

디스플레이용 점·접착소재

Adhesive and Pressure Sensitive Adhesive Materials for Displays

박은숙 · 박지원 · 김현중 | Eun-Suk Park · Ji-Won Park · Hyun-Joong Kim

Lab. of Adhesion and Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science,
Department of Forest Science, College of Agriculture and Life Sciences
Seoul National University, Seoul 151-921, Republic of Korea
E-mail: hjokim@snu.ac.kr

1. 디스플레이 개발 방향

다양한 정보를 인간이 화면을 통해 볼 수 있도록 구현해 주는 영상표시장치를 통칭하여 디스플레이라 한다. 21세기에 들어서면서 생활 환경이 변화되는 주기가 짧아지고 있고, 그만큼 생산되는 정보의 양은 폭발적으로 늘어나고 있다. 이전에는 문자와 사진이 전부였다면, 현재는 음성정보와 동영상 등 그 양이 늘어나고 있다.

디스플레이는 정보를 제공하는 단순한 기능에서 벗어나, 인간과 쌍방향으로 소통하는 역할로 바뀌어 나가고 있다. 이전에는 사물, 풍경 등을 최대한 자연스럽게 구현하는 것이 목표였다면, 현재는 자연스러운 화면은 기본이고, 생동감까지 느낄 수 있고, 휴대가 간편한 소형, 박형 디스플레이로 흐름이 이어져 오고 있다. 이와 더불어 사용자 인터페이스(user interface, UI)를 제공하는 터치스크린을 채택하는 핸드폰 및 가전제품 수가 늘어나고 있다. 버튼이 여러 개 있는 복잡한 가전제품 보다는 직관적인 사용 가능한 터치스크린을 갖는 제품이 세련된 디자인이 구현 가능하며 사용의 편의성으로 인해 소비자들에게 쉽게 다가갈 수 있다.¹

디스플레이의 종류에는 CRT(cathode ray tube, 음극선관), PDP(plasma display panel, 플라즈마 디스플레이), LCD(liquid crystal display, 액정디스플레이), OLED(organic light emission diode, 유기발광다이오드) 등이 있다.

2. 부품 소재 개발 필요성

한국무역협회 보고서에 따르면 1990년도에서부터 2009년까지 수출 5대 품목의 수출비중이 변화하고 있음을

Author



박은숙

2004 충남대학교 화학과 학사
2004-2005 세끼스이 화인켄 주식회사
2006-2010 (주) 아이컴포넌트
2010-현재 서울대학교 환경재료과학전공 석사과정



박지원

2008 서울대학교 환경재료과학전공 학사
2008-현재 서울대학교 환경재료과학전공 석박사 통합과정



김현중

1987 서울대학교 임산공학과 학사
1989 서울대학교 임산공학과 석사
1995 The University of Tokyo 생물재료과학과 박사(고분자재료-접착과학)
1995-1996 Virginia Polytechnic Institute & State Univ., Center for Adhesive & Sealant Science 박사 후 연구원
1996-1999 State Univ. of New York at Stony Brook 재료공학과, NSF-Center for Polymer at Engineered Interface 연구조교수 겸 책임연구원
1996-1998 Brookhaven National Lab. 물리학과 겸임연구원
1999-현재 서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공 교수

알 수 있다. 평판 디스플레이의 수출은 2000년대 후반에는 TV, PC, 노트북, 휴대폰에 사용되는 디스플레이가 늘어남에 따라 급격하게 성장하였다. 하지만 특별한 기술이 필요 없는 단순조립공정인 LCD 모듈 공정은 해외로 이전되고 있어 모니터 및 TV용 LCD cell 형태의 수출비중이 확대될 것으로 예상되고 있다.² 2010년 1분기에는 삼성과 LG가 각각 전세계 TV 브랜드의 1, 2위를 차지 했으며, 이는 유통망의 확보가 미흡한 동유럽과 일본을 제외한 거의 모든 지역에서 TV 브랜드로써 자리매김을 하고 있다고 볼 수 있다.³

2011년 1분기 기준 전세계 AMOLED 패널 시장의 99.4%를 점유한 삼성모바일디스플레이는 이미 5.5세대 AMOLED 생산라인의 절반을 polyimide를 기판소재로 한 플렉시블 디스플레이 라인으로 구축한다는 계획을 갖고 장비 발주를 마쳤다.⁴ 이와 더불어 phase-3, A3 라인, 8세대 파일럿 V1 라인의 투자 진행으로 LCD 대비 가격 경쟁력이 확보된다면 하이엔드 제품군에서 AMOLED 채용은 지속 확대될 것으로 기대되고 있다.⁵⁻⁶ 삼성전자와 LG전자가 2012년 미국에서 개최되었던 'CES2012'에서 AMOLED TV 제품을 공개하였고, 올해 2012 런던 올림픽과 유로2012 등의 개최로 인해 디스플레이 업계의 OLED TV 출시 경쟁이 치열해지고 있다.^{7,8}

OLED 시장이 활성화 되기 전의 주요 상장 기업 10개사를 기준으로 매출액과 영업이익률을 살펴보면 매출액은 매년 25% 이상씩 증가했지만 영업이익률은 계속 하락했다.⁹ 이유를 살펴보면 부가가치가 높은 핵심소재를 대부분 해외에 의존하고 있기 때문이다. TFT-LCD 관련하여 편광필름에 주로

사용되는 TAC(triacetyl cellulose) 필름과 PVA(polyvinyl alcohol) 필름은 일본 기업이 공급 우위에 있었으며, 백라이트에 사용되는 프리즘 시트는 3M사가 특허로 인해 독점하고 있다.¹⁰ 국내 디스플레이산업은 최고 수준이지만, 디스플레이 부품소재산업에서는 일본, 미국 등에 뒤처지고 있다. 따라서 정부는 2010년 5월 핵심소재 국산화(world premier materials, WPM) 사업을 통해 산학연의 공동연구를 도모하였다. 선정기업은 LG화학, 제일모직, 삼성 SDI, LG 이노텍, 효성 등이 있다. 2010년 5월 2018년까지 9년간 1조원을 투자하여 부품소재 세계시장 점유율을 30% 이상까지 올리는 것을 목표로 하고 있다.¹¹

3. 광학(필름)용 점착제

앞서 언급되지는 않았지만, 여전히 해외 제품에 의존하고 있는 부품소재 중에 하나로는 OCA(optically clear adhesive, 광학용 점착제)가 있다.¹² 그림 1(a)는 LCD 단면 구조를 나타낸 것이다. 백라이트에서 나온 빛이 각 필름과 공기 층의 굴절률차이로 계면에서 반사되어 약 8%의 빛만이 우리 눈에 들어오게 된다.¹³ 필름 사이에는 점착제가 사용되는데 필름을 고정시킬 뿐만 아니라 빛의 손실을 막아주어 점착제의 유무에 따라 그림 1(b)와 같이 선명도에 영향을 주기도 한다.¹⁴ 점착제의 굴절률 조절을 위해 고굴절 물질인 phenoxyethyl acrylate (PEA)등을 사용하기도 한다.¹⁵ 이와 달리 그림 2와 같이 무기계 킬레이트를 이용하여 경화시킴으로써 굴절률 향상하는 방법이 제시되고 있지만 무기계 킬레이트 경화제는 소량을 사용

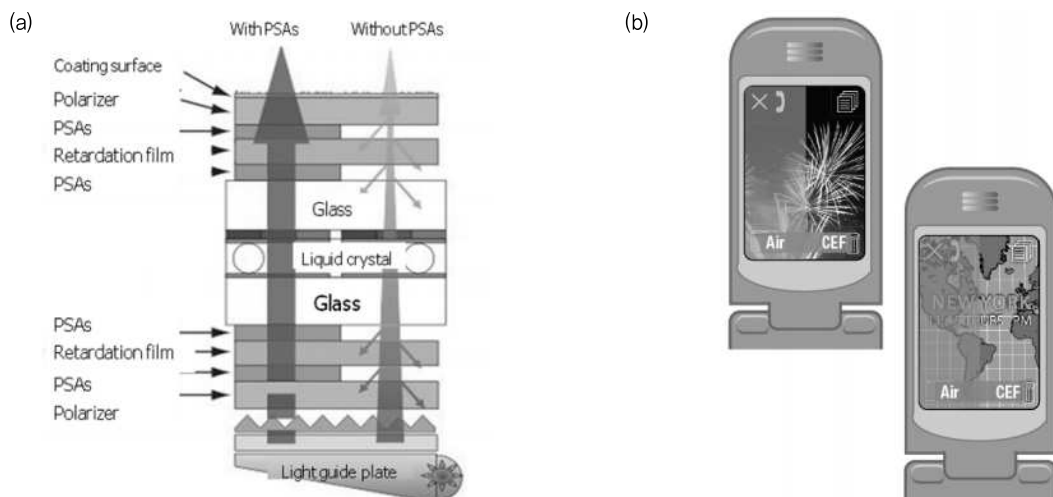


그림 1. (a) LCD 단면구조, (b) OCA 유무에 따른 선명도 차이 (CEF; Contrast Enhancement Film).

