



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월21일
 (11) 등록번호 10-1432634
 (24) 등록일자 2014년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G03F 7/075 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
 G03F 7/004 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0025033
 (22) 출원일자 2011년03월21일
 심사청구일자 2013년03월26일
 (65) 공개번호 10-2012-0107373
 (43) 공개일자 2012년10월02일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000221666 A
 EP0823660 A2

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
정민수
 대전광역시 유성구 배울2로 61, 1003동 503호 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)
최병주
 대전광역시 유성구 대덕대로603번길 20, LG사택 3동 408호 (도룡동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

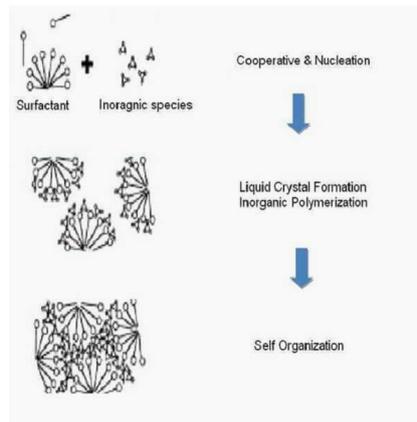
심사관 : 강형석

(54) 발명의 명칭 **내열성이 우수한 감광성 수지 조성물 및 이에 의해 형성된 드라이 필름 솔더 레지스트**

(57) 요약

본 발명은 내열 신뢰성이 우수하게 나타나는 감광성 수지 조성물 및 이에 의해 형성된 드라이 필름 솔더 레지스트에 관한 것으로서, 구체적으로 상기 감광성 수지 조성물은 산변성 올리고머, 광중합성 모노머, 열경화성 바인더 수지, 광개시제 및 금속 그래프팅 다공성 구조체를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정우재

대전광역시 서구 둔산북로 121, 아너스빌 621호 (둔산동)

최보윤

대전광역시 유성구 대덕대로603번길 20, 2동 308호 (도룡동, LG화학사원아파트)

이광주

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 306동 1304호 (전민동, 엑스포아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

산변성 올리고머; 광중합성 모노머; 열경화성 바인더 수지; 광개시제; 및 실리케이트를 포함하는 분자체에 금속이 그래프트된 금속 그래프팅 다공성 구조체;를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 실리케이트를 포함하는 분자체는 제올라이트 및 미세 기공이 균일하게 형성된 실리카 분자체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 제올라이트는 모르데나이트, 페리에라이트, ZSM-5, β -제올라이트, Ga-실리케이트, Ti-실리케이트, Fe-실리케이트 및 Mn-실리케이트로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 미세 기공이 균일하게 형성된 실리카 분자체는 MCM-22, MCM-41 및 MCM-48로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 금속은 니켈, 구리, 철, 및 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 금속 그래프팅 다공성 구조체는 1 내지 30nm의 직경을 갖는 미세 기공이 균일하게 형성된 실리카 분자체에 금속이 그래프팅된 구조체를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 금속 그래프팅 다공성 구조체는 Ni/MCM-41, Fe/MCM-41 및 Cu/MCM-41로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,
 상기 금속 그래프팅 다공성 구조체는 1 μm 이하인 입경을 갖는 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서,
 산변성 올리고머 10 내지 60중량%;
 광중합성 모노머 0.5 내지 30중량%;
 열경화성 바인더 수지 0.5 내지 30 중량%;
 광개시제 0.1 내지 10중량%; 및
 금속 그래프팅 다공성 구조체 0.5 내지 30 중량%를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,
 열경화 촉매, 에폭시 경화제, 필러, 레벨링제, 분산제 또는 용매를 더 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제 1항에 있어서,
 상기 산변성 올리고머는 카르복실기와 비닐기를 포함하는 올리고머인 감광성 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,
 상기 열경화성 바인더 수지는 에폭시계, 옥세타닐계, 환상 에테르계 및 환상 티오 에테르계로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 관능기를 포함하는 열경화성 수지인 감광성 수지 조성물.

청구항 14

제 1항에 있어서,
 상기 열경화성 바인더 수지는 2개 이상의 에폭시기를 갖는 다관능 에폭시 수지, 2개 이상의 옥세타닐기를 갖는 다관능 옥세탄 수지, 및 2개 이상의 티오에테르기를 갖는 에피솔피드 수지로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 감광성 수지 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서,

드라이 필름 솔더 레지스트의 제조에 사용되는 감광성 수지 조성물.

청구항 16

제 1 항에 따른 감광성 수지 조성물로부터 형성된 드라이 필름 솔더 레지스트.

청구항 17

제 16항의 드라이 필름 솔더 레지스트를 포함하는 회로 기판.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 감광성 수지 조성물 및 드라이 필름 솔더 레지스트에 관한 것으로, 보다 상세하게는 안료의 사용 없이도 우수한 시인성 및 은폐력을 나타내며 향상된 내열 신뢰성 및 기계적 물성을 갖는 감광성 재료를 제공할 수 있는 감광성 수지 조성물 및 이러한 감광성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 드라이 필름 솔더 레지스트에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 각종 전자 기기의 소형화와 경량화에 따라, 인쇄회로기판(PCB: Printed Circuit Board), 반도체 패키지 기판, 플렉시블 인쇄회로기판(FPCB) 등에는 미세한 개구 패턴을 형성할 수 있는 감광성 보호필름이 사용되고 있다.

[0003] 보호필름은 솔더 레지스트(Solder Resist)라고도 불리는데, 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 레지스트(DFSR: Dry Film Solder Resist)가 주목 받고 있다. 이와 같은 드라이 필름 타입의 솔더 레지스트를 사용하면, 레지스트 형성을 위한 공정을 간략화할 수 있고, 레지스트 형성 시의 용제 배출량의 절감 효과를 얻을 수 있다.

[0005] 한편, 종래의 솔더 레지스트용 감광성 수지 조성물에서는 솔더 레지스트에 색상을 부여하기 위해서 안료를 첨가 하였으나, 최근에는 할로겐 규제로 인하여 사용할 수 있는 안료의 종류가 한정되었고, 또한 사용되는 안료 자체의 내열성이 취약하여 이와 같은 안료를 첨가한 솔더 레지스트의 내열 신뢰성 문제가 제기되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 안료의 사용 없이도 우수한 시인성 및 은폐력을 나타내며 향상된 내열 신뢰성 및 기계적 물성을 갖는 감광성 재료를 제공할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0007] 또한, 본 발명은 회로 기판에 적용되어 향상된 내열 신뢰성 및 기계적 물성을 구현할 수 있는 드라이 필름 솔더 레지스트를 제공하기 위한 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은 향상된 내열 신뢰성 및 기계적 물성을 갖는 회로 기판을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 산변성 올리고머, 광중합성 모노머, 열경화성 바인더 수지, 광개시제 및 금속 그래프팅 다공성 구조체를 포함하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 감광성 수지 조성물로부터 형성된 드라이 필름 솔더 레지스트를 제공한다.

