(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0003722
(43) 공개일자 2025년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/035 (2006.01) *C08G 18/44* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/73* (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/035 (2013.01)
C08G 18/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7037106
(22) 출원일자(국제) 2023년04월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/016685
(87) 국제공개번호 WO 2023/210756
국제공개일자 2023년11월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-075241 2022년04월28일 일본(JP)

(71) 출원인
다이요 홀딩스 가부시키가이샤
일본 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 오꾸라 388반지
(72) 발명자
오다기리, 유토
일본 3550222 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 오꾸라 388반지 다이요 홀딩스 가부시키가이샤 란잔 지교쇼 내
나카지마, 고스케
일본 3550222 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 오꾸라 388반지 다이요 홀딩스 가부시키가이샤 란잔 지교쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이제형, 이석재

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **감광성 수지 조성물, 드라이 필름, 경화물 및 전자 부품**

(57) 요 약

저휨과 리플로우 공정 후의 고반사율의 양립이 가능한 감광성 수지 조성물 등을 제공한다. (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (B) 2관능의 (메타)아크릴레이트와, (C) 광중합 개시제와, (D) 에폭시 수지와, (E) 백색을 나타내는 착색제를 함유하는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류
C08G 18/6633 (2013.01)
C08G 18/73 (2013.01)
C08G 59/42 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/028 (2013.01)
H05K 1/03 (2019.01)

(72) 발명자
고야마, 나오히토
일본 3550222 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 오꾸라 388반지 다이요 홀딩스 가부시키가이샤 란잔 지교쇼 내
마츠무라, 마사미
일본 3550222 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 오꾸라 388반지 다이요 홀딩스 가부시키가이샤 란잔 지교쇼 내
다카시마, 슈헤이
일본 3550222 사이따마껭 히끼군 란잔마찌 오아자 오꾸라 388반지 다이요 홀딩스 가부시키가이샤 란잔 지교쇼 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와,

(B) 2관능의 (메타)아크릴레이트와,

(C) 광중합 개시제와,

(D) 에폭시 수지와,

(E) 백색을 나타내는 착색제와,

(F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지

를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

추가로, 상기 방향환을 갖는 디올이 비스페놀 A계 알킬렌옥사이드 부가체 디올인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (E) 백색을 나타내는 착색제가 산화티타늄인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 기재된 감광성 수지 조성물을 건조하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 드라이 필름.

청구항 5

제1항에 기재된 감광성 수지 조성물 또는 제4항에 기재된 드라이 필름으로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는 경화물.

청구항 6

제5항에 기재된 경화물을 갖는 것을 특징으로 하는 전자 부품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 감광성 수지 조성물, 드라이 필름, 경화물 및 전자 부품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 프린트 배선판에 있어서는, 휴대 단말기, 퍼스널 컴퓨터, 텔레비전 등의 액정 디스플레이의 백라이트, 또한 조명 기구의 광원 등, 저전력으로 발광하는 발광 다이오드(LED)에 직접 실장하여 사용되는 용도가 증가되고 있다. 이 용도로 사용되는 프린트 배선판에는, LED의 광을 효율적으로 이용하기 위해, 고반사율이고, LED를 프린트 배선판에 실장했을 때에 전체적으로 조도를 높일 수 있는 솔더 레지스트막이 요구되고 있다. 특허문헌 1 내지 4에는, 이 솔더 레지스트막에 사용할 수 있는 백색 경화성 수지 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2009-149878호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 제4538521호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 제4538484호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허 제4340272호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 액정 디스플레이는 전압을 인가함으로써 편광 상태가 바뀌는 액정과 편광 필터를 조합하여 구성되는 광 어테뉴에이터 및 그 후방에 설치되는 백라이트 유닛으로 구성되어 있다. 종래의 액정 디스플레이에 있어서는, 백라이트 유닛은 전체면이 균일하게 발광하는 타입이 오래 사용되어 왔지만, 배경의 명암에 따라 발광 에어리어를 분할하는 분할 구동 방식에 의해, 휘도가 필요한 개소만의 LED를 점등시키는 로컬 디밍 기술과 조합하여 콘트라스트의 향상을 개선하는 기술 개발이 행해지고 있다. 분할 구동 방식에 있어서는, 도광판을 사용하여 화면의 단에 나열한 LED의 광을 화면 전체에 골고루 퍼지게 하는 에지형 LED 백라이트나, 화면의 바로 아래에 LED를 실장함으로써 실현되고 있고, 분할수가 수십 내지 100 전후인 것이 제품화되었다.

[0005] 분할수가 작은 경우, 원래 어둡게 표시해야 할 영역까지 광이 새어 밝은 영역의 윤곽이 번져 버리는 헤일로 효과가 두드러져 버려, 충분한 화상의 아름다움이 얻어지지 않는다. 그 때문에 근년, 콘트라스트 향상의 관점에서, LED의 사이즈를 1㎜ 정도 이하까지 축소한 미니 LED를 기판에 깔도록 나열한 직하형 미니 LED 백라이트가 제안되어 있다.

[0006] 백라이트 유닛에 실장하는 미니 LED의 개수의 증대, 배선 밀도의 확대, 박형의 백라이트의 실현 등을 목표로 하여, 종래 사용되어 온 FR4 등의 PCB 기판에 더하여, TFT를 평면으로 구성하는 것이 용이하고 액티브 매트릭스 구성을 실현하기 쉬운 유리 기판이나, 곡면의 실현이나 박형화에 공헌할 수 있는 플렉시블 기판(FPC)을 사용하는 기회도 이후 확대될 것이 예상되고 있다.

[0007] 이러한 직하형 LED 백라이트 유닛을 제조할 때는, 절연성과 고반사율을 구비한 백색 감광성 수지 조성물을 상술한 유리 기판의 전체면에 도포하고, 노광, 현상, 열경화의 각 공정을 거쳐, 미니 LED를 설치하는 패턴을 형성한다. 그 후, 리플로우 공정에 의해, 형성한 패턴의 개구부에 미니 LED를 솔더링하기 위해, 추가로 열 공정을 거치게 된다.

[0008] 또한, 상술한 바와 같은 직하형 LED 백라이트 유닛은, 예를 들어 대형 액정 디스플레이용 혹은 소형 디스플레이의 다면취용으로 제조되기 때문에, 백라이트용의 유리 기판도, 예를 들어 제8세대(2160㎜×2460㎜)와 같은 큰 것으로 되어 있다. 그 때문에, 절연성과 고반사율을 구비한 백색 감광성 수지 조성물을 사용하여 상술한 미니 LED 설치용의 패턴을 형성하는 경우, 백색 감광성 수지 조성물을 유리 기판에 도포하는 면적도 커진다. 또한, 디스플레이의 박형화, 경량화를 위해, 유리 기판 자체도 종래 3㎜ 정도로부터, 1㎜ 이하의 0.7㎜, 0.5㎜로 얇게 되어 있다. 이 도포 면적의 증가와 유리의 박형화를 위해, 패턴 형성 시의 각 공정, 그 후의 리플로우 공정에서의 가열에 의한 백색 감광성 수지 조성물의 수축으로, 유리 기판이 휘기 쉬워진다는 문제가 있었다.

[0009] 이와 같이, 종래의 백색 감광성 수지 조성물에서는, 디스플레이의 백라이트 유닛에 사용하면, 리플로우 공정 후의 휨에 의해 기판이 구부러져 버리기 때문에, 디스플레이의 박형화, 경량화에 대응할 수 없는 등의 문제가 있었다. 또한, 디스플레이의 백라이트 용도에서는, 리플로우 공정 후의 고반사율의 유지도 요구되지만, 종래의 백색 감광성 수지 조성에서는, 저휨과 리플로우 공정 후의 고반사율의 양립이 어렵다는 문제가 있었다.

[0010] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 감안하여 이루어진 것이고, 그 목적은, 저휨과 리플로우 공정 후의 고반사율의 양립이 가능한 감광성 수지 조성물과, 그것을 사용한 드라이 필름, 경화물 및 전자 부품을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 상기 목적의 실현을 위해 예의 검토했다. 그 결과, 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와 2관능의 (메타)아크릴레이트를 포함하는 조성물을 사용함으로써 리플로우 공정 후의 고반사율과 저휨을 양립시킬 수 있고, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하는 데 이르렀다.

[0012] 즉, 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (B) 2관능의 (메타)아크릴레이트와, (C) 광중합 개시제와, (D) 에폭시 수지와, (E) 백색을 나타내는 착색제와, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지를 함유하는 것을 특징으로 한다. 여기서, 본 발명에 있어서, (메타)아크릴레이트란, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 그것들의 혼합물을 총칭하는 용어이고, 다른 유사한 표시에 대해서도 마찬가지이다.

[0013] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 방향환을 갖는 디올이 비스페놀 A계 알킬렌옥사이드 부가체 디올인 것이 바람직하고, 또한 (E) 백색을 나타내는 착색제가 산화티타늄인 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명의 드라이 필름은, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 건조하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 경화물은 본 발명의 감광성 수지 조성물 또는 본 발명의 드라이 필름으로부터 얻어지는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 전자 부품은, 경화물을 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 저휨과 리플로우 공정 후의 고반사율의 양립이 가능한 감광성 수지 조성물과, 그것을 사용한 드라이 필름, 경화물 및 전자 부품을 제공하는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 전술한 바와 같이, 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와 (B) 2관능의 (메타)아크릴레이트와 (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지를 포함하고, 그것에 의해, 리플로우 공정 후의 고반사율과 저휨을 양립시킬 수 있다. 이것은, 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지를 포함함으로써, 고반사율을 실현하고, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와 (B) 2관능의 (메타)아크릴레이트를 포함함으로써 저휨을 실현할 수 있기 때문인 것이다. 이하, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 구성하는 각 구성 요소에 대하여 상세하게 설명한다.

