



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2022-0136130  
(43) 공개일자 2022년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 63/00* (2006.01) *C08J 7/04* (2020.01)  
*C08L 33/00* (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C08L 63/00* (2013.01)  
*C08J 7/0427* (2022.01)  
 (21) 출원번호 10-2022-0033775  
 (22) 출원일자 2022년03월18일  
 심사청구일자 없음  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2021-061821 2021년03월31일 일본(JP)

(71) 출원인  
**다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤**  
 일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지  
 (72) 발명자  
**야나기다 노부유키**  
 일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤내  
**시라카와 켄이치**  
 일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김진환, 박지하, 김민철**

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **2액형 경화성 수지 조성물, 제품, 드라이 필름, 경화물, 및 프린트 배선판**

**(57) 요약**

본 발명의 과제는 A제 및 B제의 혼합 후의 분산성 및 인쇄성이 우수하면서 구리 비침 현상이 발생하지 않고, 수송시의 포장 형태(수납성)가 우수한 2액형 경화성 수지 조성물의 제공하는 것으로,

본 발명에 따른 2액형 경화성 수지 조성물은 카르복실기 함유 수지를 함유하는 A제와, 열경화성 성분을 함유하는 B제로 이루어지는 2액형 경화성 수지 조성물로서,

상기 A제의 25℃에서의 5rpm값의 점도가 50dPa·s 이상 200dPa·s 이하의 범위 내이고,

상기 B제의 25℃에서의 5rpm값의 점도가 100dPa·s 이상 300dPa·s 이하의 범위 내이며,

상기 A제와 B제의 혼합 후의 그라인드 케이지에서의 분산도가 20 $\mu$ m 이하이며,

상기 A제 및 상기 B제의 합계량에 대하여, 상기 A제의 혼합 비율이 75질량% 이상 100질량% 미만이고, 상기 B제의 혼합 비율이 0질량% 초과 25질량% 이하인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

*C08L 33/00* (2013.01)

*H05K 1/0313* (2013.01)

(72) 발명자

**키타무라 가즈야**

일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와  
900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤내

**아라이 야스아키**

일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와  
900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

카르복실기 함유 수지를 함유하는 A제와, 열경화성 성분을 함유하는 B제로 이루어지는 2액형 경화성 수지 조성물로서,

상기 A제의 25℃에서의 5rpm값의 점도가 50dPa·s 이상 200dPa·s 이하의 범위 내이고,

상기 B제의 25℃에서의 5rpm값의 점도가 100dPa·s 이상 300dPa·s 이하의 범위 내이며,

상기 A제와 B제의 혼합 후의 그라인트 케이지에서의 분산도가 20 $\mu$ m 이하이며,

상기 A제 및 상기 B제의 합계량에 대하여, 상기 A제의 혼합 비율이 75질량% 이상 100질량% 미만이고, 상기 B제의 혼합 비율이 0질량% 초과 25질량% 이하인 것을 특징으로 하는, 2액형 경화성 수지 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 A제와 B제의 혼합 후의 25℃에서의 5rpm값의 점도가 30dPa·s 이상 200dPa·s 이하의 범위 내인, 2액형 경화성 수지 조성물.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 A제보다도 상기 B제의 점도가 높고, 상기 A제의 25℃에서의 5rpm값의 점도와 상기 B제의 25℃에서의 5rpm값의 점도의 차가 0dPa·s 초과 250dPa·s 이하의 범위 내인, 2액형 경화성 수지 조성물.

#### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 열경화성 성분이 다관능 에폭시 화합물을 포함하는, 2액형 경화성 수지 조성물.

#### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 2액형 경화성 수지 조성물의 A제 및 B제가 별개의 용기에 충전된 제품으로서,

상기 A제 및 상기 B제 중 적어도 어느 한쪽이 봉지체에 충전된, 제품.

#### 청구항 6

제1 필름과, 상기 제1 필름 상에 형성된 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 2액형 경화성 수지 조성물의 건조 도막으로 이루어지는 수지층을 구비하는 것을 특징으로 하는, 드라이 필름.

#### 청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 2액형 경화성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는, 경화물.

#### 청구항 8

제 7 항에 기재된 경화물을 구비하는 것을 특징으로 하는, 프린트 배선판.

## 발명의 설명

### 기술분야

본 발명은 2액형 경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 2액형 경화성 수지 조성물이 용기에 충전된 제품에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 2액형 경화성 수지 조성물을 사용한 드라이 필름, 경화

[0001]

물 및 프린트 배선판에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0002] 현재, 대부분의 프린트 배선판의 솔더 레지스트에는 고정밀도, 고밀도화의 관점에서 노광 후, 현상함으로써 화상 형성하고, 가열 경화하여 도막을 형성하는 액상 알칼리 현상형 솔더 레지스트(경화성 수지 조성물)가 사용되고 있다. 이러한 경화성 수지 조성물로서는 보존 안정성의 관점에서, 1액형보다 2액형의 주목도가 높아지고 있다. 예를 들면, 카르복실기 함유 수지, 반응성 희석제 및 에폭시 화합물을 함유하는 광경화성·열경화성 수지 조성물에 있어서, 에폭시 수지는 적어도 상기 카르복실기 함유 수지 및 반응성 희석제가 배합된 조성물과는 다른 조성물에 배합되어, 적어도 2액계로 조성하는 것이 제안되어 있다(특허문헌 1 참조).
- [0003] 상기한 바와 같은 2액형 경화성 수지 조성물에 있어서는 사용 전에 2액을 혼합함으로써 사용된다. 혼합 후의 점도의 조절은 잉크 공급자가 출하 전에 조절을 실시하는 것이 된다. 최근에는, 부품 실장시에서의 수율 개선의 관점에서, 도막의 막 두께는 박막화되어 있다(예를 들면, 특허 문헌 2). 최근에는, 또한 박막에 있어서 엄밀한 막 두께 관리가 요구되게 되었다.
- [0004] 그러나, 2액형 경화성 수지 조성물 중에는, 다양한 요구 특성을 만족시키기 위해서 복수의 성분을 혼합하고 있으므로, 각 성분의 혼합 상태가 불충분한 경우에는 2액형 경화성 수지 조성물 중에서 농도 불균형이 일어나는 경우가 있었다. 그 때문에, 2액형 경화성 수지 조성물을 사용하여 기재 등에 도포한 건조 전의 도막의 막 두께에 편차가 생기고, 특히 박막시에는 예를 들면, 그 아래의 기판의 금속(구리) 배선이 불균일해져 비쳐 보이는 「구리 비침」에 의한 외관 불량 문제가 되는 경우가 있었다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2004/048434호  
(특허문헌 0002) 일본 공개 특허 제2004-264560호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0006] 2액형 경화성 수지 조성물에서는 카르복실기 함유 수지를 함유하는 A제와, 열경화성 성분을 함유하는 B제의 2액을 사용하는 경우가 많다. 이러한 2액형 경화성 수지 조성물을 경화시키는 경우, 카르복실기 함유 수지와 열경화성 성분의 가교 반응에 의해 가교 밀도가 향상됨으로써, 경화 도막의 균일성 내지 밀도가 향상되고, 솔더 레지스트로서의 효과가 얻어지고, 또한 구리 비침 현상도 억제할 수 있다. 그러나, A제 및 B제 중 적어도 어느 한쪽의 분산성이 나쁘면, A제와 B제의 혼합 후의 분산성이 나빠지는 경우가 있다. 그 결과, 구리 비침 현상이 발생할 우려가 있었다. 그래서, A제와 B제 양쪽의 분산성을 높이기 위한 연구의 일례로서, 비즈밀 분산을 들 수 있다. 비즈밀 분산을 위해서는 저점도화가 필요하다. 그러나, A제와 B제 모두 저점도화한 경우, 혼합 후 점도가 지나치게 낮아져 스크린 인쇄에 적합하지 않은 점도가 되는 경향이 있다. 또한, B제가 필러를 포함하고 고점도의 경우에는 혼합 후의 점도를 스크린 인쇄에 적합한 점도로 할 수 있지만, B제의 분산성이 나쁘므로 혼합 후의 분산성에 아직 개선의 여지가 있었다. 한편, 2액형 경화성 수지 조성물에 있어서는 주제와 경화제를 별도의 용기에 충전하여 수송되므로 포장 형태가 커져, 수송 비용이 상승하는 문제가 있어 개선의 여지가 있었다.
- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 A제 및 B제의 혼합 후의 분산성 및 인쇄성이 우수하면서, 구리 비침 현상이 발생하지 않고, 수송시의 포장 형태(수납성)가 우수한 2액형 경화성 수지 조성물을 제공하는 데에 있다. 또한, 본 발명의 목적은 상기 수지 조성물의 건조 도막으로 이루어지는 수지층을 갖는 드라이 필름, 상기 수지 조성물 또는 상기 드라이 필름의 수지층의 경화물, 및 상기 경화물을 갖는 프린트 배선판을 제공하는 데에 있다.

