

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 299/00

(45) 공고일자 1995년02월 15일
(11) 공고번호 특1995-0001287

| | | | |
|-------------|------------------|-------------|---------------|
| (21) 출원번호 | 특1991-0701221 | (65) 공개번호 | 특1992-7001286 |
| (22) 출원일자 | 1991년09월30일 | (43) 공개일자 | 1992년08월11일 |
| (86) 국제출원번호 | PCT/JP 91/000106 | (87) 국제공개번호 | WO 91/11474 |
| (86) 국제출원일자 | 1991년01월29일 | (87) 국제공개일자 | 1991년08월08일 |

(30) 우선권 주장 90-17971 1990년01월30일 일본(JP)
90-17972 1990년01월30일 일본(JP)
(71) 출원인 닛뽕세끼유가가꾸 가부시기가이샤 카타야마 유타카
일본국 도오교오도 지요다구 우찌사이와이쵸 1쵸오메 3반 1고

(72) 발명자 이께다 노부오
일본국 카나가와켄 카와사끼시 사이와이구 오구라 1200
나라하라 히사오
일본국 도오교오도 세타가야구 타마가와 4-4-7
이이즈카 미노루
일본국 카나가와켄 카와사끼시 사이와이구 코무카이니시마찌 4-59
이노마따 토시아끼
일본국 카나가와켄 요코하마시 코난구오오구보 3-2-26
야마구찌 타쓰오
일본국 도오교오도 히노시 신메이 4-6-7
오오미카 히로요시
일본국 카나가와켄 요코하마시 코난구오오구보 3-35-2
사라토리 후미오
일본국 카나가와켄 카와사끼시 카와사끼구 후지사끼 1-1-6
(74) 대리인 신중훈

심사관 : 연무식 (책자공보 제3873호)

(54) 광경화성 수지조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

광경화성 수지조성물

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 공역디엔 중합체 혹은 공역디엔 공중합체를 변성해서 이루어진 특성의 변성수지에 특성의 무기 또는 유기분말체, 혹은 그래프트 실리카등의 그래프트화 무기분말체를 배합해서 이루어진 광경화성 수지조성물에 관한 것이다. 특히 광경화시키는 프린트 배선판의 제조에 적합한 광경화성 수지조성물에 관한 것이다.

[종래의 기술]

종래, 프린트 배선판의 제조방법에는 여러가지 방법이 개발되고 있으나, 특히 광경화성의 감광성수지를 에칭레지스트 또는 도금 레지스트로서 사용하는 방법이, 최근 주류가 되고 있다.

전자는, 기판위에 광경화성 수지조성물의 층을 무엇인가의 방법으로 작성하고, 이어서 네가형의 회로패턴 마스크를 밀착시키고, 활성광선을 조사하고, 필요부를 경화시키고, 미경화부분을 현상에 의해 제거하고, 이어서 에칭하므로써 소정의 회로패턴을 얻는 방법이다.

후자는, 마스크를 역패턴으로하고, 필요부의 수지막을 현상으로 제거하고, 이부분을 내에칭성의 납땜도금등을 행하고, 이어서 불필요부의 수지막을 박리한후, 에칭해서 소정의 회로패턴을 얻는 것이다.

여기서 회로패턴 마스크란, 사진에 있어서의 네가 예상당하고, 투영기판위에 적당한 패턴을 형성하는 광차단층이 형성되어 있다. 기판은 유리성질의 것도 있으나, 폴리에스테르 등의 플라스틱필름이 주류이다. 차단층의 재료는 Cr나 Ag등의 금속이 사용되는 일이 많다.

상기 광경화성 수지조성물의 일반적인 구성은, ① 바인더 폴리머, ② 광중합성의 모노머 또는 올리고머(가교제), ③ 광중합개시제, ④ 기타(안정제, 착색제, 난연화제)등으로 이루어진다.

바인더 폴리머의 역할은 필름 형상을 가지게 하는 것으로, 아크릴계의 폴리머가 주로 사용되고, 아크릴산, 아크릴산에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산에스테르 및 스티렌등을 공중합시킨 분자량 수만(數万)의 것이다.

광중합성 모노머/올리고머에도 아크릴로일기나 메타크릴로일기를 가진 것이 사용된다. 이 조성물을 사용 필요부만을 노광해서, 불용화시키는 것이 원리이다.

특정의 말레인화 변성유를 사용한 광경화성 수지조성물을 에칭레지스트 등의, 소위 포토레지스트로서 사용하는 방법으로서, 예를들면 미국특허 제3,954,587호에 기재되어 있으나, 여기 기재된 조성물은 말레인화 변성유와 1분자속에 불포화결합을 2개 이상가진 에틸렌성 불포화 화합물과의 혼합물이기 때문에, 얻어진 광조사전의 도막은, 손가락 접촉시험에 있어서 상온택성을 가지고 있는 것이 본 발명자들의 시행에 의해 판명되었다.

즉, 통상 프린트 배선판의 제조에 있어서, 형성한 감광도막에 회로패턴 마스크를 진공밀착하고, UV노광하나, 이 감광성 수지도막에 상온택성이 있으면, 노광후의 회로패턴 마스크를 박리할때, 도막이 일부 마스크에 부착한다. 이것을 방지하기 위해 노광후,냉각 장치나 냉각조를 두면 좋지만, 이결과, 설비비가 많이들고, 공정이 하나 증가하고, 번잡하게 되는 등의 결점이 생기기때문에 바람직하지 않다. 회로패턴 마스크에 박리제등을 도포하는 것은 파인패턴형성에 악영향을 미친다. 그래서, 본 발명자들은 일본국 특개평 2-138371호 공보에 있어서, 공역디엔 중하체 또는 공역디엔 공중합체에 α, β -불포화 디카르복시산 무수물을 부가함으로써 연화점(JIS-K-2531-60의 환구식 연화점 측정법에 의함)이 70-200℃의 범위에 있는 부가생성물을 얻고, 이어서 알코올성 수산기를 가진 α, β -불포화 모노디카르복시산에스테르로 일부 또는 전부를 계환하고, 공역 2중 결합을 도입함으로써 제조된 변성 수지에 의해 형성된 감광성 수지도막은, 손가락 접촉시험에 있어서의 상온택성은 거의 없음을 보고 하였다.

