

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 5월 9일 (09.05.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/088371 A1

- (51) 국제특허분류:
C09J 7/38 (2018.01) *C23C 16/452* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/001921
- (22) 국제출원일: 2018년 2월 14일 (14.02.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0143041 2017년 10월 31일 (31.10.2017) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 임성갑 (IM, Sung Gap); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 주문규 (JOO, Munkyu); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 광무진 (KWAK, Moo Jin); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 문희연 (MOON, Heeyeon); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 이처영 등 (LEE, Cheo Young et al.); 06133 서울시 강남구 테헤란로 123 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

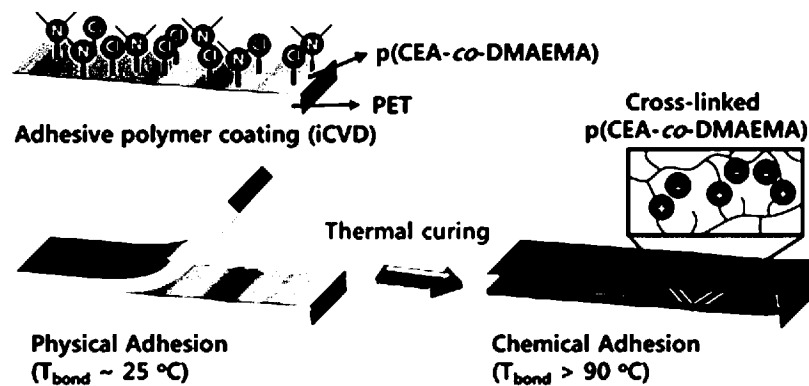
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMERIC PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE THROUGH INITIATED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

(54) 발명의 명칭: 개시제를 이용한 화학 기상 증착법을 통한 고분자 감압 접착제의 제조방법



(57) Abstract: The present invention is to provide a method for producing a polymeric pressure-sensitive adhesive having excellent adhesion to various substrates and excellent resistance under various conditions even at a thin thickness by chain-polymerizing a nucleophile monomer, an electrophilic monomer and an initiator through an initiated chemical vapor deposition (iCVD) method.

(57) 요약서: 본 발명은 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD, initiated chemical vapor deposition)을 통하여 친핵체 단량체와 친전자체 단량체 및 개시제를 연쇄 중합 반응시켜 얇은 두께에서도 다양한 기재에 대한 우수한 접착력 및 다양한 조건에서의 우수한 저항성을 가지는 고분자 감압 접착제를 제조하는 방법을 제공하는데에 있다.



WO 2019/088371 A1

명세서

발명의 명칭: 개시제를 이용한 화학 기상 증착법을 통한 고분자 감압 접착제의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD, initiated chemical vapor deposition)을 통한 고분자 감압 접착제(Pressure Sensitive Adhesive)의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 친핵체 단량체와 친전자체 단량체 및 개시제를 연쇄 중합 반응시켜 얇은 두께에서도 다양한 기재에 대한 우수한 접착력 및 다양한 조건에서의 우수한 저항성을 가지는 고분자 감압 접착제를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 접착제는 일상 생활에서 많이 쓰이는 물질 중에 하나이다. 전자 소재, 봉지막, 바이오 의료 등 다양한 산업계의 수요 증가에 따른 테이프나 액체형 풀 그리고 새로운 타입의 접착제들이 지속적으로 개발되어 오고 있다.
- [4] 최근 들어 가볍고, 유연하며 접을 수 있는 전자 소재와 바이오 의료 상품들을 생산하기 위해 많은 노력이 이어지고 있다. 또한 높은 유연성을 가지고 높은 투과도를 가지며 강한 접착력을 가지는 새로운 형태의 접착제 개발의 필요성이 강조되고 있다.
- [5] 기존에 많이 이용되고 있는 접착제의 두께는 수십 마이크론 정도로 매우 두꺼워 유연한 소재에 적용하기에는 한계가 있다. 따라서 접착제의 두께를 줄이는 것이 매우 중요하다.
- [6] 몇몇 연구에서 강한 접착력을 가지면서 얇은 두께를 자기는 접착제 개발에 초점을 맞추었지만 공정이 복잡하거나 적용되는 기판의 한계 등 많은 문제점을 가지고 있다.
- [7] 감압 접착제(pressure sensitive adhesives, PSA)가 여러 접착제 중에 다양한 기재에 적용 가능한 접착제로 생각되어 왔다. 감압 접착제의 부드럽고(soft) 점탄성한(viscoelastic) 특징은 다양한 기재를 붙이는데 용이하고, 경화 과정을 거치면 다양한 기체들을 붙임에도 감압 접착제의 유연성을 유지하여 좋은 유연성을 가진다. 감압 접착제의 끈끈한(sticky) 성질은 한쪽에만 코팅을 해도 다양한 기체를 붙이는데 용이한 특징을 가지며, 이러한 특징은 유기용매에 취약한 기체들을 붙이는데 좋은 물질로 쓰일 수 있다. 그러나 PSA도 마찬가지로 얇은 두께를 가지면서 좋은 접착력을 가지게 하는 게 매우 어렵다.
- [8] 접착제 산업에서 또 다른 문제점은 제조과정에서 사용되는 용매와 첨가제에 의한 아웃가싱(outgassing) 문제이다. 예를 들어 용매를 이용한 접착제를 이용하여 전자소재 접착에 적용 하는 경우 아웃가싱으로 인해 전자소재의

손상을 야기한다(Czech, Z. et al., Polish Journal of Chemical Technology 2011, 13 (1), 31-34). 용매를 이용한 접착제는 유기 용매를 및 미반응 용매에 의한 환경적인 문제도 가지고 있다(Czech, Z. et al., European Polymer Journal 2007, 43 (8), 3604-3612).

- [9] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 통하여, 트리 알킬 아민기(trialkyl amine group) 또는 하이드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 친핵체 단량체와 에폭시기(epoxy group) 또는 알킬 할라이드 작용기(alkyl halide group)를 포함하는 친전자체 단량체의 공중합체를 형성하여 용매를 사용하지 않으며, 매우 얇고, 한 면에만 코팅으로 다양한 기재를 붙일 수 있는 고분자 감압 접착제를 제조할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[10]

[11] **발명의 요약**

- [12] 본 발명의 목적은 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD, initiated chemical vapor deposition)을 통하여 얇은 두께에서도 다양한 기재에 대한 우수한 접착력 및 다양한 조건에서의 우수한 저항성을 가지는 고분자 감압 접착제를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

- [13] 본 발명의 다른 목적은 얇은 두께에서도 다양한 기재에 대한 우수한 접착력 및 다양한 조건에서의 우수한 저항성을 가지는 고분자 감압 접착제를 제공하는데 있다.

- [14] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) iCVD 반응기에 기재를 위치시키고, 개시제의 존재 하에 상기 기재 상에 트리 알킬 아민기(trialkyl amine group) 또는 하이드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 친핵체 단량체와 에폭시기(epoxy group) 또는 알킬 할라이드 작용기(alkyl halide group)를 포함하는 친전자체 단량체를 공급하여 상기 친핵체 단량체와 상기 친전자체 단량체의 공중합체를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 기재 상에 형성·증착된 공중합체를 열처리하여 경화시키는 단계를 포함하는 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD, initiated chemical vapor deposition)을 통한 고분자 감압 접착제(Pressure Sensitive Adhesive)의 제조방법을 제공한다.

- [15] 본 발명은 또한, 트리 알킬 아민기(trialkyl amine group) 또는 하이드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 친핵체 단량체와 에폭시기(epoxy group) 또는 알킬 할라이드 작용기(alkyl halide group)를 포함하는 친전자체 단량체의 공중합체가 기재 상에 증착되어 있는 고분자 감압 접착제를 제공한다.

[16]

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD, initiated chemical vapor

deposition)에 의한 고분자 감압 접착제 형성 과정의 메커니즘을 개략적으로 나타낸 것이다.

- [18] 도 2는 본 발명에 따라 개시제를 이용한 화학 기상 증착법을 통하여 접착제를 증착하는 과정에서 (a) 합성된 공중합체 p(CEA-co-DMAEMA)의 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) N_{1s} 고해상도 스펙트럼(high-resolution spectra); (b) 합성된 공중합체 p(CEA-co-DMAEMA)의 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) Cl_{2p} 고해상도 스펙트럼(high-resolution spectra); 및 (c) 합성된 공중합체 p(CEA-co-DMAEMA)의 FTIR(Fourier transform infrared) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [19] 도 3은 본 발명에 따른 공중합체 p(CEA-co-DMAEMA)로 만든 접착제의 기계적 물성과 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 방법을 통한 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g) 분석 결과로, (a) 저장 탄성률(Storage modulus); (b) 손실 탄성률(Loss modulus) (c) tan δ; 및 (d) T_g를 나타낸 것이다.
- [20] 도 4는 본 발명에 따른 접착제 p(CEA-co-DMAEMA)의 사후 경화(post-curing) 과정을 통한 물성 변화를 화학적으로 분석한 결과로, (a) 공중합체 p(CEA-co-DMAEMA)의 가교도(cross-linking degree); (b) 사후 경화(post-curing) 과정 후의 광전자 분광기 고해상도 스펙트럼(XPS high resolution spectra)의 변화; 및 (c) 사후 경화(post-curing) 전에 접착제의 온도를 높임에 따른 열량 변화의 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석을 나타낸 것이다.
- [21] 도 5는 본 발명에 따른 접착제 p(CEA-co-DMAEMA)의 접착 강도를 나타낸 것으로, (a) 전단 강도(Lap shear strength); (b) 박리 강도(peel strength); (c) 사후 경화(post-curing) 과정의 온도에 따라 요구되는 접착 시간; 및 (d) 접착제 두께에 따른 박리 강도(peel strength)를 나타낸 것이다.
- [22] 도 6은 본 발명에 따른 접착제 p(CEA-co-DMAEMA)의 (a) 다양한 기재에 대한 접착력; (b) 13 cm × 10 cm의 대면적에서의 접착력; 및 (c) 투과도(transmittance)를 나타낸 것이다.
- [23] 도 7은 본 발명에 따른 접착제 p(CEA-co-DMAEMA)의 다양한 조건에서의 안정성을 측정한 결과로 (a) 접착제의 습한 조건(humid condition)에서의 굽힘 안정성(bending stability); (b) 유연성 안정성(flexing stability); (c) 용매 안정성(solvent stability); 및 (d) 공기 중에서의 저장 안정성(storage stability)을 나타낸 것이다.
- [24] 도 8은 본 발명에 따라 개시제를 이용한 화학 기상 증착법을 통하여 접착제를 증착하는 과정에서 (a) 합성된 공중합체 p(AGE-co-HEA)의 FTIR(Fourier transform infrared) 스펙트럼; 및 (b) 합성된 공중합체 p(AGE-co-HEA)의 접촉각(contact angle)을 나타낸 것이다.
- [25] 도 9는 본 발명에 따른 (a) 공중합체 p(AGE-co-HEA)의 사후 경화(post-curing) 과정을 통한 물성 변화를 화학적으로 분석한 FTIR(Fourier transform infrared) 스펙트럼; 및 (b) 박리 강도(peel strength)를 나타낸 것이다.

[26]

[27] 발명의 상세한 설명 및 바람직한 구현예

[28] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[29]

[30] 본 발명의 일 실시예에서는, 트리 알킬 아민기(trialkyl amine group) 또는 하이드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 친핵체 단량체와 에폭시기(epoxy group) 또는 알킬 할라이드 작용기(alkyl halide group)를 포함하는 친전자체 단량체로, 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD, initiated chemical vapor deposition)을 통하여 고분자 감압 접착제(Pressure Sensitive Adhesive)를 제조하는 경우, 얇은 두께에서도 다양한 기재에 대한 우수한 접착력 및 다양한 조건에서의 우수한 저항성을 가지는 것을 확인하였다. iCVD 특성을 이용하여 단량체 조성 비율을 정교하게 컨트롤하였고, 접착제에 최적화된 조건을 찾을 수 있었다. 그 결과, 상온에서 점착성(tack) 있는 성질을 이용하여 다양한 기재들에 좋은 접착력을 가지며, 대면적에서도 적용 될 수 있는 가능성을 확인하였다. 50 nm의 얇은 두께에서도 우수한 박리 강도(peel strength)를 가지며, 120°C에서 5분의 짧은 사후 경화(post-curing) 과정을 통해 보다 높은 박리 강도(peel strength)를 가지는 것을 확인하였다. 다양한 조건에서 우수한 저항성을 가지므로 향후 유연한(flexible) 기재에 적용할 수 있음을 확인하였다.

