(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 12 월 26 일 (26.12.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/245246 A1

(51) 국제특허분류:
C09J 183/06 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/007282

(22) 국제출원일: 2019 년 6 월 17 일 (17.06.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0071077 2018 년 6 월 20 일 (20.06.2018) KR
10-2019-0070664 2019 년 6 월 14 일 (14.06.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 장미 (**JANG, Mi**); 305-806 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김세라 (**KIM, Sera**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한지호 (**HAN, Ji Ho**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이광주 (**LEE, Kwang Joo**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 연보라 (**YEON, Bora**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 서광수 (**SEO, Kwang Su**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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 제21조(3))

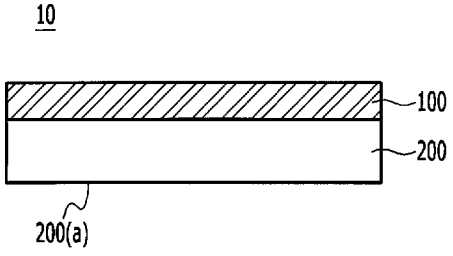
(54) **Title:** ADHESIVE COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 점착제 조성물

(57) **Abstract:** The present invention provides an adhesive composition capable of exhibiting excellent adhesive strength, causing no bubbling and peeling even after high-temperature processes, and being easily separated through photo-curing in a delaminating step.

(57) 요약서: 본 발명에서는, 우수한 접착력을 나타내면서도, 고온 공정 후에도 기포 및 들뜸이 발생하지 않고, 박리 단계에서 광 경화에 의해 용이하게 분리될 수 있는 점착제 조성물이 제공된다.

【도 1a】



WO 2019/245246 A1

【발명의 명칭】

점착제 조성물

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2018년 6월 20일자 한국 특허 출원 제 10-2018-0071077호 및 2019년 6월 14일자 한국 특허 출원 제 10-2019-0070664호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 점착제 조성물에 관한 것이다.

【배경기술】

최근 전자기기의 소형화, 박형화, 대용량화 추세가 확대되고 이에 따른 반도체 패키지의 고밀도화, 고집적화에 대한 필요성이 급격히 커지고 있다. 이를 반영하여, 반도체 칩의 크기가 점점 커지고, 동시에 칩의 두께는 얇아지고 있다.

박형의 반도체 칩은 제조 공정 중 핸들링이 어려운 문제가 있으며, 이에, 점착 시트 등을 사용하여 임시적으로 박형의 반도체 칩을 고정하고, 임시 고정된 상태에서 이를 가공, 처리 및 이송하는 공정을 진행하는 방법이 적용되고 있다.

이와 같은 점착 시트는 우수한 접착력을 나타내면서도, 일련의 공정이 완료된 후 고정된 박형의 반도체 칩을 분리하는 공정에 있어서, 반도체 칩에 손상을 주지 않는 동시에 표면에 잔사물 등이 남지 않도록 하는 박리성을 가져야 한다. 또 반도체의 제조 공정 중 다수의 공정이 고온의 조건 하에서 수행되기 때문에, 공정 중 열분해 등에 의해 점착력이 저하되지 않도록 높은 내열성이 요구되고 있다. 특히 반도체 공정에서는 200℃ 이상의 초고온 공정이 수행되는데, 내열성이 낮을 경우 임시 점착 시트와 박형 기판 사이에 기포 발생 및 들뜸 현상 등으로 인한 외관 불량의 문제가 발생하였다.

한편 최근 임시 점착 소재로서 자외선 조사에 의해 점착력이 저하되는 자외선 경화형 점착제가 사용되고 있다. 그런데, 이 같은 자외선 경화형 점착제의 경우, 점착제 내의 광개시제 등의 첨가제가 고온의

공정에서 열분해 되거나 또는 첨가제의 이동 현상으로 인해, 박리 단계에서의 점착력 저하가 불충분한 문제가 있었다.

이에, 임시고정용 점착 시트로서 고온 공정 후에도 외관에 기포 및 들뜸 현상이 발생하지 않고, 또 용이하게 분리가능한 점착 소재의 개발이 요구된다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 우수한 접착력을 나타내면서도, 고온 공정 후에도 기포 및 들뜸이 발생하지 않고, 박리 단계에서 광 경화에 의해 용이하게 분리될 수 있는 점착제 조성물을 제공하기 위한 것이다.

【기술적 해결방법】

본 발명에 따르면,

(a) 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지를 포함하는 바인더 수지;

(b) 광개시제; 및

(c) 다관능성 가교제;를 포함하고,

상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지는, 실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 제1 반복단위와, 히드록시기, 카르복시기 및 질소 함유 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 포함하는 가교성 단량체 유래 제2 반복단위를 포함하며,

상기 제2 반복단위 전체 중량에 대하여, 20 내지 95 중량%의 제2 반복단위는 측쇄에 광반응성 작용기를 포함하는, 점착제 조성물을 제공한다.

이하, 발명의 구현 예들에 따른 점착제 조성물, 이를 이용한 임시고정용 점착시트 및 그 제조방법에 대해 상세히 설명하기로 한다.

그에 앞서, 본 명세서에서 명시적인 언급이 없는 한, 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다.

본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의

의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.

본 명세서에서 사용되는 '포함'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

그리고, 본 명세서에서 '제 1' 및 '제 2'와 같이 서수를 포함하는 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로 사용되며, 상기 서수에 의해 한정되지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위 내에서 제 1 구성요소는 제 2 구성요소로도 명명될 수 있고, 유사하게 제 2 구성요소는 제 1 구성요소로 명명될 수 있다.

본 발명자들의 계속적인 연구 결과, 반도체의 제조 공정에 사용되는 임시고정용 점착시트 등에 유용한 점착제 조성물의 제조시, 바인더 수지로서 특정 구조의 반복 단위를 포함하는 중합체를 이용함으로써, 반도체의 제조 공정 중에는 우수한 점착력을 구현하고, 고온의 공정 후 박리 단계에서는 광 경화에 의해 충분한 점착력 저하 효과를 나타냄으로써 용이하게 박리될 수 있다. 또, 내열성 개선으로 고온의 공정 동안에도 외관에 기포 또는 들뜸 등의 발생 없이 우수한 외관 특성을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 상기 점착제 조성물을 이용하여 제조한 임시고정용 점착시트를 반도체 제조 공정에서의 보호 필름 또는 캐리어 필름으로 사용시 반도체의 제조 공정의 효율을 향상시킬 수 있고, 또 제조된 반도체의 품질을 개선시킬 수 있다.

I. 점착제 조성물

구체적으로 본 발명의 일 구현예에 따른 점착제 조성물은, (a) 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지를 포함한 바인더 수지, (b) 광개시제, 및 (c) 다관능성 가교제를 포함하며, 선택적으로 (d) 3급 아민 화합물을 더 포함한다. 이하 각 구성성분 별로 상세히 설명한다.

(a) 바인더 수지

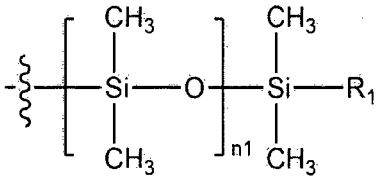
상기 점착제 조성물에 있어서, (a) 바인더 수지는 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지를 포함하고, 또

상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지는, (a1) 실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 제1 반복단위;와 (a2) 히드록시기, 카르복시기 및 질소 함유 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 포함하는 가교성 단량체 유래 제2 반복단위;를 포함하며, 상기 (a2)의 제2 반복단위 총 중량에 대하여 20 내지 95중량%의 제2 반복단위는 측쇄에 광반응성 작용기를 포함한다.

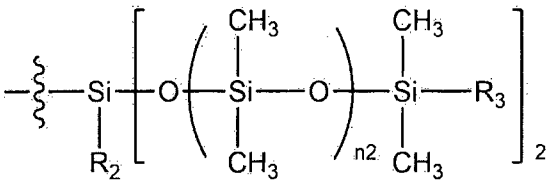
이와 같이 실리콘계 작용기를 포함하는 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 제1 반복단위 및 이와 함께 가교 구조의 형성이 가능한 가교성 단량체 유래 제2 반복단위를 포함하고, 또 상기 제2 반복단위의 일부가 측쇄에 광반응성 작용기를 갖는, 랜덤 공중합 구조의 (메트)아크릴레이트계 수지를 바인더 수지로서 포함함으로써, 고온의 공정에서도 우수한 점착 안정성을 구현할 수 있다.

상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지에 있어서 (a1)의 제1 반복단위는, 실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 화합물로부터 유래된 구조를 포함하는 반복단위로, 상기 실리콘계 작용기는 1 내지 200개의 알킬실록산이 결합된 폴리알킬실록산기, 1 내지 200개의 아릴실록산이 결합된 폴리아릴실록산기, 또는 알킬실록산 및 아릴실록산이 혼합되어 2 내지 200개 결합된 폴리오르가노실록산기일 수 있으며, 이때 상기 알킬은 메틸, 에틸 또는 프로필과 같은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, 상기 아릴은 페닐 등과 같은 탄소수 6 내지 2의 아릴기일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 실리콘계 작용기는 하기 화학식 1a 내지 1c로 표시되는 작용기 중 어느 하나일 수 있다:

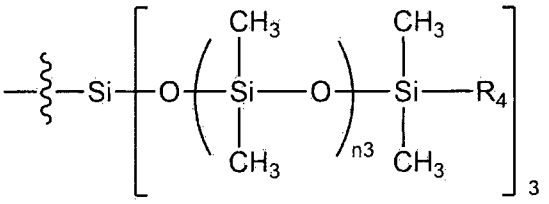
[화학식 1a]



[화학식 1b]



[화학식 1c]



상기 화학식 1a 내지 1c에 있어서,

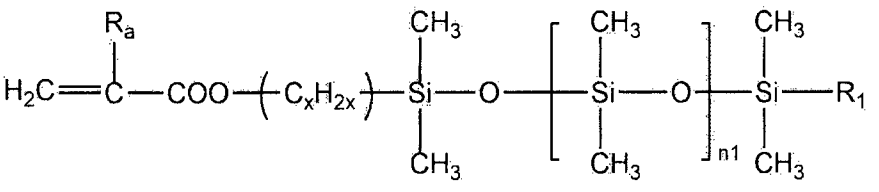
R_1 내지 R_4은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 보다 더 구체적으로는 수소원자 또는 메틸기일 수 있다.

