



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0106237
 (43) 공개일자 2011년09월28일

(51) Int. Cl.

G03F 7/027 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0024601

(22) 출원일자 2011년03월18일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

1020100025397 2010년03월22일 대한민국(KR)

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

정우재

대전광역시 서구 둔산1동 1380-1 아너스빌 621호

최병주

대전광역시 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 5동 203호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

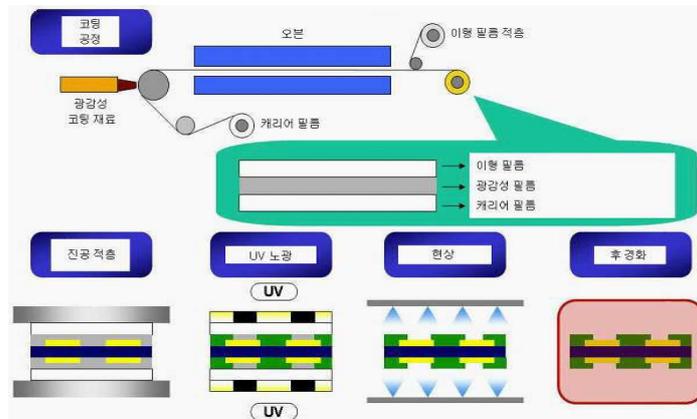
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물과, 드라이 필름 솔더 레지스트

(57) 요약

본 발명은 보다 향상된 알칼리 현상성을 나타내면서도, 우수한 내열성 및 치수 안정성 등을 갖는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제공을 가능케 하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물 및 드라이 필름 솔더 레지스트에 관한 것이다. 상기 수지 조성물은 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 작용기를 갖는 산변성 올리고머; 질소 함유 헤테로 환에 3관능 이상의 에폭시 아크릴레이트기가 결합되어 있고, 하나 이상의 에폭시 아크릴레이트기에는 카르복시기를 갖는 작용기가 결합되어 있는 구조의 화합물을 포함하는 광중합성 모노머; 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더; 및 광개시제를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최보윤

대전광역시 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 2동
308호

이광주

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 306동
1304호

정민수

대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리10단지아
파트 1003동 503호

특허청구의 범위

청구항 1

카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 작용기를 갖는 산변성 올리고머;

질소 함유 헤테로 환에 3관능 이상의 에폭시 아크릴레이트기가 결합되어 있고, 하나 이상의 에폭시 아크릴레이트기에는 카르복시기를 갖는 작용기가 결합되어 있는 구조의 화합물을 포함하는 광중합성 모노머;

열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더; 및

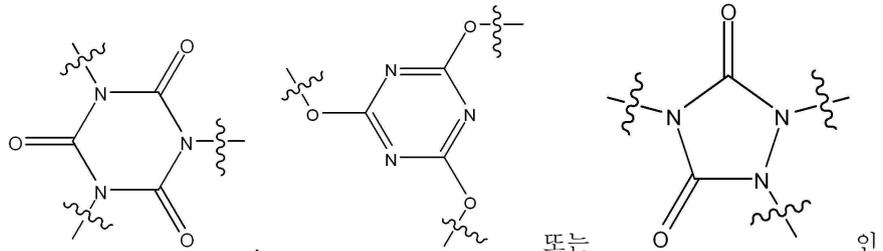
광개시제를 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 광중합성 모노머에 포함된 화합물에는, 3 내지 6관능의 에폭시 아크릴레이트기가 결합되어 있고, 이중 2 내지 5개의 에폭시 아크릴레이트기에 카르복시기를 갖는 작용기가 결합되어 있는 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 광중합성 모노머에 포함된 화합물에는, 3관능의 에폭시 아크릴레이트기가 결합되어 있

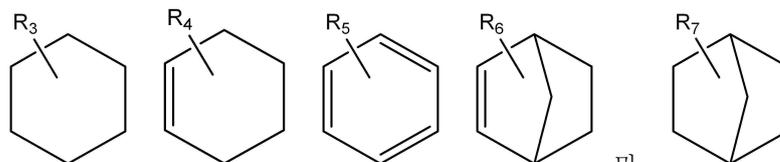
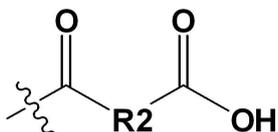


고, 상기 질소 함유 헤테로 환은 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 카르복시기를 갖는 작용기는 하기 화학식 A로 표시되며, 하나 이상의 에폭시 아크릴레이트기의 히드록시기 유래 산소에 결합되어 있는 수지 조성물:

[화학식 A]

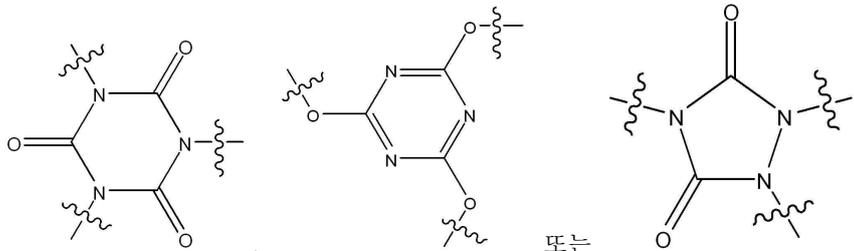
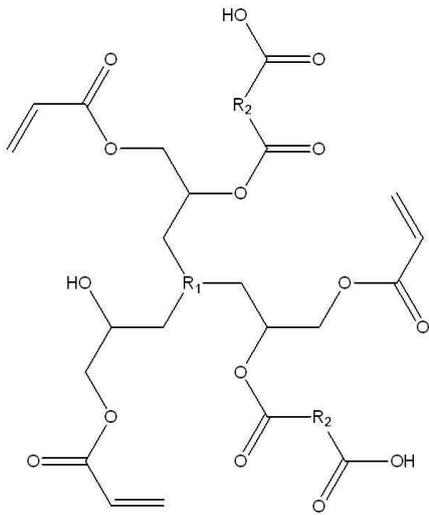


상기 화학식 A에서, R2는 , , 및 로 이루어진 군에 선택되며, R3 내지 R7은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

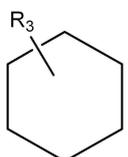
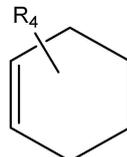
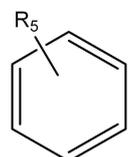
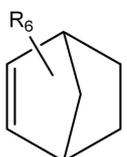
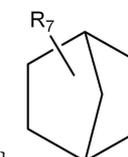
청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 광중합성 모노머에 포함된 화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 수지 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R1은 , 또는 이고, R2

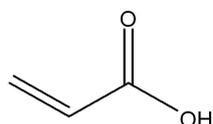
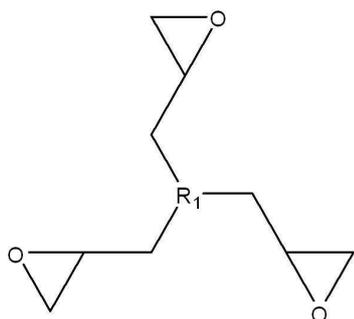
는  ,  ,  ,  및  로 이루어진 군에서 선택되며, R3 내지 R7은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

청구항 6

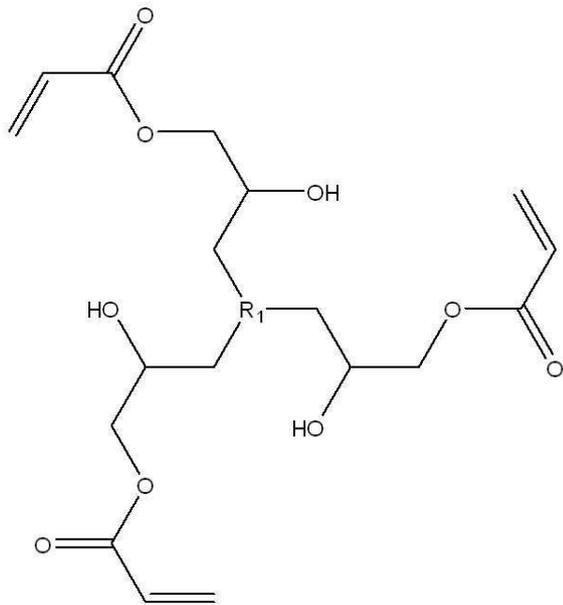
제 5 항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2의 화합물 및 화학식 3의 화합물을 반응시켜 화학식 4의 다관능 에폭시 아크릴레이트 화합물을 형성하는 단계; 및 상기 화학식 4의 다관능 에폭시 아크릴레이트 화합물을 화학식 5의 산 무수물과 반응시켜 화학식 1의 화합물을 형성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 수지 조성물:

