

실란계 사슬 이동제를 사용한 아크릴 바인더의 제조

김진곤 · 신민재* · 신재섭†

충북대학교 화학과, *한국과학기술원 생명화공과

(2011년 11월 4일 접수, 2011년 12월 10일 수정, 2011년 12월 26일 채택)

Preparation of Acryl Binder with Silane Type Chain Transfer Agent

Jin Gon Kim, Min Jae Shin*, and Jae Sup Shin†

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

(Received November 4, 2011; Revised December 10, 2011; Accepted December 26, 2011)

초록: 디스플레이 전자 장치의 제작에 사용되는 대표적인 유기물첨가제는 아크릴 바인더이다. 이 아크릴 바인더는 라디칼 중합으로 제조되는데 본 연구에서는 glycidyl methacrylate(GMA), methyl methacrylate(MMA), methacrylic acid(MAA)를 이용하여 공중합을 시도하였다. 그리고 이 공중합체의 접착력 향상을 위해서 실란계 mercaptane 화합물을 사슬 이동제(CTA)로 사용하였다. 본 연구에서 사용된 CTA는 (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane(MPTMS)이며, 제조된 공중합체들의 분자량, 코팅의 두께, 투과도, 접착력 등의 물성 등을 살펴보았다. 사용된 MPTMS 함량에 따라 분자량이 조절되었고, MPTMS의 함량이 증가할수록 접착력이 향상되었다.

Abstract: Acryl binder is a representative organic additive for the manufacture of the display electronic equipment. Acryl binder is usually synthesized by radical copolymerization. Glycidyl methacrylate (GMA), methyl methacrylate (MMA), and methacrylic acid (MAA) were used in this copolymerization of acryl binder. In this study the silane type mercaptane compound was used as a chain transfer agent (CTA) to enhance the adhesion property of the acrylic binder. The CTA used in this experiment was (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS). Molecular weight of the copolymer, thickness of the coating, transmittance, and adhesion property were measured. The molecular weight was controlled and the adhesion property was improved by using this silane type chain transfer agent.

Keywords: acryl binder, chain transfer agent, adhesion, (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane.

서 론

최근의 전자 제품들은 점점 그 두께가 얇아지며 화면의 화질은 선명해지고 있다. 이러한 특성을 갖는 전자 제품들 중에서도 그 발전이 가장 두드러진 기기들은 TV, 디지털 카메라, 핸드폰 등인데, 이 전자 제품의 두께와 성능에 가장 큰 영향을 주는 것이 디스플레이 장치이다.

그 중에서도 현재 가장 많이 사용되고 있는 것들은 액정표시장치(LCD), 박막 트랜지스터 액정 표시장치(TFT-LCD), 유기 발광다이오드(OLED) 등의 디스플레이 장치들이다. 이러한 디스플레이 장치들은 많은 공정 과정을 거쳐서 만들어지며 여러 부품과 재료들이 사용된다. 그 재료로서 아크릴 바인더가 사용되고 있으며, 아크릴 바인더는 Figure 1의 TFT-LCD 구조를 형성하는 유기절연막, 컬러

스페이서, 오버코트 등의 공정 단계에서 사용된다.

일반적으로 아크릴 바인더는 라디칼 중합 방법을 이용하여 제조되고 있으며 단량체, 라디칼 개시제, 분자량 조절제 등이 중합반응에 사용된다. 그리고 아크릴 바인더의 합성에는 전자재료에서 요구되는 투과도, 내화학적, 열적 특성, 접착성능 등의 특성에 따라 여러 종류의 단량체들이 사용되고 있다. 이러한 특성들 중에서 전자재료 조성물간의 내화학적과 반응성 등을 향상시키기 위하여 glycidyl methacrylate(GMA)가 사용되며 그 외의 다른 물성을 추가하기 위하여 methyl methacrylate(MMA), chloroethyl methacrylate(CMA), butyl acrylate(BA), methacrylic acid(MAA)와 같은 다양한 단량체들이 공중합을 할 때 같이 사용되고 있다. GMA를 이용하여 공중합체를 만든 후, 그 고분자를 핵자기공명(NMR) 분광법으로 분석하고,¹ 감광성 고분자를 만들기 위해 사용하거나,^{2,4} 또는 GMA와 다른 단량체들을 공중합체로 만들어 물성들을 테스트한 연구들,⁵⁻¹⁵ 그리고 실란계 단량체와 GMA나 MMA와 같은 아크릴 단량체와 공중합을¹⁶⁻²⁰ 하는 등 매우 다양한 연구들이 진행