#### 과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 2액형 경화성 수지 조성물에 있어서, A제 및 B제의 점도 범위, 또한 A제와 B

제의 혼합 비율을 조정함으로써, A제 및 B제의 혼합 후의 분산성 및 인쇄성이 우수하면서, 구리 비침 현상이 발생하지 않고, 포장 형태를 작게 할 수 있어 수송 비용을 억제할 수 있는 2액형 경화성 수지 조성물이 얻어지는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 또한, 본 명세서에 있어서 혼합후란, 혼합 및 교반후를 말한다.

- [0009] 즉, 본 발명에 따른 2액형 경화성 수지 조성물은 카르복실기 함유 수지를 함유하는 A제와, 열경화성 성분을 함유하는 B제로 이루어지는 2액형 경화성 수지 조성물로,
- [0010] 상기 A제의 25℃에서의 5rpm값의 점도가 50dPa·s 이상 200dPa·s 이하의 범위 내이고,
- [0011] 상기 B제의 25℃에서의 5rpm값의 점도가 100dPa·s 이상 300dPa·s 이하의 범위 내이며,
- [0012] 상기 A제와 B제의 혼합 후의 그라인드 게이지에서의 분산도가 20 $\mu$ m 이하이며, 상기 A제 및 상기 B제의 합계량에 대하여, 상기 A제의 혼합 비율이 75질량% 이상 100질량% 미만이고, 상기 B제의 혼합 비율이 0질량% 초과 25질량% 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 형태에서는 상기 A제와 B제의 혼합 후의 25℃에서의 5rpm값의 점도가 30dPa·s 이상 200dPa·s 이하의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0014] 본 발명의 형태에서는 상기 A제보다 상기 B제의 점도가 높고, 상기 A제의 25℃에서의 5rpm값의 점도와 상기 B제의 25℃에서의 5rpm값의 점도의 차가 0dPa·s 초과 250dPa·s 이하의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0015] 본 발명의 형태에서는 상기 열경화성 성분이 다관능 에폭시 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0016] 본 발명의 다른 형태에 따른 제품은 상기 2액형 경화성 수지 조성물의 A제 및 B제가 별도의 용기에 충전되어 있고, 상기 A제 및 상기 B제 중 적어도 어느 한쪽이 봉지체에 충전된 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명의 다른 형태에 따른 드라이 필름은 제1 필름과, 상기 제1 필름 상에 형성된 상기 2액형 경화성 수지 조성물의 건조 도막으로 이루어지는 수지층을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 다른 형태에 따른 경화물은 상기 2액형 경화성 수지 조성물, 또는 상기 드라이 필름의 수지층을 경화시켜 얻어지는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 다른 형태에 따른 프린트 배선판은 상기 경화물을 구비하는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

- [0020] 본 발명에 의하면, A제 및 B제의 혼합 후의 분산성 및 인쇄성이 우수하면서, 구리 비침 현상이 발생하지 않고, 수송시의 포장 형태(수납성)가 우수한 2액형 경화성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 상기 수지 조성물의 건조 도막으로 이루어지는 수지층을 갖는 드라이 필름, 상기 수지 조성물 또는 상기 드라이 필름의 수지층의 경화물, 및 상기 경화물을 갖는 프린트 배선판을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0021] [2액형 경화성 수지 조성물]
- [0022] 본 발명에 따른 2액형 경화성 수지 조성물은 A제와, B제로 이루어진다. A제는 적어도 카르복실기 함유 수지를 함유하고, 하기의 점도를 만족하는 것이면 되고 광중합성 모노머, 광중합 개시제, 증감제, 열경화 촉매, 체질 안료, 착색제 등을 추가로 함유해도 된다. 또한, B제는 적어도 열경화성 성분을 함유하고, 하기의 점도를 만족하는 것이면 되고 유기 용제, 광중합성 모노머, 광중합 개시제, 열경화 촉매, 체질 안료 등을 추가로 함유해도 된다.
- [0023] A제의 25℃에서의 5rpm값의 점도는 50dPa·s 이상 200dPa·s 이하의 범위 내이고, 바람직하게는 70dPa·s 이상 150dPa·s 이하의 범위 내이며, 보다 바람직하게는 100dPa·s 이상 120dPa·s 이하의 범위 내이다. A제의 25℃에서의 5rpm값의 점도가 상기 수치 범위 내이면, 분산성을 향상시키고 그 결과, 구리 비침 현상이 없는 도막을 형성할 수 있다.
- [0024] B제의 25℃에 있어서의 5rpm값의 점도는 100dPa·s 이상 300dPa·s 이하의 범위 내이고, 바람직하게는 150dPa·s 이상 300dPa·s 이하의 범위 내이며, 보다 바람직하게는 200dPa·s 이상 300 dPa·s 이하의 범위 내이다. B제의 25℃에 있어서의 5rpm값의 점도가 상기 수치 범위 내이면, 분산성이 향상되고 그 결과, 구리 비침 현상이

없는 도막을 형성할 수 있다.

- [0025] 또한, 본 발명에서 점도는 JIS-Z8803:2011, 구체적으로는 JIS-Z8803:2011의 10 「원추-평판형 회전 점도계에 의한 점도 측정 방법」에 준거하여 원추-평판형 회전 점도계(콘·플레이트형)(도키 산교 가부시기가이샤 제조, TVE-33H, 로터 3°×R9.7)을 이용하여 25℃, 로터 회전 속도 5.0rpm의 조건하에서 측정한 30초값을 점도로 했다.
- [0026] A제 및 B제의 합계량에 대하여, A제의 혼합 비율은 75질량% 이상 100질량% 미만이고, 바람직하게는 77질량% 이상 97질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 80질량% 이상 95 질량% 이하이며, B제의 혼합 비율은 0질량% 초과 25 질량% 이하이고, 바람직하게는 3질량% 이상 23질량% 이하이고, 바람직하게는 5질량% 이상 20질량% 이하이다.
- [0027] A제와 B제의 혼합 후의 25℃에서의 5rpm값의 점도는 바람직하게는 30dPa·s 이상 200dPa·s 이하의 범위 내이고, 보다 바람직하게는 60dPa·s 이상 160dPa·s 이하의 범위 내이며, 보다 바람직하게는 90dPa·s 이상 130dPa·s 이하의 범위 내이다.
- [0028] A제와 B제의 혼합 비율이 상기 범위 내이면, B제의 체적 비율이 감소함으로써, 그 결과 포장성이 향상된다.
- [0029] A제 및 B제의 혼합후의 그라인드 게이지에 있어서의 분산도는 20 $\mu$ m 이하이고, 바람직하게는 15 $\mu$ m 이하이며, 보다 바람직하게는 10 $\mu$ m 이하이다. 분산도가 상기 수치 범위 이하이면, 특히 스크린 인쇄에서 구리 비침 현상이 없는 도막을 형성할 수 있다.
- [0030] 본 발명에서의 그라인드 게이지에서의 분산도는 JIS K 5600-2-5:1999에 준거하여 폭 90mm, 길이 240mm, 최대 깊이 50 $\mu$ m의 그라인드 게이지를 사용하여, 입상법에 의한 분산도를 측정하는 것으로 한다. 입상법은 구체적으로는 이하와 같다. 즉, 제품(측정하는 시료)에 현저한 반점(얼룩)이 나타나기 시작하는 점을 관찰한다. 특히, 흠을 따라 3mm 폭의 대(帶)에 5~10 개의 입자를 포함하는 점을 관찰한다. 현저한 반점이 나타나기 시작하는 점의 앞에, 드문드문 나타나는 반점은 무시한다.
- [0031] 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물은 B제의 25℃에서의 5rpm값의 점도는 A제보다 높고, A제와 B제의 25℃에서의 5rpm값의 점도의 차는 0dPa·s 초과 250dPa·s 이하의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. B제의 점도가 높은 점에서 충전시에 액 매달림이 생기기 어려워져 작업성, 생산성이 우수하다. 0dPa·s 초과 200dPa·s 이하의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 0dPa·s 초과 150dPa·s 이하의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.
- [0032] [제품]
- [0033] 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물은 A제 및 B제가 별개의 용기에 충전된 제품으로서 제공된다. A제 및 B제는 모두, 환경 보호 및 수송시의 포장 형태(수납성)의 관점에서 봉지체, 알루미늄박재 용기, 포장용 랩 필름재 용기, 시린지 등의 용기에 충전되어 이루어지는 것이 바람직하고, 그 중에서도 고점도의 B제는 봉지체에 충전되어 이루어지는 것이 보다 바람직하다. 봉지체로서는 파우치가 바람직하다. 재질로서는 예를 들면, 충전하는 측에는 폴리프로필렌, 외측에는 폴리에스테르(PET)라는 합성 수지나 알루미늄박을 적층 가공(라미네이트 가공)한 필름으로 이루어져 있는 것 등을 들 수 있다.
- [0034] 또한, A제 또는 B제의 용기로서 봉지체를 사용한 경우, 봉지체에 대한 A제 또는 B제의 점유 비율을 증가시킴으로써, 포장성이 더욱 우수한 2액형 경화성 수지 조성물을 제공할 수 있는 점에서 바람직하고, 봉지체는 작은 것이 보다 바람직하다. A제 또는 B제의 점유 비율로서는 50~100체적%인 것이 바람직하다.
- [0035] 이하, 본 발명에 따른 2액형 경화성 수지 조성물의 A제 및 B제를 구성하는 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0036] [A제를 구성하는 성분]
- [0037] [카르복실기 함유 수지]
- [0038] 카르복실기 함유 수지로서는 분자 중에 카르복실기를 갖고 있는 종래 공지 각종 수지를 사용할 수 있다. 2액형 경화성 수지 조성물이 카르복실기 함유 수지를 포함함으로써, 2액형 경화성 수지 조성물에 대하여 알칼리 현상성을 부여할 수 있다. 특히, 분자 중에 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 카르복실기 함유 광경성 수지가 광경화성이나 내현상성의 면에서 바람직하다. 에틸렌성 불포화 이중 결합은 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 이들의 유도체 유래인 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖지 않는 카르복실기 함유 수지만을 사용하는 경우, 조성물을 광경화성으로 하기 위해서는, 후술하는 분자 중에 복수의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물, 즉 광중합성 모노머를 병용할 필요가 있다. 카르복실기 함유 수지의 구체예로서는 이하와 같은 화합물(올리고머 및 폴리머 중 어느 것이어도 된다)을 들 수 있다.

