

실리카/고분자 복합체를 이용한 실란트 페이스트의 구조 및 물리적 특성

Structural and Physical Properties of Sealant Paste Prepared by Silica/Polymer Composites

윤 중 국* · 박 정 일** · 구 경 완†

(Jong-Kuk Yoon · Jung-il Park · Kyung-Wan Koo · Young-Sil Jang)

Abstract - Sealant paste with silica immersed in cross-linked epoxy-acrylate polymer resin was prepared by thermal and UV curing process. The curing mechanism of polymer resin resulted from 2 functional groups of epoxy and acrylic structure. The properties of microstructure, thermal conductivity and mechanical strength were investigated for its various applications. The adhesion strength is increased by increasing the thermal curing time until 15 minutes, and curing efficiency is saturated over 20 minutes. The increase rate per day of pot life and viscosity is 4.8%, indicating it has excellent storage stability. It is found that the formulation of silica pastes can be applied to heavy industries, building materials, display and various industries.

Key Words : Silica composites, Epoxy-acrylate, Cross-linking, Pot life, UV curing

1. 서 론

최근 유무기 복합체 기술은 학술 및 산업 분야에서 많은 관심을 가지며 연구를 수행하고 있으며 가까운 미래에 정보 전자, 소재, 의약, 환경 및 에너지 등의 모든 응용분야에서 기술적인 진보의 방향을 획기적으로 바꿀 수 있는 돌파구로 인식되어 있다. 첨단소재로써의 나노복합구조재료는 단일소재가 보유하고 있는 재료물성의 한계점을 극복하기 위해 각 재료의 장점만을 부각시킬 수 있도록 나노크기의 물질을 복합화하며 그에 따라 나노소재분야 및 나노기술의 중용성이 대두되고 있으며 특히 나노입자와 고분자 성형을 하기위한 에폭시, 이소시아네이트, 아크릴 등의 다양한 가교 고분자를 이용한 유무기 복합체재를 반도체, 디스플레이, 산업재 등에 응용하기 위한 많은 관심과 연구가 진행되고 있다[1-3].

그 중 에폭시 바인더는 낮은 수축율, 고강도, 우수한 내약품성, 접착성 등을 필요로 하는 많은 공업적인 제품에 사용되는 가장 일반적인 열경화성 고분자 중의 하나이다. 열경화성 수지의 최종 생성물의 성능은 반응물의 조성뿐만 아니라 가공조건과 밀접한 관계가 있고 따라서 점도와 동적 탄성율의 관계는 최적의 가공조건을 결정하는데 필수적이다. 특히 접착제, 밀폐제, 코팅 그리고 반도체용 봉지제 등 응용분야에서 티타니아, 실리카 등의 무기 충전재와의 혼용성이 매우 우수한 매트릭스소재이다. 이와 같이 복합재료의 매트릭스로써 에폭시수지의 성질은 성형성, 내열성, 내강성의 3

가지가 가장 필수적인 인자이고 또한 에폭시 수지는 수축율이 낮아 성형성 면에서 매우 양호하다. 충전제는 가격절감, 기계적인 성질보강, 연소성 감소, 화학적인 저항성, 전기적인 성질향상 그리고 경화하는 동안의 수축률을 줄이기 위하여 첨가한다[4-5].

UV 경화란 UV조사에 의하여 광개시제(photoinitiator)로부터 생성된 라디칼(radical) 이나 양이온에 의해 개시반응이 시작되어 반응성을 가진 모노머나 올리고머가 연속반응을 통하여 경화되는 과정이다. 이와 같이 UV의 특정 파장대역 광원에 의해 고분자화 되어 연쇄체인을 형성하여 매트릭스의 역할을 수행하는 물질이 아크릴레이트와 바이아크릴레이트이다. 말단기의 아크릴기는 올리고머나 모노머의 끝부분에 이중결합을 부여하여 반응성을 나타내고 고분자 경화된 후에는 가교밀도와 유리전이 온도를 높여서 강도와 내구성 향상 등의 특수한 용도로 사용되어 진다[6-8].

