



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월28일
(11) 등록번호 10-1378352
(24) 등록일자 2014년03월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 133/04 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-0129623
(22) 출원일자 2012년11월15일
심사청구일자 2012년11월15일
- (56) 선행기술조사문헌
KR100964561 B1
- (73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
- (72) 발명자
김형일
대전 유성구 어은로 57, 132동 1304호 (어은동, 한빛아파트)
유종민
충북 청주시 상당구 율봉로 8, 203동 1403호 (사천동, 남광하우스토리B단지)
한지호
충청남도 아산시 염치읍 방현3리 406
- (74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 14 항

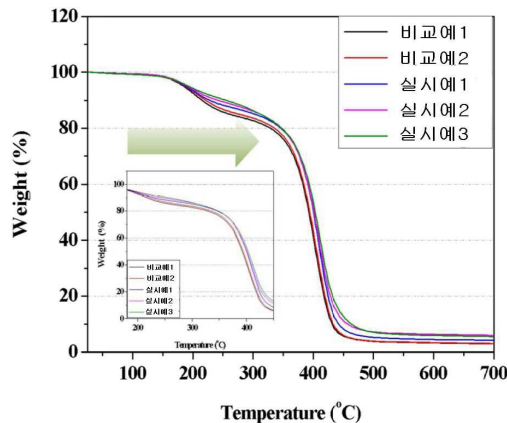
심사관 : 박종일

(54) 발명의 명칭 변성 그래핀을 포함한 광가교성 점착제 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 광가교성 그래핀 및 부가중합 공중합체를 포함하는 광가교성 점착제 조성물에 관한 것으로, 광가교성 그래핀(A) 및 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 알킬글리시딜 에테르(I) 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체(B)를 포함하는 광가교성 점착제 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물은 탄소계 물질인 광가교성 그래핀을 포함하므로 250℃ 이상에서 내열안정성이 우수하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(A)광가교성 그래핀 및 (B)C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체, 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖거나 갖지 않는 (메타)아크릴산계 단량체 및 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 단량체를 중합하여 얻어지는(메타)아크릴계 공중합체에 알킬글리시딜 에테르(I) 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체를 포함하는 광가교성 점착제 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (A)광가교성 그래핀은 그래핀옥사이드의 표면의 카르복시기와 에폭사이드기를 갖는 단량체를 반응시켜 표면에 이중결합을 갖는 광가교성 점착제 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 에폭사이드기를 갖는 단량체는 글리시딜메타아크릴레이트를 포함하는 광가교성 점착제 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 에폭사이드기를 갖는 단량체는 C8~C12의 알킬글리시딜에테르(II)를 더 포함하는 광가교성 점착제 조성물.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 그래핀옥사이드 100 중량부에 대하여 에폭사이드기를 갖는 단량체 1 ~ 50 중량부를 포함하는 광가교성 점착제 조성물.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 글리시딜메타아크릴레이트 및 C8~C12의 알킬글리시딜에테르(II)는 1 : 0.1 ~ 1.0 의 몰비인 광가교성 점착제 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1항에 있어서,

알킬글리시딜에테르(I)는 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 중에서 선택되는 적어도 1종의 것인 광가교성 점착제 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체는 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택된 적어도 1종의 것인 광가교성 점착제 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 부가중합형 공중합체 98~99.99 중량% 및 상기 광가교성 그래핀 0.01~2 중량%를 함유하는 광가교성 점착제 조성물.

청구항 11

i) 산처리로 표면이 카르복시기로 개질된 그래핀옥사이드 및 에폭사이드기를 갖는 단량체를 반응시켜 광가교성 그래핀을 제조하는 단계,

ii) 촉매의 존재 하에, (메타)아크릴계 공중합체에, 알킬글리시딜 에테르(I) 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체를 부가반응시켜 부가중합형 공중합체를 제조하는 단계 및

iii) 상기 광가교성 그래핀 및 상기 부가중합형 공중합체를 혼합하는 단계;

를 포함하는 광가교성 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 그래핀옥사이드 100 중량부에 대하여 에폭사이드기를 갖는 단량체 1 ~ 50 중량부를 포함하는 광가교성 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 부가중합형 공중합체 98~99.99 중량% 및 상기 광가교성 그래핀 0.01 ~ 2 중량%를 함유하는 광가교성 점착제 조성물의 제조방법.

청구항 14

제 11항 내지 제 13항의 중 어느 한 항의 제조방법으로부터 얻어지는 광가교성 점착제 조성물.

청구항 15

제 1항 내지 6항 및 제 8항 내지 제 10항 중 어느 한 항의 광가교성 점착제 조성물을 포함하는 접착필름, 플라스틱 복합재, 다이싱테이프 또는 디스플레이장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광가교성 그래핀 및 부가중합 공중합체를 포함하는 광가교성 점착제 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체 패키지 기술은 초기 삽입형 패키지인 이중직렬패키지(DIP), 핀그리드어레이(PGA) 형태에서 패키지 크기가 작고 전기적 성능이 우수한 표면실장형 패키지인 쿼드플랫패키지(QFP), 스톱아웃라인패키지(SOP) 형태로 발전하여 미세피치 표면실장형 핀쿼드플랫패키지(TQFP), 핀스톱아웃라인패키지(TSOP) 등을 거쳐 발전하고 있다.

[0003] 최근 복수개의 칩을 하나의 캐리어에 패키징하여 작고, 값싸게 만드는 멀티칩패키징(MCP, multi chip packaging)의 관심이 증대되고 있다. MCP는 기존의 단일칩 패키지에서 사용하는 금속 리드프레임, 볼그리드어레이(BGA) 기판 등을 사용하여, TSOP, QFP, BGA, 칩스케일패키지(CSP) 등의 형태로 패키징한다. MCP는 몇개의 메모리 칩을 패키징한 구조 또는 중앙처리장치(CPU)와 몇개의 캐패시터를 함께 패키징한 구조 등에 있어서 매우 효율적으로 알려져 있다.