[화학식 2]

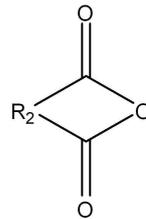
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 식에서, R1 및 R2는 제 4 항에서 정의된 바와 같다.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 화학식 5의 산 무수물은 테트라 하이드로 프탈릭 안하이드라이드, 헥사 하이드로 프탈릭 안하이드라이드, 메틸 테트라 하이드로 프탈릭 안하이드라이드, 메틸 헥사 하이드로 프탈릭 안하이드라이드, 나딕 메틸 안하이드라이드, 하이드롤라이즈드 메틸 나딕 안하이드라이드 및 프탈릭 안하이드라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 광중합성 모노머는 히드록시기 함유 아크릴레이트계 화합물; 수용성 아크릴레이트계 화합물; 다가 알코올의 다관능 폴리에스테르아크릴레이트계 화합물; 다관능 알코올 또는 다가 페놀의 에틸렌옥시드 부가물의 아크릴레이트계 화합물; 다관능 알코올 또는 다가 페놀의 프로필렌옥시드 부가물의 아크릴레이트계 화합물; 다관능 또는 단관능 폴리우레탄아크릴레이트; 에폭시아크릴레이트계 화합물; 카프로락톤 변성의 아크릴레이트계 화합물 및 감광성 (메트)아크릴레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 다관능 아크릴레이트계 화합물을 더 포함하는 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 광중합성 모노머는 수지 조성물의 전체 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%로 포함되는 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 산변성 올리고머의 광경화 가능한 작용기는 아크릴레이트기인 수지 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 산변성 올리고머는 카르복시기를 갖는 중합 가능한 모노머와, 아크릴레이트계 화합물을 포함한 모노머의 공중합체인 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 산변성 올리고머는 수지 조성물의 전체 중량을 기준으로 20 내지 50 중량%로 포함되는 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 산변성 올리고머의 산가는 40 내지 120 mgKOH/g인 수지 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 광개시제는 벤조인과 그 알킬에테르류, 아세토페논류, 안트라퀴논류, 티오크산톤류, 케탈류, 벤조페논류, α-아미노아세토페논류, 아실포스핀옥사이드류 및 옥심에스테르류로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 광개시제는 수지 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%로 포함되는 수지 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 열경화 가능한 작용기는 에폭시기, 옥세타닐기, 환상 에테르기 및 환상 티오 에테르기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 수지 조성물.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 열경화성 바인더는 상기 산변성 올리고머의 카르복시기 1 당량에 대하여 0.8 내지 2.0 당량에 대응하는 함량으로 포함되는 수지 조성물.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 용제; 및 열경화성 바인더 촉매, 필러, 안료 및 첨가제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 수지 조성물.

청구항 19

카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 작용기를 갖는 산변성 올리고머;
 질소 함유 헤테로 환에 3관능 이상의 에폭시 아크릴레이트기가 결합되어 있고, 하나 이상의 에폭시 아크릴레이트기에는 카르복시기를 갖는 작용기가 결합되어 있는 구조의 화합물을 포함하는 광중합성 모노머; 및
 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더의 경화물을 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 상기 경화물에서, 상기 산변성 올리고머 및 광중합성 모노머에 포함된 화합물의 카르복시기는 열경화 가능한 작용기와 가교 결합되어 있고,

상기 산변성 올리고머의 광경화 가능한 작용기는 광중합성 모노머에 포함된 화합물의 에폭시 아크릴레이트기에 가교 결합되어 있는 드라이 필름 솔더 레지스트.

청구항 21

제 19 항에 있어서, 상기 경화물 내에 분산되어 있는 광개시제를 더 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물 및 드라이 필름 솔더 레지스트(DFSR: Dry Film Solder Resist; 이하, 같다.)에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 보다 향상된 알칼리 현상성을 나타내면서도, 우수한 내열성 및 치수 안정성 등을 갖는 DFSR의 제공을 가능케 하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물 및 DFSR에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 각종 전자 기기의 소형화와 경량화에 따라, 인쇄회로기판, 반도체 패키지 기판, 플렉시블 회로기판 등에는 미세한 개구 패턴을 형성할 수 있는 감광성의 솔더 레지스트가 사용되고 있다.

[0003] 솔더 레지스트에 대해서는, 일반적으로 현상성, 고해상성, 절연성, 납땀 내열성, 금 도금 내성 등의 특성이 요구된다. 특히, 패키지 기판용의 솔더 레지스트에 대해서는, 이러한 특성 이외에, 예를 들어 55℃ 내지 125℃의 온도 사이클 시험(TCT)에 대한 내크랙성이나 미세 배선간으로의 HAST (Highly Accelerated Stress Test) 특성이 요구되고 있다.

[0004] 근래에는, 솔더 레지스트로서, 막 두께의 균일성, 표면 평활성, 박막 형성성이 양호한 드라이 필름 타입의 솔더 레지스트가 주목받고 있다. 이와 같은 드라이 필름 타입의 솔더 레지스트는 상기 특성 이외에도, 레지스트 형성을 위한 공정의 간략화나 레지스트 형성시의 용제 배출량 절감이라는 장점을 가질 수 있다.

[0005] 종래에는 솔더 레지스트의 형성을 위해, 산변성 올리고머, 광개시제 및 열경화성 바인더와 함께, 노블락 타입의 에폭시 아크릴레이트나 다관능 아크릴레이트 등을 포함하여 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물이 사용된 바 있다. 그러나, 이러한 수지 조성물은 알칼리 현상성이 충분치 못할 뿐 아니라, 이로부터 형성된 솔더 레지스트의 내열 신뢰성 또한 그리 뛰어나지 못한 단점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명은 보다 향상된 알칼리 현상성을 나타내면서도, 우수한 내열성 및 치수 안정성 등을 갖는 DFSR의 제공을 가능케 하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은 또한, 우수한 내열성 및 치수 안정성 등의 물성을 나타내는 DFSR을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 작용기를 갖는 산변성 올리고머; 질소 함유 헤테로 환에 3관능 이상의 에폭시 아크릴레이트기가 결합되어 있고, 하나 이상의 에폭시 아크릴레이트기에는 카르복시기를 갖는 작용기가 결합되어 있는 구조의 화합물을 포함하는 광중합성 모노머; 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더; 및 광개시제를 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 제공한다.