또, 상기 n1 내지 n3은 각각 독립적으로 1 내지 200의 정수를 나타내며, 보다 구체적으로는 5 내지 100의 정수일 수 있다.

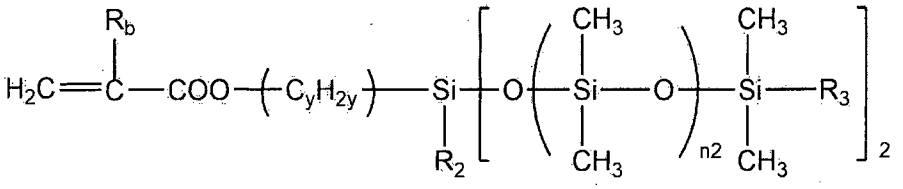
이와 같이 상기 제1 반복단위에 포함되는 실리콘계 작용기는 탄소-탄소 결합에 비해 높은 결합에너지를 갖는 실록산 결합을 갖기 때문에 바인더 수지의 내열성을 증가시켜 열분해 온도를 증가시킬 수 있다. 이에 따라 고온의 공정에서도 우수한 점착 안정성을 구현할 수 있으며, 또 기포나 들뜸 등의 발생을 방지할 수 있다.

보다 구체적으로 상기 (a1)의 제1 반복단위는, 하기 화학식 2a 내지 2d로 표시되는, 실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 화합물로부터 유래된 구조를 적어도 하나 포함하는 것일 수 있다:

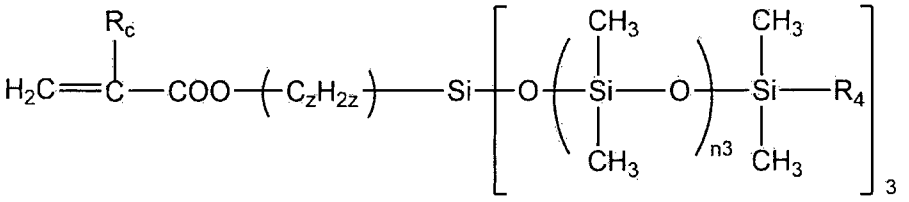
[화학식 2a]



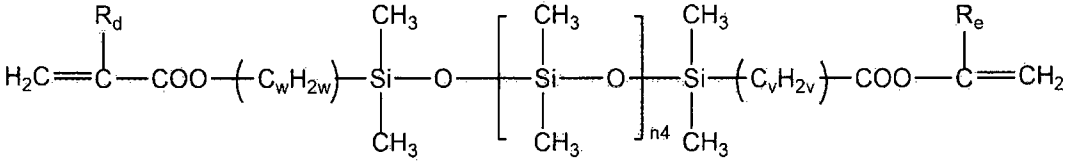
[화학식 2b]



[화학식 2c]



[화학식 2d]



상기 화학식 2a 내지 2d에서,

R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기일 수 있고,

R_a 내지 R_e는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이며,

x, y, z, w 및 v는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

n1 내지 n4는 각각 독립적으로 1 내지 200의 정수를 나타내며, 보다 구체적으로는 5 내지 100의 정수일 수 있다.

또, 상기 실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 화합물은 한쪽 말단 또는 양쪽 말단에 (메트)아크릴레이트기를 포함하며, 에틸헥실아크릴레이트(EHA), 히드록시에틸아크릴레이트(HEA) 등과 같은 바인더 수지 제조용 단량체들과 함께 랜덤 공중합 된다.

상기 실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 화합물은 또한 중량평균 분자량(Mw)이 10 내지 10,000 g/mol, 보다 구체적으로는 1,000 내지 5,000 g/mol 인 것일 수 있다. 상기한 범위의 중량평균 분자량을 가짐으로써 내열성 및 상용성 면에서 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

상기 실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 화합물은 공지의 유기 화학반응을 이용하여 직접 제조할 수도 있고, 또는 JNC 사제의 Silaplane™ FM-0721, Silaplane™ FM-0711, 또는 Silaplane™ FM-0725 등과 같이 상업적으로 입수가능하다.

상기 (a1)의 제1 반복단위는, 상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지 총 중량에 대하여 10 내지 90중량%로 포함될 수 있다. 제1 반복단위의 함량이 10중량% 미만이면 내열성 개선 효과가 미미하고, 또 상대적으로 (a2)의 제2 반복단위의 함량이 과도하게 증가함으로써 가교 반응에 참여하지 않는 미반응 관능기의 잔류로 박리시 탈착이 어려울 수 있다. 또 90중량%를 초과하면 바인더 수지의 표면에너지가 지나치게 낮아져 점착제 조성물의 점착력이 저하될 우려가 있다. 보다 구체적으로 상기 (a1)의 제1 반복단위는, 상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지 총 중량에 대하여 20 내지 80중량%, 보다 더 구체적으로는 20 내지 40중량%로 포함될 수 있다.

본 발명에 있어서, 바인더 수지내 각 반복단위의 함량은 NMR 분석을 통해 계산할 수 있다.

한편, 상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지에서의 (a2)의 제2 반복단위는, 히드록시기, 카르복시기 및 질소 함유 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는 가교성 단량체 유래의 구조를 포함하는 반복단위로, 상기 제2 반복단위 내의 히드록시기, 카르복시기 또는 질소 함유 작용기 등의 반응성 작용기는, 열 경화시 다관능성 가교제 등과 반응하여 3차원 가교 구조를 구현할 수 있다. 그 결과 점착제 조성물에 높은 가교 밀도를 부여하고, 응집력을 증가시켜 반도체 공정 중 충분한 고정력을 나타낼 수 있다.

구체적으로, 상기 제2 반복단위는 히드록시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트계 단량체로부터 유래될 수 있으며, 이러한 단량체로는 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메트)아크릴레이트,

8-히드록시옥틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 또는 2-히드록시프로필렌글리콜 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

또, 상기 제2 반복단위는 카르복시기를 포함하는 (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴레이트계 단량체로부터 유래될 수 있으며, 이러한 단량체로는 (메트)아크릴산((meth)acrylic acid), 크로톤산(crotonic acid), 이소크로톤산, 말레산(maleic acid), 푸마르산(fumaric acid), 이타콘산, 카르복시에틸(메트)아크릴레이트, 또는 카르복시펜틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

또, 상기 제2 반복단위는 니트릴기, 질소 함유 비닐기(N-vinyl group), 또는 아크릴아미드기 등과 같은 질소 함유 작용기를 포함하는 (메트)아크릴레이트계 단량체로부터 유래될 수 있으며, 이러한 단량체로는, (메트)아크릴로니트릴, N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐 또는 3-(n-메틸아미노프로필)메타크릴아미드 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

상기 가교성 단량체 유래 제2 반복단위는, 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지 총 중량에 대하여 10 내지 80중량%로 포함될 수 있다. 상기 제2반복단위의 함량이 10중량% 미만이면 점착제 조성물의 내구신뢰성이 저하될 우려가 있고, 80중량%를 초과하면 점착력 및 박리력이 저하될 우려가 있다. 보다 구체적으로는 상기 가교성 단량체 유래 제2 반복단위는 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지 총 중량에 대하여 10 내지 70중량%, 보다 더 구체적으로는 20 내지 40중량%로 포함될 수 있다.

또, 상기 제2 반복단위의 일부는 광반응성 작용기, 구체적으로는 탄소-탄소간 이중결합을 포함하는 작용기로서 비닐기, 알릴기 또는 (메트)아크릴로일기 등을 측쇄에 포함할 수 있다.

상기 제2 반복단위의 측쇄에 도입된 광반응성 작용기는, 자외선 조사시 광개시제에 의해 반응하여 3차원 가교구조를 형성하며, 그 결과로서 점착제의 모듈러스가 상승하는 작용을 통해 점착제 조성물의 점착력을 크게 저하시킨다. 이에 따라 점착제 조성물의 잔류 없이 용이한 박리가 가능하다.

상기 광반응성 작용기는, 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지 형성용 단량체들, 일례로 실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 단량체와, 히드록시기, 카르복시기 및 질소 함유 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는 가교성 단량체의 공중합 후, 상기 가교성 단량체에서의 상기 작용기들과 부가 반응가능한 작용기 및 광반응성 작용기를 포함하는 화합물을, 부가 또는 축합 반응시킴으로써 제2 반복단위의 측쇄에 도입될 수 있다. 상기 가교성 단량체에서의 반응성 작용기와 부가 반응 가능한 작용기로는 이소시아네이트기, 에폭시기, 또는 아지리딜기 등을 들 수 있으며, 제2 반복단위에 포함된 작용기의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다.

상기 광반응성 작용기 도입을 위한 화합물의 구체적인 예로는, 제2 반복단위에서의 히드록시기와 반응할 수 있는 화합물로, (메트)아크릴로일옥시 이소시아네이트, (메트)아크릴로일옥시 메틸 이소시아네이트, 2-(메트)아크릴로일옥시 에틸 이소시아네이트, 3-(메트)아크릴로일옥시 프로필 이소시아네이트, 4-(메트)아크릴로일옥시 부틸 이소시아네이트, m-프로페닐-α,α-디메틸벤질이소시아네이트, 메타크릴로일 이소시아네이트, 또는 알릴 이소시아네이트; 디이소시아네이트 화합물 또는 폴리이소시아네이트 화합물을 (메트)아크릴산 2-히드록시에틸과 반응시켜 얻어지는 (메트)아크릴로일 디이소시아네이트 화합물 또는 폴리이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 제2 반복단위의 카르복실기와 반응할 수 있는 화합물로는, 글리시딜(메트)아크릴레이트 또는 알릴 글리시딜 에테르 등을 들 수 있다.

상기한 광반응성 작용기는, 제2 반복단위 전체 중량에 대하여 20 내지 95 중량%의 제2 반복단위에 치환되어 포함될 수 있다. 광반응성 작용기가 도입된 제2 반복단위의 함량이 20중량% 미만일 경우 자외선 조사에 의한 접착력 저하가 충분하지 않고, 95중량%를 초과할 경우, 자외선 조사 전 점착제 조성물의 응집력이 저하될 우려가 있다. 광반응성 작용기 도입에 따른 박리력 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 광반응성 작용기가 도입된 제2 반복단위는 제2 반복단위 전체 중량에 대하여 60 내지 95중량%, 보다 더 구체적으로는 70 내지 95중량%의 제2 반복단위에

광반응성 작용기가 포함될 수 있다.