- [0011] 또한, 본 발명은 상기 드라이 필름 솔더 레지스트를 포함하는 회로 기판을 제공한다.
- [0012] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 감광성 수지 조성물, 상기 감광성 수지 조성물로부터 형성된 드라이 필름 솔더 레지스트 및 상기 드라이 필름 솔더 레지스트를 포함하는 회로 기판 관하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0013] 발명의 일 구현예에 따르면, 산변성 올리고머, 광중합성 모노머, 열경화성 바인더 수지, 광개시제 및 금속 그래프팅 다공성 구조체를 포함하는 감광성 수지 조성물이 제공될 수 있다.
- [0014] 본 발명자들은, 감광성 수지 조성물에 기존의 안료 대신에 금속 그래프팅(grafting) 다공성 구조체를 첨가하는 경우, 감광성 수지 조성물에 색상을 표현하면서도 내열 신뢰성을 향상시킬 수 있음을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다. 특히, 상기 금속 그래프팅 다공성 구조체는 시인성, 은폐력을 발휘하여 굵힘과 같은 결함을 숨기는 역할을 하는 안료의 역할을 대신할 수 있을 뿐만 아니라, 내열 안정성, 열에 의한 치수안정성, 수지 접착력을 향상시킬 수 있으며, 색상을 보강하는 필러 역할을 동시에 수행할 수 있다.
- [0015] 상기 '금속 그래프팅 다공성 구조체'는 미세한 기공이 다수 형성된 무기물 상에 일정한 금속이 흡착 또는 물리적/화학적으로 결합되어 형성된 착체(complex)를 의미한다.
- [0016] 상기 금속 그래프팅 다공성 구조체로는 다공성 구조를 갖는 무기물에 금속이 그래프팅 된 구조물을 사용할 수 있는데, 예를 들어 촉매, 촉매의 담체, 또는 흡착제 등에 통상적으로 사용되는 것으로 알려진 금속 그래프팅 다공성 구조체를 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 그래프팅 다공성 구조체로 실리케이트를 포함하는 분자체에 금속이 그래프팅 된 형태의 구조체의 사용하는 것이 바람직하며, 이러한 실리케이트를 포함하는 분자체를 사용하는 경우 낮은 선평창계수 및 우수한 고온 안정성을 확보할 수 있다.
- [0017] 상기 실리케이트를 포함하는 분자체는 제올라이트, 미세 기공이 균일하게 형성된 실리카 분자체 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 제올라이트의 구체적인 예로는 모르데나이트, 페리에라이트, ZSM-5, β -제올라이트, Ga-실리케이트, Ti-실리케이트, Fe-실리케이트 또는 Mn-실리케이트를 들 수 있으나, 상기 제올라이트에 관한 내용이 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0019] 또한, 상기 미세 기공이 균일하게 형성된 실리카 분자체는 수 나노미터 에서 수십 나노미터 이하의 직경(예를 들어 1 내지 30nm의 직경)을 갖는 기공이 균일하게 형성된 실리카 분자체를 의미하며, 이의 구체적인 예로 MCM-22, MCM-41, MCM-48 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0020] 한편, 상기 MCM(Mobile Crystalline Material) 계열의 분자체는 미국의 보밀사에서 개발된 것으로, 특히 MCM-41은 실리카 판 위에 일정한 크기를 갖는 일직선 모양의 기공이 육각형 배열, 즉 벌집 모양으로 균일하게 채널을 형성하고 있는 구조를 갖는다. MCM-41은 최근까지의 연구 결과에 의하면 액정 주형 경로를 통하여 제조된다고 알려져 있다. 즉, 계면활성제가 수용액 내에서 액정구조를 형성하고 이 주위를 규산염 이온이 둘러싸면서, 수열반응(hydrothermal reaction)을 통하여 계면 활성제와 MCM-41 물질의 집합체가 형성되고, 계면활성제를 500 내지 600℃의 온도에서 소성 처리하여 제거하면, MCM-41을 얻을 수 있다.
- [0021] 이와 같은 실리케이트를 포함하는 분자체에 금속이 그래프팅된 형태의 금속 그래프팅 다공성 구조체를 감광성 수지 조성물에 적용하면, 상기 조성물이 색상을 가질 수 있도록 하면서 내열 안정성, 고온 안정성 또는 내열 신뢰성을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 한편, 상기 그래프팅(grafting)되는 금속으로는 수화되었을 때 금속 이온으로 존재할 수 있는 금속을 사용할 수 있는데, 바람직하게는 니켈, 구리, 철 및 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다. 그리고, 금속 이온에 의하여 발현되는 조성물의 색상을 고려하여, 상기 금속 그래프팅 다공성 구조체로는 Ni/MCM-41, Fe/MCM-41 및 Cu/MCM-41로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 'Ni/MCM-41', 'Fe/MCM-41' 및 'Cu/MCM-41'은 각각 니켈, 철 및 구리의 금속이 MCM-41, MCM-41 및 MCM-41의 실리케이트를 포함하는 분자체에 그래프팅된 것을 의미한다.
- [0024] 그리고, 상기 금속 그래프팅 다공성 구조체는 수 나노미터 에서 수십 나노미터 이하의 직경을 갖는 기공이 형성된 구조체로서, 1 μ m 미만의 입경을 가질 수 있다. 도 2는 실시예에 사용된 Ni/MCM-41의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

- [0025] 상기 감광성 수지 조성물의 사용 단계 또는 보관 단계의 분산도를 고려하여, 상기 금속 그래프팅 다공성 구조체는 10 nm 내지 2000nm의 입경, 바람직하게는 100nm 내지 600nm의 입경을 가질 수 있다.
- [0026] 한편, 제올라이트 등의 분자체에 금속을 그래프팅 하는 방법으로는 제올라이트 등을 담체로 한 금속 촉매의 제조 방법으로 사용되는 것으로 통상적으로 알려진 방법들을 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0027] 그리고, 제올라이트 외에, MCM-22, MCM-41 또는 MCM-48와 같은 MCM 시리즈의 분자체를 준비하는 방법은 시판 하는 물질을 구입할 수도 있고, 하기와 같은 방법으로도 제조 가능하다.
- [0028] 구체적으로, 상기 MCM 시리즈의 분자체는 할로겐화알킬트리메틸암모늄 수용액에 금속 염화물을 첨가하는 단계; 상기 혼합물에 암모니아수를 첨가하여 교반하는 단계; 상기 교반 후에 테트라에틸오르소실리케이트를 적가한 후 교반하는 단계; 및 소성하는 단계를 거쳐 제조될 수 있다. 이러한 제조 방법의 개략적인 내용을 도1에 나타내었다. 도 1에 나타난 바와 같이, 계면활성제에 해당하는 할로겐화알킬트리메틸암모늄 수용액에 금속염화물을 첨가 하여, 핵형성(nucleation) 반응이 진행될 수 있다.
- [0029] 상기 제조 방법에는 통상적으로 알려진 할로겐화알킬트리메틸암모늄 화합물을 별 다른 제한 없이 사용할 수 있고, 예를 들어 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드, 도데실트리메틸암모늄 브로마이드, 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드, 옥타데실트리메틸암모늄 브로마이드, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 미리스틸트리메틸암모늄 클로라이드, 데실트리메틸암모늄 브로마이드, 옥틸트리메틸암모늄 브로마이드, 헥실트리메틸암모늄 브로마이드 등을 사용할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 금속염화물은 실리케이트를 포함하는 분자체에 그래프팅되는 금속의 종류를 고려하여 선택할 수 있다. 상기 금속염화물의 구체적인 예로는 이염화 니켈, 염화 제이철, 염화 제이철, 염화제일구리, 염화제이구리 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0031] 그리고, 상기 할로겐화알킬트리메틸암모늄 및 금속염화물이 첨가된 혼합 용액에 암모니아수를 첨가하여 교반한 후, 추가로 테트라에틸오르소실리케이트를 적가하여 교반하면, 도 1에 나타난 바와 같이 액정 결정 형성 반응과 무기 가교반응을 통해, 액정 주형 경로가 형성된 분자체 전구체를 형성할 수 있다. 그리고, 최종적으로 소성을 통해, 분자체 전구체의 유기물을 날려 버리고, 다공성 구조체를 얻을 수 있다.
- [0032] 한편, 상기에서 첨가되는 금속염화물의 함량은 금속염화물을 포함한 할로겐화알킬트리메틸암모늄 용액 전체에 대해 1 내지 30mol%가 되도록 첨가하는 것이 반응 수율을 향상시키기 위해서 바람직하다.
- [0033] 그리고, 상기 소성 단계는 분자체 전구체에 포함되는 유기 물질을 소각하여 날려 버리기 위해, 300 내지 800℃의 온도에서 진행하는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 감광성 수지 조성물은 상기 금속 그래프팅 다공성 구조체 0.5 내지 30중량%, 바람직하게는 5 내지 25중량%를 포함할 수 있다. 상기 금속 그래프팅 다공성 구조체가 너무 소량 첨가되는 경우 내열신뢰성 향상 효과가 미미하고, 과량으로 포함되는 경우 상기 조성물로부터 얻어지는 최종 제품의 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0035] 한편, 상술한 구현예에 따른 감광성 수지 조성물은 산변성 올리고머, 광중합성 모노머, 열경화성 바인더 수지, 광개시제 및 금속 그래프팅 다공성 구조체를 포함하고, 필요에 따라 열경화 촉매, 에폭시 경화제, 필러, 레벨링제, 분산제 및 용매 등을 추가로 포함할 수 있다.
- [0036] 상술한 구현예에 따른 감광성 수지 조성물에 포함되는 산변성 올리고머를 비롯한 구성의 구체적인 예는 하기와 같다.
- [0037] 산변성 올리고머(Acid Modified Oligomer)
- [0038] 산변성 올리고머(Acid Modified Oligomer)는 카르복실기와 비닐기를 포함하는 올리고머로서, 올리고머의 주쇄는 노블락 에폭시나 폴리우레탄이 일반적이다. 카르복실기는 알칼리성 용액에 녹아 알칼리 현상이 가능하고 에폭시와 열경화한다. 비닐기는 라디칼 광중합이 가능하다.
- [0039] 산변성 올리고머로는 카르복실기를 가지며 중합이 가능한 모노머와 메틸메타아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트 등과의 중합으로 얻어지는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0040] 구체적으로, 산변성 올리고머로서 하기에 열거하는 것들을 사용할 수 있다.
- [0041] (1) (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복실산(a)과 스티렌, a-메틸스티렌, 저급 알킬(메트)아크릴레이트, 이소부틸렌 등의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(b)을 공중합시킴으로써 얻어지는 카르복실기 함유 수지;

