



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월08일
 (11) 등록번호 10-2042617
 (24) 등록일자 2019년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09J 133/06 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C09J 133/06 (2013.01)
 C09J 11/06 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0017951
 (22) 출원일자 2017년02월09일
 심사청구일자 2019년03월22일
 (65) 공개번호 10-2018-0092381
 (43) 공개일자 2018년08월20일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110036749 A*
 KR1020000016165 A*
 KR1020090111261 A
 KR1020150011166 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 동우 화인켐 주식회사
 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
 (72) 발명자
 금중환
 충청남도 당진시 송악읍 반촌로 103, 104동 206호
 (송악e편한세상)
 유정호
 경기도 화성시 향남읍 행정중앙1로 95, 1304동
 1503호 (향남시범살구꽃마을한일베라체아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인(유한) 다래

전체 청구항 수 : 총 10 항

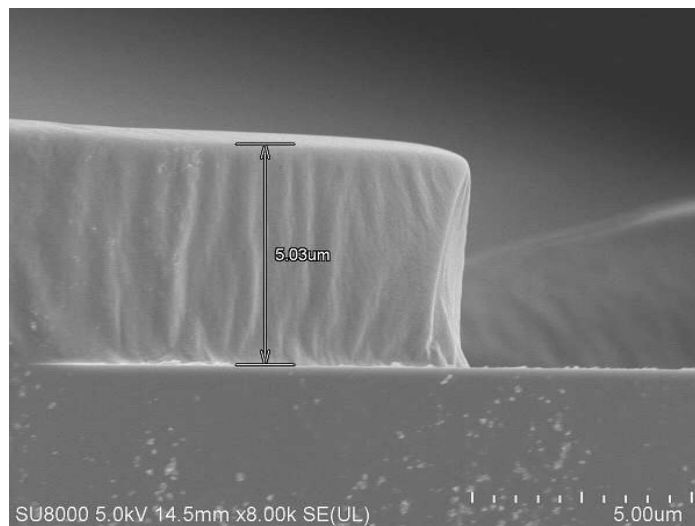
심사관 : 안국현

(54) 발명의 명칭 **점착제 조성물 및 이로부터 형성되는 점착 패턴**

(57) 요약

본 발명에 따른 점착제 조성물은 아크릴계 공중합체; 다관능 아크릴레이트계 화합물; 및 광개시제를 포함하고, 상기 아크릴계 공중합체는 Tg가 -20℃ 이하인 아크릴레이트계 단량체 유래의 반복단위 및 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위를 포함하며, 상기 아크릴계 공중합체 전체 100 중량부에 대하여 상기 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위는 10 내지 50 중량부로 포함되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정경문

전라남도 영광군 백수읍 백수로15길 43

최봉진

경기도 평택시 청북읍 청북남로 277, 215동 703호
(부영사랑으로)

최한영

전라북도 익산시 공동로 151-9, 102동 906호 (부송
동, 하나리움아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

아크릴계 공중합체;

다관능 아크릴레이트계 화합물; 및

광개시제를 포함하고,

상기 아크릴계 공중합체는 Tg가 -20℃ 이하인 아크릴레이트계 단량체 유래의 반복단위 및 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위를 포함하며,

상기 아크릴계 공중합체 전체 100 중량부에 대하여 상기 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위는 10 내지 50 중량부로 포함되는 패턴 형성용 점착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다관능 아크릴레이트계 화합물은 분자 내에 2 이상의 제1 광경화성 관능기; 및

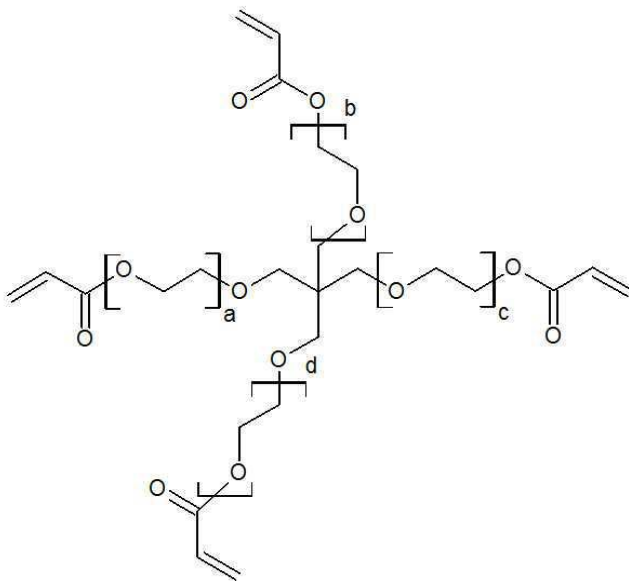
상기 및 에틸렌글리콜기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 관능기를 포함하는 것인 패턴 형성용 점착제 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 다관능 아크릴레이트계 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 것인 패턴 형성용 점착제 조성물:

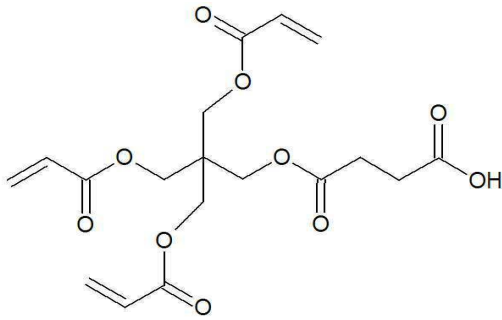
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

a 내지 d는 각각 0 내지 10의 정수이고, a+b+c+d=4 내지 40의 정수이다.

