

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 4월 2일 (02.04.2015)

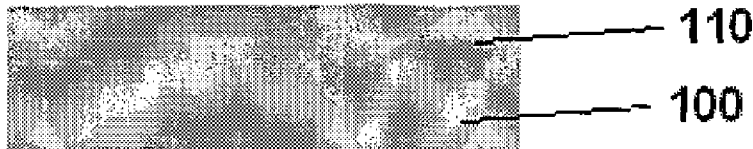


(10) 국제공개번호
WO 2015/046842 A1

- (51) 국제특허분류: **G03F 7/11** (2006.01) **G03F 7/26** (2006.01)
H05K 3/00 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/008791
 - (22) 국제출원일: 2014년 9월 22일 (22.09.2014)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2013-0113179 2013년 9월 24일 (24.09.2013) KR
 - (71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)**
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
 - (72) 발명자: **정민수 (JEONG, Min Su)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **경유진 (KYUNG, You Jin)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **최병주 (CHOI, Byung Ju)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **정우재 (JEONG, Woo Jae)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **최보윤 (CHOI, Bo Yun)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이광주 (LEE, Kwang Joo)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **구세진 (KU, Se Jin)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

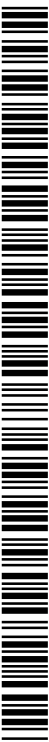
(54) Title: METHOD FOR PREPARING DRY FILM SOLDER RESIST, AND FILM LAMINATE USED THEREIN

(54) 발명의 명칭 : 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법과, 이에 사용되는 필름 적층체



(57) Abstract: The present invention relates to: a method for preparing a dry film solder resist capable of allowing a dry film solder resist, having surface micro protrusions, to be formed by a more simplified method; and a film laminate used therein. The method for preparing a dry film solder resist comprises the steps of: forming a predetermined photocurable and thermosetting resin composition on a transparent carrier film having surface micro protrusions with an average roughness (Ra) of 200 nm to 2 μm; forming a layered structure in which a substrate, the resin composition and the transparent carrier film are sequentially formed by layering the resin composition on the substrate; exposing the resin composition and stripping the transparent carrier film; and alkali developing the resin composition of an unexposed portion and thermally curing the same.

(57) 요약서: 본 발명은 보다 단순화된 방법으로 표면에 미세 요철을 갖는 드라이 필름 솔더 레지스트의 형성을 가능케 하는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법과, 이에 사용되는 필름 적층체에 관한 것이다. 상기 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법은 소정의 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을, 표면에 평균 조도(Ra)가 200nm 내지 2μm인 미세 요철이 형성된 투명 캐리어 필름 상에 형성하는 단계; 기판 상에 상기 수지 조성물을 적층하여 기판, 수지 조성물 및 투명 캐리어 필름이 순차 형성된 적층 구조를 형성하는 단계; 상기 수지 조성물에 노광하고, 투명 캐리어 필름을 박리하는 단계; 및 비노광부의 수지 조성물을 알칼리 현상하고, 열경화하는 단계를 포함한다.



WO 2015/046842 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법과, 이에 사용되는 필름 적층체

5 【기술분야】

본 발명은 보다 단순화된 방법으로 표면에 미세 요철을 갖는 드라이 필름 솔더 레지스트(DFSR: Dry Film Solder Resist; 이하, "DFSR")의 형성을 가능케 하는 DFSR의 제조 방법과, 이에 사용되는 필름 적층체에 관한 것이다

10 【배경기술】

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

솔더 레지스트에 대해서는, 일반적으로 현상성, 고해상성, 절연성, 납땀 내열성, 금 도금 내성 등의 특성이 요구된다. 또한, 이러한 솔더 레지스트를 반도체 패키지 기판 등에 적용할 경우, 공정 진행 과정에서 후속 재료 등과의 우수한 접착력을 확보하거나, EMC 몰드 등과의 이형성을 확보하는 등 공정의 용이성 확보를 위해, 필요에 따라 필름 타입 솔더 레지스트 상에 미세한 표면 요철을 형성하고 있다.

20 그런데, 이전에는 이러한 미세 표면 요철을 형성하기 위해, 광경화, 열경화 공정 등을 거쳐 필름 타입 솔더 레지스트, 예를 들어, DFSR을 형성한 후에, 플라즈마 처리 공정 등 별도의 표면 처리 공정을 진행하거나, DFSR을 형성하기 위한 조성물 자체를 변경하는 방법 등을 적용하였다. 그러나, 이러한 플라즈마 처리 공정 등 별도의 처리 공정을 부가하거나, 25 조성의 변경이 수반됨에 따라, 전체적인 공정의 복잡성 및 비경제성이 크게 야기되는 단점이 있었다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

이에 본 발명은 별도의 공정 부가나 조성 변경 없이, 보다 단순화된 방법으로 표면에 미세 요철을 갖는 DFSSR의 형성을 가능케 하는 DFSSR의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 또한, 상기 DFSSR의 제조 방법에서 중간체 등으로 사용되는 필름 적층체를 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명은 (a) 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 산변성 올리고머와, (b) 2개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머와, (c) 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더와, (d) 광개시제를 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을, 표면에 평균 조도(Ra)가 50nm 내지 5 μ m인 미세 요철이 형성된 투명 캐리어 필름 상에 형성하는 단계; 기판 상에 상기 수지 조성물을 적층하여 기판, 수지 조성물 및 투명 캐리어 필름이 순차 형성된 적층 구조를 형성하는 단계; 상기 수지 조성물에 노광하고, 투명 캐리어 필름을 박리하는 단계; 및 비노광부의 수지 조성물을 알칼리 현상하고, 열경화하는 단계를 포함하는 DFSSR의 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 또한, 표면에 평균 조도(Ra)가 50nm 내지 5 μ m인 미세 요철이 형성된 투명 캐리어 필름; 및 상기 필름 상에 형성된 (a) 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 산변성 올리고머와, (b) 2개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머와, (c) 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더와, (d) 광개시제를 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물층을 포함하고, 상기 수지 조성물층은 0.4g 및 160 $^{\circ}$ C의 조건 하에, 2 내지 5 분의 겔화 시간을 갖는 DFSSR 형성용 필름 적층체를 제공한다.

이하, 발명의 구현예에 따른 DFSSR의 제조 방법 및 이에 사용되는 DFSSR용 필름 적층체에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

발명의 일 구현예에 따르면, (a) 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 산변성 올리고머와, (b) 2개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머와, (c) 열경화 가능한 작용기를 갖는

열경화성 바인더와, (d) 광개시제를 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을, 표면에 평균 조도(Ra)가 50nm 내지 5 μ m인 미세 요철이 형성된 투명 캐리어 필름 상에 형성하는 단계; 기판 상에 상기 수지 조성물을 적층하여 기판, 수지 조성물 및 투명 캐리어 필름이 순차 형성된 적층 구조를 형성하는 단계; 상기 수지 조성물에 노광하고, 투명 캐리어 필름을 박리하는 단계; 및 비노광부의 수지 조성물을 알칼리 현상하고, 열경화하는 단계를 포함하는 DFSSR의 제조 방법이 제공된다.

이러한 제조 방법에서는, 일반적인 DFSSR 형성용 광경화성 및 열경화성 수지 조성물을 표면 미세 요철이 형성된 투명 캐리어 필름 상에 형성한 후, 이후의 DFSSR 제조 공정을 진행함에 따라, 상기 투명 캐리어 필름 상의 미세 요철이 DFSSR에 반영되어 최종적으로 미세 요철을 갖는 DFSSR을 양호하게 제조할 수 있다. 즉, 일 구현예의 제조 방법에서는, 플라즈마 처리 공정 등의 별도 공정의 부가나, DFSSR 형성용 조성물의 변경 없이도, 표면 미세 요철이 형성된 투명 캐리어 필름만을 사용하는 보다 단순화된 방법으로 표면에 미세 요철을 갖는 DFSSR을 형성할 수 있다.

따라서, 일 구현예에 따르면, 공정의 복잡성 또는 조성 변경에 따른 물성 저하 등의 기존 기술의 문제점을 해결하고, 매우 간단하게 표면 미세 요철을 갖는 DFSSR을 제조할 수 있고, 이를 반도체 패키지 기판 등에 적용하여 공정 진행 과정에서 후속 재료 등과의 우수한 접착력을 확보하거나, EMC 몰드 등과의 이형성을 확보하는 등 공정의 용이성을 확보할 수 있다.

한편, 이하에서는, 일 구현예의 제조 방법에 적용되는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 각 성분별로 보다 구체적으로 설명한 후, 이를 이용한 DFSSR의 제조 방법에 대해 설명하기로 한다.

25 산변성 올리고머

상기 일 구현예의 DFSSR 제조 방법에서는 기본적으로 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물이 사용된다. 이러한 수지 조성물은 주된 성분의 하나로서 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 산변성 올리고머를 포함한다. 이러한 산변성 올리고머는 광경화에 의해 수지 조성물의 다른 성분, 즉, 광중합성 모노머 및/또는 열경화성 바인더와

가고 결합을 형성해 DFSR의 형성을 가능케 하며, 카르복시기를 포함하여 수지 조성물이 알칼리 현상성을 나타내게 한다.

이러한 산변성 올리고머로는 카르복시기와 광경화 가능한 작용기, 예를 들어, 아크릴레이트기나 불포화 이중 결합을 갖는 경화 가능한 작용기를 분자 내에 갖는 올리고머로서, 이전부터 광경화성 수지 조성물에 사용 가능한 것으로 알려진 모든 성분을 별다른 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 이러한 산변성 올리고머의 주쇄는 노블락 에폭시 또는 폴리우레탄으로 될 수 있고, 이러한 주쇄에 카르복시기와 아크릴레이트기 등이 도입된 산변성 올리고머로서 사용할 수 있다. 상기 광경화 가능한 작용기는 적절하게는 아크릴레이트기로 될 수 있는데, 이때, 상기 산변성 올리고머는 카르복시기를 갖는 중합 가능한 모노머와, 아크릴레이트계 화합물 등을 포함한 모노머를 공중합한 올리고머 형태의 공중합체를 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 수지 조성물에 사용 가능한 산변성 올리고머의 구체적인 예로는 다음과 같은 성분들을 들 수 있다.

