

## 양이온 광중합과 접착소재로서의 응용

박진희·조윤경·도현성·임동혁·김현중<sup>†</sup>서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공  
바이오복합재료 및 접착과학 연구실

## Cationic Photo-Polymerization and the Applications for Adhesives

Jin-Hee Park, Yoon-Gyung Cho, Hyun-Sung Do, Dong-Hyuk Lim, and Hyun-Joong Kim<sup>†</sup>Lab. of Adhesion and Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science, Seoul National University,  
Seoul, 151-921, S. Korea

**Abstract:** 양이온 광중합은 효율적인 광개시제의 출현으로 그 연구와 산업에서의 적용이 활발해지고 있다. 자유 라디칼 중합의 장점을 지니면서 라디칼 반응과는 다른 차별화된 특성을 가지고 있기 때문에 독특한 물성을 요구하는 분야에 적용되고 있다. 본고에서는 이러한 양이온 광중합의 전반적인 메커니즘에 대한 이해를 바탕으로 접착소재로의 응용 가능성을 살펴보았다.

As efficient cationic photo-initiators have appeared, a number of industrially important polymers are produced by cationic photo-polymerization. Significant advances in the area of the catalysis of cationic photo-polymerization have opened the doors to many applications of cationic chemistry which previously were thought to be unattainable. Cationic polymers have unique properties, which cannot be obtained from free-radical polymerization. In this review, we investigate the general mechanism of cationic photo-polymerization and show the application in the adhesive field.

**Keywords:** cationic photopolymerization, UV, adhesive

## 1. 서론

고분자 분야에서는 1960년대 도료산업에서 최초로 UV를 적용하기 시작하여 현재 접착제나 잉크, 전기·전자 산업 등에서도 폭넓게 응용되고 있다[1]. 그 중에서도 자외선(UV) 경화형 접착제는 단시간 경화, 무용제, 일액형 등의 특성이 있어 에너지 절약, 생산 효율 증가, 환경 적합성, 공간 절약 등의 장점으로 최근 20년 사이에 빠르게 성장하였다[2,3]. 자외선 경화형 접착제는 크게 라디칼 중합형과 양이온 중합형으로 구분할 수 있다. 라디칼 중합형 접착제는 중합 가능한 광반응성 모노머의 종류가 많고 적용되는 피착제 재질의 범위가

넓다. 또한 가열 경화 병용 타입이나 혐기성 접착제와의 복합타입 등으로 부품 형상, 우수한 기계적 물성을 요구하는 필름 형상 등에 널리 사용되어 왔다. 이러한 라디칼 중합은 대부분 기능성 아크릴 단량체와 올리고머를 사용하고 있다. 그러나 라디칼 반응 접착제는 산소에 의한 반응 저감, 높은 수축률, 낮은 점도의 아크릴 단량체에 의한 피부자극 등의 문제점을 가지고 있다[4,5]. 이러한 라디칼 중합 접착제의 대체재로 선택할 수 있는 것이 양이온 UV 경화형 접착제이다. 양이온 UV 경화형 접착제는 라디칼 중합형 접착제의 단점을 보완해 주면서 열 경화형 접착제의 장점을 동시에 갖추고 있다[6].

일반적으로 양이온 중합은 새로운 구조의 고분자 합성이 가능하여 다양하고 중요한 부

<sup>†</sup> 주저자(E-mail: hjokim@snu.ac.kr)

분에 적용될 수 있으며, 현재 넓은 범위의 제품 생산에 응용되고 있다. 양이온에 의해 생산되는 산업용 고분자는 알켄(alkenes)이나 헤테로사이클릭(heterocyclic) 모노머를 기반으로 한 것이다[7]. 36가지 이상의 공업용 폴리머(polymer)와 공중합체(copolymer)는 그 등급이나 구성의 차이는 있으나 크게 이 두 개의 주요 군으로 분류할 수 있다. 양이온 중합에 의한 고분자는 연간 3백만 메트릭톤이 생산되며, 이는 고분자 전체 합성량 중 약 3% 정도 차지하게 된다[8]. 특히 양이온 광중합은 빠른 반응 속도, 에너지 효율, 무공해 방법 등의 장점으로 관심이 증대되고 있다[9].

광화학 양이온 반응의 광원으로 사용되고 있는 것은 자외선과 전자빔, 가시광선이다. 근래 이런 자외선, 전자빔 양이온 시스템은 새로운 기술 분야인 정밀 전자 공학, 정밀기계, 3차원 가공, 액정 디스플레이, 광학 미디어 및 광전자 재료 등으로 영역을 넓혀가고 있다[10].

이와 같이 양이온 광반응에 대한 관심과 연구가 활발히 이루어지고 있는 흐름 속에서 양이온 UV 경화형 접착제는 라디칼 UV 경화형 접착제를 대체하며 전기·전자 분야를 포함한 주요 제품의 새로운 접착 소재로서 각광받고 있다[11].