[0017] [(A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지]

[0018] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 응력 완화에 효과가 있는 카르복실기 함유 우레탄 수지로서, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지를 함유한다. (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지는, 지방족 디이소시아네이트의 폴리이소시아네이트 (a)와, 방향환을 갖는 디올 (b)의 반응으로 형성되는 우레탄 결합을 갖지만, 추가로 폴리카보네이트폴리올 (c)와, 디메틸올알칸산 (d)를 포함하는 반응으로 형성되는 우레탄 결합을 갖고, 또한 상기 디메틸올알칸산 (d)에 의해 도입된 카르복실기를 갖는 것이 바람직하다. 반응 시에는, 반응 정지제(말단 봉지제)로서 모노히드록실 화합물 (e)를 더해도 된다.

[0019] (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지는, 예를 들어 지방족 디이소시아네이트의 폴리이소시아네이트 (a)와, 방향환을 갖는 디올 (b)와, 폴리카보네이트폴리올 (c)와, 디메틸올알칸산 (d)와, 모노히드록실 화합물 (e)를 일괄 혼합하여 반응시켜도 되고, 혹은 지방족 디이소시아네이트의 폴리이소시아네이트 (a)와, 방향환을 갖는 디올 (b)와, 폴리카보네이트폴리올 (c)와, 디메틸올알칸산 (d)를 반응시키고, 계속해서 반응 정지제로서 기능하는 모노히드록실 화합물 (e)를 반응시켜도 된다.

[0020] 또한, 예를 들어 폴리카보네이트폴리올 (c)와, 방향환을 갖는 디올 (b)와, 디메틸올알칸산 (d)와, 반응 정지제로서 기능하는 모노히드록실 화합물 (e)를 일괄 혼합하여, 지방족 디이소시아네이트의 폴리이소시아네이트 (a)와 반응시켜도 된다.

[0021] 반응은, 실온 내지 100℃에서 교반·혼합함으로써 무촉매로 진행하지만, 반응 속도를 높이기 위해 70 내지 100℃로 가열하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 (a) 내지 (d) 성분의 반응 비율(몰비)로서는, (b):(c)=1:9 내지 9:1, 바람직하게는 2:8 내지 8:2, (b+c):(d)=95:5 내지 5:95, 바람직하게는 80:20 내지 15:85, (a):(b+c+d)=1:1 내지 2:1, 바람직하게는 1:1 내지 1.5:1, (a+b+c+d):(e)=1:0.01 내지 0.5, 바람직하게는 1:0.02

내지 0.3의 비율이 적당하다.

[0022] 지방족 디이소시아네이트의 폴리이소시아네이트 (a)로서는, 종래 공지된 각종 폴리이소시아네이트를 사용할 수 있고, 특정한 화합물에 한정되지 않는다. 지방족 디이소시아네이트의 폴리이소시아네이트 (a)의 구체예로서는, 예를 들어 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트를 들 수 있다. 이들 폴리이소시아네이트는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이것들 중에서도, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트가 바람직하다. 이들 디이소시아네이트를 사용한 경우, 땜납 내열성이 우수한 경화물을 얻을 수 있다.

[0023] 방향환을 갖는 디올 (b)로서는, 비스페놀 A형 알킬렌옥사이드 부가체 디올이 바람직하다. 구체적으로는, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가체, 프로필렌옥사이드 부가체, 부틸렌옥사이드 부가체 등을 들 수 있지만, 이것들 중에서도 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드 부가체가, 땜납 내열성 향상의 관점에서 바람직하다.

[0024] 폴리카보네이트폴리올 (c)로서는, 폴리카보네이트디올이 바람직하다. 폴리카보네이트디올로서는, 1종 또는 2종 이상의 직쇄상 지방족 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올 (c-1), 1종 또는 2종 이상의 지환식 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올 (c-2), 또는 이들 양쪽의 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올 (c-3)을 들 수 있다.

[0025] 직쇄상 지방족 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올 (c-1)의 구체예로서는, 예를 들어 1,6-헥산디올로부터 유도되는 폴리카보네이트디올, 1,5-펜탄디올과 1,6-헥산디올로부터 유도되는 폴리카보네이트디올, 1,4-부탄디올과 1,6-헥산디올로부터 유도되는 폴리카보네이트디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올과 1,6-헥산디올로부터 유도되는 폴리카보네이트디올을 들 수 있다.

[0026] 지환식 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올 (c-2)의 구체예로서는, 예를 들어 1,4-시클로헥산디메탄올로부터 유도되는 폴리카보네이트디올을 들 수 있다.

[0027] 직쇄상 지방족 디올과 지환식 디올의 양쪽의 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올 (c-3)의 구체예로서는, 예를 들어 1,6-헥산디올과 1,4-시클로헥산디메탄올로부터 유도되는 폴리카보네이트디올을 들 수 있다.

[0028] 직쇄상 지방족 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올은, 저휨성이나 가요성이 우수한 경향이 있다. 또한, 지환식 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올은, 결정성이 높아져, 주석 내도금성, 땜납 내열성이 우수한 경향이 있다. 이상의 관점에서, 이들 폴리카보네이트디올은 2종 이상을 조합하여 사용하거나, 혹은 직쇄상 지방족 디올과 지환식 디올의 양쪽의 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올을 사용할 수 있다. 저휨성이나 가요성과, 땜납 내열성이나 주석 내도금성을 밸런스 좋게 발현시키기 위해서는, 직쇄상 지방족 디올과 지환식 디올의 공중합 비율이 질량비로 3:7 내지 7:3인 폴리카보네이트디올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0029] 폴리카보네이트디올은, 수 평균 분자량 200 내지 5,000인 것이 바람직하지만, 폴리카보네이트디올이 구성 단위로서 직쇄상 지방족 디올과 지환식 디올에서 유래된 반복 단위를 포함하고, 직쇄상 지방족 디올과 지환식 디올의 공중합 비율이 질량비로 3:7 내지 7:3인 경우에는, 수 평균 분자량이 400 내지 2,000인 것이 바람직하다.

[0030] 디메틸올알칸산 (d)는 카르복실기를 갖는 디히드록시 지방족 카르복실산이고, 그 구체예로서는, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등을 들 수 있다. 디메틸올알칸산 (d)를 사용함으로써, 우레탄 수지 중에 용이하게 카르복실기를 도입할 수 있다.

[0031] 모노히드록실 화합물 (e)로서는, 폴리우레탄의 말단 봉지제가 되는 것이고, 분자 중에 히드록실기를 1개 갖는 화합물이면 되고, 지방족 알코올 (e-1), 모노히드록시 모노(메타)아크릴레이트 화합물 (e-2) 등을 들 수 있다.

[0032] 지방족 알코올 (e-1)의 구체예로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소부탄올 등을 들 수 있고, 모노히드록시 모노(메타)아크릴레이트 화합물 (e-2)의 구체예로서는, 2-히드록시에틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0033] 상술한 바와 같이 (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지로서, (A) (a) 폴리이소시아네이트와, (b) 비스페놀 A계 알킬렌옥사이드 부가체 디올과, (c) 폴리카보네이트디올과, (d) 디메틸올알칸산을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 우레탄 수지를 사용한 경우가, 2관능의 (메타)아크릴레이트와 병용함으로써, 보다 휨을 억제하는(저휨) 효과가 있는 점에서 바람직하다.

[0034] (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 중량 평균

분자량은 500 내지 100,000인 것이 바람직하고, 8,000 내지 50,000이 더욱 바람직하다. 여기서, 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 폴리스티렌 환산의 값이다. (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 중량 평균 분자량이 500 미만이면, 경화막의 신도, 가요성, 그리고 강도를 손상시키는 경우가 있고, 한편, 100,000을 초과하면 딱딱해져, 가요성을 저하시킬 우려가 있다.

[0035] (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 산가는 5 내지 150mgKOH/g의 범위에 있는 것이 바람직하고, 10 내지 100mgKOH/g이 더욱 바람직하다. 산가가 5mgKOH/g 미만이면 열경화성 성분과의 반응성이 저하되어, 내열성을 손상시키는 경우가 있다. 한편, 산가가 150mgKOH/g을 초과하면, 경화막의 내알칼리성, 전기 특성 등의 레지스트로서의 특성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 수지의 산가는 JIS K5407에 준거하여 측정한 값이다.

[0036] (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 배합량은, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 합계량 100질량부(본 발명의 감광성 수지 조성물이, 후술하는 (G) 기타의 카르복실기 함유 수지를 포함하는 경우, (A) 성분, (F) 성분 및 (G) 성분도 더한 합계량 100질량부)에 대하여, 바람직하게는 3질량부 내지 50질량부, 보다 바람직하게는 5질량부 내지 30질량부, 더욱 바람직하게는 5질량부 내지 15질량부이다.