[0004] MCP에 사용되는 웨이퍼는 기존의 웨이퍼에 비해 매우 얇은 두께로 가공이 되기 때문에 기존의 공정 집합 소재를 사용할 경우 정밀가공이 매우 어려우며, 제조시 전사공정에서 파괴 및 불량이 되는 경우가 많아서 수율에 악영

향을 미치는 문제가 있다. 따라서 본딩 및 디본딩 고분자 점착소재는 자외선 조사전에는 어느 정도 높은 점착력을 유지하고 있다가 자외선을 조사하면 경화에 의해 점착력이 급격히 감소되어 쉽게 반도체 칩이 제거될 수 있는 기능을 가지고 있어야 한다.

- [0005] 아크릴계 점착제 조성물은 특수 라벨지나 테이프, 표면보호용 점착시트 및 마스킹용 점착 테이프, 웨이퍼 제조 공정용 테이프 등의 산업분야 전반에 널리 사용되고 있다.
- [0006] 상기 아크릴계 점착제를 MCP용 본딩 및 디본딩 고분자 점착소재에 적용하기 위해서는 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적을 것을 요구하는데, 여기서 젖음성이란 점착제가 가지는 표면에너지 및 점착특성에 의해 부착후 순간적으로 젖어드는 성질을 말하며, 재박리성이란 점착제가 가지는 점착성에 의해 피착체에 점착된 후 잔유물을 남기지 않고 다시 피착체로부터 떨어지는 성질을 말한다.
- [0007] 점착제에 있어서 젖음성과 점착성은 서로 상관관계가 있으며 점착성과 젖음성으로 인해 점착력이 유지되는 것은 경시변화에도 안정하다. 그런데 점착성과 재박리성은 서로 배치되는 개념으로, 점착성이 우수하면 재박리성이 저하되고 재박리성이 증가되면 점착성이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0008] 지금까지 알려져 있는 점착필름에서 점착층은 초기점착력 및 재박리성의 물성은 적정하나, 부착후 시간이 흐르면 점착력의 경시변화 및 잔유물이 생기는 문제를 야기하고, 피착체와 점착제와의 상호작용으로 인하여 점착력이 상승하고 점착력 상승으로 인한 잔유물이 남게 되는 결과를 초래하였다.
- [0009] 이를 해결하기 위하여 대한민국 등록특허 10-1162492호(특허문헌 1)에서는 젖음성이 우수하고, 잔유물이 남지 않으며, 점착력 및 재박리성이 우수한 점착제 조성물에 대하여 제시된 바 있다.
- [0010] 그러나 상기 점착제 조성물의 경우는 광경화성이 미흡하며, 250℃ 이상의 고온에서 내열안정성의 문제가 발생한다. 따라서, MCP용 본딩 및 디본딩 고분자 점착소재에 요구되는 광중합이 가능하며, 250℃ 이상에서 내열안정성이 우수한 점착제 조성물의 필요성이 증대되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-1162492호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기 필요성에 부합하기 위한 것으로, 250℃ 이상의 고내열성을 만족하고, 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적으면서, 효과적인 광중합이 가능한 점착제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 해결하기 위하여 본 발명은,
- [0014] 광가교성 그래핀(A) 및 (B)C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체, 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖거나 갖지 않는 (메타)아크릴산계 단량체 및 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 단량체를 중합하여 얻어지는(메타)아크릴계 공중합체에 알킬글리시딜 에테르(I) 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체를 포함하는 광가교성 점착제 조성물을 제공한다.
- [0015] 상기 광가교성 그래핀(A)은 그래핀옥사이드 표면의 카르복시기와 에폭사이드기를 갖는 단량체의 반응을 통하여 표면에 이중결합을 가진다.
- [0016] 또한 상기 에폭사이드기를 갖는 단량체는 C8~C12의 알킬글리시딜에테르(II)를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 구체적으로 본 발명은 상기 그래핀옥사이드 100 중량부에 대하여 에폭사이드기를 갖는 단량체 1 ~ 50 중량부를 포함할 수 있다.

