(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월08일
(11) 등록번호 10-1905147
(24) 등록일자 2018년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 5/00 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09J 133/10 (2006.01) *C09J 5/08* (2006.01)
C09J 7/00 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09J 5/00 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0008630
(22) 출원일자 2017년01월18일
심사청구일자 2017년01월18일
(65) 공개번호 10-2018-0085218
(43) 공개일자 2018년07월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR101492904 B1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 2 항

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
임성갑
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
김도홍
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이처영, 장제환

심사관 : 강태현

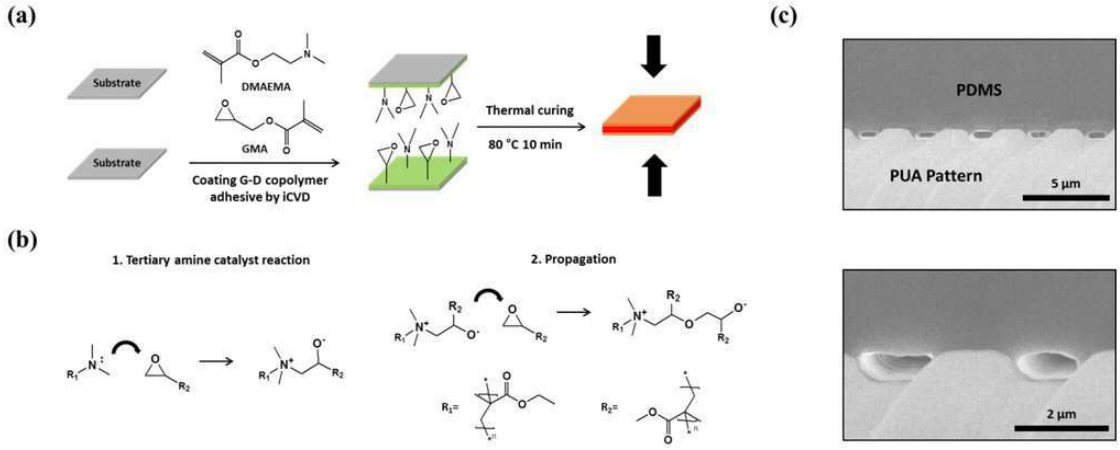
(54) 발명의 명칭 **접착 박막을 이용한 기판의 접착방법**

(57) 요 약

접착 박막 및 이를 이용한 기판의 접착방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA) 및 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트(dimethyl amino ethyl methacrylate, DMAEMA)로 구성되는 공중합체를 포함하고, 다양한 기판에 적용 가능하며 아주 얇지만 강하고 빠르게 가교되는 접착박막 및 이

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



를 이용한 기판의 접착방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 접착 박막은 기상에서 증착하고 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 기존 액상공정에 비해 기판에 손상이 전혀 없고, 종이, 섬유 및 분리막과 같은 기계적 화학적 충격에 약한 다양한 기판 위에 고분자 박막을 증착하는 데에 유용하게 사용될 수 있으며, 기상에서 증착하기 때문에 액상 증착에서 발생하는 표면에너지 차이 또는 구성 물질에 의해 섞이지 않는 단량체들이 균일하게 공중합체로 제조되는 것을 확인하였다. 또한, 짧은 시간 내에 접착이 가능하고, 고온에서의 열 안정성 및 아세톤, 톨루엔, DMF, THF, 강산성, 강염기성 용액에서도 화학적으로 안정한 것을 확인하였으며, 라텍스, PEN 등 다양한 유연성 기판에서 성공적으로 접착이 가능하고 접착한 후에도 유연성에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

(52) CPC특허분류
C09J 133/10 (2013.01)
C09J 5/08 (2013.01)
C09J 7/00 (2013.01)

(72) 발명자
곽무진
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
유재범
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
문희연
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

(56) 선행기술조사문헌
Chem. Vap. Deposition, 20, pp. 373-379(2014)*
CN105348434 A
KR101746632 B1
KR101760699 B1
KR1020170141466 A
KR1020180005139 A
US20130337615 A1
US20140162194 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016009926
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업
연구과제명 (EZBARO)임성갑(KAIST) 내구성 웨어러블 플랫폼 필름 소재(2016)
기 여 율 1/2
주관기관 한국과학기술원
연구기간 2016.06.01 ~ 2016.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016920203
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 (재)나노기반소프트일렉트로닉스연구단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 (EZBARO)고성능 소프트 집적회로 기술(2016)
기 여 율 1/2
주관기관 한국과학기술원
연구기간 2016.07.01 ~ 2017.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 서로 대향하는 제1표면 및 제2표면의 사이에 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA) 및 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트(dimethyl amino ethyl methacrylate, DMAEMA)와 개시제를 제공하는 단계;

(b) 열을 주입하여 상기 개시제를 열분해시킨 다음, 자유 라디칼(free radical)을 형성하는 단계;

(c) 상기 자유 라디칼을 이용하여 GMA 및 DMAEMA의 중합 반응을 통해 GMA-DMAEMA 공중합체를 형성하고, iCVD 공정으로 제1표면 및 제2표면 상에 GMA-DMAEMA 공중합체가 증착되어 4:1 내지 1:1(GMA:DMAEMA) 질량비의 GMA-DMAEMA 공중합체 박막을 형성하는 단계; 및