(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;

(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 팬던트로서 부가시킴으로서 얻어지는 카르복시기 함유 감광성 수지;

(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;

(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;

(5) 후술하는 바와 같은 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 다관능 에폭시 화합물 (g) 또는 다관능 에폭시 화합물의 히드록시기를 추가로 에피클로로하이드린으로 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;

(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;

(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, 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 카르복시기 함유 우레탄 수지;

(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 우레탄 수지;

5 (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;

10 (10) 상기 (7) 또는 (8)의 수지의 합성 중에 이소포론다이소시아네이트와 펜타에리트리톨트리아크릴레이트의 등몰 반응물 등의 분자 내에 1개의 이소시아네이트기와 1개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 가하고, 말단(메트)아크릴화한 카르복시기 함유 우레탄 수지;

15 (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;

(12) 비스에폭시 화합물과 비스페놀류와의 반응 생성물에 불포화 이중 결합을 도입하고, 계속해서 포화 또는 불포화 다염기산 무수물 (d)을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 함유 감광성 수지;

20 (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, 25 얻어진 반응 생성물에 포화 또는 불포화 다염기산 무수물 (d)을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 함유 감광성 수지;

30 상술한 성분들 중에서도, 상기 (7) 내지 (10)에서, 수지 합성에 이용되는 이소시아네이트기 함유 화합물이 벤젠환을 포함하지 않는 다이소시아네이트로 되는 경우와, 상기 (5) 및 (8) 에서, 수지 합성에 이용되는 다관능 및 2관능 에폭시 수지가 비스페놀 A 골격, 비스페놀 F

5 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.

그리고, 상술한 산변성 올리고머로는 상업적으로 입수 가능한 성분을 사용할 수도 있는데, 이러한 성분의 구체적인 예로는 일본화약사의 ZAR-2000, ZFR-1031, ZFR-1121 또는 ZFR-1122 등을 들 수 있다.

10 한편, 상술한 산변성 올리고머는 상기 광경화성 및 열경화성을 갖는 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
15 시 균일성이 떨어질 수 있다.

또, 산변성 올리고머의 산가는 약 40 내지 120 mgKOH/g, 혹은 약 50 내지 110 mgKOH/g, 혹은 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
20 있으므로, DFSR의 정상적 패턴 형성이 어려워질 수 있다.

광중합성 모노머

한편, 상기 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물은 광중합성 모노머를 포함한다. 이러한 광중합성 모노머는, 예를 들어, 2개 이상의 다관능 비닐기 등 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 화합물로 될 수
25 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 기관 상에 잔류하도록 할 수 있다.

이러한 광중합성 모노머로는, 실온에서 액상인 것을 사용할 수 있고,
30 이에 따라 상기 수지 조성물의 점도를 도포 방법에 맞게 조절하거나,

비노광부의 알칼리 현상성을 보다 향상시키는 역할도 함께 할 수 있다.

상기 광중합성 모노머로는, 분자 내에 2개 이상, 혹은 3개 이상, 혹은 3 내지 6개의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 화합물을 사용할 수 있고, 보다 구체적인 예로서,

5 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 또는 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 등의 히드록시기 함유 다관능 아크릴레이트계 화합물; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 또는 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트 등의 수용성 다관능 아크릴레이트계 화합물; 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트,

10 또는 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 등의 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 히드록시기 함유 다관능 아크릴레이트계 화합물의

15 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

20 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, ϵ -카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨의 아크릴레이트, 또는 카프로락톤 변성 히드록시피발산네오펜틸글리콜에스테르디아크릴레이트 등의 카프로락톤 변성의 아크릴레이트계 화합물, 및 상술한 아크릴레이트계 화합물에 대응하는 (메트)아크릴레이트계 화합물 등의 감광성 (메트)아크릴레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있고,

25 이들을 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

이들 중에서도, 상기 광중합성 모노머로는 1 분자 중에 2개 이상, 혹은 혹은 3개 이상, 혹은 3 내지 6개의 (메트)아크릴로일기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있으며, 특히

30 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.

상술한 광중합성 모노머의 함량은 상기 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.

광개시제

한편, 상기 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물은 광개시제를 포함한다. 이러한 광개시제는, 예를 들어, 수지 조성물의 노광부에서 라디칼 광경화를 개시하는 역할을 한다.

광개시제로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르 등의 벤조인과 그 알킬에테르류로 되는 벤조인계 화합물; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 4-(1-t-부틸디옥시-1-메틸에틸)아세토페논 등의 아세토페논계 화합물; 2-메틸안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논계 화합물; 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-다이소프로필티오크산톤, 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 벤조페논계 화합물 등의 물질을 사용할 수 있다.

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-부탄, N,N-디메틸아미노아세토페논(시판품으로서는 치바스페셜리티케미컬사(현, 치바제팬사) 제품의 이루가큐어(등록상표) 907, 이루가큐어 369, 이루가큐어 379 등) 등의 α-아미노아세토페논 화합물; 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 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
 아실포스핀옥사이드 화합물 역시 적절한 광개시제로서 언급될 수 있다.

5 그리고, 다른 적절한 광개시제로서는, 옥심에스테르 화합물을 들 수
 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. 시판품으로서는 치바스페셜리티케미컬사
 10 제품의 GGI-325, 이루가큐어 OXE01, 이루가큐어 OXE02, ADEKA사 제품 N-
 1919, 치바스페셜리티케미컬사의 Darocur TPO 등을 들 수 있다. 부가하여,
 비이미다졸계 화합물 또는 트리아진계 화합물 등도 적절한 광개시제로서
 사용될 수 있다.

광개시제의 함량은 상기 수지 조성물 전체 중량에 대하여 약 0.5
 15 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
 DFSSR의 신뢰성이 충분하지 않을 수 있다.

열경화성 바인더

20 상기 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물은 또한 열경화
 가능한 작용기, 예를 들어, 에폭시기, 옥세타닐기, 환상 에테르기 및 환상
 티오 에테르기 중에서 선택된 1종 이상을 갖는 열경화성 바인더를 포함한다.
 이러한 열경화성 바인더는 열경화에 의해 산변성 올리고머 등과 가교
 결합을 형성해 DFSSR의 내열성 또는 기계적 물성을 담보할 수 있다.

25 이러한 열경화성 바인더는 연화점이 약 70 내지 100℃로 될 수 있고,
 이를 통해 라미네이션시 요철을 줄일 수 있다. 연화점이 낮을 경우 DFSSR의
 끈적임(Tackiness)이 증가하고, 높을 경우 흐름성이 악화될 수 있다.

상기 열경화성 바인더로는, 분자 중에 2개 이상의 환상 에테르기
 및/또는 환상 티오에테르기(이하, 환상 (티오)에테르기라고 함)를 갖는 수지를
 30 사용할 수 있고, 또 2관능성의 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 기타

다이소시아네이트나 그의 2관능성 블록이소시아네이트도 사용할 수 있다.

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.

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

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.

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, 노블락형 에폭시 수지의 에폭시기의 산소 원자를 황 원자로 대체한 에피술피드 수지 등도 사용할 수 있다.

또한, 시판되고 있는 것으로서, 국도화학사의 YDCN-500-80P 등을 사용할 수 있다.

열경화성 바인더는 상기 산변성 올리고머의 카르복시기 1 당량에 대하여 0.8 내지 2.0 당량에 대응하는 함량으로 포함될 수 있다. 열경화성 바인더의 함량이 지나치게 작아지면, 경화 후 DFSR에 카르복시기가 남아 내열성, 내알칼리성, 전기 절연성 등이 저하될 수 있다. 반대로, 함량이 지나치게 커지면, 저분자량의 열경화성 바인더가 건조 도막에 잔존함으로써, 도막의 강도 등이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

상술한 각 성분 외에도, 상기 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물은 용제; 및 후술하는 열경화성 바인더 촉매(열경화 촉매), 필러, 안료 및 첨가제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수도 있다.

열경화성 바인더 촉매(열경화 촉매)

열경화성 바인더 촉매는 열경화성 바인더의 열경화를 촉진시키는 역할을 한다.

이러한 열경화성 바인더 촉매로서는, 예를 들면 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-(2-시아노에틸)-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸 유도체; 디시안디아미드, 벤질디메틸아민, 4-(디메틸아미노)-N,N-디메틸벤질아민, 4-메톡시-N,N-디메틸벤질아민, 4-메틸-N,N-디메틸벤질아민 등의 아민 화합물; 아디프산 디히드라지드, 세박산 디히드라지드 등의 히드라진 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면 시코쿠 가세이 고교사 제조의 2MZ-A, 2MZ-OK, 2PHZ, 2P4BHZ, 2P4MHZ(모두 이미다졸계 화합물의 상품명), 산아프로사 제조의 U-CAT3503N, UCAT3502T(모두

디메틸아민의 블록이소시아네이트 화합물의 상품명), DBU, DBN, U-CATSA102, U-CAT5002(모두 이환식 아미딘 화합물 및 그의 염) 등을 들 수 있다. 특히 이들에 한정되는 것이 아니고, 에폭시 수지나 옥세탄 화합물의 열경화 촉매, 또는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기와 카르복시기의 반응을 촉진하는 것일 수 있고, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 구아나민, 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, 바람직하게는 이들 밀착성 부여제로서도 기능하는 화합물을 상기 열경화성 바인더 촉매와 병용할 수 있다.

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

필러

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

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.

필러의 함량은 상술한 수지 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.

