



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월16일

(11) 등록번호 10-1350426

(24) 등록일자 2014년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/04 (2006.01) C09J 4/02 (2006.01)
C09J 11/00 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0079225

(22) 출원일자 2012년07월20일

심사청구일자 2012년07월20일

(56) 선행기술조사문헌

JP3487940 B2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

김형일

대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파트 132동 1304호)

유종민

충청북도 청주시 상당구 울봉로 8 (사천동, 남광하우스토리B단지아파트) 203-1403

한지호

충청남도 아산시 염치읍 방현3리 406

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 박종일

(54) 발명의 명칭 실록산 프리폴리머 및 이를 포함하는 공중합체의 제조방법

(57) 요약

a) C₁~C₁₄의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체; 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체, 카복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 또는 이들의 혼합물; 및 개시제;를 혼합 및 중합하여 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하는 단계 및 b) 상기 (메타)아크릴계 공중합체에 실록산 프리폴리머 및 촉매를 투입하여 부가중합하는 단계를 포함하는 점착제 조성물의 제조방법 및 이로부터 제조된 점착제 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 점착제 조성물은 상용성, 젖음성 및 재박리성이 우수하다.

특허청구의 범위

청구항 1

a) $C_1 \sim C_{14}$ 의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체; 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체, 카복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 또는 이들의 혼합물; 및 개시제;를 혼합 및 중합하여 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하는 단계 및

b) 상기 (메타)아크릴계 공중합체에 중량평균분자량이 200~5000이며, 2개의 말단기를 가지며, 말단기 한쪽은 글리시딜기, 다른 말단기 한쪽은 엔드캡핑된 실록산 화합물인 실록산 프리폴리머 및 촉매를 투입하여 부가중합하는 단계

를 포함하는 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

c) 상기 부가중합체에 가교제를 더 포함하는 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 $C_1 \sim C_{14}$ 의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 2-에틸부틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실메타아크릴레이트 및 라우릴메타아크릴레이트에서 1종 이상 선택되는 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 히드록시기를 포함하는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시메틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 및 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트에서 1종 이상 선택되고; 상기 카복실기를 포함하는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 말레인산, 이타콘산, 아민(메타)아크릴산 및 (메타)아크릴산에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 점착제 조성물 제조방법.

청구항 5

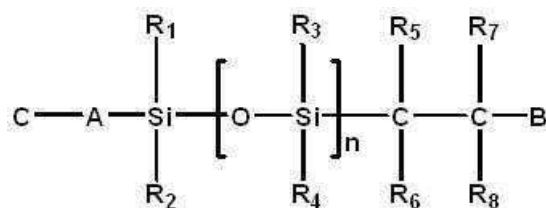
삭제

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 실록산 프리폴리머는 하기 화학식 1을 만족하는 실록산 프리폴리머인 점착제 조성물 제조방법.

[화학식 1]



R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기이고,

A는 $O-R_{11}$ 또는 R_{12} 이며,

B는 알킬기, 아릴기, 할로겐으로 일부 또는 전부가 치환된 알킬기, 알콕시카보닐기 또는 할로겐으로 일부 또는 전부가 치환된 알콕시카보닐기이며

C는 글리시딜기이며,

n은 1~10 의 정수이며,

상기 A에서 R_{11} 은 알킬렌이며, R_{12} 는 알킬렌 또는 아릴렌이다.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 촉매는 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀(TPP), 파라톨루엔설퍼닉산(PTSA) 및 3급 아민에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 8

제 2항에 있어서,

상기 가교제는 이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아지리딘계 화합물 및 금속 킬레이트계 화합물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 히드록시기를 포함하는 (메타)아크릴레이트계 단량체, 카복실기를 포함하는 (메타)아크릴레이트계 단량체 또는 이들의 혼합물은 $C_1 \sim C_{14}$ 의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 100 중량부에 대하여 5 내지 30 중량부를 사용하는 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 a)단계 및 b)단계의 중합은 각각 질소분위기에서 50 내지 140 °C에서 6 내지 12 시간동안 반응하여 수행하는 것인 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 4항, 제 6항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항의 방법으로 제조된 점착제 조성물.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 점착제 조성물을 포함하는 점착필름.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 점착제 조성물을 포함하는 점착 부재.

