

알루미나와 흑연을 포함하는 열전도성 아크릴 접착제의 연구

오지환*·장선호*·유성식*·조을룡*,**†

*† 한국기술교육대학교 에너지, 신소재, 화학공학부

** 한국기술교육대학교 친환경고성능화학소재 연구소

A Study on Thermal Conductive Acrylic Pressure Sensitive Adhesive with Alumina and Graphite

Ji Hwan Oh*, Sun Ho Jang*, Seong Sik Yoo* and Ryong Cho*,**†

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

** Research Center Eco-friendly & High-performance Chemical Materials,
Korea University of Technology Education

ABSTRACT

2-Ethylhexyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate, and 2-hydroxyethyl methacrylate were polymerized to synthesize acrylic pressure sensitive adhesive (PSA). Alumina and graphite as a filler were added to acrylic PSA to give thermal conductivity. In case of addition of both graphite and alumina, the thermal conductivity of PSA was increased compared with alumina alone due to enhancement of contact between two fillers followed by increasing thermal path in PSA matrix.

Key Words : acrylic pressure sensitive adhesive, thermal conductivity, alumina, graphite

1. 서 론

최근 전자제품의 소형화 및 경량화로 인하여 소자의 고집적화로 인해 많은 열이 발생하게 된다. 이러한 열은 전자제품의 오작동을 유발하고 제품의 수명에 악영향을 끼친다[1,2]. 고집적화된 작은 전자기기에는 방열팬과 같이 큰 부피를 차지하는 제어장치를 사용하기 어렵다. 따라서 효율적으로 열을 제어하기 위한 연구가 이루어지고 있다[3-5]. 서로 다른 두 고체의 표면이 접촉할 때에는 마이크로 스케일의 미세한 거친 표면이 실제 접촉면적을 매우 작게 만든다. 열전달물질은 이 접합부의 계면에서 우수한 열접촉 및 열전달을 위한 매개물질이다. 일반적인 고분자는 매우 낮은 열전도도 값을 가지며 자체적인 열

전달물질로 사용하기 용이하지 않다. 따라서 고분자 재료의 열전도성을 향상시키기 위하여 aluminum nitride, aluminum oxide, boron nitride, graphite, graphene 등의 높은 열전도도를 갖는 필러를 배합하여 복합체를 제조한다[6-9]. 열전도성 고분자소재의 열전도도는 필러의 양, 배열, 형상, 크기, 분산도 등 다양한 조건에 의해 달라지게 된다. 높은 열전도도를 발현하기 위해서는 접착제 매트릭스 대비 50% 이상의 다량의 필러를 사용해야 한다. 일반적으로 복합소재에서 고분자 매트릭스와 필러 사이에는 계면결합이 존재하고 이는 복합소재의 열전도도를 방해하는 큰 요인이 된다 [10]. 따라서 두 종류 이상의 필러를 혼용하거나 계면에서의 열저항을 최소화 해야 복합소재의 열전도도를 발현시키기 용이하다[11,12].

본 연구에서는 복합소재의 열전도도를 개선하기 위해 형상 및 크기가 다른 두 종류의 필러를 선정하여 열전도

† E-mail: urcho@koreatech.ac.kr

성 점착시트를 제조하여 그 물성의 변화를 비교하였다. 용액중합을 통해 2-ethylhexyl acrylate, butyl acrylate를 주단량체로 하고 methyl methacrylate 및 2-hydroxyethyl methacrylate를 부단량체로 하는 4원공중합체를 합성하고, 구상의 aluminum oxide와 판상의 graphite의 함량을 조절하여 열전도성 아크릴 점착시트를 제조하였다. 점착시트의 박리강도 및 유지력, 초기점착력으로 점착특성을 측정하고, 필러의 형상과 함량에 따른 복합소재의 열전도도를 측정하여 충전제의 분산이 열전도도에 미치는 영향에 대해 비교하였다.

