



# 고기능성 점·접착제 연구개발 동향

## Recent Tendency of Adhesives

박지원, 임동혁, 김현중 / 서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학연구소

본고는 한국계면활성제·접착제공업협동조합이 발간한 최근 접착제 및 계면활성제 동향(조합기관지 제30호)에서 자료를 제공받았다.

고기능성 점·접착제 연구개발 동향을 통해 환경친화형 접착소재, 고기능성 접착제에 대해 알아보고 조합기법을 활용한 접착소재를 분석해 보도록 한다.

- 편집자 주 -

### 1. 서론

최근 산업이 고도화됨에 따라 활용되는 소재들의 다양해지고 있다. 특히 재료의 경량화와 공정개선을 위해 다양하고 많은 양의 접착소재가 활용되고 있다.

21세기 들어 환경문제가 크게 대두되었고 접착소재 분야에서도 이러한 사회적 이슈에 따라 다양한 형태로 문제를 해결하고자 하고 있다.

현재 접착소재 개발의 핵심 키워드 두 가지는 '친환경', '고기능성'이다.

최근 국내외에서 소재에 대한 규제가 시행되면서 사회적으로 환경 친화적인 소재를 활용하는 접착소재 기술 개발이 크게 이슈화되고 있다. 이러한 접착소재의 개발은 기존의 유기용제에 대한 VOC방산, 미반응 단량체

등에 의한 유해물질방출을 줄이는데 그 목적이 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 무용제형(free organic solvent)의 접착소재가 개발되고 있는데 대표적인 유형에 광원경화형, 핫멜트형 그리고 수성형 등이 있다.

또한 소재의 고기능화를 통한 공정의 개선과 경량화 등으로 환경문제에 대응하고자 하는 연구 방향도 설정되고 있다. 다양한 고기능화 소재 중 본 글에서 소개하고자 하는 고기능성 접착소재의 연구 동향들에는 CNT를 활용한 고기능성 접착소재 개발, Nanoclay를 통한 수성접착소재의 개질, 세라믹을 활용한 광투과성 접착소재의 개발 등이며 이러한 접착소재의 다양한 DB 구축을 위한 조합기법의 연구에 대해 소개하고자 한다.



## 1. 환경친화형 접착소재

### 1-1. UV경화형 접착소재

#### 1-1-1. 접착이란

접착제는 접착제의 한 분야로서 압력을 가해주는 것만으로 그 성능을 발휘하기 때문에 감압성 접착제(pressure sensitive adhesive)라고도 불린다.

일반적인 접착제가 liquid에서 solid로 변화하는 것과는 다르게 접착제는 semi-solid 형태를 피착 전후에 유지하면서 점탄성적인 성질을 보이는 특징을 지니고 있다.

이러한 접착제에 사용되는 일반적인 원료에는 천연고무, 합성고무, 아크릴, 실리콘 등이 있으며 점성의 성질을 부여하기 위해 Tg는 높지만 분자량은 낮은 접착부여수지(tackifier)를 사용하고 있다.

접착제는 초기접착력(tack), 접착력(adhesion), 응집력(cohesion)의 성질을 지니고 있다.

초기 접착력은 접착제를 이루고 있는 고분자의 유리전이온도와 연관이 있고, 접착력은 고분자의 유리전이온도와 응집력 그리고 응집력은 접착제가 피착재에 적용되었을 때 접착제의 분자상호간에 나타나는 힘에 의해 결정된다. 응집력이 높으면 접착제의 계면파괴가 일어나고 낮으면 응집파괴가 일어나서 피착재에 잔류물을 남기게 되므로 피착재에서 박리시 계면파괴가 일어나도록 접착제를 설계하는 것이 좋다.

일반적으로 활용하는 용액중합법의 접착제는 분자량이 낮으며 이에 따라 고분자 사슬간의 응집력이 부족하게 된다. 이러한 부족한 응집력을 보완하기 위하여 물리적, 화학적 가교가

필요하다.

Acrylic acid(AA), methyl methacrylate(MMA), glycidyl methacrylate(GMA) 등의 기능성 단량체를 활용하여 주쇄를 형성한 후 이러한 단량체로부터 얻을 수 있는 결가지의 carboxyl기, hydroxyl기, epoxy기 등을 활용하여 이와 반응 할 수 있는 가교제를 활용하는 2액형 시스템의 경우 적용 전에 주체와 경화제를 혼합을 해야 하는 단점이 있다. 결과적으로 1액형의 시스템을 도입하는 것이 중요해졌고 이에 따라 공정의 단순화와 효과적인 공정제어가 필요하게 되었다.

공정과정은 대량의 용제와 물을 휘발시키기 위한 에너지 소비가 커지고 건조조건에 의한 물성변화가 야기되는 등의 문제가 발생하기 때문에 UV경화형 접착제가 주목을 받고 있다.

