



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월18일
 (11) 등록번호 10-1009081
 (24) 등록일자 2011년01월11일

(51) Int. Cl.

C08G 59/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7009609

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월27일

심사청구일자 2008년10월31일

(85) 번역문제출일자 2005년05월27일

(65) 공개번호 10-2005-0084003

(43) 공개일자 2005년08월26일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/015187

(87) 국제공개번호 WO 2004/048434

국제공개일자 2004년06월10일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00346254 2002년11월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002090994 A

JP2002296771 A

JP2002293877 A

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자

다이요 홀딩스 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 네리마쿠 하자와 2쵸메 7반 1고

(72) 발명자

고지마, 히데아끼

일본 355-0222 사이마마켓 히끼군 란잔마찌 오아
자 오꾸라388번지 다이요 잉키 세이조 가부시키가
이샤 란잔 지교쇼 내

히라이, 요시따까

일본 355-0222 사이마마켓 히끼군 란잔마찌 오아
자 오꾸라388번지 다이요 잉키 세이조 가부시키가
이샤 란잔 지교쇼 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

주성민, 위혜숙

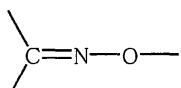
심사관 : 김장강

(54) 광경화성 · 열경화성 수지 조성물 및 그것을 사용한 인쇄배선판

(57) 요약

(A) 1 문자 중에 1개 이상의 카르복실기를 갖는 카르복실기 함유 수지, (B) 하기 화학식 I로 표시되는 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제, (C) 반응성 희석제, 및 (D) 1 문자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물을 함유하는 광경화성 · 열경화성 조성물이며, 상기 광중합 개시제(B)는, 적어도 상기 카르복실기 함유 수지(A) 및 상기 반응성 희석제(C)가 배합된 조성물과는 다른 조성물에 배합되어, 적어도 2액계로 조성되어 있다.

<화학식 I>



(72) 발명자

요네다, 나오끼

일본 355-0222 사이따마깽 히끼군 란잔마찌 오아자
오꾸라388반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤
란잔 지교쇼 내

미네기시, 쇼지

일본 355-0222 사이따마깽 히끼군 란잔마찌 오아자
오꾸라388반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤
란잔 지교쇼 내

미야베, 히데까즈

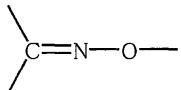
일본 355-0222 사이따마깽 히끼군 란잔마찌 오아자
오꾸라388반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가이샤
란잔 지교쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 1 분자 중에 1개 이상의 카르복실기를 갖는 카르복실기 함유 수지, (B) 하기 화학식 I로 표시되는 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제, (C) 반응성 희석제, 및 (D) 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물을 함유하는 광경화성·열경화성 조성물이며, 상기 광중합 개시제(B)는, 적어도 상기 카르복실기 함유 수지(A) 및 상기 반응성 희석제(C)가 배합된 조성물과는 다른 조성물에 배합되어, 적어도 2액계로 조성되어 있는 것을 특징으로 하는 광경화성·열경화성 수지 조성물.

<화학식 I>



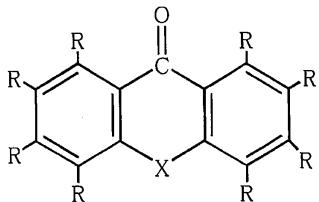
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 카르복실기 함유 수지(A)가, 1 분자 중에 감광성의 불포화 이중 결합을 2개 이상 갖는 카르복실기 함유 감광성 수지인 광경화성·열경화성 수지 조성물.

청구항 3

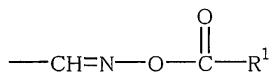
제1항에 있어서, 상기 화학식 I로 표시되는 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제(B)가 하기 화학식 II로 표시되는 화합물인 광경화성·열경화성 수지 조성물.

<화학식 II>



(식 중, R 중 1개 또는 2개는 다음 화학식 III으로 나타내지는 기이고, 나머지는 수소 원자, 할로겐 원자, 메틸기 또는 폐닐기이고, X는 산소 원자, 황 원자 또는 카르보닐기를 나타냄)

<화학식 III>



(식 중, R¹은 수소 원자, 메틸기, 폐닐기, 비페닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환된 폐닐기 또는 비페닐기를 나타냄)

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 광중합 개시제(B) 이외의 다른 광중합 개시제(B-I), 증감제(B-II), 또는 이들 둘 다를 더 함유하는 광경화성·열경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 반응성 희석제(C)가, 1 분자 중에 1개 이상의 불포화 이중 결합을 갖는 액상 감광성 화합물이고, 그의 함유량이 상기 카르복실기 함유 수지(A) 100 질량부당 2 내지 50 질량부인 광경화성·열경화성 수지 조성물.

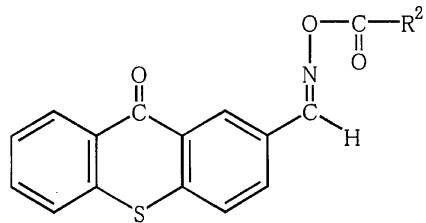
청구항 6

제1항에 있어서, 무기 충전제, 유기 충전제, 또는 이들의 혼합물(E)를 더 함유하는 광경화성·열경화성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 광중합 개시제(B)가 하기 화학식 IV로 나타내지는 화합물인 광경화성·열경화성 수지 조성물.

<화학식 IV>



식 중, R²는 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성·열경화성 수지 조성물을 사용하여 형성된 솔더 레지스트층, 수지 절연층, 또는 이들 둘 다를 갖는 인쇄 배선판.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 광경화성·열경화성 수지 조성물 및 그것을 사용한 인쇄 배선판에 관한 것이고, 더욱 상세하게는 지축 전조성, 밀착성, 해상성이 우수하며, 가열 경화시에 발생하는 미스트가 적고, 고감도이며 보존 안정성이 우수한 광경화성·열경화성 수지 조성물과, 그것을 사용하여 제조한, 부품 실장시에 발생하는 가스가 저감되며, PCT(압력·조리 기구·테스트) 내성, 전기 절연성 등이 우수한 솔더 레지스트층 및(또는) 수지 절연층을 갖는 인쇄 배선판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 솔더 레지스트 조성물은, 인쇄 배선판에 부품을 납땜할 때의 땜납 브릿지(solder bridge)의 방지 및 회로 보호를 목적으로 사용되는 것이며, 그 때문에 그의 경화물에는 밀착성, 내약품성, 전기 특성 등의 다양한 특성이 요구된다. 최근, 인쇄 배선판 제조업체에서는, 인쇄 배선판의 경량화, 도체 회로의 고밀도화가 요구되고, 이에 따라서 사진 현상 유형의 솔더 레지스트 조성물, 특히 알칼리 수용액에 의해 현상 가능한 조성물이 개발되어 사용되고 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 (평)1-141904호 참조).

[0003] 그러나, 지금까지 사용되었던 솔더 레지스트 조성물의 경우, 화상 형성시에, 노광시의 도막 심부의 광경화가 불충분하기 때문에, 현상시에 도막이 박리되는 경우가 있고, 고해상성의 화상이 얻어지지 않는 큰 요인이 되고 있다. 그 때문에, 노광시의 심부 경화성이 우수한 솔더 레지스트 조성물의 개발에 대한 요망이 높아져 있지만, 현재까지 충분히 만족할 수 있는 재료는 발견되지 않았다.

[0004] 또한, 이러한 사진 현상 유형의 조성물을 사용한 솔더 레지스트층의 형성은, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법, 분무 코팅법, 롤 코팅법 등에 의해 레지스트 조성물을 기판 위에 전체 면 도포하는 도포 공정, 접촉 노광을 가능하게 하기 위해 유기 용제를 휘발시키는 가건조 공정, 냉각시켜 접촉 노광하는 노광 공정, 미노광부를 현상에 의해 제거하는 현상 공정, 충분한 도막 특성을 얻기 위한 열경화 공정을 필요로 한다. 이들 공정 중에서, 특히 노광 공정은, 인쇄 배선판의 종류에 따라서 네가티브 필름을 교환하여 위치 정렬한 후, 탈기하여 노광한다는 매우 번잡한 공정이다. 따라서, 생산성 향상, 낮은 가격화를 위해서는 노광 공정의 단축이 큰 요소가 되며, 또한 노광 공정의 단축에는 솔더 레지스트 조성물의 고감도화가 크게 기여한다. 이로부터, 범용의 전자 기기에 사용되는 솔더 레지스트 조성물에 대해서는, 고감도화의 요망이 높아지고 있다. 이러한 고감도화의 요구를 실현하기 위해서는, 일반적으로 다관능(메트)아크릴레이트 화합물을 조성물 중에 다양으로 첨가하는 것을 생각할 수 있다.

