



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월20일
 (11) 등록번호 10-1331573
 (24) 등록일자 2013년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 101/02 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
C08F 283/02 (2006.01) *G03F 7/028* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0017683
 (22) 출원일자 2013년02월19일
 심사청구일자 2013년02월19일
 (65) 공개번호 10-2013-0095683
 (43) 공개일자 2013년08월28일
 (30) 우선권주장
 1020120017125 2012년02월20일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110106237 A
 JP2010260902 A
 JP3964326 B2
 JP2001163972 A

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
구세진
 대전 유성구 송강동 태영청솔아파트 309동 204호
최병주
 대전 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 5동 203호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김동원

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

(57) 요약

본 발명은 보다 높은 유리 전이 온도 및 향상된 내열 신뢰성을 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 불포화 작용기를 갖는 이미노카보네이트계 화합물을 포함하는 산변성 올리고머; 3개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머; 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더; 및 광개시제를 포함할 수 있다.

(72) 발명자

정우재

대전 서구 둔산1동 1380-1 아너스빌 621호

최보운

대전 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 2동 308호

이광주

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 306동 1304호

정민수

대전 유성구 관평동 대덕테크노밸리10단지아파트
1003동 503호

특허청구의 범위

청구항 1

카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 이미노카보네이트계 화합물을 포함하는 산변성 올리고머;

3개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 아크릴레이트계 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 이미노카보네이트계 화합물은 시아네이트 에스테르계 화합물에 디카르복실산 화합물과, 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물을 반응시켜 형성된 것인 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 디카르복실산 화합물로는 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 노보넨 디카르복실산, 시클로헥센 디카르복실산(Cyclohexene dicarboxylic acid), 시클로헥세인 디카르복실산(Cyclohexane dicarboxylic acid), 이미다졸 디카르복실산, 피리딘 디카르복실산 및 이들의 산 무수물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물은 아크릴산, 메타크릴산, 부텐산(butenic acid), 헥센산(hexenoic acid), 신남산, 알릴페놀, 히드록시스티렌, 히드록시시클로헥센 또는 히드록시나프토퀴논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 시아네이트 에스테르계 화합물은 시아나이드기 (-OCN)를 갖는 비스페놀계 또는 노볼락계 화합물을 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물.

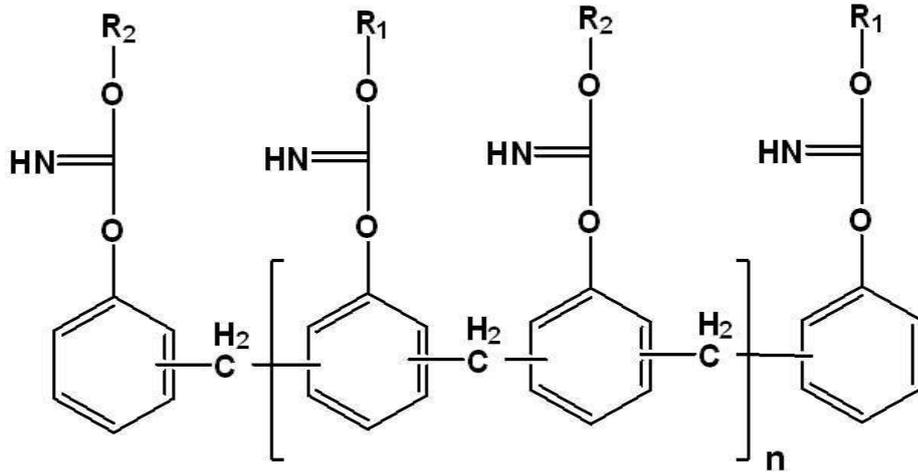
청구항 6

제 2 항에 있어서, 상기 디카르복실산 화합물과, 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물은 2 : 8 내지 8 : 2의 몰 비로 사용되어 상기 시아네이트 에스테르계 화합물과 반응되는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 상기 산변성 올리고머는 하기 화학식 1의 이미노카보네이트계 화합물을 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100의 정수이고, R₁은 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물에서 유래한 작용기이고, R₂는 디카르복실산 화합물에서 유래한 작용기이다.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 산변성 올리고머는 수지 조성물의 전체 중량을 기준으로 15 내지 75 중량%로 포함되는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 광중합성 모노머는 수산기 함유 아크릴레이트계 화합물, 수용성 아크릴레이트계 화합물, 폴리에스테르아크릴레이트계 화합물, 폴리우레탄아크릴레이트계 화합물, 에폭시아크릴레이트계 화합물 및 카프로락톤 변성 아크릴레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물.

청구항 11

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

청구항 12

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

청구항 13

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

성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물.

청구항 14

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

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 열경화성 바인더는 상기 산변성 올리고머의 카르복시기 1 당량에 대하여 0.8 내지 2.0 당량의 함량으로 포함되는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물.

청구항 16

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

청구항 17

카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 이미노카보네이트계 화합물을 포함하는 산변성 올리고머;

3개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머; 및

열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더의 경화물을 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트.

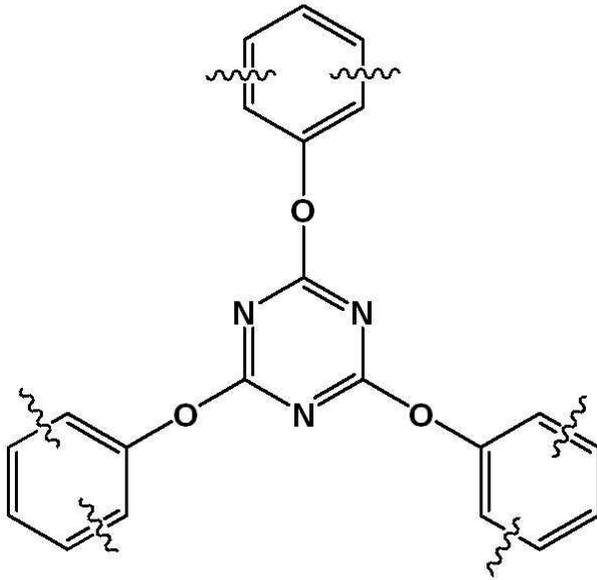
청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 경화물은, 상기 이미노카보네이트계 화합물의 카르복시기와, 상기 열경화 가능한 작용기가 가교 결합된 가교 구조;

상기 이미노카보네이트계 화합물 및 광중합성 모노머의 불포화 작용기가 서로 가교 결합된 가교 구조; 및

상기 이미노카보네이트계 화합물에서 유래한 하기 화학식 2의 트리아진 가교 구조를 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트:

[화학식 2]



청구항 19

제 17 항에 있어서, 상기 경화물 내에 분산되어 있는 광개시제를 더 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트.

청구항 20

제 17 항에 있어서, 120 내지 200℃의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 드라이 필름 솔더 레지스트.

청구항 21

제 17 항에 있어서, 반도체 소자의 패키지 기판의 제조에 사용되는 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 높은 유리 전이 온도 및 향상된 내열 신뢰성을 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] 반도체 패키지 제품은 에폭시 몰딩, 솔더 레지스트와 같은 부도체, 칩다이(Chip Die)와 같은 반도체, 기판 회로 패턴과 같은 도체로 구성된 복합 재료로 이를 제조하기 위해서는 가혹한 열충격 조건을 수반한 여러 공정을 거쳐야 한다. 하지만, 부도체, 반도체, 도체 각각의 열팽창계수(CTE, Coefficient of Thermal Expansion)가 서로 다르므로 인하여 부품의 치수 불안정, 휨(warping) 현상이 문제로 나타난다. 이런 현상은 칩다이와 반도체 기판을 땀납볼이나 골드 와이어로 연결할 때 칩과 기판 사이의 위치 불일치 현상을 발생시키고, 또한 전단 응력으로 인해 제품의 균열 및 파단을 발생할 수 있으며 이는 제품의 수명에 영향을 줄 수 있다. 최근 기판의 두께가 점차 얇아짐에 따라 이러한 치수 불안정이나 휨 현상들이 더 큰 문제가 되고 있다. 이를 해결하기 위한 일환으로 소재 간 CTE 불일치(mismatch)를 최소화하는 방향으로 소재가 개발되고 있으며, 솔더 레지스트 또한 보다 낮은

