

상용성이 개선된 접착 증진제의 합성 및 이를 함유한 자외선 경화형 접착제의 특성분석

박정현^{1,2} · 원종우¹ · 김주열¹ · 윤유정¹ · 권오형² · 황진상^{1†}

¹비엔티엠, ²금오공과대학교 고분자공학과

(2018년 11월 14일 접수, 2018년 12월 6일 수정, 2018년 12월 19일 채택)

Synthesis of Adhesion Promoters with Improved Compatibility and Properties of UV-Curable Adhesives Containing Adhesion Promoters

Jung-Hyun Park, Jonh-Woo Won, Ju-Yeol Kim, Yoo-Jung Yoon, Oh-Hyeong Kwon, and Jin-Sang Hwang[†]

R&D Center BNTM Corporation, 176-8, Songsin-ro, Gasan-myeon, Chilgok-gun, Hyeonbuk, 39850, Republic of Korea
Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk, 39177, Republic of Korea

(Received November 14, 2018; Revised December 6, 2018; Accepted December 19, 2018)

요약: 본 연구에서는 상용성이 개선된 접착 증진제를 개발하기 위해 malenized polybutadiene과 2-hydroxyethyl acrylate(HEA)의 반응을 통해 다양한 함량의 아크릴레이트 반응기와 carboxylic acid가 도입된 접착 증진제(PBCA)를 합성하였다. 합성된 접착 증진제는 maleic anhydride의 개환 반응을 통해 도입된 아크릴레이트 반응기와 carboxylic acid의 함량, 그리고 접착 증진제의 첨가량을 달리하여 접착 필름을 제조하고 제조된 접착 필름의 표면 특성, 접착력 등의 기계적 특성과 흡습 특성 등의 변화를 확인하였다. 접착 증진제의 분자 내에 도입된 carboxylic acid의 함량이 증가할수록 접착 필름의 접착력은 증가하는 경향을 보였으며, 기존의 상용화된 접착 증진제와 비교하여 기계적 물성 또한 개선됨을 확인하였다. 특히, 분자 내에 소수성의 폴리부타디엔 주쇄와 친수성의 maleic anhydride 및 carboxylic acid가 동시에 존재함으로 인해 다양한 친수성 및 소수성 재료와의 상용성이 대폭 개선되었음을 확인하였다.

Abstract: In this study, adhesion promoters with acrylate and carboxylic acid moiety were synthesized from malenized polybutadiene and 2-hydroxyethyl acrylate for producing adhesive film with low water absorption and high adhesion. The surface properties, adhesion strength, mechanical properties and water absorption of adhesive films were characterized according to the amount of acrylate and carboxylic acid in the synthesized adhesion promoters. As the carboxylic acid in the adhesion promoters increased, the adhesion strength showed a tendency to increase and the mechanical properties also improved compared to the commercial adhesion promoter. The compatibility of adhesion promoters improved remarkably due to the presence of polybutadiene (hydrophobic nature), maleic anhydride (hydrophilic nature) and carboxylic acid (hydrophilic nature).

Keywords: Adhesion promoter, Compatibility, Maleic anhydride, Carboxylic acid

1. 서론

현대 사회가 정보화 시대로 급격히 발전함에 따라 정보 및 영상 산업에 있어서 여러 가지 다양한 기능을 보유한 고휘도, 고해상도, 대면적의 평판 디스플레이의 중요성이 점점 증대되고 있다[1]. 디스플레이 장치의 발전은 최근까지 LCD의 슬림화, 대형화 및 고성능화 방향으로의 성장이 진행 되었으나, 급변하는 사용 환

경에 발 맞추어 플렉서블 디스플레이 등의 차세대 디스플레이 장치의 개발이 새로운 이슈로 부각되고 있다 [1,2].

플렉서블 디스플레이는 스마트폰을 필두로 상용화가 시작되었으며, 초기의 플렉서블 디스플레이는 전자 종이 형태 (EPD, Electrophoretic Display)로 개발되었으나 색재현성이 낮고, 응답속도가 느리며, 해상도가 낮은 등의 단점으로 개발이 활발하지 못한 상황으로 EPD를 뛰어넘는 대안으로 가장 가능성이 높은 기술이 유기 발광 소자 (OLED, Organic Light Emitting Diode)

[†] Corresponding author: Jin Sang Hwang (jsjwang@kaist.ac.kr)

이다. OLED는 BLU (Back Light Unit)를 통해 빛을 내는 LCD와는 달리 자체 발광을 하므로 얇은 두께의 모듈을 제작할 수 있어 플렉서블 디스플레이를 만드는데 가장 적합한 방식이라고 생각되고 있다[2-7].

OLED의 경우, 수분과 산소에 노출되면 픽셀 수축 (Pixel Shrinkage)과 암점(Dark Spot), 전극 산화 등의 문제가 발생하므로 이를 방지하기 위해서 OLED 디스플레이의 봉지공정(Encapsulation)이 중요한 핵심 기술로 이해되고 있다[1-7]. 봉지공정에서 가장 중요한 요소는 흡습 특성으로 LCD에 비해 10,000배 이상의 낮은 흡습 특성이 요구된다[1]. 더불어 플렉서블 디스플레이에 적합한 유연성 또한 보장이 되어야 하는 등 기술적으로 난이도가 높다[2].