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jsshin@chungbuk.ac.kr

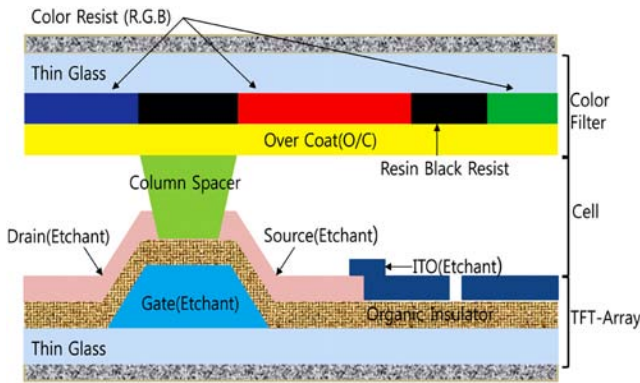


Figure 1. The structure of TFT- LCD.

되어 왔다.

이러한 공중합에 일반적으로 널리 사용되는 라디칼 개시제는²¹ 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)이고, 사슬 이동제 chain transfer agent (CTA)는^{22,23} 다양한 종류들이 사용되고 있으며, 그 중에서 mercaptane류가 가장 효과가 좋다고 알려져 있다. 자유 라디칼 중합에서 thiol계의 사용에 대한 연구는 1940년대에 활발히 진행되었으며 1970년대에는 광중합반응에서 thiol계를 응용한 연구가²⁴ 이루어졌다. 일반적인 라디칼 중합에서 분자량 조절제로 CTA를 사용할 때 1-dodecanethiol이 가장 많이 사용되고 있다. 여러 가지 다양한 thiol이 많이 사용되고 있지만 thiol의 탄소의 길이가 짧아질수록 시약에서 발생하는 냄새가 강하기 때문에 잘 쓰이지 않으며 전자재료의 첨가제로 사용되는 아크릴계 바인더의 경우에도 제조된 제품의 무결점을 원하기 때문에 강한 자극성 냄새가 나는 짧은 탄소수를 가진 thiol계열은 사용되고 있지 않다.

LCD, TFT-LCD, OLED같은 디스플레이 장치는 유리판 위에 올라가는 전극라인이나 색을 나타내는 부분, 유기절연막 등 각각의 재료들을 조합해서 만들어진다. 이러한 디스플레이 장치를 완성하는 여러 공정에서 이들 부분들의 접착은 특히 민감하게 작용하는 중요한 물성이다. 이들의 공정 중에는 순차적으로 높아지는 온도에 의해 열경화가 이루어지는 구간이 있는데, 재료들이 고온에서 오랜 시간을 견뎌야하고, 다시 냉각시키는 과정에서도 접착력이 유지되어야 한다.

분자량 조절제인 thiol계 CTA의 경우에는 물성에 영향을 줄 수 있는 단량체와는 다르게 분자량의 크기를 조절하거나 중합도를 조절하는 역할로 사용하기 때문에 물성에 대한 영향이 비교적 적다고 할 수 있다. 실란계열의 CTA를 분자량 조절제로 사용하여 물성에 대해 연구²⁵⁻²⁹ 한 결과들이 있으며, 실란계열의 화합물을 공중합체로 만든 후 실리콘 판이나 유리판의 표면에 OH 기와 반응한 실란의 물성을 알아본 연구와^{30,31} 에폭시 수지 조성물에 실란 커플링제를 사용한 후 접착력의 변화를 연구한 결과들이³² 있다.

그래서 본 연구에서는 GMA, MMA, MAA를 이용하여

공중합을 하였고, thiol계 CTA 중에서도 실란계가 치환되어 있는 (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane(MPTMS)을 함께 사용하여 공중합 반응을 시도하여 보았다. 그리고 MPTMS가 아크릴 바인더로 쓰이는 이 공중합체의 물성에 어떠한 영향을 주는지를 살펴보았다.

실 험

시약 및 기기. 본 연구에서 사용된 GMA, MMA, MAA, 1-dodecanthiol(DDT), MPTMS는 Aldrich제품을 사용하였다. AIBN은 순도 99%인 Otsuka Chemical 제품을 사용하였으며 메탄올에서 두 번 재결정하여 사용하였다. 용매로 사용된 diethylene glycol methyl ethyl ether(MEDG)는 순도 99%의 Vision Tech. 제품이다. 사용된 단량체 GMA, MMA, MAA와 분자량 조절제인 MPTMS의 구조는 Figure 2에 나타내었다.