UV경화형 접착제는 UV에 의해서 광개시제가 분해되면서 라디칼이 형성되어 주변의 반응성 올리고머 혹은 반응성 모노머를 중합시키는 접착제로써 일반적인 라디칼 중합 방식과 동일하게 반응하게 된다(그림 1).

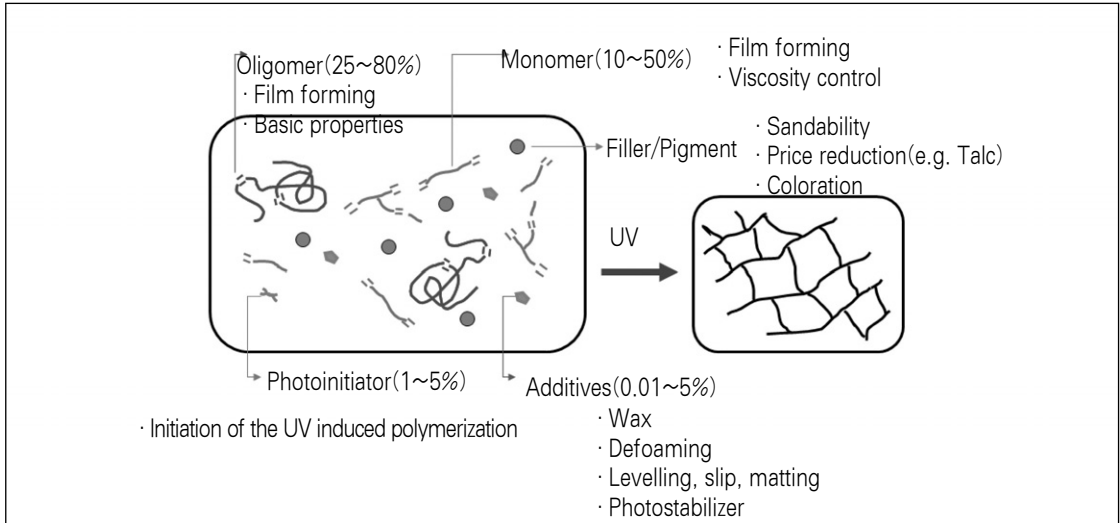
UV기술은 1960년대 도료산업에서 최초로 적용되었으며, 접착제, 도료 산업 외에도 잉크, 전기·전자 산업에도 널리 활용되고 있다. UV 기술의 장단점은 아래의 [표 1]과 같다. 이와 같은 장점때문에 현재 다양한 방면에서의 연구가 활발히 진행 중이다.

#### 1-1-2. UV 경화형 접착제의 연구 동향

##### 1) UV 경화형 semi-IPN 접착제

다양한 산업에서 아크릴 단량체 혹은 올리고머를 활용되고 있다.

