

방열 아크릴 점착제의 제조를 위한 개질 알루미나의 효과

오지환* · 강신혜* · 리시양수* · 노성래* · 유성식* · 조을룡***†

*한국기술교육대학교 에너지, 신소재, 화학공학부, **한국기술교육대학교 친환경고성능화학소재 연구소
(2016년 4월 4일 접수, 2016년 5월 1일 수정, 2016년 6월 8일 채택)

The Effect of Modified Alumina for Fabrication of Thermal Conductive Acrylic Pressure Sensitive Adhesive

Ji-Hwan Oh*, Sinhye Kang*, Li Xiangxu*, Seong-Rae No*, Seong-Sik You*, and Ur-Ryong Cho***†

*School of Energy, Materials, Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

**Research Center of Eco-friendly & High-performance Chemical Materials, Korea University of Technology and Education
1600 Chungjeol-ro, Byungcheon-myun, Dongnam-gu, Cheonan 31253, Korea

(Received April 4, 2016; Revised May 1, 2016; Accepted June 8, 2016)

초록: 용액중합을 통해 합성한 아크릴 점착제에 실란커플링제로 전처리한 알루미나(30, 60, 90 wt%)를 혼합하여 열전도성 복합체를 제조한 후 점착특성 및 열전도도를 조사하였다. 점착특성은 180° 박리강도, 유지력 및 초기점착력을 측정하였고, 열전도도는 laser flash 법을 이용하여 측정하였다. 박리강도와 초기점착력은 알루미나의 함량의 따라 감소하였고, 유지력은 향상되는 경향을 보였으며, 열전도도는 크게 향상되었다. 전처리한 알루미나를 사용한 점착테이프는 전처리하지 않은 알루미나를 사용한 것에 비해서 상대적으로 점착력이 낮아지며, 열전도도는 10% 가량 향상되었다. 이는 커플링제로 인하여 점착제 매트릭스와 알루미나 필러 사이의 계면결합이 증가한 것으로 추정된다. 개질된 90 wt%의 알루미나를 포함한 경우 열전도도는 0.242 W/mK 값을 나타내어 알루미나를 포함하지 않은 점착테이프에 비해 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.

Abstract: Thermal conductive acrylic pressure sensitive adhesives (PSA) were synthesized by solution polymerization. The adhesive was mixed with (30, 60, 90 wt%) alumina (Al) pretreated by silane coupling agent. Adhesion properties of the PSA/Al composites were investigated by measuring peel strength, holding power, and initial tack. Thermal conductivity was measured by a laser flash analyzer. Peel adhesion and initial tack decreased with the alumina content, and holding power tended to increase. Adhesion properties of adhesive tape using modified alumina decreased compared with using pristine alumina, and thermal conductivity was increased by 10%. It was confirmed that the interfacial bonds between the PSA and the modified alumina increased because of silane coupling agent. Thermal conductivity of adhesive sheet containing 90 wt% modified alumina as filler was 0.242 W/mK, which was significantly improved compared to pure PSA sheet.

Keywords: alumina, thermal conductivity, pressure sensitive adhesive, surface modification, silane coupling agent.

서론

최근 전자제품의 기술발전으로 자동차, 전자, 전기 분야 등에서 사용되는 기기는 소형화, 경량화가 진행되고 있다. 이런 고집적화로 인해 발생하는 열의 상승은 주변 소자의 오작동 및 과열화의 원인이 되어 이를 효율적으로 제어하는 기술에 대하여 연구가 이루어지고 있다.¹⁻³ 열이 발생하는 접합부의