안료

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

안료로는 적색, 청색, 녹색, 황색, 흑색 안료 등을 사용할 수 있다. 청색 안료로는 프탈로시아닌 블루, 피그먼트 블루 15:1, 피그먼트 블루 15:2, 피그먼트 블루 15:3, 피그먼트 블루 15:4, 피그먼트 블루 15:6, 피그먼트

블루 60 등을 사용할 수 있다. 녹색 안료로는 피그먼트 그린 7, 피그먼트 그린 36, 솔벤트 그린 3, 솔벤트 그린 5, 솔벤트 그린 20, 솔벤트 그린 28 등을 사용할 수 있다. 황색 안료로는 안트라퀴논계, 이소인돌리논계, 축합 아조계, 벤즈이미다졸론계 등이 있으며, 예를 들어 피그먼트 옐로우 108, 피그먼트 옐로우 147, 피그먼트 옐로우 151, 피그먼트 옐로우 166, 피그먼트 옐로우 181, 피그먼트 옐로우 193 등을 사용할 수 있다.

안료의 함량은 상기 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.

첨가제

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.

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.

이중에서 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.

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

용제

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

용제로서는 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르,

5 다에틸렌글리콜모노에틸에테르, 다에틸렌글리콜모노메틸에테르,
 다에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르,
 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜다에틸에테르,
 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류(셀로솔브);

10 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트,
 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트,
 다에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트,
 다에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트,
 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트,
 15 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
 20 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 사용할 수 있다.

 용제의 함량은 상술한 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.

25 한편, 일 구현예의 제조 방법에서는, 상술한 광경화성 및 열경화성을
 갖는 수지 조성물을 이용하여 표면에 미세 요철을 갖는 DFSR을 형성한다.
 이하, 첨부한 도면을 참고로, 이러한 DFSR의 형성 과정을 각 단계별로
 설명하기로 한다. 도 1a 내지 1e는 발명의 일 구현예에 따른 제조 방법으로
 미세 요철을 갖는 DFSR을 형성하는 과정을 개략적으로 나타낸 공정
 30 순서도이다.

 먼저, 도 1a를 참고하면, 일 구현예의 제조 방법에서는, 상술한 각
 성분을 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물(110)을, 표면에
 평균 조도(Ra)가 약 50nm 내지 5 μ m, 혹은 약 200nm 내지 2 μ m, 혹은 약
 250nm 내지 1 μ m, 혹은 혹은 약 300nm 내지 500nm인 미세 요철이 형성된
 35 투명 캐리어 필름(100) 상에 형성한다. 이러한 미세 요철이 형성된 투명

캐리어 필름(100) 상에 상기 수지 조성물(110)을 형성함에 따라, 투명 캐리어 필름(100) 상의 미세 요철이 수지 조성물(110) 및 이로부터 형성된 DFSR 상에 반영되어 최종적으로 미세 요철을 갖는 DFSR을 제조할 수 있다.

이때, 상기 투명 캐리어 필름(100)은 이후의 공정에서 이를 통해 수지 조성물(110)에 자외선 등을 조사하여 노광 공정을 진행할 수 있도록, 우수한 투명성 및 광투과성과 낮은 헤이즈 특성을 나타낼 필요가 있다. 이를 위해, 상기 투명 캐리어 필름은 약 90% 이상, 혹은 약 92 내지 100%의 광투과율 및 약 5% 이하, 혹은 약 1 내지 4%의 헤이즈를 나타낼 수 있다. 다만, 투명 캐리어 필름(100)이 위 광투과율 및 헤이즈를 나타내는 것으로 한정 사용되어야 하는 것은 아니며, 경우에 따라서는, 약 65% 이상, 예를 들어, 약 65 내지 80%의 상대적으로 그리 높지 않은 광투과율을 나타내는 matt PET 등의 투명 캐리어 필름(100)을 사용할 수도 있다.

또한, 상기 투명 캐리어 필름(100)으로는 표면에 미세 요철이 형성된 것을 사용할 수 있는데, 이러한 미세 요철의 형성을 위해 소정의 투명 플라스틱 필름에 무기 필러를 주입할 수 있고, 이러한 무기 필러 등의 주입을 통해 미세 요철이 형성된 투명 플라스틱 필름을 다른 평평한 투명 플라스틱 필름과 합지하여 상기 투명 캐리어 필름(100)의 적절한 두께를 조절할 수 있다. 이러한 투명 캐리어 필름(100)으로는 상술한 방법을 통해 직접 미세 요철을 형성한 투명 플라스틱 필름을 사용하거나, 미세 요철이 형성된 상용화된 투명 플라스틱 필름을 상업적으로 입수하여 사용할 수도 있다.

이러한 투명 캐리어 필름(100) 상에는, 적절한 크기의 미세 요철을 갖는 DFSR의 양호한 형성이 가능하도록, 평균 조도(Ra)가 약 50nm 내지 5 μ m, 혹은 약 200nm 내지 2 μ m, 혹은 약 250nm 내지 1 μ m, 혹은 약 300nm 내지 500nm인 미세 요철이 형성될 수 있다. 만일, 상기 미세 요철의 평균 조도(Ra)가 지나치게 작을 경우, DFSR 표면 상에 원하는 성능을 갖는 적절한 크기의 미세 요철을 형성하지 못하게 될 수 있다. 반대로, 미세 요철의 평균 조도(Ra)가 지나치게 클 경우에는 이러한 투명 캐리어 필름(100) 상의 미세 요철에 의해 노광 공정에서 빛의 산란이 과도하게 발생하여 양호한 DFSR이 형성되지 못할 수 있다. 또한, DFSR 필름 자체의

헤이즈 확보에도 불리할 수 있고, 반도체 소자 등의 제조 과정에서 후속 재료와 접촉시 공극을 형성할 우려가 있어 문제점이 발생할 수 있다.

그리고, 상기 투명 캐리어 필름(100)은 이후의 노광 공정을 적절히 진행하고 광경화된 수지 조성물(110)로부터 용이하게 제거될 수 있으며
5 상술한 크기의 미세 요철이 표면에 적절히 형성 및 유지될 수 있도록 약 5 내지 30 μm , 혹은 약 12 내지 25 μm 의 두께를 가질 수 있다.

또, 상기 투명 캐리어 필름(100)으로는, 상술한 투명성, 미세 요철 크기 및 두께 등의 물성을 충족하는 플라스틱 필름을 사용할 수 있고, 예를 들어, 폴리에스테르계 필름 또는 폴리올레핀계 필름 등을 사용할 수 있다.
10 이의 보다 구체적인 예로는, matt 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름을 포함한 PET 필름 등의 폴리에스테르 필름이나, 폴리프로필렌 필름 등의 폴리올레핀계 필름을 들 수 있다.

한편, 상술한 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물(110)을 투명 캐리어 필름(100) 상에 형성함에 있어서는, 상기 수지 조성물(110)을 감광성
15 코팅 재료(Photosensitive Coating Materials)로서 콤팩트 코터, 블레이드 코터, 립 코터, 로드 코터, 스퀴즈 코터, 리버스 코터, 트랜스퍼 롤 코터, 그라비아 코터 또는 분무 코터 등으로 투명 캐리어 필름(100) 상에 도포할 수 있다.

이러한 방법으로 수지 조성물(110)을 도포하여 투명 캐리어 필름(100) 상에 도포한 후에는, 이러한 투명 캐리어 필름(100) 상의 수지
20 조성물(110)을 건조할 수 있다. 이러한 건조를 위해, 상기 수지 조성물(110)이 형성된 투명 캐리어 필름(100)을 약 50 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 온도, 혹은 약 60 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 온도, 혹은 약 70 내지 110 $^{\circ}\text{C}$ 온도의 오븐에 약 1 내지 30분, 혹은 약 3 내지 20분, 혹은 약 5 내지 15분간 통과시킬 수 있다. 이러한 건조 공정의 진행을 통해, 상기 투명 캐리어 필름(100) 상의
25 수지 조성물(110)은 어느 정도 상승된 점도를 갖는 반건조 상태로 될 수 있다. 이러한 반건조 상태의 수지 조성물(110)의 상승된 점도는 이의 겔화 시간으로 표현될 수 있다. 예를 들어, 상기 반건조 상태의 수지 조성물(110)은 0.4g 및 160 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건 하에, 약 2 내지 5 분, 혹은 약 2 분 30초 내지 4 분 30초의 겔화 시간을 가질 수 있다. 이때, 상기 겔화 시간은
30 겔 타임 측정기, 예를 들어, 대흥과학의 모델명 DH-15 등의 겔 타임 측정기

등으로 측정할 수 있으며, 이러한 측정기에서 측정 온도 160℃를 설정하고
 상기 수지 조성물(110)의 약 0.5g을 채취하여 측정기에 넣고 나무 막대 등의
 부도체로 천천히 저어주면서 육안 관찰하여 겔화되는 시간을 측정할 수
 있다. 이러한 방법으로 상기 겔화 시간을 3회 반복 측정하여 도출된 평균
 5 값으로 상기 겔화 시간의 측정 값을 정할 수 있다.

이렇게 수지 조성물(110)을 반건조 상태로 건조한 후, 후술하는 이형
 필름 등을 수지 조성물에 부착하여 이후의 DFSSR 형성 공정(상기 수지
 조성물의 기판 상의 형성 공정과, 노광 및 현상 공정 등)을 진행하기 위해
 이송할 수 있으며, 이러한 DFSSR 형성 공정 직전에 이형 필름 등을
 10 제거하여 이후의 공정을 진행할 수 있다. 만일, 상기 건조 후의 수지
 조성물의 점도 등이 지나치게 낮아지면, 이후의 공정 진행을 위한 이송에
 적합하지 않을 수 있고, 반대로 상기 건조 후의 수지 조성물의 점도 등이
 지나치게 높아지는 경우에는 이후의 공정 진행에 부적합할 수 있다.

한편, 상기 건조 공정 후에는, 상기 수지 조성물(110) 상에 이형
 15 필름(Release Film)을 형성할 수 있다. 이러한 이형 필름은 상기 수지
 조성물(110)을 투명 캐리어 기판(100) 상에 형성하는 공정과, 이후의 DFSSR
 형성 공정(상기 수지 조성물의 기판 상의 형성 공정과, 노광 및 현상 공정
 등) 사이에, 이송 또는 보관이 필요한 경우, 상기 수지 조성물(110)의 보호
 및 물성 유지 등을 위한 것으로서, 이후의 공정 진행 직전에 박리될 수 있다.