본 연구에서는 내부 충전재로 사용되어지는 실리카 분말의 분산과 고분자 가교에 의한 단열용 점접착 실란트를 제작하는데 있어 매트릭스 바인더로 아크릴레이트 고분자와 에폭시고분자를 동시에 사용하여 열 및 광경화 반응을 이용하여 단열용 실란트 조성물에 대한 실험을 진행하였다 [9-10].

그림 1은 바인더 고분자로 사용되는 부분(메타)아크릴레이트 에폭시 수지의 화학구조식으로 왼쪽의 에폭시기는 열경화를 위한 오른쪽의 (메타)아크릴기는 광경화를 위한 부분이다. 충전재로는 Non-hollow형태의 실리카 분말을 사용하여 실란트 페이스트 조성물을 조제하여 그 물리적인 성질을 분석 평가하여 보았다. 고분자 가교를 위한 경화방식은 UV와 열을 이용하여 경화를 시켰으며 단열소재로써의 적용성을 타진하기 위하여 단열성질과 기계적인 접착강도를 실험하여 보았다.

* 비 회 원 : 엠파워위식회사 연구소장

** 정 회 원 : 국토해양부

† 교신저자, 정회원 : 호서대학교 공대 국방과학기술학과 교수

E-mail : alarmkoo@hoseo.ac.kr

접수일자 : 2012년 4월 26일

최종완료 : 2012년 5월 24일

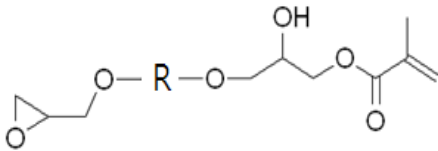


그림 1 부분(메타)아크릴레이트 에폭시 고분자의 화학구조
Fig. 1 Chemical structure of partial (meth)acrylate-epoxy

2. 실험방법

본 실험에서 고분자가교를 위한 바인더 물질로는 SK 케미컬社의 부분(메타)아크릴레이트 에폭시 수지 (partially (meth)acrylate epoxy resin, EA-6156 분자량=426.5)를 사용하였고 실란트의 내부 충전재인 실리카는 Non-hollow 형태의 구형 실리카(ABC나노텍社, SILOS230)제품을 사용하였다. 고분자 가교를 위하여 열경화제로 DICY (dicyandiamide, 알드리치社, 분자량=84.08), UV Initiator로는 시바 케미컬社의 옥심계열 광중합 개시제인 CGI-242 ((1-(9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일)-1-(O-아세틸옥심)))를 사용하여 양 말단기의 광경화 및 열경화를 진행하였다. 그 외에도 첨가제로는 B.F Goodrich社의 CTBN (Hycar 1300X8, CTBN)을 사용하여 에폭시 수지의 내부구조에 강인성과 구조특성을 증진시켰다. 이와 더불어 분산성을 향상시키기 위하여 분산제로는 BYK-110 (BYK Chemie社)를 첨가하였고 접착력을 개선하기 위하여 실란계열 커플링제를 첨가하였다.

이 때 에폭시-아크릴레이트 바인더 내부에 단열특성을 증진시켜주기 위한 실리카 충전제의 양을 5, 10, 20, 30, 40wt%로 증진시키며 조제를 하여 그 특성을 평가하였다. 그림 2는 주요 원재료인 충전제(filler), 바인더, 열 및 광경화제를 주입하고 제조하는 제조 공정도이다.