- [0042] (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 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로, 글리시딜(메트)아크릴레이트를 반응시키고, 에틸렌성 불포화기를 펜던트로서 부가시킴으로써 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지;
- [0043] (3) 글리시딜(메트)아크릴레이트, a-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 수산기에 무수프탈산, 테트라히드로무수프탈산, 헥사히드로무수프탈산 등의 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(d)을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지;
- [0044] (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 수산기와 1개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(f)을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지;
- [0045] (5) 후술하는 바와 같은 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 다관능 에폭시 화합물(g) 또는 다관능 에폭시 화합물의 수산기를 추가로 에피클로로히드린으로 에폭시화한 다관능 에폭시 수지의 에폭시기와, (메트)아크릴산 등의 불포화 모노카르복실산(h)의 카르복실기를 에스테르화 반응(전체 에스테르화 또는 부분 에스테르화, 바람직하게는 전체 에스테르화)시키고, 생성된 수산기에 추가로 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(d)을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 화합물;
- [0046] (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 카르복실기를 갖고, 에틸렌성 불포화 결합을 갖지 않는 유기산(i)을 반응시키고, 생성된 2급의 수산기에 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(d)을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 수지;
- [0047] (7) 지방족 디이소시아네이트, 분지 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트(j)와, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 카르복실기 함유 디알코올 화합물(k), 및 폴리카르보네이트계 폴리올, 비스페놀 A계 알킬렌옥시드 부가체 디올, 페놀성 히드록실기 및 알코올성 히드록실기를 갖는 화합물 등의 디올 화합물(m)의 중부가 반응에 의해 얻어지는 카르복실기 함유 우레탄 수지;
- [0048] (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(bi-xylenol) 에폭시 수지, 비페놀형(bi-phenol) 에폭시 수지 등의 2관능 에폭시 수지의(메트)아크릴레이트 또는 그의 부분산 무수물 변성물(n), 카르복실기 함유 디알코올 화합물(k), 및 디올 화합물(m)의 중부가 반응에 의해 얻어지는 감광성의 카르복실기 함유 우레탄 수지;
- [0049] (9) 상기 (7) 또는 (8)의 수지의 합성 중에 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 등의 1개의 수산기와 1개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(f)을 가하여, 말단에 불포화 이중 결합을 도입한 카르복실기 함유 우레탄 수지;
- [0050] (10) 상기 (7) 또는 (8)의 수지의 합성 중에 이소포론디이소시아네이트와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 등몰 반응물 등의 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 가하고, 말단(메트)아크릴화한 카르복실기 함유 우레탄 수지;
- [0051] (11) 후술하는 바와 같은 분자 중에 2개 이상의 옥세탄환을 갖는 다관능 옥세탄 화합물에 불포화 모노카르복실산(h)을 반응시켜, 얻어진 변성 옥세탄 화합물 중의 1급 수산기에 대하여 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(d)을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지;
- [0052] (12) 후술하는 바와 같은 2관능 에폭시 수지 또는 2관능 옥세탄 수지에 디카르복실산을 반응시켜, 생성된 1급의 수산기에 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(d)을 부가시켜 얻어지는 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지;
- [0053] (13) 비스에폭시 화합물과 비스페놀류와의 반응 생성물에 불포화 이중 결합을 도입하고, 계속해서 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(d)을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지;
- [0054] (14) 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 카르복실

기 함유 감광성 수지;로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.

- [0055] 상기한 카르복실기 함유 수지 중에서도 바람직한 것은, 상기 (7) 내지 (10)의 수지의 합성에 이용되는 이소시아네이트기를 갖는 화합물(다이소시아네이트도 포함됨)이 벤젠환을 갖고 있지 않은 다이소시아네이트인 경우이다. 그리고, 상기 (5), (8), (12)의 수지의 합성에 이용되는 다관능 및 2관능 에폭시 수지가 비스페놀 A 골격, 비스페놀 F 골격, 비페닐 골격, 비크실레놀 골격을 갖는 선상 구조의 화합물 및 그의 수소 첨가 화합물인 경우이다. 상기한 경우의 화합물을 산변성 올리고머로 사용하는 경우, 가요성이 우수하게 나타난다.
- [0056] 그리고, 상기 (7) 내지 (10)의 수지 및 이들의 상기 (12)와 같은 변성물은 주쇄에 우레탄 결합을 갖고 있어, 휘어짐이 좋아 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 상기 (1), (6), (7), (11), (12) 이외의 수지는 분자 내에 감광성기(라디칼 중합성 불포화 이중 결합)를 갖고 있기 때문에, 광경화성의 점에서 바람직하다. 또한, 시판되고 있는 것으로서, 일본화약의 ZAR-2000 등을 사용할 수 있다.
- [0057] 한편, 상기 감광성 수지 조성물은 상기 산변성 올리고머 10 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%를 포함할 수 있다. 상기 산변성 올리고머가 감광성 수지 조성물 전체 중량에 대해, 10중량% 내지 60 중량%로 포함되는 것이 현상성을 최적화하고 최종 형성된 필름의 강도 저하를 방지하며 코팅 시 균일성을 확보할 수 있어 바람직하다.
- [0058] 그리고, 상기 산변성 올리고머의 산가는 40 내지 120 mgKOH/g인 것을 사용하는 것이, 알칼리 현상시 현상성을 최적화할 수 있어 바람직하다. 산가가 40 mgKOH/g 미만인 산변성 올리고머를 사용하면, 알칼리 현상이 곤란할 수 있고, 한편, 산가 120 mgKOH/g를 초과하는 산변성 올리고머를 사용하면 현상액에 의한 노광부의 용해가 진행되기 때문에, 필요 이상으로 선이 얇아지거나, 경우에 따라서는 노광부와 미노광부의 구별 없이 현상액으로 용해 박리되어 버려, 정상적인 레지스트 패턴의 형성이 곤란해질 수 있다.
- [0059] 광중합성 모노머
- [0060] 상기 광중합성 모노머로는 1개 이상의 다관능 비닐기를 가져 광중합시 가교 역할을 할 수 있는 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 다관능 에폭시 (메트)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서, 별다른 정의가 없는 한 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 지칭하는 것으로, (메트)아크릴로일기는 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 지칭하는 것으로 정의한다.
- [0061] 한편, 상기 다관능 에폭시 아크릴레이트는 트리글리시딜이소시아누레이트(TGIC)의 글리시딜기를 모두 아크릴산으로 반응시킨 후 생성된 히드록실기에 무수물을 부분적으로 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0062] 이때, 사용 가능한 무수물로는 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), 프탈릭 안하이드라이드(PA: Phthalic anhydride) 등이 있으나, 본 발명이 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 상기 감광성 수지 조성물에 사용될 수 있는 광중합성 모노머의 구체적인 예로는, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 화합물; 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등의 수용성 (메트)아크릴레이트 화합물; 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등의 다가 알코올의 다관능 폴리에스테르(메트)아크릴레이트 화합물; 트리메틸올프로판, 수소 첨가 비스페놀 A 등의 다관능 알코올의 에틸렌옥사이드 부가물의 (메트)아크릴레이트 화합물; 비스페놀 A, 비페놀 등의 다가 페놀의 에틸렌옥사이드 부가물의 (메트)아크릴레이트 화합물; 트리메틸올프로판, 수소 첨가 비스페놀 A 등의 다관능 알코올의 프로필렌옥사이드 부가물의 (메트)아크릴레이트 화합물; 비스페놀 A, 비페놀 등의 다가 페놀의 프로필렌옥사이드 부가물의 (메트)아크릴레이트 화합물; 상기 수산기 함유 (메트)아크릴레이트의 이소시아네이트 변성물인 다관능 또는 단관능 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트; 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 A 디글리시딜에테르 또는 페놀 노블락 에폭시 수지의 (메트)아크릴산 부가물인 에폭시(메트)아크릴레이트 화합물; 카프로락톤 변성 디트리메틸올 프로판테트라(메트)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨의 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 히드록시피발산네오펜틸글리콜에스테르 디(메트)아크릴레이트 등의 카프로락톤 변성의 (메트)아크릴레이트 화합물; 또는 이들의 2이상의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

[0064] 특히, 상기 감광성 수지 조성물에 사용될 수 있는 광중합성 모노머로는 하나의 분자 중에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물이 보다 바람직하며, 이러한 화합물의 예로는 펜타에리트 리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 광중합성 모노머로서 시판 제품인 일본화약사의 DPEA-12 등을 사용할 수도 있다.

