

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024 년 7 월 25 일 (25.07.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/154992 A1

(51) 국제특허분류:

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/028 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

C08L 63/04 (2006.01)

H05K 3/28 (2006.01)

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/000272

(22) 국제출원일:

2024 년 1 월 5 일 (05.01.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0006862 2023 년 1 월 17 일 (17.01.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)

[KR/KR]; 06608 서울특별시 서초구 강남대로 587, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이복희 (LEE, Bok Hee); 15624 경기도 안산시

상록구 감골로 59 714동 302호, Gyeonggi-do (KR).

하명식 (HA, Myong Sik); 16909 경기도 용인시 기흥구

연원로42번길 2, 109동 402호, Gyeonggi-do (KR). 김윤기

(KIM, Yun Ki); 17094 경기도 용인시 기흥구 신정로

25, 106동 2704호, Gyeonggi-do (KR). 김대환 (KIM, Dae

Hwan); 16876 경기도 용인시 수지구 죽전로 267, 905동

1003호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 성암 (SUNGAM SUH INTER-

NATIONAL PATENT & LAW FIRM); 06252

서울특별시 강남구 역삼로 114, 9층, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,

TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의

역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,

UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

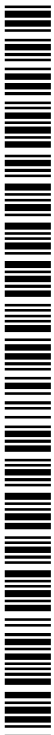
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 감광성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a photosensitive resin composition having excellent developability, resolution, and insulating properties to suppress a short circuit on a substrate.

(57) 요약서: 본 발명은 우수한 현상성, 해상성 및 절연 특성을 가져, 기판 상 쇼트 현상을 억제하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.



WO 2024/154992 A1

명세서

발명의 명칭: 감광성 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 우수한 현상성, 해상성 및 절연 특성을 제공하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 감광성 수지 조성물은 포토 리소그래피의 원리를 응용하여 다양한 형태의 미세 패턴을 형성할 수 있기 때문에, 전자 기기나 인쇄 회로 기판 상에 미세 회로 패턴을 형성하는데 다양한 형태로 활용되고 있다. 예를 들어, 인쇄 배선 기판 제조, 액정 표시판 제조 또는 인쇄 제판 등에 감광성 수지 조성물이 이용되고 있다.
- [4] 솔더 레지스트(Solder Resist)는 인쇄 회로 기판 보호재로서 솔더 형성 시 솔더가 불필요한 부위에 부착되는 것을 막고 솔더 브리지가 형성되지 않도록 하는 동시에, 도전부의 전기 절연성을 유지하는 목적으로 사용된다. 최근, 전자 기기의 소형화와 경량화에 따라, 패키지 및 인쇄 배선판의 고집적, 고밀도화가 가속화되면서 미세 회로 패턴에 대한 요구가 증가하고, 그에 따라 더 높은 신뢰성을 지니는 솔더 레지스트에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. 일례로, 특허 제10-1063048호는 카르복실기 함유 감광성 수지, 옥심 에스테르계 광중합 개시제, 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물 및 열경화성 성분을 포함하는 알칼리 현상형 솔더 레지스트를 개시하고 있다.
- [5] 종래의 솔더 레지스트는 감광성 수지로 주로 에폭시 아크릴레이트 변성 수지를 사용하였다. 상기 감광성 수지의 원료로 사용되는 에폭시 수지는 염소 성분을 많이 포함하는데, 염소 성분은 인쇄 회로 기판의 구리 이온의 마이그레이션을 가속화하고, 전류 인가에 의해 구리 이온이 구리로 환원되어 배선 간의 회로 쇼트 불량량을 유발하는 문제가 있다.
- [6] 이러한 문제를 해결하기 위해, 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 환상 카보네이트 화합물을 반응시키고, 상기 반응 생성물에 불포화 카르복실산을 반응시키고, 상기 반응 생성물에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는, 염소 이온을 포함하지 않는 카르복실기 함유 수지를 사용하는 기술이 제안되었다. 그러나, 상기 수지는 에폭시 수지를 출발 물질로 하는 카르복실기 함유 수지에 비해 도막의 강도와 광경화성이 열세해지는 문제가 있다.
- [7] 다관능 아크릴 모노머를 다량으로 사용하는 방안이 제안되기도 하였으나, 이 경우 도막 강도와 광경화성은 향상되나, 도막의 지축 건조성이 열세해지는 문제가 있다. 노광 시 건조 도막에 직접 네가티브 필름을 접촉하는 접촉 노광 방식에서, 건조 도막에 지축 건조성이 부족할 경우 도막에 눌림 자국이 발생하거나 네가티브 필름이 오염되는 문제가 있다. 한편, 반고형의 아크릴 모노머나 고점도

아크릴 모노머를 이용하여 택-프리성(tack-free)을 향상시키려는 시도가 있었으나, 이 경우, 건조 도막의 연화점이 향상되어 현상성이 저하되는 문제가 있다.

- [8] 따라서, 구리 마이그레이션을 억제하여 쇼트 불량을 방지하는 동시에, 필름 마크 자국에 대한 시인성 개선을 통해 양호한 보호 절연층을 형성할 수 있는 솔더 레지스트 조성물에 관한 수요가 증가되고 있다. 이에, 염소 함량이 낮아 절연 특성이 우수하고, 현상성이 우수한 동시에, 예비 건조 시 점착성이 남고, 접착 노광 시 도막이 눌림 자국이 발생하거나 네가티브 필름이 오염되는 것을 방지할 수 있는, 솔더 레지스트에 적용 가능한 감광성 수지 조성물이 요구된다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 우수한 현상성, 해상성 및 절연 특성을 가져, 기관 상 쇼트 현상을 억제하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 본 발명은 염소 함량이 30 ppm 이하인 카르복실산 함유 감광성 변성 수지, 광개시제, 에폭시 수지 및 충전재를 포함하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[13]

발명의 효과

- [14] 본 발명은 우수한 현상성, 해상성 및 절연 특성을 제공하는 감광성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 염소 이온 함량이 낮은 동시에, 도막 눌림 자국 발생이나 포토마스크의 오염이 적고, 전기 특성이 향상된 경화 도막을 제공한다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 솔더 레지스트로 적용 가능하며, 신뢰성이 우수하고, 구리 마이그레이션을 억제하여 쇼트 불량을 방지하는 동시에, 필름 마크 자국에 대한 시인성이 개선되어 양호한 보호 절연층을 형성할 수 있는 솔더 레지스트를 제공한다.