또 본 발명에서 상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지는, 전술한 (a1)의 제1 반복단위 및 (a2)의 제2 반복단위 외에, 선택적으로 (a3) 기타 (메트)아크릴레이트계 화합물 유래 제3 반복단위를 더 포함할 수 있다.

상기 (a3) 제3 반복단위는 전술한 특정 작용기, 구체적으로는 실리콘계 작용기, 히드록시기, 카르복시기 및 질소 함유 작용기를 포함하지 않는, (메트)아크릴레이트계 화합물 유래 반복단위로서, 지방족 (메트)아크릴레이트, 지환족 (메트)아크릴레이트, 또는 방향족 (메트)아크릴레이트 등으로부터 유래된 구조를 포함하는 반복단위일 수 있다.

상기 지방족 (메트)아크릴레이트로는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트를 들 수 있고, 구체적으로는, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, sec-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 또는 이소노닐 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

상기 지환족 (메트)아크릴레이트로는, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기를 갖는 사이클로알킬(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 이소보닐아크릴레이트(IBOA), 트리메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로펜실(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 디사이클로펜타닐메타크릴레이트, 또는 디사이클로펜테닐옥시메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

상기 방향족 (메트)아크릴레이트로는, 탄소수 6 내지 30의 방향족기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 페닐프로필 (메트)아크릴레이트, o-페닐페놀 EO (메트)아크릴레이트, 3-페닐페녹시프로필 (메트)아크릴레이트, 또는 페놀 EO (메트)아크릴레이트

등을 들 수 있다.

이중에서도 접착제 조성물의 응집력 저하 없이 점착력을 용이하게 제어할 수 있으며, 점착제 조성물의 웨이퍼 표면에 대한 젖음성, 내수성 및 박리성을 보다 상승시킬 수 있다는 점에서, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물 유래 반복단위를 더 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

상기 (a3) 제3 반복단위는 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지 총 중량에 대하여 5 내지 70중량%로 포함될 수 있다. 상기 제3 반복단위의 함량이 5중량% 미만이면 점착제 조성물의 내구신뢰성이 저하될 우려가 있고, 70중량%를 초과하면 점착력 및 박리력이 저하될 우려가 있다.

보다 구체적으로, 상기 (a3) 제3 반복단위가 더 포함되는 경우, 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지 총 중량에 대하여 상기 (a1)의 제1 반복단위 20 내지 80중량%, (a2)의 제2반복단위 10 내지 70중량%, 그리고 상기 (a3)의 제3반복단위 5 내지 70중량%가 포함될 수 있고, 보다 더 구체적으로는 상기 (a1)의 제1 반복단위 20 내지 40중량%, (a2)의 제2반복단위 20 내지 40중량%, 그리고 상기 (a3)의 제3반복단위 40 내지 60중량%가 포함될 수 있다. 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지 내 각 반복단위가 상기한 함량 범위로 포함될 때, 점착제 조성물의 내구신뢰성 저하의 우려없이, 보다 우수한 점착력 및 자외선 조사 후 박리력을 나타낼 수 있다.

본 발명에서 상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지는 각 반복단위를 제공하는 단량체들의 혼합물에 대한 중합 반응 후, 광반응성 작용기 도입을 통해 제조될 수 있다.

구체적으로는 상기 중합 반응은 용액 중합, 광중합, 벌크 중합, 서스펜션 중합 또는 에멀젼 중합 등이 이용될 수 있으며, 이중에서도 공정이 용이하고, 제조되는 중합체가 우수한 균일성을 가질 수 있다는 점에서 열 개시제를 이용한 용액 중합 방법에 의해 수행될 수 있다. 상기 용액 중합은 실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 화합물과, 가교성

단량체, 그리고 선택적으로 기타의 (메트)아크릴레이트계 화합물을 포함하는 단량체가 균일하게 혼합된 상태에서 개시제를 혼합 후, 50 내지 140℃의 중합 온도에서 수행될 수 있다. 이때 개시제로는 아조비스이소부티로니트릴 또는 아조비스시클로헥산 카르보니트릴 등과 같은 아조계 개시제; 과산화 벤조일 또는 과산화 아세틸 등과 같은 과산화물계 개시제 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

상기 중합 반응의 완료 후, 결과의 중합 반응물에 가교성 단량체 유래 제2 반복단위의 일부에 광반응성 작용기를 도입하기 위해, 상술한 바와 같이, 상기 가교성 단량체에서의 반응성 작용기와 부가 반응가능한 작용기 및 광반응성 작용기를 포함하는 화합물을 첨가하고, 축합 또는 부가 반응 시킴으로써, 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지가 제조될 수 있다.

본 발명에서, 상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지는 그 제조시 단량체 물질의 종류 및 함량, 그리고 중합 조건 등의 제어를 통해 보다 점착제 조성물에 적용시 우수한 효과를 나타낼 수 있도록 중량평균 분자량 및 유리전이온도 등의 물성을 조절할 수 있다. 구체적으로 본 발명에서 상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지는 중량평균 분자량(Mw)이 50,000g/mol 내지 2,000,000g/mol일 수 있고, 바람직하게는 700,000g/mol 내지 1,500,000g/mol, 혹은 1,000,000g/mol 내지 1,200,000g/mol일 수 있다. 상기 범위의 중량평균분자량을 가지는 경우, 적정 코팅성과 응집력을 나타내어, 박리 단계에서 피착제에 잔여물이 남는 등의 문제가 발생하지 않아 바람직하다.

또한, 본 명세서에서, 중량 평균 분자량은 GPC(gel permeation chromatography) 법에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(단위: g/mol)을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매,

flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 30℃의 온도, 클로로포름 용매(Chloroform) 및 1 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.

또 본 발명에서, 상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지는 유리전이온도(Tg)가 -100℃ 내지 -5℃, 바람직하게는 -70℃ 내지 -10 ℃, 혹은 -45 내지 -30℃ 일 수 있다. 상기 범위의 유리전이온도를 갖는 경우, 적정 코팅성과 응집력을 나타내어, 초기 접착 단계에서 부착 작업성이 우수하고, 박리 단계에서 피착제에 잔여물이 남는 등의 문제가 발생하지 않아 바람직하다.

본 발명에 있어서 상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지의 유리전이온도(Tg)는 DSC(Differential Scanning Colorimer)로 측정하였다.

또, 본 발명에서 상기 (a)의 바인더 수지는 상기한 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지 외에, 종래 점착제 조성물에서 바인더 수지로 사용되는 화합물을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 화합물은 본 발명에서의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 구체적으로는 바인더 수지 총 중량에 대하여 20중량% 이하, 보다 구체적으로는 10 내지 5중량%로 더 포함할 수 있다.

상기와 같은 구성을 갖는 (a) 바인더 수지는 점착제 조성물 총 중량에 대하여 50 내지 97중량%로 포함될 수 있다. 바인더 수지의 함량이 50중량% 미만이면 코팅성 및 작업성을 확보하기 어렵고, 또 97중량%를 초과하면 충분한 점착력을 얻기 어렵다. 보다 구체적으로는 (a) 바인더 수지는 점착제 조성물 총 중량에 대하여 70 내지 90중량%로 포함될 수 있다.

(b) 광개시제

한편, 본 발명에서, (b) 광개시제는 250nm 이상의 파장에서 활성을 갖는 성분으로, 전술한 기재필름으로부터 투과된 파장에서 광중합을 개시하여 점착층의 점착력을 용이하게 저하시키는 성분이며, 후술하는 아민 화합물과 조합하여 사용될 경우에는, 광 경화에 의한 점착력 저하 효과를 보다 향상시킬 수 있다.

상기 (b) 광개시제는, 예를 들면, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2-

메틸티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 2,4-디클로로티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤, 도데실티옥산톤, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 옥시-페닐-아세틱애씨드 2-[2-옥소-2-페닐-아세톡시-에톡시]-에틸에스테르 및 옥시-페닐-아세틱애씨드 2-[2-하이드록시-에톡시]-에틸에스테르의 혼합물, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온 및 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 이소프로필티옥산톤, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 상기한 광 개시제들은 기재필름을 통해 투과되는 자외선에 의한 활성이 뛰어나며, 또 후술하는 3급 아민 화합물과 조합 사용시에는 시너지 효과로 광 경화 단계에서 충분한 점착력 저하를 구현할 수 있다.

본 발명에서, 상기 (b) 광개시제는, 상기 (a) 바인더 수지 100중량부에 대하여, 0.1 내지 40중량부, 바람직하게는 1 내지 20중량부로 포함될 수 있으며, 상기 함량 범위로 포함되는 경우, 효과적인 경화 반응을 유도하고, 경화 후 잔존 성분으로 인한 물성 저하 등을 방지할 수 있다. 광개시제의 함량이 0.1중량부 미만이면 경화반응을 충분히 유도하기 어려울 수 있고, 또 40중량부를 초과할 경우, 충분한 점도를 가지지 못하여 코팅성이 저하될 우려가 있다.

(c) 다관능성 가교제

또, 본 발명에서, (c) 다관능성 가교제는 상기 (a) 바인더 수지 성분 중 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지 내에 포함된 작용기와 반응하여, 점착제 조성물의 응집력을 향상시키는 작용을 한다.

구체적으로는 이소시아네이트계 화합물, 아지리딘계 화합물, 에폭시계 화합물 및 금속 킬레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물이 사용될 수 있으며, 상기 이소시아네이트계 화합물, 아지리딘계 화합물, 에폭시계 화합물 및 금속 킬레이트계 화합물은 당

분야에서 통상적으로 사용되는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

상기 이소시아네이트계 화합물의 예로는 톨리렌 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소보론 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트 및 상기 중 어느 하나의 폴리올(ex. 트리메틸롤 프로판)과의 반응물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다. 또 아지리딘계 화합물의 예로는 N,N'-톨루엔-2,4-비스(1-아지리딘카르복사미드), N,N'-디페닐메탄-4,4'-비스(1-아지리딘카르복사미드), 트리에틸렌 멜라민, 비스이소프로탈로일-1-(2-메틸아지리딘) 및 트리-1-아지리디닐포스핀옥시드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다. 상기 에폭시계 화합물의 예로는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르, N,N,N,N-테트라글리시딜 에틸렌디아민 및 글리세린 디글리시딜에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으며, 또한, 상기 금속 킬레이트계 화합물의 예로는, 알루미늄, 철, 아연, 주석, 티탄, 안티몬, 마그네슘 및/또는 바나듐과 같은 다가 금속이 아세틸 아세톤 또는 아세토초산 에틸 등에 배위하고 있는 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명에서, 상기 (c) 다관능성 가교제는, 상기 (a) 바인더 수지 100중량부에 대하여 0.01 내지 30중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 10중량부로 포함될 수 있다. 상기 다관능성 가교제의 함량이 0.01중량부 미만인 경우 점착층의 응집력이 저하되어 고온 공정 중 응집 파괴가 일어날 우려가 있고, 30중량부를 초과할 경우 경우 점착층이 광경화 이전에 점착력을 충분히 확보하지 못하여 박리나 들뜸 현상이 발생할 우려가 있다.