열팽창계수를 가지는 솔더레지스트로의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

- [0004] 이전에 알려진 드라이 필름형 솔더 레지스트의 열팽창 계수는 α_1 (Tg 전의 열팽창계수)이 45 내지 70ppm이고 α_2 (Tg 후의 열팽창계수)는 140 내지 170ppm이다.
- [0005] 최근 기관 재료 중 코어의 경우 10ppm이하 또는 5ppm이하의 열팽창계수를 갖는 재료들이 개발되고 있는 것으로 알려져 있으나, 이와 함께 사용할 수 있는 솔더 레지스트의 재료는 개발은 아직까지 알려진 바 없다.
- [0006] 그리고, 사용되는 필터의 함량을 증가시킴으로써 솔더 레지스트의 열팽창계수를 낮추려는 시도가 있었으나, 필터의 함량을 일정 수준 이상 높이면 필터의 응집으로 인하여 코팅 불량 현상이 나타날 수 있으며, 코팅 후 경화 전에 신장율이 감소하여 작업성이 저하되는 등의 문제가 나타날 수 있다.
- [0007] 솔더 레지스트에 대해서는, 일반적으로 현상성, 고해상성, 절연성, 점착성, 납땀 내열성, 금 도금 내성 등의 특성이 요구된다. 특히, 반도체 패키지 기관용의 솔더 레지스트에 대해서는, 이러한 특성 이외에, 예를 들어, -65 °C 내지 150 °C의 온도 사이클 시험(TCT)에 대한 내크랙성이나 미세 배선간으로의 HAST (Highly Accelerated Stress Test) 특성이 요구되고 있다.
- [0008] 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.
- [0009] 종래에는 솔더 레지스트의 형성을 위해, 산변성 올리고머, 광개시제 및 열경화성 바인더와 함께, 다관능 아크릴 레이트 등의 광중합성 모노머를 포함하여 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물이 사용된 바 있다. 그러나, 이러한 수지 조성물로부터 형성된 솔더 레지스트는 유리 전이 온도가 그리 높지 않고 이에 따른 내열 신뢰성이 충분치 못하여, 반도체 소자의 패키지 기관 재료에 요구되는 PCT 내성, TCT 내열성 및 미세 배선간으로의 HAST 내성 등을 제대로 충족하지 못하는 단점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

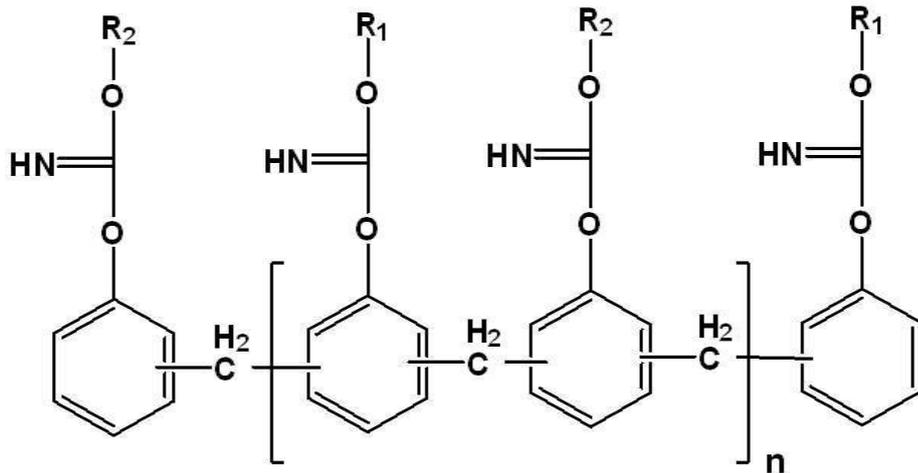
- [0010] 본 발명은 보다 높은 유리 전이 온도 및 낮은 열팽창계수(CTE, Coefficient of Thermal Expansion)과 함께 향상된 내열 신뢰성을 갖는 DFSR을 제공할 수 있는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명은 또한, 보다 향상된 내열 신뢰성 등을 나타내는 DFSR을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 이미노카보네이트계 화합물을 포함하는 산변성 올리고머; 3개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머; 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더; 및 광개시제를 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 제공한다.
- [0013] 상기 이미노카보네이트계 화합물은 시아네이트 에스테르계 화합물에 디카르복실산 화합물과, 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물을 반응시켜 형성된 것 일 수 있다.
- [0014] 상기 디카르복실산 화합물로는 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 노보넨 디카르복실산, 시클로헥센 디카르복실산(Cyclohexene dicarboxylic acid), 시클로헥세인 디카르복실산, 이미다졸 디카르복실산, 피리딘 디카르복실산 및 이들의 산 무수물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물은 아크릴산, 메타크릴산, 부텐산(butenic acid), 헥센산(hexenoic acid), 신남산, 알릴페놀, 히드록시스티렌, 히드록시시클로헥센 또는 히드록시나프토퀴논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 시아네이트 에스테르계 화합물은 시아나이드기 (-OCN)를 갖는 비스페놀계 또는 노볼락계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 디카르복실산 화합물과, 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물은 2 : 8 내지 8 : 2의 몰 비로 사용되어 상기 시아네이트 에스테르계 화합물과 반응될 수 있다.

[0018] 상기 산변성 올리고머는 하기 화학식 1의 이미노카보네이트계 화합물을 포함할 수 있다.

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021] 상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100의 정수이고, R₁은 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물에서 유래한 작용기이고, R₂는 디카르복실산 화합물에서 유래한 작용기이다.

[0022] 상기 산변성 올리고머는 수지 조성물의 전체 중량을 기준으로 15 내지 75 중량%로 포함될 수 있다.

[0023] 상기 광중합성 모노머는 3개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 아크릴레이트계 화합물을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 광중합성 모노머는 수산기 함유 아크릴레이트계 화합물, 수용성 아크릴레이트계 화합물, 폴리에스테르아크릴레이트계 화합물, 폴리우레탄아크릴레이트계 화합물, 에폭시아크릴레이트계 화합물 및 카프로락톤 변성 아크릴레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0025] 상기 광중합성 모노머는 수지 조성물의 전체 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[0026] 상기 광개시제는 벤조인과 그 알킬에테르류, 아세토펜류, 안트라퀴논류, 티오크산톤류, 케탈류, 벤조페논류, α-아미노아세토펜류, 아실포스핀옥사이드류 및 옥심에스테르류로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0027] 상기 광개시제는 수지 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[0028] 상기 열경화 가능한 작용기는 에폭시기, 옥세타닐기, 환상 에테르기 및 환상 티오 에테르기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

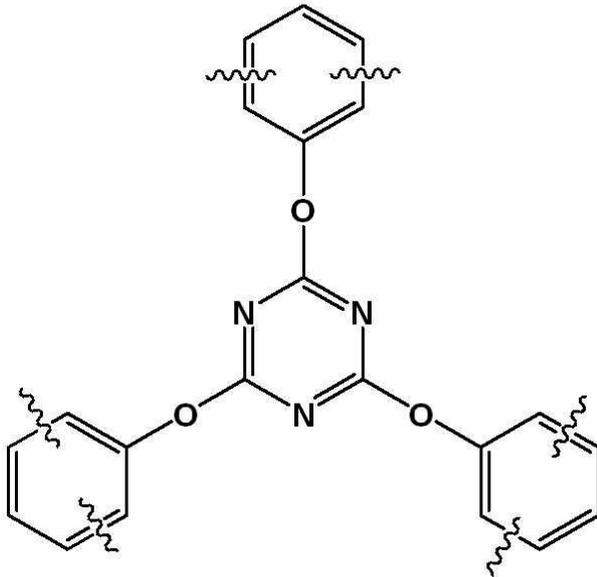
[0029] 상기 열경화성 바인더는 상기 산변성 올리고머의 카르복시기 1 당량에 대하여 0.8 내지 2.0 당량에 대응하는 함량으로 포함될 수 있다.

[0030] 상기 수지 조성물은, 용제; 및 열경화성 바인더 촉매, 필러, 안료 및 첨가제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 이미노카보네이트계 화합물을 포함하는 산변성 올리고머; 3개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머; 및 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더의 경화물을 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트 (DFSR)를 제공한다.

[0032] 이러한 DFSR에서, 상기 경화물은, 상기 이미노카보네이트계 화합물의 카르복시기와, 상기 열경화 가능한 작용기가 가교 결합된 가교 구조; 상기 이미노카보네이트계 화합물 및 광중합성 모노머의 불포화 작용기가 서로 가교 결합된 가교 구조; 및 상기 이미노카보네이트계 화합물에서 유래한 하기 화학식 2의 트리아진 가교 구조를 포함할 수 있다:

[0033] [화학식 2]



[0034]

[0035] 상기 화학식 2 등으로 표시되는 트리아진 가교 구조를 포함함에 따라, 상기 수지 조성물로부터 제공되는 드라이 필름 솔더 레지스트(DFSR)는 기존 노볼락(novolac) 구조를 기반으로 한 산변성 에폭시 아크릴레이트를 사용한 구조에 비하여 보다 높은 유리전이온도(Tg)를 가질 수 있으며, 상기 DFSR은 약 120 내지 200℃, 혹은 약 130 내지 170℃, 혹은 약 140℃의 보다 높은 유리 전이 온도(Tg)를 가질 수 있다. 이에 따라 보다 향상된 내열 신뢰성을 나타낼 수 있다. 따라서, 상기 DFSR은 반도체 소자의 패키지 기판 재료에 요구되는 PCT 내성, TCT 내열성 및 미세 배선간으로의 HAST 내성 등의 제반 물성을 충족할 수 있다.