- [0009] 또한, 본 발명은 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 작용기를 갖는 산변성 올리고머; 질소 함유 헥테로 환에 3관능 이상의 에폭시 아크릴레이트기가 결합되어 있고, 하나 이상의 에폭시 아크릴레이트기에는 카르복시기를 갖는 작용기가 결합되어 있는 구조의 화합물을 포함하는 광중합성 모노머; 및 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더의 경화물을 포함하는 드라이 필름 슬더 레지스트 (DFSR)를 제공한다.
- [0010] 이하, 발명의 구현예에 따른 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물과, DFSR에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0011] 발명의 일 구현예에 따르면, 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 작용기를 갖는 산변성 올리고머; 질소 함유 헥테로 환에 3관능 이상의 에폭시 아크릴레이트기가 결합되어 있고, 하나 이상의 에폭시 아크릴레이트기에는 카르복시기를 갖는 작용기가 결합되어 있는 구조의 화합물을 포함하는 광중합성 모노머; 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더; 및 광개시제를 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물이 제공된다.
- [0012] 이러한 수지 조성물에는, 소정의 산변성 올리고머, 광개시제 및 열경화성 바인더와 함께, 특정 구조를 갖는 화합물을 포함한 광중합성 모노머가 포함된다. 특히, 이러한 광중합성 모노머 화합물은 질소 함유 헥테로 환에 3관능, 예를 들어, 3 내지 6관능의 에폭시 아크릴레이트기가 결합되어 있고, 이들 에폭시 아크릴레이트기 중 하나 이상, 예를 들어, 2 내지 5개에는 카르복시기를 갖는 작용기가 결합되어 있다. 이하에서 보다 구체적으로 설명하겠지만, 상기 카르복시기를 갖는 작용기는 에폭시 아크릴레이트기의 히드록시기와, 산 무수물의 반응에 의해, 상기 히드록시기 유래 산소에 결합될 수 있다.
- [0013] 상기 광중합성 모노머 화합물이 일정 개수의 카르복시기를 가짐에 따라, 이러한 카르복시기가 산변성 올리고머의 카르복시기와 함께 수지 조성물의 알칼리 현상성을 향상시킬 수 있다. 즉, 상기 광중합성 모노머 화합물의 카르복시기가 수지 조성물을 알칼리 현상액에 보다 잘 녹게 하여, 이전에 알려진 수지 조성물(예를 들어, 산변성 성분에만 카르복시기가 포함된 것)에 비해 보다 우수한 현상성을 나타내는 수지 조성물의 제공을 가능케 한다.
- [0014] 또, 상기 광중합성 모노머 화합물에는 질소 함유 헥테로 환이 포함되어 있으므로, 상기 수지 조성물이 경화되어 형성된 DFSR의 내열 신뢰성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0015] 더 나아가, 상기 광중합성 모노머 화합물의 카르복시기는 미현상 잔류부, 예를 들어, 수지 조성물의 노광부에서, 열경화성 바인더의 열경화 가능한 작용기, 예를 들어, 에폭시기, 옥세타닐기, 환상 에테르기 또는 환상 티오 에테르기와 가교 결합을 형성할 수 있으며, 상기 광중합성 모노머 화합물의 에폭시 아크릴레이트기(예를 들어, 에폭시 아크릴레이트기 말단의 이중 결합 등)는 광경화에 의해 산변성 올리고머의 광경화 가능한 작용기, 예를 들어, 아크릴레이트기나 기타 불포화 이중 결합을 갖는 작용기 등과 가교 결합을 형성할 수 있다. 그 결과, 상기 일 구현예의 수지 조성물에 대해 광경화 및 열경화를 진행해 DFSR을 형성하면, 이전에 알려진 수지 조성물(예를 들어, 산변성 올리고머와 광경화만이 가능한 다관능 아크릴레이트를 포함하는 것)에 비해, 보다 높은 가교도를 갖는 DFSR의 제조가 가능해진다. 따라서, DFSR의 치수 안정성, 내열성 또는 기계적 물성 등이 보다 향상될 수 있다.
- [0016] 이하, 일 구현예에 따른 수지 조성물을 각 성분별로 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0017] 산변성 올리고머
- [0018] 상기 일 구현예의 수지 조성물은 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 작용기를 갖는 산변성 올리고머를 포함한다. 이러한 산변성 올리고머는 광경화에 의해 수지 조성물의 다른 성분, 즉, 광중합성 모노머 및/또는 열경화성 바인더와 가교 결합을 형성해 DFSR의 형성을 가능케 하며, 카르복시기를 포함하여 수지 조성물이 알칼리 현상성을 나타내게 한다.
- [0019] 이러한 산변성 올리고머로는 카르복시기와 광경화 가능한 작용기, 예를 들어, 아크릴레이트기나 불포화 이중 결합을 갖는 경화 가능한 작용기를 분자 내에 갖는 올리고머로서, 이전부터 광경화성 수지 조성물에 사용 가능했던 것으로 알려진 모든 성분을 별다른 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 이러한 산변성 올리고머의 주쇄는 노볼락 에폭시 또는 폴리우레탄으로 될 수 있고, 이러한 주쇄에 카르복시기와 아크릴레이트기 등이 도입된 산변성 올리고머로서 사용할 수 있다. 상기 광경화 가능한 작용기는 바람직하게는 아크릴레이트기로 될 수 있는데, 이때, 상기 산변성 올리고머는 카르복시기를 갖는 중합 가능한 모노머와, 아크릴레이트계 화합물 등을 포함한 모

포화 다염기산 무수물 (d)을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 함유 감광성 수지;

[0033] (13) 노볼락형 페놀 수지와, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드, 트리메틸렌옥시드, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 알킬렌옥시드 및/또는 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, 2,3-카르보네이트프로필메타크릴레이트 등의 환상 카르보네이트와의 반응 생성물에 불포화 모노카르복실산 (h)을 반응시켜, 얻어진 반응 생성물에 포화 또는 불포화 다염기산 무수물 (d)을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 함유 감광성 수지;

[0034] 상술한 성분들 중에서도, 상기 (7) 내지 (10)에서, 수지 합성에 이용되는 이소시아네이트기 함유 화합물이 벤젠 환을 포함하지 않는 디이소시아네이트로 되는 경우와, 상기 (5) 및 (8) 에서, 수지 합성에 이용되는 다관능 및 2관능 에폭시 수지가 비스페놀 A 골격, 비스페놀 F 골격, 비페닐 골격 또는 비크실레놀 골격을 갖는 선상 구조의 화합물이나 그 수소 첨가 화합물로 되는 경우, DFSR의 가요성 등의 측면에서 산변성 올리고머로서 바람직하게 사용 가능한 성분이 얻어질 수 있다. 또한, 다른 측면에서, 상기 (7) 내지 (10)의 수지의 변성물은 주쇄에 우레탄 결합을 포함하여 휘어짐에 대해 바람직하다.

[0035] 그리고, 상술한 산변성 올리고머로는 상업적으로 입수 가능한 성분을 사용할 수도 있는데, 이러한 성분의 구체적인 예로는 일본화약사의 ZAR-2000 등을 들 수 있다.

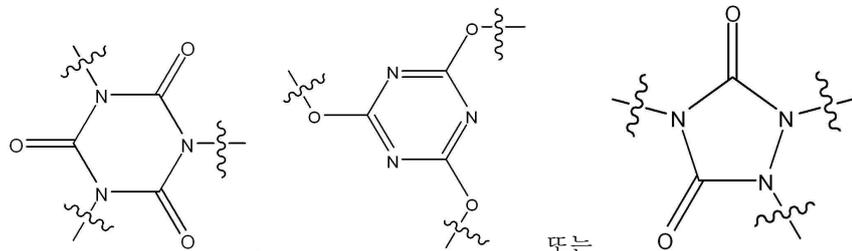
[0036] 한편, 상술한 산변성 올리고머는 일 구현예의 수지 조성물의 전체 중량에 대하여 약 20 내지 50 중량%, 바람직하게는 약 25 내지 45 중량%, 보다 바람직하게는 약 30 내지 40 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 산변성 올리고머의 함량이 지나치게 작으면 수지 조성물의 현상성이 떨어지고 DFSR의 강도가 저하될 수 있다. 반대로, 산변성 올리고머의 함량이 지나치게 높아지면, 수지 조성물이 과도하게 현상될 뿐 아니라 코팅 시 균일성이 떨어질 수 있다.

[0037] 또, 산변성 올리고머의 산가는 약 40 내지 120 mgKOH/g, 바람직하게는 약 50 내지 110 mgKOH/g, 더욱 바람직하게는 60 내지 90 mgKOH/g로 될 수 있다. 산가가 지나치게 낮아지면, 알칼리 현상성이 저하될 수 있고, 반대로 지나치게 높아지면 현상액에 의해 광경화부, 예를 들어, 노광부까지 용해될 수 있으므로, DFSR의 정상적 패턴 형성이 어려워질 수 있다.

