

PET 필름 표면처리 및 바인더 적용에 따른 전도성 페이스트/PET 필름의 접착특성 연구

변성훈¹, 김연철^{2*}

¹이엔에프테크놀로지, ²공주대학교 고분자공학전공

Study on the Physical Properties of PP/CNF Slurry Composites with Chemical Modification

Seong Hun Byeon¹, Youn Cheol Kim^{2*}

¹ENF Technology

²Division of Polymer Engineering, Kongju National University

요약 극성 특성이 높은 PET 필름 위에 비극성 특성의 전도성 페이스트를 코팅할 때 두 소재간의 접착 특성에 대한 개선이 필요하며, PET 필름의 프라이머 처리와 코로나 방전처리가 전도성 페이스트/PET 필름의 접착 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 코로나 방전처리 및 방전처리 지속 시간에 따른 PET 필름의 표면 에너지 변화를 접착각을 이용하여 변화를 고찰하였으며, 60 min까지는 코로나 방전처리 효과가 유지되는 것을 확인하였다. PET 필름에 프라이머와 코로나 방전처리가 동시에 적용될 때 3B 수준 이상의 접착성 개선 효과가 나타남을 cross cut 시험 평가를 통해 확인하였다. PET 필름의 표면처리와 더불어 전도성 페이스트에 에스터 바인더가 적용될 때 개선효과는 더욱 증가함을 확인하였다. 전도성 페이스트에 에스터 바인더 함량을 변화시켜 개질을 진행한 결과 15 wt% 함량부터는 충분한 개질 효과가 나타남을 확인하였으며, cross cut 시험에서 4B 또는 5B 수준의 접착특성을 나타내었다.

Abstract When coating a non-polar conductive paste on a PET film with high polarity, adhesive properties must be improved. We examined changes in the surface energy of PET film exposed to corona discharge and the effect of exposure duration using contact angles. Results showed that the effect of corona discharge treatment was maintained for up to 60 min. Cross cut testing showed that an adhesion level of 3B or higher was obtained when the primer and corona discharge treatment were simultaneously applied to PET film. In addition, adhesion improved when an ester binder was applied to the conductive paste when PET film was corona discharge treated. By modifying the conductive paste by changing the ester binder content, a sufficient modifying effect was obtained from 15 wt%, and the cross cut test results improved to 4B or 5B.

Keywords : PET Film, Corona, Conductive Paste, Primer, Adhesive Properties

1. 서론

21세기 들어 화학 산업은 에너지, 화학 산업이라는 틀을 벗어나 나노, 무기소재, 정밀유기화학, 반도체, 전기화학, 생물공학, 환경공학 등 다양한 형태로 미래 부가가

치를 생산하고 고부가 가치 신물질 및 신제품 생산을 위한 화학 산업의 범위 확대와 급속한 발전으로 대형화, 고도화되고 있다. 그러나 이러한 산업의 가혹한 조건의 생산방식과 복잡한 공정으로 유독한 유해화학물질을 대량으로 취급하고 있어서 화재, 폭발 등과 같은 대형사고의

*Corresponding Author : Youn Cheol Kim(Kongju National Univ.)
email: younkim@kongju.ac.kr

Received May 18, 2022

Accepted August 3, 2022

Revised June 17, 2022

Published August 31, 2022

발생 가능성이 높아지고 있다. 또한 화학사고는 설비의 노후화, 기계적 결함 및 유해물질 유출로 인해 매년 상당 수 발생하고 있으며, 화학물질 보관탱크, 이송배관 등에서 유독성 물질 유출사고가 빈번히 발생하고 있다. 특히 소기업의 경우 열악한 시설환경, 방재시설 및 관련 인력의 부재 등으로 인해 유출을 미리 감지해 사고의 피해를 최소화하는데 한계를 가지고 있으며, 특히 반도체 부품 산업의 경우 400~500개에 해당하는 반도체 생산 공정 중 세정 공정이 약 15%를 차지하는 매우 중요한 공정이고, 실리콘 웨이퍼 세정이 불충분할 경우 웨이퍼 표면에 화학적, 물리적 불순물이 발생되며, 이는 수율의 문제로 나타날 수 있다. 실리콘 웨이퍼를 세정할 때 일반적으로 과산화수소, 불산, 질산 용액 등 유해성 및 위험성이 높은 화학물질을 사용하는 화학적 습식방법이 이용되고, 이러한 반도체 부품 산업의 특성으로 인해 유해가스, 화학물질, 화재, 설비 고장 등으로 크고 작은 재난 관련 사건, 사고들이 끊이지 않고 있다. 이와 같은 산업체의 환경에 따라 화학 및 반도체 관련 산업체의 유해화학물질 탱크 및 배관 등에서의 액상 유출을 검출할 수 있는 센서의 요구가 증대하고 있으나[1,2], 국내에 신뢰성을 갖는 값싼 유해화학물질 검출 센서의 부재로 인해 비싼 외산의 센서를 수입하여 사용하고 있으며, 늦은 응답속도와 높은 가격 등으로 인해 작업환경에 맞는 제품이 강하게 요구되고 있다.

