

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
G03F 7/033

(45) 공고일자 1993년08월26일  
(11) 공고번호 특1993-0008134

(21) 출원번호	특1990-0019268	(65) 공개번호	특1992-0010357
(22) 출원일자	1990년11월27일	(43) 공개일자	1992년06월26일
(71) 출원인	동양나이론주식회사     공정근 서울특별시 중구 서소문동 21-1동양폴리에스터주식회사     배도 서울특별시 중구 서소문동 21-1		
(72) 발명자	이창황 서울특별시 양천구 신정 2동 목동 APT 1413-303 윤호영 서울특별시 서초구 방배 1동 896-9		
(74) 대리인	김학제		

심사관 : 김성완 (책  
자공보 제3386호)

(54) 감광성 수지 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

감광성 수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 좀더 상세하게는, 광경화막의 강도가 우수하며, 현상공정 중에서 현상속도가 빠르며, 현상조건이 변하더라도 현상시간 및 현상정도가 크게 변하지 않아 감광성 수지 적층체를 제조하기 위해서 제공되는 생산성 및 신뢰성이 우수한 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

감광성 수지 조성물은 평판 인쇄판, 수지凸판, 인쇄회로 기판 등의 제조시 화상 형성재료로 사용될뿐만 아니라, 도료, 접착제를 제조하는경우에도 유용하다. 일반적으로 인쇄회로 기판 제조시 내식막을 형성하는 방법은 크게 두가지로 대별되는데 그 방법으로서, 실크 스크린(Silk Screen)법에 의해 동박적층판(Copper Clad Laminate)의 상부에 인쇄하는 방법과 폴리에스터 필름층 및 광중합성수지층, 보호필름층으로 형성된 적층체로부터 보호필름층을 벗겨낸 다음 동박적층판 위에, 상기 보호 필름층을 제거한 적층체의 광중합성 수지층을 적층시킨 후, 자외선에 의해 화상을 형성시키고 이어서 현상액을 이용하여 미반응 부분을 제거하므로써 내식막을 형성하는 방법이 있다.

내식막이 형성된 기판을 에칭(Etching) 및 도금(Plating)에 의해 인쇄회로 기판의 회로를 형성한 후 내식막을 벗겨낸다. 감광성 필름을 사용할 경우 작업성 및 신뢰성 향상은 현상공정중에서 결정되는데 특히 현상시간이 빨라야 하며, 미반응 부분은 완전히 제거되고 경화막은 우수한 강도를 보유하는 현상특성을 나타내어야 한다.

종래의 경우, 감광성 수지 조성물의 구성 물질중 광중합성물질로서는 말단 에틸렌성 불포화기를 적어도 1개 이상 가지는 화합물, 예를 들어, 트리메틸 프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸 프로판디메틸아크릴레이트, 펜타에리트릴 트리아크릴레이트, 디펜타에리트릴 헥사크릴레이트, 1, 6-헥산디올 디아크릴레이트, 2, 2'-비스[4-아크릴옥시-폴리에톡시]페닐 프로판, 테트라 메티올메탄 트리아크릴레이트, 테트라메티올메탄 테트라 아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 디아크릴레이트, 1, 6-헥산디올 디아크릴레이트, 1, 5-펜탄디올 디아크릴레이트, 부틸프탈레이트, 글리세롤 트리아세테이트, 트리메틸 프로판 트리아세테이트 등을 포함한다.

상기의 광중합성 물질을 지지하여 필름상으로 만들어 줄 수 있는 고분자 결합제로는 예를 들어 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리스티렌 등의 비닐중합체, 또는 아크릴산, 아크릴산메틸, 메틸 메타아크릴레이트, 아크릴산 부틸, 스티렌, 메타크릴산 2-하이드록시 에틸, 아크릴로 니트린, 부타디엔, 에틸 아크릴레이트, 말레익 안하이드라이드 등의 공중합성분을 가지는 비닐공중합체, 또는 에폭시 수지, 키실렌 수지, 방향족 술폰아미도 포름알데히드 수지 등을 들 수 있다.