[0038] 광중합성 모노머

[0039] 상기 일 구현예의 수지 조성물은 특정 구조를 갖는 화합물을 포함하는 광중합성 모노머를 포함한다. 이러한 광중합성 모노머의 화합물은 질소 함유 헤테로 환에 3관능 이상, 예를 들어, 3 내지 6 관능의 에폭시 아크릴레이트기가 결합되어 있고, 하나 이상, 예를 들어, 2 내지 5개의 에폭시 아크릴레이트기에는 카르복시기를 갖는 작용기가 결합되어 있는 구조를 갖는다. 이러한 화합물을 포함한 광중합성 모노머는 카르복시기를 가짐에 따라, 수지 조성물의 현상성을 보다 향상시킬 수 있으면서도, 상기 에폭시아크릴레이트기 및 카르복시기가 광경화 및 열경화에 각각 참여하여 산변성 올리고머 및 열경화성 바인더와 가교 결합을 형성할 수 있다. 그 결과, DFSR의 가교도를 보다 높여, 치수 안정성, 내열성 또는 기계적 물성 등의 제반 물성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0040] 이러한 광중합성 모노머 중의 특정 화합물에는, 예를 들어, 3관능의 에폭시 아크릴레이트기가 결합될 수 있고,

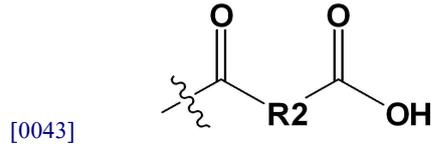


상기 질소 함유 헤테로 환은

수 있다. 즉, 3개의 결합 가능한 위치를 갖는 특정한 질소 함유 헤테로 환을 중심으로, 3관능의 에폭시 아크릴레이트기가 결합됨에 따라, 질소 함유 헤테로 환에 의한 DFSR의 내열 신뢰성 향상 효과를 극대화할 수 있고, DFSR의 가교도 및 이에 따른 제반 물성을 최적화할 수 있다.

[0041] 또한, 상기 특정 화합물의 구조에서, 상기 카르복시기를 갖는 작용기는 하기 화학식 A로 표시될 수 있고, 이러한 작용기는 하나 이상의 에폭시 아크릴레이트기의 히드록시기 유래 산소에 결합될 수 있다:

[0042] [화학식 A]



[0044]

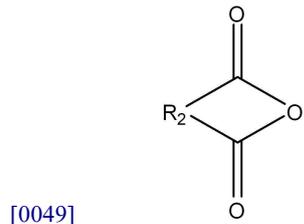
상기 화학식 A에서, R2는 , , , 및 로 이루어진 군에서 선택되며, R3 내지 R7은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[0045] 상기 화학식 A의 카르복시기 함유 작용기는 산무수물에서 유래한 것으로서, 상기 질소 함유 헤테로환에 결합된 에폭시 아크릴레이트기의 히드록시기와 반응하여 도입될 수 있다. 이러한 카르복시기 함유 작용기가 도입됨에 따라, 수지 조성물의 현상성을 보다 향상시킬 수 있고, DFSR의 가교도나 제반 물성 또한 최적화할 수 있다.

[0046] 그리고, 상기 광중합성 모노머 중의 특정 화합물은, 예를 들어, 상술한 질소 함유 헤테로 환에 3관능 이상의 에폭시기가 결합된 화합물을 아크릴산계 화합물과 반응시켜, 질소 함유 헤테로환에 3관능 이상의 에폭시 아크릴레이트기를 도입한 후, 이를 산무수물과 반응시켜 상기 카르복시기 함유 작용기를 도입함으로써 얻을 수 있다.

[0047] 이때, 산무수물의 반응 몰 비를 조절하여, 에폭시 아크릴레이트기 중에 카르복시기를 갖는 작용기가 도입되는 것의 개수를 적절히 조절할 수 있고, 예를 들어, 3 내지 6 관능의 에폭시 아크릴레이트기 중에서 2 내지 5개, 바람직하게는 2 내지 4개에만 선택적으로 도입할 수 있다. 또한, 수지 조성물의 현상성이나 가교도 등 얻고자 하는 물성을 고려하여, 적절한 산무수물을 사용할 수 있는데, 이러한 산무수물로는, 예를 들어, 하기 화학식 5의 화합물, 보다 구체적으로, 테트라 하이드로 프탈릭 안하이드라이드(THPA: Tetra hydro phthalic anhydride), 헥사 하이드로 프탈릭 안하이드라이드(HHPA: Hexa hydro phthalic anhydride), 메틸 테트라 하이드로 프탈릭 안하이드라이드(MeTHPA: Methyl tetra hydro phthalic anhydride), 메틸 헥사 하이드로 프탈릭 안하이드라이드(MeHHPA: Methyl hexa hydro phthalic anhydride), 나딕 메틸 안하이드라이드(NMA: Nadic methyl anhydride), 하이드롤라이즈드 메틸 나딕 안하이드라이드(HNMA: Hydrolized methyl nadic anhydride) 또는 프탈릭 안하이드라이드(PA: Phthalic anhydride) 등을 사용할 수 있다:

[0048] [화학식 5]

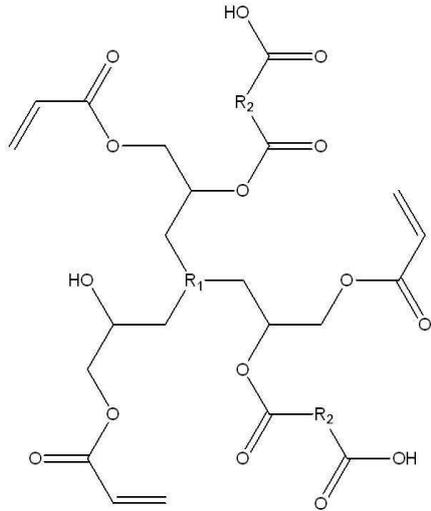


[0050]

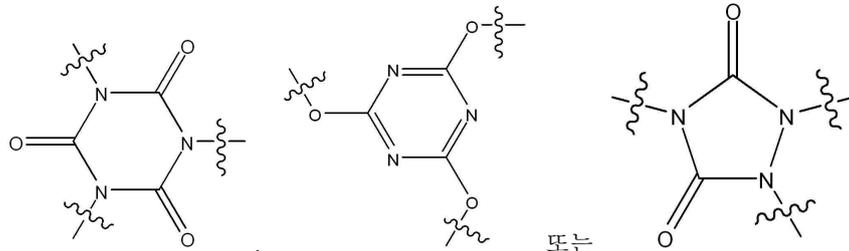
상기 식에서, R2는 , , , 및 로 이루어진 군에서 선택되며, R3 내지 R7은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[0051] 이렇게 얻을 수 있는 화합물의 구체적 예로는 하기 화학식 1의 화합물을 들 수 있다:

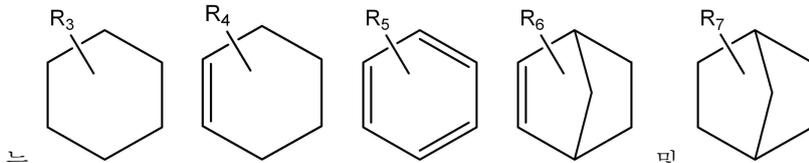
[0052] [화학식 1]



[0053]



[0054] 상기 화학식 1에서, R1은 , 또는 이고, R2

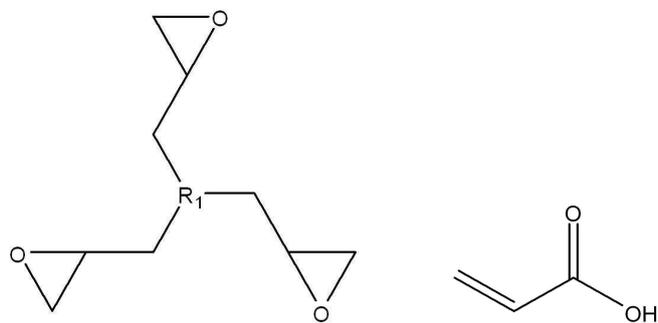


는 , 및 로 이루어진 군에서 선택되며, R3 내지 R7은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

[0055] 이러한 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2의 화합물 및 화학식 3의 화합물을 반응시켜 화학식 4의 다관능 에폭시 아크릴레이트 화합물을 형성하는 단계; 및 상기 화학식 4의 다관능 에폭시 아크릴레이트 화합물을 화학식 5의 산 무수물과 반응시켜 화학식 1의 화합물을 형성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다:

[0056] [화학식 2]

