(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0041925
(43) 공개일자 2011년04월22일

(51) Int. Cl.
H01L 21/58 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0098967
(22) 출원일자 2009년10월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 매탄동 416
(72) 발명자
송선진
경기도 수원시 영통구 영통2동 984-8번지 202호
류이열
경기도 용인시 수지구 상현1동 상현마을쌍용2차A 단지 175동 1102호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
신창준, 김익환, 홍장원, 안상희

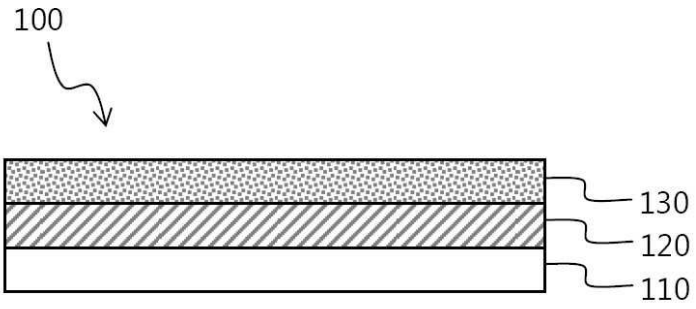
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 이중층 패턴형성용 접착필름, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 패턴 접착층의 형성방법

(57) 요 약

패턴형성용 접착필름에 관한 기술로서, 패턴형성성을 발휘하는 접착층과, 접착성 및 현상성을 발휘하는 접착층의 이중층 구조로 이루어져 있어서, 패턴형성성 및 접착성을 동시에 효과적으로 만족시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

정철호

광주광역시 북구 운암3동 미라보아파트 301-308 307동 1103호

한용석

경기도 안양시 동안구 비산1동 삼성래미안아파트 118-144 133동 2302호

특허청구의 범위

청구항 1

광경화성 성분(A)을 포함하는 광경화부로 이루어진 제 1 접착층; 및

열경화성 성분(B)을 포함하는 제 2 열경화부, 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)을 포함하는 현상부로 이루어진 제 2 접착층;

으로 이루어진, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 접착층은 노광면 측에 형성되고, 상기 제 2 접착층은 피착체 측에 형성되는, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 접착층은 열경화성 성분(B)을 포함하는 제 1 열경화부; 를 더욱 포함하고, 상기 광경화부의 함량이 제 1 열경화부의 함량에 비해 높은, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 광경화부의 함량은 제 1 접착층의 전체 함량 대비 30 내지 95 중량%인, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 접착층에서 제 2 열경화부의 함량이 현상부의 함량에 비해 높은, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 2 열경화부의 함량은 제 2 접착층의 전체 함량 대비 20 내지 95 중량%인, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 7

제 3 항에 있어서,

상기 제 1 접착층은 광경화성 성분(A) 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)를 포함하는 광경화부; 열경화성 성분(B)을 포함하는 제 1 열경화부; 및 바인더부;를 포함하는, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 접착층은 열경화성 성분(B)을 포함하는 제 2 열경화부; 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C) 및 광경화성 성분(A)을 포함하는 현상부; 및 바인더부;를 포함하는, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 광경화성 성분(A) 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)를 포함하는 광경화부는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 (메타)아크릴레이트계 화합물을 포함하는, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 제 2 접착층은 제 2 열경화부와 현상부가 일체로 포함된 알칼리 또는 유기용매 현상성 열경화성 화합물을 포함하는, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 알칼리 또는 유기용매 현상성 열경화성 화합물은 다관능성 에폭시 수지인, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 제 2 접착층에서 제 2 열경화부와 현상부는 독립적으로 포함되고, 상기 현상부는 카르복실기 또는 수산기를 갖고 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 (메타)아크릴레이트계 화합물을 포함하는, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 13

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 바인더부는 카르복실기 또는 수산기를 갖고 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 (메타)아크릴레이트계 화합물인, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 또는 제 2 접착층은 필러, 커플링제, 착색제, 이온 포착제, 소포제, 레벨링제, 증점제, 및 난연제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더욱 포함하는, 이중층 패턴형성용 접착필름.

청구항 15

기재필름 상에, (a)열경화성 화합물 또는 알칼리 또는 유기용매 현상성 열경화성 화합물; (b)알칼리 또는 유기용매 현상성 화합물; (c)유기용매; 및 (d)광경화성 화합물, 광개시제, 바인더, 열경화제, 열경화 촉매 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제;를 포함하는 제 2 접착 조성물을 도포하여 제 2 접착층을 형성하는 단계; 및

상기 제 2 접착층 상에, (e)광경화성 화합물; (f)유기용매; 및 (g)열경화성 화합물, 열경화제, 열경화 촉매, 바인더, 광개시제, 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제;를 포함하는 제 1 접착 조성물을 도포하여 제 1 접착층을 형성하는 단계; 를 포함하는 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 이중층 패턴형성용 접착필름의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 제 1 또는 제 2 접착 조성물은, (h)필러, 커플링제, 착색제, 이온 포착제, 소포제, 레벨링제, 증점제, 및 난연제 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더욱 포함하는, 이중층 패턴형성용 접착필름의 제조방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 이중층 패턴형성용 접착필름을 피착체에 배치하는 단계:

노광 및 현상시켜 패턴을 형성하는 단계; 및

열압착 단계;

를 포함하는 패턴 접착층의 형성방법.

청구항 18

피착체 상에, (a)열경화성 화합물 또는 알칼리 또는 유기용매 현상성 열경화성 화합물; (b) 알칼리 또는 유기용매 현상성 화합물; (c)유기용매; 및 (d)광경화성 화합물, 광개시제, 바인더, 열경화제, 열경화 촉매 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제;를 포함하는 제 2 접착 조성물을 도포하여 제 2 접착층을 형성하는 단계;

상기 제 2 접착층 상에, (e)광경화성 화합물; (f)유기용매; 및 (g)열경화성 화합물, 열경화제, 열경화 촉매, 바인더, 광개시제, 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제;를 포함하는 제 1 접착 조성물을 도포하여 제 1 접착층을 형성하는 단계;

노광 및 현상시켜 패턴을 형성하는 단계; 및

열압착 단계;

를 포함하는, 패턴 접착층의 형성방법.

청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

상기 피착체는 인쇄회로기판(PCB), 폴리이미드 필름, PET 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼, 반도체 어레이, 및 반도체칩으로 이루어진 군에서 선택되는, 패턴 접착층의 형성방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 이중층 패턴형성용 접착필름, 이의 제조방법, 및 이를 이용한 패턴 접착층의 형성방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 반도체 소자의 고집적화, 고용량화를 위한 다양한 패키지 응용기술이 개발되고 있는 가운데 반도체 소자를 지지체에 접착하는 데 접착필름을 사용하는 기술이 제안되고 있다.

[0003] 상기 접착필름은 기존의 페이스트상 접착제에 비해 두께나 돌기의 제어성이 우수하기 때문에, 칩 크기 패키지, 스택 패키지, 시스템 인 패키지 등의 고밀도 반도체 패키지에서 많이 이용되고 있다.

[0004] 이와 같이 접착필름을 이용하여 반도체 소자를 실장하기 위해서는 접착성 이외에도 내열성, 치수안정성, 내습성, 저온 접착성 등이 요구된다.

[0005] 또한, 최근에는 반도체 웨이퍼들 상호간 또는 반도체 칩들 사이 계면에 패턴을 형성하여 상호 접착 및 연결을 하는 기술이 제안되고 있는 바, 이를 구현하기 위해서는 접착력과 패턴성을 동시에 발현할 수 있는 접착필름이 요구된다.

발명의 내용

[0006] 접착력과 패턴형성능을 동시에 발현할 수 있는 패턴형성용 접착필름을 제공하고자 한다.

[0007] 일 측면에 따르면, 광경화성 성분(A)을 포함하는 광경화부로 이루어진 제 1 접착층; 및 열경화성 성분(B)을 포함하는 제 2 열경화부, 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)을 포함하는 현상부로 이루어진 제 2 접착층; 으로 이루어진, 이중층 패턴형성용 접착필름을 제공한다.

[0008] 상기 제 1 접착층은 노광면 측에 형성되고, 상기 제 2 접착층은 피착체 측에 형성될 수 있다.

[0009] 상기 제 1 접착층은 열경화성 성분을 포함하는 제 1 열경화부; 를 더욱 포함하고, 상기 광경화부의 함량이 제 1 열경화부의 함량에 비해 높게 구성할 수 있다.

[0010] 예를 들어, 상기 광경화부의 함량은 제 1 접착층의 전체 함량 대비 30 내지 95 중량%일 수 있다.

[0011] 또한, 상기 제 2 접착층에서 제 2 열경화부의 함량이 현상부의 함량에 비해 높게 구성할 수 있다.

[0012] 예를 들어, 상기 제 2 열경화부의 함량은 제 2 접착층의 전체 함량 대비 20 내지 95 중량%일 수 잇다.

[0013] 하나의 예에서, 제 1 접착층은 광경화성 성분(A) 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)를 포함하는 광경화부; 열경화성 성분(B)을 포함하는 제 1 열경화부; 및 바인더부;로 이루어질 수 있다.

[0014] 또한, 제 2 접착층은 열경화성 성분(B)을 포함하는 제 2 열경화부; 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C) 및 광경화성 성분(A)을 포함하는 현상부; 및 바인더부;로 이루어질 수 있다.

[0015] 상기 상기 광경화성 성분(A) 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)를 포함하는 광경화부는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 (메타)아크릴레이트계 화합물을 포함할 수 있다. 상기 제 2 열경화부는 현상부와 일체로 포함될 수 있으며, 예를 들어, 알칼리 또는 유기용매 현상성 열경화성 화합물일 수 있다. 상기 알칼리 또는 유기용매 현상성 열경화성 화합물은 다관능성 에폭시 화합물일 수 있다. 또한, 상기 제 2 열경화부와 현상부는 독립적으로 포함될 수 있으며, 현상부는 카르복실기 또는 수산기를 갖고 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 (메타)아크릴레이트계 화합물을 포함할 수 있다. 상기 바인더부는 카르복실기 또는 수산기를 갖고 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 (메타)아크릴레이트계 화합물일 수 있다.