[0036] 상기 드라이 필름 솔더 레지스트는, 상기 경화물 내에 분산되어 있는 광개시제를 더 포함할 수 있다.

[0037] 상기 드라이 필름 솔더 레지스트는, 반도체 소자의 패키지 기판의 제조에 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명의 수지 조성물은 특정한 산변성 올리고머를 포함함에 따라, DFSR을 이루는 수지 조성물의 경화물 내에 소정의 트리아진 가교 구조를 형성할 수 있다. 따라서, 상기 수지 조성물을 사용하여 보다 높은 유리전이 온도(Tg) 및 낮은 열팽창계수뿐만 아니라 향상된 내열 신뢰성을 나타내는 DFSR의 제공이 가능해진다.

[0039] 그러므로, 본 발명에 따라, 뛰어난 PCT 내성, TCT 내열성 및 미세 배선간으로의 HAST 내성 등의 제반 물성을 나타내는 DFSR의 제공이 가능해지며, 이러한 DFSR을 반도체 소자의 패키지 기판 제조 등을 위해 바람직하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 발명의 구현예에 따른 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물과, DFSR에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[0041] 발명의 일 구현예에 따르면, 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 이미노카보네이트계 화합물을 포함하는 산변성 올리고머; 3개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머; 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더; 및 광개시제를 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물이 제공된다.

[0042] 이러한 수지 조성물에는, 산변성 올리고머, 광중합성 모노머, 광개시제 및 열경화성 바인더가 포함되며, 특히, 카르복시기와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 이미노카보네이트계 화합물이 산변성 올리고머로서 포함된다.

[0043] 상기 일 구현예의 수지 조성물을 이용해 다음과 같은 과정을 거쳐 DFSR을 형성할 수 있다. 먼저, 수지 조성물로

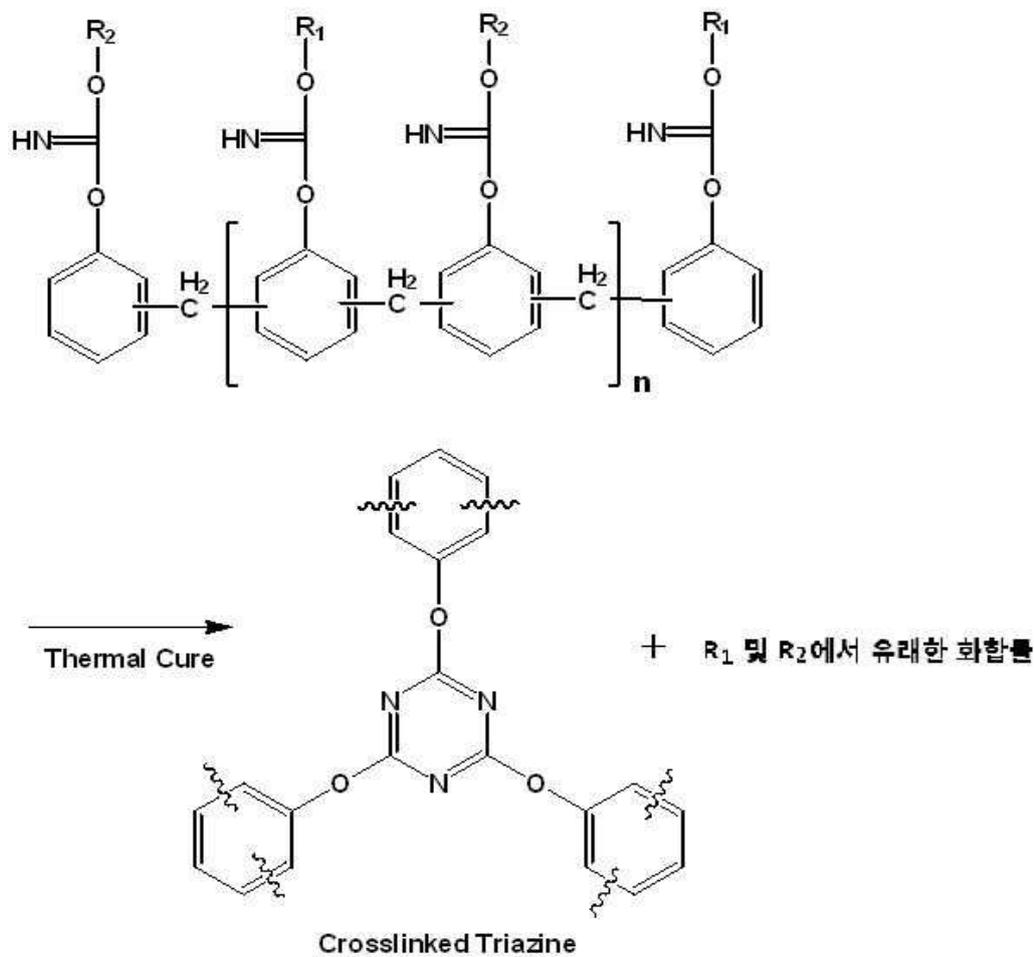
필름을 형성하고 이러한 필름을 소정의 기관상에 라이네이션 한 후에, DFSR이 형성될 부분의 수지 조성물에 선택적으로 노광을 진행한다. 이러한 노광을 진행하면, 산변성 올리고머, 예를 들어, 이미노카보네이트계 화합물에 포함된 불포화 작용기와, 광중합성 모노머에 포함된 불포화 작용기가 광경화를 일으켜 서로 가교 결합을 형성할 수 있고, 그 결과 노광부에서 광경화에 의한 가교 구조가 형성될 수 있다.

[0044] 이후, 알칼리 현상액을 사용해 현상을 진행하게 되면, 가교 구조가 형성된 노광부의 수지 조성물을 그대로 기관상에 남고, 나머지 비노광부의 수지 조성물이 현상액에 녹아 제거될 수 있다.

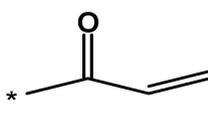
[0045] 그리고 나서, 상기 기관 상에 남은 수지 조성물을 열처리하여 열경화를 진행하면, 상기 산변성 올리고머, 예를 들어, 이미노카보네이트계 화합물에 포함된 카르복시기가 열경화성 바인더의 열경화 가능한 작용기와 반응하여 가교 결합을 형성할 수 있고, 그 결과 열경화에 의한 가교 구조가 형성되면서 기관 상의 원하는 부분에 DFSR이 형성될 수 있다.

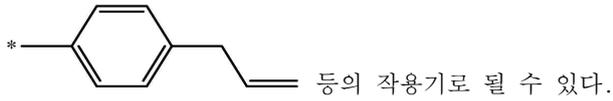
[0046] 이때, 일 구현예의 수지 조성물이 상기 이미노카보네이트계 화합물을 산변성 올리고머로서 포함함에 따라, 열경화 과정에서 2차적인 가교 구조, 예를 들어, 하기 반응식 1의 화학식 2 등으로 표시되는 트리아진 가교 구조가 형성될 수 있다. 이는 이미노카보네이트계 화합물의 주쇄에 포함된 질소들이 열에 의해 서로 결합되어 트리아진을 이룸에 따라 형성되는 것이다:

[0047] [반응식 1]

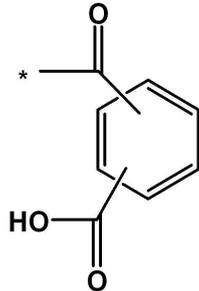


[0048] 상기 반응식 1에서, R₁은 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물에서 유래한 작용기, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 부텐산(butenoic acid), 헥센산(hexenoic acid), 신남산, 알릴페놀, 히드록시스티렌, 히드록시시클로헥센 또는 히드록시나프토퀴논의 화합물에서 유래한 작용기,

구체적인 예로서 아크릴산에서 유래한  또는 알릴페놀에서 유래한

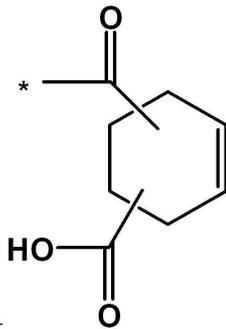


[0050] 상기 R₂는 디카르복실산 화합물에서 유래한 작용기, 예를 들어, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 노보넨 디카르복실산, 시클로헥센 디카르복실산(Cyclohexene dicarboxylic acid), 시클로헥세인 디카르복실산(Cyclohexane dicarboxylic acid), 이미다졸 디카르복실산, 피리딘 디카르복실산 및 이들의 산 무수물로 이루어진 군에서 선택된 디카르복실산 화합물에서 유래한 작용기, 구체적인



예로서, 프탈산에서 유래한

또는 시클로헥센 디카르복실산(Cyclohexene dicarboxylic acid)



에서 유래한

등의 작용기로 될 수 있다. 상기 '*'은 결합 지점을 의미한다.