- [0018] 또한 상기 글리시딜메타아크릴레이트 및 C8~C12의 알킬글리시딜에테르는(II) 1 : 0.1 ~ 1 의 몰비일 수 있다.
- [0019] C8~C12의 알킬글리시딜 에테르(II)는 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 중에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.
- [0020] 삭제
- [0021] 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체는 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택된 적어도 1종일 수 있다.
- [0022] 구체적으로 부가중합형 공중합체 98~99.99 중량% 및 상기 광가교성 그래핀 0.01~2 중량%를 함유할 수 있다.
- [0023] 또한 본 발명은, i) 산처리로 표면이 카르복시기로 개질된 그래핀옥사이드 및 에폭사이드기를 갖는 단량체를 반응시켜 광가교성 그래핀을 제조하는 단계,
- [0024] ii) 촉매의 존재 하에, (메타)아크릴계 공중합체에, 알킬글리시딜 에테르(I) 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체를 부가반응시켜 부가중합형 공중합체를 제조하는 단계 및
- [0025] iii) 상기 광가교성 그래핀 및 상기 부가중합형 공중합체를 혼합하는 단계
- [0026] 를 포함하는 광가교성 점착제 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 구체적으로 상기 제조방법에서 그래핀옥사이드 100 중량부에 대하여 에폭사이드기를 갖는 단량체 1 ~ 50 중량부를 포함할 수 있다.
- [0028] 또한 상기 제조방법에서 부가중합형 공중합체 98~99.99 중량% 및 상기 광가교성 그래핀 0.01~2 중량%를 함유할 수 있다.
- [0029] 이렇게 본 발명의 제조방법으로부터 얻어지는 광가교성 점착제 조성물은 본 발명의 범위에 포함한다.
- [0030] 또한 본 발명의 광가교성 점착제 조성물을 포함하는 접착필름, 플라스틱 복합재, 다이싱테이프 또는 디스플레이 장치 또한 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0031] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0032] 본 발명은 광가교성 그래핀(A) 및 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 알킬글리시딜 에테르(I) 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체가 부가중합된 부가중합형 공중합체(B)를 포함하는 광가교성 점착제 조성물을 제공한다.
- [0033] 본 발명은 광가교성 부가반응형 아크릴계 점착제인 상기 부가중합형 공중합체(B)에 본 발명에 따른 광가교성 그래핀(A)을 광가교제로 적용하였을 때 상용성과 젖음성, 재박리성이 우수하고 경시변화가 적으면서 동시에 광가교도 조절이 용이하며, 내열성 및 점착력이 우수한 광가교성 점착제를 제공할 수 있다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0034] 내열성이 약하면 열에 의해 분자구조가 분해가 되어 아웃개싱(outgassing)이 발생하여 보이드(void)가 형성되고 진공을 사용하는 공정에서는 보이드로 인해 칩의 크랙을 유발하며 점착력이 현저하게 감소하게 되고 이로 인해 여러 가지 문제를 야기할 수 있다. 이런 면에서 본 발명은 250℃ 이상, 보다 바람직하게는 300℃ 이상의 고내열성을 보유하는 광가교성 점착제로서 기존의 점착제의 내열성 문제를 해결할 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물의 각각의 구성에 대하여 상술하기로 한다.
- [0036] 먼저 본 발명에 따른 상기 광가교성 그래핀(A)은 그래핀옥사이드 표면의 카르복시기와 에폭사이드기를 갖는 단량체를 반응시켜 표면에 이중결합을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 본 발명에 따른 광가교성 그래핀(A)은 그래핀 자체의 용매에서의 낮은 분산력과 불용성의 특징을 보완하여 점착제 조성물 내에서 효율적으로 분산가능하며, 그래핀으로서의 내열특성 뿐만 아니라, 광가교제로서 집적 가교에 참여하여 점착제의 기계적 특성을 높여주는 장점이 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 광가교성 그래핀(A)에서 그래핀옥사이드는 먼저, 황산, 질산, 염산 및 과망간산칼륨 등에서 선택된 적어도 하나 이상의 농축산과 그래핀을 혼합하고, 온도를 상승시켜 반응시키고, 반응 후 세정하여 제조할

수 있다. 이때 온도는 30 ~ 60 ℃인 것이 적당하나 반드시 이에 제한되지는 않는다.

- [0039] 또한 상기 그래핀을 상기 농축산에 침지한 후 방사선을 조사하여 그래핀옥사이드를 제조할 수도 있다.
- [0040] 상기 농축산은 황산과 질산의 혼합물인 것이 바람직하며, 1(황산) : 0.1 ~ 0.5(질산) 의 부피비인 것이 더욱 바람직하나 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 이렇게 제조된 그래핀옥사이드의 카르복시기와 에폭사이드기를 갖는 단량체를 반응시켜 표면에 이중결합을 갖게 할 수 있다.
- [0042] 상기 에폭사이드기를 갖는 단량체는 글리시딜 메타아크릴레이트를 포함한다.
- [0043] 또한 상기 에폭사이드기를 갖는 단량체로서 글리시딜 메타아크릴레이트 이외에도 C8~C12의 알킬글리시딜 에테르(II)를 더 포함할 수 있다. 상기 C8~C12의 알킬글리시딜 에테르(II)는 그래핀에 화학결합 된 유기물질의 길이를 조절하여 젖음성을 향상시키는 역할을 할 수 있는바, 이의 일예로는 젖음성을 고려하여 알킬기의 탄소수를 제어할 수 있어 그 제한이 있는 것은 아니나, 일예로 라우릴글리시딜 에테르, 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 등을 들 수 있고, 바람직하기로는 라우릴글리시딜 에테르이다. 상기 C8~C12의 알킬글리시딜 에테르(II)는 본 발명에 따른 광가교성 그래핀의 유기화합물의 체인을 길게 형성해 주어 광가교시 수축률을 감소시킨다.
- [0044] 이러한 광가교성 그래핀(A)은 그래핀옥사이드 100 중량부에 대하여 에폭사이드기를 갖는 단량체 1 ~ 50 중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 1 중량부 미만인 경우에는 광가교의 관능기가 충분하지 못하여 상용성 및 기계적 물성이 낮아지는 문제가 있으며 50 중량부 초과인 경우에는 광가교 미반응 단량체로 인하여 물성 저하 및 보존 안정성의 문제가 발생한다.
- [0045] 본 발명의 광가교성 점착제 조성물은 상기 부가중합형 공중합체(B) 98 ~ 99.99 중량% 및 상기 광가교성 그래핀(A) 0.01 ~ 2 중량%를 함유하는 것이 바람직하다. 광가교성 그래핀(A)이 상기 범위 내에서 분산력 및 박리강도에 영향을 주지 않으면서 내열성을 상승시키는 역할을 할 수 있다.
- [0046] 또한 상기 글리시딜메타아크릴레이트 및 C8~C12의 알킬글리시딜 에테르의 혼합 몰비는 1(글리시딜메타아크릴레이트) : 0.1 ~ 1(C8~C12의 알킬글리시딜 에테르) 몰일 수 있다. 상기 혼합 몰비에서 C8~C12의 알킬글리시딜 에테르가 0.1몰 미만이면 효과가 미미하며, 1몰을 초과하면 유기화합물의 체인이 너무 길어지거나, 미반응물이 형성되어 광가교가 어려울 수 있다.
- [0047] 다음으로는 부가중합형 공중합체(B)에 대하여 설명하기로 한다. 상기 부가중합형 공중합체는(B) (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체가 부가중합된 공중합체이다. 상기 부가중합형 공중합체(B)는 점착제로서 젖음성이 우수하고 재박리성이 유지되며 경시변화가 적으면서, 효과적인 광중합이 가능하게 해준다. 또한 광가교성 그래핀(A)과 혼합시에 분산성을 우수하게 해주고, 효과적인 광가교가 가능하게 해주며 점착특성을 유지시켜 준다.
- [0048] 상기 (메타)아크릴계 공중합체는 a) C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체; 및 b) 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖거나 갖지 않는 (메타)아크릴산계 단량체 및 히드록시기 또는 글리시딜기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 단량체;를 중합하여 얻어지는 것일 수 있다.
- [0049] 여기서, a) C1~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체는 점착력을 제공하는 단량체로서, 유리전이온도가 -70 내지 130℃이며, C4~C14의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴레이트계 단량체인 것이 적정의 유리전이온도를 만족하고 점착성 측면에서 유리할 수 있다. 이러한 a) 단량체의 일예로는 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 선택되는 것을 들 수 있다.
- [0050] 한편, b) 단량체는 관능기를 갖는 가교성 단량체들로, 광가교를 위한 부가중합 단량체를 효과적으로 부가하기 위해 포함할 수 있다.
- [0051] b)단량체의 구체적인 일예로는, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시메틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타아크릴레이트, 2-히드록시메틸메타아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 2-히드록시부틸메타아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크

릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트를 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 (메타)아크릴산 또는 글리시딜(메타)아크릴레이트를 사용한다. (메타)아크릴산은 광가교를 위한 부가중합 단량체를 효과적으로 부가하기 위해 포함하며, 높은 극성으로 피착제와의 상호작용을 통하여 점착력 및 물성 조절이 쉬우며 다른 이중 단량체 및 물질과 부가반응 및 다양한 관능기와 화학 결합시 반응성이 뛰어난 장점이 있다.

[0052] 이러한 단량체들을 사용하여 반응을 개시하여 중합함으로써 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하는데, 이때 b)단량체는 a)단량체 100중량부에 대하여 5 내지 30 중량부 되도록 사용하는 것이 바람직할 수 있다. b)단량체의 함량에 따라 후속 부가반응에서의 부가중합 단량체인 광가교성 단량체의 함량이 결정되며, 궁극적으로 광가교 밀도, 응집력 및 박리력에 영향을 줄 수 있다. b)단량체의 사용량이 a)단량체 100중량부에 대해 5중량부 초과인 것이 적정의 응집력을 가져 재박리성이 향상되고, 30 중량부 이내인 것이 적정의 극성을 유지하여 경시변화에 안정하고 가교도가 적정하여 점착력이 향상되며 젖음성과 재박리성에 있어 유리할 수 있다.

[0053] 이러한 단량체들로부터 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하는 데 사용할 수 있는 개시제는, 일례로 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로hex산-1-카보니트릴)등의 아조계 중합 개시제; tert-부틸 히드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 쿠멘 히드로퍼옥사이드 등의 유기 퍼옥시드류, 칼륨 퍼슬페이트, 과산화수소 등의 무기 퍼옥시드류의 열중합 개시제가 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0054] 그리고 중합방법은 공중합법을 사용하고, 상기 공중합법에는 용액중합법, 광중합법, 벌크중합법, 서스펜션중합법 또는 에멀전중합법 등이 있으며 용액중합법이 가장 바람직할 수 있다. 이때 중합은 질소분위기에서 50 내지 140℃에서 6 내지 12시간 동안 반응하여 수행하는 것이 바람직하며, 단량체들을 균일하게 혼합한 후 개시제를 첨가하는 것이 좋다.

[0055] 본 발명의 부가중합형 공중합체(B) 제조에 사용할 수 있는 (메타)아크릴계 공중합체는 중량평균 분자량이 100,000 내지 1,000,000이고, 더욱 바람직하게는 400,000 내지 700,000인 것이 바람직할 수 있는데, 중량평균분자량이 400,000 이상이면 고분자 응집력이 적정하여 열에 대한 저항력을 높일 수 있고 1,000,000 이내이면 기재와의 밀착력이 적절하여 필름으로부터의 전사성이 우수할 수 있다. 또한 열경화 후의 적절한 초기 점착력을 얻기 위해 유리전이온도가 -70 내지 -20℃인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 -60 내지 -30℃인 것이 바람직하다. 상기 유리전이온도가 약 -20℃ 이하인 것이 초기점착력이 적정하여 박리될 우려가 없다.

[0056] 이와 같은 (메타)아크릴계 공중합체의 측쇄에 부가될 수 있는 단량체로 본 발명에서는 알킬글리시딜 에테르(I) 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체를 포함한다.

[0057] 상기 알킬글리시딜 에테르(I)는 부가중합되는 측쇄길이를 조절하여 젖음성을 향상시키는 역할을 할 수 있는바, 이의 일례로는 젖음성을 고려하여 알킬기의 탄소수를 제어할 수 있어 그 제한이 있는 것은 아니나, 일례로 운데실 글리시딜 에테르 및 도데실 글리시딜 에테르 등을 들 수 있고, 바람직하기로는 라우릴글리시딜 에테르이다.

[0058] 또한 상기 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체를 포함하는데, 이는 부가중합형 공중합체가 방사선이나 자외선과 같은 에너지를 조사시 광개시체에 의해 반응이 개시되어 광중합 반응을 일으킬 수 있도록 하는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 것으로, 이와 같은 광가교성 단량체가 측쇄에 부가중합되는 경우 방사선이나 자외선 조사에 의해 부가중합형 공중합체의 측쇄에 탄소-탄소 이중결합을 이용한 광가교가 가능해진다.

[0059] 이러한 광가교성 단량체의 예를 들면 (메타)아크릴산 또는 글리시딜(메타)아크릴레이트를 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트에서 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 글리시딜(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시(메타)아크릴산, 히드록시글리시딜(메타)아크릴레이트, 아민(메타)아크릴산 및 아민글리시딜(메타)아크릴레이트 중에서 선택된 적어도 1종일 수 있다.