OLED에 적용되고 있는 봉지공정은 크게 3가지로 미세유리 봉지공정 (Frit Glass Encapsulation), 박막 봉지공정 (Thin Film Encapsulation), 하이브리드 봉지공정 (Hybrid Encapsulation) 등이 있으며, 플렉서블 디스플레이에 적합한 방식은 유연성을 확보할 수 있는 박막 봉지공정 (Thin Film Encapsulation), 하이브리드 봉지공정 (Hybrid Encapsulation) 등이다[8]. 따라서 OLED 봉지공정에 적용되는 점/접착 필름은 높은 접착력과 더불어 방수 특성이 필수적으로 요구되고 있으며, 이러한 특성을 확보하기 위해 재료 설계 단계부터 소수성을 가진 재료 위주의 개발이 이루어지고 있다[9-15].

최근 모바일 스마트 기기를 중심으로 디스플레이 산업 전반이 소형화, 박형화 되어 유기 접착 필름의 사용이 증가하는 추세에 있으며, 이에 따라 생산성, 친환경성 등의 장점을 갖춘 자외선 경화형 필름의 적용 범위가 넓어지고 있다. 자외선 경화형 수지 조성물은 올리고머, 모노머, 광개시제, 점착부여수지, 점착 증진제 등으로 이루어진다[9,16]. 그 중, 올리고머는 점착 필름의 물성을 좌우하는 가장 중요한 성분으로 필름의 경도, 밀착성, 신뢰성 등을 결정하는 가장 중요한 재료로 방

수 특성의 확보를 위해서는 소수성이 강한 구조를 가지는 것이 바람직하다. 모노머의 경우는 소수성의 올리고머와의 상용성, 저독성, 저휘발성 등의 특성을 고려하여 가능한 긴 탄화수소 사슬을 가지는 모노머의 선택이 필요하다[16]. 점착 필름의 젖음성을 최적화하여 점착 신뢰성을 향상시키기 위한 점착 부여제의 경우는 모노머와 마찬가지로 올리고머와의 상용성을 고려하여 선택하여야 하지만 일반적으로 상용화된 점착 증진제는 모노머 정도의 분자량을 지닌 친수성 재료가 대부분으로 소수성 필름의 제조에 적용하기가 어려운 경향이 있다[17-19].

따라서, 본 연구에서는 소수성의 올리고머 및 모노머 등의 성분과의 상용성을 확보하기 위해 친수성 및 소수성 성분이 동시에 주쇄에 존재하고, 다관능 아크릴레이트 반응기를 가진 올리고머형 점착 증진제를 합성하였다. 합성된 점착 증진제는 소수성 특성이 강한 점착 필름에 도입하여 표면특성, 기계적 물성 및 흡습 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

상용성이 개선된 점착 증진제를 합성하기 위해 소수성의 polybutadiene 주쇄에 maleic anhydride가 그래프트 되어있는 malenized polybutadiene (Ricon131MA10, Total Cray Valley)를 사용하였다. maleic anhydride의 개환 반응을 통해 carboxylic acid와 아크릴레이트 반응기를 도입하기 위해서 2-hydroxyethyl acrylate (HEA, Aldrich)를 정제과정 없이 사용하였으며, 반응촉매로는 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Aldrich)를 추가 정제 없이 사용하였다 (Table 1). 합성된 점착 증진제는 기존의 상용화된 점착 증진제인 mono-2-(methacryloyloxy) ethyl succinate (HEMA succinate, TCI)와 비교 평가를 진행하

Table 1. Materials used in adhesion promoter (PBCA) synthesis

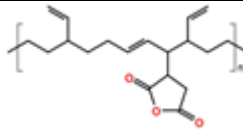
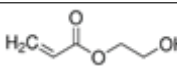
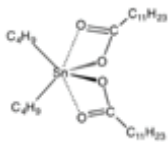
Materials	Chemical Name	Molecular Weight	Chemical Structure	Abbreviation /Maker
MA modified polybutadiene	Malenized Polybutadiene	5,000 (Mn)		Ricon131MA10 / Total Cray Valley
Mono-hydroxyl acrylate	2-Hydroxyethyl acrylate	116.1		HEA / Aldrich
Catalyst	Dibutyltin dilaurate	631.6		DBTDL / Aldrich

Table 2. Materials used in polybutadiene based urethane acrylate oligomer (PB-UAO) synthesis

Materials	Chemical Name	Molecular Weight	Chemical Structure	Abbreviation /Maker
Diol	Hydrogenated, Hydroxyl terminated polybutadiene	2,000 (Mn)		HLBH-P2000 / Total Cray Valley
Diisocyanate	Isophorone Diisocyanate	222.3		IPDI / Aldrich
End-capping Monomer	2-Hydroxyethyl acrylate	116.1		HEA / Aldrich
Catalyst	Dibutyltin dilaurate	631.6		DBTDL / Aldrich
Thermal Stabilizer	butylated hydroxytoluene	220.4		BHT / Aldrich
Reactive Diluent	Isononyl acrylate	198.3		INA / TCI

였다. 또한, 합성된 접착 증진제의 성능 평가를 위해 자외선 경화형 접착 필름을 제조하였다. 자외선 경화형 필름의 제조에는 가소제로 소수성의 C5계열의 탄화수소 수지인 wingtack 86 (Total Cray Valley), 삼관능성 아크릴레이트 모노머로 trimethylolpropane triacrylate (TMPTA, Aldrich), 단관능 아크릴레이트 모노머로 isononyl acrylate (INA, TCI) 및 광개시제로 darocure TPO (Ciba Specialty Chemical)을 추가 정제과정 없이 사용하였다. 소수성의 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 수첨 폴리부타디엔 디올 (HLBH-P2000, Total Cray Valley), isophorone diisocuanate (IPDI, Aldrich), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA, Aldrich)를 모노머로 적용하여 직접 합성하여 사용하였다.(Table 2) [9, 20]