[0037] (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 배합량의 비율 (F)/(A)는 1.0 내지 32.3이 바람직하고, 2.3 내지 20.0이 보다 바람직하다.

[0038] [(B) 2관능의 (메타)아크릴레이트]

[0039] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 2관능의 (메타)아크릴레이트를 포함한다. (메타)아크릴레이트는, 에틸렌성 불포화기를 갖기 때문에, 활성 에너지선 조사에 의해, 광경화되어, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 알칼리 수용액에 대한 불용화를 돕는 것이다. 본 발명의 (B) 2관능의 (메타)아크릴레이트는, 2관능이고, 그 때문에 가교 구조를 형성하고, 특히 (A) 성분과 병용함으로써 경화 도막의 유연성과 경도의 향상이라는 상반되는 물성을 만족시키는 것이다. 또한, 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트와 같이 단위 분자량당 관능기 수가 많아지면 중합 수축률이 더 커지기 때문에, 배합량을 소정의 범위로 하는 것이 필요로 된다.

[0040] 구체적으로는, 본 발명의 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 (메타)아크릴레이트 전체를 100질량부라고 했을 때, (B) 2관능의 (메타)아크릴레이트의 배합량은, 바람직하게는 15질량부 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 30질량부 내지 100질량부이다. 3관능 이상의 (메타)아크릴레이트의 배합량은, 본 발명의 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 (메타)아크릴레이트 전체를 100질량부라고 했을 때, 40질량부 내지 80질량부이면, 포함되어 있더라도, 휨을 억제할 수 있다. 4관능 이상의 (메타)아크릴레이트는, 본 발명의 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 (메타)아크릴레이트 전체를 100질량부라고 했을 때, 5질량부 이하이면 휨을 억제할 수 있다.

[0041] 특히, 6관능 이상의 (메타)아크릴레이트의 경우에는, 단위 분자량당 관능기 수가 많아짐으로써 중합 수축률이 커져, 휨이 악화되기 때문에, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서는, 본 발명의 감광성 수지 조성물 중에 포함되는 (메타)아크릴레이트 전체를 100질량부라고 했을 때, 1질량부 미만이 바람직하다.

[0042] (B) 2관능의 (메타)아크릴레이트로서는, 구체적으로는, 에틸렌글리콜, 메톡시테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜의 디아크릴레이트류; 헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리스-히드록시에틸이소시아누레이트 등의 다가 알코올 또는 이들 에틸렌옥사이드 부가물, 프로필렌옥사이드 부가물, 혹은 ε-카프로락톤 부가물 등의 디아크릴레이트류; 페녹시아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트 및 이들 페놀류의 에틸렌옥사이드 부가물 혹은 프로필렌옥사이드 부가물 등의 디아크릴레이트류; 글리세린디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 글리시딜에테르의 디아크릴레이트류; 상기에 한정되지 않고, 폴리에테르폴리올, 폴리카보네이트디올, 수산기 말단 폴리부타디엔, 폴리에스테르폴리올 등의 폴리올을 직접 아크릴레이트화, 혹은 디이소시아네이트를 통해 우레탄아크릴레이트화된 디아크릴레이트류 및 멜라민디아크릴레이트 및/또는 상기 디아크릴레이트에 대응하는 각 디메타크릴레이트류 등을 들 수 있다.

[0043] 또한, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 등의 다관능 에폭시 수지에, 디아크릴산을 반응시킨 에폭시디아크릴레이트 수지나, 추가로 그 에폭시디아크릴레이트 수지의 수산기에, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 등의 히드록시아크

릴레이트와 이소포론디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트의 하프 우레탄 화합물을 반응시킨 에폭시우레탄디아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다. 이러한 에폭시디아크릴레이트계 수지는, 지촉 건조성을 저하시키지 않고, 광경화성을 향상시킬 수 있다.

[0044] (B) 2관능의 (메타)아크릴레이트의 배합량은, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 합계량 100질량부(본 발명의 감광성 수지 조성물이, 후술하는 (G) 기타의 카르복실기 함유 수지를 포함하는 경우, (A) 성분, (F) 성분 및 (G) 성분도 더한 합계량 100질량부)에 대하여, 5 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 70질량부의 비율이 적당하다. 상기 배합량이, 5질량부 이상인 경우, 광경화성이 향상되어, 활성 에너지선 조사 후의 알칼리 현상에 의해, 패턴 형성이 양호해지므로, 바람직하다. 한편, 100질량부 이하의 경우, 알칼리 수용액에 대한 용해성이 양호하고, 도막이 취성으로 되기 어려워지므로, 바람직하다.

[0045] [(C) 광중합 개시제]

[0046] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 공지 관용의 (C) 광중합 개시제를 사용할 수 있다. (C) 광중합 개시제는, 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상 병용해도 되지만, 포토블리칭 효과를 갖는 것이 바람직하다. 포토블리칭 효과란, 광중합 개시제가 광을 흡수하여 라디칼을 발생시킬 때, 개열하여 분자의 공액 결합이 끊어짐으로써, 자외선 영역의 흡광도가 저하되고, 내부로의 자외선 투과를 방해하지 않게 되는 것이다. 포토블리칭 효과를 갖는 (C) 광중합 개시제의 바람직한 예로서, 모노아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제나 비스아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제를 들 수 있다. 모노아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제로서는, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,6-디메톡시벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,6-디클로로벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀산메틸에스테르, 2-메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 피발로일페닐포스핀산이소프로필에스테르 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드가 입수하기 쉽다.

[0047] 비스아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제로서는, 비스-(2,6-디클로로벤조일)페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디클로로벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-프로필페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디클로로벤조일)-1-나프틸포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드, (2,5,6-트리메틸벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드(IGM Resins B.V.제, 상품명; Omnirad 819)가 입수하기 쉽다.

[0048] 또한, 광중합 개시제의 배합량은, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 합계량 100질량부(본 발명의 감광성 수지 조성물이, 후술하는 (G) 기타의 카르복실기 함유 수지를 포함하는 경우, (A) 성분, (F) 성분 및 (G) 성분도 더한 합계량 100질량부)에 대하여, 바람직하게는 1 내지 30질량부, 보다 바람직하게는 2 내지 25질량부이다. 배합량이 상기 범위 내이면, 도막의 광경화성이 양호하고, 노광·현상 후의 패턴 형성도 양호해진다.

[0049] [(D) 에폭시 수지]

[0050] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 경화물의 내열성 향상을 위해, 공지 관용의 (D) 에폭시 수지를 사용할 수 있다. (D) 에폭시 수지는, 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용된다.

[0051] 에폭시 수지의 구체예로서는, 예를 들어 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, N-글리시딜형 에폭시 수지, 비스페놀 A의 노볼락형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지, 킬레이트형 에폭시 수지, 글리옥살형 에폭시 수지, 아미노기 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔페놀릭형 에폭시 수지, 디글리시딜프탈레이트 수지, 헤테로사이클릭 에폭시 수지, 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지, 실리콘 변성 에폭시 수지, ε-카프로락톤 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 또한, 난연성 부여를 위해, 염소, 브롬 등의 할로겐이나 인 등의 원자가 그 구조 중에 도입된 것을 사용해도 된다.

[0052] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (D) 에폭시 수지의 배합량은, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 합계량 100질량부(본 발명의 감광성 수지 조성물이, 후술하는 (G) 기타의 카르복실기 함유 수지를 포함

하는 경우, (A) 성분, (F) 성분 및 (G) 성분도 더한 합계량 100질량부)에 대하여, 5 내지 150질량부, 바람직하게는 10 내지 80질량부의 비율인 것이 바람직하다. 배합량이 상기 범위 내이면, 감광성 수지 조성물의 경화 도막의 땜납 내열성이 양호하고, 또한 프린트 배선 기판의 절연 보호막으로서 사용한 경우의 제특성, 특히 전기 절연성도 양호해진다.

[0053] [(E) 백색을 나타내는 착색제]

[0054] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, (E) 백색을 나타내는 착색제는, 경화 도막을 백색화하기 위해 사용되고, 산화티타늄, 산화아연, 티타늄산칼륨, 산화지르코늄, 산화안티몬, 연백, 황화아연, 티타늄산납, 티타늄산바륨 등을 들 수 있다. 본 발명의 (E) 백색을 나타내는 착색제로서는, 열에 의한 변색의 억제 효과가 높은 점에서, 산화티타늄을 사용하는 것이 바람직하다. 산화티타늄으로서는, 황산법이나 염소법에 의해 제조되는 것이나, 루틸형 산화티타늄, 아나타아제형 산화티타늄, 혹은 함수 금속 산화물에 의한 표면 처리, 유기 화합물에 의한 표면 처리를 실시한 산화티타늄을 사용할 수 있다. 이들 산화티타늄 중에서도, 루틸형 산화티타늄이 바람직하다. 아나타아제형 산화티타늄은, 루틸형과 비교하여 백색도가 높기 때문에 자주 사용된다. 그러나, 아나타아제형 산화티타늄은, 광촉매 활성을 갖기 때문에, 경화성 수지 조성물 중의 수지의 변색을 야기하는 경우가 있다. 이에 반해, 루틸형 산화티타늄은, 백색도는 아나타아제형과 비교하여 약간 떨어지기는 하지만, 광활성을 거의 갖지 않기 때문에, 안정된 솔더 레지스트막을 얻을 수 있다. 루틸형 산화티타늄으로서는, 공지된 루틸형의 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 후지 티타늄 고교(주)제 TR-600, TR-700, TR-750, TR-840, 이시하라 산교(주)제 R-550, R-580, R-630, R-820, CR-50, CR-60, CR-90, 티탄 고교(주)제 KR-270, KR-310, KR-380 등을 사용할 수 있다. 이러한 루틸형 산화티타늄 중에서도, 표면이 함수 알루미나 또는 수산화알루미늄으로 처리된 산화티타늄을 사용하는 것이, 조성물 중에서의 분산성, 보존 안정성의 관점에서 특히 바람직하다.