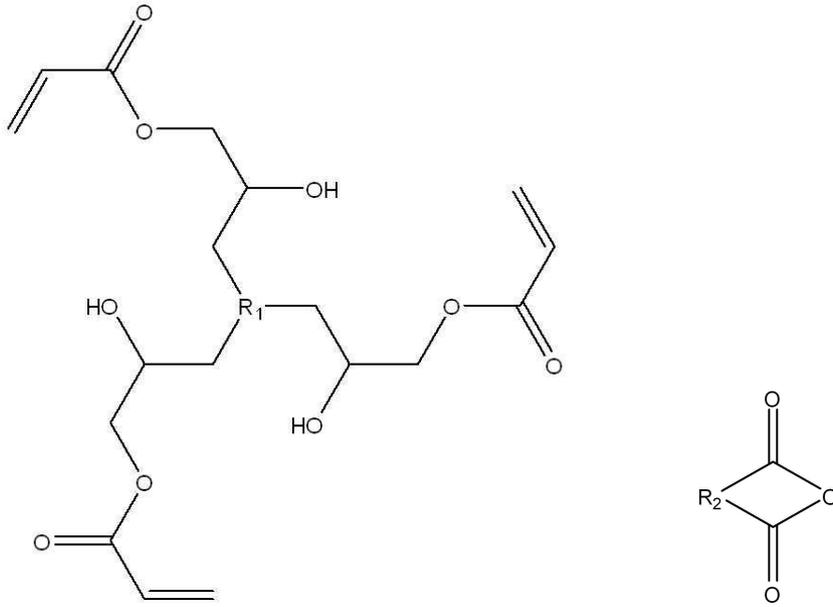
[화학식 3]



[0057]

[0058] [화학식 4]

[화학식 5]



[0059]

[0060]

상기 식에서, R₁ 및 R₂는 위에서 정의된 바와 같다.

[0061]

이러한 화학식 1의 화합물은 특정한 질소 함유 헤테로 환에 3관능 에폭시 아크릴레이트가 결합되어 있고, 에폭시 아크릴레이트 중 2개의 히드록시기와 화학식 5의 산무수물이 결합하여 카르복시기 함유 작용기가 결합된 구조를 갖는 화합물로서, 수지 조성물의 현상성을 보다 향상시킬 수 있으면서도, DFSR의 가교도나 내열 신뢰성 등 제반 물성을 가장 최적화할 수 있다.

[0062]

한편, 광중합성 모노머는 상술한 특정 구조의 화합물 외에도 통상적인 다관능 아크릴레이트계 화합물을 더 포함할 수도 있다. 다만, 일 구현예에 따른 우수한 현상성 및 내열 신뢰성 등의 발현을 위해, 광중합성 모노머는 상기 특정 구조의 화합물의 5 중량% 이상, 바람직하게는 15 중량% 이상, 보다 바람직하게는 30 중량% 이상과, 잔량의 다른 광중합성 모노머를 포함할 수 있다.

[0063]

상기 광중합성 모노머로 사용 가능한 다른 화합물로는, 예를 들어, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 또는 디펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 등의 히드록시기 함유 아크릴레이트계 화합물; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 또는 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트 등의 수용성의 아크릴레이트계 화합물; 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 또는 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 등의 다가 알코올의 다관능 폴리에스테르아크릴레이트계 화합물; 트리메틸올프로판, 수소 첨가 비스페놀 A 등의 다관능 알코올 또는 비스페놀 A, 비페놀 등의 다가 페놀의 에틸렌옥시드 부가물 및/또는 프로필렌옥시드 부가물의 아크릴레이트계 화합물; 상기 히드록시기 함유 아크릴레이트계 화합물의 이소시아네이트 변성물인 다관능 또는 단관능 폴리우레탄아크릴레이트; 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 A 디글리시딜에테르 또는 페놀 노볼락 에폭시 수지의 (메트)아크릴산 부가물인 에폭시아크릴레이트계 화합물; 카프로락톤 변성 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨의 아크릴레이트, 카프로락톤 변성 히드록시피발산네오펜틸글리콜에스테르디아크릴레이트 등의 카프로락톤 변성의 아크릴레이트계 화합물; 또는 상기 아크릴레이트류에 대응하는 메타아크릴레이트류 등의 감광성 (메트)아크릴레이트 화합물계 화합물을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 1 분자 중에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트계 화합물이 바람직하며, 특히 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트 등이 바람직하다. 또한, 시판되고 있는 것으로서, 일본화학사의 DPEA-12 등을 사용할 수 있다.

[0064]

상술한 광중합성 모노머의 함량은 수지 조성물 전체 중량에 대하여 약 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 약 7 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 약 7 내지 15 중량%로 될 수 있다. 광중합성 모노머의 함량이 지나치게 작아지면, 광경화가 충분하지 않게 될 수 있고, 지나치게 커지면 DFSR의 건조성이 나빠지고 물성이 저하될 수 있다.

[0065]

광개시제

[0066]

일 구현예의 수지 조성물은 광개시제를 포함한다. 이러한 광개시제는, 예를 들어, 수지 조성물의 노광부에서 라

디칼 광경화를 개시하는 역할을 한다.

- [0067] 광개시제로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르 등의 벤조인과 그 알킬에테르류; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)아세토페논 등의 아세토페논류; 2-메틸안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등의 티오크산톤류; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)벤조페논, 3,3',4,4'-테트라키스(t-부틸디옥시카르보닐)벤조페논 등의 벤조페논류와 같은 물질들을 사용할 수 있다.
- [0068] 또, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1,2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰포리노페닐)-부탄-1-온, 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-몰포리노)페닐]-1-부타논, N,N-디메틸아미노아세토페논(시판품으로서 치바스페셜리티케미컬사(현, 치바저팬사) 제품의 이루가큐어(등록상표) 907, 이루가큐어 369, 이루가큐어 379 등) 등의 α-아미노아세토페논류, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐호스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드(시판품으로서 BASF사 제품 루실린(등록상표) TPO, 치바스페셜리티케미컬사 제품의 이루가큐어 819 등) 등의 아실포스핀옥사이드류가 바람직한 광개시제로서 언급될 수 있다.
- [0069] 또, 바람직한 광개시제로서는, 옥시메스테르류를 들 수 있다. 옥시메스테르류의 구체예로서는 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산톤-9-온, (1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(0-벤조일옥시)), (에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥시)) 등을 들 수 있다. 시판품으로서 치바스페셜리티케미컬사 제품의 GGI-325, 이루가큐어 OXE01, 이루가큐어 OXE02, ADEKA사 제품 N-1919, 치바스페셜리티케미컬사의 Darocur TPO 등을 들 수 있다.
- [0070] 광개시제의 함량은 수지 조성물 전체 중량에 대하여 약 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 약 1 내지 5 중량%로 될 수 있다. 광개시제의 함량이 지나치게 작으면, 광경화가 제대로 일어나지 않을 수 있고, 반대로 지나치게 커지면 수지 조성물의 해상도가 저하되거나 DFSR의 신뢰성이 충분하지 않을 수 있다.
- [0071] 열경화성 바인더
- [0072] 일 구현예의 수지 조성물은 또한 열경화 가능한 작용기, 예를 들어, 에폭시기, 옥세타닐기, 환상 에테르기 및 환상 티오 에테르기 중에서 선택도니 1종 이상을 갖는 열경화성 바인더를 포함한다. 이러한 열경화성 바인더는 열경화에 의해 산변성 올리고머 및/또는 광중합성 모노머와 가교 결합을 형성해 DFSR의 내열성 또는 기계적 물성을 담보할 수 있다.
- [0073] 이러한 열경화성 바인더는 연화점이 약 70 내지 100℃로 될 수 있고, 이를 통해 라미네이션시 요철을 줄일 수 있다. 연화점이 낮을 경우 DFSR의 끈적임(Tackiness)이 증가하고, 높을 경우 흐름성이 악화될 수 있다.
- [0074] 상기 열경화성 바인더로는, 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및/또는 환상 티오에테르기(이하, 환상(티오)에테르기라고 함)를 갖는 수지를 사용할 수 있고, 또 2관능성의 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 기타 디이소시아네이트나 그의 2관능성 블록이소시아네이트도 사용할 수 있다.
- [0075] 상기 분자 중에 2개 이상의 환상(티오)에테르기를 갖는 열경화성 바인더는 분자 중에 3, 4 또는 5원환의 환상 에테르기, 또는 환상 티오에테르기 중 어느 한쪽 또는 2종의 기를 2개 이상 갖는 화합물로 될 수 있다. 또, 상기 열경화성 바인더는 분자 중에 적어도 2개 이상의 에폭시기를 갖는 다관능 에폭시 화합물, 분자 중에 적어도 2개 이상의 옥세타닐기를 갖는 다관능 옥세탄 화합물 또는 분자 중에 2개 이상의 티오에테르기를 갖는 에피술피드 수지 등으로 될 수 있다.
- [0076] 상기 다관능 에폭시 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, N-글리시딜형 에폭시 수지, 비스페놀 A의 노볼락형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지, 길레이트형 에폭시 수지, 글리옥살형 에폭시 수지, 아미노기 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 페놀릭형 에폭시 수지, 디글리시딜프탈레이트 수지, 헤테로시클릭 에폭시 수지, 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지, 실리콘 변성

