



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0031854
(43) 공개일자 2017년03월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/032 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)

(71) 출원인
주식회사 코템
경기 파주시 월롱면 덕은리 1007

(52) CPC특허분류
G03F 7/0047 (2013.01)
G03F 7/027 (2013.01)

(72) 발명자
서영성
경기도 용인시 기흥구 동백4로 26, 3102동 404호
(중동, 성산마을서해그랑블아파트)

(21) 출원번호 10-2015-0129121

김충한

(22) 출원일자 2015년09월11일

경상북도 문경시 문경읍 여우목로 1165-4

심사청구일자 없음

(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인 정안

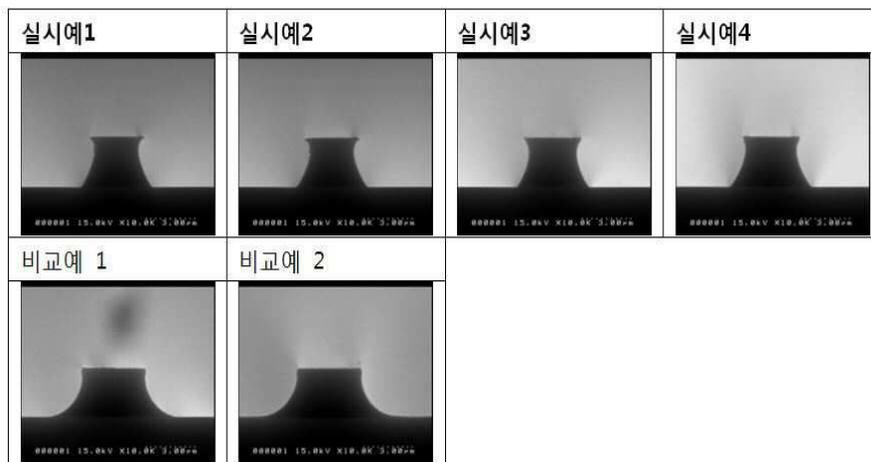
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **광경화성 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 본 발명은 터치스크린 패널용 전극 페이스트의 제조에 사용되는 하이브리드형 복합 광경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은, (A) Ag 분말; (B) 감광성 수지 조성물; (C) 용매; 및 (D) 첨가제를 포함하는 광경화성 수지 조성물로서, 상기 (B) 감광성 수지 조성물은 (a) 감광성 올리고머/폴리머; b) 광중합성 단량체; (c) 광중합 개시제 및 (d) 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G03F 7/032 (2013.01)
H01B 1/22 (2013.01)
H01B 13/00 (2013.01)
H01B 5/14 (2013.01)

(72) 발명자

조용수

경기도 안산시 상록구 감골2로 47, 213동 302호 (사동, 요진아파트)

서희성

경기도 용인시 기흥구 중부대로788번길 20, 308동 1302호 (상하동, 수원동마을쌍용아파트)

경동현

경기도 화성시 마도면 금해로 108-11

유지연

서울특별시 도봉구 노해로62길 80, 401호(창동, 중의하이트)

이강석

경기도 여주시 여흥로172번길 10-22 (상동)

조재준

경기도 고양시 덕양구 행신로 131-11, 307동 1402호(행신동, 행신3차에스케이뷰아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10047681

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업

연구과제명 고생산성 습식공정의 저비용 core-shell 금속복합체를 이용한 터치패널용 미세패턴성 및 태양전지용 고전도성 페이스트 개발

기 여 율 1/1

주관기관 주식회사 코템

연구기간 2013.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

(A) Ag 분말; (B) 감광성 수지 조성물; (C) 용매; 및 (D) 첨가제를 포함하는 광경화성 수지 조성물로서, 상기 (B) 감광성 수지 조성물은 (a) 감광성 올리고머/폴리머; b) 광중합성 단량체; (c) 광중합 개시제 및 (d) 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

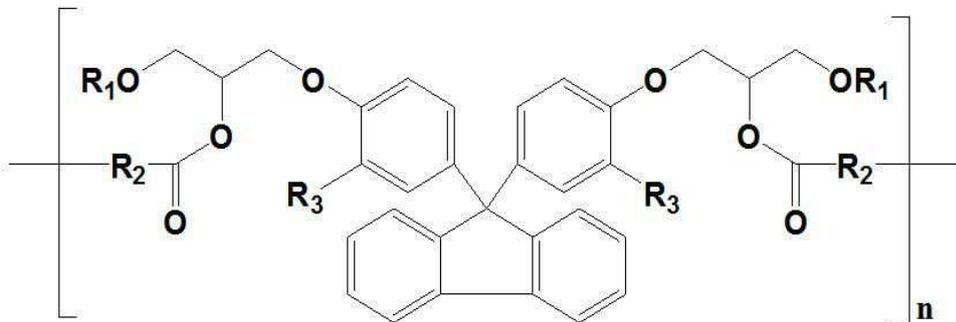
상기 (B) 감광성 수지 조성물은 플루오렌 구조를 함유한 카도계(cardo-based) 아크릴레이트계 올리고머 수지를 포함하며, 열경화성 우레탄계, 에폭시계, 에스테르계 모노머/올리고머/프리폴리머의 변성 및 중합을 도입한 다관능 복합 광경화성 수지 조성물인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 플루오렌 구조를 함유한 카도계(cardo-based) 아크릴레이트계 올리고머 수지가 하기 화학식 1의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물:

화학식 1



R₁은 각각 독립적으로 -H, (메타)아크릴로일, (메타)아크릴로일 C1~10 알킬, (메타)아크릴로일옥시 C1~10 알킬, C6~20 아릴, C1~20 알킬 및 C6~20 아릴 C1~20 알킬로부터 선택되고, 여기서 상기 C6~20 아릴, C1~20 알킬, 및 C6~20 아릴 C1~20 알킬에는 (메타)아크릴로일기가 치환되며, 치환기를 구성하는 하나 이상의 탄소가 N, O, S로 부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

R₂는 치환 또는 비치환된 C1~10 알킬렌, 치환 또는 비치환된 C4~14 시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 C6~14 아릴렌, 또는 이들의 조합이고;

R₃는 -H 또는 C1~10 알킬기, 하이드록시기, 에폭시기로 구성된 군으로부터 선택되고;

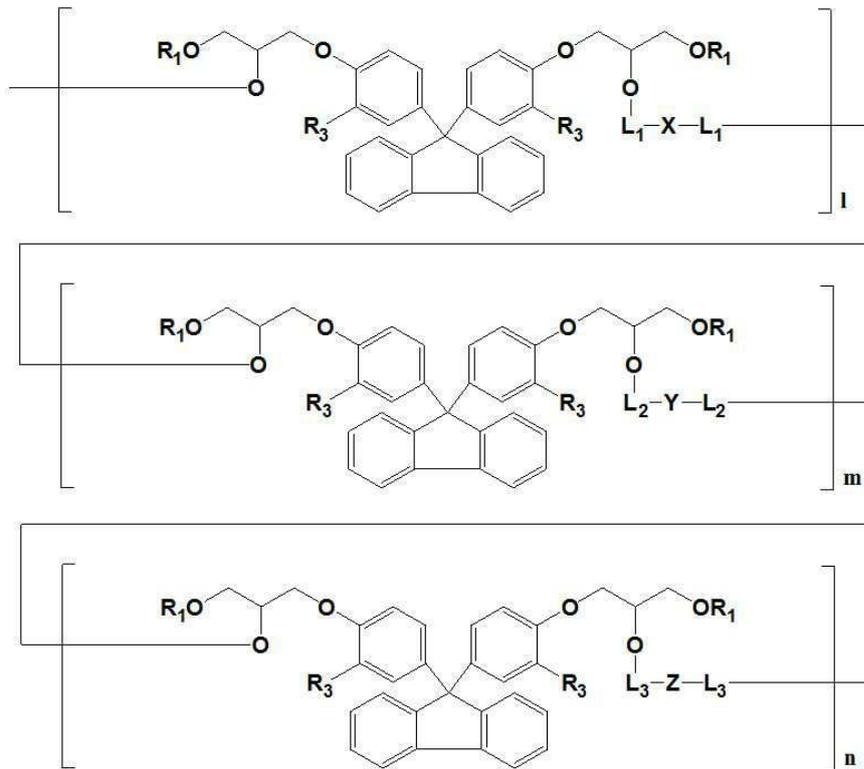
n은 1~ 6의 정수이다.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 다관능 복합 광경화성 수지 조성물이 하기 화학식 2의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물:

화학식 2



여기서,

R₁은 각각 독립적으로 -H, (메타)아크릴로일, (메타)아크릴로일 C1~10 알킬, (메타)아크릴로일옥시 C1~10 알킬, C6~20 아릴, C1~20 알킬 및 C6~20 아릴 C1~20 알킬로부터 선택되고, 여기서 상기 C6~20 아릴, C1~20 알킬 및 C6~20 아릴 C1~20 알킬에는 (메타)아크릴로일기가 치환되며, 치환기를 구성하는 하나 이상의 탄소가 N, O, S로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

L₁ 내지 L₃는 각각 독립적으로 -C(=O)-, -C(=O)NH- 및 -NHC(=O)-로 구성된 군으로부터 선택되고;

X 및 Y는 C1~10 알킬렌, 포화 또는 불포화된 C4~14 시클로알킬렌, C6~14 아릴렌 또는 이들의 조합이고;

Z는 둘 이상의 -COOH기를 갖는 포화 또는 불포화된 C4~14 시클로알킬렌, C6~14 아릴렌 또는 이들의 조합이고,

l, m, n은 각각 1~6의 정수이다.

청구항 5

제 4항에 있어서,

R₁은 -H 또는 (메타)아크릴로일인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 6

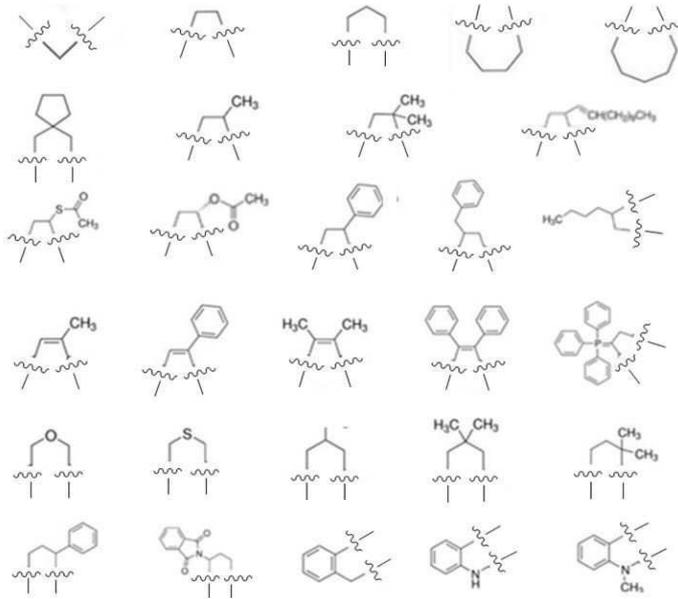
제 4항 또는 제 5항에 있어서,

L₁ 및 L₃가 -C(=O)-이고, L₂-Y-L₂가 -C(=O)NH-Y-NHC(=O)- 구조인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 7

제 4항에 있어서,

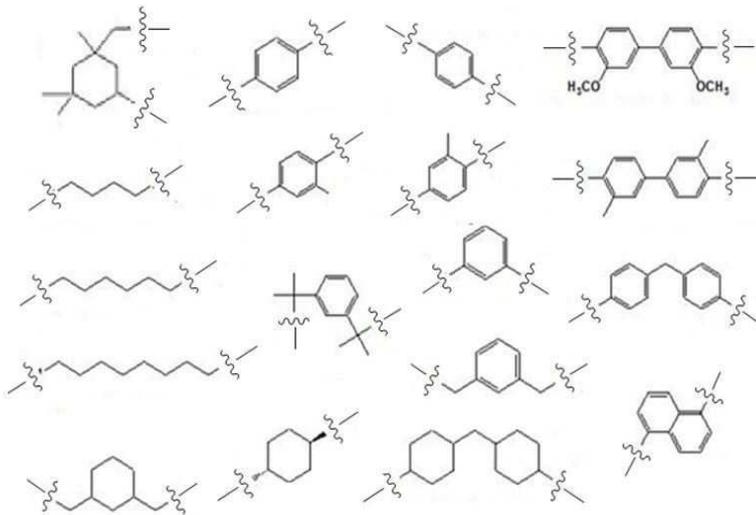
상기 X가 아래 화학식으로 표시된 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물:



청구항 8

제 4항에 있어서,

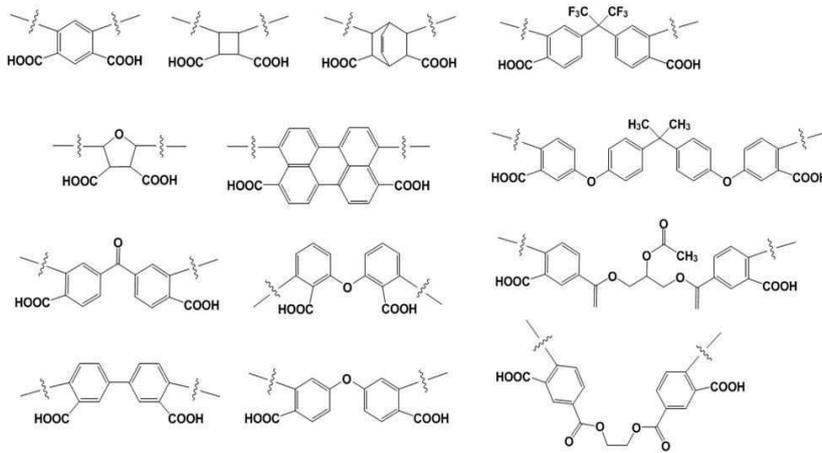
상기 Y가 아래 화학식으로 표시된 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물:



청구항 9

제 4항에 있어서,

상기 Z가 아래 화학식으로 표시된 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물:



청구항 10

제4항에 있어서,

l, m, n이 1 내지 6인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

l:m은 0.8:1 내지 2.5:1이고, l:n은 0.6:2 내지 6.7:2인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 12

제 4항에 있어서,

상기 중합체는 중량평균분자량(mw)이 3,000~20,000g/mol 범위에 있는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 13

제 4항에 있어서,

상기 중합체는 산가가 60~150mgKOH/g의 범위에 있으며 점도는 브룩필드 점도계 (Brookfield DV-II+pro viscometer) 40cP용 스피들(spindle)을 이용하여 온도 25℃ 하에서 회전속도 3rpm 조건으로 측정하는 경우 3,000~10,000cps(25℃)의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 14

제 2항에 있어서,

(B) 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 화학식 2의 3원중합체 복합 감광성 올리고머 수지(a)의 함량은 80~95중량%; 광중합 단량체(b)의 함량은 5~15중량%; 광중합 개시제(c)의 함량은 0.5~5중량%; 및 기타 첨가제 (d)의 함량은 0.1~3 중량%인 것을 특징으로 하는 복합 광경화성 수지 조성물.

