



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0061448
(43) 공개일자 2023년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/032 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/028 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7010932
(22) 출원일자(국제) 2021년09월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년03월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/032395
(87) 국제공개번호 WO 2022/050372
국제공개일자 2022년03월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-148967 2020년09월04일 일본(JP)

(71) 출원인
다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤
일본 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지
(72) 발명자
후쿠다, 신이치로
일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤 내
우치야마, 츠요시
일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자 히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이제형, 이석재

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **광경화성 열경화성 수지 조성물, 드라이 필름, 경화물 및 당해 경화물을 갖는 전자 부품**

(57) 요약

[과제] 보관성이 우수하고, 또한 얻어진 드라이 필름에 핀 홀이나 크롤링 등의 문제가 억제되고, 또한 전기적 특성도 우수한, 광경화성 열경화성 수지 조성물, 그 경화물 및 당해 경화물을 갖는 전자 부품을 제공한다. [해결 수단] (A) 에폭시 수지, (B) 카르복실기 함유 수지, (C) 광중합 개시제, (D) 감광성 모노머, (E) 실리카, (F) 황산바륨 및 유기 용제를 함유하는 광경화성 열경화성 수지 조성물로서, 상기 광경화성 열경화성 수지 조성물을 얻기 위해서 적어도 2액계의 수지 조성물로 조성되고, 상기 (B) 카르복실기 함유 수지, 상기 (D) 감광성 모노머 및 상기 (E) 실리카는, 상기 (A) 에폭시 수지, 상기 (F) 황산바륨 및 상기 (C) 광중합 개시제와는, 다른 수지 조성물 중에 포함되고, 상기 (C) 광중합 개시제를 포함하는 수지 조성물은, 상기 (C) 광중합 개시제를 용해 가능한 유기 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 적어도 2액계의 수지 조성물로 조성되어 있는 광경화성 열경화성 수지 조성물, 당해 경화성 조성물에서 얻어지는 경화물, 당해 경화물을 갖는 전자 부품.

(52) CPC특허분류

G03F 7/032 (2013.01)

G03F 7/0755 (2013.01)

H05K 1/03 (2019.01)

(72) 발명자

도쿠미츠, 가요코

일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가
이샤 내

미야베, 히데카즈

일본 3550215 사이따마켄 히끼군 란잔마찌 오아자
히라사와 900반지 다이요 잉키 세이조 가부시키가
이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 에폭시 수지, (B) 카르복실기 함유 수지, (C) 광중합 개시제, (D) 감광성 모노머, (E) 실리카, (F) 황산바륨 및 유기 용제를 함유하는 광경화성 열경화성 수지 조성물로서,

상기 광경화성 열경화성 수지 조성물을 얻기 위해서 적어도 2액계의 수지 조성물로 조성되고,

상기 (B) 카르복실기 함유 수지, 상기 (D) 감광성 모노머 및 상기 (E) 실리카는, 상기 (A) 에폭시 수지, 상기 (F) 황산바륨 및 상기 (C) 광중합 개시제와는 다른 수지 조성물 중에 포함되고,

상기 (C) 광중합 개시제를 포함하는 수지 조성물은, 상기 (C) 광중합 개시제를 용해 가능한 유기 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는,

적어도 2액계의 수지 조성물로 조성되어 있는 광경화성 열경화성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (A) 에폭시 수지로서, 상온에서 반고형 또는 고형의 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지 및 노볼락형 에폭시 수지의 3종을 함유하는 것을 특징으로 하는, 광경화성 열경화성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (A) 에폭시 수지를 함유하는 수지 조성물이 4dPa·s 이하의 점도를 갖고, 및 각각의 수지 조성물을 혼합해서 얻어진 광경화성 열경화성 수지 조성물이 4dPa·s 이하의 점도를 갖는 것을 특징으로 하는, 광경화성 열경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (A) 에폭시 수지를 함유하는 수지 조성물이 상기 (C) 광중합 개시제 및 상기 유기 용제를 함유하고, 상기 (C) 광중합 개시제의 1질량부에 대하여 3질량부 이상의 상기 유기 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는, 광경화성 열경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 열경화성 수지 조성물을 캐리어 필름에 도포 및 건조시켜서 얻어지는, 막 두께가 10 μ m 내지 30 μ m인 드라이 필름.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 광경화성 열경화성 수지 조성물을 경화해서 얻어지는 것을 특징으로 하는 경화물.

청구항 7

제5항에 기재된 드라이 필름의 수지층을 경화해서 얻어지는 것을 특징으로 하는 경화물.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 기재된 경화물을 갖는 것을 특징으로 하는 전자 부품.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 광경화성 열경화성 수지 조성물, 드라이 필름, 경화물 및 당해 경화물을 갖는 전자 부품에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 적어도 2액계를 포함하는 광경화성 열경화성 수지 조성물 및 프린트 배선판에 적합한 그 경화물, 예를 들어 솔더 레지스트, 그리고 당해 경화물을 갖는 전자 부품에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 종래부터 프린트 배선판에 있어서는, 배선판 회로의 보호 재료로서 솔더 레지스트가 사용되고 있어, 높은 뱀납 내열성과 전기 절연성이 요구되며, 그 재료 조성물의 일례로서, 예를 들어 알칼리 현상형의 광경화성 열경화성 수지 조성물을 들 수 있다.
- [0003] 이러한 광경화성 열경화성 수지 조성물의 성분으로서, 주로 카르복실기를 갖는 감광성 폴리머가 재료로서 함유되지만, 조성물의 경화 후에 얻어지는 경화물의 뱀납 내열성을 높이기 위해서, 에폭시 수지가 더 함유되는 경우도 있다. 그런데, 에폭시 수지는 카르복실기를 갖는 감광성 폴리머와 비교적 반응하기 쉽기 때문에, 조성물로서의 장기 보존성에 과제를 갖는다. 그래서, 일반적으로, 반응하기 쉬운 성분을 각각 별도의 조성물에 배합한 2액계로 하고, 사용 시에 그들을 혼합해서 광경화성 열경화성 수지 조성물을 제작하는 방법이 사용되어 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본특허 5688116호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 또한 그런데 근년, 프린트 배선판의 고밀도화가 현저하고, 그 회로는 최소 라인 10 μ m, 스페이스 10 μ m가 되어, 종래보다 높은 절연 신뢰성이 요구되고 있다. 이 프린트 기판의 고밀도화에 의해, 미세 패턴 회로간에서 불용성의 물질(무기 필러나 결정성 에폭시 수지 등)이 입자로 존재하고, 회로간의 쇼트를 일으키는 원인이 되어 왔다.
- [0006] 또한, 2액계의 광경화성 열경화성 수지 조성물을 캐리어 필름 상에 도포·건조시켜서 드라이 필름을 제작한 경우에 있어서는, 제작 후 1개월 보존한 2액 각각의 수지 조성물을 혼합한 후, 캐리어 필름에 도포했을 때, 각각 별도 용기로 보관된 그들 수지 조성물의 보존 기간 중에 발생했다고 생각되는 조대 입자에 의해, 크롤링이나 핀 홀이 발생하거나 해서, 장기간의 저장 안정성에도 과제가 있었다.
- [0007] 이에 대해, 예를 들어 상기 특허문헌 1에는 광경화성 열경화성 수지 조성물의 구성 성분 중, 에폭시 수지에 착안하여, 이 조대 입자의 발생을 방지하는 것이 개시되어 있다.
- [0008] 그러나, 상술한 바와 같이 프린트 배선판의 고밀도화가 현저하고, 광경화성 열경화성 수지 조성물에 있어서는, 더 높은 절연 신뢰성이 요구되고 있고, 에폭시 수지만만 아니라 여러가지 요인에 의한 조대 입자의 발생을 억제하여, 전기적 특성(HAST 내성)의 가일층의 향상이 요구되고 있다.
- [0009] 또한, 재고 확보의 관점에서, 각각의 수지 조성물을 제작한 후, 1개월 경과한 경우에서도, 에폭시 수지만만 아니라 여러가지 요인에 의한 조대 입자의 발생을 억제하여, 드라이 필름 제작 공정에서의 크롤링이나 핀 홀의 발생을 억제되는 등, 장기간의 저장 안정성을 얻을 수 있는 것이 바람직하다.
- [0010] 그래서, 본 발명의 목적은, 경화물의 전기적 특성(HAST 내성)이 우수하고, 또한 장기간의 저장 안정성도 양호하고, 드라이 필름 제작 공정에서의 크롤링이나 핀 홀의 발생을 억제할 수 있는 적어도 2액계로 조성되어 있는 광경화성 열경화성 수지 조성물을 제공하는 데 있다.
- [0011] 또한 본 발명의 목적은, 이러한 알칼리 현상형 솔더 레지스트 조성물을 사용함으로써 얻어지는 상기와 같은 여러 특성이 우수한 드라이 필름 및 경화물, 그리고 해당 드라이 필름이나 경화물에 의해 솔더 레지스트 등의 경화 피막이 형성되어 이루어지는 프린트 배선판을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명자의 예의 검토한 결과, 상기 과제는 (A) 에폭시 수지, (B) 카르복실기 함유 수지, (C) 광중합 개시제, (D) 감광성 모노머, (E) 실리카, (F) 황산바륨 및 을 함유하는 광경화성 열경화성 수지 조성물로서,

