

## 친환경 UV/EB 경화형 기능성 코팅 기술

이정복<sup>†</sup> · 이진휘\* · 성기천\*\*

<sup>†</sup>한국과학기술정보연구원

\*서울과학기술대학교 화공생명공학과

\*\*대전대학교 화학공학과

(2012년 3월 12일 접수 ; 2012년 3월 25일 수정 ; 2012년 3월 26일 채택)

## Environment-friendly Coating Technology of UV/EB Radiation Curing

Jung-Bok Lee<sup>†</sup> · Jin-Hui Lee\* · Ki-Chun Sung\*\*

<sup>†</sup>*Korea Institute of Science and Technology Information, Seoul, 130-741, Korea*

\**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seoul National University  
of Science and Technology, Seoul, 139-743, Korea*

\*\**Department of Chemical Engineering, Daejin University, Phochon, 487-711, Korea*  
(Received March 12, 2012 ; Revised March 25, 2012 ; Accepted March 26, 2012)

**요 약 :** UV 경화기술은 라디칼 경화와 양이온 경화로서 크게 2 종류로 분류할 수 있다. 이 기술은 플라스틱과 금속간의 여러 기재에 대한 기능성을 개선하기 위해서 표면처리기술에 주로 초점이 맞추어져 왔다. 반면에, Electron beam 기술은 새로운 기능성 재료들을 창출하기 위해 중합공정 뿐만 아니라 가교반응들을 다루었다. 이들 두 기술들은 종래의 열경화성 코팅과 비교할 때, 에너지 이용 효율과 환경 친화적이어서, 건조와 경화 공정으로 부터 배출되는 탄산가스와 휘발성 유기물을 대폭 감소시킨다. 이 논문에서는 UV 경화 코팅에서 흔히 사용되는 라디칼 경화기술과, 최근의 있는 양이온 경화와 관련된 기술을 다룬 리뷰 논문이다.

**Abstract :** UV-Curing technology can be classified into two categories for radical curing and cation curing. It also has mainly focused on surface finishing technology to improve functionality of various substrates such as plastics and metals. On the other hand, EB technology has dealt with cross-linking reactions as well as polymerization process to create novel functional materials. Both technologies have advantages in energy utilizing efficiency and environmental friendly when compared to conventional thermoset coatings. Consequently, UV cured coatings also permits a reduction in the CO<sub>2</sub> and VOCs emitted in the drying and curing process. This review mainly shows radical curing technology which is commonly used in UV curing coatings and also describes the technology trends of cation curing which has been attracted attention recently.

**Keywords :** Coating, UV-Curing technology, EB technology, Radical curing technology.

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : jblee3139@reseat.re.kr)

### 1. 서론

방사선 경화(radiation curing)는 UV(자외선)이나 EB(전자선)를 이용하여, 가교 경화(중합)하는 기술이다. 일반적으로 UV/EB 경화기술로 알려져 있으나 각각 다른 특징이 있고 그의 특징을 이용하여 다양한 산업분야에서 이용이 추진되고 있다. UV 경화기술은 페인트, 잉크, 접착제, 광디스크(CD·DVD), 일렉트로닉스, 휴대전화 및 자동차 등의 코팅재로서 첨단 제 산업에서는 없어서는 안 될 중요한 기술이다. UV 경화기술은 모노머(monomer)나 올리고머(oligomer)를 중합시켜 새로운 기능을 다양한 기재(substrate)의 표면에다 부가하는 것이다. 광유도 반응(photoinduced reaction)을 신속하게 진행시키기 위해 광반응 개시제의 선택을 포함하여 많은 새로운 경화 시스템이 실용화 되어 왔다. 한편, EB경화는 전자선이 가진 이온화와 들뜸(excitation)을 잘 이용하여 중합뿐만 아니라 분해, 가교의 방법을 단독 또는 조합시켜 기능성을 가진 재료개발에 적용하고 있다. 최근에는 지구 환경보전의 대책으로 UV/EB 경화기술이 많은 주목을 받고 있다. UV코팅 기술은 종래의 열경화형 코팅 기술과 비교하면 대폭 경화시간의 단축과 저소비 에너지가 가능하다. UV 경화는 그 메커니즘으로부터 UV 라디칼 경화와 양이온 경화로 크게 분류한다.

본 논문에서는 서술한 내용 중, 경화속도가 압도적으로 크고 모노머와 올리고머의 종류가 풍부한 점에서 주류인 라디칼 경화를 중심으로 다루었다. UV 양이온 경화는 UV 라디칼 경화에 비해서 산소저해를 받지 않고 경화 수축이 작은 점 등의 메리트가 있어, 이들 양이온 경화에 관한 기술 동향 중 최근의 내용을 기술하였다.

### 2. 아크릴계 모노머 · 올리고머 경화재료의 최근 기술

UV 경화수지의 포물레이션을 설명하면, 우선 경화수지의 기본 특성을 담당하는 UV 경화성 기반수지인 올리고머를 주성분으로 한다. 작업을 용이하게 하기 위해 반응성 희석제인 모노머와 수지 경화의 개시제로서 광중합 개시제를 배합한다. 또한, 각 용도의 특징에 따라 중합금지제, 레벨링제, 안료 등의 첨가제를 사용한

다. 이들 배합된 UV 경화형 코팅재를 기재(substrate)에다 도포한 후 UV 조사를 하면 라디칼 가교중합 반응에 의해 Fig. 1과 같이 기재의 표면이 경화되어 코팅막이 만들어진다.

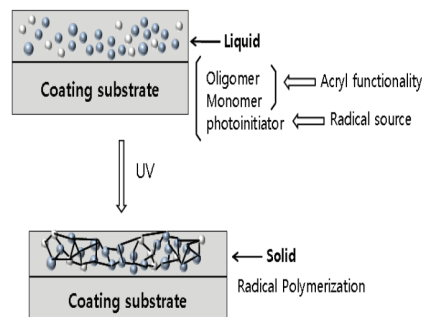


Fig. 1. UV Curing on substrate

#### 2.1. 아크릴레이트 모노머

일반적으로 아크릴레이트 모노머는 수산기를 가진 화합물과 아크릴산 또는 아크릴로일기를 함유한 카르본산과의 탈수 축합을 한다. 중합성 올리고머는 단독으로는 코팅 점도가 너무 높기 때문에 반응성 희석제로서 사용되며 Table 1과 같이 모노머 분자 중에 아크로일기의 수 등에 따라 단관능, 2관능 및 다관능 아크릴레이트로 분류한다[1].

##### 2.1.1. 아크릴레이트의 굴절률

최근에 UV 경화성 수지는 고·저굴절률화 용도로 수요가 신장할 것으로 전망하고 있다. Table 2에서와 같이 각종 아크릴레이트의 모노머(일부 올리고머)의 굴절률을 보여주고 있다. 초 저굴절률의 재료는 매우 한정되어 있어 수가 적으며 일반적으로 불소계 재료를 들 수 있다. 저굴절률의 재료는 불소계, 실리콘계, 지방족계의 순으로 굴절률이 높다. 중굴절률의 재료가 가장 많지만 1.57을 넘으면 다소 특수한 재료설계가 필요하게 된다[2].