하므로 굴절률에 크게 영향을 미치지 않는다.¹⁶

고굴절 점착제의 사용처와 달리 projection screen에 사용되는 렌즈에서는 저굴절의 점착제가 요구되고 있다. 여기에 사용되는 렌즈는 투과된 빛의 평행 정도가 중요하다.^{12,17-19} 이를 위해서는 그림 3과 같이 Fresnel 렌즈와 Lenticular 렌즈 사이에 굴절률이 1.4 이하의 매질이 필요하다. 1.4 이하의 굴절률을 갖는 매질은 공기, 물, 불소계 고분자 등이 있다.¹⁸ Air gap으로는 일정한 렌즈 간격을 유지하는데 어려움이 있어 굴절률이 낮은 점·점착제의 개발이 요구되고 있다. 일반적으로 사용되는 것이 불소계 모노머인데, 그림 4를 보면 불소함량이 늘어날수록 굴절률이 줄어듦을 알 수 있다. 다음의 Lorents-Lorez식으로 굴절률과 분자의 polarizability와 volume 과의 관계를 쉽게 알 수 있다.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha$$

여기서 n 은 굴절률(refractive index)을 나타내고 N 은 단위 부피당 분자의 개수, α 는 mean polarizability를 나타낸다. 따라서 낮은 굴절률을 갖기 위해서는 낮은 polarizability를 갖는 동시에 분자의 크기가 작아야 한다. 그림 5를 통해 R_L (proportional to the induced dipole moment)과 V_L

(molar volume)의 비로 각 원자의 굴절률의 크기를 비교해 볼 수 있다.²⁰ 대부분의 불소계 물질은 유리전이온도가 상대적으로 높아 점착제에 적용하기 위해서는 Dahlquist theory에 의해 dynamic modulus가 약 10^7 dynes/cm^2 값을 갖도록 해야 한다(그림 6).

3.1. 편광판에 사용되는 점착제

LCD패널에서 점착제는 주로 편광판을 유리 기판에 붙일 때 주로 사용된다. 편광판의 구조는 그림 7과 같다. 광학용 점착제는 우선 투명해야 하며 탁도(haze)가 낮아야 한다. 그리고 광학적으로 등방성이어야 하며, 환경조건의 변화에 따른 착색, 변색이 적어야 하며, 이물 및 결점이 없어야 한다.¹³

광학용 점착제에서의 요구사항 중에서도 편광필름에서 가장 중요시 되는 것은 빛샘(light leak) 현상을 최소화하는 것이다. 편광필름은 PVA를 연신하여 편광특성을 나타내기 때문에 수축량도 커지게 된다. PVA 아래위로 TAC 필름을 대고 아래 TAC 필름에만 점착제가 있는 상태로 유리에 붙여지게 된다. PVA에 수축응력이 발생하게 되면 점착제로 유리와의 붙어 있는 TAC 필름에 그 힘이 집중되어 위상차가 발생하게 되어 빛샘 현상이 나타나게 된다(그림 8). 이를 최소화 하기 위해서는 점착제의 탄성 제어가 중요하다.^{13,21}

그림 9에서 점착제의 변형량이 클수록 빛샘 현상이 적은

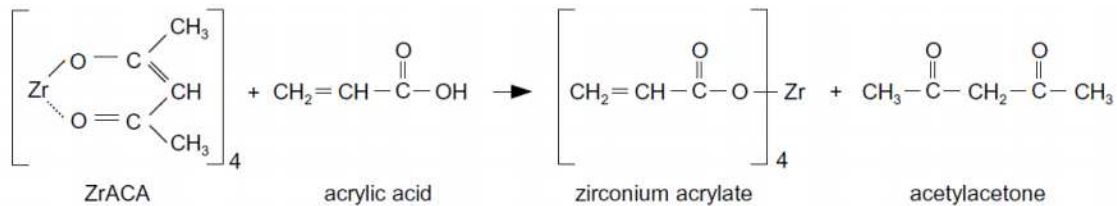


그림 2. Zirconium acetylacetonate와 acrylic acid의 반응.

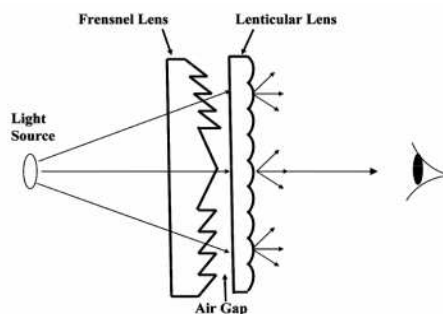


그림 3. Rear projection screen의 구조.

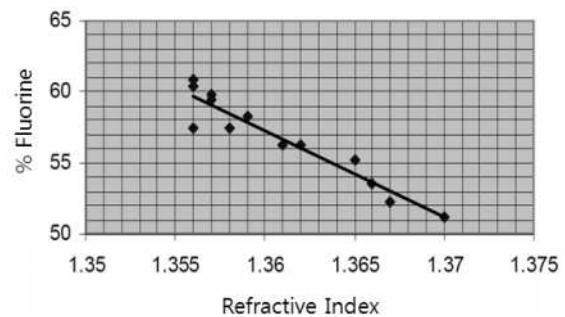


그림 4. 불소계 모노머의 함량에 따른 굴절률의 변화.

것을 볼 수 있다. 이와 관련하여 butyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate와 그림 10의 모노머를 라디칼 고분자합성을 통해 점착제를 만들어서 편광판의 빛샘 현상을 살펴보았다(그림 11).

Tetrahydrofurfuryl acrylate(THFA)와 phenyl maleimid(PMI) 모노머를 사용하여 합성한 점착제가 2.5 인치와 7.0 인치 크기에서 빛샘 현상이 가장 적었는데, 이유로는 THFA는 이 중 가장 낮은 $T_{g, film}(-41.5\text{ }^{\circ}\text{C})$ 와 탄성을 갖고, PMI는 가장 높은 $T_{g, film}(-4.1\text{ }^{\circ}\text{C})$ 와 탄성을 갖기 때문으로 생각된다. 그 외의 빛샘이 많은 것의 모노머는 중간 T_g 와 탄성값을 갖는다. 빛샘을 줄이는 중요한 요인은 낮은 T_g 의 모노머에서는 높은 stress 완화 작용이고, T_g 를 갖는 모노머에서는 높은 수축저항력으로 보인다. 낮은 T_g 에서는 온도 상승에 따라 내구성 약하므로, 되도록 T_g 와 탄성을 높게 설계하는 것이 내구성이 높고 빛샘이 적은 점착제를 합성할 수 있는 방향이다.

디스플레이는 고온이나 열충격 테스트 등의 신뢰성 테스트를 거치게 되는데 점착제도 영향을 받게 된다. 신뢰성 테스트

중 발생하는 기포로 인해 외관에 영향을 미치게 되는데 자세한 현미경 사진은 그림 12와 같다. 필름의 가장자리가 수축응력을 많이 받게 되므로 기포생성이 두드러짐을 볼 수 있다.

이러한 발포는 초기에는 눈에 보이지 않을 정도의 이물에서 시작되는데 발포 발생 과정을 추정해보면 다음과 같다(그

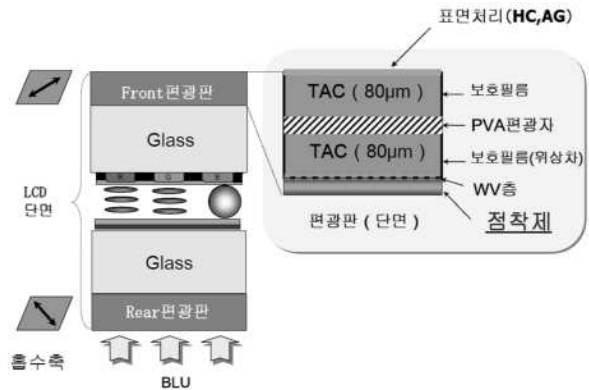


그림 7. LCD에 사용되는 편광판의 구조.(출처 : 편광판용 점착제 설계, 동우화인켐(2010))

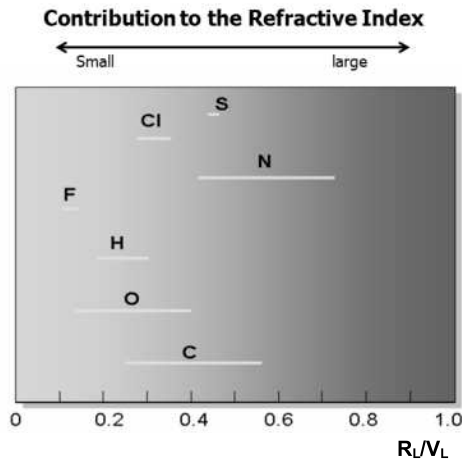


그림 5. 각 원소에 따른 R_L (proportional to the induced dipole moment)과 V_L (molar volume)의 비와 굴절률의 분포.

