

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 1월 3일 (03.01.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/003275 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 51/56 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
H05B 33/04 (2006.01) C03C 29/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/000391
- (22) 국제출원일: 2013년 1월 18일 (18.01.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0069199 2012년 6월 27일 (27.06.2012) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-701 대전시 유성구 구성동 373-1, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 임성갑 (IM, Sung Gap); 305-701 대전시 유성구 대학로 291(구성동 373-1) 한국과학기술원 W1-3 6114 호, Daejeon (KR). 유재범 (YOU, Jae Bem); 305-701 대전시 유성구 대학로 291(구성동 373-1) 한국과학기술원 W1-3 6114 호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충정 (HWANG MOK PARK IP GROUP); 100-764 서울시 중구 서소문동 120-23 부영빌딩 6층, Seoul (KR).

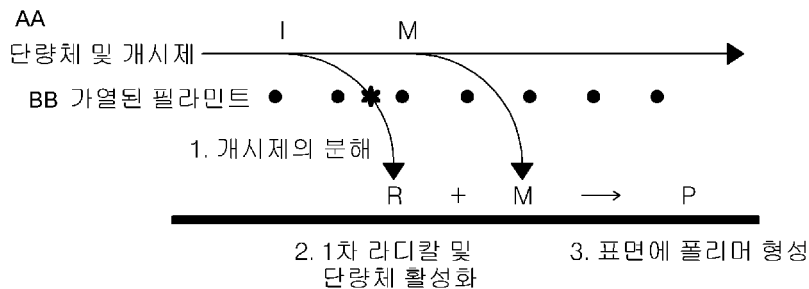
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ADHESIVE FILM AND ADHESION METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 접착 박막 및 이를 이용하는 접착 방법



- AA ... Monomer and initiator
BB ... Heated filament
1. ... Degradation of initiator
2. ... Activation of first radicals and monomer
3. ... Forming polymer on the surface

(57) Abstract: According to one example of the present invention, provided is an adhesion method comprising the steps of: providing a monomer and an initiator between a first surface and a second surface opposite to each other; forming free radicals by pyrolyzing the initiator through the introduction of heat; forming a polymer through a chain polymerization reaction of the monomer by activating the monomer using the free radicals; forming a polymer film by depositing the polymer on the first surface and the second surface opposite to each other; providing a binding material between the polymer films which are provided on each surface, wherein the binding material has two or more functional groups which bind to a particular functional group of the polymer; and forming an adhesive film by binding the binding material to the multiple polymers placed on the first and second surfaces opposite to each other.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/003275 A1



본 발명의 일실시예에 따르면, 서로 대향하는 제 1 표면 및 제 2 표면의 사이에 단량체 및 개시제를 제공하는 단계, 열을 주입하여 상기 개시제를 열분해하여 유리 라디칼(**free radical**)을 형성하는 단계, 상기 유리 라디칼을 이용하여 상기 단량체를 활성화시킴으로써 상기 단량체를 연쇄 중합 반응시켜 고분자를 형성하는 단계, 상기 서로 대향하는 상기 제 1 표면 및 제 2 표면 상에 상기 고분자가 증착되어 고분자 박막을 형성하는 단계 및 상기 각각의 표면 상에 구비된 상기 고분자 박막 사이에 상기 고분자의 특정 작용기와 결합되는 작용기를 2 개 이상 지닌 결합물질을 제공하고, 상기 결합 물질이 서로 대향하는 상기 제 1 표면 및 제 2 표면 상에 위치한 다수의 상기 고분자와 결합하여 접착 박막을 형성하는 단계가 포함된 접착 방법이 제공된다.

명세서

발명의 명칭: 접착 박막 및 이를 이용하는 접착 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 대향하는 두 개의 표면을 접착시키는 접착 박막 및 이를 이용하는 접착방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 개시제를 이용한 화학 기상 증착(initiated chemical vapor deposition)을 활용하여, 유리 및 PDMS 등의 종래 기판으로 자주 사용되는 재료 외에도 다양한 재료가 기판으로 사용되는 경우에 대향하는 기판 및/또는 대향하는 박막 간을 접착시키는 접착 박막 및 이를 이용하는 접착 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 차세대 디스플레이로 각광받고 있는 유기 전계 발광 소자(Organic Light Emitting Diode: OLED) 뿐만 아니라 플렉서블 디스플레이에서는 다양한 고분자 박막이 그 제조공정에서 증착되어 사용된다. 특히, OLED를 포함하여 유기물을 사용하는 소자는 대기 중 기체들, 특히 수분 또는 산소에 매우 취약하고, 열에 대해서도 내구성이 약하여 철저한 봉지 공정이 요구된다. 적절한 봉지 공정이 수반되지 않는 경우, 소자 수명이 급격하게 저하되고, 소자 내 흑점(dark spot)이 형성되어 제품의 결함으로 이어질 수 있다. 반대로 소자 제작 과정에서 적절한 봉지 공정을 적용할 수 있다면, 소자의 신뢰성을 확보할 수 있고 고품질 소자 생산이 가능해 질 수 있다.
- [3]
- [4] 통상적으로 이러한 봉지 과정으로서 크게 두 종류의 방식이 사용되고 있다. 첫째는 유리나 금속의 덮개 내에 흡습제(getter)를 부착한 후, 이를 낮은 투수성을 갖는 접착제를 이용하여 소자에 부착하는 덮개 방식이 그것이다. 다른 하나는 여러 종류의 막을 적층하여 이를 OLED 소자에 부착하거나, OLED 소자 위에 직접 막을 증착하는 박막 방식이 있다.
- [5] 이 중 박막 방식에서 사용되는 막은 우수한 산소 차단 및 수증기 차단 특성을 갖는 물질(SiO_x , SiN_x , SiO_xN_y 및 Al_xO_y)들이 주로 사용되고, 증착을 위하여 화학 기상 증착(CVD) 방법, 플라즈마 촉진 화학증착(PECVD) 방법 또는 원자층 증착(ALD) 방법을 이용한다.
- [6] 그러나 이러한 증착법을 통해 얻은 단독 무기층 봉지 층은 대기 중의 기체로부터 소자를 보호하는데 충분치 못하여 투습률(Water Vapor Transmittance Rate: WVTR) 및 투산소율(Oxygen Transmittance Rate: OTR)을 낮추는 데는 한계가 있다.
- [7] 따라서 무기막의 단일막으로 존치시키기 보다는, 적어도 5회 이상의 반복적 유-무기막이 적층된 방지막이 주로 제안되고 있다. 다만, 종래의 유-무기 복합막 제조 방법은 균일한 박막을 형성시키는데 한계가 있고, 계면간 접착력이 약해