그러나, 저분자량의 다관능(메트)아크릴레이트 화합물을 다량으로 첨가하면, 감도는 높아지지만, 접촉 노광시에 필요한 지속 건조성(무첨착(tack free)성)이 현저히 저하되고, 경화 도막 특성도 저하한다는 문제가 있다.

[0005] 또한, 이러한 사진 현상 유형의 솔더 레지스트 조성물을 사용한 솔더 레지스트층의 형성에 있어서는, 가열에 따른 예비 건조 공정, 노광 공정, 열경화 공정, 및 납땜 공정에서 열풍 순환식 건조로나 노광기에 레지스트 조성물로부터 발생하는 휘발 성분(미스트)이 부착되어, 후속 공정인 납땜 공정이나, 그 후의 금 도금 공정에서의 실장 이상의 요인이 되고 있다. 그 때문에, 예비 건조 공정, 노광 공정, 열경화 공정 및 납땜 공정에 있어서, 레지스트 조성물로부터 휘발하는 성분(미스트)이 적은 솔더 레지스트 조성물의 개발에 대한 요망이 높아졌지만, 현재까지 충분히 만족할 수 있는 재료는 발견되지 않았다.

[0006] 한편, 다층 인쇄 배선판의 제조 방법으로서는, 종래부터 적층 압착법이 알려져 있지만, 이 방법에서는 생산 설비가 대규모가 되어, 비용이 많이 들어갈 뿐 아니라, 관통 구멍(through hole) 도금시에 외층에 도금이 행해지기 때문에 구리 두께가 커져서, 미세한 패턴의 형성이 곤란해진다. 이러한 문제를 극복하기 위해서, 최근 도체층 위에 수지 절연층을 교대로 빌드 업(build up)해가는 다층 인쇄 배선판의 개발이 활발히 진행되고 있다(빌드 업 공법).

[0007] 이러한 빌드 업 공법 중 하나로서, 예를 들면 사진 현상 유형의 조성물을 사용하여 수지 절연층을 형성하는 다층 인쇄 배선판의 제조 방법이 있다. 이 방법은 우선, 도체 회로가 형성된 배선판의 전체 면에, 도체 회로가 파묻히도록 액상의 감광성 수지 조성물을 스크린 인쇄, 커튼 코팅, 분무 코팅 등의 임의의 방법으로 도포하여 건조시킨 후, 건조 도막에 소정의 노광 패턴을 갖는 네가티브 필름을 겹쳐 자외선을 조사하여 노광하고, 계속해서 네가티브 필름을 제거한 후, 현상 처리하여 소정의 패턴의 경화 수지 절연층을 형성하며, 계속해서 조화(粗化)제에 의해 조면화 처리를 행한 후, 무전해 도금, 전해 도금 등에 의해 도체층을 형성하는 것이다.

[0008] 이와 같이 하여 도체층과 수지 절연층을 교대로 빌드 업하는 다층 인쇄 배선판의 제조 공정에 있어서도, 사용되는 감광성 수지 조성물에는, 노광시의 광경화 심도가 충분한 것, 및 형성되는 층간 수지 절연층은 도체층에 대한 밀착성이나 전기 절연성, 내열성, 내약품성 등의 특성이 우수한 것이 요구된다. 또한, 무전해 도금, 전해 도금 등에 의해 도체층을 형성한 후의 가열 공정에 있어서, 층간 수지 절연층으로부터 발생하는 휘발 성분이 도체층의 밀착 불량의 요인이 되고 있지만, 현재까지 이러한 문제를 충분히 해소할 수 있는 재료는 발견되지 않았다.

[0009] 또한, 분석 기기 등의 소량 생산 기종에 사용되는 인쇄 배선판의 제조나, 시작품(試作品)의 인쇄 배선판의 제조에 대해서는, 컴퓨터로부터의 CAD(Computer Aided Design) 데이터에 의해 직접 인쇄 배선판에 화상을 그리는 디렉트·이미징 공법에 대응한 솔더 레지스트 조성물의 요구가 있다. 이러한 디렉트·이미징에 사용되는 광원에는, 주로 레이저 광원이 사용되고, 파장이 300 nm에서 450 nm인 자외선을 단파장 또는 복수개의 파장을 조합하여 사용하며, 범 직경이 5 nm에서 15 μm이고, 출력이 수 와트 정도이다. 이러한 레이저 광을 온-오프시키면서 5 nm에서 15 μm 폭으로 스캔하여 화상을 그리기 때문에, 1매의 인쇄 배선판에 레지스트 패턴을 형성하는 시간은 솔더 레지스트 조성물의 감도에 크게 의존한다. 이로부터, 레이저·디렉트·이미징용의 솔더 레지스트 조성물에 대해서는, 범용의 접촉 노광에 의한 현상형 솔더 레지스트 조성물 이상의 고감도화가 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

[0010] 본 발명은 상술한 배경을 기초로 이루어진 것이며, 그의 주된 목적은, 알칼리 수용액에 의해 현상 가능하고, 노광시의 심부 경화성이 충분히 높으며 고해상도가 얻어지고, 우수한 내열성, 내약품성, 전기 특성, 내흡습성, PCT 내성을 갖는 경화물을 제공하며, 또한 가열에 따른 예비 건조 공정, 노광 공정, 열경화 공정, 및 납땜 공정에서 솔더 레지스트 조성물로부터 휘발하는 성분(미스트)이 적은 광경화성·열경화성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 고감도이며 작업성이 우수하고, 또한 레이저·디렉트·이미징용 솔더 레지스트에도 대응할 수 있는, 보존 안정성이 우수한 광경화성·열경화성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

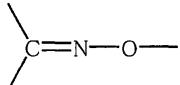
[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 부품 실장시에 발생하는 가스가 저감되며, PCT 내성, 전기 절연성 등이 우수한 솔더 레지스트층 및(또는) 수지 절연층을 형성한 인쇄 배선판을 제공하는 것에 있다.

<발명의 개시>

[0014] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명에 따르면, (A) 1 문자 중에 1개 이상의 카르복실기를 갖는 카르복실기

함유 수지, (B) 하기 화학식 I로 표시되는 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제, (C) 반응성 희석제, 및 (D) 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물을 함유하는 광경화성·열경화성 조성물이며, 상기 광중합 개시제(B)는, 적어도 상기 카르복실기 함유 수지(A) 및 상기 반응성 희석제(C)가 배합된 조성물과는 다른 조성물에 배합되어, 적어도 2액계로 조성되어 있는 것을 특징으로 하는 광경화성·열경화성 수지 조성물이 제공된다.

화학식 I



[0015]

또한, 본 발명에 따르면, 상기 광경화성·열경화성 수지 조성물을 사용하여 형성된 솔더 레지스트층 및(또는) 수지 절연층을 갖는 인쇄 배선판이 제공된다.

[0017]

본 발명에 따른 광경화성·열경화성 수지 조성물은, 광중합 개시제로서, 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제를 사용하고 있기 때문에, 고감도이며 심부 경화성이 높고, 내열성, PCT 내성 등의 다양한 특성이 우수한 경화 피막을 안정적으로 형성하는 것이 가능해진다. 또한, 고감도이기 때문에, 작업성이 우수하고, 저비용화도 가능해지며, 레이저·다이렉트·아이미징 공법에도 대응이 가능해진다. 또한, 고감도인 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제를 카르복실기 함유 감광성 수지나 1 분자 중에 1개 이상의 불포화 이중 결합을 갖는 반응성 희석제와 분리하여 배합함으로써, 가시광에서 라디칼을 발생하는 옥심계 개시제를 사용한 조성물의 제조도 용이해지고, 또한 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제를 카르복실기 함유 수지와 분리하여 배합함으로써 옥심계 개시제의 열화도 방지되어, 안정한 광경화성·열경화성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 노광 공정, 가열에 따른 열경화 공정 및 납땜 공정에 있어서 광중합 개시제에서 유래하는 미스트가 발생하지 않기 때문에, 작업환경을 오염시키는 경우가 적어진다는 효과도 얻어진다.