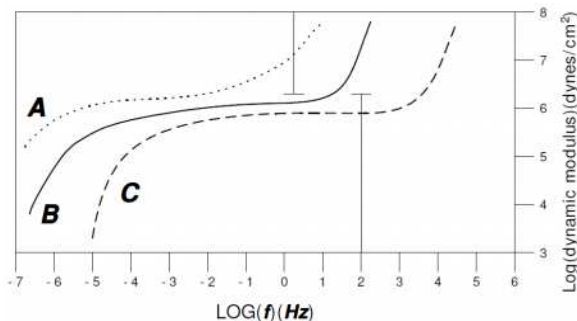


그림 6. 진동에 따른 PSA modulus(B curve Dahlquist theory).

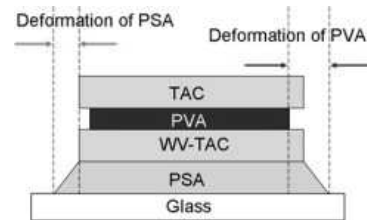


그림 8. PVA 수축에 따른 점착제의 수축 모식도 WV(wide viewing)-TAC.

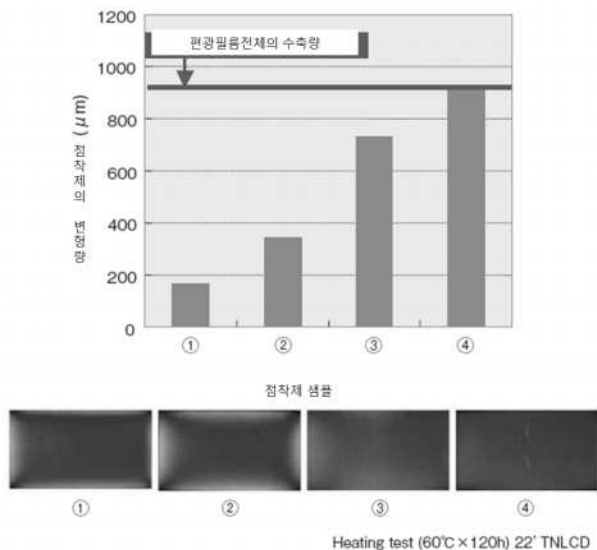


그림 9. 각종 점착제 샘플의 변형량과 주변 빛샘 평가결과.

림 13). 이물이 점착제와 유리판 사이에 존재하고 그 주변에 점착제 중의 수분, 잔존 용제, 잔존 모노머 등이 모이게 된다. 모이게 된 물질은 고온으로 인해 기화가 되어 증기압이 점착제의 응집력보다 커지게 된다. 생성된 기포는 위에서 언급한 편광필름의 수축에 의해 확대된다.

발포 발생 과정 중에 가장 중요한 것은 이물이 묻지 않도록 공정 환경을 깨끗하게 유지하는 것이다. 다음은 증기압을 견뎌낼 만큼 응집력을 높이는 것이 중요하다. 응집력은 점착의 3물성인 tack, peel strength, holding power(또는 creep) 중 peel strength와 holding power의 결과로 살펴볼 수 있다. 높은 응집력을 위해서는 폴리머의 분자량을 늘리거나 가교도를 높이는 방법이 있다.²³ 폴리머의 분자량은 개시제의 양과 밀접한 관계가 있고, 분자량이 커지게 되면 응집력은 커지고

점착성능은 줄어들게 된다. 하지만 분자량이 너무 커지게 되면 용융점도는 분자량의 3.4승에 비례하여 커지게 되어 유동성이 나빠지고, 점착계면에서의 접촉면적이 작아지게 된다. 동시에 기재와의 상호작용이 어렵게 되어 계면파괴(interfacial failure mode)가 일어나기 쉽다. 계면파괴는 점착제의 분리 양상 중 하나로써 이 형태로 weak boundary layer(WBL)의 위치를 알 수 있다. Cohesive failure mode는 WBL가 PSA 안에 존재하는 것으로 응집력(cohesion)이 좋지 않은 것을 알 수 있으며, interfacial failure mode는 기재 또는 점착제 표면에 WBL이 존재할 때 나타나는 현상이다(그림 14).

응집력을 높이기 위해 경화도를 향상시키는 방법이 제시되는데 초기에 경화도가 작을 경우에는 유동성이 크다. Tack은 이와 같은 분자의 유동성에서 주로 기인하게 되므로 가장 큰 값을 갖는다. 점착력과 응집력은 내부 응집도가 떨어질 때 낮은 값을 갖는다. 과경화되면 분자의 유동성이 떨어져 낮은 tack 값을 갖게 된다(그림 15).²³ 점착력을 갖기 위해서는 고분자가 유동성을 갖고 기재와의 강한 결합을 이룰 수 있도록 기재 쪽으로 확산해야 한다. 과경화로 인해 확산이 늦어지게 되면 점착력이 떨어지게 된다. 왜냐하면 점착력은 tack과 같이 매우 짧은 시간 안에 측정하는 것이 아니라, 일정한 시간이 흐른 후에 박리강도를 측정하는 것으로, 기재로의 확산 속도가 중요한 요인이 되기 때문이다.

응집력을 높이는 것과 더불어 발생하는 기체를 줄이기 위

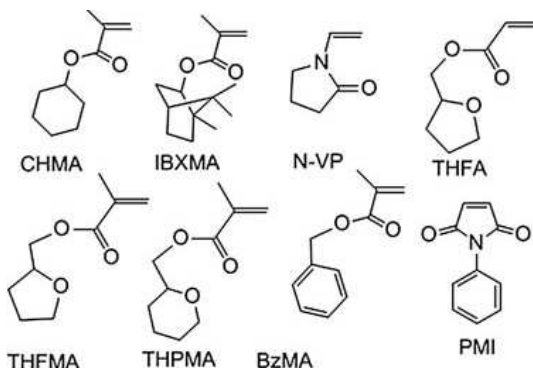


그림 10. Benzyl methacrylate (BzMA), phenyl maleimide (PMI), cyclohexyl methacrylate (CHMA), tetrahydrofurfuryl acrylate (THFA), tetrahydrofurfurylmethacrylate (THFMA), tetrahydropyranyl methacrylate (THPMA), N-vinylpyrrolidone (N-VP), isobornyl methacrylate (IBXMA).

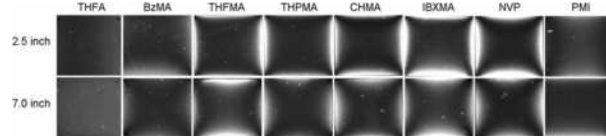


그림 11. 각 모노머 사용시 편광판 빛샘 사진.

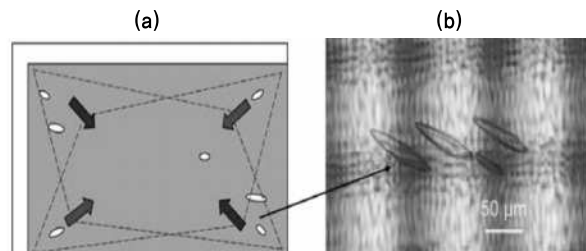


그림 12. 신뢰성 테스트 후 발포의 형상 (a) 푸른색, 붉은색 화살표 수축방향, (b) 기포 확대 현미경 사진.



그림 13. 발포의 발생 과정 모식도.

해서 관능기 성분을 필요최소한의 양으로 감소시키고 물을 적게 흡수할 수 있는 폴리머를 설계하는 것이 중요하다.

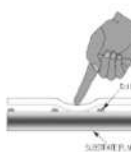
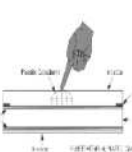
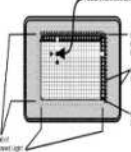
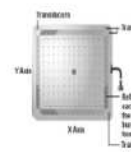
3.2. 터치패널(Touch Panel)에 사용되는 점착제

근래에 들어 smart phone 및 tablet PC의 수요가 폭발적으로 늘어나면서 터치패널 개발에 대한 관심이 커지고 있다. 터치패널의 종류를 살펴보면 표 1과 같다. Smart phone 이

전의 핸드폰에 저항막(registive) 방식의 터치스크린 패널을 주로 사용하였는데, 현재는 반응속도가 빠른 정전용량(electrostatic capacity) 방식을 채택하고 있다.