[0060] 이러한 단량체들을 (메타)아크릴계 공중합체에 부가중합시켜 부가중합형 공중합체를 얻을 수 있는데, 이때 광가교성 단량체는 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 b)단량체 1.0몰에 대하여 0.1 내지 1.0몰 되도록 사용할 수 있고, 또한 알킬글리시딜 에테르도 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 b)단량체 1.0몰에 대하여 0.1 내지 1.0몰 되도록 사용할 수 있다. 부가중합시 이들 두 종류의 단량체의 함량이 각각 (메타)아크릴계 공중합체 제조시 사용할 수 있는 b)단량체 1.0몰에 대하여 0.1몰 이상인 것이 젖음성이 유리하고 광가교 밀도가 적정하여 응집력 및 재박리력을 향상시킬 수 있고 이로써 피착제의 잔유물 발생을 방지할 수 있으며,

1.0몰 이내이면 광가교가 적정하여 적정의 유리전이온도를 가져 피착제에 대한 점착성을 유지할 수 있고 균일한 품질의 점착제를 제조할 수 있는 측면에서 유리하다.

[0061] 본 발명의 일 구현예에 의한 부가중합형 공중합체를 얻기 위한 부가중합에는 촉매를 사용할 수 있는데, 여기서 촉매는 합성과정에서 반응 시간 단축 및 전환율을 높이기 위해 사용하는 것으로, 이미다졸 화합물, 트리페닐포스핀(TPP), 파라톨루엔설퍼닉산(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-페틸이미다졸(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.

[0062] 촉매의 함량은 부가중합에 사용되는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 광가교성 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 내지 10 중량부인 것이 바람직할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 5 중량부가 바람직하다. 상기 촉매의 함량이 0.001 중량부 이상이면 광가교성 단량체의 부가중합의 반응율이 적정하여 전환율을 향상시킬 수 있고 미반응 단량체의 존재를 방지하여 물성이 최적하고, 10 중량부 이내인 것이 경화 반응 속도가 적정하여 보존 안정성 측면에서 유리할 수 있다.

[0063] 본 발명의 점착제 조성물에서 부가중합형 공중합체를 제조하는 방법은 통상의 부가중합법일 수 있으며, 부가중합은 질소분위기에서 50 내지 140 °C에서 6 내지 12시간동안 반응하여 수행하는 것이 바람직하다.

[0064] 본 발명의 광가교성 점착제 조성물은 상기 부가중합형 공중합체(B) 98 ~ 99.99 중량% 및 상기 광가교성 그래핀(A) 0.01 ~ 2 중량%를 함유하는 것이 바람직하다. 광가교성 그래핀(A)이 상기 범위 내에서 분산력 및 박리강도에 영향을 주지 않으면서 내열성을 상승시키는 역할을 할 수 있다.

[0065] 또한 본 발명의 광가교성 점착제 조성물에는 광개시제(광중합개시제)를 포함할 수 있으며, 일례로는 알파-케톤계 화합물, 아세토페논계 화합물, 케탈계 화합물, 방향족 술포닐클로라이드계 화합물, 광활성 옥심계 화합물, 벤조페논계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 캄포퀴논계 화합물, 할로겐화케톤계 화합물, 아실포스포늄시드계 화합물 및 아실포스포네이트계 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0066] 더욱 구체적으로 예를 들면, α-히드록시케톤, 4-(2-히드록시에톡시)페닐(2-히드록시-2-프로필)케톤, α-히드록시-α, α'-디메틸아세토페논, 2-메틸-2-히드록시프로피오페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 등의 α-케톤계 화합물; 메톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)-페닐]-2-모르폴리노프로판-1 등의 아세토페논계 화합물; 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 아니소인메틸에테르 등의 벤조인에테르계 화합물; 벤질디메틸케탈 등의 케탈계 화합물; 2-나프탈렌술포닐클로라이드 등의 방향족 술포닐클로라이드계 화합물; 1-페논-1,1-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심 등의 광활성 옥심계 화합물; 벤조페논, 벤조일벤조산, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물; 캄포퀴논; 할로겐화케톤; 아실포스포늄시드; 아실포스포네이트 등을 들 수 있다.

[0067] 상기 광개시제는 상기 방사선 또는 자외선에 의해 활성화 되어 점착층 안의 탄소-탄소 이중결합을 활성화시켜 라디칼 반응이 발생되게 하는 기능을 한다. 광개시제는 부가반응형 공중합체 100 중량부에 대하여 0.05 내지 10 중량부로 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 2 내지 7 중량부 되도록 사용할 수 있다.

[0068] 또한 본 발명의 점착제 조성물은 중합금지제로 예를 들면 부틸레이트하이드록시톨루엔(butylated hydroxy toluene, BHT)을 더 첨가 할 수 있으며, 이에 한정되지는 않는다.

[0069] 또한 상기 점착제 조성물에 발명의 효과에 영향을 미치지 않는 범위에서 자외선 안정제, 산화방지제, 안료, 염료, 보강제, 충전제 등을 일반적인 목적에 따라 적절히 첨가하여 사용할 수 있다.

[0070] 또한 본 발명은 i) 산처리로 표면이 카르복시기로 개질된 그래핀옥사이드 및 에폭사이드기를 갖는 단량체를 반응시켜 광가교성 그래핀을 제조하는 단계,

[0071] ii) 촉매의 존재 하에, (메타)아크릴계 공중합체에, 알킬글리시딜 에테르 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체를 부가반응시켜 부가중합형 공중합체를 제조하는 단계 및