[0055] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (E) 백색을 나타내는 착색제의 배합량은, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 합계량 100질량부(본 발명의 감광성 수지 조성물이, 후술하는 (G) 기타의 카르복실기 함유 수지를 포함하는 경우, (A) 성분, (F) 성분 및 (G) 성분도 더한 합계량 100질량부)에 대하여, 50 내지 500질량부의 범위가 바람직하고, 바람직하게는 100 내지 450질량부, 보다 바람직하게는 150 내지 450질량부이다. (E) 백색을 나타내는 착색제의 배합량이 상기 범위 내이면, 양호한 백색 경화 도막을 형성하는 것이 가능하여, 조성물의 점도도 너무 높아지지 않고, 도포, 성형성이 양호하여, 경화물도 취성으로 되지 않는다.

[0056] [(F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지]

[0057] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지를 포함함으로써, 열에 의한 변색을 억제할 수 있어, 고반사율의 도막을 얻을 수 있다.

[0058] (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지는, 바람직하게는 방향족계가 아닌 이소시아네이트기를 갖는 화합물과, 1분자 중에 2개 이상의 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물과, 1분자 중에 1개의 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 우레탄 수지를 들 수 있다. (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지는, 그 재료에 방향환을 갖는 디올 (b)나, 지환식 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올 (c-2)나, 직쇄상 지방족 디올과 지환식 디올의 양 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올 (c-3)을 포함하지 않기는 하지만, 그 이외는, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와 마찬가지의 방법으로 합성할 수 있다.

[0059] 방향족계가 아닌 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서는, 방향환을 갖지 않는 폴리이소시아네이트를 들 수 있고, 구체적으로는, 상술한 지방족 디이소시아네이트의 폴리이소시아네이트 (a)를 들 수 있다.

[0060] 또한, 폴리이소시아네이트는, 방향환을 갖지 않으면, 지방족 디이소시아네이트의 폴리이소시아네이트 (a)에 한정되지 않고, 예를 들어 이소포론디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-디메틸렌디이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디메틸렌디이소시아네이트의 폴리이소시아네이트도 사용할 수 있다.

[0061] 1분자 중에 2개 이상의 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물로서는, 폴리카보네이트디올, 카르복실기 및 2개 이상의 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물이 바람직하다. 폴리카보네이트디올로서는, 1종 또는 2종 이상의 직쇄상 지방족 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올 (c-1)이 바람직하고, 구체예로서는 상술한 바와 같다. 카르복실기 및 2개 이상의 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물로서는, 디메틸올알칸산 (d)가 바람직하고, 구체예로서는 상술한 바와 같다.

[0062] 1분자 중에 1개의 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물로서는, 상술한 모노히드록실 화합물 (e)가 바람직하고, 구체예는 상술한 바와 같다.

[0063] (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지로서, 방향환을 갖지 않는 폴리이소시아네이트와, 1종 또는 2종 이상의 직쇄상 지방족 디올에서 유래된 반복 단위를 구성 단위로서 포함하는 폴리카보네이트디올 (c-1)과, 디메틸올알칸산 (d)와, 모노히드록실 화합물 (e)를 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 우레탄 수지를 사용한 경우가, 열에 의한 변색을 억제할 수 있어, 보다 고반사율의 도막을 얻는 효과가 있는 점에서 바람직하다.

[0064] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 배합량은, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 합계량 100질량부(본 발명의 감광성 수지 조성물이, 후술하는 (G) 기타의 카르복실기 함유 수지를 포함하는 경우, (A) 성분, (F) 성분 및 (G) 성분도 더한 합계량 100질량부)에 대하여, 바람직하게는 50질량부 내지 97질량부, 보다 바람직하게는 60질량부 내지 95질량부이다.

[0065] [(G) 기타의 카르복실기 함유 수지((A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지 및 (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지를 제외한다)]

[0066] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (G) 기타의 카르복실기 함유 수지로서, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지 및 (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지를 제외한 카르복실기 함유 수지를 포함해도 된다.

[0067] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (G) 기타의 카르복실기 함유 수지의 배합량은, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지 및 (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (G) 기타의 카르복실기 함유 수지를 포함한 합계량 100질량부 중에 50질량부 이하, 바람직하게는 20질량부 이하이다. 이 범위의 배합량이면, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 효과를 손상시키는 일 없이, (G) 기타의 카르복실기 함유 수지에 기인하는 효과도 얻을 수 있다.

[0068] (G) 기타의 카르복실기 함유 수지로서는, 공지 관용의 카르복실기 함유 수지를 사용할 수 있지만, (A) 성분 및 (F) 성분의 카르복실기 함유 우레탄 수지와 병용함으로써, 보다 열에 의한 변색을 억제할 수 있어, 고반사율의 경화 도막을 얻을 수 있는 점에서, 이하에 예로 드는 카르복실기 함유 수지가 바람직하다.

[0069] (1) (a) 카르복실기 함유 (메타)아크릴계 공중합 수지와, (b) 1분자 중에 옥시란환과 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 반응에 의해 얻어지는 카르복실기를 갖는 공중합계 수지.

[0070] (2) (메타)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과, 스티렌, α-메틸스티렌, 저급 알킬(메타)아크릴레이트, 이소부틸렌 등으로부터 선택되는 불포화기 함유 화합물의 공중합에 의해 얻어지는 스티렌 골격을 갖는 카르복실기 함유 수지(올리고머 및 폴리머의 어느 것이어도 됨). 또한, 저급 알킬이란, 탄소 원자수 1 내지 5의 알킬기를 가리킨다.

[0071] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서는, 열경화 반응을 촉진시켜, 밀착성, 내약품성, 내열성 등의 특성을 보다 한층 향상시키기 위해 열경화 촉매를 배합할 수 있다. 그러한 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, 세바스산디히드라지드 등의 히드라진 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들어 시코쿠 가세이 고교(주)제의 2MZ-A, 2MZ-OK, 2PHZ, 2P4BHZ, 2P4MHZ(모두 이미다졸계 화합물의 상품명), 산아프로(주)제의 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, 이것들에 한정되는 것은 아니고, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열경화 촉매, 혹은 에폭시기 및/또는 옥세타닐기와 카르복실기의 반응을 촉진하는 것이면 되고, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 상관없다. 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 이들 밀착성 부여제로서도 기능하는 화합물을 열경화 촉매와 병용한다.

[0072] 이들 열경화 촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있고, 그 배합량은, 통상의 양적 비율로 충분하고, 예를 들어 (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 합계량 100질량부(본 발명의 감광성 수지 조성물이, (G) 기타의 카르복실기 함유 수지를 포함하는 경우, (A) 성분, (F) 성분 및 (G) 성분도 첨가한 합계량 100질량부)에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 20질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15.0질량부이다.

[0073] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서는, (A) 내지 (F) 및 (G)의 각 성분을 용이하게 용해 또는 분산시키기 위해, 혹은 도공에 적합한 점도로 조정하기 위해 유기 용제를 사용할 수 있다. 유기 용제로서는, 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 니트로벤젠, 시클로헥산, 이소포론, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 메톡시프로피온산메틸, 메톡시프로피온산에틸, 에톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산이소아밀, 락트산에틸, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, γ-부티로락톤, 디메틸술폭시드, 클로로포름 및 염화메틸렌 등을 들 수 있다. 유기 용제의 배합량은, 원하는 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다.

[0074] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라, 폴리이미드 등의 기재와의 밀착성을 향상시키기 위해, 공지 관용의 머캅토 화합물이나 밀착 촉진제를 함유할 수 있다. 머캅토 화합물로서는, 2-머캅토프로피온산, 트리메틸올프로판트리스(2-티오프로피오네이트), 2-머캅토에탄올, 2-아미노티오페놀, 3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 3-머캅토-프로필트리메톡시실란 등의 머캅토기 함유 실란 커플링제 등을 들 수 있다. 밀착 촉진제로서는, 예를 들어 벤즈이미다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈티아졸, 2-머캅토벤즈이미다졸, 2-머캅토벤즈옥사졸, 2-머캅토벤즈티아졸, 3-모르폴리노메틸-1-페닐-트리아졸-2-티온, 5-아미노-3-모르폴리노메틸-티아졸-2-티온, 2-머캅토-5-메틸티오-티아디아졸, 트리아졸, 테트라졸, 벤조트리아졸, 카르복시벤조트리아졸, 아미노기 함유 벤조트리아졸, 비닐트리아진 등이 있다. 이것들은, 각각 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다. 그 배합량은, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 합계량 100질량부(본 발명의 감광성 수지 조성물이, (G) 기타의 카르복실기 함유 수지를 포함하는 경우, (A) 성분, (F) 성분 및 (G) 성분도 더한 합계량 100질량부)당, 10질량부 이하의 범위가 적당하다. 이들 화합물의 배합량이 상기 범위 내인 경우, 이들 화합물은, 가교 반응에 필요한 (D) 에폭시 수지의 에폭시기와 필요 이상으로 반응하지 않아, 가교 밀도가 낮아지는 일은 없다.

