Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 21, No. 4, p. 388, April 2008.

논 문 21-4-16

Silane Coupling제로 표면 처리된 ATO 나노입자를 이용하여 제조된 대전방지 ATO/EPOXY 복합체의 코팅 물성

Properties of Static Dissipative Epoxy Composites Loaded with Silane Coupled-ATO Nanoparticles

유요한[1], 김태영[1], 김종은[1], 서광석[1,a]
(Yo Han You[1], Tae Young Kim[1], Jong Eun Kim[1], and Kwang S. Suh[1,a])

Abstract

For purpose of anti-static film remaining unchanged in the condition of 160℃, organic solvent, acid and base solution 0.01~0.03 μm particles of Sb doped tin oxide(ATO) were grafted by 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane(GPTS) for improving interfere bonding force between ATO and epoxy resin. The particles were dispersed in 2-methoxyethanol with YD-128(Bisphenol A type epoxy resin, Kukdo chemical) and 1-imidazole as hardener. The anti-static solutions were coated on PI film as thickness of 0.1 μm. Surface resistivity of anti-static film containing conductive polymer became 10^{12} Ω/□ after 32 hours in 160 ℃. The surface resistivity of ATO grafted by GPTS / Epoxy coating layer remained as $10^{7.6}$ Ω/□ in 160 ℃ for 7 days. ATO grafted by GPTS / Epoxy coating layer coated on PI film was dipped in acetone for 7 days. The surface resistivity remained unchanged as $10^{7.6}$ Ω/□. The anti-static layer dipped in water solutions containing each KOH 10 wt % and H_2SO_4 2 wt% was ultra-sonicated for 10 minutes per once until 30th. The surface resistance of anti-static layer containing ATO grafted by GPTS remained unchanged.

Key Words : ATO, Anti-static, Epoxy, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane, Heat resistance

1. 서 론

전자부품과 반도체 소자가 고집적화로 인해 소자의 크기는 작아지면서 단 수십 volt의 정전기가 쌓여도 제품의 불량을 유발한다[1]. 특히 반도체 및 F-PCB(Flexible Printed Circuit Board) 등을 제조할 때 사용되는 공정용 PI(Polyimide) 스페이서와 접촉으로 인해 정전기가 발생한다. 쌓인 정전하들은 방전이 되면서 불량이 발생한다. 이 문제를 해결하기 위해 정전하가 쌓이는 공정 스페이서의 표면에 대전방지재료를 코팅하여 접촉으로 발생한 정전하들이 안전하게 대전방지 코팅 층을 통해 이동하는 방법을 사용할 수 있다. 대전방지 코팅 층이 대전방지효과를 나타내기 위한 전도성의 척도는 일반적으로 표면저항 값이다. 표면 저항이 낮을수록 전하가 축적되지 않고 빠져나가는 시간이 짧아진다. 표면저항 값이 $10^{4\sim10}$ Ω/□일 경우 정전하가 쌓여도 1초 안에 축적된 전하가 대전방지 코팅 층을 통해 방전된다[1].

본 연구는 기존에 사용되는 대전방지 코팅 층이 견디지 못하는 150~160 ℃에서 열처리공정과 아세톤 등 유기용매 세척 및 산, 염기 수용액으로 초음파 세척 공정을 거치는 반도체 소자나 F-PCB등 제조 시 발생하는 정전기 방지 처리를 위한 대전방지 코팅 층에 관한 것이다. 기존에 사용되는 대전방지 코팅 층은 폴리이미드 필름 표면에 카본

1. 고려대학교 신소재공학부
(서울시 성북구 안암동 5가)
a. Corresponding Author : kssuh@inscon.com
접수일자 : 2008. 1. 7
1차 심사 : 2008. 2. 19
심사완료 : 2008. 3. 25