여전히 문제점이 존재하였다.

- [8] 이에 본 발명자는 OLED 뿐만 아니라 플렉서블 디스플레이와 같은 미세 전자 소자를 포함하는 다양한 미세 유체 소자(microfluidic device)의 손상을 최소화 하는 동시에, 보다 효과적이고 저비용으로 대향하는 기판 및/또는 박막 간을 접착시킬 수 있는 공정을 개발하고자 예의 노력한 결과, 공정이 단순하면서도 접착력이 우수하며, 소자의 손상을 최소화 할 수 있는 접착 방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 개시제를 이용한 화학 기상 증착(initiated chemical vapor deposition)을 활용하여 대향하는 기판 및/또는 박막 간을 접착시키는 접착 박막 및 이를 이용한 접착 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서 본 발명은 유기 고분자 박막을 포함하는 봉지막 제조방법에 관한 것이다.
- [11] 본 발명의 다른 목적은 서로 다른 기판 및/또는 박막 간을 접착하는 데 있어서, 서로 대향하는 표면 상에 단량체 및 개시제를 제공하는 단계, 열을 주입하여 상기 단량체를 연쇄 중합 반응시켜 고분자를 형성하는 단계, 상기 서로 대향하는 각각의 표면 상에 상기 고분자가 증착되어 고분자 박막을 형성하는 단계, 상기 각각의 표면 상에 구비된 상기 고분자 박막 사이에 상기 고분자의 특정 작용기와 결합되는 결합물질을 제공하고, 상기 결합물질이 서로 대향하는 상기 표면 상에 위치한 다수의 상기 고분자와 결합하여 접착 박막을 형성하는 단계가 포함된 접착 방법을 제공하는 것이다.

발명의 효과

- [12] 본 발명에 의하여 제공되는 접착방법에 의하면, 유리, PDMS뿐만 아니라 다양한 기판을 사용하여 미세 유체 소자(microfluidic device)에 적용이 가능하다.
- [13] 또한 본 발명에 의하여 제공되는 접착방법에 의하면, OLED 뿐만 아니라 플렉서블 디스플레이와 같은 미세 전자 소자 등 다양한 미세 유체 소자(microfluidic device)를 새롭게 봉지(sealing)하는 것이 가능해져, 보다 효과적이고 저비용으로 대향하는 기판 및/또는 박막 간을 접착시킬 수 있으며, 내열성 및 내화화성을 가지는 미세유체소자를 개발할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 접착하려는 표면의 상부에 고분자 박막 증착 시 일어나는 개시제의 열분해 및 단량체의 활성화를 나타내는 개략도이다.
- [15] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따르는 접착 박막이 형성되는 과정을 개념적으로 나타내는 개략도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [16] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서 본 발명은 유기 고분자 박막을 포함하는 봉지막 제조방법에 관한 것이다.
- [17] 본 발명의 다른 목적은 서로 다른 기판 및/또는 박막 간을 접착하는 데 있어서, 서로 대향하는 표면 상에 단량체 및 개시제를 제공하는 단계, 열을 주입하여 상기 단량체를 연쇄 중합 반응시켜 고분자를 형성하는 단계, 상기 서로 대향하는 각각의 표면 상에 상기 고분자가 증착되어 고분자 박막을 형성하는 단계, 상기 각각의 표면 상에 구비된 상기 고분자 박막 사이에 상기 고분자의 특정 작용기와 결합되는 결합물질을 제공하고, 상기 결합물질이 서로 대향하는 상기 표면 상에 위치한 다수의 상기 고분자와 결합하여 접착 박막을 형성하는 단계가 포함된 접착 방법을 제공하는 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [18] 본 발명의 일실시예에 따른 접착 박막 및 이를 이용하는 접착 방법에서는 개시하는 서로 다른 기판 및/또는 박막 간을 접착하는 데 있어서, 서로 대향하는 제1표면 및 제2표면의 사이에 단량체 및 개시제를 제공하는 단계, 열을 주입하여 상기 개시제를 열분해하여 유리 라디칼(free radical)을 형성하는 단계, 상기 유리 라디칼을 이용하여 상기 단량체를 활성화시킴으로써 상기 단량체를 연쇄 중합 반응시켜 고분자를 형성하는 단계, 상기 서로 대향하는 상기 제1표면 및 제2표면 상에 상기 고분자가 증착되어 고분자 박막을 형성하는 단계, 및 상기 각각의 표면 상에 구비된 상기 고분자 박막 사이에 상기 고분자의 특정 작용기와 결합되는 결합물질을 제공하고, 상기 결합물질이 서로 대향하는 상기 표면 상에 위치한 다수의 상기 고분자와 결합하여 접착 박막을 형성하는 단계가 포함된 접착 방법을 제공하는 것이다.
- [19] 본 발명의 일실시예의 의해 형성되는 유기 고분자 박막의 각 층 두께는 1 μ m 이하이며, 이에 의해 형성되는 전체 유-무기 복합막의 두께는 10 μ m, 바람직하게는 2 μ m 이하로 형성될 수 있다.
- [20] 본 발명의 실시예들에서, '단량체(monomer)'란 유기 고분자 박막 형성을 위해 사용될 수 있는 단위체를 의미하고, 봉지막의 구성 성분으로서 외부 수분, 산소 투과를 차단할 수 있는 성질을 가진 유기물이면, 이에 제한되지 않는다. 단량체의 예로써 PMA(propargyl methacrylate), GMA(glycidyl methacrylate), PFM(pentafluorophenyl methacrylate), FMA(furfuryl methacrylate), HEMA(hydroxyethyl methacrylate), VP(vinyl pyrrolidone), DMAMS(dimethylaminomethyl styrene), CHMA(cyclohexyl methacrylate), PFA(perfluorodecyl acrylate), V₃D₃ (trivinyltrimethyl cyclotrisiloxane), AS(4-aminostyrene), NIPAAm(N-isopropylacrylamide), MA-alt-St(maleic anhydride-alt-styrene), MAA-co-EA(methacrylic acid-co-ethyl acrylate), EGDMA(ethyleneglycol dimethacrylate), DVB(divinylbenzene), DEGDVE(di(ethyleneglycol)di(vinyl ether 등이 있으나, 상기 예에 국한되는 것은