청구항 15

제 1항에 있어서,

(A) 도전성 금속분말 60~85중량%; (B) 감광성 수지 조성물 10~25중량%; (C) 첨가제 1~5중량%; 및 (D) 용매 1~10중량%의 조성비로 제조하는 터치패널용 감광성 전극 페이스트에 포함되는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물.

청구항 16

제1항에 따른 감광성 수지 조성물을 기판상에 도포하는 단계; 및
상기 도포된 감광성 수지 조성물을 노광 및 현상하는 단계를 포함하는 전극 페이스트의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 터치스크린 패널용 전극 페이스트의 제조에 사용되는 하이브리드형 복합 광경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전자통신 기기의 급속한 보급에 따라 이들 기기를 구성하는 소자에 대한 관심이 증폭되고 있다. 평판 디스플레이 패널, RFID, 전지, 유기트랜지스터 등의 디스플레이와 관련된 프린팅 전자 소자에 대한 관심이 급증하고 있다. 그 중에서 과거 ATM기, 키오스크 등 산업용 제품에 주로 사용되던 터치스크린 패널이 스마트폰 및 내비게이션과 같은 휴대용 전자 기기에도 적용됨에 따라 터치스크린 패널이 주목을 받고 있다. 터치 패널이라고도 일컬어지는 터치스크린 패널은 키보드나 마우스와 같은 입력 장치를 사용하지 않고, 화면에 나타난 문자나 특정 위치에 사람의 손이나 별도의 물건(펜)이 접촉하면 그 위치를 파악하여 특정한 기능을 처리하도록 한 패널을 의미한다.

[0003] 현재 터치스크린 패널은 대면적화, 고투과화, 슬립화, 경량화, 저가격화로 발전되고 있다. 터치스크린 패널에 사용되는 전극에는 크게 베젤 전극과 센서 전극으로 구분되며, 베젤 전극을 최소화함으로써 제한된 크기 내에서 화면을 크게 할 수 있는 방법에 많은 관심을 가지고 있어 왔다. 그러나 터치 패널이 크기가 점차 커지고 베젤 전극이 작아짐에 따라 베젤 전극이나 센서 전극 형성에 기존 공정 방법으로는 불가능하게 되었다. 따라서 새로운 패터닝 방법이 요구되고 있다. 베젤에는 금속 전극이 배선되어 있기 때문에 무조건 줄일 수는 없고 배선의 선폭을 최소화해서 얇게 만드는 것이 핵심 기술이다. 특히 화면 사이즈가 커지면서 채널 수가 늘어나고 배선이 많아지면서 패터닝 공정에 따라서 베젤의 두께 차이가 많이 난다.

[0004] 현재 베젤 전극형성법으로 스크린인쇄, 그라비아 오프셋, 레이저 에칭법 등이 적용되고 있다. 스크린인쇄법은 가장 낮은 단가로 패터닝 할 수 있는 기술이지만 70/70 μm 이하로 패터닝 구현이 어렵다. 그라비아 오프셋 인쇄법은 필름에는 40/40 μm , 글래스에는 30/30 μm 까지 가능하지만 사용되는 실리콘 블랭킷 시트의 팽윤 현상으로 말미암아 연속 인쇄가 불과 100~150장 정도로 양산성이 떨어지며, 기술 난이도가 높아 신규 업체의 진입이 어려운 문제가 있다. 또한, 레이저 에칭법은 복잡한 공정으로 말미암아 생산 단가가 비싸게 되는 문제점이 있다. 스크린 인쇄법은 전기 전자의 회로를 패터닝하는데 가장 범용적으로 사용하는 가장 단순하면서도 가장 전통적인 인쇄 패터닝 방법이다. 역사가 긴 만큼 재료 및 패터닝에 대한 신뢰성이 매우 높으며, 최근에는 스크린 메쉬의 기술 발달과 나노 메탈 페이스트 제조 기술이 발달, 그리고 스크린 장비의 정밀화 기술의 발달에 따라 전극의 폭이 수 마이크로 정도의 패턴을 요구하는 OIFT의 제조공정에도 적용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 기본적인 방법은 도전성 페이스트를 스크린 마스크를 통해 기판 위에 도포하는 공정으로 한 대의 스크린 인쇄 장비에 스크린 마스크와 페이스트만 필요에 따라 교환하여 사용할 수 있는 저렴하고 간단한 방법이다. 원리는 간단하며 압출기(squeezer)가 붓의 역할을 하고 페이스트가 물감의 역할을 하여, 여기에 스크린 마스크라는 서스 재료의 망사를 이용해 일정한 두께의 막을 도포할 수 있도록 한다. 현재로서는 안정적인 패턴은 라인/스페이스(line/space)가 100/100보다 미세한 패턴 형성 정도이며 기술적으로는 최근, 80, 60 μm 까지 생산 가능한 기술이 확립되어 있다. 가장 큰 단점이자 장점은 인쇄 두께가 20 μm 전후로 다른 방법에 비해 두껍다. 이것은 스크린 메쉬가 가지고 있는 물리적 한계라서 극복하기는 어려우며 점도를 조절하여 두께를 다소 낮출 수는 있으나 인쇄 재현성의 신뢰성이 다소 떨어지게 된다.

[0005] 이와 같이, 스크린 프린팅법은 저렴한 투자비와 재료비, 단순한 공정, 오랜 경험에 의한 신뢰성 확보 등의 장점을 가지고 있지만 미세 패턴의 구현에 제한성이 있고, 레이저 에칭법은 공정단계가 복잡하고 생산단가가 비싸다. 이러한 문제의 해결 방법으로 제안된 것이 감광성 실버 페이스트법이다. 감광성 실버 페이스트법은 투자비와 재료비, 공정수 측면에서는 불리하지만 유일하게 30 μm 미만의 미세한 선폭을 구현할 수 있다. 감광성 실버 페이스트 패터닝 방법은 기존 반도체/LCD 공정에서 사용하는 공정(증착→노광→식각)과 유사하다. 베젤 부분만 스크린인쇄(screen printing)→예비건조(pre-heating)→UV-노광(UV-exposure)→현상(development)→수세

(rinse)→후건조(post-heating)로 진행된다. 스크린 인쇄법이나 레이저 에칭법이 아닌 포토리소그래피법을 이용하는 감광성 실버 페이스트법이 국내에서는 개발단계이며 아직 소수 업체에서만 채택하고 있어 양산 검증이 더 필요한 반면, 일본 도레이사의 감광성 실버 페이스트는 이미 양산에 돌입한 단계이다.

[0006] KR2012-0129229에서는 폴리에스테르계 아크릴레이트 올리고머의 수지 고형분을 포함하는 터치 패널용 전도성 페이스트 조성물을 제공하고 있지만, 상기의 선행 문헌은 앞서 언급한 문제를 해결하지 못하고 있을 뿐만 아니라, 높은 광활성도 구현이 가능하고 감도가 우수하며 내열성이 향상된 새로운 광경화성 수지 조성물에 대한 요구는 계속되고 있다.

[0007] 또한, 베젤 영역에 만들어지는 금속 전극의 두께를 얇게 만들기 위해서는 UV 경화를 이용하여 패턴의 형태를 정밀하게 구현하는 것과 미세한 선폭을 가지는 패턴을 구현할 수 있는 패턴성이 개선된 수지 조성물이 요구된다.

[0008] 이에 본 발명자들은 UV를 이용한 우선 경화, 알칼리 수용액을 이용한 패턴 현상 및 이후 열경화가 가능한 하이브리드형 복합 광경화성 유기 올리고머/폴리머 수지 조성물의 개발을 염두에 두고 다각도로 연구한 결과, 우수한 광활성도 및 내열성을 가지면서도 패턴성이 개선된 광경화성 수지 조성물을 새롭게 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 우수한 광활성도 및 내열성을 갖는 광경화성 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 우수한 내화학적 및 저유전성 특성을 가져 미세패턴성이 우수한 광경화성 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 기존의 선상 감광성수지 고분자보다 물리적 화학적 특성이 향상된 하이브리드 복합 수지의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 내열성 및 미세패턴성이 개선된 터치스크린 패널용 전극 페이스트를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위에 의해 보다 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

- [0014] 하기 설명에서, 본 발명의 완전한 이해를 위해서, 다양한 특이적 상세사항, 예컨대, 특이적 형태, 조성물, 및 공정 등이 기재되어 있다. "한 가지 구체예" 또는 "구체예"에 대한 본 명세서 전체를 통한 참조는 구체예와 결부되어 기재된 특별한 특징, 형태, 조성 또는 특성이 본 발명의 하나 이상의 구체예에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에 걸친 다양한 위치에서 표현 "한 가지 구체예에서" 또는 "구체예"의 상황은 반드시 본 발명의 동일한 구체예를 나타내지는 않는다.
- [0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0016] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 본 발명은 3단계의 가열 중합 공정에 의해 플루오렌형 3원 공중합체 복합 수지를 제조함으로써, 기존의 선상 에폭시-우레탄 올리고머의 성능을 개선하고, 내열성, 내마모특성 및 내산화성 등이 우수한 성형품을 제공할 수 있는 카도계 플루오렌형 하이브리드 복합 수지 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0017] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 본 발명은 플루오렌기가 함유된 아크릴레이트 올리고머를 제조한 다음, 방향족 산무수물 및 테트라카르복실산 이무수물의 단량체와 지환족 디이소시아네이트의 단량체를 혼합하여 가열 중합공정에 의해 광활성 반응성 및 내열성과 함께 유연성과 도전성, 미세패턴성을 가지는 플루오렌형 에폭시-우레탄계 하이브리드 복합 수지 조성물을 제조하는 것에 관한 것이다. 특히 현상성을 개선하기 위해서는 디카르복실산으로 치환된 관능기를 갖는 아크릴레이트계 복합 수지를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0018] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 도전성 페이스트는 카르복실산 및 산무수물로 비릇된 에스터결합 및 (메타)아크릴레이트기를 그 말단에 포함하여 광경화 및 열경화가 가능한 제1 플루오렌 단량체; 이소시아네이트기 및 (메타)아크릴레이트기를 그 말단에 포함하여 광경화 및 열경화가 가능한 제2 플루오렌 단량체; 방향족 디카르복실기 및 (메타)아크릴레이트기를 갖는 다관능 제3 플루오렌 단량체를 포함함으로써, 층간 접착력이 우수

하고 광경화 및 열경화가 가능한 감광성 복합 수지 조성물 및 이를 사용하여 제조된다. 본 구체예에서는 상기 단량체 공급물의 순서 및 조성을 조절함으로써 생성된 공중합체 내에서 단량체 단위의 순서를 조절할 수 있다. 예를 들면, 플루오렌-아크릴레이트 단독 중합체와 방향족 산무수물이 중합된 올리고머의 짧은 블록에 우레탄결합의 긴 블록을 포함하는 플루오렌-에폭시 우레탄 올리고머를 먼저 적절한 비율로 도입하여 공중합체를 제조한 다음 나머지 플루오렌-아크릴레이트 단량체에 디페닐기를 함유하는 테트라카르복실산 이무수물 그룹을 전체적으로 균형이 되게 함으로서 제조할 수 있다.

- [0019] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 조성물은 (A) 도전성 금속분말 60~85중량%; (B) 감광성 수지 조성물 10~25중량%; (C) 용매 1~10중량%; 및 (D) 첨가제 1~5중량%의 조성비로 제조되는 것을 특징으로 하는 광경화성(감광성) 수지 조성물이다.
- [0020] 보다 구체적으로, 본 발명은 광활성도 및 내열성이 개선된 (B) 감광성 수지 조성물과 이를 이용한 터치패널용 감광성 실버 페이스트의 미세패턴 구현에 목적이 있다.
- [0021] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명은 기존 열경화성 우레탄계/에폭시계/에스테르계 올리고머 대신 아크릴레이트 관능기와 광반응기를 도입함으로써 우수한 광반응성과 광활성도 및 광가교성을 가지는 광중합형 올리고머 수지로, 구체적으로 pre-UV curing과 post-열경화 공정을 포함하는 이중 경화 시스템(dual cure system) 적용이 가능한 하이브리드 타입의 감광성 수지 조성물이다.
- [0022] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 수지 조성물은 소량의 광으로도 경화될 수 있도록 분자의 주쇄 및 측쇄의 광 수여 부분에 광활성도 및 경도를 부여하고, 비경화 부분은 알칼리용액에 씻겨나갈 수 있도록 카복실산기를 도입하여, 현상성을 부여한 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 수지 조성물의 주골격은 플루오렌을 함유한 아크릴레이트 올리고머 수지로서, 이러한 아크릴레이트 수지는 점도조절 용이, 전도성, 접착성, 내용제성 및 인쇄 작업성의 측면에서 유리한 점을 갖는다.
- [0024] 일반적으로 에폭시계 수지는 내열성 및 내약품성이 우수하고, 우레탄계 수지는 유연성이 풍부하고 접착성이 우수한 반면, 범용의 에폭시 아크릴레이트 올리고머는 염소이온이 다량 함유되어 전기부식의 원인이 되기 쉽다. 또한, 일반적으로 에폭시 아크릴레이트는 아크릴로일기의 어느 일정한 거리 위치에 수산기가 존재하여 이것이 UV 경화시 어느 정도 산소 저해를 방지하게 되나, 관능기가 도입되는 경우 가교밀도의 상승으로 인해 흡수율이 상승되는 현상을 보이는데, 이러한 흡수율의 상승은 특히 전자제품에 내구성을 저하시키는 치명적인 문제를 일으킨다. 반면에, 본 발명의 플루오렌 골격의 에폭시 수지는 비스페놀 골격에 비해서 산소저해를 받기 어렵고, 더욱이 고경도, 고내열성을 특성을 보여주는 장점을 갖는다.
- [0025] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 우레탄 결합은 적당한 강도의 수소결합에 의해 분자 간의 상호작용을 보여 주기 때문에 다른 재료에서는 발현이 어려운 유연성을 부여하도록 설계되었다. 구체적으로 플루오렌 기반(Fluorene-based) 아크릴레이트 올리고머의 측쇄에 에스터 및 우레탄 결합을 도입하여, 하이드로 클러스터링 포인트(점탄성 거동 및 가교성)를 부여함으로써 미세패터닝 특성, 밀착성, 접착력, 비저항, 전도성에 추가적인 기여를 할 수 있도록 하였다.
- [0026] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 플루오렌 구조를 기본단위로 한 에폭시-우레탄 복합 타입의 광경화형 아크릴레이트 올리고머 수지는 점도가 낮고, 안정성 우수, 다른 조성물과의 상용성 및 용해도가 우수하여, 광경화성(감광성) 수지 조성물에 사용하기 적합하다.
- [0027] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 플루오렌 함유 광경화성(감광성) 복합 수지는 분자구조가 벌키(bulky)하고, 결정화도가 높으며, 다량의 방향족 고리로 이루어진 플루오렌 유도체 및 방향족 산무수물로 반응시켜 개질된 에폭시-우레탄계 아크릴레이트 복합수지이기 때문에 저유전성 특성을 나타내면서도 낮은 열팽창/수축 특성을 가지게 된다. 구체적으로, 본 발명의 복합수지는 플루오렌 유도체로 개질됨에 따라 방향족 고리의 함량이 증가되어 전자 분극(electronic polarization) 현상이 줄어들기 때문에 저유전성을 가지게 되어 미세패턴성에 유리하다. 또한, 소수성기의 증가로 인해 흡습성이 낮으며, 가교성도 우수하여 높은 내열성 및 내화학성을 가지며, 높은 광반응성 및 광활성도를 나타내어 저노광량으로도 높은 감도를 구현할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 조성물로 제조된 페이스트는 광경화성은 물론이고 현상성도 개선되어 인쇄 후 광경화 공정을 통하여 터치 패널과 같은 전자 디스플레이 패널에 미세한 전극 패턴을 형성할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 감광성 수지 조성물(B)은 상술한 감광성 복합 올리고머 수지 외에 광중합

성 모노머, 광경화개시제, 및 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 감광성 수지 조성물(B)에 대하여, 감광성 올리고머(a) 80~95중량%, 광중합성 모노머(b)는 5~15중량%, 광경화개시제(c)는 0.5~5중량%, 그리고 첨가제(d)가 0.1~3중량%로 포함될 수 있다.