터치패널에도 역시 광학용 점착제가 사용되고 있는데, 공통적으로 높은 투과율, 낮은 탁도가 요구되며 ITO(indium tin oxide)에 대한 내부식성이 요구된다. 또한 작업 용이성 및 불량 감소를 위해 기포 발생이 최소화 되어야 한다. 여기서

표 1. 터치스크린 패널 방식 비교

구분	저항막 방식	정전용량 방식	SAW(조음파)	적외선 방식
방식				
반응속도	정전식에 비해 느림	빠름	빠름	빠름
투과율	<85%	>90%	>92%	>100%
진입장벽	낮음	높음	높음	높음
입력 내구성	100 만~2,000 만 회 이상	2,000 만 회 이상	5,000 만 회 이상	LED 수명에 의존
대응 사이즈	~58.4 cm	7.6~73.7 cm	22.9 ~127 cm	15.2 ~104 cm
특징	입력감지 센서가 내장된 2 장의 ITO 필름을 통하여 압력에 반응하는 방식	손가락 등 몸에서 발생하는 정전기를 인식하여 반응	손가락을 사용	손가락, 펜 등 다양한 방식으로 사용 가능
비용	저비용	보통	고비용	고비용
단점	감압기능 저하 문제 외관 손상 가능성 높음	회로설계가 어려움 기술적 진입장벽 존재	센서의 오염과 액체에 약함 멀티터치가 불가능	멀티터치가 불가능
장점	제조원가 저렴 세밀한 터치가 가능	강화유리를 사용하여 화면이 선명하고 변형이 적음	대형 사이즈 유리에 적용 가능	
적용 분야	네비게이션, 휴대폰, PDA, 게임기	키오스크, ATM, 휴대폰, 게임기	전자책판, 공공정보단말기	실내 정보단말기

출처 : 정보통신산업진흥원 주간기술동향(2011년 2월)

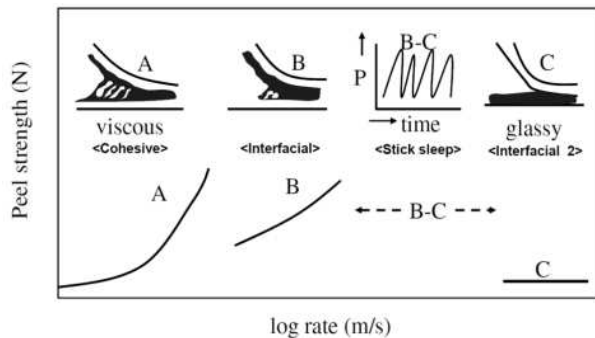


그림 14. 박리에 따른 파괴모드.

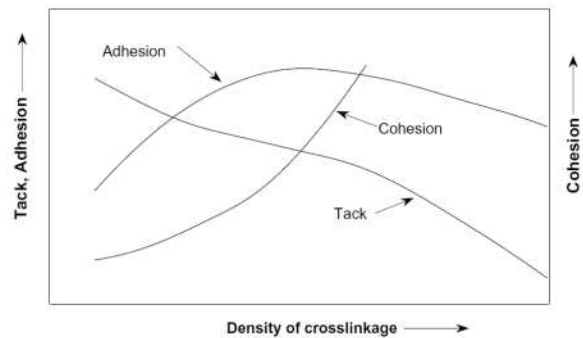


그림 15. 가교밀도에 따른 점착 3물성에 미치는 일반적인 영향.

ITO는 투명한 전도막으로 스퍼터(sputter) 방식으로 수십 nm로 증착되고, 유리에 시트(sheet) 방식, PET 필름에 롤투롤(roll-to-roll) 방식으로 진행된다. 그림 16과 그림 17은 유리기재에 ITO 증착을 한 것을 예로 든 것인데, 그림 16은 유리의 상하면에 각각 X, Y축의 전극을 형성하였고, 그림 17은 유리기재의 한 면에 유전체를 사이에 두고 X축과 Y축을 동시에 형성한 것이 가장 큰 차이점이다. 공통적으로 광학적 점착제가 ITO와 직접 닿는 구조이기 때문에 비산성(acid free)이 내구성 측면에서 크게 작용한다. 왜냐하면 장시간 산에 접촉할 경우 금속과 반응하여 전도막의 저항을 높여 터치 불량을 야기할 수 있기 때문이다.^{25,26}

광학용 점착제를 개발함에 있어 고려해야 할 사항을 자세히 살펴보자면 다음과 같다. 광학용 점착제에서 중요한 것은 투과율을 높이고 탁도를 낮추는 것인데, 높은 온도와 습도에

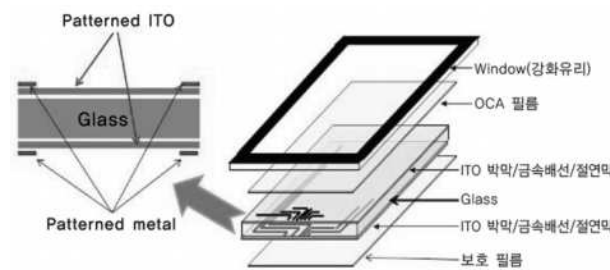


그림 16. 아이폰 터치패널의 구성도.

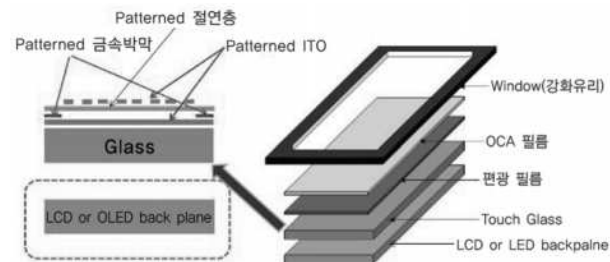


그림 17. 박막형 On-Cell 타입의 터치패널의 구성.

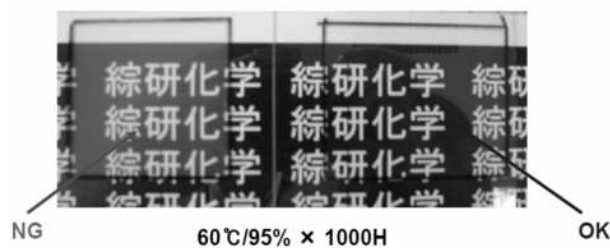


그림 18. 점착제의 내구성 평가 후 시인성 변화 관찰.

서 장시간 노출되면 그림 18과 같이 부영계 보여서 인성에 영향을 준다.^{18,27}

이와 같은 현상은 외부의 수분이 점착제 안으로 흡수되어 내구성 측정 조건에서 팽창했다가 응축되어 빛을 산란시키는 것으로 예상된다(그림 19). 이에 대한 대응책은 친수성 또는 친유성으로 설계하면 사용되는 모노머가 친수성일 경우 수분이 흡수될 것이고, 친유성이 되면 흡수되지 못하여 탁도 상승에 대한 수분 영향을 줄일 수 있을 것이다.

ITO 내부식성을 높이기 위해서는 선행되어야 할 것은 점착제 설계 시 산을 사용하지 않는 것이다. 극단적인 예를 들어 그림 20에 나타내었다. PET 필름 기재에 ITO가 증착된 면과 점착제를 붙인 후 60 °C/90% 조건에서 시간이 지남에 따른 저항의 상승 정도를 살펴보았다. Control은 점착제를 붙이지 않은 것이며, 각 예시에 따른 조성은 사용된 모노머의 종류만을 명기하였다. 아크릴산이 들어가 있는 comparative ex. 1의 그래프가 저항이 급격히 상승한 것을 알 수 있다. 이로써 산이 ITO에 미치는 영향을 극명하게 볼 수 있다. 이는

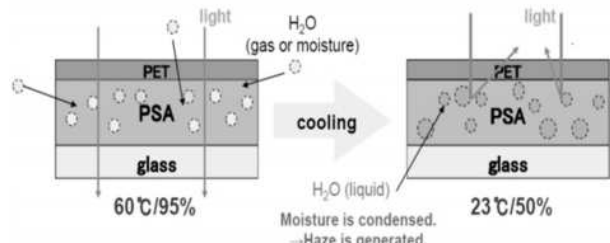


그림 19. 점착제의 탁도 상승의 예상 원인 모식도.

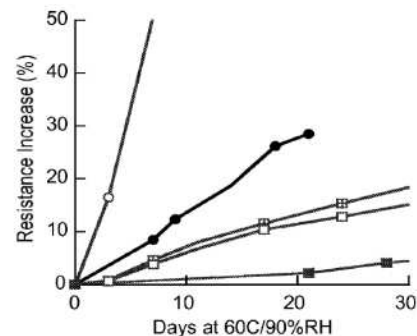


그림 20. 점착제 종류에 따른 ITO 저항 증가 비교.