[31] 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD, initiated chemical vapor deposition)이란 기상(vapor phase)으로 주입된 단량체(monomer)와 필라멘트의 열에 의해 활성화된 개시제(initiator)가 라디칼 고분자 중합 반응(free radical polymerization)을 일으켜 고분자를 박막(thin film) 형태로 합성하는 방법이다.

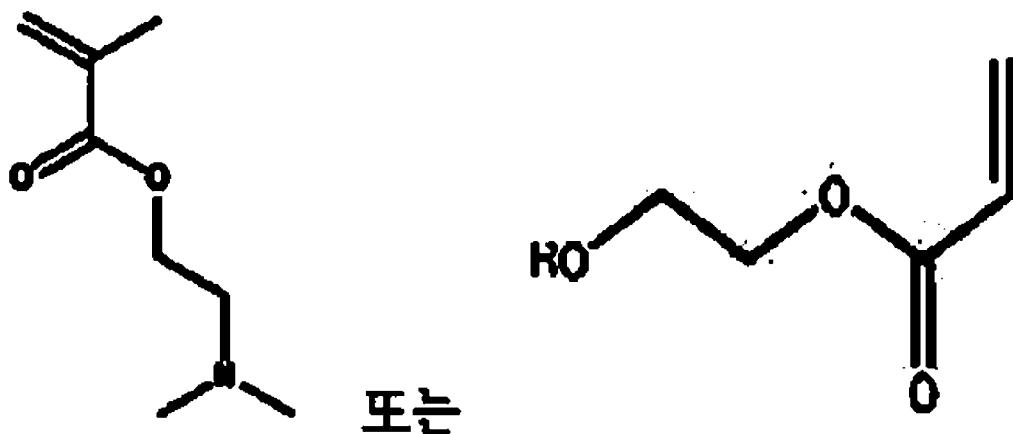
[32] 본 공정의 경우, 과정 중에 용매나 첨가제를 전혀 사용하지 않기 때문에, 고순도의 박막을 얻을 수 있으며, 용해성이 매우 낮은 가교 고분자를 만드는데 있어 매우 유용한 기술이다. 뿐만 아니라 공정 중 사용되는 기관의 표면 온도가 45°C 이하로 유지되기 때문에 기관의 종류에 구애 받지 않고 고분자 증착이 가능하다.

[33] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) iCVD 반응기에 기재를 위치시키고, 개시제의 존재 하에 상기 기재 상에 트리 알킬 아민기(trialkyl amine group) 또는 하이드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 친핵체 단량체와 에폭시기(epoxy group) 또는 알킬 할라이드 작용기(alkyl halide group)를 포함하는 친전자체 단량체를 공급하여 상기 친핵체 단량체와 상기 친전자체 단량체의 공중합체를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 기재 상에 형성·증착된 공중합체를 열처리하여 경화시키는 단계를 포함하는 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD, initiated

chemical vapor deposition)을 통한 고분자 감압 접착제(Pressure Sensitive Adhesive)의 제조방법에 관한 것이다.

- [34] 본 발명은 다른 관점에서, 트리 알킬 아민기(trialkyl amine group) 또는 하이드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 친핵체 단량체와 에폭시기(epoxy group) 또는 알킬 할라이드 작용기(alkyl halide group)를 포함하는 친전자체 단량체의 공중합체가 기재 상에 증착되어 있는 고분자 감압 접착제에 관한 것이다.
- [35] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고분자 감압 접착제는 50 nm의 얇은 두께에서도 유리(glass), 고분자(polymer) 및 금속(metal) 등의 다양한 기재에 대한 우수한 접착력을 가지며, 습한 조건(humid condition)에서의 굽힘 안정성(bending stability), 유연성 안정성(flexing stability), 용매 안정성(solvent stability) 및 공기 중에서의 저장 안정성(storage stability)을 우수한 것을 확인하였다.
- [36] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 고분자 감압 접착제는 한 면에만 도포한 경우에 12 N/25 mm의 높은 박리 강도(peel strength)를 가지므로 접착력이 우수한 것을 확인하였다.
- [37] 본 발명에 있어서, 상기 고분자는 친핵체 단량체인 제 1 단량체와 친전자체 단량체인 제 2 단량체가 형성한 공중합체를 의미한다.
- [38] 본 발명에 있어서, 상기 친핵체 단량체는 라디칼 중합 반응을 위해 비닐(vinyl), 아크릴(acryl) 또는 메타아크릴(methacryl)기를 포함하며, 친핵체(nucleophile) 역할을 할 수 있는 것으로, 바람직하게는 트리 알킬 아민기(trialkyl amine group) 또는 하이드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 화합물인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [39] 본 발명에 있어서, 친핵체 단량체는 하기로 구성되는 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[40]

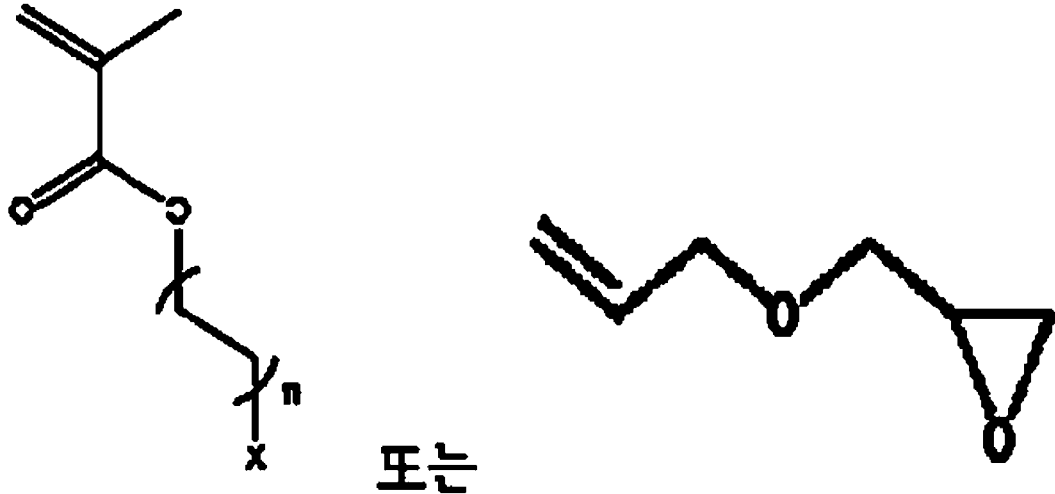


- [41] 본 발명에 있어서, 상기 친전자체 단량체는 라디칼 중합 반응을 위해 비닐(vinyl), 아크릴(acryl) 또는 메타아크릴(methacryl)기를 포함하며, 친전자체(electrophile) 역할을 할 수 있는 것으로, 바람직하게는 에폭시기(epoxy

group) 또는 알킬 할라이드 작용기(alkyl halide group)를 포함하는 화합물인 것을 특징으로 할 수 있다.

[42] 본 발명에 있어서, 친전자체 단량체는 하기로 구성되는 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[43]



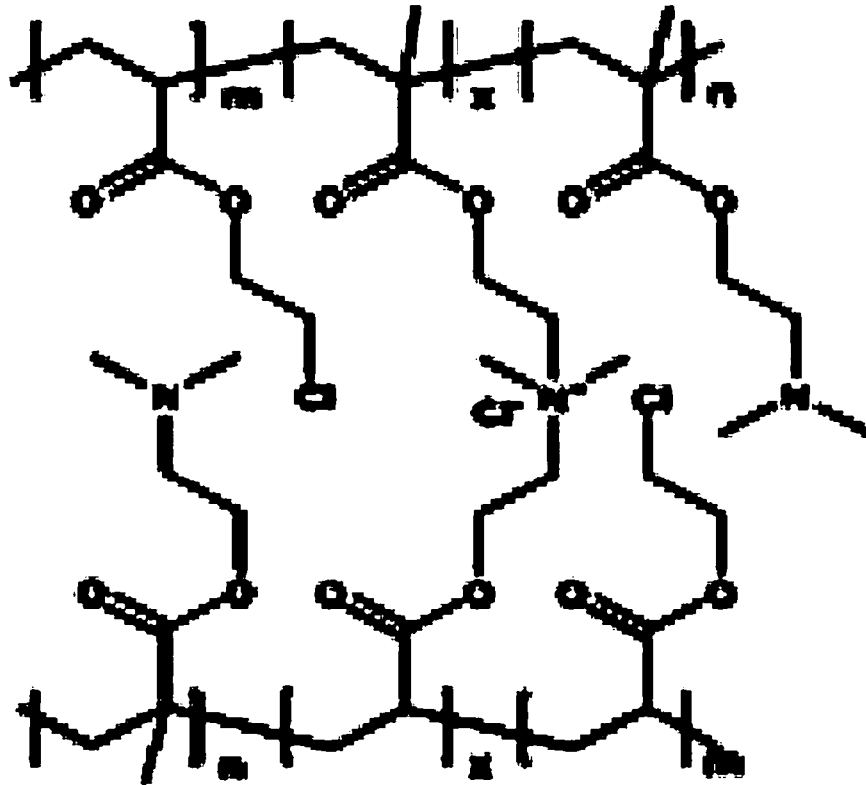
[44] (여기서, $X = \text{Cl}, \text{Br}$ 또는 I 이고, n 은 1 ~ 10의 정수이다)

[45] 본 발명의 바람직한 실시예에서는, 친핵체 단량체로 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, DMAEMA)와 친전자체 단량체로 2-클로로에틸 아크릴레이트(2-chloroethyl acrylate, CEA)를 이용하여, 상기 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 4차 암모늄을 포함하는 공중합체를 형성하였다.

[46]

[47] 화학식 1

[48]

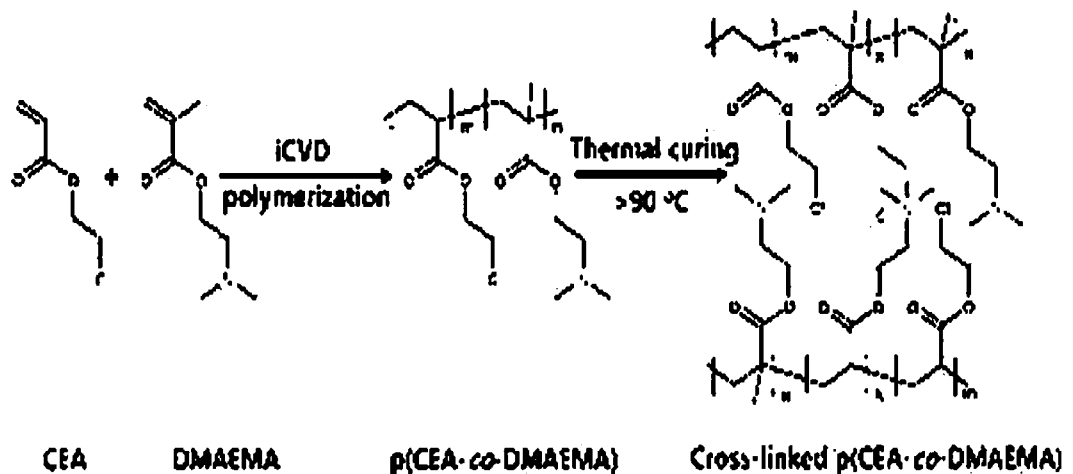


[49] (화학식 1에서 $10 < x < 60$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$ 이다)상기 화학식 1의 반응식은 하기와 같다.