에폭시 수지, ε-카프로락톤 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 또한, 난연성 부여를 위해, 인 등의 원자가 그 구조 중에 도입된 것을 사용할 수도 있다. 이들 에폭시 수지는 열경화함으로써, 경화 피막의 밀착성, 땀납 내열성, 무전해 도금 내성 등의 특성을 향상시킨다.

- [0077] 상기 다관능 옥세탄 화합물로서는 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 이외에, 옥세탄 알코올과 노블락 수지, 폴리(p-히드록시스티렌), 카르도형 비스페놀류, 카릭스아렌류, 카릭스레졸신아렌류, 또는 실세스퀴옥산 등의 히드록시기를 갖는 수지와의 에테르화물 등을 들 수 있다. 그 밖의, 옥세탄환을 갖는 불포화 모노머와 알킬(메트)아크릴레이트와의 공중합체 등도 들 수 있다.
- [0078] 상기 분자 중에 2개 이상의 환상 티오에테르기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 제펜 에폭시 레진사 제조의 비스페놀 A형 에피솔피드 수지 YL7000 등을 들 수 있다. 또한, 노블락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 대체한 에피솔피드 수지 등도 사용할 수 있다.
- [0079] 또한, 시판되고 있는 것으로서, 국도화학사의 YDCN-500-80P 등을 사용할 수 있다.
- [0080] 열경화성 바인더는 상기 산변성 올리고머의 카르복시기 1 당량에 대하여 0.8 내지 2.0 당량에 대응하는 함량으로 포함될 수 있다. 열경화성 바인더의 함량이 지나치게 작아지면, 경화 후 DFSR에 카르복시기가 남아 내열성, 내알칼리성, 전기 절연성 등이 저하될 수 있다. 반대로, 함량이 지나치게 커지면, 저분자량의 환상 (티오)에테르기가 건조 도막에 잔존함으로써, 도막의 강도 등이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0081] 상술한 각 성분 외에도, 일 구현예의 수지 조성물은 용제; 및 후술하는 열경화성 바인더 촉매, 필러, 안료 및 첨가제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수도 있다.
- [0082] 열경화성 바인더 촉매
- [0083] 열경화성 바인더 촉매는 열경화성 바인더의 열경화를 촉진시키는 역할을 한다.
- [0084] 이러한 열경화성 바인더 촉매로서는, 예를 들면 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, 세박산 디히드라지드 등의 히드라진 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면 시코쿠 가세이 고교사 제조의 2MZ-A, 2MZ-OK, 2PHZ, 2P4BHZ, 2P4MHZ(모두 이미다졸계 화합물의 상품명), 산아프로사 제조의 U-CAT3503N, UCAT3502T(모두 디메틸아민의 블록이소시아네이트 화합물의 상품명), DBU, DBN, U-CATSA102, U-CAT5002(모두 이환식 아미딘 화합물 및 그의 염) 등을 들 수 있다. 특히 이들에 한정되는 것이 아니고, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열경화 촉매, 또는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기와 카르복시기의 반응을 촉진하는 것일 수 있고, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 구아나민, 아세트 구아나민, 벤조구아나민, 펠라민, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-S-트리아진, 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진, 2-비닐-4,6-디아미노-S-트리아진 · 이소시아누르산 부가물, 2,4-디아미노-6-메타크릴로일옥시에틸-S-트리아진 · 이소시아누르산 부가물 등의 S-트리아진 유도체를 이용할 수도 있고, 바람직하게는 이들 밀착성 부여제로서도 기능하는 화합물을 상기 열경화성 바인더 촉매와 병용할 수 있다.
- [0085] 열경화성 바인더 촉매의 함량은 적절한 열경화성의 측면에서, 수지 조성물 전체 중량에 대하여 약 0.3 내지 15 중량%로 될 수 있다.
- [0086] 필러
- [0087] 필러는 내열 안정성, 열에 의한 치수안정성, 수지 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 또한, 색상을 보강함으로써 체질안료 역할도 한다.
- [0088] 필러로는 무기 또는 유기 충전제를 사용할 수가 있는데, 예를 들어 황산바륨, 티탄산바륨, 무정형 실리카, 결정성 실리카, 용융 실리카, 구형 실리카, 탈크, 클레이, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 산화알루미늄(알루미나), 수산화알루미늄, 마이카 등을 사용할 수 있다.

- [0089] 필러의 함량은 조성물 전체 중량에 대하여 약 5 내지 50 중량%인 것이 바람직하다. 50 중량%를 초과하여 사용할 경우에는 조성물의 점도가 높아져서 코팅성이 저하되거나 경화도가 떨어지게 되어 바람직하지 않다.
- [0090] 안료
- [0091] 안료는 시인성, 은폐력을 발휘하여 회로선의 굵힘과 같은 결함을 숨기는 역할을 한다.
- [0092] 안료로는 적색, 청색, 녹색, 황색, 흑색 안료 등을 사용할 수 있다. 청색 안료로는 프탈로시아닌 블루, 피그먼트 블루 15:1, 피그먼트 블루 15:2, 피그먼트 블루 15:3, 피그먼트 블루 15:4, 피그먼트 블루 15:6, 피그먼트 블루 60 등을 사용할 수 있다. 녹색 안료로는 피그먼트 그린 7, 피그먼트 그린 36, 솔벤트 그린 3, 솔벤트 그린 5, 솔벤트 그린 20, 솔벤트 그린 28 등을 사용할 수 있다. 황색 안료로는 안트라퀴논계, 이소인돌리논계, 축합 아조계, 벤즈이미다졸론계 등이 있으며, 예를 들어 피그먼트 옐로우 108, 피그먼트 옐로우 147, 피그먼트 옐로우 151, 피그먼트 옐로우 166, 피그먼트 옐로우 181, 피그먼트 옐로우 193 등을 사용할 수 있다.
- [0093] 안료의 함량은 수지 조성물 전체 중량에 대하여 약 0.5 내지 3 중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 0.5 중량% 미만으로 사용할 경우에는 시인성, 은폐력이 떨어지게 되며, 3 중량%를 초과하여 사용할 경우에는 내열성이 떨어지게 된다.
- [0094] 첨가제
- [0095] 첨가제는 수지 조성물의 기포를 제거하거나, 필름 코팅시 표면의 팝핑(Popping)이나 크레이터(Crater)를 제거, 난연성질 부여, 점도 조절, 촉매 등의 역할로 첨가될 수 있다.
- [0096] 구체적으로, 미분실리카, 유기 벤토나이트, 몬모틸로나이트 등의 공지 관용의 증점제; 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및/또는 레벨링제; 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제; 인계 난연제, 안티몬계 난연제 등의 난연제 등과 같은 공지 관용의 첨가제류를 배합할 수 있다.
- [0097] 이 중에서 레벨링제는 필름 코팅시 표면의 팝핑이나 크레이터를 제거하는 역할을 하며, 예를 들어 BYK-Chemie GmbH의 BYK-380N, BYK-307, BYK-378, BYK-350 등을 사용할 수 있다.
- [0098] 첨가제의 함량은 수지 조성물 전체 중량에 대하여 약 0.01 내지 10 중량%인 것이 바람직하다.
- [0099] 용제
- [0100] 수지 조성물을 용해시키거나 적절한 점도를 부여하기 위해 1개 이상의 용제를 혼용하여 사용할 수 있다.
- [0101] 용제로서는 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류(셀로솔브); 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 아세트산에스테르류; 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 카르비톨 등의 알코올류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소; 석유에테르, 석유나프타, 수소 첨가 석유나프타, 용매나프타 등의 석유계 용제; 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드(DMF) 등의 아미드류 등을 들 수 있다. 이들 용제는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.
- [0102] 용제의 함량은 수지 조성물 전체 중량에 대하여 약 10 내지 50 중량%로 될 수 있다. 10 중량% 미만인 경우에는 점도가 높아 코팅성이 떨어지고 50 중량%를 초과할 경우에는 건조가 잘 되지 않아 끈적임이 증가하게 된다.
- [0103] [드라이 필름 솔더 레지스트]
- [0104] 도 1은 일 구현예의 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 이용하여 DFSR을 제조하는 과정을 개략적으로 도시한 공정도이다.
- [0105] 먼저, 캐리어 필름(Carrier Film)에 감광성 코팅 재료(Photosensitive Coating Materials)로서 상기 수지 조성물을 콤팩트 코터, 블레이드 코터, 립 코터, 로드 코터, 스퀴즈 코터, 리버스 코터, 트랜스퍼 롤 코터, 그라비아 코터 또는 분무 코터 등으로 도포한 후, 50 내지 130℃ 온도의 오븐을 1 내지 30분간 통과시켜 건조시킨 다음, 이형 필름(Release Film)을 적층함으로써, 아래로부터 캐리어 필름, 감광성 필름(Photosensitive Film), 이형