[0075] 고분자 재료의 대부분은, 일단 산화가 개시되면, 차례차례 연쇄적으로 산화 열화가 일어나, 고분자 소재의 기능 저하를 초래하는 점에서, 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 산화를 방지하기 위해, (1) 발생한 라디칼을 무효화하는 라디칼 보충제 또는/및 (2) 발생한 과산화물을 무해한 물질로 분해하여, 새로운 라디칼이 발생하지 않도록 하는 과산화물 분해제 등의 산화 방지제를 첨가할 수 있다.

[0076] 라디칼 보충제로서 작용하는 산화 방지제로서는, 예를 들어 4-t-부틸카테콜, 2-t-부틸히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 2,2-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 1,3,5-트리스(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-S-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)트리온 등의 페놀계, 메타퀴논, 벤조퀴논 등의 퀴논계 화합물, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-세바케이트 등의 아민계 화합물 등을 들 수 있다.

[0077] 라디칼 보충제는 시판되는 것이어도 되고, 예를 들어 아데카스탭(등록 상표) AO-30, 아데카스탭 AO-330, 아데카스탭 AO-20, 아데카스탭 LA-77, 아데카스탭 LA-57, 아데카스탭 LA-67, 아데카스탭 LA-68, 아데카스탭 LA-87(모두 (주)ADEKA제), Irganox(등록 상표) 1010, Irganox 1035, Irganox 1076, Irganox 1135, Tinuvin(등록 상표) 111FDL, Tinuvin 123, Tinuvin 144, Tinuvin 152, Tinuvin 292, Tinuvin 5100(모두 BASF 재팬(주)제) 등을 들 수 있다.

[0078] 과산화물 분해제로서 작용하는 산화 방지제로서는, 예를 들어 트리페닐포스파이트 등의 인계 화합물, 펜타에리트리톨테트라라우릴티오프로피오네이트, 디라우릴티오디프로피오네이트, 디스테아릴3,3'-티오디프로피오네이트 등의 황계 화합물 등을 들 수 있다. 과산화물 분해제는 시판되는 것이어도 되고, 예를 들어 아데카스탭 TPP((주)ADEKA제), 아데카스탭 AO-412S((주)ADEKA제), 스밀라이저(등록 상표) TPS(스미토모 가가쿠(주)제) 등을 들 수 있다. 산화 방지제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0079] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 산화 방지제 외에, 자외선 흡수제를 사용할 수 있다. 이러한 자외선 흡수제로서는, 벤조페논 유도체, 벤조에이트 유도체, 벤조트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 벤조티아졸 유도체, 신

나메이트 유도체, 안트라닐레이트 유도체, 디벤조일메탄 유도체 등을 들 수 있다.

[0080] 벤조페논 유도체로서는, 예를 들어 2-히드록시-4-메톡시-벤조페논2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논 및 2,4-디히드록시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0081] 벤조에이트 유도체로서는, 예를 들어 2-에틸헥실살리실레이트, 페닐살리실레이트, p-t-부틸페닐살리실레이트, 2,4-디-t-부틸페닐-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트 및 헥사데실-3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤조에이트 등을 들 수 있다.

[0082] 벤조트리아졸 유도체로서는, 예를 들어 2-(2'-히드록시-5'-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-t-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸 및 2-(2'-히드록시-3', 5'-디-t-아밀페닐)벤조트리아졸 등을 들 수 있다.

[0083] 트리아진 유도체로서는, 예를 들어 히드록시페닐트리아진, 비스에틸헥시옥시페놀메톡시페닐트리아진 등을 들 수 있다.

[0084] 자외선 흡수제는, 시판되는 것이어도 되고, 예를 들어 Tinuvin PS, Tinuvin 99-2, Tinuvin 109, Tinuvin 384-2, Tinuvin 900, Tinuvin 928, Tinuvin 1130, Tinuvin 400, Tinuvin 405, Tinuvin 460, Tinuvin 479(모두 BASF 재팬(주)제) 등을 들 수 있다.

[0085] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 추가로 필요에 따라, 밀착성, 경도, 내열성 등의 특성을 향상시킬 목적으로, 무기 필러 및 유기 필러로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 필러를 함유할 수 있다. 무기 필러로서는, 황산바륨, 탄산칼슘, 산화규소, 무정형 실리카, 탈크, 클레이, 하이드로탈사이트, 운모분 등을 들 수 있고, 유기 필러로서는, 실리콘 파우더, 나일론 파우더, 불소 파우더 등을 들 수 있다. 상기 필러 중에서도, 저흡습성, 저체적 팽창성이 특히 우수한 것은, 실리카이다. 실리카는 용융, 결정성에 상관없이, 이것들의 혼합물이어도 상관없지만, 특히 커플링제 등으로 표면 처리한 실리카의 경우, 전기 절연성을 향상시킬 수 있으므로 바람직하다. 필러의 평균 입경은 25㎛ 이하, 보다 바람직하게는 10㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 3㎛ 이하인 것이 바람직하다. 이들 무기 및/또는 유기 필러의 배합량은, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지와, (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 합계량 100질량부(본 발명의 감광성 수지 조성물이, (G) 기타의 카르복실기 함유 수지를 포함하는 경우, (A) 성분, (F) 성분 및 (G) 성분도 더한 합계량 100질량부)당, 150질량부 이하가 적당하고, 바람직하게는 50질량부 이하의 비율이다. 필러의 배합량이 상기 비율이면, 경화 도막의 내절성이 양호하다.

[0086] 또한 본 발명의 감광성 수지 조성물 중에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 상기 성분 이외의 다른 첨가제를 첨가해도 된다. 첨가제로서는, 유기 벤토나이트, 몬모릴로나이트 등의 공지 관용의 증점제, 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및/또는 레벨링제, 유리 섬유, 탄소 섬유, 질화붕소 섬유 등의 섬유 강화재 등을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라, 공지 관용의 열중합 금지제, 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제, 분산제, 소포제, 가소제, 발포제, 난연제, 대전 방지제, 노화 방지제, 항균·방미제 등을 첨가할 수 있다.

[0087] 열중합 금지제는, 중합성 화합물의 열적인 중합 또는 경시적인 중합을 방지하기 위해 사용할 수 있다. 열중합 금지제로서는, 예를 들어 4-메톡시페놀, 하이드로퀴논, 알킬 또는 아릴 치환 하이드로퀴논, t-부틸카테콜, 피로갈롤, 2-히드록시벤조페논, 4-메톡시-2-히드록시벤조페논, 염화제1구리, 클로라닐, 나프틸아민, β-나프톨, 2,6-디-t-부틸-4-크레졸, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 피리딘, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 피크르산, 4-톨루이딘, 메틸렌블루, 구리와 유기 킬레이트제 반응물, 살리실산메틸 및 페노티아진, 니트로소 화합물, 니트로소 화합물과 Al의 킬레이트 등을 들 수 있다.

[0088] (감광성 수지 조성물의 조정, 사용 방법)

[0089] 이상과 같은 조성을 갖는 감광성 수지 조성물은, 상기한 각 성분 혹은 추가로 필요에 따라 후술하는 성분을, 혼합기, 예를 들어 디스퍼, 니더, 3축 롤 밀, 비즈 밀 등을 사용하여, 용해 또는 분산함으로써 얻어진다. 그 때, 에폭시기나 페놀성 히드록실기에 대하여 불활성의 용제를 사용해도 된다. 이러한 불활성 용제로서는, 전술한 유기 용제가 바람직하다.

[0090] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 커튼 코팅법, 롤 코팅법, 스프레이 코팅법 및 딥 코팅법 등 종래 공지된 다양한 방법으로 프린트 기판에 도포할 수 있는 것 외에, 드라이 필름 또는 프리프레그 등 다양한 형태, 용도로 사

용할 수 있다. 그 사용 방법이나 용도에 따라 다양한 용제를 사용할 수 있지만, 경우에 따라서는 양용매뿐만 아니라 빈용제를 사용하는 것도 지장이 없다.

[0091] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 예를 들어 상기 유기 용제로 도포 방법에 적합한 점도로 조정하여, 기재 상에, 딥 코팅법, 플로우 코팅법, 롤 코팅법, 바 코터법, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법 등의 방법에 의해 도포하고, 약 60 내지 100℃의 온도에서 조성물 중에 포함되는 유기 용제를 휘발 건조(가건조)시킴으로써, 태크프리의 도막을 형성할 수 있다. 그 후 접촉식(또는 비접촉 방식)에 의해, 패턴을 형성한 포토마스크를 통해 선택적으로 활성 에너지선에 의해 노광 혹은 레이저 다이렉트 노광기에 의해 직접 패턴 노광하고, 미노광부를 희알칼리 수용액에 의해 현상하여 레지스트 패턴이 형성된다. 또한, 예를 들어 약 140 내지 180℃의 온도에서 5분 내지 60분 가열하여 열경화(후경화)시킴으로써, (A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지나 (F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지의 카르복실기(혹은 추가로 페놀성 히드록실기)와, 열경화성 성분의 (D) 에폭시 수지(혹은 함유하고 있는 경우에는 추가로 다른 열경화성 성분의 환상 (티오)에테르기)가 반응하고, 기재에 대한 밀착성, 내절성, 저휨성, 무전해 금 도금 내성, 땜납 내열성, 전기 절연성 등의 특성에 더하여, 유연성과 고반사율이 높은 레벨로 밸런스 좋게 달성되고, 또한 경시에 의한 반사율의 저하가 적은 백색 경화 도막이 형성된다.

