Polymer(Korea), Vol. 40, No. 1, pp. 92-100 (2016)
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2016.40.1.92

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

UV 경화형 아크릴 점착제의 접착특성 및 안료 첨가에 따른 차광 특성

김동복†

광에너지소재연구센터, 단국대학교 고분자공학과

(2015년 8월 19일 접수, 2015년 9월 24일 수정, 2015년 9월 24일 채택)

Adhesion Properties and Lightc Shielding Effect by Pigments of UV Curing Acrylic Adhesives

Dong-Bok Kim†

Center for Photofunctional Energy Materials, Dept. of Polymer Science and Engineering, Dankook University, #126 Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 16890, Korea

(Received August 19, 2015; Revised September 24, 2015; Accepted September 24, 2015)

초록: 본 연구는 백라이트 유닛과 같은 디스플레이 부품 접합에 사용되는 UV 경화형 아크릴 점착테이프의 다양한 피착재에 대한 점착물성과 무기 안료 함량에 따른 차광 특성을 고찰하였다. 아크릴 점착제에서 acrylic acid(AAC) 함량을 10 wt%로 고정 후 주 단량체의 변화에 따른 점착력 변화를 피착재 별로 고찰한 결과, 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA)를 사용한 것이 가장 우수하였다. 또한 AAC 함량을 변화하여 고찰한 결과 2-EHA:AAC=91:9로 감소함에 따라 점착력이 최대임을 확인하였다. 가교제 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA) 함량별 결과는 0.06~0.13 phr에서 점착력이 우수하였으며 HDDA 함량이 많아질수록 점착력은 감소하였다. 80 °C 95% RH에서 48시간 경과 후 및 열충격 후 점착력이 초기보다 증가하는 특성을 보였다. 안료의 첨가에 따른 차광 효과는 9~12 phr 이상에서 99.9%의 광 차단율을 보였고, 첨가 범위에서 점착력 변화가 적었다. 따라서 본 연구에서 검토한 UV 경화형 차광용 아크릴 점착테이프는 백라이트 유닛과 같은 부품 접합에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract: In this study, we would like to describe adhesion property of UV curable acrylic adhesive tapes on various substrates for a display junction such as back light unit and to investigate light shielding property by the amount of inorganic pigment content. When the 180° peel strength of acrylic adhesive tape prepared with various acrylic monomers and acrylic acid (AAC) was examined, the adhesion strength is highest when the 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA) was used. When the amount of AAC was changed with 2-EHA, the adhesion strength is highest value at the ratio of 2-EHA:AAC=91:9. As a result of cross-link agent 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), the adhesion strength is highest at the amount of 0.06~0.13 phr, and is decreased with increasing HDDA content. The adhesion strength is increased after 48 h at 80 °C 95% RH and thermal shock. The light shielding property by addition of inorganic pigment showed the 99.9% sheilding effect at 9~12 phr range of pigment content with little difference of adhesion strength. From this study, the UV cured acrylic adhesive tapes for light shielding seems to be a useful for module juction such as a back light unit.

Keywords: UV curing, light shielding, adhesive tape, acrylic monomer, substrate.

서 론

점착테이프는 산업용 및 휴대폰을 포함한 디스플레이 산업 분야에서 많이 적용되고 있다.[1,2] 휴대폰에 적용되는 점착테이프는 박막형이어야 하며,[3] 적용 부위 및 기능에 따라 내충격성, 차광 및 반사 특성을 가져야 한다. 최근 들어 이러한 점착테이프의 국산화율이 높아지고 있으나 액정 모듈 고정용과 같은 용도에는 여전히 수입에 의존하고 있다. 그 이유는 디스플레이 부품의 고내구성을 위한 소재 적용 및 다양한 신뢰성 테스트 항목에서 외산 제품에 비해 부족한 특성을 나타내기 때문이다. 백라이트 유닛과 소형 LCD의 경우 모듈을 고정시킬 때 공정의 간소화를 위해 볼트 및 리벳 대신 양면 점착테이프를 사용한다.[4-8] 차광 및 반사용 양면 점착테이프는 베이스 필름의 양면에 점착제가 코팅된 층으로 이루어져 있고 베이스 필름은 백색면의 빛 반사율이 70% 이상, 흑색면의 빛 투과율(차광성)이 400~700 nm에서 1% 이하를 필요로

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: koreakdb@dankook.ac.kr
©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

한다. 이러한 기능성 점착테이프는 고온에서 열수축 등이 없어야 하므로 베이스 필름은 폴리에스터 필름을 많이 사용한다. 점착제는 초기 점착력, 열충격 후 점착력, 재작업성이 용이해야 하며, 내구성(고온 점착력), 내열성(유지력), 신뢰성(항온항습, 열충격), 휨 현상(waving)이 없어야 디스플레이 부품 접합에 사용할 수 있다.

차광용 점착테이프의 구조는 Figure 1과 같이 차광 처리된 베이스 필름 양면에 점착제를 적용한 구조로 되어 있다. 이러한 구조에서 한 쪽 면만 차광 처리한 단면 테이프도 사용되고 있으며, 50~250 μm의 다양한 두께로 적용되고 있고 최근들어 휴대폰의 경박단소화 및 부품 접합공정의 간소화에 따라 50 μm보다 더 얇은 박막형 차광용 양면 점착테이프의 개발 및 적용이 시도되고 있다.

아크릴 점착제는 일반적으로 용제가 포함된 상태에서 중합하는 용액 중합법에 의해 제조된다. 중합된 액상의 고분자를 코팅하기 적절하게끔 용제 추가 및 경화제를 첨가하여 코팅한 후 용제의 건조와 함께 열경화시켜 점착테이프를 제조한다.[9,10] 이러한 점착제는 고분자의 분자량이 높지 않고 분자량 분포가 넓어 길이가 짧은 아크릴 고분자 사슬들에 의한 점착력의 경시변화가 심하며 신뢰성이 낮아 적용 후에 종종 문제가 발생되고 있다. UV 경화형 점착제는 단량체 및 기능성 올리고머에 광개시제를 첨가하여 UV 조사에 의해 중합하는 방법이다. 용액 중합에 의한 점착제보다 고분자량화가 가능하며 점착제의 점탄성 및 신뢰성이 양호하여 적용이 증가하고 있다.[7,11] 또한 UV 경화형 점착제는 표면에너지가 높은 피착재에 우수한 점착력을 보여주며[7] PC 및 ABS와 같은 플라스틱에도 점착제의 설계에 따라 사용 가능하며 PE 및 PP와 같이 표면에너지가 낮은 소재에는 점착제가 쉽게 떨어지는 단점이 있다.[7,12] 최근 들어 이러한 문제점을 해결하기 위해 UV 경화형을 기재로 한 양면에 용액 중합에 의한 기능성 아크릴 점착제를 코팅한 다층구조형의 점착테이프에 대한 연구가 시도된 바 있다.[3,13]