계면 열저항을 최소화하기 위해 사용하는 열전달물질은 전자 기기의 열전달을 효율적으로 개선시킬 수 있다. 일반적인 열전달물질은 열가소성 플라스틱, 금속, 무기재료 등을 포함한다.⁴ 대부분의 고분자 재료는 0.1 W/m.K 이하의 낮은 수준의 열전도도 값을 가지고 있다. 따라서 수지의 열전도성을 향상시키는 수단으로 aluminum nitride, boron nitride, aluminum oxide, CNT, 그래핀 등의 고열전도성 필러를 고충전하여 수지복합체의 열전도도를 향상시키는 방법이 사용되고 있다.⁵ 방열 점착제의 열전도도를 향상시키기 위해서는 매트릭스 대비 50% 이상의 다량의 필러가 요구된다.⁶ 그러나 금속필러의 경우, 고분자 매트릭스와의 낮은 계면결합력으로 인해 열전

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: urcho@koreatech.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

도도 향상에 방해가 받게 된다.⁷ 따라서 고분자 매트릭스와 무기재료의 결합을 증진시키기 위해 실란커플링제가 사용된다. 무기재료를 전처리하기 위한 실란커플링제의 사용법은 크게 건식, 습식 전처리로 나누어진다. 건식법은 실란 커플링제를 바로 필러에 첨가하여 반응을 유도하지만 효과가 작고, 습식법은 실란 커플링제를 용매에 분산시켜 처리하여 효과가 크고 안정성 있는 필러를 얻을 수 있다.⁸ 실란을 통해 개질된 무기재료는 고분자 매트릭스와의 계면결합력을 향상시킨다.⁹ 실란으로 전처리한 필러를 사용하여 매트릭스와 결합을 유도한 복합재료는 기존의 소재에 비해 향상된 열전도도를 가질 수 있다.¹⁰

본 연구에서는 용액중합을 통해 ethyl acetate를 용매로 하고, 2-ethyl hexylacrylate 및 *n*-butyl acrylate를 주단량체, methyl methacrylate, acrylic acid를 부단량체로 하는 4원 공중합체를 합성하여, 3-glycidoxymethoxysilane을 사용하여 습식법으로 실란 전처리한 알루미늄을 혼합하여 열전도성 방열아크릴점착제를 제조하였다. 점착특성은 박리강도, 유지력, 초기점착력을 측정하였고, 점착제 내에서의 미처리 알루미늄과 전 처리한 알루미늄의 열전도도를 측정하여 알루미늄과 매트릭스 사이의 계면결합력이 열전도도에 미치는 영향에 대해 비교하였다.

실 험

실험재료. 본 실험에서는 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA, Aldrich), *n*-butyl acrylate(BA, Aldrich), acrylic acid(AA, Aldrich), methyl methacrylate(MMA, Aldrich)를 단량체로 사용하였다. 개시제는 2,2' azobis(isobutyronitrile)(AIBN, Junsei), 용매는 ethyl acetate(EAc)를 사용하였다. 가교제로는 isophorone diisocyanate(IPDI, Aldrich), 실란커플링제는 3-glycidoxymethoxysilane(3-GPTMS, Aldrich)을 사용하였다. 열전도성 필러로 직경 5 μm (D₅₀)의 구상(spherical)의 알루미늄(Al_2O_3) (BAK-5, EPORT Trading Co. China)를 사용하였다.

점착제의 합성. 본 실험에서는 Table 1과 같이 Initial Charge, Feed 1, Feed 2, Feed 3로 나누어 반응을 진행하였

다. Initial Charge는 중합반응의 개시 단계로 단량체의 라디칼 활성을 유도하였다. Feed 1에서는 고분자 사슬의 성장단계로 연속적으로 적하시켜 반응을 진행하였고, Feed 2에서는 반응의 종결을 유도하기 위해 과량의 용매와 개시제를 투입하여 생성된 라디칼을 제거했고 Feed 3은 일정한 고형분 함량을 유지하기 위해 과량의 용매를 투입하였다. 점착제는 1000 mL 용량의 환류식 반응기에서 질소 분위기, 150 rpm의 일정한 교반속도, 78 °C의 일정한 온도를 유지하여 합성했다. 초기 반응 30분 이후, dropping funnel을 이용하여 Feed 1에서 단량체 및 개시제를 2시간 30분 투입 후 1시간 30분 중합하였고, Feed 2에서 1시간 30분 투입 후 1시간 30분 중합하여 잔류 단량체를 완전히 중합하고자 하였다.