프로젝션 렌즈에 사용되는 렌티큘러 렌즈시트 등의 모재로서 굴절률이 1.60이상의 고굴절 경화물이 요구되므로 브롬, 황화합물을 도입한 모노머가 사용되고 있다[3,4]. 또한 초굴절률의 재료는 1.65를 넘으면 금속이나 그 산화물 등을 들 수 있다. 최근에는 다분기형 유기 나노입자의 분기점에 아미노결합을 개입시킨 아진(azine)고리를 도입한 유기 폴리머로서 굴절률

Table 1. Reactive Diluent Types for UV-curing Systems[1]

| Acrylates   | Methacrylates                | Others                                 |
|---|------------------------------|--|
| <b>Monofunctional acrylates</b>                                     | Hydroxypropyl-MA             | Styrene                                |
| Isobornyl acrylate (IBOA)   | Isobornyl-MA                 | N-Vinyl caprolactam                    |
| Trimethylopropane-formal-mono-acrylate                              | Dicyclopentenyl-oxy-ethyl-MA | N-Vinyl Pyrrolidone                    |
| Phenoxyethyl acrylate (POEA)  | Hydroxyethyl-MA              | N-Vinyl formamid                       |
| <b>Difunctional acrylates</b>                                       |                              | Acrylamidomorpholine                   |
| Tripropylene glycol diacrylate (TPGDA)                              |                              | <b>Silanes</b>                         |
| Hexandiol diacrylate (HDDA)   |                              | <b>Vinyl ethers</b>                    |
| Neopentylglycol diacrylate (NPGDA)                                  |                              | Divinylether of Tripropylen glycol     |
| <b>Multifunctional acrylates</b>                                    |                              | Divinylether of cyclohexane-dimethanol |
| Trimethylopropane triacrylate(TMPTA)                                |                              | Vinylether capped urethanes            |
| (Ethoxylated/propoxylated) TMPTA                                    |                              |  |
| Propoxylated glycerole triacrylate                                  |                              |  |
| Pentaerythritol triacrylate (PETA)                                  |                              |  |
| Pentaerythritol tetraacrylate(PT <sub>4</sub> A)                    |                              |  |
| Dipentaerythritol penta/hexa acrylate                               |                              |  |
| <b>Cationic:</b> Mono-epoxides, Vinylethers, allyl ethers, oxetanes |                              |  |

Table 2. Refractive Index of Various Acrylates

| Classification              |                | Main componentes   | Refractive index before curing(25℃) |
|-----------------------------|----------------|--|-------------------------------------|
| Ultra-high refractive index | More than 1.65 | Nano size dendritic spherical polymer                                    | More than 1.76                      |
| High refractive index       | 1.60 - 1.65    | Bromine, Containing Sulfur monomer                                       | 1.6005                              |
| Medium refractive index     | 1.50 - 1.60    | Epoxy Ester 3000A<br>(Bisphenol A diglycidyle ether acrylic acid adduct) | 1.5578                              |
|                             |                | Ester BP-2EMK<br>(Bisphenol A EO adduct dimethacrylate )                 | 1.5410                              |
| Low refractive index        | 1.40 - 1.50    | Acrylate PE3A (Pentaerythritol triacrylate)                              | 1.4851                              |
|                             |                | Acrylate IB-XA (Isobonyl acrylate)                                       | 1.4750                              |
| Ultra-low refractive index  | Less than 1.40 | Ester-3F<br>(Trifluoropropyl methacrylate)                               | 1.3590                              |

Data ; 1) Manufactured by Kyoisha Chemical

2) Manufactured by Nissan Chemical Industries

이 1.76이 넘는 UV 경화성 코팅재료[5,6]가 개발되었다(Fig.2).

### 2.1.2. 산소에 의한 경화저해

아크릴레이트 화합물은 산소 분위기하에서는

경화속도가 저하된다. 이로 인해 막 표면의 경화부족을 일으켜서 10 $\mu$ m이하의 박막을 형성하는 데는 큰 문제가 된다. 이는 반응 말단의 라디칼이 산소에 의해 포착되고 디옥시 라디칼로 되어 안정화하기 위해 발생하는 현상이다[7].

산소 저해를 방지하는 방법으로는 수산기 도입, 폴리에테르 도입 및 아미노기 함유 모노머 도입 또는 아민화합물의 첨가 등에 의한 산소의 포착이 제안되고 있다. 수산기 도입에는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 펜타엘리스리톨 트리아크릴레이트(PETA)로 일부 변경한 것으로 표면경도를 떨어지지 않으면서 경화성을 높일 수 있다[8].

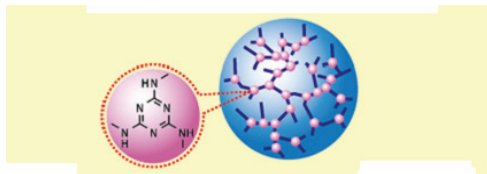


Fig. 2. Image structure of the organic polymer with azine rings[6].

2.2. 에폭시 아크릴레이트 올리고머

에폭시 아크릴레이트(epoxy acrylate)는 비교적 다용도로 사용되고 있으며 합성이 용이해서 다른 모노머나 수지와와의 상용성도 비교적 양호하다. 액상의 올리고머인 비스페놀 A 디글리시딜 에테르(BADGE)는 비스페놀 A를 과량의 에클로로하이드린으로 반응시켜 얻는다. 이 고분자 사슬의 양 말단에 에폭시기가 존재하는 고분자 사슬의 구조로, Fig. 3이 얻어 진다[9]. 2

관능 에폭시 아크릴레이트의 합성은 글리시딜 에테르와 아크릴산 또는 카르본산염기를 가진 모노머와 부가 반응시켜 만든다. Fig. 3(2)에서 에폭시 아크릴레이트는 아크릴로일기가 어느 일정한 거리 위치에 수산기가 존재하여 이것이 자외선 경화시 어느 정도 산소저해를 방지하는 역할을 한다. 또한, 2관능 에폭시에다 직접 아크릴산(또는 아크릴로일기를 함유 카르본산) 부가물외에 2염기산과 에폭시수지를 사용하면 사슬 연장이 가능하기 때문에 더욱 설계의 폭이 넓어진다(Fig. 4)[10].

2.2.1. 에폭시 아크릴레이트의 내열성과 흡수율

에폭시 아크릴레이트는 열분해 온도가 350℃ 이상이고, 또한 도금의 내식성이나 땀납 내열성도 극복이 가능하므로 베이스 소재로 없어서는 안 될 중요한소재이다[11]. 에폭시 아크릴레이트의 내열성은 사용하는 원재료의 주 사슬구조와 작용기의 수로서 대개 결정된다. 에폭시 아크릴레이트의 분자량과 Tg의 관계를 Fig. 5에서 보여 준다[12]. 여기서, ■은 비스페놀계 에폭시수지와 2염기산으로서 사슬 연장한 에폭시 아크릴레이트수지로 2관능 타입이 있고, ●은 ■의 분자량 500과 같은 가교밀도의 다관능 에폭시수지로 각각 주 사슬의 구조가 다르다.

