

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

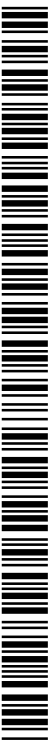
(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 9월 27일 (27.09.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/128526 A2

- (51) 국제특허분류:
C08G 73/10 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001963
 - (22) 국제출원일: 2012년 3월 19일 (19.03.2012)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2011-0024523 2011년 3월 18일 (18.03.2011) KR
10-2011-0038030 2011년 4월 22일 (22.04.2011) KR
 - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지, 150-721 Seoul (KR).
 - (72) 발명자: **김**
 - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **정유진 (KYUNG, You-Jin)** [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 대덕테크노밸리 8단지아파트 804-1103, 305-791 Daejeon (KR). **김희정 (KIM, Hee-Jung)** [KR/KR]; 대전 유성구 도룡동 388-1 LG 화학 사원아파트 신연립 101호, 305-340 Daejeon (KR). **이광주 (LEE, Kwang-Joo)** [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 306동 1304호, 305-761 Daejeon (KR). **김정학 (KIM, Jung-Hak)** [KR/KR]; 대전 서구 만년동 초원아파트 103동 1202호, 302-740 Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 135-080 Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2012/128526 A2

(54) Title: NOBLE POLYAMIC ACID, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, DRY FILM, AND CIRCUIT BOARD

(54) 발명의 명칭 : 신규한 폴리아믹산, 감광성 수지 조성물, 드라이 필름 및 회로 기판

(57) Abstract: The present invention relates to a noble polyamic acid; a photosensitive resin composition which can provide a photosensitive material that satisfies the required characteristics of excellent flexibility and low stiffness and has excellent heat resistance and coating resistance; a dry film obtained from the photosensitive resin composition; and a circuit board including the dry film.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 폴리아믹산; 우수한 유연성과 낮은 강성(low stiffness) 특성을 만족시키고 우수한 내열성 및 내도금성을 나타내는 감광성 재료를 제공할 수 있는 감광성 수지 조성물; 상기 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 드라이 필름 및 상기 드라이 필름을 포함하는 회로 기판에 관한 것이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

신규한 폴리아믹산, 감광성 수지 조성물, 드라이 필름 및 회로 기판

【기술분야】

5 본 발명은 신규한 폴리아믹산, 감광성 수지 조성물, 드라이 필름 및 회로 기판에 관한 것이다. 보다 상세하게는 신규한 폴리아믹산, 상기 폴리아믹산을 포함하는 감광성 수지 조성물, 상기 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 드라이 필름 및 상기 드라이 필름을 포함하는 회로 기판에 관한 것이다.

10 【배경기술】

 폴리이미드 및 그 전구체는 우수한 내구성과 내열성, 난연성, 기계적 및 전기적 특성 등을 바탕으로 인쇄회로기판의 베이스 필름, 고집적 반도체 장치 또는 고집적 다층 배선 기판용 커버 필름을 활발히 사용되고 있다.

 최근에는 FPC 회로의 박막, 고집적화에 따라 포토리소그래피
15 공정으로 회로패턴의 미세화 및 위치 정밀도를 향상시키고, 굴곡부의 spring back 현상을 완화시킬 목적으로 회로 기판용 감광성 보호 필름(Photoimageable coverlay)/솔더 레지스트(Photosolder Resist)가 사용되고 있다. 이러한 회로 기판용 감광성 보호 필름으로 사용되기 위해서는 우수한 내구성과 내열성, 내화학성, 내도금성, 기계적 및 전기적
20 특성 등의 특성이 요구된다.

 일반적으로, 상기 회로 기판용 감광성 보호 필름은 액상 또는 필름 형태의 감광성 수지 조성물을 CCL(Copper Clad Laminate)의 회로 상에 열
 압착하고, 패턴에 따라 UV 노광한 후 현상액으로 현상하고 수세 건조한 후
 열 경화하는 과정을 통하여 제조되며, 원하는 위치에 회로를 연결하는데
25 필요한 미세 구멍을 정밀하게 뚫을 수 있다.

 이러한 회로 기판용 감광성 보호 필름으로는 기존의 드라이 필름(dry film) 등에서 사용하고 있는 에폭시 수지에 아크릴레이트 등을 첨가하여
 제조된 감광성 수지 조성물이 사용되고 있는데, 이 경우 난연 특성과 경화
 후 납땀 내열성이 부족하여 납땀 시 수지가 변색되거나, 회로에서 분리되는
30 문제를 일으키며 가요성과 내굴곡성이 부족하여 반복 접지가 요구되는

부분에는 적용할 수 없는 등 회로 기판용 감광성 보호 필름으로 적용하기에는 제한적이다.

따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 고내열성, 내굴곡성 및 유전특성을 가지며 기존의 회로 패턴용 보호막에 적용되고 있는 폴리이미드
5 감광성 수지에 대한 요구가 높다.

그러나, 이러한 주위의 요구에도 불구하고 폴리이미드 감광성 회로 보호막의 소재로 하는 데는 몇 가지 기술적인 장애가 있다. 구체적으로, 폴리이미드를 감광성 수지로 사용할 경우 성형에 유리한 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산 형태로 사용하게 되는데, 이러한 경우 폴리아믹산을
10 폴리이미드화 시키는데, 350°C 이상의 고온이 요구된다.

PCB(Printed Circuit Board) 공정 상 보호필름은 패턴이 형성된 동 회로 위에 도포 혹은 접합된 상태로 작업이 진행되고, 동회로의 산화 및 열화 문제를 고려하여 200°C 이하의 공정 온도를 유지하고 있다. 이에 따라, 350°C 이상의 고온 경화 공정이 요구되는 폴리아믹산 소재는 PCB 공정
15 적용에 일정한 한계를 갖게 되기 때문에, 상기 폴리아믹산 경화 공정의 온도를 낮추기 위한 방법이 필요한 실정이며, 이들 경화온도를 낮추기 위한 여러가지 방법들이 문헌에 제시되어 있다.

경화온도를 낮추기 위하여 유리전이온도(Tg)가 상대적으로 낮은 열가소성 폴리이미드(thermoplastic polyimide)의 전구체가 되는
20 폴리아믹산을 사용하거나, 이미 이미드화 되어있는 용해성 폴리이미드(soluble polyimide)를 사용하는 방법 등이다.

그러나, 용해성 폴리이미드(soluble polyimide)를 사용하는 경우에는 이미드 자체가 용매에 녹기 때문에 내화학성이 부족하여 무전해 금도금 특성이 좋지 않은 문제가 있고, 열가소성 폴리이미드(thermoplastic
25 polyimide)를 사용한 경우 혹은 실록산(siloxane)을 사용한 경우에는 유리전이온도(Tg) 이상에 열팽창계수가 급격히 커져 신축안정성이나 내열성의 문제가 있는 것으로 확인되었다. 또한, 이런 문제를 해결하기 위하여 가교 밀도를 높이는 경우 일반 커버레이에 비해 감광성 커버레이가 가지는 장점인 낮은 강성(low stiffness)을 만족시키지 못하는 문제점이
30 있었다.

각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고, 상기 R₅ 는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, x, y 및 z 는 각각 1 이상의 정수이고, 상기 n은 0이상의 정수이다.

또한, 본 발명은 상기 폴리아믹산을 포함하는 고분자 수지; 가교제; 5 유기 용매; 및 광중합 개시제를 포함하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 10 드라이 필름을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 드라이 필름을 포함하는 회로기판을 제공한다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리아믹산, 감광성 수지 10 조성물, 드라이 필름 및 회로 기판에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식1의 반복 단위를 포함하는 폴리아믹산이 제공될 수 있다.

본 발명자들은, 특정한 다관능 지방족 아민과 테트라카르복실산 15 이무수물(tetracarboxylic acid dianhydride)을 반응시킴으로서 상기 화학식1의 반복 단위를 포함하는 폴리아믹산을 새로이 합성해내었다. 후술하는 감광성 수지 조성물에 관한 내용에 나타난 바와 같이, 상기 화학식1의 반복 단위를 포함하는 폴리아믹산을 적용한 감광성 수지 20 조성물을 사용하면 우수한 유연성과 낮은 강성(low stiffness) 특성을 만족시키고 우수한 내열성 및 내도금성을 나타내는 감광성 재료를 제공할 수 있다.

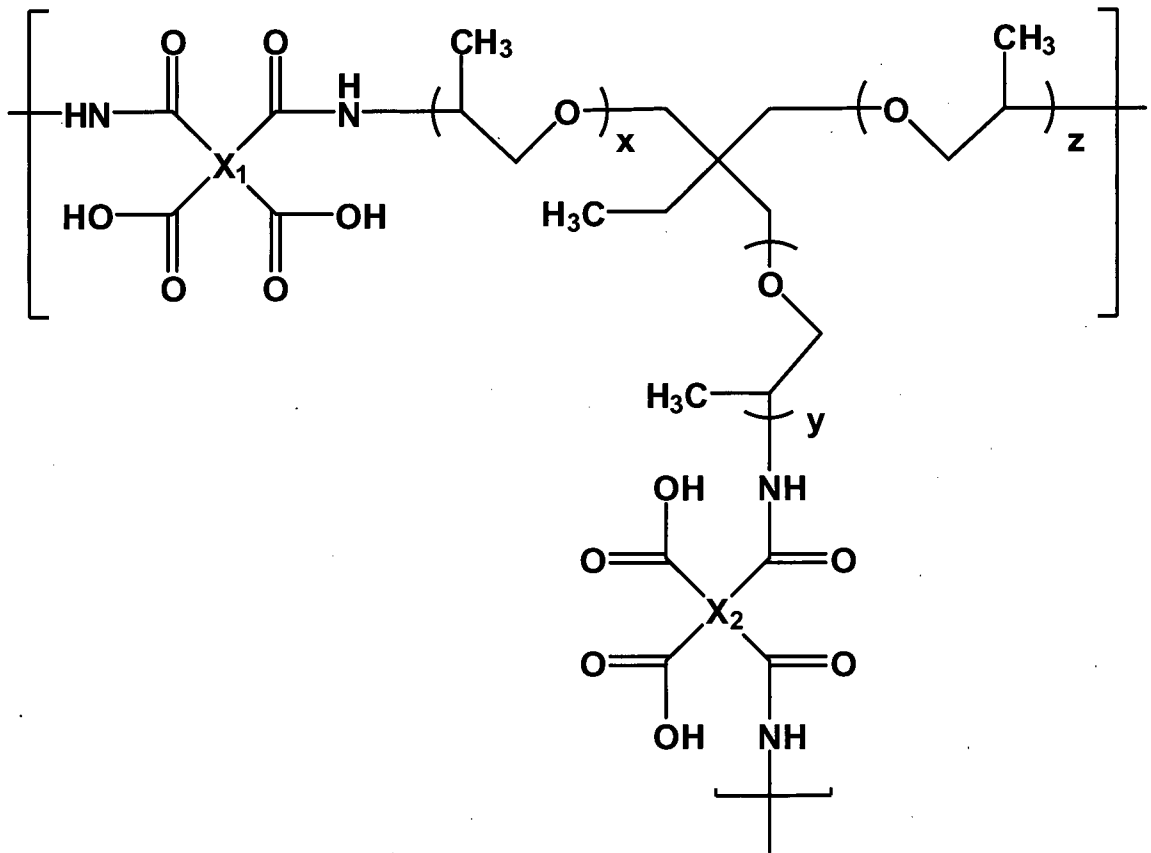
상기 화학식1에서, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 서로 같거나 다를 수 25 있으며, 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기일 수 있으며, 상기 R₅ 는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기일 수 있으며, 상기 x, y 및 z 는 각각 1 이상의 정수이고, 상기 n은 0이상의 정수이다. 바람직하게는, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 각각 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, iso-프로필렌기, n-부틸렌기, iso-부틸렌기, n-펜틸렌기, iso-펜틸렌기 또는 neo-펜틸렌기일 수 있고, 상기 x, y 및 z 는 각각 1 30 내지 30, 바람직하게는 1 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 n은 0 내지 30,

바람직하게는 0 내지 10의 정수일 수 있다.