알루미늄 입자 표면개질. 알루미늄 입자의 표면개질 전처리를 위하여 pH를 4.5~5.0으로 조정된 95% MeOH 수용액 100 mL에 1.0 g(3-GPTMS)를 첨가하여 30분간 가수분해한다. 그 후 15 g의 알루미늄을 첨가하여 1시간 동안 교반한 후, 원심분리기를 이용하여 필러와 용매를 분리하였다. 분리한 알루미늄을 여러 번 세척한 후, 110 °C 오븐에서 12시간 건조하였다.

열전도성 점착쉬트 제조. 열전도성 점착쉬트는 Table 2와 같이 배합하여 제조하였다. 알루미늄(점착제 대비 30, 60, 90 wt%)와 가교제 IPDI(0.8 wt%)를 투입하여 상온(25 °C)에서 20분간 교반하였다. MEYER-BAR COATING DEVICE (기베이엔티, KP-300V)를 사용하여 실리콘 코팅된 이형 PET 필름(50 μm)에 50 μm (건조 후 두께)로 코팅한 후 120 °C 오븐에서 20분간 용매를 제거하고 기재 PET 필름(50 μm)을 합지한 후, 50 °C 오븐에서 24시간 가교반응을 촉진시키고 점착쉬트를 숙성하여 총 두께 150 μm 의 샘플을 얻었다.

분석. 합성된 아크릴 고분자의 관능기 분석 및 실란커플링제에 의한 알루미늄의 개질효과를 관찰하기 위해 적외선 분광 분석기를 사용하였다. FTIR(PerkinElmer, Spectrum 100)은 상온에서 4000~600 cm^{-1} 의 범위에서 16회 스캔하여 측정하였다. 점착제의 분자량은 GPC(Agilent Tech, 1200 series)를 통해 측정하였다.

Table 2. Formulations of PSA/Al Composites

(unit: g)				
	Synthesized PSA	IPDI	p-Al ^a	SC-Al ^b
1	20	0.16	0	0
2	20	0.16	6	0
3	20	0.16	12	0
4	20	0.16	18	0
5	20	0.16	0	6
6	20	0.16	0	12
7	20	0.16	0	18

^ap-Al: pristine alumina. ^bSC-Al: silane modified alumina.

Table 1. Recipe of Polymerization Used in the Study

(unit: g)				
	Initial charge	Feed 1	Feed 2	Feed 3
EAc	130	20	80	40
2-EHA	36	74		
BA	16	34		
AA	3.3	6.7		
MMA	3.3	6.7		
AIBN	0.04	0.1	0.2	

복합체의 열적특성을 확인하기 위해 DSC(TA Instruments, Q 20)와 TGA(PerkinElmer, TGA 4000)를 사용하였다. 합성된 점착제와 알루미늄 복합체의 유리전이온도를 확인하기 위해 5 mg의 시편을 채취하여 -80~200 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온하여 측정하였다. 전처리한 알루미늄의 함량에 따른 복합체의 열안정성의 영향을 알아보기 위해 TGA를 사용하였다. 30 °C에서 600 °C까지 10 °C/min로 승온하여 측정하였다.

순수한 알루미늄과 전처리한 알루미늄의 열전도도에 대한 차이를 알아보기 위해 LFA(NETZCH, Germany, LFA 447 Nanoflash)를 사용하였다. 측정온도는 25 °C에서 5회 측정하였다.