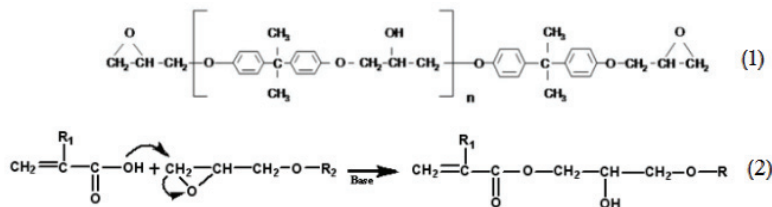


Fig. 3. Synthesis of epoxy acrylate[9]

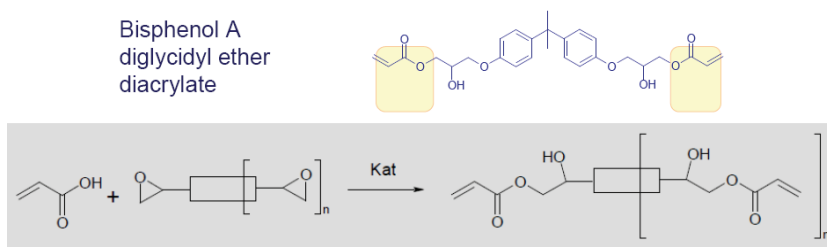


Fig. 4. Chain extension of difunctional epoxy acrylates[10].

일반적으로 가교밀도의 상승으로 인해 흡수율이 상승하는 현상이 일어난다. 흡수율 상승은 특히 전자제품에 내구성을 저하시키는 치명적인 문제를 일으키는 원인이 된다. 최근에 플루오렌(flourene) 에폭시는 비스페놀 골격에 비해서 산소저해를 받기 어렵다. 더욱이 고경도, 고내열성임으로 플루오렌 고리를 가진 에폭시 아크릴레이트가 실용화되고 있다[13,14].

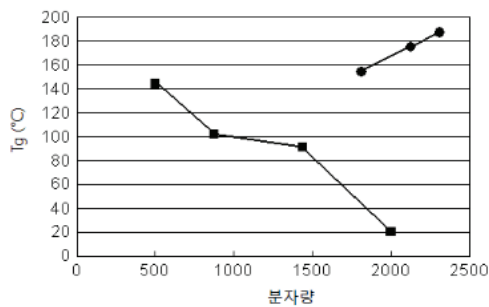


Fig. 5. Molecular weight and Tg of epoxy acrylates[12].

### 2.3. 우레탄 아크릴레이트 올리고머

우레탄 아크릴레이트(urethane acrylate)는 베이스 수지이며, 가교제로서 광범위하게 사용되는 수지이다. 우레탄 결합은 적당한 강도의 수소결합에 의해 분자 간의 상호작용을 보여주기 때문에 다른 재료에서는 발현이 어려운 유연성

을 부여하는데 설계가 가능하다[15]. 우레탄 아크릴레이트는 Fig. 6과 같이 유기 이소시아네이트(isocyanate)와 수산기함유 아크릴산에스테르(알코올)의 부가반응에 의해 합성되어 진다.

2관능 우레탄 아크릴레이트는 수산기함유 아크릴산에스테르와 2관능 이소시아네이트는 더욱더 사슬연장을하기 위해 각종 2관능 알코올을 원료로 사용하고 있다. Fig. 7과 같이 먼저 사슬연장한 디올(R')과 2관능 이소시아네이트 중에서 이소시아네이트를 다량 반응시킨다. 이어서, 수산기 함유 아크릴산 에스테르를 부가 반응시켜 양 말단에 아크릴로일기를 함유한 사슬연장 우레탄 아크릴레이트가 얻어진다. 다양한 용도의 기반 수지로서 광범위한 설계가 가능하다.

## 3. 비 아크릴계 모노머 · 올리고머 및 폴리머

### 3.1. 광라디칼 중합계 재료

#### 3.1.1. 말레이미드

말레이미드(Maleimide)화합물은 광개시체가 필요가 없는 UV경화수지로 응용하려는 시도가 활발하게 연구되고 있다. 말레이미드와 비닐에테르의 교대 공중합(alternatig copolymeriza-

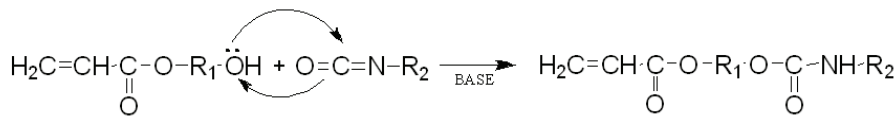


Fig. 6. Synthesis of urethane acrylate[15].

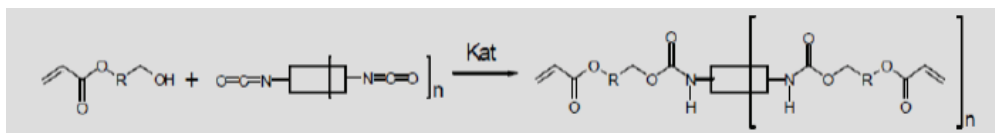
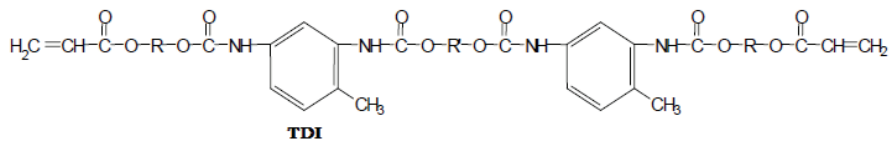


Fig. 7. Chain extension of difunctional urethane acrylates[16].

tion)은 전자 흡인기인 말레이미드기와 전자 공여기인 비닐에테르기가 약한 전하 이동착체(CTC)를 형성한다. UV 조사에 의해 들뜬 착체(exciplex)가 형성되고 비 라디칼을 경유하여 최종적으로는 수소 추출반응에 의해 발생한 라디칼이 개시종으로 되어 교대 공중합을 일으킨다(Fig. 8)[16]. 라디칼 종을 이용한 중합반응이나 아크릴계 재료와는 중합성장에서 말단의 구조가 다르기 때문에 산소에 의한 중합 저해가 적은 특징을 갖는다.

말레이미드와 아크릴계 모노머·올리고머의 혼합계는 말레이미드 재료로서 모노머·올리고머 1~5 또는 말레이미드기를 가진 폴리머 6의 사용이 제안되고 있다(Fig. 9)[17]. 이들 혼합계는 UV 조사에 의해 들뜬상태의 말레이미드로부터 발생한 비 라디칼이 수소 추출반응을 경유하여 생성한 라디칼이 개시종으로 되어 아크릴 재료를 중합시킨다. 또한, 말레이미드기는 광 이량화 반응 또는 아크릴 재료와의 공중합에 의해서도 병행하여 소비되는 것으로 생각된다.

자외선 경화형 도료용으로 설계한 말레이미드기를 결사슬로 한 아크릴폴리머가 제조되고 있다. 또한, 말레이미드가 자외선 조사시에는 광 이량화와 함께 라디칼을 발생하기 때문에

도료 배합물에 광 개시제의 사용량을 삭감할 수 있는 가능성도 제시하였다[18].

### 3.1.2. 폴리엔·티올 광라디칼 중합계 재료

최근 산소에 의해 경화 저해를 받지 않는 티올-엔(thiol-ene)반응을 이용한 UV 경화기술이 주목을 받고 있다. 1분자 중에 2개 이상의 2중 결합을 가진 엔(ene)화합물과 폴리 티올(thiol) 화합물을 결합한 계는 라디칼 중합 개시제에 의해 발생한 라디칼 종에 의해 첨가 중합반응이 진행 된다[19]. 폴리엔·티올 경화계는 산소에 의한 라디칼의 비활성화(deactivation)가 되더라도 활성인 티올 라디칼이 재생되기 때문에 산소에 의한 중합 저해가 적었다. Fig. 10에는 대표적인 폴리엔 1~2 및 폴리티올의 재료 3~4를 보여준다.