2.2. 접착 증진제 (PBCA) 합성

4구 플라스크에 malenized polybutadiene (Ricon131MA10), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) 및 반응 촉매인 DBTDL을 투입하고 온도를 40 oC로 승온하면서 30분동안 균일하게 혼합하였다. 그 후 반응기 내부 온도를 80 oC로 승온하고, 온도가 안정화된 시점부터 8 시간동안 반응을 진행하여 carboxylic acid와 acrylate 반응기가 도입된 접착 증진제 (PBCA)를 합성하였으며[21-24] 합성 절차를 Fig 1. 에 나타내었다. 이때, 접착 증진제 내에 생성되는 carboxylic acid와 acrylate 반응기의 함량에 따른 상용성 및 특성을 확인하기 위해 maleic anhydride와 HEA의 몰비를 1:0.25

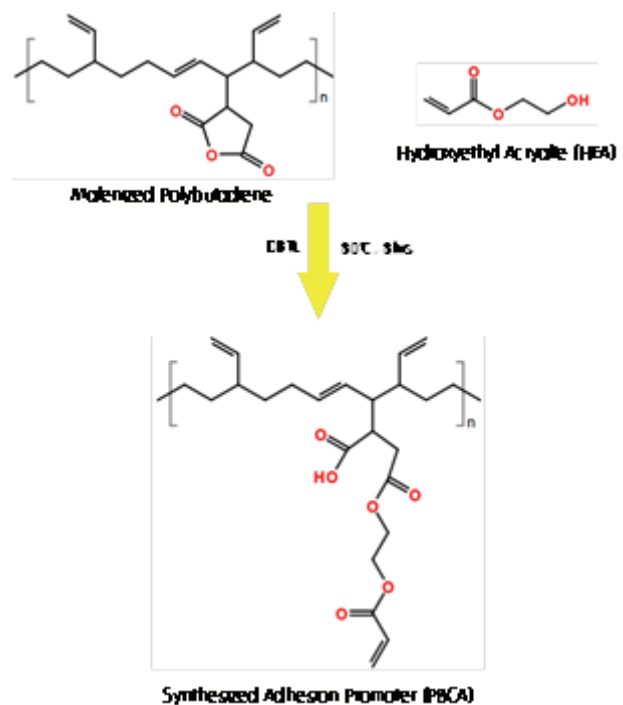


Figure 1. Synthetic process of adhesion promoters (PBCAs).

(PBCA-25%CA), 1:0.5 (PBCA-50%CA), 1:0.75 (PBCA-75%CA) 및 1:1 (PBCA-100%CA)로 하여 4종의 접착 증진제를 합성하였으며, 반응 진행 여부를 판단하기 위해

생성되는 carboxylic acid와 acrylate 반응기를 FT-IR (PerkinElmer, Frontier) 측정을 통해 확인하였으며, 측정은 해상도 0.2 cm⁻¹, scan수 16회로 650~4000 cm⁻¹범위에서 측정을 진행하였다.

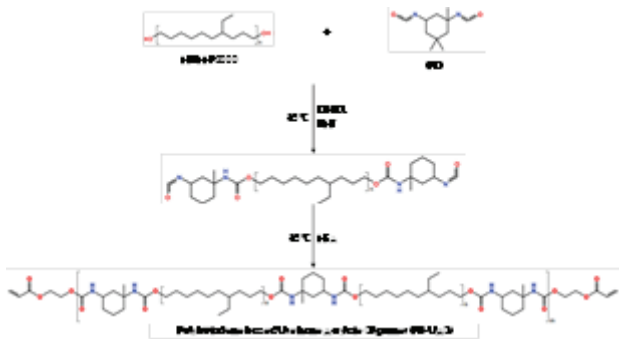


Figure 2. Synthetic process of polybutadiene based urethane acrylate oligomer (PB-UAO).

2.3. 폴리부타디엔계 우레탄 아크릴레이트 올리고머 (PB-UAO) 합성

접착 증진제의 평가를 위한 자외선 경화형 접착 필름을 제조하기 위해 소수성의 폴리부타디엔 주쇄의 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하였으며, 합성 절차를 Fig 2.에 나타내었다. 4구 플라스크에 HLBH-P2000 디올 모너머와 반응성 희석제인 INA, 그리고 촉매 (DBTDL)와 열안정제 (BHT)를 투입한 후 온도를 60 °C로 승온하면서 1 시간동안 균일하게 혼합하였다. 그 후 반응기 내부의 온도를 85 °C로 승온하고 온도가 안정화된 시점에서 IPDI를 20분동안 천천히 dropping 하면

서 우레탄 반응을 진행하였다. 우레탄 반응 중 발열에 의한 온도 변화를 확인하면서 발열이 멈춘 후 추가로 2 시간동안 반응을 진행하여 말단에 이소시아네이트 반응기가 결합된 우레탄 prepolymer를 합성하였다. 이후 반응기 온도를 85 °C로 유지하면서 HEA를 첨가하여 합성된 우레탄 prepolymer의 말단에 아크릴레이트 반응기를 도입하였다. 반응 중간에 FT-IR (PerkinElmer, Frontier) 측정을 통해 -NCO기의 특성피크가 완전히 사라짐을 확인 후 반응을 종료하여 폴리부타디엔 주쇄로 구성된 소수성의 PB-UAO를 합성하였다. FT-IR 측정은 해상도 0.2 cm⁻¹, scan수 16회로 650~4000 cm⁻¹범위에서 측정하였다.