20 이러한 이형 필름으로는 폴리에틸렌(PE) 필름,
 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름,
 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 또는 표면 처리한 종이 등을 사용할
 수 있으며, 이형필름을 박리할 때 상기 수지 조성물(110)과 투명 캐리어
 필름(100)의 접착력보다 상기 수지 조성물(110)과 이형 필름의 접착력이
 25 낮은 것이 바람직하다.

상술한 바와 같이, 상기 수지 조성물(110)을 투명 캐리어 기판(100)
 상에 형성하는 공정과, 이후의 DFSSR 형성 공정 사이에, 이송 또는 보관이
 필요한 경우, 상기 수지 조성물(110)이 투명 캐리어 기판(100) 상에 형성된
 후 건조가 진행된 후의 필름 적층체가 DFSSR의 제조를 위한 중간체로서
 30 제공될 수 있다. 이러한 필름 적층체는 표면에 평균 조도(Ra)가 약 50nm

내지 5 μ m인 미세 요철이 형성된 투명 캐리어 필름; 및 상기 필름 상에 형성된 상술한 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물층, 즉, (a) 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 산변성 올리고머와, (b) 2개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머와, (c) 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더와, (d) 광개시제를 포함하는 조성물층을 포함할 수 있고, 상기 수지 조성물층은 0.4g 및 160 $^{\circ}$ C의 조건 하에, 약 2 내지 5 분의 겔화 시간을 가질 수 있다. 또한, 이러한 필름 적층체는, 상술한 바와 같이, 상기 수지 조성물층 상에 형성된 이형 필름을 더 포함할 수 있다.

10 한편, 상술한 바와 같이, 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물(110)을 미세 요철을 갖는 투명 캐리어 필름(100) 상에 형성한 후에는, 도 1b와 같이, 회로가 형성된 기판(120), 예를 들어, 반도체 소자의 패키지 기판 상에 상기 수지 조성물(110)을 적층하여 기판(120), 수지 조성물(110) 및 투명 캐리어 필름(100)이 순차 형성된 적층 구조를 형성할 수 있다. 15 상술한 이형 필름은 이러한 적층 구조의 형성 단계 직전에 상기 수지 조성물(110)로부터 박리될 수 있다. 이러한 적층 구조를 형성함에 있어서는, 상기 기판(120) 상에 수지 조성물(110)이 형성되도록, 상기 수지 조성물(110)이 형성된 투명 캐리어 필름(100)을 진공 라미네이터, 핫 롤 라미네이터 또는 진공 프레스 등을 이용하여 상기 기판(120) 상에 접합할 수 20 있다.

이어서, 도 1c에 도시된 바와 같이, 상기 투명 캐리어 기판(100)을 통해 상기 수지 조성물(110)에 노광하고, 투명 캐리어 필름(100)을 박리할 수 있다. 이때, 상기 노광 공정은 일정한 파장대를 갖는 자외선 등의 광을 조사함으로써 진행할 수 있고, 포토 마스크를 통해 선택적으로 노광하거나, 25 또는 레이저 다이렉트 노광기로 직접 패턴 노광할 수도 있다. 이러한 노광 공정은 표면에 미세 요철이 형성된 투명 캐리어 필름(110)을 통해 진행되므로, 노광 중에 미세 요철에 의한 빛의 산란이 발생하여 선택적 노광이 진행되기 용이치 않을 수 있다. 이를 고려하여, 상기 노광 공정은 기존에 알려진 DFSR 형성을 위한 노광 공정에서보다 증가된 노광량으로 30 진행될 수 있다. 다만, 이러한 노광량은 노광할 두께, 예를 들어, 상기 투명

캐리어 필름(100) 및 수지 조성물(110)의 두께와, 투명 캐리어 필름(110) 상의 미세 요철의 조도 등을 고려하여 당업자가 자명하게 결정할 수 있다. 상기 노광 공정은 이렇게 결정된 노광량으로 자외선을 조사하는 방법으로 진행될 수 있다. 이를 통해, 빛의 산란에 따른 영향을 줄이면서 노광 공정을 적절히 진행하여, 미세 요철이 형성된 DF SR을 양호하게 형성할 수 있다.

상술한 노광 공정을 진행하면, 예를 들어, 노광부에서는 수지 조성물(110) 중의 산변성 올리고머에 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. 따라서, 이러한 노광부의 수지 조성물(110)은 이후의 알칼리 현상 공정에 의해 제거되지 않는 상태로 될 수 있고, 또 상기 투명 캐리어 기판(100) 표면의 미세 요철이 반영된채 광경화가 진행되어, 노광부의 가교된 수지 조성물(110)은 투명 캐리어 기판(100)에 접촉하는 표면에 미세 요철을 갖는 형상으로 형성될 수 있다. 이에 비해, 비노광부의 수지 조성물(110)은 산변성 올리고머의 카르복시기가 그대로 유지되어, 알칼리 현상 가능한 상태로 될 수 있다.

상기 노광 공정을 진행한 후에는, 투명 캐리어 필름(100)을 박리할 수 있다. 이러한 투명 캐리어 필름(100)을 노광 전에 박리할 경우, 수지 조성물(110)과의 접착력 등으로 인해 박리 등이 잘 이루어지기 어렵고 이후의 공정 진행이 어려워질 수 있는 바, 이를 고려해 상기 투명 캐리어 필름(100)은 노광 후에 박리될 수 있다.

한편, 상기 노광 공정 및 투명 캐리어 필름의 박리를 진행한 후에는, 도 1d에 도시된 바와 같이, 알칼리 용액 등을 이용하여 비노광부의 수지 조성물(110)을 현상(Development)한다. 이러한 현상 공정을 진행하기 위한 알칼리 용액으로는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 인산나트륨, 규산나트륨, 암모니아, 또는 아민류 등의 알칼리 수용액을 사용할 수 있다. 이러한 현상에 의해, 비노광부의 산변성 올리고머 및 광중합성 모노머 등이 현상액에 녹아 제거될 수 있다. 그 결과, 노광부에 대응하는 기판 상의 원하는 부분에만 수지 조성물(110)을 잔류시켜 DF SR을 형성할 수 있고, 상술한 바와 같이, 이러한 노광부의 DF SR(수지 조성물;

110)은 투명 캐리어 필름(100) 표면의 미세 요철이 반영되어 그 표면에 미세 요철을 가질 수 있으므로, 플라즈마 처리 공정 등의 공정의 변경 또는 조성의 변경 없이도 보다 용이하게 미세 요철을 갖는 DFSR을 제조할 수 있게 된다.

5 상술한 현상 공정을 진행한 후에는, 도 1e에 도시된 바와 같이, 기판(120) 상의 수지 조성물(110)을 가열 경화시킴으로써(Post Cure), DFSR을 최종 형성할 수 있다. 가열 경화온도는 약 100°C 이상이 적당하다. 이러한 가열 경화에 의해, 상기 수지 조성물(110)에 포함된 열경화성 바인더의 열경화 가능한 작용기와, 산변성 올리고머의 카르복시기가 가교 결합되어 가교 구조를 이룰 수 있다. 또, 이러한 가열 경화까지 거친 결과, 10 표면에, 약 50nm 내지 5 μ m, 혹은 약 200nm 내지 2 μ m, 혹은 약 250nm 내지 1 μ m, 혹은 약 300nm 내지 500nm의 평균 조도(Ra)를 갖는 미세 요철이 형성된 DFSR이 최종 형성될 수 있다.

상술한 방법 등을 통해, DFSR 및 이를 포함하는 인쇄회로기판, 예를 들어, 반도체 소자의 패키지 기판이 제공될 수 있으며, 상기 DFSR은 소정의 15 미세 요철이 표면에 형성됨에 따라, 후속 공정 재료 등과 접촉 표면적이 증가하여 우수한 접착력을 나타낼 수 있다. 또, 상기 DFSR은 광경화 및 열경화를 거침에 따라, 상술한 산변성 올리고머; 광중합성 모노머; 및 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더의 경화물을 포함할 수 있다.

20 보다 구체적으로, 상기 경화물에서, 상기 산변성 올리고머의 카르복시기는 열경화에 의해, 열경화성 반응기의 열경화 가능한 작용기와 가교 결합될 수 있고, 상기 산변성 올리고머의 광경화 가능한 불포화 작용기는 광경화에 의해 광중합성 모노머에 포함된 불포화 작용기와 가교 결합되어 가교 구조를 이룰 수 있다. 또, 이미 상술한 바와 같이, 상기 25 DFSR의 표면에는 미세 요철이 형성될 수 있다.

이와 같이, 별도의 플라즈마 처리 등의 공정 추가 또는 변경이나, 조성의 변경 없이도, 보다 용이하고 단순화된 방법으로 표면에 미세 요철이 형성된 DFSR의 형성이 가능해 짐에 따라, 반도체 패키지 기판 등에 적용시 후속 공정 재료와의 우수한 접착력을 나타내는 DFSR의 제공이 가능해 30 지면서도, 공정 또는 조성 변경 등에 의한 DFSR의 물성 변경 또는 저하를

억제하여 우수한 물성을 발현 및 유지하는 DF SR의 제공이 가능해 진다.

부가하여, 상기 DF SR은 광경화에 참여하고 남은 소량의 광개시제를 경화물 내에 분산된 상태로 더 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

- 5 본 발명에 따르면, 플라즈마 처리 공정 등 공정 추가 또는 변경이나, 조성의 변경 없이도, 표면 미세 요철이 형성된 투명 캐리어 필름만을 사용하는 보다 단순화된 방법으로 표면에 미세 요철을 갖는 DF SR의 형성할 수 있다.

 이렇게 형성된 DF SR은 반도체 패키지 기판 등에 적용되었을 때, 10 미세 요철에 의해 후속 공정 재료와의 우수한 접착력을 나타내거나, EMC 몰드 등과의 우수한 이형성이 확보되어 공정의 용이성이 담보될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

 도 1a 내지 1e는 발명의 일 구현예에 따른 제조 방법으로 미세 요철을 갖는 DF SR을 형성하는 과정을 개략적으로 나타낸 공정 순서도이다.