또한, 폴리이소프렌을 티올-엔 부가 반응시킨 화합물[20], Diels-Alder반응을 이용한 아크릴계 재료를 고리상 엔 화합물에 변환된 다기능 노보르넨(norbornene) 재료들이 Fig. 11과 같이 제안되었고, 종래 사용하고 있던 아크릴화합물과 비교하여 경화속도가 빠름을 알 수 있다[21]. 특히, Hagbergr 등은[22] Thiol-ene반응을 이용한 UV 경화재료의 특징에 착안하여 광 나

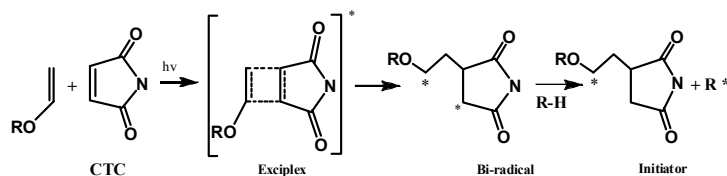


Fig. 8. Mechanism of alternatig copolymerization[16].

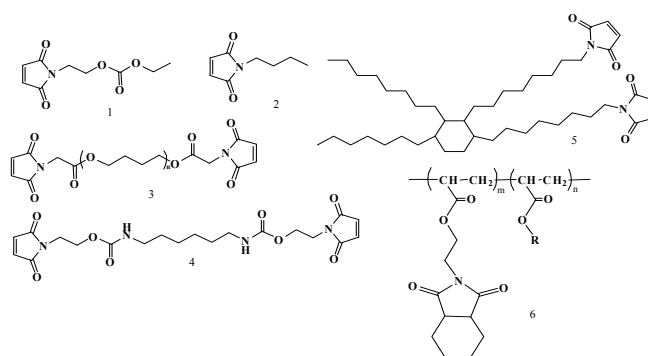


Fig. 9. Example of Maleimide compound[17].

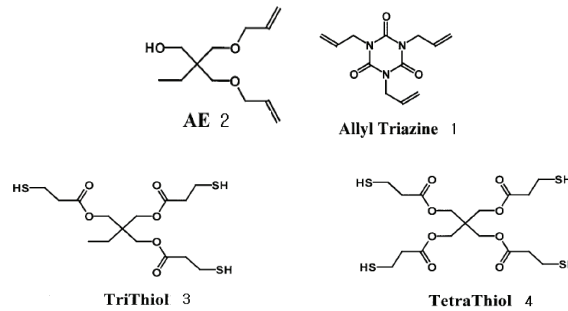


Fig. 10. Structures of ene and thiol used in thiol-ene polymerization[19].

노 인프린트로의 응용을 검토하여 100nm L&S 형을 제작하는데 성공하였다.

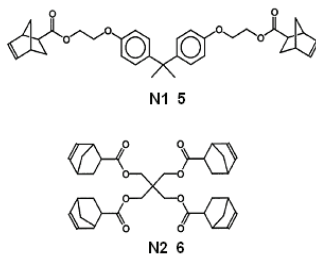


Fig. 11. Structures as multifunctional norbornenes[19].

3.2. 광양이온 중합계 재료

3.2.1. 에폭시

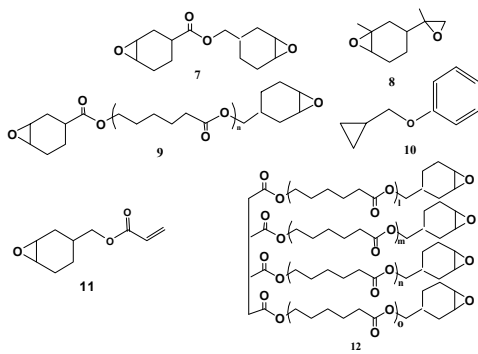


Fig. 12. A typical cycloaliphatic epoxy monomers and oligomers[7].

현재 광양 이온 경화형 수지로 주로 검토되

고 있는 것은 지방족 고리식 화합물이다. Fig. 12에 대표적인 지방족 고리식 에폭시화합물이 있다. 2관능성 모노머(7~9) 및 그 밖에 다른 종류의 반응성 기를 도입한 것이다(11). 다관능의 올리고머 타입(10~12)등이 시판되고 있다[7]. 또한, 내열성을 가진 UV경화재료로는 에폭시기나 옥세탄기 등을 가진 카릭스아렌(calixarene)을 제안하고 있다[23].

3.2.2. 옥세탄

고리상 에테르화합물은 광양 이온 중합에 대한 경화성(중합성)을 지배하는 주요 인자로서 고리변형 에너지 및 친핵성(염기성)을 들 수 있다. 옥세타닐기는 옥시란(에폭시)기와 동등한 높은 고리변형 에너지를 가지고 있다. 이것은 높은 염기성을 가지고 있기 때문에 Fig. 13의 옥세탄알코올(13) 등의 옥세탄(oxetane)화합물은 에폭시 화합물과 비교하여 보다 높은 중합성이 기대된다. Sasaki 등[24]은 리얼타임 IR을 이용하여 옥세탄이 글리시딜 에테르보다도 높은 전환율을 주는 것과 옥세탄에 글리시딜 에테르 화합물을 첨가한 경우, 고속 중합이 진행됨을 보고하였다(Fig. 14)[25]. 또한 옥세탄 및 글리시딜 에테르에다 방향족 고리를 가진 단관능 옥세탄(16)을 배합하면 플라스틱은 우수한 밀착성을 갖게 됨을 보고하였다[26]. 현재 실세스퀴옥산(Silsesquioxane)은 전자재료를 비롯하여 EB 리소그래피용 레지스터, 내열성 및 내마모성 코팅제 등의 기타 재료 분야에서 무기 실리코나화합물과 대체를 위한 연구가 매우 활발하다. 실세스퀴옥산의 Si-O-Si 골격의 케이지구조를 가진 옥세탄(17)이 UV 코팅제로서 응용되

고 있다. 이들은 지방족 고리식 에폭시 화합물과 상용성이 있으며 그 혼합물은 UV 경화성이 빠르고 경화물은 고온영역에서도 높은 탄성률을 유지 하였다[27]. 또한, MAP-POSQ (methylacryloylpropyl polyhedral oligomeric silses quioxanes)와 같이 변성된 GMA (glycidyl methacrylate)등과 3성분 혼합물을 제조하였다. 시험결과는 UV 라디칼중합에서 보조 경화가 가능하고, 매우 우수한 열적 및 기계적 특성을 확인하였다[28].