블랙을 바인더와 혼합하여 코팅액을 만든 후 이를 폴리이미드 필름 표면에 도포, 건조하여 사용하고 있거나 금속 산화물과 아크릴 또는 우레탄 수지와 섞어서 코팅하는 경우, 또는 PI 필름을 만들 때 도전성 재료를 섞었다. 이들 방법들은 모두 많은 문제점을 가지고 있다. 카본 블랙을 유효 성분으로 하는 대전방지층이 형성된 스페이서의 경우 공정 중 어쩔 수 없이 발생하는 마찰 혹은 유기용매, 산, 염기 수용액 등의 세척 등에 의해 스페이서에서 전도성 카본 블랙이 묻어 나오고 이것이 반도체나 F-PCB의 미세 패턴 사이에 놓이게 되면 쇼트가 발생하는 불량을 유발한다. 우레탄이나 아크릴 수지의 경우 유기용매 세척 중에 대전방지 코팅 층이 제거되고 산, 염기 수용액으로 초음파 세척 도중에 코팅 도막이 깨진다.

따라서 대전방지 재료의 선택이 위의 문제를 해결하는 중요한 요인이 될 수 있다. 현재 대전방지 재료로서 각광받고 있는 전도성고분자, 이온성 액체, 카본 블랙 등이 있지만 열에 약하거나 쉽게 묻어 나오는 경향 때문에 고온 공정이나 화학세척이 필요한 공정에 사용되는 대전방지재료로는 적합하지 않다. 도전성 금속 산화물들을 열과 화학물질들에 내성이 뛰어나기 때문에 내열, 내화학성이 요구하는 반도체 공정용으로 사용되는 공정용 PI 필름의 대전방지 재료로 사용할 수 있다. 이러한 내화학성과 내열성, 내마모성, 내스크래치성을 위해 대전방지 재료의 선택이 중요하다. 금속산화물 나노입자와 유기물 수지를 섞인 코팅 층은 일반적으로 내마모성과 내스크래치성이 증가한다[2-6]. 도전성 금속 산화물 중에는 ITO(I ndium tin oxide), AZO(Antimony zinc oxide), ATO(Antimony tin oxide) 등이 있다. 이중에 전도성만 놓고 본다면 ITO, AZO가 ATO보다 우수하지만 제조공정이 까다롭고 원가가 비싸 대전방지 재료로선 적합하지 않다. 두 전도성 금속 산화물은 ATO에 비해 내화학성이 다소 떨어진다. ATO의 이러한 장점으로 내열, 내화학성, 내마모성, 내스크래치성을 요하는 대전방지 필름의 대전방지 재료로 이상적이다. ATO는 폴리아세테이트-아크릴 코폴리머 수지 코팅, 아크릴 필름, 우레탄, 폴리에스터 코팅 등 다양한 폴리머 수지의 코팅 및 필름의 전기 전도도를 높이기 위해서 많이 사용되고 있다[2,5,6].

우레탄, 아크릴 수지 등과 달리 에폭시 수지는 내열성, 내마모성, 내화학성이 우수하며 여러 수지들이 잘 붙지 않는 기판에서도 접착력이 뛰어나다. 특히 PI 필름위에 코팅할 경우 우레탄이나 아크릴 계열의 바인더보다 접착력과 내스크래치성이 우수하기 때문에 오래 동안 고온공정용 필름으로 사용될 경우 대전방지 코팅이 떨어져 나오지 말아야하므로 에폭시가 가장 적합하다.