[0072] iii) 상기 광가교성 그래핀 및 상기 부가중합형 공중합체를 혼합하는 단계

- [0073] 를 포함하는 광가교성 점착제 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0074] 상기 i) 단계는 구체적으로
- [0075] i1) 농축산과 그래핀을 혼합하고 온도를 상승시켜 반응시키고, 반응 후 세정하여 그래핀옥사이드를 제조하는 단계 및
- [0076] i2) 상기 i1)단계의 그래핀옥사이드의 카르복실기 및 에폭사이드기를 갖는 단량체를 반응하여 광가교성 그래핀을 제조하는 단계
- [0077] 를 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 i1)단계에서 상기 농축산은 먼저, 황산, 질산, 염산 및 과망간산칼륨 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는 황산과 질산의 혼합물을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 1(황산) : 0.1 ~ 0.5(질산)의 부피비인 것을 사용할 수 있으나 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 또한 상기 그래핀과 농축산의 함량은 크게 제한되는 것은 아니나 농축산에 그래핀이 충분히 함침되어 개질될 수 있는 부피비인 1(그래핀) : 1 ~ 3(농축산)의 부피비인 것이 적절하다.
- [0079] 상기 i1)단계에서 온도는 60 ~ 120℃로 상승시키며 60분 내지 200분 동안 반응시킬 수 있으며 상기 세정은 이온교환수 등을 사용하여 통상적인 방법에 의해 수행하여 미반응된 농축산을 제거할 수 있다.
- [0080] 상기 i2)단계에서 상기 에폭사이드기를 갖는 단량체는 글리시딜메타아크릴레이트 일 수 있으며, 추가로 C8~C12의 알킬 글리시딜 에테르(II)를 더 포함할 수 있다.
- [0081] 상기 i2)단계는 구체적으로 표면이 카르복실기로 개질된 그래핀옥사이드, 반응 억제제 및 반응 촉매가 투입되어 있는 반응기에서 130~180℃ 온도를 유지하면서 글리시딜메타아크릴레이트 단독 또는 글리시딜메타아크릴레이트와 C8~C12의 알킬글리시딜 에테르(II)의 혼합물을 투입하여 환류시키는 단계를 포함하여 제조된다. 이때 그래핀의 카르복실기가 글리시딜메타아크릴레이트의 글리시딜기와 반응하여 아크릴레이트기가 형성된 그래핀, 즉 광가교성 그래핀이 제조된다.
- [0082] 이렇게 제조된 i)의 광가교성 그래핀은 그래핀옥사이드 100 중량부에 대하여 에폭사이드기를 갖는 단량체 1~50 중량부를 포함할 수 있다.
- [0083] 또한 상기 반응 억제제는 하이드로 퀴논을 일예로 들 수 있으며, 상기 반응 촉매는 벤질디메틸아민을 사용할 수 있으며 각각 0.01 ~ 3 중량% 사용하는 것이 바람직하다.
- [0084] 이외에도 광가교성 그래핀은 정제된 그래핀에 글리시딜메타아크릴레이트를 친수성 용매에 분산시킨후 방사선을 조사하여 라디칼을 발생시켜 그래핀 표면에 상기 글리시딜메타아크릴레이트를 그래프트 시키는 방법으로도 제조할 수도 있다.
- [0085] 상기 ii) 단계는 촉매의 존재 하에, (메타)아크릴계 공중합체에, 알킬글리시딜 에테르(I) 및 불포화성 이중결합을 갖는 광가교성 단량체를 부가반응시켜 부가중합형 공중합체를 제조하는 단계이며, 상기 부가중합형 공중합체(B)에 언급한 바와 같다.
- [0086] 상기 iii) 단계는 상기 광가교성 그래핀(A) 및 상기 부가중합형 공중합체(B)를 혼합하는 단계이며, 이때 (A)와 (B)의 혼합단계에서 그래핀이 부가중합형 공중합체 내에 고르게 분산되며, 광가교성 안정한 중합체를 형성한다.
- [0087] 혼합방법은 초음파 분쇄, 믹서 또는 당업계에 사용하는 통상의 방법으로 혼합할 수 있으며, 광가교성 그래핀이 잘 혼합 및 분산되도록 별도의 분산제를 첨가할 수도 있다.
- [0088] 본 발명의 광가교성 점착제 조성물의 제조방법에서, 부가중합형 공중합체 98~99.99 중량% 및 상기 광가교성 그래핀 0.01~2 중량%를 함유하여 제조하는 것이 바람직하다. 광가교성 그래핀(A)이 상기 범위 내에서 분산력 및 박리강도에 영향을 주지 않으면서 내열성을 상승시키는 역할을 할 수 있다.
- [0089] 본 발명에 따른 제조방법으로부터 얻어지는 광가교성 점착제 조성물은 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0090] 또한 본 발명에 따른 점착제 조성물은 피착체에 직접도포되어 광가교 됨으로써 본 발명의 효과를 발현하는 점착층을 형성할 수 있으며, 바람직한 일예로 본 발명의 점착제 조성물은 기재 상에 도포되어 형성되는 점착층을 구성할 수 있다.
- [0091] 이때 기재는 각별히 한정하는 것은 아니며, 일예로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계, 폴리에틸

렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계, 폴리이미드, 폴리아미드 등의 수지로 되는 시트, 종이류, 부직포, 합성지 등을 사용할 수 있다. 특히 광학용 필름의 보호필름으로 유용하기는 폴리에스테르계 필름 기재일 수 있다.

[0092] 이러한 기재에 본 발명의 광가교성 조성물을 도포하여 건조시키고 광가교시켜 광경화막(점착제층)을 형성하면 점착부재를 얻을 수 있다.

[0093] 이때 도포 방법은 각별히 한정되는 것은 아니며, 일예로 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 나이프 코팅, 롤 코팅, 블레이드 코팅, 다이 코팅, 그라비아 코팅 등의 방법을 들 수 있다.

[0094] 점착제층의 두께는 각별히 한정이 있는 것은 아니며, 점착부재의 용도에 따라 적의 조절될 수 있는 것으로 일예로 5~30 μm 정도일 수 있다.

[0095] 한편 점착부재는 필요에 따라 이형층을 더 포함할 수 있는데, 이는 이형제로 알려진 것이거나, 박리시트 또는 이형 필름으로 알려진 것으로 각별히 한정이 있는 것은 아니다.

[0096] 또한 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물을 포함하는 점착필름, 플라스틱 복합재, 다이싱테이프 또는 디스플레이장치는 본 발명의 범위에 포함된다.