- [0013] 상기 광경화성 열경화성 수지 조성물을 얻기 위해서 적어도 2액계의 수지 조성물로 조성되고,
- [0014] 상기 (B) 카르복실기 함유 수지, 상기 (D) 감광성 모노머 및 상기 (E) 실리카는, 상기 (A) 에폭시 수지, 상기 (F) 황산바륨 및 상기 (C) 광중합 개시제와는 다른 수지 조성물 중에 포함되고,
- [0015] 상기 (C) 광중합 개시제를 포함하는 수지 조성물은, 상기 (C) 광중합 개시제를 용해 가능한 유기 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 적어도 2액계로 조성되어 있는 광경화성 열경화성 수지 조성물에 의해 해결할 수 있는 것이 발견되어, 본 발명은 완성되었다.
- [0016] 이 중 본 발명의 바람직한 양태는, 상기 (A) 에폭시 수지로서, 상온에서 반고형 또는 고형의 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지 및 노볼락형의 3종을 함유하는 것을 특징으로 하는 광경화성 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0017] 더욱 바람직한 본 발명의 양태는, 상기 (A) 에폭시 수지를 함유하는 조성물이 4dPa·s 이하의 점도를 갖고, 및 각각의 수지 조성물을 혼합해서 얻어진 광경화성 열경화성 수지 조성물이 4dPa·s 이하의 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 광경화성 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0018] 더욱 보다 바람직한 본 발명의 양태는, 상기 (A) 에폭시 수지를 함유하는 조성물이 상기 (C) 광중합 개시제 및 유기 용제를 함유하고, 상기 (C) 광중합 개시제의 1질량부에 대하여 3질량부 이상의 상기 유기 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 광경화성 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0019] 또한 본 발명의 다른 양태는, 상기 광경화성 열경화성 수지 조성물을 캐리어 필름에 도포 및 건조시켜서 얻어지는, 막 두께가 10 μ m 내지 30 μ m의 드라이 필름에 관한 것이다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 양태는, 솔더 레지스트의 재료용인 것을 특징으로 하는, 상기 광경화성 열경화성 수지 조성물에도 관한 것이다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 양태는, 광경화성 열경화성 수지 조성물을, 경화해서 얻어지는 것을 특징으로 하는 경화물, 드라이 필름의 수지층을 경화해서 얻어지는 것을 특징으로 하는 경화물, 그들의 경화물을 갖는 것을 특징으로 하는 전자 부품에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따르면, 광경화성 열경화성 수지 조성물을 경화해서 얻어지는 경화물의 전기적 특성(HAST 내성)이 우수하고, 또한 각 수지 조성물의 장기간의 저장 안정성도 양호하며, 드라이 필름 제작 공정에서의 크롤링이나 핀홀의 발생을 억제할 수 있는 적어도 2액계로 조성되어 있는 광경화성 열경화성 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0023] 또한 본 발명에 따르면, 이러한 광경화성 열경화성 수지 조성물을 사용함으로써 얻어지는 상기와 같은 여러 특성이 우수한 드라이 필름 및 경화물, 그리고 해당 드라이 필름이나 경화물에 의해 솔더 레지스트 등의 경화 피막이 형성되어 이루어지는 프린트 배선판 등의 전자 부품을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물은, 적어도 2액계의 수지 조성물로 조성되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 한쪽 수지 조성물을 주체 조성물로 하고, 다른 쪽 수지 조성물을 경화제 조성물로 한 2액계를 들 수 있다. 이 경우에는, 예를 들어 주체 조성물로서, (B) 카르복실기 함유 수지, (D) 감광성 모노머, (E) 실리카 및 필요에 따라 유기 용제를 포함하는 조성의 것으로 하고, 경화제 조성물로서, (A) 에폭시 수지, (C) 광중합 개시제, (F) 황산바륨 및 상기 (C) 광중합 개시제를 용해 가능한 유기 용제를 포함하는 조성의 것으로 하는 것이 바람직하다.
- [0025] 여기서, 보존 기간 중의 화학 반응을 방지한다고 하는 관점에서, (A) 에폭시 수지와 (B) 카르복실기 함유 수지 및 (D) 감광성 모노머와 (C) 광중합 개시제와는, 각각 서로 별도의 조성물에 함유되는 것이 바람직하다. 또한, 각 조성물의 액 표면의 분리(색 들뜸·색 분리), 소위 버나드 셀이 발생하고, 각 조성물의 액 표면의 외관을 손상시킬 우려가 있는 점에서, (E) 실리카와 (F) 황산바륨도 또한, 서로 다른 조성물 중로 나누어서 함유되는 것이 바람직하다.
- [0026] 또한, (B) 카르복실기 함유 수지와 (C) 광중합 개시제를 같은 조성물로 하면, 상세한 메커니즘은 불분명하지만 당해 조성물의 외관 불량 및 조대 입자가 발생하는 경우가 있기 때문에, (B) 카르복실기 함유 수지를 포함하는 조성물은, (C) 광중합 개시제 및 이것을 용해하기 위한 유기 용제와는, 다른 조성물에 함유되는 것이 바람직하

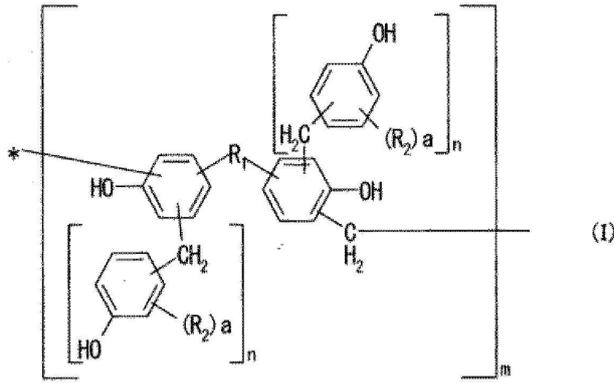
다.

- [0027] 또한, (A) 에폭시 수지를 함유하는 조성물이 4dPa·s 이하의 점도를 갖고, 및 각각의 수지 조성물을 혼합해서 얻어진 광경화성 열경화성 수지 조성물이 0.1dPa·s 이상 4dPa·s 이하의 점도를 가짐으로써, (A) 에폭시 수지의 석출을 억제할 수 있으므로 바람직하다. 또한, (A) 에폭시 수지를 함유하는 조성물의 점도는, 0.1dPa·s 이상이면 조성물의 취급이 용이하고 바람직하다.
- [0028] 이하, 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물을 구성하는 각 성분에 대해서 설명한다.
- [0029] [(A) 에폭시 수지]
- [0030] (A) 에폭시 수지는 광경화성 열경화성 수지 조성물에 있어서 열경화 성분으로서 기능하고, 경화물을 형성한다.
- [0031] 이러한 (A) 에폭시 수지로서는, 1분자 중에 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 공지 관용의 다관능 에폭시 수지를 사용할 수 있다.
- [0032] (A) 에폭시 수지는, 액상이어도 되고, 고형 내지 반고형이어도 된다.
- [0033] 다관능 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지; 브롬화 에폭시 수지; 노볼락형 에폭시 수지; 비스페놀 F형 에폭시 수지; 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지; 글리시딜 아민형 에폭시 수지; 히단토인형 에폭시 수지; 지환식 에폭시 수지; 트리히드록시 페닐메탄형 에폭시 수지; 비크실레놀형 혹은 비페놀형 에폭시 수지 또는 그들의 혼합물; 비스페놀 S형 에폭시 수지; 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지; 테트라 페닐올에탄형 에폭시 수지; 복소환식 에폭시 수지; 디글리시딜 프탈레이트 수지; 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지; 나프탈렌기 함유 에폭시 수지; 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지; 글리시딜 메타크릴레이트 공중합체 에폭시 수지; 시클로헥실말레이미드와 글리시딜 메타크릴레이트의 공중합 에폭시 수지; 에폭시 변성의 폴리부타디엔 고무 유도체; CTBN 변성 에폭시 수지, 이소시아누르 환을 갖는 에폭시 수지 등을 바람직하게 들 수 있지만, 물론 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 이들 에폭시 수지는 1종 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0035] 에폭시 수지로서는 상온에서 반고형 또는 고형의 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지에 대하여, 노볼락형 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 에폭시 수지를 병용함으로써, 드라이 필름 형성 시의 크롤링 및 핀홀의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 고형의 에폭시 수지로서는 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지가, 저흡수율이기 때문에 전기적 특성이 우수하고, 특히 바람직하다. 상온에서 반고형 또는 고형의 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지에 대하여, 노볼락형 에폭시 수지의 배합 비율은 상온에서 반고형 또는 고형의 에폭시 수지:비페닐형 에폭시 수지:노볼락형 에폭시 수지=1:1:1.5가 바람직하고, 보다 바람직하게는, 1:1:2이다.
- [0036] (A) 성분에 있어서의 「상온에서 고형 또는 반고형의 에폭시 수지」도 공지 관용의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상온에서 고형의 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쓰비시 케미컬(주)제 jER1001), 비스페놀 F형 에폭시 수지(미쓰비시 케미컬(주)제 jER4004P), 나프탈렌형 에폭시 수지(DIC(주)제 HP-4700), 나프탈렌 골격 함유 다관능 고형 에폭시 수지(닛폰 가야쿠(주)제 NC-7000), 트리스페놀 에폭시 수지(닛폰 가야쿠(주)제 EPPN-502H), 디시클로펜타디엔 골격 함유 다관능 고형 에폭시 수지(DIC(주)제 에피클론 HP-7200), 인 함유 에폭시 수지(신닛테츠스미킨 가가쿠(주)제 TX0712), 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트(닛산 가가쿠 고교(주)제 TEPIC), 상온에서 반고형의 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지(미쓰비시 케미컬(주)제 jER834), 나프탈렌형 에폭시 수지(DIC(주)제 HP-4032) 등을 들 수 있다.
- [0037] 여기서, 본 발명에 있어서 상온에서 고형 또는 반고형이란, 15℃에서 고형 또는 반고형을 나타내는 것을 의미한다. 고형 또는 반고형의 판정은 위험물의 시험 및 성상에 관한 성령(1989년 자치 성령 제1호)의 별지 제2 「역상의 확인 방법」에 준해서 행할 수 있다.
- [0038] (A) 성분에 있어서의 비페닐형 에폭시 수지로서는, 비페닐 골격을 갖는 공지 관용의 다관능 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 비페닐 골격 함유 다관능 고형 에폭시 수지(닛폰 가야쿠(주)제 NC-3000H, NC-3000), 비페닐형 에폭시 수지(미쓰비시 케미컬(주)제 YX-4000, YL-6121HA) 등을 들 수 있다.
- [0039] (A) 성분에 있어서의 노볼락형 에폭시 수지로서는, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(DIC(주)제 에피클론 N-690), 페놀노볼락형 에폭시 수지(DIC(주)제 에피클론 N-770, 미쓰비시 케미컬사제의 jER152) 등을 들 수 있다.
- [0040] 이상 설명한 바와 같은 (A) 에폭시 수지의 함유량은, 하기 (B) 카르복실기 함유 수지의 100질량부에 대하여, 약 30 내지 60질량부의 범위가 바람직하고, 35 내지 45질량부의 범위가 보다 바람직하다.