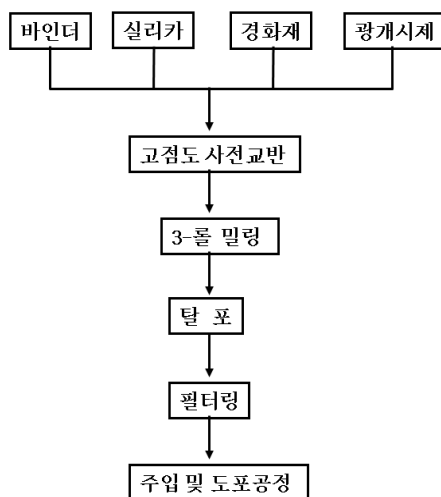


그림 2 제조 공정도
Fig. 2 Manufacturing Process

경화용 아크릴-에폭시 복합 바인더와 열경화제를 사전믹싱기 (pre-mixer) 에 투입한 후 약 1시간 저속으로 충분히

교반(stirring)시켜 혼합시킨다. 그리고 분산제 및 커플링제를 추가로 투입하여 300~500 rpm의 고속으로 2시간 교반을 하여 사전믹싱(pre-mixing)을 마무리한다. 고점도의 분산액을 3롤밀(3-roll mill)에 옮겨 전체 3 path로 3롤 분산을 한 후 탈포기(degasser)를 이용하여 내부 기포를 제거하여 단열용 실리카 페이스트의 제조를 마무리하였다.

제조된 단열용 실란트는 도포기(dispenser, 일본 무사시社 Shotmaster 300S)를 이용하여 글라스, 실리콘 웨이퍼 또는 전자재료 기관소재에 도포를 하였다. 그리고 도포된 실리카 페이스트를 경화시키기 위하여 1차적으로 UV조사를 통하여 경화를 시키고 내부경화성능을 확보하기 위하여 다시 한번 열경화를 시켰다. 이 때 광경화 조건은 UV과장대가 365nm (i-line)로 총 노광량은 1200mJ/cm²로 경화하였다. 그리고 열경화 조건은 120℃ 에서 20분 이상 오븐에서 경화를 시키고 고분자 가교반응을 완료하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실리카 페이스트의 구조특성

분산 및 탈포공정을 통하여 제조된 고점도의 실리카 페이스트를 기관위에 일정한 간격으로 도포한 후 열경화 및 UV 경화를 하였다. 이 단열 실리카 페이스트의 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 미세구조를 분석하였다. 그림 3은 자동 도포기(dispenser)를 이용하여 피접착면 위에 도포하여 경화가 완료한 상태의 광학현미경 사진이다.

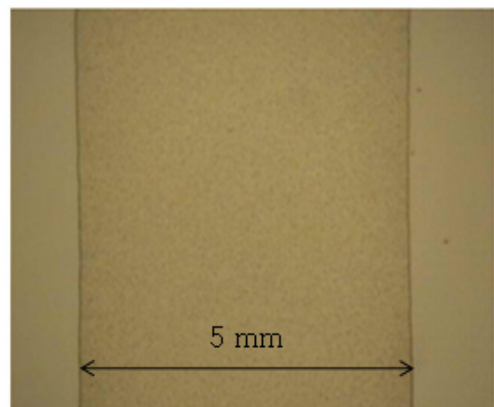
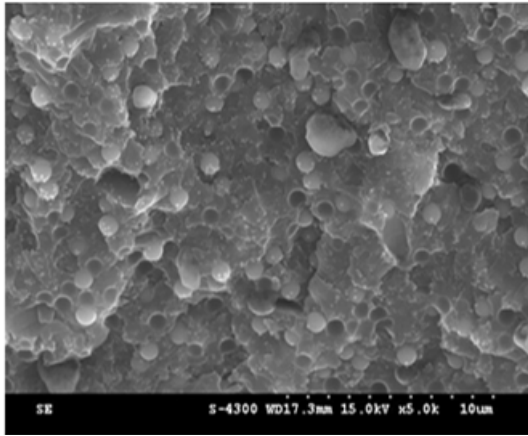
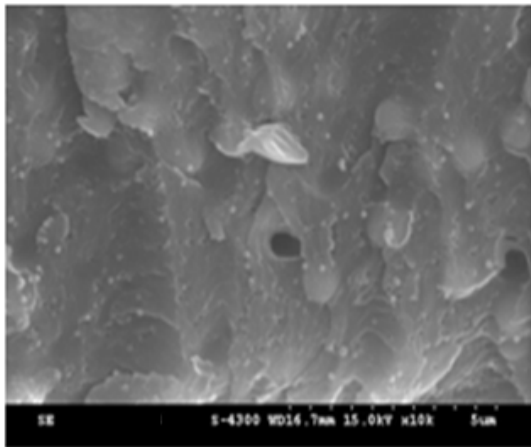