여기서, 실제기회에 있어서 감광성 도막이 회로패턴 마스크에 부착하는 정도는, 온도, 압력, 시간 등의 각 조건에 의존한다. 어느것이나 온도가 높아질수록, 압력이 높을수록 또는 시간이 길어질수록 부착하기 쉽게된다. 예를들면, 실제기회에서는 연속사용이기 때문에 광원의 열방사에 의해 분위기 자체의 온도가 상승하기 쉽고, 또 마스크를 진공밀착시키기 위해 압력이 걸리고 보다 부착하기 쉬운 등의 현상이 생긴다.

그래서, 본 발명자들은, 보다 실제기회에 가까운 조건으로서 감광성 도막의 부착시험을 행하였던바, 상기 일본국 특개평 2-138371호 공보의 기술로서는 반드시 만족할 수 없다고 하는 것이 판명되었다.

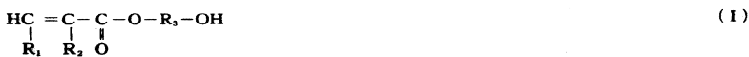
즉, 새로운 시험에 있어서는 노광후 패턴마스크를 박리할때, 명료하게 박리음을 발하는 등의 마스크에 대해 완전한 택 프리이성을 가지지 않은 것이 명백해 졌다. 이 택프리이성이 충분하지 않으면, 공업생산에 있어서 동일한 패턴 마스크를 다수회 사용하는 경우, 마스크에 수지가 부착하는 일이 생기고, 이에 의해 고가의 패턴 마스크가 사용불능하게 되거나, 극단적인 경우에는 형성코쳐하는 레지스트패턴에 결락이나 단락이 생기게 되는 일이 있다.

또, 형성된 감광성 도막에는, 어느정도의 경도가 필요하다. 이것은, 프린트 배선판제조공정에 있어서, 각 공정사이에는 콘베이어라인으로 연결되어 있다. 즉 감광성 수지막이 형성된 기판은 노광공정으로 콘베이어라인으로 운반되며, 이때 도막이 무르면 이송시에 상처가 생길 가능성이 있다. 상기한 변성수지에 의해 형성된 감광성 수지도막은, 이 경도가 충분하지 않다.

[발명의 개시]

즉, 본 발명은 실질적으로 택프리이하고, 또한 충분한 경도를 가진 감광성 도막이 얻게되는 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

본 발명은, (a) 수평균 분자량이 500-5000, 비닐기함유량이 50몰% 이상의 공역디엔 중합체 또는 공역디엔 공중합체로부터 유도되는, 연화점(JIS-K-2531-60의 환구식 연화점 측정법에 의함)이 70-200℃의 범위에 있는 α, β -불포화 디카르복시산 무수물 부가물에, 일반식,



(식중, R₁ 및 R₂는 수소원자 또는 메틸, R₃은 헤테로 원자를 함유해도 좋은 탄소수 20이상의 탄화수소 잔기)로 표시되는 알코올성 수산기를 가진 α, β -불포화 모노카르복시산에스테르를 반응시키므로써 부가물의 산무수기를 적어도 10몰% 개환시키므로써 얻어진 변성수지 100중량부, (b) 5 μ m 이하의 평균입자직경을 가진 무기 또는 유기분말체 3-50중량부, 및 (c) 광중합개시제 0.1-20중량부, 로 이루어진 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

또, 1개의 본 발명은, 상기 (b)항의 무기 또는 유기분말체 3-50중량부 대신, 같은 (b)항으로서, 포화 혹은 불포화의 치환 혹은 미치환 탄화수소 잔기가, 0.1 μ m 이하의 입자도를 가진 무기분말체에 그라프트해서 이루어진 그라프트 무기분말체(무기원자 1개당의 그라프트 탄화수소잔기에 있어서의 탄

소수의 합계는 4개이상) 3-5중량부를 사용해서 이루어진 광경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

[발명을 실시하기 위한 최량 형태]

이하에 본 발명을 더 설명한다.

본 발명에 있어서는, 공역디엔 중합체 또는 공역디엔 공중합체에, α , β -불포화 디카르복시산 무수물을 부가하므로써, 연화점(JIS-K-2531-60의 환구식 연화점 측정법에 의함)이 70-200°C의 범위에 있는 부가 생성물을 얻고, 이어서 이것에 알코올성 수산기를 가진 α , β -불포화 모노카르복시산에스테르에 의해 산무수기의 일부 또는 전부를 개환하므로써 제조된 변성수지(a)를 사용한다.

여기서 사용되는 공역디엔 중합체 또는 공역디엔 공중합체란, 부타디엔 및 이소프렌등의 탄소수 4-5의 공역디올레핀의 저중합체, 또는 이들의 공역디올레핀의 1중 또는 2중 이상과 에틸렌성 불포화 결합을 가진 이들의 공역디올레핀 이외의 모노머, 특히 이소부틸렌, 디이소부틸렌, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐 톨루엔, 디비닐톨루엔과 같은 지방족 또는 방향족 모노머와의 저중합도 공중합체이다. 또 이들 2중 이상의 혼합물도 이용할 수 있다.