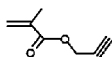
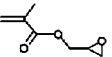
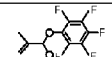
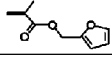
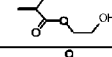
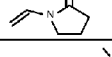
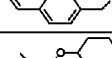
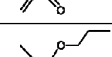
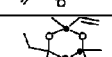
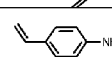
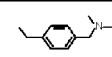
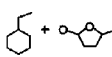
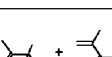
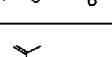
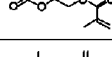
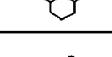
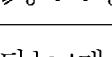
아니다.

[21] 상기 단량체들은 본 발명의 방법에서 고분자 박막을 형성할 수 있는 화합물들로, 당업자가 목적하는 바에 따라 화학적 반응 특성, 작용기의 특성 등을 적절하게 선택하여 유기 고분자 박막의 구성 물질로 사용할 수 있다(표 1 참조).

[22] 여기서, 하기 표1은 단량체 이름, 구조 및 기능/적용 상 특징을 나타낸 표이다.

[23] 표 1

[Table 1]

Name of Monomer	Chemical Structure	Function/Application
PMA (propargyl methacrylate)		Functionalizable with N ₃ -functionality
GMA (glycidyl methacrylate)		Functionalizable with amine functionality: e-boam patternable: UV-curable
PFM (pentafluorophenyl methacrylate)		Functionalizable with amine functionality
FMA (furfuryl methacrylate)		Diels-alder reaction with vinyl group
HEMA (hydroxyethyl methacrylate)		Biocompatible, water swellable hydrogel
VP (vinyl pyrrolidone)		Biocompatible / anti-fouling
DMAMS (dimethylaminomethyl styrene)		Anti-bacterial
CHMA (cyclohexyl methacrylate)		Dielectric
PFA (perfluorodecyl acrylate)		Low surface energy superhydrophobicity
V ₃ D ₃ (trivinyltrimethyl cyclotrisiloxane)		Low-k dielectric material
AS AS(4-aminostyrene)		Bio-functionalizable with epoxy/COOH
NIPAAm (N-isopropylacrylamide)		Temperature sensitive
MA-alt-St (maleic anhydride-alt-styrene)		Bio-functionalizable with amine PH-sensitive: water swellable
MAA-co-EA (methacrylic acid-co-ethyl acrylate)		PH-sensitive Bio-functionalizable with amine
EGDMA (ethyleneglycol dimethacrylate)		Crosslinker in iCVD Crosslinked polymer for nanotube fabrication
DVB (divinylbenzene)		Crosslinker in iCVD
DEGDVE (di(ethyleneglycol) di(vinyl ether))		Crosslinker in iCVD Anti-fouling

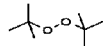
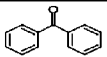
[24] 본 발명의 실시예들에서 사용되는 '개시제(initiator)'란 본 발명의 공정에서 단량체들이 고분자를 형성할 수 있도록 첫 반응의 활성화를 유도하는 물질이다. 개시제는 단량체가 열분해되는 온도보다 낮은 온도에서 열분해 되어 유리 라디칼(free radical)을 형성할 수 있는 물질이 바람직하다. 다음 표 2는 본 발명의

실시예들에서 사용될 수 있는 개시제들의 일례를 나타낸다.

