



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월04일
 (11) 등록번호 10-1662353
 (24) 등록일자 2016년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G03F 7/032 (2006.01) G03F 7/09 (2006.01)
 H01L 21/027 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0108867
 (22) 출원일자 2012년09월28일
 심사청구일자 2012년09월28일
 (65) 공개번호 10-2013-0035951
 (43) 공개일자 2013년04월09일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-218750 2011년09월30일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003162921 A
 KR1020020075418 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤
 일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지
 (72) 발명자
 노리코시, 아끼오
 일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤 내
 아리마, 마사오
 일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤 내
 (74) 대리인
 장수길, 김성완, 이석재

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김현숙

(54) 발명의 명칭 **감광성 수지 조성물, 그의 경화 피막 및 인쇄 배선판**

(57) 요약

본 발명은 지축 건조성이 양호하고, 무전해 금 도금 내성이 높은 감광성 수지 조성물, 그의 경화 피막 및 상기 경화 피막을 구비하는 인쇄 배선판을 제공한다.

본 발명은 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지, (B) 비감광성 카르복실산 수지, 및 (C) 액상 2관능성 에폭시 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물이다. 상기 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 중량 평균 분자량이 10000 이상 30000 이하인 것이 바람직하다.

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지,
- (B) 비감광성 카르복실산 수지, 및
- (C) 비스페놀 A형 에폭시 수지

를 포함하고,

상기 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 상기 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 배합비가 2:8 내지 8:2이고, 상기 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 산가가 120 mgKOH/g 이상 180 mgKOH/g 이하인 것을 특징으로 하는 솔더 레지스트용 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 중량 평균 분자량이 10000 이상 30000 이하인 솔더 레지스트용 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 카울린을 더 포함하는 솔더 레지스트용 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 솔더 레지스트용 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 경화 피막.

청구항 5

제4항에 기재된 경화 피막을 구비하는 것을 특징으로 하는 인쇄 배선판.

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감광성 수지 조성물, 그의 경화 피막 및 상기 경화 피막을 구비하는 인쇄 배선판에 관한 것으로서, 상세하게는 지축 건조성이 양호하고, 무전해 금 도금 내성, 무전해 주석 도금 내성이 높은 감광성 수지 조성물, 그의 경화 피막 및 상기 경화 피막을 구비하는 인쇄 배선판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에, 민간용 인쇄 배선판이나, 산업용 인쇄 배선판의 솔더 레지스트에 있어서, 고정밀도, 고밀도의 관점에서, 자외선 조사 후 현상함으로써 화상 형성하고, 열 및 광 조사 중의 적어도 어느 하나로 마무리 경화(본 경화)하는 액상 현상형 솔더 레지스트가 사용되고 있다. 또한, 일렉트로닉스 기기의 경박단소화에 수반하는 인쇄 배선판의 고밀도화에 대응하여, 솔더 레지스트의 작업성의 향상이나 고성능화가 요구되고 있다.

[0003] 액상 현상형 솔더 레지스트 중에서도, 환경 문제에 대한 배려의 점에서, 현상액으로서 알칼리 수용액을 이용하는 알칼리 현상형의 포토솔더 레지스트가 주류로 되어 있다. 이러한 알칼리 현상형의 포토솔더 레지스트로서, 에폭시 수지의 변성에 의해 유도된 에폭시아크릴레이트 변성 수지가 일반적으로 이용되고 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에는 노불락형 에폭시 화합물과 불포화 일염기산의 반응 생성물에 산 무수물을 부가한 감광성 수지, 광중합 개시제, 희석제 및 에폭시 화합물을 포함하는 솔더 레지스트 조성물이 개시되어 있다. 특허

문헌 2에는 살리실알데히드와 1가 페놀과의 반응 생성물에 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어진 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 부가하고, 추가로 다염기성 카르복실산 또는 그의 무수물을 반응시켜 얻어지는 감광성 수지, 광중합 개시제, 유기 용제 등을 포함하는 솔더 레지스트 조성물이 개시되어 있다.

[0005] 인쇄 배선판의 제조 공정에서, 솔더 레지스트가 형성된 후에, 도체 패턴의 표면 처리나, 인쇄 컨택트용의 단자 형성, 본딩 패드 형성 등을 위해 금 도금이 실시되는 경우가 있다. 금 도금으로서는 통전이나 도금 리드가 불필요하다는 점에서 무전해 금 도금이 채용되는 경우가 많아지고 있다.

[0006] 한편, 회알칼리 수용액에 의해서 양호하게 솔더 레지스트의 현상을 행하기 위해서는, 솔더 레지스트 조성물에 포함되는 수지의 산가를 비교적 높게 할 필요가 있다. 이러한 비교적 산가가 높은 수지를 사용한 경우, 내수성이 떨어져, 무전해 금 도금을 행할 때에 솔더 레지스트의 경화물체의 도금액의 스며듦, 경화물의 부풀음, 박리 등이 발생될 우려가 있다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (소)61-243869호 공보(특허청구범위)
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (평)3-250012호 공보(특허청구범위)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기한 금 도금 처리에 있어서의 문제에 대해서는, 솔더 레지스트용 수지 조성물 중에, 액상 2관능 에폭시 수지를 배합함으로써, 얻어지는 경화물체의 금 도금 내성, 주석 도금 내성이 양호하게 되는 것을 알고 있다. 그러나, 액상 2관능 에폭시 수지는 수지가 액상인 점에서 수지 조성물의 지축 건조성을 악화시키기 때문에, 다량으로 배합하는 것이 곤란하다는 문제가 있었다.

[0009] 따라서 본 발명의 목적은, 지축 건조성이 양호하고, 무전해 금 도금 내성, 무전해 주석 도금 내성이 높은 감광성 수지 조성물, 그의 경화 피막 및 상기 경화 피막을 구비하는 인쇄 배선판을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자 등은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 산 변성 감광성 에폭시 수지, 비감광성 카르복실산 수지, 및 액상 2관능성 에폭시 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물로 함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지, (B) 비감광성 카르복실산 수지, 및 (C) 액상 2관능성 에폭시 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0012] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서는, 상기 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 중량 평균 분자량이 10000 내지 30000인 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서는, 상기 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 산가가 120 mgKOH/g 이상인 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 카올린을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명의 경화물은 상기 어느 하나의 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0016] 본 발명의 인쇄 배선판은 상기한 경화 피막을 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의해, 지축 건조성이 양호하고, 무전해 금 도금 내성, 무전해 주석 도금 내성이 높은 감광성 수지 조성물, 그의 경화 피막 및 상기 경화 피막을 구비하는 인쇄 배선판을 제공하는 것이 가능하게 된다. 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 인쇄 배선판의 영구 피막으로서 바람직하고, 그 중에서도 솔더 레지스트용 재료,

층간 절연 재료로서 바람직하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지, (B) 비감광성 카르복실산 수지, 및 (C) 액상 2관능성 에폭시 수지를 함유하는 것이다. 이하, 각각의 성분에 대해서 상세히 설명한다.
- [0019] [(A) 산 변성 감광성 에폭시 수지]
- [0020] 상기 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지는 공지된 에폭시기를 포함하는 수지(다관능 에폭시 화합물)를 카르복실기 함유 화합물, 산 무수물 등에 의해 산 변성한 것이고, 카르복실기 외에, 분자 내에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는다. 에틸렌성 불포화 결합으로서는 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 이들의 유도체 유래의 것이 바람직하다. 카르복실기의 존재에 의해, 수지 조성물을 알칼리 현상성으로 할 수 있다.
- [0021] 다관능 에폭시 화합물로서는, 예를 들면 미쯔비시 가가꾸사 제조의 jER828, jER834, jER1001, jER1004, DIC사 제조의 에피클론 840, 에피클론 850, 에피클론 1050, 에피클론 2055, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YD-011, YD-013, YD-127, YD-128, 다우 케미컬사 제조의 D.E.R.317, D.E.R.331, D.E.R.661, D.E.R.664, 바스프(BASF) 재팬사의 아랄다이트 6071, 아랄다이트 6084, 아랄다이트 GY250, 아랄다이트 GY260, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ESA-011, ESA-014, ELA-115, ELA-128, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R.330, A.E.R.331, A.E.R.661, A.E.R.664 등(모두 상품명)의 비스페놀 A형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 jERYL903, DIC사 제조의 에피클론 152, 에피클론 165, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YDB-400, YDB-500, 다우 케미컬사 제조의 D.E.R.542, 바스프 재팬사 제조의 아랄다이트 8011, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ESB-400, ESB-700, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R.711, A.E.R.714 등(모두 상품명)의 브롬화 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 jER152, jER154, 다우 케미컬사 제조의 D.E.N.431, D.E.N.438, DIC사 제조의 에피클론 N-730, 에피클론 N-770, 에피클론 N-865, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YDCN-701, YDCN-704, 바스프 재팬사 제조의 아랄다이트 ECN1235, 아랄다이트 ECN1273, 아랄다이트 ECN1299, 아랄다이트 XPY307, 닛본 가야꾸사 제조의 EPPN-201, EOCN-1025, EOCN-1020, EOCN-104S, RE-306, NC-3000, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ESCN-195X, ESCN-220, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R.ECN-235, ECN-299, 신닛테츠 가가꾸사 제조의 YDCN-700-2, YDCN-700-3, YDCN-700-5, YDCN-700-7, YDCN-700-10, YDCN-704 YDCN-704A, DIC사 제조의 에피클론 N-680, N-690, N-695(모두 상품명) 등의 노블락형 에폭시 수지; DIC사 제조의 에피클론 830, 미쯔비시 가가꾸사 제조의 jER807, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YDF-170, YDF-175, YDF-2004, 바스프 재팬사 제조의 아랄다이트 XPY306 등(모두 상품명)의 비스페놀 F형 에폭시 수지; 도토 가세이사 제조의 에포토토 ST-2004, ST-2007, ST-3000(상품명) 등의 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 jER604, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YH-434, 바스프 재팬사 제조의 아랄다이트 MY720, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ELM-120 등(모두 상품명)의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 바스프 재팬사 제조의 아랄다이트 CY-350(상품명) 등의 히단토인형 에폭시 수지; 다이셀 가가꾸 고교사 제조의 셀룩사이드 2021, 바스프 재팬사 제조의 아랄다이트 CY175, CY179 등(모두 상품명)의 지환식 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 YL-933, 다우 케미컬사 제조의 T.E.N., EPPN-501, EPPN-502 등(모두 상품명)의 트리히드록시페닐메탄형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 YL-6056, YX-4000, YL-6121(모두 상품명) 등의 비크실레놀형 또는 비페놀형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합물; 닛본 가야꾸사 제조의 EBPS-200, 아데카(ADEKA)사 제조의 EPX-30, DIC사 제조의 EXA-1514(상품명) 등의 비스페놀 S형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 jER157S(상품명) 등의 비스페놀 A 노블락형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 jERYL-931, 바스프 재팬사 제조의 아랄다이트 163 등(모두 상품명)의 테트라페닐올에탄형 에폭시 수지; 바스프 재팬사 제조의 아랄다이트 PT810, 닛산 가가꾸 고교사 제조의 TEPIC 등(모두 상품명)의 복소환식 에폭시 수지; 닛본 유시사 제조의 브렘머 DGT 등의 디글리시딜프탈레이트 수지; 도토 가세이사 제조의 ZX-1063 등의 테트라글리시딜크실레놀에탄 수지; 신닛테츠 가가꾸사 제조의 ESN-190, ESN-360, DIC사 제조의 HP-4032, EXA-4750, EXA-4700 등의 나프탈렌기 함유 에폭시 수지; DIC사 제조의 HP-7200, HP-7200H 등의 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지; 닛본 유시사 제조의 CP-50S, CP-50M 등의 글리시딜메타크릴레이트 공중합체 에폭시 수지; 또한 시클로헥실말레이미드와 글리시딜메타크릴레이트의 공중합 에폭시 수지; CTBN 변성 에폭시 수지(예를 들면 도토 가세이사 제조의 YR-102, YR-450 등) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도, 특히 크레졸노블락형 에폭시 수지 등의 노블락형 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.
- [0022] 이들 에폭시 수지는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0023] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 사용할 수 있는 산 변성 감광성 에폭시 수지의 구체예로서는, 예를 들면 이하

에 열거하는 화합물을 들 수 있다.