기존에 사용되고 있는 BLU 모듈 고정용 차광 및 반사테이프는 한 쪽 면에 차광 잉크가 처리된 기재 필름을 사용한다. 기재로 사용하는 PET는 표면 에너지가 ABS 및 PC보다 높으며 표면에 플라즈마 등의 처리한 후 사용한다.[3,7] 차광성 향상을 위해 투명이나 화이트 PET에 보통 4도(그라비아 인쇄 코팅) 이상 블랙잉크를 여러 번 코팅하는데 비용 증가 및 환경 문제가 발생하게 된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 해결하기 위해 점착제 자체에 광을 차단할 수 있는 첨가제를 적용하여 차광 특성 및 점착 물성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. UV 경화형 아크릴 점착제 제조는 2단계로 구분하여 진행하였다.[11] 1단계에 코팅성 확보를 위한 중간 전구체(prepolymer)인 시럽을 제조하고 2단계에 일정 두께로 코팅한 후 UV 조사에 의해 점착제를 제조하였다. 1단계 UV 시럽 제조에 사용한 아크릴 단량체는 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA), isooctyl acrylate(IOA), butyl acrylate(BA), lauryl acrylate(LA) 및 isodecyl acrylate(IDA)이며 기능성 단량체로는 acrylic acid(AAC)를 사용하였고, 광 개시제는 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone(PI 184, Irgacure 184, BASF)을 사용하였다. 2단계에 코팅 및 UV 조사에 의한 경화를 위해 사용한 광 개시제는 1단계와 동일한 PI 184를 사용하였고 추가로 가교제는 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA, Miwon Specialty Chemical, S. Korea)를 사용하였다. 차광용 입자를 혼합한 코팅액에는 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone(PI 651, Irgacure 651, BASF) 및 diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide(TPO)를 추가로 사용하였다. 차광용 입자는 안료로는 카본블랙(한라케미칼), 염료로는 도일칼라켐에서 제공받은 금속착염 형태의 black 082, 083과 비금속 유성 염료인 HB(S) 및 Oriko 280(오리엔트)를 각각 사용하였다. 점착력 측정을 위한 UV 경화형 아크릴 점착제 코팅은 실리콘으로 이형 처리된 50 μm 두께의 폴리에스테르 필름(PET, 도레이새한)을 사용하였으며, 점착력 측정을 위한 피착재는 stainless steel(SUS 304), polycarbonate(PC) sheet 및 glass를 사용하였다. 또한 박리강도 측정을 위해 시험편이 늘어나지 않도록 코로나 처리된 50 μm의 PET(도레이새한)를 사용하였다.

UV 시럽 제조. UV 시럽 제조는 Figure 2와 같이 1 L 용량의 batch type 반응기에 주 단량체와 기능성 단량체를 비

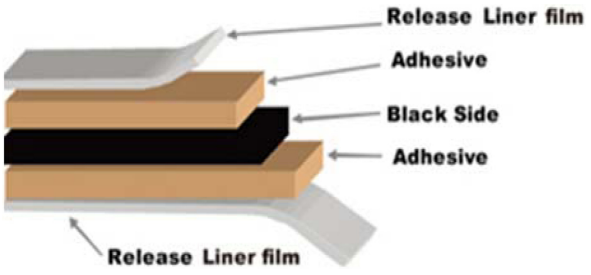

Figure 1. Structure of light shielding adhesive tape.

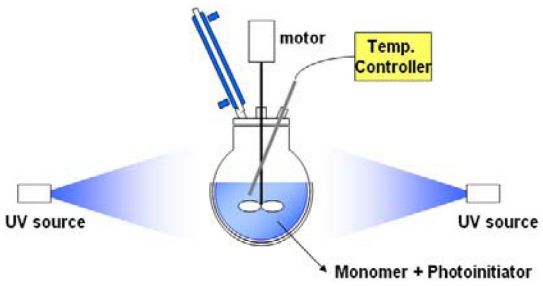

Figure 2. Equipment for UV syrup preparation.

율별로 넣고 PI 184 0.05 phr를 투입하여 분산시킨 후 UV 조사에 의해 점도가 약 5000~5500 cps가 되게끔 시간 및 중합 온도를 조절하여 UV 시럽을 제조하였다.[11,14] 이때 UV 강도는 40 mW/cm^{2}이었고 질소 분위기 하에서 진행하였다. UV 시럽은 빛이 차단된 용기에 넣고 질소 기체를 충전시켜 보관한 후 코팅 시료로 사용하였다.

코팅액 교반 및 차광액 분산. 1단계에서 준비한 각각의 UV 시럽에 PI 184(0.15 phr) 및 HDDA(0.13 phr)를 첨가하고 교반기로 300 rpm, 10분 동안 교반하였다. 차광제 분산은 2-EHA:AAC=91:9인 UV 시럽에 차광 안료 및 염료를 종류별로 1~15 phr 투입하고 광 개시제 0.15 phr 및 가교제 HDDA를 0.13 phr 첨가하였다. 광 개시제는 PI 184, PI 651 및 TPO를 각각 또는 혼용하여 사용하였으며 교반은 300 rpm, 20분 동안 실시하였다. 공통적으로 교반 중 코팅액 내에 기포가 포함되므로 코팅 전에 진공 탈포 장치를 거쳐 기포를 제거하였다. 차광액은 입자를 추가하여 교반 후 암실에서 보관하였으며 입자 종류에 따라 시간이 경과하면 젤이 형성되었다. Table 1은 2-EHA:AAC=91:9 시럽에 PI 651 및 TPO, HDDA 및 차광제를 넣고 20분 교반 후 24시간까지 상온의 암실에서 방치한 결과 나타난 젤현상을 정리한 것이다.

Table 1의 결과로부터 차광제의 종류에 따라 안료는 15 phr까지 양을 증가시켜도 젤현상이 없는 반면 염료형 차광제는 시간 경과에 따라 UV 시럽과 반응하여 젤이 되었으며 염료와 금속 또는 용제와 리간드를 형성하는 결합이 끊어지면서 반응이 종결되지 않은 광 개시제와 반응하여 아크릴 점착제 고분자와 경화 반응이 일부 진행된 것으로 생각된다.