(d) 3급 아민 화합물

한편, 본 발명에서 점착제 조성물은 상기한 (a) 내지 (c)의 성분들과 함께, (d) 3급 아민 화합물을 선택적으로 더 포함할 수 있다.

상기 (d) 3급 아민 화합물은 전술한 (b) 광개시제와 조합 사용시 시너지 효과를 통해 고온 공정 후에도 경화 반응 상승을 구현할 수 있다. 구체적으로, 상기 (d) 3급 아민 화합물의 경우 수소공여제 역할을 하여 라디칼 생성을 통해 광개시제와의 시너지 효과를 구현할 수 있다.

상기 (d) 3급 아민 화합물은, 예를 들면, 에틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트, 메틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트, 2-에틸헥실-p-디메틸 아미노 벤조에이트, 옥틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디하이드록시에틸-p-토루이디엔 등을 들 수 있으며, 바람직하게는, 에틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트, 또는 2-에틸헥실-p-디메틸 아미노 벤조에이트를 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

본 발명에서 상기 3급 아민 화합물은 상기한 광개시제 100중량부에 대하여 100 내지 2000중량부의 함량으로 포함될 수 있으며, 보다 바람직하게는 200 내지 1500 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량 범위로 포함되는 경우, 조합에 따른 시너지 효과를 극대화할 수 있다. 상기 3급 아민 화합물의 함량이 100중량부 미만인 경우, 광개시제에 대해 충분한 반응성을 주기에 부족하고, 2000중량부를 초과하는 경우, 점착제 조성물이 충분한 점도를 갖지 못하여 코팅성이 저하될 우려가 있다.

또 본 발명에서 상기 점착제 조성물은 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 범위 내에서, 점착성 부여 수지, 개시제, 저분자량체, 에폭시 수지, 경화제, 자외선 안정제, 산화 방지제, 조색제, 보강제, 소포제, 계면활성제, 발포제, 유기염, 증점제 및 난연제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

II. 임시고정용 점착시트

본 발명의 다른 일 구현 예에 따르면, 기재필름과 점착층을 포함하며, 상기 점착층은 상기한 점착제 조성물을 포함하는 임시고정용 점착시트가 제공된다.

상기 점착층은 상기한 점착제 조성물에 의해 제조됨으로써, 고온의 조건 하에서도 반도체의 제조 공정 중 충분한 점착력을 구현하고, 박리

단계에서 광 경화에 의한 점착력 저하가 용이하다. 특히, 바인더 수지로서 실리콘계 작용기와 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지를 사용함으로써, 기재필름으로부터 상대적으로 낮은 투과율로 파장이 투과되더라도, 우수한 광개시 효율 및 고온 공정 후에도 우수한 점착력 저하 효과를 구현할 수 있다. 또 추가적으로 아민계 화합물을 더 포함하는 경우, 광 개시제와의 시너지 효과로 고온 공정 후에도 경화 반응 상승을 구현할 수 있다

구체적으로, 본 발명에서, 상기 임시고정용 점착시트는 하기 수학식 1에 따라 정의되는 점착층의 점착력 변화율이 30% 이하이다.

[수학식 1]

점착층의 점착력 변화율(%) = A2 x 100 / A1

상기 수학식 1에서, A1은 240 내지 260℃에서 1 내지 20분 동안 열처리한 이후에 상기 점착층의 점착력이고,

A2는 상기 열처리된 점착층에 200nm 내지 500nm 영역의 복합 파장의 자외선을 100mJ/cm^2 내지 2000mJ/cm^2 광량으로 조사한 이후 측정한 점착층의 점착력이다.

상기 수학식 1의 점착층의 점착력 변화율은, 반도체의 제조 공정 중 고온의 조건을 거치더라도 우수한 점착력을 구현하고, 광 경화에 의한 박리 단계에서 충분한 점착력 저하 효과를 나타내는 지표로, 본 발명에 따른 임시고정용 점착시트는, 상기 수학식 1의 점착력 변화율 값이 30% 이하를 만족함으로써, 반도체의 제조 공정에 적용되어, 공정 효율을 현저히 향상시키고, 고품질의 반도체를 제조할 수 있다.

기재필름

본 발명의 임시고정용 점착시트에서, 상기 기재필름은 고분자 기재필름일 수 있으며, 바람직하게는 유리전이온도(Tg)가 60℃ 이상인 고분자 기재필름일 수 있다. 상기 기재필름의 유리전이온도가 60℃ 이상을 만족함으로써, 충분한 내열성을 나타내며, 이에 따라, 고온 공정 동안 주름 및 변형 등의 문제가 발생하지 않아 반도체 공정이 용이하게 수행될 수 있게 한다.

본 발명에서, 상기 기재필름의 유리전이온도가 60℃ 미만인 경우, 반도체의 제조 공정 중에 발생하는 고온의 조건 하에서 열화 및 변형 등의 문제로 인해 공정에 영향을 미칠 수 있다. 이에 따라 반도체 공정 상의 불량이 발생할 수 있다. 상기 기재 필름의 유리전이온도는 바람직하게는 70℃ 이상 또는 90℃ 이상일 수 있다. 이 경우, 전술한 효과를 더욱 향상시킬 수 있다.

본 발명에서, 상기 고분자 기재필름으로는, 예를 들면, 폴리이미드(polyimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate) 및 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate). 폴리페닐렌설파이드(Polyphenylene sulfide) 및 폴리아마이드(Polyamide)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자 화합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 폴리이미드, 폴리아마이드 또는 폴리아미드이미드를 포함할 수 있다.

본 발명에서, 기재필름이 2종 이상의 고분자가 혼합물이 포함되는 경우, 전술한 고분자들을 각각 포함한 필름이 2층 이상 적층된 구조의 필름 또는 전술한 고분자들이 2 이상 포함된 단일층이 필름을 모두 포함하는 것이다.

또한, 상기 기재필름은 전술한 내열성 고분자 성분을 포함하는 동시에 300nm 이상의 파장에서 투과율이 50% 이상을 만족함으로써, 후술하는 점착층 내의 광개시제가 용이하게 광중합 반응을 개시할 수 있게 한다.

상기 기재필름이, 300nm 이상의 파장에서 투과율이 50% 미만인 경우, 점착층의 광개시제의 광흡수가 충분하지 못하여, 점착 시트를 분리하는 단계에서 점착력의 저하가 충분하지 않을 수 있다.

상기 기재필름의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 통상 5 내지 500㎛의 두께로 형성될 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 300㎛의 두께 또는 25 내지 100㎛의 두께로 형성될 수 있다. 이 경우, 반도체의 고온 공정에서 지지가 가능하며, 점착 시트의 박리 단계에서 손상 없이 박리가

가능하다.

상기 기재필름은, 본 발명이 목적하는 효과에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 성능을 향상시키기 위한 추가적인 처리를 거친 것일 수 있다. 예를 들면, 기재필름의 표면에 매트처리, 코로나방전처리, 프라이머 처리 또는 가교 처리 등의 관용적인 물리적 또는 화학적 처리를 가할 수 있다.

점착층

본 발명의 임시고정용 점착시트에서 점착층은, 상기 기재필름의 일면에 형성될 수 있으며, 전술한 점착제 조성물을 포함한다.

상기와 같은 성분을 포함하는 점착층을 기재필름 상에 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 기재필름 상에 직접 본 발명의 점착층 형성용 조성물을 도포하여 점착층을 형성하는 방법, 또는 박리성 기재 상에 일단 점착층 형성용 조성물을 도포하여 점착층을 제조하고, 상기 박리성 기재를 사용하여 점착층을 기재필름 상에 전사하는 방법 등을 사용할 수 있다.

이때 점착층 형성용 조성물을 도포 및 건조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 상기 각각의 성분을 포함하는 조성물을 그대로, 또는 적당한 유기용제에 희석하여 콤마 코터, 그라비아코터, 다이 코터 또는 리버스코터 등의 공지의 수단으로 도포한 후, 60℃ 내지 200℃의 온도에서 10초 내지 30분 동안 용제를 건조시키는 방법을 사용할 수 있다. 또한, 상기 과정에서는 점착제의 충분한 가교 반응을 진행시키기 위한 에이징(aging) 공정을 추가적으로 수행할 수도 있다.

상기 점착층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 5 내지 100㎛의 두께로 형성될 수 있다. 상기 두께 범위로 형성되는 경우, 반도체의 고온 공정에서 지지가 가능하며, 점착 시트의 박리 단계에서 손상 없이 박리가 가능하다.

또 본 발명에서 상기 임시고정용 점착시트는 상기 점착층 상에 형성된 이형필름을 추가로 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 이형필름의 예로는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리부텐 필름, 폴리부타디엔 필름,

염화비닐공중합체 필름 또는 폴리이미드 필름 등의 일종 또는 이종 이상의 플라스틱 필름을 들 수 있다.

상기와 같은 이형필름의 표면은 알키드계, 실리콘계, 불소계, 불포화에스테르계, 폴리올레핀계 또는 왁스계 등의 일종 또는 이종 이상으로 이형 처리되어 있을 수 있다. 이중 특히 내열성을 가지는 알키드계, 실리콘계 또는 불소계 등의 이형제가 바람직하다.

상기 이형필름은 통상 10 ㎛내지 500 ㎛, 바람직하게는 20 ㎛내지 200 ㎛정도의 두께로 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

본 발명에 따른 임시고정용 점착시트는 반도체 공정의 보호 및 캐리어 필름으로 사용될 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 임시고정용 점착시트는 점착층은 1개 이상 포함할 수 있으며, 이에 따라 기재필름에 대해 일면 또는 양면에 형성될 수 있다.