2.4. 특성분석

합성된 PB-UAO 올리고머 (40wt%), 가소제 (Wingtack 86, 25wt%), 다관능 아크릴레이트 모노머 (TMPTA, 3wt%), 단관능 아크릴레이트 모노머 (INA, 30wt%) 및 광개시제 (Darocure TPO, 2wt%)를 균일하게 혼합하여 기준 코팅액을 제조하였다. 제조된 기준 코팅액에 합성된 4종의 접착 증진제 PBCA-25%CA, PBCA-50%CA, PBCA-75%CA 및 PBCA-100%CA, 그리고 비교 평가를 위해 상용화된 접착 증진제인 HEMA succinate를 각각 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt%를 추가로 혼합하고 탈포과정을 거쳐 접착 증진제가 포함된 코팅액을 제조하였으며, 제조 과정에서 접착 증진제와 기준 코팅액의 상용성을 확인하였다. 제조된 코팅액 중 상용성이 확보되는 코팅액은 25 μm 두께의 PET 필름 위에 BAKER type film applicator를 사용하여 100μm 두께로 코팅하고, metal halide 자외선 램프

Table 3. Compositions for adhesion promoter (PBCA) synthesis.

		PBCA-25%CA	PBCA-50%CA	PBCA-75%CA	PBCA-100%CA
Ricon131MA10 (Mw=5,000, MA per chain=5)	g	97.17	94.5	91.98	89.59
	mol	0.019	0.019	0.018	0.018
HEA (Mw=116.12)	MA mol	0.097	0.095	0.092	0.090
	g	2.82	5.49	8.01	10.4
	OH mol	0.024	0.047	0.069	0.090
Mole Ratio (MA/HEA)		1 / 0.25	1 / 0.5	1 / 0.75	1 / 1

Table 4. Compatibilities of commercial and synthesized adhesion promoters

		Adhesion Promoter				
		Commercial	Synthesized			
		HEMA Succinate	PBCA-25%CA	PBCA-50%CA	PBCA-75%CA	PBCA-100%CA
Adhesion Promoter	5	O	O	O	O	△
	10	△	O	O	O	△
Contents (wt%)	15	X	O	O	O	X
	20	X	X	X	X	X

(M1500/EO)를 사용하여 4000mJ/cm²의 광량으로 경화시켜 접착필름을 제조하였다. 제조된 접착 필름의 표면 특성을 확인하기 위해 Phoenix 300 Touch (S.E.O) 장비를 사용하여 접촉각을 측정하였으며 (ASTM D5946), 100 oC, 48시간 동안 끓는 물에 2시간 동안 방치하여 흡습율을 측정하였다. 또한 만능인장시험기 (UTM)를 사용하여 SUS 304 기판에 대한 접착력 (ASTM D3330), 그리고 접착필름의 인장강도 및 신율 (ASTM D638) 등의 기계적 물성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 접착 증진제 (PBCA) 의 합성 및 전환을 확인

합성되는 접착 증진제 (PBCA) 내부에 생성되는 carboxylic acid 및 acrylate 반응기의 함량에 따른 접착 필름의 물성 변화를 확인하기 위해 maleic anhydride의 전환율을 각각 25%, 50%, 75% 및 100%로 하여 4종의 접착 증진제를 합성하였다 (Table 3). 접착 증진제 (PBCA)의 합성 여부는 FT-IR 측정을 통해 확인하였으며, 그 결과를 Fig 3. 에 나타내었다. Fig 3. 에서 Maleic anhydride의 개환 반응이 진행됨에 따라 1783cm⁻¹ 및 1862 cm⁻¹에 나타나는 cyclic anhydride C=O 흡수 피크의 크기가 전환율에 비례하여 감소함과 동시에 1730cm⁻¹와 1708 cm⁻¹의 나타나는 COOR (R=HEMA), COOH 흡수 피크의 크기가 증가함을 확인 함으로서 PBCA의 합성을 확인하였다[21-24]. 또한, maleic anhydride의 개환 반응이 진행되지 않은 Ricon 131MA10 샘플의 1862 cm⁻¹(cyclic anhydride C=O absorption) 피크를 기준으로 하여 합성된 접착 증진제의 이론적인 maleic anhydride 전환율과 실제 maleic anhydride 전환율을 분

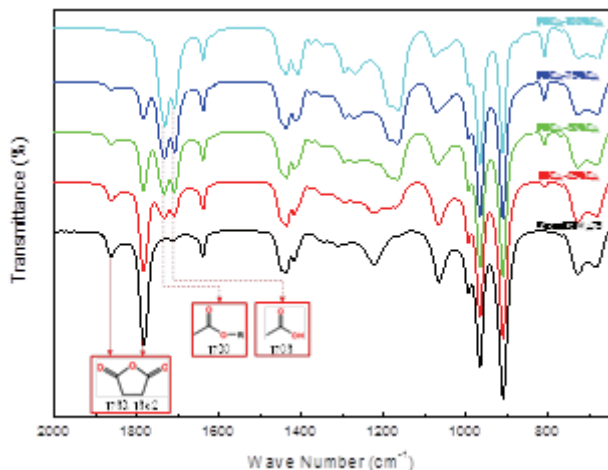


Figure 3. FT-IR spectra of synthesized adhesion promoters (PBCAs).