- [0039] (1) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 저급 알킬(메트)아크릴레이트, 이소부틸렌 등의 불포화기 함유 화합물과의 공중합에 의해 얻어지는 카르복실기 함유 수지.
- [0040] (2) 지방족 디이소시아네이트, 분기 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트와, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 카르복실기 함유 디알코올 화합물 및 폴리카보네이트계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리올레핀계 폴리올, 아크릴계 폴리올, 비스페놀 A계 알킬렌옥사이드 부가체 디올, 페놀성 히드록실기 및 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물 등의 디올 화합물의 중부가반응에 의한 카르복실기 함유 우레탄 수지.
- [0041] (3) 디이소시아네이트와, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비자일레놀형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지 등의 2관능 에폭시 수지의 (메트)아크릴레이트 또는 그 부분 산무수물 변성물, 카르복실기 함유 디알코올 화합물 및 디올 화합물의 중부가반응에 의한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.
- [0042] (4) 상기 (2) 또는 (3)의 수지의 합성 중에, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 등의 분자 내에 하나의 수산기와 하나 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 가하고, 말단(메트)아크릴화된 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.
- [0043] (5) 상기 (2) 또는 (3)의 수지의 합성 중에, 이소포론디이소시아네이트와 펜타에리스리톨트리아크릴레이트의 등물 반응물 등, 분자 내에 하나의 이소시아네이트기와 하나 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 가하여 말단(메트)아크릴화한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.
- [0044] (6) 2관능 또는 그 이상의 다관능(고형)에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 반응시키고, 측쇄에 존재하는 수산기에 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0045] (7) 2관능 (고형)에폭시 수지의 수산기를 추가로 에피클로로히드린으로 에폭시화한 다관능 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 반응시키고, 생성된 수산기에 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0046] (8) 2관능 옥세탄 수지에 아디프산, 프탈산, 헥사히드로프탈산 등의 디카르복실산을 반응시키고, 생성된 1급의 수산기에 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산 등의 2염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지.
- [0047] (9) 1분자 중에 복수의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물에 p-히드록시페네틸알코올 등의 1분자 중에 적어도 1개의 알코올성 수산기와 1개의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, (메트)아크릴산 등의 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시키고, 얻어진 반응 생성물의 알코올성 수산기에 대하여 무수 말레산, 테트라히드로 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 아디프산 등의 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0048] (10) 1분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시켜, 얻어지는 반응 생성물에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0049] (11) 1분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 환상 카보네이트 화합물을 반응시켜 얻어지는 반응 생성물에 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시켜, 얻어지는 반응 생성물에 다염기산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0050] (12) 상기 (1) ~ (11)의 수지에 추가로 1분자 내에 하나의 에폭시기와 하나 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 부가하여 이루어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0051] 또한, 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트라는 것은 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 총칭하는 용어로, 다른 유사한 표현에 대해서도 동일하다.
- [0052] 본 발명에 사용할 수 있는 카르복실기 함유 수지는 상기 열거한 것에 한정되지 않는다. 또한, 상기 열거한 카르복실기 함유 수지는 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0053] 본 발명에서, 탄산나트륨 수용액 등의 약 알칼리 현상액을 사용할 때의 현상성과 레지스트 패턴의 묘화성을 고려하면, 카르복실기 함유 수지의 산가는 30~150mgKOH/g의 범위인 것이 바람직하고, 50~120mgKOH/g의 범위인 것이 보다 바람직하다. 카르복실기 함유 수지의 산가는 높을수록 현상성은 향상되지만, 현상액에 의한 노광부의

용해가 진행되므로, 노광부와 미노광부의 구별없이 현상액으로 용해 박리하는 경우가 있다.

- [0054] 카르복실기 함유 수지의 중량 평균 분자량은 수지 골격에 따라 다르지만, 일반적으로 2,000~150,000의 범위이고, 3,000~100,000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 2,000 이상인 카르복실기 함유 수지를 사용함으로써, 해상성이나 텍프리 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 중량 평균 분자량이 150,000 이하의 카르복실기 함유 수지를 사용함으로써 현상성이나 저장 안정성을 향상시킬 수 있다. 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정할 수 있다.
- [0055] A제 중의 카르복실기 함유 수지의 함유율은 목적으로 하는 A제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. A제 중의 카르복실기 함유 수지의 함유율은, 고형분 환산으로 A제 전량 중 바람직하게는 20~80질량%이고, 보다 바람직하게는 25~75질량%이다.
- [0056] [B제를 구성하는 성분]
- [0057] [열경화성 성분]
- [0058] 열경화성 성분으로서는 공지의 것을 모두 사용할 수 있다. 2액형 경화성 수지 조성물이 열경화성 성분을 포함함으로써, 경화 피막의 내열성을 향상시킬 수 있다. 열경화성 성분으로서는 예를 들면, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 멜라민 유도체, 벤조구아나민 유도체 등의 아미노 수지, 이소시아네이트 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물, 시클로카보네이트 화합물, 에폭시 화합물, 옥세탄 화합물, 에피설파이드 수지, 비스말레이미드, 카르보디이미드 등의 공지의 열경화성 성분을 사용할 수 있다. 특히 바람직한 것은, 분자 중에 복수의 환상 에테르기 또는 환상 티오에테르기(이하, 환상(티오)에테르기로 약기)를 갖는 열경화성 성분이다. 열경화성 성분은 1종을 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0059] 상기의 분자 중에 복수의 환상(티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분은, 분자 중에 3, 4 또는 5원고리의 환상(티오)에테르기를 복수 갖는 화합물이며, 예를 들면 분자 내에 복수의 에폭시기를 갖는 화합물, 즉 다관능 에폭시 화합물, 분자 내에 복수의 옥세타닐기를 갖는 화합물, 즉 다관능 옥세탄 화합물, 분자 내에 복수의 티오에테르기를 갖는 화합물, 즉 에피설파이드 수지 등을 들 수 있다. 특히 다관능성 에폭시 화합물이 바람직하다.
- [0060] 이러한 다관능 에폭시 화합물로서는 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A의 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0061] 시판되는 에폭시 수지로서는 예를 들면, 미츠비시 케미카르 가부시키가이샤 제조의 jER 828, 806, 807, YX8000, YX8034, 834, 닛테츠 케미카르 & 마테리아르 가부시키가이샤 제조의 YD-128, YDF-170, ZX-1059, ST-3000, DIC 가부시키가이샤 제조의 EPICLON 830, 835, 840, 850, N-730A, N-695, 및 닛폰 가야쿠 가부시키가이샤 제조의 RE-306 등을 들 수 있다.
- [0062] 다관능 옥세탄 화합물로서는 예를 들면, 비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르, 비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]에테르, 1,4-비스[(3-메틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세타닐메톡시)메틸]벤젠, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸아크릴레이트, (3-메틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트, (3-에틸-3-옥세타닐)메틸메타크릴레이트나 이들의 올리고머 또는 공중합체 등의 다관능 옥세탄류 외에, 옥세탄알코올과 노볼락 수지, 폴리(p-히드록시스티렌), 카르도형 비스페놀류, 캘릭스아렌류, 캘릭스레조르신아렌류, 또는 실세스퀴옥산 등의 수산기를 갖는 수지와와의 에테르화물 등을 들 수 있다. 그 밖에, 옥세탄 고리를 갖는 불포화 모노머와 알킬(메트)아크릴레이트의 공중합체 등도 들 수 있다.
- [0063] 분자 중에 복수의 환상 티오에테르기를 갖는 화합물로서는 비스페놀 A형 에피설파이드 수지 등을 들 수 있다. 또한, 동일한 합성 방법을 이용하여, 노볼락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 치환한 에피설파이드 수지 등도 사용할 수 있다.
- [0064] 멜라민 유도체, 벤조구아나민 유도체 등의 아미노 수지로서는 메틸올멜라민 화합물, 메틸올벤조구아나민 화합물, 메틸올글리콜우릴 화합물 및 메틸올우레아 화합물 등을 들 수 있다.
- [0065] 이소시아네이트 화합물로서는 폴리이소시아네이트 화합물을 배합할 수 있다. 폴리이소시아네이트 화합물로서는 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트, o-자일릴렌다이소시아네이트, m-자일릴렌다이소시아네이트 및 2,4-톨릴렌다이머 등의 방향족 폴리이소시아네이트; 테트라메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 메틸렌다이소시아네이트,