[화학식 2]



청구항 4

제1항에 있어서,
상기 아크릴계 공중합체는 중량평균분자량이 1만 내지 10만인 것인 패턴 형성용 점착제 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 아크릴계 공중합체 전체 100 중량부에 대하여 상기 아크릴레이트계 단량체 유래의 반복단위는 50 내지 90 중량부로 포함되는 것인 패턴 형성용 점착제 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 아크릴계 공중합체는 제2 광경화성 관능기를 더 포함하는 것인 패턴 형성용 점착제 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 제2 광경화성 관능기는 상기 아크릴계 공중합체 내 전체 반복단위 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부로 포함되는 것인 패턴 형성용 점착제 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 다관능 아크릴레이트계 화합물은 상기 점착제 조성물 전체 100 중량부에 대하여 10 내지 60 중량부로 포함되는 것인 패턴 형성용 점착제 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 패턴 형성용 점착제 조성물의 경화물을 포함하고, Tg가 0℃ 이하인 점착 패턴.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 점착 패턴은 포토레지스트 패턴인 것인 점착 패턴.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 점착제 조성물, 구체적으로 패턴 형성이 가능한 점착제 조성물 및 이로부터 형성되는 점착 패턴에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 포토리소그래피는 반도체, 박막 트랜지스터, 터치 전극 등 다양한 미세 패턴의 형성에 가장 널리 사용되는 방법으로서, 패턴을 형성할 재료를 기판 위에 증착한 후에 포토레지스트로 상기 패턴에 대응하는 레지스트 패턴을 형성한 후, 미세 패턴을 얻는 방법이다.
- [0003] 포토레지스트를 이용하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 통상적인 방법은, 패턴을 형성하고자 하는 소재의 증착막 상에 포토레지스트용 감광성 수지 조성물을 도포하는 제막 공정, 형성하고자 하는 패턴에 대응하여 제조된 마스크를 사용하여 포토레지스트 감광성 수지막에 선택적으로 광을 조사하는 노광 공정, 상기 노광된 영역과 노광되지 않은 영역을 구분하여 포지티브 방식과 네거티브 방식에 따라 제거함으로써 원하는 포토레지스트 패턴을 얻는 현상 공정을 포함한다.
- [0004] 전기영동 표시장치를 구성하기 위해서, 이렇게 제조된 포토레지스트 패턴의 격벽들 사이에 잉크를 채우고, 다른 기재와 접합하기 위하여 통상, UV 경화성 접착제, 열 경화성 접착제, hot-melt형 접착제, 감압 접착제(pressure sensitive adhesive, PSA) 등을 사용하게 되는데, UV 경화성 접착제와 열 경화성 접착제의 경우, 격벽위에만 접착제를 코팅하기 곤란하다는 문제가 있고, hot-melt형 접착제의 경우, 100℃ 이상의 고온을 가해야 하기 때문에, 가열시 격벽 사이의 잉크에 포함되어 있는 용제가 휘발된다는 문제점이 발생할 수 있으며, 감압접착제를 다른 기재의 접합면에 접합하여 접합하는 경우, 추가적으로 고가의 감압접착제 1매가 필요하여 경제성이 부족하다는 단점이 있다.
- [0005] 그러므로, 종래의 문제를 해결하기 위하여 패턴 형성이 가능하면서 접착 기능을 동시에 수행할 수 있는 점착제 조성물의 개발이 요구되고 있는 실정이다.
- [0006] 대한민국 공개특허 제1997-0028792호는 감광성 수지 조성물에 관한 것으로서, 고분자 결합체, 광중합 개시제, 말단 에틸렌성 불포화기를 적어도 1개 이상 포함하는 광중합성 단량체로 이루어진 감광성 수지 조성물에 있어서, 일반식(I), (II) 및 (III)으로 나타내어지는 광중합성 단량체를 동시에 함유함을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물에 관한 내용을 개시하고 있다.
- [0007] 대한민국 공개특허 제1997-0048906호는 감광성 수지 조성물에 관한 것으로서, 광중합성 단량체로서 부가중합이 가능한 불포화 반응기를 2개 이상 가지는 적어도 1종의 수용성 단량체(water soluble monomer)와 적어도 1종의 수불용성 단량체(water in soluble monomer)를 함유하며, 수용성 단량체의 함량이 고형분 기준으로 3~15%이고, 광중합성 단량체의 반응기의 총량(#M)이 고형분 1kg중 0.5~1.5몰(mole)인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물에 관한 내용을 개시하고 있다.
- [0008] 또한, 대한민국 공개특허 제1999-0044707호는 드라이 필름 포토레지스트에 관한 것으로서, 보호필름, 감광성 고분자층 및 지지체 필름을 순차적으로 적층하여 제조된 드라이 필름 포토레지스트에 있어서, 상기 보호필름은 다음 수학적 1로 표시되는 표면특성을 만족시키는 폴리에틸렌테레프탈레이트 이축연신 필름인 것임을 특징으로 하는 드라이 필름 포토레지스트에 관한 내용을 개시하고 있다.