- [0030] 상술한 감광성 수지 조성물(B)의 구성성분으로써 감광성 올리고머(a)의 함량이 80중량% 미만이면 광경화로 인한 크랙이 발생, 인쇄성이 좋지 못하여 전극형성에 어려움이 있으며, 기관과의 부착력도 좋지 않고, 95중량%를 초과시에는 미경화성분 발생로 인해 물성 저하 문제 발생 및, 잔존량 증가로 인하여 전도성 분말간의 밀착도 저하를 야기시켜 비저항 특성을 저하시키고, 터치패널용 베젤의 접촉저항을 높여 전극의 효율을 떨어뜨릴 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 감광성 올리고머(a)는 중량평균분자량(mw)이 3,000~20,000g/mol 범위에 있는 것이 바람직하며, 하나 이상의 아크릴계 올리고머 혹은 아크릴계 바인더와 함께 혼용하는 것이 가능하다. 본 발명에서 제조한 감광성 올리고머는 고리형 분자의 구조적으로 우수한 상용성을 가지며, 이로 인해 감광성 수지 조성물의 용해도를 개선하고, 열경화/광경화의 하이브리드 특성을 구현하여, 잔막물, 기계적 강도, 내열성, 내화학적 및 내현상성이 우수하고, 도전성 향상 및 비저항 감소의 효과를 가지며, 미세패터닝 특성 구현이 가능하다.
- [0032] 일 구체예에서, 본 발명의 감광성 올리고머(a)와 혼성 가능한 아크릴계 올리고머로는 에폭시 아크릴레이트계 올리고머(에폭시 아크릴레이트 공중합체), 폴리에스테르 아크릴레이트계 올리고머, 우레탄 아크릴레이트계 올리고머 등을 들 수 있으며 이들 중 1종 혹은 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 혼성용 아크릴계 올리고머의 중량평균분자량은 500~1500g/mol의 범위가 적합하다.
- [0033] 구체적으로, 본 발명의 혼성 가능한 아크릴계 올리고머로는 다관능디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트 올리고머, 글리시딜메타아크릴레이트, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 알킬 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜 (메타)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 펜타에리스리톨트리 (메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨펜타 (메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사 (메타)아크릴레이트를 이용한 공중합체를 사용할 수도 있으나, 이들로만 한정되는 것은 아니다. 상기 혼성 가능한 아크릴계 올리고머의 함량은 본 발명의 감광성 올리고머(a) 100중량부를 기준으로 0.1~30중량부가 추가로 포함될 수 있다. 상기 혼성 가능한 올리고머의 함량이 0.1중량부 미만일 경우에는 경화반응 및 기관과의 부착력 향상 기능을 상실할 수 있으며, 올리고머의 함량이 30중량부를 초과할 경우에는 전기적인 절연체의 역할을 하게 되는 올리고머의 잔존으로 인하여 접촉저항이 높아지게 된다.
- [0034] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 감광성 올리고머(a)와 혼성 가능한 아크릴계 바인더로는 알칼리 가용성 바인더로써 당업계에서 일반적으로 사용되는 것들이 사용될 수 있다. 구체적으로는 카르복실기를 함유하는 아크릴계 바인더 수지를 사용할 수 있고, 더욱 구체적으로 막의 기계적 강도를 부여하는 모노머와 알칼리 용해성을 부여하는 모노머를 공중합하여 구성된 것을 사용할 수 있다.
- [0035] 구체적으로, 상기 막의 기계적 강도 조절에 사용가능한 모노머로는 예를 들어, 벤질(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 에틸헥실(메타)아크릴레이트, 2-페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 테트라히드로피프릴(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-클로로프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 글리세롤(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메타)아크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시트리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜)메틸에테르(메타)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, p-노닐페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, p-노닐페녹시폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아다멘틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 헵틸(메타)아크릴레이트, 옥실(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 라우릴메타아크릴레이트, 메틸 α-히드록시메틸 아크릴레이트, 에틸 α-히드록시메틸 아크릴레이트, 프로필 α-히드록시메틸 아크릴레이트, 부틸 α-히드록시메틸 아크릴레이트와 같은 불포화 카르복시산 에스테르류로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 일 구체예에서, 알칼리 용해성을 부여하는 모노머로는 예를 들어, (메타)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 모노메틸 말레인산, 5-노보넨-2-카복실산, 모노-2-((메타)아크릴로일옥시)에틸 프탈레이트, 모노

-2-((메타)아크릴로일옥시)에틸 숙시네이트, ω -카르복시 폴리카프로락톤 모노(메타)아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0037] 예를 들어, 상기 모노머들의 공중합체인 아크릴 바인더 수지를 혼성하여 사용하는 경우, 점도를 조절하는 효과가 있고, 알칼리 현상액을 이용한 패터닝 능력을 향상시키는 효과가 있을 수 있다. 구체적으로, 상기 혼성용 바인더 수지는 중량 평균분자량이 3,000 내지 50,000g/mol인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 분자량이 3,000g/mol 이하이면 패터닝의 현상공정 시 유실이 발생하거나, 후공정 시 패터닝의 무너짐이 발생할 수 있고, 50,000g/mol 이상이면 점도가 높아져 인쇄가 어려워지는 문제가 있다.

[0038] 본 발명의 일 구체예에서, 혼성용 바인더 수지의 함량은 본 발명의 감광성 올리고머(a) 100중량부를 기준으로 0.1~20중량부를 첨가하는 것이 바람직하다. 혼성용 바인더 수지의 함량이 0.1중량부 이하이면 알칼리 수용액을 이용한 패터닝 향상 효과로서의 기능을 상실하며, 20중량부 이상이면 조성물의 점도가 너무 높아져 인쇄 및 패터닝의 형성 자체가 불가능할 수도 있다.

[0039] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 감광성 수지 조성물(B)으로써 제조된 감광성 올리고머(a)는 필요 시 열 개시제를 사용하여 제조할 수도 있다. 상기 열개시제는 양이온 또는 라디칼 개시제를 포함하며, 이에 따라 플루오렌-(메타)아크릴레이트 올리고머 및 가교성 관능기(히드록시기, 카르복실기 및 산무수물, 이소시아네이트기 또는 에폭시기 등) 함유 단량체의 연쇄중합반응을 유발할 수 있다.

[0040] 구체적으로, 상기 양이온 개시제는 올리고머의 열경화를 저온에서 고속으로 수행되도록 한다. 본 발명에 사용될 수 있는 양이온 개시제로는 예를 들어, 암모늄/안티몬 헥사플루오라이드, 트리아틸설포늄 헥사플루오로안티모네이트염, 트리아닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트, (톨리큐닐)아이오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 비스(도데실페닐)아이오도늄 헥사플루오로안티모네이트, 아이오도늄 (4-메틸페닐)(4-(2-메틸프로필)페닐)헥사플루오로포스페이트, 옥틸 디페닐아이오도늄 헥사플루오로안티모네이트, 디아릴아이오도늄염, 벤질설포늄염, 페나실설포늄염, N-벤질피리디늄염, N-벤질피라지늄염, N-벤질암모늄염, 포스포늄염, 하이드라지늄염, 암모늄 보레이트염, 트리페닐 메틸 클로라이드 및 이들의 혼합물을 들 수 있으며, 바람직하게는 암모늄/안티몬 헥사플루오라이드, 트리아닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐 메틸 클로라이드 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0041] 또한, 본 발명에 사용될 수 있는 라디칼 개시제의 구체적인 예로는 벤조일퍼옥사이드(benzoylperoxide), 라우로일퍼옥사이드(lauroylperoxide), 디아세틸퍼옥사이드(diacetylperoxide), 또는 디-*t*-부틸퍼옥사이드(di-*tert*-butylperoxide) 등의 퍼옥사이드계 화합물(peroxides); 큐밀하이드로퍼옥사이드(cumylhydroperoxide) 등의 하이드로 퍼옥사이드계 화합물(hydroperoxides); 및 시아노(-CN)관능기를 가지는 α, α' -아조비스이소부티로니트릴(α, α' -azobisisobutyronitrile, AIBN), 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-(1-히드록시부틸))피로피온아미드], 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스[N-부틸-2-메틸프로피온아미드], 2,2'-아조비스[N-시클로헥실-2-메틸프로피온아미드] 및 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등의 아조계 화합물 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0042] 특히, 본 발명의 일 구체예에서, 아조비스(cyclohexane-carbonitrile)계 화합물은 100°C 이상에서 분해되어 반응하기 때문에 건조온도(100-200°C 미만) 영역에서부터 경화반응이 진행되어 전극 패터닝의 퍼짐 현상이 억제되고 그 결과 고해상도 패터닝을 구현할 수 있다. 또한 상온에서는 경화반응이 억제되어 25-40°C 보관 조건하에서 점도 변화가 없다는 장점이 있다.

[0043] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 양이온 및 라디칼 개시제의 함량은 0.01 내지 10중량부로 포함될 수 있다. 상기 개시제의 함량이 0.01중량부 미만일 경우 올리고머와의 가교화가 충분하지 않아 미반응 올리고머에 의한 경화도 저하가 발생하게 되며, 개시제의 함량이 10중량부를 초과할 경우 불필요한 개시제의 잔존으로 접촉저항을 높게 할 뿐만 아니라 비경제적이다.

[0044] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 감광성 수지 조성물(B)은 광중합성 모노머(b)으로써 (메타)아크릴레이트 계열의 모노머가 선택적으로 사용될 수 있다. 상기 감광성 수지 조성물(B)은 자외선을 이용하여 짧은 시간 내에 광경화를 일으키기 때문에 용매를 많이 사용할 수 없다. 그러나 점도가 너무 높으면 피막의 두께 및 패터닝형의 조건에 악영향을 미치므로 점도 조절을 위해 상기 감광성 올리고머(a) 이외에 이보다 저점도인 광중합성 모노머(b)가 사용된다. 상기 광중합성 모노머(b)는 경화막의 경도를 증가시키고 기재상의 인쇄 작업을 용이하게 하며 피착물과의 접착력을 증대시키는 효과도 있다. 한 분자 내에 존재하는 (메타)아크릴레이트기의 수에 따라 단관능성, 2관능성, 및 다관능성 모노머로 분류될 수 있으며, 다관능성 모노머의 함량이 증가하면 가교결합의 수가

증가한다. 그러나 6관능성 이상으로 모노머의 함량이 증가하면 가교 결합 밀도가 지나치게 증가하기 때문에 수축률이 상승하여 경화 피막에 균열이 생길 염려가 있다.

[0045] 구체적으로 본 발명에 사용될 수 있는 광중합성 모노머는 예를 들어, 2-히드록시프로필 아크릴레이트(2-Hydroxypropyl acrylate, HPA), 4-히드록시부틸 아크릴레이트(4-Hydroxybutyl acrylate, 4-HBA), 옥틸데실아크릴레이트(octyl decyl acrylate, ODA), 이소보닐 아크릴레이트(Isobonyl acrylate, IBOA)와 같은 단관능성 아크릴레이트계의 모노머; 2개 이상의 관능기를 갖는 다관능성 아크릴레이트계 모노머로써, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Ethyleneglycol diacrylate, EGDA), 네오펜틸글리콜 히드록시피발레이트 디아크릴레이트(NeopentylglycolHydroxypivalate diacrylate), 네오펜틸글리콜 히드록시피발레이트 디아크릴레이트-개질된 카프로락톤(Neopentylglycol Hydroxypivalate diacrylate modified caprolactone), 비스페놀 A 디아크릴레이트(BisphenolA diacrylate), 헥산디올디아크릴레이트(Hexanedioldiacrylate, HDDA), 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Tetraethyleneglycol diacrylate, TTEGDA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropanetriacrylate, TMPA) 또는 1-20개의 에틸렌옥사이드기로 개질되어 있는 에톡시화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated Trimethylolpropane triacrylate, TMP(EO)1-20TA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(Pentaerythritol tryacrylate, PETA), 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(Dipentaerythritol triacrylate, DPETA), 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트(Ditrimethylolpropane tetraacrylate, DTMPA), 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(Dipentaerythritol hexaacrylate, DPHA), 또는 1-20개의 에틸렌옥사이드기로 개질되어 있는 에톡시화 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(Ethoxylated (Dipentaerythritol hexaacrylate, (EO)1-20DPHA), 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트-개질된 카프로락톤(Dipentaerythritol hexaacrylate modifiedcaprolactone) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 상술한 광중합성 모노머를 사용함으로써 바인더 조성물의 경화와 현상성을 동시에 향상시킬 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 광중합성 모노머는 전체 수지조성물의 20중량% 이하로 사용되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 5 내지 15중량%로 포함되는 것이 좋다. 상기 함량 범위를 벗어날 경우 반응에 참여하지 못한 모노머가 불순물로 잔존하여 경화 속도가 저하될 우려가 있으며 광경화가 충분하지 않게 되어 물성이 저하될 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명에 따른 광중합성 모노머는 단관능계 아크릴모노머 및 다관능계 아크릴모노머를 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 일 구체예에서, 상기 감광성 올리고머(a) 100중량부를 기준으로, 단관능계 아크릴모노머 5 내지 50중량부 및 다관능계 아크릴모노머 1 내지 30중량부를 사용하는 것이 바람직하며 더욱 바람직하게는 단관능계 아크릴모노머 7 내지 20중량부 및 다관능계 아크릴모노머 1 내지 13중량부를 사용할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 단관능계아크릴모노머로는 아크릴 모르폴린(ACMO), 테트라하이드로피리딜 아크릴레이트(THFA), 하이드록시 에틸 아크릴레이트(HEA), 하이드록시 프로필 아크릴레이트(HPA), 이소보닐 아크릴레이트(BOA) 등으로 이루어진 모노머 중에서 선택된 적어도 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 상기 단관능계 아크릴모노머 사용량이 5중량부 미만이면 점도가 증가하여 점착성 및 도전성이 좋지 않을 우려가 있고, 50중량부를 초과하면 자외선 경화성이 감소하여 생산성이 감소될 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 구체예에서, 다관능 아크릴모노머는 주로 점도조절제로 사용되는 것으로서, 이러한 용도로 사용되는 당업계의 통상적인 다관능 아크릴모노머가 적용될 수 있으며, 예를 들어, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(DEGDA), 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 폴리에틸렌 글리콜 400 디아크릴레이트(PEG 400DA), 폴리에틸렌 글리콜 600 디아크릴레이트(PEG 600DA) 등으로 이루어진 모노머 중에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 다관능계 아크릴모노머 사용량이 1중량부 미만이면 점도가 증가할 우려가 있고, 30중량부 이상이면 전반적인 수지조성물의 물성에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 구체예에서, 광개시제(c)는 도막을 형성시킨 후 자외선을 조사할 경우 수지 조성물의 중합반응이 일어나도록 하기 위한 것으로서, 이러한 목적을 위한 중합 개시제라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하다. 구체적으로는 자외선에 의해 활성을 띠는 통상의 중합개시제가 사용되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 벤조페논계, 벤조인, 벤조인에테르계, 벤질케탈계, 아세토페논계, 안트라퀴논계, 티옥소잔톤계 등의 화합물을 사용할 수도 있다. 이때, 상기 화합물들은 단독 또는 둘 이상을 혼합하여 사용될 수 있다.