접착특성. 알루미늄 함량에 따른 박리강도 거동을 확인하기 위해 ASTM D903 규격에 맞추어 peel strength tester(기배이엔티, KP-M2T)를 사용하여 측정하였다. 시편은 SUS304 플레이트에 점착시트를 20×200 mm²의 크기로 만들어 붙이고 2 kg roller로 왕복 3회로 압착한 뒤 30분 숙성하여 측정하였다. 박리속도는 300 mm/min로 100 mm 박리시켰을 때 평균 박리강도를 3회 평균값으로 기록하였다. 유지력을 측정하기 위해 점착시트를 SUS플레이트에 2.5×2.5 cm² 면적이 되도록 2 kg roller로 왕복 3회 압착하여 부착하였다. Holding power tester(기배이엔티, KP-M2606)를 이용하여 70 °C 조건에서 1 kg의 하중을 걸어 추가 고정된 점착시편이 SUS 플레이트에서 완전히 박리되기까지의 시간(min)을 측정하였다. 초기점착력은 ball tack tester(기배이엔티, KP-M2300)를 사용하여 측정하였다. 점착시트를 20×150 mm²로 만들어 주행로에 고정하고 보조주행로에는 PET 필름을 사용하여 측정하였다. 불은 이소프로필알콜로 여러 번 세척한 후 불의 크기를 변경시켜 완전히 정지(5초 이상 불이 움직이지 않을 것)하는 불 중의 제일 큰 번호를 기록하였다.¹¹

결과 및 토론

구조 및 분자량 분석. Figure 1은 합성한 아크릴 점착제 고분자의 구조를 확인하기 위한 FTIR 분석 결과를 나타낸 것이다. 1750 cm⁻¹ 부근에서 카르복실 그룹의 -C=O 피크, 1250 cm⁻¹ 부근의 -C-O 피크 및 2800 cm⁻¹ 부근의 -CH₃ 피크를 통해 아크릴 점착제의 합성이 잘 이루어졌음을 확인하였다.

합성된 점착제의 분자량 및 전환율을 Table 3에 정리하였

Table 3. Main Factors of Synthesized PSA

	M_n (g/mole)	M_w (g/mole)	PDI
Synthesized PSA	128270	325870	2.54
	Conversion	Solid content	
	99.4%	39.3%	

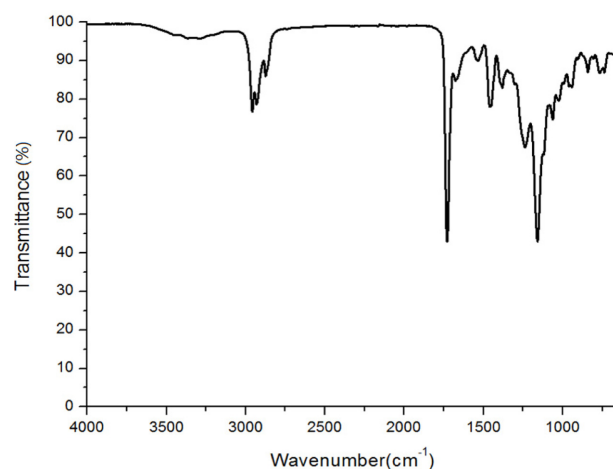


Figure 1. Transmittance of synthesized acrylic PSA.

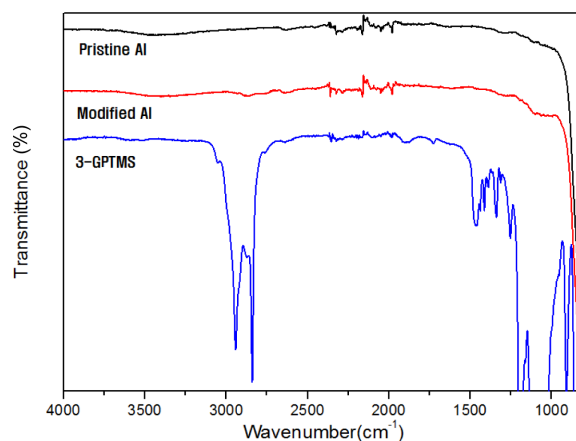


Figure 2. FTIR spectra of pristine alumina, modified alumina, 3-GPTMS.