- [0024] (1) 후술하는 바와 같은 2관능 또는 상기한 다관능 (고형) 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 반응시키고, 측쇄에 존재하는 수산기에 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산 등의 이염기산 무수물을 부가시킨 산 변성 감광성 에폭시 수지.
- [0025] (2) 후술하는 바와 같은 2관능 (고형) 에폭시 수지의 수산기를, 추가로 에피클로로히드린으로 에폭시화한 다관능 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 반응시키고, 생성된 수산기에 이염기산 무수물을 부가시킨 산 변성 감광성 에폭시 수지.
- [0026] 본 발명에서 이용하는 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지의 산가는 40 내지 120 mgKOH/g인 것이 바람직하다. 산 변성 감광성 에폭시 수지의 산가가 40 mgKOH/g 미만이면 알칼리 현상이 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 120 mgKOH/g을 초과하면, 현상액에 의한 노광부의 용해가 진행하기 때문에, 필요 이상으로 라인이 가늘어져서, 경우에 따라서는 노광부와 미노광부의 구별없이 현상액으로 용해 박리 되어버려, 정상적인 레지스트 패턴의 묘화가 곤란해진다. 보다 바람직하게는 50 내지 120 mgKOH/g이다.
- [0027] 본 발명에서 이용하는 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지의 중량 평균 분자량은, 수지 골격에 따라 다르지만 일반적으로 2,000 내지 150,000인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 2,000 미만이면 태크 프리 성능이 떨어지는 경우가 있고, 노광 후의 도막의 내습성이 나쁘고, 현상 시에 막 감소가 생겨, 해상도가 크게 떨어지는 경우가 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 150,000을 초과하면, 현상성이 현저히 나빠지는 경우가 있다. 또한, 저장 안정성이 떨어지는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 5,000 내지 100,000이다.
- [0028] 또한, 본 발명에서 이용하는 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지의 연화점은 출발 원료의 연화점에 의존하고 있다. 에폭시 수지의 연화점은 감광기를 부가함으로써 연화점이 40 내지 50℃ 정도 낮아져서 버린다. 에폭시 수지의 연화점의 고저는 태크 프리 성능에 영향을 주는 것에 의해, 연화점이 낮으면 지축 건조성이 나빠져서, 태크 프리 성능에 한계가 있다.
- [0029] (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지의 배합량은, (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지 합계 100 질량부 중 20 내지 80 질량부인 것이 바람직하다. 20 질량부보다 적은 경우, 감도가 저하되어 버린다. 한편, 80 질량부보다 많은 경우, 지축 건조성(태크 프리 성능)이 저하되어 버린다. 보다 바람직하게는 50 질량부 내지 80 질량부이다.
- [0030] [(B) 비감광성 카르복실산 수지]
- [0031] 상기 (B) 비감광성 카르복실산 수지는 분자 내에 카르복실기를 갖고, 에틸렌성 불포화 결합 등의 감광성기를 갖지 않는 수지이다.
- [0032] 이러한 비감광성 카르복실산 수지의 구체예로서는, 예를 들면 이하에 예를 드는 화합물(올리고머 및 중합체 중의 어느 것이어도 됨)을 들 수 있다. 그 중에서도, 스티렌계 공중합체가 바람직하다.
- [0033] (1) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과, 스티렌, α-메틸스티렌, 저급 알킬(메트)아크릴레이트, 이소부틸렌 등의 불포화기 함유 화합물과의 공중합에 의해 얻어지는 비감광성 카르복실산 수지. 또한, 저급 알킬이란 탄소 원자수 1 내지 5의 알킬기를 가리킨다.
- [0034] 본 발명에서 이용하는 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 산가는 120 mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 140 내지 180 mgKOH/g인 것이 보다 바람직하다. (B) 비감광성 카르복실산 수지는 120 mgKOH/g 이상의 고산가로 하면 고연화점이 되는 점에서, 태크 프리 성능이 매우 우수하기 때문이다. 따라서, 수지 조성물의 지축 건조성을 악화시키는 (C) 액상 2관능성 에폭시 수지와 조합하여 사용하더라도, 지축 건조성이 양호해진다는 점에서 유효하다. 한편, (B) 비감광성 카르복실산 수지의 산가가 120 mgKOH/g 미만이면 현상성이 저하되고, 또한 지축 건조성이 나빠져서 바람직하지 않다.
- [0035] 본 발명에서 이용하는 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 중량 평균 분자량은, 수지 골격에 따라 다르지만 일반적으로 10,000 이상 30,000 이하인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10,000 미만이면 지축 건조성(태크 프리 성능)이 떨어지는 경우가 있고, 노광 후의 도막의 내습성이 나쁘고, 현상 시에 막 감소가 생겨, 해상도가 크게 떨어지는 경우가 있다. 한편, 중량 평균 분자량이 30,000을 초과하면, 현상성이 현저히 나빠지는 경우가 있다. 또한, 저장 안정성이 떨어지는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 10,000 이상 25,000 이하이다.
- [0036] 또한, 본 발명에서 이용하는 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 연화점은 고연화점이다. 특히 태크 프리 성능에

대한 영향의 점에서, 70℃ 이상인 것이 바람직하다.

[0037] (B) 비감광성 카르복실산 수지의 배합량은, (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계로 100 질량부 중 20 내지 80 질량부인 것이 바람직하다. 20 질량부보다 적은 경우, 건조성(태크 프리 성능)이 저하되어 버린다. 한편, 80 질량부보다 많은 경우, 감도나 금 도금 내성, 주석 도금 내성이 저하되어 버린다. 보다 바람직하게는 20 내지 50 질량부이다.

[0038] [(C) 액상 2관능성 에폭시 수지]

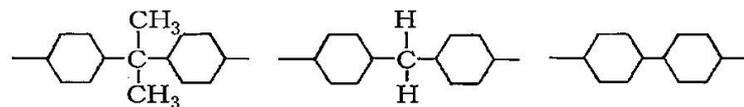
[0039] 상기 (C) 액상 2관능성 에폭시 수지는 분자 내에 에폭시기를 2개 갖는 화합물로서, 실온(25℃)에서 액상인 것이다. 2관능성 에폭시 수지로서는, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 또한, 수소 첨가된 2관능 에폭시 화합물일 수도 있다.

[0040] 상기 (C) 액상 2관능성 에폭시 수지는 반응성이나 바탕 기재와의 습윤성이 우수하다는 점에서, 금 도금 내성, 주석 도금 내성 향상에 기여한다고 생각된다.

[0041] 상기한 비스페놀형 등의 2관능성 에폭시 수지는, 예를 들면 비스페놀류 또는 비페놀류를 에피클로로히드린 등에 의해 에폭시화함으로써 얻어진다. 비스페놀류로서는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)디시클로펜탄, 4,4'-디히드록시벤조페논, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시-3-메틸페닐)에테르, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-히드록시-3-메틸페닐)술폰, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hex산, 1,1-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)시클로hex산, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)시클로hex산, 1,1'-비스(3-t-부틸-6-메틸-4-히드록시페닐)부탄 등을 들 수 있다.

[0042] 수소 첨가된 2관능 에폭시 화합물로서는, 예를 들면 미쯔비시 가가꾸사 제조의 에피코트 828, 에피코트 834, 에피코트 1001, 에피코트 1004, DIC사 제조의 에피클론 840, 에피클론 850, 에피클론 1050, 에피클론 2055, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YD-011, YD-013, YD-127, YD-128, 다우 케미컬사 제조의 D.E.R.317, D.E.R.331, D.E.R.661, D.E.R.664, 바스프 재팬사의 아랄다이트 6071, 아랄다이트 6084, 아랄다이트 GY250, 아랄다이트 GY260, 스미토모 가가꾸 고교사 제조의 스미에폭시 ESA-011, ESA-014, ELA-115, ELA-128, 아사히 가세이 고교사 제조의 A.E.R.330, A.E.R.331, A.E.R.661, A.E.R.664 등(모두 상품명)의 비스페놀 A형 에폭시 수지; DIC사 제조의 에피클론 830, 미쯔비시 가가꾸사 제조의 에피코트 807, 도토 가세이사 제조의 에포토토 YDF-170, YDF-175, YDF-2004, 바스프 재팬사 제조의 아랄다이트 XPY306 등(모두 상품명)의 비스페놀 F형 에폭시 수지; 미쯔비시 가가꾸사 제조의 YL-6056, YX-4000, YL-6121(모두 상품명) 등의 비크실레놀형 또는 비페놀형 에폭시 수지 또는 이들의 혼합물; 닛본 가야꾸사 제조의 EBPS-200, 아데카사 제조의 EPX-30, DIC사 제조의 EXA-1514(상품명) 등의 비스페놀 S형 에폭시 수지;의 각각의 수소 첨가물을 들 수 있다. 그 중에서도, 수소 첨가된 비스페놀 A형 에폭시 화합물이 바람직하고, 구체적으로는 미쯔비시 가가꾸사 제조의 상품명 「에피코트 YL-6663」, 도토 가세이사 제조의 상품명 「에포토토 ST-2004」, 「에포토토 ST-2007」, 「에포토토 ST-3000」 등을 들 수 있다. 또한, 에폭시 화합물의 수소 첨가율은 0.1% 내지 100%인 것이 바람직하고, 부분적으로 수소 첨가된 에폭시 화합물, 또는 하기 화학식 1로 표시되는 것과 같은 완전히 수소 첨가된 화합물을 사용할 수 있다.

화학식 1



[0043]

[0044] 그 밖의 액상 2관능성 에폭시 수지로서는 비닐시클로hex렌디에폭시드, (3',4'-에폭시시클로hex실메틸)-3,4-에폭시시클로hex산카르복실레이트, (3',4'-에폭시-6'-메틸시클로hex실메틸)-3,4-에폭시-6-메틸시클로hex산카르복실레이트 등의 지환족 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0045] 상기한 바와 같은 2관능 에폭시 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

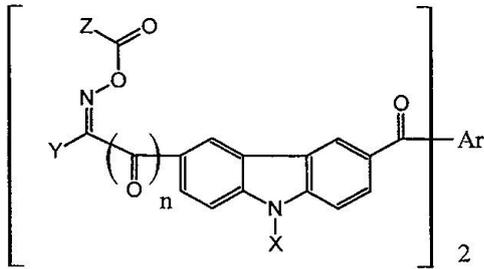
[0046] 상기 (C) 액상 2관능성 에폭시 수지는 에폭시 당량이 150 내지 500인 것이 바람직하고, 170 내지 300인 것이 보

다 바람직하다.