[0051] 구체적으로 본 발명에 사용될 수 있는 광개시제는, 예를 들어 상업적으로 습득가능한 시바가이(Ciba Geigy)사

의 이가큐어(Irgacure) 184(1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤(hydroxy cyclohexyl phenyl ketone)), 이가큐어 1173(2-하이드록시 2-메틸 1-페닐 1-프로판논(2-hydroxy 2-methyl 1-phenyl 1-propanone)), 다로큐어(Darocur) 엠비에프(MBF)(메틸벤조일 포메이트(methylbenzoyl formate)), 아가큐어 752(옥시 페닐 아세틱 에시드 2-(2-옥소 2-페닐 아세톡시 에톡시) 에틸 에스터(oxy phenyl acetic acid 2-(2-oxo 2-phenyl acetoxo ethoxy) ethyl ester)와 옥시 페닐 아세틱 2-(2-하이드록시 에톡시) 에틸 에스터(oxy phenyl acetic 2-(2-hydroxy ethoxy) ethyl ester)), 이가큐어 651(알파, 알파-디메톡시 알파-페닐아세토펜논(alpha, alpha-dimethoxy alpha-phenylacetophenone)), 이가큐어 369(2-벤질 2-(디메틸아미노) 1-(4-(4-모폴리닐) 페닐) 1-부탄논(2-benzyl 2-(dimethylamino) 1-(4-(4-morpholinyl) phenyl) 1-butanone)), 이가큐어 907(2-메틸 1-(4-(메틸싸이오) 페닐) 2-(4-모폴리놀리닐) 1-프로판논(2-methyl 1-(4-methylthio) phenyl 2-(4-morpholinyl) 1-propanone)), 다로큐어 티피오(TPO)(디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일) 포스핀 옥사이드(Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide)), 이가큐어 810(포스핀 옥사이드, 페닐 비스 (2,4,6-트리메틸 벤조일)(phosphine oxide, phenyl bis (2,4,6-trimethyl benzoyl)), 이가큐어 784(비스 (이타 5-2,4-사이클로펜타디엔 1-일) 비스 (2,6-디플루오로 3-(1H-피롤 1-일) 페닐) 티타늄(bis (eta 5-2,4-cyclopentadien 1-yl) bis (2,6-difluoro 3-(1H-pyrrol 1-yl) phenyl) titanium)), 이가큐어 250(아이도딤, (4-메틸페닐) (4-(2-메틸프로필) 페닐)-, 헥사플루오로 포스페이트(1-)(iodonilum, (4-methylphenyl) (4-(2-methylpropyl) phenyl)-, hexafluorophosphate(1-)), 다로큐어 비피(BP)(벤조페논(benzophenone)), 다로큐어 CGI#1800(비스 아실포스핀 옥사이드(bisacyl phosphine oxide)) 및 CGI#1700(비스아실포스핀옥사이드와벤조페논(bisacyl phosphine oxide and hydroxy ketone))으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 광개시제는 전체 수지 조성물의 0.01~10중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 5.0중량%를 사용한다. 광개시제 함량이 0.1중량% 미만으로 첨가되면 광반응 시간이 길어지거나, 광반응성이 현저히 저하되는 현상이 발생하고, 미반응 단량체로 인한 표면 에너지의 증가로 접착력 약화의 원인이 될 수 있다. 반대로, 광개시제 함량이 5.0중량%를 초과하면 미반응 광개시제가 불순물로 남을 수 있다. 표면 미반응 광 개시제 일부가 대기 중 산소와 반응에 의하여 수소 공여체가 형성되어 이로 인한 추가적인 라디칼 형성이 분자량 감소를 야기시키고 접착성 저하나 흡습성 상승을 일으킬 우려가 있다. 또한 10중량%를 초과하면 급격한 광반응을 유도하여 기포발생 등의 원인이 될 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명에 따른 광경화 수지 조성물은 필요에 따라, 다양한 첨가제, 예를 들면 산화방지제, 광안정제, 자외선흡수제, 열중합금지제, 평활제, 소포제, 분산제, 대전방지제, 가소제, 유기충진제 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 산화방지제로서는 예를 들어, Irganox 1010, Irganox 1035, Irganox 1076, Irganox 1222(시바가이기사, 일본), 광안정제로는 Tinuvin 292, Tinuvin 144, Tinuvin 622LD(시바가이기사, 일본), sanol LS-770, sanol LS-765, sanol LS-292, sanol LS-744(산쿄, 일본), 자외선 흡수제로는 Tinuvin P, Tinuvin 234, Tinuvin 320, Tinuvin 328(시바가이기사, 일본), Sumisorb 110, Sumisorb 130, Sumisorb 140, Sumisorb 220, Sumisorb 250, Sumisorb 320, Sumisorb 400(스미토모, 일본), 열중합금지제로는 HQ, THQ, HQMME 등, 평활제와 소포제 및 분산제로는 BYK등의 통상적인 상품을 선택하여 사용하는 것이 바람직하나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 이때, 상기 첨가제의 함량은 본 발명의 광경화 수지 조성물이 요구하는 물성을 변화시키지 않는 범위, 예를 들면 전체 광경화 수지 조성물의 중량부 기준으로 0.1 내지 15중량부 범위에서 선택에 따라 변경 가능하다.

[0054] 본 발명의 일 구체예에서, (A) 도전성 금속분말은 은(Ag), 금(Au), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 주석(Sn), 산화지르코늄, 산화주석, 산화안티몬, 산화니켈, 산화알루미늄, ITO(Indium Tin Oxide) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 금속 파우더인 것을 특징으로 하지만, 본 발명에서는 통상 전극의 제조 시 도전성 분말로서 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 바람직하게는 은 분말을 사용할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 구체예에서, 도전성 금속분말로는 평균입경 0.05 내지 10 μ m의 분말을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 5 μ m의 분말을 사용할 수 있다. 상기 도전성 금속분말은 다양한 입자 크기와 형상을 갖는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 이 경우 평균입경이 0.05-2 μ m의 분말과 평균입경이 2-10 μ m의 평균입경을 갖는 분말을 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 도전성 금속분말의 형상은 구형, 비구형 및 덴드라이트(dendrite)형, 플레이크/플레이트(flake/plate)형을 사용할 수 있으며 이들을 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 다양한 입자 형상과 크기를 갖는 금속 분말을 혼합하여 사용하는 것이 인쇄의 정밀성을 높이는데 유리하다. 이러한 도전성 금속분말은 페이스트 조성물 중의 60 내지 85중량%로 포함될 수 있다. 상기 금속분말의 양이 60

중량% 미만일 때는 페이스트의 점도가 너무 낮아 인쇄하여 고해상도의 전극패턴을 형성하는 것이 어려우며, 기관에 전극이 형성 되더라도 전극의 퍼짐 현상이 매우 심하여 패턴의 중형비가 매우 낮아지며, 또한 금속분말의 양이 85중량%를 초과할 때는 점도가 매우 높아 인쇄가 용이하지 않기 때문에 기관 위에서의 전극 형성이 어려울 뿐만 아니라, 상대적으로 수지의 함량이 낮아 기관과의 접착력이 좋지 않아 전극의 탈락 현상이 생긴다.

[0056] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 감광성 페이스트 조성물을 구성하는 용매(C)는 불활성 또는 비수성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 수지의 액상 성분인 희석 용제는 수지 고형분이 자외선 분위기에서 20초 이내에 경화될 수 있도록, 비점이 80~240℃ 범위인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 용매는 올리고머/폴리머 수지의 표면을 가스화시켜 자유 부피(free volume)와 유동성을 크게 하고 분자 사슬의 상호확산 속도를 증가시켜 균일한 패턴을 형성하기 위한 역할을 한다. 구체적으로, 본 발명에 사용될 수 있는 용매는 예를 들어, 테르피네올(terpineol), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, 비점 202℃), 부틸셀로솔브(butyl cellosolve, 비점 171.2℃), 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트(Ethylene glycol monobutyl ether acetate, 비점 192℃), 에틸 카비톨(Ethyl carbitol, 비점 201.9℃), 에틸 카비톨 아세테이트(Ethyl cabitol acetate, 비점 217.4℃), 부틸 카비톨(Butyl cabitol, 비점 230.6℃), 에톡시에틸 아세테이트(Ethoxyethyl acetate, 비점 156.3℃), 에틸셀로솔브(Ethyl cellosolve, 2-에톡시에탄올, 비점 135℃), 에틸 셀로솔브 아세테이트(ethyl cellosolve acetate, ECA, Ethylene glycol monoethyl ether Acetate, 비점 156℃), 부틸 아세테이트(Butyl acetate, 비점 126℃), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(Propylene glycol monomethyl ether, 비점 121℃), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(Propylene glycol monomethyl ether acetate, 비점 146℃), 감마-부티로락톤(γ -butyrolactone, 비점 204℃), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone(MEK), 비점 80℃) 등을 포함하여 이루어지는 그룹 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 사용할 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다. 피인쇄체에 대한 인쇄 피막의 접착력 및 인쇄 적성 등을 고려하는 경우, 감마-부티로락톤, 메틸에틸케톤(MEK), 2-에톡시에탄올(2EE) 및 에틸 셀로솔브 아세테이트(ECA)에서 선택되는 적어도 어느 하나의 물질을 단독으로 또는 2개 이상을 조합하여 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0057] 상기 (A) 도전성 금속분말, 상기 (B) 감광성 수지 조성물, 및 상기 (C) 광개시제를 포함하는 고형분에 대하여, 상기 고형분 : 상기 유기 용매의 중량비가 70:30 내지 99:1인 광경화성 전극 페이스트 조성물을 형성할 수 있다. 본 발명의 광경화성 전극 페이스트 조성물은 상기 고형분을 높은 함량으로 포함함으로써, 고점도의 페이스트 조성을 나타낼 수 있으며 광경화에 의한 미세한 패턴형성이 가능하게 한다. 상기 페이스트 조성물의 점도는 적절한 유동성 및 패턴성을 갖는 범위이면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 약 1,000~20,000cps의 점도 내지 약 2,000~15,000cps 또는 3,000~10,000cps(브룩필드 점도계; DV-II + pro viscometer, 25℃, 3rpm)의 점도를 가질 수 있다. 상기 용매의 함량이 페이스트 조성물 중의 1 내지 30중량%로 포함될 수 있으며, 1 내지 10중량%가 바람직하다. 상기 용매의 함량이 1중량% 미만일 때는 상대적으로 고형분의 함량이 매우 높아 점도 상승으로 인하여 인쇄가 불가능해질 수 있기 때문에 전극패턴의 형성이 어려울 뿐만 아니라, 수지조성물의 함량이 낮아 기관과의 접착력이 좋지 않고 전극의 탈락 현상이 생길 수 있다. 상기 용매의 함량이 30중량% 이상일 때는 페이스트의 점도가 너무 낮아 인쇄하여 고해상도의 전극패턴을 형성하는 것이 어려우며, 기관에 전극이 형성 되더라도 전극의 퍼짐 현상이 매우 심하여 패턴의 중형비가 매우 낮아지게 된다.

[0058] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명에 따른 광경화성 페이스트는 열적 및 산화 안정성, 저장안정성, 표면특성, 유동 특성 및 공정 특성 등을 향상시키기 위하여 통상적으로 페이스트에 포함될 수 있는 첨가제들을 필요에 따라 추가로 포함할 수 있다. 상기 첨가제로의 예로는 증점제, 안정화제, 분산제, 탈포제, 계면활성제, 레벨링제, 슬립제 또는 안정화제 및 이들의 혼합물을 들 수 있으며, 이들 성분들은 상기 광경화성 전극 페이스트 조성물의 0.1- 5중량%로 사용되는 것이 바람직하다.

[0059] 본 발명의 일 구체예에서, 상기와 같은 조성을 갖는 본 발명의 전극 페이스트는 상기 기재한 필수성분과 임의의 성분을 소정의 비율에 따라 배합하고, 이를 블렌더 또는 3-롤밀(3-roll mill)로 균일하게 분산하여 얻어질 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 감광성 수지 조성물을 이용한 전극 페이스트의 미세 패턴 형성 공정은, 감광성 수지 조성물을 기관상에 도포하는 단계, 및 상기 도포된 감광성 수지 조성물을 노광 및 현상하는 단계를 포함한다.