본 명세서에서 ‘알킬렌기’는 알케인(alkane)으로부터 유도된 2가의 작용기를 의미하며, ‘알케닐렌기’는 알킨(alkene)으로부터 유도된 2가의 작용기를 의미한다.

- 5 그리고, 보다 바람직하게는, 상기 신규한 폴리아믹산은 하기 화학식2의 반복 단위를 포함할 수 있다.

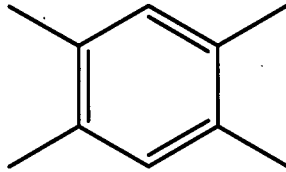
[화학식2]



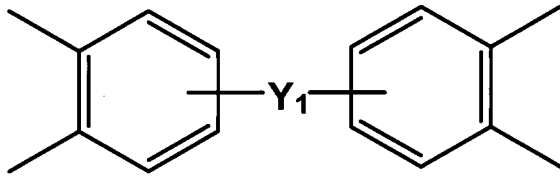
- 10 상기 화학식2에서, 상기 X₁ 및 X₂ 은 서로 같거나 다를 수 있고, 각각 4가 유기기이고, 상기 x, y 및 z 는 각각 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5의 정수일 수 있다.

- 15 한편, 상기 화학식 1 또는 2에서, 상기 X₁ 및 X₂ 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 4가 유기기일 수 있으며, 사용 가능한 4가 유기기의 종류가 크게 한정되는 것은 아니나, 각각 서로 독립적으로 하기 화학식 11 내지 24로 이루어진 군에서 선택된 하나의 4가 유기기가 적용되는 것이 바람직하다.

[화학식 11]

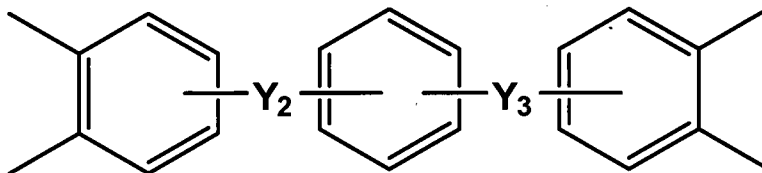


[화학식 12]



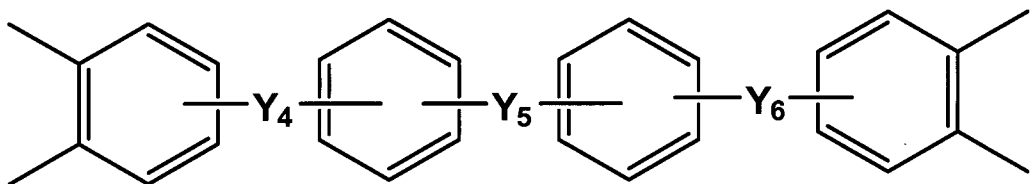
- 5 상기 화학식 12 에서, Y₁ 은 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CONH-, -COO-, -(CH₂)_{n1}-, -O(CH₂)_{n2}O-, 또는 -COO(CH₂)_{n3}OCO-이고, 상기 n1, n2 및 n3 는 각각 1 내지 10 의 정수이다.

[화학식 13]



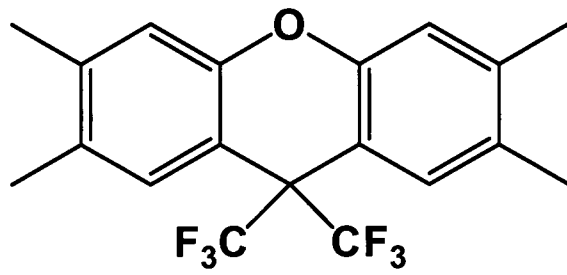
- 10 상기 화학식 13 에서, Y₂ 및 Y₃ 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CONH-, -COO-, -(CH₂)_{n1}-, -O(CH₂)_{n2}O-, 또는 -COO(CH₂)_{n3}OCO-이고, 상기 n1, n2 및 n3 는 각각 1 내지 10 의 정수이다.

[화학식 14]

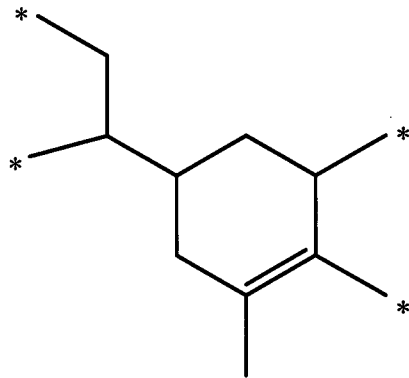


- 15 상기 화학식 14 에서, Y₄, Y₅ 및 Y₆ 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CONH-, -COO-, -(CH₂)_{n1}-, -O(CH₂)_{n2}O-, 또는 -COO(CH₂)_{n3}OCO-이고, 상기 n1, n2 및 n3 는 각각 1 내지 10 의 정수이다.

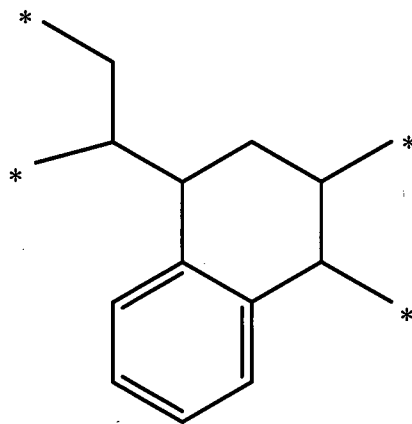
- 20 [화학식 15]



[화학식 16]

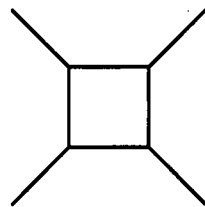


[화학식 17]

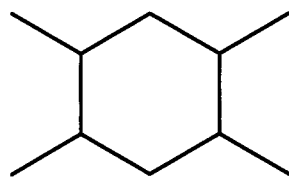


5

상기 화학식 16 및 17에서, *는 결합 지점이며,
[화학식 18]

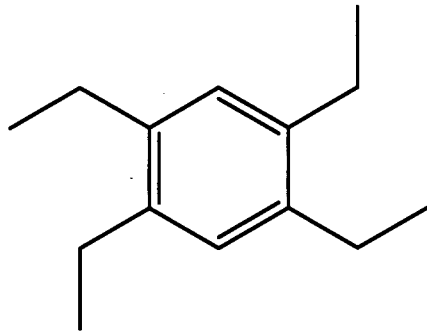


[화학식 19]

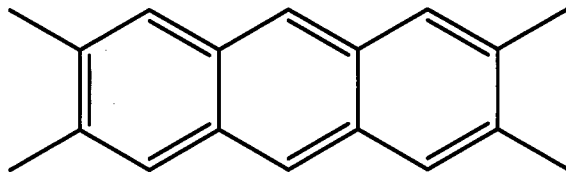


[화학식 20]

10

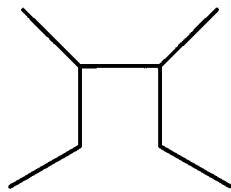


[화학식 21]

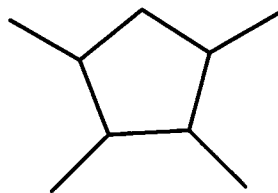


[화학식 22]

5

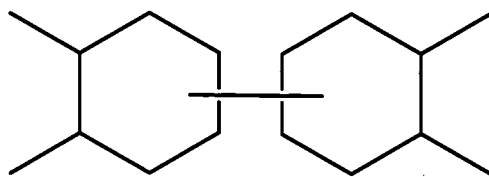


[화학식 23]

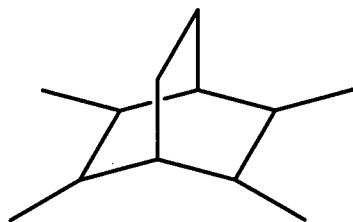


[화학식 24]

10

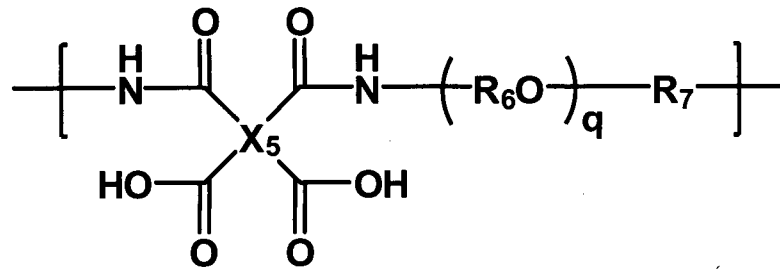


[화학식 25]



한편, 상기 폴리아미산은 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 반복 단위
 15 이외로 하기 화학식 8의 반복 단위를 더 포함할 수 있다.

[화학식8]



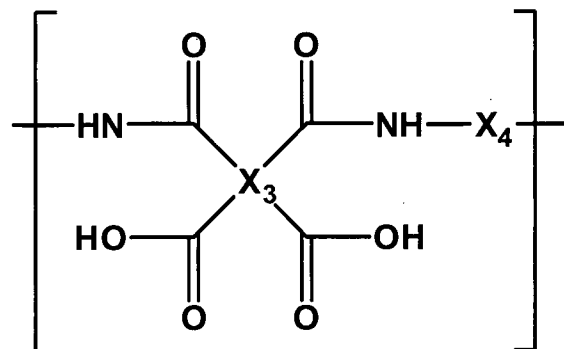
상기 화학식8에서, X₅는 4가의 유기기이고, R₆ 및 R₇은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고, q은 1이상의 정수이다.

상기 X₅에 적용될 수 있는 4가 유기기의 종류가 크게 한정되는 것은 아니나, 각각 독립적으로 상기 화학식 11 내지 24로 이루어진 군에서 선택된 하나의 4가 유기기가 적용되는 것이 바람직하다.

상기 폴리아미산이 상기 화학식8의 반복 단위, 즉 알킬렌 옥사이드 다이아민으로부터 유래한 반복 단위를 더 포함하면, 광가교제 등의 성분들과의 상용성이 보다 향상될 수 있으며, 상기 폴리아미산을 이용하여 제조되는 드라이 필름 등의 최종 제품의 굴곡성과 컬특성 등이 향상될 수 있다.