- 15 도 2 및 3은 실시예 1 및 2에서 형성된 DF SR의 표면상태에 대한 FE-SEM 사진이다.

 도 4a 및 4b는 비교예 1에서 형성된 DF SR의 표면 조도를 산출하기 위해 OP (Optical profiler)로 측정된 2D 이미지 및 3D 이미지이다.

- 20 도 5a 및 5b는 실시예 1에서 형성된 DF SR의 표면 조도를 산출하기 위해 OP (Optical profiler)로 측정된 2D 이미지 및 3D 이미지이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

 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.

25

<실시예 >

실시예 1

(1) 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물의 제조

- 30 산변성 올리고머로서 일본화약의 ZFR-1122를 41.5 중량%, 광중합성 모노머로서 다관능 에폭시 아크릴레이트(일본화약의 DPEA-12) 10 중량%,

광개시제로서 Darocur TPO(치바스페셜리티케미컬사)를 3 중량%, 열경화성 바인더로 YDCN-500-80P(국도화학사) 16중량%, 열경화 촉매로서 2-페닐이미다졸을 1 중량%, 필러로서 B-30 (사카이 케미컬사)를 15중량%, 첨가제로서 BYK사의 BYK-333을 0.5 중량%, 용제로서 DMF를 13중량%를 사용하여 각 성분을 배합하고 교반한 후 3롤밀 장비로 필러를 분산시켜 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 제조하였다.

(2) 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조(미세 요철을 갖는 투명 캐리어 필름 사용)

상기 제조된 수지 조성물을 콤팩트 코터를 이용하여 투명 캐리어 필름으로 사용되는 PET에 도포하였다. 이때, 투명 캐리어 필름으로는, SKC사의 SD-15 제품을 사용하였는데, 이러한 투명 캐리어 필름 상에는 평균 조도가 약 344.67nm (Ra) 및 약 636 μ m (Rz)인 미세 요철이 형성되어 있었고, 두께는 약 20 μ m 이었다.

상기 수지 조성물을 투명 캐리어 필름 상에 도포한 후, 75 $^{\circ}$ C의 오븐을 8분간 통과시켜 건조시킨 다음, 이형 필름으로서 PE를 적층함으로써, 아래로부터 미세 요철을 갖는 투명 캐리어 필름, 감광성 필름, 이형 필름으로 구성되는 드라이 필름을 제조하였다. 이러한 드라이 필름에서, 건조 공정 진행 후의 상기 감광성 필름의 겔화 시간을 0.4g 및 160 $^{\circ}$ C의 조건 하에 측정하였으며, 그 측정 방법 및 측정 결과는 후술하는 시험예 4에 정리하여 나타내었다.

(3) 반도체 패키지 기판의 제조

상기 제조된 드라이 필름의 이형 필름을 벗긴 후, 회로가 형성된 기판 위에 감광성 필름층을 진공라미네이터(메이끼 세이사꾸쇼사 제조 MV LP-500)로 진공 적층한 다음, 365nm 파장대의 UV로 400 mJ/cm²로 노광한 후, PET 필름을 제거하였다. 이러한 결과물을 교반 중인 31 $^{\circ}$ C의 Na₂CO₃ 1%의 알칼리 용액에 60초간 담근 후, 현상하여 150 $^{\circ}$ C에서 1 시간 동안 가열 경화시킴으로써, 드라이 필름 솔더 레지스트(DFSR)를 포함하는 인쇄회로기판을 완성하였다.

한편, 상기 회로가 형성된 기판은 두께가 0.1mm, 동박 두께가 12 μ m인 LG화학의 동박적층판 LG-T-500GA를 가로 5cm, 세로 5cm의

기관으로 잘라, 화학적 에칭으로 동박 표면에 미세 조도를 형성한 것을 사용하였다.

실시예 2

5 (1) 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조

산변성 올리고머로서 일본화약의 ZFR-1122를 41.5 중량%, 광중합성 모노머로서 다관능 에폭시 아크릴레이트(일본화약의 DPEA-12) 10 중량%, 광개시제로서 Darocur TPO(치바스페셜리티케미컬사)를 3 중량%, 열경화성 바인더로 YDCN-500-80P(국도화학사) 16중량%, 열경화 촉매로서 2-
10 페닐이미다졸을 1 중량%, 필러로서 B-30 (사카이 케미컬사)를 15중량%, 첨가제로서 BYK사의 BYK-333을 0.5 중량%, 용제로서 DMF를 13중량%를 사용하여 각 성분을 배합하고 교반한 후 3롤밀 장비로 필러를 분산시켜 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 제조하였다.

15 (2) 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조(미세 요철을 갖는 투명 캐리어 필름 사용)

상기 제조된 수지 조성물을 콤팩트 코터를 이용하여 투명 캐리어 필름으로 사용되는 PET에 도포하였다. 이때, 투명 캐리어 필름으로는, Toray 사의 제품을 사용하였는데, 이러한 투명 캐리어 필름 상에는 평균 조도가 약 405nm (Ra) 및 약 11.67 μm (Rz)인 미세 요철이 형성되어 있었고, 두께는 약
20 23 μm 이었다.

상기 수지 조성물을 투명 캐리어 필름 상에 도포한 후, 75 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐을 8분간 통과시켜 건조시킨 다음, 이형 필름으로서 PE를 적층함으로써, 아래로부터 미세 요철을 갖는 투명 캐리어 필름, 감광성 필름, 이형 필름으로 구성되는 드라이 필름을 제조하였다. 이러한 드라이 필름에서,
25 건조 공정 진행 후의 상기 감광성 필름의 겔화 시간을 겔화 시간을 0.4g 및 160 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건 하에 측정하였으며, 그 측정 방법 및 측정 결과는 후술하는 시험에 4에 정리하여 나타내었다.

(3) 반도체 패키지 기관의 제조

상기 제조된 드라이 필름의 이형 필름을 벗긴 후, 회로가 형성된
30 기관 위에 감광성 필름층을 진공라미네이터(메이끼 세이사쿠쇼사 제조 MV

LP-500)로 진공 적층한 다음, 365nm 파장대의 UV로 400 mJ/cm²로 노광한 후, PET 필름을 제거하였다. 이러한 결과물을 교반 중인 31℃의 Na₂CO₃ 1%의 알칼리 용액에 60초간 담근 후, 현상하여 150℃에서 1 시간 동안 가열 경화시킴으로써, 드라이 필름 솔더 레지스트(DFSR)를 포함하는 인쇄회로기판을 완성하였다.

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

실시예 3

(1) 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조

산변성 올리고머로서 일본화학의 ZFR-1122를 41.5 중량%, 광중합성 모노머로서 다관능 에폭시 아크릴레이트(일본화학의 DPEA-12) 10 중량%, 광개시제로서 Darocur TPO(치바스페셜리티케미컬사)를 3 중량%, 열경화성 바인더로 YDCN-500-80P(국도화학사) 16중량%, 열경화 촉매로서 2-페닐이미다졸을 1 중량%, 필러로서 B-30 (사카이 케미컬사)를 15중량%, 첨가제로서 BYK사의 BYK-333을 0.5 중량%, 용제로서 DMF를 13중량%를 사용하여 각 성분을 배합하고 교반한 후 3롤밀 장비로 필러를 분산시켜 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 제조하였다.

(2) 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조(미세 요철을 갖는 투명 캐리어 필름 사용)

상기 제조된 수지 조성물을 콤팩트 코터를 이용하여 투명 캐리어 필름으로 사용되는 PET에 도포하였다. 이때, 투명 캐리어 필름으로는, Toray사의 제품을 사용하였는데, 이러한 투명 캐리어 필름 상에는 평균 조도가 약 500nm (Ra) 및 약 26.71 μ m (Rz)인 미세 요철이 형성되어 있었고, 두께는 약 19 μ m 이었다.

상기 수지 조성물을 투명 캐리어 필름 상에 도포한 후, 75℃의 오븐을 8분간 통과시켜 건조시킨 다음, 이형 필름으로서 PE를 적층함으로써, 아래로부터 미세 요철을 갖는 투명 캐리어 필름, 감광성 필름, 이형

필름으로 구성되는 드라이 필름을 제조하였다. 이러한 드라이 필름에서, 건조 공정 진행 후의 상기 감광성 필름의 겔화 시간을 겔화 시간을 0.4g 및 160°C의 조건 하에 측정하였으며, 그 측정 방법 및 측정 결과는 후술하는 시험예 4에 정리하여 나타내었다.

5 (3) 반도체 패키지 기판의 제조

상기 제조된 드라이 필름의 이형 필름을 벗긴 후, 회로가 형성된 기판 위에 감광성 필름층을 진공라미네이터(메이끼 세이사꾸쇼사 제조 MV LP-500)로 진공 적층한 다음, 365nm 파장대의 UV로 400 mJ/cm²로 노광한 후, PET 필름을 제거하였다. 이러한 결과물을 교반 중인 31°C의 Na₂CO₃ 10 1%의 알칼리 용액에 60초간 담근 후, 현상하여 150°C에서 1 시간 동안 가열 경화시킴으로써, 드라이 필름 솔더 레지스트(DFSR)를 포함하는 인쇄회로기판을 완성하였다.

한편, 상기 회로가 형성된 기판은 두께가 0.1mm, 동박 두께가 12 μ m인 LG화학의 동박적층판 LG-T-500GA를 가로 5cm, 세로 5cm의 15 기판으로 잘라, 화학적 에칭으로 동박 표면에 미세 조도를 형성한 것을 사용하였다.