[50]

[51] 반응식 1

[52]



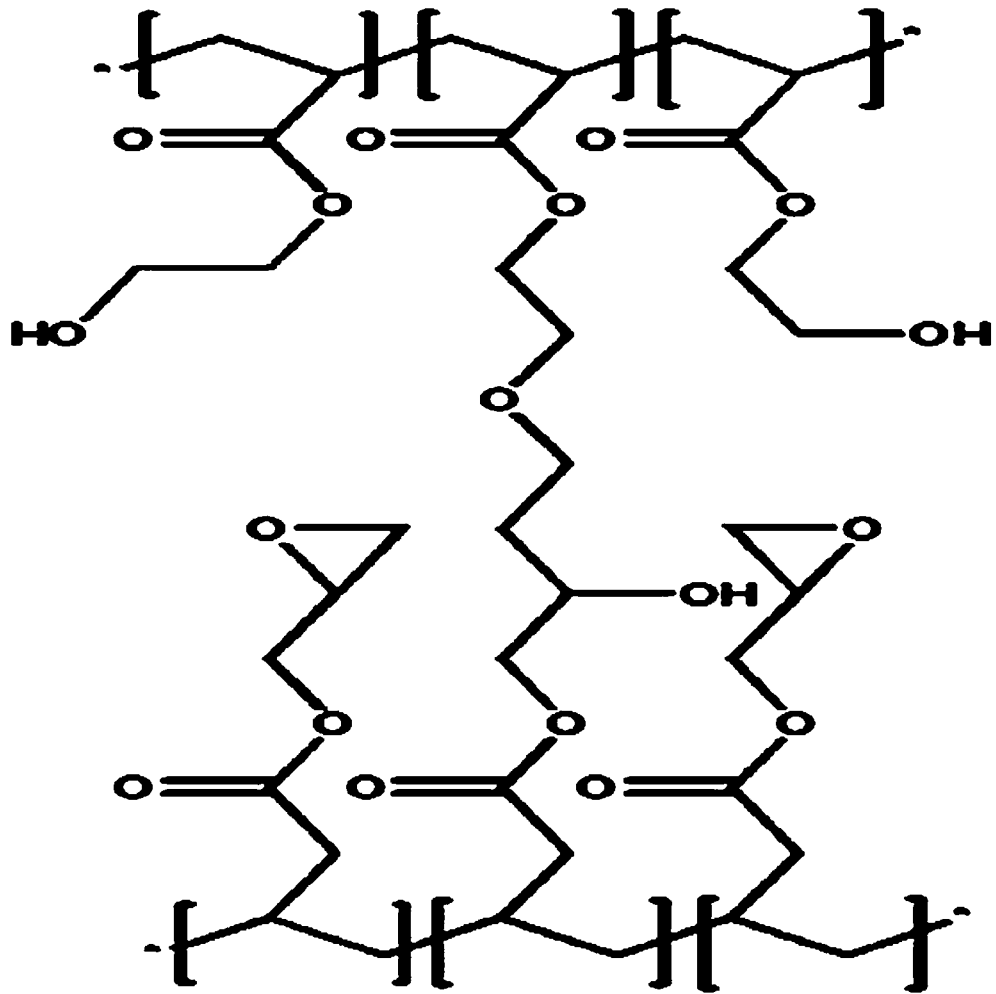
[53]

[54] 본 발명의 다른 바람직한 실시예에서는, 친핵체 단량체로 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 (2-hydroxyethyl acrylate, HEA)와 친전자체 단량체로 알릴 글리시딜 에터(allyl glycidyl ether, AGE)를 이용하여, 상기 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 공중합체를 형성하였다.

[55]

[56] 화학식 2

[57]

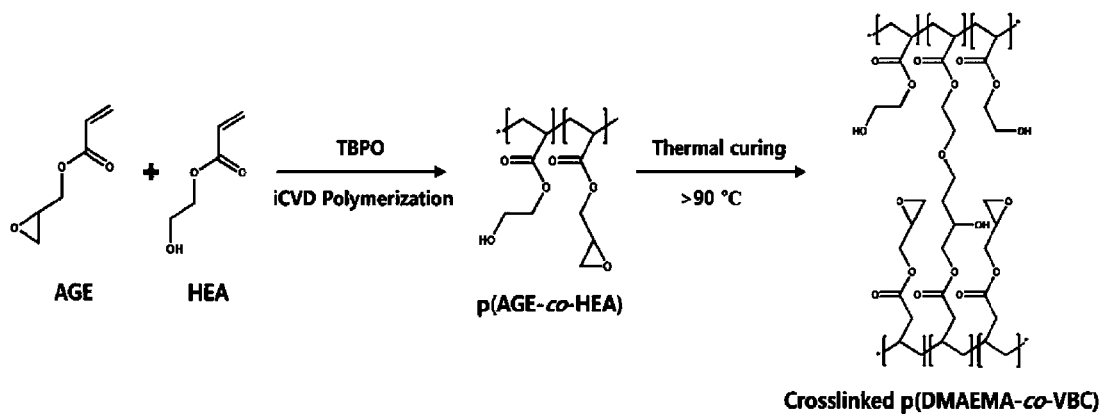


[58] 상기 화학식 2의 반응식은 하기와 같다.

[59]

[60] 반응식 2

[61]



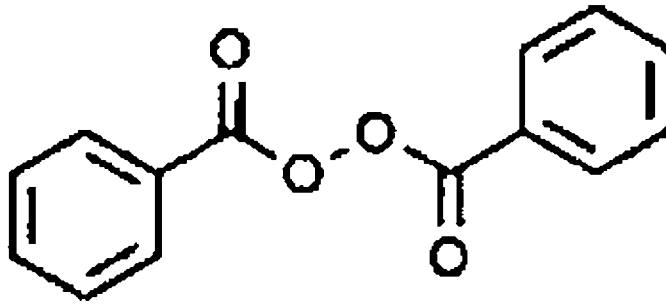
[62]

[63] 본 발명에 있어서, 상기 개시제는 화학식 3 내지 화학식 7의
 퍼옥사이드(peroxide) 화합물 및 벤조페논(benzophenone) 화합물로 구성된
 군에서 하나 이상 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[64]

[65] 화학식 3

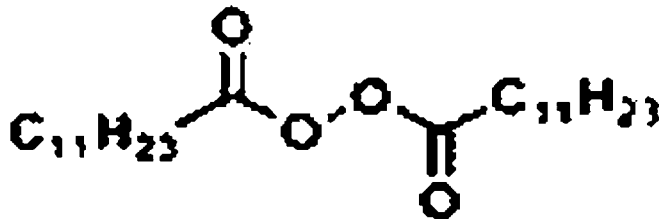
[66]



[67]

[68] 화학식 4

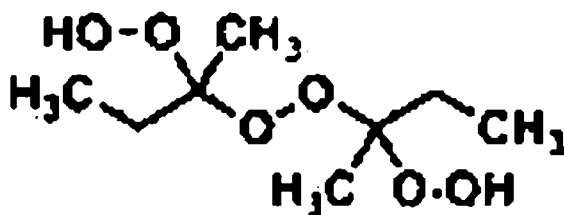
[69]



[70]

[71] 화학식 5

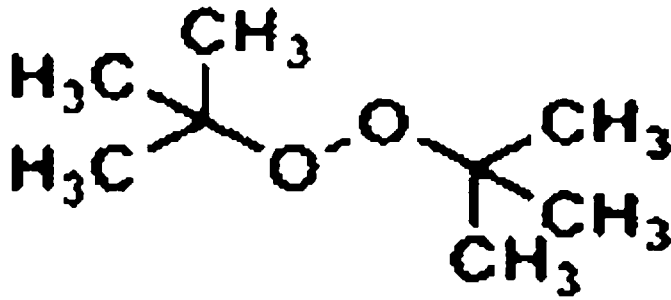
[72]



[73]

[74] 화학식 6

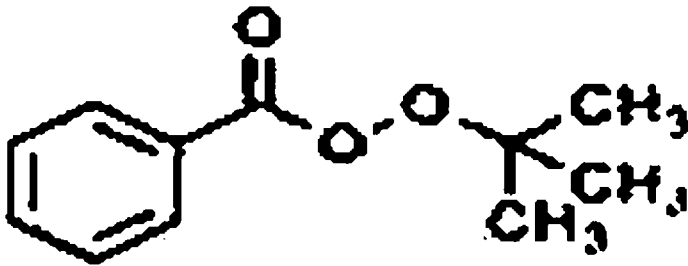
[75]



[76]

[77] 화학식 7

[78]



[79]

[80] 본 발명에 있어서, 상기 트리 알킬 아민기(trialkyl amine group) 또는 하이드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 친핵체 단량체와 에폭시기(epoxy group) 또는 알킬 할라이드 작용기(alkyl halide group)를 포함하는 친전자체 단량체의 투입량(몰비)는 1:1.0 ~ 5.0, 바람직하게는 1:1.0 ~ 1.1 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[81] 본 발명에 있어서, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 이중층 공중합체인 것을 특징으로 할 수 있다.

[82] 본 발명에 있어서, 고분자 감압 접착제의 두께는 50 ~ 1200 nm 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[83] 본 발명에 있어서, 상기 열처리 단계는 90 ~ 120°C의 온도 조건에서, 바람직하게는 110 ~ 120°C의 온도 조건에서 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[84] 본 발명에 있어서, 고분자 감압 접착제는 유리(glass), 고분자(polymer) 및 금속(metal)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 기체에 접착하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[85] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[86]

[87] 실시예 1: iCVD 을 통한 공중합체 p(CEA-co-DMAEMA)의 제조

[88] 공중합체 p(CEA-co-DMAEMA)의 화학적 조성은 iCVD 반응기 내에 주입되는 단량체 간의 상대적인 유량비(flow rate)를 바꿔서 조절하였다. pCEA 호모폴리머(homopolymer), pDMAEMA 호모폴리머와 서로 다른 세 조성(각각 CEA:DMAEMA = 1:1.1, 1:2.0, 1:4.4의 유량비)의 공중합체를 합성하였고, 공중합체를 유량비에 따라 pC2D1, pC1D1, pC1D2로 명명하였다. 유량에 관한 정보는 표 1에 나타내었으며, 반응기의 압력은 200 mTorr, 기판 온도는 30°C로 유지하였으며, 개시제를 라디칼로 분해하기 위해 필라멘트 온도는 130°C로 가열하였다.

[89]

[90] [표1]

pCD Copolymers	Atomic (%)		Copolymer ratio
	Cl	N	CEA : DMAEMA
pC2D1	6.06	6.54	1 : 1.1
pC1D1	3.67	7.37	1 : 2.0
pC1D2	1.81	8.01	1 : 4.4

[91]

[92] 1. 공중합체 p(CEA-co-DMAEMA)의 화학적 조성 분석

[93] 도 2에 나타낸 바와 같이, 호모폴리머(homopolymer) 및 공중합체의 화학적 조성비를 확인하기 위해 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석을 진행하였다. 결합 에너지(binding energy survey scan)와 N_{1s} 및 Cl_{2p} 고해상도 스펙트럼(high-resolution spectra)을 도 2(a)와 도 2(b)에 나타내었다. 도 2(a)의 N_{1s}의 고해상도 스펙트럼에 나타낸 바와 같이, DMAEMA의 유량비가 증가할수록 N의 피크 강도(peak intensity)가 증가하며, 도 2(b)의 Cl_{2p}의 고해상도 스펙트럼에 나타낸 바와 같이, DMAEMA의 유량비가 증가할수록 Cl의 피크 강도(peak intensity)가 감소함을 확인할 수 있었다. 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 원소 분석을 통해 공중합체를 구성하는 CEA와 DEGDVE의 조성비를 계산하였고, 이는 표 1에 나타낸 바와 같다.

[94] 도 2(c)에 나타낸 바와 같이, pCEA 호모폴리머, pDMAEMA 호모폴리머와 공중합체의 FTIR(Fourier transform infrared) 스펙트럼 분석을 진행하였다. 모든 고분자는 662 cm⁻¹의 파장에서 C-Cl에 해당되는 스트레칭 모드 피크(stretching mode peak)을 보였고, 이 피크 강도(peak intensity)는 DMAEMA의 상대적인 유량이 증가할수록 감소하였다. 또한 2764 cm⁻¹의 파장에서 3차 아민기(trialkyl

amine group)에 해당되는 스트레칭 모드 피크(stretching mode peak)을 보였고, 이 피크 강도(peak intensity)는 DMAEMA의 상대적인 유량이 증가할수록 증가하였다. 이를 통해 공중합체 내에 화학적 조성이 조절되었고, 단량체의 다양한 기능성 작용기가 iCVD 과정을 통해 손상 받지 않았음을 확인할 수 있었다.