또한, 상기 임시고정용 점착시트를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 기재필름 상에 점착층 및 이형필름(필요에 따라)을 순차로 형성하는 방법, 또는 기재필름에 점착층이 형성된 이형필름을 별도로 제조한 후, 이를 라미네이션 시키는 방법 등이 사용될 수 있다.

상기에서 라미네이션 방법은 특별히 한정되지 않으며, 핫롤라미네이트 또는 적층프레스법을 사용할 수 있고, 이중 연속공정 가능성 및 효율성 측면에서 핫롤라미네이트법이 바람직하다. 핫롤라미네이트법은 10℃내지 100℃의 온도에서 0.1 Kgf/㎠ 내지 10 Kgf/㎠의 압력으로 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

도 1a 내지 도 1b, 및 도 2a 내지 도 2b는 각각 본 발명의 일 구현예에 따른 임시고정용 점착시트(10)의 단면도를 나타낸 것이다.

도 1a를 참고하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 임시고정용 점착시트(10)는 기재필름(100) 및 점착층(200)이 적층된 구조일 수 있다.

상기 점착시트(10)가 반도체의 제조 공정에 적용되는 경우, 상기 점착층(200)의 기재필름(100)이 형성되지 않은 면(200(a))이 반도체 장치의 소정의 부분에 부착될 수 있다.

도 1b를 참고하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 임시고정용

점착시트(10)는 기재필름(100), 점착층(200) 및 이형필름(300)이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다.

상기 점착시트(10)가 반도체의 제조 공정에 적용되는 경우, 상기 점착층(200)으로부터 이형필름(300)을 박리한 후, 이형필름(300)이 박리된 점착층(200)의 일면이 반도체 장치의 소정 부분에 부착될 수 있다.

도 2a를 참고하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 임시고정용 점착시트(10)는 기재필름(100)의 양면에 2개의 점착층(210, 220)이 각각 형성된 구조일 수 있다.

이 경우, 제1 점착층(210), 기재필름(100), 제2 점착층(220)이 순차로 적층된 구조일 수 있다.

상기 점착시트(10)가 반도체의 제조 공정에 적용되는 경우, 점착층 중 어느 하나의 기재필름(100)이 형성되지 않은 면이 반도체 장치의 소정의 부분에 부착될 수 있다. 예를 들면, 상기 제2 점착층(220)의 기재필름(100)이 형성되지 않은 면(220(a))이 반도체 장치의 소정의 부분에 부착될 수 있다.

도 2b를 참고하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 임시고정용 점착시트(10)는 제1 이형필름(310), 제1 점착층(210), 기재필름(100), 제2 점착층(220) 및 제2 이형필름(320)이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다.

상기 점착제 시트(10)가 반도체의 제조 공정에 적용되는 경우, 상기 제2 점착층(210, 220)으로부터 이형필름(310, 320)을 박리한 후, 이형필름(310, 320)이 박리된 점착층(210, 220)의 일면이 반도체 장치의 소정 부분에 부착될 수 있다.

이후, 상기 점착시트(10)의 박리 단계에서, 제1 점착층(210) 측으로 자외선을 조사하여 하부 기재필름(100)을 통과하여, 제2 점착층(220)을 광경화시킬 수 있다. 이에 따라, 점착층(200)의 점착력이 저하되어 반도체 장치로부터 임시고정용 점착시트(10)가 용이하게 박리될 수 있다.

통상적으로, 반도체 장치의 제조 중에는 고온의 조건 하에 수행되는 공정이 포함되며, 이 경우, 기재필름이나 점착층이 열분해되거나, 점착층 내에 포함되는 첨가제 등이 탈리되는 문제가 있었다. 이러한 경우, 반도체의 제조 공정 중에 충분한 점착력을 구현하지 못하거나, 점착시트의

광 경화에 의한 박리 단계에서 충분한 점착력 저하를 구현하지 못하였다.

본 발명에 따른 임시고정용 점착시트는 자외선 투과성이 있는 내열성 고분자로 기재필름을 형성하고, 상기 기재필름의 투과 파장 영역에서의 광중합 개시 및 반응성을 향상시킬 수 있는 특정 성분으로 점착층을 형성함으로써, 전술한 문제점을 모두 개선할 수 있으며, 이에 따라, 반도체의 제조 공정 효율이 향상되고 제조된 반도체의 품질이 개선될 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 점착제 조성물은, 반도체 제조 공정 중에는 적정 점착력을 나타내고 광 경화시에는 점착력이 충분히 저하되어 박리가 용이하다. 고온 공정 후에도 기포 및 들뜸이 발생하지 않는다. 이에 따라 본 발명에 따른 점착제 조성물은 임시고정용 점착시트의 제조에 유용하다.

【도면의 간단한 설명】

도 1a 내지 도 1b, 및 도 2a 내지 도 2b는 각각 본 발명의 일 구현예에 따른, 임시고정용 점착시트(10)의 단면 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1에 따른 임시고정용 점착시트에 대한 열처리 공정 후 외관을 관찰한 사진이다.

도 4는 비교예 1에 따른 임시고정용 점착시트에 대한 열처리 공정 후 외관을 관찰한 사진이다.

<부호의 설명>

10: 임시고정용 점착시트

100: 기재필름

200: 점착층

300: 이형필름

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

<점착제 조성물의 제조>

제조예 1

질소가스가 환류되고 온도조절이 용이하도록 냉각장치를 설치한 반응기에 에틸헥실 아크릴레이트(EHA) 62.5g, 실리콘 (메트)아크릴레이트(JNC 사제의 Silaplane™ FM-0721) 20g와 히드록시에틸아크릴레이트(HEA) 17.5g로 구성되는 단량체들의 혼합물을 투입하였다. 이어서, 상기 단량체 혼합물 100g를 기준으로 용제로서 에틸아세테이트(EAc) 200g를 투입하고, 상기 반응기 내에 산소를 제거하기 위해 질소를 주입하면서 30℃에서 60분 이상 충분히 혼합하였다. 이후 온도는 65℃로 상승 유지하고, 반응개시제인 Azobisisobutylonitrile (Wako Pure Chemical Industries 사제의 V-60™) 0.1g을 분할 투입하고 반응을 개시시킨 후 6시간 중합하여 1차 반응물을 제조하였다.

상기 1차 반응물에 메타크릴로일이소시아네이트(MOI) 20g(1차 반응물 내의 HEA에 대하여 85.5몰%) 및 촉매(dibutyltin dilaurate, DBTDL)를 0.08g을 배합하고, 40℃에서 24시간 동안 반응시켜 1차 반응물 내의 중합체 측쇄에 자외선 경화기를 도입하여 바인더 수지(a-1)를 제조하였다.

상기 바인더 수지(a-1) 100g에 다관능성 가교제로 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 2.0g, 광개시제로 이소프로필 티옥산톤(isopropyl thioxanthone, ITX) 1.2g, 및 아민계 화합물로 에틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트 6.0g을 혼합하여 점착제 조성물을 제조하였다.

제조예 2

질소가스가 환류되고 온도조절이 용이하도록 냉각장치를 설치한 반응기에 에틸헥실 아크릴레이트(EHA) 52.5g, 실리콘 (메트)아크릴레이트(JNC 사제의 Silaplane™ FM-0721) 30g와 히드록시에틸아크릴레이트(HEA) 17.5g로 구성되는 단량체들의 혼합물을 투입하였다. 이어서, 상기 단량체 혼합물 100g를 기준으로 용제로서 에틸아세테이트(EAc) 200g를 투입하고, 상기 반응기 내에 산소를 제거하기 위해 질소를 주입하면서 30℃에서 60분 이상 충분히 혼합하였다. 이후 온도는 65℃로 상승 유지하고, 반응개시제인 Azobisisobutylonitrile (Wako Pure Chemical Industries 사제의 V-60™) 0.1g을 분할 투입하고 반응을

개시시킨 후 6시간 중합하여 1차 반응물을 제조하였다.

상기 1차 반응물에 메타크릴로일이소시아네이트(MOI) 20g(1차 반응물 내의 HEA에 대하여 85.5몰%) 및 촉매(dibutyltin dilaurate, DBTDL)를 0.08g을 배합하고, 40℃에서 24시간 동안 반응시켜 1차 반응물 내의 중합체 측쇄에 자외선 경화기를 도입하여 바인더 수지(a-2)를 제조하였다.

상기 바인더 수지(a-2) 100g에 다관능성 가교제로 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 2.0g, 광개시제로 이소프로필 티옥산톤(ITX) 1.2g, 및 3급 아민계 화합물로 에틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트 6.0g을 혼합하여 점착제 조성물을 제조하였다.

제조예 3

질소가스가 환류되고 온도조절이 용이하도록 냉각장치를 설치한 반응기에 에틸헥실 아크릴레이트(EHA) 37g, 부틸 아크릴레이트(BA) 25.5g, 실리콘 (메트)아크릴레이트(JNC 사제의 Silaplane™ FM-0721) 20g와 히드록시에틸아크릴레이트(HEA) 17.5g로 구성되는 단량체들의 혼합물을 투입하였다. 이어서, 상기 단량체 혼합물 100g를 기준으로 용제로서 에틸아세테이트(EAc) 200g를 투입하고, 상기 반응기 내에 산소를 제거하기 위해 질소를 주입하면서 30℃에서 60분 이상 충분히 혼합하였다. 이후 온도는 65℃로 상승 유지하고, 반응개시제인 Azobisisobutylonitrile (Wako Pure Chemical Industries 사제의 V-60™) 0.1g을 분할 투입하고 반응을 개시시킨 후 6시간 중합하여 1차 반응물을 제조하였다.

상기 1차 반응물에 메타크릴로일이소시아네이트(MOI) 20g(1차 반응물 내의 HEA에 대하여 85.5몰%) 및 촉매(dibutyltin dilaurate, DBTDL)를 0.08g을 배합하고, 40℃에서 24시간 동안 반응시켜 1차 반응물 내의 중합체 측쇄에 자외선 경화기를 도입하여 바인더 수지(a-3)를 제조하였다.

상기 바인더 수지(a-3) 100g에 다관능성 가교제로 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 2.0g, 광개시제로 이소프로필 티옥산톤 (ITX) 1.2g, 및 3급 아민계 화합물로 에틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트 6.0g을 혼합하여 점착제 조성물을 제조하였다.