[25] 여기서, 하기 표2는 개시제의 이름, 구조 및 기능/적용 상 특징을 나타낸 표이다.

[26] 표 2

[Table 2]

TBPO(t-butylperoxide)		Thermal initiator for iCVD
Benzophenone		Photo-initiator for iCVD

[27] 표 2를 참조하면, 개시제는 TBPO(t-butylperoxide) 또는 Benzophenone 등이 있으나, 상기 예에 의해 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 개시제의 종류가 제한되는 것은 아니다. 상기 단량체와 개시제는 당업자의 선택에서 따라 반응기 내 순차적으로 제공될 수 있고, 동시에 적용될 수도 있다.

[28] 본 발명의 고분자 박막을 제공하기 위한 열은 본 발명이 속하는 분야에 통상의 지식을 가진 자(이하 '당업자')가 기상 조건에서 제공할 수 있는 통상의 방법으로 제공되는 열이면 제한되지 않는다. 바람직하게 본 발명의 열 제공은 필라멘트를 통해 이루어 질 수 있다. 바람직하게 제공되는 열의 범위는 200°C 내지 300°C일 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 기화된 단량체 및 개시제가 존재하는 진공 챔버 환경에서 220°C로 가열된 텅스텐 필라멘트에 의해 열이 제공됨으로써 기판 상에 유기 고분자 박막을 형성시켰다.

[29] 본 공정에 의하면 기판 온도는 상온에서도 가능하며, 종이, 옷감 등 연약한 기판에서도 적용이 가능하며, 또한 여타 플렉서블 디스플레이 기판에서도 사용이 가능하다.

[30] 본 발명의 방법은 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition: CVD)을 변형 및 응용하여 본 발명자들이 다양한 박막간 또는 박막-기판간을 접착시키는 데 적용할 수 있도록 고안한 방법이다.

[31] 화학 기상 증착법은 목적하는 재료를 기판 상에 증착시키는 방법인 박막 증착(thin film deposition) 공정 중 하나로서, 박막 증착 공정은 크게 물리적 증착(physical vapor deposition, PVD)과 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD)로 구분된다.

[32] PVD 방법은 화학 반응을 수반하지 않는 증착 기술로서 주로 금속 박막 증착에 사용되며, 이에 는 진공 증착 방법(vacuum evaporation)과 스퍼터링 방법(sputtering) 등이 있다. 반면 CVD 방법은 화학 반응을 수반하는 증착 기술로, 반응을 유도하기 위해 용매가 필요하며 극한(harsh) 조건하에서 수행되어야 하므로 무기물의 증착에 이용되어 왔다.

[33] CVD 공정들은 모두 반응기 내에서 매우 복잡한 과정을 통해 진행되고, 반응기 내 유체 흐름, 물질 전달 등이 복합적으로 작용하여 증착되는 박막의 특성을 결정한다. 따라서 공급되는 물질의 화학적 반응 특성 및 반응기의 구조도 박막 형성에 중요한 변수로 작용할 수 있다.

- [34] 본 발명은 개시제를 이용한 CVD 공정(iCVD)을 사용하고, 적절한 단량체의 종류 및 조건을 결정함으로써, 접착시키고자 하는 기판 및/또는 박막의 각각의 표면에 결합물질과 결합되기에 적합한 특정 작용기를 지닌 고분자로 이루어진 유기 고분자 박막을 형성한다.
- [35] 일반적인 CVD 공정은 목적하는 화학반응을 유도하기 위하여 낮게는 500°C 높게는 1000°C를 상회하는 고온을 요구함에 반해, 본 발명의 방법을 이용하는 경우 유기물의 반응은 상온에서도 가능하므로 200°C 내지 300°C 정도의 저온 조건에서도 목적하는 고분자 박막을 용이하게 제조할 수 있는 방법이다.
- [36] 예컨대, 기판 상에 유기 EL 등이 형성되어 있는데, 고열의 공정을 통하여 봉지막을 증착하는 경우에는 이러한 기판에 손상이 가해질 수 있다. 본 발명의 일실시에에 따르는 접착 방법에 의하면 저온 조건에서 유기 EL 상에 고분자박막의 형성이 가능한 바, 기판의 온도가 10°C 내지 50°C 정도에 해당하여 유기 EL의 손상을 최소화할 수 있다.
- [37] 또한 본 발명에서 채택한 iCVD는 기상 증착 공정인 바, 용매, 특히 유기 용매를 사용하지 않고 기상 조건에서 단량체와 개시제로 목적하는 고분자 박막을 증착시킬 수 있어, 하부에 기판을 포함하는 경우라도 용매로 인한 기판의 손상 우려를 배제할 수 있다.
- [38] 본 발명의 일실시에에 따른 접착방법이 적용될 수 있는 기판의 예로써, 유연성 기판(flexible substrate), 유리 기판(glass substrate) 상에 사용될 수 있는데, 상기 유연성 기판으로는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌설포(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 박막트랜지스터(Organic Thin Film Transistors: oTFTs) 등이 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 그 밖의 다른 형태의 다양한 유기 전자 제품에도 적용 가능하다.
- [39] 이 밖에도, iCVD 공정은 완전한 건조 공정이므로, 본 발명의 일실시에에 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 가능한 등, 다양한 하이드로젤 물질의 표면에도 유용하게 사용될 수 있다.
- [40]
- [41] 도 1은 본 발명의 일실시에에 따른 접착하려는 표면의 상부에 고분자 박막 증착 시 일어나는 개시제의 열분해 및 단량체의 활성화를 나타내는 개략도이다.
- [42] I는 개시제(initiator), M은 단량체(monomer), R은 유리 라디칼(free radical)을

의미하며, P는 유리 라디칼과 단량체의 중합이 일어났음을 의미한다. 개시제의 열분해에 의해 유리 라디칼이 형성되면 유리 라디칼이 단량체를 활성화시켜 이후 주변 단량체들의 중합을 유도하게 되고, 이 반응이 계속되어 유기 고분자 박막을 형성하게 된다.