상기 공역디엔 중합체 또는 공역디엔 공중합체는 비닐기 함유량이 50몰% 이상의 수평균 분자량 500-5000의 범위의 것이 사용된다. 이때, 함유량이 50몰% 미만의 것은 가교밀도가 작고 바람직하지 않다. 또, 수평균 분자량이 500미만의 것은, 얻게되는 광광성 도막의 강도가 낮고, 한편 수평균 분자량이 5000을 초과한 것은 평활한 도막을 얻지 못하기 때문에 어느것이나 바람직하지 않다.

여기서, 상기 변성수지(a)의 제조는 이하와 같이해서 행할 수 있다.

공역디엔 중합체 또는 공역디엔 공중합체의 제조는 종래 공지의 방법으로 행하여 진다. 즉 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물을 촉매로서 탄소수 4-5의 공역디올레핀 단독, 또는 이들의 디올레핀 혼합물, 혹은 공역디올레핀에 대해서 바람직하게는 50몰% 이하의 양의 방향족 비닐 모노머, 예를들면 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔 또는 디비닐 벤젠을 0°C부터 100°C의 온도에서 아니온 중합시키는 방법이 대표적인 제조방법이다. 이경우, 분자량을 제어하고, 겔분율등이 작은, 당색의 저중합물을 얻기 위해서는, 벤질나트륨과 같은 유기 알칼리 금속화합물을 촉매로하고, 알킬 아릴기를 가진 화합물, 예를들면 톨루엔을 연쇄이동제로 하는 연쇄 이동중합법(미국특허 제3,789,090호) 또는 테트라히드로 프란용매속에서 나프탈린과 같은 다환 방향족 화합물을 활성제조하고, 나트륨과 같은 알칼리 금속을 촉매로 하는 리딩 중합법, 혹은 톨루엔, 크실렌과 같은 방향족 탄화수소를 용매로 하고, 나트륨과 같은 금속의 분산체를 촉매로 하고, 디옥산과 같은 에테르류를 첨가해서 분자량을 제어하는 중합법등이 호적한 제조방법이다. 또 주기율표중 제 VIII족 금속, 예를들면 코발트 또는 니켈의 아세틸 아세트 나이트화합물 및 알킬 알리늄 할로게니드를 촉매로 하는 배위 아니온 중합에 의해서 제조되는 저중합체도 사용할 수 있다.

다음에, 이들 공역디엔 중합체 또는 공역디엔 공중합체에 α , β -불포화 디카르복시산, 무수물을 부가시키므로써 산무수기의 부가물을 제조한다.

본 발명에서의 α , β -불포화 디카르복시산 무수물로서는 무수말레산, 무수시트라콘산, 클로르 무수말레산등을 들 수 있다.

통상, 이 부가반응은, 이들 단독 혹은 이들 양자를 용해하는 불활성 용매속에서, 반응온도 100-250°C에서 행하여 진다. 이때, 겔화 방지제로서, 히드로퀴논, 카테콜류, P-페닐렌 디아민 유도제등이 0.1-0.3중량부 첨가된다.

본 발명에 있어서는, 얻게되는 산무수물의 부가물의 연화점(상기 환구식 연화점의 측정방법에 의함)이 70-200°C의 범위가 되도록 α , β -불포화 디카르복시산 무수물을 부가하는 것이 필요하다. 연화점이 70°C미만이면 얻게되는 도막에 백이 생기고 200°C를 초과하면 평활한 도막을 얻지 못하고, 바람직하지 않다. 이 연화점은 주로 원료인 공역디엔 중합체 또는 공역디엔 공중합체의 불포화 결합의 함유량, 분자량 및 α , β -불포화 디카르복시산 무수물의 부가량등에 의존한다. 예를들면 수평균 분자량 1000의 액형상 부타디엔 중합체를 사용한 경우는, 전체산가로서 400mgKOH/g 이상의 값이 필요하다.

다음에, 본 발명에서는 상기와 같이해서 얻어진 산무수물의 부가물에, 상기 (1)식으로 표시되는 알코올성 수산기를 가진 α , β -불포화 모노카르복시산에스테르를 반응시켜 산 무수기의 적어도 일부를 개환시킨 상기(a)에 기재된 변성 수지를 제조한다.

상기식(1)에 있어서의 R₃ 기의 탄소수는, 바람직하게는 2-20이고, 함유해도 좋은 헤테로 원자는 질소 및 산소이다.

구체적인 상기(1)식으로 표시되는 알코올성 수산기를 가진 α , β -불포화 모노카르복시산 에스테르는 구체적으로는, 예를들면 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시 에틸메타 크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시 프로필메타크릴레이트, N-메틸롤 아크릴아미드 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필메타크릴레이트 등이 있고, 이들은 단독, 또는 혼합해서 사용할 수 있다.

이들에 의한 산무수기의 개환 반응은 통상 염기촉매의 존재하에서, 100°C이하의 비교적 저온에서 행하여 진다. 여기에 있어서, 개환반응은 반드시 산무수기의 전부를 행할 필요가 없고, 예를들면 50% 개환하고, 나머지 산무수기는 불포화기를 가지지 않는 알코올이나 물로 개환한 것이라도 좋다. 또 1급 아민함유 화합물로 반응성을 가지지않고, 또한 양자를 용해하는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 상기예로서 톨루엔, 크실렌등의 방향족 탄화수소류, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤등의 케톤류 아세트산에틸등의 에스테르류, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸에테르 등의 수산기를 가지지 않는 에테르류, 및 디 아세톤 알코올 등의 3급 알코올류등을 들 수 있다.

결국 알코올성 수산기를 가진 α , β -불포화 모노카르복시산 에스테르에 의해 개환시키는 비율은,

산무수기의 10몰% 이상, 바람직하게는 30몰% 이상일 것이 광경화성의 점에서 적당하다. 10몰% 미만에서는, 광경화성이 불충분해지므로 바람직하지 않다.