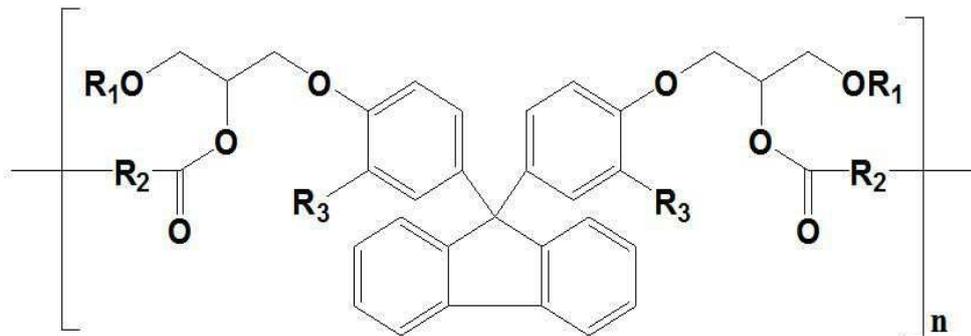
[0061] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 노광 단계에서 조사되는 광은 200~500nm의 파장을 갖는 것을 특징으로 하며, 상기 현상 단계에서 사용되는 현상액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 아황산나트륨(Na₂SO₃), 규산나트륨, 메트규산나트륨, 암모니아 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 무기 알칼리를

포함한다.

[0062] 본 발명의 일 구체예에서, (B) 감광성 수지 조성물은 플루오렌 구조를 함유한 카도계(cardo-based) 아크릴레이트계 올리고머 수지를 포함하며, 열경화성 우레탄계, 에폭시계, 에스테르계 모노머/올리고머/프리폴리머의 변성 및 중합을 도입한 복합 광경화성(감광성) 수지 조성물인 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물이다.

[0063] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 플루오렌 구조를 함유한 카도계 아크릴레이트계 올리고머 수지는 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

[0064] 화학식 1



[0065]

[0066] R₁은 각각 독립적으로 -H, (메타)아크릴로일, (메타)아크릴로일 C1~10 알킬, (메타)아크릴로일옥시 C1~10 알킬, C6~20 아릴, C1~20 알킬 및 C6~20 아릴 C1~20 알킬로부터 선택되고, 여기서 상기 C6~20 아릴, C1~20 알킬 및 C6~20 아릴 C1~20 알킬에는 (메타)아크릴로일기가 치환되며, 치환기를 구성하는 하나 이상의 탄소가 N, O, S로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

[0067] R₂는 치환 또는 비치환된 C1~10 알킬렌, 치환 또는 비치환된 C4~14 시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 C6~14 아릴렌 또는 이들의 조합이고;

[0068] R₃는 -H 또는 C1~10 알킬기, 하이드록시기, 에폭시기로 구성된 군으로부터 선택되고;

[0069] n은 1~6의 정수이다.

[0070] 여기서, R₁을 제조하는데 적합한 지방족 및 방향족 (메타)아크릴로일기는 아래의 화합물 예를 들어, 2-하이드록시 에틸 메타아크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate), 2-하이드록시 에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate), 2-하이드록시 프로필 메타아크릴레이트(2-hydroxypropyl methacrylate), 2-하이드록시 프로필 아크릴레이트(2-hydroxypropyl acrylate), 2-하이드록시 부틸 메타아크릴레이트(2-hydroxybutyl methacrylate), 2-하이드록시 부틸 아크릴레이트(2-hydroxybutyl acrylate), 그리세린 디메타아크릴레이트(glycerin dimethacrylate), 2-하이드록시-3-아크릴로이옥시 프로필 메타아크릴레이트(2-hydroxy-3-acryloyloxy propyl methacrylate), 2-하이드록시 3-페녹시 프로필 아크릴레이트(2-hydroxy 3-phenoxy propyl acrylate), 2-아크릴로이옥시 에틸 2-하이드록시 에틸 프탈레이트(2-acryloyloxy ethyl 2-hydroxy ethyl phthalate), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate), 트리스하이드록시 에틸 이소시아누레이트 디아크릴레이트(trishydroxyethyl isocyanurate diacrylate), 트리스하이드록시 에틸 이소시아누레이트 디메타아크릴레이트(trishydroxyethyl isocyanurate dimethacrylate), 펜타에리트리톨 디아크릴레이트 모노스테아레이트(pentaerythritol diacrylate monostearate), 펜타에리트리톨 디메타아크릴레이트 모노스테아레이트(pentaerythritol dimethacrylate monostearate) 등으로부터 제조될 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0071] 본 발명의 명세서에서 사용되는, 알킬렌기는 1 내지 10개, 또는 1 내지 8개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄의 2가 탄화수소 부위를 의미하며, 분자 내에 적어도 하나의 불포화 결합을 포함할 수도 있다. 메틸렌, 에틸렌, 트리 메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 노나메틸렌, 데카메틸렌 등을 그 예로 들 수 있으나 이제 한정되는 것은 아니며, 하나 이상의 수소 원자는 임의의 치환기로 치환될 수 있다.

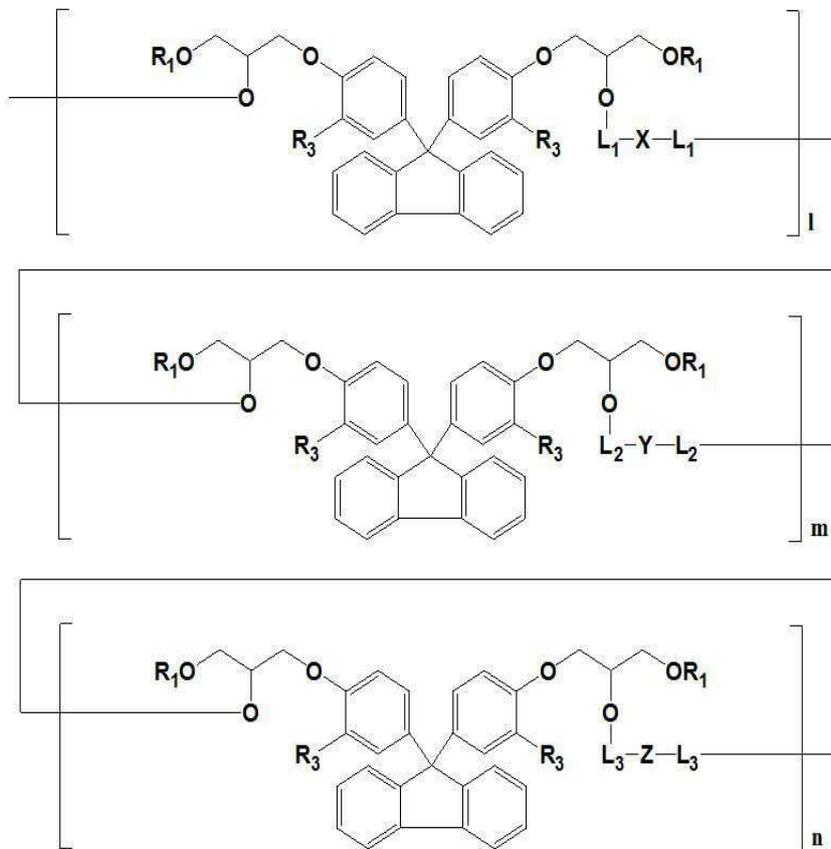
[0072] 또한, 본 발명의 명세서에서 사용되는 시클로알킬렌기는 4 내지 14개, 또는 4 내지 10개, 또는 4 내지 6개의 고

리 탄소의 비방향족 2가 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소 부위를 의미하며, 분자 내에 적어도 하나의 불포화 결합을 포함할 수도 있다. 2가의 시클로펜탄 고리, 시클로헥산 고리 등을 그 예로 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 하나 이상의 수소 원자는 임의의 치환기로 치환될 수 있다.

[0073] 또한, 본 발명의 명세서에서 사용되는 아릴렌기는 6 내지 14개, 또는 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 2가 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미하며, 2가의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 비페닐 고리 등을 그 예로 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 하나 이상의 수소 원자는 임의의 치환기로 치환될 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 다관능 복합 광경화성 수지 조성물은 하기 화학식 2의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 광경화성 수지 조성물이다:

[0075] 화학식 2



[0076] 여기서,
 [0077] R₁은 각각 독립적으로 -H, (메타)아크릴로일, (메타)아크릴로일 C1~10 알킬, (메타)아크릴로일옥시 C1~10 알킬, C6~20 아릴, C1~20 알킬 및 C6~20 아릴 C1~20 알킬로부터 선택되고, 여기서 상기 C6~20 아릴, C1~20 알킬 및 C6~20 아릴 C1~20 알킬에는 (메타)아크릴로일기가 치환되며, 치환기를 구성하는 하나 이상의 탄소가 N, O, S로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;
 [0078] L₁ 내지 L₃는 각각 독립적으로 -C(=O)-, -C(=O)NH- 및 -NHC(=O)-로 구성된 군으로부터 선택되고;
 [0079] X 및 Y는 C1~10 알킬렌, 포화 또는 불포화된 C4~14 시클로알킬렌, C6~14 아릴렌 또는 이들의 조합이고;
 [0080] Z는 둘 이상의 -COOH기를 갖는 포화 또는 불포화된 C4~14 시클로알킬렌, C6~14 아릴렌 또는 이들의 조합이고,
 [0081] l, m, n은 각각 1~6의 정수이다.

[0083] 본 발명의 일 구체예에서, 화학식 2의 화합물 중 R₁은 -H 또는 (메타)아크틸로일인 것이 바람직하다.

[0084] 본 발명의 일 구체예에서, 화학식 2의 화합물 중 L₁ 및 L₃가 -C(=O)-이고, L₂-Y-L₂가 -C(=O)NH-Y-NHC(=O)- 구조를 가지는 것이 바람직하다.

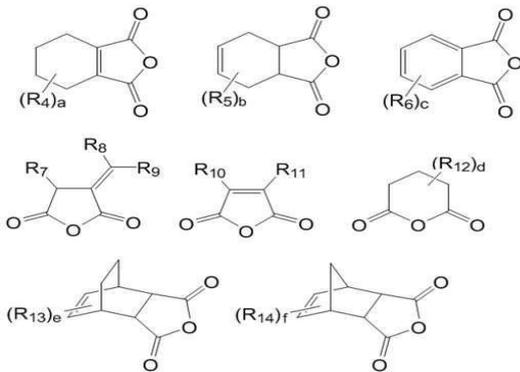
[0085] 본 발명의 일 구체예에서, 화학식 2의 화합물 중 X는 C1~10 알킬렌, 포화 또는 불포화된 C4~14 시클로알킬렌, C6~14 아릴렌 또는 이들의 조합이며, 방향족 및 지환족의 산무수물로부터 합성될 수 있고, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 불포화 결합을 포함하는 시클로알칸 고리형의 안하이드라이드(anhydride)로부터 합성될 수 있다. 구체적으로 시클로펜탄 고리, 시클로펜텐 고리, 시클로헥산 고리, 시클로 헥센 고리형 안하이드라이드(산무수물)를 예로 들 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0086] 상기 산무수물계 화합물의 적어도 하나의 탄소간 불포화 이중 결합은 산무수물기의 적어도 하나의 카보닐기와 컨쥬게이트(conjugated) 되어 있는 것이 보다 우수한 UV에 의한 라디칼 경화를 위하여 바람직하다. 본 발명에 의한 상기 산무수물계 화합물의 적어도 하나의 탄소간 불포화 이중 결합으로 인하여, 플루오렌 에폭시변성 아크릴레이트 유도체 측쇄의 히드록시기와 상기 산무수물기 간의 에스테르화 반응 결과 발생하는 공유 결합을 통해 접착력 및 내열성이 확보되는 것이 바람직하다.

[0087] 본 발명의 일 구체예에서 하나 이상의 수소 원자가 소수성의 메틸기로 치환된 산무수물에 의해 형성된 에스테르 결합을 가지는 경우, 내수·내산화성 향상 및 내열·내황변성을 확보할 수 있으며 메틸기의 함량 증가로 유연성의 향상을 기대할 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 플루오렌형 에폭시 변성 아크릴레이트 에스테르계 올리고머는 전체 광경화 수지 조성물을 기준으로 30 내지 48중량부, 바람직하게는 32 내지 40중량부인 것이 바람직하다. 30중량부 미만이면 기계적 강도 및 내열성, 내마모성이 좋지 않을 우려가 있고, 48중량부를 초과하면 수지의 점도가 증가하여 작업성이 감소할 우려가 있다.

[0089] 본 발명의 일 구체예에서, X를 도입하기 위한 산무수물은 아래의 화합물인 것이 바람직하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다:



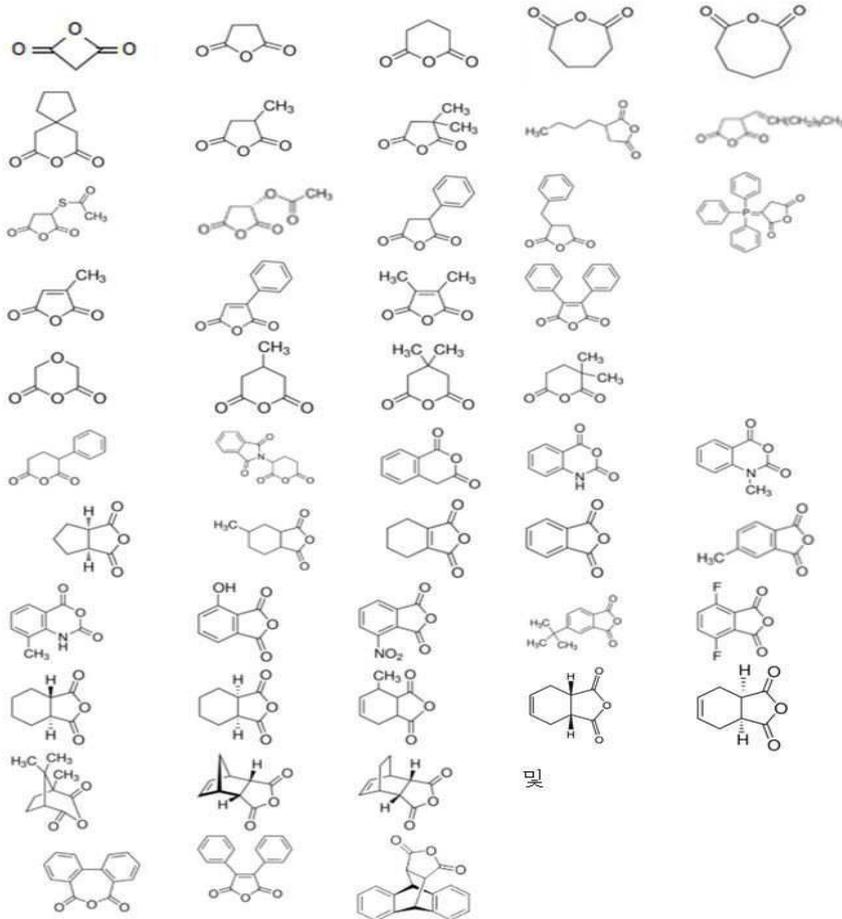
[0090]

[0091] 여기서, R₄, R₅, R₆은 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 또는 할로젠원자 또는 C1~10 알킬기이고; a, b, c는 0~2의 정수이며;

[0092] R₇ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 또는 할로젠원자이거나 C1~10 알킬기, C4~14 사이클로알킬기, C6~14 아릴기 또는 이들의 조합이고, 하나 이상의 탄소는 -O, -N 및 -S로 이루어진 군으로부터 선택된 할로젠 원자로 치환될 수 있으며; d는 0~2의 정수이고;

[0093] R₁₃, R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 또는 할로젠원자 또는 C1~10 알킬기이고; e 및 f는 0~2의 정수이다.