2. 실험

2.1 시약

단량체는 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA, Daejung), butyl acrylate (BA, Aldrich), methyl methacrylate(MMA, Daejung), 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA, Aldrich)를 사용하였고, 개시제로는 2,2 azobis(isobutyronitrile)(AIBN, Junsei), 용매는 ethyl acetate(EAc, Daejung), 가교제로는 isophorone diisocyanate(IPDI, Aldrich)를 사용하였다. 열전도성 복합소재의 제조를 위한 충전제로는 구상(spherical)형태의 aluminum oxide(D50 = 5 μm , Eports), 판상(graphite)(D50 = 1 μm , Eports)를 사용하여 실험하였다.

2.2 실험과정

본 실험에서 Table 1과 같이 용액중합을 통해 점착시트를 합성하였다. 라디칼 활성을 촉진하고자 질소 분위기 하에서 반응을 진행하였다. 1000 ml 용량의 분리형 반응조에 질소 분위기, 150 rpm의 교반속도로 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 일정한 온도를 유지하며 합성하였다. 중합반응의 개시단계로 30분간 단량체의 활성을 유도하였고, 4시간 성장단계를 거쳐 과량의 용매와 개시제를 투입하여 3시간 가량 생성된 라디칼을 제거하고 종결반응을 유도하였다. 이후 점착시트 제작이 용이하도록 고형분의 함량을 맞추기 위해 용매를 투입하여 점착시트를 합성하였다. 실험에 사용한 열전도성 점착시는 Table 2 같이 제조하였다. 먼저 가교제는 0.24 g로 고정하고 알루미늄과 그래파이트를 변량하였다. 필러의 총 함량은 점착제 대비 30 wt%, 60 wt%, 90 wt%가 되도록 하였으며 그래파이트의 함량을 점착제 대비 10 wt%, 20 wt%로 변량하였다. 충전제를 합성한 점착시트에 투입하고 상온에서 약 20분간 교반하고, MEYER-BAR COATING DEVICE (기베이엔티, KP-300V)를 사용하여 실리콘 코팅이 된 PET 이형 필름에 코팅한 후, 120 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 약 20분간 잔존 용매를 제거하고 PET 기재필름과 합지한 후, 50 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 24시간 숙성하여 점착시트를 얻었다.

Table 1. Recipe of Polymerization for Synthesizing Pressure Sensitive Adhesive (PSA) Syrup

	Initial Charge (g)	Feed 1 (g)	Feed 2 (g)	Feed 3 (g)
EAc	110	10	50	75
2-EHA	22.5	67.5		
BA	15.5	47.5		
2-HEMA	1.25	3.75		
MMA	3.3	6.7		
AIBN	0.02	0.08	0.3	

Table 2. Formulation for Thermal Conductive Pressure Sensitive Adhesive

	PSA (g)	IPDI (g)	Alumina (g)	Graphite (g)	Filler Content (wt%)
Base(G0)	20	0.24	0	0	0
G1	20	0.24	0	2	10
G2	20	0.24	0	4	20
A3	20	0.24	6	0	30
A3/G1	20	0.24	4	2	30
A3/G2	20	0.24	2	4	30
A6	20	0.24	12	0	60
A6/G1	20	0.24	10	2	60
A6/G2	20	0.24	8	4	60
A9	20	0.24	18	0	90
A9/G1	20	0.24	16	2	90
A9/G2	20	0.24	14	4	90

2.3 분석 및 측정

합성한 점착제의 분자량을 분석하기 위하여 GPC (Agilent Tech, 1200 series)를 사용하였다. THF에 합성된 점착제를 약 0.1 wt%로 희석하여 분자량을 분석하였다. 열전도성 점착시트의 열전도도는 laser flash analyzer(NETZCH, LFA 447 Nanoflash)를 사용하여 측정하였다. 열전도도는 상온에서 측정한 5회 평균값을 기록하였다.