- [0009] 그러나, 상기 문헌들의 경우 다른 기재와의 접합을 위해서 100℃ 이상으로 가열하여 접합해야 하며, 포토레지스트 패턴을 이루고 있는 재료의 Tg가 높아 점착 성능이 발현되지 않으며, 전기영동 표시장치를 위한 잉크의 용제 성분의 휘발의 방지를 해결하지 못하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제1997-0028792호 (1997.06.24.)
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제1997-0048906호 (1997.07.29.)
- (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제1999-0044707호 (1999.06.25.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 점착특성을 가지고, 동시에 패턴 형성성을 가지는 점착제 조성물을 제공하는 데 있다.
- [0012] 또한, 본 발명의 목적은 광경화 후 포토레지스트 패턴으로 적용이 가능한 점착제 조성물을 제공하는 데 있다.
- [0013] 또한, 본 발명의 목적은 전술한 점착제 조성물로 형성된 점착 패턴, 구체적으로 포토레지스트 패턴을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 점착제 조성물은 아크릴계 공중합체; 다관능 아크릴레이트계 화합물; 및 광개시제를 포함하고, 상기 아크릴계 공중합체는 Tg가 -20℃ 이하인 아크릴레이트계 단량체 유래의 반복단위 및 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위를 포함하며, 상기 아크릴계 공중합체 전체 100 중량부에 대하여 상기 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위는 10 내지 50 중량부로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 전술한 점착제 조성물로 형성되고, Tg가 0℃ 이하인 점착 패턴을 제공한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따른 점착제 조성물은 점착성이 우수할 뿐만 아니라, 경화 시 패턴형성성이 우수하여 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있는 이점이 있다.
- [0017] 또한, 본 발명에 따른 점착제 조성물은 UV를 이용하여 손쉽게 경화가 가능하기 때문에 고온 경화에 의한 포토레지스트 패턴들의 격벽 사이에 채워지는 잉크 내의 용제 휘발을 방지할 수 있는 이점이 있다.
- [0018] 또한, 본 발명에 따른 점착 패턴은 포토레지스트 조성물과 점착제를 별도로 사용할 필요 없이 본 발명에 따른 점착제 조성물을 이용하여 한번에 형성가능하기 때문에 공정적인 측면에서 우수한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1 및 도 2는 본 발명의 몇몇 실시형태에 따른 점착 패턴의 정면과 측면 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0021] 본 발명에서 어떤 부재가 다른 부재 "상"에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0022] 본 발명에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 본 발명의 한 양태는, 아크릴계 공중합체; 다관능 아크릴레이트계 화합물; 및 광개시제를 포함하고, 상기 아크릴계 공중합체는 Tg가 -20℃ 이하인 아크릴레이트계 단량체 유래의 반복단위 및 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위를 포함하며, 상기 아크릴계 공중합체 전체 100 중량부에 대하여 상기 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위는 10 내지 50 중량부로 포함되는 점착제 조성물에 관한 것이다.
- [0026] 본 발명에 따른 아크릴계 공중합체는 Tg가 -20℃ 이하인 아크릴레이트계 단량체 유래의 반복단위 및 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위를 포함한다. 구체적으로, 본 발명에 따른 아크릴계 공중합체는 Tg가 -20℃ 이하인 아크릴레이트계 단량체와, 불포화 카르복시산 단량체를 공중합함으로써 제조될 수 있다.
- [0027] 상기 아크릴레이트계 단량체는 Tg가 -20℃ 이하라면 한정되지 않는다. 예컨대, 상기 아크릴레이트계 단량체는 -20℃ 이하의 Tg를 가지고, 광경화형 관능기로 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물로서, n-부틸아크릴레이트, 2-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0028] 구체적으로, 본 발명에 따른 아크릴레이트계 단량체는 부틸아크릴레이트일 수 있다.
- [0029] 상기 아크릴레이트계 단량체 유래의 반복단위는 상기 점착제 조성물의 점착성을 부여하는 역할을 수행할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 아크릴레이트계 단량체는 낮은 Tg를 가지기 때문에 점착성이 더욱 우수한 점착