명세서

기술분야

본 발명은 부가 반응형 공중합체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 젖음성이 우수하고 상용성 및 경시 안정화성을 가지는 실록산 프리폴리머를 포함하는 공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경기술

- [0002] 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되고 경시 안정화성이 있는 점착제 조성물은 특수 라벨지나 테이프, 표면 보호용 점착 시트 및 마스킹용 점착 테이프, 웨이퍼 제조 공정용 테이프 등에서 현재 산업분야 전반에 널리 사용되고 있다. 젖음성이란 점착제가 가지는 표면에너지 및 점착특성에 의해 부착후 순간적으로 젖어드는 성질을 말하며 재박리성이란 점착제가 가지는 점착성에 의해 피착제에 점착된 후 잔유물을 남기지 않고 다시 피착제로부터 떨어지는 성질을 말한다.
- [0003] 그런데, 점착제에 있어서 젖음성과 점착성은 서로 상관관계가 있으며 점착성, 젖음성으로 인한 점착력이 유지되는 것은 경시변화에도 안정하다. 점착성이 우수한 특성과 재박리성이 우수한 특성은 상반되는 개념으로, 점착성이 우수하면 재박리성이 저하되고 재박리성이 증가하면 점착성이 낮아지는 문제점이 있었다.
- [0004] 즉, 점착성 강화를 위하여 점착제의 유리전이온도를 낮춰 점착제의 유동성을 향상시킬 경우 피착제 표면으로의 침투가 용이하여 높은 점착성을 가질 수 있으나, 가교밀도가 낮고 저분자 물질의 표면이행으로 재박리성이 저하되고 점착력이 높은 관능기를 사용하면 경시변화가 심한 문제점이 있다.
- [0005] 대한민국 공개특허 제10-2009-0111286호(특허문헌 1)는 탁월한 내수성을 나타내면서도, 박리 특성, 재박리성 및 웨이퍼로의 젖음성이 우수한 점착 필름 및 이를 사용한 백그라인딩 방법을 개시한다. 또한, 대한민국 공개특허 제2006-0047526호(특허문헌 2)는 반도체 웨이퍼의 두께가 박형화되는 경우에도, 그 파손을 방지할 수 있는 것으로서, 특정 온도에서 저장탄성률이 한정된 반도체 웨이퍼 보호용 점착 필름을 개시한다. 전술한 종래 기술에서 제시하는 점착 필름의 경우, 초기점착력 및 재박리성의 물성을 만족하나 부착 후 시간이 흐르면 점착력의 경시변화 및 잔유물이 생기는 문제를 야기하고, 반도체 공정용 점착제에서는 이면 연삭 시에 웨이퍼의 파손 방지 효과는 어느 정도 얻을 수 있으나, 작업공정이 바로 이루어지지 않으면 피착제와 점착제와의 상호작용으로 인하여 점착력이 상승하고 점착력 상승으로 인한 잔유물이 남게 하는 결과를 초래한다. 또한 공정 과정에서 웨이퍼의 절단 시에 절단성이 현저히 열악하다는 문제점이 있다. 이와 같이, 웨이퍼의 공정에 있어서 점착력의 상승은 점착제의 불량으로 인한 웨이퍼 불량으로 이어져 많은 공정의 효율성이 저하되게 된다. 보호필름의 절단성이 떨어질 경우, 인-라인(in-line) 공정으로 행해지는 반도체 가공 공정 도중에 필름의 절단 불량 문제로 인해 반도체 가공 공정이 불연속적으로 행하여 질 수 밖에 없어서, 공정의 효율성이 저하되게 된다.
- [0006] 따라서, 젖음성을 높여 점착성을 유지하고 재박리성을 조화시키는 다양한 점착제 조성물의 제조방법이 연구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2009-0111286호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2006-0047526호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기의 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 젖음성이 우수하여 초기 부착시 점착력이 일정하게 유지되며, 우수한 재박리성을 가지고, 부착 후 시간이 경과함에도 피착제에 잔사가 남지 않으며, 재박리성을 만족시키는 범위 내에서 점착력이 안정되는 부가반응형 점착제의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 또한 본 발명은 초박형 웨이퍼를 포함한 SUS(스테인리스), GLASS(유리)등 피착제에서 점착 잔류물이 거의 남지 않는 점착 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

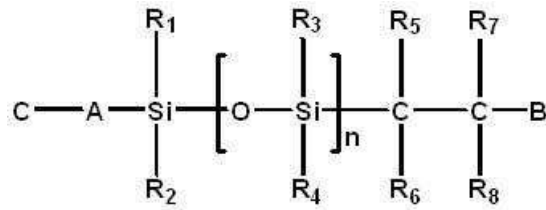
- [0010] 본 발명은 실록산 프리폴리머를 포함하는 부가중합체를 포함하여 점착력 및 경시 안정성이 우수하며 부착후 피착제에서 효과적인 박리력을 가지며, 촉매를 포함하여 전환률이 높은 부가반응형 아크릴 점착제 제조방법 및 조

성물을 제공한다.