광중합 개시제로는 벤조페논, 클로로벤조 페논, 4, 4'-디메틸아미노 벤조페논, 4, 4'-디에틸 아미노 벤조페논, 4, 4'-디클로로벤조 페논 등의 벤조 페논류, 또는, 2-에틸 안트라퀴논, 2-t-부틸 안트라퀴논 등의 안트라 퀴논류, 또는 벤조인 에틸에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤질 등의 1중 또는 2중이 사용

되었다.

이밖의 첨가물로는 벤조 이미다졸, 벤즈티아졸, 벤즈티옥사졸, 벤조트리아졸, 2-머캅토 벤즈티아졸, 2-머캅토 벤조 이미다졸 등의 접착촉진제와 감광성 수지 조성물의 저장안정성 및 코팅액 건조시 또는 라미네이션(Lamination) 시의 열 중합방지를 위한 하이드로 퀴논, p-메톡시 페놀, 2-하이드록시 벤조페논 등의 열중합 방지제, 루이코 계통의 메틸 바이오렛, 에틸바이오렛, 크리스탈 바이오렛 염료 등의 첨가제가 사용되어 왔다.

상기의 감광성 수지 조성물의 각 구성물질 첨가량은 광중합성층의 전체 무게에 대하여, 에틸렌성 불포화 화합물이 20 내지 60중량%, 고분자 결합제가 30 내지 70중량%, 광중합 개시제가 0.1 내지 10중량%의 것이 통상적이다. 그러나 이미 언급한 종래의 고분자 결합제 및 광중합성 물질만으로 감광성 수지 조성물을 제조할 경우에는 PCB 제조공정 적용시 노광에 의한 화상 형성후 1%의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액을 사용하여 미반응 감광층을 제거하는 현상공정에서 미 반응 부분이 완전히 제거되는데 걸리는 시간이 길어지는 단점을 보이고 있는 이는 PCB제조공정의 생산성 저하를 가져온다.

한편 기존의 감광성 수지 조성물로는 현상액의 압력이 1.2~1.8kgt/cm<sup>2</sup>, 현상액의 온도가 28~32℃의 조건하에서 작업을 해주어야 하며 상기 조건이 변할시 현상시간의 변화는 물론 경화막의 가까운 부분에 미현상이 발생하여 추후 PCB제조공정중에 도금이 안되는 등 작업 신뢰성에 큰 문제점이 발생한다.

따라서 본 발명은 상기의 현상조건에서 현상시간을 단축시킬 수 있으며 현상조건이 변하더라도 현상시간이 크게 변하지 않으며 완벽한 현상이 될수 있는 감광성 수지 조성물의 제공에 관한 것이다.

본 발명자는 우선 현상공정의 메카니즘을 주의깊게 연구하여 현상의 원리는 감광성 조성물중에서 필름을 형성하는 고분자 결합제의 유기 카르복실산과 염기성 현상액의 중화반응으로 결과됨을 알게 되었다. 그리고 아크릴 삼원중합체나 스티렌 말레익 안하이드라이드 수지와 같은 고분자 결합제는 일반적으로 물에 녹지 않으나 알칼리 수산화나트륨이나 수산화 암모늄을 가하면 염이 형성되고 염화된 고분자 결합체는 물에 녹는다. 따라서 감광성 수지 조성물중 염화된 고분자 결합제를 첨가함으로써 현상시간의 단축 및 현상특성의 향상을 얻을수 있어 생산성 향상 및 제조원가 절감을 도모할 수 있다. 염화된 고분자를 만드는 방법으로 100gr의 스티렌 말레익 안하이드라이드(상품명 : Scripset 550)를 500ml H<sub>2</sub>O에 넣는다.

박리시와 유사한 환경을 만들기 위해 용매로 물을 사용하였으며 이때 중합체는 물에 녹지 않는 상태에 있다. 여기에 NaOH 3wt/v% 수용액 239.2ml를 넣고 40℃에서 3시간 교반한다.

교반후 용액이 투명하게 되면 물을 진공오븐에서 건조한 후, 미반응 NaOH를 제거하기 위해 에탄올로 세척한 다음 다시 건조하여 Na로 염화된 스티렌 말레익 안하이드라이드를 얻는다. 같은 방법으로 아크릴 삼원중합체(상품명 : Carboset 525, Carboset N-27)을 증류수에 넣은 후 NaOH 수용액을 첨가 후 교반하고 같은 방법으로 하미 Na로 염화된 아크릴 삼원중합체를 얻는다.