다. 측정결과 수평균분자량은 128270 g/mole, 중량평균분자량은 325870 g/mole, PDI 값은 2.54를 나타내었으며, 반응이 끝난 후 점착제는 39.3%의 고형분 함량을 보이고, 99.4%의 최종전환율을 갖는 것을 확인하였다.

Figure 2는 실란커플링제에 의한 알루미늄의 개질효과를 확인하기 위한 FTIR 분석 결과를 나타낸 것이다. Figure 2는 순수한 알루미늄, 개질된 알루미늄, 에폭시 실란커플링제의 FTIR 스펙트럼을 보여주고 있다. 순수한 알루미늄과 비교해 보았을 때, 개질한 알루미늄의 경우 2800 cm⁻¹ 부근의 에폭시 작용기에 의한 피크를 확인할 수 있었다.

열적특성 분석. 아크릴 점착제와 알루미늄 복합체의 T_g 에 대한 영향 및 열분해온도의 변화를 확인하기 위하여 DSC, TGA를 사용하였다. 측정결과와 Figure 3, 4에 나타내었다. Figure 3은 알루미늄의 함량에 따른 점착시트의 열분해온도 및 열적 안정성을 살펴보기 위한 TGA 분석 그래프이다. 필러가 없는 순수한 점착제와 개질 알루미늄의 함량을 점착제

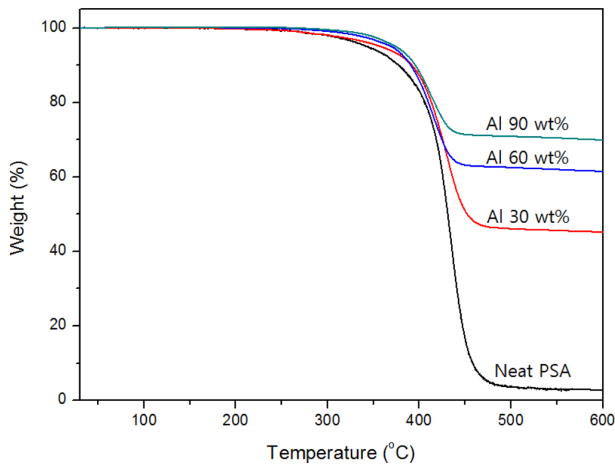


Figure 3. TGA thermograms of PSA with various alumina content.

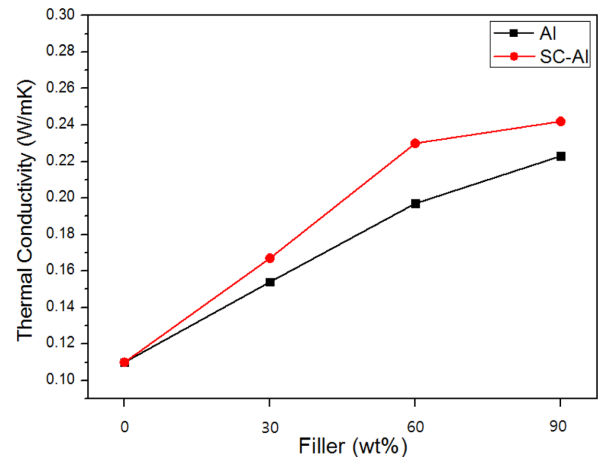


Figure 5. Thermal conductivity of PSA with modified alumina and various alumina content.