[0065] 한편, 상기 감광성 수지 조성물은 상기 광중합 모노머 0.5 내지 30중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%를 포함할 수 있다. 상기 광중합성 모노머의 함량이 너무 작으면 광경화가 충분하게 일어나지 않을 수 있고, 너무 높으면 필름 건조성이 떨어질 수 있다.

[0066] 광개시제

[0067] 상기 광개시제는 라디칼 광경화를 개시하는 역할을 한다. 사용 가능한 광개시제로는 감광성 수지 조성물에 일반적으로 사용되는 것이면, 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 사용될 수 있는 광개시제의 종류로는 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르 등의 벤조인 화합물과 그 알킬에테르 화합물; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)아세토페논 등의 아세토페논 화합물; 2-메틸안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논 등의 안트라퀴논 화합물; 2,4-디메틸티오크산톤, 2-4-디이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등의 티오크산톤 화합물; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈 화합물; 벤조페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)벤조페논, 3, 3', 4, 4'-테트라키스(t-부틸디옥시카르보닐)벤조페논 등의 벤조페논 화합물 등을 들 수 있다.

[0068] 또한, 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-부탄, N,N-디메틸아미노아세토페논 (시판품으로는 치바스페셜리티케미컬사(현, 치바저팬사) 제품의 이루가큐어(등록상표) 907, 이루가큐어 369, 이루가큐어 379 등) 등의 α-아미노아세토페논 화합물; 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐호스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드(시판품으로는, BASR사 제품 루실린(등록상표), 치바스페셜리티케미컬사 제품의 이루가큐어 819 등) 등의 아실포스핀옥사이드 화합물 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0069] 또한, 상기 광개시제로 옥심에스테르 화합물을 사용할 수도 있다. 옥심에스테르 화합물의 구체예로서는 2-(아세틸옥시이미노메틸)티오크산텐-9-온, (1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(o-벤조일옥심)), (에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(o-아세틸옥심)) 등을 들 수 있다. 시판품으로는 치바스페셜리티케미컬사 제품의 GGI-325, 이루가큐어 OXE01, 이루가큐어 OXE02, ADEKA 사 제품 N-199, 치바스페셜리티케미컬사의 Darocur TPO 등을 들 수 있다.

[0070] 한편, 상기 감광성 수지 조성물은 상기 광개시제 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%를 포함할 수 있다. 상기 광개시제의 함량이 너무 작은 경우에는 광경화를 위한 라디칼 중합 반응이 충분하게 일어나기 어려울 수 있고, 과량으로 사용되는 경우 제조되는 드라이 필름의 현상성이 떨어질 수 있다.

[0071] 열경화성 바인더 수지

[0072] 상기 열경화성 바인더 수지는 에폭시기, 옥세타닐기, 환상 에테르기 및 환상 티오 에테르기로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 관능기를 포함하는 열경화성 수지일 수 있다. 이러한 열경화성 바인더 수지는 산변성 올리고머 또는 감광성 수지 조성물에 추가로 적용되는 에폭시 경화제를 통하여 열경화될 수 있다.

[0073] 한편, 상기 열경화성 바인더 수지는 연화점이 70 내지 100℃인 것을 사용하여야 라미네이션시 요철을 최소화 할 수 있는데, 연화점이 낮은 열경화성 바인더 수지를 사용하는 경우 필름의 끈적임(Tackiness)이 증가하고, 연화점이 높은 열경화성 바인더 수지를 사용하는 경우, 감광성 수지 조성물의 흐름성이 나빠질 수 있다.

[0074] 상기 열경화성 바인더 수지의 바람직한 예로, 2개 이상의 환상 에테르기 및/또는 환상 티오에테르기(이하, "환상(티오)에테르기"라고 함)를 갖는 열경화성 수지를 들 수 있다. 이들 중에서도 2 관능성 에폭시 수지가 바람직하고, 그 외에는 디이소시아네이트나 그의 2관능성 블록이소시아네이트도 사용될 수 있다.

- [0075] 상기 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 바인더 수지는 분자 중에 3, 4 또는 5원환의 환상 에테르기, 또는 환상 티오에테르기 중 어느 한쪽 또는 2종의 관능기를 2개 이상 갖는 화합물일 수 있다.
- [0076] 구체적으로, 상기 열경화성 바인더 수지는 적어도 2개 이상의 에폭시기를 갖는 다관능 에폭시 수지, 적어도 2개 이상의 옥세타닐기를 갖는 다관능 옥세탄 수지, 적어도 2개 이상의 티오에테르기를 갖는 에피술폰 수지일 수 있다.
- [0077] 상기 다관능 에폭시 수지의 구체예로는, 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, 헤테로시클릭 에폭시 수지, 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지, 실리콘 변성 에폭시 수지, ε-카프로락톤 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 또한, 난연성 부여를 위해, 상술한 다관능 에폭시 수지의 내부에 인(P) 등의 원자를 추가로 도입하여 사용할 수도 있다. 이와 같은 다관능 에폭시 수지는 열경화 시, 경화 피막의 밀착성, 땀납 내열성, 무전해 도금 내성 등의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0078] 그리고, 상기 다관능 옥세탄 수지의 구체예로는, 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 옥세탄 화합물 이외에, 옥세탄 알코올과 노볼락 수지, 폴리(p-히드록시스티렌), 카르도형 비스페놀 화합물, 카릭스아렌 화합물, 카릭스레졸신아렌 화합물, 또는 실세스퀴옥산 등의 수산기를 갖는 수지와의 에테르화물 등을 들 수 있다. 그 밖의, 옥세탄환을 갖는 불포화 단량체와 알킬(메트)아크릴레이트와의 공중합체 등도 들 수 있다.
- [0079] 한편, 상기 2개 이상의 티오에테르기를 갖는 에피술폰 수지의 예로 시판제품인 재팬 에폭시 레진사의 비스페놀 A형 에피술폰 수지 YL7000 등을 사용할 수 있으나, 사용 가능한 수지의 예가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 또한, 노볼락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 대체한 에피술폰 수지 등도 사용할 수 있다. 그리고, 시판되고 있는 것으로서, 국도화학사의 YDCN-500-80P 등을 사용할 수 있다.
- [0081] 한편, 상기 감광성 수지 조성물은 상기 열경화성 바인더 수지 0.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 25 중량%를 포함할 수 있다. 상기 열경화성 바인더 수지의 함량이 너무 작은 경우, 경화 피막에 카르복실기가 남아 내열성, 내알칼리성, 전기 절연성 등이 저하되기 때문에 바람직하지 않으며, 상기 열경화성 바인더 수지의 함량이 너무 높은 경우 저분자량의 환상(티오)에테르기 등이 건조 도막에 잔존함으로써, 도막의 강도 등이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0082] 한편, 본 발명의 상술한 구현예에 따른 감광성 수지 조성물은 추가로, 하기와 같은 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0083] 열 경화 촉매
- [0084] 상술한 구현예에 따른 감광성 수지 조성물에 추가될 수 있는 첨가제로 열 경화 촉매는 열경화 시, 상기 열경화성 바인더 수지의 경화를 촉진시키는 역할을 한다.
- [0085] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 감광성 수지 조성물은 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열 경화성 바인더 수지를 포함할 수 있기 때문에, 이에 따라 열 경화 촉매를 함유할 수 있다. 첨가 가능한 열 경화 촉매로서는, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-에틸-4-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물; 디시안디아미드, 벤질디메틸아민, 4-(디메틸아미노)-N,N-디메틸벤질아민, 4-메톡시-N,N-디메틸벤질아민, 4-메틸-N,N-디메틸벤질아민 등의 아민 화합물, 아디프산 디히드라이드, 세박산 디히드라이드 등의 히드라진 화합물; 트리페닐포스핀 등의 화합물 등을 들 수 있다.
- [0086] 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 블록 이소시아네이트 화합물의 상품명), DBU, DBN, U-CATSA102, U-CAT5002(모두 이환식 아미딘 화합물 및 그의 염)

등을 들 수 있다.