- [0041] [(B) 카르복실기 함유 수지]
- [0042] 본 발명에서 사용되는 (B) 카르복실기 함유 수지로서는, 분자 중에 카르복실기를 갖고, 또한 에틸렌성 불포화기를 갖지 않거나(비감광성의), 또는 이것을 갖는(감광성의) 종래 공지된 각종 카르복실기 함유 수지를 사용할 수 있다.
- [0043] 에틸렌성 불포화기를 갖지 않는 카르복실기 함유 수지의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물(올리고머 및 폴리머의 어느 것이어도 된다)을 들 수 있다.
- [0044] (1) 지방족 디이소시아네이트, 분지 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트와, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 카르복실기를 함유하는, 디알코올 화합물, 폴리카보네이트계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리올레핀계 폴리올, 비스페놀 A계 알킬렌옥사이드 부가체 디올, 페놀성히드록실기 및 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물 등의 디올화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 우레탄 수지.
- [0045] (2) 디이소시아네이트와, 카르복실기 함유 디알코올 화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 우레탄 수지.
- [0046] (3) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산과, 스티렌, α -메틸스티렌, 저급 알킬(메트)아크릴레이트, 이소부틸렌 등의 불포화기 함유 화합물과의 공중합에 의해 얻어지는 카르복실기 함유 수지.
- [0047] (4) 2관능 에폭시 수지 또는 2관능 옥세탄 수지에 아디프산, 프탈산, 헥사히드로프탈산 등의 디카르복실산을 반응시켜서, 발생한 수산기에 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산 등의 이염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지.
- [0048] (5) 에폭시 수지 또는 옥세탄 수지를 개환시켜서, 생성한 수산기에 다염기산 무수물을 반응시켜서 얻어지는 카르복실기 함유 수지.
- [0049] (6) 1분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물, 즉 폴리페놀 화합물을, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드와 반응시켜서 얻어지는 폴리알코올 수지 등의 반응 생성물에, 다염기산 무수물을 반응시켜서 얻어지는 카르복실기 함유 수지.
- [0050] 또한, 에틸렌성 불포화기를 갖는 카르복실기 함유 수지의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물 (올리고머 및 폴리머의 어느 것이어도 된다)을 들 수 있다. 또한, 카르복실기 함유 수지에 있어서의 에틸렌성 불포화 결합은, 아크릴산 혹은 메타크릴산 또는 그들의 유도체 유래인 것이 바람직하다.
- [0051] (7) 지방족 디이소시아네이트, 분지 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트와, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 카르복실기를 함유하는, 디알코올 화합물, 폴리카보네이트계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리올레핀계 폴리올, 아크릴계 폴리올, 비스페놀 A계 알킬렌옥사이드 부가체 디올, 페놀성 히드록실기 및 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물 등의 디올화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.
- [0052] (8) 디이소시아네이트와, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지 등의 2관능 에폭시 수지의 (메트)아크릴레이트 혹은 그 부분 산 무수물 변성물과, 카르복실기 함유 디알코올 화합물의 중부가 반응에 의한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.
- [0053] (9) 상술한 (7) 또는 (8)의 수지의 합성 중에, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 등의 분자 내에 1개의 수산기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 더하여, 말단 (메트)아크릴화한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.
- [0054] (10) 상술한 (8) 또는 (9)의 수지의 합성 중에, 이소포론디이소시아네이트와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 등몰 반응물 등, 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 더하여 말단 (메트)아크릴화한 카르복실기 함유 감광성 우레탄 수지.
- [0055] (11) 2관능 또는 그 이상의 다관능(고형) 에폭시 수지에 (메트)아크릴산을 반응시켜서, 측쇄에 존재하는 수산기에 이염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0056] (12) 2관능(고형) 에폭시 수지의 수산기를 또한 에피클로로히드린으로 에폭시화한 다관능 에폭시 수지에 (메

트)아크릴산을 반응시켜서, 발생한 수산기에 이염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 감광성 수지.

- [0057] (13) 2관능 옥세탄 수지에 아디프산, 프탈산, 헥사히드로프탈산 등의 디카르복실산을 반응시켜서, 발생한 1급의 수산기에 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산 등의 이염기산 무수물을 부가시킨 카르복실기 함유 폴리에스테르 감광성 수지.
- [0058] (14) 1분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물, 즉 폴리페놀 화합물을, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드와 반응시켜서 얻어지는 폴리알코올 수지 등의 반응 생성물에, (메트)아크릴산 등의 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시켜서, 얻어지는 반응 생성물에, 또한 다염기산 무수물을 반응시켜서 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0059] (15) 1분자 중에 복수의 페놀성 수산기를 갖는 화합물과 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 환상 카보네이트 화합물을 반응시켜서 얻어지는 반응 생성물에 불포화기 함유 모노카르복실산을 반응시켜서, 얻어지는 반응 생성물에 다염기산 무수물을 반응시켜서 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0060] (16) 상술한 (3), (7) 내지 (15)의 수지에 또한 1분자 내에 1개의 에폭시기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 부가해서 이루어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.
- [0061] 이들 (B) 카르복실기 함유 수지는, (7) 내지 (16)로서 설명한 것 이외의 것도 사용할 수 있고, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 혼합하여 사용해도 된다. 특히 카르복실기 함유 수지 중에서 방향환을 갖고 있는 수지가, 해상성이 우수하므로 바람직하다.
- [0062] 상술한 (B) 카르복실기 함유 수지는, 감광성, 비감광성을 막론하고, 백분·폴리머의 측쇄에 다수의 카르복실기를 갖기 때문에, 회알칼리 수용액에 의한 현상이 가능해진다.
- [0063] 또한, (B) 카르복실기 함유 수지의 산가는, 40 내지 200mgKOH/g의 범위가 적당하고, 보다 바람직하게는 45 내지 120mgKOH/g의 범위이다. 카르복실기 함유 수지의 산가가 이러한 범위 내이면, 알칼리 현상이 용이하게 되고, 현상액에 의한 노광부의 용해가 억제되어, 필요 이상으로 라인이 가늘어지지 않고, 현상액에 의한 용해 박리가 없는 정상적인 패턴의 묘화가 가능해진다.
- [0064] 또한, 상술한 (B) 카르복실기 함유 수지의 질량 평균 분자량은, 수지 골격에 따라 다르지만, 일반적으로 2,000 내지 150,000, 나아가 5,000 내지 100,000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 질량 평균 분자량이 이러한 범위 내이면, 테크프리 성능이 우수하고, 노광 후의 도막의 내습성이 양호하고, 해상도나 현상성, 저장 안정성이 우수하다.
- [0065] 이러한 (B) 카르복실기 함유 수지의 함유량은, 주체 조성물 중에, 30 내지 70질량%, 바람직하게는 45 내지 60질량%의 범위가 바람직하다. 카르복실기 함유 수지의 배합량이 이러한 범위 내이면, 경화 도막 강도가 저하되지 않고, 증점이나, 작업성의 저하가 일어나지 않는다.
- [0066] [아크릴로일기 함유 수지]
- [0067] 본 발명은 아크릴레이트계 수지로서, 더욱 아크릴로일기 함유 수지를 함유 해도 된다. 본 발명의 아크릴로일기 함유 수지는, 비스페놀 A 또는 비스페놀 F의 폴리메틸올체와 페놀류의 축합 반응으로 얻어진, 하기 일반식 (I)의 구조를 포함하는 분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 페놀 화합물 (a), 즉 특정 구조의 노볼락형 페놀 수지를 사용함으로써 경화 전의 잉크 조성물의 건조성을 향상시키고, 또한 이 수지의 페놀성 수산기의 일부 또는 전부를, 알코올성 수산기를 갖는 옥시알킬기로 변환함으로써 가요성이 부여되고, 그 결과 발생한 옥시알킬기의 말단 수산기에 아크릴산 및/또는 메타크릴산(c)의 부가를 행함으로써, α , β -에틸렌성 불포화기가 측쇄의 말단에 부여된 것이기 때문에, 반응성이 향상되고, 높은 레벨로 내열성과 강인성의 밸런스가 잡히고, 경도, 가요성이 우수함과 함께, 내수성, 내약품성 등도 우수한 경화물이 얻어진다.



[0068]

[0069]

(식 중, R₁은 -C(CH₃)₂- 또는 -CH₂-이고, R₂는 탄소수 1 내지 11의 탄화수소기, a는 0 내지 3의 정수를 나타내고, n은 1 내지 2의 정수를 나타내고, m은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

[0070]

상기 일반식 (I)의 구조를 포함하는 분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 페놀 화합물 (a)는 비스페놀 A 또는 비스페놀 F의 폴리메틸올체와 페놀류를 산성 촉매 존재 하에서 축합 반응시킴으로써 얻어진다.

[0071]

페놀류로서는 페놀, 각종 크레졸류, 각종 크실레놀류 등의 알킬페놀류, 나프톨류를 사용할 수 있고, 바람직하게는 o-크레졸, 2,6-크실레놀을 사용한다. 또한, 이들을 혼합하여 사용해도 된다.

[0072]

상기 페놀 화합물 (a)에 대한 알킬렌옥사이드, 환상 카보네이트 등의 환상 에테르기를 갖는 화합물 (b)의 부가 비율은, 페놀 화합물 (a)의 페놀성 수산기 1당량당 0.5몰, 바람직하게는 0.8 내지 3.0몰이 좋다. 0.5 내지 5.0 몰의 범위인 경우, 얻어지는 아크릴로일기 함유 감광성 수지에 있어서, 광경화성과 건조성이 우수하다.

[0073]

이러한 아크릴로일기 함유 수지의 함유량은, 주체 조성물 중에, 5 내지 20질량%, 바람직하게는 8 내지 15질량%의 범위가 바람직하다.

[0074]

[(C) 광중합 개시제]

[0075]

(C) 광중합 개시제로서는, 예를 들어 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-트리메틸페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀옥사이드, 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등의 비스 아실포스핀옥사이드류; 2,6-디메톡시벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,6-디클로로벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀산메틸에스테르, 2-메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 피발로일페닐포스핀산이소프로필에스테르, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드 등의 모노아실포스핀옥사이드류; 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-프로판, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1,2-(디메틸아미노)-2-[4-(메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄, N,N-디메틸아미노아세토페논 등의 아세토페논류; 티오크산톤, 2-에틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤류; 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-디메틸벤조산에틸에스테르 등의 벤조산 에스테르류; 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)], 에탄논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) 등의 옥심에스테르류; 비스(η⁵-2,4-시클로펜타디엔-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;

페닐디술피드2-니트로플루오렌, 부틸로인, 아니소인에틸에테르, 아조비스이소부티로니트릴, 테트라메틸티우람디술피드 등을 들 수 있다. 광중합 개시제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0076] (C) 광중합 개시제의 함유량은 (B) 카르복실기 함유 수지 100질량부에 대하여, 5 내지 15질량부인 것이 바람직하다. 5질량부 이상의 경우, 표면 경화성이 양호해지고, 15질량부 이하의 경우, 할레이션이 발생하기 어렵게 양호한 해상성이 얻어진다.