[15]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [16] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 그러나, 하기 내용에 의해서만 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 각 구성요소가 다양하게 변형되거나 선택적으로 혼용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [17] 본 발명은 감광성 수지 내 잔류하는 염소 함량을 30 ppm 이하로 제어함으로써, 구리 마이그레이션을 억제하여 쇼트 불량을 방지하는 동시에, 도막 눌림 자국 발생이나 포토마스크의 오염이 적고, 전기 특성이 향상된 경화 도막을 제공하고, 이를 적용한 솔더 레지스트에 우수한 현상성 및 해상성을 제공한다.

- [18] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 염소 함량이 30 ppm 이하인 카르복실산 함유 감광성 변성 수지, 광개시제, 에폭시 수지 및 충전제를 포함한다. 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 고유의 물성 및 특성을 저해하지 않은 선에서 필요에 따라 소수성 올리고머, 아크릴 모노머, 용제, 안료, 촉매, 이온 캐처, 분산제, 충전제 등 해당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [19] 본 명세서에서 사용된 “산가”와 같은 작용기가는 해당 기술분야에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 적정(titration)의 방법으로 측정할 수 있다. “중량평균분자량”은 해당 기술분야에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph) 방법으로 측정할 수 있다. “연화점”은 해당 기술분야에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 메틀러 토레도(Mettler Toledo)사의 적점 측정기(Dropping Point system calorimetry DP70)로 측정할 수 있다. “입자 크기(D_{50})”는 해당 기술분야에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 레이저 입도 분석기로 측정할 수 있다.
- [20]
- [21] 카르복실산 함유 감광성 변성 수지
- [22] 감광성 수지는 감광성 수지 조성물에 광경화성 및 현상성을 부여하는 역할을 한다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감광성 수지로 염소 함량이 30 ppm 이하, 예를 들어 10 ppm 이하인 카르복실산 함유 감광성 변성 수지를 포함한다. 염소 함량이 전술한 범위를 초과하는 경우, 인쇄 회로 기판의 구리 이온의 마이그레이션이 가속화되고, 전류 인가에 의해 구리 이온이 구리로 환원되어 배선 간의 회로 쇼트 불량을 유발하여, HAST(Highly Accelerated Stress Test) 특성이 열세해질 수 있다. 또한, 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지 내 염소 함량이 전술한 범위를 초과하는 경우 감광성 수지 조성물 제조 시 내 잔류하는 염소 함량을 저감시키기 위해 염소 이온을 제거하는 필터 공정이 추가되어 제조 공정이 복잡해질 수 있다.
- [23] 일 예로 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지는 산 및 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 변성한 아크릴레이트 수지일 수 있다. 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지는 아크릴레이트 수지를 산 변성한 후 이소시아네이트 화합물로 변성하여 제조하거나, 또는 아크릴레이트 수지를 이소시아네이트 화합물로 변성한 후 산 변성하여 제조할 수 있다. 산 및 이소시아네이트 화합물을 반응시켜 변성시킴으로써, 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지의 분자량을 기존의 감광성 수지에 비해 향상시킬 수 있고, 그 결과 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하여 솔더 레지스트 형성 시, 포토 마스크와의 지촉 건조성을 향상시켜 도막 늘림 자국(Film mark) 발생 현상을 줄일 수 있다.
- [24] 상기 아크릴레이트 수지는 크레졸 노볼락 아크릴레이트 수지, 페놀 노볼락 아크릴레이트 수지, 비스페놀 A 아크릴레이트 수지, 비스페놀 F 아크릴레이트 수지, 수소화 비스페놀 A 아크릴레이트 수지, 테트라브로모비스페놀 A 아크릴레이트 수지, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 일례로, 상기 카르복실산 함유 감

광성 변성 수지는 산 변성 크레졸 노볼락 아크릴레이트 수지를 이소시아네이트 화합물로 변성한 수지를 포함할 수 있다.

- [25] 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지의 제조 시, 출발 물질로 염소 이온이 미포함된 화합물을 사용하거나, 제조 과정 중 염소 이온이 포함된 화합물의 사용량을 제어함으로써 감광성 수지로 염소 이온 함량이 극소량으로 낮춘 수지를 사용하여, 이를 사용하여 반도체 패키지 제조 시, 형성된 솔더 레지스트층의 HAST 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 산 및 이소시아네이트 화합물을 추가로 반응시켜 변성시켜 기존의 감광성 수지에 비해 분자량을 상향시킨 카르복실산 함유 감광성 변성 수지를 사용함으로써, 솔더 레지스트의 도막 눌림 자국 발생이나 포토마스크의 오염을 줄이고, 전기 특성을 향상시킬 수 있다.
- [26] 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지는 알킬렌 옥사이드가 부가된 크레졸 노볼락 수지에 (메트)아크릴산을 반응시키는 단계, 상기 반응 생성물에 산무수물을 부가하는 단계, 및 상기 반응 생성물에 이소시아네이트를 부가하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [27] 제1 단계로, 알킬렌 옥사이드가 부가된 크레졸 노볼락 수지에 (메트)아크릴산을 반응시킨다. 알킬렌 옥사이드가 부가된 크레졸 노볼락 수지와 (메트)아크릴산은 1 : 0.3 내지 0.6 당량비로 반응시킬 수 있다. 알킬렌 옥사이드가 부가된 크레졸 노볼락 수지에 대한 (메트)아크릴산의 혼합비가 전술한 범위 미만인 경우 광경화성이 불충분할 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 현상성이 열세해질 수 있다.
- [28] 상기 반응은 90 내지 130 °C에서 진행될 수 있다. 상기 반응은 산 촉매 하에 진행될 수 있고, 산 촉매로는 메탄설폰산, p-톨루엔설폰산, 황산 등을 사용할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 반응은 용제 하에서 진행될 수 있고, 용제로는 톨루엔, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산 등을 사용할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [29] 제2 단계로, 제1 단계 반응 생성물에 산무수물을 부가한다. 산무수물로는 테트라하이드로무수프탈산, 무수프탈산, 숙신산 무수물, 헥사하이드로무수프탈산, 말레인산 무수물 등을 사용할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 제1 단계 반응 생성물의 수산기(고형분 기준)와 산무수물은 1 : 0.1 내지 1 당량비로 반응시킬 수 있다.
- [30] 제3 단계로, 제2 단계 반응 생성물에 이소시아네이트를 부가한다. 이소시아네이트로는 방향족 또는 환상 구조를 가진 이소시아네이트, 예를 들어 메틸렌디페닐 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 등을 사용할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 제2 단계 반응 생성물의 수산기(고형분 기준)와 이소시아네이트는 1 : 0.1 내지 0.9 당량비로 반응시킬 수 있다.
- [31] 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지로 중량평균분자량이 7,000 내지 60,000 g/mol, 예를 들어 8,000 내지 50,000 g/mol, 다른 예로 10,000 내지 20,000 g/mol인