점착시트의 점착특성은 총 3가지로 박리강도, 유지력, 초기점착력을 측정하였다. 충전제에 따른 박리강도를 측정하기 위해 ASTM D903 규격에 맞춰 180 $^{\circ}$ peel strength tester(기베이엔티, KP-M2T)를 통하여 측정하였다. 측정시편은 25 mm x 200 mm 크기로 만들어 SUS 304 플레이트에 2 kg의 고무롤러를 사용하여 3회 왕복 압착하고 약 30분간 양생하여 박리강도를 측정하였다. 초기점착력의 측정은 ball tack tester(기베이엔티, KP-M2300)을 사용하였다. 점착시

트를 20 mm x 150 mm 로 주행로를 만들고 30°의 기울어진 주행로를 구르다가 완전히 정지하는 가장 큰 볼의 번호를 기록하였다. 마지막으로 유지력은 점착쉬트를 SUS 304 플레이트에 25 mm x 25 mm 면적으로 고무롤러를 이용하여 압착하여 붙이고 holding power tester(기베이엔티, KP-M2606)을 사용하여 70 °C의 온도조건에서 0.5 kg 하중의 추를 점착쉬트에 걸어 추가 완전히 떨어질 때까지의 시간을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조 및 분자량 분석

Table 3은 합성한 아크릴 점착제의 분자량 및 다분산지수, 전환율을 나타내고 있다. 개시제의 함량에 따라 분자량은 일반적으로 감소하는데 높은 분자량을 가지는 경우 유지력과 같은 점착특성은 개선되나 가공성이 현저히 떨어지게 되어 점착쉬트로의 제조가 용이하지 않다. 본 실험에서는 개시제를 단량체 대비 0.25 wt%를 사용하였으며 수평균분자량은 162,500 g/mole, 중량평균분자량은 440,400 g/mole, 다분산지수는 2.71을 나타내었고, 전환율은 약 98.4%를 나타내었다.

Table 3. Basic Properties of Synthesized PSA

Mn (g/mole)	Mw (g/mole)	PDI	Conversion
162,000	440,400	2.71	98.4%

3.2. 열전도성 점착쉬트의 점착특성

점착쉬트의 점착특성은 3가지로 박리강도(peel strength), 초기점착력(ball tack), 유지력(holding force)이다. 일반적으로 충전제를 사용하는 점착쉬트의 경우 필러의 함량이 증가함에 따라 유지력이 증가하고 박리강도는 감소하는 경향을 보이게 된다[13]. Fig 1과 Fig 2에서는 알루미나와 그래파이트의 함량 및 조성에 따른 박리강도 거동을 나타내고 있다. 두 충전제의 함량이 증가할 수록 박리강도는 감소하는 경향을 보였다.

충전제를 사용하지 않고 가교제에 의한 가교반응만 시킨 순수한 점착쉬트의 경우 1577 gf/inch의 값을 나타내었으며, 그래파이트를 사용한 경우 알루미나에 비하여 박리강도가 급격히 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 충전제가 점착제의 고분자 사슬의 유동성을 억제하여 피착재로의 확산속도를 감소시키고, 또한 상대적으로 입자의 크기가 작은 그래파이트를 사용한 점착쉬트는 점착제 사슬이 SUS플레이트의 미세한 거친 계면을 채우지 못하도록 방해하여 박리강도가 더 크게 감소하는 것이라 해석

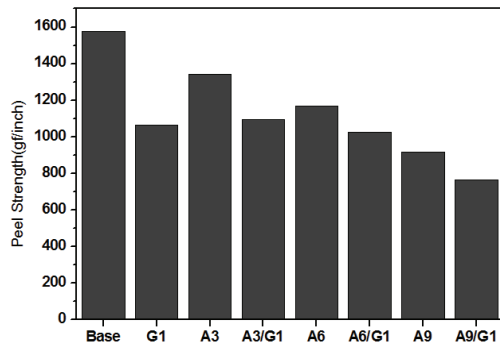


Fig. 1. Peel strength of thermal conductive PSA with content of alumina and graphite 10 wt%.

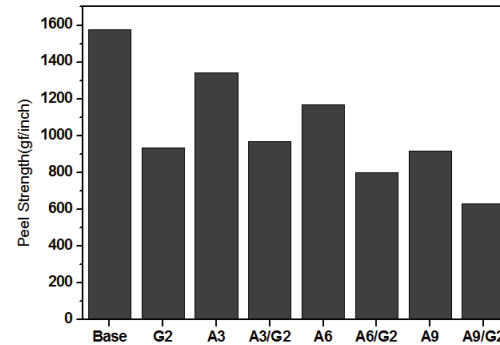


Fig. 2. Peel strength of thermal conductive PSA with content of alumina and graphite 20 wt%.