공중합체의 분자량을 측정하기 위해서 gel permeation chromatography(GPC; Waters, Alliance 2690/2410/996)를 사용하였으며, 용리액으로는 tetrahydrofuran(THF)를 사용하였다. Soft bake와 hard bake에서 각각의 유리판 위에 코팅된 공중합체의 두께를 측정하기 위해 Dektak profilometer (Veeco, D6M-Base)를 사용하였고, 투과도 측정은 UV-Vis spectrophotometer(Scinco, Neosys-2000)을 사용하였다.

Hard bake 과정 뒤에 유리판 위에 코팅된 공중합체의 접착력 테스트는 cross hatch cutter로 사용한 후에 Nano Indentor(Helmut Fischer, HM-2000XYp)로 관찰하였다.

Hard bake 과정과 고형분 함량을 측정하기 위하여 drying oven(Labtech, LDO-15M)을 사용하였으며, aluminum weighting dish(Ø108 × 8 mm)와 sea sand를 이용하여 240 °C oven에서 1시간 후에 남아있는 고형분을 확인하였다. 유리판 위에 코팅된 공중합체의 접착력 테스트는 11줄의 칼날을 가진, cross hatch cutter(Yoshimitsu, YCC230-1)와 Scotch tape(3M, #600)를 사용하였다.

아크릴 바인더의 중합. 250 mL 3구 플라스크에 용매로 MEDG를 65 mL를 넣고 GMA 14.50 g, MMA 15.75 g, MAA

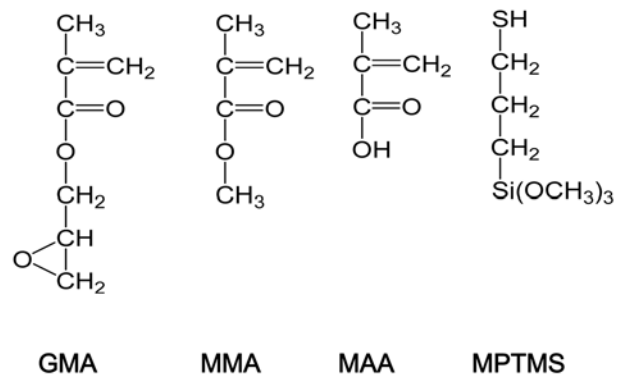


Figure 2. The structures of monomers and chain transfer agent.

5.25 g를 넣는다. 분자량 조절제를 Table 1과 같이 1.00 wt% (1.00 g/65.0 mL 용매)의 DDT와 0.35~1.75 wt%(0.35~1.75 g/65.0 mL 용매)의 MPTMS를 넣는다. 단량체와 분자량 조절제가 잘 섞이도록 5분간 교반해준다. 마지막으로 개시제인 AIBN 0.35 wt%(0.35 g/65.0 mL 용매)를 투여한 후 온도를 장착하고, rubber stopper로 막은 후 분위기를 질소 상으로 만들어 주었다. 첨가된 AIBN이 다 녹을 때까지 충분히 상온에서 교반해준 후에 온도를 서서히 승온시켜 중합 온도 70 °C에 도달하면 온도를 유지시키고 10시간을 중합한 후 냉각시켜 실온에서 10분간 교반 후 반응을 종료하였다.

코팅막의 형성. 제조된 아크릴 바인더를 spin coater (Yiengineering, YS-100D)에서 가로 5.0 cm, 세로 5.0 cm의 크기와 0.50 mm 두께를 가지는 유리판 위에 Table 2와 같이 RPM별로 코팅시킨다. 코팅이 완료된 후 soft bake 공정으로 hot plate의 온도 120 °C로 하여 2분간 경화시킨다. Soft bake 과정이 끝난 후에 drying oven(Labtech, LDO-150M)에서 hard bake 공정으로 200 °C에서 1시간 동안 어닐링시켜 준다.

접착력 시험. 접착력 시험에 사용한 유리판의 규격은 가로 5.0 cm, 세로 5.0 cm, 두께 0.50 mm이다. 이 유리판

위에 제조된 아크릴 바인더를 코팅하고 hard bake 공정을 마친 후에 접착력 테스트를 하였다. 유리판 위의 코팅된 면에 칼날이 11개이고 각각의 간격이 1.0 mm인 칼날로 가로와 세로로 줄을 한 번씩 그어 100개의 정사각형의 눈금을 만들었다. 이 위에 ASTM D-3359 방법에 따라 3 M Scotch tape를 사용하여 붙이고 테이프 끝을 180도 방향으로 잡아 당겨 박리된 면을 테스트하고, Nano Indentor에 장착된 charge-coupled device camera(CCD)로 접착력 측정을 하였다.