[0092] 상기 기재로서는, 유리 기판 외에, 미리 회로 형성된 프린트 배선판이나 플렉시블 프린트 배선판 외에, 종이-페놀 수지, 종이-에폭시 수지, 유리 천-에폭시 수지, 유리-폴리이미드, 유리 천/부직포-에폭시 수지, 유리 천/종이-에폭시 수지, 합성 섬유-에폭시 수지, 불소 수지 · 폴리에틸렌 · PPO · 시아네이트에스테르 등의 복합재를 사용한 모든 그레이드(FR-4 등)의 동장 적층판, 폴리이미드 필름, PET 필름, 세라믹 기판, 웨이퍼 판 등을 사용할 수 있다.

[0093] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 도포한 후에 행하는 휘발 건조 또는 열경화(후경화)는 열풍 순환식 건조로, IR로, 핫 플레이트, 컨벡션 오븐 등(증기에 의한 공기 가열 방식의 열원을 구비한 것을 사용하여 건조기 내의 열풍을 향류 접촉시키는 방법 및 노즐로부터 지지체로 분사하는 방식)을 사용하여 행할 수 있다.

[0094] 상기 활성 에너지선 조사에 사용되는 노광기로서는, 직접 묘화 장치(예를 들어, 컴퓨터로부터의 CAD 데이터에 의해 직접 레이저로 화상을 그리는 레이저 다이렉트 이미징 장치), 메탈 할라이드 램프를 탑재한 노광기, (초)고압 수은 램프를 탑재한 노광기, 수은 쇼트 아크 램프를 탑재한 노광기, 혹은 (초)고압 수은 램프 등의 자외선 램프를 사용한 직접 묘화 장치를 사용할 수 있다. 활성 에너지선으로서는, 최대 파장이 350 내지 450㎚의 범위에 있는 레이저광을 사용하고 있으면 가스 레이저, 고체 레이저의 어느 쪽이어도 된다. 또한, 그 노광량은 막두께 등에 따라 다르지만, 일반적으로는 5 내지 800mJ/㎠, 바람직하게는 5 내지 500mJ/㎠의 범위 내에서 할 수 있다. 상기 직접 묘화 장치로서는, 예를 들어 닛폰 오르보테크(주)제 등의 것을 사용할 수 있고, 최대 파장이 350 내지 450㎚인 레이저광을 발진하는 장치이면 어느 장치를 사용해도 된다.

[0095] 상기 현상 방법으로서는, 디핑법, 샤워법, 스프레이법, 브러시법 등에 의할 수 있고, 현상액으로서는, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.

[0096] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 액상이고 직접 기재에 도포하는 방법 이외에도, 미리 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 필름(제1 필름)에 감광성 수지 조성물을 도포 · 건조하여 형성한 수지층을 갖는 드라이 필름의 형태로 사용할 수도 있다. 본 발명의 감광성 수지 조성물을 드라이 필름으로서 사용하는 경우를 이하에 나타낸다.

[0097] 드라이 필름은, 제1 필름과, 수지층과, 필요에 따라 사용되는 박리 가능한 제2 필름이, 이 순서로 적층된 구조를 갖는 것이다. 이 수지층은, 예를 들어 감광성 수지 조성물을 제1 필름 또는 제2 필름에 도포, 건조하여 얻어지는 층이다. 제1 필름에 수지층을 형성한 후에, 제2 필름을 그 위에 적층하거나, 제2 필름에 수지층을 형성하고, 이 적층체를 제1 필름에 적층하면 드라이 필름이 얻어진다.

[0098] 제1 필름으로서는, 2 내지 150㎛의 두께의 폴리에스테르 필름 등의 열가소성 필름이 사용된다.

[0099] 수지층은, 감광성 수지 조성물을 블레이드 코터, 립 코터, 콤마 코터, 필름 코터 등으로 제1 필름 또는 제2 필름에 10 내지 150㎛의 두께로 균일하게 도포하고 건조하여 형성된다.

[0100] 제2 필름으로서는, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름 등을 사용할 수 있지만, 수지층과의 접착력이, 제1 필름보다도 작은 것이 좋다.

[0101] 드라이 필름을 사용하여 기판 상에 보호막(영구 보호막)을 제작하기 위해서는, 제2 필름을 박리하고, 수지층과

회로 형성된 기재를 겹치고, 라미네이터 등을 사용하여 맞대어 붙여, 회로 형성된 기재 상에 수지층을 형성한다. 형성된 수지층에 대하여 상기와 마찬가지로 노광, 현상, 가열 경화하면, 경화 도막을 형성할 수 있다. 제1 필름은, 노광 전 또는 노광 후의 어느 것으로 박리하면 된다.

[0102] **실시예**

[0103] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0104] (바니시 A-1((A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지)의 합성)

[0105] 교반 장치, 온도계, 콘덴서를 구비한 반응 용기에, 폴리올 성분으로서 1,5-펜탄디올과 1,6-헥산디올로부터 유도되는 폴리카보네이트디올(수 평균 분자량 800)을 288g(0.36mol), 비스페놀 A형 프로필렌옥사이드 부가체 디올((주)ADEKA제, BPX33, 수 평균 분자량 500) 45g(0.09mol), 디메틸올알칸산으로서 디메틸올부탄산을 81.4g(0.55mol) 및 분자량 조정제(반응 정지제)로서 n-부탄올 11.8g(0.16mol), 용매로서 카르비톨아세테이트((주)다이셀제) 250g을 투입하고, 60℃에서 모든 원료를 용해했다. 폴리올 성분을 교반하면서, 적하 깔때기에 의해, 폴리이소시아네이트로서 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트를 200.9g(1.08mol)을 적하했다. 적하 종료 후, 80℃에서 교반하면서 반응을 계속하고, 적외선 흡수 스펙트럼에서 이소시아네이트기의 흡수 스펙트럼(2280 cm^{-1})이 소실된 것을 확인하고 반응을 종료했다. 고형분이 50질량%가 되도록 카르비톨아세테이트를 첨가하여, 희석제를 함유하는 점조 액체의 폴리우레탄 수지, 바니시 A-1을 얻었다. 얻어진 폴리우레탄 수지의 중량 평균 분자량은 18,300, 고형분의 산가는 50.3mgKOH/g이었다. 또한, 평균 분자량은, 겔 담체 액체 크로마토그래피(HLC-8120 GPC 도소(주)제)를 사용하여, 폴리스티렌으로 환산한 값으로 구했다.

[0106] (바니시 A-2((A) 방향환을 갖는 디올과 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 카르복실기 함유 우레탄 수지)의 합성)

[0107] 교반 장치, 온도계, 콘덴서를 구비한 반응 용기에, 폴리올 성분으로서 1,5-펜탄디올과 1,6-헥산디올로부터 유도되는 폴리카보네이트디올(수 평균 분자량 800)을 180g(0.225mol), 비스페놀 A형 프로필렌옥사이드 부가체 디올((주)ADEKA제, BPX33, 수 평균 분자량 500) 112.5g(0.225mol), 디메틸올알칸산으로서 디메틸올부탄산을 81.4g(0.55mol) 및 분자량 조정제(반응 정지제)로서 n-부탄올 11.8g(0.16mol), 용매로서 카르비톨아세테이트((주)다이셀제) 250g을 투입하고, 60℃에서 모든 원료를 용해했다. 폴리올 성분을 교반하면서, 적하 깔때기에 의해, 폴리이소시아네이트로서 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트를 200.9g(1.08mol)을 적하했다. 적하 종료 후, 80℃에서 교반하면서 반응을 계속하고, 적외선 흡수 스펙트럼에서 이소시아네이트기의 흡수 스펙트럼(2280 cm^{-1})이 소실된 것을 확인하고 반응을 종료했다. 고형분이 50질량%가 되도록 카르비톨아세테이트를 첨가하여, 희석제를 함유하는 점조 액체의 폴리우레탄 수지, 바니시 A-2를 얻었다. 얻어진 폴리우레탄 수지의 중량 평균 분자량은 18,000, 고형분의 산가는 50.0mgKOH/g이었다. 또한, 평균 분자량은, 겔 담체 액체 크로마토그래피(HLC-8120 GPC 도소(주)제)를 사용하여, 폴리스티렌으로 환산한 값으로 구했다.