유해화학물질 센서는 전도성 페이스트를 고분자 필름 위에 코팅하여 산화-환원반응에 따른 저항변화를 이용하는 것이 일반적이다. 국내의 한 중소기업에서 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET: polyethylene terephthalate) 필름에 전도성고분자와 탄소소재를 혼합한 전도성 페이스트를 제조한 후 코팅하여 센서를 제조하였다. 동 제품을 필드에 적용하는 과정에서 PET 필름과 전도성 페이스트의 접착성 문제로 들뜸이 발생하여 품질 문제가 발생하였다. 이는 극성의 소재와 비극성페이스트의 접착특성이 열세하기 때문으로 파악되었고 이에 대한 기술적 해결이 필요하였다[3-7].

따라서 본 연구팀에서는 PET 필름과 전도성 페이스트의 접착특성 개선을 위해 PET 필름에 코로나 방전 처리 및 프라이머 처리 방법을 적용하였고, 전도성 페이스트를 코팅한 후 3M 시험법을 이용하여 접착성능 개선 정도를 파악하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험

2.1.1 재료 및 복합체 제조

전도성 페이스트에 혼합되는 carbon black은 Alfa Aesar사의 039724 (carbon black, acetylene, 50% compressed, 99.9%, S.A. 75 m²/g, Bulk density 80-120g/L)를 사용하였고, 그래핀나노플레이트(GNP: Graphene nano plate)는 중국 A Co. 제품을 사용하였으며, 전도성 물질은 폴리아닐린을 이용하였다. 1차 바인더인 ethyl cellulose는 Pharma solutions사의 ETHOCEL, 용매인 2-ethoxyethanol은 Sigma Aldrich사의 제품을 사용하였다. 2차 바인더는 Samyoung Ink & Paint MFG. Co., LTD.의 CAT-10과 TM-585-60K-S(acrylic adhesive) 제품을 사용하였다. PET 필름은 SKC 제품(SG00/05)을 사용하였다.

2.1.2 전도성 페이스트 제조

Ethyl cellulose 27 ml, CB 2 g, GNP와 폴리아닐린 각각 5 g, 2-ethoxyethanol 68 ml를 호모 믹서를 이용해 1 hr 동안 7000 rpm으로 혼합한 후에 고압분산기를 이용하여 전도성 페이스트를 분산시켜주고 암모니아를 소량 첨가하여 도핑된 전도성 페이스트를 제조하였다. 다음은 2차 바인더인 경화제 및 아크릴 바인더의 첨가에 따른 접착성과 표면저항을 비교하기 위해 1차 바인더 100g에 아크릴의 함량을 0, 5, 10, 15 wt%별로 첨가하고 경화제는 아크릴의 비율에 대해 18:2.2로 첨가하였다. Table 1은 함량별로 첨가된 아크릴과 경화제의 양을 나타낸 것이다.

Table 1. Acrylic and hardener content.

Binder content (wt%)	Acryl (g)	Hardener (g)
0	0	0
5	2.25	0.275
10	4.5	0.55
15	6.75	0.825

2.1.3 코로나 방전처리 및 프라이머 처리

코로나 방전 처리를 위해 실험실 규모의 방전처리기를 이용하였으며, PET 필름의 이동 속도를 조절하여 처리 시간을 변화시켰고, 이동속도는 20, 30, 40 mm/s로 진행하였다. 다음은 코로나 처리 효과의 지속성을 살펴보기 위해 방치시간별로 접착각을 측정하였으며 방치 시간

은 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 min으로 진행하였다. 프라이머는 우레탄계 프라이머를 사용하였으며 PET 필름에 스프레이로 대략 50 μm로 도포한 후 상온에서 30분 방치 후 전도성 페이스트를 코팅하여 진행하였다. 프라이머는 코로나 방전처리 전후 시편에 적용하여 접착 성능을 비교 평가하였다.