트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 4,4-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트) 및 이소포론다이소시아네이트 등의 지방족 폴리이소시아네이트; 비시클로헥탄트리이소시아네이트 등의 지환식 폴리이소시아네이트; 및 앞에서 언급한 이소시아네이트 화합물의 어덕트체, 뷰렛체 및 이소시아놀레이트체 등을 들 수 있다.

[0066] 블록 이소시아네이트 화합물로는 이소시아네이트 화합물과 이소시아네이트 블록체의 부가 반응 생성물을 사용할 수 있다. 이소시아네이트 블록체와 반응할 수 있는 이소시아네이트 화합물로는 예를 들면, 상술한 폴리이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다. 이소시아네이트 블록체로는 예를 들면, 페놀계 블록체; 락탐계 블록체; 황성 메틸렌계 블록체; 알코올계 블록체; 옥심계 블록체; 머캅탄계 블록체; 산 아미드계 블록체; 이미드계 블록체; 아민계 블록체; 이미다졸계 블록체; 이민계 블록체 등을 들 수 있다.

[0067] B제 중의 열경화성 성분의 함유율은, 목적으로 하는 B제의 점도에 따라 적절하게 설정할 수 있다. B제 중의 열경화성 성분의 함유율은, 고형분 환산으로 B제 전량 중 바람직하게는 20~100질량%이고, 보다 바람직하게는 25~100질량%이다.

[0068] [A제 및 B제 중 적어도 어느 1종에 함유되어 있어도 되는 성분]

[0069] [광중합 개시제]

[0070] 광중합 개시제는 카르복실기 함유 수지나 광중합성 모노머를 노광에 의해 반응시키기 위한 것이다. 광중합 개시제로는 공지된 것을 모두 사용할 수 있다. 광중합 개시제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0071] 광중합 개시제로는, 구체적으로는 예를 들면, 비스-(2,6-디클로로벤조일)페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디클로로벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-프로필페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디클로로벤조일)-1-나프틸포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등의 비스아실포스핀옥사이드류; 2,6-디메톡시벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,6-디클로로벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀산 메틸에스테르, 2-메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 피발로일페닐포스핀산 이소프로필에스테르, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드 등의 모노아실포스핀옥사이드류; 페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀산 에틸, 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤, 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]페닐}-2-메틸-프로판-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 등의 히드록시아세토페논류; 벤조인, 벤질, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인n-프로필에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인n-부틸에테르 등의 벤조인류; 벤조인알킬에테르류, 벤조페논, p-메틸벤조페논, 미힐러케톤, 메틸벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-비스디에틸아미노벤조페논 등의 벤조페논류; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로판온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄온-1,2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리노)페닐]-1-부탄온, N,N-디메틸아미노아세토페논 등의 아세토페논류; 티옥산톤, 2-에틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤 등의 티옥산톤류; 안트라퀴논; 클로로안트라퀴논, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 2-(디메틸아미노)에틸벤조에이트, p-디메틸벤조산 에틸에스테르 등의 벤조산 에스테르류; 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)-, 2-(0-벤조일옥심)], 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심) 등의 옥심에스테르류; 비스(n5-2, 4-시클로헥타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)티타늄, 비스(시클로펜타디엔-1-일)-비스[2,6-디플루오로-3-(2-(1-필-1-일)에틸)페닐]티타늄 등의 티타노센류; 페닐디설파이드 2-니트로플루오렌, 부티로인, 아노소인에틸에테르, 아조비스이소부티로니트릴, 테트라메틸티우람디설파이드 등을 들 수 있다.

[0072] α-아미노아세토페논계 광중합 개시제의 시판품으로는 IGM Resins사 제조의 Omirad 907, 369, 369E, 379 등을 들 수 있다. 또한, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제의 시판품으로는 IGM Resins사 제조의 Omirad TPO H, 819 등을 들 수 있다. 옥심에스테르계 광중합 개시제의 시판품으로는 BASF 차판 가부시키가이샤 제조의 Irgacure OXE01, OXE02, 가부시키가이샤 ADEKA 제조 N-1919, 아데카 아르쿠즈 NCI-831, NCI-831E, 창저우 강력전자 신재료사 제조 TR-PBG-304 등을 들 수 있다.

- [0073] 그 밖에 일본 공개 특허 제2004-359639호 공보, 일본 공개 특허 제2005-097141호 공보, 일본 공개 특허 제2005-220097호 공보, 일본 공개 특허 제2006-160634호 공보, 일본 공개 특허 제2008-094770호 공보, 일본 공표 특허 제2008-509967호 공보, 일본 공표 특허 제2009-040762호 공보, 일본 공개 특허 제2011-80036호 공보에 기재된 카르바졸옥심에스테르 화합물 등을 들 수 있다.
- [0074] A제 중의 광중합 개시제의 함유율은, 목적으로 하는 A제의 점도에 따라 적절하게 설정할 수 있다. A제 중에 광중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 A제 전량 중 바람직하게는 0질량% 초과 20질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.5~10질량%이다.
- [0075] 또한, B제 중에 광중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유율은 목적으로 하는 B제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. B제 중의 광중합 개시제의 함유율은 고형분 환산으로 B제 전량 중 바람직하게는 0질량% 초과 20질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.5~10질량%이다.
- [0076] 또한, 2액형 경화성 수지 조성물 중에 광중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 조성물 전량 중 바람직하게는 0질량% 초과 20질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.5~10질량%이다. 2액형 경화성 수지 조성물 중의 광중합 개시제의 함유율은 0질량% 초과인 경우, 2액형 경화성 수지 조성물의 광경화성이 양호해지고, 내약품성 등의 피막 특성도 양호해진다. 한편, 20질량% 이하인 경우, 레지스트막(경화 피막) 표면에서의 광 흡수가 양호해져, 심부 경화성이 저하되기 어렵다.
- [0077] 상기한 광중합 개시제와 병용하여, 광 개시 조제 또는 증감제를 사용해도 된다. 광 개시 조제 또는 증감제로서는 벤조인 화합물, 안트라퀴논 화합물, 티옥산톤 화합물, 케탈 화합물, 벤조페논 화합물, 3급 아민 화합물, 및 잔톤 화합물 등을 들 수 있다. 특히, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 4-이소프로필티옥산톤 등의 티옥산톤 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 티옥산톤 화합물이 포함됨으로써 심부 경화성을 향상시킬 수 있다. 이들 화합물은 광중합 개시제로서 사용할 수 있는 경우도 있지만, 광중합 개시제와 병용하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 광개시 조제 또는 증감제는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0078] 또한, 이들 광중합 개시제, 광 개시 조제, 및 증감제는 특정의 파장을 흡수하므로, 경우에 따라서는 감도가 낮아져, 자외선 흡수제로서 기능하는 경우가 있다. 그러나, 이들은 수지 조성물의 감도 향상만의 목적으로 사용되는 것은 아니다. 필요에 따라 특정 파장의 광을 흡수하게 하여 표면의 광 반응성을 높이고, 레지스트 패턴의 라인 형상 및 개구를 수직, 테이퍼 형상, 역테이퍼 형상으로 변화시키고와 함께, 라인폭이나 개구 직경의 정밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0079] [광중합성 모노머]
- [0080] 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물에는 광중합성 모노머를 배합할 수 있다. 광중합성 모노머는 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 모노머이다. 이러한 광중합성 모노머로서는, 예를 들어 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트류; 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 알킬렌옥사이드 유도체의 모노 또는 디(메트)아크릴레이트류; 헥산디올, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리스리톨, 트리스히드록시에틸이소시아놀레이트 등의 다가 알코올 또는 이들의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드 부가물의 다가(메트)아크릴레이트류; 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A의 폴리에톡시디(메트)아크릴레이트 등의 페놀류의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드 부가물의 (메트)아크릴레이트류; 글리세린디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아놀레이트 등의 글리시딜에테르의 (메트)아크릴레이트류; 및 멜라민(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 광중합성 모노머는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0081] A제 중의 광중합성 모노머의 함유율은, 목적으로 하는 A제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. A제 중에 광중합성 모노머를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 A제 전량 중 바람직하게는 0~30질량%이고, 보다 바람직하게는 5~20질량%이다.
- [0082] 또한, B제 중에 광중합성 모노머를 포함하는 경우, 그 함유율은 목적으로 하는 B제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. B제 중에 광중합성 모노머를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 조성물 전량 중 바람직하게는 0질량% 초과 30질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 5~20질량%이다.
- [0083] 또한, 2액형 경화성 수지 조성물 중에 광중합성 모노머를 포함하는 가교, 그 함유율은 고형분 환산으로 조성물