비교 제조예 1

질소가스가 환류되고 온도조절이 용이하도록 냉각장치를 설치한 반응기에 에틸헥실 아크릴레이트 82.5g, 및 히드록시에틸아크릴레이트(HEA) 17.5g로 구성되는 단량체들의 혼합물을 투입하였다. 이어서, 상기 단량체 혼합물 100g를 기준으로 용제로서 에틸아세테이트(EAc) 200g를 투입하고, 상기 반응기 내에 산소를 제거하기 위해 질소를 주입하면서 30℃에서 60분 이상 충분히 혼합하였다. 이후 온도는 65℃로 상승 유지하고, 반응개시제인 V-60(Azobisisobutylonitrile) 0.1g을 분할 투입하고 반응을 개시시킨 후 6시간 중합하여 1차 반응물을 제조하였다.

상기 1차 반응물에 메타크릴로일이소시아네이트(MOI) 20g(1차 반응물 내의 HEA에 대하여 85.5몰%) 및 촉매(DBTDL:dibutyl tin dilaurate) 0.08g 배합하고, 40℃에서 24시간 동안 반응시켜 1차 반응물 내의 중합체 측쇄에 자외선 경화기를 도입하여 (메트)아크릴레이트계 바인더 수지(b-1)를 제조하였다.

상기 (메트)아크릴레이트계 바인더 수지(b-1) 100g에 TDI계 이소시아네이트 경화제 2.0g, 광개시제로 이소프로필 티옥산톤 (Isopropyl thioxanthone, ITX) 1.2g 및 3급 아민계 화합물로 에틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트 6.0g을 혼합하여 점착층 형성용 조성물을 제조하였다.

비교 제조예 2

질소가스가 환류되고 온도조절이 용이하도록 냉각장치를 설치한 반응기에 에틸헥실 아크릴레이트 62.5g, 실리콘 (메트)아크릴레이트 20g(JNC 사제의 Silaplane™ FM-0721)와 히드록시에틸아크릴레이트(HEA) 17.5g로 구성되는 단량체들의 혼합물을 투입하였다. 이어서, 상기 단량체 혼합물 100g를 기준으로 용제로서 에틸아세테이트(EAc) 200g를 투입하고, 상기 반응기 내에 산소를 제거하기 위해 질소를 주입하면서 30℃에서 60분 이상 충분히 혼합하였다. 이후 온도는 65℃로 상승 유지하고, 반응개시제인 V-60(Azobisisobutylonitrile) 0.1g을 분할 투입하고 반응을 개시시킨 후 6시간 중합하여 1차 반응물을 제조하였다.

상기 1차 반응물에 메타크릴로일이소시아네이트(MOI) 10g(1차 반응물

내의 HEA에 대하여 42.7몰%) 및 촉매(DBTDL:dibutyl tin dilaurate)를 0.045g을 배합하고, 40℃에서 24시간 동안 반응시켜 1차 반응물 내의 중합체 측쇄에 자외선 경화기를 도입하여 바인더 수지(b-2)를 제조하였다.

상기 바인더 수지(b-2) 100g에 다관능성 가교제로 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 2.0g, 광개시제로 이소프로필 티옥산톤(ITX) 1.2g, 및 3급 아민계 화합물로 에틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트 6.0g을 혼합하여 점착제 조성물을 제조하였다.

비교 제조예 3

질소가스가 환류되고 온도조절이 용이하도록 냉각장치를 설치한 반응기에 에틸헥실 아크릴레이트 62.5g, 실리콘 (메트)아크릴레이트 20g와 히드록시에틸아크릴레이트(HEA) 17.5g로 구성되는 단량체들의 혼합물을 투입하였다. 이어서, 상기 단량체 혼합물 100g를 기준으로 용제로서 에틸아세테이트(EAc) 200g를 투입하고, 상기 반응기 내에 산소를 제거하기 위해 질소를 주입하면서 30℃에서 60분 이상 충분히 혼합하였다. 이후 온도는 65℃로 상승 유지하고, 반응개시제인 V-60(Azobisisobutylonitrile) 0.1g을 분할 투입하고 반응을 개시시킨 후 6시간 중합하여 1차 반응물을 제조하였다.

상기 1차 반응물에 메타크릴로일이소시아네이트(MOI) 22.9g(1차 반응물 내의 HEA에 대하여 97몰%) 및 촉매(DBTDL:dibutyl tin dilaurate)를 0.091g을 배합하고, 40℃에서 24시간 동안 반응시켜 1차 반응물 내의 중합체 측쇄에 자외선 경화기를 도입하여 바인더 수지(b-3)를 제조하였다.

상기 바인더 수지(b-3) 100g에 다관능성 가교제로 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 2.0g, 광개시제로 이소프로필 티옥산톤(ITX) 1.2g, 및 3급 아민계 화합물로 에틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트 6.0g을 혼합하여 점착제 조성물을 제조하였다.

비교제조예 4

점착제 조성물의 제조시, 바인더 수지로서 상기 비교제조예 1에서의 바인더 수지(b-1)을 사용하고, 또 실리콘(메트)아크릴레이트를 더 첨가하는

것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 점착제 조성물을 제조하였다.

상세하게는, 상기 비교제조예 1에서 제조한 바인더 수지 (b-1) 80g에, 실리콘(메트)아크릴레이트 20g, 다관능성 가교제로 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 2.0g, 광개시제로 이소프로필 티옥산톤(Isopropyl thioxanthone, ITX) 1.2g, 및 아민계 화합물로 에틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트 6.0g을 혼합하여 점착제 조성물을 제조하였다.

상기 제조예 1~3 및 비교제조예 1~3에서 제조한 바인더 수지 내 각 반복단위의 함량과 물성(Mw 및 Tg)을 분석 및 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

하기 표 1에서, 바인더 수지 내 각 반복단위의 함량은 NMR 분석을 통해 계산하였다. 또, Mw는 GPC를 이용하여 측정한 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량이고, Tg는 DSC로 측정한 유리전이온도이다.

【표 1】

	바인더 수지 종류	바인더 수지 내 반복단위 함량				Mw (g/mol)	Tg (℃)
		실리콘(메트)아크릴레이트 유래 제1반복단위 (바인더 수지 총 중량 기준, 중량%)	HEA 유래 제2반복단위 (바인더 수지 총 중량 기준, 중량%)	EHA 및/또는 BA 유래 제3반복단위 (바인더 수지 총 중량 기준, 중량%)	광반응성 작용기 도입 제2반복단위 (HEA 유래 제2반복단위 총 중량 기준, 중량%)		
제조예 1	a-1	20	20.5	59.5	95	1,100,000	-43.6
제조예 2	a-2	30	20.5	49.5	95	1,070,000	-38.5
제조예 3	a-3	20	20.5	59.5	95	1,200,000	-34.7
비교제조예 1	b-1	-	20.5	79.5	95	1,200,000	-48.4

비교제조예 2	b-2	20	20.5	59.5	15	1,100,000	-49.9
비교제조예 3	b-3	20	20.5	59.5	99.9	1,100,000	-41.6

<임시고정용 점착시트의 제조>

실시예 1

상기 제조예 1의 점착제 조성물을 이형처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(두께 38㎛, 유리전이온도: 120℃) 상에 도포한 후 110℃에서 3분간 건조하여 약 30㎛ 두께의 점착층을 형성하였다. 형성된 점착층을 50㎛ 두께의 기재필름 폴리아미드이미드에 합지한 후 에이징을 거쳐 임시고정용 점착시트를 얻었다.

실시예 2 내지 3 및 비교예 1 내지 4

하기 표 2의 성분 및 사용량을 적용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 임시고정용 점착시트를 제조하였다.

【표 2】

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
기재필름	폴리이미드	폴리이미드	폴리이미드	폴리이미드	폴리이미드	폴리이미드	폴리이미드
점착층 형성용 점착제 조성물	제조예1	제조예2	제조예 3	비교제조예1	비교제조예2	비교제조예3	비교제조예4

<u>실험예 : 점착력 및 박리력 평가</u>

실시예 및 비교예에 따라 제조된 임시고정용 점착시트에 대하여, 하기의 방법으로 점착력 및 광 경화에 따른 박리력을 평가하였으며, 그 결과를 표 3에 기재하였다.

실시예 및 비교예에서 제조된 임시고정용 점착시트를 폭 25㎜ 가 되도록 컷팅한 후 실리콘 웨이퍼에 2kg의 롤러를 이용하여 부착한 샘플 A(열처리 전)를 준비하였다.

다음으로, 실리콘 웨이퍼에 부착된 임시고정용 점착시트를 250℃의 오븐에서 10분간 동안 방치하여 열처리한 샘플 B(열처리 후)을 준비하였다.

상기에서 준비한 열처리를 하지 않은 샘플 A과 열처리를 시행한 샘플 B에 대해 각각 광량 1000mJ/cm^2 조건의 자외선(200nm 내지 500nm 영역의 복합 파장을 가지는 수은램프 사용)을 기재필름 측에서 조사하고, 점착력을 측정하였다.

점착력은 Stable Micro Systems.사의 Texture Analyzer을 사용하여 300mm/min의 속도, 180도 각도로 점착력(gf/25mm)을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

또, 측정한 점착력으로부터 하기 수학식 1에 따라 점착층의 점착력 변화율을 계산하였다.

[수학식 1]

점착층의 점착력 변화율(%) = A2 x 100 / A1

(상기 수학식 1에서, A1은 250℃에서 10분 동안 열처리한 후 상기 점착층의 점착력이고,

A2는 상기 열처리된 점착층에 200nm 내지 500nm 영역의 복합 파장의 자외선을 100mJ/cm^2 내지 2000mJ/cm^2의 광량으로 조사한 후 측정한 점착층의 점착력이다)

또, 열처리한 샘플 B에서의 기포 발생 및 들뜸을 육안으로 관찰하였다. 그 결과를 도 3 및 4에 각각 나타내었다. 도 3 및 도 4는 각각 상기 실시예 1 및 비교예 1의 임시고정용 점착 시트에 대한 열 처리 공정 후 외관을 관찰한 사진이다.