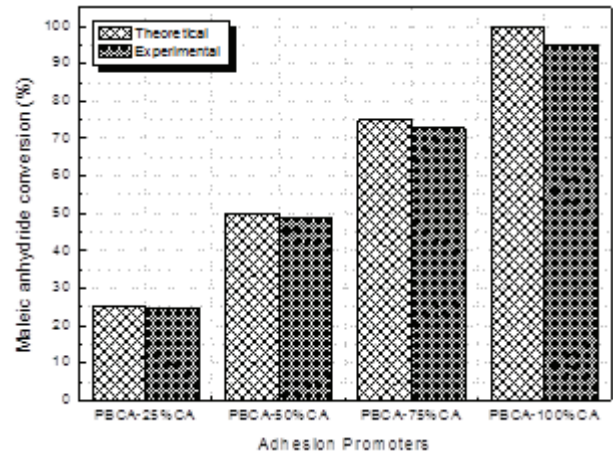


Figure 4. Maleic anhydride conversion of synthesized adhesion promoters (PBCAs).

석하여 Fig 4. 에 나타내었다. Fig 4. 로부터 HEA 투입량이 많아질수록 실제 전환율 또한 증가하는 경향을 보였으나 Ricon131MA10의 분자 구조 및 분자량에서 비롯된 입체 장애의 영향으로 이론적 전환율과는 소량 차이를 보였다.

3.2. 폴리부타디엔계 우레탄 아크릴레이트 올리고머 (PB-UAO) 의 합성 확인

합성된 폴리부타디엔계 우레탄 아크릴레이트 올리고머 (PB-UAO)의 합성 여부를 확인하기 위해 FT-IR을 측정하였으며, 그 결과를 Fig 5. 에 나타내었다. Fig 5. (a)는 반응 전의 상태의 스펙트럼이고 Fig 5. (b)는 우레탄 반응이 완료된 상태의 올리고머를 측정된 스펙트럼으로 2270cm⁻¹부근의 -NCO 피크가 사라짐을 확인함

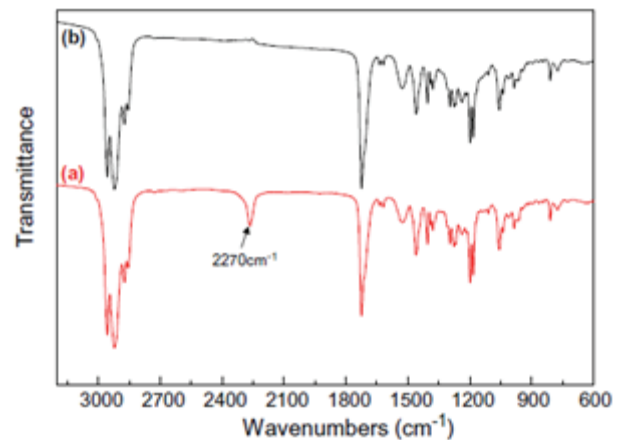


Figure 5. FT-IR spectra of synthesized polybutadiene based urethane acrylate oligomer (PB-UAO).

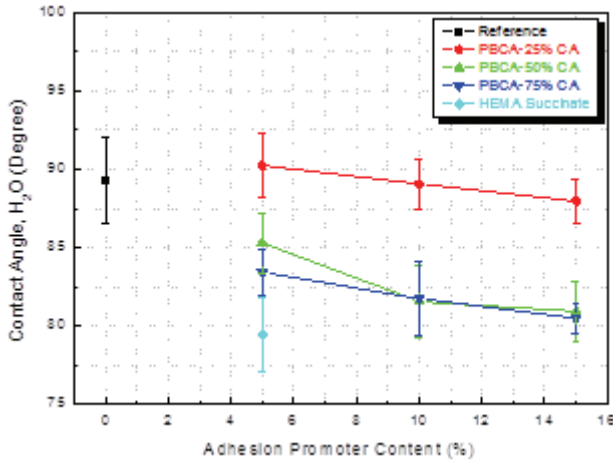


Figure 6. Contact angles (Distilled water) of adhesive films as a function of adhesion promoters.

으로서 우레탄 반응이 진행되었음을 확인하였다. 합성된 PB-UAO 올리고머의 분자량은 42,200 g/mol, 그리고 60oC에서 측정된 점도는 50,770 cps 이었다.

3.3. 접착 증진제의 상용성 확인

접착 필름의 제조를 위한 코팅액 제조 과정에서 각각의 접착 증진제와 기준 코팅액의 상용성을 확인하였으며 그 결과를 Table 4.에 나타내었다. 앞서 언급하였듯이, 접착 필름 제조를 위한 코팅액은 흡수율을 낮추기 위해 소수성 재료 위주로 구성되어 있어 친수성의 접착 증진제의 경우는 상용성을 확보하기가 어렵다. 실제로 친수성이 강한 HEMA succinate의 경우 5wt%를 초과하는 함량에서는 상용성 확보가 불가능하였다. 더불어 합성된 접착 증진제의 경우도 maleic anhydride에 결합되는 HEA의 양이 증가할수록 생성되는 carboxylic acid가 많아지고 이

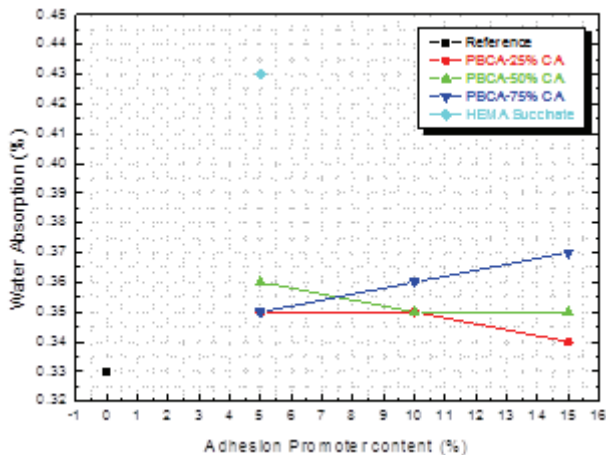


Figure 7. Water absorption properties of adhesive films as a function of adhesion promoters.