결과 및 토론

공중합체 분석. 아크릴 바인더로 제조된 공중합체 1은 CTA로 DDT를 사용하여 합성한 것이며, 공중합체 2, 3, 4는 Table 1과 같이 각각의 MPTMS의 함량을 달리 하여 중합한 것이다. MPTMS의 함량이 증가할수록 중합된 공중합체는 분자량이 작아지는 현상을 보였으며 이들의 GPC 그래프를 Figure 3에 나타내었다. GPC 그래프의 가로축 40분 근처에 위치한 피크는 용매에 의한 것이며, 왼쪽 편으로 25분과 35분 사이에 위치한 피크는 제조된 고분자에 의해 나타난 것이다. MPTMS를 0.35 wt%로 가장 적게 사용한 공중합체 2의 경우의 피크를 살펴보면 분자량이 큰 앞부분이 다른 예에 비해서 조금 더 많은 것을 알 수 있다.

따라서 공중합체 2의 평균분자량은 19000으로 MPTMS를 1.75 wt% 사용한 공중합체 4보다 2.6배 정도 큰 값을 나타내었다.

코팅 두께. 제조된 공중합체 1, 3의 분자량과 중합도가 Table 1의 결과에서 보여지듯이 유사하기 때문에 MPTMS의 접착력 특성을 비교 평가할 수 있다고 판단하였다. 오차를 줄이기 위해 중합에 사용되었던 MEDG를 첨가해 공중합체 1, 3의 고형분의 함량을 34.5%로 맞추고 두께를 측정하였으며 접착력 테스트를 하기 위해 유사한 두께를 찾으려고 하였다. 실험한 결과는 Table 2에서 보여지는 바와 같이

Table 1. Effect of the Chain Transfer Agent on the Copolymerization

Copolymer	AIBN (wt%)	DDT (wt%)	MPTMS (wt%)	SC ^a (%)	MW ^b	PDI ^c
1	0.35	1.00	-	35.5	11800	2.26
2	0.35	-	0.35	36.1	19000	2.61
3	0.35	-	1.00	35.0	12300	2.24
4	0.35	-	1.75	32.2	7300	1.76

^aSC: Solid content. ^bMW: Molecular weight by GPC. ^cPDI: Polydispersity index(M_w/M_n).

Table 2. Effect of the Curing Condition and the Rate of Spin Coating on the Thickness of the Films for Copolymer 1 and 3

No	RPM	Thickness(μm)			
		after 2 min at 120 °C [SB ^a]		after 1 hr at 200 °C [HB ^b]	
		Copolymer 1	Copolymer 3	Copolymer 1	Copolymer 3
1	1000	5.29	5.42	2.58	2.61
2	1100	5.01	5.25	2.49	2.53
3	1200	4.80	4.89	2.41	2.50
4	1300	4.60	4.65	2.20	2.29
5	1400	4.28	4.40	2.16	2.26

^aSB: Soft bake. ^bHB: Hard bake.

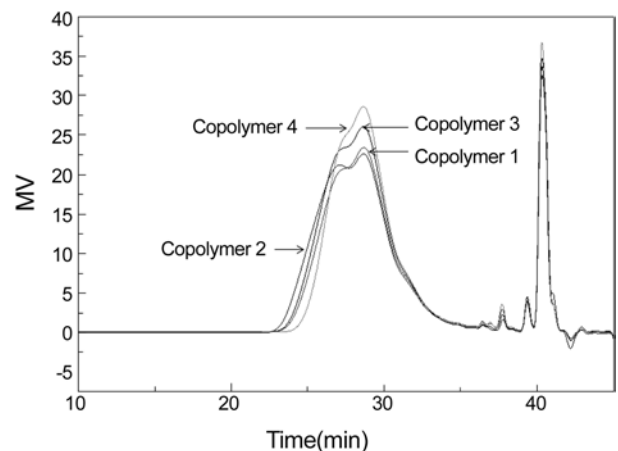


Figure 3. GPC graphs of the copolymers 1, 2, 3, and 4.

hard bake의 고온조건에서 annealing한 후에는 공중합체 1, 3은 각각 1100, 1200 rpm에서 약 2.5 μm 의 유사한 두께를 가지는 것으로 나타났다. Figure 4와 Figure 5의 그래프 기울기와 두께를 보면 soft bake 후에 rpm이 증가할수록 두께가 얇아지는 것을 알 수 있으며, hard bake 후에는 코팅된 공중합체의 두께가 더욱 더 얇아지는 것이 확인되었다. 이것은 공중합체로 형성된 아크릴 바인더가 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 고온에서 가열될 때 고분자를 형성하는 중합에 참여하지 못하고 남아 있던 미반응 단량체들과 용매가 휘발되어 사라지면서 두께가 감소된 것으로 판단된다.

