독으로 또는 2종류 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0133] 본 발명의 수지 조성물은 그의 도막의 물리적 강도 등을 올리기 위해, 필요에 따라 필러를 배합할 수 있다. 이러한 필러로서는 공지된 무기 또는 유기 필러를 사용할 수 있지만, 특히 황산바륨, 구상 실리카, 하이드로탈사이트 및 탈크가 바람직하게 사용된다. 또한, 백색의 외관이나 난연성을 얻기 위해 산화티타늄이나 금속 산화물, 수산화알루미늄 등의 금속 수산화물을 체질 안료 필러로서도 사용할 수 있다. 필러의 배합량은 조성물 전체량의 70질량% 이하가 바람직하다. 필러의 배합량이 조성물 전체량의 70질량%를 초과한 경우, 절연 조성물의 점도가 높아져 도포, 성형성이 저하되고, 경화물이 물러진다. 보다 바람직하게는 20 내지 60질량%이다.

[0134] 본 발명의 수지 조성물에는 필요에 따라 착색용 안료, 소포제, 커플링제, 레벨링제, 증감제, 이형제, 활제, 가

소제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 난연제, 중합 억제제, 증점제, 밀착 보조제, 가교제 등의 공지된 첨가제를 더 첨가해도 된다. 또한, 각종 강화 섬유를 보강용 섬유로서 사용하여 섬유 강화 복합 재료로 할 수 있다.

[0135] (드라이 필름)

[0136] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 지지(캐리어) 필름과, 이 지지 필름 상에 형성된 상기 경화성 수지 조성물을 포함하는 수지층을 구비한 드라이 필름의 형태로 할 수도 있다. 드라이 필름화 시에는, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 상기 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 등으로 캐리어 필름 상에 균일한 두께로 도포하고, 통상 50 내지 130℃의 온도에서 1 내지 30분간 건조하여 막을 얻을 수 있다. 도포 막 두께에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 건조 후의 막 두께로 1 내지 150 μ m, 바람직하게는 10 내지 60 μ m의 범위에서 적절하게 선택된다.

[0137] 지지 필름으로서는 플라스틱 필름이 사용되며, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 폴리에스테르 필름, 폴리이미드 필름, 폴리아미드이미드 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리스티렌 필름 등의 플라스틱 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 지지 필름의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 10 내지 150 μ m의 범위에서 적절하게 선택된다.

[0138] 지지 필름 상에 본 발명의 경화성 수지 조성물의 수지층을 형성한 후, 추가로 수지층의 표면에 먼지가 부착되는 것을 방지하는 등의 목적으로, 수지층의 표면에 박리 가능한 보호(커버) 필름을 적층하는 것이 바람직하다. 박리 가능한 보호 필름으로서는, 예를 들어 폴리에틸렌 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 표면 처리한 종이 등을 사용할 수 있으며, 보호 필름을 박리할 때 수지층과 지지 필름의 접착력보다 수지층과 보호 필름의 접착력이 보다 작은 것이면 된다.

[0139] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 보호 필름 상에 본 발명의 경화성 수지 조성물을 도포, 건조시킴으로써 수지층을 형성하고, 그의 표면에 지지 필름을 적층하는 것이어도 된다. 즉, 본 발명에 있어서 드라이 필름을 제조할 때 본 발명의 경화성 수지 조성물을 도포하는 필름으로서는, 지지 필름 및 보호 필름 중 어느 것을 사용해도 된다.

[0140] (경화물)

[0141] 본 발명의 경화물은 상기 본 발명의 경화성 수지 조성물, 또는 상기 본 발명의 드라이 필름의 수지층을 경화하여 얻어지는 것이며, 높은 절연 신뢰성을 갖는다.