점착제 코팅 및 UV 조사. 본 연구에서는 젤현상 없이 분산 후 장기저장 가능한 차광제 및 UV 조사에 따라 경화가 가능한 점착제 처방을 토대로 차광용 점착테이프를 제조하여 물성을 검토하였다. 코팅은 경박리(박리력 10~15 gf/25 mm) 및 중박리(박리력 45~50 gf/25 mm) 실리콘으로 이형 처리된 50 μm PET 2장을 사용하였고 이형 처리면을 내면으로 하여 50 μm 두께로 코팅한 후 최대 출력 에너지가 40 W인 UV lamp(저압수은, 한성자외선)가 상하에 설치된 장치를 이용하여 경화시켰으며 이때 UV 조사시간은 12분이며 조사광량은 1500 mJ/cm^{2}이었다. 차광제 첨가에 따른 경화 조건은 Table 2와 같으며 용제 타입의 염료인 HB(S)는 충분한 경화시간임에도 불구하고 경화가 이뤄지지 않았으며 이것은 용제가 소량이라도 포함되어 있으면 UV 경화반응을 저해하여 나타난 결과로 생각된다.

Table 1. Gelation by Stirring Time of Various Light Shielding Materials

Type	Material	Content (phr)	Result
Pigment	Carbon Black	1~15	No Gelation
Metal complex dye	Black 082	1~3	Gelation after 2 h
	Black 083		
Solvent dye	HB(S)	1~6	No Gelation
		9	Gelation after 1 h
Dye	Oriko 280	1	Gelation after 1 h

Table 2. Curing Conditions of Coating Material with and Without Light Shielding Pigments

Material	Content (phr)	Curing condition (min, mJ/cm^2)	Result
-	0	12, 1500	Curing
Carbon Black	1~9	12, 1500	
	12, 15	12, 1500	No curing
		15, 1800	Curing
HB(S)	1~6	30, 3600	No Curing

점착제 물성측정. 점착력(180° Peel Strength) 측정: 180° 점착력 측정을 위해 피착재 표면을 알코올로 세척하여 준비하였다. Figure 3은 본 연구에서 사용한 피착재의 표면 거침 정도를 surface profiler(Dektak 150, Veeco)를 이용하여 측정한 것으로 SUS가 가장 거칠고 glass가 가장 매끄러움을 보여준다. 점착력은 ASTM D-3330의 규정을 참조하여 폭 25 mm, 길이 250 mm의 점착테이프에 테스트 중 시험편이 늘어나지 않도록 뒷면에 50 μm PET 필름을 붙이고 준비된 시험판에 부착시키고 2 kg의 압착 롤러로 300 mm/min의 속도로 1회 왕복하여 압착하고 30분 후에 시험편의 끝 부분을 180°로 되접어 300 mm/min의 속도로 측정하였다. 50 mm까지 박리하였을 때의 값을 각 샘플당 3회의 실험 평균치를 결과로 하였다.[15] 항온항습 후 점착력 측정을 위한 시편 준비는 상기와 동일하며 점착제가 부착된 시편을 80 °C, 95% RH인 조건에서 48시간 동안 유지한 후 상온에서 상기와 동일한 방법으로 점

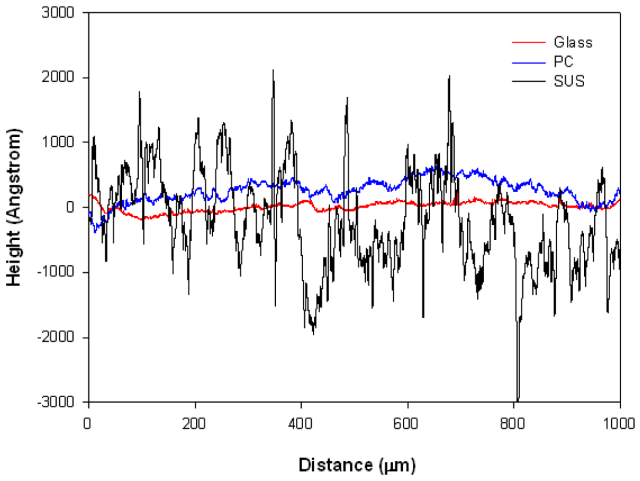

Figure 3. Roughness of substrates for adhesion test.

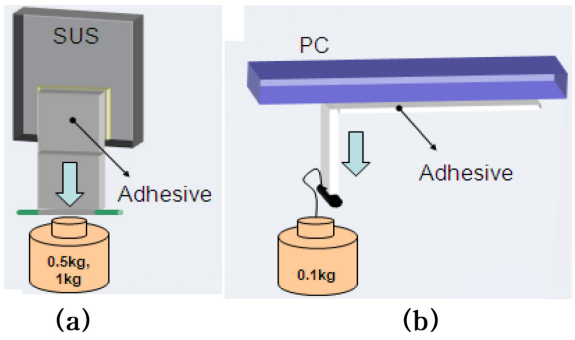

Figure 4. Holding power testing scheme of adhesive tape: (a) General holding power; (b) static-load peel holding power.

착력을 측정하였으며 항온 항습 조건에서 500 및 1000시간 경과후의 점착력도 동일한 방법으로 측정하였다. 또한 차광용 점착테이프의 신뢰성 및 내구성 검토를 위해 열 충격기(TS-100CA, Neuron Fit Co.)를 이용하여 -20~80 ℃를 20회 반복한 후 점착력을 측정하였다.

유지력(Holding Power) 및 정하중 박리 유지력(90° Peel Holding). UV 조사에 의해 제작된 점착제의 유지력 측정은 일반적으로 가로×세로=25×25 mm^2 크기로 재단된 시편을 SUS에 붙인 후 80 ℃ 오븐에서 하중 방향으로 위치하고 추를 매달아 두어 일정 시간 경과 후에 테이프의 미끄러짐 유무 또는 밀린 거리로 판단한다(Figure 4(a)). 본 연구에서 사용한 추는 0.5 및 1 kg을 각각 사용하였고 SUS에 시편을 압착하기 위해 2 kg rolling load로 300 mm/min의 속도로 왕복 1회 압착하였다. 정하중 박리 유지력은 Figure 4(b)와 같은 방법으로 하였으며 측정을 위한 시편은 가로×세로=25×80 mm^2로 압착 조건은 유지력 측정 방법과 동일하나 80 ℃ 오븐에서 시편을 수평으로 놓고 하중 방향으로 90° 각도로 0.1 kg 추를 매달아 두어 30분 경과 후에 점착테이프의 밀린 거리를 측정하였으며 피착재는 PC를 사용하였다.

광 투과도 측정. 차광 안료가 분산되어 경화된 점착테이프의 광 투과도 측정은 UV-visible spectrophotometer(model S60, 신코)를 이용하여 가시광선 영역대인 400~700 nm에서의 투과도를 측정하였고 550 nm 파장에서의 값으로부터 점착제의 광차단율을 계산하였다.