그와 같이 하므로서 상기 (a)의 변성수지가 제조된다. (b)의 물질에 대해서는, 5 μ m이하, 바람직하게는 1 μ m이하, 보다 바람직하게는 0.1 μ m이하의 평균입자직경을 가진 무기 또는 유기분말체이면 어느것이나 사용할 수 있다. 단, 변성수지(a)란 실질적으로 상용성을 가지지 않는 것이다. 그러나, 통상 형성되는 감광성 도막의 광감도를 내리지 않는 것을 중점으로 하면, 광산란이 없고 300-400nm의 UV 광영역의 흡수가 작은 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이에로서는 실리카, 알루미늄, 바라이트, 백아연, 황아연, 절단, 군청 등이 예시된다. 또, 가격, 안정성에 중점을 두면 카올리나이트, 헬로사이트, 백운모 등의 규산알루미늄계 화합물, 활석, 탄산칼슘, 탄산 마그네슘, 프탈로시아닌 청, 플라스틱 분말, 예를들면 불소수지 분말 등이 예시된다. 무기분말체에 대해서는, 그 표면 친유성을 높이기 위해 적당히 표면 처리된 것을 사용할 수 있다.

또한, 이들 분말체에 대해서는 평균 입자직경이 5 μ m 이하일 것이 패턴 형성에 필요하다. 평균입자직경이 5 μ m을 초과하면 사야프한 라인형성을 얻지 못한다. 여기서 평균입자 직경은 1 μ m 이하 안쪽이, 보다 선평이 작은 파인패턴 형성에 바람직하다.

본 발명에 있어서는, 수지 (a) 100중량부에 대해서, 분말체(b)의 첨가량은 3-50중량부, 바람직하게는 3-30중량부일 것이 필요하다. 첨가량이 3중량부 미만에서는 얻게되는 도막의택 및 연필강도의 개량이 충분하지 않고, 첨가량이 50중량부를 초과하면 도막의 평활성이 충분하지 않게 된다.

본 발명의 무기 또는 유기분말체로서는, 유기물이 표면에 그래프트 결합해서 이루어진 그래프트 분말체도 사용할 수 있다.

상기 그래프트 무기분말체(b)의 제조법에 대해서는, 어느것이나, 무기분말체의 무기입자 위에 존재하는 OH기등의 관능기에 실란 화합물등을 그래프트 시키므로서 제조되는 것으로, 예를들면 미국 특허 제4,482,656호 등에 상세히 기재되어 있다. 일반적으로 다음의 그래프트 방법에 따라, 포화 혹은 불포화의 치환 혹은 미치환 탄화수소가 무기 분말체 입자위의 무기원자에 그래프트 된다.

(1) 무기분말체, 예를들면 실리카위의-SiOH기의 염화티오닐에 의한 염소화, 이어서 그 염소화 생성물의 알코올에 의한 알킬화 방법등에 따르는 무기원자, 예를들면 실리카 위의 규소원자로의 알킬기의 도입방법.

(2) 무기분말체, 예를들면 위의-SiOH기 또는 알루미늄과, 트리클로로비닐실란등의 유기치환기를 가진 클로르 실란과의 반응에 의한 무기원자, 예를들면 실리카 또는 알루미늄 위의 규소 원자 또는 알루미늄 원자로의 유기치환기의 도입방법.

(3) 실리카위의-SiOH기 또는 알루미늄과 실란올기와 유기기를 가진 실란 화합물과의 반응에 의한 무기원자, 예를들면 실리카 또는 알루미늄 위의 규소원자 또는 알루미늄원자로의 실란올기의 도입방법.

그래프트 되어야할 바람직한 무기분말체는, 평균입자직경이 0.001-0.1 μ m의 실리카 또는 알루미늄이다. 0.1 μ m 보다 입자직경이 바람직한 무기분말체는, 도면이 평활해지지 않고, 또 경도가 상승하지 않기 때문에 바람직하지 않다. 실리카로서는, 열분해 실리카, 침강실리카가 보다 바람직하다.

실리카 또는 알루미늄 위의 규소 원자 또는 알루미늄 원자에, 직접, 또는 산소원자 혹은 규소원자등을 개재해서 그래프트 되는 포화 혹은 불포화의 치환 혹은 미치환 탄화수소는, 부틸, 헥실, 헵탈, 올레일, 데카닐, (메타)아크릴로일 알킬, 글리시독시알킬, 3,4-에폭시시클로헥실 알킬 등의 유기잔기이다. 이들의 기가 에틸렌성 2중 결합이나 에폭시기를 가질때는, 광경화에 의해 상기 변성수지(a)와 공중합할 수 있다.

그래프트한 탄화수소잔기의 합계의 탄소수는 규소등의 무기원자 1개당 4이상 일것이 바람직하다. 4미만인 경우는, 중점되기 쉽기 때문에 취급이 곤란하다. 이런점에서, 예를들면 트리메틸 클로로신란과 반응시키므로서 그래프트화된 그래프트 실리카는 바람직하지 않다.

그래프트화전의 무기분말체에 대해서 적어도 20중량% 이상의 양을 그래프트화 시킬 것이 바람직하다. 이것보다 작으면 평활한 도면을 얻지못한다.

본 발명에 있어서는, 상기한 변성수지(a) 100중량부에 대해서, 그래프트 무기분말(b)의 배합량이 3-50중량부, 바람직하게는 3-30중량부일 것이 필요하다. 첨가량이 3중량부 미만이면 얻게되는 도막의택 및 연필경도의 개량이 불충분하고, 첨가량이 50중량부를 초과하면 도막의 평활성이 충분하지 않게 되기 때문에 어느것이나 바람직하지 않다.