[0142] (프린트 배선판)

[0143] 본 발명의 프린트 배선판은, 본 발명의 경화성 수지 조성물 또는 드라이 필름의 수지층으로부터 얻어지는 경화물을 갖는 것이다. 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법으로서, 예를 들어 본 발명의 경화성 수지 조성물을, 상기 유기 용제를 사용하여 도포 방법에 적합한 점도로 조정하고, 기재 상에 딥 코팅법, 플로우 코팅법, 롤 코팅법, 바 코터법, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법 등의 방법에 의해 도포한 후, 60 내지 100℃의 온도에서 조성물 중에 포함되는 유기 용제를 휘발 건조(가건조)시킴으로써 지축 건조성의 수지층을 형성한다. 또한 드라이 필름의 경우, 라미네이터 등에 의해 수지층이 기재와 접촉하도록 기재 상에 접합한 후, 캐리어 필름을 박리함으로써 기재 상에 수지층을 형성한다.

[0144] 상기 기재로서는, 미리 구리 등에 의해 회로 형성된 프린트 배선판이나 플렉시블 프린트 배선판 외에, 종이 페놀, 종이 에폭시, 유리천 에폭시, 유리 폴리이미드, 유리천/부직포 에폭시, 유리천/종이 에폭시, 합성 섬유 에폭시, 불소 수지·폴리에틸렌·폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌옥사이드·시아네이트 등을 사용한 고주파 회로용 동장 적층판 등의 재질을 사용한 것이며, 모든 그레이드(FR-4 등)의 동장 적층판, 기타 금속 기판, 폴리이미드 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼판 등을 들 수 있다.

[0145] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 도포한 후에 행하는 휘발 건조는 열풍 순환식 건조로, IR로, 핫 플레이트, 컨베이션 오븐 등(증기에 의한 공기 가열 방식의 열원을 구비한 것을 사용하여 건조기 내의 열풍을 향류 접촉시키는 방법 및 노즐로부터 지지체에 분사하는 방식)을 사용하여 행할 수 있다.

[0146] 기재 상에 수지층을 형성한 후, 소정의 패턴을 형성한 포토마스크를 통하여 선택적으로 활성 에너지선에 의해 노광하고, 미노광부를 희알칼리 수용액(예를 들어, 0.3 내지 3질량% 탄산소다 수용액)에 의해 현상하여 경화물의 패턴을 형성한다. 또한, 경화물에 활성 에너지선을 조사한 후에 가열 경화(예를 들어, 100 내지 220℃), 흑

은 가열 경화 후에 활성 에너지선을 조사, 또는 가열 경화만으로 최종 마무리 경화(본 경화)시킴으로써, 밀착성, 경도 등의 여러 특성이 우수한 경화막을 형성한다.

[0147] 상기 활성 에너지선 조사에 사용되는 노광기로서는 고압 수은등 램프, 초고압 수은등 램프, 메탈 할라이드 램프, 수은 쇼트 아크 램프 등을 탑재하고, 350 내지 450nm의 범위에서 자외선을 조사하는 장치이면 되며, 또한 직접 묘화 장치(예를 들어, 컴퓨터로부터의 CAD 데이터에 의해 직접 레이저로 화상을 그리는 레이저 다이렉트 이미징 장치)도 사용할 수 있다. 직묘기의 램프 광원 또는 레이저 광원으로서, 최대 파장이 350 내지 450nm의 범위에 있는 것이어도 된다. 화상 형성을 위한 노광량은 막 두께 등에 따라 다르지만, 일반적으로는 10 내지 1000mJ/cm², 바람직하게는 20 내지 800mJ/cm²의 범위 내로 할 수 있다.

[0148] 상기 현상 방법으로서의 디핑법, 샤워법, 스프레이법, 브러시법 등에 따를 수 있으며, 현상액으로는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.

[0149] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 전자 부품에 경화막을 형성하기 위해, 특히 프린트 배선판 상에 경화막을 형성하기 위해 적합하게 사용되며, 보다 적합하게는 영구 피막을 형성하기 위해 사용되고, 더욱 적합하게는 솔더 레지스트, 층간 절연층, 커버 레이어를 형성하기 위해 사용된다. 또한, 고도의 신뢰성이 요구되는 프린트 배선판, 예를 들어 패키지 기판, 특히 FC-BGA용 영구 피막(특히 솔더 레지스트)의 형성에 적합하다.