- [0047] 상기 (C) 액상 2관능성 에폭시 수지의 배합량은, (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계로 100 질량부에 대하여 20 내지 60 질량부인 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, (C) 액상 2관능성 에폭시 수지 이외에, 필요에 따라서 열경화성 성분을 가할 수 있다. 본 발명에 이용되는 열경화성 성분으로서의 블록 이소시아네이트 화합물, 아미노 수지, 말레이미드 화합물, 벤조옥사진 수지, 카르보디이미드 수지, 시클로카르보네이트 화합물, 다관능 에폭시 화합물, 다관능 옥세탄 화합물, 에피술피드 수지 등의 공지 관용의 열경화성 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 바람직한 열경화성 성분은 1 분자 중에 복수의 환상 에테르기 및/또는 환상 티오에테르기(이하, 환상 (티오)에테르기라고 약칭함)를 갖는 열경화성 성분이다. 이들 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분은 시판되고 있는 종류가 많고, 그의 구조에 따라서 다양한 특성을 부여할 수 있다.
- [0049] 이러한 분자 중에 복수의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분은 분자 중에 3, 4 또는 5원환의 환상 에테르기, 또는 환상 티오에테르기 중 어느 한쪽 또는 2종의 기를 2개 이상 가진 화합물이고, 예를 들면 분자 중에 2관능보다 많은 에폭시기를 갖는 화합물, 분자 중에 복수의 옥세타닐기를 갖는 화합물, 즉 다관능 옥세탄 화합물, 분자 중에 복수의 티오에테르기를 갖는 화합물, 즉 에피술피드 수지 등을 들 수 있다.
- [0050] (카올린)
- [0051] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 충전재를 가할 수 있다. 그 중에서도 카올린을 함유하는 것이 바람직하다. 카올린은 층상 구조를 갖는 함수 규산알루미늄이다. 화학식 $(OH)_8Si_4Al_4O_{10}$ 또는 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 로 표시되는 조성의 것이 바람직하다. 통상, 천연으로 산출되는 카올린은 카올리나이트, 덩카이트, 나크라이트의 3가지의 타입이 있는데, 모두 사용할 수 있다. 입경은 특별히 한정되지 않으며, 어느 것도 사용할 수 있다. 또한, 실란 커플링제 등으로 표면 처리된 것도 사용 가능하다.
- [0052] 카올린은 굴절률이 수지에 가까운 값($n=1.55$)이기 때문에, 광투과성을 악화시키기 어렵고, 다량으로 배합하더라도 조성물의 해상성의 악화가 문제가 되기 어렵다. 또한, 도막의 경화 수축도 감소되기 때문에, 금 도금 내성, 주석 도금 내성이 향상되는 것이라고 생각된다.
- [0053] 또한, 황산바륨(비중: 4.5)과 같은 비중이 큰 충전재를 이용하면 현상 시에 구리 상에 충전재의 잔사가 확인되는 경우가 있는 데 비하여, 카올린은 비중이 2.5로 작아 도막의 하부에 모이기 어렵기 때문에, 현상 시에 구리 상에 충전재의 잔사가 남는 것이 억제되는 것이 확인되었다.
- [0054] 또한, 상기한 바와 같이 카올린의 비중이 작은 점에서, 충전재를 고충전하더라도, 비중이 큰 것에 비하여 도포 면적의 효율이 우수한 것이 확인되었다. 또한, 감광성 수지 조성물 중, 일반적인 솔더 레지스트 잉크의 비중은 1.3 이상 1.5 이하이다. 1.5보다 크면 도포 면적의 효율이 나빠져서, 비경제적이고 바람직하지 않다. 이상으로부터, 잉크의 비중이 상기 범위 내에 들어가도록 주로 카올린의 충전량으로 조정하는 것이 바람직하다.
- [0055] 카올린으로서, 예를 들면 (주)에머리스 미네랄즈·재팬 제조의 스페스화이트(Speswhite), 스톡크라이트(Stocklite), 데볼라이트(Devolite), 폴화이트(Polwhite), 시라이시 칼슘사(THIELE사)의 (상품명) 카오판인(Kaofine) 90, 카오브라이트(Kaobrite) 90, 카오글로스(Kaogloss) 90, 카오판인, 카오브라이트, 카오글로스, 다께하라 가가꾸 고교(주) 제조의 유니온 클레이 RC-1, J.M. 후버(Huber)사 제조의 후버 35, 후버 35B, 후버 80, 후버 80B, 후버 90, 후버 90B, 후버 HG90, 후버 TEK2001, 폴리글로스(Polygloss) 90, 리토스퍼스(Lithosperse) 7005CS 등을 들 수 있다.
- [0056] 상기 카올린의 배합량은, (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계로 100 질량부에 대하여 100 내지 300 질량부인 것이 바람직하다.
- [0057] (광중합 개시제)
- [0058] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 광중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다. 광중합 개시제로서는 공지된 어느 것을 사용해도 되지만, 그 중에서도 옥심 에스테르기를 갖는 옥심 에스테르계 광중합 개시제, α -아미노아세토페논계 광중합 개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제가 바람직하다. 광중합 개시제는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용하여 이용할 수도 있다.
- [0059] 옥심 에스테르계 광중합 개시제로서는, 시판품으로서 바스프 재팬사 제조의 CGI-325, 이르가큐어(등록상표) OXE01, 이르가큐어 OXE02, 아데카사 제조의 N-1919, 아데카 아클즈(등록상표) NCI-831 등을 들 수 있다.

[0060] 또한, 분자 내에 2개의 옥심 에스테르기를 갖는 광중합 개시제도 바람직하게 사용할 수 있고, 구체적으로는 하기 화학식 2로 표시되는 카르바졸 구조를 갖는 옥심 에스테르 화합물을 들 수 있다.

화학식 2



[0061] (식 중, X는 수소 원자, 탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 페닐기, 페닐기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환되어 있음), 나프틸기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환되어 있음)를 나타내고, Y, Z는 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 할로젠기, 페닐기, 페닐기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환되어 있음), 나프틸기(탄소수 1 내지 17의 알킬기, 탄소수 1 내지 8의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 알킬아미노기 또는 디알킬아미노기에 의해 치환되어 있음), 안트릴기, 피리딜기, 벤조푸릴기, 벤조티에닐기를 나타내고, Ar은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌, 비닐렌, 페닐렌, 비페닐렌, 피리딜렌, 나프틸렌, 티오펜, 안트릴렌, 티에닐렌, 푸릴렌, 2,5-피롤리디일, 4,4'-스티렌디일, 4,2'-스티렌디일을 나타내고, n은 0 또는 1의 정수임)

[0063] 특히 상기 화학식 중, X, Y가 각각 메틸기 또는 에틸기이고, Z가 메틸 또는 페닐이고, n이 0이고, Ar이 페닐렌, 나프틸렌, 티오펜 또는 티에닐렌인 옥심 에스테르계 광중합 개시제가 바람직하다.

[0064] 옥심 에스테르계 광중합 개시제를 사용하는 경우의 배합량은, (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계로 100 질량부에 대하여 0.01 내지 5 질량부로 하는 것이 바람직하다. 0.01 질량부 미만이면 구리 상에서의 광경화성이 부족하여 도막이 박리함과 함께, 내약품성 등의 도막 특성이 저하하는 경우가 있다. 한편, 5 질량부를 초과하면 슬더 레지스트 도막 표면에서의 광 흡수가 심해져서, 심부 경화성이 저하되는 경향이 있다. 보다 바람직하게는 0.5 내지 3 질량부이다.

[0065] α-아미노아세토페논계 광중합 개시제로서는, 구체적으로는 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-올, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-올, 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄-1-올, N,N-디메틸아미노아세토페논 등을 들 수 있다. 시판품으로서는 바스프 재팬사 제조의 이르가큐어 907, 이르가큐어 369, 이르가큐어 379 등을 들 수 있다.

[0066] 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제로서는, 구체적으로는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 시판품으로서는 바스프 재팬사 제조의 루시린(등록상표) TPO, 이르가큐어 819 등을 들 수 있다.

[0067] α-아미노아세토페논계 광중합 개시제 또는 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제를 이용하는 경우의 각각의 배합량은, (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계 100 질량부에 대하여 0.01 내지 15 질량부인 것이 바람직하다. 0.01 질량부 미만이면 마찬가지로 구리 상에서의 광경화성이 부족하여 도막이 박리함과 함께, 내약품성 등의 도막 특성이 저하하는 경우가 있다. 한편, 15 질량부를 초과하면 충분한 아웃 가스의 감소 효과가 얻어지지 않고, 또한 슬더 레지스트 도막 표면에서의 광 흡수가 심해져서, 심부 경화성이 저하되는 경향이 있다. 보다 바람직하게는 0.5 내지 10 질량부이다.

[0068] (광개시 보조제 또는 증감제)

[0069] 상기 광중합 개시제 외에, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서는, 광개시 보조제 또는 증감제를 바람직하게

사용할 수 있다. 광개시 보조제 또는 증감제로서는 벤조인 화합물, 아세토페논 화합물, 안트라퀴논 화합물, 티오크산톤 화합물, 케탈 화합물, 벤조페논 화합물, 3급 아민 화합물 및 크산톤 화합물 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 광중합 개시제로서 사용할 수 있는 경우도 있지만, 광중합 개시제와 병용하여 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 광개시 보조제 또는 증감제는 1종류를 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