[0051] 즉, 일 구현예의 수지 조성물을 사용하여 DFSR을 형성하는 경우, DFSR을 이루는 수지 조성물의 경화물에 기본적인 가교 구조(즉, 산변성 올리고머의 카르복시기와, 열경화성 바인더의 열경화 가능한 작용기에서 유래한 것) 외에도, 2차적인 트리아진 가교 구조가 포함됨에 따라, 상기 DFSR의 유리 전이 온도가 약 120 내지 200℃, 혹은 약 130 내지 170℃, 혹은 약 140℃로서 보다 높아질 수 있다. 이로 인해, 상기 DFSR의 내열 신뢰성이 보다 향상될 수 있고, 반도체 소자의 패키지 기판 재료 등에 요구되는 우수한 PCT 내성, TCT 내열성 및 미세 배선간의로의 HAST 내성 등의 제반 물성을 충족할 수 있다.

[0052] 따라서, 일 구현예의 수지 조성물을 이용하여, 보다 높은 유리 전이 온도 및 향상된 내열 신뢰성을 나타내고, 반도체 소자의 패키지 기판 재료 등으로 바람직하게 사용 가능한 DFSR이 제공될 수 있다.

[0053] 이하, 일 구현예에 따른 수지 조성물을 각 성분별로 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0054] 산변성 올리고머

[0055] 상기 일 구현예의 수지 조성물은 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 이미노카보네이트계 화합물을 산변성 올리고머로서 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 비노광부의 수지 조성물이 알칼리 현상성을 나타내게 한다.

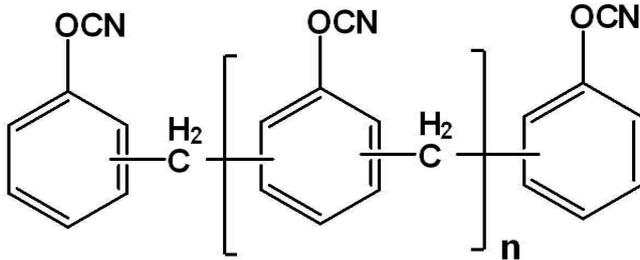
[0056] 특히, 일 구현예의 수지 조성물은 상기 이미노카보네이트계 화합물을 산변성 올리고머로서 포함함에 따라, DFSR을 이루는 수지 조성물의 경화물 내에 상기 화학식 2 등으로 표시되는 트리아진 가교 구조를 형성시킬 수 있다. 따라서, 일 구현예의 수지 조성물은 보다 높은 유리 전이 온도 및 향상된 내열 신뢰성을 갖는 DFSR의 제조 및 제공을 가능케 한다.

[0057] 상기 이미노카보네이트계 화합물은 시아네이트 에스테르계 화합물에 디카르복실산 화합물과, 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물을 반응시켜 형성된 화합물로 될 수 있다. 이러한 이미노카보네이트계 화합물을 사용함에 따라, 열경화 과정에서 상기 트리아진 가교 구조를 바람직하게 형성할 수

있고, 보다 우수한 내열 신뢰성 등을 나타내는 DFSR을 제공할 수 있게 된다.

[0058] 이때, 상기 시아네이트 에스테르계 화합물로는 시아나이드기 (-OCN)를 갖는 비스페놀계 또는 노볼락계 화합물, 예를 들어, 하기 화학식 1a의 화합물을 사용할 수 있다:

[0059] [화학식 1a]



[0060]

[0061] 상기 화학식 1a에서, n은 1 내지 100의 정수이다.

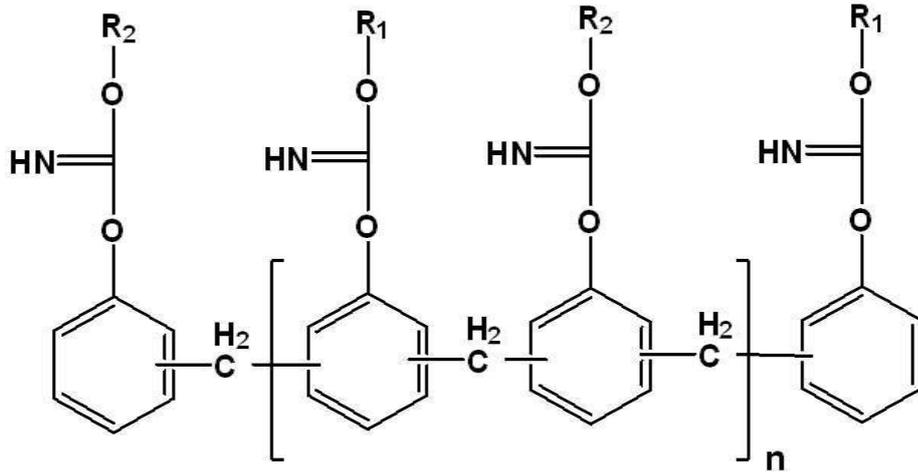
[0062] 또한, 이러한 시아네이트 에스테르계 화합물과 반응하는 상기 디카르복실산 화합물로는 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 노보넨 디카르복실산, 시클로헥센 디카르복실산(Cyclohexene dicarboxylic acid), 시클로헥세인 디카르복실산, 이미다졸 디카르복실산, 피리딘 디카르복실산 및 이들의 산 무수물로 이루어진 군에서 선택된 화합물을 사용할 수 있으며, 상기 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물로는 아크릴산, 메타크릴산, 부텐산(butenic acid), 헥센산(hexenoic acid), 신남산, 알릴페놀, 히드록시스티렌, 히드록시시클로헥센 및 히드록시나프토퀴논으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0063] 상술한 시아네이트 에스테르계 화합물에, 상기 디카르복실산 화합물과, 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물을 반응시킴에 따라, 카르복시기 및 광경화 가능한 불포화 작용기가 적절히 도입된 산변성 올리고머로서의 이미노카보네이트계 화합물이 바람직하게 얻어질 수 있다. 또한, 이렇게 얻어진 이미노카보네이트계 화합물은 열경화 과정에서 트리아진 가교 구조를 적절히 형성하여, 보다 향상된 내열 신뢰성을 나타내는 DFSR의 형성 및 제공을 가능케 한다.

[0064] 상술한 이미노카보네이트계 화합물에 도입되는 카르복시기와, 불포화 작용기의 몰비는 상기 시아네이트 에스테르계 화합물과 반응하는 상기 디카르복실산 화합물과, 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물의 몰비를 제어하여 조절할 수 있다. 상기 이미노카보네이트계 화합물이 산변성 올리고머로서 적절히 작용할 수 있도록 하기 위해, 상기 시아네이트 에스테르계 화합물과 반응하는 상기 디카르복실산 화합물과, 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물의 몰비는 약 2 : 8 내지 8 : 2로 될 수 있다. 이로서 적절한 도입되는 카르복시기와, 불포화 작용기가 산변성 올리고머로서의 이미노카보네이트계 화합물에 도입되어, 비노광부의 수지 조성물이 우수한 알칼리 현상성을 나타내면서도, 산변성 올리고머가 광중합성 모노머 및 열경화성 바인더와 적절히 가교 구조를 형성하여 DFSR이 보다 우수한 내열성 및 기계적 물성 등을 나타낼 수 있다.