또한, 상기 폴리아미산은 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 반복 단위와 상기 화학식8의 반복 단위 이외로 일반적인 폴리아미산의 반복 단위, 예를 들어 하기 화학식3의 반복 단위를 더 포함할 수 있다.

[화학식3]



상기 화학식3에서, X₃은 4가의 유기기이고, X₄는 2가의 유기기이다. 상기 X₃에 적용될 수 있는 4가 유기기의 종류가 크게 한정되는 것은 아니나, 각각 독립적으로 상기 화학식 11 내지 24로 이루어진 군에서 선택된 하나의 4가 유기기가 적용되는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 화학식3의 반복

단위는, 이를 포함하는 폴리아믹산이 폴리이미드화 되었을 때 유리 전이 온도가 250℃ 이하가 되는 구조 또는 특성을 갖는 것이 광가교제와 상용성 측면에서 바람직하다.

또한, 상기 X₄에 사용 가능한 2가의 유기기에도 별 다른 제한이 있는 것은 아니나, 각각 독립적으로 하기 화학식 30 내지 화학식 47로 이루어진 군에서 선택된 하나의 2가 작용기를 사용하는 것이 바람직하다.

[화학식 30]

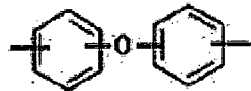


[화학식 31]

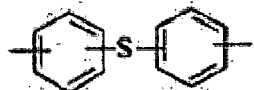


10

[화학식 32]

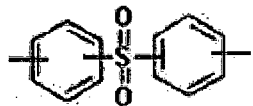


[화학식 33]

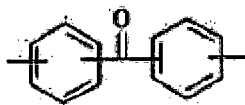


15

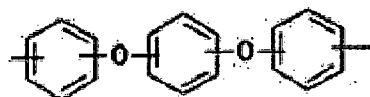
[화학식 34]



[화학식 35]

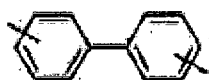


[화학식 36]



20

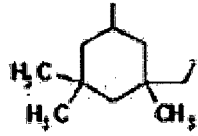
[화학식 37]



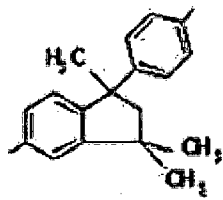
[화학식 38]



[화학식 39]

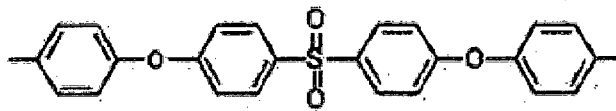


[화학식 40]

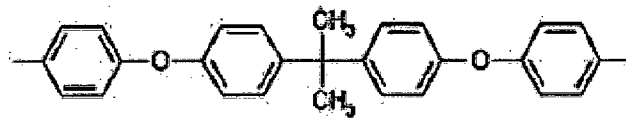


5

[화학식 41]

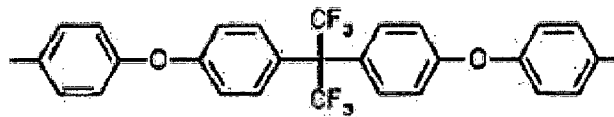


[화학식 42]

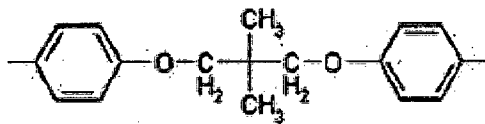


10

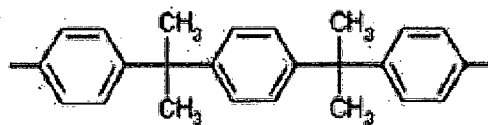
[화학식 43]



[화학식 44]

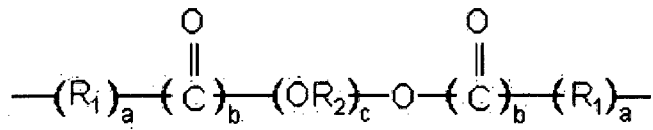


[화학식 45]



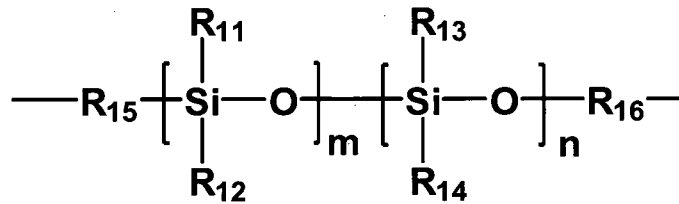
15

[화학식 46]



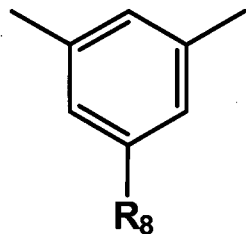
상기 화학식 46 에서, R₁ 은 탄소수 2 내지 8 의 알킬렌 또는 아릴렌이고, R₂ 는 탄소수 2 내지 8 의 알킬렌이고, a,b 는 각각 0 또는 1 이고, c 는 1 내지 21 의 정수이고,

5 [화학식 47]



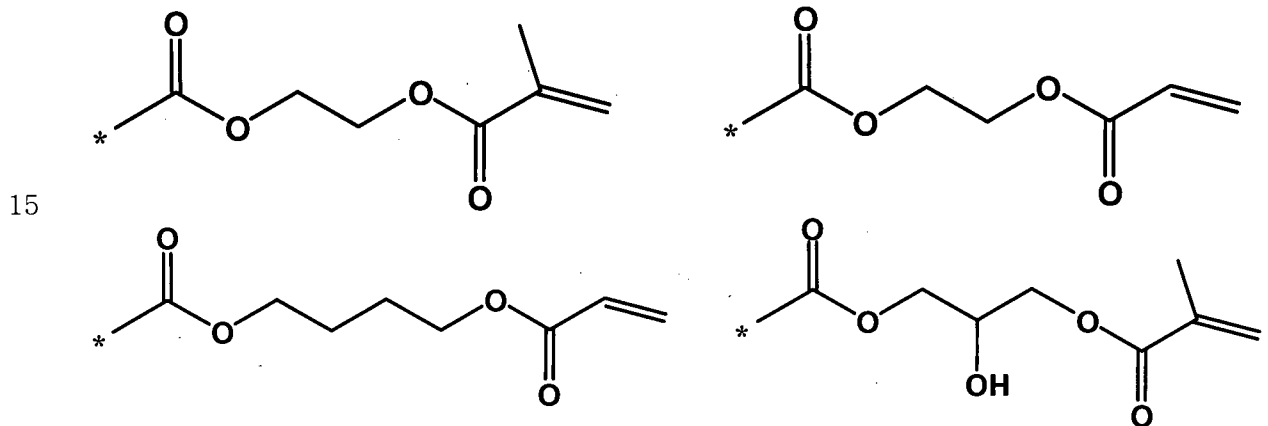
상기 화학식 47 에서, R₁₁, R₁₂, R₁₃ 및 R₁₄ 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 5 의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10 의 아릴기이며, R₁₅ 및 R₁₆ 은 각각 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이며, m 은 1 이상의 정수이고, n 은 0 이상의 정수이다.

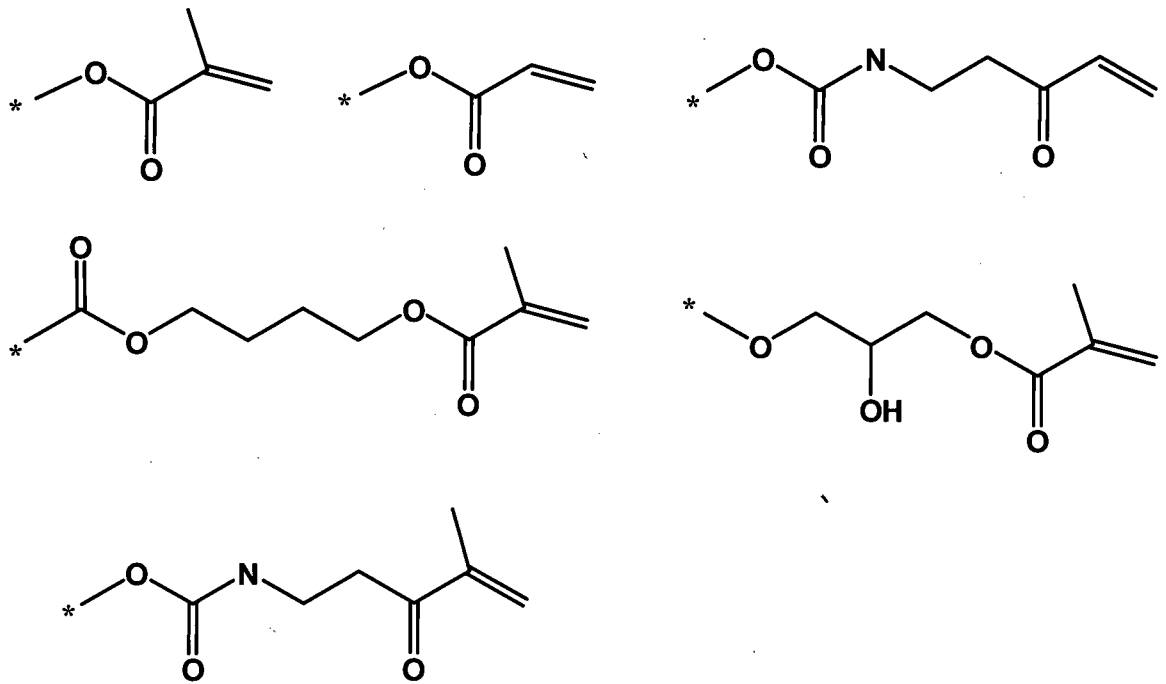
10 [화학식 48]



상기 화학식 48 에서, R₈ 은 하기 화학식 48-1 의 작용기 중 하나이다.

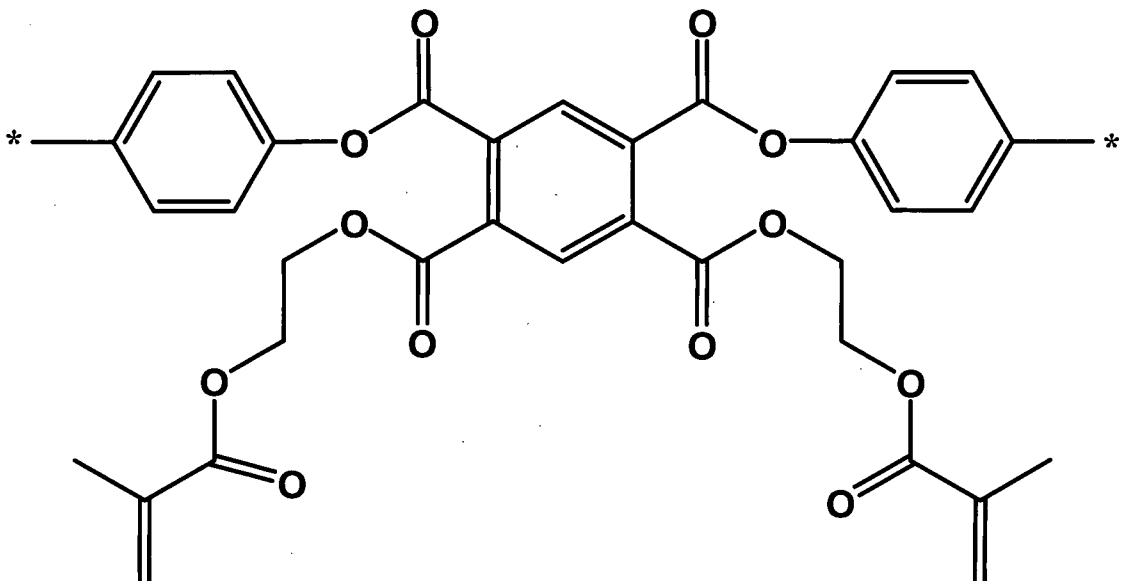
[화학식 48-1]





5

[화학식 49]



상기 화학식 48 및 49에서, *는 결합 지점을 의미한다.