2.1.4 측정

접착특성은 마이크로미터 필름 어플리케이션(SI 1117/100 mm)를 이용하여 0.12 mm PET 필름에 코팅하고 Cross-cut 시험기(CC1000, TQC KOREA)를 이용하여 코팅 표면에 격자를 생성하여 접착테이프를 붙인 후 90초 이내에 180도 각도로 균일하게 뜯어내어 박리된 표면 상태를 확인하여 측정하였다.(ASTM D3359, Test method B) 시험 후 표면 상태에 따라 0에서 5 등급으로 구분할 수 있으며, Table 2에 등급 구분 기준을 나타내었다. 코팅 균일성 확인을 위해 16곳의 코팅 두께를 측정하였고 0.03-0.05 mm 사이의 값을 보여주어 코팅은 비교적 균일한 것으로 확인하였다. 코로나 방전 처리의 최적 효과를 나타내는 조건을 알아보기 위해 접촉각 측정기(Phoenix-I, SEO)를 사용하였다. 표면저항 측정에는 Loresta-GP(MCP-T600, MITSUBISHI CHEMICAL)를 사용하여 CB와 에스터 및 경화제 함량 별로 전도도에 영향을 주는 정도를 고찰하였다.

Table 2. Adhesion level by ASTM D3359 method B.

Level	Peeling
5B	0, none
4B	Less than 5%
3B	5-15%
2B	15-35%
1B	35-65%
0B	Greater than 65%

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 코로나 방전처리 및 프라이머 처리 효과

Fig. 1은 미처리 PET와 40, 30, 20mm/s의 이동속도로 코로나 방전 처리한 시편의 접촉각 측정 사진을 나타낸 것이다. 코로나 처리를 하지 않았을 때의 접촉각은 61.86°이며 코로나 처리 후 접촉각은 36.16°(40mm/s), 35.29°(30mm/s), 31.48°(20mm/s)를 보였으며, 이동속도가 감소할수록 접촉각이 감소하는 경향을 보여주었고 이는 코로나 방전처리 시간이 증가하였기 때문이다.

일반적으로 물과의 접촉각이 감소할수록 극성이 증가하는 것을 의미하는데 PET 표면에 코로나 방전처리가 되면 공기 중의 산소기가 표면에 화학반응을 통하여 산소를 포함하는 극성기가 도입되는 것으로 판단된다.

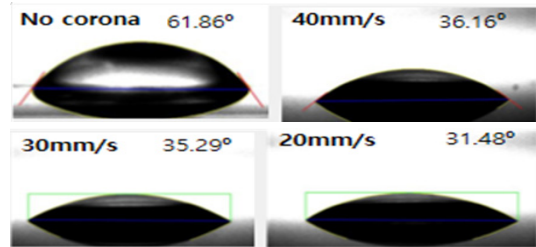


Fig. 1. Contact angles of PET films with moving speed.

코로나 처리는 PET 표면에 요철 형성과 함께 공기 중의 산소가 상대적으로 약한 화학반응으로 고분자 표면을 개질하는 것으로 장시간 방치되면 처리효과가 떨어지는 것이 일반적인 현상이다. 시간에 따른 코로나 처리효과를 고찰하기 위해 코로나 처리 후 공기 중 방치 시간에 따라 접촉각 변화를 측정하였으며 방치 시간은 처리한 직후(0), 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 min으로 진행하였다. Table 3은 방치 시간에 따른 접촉각 변화를 나타낸 것이다. 코로나 처리 직후의 접촉각이 31.48°인데 반해 30 min 후는 35.21°, 60분 후에는 42.82°를 보였다. 방치 시간이 120 min이 되면 접촉각이 10° 이상 증가하는 결과를 보여주었다. 이 결과는 코로나 방전처리 시 전도성 페이스트를 60 min 이내에 프린팅(코팅) 공정을 진행해야 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 3. Contact angles of PET films with passed time.