- [43] 본 발명의 일실시예에 따른 고분자 박막 제조 방법에서 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 수 있다.

[44]

- [45] 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.

[46]

- [47] 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°C의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서 150°C 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.

[48]

- [49] 본 발명의 '단량체'는 화학 기상 증착법에서 휘발성을 가지며, 개시제에 의해 활성화 될 수 있는 물질이다. 감압 및 승온 상태에서 기화될 수 있으며, 바람직하게 본 발명의 단량체는 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA)일 수 있다.

[50]

- [51] 바람직한 양태로서, 본 발명의 반응기 내 고온 필라멘트를 200°C 내지 300°C로 유지하면 기상 반응을 유도할 수 있는데, 상기 필라멘트의 온도는 TBPO 열분해에 있어서는 충분히 높은 온도이나, 다른 단량체를 포함한 대부분 유기물은 열분해 되지 않는 온도로서, 다양한 종류의 단량체들이 화학적 손상 없이 고분자 박막으로 전환될 수 있으며, 바람직하게는 본 발명의 일실시예에 따른 고분자 박막은 폴리글리시딜메카트릴레이트(poly glycidyl methacrylate, PGMA)이다.

[52]

[53] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따르는 접착 박막이 형성되는 과정을 개념적으로 나타내는 개략도이다.

[54]

본 발명의 일실시예에 따른 접착 박막 및 이를 이용하는 접착 방법에서는 개시하는 서로 다른 기관 및/또는 박막 간을 접착하는 데 있어서, 서로 대향하는 제1표면 및 제2표면의 사이에 단량체 및 개시제를 제공하는 단계, 열을 주입하여 상기 개시제를 열분해하여 유리 라디칼(free radical)을 형성하는 단계, 상기 유리 라디칼을 이용하여 상기 단량체를 활성화시킴으로써 상기 단량체를 연쇄 중합 반응시켜 고분자를 형성하는 단계, 상기 서로 대향하는 상기 제1표면 및 제2표면 상에 상기 고분자가 증착되어 고분자 박막을 형성하는 단계, 및 상기 각각의 표면 상에 구비된 상기 고분자 박막 사이에 상기 고분자의 특정 작용기와 결합되는 작용기를 2개 이상 지닌 결합물질을 제공하고, 상기 결합물질이 서로 대향하는 상기 표면 상에 위치한 다수의 상기 고분자와 결합하여 접착 박막을 형성하는 단계가 포함된 접착 방법을 제공하는 것이다.

[55]

[56] (a) 단계에서는 서로 다른 기관-기관 또는 기관-박막 등과 같이, 접착시키고자 하는 서로 대향하는 제1표면 및 제2표면에 iCVD 공정으로 고분자 박막을 형성한다. 본 발명의 일실시예에서 고분자 박막은 바람직하게 폴리글리시딜메카트릴레이트(poly glycidyl methacrylate, PGMA)(1)이다.

[57]

(b) 단계에서는 서로 대향하는 제1표면 및 제2표면 상에 형성된 고분자 박막 사이에 상기 고분자의 특정 작용기와 결합하는 작용기를 지닌 결합물질을 제공한다.

[58]

본 발명의 일실시예에서 바람직하게는 에폭시기를 작용기로 가지고 있는 폴리글리시딜메카트릴레이트(poly glycidyl methacrylate, PGMA)(1)이 고분자 박막에 해당하므로, 에폭시기와 결합하는 아민기(NH₂-)를 2개 이상 지닌 물질을 결합물질로 사용하며, 바람직하게는 에틸렌디아민(ethylenediamine, EDA)이 결합물질에 해당한다.

[59]

(c) 단계에서는 제1표면 및 제2표면상의 고분자와 결합물질간의 결합률을 높이고자 약 2시간 동안 제1표면 및 제2표면을 가열시킨다. 이와 같이 고분자와 결합물질의 결합을 촉진시키기 위해 가열하는 단계는 iCVD 공정을 통해 증착되는 고분자와 결합물질의 특성에 따라 요구될 수도 그러하지 않을 수도 있으며, 필요에 따라 가열이 아닌 압착 단계 등으로 이루어질 수 있다.