[95]

[96] 2. 공중합체 p(CEA-co-DMAEMA)의 기계적 물성 및 Tg 분석

[97] 도 3에 나타낸 바와 같이, 여러 조건의 공중합체 p(CEA-co-DMAEMA)로 만든 접착제의 기계적 물성과 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 방법을 통한 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg) 분석을 하였다. 레올로지(Rheology) 분석을 통해 저장 탄성률(Storage modulus)와 손실 탄성률(Loss modulus) 등을 구하여 어느 조건에서 가장 좋은 접착제로 역할을 하는지 확인하였다. 도 3(a)와 (b)에 나타난 바와 같이, 공중합체 p(CEA-co-DMAEMA)의 조성을 조절함에 따라 탄성률(modulus)이 달라지는 것을 확인하였다. pC2D1에서 가장 작은 저장 탄성률(Storage modulus)를 가지며, 가장 큰 $\tan \delta$ ($\tan \delta = \text{Loss modulus} / \text{Storage modulus}$)를 가지며 큰 손실 탄성률(Loss modulus)를 가진다. 이를 통해 기재와 접착제간의 가장 좋은 계면 접착력을 가진다고 유추할 수 있다. 도 3(d)에 나타난 바와 같이, Tg 결과를 봐도 pC2D1이 Tg가 가장 낮아 점착성(tack) 있는 성질이 3가지 공중합체 중에서 가장 크다고 유추할 수 있다.

[98]

[99] 3. 접착제 p(CEA-co-DMAEMA)의 사후 경화(post-curing)를 통한 물성 변화의 화학적 분석

[100] 본 발명에 따른 접착제는 상온에서는 점착성(tack) 있는 성질로 물리적으로(physical) 붙고, 사후 경화(post-curing) 과정을 통해 화학적으로(chemical) 붙는 특징을 가지고 있다. 도 4는 접착제의 사후 경화(post-curing)를 통한 물성 변화를 화학적으로 분석한 것이다. 도 4(a)에 나타난 바와 같이, 다양한 조성을 갖는 접착제들의 다른 온도에서의 경화(curing) 과정 후 가교도(cross-linking degree)를 구해보았고, pC2D1에서 가장 좋은 가교도(cross-linking degree)를 가지는 것을 확인하였다. 이는 앞서 언급했듯이 pC2D1에서 두 단량체가 1:1 비율로 들어가기 때문에 사후 경화(post-curing)시에 화학적 반응(chemical reaction)이 잘 일어난다고 보여진다. 도 4(b)에 나타난 바와 같이, 광전자 분광기 고해상도 스펙트럼(XPS high resolution spectra) 결과를 보면 사후 경화(post-curing) 과정 후에 N⁺와 Cl⁻ 피크(peak)가 형성된 것으로 보아 사후 경화(post-curing)시에 멘슈트킨 반응(Menshutkin reaction)이 일어난 것으로 유추된다. 마찬가지로 도 4(c)에 나타난 바와 같이, DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석을 보면 사후 경화(post-curing) 전에 접착제의 온도를 높임에 따른 열량 변화에 발열 피크(peak)가 발생한다. 이는 발열 구간에서 멘슈트킨 반응(Menshutkin reaction)이 일어났다고 유추되고, 두 번째 사이클(cycle)에서는

발열 구간이 나타나지 않았는데 이는 멘슈트킨 반응(Menshutkin reaction)이 첫 번째 사이클(cycle)에서 모두 일어나 두 번째에서는 나타나지 않는다고 유추된다.

[101]

[102] 4. 접착제 p(CEA-co-DMAEMA)의 접착 강도 측정

[103] 전단 강도(Lap shear strength)와 박리 강도(peel strength)를 도 5(a)와 (b)에 나타난 바와 같은 방법으로 측정하였다. 도 5(a)에 나타난 바와 같이, 전단 강도(Lap shear strength)의 경우 사후 경화(post-curing) 전후에 높은 값을 가지는 것을 확인하였고, 사후 경화(post-curing) 과정 후에는 세 가지 접착제에서 높은 접착력을 가지는 것을 확인하였다. 도 5(b)에 나타난 바와 같이, 박리 강도(peel strength)의 경우 사후 경화(post-curing) 전에는 세 가지 접착제 모두 낮은 접착력을 가졌는데, 이는 점착성(tack) 있는 성질은 갖지만, 접착제 간의 점착 강도(cohesive strength)가 낮은 결과로 유추된다. 하지만 사후 경화(post-curing) 과정을 통해 멘슈트킨 반응(Menshutkin reaction)을 유도한 경우에 세 가지 접착제 모두 높은 박리 강도(peel strength)를 나타냈다. 특히 pC2D1에서 5분 동안 120°C의 사후 경화(post-curing) 과정을 거치면 25 N/25 mm의 우수한 박리 강도(peel strength)를 갖는 것을 확인하였다. 이는 화학적 반응(chemical reaction)을 통해 접착제간의 점착 강도(cohesive strength)가 향상된 결과라고 유추된다. 도 5(c)에 나타난 바와 같이, 사후 경화(post-curing) 과정의 온도를 높일수록 더 짧은 접착 시간이 필요한 것을 확인하였으며 도 5(d)에 나타난 바와 같이, 50 nm 에서부터 1.2 μm 의 접착제 두께에서도 높은 접착력을 나타냈다. 특히 30분 동안 120°C의 사후 경화(post-curing) 과정을 거치면 50 nm 접착제 두께에서도 35 N/25 mm의 높은 접착력을 가지는 것을 확인하였다.

[104]

[105] 5. 접착제 p(CEA-co-DMAEMA)의 다양한 기재에 대한 접착력 측정

[106] 본 발명에 따른 접착제의 얇은 두께에서의 다양한 기재에 대한 접착력을 측정하였다. 도 6(a)에 나타난 바와 같이, 유리(glass)에서부터 중합체(polymer) 기판과 더불어 구리(Cu)나 인바(Invar)와 같은 금속(metal) 소재의 기판에 까지 좋은 접착력을 가지는 것을 확인하였다. 이는 초기 접착제 증착 후에는 점착성(tack) 있는 성질을 가져 다양한 기재에 좋은 점착을 하게 되고 사후 경화(post-curing) 과정을 통해 접착력이 증가한 결과라고 유추된다. 도 6(c)에 나타난 바와 같이, 좋은 접착력 이외에 좋은 투과도(transmittance)를 가지는 것을 확인하였다. 도 6(b)에 나타난 바와 같이, 13 cm × 10 cm의 대면적에도 접착 실패(adhesion fail) (ex: bubble이나 안 붙은 부분)이 없이 좋은 접착력을 가지는 것은 확인하였다.

[107]

[108] 6. 접착제 p(CEA-co-DMAEMA)의 다양한 조건에서의 안정성(stability) 측정

[109] 본 발명에 따른 접착제의 습한 조건(humid condition)에서의 굽힘

안정성(bending stability), 유연성 안정성(flexing stability), 용매 안정성(solvent stability) 및 공기 중에서의 저장 안정성(storage stability)을 측정하였다. 도 7(a)에 나타난 바와 같이, 접착제로 PET(Polyethylene terephthalate) - PET(Polyethylene terephthalate)를 붙인 샘플을 다양한 굽힘 반경(bending radius)으로 굽힌채 습한 조건에서 장시간 방치해도 박리 강도(peel strength)의 저하가 나타나지 않았다. 도 7(b)에 나타난 바와 같이, 500번 이상의 다양한 굽힘 반경(bending radius)으로 굽혔다 펴도 박리 강도(peel strength)의 저하가 나타나지 않았다. 도 7(c)에 나타난 바와 같이, 다양한 용매(solvents)에 장시간 노출을 시켜도 높은 저항성을 가지는 것을 확인하였으며 도 7(d)에 나타난 바와 같이, 붙인 샘플을 공기 중에 30일동안 노출시켜도 접착력 저하를 나타내지 않음을 확인하였다.

[110]

[111] 실시예 2: iCVD 을 통한 공중합체 p(AGE-co-HEA)의 제조

[112] 공중합체 p(AGE-co-HEA)의 화학적 조성은 iCVD 반응기 내에 주입되는 단량체 간의 상대적인 유량비(flow rate)를 바꿔서 조절하였다. 서로 다른 세 조성(각각 AGE:HEA = 5:1, 6:1, 7:1의 유량비)의 공중합체를 합성하였고, 공중합체를 유량비에 따라 Copolymer1, Copolymer2, Copolymer3로 명명하였다. 유량에 관한 정보는 표 2에 나타내었으며, 반응기의 압력은 300 ~ 400 mTorr, 기판 온도는 25°C로 유지하였으며, 개시제를 라디칼로 분해하기 위해 필라멘트 온도는 140°C로 가열하였다.

[113]

[114] [표2]

	Flow rate (mTorr / min)		Chamber pressure (mTorr)	Filament Temp. (°C)	Chiller Temp. (°C)
	AGE	HEA			
Copolymer 1	200	40	300	140	25
Copolymer 2	250	40	350	140	25
Copolymer 3	350	50	400	140	25

[115]

[116] 1. 공중합체 p(AGE-co-HEA)의 화학적 조성 및 접촉각(contact angle) 분석

[117] 도 8에 나타낸 바와 같이, Copolymer 1, Copolymer 2 및 Copolymer 3의 FTIR(Fourier transform infrared) 스펙트럼과 표면 접촉각(contact angle) 분석을 진행하였다. 도 8(a)에 나타난 바와 같이, FTIR상에서 -OH peak을 뜻하는 3300 cm⁻¹ 구간에서 copolymer 1에서 3으로 갈수록 즉, HEA(2-hydroxyethyl acrylate, HEA)의 상대적인 유량이 줄어들수록, -OH의 피크 강도(peak intensity)가 감소하는 것을 확인하였다. 반대로 에폭시기(epoxy group)에 해당하는 구간인 800~1200 cm⁻¹ 파장에서는 피크 강도(peak intensity)가 증가하는 것을

확인하였다. 이를 통해 공중합체 내에 화학적 조성이 조절되었고, 단량체의 다양한 기능성 작용기가 iCVD 과정을 통해 손상 받지 않았음을 확인할 수 있었다. 도 8(b)에 나타난 바와 같이, AGE의 상대적인 유량이 증가할수록, 표면 접촉각(contact angle)이 증가하는 것을 확인하였다.

[118]

[119] 2. 접착제 p(AGE-co-HEA)의 사후 경화(post-curing)를 통한 물성 변화의 화학적 분석 및 접착강도 측정

[120] 본 발명에 따른 접착제는 상온에서는 점착성(tack) 있는 성질로 물리적으로(physical) 붙고, 사후 경화(post-curing) 과정을 통해 화학적으로(chemical) 붙는 특징을 가지고 있다. 도 9(a)에 나타난 바와 같이, 30분 동안 120 °C의 사후 경화(post-curing) 과정을 거치면 FTIR상에서 에폭시기(epoxy group)에 해당하는 구간인 800~1200 cm⁻¹ 파장에서는 피크 강도(peak intensity)가 증가하는 것을 확인하였다. 이를 통해 사후 경화시 에폭시기의 고리 열림(epoxy ring open)이 일어나면서 가교반응이 일어났다고 유추된다. 도 9(b)에 나타난 바와 같이, copolymer 2에 관하여 박리 강도(peel strength)를 측정하였다. 기재 양면에 모두 도포한 경우와 한쪽에만 도포하여 코팅하지 않은 경우에, 접착 과정을 거쳐 접착력을 측정해 보았다. 결과적으로 한쪽에만 도포한 경우 12 N/25 mm 이상의 우수한 접착력을 확인하였다.