- [0011] 본 발명에 따른 점착제 조성물의 제조방법은
- [0012] a) $C_1 \sim C_{14}$ 의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체; 히드록시기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체, 카복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 또는 이들의 혼합물; 및 개시제; 를 혼합 및 중합하여 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하는 단계 및
- [0013] b) 상기 (메타)아크릴계 공중합체에 실록산 프리폴리머 및 촉매를 투입하여 부가중합하는 단계
- [0014] 를 포함하는 점착제 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 또한 c) 상기 부가중합체에 가교제를 혼합하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 먼저 a)단계에 대하여 상술한다.
- [0017] 상기 $C_1 \sim C_{14}$ 의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 점착력을 제공하는 단량체로서, 유리전이온도가 -70 내지 130°C 이며, $C_4 \sim C_{14}$ 의 알킬기를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 탄소수가 상기 범위를 벗어날 경우 유리전이온도가 높아지거나 점착성의 조절이 어렵다.
- [0018] 상기 $C_1 \sim C_{14}$ 의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 예를들어 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 2-에틸부틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실메타아크릴레이트 및 라우릴메타아크릴레이트에서 1종 이상 선택되어 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 상기 히드록시기 또는 카복실기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 또는 이들의 혼합물은 관능기 및 가교성 단량체로서, 젖음성을 위한 부가중합 단량체를 효과적으로 부여하기 위해 포함된다.
- [0020] 상기 히드록시기를 포함하는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시메틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 및 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트에서 1종 이상 선택되고; 카복실기를 포함하는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 말레인산, 이타콘산, 아민(메타)아크릴산 및 (메타)아크릴산에서 1종 이상 선택되는 것으로 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0021] 상기 히드록시기를 포함하는 (메타)아크릴레이트계 단량체, 카복실기를 포함하는 (메타)아크릴레이트계 단량체 또는 이들의 혼합물은 $C_1 \sim C_{14}$ 의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 100 중량부에 대하여 5 내지 30 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 범위가 5 중량부 미만일 경우 응집력이 낮아 재박리성이 저하되고, 30 중량부를 초과하면 극성이 증가하여 경시변화 및 가교도가 커져서 점착력이 약해지고 젖음성과 재박리성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0022] 또한 본 발명의 상기 a)단계의 중합에 사용되는 개시제는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카보니트릴)등의 아조계 중합 개시제; tert-부틸 히드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 쿠멘 히드로퍼옥사이드 등의 유기 퍼옥사이드류, 칼륨 퍼설파이트, 과산화수소 등의 무기 퍼옥사이드류의 열중합 개시제가 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0023] 상기 a)단계의 중합은 공중합법을 사용하고, 상기 공중합법에는 용액중합법, 광중합법, 벌크중합법, 서스펜션중합법 또는 에멀전중합법 등이 있으며 용액중합법이 가장 바람직하다. 이때 중합은 질소분위기에서 50 내지 140°C 에서 6 내지 12시간동안 반응하여 수행하는 것이 바람직하며, 단량체들을 균일하게 혼합한 후 개시제를 첨가하는 것이 좋다.
- [0024] 다음으로 b)단계에 대하여 상술한다.
- [0025] b)단계는 상기 (메타)아크릴계 공중합체에 실록산 프리폴리머 및 촉매를 투입하여 부가중합하는 단계로써, 상기 실록산 프리폴리머는 중량평균분자량이 $200 \sim 5000$ 이며, 2개의 말단기를 가지며, 말단기 한쪽은 글리시딜기, 다른 말단기 한쪽은 엔드캡핑(end capping)된 실록산 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0026] 구체적으로 상기 실록산 프리폴리머는 하기 화학식 1을 만족한다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기이고,

[0030] A는 $O-R_{11}$ 또는 R_{12} 이며,

[0031] B는 알킬기, 아릴기, 할로젠으로 일부 또는 전부가 치환된 알킬기, 알콕시카보닐기 또는 할로젠으로 일부 또는 전부가 치환된 알콕시카보닐기이며

[0032] C는 글리시딜기이며,

[0033] n 은 1~10 의 정수이며,

[0034] 상기 R_{11} 은 알킬렌이며, R_{12} 는 알킬렌 또는 아릴렌이다.

[0035] 보다 상세하게는, 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 메틸기이고, A는 $O-R_{11}$ 이며, B는 알킬기, 아릴기, 알콕시카보닐기 또는 할로젠으로 일부 또는 전부가 치환된 알콕시카보닐기이며, C는 글리시딜기이며, n 은 1이며, 상기 R_{11} 은 알킬렌이다.