[0016] 필요에 따라, 상기 제 1 또는 제 2 접착층은 필러, 커플링제, 착색제, 이온 포착제, 소포제, 레벨링제, 증점제, 및 난연제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더욱 포함할 수 있다.

[0017] 또 다른 측면에서, 기재필름 상에, (a)열경화성 화합물 또는 알칼리 또는 유기용매 현상성 열경화성 화합물; (b)알칼리 또는 유기용매 현상성 화합물; (c)유기용매; 및 (d)광경화성 화합물, 광개시제, 바인더, 열경화제, 열경화 촉매 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제;를 포함하는 제 2 접착 조성물을 도포하여 제 2 접착층을 형성하는 단계; 및 상기 제 2 접착층 상에, (e)광경화성 화합물; (f)유기용매; 및 (g)열경화성 화합물, 열경화제, 열경화 촉매, 바인더, 광개시제, 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제;를 포함하는 제 1 접착 조성물을 도포하여 제 1 접착층을 형성하는 단계; 를 포함하는 패턴형성용 접착필름의 제조방법을 제공한다.

[0018] 상기 제 1 또는 제 2 접착 조성물은, (h)필러, 커플링제, 착색제, 이온 포착제, 소포제, 레벨링제, 증점제, 및 난연제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더욱 포함할 수 있다.

[0019] 또 다른 측면에서, 패턴 접착층의 형성방법은 상술한 이중층 패턴형성용 접착필름을 피착체에 배치하는 단계; 노광 및 현상시켜 패턴을 형성하는 단계; 및 열압착 단계;로 이루어질 수 있다.

[0020] 또 다른 예에서, 피착체 상에, (a)열경화성 화합물 또는 알칼리 또는 유기용매 현상성 열경화성 화합물; (b) 알칼리 또는 유기용매 현상성 화합물; (c)유기용매; 및 (d)광경화성 화합물, 광개시제, 바인더, 열경화제, 열경화 촉매 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제;를 포함하는 제 2 접착 조성물을 도포하여 제 2 접착층을 형성하는 단계; 상기 제 2 접착층 상에, (e)광경화성 화합물; (f)유기용매; 및 (g)열경화성 화합물, 열경화제, 열경화 촉매, 바인더, 광개시제, 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제;를 포함하는 제 1 접착 조성물을 도포하여 제 1 접착층을 형성하는 단계; 노광 및 현상시켜 패턴을 형성하는 단계; 및 열압착 단계를 포함하는, 패턴 접착층의 형성방법을 제공한다.

[0021] 상기 피착체는 인쇄회로기판(PCB), 폴리이미드 필름, PET 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 웨이퍼, 반도체 어레이, 및 반도체칩으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명의 이점들과 특징들 및 이를 수행하는 방법들이 하기 실시예들에 대한 상세한 설명 및 첨부된 도면들을 참조함으로써 더욱 용이하게 이해될 수 있을 것이다. 그러나, 본 발명은 많은 다양한 형태로 실시될 수 있으며, 여기서 언급한 실시예들로만 한정되어 구성되는 것은 아니다.

[0023] 참고로, 도면에서 동일하거나 대응되는 부분에는 동일 식별번호를 부여하고 중복설명을 생략한다. 또한, 도면의 치수 비율은 도시된 비율에 한정되는 것은 아니다.

[0024] 1. 이중층 패턴형성용 접착필름

[0025] 도 1에는 본 발명의 일 예에 따른 이중층 패턴형성용 접착필름의 단면도가 모식적으로 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 이중층 패턴형성용 접착필름은 제 1 및 제 2 접착층(120, 130)을 포함한다.

[0026] 본 발명의 예시와 달리, 패턴형성이 가능한 광경화성 성분(A)과 열경화성 성분(B)을 혼합하여 단일층의 접착필름을 형성하는 경우, 접착력을 발휘하는 저분자량의 열경화성 성분(B)이 패턴 형성을 위한 현상과정에서 용해될 가능성이 크다. 이에 따라, 접착력을 상당부분 상실하기 쉽다. 또한, 패턴형성성을 높이기 위하여 광경화성 성분(A)을 증가시키면 접착력이 낮아지는 문제가 있고, 접착력을 높이기 위하여 열경화성 성분(B)을 증가시키면 패턴형성이 용이하지 않은 단점이 있다.

[0027] 반면에, 본 발명의 예시에 따르면, 이중층 구조로 이루어진 패턴형성용 접착필름을 제공한다.

[0028] 제 1 접착층(130)은 광경화성 성분(A)을 포함하는 광경화부(A)로 이루어져 있다. 제 2 접착층(120)은 열경화성 성분을 포함하는 제 2 열경화부(B) 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)을 포함하는 현상부로 이루어져 있다.

[0029] 제 1 접착층(130) 및 제 2 접착층(120)은 기재필름(110) 상에 형성될 수 있다. 이 때, 제 1 접착층(130)은 노광면 측에 형성되고, 상기 제 2 접착층(120)은 기재필름 또는 피착체 측에 형성될 수 있다.

[0030] 제 1 접착층(130)에 상대적으로 다량의 광경화성 성분(A)이 포함됨으로써 패턴 형성성이 뛰어나다. 또한, 제 2 접착층에는 상대적으로 다량의 열경화성 성분(B)이 포함됨으로써 접착력이 뛰어나다. 뿐만 아니라, 제 2 접착층(120)은 제 1 접착층(130)의 하부에 위치하므로 패턴형성을 위한 현상 과정에서 현상액에 직접 노출되지 않는다. 따라서, 저분자량의 열경화성 성분이 현상액에 의해 상실되는 문제를 현저히 줄일 수 있다.

[0031] 이러한 이중층의 적층 구조를 통해 패턴 형성성 및 접착력 모두를 만족시킬 수 있다. 따라서, 패턴 형성 및 접착력을 동시에 요하는 공정에 유용하게 사용될 수 있다.

[0032] 예시된 이중층 패턴형성용 접착필름은 노광 후 현상을 통해 패턴을 형성하고 열압착에 의하여 접착력을 필요로 하는 공정에 사용될 수 있다.

[0033] 예를 들어, 반도체의 3차원 고밀도 패키지방법인 웨이퍼 레벨 패키지 (Wafer Level Packaging, WLP) 또는 관통전극 방법에 적용될 수 있다. 이 기술은 웨이퍼에 수직으로 관통부를 형성하고 그 관통부를 전기전도도가 높은 구리 등으로 매워 칩간 집적 접속을 하는 방법이다. 이 관통전극 기술을 적용할 경우, 웨이퍼간의 접착필름은 관통전극 간의 연결을 위해 패턴형성이 가능해야 하며, 웨이퍼간의 접착을 유지시키는 높은 접착력을 필요로 한다.

[0034] 이하, 각 층에 대해 구체적으로 살펴본다.

[0035] 제 1 접착층

[0036] 제 1 접착층(130)은 광경화성 성분(A)을 포함하는 광경화부로 이루어져 있다. 이러한 제 1 접착층(130)은 광경화성을 발휘하므로 노광에 의한 패턴형성이 가능하다. 여기서, '광경화성 성분(A)'은 자외선이나 전자빔 등 광의 조사에 의해 중합 및/또는 경화하는 성분을 의미한다.

[0037] 패턴형성성을 높이기 위해, 상기 광경화부는 광경화성 성분(A) 및 알칼리 또는 유기용매 가용성 성분(C)을 포함할 수 있다. 여기서, '알칼리 또는 유기용매 가용성 성분'은 알칼리 또는 유기용매 현상액에 의해

가용화될 수 있는 성분을 의미한다.

[0038] 또한 하나의 예에서, 상기 제 1 접착층(130)은 접착성을 발휘할 수 있도록 열경화성 성분(B)을 포함하는 제 1 열경화부를 더욱 포함할 수도 있다. 여기서, '열경화성 성분'은 열에 의해 중합 및/또는 경화하는 성분을 의미한다. 이와 같이 제 1 접착층(130)에 열경화부가 포함된 경우에는 접착층에 패턴을 형성하면서도, 상호 접착이 필요한 복수 개의 피착체들을 효과적으로 접착할 수 있다.

[0039] 이 때, 상기 광경화부의 함량을 제 1 열경화부의 함량에 비해 높게 구성할 수 있다. 즉, 제 1 열경화부 100 질량부에 대해 100 질량부 이상일 수 있다.

[0040] 다른 측면에서, 상기 광경화부의 함량은 제 1 접착층(130)의 전체 함량 대비 30 내지 95중량%일 수 있다. 이와 같이 30중량% 이상의 광경화부를 포함하는 경우 접착력을 발휘하면서도 패턴형성성이 높아질 수 있다. 다만, 광경화부를 지나치게 다량으로 사용하면, 도막의 건조가 어렵고, 필름의 수축율이 커지게 되는 등 필름 특성이 악화되는 경향이 있다.

[0041] 또한, 상기 제 1 접착층(130)은 필요에 따라, 바인더부를 더욱 포함할 수 있다. 상기 바인더부는 상술한 광경화부의 성분들과 결합할 수 있도록 커플링 성분(D)를 포함할 수 있다. 또한, 바인더부는 패턴형성시 광경화성 또는 현상성을 발휘할 수 있도록 광경화성 성분(A) 및/또는 알칼리 또는 유기용매 가용성 성분(C)을 더욱 포함할 수 있다.

[0042] 상기 제 1 접착층(130)의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 소망하는 패턴층의 두께에 대응하도록 구성할 수 있다.

[0043] 하나의 예에 따르면, 제 1 접착층(130)은, 광경화성 성분(A)을 포함하는 광경화부; 및 열경화성 성분(B)을 포함하는 제 1 열경화부를 포함할 수 있다.

[0044] 또 다른 예에 따르면, 제 1 접착층(130)은 광경화성 성분(A) 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)를 포함하는 광경화부; 및 열경화성 성분을 포함하는 제 1 열경화부;를 포함할 수 있다.