[121]

[122] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 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 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[123]

산업상 이용가능성

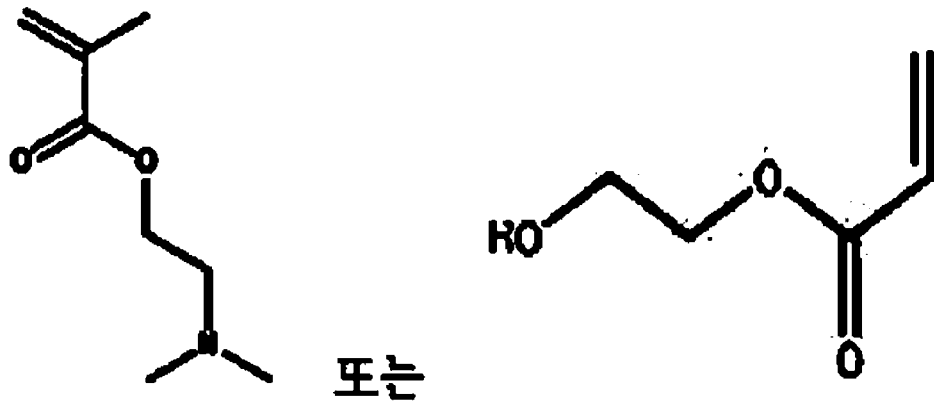
[124] 본 발명에 따르면, 개시제를 이용한 화학 기상 증착법을 통한 고분자 감압 접착제 제조방법은 기존의 25 μm 보다 훨씬 얇은 두께로, 결함 없이 다양한 기재에 균일하게 접착제를 코팅할 수 있다. 게다가, 용매를 사용하지 않아 친환경적이며 열처리로 경화를 시켜 강한 접착력을 가질 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 고분자 감압 접착제는 매우 투명하며 다양한 기계적, 화학적 외력 및 다양한 용매에 대해서 우수한 저항성을 갖는다. 따라서, 본 발명에 따른 고분자 감압 접착제는 유연한 전자소재나 의료상품에 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

청구범위

[청구항 1] 다음 단계를 포함하는 개시제를 이용한 화학 기상 증착법(iCVD, initiated chemical vapor deposition)을 통한 고분자 감압 접착제(Pressure Sensitive Adhesive)의 제조방법:

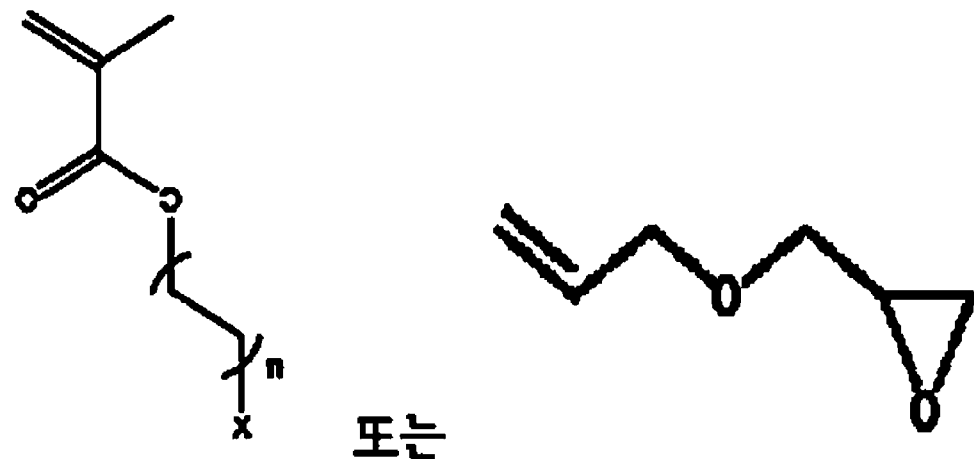
- (a) iCVD 반응기에 기재를 위치시키고, 개시제의 존재 하에 상기 기재 상에 트리 알킬 아민기(trialkyl amine group) 또는 하이드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 친핵체 단량체와 에폭시기(epoxy group) 또는 알킬 할라이드 작용기(alkyl halide group)를 포함하는 친전자체 단량체를 공급하여 상기 친핵체 단량체와 상기 친전자체 단량체의 공중합체를 형성하는 단계; 및
- (b) 상기 기재 상에 형성·증착된 공중합체를 열처리하여 경화시키는 단계.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 친핵체 단량체는



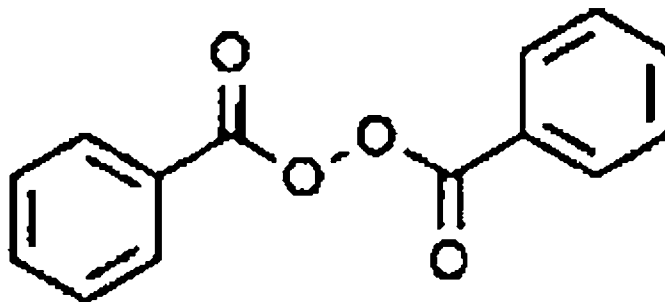
인 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 친전자체 단량체는

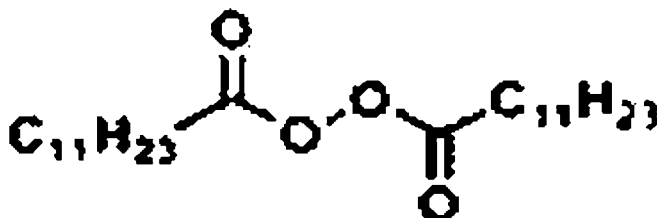


(여기서, X = Cl, Br 또는 I이고, n은 1~10의 정수이다)인 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제 제조방법.

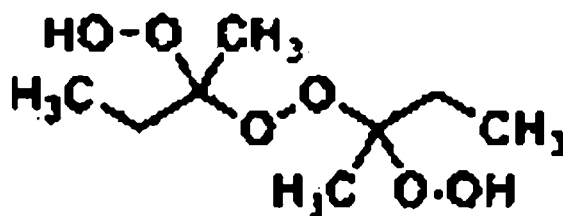
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 개시제는 화학식 3 내지 화학식 7의 퍼옥사이드(peroxide) 화합물 및 벤조페논(benzophenone) 화합물로 구성된 군에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제 제조방법.
- 화학식 3



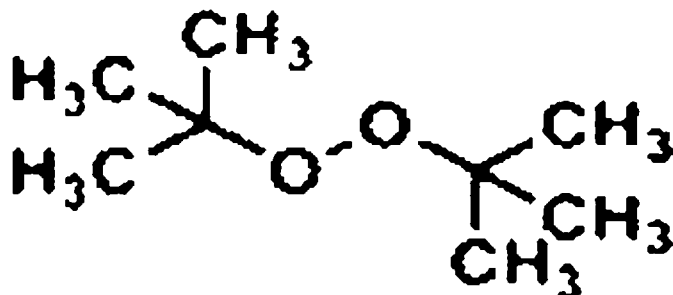
화학식 4



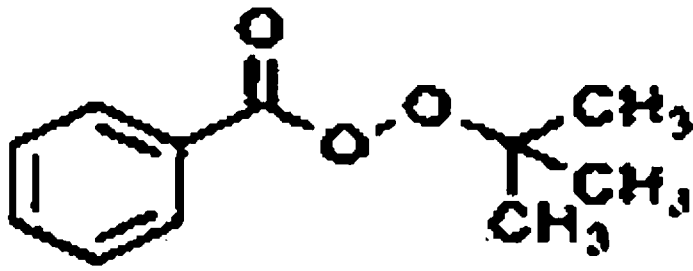
화학식 5



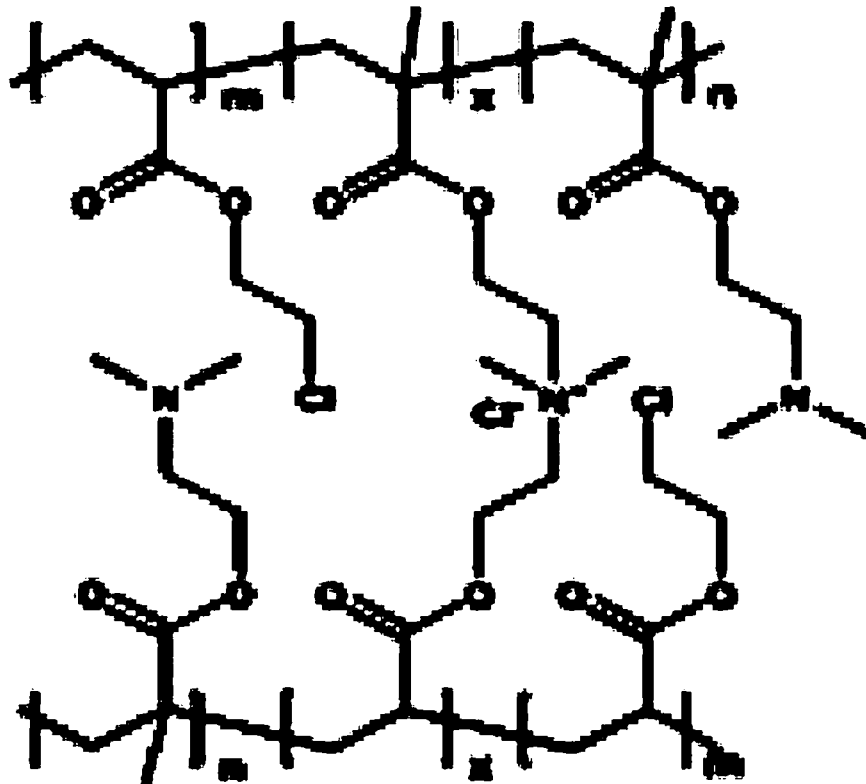
화학식 6



화학식 7

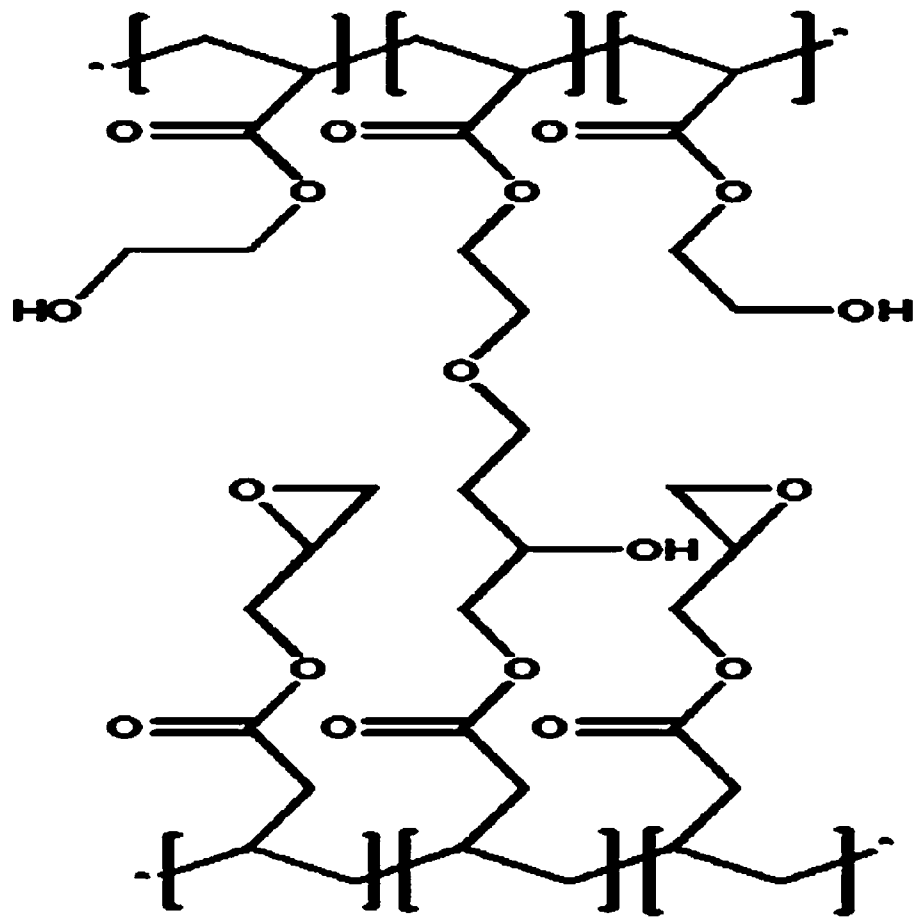


- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 친핵체 단량체는 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, DMAEMA)이고, 상기 친전자체 단량체는 2-클로로에틸 아크릴레이트(2-chloroethyl acrylate, CEA)이며, 상기 고분자는 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제 제조방법.
- 화학식 1