에폭시를 열경화하기 위해선 다양한 경화제가 온도에 따라 사용된다. 저온이나 상온에서 경화시키기 위해선 Amine 계열, polyamide 계열, mercaptan 계열이 사용되지만 70~100 ℃에서 수분 내의 짧은 시간에 경화해야 되기 때문에 imidazole계나 amine adduct 계열을 사용해야 한다[7]. 에폭시를 필름 코팅용으로 사용하고 제조 시 생산성을 높이기 위해선 제조 공정상 경화온도가 100 ℃를 넘지 말아야 하고 에폭시 수지와 경화제가 하나의 솔루션이 되어야 제조 공정상 효율성이 커지므로 저온 및 상온 경화제를 사용할 수 없다. 따라서 imidazole과 amine adduct처럼 70~100 ℃에서 경화가 되는 경화제를 사용하는 것이 적절하다. 기존의 유기 용매에 분산된 ATO 용액들은 분산안정성을 높이기 위해 과량의 이온성 계면활성제가 들어가 있어서 대전방지 코팅으로 사용할 때 표면 저항이 $10^{8\sim10}$ Ω/□ 나오기 위해선 많은 양의 ATO가 들어가야 한다. ATO와 바인더간의 계면 결합력이 없기 때문에 코팅 도막의 내스크래치성과 내마모성이 좋지 못하다. ATO는 친수성 물질이라 에폭시 수지와 같은 극성이 적은 수지에는 분산이 어렵다[8]. ATO를 에폭시 수지에 섞어 사용하려면 서로간의 상용성과 결합력을 향상시켜야 한다. 상용성이 없다면 대전방지 성능을 내기 위한 ATO의 함량이 많아진다. 상호간의 결합력이 없다면 PI 필름끼리의 마찰이나 공정 중의 세척으로 코팅 층이 벗겨진다. 무기질과 유기질은 섞이지 않으며 계면간의 결합력이 없기 때문에 두 물질간의 계면 결합력을 높이려면 유기물과 무기물 관능기를 모두 가진 실란 커플링 제가 필요하다[9]. 이와 같은 이유로 ATO를 epoxy functional silane이나 imidazole functional silane 계열을 사용하여 표면처리해야 한다[10,11]. 표면 처리된 ATO는 에폭시 수지와 상용성과 결합력이 향상되고 위의 문제를 해결할 수 있다.

2. 실 험

평균입경 0.01~0.03 μm인 ATO(Antimony doped tin oxide, ISHIHARA, SN-100P), 열경화 액상 에폭시 수지(Bisphenol A type, 국도화학, YD-128),

1-Imidazole(Aldrich, 〉 99 %), GPTS (3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane, Aldrich, 〉 99 %), 2-Methoxyethanol(Aldrich, 〉 99 %)을 사용했다.

ATO와 GPTS가 공유결합을 하였는지 여부를 알아보기 위한 FT-IR분석은 AVATAR사의 320 FT-IR로 분석했다. PI 필름에 대전방지 코팅층의 접착력을 알아보기 위해 Cross hatch cutter로 코팅 층에 자국을 내고 3M 테이프로 ASTM D3359 규격으로 시행하였다. 대전방지코팅층의 표면경도를 측정하기 위해 연필 경도 테스트 ASTM D3363 규격으로 2B부터 9H까지 경도의 연필을 이용해 측정하였다. 대전방지 성능의 지표인 표면 저항은 SCINCO사의 표면저항 측정기 ST-3을 사용하여 측정했다.

물 25 g, ATO 2.5 g을 넣어 상온(27 ℃)에서 10분 동안 ATO입자를 물에 분산시키기 위해 초음파 균질기 130 W (영진 상사)의 초음파 균질기로 20 W 에너지를 가한 후 기계 교반기로 2000 rpm의 속도로 72시간 교반했다. 교반된 용액 27.5 g을 5.5 g씩 나눠 각각 0~5 ℃에서 GPTS를 0.00036 mol, 0.00072 mol, 0.00108 mol, 0.00144 mol을 넣어 다시 12시간 교반한다. 물의 양의 30배에 해당하는 Methanol을 넣어 초음파 균질기를 이용해 20 W 세기로 10분 동안 가한다. 다음 120 ℃에서 180분간 완전히 건조 시킨다. GPTS 함량이 각기 다른 건조된 입자들을 0.1 g씩 2-Methoxyethanol 1 g에 다시 분산 시켰다. 아래의 그림 1은 GPTS를 이용하여 ATO를 분산시키는 모식도이다.

위의 방법으로 2-Methoxyethanol에 분산된 용액 1.1 g 당 열경화 액상 에폭시(YD-128,국도화학)를 0.0625 g, 0.03215 g, 0.0208 g, 0.0156 g을

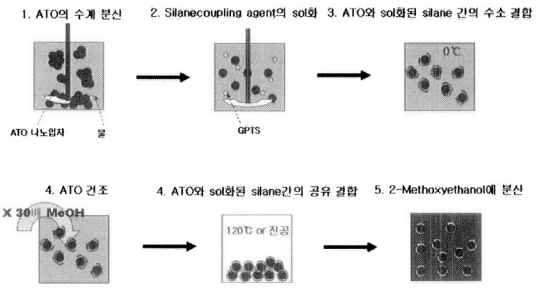

그림 1. ATO에 GPTS 붙이는 과정.