에 따라 친수성이 높아져 코팅액과의 상용성이 감소함을 확인할 수 있었으며, 합성된 접착 증진제의 함량이 15wt%를 초과하는 경우에도 상용성 확보가 불가능하였다. 따라서 접착 증진제를 포함한 접착 필름은 상용성 확보가 가능한 10종의 샘플을 대상으로 제조하여 평가를 진행하였다.

3.4. 접착각 분석

접착 증진제의 maleic anhydride 전환율 및 함량에 따른 접착 필름의 표면 특성 변화를 확인하기 위해 증류수를 이용하여 접착각 측정을 진행하였으며, 그 결과를 Fig 6. 에 나타내었다. 앞서, 합성된 접착 증진제는 maleic anhydride에 결합하는 HEA의 양이 증가할수록 생성되는 carboxylic acid의 양이 증가함을 FT-IR 측정 결과로부터 확인하였다. 따라서 동일한 양의 접착 증진제가 포함된 접착 필름은 maleic anhydride의 전환율이 높은, 즉 생성된 carboxylic acid가 많은 접착 증진제가 포함된 필름의 접착각이 전환율이 낮은 접착 증진제가 포함된 필름에 비해 감소하는 경향을 보였으며, maleic anhydride의 전환율이 동일한 접착 증진제의 경우는 그 함량이 증가할수록 접착 필름의 접착각이 감소함을 확인하였다. 이러한 결과로부터, 합성된 접착 증진제는 접착 필름 표면의 친수성을 증가시키는 것으로 확인되었으나, 소수성의 polybutadiene 주쇄의 영향으로 친수성 접착 증진제인 HEMA succinate 대비 상대적으로 높은 소수성을 유지함을 확인하였다.

3.5. 흡습율 평가

HEMA succinate 및 합성된 접착 증진제 (PBCA)가 포함된 접착 필름의 흡습율 평가 결과를 Fig 7. 에 나타내었다. 접착 증진제로 친수성이 강한 HEMA succinate를

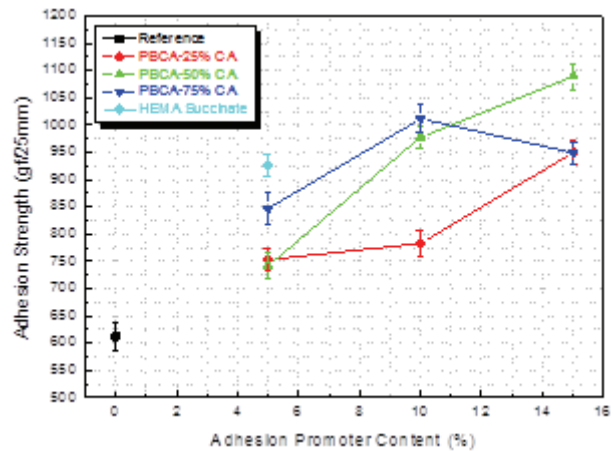


Figure 8. Adhesion strength of adhesive films as a function of adhesion promoters.

사용한 경우, 5wt%의 함량에서도 접착 증진제가 포함되지 않은 접착 필름 대비 흡습율이 약 1.5배의 증가함을 확인하였다. 합성된 접착 증진제의 경우, 도입된 carboxylic acid의 영향으로 접착 증진제가 포함되지 않은 접착 필름보다 소량 흡습율이 증가하는 경향을 보였으나 HEMA succinate 대비 월등히 낮은 흡습율을 보였다. 이는 합성된 PBCA도 HEMA succinate와 같이 친수성인 carboxylic acid 그룹이 포함되어 있으나 주쇄가 소수성인 polybutadiene으로 구성되어 있으며, 또한 도입된 여러 개의 acrylate 반응기가 단관능인 HEMA succinate를 사용한 경우보다 경화밀도를 높여주는 역할을 함으로서 낮은 흡습율을 보이는 것으로 판단된다.

또한, 도입된 carboxylic acid의 함량 및 PBCA 첨가량에 따른 흡습율의 변화를 살펴보면, carboxylic acid가 25% 및 50%인 경우는 접착 증진제의 함량이 증가할수록 흡습율은 감소하는 경향을 보였으며, 75%의 경우에는 접착 증진제의 함량에 따라 흡습율이 증가하는 경향을 보였다. 본 연구에서 합성된 PBCA 접착 증진제의 경우, 친수성인 carboxylic acid가 소수성인 폴리부타디엔 주쇄에 가지 형태로 도입된 구조로 친수성인 carboxylic acid와 소수성인 폴리부타디엔 주쇄가 모두 흡습율에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 도입된 carboxylic acid가 25% 및 50%인 PBCA가 첨가된 접착 필름의 경우는 친수성 carboxylic acid의 함량이 소수성 폴리부타디엔 주쇄의 함량에 비해 상대적으로 매우 낮아 친수성 carboxylic acid가 결합된 부분이 소수성 폴리부타디엔 주쇄에 의해 필름의 표면 부근으로 마이그레이션되어 접착필름은 친수성의 표면 (carboxylic acid-rich phase)과 강한 소수성의 내부 (polybutadiene-rich phase)를 가지게 된다. 따라서 친수성 표면은 접착력을 개선하고 소수성 내부는 흡습을 막아주는 역할을 하여 접착 증진제의 함량이 증가함에