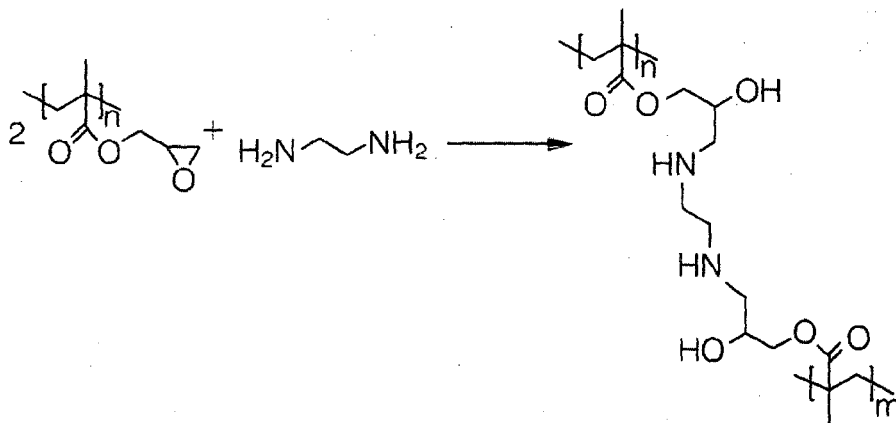
[60]

[61]

상술한 (a), (b) 및 (c) 단계에 의하며, 제1표면 및 제2표면 상에 형성된 고분자 박막 사이에 접착 박막이 형성되며, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 접착 박막의 형성을 위한 화학반응 및 접착박막의 화학식을 개략적으로 나타내면 이하와 같다.

[62]

화학식 1



- [63] 이상과 같이 본 발명은 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능함은 자명하다. 따라서, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

산업상 이용가능성

- [64] 본 발명의 일실시예에 따르면, 서로 대향하는 제1표면 및 제2표면의 사이에 단량체 및 개시제를 제공하는 단계, 열을 주입하여 상기 개시제를 열분해하여 유리 라디칼(free radical)을 형성하는 단계, 상기 유리 라디칼을 이용하여 상기 단량체를 활성화시킴으로써 상기 단량체를 연쇄 중합 반응시켜 고분자를 형성하는 단계, 상기 서로 대향하는 상기 제1표면 및 제2표면 상에 상기 고분자가 증착되어 고분자 박막을 형성하는 단계 및 상기 각각의 표면 상에 구비된 상기 고분자 박막 사이에 상기 고분자의 특정 작용기와 결합되는 작용기를 2개 이상 지닌 결합물질을 제공하고, 상기 결합물질이 서로 대향하는 상기 제1표면 및 제2표면 상에 위치한 다수의 상기 고분자와 결합하여 접착 박막을 형성하는 단계가 포함된 접착 방법이 제공된다.

[65]

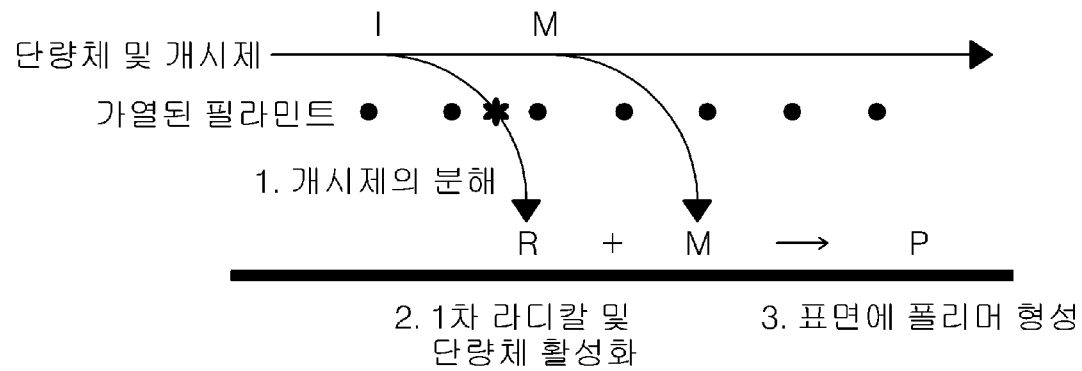
청구범위

- [청구항 1] 서로 대향하는 제1표면 및 제2표면의 사이에 단량체 및 개시제를 제공하는 단계;
열을 주입하여 상기 개시제를 열분해하여 유리 라디칼(free radical)을 형성하는 단계;
상기 유리 라디칼을 이용하여 상기 단량체를 활성화시킴으로써 상기 단량체를 연쇄 중합 반응시켜 고분자를 형성하는 단계;
상기 서로 대향하는 상기 제1표면 및 제2표면 상에 상기 고분자가 증착되어 고분자 박막을 형성하는 단계; 및
상기 각각의 표면 상에 구비된 상기 고분자 박막 사이에 상기 고분자의 특정 작용기와 결합되는 작용기를 2개 이상 지닌 결합물질을 제공하고, 상기 결합물질이 서로 대향하는 상기 제1표면 및 제2표면 상에 위치한 다수의 상기 고분자와 결합하여 접착 박막을 형성하는 단계가 포함된 접착 방법
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 개시제는 TBPO(tert-butyl peroxide)인 접착 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 단량체는 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate)인 접착 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 열은 200°C 내지 300°C이며, 상기 제1표면 및 제2표면의 온도는 접착 과정에서 10°C 내지 50°C인 접착 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 결합물질과 상기 고분자의 결합을 촉진하는 결합단계를 더 포함하는 접착 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 단량체 및 개시제를 제공하는 단계는 상기 단량체를 먼저 제공하거나, 상기 단량체 및 개시제를 동시에 제공하는 단계인 접착 방법.
- [청구항 7] 제1표면;
상기 제1표면에 대향하는 제2표면;
상기 제1표면의 하면에 위치한 고분자 박막 및 상기 제2표면의 상면에 위치한 고분자 박막 사이에 위치하며, 상기 제1표면과 상기 제2표면을 접착시키는 접착 박막에 있어서,
상기 접착 박막은 고분자 박막을 구성하는 고분자의 특정 작용기와 결합되는 작용기를 2개 이상 지닌 결합물질의 결합에 의하여 생성된 것을 특징으로 하는 접착 박막.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 고분자는 개시제가 열분해되어 생성된 유리 라디칼에 의하여 단량체가 활성화되어 생성된 것을 특징으로 하는 접착 박막.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서, 상기 단량체는 글리시딜