Fig. 1. Scheme for process of ATO grafted by GPTS.

녹였다. 녹아있는 에폭시 함량의 60 wt%으로 1-Imidazole(aldrich) 0.0375 g, 0.01875 g, 0.0125 g, 0.0094 g을 각각 넣었다. 100 μm 두께의 PI 필름 위에 #3 바코터를 사용하여 0.1 μm 두께로 코팅하였다. 80 ℃에서 1분간 건조 후에 100 ℃에서 40분간 경화시켰다.

160 ℃에서 표면저항 변화 비교를 위해 위의 방법으로 만든 용액으로 코팅한 PI 필름과PEDOT/PSSA가 들어있는 대전방지용액으로 코팅한 PI 필름을 시간에 따른 표면저항 변화에 대한 Aging 테스트를 했다.

대전방치 층의 GPTS 사용에 따른 접착력과 경도를 비교하기 위해 열경화 액상 에폭시와 1-Imidazole을 공통으로 사용하고 GPTS를 붙인 ATO와 이온성 계면활성제로 분산시킨 ATO간의 차이가 있는지 테스트했다. FT-IR 장비로 GPTS가 위의 공정을 통해 ATO에 공유결합을 하였는지 분석하였다.

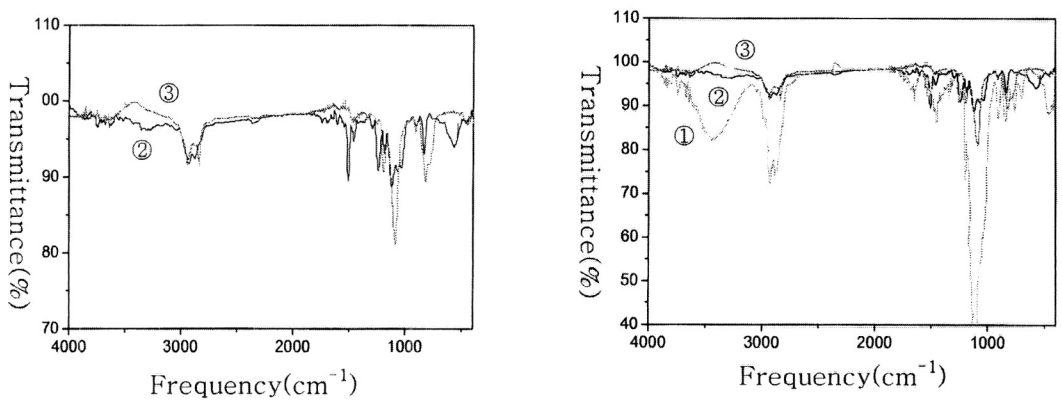

그림 2. ATO와 GPTS간의 FTIR 분석.

Fig. 2. FT-IR analysis for ATO grafted by GPTS.

3. 결과 및 토론

그림 2의 ③선은 순수한 GPTS 수치이고 ①선은 고분자화 된 GPTS와 분산된 ATO의 데이터이다. ②선은 GPTS를 ATO와 공유결합 시킨 것으로 예상되는 샘플의 FT-IR 결과이다. 3500 부근에서 OH관능기가 많이 있는 것을 ①선이 보여준다. 또한 0 ℃에서 12시간동안 반응 이후 FT-IR로 측정한 결과로서 ATO와 고분자화 된 GPTS가 수소결합을 한 것으로 예상된다. ②선은 120 ℃에서 완전 건조시킨 ATO 나노입자들의 표면을 분석한 수치이다. OH관능기 피크가 줄어든 것을 보고 120 ℃ 이상의 온도에서 건조 한 후 ATO와 GPTS가 공유결합을 하였다고 생각된다.