10 한편, 상기 폴리아미산은 상기 화학식1의 반복 단위 0.1 내지 30mol%; 및 상기 화학식8의 반복 단위 2 내지 50mol% 및 상기 화학식 3의 반복단위를 20mol% ~ 97.9 mol%를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 폴리아미산은 상기 화학식1의 반복 단위 0.3 내지 20mol%; 및 상기 화학식8의 반복 단위 3 내지 30 mol%; 및 상기 화학식 3의 반복단위 50mol

있으며, 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기일 수 있으며, 상기 R₅ 는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기일 수 있으며, 상기 x, y 및 z 는 각각 1 이상의 정수이고, 상기 n은 0이상의 정수이다. 바람직하게는, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 각각 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, iso-프로플렌기, n-부틸렌기, iso-부틸렌기, n-펜틸렌기, iso-펜틸렌기 또는 neo-펜틸렌기일 수 있고, 상기 x, y 및 z 는 각각 1 내지 30, 보다 바람직하게는 1 내지 10의 정수일 수 있고, 상기 n은 0 내지 10의 정수일 수 있다.

[화학식5]

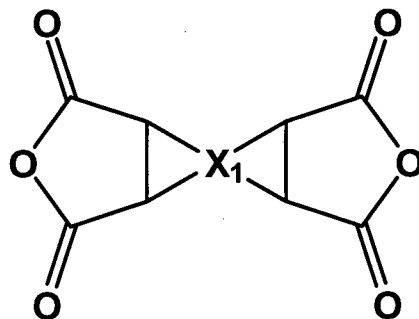


상기 화학식5에서, X₄는 2가의 유기기로서, 이에 사용 가능한 2가의 유기기에도 별 다른 제한이 있는 것은 아니며, 구체적인 예는 상술한 바와 같다.

상기 화학식 5의 디아민 화합물의 예로, p-PDA(p-페닐렌디아민), m-PDA(m-페닐렌디아민), 4,4'-ODA(4,4'-옥시디아닐린), 3,4'-ODA(3,4'-옥시디아닐린), BAPP(2,2-비스(4-[4-아미노페녹시]-페닐)프로판), APB-N(1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠), TPE-R(1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠), TPE-Q(1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠), 및 m-BAPS(2,2-비스(4-[3-아미노페녹시]페닐)설폰) 등이 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

20 상기 테트라카르복실산 이무수물(tetracarboxylic acid dianhydride)로는 하기 화학식6의 화합물을 사용할 수 있다.

[화학식6]



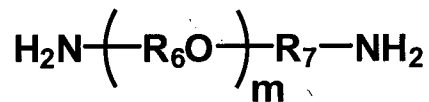
상기 화학식 6에서, X₁은 4가 유기기이고, 상기 X₁은 4가 유기기일 수 있으며, 사용 가능한 4가 유기기의 종류가 크게 한정되는 것은 아니나, 하기 화학식 11 내지 24로 이루어진 군에서 선택된 하나의 4가 유기기가

적용되는 것이 바람직하다. 보다 구체적인 내용은 상술한 바와 같다.

상기 테트라카르복실산 이무수물의 구체적인 예로, 피로멜리틱
 디안하이드라이드, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실릭 디안하이드라이드,
 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실릭 디안하이드라이드, 4,4'-옥시다이프탈릭
 5 안하이드라이드, 4,4'-(4,4'-이소프로필바이페녹시)바이프탈릭
 안하이드라이드, 2,2'-bis-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판
 디안하이드라이드 및 TMEG(에틸렌 글리콜 비스(안하이드로-
 트리멜리테이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수
 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

10 한편, 상기 화학식8의 반복 단위를 더 포함하는 폴리아믹산을
 합성하기 위해서는, 상술한 화학식4의 다관능 지방족 아민 화합물과
 선택적으로 화학식5의 디아민 화합물과 함께 하기 화학식9의 디아민
 화합물을 용매에 용해시키고, 이 용액에 테트라카르복실산
 이무수물(tetracarboxylic acid dianhydride)을 첨가한 후 반응시켜 제조할
 15 수 있다.

[화학식9]



상기 화학식 9에서 R₆, R₇은 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각
 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고, m은 1이상의
 20 정수이다.

상기 화학식 9의 디아민 화합물의 예로, 에틸렌옥사이드 다이아민,
 프로필렌 옥사이드 다이아민, 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드
 다이아민등을 들 수 있으며, 헨츠만 사의 상품명 D-230, D-400, D-2000, D-
 4000, EDR-148, EDR-176, HK-511, ED-600, ED-900, ED-2003등을 들 수 있다.

25 상기 화학식 4의 다관능 지방족 아민 화합물, 상기 화학식 5 또는
 9의 디아민 화합물 및 테트라카르복실산 이무수물의 반응은 0 내지
 5 °C에서 반응을 시작하여 10 내지 40 °C의 온도 범위에서 반응이 완결 될
 때까지 통상 24 시간 전후로 수행하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 다관능
 지방족 아민 화합물 및 디아민 화합물들의 합: 테트라카르복실산

이무수물의 혼합 몰비는 1:0.9 내지 1:1.1 인 것이 바람직하다. 만일 상기 다관능 지방족 아민 화합물 및 디아민 화합물들의 합이 몰비가 0.9 미만 또는 1.1 초과인 경우에는 제조되는 폴리아믹산의 분자량이 적정 범위를 벗어나게 되고, 이에 따라 얻어지는 폴리아믹산 또는 폴리이미드의 기계적 물성 등이 저하될 수 있다.

상기 폴리아믹산의 제조 단계에서 사용되는 용매로는 N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone; NMP), N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide; DMAc), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide; DMF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide; DMSO), 시클로헥산(cyclohexane), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 신규한 폴리아믹산을 포함하는 고분자 수지; 광가교제; 유기 용매; 및 광중합 개시제를 포함하는 감광성 수지 조성물이 제공될 수 있다.

본 발명자들은, 상기 화학식1의 반복 단위를 포함하는 신규한 폴리아믹산을 적용한 감광성 수지 조성물을 사용하면, 우수한 유연성과 낮은 강성(low stiffness) 특성을 만족시키고 우수한 내열성 및 내도금성 등의 우수한 기계적 물성과 높은 현상성을 구현할 수 있는 감광성 재료를 제공할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

상기 화학식1의 반복 단위를 포함하는 신규한 폴리아믹산에 관한 구체적인 내용은 상술한 바와 같다. 또한, 상기 화학식 3 또는 화학식 8의 반복 단위를 더 포함하는 폴리아믹산에 관한 구체적인 내용도 상술한 바와 같다.

상기 광가교제로는 감광성 수지 조성물에 통상적으로 사용 가능한 것으로 알려진 것이면 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으나, 탄소간 이중결합을 포함하는 (메타)아크릴레이트계 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서, 별다른 정의가 없는 한 (메타)아크릴레이트는

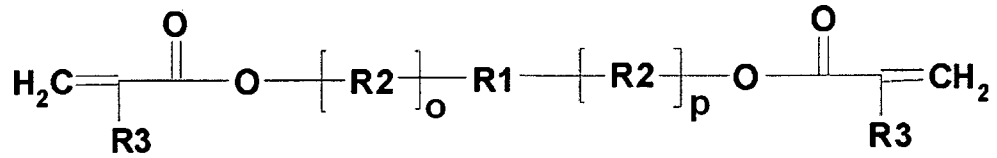
아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다.

5 상기 탄소간 이중결합을 포함하는 (메타)아크릴레이트계 화합물은 폴리아믹산과 높은 상용성을 나타낼 뿐 만 아니라, 감광성 수지 조성물에 포함되어 알카리 용액에 대한 높은 현상성과 우수한 감광성을 구현할 수 있게 한다. 또한, 이러한 탄소간 이중결합을 포함하는 (메타)아크릴레이트계 화합물을 적용한 감광성 수지 조성물은 드라이 필름으로 가공되었을 때, 열 가공 시 모듈러스가 내려가고 열 라미네이션 시 유동성이 부여되어 요철이 있는 패턴의 채움성을 향상시킬 수 있고, 이에 따라, 비교적 낮은 온도에서도 열라미네이션 공정이 가능해진다.

10 상기 광가교제로 사용 가능한, 탄소간 이중결합을 포함하는 (메타)아크릴레이트계 화합물의 예는 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 트라이에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 15 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜탄디올 디아크릴레이트, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 아크릴레이트, 1,9-노난디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 에폭시 아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 20 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리스(히드록시에틸(메타)아크릴로일)이소시아누레이트, 폴리에스테르아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 펜타에리스톨테트라(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들을 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

25 상기 감광성 수지 조성물 또는 이로부터 얻어지는 제품의 유연성 또는 굴곡성의 확보 측면에서, 상기 광가교제는 하기 화학식7의 화합물을 일부 포함하는 것이 바람직하다.

[화학식 7]



5 상기 화학식 7에서, R1은 분자 내에 벤젠고리를 둘 이상 가지는 방향족이고, R2는 에틸렌옥사이드 혹은 프로필렌옥사이드기이며, R3는 수소 혹은 메틸기이고, o와 p는 각각 2 이상의 정수이며 o+p 값은 50 이하의 정수, 바람직하게는 30이하의 정수일 수 있다.