코팅의 투과도 측정. 제조된 아크릴 바인더 중 물성이 유사한 공중합체 1과 3을 비교하였다. 두께가 2.5 μm 일 때 투과도의 경우 파장에 따라 차이가 나는 것이 확인되었다. Figure 6의 투과도 그래프를 보면 300 nm 파장에서부터 450 nm까지 갈수록 투과도가 증가하는 것으로 나타났다. 400 nm에서는 MPTMS를 사용한 공중합체 3의 경우 투과도가 96%이고, 공중합체 1은 99%로 나왔으며 300 nm에서는 공중합체 3은 73.5%, 그리고 공중합체 1은 85.7%가

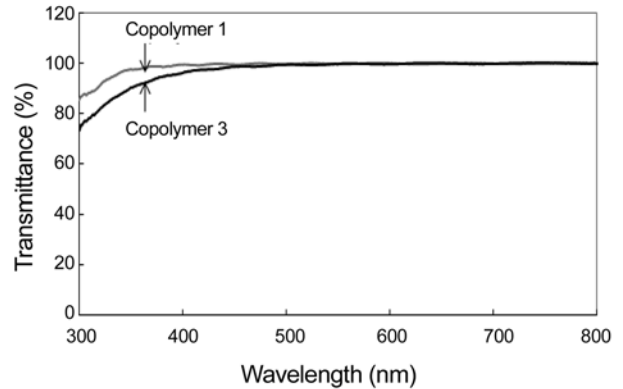


Figure 6. Transmittance of the films from copolymers 1 and 3.

나왔다. Hard bake의 annealing 과정이 끝난 후 유리에 코팅된 면을 살펴보면 MPTMS를 사용한 공중합체 3의 경우 코팅된 면의 색이 연한 노란색을 띠고 있는데 이 색 변화의 영향으로 인해 투과도가 공중합체 1보다 낮게 나온 것으로 판단된다. 아크릴 계열의 중합에서 2-phenoxy ethyl acrylate와 같은 페닐기를 갖고 있는 단량체를 실란계 화합물과 함께 사용할 경우에 노란색이 나타날 수 있다는 보고가³³ 있다. 이러한 색 변화는 pH를 조절하여 개선시킨 연구보고가³⁴ 있는데 pH를 조절하여 색 변화를 상당히 감소시킬 수 있었다. 투과도는 아크릴 바인더를 TFT-LCD, LCD, OLED 등에서 전자재료로 사용하였을 때 전자제품의 공정 과정에 영향을 줄 수 있다. 일반적으로 유기층을 형성하기 위하여 사용되는 노광 공정의 파장은 세 가지인데 365 nm (I), 405 nm (H), 436 nm (G)이며 광 개시제를 이용하여 UV 경화를 시킬 때 파장대별 투과도가 좋지 않을 경우 광개시제에 의한 가교결합이 충분히 이루어질 수 없기 때문이다. 하지만 노광공정에서 사용되는 파장은 선택적이고 일반적인 투과도의 기준이 400 nm에서 95% 이상을 요구하기 때문에 copolymer 1과 3은 충분한 투과성을 가지고 있다고 할 수 있다.

접착력 시험. Hard bake 후에 공중합체가 코팅된 유리판을 cross hatch cutter로 그었을 때 Figure 7과 같이 1.0 mm

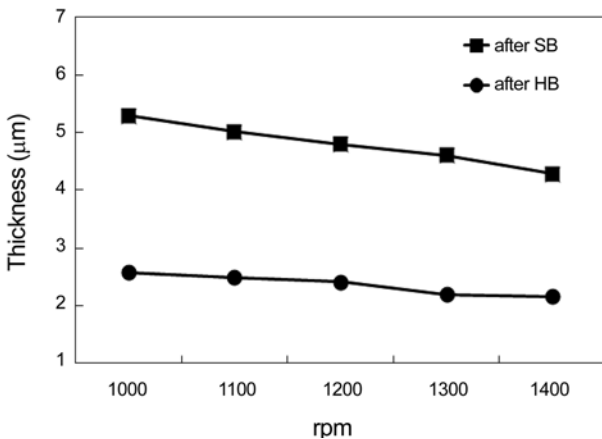


Figure 4. Thickness of the film from copolymer 1.