- [0070] 벤조인 화합물로서는, 예를 들면 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 등을 들 수 있다.
- [0071] 아세토페논 화합물로서는, 예를 들면 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논 등을 들 수 있다.
- [0072] 안트라퀴논 화합물로서는, 예를 들면 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등을 들 수 있다.
- [0073] 티오크산톤 화합물로서는, 예를 들면 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0074] 케탈 화합물로서는, 예를 들면 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등을 들 수 있다.
- [0075] 벤조페논 화합물로서는, 예를 들면 벤조페논, 4-벤조일디페닐술폜, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술폜, 4-벤조일-4'-에틸디페닐술폜, 4-벤조일-4'-프로필디페닐술폜 등을 들 수 있다.
- [0076] 3급 아민 화합물로서는, 예를 들면 에탄올아민 화합물, 디알킬아미노벤젠 구조를 갖는 화합물, 예를 들면 시판품으로서 4,4'-디메틸아미노벤조페논(니혼 소다(주) 제조의 닛소큐어(등록상표) MABP), 4,4'-디에틸아미노벤조페논(호도가야 가가꾸(주) 제조의 EAB) 등의 디알킬아미노벤조페논, 7-(디에틸아미노)-4-메틸-2H-1-벤조피란-2-온(7-(디에틸아미노)-4-메틸쿠마린) 등의 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물, 4-디메틸아미노벤조산에틸(닛본 가야꾸(주) 제조의 가야큐어(등록상표) EPA), 2-디메틸아미노벤조산에틸(인터내셔널바이오 신세틱스사 제조의 퀀타큐어(Quantacure) DMB), 4-디메틸아미노벤조산(n-부톡시)에틸(인터내셔널바이오 신세틱스사 제조의 퀀타큐어 BEA), p-디메틸아미노벤조산이소아밀에틸에스테르(닛본 가야꾸(주) 제조의 가야큐어 DMBI), 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실(반 다이크(Van Dyk)사 제조의 에솔롤(Eso101) 507) 등을 들 수 있다. 3급 아민 화합물로서는 디알킬아미노벤젠 구조를 갖는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 디알킬아미노벤조페논 화합물, 최대 흡수 파장이 350 내지 450 nm에 있는 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물 및 케토쿠마린류가 특히 바람직하다.
- [0077] 디알킬아미노벤조페논 화합물로서는, 4,4'-디에틸아미노벤조페논이 독성이 낮다는 점에서 바람직하다. 디알킬아미노기 함유 쿠마린 화합물은 최대 흡수 파장이 350 내지 410 nm로 자외선 영역에 있기 때문에, 착색이 적고, 무색 투명한 감광성 조성물은 물론, 착색 안료를 이용하여 착색 안료 자체의 색을 반영한 착색 솔더 레지스트막을 얻는 것이 가능해진다. 특히, 7-(디에틸아미노)-4-메틸-2H-1-벤조피란-2-온이 파장 400 내지 410 nm의 레이저광에 대하여 우수한 증감 효과를 나타낸다는 점에서 바람직하다.
- [0078] 이들 중에서, 티오크산톤 화합물 및 3급 아민 화합물이 바람직하다. 특히, 티오크산톤 화합물이 포함되는 것에 의해, 심부 경화성을 향상시킬 수 있다.
- [0079] 광개시 보조제 또는 증감제를 이용하는 경우의 배합량으로서, (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계 100 질량부에 대하여 0.1 내지 20 질량부인 것이 바람직하다. 광개시 보조제 또는 증감제의 배합량이 0.1 질량부 미만이면 충분한 증감 효과를 얻을 수 없는 경향이 있다. 한편, 20 질량부를 초과하면 3급 아민 화합물에 의한 도막의 표면에서의 광 흡수가 심해져서 심부 경화성이 저하되는 경향이 있다. 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 질량부이다.
- [0080] 광중합 개시제, 광개시 보조제 및 증감제의 총량은, 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계 100 질량부에 대하여 35 질량부 이하인 것이 바람직하다. 35 질량부를 초과하면, 이들의 광 흡수에 의해 심부 경화성이 저하되는 경향이 있다.
- [0081] 또한, 이들 광중합 개시제, 광개시 보조제 및 증감제는 특정한 파장을 흡수하기 때문에, 경우에 따라서는 감도가 낮아져서, 자외선 흡수제로서 작용하는 경우가 있다. 그러나, 이들은 조성물의 감도를 향상시키는 것만의 목적으로 이용되는 것이 아니다. 필요에 따라서 특정한 파장의 광을 흡수시켜, 표면의 광 반응성을 높이고, 레지스트의 라인 형상 및 개구를 수직, 테이퍼상, 역테이퍼상으로 변화시킴과 함께, 라인폭이나 개구경의 가공 정밀도를 향상시킬 수 있다.

- [0082] (연쇄 이동제)
- [0083] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 감도를 향상하기 위해서 연쇄 이동제로서 공지 관용의 N 페닐글리신류, 페녹시아세트산류, 티오펜옥시아세트산류, 머캅토티아졸 등을 사용할 수 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들면 머캅토숙신산, 머캅토아세트산, 머캅토프로피온산, 메티오닌, 시스테인, 티오살리실산 및 그의 유도체 등의 카르복실기를 갖는 연쇄 이동제; 머캅토에탄올, 머캅토프로판올, 머캅토투탄올, 머캅토프로판디올, 머캅토투탄디올, 히드록시벤젠티올 및 그의 유도체 등의 수산기를 갖는 연쇄 이동제; 1-부탄티올, 부틸-3-머캅토프로피오네이트, 메틸-3-머캅토프로피오네이트, 2,2-(에틸렌디옥시)디에탄티올, 에탄티올, 4-메틸벤젠티올, 도데실머캅탄, 프로판티올, 부탄티올, 펜탄티올, 1-옥탄티올, 시클로펜탄티올, 시클로헥산티올, 티오글리세롤, 4,4-티오비스벤젠티올 등을 들 수 있다.
- [0084] 또한, 연쇄 이동제로서 다관능성 머캅탄계 화합물도 사용할 수 있다. 다관능성 머캅탄계 화합물로서는, 예를 들면 헥산-1,6-디티올, 데칸-1,10-디티올, 디머캅토디에틸에테르, 디머캅토디에틸술퍼드 등의 지방족 티올류, 크실릴렌디머캅탄, 4,4'-디머캅토디페닐술퍼드, 1,4-벤젠디티올 등의 방향족 티올류; 에틸렌글리콜비스(머캅토아세테이트), 폴리에틸렌글리콜비스(머캅토아세테이트), 프로필렌글리콜비스(머캅토아세테이트), 글리세린트리스(머캅토아세테이트), 트리메틸올에탄트리스(머캅토아세테이트), 트리메틸올프로판트리스(머캅토아세테이트), 펜타에리트리톨테트라키스(머캅토아세테이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(머캅토아세테이트) 등의 다가 알코올의 폴리(머캅토아세테이트)류; 에틸렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트), 폴리에틸렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트), 프로필렌글리콜비스(3-머캅토프로피오네이트), 글리세린트리스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올에탄트리스(머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-머캅토프로피오네이트) 등의 다가 알코올의 폴리(3-머캅토프로피오네이트)류; 1,4-비스(3-머캅토투티릴옥시)부탄, 1,3,5-트리스(3-머캅토투티릴옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 펜타에리트리톨테트라키스(3-머캅토투티레이트) 등의 폴리(머캅토투티레이트)류 등을 들 수 있다.
- [0085] 이들의 시판품으로서, 예를 들면 BMPA, MPM, EHMP, NOMP, MBMP, STMP, TMMP, PEMP, DPMP 및 TEMPIC(이상, 사카이 가가꾸 고교(주) 제조), 카렌즈 MT-PE1, 카렌즈 MT-BD1 및 카렌즈-NR1(이상, 쇼와 덴코(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0086] 또한, 연쇄 이동제로서 머캅토기를 갖는 복소환 화합물도 사용할 수 있다. 머캅토기를 갖는 복소환 화합물로서는, 예를 들면 머캅토-4-부티로락톤(별칭: 2-머캅토-4-부타놀리드), 2-머캅토-4-메틸-4-부티로락톤, 2-머캅토-4-에틸-4-부티로락톤, 2-머캅토-4-부티로티오락톤, 2-머캅토-4-부티로락탐, N-메톡시-2-머캅토-4-부티로락탐, N-에톡시-2-머캅토-4-부티로락탐, N-메틸-2-머캅토-4-부티로락탐, N-에틸-2-머캅토-4-부티로락탐, N-(2-메톡시)에틸-2-머캅토-4-부티로락탐, N-(2-에톡시)에틸-2-머캅토-4-부티로락탐, 2-머캅토-5-발레로락톤, 2-머캅토-5-발레로락탐, N-메틸-2-머캅토-5-발레로락탐, N-에틸-2-머캅토-5-발레로락탐, N-(2-메톡시)에틸-2-머캅토-5-발레로락탐, N-(2-에톡시)에틸-2-머캅토-5-발레로락탐, 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토-5-메틸티오-티아디아졸, 2-머캅토-6-헥사노락탐, 2,4,6-트리머캅토-s-트리아진(산료 가세이 가부시끼가이샤 제조: 상품명 지스네트 F), 2-디부틸아미노-4,6-디머캅토-s-트리아진(산료 가세이 가부시끼가이샤 제조: 상품명 지스네트 DB) 및 2-아닐리노-4,6-디머캅토-s-트리아진(산료 가세이 가부시끼가이샤 제조: 상품명 지스네트 AF) 등을 들 수 있다.
- [0087] 특히, 감광성 수지 조성물의 현상성을 손상시키는 일이 없다는 점에서, 머캅토벤조티아졸, 3-머캅토-4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸, 5-메틸-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 1-페닐-5-머캅토-1H-테트라졸이 바람직하다. 이들 연쇄 이동제는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0088] (이소시아네이트기 또는 블록화 이소시아네이트기를 갖는 화합물)
- [0089] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물에는 조성물의 경화성 및 얻어지는 경화막의 강인성을 향상시키기 위해서 1 분자 중에 복수의 이소시아네이트기 또는 블록화 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 가할 수 있다. 이러한 1 분자 중에 복수의 이소시아네이트기 또는 블록화 이소시아네이트기를 갖는 화합물은 1 분자 중에 복수의 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 즉 폴리이소시아네이트 화합물, 또는 1 분자 중에 복수의 블록화 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 즉 블록 이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다.
- [0090] 상기 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면 방향족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 또는 지환식 폴리이소시아네이트가 이용된다. 방향족 폴리이소시아네이트의 구체예로서는, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트, o-

크실릴렌다이소시아네이트, m-크실릴렌다이소시아네이트 및 2,4-톨릴렌 이량체를 들 수 있다. 지방족 폴리소시아네이트의 구체예로서는, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트) 및 이소포논다이소시아네이트를 들 수 있다. 지환식 폴리소시아네이트의 구체예로서는 비시클로헥탄트라이소시아네이트를 들 수 있다. 그리고, 상기에 예를 든 이소시아네이트 화합물의 어덕트체, 뷰렛체 및 이소시아누레이드체를 들 수 있다.

[0091] 블록 이소시아네이트 화합물에 포함되는 블록화 이소시아네이트기는 이소시아네이트기가 블록제와의 반응에 의해 보호되어 일시적으로 불활성화된 기이다. 소정 온도로 가열된 때에 그 블록제가 해리하여 이소시아네이트기가 생성된다.

[0092] 블록 이소시아네이트 화합물로서는 이소시아네이트 화합물과 이소시아네이트 블록제의 부가 반응 생성물이 이용된다. 블록제와 반응할 수 있는 이소시아네이트 화합물로서는 이소시아누레이드형, 뷰렛형, 어덕트형 등을 들 수 있다. 이 이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면 방향족 폴리소시아네이트, 지방족 폴리소시아네이트 또는 지환식 폴리소시아네이트가 이용된다. 방향족 폴리소시아네이트, 지방족 폴리소시아네이트, 지환식 폴리소시아네이트의 구체예로서는 상기 예시한 화합물을 들 수 있다.