[0087] 다만, 사용 가능한 열경화 촉매가 상술한 예에 한정되는 것은 아니고, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열경화 촉매, 또는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기와 카르복실기의 반응을 촉진하는 열경화 촉매로 알려진 화합물은 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다.

[0088] 또한, 구아나민, 아세토구아나민, 벤조구아나민, 벨라민, 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 있다.

[0089] 상기 열경화 촉매는 열경화성 바인더 수지의 경화 정도를 고려하여 적절한 양으로 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 감광성 수지 조성물은 상기 열경화 촉매 0.01 내지 7 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%를 포함할 수 있다.

[0090]

[0091] 에폭시 경화제

[0092] 상기 에폭시 경화제로는 아민계 화합물, 산무수물계 화합물, 아미드계 화합물, 페놀계 화합물 등을 사용할 수 있다. 아민계 화합물로는 디아미노디페닐메탄, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌트트라아민, 디아미노디페닐술폰, 이소포론디아민 등을 사용할 수 있다. 산무수물계 화합물로는 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 무수말레인산, 테트라히드로 무수 프탈산, 메틸테트라히드로무수프탈산, 무수 메틸나딕산, 헥사히드로무수프탈산, 메틸헥사히드로무수프탈산 등을 사용할 수 있다. 아미드계 화합물로는 디시안디아미드, 리놀렌산의 2량체와 에틸렌디아민으로부터 합성되는 폴리아미드 수지 등을 사용할 수 있다. 페놀계 화합물로는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 플루오렌비스페놀, 테르펜디페놀 등의 다가 페놀류; 페놀류와 알데히드류, 케톤류 또는 디엔류 등의 축합에 의해 수득되는 페놀 수지; 페놀류 및/또는 페놀 수지의 변성물; 테트라브로모비스페놀 A, 브롬화 페놀 수지 등의 할로겐화 페놀류; 기타 이미다졸류, BF₃-아민 착체, 구아니딘 유도체 등을 사용할 수 있다.

[0093] 상기 에폭시 경화제는 제조되는 드라이 필름의 기계적 물성을 고려하여 적절한 양으로 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 감광성 수지 조성물은 상기 에폭시 경화제 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%를 포함할 수 있다.

[0094] 필러

[0095] 상기 필러는 내열성, 흡습성, 치수 안정성, 색상을 보강하는 역할을 한다. 또한, 내열 안정성, 열에 의한 치수 안정성, 수지 접착력을 향상시키며, 색상을 보강함으로써 체질 안료 역할도 한다.

[0096] 상기 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.

[0097] 상기 필러는 제조되는 드라이 필름의 기계적 물성을 고려하여 적절한 양으로 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 감광성 수지 조성물은 상기 필러 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%를 포함할 수 있다. 상기 필러의 함량이 지나치게 작은 경우 필러의 추가에 따른 내열성, 흡습성 및 치수 안정성 보강 효과가 미미하고, 지나치게 많은 양으로 사용되는 경우 첨가하는 경우 조성물의 점도가 높아져서 코팅성이 저하되거나 경화도가 떨어질 수 있다.

[0098] 레벨링제

[0099] 상기 레벨링제는 필름 코팅시 표면의 팝핑(Popping)이나 크레이터(Crater)를 제거하는 역할을 한다. 상기 레벨링제로는 실리콘계, 불소계, 고분자계 등을 사용할 수 있으며, 예를 들어 BYK-Chemie GmbH의 BYK-380N, BYK-307, BYK-378, BYK-350 등을 사용할 수 있다.

[0100] 상기 레벨링제는 제조되는 드라이 필름의 표면 특성을 고려하여 적절한 양으로 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 감광성 수지 조성물은 상기 레벨링제 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%를 포함할 수 있

다. 상기 레벨링제를 지나치게 적은 양으로 첨가하는 경우 팽핑이나 크레이터의 제거 효과가 미미하고, 지나치게 많은 양으로 첨가하는 경우 기포가 많이 발생할 수 있다.

[0101] 분산제

[0102] 상기 필러, 안료 등의 분산 안정성을 향상시키기 위해 분산제를 추가할 수 있다. 사용 가능한 분산제의 예로는 BYK-Chemie GmbH의 Disperbyk-110, Disperbyk-162, Disperbyk-168 등을 들 수 있다.

[0103] 상기 분산제는 상기 감광성 수지 조성물에 사용되는 각각의 성분의 분산성을 고려하여 적절한 양으로 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 감광성 수지 조성물은 분산제 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%를 포함할 수 있다. 상기 분산제의 첨가량이 지나치게 적은 경우 분산이 충분이 되지 않고, 지나치게 많은 양의 분산제를 추가하는 경우에는 내열성 및 신뢰성에 영향을 미칠 수 있다.

[0104] 한편, 상술한 필러, 레벨링제, 분산제 등의 첨가제 외에 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제; 및/또는 인계 난연제, 안티몬계 난연제 등의 난연제 등과 같은 공지 관용의 첨가제를 배합할 수 있다. 그리고, 이와 같은 실란 커플링제, 및/또는 난연제 등을 추가하는 경우, 상기 감광성 수지 조성물 대비 0.01 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.

[0105] 용매

[0106] 상기 용매는 상기 감광성 수지 조성물을 용해시키고, 또한 조성물을 도포하기에 적절한 정도의 점도를 부여하는 목적으로 사용될 수 있다.

[0107] 상기 용매의 구체적인 예로는, 메틸에틸케톤, 시클로헥산논 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, 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, 디메틸프름아미드(DMF) 등의 아미드류 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

[0108] 상기 용매는 상기 감광성 수지 조성물의 분산성, 용해도 또는 점도 등을 고려하여 적절한 양으로 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 감광성 수지 조성물은 상기 용매 0.1 내지 50중량%, 바람직하게는 1 내지 30중량%를 포함할 수 있다. 상기 용매의 함량이 지나치게 적은 경우에는 감광성 수지 조성물의 점도를 높여 코팅성을 떨어뜨릴 수 있고, 용매의 함량이 지나치게 높을 경우에는 건조가 잘 되지 않아 형성된 필름의 끈적임이 증가할 수 있다.

[0109] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조되는 드라이 필름 솔더 레지스트 및 이러한 드라이 필름 솔더 레지스트를 포함하는 회로 기판이 제공될 수 있다.

[0110] 이러한 드라이 필름 솔더 레지스트는 상술한 감광성 수지 조성물을 일정한 기재상에 도포하고 건조함으로써 얻어질 수 있다. 구체적으로 PET 등의 캐리어 필름(Carrier Film) 상에 상술한 감광성 수지 조성물을 도포하고, 오븐 등의 건조 장치를 통하여 건조하고, 이형 필름(Release Film)을 적층함으로써, 아래로부터 캐리어 필름(Carrier Film), 감광성 필름(Photosensitive Film), 이형 필름으로 구성되는 드라이 필름을 제조할 수 있다.

[0111] 상기 도포 단계에서는 감광성 수지 조성물을 도포하는 데 사용될 수 있는 것으로 알려진 통상적인 방법 및 장치를 사용할 수 있으며, 예를 들어 콤팩트 코터, 블레이드 코터, 립 코터, 로드 코터, 스퀴즈 코터, 리버스 코터, 트랜스퍼롤 코터, 그라이바 코터, 분무 코터 등을 사용할 수 있다.

[0112] 상기 감광성 수지 조성물로 형성되는 감광성 필름의 두께는 5 내지 100 μ m, 더욱 바람직하게는 10 내지 40 μ m 일

수 있다.