전량 중 바람직하게는 0질량% 초과 30질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 5 ~20질량%이다. 2액형 경화성 수지 조성물 중의 광중합성 모노머의 함유율은 0질량% 초과인 경우, 광경화성이 양호하고 활성 에너지선 조사 후의 알칼리 현상에 있어서 패턴 형성이 용이하다. 한편, 30질량% 이하인 경우, 할레이션이 발생하기 어려워 양호한 해상성이 얻어진다.

[0084] [열경화 촉매]

[0085] 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물에는 열경화 촉매를 배합할 수 있다. 열경화 촉매로는 예를 들어 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸 유도체; 디시안디아미드, 벤질디메틸아민, 4-(디메틸아미노)-N,N-디메틸벤질아민, 4-메톡시-N,N-디메틸벤질아민, 4-메틸-N,N-디메틸벤질아민 등의 아민 화합물, 아디프산 디히드라지드, 세바스산 디히드라지드 등의 히드라진 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어 시코쿠 가세이 고교 가부시카가이샤 제조의 2MZ-A, 2MZ-OK, 2PHZ, 2P4BHZ, 2P4MHZ(모두 이미다졸계 화합물의 상품명), 산아프로 가부시카가이샤 제조의 U-CAT 3513N(디메틸아민계 화합물의 상품명), DBU, DBN, U-CAT SA 102(모두 이환식 아미딘 화합물 및 그 염) 등을 들 수 있다. 특히, 이들에 한정되는 것은 아니고, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열경화 촉매, 또는 에폭시기 및 옥세타닐기 중 적어도 어느 1 종과 카르복실기의 반응을 촉진하는 것이면 되고, 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 상관없다.

[0086] 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 · 이소시아눌산 부가물, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-S-트리아진 · 이소시아눌산 부가물 등의 S-트리아진 유도체를 사용할 수도 있고, 바람직하게는 이들 밀착성 부여제로서도 기능하는 화합물을 열경화 촉매와 병용한다. 열경화 촉매는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0087] A제 중의 열경화 촉매의 함유율은, 목적으로 하는 A제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. A제 중에 열경화 촉매를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 A제 전량 중 바람직하게는 0질량% 초과 20질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 1~10질량%이다.

[0088] 또한, B제 중의 열경화 촉매의 함유율은, 목적으로 하는 B제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. B제 중에 열경화 촉매를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 B제 전량 중 바람직하게는 0질량% 초과 20질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 1~10질량%이다.

[0089] 또한, 2액형 경화성 수지 조성물 중에 열경화 촉매를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 조성물 전량 중 바람직하게는 0질량% 초과 20질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 1~10질량%이다. 2액형 경화성 수지 조성물 중의 열경화 촉매의 함유율은 0질량% 초과인 경우, 내열성이 우수하다. 한편, 20질량% 이하인 경우, 경시 안정성 향상으로 이어진다.

[0090] [착색제]

[0091] 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물에는 착색제를 배합할 수 있다. 착색제로서는 특별히 한정되지 않고, 적, 청, 녹색, 황 등의 공지의 착색제를 사용할 수 있고 안료, 염료, 색소 중 어느 것이어도 되지만, 환경 부하의 저감이나 인체에의 영향이 적은 관점에서 할로겐을 함유하지 않는 착색제인 것이 바람직하다.

[0092] 적색 착색제로서는 모노아조계, 디스아조계, 아조레이크계, 벤즈이미다졸론계, 페릴렌계, 디케토피롤로피롤계, 축합 아조계, 안트라퀴논계, 퀴나크리논계 등이 있고, 구체적으로는 이하와 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.

[0093] 모노아조계 적색 착색제로서는 Pigment Red 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 등을 들 수 있다. 또한, 디스아조계 적색 착색제로서는 Pigment Red 37, 38, 41 등을 들 수 있다. 또한, 모노아조레이크계 적색 착색제로서는 Pigment Red 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 등을 들 수 있다. 또한, 벤즈이미다졸론계 적색 착색제로서는 Pigment Red 171, 175, 176, 185, 208 등을 들 수 있다. 또한, 페릴렌계 적색 착색제로서는 Solvent Red 135, 179, Pigment Red 123, 149, 166, 178, 179, 190, 194, 224 등을 들 수 있다. 또한, 디케토피롤로피롤계 적색 착색제로서는, Pigment Red 254, 255, 264, 270, 272 등을 들 수 있다. 또한, 축합 아조계 적색 착색제로서는 Pigment Red 220, 144,

166, 214, 220, 221, 242 등을 들 수 있다. 또한, 안트라퀴논계 적색 착색제로서는 Pigment Red 168, 177, 216, Solvent Red 149, 150, 52, 207 등을 들 수 있다. 또한, 퀴나크리논계 적색 착색제로서는 Pigment Red 122, 202, 206, 207, 209 등을 들 수 있다.

[0094] 청색 착색제로는 프탈로시아닌계, 안트라퀴논계가 있고, 안료계는 피그먼트(Pigment)로 분류되어 있는 화합물을 들 수 있으며, 예를 들어 Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 60. 염료계로는 Solvent Blue 35, 63, 68, 70, 83, 87, 94, 97, 122, 136, 67, 70 등을 사용할 수 있다. 상기 이외에도 금속 치환 또는 무치환의 프탈로시아닌 화합물도 사용할 수 있다.

[0095] 황색 착색제로는 모노 아조계, 디스 아조계, 축합 아조계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 안트라퀴논계 등을 들 수 있고, 예를 들면 안트라퀴논계 황색 착색제로는 Solvent Yellow 163, Pigment Yellow 24, 108, 193, 147, 199, 202 등을 들 수 있다. 이소인돌리논계 황색 착색제로는 Pigment Yellow 110, 109, 139, 179, 185 등을 들 수 있다. 축합 아조계 황색 착색제로는 Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155, 166, 180 등을 들 수 있다. 벤즈이미다졸론계 황색 착색제로는 Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 175, 181 등을 들 수 있다. 또한, 모노 아조계 황색 착색제로는 Pigment Yellow 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 등을 들 수 있다. 또한, 디스 아조계 황색 착색제로는 Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 126, 127, 152, 170, 172, 174, 176, 188, 198 등을 들 수 있다.

[0096] 그 밖에 보라, 오렌지, 다색, 흑 등의 착색제를 가해도 된다. 구체적으로는 Pigment Black 1, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18, 20, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, Pigment Violet 19, 23, 29, 32, 36, 38, 42, Solvent Violet 13, 36, C.I. Pigment Orange 1, 5, 13, 14, 16, 17, 24, 34, 36, 38, 40, 43, 46, 49, 51, 61, 63, 64, 71, 73, Pigment Brown 23, 25, 카본 블랙 등을 들 수 있다.

[0097] A제 중의 착색제의 함유율은, 목적으로 하는 A제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. A제 중에 착색제를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 A제 전량 중 바람직하게는 0질량% 초과 10질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.2~5질량%이다.

[0098] B제 중의 착색제의 함유율은, 목적으로 하는 B제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. B제 중에 착색제를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 B제 전량 중 바람직하게는 0질량% 초과 10질량% 이하이다.

[0099] 또한, 2액형 경화성 수지 조성물 중에 착색제를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 조성물 전량 중 바람직하게는 0질량% 초과 10질량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0.2~5질량%이다.