된다. Fig 3과 Fig 4에는 점착쉬트의 초기점착력 측정결과를 나타내고 있다. 초기점착력 또한 박리강도와 마찬가지로 충전제의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 충전제의 함량이 증가할수록 충전제에 의해 피착재의 표면과의 젖음성이 감소되고 주행로를 구르는 볼을 충분히 잡아줄 수 있는 유동성이 부족해지기 때문이라 해석된다[14]. Table 4에서 보는 것과 같이 유지력 측정결과 박리강도와 반대로 충전제의 함량이 증가할수록 유지력은 증가하는 경향을 보였다. 이는 필러가 고분자 사슬의 이동을 억제하여 응집력을 증가시키고 그로 인해 유지력이 개선되는 것으로 해석된다. 점착특성의 측정결과에서 두 충전제를 동시에 사용한 경우, 동일한 필러의 양을 기준으로 그래파이트의 함량이 증가함에 따라 더 큰 감소폭을 보이게 된다. 이러한 점착거동은 알루미나에 비해 상대적으로 표면적이 넓고 입자가 작은 그래파이트가 점착제 사슬의 움직임을 더 억제하고 점착제와 충전제 간의 물리적인 맞물림을 증가시켜 피착제와의 상호작용을 감소시키기 때문이라 해석된다[15].

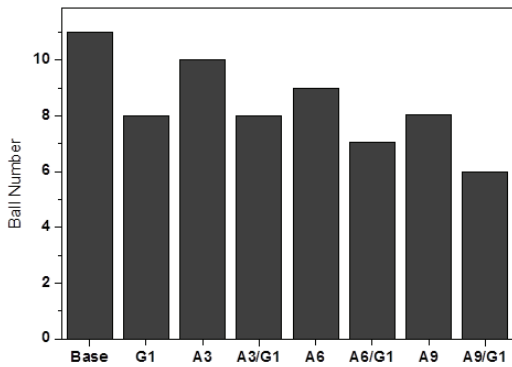


Fig. 3. Tack of thermal conductive PSA with content of alumina and graphite 10 wt%.

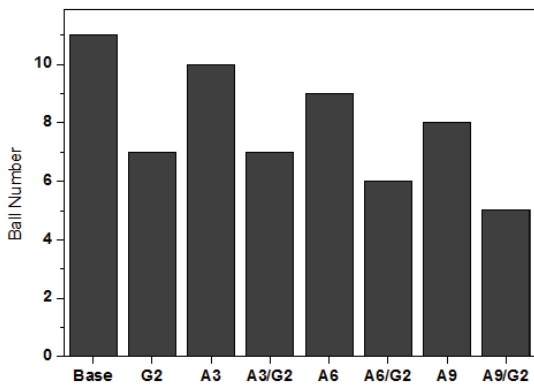


Fig. 4. Tack of thermal conductive PSA with content of alumina and graphite 20 wt%.

Table 4. Holding Power(H.P.) of Thermal Conductive PSA with Content of Fillers

Total Filler Content (wt%)	0	30	60	90
Samples	G0	A3	A6	A9
H.P. (min)	64	70	82	86
Samples	G1	A3/G1	A6/G1	A9/G1
H.P. (min)	73	75	86	88
Samples	G2	A3/G2	A6/G2	A9/G2
H.P. (min)	74	76	90	95

3.3. 열전도도

알루미나와 그래파이트의 열전도도는 25 °C에서 각각 20 ~ 29 W/mK 및 100 ~ 400 이며 조성 및 함량에 따른 열전도성 점착쉬트의 열전도도 측정결과를 Fig. 5에 나타내었