[0077] [(D) 감광성 모노머]

[0078] 본 발명의 경화물을 형성할 수 있는 광경화성 열경화성 수지 조성물은, 공지 관용의 감광성 모노머를 함유할 수 있다. (D) 감광성 모노머는, 예를 들어 분자 중에 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물일 수 있다. 이러한 (D) 감광성 모노머는, (에틸렌성 불포화기가 포함되는 경우에는,) 활성 에너지선 조사에 의한 (B) 카르복실기 함유 수지의 광경화를 도와, 광경화성 열경화성 수지 조성물을 경화시키는 것이다.

[0079] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 (D) 감광성 모노머는, 예를 들어 α -(알릴옥시메틸)아크릴산메틸, 또는 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,9-노난디올디아크릴레이트, 1,10-데칸디올디아크릴레이트 등의 디올의 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜에 에틸렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드의 적어도 어느 것 1종을 부가하여 얻은 디올의 디아크릴레이트, 카프로락톤 변성 히드록시피발산네오펜틸글리콜디아크릴레이트 등의 글리콜의 디아크릴레이트, 비스페놀 A의 EO 부가물 디아크릴레이트, 비스페놀 A의 PO 부가물 디아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올 디아크릴레이트, 수소 첨가 디시클로펜타디에닐디아크릴레이트, 시클로헥실디아크릴레이트 등의 환상 구조를 갖는 디아크릴레이트, 혹은 이들에 대응하는 메타크릴레이트모노머 등의 2관능 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올메탄트리아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에피클로로히드린 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 인산 트리아크릴레이트, 에피클로로히드린 변성 글리세롤 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨모노히드록시펜타아크릴레이트, 혹은 이들 실세스퀴옥산 변성물 등으로 대표되는 다관능 아크릴레이트, 혹은 이들에 대응하는 메타크릴레이트모노머, 3관능 메타크릴레이트에스테르, ϵ -카프로락톤 변성 트리스(아크로시에틸)이소시아누레이트 등의 다관능 (메트)아크릴레이트, 또는 이들 2종 이상의 조합 등을 들 수 있다.

[0080] 이러한 (D) 감광성 모노머의 함유량은, (B) 카르복실기 함유 수지의 합계 100질량부(고형분)에 대하여, 10 내지 27질량부의 범위가 바람직하고, 15 내지 20질량부의 범위가 보다 바람직하다.

[0081] (D) 감광성 모노머의 함유량이 이러한 범위 내이면, 광경화성 열경화성 수지 조성물이 충분한 광경화성을 갖고, 현상 시에 패터닝이 보다 양호해지고, 점착성(지축 건조성)도 양호해진다.

[0082] [(E) 실리카]

[0083] 본 발명에 있어서, (E) 실리카는 필러로서, 2액계의 경우에 있어서는, 주체 조성물에 함유되는 것이 바람직하다. (E) 실리카는 그 저흡습성, 저체적 팽창성이 우수하다는 점에서, 본 발명에 있어서 적합하게 사용된다.

[0084] (E) 실리카로서는, 비정질 또는 결정의 어느 것이어도, 또한 이들 혼합물이어도 되지만, 비정질의 것이 바람직하다.

[0085] 본 발명에 있어서는, 분산도를 유지하는 등, 취급 용이성의 관점에서, (E) 실리카는 통상, 용제에 분산한 슬러리로서 사용되는 것이 바람직하다.

[0086] [(F) 황산바륨]

[0087] 본 발명에 있어서, (F) 황산바륨도 또한 상기 (E) 실리카와 마찬가지로, 필러로서 작용하지만, (E) 실리카와는 별도로, 주체 조성물이 아니고 경화제 조성물에 함유되는 것이 바람직하다. 버나드 셀이 발생하는 등 혼합 후의 조성물에서 얻어지는 조성물 도막의 외관을 손상시킬 우려가 있기 때문이다. 본 발명에 있어서는, 분산도를 유지하는 등, 취급 용이성의 관점에서, (F) 황산바륨은 통상, 용제에 분산한 슬러리로서 사용되는 것이 바람직

하다.

- [0088] (E) 실리카 및 (F) 황산바륨으로서는, 표면 처리된 것이 바람직하고, 그들 표면에 경화성 반응기를 도입 가능한 표면 처리가 실시되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0089] 여기서, 경화성 반응기란, (A) 에폭시 수지 등이나 (B) 카르복실기 함유 수지와 경화 반응하는 기를 가리키고, 광경화성 반응기이거나 열경화성 반응기여도 된다. 광경화성 반응기로서는, 메타크릴기, 아크릴기, 비닐기, 스티릴기 등을 들 수 있고, 열경화성 반응기로서는, 에폭시기, 아미노기, 수산기, 카르복실기, 이소시아네이트기, 이미노기, 옥세타닐기, 머캡토기, 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, 에톡시에틸기, 옥사졸린기 등을 들 수 있다.
- [0090] (E) 실리카 및 (F) 황산바륨의 표면에 경화성 반응기를 도입하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지 관용의 방법을 사용해서 도입하면 되고, 경화성 반응기를 갖는 표면 처리제, 예를 들어 경화성 반응기를 유기기로서 갖는 커플링제 등에서 무기 필러의 표면을 처리하면 된다. 커플링제로서는, 실란 커플링제, 티타늄 커플링제, 지르코늄 커플링제, 알루미늄 커플링제 등을 사용할 수 있다. 또한, 경화성 반응기를 갖지 않는 표면 처리된 무기 필러로서는, 예를 들어 실리카-알루미나 표면 처리, 티타네이트계 커플링제 처리, 알루미늄이티계 커플링제 처리, 유기 처리가 된 무기 필러 등을 들 수 있다.
- [0091] (E) 실리카 슬러리의 평균 입자경(D50)으로서, 2000nm 이하이고, 1200nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 그 하한값은, 평균 입자경(D50)으로서, 0.1nm 이상이 바람직하다.
- [0092] (F) 황산바륨 슬러리의 평균 입자경(D50)으로서는, 1000nm 이하이고, 500nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 그 하한값은, 평균 입자경(D50)으로서, 0.1nm 이상이 바람직하다.
- [0093] (E) 실리카 및 (F) 황산바륨의 평균 입자경이 작을수록 광 조사 시의 난반사를 억제해서 경화물 패턴의 미세 가공을 용이하게 할 수 있다.
- [0094] 평균 입자경(D50)은 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치와 동적 광산란법에 의한 측정 장치에 의해 구할 수 있다. 레이저 회절법에 의한 측정 장치로서는, 마이크로트랙·벨사제의 MicrotracMT3300EXII, 동적 광산란법에 의한 측정 장치로서는, 마이크로트랙·벨사제의 Nanotrac Wave II UT151을 들 수 있다.
- [0095] (E) 실리카 및 (F) 황산바륨의 함유량은, 열 차폐의 억제, 높은 해상성, 및 양호한 크랙 내성과 같은 솔더 레지스트에 필요한 특성을 맞춰서 부여할 수 있다고 하는 관점에 있어서, 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물의 불휘발 성분 총량에 대하여, 각각, 15질량% 내지 30 질량%가 보다 바람직하다.
- [0096] [유기 용제]
- [0097] 본 발명에 있어서는 광경화성 열경화성 수지 조성물의 조제나 그 점도 조절을 위해서, 또는 (E) 실리카의 슬러리 혹은 (F) 황산바륨의 슬러리를 조제하기 위해서, 유기 용제를 사용해도 된다.
- [0098] 그러한 유기 용제의 예로서, 메틸에틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 셀로솔브, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 카르비톨, 메틸카르비톨, 부틸카르비톨, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르(DPM), 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜에테르류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트, 카르비톨아세테이트, 부틸카르비톨아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 탄산프로필렌 등의 에스테르류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소류; 석유 에테르, 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등을 사용할 수 있다.
- [0099] 이들 유기 용제는, 단독으로, 또는 2종류 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0100] 유기 용제의 함유량은, 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물의 주제 조성물 대하여, 5질량% 내지 25질량%의 범위가 바람직하다. 또한, 이 유기 용제의 함유량은, (E) 실리카의 슬러리 중의 유기 용제도 포함된다.
- [0101] 경화제 조성물에 대해서는, 동 조성물에 배합하는 (C) 광중합 개시제를 용해 가능한 유기 용제이며, (C) 광중합 개시제의 1질량부에 대하여 3질량부 이상의 유기 용제를 함유하는 것이 바람직하다. (C) 광중합 개시제를 용해 가능한 유기 용제란, 후술하는 「광중합 개시제의 용해성의 확인 시험」의 결과, 「○: 눈으로 보아 광중합 개시제의 결정이 보이지 않는」(표 1 참조) 유기 용제를 의미한다. 이러한 유기 용제를 선택해서 사용함으로써, (C) 광중합 개시제의 결정이 발생하지 않으므로, 조대 입자의 발생을 억제할 수 있다.