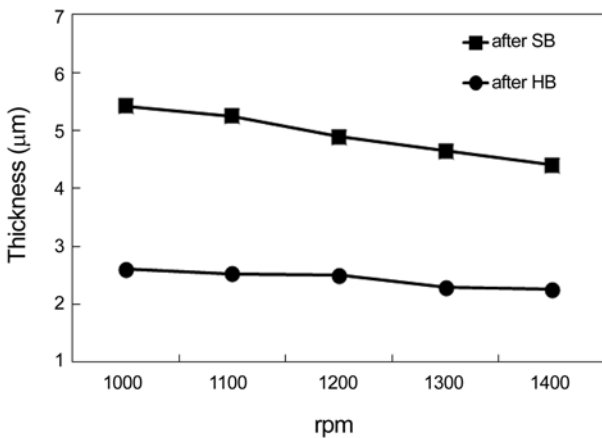


Figure 5. Thickness of the film from copolymer 3.

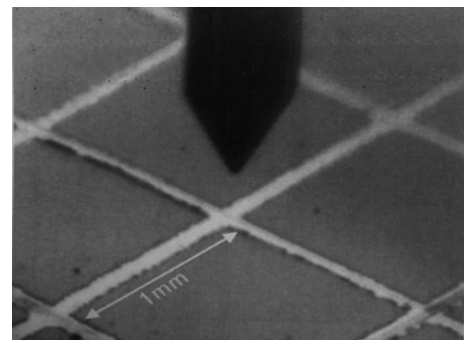


Figure 7. CCD image during the cross hatch cut test.

간격의 눈금이 만들어진다.

칼날(11줄)로 가로, 세로로 100개의 눈금을 만들어 칼날로 cutting 후 접착테이프를 붙여 떼었을 경우 떨어지는 정도를 Table 3과 같이 ASTM 등급으로 표기하였으며 CCD 카메라를 사용하여 접착력을 확인하였다.

먼저 유사한 물성으로 비교평가가 가능하다고 판단했던 공중합체 1과 3의 코팅 두께가 2.5 μm인 것에 대해서 접착력 테스트를 실시하였다. 공중합체 1과 3으로 코팅한 것을 각각 2장씩 사용하여 관찰하였을 때 Figure 8의 이미지 사진과 같은 접착력의 결과가 나왔다. DDT를 사용한 공중합체 1의 경우 cross hatch cut test 후에 코팅되었던 부분들의 접착성이 좋지 않아 Figure 8의 (a)와 (b)같이 많은 부분들이 떨어져 나간 것을 확인할 수 있었다.

그러나 실란계 CTA인 MPTMS를 사용한 경우, Figure 8의 (c)와 (d)에서 보여지듯이 공중합체 1보다 코팅막이 덜 떨어져 나갔으며, Table 3의 접착력 결과에서도 측정에 사용된 100개의 눈금 중에 코팅특성이 유지된 것이 거의 없어 0B 등급인 공중합체 1과는 달리 접착력 시험 후에도 많은

부분들이 남아 있어 3B 등급인 것을 확인할 수 있었다. 그리고 MPTMS의 함량이 증가함에 따른 접착력의 물성 변화를 알아보기 위하여 Tables 4, 5와 같이 실험을 진행하였다. 또한 동일한 두께에서 테스트하기 위하여 코팅 속도별로 나누어 실험하였으며, 그 결과 두께가 2.5 μm 근처에 해당하는 값을 각각 1600, 800 rpm에서 얻을 수 있었다. MPTMS의 함량이 다른 공중합체 2와 4는 Table 1을 보면 분자량과 중합도 등의 물성이 다른 것으로 확인되지만 실란 타입의 MPTMS의 함량 변화에 따른 접착력의 특성만을 비교하기 위해 hard bake 후 두께를 일치시켜 접착력 시험을 실시하였다. MPTMS의 적용 함량이 0.35 wt%인 공중합체 2를 CCD camera images로 확인한 결과, Figure 9의 (a)와 (b) 같은 현상을 보였다. 유리판 위에 코팅된 필름의 접착성이 좋지 않아 뜯김 현상과 코팅막의 훼손이 심하여 Figure 8의 이미지 (a)와 (b)에서 보여지는 공중합체 1의 접착성과 유사하게 나온 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Figure 8의 (c)와 (d)의 이미지에 보여지는 공중합체 3의 접착성보다 MPTMS의 함량이 더 증가된 공중합체 4의 경우 CCD camera image로 확인하여도 눈금사이의 뜯김 현상이 없고 코팅막의 훼손이 거의 없었다. Table 3과 같이 접착력 시험에서도 공중합체 4가 4B 등급으로 접착력의 특성이 많이