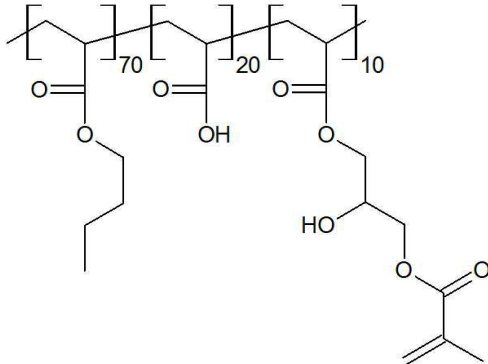
제 조성물을 얻을 수 있다.

- [0030] 상기 불포화 카르복시산 단량체는 불포화 모노카르복실산, 불포화 디카르복실산, 불포화 다가카르복실산 등을 사용할 수 있다.
- [0031] 구체적으로, 상기 불포화 모노카르복실산으로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, α -클로로아크릴산, 신남산 등을 들 수 있다. 상기 불포화 디카르복실산으로서는, 예를 들면 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산 등을 들 수 있다. 상기 불포화 다가카르복실산은 산무수물일 수도 있으며, 구체적으로는 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 불포화 다가 카르복실산은 그의 모노(2-메타크릴로일옥시알킬)에스테르일 수도 있으며, 예를 들면 숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸), 숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸), 프탈산 모노(2-아크릴로일옥시에틸), 프탈산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸) 등을 들 수 있다. 상기 불포화 다가카르복실산은 그 양 말단 디카르복시 중합체의 모노(메타)아크릴레이트일 수도 있으며, 예를 들면 ω -카르복시폴리카프로락톤 모노아크릴레이트, ω -카르복시폴리카프로락톤 모노메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 카르복실기를 갖는 불포화 단량체는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0032] 구체적으로, 본 발명에 따른 불포화 카르복시산 단량체는 아크릴산일 수 있다.
- [0033] 상기 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위는 포토레지스트 성능의 구현을 가능하게 한다. 상기 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위가 상기 아크릴계 공중합체에 포함되는 경우, 염기성 수용액에 현상 시 현상성의 부여가 가능하다.
- [0034] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체는 중량평균분자량이 1만 내지 10만, 바람직하게는 3만 내지 10만, 더욱 바람직하게는 5만 내지 8만일 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체의 중량평균분자량이 상기 범위를 만족하는 경우 내구성이 우수한 점착 패턴의 형성이 가능한 이점이 있다. 상기 아크릴계 공중합체의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우 공중합체 간의 응집력이 다소 부족하여 점착 내구성 및 내용제성이 다소 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과하는 경우 점도가 다소 증가하여 공정성(패턴 형성성)이 다소 저하될 수 있으므로 상기 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 아크릴계 공중합체 전체 100 중량부에 대하여 상기 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위는 10 내지 50 중량부로 포함되며, 이 경우 패턴 형성이 용이한 이점이 있다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체 전체 100 중량부에 대하여 상기 아크릴레이트계 단량체 유래의 반복단위는 50 내지 90 중량부로 포함될 수 있다.
- [0037] 상기 아크릴계 공중합체 전체 100 중량부에 대하여 상기 아크릴레이트계 단량체 유래의 반복단위 및 상기 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위가 상기 범위 내로 포함될 경우 점착성이 우수하면서도, 패턴 형성성이 우수한 점착제 조성물을 얻을 수 있는 이점이 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 아크릴계 공중합체는 노광전에는 알카리 수용액에 용해성이 있으며, 노광 후에는 경화되어 알카리 수용액에 대한 용해성이 없어져서 패턴으로 형성이 가능하고, 노광 부분은 경화되어 점착력이 향상되기 때문에 기존에 사용되던 포토레지스트 조성물과 점착제 조성물을 별도로 사용할 필요 없이 본 발명에 따른 점착제 조성물만으로 포토레지스트 패턴을 손쉽게 형성할 수 있는 이점이 있다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체는 제2 광경화성 관능기를 더 포함할 수 있다. 상기 "제2 광경화성 관능기"란, 후술할 "제1 광경화성 관능기"와 동일한 것일 수도 있고, 상이한 것일 수도 있다.
- [0039] 상기 아크릴계 공중합체에 제2 광경화성 관능기를 보유하기 위해서는 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위에 광경화성 관능기와 카르복시산과 반응하는 관능기를 동시에 가지는 화합물을 반응시켜서 제조할 수 있으며, 상기 광경화성 관능기와 카르복시산과 반응하는 관능기를 동시에 가지는 화합물은 예컨대, 이소시아네이트기 또는 에폭시기 함유 (메타)아크릴레이트계 화합물 또는 비닐계 화합물, 알릴계 화합물이다.
- [0040] 구체적으로, 메타아크릴산 글리시딜에테르 또는 2-이소시아네이토에틸메타크릴레이트를 사용할 수 있으며, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.
- [0041] 상기 제2 광경화성 관능기는 예컨대, 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 비닐기일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0042] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 제2 광경화성 관능기는 상기 아크릴계 공중합체 내 전체 반복단위 100 중량부에 대하여 1 내지 20중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[0043] 예컨대, 공중합체 내 전체 100 중량부에 대하여 부틸아크릴레이트 70 중량부 및 아크릴산 30중량부 이루어진 아크릴계 공중합체에 10 중량부의 글리시딜 메타크릴레이트(GMA)를 반응시킴으로써, 하기 화학식 3으로 표시되는 아크릴계 공중합체를 얻을 수 있다.

[0044] [화학식 3]



[0045]

[0046] 구체적으로, 상기 제2 광경화성 관능기는 상기 제2 광경화성 관능기를 포함하는 화합물이 상기 아크릴계 공중합체 내에 포함되어 있는 상기 카르복시산기의 일부와 반응하여 상기 아크릴계 공중합체 내에 포함될 수 있다.