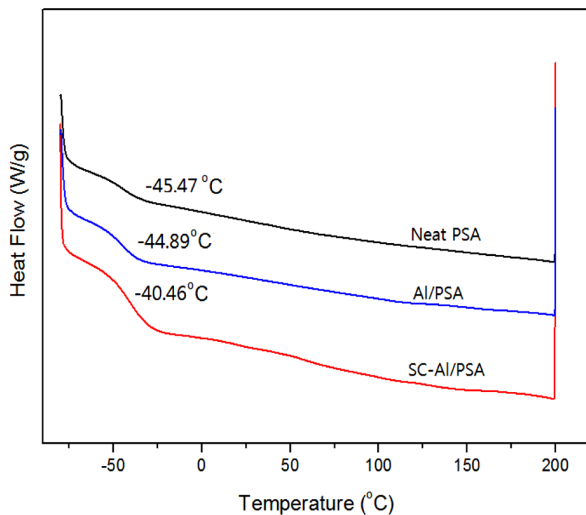


Figure 4. DSC thermograms of neat PSA and PSA/Al(90 wt%) composites.

대비 30, 60, 90 wt%로 변량한 점착시트의 분석 그래프를 비교해보았을 때, 순수한 점착시트에 비해 전처리한 알루미늄의 함량에 따라 열분해온도가 상승하는 모습을 보였다. 이는 필러와 고분자 사슬간의 계면 결합력이 복합체의 열안정성 향상에 기인한 것으로 추정된다.¹²

합성한 점착제의 유리전이온도와 알루미늄이 90 wt% 포함된 복합체의 유리전이온도를 측정한 DSC 그래프를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수한 점착제는 -45.47°C의 유리전이온도를 나타냈고, 미처리 알루미늄을 사용한 점착시트는 -44.89°C, 개질 알루미늄 복합체는 -40.46°C의 유리전이온도를 나타내었다. 순수한 점착시트에 비해 알루미늄이 포함된 복합체의 경우 유리전이온도가 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 알루미늄이 사슬의 이동을 방해하기 때문이라 생각된다.¹³ 실란으로 전처리한 알루미늄을 사

용한 점착시트의 경우 가교제에 의한 가교반응 이외에 실란 커플링제의 에폭시작용기가 점착제 매트릭스의 카르복실기와 반응하여 사슬의 유동성을 저하시키기 때문이라 해석된다.

열전도도. 알루미늄 함량에 따른 열전도성 점착시트의 열전도도 변화를 Figure 5에 나타내었다. 알루미늄의 함량의 증가에 따라 열전도도 값이 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 순수한 점착시트의 열전도도는 0.110 W/mK를 보였고, 순수한 알루미늄을 90 wt% 포함하는 경우 0.223 W/mK의 값을 나타내었다. 알루미늄 복합체는 일반적인 알루미늄의 열전도도인 24-35 W/mK보다 작은 열전도도 값을 나타낸다. 이는 매트릭스와 필러 사이의 계면 열장벽으로 인한 scattering의 증가로 phonon에 의한 열의 진동이 억제되기 때문이다. 전처리한 알루미늄을 90 wt% 포함하는 점착시트의 열전도도는 0.242 W/mK로 약 10% 이상 증가하였음을 확인하였다. 이는 필러와 매트릭스간의 결합이 계면결합을 줄여 열전도도를 효과적으로 향상시킨 것으로 해석된다.

점착특성. Figure 6과 7은 순수한 알루미늄과 개질된 알루미늄의 함량에 따른 박리강도 및 초기점착력을 나타낸 것이다. 일반적으로 박리강도는 가교도가 높아질수록 감소하게 된다.¹⁴⁻¹⁶ 실리카 및 알루미늄과 같은 필러를 포함하는 복합체의 경우 필러의 함량이 증가하면 응집력은 커지는 경향을 보이지만 박리강도는 감소하는 경향을 보인다.¹⁷