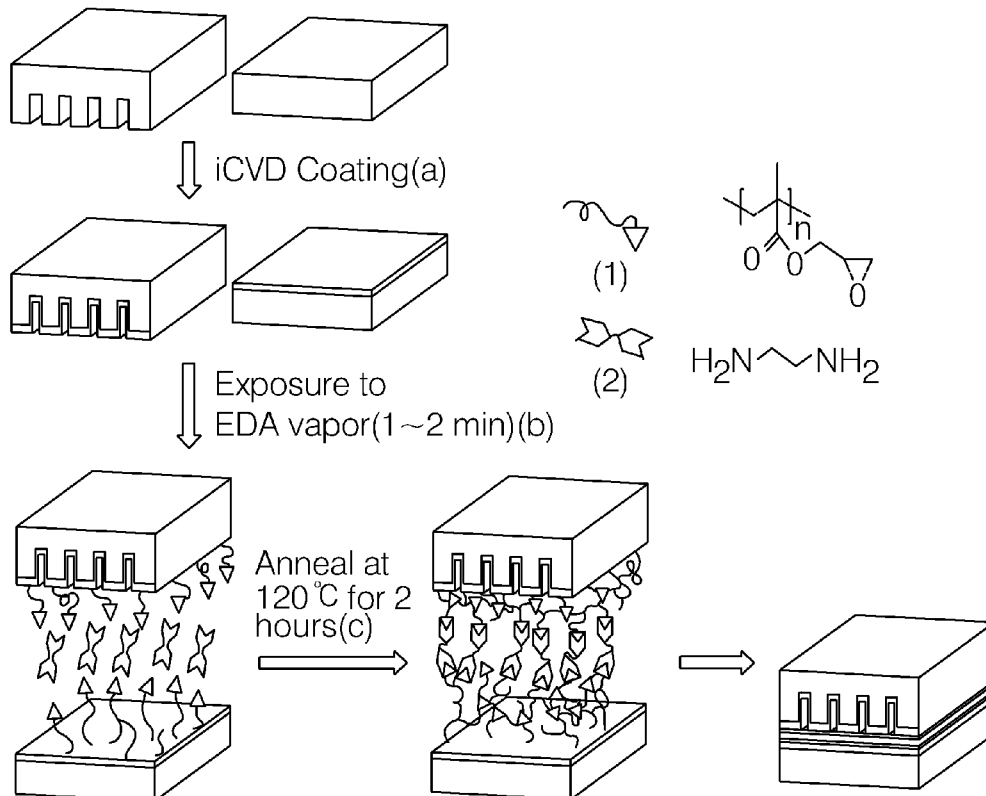
[청구항 10]

메타크릴레이트(glycidyl methacrylate)이고, 상기 개시제는 TBPO(tert-butyl peroxide)인 것을 특징으로 하는 접착 박막.
제8항에 있어서, 상기 열은 200°C 내지 300°C인 것을 특징으로 하는, 접착 박막.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/000391**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 51/56(2006.01)i, H05B 33/04(2006.01)i, C23C 16/44(2006.01)i, C03C 29/00(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)

H01L 51/56; C09J 5/04; C09K 3/10; C09J 4/02; C09J 7/02

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: monomer, initiator, radical, chain polymerization, polymer, functional group, adhesion, TBPO, glycidyl methacrylate, PGMA, iCVD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	IM, Sung Gap et al. "A conformal nano-adhesive via initiated chemical vapor deposition for microfluidic devices." Lab Chip. 2009, vol. 9, pages 411-416. See page 412; and figure 1.	1-10
A	KR 10-2012-0009731 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 February 2012 See abstract; paragraphs [0010]-[0015]; and figure 1.	1-10
A	BAKKER, R. et al. "Initiated chemical vapour deposition (iCVD) of thermally stable poly-glycidyl methacrylate." Surface & Coatings Technology. 25 September 2007, vol. 201, pages 9422-9425. See pages 9422, 9423; and figure 1.	1-10
A	KR 10-2012-0044221 A (LG CHEM. LTD.) 07 May 2012 See abstract; paragraph [0014]; and figure 1.	1-10
A	KR 10-2007-0073294 A (DOOSAN CORPORATION) 10 July 2007 See abstract; claims 1, 2; and figure 1.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 MAY 2013 (08.05.2013)