[0036] 상기 실록산 프리폴리머는 실록산화합물의 구조를 가지며, 2개의 말단기를 가진다. 실록산의 한쪽 말단에는 글리시딜기를 연결하여 부가중합에 참여할 수 있는 관능기를 가지고, 다른 한쪽은 부가중합 반응에 참여하지 못하도록 엔드 캡핑(end capping)한다. 엔드 캡핑에 해당하는 상기 화학식 1의 B는 알킬기, 아릴기, 할로젠으로 일부 또는 전부가 치환된 알킬기, 알콕시카보닐기 또는 할로젠으로 일부 또는 전부가 치환된 알콕시카보닐기를 포함한다. 이렇게 함으로써 본 발명에 따른 실록산 프리폴리머는 부가중합에 참여하여 본 발명에 따른 공중합체와 일체형이 되며 잔류점착물을 남기지 않아 점착제로서의 우수한 효과를 낼 수 있다.

[0037] 본 발명에 따른 실록산 프리폴리머의 제조방법은 크게 제한되는 것은 아니나, 본 발명의 실시예의 일 예를 들면 알킬실록산 : 알릴 글리시딜 에터 : 할로젠으로 일부 치환되거나 치환되지 않은 에틸렌성 불포화 단량체의 몰비가 각각 1 : 1 : 1 로 제조될 수 있으며 반드시 상기 몰비율로 한정되는 것은 아니다.

[0038] 상기 알킬실록산은 디실란(disilane), 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane), 디메틸디클로로실란(dimethyldichlorosilane), 1,1,1-트리메틸-2,2,2-트리페닐디실란(1,1,1-trimethyl-2,2,2-triphenyldisilane), 디에톡시디메틸실란(diethoxydimethylsilane), 헥사메틸시클로트리실란(hexamethylcyclotrisilane), 하이드록시시클로헥사실란(hydroxycyclohexasilane), 에틸디실란(ethyldisilane), 디부틸디클로로실란(dibutyldichlorosilane), 아세톡시트리메틸실란(acetoxytrimethylsilane), 2,4,6,8-테트라옥사-5-카바노나실란(2,4,6,8-tetraoxa-5-carbanonasilane), 옥타페닐록사시클로펜타실란(octaphenyloxacyclopentasilane), 2,2-디클로로-1-트리메틸실록시트리실란(2,2-dichloro-1-trimethylsiloxyltrisilane), 2-브로모-1-클로로-1,1-디메틸-2-페닐-3-프로필트리실(2-bromo-1-chloro-1,1-dimethyl-2-phenyl-3-propyltrisilane), 아세틸트리메틸실란(acetyltrimethylsilane), 디클로로에틸실란(dichloroethylsilane), 알릴옥시트리메틸실란(allyloxyltrimethylsilane), 알릴트리에톡시실란(allyltriethoxysilane), γ -아미노프로필메틸디메톡시실란(γ -aminopropylmethyldimethoxysilane), 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane), 3-아미노프로필디에톡시메틸실란(3-aminopropyldiethoxymethylsilane), 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane), N-아미노에틸-3-아미노프로필-트리메톡시실란(N-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane), N-아미노에틸-3-아미노프로필-디메톡시메틸실란(N-aminoethyl-3-aminopropyldimethoxymethylsilane), 페닐트리메톡시실란(phenyltrimethoxysilane), 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane), 메타크릴옥시실란(methacryloxysilane), 3-메타크릴옥시트리메톡시실란(3-methacryloxytriethoxysilane), 3-메타크릴옥

시프로필트리메틸실란(3-methacryloxypropyltrimethylsilane), γ -메타크릴옥시프로필트리에틸실란(γ -methacryloxypropyltriethylsilane), γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane), 3-클로로프로필트리메톡시실란(3-chloropropyltrimethoxysilane), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane), 3-메르캅토프로필트리메톡시실란(3-mercaptopropyltrimethoxysilane), 3-메르캅토프로필트리에톡시실란(3-mercaptopropyltriethoxysilane), 메틸실란(methylsilane), 에틸실란(ethylsilane), 부틸실란(butylsilane), 트리메틸실란(trimethylsilane), 트리에틸실란(triethylsilane), 트리부틸실란(tributylsilane), 트리프로필실란(tripropylsilane), 부틸트리클로로실란(butyltrichlorosilane), 트리아이소프로필실란(triisopropylsilane), 디메틸페닐실란(dimethylphenylsilane), 트리메톡시실란(trimethoxysilane), 테트라메톡시실란(tetramethoxysilane), 트리에톡시실란(triethoxysilane), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane), 메틸디에톡시실란(metyldiethoxysilane), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane), 메톡시트리메틸실란(methoxytrimethylsilane), 에틸트리메톡시실란(ethyltrimethoxysilane), 에틸트리에톡시실란(ethyltriethoxysilane), 에톡시트리메틸실란(ethoxytrimethylsilane), 디메틸이소프로필실란(dimethylisopropylsilane), 트리메톡시프로필실란(trimethoxypropylsilane), 트리에톡시프로필실란(triethoxypropylsilane), 트리에톡시-3-우레이도프로필실란(triethoxy-3-ureidopropylsilane), 트리메톡시-3-메타크릴옥시프로필실란(trimethoxy-3-methacryloxypropylsilane), 3-디에틸아미노프로필트리메톡시실란(3-diethylaminopropyltrimethoxysilane), 이소부틸트리메톡시실란(isobutyltrimethoxysilane), 3-글리시딜옥시프로필트리메틸실란(3-glycidylloxypropyltrimethylsilane), 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란(3-glycidylloxypropyltrimethoxysilane), 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란(3-glycidylloxypropyltriethoxysilane), γ -글리시옥시프로필트리메톡시실란(γ -glycidylloxypropyltrimethoxysilane), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane), 3-이소시아네이토프로필트리에톡시실란(3-isocyanatopropyltriethoxysilane), 트리실라제인(trisilazane), 1-아미노디실라제인(1-aminodisilazane), 헥사메틸디실라제인(hexamethyldisilazane) 및 아미노실라제인(aminosilazane) 등의 실란 화합물과 디실록산(disiloxane), 헥사실록산(hexasiloxane), 1,1,1-트리메틸디실록산(1,1,1-trimethyldisiloxane), 시클로트리실록산(cyclotrisiloxane), 헥사메틸시클로트리실록산(hexamethylcyclotrisiloxane), 2-메톡시시클로트리실록산(2-methoxycyclotrisiloxane), 헥사클로로디실록산(hexachlorodisiloxane) 및 디페닐실록산디올(diphenylsiloxanediol) 등의 실록산 화합물에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물을 물과 가수분해 및 축합반응하는 통상적인 방법으로 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 알킬실록산의 구체적인 예로는 본 발명의 일 실시예에 의하면 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 등을 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] glycidylloxypropyltriethoxysilane), 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란(3-