그림 3 디스펜서에 의해 도포된 실리카 페이스트
Fig. 3 Silica Paste dispensed by automatic dispenser

도포된 폭은 약 5 mm 이고 양 끝단의 직선성이 우수하고 실리카 충전제의 분산이 매우 일정한 것을 육안으로 확인할 수 있다. 경화된 실란트의 내부 미세구조 분석은 주사전자 현미경(SEM, Scanning Electronic Microscope, Hitachi S-4300)을 이용하여 분석을 하였다. 그림 4는 실리카 충전제가 20wt% 함침된 실란트의 경화후의 사진으로 경화되어 가교(cross-linking)된 에폭시-아크릴레이트 고분자 사이에 실리카 입자의 직경이 2 ~ 5 μm 크기로 일정하게 분포되어 있는 것을 알 수가 있다. 이는 최종 물성에서 단열특성 및 충전제의 치수안정성에 매우 우수한 분산효과를 제공하여 주는 것을 확인할 수가 있다.



(a) Silica-dispersed cured resin (5000X)



(b) Silica-dispersed cured resin (10000X)

그림 4 실리카분말이 함침되어 있는 경화된 고분자미세구조
Fig. 4 SEM images for microstructure after cured polymerization of silica

그림 5는 EDS분석을 통하여 가교된 실리카 분말/에폭시 아크릴레이트 고분자의 구성원소를 확인한 결과이다. 시편 내에 C와 O가 각각 57wt%와 25 wt%이며 실리콘이 17.4wt%로 구성되어 있어 본 샘플에 투입된 실리카 분말 20wt%와 유사한 결과를 나타내었다.

3.2 열적특성 및 점도안정성

제조된 실란트가 경화되어 사용되기 전에 고점도의 액상형에서 상온안정성과 보관안정성 등을 평가하기 위하여 상온에 방치한 후의 점도변화율과 온도상승에 따른 포트라이프 (pot life, 점도변화율)를 평가하여 보았다 (그림 6). 사용 점도계는 고점도형 점도계(Brookfield社, RV-DV II-pro)를 이용하여 상온에서 스피ndl속도는 1.0 rpm으로 측정을 하였다. 측정결과 초기 점도는 120,000 cP에서 7일후 약 165,000cP로 점도가 증가하여 점도상승율은 34% 이었고 일평균 pot life 변화율은 4.8%로 나타났다. 에폭시 및 아크릴은 상온에서의 반응성이 높아 저장안정성과 성형성이 취