[0018]

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 연구를 거듭한 결과, (A) 1 문자 중에 1개 이상의 카르복실기를 갖는 카르복실기 함유 수지, (C) 반응성 희석제, 및 (D) 1 문자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물과 조합하고, 광중합 개시제(B)로서, 상기 화학식 I로 나타내지는 옥심 결합을 갖는 1종 이상의 광중합 개시제를 함유하는 조성물이, 노광시에 조사된 활성 에너지선에 대하여 고감도로 반응하여 감광성 성분(1 문자 중에 감광성의 불포화 이중 결합을 2개 이상 갖는 카르복실기 함유 수지 및 반응성 희석제)의 광중합 속도가 커지고, 해상성이 향상됨과 동시에 지속 건조성이 우수한 도막이 얻어지며, 또한 가열 경화시의 휘발하는 성분(미스트)의 발생이 적은 것을 발견하였다.

[0020]

즉, 본 발명에서 사용되는 상기 화학식 I로 나타내지는 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제(B)는, 감도가 높기 때문에 소량의 첨가에도 충분한 해상성이 얻어지고, 또한 가열에 의해 비산되지 않기 때문에 미스트 발생의 원인이 되지 않으며, 또한 용제에 용해되기 어렵기 때문에 지속 건조성이 양호한 도막이 얻어지는 것에 기여한다.

[0021]

그러나, 상기 화학식 I로 나타내지는 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제(B)는, 질소 원자에 비공유 전자쌍을 갖기 때문에, 상기 1 문자 중에 1개 이상의 카르복실기를 갖는 카르복실기 함유 수지(A)와 함께 배합된 경우, 보존 안정성이 뒤떨어지는 것이 새롭게 확인되었다. 또한, 상기 화학식 I로 표시되는 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제(B)는, 고감도이기 때문에 반응성 희석제(C)와의 접촉도 보존 안정성의 면에서 바람직하지 않다.

[0022]

이로부터, 본 발명자들은 상기 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제(B)를, 적어도 상기 카르복실기 함유 수지(A) 및 상기 반응성 희석제(C)가 배합된 조성물과는 다른 조성물에 배합하여, 적어도 2액계로 조성함으로써, 보존 안정성이 우수한 광경화성·열경화성 수지 조성물이 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0023]

또한, 본 명세서에 있어서, 상기 화학식 I로 나타내지는 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제를, 옥심계 광중합 개시제라 부르는 경우가 있다.

[0024]

이하, 본 발명의 알칼리 현상형의 광경화성·열경화성 수지 조성물의 각 구성 성분에 대하여 상세히 설명한다.

우선, 상기 1 문자 중에 1개 이상의 카르복실기를 갖는 카르복실기 함유 수지(A)로서는, 카르복실기를 갖는 수지, 구체적으로는 그 자체나 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 카르복실기 함유 감광성 수지 및 에틸렌성 불포

화 이중 결합을 갖지 않는 카르복실기 함유 수지 모두 사용 가능하고, 특정한 것으로 한정되지 않지만, 특히 이 하에 열거하는 수지(올리고머 및 중합체 중 어느 것일 수도 있음)를 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0026] (1) (a) 불포화 카르복실산과 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 공중합에 의해서 얻어지는 카르복실기 함유 수지,
- [0027] (2) (a) 불포화 카르복실산과 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 공중합체에 에틸렌성 불포화기(b')를 팬던트로서 부가시킴으로써 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지,
- [0028] (3) (c) 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 공중합체에, (d) 불포화 모노카르복실산을 반응시켜, 생성된 제2급 수산기에 (e) 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지,
- [0029] (4) (f) 불포화 이중 결합을 갖는 산 무수물과 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 공중합체에, (g) 수산기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지,
- [0030] (5) (h) 다관능 에폭시 화합물과 (d) 불포화 모노카르복실산을 반응시켜, 생성된 수산기에 (e) 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지,
- [0031] (6) (i) 수산기 함유 중합체에 (e) 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시킨 후, 생성된 카르복실산에 (c) 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 수산기 및 카르복실기 함유 감광성 수지,
- [0032] (7) (h) 다관능 에폭시 화합물과, (d) 불포화 모노카르복실산과, (j) 1 문자 중에 1개 이상의 알코올성 수산기와, 에폭시기와 반응하는 알코올성 수산기 이외의 1개의 반응성기를 갖는 화합물과의 반응 생성물에, (e) 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지, 및
- [0033] (8) (1) 1 문자 중에 2개 이상의 옥세탄화를 갖는 다관능 옥세탄 화합물에 (d) 불포화 모노카르복실산을 반응시켜, 얻어진 변성 옥세탄 수지 중의 제1급 수산기에 대하여 (e) 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지 등을 들 수 있다.
- [0034] 이들 중에서도, 1 문자 중에 감광성의 불포화 이중 결합을 2개 이상 갖는 카르복실기 함유 감광성 수지, 특히 상기 (5)의 카르복실기 함유 감광성 수지가 바람직하다.
- [0035] 상기와 같은 카르복실기 함유 수지(A)는, 백본(backbone) · 중합체의 측쇄에 다수개의 유리 카르복실기를 갖기 때문에, 뜻은 알칼리 수용액에 의한 현상이 가능해진다.
- [0036] 또한, 상기 카르복실기 함유 수지(A)의 산가는 45 내지 200 mgKOH/g, 바람직하게는 45 내지 160 mgKOH/g의 범위인 것이 바람직하다. 카르복실기 함유 수지의 산가가 45 mgKOH/g 미만이면 알칼리 현상이 곤란해지고, 한편 200 mgKOH/g을 초과하면 현상액에 의한 노광부의 용해가 진행되기 때문에, 필요 이상으로 라인이 약해지거나, 경우에 따라서는 노광부와 미노광부의 구별없이 현상액으로 용해 박리되어 버려, 정상적인 레지스트 패턴의 묘화(描畫)가 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0037] 상기 (1)의 카르복실기 함유 수지는, (a) 불포화 카르복실산과 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 공중합에 의해서 얻어지는 것이며, 카르복실기를 함유하기 때문에 알칼리 수용액에 대하여 가용성이다.
- [0038] 상기 불포화 카르복실산(a)의 구체적인 예로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 비닐아세트산, 또는 이들의 산 무수물, 또한 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 피로멜리트산 등의 산 무수물과 2-히드록시 에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트류 등의 수산기를 갖는 불포화 화합물과의 반응 생성물 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 아크릴산 및(또는) 메타크릴산이 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트와 메타크릴레이트를 총칭하는 용어이고, 다른 유사한 표현에 대해서도 동일하다.
- [0039] 상기 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(b)의 구체예로서는, 스티렌, 클로로스티렌, α -메틸스티렌; 치환기로서 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 아밀, 2-에틸헥실, 옥틸, 카프릴, 노닐, 도데실, 헥사데실, 옥타데실, 시클로헥실, 이소보르닐, 메톡시에틸, 부톡시에틸, 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 3-클로로-2-히드록시프로필 등을 갖는 (메트)아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜의 모노(메트)아크릴레이트 또는 폴리프로필렌글리콜의 모노(메트)아크릴레이트; 아세트산비닐, 부티르산비닐, 벤조산비닐; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-히드록시메틸아크릴아미드, N-히드록시메틸메타크릴아미드, N-메톡시메틸아크릴아미드, N-

톡시메틸아크릴아미드, N-부톡시메틸아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 비닐에테르류, 또는 이소부틸렌 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 화합물 중에서도, 바람직하게는 스티렌, α -메틸스티렌, 저급 알킬(메트)아크릴레이트, 이소부틸렌이 사용된다.