10 상기 화학식 7에 속하는 화합물의 예로는, NK Ester의 A-BPE-10, A-BPE 20, A-BPE-30, BPE-500, BPE-900, 신나카무라 화학제 혹은 공영사 등의 비스페놀 (bisphenol)A EO 변성 메타(아크릴레이트), 비스페놀(bisphenol)F EO 변성 메타(아크릴레이트), PO 변성 메타(아크릴레이트), 그리고
 15 스토머(Stomer)사의 SR-480, SR-602, CD-542등을 들 수 있으며, 구체적인 화합물로는 에틸렌옥사이드변성 비스페놀A 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드변성 비스페놀A 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드변성 비스페놀A 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드변성 비스페놀F 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드변성 비스페놀F 디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

 한편, 상기 광중합 개시제는 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 옥심계 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

20 상기 광중합 개시제의 구체적인 예로, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)-페닐-(2-히드록시-2-프로필)케톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 벤조인메틸 에테르, 벤조인에틸 에테르, 벤조인이소부틸 에테르, 벤조인부틸 에테르, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-메틸-(4-메틸티오)페닐-2-몰폴리노-1-프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온, 또는 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-몰폴리노프로판-1-온 등의 아세토페논계(acetophenone) 화합물;

2,2-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐 비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(3,4,5-트리메톡시페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,3-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐 비이미다졸, 또는 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4,5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 등의 비이미다졸계(biimidazole) 화합물;

3-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}프로피오닉 산, 1,1,1,3,3,3-헥사플로로이소프로필-3-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}프로피오네이트, 에틸-2-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}아세테이트, 2-에폭시에틸-2-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}아세테이트, 시클로헥실-2-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}아세테이트, 벤질-2-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}아세테이트, 3-{클로로-4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}프로피오닉 산, 3-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}프로피온아미드, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(1-p-디메틸아미노페닐)-1,3,-부타디에닐-s-트리아진, 또는 2-트리클로로메틸-4-아미노-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진 등의 트리아진계 화합물; 및 일본 시바사의 CGI-242, CGI-124 등의 옥심계 화합물 등을 들 수 있다.

상기 감광성 수지 조성물은 감광성 수지 조성물의 성분을 용해시키고, 또한 조성물을 도포하기에 적절한 정도의 점도를 부여하는 목적으로 유기 용매가 사용될 수 있다. 상기 유기 용매로는 감광성 수지 조성물에 사용될 수 있는 것으로 알려진 것이면 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르,

- 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류(셀로솔브); 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트,
- 5 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 아세트산에스테르류; 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 카르비톨 등의 알코올류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소; 석유에테르, 석유나프타, 수소 첨가 석유나프타, 용매나프타 등의 석유계 용제; 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF) 등의 아미드류 등을 들
- 10 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

상기 폴리아믹산을 포함하는 고분자 수지의 고형분 농도는 상기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산의 분자량, 점성, 휘발성 등과 제조되는 최종 제품, 예를 들어 드라이 필름 등의 물성을 고려하여 적절히

15 선택될 수 있다. 바람직하게는 상기 폴리아믹산을 포함하는 고분자 수지의 고형분 농도는 광성 수지 조성물 총 중량에 대하여 20 내지 90 중량%일 수 있다.

한편, 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 고분자 수지 조성물 100 중량부에 대하여, 가교제 5 내지 300 중량부; 유기 용매 100 내지 700

20 중량부; 및 광중합 개시제 0.3 내지 10 중량부를 포함할 수 있다.

상기 가교제가 너무 작은 함량으로 포함되는 경우 감광성 수지의 현상 특성이 저하될 수 있으며, 너무 과량으로 포함되는 경우 내열성 또는 내도금성 등의 물성이 저하될 수 있다.

상기 광중합 개시제가 너무 작은 함량으로 포함되는 경우 상기

25 가교제 또는 상기 화학식 1의 반복단위를 포함하는 폴리아믹산을 포함하는 고분자 수지의 광경화 참여도가 저하될 수 있으며, 상기 함량이 너무 큰 경우 경화에 참여하지 못한 라디칼이 제조되는 최종 제품, 예를 들어 드라이 필름 등의 물성을 저하시킬 수 있다.

상기 유기 용매의 함량이 너무 작은 경우에는 감광성 수지 조성물의

30 점도를 지나치게 높아져서 코팅성이 저하될 수 있으며, 상기 함량이 너무

높은 경우 감광성 수지 조성물의 건조가 용이하지 않을 수 있으며, 제조되는 필름의 기계적 물성 등이 저하될 수 있다.

한편, 상기 감광성 수지 조성물은 열가교제, 경화 촉진제, 광가교 증감제, 경화 촉진제, 인계 난연제, 소포제, 레벨링제, 켈 방지제 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제로는 감광성 수지 조성물에 사용될 수 있는 것으로 알려진 것이면 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으며, 제조되는 감광성 수지 조성물 또는 이로부터 얻어지는 필름의 물성 등을 고려하여 적절한 양으로 사용할 수 있다.

10 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 드라이 필름이 제공될 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 화학식1의 반복 단위를 포함하는 폴리 아믹산이 적용된 감광성 수지 조성물을 이용하면, 우수한 유연성과 낮은 강성(low stiffness) 특성을 만족시키고 우수한 내열성 및 내도금성을 나타내는 감광성 재료가 제공될 수 있다.

상기 드라이 필름은 지지체 상에 감광성 수지 조성물을 공지의 방법으로 도포하고 건조하는 것에 의해 제조할 수 있다. 상기 지지체는 감광성 수지 조성물층을 박리할 수 있고, 또한 광의 투과성이 양호한 것이 바람직하다. 또한, 표면의 평활성이 양호한 것이 바람직하다.

20 상기 지지체의 구체적인 예로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 3초산 셀룰로오스, 2초산 셀룰로오스, 폴리(메타)아크릴산 알킬에스테르, 폴리(메타)아크릴산 에스테르공중합체, 폴리염화비닐, 폴리비닐알콜, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 셀로판, 폴리염화비닐리덴 공중합체, 폴리아미드, 폴리이미드, 25 염화비닐·초산비닐 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 폴리트리플루오로에틸렌 등의 각종의 플라스틱 필름을 들 수 있다. 또한 이들의 2종 이상으로 이루어지는 복합재료도 사용할 수 있으며, 광투과성이 우수한 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이 특히 바람직하다. 상기 지지체의 두께는 5 내지 150 μ m가 바람직하며, 10 내지 50 μ m이 더욱 바람직하다.

30 상기 감광성 수지 조성물의 도포방법은 특별히 한정되지 않고,

예를들어 스프레이법, 롤코팅법, 회전도포법, 슬릿코팅법, 압출코팅법, 커튼코팅법, 다이코팅법, 와이어바코팅법 또는 나이프코팅법 등의 방법을 사용할 수 있다. 상기 감광성 수지 조성물의 건조는 각 구성 성분이나 유기 용매의 종류, 및 함량비에 따라 다르지만 60 내지 100℃에서 30초 내지 5 15분간 수행하는 것이 바람직하다.

건조 및 경화 후의 드라이 필름의 막 두께가 5 내지 95 μm, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 μm이다. 상기 드라이 필름의 막 두께가 5 μm 이하이면 절연성이 좋지 못하며, 95 μm를 초과하면 해상도가 저하 될 수 있다.

10 상기 드라이 필름은 회로 기판용 보호 필름, 회로 기판의 베이스 필름, 회로 기판의 절연층, 반도체의 층간 절연막 또는 솔더 레지스트에 사용될 수 있다.

15 한편, 발명의 또 다른 하나의 구현예에 따르면, 상기 드라이 필름을 포함하는 회로 기판이 제공될 수 있다.

상기 회로 기판은 다층 프린트 배선판, 가용성 회로기판 또는 연성 회로기판을 포함할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 드라이 필름은 회로 기판에서, 드라이 필름은 회로 기판용 보호 필름, 회로 기판의 베이스 필름, 회로 기판의 절연층, 반도체의 층간 절연막 또는 솔더 레지스트 등으로 20 사용될 수 있다.

상기 회로 기판에 포함되는 드라이 필름은 드라이 필름 또는 드라이 필름의 가공물, 예를 들어 일정한 기판에 라미네이션(lamination)된 가공물 또는 광반응물 등을 포함하는 의미이다.

25 상기 드라이 필름을 회로 형성면 위에 평면 압착 또는 롤 압착 등의 방법으로 20 내지 50℃의 온도에서 프리-라미네이션(pre-lamination)한 후, 60 내지 90℃에서 진공 라미네이션(vacumn lamination) 하여 감광성 피막을 형성할 수 있다.

30 또한, 상기 드라이 필름은 미세 구성이나 미세 폭 라인을 형성하기 위하여 포토마스크를 이용하여 노광함으로써 패턴의 형성이 가능하다. 노광량은 UV 노광에 사용되는 광원의 종류와 필름 막의 두께에 따라 적절히

조절될 수 있으며, 예를 들어 100 내지 1200 m/cm²가 바람직하고, 100 내지 500 m/cm²가 더욱 바람직하다.

사용 가능한 활성 광선으로는 전자선, 자외선, X-ray 등이 있으며, 바람직하게는 자외선을 사용할 수 있다. 그리고, 사용 가능한 광원으로는
5 고압 수은등, 저압 수은등 또는 할로젠 램프 등을 광원으로 사용할 수 있다.

노광 후 현상시에는 일반적으로 스프레이법을 사용하게 되며, 상기 감광성 수지 조성물은 탄산 나트륨 수용액 등의 알칼리 수용액을 사용하여 현상하고, 물로 세척하게 된다. 그후, 가열 처리 과정을 통하여 현상에 의해 얻어진 패턴에 따라 폴리아믹산이 폴리이미드로 변하게 되면, 가열
10 처리 온도는 이미드화에 필요한 100 내지 250℃일 수 있다. 이때 가열 온도는 적절한 온도 프로파일을 가지고 2 내지 4단계에 걸쳐 연속적으로 승온하는 것이 효과적이거나, 경우에 따라 일정한 온도에서 경화할 수 도 있다. 상술한 단계를 통하여 다층 프린트 배선판, 가용성 회로기판 또는 연성 회로기판 등을 얻을 수 있다.

15 **【발명의 효과】**

본 발명에 따르면, 신규한 폴리아믹산; 우수한 유연성과 낮은 강성(low stiffness) 특성을 만족시키고 우수한 내열성 및 내도금성을 나타내는 감광성 재료를 제공할 수 있는 감광성 수지 조성물; 상기 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 드라이 필름 및 상기 드라이 필름을 포함하는
20 회로 기판을 제공될 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

25

<제조예: 폴리아믹산의 제조>

[제조예 1] 폴리아믹산(PAA1)의 제조

온도계, 교반기 및 질소흡입구와 분말투입구(powder dispensing funnel)를 설치한 4구 둥근 바닥 플라스크에 질소를 흘려 보내면서,
30 140.53g의 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB-N)과 삼관능

polyetheramine(상품명 JEFFAMINE T-403: 현츠만) 11.13g에 700g의 N, N-디메틸포름아미드(DMF)을 더하고, 교반하여 완전히 용해시켰다. 상기 용액을 15°C이하로 냉각시키면서 72.21g의 3,3', 4,4' -바이페닐테트라카복실릭 디안하이드라이드(BPDA)와 76.13g의 4,4' -
 5 옥시디프탈릭 안하이드라이드(ODPA)를 서서히 가하면서 교반하여 폴리아믹산 바니시(vernish)를 얻었다.

[제조예 2] 폴리아믹산(PAA2)의 제조

디아민 화합물로 140.53g의 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB-N)
 10 대신에, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R)과 삼관능 polyetheramine(상품명 JEFFAMINE T-403: 현츠만) 6.63g을 사용하고, 디안하이드라이드로서 72.21g의 3,3', 4,4' -바이페닐테트라카복실릭 디안하이드라이드(BPDA)와 76.13g의 4,4' -옥시디프탈릭 안하이드라이드(ODPA) 대신에, 151.04g의 4,4' -옥시디프탈릭
 15 안하이드라이드(ODPA)를 사용한 점만을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 폴리아믹산 바니시를 얻었다.