따라 흡습율은 감소하는 경향을 보이는 것으로 생각된다. 반면, 도입된 carboxylic acid와 acrylate 반응기가 75%인 PBCA가 첨가된 접착 필름의 경우는 친수성 carboxylic acid의 함량이 25% 및 50%인 PBCA 대비 상대적으로 높고, 더불어 폴리부타디엔 주쇄의 가지로 결합된 bulky한 다량의 carboxylic acid와 acrylate 반응기가 carboxylic acid의 마이그레이션을 제한하여 접착필름의 표면뿐 아니라 내부에도 친수성 carboxylic acid가 다량 존재하게 된다. 따라서 carboxylic acid가 75%인 PBCA가 첨가된 접착 필름의 경우는 PBCA의 함량이 많아질수록 내부에 존재하는 carboxylic acid의 영향으로 흡습율이 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단된다.

3.6. 기계적 물성 평가

HEMA succinate 및 합성된 접착 증진제가 포함된 접착 필름의 접착력, 인장강도 및 연신율을 측정하였으며 그 결과를 Fig 8, 9 및 10. 에 나타내었다. 접착 증진제가 5wt%가 포함된 접착필름의 경우, HEMA succinate를 접착 증진제로 사용한 경우가 합성된 접착 증진제 (PBCA)를 사용한 경우에 비해 인장강도 및 연신율이 저하되는 경향을 보였으나 접착력 면에서는 가장 우수한 것으로 나타났다. 이는 HEMA succinate의 경우, carboxylic acid의 영향으로 인한 젖음성 향상과 더불어 단관능의 HEMA succinate가 다관능의 PBCA 대비 접착 필름의 경화밀도를 낮추어 접착 필름의 유연성을 향상시키므로 내부응력이 효과적으로 분산되기 때문으로 판단된다. 합성된 접착 증진제(PBCA)의 경우는 maleic anhydride 전환율, 즉 carboxylic acid의 함량이 높을수록 젖음성 향상으로 인해 접착력이 증가되는 경향을 보였다. 동일한 maleic anhydride의 전환율을 가지는 접착 증진제는 접착 필름에 투입되는 접착 증진제의 함량이 증가되면

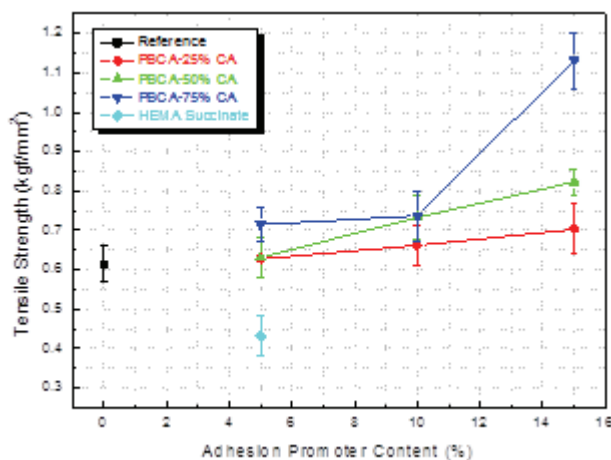


Figure 9. Tensile strength of adhesive films as a function of adhesion promoters.

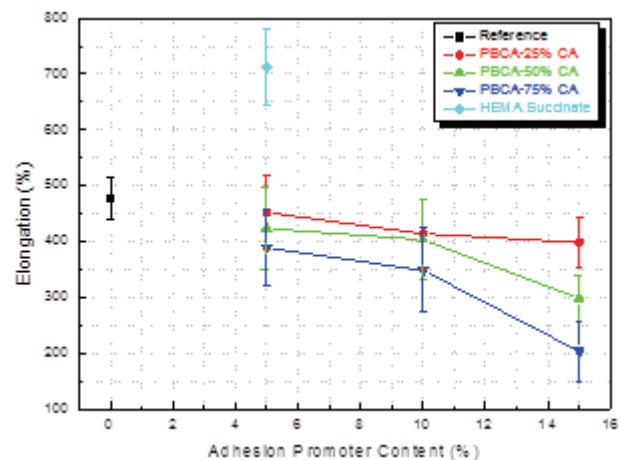


Figure 10. Elongation of adhesive films as a function of adhesion promoters.

carboxylic acid의 함량 또한 증가하여 접착 필름의 접착력이 증가하는 경향을 보였다. 다만, maleic anhydride 전환율이 75%인 접착 증진제 (PBCA-75%CA)의 경우, 15wt%가 포함된 접착 필름의 접착력은 10wt%가 포함된 접착 필름 대비 저하됨을 보이는데, 이는 carboxylic acid의 함량 증가에 따른 젖음성 향상 효과보다 동일한 함량으로 존재하는 acrylate 반응기에 의한 경화밀도 증가 효과로 접착 필름의 내부응력 분산이 용이하지 못해 접착력의 저하가 발생하는 것으로 생각된다. PBCA-75%CA가 15wt% 포함된 접착 필름의 높은 경화밀도는 접착 필름의 인장강도 및 연신율 측정 결과에서도 확인이 가능한데, Fig 8 및 Fig 9에서 확인할 수 있듯이 PBCA-75%CA가 10wt%에서 15wt%로 증가함에 따라 인장강도 및 연신율이 급격히 변화함을 확인할 수 있다. 인장강도 및 연신율의 경우는 주로 접착 증진제 (PBCA)에 존재하는 acrylate 반응기의 함량에 의해 결정되며 maleic anhydride의 전환율이 높아질수록, 즉 acrylate 반응기의 수가 증가할수록 접착 필름의 인장강도는 증가하고 연신율은 감소하는 경향을 보였다.