Table 3. ASTM-based Adhesion Grades of the Samples

Copolymer	Percent area removed	Adhesion grade(ASTM ^a)
1	95/100	0B
2	77/100	0B
3	14/100	3B
4	4/100	4B

ASTM^a: 4B (less than 5%), 3B (5~15%), 2B (15~35%), 1B (35~65%), 0B (worse than 1B).

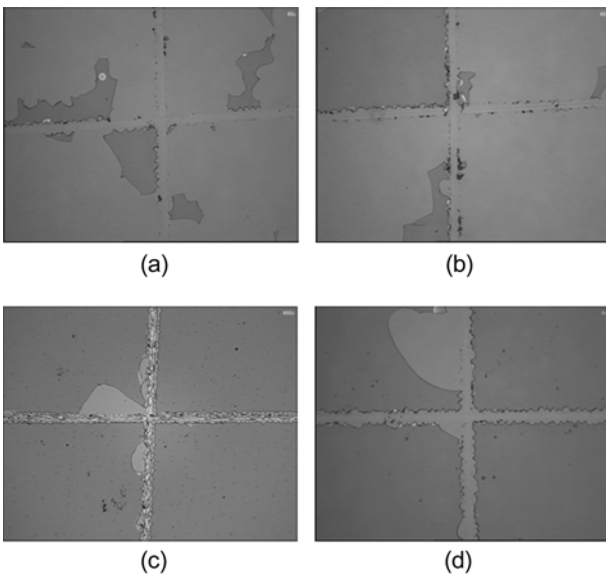


Figure 8. CCD camera images after adhesion test. (a), (b) copolymer 1; (c), (d) copolymer 3.

Table 4. Effect of the Curing Conditions and the Rate of Spin Coating on the Thickness of the Films for Copolymer 2

No	rpm	Thickness(μm)	
		after 2 min at 120 °C [SB ^a] after 1 hr at 240 °C [HB ^b]	
		Copolymer 2	Copolymer 2
1	1300	5.21	2.64
2	1400	4.99	2.61
3	1500	4.61	2.55
4	1600	4.45	2.51
5	1700	4.21	2.49

^aSB: Soft bake. ^bHB: Hard bake.

Table 5. Effect of the Curing Conditions and the Rate of Spin Coating on the Thickness of the Films for Copolymer 4

No	rpm	Thickness(μm)	
		after 2 min at 120 °C [SH ^a] vafter 1 hr at 240 °C [HB ^b]	
		Copolymer 4	Copolymer 4
1	600	5.72	2.54
2	700	5.49	2.52
3	800	5.09	2.50
4	900	4.80	2.47
5	1000	4.50	2.47

^aSB: Soft bake. ^bHB: Hard bake.

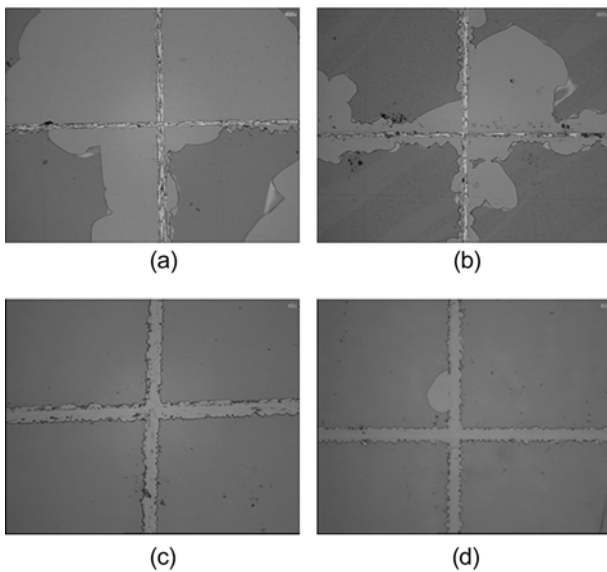


Figure 9. CCD camera images of adhesion test. (a), (b) copolymer 2; (c), (d) copolymer 4.

개선된 것을 확인하였다.