[0108] (바니시 B-1((F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지)의 합성)

[0109] 교반 장치, 온도계, 콘덴서를 구비한 반응 용기에, 1,5-펜탄디올과 1,6-헥산디올로부터 유도되는 폴리카보네이트디올(아사히 가세이(주)제, TJ5650J, 수 평균 분자량 800)을 2400g(3몰), 디메틸올프로피온산을 603g(4.5몰) 및 모노히드록실 화합물로서 2-히드록시에틸아크릴레이트를 238g(2.6몰) 투입했다. 이어서, 폴리이소시아네이트로서 이소포론디이소시아네이트(1887g)(8.5몰)을 투입하고, 교반하면서 60℃까지 가열하여 정지하고, 반응 용기 내의 온도가 저하되기 시작한 시점에서 다시 가열하여 80℃에서 교반을 계속하고, 적외선 흡수 스펙트럼에서 이소시아네이트기의 흡수 스펙트럼(2280cm^{-1})이 소실된 것을 확인하고 반응을 종료했다. 고형분이 50질량%가 되도록 카르비톨아세테이트를 첨가하여, 고형분 산가 50mgKOH/g의 바니시 B-1을 얻었다.

[0110] (바니시 B-2((F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지)의 합성)

[0111] 교반 장치, 온도계, 콘덴서를 구비한 반응 용기에, 2개 이상의 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물로서 1,5-펜탄디올과 1,6-헥산디올로부터 유도되는 폴리카보네이트디올(아사히 가세이(주) T5650J, 수 평균 분자량 800)을 2400g(3.0몰), 디메틸올부탄산을 603g(4.5몰) 및 모노히드록실 화합물로서 2-히드록시에틸아크릴레이트를 238g(2.6몰) 투입했다. 이어서, 방향족계가 아닌 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서 헥사메틸렌디이소시아네이트(1512g)(6.5몰)를 투입하고, 교반하면서 60℃까지 가열하여 정지하고, 반응 용기 내의 온도가 저하되기 시

작한 시점에서 다시 가열하여 80℃에서 교반을 계속하고, 적외선 흡수 스펙트럼에서 이소시아네이트기의 흡수 스펙트럼(2280cm^{-1})이 소실된 것을 확인하고 반응을 종료했다. 이어서, 고형분이 50질량%가 되도록 카르비톨아세테이트를 첨가하여, 희석제를 함유하는 점조 액체의 카르복실기 함유 우레탄 수지, 바니시 B-2를 얻었다. 얻어진 카르복실기 함유 우레탄 수지의 고형분의 산가는 49.8mgKOH/g이었다.

[0112] (바니시 C-1((A)' 디올 유래가 아닌 방향환을 갖는 카르복실기 함유 우레탄 수지)의 합성)

[0113] 교반 장치, 온도계, 콘덴서를 구비한 반응 용기에, 2개 이상의 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물로서 1,5-펜탄디올과 1,6-헥산디올로부터 유도되는 폴리카보네이트디올(수 평균 분자량 800)을 360g(0.45mol), 디메틸올부탄산을 81.4g(0.55mol) 및 분자량 조정제(반응 정지제)로서 n-부탄올 11.8g(0.16mol)을 투입했다. 이어서, 방향족 이소시아네이트로서 톨릴렌디이소시아네이트 187.9g(1.08mol)을 투입하고, 교반하면서 60℃까지 가열하여 정지하고, 반응 용기 내의 온도가 저하되기 시작한 시점에서 다시 가열하여 80℃에서 교반을 계속하고, 적외선 흡수 스펙트럼에서 이소시아네이트기의 흡수 스펙트럼(2280cm^{-1})이 소실된 것을 확인하고 반응을 종료했다. 이어서, 고형분이 50질량%가 되도록 카르비톨아세테이트를 첨가하여, 희석제를 함유하는 점조 액체의 카르복실기 함유 우레탄 수지, 바니시 C-1을 얻었다. 얻어진 카르복실기 함유 우레탄 수지의 고형분의 산가는 49.5mgKOH/g이었다.

[0114] (바니시 D-1((G) 기타의 카르복실기 함유 수지)의 합성)

[0115] 온도계, 교반기, 적하 깔때기 및 환류 냉각기를 구비한 플라스크에, 용매로서의 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르 325.0질량부를 110℃까지 가열하고, 메타크릴산 174.0질량부, ε-카프로락톤 변성 메타크릴산(평균 분자량 314) 174.0질량부, 메타크릴산메틸 77.0질량부, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르 222.0질량부 및 중합 촉매로서의 t-부틸퍼옥시2-에틸헥사노에이트(니치유(주)제, 퍼부틸O) 12.0질량부의 혼합물을, 3시간에 걸쳐서 적하하고, 추가로 110℃에서 3시간 교반하고, 중합 촉매를 실활시켜, 수지 용액을 얻었다. 이 수지 용액을 냉각 후, (주)다이셀제 사이클로머 M100을 289.0질량부, 트리페닐포스핀 3.0질량부 및 하이드로퀴논모노메틸에테르 1.3질량부를 더하여, 100℃로 승온하고, 교반함으로써 에폭시기의 개환 부가 반응을 행하여, 고형분 45.5질량%, 고형분 산가가 79.8mgKOH/g인 바니시 D-1을 얻었다.

[0116] (바니시 D-2((G) 기타의 카르복실기 함유 수지)의 합성)

[0117] 교반기와 냉각관을 구비한 2,000ml의 플라스크에, 트리프로필렌글리콜 모노메틸에테르 377g을 넣고, 질소기류하에서 90℃로 가열했다. 스티렌 104.2g, 메타크릴산 246.5g, 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(후지 필름 와코준야쿠(주)제: V-601) 20.7g을 혼합 용해한 것을, 4시간에 걸쳐서 플라스크에 적하했다. 이와 같이 하여, 카르복실기 함유 수지 용액을 얻었다. 이 카르복실기 함유 수지 용액은, 고형분 산가가 120mgKOH/g, 고형분이 50%, 분자량은 20,000이다. 또한, 얻어진 카르복실기 함유 수지의 질량 평균 분자량은, (주)시마즈세이사쿠쇼제 펌프 LC-6AD와 쇼와 덴코(주)제 칼럼 Shodex(등록 상표) KF-804, KF-803, KF-802를 3개 연결한 고속 액체 크로마토그래피에 의해 측정했다.

[0118] (감광성 수지 조성물의 조제)

[0119] 얻어진 각 바니시 (A-1), (A-2), (B-1), (B-2), (C-1), (D-1) 및 (D-2)를 사용하여, 표 1에 나타내는 다양한 성분을 표기의 비율(질량부)로 배합하고, 교반기로 예비 혼합한 후, 3축 롤 밀로 혼련하여, 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 7의 감광성 수지 조성물을 조제했다. 표 중의 값은, 특별히 언급이 없는 한, 질량부이다. 또한, 각 바니시 및 기타 성분의 표 중의 값은 고형분 표기이다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
(A) 방향환을 갖는 다음부위 우레탄 쇄(수산기와 이소시아네이트기 반응 후 우레탄 수지	바니시A-1	50	30	10	5	3	10		30	30	10	10	10			30	30	100		
	바니시A-2	(*2)						50												
(F) 방향환을 갖지 않는 카르복실기 함유 우레탄 수지	바니시B-1	(*3)	50	70	90	95	97		70	70	70	70	70		70	70	70			
	바니시B-2	(*4)						90												
(A)' 다른 우레탄 쇄(방향환을 갖는 카르복실기 함유 우레탄 수지	바니시C-1	(*5)													30					
	UXE-3000	(*6)												100						
(G) 기타의 카르복실기 함유 수지	바니시D-1	(*7)									20							100		
	바니시D-2	(*8)											20							
	ZFR-1401H	(*9)																	100	
(B) 2관능의 (메타)아크릴레이트	BPE-900	(*10)	25	25	25	25	25	25	10	5	10	10	25	25		25	25	25	25	25
	A-BPE-4	(*11)							25											
3관능의 (메타)아크릴레이트	M350	(*12)																		
6관능의 (메타)아크릴레이트	DPHA	(*13)							15	20	15	15			25					
(C) 중합성 계시제	아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제	(*14)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
소포제	KS-66	(*15)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
본 상제	Disperbyk-111	(*16)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
산화 방지제	Irganox1010	(*17)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
밀착성 촉매	DICY	(*18)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(D) 백색을 나타내는 착색제	CR-90	(*19)	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
(D) 에폭시 수지	jER828	(*20)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
합계			432	432	432	432	432	432	432	432	432	432	432	432	432	392	432	432	432	432
(F)/(A) 비율		1	2.3	9	19	32.3	9	1	2.3	2.3	7.0	7.0	-	-	2.3	-	-	-	-	-
외관	외관	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
내열성	내열성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
밀착성	경화 후	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	○	◎	×	×
	리플로우 후	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	×	×	○	×	×	×	×	×
내약품성	경화 후	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	○	×	○	◎	×	×
	리플로우 후	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	×	×	○	×	×	×	×	×
종 합		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○
금 도금 내성																				

[0120]