[0045] 또 다른 예에 따르면, 제 1 접착층(130)은 광경화성 성분(A) 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)를 포함하는 광경화부; 열경화성 성분(B)을 포함하는 제 1 열경화부; 및 바인더부;를 포함할 수 있다.

[0046] 또 다른 예에 따르면, 제 1 접착층(130)은 광경화성 성분(A) 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)를 포함하는 광경화부; 열경화성 성분(B)을 포함하는 제 1 열경화부; 바인더부; 및 필러, 착색제, 소포제, 레벨링제, 커플링제, 이온 포착제, 및 난연제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제; 를 포함할 수 있다.

[0047] 제 2 접착층

[0048] 제 2 접착층(120)은 제 2 열경화부 및 현상부로 이루어져 있다. 제 2 열경화부는 열경화 성분(B)을 포함하고, 현상부는 알칼리 또는 유기용매 가용성 성분(C)을 포함한다. 이러한 제 2 접착층(120)은 열경화성을 통해 우수한 접착성을 발휘할 수 있을 뿐만 아니라 현상부를 포함함으로써 알칼리 또는 유기용매 등의 현상액에 의한 가용성을 통해 패턴 형성성을 나타낼 수 있다.

[0049] 제 2 접착층(120)은 열경화성 및 현상성을 발휘하는 성분을 모두 포함하며, 이 때 제 2 열경화부와 현상부는 독립적으로 포함될 수도 있고 일체로 포함될 수도 있다. 전자의 예로는, 열경화 성분(B)을 포함하는 화합물로 이루어진 제 2 열경화부와 알칼리 또는 유기용매 가용성 성분(C)을 포함하는 화합물로 이루어진 현상부가 각각 독립적으로 포함된 경우를 들 수 있다. 후자의 제 2 열경화부와 현상부가 일체로 포함된 예로는, 열경화 성분(B) 및 알칼리 또는 유기용매 가용성 성분(C)을 포함하는 화합물, 예를 들어 알칼리 또는 유기용매 현상성 열경화성 화합물(이하, 경우에 따라 '현상성 열경화성 화합물'로 약칭함)이 들 수 있다.

[0050] 제 2 접착층에서 제 2 열경화부의 함량을 현상부의 함량에 비해 높게 구성할 수 있다. 즉, 제 2 열경화부는 현상부 100 질량부에 대해 100 질량부 이상일 수 있다.

[0051] 다른 측면에서, 상기 제 2 열경화부의 함량은 제 2 접착층의 전체 함량 대비 20 내지 95 중량%, 또는 30 내지 95 중량%일 수 있다. 열경화부를 20 중량% 이상 포함하는 경우 현상 후 잔존하는 열경화부가 많아 접착력이 우수하다. 다만, 열경화부의 함량이 지나치게 높으면 필름 형성 및 패턴 형성이 용이하지 않다는 문제가 있다.

[0052] 상기 제 2 열경화부는 열경화 성분(B) 외에 광경화 성분(A)을 포함할 수도 있다. 상기 현상부 역시 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C) 외에 광경화성 성분(A)을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 광경화 성분(A)은 열경화 성분(B) 또는 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)과 일체로 포함될 수도 있고 독립적으로 포함될 수도 있다. 전자의 예로는 열경화 성분(B) 및 광경화 성분(A)를 모두 갖는 수지, 예를 들어, 광경화성 열경화 수지 또는 열경화성 화합물과 광경화성 단량체 등을 조합하여 이루어진 수지 등을 들 수 있다. 후자의 예로는 열경화성 수지와 광경화성 수지의 혼합물을 들 수 있다.

[0054] 또한, 제 2 접착층(120)은 제 1 접착층(130)과 마찬가지로, 필요에 따라, 바인더부를 더욱 포함할 수 있다. 상기 바인더부는 상술한 열경화부, 현상부들과 결합될 수 있도록 커플링 성분(D)를 포함할 수 있다. 또한, 패턴형성시 광경화성 또는 현상성을 발휘할 수 있도록 광경화성 성분(A) 및/또는 알칼리 또는 유기용매 가용성 성분(C)을 포함할 수 있다.

[0055] 하나의 예에 따르면, 제 2 접착층(120)은, 열경화성 성분(B)을 포함하는 제 2 열경화부 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)을 포함하는 현상부가 일체로 형성된 현상성 열경화성 화합물을 포함할 수 있다.

[0056] 또 다른 예에 따르면, 제 2 접착층(120)은, 열경화성 성분(B) 및 광경화성 성분(A)을 포함하는 제 2 열경화부; 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C) 및 광경화성 성분(A)을 포함하는 현상부; 를 포함할 수 있다.

[0057] 또 다른 예에 따르면, 제 2 접착층(120)은, 열경화성 성분(B) 및 광경화성 성분(A)을 포함하는 제 2 열경화부; 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C) 및 광경화성 성분(A)을 포함하는 현상부; 및 바인더부;를 포함할 수 있다.

[0058] 또 다른 예에 따르면, 제 1 접착층(130)은 열경화성 성분(B) 및 광경화성 성분(A)을 포함하는 제 2 열경화부; 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C) 및 광경화성 성분(A)을 포함하는 현상부; 바인더부; 및 필러, 착색제, 소포제, 레벨링제, 커플링제, 이온 포착제, 및 난연제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제; 를 포함할 수 있다.

[0059] 이하, 각 층을 구성하는 성분들을 구체적으로 살펴본다.

[0060] (1) 광경화부

[0061] 광경화부는 광경화성 성분(A)을 포함한다. 광경화성 성분(A)은 라디칼 중합성 불포화 이중 결합, 예를 들어, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 광경화성 화합물을 들 수 있다.

[0062] 또한, 광경화부는 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)을 더욱 포함할 수 있다. 상기 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)의 예로는 카르복실기 또는 수산기를 함유하는 화합물을 들 수 있다.

[0063] 상기 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)은 광경화성 성분(A)과 일체로 포함되거나 독립적으로 포함될 수 있다. 이에, 광경화부는 광경화성 성분(A) 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)을 모두 포함하는 화합물을 포함하거나, 광경화성 화합물 및 알칼리 현상성 화합물을 혼합한 혼합물을 포함할 수 있다. 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)에 대해서는 하기 항목(3)에서 상술한다.

[0064] 광경화부는 예를 들어, 알칼리 또는 유기용매 가용성인 수산기 또는 카르복실기 함유 전구체와 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 광경화성 화합물을 단독으로 또는 2종 이상을 조합한 수지를 포함할 수 있다. 또는, 광경화부는 에틸렌성 불포화 이중 결합을 포함하는 광경화성 화합물 및 알칼리 또는 유기용매 가용성인 수산기 또는 카르복실기를 함유하는 화합물을 조합하여 제조된 수지를 포함할 수 있다.

[0065] 상기 광경화성 화합물은, 예를 들어 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 등의 수산기 함유의 아크릴레이트류; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트 등의 수용성의 아크릴레이트류; 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 등의 다가 알코올의 다관능 폴리에스테르아크릴레이트류; 트리메틸올프로판, 수소 첨가 비스페놀 A 등의 다관능 알코올 또는 비스페놀 A, 비페놀 등의 다가 페놀의 에틸렌옥시드 부가물 및/또는 프로필렌옥시드 부가물의 아크릴레이트류; 상기 수산

기 함유 아크릴레이트의 이소시아네이트 변성물인 다관능 또는 단관능 폴리우레탄아크릴레이트; 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 A 디글리시딜에테르 또는 페놀 노볼락 에폭시 수지의 (메타)아크릴산 부가물인 에폭시아크릴레이트류; 카프로락톤 변성 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨의 아크릴레이트, 카프로락톤 변성 히드록시피발산네오펜틸글리콜에스테르디아크릴레이트 등의 카프로락톤 변성의 아크릴레이트류, 및 상기 아크릴레이트류에 대응하는 메타크릴레이트류 등의 감광성 (메타)아크릴레이트 화합물을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 여기서, (메타)아크릴레이트란, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 총칭하는 용어로서, 다른 유사한 표현에 대해서도 동일하다.

[0066] 광경화부는 이들 중에서도, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖고 카르복실기 또는 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물(이하, '감광성 (메타)아크릴레이트 화합물'이라고도 한다)일 수 있다. 감광성 (메타)아크릴레이트 화합물은 광경화성 성분(A) 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)을 모두 포함하므로 광경화성을 갖게 하는 이외에, 현상액에의 용해성을 돕는다.

[0067] 감광성 (메타)아크릴레이트 화합물은 예를 들어, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-히드록시(메타)아크릴레이트, 트리메톡시부틸(메타)아크릴레이트, 에틸카르비톨(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시 에틸(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타디에리스리톨모노히드록시펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 올리고에스테르(메타)아크릴레이트, 다관능의 우레탄(메타)아크릴레이트, 요소 아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 또한, 이들 감광성 (메타)아크릴레이트 화합물은 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

[0068] (2) 열경화부

[0069] 열경화부는 열경화성 성분(B)을 포함한다. 열경화성 성분은 일반적인 열경화성 수지 또는 개환 중합에 의해 경화되는 수지를 들 수 있다.

[0070] 또한, 열경화부는 광경화성 성분(A)를 더욱 포함할 수 있다. 상기 광경화성 성분(A)는 항목(1)에서 상술한 바와 같다. 상기 광경화성 성분(A)은 열경화성 성분(B)과 일체로 포함되거나 독립적으로 포함될 수 있다. 이에, 열경화부는 열경화성 성분(B) 및 광경화성 성분(A)을 모두 포함하는 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 열경화부는 열경화성 및 광경화성을 모두 갖는 광경화성 열경화 수지일 수 있다. 또는, 열경화부는 열경화성 화합물 및 광경화성 화합물을 혼합한 혼합물을 포함할 수 있다.