- [0113] 상기 캐리어 필름으로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에스테르 필름, 폴리이미드 필름, 폴리아미드이미드 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리스티렌 필름 등의 플라스틱 필름 등을 사용할 수 있다.
- [0114] 상기 이형 필름으로는 폴리에틸렌(PE), 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 표면 처리한 종이 등을 사용할 수 있다.
- [0115] 그리고, 이형필름을 박리할 때 감광성 필름과 캐리어 필름의 접착력보다 감광성 필름과 이형 필름의 접착력이 낮은 것이 바람직하다.
- [0116] 상기 오븐에서의 건조 온도는 50 내지 130℃, 더욱 바람직하게는 70 내지 100℃ 일 수 있다.
- [0117] 도 3은 상술한 감광성 수지 조성물을 이용하여 드라이 필름 솔더 레지스트를 제조하는 과정을 개략적으로 도시한 공정도이다.
- [0118] 상기 드라이 필름 솔더 레지스트는 다양한 형태의 회로 기판에 적용 가능하다. 이러한 회로 기판의 예로 인쇄회로기판(PCB: Printed Circuit Board), 반도체 패키지 기판 또는 플렉시블 인쇄회로기판(FPCB) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0119] 상기 드라이 필름 솔더 레지스트의 실제 적용시에는, 표면의 이형 필름을 벗기고 회로가 형성된 기판 위에 감광성 필름층을 진공 적층(Vacuum Lamination)하는 방법이 사용될 수 있다. 이러한 진공 적층을 위해 진공 라미네이터, 핫 롤 라미네이터, 진공 프레스 등을 이용하여 접합할 수 있다.
- [0120] 상기 진공 적층된 감광성 필름층 상에 회로 패턴에 대응하는 포토 마스크를 올려놓고 노광(Exposure)하여 일정한 패턴을 형성시킬 수 있다. 상기 노광에 사용되는 광원으로는 자외선(UV), 전자선, X선 등을 사용할 수 있으며, 노광은 포토 마스크를 선택적으로 노광하거나, 또는 레이저 다이렉트 노광기로 직접 패턴 노광할 수도 있다. 캐리어 필름은 노광 전 또는 후에 박리한다. 노광량은 도막 두께에 따라 다르나, 0 내지 1,000 mJ/cm²가 바람직하다.
- [0121] 상기 노광 후 감광성 필름층을 현상하여(Development) 불필요한 부분을 제거하여 원하는 패턴을 형성한다. 현상액으로 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다. 한편, 알칼리 수용액으로 현상 후 물로 세척하게 된다.
- [0122] 상기 현상 및 세척 단계 이후에, 140 내지 160℃ 오븐에서 0.5 내지 2시간 정도 가열 경화시키고, 마지막으로 500 내지 2,000 mJ/cm²의 노광량으로 광경화시킴으로써(Post Cure), 드라이 필름 솔더 레지스트를 포함하는 회로 기판이 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [0123] 본 발명에 따르면, 안료의 사용 없이도 우수한 시인성 및 은폐력을 나타내며 향상된 내열 신뢰성 및 기계적 물성을 갖는 감광성 재료를 제공할 수 있는 감광성 수지 조성물 및 이러한 감광성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 드라이 필름 솔더 레지스트가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0124] 도 1 은 본 발명의 일 구현예에 따른 실리콘에이트를 포함하는 분자체의 제조 단계를 간단히 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 준비된 Ni/MCM-41의 주사 전자 현미경 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 감광성 수지 조성물을 이용하여 드라이 필름 솔더 레지스트를 제조하는 공정을 간단히 도시한 것이다.
- 도 4 및 도 5는 각각 금속 그래프팅 다공성 구조체 대신에 감광성 수지 조성물에 사용되는 종래의 안료에 대한 열무게 분석법(Thermogravimetric analysis, TGA)결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 본원의 감광성 수지 조성물에 포함되는 일 실시예에 따른 금속 그래프팅 다공성 구조체가 열무게 분석법(Thermogravimetric analysis, TGA)결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0125] 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.

[0126] **[실시예] 드라이 필름 솔더 레지스트 및 이를 포함한 인쇄회로 기판의 제조**

[0127] **[실시예 1]**

[0128] **(1) 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조**

[0129] 산변성 올리고머로서 일본화약의 ZAR-2000을 38 중량%, 광중합성 모노머로서, 다관능 에폭시 아크릴레이트(일본 화약의 DPEA-12) 10 중량%, 광개시제로서 Darocur TPO(치바스페셜리티케미컬사)를 3 중량%, 열경화성 바인더로 YDCN-500-80P(국도화학사)를 16중량%, 열경화 촉매로서 2-페닐이미다졸을 1 중량%, 금속 그래프팅 다공성 구조체로 Ni/MCM-41을 18.5중량%, 첨가제로서 BYK사의 BYK-333을 0.5 중량%, 용제로서 DMF를 13중량%를 사용하여 각 성분을 배합하고 교반한 후 3롤밀 장비로 필러를 분산시켜 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0130] 제조된 광경화성 감광성 수지 조성물을 콤팩트 코터를 이용하여 캐리어 필름으로 사용되는 PET에 도포한 후, 75℃의 오븐을 8분간 통과시켜 건조시킨 다음, 이형 필름으로서 PE를 적층함으로써, 아래로부터 캐리어 필름, 감광성 필름, 이형 필름으로 구성되는 드라이 필름을 제조하였다.

[0131] **(2) 인쇄회로 기판의 제조**

[0132] 상기 제조된 드라이 필름의 이형 필름을 벗긴 후, 회로가 형성된 기판 위에 감광성 필름층을 진공라미네이터(메이끼 세이사쿠쇼사 제조 MV LP-500)로 진공 적층한 다음, 365nm 파장대의 UV로 350 mJ/cm²로 노광한 후, PET 필름을 제거한 다음, 교반하고 있는 31℃의 Na₂CO₃ 1%의 알칼리 용액에 60초간 담근 후, 현상하여 160℃에서 1 시간 동안 가열 경화시킴으로써, 감광성 필름으로부터 형성되는 솔더 레지스트를 포함하는 인쇄회로기판을 완성하였다.

[0133] 한편, 상기 회로가 형성된 기판은 두께가 0.1mm, 동박 두께가 12μm인 LG화학의 동박적층판 LG-T-500GA를 가로 5cm, 세로 5cm의 기판으로 잘라, 화학적 에칭으로 동박 표면에 미세 조도를 형성한 것을 사용하였다.

[0134] **[실시예 2]**

[0135] **(1) 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조**

[0136] 산변성 올리고머로서 일본화약의 ZFR-1031을 38 중량%를 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0137] 상기 제조된 광경화성 감광성 수지 조성물을 콤팩트 코터를 이용하여 캐리어 필름으로 사용되는 PET에 도포한 후, 75℃의 오븐을 8분간 통과시켜 건조시킨 다음, 이형 필름으로서 PE를 적층함으로써, 아래로부터 캐리어 필름, 감광성 필름, 이형 필름으로 구성되는 드라이 필름을 제조하였다.

[0138] **(2) 인쇄회로 기판의 제조**

[0139] 상기 제조된 드라이 필름을 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 감광성 필름으로부터 형성되는 솔더 레지스트를 포함하는 인쇄회로기판을 완성하였다.

[0140] **[실시예 3]**

[0141] **(1) 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조**

[0142] 금속 그래프팅 다공성 구조체로 Fe/MCM-41을 18.5중량% 및 첨가제로서 BYK사의 BYK-380N을 0.5 중량%를 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0143] 상기 제조된 광경화성 감광성 수지 조성물을 콤팩트 코터를 이용하여 캐리어 필름으로 사용되는 PET에 도포한 후, 75℃의 오븐을 8분간 통과시켜 건조시킨 다음, 이형 필름으로서 PE를 적층함으로써, 아래로부터 캐리어 필름, 감광성 필름, 이형 필름으로 구성되는 드라이 필름을 제조하였다.

[0144] (2) 인쇄회로 기판의 제조

[0145] 상기 제조된 드라이 필름을 사용한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 감광성 필름으로부터 형성되는 솔더 레지스트를 포함하는 인쇄회로기판을 완성하였다.

[0146] [비교예] 드라이 필름 솔더 레지스트 및 이를 포함한 인쇄회로 기판의 제조

[0147] [비교예 1]

[0148] 상기 실시예 1에서 금속 그래프팅 다공성 구조체인 Ni/MCM-41 18.5중량% 대신에 필러로 황산바륨(BaSO₄) 18중량%, 프탈로시아닌 블루와 Ciba사의 Y147을 3:2의 비율로 혼합한 안료 0.5중량%를 사용한 것은 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 감광성 필름으로부터 형성되는 솔더 레지스트를 포함하는 인쇄회로기판을 완성하였다.

[0149] [시험예]

[0150] 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 제조한 인쇄회로 기판용 드라이 필름 솔더 레지스트에 대하여, 내열 신뢰성 및 현상성을 평가하여, 그 결과를 표 1 및, 도 4 내지 6에 나타내었다.