[0093] 이소시아네이트 블록제로서는, 예를 들면 페놀, 크레졸, 크실레놀, 클로로페놀 및 에틸페놀 등의 페놀계 블록제; ε-카프로락탐, δ-발레로락탐, γ-부티로락탐 및 β-프로피오락탐 등의 락탐계 블록제; 아세토아세트산에틸 및 아세틸아세톤 등의 활성 메틸렌계 블록제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀알코올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 벤질에테르, 글리콜산메틸, 글리콜산부틸, 디아세톤알코올, 락트산메틸 및 락트산에틸 등의 알코올계 블록제; 포름알데히독심, 아세트알독심, 아세톡심, 메틸에틸케톡심, 디아세틸모노옥심, 시클로헥산옥심 등의 옥심계 블록제; 부틸머캡탄, 헥실머캡탄, t-부틸머캡탄, 티오페놀, 메틸티오페놀, 에틸티오페놀 등의 머캡탄계 블록제; 아세트산아미드, 벤즈아미드 등의 산아미드계 블록제; 숙신산아미드 및 말레산아미드 등의 이미드계 블록제; 크실리딘, 아닐린, 부틸아민, 디부틸아민 등의 아민계 블록제; 이미다졸, 2-에틸이미다졸 등의 이미다졸계 블록제; 메틸렌아민 및 프로필렌아민 등의 이민계 블록제 등을 들 수 있다.

[0094] 블록 이소시아네이트 화합물은 시판되고 있는 것이어도 되고, 예를 들면 스미듀르 BL-3175, BL-4165, BL-1100, BL-1265, 데스모듀르 TPLS-2957, TPLS-2062, TPLS-2078, TPLS-2117, 데스모텀 2170, 데스모텀 2265(이상, 스미토모 바이엘 우레탄사 제조, 상품명), 코로네이트 2512, 코로네이트 2513, 코로네이트 2520(이상, 닛본 폴리우레탄 고교사 제조, 상품명), B-830, B-815, B-846, B-870, B-874, B-882(이상, 미쓰이 다케다 케미컬사 제조, 상품명), TPA-B80E, 17B-60PX, E402-B80T(이상, 아사히 가세이 케미컬즈사 제조, 상품명) 등을 들 수 있다. 또한, 스미듀르 BL-3175, BL-4265는 블록제로서 메틸에틸옥심을 이용하여 얻어지는 것이다.

[0095] 상기한 1 분자 중에 복수의 이소시아네이트기 또는 블록화 이소시아네이트기를 갖는 화합물은 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0096] 이러한 1 분자 중에 복수의 이소시아네이트기 또는 블록화 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 배합량은, (A) 산변성 감광성 예폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계 100 질량부에 대하여 1 내지 100 질량부, 보다 바람직하게는 2 내지 70 질량부이다. 상기 배합량이 1 질량부 미만인 경우, 충분한 도막의 강인성이 얻어지지 않는 경우가 있다. 한편, 100 질량부를 초과한 경우, 보존 안정성이 저하하는 경우가 있다.

[0097] (우레탄화 촉매)

[0098] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는 수산기나 카르복실기와 이소시아네이트기와의 경화 반응을 촉진시키기 위해서 우레탄화 촉매를 가할 수 있다. 우레탄화 촉매로서는 주석계 촉매, 금속 염화물, 금속 아세틸아세토네이트염, 금속 황산염, 아민 화합물 및 아민염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 우레탄화 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0099] 상기 주석계 촉매로서는, 예를 들면 스테너스 옥토에이트, 디부틸주석디라우레이트 등의 유기 주석 화합물, 무기 주석 화합물 등을 들 수 있다.

[0100] 상기 금속 염화물로서는 Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu 또는 Al을 포함하는 금속의 염화물이고, 예를 들면 염화제2코발트, 염화제1니켈, 염화제2철 등을 들 수 있다.

[0101] 상기 금속 아세틸아세토네이트염으로서 Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu 또는 Al을 포함하는 금속의 아세틸아세토네이

트럼이고, 예를 들면 코발트 아세틸아세토네이트, 니켈 아세틸아세토네이트, 철 아세틸아세토네이트 등을 들 수 있다.

[0102] 상기 금속 황산염으로서 Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu 또는 Al을 포함하는 금속의 황산염이고, 예를 들면 황산구리 등을 들 수 있다.

[0103] 상기 아민 화합물로서는, 예를 들면 종래 공지된 트리에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산디아민, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N,N-디메틸에탄올아민, 디모르폴리노디에틸에테르, N-메틸이미다졸, 디메틸아미노피리딘, 트리아진, N'-(2-히드록시에틸)-N,N,N'-트리메틸-비스(2-아미노에틸)에테르, N,N-디메틸헥산올아민, N,N-디메틸아미노에톡시에탄올, N,N,N'-트리메틸-N'-(2-히드록시에틸)에틸렌디아민, N-(2-히드록시에틸)-N,N',N'',N''-테트라메틸디에틸렌트리아민, N-(2-히드록시프로필)-N,N',N'',N''-테트라메틸디에틸렌트리아민, N,N,N'-트리메틸-N'-(2-히드록시에틸)프로판디아민, N-메틸-N'-(2-히드록시에틸)피페라진, 비스(N,N-디메틸아미노프로필)아민, 비스(N,N-디메틸아미노프로필)이소프로판올아민, 2-아미노퀴누클리딘, 3-아미노퀴누클리딘, 4-아미노퀴누클리딘, 2-퀴누클리디놀, 3-퀴누클리디놀, 4-퀴누클리디놀, 1-(2'-히드록시프로필)이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)이미다졸, 1-(2'-히드록시에틸)-2-메틸이미다졸, 1-(2'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)이미다졸, 1-(3'-아미노프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(3'-히드록시프로필)이미다졸, 1-(3'-히드록시프로필)-2-메틸이미다졸, N,N-디메틸아미노프로필-N'-(2-히드록시에틸)아민, N,N-디메틸아미노프로필-N',N'-비스(2-히드록시에틸)아민, N,N-디메틸아미노프로필-N',N'-비스(2-히드록시프로필)아민, N,N-디메틸아미노에틸-N',N'-비스(2-히드록시에틸)아민, N,N-디메틸아미노에틸-N',N'-비스(2-히드록시프로필)아민, 벨라민 또는/및 벤조구아나민 등을 들 수 있다.

[0104] 상기 아민염으로서, 예를 들면 DBU(1,8-디아자-비스클로[5.4.0]운데센-7)의 유기산염계의 아민염 등을 들 수 있다.

[0105] 상기 우레탄화 촉매의 배합량은, (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10.0 질량부이다.

[0106] (열경화성 성분)

[0107] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 벨라민 유도체, 벤조구아나민 유도체와 같은 아미노 수지 등의 열경화 성분을 사용할 수 있다. 그와 같은 열경화 성분으로서, 예를 들면 메틸올벨라민 화합물, 메틸올벤조구아나민 화합물, 메틸올글리콜우릴 화합물, 메틸올요소 화합물, 알콕시메틸화 벨라민 화합물, 알콕시메틸화 벤조구아나민 화합물, 알콕시메틸화 글리콜우릴 화합물, 알콕시메틸화 요소 화합물 등을 들 수 있다. 상기 알콕시메틸기의 종류에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 프로톡시메틸기, 부톡시메틸기 등으로 할 수 있다. 특히 인체나 환경에 친화적인 포르말린 농도가 0.2% 이하인 벨라민 유도체가 바람직하다. 상기 열경화 성분은 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0108] 이들 열경화 성분의 시판품으로서, 예를 들면 사이멜 300, 동 301, 동 303, 동 370, 동 325, 동 327, 동 701, 동 266, 동 267, 동 238, 동 1141, 동 272, 동 202, 동 1156, 동 1158, 동 1123, 동 1170, 동 1174, 동 UFR65, 동 300(이상, 미쓰이 사이아나미드(주) 제조), 니칼락 Mx-750, 동 Mx-032, 동 Mx-270, 동 Mx-280, 동 Mx-290, 동 Mx-706, 동 Mx-708, 동 Mx-40, 동 Mx-31, 동 Ms-11, 동 Mw-30, 동 Mw-30HM, 동 Mw-390, 동 Mw-100LM, 동 Mw-750LM(이상, (주)산와 케미컬 제조) 등을 들 수 있다.

[0109] (열경화 촉매)

[0110] 상기 분자 중에 복수의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분을 사용하는 경우, 열경화 촉매를 함유하는 것이 바람직하다. 그와 같은 열경화 촉매로서는, 예를 들면 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸 유도체; 디시안디아미드, 벤질디메틸아민, 4-(디메틸아미노)-N,N-디메틸벤질아민, 4-메톡시-N,N-디메틸벤질아민, 4-메틸-N,N-디메틸벤질아민 등의 아민 화합물, 아디프산디히드라지드, 세박산디히드라지드 등의 히드라진 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면 시코쿠 가세이 고교사 제조의 2MZ-A, 2MZ-OK, 2PHZ, 2P4BHZ, 2P4MHZ(모두 이미다졸계 화합물의 상품명), 산아프로사 제조의 U-CAT(등록상표) 3503N, U-CAT3502T(모두 디메틸아민의 블록 이소시아네이트 화합물의 상품명), DBU, DBN, U-CATSA102, U-CAT5002(모두 이환식 아미딘 화합물 및 그의 염) 등을 들 수 있다. 특히, 이들에 한정되는 것은 아니고, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열

경화 촉매, 또는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기와 카르복실기의 반응을 촉진하는 것이면 되고, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하더라도 상관없다. 또한, 구아나민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 벨라민, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-S-트리아진, 2-비닐-2,4-디아미노-S-트리아진, 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진 · 이소시아누르산 부가물, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-S-트리아진 · 이소시아누르산 부가물 등의 S-트리아진 유도체를 이용할 수도 있고, 바람직하게는 이들의 밀착성 부여제로서도 기능하는 화합물을 상기 열경화 촉매와 병용한다.

[0111] 이들 열경화 촉매의 배합량은, (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15.0 질량부이다.

[0112] (밀착 촉진제)

[0113] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는 층간의 밀착성, 또는 감광성 수지층과 기재의 밀착성을 향상시키기 위해서 밀착 촉진제를 사용할 수 있다. 밀착 촉진제로서는, 예를 들면 벤조이미다졸, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 2-머캅토벤조이미다졸, 2-머캅토벤조옥사졸, 2-머캅토벤조티아졸(상품명: 가와구치 가가꾸 고교(주) 제조의 아크셀 M), 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, 실란 커플링제 등을 들 수 있다.

[0114] (착색제)

[0115] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 착색제를 함유할 수 있다. 사용하는 착색제로서는 적색, 청색, 녹색, 황색, 백색 등의 관용 공지된 착색제를 사용할 수 있고, 안료, 염료, 색소 중의 어느 것이어도 된다. 구체예로서, 하기와 같은 컬러 인덱스(C.I.; 더 소사이어티 오브 다이어즈 앤드 컬러리스트스(The Society of Dyers and Colourists) 발행) 번호가 부여되어 있는 것을 들 수 있다. 단, 환경 부하 감소 및 인체에 대한 영향의 관점에서 할로겐을 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0116] 적색 착색제:

[0117] 적색 착색제로서는 모노아조계, 디스아조계, 아조레이크계, 벤즈이미다졸론계, 페릴렌계, 디케토피롤로피롤계, 축합 아조계, 안트라퀴논계, 퀴나크리돈계 등이 있고, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.

[0118] 모노아조계: 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 31, 32, 112, 114, 146, 147, 151, 170, 184, 187, 188, 193, 210, 245, 253, 258, 266, 267, 268, 269.

[0119] 디스아조계: 피그먼트 레드 37, 38, 41.