[0071] 상기 열경화성 화합물은 예를 들어, 에폭시 수지, 시아네이트 수지, 비스말레이미드 수지, 페놀 수지, 벤조옥사진 수지, 우레아수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 아크릴 수지, 불포화 폴리에스테르수지, 디알릴 프탈레이트 수지, 실리콘 수지, 레조르시노르포름알데하이드 수지, 크실렌 수지, 프랑 수지, 폴리우레탄 수지, 케톤 수지, 트리아릴시아네이트 수지, 폴리이소시아네이트 수지, 트리스(2-히드록시 에틸) 이소시아네이트를 함유하는 수지, 트리아릴트리메리타트를 함유하는 수지, 시클로펜타디엔으로부터 합성된 열경화성 수지, 방향족 디시아나미드의 3량화에 의한 열경화성 수지일 수 있고, 이들은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0072] 제 2 접착층에는 열경화부와 현상부가 모두 포함되어 있고, 이들은 독립적으로 포함될 수 있다. 이에, 열경화성 화합물은 현상부와의 상호반응이 가능한 화합물일 수 있다. 예를 들어, 열경화성 화합물은 열경화성 성분(B) 외에 알칼리 또는 유기 용매 가용성 성분(C)이 갖는 카르복실기 및/또는 수산기와 열반응이 가능한 성분(E)을 포함할 수 있다. 성분(E)의 예로는, 아미노기, 이소시아네이트기, 옥사졸린기, 카르보디이미드기, 에폭시기를 갖는 열경화성 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0073] 또한, 상기에서 언급한 바와 같이 제 2 접착층에서 열경화부는 현상부와 일체로 포함될 수 있다. 이 경우 제 2 접착층은 열경화성 성분(B) 및 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)를 모두 포함하는 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제 2 접착층은 현상성 열경화성 화합물을 포함할 수 있다.

[0074] 상기 현상성 열경화성 화합물은 예를 들어, 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기 및/또는 환상 티오에

테르기(이하, 환상 (티오)에테르기라고 함)를 갖는 열경화성 수지일 수 있다.

[0075] 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 수지는 예를 들어, 분자 중에 적어도 2개 이상의 에폭시기를 갖는 다관능 에폭시 화합물, 분자 중에 적어도 2개 이상의 옥세타닐기를 갖는 다관능 옥세탄 화합물, 분자 중에 2개 이상의 티오에테르기를 갖는 에피술피드 수지 등을 들 수 있다.

[0076] 상기 다관능 에폭시 수지의 구체예로는, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 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, 글리시딜 아민형 에폭시 수지, 헤테로시클릭 에폭시 수지, 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지, 지환식 에폭시 수지, 트리히드록시페닐메탄형 에폭시 수지, 테트라페닐올에탄형 에폭시 수지, 나프탈렌기 함유 에폭시 수지, 실리콘 변성 에폭시 수지, ε-카프로락톤 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 이들을 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 난연성 부여를 위해, 인 등의 원자가 그 구조 중에 도입된 것을 사용할 수도 있다. 이들 에폭시 수지는 열경화함으로써, 경화 후 접착층의 밀착성, 납땜 내열성, 무전해 도금 내성 등의 특성을 향상시킨다.

[0077] 또한, 에폭시 수지로서 실온에서 고형상 또는 반고형상이고 희석제(실온에서 액상의 광중합성 화합물 또는 유기 용매)에 불용 또는 난용성인 에폭시 수지를 이용할 수 있다. 이러한 에폭시 수지를 이용하면 경화 전의 조성물 중에 고형상 또는 반고형상의 에폭시 수지가 미립상으로 분산하는 상태가 된다. 이 경우, 조성물의 가용 시간이 길어지기 때문에 작업성이 용이하다.

[0078] 실온에서 고형상 또는 반고형상의 에폭시 수지로는 비스페놀 S형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 디글리시딜프탈레이트 수지, 헤테로시클릭 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지 등을 들 수 있다.

[0079] 상기 다관능 옥세탄 화합물로는 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, 칼릭스아렌류, 칼릭스레졸신아렌류, 또는 실세스퀴옥산 등의 수산기를 갖는 수지와의 에테르화물 등을 들 수 있다. 그 밖의, 옥세탄환을 갖는 불포화 단량체와 알킬(메타)아크릴레이트와의 공중합체 등도 들 수 있다.

[0080] 상기 분자 중에 2개 이상의 환상 티오에테르기를 갖는 화합물로는, 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.

[0081] 상기 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분의 배합량은 상기 감광성 성분의 카르복실기 1 당량에 대하여, 환상 (티오)에테르기가 0.6 내지 2.5 당량, 또는 0.8 내지 2.0 당량이 되는 범위로 할 수 있다. 분자 중에 2개 이상의 환상 (티오)에테르기를 갖는 열경화성 성분의 배합량이 0.6 당량 미만인 경우, 경화 피막에 카르복실기가 남아 내열성, 내알칼리성, 전기 절연성 등이 저하되고, 반면에 2.5 당량을 초과하는 경우, 저분자량의 환상 (티오)에테르기가 건조 도막에 잔존함으로써, 도막의 강도 등이 저하될 수 있다.

[0082] (3) 현상부

[0083] 현상부는 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)을 포함한다. 여기서, '현상성'이라 함은, 빛을 조사한 부위가 화학적으로 변화되어 알칼리 수용액 또는 유기용매에 불용화되거나 가용화되는 성능을 의미한다. 이러한 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)을 현상함으로써 패턴을 형성할 수 있다.

[0084] 상기 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)은 알칼리 또는 유기용매 현상액에 가용화될 수 있는 카르복실기, 수산기, 또는 방향족성 수산기를 함유하는 수지일 있다. 이 경우, 알칼리 또는 유기용매 현상액에 의한 패턴 형성성을 보다 양호하게 할 수 있다.

[0085] 상기 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)을 포함하는 화합물은 폴리이미드 수지, 폴리아미드 수지,

폴리 아미드이미드 수지, 폴리에테르이미드 수지, 폴리우레탄이미드 수지, 폴리우레탄아미드이미드 수지, 실록산 폴리이미드 수지, 폴리에스테르이미드 수지 또는 그의 공중합체, 그의 전구체(폴리아미드산) 외, 폴리벤조옥사졸 수지, 페녹시 수지, 페놀 노볼락 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리페닐렌 설파이드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리 에테르 케톤 수지, 및 (메타)아크릴 공중합체 등으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1개 이상의 수지일 수 있다.

[0086] 한편, 상기 항목 (2)에서 상술한 바와 같이 현상성 열경화성 화합물 등과 같이, 상기 현상부는 열경화부와 일체로 포함될 수도 있다.

[0087] 하나의 예에서 상기 현상부는 예를 들어, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖지 않는 수지일 수 있고, 이하, 경우에 따라 '현상성 성분(C) 함유 수지'라고 한다. 또는 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 광경화성 수지일 수도 있고, 이하, 경우에 따라 '현상성 성분(C) 함유 광경화성 수지'라고 한다.

[0088] 상기 현상성 성분(C) 함유 수지는 예를 들어 하기 화합물들을 들 수 있다.

[0089] ① (메타)아크릴산 등의 불포화 카르복실산(a)과 스티렌, α-메틸스티렌, 저급 알킬(메타)아크릴레이트, 이소부틸렌 등의 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(b)을 공중합시킴으로써 얻어지는 카르복실기 함유 수지.

[0090] ② 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(b)과 글리시딜(메타)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.

[0091] ③ 지방족 디이소시아네이트, 분지 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 방향족 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트(j)와, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 카르복실기 함유 디알코올 화합물(k), 및 폴리카르보네이트계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리올레핀계 폴리올, 아크릴계 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.

[0092] ④ 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.

[0093] ⑤ 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.

[0094] 또한, 상기 현상성 성분(C) 함유 광경화성 수지는 예를 들어 하기 화합물들을 들 수 있다. 이러한 화합물들은 광경화성을 발휘할 수 있다.

[0095] ⑥ 불포화 카르복실산(a)과 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(b)의 공중합체의 일부에 비닐기, 알릴기, (메타)아크릴로일기 등의 에틸렌성 불포화기와 에폭시기, 산클로라이드 등의 반응성기를 갖는 화합물, 예를 들면 글리시딜(메타)아크릴레이트를 반응시키고, 에틸렌성 불포화기를 팬던트로서 부가시킴으로써 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0096] ⑦ 글리시딜(메타)아크릴레이트, α-메틸글리시딜(메타)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.

[0097] ⑧ 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 불포화 이중 결합을 갖는 산무수물(e)과 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(b)의 공중합체에 히드록시알킬(메타)아크릴레이트 등의 1개의 수산기와 1개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(f)을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0098] ⑨ 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 다관능 에폭시 화합물(g) 또는 다관능 에폭시 화합물의 수산기를 추가로 에피클로로히드린으로 에폭시화한 다관능 에폭시 수지의 에폭시기와, (메타)아크릴산 등의 불포화 모노카르복실산(h)의 카르복실기를 에스테르화 반응(전체 에스테르화 또는 부분 에스테르화)시키고, 생성된 수산기에 추가로 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(d)을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 화합물.

[0099] ⑩ 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(메타)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.

[0100] ⑪ 상기 ② 또는 ⑩ 의 수지의 합성 중에 히드록시알킬(메타)아크릴레이트 등의 1개의 수산기와 1개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물(f)을 가하여, 말단에 불포화 이중 결합을 도입한 카르복실기 함유 우레탄 수지.

[0101] ⑫ 상기 ② 또는 ⑩ 의 수지의 합성 중에 이소포론디이소시아네이트와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 등몰 반응물 등의 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물을 가하고, 말단(메타)아크릴화한 카르복실기 함유 우레탄 수지.

[0102] ⑬ 비스에폭시 화합물과 비스페놀류와의 반응 생성물에 불포화 이중 결합을 도입하고, 계속해서 포화 또는 불포화 다염기산 무수물(d)을 반응시켜 얻어지는 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0103] 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 카르복실기 함유 감광성 수지.

[0104] 예를 들어, 카르복실기 또는 수산기 함유 현상부는 백본 중합체의 측쇄에 다수의 유리된 카르복실기 또는 수산기를 갖기 때문에, 현상액에 의한 현상이 가능하게 된다.

