

전자제품 적용 감압성 점착제(PSA)의 고장분석

김소연* · 인태경* · 김진우* · 김명수**

대우일렉트로닉스 품질신뢰성연구소* · 수원대학교 산업정보공학과**

Failure Analysis of PSA applied electronics in home appliances

So-yeon Kim* · Tae-kyung In* · Jin-woo Kim* · Myung-su Kim**

Daewoo Electronics Quality Reliability Laboratory* ·
Suwon University Industrial Information Engineering department**

Abstract

PSA (Pressure Sensitive Adhesive) is used for various purposes in electronic appliances such as double-sided tape for fitting parts, product's name plate, and surface protecting film, and so forth. In several kinds of PSAs, this paper dealt with the failure analysis of PET (Polyethylene Terephthalate) acrylic adhesive tapes. The causes of interface failure were investigated through the test of adhesive strength, thickness, and structure. And test standard methods to prevent recurrences were established.

Key Words : Acrylic Adhesive Tape, PET One Side Adhesive Tape, Interface Failure

1. 서론

감압성 점착제(pressure sensitive adhesive, PSA)는 매우 작은 압력 즉, 손으로 눌러 줌으로써 점착력을 발휘하며 작업성이 용이하고 깨끗이 탈착이 되는 장점이 있어 점착테이프나 점착라벨 등과 같이 전자제품에 여러 용도로 활용되고 있다.

본 연구에서는 특정 전자제품 내부에 보호 필름으로 사용되는 아크릴(acryl)계 점착제가 사용된 PET 단면 점착테이프의 고장분석을 다루고 있다. 필드에서 발생한 계면파괴(adhesive failure)에 의한 들뜸 현상의 원인을 규명하기 위하여 점착력(peel adhesion)시험, 점착두께 측정, 점착 구조분석(FTIR-ATR) 및 성분분석(pyrolysis-GC/MS)을 실시하여 고장 원인을 규명하고, 재발방지를 위한 시험방법 및 관리규격을 설정하였다.

2. 감압성 점착제의 물성과 고장 메커니즘

2.1 주요 물성

PSA의 주요 물성은 초기점착력(tack), 점착력(peel adhesion) 및 유지력(shear adhesion 또는 holding power)이다. 초기점착력은 ASTM, JIS 등에 「점착제 표면이 피착물 표면에 용제 및 열 등의 에너지를 사용하지 않고 그 자체의 작은 압력에 의해 단시간 내에 점착 가능한 기능」으로 정의되어 있으며, 점착제와 피착물을 단시간에 분리하는데 필요한 힘으로 측정된다. 초기점착력은 단순한 점착제 물질의 특징이 아닌 점착제 표면이 다른 물질과 접촉하는 과정에서 발생하는 화학적, 물리적 성질이 복합되어 나타나며 대표적인 평가방법으로는 PSTC(pressure sensitive tape council)의 구전법(rolling ball tack: PSTC-6), ASTM D 2979-01 Standard의 프로브택(probe Tack)법 등이 있다.

점착력은 피착물 표면으로부터 점착제 또는 점착테이프를 박리(peel off)시킬 때, 박리에 대한 저항력으로 나타나는 물성으로 점착제와 피착물의 계면에서 발생하는 일종의 파괴현상에서 비롯되는 힘이다. 일반적으로 점착력은 피착물로부터 테이프를 180° 각도로 박리시킬 때 걸리는 하중으로 평가되며, KS T 1028(2004), ASTM D 3330/D 3330M-02 Standard, PSTC-1 등의 평가규격이 있다. 이때 피착물에 점착제가 남지 않고 박리되는 것을 계면파괴(adhesive failure), 피착물 표면에 점착제가 남는 것을 응집파괴(cohesive failure)라 한다.

유지력은 일정 하중을 걸었을 때 점착제가 견디는 힘으로, 일정압력으로 표준 피착물의 표면에 시료를 고정하고 피착물 표면에 대해 평행방향의 일정하중에 의해 미끄러지는 거리 또는 떨어질 때까지 걸린 시간으로 측정된다. 유지력은 점착제의 점도, 분자량, 점착제의 가교정도, 시험편의 형상과 점착층 두께에 영향을 받는다. 시험방법은 ASTM D 3654/D 3654M-02 Standard, KS T 1028(2004) 등이 있다.