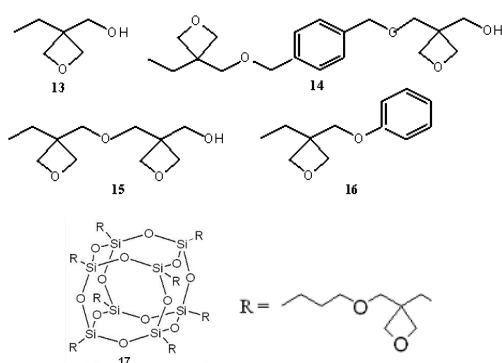
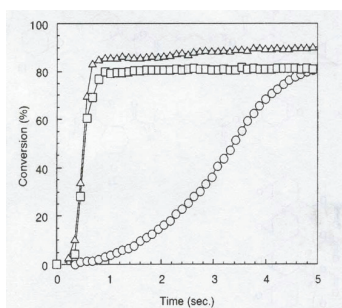


Fig. 13. A typical oxetane monomers and oligomers[26, 27].



Reference : POX(○), POX/PGE = 95/5 mol/mol(△), POX/PEG = 90/10mol/mol(□), (POX : Penylloxetane, PEG : Penylglycidylether)

Fig. 14. Oxetane high-speed polymerization by epoxy addition[25]

### 3.2.3. 양이온 중합에서 습도의 영향

UV 양이온 경화의 결점은 그 경화 메커니즘 상 습도의 영향을 크게 받기 때문에 공기하에

서 경화 거동이 크게 변동되었다. UV 경화시 가열하면 습도의 영향은 크게 저하되는 것은 알려져 있으나 용도에 따라서 가열 조장이 용이하지 않으므로 가열에 의한 경화막의 박리나 변형될 우려가 있다. 최근에는 습기 차단제 (humidity blocker)로서 디실록산 골격을 가진 에폭시 모노머를 경화성 수지 중에 5~10wt% 첨가하는 것으로 습도에 의한 경화거동이 크게 억제됨이 보고되었다[29]. 소수성의 디실록산 골격을 가진 모노머가 액체의 경화성수지 막과 공기의 계면에 이동하여 습기에 대한 보호막으로 가능한 것으로 생각한다.

## 4. 광중합 개시제

### 4.1. 라디칼형 광중합 개시제

생산현장에서 주로 적용되고 있는 UV 경화 재료는 아크릴레이트를 이용한 UV 라디칼 경화 반응이 주류이다. 이는 UV 양이온경화나 UV 음이온경화에 비해서 UV 라디칼경화의 속도가 압도적으로 빠르기 때문이다. 라디칼 타입은 다시 분자내 광 개열형과 분자내 수소 추출형으로 분류된다[30, 31].

#### 4.1.1. 분자내 광 개열형

##### (intramolecular photo cleavage)

현재 라디칼 타입의 광 개시제로는 빛을 흡수하여 분자자체가 바로 분해하여 라디칼을 생성하는 1분자 반응형이다. 대표적인 개시제로는 벤질케탈형인 벤질디메틸케탈(BDK)은 높은 열안전성과 활성이 높은 메틸라디칼이 개열후 분절되어 생성한다. α-하이드록시아세토페논형은 광 경화후 황변이 적고 표면 경화성이 우수하다. 그리고, α-아미노아세토페논형은 흡수피크가 300nm이상으로 장파장화 되며 안료를 함유한 조성물이나 레지스터 등에 사용 된다. 예를 들면 DMPA는 α-개열이 광 반응의 주요한 경로임을 보여준다(Fig 15).

#### 4.2.2. 분자내 수소 추출형

##### (intramolecular hydrogen abstraction)

빛을 흡수하여 활성화 상태로 되어 수소공여체의 존재하에 전자이동에 의해 라디칼을 생성하는 2분자 반응형이 있다. 이들 대표적인 개시제는 벤조페논, 티오 키산톤류 등이 있다[32].



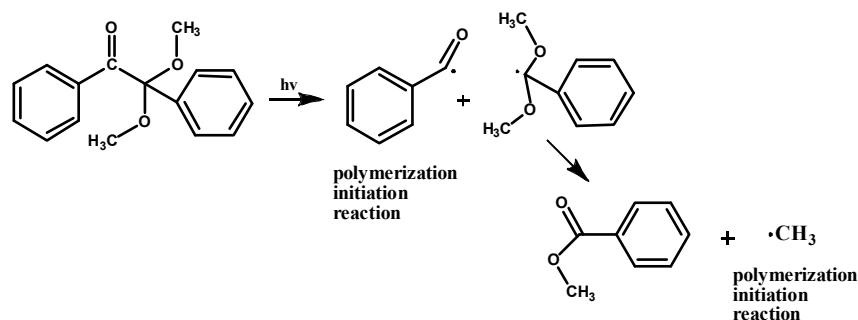


Fig. 15. Photo cleavable photoinitiator type of DMPA[31].

예를 들면, 벤조페논이나 그 유도체는 3급 아민을 수소공여체로 하여 경화속도를 향상시키나 경화속도는 그다지 빠르지 않으며 황변과 냄새가 많이 나는 결점이 있다.

## 4.2. 전자 재료용 광라디칼 개시제

### 4.2.1. O-아실 옥심형 광중합 개시제

전자분야에서 감광성 재료가 프로세스 특성의 결정과 최종제품의 성능이나 품질에도 큰 영향을 미친다. 최근에 액정디스플레이에 사용되는 컬러필터 제조용 레지스터로는 <Fig. 16>과 같이 2가지 새로운 O-아실 옥심형 광중합 개시제가 개발되었다[33-35].

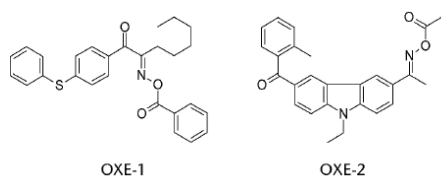


Fig. 16. Structures of O-Acyloxime ester photoinitiators[34].

또한, 블랙매트릭스 수지는 색 패턴들 사이에 빛을 차단하는 주요 역할을 함으로써 이에 사용되는 광중합 개시제는 매우 중요하다. 최근에는 블랙매트릭스용 레지스터에 관한 광중합 반응이 우수한 새로운 O-아실 옥심형 광개시제 등의 특허출원이 증가하고 있다[36-40].

O-아실 옥심형 IRGACURE OXE01은 컬러 레지스터에서 고감도로 컬러필터에 중요한 특성의 한가지인 색 특성에서도 거의 영향을 받

지 않는 우수한 광중합 개시제인 것으로 보고 되었다. 한편, IRGACURE OXE02는 매우 높은 감도를 나타낸다. 현재 수지 블랙매트릭스가 요구하는 높은 특성을 충족하는데 광중합 개시제가 있다.

### 4.3. 광 양이온 중합개시제

광 양이온 중합개시제는 2001년에 제조된 요오드니움염 이외는 없었으므로 광증감제(photosensitizers), CT착체(charge transfer complexes)를 형성하는 화합물, 광 라디칼 중합 개시제 등과 병용하여 감광과장 영역을 장과장으로 이동(shift)하여 사용하는 연구가 활발하다. 우선 광 양이온 중합과 광 라디칼 중합과의 중요한 차이점과 장점은 다음과 같다. ① 개시종은 Brønsted산 또는 Lewis산이고, 염기 등이 없으면 그 활성종의 수명은 길다, ② 반응진행에는 가열이 필요하다, ③ 반응개시 후 광원을 제거한 후에도 장기적 성장반응이 진행된다, ④ 산소에 의해 반응이 저해 받지 않는다.