(화학식 1에서 $10 < x < 60$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$ 이다)

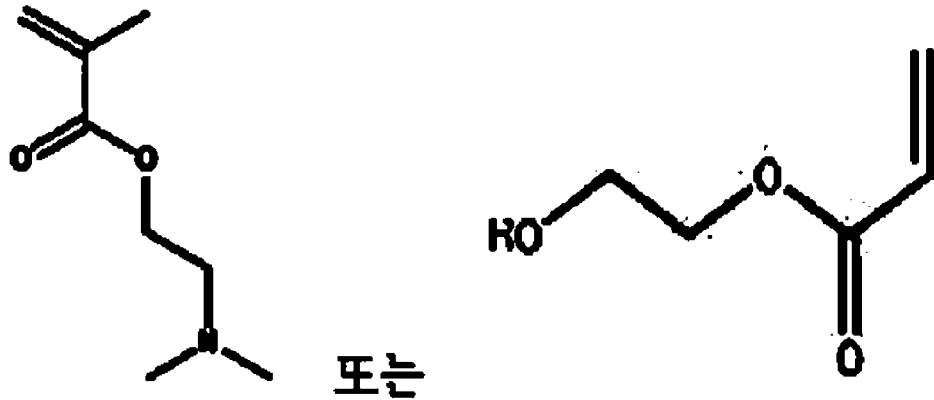
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 친핵체 단량체는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트(2-hydroxyethyl acrylate, HEA)이고, 상기 친전자체 단량체는 알릴 글리시딜 에터(allyl glycidyl ether, AGE)이며, 상기 고분자는 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제 제조방법.
- 화학식 2



- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 트리 알킬 아민기(trialkyl amine group) 또는 하이드록시기(hydroxyl group)를 포함하는 친핵체 단량체와 에폭시기(epoxy group) 또는 알킬 할라이드 작용기(alkyl halide group)를 포함하는 친전자체 단량체의 투입량(몰비)는 1:1.0 ~ 5.0 인 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 이중층 공중합체인 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 고분자 감압 접착제의 두께는 50 ~ 1200 nm 인 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 기재는 유리(glass), 고분자(polymer) 및 금속(metal)으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서 상기 열처리 단계는 90 ~ 120°C의 온도 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제 제조방법.
- [청구항 12] 트리 알킬 아민기(trialkyl amine group) 또는 하이드록시기(hydroxyl

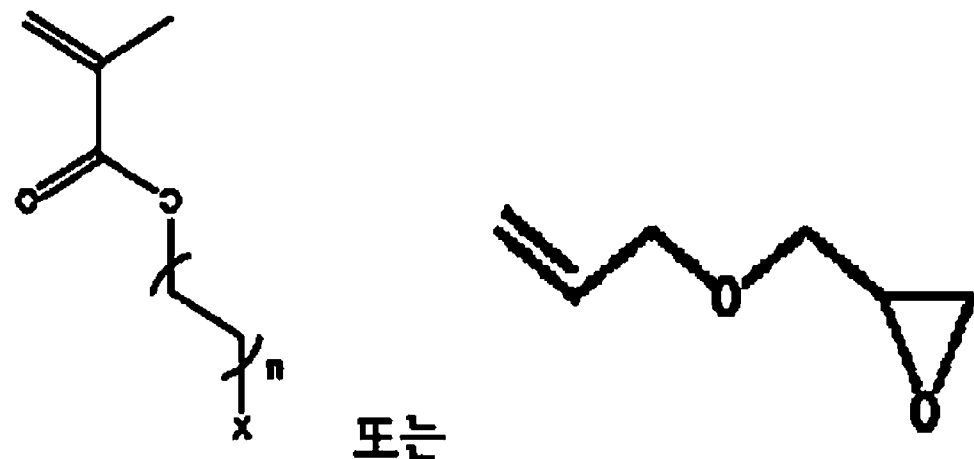
group)를 포함하는 친핵체 단량체와 에폭시기(epoxy group) 또는 알킬 할라이드 작용기(alkyl halide group)를 포함하는 친전자체 단량체의 공중합체가 기재 상에 증착되어 있는 고분자 감압 접착제.

[청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 친핵체 단량체는



인 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제.

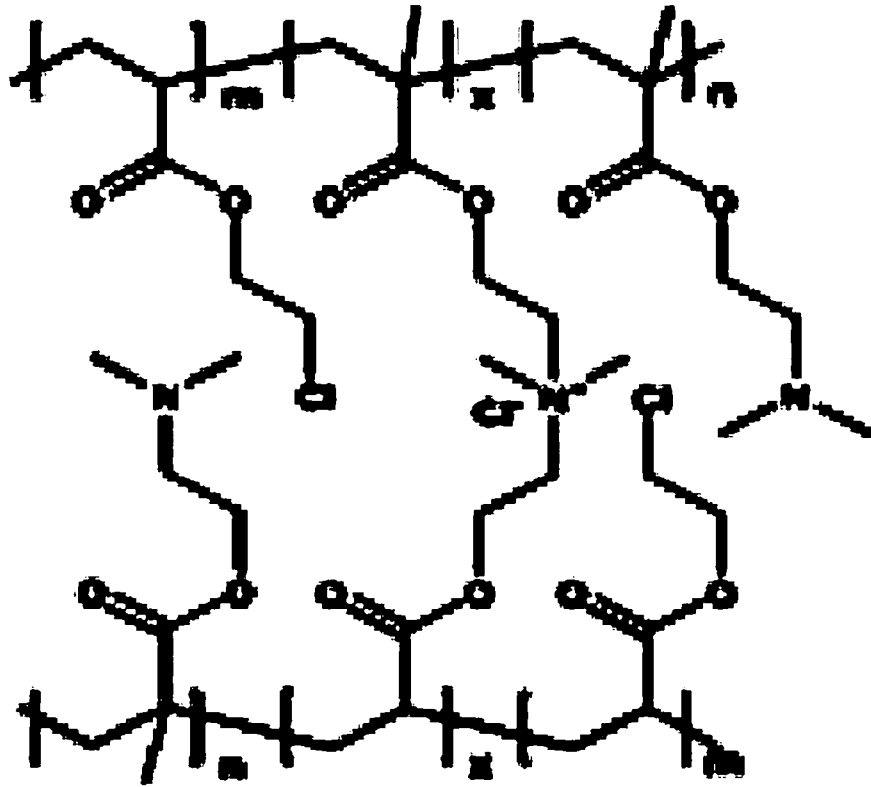
[청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 친전자체 단량체는



(여기서, X = Cl, Br 또는 I이고, n은 1~10의 정수이다)인 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제.

[청구항 15] 제12항에 있어서, 상기 친핵체 단량체는 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, DMAEMA)이고, 상기 친전자체 단량체는 2-클로로에틸 아크릴레이트(2-chloroethyl acrylate, CEA)이며, 상기 고분자는 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제.

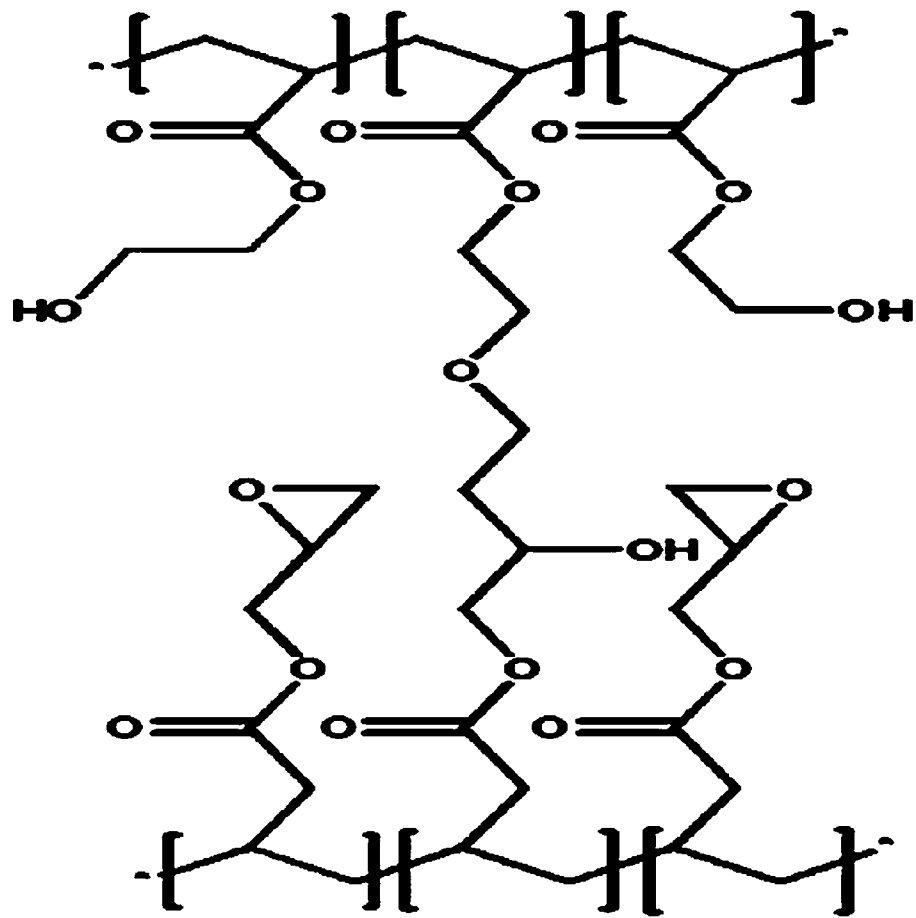
화학식 1



(화학식 1에서 $10 < x < 60$, $40 \leq m + n \leq 90$, $m + n + x = 100$ 이다)

[청구항 16] 제12항에 있어서, 상기 친핵체 단량체는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 (2-hydroxyethyl acrylate, HEA)이고, 상기 친전자체 단량체는 알릴 글리시딜 에터(allyl glycidyl ether, AGE)이며, 상기 고분자는 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제.