[0040] 상기 (2)의 카르복실기 함유 감광성 수지는, 상기 불포화 카르복실산(a)와 상기 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(b)의 공중합체의 카르복실기의 일부에, 에틸렌성 불포화기(b')를 팬던트시켜, 감광성의 에틸렌성 불포화기(b')를 측쇄에 도입한 수지이다. 공중합체의 카르복실기의 일부는 미반응 그대로 잔존하기 때문에, 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지는 알칼리 수용액에 대하여 가용성이다. 그 때문에, 이러한 수지를 함유하는 감광성 수지 조성물로부터 형성된 피막은, 선택적 노광 후에 알칼리 수용액에 의해 안정한 현상이 가능해진다.

[0041] 상기 팬던트로서 부가하는 에틸렌성 불포화기(b')로서는, 비닐기, 알릴기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 등이 있다. 이러한 에틸렌성 불포화기를 상기 공중합체에 부가시키는 방법은, 공중합체의 카르복실기에, 에폭시기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물이나 (메트)아크릴산 클로라이드를 부가 반응시키는 방법 등이 있다.

[0042] 여기서 말하는 에폭시기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물이나 (메트)아크릴산 클로라이드로서는, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, β -메틸글리시딜(메트)아크릴레이트, 크로톤산 글리시딜에테르, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트나, (메트)아크릴산 클로라이드, 크로톤산 클로라이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 글리시딜(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

[0043] 상기 (3)의 카르복실기 함유 감광성 수지는, (c) 분자 중에 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물과 상기 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 공중합체의 에폭시기에, 충분한 광경화 심도가 얻어지는 정도까지 광경화성을 향상시키는 비율로, (d) 불포화 모노카르복실산의 카르복실기를 반응시켜, 상기 불포화 모노카르복실산의 불포화 이중 결합을 측쇄에 도입함과 동시에 상기 부가 반응에서 생성된 제2급 수산기에 (e) 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 에스테르화 반응시켜, 측쇄에 카르복실기를 도입한 수지이다.

[0044] 상기 분자 중에 에폭시기와 불포화 이중 결합을 함유하는 화합물(c)의 구체예로서는, 글리시딜(메트)아크릴레이트, β -메틸글리시딜(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0045] 상기 불포화 모노카르복실산(d)의 구체예로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 신남산, α -시아노신남산, β -스티릴아크릴산, β -푸르푸릴아크릴산 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0046] 한편, 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(e)의 구체예로서는, 무수 숙신산, 무수 말레산, 무수 프탈산, 테트라히드로무수프탈산, 핵사히드로무수프탈산, 메틸핵사히드로무수프탈산, 무수 이타콘산, 메틸엔도메틸렌 테트라히드로무수프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0047] 상기 (4)의 카르복실기 함유 감광성 수지는, (f) 불포화 이중 결합을 갖는 산 무수물과 상기 (b) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 공중합체의 산 무수물기에, (g) 수산기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물의 수산기를 반응시켜 하프에스테르로 만들어, 상기 화합물(g)의 불포화 이중 결합을 측쇄에 도입한 수지이다.

[0048] 상기 불포화 이중 결합을 갖는 산 무수물(f)의 구체적인 예로서는, 무수 말레산, 무수 이타콘산, 또한 무수 피로멜리트산과 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트류 등의 수산기를 갖는 불포화 화합물과의 부분 반응 생성물 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 중합체를 안정적으로 합성할 수 있는 무수 말레산이 바람직하다.

[0049] 수산기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(g)의 구체예로서는, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트류; 락톤 변성 히드록시에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0050] 상기와 같은 카르복실기 함유 감광성 수지(2) 내지 (4)는, 광경화성이 우수함과 동시에 조성물의 지속 전조성에 기여한다.

[0051] 상기 (5)의 카르복실기 함유 감광성 수지는, (h) 다관능 에폭시 화합물의 에폭시기에 상기 (d) 불포화 모노카르복실산의 카르복실기를 반응시켜, 에폭시아크릴레이트를 생성시킴과 동시에, 상기 부가 반응에서 생성된 제2급 수산기에 상기 (e) 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 에스테르화 반응시켜, 측쇄에 카르복실기를 도입한 수

지이다.

[0052]

상기 다관능 에폭시 화합물(h)로서는, 모든 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 대표적인 예로서는, 비스페놀 A형, 수소 침가 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 제조 EHPE-3150 등을 들 수 있다. 또한, 고형의 비스페놀형 에폭시 수지의 수산기에 에피크롤리드린 등의 에피할로히드린을 반응시켜, 다관능화된 다관능 비스페놀형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 에폭시기가 많아서 고형인 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지나 다관능 비스페놀형 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 다관능 에폭시 화합물(h)는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0053]

상기 다관능 에폭시 화합물(h)와 불포화 모노카르복실산(d)의 반응은, 에폭시기의 당량수/카르복실기의 당량수가 0.8 내지 1.2, 바람직하게는 0.9 내지 1.05가 되는 비율로 행하는 것이 바람직하다. 에폭시기의 당량수/카르복실기의 당량수가 0.8 미만에서는, 불포화 모노카르복실산(d)가 남기 때문에 악취의 문제가 있고, 한편 상기 당량수가 1.2를 초과하는 경우, 에폭시기가 많이 남기 때문에, 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(e)를 반응시키는 단계에서 겜화하기 쉬워지므로 바람직하지 않다. 또한, 생성된 제2급 수산기에 대한 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(e)의 반응 비율은, 최종적으로 얻어지는 수지의 산가가 바람직하게는 45 내지 160 mgKOH/g의 범위 내가 되도록 조정한다. 일반적으로는, 다관능 에폭시 화합물(h)와 불포화 모노카르복실산(d)의 반응에서 생성되는 수산기 1 당량에 대하여, 산 무수물기가 0.3 내지 0.9 당량, 바람직하게는 0.5 내지 0.7 당량이다.

[0054]

상기 (6)의 수산기 및 카르복실기 함유 수지는, (i) 수산기 함유 중합체에 (e) 포화 또는 불포화 다염기산 무수물을 반응시키고, 생성된 카르복실산의 일부에 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 반응시켜, 감광기를 도입한 수지이다. 수산기 함유 중합체(i)로서는 폴리비닐아세탈이나 셀룰로오스 등이 사용되고, 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(e)의 반응량을 조정함으로써, 조성물의 희석제로 물을 사용할 수 있고, 현상액은 묽은 알칼리 수용액 이외에 물을 사용하는 것이 가능하다.

[0055]

상기 (7)의 카르복실기 함유 감광성 수지의 합성 반응은, 상기 다관능 에폭시 화합물(h)에 상기 불포화 모노카르복실산(d)(또는 1 분자 중에 1개 이상의 알코올성 수산기와, 에폭시기와 반응하는 알코올성 수산기 이외의 1개의 반응성기를 갖는 화합물(j))를 반응시키고, 계속해서 1 분자 중에 1개 이상의 알코올성 수산기와, 에폭시기와 반응하는 알코올성 수산기 이외의 1개의 반응성기를 갖는 화합물(j)(또는 불포화 모노카르복실산(d))를 반응시키며, 또한 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(e)를 반응시키는 제1 방법과, 다관능 에폭시 화합물(g)와 불포화 모노카르복실산(h)와 1 분자 중에 1개 이상의 알코올성 수산기와, 에폭시기와 반응하는 알코올성 수산기 이외의 1개의 반응성기를 갖는 화합물(j)를 동시에 반응시키고, 또한 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(e)를 반응시키는 제2 방법이 있다. 어느 방법도 좋지만, 제2 방법이 바람직하다.

[0056]

상기 1 분자 중에 1개 이상의 수산기와, 에폭시기와 반응하는 알코올성 수산기 이외의 1개의 반응성기(예를 들면, 카르복실기, 페놀성 수산기, 2급 아미노기 등)를 갖는 화합물(j)의 구체예로서는, 예를 들면 글리콜산, 디메틸올프로피온산, 디메틸올아세트산, 디메틸올부티르산, 디메틸올발레르산, 디메틸올카프로산 등의 히드록시모노카르복실산; (비스)히드록시메틸페놀, (비스)히드록시메틸크레졸, p-히드록시페닐-2-메탄올, p-히드록시페닐-3-프로판올, p-히드록시페네틸알코올 등의 알코올성 수산기 함유 페놀류; 디에탄올아민, 디이소프로판올아민 등의 디알칸올아민류 등을 들 수 있다.