<비교예>

비교예 1

20 (1) 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조

산변성 올리고머로서 일본화약의 ZFR-1122를 41.5 중량%, 광중합성 모노머로서 다관능 에폭시 아크릴레이트(일본화약의 DPEA-12) 10 중량%, 광개시체로서 Darocur TPO(치바스페셜리티케미컬사)를 3 중량%, 열경화성 바인더로 YDCN-500-80P(국도화학사) 16중량%, 열경화 촉매로서 2- 25 페닐이미다졸을 1 중량%, 필러로서 B-30 (사카이 케미컬사)를 15중량%, 첨가제로서 BYK사의 BYK-333을 0.5 중량%, 용제로서 DMF를 13중량%를 사용하여 각 성분을 배합하고 교반한 후 3롤밀 장비로 필러를 분산시켜 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을 제조하였다.

30 (2) 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조(미세 요철을 갖는 투명 캐리어 필름 사용)

상기 제조된 수지 조성물을 콤팩트 코터를 이용하여 투명 캐리어 필름으로 사용되는 PET에 도포하였다. 이때, 투명 캐리어 필름으로는, Teijin-Dupont 사의 G2 그레이드 제품을 사용하였는데, 이러한 투명 캐리어 필름 상에는 평균 조도가 약 47.83nm (Ra) 및 약 0.99 μ m (Rz)인 미세 요철이
5 형성되어 있었고, 두께는 약 23 μ m 이었다.

상기 수지 조성물을 투명 캐리어 필름 상에 도포한 후, 75 $^{\circ}$ C의 오븐을 8분간 통과시켜 건조시킨 다음, 이형 필름으로서 PE를 적층함으로써, 아래로부터 미세 요철을 갖는 투명 캐리어 필름, 감광성 필름, 이형 필름으로 구성되는 드라이 필름을 제조하였다. 이러한 드라이 필름에서,
10 건조 공정 진행 후의 상기 감광성 필름의 겔화 시간을 겔화 시간을 0.4g 및 160 $^{\circ}$ C의 조건 하에 측정하였으며, 그 측정 방법 및 측정 결과는 후술하는 실험예 4에 정리하여 나타내었다.

(3) 반도체 패키지 기판의 제조

상기 제조된 드라이 필름의 이형 필름을 벗긴 후, 회로가 형성된
15 기판 위에 감광성 필름층을 진공라미네이터(메이끼 세이사쿠쇼사 제조 MV LP-500)로 진공 적층한 다음, 365nm 파장대의 UV로 400 mJ/cm²로 노광한 후, PET 필름을 제거하였다. 이러한 결과물을 교반 중인 31 $^{\circ}$ C의 Na₂CO₃ 1%의 알칼리 용액에 60초간 담근 후, 현상하여 150 $^{\circ}$ C에서 1 시간 동안 가열 경화시킴으로써, 드라이 필름 솔더 레지스트(DFSR)를 포함하는
20 인쇄회로기판을 완성하였다.

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

<실험예: 인쇄회로 기판용 보호필름의 물성 평가>

실시에 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조한 인쇄회로 기판용 드라이 필름 솔더 레지스트에 대하여 아래방법과 같이 표면조도, 현상성 및 내열 신뢰성을 평가하여 다.

30 실험예 1: 평균 조도(Ra)

실시에 1 내지 1 및 비교예 1에서 얻어진 DFSSR 의 이형 필름을 벗기고 동박 적층판 위에 위치시킨 후에, 진공 라미네이터로 20초간 진공 처리하고, 40 초간 65°C의 온도, 0.7Mpa의 압력으로 라미네이션(lamination)하였다.

5 그리고, 라미네이션된 DFSSR 위에 네가티브 방식으로 그려진 퀴츠(quartz) 포토마스크를 놓고 400mJ/cm²의 UV(i band)로 노광한 후, 캐리어 필름으로 사용되는 PET 필름을 제거하고, 30°C의 Na₂CO₃ 1%의 알칼리 용액에 60초간 현상한 후 수세하여 건조시켰다.

건조시킨 샘플을 FE-SEM (Hitachi S-4800) 을 이용하여 표면상태를 10 관찰하였고, 실시예 1과 비교예 1의 경우 평균 조도의 차이점을 정확히 측정하기 위해 OP (Optical profiler)를 이용하여 평균 조도 값 Ra의 값을 비교하여 측정하였다. 실시예 1, 2의 표면상태에 대한 FE-SEM 사진은 도 2 및 3 에 도시된 바와 같으며, 실시예 1 및 비교예 1에 대해 OP를 이용해 15 측정된 이미지는 각각 도 4a (비교예 1의 2D-이미지), 도 4b(비교예 1의 3D-이미지), 도 5a(실시예 1의 2D-이미지) 및 도 5b(실시예 1의 3D-이미지)에 도시된 바와 같았다. 그리고, 상기 실시예 1 및 2에서 측정된 Ra값은 하기 표 1 및 2에 정리된 바와 같았다.

[표 1] 실험예 1 에서 비교예 1의 Ra 측정결과

		비교예 1
조도	Ra (nm)	58.28
	Rz(μm)	0.99

20

[표 2] 실험예 1 에서 실시예 1 의 Ra 측정결과

		실시예 1
조도	Ra (nm)	264.51
	Rz(μm)	3.08

상기 표 2, 도 5a 및 5b를 참고하면, 실시예의 DFSSR은 표면에 일정 수준의 평균 조도(Ra)를 갖는 미세한 요철이 형성된 것으로 확인되었다.

이에 따라, 후속 재료와의 접착성 향상 등을 위해, 적절하게 적용 가능한 것으로 확인되었다.

이에 비해, 표 1, 도 4a 및 4b를 참고하면, 비교예 1의 DFSR은 평균 조도(Ra)가 실시예에 비해 매우 작은 수준에 불과하여, 미세 요철의 형성에 따른 작용, 효과를 제대로 거둘 수 없는 것으로 확인되었다.

실험예 2: 현상성 평가

실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 얻어진 DFSR 의 이형 필름을 벗기고 동박 적층판 위에 위치시킨 후에, 진공 라미네이터로 20초간 진공 처리하고, 40 초간 65℃의 온도, 0.7Mpa의 압력으로 라미네이션(lamination)하였다.

그리고, 라미네이션된 DFSR 위에 네가티브 방식으로 그려진 퀴츠(quartz) 포토마스크를 놓고 400mJ/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.

이러한 현상성 평가 기준 및 결과는 하기 표 3에 정리된 바와 같았다.

실험예 3: 내열 신뢰성 측정 방법

인쇄기판용 보호필름을 CCL에 lamination하여 광경화, 열경화 및 후광경화를 거쳐 완성한 후 150mm*130mm 로 잘랐다. 납조 (전기적으로 가열되고 온도 조절이 가능하며 테스트를 위해 최소 2.25kg 이상의 납이 들어 있는 전기로)에 288℃의 온도를 setting 하고 테스트 시편을 납조 위에 film이 있는 면이 위로 가게 띄웠다. 테스트 시편이 외관적으로 필름의 박리나 변형이 있는지 검사하였다.

이러한 내열 신뢰성 평가 기준 및 결과는 하기 표 3에 정리된 바와 같았다.

[표 3] 실시예 2 및 3의 측정결과

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

1. 내열 신뢰성의 평가 기준
 (1) OK : 288℃, solder floating 에서 안 터짐
 (2) NG : 288℃, solder floating 에서 터짐

2. 현상성
 Fe-SEM을 관찰하여, mask 사이즈 대비 현상된 홀의 크기가 80% 이상인 경우 OK로 평가; 상기 홀의 크기가 80% 미만인 경우, NG로 평가

상기 표 3을 참고하면, 실시예의 DFSR은 표면에 미세한 요철이 형성되어 있으면서도, 미세 요철이 거의 형성되지 않은 비교예에 준하는 우수한 내열 신뢰성 및 현상성을 나타냄이 확인되었다. 따라서, 실시예의 DFSR은 우수한 접착력을 나타낼 수 있으면서도 DFSR로서의 우수한 물성을 나타낼 수 있다.

실험예 4: 겔화 시간 측정 방법

상술한 각 실시예에서 건조 단계를 진행한 후에, 각 수지 조성물에 대한 겔화 시간을 다음의 방법으로 측정하였다.

상기 겔화 시간의 측정을 위한 시험 기기로는 대흥과학의 모델명 DH-15의 겔 타임 측정기를 사용하였으며, 이러한 측정기에서 측정 온도 160℃를 설정하고 상기 수지 조성물의 약 0.5g을 채취하여 측정기에 넣고 나무 막대를 사용하여 상기 수지 조성물을 초당 2회 정도로 천천히 저어주면서 교반하였다. 이러한 교반과 함께 육안 관찰하여 겔화되는 시간을 측정하였다. 이러한 방법으로 상기 겔화 시간을 3회 반복 측정하여 도출된 평균 값으로 상기 겔화 시간의 측정 값을 정하였다. 이러한 겔화 시간의

측정 결과를 하기 표 4에 정리하여 나타내었다.