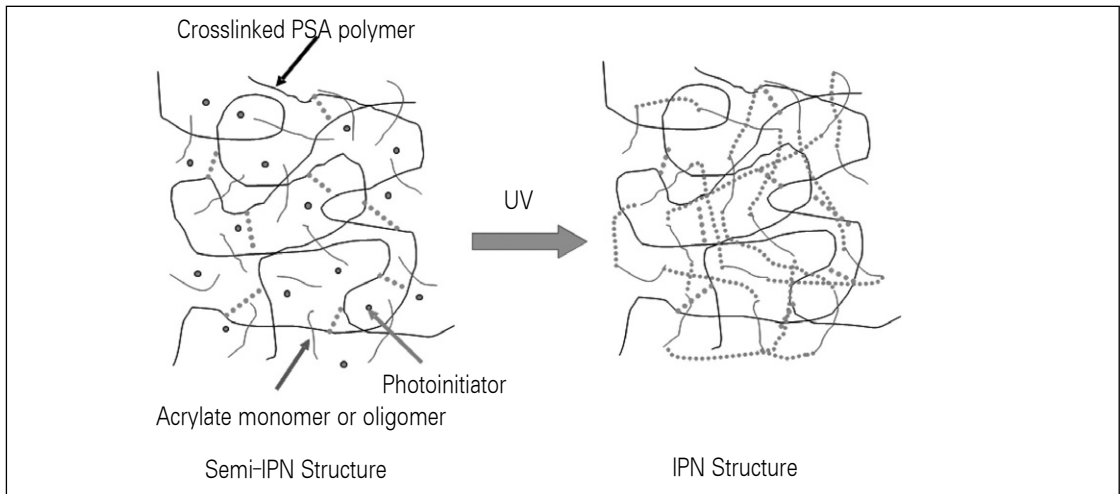
[그림 1] UV-curing system composition



아크릴 계열의 재료가 가지는 높은 투과성, 무색성, 내황변성, 내산화성 등의 우수한 물성 때문이다. 하지만 아크릴조성물은 대부분 선형

적인 구조를 가지고 있어 내열성이 떨어지게 된다. 그러므로 열안정성을 확보하기 위해 다관능성의 아크릴 재료를 활용하여 가교를 시키는 것

[그림 2] IPN structure in PSA





# 특 집

[표 1] UV-curing systems 장·단점

장 점
<ul style="list-style-type: none"> <li>· 경화 시간이 짧음</li> <li>- 생산성 향상</li> <li>· 저온경화가 가능</li> <li>- Plastic, wood, paper 등의 적용 가능</li> <li>· 선택적 경화가 가능</li> <li>- PR(photo resist) 등의 전자재료 적용</li> <li>· 원재료의 선택폭이 다양</li> <li>- 다양한 물성 실현 및 application 적용</li> <li>· 다양한 흡수 파장대의 광 개시제</li> <li>- 다양한 소재 및 Ink 적용</li> </ul>
단 점
<ul style="list-style-type: none"> <li>· Oxygen inhibition(in free-radical)</li> <li>- 표면 불완전 경화</li> <li>-&gt; Amine synergies, N2 purge, 반응성 향상 등으로 해결</li> <li>· 상대적으로 고가</li> <li>-&gt; 생산성, 차별화 물성, 특수 application으로 전개</li> <li>· 적은 분자량에 비해 높은 cross-linking density</li> <li>- Shrinkage 증가, 부착 감소</li> <li>-&gt; 저 수축 material 개발, 수성 UV</li> </ul>

이 중요하다.

다양한 연구진들에 의해 접착제가 약한 가교에서는 유체와 같은 흐름성을 보이다가 가교도가 증가할 때 creep 저항성이 급격히 증가함을 밝혀냈다. 그리고 다관능성 아크릴레이트들이 free-radical 혹은 cationic 시스템을 통해 매우 빠르게 가교 될 수 있음을 확인하였다.

일반적으로 가교 과정에 활용되는 다관능성 아크릴레이트에는 trimethylolpropane triacrylate(TMPTA)와 tetraethylene glycol diacrylate(TEGDA) 등이 있다. 이러한 삼관능성 아크릴레이트는 우수한 접착성능, 표면특

성을 보이고 높은 가교도, 빠른 반응성, 내화학성 등을 보인다.

다관능성 아크릴레이트의 가교는 점착제 내부에서 semi-interpenetrate polymer networks(IPN) 구조를 형성하게 된다.

[그림 2]는 PSA와 아크릴레이트가 형성하는 IPN구조에 대한 모식도이다. 이러한 Semi-IPN구조는 점착제가 우수한 내열성을 가질 수 있게 해준다.

### 2) 공중합형-광개시제를 함유한 UV 경화형 점착제

점착제는 가교반응이 일어남에 따라 tack, peel 감소하는 형태의 non-tacky한 재료로 변화하게 되므로 가교밀도는 섬세하게 조정되어야 한다.

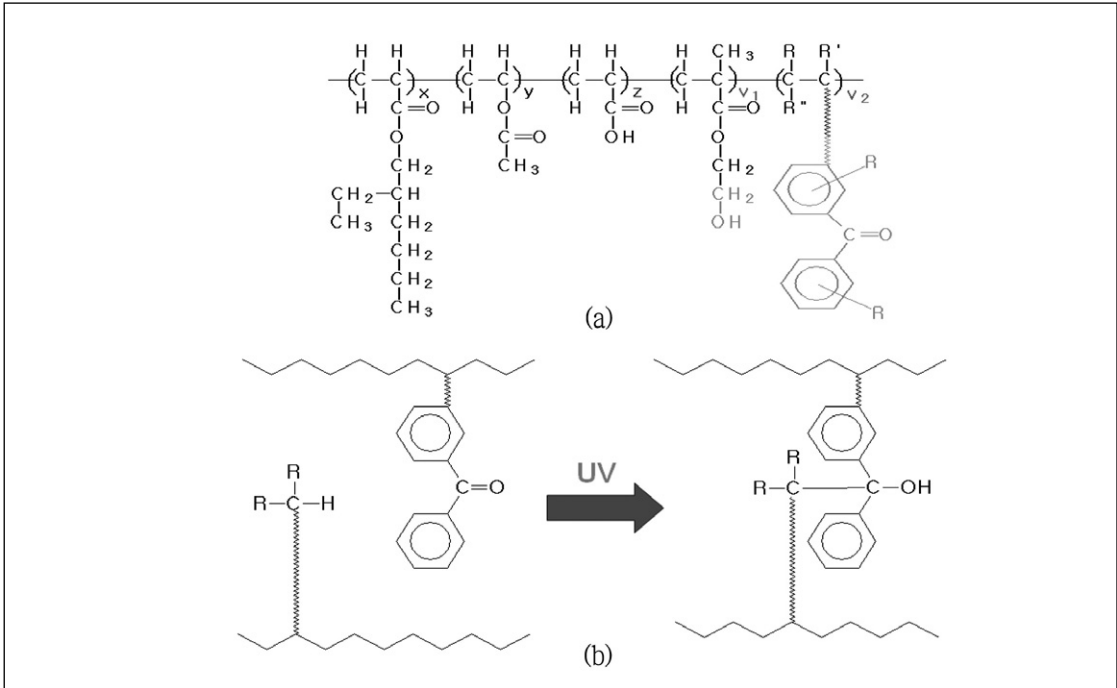
일반적인 고분자의 가교는 추가적인 가교에 의해서 이루어지게 되는데 점착제와 가교제 간의 혼합으로 인한 재료손상의 가능성과 저장성 감소의 문제를 가지게 된다. 그렇기 때문에 UV-경화 가능형 점착제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