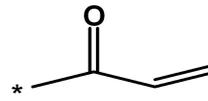
[0065] 한편, 보다 구체적인 예로서, 상기 산변성 올리고머, 특히, 상술한 시아네이트 에스테르계 화합물에 디카르복실산 화합물과, 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물을 반응시켜 형성된 화합물은 하기 화학식 1의 이미노카보네이트계 화합물로 될 수 있다:

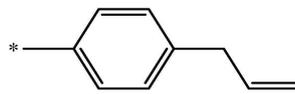
[0066] [화학식 1]

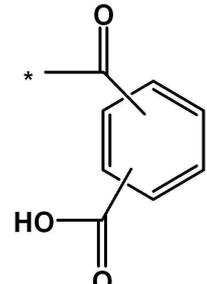


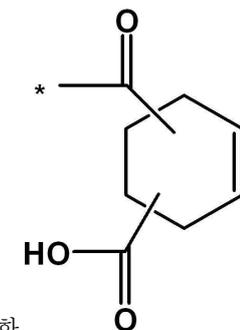
[0067]

[0068] 상기 화학식 1에서, n은 1 내지 100의 정수이고, R₁은 광경화 가능한 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물에서 유래한 작용기, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 부텐산(butenic acid), 헥센산(hexenoic acid), 신남산, 알릴페놀, 히드록시스티렌, 히드록시시클로헥센 또는 히드록시나프토퀴논의 화합물에

서 유래한 작용기, 구체적인 예로서 아크릴산에서 유래한  또는 알릴페놀에서 유래한

 등의 작용기로 될 수 있고, R₂는 디카르복실산 화합물에서 유래한 작용기, 예를 들어, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 노보넨 디카르복실산, 시클로헥센 디카르복실산(Cyclohexene dicarboxylic acid), 시클로헥세인 디카르복실산(Cyclohexane dicarboxylic acid), 이미다졸 디카르복실산, 피리딘 디카르복실산 및 이들의 산 무수물로 이루어진 군에서 선

택된 디카르복실산 화합물에서 유래한 작용기, 구체적인 예로서, 프탈산에서 유래한  또는 시

클로헥센 디카르복실산(Cyclohexene dicarboxylic acid)에서 유래한  등의 작용기로 될 수 있다.

[0069] 이러한 화학식 1의 화합물은, 예를 들어, 화학식 1a의 화합물과, 프탈산 또는 시클로헥센 디카르복실산(Cyclohexene dicarboxylic acid) 등의 디카르복실산 화합물과, 아크릴산 또는 2-알릴페놀 등의 불포화 작용기 및 히드록시기 또는 카르복시기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어질 수 있으며, 산변성 올리고머로서 적절히 사용될 수 있으면서도, 트리아진 가교 구조를 효과적으로 형성하여 보다 우수한 내열 신뢰성을 갖는 DFSR 등의 형성

및 제공을 가능케 한다.

- [0070] 한편, 일 구현예의 수지 조성물은 상술한 이미노카보네이트계 화합물 외에도, 통상적으로 알려진 산변성 올리고머를 추가적으로 포함할 수도 있다. 다만, 일 구현예에 따른 우수한 현상성 및 내열 신뢰성 등의 발현을 위해, 상기 이미노카보네이트계 화합물의 산변성 올리고머를 수지 조성물 전체 중량에 대해, 약 5 내지 25 중량%, 혹은 약 7 내지 20 중량%, 혹은 약 9 내지 15 중량%의 함량으로 포함할 수 있고, 후술하는 산변성 올리고머의 전체 함량 중 나머지 함량의 추가적 산변성 올리고머를 포함할 수 있다.
- [0071] 이러한 추가적 산변성 올리고머로는 카르복시기와 광경화 가능한 작용기, 예를 들어, 아크릴레이트기나 불포화 이중 결합을 갖는 광경화 가능한 작용기와, 카르복시기를 분자 내에 갖는 올리고머로서, 이전부터 DFRS 형성용 수지 조성물에 사용 가능한 것으로 알려진 모든 성분을 별다른 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 이러한 추가적 산변성 올리고머의 주쇄는 노블락 에폭시 또는 폴리우레탄 등으로 될 수 있고, 이러한 주쇄에 카르복시기와 아크릴레이트기 등이 도입된 성분을 추가적 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 모노머를 공중합하여 올리고머 형태로서 얻을 수 있다.
- [0072] 보다 구체적으로, 상기 수지 조성물에 사용 가능한 추가적 산변성 올리고머의 구체적인 예로는 다음과 같은 성분들을 들 수 있다:
- [0073] (1) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산 (a)과 스티렌, α -메틸스티렌, 저급 알킬(메트)아크릴레이트, 이소부틸렌 등의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물 (b)을 공중합시킴으로서 얻어지는 카르복시기 함유 수지;
- [0074] (2) 불포화 카르복실산 (a)과 불포화 이중 결합을 갖는 화합물 (b)의 공중합체의 일부에 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기 등의 에틸렌성 불포화기와 에폭시기, 산클로라이드 등의 반응성기를 갖는 화합물, 예를 들어, 글리시딜(메트)아크릴레이트를 반응시키고, 에틸렌성 불포화기를 펜던트로서 부가시킴으로서 얻어지는 카르복시기 함유 감광성 수지;
- [0075] (3) 글리시딜(메트)아크릴레이트, α -메틸글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 에폭시기와 불포화 이중 결합을 갖는 화합물 (c)과 불포화 이중 결합을 갖는 화합물 (b)의 공중합체에 불포화 카르복실산 (a)을 반응시키고, 생성된 2급의 히드록시기에 무수프탈산, 테트라히드로무수프탈산, 헥사히드로무수프탈산 등의 포화 또는 불포화 다염기산 무수물 (d)을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 함유 감광성 수지;
- [0076] (4) 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 불포화 이중 결합을 갖는 산무수물 (e)과 불포화 이중 결합을 갖는 화합물 (b)의 공중합체에 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 등의 1개의 히드록시기와 1개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물 (f)을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 함유 감광성 수지;
- [0077] (5) 후술하는 바와 같은 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 다관능 에폭시 화합물 (g) 또는 다관능 에폭시 화합물의 히드록시기를 추가로 에피클로로히드린으로 에폭시화한 다관능 에폭시 수지의 에폭시기와, (메트)아크릴산 등의 불포화 모노카르복실산 (h)의 카르복시기를 에스테르화 반응(전체 에스테르화 또는 부분 에스테르화, 바람직하게는 전체 에스테르화)시키고, 생성된 히드록시기에 추가로 포화 또는 불포화 다염기산 무수물 (d)을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 함유 감광성 화합물;
- [0078] (6) 불포화 이중 결합을 갖는 화합물 (b)과 글리시딜 (메트)아크릴레이트의 공중합체의 에폭시기에 탄소수 2 내지 17의 알킬카르복실산, 방향족기 함유 알킬카르복실산 등의 1 분자 중에 1개의 카르복시기를 갖고, 에틸렌성 불포화 결합을 갖지 않는 유기산 (i)을 반응시키고, 생성된 2급의 히드록시기에 포화 또는 불포화 다염기산 무수물 (d)을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 함유 수지;
- [0079] (7) 지방족 디이소시아네이트, 분지 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 (j)와, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 카르복시기 함유 디알코올 화합물(k), 및 폴리카르보네이트계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리우레탄계 폴리올, 아크릴계 폴리올, 비스페놀 A계 알킬렌옥사이드 부가체 디올, 페놀성 히드록실기 및 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물 등의 디올 화합물 (m)의 중부가 반응에 의해 얻어지는 카르복시기 함유 우레탄 수지;
- [0080] (8) 디이소시아네이트 (j)와, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지 등의 2관능 에폭시 수지의(메트)아크릴레이트 또는 그의 부분산 무수물 변성물 (n), 카르복시기 함유 디알코올 화합물 (k), 및 디올 화합물 (m)의 중부가 반응에 의해 얻어지는 감광성의 카르복시기 함유 우레

탄 수지;