[0105] 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)으로서 카르복실기 또는 수산기 함유 수지에서 산가는 40 내지 200 mgKOH/g의 범위일 수 있다. 수지의 산가가 40 mgKOH/g 미만이면 현상이 어려워지고, 반면에 200 mgKOH/g을 초과하면 현상액에 의한 노광부의 용해가 진행되기 때문에 필요 이상으로 패턴이 얇아지거나, 경우에 따라서는 노광부와 미노광부의 구별없이 현상액으로 용해 박리되어 버려 패턴의 형성이 곤란해질 수 있다.

[0106] 이러한 현상성 성분(C) 함유 수지 또는 현상성 성분(C) 함유 광경화성 수지의 배합량은 전체 조성물의 20 내지 70 중량% 또는 30 내지 60 중량%의 범위일 수 있다. 상기 범위보다 적은 경우, 접착층의 강도가 저하되기도 하고, 상기 범위보다 많은 경우, 조성물의 점성이 높아지거나, 도포성 등이 저하될 수 있다.

[0107] (4) 바인더부

[0108] 바인더부는 제 1 접착층 또는 제 2 접착층에 모두 포함될 수 있으며, 상술한 광경화부 또는 열경화부 성분들과 결합될 수 있도록 커플링 성분(D)를 포함할 수 있다. 또한, 패턴형성시 광경화성을 발휘할 수 있도록 광경화성 성분(A)을 더욱 포함할 수 있다. 또는, 알칼리 또는 유기용매 현상성 성분(C)을 더욱 포함할 수도 있으며 이를 현상형 바인더부라고도 한 다. 이러한 현상형 바인더는 상기 항목(3)에서 상술한 현상성 성분(C) 함유 수지 또는 현상성 성분(C) 함유 광경화성 수지일 수 있다. 상기 광경화성 성분(A)은 및 현상성 성분(C)는 상기에서 설명한 바와 같다.

[0109] 하나의 예에서, 바인더부는 곁가지 형태로 광경화가 가능한 아크릴레이트부 및 실란계 관능기를 포함하는 바인더를 들 수 있다. 또한, 유리전이온도 범위로 -20 ~ 60℃를 가지며 중량평균 분자량 1만 내지 100만, 또는 2만 내지 50만의 바인더가 사용 가능하다.

[0110] 그 예로는 폴리에스터계 바인더, 우레탄계 바인더, 실리콘계 바인더, 천연고무계 바인더, 아크릴계 바인더 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 이 중 아크릴계 바인더는 측쇄에 다양한 관능기를 도입할 수 있고 필름 형성성이 우수한 장점이 있다.

[0111] (5) 첨가제

[0112] 상기 제 1 접착층(130) 또는 제 2 접착층(120)은, 필러, 커플링제, 착색제, 이온 포착제, 소포제, 레벨

링제, 증점제, 및 난연제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더욱 포함할 수 있다.

[0113] 필러

[0114] 접착층의 경화 수축을 억제하고, 밀착성, 경도 등의 특성을 향상시키기 위해, 적절한 유, 무기 충진제 또는 필러를 함유할 수 있다.

[0115] 예를 들어, 무기 충전재는 황산바륨, 티탄산바륨, 무정형 실리카, 결정성 실리카, 용융 실리카, 구형 실리카, 탈크, 클레이, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 마이카, 질화 붕소, 이산화티타늄, 유리, 산화철, 붕산 알루미늄, 세라믹 등을 들 수 있고, 이들은 단독 또는 2종 이상 배합할 수 있다.

[0116] 커플링제

[0117] 접착 강도를 높이는 목적에서 적절한 커플링제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 실란계, 티탄계, 알루미늄계 등을 들 수 있다. 이 중 높은 접착력을 부여할 수 있는 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제를 사용할 수 있다.

[0118] 착색제

[0119] 필요에 따라서, 착색제를 배합할 수 있다. 착색제로는 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 아이오딘 그린, 디스아조 옐로우, 크리스탈 바이올렛, 산화티탄, 카본 블랙, 나프탈렌 블랙 등, 적색, 청색, 녹색, 황색 등의 관용 공지된 착색제를 사용할 수 있고, 안료, 염료, 색소의 어느 것일 수도 있다.

[0120] 이온 포착제

[0121] 화합물 내에 불순물 이온인 알칼리 금속 이온, 알칼리 토류 금속 이온, 할로겐 이온, 특히 염소 이온이나 가수분해성 염소 등이 존재하는 경우에는 전자이동(electro migration)이 발생하거나 금속 도체 회로의 부식이 발생할 수 있다. 이에, 이러한 이온들을 포착하기 위한 이온 포착제를 포함할 수 있다.

[0122] 이러한 이온 포착제로는, 예를 들어, 트리아진티올 화합물, 비스페놀계 환원제 등 동(Cu)이 이온화되어 용해되는 것을 방지하는 것으로 알려진 화합물을 들 수 있다. 또는, 지르코늄계, 안티몬 비스무스계 마그네슘 알루미늄 화합물 등의 무기 이온 흡착제 등을 들 수 있다.

[0123] 기타

[0124] 필요에 따라서, 미분실리카, 유기 벤토나이트, 몬모릴로나이트 등의 증점제, 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제, 레벨링제, 인계 난연제, 안티몬계 난연제 등의 난연제 등과 같은 공지 관용의 첨가제를 배합할 수 있다.

[0125] 기재필름

[0126] 기재필름(110)으로는 다양한 고분자 필름이 사용될 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리부텐-1, 에틸렌/초산비닐 공중합체, 폴리에틸렌/스타이렌부타디엔 고무의 혼합물, 폴리비닐클로라이드 필름 등의 폴리올레핀계 필름 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 필름, 폴리카보네이트, 폴리(메틸메타크릴레이트) 등의 고분자, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드-폴리올 공중합체 등의 열가소성 엘라스토머 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들 기재필름(110)은 단층 또는 복층의 구조를 가질 수도 있다. 또한, 용이하게 박리되어 접착층들을 피착체에 형성할 수 있도록 이형성을 갖게 하는 처리가 된 필름일 수 있다.

[0127] 기재필름(110)의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 0.1 내지 150 ㎛, 또는 0.5 내지 100 ㎛의 범위에서 적절하게 선택된다.

[0128] 2. 패턴형성용 필름의 제조방법

[0129] 본 발명은 또한, 상술한 이중층 패턴형성용 접착필름의 제조방법을 제공한다.

[0130] 일 예에 따르면, 본 발명에 예시된 이중층 패턴형성용 접착필름은 기재필름 상에 제 2 접착 조성물 및 제 1 접착 조성물을 순차적으로 도포하여 기재필름/제 2 접착층/ 제 1 접착층의 적층형태로 제조될 수 있다.

[0131] 또는, 제 2 접착조성물 및 제 1 접착조성물이 각각 도포된 별개의 접착필름을 형성한 후 이들을 상호 결합시켜 제조될 수도 있다. 이 경우, 기재필름/제 2 접착층/제 1 접착층/제 1 기재필름의 적층형태로 제조될 수 있다. 이 때, 상기 기재필름은 피착체에 접착필름을 위치시 제거될 수 있도록 박리가능한 것일 수 있다.

[0132] 하나의 예에서, 이중층 패턴형성용 접착필름은 하기 단계들을 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0133] 기재필름 상에, (a)열경화성 화합물 또는 알칼리 또는 유기용매 현상성 열경화성 화합물; (b) 알칼리 또는 유기용매 현상성 화합물; (c)유기용매; 및 (d)광경화성 화합물, 광개시제, 바인더, 열경화제, 열경화 촉매 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제; 를 포함하는 제 2 접착 조성물을 도포하여 제 2 접착층을 형성하는 단계; 및

[0134] 상기 제 2 접착층 상에, (e)광경화성 화합물; (f)유기용매; 및 (g)열경화성 화합물, 열경화제, 열경화 촉매, 바인더, 광개시제, 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제;를 포함하는 제 1 접착 조성물을 도포하여 제 1 접착층을 형성하는 단계.

[0135] 또 하나의 예에서, 이중층 패턴형성용 접착필름은 하기 단계들을 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0136] 제 2 기재필름 상에, (a)열경화성 화합물 또는 알칼리 또는 유기용매 현상성 열경화성 화합물; (b) 알칼리 또는 유기용매 현상성 화합물; (c)유기용매; 및 (d)광경화성 화합물, 광개시제, 바인더, 열경화제, 열경화 촉매 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제;를 포함하는 제 2 접착 조성물을 도포하여 제 2 접착층이 형성된 제 2 접착필름을 형성하는 단계; 및

[0137] 제 1 기재필름 상에, (e)광경화성 화합물; (f)유기용매; 및 (g)열경화성 화합물, 열경화제, 열경화 촉매, 바인더, 광개시제, 및 광산발생제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제;를 포함하는 제 1 접착 조성물을 도포하여 제 1 접착층이 형성된 제 1 접착필름을 형성하는 단계; 및

[0138] 제 2 접착층 및 제 1 접착층이 대면하도록 제 2 접착필름과 제 1 접착필름을 적층하는 단계.

[0139] 상기 제 2 접착 조성물에서 열경화성 화합물 또는 현상성 열경화성 화합물의 함량은 현상성 화합물의 함량에 비해 클 수 있다. 상기 제 2 접착 조성물의 전체함량 중 열경화성 화합물 또는 현상성 열경화성 화합물의 함량은 유기용매를 제외한 고형성분의 함량 대비 20 내지 95 중량%, 또는 30 내지 95 중량%일 수 있다. 이와 같이, 열경화성 화합물 또는 현상성 열경화성 화합물을 다량 첨가하는 경우 우수한 접착력을 발휘할 수 있다.

[0140] 상기 제 1 접착 조성물에서 광경화성 화합물의 함량은 열경화성 화합물의 함량에 비해 클 수 있다. 또한, 제 1 접착 조성물의 전체함량 중 광경화성 화합물의 함량은 유기용매를 제외한 고형성분의 함량 대비 30 내지 95중량%일 수 있다. 이와 같이, 광경화성 화합물을 다량 첨가하는 경우 우수한 패턴형성성을 발휘할 수 있다.

[0141] 제 2 접착 조성물 및 제 1 접착 조성물에서, 열경화성 화합물, 현상성 열경화성 화합물, 알칼리 또는 유기용매 현상성 화합물, 광경화성 화합물, 바인더 등은 상술한 바와 같다.