발명의 효과

[0097] 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물은 촉매를 적용한 부가반응형 아크릴계 점착제이며, 광가교를 통해 젖음성이 우수하고 초기부착시 점착력이 일정하게 유지된다. 그리고 부착후 시간이 경과함에도 초기 점착력이 일정하게 유지되어 안정한 점착력을 가지며, 응집력과 재박리력이 높아 피착체에 전사되어 잔유물을 남기는 현상 및 불량을 최소화시킬 수 있는 점착층을 형성할 수 있는 효과가 있다.

[0098] 또한 광가교성 그래핀을 광가교제로 사용하므로, 상기 광가교제 의해 기계적 특성을 높여주며, 그래핀의 특성상 고내열성, 특히 250℃ 이상에서도 점착제로서의 성능을 유지하므로 MCP용 다이싱 점착제 뿐만 아니라 고내열성을 요하는 다양한 분야에 사용되며 효과적인 광중합이 가능한 점착제 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0099] 도 1은 발명의 실시예1~3 및 비교예1~2의 TGA 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0100] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이는 발명의 구성 및 효과를 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[실시예 1]

1. 광가교성 그래핀의 제조

1) 그래핀옥사이드의 제조

[0104] 250ml의 둥근바닥 플라스크에 그래핀 옥사이드(SINGLE LAYER GRAPHENE OXIDE: GRAPHENE SUPERMARKET)과 황산과 질산이 3/1의 부피비로 농축된 농축산을 혼합하였다. 그리고 이렇게 혼합된 혼합물을 초음파 분쇄기(40kHz)에서 15분간 처리하여 분쇄시켰다.

[0105] 상기 초음파 분쇄가 완료된 후 반응기 내부 온도를 100℃로 승온하고 승온된 온도에서 환류시키면서 120분 동안 유지하였다. 이후, 반응물을 1000ml 이온교환수에 희석시킨 후, 진공필터링 하여 이온교환수를 여과시켰다. 그리고 pH가 7이 될때까지 이온교환수로 계속하여 세정 하였다. 세정이 완료된 그래핀은 100℃ 진공조건 하에서 24시간 동안 건조시켜 그래핀옥사이드를 제조하였다.

2) 광가교성 그래핀의 제조

[0107] 1000ml의 4-넥 라운드 플라스크에 크실렌 및 N-메틸피롤리돈을 넣고 상기 그래핀옥사이드를 투입한 후 60분간 초음파 분산을 통하여 상기 그래핀옥사이드를 균일하게 분산시켰다. 분산 후, 하이드로퀴논을 투입하고 반응온도를 100℃로 승온하였다. 다음으로 카르복시기와 글리시딜기의 개환반응을 유도하기 위해 촉매인 벤질디메틸아

민을 넣고 반응 온도를 150℃로 승온하였다. 150℃로 승온한 후, 상기 그래핀옥사이드 100 중량부에 대하여 글리시딜메타아크릴레이트를 5 중량부를 60분 동안 적하하고 12시간 동안 150℃를 유지하면서 환류시킴으로써 카르복시기와 글리시딜기를 개환반응 시켰다. 이후 반응이 끝난 혼합물을 크실렌을 이용하여 수회에 걸쳐 세정하고 진공조건의 70℃에서 24시간 동안 건조하여 광가교성 그래핀을 제조하였다.

[0108] 2. 부가중합형 공중합체의 제조

[0109] 1) (메타)아크릴계 공중합체의 제조

[0110] 질소가스가 충전되고 내부와 외부에 온도계와 냉각장치를 설치하여 온도조절이 용이하며 반응물의 반응속도와 발열을 제어 할 수 있는 2L의 반응기에 하기 표 1의 실시예1의 조성으로 (메타)아크릴레이트계 단량체, 관능기를 갖는 가교성 단량체들을 투입하였다.

[0111] 표 1에 기재된 단량체로 구성되는 혼합물 100중량부에 대하여 용제로써 톨루엔 30중량부, 에틸아세테이트 (ethylacetate, EAc) 70 중량부를 투입하여 혼합물을 제조하였다.

[0112] 그 다음, 상기 혼합물의 50중량%를 4구 플라스크에 투입하고 산소를 제거하기 위하여 질소가스를 20분간 퍼징 (purging)한 후, 상기 단량체 혼합물을 균일하게 교반 한 후, 32.5%(w/w)의 고형분을 갖는 에틸아세테이트 용액에 반응개시제로 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN) 1.5 중량부를 투입하였다. 4구 플라스크 반응조의 온도를 80 ℃로 유지하여 0.5시간 반응하고 그 후에 남은 50%의 혼합물을 소분하여 1.5시간 동안 적하하면서 반응시키고 그 후에 3시간을 더 80 ℃로 유지반응하여 (메타)아크릴계 공중합체를 제조하였다.

[0113] 2) 부가중합형 공중합체의 제조

[0114] 상기 (메타)아크릴계 공중합체에 라우릴글리시딜 에테르, 실록산 프리폴리머 및 글리시딜메타아크릴레이트 등을 표 1의 조성으로 투입하고 70 ℃에서 10시간동안 부가중합하여 부가중합형 공중합체를 제조하였다.

[0115] 3. 광가교성 점착제 조성물의 제조

[0116] 상기 부가중합형 공중합체에 광가교성 그래핀을 표 1의 함량으로 투입하고 혼합하고, 여기에, 광개시제(α -Hydroxyketone) 5.0중량부(부가중합수지 고형분 100중량부에 대하여)를 투입하여 균일하게 혼합하여 광가교성 점착제 조성물을 제조하였다.

[0117] 하기 표 1의 기재에서 각 배합량의 단위는 각별히 한정하지 않는 한 '중량부'로 이해될 것이다.