4-acryloyloxy benzophenone(ABP)과 O-acryloylacetophenone oxime(AAPO) 등의 불포화성 광개시제를 활용하여 공중합 점착제를 합성하면 benzophenone이 고분자의 측쇄에 pendant형태로 존재하게 된다.

Benzophenone이 점착제의 측쇄에 존재해 hydrogen abstractors 역할을 한다(그림 3).

### 3) 광원반응형 HREM(hydrogenated rosin epoxy methacrylate) 연구

[그림 3] (a) benzophenone in polymer's side chain (b) reaction of hydrogen donor and benzophenone



로진은 높은 분자량을 가진 천연 acid로써 상호용해성이 있는 물질들의 혼합체이다.

혼합체중 가장 많은 부분을 차지하는 것은 resin acid로써, 대부분 abietic acid로 이루어져 있다.

로진은 접착력을 향상시키고 점도를 조절하는데 활용되는데, 이러한 특성은 alicyclic 구조와 연관이 있다. 그러므로 점착제와 로진의 혼합을 통해 점착제의 접착력, 안정성, 투과성 그리고 열적 안정성의 향상이 가능하다. 하지만 로진은 다양한 이성질체 C=C 형태를 가지고 있으며 이는 또한 쉽게 산화 될 수 있어, hydrogenation, polymerization, 혹은 disproportionation 등으로 변성시켜 활용해야

한다.

Hydrogenated 로진은 첨가제나 개선제로 다양한 분야에서 활용되고 있다. 하지만 UV경화시스템에 활용하기 위해서는 아크릴레이트 관능기를 가진 형태로 개질해야 하며 이런 방법을 통해 광원경화형 재료로 활용이 가능하다.

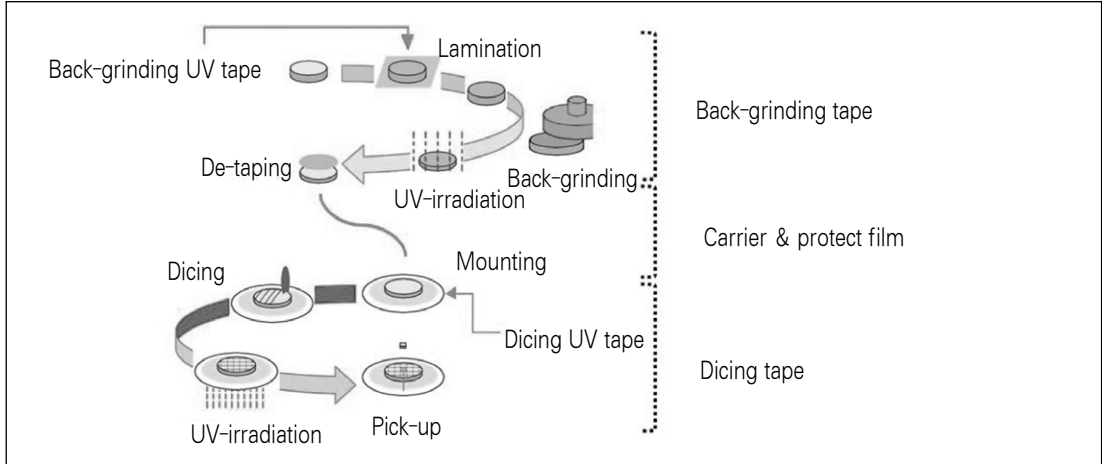
또한 고분자 사슬 내에 로진 구조를 형성시킴으로서 추가적인 블렌딩 과정 없이 로진이 가지는 장점을 점착제에서 발현 시킬 수 있다.

#### 4) 반도체 공정용 UV 경화형 점착제

최근 IT 산업의 고도화에 따라 반도체 공정 또한 보다 효율적이고 신속한 공정이 요구되고 있다. [그림 4]는 실리콘 웨이퍼의 1차 가공을



[그림 4] Semiconduct processing



거친 후 back-grinding(BG)부터 dicing & pick-up이 되는 과정까지의 공정 과정 순서도이다.

이 공정과정을 크게 세 단계로 구별하면 BG-> carrier-> dicing 으로 나눌 수 있으며 이 세 공정 모두 점착제에 의해 핸들링 되기 위해, BG 단계에서는 연마과정에서 웨이퍼가 그 충격을 견딜 수 있도록 강하게 고정시키기 위해 활용되며, carrier과정에서는 보호용 필름을 통한 이송과정에서의 고정을 위하여 사용되고 dicing 과정에서는 다이아몬드 칼 혹은 레이저를 통한 정확한 절단을 위해 점착테이프가 활용된다.