대표적인 광 양이온 중합개시제로는 Fig. 17과 같이 오니움염인 트리아릴 설포늄염(TAS) 및 디아릴 요오드니움염(DAI)이 있다. 또한, 암모니아 등의 중금속을 함유치 않은 비교적 새로운 DAI로는 IRGACURE 250이 있다. 특히, TSA는 우수한 열 안전성을 가진 고감도 개시제로서 다양한 용도로 사용 되고 있다[40, 41].

#### 4.3.1. 트리아릴설포늄염계 광양이온 중합제

Crivello 등은 Fig. 18과 같이 설포늄염의 장과장화한 것으로 신규 트리아릴 설포늄염

(화합물 1)과 또한, S-dialkyl-S-phenacylsulfonium salts(화합물 2~4)이 보고되었다[41, 42]. 이중 화합물 1은 흡수가 300~400nm이고, 비닐에테르나 지방족고리식 에폭시 등을 높은 효율로 중합한다고 보고하였다. 화합물 2~4 타입의 것은 알킬케톤에다 여러 치환기를 도입함으로써 흡수파장이 장파장으로 이동된다. Wang 등은[43] carbazole기와 결합된 ferrocenium염의 착체가 약 300nm이상의 장파장으로 흡수를 하여 유효하게 에폭시를 중합함을 보고하였다.

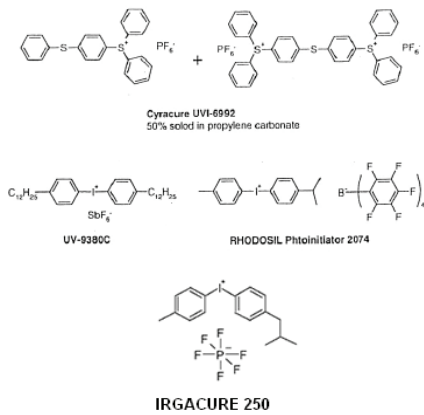


Fig. 17. Typical cationic photopolymerization initiators[42].

4.3.2. 비스무트니움염을 광 양이온 중합개시제

최근에는 개발된 광 양이온 중합개시제인 비스무트니움염(bismuthonium salt)은 기존 황이나 요오드 오니움염에 필적하였다. 이는 자외선 광에 활성인 비스무트니움염 합성법을 확립하

였고, 산발생 효율(산발생 양자수율 ~20% 강함)을 보여주며 비교적 독성이 적었다[44, 45]. 또한, 황이나 요오드에 비하여 낮은 결합에너지와 높은 산화력이 있다(Fig. 19).

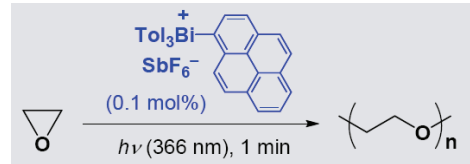


Fig. 19. The use as photopolymerization initiator[45].

5. 하이퍼브랜치 폴리머와 덴드리머

결사슬 특수 구조의 고분자는 엉킴(entanglement)이 적기 때문에 용액의 점도가 낮아 가공성이 우수하고 말단 작용기수의 제어 가 용이하며 저밀도, 저 굴절률 등의 특이성을 가지고 있다. 그 중에 덴드리머(Dendrimer), 하이퍼브랜치폴리머(Hyperbranched polymer)는 그 정밀한 구조와 합성의 용이성 등으로 현재 폭넓게 연구되고 있다[46]. 여기서, 이들 결사슬 구조의 고분자를 매트릭스로 하는 광 경화 재료에 관하여 설명하였다.

5.1. UV 경화재료

결사슬상 고분자가 UV 경화성 수지로 각광을 받게 된 것은 저점도성에 있다. 반면에 끈은 사슬상 고분자를 광 경화성 수지로 사용할 경우 희석제의 첨가가 필요하다. 엉킴이 적은 결사슬상 고분자를 매트릭스로 하면 그 용액 점

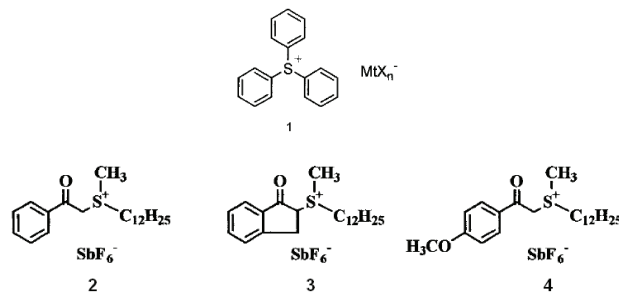


Fig. 18. Newly reported cationic photopolymerization initiators[42].

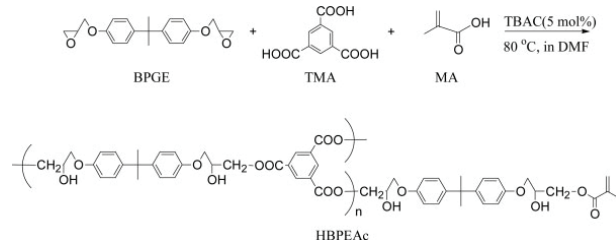


Fig. 20. A synthesis of hyperbranched epoxy acrylate[49].

도를 격감이 가능하다. 8개의 이중 결합을 가진 덴드리틱 아크릴 올리고머(DAO)를 경화시에는 경화속도가 최대 10배정도 까지 향상 된다[47]. 또한, 분자 설계로 부터 경화속도의 향상을 목표로 하는 연구 중에 불소화 하이브랜치 폴리머가 그 일예이다[48]. 이는 하이퍼브랜치성 폴리머의 하이드록실기가 중합종인 카르본양이온과 상호작용을 하고 에폭시모노머의 전화를 (invert ratio)을 올려서 높은 가교도(>90%)를 높이는데 에폭시 모노머의 광 경화 촉진제가 필요하다.

5.1.1 하이브랜치형 에폭시 아크릴레이트

하이퍼브랜치 폴리머의 광 경화물은 이제까지 사슬상의 광 경화성 올리고머와 다른 물성이나 성능이 발현하는 것을 기대하였다. 예를 들면, Fig. 20과 같이 메타아크릴로일 말단기를 가진 하이브랜치형 에폭시 아크릴레이트(HBPEAc)는 BADGE와 트리카르복실산(TMA)에다 메타아크릴산(MA)을 촉매 하에서 부가 중합하여 합성하였다[49]. 이들 HBPEAc 수지와 동일한 분자량을 가진 사슬상 에폭시 아크릴레이트와 비교하면 높은 광 반응성을 보여주며 감도와 해상도가 양호하고 굴절률이 저하됨을 확인하였다[50].

5.1.2. 하이퍼브랜치 폴리우레탄 아크릴레이트

에폭시 아크릴레이트는 자외선 경화 후의 도막의 경도, 강도, 용제 저항성이 우수하여 고성능 코팅제로 쓰인다. 그러나, 자외선 경화 에폭시 아크릴레이트 도막은 부서지기 쉬워서 사용에 제한이 있다. 따라서, 에폭시 아크릴레이트 도막의 인성을 개선하기 위해 Fig. 21과 같이 하이퍼브랜치 폴리우레탄 아크릴레이트(HPUA)

는 낮은 점도와 말단 작용기가 풍부하여 에폭시 수지의 강화제로 관심이 모아지고 있다[51]. 실험결과는 하이퍼브랜치 폴리우레탄 아크릴레이트(HPUA)/EB 600(비스페놀A 에폭시 아크릴레이트 올리고머, 500gmol<sup>-1</sup>, Cytec)/tripropylene tripropylene glycol diacrylate/1-hydroxy-cyclohexyl phenylketone(광 개시제)의 조성물이 자외선 경화 도막에 비하여 HPUA를 추가한 조성물의 자외선 경화도막이 인장 및 충격강도, 파단신장률이 크게 개선되었다.