- [0081] (9) 상기 (7) 또는 (8)의 수지의 합성 중에 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 등의 1개의 히드록시기와 1개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물 (f)을 가하여, 말단에 불포화 이중 결합을 도입한 카르복시기 함유 우레탄 수지;
- [0082] (10) 상기 (7) 또는 (8)의 수지의 합성 중에 이소포론디아소시아네이트와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 등몰 반응물 등의 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 가하고, 말단(메트)아크릴화한 카르복시기 함유 우레탄 수지;
- [0083] (11) 후술하는 바와 같은 분자 중에 2개 이상의 옥세탄환을 갖는 다관능 옥세탄 화합물에 불포화 모노카르복실산 (h)을 반응시켜, 얻어진 변성 옥세탄 화합물 중의 1급 히드록시기에 대하여 포화 또는 불포화 다염기산 무수물 (d)을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 함유 감광성 수지;
- [0084] (12) 비스에폭시 화합물과 비스페놀류와의 반응 생성물에 불포화 이중 결합을 도입하고, 계속해서 포화 또는 불포화 다염기산 무수물 (d)을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 함유 감광성 수지;
- [0085] (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;
- [0086] 상술한 성분들 중에서도, 상기 (7) 내지 (10)에서, 수지 합성에 이용되는 이소시아네이트기 함유 화합물이 벤젠환을 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.
- [0087] 그리고, 상술한 추가적 산변성 올리고머로는 상업적으로 입수 가능한 성분을 사용할 수도 있는데, 이러한 성분의 구체적인 예로는 일본화약사의 ZAR-2000, CCR-1235, ZFR-1122 또는 CCR-1291H 등을 들 수 있다.
- [0088] 한편, 상술한 산변성 올리고머는 일 구현예의 수지 조성물의 전체 중량에 대하여 약 15 내지 75 중량%, 혹은 약 20 내지 50 중량%, 혹은 약 25 내지 45 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.
- [0089] 또, 산변성 올리고머의 산가는 약 40 내지 120 mgKOH/g, 혹은 약 50 내지 110 mgKOH/g, 혹은 약 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.
- [0090] 광중합성 모노머
- [0091] 한편, 일 구현예의 수지 조성물은 광중합성 모노머를 포함한다. 이러한 광중합성 모노머는, 예를 들어, 3개 이상의 다관능 비닐기 등 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 화합물로 될 수 있으며, 상술한 산변성 올리고머의 불포화 작용기와 가교 결합을 형성하여 노광시 광경화에 의한 가교 구조를 형성할 수 있다. 이로서, DFSR이 형성될 부분에 대응하는 노광부의 수지 조성물이 알칼리 현상되지 않고 기판 상에 잔류하도록 할 수 있다.
- [0092] 이러한 광중합성 모노머로는, 실온에서 액상인 것을 사용할 수 있고, 이에 따라 일 구현예의 수지 조성물의 점도를 도포 방법에 맞게 조절하거나, 비노광부의 알칼리 현상성을 보다 향상시키는 역할도 함께 할 수 있다.
- [0093] 상기 광중합성 모노머로는, 3개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 아크릴레이트계 화합물을 사용할 수 있고, 보다 구체적인 예로서, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 또는 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 등의 수산기 함유의 아크릴레이트계 화합물; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 또는 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트 등의 수용성 아크릴레이트계 화합물; 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 또는 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 등

의 다가 알코올의 다관능 폴리에스테르아크릴레이트계 화합물; 트리메틸올프로판, 또는 수소 첨가 비스페놀 A 등의 다관능 알코올 또는 비스페놀 A, 비페놀 등의 다가 페놀의 에틸렌옥시드 부가물 및/또는 프로필렌옥시드 부가물의 아크릴레이트계 화합물; 상기 수산기 함유 아크릴레이트의 이소시아네이트 변성물인 다관능 또는 단관능 폴리우레탄아크릴레이트계 화합물; 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 A 디글리시딜에테르 또는 페놀 노블락 에폭시 수지의 (메트)아크릴산 부가물인 에폭시아크릴레이트계 화합물; 카프로락톤 변성 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, ϵ -카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨의 아크릴레이트, 또는 카프로락톤 변성 히드록시피발산네오펜틸글리콜에스테르디아크릴레이트 등의 카프로락톤 변성의 아크릴레이트계 화합물, 및 상술한 아크릴레이트계 화합물에 대응하는 메타크릴레이트계 화합물 등의 감광성(메트)아크릴레이트 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있고, 이들을 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0094] 이들 중에서도, 상기 광중합성 모노머로는 1 분자 중에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있으며, 특히 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 또는 카프로락톤 변성 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트 등을 적절히 사용할 수 있다. 상업적으로 입수 가능한 광중합성 모노머의 예로는, 카야라드의 DPEA-12 등을 들 수 있다.

[0095] 상술한 광중합성 모노머의 함량은 수지 조성물 전체 중량에 대하여 약 5 내지 30 중량%, 혹은 약 7 내지 20 중량%, 혹은 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.

[0096] 광개시제

[0097] 일 구현예의 수지 조성물은 광개시제를 포함한다. 이러한 광개시제는, 예를 들어, 수지 조성물의 노광부에서 산변성 올리고머와, 광중합성 모노머 간에 라디칼 광경화를 개시하는 역할을 한다.

[0098] 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-디메틸티오키산톤, 2,4-디이소프로필티오키산톤, 2-클로로티오키산톤 등의 티오키산톤류; 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.

[0099] 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-몰포리닐)페닐]-1-부타논, N,N-디메틸아미노아세토페논(시판품으로서는 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(시판품으로서는, BASF사 제품 루실린(등록상표) TPO, 치바스페셜리티케미컬사 제품의 이루가큐어 819 등) 등의 아실포스핀옥사이드류가 바람직한 광개시제로서 언급될 수 있다.

[0100] 또, 바람직한 광개시제로서는, 옥심에스테르류를 들 수 있다. 옥심에스테르류의 구체예로서는 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오키산텐-9-온, (1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(0-벤조일옥심)), (에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심)) 등을 들 수 있다. 시판품으로서는 치바스페셜리티케미컬사 제품의 GGI-325, 이루가큐어 OXE01, 이루가큐어 OXE02, ADEKA사 제품 N-1919, 치바스페셜리티케미컬사의 Darocur TPO 등을 들 수 있다.

[0101] 광개시제의 함량은 수지 조성물 전체 중량에 대하여 약 0.5 내지 20 중량%, 혹은 약 1 내지 10 중량%, 혹은 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.

[0102] 열경화성 바인더

[0103] 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 등과 가교 결합을 형성해 DFSR의 내열성 또는 기계적 물성을 담보할 수 있다.

- [0104] 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.
- [0105] 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.
- [0106] 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.
- [0107] 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, 킬레이트형 에폭시 수지, 글리옥살형 에폭시 수지, 아미노기 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 페놀릭형 에폭시 수지, 디글리시딜프탈레이트 수지, 헥테로시클릭 에폭시 수지, 테트라글리시딜크실레놀에탄 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.
- [0108] 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 노볼락 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.
- [0109] 상기 분자 중에 2개 이상의 환상 티오에테르기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 재팬 에폭시 레진사 제조의 비스페놀 A형 에피술피드 수지 YL7000 등을 들 수 있다. 또한, 노볼락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 대체한 에피술피드 수지 등도 사용할 수 있다.
- [0110] 또한, 시판되고 있는 것으로서, 국도화학사의 YDCN-500-80P 등을 사용할 수 있다.
- [0111] 열경화성 바인더는 상기 산변성 올리고머의 카르복시기 1 당량에 대하여 약 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.
- [0112] 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.
- [0113] 열경화성 바인더 촉매
- [0114] 열경화성 바인더 촉매는 열경화성 바인더의 열경화를 촉진시키는 역할을 한다.
- [0115] 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 상품

명), 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, 아세토 구아나민, 벤조구아나민, 멜라민, 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.

[0116] 열경화성 바인더 촉매의 함량은 적절한 열경화성의 측면에서, 수지 조성물 전체 중량에 대하여 약 0.3 내지 15 중량%로 될 수 있다.

[0117] 필러

[0118] 필러는 내열 안정성, 열에 의한 치수안정성, 수지 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 또한, 색상을 보강함으로써 체질안료 역할도 한다.

[0119] 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.

[0120] 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.

[0121] 안료

[0122] 안료는 시인성, 은폐력을 발휘하여 회로선의 굵힘과 같은 결함을 숨기는 역할을 한다.

[0123] 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, 축합아조계, 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.

[0124] 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.

[0125] 첨가제

[0126] 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.

[0127] 구체적으로, 미분실리카, 유기 벤토나이트, 몬모릴로나이트 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.

[0128] 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.

[0129] 첨가제의 함량은 수지 조성물 전체 중량에 대하여 약 0.01 내지 10 중량%인 것이 바람직하다.

[0130] 용제

[0131] 수지 조성물을 용해시키거나 적절한 점도를 부여하기 위해 1개 이상의 용제를 혼용하여 사용할 수 있다.

[0132] 용제로서는 메틸에틸케톤, 시클로헥산 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.

[0133] 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.

[0134] 한편 발명의 다른 구현예에 따르면, 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 이미노카보네이트계 화합물을 포함하는 산변성 올리고머; 3개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머; 및 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더의 경화물을 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트 (DFSR)가 제공될 수 있다.

[0135] 드라이 필름 솔더 레지스트

[0136] 먼저, 상기 일 구현예의 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 이용하여 DFSR을 제조하는 과정을 개략적으로 설명하면 다음과 같다.