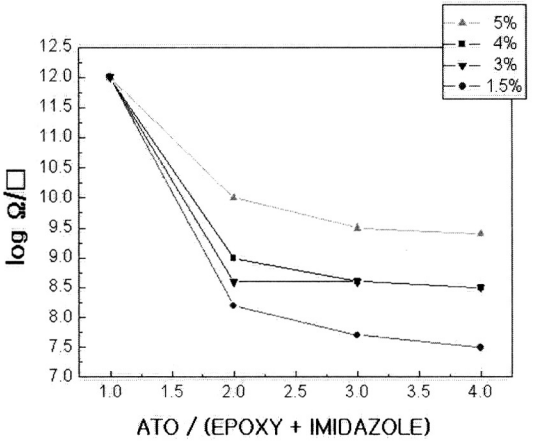

그림 3. ATO 함량에 따른 표면 저항 변화.
Fig. 3. Surface resistivity for ratio of ATO and content of GPTS.

위의 그림 3에서 ATO 함량이 높아질수록 표면저항이 떨어지는 걸 알 수 있다. ATO가 바인더와 같은 질량일 때 모두 10^{12} Ω/□로 측정되었다. ATO와 바인더 비율이 2:1부터 저항이 급격히 떨어지면서 GPTS의 함량에 따라 표면저항이 달라지는 걸 볼 수 있다. 오른쪽 상단에 나오는 1.5 %, 3 %, 4 %, 5 %는 GPTS가 ATO의 몇 퍼센트가 들었는지를 나타내는 수치이다. 동일한 양의 GPTS가 들어 있는 경우 ATO의 양이 많이 증가할 때 처음 2:1일 때 표면저항이 많이 떨어졌지만 3:1, 4:1 부턴 표면저항 감소가 크지 않다. 같은 양의 ATO를 기준으로 GPTS의 함량에 따라 비교해보면 3 %와 4 %사이에선 표면저항이 차이가 거의 안남을 알 수 있다. 반면 1.5 %와 3 %사이에선 10배의 차이를 보였고 4 %와 5 %의 경우엔 10배 이상의 표면저항 차이가 나타났다. 이러한 차이는 ATO표면에 단일 층으로 GPTS가 표면처리된 것이 아니라 GPTS 함량이 늘어나면서 ATO 표면에 여러 겹으로 GPTS가 여러 겹으로 쌓여 ATO와 ATO 간에 전자가 지나가지 못하도록 방해하는 장벽 역할을 한 것으로 생각된다.

위의 그림 4는 경화제 함량에 따른 분산된 ATO가 용액 속에서 완전히 침전하는데 걸리는 시간을 도식화한 그래프이다. ATO함량의 5 %비율로 GPTS로 표면 처리한 ATO를 2-Methoxyethanol에 분산 시킨 용액에 Amine adduct를 전체 용액 질량 대비 1 %를 첨가하여도 ATO가 수 분 이내에 침전하였다. 반면 1-Imidazole은 첨가 양과 상관없이 침전하지 않았다. GPTS의 첨가양이 2 %일 때 1-Imidazole에 의해 침전하였다. ATO 1 g 당 1-Imidazole이 0.1 g이 들어갔을 때 침전되기 까지 걸리는 시간은 30분이었다. Silane

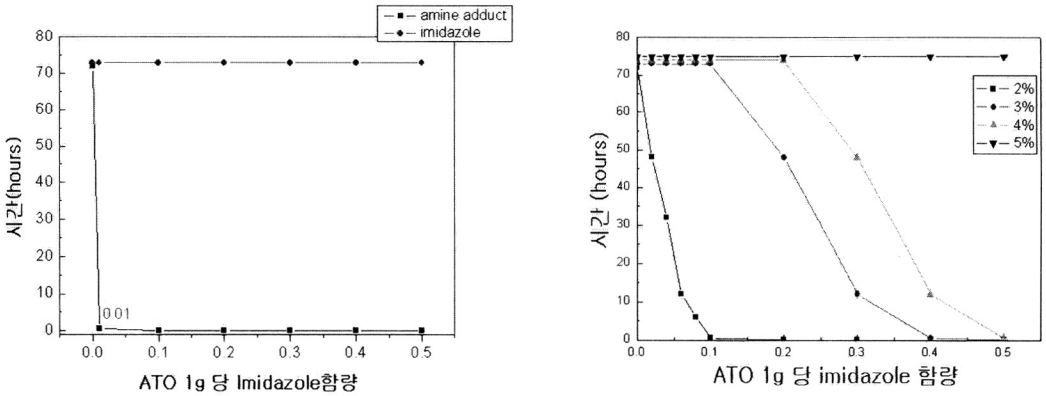

그림 4. Imidazole 함량에 따른 침전하는데 걸리는 시간.
Fig. 4. Precipitation time of ATO affected by imidazole and amine adduct for GPTS content.