점착제의 점착(bonding) 메커니즘은 복잡한 현상으로 기본 메커니즘으로 제안되는 이론으로는 기계적 맞물림(mechanical interlocking), 확산이론(diffusion theory), 정전기 이론(electrostatic theory), 화학결합(chemical bonding), 약한 계면층(weak boundary layer), 흡착이론

(adsorption theory)이 제안되고 있다. PET 단면 점착테이프의 점착은 고분자/고분자 점착으로 수소 결합과 반 데르 발스(van der waals) 힘인 흡착이론이 주요 메커니즘으로 작용하며 그 외 물리화학적 결합이 상호보완적으로 작용한다. 주요 메커니즘인 흡착이론에 대해 고찰을 하면 이 이론은 점착제와 피착제가 접하게 되면서 형성된 계면에서 원자상호간 또는 분자상호간의 힘에 의해 결합이 일어나게 된다는 것이다. 특히 상호 확산이 없는 고분자/유리, 고분자/금속의 점착에 잘 적용된다. 가장 일반적인 예가 이차결합인 수소결합과 반 데르 발스 힘으로 공유결합과 이온결합인 일차 결합에 비해 매우 약한 인력을 가지나 점착테이프의 점착 및 점착 강도에 있어 중요한 역할을 한다. 이러한 상호작용들은 대부분 점착제나 점착부의 표면 자유에너지(surface free energy)와 같은 열역학적 힘과 관계가 있으며 흡착이론중 반 데르 발스 힘은 영구 쌍극자 상호간의 결합(배향효과), 영구 쌍극자-무극성간의 결합(유기 효과) 및 무극성 상호간의 결합(분산효과)로 나눌 수 있다.

점착제는 성분에 따라 고무(rubber)계, 비닐(vinyl)계, 실리콘(silicone)계, 아크릴(acryl)계 등으로 구분할 수 있다. 이 중 아크릴계(D. Satas(1989)) 점착제는 아크릴산 고급 에스테르를 주성분으로 하는 라디칼 중합체로 고무계와 실리콘계 점착제가 가지지 못한 내후성, 내열성, 내유성이 우수하며, 고분자 내에 임의의 기능성 기를 도입하면 목적에 맞는 점착제를 비교적 용이하게 만들 수 있는 특징을 가진다. 또한 빛과 산소에 노출이 되어도 투명성과 점착력 변화가 적으며 젖은 상태에서도 좋은 점착성을 띠고 독성이 적어 실용 면에서 여러 가지로 이점이 있다.

일반적인 아크릴계 점착제 단량체(monomer)는 낮은 유리전이온도(Tg)를 갖는 아크릴기 탄소가 4~17개인 알킬 아크릴레이트(alkyl acrylates)나 메타크릴레이트(methacrylates)가 사용되며, 주로 사용되는 아크릴계 점착제의 구성성분 및 조성비는 <표 1>과 같다. <표 2>는 상업적으로 주로 사용되는 단량체의 호모폴리머(homopolymer) 유리전이온도를 나타낸다.

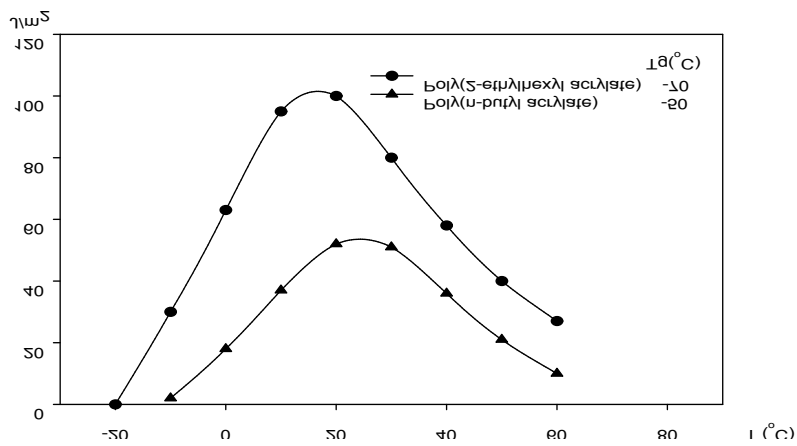
<표 1> 아크릴계 점착제의 구성성분 및 조성비

구성 성분	조성비
점착 주성분(main monomer) 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-Ethylhexyl acrylate), 부틸 아크릴레이트(n-Butyl acrylate), 옥틸 아크릴레이트(octyl acrylate)	50 ~ 90%
점착 주요 단량체(main monomer) 메타크릴레이트(methacrylates), 스타이렌 (styrene), 아세트산비닐(vinyl acetate),	10 ~ 14%
관능성 모노머(monomer with functional groups) 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산 (methacrylic acid), 이타콘산(itaconic acid)	2 ~ 20%