[0040] glycidylloxypropyltriethoxysilane), γ -글리시옥시프로필트리메톡시실란(γ -

[0041] glycidylloxypropyltriethoxysilane), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane), 3-이소시아네이토프로필트리에톡시실란(3-isocyanatopropyltriethoxysilane), 트리실라제인(trisilazane), 1-아미노디실라제인(1-aminodisilazane), 헥사메틸디실라제인(hexamethyldisilazane) 및 아미노실라제인(aminosilazane) 등의 실란 화합물과 디실록산(disiloxane), 헥사실록산(hexasiloxane), 1,1,1-트리메틸디실록산(1,1,1-trimethyldisiloxane), 시클로트리실록산(cyclotrisiloxane), 헥사메틸시클로트리실록산(hexamethylcyclotrisiloxane), 2-메톡시시클로트리실록산(2-methoxycyclotrisiloxane), 헥사클로로디실록산(hexachlorodisiloxane) 및 디페닐실록산디올(diphenylsiloxanediol) 등의 실록산 화합물에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물을 물과 가수분해 및 축합반응하는 통상적인 방법으로 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 알킬실록산의 구체적인 예로는 본 발명의 일 실시예에 의하면 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 등을 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 상기 할로겐으로 일부 치환되거나 치환되지 않은 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌 등의 비닐계 화합물 및 불소계 또는 비불소계 (메타)아크릴레이트 화합물을 들 수 있다.

[0043] 불소계 (메타)아크릴레이트 화합물은 표면에너지 조절과 경시안정성 및 막의 균일성 향상 등을 위한 수단으로 첨가할 수 있다. 불소계 (메타)아크릴레이트 화합물은 2,2,2-트리플루오르에틸 아크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오르프로필 아크릴레이트, 2-(퍼플루오르부틸)에틸 아크릴레이트, 3-퍼플루오르부틸-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-(퍼플루오르헥실)에틸 아크릴레이트, 3-퍼플루오르헥실-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-(퍼플루오르옥틸)에틸 아크릴레이트, 3-퍼플루오르옥틸-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-(퍼플루오르데실)에틸아크릴레이트, 2-(퍼플루오르-3-메틸부틸)에틸 아크릴레이트, 3-(퍼플루오르-2-메틸부틸)-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-(퍼플루오르-5-메틸헥실)에틸 아크릴레이트, 3-(퍼플루오르-5-메틸헥실)-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-(플루오르-7-메틸옥틸)에틸 아크릴레이트, 3-(퍼플루오르-7-메틸옥틸)-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 1H,1H,3H-테트라플루오르프로필 아크릴레이트, 1H,1H,5H-옥타플루오르펜틸 아크릴레이트, 1H,1H,7H-도데카플루오르헵틸 아크릴레이트, 1H,1H,9H-헥사데카플루오르노닐 아크릴레이트, 1H-1-(트리플루오르메틸)트리플루오르에틸 아크릴레이트, 1H,1H,3H-헥사플루오르부틸 아크릴레이트, 1H,1H-퍼플루오르-n-옥틸 아크릴레이트, 1H,1H-퍼플루오르-n-데실 아크릴레이트 등을 예로 들 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 비불소계 (메타)아크릴레이트 화합물은 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레