[0120] 모노아조레이크계: 피그먼트 레드 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 52:2, 53:1, 53:2, 57:1, 58:4, 63:1, 63:2, 64:1, 68.

[0121] 벤즈이미다졸론계: 피그먼트 레드 171, 피그먼트 레드 175, 피그먼트 레드 176, 피그먼트 레드 185, 피그먼트 레드 208.

[0122] 페릴렌계: 솔벤트 레드 135, 솔벤트 레드 179, 피그먼트 레드 123, 피그먼트 레드 149, 피그먼트 레드 166, 피그먼트 레드 178, 피그먼트 레드 179, 피그먼트 레드 190, 피그먼트 레드 194, 피그먼트 레드 224.

[0123] 디케토피롤로피롤계: 피그먼트 레드 254, 피그먼트 레드 255, 피그먼트 레드 264, 피그먼트 레드 270, 피그먼트 레드 272.

[0124] 축합 아조계: 피그먼트 레드 220, 피그먼트 레드 144, 피그먼트 레드 166, 피그먼트 레드 214, 피그먼트 레드 220, 피그먼트 레드 221, 피그먼트 레드 242.

[0125] 안트라퀴논계: 피그먼트 레드 168, 피그먼트 레드 177, 피그먼트 레드 216, 솔벤트 레드 149, 솔벤트 레드 150, 솔벤트 레드 52, 솔벤트 레드 207.

[0126] 퀴나크리돈계: 피그먼트 레드 122, 피그먼트 레드 202, 피그먼트 레드 206, 피그먼트 레드 207, 피그먼트 레드 209.

[0127] 청색 착색제:

[0128] 청색 착색제로서는 프탈로시아닌계, 안트라퀴논계가 있고, 안료계는 피그먼트로 분류되어 있는 화합물, 구체적

으로는 피그먼트 블루 15, 피그먼트 블루 15:1, 피그먼트 블루 15:2, 피그먼트 블루 15:3, 피그먼트 블루 15:4, 피그먼트 블루 15:6, 피그먼트 블루 16, 피그먼트 블루 60.

- [0129] 염료계로서는 솔벤트 블루 35, 솔벤트 블루 63, 솔벤트 블루 68, 솔벤트 블루 70, 솔벤트 블루 83, 솔벤트 블루 87, 솔벤트 블루 94, 솔벤트 블루 97, 솔벤트 블루 122, 솔벤트 블루 136, 솔벤트 블루 67, 솔벤트 블루 70 등을 사용할 수 있다.
- [0130] 상기 이외에도, 금속 치환 또는 비치환된 프탈로시아닌 화합물도 사용할 수 있다.
- [0131] 녹색 착색제:
- [0132] 녹색 착색제로서는, 마찬가지로 프탈로시아닌계, 안트라퀴논계, 페틸렌계가 있고, 구체적으로는 피그먼트 그린 7, 피그먼트 그린 36, 솔벤트 그린 3, 솔벤트 그린 5, 솔벤트 그린 20, 솔벤트 그린 28 등을 사용할 수 있다. 상기 이외에도, 금속 치환 또는 비치환된 프탈로시아닌 화합물도 사용할 수 있다.
- [0133] 황색 착색제:
- [0134] 황색 착색제로서는 모노아조계, 디스아조계, 축합 아조계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 안트라퀴논계 등이 있고, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0135] 안트라퀴논계: 솔벤트 옐로우 163, 피그먼트 옐로우 24, 피그먼트 옐로우 108, 피그먼트 옐로우 193, 피그먼트 옐로우 147, 피그먼트 옐로우 199, 피그먼트 옐로우 202.
- [0136] 이소인돌리논계: 피그먼트 옐로우 110, 피그먼트 옐로우 109, 피그먼트 옐로우 139, 피그먼트 옐로우 179, 피그먼트 옐로우 185.
- [0137] 축합 아조계: 피그먼트 옐로우 93, 피그먼트 옐로우 94, 피그먼트 옐로우 95, 피그먼트 옐로우 128, 피그먼트 옐로우 155, 피그먼트 옐로우 166, 피그먼트 옐로우 180.
- [0138] 벤즈이미다졸론계: 피그먼트 옐로우 120, 피그먼트 옐로우 151, 피그먼트 옐로우 154, 피그먼트 옐로우 156, 피그먼트 옐로우 175, 피그먼트 옐로우 181.
- [0139] 모노아조계: 피그먼트 옐로우 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 61, 62, 62:1, 65, 73, 74, 75, 97, 100, 104, 105, 111, 116, 167, 168, 169, 182, 183.
- [0140] 디스아조계: 피그먼트 옐로우 12, 13, 14, 16, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 126, 127, 152, 170, 172, 174, 176, 188, 198.
- [0141] 기타, 색조를 조정할 목적으로 보라색, 오렌지색, 갈색, 흑색 등의 착색제를 가할 수도 있다. 구체적으로 예시하면, 피그먼트 바이올렛 19, 23, 29, 32, 36, 38, 42, 솔벤트 바이올렛 13, 36, C.I.피그먼트 오렌지 1, C.I.피그먼트 오렌지 5, C.I.피그먼트 오렌지 13, C.I.피그먼트 오렌지 14, C.I.피그먼트 오렌지 16, C.I.피그먼트 오렌지 17, C.I.피그먼트 오렌지 24, C.I.피그먼트 오렌지 34, C.I.피그먼트 오렌지 36, C.I.피그먼트 오렌지 38, C.I.피그먼트 오렌지 40, C.I.피그먼트 오렌지 43, C.I.피그먼트 오렌지 46, C.I.피그먼트 오렌지 49, C.I.피그먼트 오렌지 51, C.I.피그먼트 오렌지 61, C.I.피그먼트 오렌지 63, C.I.피그먼트 오렌지 64, C.I.피그먼트 오렌지 71, C.I.피그먼트 오렌지 73, C.I.피그먼트 브라운 23, C.I.피그먼트 브라운 25, C.I.피그먼트 블랙 1, C.I.피그먼트 블랙 7 등이 있다.
- [0142] 착색제의 배합량은 특별히 제한은 없지만, 상기 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계 100 질량부에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 10 질량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5 질량부이다.
- [0143] (에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(감광성 단량체))
- [0144] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 분자 중에 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(감광성 단량체)을 이용할 수도 있다. 분자 중에 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물은 활성 에너지선 조사에 의해 광경화하여, 상기 산 변성 감광성 에폭시 수지를 알칼리 수용액에 불용화하거나, 또는 불용화를 돕는 것이다.
- [0145] 상기 감광성 단량체로서 이용되는 화합물로서는, 예를 들면 관용 공지된 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 폴리에테르(메트)아크릴레이트, 우레탄(메트)아크릴레이트, 카르보네이트(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트 등의 히드록시알킬아크릴레이트류; 에틸렌글리콜, 메톡시테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜의 디아크릴레이트류; N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미

드 등의 아크릴아미드류; N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필아크릴레이트 등의 아미노 알킬아크릴레이트류; 핵산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리스-히드록시에틸이 소시아누레이트 등의 다가 알코올 또는 이들의 에틸렌옥사이드 부가물, 프로필렌옥사이드 부가물 또는 ε-카프로락톤 부가물 등의 다가 아크릴레이트류; 페녹시아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 및 이들 페놀류의 에틸렌옥사이드 부가물 또는 프로필렌옥사이드 부가물 등의 다가 아크릴레이트류; 글리세린디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 글리시딜에테르의 다가 아크릴레이트류; 상기에 한하지 않고, 폴리에테르폴리올, 폴리카르보네이트디올, 수산기 말단 폴리부타디엔, 폴리에스테르폴리올 등의 폴리올을 직접 아크릴레이트화, 또는 디이소시아네이트를 통해 우레탄 아크릴레이트화한 아크릴레이트류 및 멜라민아크릴레이트 및/또는 상기 아크릴레이트에 대응하는 각 메타크릴레이트류 등을 들 수 있다.

[0146] 또한, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 등의 다관능 에폭시 수지에 아크릴산을 반응시킨 에폭시아크릴레이트 수지나, 추가로 그 에폭시아크릴레이트 수지의 수산기에 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 등의 히드록시아크릴레이트와 이소포론다이소시아네이트 등의 디이소시아네이트의 하프 우레탄 화합물을 반응시킨 에폭시우레탄아크릴레이트 화합물 등을 감광성 단량체로서 이용할 수도 있다. 이러한 에폭시아크릴레이트계 수지는 지축 건조성을 저하시키지 않고, 광경화성을 향상시킬 수 있다.

[0147] 상기한 감광성 단량체로서 이용되는 분자 중에 복수의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 배합량은, 바람직하게는 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계 100 질량부에 대하여 5 내지 100 질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 70 질량부의 비율이다. 상기 배합량이 5 질량부 미만인 경우, 광경화성이 저하되어 활성 에너지선 조사 후의 알칼리 현상에 의해 패틴 형성이 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 100 질량부를 초과한 경우, 지축 건조성(태크 프리 성능)이 떨어지고, 해상도도 저하하는 경우가 있다.

[0148] (충전제)

[0149] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 얻어지는 경화물의 물리적 강도 등을 높이기 위해서, 필요에 따라서 상기 카울린 이외에도 충전제를 배합할 수 있다. 이러한 충전제로서는, 공지된 무기 또는 유기 충전제를 사용할 수 있고, 예를 들면 황산바륨, 구상 실리카 또는 탈크를 사용할 수 있다. 또한, 백색의 외관이나 난연성을 얻기 위해서 산화티탄이나 금속 산화물, 수산화알루미늄 등의 금속 수산화물을 체질 안료 충전제로서도 사용할 수 있다.

[0150] (유기 용제)

[0151] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 상기 산 변성 감광성 에폭시 수지의 합성이나 조성물의 조정을 위해 또는 기관이나 캐리어 필름에 도포하기 위한 점도조정을 위해 유기 용제를 사용할 수 있다.

[0152] 이러한 유기 용제로서는 케톤류, 방향족 탄화수소류, 글리콜에테르류, 글리콜에테르아세테이트류, 에스테르류, 알코올류, 지방족 탄화수소, 석유계 용제 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 셀로솔브, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 카르비톨, 메틸카르비톨, 부틸카르비톨, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류; 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 알코올류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소; 석유 에테르, 석유 나프타, 수소 첨가 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등을 들 수 있다. 이러한 유기 용제는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상의 혼합물로서 이용할 수도 있다.