[0151] 1. 내열 신뢰성 측정 방법

[0152] 실시예 1 내지 3 및 비교예에 따라 제작된 인쇄회로기판 시편을 121℃, 100%의 Pressure Cooker Test Chamber 안에서 100시간 동안 방치한 후 꺼내어 표면의 물기를 제거하였다. 이것을 288℃의 납조 위에 film이 있는 면이 위로 가게 띄웠다. 테스트 시편이 외관적으로 필름의 박리나 변형이 있는지 검사하여, 내열 신뢰성을 평가하였다.

[0153] 2. 현상성 평가

[0154] 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 얻어진 드라이 필름 솔더 레지스트의 이형 필름을 벗기고 동박 적층판 위에 위치시킨 후에, 진공라미네이터로 20초가 진공 처리하고, 40 초간 65℃, 0.7Mpa의 압력으로 라미네이션(lamination)하였다.

[0155] 그리고, 라미네이션된 드라이 필름 솔더 레지스트 위에 네가티브 방식으로 그려진 퀴즈(quartz) 포토마스크를 놓고 250mJ/cm²의 UV(i band)로 노광한 후, 캐리어 필름으로 사용되는 PET 필름을 제거하고, 30℃의 Na₂CO₃ 1%의 알칼리 용액에 60초간 현상한 후 수세하여 건조시켰다.

[0156] 상기 시험예 1 및 2의 측정 결과를 하기 표1에 나타내었다.

표 1

[0157] 실험예 1 및 2의 측정 결과

	내열 신뢰성	현상성
실시예 1	OK	OK
실시예 2	OK	OK
실시예 3	OK	OK

비교예 1	NG	OK
<p>1. 내열 신뢰성의 평가 기준 (1) OK : 288℃, solder floating 에서 안 터짐 (2) NG : 288℃, solder floating 에서 터짐</p> <p>2. 현상성 Fe-SEM을 관찰하여, 100um의 mask 사이즈의 현상된 홀의 크기가 90um이상인 경우 OK로 평가</p>		

[0158] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3과 비교예의 드라이 필름 솔더 레지스트는 현상성 측면에서는 큰 차이가 없었으나, 실시예 1 내지 3의 드라이 필름 솔더 레지스트를 사용하는 경우 내열 신뢰성이 향상되는 점이 확인 되었다. 구체적으로, 실시예 1 내지 3의 드라이 필름 솔더 레지스트를 사용하는 경우 288℃의 납조 위에 올려 놓아도 테스트 시편에서 필름의 박리나 변형이 거의 없었더 반면에, 비교예의 시편의 경우 동박에서 박리되는 것을 확인되었다.

[0159] **3. 열무게 분석법(Thermogravimetric analysis, TGA)**

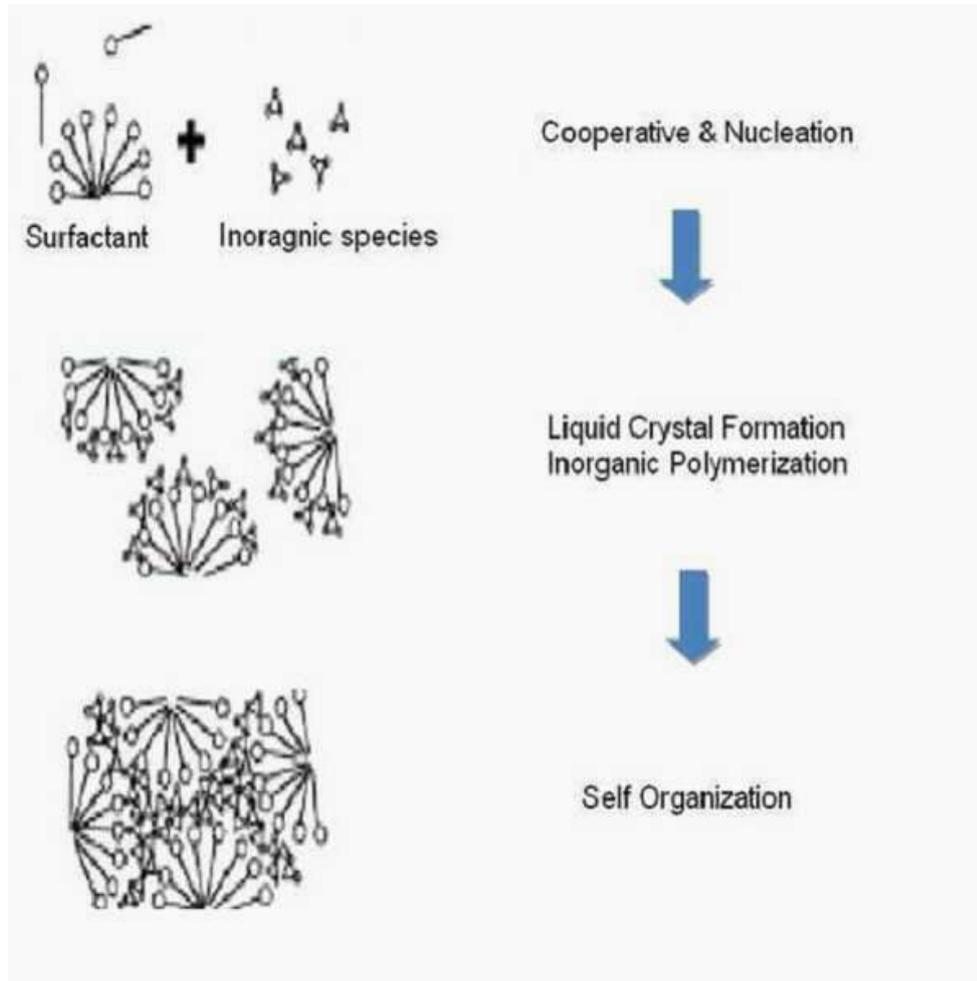
[0160] Ni/MCM-41 및 이전에 사용되던 안료를 각각 포함하는 조성물의 TGA를 측정하여, 도 4 내지 6에 각각 나타내었다. 도 4는 Ciba 사의 Y-147를 포함하는 조성물(비교예)의 TGA, 도 5는 Sanyo 사의 B15:3을 포함하는 조성물(비교예와 안료만 상이)의 TGA, 도 6은 Ni/MCM-41을 포함하는 조성물(실시예1)의 TGA를 나타낸 것이다.

[0161] 분석 장비는 Texas Instrument사의 Q500제품을 사용하였고, 상온에서 분당 10℃ 온도 상승 조건으로 600℃까지의 무게 감소를 측정하였다. 이때 각 샘플별로 각각 0.2g씩 시료를 채취하여 분석을 진행하였다.

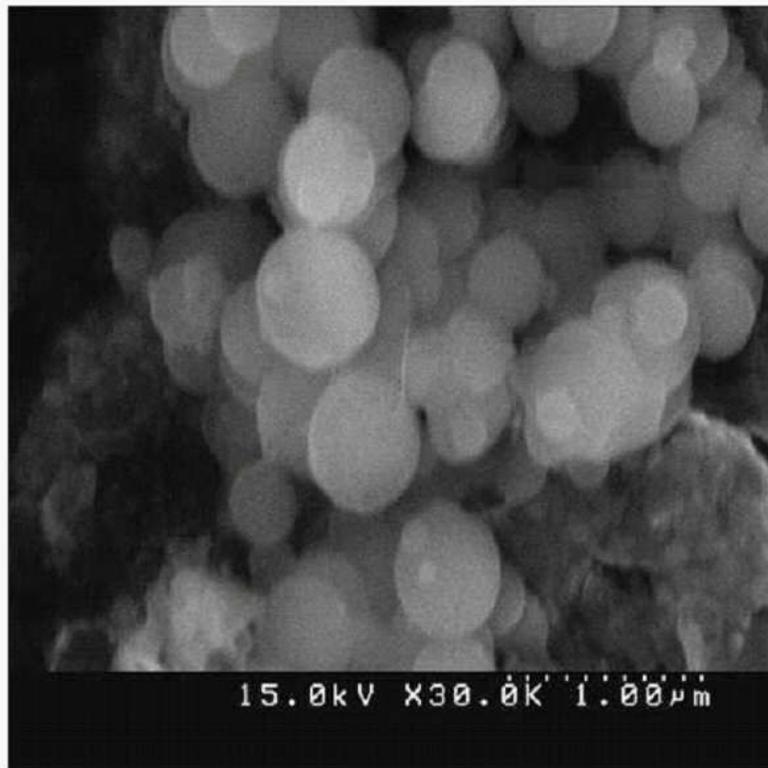
[0162] 도 4 내지 6에 나타난 바와 같이, 실시예의 감광성 수지 조성물로부터 얻어진 드라이 필름 솔더 레지스트는 400℃ 이상의 고온에서도 열분해되는 비율이 상대적으로 낮아서 향상된 내열성을 갖는다는 점이 확인되었다. 이에 반하여, 시존의 제품 또는 비교예의 드라이 필름 솔더 레지스트들은 400℃ 이상의 고온에서 50% 이상이 열분해되어 열악한 내열성을 나타내었다.