아크릴 점착제의 주성분으로 사용되는 단량체는 유리전이온도가 낮고 유연한 성질이 있으며, 유리전이온도가 높고 딱딱한(stiffness) 성질을 가진 다른 종류의 단량체를 소량 첨가하여 제조하기도 하며 이때 점착성과 응집성의 균형을 이루도록 해야 한다. 낮은 유리전이온도의 단량체는 점착제의 유연성 증가와 함께 <그림 1>과 같이 점착력을 증가시키는 경향이 있다 Druschke, W(1986).

<표 2> 아크릴계 점착제 단량체의 호모폴리머 유리전이온도 (Tg)

Homopolymer		Tg(°C)
Poly(acrylic acid)		106
Poly(methacrylic acid)		228
Poly(vinyl acetate)		30
Poly(vinyl pyrrolidone)		54
Poly(ethylene glycol dimethacrylate)		132
Ester group	acrylate	methacrylate
Methyl	9	105
Ethyl	-22	65
Isopropyl	-5	81
n-propyl	-52	33
isobutyl	-40	48
n-butyl	-50	20
t-butyl	43	107
2-ethylhexyl	-70	--
n-octyl	-80	-20



<그림 1> 온도별 아크릴계 폴리머의 점착성(Druschke, W(1986))

2.2 고장 메커니즘

PET 단면 점착테이프의 접착은 반 데르 발스 힘과 수소 결합 등의 물리적 힘에 의하여 접착 메커니즘이 설명된다. 특히 아크릴계 점착제는 많은 성분이 극성을 띠고 있으며 공유 결합과 같이 강한 결합이 아닌 반 데르 발스 및 수소 결합과 같이 2차 결합에 의해 접착을 하기 때문에 수분에 노출될 경우 보다 쉽게 계면이 파괴된다. 점착제에 대한 수분 침투 경로는 점착제 층을 통한 확산 침투, 점착 계면을 통한 침투, 피착재를 통한 침투 및 확산으로 고려된다. 금속이나 유리소재인 경우 피착재를 통한 침투는 불가능하나 다공성이거나 친수성 화학구조를 가진 플라스틱 및 세라믹 소재는 수분의 확산 및 침투에 의하여 수분 침투가 가능하다. 침투된 수분은 점착제 팽창 (swelling)을 일으켜 점착제 자체의 응집력을 약화시키고, 약화된 점착제는 가수분해가 촉진된다. 접착계면에서 점착력 유지에 필요한 화학적 결합구조가 가수분해에 의해 파괴됨으로써 점착제의 계면파괴를 유발시킨다.

3. 시험 및 분석결과

3.1 시험 재료

시험 재료는 A사와 B사의 PET 점착테이프를 사용하였다. 두 점착테이프 모두 PET 필름을 사용하여 안쪽 면에 점착제를 균일하게 도포한 후 이형 처리된 이형 필름을 부착한 3층 구조로 되어있다. 두 점착테이프의 차이는 동일한 제품인 PET 필름에 서로 다른 점착제를 도포한 것으로 점착제의 제조 방법 또는 점착성분이 서로 다른 차이가 있다.