[0150] <실시예>

[0151] 이하, 본 발명을 실시예를 사용하여 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서 「부」 및 「%」라는 것은 특별히 언급하지 않는 한 모두 질량 기준이다.

[0152] 다음에 나타내는 합성에 1 내지 7의 라디칼 중합성 중합체를 합성하였다. 또한 합성에 6 및 7은, 본 발명의 경화성 수지 조성물 중의 (A) 카르복실기 함유 감광성 수지에 포함되는 라디칼 중합성 중합체에 해당하지 않는 라디칼 중합성 중합체이며, 즉 비교예를 위한 라디칼 중합성 중합체이다.

[0153] (합성에 1)

[0154] 반응조로서의 냉각관 구비 세퍼러블 플라스크에 카르비톨아세테이트 81.5부를 투입하고, 질소 치환한 후, 80℃로 승온하였다. 한편, 적하조 1에 N-페닐말레이미드를 30부, 카르비톨아세테이트를 120부 혼합한 것, 적하조 2에 스티렌을 29부, 메타크릴산2-히드록시에틸을 20부 혼합한 것, 적하조 3에 아크릴산을 21부, 카르비톨아세테이트를 10.6부 혼합한 것, 적하조 4에 중합 개시제로서 루페록스 11(상품명; 아르케마 요시토미사제, t-부틸퍼옥시피발레이트를 70% 함유하는 탄화수소 용액)을 10부, 카르비톨아세테이트를 21.2부 혼합한 것을 각각 투입하였다. 반응 온도를 80℃로 유지하면서, 적하조 1, 2, 4로부터 3시간, 적하조 3으로부터 2.5시간에 걸쳐 적하를 행하였다. 적하 종료 후부터 추가로 80℃에서 30분 반응을 계속하였다. 그 후, 반응 온도를 95℃로 승온하고, 1.5시간 반응을 계속하여 라디칼 중합성 이중 결합 도입 반응 전의 중합체 용액을 얻었다.

[0155] 다음에, 이 중합체 용액에 글리시딜메타크릴레이트를 9.9부, 카르비톨아세테이트를 7.4부, 반응 촉매로서 트리페닐포스핀을 0.7부, 중합 금지제로서 안테이지 W-400(가와구치 가가쿠 고교사제)을 0.2부 첨가하고, 질소와 산소의 혼합 가스(산소 농도 7%)를 버블링하면서 115℃에서 반응시켜 라디칼 중합성 중합체 용액 A-1을 얻었다.

[0156] 얻어진 라디칼 중합성 중합체 용액 A-1에 대하여 각종 물성을 측정한 바, 중량 평균 분자량은 19800, 진공 하 160℃에서 가열 건조시켜 얻어진 고형분 농도는 32.0%, 고형분당 산가는 121mgKOH/g이었다. 내열 분해성에 대해서는 X/Y=0.972였다.

[0157] (합성에 2)

[0158] 반응조로서의 냉각관 구비 세퍼러블 플라스크에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 81.5부를 투입하고, 질소 치환한 후, 80℃로 승온하였다. 한편, 적하조 1에 N-페닐말레이미드를 30부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 120부 혼합한 것, 적하조 2에 스티렌을 28.5부, 메타크릴산2-히드록시에틸을 20부 혼합한 것, 적하조 3에 아크릴산을 21.5부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 10.6부 혼합한 것, 적하조 4에 중합 개시제로서 루페록스 11을 10부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 21.2부 혼합한 것을 각각 투입하였다. 반응 온도를 80℃로 유지하면서, 적하조 1, 2, 4로부터 3시간, 적하조 3으로부터 2.5시간에 걸쳐 적하를 행하였다. 적하 종료 후부터 추가로 80℃에서 30분 반응을 계속하였다. 그 후, 반응 온도를 95℃로 승온하고, 1.5시간 반응을 계속하여 라디칼 중합성 이중 결합 도입 반응 전의 중합체 용액을 얻었다.