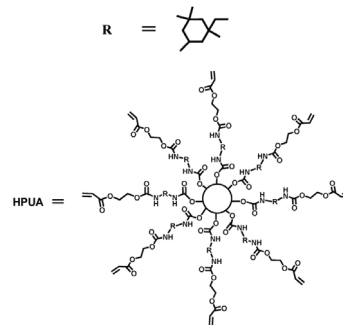


Fig. 21. Structural formula of hyperbranched polyurethane acrylate[51].

5.1.3. 옥세탄 기반의 덴드리틱 폴리머

옥세탄을 화합물을 이용한 광 경화성수지인 덴드리틱 폴리머(Dendritic polymer)를 합성하였다. 이는 말단에 1개의 옥세타닐기와 다수의 하이드록실기를 가진 3-에틸-3-하이드록시메틸 옥세탄의 [poly(EHMO)]는 분기도가 비교적 적고 말단의 하이드록실기의 수는 충분하지 않았다(Fig. 22)[52]. 그래서, 말단에 보다 많은 하이드록실기를 가진 덴드리틱 고분자합성을 목적으로 수산기를 무수조산으로 보호된

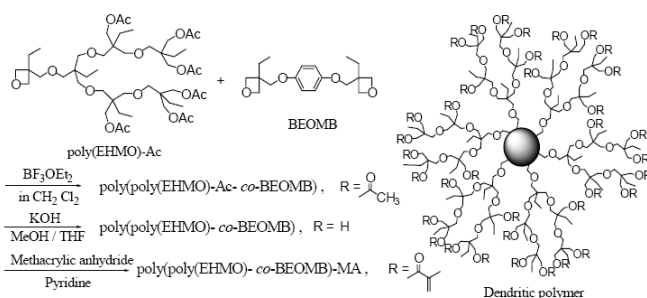


Fig. 22. Synthesis of photo functional dendritic polymer based on oxetane[52].

poly(EHMO)-Ac와 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세탄닐)메톡시]벤젠(BEOMB)과의 양이온 개환공중합을 행하였다. 얻어진 폴리머를 보호하여 말단에 다수의 하이드록실기를 가진 덴드리틱 고분자를 합성하였다. 또한, 이 폴리머에 메타크릴로일기를 도입하여 광 가교반응을 행하였다. 그 결과 광 조사 5분후 전환율은 56%에 달하지만 희석제로서 HEMA(하이드록시에틸 메타크릴레이트)를 20wt% 첨가한 계에서 전환율이 67%로 향상되었음을 확인하였다.

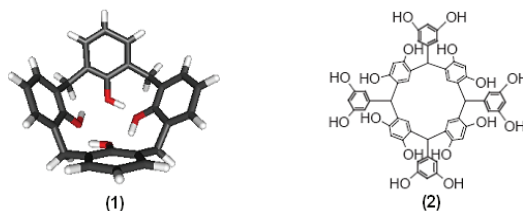


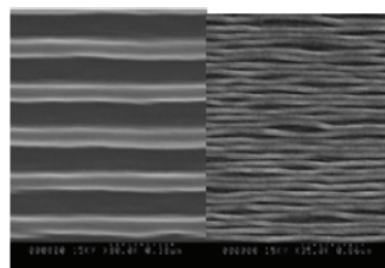
Fig. 23. Structural of Calixarene and calix[4]resorcinarene[53].

## 5.2. 일렉트로닉스용 경화재료

### 5.2.1. 카릭스아렌 레지스터

감광성 수지로서 사용되는 카릭스아렌(calixarene)은 고리상 구조(Fig. 23(1))로서 여러 구조 이성체가 가능하므로 분자구조의 선택에 의해 비정질(amorphous)막을 얻을 수 있다. 수산기를 아세틸화한 카릭스아렌 필름은 전자선 리소그래피에 의해 해상도가 7nm의 우수한 레지스터이다[53].

카릭스레졸신아렌(carix[4]resolsinarene)은 수산기가 외측을 향하여 있어 공업용 알칼리 현상액에 대하여 용해성을 준다(Fig. 23(2)). 카릭스레졸신아렌의 수산기를 부분적으로 t-부틸에스테르기로서 변형한 혼합물에 착안하여 광 발생제와 결합시켜 200nm 두께의 박막을 제작하였다. 이에 20μC/cm<sup>2</sup>의 전자선을 조사하여 알칼리 현상액으로 현상된 60nm 피치의 라인과 스페이스 현상이 가능한 전자빔용 포지티브 레지스터의 재료를 개발하였다[54](Fig. 24).



Note: The left image shows 120nm line & space pattern, and the right one shows 60nm pattern after the exposure, followed by alkaline development

Fig. 24. SEM image of positive-tone tetra-C-methylcalix[4] resorcinarene resist[53].

## 6. 결론

1. UV/EB를 이용한 경화성 수지의 연구개발은 여러 유기반응과 중합반응을 사용하여 다양한 분자구조를 가진 수지가 합성되었다. 그 중에서도 에폭시 아크릴레이트, 폴리우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트가 가장 중요한 광경화성 재료이고, 이들 각각은 고유한 물성과 특성을 갖고 있다.
2. 광라디칼 중합형의 산소에 의한 중합저해의 개선이나 피부자극의 저감 등을 위해 새로운 광경화성 수지로서 광양이온 중합형의 에폭시수지, 옥세탄 수지 등의 개발도 중요한 과제이다. 또한 고성능 및 고기능성 목적을 위해서 말단에 많은 반응 활성점을 가진 하이브리드 폴리머 타입의 에폭시나 옥세탄 아크릴레이트류가 중요한 합성원료로서 새로운 소재개발이 기대된다.

## 참고문헌

1. R. Schwalm, "UV Coatings-Basics, Recent Developments and New Applications", *ELSEVIER*, 111, (2007).
2. Method for Producing an Optical Material having a High Refractive Index, US 1995-5,424339 Applicant : Apple Computer Inc., (1995).
3. Radically Polymerizable Sulfur-Containing Compound and Radically, WO 2006-033438, Applicant : Showa Denko, (2006).
4. Resin Composition for Optocal Material and Optocal Material Using the Same, WO 2008-035643, Applicant : MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., (2008).
5. Tadashi Nishimura, "Hyperbranched Polymers of Ultra-High Refractive Index", *Polymer Materials Forum(19th)*, 24, (2010).
6. Ultra-High Refractive Index Coating Materials, <http://www.nci-webmark.com/development/ur001.html>
7. Kunihiro Ichimura et al., "Technology of UV/EB Curing IV", *CMC*, 25, (2007).
8. Activation Energy Radiation Curing Composition, Published Patent JP2001-270921. Applicant : DIC CO., (2001).
9. Radiation curable coating, US 4,072,592 (1978), Applicant : Mobil Oil CO., (1978.).
10. K. Menzel et al., "Introduction to Radiation Curing Chemistry and Technology", *RTE Metal Coatings Seminar*, (2011).
11. "Activation Energy Radiation Curing Epoxyacrylate Resin Composition and the Composition", Published Patent JP2005-255713, Applicant : DIC CO., (2001).
12. M. Ueda et al., "Recent Advances in UV/EB Radiation Curing Technology", *CMC*, pp. 20~25, (2006).
13. Zhen Dai, Preparation, Curing Kinetics, and Thermal Properties of Bisphenol Fluorene Epoxy Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 1476, (2007).
14. "Fluorene Contain Resin", Published Patent JP2008-111138, Applicant : Osaka Gas CO., (2008.).
15. "Cognis Performance Chemicals (CPC) UK", [www.polychem.ru/products/?Bisomer](http://www.polychem.ru/products/?Bisomer) Presentation Polychem.pps
16. F. C. De Schryver et al., "Photopolymerization of N,N-alkylene bis(dimethylmaleimides)", *J. Amer. Chem. Soc.*, **96(2)**, 6463, (1974).
17. E. okazaki, "Analysis of Light Reactions for Bis-maleimide Compounds", *TOAGOSEI Group Research Annual Report*, **13**, 13, (2006).
18. E. okazaki, "Development of Novel paint materials", *TOAGOSEI Group Research Annual Report*, **12**, 31, (2009).
19. C. E. Hoyle et al., "Thiol-Enes", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5301, (2004).
20. Wang and, Guowei et al., "Investigation of Thiol-ene Addition Reaction on