(d) 상기 GMA-DMAEMA 공중합체 박막을 70~90℃의 온도에서 1~60분 동안 열경화(thermal curing)시켜 DMAEMA의 촉매 역할로 인한 자가 가교반응을 하여 50~600nm 두께의 접착 박막을 형성하는 단계를 포함하는 기판의 접착 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 개시제는 TBPO(t-butyl peroxide) 또는 Benzophenone인 것을 특징으로 하는 접착 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 접착 박막 및 이를 이용한 기판의 접착방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA) 및 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트(dimethyl amino ethyl methacrylate, DMAEMA)로 구성되는 공중합체를 포함하고, 다양한 기판에 적용 가능하며 아주 얇지만 강하고 빠르게 가교되는 접착박막 및 이를 이용한 기판의 접착방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 접착제는 두 표면을 함께 고정할 수 있는 물질로서, 강한 접착력, 다양한 기판에의 적용가능성, 낮은 가격 등으로 우리의 삶에 폭넓게 사용되고 있다. 접착제의 사용으로 다양한 구조에 기계적 유연성을 부여하는 연구가 진행됨에 따라, 미세유체디바이스, 유연소자봉지막의 접착 등에 관한 분야에 많은 관심이 집중되었다. 따라서 접착제의 접착력을 유지하면서도 접착 후 기계적 유연성과 광학적 특성, 다양한 조건 하의 안정성 등이 요구되고 있다.

[0004] 기존의 접착제로는 자외선 또는 열에 의해 경화되는 액상 접착제가 있다. 그러나 기존의 액상 접착제는 수십 마이크론 단위의 두꺼운 두께 때문에 경화 후 유연성의 저하가 심각하다.

[0005] 얇은 접착제를 위해 스핀코팅 또는 딥코팅과 같은 습식 공정들을 이용한 접착제들이 개발되었으나 여전히 수 마이크론 두께를 지니며, 동시에 기판에의 손상, 복잡한 구조에 적용 불가능 등의 문제들을 지니고 있다.

[0006] 이에 본 발명자들은 이러한 기존 방법들의 한계점을 해결할 수 있는 건식 접착제를 개발하기 위하여 예의 노력한 결과, 본 발명의 접착제는 기상에서 증착하고 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 기존 액상공정에 비해 기판에 손상이 전혀 없고, 종이, 섬유 및 분리막과 같은 기계적 화학적 충격에 약한 다양한 기판 위에 고분자 박막을 증착하는 데에 유용하게 사용될 수 있으며, 기상에서 증착하기 때문에 액상 증착에서 발생하는 표면에너지 차이 또는 구성 물질에 의해 섞이지 않는 단량체들이 균일하게 공중합체로 제조되는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 iCVD 공정을 이용한 기판의 접착 방법을 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 iCVD 공정을 이용한 접착 박막을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, (a) 서로 대향하는 제1표면 및 제2표면의 사이에 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA) 및 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트(dimethyl amino ethyl methacrylate, DMAEMA)와 개시제를 제공하는 단계; (b) 열을 주입하여 상기 개시제를 열분해시킨 다음, 자유 라디칼(free radical)을 형성하는 단계; (c) 상기 자유 라디칼을 이용하여 GMA 및 DMAEMA의 중합 반응을 통해 GMA-DMAEMA 공중합체를 형성하고, iCVD 공정으로 제1표면 및 제2표면 상에 GMA-DMAEMA 공중합체가 증착되어 GMA-DMAEMA 공중합체 박막을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 GMA-DMAEMA 공중합체 박막을 열경화(thermal curing)시켜 접착 박막을 형성하는 단계를 포함하는 기판의 접착 방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한, (a) 제1표면; (b) 상기 제1표면에 대향하는 제2표면; 및 (c) 상기 제1표면의 하면에 위치한 공중합체 박막 및 상기 제2표면의 상면에 위치한 공중합체 박막 사이에 위치하며, 상기 제1표면과 제2표면을 접착시키는 접착 박막에 있어서, 상기 접착 박막은 상기 제1표면 및 제2표면 상에 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA) 및 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트(dimethyl amino ethyl methacrylate, DMAEMA)로 구성되는 GMA-DMAEMA 공중합체 박막을 열경화시켜 생성되는 접착 박막을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 접착 박막은 기상에서 증착하고 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 기존 액상공정에 비해 기판에 손상이 전혀 없고, 종이, 섬유 및 분리막과 같은 기계적 화학적 충격에 약한 다양한 기판 위에 고분자 박막을 증착하는 데에 유용하게 사용될 수 있으며, 기상에서 증착하기 때문에 액상 증착에서 발생하는 표면에너지 차이 또는 구성 물질에 의해 섞이지 않는 단량체들이 균일하게 공중합체로 제조되는 것을 확인하였다. 또한, 짧은 시간 내에 접착이 가능하고, 고온에서의 열 안정성 및 아세톤, 톨루엔, DMF, THF, 강산성, 강염기성 용액에서도 화학적으로 안정한 것을 확인하였으며, 라텍스, PEN 등 다양한 유연성 기판에서 성공적으로 접착이 가능하고 접착한 후에도 유연성에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 GMA 및 DMAEMA로 구성되는 공중합체를 이용한 접착 방법의 공정 모식도를 제공한다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 공중합체의 FTIR, XPS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 공중합체의 전단 강도(Shear strength), 박리 강도(Peel strength)를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 공중합체를 증착한 다음 큐어링에 따른 광학적, 기계적 물성을 확인한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 접착 박막의 접착성능에 대한 안정성, 기계적 안정성을 확인할 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 공중합체를 다양한 기판에 증착시킨 다음 유연성을 확인한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체적인 예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 개별 구성에 관한 세부 사항은 후술하는 관련 기재의 구체적 취지에 의하여 적절히 이해될 수 있다.