- [0159] 다음에, 이 중합체 용액에 사이클로머 M100(가부시키가이샤 다이셀제)을 13.6부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 7.4부, 반응 촉매로서 트리페닐포스핀을 0.7부, 중합 금지제로서 안테이지 W-400을 0.2부 첨가하고, 질소와 산소의 혼합 가스(산소 농도 7%)를 버블링하면서 115℃에서 반응시켜 라디칼 중합성 중합체 용액 A-2를 얻었다.
- [0160] 얻어진 라디칼 중합성 중합체 용액 A-2에 대하여 각종 물성을 측정한 바, 중량 평균 분자량은 16900, 진공 하 160℃에서 가열 건조시켜 얻어진 고형분 농도는 31.9%, 고형분당 산가는 123mgKOH/g이었다. 내열 분해성에 대해서는 $X/Y=0.997$ 이었다.
- [0161] (합성예 3)
- [0162] 반응조로서의 냉각관 구비 세퍼러블 플라스크에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 82.4부, 이소프로판올 35.3부를 투입하고, 질소 치환한 후, 100℃로 승온하였다. 한편, 적하조 1에 N-페닐말레이미드를 40부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 128부, 이소프로판올을 32부 혼합한 것, 적하조 2에 스티렌을 13부, 메타크릴산2-히드록시에틸을 20부, 메타크릴산을 27부, 이소프로판올을 22.2부 혼합한 것, 적하조 3에 중합 개시제로서 퍼부틸 0(상품명; 니치유사제, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트) 10부를 각각 투입하였다. 반응 온도를 100℃로 유지하면서, 적하조 1 내지 3으로부터 3시간에 걸쳐 적하를 행하였다. 적하 종료 후부터 추가로 100℃에서 30분 반응을 계속하였다. 그 후, 반응 온도를 115℃로 승온하고, 1.5시간 반응을 계속하여 라디칼 중합성 이중 결합 도입 반응 전의 중합체 용액을 얻었다.
- [0163] 다음에, 이 중합체 용액에 사이클로머 M100을 13.7부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 31.2부, 반응 촉매로서 트리페닐포스핀을 0.7부, 중합 금지제로서 안테이지 W-400을 0.2부 첨가하고, 질소와 산소의 혼합 가스(산소 농도 7%)를 버블링하면서 115℃에서 반응시켜 라디칼 중합성 중합체 용액 A-3을 얻었다.
- [0164] 얻어진 라디칼 중합성 중합체 용액 A-3에 대하여 각종 물성을 측정한 바, 중량 평균 분자량은 7400, 진공 하 160℃에서 가열 건조시켜 얻어진 고형분 농도는 32.0%, 고형분당 산가는 124mgKOH/g이었다. 내열 분해성에 대해서는 $X/Y=0.982$ 이었다.
- [0165] (합성예 4)
- [0166] 합성예 3에 있어서, N-페닐말레이미드 40부 대신에 N-벤질말레이미드를 40부로 한 것 이외에는, 합성예 3과 마찬가지로 하여 라디칼 중합성 중합체 용액 A-4를 얻었다.
- [0167] 얻어진 라디칼 중합성 중합체 용액 A-4에 대하여 각종 물성을 측정한 바, 중량 평균 분자량은 6200, 진공 하 160℃에서 가열 건조시켜 얻어진 고형분 농도는 32.0%, 고형분당 산가는 125mgKOH/g이었다. 내열 분해성에 대해서는 $X/Y=0.980$ 이었다.
- [0168] (합성예 5)
- [0169] 합성예 3에 있어서, N-페닐말레이미드 40부 대신에 N-페닐말레이미드를 20부 및 N-벤질말레이미드를 20부로 하고, 퍼부틸 0의 투입량을 8부로 한 것 이외에는, 합성예 3과 마찬가지로 하여 라디칼 중합성 중합체 용액 A-5를 얻었다.
- [0170] 얻어진 라디칼 중합성 중합체 용액 A-5에 대하여 각종 물성을 측정한 바, 중량 평균 분자량은 7600, 진공 하 160℃에서 가열 건조시켜 얻어진 고형분 농도는 32.0%, 고형분당 산가는 126mgKOH/g이었다. 내열 분해성에 대해서는 $X/Y=0.985$ 이었다.
- [0171] (합성예 6)
- [0172] 반응조로서의 냉각관 구비 세퍼러블 플라스크에 카르비톨아세테이트 81.5부를 투입하고, 질소 치환한 후, 80℃로 승온하였다. 한편, 적하조 1에 N-페닐말레이미드를 30부, 카르비톨아세테이트를 120부 혼합한 것, 적하조 2에 스티렌을 39부, 메타크릴산2-히드록시에틸을 10부 혼합한 것, 적하조 3에 아크릴산을 21부, 카르비톨아세테이트를 10.6부 혼합한 것, 적하조 4에 중합 개시제로서 루페록스 11을 10부, 카르비톨아세테이트를 21.2부 혼합한 것을 각각 투입하였다. 반응 온도를 80℃로 유지하면서, 적하조 1, 2, 4로부터 3시간, 적하조 3으로부터 2.5시간에 걸쳐 적하를 행하였다. 적하 종료 후부터 추가로 80℃에서 30분 반응을 계속하였다. 그 후, 반응 온도를 95℃로 승온하고, 1.5시간 반응을 계속하여 라디칼 중합성 이중 결합 도입 반응 전의 중합체 용액을 얻었다.
- [0173] 다음에, 이 중합체 용액에 글리시딜메타크릴레이트를 9.9부, 카르비톨아세테이트를 7.4부, 반응 촉매로서 트리