전환율 측정. UV 조사 전후의 시럽, 코팅액 및 경화된 점착테이프의 전환율은 ATR 분광기(Nicolet iS10, Thermo Scientific)를 이용하여 분석하였고 시료를 PET 필름에 코팅하여 1720 cm^{-1}에서의 PET 필름의 에스터 기 내 C=O 결합 특성피크를 참조하여 810 cm^{-1}에서의 UV 조사 전후의 아크릴 단량체의 C=C 결합 특성 피크의 세기로부터 구하였다.

결과 및 토론

단량체 종류에 따른 점착력 변화. 주 단량체와 기능성 단량체의 비율 90:10을 기준으로 주 단량체 2-EHA, BA, LA, IOA, IDA 순으로 기능성 단량체인 아크릴산(AAC)과 이원공중합하여 UV 시럽을 제조하고 50 μm PET 필름에 점착제 두께 50 μm로 코팅하여 UV 경화시킨 각각의 시편을 초기 시간 30분 경과 후 점착력을 측정하였다. Figure 5는 그 결과를 나타낸 것으로 사용한 피착재 SUS 및 PC에 공통적으로 2-EHA를 사용한 것이 가장 높은 점착력을 보였다. 이것은 2-EHA가 다른 단량체보다 중합체 내에서 더 유연하게 작용하여 표면이 거친 SUS에 초기 시간에 빠른 침투로 인해 높은 점착력이 발현된 것으로 생각된다. 한편, LA의 경우 SUS보다 PC에서의 점착력이 더 높게 나타났는데 이것은 LA의 주사슬이 다른 단량체들보다 길어서 SUS의 요철부위에 충분히 침투되지 못하지만 Figure 3을 보면 알 수 있듯이 PC는 SUS보다 매끄러우므로 짧은 적용시간임에도 불구하고 점착력이 충분히 발현된 것으로 보인다.

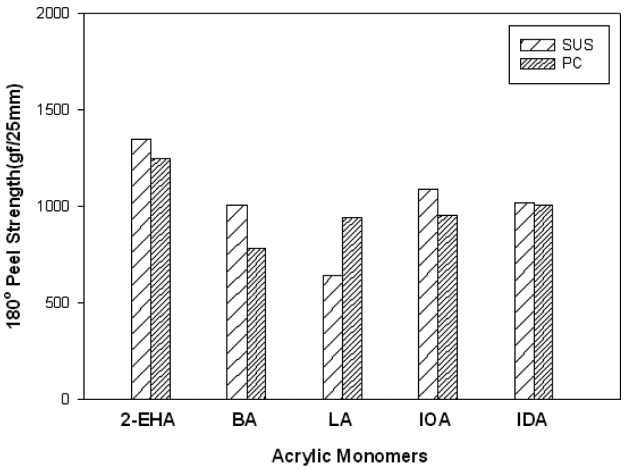

Figure 5. Initial peel strength according to acrylic monomers.

Figure 6은 단량체 별 샘플을 피착재 glass 및 PC에 각각 붙인 후 80 ℃, 95% RH인 항온항습 조건에서 500 및 1000시간 방치 후 점착력 측정 결과를 나타낸 것이다. 전체적으로 Figure 5의 초기 30분 결과에 비해 시간 경과 및 80 ℃로 온도가 높음에 따라 PC에서의 점착력이 약간 증가된 것을 알 수 있으며 BA 경우 가장 큰 증가를 보였다. 이것은 BA의 유리 전이 온도가 약 -30 ℃로서 LA를 제외한 단량체들에 비해 높으며 고분자 사슬의 길이가 짧으므로 고온에서 점착력이 향상된 것으로 보이며, LA의 경우는 가장 긴 고분자 사슬을 가지면서 유리 전이 온도가 약 -10 ℃로 가장 높으므로 고온에서의 점착력이 가장 낮은 것으로 판단된다.[1] 특히 피착재 glass에서 1000시간 후의 결과를 보면 단량체 종류와 관계없이 전체적으로 약 1700 gf/25 mm 이상의 점착력을 보여주고 있으며 이것은 점착제를 백라이트 유닛 모듈에 실제 적용했을 경우 신뢰성과 관계된 것으로 UV 경화형 아크릴 단량체를 사용하면 후기점착력 기준으로 최소 1700 gf/25 mm

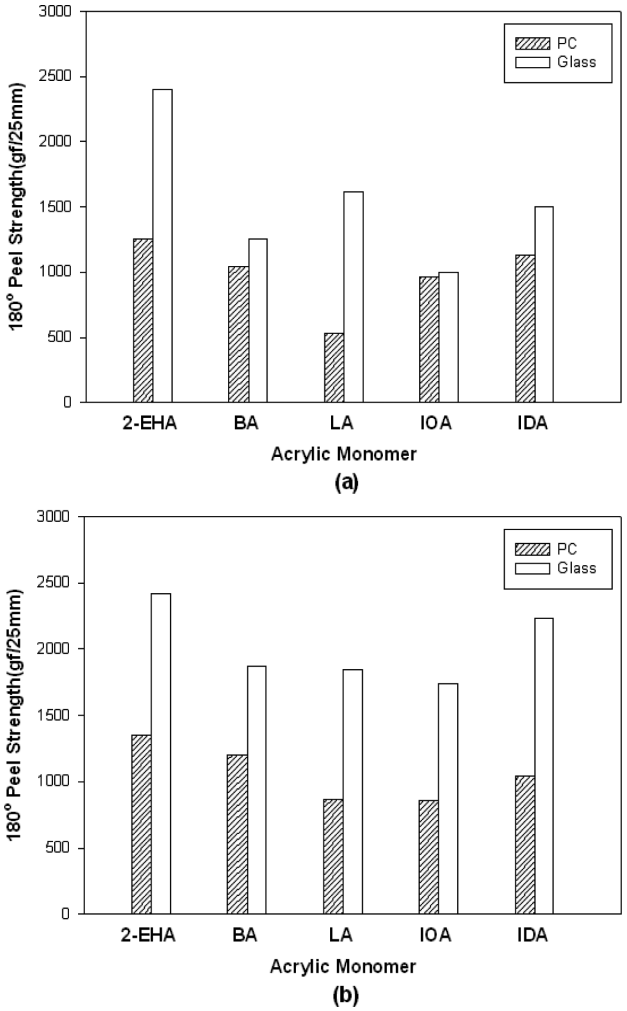

Figure 6. Peel strength according to acrylic monomers after thermal treat at 80 °C on 95% RH: (a) 500 h; (b) 1000 h.