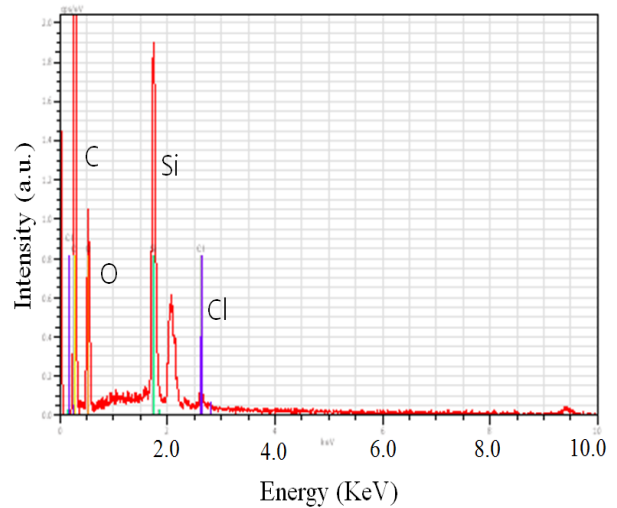


그림 5 경화된 실리카/에폭시 아크릴레이트 복합재의 EDS 피이크

Fig. 5 EDS peaks of silica/epoxy-acryl composite materials cured

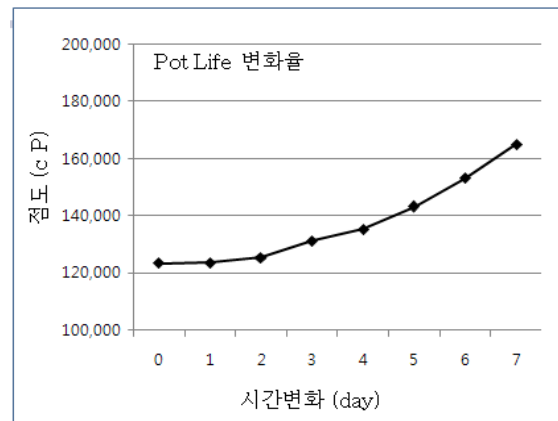


그림 6 시간변화에 따른 pot life 점도안정성 평가

Fig. 6 Pot life variation according to variation of aging time

약하므로 개봉후 바로 경화현상이 발생할 수도 있다. 그러므로 본 실험에서는 약 10일 이후까지도 안정된 포트라이프 (pot life) 물성을 확보할 수 있었다.

에폭시 경화 시스템에서 온도에 따른 점도변화는 온도 상승함에 따라 분자사슬의 운동이 활발해져서 점도가 감소하다가 경화반응이 진행됨에 따라 3차원 망상구조를 이루어 점도가 상승하게 되는 특성이 있다. 그림 7은 온도변화에 따른 점도변화율이다. 페이스트의 특성 중에서 제조된 공정 및 물성의 안정성을 확보하기 위하여 온도의 변화에 따른 점도안정성을 측정하여 보았다. 측정온도는 21℃ ~ 30℃로 변화를 시켜보았고 그 결과 1℃ 변화당 점도변화율이 0.5%로 매우 일정한 점도안정성을 보유한 실리카 페이스트를 얻을 수 있었다.

실리카/고분자 복합체의 중요한 특성중 하나는 단열특성이다. 단열특성을 측정하기 위하여 실리카 분말을 5, 10, 20,

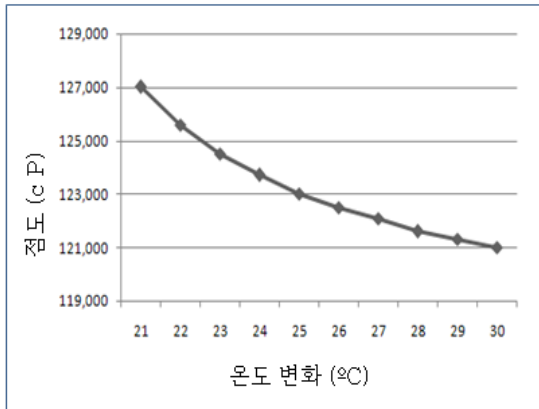


그림 7 온도변화에 따른 점도 변화율
Fig. 7 Viscosity variation by temperature variations

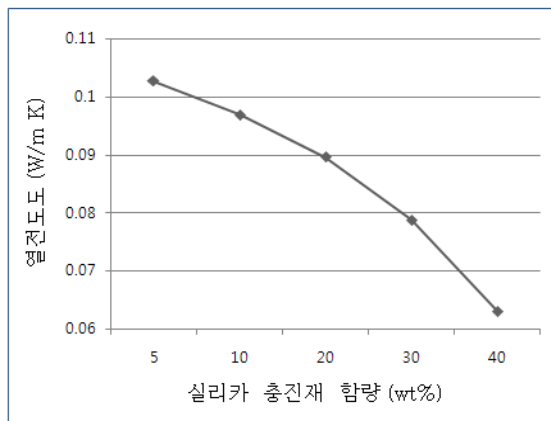


그림 8 실리카 무기입자의 투입량에 따른 열전도도 변화
Fig. 8 Thermal conductivity variation by increase of silica contents