다. 두 충전제를 사용한 모든 점착쉬트는 열전도도 값이 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 충전제를 사용하지 않는 순수한 점착쉬트의 열전도도는 0.157 W/mK 의 값을 보였고, 구상의 알루미나만을 30 wt% 사용한 쉬트는 0.207 W/mK, 60 wt%를 넣은 쉬트에서는 0.221 W/mK, 90 wt%를 넣은 점착쉬트는 0.237 W/mK의 값으로 큰 증가폭을 나타내지 못하였다. 그에 반해 그래파이트를 동시에 사용한 점착쉬트에서는 그 증가폭이 크게 나타났다. 특히 충전제의 총 함량이 60 wt% 이상에서 그래파이트를 포함하는 점착쉬트의 열전도도가 약 20%이상 증가한 것을 확인할 수 있었다. 점착제 시럽 대비 충전제를 90 wt% 사용한 점착쉬트에서 그래파이트의 함량이 10 wt%, 20 wt%로 증가할수록 열전도도가 0.367 W/mK까지 증가하였다. 이는 충분히 분산되어 있는 알루미나 사이를 많은 양의 그래파이트가 충분히 채워주고, 이에 따라 구상의 알루미나와 판상의 그래파이트 두 필러 사이의 접촉이 증가하게 되는 것으로 해석된다[16,17]. 따라서 알루미나만을 사용한 고분자 복합소재에 비해 그래파이트를 동시에 사용한 점착쉬트에서 고분자 사슬과 필러간의 계면결함으로 인한 열손실이 줄어들고, 각각 한 종류의 필러를 사용한 쉬트보다 많은 열 전달경로를 만들어 열전도도를 효과적으로 개선시키는 것으로 해석된다[18,19].

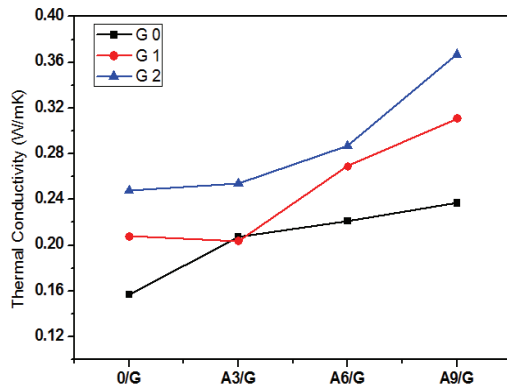


Fig. 5. Thermal conductivity of PSA with content of alumina and graphite.

4. 결 론

열전도성 점착테이프의 제조를 위해 2-EHA, BA, MMA, 2-HEMA를 단량체로 하는 아크릴 점착제를 합성하고, 구상의 알루미나와 판상의 그래파이트를 함께 사용하여 열전도성 아크릴 점착제를 제조하였다. 충전제의 함량이 증가할수록 박리강도와 초기점착력은 감소하고 유지력은

증가하였다. 이는 충전제에 의해 접착시트 내의 고분자사슬의 유동성이 억제되고 그로 인해 응집력을 향상시키며, 접착시트의 피착재로의 확산이 감소하기 때문으로 해석된다. 또한 입자가 작고 표면적이 상대적으로 넓은 그래파이트를 사용한 경우 사슬의 움직임이 더 크게 감소시키고, 물리적인 맞물림을 증가시켜 접착특성에서 더 큰 차이를 보인 것으로 해석된다. 알루미늄, 그래파이트 두 종류의 필러를 같이 사용한 접착시트는 구상의 알루미늄만 사용한 접착시트에 비해 열전도도가 크게 증가하였다. 이는 접착시트 내에서 구상의 알루미늄과 그래파이트 사이의 접촉이 증가하고, 상대적으로 고분자 소재와의 계면결합을 줄여주고 필러 사이의 많은 네트워크가 형성되어 더 많은 열 전달경로를 제공하여 열전도도가 향상된 것으로 해석된다.

감사의 글

이 논문은 한국기술교육대학교 교육연구진흥비 프로그램(2017)의 지원에 의하여 수행하였음.