3.2 점착물성 측정

PET 단면 점착테이프가 보호 필름으로 쓰일 경우, 점착면과 피착재 표면의 접촉에 의해 생기는 힘인 점착력이 가장 중요한 물성이 된다. 따라서, KS T 1028(2004)에 따라 점착력을 측정하였다. 너비 25mm로 절단하고 길이가 250mm인 시편 3매를 KS B 5521(2007) 인장 시험기로 180° 당겨벗김법을 다음과 같이 시행하였다. 즉, 점착테이프 시험편을 시험판에 부착 후 롤러를 약 300mm/min의 속도로 1회 왕복시켜 압착하고, 압착 후 20~40분 사이에 시험편을 180°로 되접어 약 25mm 벗긴 후 300±30mm/min 속도로 시험편을 당겨 벗겼다. 그리고, 당겨 벗기기 시작한 20mm 지점에서 80mm 구간 사이의 값을 20mm간격으로 4곳을 측정하고, 3매 시험편에서 측정한 12개 힘의 평균치를 구하였다. 그 결과 A사 점착제의 점착력은 848gf/25mm으로, B사 점착제의 점착력 1802 gf/25mm 보다 2배정도 낮게 측정되었다. 일반적으로 제품에서의 PET 단면 점착테이프의 점착력 기준치는 1500gf/25mm 이상이어야 하므로 A사의 점착테이프의 점착력은 기준에 못 미침을 알 수 있었다.

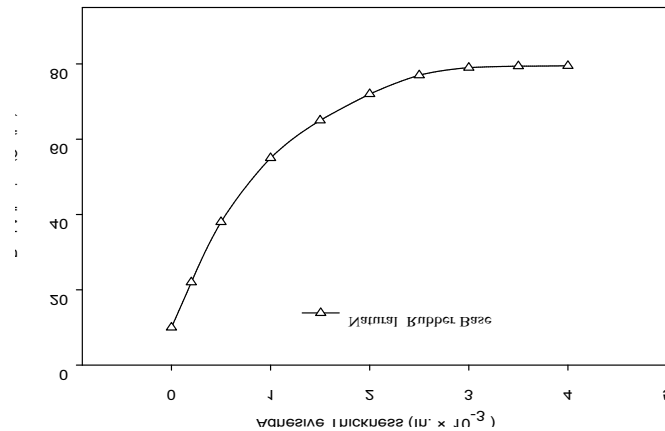
3.3 점착 두께

점착력을 P , 점착면 두께와 점착방식에 따른 매개변수를 α , 점착제 두께를 t_a 라 하면, 점착력은 두께가 두꺼울 경우에는 Gardon, J. L.(1963)의 식 (1), 두께가 얇을 경우에는 Bikerman, J.(1968)의 식 (2)로 표현된다.

$$P = \alpha t_a^{0.25} \tag{1}$$

$$P = \alpha(t_a^1 \sim t_a^{0.25}) \tag{2}$$

또한, <그림 2>와 같이 점착두께가 증가할수록 점착력은 증가하다가 두께 50 μm 부근에서는 일정하게 유지되며, <표 3>은 두께에 따른 점착력 변화를 나타낸다 Johnston, J(1968), Chan, H-K. and Howard, G. J(1978).



<그림 2> 점착제 두께에 따른 점착력(Johnston, J(1968))

<표 3> 점착두께에 따른 점착력 변화(Chan, H-K. and Howard, G. J(1978))

두께(μm)	점착력(N/m)
7.6	201-15
10.2	323-91
15.2	511-11
22.9	565-18
30.5	560-52

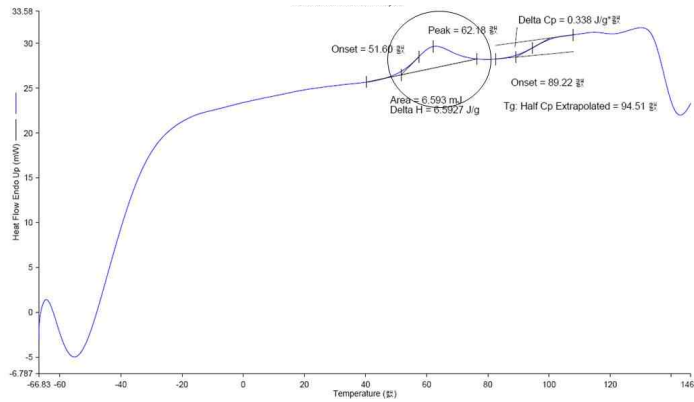
점착테이프(3층 전체) 두께, 이형지 두께, 이형지 제거 후 PET 필름과 점착층 두께와 이형지와 점착층이 제거된 PET 필름 두께를 마이크로미터(micrometer)를 이용하여 10회 측정하여 평균을 구한 결과, A사와 B사의 점착제 두께는 각각 $34.5\mu\text{m}$ 와 $25.5\mu\text{m}$ 로 나타났다. 일반적으로 점착력은 점착두께가 증가할수록 증가하나 A사 경우, 점착두께가 B사에 비해 두껍게 측정되었음에도 불구하고 점착력이 낮은 것으로 보아 점착제의 주성분 또는 배합문제가 있다고 추정되었다. 따라서, <표 3>과 식 (1), (2)에 의해 PET 단면 점착테이프 점착제 두께 기준을 $35\mu\text{m}$ 이상으로 정하였다.