것을 사용할 수 있다. 전술한 범위의 고분자량의 카르복실산 함유 감광성 변성 수지를 사용함으로써, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하여 성형된 솔더 레지스트 도막의 내부 밀도가 촘촘하게 형성되고, 그 결과 노광 시 포토 마스크에 의한 도막 눌림 자국 및 오염이 적은 택-프리(Tack-free)를 구현하고, 절연 신뢰성(HAST)과 도막 강도를 향상시킬 수 있다. 카르복실산 함유 감광성 변성 수지의 중량평균분자량이 전술한 범위 미만인 경우 도막 형성 시 바인딩 기능이 약하고, 현상 시 물리적 외력에 견딜 수 없어 택-프리성과 도막 강도가 불충분할 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 알칼리 현상액에 대한 현상성이 열세해지고, 흐름성이 저하되어 코팅막의 두께 저어나 균일성(uniformity) 저하되어 절연신뢰성이 악화될 수 있다.

[32] 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지로 연화점이 100 내지 130 °C인 것을 사용할 수 있다. 연화점이 전술한 범위 미만인 경우 지축 건조성을 향상시켜 필름 마크 현상을 억제하는 효과가 불충분할 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 유동성이 저하되어 현상성이 열세해질 수 있다.

[33] 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지로 산가가 50 내지 150 mgKOH/g인 것을 사용할 수 있다. 산가가 전술한 범위 미만인 경우 알칼리수에 대한 현상성이 낮아지고 기판에 잔사를 남길 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 노광부 표면까지 현상될 수 있다.

[34] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지를 20 내지 60 중량%, 예를 들어 30 내지 50 중량% 포함할 수 있다. 카르복실산 함유 감광성 변성 수지의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 감도, 현상성, 내열성, 내용제성 등의 물성이 저하될 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 저장 안정성이 저하되고, 흐름성이 나빠져 작업성이 저하될 수 있다.

[35]

[36] 광개시제

[37] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 광개시제를 포함한다. 광개시제는 광 노출 시 반응하여 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지의 반응을 개시하고, 광경화 반응을 촉진하여 감광성 수지 조성물의 경화성을 향상시키고, 그 결과 상기 감광성 수지 조성물로 형성된 도막의 표면뿐만 아니라 심부 경화성을 향상시켜 미세 패턴 형성성을 향상시키는 역할을 한다.

[38] 상기 광개시제는 벤조페논계 화합물, 벤조인알킬에테르계 화합물, 아세토펜계 화합물, 티옥산톤계 화합물, 알킬안트라퀴논계 화합물 및 아실포스핀옥시드계 화합물 등을 포함할 수 있다. 일례로, 상기 광개시제는 α -아미노 아세토펜계 화합물, 예를 들어 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노-페닐)-1-부타논(2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino-phenyl)-1-butanone), 2-메틸-1-[(4-메틸티오)페닐]-2-(4-모포리닐)-1-프로판올, 2-(4-메틸벤질)-2-(디메틸아미노)-1-(4-모포

리노페닐)부탄-1-온 등일 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[39] 다른 예로, 상기 광개시제는 감광성이 우수하여 소량의 UV로 활성화되는 옥심 에스터계 광개시제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 카바졸 옥심 에스터계, 플루오렌계 광개시제 등을 사용할 수 있다. 상기 옥심 에스터계 광개시제는 단독으로 또는 전술한 다른 광개시제와 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 옥심 에스터계 광개시제는 광개시제 총 중량을 기준으로, 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 0.05 내지 3 중량%, 예를 들어 0.1 내지 1 중량% 사용될 수 있다.

[40] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 광개시제를 1 내지 10 중량%, 예를 들어 1 내지 5 중량% 포함할 수 있다. 광개시제의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 광 노출 시 라디칼 개시 반응이 원활히 일어나지 않아 경화가 진행되기 어려워 도막 형성 및 패턴 형성이 저해될 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 광개시제의 라디칼과 이중 결합과의 반응 속도가 너무 빨라 경화 반응이 표면 또는 심부에서 균일하게 진행되기 어려워지거나, 고분자량 형성이 어려워져 도막 형성이 어려워질 수 있다.

[41]

[42] 에폭시 수지

[43] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 에폭시 수지를 포함한다. 에폭시 수지는 감광성 수지 조성물에 열경화성을 부여하는 역할을 한다.

[44] 상기 에폭시 수지로는 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르 및 그의 유도체 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르인 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수소화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 노블락 에폭시 수지, 페놀-노블락 에폭시 수지, 크레졸-노블락 에폭시 수지, N-글리시딜 에폭시 수지, 비스페놀 A형 노블락 에폭시 수지, 킬레이트형 에폭시 수지, 글리옥산 에폭시 수지, 아미노기 함유 에폭시 수지, 고무변성 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 페놀성 에폭시 수지, 규소 변성 에폭시 수지, ε- 카프로락톤 변성 에폭시 수지, 비스페놀 S 에폭시 수지, 디글리시딜 프탈레이트 수지, 헤테로 환상 에폭시 수지, 비페닐 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다.

[45] 상기 에폭시 수지로 2종 이상의 에폭시 수지를 혼합하여 사용할 수 있다. 일례로, 상기 에폭시 수지는 비스페놀형 에폭시 수지 및 비페닐 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 다른 예로, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A형 에폭시 수지 및 비페닐 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 상기 2종의 에폭시 수지를 혼용하는 경우, 비스페놀형 에폭시 수지로부터 우수한 부착성 및 내화학성 효과를 얻는 동시에, 비페닐 에폭시 수지로부터 내열성 및 열건조 조건 하에서의 열안정성을 보완하는 효과를 얻을 수 있다.