[0094] 본 발명의 일 구체예에서, X를 도입하기 위한 산무수물은 아래의 화합물인 것이 바람직하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다:



[0095]

[0096]

Y는 C1~10 알킬렌, 포화 또는 불포화된 C4~14 시클로알킬렌, C6~14 아릴렌, 또는 이들의 조합이고, 하기의 방향족, 지방족 및 지환족 디이소시아네이트 구조 중에서 선택된 화합물에 의해 도입될 수 있다. 바람직한 것은 방향족 및 지환족의 고리형 디이소시아네이트 화합물이며, 보다 바람직하게는 이중결합이 없는 사이클로헥산을 함유하는 지환족 고리형의 디이소시아네이트 화합물, 혹은 벤젠과 NCO 사이에 알킬기가 함유된 방향족 고리형의 디이소시아네이트 화합물이다. 이중결합이 없는 사이클로헥산 구조나, 벤젠과 NCO 사이의 알킬기가, 방향족 벤젠 구조로 인한 양자의 공명을 멈추게 하여 황변억제 효과가 있다. 상기 디이소시아네이트 화합물의 하나 이상의 수소 원자는 메틸기로 치환될 수 있다.

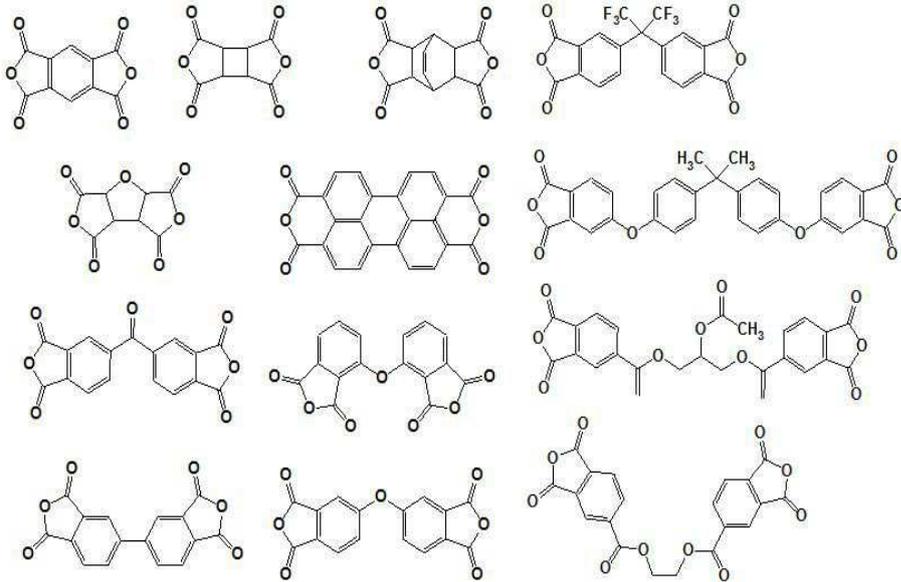
[0097]

본 발명의 일 구체예에서, Y를 도입하기 위한 바람직한 디이소시아네이트 화합물은 아래에 예시된 바와 같지만, 이들로 한정되는 것은 아니다:

하여 작업성이 감소할 우려가 있다.

[0102] 본 발명의 일 구체예에서, Z는 하기의 구조 중에서 선택된 1종의 화합물에 의해 형성될 수 있다. 이러한 화합물로 바람직한 것은 방향족 및 지환족의 테트라-카르복실산무수물이며, 보다 바람직하게는 디페닐기를 가지는 이무수물 화합물이다.

[0103] 본 발명의 일 구체예에서, Z를 도입하기 위한 바람직한 화합물은 아래에 예시된 바와 같지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.



[0104]

[0105] 상기 디페닐기를 가지는 테트라카르복실산 이무수물이 측쇄에 히드록시기를 가지는 플루오렌 에폭시변성 아크릴레이트와 에스테르화 반응 결과 발생하는 디카르복실산이 전체 수지조성물의 산가(acid value)를 결정하여, 자외선에 의한 노광 및 알칼리 수용액에 대한 현상성이 확보되는 것이 바람직하다.

[0106] 자외선을 이용한 노광 및 현상에 의한 감광성 페이스트의 패터닝 메커니즘은, 페이스트에 포함된 올리고머/폴리머 바인더 구조 내에 산(acid, -COOH) 이 알칼리성 수용액인 현상액과 만나면, 중화반응에 의해 염(salt)을 형성하게 되는데 ($R-COOH + Na_2CO_3 \rightarrow R-COO^- Na^+ + NaHCO_3$), 이 염이 물에 잘 녹기 때문에 경화가 이루어 지지 않은 부분에서는 페이스트가 제거된다. 한편, 자외선에 의해 경화된 부분은 가교된 폴리머 네트워크에 의해 바인더가 캡슐화(encapsulation)되어 팽창(swelling)에 대한 저항성을 갖게 되기 때문에 현상액에 씻겨나가지 않고 남아서 패터를 이루게 된다. 노광에 의해 경화되는 부분을 형성하는 것은 모노머와 광개시제의 역할이다. 자외선에 의해 광개시제가 여기되면 자유라디칼이 형성되고, 이 라디칼은 탄소 이중결합을 가진 모노머와 반응하여 급격히 광중합 체인을 형성하면서 경화가 이루어진다. 본 발명에 의한 플루오렌형 에폭시-우레탄 아크릴레이트 복합 수지는 디아크릴레이트와 디카르복실산을 함유한 플루오렌형 변성아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 다관능성 아크릴레이트 올리고머로써, 모노머의 광중합이 진행될 때 모노머와 결합하여 네트워크를 형성하기 때문에 현상액에 대해 강한 저항성을 가질 수 있다.

[0107] 디카르복실산을 함유하는 플루오렌형 아크릴레이트 올리고머는 전체 광경화수지조성물의 5~35중량부가 바람직하며, 보다 바람직하게는 15~30중량부인 것이 좋다. 5중량부 미만이면 도막경화도가 감소하여 알칼리현상성, 표면경도 및 내열성이 감소할 수 있으며 35중량부를 초과하면 도막경도가 증가하여 유연성 및 성형가공성, 접착력, 도전성이 좋지 않을 우려가 있다.

[0108] 본 발명의 일 구체예에서, 화학식 2 중 1, m, 및 n의 몰비는, 각각 1:m은 0.8:1 내지 2.5:1이고, 1:n은 0.6:2 내지 6.7:2인 것이 바람직하다. 1, m, n의 중합순서는 바뀔 수 있으나, $n \leq (1 + m)/2$ 의 조건을 만족하며, (R)의 에스테르결합을 형성하기 위한 히드록시기를 가지는 (메타)아크릴레이트계 화합물에 대하여, $m/R < 3$ 을 만족하는 범위가 바람직하다.

[0109] m은 (1+n) 대비 60몰%를 초과하지 않는 것이 바람직하며, 25 이상 50몰%이하가 더욱 바람직하다. 60몰%이상일 경우 점도가 상승하여 인쇄공정에 문제가 발생하며 25% 미만일 경우 접착성이 떨어지고 패터닝이 미세하지 않거

나 고르지 못하다. n은 (1+m) 대비 50몰%를 초과하지 않는 것이 바람직하며, 바람직하게는 0.5 이상 40몰% 이하가 더욱 바람직하다. 0.5몰% 이하면 가교반응 후 내열성 효과 떨어지며, 50% 이상이면 오히려 강도 저하 문제가 발생한다.

[0110] 본 발명의 일 구체예에서, (B) 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로, 상기 화학식2의 3원중합체 복합 감광성 올리고머 수지(a)의 함량은 80~95중량%; 광중합 단량체(b)의 함량은 5~15중량%; 광중합 개시제(c)의 함량은 0.5~5중량%; 및 기타 첨가제(d)의 함량은 0.1~3%인 것을 특징으로 하는 복합 광경화성(감광성) 수지 조성물이 제공된다. 상기 올리고머의 함량이 80중량% 미만 시 광경화로 인한 크랙이 발생하며, 95중량%를 초과시 미경화로 인해 물성 저하 문제가 발생된다.

[0111] 이하 상기 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.

발명의 효과

[0112] 본 발명은 터치스크린 패널용 전극 페이스트의 제조에 사용되는 하이브리드형 복합 광경화성 수지 조성물에 관한 것으로, 광활성도 및 내열성이 향상된 특성을 가지는 광경화성 수지 조성물을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0113] 도 1은 본원 발명의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에 대한 패턴의 단면 프로파일 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0114] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

제조예

[0116] 플루오렌 함유 에폭시-우레탄 복합 광경화성 아크릴레이트 수지의 제조

[0117] (1) 플루오렌계 에폭시 올리고머의 에스테르화 및 아크릴레이트화: 프리폴리머 제조

[0118] 광활성 반응성 및 가교성 부여를 위하여 플루오렌계 에폭시 올리고머에 아킬레이트 관능기를 도입하여 비스페놀 플루오렌 에폭시 아킬레이트 올리고머를 제조하였다. 비스페놀 플루오렌 에폭시 아킬레이트 올리고머의 히드록시기 및 고리형의 카르복실산/무수물과의 부가 반응으로 에스테르 결합을 형성하여 에폭시의 특성인 내열성과 함께 유연성을 가지는 광경화성 올리고머를 제조하였다.

[0119] (2) 제조된 프리폴리머의 이소시아네이트화: 프리폴리머 간 우레탄 결합 및 복합 폴리머 제조

[0120] 광활성 반응성 및 가교성을 부여한 비스페놀 플루오렌 에폭시 아크릴레이트 올리고머를 폴리올로 이용하여 상기 비스페놀 플루오렌 에폭시 아크릴레이트 올리고머의 히드록시기 및 디이소시아네이트기 간의 우레탄 결합을 형성하여 에폭시-우레탄 아크릴레이트 복합 수지를 형성하였다.

[0121] (3) 제조된 폴리머의 산가 부여 및 반응기 부여: 폴리머 간 가교결합 및 다관능 복합 폴리머 제조

[0122] 비스페놀 플루오렌 에폭시 아크릴레이트 올리고머와 디안하이드라이드(테트라-카르복실산무수물)의 공중합체 제조를 통하여 에폭시-우레탄 아크릴레이트 복합 다관능 수지를 형성하였다. 비스페놀 플루오렌 에폭시 아크릴레이트 올리고머에 페놀/디카복실산릭 이무수물(phenolic/cyclic dianhydride) 또는 테트라카르복실산을 부여하고 카르복실기를 부여하였다. 상기 카르복실기는 총 중합체의 0.5% 내지 30%가 가장 바람직하며, 산가는 40 내지 200mgKOH/g의 범위가 바람직하다.

구체예

[0124] 화학식1 에서, R₁의 구조 형성을 위한 플루오렌 함유 에폭시계 화합물의 아크릴레이트화 단계에 도입할 화합물의 예는 다음과 같다.

[0125] (메타)아크릴레이트를 함유하고 에폭시기와 반응할 화합물 (즉, 하이드록시기를 가지는 (메타)아크릴레이트계 화합물)로써 비스페놀 플루오렌 에폭시 아크릴레이트 단위구조를 형성한다.

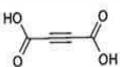
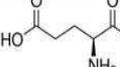
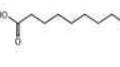
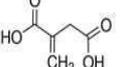
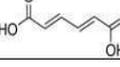
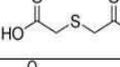
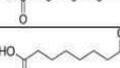
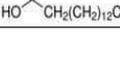
(A). (메타)아크릴레이트 함유하고, 에폭시기와 반응할 화합물			
	아크릴산		메타크릴산
	2-카복시에틸아크릴레이트		2-카복시에틸아크릴레이트 올리고머
	폴리(L-락티드), 아크릴레이트		2-하이드록시에틸/부틸/프로필(메타)아크릴레이트
	폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트		폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르메타크릴레이트
	mono-2-(메타 cryloyloxy)ethyl maleate		11-포스포노운데실 아크릴레이트
	2-Hydroxy 프로필 2-(메타크릴로일옥시)에틸프탈레이트		모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸숙신산
	모노-에틸푸마레이트		2-(4-벤조일-3-하이드록시페녹시)에틸 아크릴레이트
	2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트		2-[3-(2H 벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]에틸 메타크릴레이트
	글리코실옥시에틸 메타크릴레이트		플루오렌세인 α -아크릴레이트
	에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 포스페이트		11-포스포노운데실 아크릴레이트
	비스[2-(메타크릴로일옥시)에틸] 포스페이트		3-(아크릴로옥시)-2-하이드록시프로필메타크릴레이트

[0126]

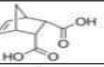
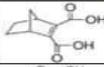
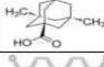
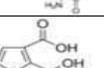
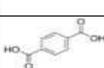
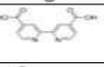
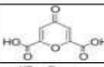
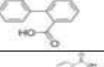
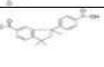
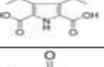
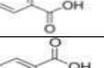
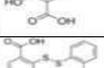
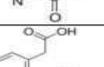
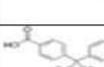
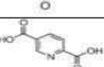
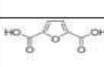
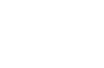
[0127]

R₂의 구조 형성을 위한 가교/중합 단계에 도입할 화합물의 예는 다음과 같다. 비스페놀 플루오렌 에폭시 아크릴레이트 올리고머의 에스테르 결합을 형성한다.