[0142] 이하 나머지 성분에 대해 상술한다.

[0143] 유기용매

[0144] 상기 접착 조성물은 재료를 균일하게 용해 또는 분산시키기 위해 적절한 유기용매(b)(e)를 사용할 수 있다. 예를 들면, 디메틸 포름아미드, 디메틸 설폭사이드, 톨루엔, 벤젠, 크실렌, 메틸 에틸 케톤, 테트라히드로퓨란, 에틸 아세테이트, 에틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 디옥산, 시클로헥사논, N-메틸-피롤리디

논 등을 사용할 수 있으며 1종 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0145] 열경화제

[0146] 열경화제로는 페놀계 화합물, 지방족 아민, 지환족 아민, 방향족 폴리아민, 폴리아미드, 지방족 산무수물, 지환족 산무수물, 방향족 산무수물, 디시안 디아미드, 삼 불화 붕소 아민 착체, 이미다졸류, 제3급 아민, 분자 중에 적어도 2개의 페놀성 수산기를 가지는 페놀계 화합물 등을 들 수 있다.

[0147] 또는, 유기 또는 알칼리 용매에 대한 현상성이 우수하도록 2개 이상의 페놀성 수산기를 가지는 페놀계 화합물을 들 수 있다. 상기 분자중에 적어도 2개 이상의 페놀성 수산기를 가지는 페놀계 화합물로는 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, t-부틸 페놀 노볼락 수지, 자일렌 변성 노볼락 수지, 나프톨 노볼락 수지, 트리스 페놀 노볼락 수지, 테트라 키스 페놀 노볼락 수지, 비스페놀A 노볼락 수지, 폴리-p-비닐 페놀 수지, 페놀 아랄킬 수지, 트리스 페놀 화합물 등을 들 수 있다.

[0148] 열경화 촉매

[0149] 상기 조성물들은 열경화성 성분을 포함하고 있으므로 필요에 따라 열경화 촉매를 첨가할 수 있다. 열경화 촉매로는, 열경화 수지의 경화를 촉진하는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 하기 물질들을 들 수 있다.

[0150] i. 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;

[0151] ii. 디시안디아미드, 벤질디메틸아민, 4-(디메틸아미노)-N,N-디메틸벤질아민, 4-메톡시-N,N-디메틸벤질아민, 4-메틸-N,N-디메틸벤질아민 등의 아민 화합물;

[0152] iii. 아디프산 디히드라지드, 세박산 디히드라지드 등의 히드라진 화합물;

[0153] iv. 트리페닐포스핀 등의 인 화합물;

[0154] v. 테트라 페닐 포스포늄 테트라 페닐 보레이트, 2-에틸-4-메틸 이미다졸-테트라 페닐 보레이트 등의 보레이트 화합물.

[0155] 이들에 한정되는 것이 아니고, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열경화 촉매, 또는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기와 카르복실기의 반응을 촉진하는 것일 수 있고, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0156] 또한, 구아나민, 아세토구아나민, 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, 이들 밀착성 부여제로서도 기능하는 화합물을 상기 열경화 촉매와 병용할 수 있다.

[0157] 광개시제

[0158] 광개시제로는 노광 시 고정밀 패턴을 형성하기 위해 400 nm 정도의 흡수밴드를 가지는 것을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서, 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논, 2-히드록시-1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로파논, 메틸벤조일포르메이트, α,α-디메톡시-α-페닐아세토페논, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모폴리닐)페닐]-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸씨오)페닐]-2-(4-모폴리닐)-1-프로파논, 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드, 포스핀 옥사이드 등을 사용할 수 있고 단독 혹은 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0159] 광산발생제

[0160] 광산발생제는 광조사시 산을 발생함으로써 에폭시 수지 등 열경화 수지의 일부를 경화시킬 수 있다.

방향족 이오도늄염과 방향족 설포늄염이 주로 사용된다. 구체적인 예로는 디(t-부틸페닐)이오도늄 트리플레이트, 디페닐이오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디페닐이오도늄 헥사플로오로포스페이트, 디페닐이오도늄 헥사프로오로안티모네이트, 디(4-노닐페닐)이오도늄 헥사플루오로포스페이트, [4-(옥틸옥시)페닐]페닐이오도늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 4,4'-비스[디페닐설포늄]디페닐설파이드, 비스-헥사플루오로포스페이트, 4,4'-비스[디(β-히드록시에톡시) 페닐설포늄]디페닐설파이드 비스-헥사플루오로안티모네이트, 4,4'-비스[디(β-히드록시에톡시)(페닐설포늄)]디페닐 설파이드 비스헥사플루오로포스페이트, 7-[디(p-토일)설포늄]-2-이소프로필씨오잔톤 헥사플루오로포스페이트, 7-[디(p-토일)설포니오-2-이소피로필씨오잔톤 헥사플로오로안티모네이트, 7-[디(p-토일)설포늄]-2-이소프로필 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 페닐카르보닐-4'-디페닐설포늄 디페닐설파이드 헥사플루오로포스페이드, 페닐카르보닐-4'-디페닐설포늄 디페닐설파이드 헥사플루오로안티모네이트, 4-tert-부틸페닐카르보닐-4'-디페닐설포늄 디페닐설파이드 헥사플루오로포스페이트, 4-tert-부틸페닐카르보닐-4'-디페닐설포늄 디페닐설파이드 헥사플루오로안티모네이트, 4-tert-부틸페닐카르보닐-4'-디페닐설포늄 디페닐설파이드 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디페닐[4-(페닐씨오)페닐]설포늄 헥사플루오로안티모네이트 등을 사용할 수 있고 단일 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0161] 기타 첨가제

[0162] 상술한 제 1 또는 제 2 접착 조성물은, 필러, 커플링제, 착색제, 이온 포착제, 소포제, 레벨링제, 증점제, 및 난연제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 이들 첨가제는 상기 항목 1(5)에서 상술한 바와 같다.

[0163] 필름화

[0164] 상술한 제 1 또는 제 2 접착 조성물을 롤 코터, 바 코터, 코머 코터, 블레이드 코터, 립 코터, 로드 코터, 스퀴즈 코터, 리버스 코터, 트랜스퍼 롤 코터, 그라비아 코터, 분무 코터 등으로 기재필름(110) 상에 균일한 두께로 도포하고, 통상적으로 50 내지 130℃의 온도에서 1 내지 30분간 건조하여 필름화할 수 있다.

[0165] 도포막 두께는 특별히 제한은 없지만, 건조 후의 막 두께로 0.1 내지 150 ㎛, 또는 0.5 내지 100 ㎛의 범위에서 적절하게 선택된다. 건조는 열풍 순환식 건조로, IR로, 핫 플레이트, 컨벡션 오븐 등(증기에 의한 공기 가열 방식의 열원을 구비한 것을 이용하여 건조기 내의 열풍을 향류 접촉시키는 방법이나, 노즐에 의해 지지체에 분무하는 방식)을 이용하여 행할 수 있다.

[0166] 본 발명에 예시된 패턴형성성 접착필름(100)에는, 기재필름(110) 상에 라미네이션한 후, 추가로 막의 표면에 먼지가 부착되는 것을 방지하기 위해 막의 표면에 박리 가능한 커버 필름(보호 필름)을 적층할 수도 있다.

[0167] 박리 가능한 커버 필름으로는, 예를 들면 폴리에틸렌 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 표면 처리한 종이 등을 사용할 수 있고, 커버 필름을 박리할 때에 막과 기재필름(110)과의 접착력보다 막과 커버 필름과의 접착력이 작은 것일 수 있다.

[0168] 3. 패턴 접착층의 형성방법

[0169] 본 발명은 또한, 피착체에 패턴 접착층을 형성하는 방법을 제공한다.

[0170] 일 예에 따르면, 패턴접착층은 피착체 상에 상술한 이중층 패턴형성용 접착필름을 배치하여 형성될 수 있다. 상기 이중층 패턴형성용 접착필름이 기재필름/제 2 접착층/제 1 접착층의 형태로 이루어진 경우 기재필름을 제거하여 피착체 상에 도포할 수 있다. 또 다른 예에 따르면, 패턴접착층은 피착체에 항목 2에서 상술한 제 2 접착조성물을 도포하여 제 2 접착층을 형성한 후 제 2 접착층 상에 항목 2에서 상술한 제 1 접착조성물을 도포하여 제 1 접착층을 형성하여 형성될 수 있다.

[0171] 이러한 예들에 따르면 피착체 상에 제 2 접착층, 제 1 접착층의 적층 순서로 이중층의 패턴 접착층이 형성된다. 하나의 예에서, 상기 패턴 접착층을 노광 및 현상시켜 패턴을 형성하고, 열압착하여 패턴이 형성된

패턴 접착층을 형성할 수 있다.

[0172] 이와 관련하여, 도 2 에는 패턴 접착층의 형성 과정이 모식적으로 도시되어 있다. 도 2를 참조하여 패턴 접착층의 형성방법을 살펴보면, 피착체(210) 상에 이중층의 패턴 접착층을 형성한 후(S1), 노광 및 현상하여 패턴을 형성하고(S2), 열압착(S3)한다.

[0173] 일 예에 따르면, 상술한 이중층 패턴형성용 접착 필름을 피착체(210)에 배치(S1)한 후 노광 및 현상하여 패턴을 형성(S2)하고, 열압착(S3)하여 제조될 수 있다.

[0174] 또 다른 예에 따르면, 상기 항목 2에서 상술한 제 1 접착 조성물과 제 2 접착 조성물을 따로 제공하여 피착체에 2회 라미네이션(S1) 하여 패턴 접착층을 형성(S1)할 수 있다. 즉, 피착체(210)에 상술한 제 2 접착 조성물, 제 1 접착 조성물을 순차적으로 도포 및 건조하여 제 2 접착층(120), 제 1 접착층(130)을 형성(S1)한 후 노광 및 현상하여 패턴을 형성(S2)하고, 열압착(S3)하여 제조될 수 있다.