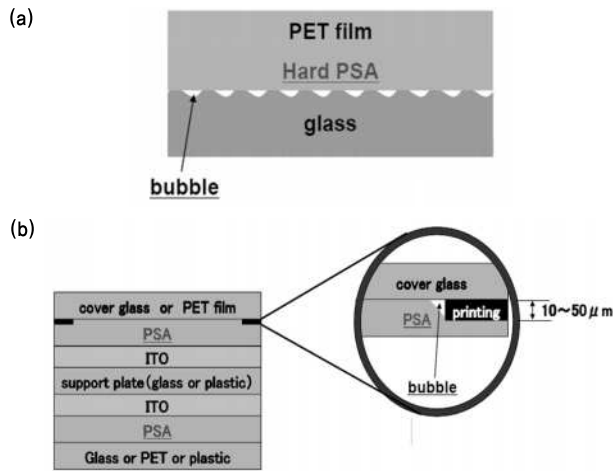


그림 21. 점착제 적용 후 기포 발생 원인 (a) 기재 표면 불균일, (b) 프린팅 단차.

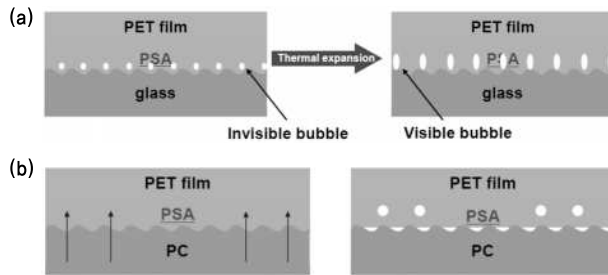


그림 22. 점착제 적용 후 기포 발생 원인 (a) 미세 기포, (b) 플라스틱 기재의 outgas.

저항이 높아지는 것뿐만 아니라 ITO가 부식됨에 따라 초기의 투과도와 달라지게 된다.^{28,29}

점착제 적용 시 불량 원인으로 많이 지목되는 것 중에 하나가 기포 발생이다. 이는 앞서 편광판에 적용되는 점착제에서 신뢰성 테스트 조건에 따라 수축되는 PVA로 인해 기포가 과장되게 보이는 경우를 짧게 언급하였다. 본 단락에서는 기포가 발생하는 이유를 점착제뿐만 아니라 점착제 이외에서도 찾아보고자 한다. 첫 번째는 점착제가 탄성이 없어서 기포가 발생하는 경우이다. 그림 21과 같이 두가지 예를 들 수 있다. 유리 기재의 표면이 균일하지 않아 점착제를 붙였을 때 그 안에 있던 기포가 미처 빠져나가지 못하는 경우이다. 이와 비슷한 경우로 다른 한가지는 터치패널의 테두리(bezel)과 같이 인쇄된 층의 단차를 점착제가 모두 채우지 못하여 발생하는 기포이다. 색에 따라 사용되는 pigment가 달라져 검은색은 10 μm 흰색은 40 μm 분홍색은 70 μm의 두께를 갖는다. 이 두 경우 모두 점착제가 부드럽지 못하여 발생한 것으로 T_g 를 높이거나 겔분율(gel fraction)을 낮추는 것이 해결방안으로 제시된

표 2. 점착제에 사용되는 범용 모노머

Monomers	Structure	Molar mass (g/mol)	T_g (°C)
Tackifying monomers(soft)			
2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA)		184,3	-70
Isooctyl acrylate (IOA)		184,3	-70
n-Butyl acrylate (BA)		128,2	-54
Monomers increasing T_g (hard)			
Ethyl acrylate (EA)		100,1	-24
Methyl acrylate (MA)		86,1	-6
Vinyl acetate (VA)		86,1	+28
Monomers containing functional groups			
2-Hydroxyethyl acrylate(2-HEA)		116,1	-15
β -Acryloyloxypropionic acid		144,1	-10
Acrylic acid (AA)		72,1	+106

다. 이를 통해 응집력을 약화시켜 기포가 쉽게 빠져나갈 수 있도록 해줌과 동시에 표면 젖음성(wetting)의 향상을 기대할 수 있다. 표 2는 점착제 합성에서 주로 사용되는 모노머의 종류 및 특성을 나타낸 것이다. 원하는 tack과 peel strength 값에 맞게 알킬기의 사슬길이가 4~10의 탄소수를 갖는 soft 모노머 혹은 hard 모노머를 선택하여 디자인한다. 사용된 모노머의 비율과 T_g 값에 따라 합성된 점착제의 T_g 를 Fox equation으로 구할 수 있는데 식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}} + \dots + \frac{W_n}{T_{gn}}$$

Tack과 peel adhesion을 높이기 위해 soft 모노머를 사용하고 응집력을 부여하기 위해 hard 모노머를 선택한다. AA와 2-HEA는 기재와의 부착력 증진에 도움을 주기 때문에 소량 사용하기도 한다. 고분자 디자인 이외에도 물리적인 방법으로는 오토클레이브(autoclave)를 이용하여 기포를 빼내는 방법도 있다.

두 번째는 점착제층 안에 기포가 갇혀 있는 예로써 미세한 기포가 점착제 안에 존재하다가 외부에서 열을 받아 팽창하면서 눈에 감지될 정도의 기포로 자라는 것이다. 또한 PC(polycarbonate)와 같은 플라스틱을 기재로 사용할 경우 기재에서 발생되는 가스가 점착제 내부로 들어와서 기포로 보이게 되는 경우이다(그림 22). 이와 같은 경우에는 점착제의 분자량 또는 겔분율을 높여 내부응집력을 강화하여 기포가 커지지 않게 하거나, 초기에 점착제 안으로 들어오지 못하게 하여 해결하는 방법이 있다.

이처럼 점착제 적용 시 기포 발생 원인을 정확히 판단하고, 그에 따른 T_g 의 조절과 겔분율의 조절 그리고 내부응집력의 조화가 중요하다. 이와 더불어 오토클레이브로 처리하는 것도 기포 제거에 중요하다.²⁹

4. 실링을 위한 점착제

4.1. LCD 액정 셀 실링제

LCD 패널을 만들기 위해서는 액정 주입 후 액정이 새어나오지 않게 하기 위해 실링(sealing)을 해야 한다. 액정을 패널에 채우는 방식이 LCD가 대형화 되면서 액정 주입 방식에서 액정 적하 공법으로 바뀌었다. 실링제의 경화 방식에 따라 열경화 수지와 UV 경화 수지로 나눌 수 있다. 열경화 수지는 주로 에폭시 수지를 이용한다. 액정 적하 공법에서 주로

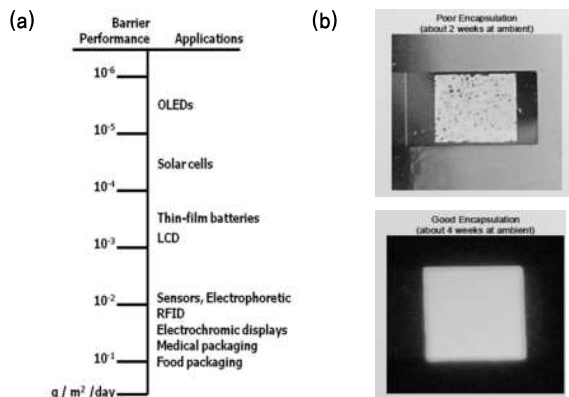


그림 23. (a) 디스플레이 종류에 따른 요구되는 barrier performance, (b) dark-spot.