여기에 사용되는 점착제는 모두 bondingde bonding이 조절되어야 한다. Bonding 과정에서는 강력한 점착력으로 피착재를 고정시키지만 다음 공정으로 넘어가기 위한 debonding 과정에서는 약한 점착력으로 웨이퍼로부터 손상 없이 제거되어야 한다.

Bonding-debonding을 제어하기 위하여 광

원경화형 올리고머와 일반적인 점착제를 블렌딩하여 광원의 강도를 조절한다. 이때 광원경화형 올리고머의 관능형태, 광개시제의 비율, 광원 조사 조건 등에 의해 최종적인 점착물성이 변화하게 된다.

### 1-2. 핫멜트 점착제-점착제

핫멜트 점·점착제는 우수한 적용특성과 용제형 점착제의 환경적인 문제 때문에 중요성이 부각되고 있다.

핫멜트 점·점착제는 일반적으로 폴리머와 점착부여수지에 오일, 왁스, 산화방지제 등의 첨가물을 고온에서 용융시켜 제조하고, 이를 용융상태에서 필름에 도포하여 점착필름을 생산하는 것으로써, 제조공정 중 유기용제를 포함하지 않는 완전 무용제형 점·착제이기 때문에 환경 친화적이며, 용융 상태에서 취급 가능하므로 설비비 및 기기 설치 면적이 적고, 생산성이 좋다.

핫멜트 점·접착제는 상온에서 고체상의 물질로 용매에 용해 또는 분산시키지 않고 100% 고형분으로만 이루어져 열로 용융시켜 액상으로 만들어 사용하는 점착제이다. 또한, 용융상태에서 피착제에 도포되고 냉각·고화되므로 고속조립공정과 같은 빠른 초기접착력을 요구하는 공정에서 널리 사용된다.

핫멜트 점·착제의 물성 중 가장 중요한 접착력과 응집력에 큰 영향을 주는 것이 고분자이다. 일반적으로 핫멜트 점착제에 활용하는 고분자에는 Styrene-Isoprene-Styrene(SIS), Styrene-Butadiene-Styrene(SBS), Styrene-Ethylene-Butadiene-Styrene(SEBS) 등이 있고 핫멜트 점착제에 활용하는 고분자에는 polyester, polyamide, polyurethane, EVA, polyethylene 등이 활용되고 있다.

핫멜트 분야에서는 배합을 통해 물성을 조절하고 있으나 배합을 통한 물성 조절에는 한계가 있으며, 조성물 선택 및 사용량 등도 기본 수치와의 상용성 등을 고려해야하기 때문에 이에 따른 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.

핫멜트 점착제의 단점은 고온 저항성이 부족하다는 것이다. 그렇기 때문에 내부적인 가교를 통하여 점착제의 응집력을 향상시키고 고온저항성을 높여줄 필요가 있다.

UV 가교형아크릴 핫멜트 점착제는 고분자 주 사슬에 benzophenon 유도체가 공중합이 되어 광개시제의 첨가 없이 UV 조사만으로도 충분한 물성을 나타낼 수 있게 제조된 시스템이다. 이의기교는 유효과장영역이 UV-C에 속하는 200~280nm 의 빛을 조사하여 가교가 진

행된다. 이에 따라 점착물성은 UV조사량과 코팅 두께에 의해서 조절되며 점착부여수지의 첨가 등으로 추가적인 물성 향상이 가능하다.

## 2. 고기능성 점착소재

### 2-1. Nanoclay를 활용한 수성형 점착제

수성형 점착제는 친환경적이면서 낮은 제조 원가, 높은 분자량, 높은 반응률, 우수한 고형분, 고속 코팅이 가능하다는 장점을 가지고 있기에 현재 사회의 친환경 소재 활용에 따른 분위기에 맞추어 활발하게 연구가 진행 중이다.

특히 수성형 중에서도 가장 많이 활용되고 있는 형태는 에멀전 타입의 점착제이다.