본고에서는 이러한 양이온 광반응 프로세스에 대한 전반적 이해와 양이온 UV 경화형 접착제의 특징 및 응용에 대해 확인하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1. 양이온 광반응의 장·단점

일반적으로 양이온 반응에 대해서 설명할 때 자유라디칼중합과 비교하여 그 특성을 살펴보는 것이 보편적이다. 이 두 반응은 모노머, 개시제, 용매 등 사용되는 재료가 다를 뿐만 아니라 반응 메커니즘에서도 큰 차이를 가진다. 양이온 반응의 특성들을 자유라디칼 반응과의 비교를 통해 장점과 단점으로 나누어

보았다.

#### 2.1.1. 양이온 광반응의 장점

① 양이온 광반응은 에폭사이드(epoxide), 사이클릭 에테르(cyclic ether), 설파이드(sulfide), 아세탈(acetal), 락톤(lactone), 실록산(siloxane)과 같은 포화 모노머뿐만 아니라 자유라디칼 중합의 주원료인 비닐 형태의 모노머도 사용한다. 에폭시 수지와 같은 포화물의 경화는 불포화 형태의 모노머와 비교하였을 때 여러 장점을 가진다. 우선 휘발성이 적고, 유연학적 특성이 좋으며, 변색과 독성이 적다. 또한 열에 대한 저항성과 치수 안정성 등 물리적 성질이 우수하고 화학적 안정성이 뛰어나다.

② 양이온 광반응이 가능한 다양한 종류의 모노머 조합에 의해 넓은 범위의 물리적·화학적 성질을 가지는 물질을 만들 수 있다[12].

③ 양이온 중합은 브뢴스테드-로우리 산에 의해 개시되는데 염기나 친핵성 물질이 없다면 무한한 라이프 타임을 갖는다[13]. 또한 광조사 후, 열에 의해 후경화 반응을 일으켜 높은 전환율을 가질 수 있다. 이에 반해 자유라디칼 중합에서는 자유 라디칼이 갇혀있는 경우 라이프 타임이 짧다.

④ 라디칼 반응은 산소에 민감한데 반해 양이온 반응은 산소 저항성이 있다. 따라서 산소에 의한 경화 저해가 없기 때문에 표면 경화성이 뛰어나다[14].

⑤ 양이온 광경화 접착제의 경우 초박막이 가능하고, 열경화와 거의 같은 경화물의 특성을 가진다.

#### 2.1.2. 양이온 광반응의 단점

① 광 조사 후 생성된 브뢴스테드-로우리 산이 부식성을 띠고 있어 금속기계에 적용할 때 문제를 발생할 수 있다.

② 자유라디칼반응에 비해 초기 반응속도가 약 3배 정도 느리다[10].

③ 수분에 민감하다[14].

④ 양이온 중합성 화합물은 아크릴레이트계

**Table 1.** Major Onium Salt Photoinitiators and Initiating Species[15]

| Onium salt              | Absorption maxima (nm) | Representative Compound   | Initiating species   |
|-------------------------|------------------------|---|--|
| Iodonium salts          | 230~270                | Ph <sub>2</sub> I <sup>+</sup>  | PhI <sup>+</sup> ·, H <sup>+</sup>   |
| Sulphonium salts        | 230~300                | Ph <sub>2</sub> S <sup>+</sup>  | Ph <sub>2</sub> S <sup>+</sup> ·, H <sup>+</sup>   |
| Alkoxy pyridinium salts | 266~337                |  |  H <sup>+</sup> |

에 비해 가격이 비싼 편이다.

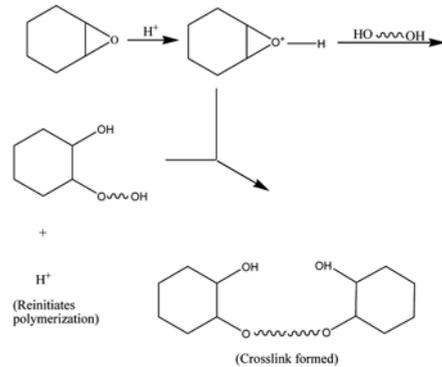
⑤ 양이온 광개시제의 용해성은 일반적으로 작다.

## 2.2. 양이온 광반응의 영향인자

많은 요인들이 양이온 반응속도에 영향을 미친다. 일반적으로 라디칼 광중합에서의 반응 파라미터들 중에 많은 부분이 양이온 광중합에서도 적용된다. 빛의 세기, 빛의 파장대, 온도 등과 같은 조사 조건과 광개시제의 반응도 노머 간의 적절한 배합, 광개시제의 농도 등은 반응에 영향을 주는 인자들이다. 예를 들어 에폭사이드 광중합의 최적의 반응속도는 특정한 광개시제의 농도로부터 얻어진다. 그 농도보다 더 높다고 해서 반응 속도가 증가되는 것은 아니다. 이와 유사하게 최적의 반응을 위한 빛의 세기에도 상하 범위의 제한이 있다. 이 밖에 빛의 흡수 과정에서 일어나는 광분해, 개시제의 빛 흡수도, 개시제의 빛 스크리닝 등도 반응에 영향을 준다.