[표 1] 광가교성 점착제 조성물의 조성비

			실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
부가중합형 공중합체	(메타)아크릴계 공중합체	2-EHA(중량%)	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7
		EA(중량%)	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7
		AA(중량%)	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6
	부가중합	LGE(mol) ^(a)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		GMA(mol) ^(a)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
부가중합형 공중합체분자량	Mw(g/mol)		551000	551000	551000	551000	551000
	Mn(g/mol)		238000	238000	238000	238000	238000
광가교성 그래핀	그래핀옥사이드		100	100	100	-	100
	GMA ^(b)		5	2.5	5		-
	LGE ^(b)		-	2.5	-		-
점착제 조성물의 조성(중량%)	부가중합형 공중합체		99.5	99	98	100	99.5
	광가교성 그래핀		0.5	1	2	-	0.5

주)

* EA : 에틸아크릴레이트(ethyl acrylate)

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

* AA : 아크릴산(acrylic acid)

* GMA : 글리시딜메타아크릴레이트(glycidyl metaacrylate)

* LEG : 라우릴글리시딜 에테르(lauryl glycidyl ether)

*^(a) : AA 1.0몰에 대한 몰비

*^(b) : 그래핀옥사이드 고형분 100중량부에 대한 중량부

4. 점착필름의 제조 및 물성평가

두께 80 μm 의 2축 연신 폴리올레핀 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(SKC Hass)의 일면에, 실시예 1의 광가교성 점착제 조성물을 코팅하고 코팅액의 상면에두께 80 μm 의 2축 연신 폴리올레핀 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(SKC Hass)를 덮어 건조시킨 후 피착제에 부착후 고압수은램프 ($100\text{W}/\text{cm}^2$: 주파장대 365nm)가 장착된 컨베이어벨트타입의 UV 경화장치에서 조사량을 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 으로 하여 자외선 조사함으로써 20 μm 의 균일한 점착층을 갖는 점착필름을 제조하였다.

얻어진 각각의 점착필름에 대하여 점착력 테스트, 젖음성질, 박리력, 박리후 외관의 잔사(피착제 표면의 잔유물) 발생 유무, 광가교도 및 내열안정성을 평가하여 그 결과를 다음 표 2에 정리하였다.

구체적인 평가방법은 다음과 같다.

- [0132] (1) 박리력
- [0133] 제조한 필름을 유리 면에 JIS Z 0.27에 의거하여 2 kg의 롤러로 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.
- [0134] (2) 젖음성
- [0135] 상기 제조된 점착필름을 실리콘웨이퍼에 각각 가로 2.54cm, 세로 10cm의 크기로 재단하여 시료를 준비하고 이형 필름을 박리시킨 후 외부 압력을 가하지 않고 스스로 점착층이 유리 표면에 완전히 젖어드는 시간을 측정하고, 하기 기준에 따라 평가하였다. (○: 10초 미만, △: 10초 이상 30초 미만, ㄴ: 30초 이상)
- [0136] (3) 박리후 외관의 잔사(점착제 즉 웨이퍼 표면의 잔유물)
- [0137] 상기의 점착력 테스트 후, 필름이 박리된 실리콘 웨이퍼 표면의 오염도와 외관, 박리력 등을 종합적으로 평가하였다.
- [0138] (양호: 쉽게 박리 가능하며 웨이퍼 기판에 점착제의 잔사 없음, 불량: 웨이퍼 기판에 점착제의 잔사 있음)
- [0139] (4) 광가교도
- [0140] 저광량의 조건에서도 광가교가 잘 이루어지는지 확인하기 위하여 광가교성 점착제 조성물을 코팅하여 건조시킨 후 고압수은램프 ($100\text{W}/\text{cm}^2$: 주파장대 365nm)가 장착된 컨베이어벨트타입의 UV 경화장치에서 조사량을 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 으로 하여 자외선 조사함으로써 20μm의 균일한 점착층을 갖는 점착필름을 얻은 후, 표면을 손가락으로 필테스트하여 미경화된 부분이 있는지 평가하였다.
- [0141] (양호: 손에 미경화물이 묻지 않음, 보통: 미경화물이 손에 묻는 느낌이 있음, 불량: 미경화물이 손에 묻음)
- [0142] (5) 내열성
- [0143] 내열성의 평가방법은 thermogravimetric analyzer(TGA) 분석방법으로 평가하였다. 온도에 따라 중량 손실을 비교하여 250℃, 300℃ 부근의 중량값이 초기중량의 85% 이상인 경우를 양호, 그 이하는 불량으로 평가하였다. TGA 그래프를 도 1에 첨부하였다.
- [0144] [표 2] 점착필름의 물성결과

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
박리력(gf/inch)	220	200	100	425	300
젖음성	○	○	○	○	○
잔유물	양호	양호	양호	양호	불량
광가교도	양호	양호	양호	양호	양호
내열성(250℃)	양호	양호	양호	불량	양호
내열성(300℃)	양호	양호	양호	불량	불량

- [0145]
- [0146] [실시예 2~3]
- [0147] 표 1의 조성을 참고하여 실시예 1의 방법대로 광가교성 점착제 조성물을 제조하고 이를 점착필름으로 제조하여 물성을 평가하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0148] [비교예 1~2]
- [0149] 표 1을 참고하여 실시예 1의 방법대로 광가교성 점착제 조성물을 제조하고 이를 점착필름으로 제조하여 물성을 평가하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0150]

실시예 1 ~ 3의 결과를 통하여 본 발명에 따른 본 발명에 따른 광가교성 점착제 조성물은 우수한 상용성과 젖음성을 가지며 피착체에 잔유물을 남기지 않으며 250℃ 및 300℃ 내열성 테스트에서 양호한 결과를 얻음을 확인하였다. 도 1의 TGA 그래프를 참고하면 300℃에서 실시예 1~3은 85 중량% 이상의 값으로, 비교예 1~2에 비해 낮은 중량손실을 가짐을 확인하였다. 비교예 1은 광가교성 그래핀을 함유하지 않은 점착제 조성물로서 내열성이 미흡하며, 비교예 2는 광가교성 그래핀 대신에 그래핀옥사이드를 사용한 것으로, 그래핀옥사이드에 광가교 관능기가 없어 광가교반응에 직접 참여하지 않아 내열성이 미흡할 뿐만 아니라, 잔유물이 남는 외관불량 현상을 보였다.

도면

도면1