이하에 실시예를 통하여 본 발명을 보다 설명한다.

[실시예 1, 2, 3, 비교예 1, 2]

[조성예]

(단위 : 부)

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
스티렌말레익 안하이드라이드 수지(상품명 : Scripset 550)	40	25	30	50	10
Na로 염화된 스티렌말레익 안하이드라이드 수지	10	25	20	-	40
트리메티론 프로판 트리야크릴	20	20	20	20	20
트리에틸렌 글리콜 디 아크릴레이트	15	15	15	15	15
벤조 페논	5	5	5	5	5
미틸러스 케톤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
p-메톡시 페놀	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
말라카이트 그린	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
MEK	100	100	100	100	100

상기 각 실시예에 따라 조성물을 조성하고 이를 교반기를 이용하여 충분히 혼합후 25μm 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 위에 도포하고 80~130℃ 건조기에서 10분간 건조하여 용액 MEK를 휘발시켜 감광성 필름을 얻는다. 이 필름의 감광층을 동박적층판(Copper Clad Laminate) 위에 적층시킨 후 자외선에 의해 화상을 형성시킨다. 이어서 28℃의 1wt/v%의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액을 사용하여 샤워(Shower) 스프레이 압력 1.5kgt/cm<sup>2</sup>로 감광층을 현상하고, 미 노광된 부분의 감광층이 완전히 없어질때까지의 시간을 측정하였다. 한편 온도 및 스프레이 압력을 변화시켰을 때의 현상시간도 아울러 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

현상조건 온도 압력	28℃ 1.5kgt/cm <sup>2</sup>	28℃ 0.6kgt/cm <sup>2</sup>	20℃ 1.5kgt/cm <sup>2</sup>	20℃ 0.6kgt/cm <sup>2</sup>
실시에 1	45초	48초	62초	65초
실시에 2	40초	42초	53초	55초
실시에 3	38초	39초	41초	44초
비교예 1	60초	70초	100초	120초
비교예 2	35초	36초	37초	40초

비교예 2의 경우 현상액에 대한 반응성이 너무 좋아 미 반응 부분은 물론 반응된 경화막도 일부 현상액에 반응하여 없어져 버리는 불량현상을 보였다.

[실시에 4, 5, 6 비교예 3, 4]

하기의 조성성분을 사용하여 실시에 1과 같이 실험 후 그 결과를 표 2에 나타내었다.

(단위 : 부)

	실시에 4	실시에 5	실시에 6	비교예 3	비교예 4
아크릴 삼원중합체(상품명 : Carboset)	40	50	25	10	0
Na로 염화된 아크릴 삼원중합체	10	-	25	40	50
트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트	20	20	20	20	20
트리에틸렌 글리콜 디 아크릴레이트	15	15	15	15	15
벤조 페논	5	5	5	5	5
미틸러스 케톤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
말라카이트 그린	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
MEK	100	100	100	100	100

[표 2]

현상조건 온도 압력	28℃ 1.5kgt/cm <sup>2</sup>	28℃ 0.6kgt/cm <sup>2</sup>	20℃ 1.5kgt/cm <sup>2</sup>	20℃ 0.6kgt/cm <sup>2</sup>
실시에 4	43초	45초	58초	63초
실시에 5	40초	42초	52초	53초
실시에 6	37초	38초	45초	48초
비교예 3	55초	65초	90초	110초
비교예 4	35초	37초	39초	39초

비교예 4의 경우 현상액에 대한 반응성이 너무 좋아 미 반응 부분은 물론 반응된 경화막도 일부 현상액에 반응하여 없어져 버리는 불량현상을 보였다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

(A) 분자량 500이하인 말단에틸렌성 불포화 화합물 20 내지 60중량% (B) 고분자 결합제 및 염화된 고분자 결합제 30 내지 70중량%, (C) 광중합 개시제 0.1 내지 10중량%로 주로 조성되는 것을 특징으로 한 감광성 수지 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 염화된 고분자 결합제는 Na로 염화된 고분자 결합제인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 염화된 고분자 결합제는 전체 고분자 결합제에 대하여 20 내지 80중량%로 조성되는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.