성분(b)의 그래프트화 무기분말체의 배합방법은, 성분(a)의 변성수지에 직접, 또는 용제에 용해 혹은 분산시켜서 혼합할 수 있다.

본 발명에서 더 첨가하는 상기(c)의 광중합개시제란, 종래 공지의 통상의 광중합개시제면 좋고, 벤조인, 벤조인 메틸에테르, 벤조인메틸에테르, 벤조인 이소부틸에테르, 벤질, 미히러(Miehler's)케톤, 2,4-디에틸티옥산톤 등에 첨가, 통상 이루가큐어 184, 이루가큐어 651, 이루가큐어 907(치바가이기사), 다로큐어 1173(메루크사)등의 상품명으로 시판되는 시판품이라도 좋다. 이들은 단독 또는 혼합해서 사용할 수가 있다. 이들의 사용량은 변성 수지 (a) 100중량부에 대해서 0.1-20중량부이고, 0.1중량부보다 작아지면 광경화성이 저하하므로서 바람직하지 않고, 20중량부보다 많아지면 얻게된 감광성 도막의 강도가 열화하므로 바람직하지 않다.

상기 도막에택을 발생시키지 않는 범위에서 수지조성물에 임의의 제4성분을 첨가하는 것은 이용된다. 이 제4성분으로서 트리메틸를 프로판트리아크릴레이트나 펜타 에리트릴트리아크릴레이트등의 광중합성모노머, 아미노아크릴레이트등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 변성수지(a), 무기 또는 유기분말체, 혹은 그래프트화 무기분말체(b) 및 광중합

개시제(c)를 배합한 광경화성수지 조성물은, 종래 공지의 적당한 용제에 용해시킨 소위 와니스로서 로울코오터, 에플리케이터등의 도포용 도료로서 사용되어도 좋고, 수용화 또는 물 분산해서 전착도장액으로서도 사용된다.

후자의 전착 도장의 경우, 수용화 또는 물분산화 하기 위해서는 변성수지(a)가 가진 산량중 적어도 10% 이상을 통상의 염기화합물로 중화하는 방법이 호적하게 사용된다. 중화가 적으면 수용성 또는 물분산성이 나쁘고, 수계도료로서 바람직하지 않다. 중화에 사용되는 염기로서는, 암모니아, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노에탄올 아민, 디에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디메틸 벤질 아민 등의 아민류 및 수산화칼륨등이 사용된다. 또, 수용성 혹은 물분산성을 개량하거나, 도막의 플로우성을 조정할 목적으로, 필요에 따라 각종의 유기용제를 사용할 수 있다.

이와 같은 유기용제의 예로서는, 에틸셀솔브, 부틸셀솔브, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디아세톤알코올, 4-메톡시-4-메틸 펜타논-2, 메틸에틸케톤등의 수용성 유기용제, 크실렌, 톨루엔, 메틸이소부틸케톤, 2-에틸 헥산올등의 비수계 유기용제가 있다.

또 상기와 같이 중화해서 이루어지는 전착도료 조성물은 수계임으로, 안전상 및 제조상의 이점은 분명하다.

본 발명의 광경화성 수지조성물에는, 열중합안정제로서 종래 공지의 히드로퀴논, 2,6-디-t-부틸 파라크레졸, 파라벤조퀴논, 히드로퀴논 모노메틸에테르, 페노티아딘, α-나프탈아민등을 적당히 배합해서 사용할 수 있다.

본 발명의 감광성 조성물은 임의의 기판에 도포할 수 있으나, 이하에 구리부착적층판에 도포하는 경우를 예로부터 설명한다.

구리부착적층판에의 도포방법은 통상의 디이프코우트, 로울코우트, 키이튼 코우트외에 상법에 따라서 수계도료로서 전착법을 사용해서 도포해도 좋다. 또한, 건조는 통상 120℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 이하에서 5-20분 행한다. 이때 온도가 120℃ 이상이 되면 도막의 열경화가 생기기 때문에 바람직하지 않다.

이와 같이해서 얻어진 도막은 상온에 선택이 없고 평활한 도면을 가지기 때문에 회로패턴 제조용의 감광성 도막에 최적이다.

상기 구리부착적층판에 도포한 감광성 도막에, 네가형 마스크를 개재해서 자외선등의 활성선을 노광하고, 마스크의 노광부의 도막을 경화시킨다.

경화를 위한 활성선은, 광중합개시제의 흡수파장에 따라서 또 다르나 통상은, 크세논램프, 메탈 할라이드램프, 저압수은등, 중압수은등, 고압수은등, 초고압 수은등 등의 광원으로부터 발산되는 자외선 또는 전자선 가속기로부터 꺼내는 전자선, α선, β선, γ선 등의 활성에너지선이다. 광원광도, 조사시간등은 적당히 결정할 수가 있다. 활성선을 조사하는 분위기로서는 대기중에서나 또 질소등의 불활성 분위기하에서도 좋다.

광경화후, 적당한 현상액으로 현상하므로서, 미 노광부가 용출해서 회로패턴부의 도전성 피막이 노출하고, 이것을 에칭액으로 제거하고, 또 적당한 박리액으로 경화도막을 제거하므로서, 매우 고해상도의 배선패턴이 완성된다. 또한, 현상후, 내에칭성을 보다 높이기 위해, 또 UV 조사나 120℃ 이상의 온도로 잔존도막의 후경화를 행하여도 좋다.