Passed time (min)	Contact angle(°)
0	31.48
15	36.61
30	35.21
45	38.74
60	42.82
120	49.57
180	51.60
240	53.32

이동속도 20mm/s로 코로나 방전 처리한 PET 필름 위에 전도성 페이스트를 핸드 코터를 사용하여 코팅하였다. 코팅한 PET 필름의 접착특성 평가를 위해 cross cut

시험을 진행하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 필름에 부착된 페이스트의 박리 정도(검은색 부분이 박리를 나타냄)를 육안으로 비교했을 때 방전처리 시편의 접착특성이 일부 개선은 되지만 충분한 효과가 나타나지 않아(최대 2B 정도로 판단됨) PET 필름에 프라이머 처리의 연구를 추가로 진행하였다.

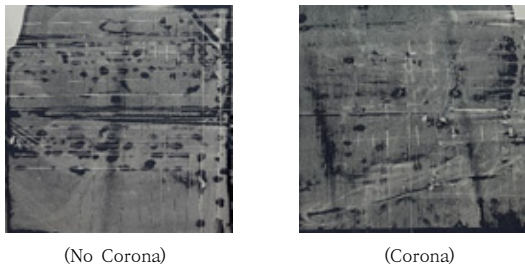


Fig. 2. The photos after cross cut test.

프라이머 처리를 위해 상온 경화형 우레탄계 프라이머를 사용하였다. 코로나 방전처리 전과 후의 PET 필름에 일정 두께로 스프레이 형태의 프라이머를 코팅하였고, 전도성 페이스트를 핸드 코터를 이용하여 코팅하였다. Fig. 3은 cross cut 시험 후의 시편 사진을 나타낸 것이다. 프라이머 처리 시 코로나 방전처리보다 접착특성 개선 정도가 우수하였으며, 코로나 방전처리와 프라이머 처리를 동시에 진행한 시편의 접착특성 개선 효과가 가장 우수(3B 또는 4B)하게 나타났다. 하지만 전도성 페이스트 접착 균일성을 확보하기에는 다소 부족한 수준으로 파악되었고, 아크릴계 바인더를 추가 적용하였다.

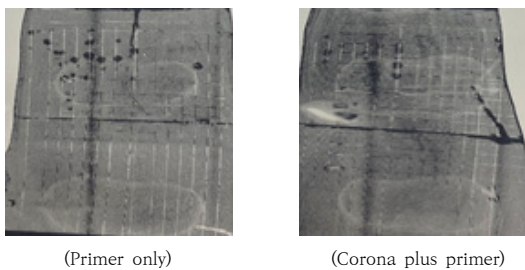


Fig. 3. The photos after cross cut test.

2.2.2 에스터 바인더 적용

전도성 페이스트와 PET 필름의 접착특성 개선을 위해 PET 필름에 코로나 방전처리와 프라이머 처리를 통해 일정 수준 이상의 개선효과를 나타내었으나 전도성 페이스트 코팅 균일성에 대한 충분한 확보가 어려워 전도성

페이스트 부분의 개질을 위해 아크릴계 바인더 함량 변화 실험을 진행하였다. 먼저 바인더 적용이 전도성에 영향을 미치는지를 고찰하기 위해 아크릴계 바인더 함량별로 표면저항 값을 측정하여 Table 4에 나타내었다. 아크릴 바인더가 추가되어도 표면저항 값에 큰 변화를 보이지 않았고, 바인더 첨가가 전기적 특성에 미치는 영향은 미미할 것으로 판단된다.

Table 4. Surface resistance values with ester content.

Ester content (wt%)	Surface resistance ($\times 10^3$ ohm/sq.)
0	1.15
5	1.37
10	1.20
15	1.15

Fig. 4는 미처리 PET 필름에 바인더 미적용 시편, 바인더만 적용한 시편, 전도성 페이스트에는 바인더 그리고 PET 필름에는 프라이머 처리 적용 시편, 전도성 페이스트에는 바인더 그리고 PET 필름에는 코로나 방전처리와 프라이머 처리 동시 적용 시편으로 구분하여 cross cut 시험 후의 시편 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 전도성 페이스트에는 바인더 그리고 PET 필름에는 코로나 방전처리와 프라이머 처리 동시 적용 시편의 경우 cross cut 시험 후에도 PET 필름위에 전도성 페이스트가 균일하게 도포되어 있는 것을 알 수 있고 4B 또는 5B 등급의 접착특성을 보여주었다.