양이온 광개시제로 많이 쓰이는 오니움 염(onium salt)이 적절한 파장대에 있을 때 광분해에 의해 생성되는 개시 종들을 Table 1에 나타내었다[15].

사슬이동반응으로 반응속도와 중합도를 조절할 수 있다. 대표적인 예로 에폭시 수지의 UV 경화에서 속도를 향상시키기 위해 다관능성 알콜을 사슬이동반응제로 사용하는 것을 들 수 있다. 다이올(diol)이나 트리올(triol)이 Figure 1에서와 같이 다관능성 에폭사이드와 반응하여 가교를 형성하고 새로운 양성자를 내놓아 더 많은 중합이 일어나게 한다[1]. 이러한 반응은



**Figure 1.** Mechanism of alcohols interaction in the curing of epoxides[1].

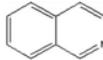
폴리올(polyol)이 아닌 알콜을 사용하였을 때는 사슬성장을 멈추게 한다. 그러나 폴리카프로락톤 트리올(polycaprolacton triol)과 같은 폴리올(polyol)일 경우에는 가교밀도가 증가한다. 이와 같은 메커니즘으로 하이드록시 화합물은 유연제나 강성제로 사용될 수 있다. 즉, oligomeric polyol과 같이 수산기를 가지고 있는 물질을 첨가하게 되면 사슬이동반응에 의해 공중합을 형성시킬 수 있다.

## 2.3. 양이온 중합 메커니즘

양이온 중합을 유도할 수 있는 광개시제는 다양하다. 그 중에서도 오니움 염은 가장 많이 사용되고 있는 양이온 중합 광개시제이다. 이러한 오니움 염을 광개시제로 사용하였을 때의 중합 메커니즘을 주요 특성을 중심으로 살펴해보도록 하겠다.

오니움 염이 광 조사를 받았을 때 일어나는 반응 메커니즘은 직접 개시 시스템과 간접 개

**Table 2.** Bimolecular Rate Constants ( $1 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) for the Reaction of Onium Salt Radical Cations with Monomers[17]

| Monomer           | PhI <sup>+</sup>  | Ph <sub>2</sub> S <sup>+</sup> |  |  |
|-------------------|-------------------|--------------------------------|--|---|
| Butyl vinyl ether | $5.2 \times 10^9$ | $3.2 \times 10^9$              | $4.4 \times 10^9$  | $5.2 \times 10^9$   |
| Cyclohexene oxide | $7.2 \times 10^6$ | $1.3 \times 10^5$              | $6.7 \times 10^6$  | $6.8 \times 10^5$   |
| Tetrahydrofuran   | $2.4 \times 10^5$ | $5.1 \times 10^4$              | $1.2 \times 10^7$  | $1.4 \times 10^6$   |

시 시스템으로 나누어진다[16]. 직접 개시 시스템의 경우 오니움 염 자체가 에너지를 흡수하여 분해된다. 이에 반해 간접 개시 시스템은 첨가되는 감광제에 의해 에너지가 흡수된다. 에너지가 흡수된 후에 첨가제 자체 혹은 첨가제에 의해 생성된 종이 오니움 염과 반응하여 개시 양이온을 만들어 낸다. 이 때 첨가제를 변화시킴으로써 적용할 수 있는 파장대를 다양화 시킬 수 있다.

### 2.3.1. 직접 개시 시스템 (direct photoinitiation)

일반적으로 라디칼 양이온이 일차적 종으로 나타나며, 이것은 개시를 위해 다음과 같은 역할을 한다.



지금까지 직접 개시 메커니즘에 관한 두 개의 가설이 제시되었다. 하나는 라디칼 양이온이 모노머에 대해 높은 반응성을 가지고 있어 직접 중합을 개시한다는 것이다.



Table 2에 오니움 염에서 생성된 라디칼 양이온 반응 상수를 제시하였다[17].

다른 하나는 라디칼 양이온의 수소 탈환으로 산이 생성되고, 이것에 의해 모노머가 중합된다는 내용이다.



직접 개시 방법은 요구되는 구성요소들이 적고, 오니움 염만이 빛을 흡수하므로 메커니즘이 간단하다. 그러나 단순히 오니움 염의 광반응만으로는 실제 적용에 있어서 많은 부분이 미흡하다. 그러므로 더 긴 광 파장대에서 중합할 수 있는 조건을 찾는 것이 요구된다. 또한 두 번째 가설에서 볼 수 있듯이, 광반응의 일차적인 생성물이 바로 개시 종의 역할을 하는 것이 아닐 수 있다. 산을 만들어 내기 위해서는 열적 반응을 거쳐야 한다. 예를 들어 트리아릴설포니움 염에 빛을 조사하여 만들어진 일차적 생성물은 열적 수소 탈환을 통해 강한 브뢴스테드 산을 만들어 내는 매개체 역할을 한다[18].