이상의 접착물성을 발현시킬 수 있음을 알 게 되었다. 또한 2-EHA가 피착재와 상관없이 가장 우수한 점착력을 보여주고 있는데 이것은 2-EHA의 유리 전이 온도가 검토한 아크릴 단량체 중 가장 낮으며 AAC와 공중합 시 가교 구조가 잘 형성되어 고온에서 특히 PC보다 표면 에너지가 높은 glass에서 높은 점착 물성을 발현하는 것으로 생각된다.

2-EHA:AAC 비율에 따른 점착력 및 전환율 변화. 백라이트 유닛에 사용되고 있는 용액 중합형 차광용 점착제의 점착력은 약 1500 gf/25 mm 정도를 요구한다. 앞 절에서 고찰한 것과 같이 다양한 단량체, 적용시간 및 온도에 따라 검토한 결과 2-EHA:AAC가 UV 경화형을 토대로 한 차광용 점착제 물성 발현에 가장 근접할 것으로 판단된다. 따라서 본 절에서는 2-EHA와 AAC 비율을 달리하여 점착력 변화를 구체적으로 고찰하고자 하였다. Figure 7은 2-EHA:AA=89:11, 90:10, 91:9 및 92:8의 조성으로 준비한 샘플의 초기 점착력 결과를 도시한 것이다. 시럽 중합 및 코팅 시 사용한 광 개

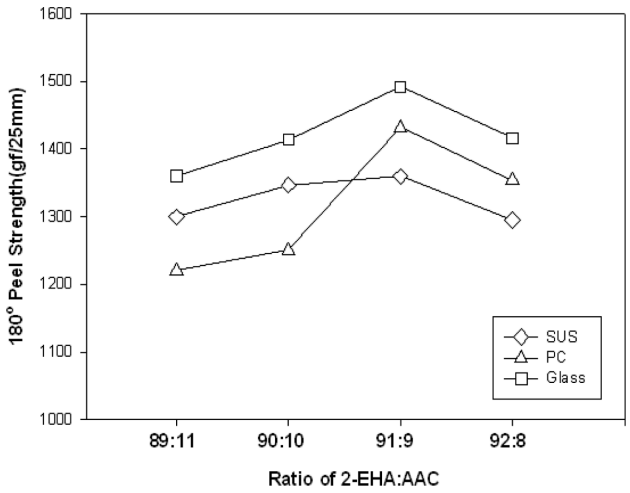

Figure 7. Peel strength according to component ratio of 2-EHA:AAC.

시제 및 가교제, UV 조사 조건은 아크릴 단량체 종류별 실험과 동일하게 하였다.

2-EHA:AAC 조성 비율에 따른 점착력 변화를 보면 AAC 함량이 11에서 9 wt%로 줄어듬에 따라 점착력이 증가하다가 8 wt%에서 다시 감소하는 거동을 보여준다. 일반적으로 AAC가 많으면 고분자의 분자 사슬이 강직하여 표면 부착력이 저하되어 점착제가 피착재에 충분히 젖어들어가지 못한다.[8,11] 또한 점착제 두께가 1.0T(1000 μm) 이상인 후막의 경우는 점착제가 두꺼워서 젖음성 향상에 어느 정도 영향을 준 것으로 생각된다.[7,8] 그러나 본 연구에서는 점착제 두께가 50 μm로써 AAC 함량이 8 wt%로 적음에도 불구하고 9 wt%보다 점착력이 다시 낮아진 것은 주 단량체이며 긴 사슬인 2-EHA의 양이 AAC보다 상대적으로 많으므로 경화도가 낮아져서 피착재 표면으로 점착제의 침투 속도가 지연되어 나타난 결과로 생각된다. 따라서 피착재 PC에서의 점착력 거동 결과를 보면 알 수 있듯이 2-EHA:AAC=91:9 및 92:8에서 SUS보다 더 높은 점착력을 보여준 것이다.

Figure 8은 2-EHA:AAC 비율에 따른 점착제의 ATR 분석에 의한 전환율과 140 °C에서 1시간 건조 전후 무게변화로부터 얻은 감량률 결과를 나타낸 것이다. 아크릴 단량체의 C=C 결합 특성피크는 810 cm^{-1}에서 나타나며 일반적으로 경화제 함량 및 UV 조사 시간에 따라 특성 피크의 감소 정도로부터 식 (1)에 따라 전환율을 구한다.[16,17] 아크릴 점착제를 PET 필름에 코팅하여 경화시켰으므로 PET 필름의 1720 cm^{-1}에서 나타나는 일정한 에스터 기 내 C=O 결합 특성피크를 참조하여 식 (1)에 각각의 피크세기를 대입하여 얻었다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{I^0_{(810\ cm^{-1})} - I^1_{(810\ cm^{-1})}}{I^0_{(810\ cm^{-1})}} \times 100 \quad (1)$$

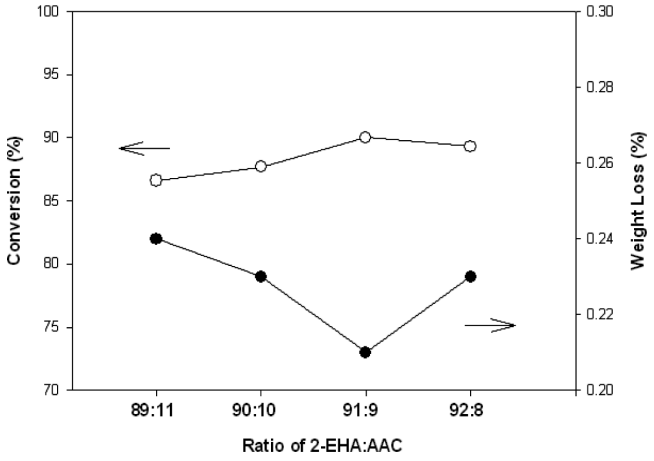

Figure 8. Conversion and weight loss according to component ratio of 2-EHA:AAC.

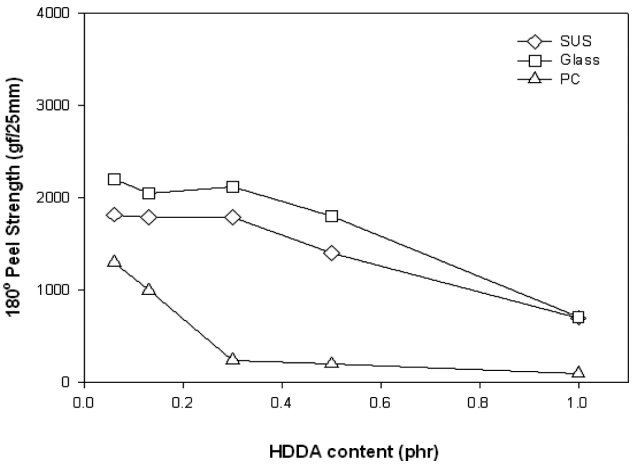

Figure 9. Initial peel strength according to HDDA content at room temperature.