- Poly(isoprene) under UV Irradiation” J. Polym. Sci. Part A: *Polym. Chem.* **48**, 3797, (2010).
21. Preparation of High Purity Resins for Thiol Polymerization and Method of Producing Same Several Multifunctional Nobornenes, U.S.1995-5,399,624., Applicant : Loctite, (1995).
  22. E. C. Hagberg et al., “Effects of Modulus and Surface Chemistry of Thiol-ene Photopolymers in Nanoimprinting”, *Nano Lett.*, **7(2)**, 233, (2007).
  23. T. NISHIKUBO et al., “Synthesis and Photochemical Reaction of Novel p-Alkylcalix[n]arene Derivatives Containing Cationically Polymerizable Groups”, *J. Polym. Sci. part A : polym. chem.*, **37**, 1805, (1999).
  24. H. Sasaki et al., “Photoinitiated Cationic Polymerization of Oxetane Formulated with Oxirane”, *J. Polym. Sci. part A : polym. chem.*, **33**, 1807, (1995).
  25. H. Sasaki et al., “Application of Photo-Cation Curing System of the Oxetane Compound”, TOAGOSEI Group Research Annual Report, **2**, 4, (1999).
  26. Nobuaki Koike, “Monofunctional Oxetane Excellent Toughness” TOAGOSEI Group Research Annual Report, **10**, 40, (2007).
  27. Stoney, R.F., Ed., “Hybrid Inorganic-Organic Polymers”, In *Polymer Preprints*, American Chemical Society, **41**, 502, (2000).
  28. J. Gao et al., “Dynamic Mechanical and Thermal Behavior of UV-curable Coating of Glycidyl Methacrylate /Polyurethane-acrylate Modified with MAP-POSS”, *Advanced Materials Research*, **233**, 2077, (2011).
  29. Z. Chen. et al., “A Humidity Blocker Approach to Overcoming the Humidity Interference with Cationic Photopolymerization”, *J. Polym. Sci. part A : polym. chem.*, **46**, 4344, (2008).
  30. G. Odian, “Principles of Polymerization”, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., (2004).
  31. Hanns Fischer et al., “2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone: Photochemistry and Free Radical Photofragmentation”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 787, (1990).
  32. J. L. Mateo, Bimolecular Photoinitiating Systems of Polymerization, *Polymers for Advanced Technologies*, **5**, 561, (1994).
  33. K. Dietliker et al., “Advancements in Photoinitiators-Opening up New Applications for Radiation Curing”, *Progress in Organic Coatings*, **58**, 146, (2007).
  34. H. Kura et al., “New Oxime Ester Photoinitiators for Color Filter Resists”, Radtech Report, Technical Paper, 30, (2004).
  35. H. Kura, “Photopolymerization Initiator for Light-Curing Material Containing a Color Material”, **82(4)**, 151, (2009).
  36. New O-acyloxime Photoinitiators, Photopolymerizable Compositions Oomprising the Same and the Use Thereof, KP 100663044, Applicant : Ciba Specialty Chemicals, (2006).
  37. Oxime Ester Photoinitiators, US2011-170209, Applicant : BASF SE., (2011).
  38. Oxime Esters and Photopolymerization Initiators Containing The Same, WO200981483, Applicant : ADEKA CO., (2009)
  39. Oxime Ester Compound, Photopolymerization Initiators, WO200875564, Applicant : Mitsubishi Chemical. CO. Photoresist Repot, (2008).
  40. Taiwins Shin, “Current Status and Trends of Black Matrix Resists” Tokyo Ohka Kogyo CO. PHOTORESIST REVIEW, **5**, 96, (2009).
  41. J. V. Crivello et al., “Advances in the Design of Photoinitiators, Photo-Sensitizers and Monomers for Photoinitiated Cationic Polymerization”, *Macromol. Symp.*, **215**, 165, (2004).
  42. J. V. Crivello et al., “Cationic Polymerization: New Developments and

- Applications”, *Macromol. Symp.*, **217**, 47, (2004).
43. Tao Wang et al., “Carbazole Ferrocenium Salt as an Efficient Cationic Photoinitiator for Epoxy Polymerization”, *Polym Int.*, **54**, 1251, (2005).
44. New Photo Photo Cation Polymerization Initiators and <http://jstshingi.jp/abst/p/08/815/kyoto4.pdf#search='Photopolymerization Initiator'>.
45. Novel Cationic Photopolymerization Initiator, WO2009-113217, Applicant : Kyoto University, (2009).
46. BRIGITTE VOIT, “Hyperbranched Polymers”, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **43**, 2679, (2005).
47. Dong-Mei Xu, “A Novel Dendritic Acrylate Oligomer”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1018, (2004).
48. M. Sangermano, “Fluorinated Hyperbranched Polymers as Additives in Cationic Photopolymerization”, *Macromol. Mater. Engin.*, **289**, 722, (2004).
49. K. MARUYAMA et al., “Synthesis of Photocrosslinkable Hyperbranched Polyesters and Their Film Properties”, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **43**, 4642, (2005).
50. Nishikubo, Tadatomi et al., “Synthesis and Properties of Photo-functional Hyperbranched Polymers, Polymers for Advanced Technologies”, **20**, 529, (2009).
51. F. Bao et al., “Synthesis and Properties of Hyperbranched Polyurethane Acrylate Used for UV Curing Coatings”, *Progress in Organic Coatings*, **68**, 334, (2010).
52. K., Hiroto et al., “Synthesis and Functionalization of New Dendritic Polymer by the Cationic Ring-opening Copolymerization of Oxetanes”, *Polymer Preprints*, **54**, 1327, (2005).
53. H. Iimori, “A New Positive-working Alkaline Developable Photoresist Based on Partially O-tert Butoxycarbonylmethylated-tetra-C-methylcalix[4]resorcinarene and A Photoacid Generator”, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **16**, 685, (2003).
54. “The Photoresist Substrate and its Method of Purification, the Photoresist Composition”, Published Patent JP2005-75767, Applicant : IDEMITSU. CO., (2005).