[0018] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0020] 본 발명에서는 따른 접착제는 화학 기상 증착법(iCVD)을 이용하여 제조하는 것으로, 기상에서 증착하고 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 기존 액상공정에 비해 기판에 손상이 전혀 없고, 기계적 화학적 충격에 약한 다양한 기판 위에 고분자 박막을 증착하는 데에 유용하게 사용될 수 있으며, 기상에서 증착하기 때문에 단량체들이 균일하게 공중합체로 제조되는 것을 확인하였다. 또한, 짧은 시간 내에 접착이 가능하고, 고온에서의 열 안정성 및 다양한 용액에서도 화학적으로 안정한 공중합체를 포함하는 접착 박막을 제조할 수 있다.

[0021] 따라서, 본 발명은 일 관점에서 (a) 서로 대향하는 제1표면 및 제2표면의 사이에 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA) 및 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트(dimethyl amino ethyl methacrylate, DMAEMA)와 개시제를 제공하는 단계; (b) 열을 주입하여 상기 개시제를 열분해시킨 다음, 자유 라디칼(free radical)을 형성하는 단계; (c) 상기 자유 라디칼을 이용하여 GMA 및 DMAEMA의 중합 반응을 통해 GMA-DMAEMA 공중합체를 형성하고, iCVD 공정으로 제1표면 및 제2표면 상에 GMA-DMAEMA 공중합체가 증착되어 GMA-DMAEMA 공중합체 박막을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 GMA-DMAEMA 공중합체 박막을 열경화(thermal curing)시켜 접착 박막을 형성하는 단계를 포함하는 기판의 접착 방법에 관한 것이다.

[0022] 본 발명은 다른 관점에서, (a) 제1표면; (b) 상기 제1표면에 대향하는 제2표면; 및 (c) 상기 제1표면의 하면에 위치한 공중합체 박막 및 상기 제2표면의 상면에 위치한 공중합체 박막 사이에 위치하며, 상기 제1표면과 제2표면을 접착시키는 접착 박막에 있어서, 상기 접착 박막은 상기 제1표면 및 제2표면 상에 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA) 및 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트(dimethyl amino ethyl methacrylate, DMAEMA)로 구성되는 GMA-DMAEMA 공중합체 박막을 열경화시켜 생성되는 접착 박막에 관한 것이다.

[0023] 도 1은 본 발명의 GMA(glycidyl methacrylate) 및 DMAEMA(dimethyl amino ethyl methacrylate)로 구성되는 공중합체를 이용한 접착 방법의 공정 모식도를 나타낸 것으로, 양쪽 기판에 GMA와 DMAEMA의 공중합체를 iCVD를 이용하여 증착한 다음 80℃ 조건에서 10분간 압력과 함께 가열하였다. 이 과정에서 DMAEMA의 3차 아민이 에폭시의 ring opening 반응을 개시해주고, 이에 생긴 라디칼이 다른 에폭시를 ring opening 하여 반응함으로써 자가 가교 반응을 일으키고, 따라서 이러한 공정을 통해 짧은 시간 내에 접착이 가능하다. 추가적으로 iCVD의 장점인 다양한 구조의 기판에 균일한 증착이 가능하다는 점을 이용하여 그림과 같이 수백 나노미터 수준의 채널을 구조적 손상을 최소화한 채 접착이 가능하였다.

[0024] 본 발명에 있어서, 개시제는 TBPO(t-butylperoxide) 또는 Benzophenone이 바람직하나, 상기 예에 의해 본 발명

에서 사용될 수 있는 개시제의 종류가 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본 발명에 있어서, 개시제를 유리 라디칼화 하는 반응에 사용되는 온도는 기상 반응기 필라멘트로부터 가해진 열만으로 충분하다. 따라서, 본 발명의 실시예들에서 사용되는 공정들은 낮은 전력으로도 충분히 수행될 수 있다. 아울러 기상 반응기의 반응 압력은 50 내지 2000 mTorr 범위인 바, 엄격한 고진공 조건이 필요하지 않고, 따라서 고진공 펌프가 아닌 단순 로터리 펌프만으로도 공정을 수행할 수있다.

[0026] 공정을 통해 얻은 고분자 박막의 물성은 개시제를 포함하는 화학 기상 증착법(iCVD)의 공정 변수를 제어함으로써 쉽게 조절할 수 있다. 즉, 공정 압력, 시간, 온도, 개시제 및 단량체의 유량, 필라멘트 온도 등을 목적하는 바에 따라 당업자가 조절함으로써 고분자 박막의 분자량, 목적하는 박막의 두께, 조성, 증착 속도 등과 같은 물성 조절이 가능하다.

[0027] 본 발명의 '개시제'는 반응기에서 열의 공급에 의해 분해되어 유리 라디칼(free radical)을 형성하는 물질로서 단량체를 활성화시킬 수 있는 물질이면 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게 개시제는 과산화물일 수 있으며, 예로써 개시제는 TBPO(tert-butyl peroxide, 터트-부틸 페록사이드)일 수 있다. TBPO는 약 110℃의 끓는점을 같는 휘발성 물질로서 150℃ 전후에서 열분해를 하는 물질이다. 한편 개시제 부가량은 통상의 중합 반응에 필요한 양으로 당업계에 공지되어 있는 양을 첨가할 수 있으며, 예를 들어 0.5 내지 5mol%로 첨가될 수 있으나, 상기 범위에 한정되지 않고 상기 범위보다 많거나 적을 수 있다.