이와 같은 현실 적용의 어려움 때문에 오니움 염 분해에 의해 개시되는 중합은 직접 개시방법보다는 간접 개시방법이 기술적으로 더 유용하다.

### 2.3.2. 간접 개시 시스템(indirect photoinitiation)

오니움 염 광개시제를 더 긴 파장의 광원에서 사용될 수 있도록 여러 시스템이 개발되어 왔다. 이 시스템들은 감광제를 첨가하는데, 이들이 반응 과정에 참여해서 양이온 중합을 개시할 수 있는 반응성 있는 종을 생성해 낸다.

### 2.3.2.1. 자유 라디칼 유도 양이온 중합

광화학 반응에 의해 생성된 많은 라디칼들은 오니움 염에 의해 다음과 같은 반응으로 산화된다. 이때 생성된 양이온은 양이온 중합을 개시하는 종으로 사용된다.



이러한 시스템을 소위 라디칼 유도 양이온 중합이라고 한다. 외부에서 자극을 주어 양이온 중합을 일으키는 시스템으로 응용에 있어 상당한 유연성을 지닌 방법이다[19]. 자유라디칼은 광화학, 열, 높은 에너지 광선의 조사 등 다양한 방법에 의해 만들어질 수 있다. 광화학에 의해 생성되는 라디칼은 낮은 온도에서도 적용할 수 있어 에너지 소비 측면에서 효율적이다. Table 3은 라디칼 유도 양이온 중합에 일반적으로 사용되고 있는 광개시제와 라디칼을 생성하는 물질들을 정리하였다.

벤조인은 0.41의 높은 양자수율을 가지고 있기 때문에 벤조인 파생물들은 가장 효과적인 광개시제로 알려져 있다[20]. 벤조인 염의 광분해로 강한 전자공여 라디칼이 생성된다. 광화학 반응 화합물들의 광분해 결과로 전자공여 라디칼뿐만 아니라  $\text{PhCO}\cdot$ ,  $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{PO}\cdot$ ,  $\text{Ph}\cdot$  과 같은 비친핵성 라디칼이 생성되기도 한다. 이들 라디칼은 모노머와 반응하여 전자공여 라디칼을 만든다. 이 라디칼은 오니움 염에 의해 쉽게 산화되어 개시를 일으키는 종으로 작용한다. 산화제로서의 오니움 염의 효율은 그들의 전자친화도와 연관된다. 오니움염의 환원전위가 클수록 라디칼을 더 잘 산화시킨다[19].

아릴디아조니움 염(aryldiazonium salt)은 라디칼의 산화에 가장 적합하다. 그러나 열적 안정성이 떨어져서 실제로 적용하는데 어려움이 많다. 디페닐이오도니움 염(diphenyliodonium salt)은 상대적으로 높은 환원전위를 가지고 있어 자유 라디칼을 산화시키는데 적합하여 가장

**Table 3.** Initiating Systems for Free Radical Promoted Cationic Polymerization[19]

| Free Radical Source   | Onium Salt                  |
|-----------------------|-----------------------------|
| Benzoin Derivatives   | Iodonium/pyridinium salts   |
| Benzophenone          | Iodonium/pyridinium salts   |
| Acylphosphine oxides  | Iodonium/pyridinium salts   |
| Dye-Amine             | Iodonium salts              |
| Vinyl Halides         | Sulphonium/pyridinium salts |
| <i>o</i> -Phtaldehyde | pyridinium salts            |
| Azo compounds         | Iodonium/pyridinium salts   |
| Polysilanes           | Iodonium/pyridinium salts   |

많이 쓰이고 있다. 반면에 트리페닐설포니움 염(triphenylsulfonium salt)은 환원전위가 낮아서 라디칼 유도 양이온 중합에 사용되는 것에는 제한이 있다.

### 2.3.2.2. 전자이동에 의한 광 개시

#### ① 에너지 이동

처음에 일어나는 메커니즘은 에너지 이동이다. 여기된 감광제에서 공명여기(resonance excitation)나 에너지 교환에 의해 광 개시제로 에너지가 이동된다. 이 과정에서 감광제는 바닥상태로 돌아가게 되고 또 다른 여기/에너지 이동 사이클을 겪게 된다. 광개시제는 들뜬 상태로 축진되고, 최종적으로 직접 개시 메커니즘과 같은 개시 반응을 일으키게 된다. 효율적인 에너지 이동이 이루어지기 위해서는 감광제의 여기 에너지( $E^*(S)$ )가 광개시제의 여기 에너지( $E^*(P)$ ) 이상이어야 한다[12].

$$E^*(S) \geq E^*(P)$$

#### ② Exciplex에 의한 증감

많은 방향족 탄화수소는 exciplex라고 불리는 들뜬 복합체(excited complex)상태에서 전자이동을 통해 오니움 염의 광분해에 감광성을 부여한다. 감광제가 빛을 흡수하여 들뜬 상태에 놓여지게 되고, 이것이 광개시제와 결합하여 exciplex를 형성한다. Exciplex는 들떠있고 불안정한 복합체이다. 이것의 반응 메커니