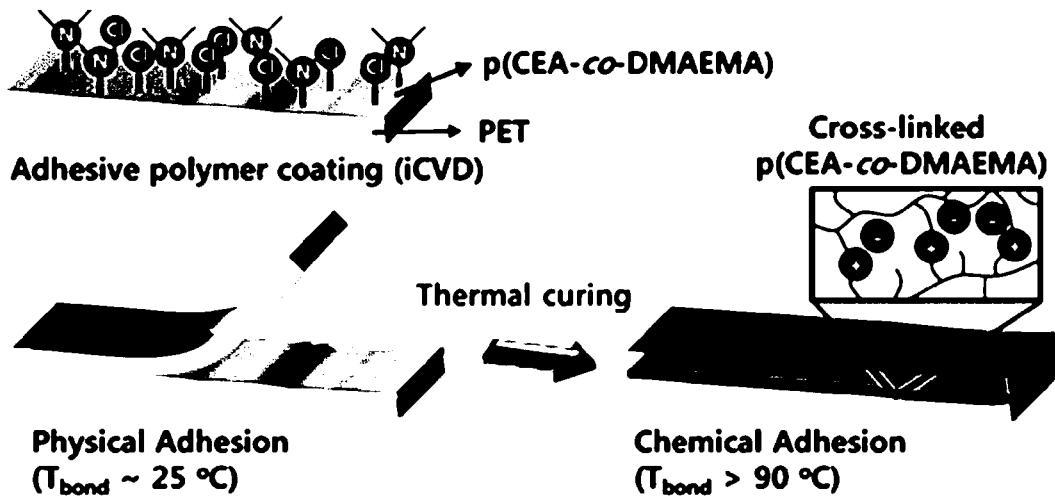
화학식 2



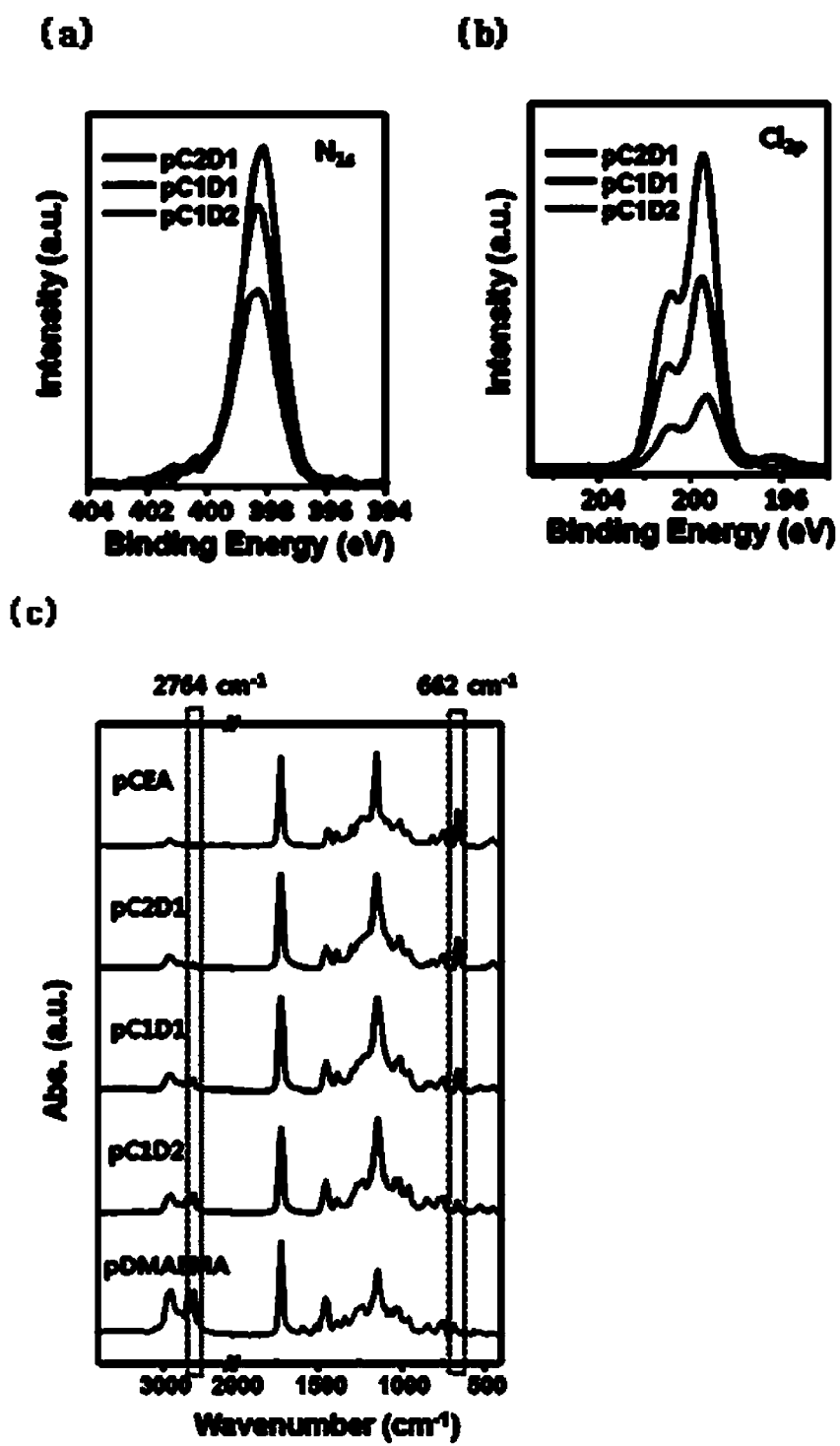
[청구항 17] 제12항에 있어서, 상기 접착제의 두께는 50 ~ 1200 nm 인 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제.

[청구항 18] 제12항에 있어서, 상기 기재는 유리(glass), 고분자(polymer) 및 금속(metal)으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자 감압 접착제.

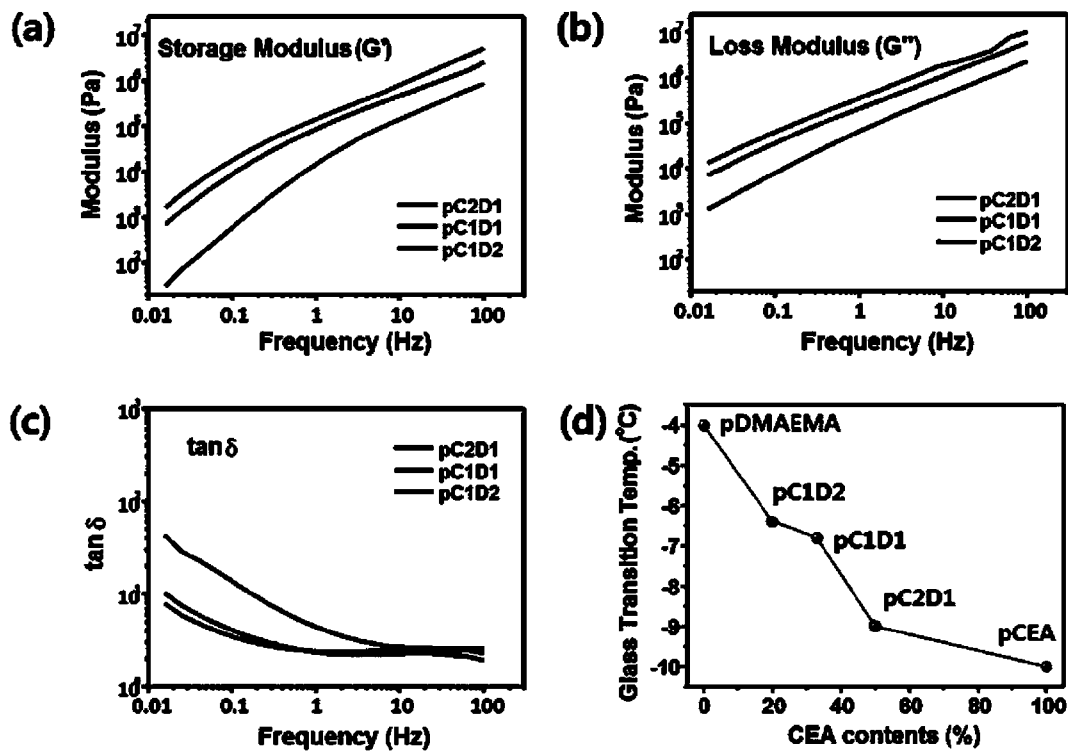
[도1]



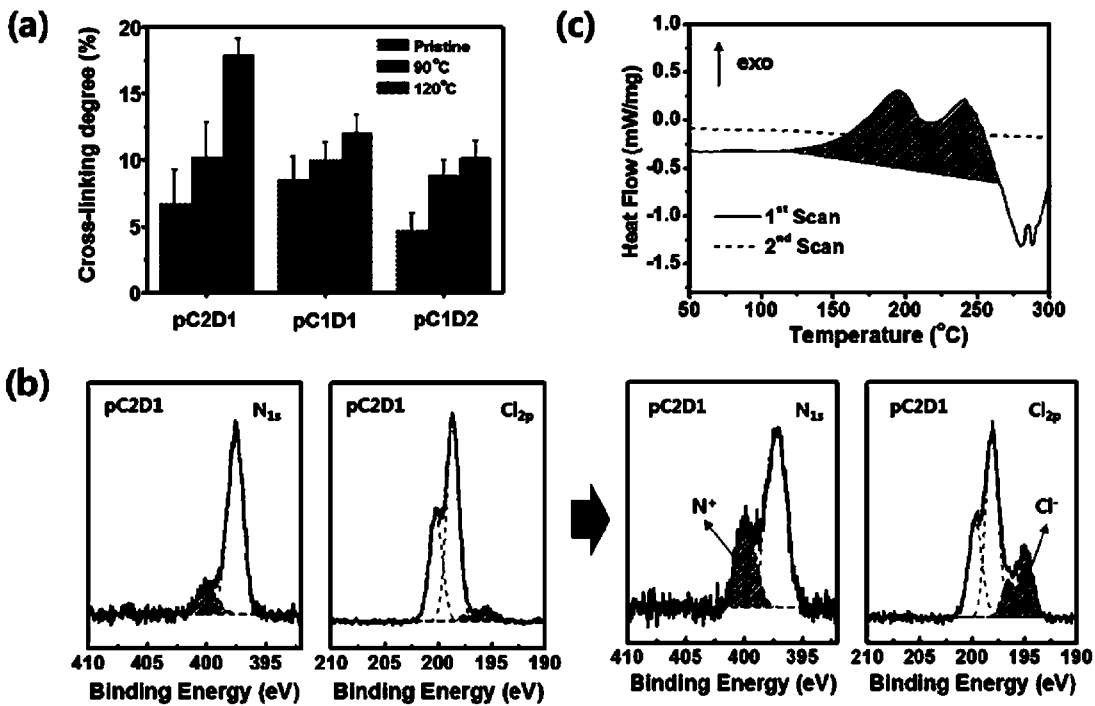
[도2]



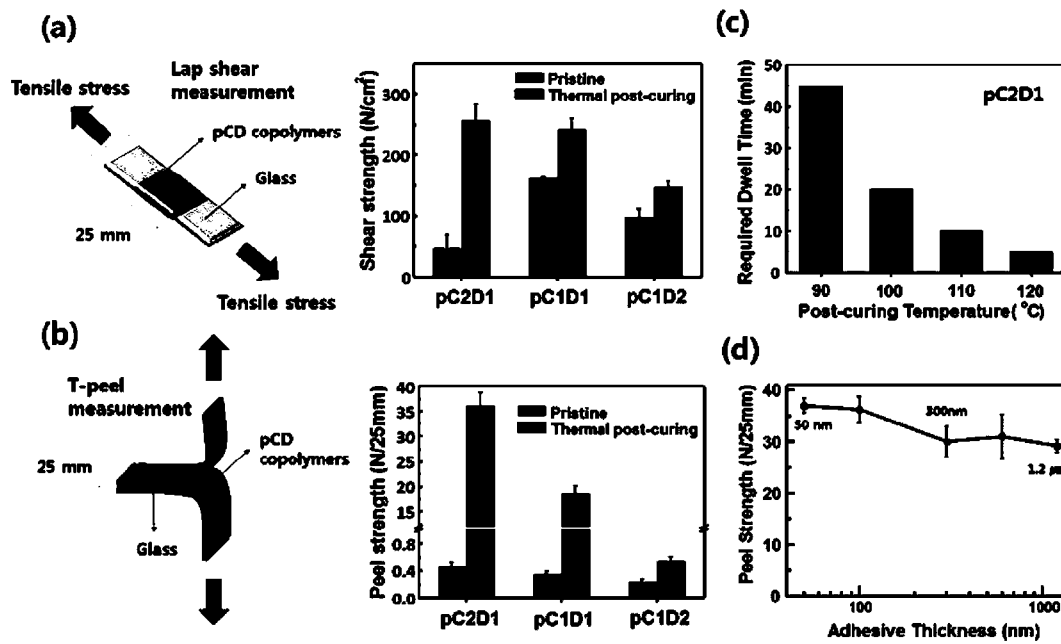
[도3]



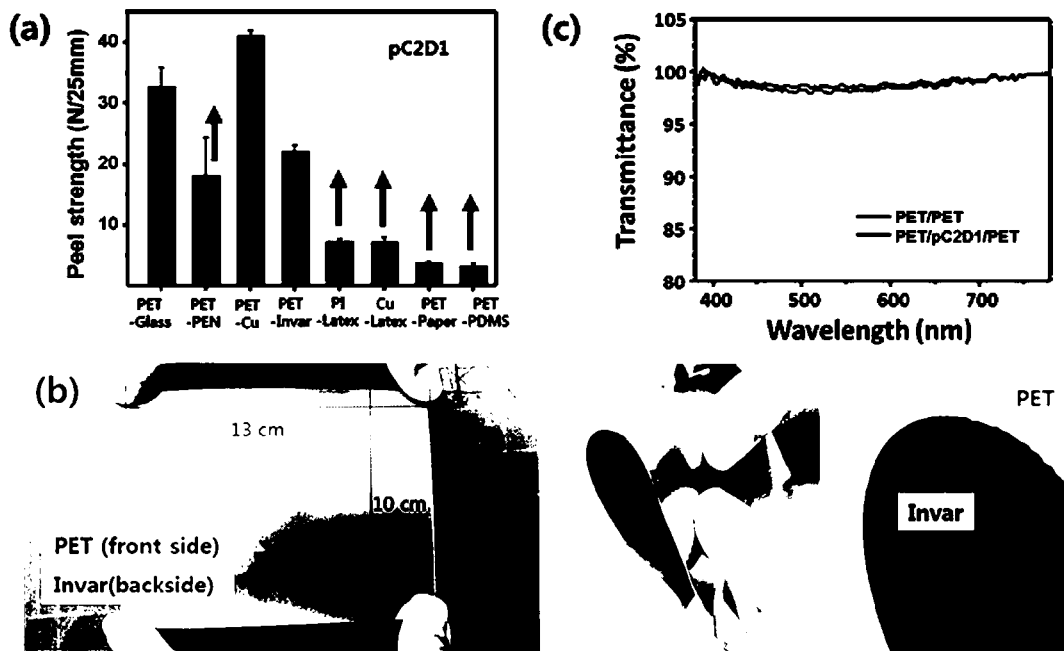
[도4]