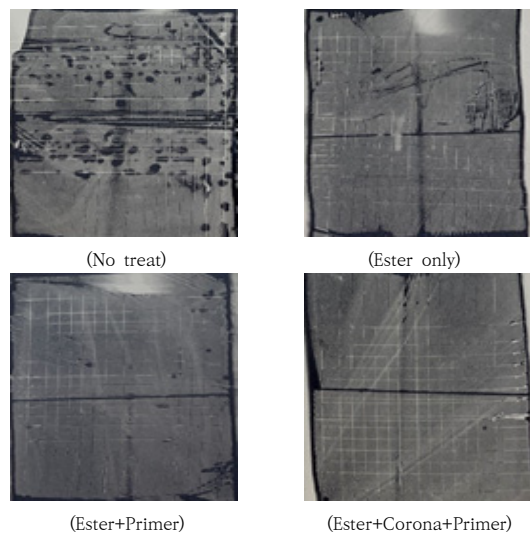


Fig. 4. The photos after cross cut test.

3. 결론

본 연구에서는 PET 필름의 코로나 방전 처리, 프라이머 처리와 전도성 페이스트의 아크릴 바인더 배합이 전도성 페이스트와 PET 접착특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 코로나 방전 처리후 PET 필름의 접촉각이 감소함을 통해 극성이 증가함을 확인하였다. 또한 방전처리 효과의 지속시간 확인을 위해 공기 중 방치 시간별 접촉각을 측정하여 60 min까지는 코로나 방전처리 효과가 지속되는 것으로 확인하였다. PET 필름의 추가적인 개질을 위해 프라이머 처리를 진행하였고, 전도성 페이스트 접착특성에 개선효과를 보였고 시험방법 B에 따라 3B 수준 이상을 나타냈지만 충분한 수준은 아닌 것으로 확인되었다. 전도성 페이스트에 아크릴 바인더 함량을 변화시켜 개질을 진행한 결과 충분한 개질 효과가 나타남을 확인하였으며, cross cut test B에 따라 4B 또는 5B 수준을 보여주는 것을 확인하였다.

References

- [1] Adhesive Lecture 1(packing laminate), *Korea Adhesive Industrial Association*, 2019.
<http://www.kaia.kr/info/trend.php?ptype=view&code=trend&idx=5311>
- [2] J. Bae, "Chemical Sensors Using Polymer/Graphene Composite and The Effect of Graphene Content on Sensor Behavior", *Appl. Chem. for Eng.*, Vol.31 Issue.1, pp.25-29, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.14478/ace.2019.1102>
- [3] J. Y. Kim, H. M. Kim, and M. H. Min, "Study on the High-Strength Air-Cushion Fabrics for Impact-Relief Application Prepared through Primer Coating and Thermal Film Laminating", *Textile Coloration and Finishing*, Vol.33, No.4, pp.269-279, 2021.
DOI: <https://doi.org/10.5764/TCF.2021.33.4.269>
- [4] J. S. Lee, Y. S. Kim, H. C. Shin, Y. G. Kim, and C. M. Kang, "A Study on the Joint Property by the Surface Treatment Method on the Jointing Method of PET Film using the High Hardness Liquid", *J. Korea Inst. Struct. Maint. Insp.*, Vol.18, No.3, pp.153-159, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.11112/jksmi.2014.18.3.153>
- [5] W. S. Ahn, "Cure Kinetics of a Bisphenol-A Type Vinyl-Ester Resin Using Non-Isothermal DSC", *Elastomers Compos.* Vol.53, No.1, pp.1-5, 2018.
DOI: <https://doi.org/10.7473/EC.2018.53.1.1>
- [6] Korea Patent, No. 10-1370202, Posco, 2014.
- [7] Korea Patent, No. 10-2016-0005405, Inscotech, 2016.

변 성 훈(Seong Hun Byeon)

[정회원]



- 2022년 2월 : 공주대학교 신소재 공학부 고분자공학전공 (공학사)
- 2022년 3월 ~ 현재 : 이엔에프테크놀로지 연구원

<관심분야>

고분자 물성, 고분자 가공

김 연 철(Youn Cheol Kim)

[정회원]



- 1984년 2월 : 연세대학교 화학공학과 (공학사)
- 1994년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학박사)
- 1994년 2월 ~ 1996년 12월 : 삼성종합화학 기술연구소 과장
- 1997년 7월 ~ 1999년 1월 : 일리노이대학교 재료공학과 박사후
- 1999년 8월 ~ 현재 : 공주대학교 고분자공학전공 교수

<관심분야>

고분자물성, 고분자가공