[0121] (*1) (A) 성분: 상기에서 합성한 바니시 A-1

[0122] (*2) (A) 성분: 상기에서 합성한 바니시 A-2

[0123] (*3) (F) 성분: 상기에서 합성한 바니시 B-1

[0124] (*4) (F) 성분: 상기에서 합성한 바니시 B-2

[0125] (*5) (A)' 성분: 상기에서 합성한 바니시 C-1

[0126] (*6) (A)' 성분: 닛폰 가야쿠(주)제 비스페놀 A 골격을 갖는 카르복실기 함유 우레탄 수지 상품명: UXE-3000

[0127] (*7) (G) 성분의 설명 (1)에 기재된 다른 카르복실기 함유 수지에 해당: 상기에서 합성한 바니시 D-1

[0128] (*8) (G) 성분의 설명 (2)에 기재된 다른 카르복실기 함유 수지에 해당: 상기에서 합성한 바니시 D-2

[0129] (*9) (G) 성분: 닛폰 가야쿠(주)제 비스페놀 B 골격을 갖는 카르복실기 함유 수지 상품명: ZFR-1401H

[0130] (*10) (B) 성분: 신나카무라 가가쿠 고교(주)제 비스페놀 A형 2관능 메타크릴레이트 상품명: BPE-900

[0131] (*11) (B) 성분: 신나카무라 가가쿠 고교(주)제 비스페놀 A형 2관능 아크릴레이트 상품명: A-BPE-4

[0132] (*12) 3관능의 (메타)아크릴레이트: 도아 고세(주)제 트리메틸올프로판 EO 변성 트리아크릴레이트 상품명: M-350

[0133] (*13) 6관능의 (메타)아크릴레이트: 닛폰 가야쿠(주)제 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 상품명: DPHA

[0134] (*14) (C) 성분: 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제

[0135] (*15) 신에쓰 가가쿠 고교(주)제 실리콘계 소포제 상품명: KS-66

[0136] (*16) 빅 케미·재팬(주)제 습윤 분산제 상품명: Disperbyk-111

[0137] (*17) BASF 재팬(주)제 페놀계 산화 방지제 상품명: Irganox1010

[0138] (*18) 미쓰비시 케미컬(주)제 디시안시아미드 상품명: DICY7

[0139] (*19) (E) 성분: 이시하라 산교(주)제 루틸형 산화티타늄 상품명: CR-90

[0140] (*20) (D) 성분: 미쓰비시 케미컬(주)제 비스페놀 A형 에폭시 수지 상품명: jER828

[0141] 이와 같이 하여 얻은 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 7의 감광성 수지 조성물에 대하여 하기의 평가를 행하였다. 이들 결과를 표 1 중에 함께 나타낸다.

[0142] (평가용 기판의 제작)

[0143] 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 7의 감광성 수지 조성물을 버프 연마에 의해 전처리한 구리 솔리드 기판 상에 스크린 인쇄로 건조 후의 막 두께가 30㎛가 되도록 전체면 도포했다. 그 후, 80℃의 열풍 순환식 건조로에서 30분간 건조시킨 후, 메탈 할라이드 램프 탑재의 노광 장치(HMW-680-GW20: (주)오크 세이사쿠쇼제)를 사용하여 900mJ/㎠의 노광량으로 노광하고, 현상(30℃, 0.2㎫, 1질량% Na_2CO_3 수용액)을 60초간 행하였다. 그 후, 열풍 순환식 건조로에서 150℃에서 60분의 조건에서 경화시켜 경화 도막을 형성하여, 평가용 기판을 제작했다.

[0144] (해상성의 평가)

[0145] 평가용 기판을 제작할 때, L/S(라인/스페이스)=100/300㎛ 및 150/250㎛의 네거티브 필름을 사용하였다. 현상 후, 100㎛ 및 150㎛의 라인에 대하여 평가했다. 해상성의 평가 기준은 이하와 같이 했다.

[0146] ◎: 기판 상에 150㎛ 및 100㎛의 어느 라인에도 형성되어 있고, 패턴의 절결이 보이지 않는다.

[0147] ○: 기판 상에 150㎛의 라인이 형성되어 있고, 100㎛의 라인에는 패턴의 절결이 보인다.

[0148] ×: 기판 상에 150㎛ 및 100㎛의 어느 라인도 남아 있지 않다.

[0149] (내열성의 평가)

[0150] 상기에서 얻어진 각 평가용 기판에 로진계 플럭스를 도포하고, 미리 260℃에서 설정한 땜납조에 10초간 침지했다. 이어서, 변성 알코올로 플럭스를 세정한 후, 경화 도막의 팽창·박리를 눈으로 보아 평가했다. 내열성의 평가 기준은 이하와 같이 했다.

[0151] ○: 경화 도막에 팽창 및 박리가 없었다.

[0152] ×: 경화 도막에 팽창 및 박리가 있었다.

[0153] (반사율의 평가)

[0154] 상기에서 얻어진 각 평가용 기판 상에 형성된 경화 도막의 450㎚에 있어서의 반사율을 분광 측색계(코니카 미놀타(주)제, 형번: CM-5)로 측정했다. 평가 결과를 표 1 중 「경화 후」의 행에 나타낸다. 반사율의 평가 기준은 이하와 같이 했다.

[0155] ◎: 반사율이 90% 이상이었다.

[0156] ○: 반사율이 86% 이상 90% 미만이었다.

[0157] ×: 반사율이 86% 미만이었다.

[0158] 또한, 상기 평가용 기판에 대하여, 리플로우 장치(에이테크 테크트론(주)제NIS-20-82C)를 사용하여, 최고 온도 260℃, 10초의 설정으로 리플로우 공정을 1회 행하였다. 그 후, 상기 평가와 마찬가지의 기준으로 반사율을 측정, 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 1 중 「리플로우 후」의 행에 나타낸다.

[0159] (휨의 평가)

[0160] 상기 평가용 기판을 제작할 때, 각 감광성 수지 조성물을 18㎛의 구리박 상에 도포하고, 건조 후의 막 두께가 30㎛가 되도록 도막을 형성했다. 그 후, 80℃의 열풍 순환식 건조로에서 30분간 건조시킨 후, 메탈 할라이드 램프 탑재의 노광 장치(HMW-680-GW20: (주)오크 세이사쿠쇼제)를 사용하여 900mJ/㎠의 노광량으로 솔리드 노광하고, 현상(30℃, 0.2㎫, 1wt% Na_2CO_3 수용액)을 60초간 행하였다. 얻어진 구리박 상에 형성된 도막을 구리박마다 5㎝×5㎝편으로 잘라내고, 열풍 순환식 건조로에서 150℃에서 60분 가열 경화 후에 실온으로 복귀시켰다. 잘라낸 5×5㎝편의 각 구리박을 갖는 경화 도막(이하, 샘플이라고 함)을 작업대에 정치 1시간 후, 작업대의 표면으로부터 샘플의 4단의 높이를 정규로 측정하고, 합계한 마찬가지의 시험을 샘플마다 3회 행하여, 3회의 시험의 평균값을 구했다. 평가 결과를 표 1 중 「경화 후」의 행에 나타낸다. 휨의 평가 기준은 이하와 같이 했다.

[0161] 또한, 이 휨의 평가에서는, 평가용 기판의 기재로서, 본 발명의 과제에 예로 든 유리가 아니라 구리박을 사용하고 있다. 유리는 구리박보다도 휘기 어렵기 때문에, 상기 샘플과 동일한 사이즈로 마찬가지의 시험을 행하면, 휨의 값이 너무 작아 평가의 판정이 매우 어렵다. 그 때문에, 평가의 판정이 명확해지도록, 휨이 큰 구리박을 사용하여 시험을 행하였다. 이 휨의 평가 기준으로 양호한 휨 저감 효과가 있으면, 유리의 경우에도 충분한 휨 저감 효과가 있는 것이라고 생각된다.

[0162] ◎: 높이 합계가 20㎜ 미만이었다.

[0163] ○: 높이 합계가 20㎜ 이상 40㎜ 미만이었다.

[0164] △: 높이 합계가 40㎜ 이상 60㎜ 미만이었다.

[0165] ×: 높이 합계가 60㎜ 이상이었다.

[0166] 또한, 상기 평가용 기판에 대하여, 리플로우 장치(에이테크 테크트론사제 NIS-20-82C)를 사용하여, 최고 온도 260℃, 10초의 설정으로 리플로우 공정을 1회 행하였다. 그 후, 상기 평가와 마찬가지의 기준으로 반사율을 측정, 평가를 행하였다. 평가 결과를 표 1 중 「리플로우 후」의 행에 나타낸다.

[0167] (무전해 금 도금 내성의 평가)

[0168] 상기 평가용 기판을 제작할 때, 황산 처리가 종료된 구리 두께 18㎛의 회로 패턴 기판 상에, L/S(라인/스페이스)=100/300㎛의 네거티브 필름을 사용하여, 레지스트 패턴(경화 도막)을 형성했다. 그 후, 얻어진 평가용 기판에 대하여 시판되고 있는 무전해 니켈 도금욕 및 무전해 금 도금욕을 사용하여, 니켈 5㎛, 금 0.03㎛의 조건에서 금 도금을 행하여, 레지스트 패턴의 박리의 유무나 도금의 배어들기의 유무를 평가한 후, 테이프 필링에 의해 레지스트 패턴의 박리의 유무를 평가했다. 무전해 금 도금 내성의 평가 기준은 이하와 같이 했다.

[0169] ○: 도금의 배어들기, 레지스트 패턴의 박리가 보이지 않는다.

[0170] △: 도금 후에 아주 약간의 배어들기가 보이고, 테이프 필링 후에 레지스트 패턴의 박리도 보인다.

[0171] ×: 도금 후에 레지스트 패턴의 박리가 있다.

[0172] 이상과 같이, 본 발명에 따르면, 저휨과 리플로우 공정 후의 고반사율의 양립이 가능한 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있는 것을 알 수 있다.