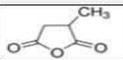
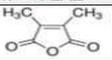
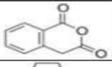
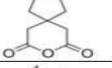
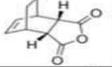
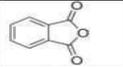
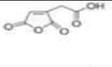
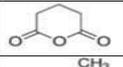
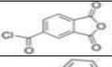
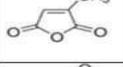
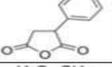
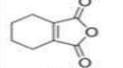
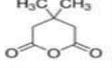
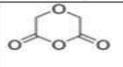
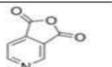
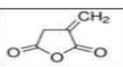
[0128] [디카복실산/무수물 함유 알킬/고리형 화합물의 예]

(알킬형) "디카복실산" 함유 화합물			
	아세틸렌-디카복실산		글루타민산
	도데칸디오산		이타콘산
	트랜스, 트랜스-뮤콘산		2,2'-티오디아세트산
	세바스산		헥산테칸디오익산
	수베르산		

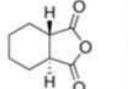
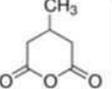
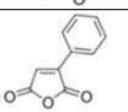
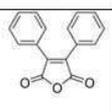
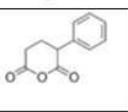
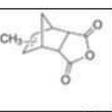
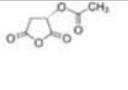
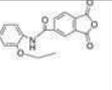
[0129]

(고리형) "디카복실산" 함유 화합물			
	cis-5-노보넨-엔도-2,3-디카복실산		2-노보넨-2,3-디카복실산
	5-노보넨-2-엔도,3-엑소-디카복실산		5,7- 디메틸아다만탄 -1,3-디카복실산
	AIDA (1-아미노인단-1, 5-디카복실산)		비페닐-4,4'-디카복실산
	퓨란-2,3-디카복실산		테레프탈산
	2,2'-비피리딘 -4,4'-디카복실산		켈리돈산
	디펜산		2,2'-비퀴놀린-4,4'-디카복실산
	4,4'-스틸벤디카복실산		4,4'-설폴닐디벤조산
	3-페닐-1,1,3-트리메틸인단 -4,5-디카복실산		퍼하이드로사이클로부타 (1,2:3,4)디사이클로펜텐-2,5-디카복실산
	3,4-디에틸-1H-피롤-2,5-디카복실산		티에노(3,2-B)티오피엔-2,5-디카복실산
	프탈산		4-히드록시이소프탈산
	퀴놀린산		2,2'-디티오디벤조산
	호모프탈산		4,4'- (헥사플루오로이소프로필리엔) 비스(벤조산)
	2,5-피리딘디카복실산		2,5-퓨란디카복실산

[0130]

"무수물" 함유 화합물			
	메틸숙신산 무수물		2,3-디메틸말레산 무수물
	(2-도데켄-1-일)숙신산 무수물		호모프탈산 무수물
	말레산 무수물		3,3-테트라메틸글루타르산 무수물
	숙신산 무수물		엔도-비사이클로[2.2.2]옥트-5-엔-2,3-디카복실산 무수물
	프탈산 무수물		시스-아코니트산 무수물
	글루타르산 무수물		트리멜리트산 무수물 클로라이드
	시트라콘산 무수물		페닐숙신산 무수물
	3,4,5,6-테트라하이드로프탈산 무수물 (mw 152.15)		3,3-디메틸글루타르산 무수물
	디글리콜산 무수물		3,4-피리딘디카복실산 무수물
	이타콘산 무수물		디페닐산 무수물

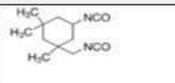
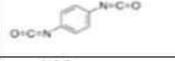
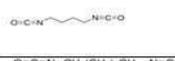
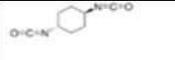
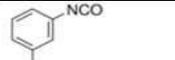
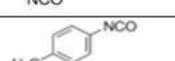
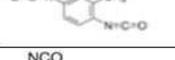
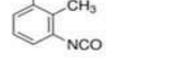
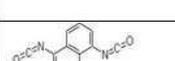
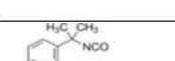
[0131]

	트랜스-1,2-사이클로헥산디카복실산 무수물		3-메틸글루타르산 무수물
	페닐말레산 무수물		디페닐말레산 무수물
	2-페닐글루타르산 무수물		메틸-5-노보넨-2,3-디카복실산 무수물 178.18
	아세독시숙신산 무수물		4-(N-(2-에톡시페닐)카바모일)프탈산 무수물

[0132]

[0133]

비스페놀 플루오렌 에폭시 아크릴레이트 올리고머의 우레탄결합을 위한 디이소시아네이트 함유 알킬/고리형 화합물의 예는 다음과 같다.

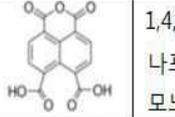
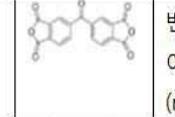
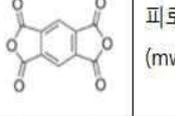
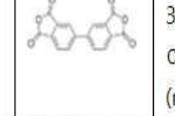
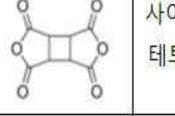
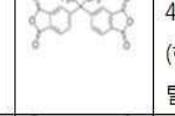
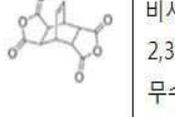
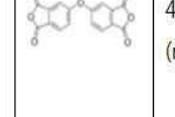
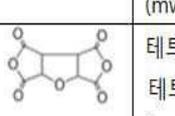
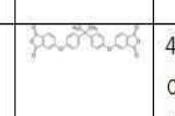
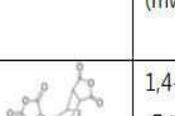
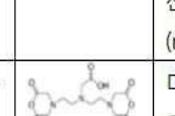
알킬/페닐릭 디이소시아네이트 화합물			
	이소포론 디이소시아네이트 (mw 222.28)		헥사메틸렌 디이소시아네이트
	1,4-페닐렌 디이소시아네이트		1,4-디이소시아나토부탄
	m-크실릴렌 디이소시아네이트 (mw 188.18)		1,8-디이소시아나토옥탄
	트랜스-1,4-사이클로헥실렌 디이소시아네이트		1,3-페닐렌 디이소시아네이트
	3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트 (mw 296.28)		톨릴렌-2,4-디이소시아네이트 (mw 174.16)
	3,3'-디메틸-4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트		톨릴렌 2,5-디이소시아네이트
	4,4'-MDI (4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)) (mw 250.25)		톨릴렌 2,6-디이소시아네이트
	1, 5- 나프탈렌 디이소시아네이트		1,3-비스(1-이소시아나토-1-메틸에틸)벤젠 (mw 244.29)
	1,3-비스(이소시아나토메틸)사이클로헥산		4,4'-디이소시아나토-메틸렌디사이클로헥산 (HMDI)

[0134]

[0135]

비스페놀 플루오렌 에폭시 아크릴레이트 올리고머의 산가 및 다관능기 부여를 위한 고리형 및 (디)페닐릭 디카복실산/무수물 화합물의 예는 다음과 같다.

[0136]

페닐릭 "디카복실산기/이무수물(비스(프탈산 무수물))			
	1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 1,8-모노무수물		벤조페논-3,3',4,4'-테트라카복실산 이무수물 (mw 322.23)
	피로멜리트산 이무수물 (mw 218.12)		3,3',4,4'-비페닐테트라카복실산 이무수물 (mw 294.22)
	사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 이무수물		4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)이프탈산 무수물
	비사이클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카복실산 이무수물 (mw 294.22)		4,4'-옥시디프탈산 무수물 (mw 310.21)
	테트라하이드로퓨란-2,3,4,5-테트라카복실산 이무수물 (mw 212.117)		4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산 무수물) (mw 520.49)
	1,4-에타노-8-ME-144A566A78-옥타-HBZ(C)페난트렌-5613,14-TETR-CO2H 이무수물 (mw 416.435)		디에틸렌트리아민테트라세트산 이무수물

- [0137] **실시예**
- [0138] **플루오렌 함유 에스테르/에폭시/우레탄 올리고머계 하이브리드 복합 광경화형 수지**
- [0139] **실시예 1.**
- [0140] (1) 비스페놀 플루오렌형 에폭시의 합성 [Scheme 1]
- [0141] 플루오렌형 다이페놀에 에피클로로하이드린을 이용하여 에폭시화 반응을 수행하였다.
- [0142] 다이페놀의 양 수산기에 에폭시기를 도입하기 위해 에피클로로하이드린을 과량 사용하였다. 4,4'-(9-플루오레닐리덴)-디페놀(25g, 0.071몰)과 에피클로로하이드린(79g, 0.854몰)을 250mL 둥근바닥 플라스크에 넣은 후 테트라메틸암모늄 클로라이드(0.75g, 3중량%)와 디메틸술폰사이드(25g, 디페놀 기준으로 100중량%)를 투입하였다. 자석교반기를 이용하여 교반하면서 반응기 온도를 100℃까지 승온시켰다. 반응물이 용해된 후, 수산화나트륨(3.72g, 0.093몰)을 1시간에 걸쳐 분할 투입하였다. 이 후, 100℃ 반응온도에서 6시간 교반하였다. TLC를 이용하여 4,4'-(9-플루오레닐리덴)-디페놀의 소진과 에폭시기의 도입을 확인하였다. 반응 확인 후, 감압하여 여분의 에피클로로하이드린과 디메틸술폰사이드를 제거하였다. 이어서 폐환 반응을 실시하였다. 이를 위해, 4-메틸-2-펜타논(25g, 디페놀 기준으로 100중량%)을 투입하여 반응물을 용해하였고 30% 수용액 NaOH(0.5eq)를 투입하였다. 이 후, 100℃에서 6시간 교반하였다. TLC를 이용하여 에폭시기의 폐환 여부를 확인하였다. 반응 종료 후, 혼합물을 수세하여 염을 제거하고 4-메틸-2-펜타논 층을 회수하고, 농축한 후, 과량의 헥산을 이용하여 침전시켰다. NMR를 이용하여 생성물의 화학구조를 확인하였다. 흰색 분말 형태의 생성물 25.5g을 얻었고, 수율은 78%이다.
- [0143] (2) 비스페놀 플루오렌형 에폭시 아크릴레이트의 합성 [Scheme 2]
- [0144] 광감성 및 광경화성을 부여하기 위해 비스페놀 플루오렌형 에폭시에 아크릴산을 반응시켜 아크릴기를 양 말단에 도입하였다.
- [0145] 비스페놀 플루오렌형 에폭시(25.5g, 0.055몰)와 아크릴산(8.712g, 0.121몰)을 250mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(25.5g, 100중량%)를 투입 및 용해시켰다. 이 후, 테트라메틸 암모늄 클로라이드(0.255g, 1중량%)와 중합금지제 2,6-디터트-부틸-4-메틸 페놀(0.0255g, 0.001중량%)를 투입하였다. 자석교반기를 이용하여 교반하고, 5시간 동안 110℃에서 반응시켰다. TLC를 이용하여 원부 원료의 소진을 확인하였다. 반응 종료 후 수세하여 여분의 아크릴산을 제거하였다. 건조 후, 소량의 메틸렌 클로라이드에 용해하고 헥산에 침전시켰다. NMR를 이용하여 생성물의 화학구조를 확인하였다. 생성물은 옅은 노란색 분말 형태이고 25g를 얻어 수율은 84.1%이다.
- [0146] (3) 비스페놀 플루오렌형 에폭시 아크릴레이트 및 산무수물의 중합 [Scheme 3]
- [0147] (B-1) 합성된 에폭시 아크릴레이트와 산무수물 중합: 에폭시아크릴레이트 에스터의 제조
- [0148] 비스페놀 플루오렌형 에폭시에 아크릴산을 반응시켜 양 말단에 아크릴기를 도입한 비스페놀 플루오렌형 에폭시 아크릴레이트(25g, 0.041몰)을 500mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(120g)를 투입하였다. 자석교반기를 이용하여 교반하고 용해시켰다. 벤질트리에틸암모늄 브로마이드(0.75g, 3중량%)를 투입하였다. 반응기 온도를 130℃까지 상승시켰다. 반응 용액에 1.37g의 말레산무수물(0.014몰)을 투입하여 에스테르화 반응을 실시하였다. 130℃에서 5시간 동안 교반 후, 산무수물의 고리 열림 및 알코올과의 반응 확인은 FT-IR을 이용하여 1700 내지 1800⁻¹ 피크의 소멸 여부로 무수물기의 소진을 확인하였다.
- [0149] (B-2) 합성된 에폭시 아크릴레이트와 디이소시아네이트의 중합: 에폭시아크릴레이트 에스터-우레탄 중합물 제조
- [0150] 합성한 에폭시아크릴레이트-에스터 중합체의 우레탄 결합을 위해 50-55℃ 온도에서 m-크실릴렌 이소시아네이트(3.5g, 0.014몰) 플라스크에 넣고 완전히 혼합한 후 200ppm의 DBT(촉매)를 투입 후, 우레탄 결합을 형성하기 위해 10시간 동안 환류 교반시켰다. 우레탄의 생성 확인은 FT-IR을 이용하여 이소시아네이트의 2250⁻¹ 피크 소멸 여부로 확인하였다.
- [0151] (B-3) 합성된 에폭시 아크릴레이트와 산이무수물을 중합: 두 개의 아크릴레이트기와 두 개의 카복실산이 교대로 함유된 구조를 갖는 폴리에스터 중합물의 제조
- [0152] 합성한 에폭시아크릴레이트 에스터-우레탄 중합체의 산가 및 현상성부여 및 에스테르화를 위해, 다이페닐기함유 이무수물로서, 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산무수물)(7.3g 0.014몰)을 투입하였다. 벤질트

리에틸암모늄 브로마이드 (0.75g, 3wt%)를 투입하고, 반응기 온도를 130℃까지 상승시켰다. 이 후, 6시간 교반 후, FT-IR을 이용하여 고리 열림 및 무수물기의 소진을 확인하였다(1700-1800cm⁻¹ 피크의 소멸). 반응기 온도를 상온으로 낮추고, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(50g, 200중량%)를 투입하여 희석시킨 후 여과를 통해 반응 부산물을 제거하였다. 이 후, 헥산을 이용하여 침전시켜 옅은 노란색 분말 형태의 생성물을 얻었다. NMR를 이용하여 생성물의 화학구조를 확인하였다. GPC를 이용하여 생성물의 분자량을 확인하였다. 생성된 혼합물을 5시간 동안 반응시켜 디카복실산/디아크릴레이트/우레탄기를 갖는 플루오렌계 중합체 89.91g 수득하였다.

[0153] **실시예 2.**

[0154] 실시예 1의 (1)과 동일한 방법으로 수행하였다. (2)에서 광감성 및 광경화성을 부여하기 위해 비스페놀 플루오렌형 에폭시 화합물로서 2-카복시에틸 아크릴레이트를 사용하였다. (3)에서 에스테르화를 위하여 테트라하이드로프탈산무수물, 우레탄 결합을 위한 이소시아네이트로서 1,3-비스(1-이소시아나토-1-메틸에틸)벤젠 및 디카복실산 부여를 위해 페닐기가 함유된 이무수물로서 3,3', 4,4' -비페닐테트라카복실릭 이무수물을 사용하였다.