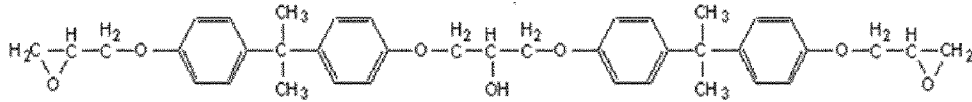
[46] 상기 비스페놀 A형 에폭시 수지로는 에폭시 당량이 200 내지 600 g/eq, 예를 들어 400 내지 550 g/eq이고, 연화점이 50 내지 100 °C이고, 중량평균분자량이 1,000 내지 5,000 g/mol, 예를 들어 1,000 내지 3,000 g/mol인 것을 사용할 수 있다. 비스

페놀 A형 에폭시 수지의 물성이 전술한 범위를 만족하는 경우, 우수한 부착성 및 내화학성이 발현될 수 있다.

[47] 일례로, 상기 비스페놀형 에폭시 수지는 비스페놀 A형 에폭시 수지로, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[48] [화학식 1]

[49]

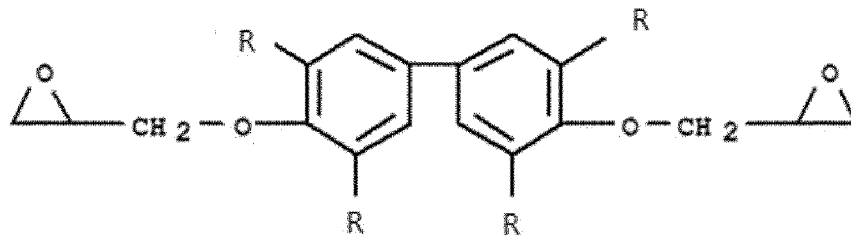


[50] 상기 비페닐 에폭시 수지로는 에폭시 당량이 100 내지 1,000 g/eq, 예를 들어 100 내지 300 g/eq이고, 연화점이 50 내지 150 °C이고, 중량평균분자량이 300 내지 20,000 g/mol, 예를 들어 300 내지 1,000 g/mol인 것을 사용할 수 있다. 비페닐 에폭시 수지의 물성이 전술한 범위를 만족하는 경우, 우수한 내열성 및 열안정성이 발현될 수 있다.

[51] 일례로, 상기 비페닐 에폭시 수지는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[52] [화학식 2]

[53]



[54] 상기 화학식 2에서, R은 탄소수 1 내지 5개의 알킬기이다.

[55] 상기 에폭시 수지는 지방족계 에폭시 수지, 천연물에서 유래한 지방산계 에폭시 수지, 폴리부타디엔계 에폭시 수지, 사이클로지방족계 에폭시 수지 등을 더 포함할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.

[56] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 에폭시 수지를 1 내지 30 중량%, 예를 들어 5 내지 20 중량% 포함할 수 있다. 에폭시 수지의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 경화 증진 효과가 불충분할 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 코팅 외관이 불량해지거나 코팅막의 강도가 약해질 수 있다.

[57]

[58] 충진재

[59] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 충진재를 포함한다. 충진재는 강도 등의 물성 향상을 위한 충진제로서, 해당 기술분야에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 황산바륨, 탈크, 실리카, 산화알루미늄, 수산화알루미늄 등의 무기 충진재; 실리콘, 우레탄, 폴리메틸메타아크릴레이트, 부타디엔 등의 유기 충진재; 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [60] 상기 충전재는 평균 입경(D_{50})이 $5\ \mu\text{m}$ 이하, 예를 들어 0.1 내지 $5\ \mu\text{m}$ 인 충전재를 포함할 수 있다. 평균 입경(D_{50})이 전술한 범위를 초과하는 경우 슬더 레지스트의 현상 면 부위에 존재하는 충전재로 인하여 요철이 발생할 수 있고, 전술한 범위 미만인 경우 분산성이 불량하고, 점성으로 인하여 코팅성이 저하될 수 있다.
- [61] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 충전재를 20 내지 40 중량%, 예를 들어 25 내지 35 중량% 포함할 수 있다. 충전재의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 강도 및 물리적 물성이 열세해질 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 해상도가 열세해질 수 있다.
- [62]
- [63] 소수성 올리고머
- [64] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 소수성 올리고머를 더 포함할 수 있다. 소수성 올리고머는 유연성과 내열 충격성을 부여하는 역할을 한다.
- [65] 상기 소수성 올리고머의 비제한적인 예로는 에폭시화 폴리부타디엔 수지, 고무 변성 에폭시 수지 등이 있는데, 이들은 단독으로 사용되거나 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [66] 상기 에폭시화 폴리부타디엔 수지로는 에폭시 당량이 50 내지 500 g/eq, 예를 들어 100 내지 300 g/eq인 것을 사용할 수 있다. 에폭시화 폴리부타디엔 수지의 에폭시 당량이 전술한 범위 미만인 경우 환경 신뢰성이 열세해질 수 있고, 현상 후 도막이 손상을 입을 수 있으며, 전술한 범위를 초과하는 경우 표면과 심부의 도막 경화 차이가 커 언더컷 불량이 초래될 수 있다.
- [67] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 소수성 올리고머를 1 내지 20 중량%, 예를 들어 1 내지 10 중량% 포함할 수 있다. 소수성 올리고머의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 현상성이 열세해질 수 있고, 현상 후 도막이 손상을 입을 수 있으며, 전술한 범위를 초과하는 경우 표면과 심부의 도막 경화 차이가 커 언더컷 불량 및 해상성 저하가 초래될 수 있다.
- [68]
- [69] 아크릴
- [70] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 아크릴 모노머, 아크릴 올리고머 또는 이들의 혼합물을 선택하여 더 포함할 수 있다. 아크릴 모노머 또는 올리고머는 광경화성을 부여하는 역할을 한다. 일 예로, 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 아크릴 모노머를 더 포함할 수 있다.
- [71] 상기 아크릴 모노머는 단관능 아크릴 모노머, 다관능 아크릴 모노머, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [72] 상기 단관능 아크릴 모노머로는 아크릴옥시에틸프탈레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 페녹시벤질아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