[표 4] 겔화 시간 측정결과(단위: 초)

	측정 결과(1회/2회/3회)	평균
실시예 1	169/171/170	170
실시예 2	173/178/173	173.3
실시예 3	158/165/167	163.3

5. 상기 시험 결과를 통해, 실시예 1 내지 3의 조성물은 건조 공정 후에 상기 겔화 시간으로 정의되는 적절한 점도를 가질 수 있음을 확인하였고, 이후의 공정을 진행하여 미세 요철을 갖는 DFSSR의 적절한 제조가 가능하게 됨을 확인하였다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

(a) 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 산변성 올리고머와, (b) 2개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머와, (c) 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더와, (d) 광개시제를 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물을, 표면에 평균 조도(Ra)가 50nm 내지 5 μ m인 미세 요철이 형성된 투명 캐리어 필름 상에 형성하는 단계;

기판 상에 상기 수지 조성물을 적층하여 기판, 수지 조성물 및 투명 캐리어 필름이 순차 형성된 적층 구조를 형성하는 단계;

상기 수지 조성물에 노광하고, 투명 캐리어 필름을 박리하는 단계; 및 비노광부의 수지 조성물을 알칼리 현상하고, 열경화하는 단계를 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

15 【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 적층 구조의 형성 단계 전에, 상기 투명 캐리어 필름 상의 수지 조성물을 건조하는 단계를 더 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

20 【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 건조 단계 후에, 상기 투명 캐리어 필름 상의 수지 조성물은 0.4g 및 160 $^{\circ}$ C의 조건 하에, 2 내지 5 분의 겔화 시간을 갖는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

25 【청구항 4】

제 2 항에 있어서, 상기 건조 단계와, 적층 구조의 형성 단계 사이에, 상기 수지 조성물 상에 이형 필름을 형성하는 단계를 더 포함하고, 상기 이형 필름은 상기 적층 구조의 형성 단계 직전에 박리되는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

30

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 투명 캐리어 필름은 90% 이상의 광투과율 및 5% 이하의 헤이즈를 갖는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

5 【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 투명 캐리어 필름은 5 내지 30 μ m의 두께를 갖는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

【청구항 7】

0 제 1 항에 있어서, 상기 투명 캐리어 필름은 폴리에스테르계 필름 또는 폴리올레핀계 필름을 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

【청구항 8】

5 제 4 항에 있어서, 상기 이형 필름은 폴리에틸렌(PE) 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 또는 표면 처리한 종이인 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

10 【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 산변성 올리고머의 광경화 가능한 불포화 작용기는 아크릴레이트기인 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

【청구항 10】

5 제 1 항에 있어서, 상기 (a) 산변성 올리고머는 카르복시기를 갖는 중합 가능한 모노머와, 아크릴레이트계 화합물을 포함한 모노머의 공중합체를 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

【청구항 11】

0 제 1 항에 있어서, 상기 수지 조성물은 이의 전체 중량을 기준으로

15 내지 75 중량%의 (a) 산변성 올리고머를 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

【청구항 12】

5 제 1 항에 있어서, 상기 (b) 광중합성 모노머는 분자 내에 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 다관능 (메트)아크릴레이트계 화합물을 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

【청구항 13】

10 제 1 항에 있어서, 상기 수지 조성물은 이의 전체 중량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 (b) 광중합성 모노머를 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

【청구항 14】

15 제 1 항에 있어서, 상기 수지 조성물은 이의 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%의 (d) 광개시제를 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

【청구항 15】

20 제 1 항에 있어서, 상기 (c) 열경화 가능한 작용기는 에폭시기, 옥세타닐기, 환상 에테르기 및 환상 티오 에테르기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

【청구항 16】

25 제 1 항에 있어서, 상기 열경화성 바인더는 상기 산변성 올리고머의 카르복시기 1 당량에 대하여 0.8 내지 2.0 당량에 대응하는 함량으로 상기 수지 조성물에 포함되는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

【청구항 17】

30 제 1 항에 있어서, 상기 수지 조성물은 용제; 및 열경화성 바인더

촉매, 필러, 안료 및 첨가제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트의 제조 방법.

【청구항 18】

5 표면에 평균 조도(Ra)가 50nm 내지 5 μ m인 미세 요철이 형성된 투명 캐리어 필름; 및

 상기 필름 상에 형성된 (a) 카르복시기(-COOH)와, 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 산변성 올리고머와, (b) 2개 이상의 광경화 가능한 불포화 작용기를 갖는 광중합성 모노머와, (c) 열경화 가능한 작용기를 갖는 열경화성 바인더와, (d) 광개시제를 포함하는 광경화성 및 열경화성을 갖는 수지 조성물층을 포함하고,

10

 상기 수지 조성물층은 0.4g 및 160 $^{\circ}$ C의 조건 하에, 2 내지 5 분의 겔화 시간을 갖는 드라이 필름 솔더 레지스트 형성용 필름 적층체.

15 **【청구항 19】**

 제 18 항에 있어서, 상기 수지 조성물층 상에 형성된 이형 필름을 더 포함하는 드라이 필름 솔더 레지스트 형성용 필름 적층체.

【청구항 20】

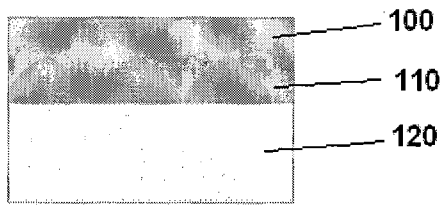
20 제 18 항에 있어서, 반도체 소자의 패키지 기판의 제조 공정에서 드라이 필름 솔더 레지스트를 형성하기 위해 사용되는 드라이 필름 솔더 레지스트 형성용 필름 적층체.