[0175] 도 2에서와 같이, 2개의 피착체(210, 220)를 상호 접착하는 경우에는 패턴 형성(S2)후 또 다른 피착체(220)를 패턴층 상에 배치하고 열압착(S3) 공정을 수행할 수 있다. 또한, 피착체가 복수 개인 경우 상술한 (S1) 내지 (S3) 과정을 반복적으로 수행할 수도 있으나, 접착층의 형성(S1) 및 패턴 형성(S2) 과정을 반복한 후 최종 단계에서 열압착(S3) 공정을 수행할 수 있다.

[0176] 이러한 방법에 따르면, 높은 접착력을 가지는 제 2 접착층 또는 필름을 먼저 피착체에 라미네이션한 후, 패턴형성이 용이한 제 1 접착층(130) 또는 필름을 라미네이션하여 패턴성과 접착력을 동시에 향상시킬 수 있다.

[0177] 이 때, 제 1 접착층(130)의 현상 후 패턴 형성성은 달라지지 않아 패턴형성이 용이하다. 또한, 제 2 접착층(120)은 제 1 접착층(130) 하부에 위치하기 때문에 현상공정에서 현상액과의 접촉량이 현저히 줄게 되므로, 제 2 접착필름층을 단독으로 현상했을 경우보다 현상시 용해되어 소실되는 열경화부 등의 저분자량 물질들이 현저히 줄어들게 된다.

[0178] 따라서 제 2 접착층을 단독으로 노광하여 현상했을 경우보다 현상성이 향상된다. 또한, 이중층 구조의 접착필름을 현상 후 잔존하는 열경화부는 제 1 접착층(130) 단독이나 제 2 접착층 단독으로 사용했을 경우보다 많아진다. 또한, 상기 열압착 과정에서 제 2 접착층에 잔존하는 열경화부가 제 1 접착층(130)으로 흡수되면서, 우수한 접착력을 발휘할 수 있다.

[0179] 상기 피착체(210, 220)는 접착되는 대상을 의미하고, 예를 들어, 인쇄회로기판(PCB), 폴리이미드 필름, PET 필름, 유리 기판, 세라믹 기판, 반도체 웨이퍼, 반도체 어레이 등을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 상기 인쇄회로기판은 연성 인쇄회로기판 이외에도, 종이-페놀 수지, 종이-에폭시 수지, 유리천-에폭시 수지, 유리-폴리이미드, 유리천/부직포-에폭시 수지, 유리천/종이-에폭시 수지, 합성 섬유-에폭시 수지, 불소 수지·폴리에틸렌·PPO·시아네이트에스테르 등의 복합재를 이용한 모든 등급(FR-4 등)의 동장 적층판을 포함한다.

[0180] 구체적인 예에서, 반도체 팩키지의 제조시 본 발명에 예시된 패턴 접착층의 형성방법을 이용할 수 있다.

[0181] 접착층의 형성(S1)

[0182] 피착체(210)에 이중층 패턴형성용 접착 필름을 배치하거나, 피착체(210)에 2회 라미네이션(S1) 하여, 제 1 접착층(130)과 제 2 접착층(120)을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 롤 코터, 바 코터, 코머 코터, 블레이드 코터, 립 코터, 로드 코터, 스퀴즈 코터, 리버스 코터, 트랜스퍼 롤 코터, 그라비아 코터, 분무 코터 등으로 피착체 상에 배치 또는 도포하고, 50 내지 130℃의 온도에서 1 내지 30분간 건조하여 수행할 수 있다.

[0183] 패턴형성(S2)

[0184] 먼저, 접착층에 대해 노광(활성 에너지선의 조사)을 행한다. 노광은 접촉식 또는 비접촉 방식에 의해, 패턴을 형성한 포토 마스크를 통해서 선택적으로 활성 에너지선에 의해 노광하는 방법, 또는 레이저 다이렉트 노광기에 의해 직접 패턴 노광하는 방법 중 어느 것일 수도 있다. 노광에 의해, 접착층에서 노광부(활성 에너지

선에 의해 조사된 부분; 300)가 경화된다.

[0185] 다음으로, 미노광부(310)를 유기용매 또는 알칼리 수용액 등의 현상액으로 현상하여 패턴이 형성된다.

[0186] 추가로, 예를 들어 약 140 내지 180 ℃의 온도로 가열하여 열경화시킴으로써, 또는 활성 에너지선의 조사 후 가열 경화 또는 가열 경화 후 활성 에너지선의 조사로 최종 경화(본 경화)시킴으로써, 상기 광경화성 성분 및 열경화성 성분이 반응하여 밀착성, 땜납 내열성, 내약품성, 내흡습성, 무전해 금도금 내성, 전기 절연성 등의 여러 가지 특성이 우수한 경화 접착층을 형성할 수 있다.

[0187] 상기 활성 에너지선 조사에 이용되는 노광기로는 고압 수은등 램프, 초고압 수은등 램프, 메탈할라이드 램프, 수은 쇼트 아크 램프 등을 탑재하여, 350 내지 450 nm의 범위에서 자외선을 조사하는 장치일 수 있다.

[0188] 또는 직접 묘화 장치(예를 들면 컴퓨터로부터의 CAD 데이터에 의해 직접 레이저로 화상을 그리는 레이저 다이렉트 이미징 장치)도 사용할 수 있다. 직접 묘화 장치의 레이저 광원으로서는 최대 파장이 350 내지 410 nm의 범위에 있는 레이저광을 이용하면, 가스 레이저, 고체 레이저의 어느 것일 수도 있다. 화상 형성을 위한 노광량은 막 두께 등에 따라서 다르지만, 일반적으로는 20 내지 1000 mJ/㎠ 또는 100 내지 900 mJ/㎠의 범위 내로 할 수 있다.

[0189] 상기 현상 방법으로는 디핑법, 샤워법, 분무법, 브러시법 등에 의한 것일 수 있고, 현상액으로는 디메틸아세트아미드, 시클로헥사논, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 유기용매 또는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다.

[0190] 열압착(S3)

[0191] 상술한 노광 및 현상공정을 거친 접착층은 패턴을 형성한다. 그런 다음 열압착 공정을 통해 다른 웨이퍼 또는 칩등의 피착체와 접착하게 된다.

[0192] 이러한 열압착 과정에서 제 2 접착층(120)에 다량 잔존하는 열경화부는 제 1 접착층(130)으로 침투한다. 그 결과 이중층으로 형성된 접착층의 열압착 후 접착력은 제 1 접착층(130) 단독이나 제 2 접착층(120) 단독으로 패턴형성하여 열압착하는 경우보다 향상된다.

[0193] 상기 열압착 공정은 핫 롤 라미네이터 등을 이용하여 수행될 수 있고, 120 ~ 350℃, 또는 200 ~ 300℃에서 0.1 ~ 10 kgf 의 압력으로 1초 내지 1시간, 또는 5초 내지 10분 동안 수행될 수 있다.

[0194] <실시예>

[0195] 이하, 제조예, 실시예, 비교예 및 실험예 등을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0196] [제조예 1] 제 1 접착 조성물의 제조

[0197] 아크릴 바인더 (ACA-230AA, Daicel chemical사) 30 중량부, 광경화성 화합물로서 ZFR-1401H (Nippon Kayaku사) 52 중량부, 광중합 개시제로서 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤 (Irgacure 184, Ciba specialty chemical사) 3 중량부, 현상성 열경화 수지로서 o-크레졸 노볼락계의 EOCN-104S(Nippon kayaku사) 10중량부, 페놀계 경화제로 HF-1M(Meiwa Plastic사) 3중량부, 열경화 촉매로서 2-에틸-4-메틸 이미다졸(2E4MZ, Shikoku chemical사) 1중량부, 광산발생제로서 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트 염을 1 중량부을 씨클로헥사논 중에서 균일하게 혼합하여 제 1 접착 조성물을 제조한다.

[0198] [제조예 2] 제 2 접착 조성물의 제조

[0199] 조성 및 함량을 하기 표 1에 나타난 바와 같이 하였다는 점을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 제 2 접착 조성물을 제조하였다.

[0200] [제조예 3] 제 1 접착 조성물의 제조

[0201] 조성 및 함량을 하기 표 1에 나타난 바와 같이 하였다는 점을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 제 1 접착 조성물을 제조하였다.

[0202] [제조예 4] 제 2 접착 조성물의 제조

[0203] 조성 및 함량을 하기 표 1에 나타난 바와 같이 하였다는 점을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 제 2 접착 조성물을 제조하였다.

[0204] [표 1]

		제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4
바인더부	ACA-230AA	30	30	30	30
광경화부	ZFR 1401H	52	0	40	15
광개시제	Irgacure 184	3	3	3	3
현상성 열경화부	EOCN-104S	10	50	20	40
경화제	HF-1M	3	15	5	10
열경화 촉매	2E4MZ	1	1	1	1
광산발생제	TASHFP**	1	1	1	1

** TASHFP: Triacrylsulfonium hexafluorophosphate salts

[0205]

[0206] [실시예1] 이중층 패턴형성용 접착필름을 이용한 패턴 접착층

[0207] 제조예 2에 따른 제 2 접착 조성물을 이형용 실리콘으로 표면처리된 PET 필름 상에 도포하고 강제 순환 건조 오븐에서 70℃로 10분 건조하여 두께 20 ㎛의 제 2 접착층을 형성한다.

[0208] 그런 다음, 제조예 1 에 따른 제 1 접착 조성물을 제 2 접착층 상에 도포하고, 강제 순환 건조 오븐에서 70℃로 10분 건조하여 두께 20 ㎛의 제 1 접착층을 형성하여 이중층 패턴형성용 접착필름을 제조한다.

[0209] 제조된 이중층 패턴형성용 접착필름을 제 2접착층이 웨이퍼 기재 상에 위치하도록 70℃에서 라미네이션하여 패턴 접착층을 형성한다.

[0210] [실시예 2] 이중층 패턴형성용 접착필름을 이용한 패턴 접착층

[0211] 제조예 4에 따른 제 2 접착 조성물을 이용하여 제 2 접착층을 형성하고, 제조예 3 에 따른 제 1 접착 조성물을 이용하여 제 1 접착층을 형성하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이중층 패턴형성용 접착필름 및 패턴 접착층을 형성한다.