[0057]

상기 (8)의 카르복실기 함유 감광성 수지는, 상기 (5)의 카르복실기 함유 감광성 수지의 출발 원료인 다관능 에폭시 수지(h) 대신에 (i) 다관능 옥세탄 화합물을 사용한 수지이다.

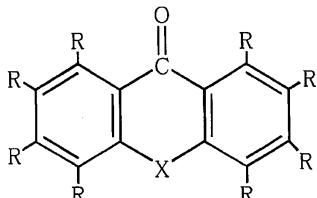
[0058]

즉, 다관능 옥세탄 화합물(1)에 불포화 모노카르복실산(d)를 반응시키고, 생성된 주로 제1급 수산기에 대하여 또한 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(d)를 반응시킨 카르복실기 함유 감광성 수지이다. 이와 같이 제1급 수산기와 산 무수물과의 결합 부위는 열적으로 절단되기 어렵고, 열안정성이 우수한 수지로 만든 것이며, 이 카르복실기 함유 감광성 수지를 사용함으로써 내열성, 열안정성이 우수한 알칼리 현상형의 광경화성·열경화성 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[0059]

다음으로, 상기 화학식 I로 나타내지는 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제(B)로서는, o-아실옥심 에스테르 화합물, 옥심 술포네이트 화합물 및 케토옥심 에테르 화합물 등의 공지 관용의 옥심계 광중합 개시제를 사용할 수 있지만, 바람직하게는 하기 화학식 II로 나타내지는, 크산톤 골격, 티오크산톤 골격, 안트라퀴논 골격 중 어느 골격을 갖는 옥심계 광중합 개시제를 들 수 있다.

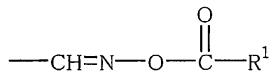
화학식 II



[0060]

[0061] 식 중, R 중 1개 또는 2개는 다음 화학식 III으로 나타내지는 기이고, 나머지는 수소 원자, 할로겐 원자, 메틸기 또는 페닐기이고, X는 산소 원자, 황 원자 또는 카르보닐기를 나타낸다.

화학식 III



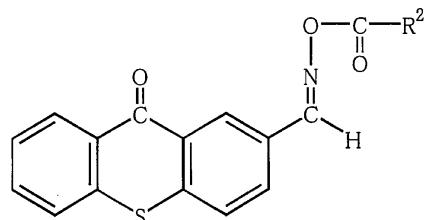
[0062]

[0063] 식 중, R¹은 수소 원자, 메틸기, 페닐기, 비페닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 치환된 페닐기 또는 비페닐기를 나타낸다.

[0064]

또한, 이들 중에서도 특히 바람직한 것으로서는, 하기 화학식 IV로 나타내지는 티오크산톤 골격을 갖는 옥심계 광중합 개시제를 들 수 있다.

화학식 IV



[0065]

[0066] 식 중, R²는 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

[0067]

이들 옥심계 광중합 개시제(B)는 질소 원자에 비공유 전자쌍을 가지며, 고감도이기 때문에, 상기 카르복실기 함유 수지(A) 및 상기 반응성 희석제(C)와는 다른 조성물에 배합되어, 적어도 2액계로 조성하는 것이, 특성의 안정화나 보존 안정성의 면에서 바람직하다.

[0068]

즉, 상기 옥심계 광중합 개시제(B)를 상기 카르복실기 함유 수지(a)와 같은 산기 함유 화합물과 혼합한 상태로 방치하면, 조성물의 감광성이 현저히 저하되거나, 감광하지 않고 라디칼이 발생하여 겔화가 일어나거나, 특성적으로 열화가 발생한다. 이러한 열화를 방지하고, 특성의 안정화를 도모하기 위해서는, 옥심계 광중합 개시제(B)는, 상기 카르복실기 함유 수지 (A)와는 다른 조성물에 배합되는 것이 중요하다. 또한 동일하게, 사용 직전 까지, 반응성 관능기를 갖는 상기 카르복실기 함유 수지(A) 및 상기 반응성 희석제(C)가 배합된 조성물과는 다른 조성물에 배합되어, 사용시에 혼합하는 것이, 보존 안정성의 면에서 바람직하다. 따라서, 예를 들면 광경화성·열경화성 수지 조성을 A 성분과 B 성분의 2액형 조성물로 만든 경우, 상기 카르복실기 함유 수지(A)가 A 성분에 배합되면, 옥심계 광중합 개시제(B)는 B 성분에 배합되며, 상기 반응성 희석제(C)는 A 성분에 배합되는 것이 바람직하다.

[0069]

이들 옥심계 광중합 개시제(B)는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 상기 옥심계 광중합 개시제(B)의 배합량은, 상기 카르복실기 함유 수지(A) 100 질량부당 통상 0.01 내지 20 질량부, 바람직하게는 0.1 내지 10 질량부의 범위이다.

[0070]

또한, 이들 옥심계 광중합 개시제(B)를 포함하는 알칼리 현상형의 광경화성·열경화성 수지 조성물을 동박 위에서 사용한 경우, 동박 계면에서 카르복실기와 수분에 의해, 강력한 루이스산인 구리 이온이 생성되는 경우가 있다. 이러한 루이스산은, 상기 옥심계 광중합 개시제(B)를 분해시켜, 노광·현상 후의 도막에 언더 컷(under cut)

cut)을 발생시키는 경우가 있기 때문에, 다른 광중합 개시제(B-I) 및(또는) 중감제(B-II)를 병용하는 것이 바람직하다.

[0071] 본 발명의 조성물에 있어서, 상기 옥심계 광중합 개시제(B)와 조합하여 사용할 수 있는 다른 광중합 개시제(B-I)는, 벤조페논계, 아세토페논계, 벤조인 에테르계, 케탈계, 아실포스핀옥시드, 퍼옥시드계, 티타노센계 등의 라디칼 광중합 개시제이다. 예를 들면, 다른 광중합 개시제(B-I)의 구체예로서는, 벤조인, 벤조인 메틸에테르, 벤조인 에틸에테르, 벤조인 이소프로필에테르 등의 벤조인과 벤조인 알킬에테르류; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논 등의 아세토페논류; 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 등의 아미노아세토페논류; 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 4-이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤류; 아세토페논 디메틸케탈, 벤질 디메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논 등의 벤조페논류; 또는 크산톤류; (2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-펜틸포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥시드, 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀옥시드, 에틸-2,4,6-트리메틸벤조일 폐닐포스피네이트 등의 아실포스핀옥시드류; 각종 퍼옥시드류 등을 들 수 있고, 이를 공지 관용의 광중합 개시제를 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 광중합 개시제(B-I)의 배합 비율은, 상기 카르복실기 함유 수지(A) 100 질량부당 0.1 내지 10 질량부의 범위가 바람직하다.

[0072] 또한, 상기 광중합 개시제(B 및 B-I)와 조합하여 사용되는 중감제(B-II)로서는, N,N-디메틸아미노벤조산 에틸에스테르, N,N-디메틸아미노벤조산 이소아밀에스테르, 펜틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 트리에틸아민, 트리에탄올아민 등의 삼급 아민류 등을 들 수 있고, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0073] 또한, 가시 영역에서 라디칼 중합을 개시하는 시바·스페셜티·케미컬즈사 제조 이루가큐어 784 등의 티타노센계 광중합 개시제, 로이코 염료 등을 경화 조제로서 조합하여 사용할 수 있다.

[0074] 본 발명의 광경화성·열경화성 수지 조성물에 사용되는 반응성 희석제(C)는, 상기 조성물의 점도를 조정하여 작업성을 향상시킴과 동시에 가교 밀도를 올리므로, 밀착성 등을 갖는 도막을 얻기 위해서 사용된다. 이러한 반응성 희석제(C)로서는, 1 분자 중에 1개 이상의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물, 예를 들면 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트류; 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 알킬렌옥시드 유도체의 모노 또는 디(메트)아크릴레이트류; 헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리스리톨, 트리스히드록시에틸이소시아누레이트 등의 다가 알코올 또는 이들의 에틸렌옥시드 또는 프로필렌옥시드 부가물의 다가 (메트)아크릴레이트류; 폐녹시에틸(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A의 폴리에톡시디(메트)아크릴레이트 등의 폐놀류의 에틸렌옥시드 또는 프로필렌옥시드 부가물의 (메트)아크릴레이트류; 글리세린 디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르, 트리글리시딜 이소시아누레이트의 글리시딜 에테르의 (메트)아크릴레이트류; 및 멜라민 (메트)아크릴레이트 등을 예로 들 수 있다. 이들 중에서도, 액상의 것이 반응성, 희석성의 면에서 바람직하다.