[0153] (산화 방지제)

[0154] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 산화를 막기 위해서, 발생한 라디칼을 무효화하는 라디칼 포착제나, 발생한 과산화물을 무해한 물질로 분해하여, 새로운 라디칼이 발생하지 않도록 하는 과산화물 분해제 등의 산화 방지제를 함유할 수 있다. 본 발명에서 이용되는 산화 방지제는 수지 등의 산화 열화를 방지하여, 황변을 억제할 수 있다. 또한, 산화 방지제의 첨가에 의해, 상기 기재의 효과 이외에 감광성 수지 조성물의 광경화 반응에 의한 헐레이션의 방지, 개구 형상의 안정화 등, 감광성 수지 조성물 제작에 대응하는 공정 마진을 향상시키는 것이 가능해진다. 산화 방지제는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0155] 라디칼 포착제로서 기능하는 산화 방지제로서는, 예를 들면 하이드로퀴논, 4-t-부틸카테콜, 2-t-부틸하이드로퀴

논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 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 화합물, 메타퀴논, 벤조퀴논 등의 퀴논계 화합물, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-세바케이트, 페노티아진 등의 아민계 화합물 등을 들 수 있다. 시판품으로서는, 예를 들면 아데카스타브 A0-30, 아데카스타브 A0-330, 아데카스타브 A0-20, 아데카스타브 LA-77, 아데카스타브 LA-57, 아데카스타브 LA-67, 아데카스타브 LA-68, 아데카스타브 LA-87(이상, 아데카사 제조, 상품명), 이르가녹스(IRGANOX) 1010, 이르가녹스 1035, 이르가녹스 1076, 이르가녹스 1135, 티누빈(TINUVIN) 111FDL, 티누빈 123, 티누빈 144, 티누빈 152, 티누빈 292, 티누빈 5100(이상, 바스프 재팬사 제조, 상품명) 등을 들 수 있다.

[0156] 과산화물 분해제로서 작용하는 산화 방지제로서는, 예를 들면 트리페닐포스파이트 등의 인계 화합물, 펜타에리트리톨테트라라우틸티오프로피오네이트, 디라우틸티오디프로피오네이트, 디스테아릴3,3'-티오디프로피오네이트 등의 황계 화합물 등을 들 수 있다. 시판품으로서는, 예를 들면 아데카스타브 TPP(아데카사 제조, 상품명), 마크 A0-412S(아데카사 제조, 상품명), 스밀라이저 TPS(스미포모 가가꾸사 제조, 상품명) 등을 들 수 있다.

[0157] 상기 산화 방지제를 이용하는 경우의 배합량은, (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계 100 질량부에 대하여, 0.01 질량부 내지 10 질량부가 바람직하고, 0.01 내지 5 질량부가 보다 바람직하다. 산화 방지제의 배합량이 0.01 질량부 미만인 경우, 상기한 산화 방지제 첨가의 효과가 얻어지지 않게 되는 경우가 있다. 한편, 10 질량부를 초과하여 다량으로 배합하면, 광반응의 저해, 알칼리 수용액에 대한 현상 불량, 지축 건조성의 악화, 도막 물성의 저하의 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0158] 또한, 상기한 산화 방지제, 특히 페놀계 산화 방지제는 내열 안정제와 병용함으로써 한층더 효과를 발휘하는 경우가 있기 때문에, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 내열 안정제를 배합할 수도 있다.

[0159] 내열 안정제로서는 인계, 히드록실아민계, 황계 내열 안정제 등을 들 수 있다. 이들 내열 안정제의 시판품으로서는, 이르가폭스(IRGAFOX) 168, 이르가폭스 12, 이르가폭스 38, 이르가스타브(IRGASTAB) PUR68, 이르가스타브 PVC76, 이르가스타브 FS301FF, 이르가스타브 FS110, 이르가스타브 FS210FF, 이르가스타브 FS410FF, 이르가녹스 PS800FD, 이르가녹스 PS802FD, 리사이클로스타브(RECYCLOSTAB) 411, 리사이클로스타브 451AR, 리사이클로소르브(RECYCLOSSORB) 550, 리사이클로블렌드(RECYCLOBLEND) 660(이상, 바스프 재팬, 상품명) 등을 들 수 있다. 상기 내열 안정제는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0160] 내열 안정제를 이용하는 경우의 배합량은, (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지와 (B) 비감광성 카르복실산 수지의 합계 100 질량부에 대하여 0.01 질량부 내지 10 질량부가 바람직하고, 0.01 내지 5 질량부가 보다 바람직하다.

[0161] (자외선 흡수제)

[0162] 일반적으로, 고분자 재료는 광을 흡수하고, 그에 의해 분해·열화를 일으킨다는 점에서, 본 발명의 감광성 수지 조성물에는, 자외선에 대한 안정화 대책을 행하기 위해서, 상기 산화 방지제 외에 자외선 흡수제를 사용할 수 있다.

[0163] 자외선 흡수제로서는 벤조페논 유도체, 벤조에이트 유도체, 벤조트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 벤조티아졸 유도체, 신나메이트 유도체, 안트라닐레이트 유도체, 디벤조일메탄 유도체 등을 들 수 있다. 벤조페논 유도체의 구체적인 예로서는, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논 및 2,4-디히드록시벤조페논 등을 들 수 있다. 벤조에이트 유도체의 구체적인 예로서는, 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. 벤조트리아졸 유도체의 구체적인 예로서는, 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. 트리아진 유도체의 구체적인 예로서는, 히드록시페닐트리아진, 비스에틸헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진 등을 들 수 있다.

[0164] 자외선 흡수제의 시판품으로서는, 예를 들면 티누빈 PS, 티누빈 99-2, 티누빈 109, 티누빈 384-2, 티누빈 900, 티누빈 928, 티누빈 1130, 티누빈 400, 티누빈 405, 티누빈 460, 티누빈 479(이상, 바스프 재팬, 상품명) 등을 들 수 있다.

[0165] 상기한 자외선 흡수제는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다. 상기 산화

방지제와 병용함으로써 본 발명의 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물의 안정화를 도모할 수 있다.

- [0166] (첨가제)
- [0167] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 추가로 필요에 따라서 미분 실리카, 유기 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 하이드로탈사이트 등의 텍소트로픽화제를 첨가할 수 있다. 텍소트로픽화제로서는 유기 벤토나이트, 하이드로탈사이트가 경시 안정성이 우수하기 때문에 바람직하고, 특히 하이드로탈사이트는 전기 특성이 우수하기 때문에 바람직하다. 또한, 열중합 금지제나, 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및/또는 레벨링제, 방청제, 또한 비스페놀계, 트리아진티올계 등의 동해(銅害) 방지제 등과 같은 공지 관용의 첨가제류를 배합할 수 있다.
- [0168] 상기 열중합 금지제는 상기 중합성 화합물의 열적인 중합 또는 경시적인 중합을 방지하기 위해서 사용할 수 있다. 열중합 금지제로서는, 예를 들면 4-메톡시페놀, 하이드로퀴논, 알킬 또는 아릴 치환 하이드로퀴논, t-부틸 카테콜, 피로갈롤, 2-히드록시벤조페논, 4-메톡시-2-히드록시벤조페논, 염화제1구리, 페노티아진, 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, 메틸렌 블루, 구리와 유기 킬레이트제 반응물, 살리실산메틸, 및 페노티아진, 니트로소 화합물, 니트로소 화합물과 Al의 킬레이트 등을 들 수 있다.
- [0169] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 예를 들면 상기 유기 용제로 도포 방법에 적합한 점도로 조정하여, 기재 상에 침지 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, 태크 프리의 도막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 조성물을 캐리어 필름 상에 도포하고, 건조시켜 필름으로서 권취한 드라이 필름의 경우, 라미네이터 등에 의해 감광성 수지 조성물층이 기재와 접촉하도록 기재 상에 접합시킨 후, 캐리어 필름을 박리함으로써 수지 절연층을 형성할 수 있다.
- [0170] 그 후, 접촉식(또는 비접촉 방식)에 의해, 패턴을 형성한 포토마스크를 통해서 선택적으로 활성 에너지선에 의해 노광 또는 레이저 다이렉트 노광기에 의해 직접 패턴 노광하고, 미노광부를 희알칼리 수용액(예를 들면 0.3 내지 3 중량% 탄산소다 수용액)에 의해 현상하여 레지스트 패턴이 형성된다. 또한 열경화성 성분을 함유하고 있는 조성물의 경우, 예를 들면 약 140 내지 180℃의 온도로 가열하여 열경화시킴으로써, 상기 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지의 카르복실기와 열경화성 성분이 반응하여, 내열성, 내약품성, 내흡습성, 밀착성, 전기 특성 등의 여러가지 특성이 우수한 경화 도막을 형성할 수 있다. 또한, 열경화성 성분을 함유하지 않은 경우에도, 열처리함으로써, 노광 시에 미반응된 상태로 남은 에틸렌성 불포화 결합이 열라디칼 중합하여, 도막 특성이 향상되기 때문에, 목적·용도에 따라 열처리(열경화)할 수도 있다.
- [0171] 상기 기재로서는 미리 회로 형성된 인쇄 배선판이나 플렉시블 인쇄 배선판 외에 종이 페놀, 종이 에폭시, 유리 천 에폭시, 유리 폴리이미드, 유리천/부직포 에폭시, 유리천/종이 에폭시, 합성 섬유 에폭시, 불소·폴리에틸렌·PPO·시아네이트에스테르 등을 이용한 고주파 회로용 동장 적층판 등의 재질을 이용한 것으로서 모든 등급(FR-4 등)의 동장 적층판, 기타 폴리이미드 필름, PET 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼판 등을 들 수 있다.
- [0172] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 도포한 후에 행하는 휘발 건조는, 열풍 순환식 건조로, IR로, 핫 플레이트, 컨백션 오븐 등(증기에 의한 공기 가열 방식의 열원을 구비한 것을 이용하여 건조기 내의 열풍을 향류 접촉시키는 방법 및 노즐로부터 지지체에 분무하는 방식)을 이용하여 행할 수 있다.
- [0173] 감광성 수지 조성물은 도포하고, 용제를 휘발 건조한 후에 얻어진 도막에 대하여 노광(활성 에너지선의 조사)을 행함으로써 노광부(활성 에너지선에 의해 조사된 부분)가 경화된다.
- [0174] 상기 활성 에너지선 조사에 이용되는 노광기로서는 고압 수은등 램프, 초고압 수은등 램프, 메탈 할라이드 램프, 수은 쇼트 아크 램프 등을 탑재하고, 350 내지 450 nm의 범위에서 자외선을 조사하는 장치이면 되고, 또한 직접 묘화 장치(예를 들면 컴퓨터로부터의 CAD 데이터에 의해 직접 레이저로 화상을 그리는 레이저 다이렉트 이미징 장치)도 사용할 수 있다. 직묘기의 레이저 광원으로서의 최대 파장이 350 내지 410 nm의 범위에 있는 레이저광을 이용하고 있으면 가스 레이저, 고체 레이저 중의 어느 것이어도 된다. 화상 형성을 위한 노광량은 막 두께 등에 따라서 다르지만, 일반적으로는 20 내지 800 mJ/cm², 바람직하게는 20 내지 600 mJ/cm²의 범위 내로 할 수 있다.
- [0175] 상기 현상 방법으로서는 디핑법, 샤워법, 스프레이법, 브러시법 등에 의한 것일 수 있고, 현상액으로서의 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액

을 사용할 수 있다.