- [0102] 표 1 기재의 유기 용제 중, PMA 및 CA가, 혼합 후의 광경화성 열경화성 수지 조성물의 도공성, 도공 후의 지축 건조성이 우수하기 때문에, PMA 단독 혹은 PMA와 CA의 혼합 용제를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0103] 또한, 유기 용제의 함유량의 상한은, 당해 (C) 광중합 개시제의 최대 용해량(하기 표 2 참조)에 따라, 적절히 조정할 수 있다. 표 1-2 내지 1-5에 기재된Omnirad TPO H 이외의 광중합 개시제에 대해서도 마찬가지로 적절히 조정할 수 있다.
- [0104] [기타 성분]
- [0105] 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물에 있어서는, 본 발명의 목적으로부터 이탈하지 않는 범위에 있어서, 필요에 따라, 가일층의 첨가제를 기타 성분으로서 배합하는 것도 물론 가능하다.
- [0106] 그러한 성분으로서, 예를 들어 안료 및 염료 등의 착색료, 열중합 금지제, 자외선 흡수제, 가소제, 난연제, 대전 방지제, 노화 방지제, 항균·방미제, 레벨링제, 증점제, 밀착성 부여제, 텍스트로픽성 부여제, 광 개시 보조제, 증감제, 광 염기 발생제, 열가소성 수지, 엘라스토머, 유기 필러, 실리카 및 황산바륨 이외의 필러, 이형제, 표면 처리제, 분산제, 분산 보조제, 표면 개질제, 안정제, 형광체, 셀룰로오스 수지 등을 들 수 있다.
- [0107] 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물의 주제 조성물 및 경화제 조성물은, 그들 각 성분을, 소정의 양으로, 예를 들어 3개 룰밀 등으로 혼합 분산함으로써, 조제될 수 있다.
- [0108] [드라이 필름]
- [0109] 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물은, 드라이 필름화해서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0110] 본 발명의 드라이 필름은 캐리어 필름 상에, 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물을 도포, 건조시킴으로써 얻어지는 수지층을 갖는다. 드라이 필름을 형성할 때에는, 먼저, 2액계의 경우에는, 그 주제 조성물 및 경화제 조성물을 서로 잘 혼합해서 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물을 얻은 후, 그대로, 혹은 필요에 따라 유기 용제로 희석해서 적절한 점도로 조정한 다음, 콤마 코터, 블레이드 코터, 립 코터, 로드 코터, 스퀴즈 코터, 리버스 코터, 트랜스퍼 롤 코터, 그라비아 코터, 스프레이 코터 등에 의해, 캐리어 필름 상에 균일한 두께로 도포한다. 그 후, 도포된 조성물을, 통상 50 내지 130℃의 온도에서 1 내지 30분간 건조시키는 것으로, 수지층을 형성할 수 있다. 도포막 두께에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로, 건조 후의 막 두께로, 10 내지 150 μm , 바람직하게는 20 내지 60 μm 의 범위에서 적절히 선택된다.
- [0111] 캐리어 필름으로서는, 플라스틱 필름이 사용되고, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 폴리에스테르 필름, 폴리이미드 필름, 폴리아미드이미드 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리스티렌 필름 등을 사용할 수 있다. 캐리어 필름의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 일반적으로, 10 내지 150 μm 의 범위에서 적절히 선택된다.
- [0112] 캐리어 필름 상에 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물을 포함하는 수지층을 형성한 후, 수지층의 표면에 티끌이 부착되는 것을 방지하는 등의 목적으로, 또한 수지층의 표면에, 박리 가능한 커버 필름을 적층하는 것이 바람직하다. 박리 가능한 커버 필름으로서는, 예를 들어 폴리에틸렌 필름이나 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 표면 처리한 종이 등을 사용할 수 있다. 커버 필름으로서는, 커버 필름을 박리할 때에, 수지층과 캐리어 필름의 접착력보다 작은 것이면 된다.
- [0113] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 커버 필름 상에 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물을 도포, 건조시킴으로써 수지층을 형성하고, 그 표면에 캐리어 필름을 적층하는 것이어도 된다. 즉, 본 발명에 있어서 드라이 필름을 제조할 때에 본 발명의 경화성 조성물을 도포하는 필름으로서는, 캐리어 필름 및 커버 필름의 어느 것을 사용해도 된다.
- [0114] 여기서, 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물은, 예를 들어 유기 용제를 사용해서 도포 방법에 적합한 점도로 조정하고, 기재 상에, 딥 코팅법, 플로 코팅법, 롤 코팅법, 바 코터법, 스크린 인쇄법, 커튼 코팅법 등의 방법에 의해 도포한 후, 약 60 내지 100℃의 온도에서 조성물 중에 포함되는 유기 용제를 휘발 건조(가건조)시킴으로써, 태크프리의 수지층을 형성할 수도 있다. 또한, 상기 조성물을 캐리어 필름 또는 커버 필름 상에 도포하고, 건조시켜서 필름으로서 권취한 드라이 필름의 경우, 라미네이터 등에 의해 본 발명의 조성물의 층이 기재와 접촉하도록 기재 상에 접합한 후, 캐리어 필름을 박리함으로써, 수지층을 형성할 수 있다.
- [0115] 상기 기재로서는, 미리 구리 등에 의해 회로 형성된 프린트 배선판이나 플렉시블 프린트 배선판 외에, 종이 페놀, 종이 에폭시, 유리 천 에폭시, 유리 폴리이미드, 유리 천/부직포 에폭시, 유리 천/종이 에폭시, 합성 섬유

에폭시, 불소 수지·폴리에틸렌·폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌옥사이드·시아네이트 등을 사용한 고주파 회로용 동장 적층판 등의 재질을 사용한 것으로, 모든 그레이드(FR-4 등)의 동장 적층판, 기타, 금속 기판, 폴리이미드 필름, PET 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼판 등을 들 수 있다.

[0116] [경화물]

[0117] 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물을 사용해서 경화물을 형성하기 위해서는, 그 조성물을 기판 상에 도포하고, 용제를 휘발 건조한 후에 얻어진 수지층에 대하여, 노광(광 조사)을 행함으로써, 노광부(광 조사된 부분)가 경화한다. 구체적으로는, 접촉식 또는 비접촉 방식에 의해, 패턴을 형성한 포토마스크를 통해서 선택적으로 활성 에너지선에 의해 노광, 혹은 레이저 다이렉트 노광기에 의해 직접 패턴 노광하여, 미노광부를 알칼리 수용액(예를 들어, 0.3 내지 3질량% 탄산소다 수용액)에 의해 현상함으로써, 레지스트 패턴이 형성된다. 또한 약 100 내지 180℃의 온도로 가열해서 열경화(후경화)시킴으로써, 내열성, 내약품성, 내흡습성, 밀착성, 전기적 특성 등의 여러 특성이 우수한 경화막(경화물)을 형성할 수 있다.

[0118] 상기 경화물을 형성할 때의 휘발 건조 또는 열경화는, 예를 들어 열풍 순환식 건조로, IR로, 핫 플레이트, 컨벡션 오븐 등(증기에 의한 공기 가열 방식의 열원을 구비한 것을 사용해서 건조기 내의 열풍을 향류 접촉시키는 방법 및 노즐로부터 지지체로 분사하는 방식)을 사용해서 행할 수 있다.

[0119] 또한, 상기 활성 에너지선 조사에 사용되는 노광기로서는, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, 수은 쇼트 아크 램프 등을 탑재하고, 350 내지 450nm의 범위에서 자외선을 조사하는 장치이면 되고, 또한 직접 묘화 장치(예를 들어, 컴퓨터로부터의 CAD 데이터에 의해 직접 레이저에서 화상을 그리는 레이저 다이렉트 이미징 장치)도 사용할 수 있다. 직묘기의 램프광원 또는 레이저광원으로서, 최대 파장이 350 내지 410nm의 범위에 있는 것이면 된다. 화상 형성을 위한 노광량은 막 두께 등에 따라 다르지만, 일반적으로는 20 내지 1000mJ/cm², 바람직하게는 20 내지 800mJ/cm²의 범위 내로 할 수 있다.

[0120] 상기 현상 방법으로서, 디핑법, 샤워법, 스프레이법, 브러시법 등에 의한 수 있고, 현상액으로서, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.

[0121] [전자 부품]

[0122] 또한, 본 발명은 상기 경화물을 갖는 전자 부품도 제공할 수 있다.

[0123] 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물을 사용함으로써, 품질, 내구성 및 신뢰성이 높은 전자 부품이 제공된다.

[0124] 또한, 본 발명에 있어서 전자 부품이란, 전자 회로에 사용하는 부품을 의미하고, 프린트 배선판, 트랜지스터, 발광 다이오드, 레이저 다이오드 등의 능동 부품의 타 저항, 콘덴서, 인덕터, 커패시터 등의 수동 부품도 포함된다.

[0125] 이하, 실시예에 의해 본 발명의 일 양태를 구체적으로 나타내지만, 물론, 본원 청구항에 관한 발명의 범위를 한정하는 것이 목적이 아니다.

[0126] 또한, 이외에 단서가 없는 한, 나타나는 「부」 및 「%」는 질량에 기초하는 것으로 한다.

[0127] 실시예

[0128] 시험예 1. 광중합 개시제의 용해성의 확인

[0129] 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물의 각 특성에 관한 시험에 앞서, 광중합 개시제에 대한 유기 용제로서 적합한 것을 선택하기 위해서, 예비적으로, 유기 용제에 대한 5종의 광중합 개시제의 용해성을 확인하는 시험을 하기와 같이 행하였다.

[0130] 최초에, 각종 유기 용제에 대한 5종의 광중합 개시제의 대략 용해성을 확인하기 위한 시험을 행하여, 그 후의 첨가량의 설정의 기준으로 했다(표 1-1 내지 1-5).

[0131] 이어서, 준비한 바이알병에 소정량의 4종의 용제를 각각 첨가하고, 더욱 광중합 개시제(Omnirad TPO H)를 당해 바이알병에 첨가한 후, 손으로 진탕해서 교반을 행하고, 5분간 정치했다. 그 후, 광중합 개시제의 결정의 유무를 눈으로 보아 확인하고, 결정이 확인되지 않은 경우에는, 광중합 개시제를 더욱 첨가하여 손에 의한 교반을 행하고, 5분간 정치했다. 결정이 확인될 때까지 이 조작을 반복하여, 최종적으로, 5분간 방치 후에 결정이 확

인된 경우에는, 광중합 개시제의 첨가를 종료하고, 결정이 확인되기 전의 첨가량을, 광중합 개시제 Omnirad TPO H의 최대의 첨가량으로 하였다(표 2).

[0132] 평가 기준은 하기와 같다.

[0133] ○: 눈으로 보아 광중합 개시제의 결정이 보이지 않았다

[0134] ×: 눈으로 보아 광중합 개시제의 결정이 보였다(경시로 용해하지 않았다)

[0135] 결과를 하기 표 1-1 내지 1-5 및 표 2에 나타낸다.