[0028] iCVD로 도입되는 단량체의 유량을 조절하여 다양한 조성을 갖는 공중합체를 만들었고 이를 이용한 최적의 접착성능을 가지는 접착제를 개발하였다. 강한 접착성능을 보이면서도 다양한 조건에서 뛰어난 안정성을 보였으며, 동시에 다양한 유연 기판에 적용하였다. 이러한 기술은 기존의 여러 접착물질을 대체하여 다양하게 적용할 수 있을 것으로 전망된다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 접착 박막은 두께가 10 nm 내지 1000 nm인 것이 바람직하고, 50 nm 내지 600 nm인 것이 가장 바람직하다.

[0030] 본 발명에 있어서, 접착 박막은 제1표면; 상기 제1표면에 대향하는 제2표면; 및 상기 제1표면의 하면에 위치한 공중합체 박막 및 상기 제2표면의 상면에 위치한 공중합체 박막 사이에 위치하며, 상기 제1표면과 제2표면을 접착시키는 접착 박막을 포함할 수 있고,

[0031] 제1표면; 상지 제1표면에 대향하는 제2표면; 상기 제2표면에 대향하는 제3표면; 상기 제1표면의 하면에 위치한 공중합체 박막 및 상기 제2표면의 상면에 위치한 공중합체 박막 사이에 위치하며, 상기 제1표면과 제2표면을 접착시키는 제1접착 박막; 및 상기 제2표면의 하면에 위치한 공중합체 박막 및 상기 제3표면의 상면에 위치한 공중합체 박막 사이에 위치하며, 상기 제2표면과 제3표면을 접착시키는 제2접착 박막을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 기판은 유연성 기판(flexible substrate), 유리 기판(glass substrate) 상에 사용될 수 있는데, 상기 유연성 기판으로는 라텍스(Latex), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌설폰(PES) 등이 사용될 수 있으며, 그 위에 구현되는 유기 전계 소자는 당해 분야에 통상적인 유기물로 구성된 소자라면 어느 것이나 적용이 가능하고, 대표적인 예로 OLED(organic light-emitting diode), 유기 태양 전지(Organic Photovoltaic Cells: oPVs), 유기 박막 트랜지스터(Organic Thin Film Transistors: oTFTs) 등이 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 그 밖의 다른 형태의 다양한 유기 전자 제품에도 적용 가능하다.

[0033] 이 밖에도, iCVD 공정은 완전한 건조 공정이므로, 본 발명의 일실시예에 따른 접착방법은 다양한 종류의 기판에 적용이 가능한데, 특히 외부의 기계적, 화학적 충격에 약한 기판들 역시 손쉽게 적용할 수 있다. 예컨대, 액상 공정에 의해 손상을 받을 가능성이 매우 높은 종이나 옷감 등과 같은 기판들에도 적용할 수 있으며, 또한 콘택트 렌즈와 같이 용매에 의해 변형이 쉽게 이루어지는 기판에도 적용이 가능하는 등, 다양한 하이드로젤 물질의 표면에도 유용하게 사용될 수 있다.

[0034] 본 발명에 있어서, 열경화 단계는 70℃ 내지 90℃ 온도에서 수행하는 것이 바람직하고, 80℃ 내지 85℃가 더욱 바람직하다.

[0035] 또한, 본 발명에서는 3차 아민인 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트(dimethyl amino ethyl methacrylate, DMAEMA)가 촉매 역할을 함으로써, 에폭시의 ring opening 반응을 시켜주고 이때 생긴 라디칼이 다른 에폭시를 ring opening하여 반응함으로써 자가 가교반응을 일으킨다. 따라서, 상기 반응으로 인하여 본 발명의 공중합체

는 짧은 시간 내에 접착이 가능하고, 열경화 단계는 1분 내지 60분인 것이 바람직하며 3분 내지 10분의 짧은 접착 시간에도 안정적인 접착 성능을 보이는 것을 확인하였다.

[0037] 기존의 액상 접착제는 수십 마이크로 단위의 두꺼운 두께 때문에 경화 후 유연성의 저하가 심각한 문제를 가지고, 스핀코팅 또는 딥코팅과 같은 습식 공정을 이용한 접착제는 수 마이크로 단위의 두께를 가졌으나 기판의 손상 및 복잡한 구조에 적용이 불가능한 문제를 가지고 있었다.

[0038] 하지만, 본 발명의 접착 박막은 50 nm 내지 600 nm의 매우 얇은 두께임에도 우수한 접착 성능을 나타냈으며, 기상증착으로 인해 기판의 손상도 없을뿐만 아니라 유연성 저하와 같은 문제가 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0040] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진자에게 있어서 자명할 것이다.