[0137] 먼저, 캐리어 필름(Carrier Film)에 감광성 코팅 재료(Photosensitive Coating Materials)로서 상기 일 구현예의 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 제조할 수 있다. 상기 감광성 필름의 두께는 5 내지 100 μm 정도로 될 수 있다. 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, 이형필름을 박리할 때 감광성 필름과 캐리어 필름의 접착력보다 감광성 필름과 이형 필름의 접착력이 낮은 것이 바람직하다.

[0138] 다음, 이형 필름을 벗긴 후, 회로가 형성된 기판 위에 감광성 필름층을 진공 라미네이터, 핫 롤 라미네이터, 진공 프레스 등을 이용하여 접합한다.

[0139] 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/cm²가 바람직하다. 상기 노광을 진행하면, 예를 들어, 노광부에서는 광경화가 일어나 산변성 올리고머(예를 들어, 상술한 이미노카보네이트계 화합물)와, 광중합성 모노머 등에 포함된 불포화 작용기들 사이에 가교 결합이 형성될 수 있고, 그 결과 이후의 현상에 의해 제거되지 않는 상태로 될 수 있다. 이에 비해, 비노광부는 상기 가교 결합 및 이에 따른 가교 구조가 형성되지 않고 카르복시기가 유지되어, 알칼리 현상 가능한 상태로 될 수 있다.

[0140] 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.

[0141] 마지막으로, 가열 경화시킴으로써(Post Cure), 감광성 필름으로부터 형성되는 솔더 레지스트를 포함하는 인쇄회로기판을 완성한다. 가열 경화온도는 100℃ 이상이 적당하다.

[0142] 상술한 방법 등을 통해, DFSR 및 이를 포함하는 인쇄회로기판이 제공될 수 있다. 상기 DFSR은 광경화 및 열경화를 거침에 따라, 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 이미노카보네이트계 화합물을 포함하는 산변성 올리고머; 3개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머; 및 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더의 경화물을 포함할 수 있다.

[0143] 보다 구체적으로, 상기 경화물은, 상기 이미노카보네이트계 화합물의 카르복시기와, 상기 열경화 가능한 작용기

가 열경화에 의해 가교 결합된 가교 구조; 상기 이미노카보네이트계 화합물 및 광중합성 모노머의 불포화 작용기가 서로 광경화에 의해 가교 결합된 가교 구조; 및 상기 이미노카보네이트계 화합물에서 유래한 상기 화학식 2의 트리아진 가교 구조를 포함할 수 있다. 특히, 상기 경화물이 이미노카보네이트계 화합물에서 유래한 트리아진 가교 구조를 포함함에 따라, 상기 DFSR은 약 130 내지 180℃, 예를 들어, 약 140 내지 170℃, 혹은 약 150℃의 보다 높은 유리 전이 온도를 가질 수 있고, 보다 향상된 내열 신뢰성을 나타낼 수 있다. 따라서, 상기 DFSR은 반도체 소자의 패키지 기판 재료 등에 요구되는 우수한 PCT 내성, TCT 내열성 및 미세 배선간으로의 HAST 내성 등의 제반 물성을 충족하여, 반도체 소자의 패키지 기판 재료 등으로 바람직하게 사용될 수 있다.

[0144] 부가하여, 상기 DFSR은 광경화에 참여하고 남은 소량의 광개시제를 경화물 내에 분산된 상태로 더 포함할 수 있다.

[0145] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상세히 설명한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[0146] **[실시예 및 비교예: 수지 조성물, 드라이 필름 및 인쇄회로기판의 제조]**

[0147] **실시예1**

[0148] 산변성 올리고머의 이미노카보네이트계 화합물은 Lonza사의 비스페놀계 시아네이트 에스테르 화합물 BA-230의 시아네이트기를 아크릴산 및 1,2,3,6- 테트라하이드로 프탈산(4-Cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid)과 1:1의 몰비로 반응시켜 산변성 올리고머인 이미노카보네이트 화합물을 제조하였다.

[0149] 이러한 이미노카보네이트계 화합물을 10중량% 사용하고, 추가적인 산변성 올리고머로서 일본화학의 ZAR-2000 25중량%, 광중합성 모노머로 SK사이텍의 DPHA 5중량%, 광개시제로 TPO 2중량%, 열경화성 바인더로 일본 화학의 YDCN-500-80P 15중량%, 열경화성 바인더 촉매로서 2-PI 0.4 중량%, 필러 BaSO₄ 23중량%, 안료인 프탈로시아닌블루 0.3중량%, 첨가제 BYK-110 0.3중량%, 용매 DMF 19중량%를 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다.

[0150] 상기 제조된 수지 조성물을 캐리어 필름으로서 PET에 도포한 후, 75℃의 오븐을 통과시켜 건조시킨 다음, 이형 필름으로서 PE를 적층함으로써, 아래로부터 캐리어 필름, 감광성 필름(두께 20μm), 이형 필름으로 구성되는 드라이 필름을 제조하였다.

[0151] 제조된 드라이 필름의 커버 필름을 벗긴 후, 회로가 형성된 기판 위에 감광성 필름층을 진공 적층하고, 회로 패턴에 대응하는 포토 마스크를 감광성 필름층에 올려놓고 UV로 노광하였다. 노광은 365nm 파장대의 UV를 350mJ/cm²의 노광량으로 진행하였다. 이후, PET 필름을 제거하고, 31℃의 Na₂CO₃ 1 중량% 알칼리 용액으로 일정 시간 동안 현상하여 불필요한 부분을 제거하여 원하는 패턴으로 형성하였다. 이어서, 1000mJ/cm²의 노광량으로 광경화를 진행하고, 마지막으로 160 내지 170℃에서 1 시간 동안 가열 경화를 진행하여 감광성 필름으로부터 형성되는 보호필름(슬더 레지스트)를 포함하는 인쇄회로기판을 완성하였다.

[0152] **실시예 2 내지 3**

[0153] 이미노카보네이트계 화합물 5 중량%(실시예2) 또는 15중량%(실시예3)으로 사용하고, 상기 이미노카보네이트계 화합물의 함량 증가에 따라 용매의 함량을 증감시켜 사용한 점을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 드라이 필름 및 인쇄회로기판을 제조하였다.

[0154] **실시예 4 내지 6**

[0155] 광중합성 모노머로 SK사이텍의 DPHA 5중량% 대신에 일본 화학의 T-1420(실시예4), 일본 화학의 DPCA-60(실시예 5), 일본 화학의 R-684(실시예 6)을 각각 5중량% 사용한 점을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 드라이 필름 및 인쇄회로기판을 제조하였다.

[0156] 상기 실시예 1 내지 6의 수지 조성물의 구체적 조성은 하기 표 1에 정리된 바와 같다.

표 1

[0157]

성분	성분명 (또는 제품명)	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예	실시예
		1	2	3	4	5	6
산변성 올리고머	이미노 카보네이트계	10	5	15	10	10	10
	ZAR-2000	25	25	25	25	25	25
광중합성 모노머	DPHA	5	5	5			
	T-1420				5		
	DPCA-60					5	
	R-684						5
열경화성 바인더	YDCN-500-80P	15	15	15	15	15	15
광개시제	TPO	2	2	2	2	2	2
촉매	2-PI	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
필러	BaSO ₄	23	23	23	23	23	23
안료	프탈로시아닌 블루	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
첨가제	BYK-110	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
용매	DMF	19	24	14	19	19	19
합계	단위: 중량%	100	100	100	100	100	100

[0158] **비교예 1 내지 3**

[0159] 이미노카보네이트 화합물을 사용하지 않고, 일본 화학의 ZAR-2000(비교예1), CCR-1235(비교예2), ZFR-1122(비교예3)을 산변성 올리고머로서 각각 35중량%의 함량으로 사용한 점을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 드라이 필름 및 인쇄회로기판을 제조하였다.

[0160] **비교예4**

[0161] 광중합성 모노머로 SK사이텍의 DPHA를 사용하지 않은 점을 제외하고는, 실시예1과 동일한 방법으로 드라이 필름 및 인쇄회로기판을 제조하였다.

[0162] **비교예5**

[0163] 열경화성 바인더를 사용하지 않은 점을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 드라이 필름 및 인쇄회로기판을 제조하였다.

[0164] 상기 비교예 1 내지 5의 수지 조성물의 구체적 조성은 하기 표 2에 정리된 바와 같다.