도면

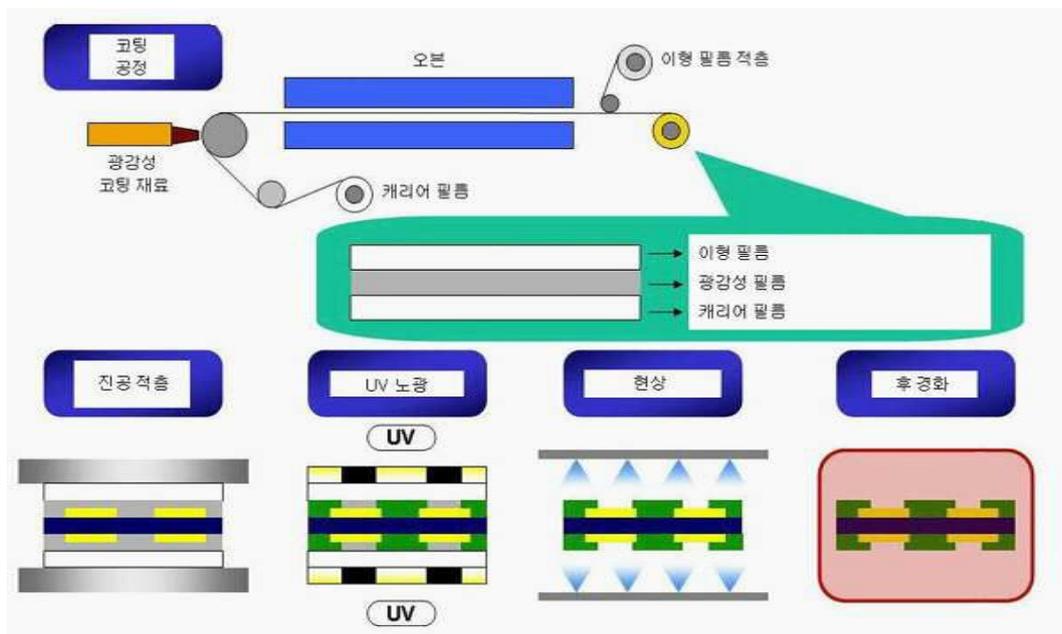
도면1



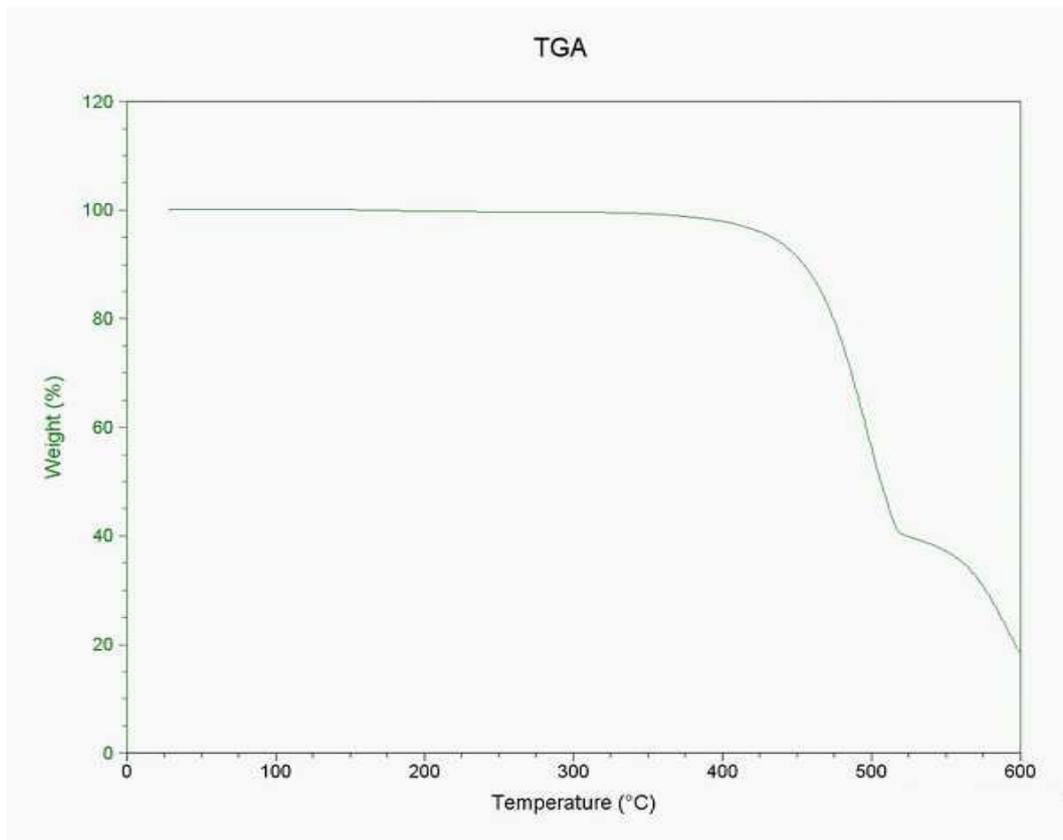
도면2



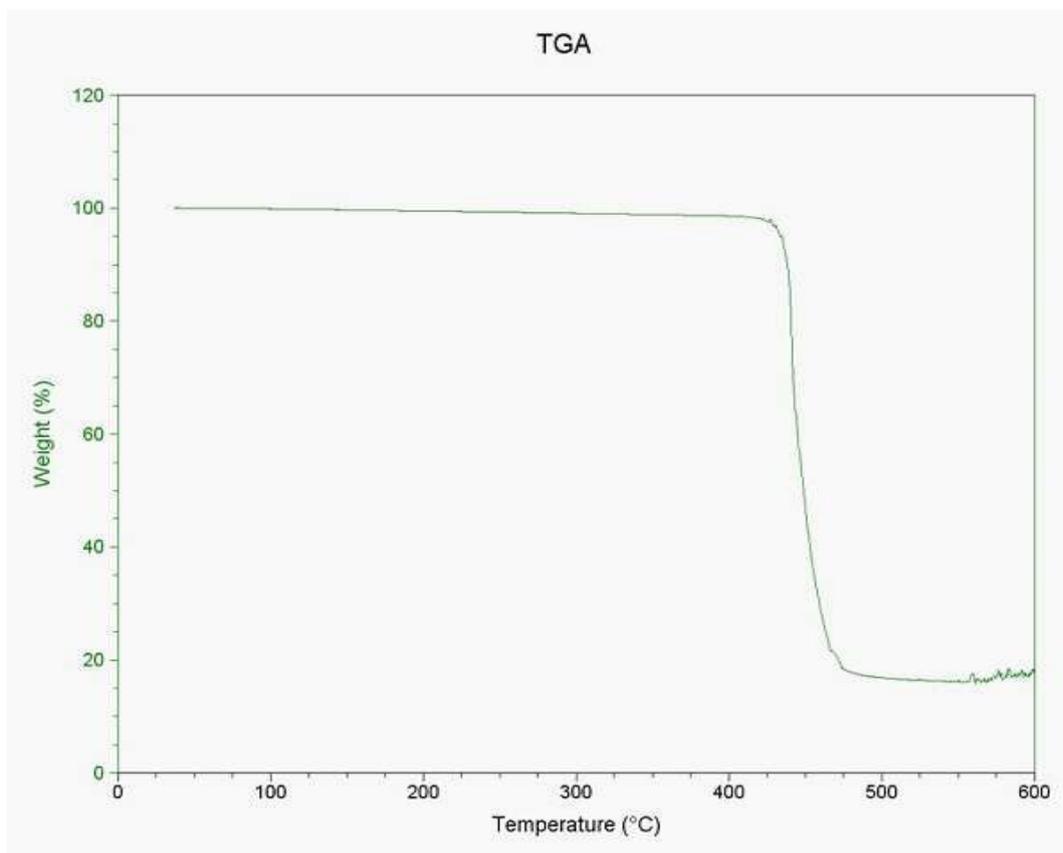
도면3



도면4



도면5



도면6