- [73] 상기 다관능 아크릴 모노머는 3관능 이상, 예를 들어 3 내지 6 관능의 (메타)아크릴레이트 모노머일 수 있다. 이 경우, 충분한 광경화성을 부여할 수 있다. 상기 아크릴 모노머의 관능기가 3관능기 미만일 경우 광경화가 충분히 일어나지 못해 심부 경화성이 저하되거나 HAST내성이 저하될 수 있다.
- [74] 상기 다관능 아크릴 모노머의 비제한적인 예로는 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트 등과 같은 3관능 (메타)아크릴레이트 모노머; 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트 등과 같은 4관능 (메타)아크릴레이트 모노머; 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트와 같은 디펜타에리트리톨 폴리(메타) 등과 같은 5관능 이상 (메타)아크릴레이트 모노머가 있는데, 이들은 단독으로 사용되거나 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 일 예로, 아크릴 모노머로 5관능 이상의 (메타)아크릴레이트 모노머를 사용할 수 있다.
- [75] 한편, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 물성을 저해하지 않는 한도 내에서 아크릴 올리고머를 더 포함할 수 있다. 상기 아크릴 올리고머로는 비스페놀 A 에폭시아크릴레이트, 지방족 우레탄 아크릴레이트, 방향족 우레탄 아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.
- [76] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 아크릴을 3 내지 30 중량%, 예를 들어 5 내지 20 중량% 포함할 수 있다. 아크릴의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 광경화성이 충분치 못하여 광조사 후 알칼리 현상에 의한 패턴 형성이 어려워질 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 도막의 지축 건조성이 저하되거나, 현상액인 알칼리 수용액에 대한 감광성 수지 조성물의 용해성이 저하되어 도막이 취약해질 수 있다.
- [77]
- [78] 첨가제
- [79] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 필요에 따라 유기 용제, 안료, 충전제 및 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [80] 유기 용제는 점도 조정을 위한 것으로, 해당 기술분야에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 일례로, 디프로필렌글리콜 모노에틸 에테르, 나프타 등을 사용할 수 있다.
- [81] 안료는 착색 효과를 부여하기 위한 것으로, 해당 기술분야에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 일례로, 아조계 안료, 프탈로시아닌계 안료 등을 사용할 수 있다.
- [82] 이 외에, 촉매, 이온 캐처, 분산제 등 해당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제가 사용될 수 있다. 촉매는 열경화 반응을 촉진시키기 위한 것으로, 해당 기술분야에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 일례로, 펄라민 등이 사용될 수 있다. 이온 캐처는 용출 이온을 제거하기 위한 것으로, 해당 기술분야에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 일례로, Al, Mg, Zr 계열 무기물 등

이 사용될 수 있다. 분산제는 충전제의 분산을 돕기 위한 것으로, 해당 기술분야에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

- [83] 이 외에도, 에폭시화 경화 반응 속도를 조절하기 위하여 페놀 수지가 사용될 수 있다. 페놀 수지는 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 예를 들어 1 내지 5 중량% 포함될 수 있다. 페놀 수지의 함량이 전술한 범위 미만인 경우 반응 속도의 향상이 미미할 수 있고, 전술한 범위를 초과하는 경우 현상 시간이 길어질 수 있다.

[84]

발명의 실시를 위한 형태

- [85] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[86]

[제조예 1: 감광성 수지 1]

- [87]
- [88] 알킬렌 옥사이드가 부가된 크레졸 노볼락 수지 450 g, 아크릴산 56 g, 메탄설폰산 15 g, 메틸하이드로퀴논 0.5g, 디부틸하이드록시톨루엔 1g, 톨루엔 450 g을 교반기, 온도계, 공기 취입관, 유수 분리 장치를 구비한 반응기에 투입하고, 공기를 불어 넣고 교반하면서 105-120 °C에서 반응에 의한 축합수를 유수 분리를 통해 분리하면서 8 시간 반응시켰다. 축합수는 총 20.5 g 생성되었다. 이후 50 °C로 냉각한 후, 반응 용액을 5 % NaOH 수용액으로 중화하고, 15 % NaCl 수용액으로 3 회 수세하였다. 이후 증발기로 톨루엔을 카비톨 아세테이트와 솔벤트 나프타로 치환하면서 증류 제거하여, 아크릴레이트 수지 용액을 제조하였다.

- [89] 제조된 아크릴레이트 수지 용액 500 g에 테트라하이드로무수프탈산 100 g, 트리페닐포스핀 2 g, 카비톨 아세테이트 50 g, 솔벤트 나프타 50 g을 투입하고, 공기를 불어넣으며 95-100 °C에서 8 시간 반응 후, IR에서 산무수물의 흡수 스펙트럼이 사라진 것을 확인한 후 냉각하였다.

- [90] 이후 상기 수지 450 g에 메틸렌디페닐 디이소시아네이트 8.5 g을 투입하고, 70 °C에서 5 시간 반응 후, IR에서 이소시아네이트기의 흡수 스펙트럼이 사라진 것을 확인한 후 반응을 종료하였다.

- [91] 제조된 감광성 수지 1의 고형분 산가는 84 mgKOH/g, 고형분 함량은 60 %, 중량평균분자량은 11,800 g/mol, Cl 함량은 30 ppm 이하였다.

[92]

[제조예 2: 감광성 수지 2]

- [93]
- [94] 메틸렌디페닐 디이소시아네이트의 양을 6 g으로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 제조된 감광성 수지 2의 고형분 산가는 84 mgKOH/g, 고형분 함량은 60 %, 중량평균분자량은 8,270 g/mol, Cl 함량은 30 ppm 이하였다.

[95]

[96] **[제조예 3: 감광성 수지 3]**

[97] 메틸렌디페닐 디이소시아네이트의 양을 10 g으로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 제조된 감광성 수지 3의 고형분 산가는 84 mgKOH/g, 고형분 함량은 60 %, 중량평균분자량은 47,500 g/mol, Cl 함량은 30 ppm 이하였다.

[98]

[99] **[제조예 4: 감광성 수지 4]**

[100] 메틸렌디페닐 디이소시아네이트 8.5 g 대신 헥사메틸렌 디이소시아네이트 5 g을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 제조된 감광성 수지 4의 고형분 산가는 84 mgKOH/g, 고형분 함량은 60 %, 중량평균분자량은 10,609 g/mol, Cl 함량은 30 ppm 이하였다.

[101]

[102] **[제조예 5: 감광성 수지 5]**

[103] 메틸렌디페닐 디이소시아네이트를 반응시키지 않은 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 제조된 감광성 수지 5의 고형분 산가는 84 mgKOH/g, 고형분 함량은 61 %, 중량평균분자량은 5,080 g/mol, Cl 함량은 30 ppm 이하였다.