[0042] **실시예 1: GMA 및 DMAEMA로 구성되는 공중합체의 제조**

[0043] 본 실시예에서는 GMA 및 DMAEMA로 구성되는 공중합체를 제조하였다. 단량체 GMA(97 %, Aldrich, USA) 와 DMAEMA(95 %, TCI, Japan), 그리고 개시제인 tert-butyl peroxide(TBPO, 98 %, Aldrich, USA)를 각각 기상으로 iCVD 챔버(Daeki Hi-Tech co, Ltd)로 유입하여 자유 라디칼 중합을 통해 GMA와 DMAEMA의 공중합체를 제조하였다. 자유 라디칼 중합을 개시하기 위하여 챔버 내부의 필라멘트는 180℃로 유지하였고, 기판의 온도는 30℃로 유지하였다. 중합 과정에서의 챔버 내부 압력은 160mTorr로 고정하였다. 이 과정에서 GMA와 DMAEMA의 유량을 4:1에서 1:2까지 조절하며 공중합체를 제조하였고 각각을 G-D1(4:1), G-02(2:1), G-03(1:1), G-D4(1:2)으로 명시하였다.

[0045] **실시예 2: FTIR 및 XPS 분석**

[0046] 본 실시예에서는 실시예 1에서 제조된 공중합체의 FTIR 및 XPS 분석을 실시하였다.

[0047] FTIR 분석은 ALPHA FT-IR(Bruker optics)를 이용하여 측정하였으며, 도 2-(a)에 나타난 바와 같이 pGMA, G-D1, G-D2, G-D3, G-D4의 그래프에서 pGMA 조성이 작아지는 위쪽으로 갈수록 pGMA의 에폭시 작용기를 나타내는 부분(759, 847 and 907 cm^{-1})의 세기가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 반대로 pDMAEMA의 작용기인 아민 작용기를 나타내는 부분(2767 and 2819 cm^{-1})의 세기는 늘어나는 것을 확인하였다.

[0048] XPS 분석은 Sigma Probe Multipurpose XPS(Thermo VG Scientic)를 이용하여 측정하였으며, 도 2-(b), (c)에 나타난 바와 같이, FTIR 결과와 동일한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었고, XPS 결과를 토대로 공중합체에서 에폭시와 아민의 조성을 구할 수 있었다(도 2-(d)).

[0049] 결과적으로 iCVD 공정을 이용하여 GMA와 DMAEMA의 도입유량을 조절하면 다양한 조성을 갖는 공중합체를 만들 수 있다는 것을 확인하였다.

[0051] **실시예 3: 전단 강도 및 박리 강도 분석**

[0052] 본 실시예에서는 실시예 1에서 제조된 공중합체의 전단 강도(Shear strength) 및 박리 강도(Peel strength) 분석을 실시하였다.

[0053] UTM을 이용하여 전단 강도와 박리 강도를 분석하였으며, 전단 강도는 슬라이드 글라스 2개, 박리 강도는 PET 2개를 접착하여 측정하였다. 두 가지 접착 강도의 분석을 통해 실시예 1에서 제조된 G-D1 내지 G-D4 접착제와, 비교군으로 pGMA 단일 접착제의 비교를 진행하였으며, 공중합체의 접착제는 85℃에서, pGMA 단일 접착제는 130℃에서 큐어링을 진행하였다. 그 결과 pDMEAMA의 양이 제일 적은 G-D1 공중합체의 접착제가 가장 강한 접착력을 보이는 것을 확인하였다(도 3-(a), 3-(b)). 또한, 각각의 공중합체의 큐어링 시간을 3분에서 120분까지 다양하게 변화시키며 실험을 진행한 결과, 가장 우수한 접착력을 보인 G-D1 공중합체의 경우 3분이라는 짧은 시간에서도 접착 성능을 보였다(도 3-(c)). 상기 G-D1 공중합체의 큐어링 시간을 10분으로 고정한 후, 기존 600nm 두께에서 50nm까지 두께를 낮추어본 결과, 50nm에서도 접착 성능을 확보할 수 있었다(도 3-(d)).

[0055] **실시예 4: G-D1의 광학적, 기계적 특성 분석**

[0056] 본 실시예에서는 실시예 1에서 제조된 공중합체, G-D1의 고분자 안정성을 확인하기 위하여 광학적, 기계적 특성

분석을 실시하였다.

[0057] 도 4는 iCVD를 이용하여 공중합체를 증착한 다음, 85℃, 15분 조건에서 큐어링 전/후 G-D1의 광학적, 기계적 특성을 확인한 결과를 나타낸 것이다.

[0058] 광학적 특성은 Spectroscopic Ellipsometer(M2000D, J.A. Woollam, Lincoln, USA)을 이용하여 투과도를 측정하였으며, UV-3600 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (Shimadzu, Japan)을 이용하여 굴절률을 측정하였다. 도 4-(a), (b)에 나타난 바와 같이, 열을 가한 이후에도 광학적 특성인 투과도와 굴절률에 거의 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

[0059] 기계적 특성은 AFM을 이용하여 표면의 평탄도를 측정하였으며, Nano Indentation System(Nano Indenter XP, MTS)을 이용하여 각막의 경도를 측정하였다. 도 4-(c), (d)에 나타난 바와 같이, 열을 가한 이후에도 표면의 평탄도에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인하였고, 기계적 유연성에 큰 영향을 줄 수 있는 고분자 박막의 경도는, 열을 가한 후 어느 정도 증가하는 모습을 보였지만, 그 차이가 크지 않아 유연성 기판에 적용 가능함을 확인하였다.

[0061] **실시예 5: 접착제의 화학적, 기계적 특성 분석**

[0062] 본 실시예에서는 실시예 1에서 제조된 공중합체, G-D1을 포함하는 접착제막 화학적, 기계적 특성 분석을 실시하였다.