쓰이는 UV 경화 수지는 경화시간이 짧을 뿐만 아니라 열에 의해 유리기판이 팽창하는 것을 배제할 수 있으므로 점착의 정밀도를 높일 수 있다. 하지만 배선의 단차로 인해 그늘진 곳의 미경화의 문제점도 있다. 이는 후열처리로 내부 경화를 통해 해결될 수 있는 여지가 있다.³⁰ UV 경화형 실링제는 완전 경화 전에 액정과 접촉하고, 액정이 흐르지 않게 댄 역할을 해야 하므로 요구되는 조건은 액정과 액정의 작용이 없어야 하고, 점도가 높아야 한다.³¹ 수 십만 mPa·s로 높은 점도가 요구되는 것은 상하판 합착시 셀(cell) 내외부에 압력차 때문이다. 액정과 액정의 상용성을 낮추기 위해서는 액정에 녹을 수 있는 낮은 분자량의 물질 사용을 피하고, 경화 속도를 빠르게 한다. 경화 반응 중 실링제의 구성물 중 하나인 미반응된 광개시제가 용출되거나 UV 조사에 의해 분해되는 액정의 부산물 등이 outgas를 형성하여 신뢰성을 저하시키기도 하는 문제점이 발생하기도 한다. 이런 문제점을 해결하기 위해서는 실링제를 조성할 때에는 미반응된 모노머나 광개시제가 없도록 해야 하며 동시에 사용자는 이에 적용되는 액정의 종류를 고려해야 한다.^{32,33}

4.2. OLED 봉지용 에폭시 및 Frit

LCD와 마찬가지로 OLED 역시 영상 표시를 해주는 부분을 외부와 차단하기 위해서 모서리 부분의 실링이 필요한데, 그림 23(a)와 같이 각 제품군에 있어서 OLED의 신뢰성을 위해서는 LCD보다 높은 barrier 물성을 요구된다. 따라서 실링제의 수분 및 산소 차단율이 중요하게 된다. OLED의 유기물질이 특히 수분, 산소에 취약하기 때문이다. 실링이 완벽하게 되지 않아 유기물질이 외부 환경에 영향을 받게 되면 그림 23(b)와 같이 발광영역 내에 검은 점이 생겨 영상표시가 불균일하게 된다.³⁴

기존의 OLED는 LCD를 실링하는 것처럼 실링제를 유리나 금속 기판에 도포한 후에 OLED 기판과 합착한다. OLED는 발광하는 방향에 따라 배면(후면)발광(bottom emission)과 전면발광(top emission)으로 나눌 수 있다. 배면발광은 그림

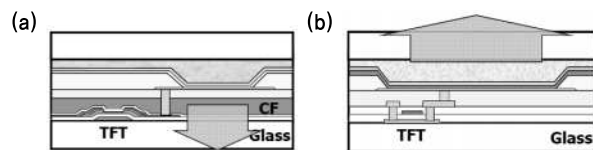


그림 24. OLED의 발광모드 (a) 배면발광(bottom emission), (b) 전면발광(top emission). (출처 : AMOLED Electronics, 삼성모바일디스플레이)

24(a)와 같은 구조로 TFT 회로가 차지하는 면적으로 인해 개구율(단위 화소에서 빛이 나올 수 있는 면적)이 낮아지게 되는 단점이 있지만, 금속 음극을 선택 가능하며, 흡습제(getter)가 불투명해도 상관없다는 장점이 있다. 이 때는 에폭시 또는 UV 경화형 실링제와 흡습제를 동시에 적용하여 수분 투과를 지연하는 방향으로 봉지(encapsulation)시킨다. 그림 24(b)는 전면 발광구조를 나타낸 것이다. 전면발광 구조는 개구율이 배면발광 구조보다 높아 고해상도의 디스플레이 구현이 가능하지만 투명한 음극이 필요하고 흡습제를 사용하지 않는 봉지기술이 필요하여 적용할 수 있는 재료에는 다소 제약이 있다. 흡습제를 사용할 수 없기 때문에 모서리 부분의 실링으로만 수분 투과를 방지해야 한다. 이를 위해 frit 실링제를 사용하는데, frit paste를 스크린 프린팅 한 후 IR 레이저를 이용하여 실링한다. Frit paste를 이용하는 방식은 녹는점이 매우 낮은 유리 파우더를 바인더와 섞어 레이저를 이용해 실링하는 부분만 녹여서 접착한다. IR 레이저를 사용하기 전에도 수분 및 산소가 투과할 수 있으므로 에폭시 UV 경화 실링제로 먼

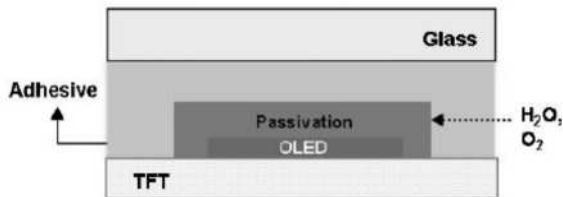


그림 25. Passivation 막을 이용한 실링 방식.

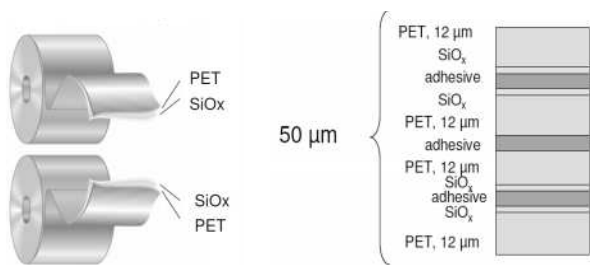


그림 26. Laminating 2 or more Face2Face Laminates (Alcan Packaging).

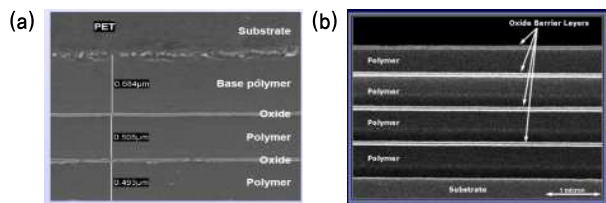


그림 27. 플렉시블 기판 또는 thin film encapsulation 재료로 검토되고 있는 (a) 3M사 barrier film, (b) Vitex 사 Flexible Glass™ barrier film.

저 봉지를 한 후 레이저 실링을 실시한다.³⁵⁾

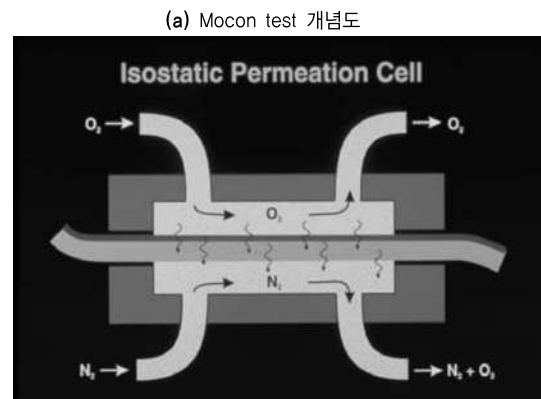
대형화 또는 유연한 기판을 사용하면서 봉지재의 재료가 더욱 중요하게 되는데, 앞으로는 액상 흡습제를 가장자리에 배치하고 에폭시 UV 실링제를 사용하거나, thin film encapsulation 방식을 채용할 것으로 보인다. thin film passivation을 이용하고 그 위에 흡습 또는 buffer 역할을 하는 adhesive layer를 추가하는데, 용액상태에서 스크린 프린팅하거나, film을 라미네이팅하는 방법이 있다(그림 25).³⁵⁾

5. 차세대 디스플레이용 점·접착제

5.1. Flexible 디스플레이

5.1.1. 봉지재용 점·접착제

위에서 언급한 봉지재료 중 thin film 봉지재료는 flexible 디스플레이 개발에 있어서 기판 개발만큼 중요한 재료이다. 현재 3M, GE, Vitex, Fraunhofer, Alcan Packaging 등에서 연구를 하고 있다. Alcan Packaging 사에서는 얇은 PET 필름에 barrier성이 뛰어난 무기막을 증착 후에 접착제로 여러



(a) Mocon test 개념도



(b) 접착제 투습/투산소율 측정 방법



(c) 접착제 가장자리 부분 측정 방법

그림 28. 투습/투산소율을 측정할 수 있는 Mocon test의 모식도.

접을 붙여 barrier성을 높였다(그림 26). 하지만 이는 산소 투과율이 23 °C에서 10^{-2} ccm/m²·d·bar보다 낮고, 수분투과율은 38 °C에서 10^{-2} g/m²·day로 OLED에 사용되기에는 부족한 물성이다.³⁶

Barrier성을 높이기 위해서 접착제의 투습성, 투산소성을 더 낮춰야 하기에 multilayer lacquering approach라는 개념으로 다층을 쌓아서 이를 개선해 나가려고 한다.^{34,37}

Thin film 봉지재료는 궁극적으로는 유·무기막을 한 층만 쌓았을 경우에도 barrier성이 좋은 것을 추구하지만, 현재 기술로는 목표치에 도달하기 힘들기 때문에 유기막과 무기막을 교대로 쌓아서 성능을 구현하고 있다. Alcan Packaging 사도 이런 개념을 도입한 것이며, Vitex 사나 3M 사도 마찬가지로 구조를 갖고 있다(그림 27).