여기서, I^0와 I^1은 각각 UV조사 전후의 피크세기를 의미한다. Figure 8은 각각의 점착제 코팅액을 12분간 동일하게 UV 조사시킨 후 점착테이프의 전환율이다. 일반적으로 UV 경화에 의한 점착제의 물성을 구현하기 위해서는 경화 초기에 광 강도를 약하게 주어 표면과 내부가 동일한 경화 밀도를 유지하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 저압 수은 자외선 램프를 사용하여 광 강도를 약하게 하여 장시간 경화시켜 점착테이프를 제조한 것으로 전체적으로 85% 이상의 전환율을 보여주고 있으며 AAC 함량 감소에 따라 전환율이 증가하다가 AAC 8 wt%에서 미미하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 거동을 보이는 것은 AAC 함량이 9 wt% 보다 적으면 길이가 긴 2-EHA의 양이 상대적으로 많아 HDDA와의 가교가 덜 되어 전환율이 감소한 것이며 감량률이 증가한 것은 반응에 참여하지 못한 2-EHA 단량체가 많아 감량률이 증가한 것으로 생각된다. 반면에, AAC 함량이 9 wt% 보다 많으면 2-EHA와 AAC와의 공중합에서 길이가 짧은 고분자가 많이 형성되며 이때의 감량률 증가는 AAC의 미 반응물에 의한 것으로 생각된다. 이러한 AAC 함량에 따른 전환율과 감량률의 변화는 앞 절에서 고찰한 점착력 변화의 거동과도 일치한다. 즉, AAC 함량이 감소함에 따라 점착력이 증가하다가 다시 감소하는 것은 단량체 2-EHA와 AAC의 길이가 다르기 때문에 광 개시제 및 가교제에 따른 공중합 반응 및 가교반응 후 길이가 짧은 고분자 사슬이 많을수록 점착력이 높으며 사슬이 길면 유동성이 낮아질 뿐만 아니라 내부 응집력도 낮아 고온에서의 유지력에도 영향을 주게 된다.

HDDA 함량에 따른 점착력 변화. 본 연구에서 사용한 가교제 1,6-hexandiol diacrylate(HDDA)는 주사슬의 말단 및 곁사슬에 불포화 이중결합이 있어 광반응 시 단량체와 빠른 반응을 일으킨다. HDDA 함량별 고찰을 위해 아크릴 조성은 2-EHA:AAC=91:9를 사용하였으며, 광 개시제로는 PI 184 0.5 phr를 사용하였다. 여기에 HDDA를 각각 0.06, 0.13, 0.3, 0.5, 1 phr로 첨가하였다. Figure 9는 HDDA 함량에 따라 제조된 점착테이프의 점착력 변화를 나타낸 것이다. HDDA의 함량이 높아질수록 점착력이 낮아졌는데 이것은 점착제의 가교밀도가 증가하여 고분자 사슬의 응집력이 높아진 것이다.[17] 피착재별 결과를 보면 HDDA 함량 증가에 따라 PC에 대한 점착력이 현저하게 낮음을 알 수 있으며 SUS 및 glass에 대한 점착력은 HDDA 0.5 phr까지는 약 1500 gf/25mm의 점착력을 유지하고 있다. Figure 10은 80 °C, 95% RH에서 48시간 방치 후 점착력을 측정한 결과로 앞 절에서 고찰한 바와 같이 전체적으로 시간 경과 및 고온 방치 후 점착력이 증가하는 거동과 동일하며, HDDA 함량에 따른 점착력 저하 거동은 Figure 9와 유사하다. 특이한 것은 HDDA 0.13에서 0.3 phr로 증가함에 따라 SUS와 glass에서의 점착력 변화 폭이 PC와 비슷한 거동을 보이며 0.06 및 0.13 phr에서는 점착력 차이가 크지 않았다. 이것은 HDDA 양이 0.13 phr 이하이

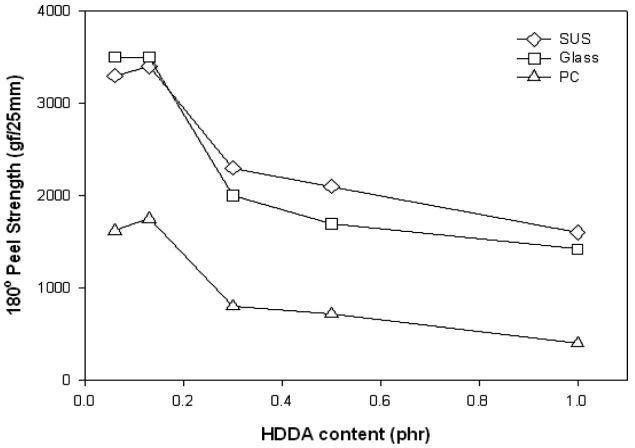

Figure 10. Peel strength according to HDDA content after thermal treat at 80 °C on 95% RH during 48 h.

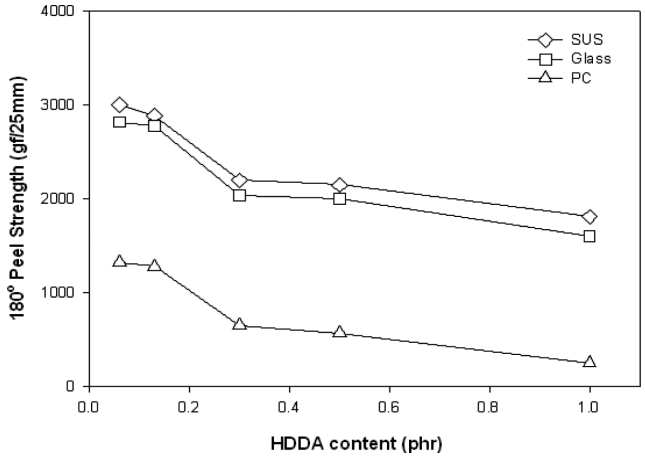

Figure 11. Peel strength according to HDDA content after thermal shock of 20 cycles from -20 to 80 °C.