[제조예 3] 폴리아믹산(PAA3)의 제조

온도계, 교반기 및 질소흡입구와 분말투입구(powder dispensing
 20 funnel)를 설치한 4구 둥근 바닥 플라스크에 질소를 흘려 보내면서, 149.79g의 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB-N)과 700g의 N,N-디메틸포름아미드(DMF)을 더하고, 교반하여 완전히 용해시켰다. 상기 용액을 15°C 이하로 냉각시키면서 73.12g의 3,3', 4,4' -바이페닐테트라카복실릭 디안하이드라이드(BPDA)와 77.09g의 4,4' -
 25 옥시디프탈릭 안하이드라이드(ODPA)를 서서히 가하면서 교반하여 폴리아믹산 바니시를 얻었다.

[제조예 4] 폴리아믹산(PAA1)의 제조

온도계, 교반기 및 질소흡입구와 분말투입구(powder dispensing
 30 funnel)를 설치한 4구 둥근 바닥 플라스크에 질소를 흘려 보내면서,

상기 감광성 수지 조성물을 PET 필름 위에 닥터블레이드를 이용하여 80 μ m으로 코팅한 후, 코팅물을 80 $^{\circ}$ C의 오븐에서 10분간 건조하여 38 μ m 두께의 드라이 필름을 제조하였다.

5 **[실시예 3]**

제조예 4의 방법으로 얻은 폴리아믹산 바니시 100 중량부에 탄소간 이중결합을 포함하는 (메트)아크릴레이트 화합물로 Ebecryl150 (사이텍) 30 중량부와 Ebecryl3708(사이텍) 13 중량부, 그리고 광중합 개시제로 Darocur TPO 1.2 중량부를 넣고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

10 상기 감광성 수지 조성물을 PET 필름 위에 닥터블레이드를 이용하여 80 μ m으로 코팅한 후, 코팅물을 80 $^{\circ}$ C의 오븐에서 10분간 건조하여 38 μ m 두께의 드라이 필름을 제조하였다.

[실시예 4]

15 제조예 5의 방법으로 얻은 폴리아믹산 바니시 100 중량부에 대해, 탄소간 이중 결합을 포함하는 (메트)아크릴레이트 화합물로 A-BPE-10 (신나카무라화학) 25 중량부와 Ebecryl3700(사이텍) 15 중량부, M300(미원상사) 3 중량부, 그리고 광중합 개시제로 Darocur TPO 1.2 중량부를 넣고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

20 상기 감광성 수지 조성물을 PET 필름 위에 닥터블레이드를 이용하여 80 μ m으로 코팅한 후, 코팅물을 80 $^{\circ}$ C의 오븐에서 10분간 건조하여 38 μ m 두께의 드라이 필름을 제조하였다.

[실시예 5]

25 제조예 6의 방법으로 얻은 폴리아믹산 바니시 100 중량부에 대해, 탄소간 이중 결합을 포함하는 (메트)아크릴레이트 화합물로 A-BPE-10 (신나카무라화학) 25 중량부와 R-115(일본화약) 15 중량부, M300(미원상사) 3 중량부, 그리고 광중합 개시제로 Darocur TPO 1.2 중량부를 넣고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

30 상기 감광성 수지 조성물을 PET 필름 위에 닥터블레이드를 이용하여

80 μ m으로 코팅한 후, 코팅물을 80 $^{\circ}$ C의 오븐에서 10분간 건조하여 38 μ m 두께의 드라이 필름을 제조하였다.

[비교예 1]

- 5 제조예 3의 방법으로 얻은 폴리아믹산 바니시 100 중량부에, 탄소간 이중결합을 포함하는 (메트)아크릴레이트 화합물로 A-BPE-20 (다이이치화학) 15 중량부 및 카야라드 R-128H(일본화약) 15 중량부, 그리고 광중합 개시제로 Darocur TPO 1.2 중량부를 넣고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.
- 10 상기 감광성 수지 조성물을 PET 필름 위에 닥터블레이드를 이용하여 80 μ m으로 코팅한 후, 코팅물을 80 $^{\circ}$ C의 오븐에서 10분간 건조하여 38 μ m 두께의 드라이 필름을 제조하였다.

[비교예 2]

- 15 제조예 3의 방법으로 얻은 폴리아믹산 바니시 100 중량부에 대해, 탄소간 이중 결합을 포함하는 (메트)아크릴레이트 화합물로 A-BPE-20 (다이이치화학) 20 중량부와 M300(미원상사) 10 중량부, 그리고 광중합 개시제로 Darocur TPO 1.2 중량부를 넣고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.
- 20 상기 감광성 수지 조성물을 PET 필름 위에 닥터블레이드를 이용하여 80 μ m으로 코팅한 후, 코팅물을 80 $^{\circ}$ C의 오븐에서 10분간 건조하여 38 μ m 두께의 드라이 필름을 제조하였다.

[비교예 3]

- 25 제조예 7의 방법으로 얻은 폴리아믹산 바니시 100 중량부에 대해, 탄소간 이중 결합을 포함하는 (메트)아크릴레이트 화합물로 Ebecryl150 (사이텍) 30 중량부와 Ebecryl3708(사이텍) 13 중량부, 그리고 광중합 개시제로 Darocur TPO 1.2 중량부를 넣고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.
- 30 상기 감광성 수지 조성물을 PET 필름 위에 닥터블레이드를 이용하여

80 μ m으로 코팅한 후, 코팅물을 80 $^{\circ}$ C의 오븐에서 10분간 건조하여 38 μ m 두께의 드라이 필름을 제조하였다.

[비교예 4]

- 5 제조예 8의 방법으로 얻은 폴리아믹산 바니시 100 중량부에, , 탄소간 이중 결합을 포함하는 (메트)아크릴레이트 화합물로 A-BPE-10 (신나카무라화학) 25 중량부와 Ebecryl3700(사이텍) 15 중량부, M300(미원상사) 3 중량부, 그리고 광중합 개시제로 Darocur TPO 1.2 중량부를 넣고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.
- 10 상기 감광성 수지 조성물을 PET 필름 위에 닥터블레이드를 이용하여 80 μ m으로 코팅한 후, 코팅물을 80 $^{\circ}$ C의 오븐에서 10분간 건조하여 38 μ m 두께의 드라이 필름을 제조하였다.

<실험예1: 실시예 및 비교예에 따른 드라이 필름의 성능 평가>

- 15 실시예1,2 및 비교예1,2에서 제조한 드라이 필름을 패턴이 형성된 2CCL 제품의 동박면 위에 두고, MEIKI 사의 MVLP-500 진공 라미네이터를 이용하여 70 $^{\circ}$ C에서 20초간 진공을 가하여, 40초간 0.6Mpa의 압력으로 진공 라미네이션을 진행하였다. 이를 400mJ/cm²의 광량으로 UV 조사하고, 1wt%의 탄산나트륨 수용액에서 1분간 분무 현상한 뒤, 160 $^{\circ}$ C의 질소 분위기 하의
- 20 오븐에서 90분간 경화한 뒤, 하기와 같은 방법으로 물성 평가를 진행하여, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

실험예1-1. 현상성 평가

- 25 실시예1,2 및 비교예1,2에서 제조된 시편을, 350 mJ/cm²으로 노광하고, 35 $^{\circ}$ C의 1wt%의 탄산나트륨 수용액으로 분무 현상한 뒤에 L/S=50 μ m/50 μ m 피치로 현상이 가능한지 확인하였다. 현상성 평가결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 현상이 가능한 경우 "○", 현상이 불가능한 경우 "X"로 표시하였다.

30 실험예 1-2. 납내열성 평가

288±5℃와 300±5℃인 납조에 드라이 필름면이 위로 가도록 하여 10초 동안 플로팅한 후, 드라이 필름의 이상여부(필름의 박리나 변형이 있는지)를 육안으로 관찰하였다. 온도별 납내열성 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 각각의 온도의 납조 안에서 육안으로 관찰되는 필름의 박리나 변형이 없는 경우, "○", 박리나 변성이 발생한 경우 "X"로 표시하였다.

실험예1-3. 강성(stiffness)

L/S=1mm/1mm 인 FCCL 패턴(구리배선 잔존율 50%) 위에 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이 필름을 진공 라미네이션 한 후에, 노광, 현상 및 경화하였다. 그리고, 둘레길이 10cm의 loop 형태로 만들어 loop 직경이 2cm 일 때의 힘을 UTM 만능시험기를 이용하여 측정하였다(N/m). 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

실험예 1-4. 내도금성

실시예1,2 및 비교예1,2에서 제조된 드라이 필름을 이용하여 무전해 니켈/금도금성을 실험하였으며, 무전해 니켈/금도금 후 액침투나 박리 등을 육안으로 관찰하였다. 그 결과, 무전해 니켈/금도금 후, 육안으로 관찰되는 액침투나 박리 등이 없는 경우 "OK"로, 무전해 니켈/금도금 후, 육안으로 관찰되는 액침투나 박리 등이 있는 경우, "NG"로 표시하여 표 1에 나타내었다.

실험예 1-5. 열팽창계수

실시예1,2 및 비교예1,2에서 제조된 드라이 필름을 이용하여 5mm*20mm의 strip 형태로 만든 뒤 TMA(Thermo-Mechanical Analysis)를 이용하여 Tg 이하(a1)와 Tg 이상(a2)에서의 열팽창계수를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1] 실험예 1-1 내지 1-5의 평가 결과

	현상성	납내열성		강성 (N/m)	내도금성	열팽창계수	
		288℃	300℃			a1	a2

실시예 1	○	○	○	3.6	OK	90	300
실시예 2	○	○	○	3.8	OK	92	240
비교예 1	○	○	X	3.5	NG	95	700
비교예 2	○	○	○	6.2	NG	78	685

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 다관능 지방족 아민을 첨가하여 제조된 폴리아믹산 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물로 제조된 드라이 필름의 경우, 현상성 및 납내열성이 우수할 뿐 아니라, 내도금성 및 고온 납내열성을 비롯한 물리적 특성이 우수하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 특히, 측정된 열팽창계수 값을 통해 알 수 있듯이, 실시예의 드라이 필름 시편의 경우, 고온에서의 수치 변화가 적게 나타나는 것을 알 수 있었다.

반면, 일반적인 폴리아믹산을 포함하는 감광성 수지 조성물로 제조된 비교예의 드라이 필름의 경우, 일정 수준 이상의 현상성을 나타낼 수는 있으나, 고온에서 납내열성이 충분하지 못하였다. 특히, 납조내열성을 높이기 위해 다관능 (메타)아크릴레이트를 과량으로 사용하는 경우 높은 강성 값을 나타내어 Stiffness값이 크고 (비교예2), 내도금성 결과 역시 프린트 배선판 또는 회로 기판 등의 적용 분야에 적용하기 적합하지 않다는 점이 확인되었다. 뿐만 아니라, 비교예의 드라이 필름은 고온에서의 열팽창계수의 수치 변화가 크게 나타나서, 프린트 배선판 또는 회로 기판 등의 분야에 적용시 드라이 필름 층의 박리(delamination) 현상이 나타날 수 있다.