Date of mailing of the international search report

09 MAY 2013 (09.05.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/000391

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0009731 A	02.02.2012	KR 10-1176954 B1	30.08.2012
KR 10-2012-0044221 A	07.05.2012	CN 102408839 A	11.04.2012
		JP 2012-062471 A	29.03.2012
		KR 10-1072371 B1	11.10.2011
		KR 10-2012-0030925 A	29.03.2012
		KR 10-2012-0030939 A	29.03.2012
		KR 10-2012-0030975 A	29.03.2012
		KR 10-2012-0030976 A	29.03.2012
		KR 10-2012-0030977 A	29.03.2012
		KR 10-2012-0030978 A	29.03.2012
		KR 10-2012-0030979 A	29.03.2012
		KR 10-2012-0030981 A	29.03.2012
		KR 10-2012-0044222 A	07.05.2012
		KR 10-2012-0044223 A	07.05.2012
		KR 10-2012-0044234 A	07.05.2012
		KR 10-2012-0044235 A	07.05.2012
		KR 10-2012-0044236 A	07.05.2012
		KR 10-2012-0044237 A	07.05.2012
		KR 10-2012-0069534 A	28.06.2012
		WO 2012-039581 A2	29.03.2012
		WO 2012-039581 A3	14.06.2012
KR 10-2007-0073294 A	10.07.2007	KR 10-0808973 B1	04.03.2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 51/56(2006.01)i, H05B 33/04(2006.01)i, C23C 16/44(2006.01)i, C03C 29/00(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 51/56; C09J 5/04; C09K 3/10; C09J 4/02; C09J 7/02 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: 단량체, 개시제, 라디칼, 연쇄 중합, 고분자, 작용기, 접착, TBPO, 글리시딜 메타크릴레이트, PGMA, iCVD																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>SUNG GAP IM et al. "A conformal nano-adhesive via initiated chemical vapor deposition for microfluidic devices." Lab Chip. 2009, Vol. 9, Pages 411-416. 페이지 412; 및 도면 1 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2012-0009731 A (한국과학기술원) 2012.02.02 요약; 단락 [0010]-[0015]; 및 도면 1 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>R. BAKKER et al. "Initiated chemical vapour deposition (iCVD) of thermally stable poly-glycidyl methacrylate." Surface & Coatings Technology. 25 September 2007, Vol. 201, pages 9422-9425. 페이지 9422, 9423; 및 도면 1 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2012-0044221 A (주식회사 엘지화학) 2012.05.07 요약; 단락 [0014]; 및 도면 1 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2007-0073294 A (주식회사 두산) 2007.07.10 요약; 청구항 1, 2; 및 도면 1 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	SUNG GAP IM et al. "A conformal nano-adhesive via initiated chemical vapor deposition for microfluidic devices." Lab Chip. 2009, Vol. 9, Pages 411-416. 페이지 412; 및 도면 1 참조.	1-10	A	KR 10-2012-0009731 A (한국과학기술원) 2012.02.02 요약; 단락 [0010]-[0015]; 및 도면 1 참조.	1-10	A	R. BAKKER et al. "Initiated chemical vapour deposition (iCVD) of thermally stable poly-glycidyl methacrylate." Surface & Coatings Technology. 25 September 2007, Vol. 201, pages 9422-9425. 페이지 9422, 9423; 및 도면 1 참조.	1-10	A	KR 10-2012-0044221 A (주식회사 엘지화학) 2012.05.07 요약; 단락 [0014]; 및 도면 1 참조.	1-10	A	KR 10-2007-0073294 A (주식회사 두산) 2007.07.10 요약; 청구항 1, 2; 및 도면 1 참조.	1-10
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
A	SUNG GAP IM et al. "A conformal nano-adhesive via initiated chemical vapor deposition for microfluidic devices." Lab Chip. 2009, Vol. 9, Pages 411-416. 페이지 412; 및 도면 1 참조.	1-10																		
A	KR 10-2012-0009731 A (한국과학기술원) 2012.02.02 요약; 단락 [0010]-[0015]; 및 도면 1 참조.	1-10																		
A	R. BAKKER et al. "Initiated chemical vapour deposition (iCVD) of thermally stable poly-glycidyl methacrylate." Surface & Coatings Technology. 25 September 2007, Vol. 201, pages 9422-9425. 페이지 9422, 9423; 및 도면 1 참조.	1-10																		
A	KR 10-2012-0044221 A (주식회사 엘지화학) 2012.05.07 요약; 단락 [0014]; 및 도면 1 참조.	1-10																		
A	KR 10-2007-0073294 A (주식회사 두산) 2007.07.10 요약; 청구항 1, 2; 및 도면 1 참조.	1-10																		
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2013년 05월 08일 (08.05.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 05월 09일 (09.05.2013)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 이동윤 전화번호 82-42-481-8734 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0009731 A	2012.02.02	KR 10-1176954 B1	2012.08.30
KR 10-2012-0044221 A	2012.05.07	CN 102408839 A	2012.04.11
		JP 2012-062471 A	2012.03.29
		KR 10-1072371 B1	2011.10.11
		KR 10-2012-0030925 A	2012.03.29
		KR 10-2012-0030939 A	2012.03.29
		KR 10-2012-0030975 A	2012.03.29
		KR 10-2012-0030976 A	2012.03.29
		KR 10-2012-0030977 A	2012.03.29
		KR 10-2012-0030978 A	2012.03.29
		KR 10-2012-0030979 A	2012.03.29
		KR 10-2012-0030981 A	2012.03.29
		KR 10-2012-0044222 A	2012.05.07
		KR 10-2012-0044223 A	2012.05.07
		KR 10-2012-0044234 A	2012.05.07
		KR 10-2012-0044235 A	2012.05.07
		KR 10-2012-0044236 A	2012.05.07
		KR 10-2012-0044237 A	2012.05.07
		KR 10-2012-0069534 A	2012.06.28
		WO 2012-039581 A2	2012.03.29
		WO 2012-039581 A3	2012.06.14
KR 10-2007-0073294 A	2007.07.10	KR 10-0808973 B1	2008.03.04