이트, 2-에틸부틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실메타아크릴레이트 및 라우릴메타아크릴레이트 등을 들 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0045] 상기 할로젠으로 일부 치환되거나 치환되지 않은 에틸렌성 불포화 단량체는 실록산 프리폴리머의 양쪽말단기 중의 한쪽에 위치하여 캡핑되며, 부가중합 반응에 참여하지 못하도록 엔드 캡핑(end capping)한다.
- [0046] 또한 상기 알릴 글리시딜 에터는 실록산 프리폴리머의 양쪽말단기 중의 다른 한쪽에 위치하여 부가중합에 참여할 수 있는 관능기를 가지게 한다.
- [0047] 이때 촉매를 사용할 수 있으며, 일반적으로 백금촉매를 쓰는 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 합성방법은 통상의 중합방법을 사용할 수 있으며 합성온도 및 시간은 60℃~90℃에서 5~10시간동안 수행할 수 있으며 이에 제한되지는 않는다.
- [0049] 이렇게 제조된 실록산 프리폴리머는 히드록시기를 포함하는 (메타)아크릴레이트계 단량체, 카복실기를 포함하는 (메타)아크릴레이트계 단량체 또는 이들의 혼합물 1.0 몰(mol)에 대하여 0.1 내지 1몰(mol)을 사용하는 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본 발명의 b)단계의 부가중합에 사용하는 촉매는 합성과정에서 반응 시간 단축 및 전환율을 높이기 위해 사용하는 것으로, 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀(TPP), 과라트루엔설퍼닉산(PTSA) 및 3급 아민에서 1종 이상 선택되어 사용하나, 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 이미다졸 화합물의 구체적인 예로는 2-메틸이미다졸(2MZ), 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4MZ), 2-페닐이미다졸(2PZ), 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸(2PZ-CN), 2-운데실이미다졸(C11Z), 2-헵타데실이미다졸(C17Z) 및 1-시아노에틸-2페닐이미다졸 트리메탈레이트(2PZ-CNS)에서 하나 이상 선택되며, 더욱 바람직하게는 2-메틸이미다졸(2MZ)을 사용한다.
- [0051] 상기 촉매의 함량은 관능기 및 가교성 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 내지 10 중량부를 사용하며, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 5 중량부가 바람직하다. 상기 함량이 0.001 중량부 미만이면 실록산 프리폴리머의 부가중합의 반응율이 낮아 전환율이 낮은 경향이 있어 미반응 단량체가 존재하게 되어 물성에 영향을 주고, 10 중량부를 초과하면 경화 반응이 급격하게 일어나서 보존 안정성이 저하된다.
- [0052] 상기 b)단계의 중합은 젖음성이 우수한 실록산 프리폴리머를 첨가하여 부가중합 하는 것으로, 상기 부가중합은 질소분위기에서 50 내지 140 ℃에서 6 내지 12시간동안 반응하여 수행하는 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 c)단계의 상기 가교제는 이소시아네이트계 화합물, 에폭시계 화합물, 아지리딘계 화합물 및 금속 킬레이트계 화합물에서 1종 이상 선택되며, 보다 바람직하게는 에폭시계 화합물이다. 상기 에폭시계 화합물에는 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, N,N,N',N'-테트라글리시딜에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민 또는 글리세린 디글리시딜에테르 등이 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0054] 상기 가교제는 부가반응형 점착 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부를 사용한다. 가교제의 함량이 0.1 중량부 미만일 경우 가교반응이 원활히 진행되지 않아 점착제의 응집력이 저하될 수 있고, 5 중량부 초과일 경우에는 가교 반응이 과도하게 진행되어 내구신뢰성이 저하될 우려가 있다.
- [0055] 또한 상기 점착제 조성물에 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 범위에서 자외선 안정제, 산화방지제, 안료, 염료, 보강제 및 충전제 등을 일반적인 목적에 따라 적절히 첨가하여 사용할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 점착제조성물은 폴리올렌계열, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 필름의 일면에 코팅하여 60~100℃에서 1~10분 동안 건조하여 5~30 μm의 균일한 점착층을 갖는 점착필름을 제공한다.
- [0057] 또한 상기 점착제 조성물을 포함하는 점착부재도 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0058] 상기 점착부재는 이형층 또는 기재위에 형성될 수 있으며, 상기 기재는 초박형 웨이퍼를 포함한 써스(SUS), 유리(GLASS)등의 다양한 기재가 가능하다. 언급된 기재를 포함하여 이외에도 다양한 기재상에서 경시적으로 안정하게 유지된다.