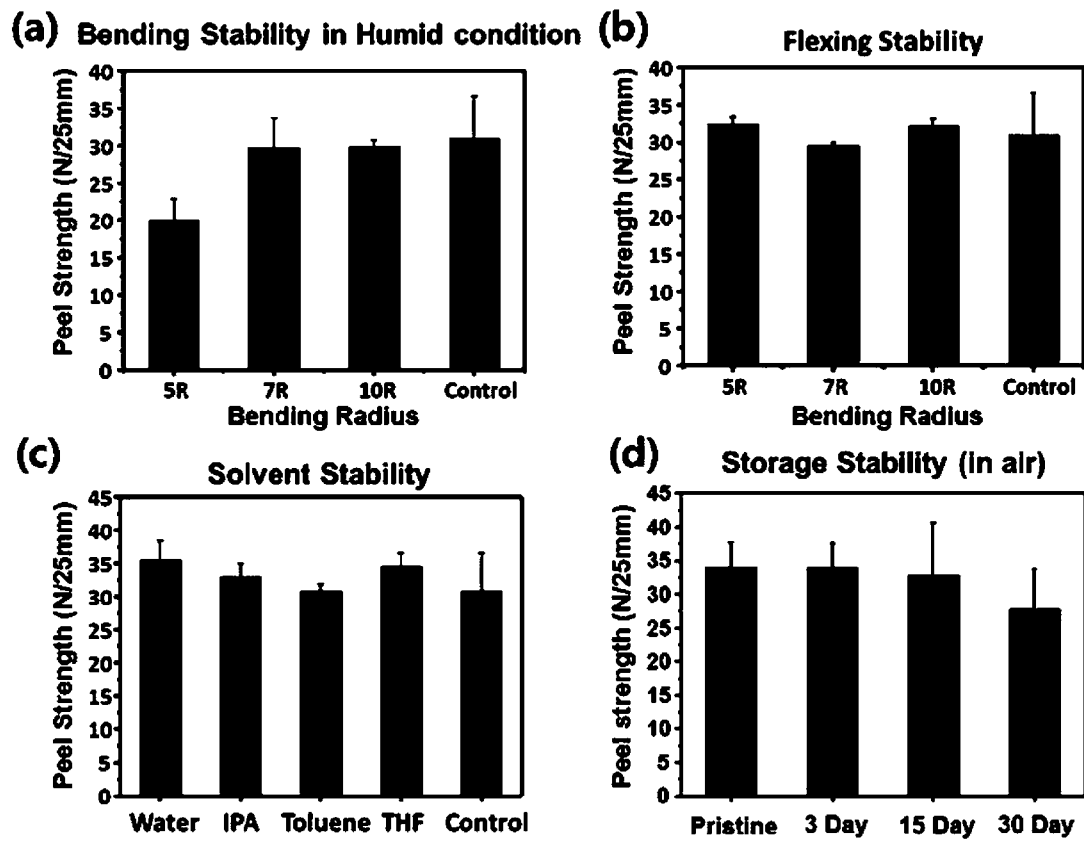
[도5]



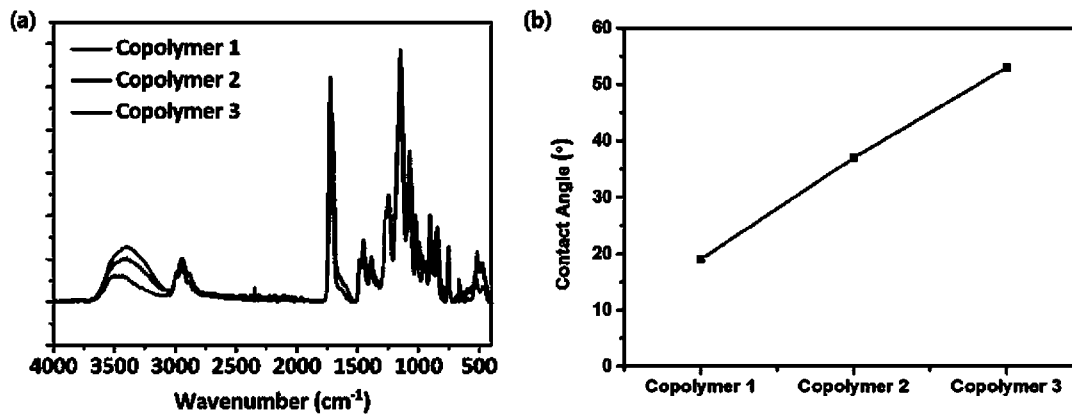
[도6]



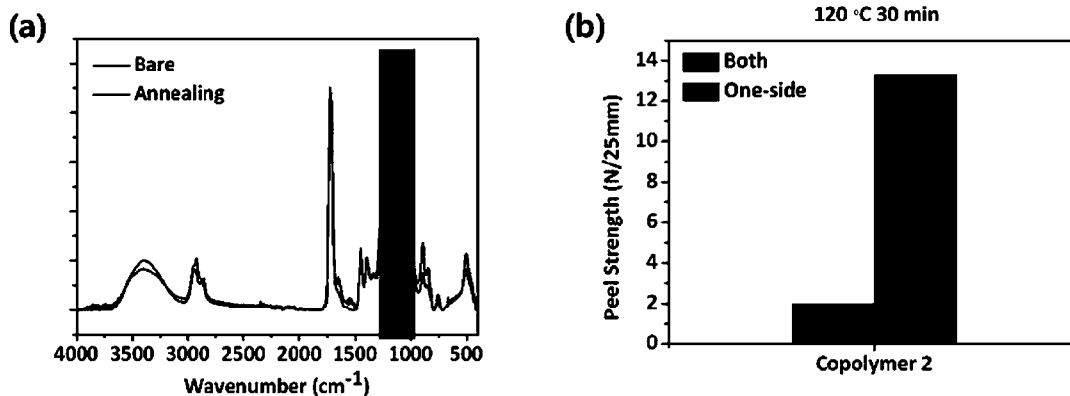
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/001921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 7/38(2018.01)i, C23C 16/452(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J 7/38; C09J 5/06; C23C 14/12; C08F 2/00; C08F 12/08; C23C 16/42; H01L 51/56; H05B 33/04; C09J 11/06; C23C 16/452

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models; IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models; IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: initiator, chemical vapor deposition, polymer pressure sensitive adhesive, nucleophile monomer, electrophile monomer, post-curing

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1746632 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 14 June 2017 See paragraphs [0003], [0022]-[0125]; and claims 1, 10.	12-18
A		1-11
A	KR 10-2014-0001010 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 06 January 2014 See the entire document.	1-18
A	KR 10-2016-0113097 A (PROIONIC GMBH.) 28 September 2016 See the entire document.	1-18
A	JP 2017-502167 A (LG CHEM, LTD.) 19 January 2017 See the entire document.	1-18
A	IM, S. G. et al., "A Conformal Nano-adhesive via Initiated Chemical Vapor Deposition for Microfluidic Devices", Lab on a Chip, 2009, vol. 9, no. 3, pages 411-416 See the entire document.	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 AUGUST 2018 (24.08.2018)	Date of mailing of the international search report 24 AUGUST 2018 (24.08.2018)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/001921

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOO, M. et al., "One-step Synthesis of Cross-linked Ionic Polymer Thin Films in Vapor Phase and Its Application to an Oil/water Separation Membrane", Journal of the American Chemical Society, 2017 (online publication date: 24 January 2017), vol. 139, no. 6, pages 2329-2337 See the entire document.	1-18
PX	JOO, M. et al., "Thermally Fast-curable, 'Sticky' Nanoadhesive for Strong Adhesion on Arbitrary Substrates", ACS Applied Materials & Interfaces, 2017 (online publication date: 1 November 2017), vol. 9, no. 46, pages 40868-40877 See abstract; and pages 40875, 40876.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/001921

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1746632 B1	14/06/2017	NONE	
KR 10-2014-0001010 A	06/01/2014	KR 10-1492904 B1 WO 2014-003275 A1	12/02/2015 03/01/2014
KR 10-2016-0113097 A	28/09/2016	CA 2930343 A1 CN 106029804 A EP 2997106 A1 JP 2017-504677 A RU 2016125758 A US 2017-0015871 A1 WO 2015-079028 A1	04/06/2015 12/10/2016 23/03/2016 09/02/2017 09/01/2018 19/01/2017 04/06/2015
JP 2017-502167 A	19/01/2017	EP 3031947 A1 KR 10-1809653 B1 KR 10-2015-0066471 A US 2016-0215398 A1 WO 2015-084107 A1	15/06/2016 15/12/2017 16/06/2015 28/07/2016 11/06/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 7/38(2018.01)i, C23C 16/452(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09J 7/38; C09J 5/06; C23C 14/12; C08F 2/00; C08F 12/08; C23C 16/42; H01L 51/56; H05B 33/04; C09J 11/06; C23C 16/452

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 개시제, 화학 기상 증착법, 고분자 감압 접착제, 친핵체 단량체, 친전자체 단량체, 사후 경화

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1746632 B1 (한국과학기술원) 2017.06.14 단락 [0003], [0022]-[0125]; 및 청구항 1, 10 참조.	12-18
A		1-11
A	KR 10-2014-0001010 A (한국과학기술원) 2014.01.06 문헌 전체 참조.	1-18
A	KR 10-2016-0113097 A (프로이오닉 게엠베하) 2016.09.28 문헌 전체 참조.	1-18
A	JP 2017-502167 A (LG CHEM, LTD.) 2017.01.19 문헌 전체 참조.	1-18
A	IM, S. G. 등, "A conformal nano-adhesive via initiated chemical vapor deposition for microfluidic devices", Lab on a Chip, 2009년, 9권, 3호, 페이지 411-416 문헌 전체 참조.	1-18

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 08월 24일 (24.08.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 08월 24일 (24.08.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이기철

전화번호 +82-42-481-3353



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JOO, M. 등, "One-step synthesis of cross-linked ionic polymer thin films in vapor phase and its application to an oil/water separation membrane", Journal of the American Chemical Society, 2017년 (온라인 공개일: 2017년 1월 24일), 139권, 6호, 페이지 2329-2337 문헌 전체 참조.	1-18
PX	JOO, M. 등, "Thermally fast-curable, "Sticky" nanoadhesive for strong adhesion on arbitrary substrates", ACS Applied Materials & Interfaces, 2017년(온라인 공개일: 2017년 11월 1일), 9권, 46호, 페이지 40868-40877 요약; 및 페이지 40875, 40876 참조.	1-18

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1746632 B1	2017/06/14	없음	
KR 10-2014-0001010 A	2014/01/06	KR 10-1492904 B1 WO 2014-003275 A1	2015/02/12 2014/01/03
KR 10-2016-0113097 A	2016/09/28	CA 2930343 A1 CN 106029804 A EP 2997106 A1 JP 2017-504677 A RU 2016125758 A US 2017-0015871 A1 WO 2015-079028 A1	2015/06/04 2016/10/12 2016/03/23 2017/02/09 2018/01/09 2017/01/19 2015/06/04
JP 2017-502167 A	2017/01/19	EP 3031947 A1 KR 10-1809653 B1 KR 10-2015-0066471 A US 2016-0215398 A1 WO 2015-084107 A1	2016/06/15 2017/12/15 2015/06/16 2016/07/28 2015/06/11