3.4 점착제 열분석

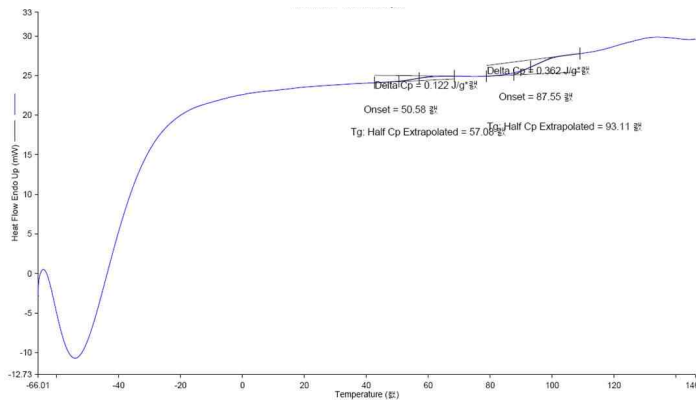
점착제의 열적 성질 분석은 Perkin Elmer 사의 differential scanning calorimeter(DSC 6000)를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은 질소 충전 상태에서 승온 속도 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하였으며 온도 범위는 $-70^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 측정 결과 그림 3, a 에서 A사 점착제는 51°C 에서 용융점(T_m)이 측정되었으며 이는 전자제품 내부 온도가 50°C 이상일 경우 점착력이 유지되지 못할 가능성이 있음을 보여준다. 반면에 그림 3, b B사 점착제는 150°C 이하에서는 용융점을 보이지 않고 있다.

3.5 점착제 구조분석

적외선 분광 스펙트럼 분석은 표면반사(attenuated total reflectance, ATR) 액세서리가 장착된 푸리에 변환 적외선 분광분석기 Spectrum 100(perkin elmer)을 사용하였다. 실험조건은 $650 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ wavelength 구간에서 4 cm^{-1} resolution으로 16번 스캔하여 얻었다. A사와 B사 점착제의 적외선 분광분석 스펙트럼은 <그림 4>와 같다. $2900 \sim 2870 \text{ cm}^{-1}$ 영역은 알킬기(alkyl group)에 의한 신축진동(C-H stretching)이며 1750 cm^{-1} 영역은 에스터(ester)에 의한 C=O stretch 으로 A사와 B사 점착제는 이 영역에서 동일한 투광도를 보여준다. 그러나 1230 cm^{-1} 영역에서 두 점착제의 투광도 차이가 보이며 이 영역은 에스터(-COO-)의 영역으로써 점착제의 점착력에 영향을 미치는 극성기의 부분으로 이 부분의 세기(intensity)가 약할수록 점착력은 저하하게 된다. 따라서 이 영역의 강도가 낮은 A사 점착제의 점착력은 낮은 점착력을 보이게 된다. 반면 B사 점착제는 일반적인 아크릴계 점착제 공중합체(copolymer) FT-IR spectrum과 같은 양상을 보인다 D. Satas(1989). 두 점착제의 FT-IR spectrum 차이는 두 성분의 구조적 차이에 의한 것으로 성분 차이 분석을 위해 열분해-가스크로마토그래피 질량분석기를 이용하여 성분 분석을 하였다.