[0048] 상기 아크릴계 공중합체는 상기 점착제 조성물 전체 100 중량부에 대하여 40 내지 90 중량부, 바람직하게는 60 내지 80 중량부, 더욱 바람직하게는 75 내지 85 중량부로 포함될 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체가 상기 범위 내로 포함되는 경우 점착성 및 패턴 형성성이 우수한 점착제 조성물을 얻을 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체가 상기 범위 미만인 경우 점착성이 다소 저하될 수 있으며, 상기 범위를 초과하는 경우 점도가 다소 증가함에 따라 공정성이 다소 저하될 수 있으므로 상기 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다.

[0050] 본 발명에 따른 점착제 조성물은 다관능 아크릴레이트계 화합물을 포함한다. 상기 다관능 아크릴레이트계 화합물이 상기 점착제 조성물에 포함되는 경우, 상기 점착제 조성물로 형성되는 점착 패턴의 경화도가 우수해지는 이점이 있다.

[0051] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 다관능 아크릴레이트계 화합물은 분자 내에 2 이상의 제1 광경화성 관능기; 및 산기 및 에틸렌글리콜기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 관능기를 포함할 수 있다.

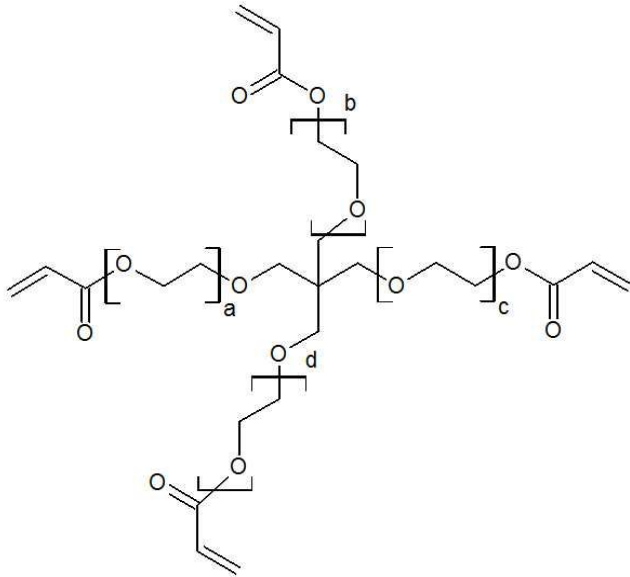
[0052] 상기 제1 광경화성 관능기는 상기 제2 광경화성 관능기와 서로 동일한 것일 수도 있고, 상이한 것일 수도 있다. 요컨대, 상기 제1 광경화성 관능기와 상기 제2 광경화성 관능기는 혼용될 수 있다.

[0053] 상기 제1 광경화성 관능기는 예컨대, 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 비닐기일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0054] 상기 산기는 예컨대 카르복시기 및 페놀성 수산기를 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0055] 본 발명에서 상기 다관능 아크릴레이트계 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시될 수 있다.

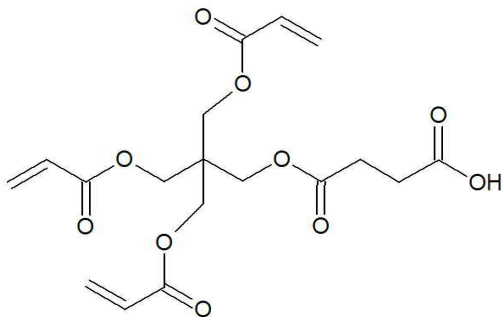
[0056] [화학식 1]



[0057]

[0059] 상기 화학식 1에서, a 내지 d는 각각 0 내지 10의 정수이고, a+b+c+d=4 내지 40의 정수이다.

[0060] [화학식 2]



[0061]

[0063] 본 발명에 따른 상기 다관능 아크릴레이트계 화합물이 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 경우 경화도가 우수하고, [부분] 내의 친수성 부분 또는 산성부분을 포함하기 때문에 알칼리성 수용액에 용해도가 향상되는 이점이 있다.

[0064] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 다관능 아크릴레이트계 화합물은 상기 점착제 조성물 전체 100 중량부에 대하여 10 내지 60 중량부, 바람직하게는 20 내지 40 중량부, 더욱 바람직하게는 25 내지 35 중량부로 포함될 수 있다. 상기 다관능 아크릴레이트계 화합물이 상기 범위 내로 포함되는 경우 경화도를 보완하는 역할을 하여 물성이 우수한 점착 패턴의 형성이 가능한 이점이 있다. 상기 다관능 아크릴레이트계 화합물이 상기 범위 미만으로 포함되는 경우 경화도가 다소 저하될 수 있으며, 상기 범위를 초과하는 경우 경화가 다소 과량으로 진행됨에 따라 점착성이 다소 저하될 수 있으므로 상기 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다.