**Table 4.** Components and Its Function of UV-curing Cationic Epoxy Adhesive[25]

| Components                | Function                                      |
|---------------------------|---|
| Epoxy resin               | Main chain                                    |
| Cationic photo initiator  | Curing catalysis                              |
| Low viscosity epoxy resin | Controlling viscosity                         |
| Plasticizer               | Improving adhesive & reducing internal stress |
| Filler                    | Improving adhesive & reducing internal stress |

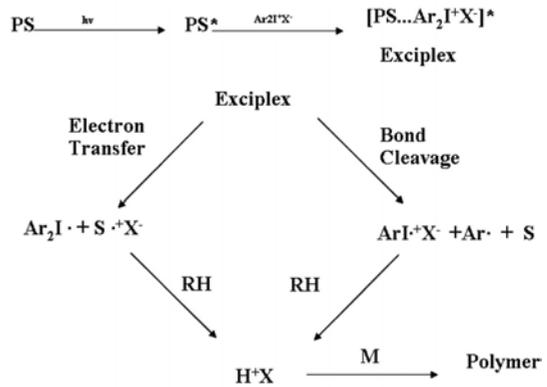
즘을 디아릴이오도니움 염(diaryliodonium salt)을 사용하였을 때를 예로 Figure 2에 나타내었다[21]. 디아릴이오도니움 염(diaryliodonium salt) 반응에서 가장 좋은 감광제는 여기 상태에서 좋은 전자공여체 역할을 하는 다핵 방향족 하이드로카본(polynuclear aromatic hydrocarbons)이다[22].

Exciplex는 전자 이동이나 결합 쪼개짐 과정을 걸쳐 라디칼 양이온 감광제를 만든다. 전자이동은 들뜬 상태의 감광제 분자와 바닥상태의 오니움 염의 복합체 구성에 따른다[23]. 이 라디칼 양이온 감광제 자체로 중합을 개시할 수 있고, 또는 수소를 포함하는 분자와 반응하여 브윈스테드 산을 생성하여 중합을 개시하기도 한다[24]. Exciplex 내에서 들뜬 상태의 감광제는 그들의 여기 에너지를 광개시제와 공유하게 된다. 이 에너지는 광개시제의 반응개시에 사용되어진다. 따라서 감광제의 여기 에너지( $E^*(S)$ )는 반응 활성화에너지( $E_A(P)$ )보다 커야 한다.

$$E^*(S) \geq E_A(P)$$

#### 2.4. 광경화 접착제에의 응용

UV 경화형 접착제의 종류로는 아크릴, 실리콘, 에폭시, 우레탄 등이 있다. 기본적으로 UV 경화형 접착제는 아크릴을 기반으로 하고



**Figure 2.** Mechanism of photosensitisation[21].

있고 렌즈, 유리 등 투명성을 요하는 제품에 사용되며 UV 실리콘은 충격완화를 위해 DVD에 이용되고 UV 에폭시는 PDP, LCD 패널 및 모듈 조립에 주로 사용된다. 특히, UV 경화형 접착제는 고기능성 자외선 경화형 접착제로 대부분 전기·전자 부품의 코팅제로 사용되는데 내약품성, 내열성, 밀착성, 전기적 특성 등이 우수하다. 물론 UV 경화형 접착제는 자외선이 닿지 않는 부분이나 작업부위가 큰 곳에는 어느 정도 한계가 있기 때문에 UV 시장이 기존 시장을 다 대체할 수는 없을 것이다. 그러나 UV 경화형 접착제 수요비중은 전기, 전자용이 80%, 자동차 부품용이 15%, 주사기 같은 의료용 기구 등 기타 산업용이 5% 정도를 차지한다. 현재 UV 경화형 접착제가 접착제 시장에서 차지하는 비중은 15% 내외로 꾸준히 성장하고 있다. 특히, 국내 LCD 생산이 증가함에 따라 전기, 전자용 비중이 더욱 높아질 것으로 전망된다.

그 중에서도 앞에서 살펴본 양이온 광경화의 여러 장점들로 인해 양이온 UV 경화형 접착제를 응용하려는 시도가 많아지고 있다. 특히 전기·전자 분야는 빠르게 진보하여 다양한 물성의 접착제를 요구하고 있는데, 이러한 요구물성 적합성과 빠른 반응 속도, 작업 간편성 등의 이유로 UV-경화 양이온 접착제에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

#### 2.4.1. 양이온 UV 경화형 접착제의 개요

Table 4에 양이온 UV 경화형 중에서 에폭시 수지를 주요 성분으로 한 접착제의 구성요소와 그 기능은 나타내었다[25].