[0136] [표 1-1]

용해성의 평가(1-1) (단위:그램)

		예 1	예 2	예 3	예 4	예 5	예 6	예 7	예 8	대조 예 1	대조 예 2	대조 예 3	대조 예 4
개시제	TPO	6	4	11	18	6	4	11	18	7	5	12	19
용제	PMA	20	0	0	0	40	0	0	0	20	0	0	0
	CA	0	20	0	0	0	40	0	0	0	20	0	0
	GBL	0	0	20	0	0	0	40	0	0	0	20	0
	MEK	0	0	0	20	0	0	0	40	0	0	0	20
용해성		○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

[0137]

[0138] [표 1-2]

용해성의 평가(1-2) (단위:그램)

		예 9	예 10	예 11	예 12	대조 예 5	대조 예 6	대조 예 7	대조 예 8
개시제	907	4	3	10	7	5	4	11	8
용제	PMA	20	0	0	0	20	0	0	0
	CA	0	20	0	0	0	20	0	0
	GBL	0	0	20	0	0	0	20	0
	MEK	0	0	0	20	0	0	0	20
용해성		○	○	○	○	×	×	×	×

[0139]

[0140] [표 1-3]

용해성의 평가(1-3) (단위:그램)

		예 13	예 14	예 15	예 16	대조 예 9	대조 예 10	대조 예 11	대조 예 12
개시제	379	0.4	0.5	0.7	0.5	0.5	0.6	0.8	0.6
용제	PMA	20	0	0	0	20	0	0	0
	CA	0	20	0	0	0	20	0	0
	GBL	0	0	20	0	0	0	20	0
	MEK	0	0	0	20	0	0	0	20
용해성		○	○	○	○	×	×	×	×

[0141]

[0142] [표 1-4]

용해성의 평가 (1 - 4) (단위:그램)

		예 17	예 18	예 19	예 20	대조 예 13	대조 예 14	대조 예 15	대조 예 16
개시제	784	0.8	0.6	4	5	0.9	0.7	5	6
용제	PMA	20	0	0	0	20	0	0	0
	CA	0	20	0	0	0	20	0	0
	GBL	0	0	20	0	0	0	20	0
	MEK	0	0	0	20	0	0	0	20
용해성		○	○	○	○	×	×	×	×

[0143]

[0144] [표 1-5]

용해성의 평가 (1 - 5) (단위:그램)

		예 21	예 22	예 23	예 24	대조 예 17	대조 예 18	대조 예 19	대조 예 20
개시제	OXE02	0.5	0.5	6	3	0.6	0.6	7	4
용제	PMA	20	0	0	0	20	0	0	0
	CA	0	20	0	0	0	20	0	0
	GBL	0	0	20	0	0	0	20	0
	MEK	0	0	0	20	0	0	0	20
용해성		○	○	○	○	×	×	×	×

[0145]

[0146] [표 2]

용해성의 평가 (2) (단위:그램)

개시제	용제	개시제 투입량(그램)						TPO의 최대 용해량(g) /용제 100(g)
TPO	PMA(20g)	○ (+2g)	○ (+2g)	○ (+1g)	○ (+1g)	× (+1g)		30g/100g [PMA]
	CA(20g)	○ (+2g)	○ (+1g)	○ (+1g)	× (+1g)			20g/100g [CA]
	GBL(20g)	○ (+4g)	○ (+4g)	○ (+2g)	○ (+1g)	× (+1g)		55g/100g [GBL]
	MEK(20g)	○ (+4g)	○ (+4g)	○ (+4g)	○ (+4g)	○ (+2g)	× (+2g)	90g/100g [MEK]

[0147]

[0148] *표 1-1 내지 1-5, 표 2에 기재된 광중합 개시제, 유기 용제는 이하와 같음.

[0149] · TPO: 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제(IGM Resins B.V.사제 Omnirad TPO H)(2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드)

[0150] · 907: α-아미노아세토페논계 광중합 개시제(IGM Resins사제 Omnirad 907)(2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온)

[0151] · 379: 알킬페논계 광중합 개시제(IGM Resins B.V.사제 Omnirad 379EG)(2-(디메틸아미노)-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴리노 페닐)부탄-1-온)

[0152] · 784: 티타노센계 광중합 개시제(웨이시 진마오타이 케지 유한공사 주식회사제 JMT-784)

[0153] · OXE02: 옥심에스테르계 광중합 개시제(BASF 재팬사제 이르가큐어 OXE02(에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(o-아세틸옥심)

[0154] · PMA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)

[0155] · CA(카르비톨아세테이트)

[0156] · GBL(γ-부티로락톤)

[0157] · MEK(메틸에틸케톤)

[0158] [합성예 1. 카르복실기 함유 수지 (B-1)의 합성]

- [0159] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 비스페놀 A 456부, 물 228부, 37% 포르말린 649부를 투입하고, 40℃ 이하의 온도를 유지하고, 25% 수산화나트륨 수용액 228부를 첨가하고, 첨가 종료 후 50℃에서 10시간 반응했다. 반응 종료 후 40℃까지 냉각하고, 40℃ 이하를 유지하면서 37.5% 인산 수용액으로 pH4까지 중화했다. 그 후 정지하고 수층을 분리했다. 분리 후 메틸이소부틸케톤 300부를 첨가하고 균일하게 용해한 후, 증류수 500부에서 3회 세정하고, 50℃ 이하의 온도에서 감압 하, 물, 용매 등을 제거했다. 얻어진 폴리메틸올 화합물을 메탄올 550부에 용해하고, 폴리메틸올 화합물의 메탄올 용액 1230부를 얻었다. 얻어진 폴리메틸올 화합물의 메탄올 용액의 일부를 진공 건조기 중 실온에서 건조시킨바, 고형분이 55.2%였다.
- [0160] 얻어진 폴리메틸올 화합물의 메탄올 용액 500부, 2,6-크실레놀 440부를 투입하고, 50℃에서 균일하게 용해했다. 균일하게 용해한 후 50℃ 이하의 온도에서 감압 하 메탄올을 제거했다. 그 후 옥살산 8부를 더하고, 100℃에서 10시간 반응했다. 반응 종료 후 180℃, 50mmHg의 감압 하에서 유출분을 제거하고, 노블락 수지 A 550부를 얻었다. 또한, 온도계, 질소 도입 장치겸 알킬렌옥사이드 도입 장치 및 교반 장치를 구비한 오토클레이브에, 상기 노블락 수지 A를 130부, 50% 수산화나트륨 수용액 2.6부, 톨루엔/메틸이소부틸케톤(질량비=2/1) 100부를 투입하고, 교반하면서 계 내를 질소 치환하고, 다음에 가열 승온하고, 150℃, 8kg/cm²로 에틸렌옥사이드 45부를 서서히 도입하고 반응시켰다. 반응은 게이지압 0.0kg/cm²가 될 때까지 약 4시간을 계속한 후, 실온까지 냉각했다. 이 반응 용액에 3.3부의 36% 염산수 용액을 첨가 혼합하고, 수산화나트륨을 중화했다. 이 중화 반응 생성물을 톨루엔으로 희석하고, 3회 수세하고, 증발기에서 탈용제하여, 수산기기가 175g/eq.인 노블락 수지 A의 에틸렌옥사이드 부가물을 얻었다. 이것은 페놀성 수산기 1당량당 에틸렌옥사이드가 평균 1몰 부가하고 있는 것이었다.
- [0161] 이와 같이 얻어진 노블락 수지 A의 에틸렌옥사이드 부가물 175부, 아크릴산 50부, p-톨루엔술포산 3.0부, 하이드로퀴논모노메틸에테르 0.1부, 톨루엔 130부를 교반기, 온도계, 공기 취입관을 구비한 반응기에 투입하고, 공기를 취입하면서 교반하여, 115℃로 승온하고, 반응에 의해 생성한 물을 톨루엔과 공비 혼합물로서 증류 제거하면서, 더욱 4시간 반응시킨 다음, 실온까지 냉각했다. 얻어진 반응 용액을 5% NaCl 수용액을 사용해서 수세하고, 감압 증류 제거로 톨루엔을 제거한 뒤, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트를 더하여, 고형분 68%의 아크릴레이트 수지 용액을 얻었다.
- [0162] 이어서, 교반기 및 환류 냉각기가 구비된 4구 플라스크에, 얻어진 아크릴레이트 수지 용액 312부, 하이드로퀴논모노메틸에테르 0.1부, 트리페닐포스핀 0.3부를 투입하고, 이 혼합물을 110℃로 가열하고, 테트라히드로 무수프탈산 45부를 더하여, 4시간 반응시켜서, 냉각 후, 취출했다. 이와 같이 해서 얻어진 카르복실기 함유 수지 (B-1)은, 불휘발분 72%, 고형분 산가 65mgKOH/g이었다.
- [0163] [합성예 2. 카르복실기 함유 수지 (B-2)의 합성]
- [0164] 온도계, 질소 도입 장치겸 알킬렌옥사이드 도입 장치 및 교반 장치를 구비한 오토클레이브에, 크레졸 노블락 수지(아이카 고교제 쇼놀 CRG-951, OH당량: 119.4) 119.4부, 수산화칼륨 1.19부 및 톨루엔 119.4부를 도입하고, 교반하면서 계 내를 질소 치환하고, 가열 승온했다. 이어서, 프로필렌옥사이드 63.8부를 서서히 적하하고, 125 내지 132℃, 0 내지 4.8kg/cm²로 16시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 이 반응 용액에 89% 인산 1.56부를 첨가 혼합해서 수산화칼륨을 중화하고, 불휘발분 62.1%, 수산기기가 182.2mgKOH/g(307.9g/eq.)인 노블락형 크레졸 수지의 프로필렌옥사이드 반응 용액을 얻었다. 이것은 페놀성 수산기 1당량당 프로필렌옥사이드가 평균 1.08몰 부가한 것이었다.
- [0165] 얻어진 노블락형 크레졸 수지의 프로필렌옥사이드 반응 용액 293.0부, 아크릴산 43.2부, 메탄술포산 11.53부, 메틸하이드로퀴논 0.18부 및 톨루엔 252.9부를, 교반기, 온도계 및 공기 취입관을 구비한 반응기에 도입하고, 공기를 10ml/분의 속도로 취입하고, 교반하면서, 110℃에서 12시간 반응시켰다. 반응에 의해 생성한 물은 톨루엔과의 공비 혼합물로서, 12.6부의 물이 유출했다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 얻어진 반응 용액을 15% 수산화나트륨 수용액 35.35부로 중화하고, 이어서 수세했다. 그 후, 증발기에서 톨루엔을 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 118.1부로 치환하면서 증류 제거하고, 노블락형 아크릴레이트 수지 용액을 얻었다.
- [0166] 이어서, 얻어진 노블락형 아크릴레이트 수지 용액 332.5부 및 트리페닐포스핀 1.22부를, 교반기, 온도계 및 공기 취입관을 구비한 반응기에 도입하고, 공기를 10ml/분의 속도로 취입하고, 교반하면서, 테트라히드로프탈산 무수물 60.8부를 서서히 더하여, 95 내지 101℃에서 6시간 반응시켜서, 냉각 후, 취출했다. 이와 같이 해서, 고형분 65%, 고형분의 산가 87.7mgKOH/g의 카르복실기 함유 수지 (B-2)를 얻었다.
- [0167] [합성예 3. 아크릴로일기 함유 수지의 합성]
- [0168] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 비스페놀 A 456부, 물 228부, 37% 포르말린 649부를 투입하고, 40℃ 이하