필름으로 구성되는 드라이 필름을 제조한다. 상기 감광성 필름의 두께는 5 내지 100 μm 정도가 바람직하다. 이때, 캐리어 필름으로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에스테르 필름, 폴리이미드 필름, 폴리아미드이미드 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리스티렌 필름 등의 플라스틱 필름을 사용할 수 있고, 이형 필름으로는 폴리에틸렌(PE), 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 표면 처리한 종이 등을 사용할 수 있으며, 이형 필름을 박리할 때 감광성 필름과 캐리어 필름의 접착력보다 감광성 필름과 이형 필름의 접착력이 낮은 것이 바람직하다.

[0106] 다음, 이형 필름을 벗긴 후, 회로가 형성된 기판 위에 감광성 필름층을 진공 라미네이터, 핫 롤 라미네이터, 진공 프레스 등을 이용하여 접합한다.

[0107] 다음, 기재를 일정한 파장대를 갖는 광선(UV 등)으로 노광(Exposure)한다. 노광은 포토 마스크로 선택적으로 노광하거나, 또는 레이저 다이렉트 노광기로 직접 패턴 노광할 수도 있다. 캐리어 필름은 노광 후에 박리한다. 노광량은 도막 두께에 따라 다르나, 0 내지 1,000 mJ/cm^2 가 바람직하다. 상기 노광을 진행하면, 예를 들어, 노광부에서는 광경화가 일어나 산변성 올리고머와, 광중합성 모노머 등의 가교 결합이 형성될 수 있고, 그 결과 이후의 현상에 의해 제거되지 않는 상태로 될 수 있다. 이에 비해, 비노광부는 카르복시기가 그대로 유지되어, 알칼리 현상 가능한 상태로 될 수 있다.

[0108] 다음, 알칼리 용액 등을 이용하여 현상(Development)한다. 알칼리 용액은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다. 이러한 현상에 의해, 노광부의 필름만이 잔류할 수 있다.

[0109] 마지막으로, 가열 경화시킴으로써(Post Cure), 감광성 필름으로부터 형성되는 솔더 레지스트를 포함하는 인쇄회로기판을 완성한다. 가열 경화온도는 100 $^{\circ}\text{C}$ 이상이 적당하다.

[0110] 상술한 방법 등을 통해, DFSR 및 이를 포함하는 인쇄회로기판이 제공될 수 있다. 상기 DFSR은 광경화 및 열경화를 거침에 따라, 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 작용기를 갖는 산변성 올리고머; 질소 함유 헥테로 환에 3관능 이상의 에폭시 아크릴레이트기가 결합되어 있고, 하나 이상의 에폭시 아크릴레이트기에는 카르복시기를 갖는 작용기가 결합되어 있는 구조의 화합물을 포함하는 광중합성 모노머; 및 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더의 경화물을 포함할 수 있다.

[0111] 보다 구체적으로, 상기 경화물에서, 상기 산변성 올리고머 및 광중합성 모노머에 포함된 화합물의 카르복시기는 열경화에 의해, 열경화성 반응기의 열경화 가능한 작용기와 가교 결합될 수 있고, 상기 산변성 올리고머의 광경화 가능한 작용기는 광경화에 의해 광중합성 모노머에 포함된 화합물의 에폭시 아크릴레이트기와 가교 결합될 수 있다. 이때, 광중합성 모노머와 열경화성 바인더 간의 가교 결합 형성의 확인으로, 일 구현예의 특정 수지 조성물이 사용되었음을 확인할 수 있고, 상기 가교 결합의 형성은 FT-IR 등을 통해 확인할 수 있다.

[0112] 이와 같이, 상기 DFSR의 광중합성 모노머가 열경화성 바인더 및 산변성 올리고머의 모두와 가교 결합을 형성함에 따라, DFSR의 가교도가 보다 높아질 수 있고, DFSR의 내열 신뢰성 또는 기계적 물성 등의 제반 물성이 보다 향상될 수 있다.

[0113] 부가하여, 상기 DFSR은 광경화에 참여하고 남은 소량의 광개시제를 경화물 내에 분산된 상태로 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0114] 본 발명의 수지 조성물은 특정한 광중합성 모노머를 포함함에 따라, 보다 향상된 알칼리 현상성을 나타낼 수 있고, 이로부터 형성된 DFSR의 내열 신뢰성, 기계적 물성 또는 치수 안정성 등을 보다 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0115] 도 1은 본 발명에 따른 수지 조성물을 이용하여 드라이 필름 솔더 레지스트(DFSR)를 제조하는 과정을 개략적으로 도시한 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0116] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

- [0117] [실시에 1~3]
- [0118] 산변성 올리고머로서 일본화약사의 ZAR-2000의 38 중량%, 신아 T&C의 TGIC의 글리시딜기를 모두 아크릴산으로 반응시킨 후 생성된 히드록실기에 THPA를 75몰% 반응시켜 얻은 TGIC 변성 모노머(광중합성 모노머)의 9 중량% (실시에 1), 혹은 TGIC 변성 모노머와 6관능 아크릴레이트인 신나카무라의 A-DPH를 2:1 (실시에 2) 또는 1:2 (실시에 3) 비율로 배합한 광중합성 모노머의 9 중량%, 광개시제로서 치바스페셜리티케미컬사의 Irgacure 819의 3 중량%, 열경화성 바인더로서 국도화학사의 YDCN-500-80P의 16 중량%, 열경화성 바인더 촉매로서 2-페닐이미다졸의 1 중량%, 필러로서 황산바륨의 19 중량%, 안료로서 프탈로시아닌 블루의 0.5 중량%, 첨가제로서 BYK사의 BYK-380N의 0.5 중량%, 용제로서 DMF의 13 중량%를 각각 사용하여 각 성분을 배합하고 교반한 후 3롤밀 장비로 필러를 분산시켜 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 제조하였다.
- [0119] 상기 수지 조성물을 콤팩 코터를 이용하여 캐리어 필름으로 PET에 도포한 후, 75℃의 오븐을 8분간 통과시켜 건조시킨 다음, 이형 필름으로 PE를 적층함으로써, 아래로부터 캐리어 필름, 감광성 필름, 이형 필름으로 구성되는 드라이 필름을 제조하였다.
- [0120] 제조된 드라이 필름의 이형 필름을 벗긴 후, 회로 표면에 조도가 형성된 회로기판 위에 감광성 필름층을 진공라미네이터(메이커 세이사꾸쇼사 제조 MV LP-500)로 진공 적층한 다음, 365 nm 파장대의 UV로 150 mJ/cm²로 노광한 후, PET 필름을 제거한 다음, 교반하고 있는 31℃의 Na₂CO₃ 1%의 알칼리 용액에 60초간 담가 현상한 후, 160℃에서 1시간 동안 가열 경화시킴으로써, 감광성 필름으로부터 형성되는 드라이 필름 솔더 레지스트를 포함하는 인쇄회로기판을 완성하였다.
- [0121] [비교예 1~5]
- [0122] 하기 표 1과 같이 광중합성 모노머로서 3관능 아크릴레이트인 미원상사의 M300(비교예 1), M340(비교예 2), 6관능 아크릴레이트인 신나카무라의 A-DPH(비교예 3), 일본화약의 DCPA-60(비교예 4), DCPA-120(비교예 5)을 동일 함량으로 사용한 것을 제외하고는 실시예와 동일하게 드라이 필름 솔더 레지스트를 포함하는 인쇄회로기판을 제조하였다.