[0100] [체질 안료]

[0101] 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물에는 체질 안료를 배합할 수 있다. 체질 안료로서는 예를 들면, 황산 바륨, 티탄산 바륨, 무정형 실리카, 결정성 실리카, 용융 실리카, 구상 실리카 등의 실리카, 탈크, 클레이, 노이부르크 규토 입자, 베마이트, 탄산 마그네슘, 탄산 칼슘, 산화티탄, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 질화규소, 질화알루미늄, 지르콘산 칼슘 등을 들 수 있다. 체질 안료는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 체질 안료를 함유시킴으로써 내열성을 향상시키거나, 도포시의 편차를 적게 할 수 있다.

[0102] A제 중의 체질 안료의 함유율은 목적으로 하는 A제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. A제 중에 체질 안료를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 A제 전량 중 바람직하게는 10~60질량%이며, 보다 바람직하게는 20~50질량%이다.

[0103] B제 중의 체질 안료의 함유율은 목적으로 하는 B제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. B제 중에 체질 안료를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 B제 전량 중 바람직하게는 0질량% 이상 70질량% 이하이다.

[0104] 또한, 2액형 경화성 수지 조성물 중의 체질 안료를 포함하는 경우, 그 함유율은 고형분 환산으로 조성물 전량 중 바람직하게는 5~70질량%이며, 보다 바람직하게는 10~50질량%이다.

[0105] [유기 용제]

[0106] 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물에는 조성물의 조제나, 기관이나 필름에 도포할 때의 점도 조정 등의 목적으로 유기 용제를 함유시킬 수 있다. 유기 용제로서는 메틸에틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류; 톨루엔, 자일렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 셀로솔브, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 카르비톨, 메틸카르비톨, 부틸카르비톨, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르,

디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜에테르류; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 락트산 부틸, 셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트, 카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 탄산 프로필렌 등의 에스테르류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소류; 석유 에테르, 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등, 공지 관용의 유기 용제를 사용할 수 있다. 이들 유기 용제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0107] A제 중의 유기 용제의 함유율은 목적으로 하는 A제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. A제 중에 유기 용제를 포함하는 경우, 그 함유율은 A제 전량 중 바람직하게는 10~50질량%이고, 보다 바람직하게는 20~40질량%이다.

[0108] B제 중의 유기 용제의 함유율은 목적으로 하는 B제의 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. B제 중에 유기 용제를 포함하는 경우, 그 함유율은 B제 전량 중 바람직하게는 1~60질량%이고, 보다 바람직하게는 5~50질량%이다.

[0109] 또한, 2액형 경화성 수지 조성물 중에 유기 용제를 포함하는 경우, 그 함유율은 조성물 전량 중 바람직하게는 10~50질량%이며, 보다 바람직하게는 20~40질량%이다.

[0110] [기타 첨가 성분]

[0111] 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물에는 필요에 따라 광개시 조제, 시아네이트 화합물, 엘라스토퍼, 머캅도 화합물, 우레탄화 촉매, 직소화제, 밀착 촉진제, 블록 공중합체, 연쇄 이동제, 중합 금지제, 동해(銅害) 방지제, 산화 방지제, 방청제, 미분 실리카, 유기 벤토나이트, 몬모릴로나이트 등의 중점제, 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및/또는 레벨링제, 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제, 포스핀산염, 인산 에스테르 유도체, 포스파젠 화합물 등의 인 화합물 등의 난연제 등의 성분을 배합할 수 있다. 이들은 전자 재료의 분야에서 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0112] [조제 방법]

[0113] 상기 A제 및 B제의 조제에는 각 성분을 칭량, 배합한 후, 교반기에서 예비 교반한다. 계속해서, 혼련기에서 각 성분을 분산시키고, 혼련을 실시함으로써 조제할 수 있다.

[0114] 상기의 혼련기로서는, 예를 들면 비즈밀, 볼밀, 샌드밀, 3분롤밀, 2분롤밀 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 분산성 향상의 점에서 비즈밀을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, A제의 조제에는 비즈밀을 사용하고, B제의 조제에는 3분롤밀을 사용함으로써, A제와 B제의 점도 및 이들의 점도차를 원하는 범위 내로 조정하기 쉬워진다. 비즈밀의 비즈의 종류나 회전수 등의 분산 조건은, 목적으로 하는 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다. 또한, 3분롤밀의 각 롤의 회전비 등의 분산 조건은, 목적으로 하는 점도에 따라 적절히 설정할 수 있다.

[0115] [용도]

[0116] 본 발명에 따른 2액형 경화성 수지 조성물은 솔더 레지스트나 커버레이, 층간 절연층 등의 프린트 배선판의 영구 피막으로서의 패턴층을 형성하기 위해 유용하고, 특히 솔더 레지스트의 형성에 유용하다. 또한, 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물은, 박막으로도 막 강도가 우수한 경화물을 형성할 수 있는 점에서, 박막화가 요구되는 프린트 배선판, 예를 들면 패키지 기관(반도체 패키지에 사용되는 프린트 배선판)에서의 패턴층의 형성에도 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물은, 플렉시블 프린트 배선판에도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0117] 또한, 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물은 경화막의 패턴층을 형성하는 용도뿐만 아니라, 패턴층을 형성하지 않는 용도, 예를 들면 몰드 용도(밀봉 용도)에 사용할 수 있다.

[0118] [드라이 필름]

[0119] 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물은 제1 필름과, 이 제1 필름 상에 형성된 상기 2액형 경화성 수지 조성물의 건조 도막으로 이루어지는 수지층을 구비한 드라이 필름의 형태로 할 수도 있다. 드라이 필름화시에는, 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물의 A제와 B제를 소정의 비율로 혼합, 교반한 상에서, 필요에 따라 상기 유기 용제로 희석하여 적절한 점도로 조정하고, 콤팩터, 블레이드 코터, 립 코터, 로드 코터, 스쿠즈 코터, 리버스 코터, 트랜스퍼 롤 코터, 그라비아 코터, 스프레이 코터 등으로 제1 필름 상에 균일한 두께로 도포하고, 통상 50~130℃의 온도에서 1~30분간 건조하여 막을 얻을 수 있다. 도포막 두께에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 건조 후의 막 두께로, 1~150 $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10~60 $\mu\text{m}$ 의 범위에서 적절히 선택된다.

[0120] 제1 필름으로서, 공지된 것이면 특별히 제한없이 사용할 수 있고, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴

리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르 필름, 폴리이미드 필름, 폴리이미드이미드 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리스티렌 필름 등의 열가소성 수지로 이루어지는 필름을 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 중에서도 내열성, 기계적 강도, 취급성 등의 관점에서 폴리에스테르 필름이 바람직하다. 또한, 이들 필름의 적층체를 제1 필름으로서 사용할 수도 있다.

[0121] 또한, 상기한 바와 같은 열가소성 수지 필름은, 기계적 강도 향상의 관점에서 1축 방향 또는 2축 방향으로 연신된 필름인 것이 바람직하다.

[0122] 제1 필름의 두께는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 10 $\mu$ m~150 $\mu$ m로 할 수 있다.

[0123] 제1 필름 상에 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물의 건조 도막으로 이루어지는 수지층을 형성한 후, 또한 수지층의 표면에 먼지가 부착되는 것을 방지하는 등의 목적으로, 수지층의 표면(제1 필름과 접하는 반대의 면)에 박리 가능한 제2 필름을 적층하는 것이 바람직하다. 박리 가능한 제2 필름으로서는, 예를 들어 폴리에틸렌 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 표면 처리한 종이 등을 사용할 수 있고, 제2 필름을 박리할 때에 수지층과 제1 필름의 접착력보다 수지층과 제2 필름의 접착력이 보다 작은 것이면 된다.

[0124] 제2 필름의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 10 $\mu$ m~150 $\mu$ m로 할 수 있다.

[0125] 드라이 필름을 사용하여 프린트 배선판 상에 경화 피막을 제작하는 데에는, 드라이 필름으로부터 제2 필름을 박리하고, 드라이 필름의 노출된 수지층을 회로 형성된 기체에 겹치고, 라미네이터 등을 사용하여 접합하여, 회로 형성된 기체 상에 수지층을 형성한다. 이어서, 형성된 수지층에 대하여 노광, 현상, 가열 경화하면, 경화 피막을 형성할 수 있다. 제1 필름은 노광 전 또는 노광 후 중 어느 것에서 박리해도 된다.

[0126] [경화물]

[0127] 본 발명의 경화물은, 상기 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물, 또는 상기 본 발명의 드라이 필름의 수지층을 경화하여 얻어지는 것이다. 본 발명의 경화물은 프린트 배선판이나 전자 부품 등에 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명의 경화물은 굴곡성이 우수한 것이므로, 특히 플렉시블 프린트 배선판에 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 경화물은 적외선 차폐성 및 경시 안정성에도 우수하다.