- [0176] [실시예]
- [0177] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내고, 본 발명에 대해서 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에서 「부」 및 「%」는 특별한 언급이 없는 한 전부 질량 기준이다.
- [0178] (1) 비감광성 카르복실산 수지 B1의 합성(산가: 160)
- [0179] 교반기와 냉각관을 구비한 2000 ml의 플라스크에 디프로필렌글리콜모노메틸에테르 377 g을 넣고, 질소 기류 하에서 90℃로 가열하였다.
- [0180] 스티렌 104.2 g, 메타크릴산 246.5 g, 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(와코 준야꾸 고교(주) 제조의 : V-601) 20.7 g을 혼합 용해한 것을 4시간에 걸쳐서 플라스크에 적하하였다.
- [0181] 이와 같이 하여, 비감광성 카르복실산 수지 B1을 얻었다. 이 B1은 고형분 산가가 160 mgKOH/g, 고형분이 50%이다.
- [0182] (2) 비감광성 카르복실산 수지 B2의 합성(산가: 140)
- [0183] 교반기와 냉각관을 구비한 2000 ml의 플라스크에 디프로필렌글리콜모노메틸에테르 431 g을 넣고, 질소 기류 하에서 90℃로 가열하였다.
- [0184] 스티렌 104.2 g, 메타크릴산 296.6 g, 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(와코 준야꾸 고교(주) 제조의 : V-601) 23.9 g을 혼합 용해한 것을 4시간에 걸쳐서 플라스크에 적하하였다.
- [0185] 이와 같이 하여, 비감광성 카르복실산 수지 B2를 얻었다. 이 B2는 고형분 산가가 140 mgKOH/g, 고형분이 50%이다.
- [0186] (3) 비감광성 카르복실산 수지 B3의 합성(산가: 120)
- [0187] 교반기와 냉각관을 구비한 2000 ml의 플라스크에 디프로필렌글리콜모노메틸에테르 502 g을 넣고, 질소 기류 하에서 90℃로 가열하였다.
- [0188] 스티렌 104.2 g, 메타크릴산 363.4 g, 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(와코 준야꾸 고교(주) 제조의 : V-601) 28.1g를 혼합 용해한 것을 4시간에 걸쳐서 플라스크에 적하하였다.
- [0189] 이와 같이 하여, 비감광성 카르복실산 수지 B3을 얻었다. 이 B3은 고형분 산가가 120 mgKOH/g, 고형분이 50%이다.
- [0190] (실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3의 감광성 수지 조성물의 제조)
- [0191] 하기 표 1에 나타내는 화합물을 표 중에 기재된 비율(질량부)로 배합하고, 교반기로 예비 혼합한 후, 3축 롤밀로 혼련하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

표 1

	실시예							비교예		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
산 변성 감광성 에폭시 수지 *1	77(50)	77(50)	77(50)	77(50)	77(50)	123(80)	31(20)	154(100)	0	77(50)
비감광성 카르복실산 수지 B1 *2	100(50)	100(50)	0	0	100(50)	40(20)	160(80)	0	200(100)	100(50)
비감광성 카르복실산 수지 B2 *2	0	0	100(50)	0	0	0	0	0	0	0
비감광성 카르복실산 수지 B3 *2	0	0	0	100(50)	0	0	0	0	0	0
828 *3	40	40	40	40	40	40	40	40	40	0
N-695 *4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40
유기 안료 *5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
이르가큐어 907 *6	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
DETX-S *7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DICY *8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
멜라민	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
KS-66 *9	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DPM *10	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
황산바륨	150	0	0	0	0	0	0	150	150	0
카울린 *11	0	250	250	250	150	250	250	0	0	150
M-350 *12	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25

[0192]

[0193]

[0194]

[0195]

[0196]

[0197]

[0198]

[0199]

[0200]

[0201]

- *1: R-400...산 변성 감광성 에폭시 수지 유니덕 R-400(고형분 65%)(DIC사 제조). 괄호 내의 수치는 고형분의 값.
- *2: 상기에서 합성한 비감광성 카르복실산 수지. 괄호 내의 수치는 고형분의 값.
- *3: 에피코트 828...2관능 에폭시 수지(미쯔비시 가가꾸사 제조)
- *4: N-695...노볼락형 에폭시 수지 에피클론 N-695(DIC사 제조)
- *5: 유기 안료...피그먼트 블루 15:3
- *6: 이르가큐어 907... α -아미노아세토페논계 광중합 개시제(바스프 제팬사 제조)
- *7: DETX-S...2,4-디에틸티오크산톤(닛본 가야꾸사 제조)
- *8: DICY...디시안디아미드
- *9: KS-66...실리콘계 소포제(신에쓰 가가꾸 고교사 제조)

- [0202] *10: DPM...디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트
- [0203] *11: 카올린...카오파인 90(시라이시 칼슘사 제조)
- [0204] *12: M-350...에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판의 아크릴산에스테르(도아 고세이사 제조)
- [0205] (평가 방법)
- [0206] <지축 건조성>
- [0207] 실시예 및 비교예의 감광성 수지 조성물을 각각 패턴 형성된 동박 기판 상에 스크린 인쇄로 전면 도포하고, 80℃의 열풍 순환식 건조로로 30분간 건조시키고, 실온까지 방냉하였다. 이 기판에 PET 필름을 가압하고, 그 후 네가티브 필름을 박리했을 때의 필름의 접착 상태를 평가하였다. 얻어진 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0208] ◎: 필름을 박리하는 때에, 전혀 저항이 없고, 도막에 흔적이 남지 않는다.
- [0209] ○: 필름을 박리하는 때에, 전혀 저항이 없지만, 도막에 흔적이 약간 남아 있다.
- [0210] ×: 필름을 박리하는 때에, 저항이 있고, 도막에 분명하게 흔적이 남아 있다.
- [0211] <무전해 금 도금 내성>
- [0212] 각 실시예 및 비교예의 감광성 수지 조성물을 패턴 형성된 동박 기판 상에 건조 막 두께가 20 μm가 되도록 스크린 인쇄로 전면 도포하고, 80℃에서 30분간 건조하고, 실온까지 방냉하였다. 이 기판에 고압 수은등을 탑재한 노광 장치를 이용하여, 최적 노광량으로 패턴을 노광한 후, 30℃의 1 중량% 탄산나트륨 수용액에 의해, 스프레이압 0.2 MPa의 조건으로 60초간 현상을 행하여 패턴을 얻었다.
- [0213] 이 기판을 150℃·60분으로 포스트 경화를 행하여, 경화물 패턴의 형성된 평가 기판을 얻었다.
- [0214] 얻어진 평가 기판을 이용하여, 무전해 금 도금 내성, 무전해 주석 도금 내성 및 땀납 내열성에 대해서, 이하와 같이 평가하였다.
- [0215] 평가 기판에 대해서, 시판품의 무전해 니켈 도금욕 및 무전해 금 도금욕을 이용하여, 니켈 5 μm, 금 0.05 μm의 조건으로 도금을 행하였다. 도금된 평가 기판에 있어서, 레지스트층의 박리의 유무나 도금의 스머들의 유무를 평가한 후, 테이프 필링에 의해 레지스트층의 박리의 유무를 평가하였다. 판정 기준은 이하와 같다. 얻어진 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0216] ◎: 도금 후에 스머들이 전혀 보이지 않고, 테이프 필링 후에 박리는 없다.
- [0217] ○: 도금 후에 스머들이 약간 보이지만, 테이프 필링 후에 박리는 없다.
- [0218] △: 도금 후에 약간의 스머들이 확인되고, 테이프 필링 후에 약간 박리된다.
- [0219] ×: 도금 후에 스머들이 확인되고, 테이프 필링 후에 박리도 보인다.
- [0220] <무전해 주석 도금 내성>
- [0221] 평가 기판에 대해서, 시판품의 무전해 주석 도금욕을 이용하여, 주석 1±0.2 μm의 조건으로 도금을 행하였다. 도금된 평가 기판에 있어서, 레지스트층의 박리의 유무나 도금의 스머들의 유무를 평가한 후, 테이프 필링에 의해 레지스트층의 박리의 유무를 평가하였다. 판정 기준은 이하와 같다. 얻어진 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0222] ◎: 도금 후에 스머들이 전혀 보이지 않고, 테이프 필링 후에 박리는 없다.
- [0223] ○: 도금 후에 스머들이 약간 보이지만, 테이프 필링 후에 박리는 없다.
- [0224] △: 도금 후에 약간 스머들이 확인되고, 테이프 필링 후에 약간 박리된다.
- [0225] ×: 도금 후에 스머들이 확인되고, 테이프 필링 후에 박리도 보인다.
- [0226] <땀납 내열성>
- [0227] 로진계 플럭스를 도포한 평가 기판을 미리 260℃로 설정한 땀납조에 침지하고, 변성 알코올로 플럭스를 세정한 후, 육안에 의한 레지스트층의 부풀음·박리에 대하여 평가하였다. 판정 기준은 이하와 같다. 얻어진 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

- [0228] ○: 10초간 침지 후에 있어서, 박리가 보이지 않는다.
- [0229] ×: 10초간 침지 후에 있어서, 레지스트층에 부풀음, 박리가 있다.
- [0230] <현상 수명>

[0231] 각 실시예 및 비교예의 감광성 수지 조성물을 패틴 형성된 동박 기판 상에 건조 막 두께가 20 μm가 되도록 스크린 인쇄로 전체면 도포하고, 80℃의 열풍 순환 건조로 내에서 건조 시간을 각각 10 분 간격으로 바꾼 기판을 준비한다. 이 기판을 30℃의 1 중량%의 탄산나트륨 수용액에 의해 스프레이압 0.2 MPa에서 1분간 현상하고, 가 건조 후의 현상 수명(현상 가능한 최장 건조 시간)을 조사하였다. 얻어진 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	실시예							비교예		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
지축 건조성	○	◎	◎	○	◎	○	◎	×	◎	◎
무전해 금 도금 내성	○	◎	○	○	○	○	○	○	×	×
무전해 주석 도금 내성	○	○	○	○	◎	○	○	○	×	×
벌납 내열성	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
현상 수명	60	60	60	60	60	60	60	50	60	20

- [0232]
- [0233] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 비교예 1은 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지가 저연화점, (C) 액상 2관능성 에폭시 수지는 수지가 액상인 점에서, 지축 건조성이 나빴다. 또한, 비교예 2는 감광성이 있는 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지를 이용하지 않고 감광성이 없는 (B) 비감광성 카르복실산 수지만을 이용하고 있기 때문에 경화

성이 떨어지고, 무전해 금 도금 내성과 땀납 내열성이 나뉘었다. 또한, 비교예 3은 지축 건조성을 악화시키는 (C) 액상 2관능성 에폭시 수지를 이용하지 않고, 고형 에폭시 수지를 이용하고 있기 때문에, 지축 건조성이 양호하였다. 그러나, 고형 에폭시 수지는 다관능인 점에서 열경화 촉진에 매우 영향을 미치기 때문에, 고산가인 (B) 비감광성 카르복실산 수지를 이용했다고 해도 에폭시 수지가 고형 에폭시 수지만의 사용이면 현상 수명이 나뉘었다.

[0234]

한편, 실시예 대로 (A) 산 변성 감광성 에폭시 수지, (B) 비감광성 카르복실산 수지, 및 (C) 액상 2관능성 에폭시 수지를 이용하면, 지축 건조성, 무전해 금 도금 내성, 땀납 내열성, 현상 수명 중의 어느 특성에 있어서도 양호한 결과가 얻어졌다. 특히 (B) 비감광성 카르복실산 수지가 고산가인 점에서, 지축 건조성, 현상 수명이 양호하였던 것이 추찰된다.