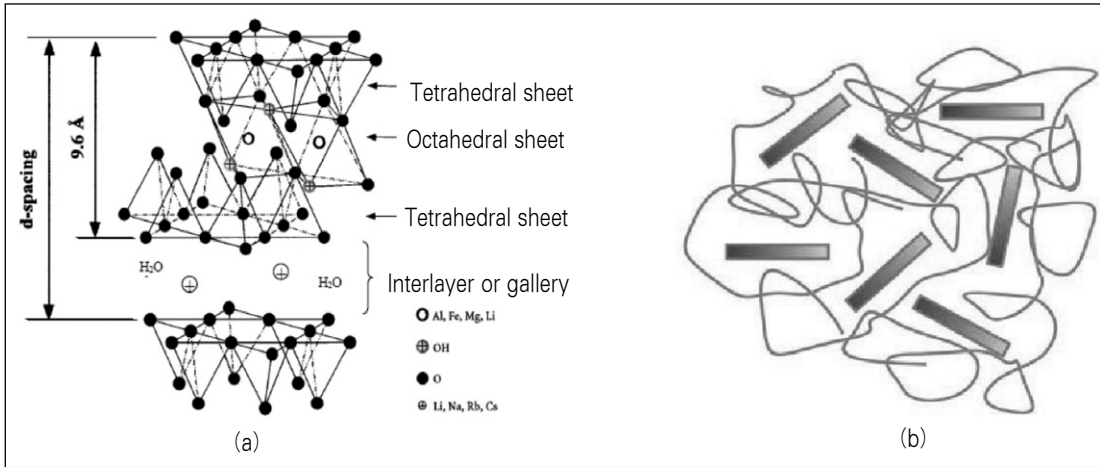
에멀전타입의 점착소재는 독성이 없고 노화가 적으며 높은 분자량으로 그 활용 가능성이 높은 데반해 내수성이 매우 떨어지고 열과 전단응력에 취약함을 보인다. 그리고 대체적으로 용제형 점착제들에 비해 낮은 점착물성을 보이게 된다.

이러한 문제점을 극복하기 위해 nanoclay를 첨가하여 수성형 점착제의 물성을 향상시킬 수 있다. Nano 사이즈의 물질을 활용하기 위해서는 분산성이 매우 중요하게 되는데 이는 nano물질들이 그 질량에 비해 훨씬 큰 표면을 가지게 되기 때문에 재료들 간의 표면이력이 발생하여 응집을 하게 되디 때문이다. 이러한 분산성을 극복하기 위하여 판상적층형의 nanoclay의 사이에 단량체를 반응 전에 투입하여 그 분산성을 높이는 in-situ 중합이 널리 활용되고 있다.

[그림 5]의 nanoclay의 구조가 다양한 분산 과정을 통해 defolded 하게 되면 nanoclay효과



[그림 5] (a) Structure of nanoclay (b) defolded nanoclay



가 극대화된다. 이러한 이유로 최근 nanoclay의 효과적인 분산방법에 대하여 활발하게 연구되고 있다.

### 2-2. CNT적용 고기능성 점착제

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1985년에 Kroto와 Smalley가 탄소의 동소체(allotrope)의 하나인 Fullerene(탄소 원자 60개가 모인 것 : C<sub>60</sub>)을 처음으로 발견한 이후, 1991년 일본 전기회사(NEC) 부설 연구소의 Iijima 박사가 전기방전시 흑연 음극 상에 형성된 탄소덩어리를 투과전자현미경으로 분석하는 과정에서 발견하여 Nature에 처음으로 발표하였다.

탄소나노튜브는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기의 직경으로 둥글게 말린 상태이며, 흑연 면이 이루고 있는 결합수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다발형 탄소나노튜브로 구분한다.

탄소나노 튜브는 상당히 우수한 물성을 가지

고 있지만 분산성이 좋지 않아 그 활용이 어려운 실정이다. 현재 CNT를 효과적으로 활용하기 위해 다양한 처리방법이 연구되고 있다.

점착제에서도 구조용-준 구조용으로 재료를 활용하기 위해 점착제의 물성강화가 크게 이슈화되고 있기에 CNT의 활용성이 보다 부각되고 있다.

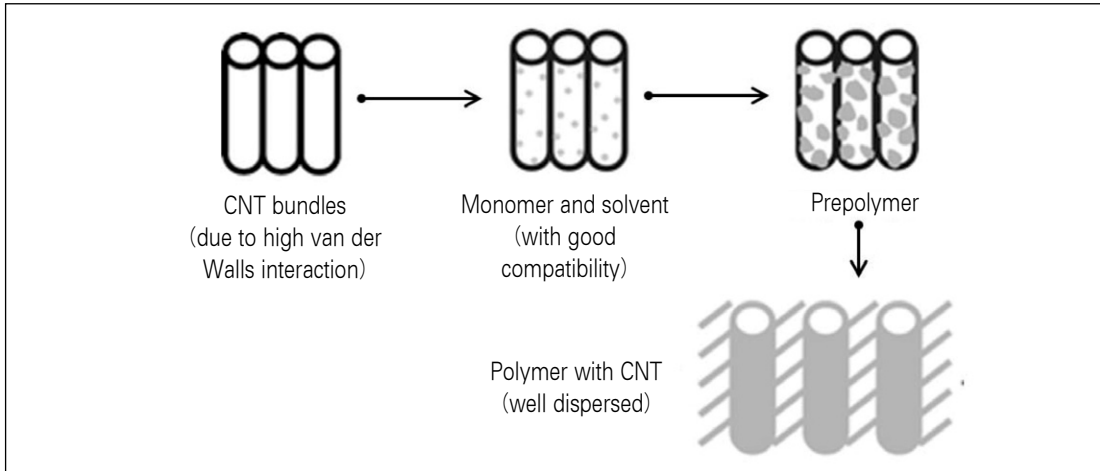
CNT를 활용하기 위해서는 우선적으로 CNT를 선 분산을 시키게 되는데 이때 분산 방법은 크게 두 가지 방향으로 진행된다.