[0128] [프린트 배선판]

[0129] 본 발명의 프린트 배선판은 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물 또는 드라이 필름의 수지층으로부터 얻어지는 경화물을 갖는 것이다. 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법으로는 예를 들면, 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물을, 상기 유기 용제를 이용하여 도포 방법에 적합한 점도로 조정하고, 기체 상에 딥 코팅법, 플로우 코팅법, 롤 코팅법, 바 코터법, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법 등의 방법에 의해 도포한 후, 60~100 °C의 온도에서 조성물 중에 포함되는 유기 용제를 휘발 건조(가건조)시킴으로써 택프리의 수지층을 형성한다. 또한, 드라이 필름의 경우, 라미네이터 등에 의해 수지층이 기체와 접촉되도록 기체 상에 접합시킨 후, 제1 필름을 박리함으로써 기체 상에 수지층을 형성한다.

[0130] 상기 기체로서는 미리 구리 등에 의해 회로 형성된 프린트 배선판이나 플렉시블 프린트 배선판 외에 종이 페놀, 종이 에폭시, 유리포 에폭시, 유리 폴리이미드, 유리포/부직포 에폭시, 유리포/종이 에폭시, 합성 섬유 에폭시, 불소 수지·폴리에틸렌·폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌옥사이드·시아네이트 등을 이용한 고주파 회로용 동장 적층판 등의 재질을 사용한 것으로 모든 그레이드(FR-4 등)의 동장 적층판, 그 밖에 금속 기판, 폴리이미드 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼판 등을 들 수 있다.

[0131] 드라이 필름의 기체 상으로의 접합은 진공 라미네이터 등을 사용하여, 가압 및 가열하에서 실시하는 것이 바람직하다. 이러한 진공 라미네이터를 사용함으로써, 회로 형성된 기판을 사용한 경우에, 회로 기판 표면에 요철이 있어도, 드라이 필름이 회로 기판에 밀착되므로, 기포의 혼입이 없고, 또한 기판 표면의 오목부의 구멍 메움성도 향상된다. 가압 조건은 0.1~2.0MPa 정도인 것이 바람직하고, 또한 가열 조건은 40~120°C인 것이 바람직하다.

[0132] 본 발명의 2액형 경화성 수지 조성물을 도포한 후에 실시하는 휘발 건조는 열풍 순환식 건조로, IR로, 핫 플레이트, 컨벡션 오븐 등(증기에 의한 공기 가열 방식의 열원을 구비한 것을 이용하여 건조기 내의 열풍을 향류 접촉시키는 방법 및 노즐로부터 지지체에 분사하는 방식)을 이용하여 실시할 수 있다.

[0133] 기체 상에 수지층을 형성한 후, 소정의 패턴을 형성한 포토마스크를 통해 선택적으로 활성 에너지선에 의해 노

광하고, 미노광부를 희알칼리 수용액(예를 들면, 0.3~3질량% 탄산소다 수용액)에 의해 현상하여 경화물의 패턴을 형성한다. 드라이 필름의 경우에는 노광 후, 드라이 필름으로부터 제1 필름을 박리하여 현상을 실시함으로써, 기재 상에 패턴닝된 경화물을 형성한다. 또한, 특성을 손상시키지 않는 범위이면, 노광 전에 드라이 필름으로부터 제1 필름을 박리하고, 노출된 수지층을 노광 및 현상해도 된다.

- [0134] 또한, 경화물에 활성 에너지선을 조사 후에 가열 경화(예를 들면, 100~220℃), 또는 가열 경화 후에 활성 에너지선을 조사, 또는 가열 경화만으로 최종 마무리 경화(본 경화)시킴으로써 밀착성, 경도 등의 여러 특성이 우수한 경화막을 형성한다.
- [0135] 상기 활성 에너지선 조사에 사용되는 노광기로서는 고압 수은등 램프, 초고압 수은등 램프, 메탈 할라이드 램프, 수은 쇼트 아크 램프 등을 탑재하고, 350~450nm의 범위에서 자외선을 조사하는 장치이면 되고, 또한 직접 묘화 장치(예를 들어, 컴퓨터로부터의 CAD 데이터에 의해 직접 레이저로 화상을 묘화하는 레이저 다이렉트 이미징 장치)도 사용할 수 있다. 직묘기의 램프 광원 또는 레이저 광원으로서, 최대 파장이 350~450nm의 범위에 있는 것이어도 된다. 화상 형성을 위한 노광량은 막두께 등에 따라 다르지만, 일반적으로는 10~1000mJ/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 20~800mJ/cm<sup>2</sup>의 범위 내로 할 수 있다.
- [0136] 상기 현상 방법으로서의 딥핑법, 샤워법, 스프레이법, 브러시법 등에 따를 수 있고 현상액으로서의 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 인산 나트륨, 규산 나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.
- [0137] [실시예]
- [0138] 이하, 본 발명을 실시예를 이용하여 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에서 「부」 및 「%」라고 있는 것은, 특별히 언급이 없는 한 모두 질량 기준이다.
- [0139] (카르복실기 함유 수지 바니시 1의 합성)
- [0140] 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(DIC 가부시키가이샤 제조, EPICLON N-695, 에폭시 당량: 220) 220부를 교반기 및 환류 냉각기가 부착된 4구 플라스크에 넣고, 카르비톨 아세테이트 214부를 가하고 가열 용해하였다. 다음에, 중합금지제로서 하이드로퀴논 0.1부와, 반응 촉매로서 디메틸벤질아민 2.0부를 가하였다. 이 혼합물을 95 ~ 105℃로 가열하고 아크릴산 72부를 서서히 적하하여 16시간 반응시켰다. 이 반응 생성물을 80 ~ 90℃까지 냉각하고, 테트라히드로프탈산 무수물 106부를 가하고, 8시간 반응시키고 냉각한 후 취출하였다.
- [0141] 이렇게 하여 고형물 산가 100mgKOH/g, 고형분 65%, 중량 평균 분자량 Mw 약 3,500의 카르복실기 함유 수지 바니시1을 얻었다.
- [0142] (A제 및 B제의 조제)
- [0143] A제의 각 조성물에 대해서, 하기 표 1 중에 나타내는 배합에 따라 각 성분을 배합하고, 교반기에서 교반하였다. 이어서, 처방예 1의 조성물에 대해서는 비즈밀로 분산시키고 혼련하여 조제하였다. 또한, 처방예 2, 3, 6의 조성물에 대해서는 3분롤밀로 분산시키고 혼련하여 조제하였다.
- [0144] 또한, B제의 각 조성물에 대해서, 하기 표 2 중에 나타내는 배합에 따라 각 성분을 배합하고, 교반기에서 교반한 후, 처방예 4, 5, 7의 조성물에 대해 볼반의 교반 날개(회전수: 500rpm)를 사용하여 10분간 교반시켰다. 또한, 처방예 6의 조성물에 대해서는 3분롤밀로 분산시켜 혼련하였다.
- [0145] 상기의 비즈밀에 의한 분산은, 다음의 조건으로 실시하였다. 각 조성물을 1.0mm의 지르코니아 비즈를 비즈 충전율 85%의 회전 습식 분쇄기(블러 주식회사 제조)를 이용하여, 교반기(agitator) 회전수 1,000rpm으로 분산 처리를 실시하였다.
- [0146] 또한, 상기의 롤 밀에 의한 분산에 대해서는 각 조성물을, 가부시키가이샤 이노우에 세이사쿠쇼 제조 3분롤밀을 사용하여, 3개의 롤이 각각 1:3:9의 회전비, 360rpm의 롤 회전수로 분산 처리를 실시하였다.

표 1

A제 처방예	1	2	3
카르복실기함유 수지 <sup>※1</sup>	100	100	100
광중합성모노머 <sup>※2</sup>	20	20	20
광중합개시제 <sup>※3</sup>	10	10	10
증감제 <sup>※4</sup>	0.5	0.5	0.5
열경화촉매 <sup>※5</sup>	1	1	1
체질안료 <sup>※6</sup>	80	80	80
착색제 <sup>※7</sup>	1.2	1.2	1.2
용제 <sup>※8</sup>	76	64	64
희석제 <sup>※9</sup>	0	0	12
합계	288.7	276.7	288.7
분산방법	비즈밀	롤밀	롤밀
점도(dPa·s)	82	298	42
분산	15	25	25

[0147]

[0148]

표 1 중의 배합량은 질량부를 나타낸다.

[0149]

표 1 중의 각 성분의 상세한 내용은 이하와 같다.