[104]

[105] **[제조예 6: 감광성 수지 6]**

[106] 메틸렌디페닐 디이소시아네이트의 양을 12 g으로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 제조된 감광성 수지 6의 고형분 산가는 84 mgKOH/g, 고형분 함량은 60 %, 중량평균분자량은 61,620 g/mol, Cl 함량은 30 ppm 이하였다.

[107]

[108] **[제조예 7: 감광성 수지 7]**

[109] 에폭시 당량 215 g/eq의 크레졸 노볼락 에폭시 수지(YDCN-500-90P, 국도화학) 372 g, 아크릴산 138 g, 트리페닐포스핀 2 g, 카비톨아세테이트 175 g을 교반기, 온도계, 공기 취입관을 구비한 반응기에 투입하고, 공기를 불어 넣고 교반하면서 100-110 °C에서 12 시간 반응 후, 산가가 2 mgKOH/g 이하로 감소한 것을 확인한 후 냉각하였다. 이후 테트라히드로무수프탈산 138 g, 솔벤트나프타 175 g을 투입하고, 공기를 불어 넣으며 95-100 °C에서 8 시간 반응 후, IR에서 산무수물의 흡수 스펙트럼이 사라진 것을 확인한 후 냉각하였다.

[110] 제조된 감광성 수지 7의 고형분 산가는 77 mgKOH/g, 고형분 함량은 65 %, 중량평균분자량은 9,060 g/mol, Cl 함량은 291 ppm 이었다.

[111]

[112] **[실험예 1-10]**

[113] 하기 표 1, 2에 기재된 조성에 따라 각 성분을 혼합하여, 각 실험예의 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[114]

[115] [표1]

성분(중량%)	실험예 1	실험예 2	실험예 3	실험예 4	실험예 5
감광성 수지 1	41				
감광성 수지 2		41			
감광성 수지 3			41		
감광성 수지 4				41	
감광성 수지 5					
감광성 수지 6					
감광성 수지 7					41
에폭시 수지 1	5	5	5	5	5
에폭시 수지 2	3	3	3	3	3
아크릴 모노머 1	5	5	5	5	5
아크릴 모노머 2					
아크릴 올리고머					
소수성 올리고머	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
광개시제	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
반응 촉매	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
충진재	28	28	28	28	28
이온 캐처	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
안료 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
안료 2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
분산제	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
용제 1	4	4	4	4	4
용제 2	4	4	4	4	4
총합	100	100	100	100	100

[116] [표2]

성분(중량%)	실험예 6	실험예 7	실험예 8	실험예 9	실험예 10
감광성 수지 1					33
감광성 수지 2					
감광성 수지 3					
감광성 수지 4					
감광성 수지 5	41		41	41	
감광성 수지 6		41			
감광성 수지 7					8
에폭시 수지 1	5	5	5	5	5
에폭시 수지 2	3	3	3	3	3
아크릴 모노머 1	5	5			5
아크릴 모노머 2			5		
아크릴 올리고머				5	
소수성 올리고머	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
광개시제	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
변응 촉매	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
충진제	28	28	28	28	28
이온 캐처	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
안료 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
안료 2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
분산제	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
용제 1	4	4	4	4	4
용제 2	4	4	4	4	4
총합	100	100	100	100	100

- [117] 감광성 수지 1: 제조예 1의 감광성 수지 1
- [118] 감광성 수지 2: 제조예 2의 감광성 수지 2
- [119] 감광성 수지 3: 제조예 3의 감광성 수지 3
- [120] 감광성 수지 4: 제조예 4의 감광성 수지 4
- [121] 감광성 수지 5: 제조예 5의 감광성 수지 5
- [122] 감광성 수지 6: 제조예 6의 감광성 수지 6
- [123] 감광성 수지 7: 제조예 7의 감광성 수지 7
- [124] 에폭시 수지 1: 비스페놀 A형 에폭시 수지(Cas no. 25068-38-6, EEW 450-500 g/eq, Mw 2,000)
- [125] 에폭시 수지 2: 비페닐 에폭시 수지(Cas no. 89118-70-7, EEW 180 g/eq, Mw 354)
- [126] 광개시제: 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino-phenyl)-1-but anone(Irgacure 369)

- [127] 충전재: 황산바륨(D_{50} 0.3 μm)
- [128] 소수성 올리고머: 에폭시화 폴리부타디엔 수지(PB3600, EEW 193 g/eq)
- [129] 아크릴 모노머 1: DPHA(Dipentaerythritol hexa acrylate)
- [130] 아크릴 모노머 2: THEICTA(Tris (2-Hydroxyethyl) Isocyanurate tri acrylate)
- [131] 아크릴 올리고머: Aromatic hexafunctional acrylate(MW 1,700 g/mol, 점도(25 °C) 30,000 cps)
- [132] 반응 촉매: 펠라민
- [133] 이온 캐처: $\text{Mg}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_{16}\text{CO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 70% 및 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 30%의 혼합물
- [134] 분산제: BYK 2055
- [135] 안료 1: 아조계 안료
- [136] 안료 2: 프탈로시아닌계 안료
- [137] 용제 1: Dipropylene glycol monomethyl ether
- [138] 용제 2: Solvent naphtha

[139]

[140] **[물성 평가]**

- [141] 각 실험예에 따라 제조된 감광성 수지 조성물의 물성을 하기의 방법으로 측정
한 후, 그 결과를 하기 표 3, 4에 나타내었다.

[142]

[143] **감도**

- [144] 각 실험예에서 제조된 감광성 수지 조성물을 기판상에 스크린 인쇄법에 의해
도포하고, 80 °C에서 30 분 건조시키고 실온에서 냉각하였다. 건조된 코팅층 위에
감도 평가용 41단 step tablet을 압착시키고 고압 수은등이 탑재된 노광기를 통해
700 mJ/cm² 세기로 노광한 뒤 30 °C, 1 % 탄산나트륨 수용액으로 90 초 동안 현상
하고 수세하였다. 이 후 광택단에서 제일 큰 단을 관찰하여 감도 평가를 진행하
였다.

[145]

[146] **현상 시간**

- [147] 각 실험예에서 제조된 감광성 수지 조성물을 스크린 인쇄법으로 기판에 도포하
고, 80 °C에서 40 분 건조시키고 실온에서 냉각하였다. 이후 30 °C, 1 % 탄산나트
륨 수용액으로 현상하면서 잔사가 남지 않는 시간(현상 시간)을 측정하였다.