[0075] 또한, 1 분자 중에 불포화 이중 결합을 가지고, 또한 카르복실기를 갖는 화합물을 반응성 희석제(C)로서 사용할 수도 있다. 이러한 화합물로서는, 포화 또는 불포화 이염기산 무수물과 1 분자 중에 1개의 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류와의 반응물, 예를 들면 무수 숙신산, 무수 말레산, 무수 프탈산, 테트라하이드로무수프탈산, 헥사하이드로무수프탈산, 메틸헥사하이드로무수프탈산, 메틸테트라하이드로무수프탈산, 무수 이타콘산, 메틸엔도메틸렌 테트라하이드로무수프탈산 등의 포화 또는 불포화 이염기산 무수물과, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 글리세린 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 폐닐글리시딜 에테르의 (메트)아크릴레이트 등의 1 분자 중에 1개의 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트류를 등물비로 반응시켜 얻어진 하프에스테르류를 사용할 수 있다.

[0076] 이들 반응성 희석제(C)는 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 그의 배합량은, 상기 카르복실기 함유 수지(A) 100 질량부당 2 내지 50 질량부의 범위가 바람직하다. 반응성 희석제(C)의 배합량이 상기 범위보다 적은 경우, 도막의 경화 불량, 감도 저하를 초래하고, 한편 상기 범위보다 많은 경우에는, 지속 건조성이 저하되고, 또한 경화 도막이 약해지기 되기 때문에 바람직하지 않다.

[0077] 본 발명의 광경화성·열경화성 수지 조성물에서는 상기한 반응성 희석제(C)를 사용하고 있기 때문에, 유기 용제를 사용할 필요는 없지만, 조성물의 점도를 조정하기 위해서, 또는 상기 카르복실기 함유 수지를 용해시켜 바나

시(varnish)화하기 위해서, 유기 용제를 첨가할 수 있다. 유기 용제로서는, 견조가 용이하고 독성이 적은 용제가 선택된다. 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로필 알코올, 이소프로필 알코올, 부탄올, 이소부탄올 등의 알코올류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산아밀, 아세트산시클로헥실, 아세토아세트산메틸, 아디프산디메틸, 글루탐산디메틸, 숙신산디메틸 등의 아세트산 에스테르류; 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 2-부타논, 메틸이소부틸케톤, 아세톤 등의 케톤류; 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 디부틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등의 알킬렌옥시드 유도체; 및 톨루엔, 미네랄 스피리트 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 유기 용제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0078]

상기 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물(D)로서는, 종래 공지된 모든 다관능 에폭시 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면 재팬 에폭시 레진(주) 제조의 에피코트 828, 에피코트 834, 에피코트 1001, 에피코트 1004, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조의 에피클론 840, 에피클론 850, 에피클론 1050, 에피클론 2055, 도토 가세이(주) 제조의 에포토트 YD-011, YD-013, YD-127, YD-128, 스미토모 가가꾸 고교(주) 제조의 스미에폭시 ESA-011, ESA-014, ELA-115, ELA-128(모두 상품명) 등의 비스페놀 A형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진(주) 제조의 에피코트 YL903, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조의 에피클론 152, 에피클론 165, 도토 가세이(주) 제조의 에포토트 YDB-400, YDB-500, 스미토모 가가꾸 고교(주) 제조의 스미에폭시 ESB-400, ESB-700(모두 상품명) 등의 브롬화 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진(주) 제조의 에피코트 152, 에피코트 154, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조의 에피클론 N-730, 에피클론 N-770, 에피클론 N-865, 도토 가세이(주) 제조의 에포토트 YDCN-701, YDCN-704, 낫본 가야꾸(주) 제조의 EPPN-201, EOCN-1025, EOCN-1020, EOCN-104S, RE-306, 스미토모 가가꾸 고교(주) 제조의 스미에폭시 ESCN-195X, ESCN-220(모두 상품명) 등의 노불락형 에폭시 수지; 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조의 에피클론 830, 재팬 에폭시 레진사 제조의 에피코트 807, 도토 가세이(주) 제조의 에포토트 YDF-170, YDF-175, YDF-2004(모두 상품명) 등의 비스페놀 F형 에폭시 수지; 도토 가세이(주) 제조의 에포토트 ST-2004, ST-2007, ST-3000(모두 상품명) 등의 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진(주) 제조의 에피코트 604, 도토 가세이(주) 제조의 에포토트 YH-434, 스미토모 가가꾸 고교(주) 제조의 스미에폭시 ELM-120(모두 상품명) 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 다이셀 가가꾸 고교(주) 제조의 셀록사이드 2021(상품명) 등의 지환식 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진(주) 제조의 YL-933, 낫본 가야꾸(주) 제조의 EPPN-501, EPPN-502(모두 상품명) 등의 트리히드록시페닐메탄형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진(주) 제조의 YL-6056, YX-4000, YL-6121(모두 상품명) 등의 비크실레놀형 또는 비페놀형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합물; 낫본 가야꾸(주) 제조의 EBPS-200, 아사히 텐카 고교(주) 제조의 EPX-30, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조의 EXA-1514(모두 상품명) 등의 비스페놀 S형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진(주) 제조의 에피코트 157S(상품명) 등의 비스페놀 A 노불락형 에폭시 수지; 재팬 에폭시 레진(주) 제조의 에피코트 YL-931(상품명) 등의 테트라페닐에탄형 에폭시 수지; 낫산 가가꾸(주) 제조의 TEPIC(상품명) 등의 복소환식 에폭시 수지; 낫본 유시(주) 제조의 브렌머 DGT(상품명) 등의 디글리시딜프탈레이트 수지; 도토 가세이(주) 제조의 ZX-1063(상품명) 등의 테트라글리시딜크실레놀에탄 수지; 신낫태츠 가가꾸(주) 제조의 ESN-190, ESN-360, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조의 HP-4032, EXA-4750, EXA-4700(모두 상품명) 등의 나프탈렌기 함유 에폭시 수지; 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조의 HP-7200, HP-7200H(모두 상품명) 등의 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지; 낫본 유시(주) 제조의 CP-50S, CP-50M(모두 상품명) 등의 글리시딜메타크릴레이트 공중합계 에폭시 수지; 또한 시클로헥실말레이미드와 글리시딜메타크릴레이트의 공중합 에폭시 수지 등의 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 열경화성 성분으로서의 다관능 에폭시 화합물(D)의 배합량은, 상기 카르복실기 함유 수지(A)의 카르복실기 1 당량에 대하여 에폭시기가 0.6 내지 2.0 당량, 바람직하게는 0.8 내지 1.6 당량의 비율인 것이 바람직하다. 에폭시기의 배합량이 0.6 당량 미만인 경우, 카르복실기가 잔존하여 내알칼리성이거나 전기 절연성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 에폭시기의 배합량이 2.0 당량을 초과한 경우, 과잉의 에폭시 수지가 가소제로서 기능하여, 도막 강도가 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

[0079]

또한, 이들 다관능 에폭시 화합물(D)와 상기 카르복실기 함유 수지의 반응 촉진제로서, 아민류, 디시안 디아미

드, 요소 유도체, 멜라민, S-트리아진 화합물, 구아나민 화합물, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물 및 그의 유도체 등의 공지된 에폭시 경화 촉진제를 병용할 수 있다. 이들을 병용하여 열경화시킴으로써, 경화 도막의 내열성, 내약품성, 밀착성, 연필 경도 등의 다양한 특성을 향상시킬 수 있다.

[0080] 또한, 본 발명의 광경화성·열경화성 수지 조성물에는, 특성을 향상시키기 위해서 무기 및(또는) 유기 충전제(E)를 첨가할 수도 있다. 무기 충전제로서는 황산바륨, 티탄산바륨, 미분말상 산화규소, 무정형 실리카, 결정성 실리카, 용융 실리카, 탈크, 점토, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 운모 분말 등의 공지 관용의 무기 충전제를 사용할 수 있다. 그의 사용량은, 본 발명의 조성물 중에 0 내지 60 질량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 5 내지 40 질량%이다.