초음파나 밀링을 통한 재료의 기계적인 분산 연구와 이렇게 기계적으로 분산된 CNT를 효과적으로 나누어 가지고 있을 수 있는 분산제 연구이다.

일반적인 단량체들은 초기에 분산된 CNT를 분산된 상태로 유지하고 있으나 장기적인 보관에서는 크게 차이를 보이게 되는데 N-vinyl pyrrolidinone 등이 효과적으로 6개월 이상에서도 그 분산성을 유지하게 된다. 이러한 분산



[그림 6] CNT dispersion by in-situ polymerization



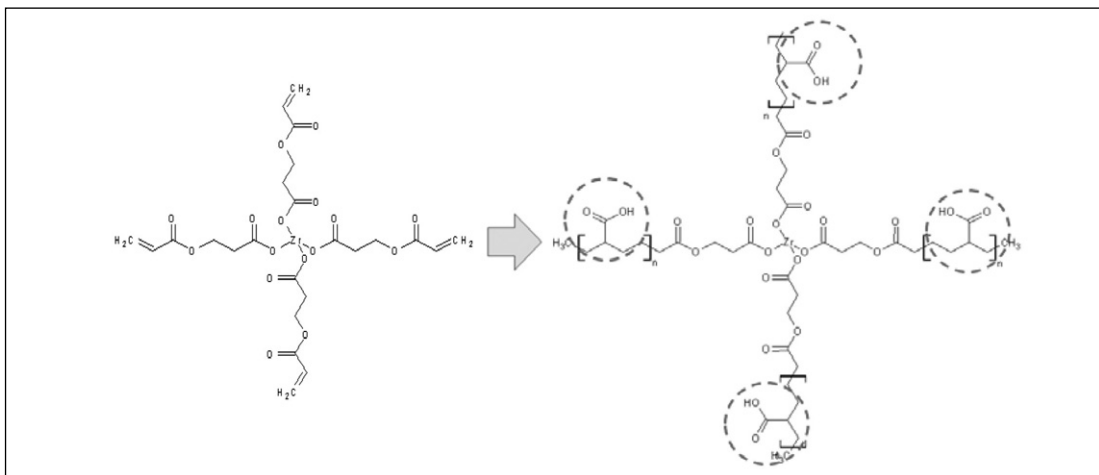
성을 확보한 상태로 점착제에 CNT를 분산시켜 그 성능을 발현 할 수 있도록 하기 위해 in-situ 중합법이 활용되게 된다.

CNT가 분산된 점착제는 그 성능이 기존의 점착제에 비해 뛰어날 뿐만 아니라 CNT에 의해 발생하는 불투과성이 크지 않아 보다 그 활

용가치가 커지고 있다.

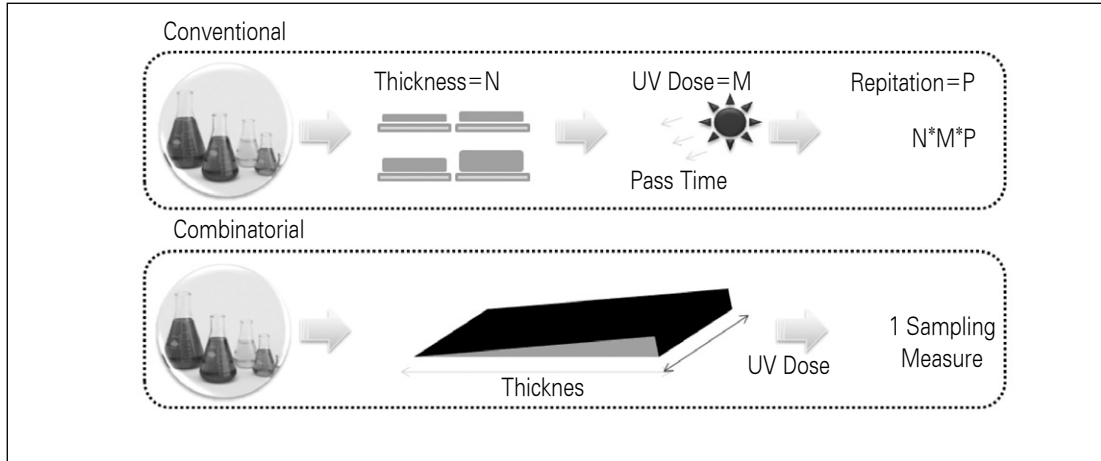
[그림 6]은 CNT를 in-situ 중합 방법을 사용하여 분산하는 방법을 보여주는 그림으로 단량체에 CNT가 선분산된 상태에서 바로 중합하여 최종적인 제품상태에서도 CNT가 분산되어 있게 하는 방법을 나타낸 것이다.