[0066] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 점착제 조성물은 알칼리 가용성일 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 아크릴계 공중합체는 현상성 아크릴계 공중합체일 수 있으며, 본 발명에 따른 다관능 아크릴레이트계 화합물은 현상성 다관능 아크릴레이트계 화합물일 수 있다. 상기 점착제 조성물이 알칼리 가용성을 띠기 때문에 본 발명에 따른 점착제 조성물은 현상 공정이 가능하고, 이에 따라 포토레지스트 패턴으로 제조가 가능한 이점이 있다.

[0068] 본 발명에 따른 점착제 조성물은 광개시제를 포함한다. 상기 광개시제는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이 라면 특별히 제한되지 않으며, 예컨대, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인-n-부틸에테르, 벤조인이소부틸에테르, 아세토페논, 히드록시디메틸아세토페논, 디메틸아미노아세토페논, 디메톡시-2-페닐아세토페논, 3-메틸아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 4-크로놀로세토페논, 4,4-디메톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 4-히드록시시클로페

닐케톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온, 4-(2-히드록시시에톡시)페닐-2-(히드록시-2-프로필)케톤, 벤조페논, p-페닐벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디에틸아미노벤조페논, 디클로로벤조페논, 안트라퀴논, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논, 2-메틸티옥산톤, 2-에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 벤질디메틸케탈, 디페닐케톤벤질디메틸케탈, 아세토페논디메틸케탈, p-디메틸아미노벤조산에스테르, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드, 플루오렌, 트리페닐아민, 카바졸 등을 들 수 있다. 또한, 시판되고 있는 제품으로 상품명 Darocur 1173, Igacure 184, Igacure 907(Ciba사) 등도 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0069] 상기 광개시제의 함량은 본 발명에서 특별히 한정하지는 않으나, 예컨대 상기 점착제 조성물 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 중량부로 포함될 수 있다. 상기 광개시제의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 점착력이 우수하고, 경화 후 경도가 우수한 점착제 조성물을 얻을 수 있다. 상기 광개시제의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 응집력이 다소 부족하여 불량 발생할 수 있고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 점착력이 다소 저하될 수 있는 문제가 발생할 수 있으므로 상기 범위 내로 포함하는 것이 바람직하다.

[0071] 본 발명의 다른 양태는, 전술한 점착제 조성물의 경화물을 포함하고, Tg(유리전이 온도)가 0℃ 이하인 점착 패턴에 관한 것이다.

[0072] 본 발명에 따른 점착 패턴은 Tg가 0℃ 이하, 구체적으로 -10℃ 내지 -40℃이기 때문에 상온에서 약한 압력에 의해서도 점착이 용이한 점착특성을 나타내는 이점이 있다.

[0073] 점착 패턴의 형성방법은 이에 한정되지는 않으나, 예컨대 전술한 본 발명에 따른 점착제 조성물을 기재 상에 도포하고, 광경화 및 현상하여 패턴을 형성함으로써 제조할 수 있다.

[0074] 구체적으로, 점착제 조성물을 기재에 도포한 후 가열 건조함으로써 용매 등의 휘발 성분을 제거하여 평활한 도막을 얻는다.

[0075] 도포 방법으로는, 예를 들어 스핀 코트, 유연 도포법, 롤 도포법, 슬릿 앤드 스핀 코트 또는 슬릿 코트법 등에 의해 실시될 수 있다. 도포 후 가열건조 (프리베이크), 또는 감압 건조 후에 가열하여 용매 등의 휘발 성분을 휘발시킨다. 이렇게 하여 얻어진 도막에, 목적으로 하는 패턴을 형성하기 위한 마스크를 통해 자외선을 조사한다. 이 때, 노광부 전체에 균일하게 평행 광선이 조사되고, 또한 마스크와 기판의 정확한 위치 맞춤이 실시되도록, 마스크 얼라이너나 스테퍼 등의 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 자외선을 조사하면, 자외선이 조사된 부위의 경화가 이루어지며, 상기 자외선으로는 g선(파장: 436nm), h선, i선(파장: 365nm) 등을 사용할 수 있다. 자외선의 조사량은 필요에 따라 적절히 선택될 수 있는 것이며, 본 발명에서 이를 한정하지는 않는다. 경화가 종료된 도막을 현상액에 접촉시켜 비노광부를 용해시켜 현상하면 목적으로 하는 패턴 형상을 형성할 수 있다.

[0076] 상기 현상 방법은, 액침가법, 디핑법, 스프레이법 등 어느 것을 사용하여도 무방하다. 또한 현상시에 기판을 임의의 각도로 기울여도 된다.

[0077] 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 상기 점착 패턴은 포토레지스트 패턴일 수 있다. 구체적으로, 상기 점착 패턴은 드라이 필름 포토레지스트 패턴일 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 점착 패턴은 Tg가 -20℃ 이하인 아크릴레이트계 단량체 유래의 반복단위 및 불포화 카르복시산 단량체 유래의 반복단위를 포함하는 아크릴계 공중합체; 다관능 아크릴레이트계 화합물; 및 광개시제를 포함하기 때문에 경화 전에는 알칼리 가용성을 가지고, 마스크를 통한 선택적 노광으로 선택적 경화 및 현상을 통하여 점착성이 향상된 패턴으로 형성이 가능하다.