<실험예2: 실시예 및 비교예에 따른 드라이 필름의 성능 평가>

실시예 3 내지 5 및 비교예 3,4에서 제조한 드라이 필름을 패턴이 형성된 2CCL 제품의 동박면 위에 두고, MEIKI 사의 MVLP-500 진공 라미네이터를 이용하여 70℃에서 20초간 진공을 가하여, 40초간 0.7Mpa의 압력으로 진공 라미네이션을 진행하였다. 이를 300mJ/cm²의 광량으로 UV 조사하고, 1wt%의 탄산나트륨 수용액에서 1분간 분무 현상한 뒤, 160℃의 질소 분위기 하의 오븐에서 90분간 경화한 뒤, 하기와 같은 방법으로 물성 평가를 진행하여, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

실험예 2-1. 현상성 평가

실시예 3 내지 5 및 비교예 3,4에서 제조된 시편을, 300 mJ/cm²으로 노광하고, 30℃의 1wt%의 탄산나트륨 수용액으로 분무 현상한 뒤에 L/S=50 μ m/50 μ m 피치로 현상이 가능한지 확인하였다. 현상성 평가결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 현상이 가능한 경우 "○", 현상이 불가능한 경우 "X"로 표시하였다.

실험예 2-2. 켈평가

제조된 시편을 10cm*10cm크기로 자른 뒤, 평평한 평면위에 두고, 모서리에 켈이 생기는지를 관찰하였다. 모서리가 5mm이하로 들리면 양호, 5mm이상의 높이로 들리면 불량으로 판정하였다.

실험예 2-3. 납내열성 평가

288 \pm 5℃인 납에 드라이 필름면이 위로 가도록 하여 10초 동안 플로팅한 후, 드라이 필름의 이상여부(필름의 박리나 변형이 있는지)를 육안으로 관찰하였다. 온도별 납내열성 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 각각의 온도의 납조 안에서 육안으로 관찰되는 필름의 박리나 변형이 있는 경우, "○", 현상이 불가능한 경우 "X"로 표시하였다.

실험예 2-4. 강성(stiffness)

L/S=1mm/1mm 인 FCCL 패턴(구리배선 잔존율 50%) 위에 상기 실시예 3 내지 5 및 비교예 3,4에서 제조된 드라이 필름을 진공 라미네이션 한 후에, 노광, 현상 및 경화하였다. 그리고, 둘레길이 10cm의 loop 형태로 만들어 loop 직경이 2cm 일 때의 힘을 UTM 만능시험기를 이용하여 측정하였다(N/m). 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

실험예 2-5. 내도금성

상기 실시예 3 내지 5 및 비교예 3,4에서 제조된 드라이 필름을 이용하여 무전해 니켈/금도금성을 실험하였으며, 무전해 니켈/금도금 후 액침투나 박리 등을 육안으로 관찰하였다. 그 결과, 무전해 니켈/금도금 후,

육안으로 관찰되는 액침투나 박리 등이 없는 경우 "OK"로, 무전해 니켈/금도금 후, 육안으로 관찰되는 액침투나 박리 등이 있는 경우, "NG"로 표시하여 표 1에 나타내었다.

5 **실험예 2-6. 굴곡성**

FCCL에 L/S=100 μ m/100 μ m의 굴곡성 실험용 패턴을 제작하고, 패턴위에
 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이 필름을 진공 라미네이션 한 후에,
 노광, 현상 및 경화하였다. 이 샘플을 이용하여 $\phi=0.38$ mm, 500g load,
 각도 270° 로 하여 MIT 굴곡성 테스트를 실시하여 그 결과를 하기의 표 1에
 10 나타내었다.

실험예 2-7. Ion migration

빛형으로 제작한 L/S = 50 μ m/50 μ m인 내절연성 test용 FCCL 쿠폰위에
 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이필름을 진공 라미네이션 한 후에,
 15 노광, 현상 및 경화하였다. 130°C, 85% RH로 유지되는 HAST chamber에
 5.5V의 전압을 걸고, 100시간동안 저항치의 변화를 관찰하였다. 100시간
 동안 저항치가 10⁶ Ω 이상을 유지한 샘플은 "OK", 중간에 저항치의 저하가
 일어나 저항치가 10⁶ Ω 이하가 되거나, 숏트가 일어나는 샘플에는 "NG" 로
 표시하였다.

20

[표 2] 실험예 2-1 내지 2-7의 평가 결과

	실시예3	실시예4	실시예5	비교예3	비교예4
현상성	○	○	○	○	X
컬	양호	양호	양호	불량	양호
납조내열성	○	○	○	○	X
Stiffness(N/m)	3.7	4.0	4.2	6.8	3.5
내도금성	OK	OK	OK	NG	NG
MIT 굴곡성	280	300	330	200	380
Ion migration	OK	OK	OK	OK	NG

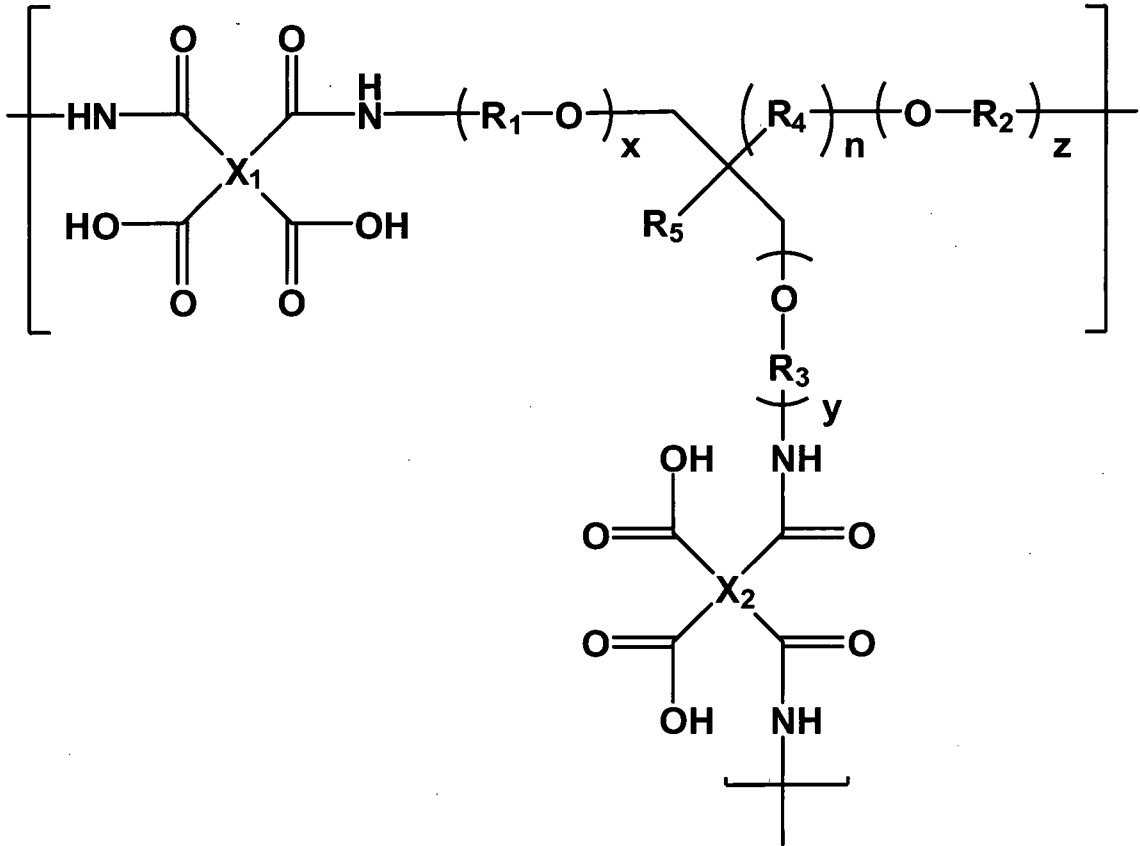
상기 표 2에 나타난 바와 같이, 다관능 지방족 아민 및 알킬렌옥사이드 디아민을 첨가하여 제조된 폴리아믹산 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물(실시예 3 내지 5)로 제조된 드라이 필름의 경우, 현상성 및 납내열성이 우수할 뿐 아니라 필름의 모서리에 결이 거의 발생하지 않았다는 점이 확인되었다. 그리고, 이러한 드라이 필름은 강성도 그리 높지 않고 굴곡 특성도 우수할 뿐만 아니라, 이동 영동 효과도 상대적으로 우수한 것으로 확인되었다.

반면, 비교예 3 및 4의 감광성 수지 조성물로 제조된 비교예의 드라이 필름의 경우, 실험예의 항목 중 일부 또는 대부분이 프린트 배선판 또는 회로 기판 등의 적용 분야에 적용하기 적합하지 않다는 점이 확인되었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식1의 반복 단위를 포함하는 폴리아미산:
[화학식1]



5

상기 화학식1에서,

X₁ 및 X₂ 은 서로 같거나 다를 수 있고, 각각 4가 유기기이고

R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고,

10 R₅ 는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,

x, y 및 z 는 각각 1 이상의 정수이고,

n은 0 이상의 정수이다.

【청구항 2】

15

제1항에 있어서,

상기 화학식1에서,

상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 각각 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기,