4. 결론

현재 상용화된 HEMA succinate와 같은 접착 증진제는 친수성 carboxylic acid의 효과로 피착제 (SUS 304) 표면과 접착 필름 사이의 젖음성이 향상되고, 더불어 분자당 하나의 acrylate 반응기를 가지고 있어 경화밀도를 낮추는 역할을 하므로 접착 필름의 유연성이 향상되어 내부응력이 쉽게 분산되므로 접착력을 향상시키는 효과를 보인다. 그러나 저흡습 필름의 개발에 있어 필수적으로 적용되는 소수성 재료와의 상용성 문제, 그리고 인장강도 등의 기계적 물성 저하 문제로 그 활용 범위가 넓지 못하다.

따라서, 본 연구에서는 Malenized polybutadiene에 존재하는 maleic anhydride와 HEA를 반응시켜 carboxylic acid와 acrylate 반응기를 동시에 도입하여 기계적 물성의 저하 없이 피착제 표면과의 젖음성을 확보하였으며, 또한 소수성의 polybutadiene 주쇄와 친수성의 carboxylic acid가 동시에 존재하여 다양한 친수성 및 소수성 재료와의 상용성이 개선된 접착 증진제 (PBCA)를 합성하였다.

합성된 접착 증진제 (PBCA)를 소수성 재료로 구성된 접착 필름의 제조에 적용한 결과, 친수성 접착 증진제인 HEMA succinate 대비 상용성이 개선되었음을 확인하였다. 더불어 도입된 carboxylic acid의 함량이 증가함에 따라 접착 필름의 접착력 또한 증가함을 확인하였으며 carboxylic acid와 동일한 비율로 결합된 acrylate 반응기가 접착 필름의 경화밀도를 유지하여 인장강도 및 연신율 등의 기계적 물성도 우수한 것으로 나타났다.

이러한 결과는 저흡습 특성이 필수적인 OLED 디스플레이에 필수적인 저흡습, 고접착성의 접착 필름을 포함하여 반도체를 비롯한 다양한 분야에 응용이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2018년 산업통상자원부 산업기술혁신사업 (과제번호 : 10067433)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. I. T. Son and J. H. Lee, *Journal of Adhesion and Interface*, **16(3)**, 122, (2015)
2. B. K. Joo, E. H. Song, B. H. Kang and T. Y. Kim, *Electronic Technology*, **9**, 10, (2014)
3. Eun-Suk Park, Ji-Won Park, Hyun-Joong Kim, *Polymer Science and Technology*, **23(1)**, (2012)
4. 김한성, OLED용 최신 봉지기술에 관한 국내 특허 동향, 화학소재정보은행, (2014)
5. Y. S. Nam, M. H. Song, *Physics and High Technology*, July/August, (2017)
6. D.E. Mentley, *Proceedings of the IEEE*, **90(4)**, 453, (2002)
7. J. Chen et al., *IEEE Access* **1**, 150, (2013)
8. J. W. Park and D. C. Shin, *Electrical Electronic Material*, **25(6)**, (2012)
9. J. W. Won et al., *Journal of Adhesion and Interface*, **18(3)**, 127, (2017)
10. Tuba Cakir Canak and Ersin Serhatli, *Progress in Organic Coatings*, **76**, 388, (2013)
11. Park JM, Jeon JH, Lee YH, Lee DJ, Park H, Chun HH and Do Kim H, *Polymer Bulletin*, **72(8)**, 1921, (2015)
12. Y.H. Lin, K.H. Liao, N.K. Chou, S.S. Wang, S.H. Chu and K.H. Hsieh, *European Polymer Journal*, **44(9)**, 2927, (2008)
13. Olga Smirnova, Alexey Glazlov, Alexander Yarosh and Alexey Sakharov, *Molecules*, **21**, 904, (2016)
14. Nahae Kim, Juyoung Kim, Ho-Sun Lim, and Se-Hyun Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **18(1)**, 33, (2017)
15. Nahae Kim, Juyoung Kim, Ho-Sun Lim, and Se-Hyun Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **18(2)**, 82, (2017)
16. Y. J. Kwon and U. R. Cho, *Polymer (Korea)*, **35(4)**, 320, (2011)
17. R. You, S. H. Lee, and W. H. Park, *Textile Science and Engineering*, **52(6)**, 431, (2015)
18. R. You, S. H. Lee, and W. H. Park, *Textile Science*

- and Engineering*, **53(5)**, 347, (2016)
19. S. S. Baek, S. J. Jang, and S. H. Hwang, *Elastomers and Composites*, **51(3)**, 181, (2016)
 20. J. H. Sim, E. S. Seo, W. Y. Lee, and G. N. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **18(4)**, 159, (2017)
 21. N. BICAK, B. KARAGOZ, and U. TUNCA, *Journal of Polymer Science: Part A*, **41**, 2549, (2003)
 22. M. BRUCH et al., *Journal of Polymer Science: Part A*, **38**, 1222, (2000)
 23. W. F. Lee and C. Y. Chen, *Journal of Elastomers and Plastics*, **47(2)**, 103, (2015)
 24. Ravish Singh Rajput et al., *Indian Journal of Chemistry*, **48B**, 1597, (2009)