본 발명에 의해 실제기회의 노광장치에 있어서도 실질적으로 테프리로 또한 충분한 강도를 가진 감광성 도막을 얻게 된다. 따라서, 본 발명의 광경화성 수지조성물은 광감광형의 프린트 배선판의 제조방법에 적합한 것이다. 또, 본 발명의 조성물은 도포후의 건조시에 있어서의 도막의 과도한 플로우를 억제하기 때문에, 건조시에 감광성 도막이 플로우 하고, 에지부의 막두께가 얇아지고, 그결과, 에칭시의 보호가 충분히 행하여지지 않고 생기는, 관통구멍의 에지부의 결손을 방지하는 효과도 있다.

[본 발명의 바람직한 실시예]

이하에 본 발명을 실시예등에 의해서 상세히 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시예에는 한정되지 않는다.

[제조예 1]

벤진 나트륨을 촉매로 하고, 연쇄이동체 톨루엔의 존재하에 30℃에서 부타디엔을 중합시켜서 얻어진 수평균 분자량 1000, 25℃에 있어서의 점도 14포아즈, 1,2결합 65%이 액형상부타디엔 중합체 322g, 무수말레인산 245g, 크실렌 10g 및 안티켄6℃(일본국 스미도모 화학(주)제, 상품명) 1.1g을 환류냉각관 및 질소 취입관 부착의 1ℓ 분리형 플라스크에 사입하고, 질소기류하에 190℃에서 4.5시간 반응시켰다. 다음에 미반응 무수말레인산, 크실렌을 유거시키고, 전체산가 480mgKOH/g의 말레인화 부타디엔 중합체를 합성 하였다. 이것의 연화점(환구식 연화점 JIS-K-2531-60)은 128℃이었다.

얻어진 말레인화 부타디엔 중합체 200g, 디아세톤 알코올 180g, 이드로퀴논 0.2g을 환류냉각관 및 공기취입관 부착이 1ℓ 분리형 플라스크에 사입, 80℃의 오일욕에 침지하고, 플라스크내를 가볍게 교반하고 말레인화 부타디엔 중합체를 완전 용해시켰다.

이어서, 취입관으로 공기를 소량씩 반응 혼합액내에 취입하면서, 2-히드록시 프로필 아크릴레이트 117.6g, 및 트리에틸아민 16g을 첨가, 10℃에서 6시간 반응시켜서 변성수지 A를 얻었다. 변성수지 A의 불휘발분 농도는 57%, 산가는 178mgKOH/수지g이 있다.

[제조예 2]

내용적 100ℓ의 교반기 부착 통에 순수 50kg을 넣고, 아세트산을 첨가 PH 3.5로 조정하고, 실란 커

플링제 A 174(γ -메타크릴록시 프로필-트리메톡시 실란 : 일본국 닛뵙 유니카(주)제) 1.25kg을 넣고, 실온에서 1시간 교반하고, 실란 커플링제 A 174의 메톡시기를 충분히 가수분해한다. 이어서 고순도 초미립자 실리카인 아에로질 380(일본국 닛뵙 아에로질(주)제) 5kg을 약 40-60분에 걸쳐 서서히 넣는다. 그후, 재빨리 혼합물을 감압도 150-100mmHg, 개내온도 250℃, 로우터 회전수 20000rpm 로 스프레이 드라이어(NIRO ATOMIZER 092-0292-00)에 걸어, 탈소, 건조하고, 그래프트화 실리카를 얻었다.

[실시에 1]

제조예 1에서 얻게된 변성수지 A에, 수지고형분 100중량부에 대해서 15중량부가 되도록, 아에로질 380(상품명 : 열분해 실리카, 평균입자직경 : 0.007 μ m)을 첨가, 또 광중합개시제 이루가큐어 907(치바가이기사)을 수지고형분에 대해서 7.2중량%, 2,4-디에틸티옥산톤을 마찬가지로 0.8중량%가 되도록 첨가, 상기 수지의 상기의 1/3을 중화하는 양의 트리에틸아민을 첨가 40℃에서 1시간 혼합하였다. 또 고형분 농도가 15중량%가 되도록 개선된 양의 탈이온수를 서서히 첨가, 혼합조제로서 유리비이드를 사용 상법의에 물분산해서, 광경화성 전착도로 조성물을 조제하였다. 이 전착액의 pH는 6.7, 전도도는 1.50mS/cm이었다.

상기 전착액을 사용 이하에 표시한 조건으로, 미리 솔질하고, 또 세정 탈지한 구리부착적층판에 전착 도장해서, 물기를 뺀후, 100℃에서 5분 건조함으로써, 15 μ m의 두께를 가진 도막을 얻었다.

얻게된 도막에 대해서 후술하는 택시험, 감광성 시험 및 연필경도시험을 행하고, 결과를 표 1에 표시하였다.

[전착조건]

전착방법 : 아니온 전착

정전류법 : 90-110mA/dm² *3분

[실시에 2]

제조예 1에서 얻게된 변성수지 A에, 수지고형분 100중량부에 대해서 10중량부가 되도록 규산알루미늄(상품명 : ASP-600, 평균입자직경 : 0.6 μ m, 일본국 쓰지야 카오린 공업(주))을 첨가, 또 광중합개시제 이루가큐어 907(치바가이기사)을 수지고형분에 대해서 7.2중량%, 2,4-디에틸티옥산톤을 마찬가지로 0.6중량%가 되도록 첨가, 차광하면서 40℃ 이하에서 1시간 교반함으로써, 광경화성 수지조성물을 조제하였다.

미리 솔질하고, 또 세정 탈지한 구리부착적층판에, 이 조성물을 에플리케이션으로도포하고, 80℃에서 20분 건조하고, 15 μ m 두께를 가진 도막을 얻었다.

얻게된 도막에 대해서 후술하는 택시험, 감광성 시험 및 연필경도시험을 행하고, 결과를 표 1에 표시하였다.