[0080] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세히 설명한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지는 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 또한, 이하에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

[0082] <아크릴계 공중합체의 합성>

[0083] 합성예 1: 아크릴계 공중합체 1

[0084] 부틸아크릴레이트 70중량부, 아크릴산 30중량부 및 에틸아세테이트 용제80 중량부를 반응기에 넣고, 반응기 외부의 온도를 80도로 올렸다.

[0085] 동일한 온도로 유지하면서, AIBN 개시제 3중량부를 에틸아세테이트 20 중량부에 녹인 용액을 반응기내에 추가하고, 동일한 온도에서 6시간 동안 반응하여, 고형분 50%, 중량평균분자량 5.5만의 아크릴계 공중합체 1를 얻었다.

[0087] 합성예 2: 아크릴계 공중합체 2

[0088] 아크릴계 공중합체 1의 제조와 동일하게 진행하고, 동일한 온도 80도로 유지하면서 얻어진 공중합체 용액에 글리시딜메타크릴레이트 3중량부를 추가로 첨가하고, 촉매로써 트리에틸아민 1중량부를 추가하여, 1시간 동안 추가 반응하여 아크릴계 공중합체 2를 얻었다.

[0089] 반응 후, 용제와 함유된 잔존 모노머를 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였고, 글리시딜에테르가 95%이상 반응한 것을 확인 하였다.

[0091] 합성예 3: 아크릴계 공중합체 3

[0092] 부틸아크릴레이트 대신에 Tg가 10℃인메틸아크릴레이트를 이용한 것을 제외하고 합성예 1과 동일하게 진행하여, 분자량 7.8만의 아크릴계 공중합체 3을 얻었다.

[0094] 합성예 4: 아크릴계 공중합체 4

[0095] 아크릴산 대신에 히드록시에틸아크릴레이트를 이용한 것을 제외하고 합성예 1과 동일하게 진행하여, 분자량 3.4만의 아크릴계 공중합체 4를 얻었다.

[0097] 합성예 5: 아크릴계 공중합체 5

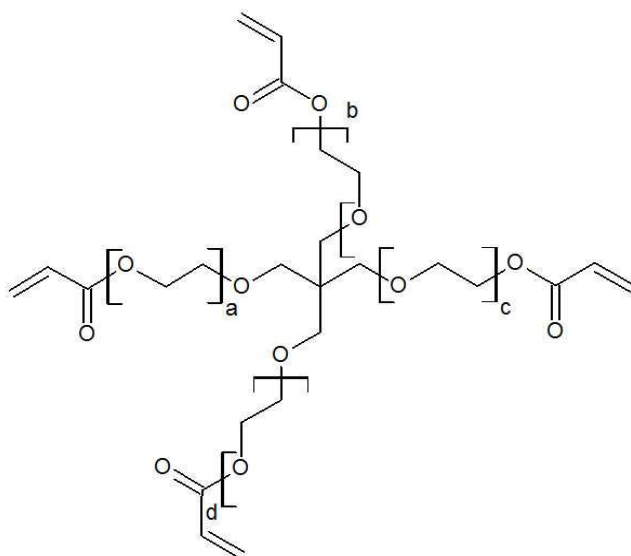
[0098] 부틸아크릴레이트 70중량부, 아크릴산 30중량부 대신에, 부틸아크릴레이트 95중량부, 아크릴산 5중량부를 이용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일하게 진행하여, 분자량 4.7만의 아크릴계 공중합체 5를 얻었다.

[0100] **<실시에 및 비교예: 점착 패턴의 제조>**

[0101] 실시예 1

[0102] 합성예 1에서 얻어진 공중합체 고형분 60 중량부 및 화학식 1로 표시되는 다관능 아크릴레이트계 화합물 40 중량부 및 Irgacure-184(Ciba사) 광개시제 2중량부를 고형분 농도가 30%가 되도록 에틸아세테이트 용제에 희석하여 점착제 조성물을 제조한 뒤, 100×100cm² 글라스(코닝사, Eagle XG) 위에 코팅하고, 100도 열풍건조기에서 3분간 건조한 뒤, 마스크를 이용하여 수은램프 광원을 이용하여 광량 500mJ으로 노광하고, 알칼리수용액으로 현상하여 점착 패턴을 얻었다.

[0103] [화학식 1]



[0104]