페닐포스핀을 0.7부, 중합 금지제로서 안테이지 W-400을 0.2부 첨가하고, 질소와 산소의 혼합 가스(산소 농도 7%)를 버블링하면서 115℃에서 반응시켜 비교용의 라디칼 중합성 중합체 용액 A-6을 얻었다.

[0174] 얻어진 라디칼 중합성 중합체 용액 A-6에 대하여 각종 물성을 측정한 바, 중량 평균 분자량은 15600, 진공 하 160℃에서 가열 건조시켜 얻어진 고형분 농도는 31.6%, 고형분당 산가는 121mgKOH/g이었다. 내열 분해성에 대해서는 X/Y=0.959였다.

[0175] (합성예 7)

[0176] 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 600g에 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지[DIC사제의 EPICLON N-695, 연화점 95℃, 에폭시 당량 214, 평균 관능기수 7.6] 1070g(글리시딜기수(방향환 총수): 5.0몰), 아크릴산 360g(5.0몰) 및 하이드로퀴논 1.5g을 투입하고, 100℃로 가열 교반하여 균일 용해하였다. 다음에, 트리페닐포스핀 4.3g을 투입하고, 110℃로 가열하여 2시간 반응시킨 후, 120℃로 승온하고 추가로 12시간 반응을 행하였다. 얻어진 반응액에 방향족계 탄화수소(솔벡소 150) 415g, 메틸-5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물 534g(3.0몰)을 투입하고, 110℃에서 4시간 반응을 행하고, 냉각 후, 고형분 산가 89mgKOH/g, 고형분 65%의 라디칼 중합성 중합체 용액 A-7을 얻었다.

[0177] 상기 합성예 1 내지 7의 라디칼 중합성 중합체를 카르복실기 함유 감광성 수지로서 사용하고, 광중합 개시제로서 이르기큐어 OXE02를 사용하고, 열경화성 수지로서 N-730A를 사용하여 표 1에 나타내는 실시예 1 내지 7, 비교예 1 내지 3의 경화성 수지 조성물을 조제하였다.