iso-프로플렌기, n-부틸렌기, iso-부틸렌기, n-펜틸렌기, iso-펜틸렌기 또는 neo-펜틸렌기이고,

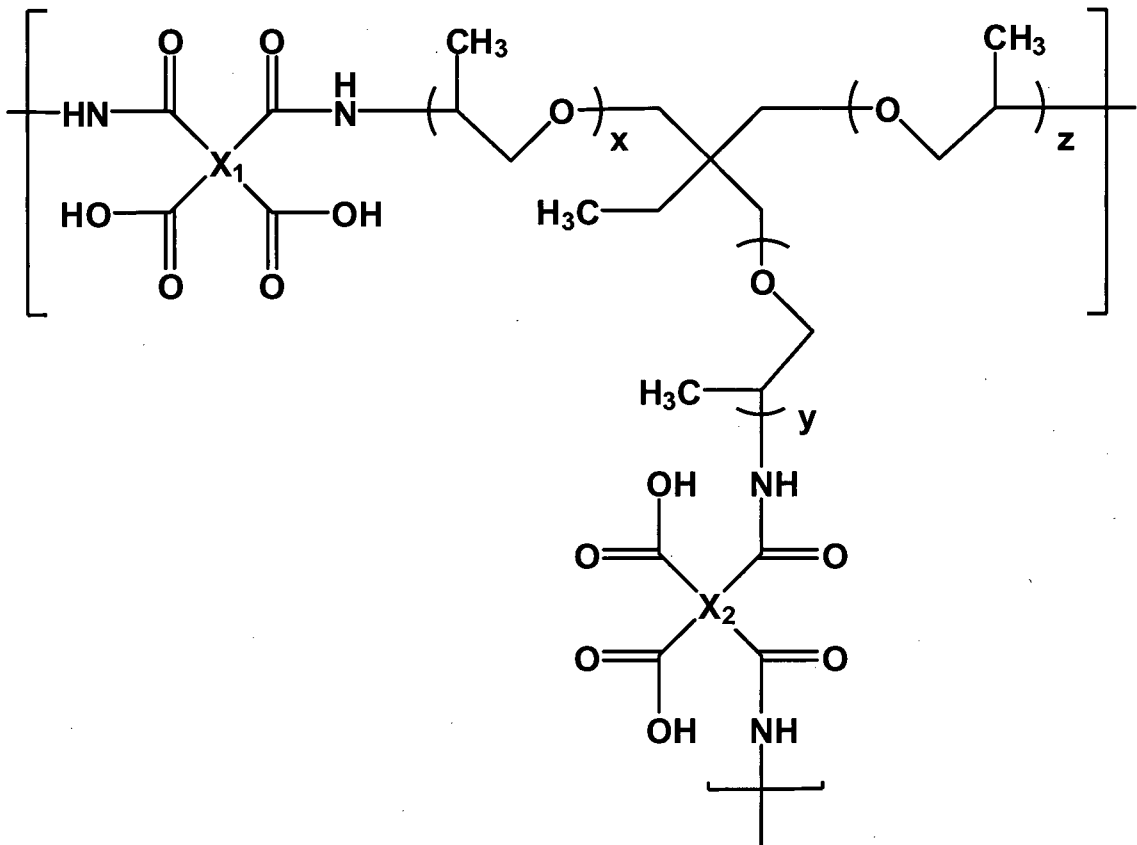
상기 x, y 및 z 는 각각 1 내지 30의 정수이고,
 상기 n은 0 내지 30의 정수인, 폴리아믹산.

5

【청구항 3】

제1항에 있어서,

하기 화학식2의 반복 단위를 포함하는 폴리아믹산:
 [화학식2]



10

상기 화학식2에서,

상기 X₁ 및 X₂ 은 서로 같거나 다를 수 있고, 각각 4가 유기기이고,
 상기 x, y 및 z 는 각각 1 내지 30의 정수이다.

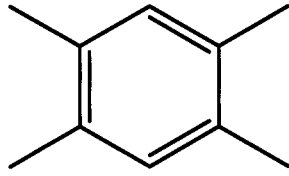
15 **【청구항 4】**

제1항에 있어서,

상기 X₁ 및 X₂는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 하기

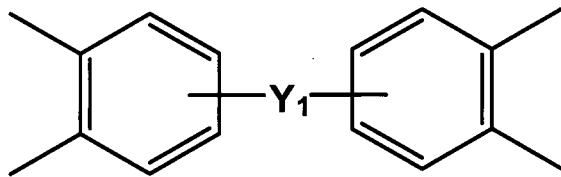
화학식 11 내지 24로 이루어진 군에서 선택된 하나의 4가 유기기인 폴리아믹산:

[화학식 11]



5

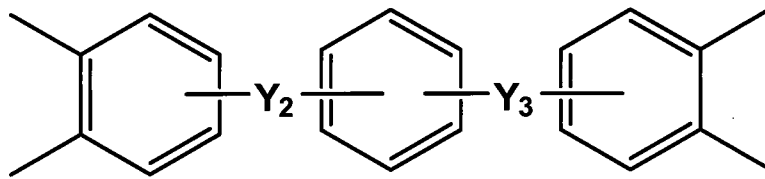
[화학식 12]



상기 화학식 12 에서, Y₁ 은 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CONH-, -COO-, -(CH₂)_{n1}-, -O(CH₂)_{n2}O-, 또는 -COO(CH₂)_{n3}OCO-이고, 상기 n1, n2 및 n3 는 각각 1 내지 10 의 정수이고,

10

[화학식 13]

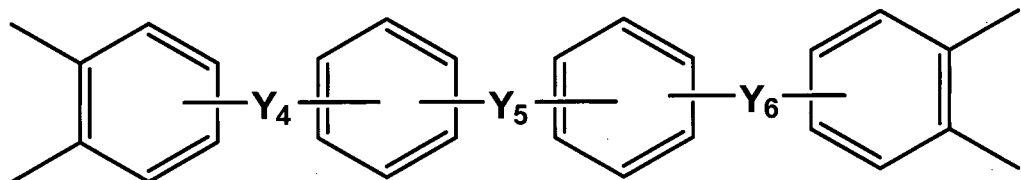


상기 화학식 13 에서, Y₂ 및 Y₃ 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CONH-, -COO-, -(CH₂)_{n1}-, -O(CH₂)_{n2}O-, 또는 -COO(CH₂)_{n3}OCO-이고, 상기 n1, n2 및 n3 는 각각

15

1 내지 10 의 정수이고,

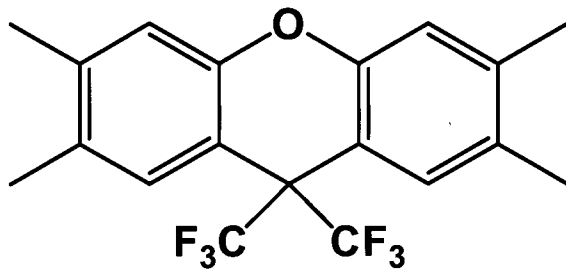
[화학식 14]



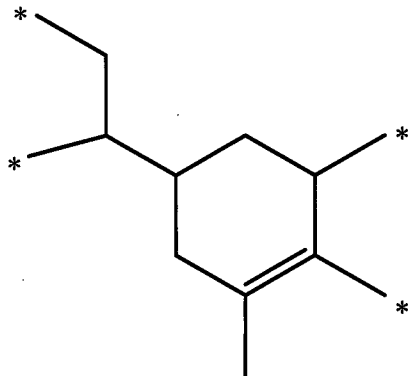
상기 화학식 14 에서, Y₄, Y₅ 및 Y₆ 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 각각 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CONH-, -COO-, -(CH₂)_{n1}-, -O(CH₂)_{n2}O-, 또는 -COO(CH₂)_{n3}OCO-이고, 상기 n1, n2 및 n3 는 각각 1 내지 10 의 정수이고,

20

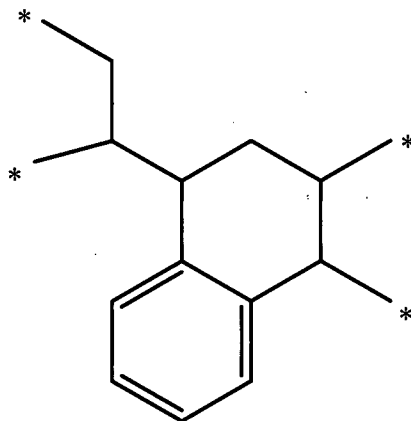
[화학식 15]



[화학식 16]

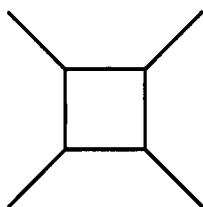


[화학식 17]

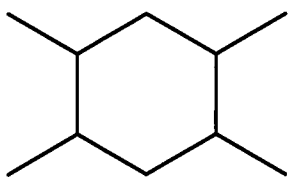


5

상기 화학식 16 및 17에서, *는 결합 지점이며,
[화학식 18]

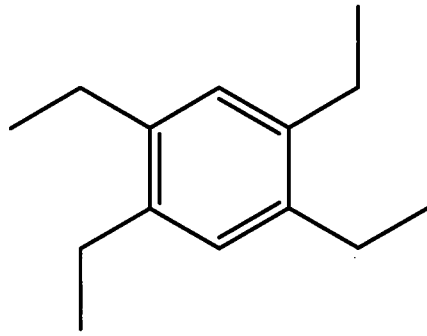


[화학식 19]

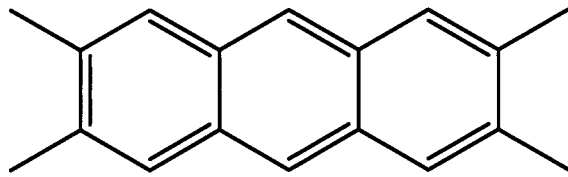


[화학식 20]

10

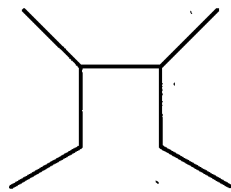


[화학식 21]

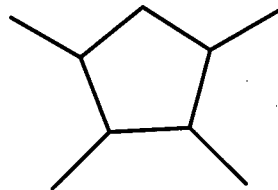


[화학식 22]

5

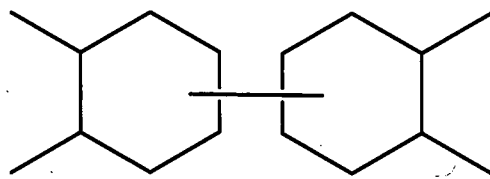


[화학식 23]

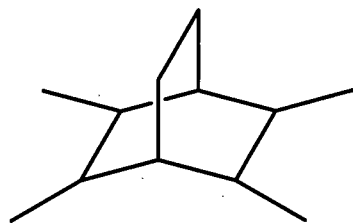


[화학식 24]

10



[화학식 25]



【청구항 5】

제1항에 있어서,

제1항에 있어서,
중량평균분자량이 5,000 내지 200,000인 폴리아믹산.

【청구항 9】

5 제1항의 폴리아믹산을 포함하는 고분자 수지; 광가교제; 유기 용매;
및 광중합 개시제를 포함하는 감광성 수지 조성물.

【청구항 10】

10 제 9항에 있어서,
상기 광가교제는 탄소간 이중결합을 포함하는 (메타)아크릴레이트계
화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물.

【청구항 11】

15 제 9항에 있어서,
상기 광중합 개시제는 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물,
트리아진계 화합물 및 옥심계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의
화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물

【청구항 12】

20 제 9항에 있어서,
상기 고분자 수지의 고형분 농도는 감광성 수지 조성물 중 총 중량에
대하여 20 내지 90 중량%인 감광성 수지 조성물.

【청구항 13】

25 제 9항에 있어서,
상기 고분자 수지 조성물 100 중량부에 대하여,
광가교제 5 내지 300중량부;
유기 용매 100 내지 700 중량부; 및
광중합 개시제 0.3 내지 10 중량부;를 포함하는 감광성 수지 조성물

30

【청구항 14】

제9항에 있어서,
 열가교제, 경화 촉진제, 광가교 증감제, 경화 촉진제, 인계 난연제,
 소포제, 레벨링제 및 젤 방지제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의
 5 첨가제를 더 포함하는 감광성 수지 조성물.

【청구항 15】

제9항의 감광성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 드라이 필름.

10 【청구항 16】

제15항에 있어서,
 회로 기판용 보호 필름, 회로 기판의 베이스 필름, 회로 기판의
 절연층, 반도체의 층간 절연막 또는 솔더 레지스트에 사용되는 드라이 필름.

15 【청구항 17】

제15항의 드라이 필름을 포함하는 회로기판.

【청구항 18】

제17항에 있어서,
 20 상기 회로기판은 다층 프린트 배선판, 가용성 회로기판 또는 연성
 회로기판인 회로기판.