- [0105] (a=b=c=d=1)
- [0107] 실시예 2
- [0108] 합성예 2에서 얻어진 공중합체를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0110] 비교예 1
- [0111] 합성예 3에서 얻어진 공중합체를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0113] 비교예 2
- [0114] 합성예 4에서 얻어진 공중합체를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0116] 비교예 3
- [0117] 합성예 5에서 얻어진 공중합체를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0119] <실험예>
- [0120] 실시예 1에 따라 제조된 점착 패턴의 정면 및 측면의 단면 이미지를 SEM(히타치사 S-4300)으로 관찰하여 도 1 및 도 2에 나타내었다.
- [0121] 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 점착 패턴의 패턴형성 성능 및 점착력 평가를 수행하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0123] 패턴형성 성능 평가
- [0124] 패턴형성 성능 평가를 위하여, 실시예 및 비교예에 따른 점착제 조성물을 각각 스핀 코팅법으로 2인치×2인치의 유리 기판(코닝사 제조, 「EAGLE XG」) 위에 건조 후 도막 두께가 10 μ m가 되도록 도포한 다음, 가열판 위에 놓고 100 $^{\circ}$ C의 온도에서 3분간 유지하여 박막을 형성시켰다. 그 후, 상기 박막 위에 100 μ m의 패턴을 갖는 시험 포토마스크를 올려놓고 시험 포토마스크와의 간격을 300 μ m로 하여 자외선을 조사하였다. 이때, 자외선 광원은 g, h, i선을 모두 포함하는 1kW의 고압 수은등을 사용하여 60mJ/cm²의 조도로 조사하였으며, 특별한 광학 필터는 사용하지 않았다. 상기 자외선이 조사된 박막을 pH 10.5의 KOH 수용액 현상 용액에 2분 동안 담그어 현상하였다. 상기 박막이 도포된 유리판을 증류수를 사용하여 세척한 다음, 질소 가스를 불어서 건조하고, 200 $^{\circ}$ C의 가열 오븐에서 25분간 가열하여 각각의 패턴을 형성하였다.
- [0125] 생성된 패턴을 광학 현미경으로 관찰하여, 육안으로 관찰 시 100 μ m 패턴의 뜯김 현상 정도를 하기 기준으로 평가하였다.
- [0126] ○ : 패턴상 뜯김 없음
- [0127] △ : 패턴상 뜯김 5 이상
- [0128] × : 패턴 미형성
- [0130] 점착력 평가
- [0131] 점착력 평가는 실시예 및 비교예에 따른 점착제 조성물을 각각 스핀 코팅법으로 2인치×2인치의 유리 기판(코닝사 제조, 「EAGLE XG」) 위에 건조 후 도막 두께가 10 μ m가 되도록 도포한 다음, 가열판 위에 놓고 100 $^{\circ}$ C의 온도에서 3분간 유지하여 박막을 형성시켰다. 그 후, 상기 패턴형성 성능 평가시와 달리, 마스크 없이 자외선을 조사하였다. 이때, 자외선 광원은 g, h, i선을 모두 포함하는 1kW의 고압 수은등을 사용하여 60mJ/cm²의 조도로 조사하였으며, 특별한 광학 필터는 사용하지 않았다. 상기 자외선이 조사된 박막을 pH 10.5의 KOH 수용액 현상 용액에 2분 동안 담그어 현상시의 점착층에 대한 현상액의 영향이 동일하도록 처리하였다. 상기 박막이 도포된 유리판을 증류수를 사용하여 세척한 다음, 질소 가스를 불어서 건조하고, 200 $^{\circ}$ C의 가열 오븐에서 25분간 가열하여 점착력 측정용 샘플을 제작하였다. 제작된 샘플은 폭 25mm, 길이 100mm로 절단한 후, 트리아세틸셀룰로오즈(TAC) 필름을 라미네이터를 이용하여 부착한 후, 항온항습실에서 1시간 방치 후, 오토그래프(AutoGraph, Shimadzu사의 AG-IS)를 이용하여, 박리각도 180 $^{\circ}$, 박리속도 300mm/분으로 박리 점착력(N/inch)을 측정하였다.
- [0132] 이때, 점착력은 하기 기준으로 평가하였다.
- [0133] 강점착 : 1N/inch 이상

[0134] 약점착 : 1N/inch 미만

표 1

[0136]

	패턴형성	점착력
실시예 1	○	강점착
실시예 2	○	강점착
비교예 1	○	불량 (접합이 되지 않음)
비교예 2	×	약점착
비교예 3	×	약점착

[0138]

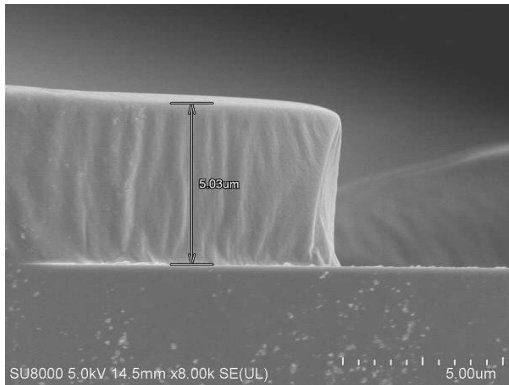
상기 표 1을 보면, 실시예에 따른 점착제 조성물은 패턴 형성 성능이 우수하면서 점착력 또한 우수한 것을 알 수 있다. 반면, 비교예에 따른 점착제 조성물을 사용할 경우 패턴 형성 성능이 우수하지 못하거나, 점착력이 약한 것을 알 수 있다. 특히, 카르복시산기 함유 아크릴단량체의 함량이 10 중량부 미만으로 포함되는 비교예 3의 경우 패턴 형성이 되지 않은 것을 알 수 있다.

[0139]

또한, 도 1 및 도 2를 살펴보면 균일한 막두께를 가지는 패턴이 형성되는 것을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2