현재 에폭시 수지로는 에폭시아크릴레이트가 내열성을 요구되는 용도나 경직한 피착물에 대한 접착에 주로 사용되고 있다[26]. 이외에도 밀착성 부여제, 소포제, leveling제, 커플링제 등을 요구 물성에 따라 첨가할 수 있다. 또한 에폭시 수지 뿐만 아니라 폴리올 화합물, 비닐에테르 화합물, 옥세탄 화합물 등의 첨가도 실용화되고 있다[27]. 통상적으로 옥세타닐기의 양이온 중합 속도는 에폭시 화합물을 배합함으로써 크게 가속화되어 신속한 경화를 나타낸다[28]. 또한, 옥세타닐기를 갖는 화합물을 광개시 양이온 중합을 위한 모노머나 올리고머로서 응용하는 것이 일본 특허공개공보에 명시되어 있다[29]. 그러나, 상기 지환식 에폭시 화합물과 옥세탄 화합물로 이루어진 조성물의 경화 막은 일반적으로 기재와의 밀착성이 낮다. 전술한 바와 같이, 광조사로 유도된 양이온 중합 속도는 에폭시 화합물과 옥세탄 화합물을 배합함으로써 크게 개선되었으나 여전히 경화막과 기재의 밀착성이 낮고 단단한 구조물을 형성하게 되어 충격에 쉽게 박리되는 것은 보완해야 한다[30].

#### 2.4.2. 양이온 photo-curing 접착제에 대한 연구

① 에폭시/아크릴레이트 UV 광경화 시스템  
에폭사이드와 아크릴레이트를 혼합하여 양이온과 라디칼 타입의 광개시제 하에서 UV를 조사시키게 되면 IPNs (Interpenetrating polymer networks) 구조를 형성할 수 있다. 일반적으로 양이온 중합을 하는 에폭사이드에 비해서 더 빠르게 중합하는 아크릴레이트 모노머는 수 초안에 100% 반응이 일어난다. 하지만 상대적으로 느린 속도로 중합반응이 일어나는 에폭시 모노머가 가소제(plasticizer) 역할을 한다. 이것은 아크릴레이트 모노머로만 구성된 시스템이 완벽하게 경화되지 못하는

문제점을 개선할 수 있다는 장점을 지니게 된다. 양이온 중합되는 에폭시 그룹은 빛이 없는 암반응이 일어날 수 있게 되는 '리빙' 특성에서 기인하여 결과적으로는 경화 반응이 더욱 완벽하게 진행되도록 한다. 이러한 보다 높은 수준의 경화율에 의하여 생성된 가교결합은 내화학적 등의 물성의 향상을 가져오게 된다[31].

#### ② 양이온 전자선 경화형 접착제

UV 경화형 접착제는 중합 개시제나 증감제가 배합되어 있기 때문에 장기간 동안 보존하면 중합이 진행되어 변질될 우려가 있다. 그러나 전자선 경화형 접착제는 전자선 조사에 의해 경화되는 접착제로서, 중합개시제 등이 불필요하며 변질의 염려가 없고 동시에 UV 경화형 접착제가 갖는 장점을 갖고 있다. 이러한 전자선 경화형 접착제는 주로 다관능성 아크릴레이트나 메타크릴레이트 모노머를 이용한 라디칼 중합이 주로 이용되어 왔다. 전자선 경화형 접착제의 경우에도 직접 전자선을 조사하여 양이온 중합을 하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 중합을 "자유 양이온 중합"이라고 부르며 오직 완전히 마르고 산소가 없고 극히 순도가 높은 모노머가 이용 되어야 한다는 제한 조건이 있다. 그렇지만 두껍고 불투명한 기재나 특히, 섬유강화 고분자 복합재료로서 이용되는 에폭시 수지의 경우 양이온 전자선 경화가 매우 유용하게 적용될 것이다. 이처럼 현재까지의 연구들은 양이온 전자선 경화의 장점을 살린 접착제에 대한 가능성을 시사하고 있으며, 앞으로 이에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것이다[32].

#### 2.4.3. 양이온 UV 반응 접착의 응용

##### ① 디지털 비디오디스크(DVD)

CD, CD-ROM, MD, MO 같은 광디스크는 단판 구조로 되어 있다. 그래서 디스크 접합공정이 불필요하여 접착제를 사용하지 않았다. 그러나 DVD-ROM, RAM과 같은 평면 디스크의 경우에는 구조상 디스크를 접합하여 제

조하기 때문에 접착제가 필요하다[26]. 광 디스크용 UV 경화형 접착제는 대부분 라디칼 UV 경화 시스템이다. 하지만 양이온 UV 경화형 접착제는 UV 조사 후에도 반응이 진행되어 충분한 접착경화가 가능하므로 광을 전혀 투과하지 않는 디스크의 접합에 사용할 수 있다.

DVD용 UV 경화형 접착제의 요구 물성은 박막 코팅을 할 수 있을 정도의 저점도를 가져야 하고 경화 후 디스크의 휨이 작아야 한다. 이에 대해 양이온 UV 경화형 접착제는 초박막이 가능하고 경화 수축률이 라디칼에 비해 적다. 또한 내고온 내습성이 우수하여 DVD용 접착제의 요구조건을 충족시켜 준다[33].