발명의 효과

- [0059] 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 점착제 조성물은 촉매를 적용한 부가반응형 아크릴계 점착제로써, 실록산 프리폴리머를 부가중합하는 공중합체로 상용성 및 젖음성이 우수하여 초기 부착시 점착력이 일정하게 유지되며, 부착 후 시간이 경과함에도 피착체에 기포나 잔사가 남지 않으면서 점착력 및 재박리성이 우수한 효과가 있다.

다. 또한 초박형 웨이퍼를 포함한 써스(SUS) 및 유리(GLASS)등의 다양한 기재에서 경시적으로 안정하게 유지하므로 점착력을 필요로 하는 다양한 산업 전반에 활용이 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이는 발명의 구성 및 효과를 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<실시예1>

1. (메타)아크릴계 공중합체 합성

질소가스가 충전되고 내부와 외부에 온도계와 냉각장치를 설치하여 온도조절이 용이하며 반응물의 반응속도와 발열을 제어 할 수 있는 2 L 의 반응기에 용제로써 톨루엔 30 중량부, 에틸아세테이트(EAc) 70 중량부를 투입하였다.

상기 용제가 투입된 반응기에 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 20분간 퍼징한 후, 상기 반응기를 균일하게 교반한 후, 반응개시제로 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.06 중량부를 투입하였다.

반응조의 온도를 90℃로 유지하고 표 1의 함량대로 2-에틸헥실메타아크릴레이트(2-EHMA) 40 중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 35 중량부, 부틸 아크릴레이트 10 중량부 및 아크릴산 15 중량부를 투입한 혼합물을 3시간 동안 소분하여 적하하면서 10 시간 동안 반응시켜 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하였다.

[표 1]

		실시예1	실시예2	비교예1
(메타)아크릴계 공중합체 (중량부)	2-EHMA	40	40	40
	2-EHA	35	35	35
	BA	10	10	10
	AA	15	15	15
	AIBN	0.06	0.06	0.06
	TOL/EAc	30/70	30/70	30/70
부가중합물	실록산프리 폴리머(1)*	1	-	-
	실록산프리 폴리머(2)*	-	1	-
	2MZ #	0.5	0.5	-
가교제(Tetra-DX:일본제품) (중량부)		2	2	2

* : 아크릴산 1몰에 대한 몰비 #:실록산 프리폴리머에 대한 중량%

주)

- BA : 부틸아크릴레이트(butyl acrylate)

- 2-EHA : 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate)

- 2-EHMA : 2-에틸헥실메타아크릴레이트 (2-ethylhexyl methacrylate)

- AA : 아크릴산(acrylic acid)

- 2MZ : 2-메틸이미다졸(2-methyl imidazole) (실록산프리폴리머>>대비0.5 %)

- BHT : 부틸레이트하이드록시톨루엔(butylate hydroxy toluene) (실록산프리폴리머>>대비 0.01%)