[0063] 실시예 1에서 제조된 G-D1를 이용하여 접착제를 제조하였으며, pGMA 단일 접착제를 비교군으로 사용하였다.

[0064] 상기 제조된 접착제의 화학적 특성을 확인하기 위하여, 200℃에서 20시간 동안 열처리 전/후의 전단 강도를 측정하였으며, 아세톤, 톨루엔, DMF, THF, 강산성(pH=2), 강염기성(pH=11) 용액 각각에 20시간 동안 침지시킨 다음 전단 강도를 측정하였다. 그 결과 도 5-(a), (b)에 나타난 바와 같이, 우수한 열 안정성과 아민의 조성에 의한 가교로부터의 뛰어난 화학적 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0065] 또한, 기계적 안정성을 확인하기 위해 flexing, folding 테스트를 수행하고 박리 강도를 측정하였다. 5-(c), (d)에 나타난 바와 같이, flexing 테스트를 진행하여 유연성을 확인하였고, folding 후 열과 습도(85℃, 85 R.H.)를 가해주었을 때도 접착력에 큰 영향이 없어 기계적 물성이 뛰어난 것을 확인하였다.

[0067] **실시예 6: 다양한 기판에 접착제의 적용**

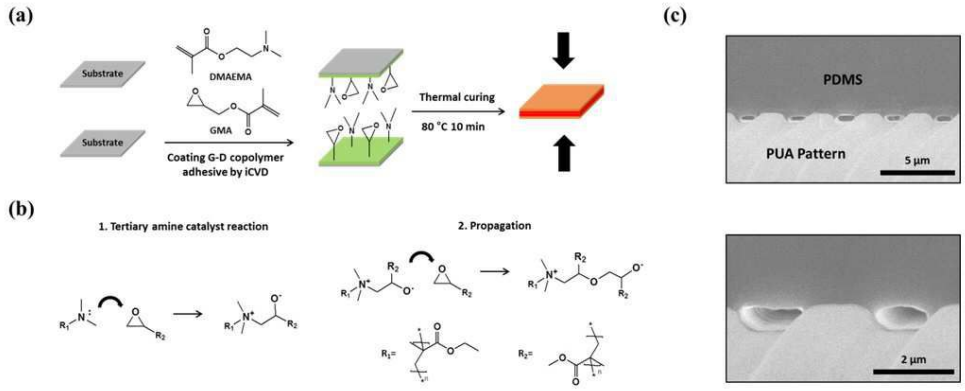
[0068] 본 실시예에서는 Latex, PET, PEN, PDMS와 같은 다양한 기판에 실시예 1에서 제조된 G-D1을 이용한 접착제를 증착하였다. 이를 통하여 제조된 접착제의 접착력과 유연성에 미치는 영향을 확인하였다.

[0069] 도 6에 나타난 바와 같이, 얇고 유연한 기판을 접착한 후에도 유연성에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

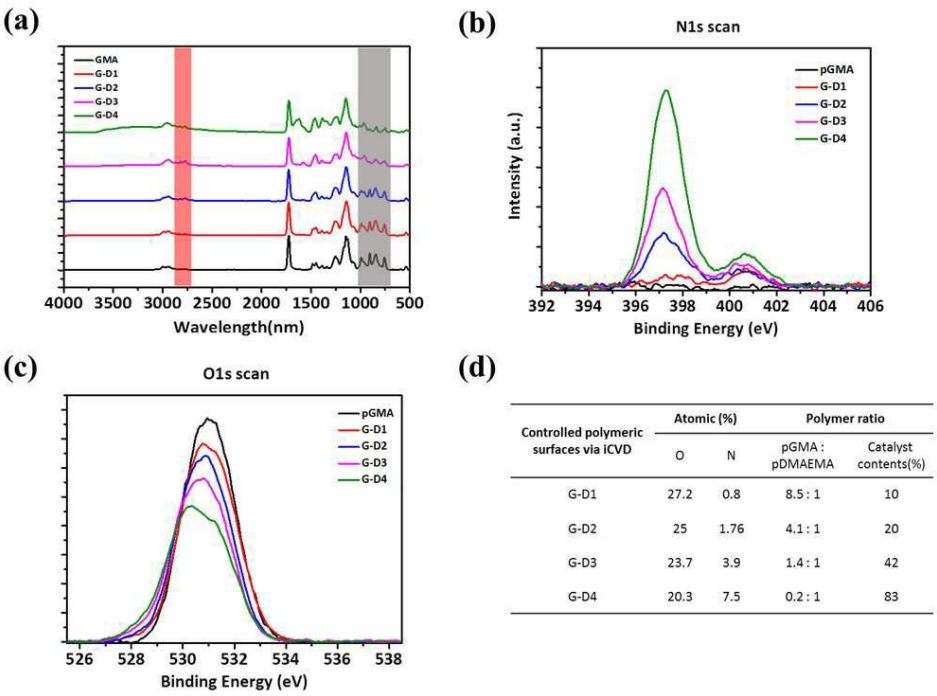
[0071] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