## ② 유기 다이오드(OLED)

최근 전자·전기업계에 있어서 각종 표시 소자를 이용한 플랫 패널 디스플레이의 개발과 제조가 행해지고 있다. 이들 디스플레이의 대부분은 유리나 플라스틱 등의 셀에 표시 소자를 봉지한 것이다. 그 대표로서 액정(LC) 디스플레이, 일렉트로루미네센스(EL) 디스플레이 등을 들 수 있다. 그들 중에서 EL 디스플레이는 고휘도, 고효율, 고속응답성 등의 점에서 우수하고, 차세대의 플랫 패널 디스플레이로서 주목받고 있다. 소자로는 유·무기 EL 소자가 있고 무기 EL 소자는 시계의 백라이트 등으로 실용화되어 있지만, 풀컬러화에는 아직 기술적 과제가 있다고 되어 있다. 유기 EL (유기다이오드, OLED) 소자는 고휘도, 고효율, 고속 응답성, 다색화의 점에서 무기 EL 소자보다 우수하지만 내열성이 낮고 내열온도는 80~120 °C 정도로 알려져 있다. 또한 유기 다이오드는 공기 중의 수분과 산소를 고립시켜야 하는 요구 조건을 가지고 있다. 따라서 유기 다이오드의 실링에 있어 열경화형 에폭시 수지로는 충분히 가열 경화될 수 없다는 문제가 있었다. 이들 문제를 해결하기 위해서, 저온 속경화가 가능한 광경화형 실링제의 제안이 이루어졌고 이러한 이유 때문에 유기 다

이오드의 팩킹에 있어서 UV-경화형 접착제는 절대적인 위치에 있다. UV-경화형 실링제는 크게 나누어, 광라디칼 경화형 실링제와 광양이온 경화형 실링제가 있다. UV-라디칼 경화형 실링제는 다양한 아크릴레이트 모노머, 올리고머를 사용할 수 있다는 이점을 가지고 있지만, 경화시의 체적 수축률이 높고, 접착력이 낮다는 결점을 갖고 있다. 체적 수축률을 낮게 억제하기 위해서는 실링제의 단위 중량당 관능기 수를 적게 해야 하므로, 여러 가지 물성에 제약이 가해지게 된다. 따라서 UV-경화 중에서도 우수한 접착력과 산소에 대한 저항성 뛰어난 수축률이 작으며, 박리 강도와 내열성이 좋은 양이온 중합 접착제가 유기 다이오드 팩킹 적용에 대부분을 차지하고 있다[34].

플랫 패널 디스플레이를 제조할 때에는, 생산 효율의 향상을 위해, 큰 유리 기판 내에 몇 개의 패널을 형성하고, 합착 후에 유리 기판을 분리하는 공정이 마련된다. 이 조작 시, 유리 기판에는 큰 응력이 가해져 실링제의 접착력이 충분하지 않은 경우에는 박리되는 것이 문제가 된다. 따라서 수축률을 줄임으로써 접착력을 높이고 기판에 응력이 작용하지 않게 하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있다. 예를 들어 에폭시 수지 중에서 빠른 반응 속도를 가지고 있는 사이클릭알리파틱 에폭사이드(cycloaliphatic epoxide)를 가지고 양이온 광중합 접착제를 만들 때 -OH를 가지고 있는 polyol을 첨가하게 되면 경화 시간을 연장시키면서 수축률을 줄일 수 있다. 그러나 polyol 대신에 비닐 에테르나 아크릴레이트를 첨가하게 되면 반응 속도는 증가되지만 높은 수축률을 보이며 유리 기재로부터의 접착력이 떨어진다는[11].

## 3. 결 론

UV 광반응은 단시간 경화에 따른 에너지 절약과 생산효율 증가, 무용제를 통한 친환경성, 이 밖에 공간 절약, 작업 간편성 등 많은 장점을 가지고 있다. 과거에는 이러한 UV 광

반응 중에서도 라디칼 중합에 대한 연구와 산업 적용이 대부분을 차지하였다. 그러나 오니움 염 등 효율적인 양이온 광개시제들이 개발되고, 옥세탄과 같은 양이온 중합을 위한 다양한 모노머들이 연구됨에 따라 양이온 광반응이 라디칼 반응의 역할을 대신할 뿐만 아니라 라디칼 반응에서는 얻을 수 없는 여러 성질들을 구현할 수 있게 되었다. 이러한 양이온 광반응의 응용분야 중에서도 양이온 UV 경화형 접착제는 다양한 접착 물성을 요구하는 소재에 적용이 가능해짐에 따라 그 연구 가치가 높아지고 있다. 따라서 향후 국내에서도 양이온 UV 경화형 접착제에 대한 연구가 활기를 띠며 높은 성장 가능성을 가지게 될 것으로 보인다.