30, 40 wt%로 변화를 시킨 단일 실리카 페이스트의 단열특성을 측정하기 위하여 Heat Flow Method 방법을 이용하여 분석하였다. 일본 EKO社의 HC-074-314 (Traversing length 0.1~100 mm) 모델을 사용하여 측정하였다. 샘플의 준비는 KS L-9106 법에 의거하여 샘플의 크기를 300X300X10 mm의 체적에 맞도록 성형몰드에 주입한 후 UV 및 열경화방법으로 경화시킨후 몰드를 분리하여 신축성있는 성형보드를 제작하였다. 측정범위는 상판의 온도 10℃, 하판의 온도 30℃의 범위에서 상판과 하판의 온도편차를 이용하여 측정하였다.

그 결과 실리카의 함량이 증가함에 따라 열전도도가 감소하여 단열효과에 우수한 효과를 나타내고 있지만 총 중량비 대비 무기충진재의 투입함량이 30%를 초과하게 되면 첨가된 필러량이 과다하여 바인더의 가교능력을 감소시켜 성형의 부정적인 효과로 작용하게 된다.

3.3 기계적인 특성

실리카/고분자 복합체를 이용한 실란트는 각종 유무기 모재 및 전자재료에 접착 코팅소재로 사용되는 소재이다. 그

러므로 접착강도 등의 기계적인 물성이 매우 중요한 인자중 하나이다. 그러므로 접착강도를 측정하기 위하여 만능시험기를 이용하여 압축하중을 측정하였다. 측정기기는 그림 9는 접착강도를 측정한 만능시험기(Universal Test Machine, Tinius Olsen H5KT)이다. 측정시편은 실리온 함량의 변화에 따른 종류별로 접착을 위한 가장 일반적인 모재인 LCD 기관용 유리의 접착력을 실험하여 보았다. 그림 9에서 볼 수 있듯이 25X50 mm 시편 2개를 서로 교차하여 놓은 다음 가운데 직경 5mm로 도포한 후 1200 mJ/cm²의 광경화와 120℃, 20분간 열경화를 통하여 두 유리시편을 접착시킨다. 마지막으로 위의 시편을 만능시험기 장착한 후 기계적인 측정을 시행하였다.

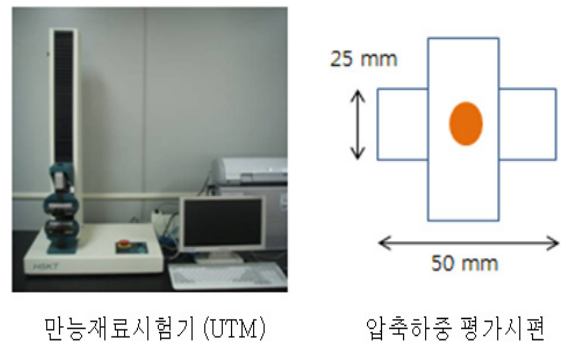


그림 9 압축하중을 측정한 만능재료시험기와 측정시편
Fig. 9 UTM(Universal Test Machine) and its test sample for adhesion test

그림 10은 UV 노광 조건을 1200mJ/cm² 로 고정하여 광경화를 시킨후 열경화는 경화온도 120℃ 로 고정된 후 열경화 시간을 5분에서 30분으로 점진적으로 증가시키며 열경화를 마무리하였고 만능재료시험기(UTM)를 이용하여 접착강도를 측정하여 보았다. 그 결과 그림 10에서 볼 수 있듯이 20분 이하의 경화시간에는 접착력이 매우 낮았지만 경화로