- [0076] - AIBN : 2,2' -아조비스이소부티로니트릴(2,2'-Azobis Isobutyronitrile)
- [0077] 2. 실록산 프리폴리머(1) 합성
- [0078] 질소가스가 충전되고 내부와 내부에 온도계와 냉각장치를 설치하여 온도조절이 용이하며 반응물의 반응속도와 발열을 제어할 수 있는 2 L의 반응기에 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 1몰을 4구 플라스크에 투입하였다.
- [0079] 상기 혼합물 및 용제가 투입된 반응기에 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 20분간 퍼징한 후, 상기 반응기를 균일하게 교반한 후, 반응개시제로 백금촉매를 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 양의 1 중량%를 투입하였다. 반응조의 온도를 70℃로 유지하면서 알릴 글리시딜 에터 1몰 및 라우릴아크릴레이트 1몰을 혼합한 혼합물을 3시간 동안 적하 및 7시간 동안 반응하여 실록산 프리폴리머(1)를 수득하였다.
- [0080] 3. 부가중합 공중합체 합성
- [0081] 상기 제조된 (메타)아크릴계 공중합체에 상기 투입된 아크릴산 1몰에 대하여 상기 실록산 프리폴리머(1) 1몰을 넣고 상기 실록산 프리폴리머(1)에 대하여 2-메틸이미다졸(2MZ) 0.5중량%를 넣고 70℃에서 10시간동안 부가중합하여 부가중합형 (메타)아크릴변성 실리콘계 공중합체를 제조하였다.
- [0082] 4. 점착필름의 제조
- [0083] 상기 제조된 부가중합형 (메타)아크릴계 공중합체에 가교제(상품명 Tetra-DX : 일본제품, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민) 2.0 중량부를 투입하여 균일하게 혼합한 후, 두께 80 μm 의 2축 연신 폴리올레핀 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(SK Hynix)의 일면에 코팅하여 80℃에서 3분간 건조시켜 20 μm 의 균일한 점착층을 갖는 점착필름을 제조한 후 하기 표 2와 같이 물성을 평가하였다.
- [0084] 5. 물성평가
- [0085] 1) 점착력 테스트
- [0086] 상기 제조된 각각의 점착필름에 이형필름을 합판하고 43℃의 온도에서 3일 동안 보관하여 숙성한 후, 유리에 부착하여 점착력을 테스트하였다. 제조한 필름을 유리 면에 JIS Z 0.27에 의거하여 2 kg의 물리로 부착한 후, 25℃의 온도와 50%의 상대습도 조건에서 24 시간 동안 보관한 후, 180°각도 및 300 mm/분 박리속도로 인장시험기 Texture analyzer(제조사: Stable Micro Systems)를 이용하여 측정하였다.
- [0087] 2) 젖음 성질
- [0088] 상기 제조된 점착필름을 실리콘웨이퍼에 각각 가로 2.54cm, 세로 10cm의 크기로 재단하여 시료를 준비하고 보호필름을 박리시킨 후 외부 압력을 가하지 않고 스스로 보호필름이 유리 표면에 완전히 젖어드는 시간을 측정하고, 하기 기준에 따라 평가하였다. (○: 10초 미만, △: 10초 이상 30초 미만, ✕: 30초 이상)
- [0089] 3) 시간에 따른 점착력 증가
- [0090] 시간에 따른 점착 강도를 측정하기 위해, 제조된 점착필름을 유리 표면에 점착한 후 20 분의 점착강도를 측정하고, 24시간 후의 점착강도, 7일 후의 점착강도를 20분 후 점착강도 대비 상승률을 측정하여 그 상승률을 %로 나타내었다.
- [0091] 4) 박리후 외관의 잔사(피착제 즉 웨이퍼 표면의 잔유물)
- [0092] 상기의 점착력 테스트 후, 필름이 박리된 실리콘 표면의 오염도와 외관, 박리력 등을 종합적으로 평가하였다.
- [0093] (양호: 쉽게 박리 가능하며 유리 기판에 점착제의 잔사 없음, 불량: 유리 기판에 점착제의 잔사 있음)
- [0094] <실시예 2>
- [0095] 실시예 1의 실록산 프리폴리머(1)대신에 하기 실록산 프리폴리머(2)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 제조 및 평가하였다.
- [0096] 2. 실록산 프리폴리머(2) 합성
- [0097] 질소가스가 충전되고 내부와 내부에 온도계와 냉각장치를 설치하여 온도조절이 용이하며 반응물의 반응속도와 발열을 제어할 수 있는 2 L의 반응기에 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 1몰을 4구 플라스크에 투입하였다.
- [0098] 상기 혼합물 및 용제가 투입된 반응기에 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 20분간 퍼징한 후, 상기 반응기를

균일하게 교반한 후, 반응개시제로 백금촉매를 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 양의 1 중량%를 투입하였다. 반응조의 온도를 70℃ 로 유지하면서 알릴 글리시딜 에터 1몰 및 1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸아크릴레이트 1몰을 혼합한 혼합물을 3시간 동안 적하 및 7시간 동안 반응하여 실록산 프리폴리머(2)를 수득하였다.

[0099] <비교예 1>

[0100] 비교예 1은 실시예 1에서 제조된 (메타)아크릴계 공중합체를 부가중합 없이 바로 사용하며, 상기 (메타)아크릴계 공중합체에 대하여 가교제(상품명 Tetra-DX : 일본제품, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민) 2.0 중량부를 투입하여 균일하게 혼합한 후, 두께 80 μm의 2축 연신 폴리올레핀 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(SK Hynix)의 일면에 코팅하여 80℃에서 3분간 건조시킨 후 20μm의 균일한 점착층을 갖는 점착필름을 제조하여 하기 표 2와 같이 물성을 평가하였다.

[0101] [표 2]

	실시예1	실시예2	비교예1
메타(메타)아크릴계공중합체의 분자량 Mw/Mn (g/mol)	535000/278100	564000/268000	527000/274000
점착력상승률(1hr)	5%	6%	10%
점착력상승률(24hr)	11%	9%	80%
점착력상승률(7day)	15%	10%	150%
젖음성	○	○	×
잔유물	양호	양호	불량

[0102] [0103] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 2는 초기 점착력을 유지하면서 부착 후에도 경시변화가 적어 안정한 물성을 나타내었으며, 우수한 젖음성 및 잔유물이 거의 없는 결과를 보였다.

[0104] 한편, 실록산 프리폴리머를 넣지 않은 비교예 1의 경우에는 젖음성이 불량한 것을 볼 수 있으며, 점착력이 상당히 높아 상대적으로 재박리성이 떨어지며, 박리시 표면 오염이 심한 것을 확인하였다.