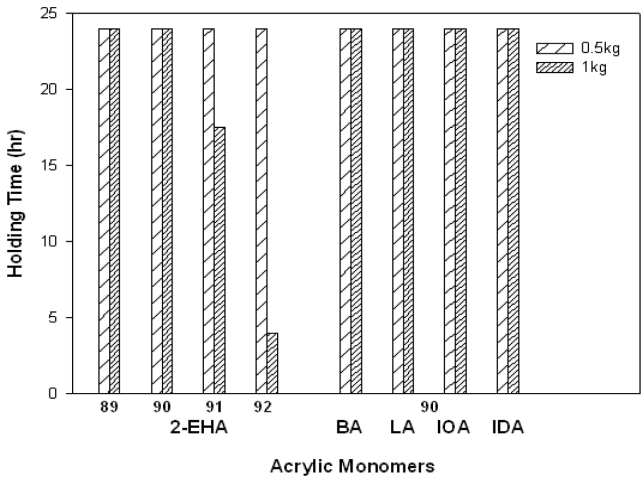

Figure 12. Holding time of acrylic adhesive according to various acrylic monomers.

면 점착제의 가교에 큰 영향이 없으며 전반적으로 약 1000 gf/25 mm 이상의 점착력을 발현하는 것으로 보아 길이가 짧은 아크릴 고분자 사슬의 가교가 많아진 것으로 보이며 PC에 비해 SUS 및 glass의 점착력이 높은 것은 표면 에너지가 상대적으로 높기 때문이며 HDDA 함량이 적을수록 상대적으로 가교 밀도가 낮아 피착제의 표면에 작용하는 힘이 더 증가된 것으로 생각된다. Figure 11은 열충격 후 HDDA 함량 및 피착재 별로 점착력을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 일반적인 용액 중합형 아크릴 점착제는 고온에서 저온까지 반복되는 피로 조건을 거치면 점착제 고분자 사슬이 수축 및 팽창에 의해 점착력이 떨어지는데 반해 본 연구에서 검토한 UV 경화형 아크릴 점착제는 열충격을 가하기 전인 Figure 9와 충격을 가한 Figure 11을 비교해보면 오히려 점착력이 증가함을 보여 주고 있다. 이것은 HDDA가 광 개시제에 의해 형성된 라디칼과 아크릴 고분자와의 결합을 잘 형성시켜 고분자 사슬이 망상구조로 경화되므로 점착제의 점탄성 특성이 우수하여 나타난 결과로 볼 수 있다.[11,17]

단량체 종류 및 2-EHA:AAC 비율에 따른 유지력 변화. Figure 12는 아크릴 단량체와 AAC의 비율을 달리하여 제조한 점착제의 유지력을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 공통적으로 0.5 kg의 하중에서는 모두 미끄러짐 없이 SUS에 24시간 동안 잘 부착되었으며, 1 kg의 하중에서는 AAC 함량이 낮을수록 유지력이 약한 것으로 나타났다. 이것은 AAC 함량이 낮을수록 가교 밀도가 낮아져 나타난 것으로 생각되며 앞 절에서 고찰한 것과 같이 AAC 함량이 감소하면 광 개시제 및 가교제에 따른 공중합 반응 및 가교반응 후 길이가 짧은 고분자 사슬이 많아져서 내부 응집력이 낮아 고온에서 하중 증가에 따른 유지력이 낮아진 것으로 판단된다.

HDDA 함량에 따른 유지력 및 정하중 박리 유지력 변화. HDDA 함량 증가에 따른 유지력 결과를 Table 3에 나타내었다. 0.5 kg의 하중에서는 미끄러짐(creep)이 없으며 1 kg의 하중에서는 HDDA 함량이 0.13 phr 이하로 줄어듬에 따라 미끄러짐 현상이 일어났다. 앞 절에서 AAC 함량이 적을수록 1 kg의 하중에서 유지력이 감소하는 것과 비교해보면 유사한 경향성을 보인다. 즉 HDDA 및 AAC 함량이 적을수록 유지력이 약함을 알 수 있다. 또한 PC에 점착제를 적용한 정하중 박리 유지력 결과를 보면(Table 3) HDDA 함량 증가에 따라 미끄러짐 현상이 감소함을 보여준다. 이것은 HDDA 함량이 증가하면 점착제 내부의 아크릴 고분자 사슬 간 응집력이 커져서 피착재에 대한 저항성이 증가하여 미끄러짐이 점차 줄어든 것이다. HDDA 함량이 많으면 점착제의 미끄러짐 특성이 줄어듬과 동시에 Figure 9~11과 같이 점착력이 줄어든 것이다.

Table 3. Holding Power and 90° Peel Static Load Holding Power of 2-EHA:AAC=91:9

HDDA content (phr)	Holding power, creep length (mm)		90° Peel holding power, creep length (mm)
	0.5 kg	1 kg	
0.06	0	5	70
0.13		2	35
0.3			20
0.5	0	0	5
1			2

차광 안료에 따른 광차단 특성 및 점착력 변화. 차광용 점착테이프를 상업적으로 제조하기 위해서는 용도에 따라 투명 PET 필름에 화이트 또는 블랙잉크를 처리한다. 기존에 사용하는 백라이트 유닛 조립용 점착테이프는 기재에 블랙잉크를 4번 이상 처리한 것으로 점착제를 코팅하여 사용하므로 99% 이상의 빛 차단 특성을 발현한다. 블랙잉크를 사용하는 공정은 비용 및 유기용제 사용으로 인한 단점이 있다. 본 연구는

이러한 단점을 극복하기 위해 UV 경화형 점착제 자체에 광을 차단 또는 흡수할 수 있는 입자를 첨가하는 방법을 도입하였다. 따라서 고상의 입자로 존재하는 카본 블랙과 다양한 염료를 검토하였다. Table 1, 2에서 고찰한 것과 같이 용제가 포함되지 않은 무기안료인 카본 블랙의 경우 분산성 및 UV 조사에 의한 경화성이 가장 우수하였으므로 2-EHA:AAC=91:9 조성에 함량별로 첨가하여 점착테이프를 제조하여 광 투과도를 측정하였다. Figure 13은 50 μm PET에 50 μm 두께로 코팅한 점착제의 광투과도 결과를 도시한 것이다. 차광 안료를 첨가하면 광 투과도가 낮아짐을 알 수 있으며 550 nm에서의 광 투과도로부터 차단율을 계산한 Table 4를 보면 안료 함량이 9 및 12 phr에서 99.99%의 차단율을 보임으로 가시광선이 거의 투과하지 못하는 것을 알 수 있으며 30 μm PET에 4번 이상 블랙잉크 처리한 것과 비교해보면 동일한 차단율을 보여주었다. 또한 안료 첨가가 점착력 변화에 미치는 영향을 고찰하기 위해 glass에서의 점착력 결과를 보면(Table 4), 안