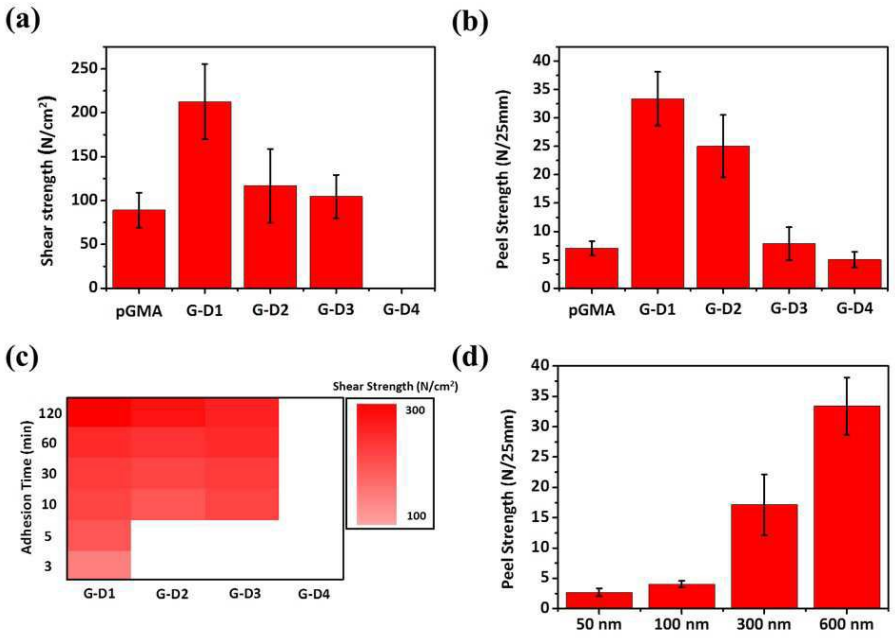
도면2



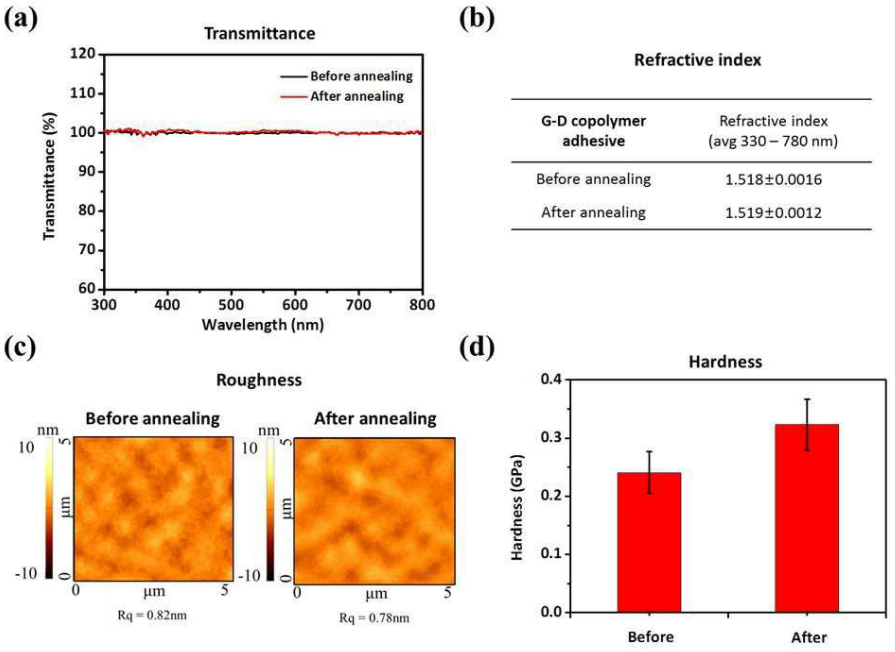
(d)

Controlled polymeric surfaces via iCVD	Atomic (%)		Polymer ratio	
	O	N	pGMA : pDMAEMA	Catalyst contents(%)
G-D1	27.2	0.8	8.5 : 1	10
G-D2	25	1.76	4.1 : 1	20
G-D3	23.7	3.9	1.4 : 1	42
G-D4	20.3	7.5	0.2 : 1	83