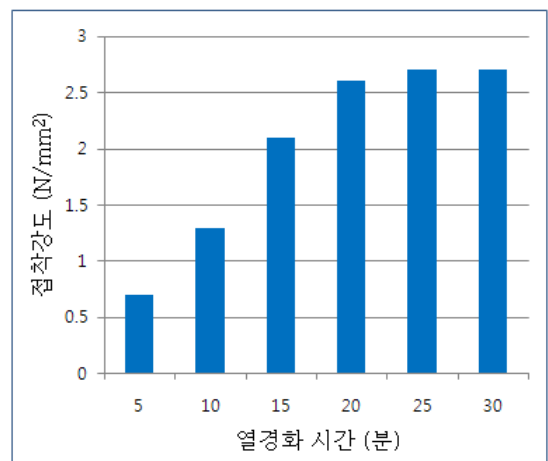


그림 10 열경화 시간변화에 따른 접착강도의 변화 (UV 경화에너지 1200 mJ/cm²)
Fig. 10 Adhesion strength in accordance with thermal cure times (UV Power : 1200 mJ/cm²)

의 가열온도가 증가함에 따라 강도도 비례적으로 증가하지만 경화시간이 20분을 초과하면 기계적인 강도는 포화되어 더 이상 강도가 증가하지 않았다. 이는 열경화 조건에 있어서 15분 이내의 경우 열에너지가 충분히 공급되지 않아 고분자 가교결합이 형성되지 않고 20분 이후에는 100% 고분자 가교결합이 완료되었음을 추정할 수 있다. 기계적인 강도의 측정은 압축하중 뿐만 아니라 영률(Young's Modulus)과 인장강도의 측정 결과도 20분 이후에는 안정된 가교성능을 확인 할 수 있었다

4. 결 론

본 연구에서는 실리카가 충전된 부분(메타)아크릴레이트 에폭시 수지바인더를 열 및 광경화시켜 실리카분산 페이스트를 제조하였다. 그리고 제조된 실리카/고분자 복합체의 구조적인 특성, 열 및 기계적인 특성을 분석하여 보았다.

그 결과 에폭시-아크릴 계열의 광 및 열에 의한 경화기구에 대한 검증을 하였으며 복합체의 충전량에 따라 열전도도 값이 감소하였으며 0.06 W/mK에서 0.1 W/mK의 열전도도 범위를 갖는다. 단열재료의 적용성을 타진하기 위하여 접착강도를 측정하여 보았다. 열경화시간이 20분 이상 경화한 경우 2.5N/mm²로 매우 안정된 기계적인 강도를 보였다. 열경화 시간이 짧은 경우 고분자 조성물 내에 충분한 에폭시 경화가 이루어지지 않아 접착력이 감소됨을 알 수 있었다. 에폭시/아크릴 복합형 바인더는 경화된 조성물이 상온에서도 매우 높은 반응성을 갖고 있으므로 시간 및 온도 증감에 따라 점도변화율을 측정하여 보았다. 그 결과 일일(一日)점도 증가율이 4.8%로 매우 일정한 저장안정성을 확보하였다.

본 연구에 의하여 조성된 페이스트 조성물은 산업용 자재 및 전자재, LCD 및 OLED 등의 디스플레이, 또는 반도체 태양전지 분야의 접착제 등에 응용이 가능할 것으로 사려된다. 더불어 단열특성을 증가시키기 위하여 단열 충전재인 실리카의 양 및 종류를 변화시키고 경화성능을 증가시킴으로 인하여 서로 상보적인 물성의 개선이 요구되어 진다. 특히 고분자 가교를 통하여 무기입자인 실리카 및 티타니아 등을 바인더에 함침하는 기술은 이소시아네이트, 우레탄, 에폭시 등이 다양한 고분자의 적용과 다양한 분산기술이 필요하므로 보다 다양하고 광범위한 연구가 진행이 되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

[1] Y.J. Moon, J.Y. Choi, B.A. Kim, C.K. Moon "Effect of TiO₂ Nanoparticle on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Composites" The Korean Society for Power System Engineering Vol. 14 No. 4 pp.68-75, 2010.
 [2] Yasuhiro Morii, Shin Tanaka, Fumio Matsukawa, and Kazuyoshi Teramoto " A Study on UV-Curable Adhesive Sealant for LCD Panel" Electronics and Communications in Japan, Vol.83, No.5 pp.21-26,

2000.