[실시에 3]

제조예 1에서 얻게된 변성수지 A에, 수지고형분 100중량부에 대해서, 3중량부가 되도록 불소수지 분말(평균입자직경 2.0 μ m)을 첨가, 또 광중합개시제 이루가큐어 907(치바가이기사)을 수지고형분에 대해서 7.2중량%, 2,4-디에틸티옥산톤을 마찬가지로 0.8중량%가 되도록 첨가, 차광하면서 40℃ 이하에서 1시간 교반함으로써, 광경화성수지 조성물을 조제하였다.

미리 솔질하고, 또 세정 탈지한 구리부착적층판에, 미조성물을 에플리케이션으로 도포하고, 80℃에서 20분 건조하고, 15 μ m의 두께를 가진 도막을 얻었다.

얻게된 도막에 대해서 후술하는 택시험, 감광성 시험 및 연필경도시험을 행하고, 결과를 표 1에 표시하였다.

[실시에 4]

제조예 1에서 얻게된 변성수지 A에, 수지고형분 100중량부에 대해서 20중량부가 되도록, 제조예 2에서 얻게된 그래프트화 실리카를 첨가, 또 광중합개시제 이루가큐어 907(치바가이기사)을 수지고형분에 대해서 7.2중량%, 2,4-디에틸티옥산톤을 마찬가지로 0.8중량%가 되도록 첨가, 상기 수지의 상기의 1/3을 중화하는 양의 트리에틸아민을 첨가 40℃에서 1시간 혼합하였다. 또 고형분 농도가 15중량%가 되도록 계산된 양의 탈이온수를 서서히 첨가, 유리비이드를 사용 상법에 의해 물분산해서, 광경화성 전착도로 조성물을 조제하였다. 이 전착액의 pH는 6.6, 전도도는 1.50mS/cm 이었다.

상기 전착액을 사용해서 실시에 1과 마찬가지로 조건으로, 미리 솔질하고, 또 세정 탈지한 구리부착적층판에 전착 도장해서, 물기를 뺀후, 100℃에서 5분 건조함으로써, 15 μ m의 두께를 가진 도막을 얻었다.

얻게된 도막에 대해서 후술하는 택시험, 감광성 시험 및 연필경도시험을 행하고, 결과를 표 1에 표시하였다.

[실시에 5 및 6]

제조예 1에서 얻게된 변성수지 A에, 수지고형분 100중량부에 대해서, 실시에 5에서는 20중량부가 되도록, 또 실시에 6에서는 40중량부가 되도록, 각각 제조예 2에서 얻게된 그래프트화 실리카를 첨가, 또 광중합개시제 이루가큐어 907(치바가이기사)을 수지고형분에 대해 7.2중량%, 2,4-디에틸티옥산톤을 마찬가지로 0.8중량%가 되도록 첨가, 차광하면서 40℃ 이하에서 1시간 교반함으로써, 광경화수지 조성물을 조제하였다.

미리 솔질하고, 또 세정 탈지한 구리부착적층판에, 이 조성물을 에플리케이션으로 도포하고, 80℃에서 20분 건조하고, 15 μ m의 두께를 가진 도막을 얻었다.

얻어진 도막에 대해서 후술하는 택시험, 감광성 시험 및 연필경도시험을 행하고, 결과를 표 1에 표시하였다.

[비교예 1]

제조예 1에서 얻어진 변성수지 A와, 전체고형분에 대해 8중량%가 되도록 과중합개시제 벤조인 이소부틸에테트를 첨가, 차광하면서 40℃ 이하에서 1시간 교반하므로써, 광경화성 수지 조성물을 조제하였다.

미리 솔질하고, 또 세정 탈지한 구리부착적층판에, 이 조성물을 에플리케이션으로 도포하고, 80℃에서 20분 건조하고, 15 μ m의 두께를 가진 도막을 얻었다.

얻어진 도막에 대해서 후술하는 택시험, 감광성 시험 및 연필경도시험을 행하였다. 결과를 표 1에 표시하였다.

[비교예 2]

제조예 1에서 얻어진 변성수지 A와, 전체고형분에 대해서 8중량%가 되도록 광중합개시제 이루가큐어 907(치바가이기사)를 첨가, 수지의 상기의 1/3을 중화하는 양의 트리에틸 아민을 첨가, 상법에 의해 물분산해서, 광경화성 전착 도료조성물을 조제하였다. 이 조성물의 비휘발분은 15%, pH는 6.6, 잔도는 1.60mS/cm이었다.

상기 전착액을 사용해서 실시예 1에 표시한 조건으로, 미리 솔질하고, 또 세정 탈지한 구리부착적층판에 전착 도장해서, 물기를 뺀후, 100℃에서 5분 건조하므로써, 15 μ m의 두께를 가진 도막을 얻었다.

얻어진 도막에 대해서 후술하는 택시험, 감광성 시험 및 연필경도시험을 행하였다. 결과를 표 1에 표시하였다.

[표 1]

| | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 | 비교예 1 | 비교예 2 |
|-----------|-------|----------------------|--------|--------|----------|----------|----------|--------|-------|
| 조성 wt% | 수지 A | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 물질(b) | 15 | 10 | 3 | 20 | 10 | 40 | 무 | 무 |
| | | 열분해실리카 규산알루미늄 불소수지분말 | | | 그래프트 실리카 | 그래프트 실리카 | 그래프트 실리카 | | |
| 도장 방법 | | 전착 | 에플리케이션 | 에플리케이션 | 전착 | 에플리케이션 | 에플리케이션 | 에플리케이션 | 전착 |
| 평택 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 연필경도 | | 2B | 2B | 3B | 2B | 2B | 2B | 4B | 4B |
| 감광성 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[택시험]

감광성 도막을 형성한 구리부착적층판을, 35℃의 암실항습함온조에 넣고, 위에 회로패턴을 그린 네가 마스크(PET 필름제)를 겹치고, 상부에 1.5mm두께의 유리판과 분동을 얹고, 마스크와 도면의 접촉면에 0.2kg/cm²의 압력이 걸리도록 하였다(이 압력은, 진공밀착에 의한 압력으로서 설정하였다). 이 상태에서 5분간 유지한후, 유리판과 분동을 제거하고, 네가마스크를 벗겼으나, 이때의 박리상태에 의해 이하와 같이 평가하였다. 또한, 시험전에 각각의 시험기구는 미리 분위기 온도로 예열하였다.