[0081] 유기 충전제로서는, 에폭시계, 고무계, 아크릴계, 우레탄계, 폴리이미드계, 폴리아미드계 등의 고분자 화합물의 미립자를 사용할 수 있고, 입경은 10 μm 이하가 바람직하며, 본 발명의 조성물 중에 0 내지 30 질량%의 비율로 배합할 수 있다.

[0082] 본 발명의 광경화성·열경화성 수지 조성물은, 필요에 따라서 프탈로시아닌·블루, 프탈로시아닌·그린, 아이오딘·그린, 디스아조 엘로우, 크리스탈 바이올렛, 산화티탄, 카본 블랙, 나프탈렌 블랙 등의 공지 관용의 착색제; 히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, tert-부틸카테콜, 피로갈룰, 페노티아진 등의 공지 관용의 중합 금지제; 석면, 오르벤, 벤톤, 몬모릴로나이트 등의 공지 관용의 중점제; 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및(또는) 레벨링제; 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계, 실란 커플링제 등의 밀착성 부여제와 같은 공지 관용의 첨가제류를 더 배합할 수 있다.

[0083] 이상과 같은 성분 조성을 갖는 광경화성·열경화성 수지 조성물을 이하와 같이 사용하여, 솔더 레지스트층 및 (또는) 수지 절연층을 형성한 인쇄 배선판을 제공할 수 있다.

[0084] 본 발명의 광경화성·열경화성 수지 조성물은, 예를 들면 필요에 따라서 도포 방법에 적합한 정도로 조정하여, 기재 위에 침지 코팅법, 플로우 코팅법, 롤 코팅법, 바 코팅법, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법 등의 방법에 의해 도포하고, 약 60 내지 100 °C의 온도에서 조성물 중에 포함되는 유기 용제를 휘발 건조(가건조)시킴으로써, 무점착성 도막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 조성물을 플라스틱 필름 위에 도포하고, 건조시켜 필름으로서 권취한 것을 기재 위에 접합시킴으로써 수지 절연층을 형성할 수 있다. 그 후, 접촉식(또는 비접촉 방식)에 의해, 패턴을 형성한 포토마스크를 통해서 선택적으로 활성 광선에 의해 노광하고, 미노광부를 막은 알칼리 수용액(예를 들면, 0.3 내지 3 % 탄산 소다 수용액)에 의해 현상하여 레지스트 패턴이 형성된다. 또한, 예를 들면 약 140 내지 180 °C의 온도로 가열하여 열경화시킴으로써, 상기 카르복실기 함유 수지(a)의 카르복실기와, 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물(D)의 에폭시기가 반응하여, 내열성, 내용제성, 내산성, 내흡습성, PCT 내성, 밀착성, 전기 특성 등의 다양한 특성이 우수한 경화 도막을 형성할 수 있다.

[0085] 여기서, 도막을 광경화시키기 위한 조사 광원으로서는, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 크세논 램프 또는 금속 할로겐 램프가 적당하다. 그 밖에, 레이저 광원 등도 다이렉트·이미징법에 노광용 활성 광원으로서 사용하여 직접 묘화할 수 있다.

[0086] 또한, 상기 현상에 사용되는 막은 알칼리 수용액으로서는, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있고, 특히 탄산나트륨이 바람직하다.

[0087] 이하에 합성예, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이하의 실시예로 한정되지 않는 것은 물론이다. 또한, 이하에서 「부」 및 「%」는 특별히 언급하지 않는 한, 모두 「질량부」 및 「질량%」를 나타낸다.

[0088] 합성예 1(카르복실기 함유 감광성 수지의 합성)

[0089] 온도계, 교반기, 적하 깔대기 및 환류 냉각기를 구비한 3구 플라스크에, 에폭시 당량이 217이며, 또한 1 분자 중에 평균 7개의 페놀 핵 잔기와, 또한 에폭시기를 함께 갖는 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 217 g(1.0 당량)과 카르비톨 아세테이트 204.8 g을 넣어 가열 용해하였다. 이 혼합물에, 중합 금지제로서 히드로퀴논 0.2 g, 촉매로서 트리페닐포스핀 1.0 g을 첨가하고, 아크릴산 72.0 g(1.0 당량)을 서서히 첨가하면서 85 내지 105 °C에서 16 시간 반응시켰다. 또한, 테트라히드로무수프탈산 91.2 g(0.67 당량)을 부가 반응시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 바니시는, 카르비톨 아세테이트를 35 부 포함한 점조한 액체이고, 혼합물로서의 산가가 65 mgKOH/g인 카르복실기 함유 감광성 수지였다.

[0090] 실시예 1((B) 성분을 (A) 성분 및 (C) 성분과 구분한 조성물)

- [0091] 합성예 1에서 얻어진 (A) 성분인 카르복실기 함유 감광성 수지 100 부에, (C) 성분인 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 10 부, 소포제(교에샤 유시(주) 제조: AC-300) 1 부, 황산바륨 80 부 및 프탈로시아닌 · 그린 0.5 부를 배합하고, 또한 3분 를 밀에서 혼합 분산시킴으로써 얻어진 조성물을 A액이라 하고, 또한 (B) 성분인 상기 화학식 IV로 표시되며, R^2 가 메틸기인 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제 5 부, (B-I) 성분인 디에틸티오크산톤(닛본 가야꾸 제조(주): 가야큐어 DETX-S) 1 부, (B-II) 성분인 4-디메틸아미노벤조산 에틸에스테르(닛본 가야꾸 제조(주): 가야큐어 EPA) 2.5 부, (D) 성분인 크레졸 노불락형 에폭시 수지(닛본 가야꾸(주) 제조: EOCN1020) 20 부, 비스페놀 A형 에폭시 수지(유까 웰 에폭시(주) 제조: 에피코트 828) 10 부를 배합하고, 또한 3분 를 밀에서 혼합 분산시킴으로써 얻어진 조성물을 B액이라 하여, 광경화성 · 열경화성 수지 조성물의 A액 및 B액을 제조하였다.
- [0092] 실시예 2(B 성분을 A 성분 및 C 성분과 구분한 조성물)
- [0093] 실시예 1에 있어서, (B-I) 성분인 디에틸티오크산톤, (B-II) 성분인 4-디메틸아미노벤조산 에틸에스테르를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 완전히 동일한 처방 및 방법에 의해 광경화성 · 열경화성 수지 조성물의 A액 및 B액을 제조하였다.
- [0094] 비교예 1(B 성분을 A 성분과 함께 배합한 조성물)
- [0095] 합성예 1에서 얻어진 (A) 성분인 카르복실기 함유 감광성 수지 100 부에, (B) 성분인 상기 화학식 IV로 표시되며, R^2 가 메틸기인 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제 5 부, (B-I) 성분인 디에틸티오크산톤(닛본 가야꾸 제조(주): 가야큐어 DETX-S) 1 부, (B-II) 성분인 4-디메틸아미노벤조산 에틸에스테르(닛본 가야꾸 제조(주): 가야큐어 EPA) 2.5 부, 소포제(교에샤 유시(주) 제조: AC-300) 1 부, 황산바륨 80 부 및 프탈로시아닌 · 그린 0.5 부를 배합하고, 또한 3분 를 밀에서 혼합 분산시킴으로써 얻어진 조성물을 A액이라 하고, 또한 (C) 성분인 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 10 부, (D) 성분인 크레졸 노불락형 에폭시 수지(닛본 가야꾸(주) 제조: EOCN1020) 20 부, 비스페놀 A형 에폭시 수지(유까 웰 에폭시(주) 제조: 에피코트 828) 10 부를 배합하고, 또한 3분 를 밀에서 혼합 분산시킴으로써 얻어진 조성물을 B액으로 하여, 광경화성 · 열경화성 수지 조성물의 A액 및 B액을 제조하였다.
- [0096] 비교예 2(B 성분을 A 성분 및 C 성분과 함께 배합한 조성물)
- [0097] 합성예 1에서 얻어진 (A) 성분인 카르복실기 함유 감광성 수지 100 부에, (B) 성분인 상기 화학식 IV로 표시되며, R^2 가 메틸기인 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제 5 부, (B-I) 성분인 디에틸티오크산톤(닛본 가야꾸 제조(주): 가야큐어 DETX-S) 1 부, (B-II) 성분인 4-디메틸아미노벤조산 에틸에스테르(닛본 가야꾸 제조(주): 가야큐어 EPA) 2.5 부, 소포제(교에샤 유시(주) 제조: AC-300) 1 부, 황산바륨 80 부 및 프탈로시아닌 · 그린 0.5 부, (C) 성분인 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 10 부, (D) 성분인 크레졸 노불락형 에폭시 수지(닛본 가야꾸(주) 제조: EOCN1020) 20 부, 비스페놀 A형 에폭시 수지(유까 웰 에폭시(주) 제조: 에피코트 828) 10 부를 배합하고, 또한 3분 를 밀에서 혼합 분산시킴으로써 1액의 광경화성 · 열경화성 수지 조성물을 제조하였다.
- [0098] 비교예 3(옥심계 광중합 개시제 이외의 개시제를 사용한 조성물)
- [0099] 비교예 1에 있어서, (B) 성분인 상기 화학식 IV로 표시되며, R^2 가 메틸기인 옥심 결합을 갖는 광중합 개시제 5 부 대신에, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(시바 · 스페셜티 · 케미컬즈사 제조: 이루가큐어 907) 5 부를 사용한 것 이외에는, 비교예 1과 완전히 동일한 처방 및 방법에 의해 광경화성 · 열경화성 수지 조성물의 A액 및 B액을 제조하였다.
- [0100] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 광경화성 · 열경화성 수지 조성물을 20 °C 및 50 °C의 항온조에서 3 일간 보관하였다. 그 후, 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 3에서 얻어진 광경화성 · 열경화성 수지 조성물에 대해서는, 각각 A액과 B액을 충분히 혼합하였다.
- [0101] 상기 각 조건에서 보관 후의 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3의 각 광경화성 · 열경화성 수지 조성물을, 동박(두께 35 μm)을 적층한 유리 에폭시 기재의 구리를 도포한 적층판 및 이것을 미리 애칭하여 패턴을 형성해 둔 인쇄 배선판의 전체 면에, 스크린 인쇄에 의해 각각 도포하였다. 그 후, 열풍 순환식 건조기에서 건조시킨 후, 원하는 네가티브 필름을 밀착시키고, 그 위에서 300 mJ/cm²의 자외선을 조사시킨 후, 1.0 질량% 탄산나트륨 수용액으로 60 초간 현상 처리하고, 또한 열풍 순환식 건조기에 의해 150 °C에서 60 분간 열경화시켜 경화 도막을 얻