Figure 6에서 알루미늄의 함량이 증가할수록 박리강도는 감소하는 모습을 나타내고 있다. 가교제를 점착제 대비 0.8 wt% 사용했을 때, 순수한 점착시트의 경우 박리강도는 3051 g/inch의 값을 보였고, 순수한 알루미늄을 사용한 점착시트는 알루미늄 함량이 증가할수록 알루미늄 사이의 응집으로 인해 박리강도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 개질된 알루미늄을 사용하는 복합체는 그 함량의 증가에 따라 박리강도가 큰 폭으로 감소하였다. 이는 알루미늄에 의한 응집뿐만 아니

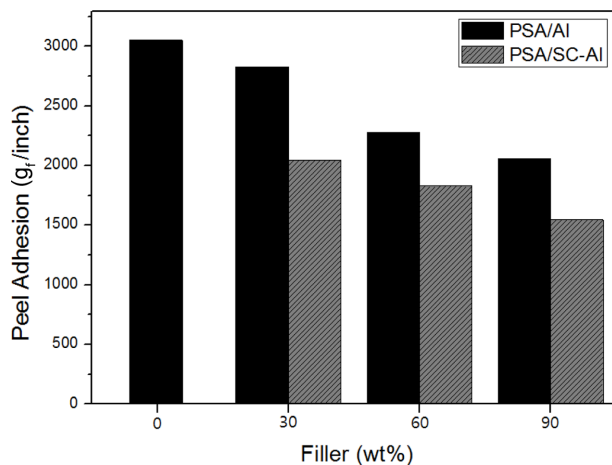


Figure 6. Peel strength of synthesized PSA as a content of p-alumina and modified alumina.

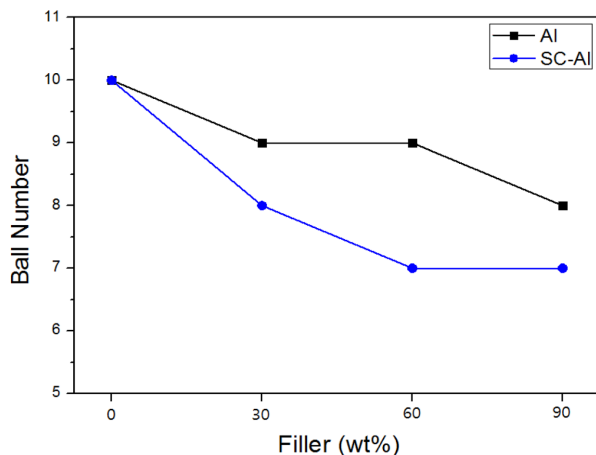


Figure 7. Tack of synthesized PSA as a content of p-alumina and modified alumina.

라 개질된 알루미늄과 매트릭스간의 화학적 결합에 의해 가교도의 증가와 같은 제한적인 사슬움직임으로 인한 확산속도의 감소로 점착쉬트의 박리강도를 낮추는 것으로 해석된다. Figure 7은 ball tack을 사용한 초기점착력을 나타내고 있다. 초기점착력은 일반적으로 응집력과 반비례하는데, 높은 초기점착력을 갖는 점착제는 피착재에 전사가 되어 점착제의 역할을 수행할 수 없게 된다.¹⁸ 박리강도와 마찬가지로 초기점착력 또한 사슬이 강직해질수록 그 값이 감소하였다. Table 4는 알루미늄 함량에 따른 유지력 실험의 결과를 나타내고 있다. 유지력은 일반적으로 내부 사슬의 응집력이 증가할수록 커지는 경향을 보인다. 가교밀도의 증가에 따른 응집력의 증가는 외부 응력에 의한 변형에 저항을 유발하여 점착면의 이동을 억제시킨다. 유지력은 알루미늄의 함량에 따라 증가하였다. 개질 알루미늄을 사용한 점착쉬트가 점착면에서 떨어지는 시간이 더 긴 것으로 보아, 이는 알루미늄과 매트릭

Table 4. Holding Power of Synthesized PSA as a Content of p-Alumina and Modified Alumina

Content (wt%)	0	30	60	90
PSA/p-Al (min)	85	90	110	120
PSA/SC-Al (min)	-	130	125	150

스간의 화학적 결합이 복합체 내부의 응집력을 증가시키기 때문이라 해석된다.