[148]

[149] **해상성**

- [150] 각 실험예에서 제조된 감광성 수지 조성물을 기판상에 스크린 인쇄법에 의해
도포하고, 80 °C에서 30 분 건조시키고 실온에서 냉각하였다. 이 기판에 패턴 마
스크용 필름을 압착시키고 고압 수은등이 탑재된 노광기를 통해 900 mJ/cm²로 노
광한 뒤, 30 °C, 1 % 탄산나트륨 수용액으로 90 초 동안 현상하고 수세하여 패턴
을 형성하였다. 원의 형태를 유지하고 있는 최소 오픈닝 사이즈(opening size)를
측정하였다.

[151]

[152] 언더컷

[153] 각 실험예에서 제조된 감광성 수지 조성물을 기판상에 스크린 인쇄법으로 도포하고, 80 °C에서 30 분 건조시키고 실온에서 냉각하였다. 건조된 기판에 SR Dam(폭 100 um)이 형성된 패턴 마스크용 필름을 압착시키고, 고압 수은등이 탑재된 노광기를 통해 900 mJ/cm² 세기로 노광한 후, 30 °C, 1 % 탄산나트륨 수용액에 90 초 동안 현상하고 수세하였다. 이후, 1 시간 동안 150 °C 열풍 오븐을 통해 열경화시킨 후, 고압 수은등이 탑재된 노광기를 통해 1,200 mJ/cm² 세기로 추가 노광시켰다. 상기의 방법으로 제조된 기판을 SR Dam(폭 100 um)이 형성된 부분을 가위로 절단하여 몰딩액으로 몰딩하고, Dam의 단면을 폴리싱 처리한 후, Microscope(X 500 배율)를 이용하여 총 10회 언더컷을 측정하여 그 평균값을 기록하였다.

[154]

[155] 도막 눌림성(Film mark)

[156] 각 실험예에서 제조된 감광성 수지 조성물을 기판상에 스크린 인쇄법에 의해 도포하고 80 °C에서 30 분 건조시키고 실온에서 냉각하였다. 상기 기판 일부에 패턴 마스크용 필름을 압착시키고 3 kg 추를 사용하여 1 분간 압력을 가한 후, 필름을 박리했을 때 필름의 들러붙음 상태를 하기 기준에 따라 평가하였다.

[157] ○: 필름 박리 시 저항이 없고, 도막에 흔적이 없음

[158] △: 필름 박리 시 약간의 저항이 있고, 도막에 필름 자국이 약간 있음

[159] X: 필름 박리 시 저항이 있고, 도막에 필름 자국이 있음

[160]

[161] HAST 내성

[162] 각 실험예의 수지 조성물을 전극(라인스페이스 30 um)이 형성된 BT 기판에 스크린 인쇄법으로 도포하고, 80 °C에서 30분 건조시키고 실온에서 냉각하였다. 건조된 기판에 고압 수은등이 탑재된 노광기를 통해 700 mJ/cm² 세기로 노광하고, 1 시간 동안 150 °C 열풍 오븐을 통해 열경화시킨 후, 고압 수은등이 탑재된 노광기를 통해 1,200 mJ/cm² 세기로 추가 노광시켰다. 상기 방법으로 제조된 기판에 온도 130 °C, 습도 85 %의 고온 고습 조건에서 전압 5 V를 인가하고, 168 시간 동안 HAST 평가를 진행하였다. 168 시간 경과 후, 절연 저항치를 측정하여, 하기 기준으로 평가하였다.

[163] ○: 10⁸ Ω 이상

[164] △: 10⁶ - 10⁸ Ω

[165] X: 10⁶ Ω 이하

[166]

[167] 구리 마이그레이션(Cu migration)

[168] HAST 내성 평가와 동일한 방법으로 평가 기판을 제조하였다. 고온 고습 조건 (130 °C, 습도 85 %)에서, 상기 평가 기판에 전압 5 V를 인가하고 168 시간 동안 HAST 평가를 진행하였다. 168 시간 경과 후 기판을 가위로 절단하고, 몰딩액으로 몰딩한 후 단면을 폴리싱 처리한 후, 현미경(X500 배율)을 이용하여 Cu 이온의 발생 정도를 확인하여 하기 기준으로 평가하였다.

[169] ○: Cu 이온 발생 없음

[170] △: Cu 이온 약간 발생

[171] X: Cu 이온 다량 발생

[172]

[173] [표3]

	실험예 1	실험예 2	실험예 3	실험예 4	실험예 5
수지 분자량	11,800	8,270	47,500	10,609	9,060
수지 CI 함량	≤30	≤30	≤30	≤30	291
감도	20단	19단	22단	19단	18단
현상 시간	75초	65초	86초	72초	90초
해상성	65μm	60μm	70μm	70μm	80μm
언더컷	4.9μm	5.2μm	4.1μm	5.0μm	9.8μm
도막눌림성	○	○	○	○	○
HAST 내성	○	○	○	○	X
Cu migration	○	○	○	○	X

[174] [표4]

	실험예 6	실험예 7	실험예 8	실험예 9	실험예 10
수지 분자량	5,080	58,620	5,080	5,080	10,299
수지 CI 함량	≤30	≤30	≤30	≤30	58
감도	16단	23단	17단	17단	20단
현상 시간	55초	120초	84초	71초	82초
해상성	60μm	90μm	70μm	80μm	70μm
언더컷	2.4μm	4.3μm	4.6μm	4.4μm	7.8μm
도막눌림성	X	○	△	X	○
HAST 내성	○	○	○	○	△
Cu migration	○	○	○	○	△

[175]

[176] 상기 표 3, 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실험예 1-4의 감광성 수지 조성물은 측정 항목 전반적으로 우수한 물성을 나타내었다. 반면, 염소 함량이 본 발명의 범위를 벗어나는 감광성 수지를 사용한 실험예 5, 10 및 본 발명의 분자량 범위를 벗어나는 감광성 수지를 사용한 실험예 6-9의 감광성 수지 조성물은 측정 항목 전반적으로 실험예 1-4에 비하여 열세한 물성을 나타내었다.