【도면】

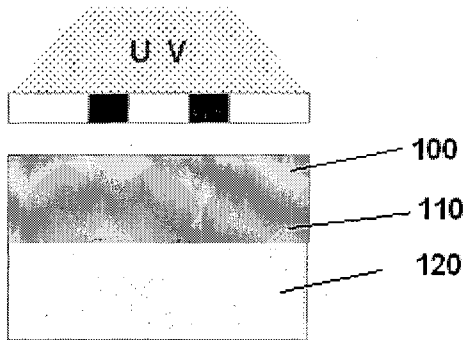
【도 1a】



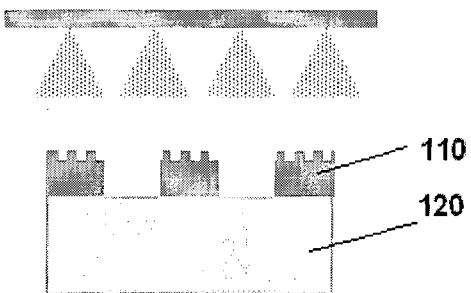
【도 1b】



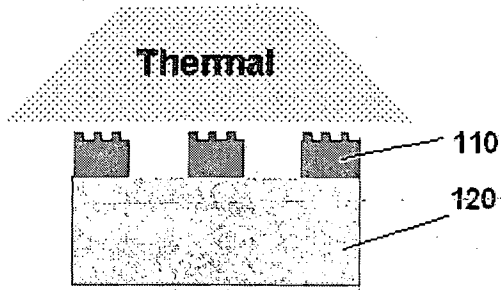
【도 1c】



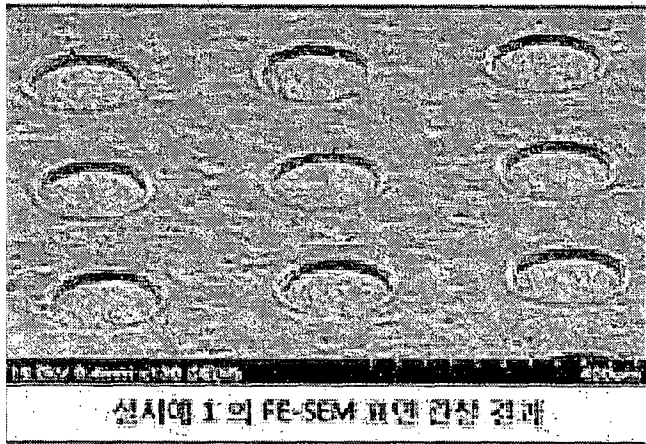
【도 1d】



【도 1e】



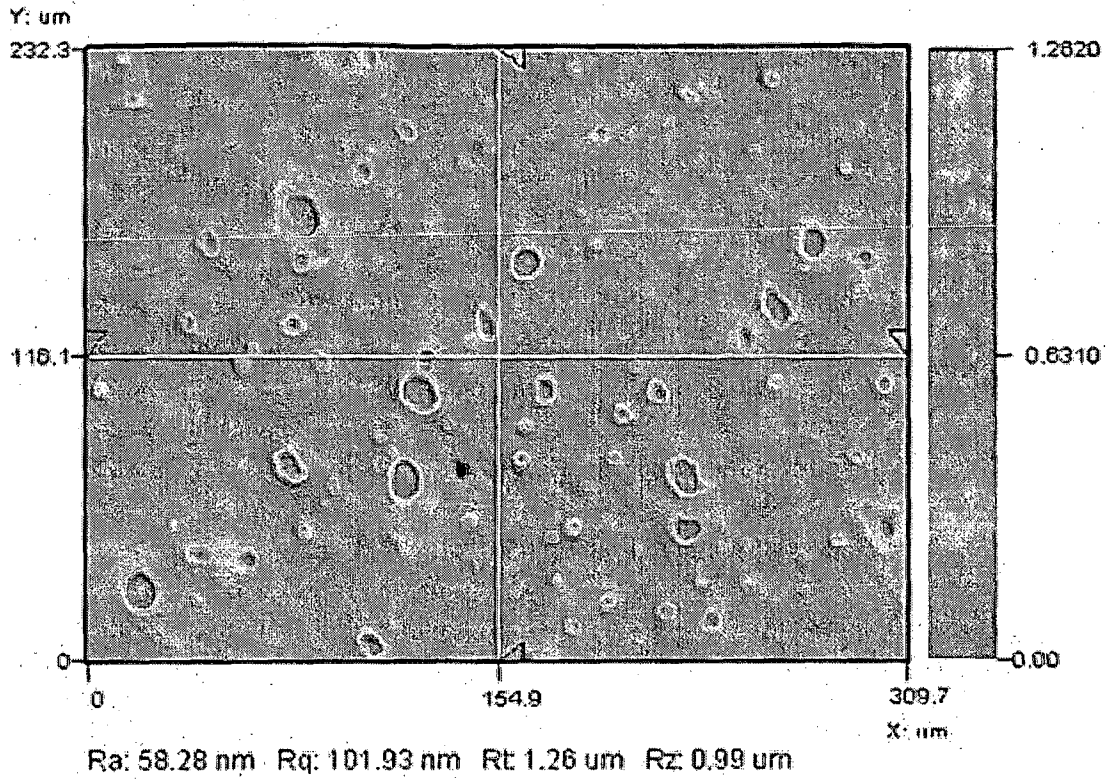
【도 2】



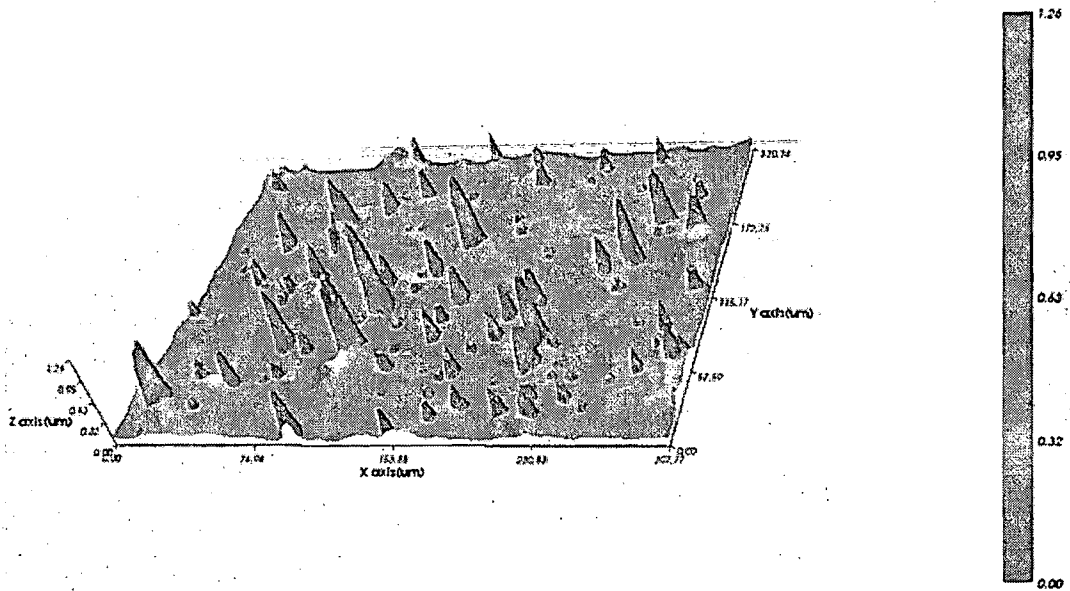
【도 3】



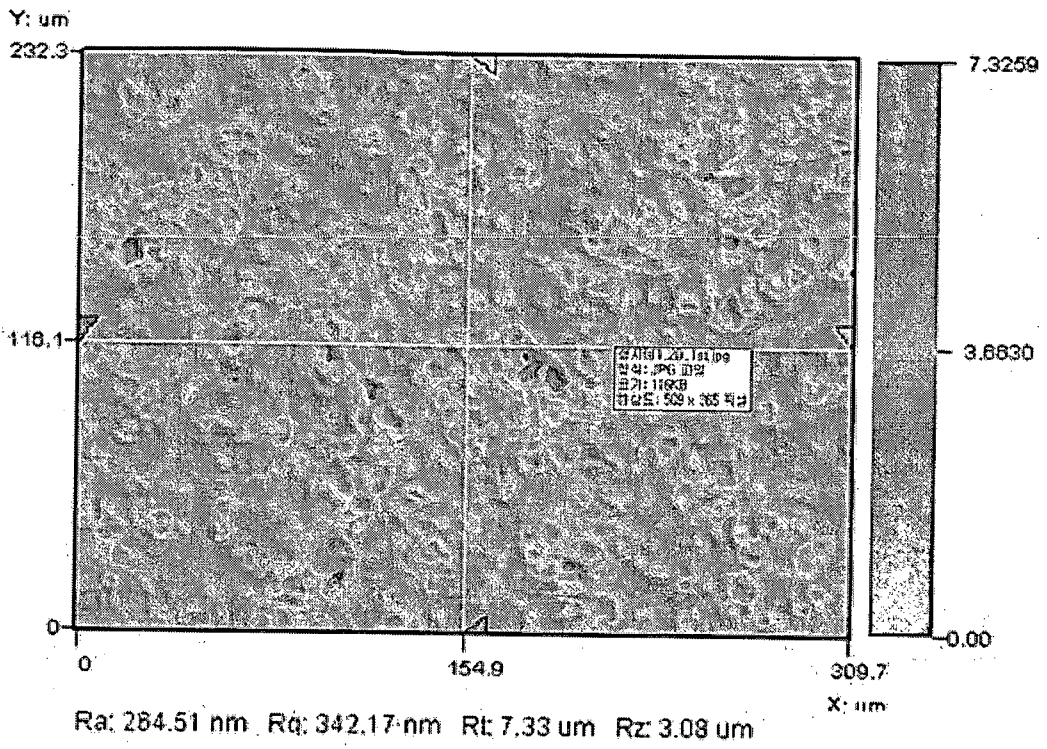
【도 4a】



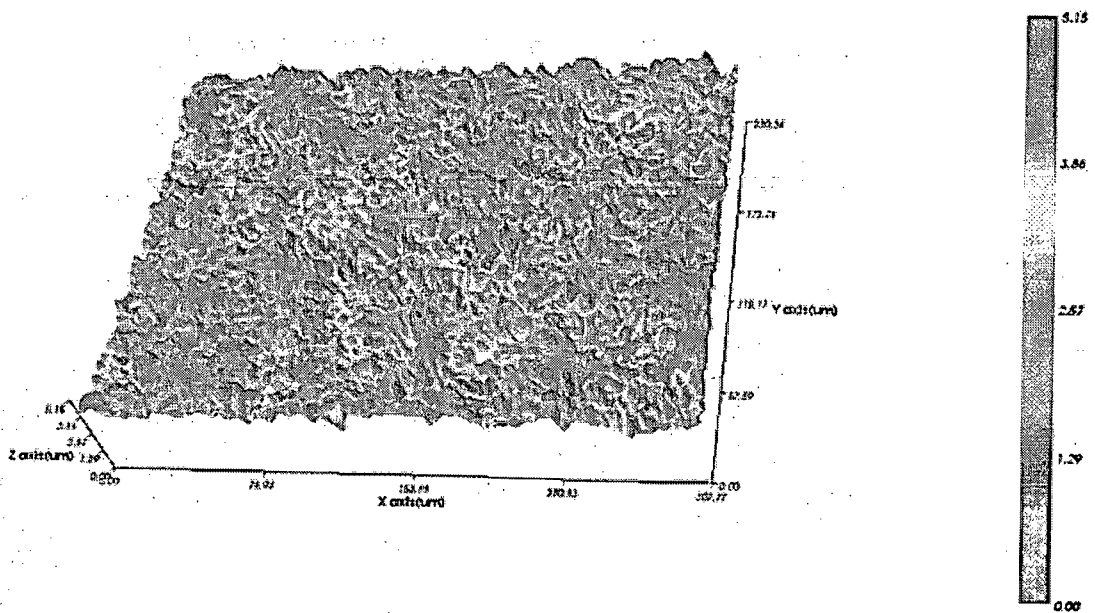
【도 4b】



【도 5a】



【도 5b】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/11(2006.01)i, H05K 3/00(2006.01)i, G03F 7/26(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F 7/11; G03F 7/028; C08L 69/00; G03F 7/004; G03F 7/027; C08L 101/08; C08L 101/02; H05K 3/00; G03F 7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: solder resist(DFSR), surface roughness(Surface roughness), film(carrier film)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0095683 A (LG CHEM, LTD.) 28 August 2013 See abstract and paragraphs [134] to [137]	1-20
A	KR 10-2011-0106237 A (LG CHEM, LTD.) 28 September 2011 See abstract and paragraphs [103] to [113]	1-20
PX	KR 10-2014-0018117 A (LG CHEM, LTD.) 12 February 2014 See claims 1 to 20 and paragraphs [92] to [104]	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

12 DECEMBER 2014 (12.12.2014)

Date of mailing of the international search report

12 DECEMBER 2014 (12.12.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/008791

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0095683 A	28/08/2013	KR 10-1296851 B1	14/08/2013
		KR 10-1331573 B1	20/11/2013
		KR 10-1360968 B1	11/02/2014
		TW201348872 A	01/12/2013
		US 2014-0221519 A1	07/08/2014
		WO 2013-125854 A1	29/08/2013
KR 10-2011-0106237 A	28/09/2011	CN102804066 A	28/11/2012
		JP 2013-522687A	13/06/2013
		US 2011-0269866 A1	03/11/2011
		US 8349538 B2	08/01/2013
		WO 2011-118939 A2	29/09/2011
		WO 2011-118939 A3	05/01/2012
KR 10-2014-0018117 A	12/02/2014	WO 2014-021590 A1	06/02/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
G03F 7/11(2006.01)i, H05K 3/00(2006.01)i, G03F 7/26(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
G03F 7/11; G03F 7/028; C08L 69/00; G03F 7/004; G03F 7/027; C08L 101/08; C08L 101/02; H05K 3/00; G03F 7/26

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:솔더 레지스트(DFSR), 표면 조도(Surface roughness), 필름(carrier film)

C. 관련 문헌

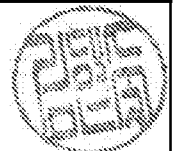
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0095683 A (주식회사 엘지화학) 2013.08.28 요약 및 단락 [134] 내지 [137] 참조	1-20
A	KR 10-2011-0106237 A (주식회사 엘지화학) 2011.09.28 요약 및 단락 [103] 내지 [113] 참조	1-20
PX	KR 10-2014-0018117 A (주식회사 엘지화학) 2014.02.12 청구항 1 내지 20 및 단락 [92] 내지 [104] 참조	1-20

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2014년 12월 12일 (12.12.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 12월 12일 (12.12.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김현숙 전화번호 +82-42-481-5436
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0095683 A	2013/08/28	KR 10-1296851 B1	2013/08/14
		KR 10-1331573 B1	2013/11/20
		KR 10-1360968 B1	2014/02/11
		TW201348872 A	2013/12/01
		US 2014-0221519 A1	2014/08/07
		WO 2013-125854 A1	2013/08/29
KR 10-2011-0106237 A	2011/09/28	CN102804066 A	2012/11/28
		JP 2013-522687A	2013/06/13
		US 2011-0269866 A1	2011/11/03
		US 8349538 B2	2013/01/08
		WO 2011-118939 A2	2011/09/29
		WO 2011-118939 A3	2012/01/05
KR 10-2014-0018117 A	2014/02/12	WO 2014-021590 A1	2014/02/06