결론

본 연구에서는 전자제품 접합부 및 히트싱크에 활용될 열전도성 방열 아크릴점착제의 합성을 위해 독성이 적은 ethyl acetate를 용매로 사용한 2-EHA, BA, AA, MMA를 단량체로 하는 4원 아크릴 점착제를 합성하고, 실란커플링제로 전처리한 알루미늄을 사용하여 방열 아크릴 점착제를 제조하였다. 합성된 점착제에 상온에서 가교제 IPDI와 알루미늄을 20 분간 교반하여 반응시키고 총 두께 50 μm (건조 후)의 점착쉬트를 제조하였다. 개질 알루미늄을 사용한 점착쉬트는 알루미늄의 함량이 증가함에 따라 유지력이 증가하였고, 박리강도 및 초기점착력은 감소하였다. 이는 에폭시실란으로 전처리한 알루미늄이 합성된 점착제의 카복실기와 반응하여 가교제의 가교반응 이외의 화학적인 결합을 유도하여 사슬의 유동성을 저하시키고, 응집력을 향상시킨 것으로 해석된다. 열전도도는 전처리한 알루미늄을 사용했을 때 순수한 알루미늄을 사용한 경우에 비해 10% 향상되었다. 이는 무기물과 고분자사슬 사이의 화학적인 결합을 통해 계면결합을 줄여 열전도도가 향상된 것으로 해석된다.

감사의 글: 이 논문은 한국기술교육대학교 대학원 연구프로젝트(2016)의 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. Y. C. Liang, J. N. Zhang, M. Li, Y. P. Guo, and J. S. Yuan, *Prz. Electrotech.*, **88**, 328 (2012).
2. R. J. McGlen, R. Jachuck, and S. Lin, *Appl. Therm. Eng.*, **24**, 1143 (2004).
3. A. J. McNamara, Y. Joshi, and Z. M. Zhang, *Int. J. Therm. Sci.*, **96**, 221 (2015).
4. B. Tang, G. Hu, H. Gao, and L. Hai, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **85**, 420 (2015).
5. Y. Fu, Z. He, D. Mo, and S. Lu, *Appl. Therm. Eng.*, **66**, 493 (2014).
6. M. J. Yim, Y. Li, K. S. Moon, K. W. Paik, and C. P. Wong, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **22**, 1593 (2008).
7. W. Trabelsi and M. F. Mountemor, *Surf. Coat. Technol.*, **192**, 284 (2005).

8. N. Nishiyama, T. Asakura, and K. Horie, *J. Colloid Inter. Sci.*, **124**, 14 (1988).
9. Y. Xie, C. Callum, A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, *Composites: Part A*, **41**, 806 (2010).
10. Y. H. Bae, G. D. Park, H. O. Jung, M. C. Vu, and S. R. Kim, *Polym. Korea*, **40**, 148 (2016).
11. S. Akiyama, *Polymer*, **41**, 4021 (2000).
12. M. R. Parvaiz, *Polym. Compos.*, **33**, 1798 (2012).
13. A. Yim, R. S. Chahal, and L. E. St Pierre, *J. Colloid Inter. Sci.*, **43**, 583 (1973).
14. Z. Czech, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **26**, 414 (2006).
15. Y. H. Choi, J. K. Kang, and W. K. Lee, *J. Adhesion Interface*, **10**, 1 (2009).
16. D. Sowa, Z. Czech, and L. Byczynski, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **49**, 38 (2014).
17. Y. Yamamoto, S. Fujii, K. Shitajima, K. Fujiwara, S. Hikasa, and Y. Nakamura, *Polymer*, **70**, 77 (2015).
18. C. H. Lim, H. Ryu, and U. R. Cho, *Polym. Korea*, **33**, 319 (2009).