표 1

분류	재료	고형분 (%)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1	비교예 2	비교예 3
라디칼 중합성 중합체 용액	A-1 (합성예1)	32	313					134	313			313
	A-2 (합성예2)	31.9		312								
	A-3 (합성예3)	32			313							
	A-4 (합성예4)	32				313						
	A-5 (합성예5)	32					313					
	A-6 (합성예6)	31.6								313		
	A-7 (합성예7)	65						103			155	
광중합 개시제	B	B-1	100	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
열경화성 화합물	C	C-1	100	45	45	45	45	45	45	45	45	
필터	D	D-1	70						100			
용제	E	E-1	0	30	30	30	30	30	30	0	30	30

[0178]

[0179] 표 1 중의 B-1: 이르기큐어 OXE02(BASF 재팬사제; 옥시메스테르계 광중합 개시제)이다.

[0180] 표 1 중의 C-1: 에피클론 N-730A(DIC사제: 크레졸노볼락형 열경화성 성분)이다.

[0181] 표 1 중의 필터 D는, 이하의 제법에 의해 조제하였다.

[0182] 애드마테크사제 구상 실리카(애드마파인 SO-E2) 700g, 용제로서 PEGMEA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트) 300g, 비즈 밀로 0.5μm의 지르코니아 비즈를 사용하여 분산 처리를 행하였다. 이것을 3회 반복하고 3μm 필터로 여과하여, 평균 입자 직경이 500nm가 되는 실리카 슬러리를 조제하였다. 또한, 이 무기 필터는 입자 직경 D10이 250nm이고, 최대 입자 직경 D100이 3μm였다.

[0183] 표 1 중의 용제 E-1은 PGMEA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)이다.

[0184] 이들 실시예 1 내지 7, 비교예 1 내지 3의 경화성 수지 조성물에 대하여, 알칼리 현상성, 광경화성, 땀납 내열성, B-HAST 내성을 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

평가 항목	실 시 예 1	실 시 예 2	실 시 예 3	실 시 예 4	실 시 예 5	실 시 예 6	실 시 예 7	비 교 예 1	비 교 예 2	비 교 예 3
알칼리 현상성	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
광경화성	○	○	○	○	○	○	○	평가하지 않음	○	○
땀납 내열성	○	○	○	○	○	○	○	평가하지 않음	△	○
B-HAST 내성	○	○	○	○	○	○	○	평가하지 않음	△	×
가요성	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○

[0185]

[0186] 표 2의 여러 특성의 평가 방법은 이하와 같다.

[0187] <알칼리 현상성>

[0188] 각 경화성 수지 조성물을 동판 상에 애플리케이터(50 μ m 갭)로 도포하고, 80℃에서 30분 건조시킨 후에 실온까지 냉각하여 알칼리 현상성 시험 기판을 얻었다. 이 알칼리 현상성 시험 기판에 대하여, 스프레이압 2kg/cm²의 현상액(30℃의 1wt% 탄산나트륨 수용액)으로 60초간의 스프레이 현상을 행하여 도막의 용해성에 의해 평가를 행하였다. 표 1에 있어서의 알칼리 현상성의 평가는, 이하의 기준으로 하였다.

[0189] ○ ... 눈으로 관찰하여 잔존물 없음

[0190] × ... 눈으로 관찰하여 잔존물 있음

[0191] <광경화성>

[0192] 상기에서 얻은 알칼리 현상성 시험 기판에, 파장 365nm의 자외선을 오크 셰이사쿠쇼(주)제의 적산 광량계를 사용하여 2J/cm²의 광량으로 조사하고, 스프레이압 2kg/cm²의 현상액(30℃의 1wt% 탄산나트륨 수용액)으로 60초간의 현상을 행하였다. 표 1에 있어서의 광경화성의 평가는, 이하의 기준으로 하였다.