의 온도를 유지하고, 25% 수산화나트륨 수용액 228부를 첨가하고, 첨가 종료 후 50℃에서 10시간 반응했다. 반응 종료 후 40℃까지 냉각하고, 40℃ 이하를 유지하면서 37.5% 인산 수용액으로 pH4까지 중화했다. 그 후 정지하고 수층을 분리했다. 분리 후 메틸이소부틸케톤 300부를 첨가하고 균일하게 용해한 후, 증류수 500부로 3회 세정하고, 50℃ 이하의 온도에서 감압 하, 물, 용매 등을 제거했다. 얻어진 폴리메틸을 화합물을 메탄올 550부에 용해하고, 폴리메틸을 화합물의 메탄올 용액 1230부를 얻었다. 얻어진 폴리메틸을 화합물의 메탄올 용액의 일부를 진공 건조기 중 실온에서 건조시킨바, 고형분이 55.2%였다.

[0169] 얻어진 폴리메틸을 화합물의 메탄올 용액 500부, 2,6-크실레놀 440부를 투입하고, 50℃에서 균일하게 용해했다. 균일하게 용해한 후 50℃ 이하의 온도에서 감압 하 메탄올을 제거했다. 그 후 옥살산 8부를 더하여, 100℃에서 10시간 반응했다. 반응 종료 후 180℃, 50mmHg의 감압 하에서 유출분을 제거하고, 노볼락 수지 A 550부를 얻었다. 또한, 온도계, 질소 도입 장치겸 알킬렌옥사이드 도입 장치 및 교반 장치를 구비한 오토클레이브에, 상기 노볼락 수지 A를 130부, 50% 수산화나트륨 수용액 2.6부, 톨루엔/메틸이소부틸케톤(질량비=2/1) 100부를 투입하고, 교반하면서 계 내를 질소 치환하고, 다음에 가열 승온하고, 150℃, 8kg/cm²로 에틸렌옥사이드 45부를 서서히 도입하고 반응시켰다. 반응은 게이지압 0.0kg/cm²가 될 때까지 약 4시간을 계속한 후, 실온까지 냉각했다. 이 반응 용액에 3.3부의 36% 염산수 용액을 첨가 혼합하고, 수산화나트륨을 중화했다. 이 중화 반응 생성물을 톨루엔으로 희석하고, 3회 수세하고, 증발기에서 탈용제하고, 수산기가가 175g/eq.인 노볼락 수지 A의 에틸렌옥사이드 부가물을 얻었다. 이것은 페놀성 수산기 1당량당 에틸렌옥사이드가 평균 1몰 부가하고 있는 것이었다.

[0170] 이와 같이 얻어진 노볼락 수지 A의 에틸렌옥사이드 부가물 175부, 메타크릴산 75부, p-톨루엔술포산 3.0부, 하이드로퀴논모노메틸에테르 0.1부, 톨루엔 130부를 교반기, 온도계, 공기 취입관을 구비한 반응기에 투입하고, 공기를 취입하면서 교반하고, 115℃로 승온하고, 반응에 의해 생성한 물을 톨루엔과 공비 혼합물로서 증류 제거하면서, 또한 4시간 반응시킨 뒤, 실온까지 냉각했다. 얻어진 반응 용액을 5% NaCl 수용액을 사용해서 수세하고, 감압 증류 제거로 톨루엔을 제거한 뒤, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트를 더하여, 고형분 68%의 아크릴로일기 함유 수지 용액을 얻었다.

[0171] (E) 실리카 슬러리의 조제

[0172] 진구상 실리카(애드마테크사제S0-E2) 700g, 용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PMA) 295g, 습윤 분산제를 5g 혼합 교반하고, 비즈 밀로 0.5μm의 지르코니아 비즈를 사용해 분산 처리를 행하였다. 이것을 3회 반복해서 3μm 필터로 여과한 (E) 실리카 슬러리를 제작했다. 얻어진 실리카 슬러리의 평균 입자경(D50)은 1200 nm 이하였다.

[0173] (F) 황산바륨 슬러리의 조제

[0174] 황산바륨(사카이 가가꾸 고교사제B-30) 700g, 용제로서 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트(카르비톨아세테이트) 295g, 습윤 분산제 5g을 혼합 교반하고, 상기와 마찬가지로 비즈 밀로 분산 처리를 행하였다. 이것을 3회 반복해서 3μm 필터로 여과한 (F) 황산바륨 슬러리를 제작했다. 얻어진 황산바륨 슬러리의 평균 입경(D50)으로 500nm 이하였다.

[0175] [실시에 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3]

[0176] 하기 표 3 및 4에 나타내는 바와 같이 각 성분을, 각 배합량으로, 교반기로 예비 혼합한 후, 3개 롤밀로 혼련하고, 실시에 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 광경화성 열경화성 수지 조성물(주제 조성물 및 경화제 조성물을 포함하는 2액계)을 각각 조제했다.

[0177] [표 3]

실시에 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3의 경화성 조성물의 주제 조성물의 성분 및 그 배합량 (단위:질량부)

성분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
주제 조성물								
카르복실기 함유 수지 (B-1) * ₁	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0	57.0
카르복실기 함유 수지 (B-2) * ₂	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
아크릴로일기 함유 수지* ₃	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
적색 안료* ₄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
황색 안료* ₅	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
청색 안료* ₆	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81
흑색 안료* ₇	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
열경화 촉매* ₈	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
첨가제 * ₉	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
감광성 모노머 (D-1) * ₁₀	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	-	-	16.0
감광성 모노머 (D-2) * ₁₁	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0
(E) 실리카의 슬러리 * ₁₂	40	40	40	40	40	-	40.0	-
(F) 황산바륨의 슬러리 * ₁₄	-	-	-	-	-	-	105.0	-
PMA						28.0		
CA								
광중합 개시제 (C-1) * ₁₆	-	-	-	-	-	8.0	8.0	-
광중합 개시제 (C-2) * ₁₇	-	-	-	-	-	0.25	0.25	-
중합 금지제* ₁₈	-	-	-	-	-	0.1	0.1	-
희석 용제* ₁₉	-	-	-	-	-	50	50	-
합계	178.88	178.88	178.88	178.88	178.88	208.23	325.23	138.88

[0178]

[0179] [표 4]

실시에 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3의 경화성 조성물의 경화제 조성물의 성분 및 그 배합량 (단위:질량부)

성분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
경화제 조성물								
광중합 개시제 (C-1) * ₁₆	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	-	-	8.0
광중합 개시제 (C-2) * ₁₇	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	-	-	0.25
중합 금지제* ₁₈	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	0.1
희석 용제	PMA* ₁₉	50	0	0	0	50	50	50
	CA* ₁₅	-	80	0	0	-	-	-
	GBL* ₂₀	-	-	30	0	-	-	-
	MEK* ₂₁	-	-	-	25	-	-	-
(F) 황산바륨의 슬러리 * ₁₄	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	-	105
(E) 실리카의 슬러리 * ₁₂	-	-	-	-	-	40.0		-
PMA							28.0	
에폭시 수지 (A-1) * ₂₂	12	12	12	12	-	12	12	12
에폭시 수지 (A-2) * ₂₃	-	-	-	-	12	-	-	-
에폭시 수지 (A-3) * ₂₄	13	13	13	13	13	13	13	13
에폭시 수지 (A-4) * ₂₅	19	19	19	19	19	19	19	19
감광성 모노머 (D-1) * ₁₀	-	-	-	-	-	16.0	16.0	-
감광성 모노머 (D-2) * ₁₁	-	-	-	-	-	1.0	1.0	-
합계	207.35	237.35	187.35	182.35	207.35	256	139	207.35

[0180]

[0181] *₁ 합성예 1에 따른다

[0182] *₂ 합성예 2에 따른다

[0183] *₃ 합성예 3에 따른다

[0184] *₄ C.I.Pigment red 149

- [0185] *5 C.I.Pigment yellow 147
- [0186] *6 구리 프탈로시아닌 블루:
- [0187] *7 카본 블랙: MA-100(미쓰비시 케미컬 가부시카가이샤)
- [0188] *8 멜라민
- [0189] *9 BYK-350(빅 케미 · 재팬사제)
- [0190] *10 DPHA: 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(6관능 아크릴 모노머, 닛폰 가야쿠사 가부시카가이샤제)
- [0191] *11 라로머 LR8863: EO 변성 트리메틸올프로판트리아크릴레이트(BASF 재팬사제)
- [0192] *12 (E)실리카 슬러리
- [0193] *13 PMA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)
- [0194] *14 (F) 황산바륨 슬러리
- [0195] *15 CA(카르비톨아세테이트)
- [0196] *16 Omnirad TPO H:아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제(IGM ResinsB.V.사사제)
- [0197] *17 JMT784: 티타노센계 광중합 개시제(웨이시 진마오타이 케지 유한공사 주식회사제)
- [0198] *18 퀴노파워 QS-30: 나프토크논계 중합 금지제(가와사키 가세이 고교사제)
- [0199] *19 PMA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)
- [0200] *20 GBL(γ -부티로락톤)
- [0201] *21 MEK(메틸에틸케톤)
- [0202] *22 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지(HP-7200L; DIC사제)
- [0203] *23 BisA형 에폭시 수지(jER834; 미쓰비시 케미컬사제)
- [0204] *24 비페닐형 에폭시 수지
- [0205] *25 노볼락 에폭시 수지
- [0206] 얻어진 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 주제 조성물, 경화제 조성물 및 이들을 혼합하여 얻은 광경화성 열경화성 수지 조성물에 대해서, 하기와 같은 시험을 행하였다.
- [0207] <분산도(초기), 초기의 점도>
- [0208] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 각각의 주제 조성물, 경화제 조성물 및 주제 조성물과 경화제 조성물을 잘 혼합하여 얻은 광경화성 열경화성 수지 조성물의 점도를, 콘플레이트형 점도계(형식 번호: TVE-33H, 도쿄 케 이키사제)를 사용하여, 측정 온도 25℃ 및 콘 회전수 5rpm/min으로 측정하고, 그 수치를 초기의 점도로 하였다. 분산도는 그라인드 미터(야스다 세이끼 세이사꾸쇼제)를 사용한 입도 측정에 의해 측정하고, 그 수치를 분산도(초기)로 하였다.
- [0209] 결과를 하기 표 5에 정리한다.