이런 봉지재료를 적용할 때에는 점·접착제가 필요한데 점·접착제의 성능은 다음과 같이 측정한다. Mocon 테스트를 주로 하는데, 이는 10^{-3} g/m²·day까지만 측정할 수 있으므로 device에 직접 적용해 보거나, general atomics tritium (HTO) test를 하거나 Ca test를 진행한다. 그림 28과 같이 수분이 통과할 수 있는 기재 사이에 접착제를 붙이고 Mocon 테스트를 한다. 또한 접착제의 옆면으로 통과하는 수분을 측정하기 위해서는 알루미늄 호일을 접착제와 약 5 mm 정도 겹치도록 붙여서 측정한다.^{34,37}

5.1.2. Flexible 디스플레이 공정용 점·접착제

Flexible 디스플레이를 만들기 위해서는 공정 중에 TFT이 형성되는 기판의 유연성으로 인해 핸들링, 수축팽창 발생 등의 어려움이 있다. Roll-to-roll로 공정이 진행되면 생산성에서 유리하나 트랜지스터를 유기물로 프린팅하는 기술이나 재료 개발에 있어서 미흡한 점이 많다. 또한 현재 생산하고 있는 라인을 그대로 이용하기 위해서는 유리기판과 같은 단단한 지지대에 플라스틱 필름을 붙여서 진행하는 방법을 선호하게 된다. 이때도 점·접착제가 필요하게 되는데, 공정 중에는 플라스틱 기재를 유리기판에 고정하고 있다가 에너지를 가하면 기재를 쉽게 떼어낼 수 있는 성능이 요구된다. 몇 가지 개발된 공정을 살펴보면 다음과 같다.

5.1.2.1. Surface Free Technology by Laser Annealing/Ablation (SUFTLA)

기존에 사용하던 유리판에 희생층 박막을 증착하고 TFT를 형성 후 물에 녹는 접착제를 그 위에 도포하여 임시 기재를 붙인다. 그리고 excimer laser를 이용하여 희생층 박막과 TFT층을 떼어낸 후 이것을 다시 플라스틱 기재에 영구적인 접착제를 이용하여 붙인다. 물에 녹는 접착제가 녹으면서 임시 기재와 TFT 층이 분리된다(그림 29).

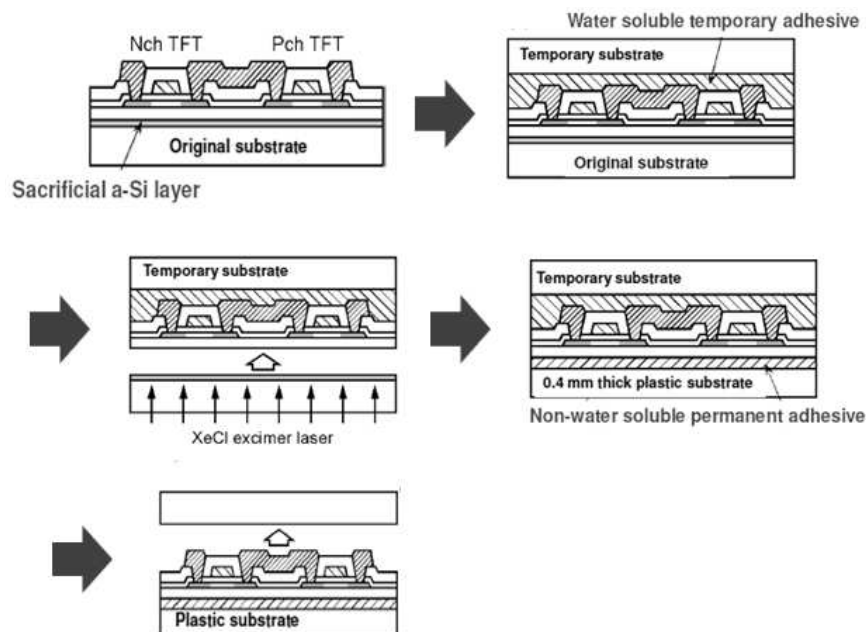


그림 29. Surface Free Technology by Laser Annealing/Ablation(SUFTLA) 공정 모식도(출처 : Seiko Epson, SID 2003, Paper 21.3).

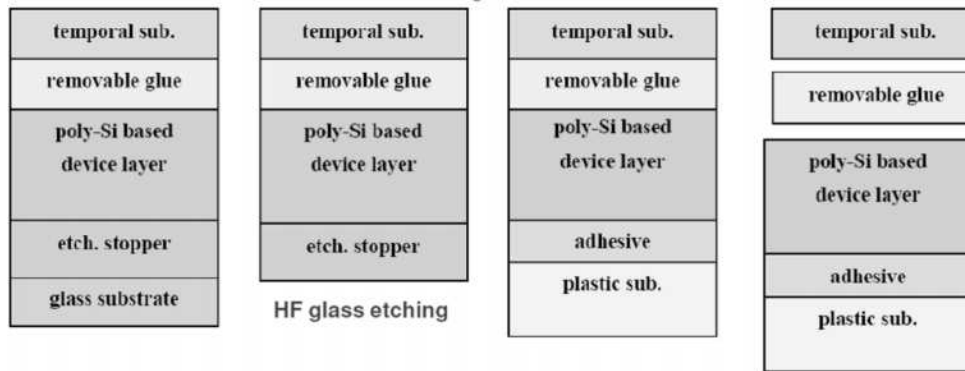


그림 30. 플렉시블 디스플레이의 Back Plane을 위한 Etching Stopper 공정 모식도(출처 : SONY, SID 2002, Paper 43,2).

5.1.2.2. Etching Stopper

Etching stopper도 SUFTLA 공정과 마찬가지로 임시 기재와 접착제를 이용하여 TFT 층을 형성한 후 이를 플라스틱 기판에 다시 붙이는 기본 개념을 채택한다. 하지만, 유리기재를 없애기 위해 HF glass etching 공정이 들어가므로 임시 접착제가 HF나 세정시 사용되는 물에 영향을 받지 않아야 한다(그림 30).

5.1.2.3. Lamination/Delamination Process

플라스틱 기판에 직접 TFT를 형성하는 방법으로 lamination/delamination 공정이 있다. 플라스틱 기판을 유리 기판에 점착제로 고정시켜 TFT 공정 진행 후 박리시키는 방식으로 박리시키는 방법은 온도변화를 이용하거나 레이저를 이용한다. 레이저를 이용하여 박리 시킬 때는 폴리이미드와 무기막을 증착 후 그 위에 TFT 공정을 진행한다. TFT에 영향을 주지 않는 범위 내의 후처리를 통해 적은 힘을 가해도 박리시킬 수 있는 점착제의 개발이 필요하다(그림 31).

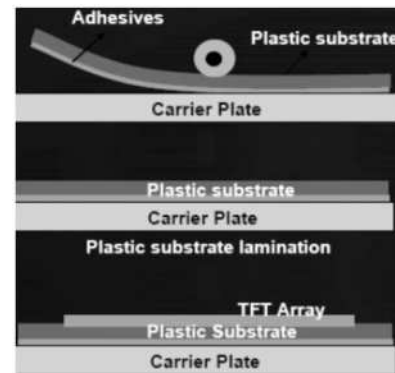


그림 31. 플렉시블 디스플레이의 TFT 형성을 위한 Lamination / Delamination 공정도(출처 : 삼성전자).

5.2. 그래핀 공정용 점·접착제

그래핀(graphene)은 높은 전도도, 투명성 및 crack-free 등의 이유로 차세대 디스플레이에서 ITO 투명전극을 대체할 재료로 각광받고 있다. 하지만 그래핀을 형성할 때는 1,000 °C 이상의 고온을 요구하므로 이를 직접 플라스틱 기판에 적용하기에는 힘들다. 최근에 일본에서 300 ~ 400 °C에서 그

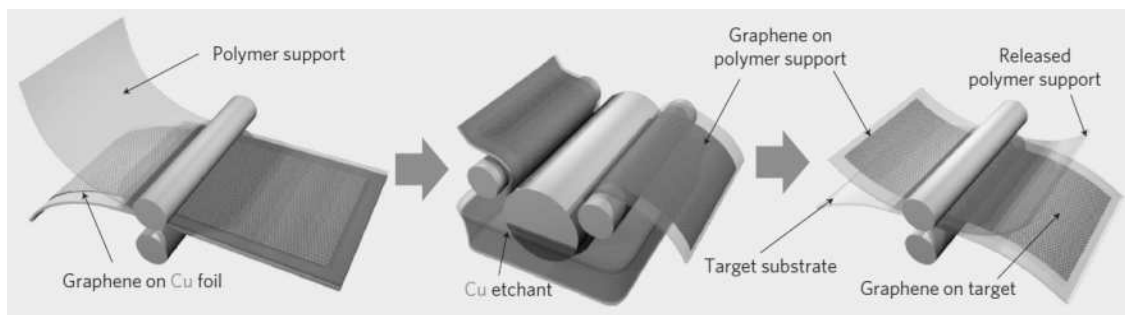


그림 32. 롤 공정을 통한 그래핀 필름 제작 모식도.