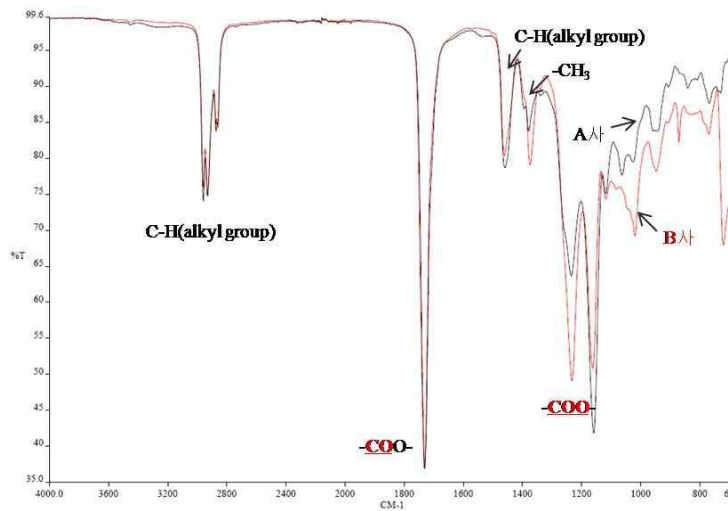


(a) A사 점착제 열분석 결과



(b) B사 점착제 열분석 결과

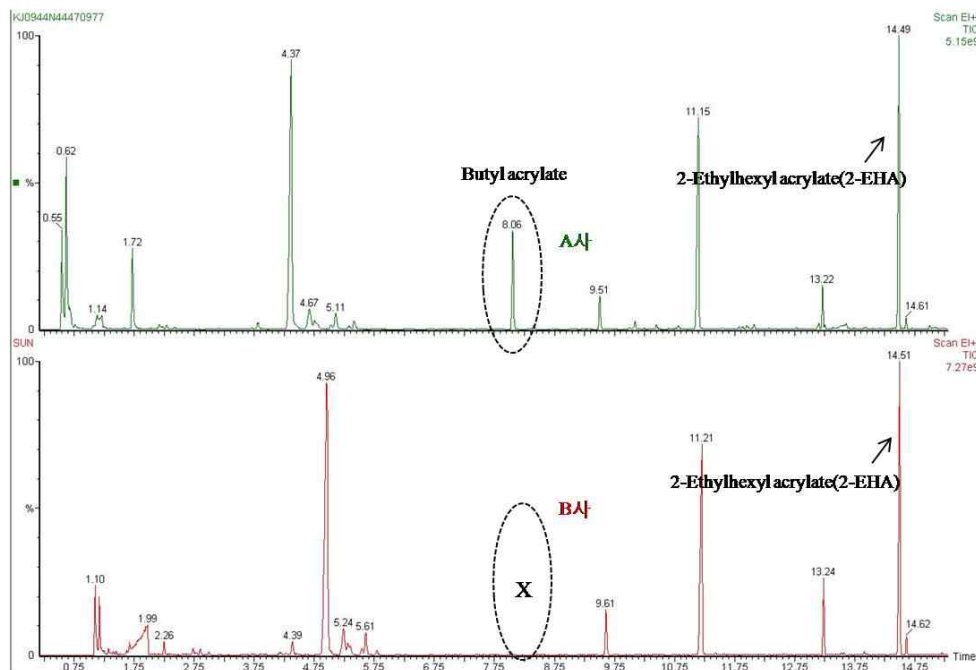
<그림 3> A사와 B사의 점착제 열분석 결과



<그림 4> 점착제 적외선 분광분석 스펙트럼

3.6 점착제 성분분석

점착제 성분의 정성분석을 위해서 열분해-가스크로마토그래피-질량분석기(Py-GC/MS)를 사용하였다. 기기로는 Japan JA사의 Curie Point 가열방식인 Portable Pyrolyzer (JCI-21)와 Perkim Elmer사의 가스크로마토그래피-질량분석기(Claruss 600 GC/MS)로 컬럼(column)은 Elite-5MS (30m×0.25mm×0.25 μ m, Perkim Elmer)를 사용하였다. GC 주입온도는 300 $^{\circ}$ C, GC 오븐 온도는 80 $^{\circ}$ C (5min 유지)에서 시작하여 10 $^{\circ}$ C/min 속도로 300 $^{\circ}$ C(10min 유지)까지 측정하였다. MS 분석조건은 스캔 속도(scan rate) 0.25, MS 오븐 온도는 300 $^{\circ}$ C로 유지하였다. 질량 분석을 위한 이온화는 70 eV에서 실시하였다. 두 점착제 성분 분석 결과 주요 성분은 동일하였다. 그림 5에서 A사와 B사 점착제의 스캔에서 머무름 시간 14.5분 peak 질량(mass)분석 결과 분자량 184Mw, 이온분자량 112, 83, 70, 55로 유리전이온도가 -70 $^{\circ}$ C인 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate (2-EHA))가 주성분으로 사용되었음이 관찰되었다. 그러나 A사 점착제에서 B사 점착제 스캔에서 보이지 않는 피크가 8분 근처에서 관찰되었으며 질량 분석 결과 분자량 128Mw, 이온분자량 73, 55인 부틸 아크릴레이트 (butyl acrylate)였다. 즉, A사 점착제는 유리전이온도가 -70 $^{\circ}$ C인 2-에틸헥실 아크릴레이트와 함께 유리전이온도가 -50 $^{\circ}$ C인 부틸 아크릴레이트를 점착성분으로 사용하였다. 그림 1에 의하면 아크릴계 점착제는 유리전이온도가 높은 호모폴리머를 이루는 단량체를 주성분으로 사용할 경우 점착제의 점착력 저하와 함께 점착제의 부드러움이 줄어들게 된다. A사 점착제는 B사 점착제가 사용하지 않은 높은 유리전이온도의 성분을 배합 하여 사용함으로써 점착력이 저하된 것으로 보인다.