[그림 7] Polymerization of high refractive index material by ceramic functionalized acrylate





[그림 8] Combinatorials methods compare with conventional test



### 2-3. Display용 고굴절률 OCA

최근 디스플레이 시장이 확대됨에 따라 LCD, PDP, OLED등에 적용되는 점착제들도 사용량이 크게 증가하고 있다. LCD는 점착제가 사용된 여러 개의 필름패널로 이루어져 있다.

여러 층으로 이루어진 필름 층들은 우수한 투과성과 높은 굴절률, 신뢰성을 확보해야 한다.

이러한 필름 층이 위와 같은 특성을 만족하기 위해서는 그에 적용되는 점착제도 동일한 특성을 보여야 한다.

아크릴 점착제는 자체의 광투과성이 우수해 디스플레이용 점착제로 활용성이 높다. 이러한 아크릴 점착제에 굴절률을 높이기 위해 고굴절률 물질을 첨가함에 따라재료전체의 굴절률을 향상시킬 수 있으며 가교정도를 조정하여 신뢰성을 확보 할 수 있다.

고굴절률을 발현하는 세라믹을 활용하여 재료의 굴절률을 올려 줄 수 있는데 이를 그대로 활용할 경우 재료의 투과성을 감소시키는 원인

이 될 수 있다. 그렇기 때문에 아크릴레이트로 변형된 세라믹을 적용시켜 분산성을 높여 굴절률을 높임과 동시에 광투과성을 유지시킬 수 있는 연구가 진행되고 있다.

또한 신뢰성을 확보하기 위해 기존의 isocyanate계열의 경화제를 대체할 수 있는 새로운 형태의 경화제에 대해서도 연구가 활발히 진행되고 있다(그림 7).

### 3. 조합기법을 활용한 점착소재 분석

조합기법은 기존의 실험방법과는 다르게 다양한 실험방법의 조합을 통하여 기존과는 다른 시각으로 실험을 가능하게 해주는 방법이다.

조합기법은 인간 유전체프로젝트에 참여했던 celera genomics가 shot gun sequencing(비순차적 DNA해석-조합기술)이라는 기술을 활용하여 DNA구조를 밝힘에 따라 보다 널리 알려지게 되었다.

점착 연구기법에 있어 사용되는 조합기법을 크게 분류하면 1) 샘플을 무작위로 잘라내어 비순차적으로 해석한 후 다시 통합하여 해석하는 방법 2) 합성이나 반응에서 제어조건에 관한 실험을 할 때 하나의 변수에 대해 샘플을 대량으로 제조 하는 것이 아니라 한 번의 공정에서 그 변수에 대한 요소를 다양한 형태로 제작하여 동시에 다수의 조건의 샘플을 제조하는 방법 3) 하나의 샘플에 실험영향인자를 구배시켜 한 번의 실험을 통해 폭넓은 결과를 얻을 수 있는 방법 등이 있다(그림 8).

다양한 반응조건과 실험조건에 따른 영향을 기존의 방법대로 평가하기 위해서는 각각의 변수의 개수에 따라 그 곱에 비례하는 실험을 진행해야 한다.

반면 조합기법을 이용해 실험을할 경우 각 변수에 따른 결과 값을 보다 빠르게 추측하고 각

각의 변수가 다양하게 조합될 경우의 실험결과를 신속하게 측정할 수 있다.

## II. 결론

지금까지 다양한 점착제 중 환경 친화적인 점착제라 할 수 있는 자외선 경화형 점착제/핫멜트 점착제, 다양한 방법으로 고기능성화가 된 점착제 그리고 이러한 점착제를 분석할 수 있는 새로운 방법인 조합기법에 대하여 살펴보았다.

향후 시계 점착제 산업은 다양한 국제적인 규제들을 위시해 고기능성 제품뿐만 아니라 환경 친화적인 제품들이 그 주를 이루게 될 것이다. 따라서 위에 소개되었던 다양한 기술들이 복합적으로 적용된다면 보다 세계시장의 흐름에 효과적으로 대응 할 수 있으리라 생각한다. [K]

## 사단법인 한국포장협회 회원가입 안내

물의 흐름이 자연스러운 것은 물길이나 나아있기 때문입니다.

포장산업이 강건하려면 미래를 내다보는 안목이 필요합니다.

포장업계의 발전이 기업을 성장시킵니다.

더 나은 앞날을 위해 본 협회에 가입하여 친목도모는 물론 애로사항을 협의하여

새로운 기술과 정보를 제공받아야 합니다.

포장업계에서 성장하기 원하시면 (사)한국포장협회로 오십시오.

**(사)한국포장협회**

TEL. (02)2026-8655~9

E-mail : kopac@chollian.net