Figures 8과 9의 이미지 사진과 Table 3의 결과로부터 접착력의 특성을 확인하였을 때 동일한 thiol계열의 CTA 이지만 실란계 MPTMS를 사용한 것이 접착력의 특성이 더 우수하였다. 그리고 MPTMS의 함량이 증가할수록 접착력의 특성이 더 개선됨을 확인할 수 있었다.

결 론

아크릴 바인더를 제조하기 위해서 GMA, MMA, MAA를 이용하여 공중합 반응을 하였으며 실란계가 붙은 CTA로 MPTMS를 이용하여 분자량을 조절하였다. 그리고 MPTMS를 사용하여 코팅막을 형성하였을 때 MPTMS를 사용하지 않은 것보다 투과도가 3%정도 낮아졌다. 라디칼 중합에서 공중합체를 형성할 때 실란계의 사슬 이동제인 MPTMS를 사용함으로써 접착력의 특성이 개선되며 적용 함량이 증가할수록 코팅막의 접착성이 더 우수하였다.

참 고 문 헌

1. A. S. Brar and A. Yadav, *J. Mol. Struct.*, **602-603**, 29 (2002).
2. T. Nishikubo, E. Takerhara, S. Saita, and T. Matsumura, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **25**, 3049 (1987).
3. K. Subramanian and A. V. R. Reddy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3264 (2002).
4. J. W. Lee, J. Y. Kim, and T. H. Kim, *J. Korean Soc. Imaging Sci. Tech.*, **6**, 39 (2000).
5. H. C. Pyun, W. B. Park, and K. S. Choi, *Polymer(Korea)*, **2**, 269 (1979).
6. H. C. Pyun and W. B. Park, *Polymer(Korea)*, **6**, 235 (1982).
7. W. B. Park, *Polymer(Korea)*, **7**, 254 (1983).
8. Y. Mizutani, K. Kusukoto, and Y. Kagiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 271 (1981).
9. G. L. Jialanella and I. Piirma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1577 (1991).
10. P. G. Vijayaraghavan and B. S. R. Reddy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 935 (1996).
11. S. Thamizharasi, P. Gnanasundaram, and B. S. R. Reddy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1285 (1997).
12. D. Becker, E. Hage, and L. A. Pessan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3248 (2007).
13. J. L. de la Fuente, P. F. Caamero, and M. Fernandez-Garca, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1807 (2006).
14. A. Arun and B. S. R. Reddy, *J. Polym. Res.*, **11**, 195 (2004).
15. K. D. Safa and M. H. Nasirtabrizi, *Polym. Bull.*, **57**, 293 (2006).
16. H. G. Woo, L. Y. Hong, S. Y. Kim, and S. H. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **16**, 774 (1995).
17. B. Mouanda, *Polymer*, **38**, 5301 (1997).
18. Y. Wu, C. Wu, M. Gong, and T. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3580 (2006).
19. S. H. Han, K. K. Park, and S. H. Lee, *Macromol. Res.*, **17**, 51 (2009).
20. K. H. Wong, M. H. Stenzel, S. Duvall, and F. Ladouceur, *Chem. Mater.*, **22**, 1878 (2010).
21. J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 4th ed., Wiley, New York, p II2-69 (1999).
22. I. S. Chung, *Elastomer*, **40**, 53 (2005).
23. T. Furuncuolu, I. Uur, I. Deirmenci, and V. Aviyente, *Macromolecules*, **43**, 1823 (1997).
24. C. E. Hoyle, T. Y. Lee, and T. Roper, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5301 (2004).
25. J. Zhao, M. Chen, Y. O. An, J. X. Lin, and F. Y. Yan, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 2295 (2008).
26. Z. Karimi and A. R. Mahjoub, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 4473 (2010).
27. K. Ishizu, Y. Tokuno, S. Uchida, M. Ozawa, and D. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 2434 (2009).
28. Y. Tian, W. Lu, L. B. Shen, L. M. Jiang, Y. Che, and Z. Q. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 997 (2010).
29. J. J. Chen, K. N. Struk, and A. B. Brennan, *Langmuir*, **27**, 13754 (2011).
30. J. M. Antonucci, S. H. Dickens, B. O. Fowler, H. K. X. Hockin, and W. G. McDonough, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **110**, 541 (2005).
31. F. Zhou, W. Liu, T. Xu, S. Liu, M. Chen, and J. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1695 (2004).
32. S. Nakamura, E. Pavlovic, and E. J. Kramer, *J. Adhes.*, **83**, 351 (2007).
33. J. Monni, L. Alvila, J. Rainio, and T. T. Pakkanen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1933 (2007).
34. S. Kim, Master Thesis, Seoul National University (2010).