[0193] ○ ... 노광부의 잔존 있음

[0194] × ... 노광부의 잔존 없음

[0195] <땀납 내열성>

[0196] 각 경화성 수지 조성물을, 버프 롤 연마 후 수세, 건조시킨 구리 부착 적층 기판에 애플리케이터(50 μ m 갭)로 도포하고, 80℃에서 30분 건조시켰다. 그 후, 포토마스크를 통하여 파장 365nm의 자외선을 오크 셰이사쿠쇼(주)제의 적산 광량계를 사용하여 2J/cm²의 광량으로 조사하고, 스프레이압 2kg/cm²의 현상액(탄산나트륨 수용액)으로 60초간의 현상을 행하였다. 그 후, 150℃의 열풍 순환식 건조로에서 60분간 열경화시켜 땀납 내열성 기판으로

하였다. 이 제작 기관에 수용성 플렉스 W-121(메크사제)을 도포하고, 미리 260℃로 설정한 땀납조에 30초간 침지하고, 변성 알코올로 플렉스를 세정한 후, 눈으로 관찰한 경화 도막의 팽창·박리에 대하여 평가하였다. 표 1에 있어서의 땀납 내열성의 평가 기준은 이하와 같다.

- [0197] ○: 경화 도막에 팽창 및 박리가 없다
- [0198] △: 경화 도막에 약간 팽창 혹은 박리가 있다
- [0199] ×: 경화 도막에 명백하게 팽창 및 박리가 있다
- [0200] <B-HAST 내성>
- [0201] CZ-8101B에서 에칭 레이트 $1.0\mu\text{m}/\text{m}^2$ 의 조건으로 처리된 L/S=20/20 μm 의 빗형 패턴이 형성된 기관에 경화성 수지 조성물을 막 두께 약 20 μm 가 되도록 형성하고 전체면 노광을 행하였다. 그 후, 땀납 내열성 시험 기관과 마찬가지로의 조건에서 현상, 경화를 행하였다. 그 후 전극을 연결하여 130℃, 85%, 5V의 조건에서 B-HAST 내성 시험을 행하였다. 표 1에 있어서의 절연 신뢰성의 평가 기준은 다음과 같다.
- [0202] ○: 350h 후에도 이상 없음
- [0203] △: 250 내지 350h에 단락
- [0204] ×: 250h 이내에 단락
- [0205] <가요성>
- [0206] 구리박 상에 경화성 수지 조성물을 막 두께 약 40 μm 가 되도록 도포하여 전체면 노광을 행한 후, 땀납 내열성 시험 기관과 마찬가지로의 조건에서 현상, 경화를 행하였다. 그 후 구리박 상으로부터 경화 도막을 박리하고, 폭 약 5mm, 길이 약 80mm의 시험편으로 절단하고, 인장 시험기(시마즈 세이사쿠쇼사제, 오토그래프 AGS-100N)를 사용하여 파단점 신장률을 측정하였다. 측정 조건은, 샘플 폭 약 10mm, 지점간 거리 약 40mm, 인장 속도는 1.0mm/min으로 하고, 파단까지의 신장률을 파단점 신장률로 하였다. 표 1에 있어서의 가요성의 평가 기준은 다음과 같다.
- [0207] ○: 파단점 신장률이 3% 이상
- [0208] △: 파단점 신장률이 1.5% 이상 3% 미만
- [0209] ×: 파단점 신장률이 1.5% 미만
- [0210] 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 특정 라디칼 중합성 중합체 및 열경화성 화합물을 포함하는 실시예 1 내지 7은 알칼리 현상성, 광경화성, 땀납 내열성, 절연 신뢰성, 가요성을 높은 밸런스로 구비하고 있었다.
- [0211] 이에 비해, 비교예 1은 합성에 6의 라디칼 중합성 중합체를 사용하고 있고, 본 발명의 특정 라디칼 중합성 중합체를 포함하지 않기 때문에, 알칼리 현상성이 나쁘고 눈으로 관찰한 잔존물이 있으며, 광경화성, 절연 신뢰성, 땀납 내열성은 평가하지 않았다.
- [0212] 또한, 비교예 2는 합성에 7의 라디칼 중합성 중합체를 사용하고 있고, 특정 카르복실기 함유 감광성 수지를 포함하지 않기 때문에, 땀납 내열성, B-HAST 내성이 충분하지 않았다.
- [0213] 또한, 비교예 3은 열경화성 화합물을 포함하고 있지 않기 때문에, B-HAST 내성이 충분하지 않았다.