표 2

[0165]

성분	성분명 (또는 제품명)	비교예	비교예	비교예	비교예	비교예
		1	2	3	4	5
산변성 올리고머	이미노 카보네이트계				10	10
	ZAR-2000	35			25	25
	CCR-1235		35			
	ZFR-1122			35		
광중합성 모노머	DPHA	5	5	5	-	5
열경화성 바인더	YDCN-500-80P	15	15	15	15	-
광개시제	TPO	2	2	2	2	2
촉매	2-PI	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
필러	BaSO ₄	23	23	23	23	23
안료	프탈로시아닌 블루	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
첨가제	BYK-110	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

용매	DMF	19	19	19	24	34
합계	단위: 중량%	100	100	100	100	100

[0166] <시험예 >

[0167] 실시예 및 비교예에서 제조한 드라이 필름 및 인쇄회로기판의 물성을 다음과 같은 방법으로 측정하였다:

[0168] **시험예1: PCT 내열성 및 무전해 니켈 도금 내성**

[0169] 동박 적층판 두께: 0.1mm, 동박의 두께: 12 μ m인 엘지화학 사제 LG-T-500GA의 동박 적층판을 가로 X 세로 = 5cm X 5cm 크기로 잘라, 화학적 에칭으로 동박 표면에 미세 조도를 형성하였다. 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이 필름의 이형 필름을 제거한 후, 조도가 형성된 동박 적층판(기판) 위에 상기 필름층을 진공 라미네이터(메이커 세이사쿠쇼사 제조 MV LP-500)로 진공 적층한 다음, 365nm 파장대의 UV를 350mJ/cm²의 노광량으로 노광하였다. 이후, PET 필름을 제거하고, 31 $^{\circ}$ C의 Na₂CO₃ 1 중량% 알칼리 용액으로 일정 시간 동안 현상하고, 약 1000mJ/cm²의 노광량으로 광경화를 진행하였다. 마지막으로 약 170 $^{\circ}$ C에서 1 시간 동안 가열 경화를 진행하여 시편을 제작하였다.

[0170] 이 시편을 PCT 장치(에스팩 주식회사, HAST 시스템 TPC-412MD)를 사용하여, 온도 121 $^{\circ}$ C, 습도 100% 포화, 압력 2 atm의 조건으로 192 시간 동안 처리하고, 도막의 상태를 관찰하였다. 관찰 결과를 다음과 같은 기준으로 평가하였다:

- [0171] 1: DFSR의 박리가 없고, 수포 및 변색이 없음;
- [0172] 2: DFSR의 박리, 수포 또는 변색이 발생하나, 하기 3 보다는 심하지 않음;
- [0173] 3: DFSR의 박리, 수포 및 변색이 심하게 발생함.

[0174] 다음으로, 무전해 니켈 도금 내성은 위 시편을 무전해 니켈 도금 용액 (풍원화학, ELN-M, ELN-A)으로 85 $^{\circ}$ C의 온도에서 30분간 처리한 후, 도막의 상태를 관찰하여 다음과 같은 기준으로 평가하였다:

- [0175] 1: DFSR의 백화 발생이 없음;
- [0176] 2: DFSR의 백화가 일부 발생하나, 하기 3 보다는 심하지 않음;
- [0177] 3: DFSR의 백화가 심하게 발생함.

[0178] **시험예2: Tg 및 열팽창 계수**

[0179] 미쓰이 금속의 3EC-M3-VLP 12 μ m 동박의 Shiny면 위에, PCT 내열성 등의 측정 시편 준비시와 마찬가지로 필름층을 적층하였다. 폭 5mm, 간격 5mm의 스트라이프 패턴이 있는 네가티브 타입 마스크를 시편 위에 놓고 노광한 것을 제외하고는, 상기 PCT 내열성 등의 측정 시편 준비시와 동일한 방법으로 가열 경화까지를 진행하여 DFSR 시편을 제작하였다. 최종적으로, 상기 시편으로부터 동박을 박리함으로써 TMA (thermal mechanical analysis, METTLER TOLEDO, TMA/SDTA 840) 평가용 5mm 스트라이프 형태의 시편을 제작하였다.

[0180] 유리 전이 온도(Tg)는 다음의 방법으로 측정하였다. 먼저, 시편을 홀더에 거치하여 길이가 10mm가 되도록 하였으며, 0.05N으로 양단에 힘을 가하며 50 $^{\circ}$ C에서 250 $^{\circ}$ C까지 승온 속도 10 $^{\circ}$ C/min의 조건으로 시편이 늘어난 길이를 측정하였다. 승온 구간에서 보여지는 변곡점을 Tg로 하고, Tg를 다음의 방법으로 평가하였다:

- [0181] 1: Tg 150 $^{\circ}$ C 이상;
- [0182] 2: Tg 140 $^{\circ}$ C 이상 150 $^{\circ}$ C 미만;
- [0183] 3: Tg 120 $^{\circ}$ C 이상 140 $^{\circ}$ C 미만;
- [0184] 4: Tg 100 $^{\circ}$ C 이상 120 $^{\circ}$ C 미만;

- [0185] 5: Tg 100℃ 미만.
- [0186] 그리고, 상기 Tg 측정에 의해 동시에 요구되는 열팽창 계수(CTE)를 동시에 측정 및 비교하였다. 먼저, Tg 보다 낮은 온도에서의 열팽창 계수 α_1 은 50℃에서 80℃까지 늘어난 시편의 기울기로 산출하였고, Tg 보다 높은 온도에서의 열팽창 계수 α_2 는 170℃에서 210℃까지 늘어난 시편의 기울기로 산출하였다. 이러한 산출 결과를 다음의 기준 하에 평가하였다:
- [0187] (열팽창계수 α_1)
- [0188] 1: α_1 20ppm 미만;
- [0189] 2: α_1 20ppm 이상 30 ppm 미만;
- [0190] 3: α_1 30ppm 이상 50 ppm 미만;
- [0191] 4: α_1 50 ppm 이상.
- [0192] (열팽창계수 α_2)
- [0193] 1: α_2 100ppm 미만;
- [0194] 2: α_2 100ppm 이상 120 ppm 미만;
- [0195] 3: α_2 120 ppm 이상 150ppm 미만;
- [0196] 3: α_2 150 ppm 이상 200ppm 미만;
- [0197] 4: α_2 200 ppm 이상.
- [0198] **실험예3: 현상성 평가**
- [0199] 미쓰이 금속의 3EC-M3-VLP 12 μ m의 동박 적층판을 가로 X 세로 = 5cm X 5cm 크기로 잘라, 화학적 에칭으로 동박 표면에 미세 조도를 형성하였다. 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 드라이 필름의 이형 필름을 제거한 후, 조도가 형성된 동박 적층판(기판) 위에 상기 필름층을 진공 라미네이터(메이끼 세이사쿠쇼사 제조 MV LP-500)로 진공 적층하였다.
- [0200] 그리고, 직경 80 μ m의 홀 형상을 갖는 네가티브 타입의 포토 마스크를 밀착시키고, 365nm 파장대의 UV를 350mJ/cm²의 노광량으로 노광하였다. 이후, PET 필름을 제거하고, 31℃의 Na₂CO₃ 1 중량% 알칼리 용액으로 일정 시간 동안 현상하고 패턴을 형성하였다.
- [0201] 그리고, 상기 형성된 패턴의 형상을 SEM으로 관찰하여, 다음의 기준 하에 평가하였다.
- [0202] 1: 단면이 straight 형상이며, 바닥에 필름 잔사가 남아 있지 않음
- [0203] 2: 단면이 straight 형상이 아니며, 홀 형상 내에 under cut 또는 overhang 존재
- [0204] 3: 미현상 상태로 관찰
- [0205] 4: 과현상으로 패턴 형성 불가
- [0206] 상기 실험예 1 내지 3에서 측정 및 평가된 PCT 내열성, 무전해 니켈 도금 내성, Tg, 열팽창 계수, 및 현상성을 하기 표 3에 정리하여 나타내었다.

표 3

[0207]

시험예 1 내지 3의 결과

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
Tg	1	3	2	1	1	1	4	4	5	5	5
$\alpha 1$	1	2	2	1	2	2	3	4	3	3	4
$\alpha 2$	1	3	2	1	3	2	4	3	4	5	5
현상성	1	1	3	2	1	1	2	2	1	4	1
PCT 내열성	1	2	1	1	1	1	1	1	1	3	3
도금 내성	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3

[0208]

상기 표 3의 측정 및 평가 결과에 나타난 바와 같이, 실시예의 DFSR은 현상성 뿐만 아니라, PCT 내열성, 유리전이 온도 및 열팽창 계수 등의 제반 물성에 있어서, 비교예의 DFSR에 비해 우수한 물성을 나타냄이 확인되었다. 따라서, 실시예는 고온 내열 신뢰성을 나타내는 DFSR의 형성에 적합함이 확인되었다.