【표 3】

	열처리 하지 않은 샘플 A 점착력(gf/25mm) 평가		열처리 후 샘플 B 점착력(gf/25mm) 평가		점착력 변화율(%)	열처리 후 샘플 B 외관 특성 평가 (기포 및 들뜸)
	UV 조사 전	UV 조사 후	UV 조사 전	UV 조사 후		
실시예 1	38	6	135	33	24.4	미발생
실시예 2	31	5	98	25	25.5	미발생
실시예 3	46	7	152	38	25.0	미발생
비교예 1	43	11	347	193	55.6	발생

비교예 2	67	43	512	381	74.4	발생
비교예 3	전사	15	전사	전사	-	발생
비교예 4	ND	ND	ND	ND	ND	ND

상기 표 3에서, ND는 측정되지 않음을 의미한다.

상기 표 3의 열처리 후 샘플 B에 대한 실험결과로부터 확인할 수 있듯이, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 3의 임시고정용 점착시트는 고온의 열공정 후 점착력 저하가 커서, 실리콘 웨이퍼로부터 박리시 점착제 잔여물 없이 제거가 가능함을 확인하였다. 또 실시예 1 내지 3의 임시고정용 점착 시트는 250℃의 고온에서의 열처리 공정 후에도 기포 발생이나 들뜸 등 외관 특성 저하가 없었다. 이에 반해, 바인더 수지로서 실리콘계 작용기 없이 광반응성 작용기만을 포함하는 (메트)아크릴레이트계 수지를 사용하여 제조한 비교예 1의 임시고정용 점착시트는, 열 처리 공정 후에도 높은 점착력을 나타내어, 실리콘 웨이퍼로부터 박리시 점착제 잔여물이 발생하였으며, 또 열 처리 공정 후 표면에 기포 및 들뜸이 발생하였다.

또, 바인더 수지로서, 실리콘계 작용기와 함께 광반응성 작용기를 포함하는 (메트)아크릴레이트계 수지를 사용하지만, 상기 광반응성 작용기가 도입된 제2 반복단위의 함량이, (메트)아크릴레이트계 수지내 제2반복단위 총 중량에 대하여 20중량% 미만의 함량으로 포함하는 비교예 2의 임시고정용 점착시트는 열 처리 공정 후에도 높은 점착력을 나타내어 실리콘 웨이퍼로부터 박리시 점착제 잔여물이 발생하였으며, 비교예 1과 마찬가지로 열 처리 공정 후 표면에 기포 및 들뜸이 발생하였다.

또, 상기 광반응성 작용기가 도입된 제2 반복단위의 함량이, (메트)아크릴레이트계 수지내 제2반복단위 총 중량에 대하여 95중량%를 초과하여 과량으로 포함하는 비교예 3의 임시고정용 점착시트의 경우, 열처리 공정 후 전사가 발생하였으며, 비교예 1 및 2과 마찬가지로 열 처리 공정 후 표면에 기포 및 들뜸이 발생하였다.

한편, 실리콘계 작용기 없이 광반응성 작용기만을 포함하는 (메트)아크릴레이트계 바인더 수지를 실리콘(메트)아크릴레이트와 단순 혼합하여 제조한 비교예 4의 점착제는, 교반 공정 중 (메트)아크릴레이트계

바인더 수지와 실리콘(메트)아크릴레이트와의 낮은 상용성으로 인해 상분리 및 젤화가 진행되어 점착시트로의 제조가 불가능하였다.

【청구범위】

【청구항 1】

(a) 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지를 포함하는 바인더 수지;

(b) 광개시제; 및

(c) 다관능성 가교제;를 포함하고,

상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지는, 실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 제1 반복단위와, 히드록시기, 카르복시기 및 질소 함유 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 포함하는 가교성 단량체 유래 제2 반복단위를 포함하며,

상기 제2 반복단위 전체 중량에 대하여, 20 내지 95중량%의 제2 반복단위가 측쇄에 광반응성 작용기를 포함하는, 점착제 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

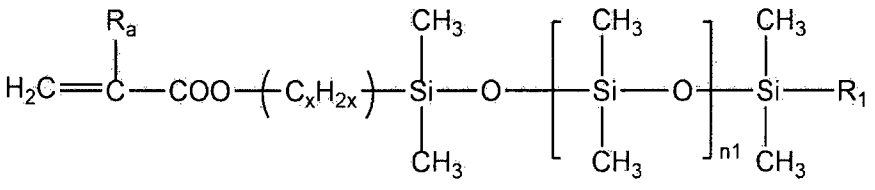
상기 광반응성 작용기는 비닐기, 알릴기 또는 (메트)아크릴로일기인, 점착제 조성물.

【청구항 3】

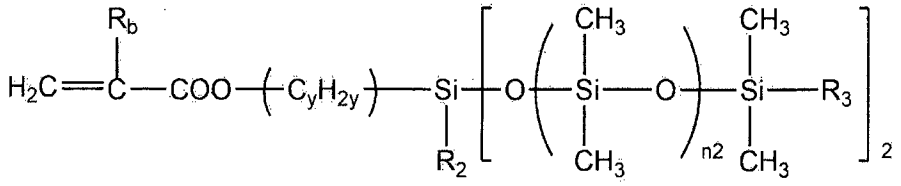
제1항에 있어서,

상기 실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 단량체는, 하기 화학식 2a 내지 2d로 표시되는 실리콘 (메트)아크릴레이트 중 적어도 하나를 포함하는, 점착제 조성물.

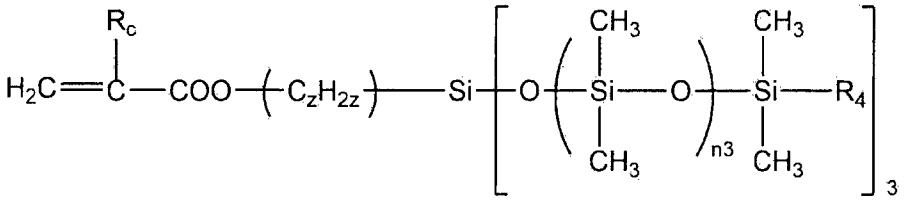
[화학식 2a]



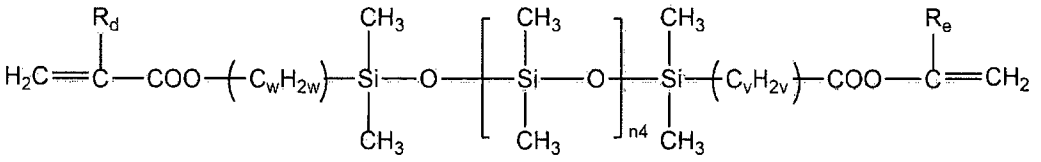
[화학식 2b]



[화학식 2c]



[화학식 2d]



상기 화학식 2a 내지 2d에서,

R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

R_a 내지 R_e는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이며,

x, y, z, w 및 v는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

n1 내지 n4는 각각 독립적으로 1 내지 200의 정수이다.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 히드록시기, 카르복시기 및 질소 함유 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 포함하는 가교성 단량체는, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메트)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필렌글리콜 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산,

카르복시에틸(메트)아크릴레이트, 카르복시펜틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐 및 3-(n-메틸아미노프로필)메타크릴아미드로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는, 점착제 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 제1 반복단위는, 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지 총 중량에 대하여 10 내지 90중량%로 포함되는, 점착제 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지는, 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 화합물 유래 제3 반복단위를 더 포함하는, 점착제 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지는, 수지 총 중량에 대하여

실리콘계 작용기 포함 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 제1 반복단위 20 내지 40중량%,

히드록시기, 카르복시기 및 질소 함유 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 포함하는 가교성 단량체 유래 제2 반복단위 20 내지 40중량%, 및

탄소수 1 내지 12의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 화합물 유래 제3 반복단위 40 내지 60중량%를 포함하고,

상기 제2 반복단위 전체 중량에 대하여, 70 내지 95중량%의 제2

반복단위가 측쇄에 광반응성 작용기를 포함하는, 점착제 조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 작용기 및 광반응성 작용기를 갖는 (메트)아크릴레이트계 수지는, 50,000g/mol 내지 2,000,000g/mol의 중량평균 분자량 및 -100℃ 내지 -5℃의 유리전이온도를 갖는, 점착제 조성물.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 (b) 광개시제는, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 2,4-디클로로티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤, 도데실티옥산톤, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 옥시-페닐-아세틱애씨드 2-[2-옥소-2-페닐-아세톡시-에톡시]-에틸에스테르, 옥시-페닐-아세틱애씨드 2-[2-하이드록시-에톡시]-에틸에스테르, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온 및 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 점착제 조성물.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 (c) 다관능성 가교제는 이소시아네이트계 화합물, 아지리딘계 화합물, 에폭시계 화합물 및 금속 킬레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 점착제 조성물.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 (a) 바인더 수지 100중량부에 대하여, 상기 (b) 광개시제 0.1

내지 40중량부, 그리고 상기 (c) 다관능성 가교제 0.01 내지 30중량부를 포함하는, 점착제 조성물.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

3급 아민 화합물을 더 포함하는, 점착제 조성물.

【청구항 13】

제12항에 있어서,

상기 3급 아민 화합물은, 에틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트, 메틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트, 2-에틸헥실-p-디메틸 아미노 벤조에이트, 옥틸-p-디메틸 아미노 벤조에이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디하이드록시에틸-p-톨루이디엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 광개시제 100중량부에 대하여 100 내지 2000중량부의 함량으로 포함되는, 점착제 조성물.

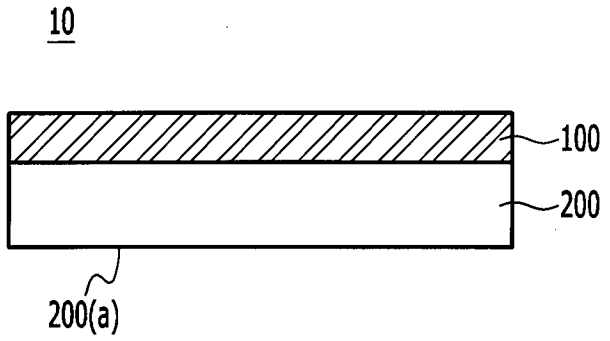
【청구항 14】

기재필름, 및 점착층을 포함하고,

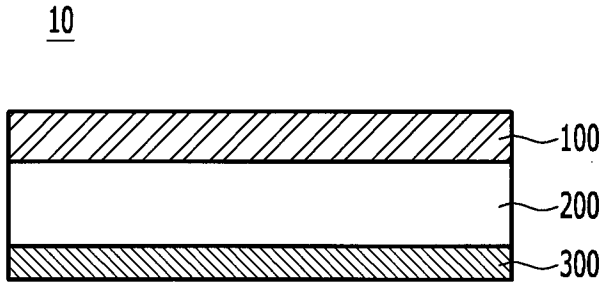
상기 점착층은 제1항에 따른 점착제 조성물을 포함하는 임시고정용 점착시트.