었다. 얻어진 각경화 도막의 특성에 대하여, 각 실시예의 결과를 표 1에, 또한 각 비교예의 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 각 경화 도막의 특성은 하기의 방법에 의해 평가하였다.

[0102] (1) 현상성

[0103] 가건조 후의 도막을 노광시키지 않고 현상하여, 현상 미처리의 유무를 평가하였다.

[0104] ○: 현상 가능한 것.

[0105] ×: 현상할 수 없는 것.

[0106] (2) 감도

[0107] 가건조 후의 도막에 코닥 No.2의 스텝 타블렛(step tablet)을 놓고, 초고압 수은등의 노광기를 사용하여 300 mJ/cm^2 노광하여 현상한 후, 스텝 타블렛으로부터 얻어진 단수로부터 감도를 평가하였다.

[0108] 숫자: 얻어진 단수

[0109] ×: 현상 후에 경화 도막이 얻어지지 않았다.

[0110] (3) 해상성

[0111] 가건조 후의 도막에, 50 내지 130 μm 라인의 네가티브 패턴을 통해 초고압 수은등의 노광기를 사용하여 300 mJ/cm^2 노광하여 현상한 후, 형성된 최소폭의 라인을 읽어 해상성을 평가하였다.

[0112] (4) 밀착성

[0113] JIS(일본 공업 규격) D-0202의 시험 방법에 따라서, 테스트 피스의 경화 도막에 바둑판 눈 형태로 100개의 크로스 컷(cross cut)을 넣고, 계속해서 셀로판 점착 테이프에 의한 필링 시험 후 박리된 부분을 육안 관찰에 의해 판정하였다.

[0114] (박리된 부분)/100

[0115] (5) 땜납 내열성

[0116] 경화 도막을 JIS C-6481의 시험 방법에 따라서, 260 °C의 땜납조에 10 초 침지한 후, 셀로판 점착 테이프에 의해 필링을 행하는 시험을 1 사이클로 하여, 합계 3 사이클을 행한 후의 도막 상태를 평가하였다.

[0117] ○: 3 사이클 후에도 도막에 변화가 없는 것

[0118] ×: 3 사이클 후에 박리가 생기는 것.

[0119] (6) 무전해 도금 내성

[0120] 시판되는 무전해 니켈 도금용 및 무전해 금 도금용을 사용하여, 니켈 0.5 μm , 금 0.03 μm 의 조건에서 도금을 행하고, 셀로판 점착 테이프에 의해 필링을 행하는 시험에 의해, 경화 도막의 박리 유무나 도금의 침투 유무를 평가하였다.

[0121] ○: 전혀 박리가 없는 것

[0122] △: 아주 약간 박리가 있는 것

[0123] ×: 경화 도막에 박리가 있는 것

[0124] (7) LDI(레이저 다이렉트 이미징) 감도

[0125] 가건조 후의 도막에 코닥 N0.2의 스텝 타블렛을 밀착시키고, 350 nm와 366 nm의 복파장을 조사하는 레이저 광원을 탑재한 노광기를 사용하여, 350 nm의 적산 광량이 60 mJ/cm^2 가 되도록 노광하여 현상한 후, 스텝 타블렛으로부터 얻어진 단수로부터 감도를 평가하였다.

[0126] 숫자: 얻어진 단수

[0127] ×: 현상 후에 경화 도막이 얻어지지 않았다.

표 1

방치 조건	실시예 1			실시예 2				
	20°C, 3일		50°C, 3일		20°C, 3일		50°C, 3일	
건조 시간 (80°C)	30	60	30	60	30	60	30	60
현상성	○	○	○	○	○	○	○	○
감도	10	10	10	10	9	9	9	8
해상성	50	50	50	50	50	50	50	50
밀착성	100 /100							
땡납 내열	○	○	○	○	○	○	○	○
무전해 도금 내성	○	○	○	○	○	○	○	○
LDI 감도	6	6	6	6	6	6	6	5

[0128]

표 2

방치 조건	비교예 1			비교예 2			비교예 3		
	20°C, 3일		50°C, 3일	20°C, 3일		50°C, 3일	20°C, 3일		50°C, 3일
건조 시간 (80°C)	30 분	60 분	30 분	60 분	30 분	60 분	30 분	60 분	30 분
현상성	○	○	○	○	○	○	×	×	○
감도 (단)	8	5	1	×	8	×	-	-	5
해상성	50	50	50	-	80	-	-	-	100
밀착성	100 / 100	100 / 100	60 / 100	-	100 / 100	-	-	-	100 / 100
땡납 내열	○	○	×	-	○	-	-	-	○
무전해 도금 내성	○	△	×	-	○	-	-	-	○
LDI 감도	4	2	×	×	4	×	-	-	1

[0129]

표 1 및 표 2로부터 분명한 바와 같이, (B) 성분을 (A) 성분과 함께 배합한 비교예 1은, 실시예 1, 2에 비해 보존 안정성이 뒤떨어졌다. 또한, (B) 성분을 (A) 성분 및 (C) 성분과 함께 배합한 비교예 2는, 비교예 1보다 더 옥 보존 안정성이 뒤떨어졌다. 또한, 광중합 개시제로서, (B) 성분을 사용하지 않고, (B-I) 성분과 (B-II)를 사용한 비교예 3은 보존 안정성에는 문제가 없었지만, 감도와 해상성이 뒤떨어졌다.

[0131]

<산업상사용가능성>

[0132]

본 발명에 따른 광경화성·열경화성 수지 조성물은, 인쇄 배선판이나 다층 인쇄 배선판의 솔더 레지스트층 및 (또는) 수지 절연층의 형성에 유용하고, 또한 레이저·다이렉트·이미징 공법에도 사용할 수 있다.