- : 마스크는 박리음을 발하는 일없이 저항없이 벗겨진다.
- × : 마스크를 벗길때, 저항감이 있고, 또 명료하게 박리음이 난다.

[감광성 시험]

30, 50, 100 μ m의 폭의 패턴 라인을 가진 평가용 회로패턴 마스크를 사용해서, 이하의 노광, 현상조건으로 패턴기판을 형성하고, 현미경 관찰에 의해 패턴재현성을 평가하였다.

- ◎ : 패턴이 형성된다.
- × : 패턴이 형성되지 않는다.

(1) 노광조건

노광장치 : 일본국 우시오젠기제 UVC-2613

광원 : 메탈할라이드램프

광량 : 170mJ/cm²

(2) 현상조건

현상장치 : 자사체 스프레이 장치(스프레이압 1.35kg/cm²)

현상액 : 1% 탄산소오다수,

현상액 온도 : 30℃

(57) 청구의 범위

청구항 1

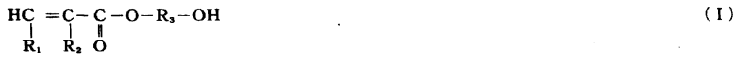
(a) 수평균 분자량이 500-5000, 비닐기함유량이 50몰% 이상의 공역디엔 중합체 또는 공역디엔 공중합체로부터 유도되는, 연화점(JIS-K-2531-60의 환구식 연화점 측정법에 의함)이 70-200℃의 범위에 있는 α, β-불포화 디카르복시산 무수물 부가물에, 일반식



[식중, R₁ 및 R₂는 수소원자 또는 메틸, R₃는 헤테로 원자를 함유해도 좋은 탄소수 2이상의 탄화수소 잔기]로 표시되는 알코올성 수산기를 가진 α, β-불포화 모노카르복시산에스테르를 반응시키므로써 이 부가물의 산무수기를 적어도 10몰% 개환시키므로써 얻어진 변성수지 100중량부, (b) 5μm 이하의 평균입자직경을 가진 무기 또는 유기분말체 3-50중량부, 및 (c) 광중합개시제 0.1-20중량부, 로 이루어진 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 2

(a) 수평균 분자량이 500-5000, 비닐기함유량이 50몰% 이상의 공역디엔 중합체 또는 공역디엔 공중합체로부터 유도되는, 연화점(JIS-K-2531-60의 환구식 연화점 측정법에 의함)이 70-200℃의 범위에 있는 α, β-불포화 디카르복시산 무수물 부가물에, 일반식



[식중, R₁ 및 R₂는 수소원자 또는 메틸, R₃는 헤테로 원자를 함유해도 좋은 탄소수 2이상의 탄화수소 잔기]로 표시되는 알코올 성수산기를 가진 α, β-불포화 모노카르복시산에스테르를 반응시키므로써 이 부가물의 산무수기를 적어도 10몰% 개환시키므로써 얻어진 변성수지 100중량부, (b) 포화 혹은 불포화의 치환 혹은 미치환 탄화수소잔기가 0.1μm 이하의 입자도를 가진 무기분말체에 그래프트해서 이루어진 무기분말체(무기원자 1개당의 그래프트 탄화수소잔기에 있어서의 탄소수의 합계는 4개 이상) 3-50중량부, 및 (c) 광중합개시제 0.1-20중량부, 로 이루어진 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 α, β-불포화 디카르복시산 무수물이 무수말레인산 것을 특징으로 하는 광경화성 수지조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 α, β-불포화 모노카르복시산 에스테르가, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시 프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시 프로필아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 공역디엔이 부타디엔인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (b)의 무기 또는 유기분말체의 평균입자직경이 1μm 이하인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (b)의 무기 또는 유기 분말체가 열분해 실리카, 침강실리카, 알루미나, 규산 알루미늄, 또는 프탈로시아닌염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지조성물.

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 (b)의 포화 혹은 불포화의 치환 혹은 미치환 탄화수소잔기가, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 3-부틸기, 올레일기, 알킬성분이 2-6개의 탄소원자를 가진 아크릴옥시-알킬기 및 메타크릴 옥시알킬기, 글리시드 옥시프로필기, 에폭시시클로 헥실-에틸 및 이소부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지조성물.

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 그래프트 무기분말체가, 그래프트전 무기 분말체의 20중량% 또는 그 이상의 양의 유기치환기가 그래프트하고 있는 그래프트무기 분말체인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지조성물.

청구항 10

제2항에 있어서, 상기 (b)의 그래프트 무기분말체가, 트리알콕시실란을 수성산성용액속으로 가수분

해하고, 이 가수분해한 트리알콕시실란을 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 입자도를 가진 미세하게 분할된 무기분말체와 긴밀접촉하도록 분산해서 분산체를 만들고, 이 분산체를 $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ 로 가열해서 탈수 처리함으로써, 상기의 무기분말체 입자위에 가수분해한 트리알콕시실란을 이 입자 중량당 20중량% 이상 화학흡착 시켜서 생성한 것임을 특징으로 하는 광경화성 수지조성물.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 무기분말체가, 열분해 실리카, 침강 실리카 혹은 알루미나인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지조성물.