표 1

기능	상품명	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
산변성 올리고머	ZAR-2000	38	38	38	38	38	38	38	38
광중합성 모노머	TGIC변성 모노머	9	6	3					
	M300				9				
	M340					9			
	A-DHA		3	6			9		
	DCPA-60							9	
	DCPA-120								9
광개시제	Irgacure 819	3	3	3	3	3	3	3	3
열경화성 바인더	YDCN-500-80P	16	16	16	16	16	16	16	16
열경화성 바인더 촉매	2-PI	1	1	1	1	1	1	1	1
필러	황산바륨	19	19	19	19	19	19	19	19
안료	프탈로시아닌 블루	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
첨가제	BYK-380N	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
용제	DMF	13	13	13	13	13	13	13	13

- [0124] [시험예]
- [0125] 실시예 및 비교예에서 제조한 드라이 필름 솔더 레지스트에 대하여 다음과 같이 측정하였다.
- [0126] 납땜 신뢰성은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 두께가 0.1 mm, 동박 두께가 12 μm인 LG화학의 동박적층판

LG-T-500GA를 가로 5 cm, 세로 5 cm의 기관으로 잘라, 화학적 에칭으로 동박 표면에 미세 조도를 형성하였다. 한편, 제조된 35 μm 의 드라이 필름의 이형 필름을 벗긴 후, 조도가 형성된 기관 위에 감광성 필름층을 진공라미네이터(메이끼 세이사꾸쇼사 제조 MV LP-500)로 진공 적층한 다음, 365 nm 파장대의 UV로 150 mJ/cm^2 로 노광한 후, PET 필름을 제거한 다음, 교반하고 있는 31°C의 Na_2CO_3 1%의 알칼리 용액에 60초간 담가 현상한 후, 160 °C에서 1시간 동안 가열 경화시켜 시편을 제작하였다. 이 시편을 rosin계 플럭스를 도포하고 260°C의 납땀조에 60초간 침지한 후 꺼내어 시편의 상태를 관찰하였다.

[0127] PCT 내열성은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 납땀 측정에서 사용되는 시편을 상기와 같이 동일하게 제작하여 121 °C, 2 atm, 습도 100%의 테스터기에 192 시간 넣어 시편의 상태를 관찰하였다.

[0128] 현상성은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 두께가 0.1 mm, 동박 두께가 12 μm 인 LG화학의 동박적층판 LG-T-500GA에 화학적 에칭으로 동박 표면에 미세 조도를 형성하였다. 제조된 35 μm 의 드라이 필름의 이형 필름을 벗긴 후, 조도가 형성된 기관 위에 감광성 필름층을 진공라미네이터(메이끼 세이사꾸쇼사 제조 MV LP-500)로 진공 적층하였다. PET 필름을 제거한 다음, 31°C의 Na_2CO_3 1%의 알칼리 용액을 22 psi의 압력으로 분사시키는 현상기에 넣어, 적층된 드라이 필름이 모두 제거되는 시간을 측정하였다.

[0129] 인장강도와 연신율은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 제조된 35 μm 의 드라이 필름의 이형 필름을 벗긴 후, 미쓰이 금속의 3EC-M3-VLP 12 μm 동박 shiny면 위에 감광성 필름층을 진공라미네이터(메이끼 세이사꾸쇼사 제조 MV LP-500)로 진공 적층하였다. 이 시편 위에 폭 5 mm, 간격 5 mm의 줄이 그려진 네가티브 타입 마스크를 놓고 365 nm 파장대의 UV로 150 mJ/cm^2 로 노광한 후, PET 필름을 제거한 다음, 교반하고 있는 31°C의 Na_2CO_3 1%의 알칼리 용액에 60초간 담가 현상한 후, 160°C에서 1시간 동안 가열 경화시켰다. 이 시편의 동박을 에칭하여 제거하여 5 mm 폭을 갖는 띠모양의 시편을 얻었다. 이 시편을 Zwick의 UTM Z010 장비로 측정하였다. 장비는 장비 매뉴얼의 지침대로 캘리브레이션을 진행하고 가동하였다. 샘플의 길이는 양그립 사이에 거치하여 2 in가 되도록 하였으며, 2 in/min의 속도로 실험을 진행하였다. 장비를 가동시켜 시편이 끊어지기 전까지 변형된 거리에 따른 힘(Stress-strain curve)을 구하였다. 이를 통해 인장강도와 연신율을 측정하였으며 인장강도와 연신율이 높을수록 크랙에 유리한 경향이 있다.

[0130] 열팽창계수는 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 인장강도와 연신율 측정에서 사용되는 시편을 상기와 같이 동일하게 제작하여 METTLER TOLEDO의 TMA/SDTA840 장비로 측정하였다. 장비는 장비 매뉴얼의 지침대로 캘리브레이션을 진행하고 가동하였다. 시편은 홀더에 거치하여 길이가 10 mm가 되도록 하였으며 0.05N으로 양단에 힘을 가하며 50 °C에서 200 °C까지 분당 10 °C 올리며 시편이 늘어난 길이를 측정하였다. 유리전이온도 이전의 열팽창계수 α_1 는 70 °C에서 80 °C까지 늘어난 시편의 기울기로 구하였고 유리전이온도 이후의 열팽창계수는 α_2 는 170 °C에서 180 °C까지 늘어난 시편의 기울기로 구하였다. 열팽창계수가 높을수록 온도에 따른 팽창율이 커지므로, 인쇄회로기판에 부품을 실장하는 고온의 공정에서 힘이 발생하는 문제가 발생하여 치수 안정성에 불리한 경향이 있다.

표 2

[0131]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
납땀 신뢰성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
PCT 내열성	양호	양호	양호	양호	양호	수포발생	수포발생	수포발생
현상성 (초)	65	70	75	75	75	80	85	85
인장강도 (MPa)	64.6	65.2	64.3	53.2	54.3	64.4	62.3	60.8
연신율 (%)	3.1	2.8	2.8	1.8	1.7	2.5	2.9	3.4
열팽창계수 (α_1/α_2)	43.21/ 183.25	46.95/ 204.17	50.23/ 219.06	42.03/ 185.81	37.92/ 176.38	54.4/ 245.5	58.74/ 263.48	58.66/ 286

[0132] 납땀 신뢰성에서는 모두 양호한 결과를 보였으나 비교적 분자길이가 긴 광중합 모노머를 사용한 비교예 3, 비교

예 4, 비교예 5는 PCT 내열성에서 표면에 수포가 발생하는 문제를 보였다.

[0133] 현상성에서는 실시예 1이 가장 빠르게 현상이 되어 가장 우수한 것으로 확인됐다.

[0134] 인장강도는 아크릴레이트 관능기수가 낮은 비교예 1, 비교예 2이 다른 예보다 10 MPa정도 낮게 측정되었으며, 연신율 역시 낮게 측정되어 기계적 강도에서 불리한 것으로 확인되었다.

[0135] 열팽창계수는 비교예 3, 비교예 4, 비교예 5가 다른 예보다 높아 치수 안정성에서 불리한 것으로 확인되었다. 한편, 실시예 1 내지 3은 모두 바람직한 치수안정성을 나타내지만, 실시예 2, 실시예 3순으로 TGIC 변성 모노머의 함량이 감소할수록 열팽창계수가 증가하여 치수안정성이 감소하는 경향을 보였다.

도면

도면1