[3] S.H. Lee, K.W. Koo " Properties of Epoxy Based Nanocomposites and their Application to High Efficiency Electric Materials" The Korean Institute of Electrical Engineers, Vol.60, No.1 pp.45-47, 2011
 [4] E.S. Yoon, G.Y. Lee, D.S. Kim "Cure Kinetics and Chemorheology of a Silica Filled Epoxy System" Journal of Polymer(Korea), Vol. 21, No. 6, pp.966-972, 1997.
 [5] S.M. Choi, E.K. Lee, S.Y. Choi, "Effects of silane-treated Silica on the Cure Temperature and Mechanical Properties of Elastomeric Epoxy" Elastomer, Vol. 43, No. 3, pp.147-156, 2008.
 [6] F. Burel, L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel and J-M. Saiter, "Synthesis and photoinitiated polymerization of a new urethane acrylate monomer: influence of polymerization temperature", Thermochemica Acta, Vol.326, pp.133-141, 1999
 [7] J.W. ong and H.W. Lee, "Photo-DSC Studies of UV-Curable Hybrid Coating Systems", Journal of Korean Industry and Engineering Chemistry, Vol.5, No.5, pp.857-861, 1994.
 [8] 도현성, 김대준, 김현중, "UV 경화형 소재의 응용" 접착 및 계면, 제4권, 제3호, 2003.
 [9] M.S. Heise and G.C. Martin, "Curing Mechanism and Thermal Properties of Epoxy-Imidazole Systems", Macromolecules, Vol. 22, pp.99-104, 1989.
 [10] S. Oprea, S. Vlad and A. Stanciu, "Poly(urethane-methacrylate)s. Synthesis and characterization", Polymer, Vol.42, pp.7257-7266, 2001

저 자 소 개



윤 종 국 (尹 鍾 國)

1966년 6월 14일생.

1993년 충남대학교 재료공학과 졸업(학사), 1995년 동대학원 졸업(석사), 2002년 경북대학교 센서디스플레이 졸업(박사), 1995 ~ 1996년 Motorola Inc. IC Process engineer, 1997 ~ 2003년 성덕대학 전자공학과 전임교수, 2003 ~ 2007년 코오롱중앙기술원 선임연구원, 2007 ~ 2010년 금호석유화학 연구소 책임연구원, 2010 ~ 현재 엠파워(주) 연구소장/이사

Tel : 041-537-8701

Fax : 041-537-8630

E-mail : jkymoon@em-power.co.kr



박정일 (朴正一)

1957년 1월 6일생
1982년 조선대학교 전기공학과 졸업,
1996년 서울과학기술대학교 대학원 전기
공학과 졸업, 2002년 조선대학교 대학원
전기공학과 박사과정, 현재, 국토해양부
기술서기관

Tel : 02-6096-1041
Fax : 02-6096-1042
E-mail : jipark56@korea.kr



구경완 (丘庚完)

1961년 2월 5일생.
1983년 충대 전자공학과 졸업, 1985년 동
대학원 전자공학과 졸업(석사), 1992년 동
대학원 전자공학과 졸업(공학박), 1987~1989
현대전자(주) 선임연구원, 1989~1994 충
청대 조교수, 1994~2005 영동대 부교수,
2005~현재 호서대 교수

Tel : 041-540-9543
Fax : 041-540-5943
E-mail : alarmkoo@hoseo.ac.kr