【도면】

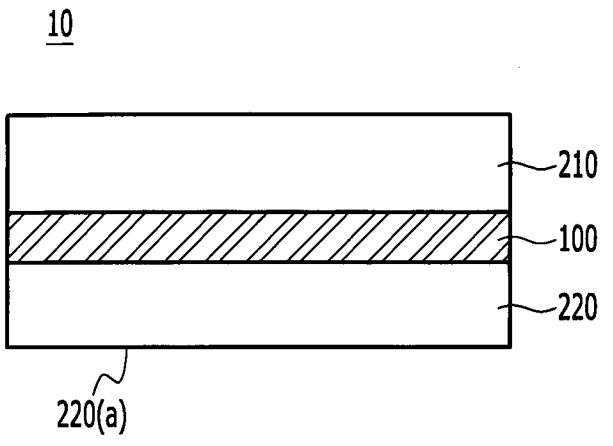
【도 1a】



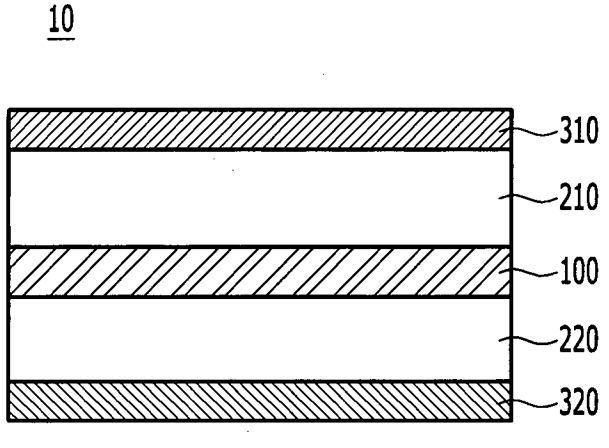
【도 1b】



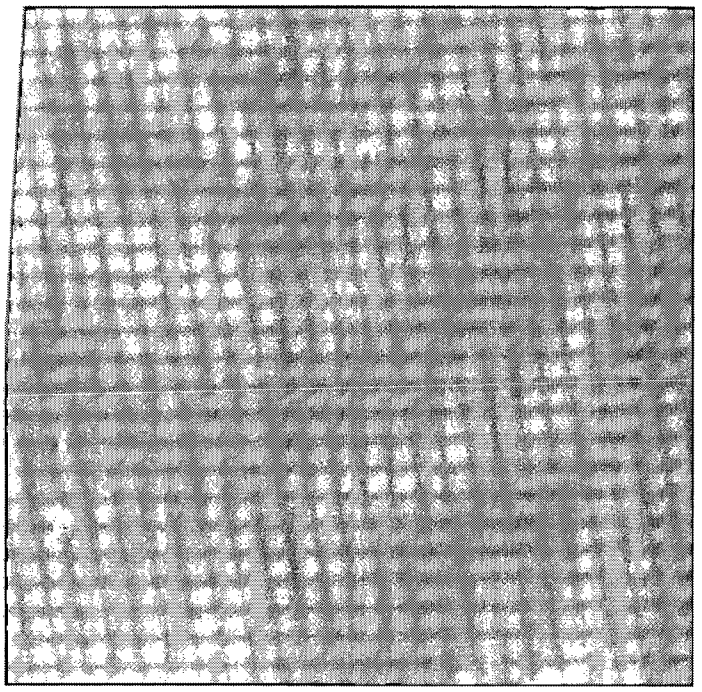
【도 2a】



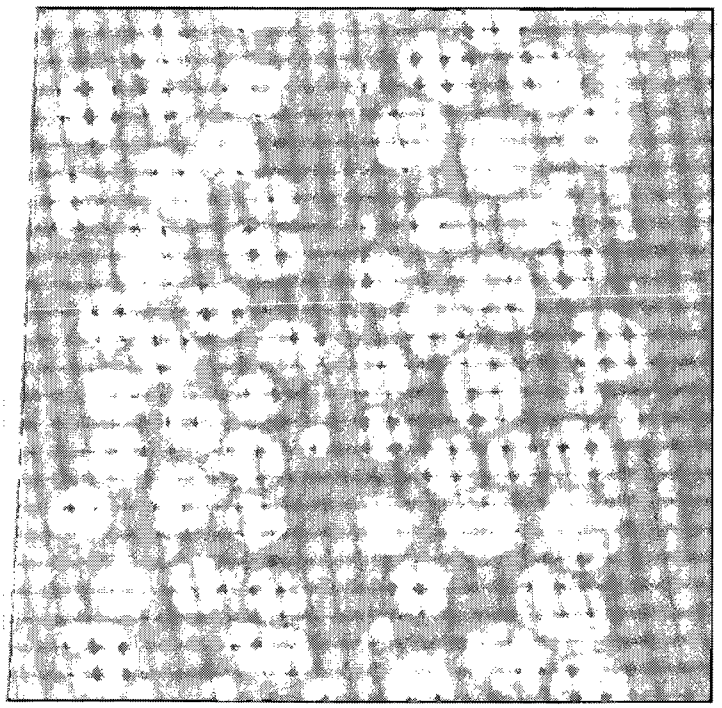
【도 2b】



【도 3】



【도 4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/007282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 183/06(2006.01)i, C09J 11/06(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)

C09J 183/06; C08F 20/10; C08J 5/18; C09J 133/04; C09J 4/02; C09J 7/02; G02B 5/30; G03F 7/004; C09J 11/06

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), STN (Registry, Caplus) & Keywords: adhesive, photoreactive functional group, (meth)acrylate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0059127 A (LG CHEM, LTD.) 29 May 2015 See claims 1, 10, 11; paragraphs [0045]-[0048].	1-14
Y	KR 10-2011-0115064 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 20 October 2011 See claims 1, 4-6, 10; paragraphs [0008], [0015], [0046], [0051], [0086].	1-14
Y	KR 10-2013-0066273 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 20 June 2013 See claims 1, 5, 6.	12,13
Y	JP 2014-189716 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 06 October 2014 See claims 1-3; paragraphs [0018], [0074], [0075], [0080].	1-14
Y	KR 10-2012-0093102 A (LG CHEM, LTD.) 22 August 2012 See claims 1-7, 10; paragraphs [0050], [0097]-[0103].	1-14

☐ 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
"T" 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	Date of mailing of the international search report
25 SEPTEMBER 2019 (25.09.2019)	**01 OCTOBER 2019 (01.10.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/007282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0059127 A	29/05/2015	CN 104903976 A	09/09/2015
		CN 104903976 B	21/11/2017
		JP 2016-531167 A	06/10/2016
		JP 6372669 B2	15/08/2018
		KR 10-1643055 B1	27/07/2016
		US 2015-0315346 A1	05/11/2015
		US 9890257 B2	13/02/2018
		WO 2015-076612 A1	28/05/2015
KR 10-2011-0115064 A	20/10/2011	JP 2011-221463 A	04/11/2011
		US 2011-0256482 A1	20/10/2011
KR 10-2013-0066273 A	20/06/2013	None	
JP 2014-189716 A	06/10/2014	JP 6075156 B2	08/02/2017
KR 10-2012-0093102 A	22/08/2012	CN 103492466 A	01/01/2014
		CN 103492466 B	15/02/2017
		EP 2676991 A2	25/12/2013
		EP 2676991 A4	05/11/2014
		KR 10-1548784 B1	31/08/2015
		US 2014-0045319 A1	13/02/2014
		US 9236303 B2	12/01/2016
		WO 2012-111963 A2	23/08/2012
		WO 2012-111963 A3	20/12/2012

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/007282

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 183/06(2006.01)i, C09J 11/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09J 183/06; C08F 20/10; C08J 5/18; C09J 133/04; C09J 4/02; C09J 7/02; G02B 5/30; G03F 7/004; C09J 11/06

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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 점착제(adhesive), 광반응성 작용기(photoreactive functional group), (메트)아크릴레이트((meth)acrylate)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0059127 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.29 청구항 1, 10, 11; 단락 [0045]-[0048] 참조.	1-14
Y	KR 10-2011-0115064 A (삼성전자주식회사) 2011.10.20 청구항 1, 4-6, 10; 단락 [0008], [0015], [0046], [0051], [0086] 참조.	1-14
Y	KR 10-2013-0066273 A (동우 화인켐 주식회사) 2013.06.20 청구항 1, 5, 6 참조.	12,13
Y	JP 2014-189716 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 2014.10.06 청구항 1-3; 단락 [0018], [0074], [0075], [0080] 참조.	1-14
Y	KR 10-2012-0093102 A (주식회사 엘지화학) 2012.08.22 청구항 1-7, 10; 단락 [0050], [0097]-[0103] 참조.	1-14

☐ 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

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"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	국제조사보고서 발송일
2019년 09월 25일 (25.09.2019)	2019년 10월 01일 (01.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이기철
전화번호 +82-42-481-3353

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/007282

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0059127 A	2015/05/29	CN 104903976 A	2015/09/09
		CN 104903976 B	2017/11/21
		JP 2016-531167 A	2016/10/06
		JP 6372669 B2	2018/08/15
		KR 10-1643055 B1	2016/07/27
		US 2015-0315346 A1	2015/11/05
		US 9890257 B2	2018/02/13
		WO 2015-076612 A1	2015/05/28
KR 10-2011-0115064 A	2011/10/20	JP 2011-221463 A	2011/11/04
		US 2011-0256482 A1	2011/10/20
KR 10-2013-0066273 A	2013/06/20	없음	
JP 2014-189716 A	2014/10/06	JP 6075156 B2	2017/02/08
KR 10-2012-0093102 A	2012/08/22	CN 103492466 A	2014/01/01
		CN 103492466 B	2017/02/15
		EP 2676991 A2	2013/12/25
		EP 2676991 A4	2014/11/05
		KR 10-1548784 B1	2015/08/31
		US 2014-0045319 A1	2014/02/13
		US 9236303 B2	2016/01/12
		WO 2012-111963 A2	2012/08/23
		WO 2012-111963 A3	2012/12/20