## 참 고 문 헌

1. Cliff Roffey, Photogeneration of reactive species for UV curing, John Wiley & Sons Ltd., England (1997).
2. S. Peter Pappas and John G. Woods, Radiation Curing of Polymers II, J. W. Arrowsmith Ltd., Bristol (1991).
3. K. Hashimoto and Saraiya, S. J. Radiat. Curing **8**, 4 (1981).
4. H.-J. Park, Molecular design of cationically polymerizable monomers and polymers, Reseat, Korea (2004).
5. 최세영, 진제용, UV경화용 접착제의 개발 연구, 청주대학교 산업과학연구 (1999).
6. 한국과학기술정보연구원, 정밀 부품 조립용 접착 소재 (2003).
7. R. J. Pazur and H.-H. Greve, Ionic Polymerization Related Processes, ed. Judit E. Puskas, **359**, 13, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989).
8. Jean-pierre Vairon and Nicolaa spassky, Cationic polymerizations Mechanisms, synthesis, and applications, U.S.A (1990).
9. H.-J. Timpe, Radiation curing in polymer science and technology Vol. II photoinitiating systems, England (1993).
10. A. Kameyama and T. Nishikubo, *Journal of photopolymer science and technology*, **17**(1), 45~50 (2004).
11. Tzu Hsuan Chianga and T.-E. Hsieh, *International J. of Adhesion & Adhesives* (2005).
12. J. V. Crivello and K. Dietliker, Photoinitiators for free radical cationic & Anionic Photopolymerisation, John Wiley and Sons (1998).
13. Harry R. Allock and Frederick W. Lampe, Contemporary polymer chemistry, Prentice Hall, p. 84 (1981).
14. 홍진후, UV경화코팅, 조선대학교 출판부 (2003).
15. Y. YAGCI, Ionic Polymerization Related Processes, ed. Judit E. Puskas, **359**, 205, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989).
16. J. V. Crivello, Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Dietliker, K. ed., SITA Technology LTd., London (1991).
17. Y. Yagci and W. Schnabel, *Macromol. Symp.*, **85**, 115 (1994).
18. J. M. Fukuyama, J. L. Lee, and J. V. Crivello, U.S. Patent 4,279,717 (1981).
19. Y. Yagci and W. Schnabel, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **60**, 133 (1992).
20. H. Baumann and H. j. Timpe, *Z. Chem.*, 24 (1984).
21. Crivello, J. V., Radiation Curing Workshop., ACS Meeting, Dallas (1989).
22. J. V. Crivello, *Journal of polymer science part A Polymer Chemistry*, **37**, 4241 (1999).

23. Y. Yagci, I. Lukac, and W. Schnabel, *Polymer*, **34**, 1130 (1993).
24. G. Manivannan and J. P. Fouassier, *J. Polym. Sci.*, ed. Polym. Chem., **29**, 1113 (1991).
25. Y. Kano, Application of Adhesion Products, 일본접착학회지, **38** (2002).
26. 특허청, 2000 신기술동향조사 보고서 점·접착소재, 화학·약품분야 제4권 (2000).
27. A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, 3648 (1955).
28. 일본 특허공개공보 평7(1995)-053711호
29. 일본 특허공개공보 평7(1995)-062082호
30. 일본 특허공개공보 평6(1994)-016804호
31. C. Decker\*, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, and E. Weber-Koehl, *Polymer*, **42**, 5531 (2001).
32. J. V. Crivello, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **151**, 8 (1999).
33. 이명천, 박명철, 서인선, 공업화학 전망, **7**, 1 (2004).
34. E. W. Nelson, T. P. Carter, and A. B. Scranton, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **33**, 247 (1995).



### 김 현 중

1987 서울대 임산공학과 학사  
 1989 서울대 임산공학과 석사  
 1995 東京大學 생물재료학과  
 고분자재료연구소(접착과학,  
 도료물성) 박사  
 1995~1996 버지니아공대 화학과  
 박사후연구원  
 1996~1999 미국 뉴욕주립대(Stony Brook)  
 재료공학부 연구조교수  
 1999~현재 서울대 산림과학부  
 환경재료과학전공 부교수



### 도 현 성

1992~1999 인하대학교 자동화공학과  
 학사  
 2000~2002 한양대학교 화학공학과 석사  
 2001~2003 기술표준원 위촉연구원  
 2003~2007 서울대 임산공학과 박사  
 2007~현재 삼성SD(주), 책임연구원



### 박 진 희

2001~2006 서울대 생물자원공학부 학사  
 2006~현재 서울대 산림과학부  
 환경재료과학전공 석사과정



### 임 동 혁

1999~2003 서울대학교 임산공학과 학사  
 2003~2005 서울대학교 임산공학과 석사  
 2005~현재 서울대 산림과학부  
 환경재료과학전공 박사과정



### 조 윤 경

2001~2006 서울대 생물자원공학부 학사  
 2006~현재 서울대 산림과학부  
 환경재료과학전공 석사과정