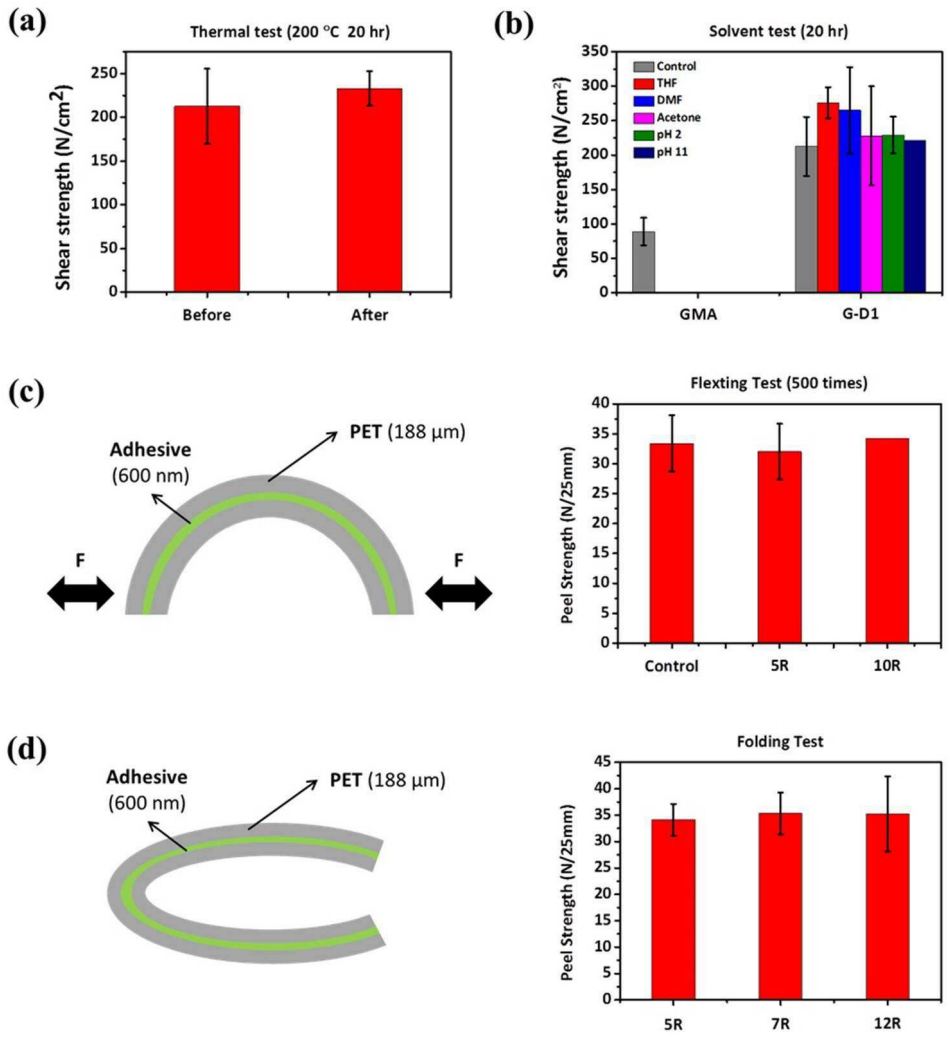
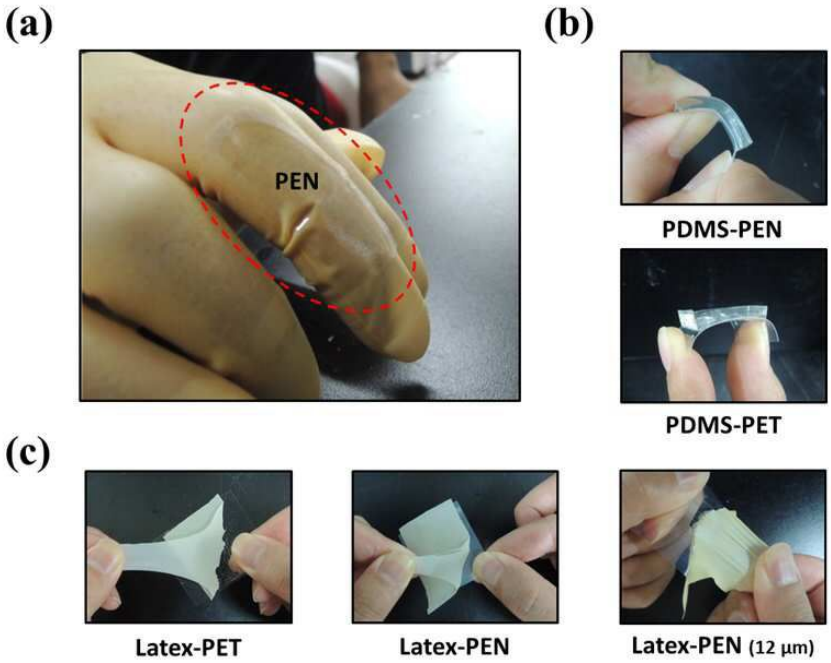
도면3


(a)
Shear strength (N/cm²)
250
200
150
100
50
0
pGMA
G-D1
G-D2
G-D3
G-D4
(b)
Peel Strength (N/25mm)
40
35
30
25
20
15
10
5
0
pGMA
G-D1
G-D2
G-D3
G-D4
(c)
Shear Strength (N/cm²)
300
100
Adhesion Time (min)
120
60
30
10
5
3
G-D1
G-D2
G-D3
G-D4
(d)
Peel Strength (N/25mm)
40
35
30
25
20
15
10
5
0
50 nm
100 nm
300 nm
600 nm

도면4


(a)
Transmittance
Before annealing
After annealing
Transmittance (%)
120
110
100
90
80
70
60
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
(b)
Refractive index
G-D copolymer adhesive
Refractive index (avg 330 – 780 nm)
Before annealing
1.518±0.0016
After annealing
1.519±0.0012
(c)
Roughness
Before annealing
After annealing
nm
10
-10
µm
0
5
Rq = 0.82nm
Rq = 0.78nm
(d)
Hardness
Hardness (GPa)
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
Before
After

도면5


(a)
Thermal test (200 °C 20 hr)
Shear strength (N/cm²)
250
200
150
100
50
0
Before
After
(b)
Solvent test (20 hr)
Shear strength (N/cm²)
350
300
250
200
150
100
50
0
Control
THF
DMF
Acetone
pH 2
pH 11
GMA
G-D1
(c)
Adhesive
(600 nm)
PET (188 μm)
F
F
Flexting Test (500 times)
Peel Strength (N/25mm)
40
35
30
25
20
15
10
5
0
Control
5R
10R
(d)
Adhesive
(600 nm)
PET (188 μm)
Folding Test
Peel Strength (N/25mm)
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
5R
7R
12R

도면6