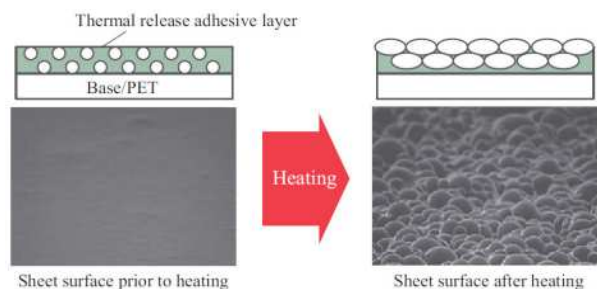


그림 33. 온도 상승 후 발포하여 점착력 감소하는 점착제 REVALPHA의 SEM 이미지.

래핀을 형성했다고는 하나 여전히 기재에 직접 형성하기에는 무리가 있다. 따라서 Cu 호일에 그래핀을 형성한 후 플라스틱 기재에 전사하는 방법을 택하고 있다. 자세한 공정도는 그림 32에 나타내었다. 지지대는 thermal release film을 사용하는데 이는 열을 받게 되면 점착력을 잃게 된다. 타겟 기재는 PET 필름 등이 사용되는데, 세정 이외의 전처리는 진행하지 않았다. 이는 그래핀의 층의 개수가 적을수록 점착력이 커지게 되어 별도의 전처리가 필요하지 않는 것으로 생각된다. SiO_2 와 다층 그래핀의 점착력은 0.096 J/m^2 , 약 5층 그래핀은 0.151 J/m^2 , 2~5층 그래핀은 0.31 J/m^2 , 단층 그래핀과는 약 0.45 J/m^2 의 점착력을 갖는다.

지지대로 사용된 필름은 점착제 안에 발포 첨가제가 들어 있어 열을 받게 되면 발포되어 기재와 점착제와의 접촉면적을 줄여 점착력을 약하게 해주는 역할을 한다(그림 33). 점착력은 $2.5 \sim 7.3 \text{ N/20 mm}$ 의 범위는 갖고 $90 \sim 170^\circ\text{C}$ 의 열을 가했을 때 점착력은 거의 사라져서 자연스럽게 떨어지게 된다. 하지만, 열안정성이 낮은 플라스틱 기재를 사용해야 하므로 발포되는 온도를 10°C 이상 낮추어야 하는 개발 여지는 있다.⁴³⁾

6. 결론

점·접착제는 기재와 기재를 고정시켜 주는 것으로 이전부터 우리 실생활에서 많이 사용되었던 것이다. 일반적으로 점·접착성 만을 요구했던 것과는 달리 박형화, 대형화되는 디스플레이분야에 적용하면서 광학특성 및 고기능성이 요구되었다. 디스플레이 공정 중에 점·접착제의 사용량은 적으나 제품의 불량률 및 신뢰성에 미치는 영향은 매우 크다. 또한 차세대 디스플레이를 개발함에 있어서 각 조건에 따라 점·접착력이 달라지는 제품의 개발도 요구되고 있다. 하지만 부품재

료의 해외 의존도가 커서 공정 개발에 있어 더디게 진행된다. 디스플레이용 점·접착제의 개발은 기재의 종류가 다양하며 전처리에 따라 표면 성질이 달라지고 또한 다양한 공정 조건으로 인해 개발자는 디스플레이 공정에 대해 심도있는 이해가 필요하다. 이를 기반으로 하여 개발 방향의 선정이 필요하며, 사용자도 개발자와 유기적으로 협조하는 것이 무엇보다 중요하다. 동시에 점·접착제의 기반 기술이 부족한 국내 상황에서는 산학연의 연계 과정을 통한 기초연구의 진행이 필요하다.

참고문헌

1. 중소형 디스플레이 시장 현황 및 전망, *Monthly FOCUS*, 8월호, p.2, Korean Display Industry Association (2011).
2. H. J. Je, J. S. Hong, and Y. J. Kim, *Trade Focus*, Vol.9, No.18 (2010).
3. “2010년 1분기 실적 기준, 세계 TV 시장 회복세로 전환 지속”, *Display Search* (2010).
4. “SMD, 5.5 세대 OLED 공장 절반 이상 플렉시블 라인으로 구축”, *전자신문*, 2012.
5. D. Y. Choi, *LCD는 업황 개선 AMOLED는 폭발 성장*, LIG Research Center, Seoul, 2011.
6. <http://www.samsungamoled.net>
7. “삼성·LG 내년 초 55인치 OLED TV 격돌...내년 대형OLED시장 열린다”, *전자신문*, 2011.
8. “LGD 올 투자 4조원대...하반기부터 OLED TV 패널 양산...”, *전자신문*, 2011.
9. C. G. Park, *LG주간경제*, **936** (2007).
10. S. W. Choi, *전자산업용 정밀화학소재*, Korea Institute of Science and Technology Information, Seoul, 2009.
11. 디스플레이 부품소재산업 현황, *KB Industry Report 월간산업동향*, 10월호 (2011).
12. E. P. Chang and D. Holguin, *J. Adhes.*, **81**, 495 (2005).
13. S. Masayuki, *粘着技術特集*, **47**, 56 (2009).
14. 3M™ Contrast Enhancement film Photograph, 2007.
15. M. Miyamoto, A. Ohta, Y. Kawata and M. Nakabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 3978 (2007).
16. S. Y. Kim, D. H. Lim, J. K. Oh, Y. S. Cho, J. W. Park, and H. J. Kim, *J. Adhe. Interf.*, **9**, 27 (2008).
17. D. L. Holguin and E. P. Chang, *Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products*, I. Benedek, M. M. Feldstein, Editors, CRC Press, Boca Raton, 2009.
18. E. P. Chang and D. Holguin, *J. Adhes.*, **81**, 925 (2005).
19. E. P. Chang and D. Holguin, *J. Adhes.*, **83**, 15 (2007).
20. W. Groh and A. Zimmermann, *Macromolecules*, **24**, 6660 (1999).

21. J. Ma, X. Ye, and B. Jin, *Displays*, **32**, 49 (2011).
22. I. Nam, K. Ha, K. Lee, L. J. Kim, C. Lee, M. S. Kim, and T. Chang, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **31**, 708 (2011).
23. Z. Czech and M. Wojciechowicz, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2153 (2006).
24. H. J. Kim, D. J. Kim, and G. W. Jo, *접착: 접착의 화학과 응용*, The Society of Adhesion and Interface, Korea, Seoul, 2002.
25. M. G. Gwak, *Semiconductor Insight*, **39**, 2 (2010).
26. J. -W. Park, S. W. Lee, Y. -M. Yoo, H. -W. Chung, W. -B. Jang, and H. -J. Kim, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **24**, 553 (2011).
27. N. Murata, *IEEE Location*, **48**, 1178 (1998).
28. U.S. Patent., US20090087629 (2009).
29. Y. Yonekawa, *제12차 접착기술강좌*, The Society of Adhesion and Interface, Korea, Seoul, 2011.
30. J. Y. Yoo, J. W. Lee, and M. H. Seo, *디스플레이 부품 소재산업의 현황 및 경쟁력 분석*, Korea Institute of Science and Technology Information, Seoul, 2005.
31. Y. -J. Park, H. -J. Kim, D. -S. Park, and I.-K. Sung, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1642 (2010).
32. I. K. Seong, D. S. Park, Y. J. Park, and H. J. Kim, *KIC News*, **11**, 51 (2008).
33. Y.-J. Park, D.-H. Lim, H.-J. Kim, D.-S. Park, and I.-K. Sung, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 710 (2009).
34. T. Clausen and C. Dabruzzi, *DOE Solid-State Lighting Manufacturing Workshop.*, **34**, 2009.
35. C. W. Han and Y. H. Tak, *The Korean Information Display Society*, **12**, 6 (2011).
36. C. Y. Li, B. Wei, Z. K. Hua, H. Zhang, X. F. Li, and J. H. Zhang, *ECTC 2008. 58th Location*, **1819**, 2008.
37. M. P. Rosenblum, *Bier film - technology and scaling*, *Roll-to-Roll Processing Workshop*, **4**, 2006.
38. J. G. Gu, *Concept of Barrier Properties of Packaging Materials-Its Impact in Food Packaging*.
39. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, *Nat. Nano*, **5**, 574 (2010).
40. J. D. Caldwell, T. J. Anderson, J. C. Culbertson, G. G. Jernigan, K. D. Hobart, F. J. Kub, M. J. Tadjer, J. L. Tedesco, J. K. Hite, M. A. Mastro, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy, P. M. Campbell, and D. K. Gaskill, *ACS Nano*, **4**, 1108 (2010).
41. R. Huang, *Nat. Nano*, **6**, 537 (2011).
42. J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, K. Tsugawa, M. Hasegawa, and S. Iijima, *Appl. Phy. Lett.*, **98**, 091502 (2011).
43. Nitto Denko, *FY2007 Adhesion Society of Japan*, **45**, 65 (2007).