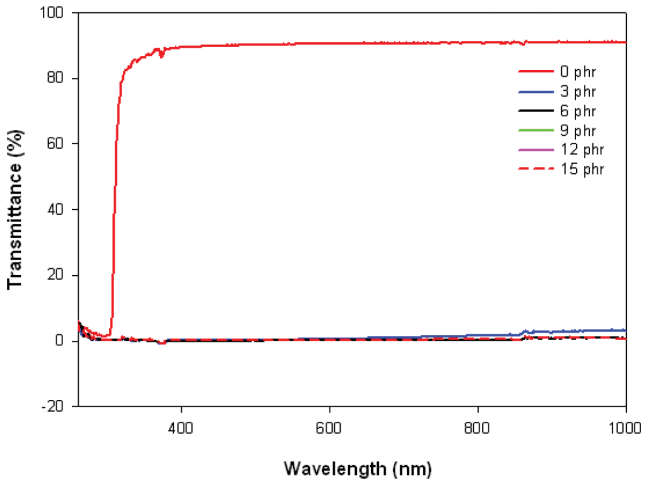

Figure 13. Transmittance according to inorganic pigment content.

Table 4. Light Shielding and Adhesion Properties according to Pigment Content

Pigment content (phr)	Light shielding (%)	Conversion (%)	Initial peel strength (gf/25 mm)
Black-ink PET	99.99	-	-
0	9.65	84.4	2050
3	99.64	71.4	1955
6	99.96	72.9	2683
9(*)	99.99	74.3(81.5)	2563
12*	99.99	80	1777
15*	99.70	69	1807

*Curing time: 15 min.

료 함량이 증가함에 따라 3 phr에서 약간의 점착력 감소를 보이나 6 및 9 phr에서는 점착력이 증가하였다. 이것은 차광 안료의 첨가로 인해 짧은 고분자 사슬이 많이 형성되어 높은 점착력을 보인 것으로 생각되며, 안료 함량 12 phr 이상에서는 12분의 UV조사 시간으로는 경화가 이뤄지지 않아 3분 추가하여 조사한 결과 점착력이 약 1800 gf/25 mm로 낮음을 보였다. 이것은 차광 안료 함량에 따른 전환율 변화와도 일치하는 결과이며 차광 안료의 양이 9 phr보다 더 많으면 UV 반응을 방해하여 길이가 긴 고분자 사슬이 더 많이 형성되어 점착력과 전환율이 낮아진 것으로 판단된다.

결 론

본 연구는 디스플레이 백라이트 유닛 조립을 위한 차광용 점착제에 대한 것으로 다양한 아크릴 단량체 종류별로 UV 조사에 의해 시럽을 만들고 코팅하여 최적의 점착력을 발현하는 처방을 확보하였으며, 또한 차광용 UV 경화형 점착테이프 제조를 위해 차광제를 첨가하여 분산시킨 후 코팅한 점착제의 투과도와 점착력 변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 아크릴 단량체별 UV 조사에 따라 제조된 점착테이프의 점착력은 2-EHA:AAC 조성이 항온항습 조건을 포함하여 가장 우수하였으며, 2-EHA:AAC 비율에 다른 결과 91:9 조성이 피착재 SUS, glass 및 PC에서 공통적으로 우수하였다.

2) 광가교제(HDDA) 함량별 결과는 0.06~0.13 phr에서 점착력이 우수하였으며 HDDA 함량이 많아질수록 점착력은 감소하는 경향성을 보였으며 이것은 아크릴 고분자 사슬의 내부 응집력이 증가하여 표면에 작용하는 점착력이 감소한 결과이다.

3) 다양한 차광제 첨가에 따른 분산 및 UV 경화 특성을 고찰한 결과 20분 교반 후 상온 암실에서 보관한 결과 무기안료는 15 phr까지 양을 증가시켜도 젤현상이 없는 반면 염료형 차광제는 시간 경과에 따라 UV 시럽과 반응하여 젤이 되었으며, 무기안료 함량 증가에 따른 투과도는 급격히 감소하여 9 phr 이상으로 첨가하면 black PET를 사용하지 않아도 광차단 특성이 99.9% 이상 발현됨을 알 수 있었으며 점착력 변화는 큰 차이를 보이지 않았다.

따라서 본 연구에서 고찰한 차광 안료가 분산된 UV 경화형 아크릴계 점착테이프에 대한 결과로부터 기존에 사용하고 있는 용제 중합형 점착제를 이용한 차광용 점착테이프를 대체할 수 있으며 용제를 사용하지 않는 친환경공정 및 우수한 점착력 및 신뢰성을 발현하므로 관련 산업분야에 다양하게 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 연구는 2014학년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. D. Satas, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 2nd edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
2. I. W. Levine, U.S. Patent 1,537 (1926).
3. D. B. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 514 (2015).
4. I. Bened, *Pressure-Sensitive Adhesive and Applications*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
5. S. S. Baek, S. J. Jang, J. H. Lee, D. H. Kho, S. H. Lee, and S. H. Hwang, *Polym. Korea*, **38**, 199 (2014).
6. S. J. Lee, J. Y. So, C. Park, T. G. Ban, and L. S. Park, *J. Appl. Sci.*, **10**, 1104 (2010).
7. J. W. Park, S. W. Lee, H. J. Kim, D. B. Won, D. B. Kim, K. S. Lee, H. S. Woo, and, E. A. Kim, *J. Adhesion Interf.*, **12**, 81 (2011).
8. D. B. Kim, *Polym. Korea*, **38**, 397 (2014).
9. H. J. Choi, I. S. Park, and L. Jang, Korea Patent 100852887 (2008).
10. I. H. Cho, Korea Patent 1020080109275 (2008).
11. D. B. Kim, *Polym. Korea*, **37**, 184 (2013).
12. Y. W. Song, H. S. Do, H. S. Joo, D. H. Lim, S. Kim, and H. J. Kim, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **20**, 1357 (2006).
13. S. M. Ellerstein, S. A. Lee, and T. K. Palit, *Radiationcuring in Polymer Science and Technology*, J. P. Fouassier and J. F. Rabek, Editors, Elsevier, Applied Science, London, UK, Vol **4** (1993).
14. J. Piglowski and M. Kozlowski, *Rheol. Acta*, **24**, 519 (1985).
15. H. S. Do, D. J. Kim, and H. J. Kim, *J. Adhesion Interf.*, **4**, 41 (2003).
16. I. M. Cho, H. G. Kim, D. H. Lee, J. C. Lim, and K. E. Min, *Polym. Korea*, **34**, 226 (2010).
17. H. G. Kim and K. E. Min, *Polym. Korea*, **39**, 281 (2015).