<그림 5> 점착제 열분해-가스크로마토그래피-질량분석 결과

4. 결론

특정 제품 내부에서 보호 필름으로 사용되는 PET 단면 점착테이프(Barrier Screen)는 시간이 경과한 후 테이프가 들떠 계면파괴가 발생하게 되는데, 점착제 자체의 점착력 저하가 그 원인이다. 점착제의 점착력은 그 원료 주성분, 성분 배합 및 점착 두께 등 다양한 물성에 의해 영향을 받는다. 본 논문에서 제품에 사용된 점착테이프의 들뜸 현상의 주원인을 아크릴계 점착제의 주성분 및 성분 배합에 따른 점착력 저하로 계면파괴 현상이 발생하는 것으로 규명하였으며 그 관리 방법은 다음과 같다.

- 1) 코드별 납입 시 FT-IR 성적서 관리로 점착 성분 변동 여부 확인.
- 2) 점착제 두께 관리에서는 점착 두께가 35 μ m 이상일 것.
- 3) 점착력(180° 당겨벗김법)은 1,500gf/25mm 이상일 것.
- 4) 환경시험 시 들뜸 현상이 없을 것.

한편, 점착 테이프의 환경시험으로 온도별(20°C~140°C) 점착력 시험을 하고 있다. 그러나, 들뜸에 의한 계면파괴에 내습시험이 유효한 것으로 예상되어 95%RH 내습시험 조건을 추가할 예정이다.

참 고 문 헌

- [1] ASTM D 2979-01 Standard : Test Method for Pressure-Sensitive Tack of Adhesives Using an Inverted Probe Machine.
- [2] KS T 1028(2004), 점착 테이프 및 점착 시트의 시험 방법.
- [3] ASTM D 3330/D 3330M-02 Standard, Peel Adhesion of Pressure Sensitive Tape.
- [4] ASTM D 3654/D 3654M-02 Standard, Shear Adhesion of Pressure Sensitive Tape.
- [5] D. Satas(1989), Handbook of pressure sensitive adhesive technology, 2nd ed.
- [6] Druschke, W(October 1-4, 1986). Adhesion and Tack of Pressure-Sensitive Adhesive, presented at the AFERA Meeting, Edinburgh, Scotland.
- [7] KS B 5521(2007), 인장 시험기.
- [8] Johnston, J(1968). Adhesive Age 11 Vol. 4, pp. 20-26.
- [9] Chan, H-K. and Howard, G. J(1978). J.adhesion Vol. 9, pp. 279-304.
- [10] Gardon, J. L.(1963) J. Appl. Polym. Sci. Vol. 7, pp. 643-665.
- [11] Bikerman, J.(1968) J. The Science of Adhesive Joints. Second edition. Academic Press, New York.
- [12] Alphonous V. Pocius Adhesion and Adhesives Technology.

- [13] 박용인, 빙광은(1995), 점착제 개발의 최근동향, 과학자 과학과 기술, 6권 6호, pp. 585-594.
- [14] 이대호, 조길원, 한중탁(2004), 점착이론 및 점착기술, Prospective of Industrial Chemistry, Vol. 7, pp. 43-59.