[177]

산업상 이용가능성

[178] 본 발명은 우수한 현상성, 해상성 및 절연 특성을 제공하는 감광성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 염소 이온 함량이 낮은 동시에, 도막 눌림 자국 발생이나 포토마스크의 오염이 적고, 전기 특성이 향상된 경화 도막을 제공한다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 솔더 레지스트로 적용 가능하며, 신뢰성이 우수하고, 구리 마이그레이션을 억제하여 쇼트 불량을 방지하는 동시에, 필름 마크 자국에 대한 시인성이 개선되어 양호한 보호 절연층을 형성할 수 있는 솔더 레지스트를 제공한다.

청구범위

- [청구항 1] 중량평균분자량이 7,000 내지 60,000 g/mol이고, 염소 함량이 30 ppm 이하인 카르복실산 함유 감광성 변성 수지, 광개시제, 에폭시 수지 및 충전제를 포함하고,
상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지는 산 및 이소시아네이트 화합물로 변성한 아크릴레이트 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지가 산 변성 크레졸 노블락 아크릴레이트 수지를 이소시아네이트 화합물로 변성한 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지가 알킬렌 옥사이드가 부가된 크레졸 노블락 수지에 (메트)아크릴산을 반응시키는 단계, 상기 반응 생성물에 산무수물을 부가하는 단계, 및 상기 반응 생성물에 이소시아네이트를 부가하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된 것인 감광성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지의 연화점이 100 내지 130 °C이고, 산가가 50 내지 150 mgKOH/g인 감광성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 카르복실산 함유 감광성 변성 수지 20 내지 60 중량%, 상기 광개시제 1 내지 10 중량%, 상기 에폭시 수지 1 내지 30 중량% 및 상기 충전제 20 내지 40 중량%를 포함하는 감광성 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/000272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/028**(2006.01)i; **C08L 33/14**(2006.01)i; **C08L 63/04**(2006.01)i; **H05K 3/28**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F 7/004(2006.01); C08F 2/48(2006.01); C08F 290/08(2006.01); C08F 290/14(2006.01); C08G 8/28(2006.01);
G03F 7/027(2006.01); G03F 7/028(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 감광성 변성 수지(photosensitive modified resin), 광개시제(photoinitiator), 에폭시 수지(epoxy resin), 충전재(filler), 알킬렌 옥사이드(alkylene oxide), 크레졸 노볼락 수지(cresol novolac resin), (메트)아크릴산((meth)acrylic acid), 산무수물(acid anhydride), 이소시아네이트(isocyanate), 염소(chlorine)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011-034124 A1 (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 24 March 2011 (2011-03-24) See paragraphs [0008], [0019], [0023], [0024], [0034], [0065], [0066], [0071], [0101] and [0130].	1,4,5
Y		2,3
Y	JP 2009-167245 A (DIC CORP.) 30 July 2009 (2009-07-30) See paragraphs [0039]-[0044].	2,3
A	JP 2005-037755 A (TAIYO INK MFG. CO., LTD. et al.) 10 February 2005 (2005-02-10) See entire document.	1-5
A	KR 10-2017-0104843 A (LG CHEM, LTD.) 18 September 2017 (2017-09-18) See entire document.	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2024

Date of mailing of the international search report

16 April 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/000272

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0100084 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 02 September 2015 (2015-09-02) See entire document.	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/000272

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2011-034124	A1	24 March 2011	JP	2011-065087	A	31 March 2011
				JP	2011-065088	A	31 March 2011
				JP	5422319	B2	19 February 2014
				KR	10-1464926	B1	25 November 2014
				KR	10-2012-0042999	A	03 May 2012
				KR	10-2014-0047165	A	21 April 2014
JP	2009-167245	A	30 July 2009	JP	5397651	B2	22 January 2014
JP	2005-037755	A	10 February 2005	None			
KR	10-2017-0104843	A	18 September 2017	KR	10-2053322	B1	06 December 2019
KR	10-2015-0100084	A	02 September 2015	CN	104865795	A	26 August 2015
				CN	104865795	B	31 May 2019
				KR	10-1656000	B1	08 September 2016
				TW	201533536	A	01 September 2015
				TW	I561921	B	11 December 2016
				US	2015-0241600	A1	27 August 2015
				US	9541675	B2	10 January 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/028(2006.01)i; C08L 33/14(2006.01)i; C08L 63/04(2006.01)i; H05K 3/28(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G03F 7/004(2006.01); C08F 2/48(2006.01); C08F 290/08(2006.01); C08F 290/14(2006.01); C08G 8/28(2006.01); G03F 7/027(2006.01); G03F 7/028(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 감광성 변성 수지(photosensitive modified resin), 광개시제(photoinitiator), 에폭시 수지(epoxy resin), 충전재(filler), 알킬렌 옥사이드(alkylene oxide), 크레졸 노볼락 수지(cresol novolac resin), (메트)아크릴산((meth)acrylic acid), 산무수물(acid anhydride), 이소시아네이트(isocyanate), 염소(chlorine)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	WO 2011-034124 A1 (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 2011.03.24 단락 [0008], [0019], [0023], [0024], [0034], [0065], [0066], [0071], [0101], [0130]	1,4,5 2,3
Y	JP 2009-167245 A (DIC CORP.) 2009.07.30 단락 [0039]-[0044]	2,3
A	JP 2005-037755 A (TAIYO INK MFG. CO., LTD. 등) 2005.02.10 전체 문헌	1-5
A	KR 10-2017-0104843 A (주식회사 엔지화학) 2017.09.18 전체 문헌	1-5
A	KR 10-2015-0100084 A (제일모직주식회사) 2015.09.02 전체 문헌	1-5
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년04월15일(15.04.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년04월16일(16.04.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2011-034124 A1	2011/03/24	JP 2011-065087 A	2011/03/31
		JP 2011-065088 A	2011/03/31
		JP 5422319 B2	2014/02/19
		KR 10-1464926 B1	2014/11/25
		KR 10-2012-0042999 A	2012/05/03
		KR 10-2014-0047165 A	2014/04/21
JP 2009-167245 A	2009/07/30	JP 5397651 B2	2014/01/22
JP 2005-037755 A	2005/02/10	없음	
KR 10-2017-0104843 A	2017/09/18	KR 10-2053322 B1	2019/12/06
KR 10-2015-0100084 A	2015/09/02	CN 104865795 A	2015/08/26
		CN 104865795 B	2019/05/31
		KR 10-1656000 B1	2016/09/08
		TW 201533536 A	2015/09/01
		TW I561921 B	2016/12/11
		US 2015-0241600 A1	2015/08/27
		US 9541675 B2	2017/01/10