[0155] **실시예 3.**

[0156] 실시예 1의 (1)에서 플루오렌형 다이페놀로써 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌을 사용하여 에폭시화 반응을 수행하였다. (2)에서 광감성 및 광경화성을 부여하기 위해 비스페놀 플루오렌형 에폭시 화합물로서 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸 숙시네이트를 사용하였다. (3)에서 에스테르화를 위해 디메틸글루타릭산무수물을 사용, 우레탄 결합을 위한 디이소시아네이트로서 이소포론 디이소시아네이트, 디카복실산 부여를 위해 페닐기가 함유된 무수물로서 옥시디프탈산무수물을 사용하였다.

[0157] **실시예 4.**

[0158] 실시예 1의 (1)에서 플루오렌형 다이페놀로써 9,9-비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]플루오렌을 사용하여 에폭시화 반응을 수행하였다. (2)에서 광감성 및 광경화성을 부여하기 위해 비스페놀 플루오렌형 에폭시 화합물로서 2-하이드록시프로필 2-(메타크릴로일옥시)에틸 프탈레이트를 사용하였다. (3)에서 에스테르화를 위해 메틸-5-노보넨-2,3-디카복실산무수물, 우레탄 결합을 위한 디이소시아네이트로서 4,4' -디이소시아나토-메틸렌디사이클로헥산(HMDI), 디카복실산 부여를 위해 페닐기가 함유된 무수물로서 벤조페논-3,3' -4,4' -테트라카복실산 이무수물을 사용하였다.

[0159] **비교예 1 및 2. 에폭시 변성 우레탄 아크릴레이트 수지(1) 및 (2)**

표 1

플루오렌형 에폭시-우레탄 하이브리드 올리고머계 수지의 실시예				
비교예 1 에폭시 번성 우레탄 아크릴레이트 수지 (1)				
비교예 2 에폭시 번성 우레탄 아크릴레이트 수지 (2)				
실시예 1~4. 반복되는 단위:				
<p>R1: -H, -COCH=CH2, -COC(CH3)=CH2 함유하는 화합물로 에스테르화/아크릴레이트화한 구조</p> <p>R2: 에스테르기/이소시아네이트기/디카복실기를 함유하는 화합물로 결합 및 중합을 형성하는 구조</p> <p>R3: -H 또는 -CH3, 혹은 수산기, 알킬기, 에폭시기 중 하나를 함유</p>				
본 발명에서 광경화성 하이브리드 복합 수지 조성을 제조를 위해 사용한 화합물의 실시예				
실시예 1				
 4,4'-(9-9-플루오렌리덴)디페놀 (비스페놀 FL) (mw 350.41)	 아크릴산 (mw 72.06)	 말레산 무수물 (mw 98.06)	 m-크실릴렌 디이소시아네이트 (mw 188.18)	 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈산 무수물) (mw 520.49)
실시예 2				
 4,4'-(9-9-플루오렌리덴)디페놀 (비스페놀 FL) (mw 350.41)	 2-카복실에틸 아크릴산 (mw 144.13)	 3,4,5,6-테트라하이드로프탈산 무수물 (mw 152.15)	 1,3-비스(1-이소시아나토-2-메틸에틸)벤젠 (mw 244.29)	 3,3',4,4'-비페닐테트라카복실산 이무수물 (mw 294.22)
실시예 3				
 9,9'-비스-(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌 (mw 378.47)	 모노-2-(메타크릴로일옥시)에틸아크릴산 (mw 230.21)	 3,3-디메틸글루타르산 무수물 (mw 142.15)	 이소포론 디이소시아네이트 (mw 222.28)	 4,4'-옥시디프탈산 무수물 (mw 310.21)
실시예 4				
 9,9'-비스-[4-(2-히드록시에틸)페닐]플루오렌 (mw 438.52)	 2-히드록시프로필 2-(메타크릴로일옥시)에틸 프탈산 (mw 336.34)	 메틸-5-노보렌-2,3-디카복실산 무수물 (mw 178.18)	 4,4'-디이소시아나토-메틸렌디사이클로헥산 (HMDI) (mw 262.35)	 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카복실산 이무수물 (mw 322.23)

[0160]

표 2

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	비교예 1	비교예 2
고형분(%)	47.74	48.82	46.48	47.21	41.55	46.50
점도(cps, 25°C)	8,670	8,050	7,620	7,210	2,450	4,800
분자량(g/mol)	13,720	13,473	14,560	15,854	5,050	6,500
산가(mgKOH/g)	94	99	85	89	3.0	2.7

[0161]

[0162] **산가 산출**

[0163] 중합된 바인더 수지의 카복실산기의 도입 정도를 측정하기 위하여 각 시료 0.1g을 채취해 아세톤 10mL에 용해한 후 페놀프탈레인 용액을 소량 첨가하였다. 0.1N KOH 수용액을 제조하여 첨가하면서 적정하였다. 소비된 0.1N NaOH 수용액의 양을 측정하여 산가를 계산하였다.

[0164] 측정식: 산가 = $5.6108 \times 0.1 \times f \times \text{KOH 소비량(mL)} / S$

[0165] f : NaOH 용액의 인자, S : 시료량(g)

[0166] **광경화성 하이브리드 복합 수지 조성물의 제조**

[0167] 각 합성된 감광성 올리고머 90중량%, 광경화형 모노머 이소보닐아크릴레이트 10중량%, 광경화형 개시제 Irgacure#184 4중량%, 산화방지제 Irganox1010 1중량%를 혼합하여 수지조성물을 제조하였다.

[0168] **광경화형(감광성) 페이스트의 제조의 예**

표 3

항목	함량(중량%)	실시에 1 내지 12 및 비교예 1 및 2
금속분말	75	Ag 분말, 구형, 평균 입자 크기: 1.0 μm
감광성 수지 조성물	15	실시에 1 내지 4 및 비교예 1 및 2에서 얻은 수지를 각각 사용
첨가제	3	분산제(DISPERBYK-106)
용매	7	부틸카비톨아세테이트(BCA)

[0169]

[0170] 바인더 수지, 용매 및 첨가제로 구성된 유기 화합물을 혼합기에 함께 넣어 교반을 통해 용해시켜 비히클을 제조하였다. 비히클을 교반하면서 금속 분말을 서서히 투입시켜 조합시켰다. 조합된 성분들을 3-롤밀(3-roll mill)을 이용하여 기계적으로 혼합하였다. 필터링을 통해 큰 입자 및 먼지 등의 불순물을 제거하였다.

[0171] **시험예**

[0172] **물성평가**

[0173] 감광성 전극 페이스트는 광을 받은 부분이 적은 자외선 광량에도 경화될 수 있도록 감도가 있어야 하며, 경화된 도막은 고 내열성 및 저 비저항 특성이 요구된다.

[0174] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 및 2에서 얻은 감광성 수지 조성물의 감도와 내열성 및 전도성(비저항) 평가를 진행하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 표 4의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시

예 1 내지 4에서 얻은 본 발명의 수지 조성물은 비교예 1 및 2 에서 얻은 조성물에 비해, 미세한 선폭을 갖는 패턴형성이 가능하며, 감도와 내열성이 우수하였다. 특히 실시예 1의 경우 비교예 1에 비해 감도가 막두께 2.5 μm 와 3.0 μm 에서 각각 약 63%, 58% 상승하였다. 또한, 실시예 1 내지 4 에서 얻은 본 발명의 수지 조성물은 비교예 1 및 2 에서 얻은 조성물에 비해, 비저항 값은 약 1/3 수준으로 감소하였다.

표 4

막두께 2.5 μm	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예 1	비교예 2
감도	42.2mJ	43.5 mJ	45.9 mJ	51.4. mJ	68.8 mJ	63.5 mJ
내열성	○	○	○	○	△	X
현상마진	○	○	○	○	X	△
막두께 3.0 μm	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예 1	비교예 2
감도	48.2mJ	50.5 mJ	57.4 mJ	59.0 mJ	76.5 mJ	69.1 mJ
내열성	○	○	○	○	△	X
현상마진	○	○	○	○	X	X
비저항	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예 1	비교예 2
(X 10 ⁻⁵ Ω·cm)	3.50	3.47	3.71	3.82	9.88	9.20

[0175]

[0176]

(1) 감도 측정

[0177]

트랙장비(MARK8, TEL)를 이용하여 6인치 웨이퍼에 제조한 감광성 수지 조성물을 코팅하고(코팅 조건: Soft Bake 100°C, 90초), 2.5 μm 와 3.0 μm 두께의 막을 형성(막 두께는 Nanometrics의 Nanospec 6100을 사용하여 측정)하였다. 감광성 수지 막을 패턴 마스크를 장착한 얼라이너(aligner)(MPA-600FA, Canon)로 노광시킨 후, 트랙장비를 이용하여 현상을 진행 (현상조건: 1 wt% Na₂CO₃, 23°C, 65초)하여, 현상된 웨이퍼를 FE-SEM으로 패턴을 확인하여 감도를 확인하였다..

[0178]

(2) 내열성 측정

[0179]

트랙장비를 이용하여 6인치 웨이퍼에 제조한 감광성 수지 조성물을 코팅하고(코팅 조건: 소프트 베이킹(Soft Bake) 110°C, 90초, 막 두께 2.5 μm /3.5 μm), 패턴용 마스크를 장착한 얼라이너로 노광 후, 트랙장비를 이용하여 현상을 진행하였다(현상조건: 1wt% Na₂CO₃, 23°C, 65초). 현상된 웨이퍼를 트랙장비를 이용하여 130°C, 120초 하드 베이킹(Hard Bake)를 진행한 후, FE-SEM으로 패턴의 단면을 확인하여 내열성의 유무를 측정하였다. 단면의 변화가 없으면 '0'이라고 판단하였고, 패턴이 패턴 형성 후 서서히 변화하는 경우에는 '△', 패턴형성 직후의 단면의 변화가 관찰되는 경우 'X'로 표현하였다.

[0180]

(3) 현상 마진 측정

[0181]

감광층은 현상되어 원하는 패턴을 형성하게 된다. 현상 마진은 각 패턴이 박리 되기 전에 원래의 형태로 유지되는 시간을 나타낸다. 현상 시간(s)에 따른 패턴 선폭 변화치를 CD 값으로 측정하였다. 패턴의 유지 시간이 상대적으로 긴 경우에는 현상 마진 '0'이라고 판단하였고, 패턴의 유지 시간이 상대적으로 짧은 경우에는 '△' 및 패턴이 패턴 형성 직후의 박리 되는 경우 'X'로 표현하였다.

[0182]

(4) 비저항 측정

[0183]

패턴의 저항은 밀리움 미터(Agilent, 4338B)를 통해 측정하였다. 패턴의 단면적은 Alpha-Step(KLA tensor, ASIQ)으로 측정된 단면 형상으로부터 계산되었다. 이때 각 패턴의 서로 다른 위치에 대하여 3~5회 단면을 측정하여 평균단면적을 구하였다. 측정된 저항과 단면적으로부터 패턴의 비저항을 계산하였다.

[0184]

[평가 장비]

[0185]

1) Track: TEL사의 MARK8

[0186]

2) Aligner: Canon사의 MPA-600FA

[0187]

3) FE-SEM: Hitachi사의 S-4100

- [0188] 4) 막두께 측정기 : Nanometrics사의 Nanospec 6100
- [0189] 5) 저항 측정기: Agilent사의 4338B Milliohmmeter
- [0190] 6) Alpha-Step: KLA tensor사의 ASIQ
- [0191] 도 1은 본원 발명의 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에 대한 SEM 이미지 및 CD(μm) 데이터(패턴의 단면 프로파일 사진)이다(CD: critical dimension; 패턴의 최소(임계) 선폭).
- [0192] [평가조건]
- [0193] P/B(pre-bake): 100 $^{\circ}\text{C}$ -90초; UV 노광: 300mJ/cm² (365nm)
- [0194] Dev.(development): 1wt% Na₂CO₃ 용액, 23 $^{\circ}\text{C}$, 65초
- [0195] Dry: 140 $^{\circ}\text{C}$ -30분
- [0196] 구체적으로 도 1을 분석하면 아래와 같다:
- [0197] 실시예1. CD: 31.42 μm , 종횡비(aspect ratio: 선두께/선폭): 0.289. 높은 종횡비, 미세선폭의 패턴닝이 가능하다.
- [0198] 실시예2. CD: 32.39 μm , 종횡비:0.277. 높은 종횡비, 미세선폭의 패턴닝이 가능하다.
- [0199] 실시예3. CD: 33.38 μm , 종횡비:0.253. 높은 종횡비, 미세선폭의 패턴닝이 가능하다.
- [0200] 실시예4. CD: 35.35 μm , 종횡비:0.249. 높은 종횡비, 미세선폭의 패턴닝이 가능하다.
- [0201] 비교예1. CD: 54.02 μm , 종횡비:0.143. 낮은 종횡비, 선폭의 퍼짐현상을 초래한다.
- [0202] 비교예2. CD: 53.01 μm , 종횡비:0.111. 낮은 종횡비, 선폭의 퍼짐현상을 초래한다.
- [0203] 터치패널의 전극 은 소정의 길이와 두께(선높이)와 선폭을 갖는 패턴으로 인쇄된다. 이때 전극 패턴의 종횡비(선높이/선폭)가 낮으면 실제적으로 자외선 조사 시 전극에 가려지는 비율이 높아지게 됨에 따라 결과적으로 패턴의 형성능 및 전극의 효율이 떨어지는 문제점이 발생하게 된다. 반면 종횡비가 높을수록 기판이 자외선을 흡수하는 면적이 늘어나기 때문에 광반응성 및 광흡수율이 증가하게 되어 전극의 미세패턴 형성 및 고해상도 구현에 있어 유리하게 작용하며 저항값을 낮출 수 있어, 낮은 저항으로 인한 높은 효율을 기대할 수 있다. 즉 전극 성능은 전기적 기능을 부여하는 전극 페이스트 조성물을 인쇄 시 미세패턴의 종횡비가 높게 인쇄되도록 하는 것에 의해 결정된다.
- [0204] 본 발명에 의한 실시예 1 내지 4의 수지조성물로 인하여, 미세 패턴의 종횡비를 증가시킴에 따라 패턴이 무너지거나 단락되는 문제를 발생시키지 않으므로 내구성과 밀착력이 우수하며 기판 표면의 오염을 최소화함으로써 투과율이 높고 우수한 저항값을 가질 수 있어, 터치패널 및 플렉시블 디스플레이 전극기판, 디스플레이 투명기판의 보조전극 뿐 아니라, 태양전지용 음극판, FPCB(Flexible Printed Circuit Board) 등으로도 유리하게 사용할 수 있다.
- [0205] 실시예 1~4에 대비하여 비교예 1과 2에서는 수지조성물의 낮은 점도로 인하여 제조되는 전극 페이스트의 점도가 낮게 형성되어 인쇄된 패턴 선폭의 퍼짐 현상을 초래하며, 이는 고해상도 패턴의 구현이 어렵고, 우수한 종횡비의 전극패턴을 얻기 힘들다.

도면

도면1