[0212] [실시예 3] 이중층 패턴형성용 접착필름을 이용한 패턴 접착층

[0213] 제조예 4에 따른 제 2 접착 조성물을 이용하여 제 2 접착층을 형성하고, 제조예 1 에 따른 제 1 접착 조성물을 이용하여 제 1 접착층을 형성하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이중층 패턴형성용 접착필름 및 패턴 접착층을 형성한다.

[0214] [실시예 4] 접착 조성물을 이중 도포한 패턴 접착층

[0215] 이중층 패턴형성용 접착필름을 제조하지 않고, 웨이퍼 기재 상에 직접 제조예 2에 따른 제 2 접착 조성물을 도포하고, 70℃로 10분 건조하여 두께 20 ㎛의 제 2 접착층을 형성한다.

[0216] 그런 다음, 제 2 접착층 상에 제조예 1 에 따른 제 1 접착 조성물을 도포하고 70℃로 10분 건조하여 두께 20 ㎛의 제 1 접착층을 형성하여, 패턴 접착층을 형성한다.

[0217] [비교예 1]

[0218] 제조예 1 에 따른 제 1 접착 조성물을 이형용 실리콘으로 표면처리된 PET 필름 상에 도포하고 강제 순환 건조 오븐에서 85℃로 20분 건조하여 두께 30 ㎛의 단일층 접착필름을 제조한다.

[0219] 제조된 단일층 접착필름을 웨이퍼 기재 상부에 70℃에서 라미네이션하여 단일층 패턴 접착층을 형성한다.

[0220] [비교예 2]

[0221] 제조예 1 에 따른 제 1 접착 조성물 대신에 제조예 2 에 따른 제 2 접착 조성물을 사용하였다는 점을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 단일층 접착필름 및 패턴 접착층을 형성한다.

[0222] [비교예 3]

[0223] 제조예 1 에 따른 제 1 접착 조성물 대신에 제조예 3 에 따른 제 1 접착 조성물을 사용하였다는 점을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 단일층 접착필름 및 패턴 접착층을 형성한다.

[0224] [비교예 4]

[0225] 제조예 1 에 따른 제 1 접착 조성물 대신에 제조예 4 에 따른 제 2 접착 조성물을 사용하였다는 점을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 단일층 접착필름 및 패턴 접착층을 형성한다.

[0226] [비교예 5]

[0227] 제조예 1에 따른 제 1 접착 조성물을 이용하여 제 2 접착층을 형성하고, 제조예 2 에 따른 제 2 접착 조성물을 이용하여 제 1 접착층을 형성하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이중층 패턴형성용 접착필름 및 패턴 접착층을 형성한다.

[0228] 상술한 실시예 1-4와 비교예 1-5에서 각 층에 사용된 조성물 및 접착층의 형성 방법은 하기 표 2와 같다.

[0229] [표 2]

	제 1 접착층	제 2 접착층	접착층의 형성 방법
실시예 1	제조예 1	제조예 2	이중층 패턴형성용 접착필름 도포
실시예 2	제조예 3	제조예 4	이중층 패턴형성용 접착필름 도포
실시예 3	제조예 1	제조예 4	이중층 패턴형성용 접착필름 도포
실시예 4	제조예 1	제조예 2	접착 조성물 이중 도포
비교예 1	제조예 1	-	단일층 접착필름 도포
비교예 2	제조예 2	-	단일층 접착필름 도포
비교예 3	제조예 3	-	단일층 접착필름 도포
비교예 4	제조예 4	-	단일층 접착필름 도포
비교예 5	제조예 2	제조예 1	이중층 패턴형성용 접착필름 도포

[0230]

[0231] [실험예1] 패턴 형성성 평가

[0232] 비교예 1 내지 5 및 실시예 1 내지 4을 통해 웨이퍼 상부에 적층된 접착층을 고정밀 평행 노광기 (USHIO, HB-25103BY-C)를 통해 1000 mJ/cm^2 조건으로 노광한 후 약 85℃ 에서 15분간 포스트베이크 (postbake) 하였다. 현상공정으로는 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 용액을 이용 1500 rpm으로 30초간 스핀코터를 이용하여 현상하고 1000 rpm, 15초간 이소프로필 알코올로 세정하는 것을 2회 반복한 후 형성된 패턴을 관찰하였다.

[0233] 현상된 웨이퍼 위의 필름은 SEM (Scanning Electron Microscopy)을 통하여 현상성을 분석하였다. 정확한 패턴이 형성된 경우를 ◎, 패턴이 무딘 경우를 ○, 패턴이 형성되지 않은 경우를 ㅅ라 하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0234]

[0235] [실험예2] 다이쉬어강도 (Die Shear Strength) 측정

[0236] 비교예 1 내지 5, 실시예 1 내지 3을 통해 웨이퍼 상부에 적층된 접착층을 접착 부분만 남기고 절단하였다. 이를 고정밀 평행 노광기를 통해 1000 mJ/cm^2 조건으로 노광한 후 상기 현상 및 세정 조건을 실험예1에서와 동일하게 하여 패턴형성 공정을 모사한 후, 10ㅅ10 mm로 절삭된 하부 칩에 핫 플레이트 상에 250℃에서 1kgf로 10초간 열압착하고 175℃, 2시간 동안 경화하였다.

[0237] 이를 25℃ 및 250℃에서 각각 10 μm/sec 의 인장속도로 상부칩의 다이쉬어 강도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0238] [표3] 패턴성과 접착성 평가결과

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
패턴형성성		◎	○	◎	○	x	◎	◎	◎	◎
다이쉬어 강도 (Kgf/chip)	25℃	4.5	9.1	6.3	8.3	20.5	18.1	16.5	18.2	17.2
	250℃	0.31	0.52	0.44	0.45	0.85	3.5	3.1	2.5	2.2

◎: 정확한 패턴이 형성된 경우/ ○: 패턴이 무딘 경우/ x: 패턴이 형성되지 않은 경우

[0239]

[0240] 표 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 예시에 따른 이중층 패턴형성용 접착필름을 이용한 실시예 1~3의 패턴 접착층 및 제 2 접착 조성물 및 제 1 접착 조성물을 순차적으로 도포하여 형성된 패턴 접착층은, 비교예들에 따른 접착층에 비해 우수한 패턴형성성 및 접착력을 발휘함을 알 수 있다.

[0241] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

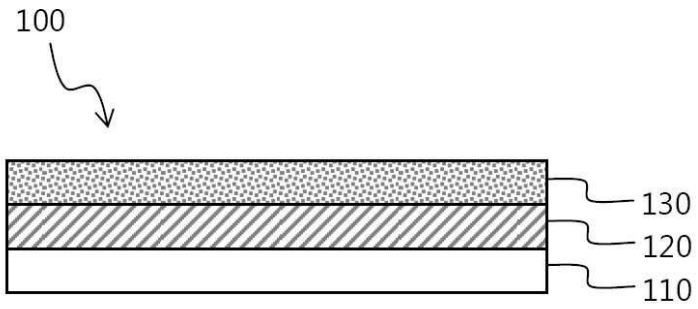
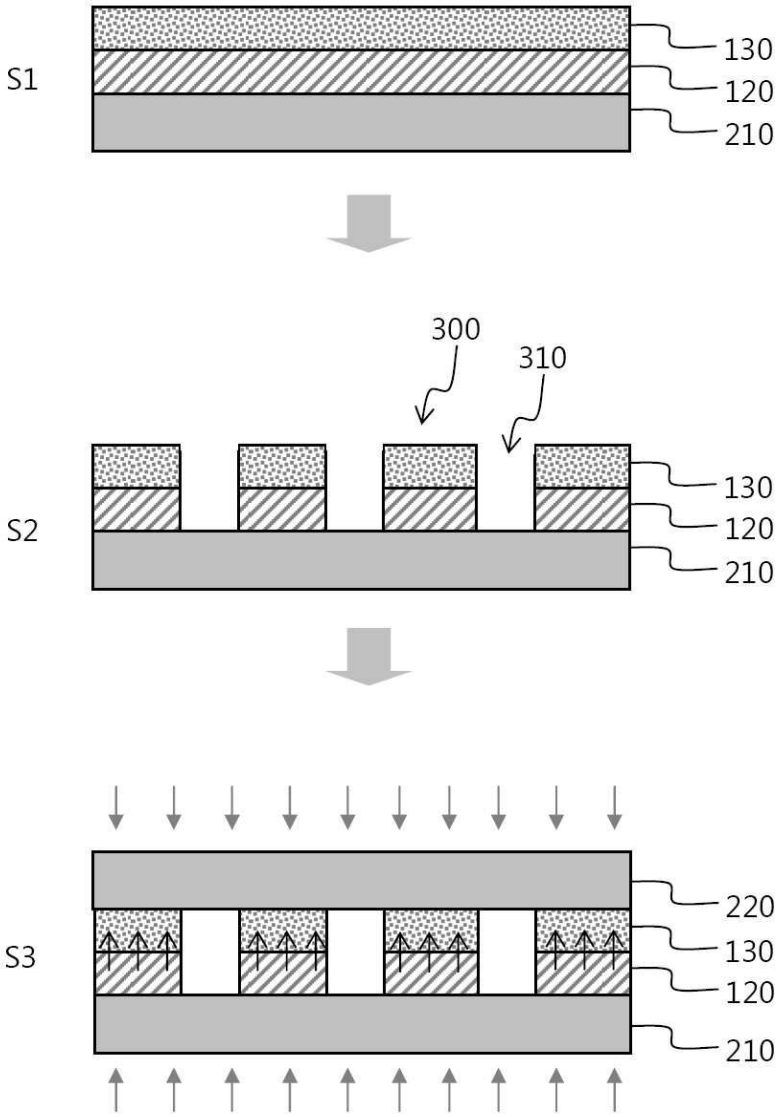
도면의 간단한 설명

[0242] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 이중층 패턴형성용 접착필름의 단면도이다;

[0243] 도 2는 본 발명의 또 다른 예에 따른 이중층 패턴 접착층의 형성 과정의 모식도이다;

도면

도면1



도면2