참고문헌

1. R.J. McGlen, R. Jachuck, and S. Lin, "Integrated thermal management techniques for high power electronic devices", *Applied Thermal Engineering*, Vol.24, pp.1143, 2004.
2. Y. Xu, D.D.L. Chung, and C. Mroz, "Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.32, pp.1749, 2001.
3. F.T. Tan, X. Qiao, J. Chen, and H. Wang, "Effects of coupling agents on the properties of epoxy-based electrically conductive adhesive", *Int. Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol.26, pp.406, 2006.
4. Y. X. Fu, Z.X. He, D.C. Mo, and S.S. Lu "Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives", *Applied Thermal Engineering*, Vol.66, pp.493, 2014.
5. J. Y. Choi, S.W. Kim, and K.Y. Cho, "Improved thermal conductivity of graphene encapsulated poly(methyl methacrylate) nanocomposite adhesives with low loading amount of graphene", *Composites Science and Technology*, Vol.94, pp.147, 2014.
6. B. Tang, G. Hu, H Gao, and L. Hai, "Application of Graphene as Filler to Improve Thermal Transport Property of Epoxy Resin for Thermal Interface Materials", *Int Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.85, pp.420, 2015.
7. A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Tewelderbrhan, and F. Miao, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano Lett.* Vol.8, pp.902, 2008.
8. K.M.F. Shahil, and A.A. Balandin, "Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials", *Nano Lett.* Vol.12, pp.861, 2012.
9. A. Yu, P. Ramesh, X. Sun, E. Bekyarova, M.E. Itkis, and R.C. Haddon, "Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet-carbon nanotube filler for epoxy composites", *Advanced Materials*, Vol.20, pp.4740, 2008.
10. W. Trabelsi, L. Dhouibi, E. Triki, M.G.S. Ferreira, and M.F. Montemor, "An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behavior of galvanized steel pretreated with aminosilanes", *Surface and Coatings Technology*, Vol.192, pp.284, 2005.
11. U. R. Cho, J. H. Oh, J H. Kim and H. J. Jung, "A Study on the Synthesis and Properties of Environmental Friendly Pressure Sensitive Adhesive for Manufacturing Electronic Products", *Journal of the Semiconductor & Display Technonology.*, Vol.14, pp.12-16, 2016.
12. S. K. Back, S. H. Jang and U. R. Cho, "Synthesis of Hard Coating Solution for Plastic Display Plate", *Journal of the Semiconductor & Display Technonology.*, Vol.16, pp.45-51, 2017.
13. Y. Yamamoto, S. Fujii, K. Shitajima, K. Fujiwara, and Y. Nakamura, "Soft polymer-silica nanocomposite particles as filler for pressure-sensitive adhesives", *Polymer*, Vol.70, pp.77, 2015.
14. H. G. Kim, "Effect of Silica Concentration and Crosslinking Agent on Adhesion Properties and Thermal Stability of UV Cured 2-EHA/AA PSAs", *Journal of Adhesion and Interface*, Vol.16, pp.55-62, 2015.
15. S. A. Meguid, and Y. Sun, "On the Tensile and Shear Strength of Nano-Reinforced Composite Interfaces", *Materials and design*, Vol.25, pp.289, 2004.
16. W. Yuan, Q. Xiao, L. Li, and T. Xu, "Thermal conductivity of epoxy adhesive enhanced by hybrid graphene oxide/AlN particles", *Applied Thermal Engineering*, Vol.106, pp.1067, 2016.
17. M. A Raza, "Comparison of Carbon Nanofiller-Based Polymer Composite Adhesives and Pastes for Thermal

- Interface Applications”, *Materials & Design*, Vol.85, pp.67, 2015.
18. J.P. Hong, S.W. Yoon, T.S. Hwang, J.S. Oh, S.C. Hong, Y.K. Lee, and J.D. Nam, “High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers”, *Thermochimica Acta*, Vol.537, pp.70, 2012.
19. T. Zhou, Wang, P. Cheng, T. Wang, D. Xiong, and X. Wang, “Improving the thermal conductivity of epoxy resin by the addition of a mixture of graphite nanoplatelets and silicon carbide microparticle”, *Polymer Letters*, Vol.7, pp.585, 2013.
-
- 접수일: 2017년 9월 14일, 심사일: 2017년 9월 22일,
게재확정일: 2017년 9월 22일