[0210] [표 5]

분산도 (초기): 점도(초기) (dPa·s)

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
주제 조성물	<10 μ m 40	<10 μ m 10	<10 μ m 8	<10 μ m 40				
경화제 조성물	<10 μ m 1	<10 μ m 10	<10 μ m <1					
광경화성 열경화성 수지 조성물 (주제 조성물과 경화제 조성물의 혼합물)	<10 μ m <4	>10 μ m <4	<10 μ m <4					

[0211]

[0212] <분산도(경시)>

[0213] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 각각의 주제 조성물 및 경화제 조성물에 대해서, 20℃에서 보관한 경우 및 5℃에서 보관한 경우의, 조제하고 5일 후, 10일 후, 15일 후, 20일 후 및 30일 후에 있어서의 분산도를, 그 라인드 미터(야스다 세이끼 세이사꾸쇼제)를 사용한 입도 측정에 의해 측정하고, 그 수치를 분산도(경시)로 하였다.

[0214] 평가 기준은 하기와 같다.

[0215] <10 μ m : ○

[0216] <12.5 μ m : △

[0217] <20 μ m : ×

[0218] 결과를 하기 표 6에 정리한다.

[0219] [표 6]

분산도 (경시)

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
주제 조성물									
20℃보관	5일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
	10일 후	○	○	○	○	○	○	△	○
	15일 후	○	○	○	○	○	△	×	○
	20일 후	○	○	○	○	○	×	×	○
	30일 후	○	○	○	○	○	×	×	○
5℃보관	5일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
	10일 후	○	○	○	○	○	○	△	○
	15일 후	○	○	○	○	○	△	×	○
	20일 후	○	○	○	○	○	×	×	○
	30일 후	○	○	○	○	○	×	×	○
경화제 조성물									
20℃보관	5일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
	10일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
	15일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
	20일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
	30일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
5℃보관	5일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
	10일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
	15일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
	20일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
	30일 후	○	○	○	○	○	○	○	○

[0220]

[0221] <조성물의 외관>

[0222] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 각각의 주제 조성물 및 경화제 조성물에 대해서, 20℃에서 보관한 경우

의, 조제하고 5일 후, 10일 후, 15일 후, 20일 후 및 30일 후에 있어서의 각각의 조성물의 표면을 눈으로 보아 확인했다.

[0223] 평가 기준은 하기와 같다.

[0224] 표면의 분리없음 : ○

[0225] 표면의 분리있음 : ×

[0226] 결과를 하기 표 7에 정리한다.

[0227] [표 7]

각 조성물의 외관의 경시 안정성

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
주제 조성물									
20℃ 보관	5일 후	○	○	○	○	○	○	○	○
	10일 후	○	○	○	○	○	○	×	○
	15일 후	○	○	○	○	○	×	×	○
	20일 후	○	○	○	○	○	×	×	○
	30일 후	○	○	○	○	○	×	×	○
경화제 조성물									
20℃ 보관	5일 후	○	○	○	○	○	×	○	○
	10일 후	○	○	○	○	○	×	○	○
	15일 후	○	○	○	○	○	×	○	○
	20일 후	○	○	○	○	○	×	○	○
	30일 후	○	○	○	○	○	×	○	○

[0228]

[0229] <드라이 필름의 외관>

[0230] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 주제 조성물 및 경화제 조성물을 20℃에서 보관하고, 5일 후, 10일 후, 15일 후, 20일 후 및 30일 후의 것을 각각 혼합하여 얻은 광경화성 열경화성 수지 조성물에 대하여, 희석 용제를 첨가해서 점도를 4d·Ps로 조정했다. 이어서, 희석 후의 광경화성 열경화성 수지 조성물을 애플리케이터를 사용하여, 건조 후 막 두께가 각각 15 μ m 및 30 μ m가 되도록 PET 필름에 도포하고, 열풍 순환 건조로에서 30분간 건조시켰다. 그 후, 얻어진 도막의 표면(30cm×30cm)을 광학 현미경 20배로 관찰하고, 크롤링 및 핀 홀의 발생 수를 확인했다.

[0231] 평가 기준은 하기와 같다.

[0232] 0개 : ○

[0233] 1개 이상 5개 이하 : △

[0234] 5개 초과 10개 이하 : ×

[0235] 결과를 하기 표 8에 정리한다.

[0236] [표 8]

드라이 필름 형성 시의 크롤링 및 핀 홀 발생의 평가

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
형성 시 15 μ m	5일 후	○	○	○	○	○	○	○	×
	10일 후	○	○	○	○	○	○	△	×
	15일 후	○	○	○	○	○	△	×	×
	20일 후	○	○	○	○	○	×	×	×
	30일 후	○	○	○	○	○	×	×	×
형성 시 30 μ m	5일 후	○	○	○	○	○	○	○	×
	10일 후	○	○	○	○	○	○	△	×
	15일 후	○	○	○	○	○	△	×	×
	20일 후	○	○	○	○	○	×	×	×
	30일 후	○	○	○	○	○	×	×	×

[0237]

[0238] <전기적 특성>

[0239] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 주체 조성물 및 경화제 조성물을 혼합하여 얻은 광경화성 열경화성 수지 조성물로부터, 구리박 기판 대신에 라인/스페이스=20/20 μ m의 빗형 전극 패턴을 사용하여, 드라이 필름을 각각 얻었다. 얻어진 드라이 필름에 대하여 진공 가열 라미네이트를 행하여, DC 10V의 바이어스 전압을 인가하고, 130 $^{\circ}$ C/85%로 절연 저항값이 10의 4승 Ω 이하가 될 때까지의 시간을 측정했다. 또한, 측정수 5피스를 사용한 평균 시간을 산출했다.

[0240] 평가 기준은 하기와 같다.

[0241] 접속 시간 200시간 이상 250시간 이하 : ○

[0242] 접속 시간 150시간 이상 200시간 미만 : ×

[0243] 결과를 하기 표 9에 정리한다.

[0244] [표 9]

전기적 특성 평가

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
전기적 특성	○	○	○	○	○	×	×	-

[0245]

[0246] 상기 표 중에 나타내는 결과로부터, 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물은, 전기적 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 본 발명의 주체 조성물 및 경화제 조성물 모두, 초기로부터 보관 30일 후에 이르기까지, 그라인드 미터를 사용한 입도 측정 결과가 <10 μ m이고, 조대 입자의 발생도 없고, 분산도, 저장 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0247] 또한, 조성물의 외관에 대해서도, 보관 30일 후에 이르기까지, 주체 조성물 및 경화제 조성물 모두, 표면의 분리 등 문제는 없고, 저장 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0248] 또한, 본 발명의 광경화성 열경화성 수지 조성물은, 보관 30일 후에 이르기까지, 드라이 필름 형성 시, 크롤링 및 핀 홀의 발생이 없고, 이 점에서도 저장 안정성이 우수하다.

[0249] 한편, 비교예 1의 주체 조성물은, (B) 카르복실기 함유 수지와 (C) 광중합 개시제를 함유하고 있고, 이들을 모두 포함하기 때문에, 상세한 메커니즘은 불분명하지만, 각 실시예와 비교하여, 분산도(경시), 조성물의 외관 경시 안정성에서 떨어지는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 1의 경화제 조성물은, (E) 실리카 및 (F) 황산바륨을 함유하기 때문에, 액 표면의 분리(색 들뜸·색 분리), 소위 버나드 셀이 발생하고, 해당 조성물의 액 표면의 외관을 손상시켜서, 경시 안정성이 떨어지는 것을 알 수 있다.

[0250] 비교예 2의 주체 조성물은, (B) 카르복실기 함유 수지와 (C) 광중합 개시제를 함유하고 있고, 이들을 모두 포함하기 때문에, 상세한 메커니즘은 불분명하지만, 각 실시예와 비교하여, 분산도(경시), 조성물의 외관 경시 안정성에서 떨어지고, 또한 (E) 실리카 및 (F) 황산바륨을 함유하기 때문에, 소위 버나드 셀이 발생하고, 각 실시예

와 비교하여, 분산도(경시), 조성물의 외관 경시 안정성에서 떨어지는 것을 알 수 있다.

[0251] 비교예 3의 주제 조성물은 (E) 실리카를 함유하지 않고, 경화제 조성물은 (E) 실리카를 함유하지 않고 (F) 황산 바륨만 함유하는, 즉 양 성분을 1개의 조성물 중에 병용하지 않는다. 또한, 주제 조성물에 있어서, (B) 카르복실기 함유 수지와 (C) 광중합 개시제도 병용하지 않기 때문에, 분산도(경시), 조성물의 외관 경시 안정성의 문제는 없지만, 비교예 3의 주제 조성물 및 경화제 조성물의 어느 조성물에도 필수 성분인 (E) 실리카를 함유하지 않기 때문에, 그의 혼합물에서 얻은 드라이 필름 형성 시에 크롤링 및 핀 홀이 발생했다. 이 때문에, 비교예 3은 전기적 특성 평가가 떨어지는 것은 명확하므로, 동 평가는 실시하지 않았다.

[0252] 상기한 바와 같이 비교예 1 및 2의 주제 조성물, 경화제 조성물에 대해서, 각 성분의 조합에 문제가 있기 때문에, 각각 경시로, 외관 불량 및 조대 입자가 발생하고, 그의 혼합물인 각 비교예의 광경화성 열경화성 수지 조성물에서 얻은 드라이 필름 형성 시의 크롤링 등의 평가 및 전기적 특성에 대해서도, 실시예와 비교해서 명백하게 떨어지는 것을 알 수 있다.