[0150]

※1: 상기에서 합성한 카르복실기 함유 수지 바니시 1, 배합량은 고휘분 환산의 값

[0151]

※2: 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA, 닛폰가야쿠 가부시키키가이샤 제조)

[0152]

※3: 2-[4-(메틸티오)벤조일]-2-(4-모르폴리닐)프로판(IGM Resins 주식회사 제조, Omirad 907)

[0153]

※4: 2,4-디에틸티옥산톤(닛폰가야쿠 가부시키키가이샤 제조, KAYACURE DETX-S)

[0154]

※5: 디시안디아미드

[0155]

※6: 황산바륨(사카이 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 제조, B-30)

[0156]

※7: 적색 착색제(Paliogen Red K3580, BASF 자판 가부시키키가이샤 제조)

[0157]

※8: 디에틸렌글리콜모노에틸테르아세테이트

[0158]

※9: 디프로필렌글리콜메틸에테르

표 2

B제 처방예	4	5	6	7
열경화성 성분(고형) <sup>※10</sup>	36	24	36	36
열경화성 성분(액상) <sup>※11</sup>	0	12	0	0
체질안료 <sup>※12</sup>	0	0	60	0
용제 <sup>※13</sup>	18	8	25	24
합계	54	44	121	60
분산방법	교반	교반	롤밀	교반
점도(dPa·s)	280	224	180	40
분산	0	0	30	0

[0159]

[0160]

표 2 중의 배합량은 질량부를 나타낸다.

[0161]

표 2 중의 각 성분의 상세한 내용은 이하와 같다.

[0162]

※10: 크레졸노볼락형 에폭시 수지(닛폰가야쿠 가부시키키가이샤 제조 EOCN-1020)

[0163]

※11: 비스페놀 A형 에폭시 수지(DIC 가부시키키가이샤 제조, EPICLON 850-S)



- [0164] ※12 : 황산바륨(사카이 가가쿠 고교 가부시킴이샤 제조, B-30)
- [0165] ※13 : 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트
- [0166] (실시예 1~2, 비교예 1~4)
- [0167] (2액형 경화성 수지 조성물의 조제)
- [0168] 상기에서 조제한 A제와 B제를, 필요에 따라서, 점도가 표 3 중에 기재된 값이 되도록 유기 용제(카르비톨아세테이트)로 희석하여 조제하였다. 이어서, 점도 조정된 A제와 B제를 표 3 중에 기재된 혼합비(질량)로 혼합, 교반하여, 실시예 1~2 및 비교예 1~4의 2액형 경화성 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 2액형 경화성 수지 조성물에 대해서, 이하에 따라 평가를 실시하였다. 그 결과를, 하기의 표 3 중에 나타낸다. 또한, A제와 B제의 교반 방법으로서는 손에 의한 교반(5분간)으로 실시하였다.
- [0169] (점도)
- [0170] 상기에서 조제한 각 A제, 각 B제, 및 각 실시예 및 비교예의 2액형 경화성 수지 조성물을 0.2ml 채취하고, 콘·플레이트형 점도계(도키 산교사 제조 TV-33H)를 이용하여 25℃, 회전수 5rpm(전단 속도  $10^{-1}$ s)의 30초값의 점도를 측정하였다. 측정 결과를 표 3에 나타낸다. 상기 이외는 JIS-Z8803 : 2011의 10 「원추-평판형 회전 점도계에 의한 점도 측정 방법」에 준거하여 실시하였다.
- [0171] (분산성)
- [0172] 상기에서 얻어진 실시예 1~2 및 비교예 1~4의 2액형 경화성 수지 조성물(조정된 A제 및 B제와의 혼합 후의 상태)에 대해서, JIS K 5600-2-5:1999에 준거하여 폭 90mm, 길이 240mm, 최대 깊이 50 $\mu$ m의 그라인드 게이지를 이용하여 입상법에 의한 분산도를 측정하였다. 구체적으로는 측정하는 각 혼합물에 현저한 반점(얼룩)이 나타나기 시작하는 점을 관찰하였다. 특히, 홈을 따라 3mm 폭의 대(帶)에 5~10개의 입자를 포함하는 점을 관찰하였다. 현저한 반점이 나타나기 시작하는 점의 전에, 드문드문 나타나는 반점은 무시했다. 측정 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0173] (인쇄성)
- [0174] 상기에서 얻어진 실시예 1~실시예 2 및 비교예 1~비교예 4의 2액형 경화성 수지 조성물(조정된 A제 및 B제와의 혼합 후의 상태)에 대해, 표면을 버프를 연마한 35 $\mu$ m 두께의 300mm×150mm 동박 기판 상에, 경화 후 막 두께가 12 $\mu$ m가 되도록 180 메시의 폴리에스테르판(바이어스 유)을 이용하여 스크린 인쇄로 베타 인쇄하고, 그 인쇄 상태를 이하의 기준으로 평가하였다. 평가 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0175] ○ : 인쇄했을 때의 기판의 판 분리, 기판상의 인쇄한 잉크의 매달림성이 모두 양호.
- [0176] × : 인쇄했을 때의 기판의 판 분리, 기판상의 인쇄한 잉크의 매달림성 중 어느 것인가가 나쁨.
- [0177] (구리 비침 현상의 확인)
- [0178] 실시예 1~실시예 2 및 비교예 1~비교예 4의 2액형 경화성 수지 조성물(조정된 A제 및 B제와의 혼합 후의 상태)에 대해서, 표면을 버프를 연마한 35 $\mu$ m 두께의 300mm×150mm 동박 기판 상에, 경화 후 막 두께가 12 $\mu$ m가 되도록 180메시의 폴리에스테르판(바이어스 유)을 이용하여 스크린 인쇄로 베타 인쇄하고, 열풍 순환식 건조로(야마토 가가쿠 가부시킴이샤 제조 DF610)를 이용하여 150℃에서 60분간 경화하고, 옐로우 램프 아래, 실온에서 30분 방냉, 방치하여 평가 기판을 제작하였다. 제작한 평가 기판은 모두, 25℃ 50%RH의 환경하에서, 경화 도막의 표면에, 이소프로필 알코올(IPA)을 포함시킨 웨이스트를 얹고, 또한 그 위에 500g의 추를 얹어 1 분간 정치한 후, 웨이스트를 떼어내고, 웨이스트의 경화 도막과 접촉하고 있던 면에 수지층의 전부 또는 일부가 부착되어 있지 않은 상태인 것을 확인하였다.
- [0179] 그 후, 70mm×70mm의 범위 내에서 바탕(下地)의 구리가 보이고 있는 개소를 광학 현미경(50배)에 의해 확인하였다. 평가 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0180] ○ : 구리가 보이고 있는 개소가 확인되지 않았다.
- [0181] × : 구리가 보이고 있는 개소가 확인되었다.
- [0182] (포장성)

[0183] 수송시의 포장 형태(수납성)를 평가하기 위해, 본 평가를 실시하였다. A제, B제의 합계량이 1,000g이 되도록 각 실시예, 비교예의 A제, B제의 양을 각각 확인한 후, 각 양을 충전할 수 있는 최적의 용기를 선정하고, 280mm×360mm×300mm의 골판지 상자에 10세트 수납했다. 이러한 수납 상태를 포장성으로서 평가하였다. 평가는 이하의 기준으로 평가하였다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0184] ○: 여유를 갖고 수납할 수 있었다.

[0185] ×: 수납에 여유가 없거나, 또는 A제 및 B제 중 적어도 어느 1종을 수납할 수 없었다.

[0186] 또한, 표 3 중에 있는 용기는 이하의 용기를 나타낸다.

[0187] 봉지체: 파우치(재질: 알루미늄(본체(외관)), 내용량:약 300mL)

[0188] 플라스틱 용기: 흑 폴리에틸렌 용기, A제 용기 BHS-1200 흑(긴키 요우키 가부시키가이샤 제조, 재질: HDPE(본체), 내용량: 약 1,200mL) 및 B제 용기 BHS-300 흑(긴키 요우키 가부시키가이샤 제조, 재질: HDPE(본체), 내용량: 약 310mL)

표 3

	실시예		비교예			
	1	2	1	2	3	4
A제(처방예)	1	1	1	2	3	1
B제(처방예)	4	5	6	4	4	7
A제 점도(dPa·s)	82	82	82	298	42	82
B제 점도(dPa·s)	280	224	180	280	280	40
혼합후 점도(dPa·s)	79	88	72	222	39	32
혼합비(B제물(%))	20	13	30	20	16	17
혼합후 분산도	15	15	30	25	25	15
B제 점도-A제 점도	198	142	98	-18	238	-42
A제 용기	플라스틱용기	플라스틱용기	플라스틱용기	플라스틱용기	플라스틱용기	플라스틱용기
B제 용기	봉지체	봉지체	플라스틱용기	봉지체	봉지체	봉지체
인쇄성	○	○	○	×	×	×
구리비침현상의 확인	○	○	×	×	×	○
포장성	○	○	×	○	○	○

[0189]

[0190] 표 3으로부터 명백한 바와 같이, 실시예의 2액형 경화성 수지 조성물은 A제 및 B제의 혼합 후의 분산성 및 인쇄성이 우수하면서, 구리 비침 현상이 발생하지 않고, 수송시의 포장 형태(수납성)가 우수하다.