의 양이 3 %부터 1-Imidazole 첨가양이 0.1 g까진 72시간 이상 침전하지 않았다. 0.2 g부터 완전히 침전하는데 48시간 걸렸다. 5 %부턴 1-Imidazole의 양과 상관없이 72시간 이상 침전하지 않았다. 염기성 물질인 1-Imidazole이 산성 물질인 ATO와 중화반응으로 염이 생성되어 침전한 것으로 추정되며 GPTS 함량이 늘수록 완전히 침전하는데 걸리는 시간이 늘어나는 것은 ATO의 표면에 GPTS가 많이 공유 결합을 하게 되면 ATO의 산성 표면이 변형되어 1-Imidazole과 최종적으로 반응을 하지 않기 때문이라 본다.

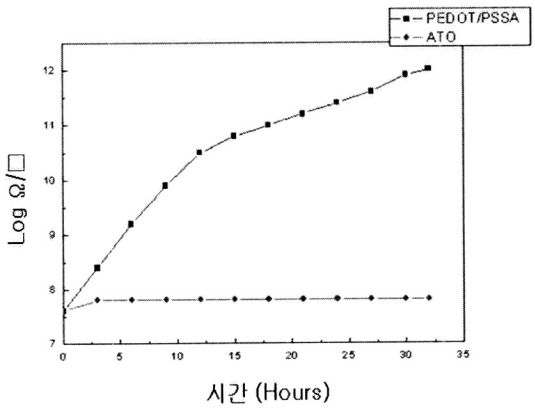

그림 5. 150 ℃에서 시간에 따른 저항변화.

Fig. 5. Aging test for surface resistivity of anti-static coating layers using each PEDOT and ATO at 150 ℃.

그림 5를 보면 PEDOT/PSSA를 사용한 대전방지용액을 코팅한 층의 표면 저항은 고온에서 시간이 지남에 따라 저항이 급격하게 올라간다. 32시간 뒤부턴 표면저항이 10^{12} Ω/□로 측정되었다. 반면 이온성 계면활성제로 분산된 ATO를 사용한 대전방지용액과 GPTS를 붙은 ATO를 사용한 대전방지용액은 시간이 흘러도 표면저항의 변화가 없었다. ATO는 160 ℃의 온도에서 장시간 노출되어도 전도성 고분자와 달리 열화 되지 않기 때문이다.

접착력 테스트는 ASTM-D3359규격에 따라 Cross hatch cutter를 이용해 2X2 mm의 격자 크기로 자르고 3M tape를 시편에 붙인 후, 빠르게 떼어내 Tape 접착 면에 코팅 면이 떨어져 나오는지 육안 비교 및 시편의 표면저항 변화 확인하였다. 내스크래치성 테스트는 ASTM-D3363규격에 따라 연필경도로 표면의 경도를 측정하였다. 그 결과 위 표 1과 같다. 이와 같이 ATO에 GPTS를 붙

표 1. 도전성 재료의 종류와 분산제 종류에 따른 접착력과 연필 경도.

Table 1. Result of pencil hardness test and adhesion test of anti-static coating layers using each PEDOT/PSSA and ATO dispersed by ioinic surfactant and ATO grafted by GPTS.

	평가방법	PEDOT /PSSA	ATO by Ionic	ATO by Silane
접착력	ASTM-D3359	2B	0B	5B
내스크래치성	ASTM-D3363	2B미만	2B미만	2H~3H

인 경우가 표면의 경도 및 접착력이 우수한 것은 ATO와 에폭시 수지 계면간의 결합력과 상용성이 향상되었기 때문으로 판단된다. 반면 ATO와 에폭시 수지 간에 계면 결합력이 없는 이온성 계면활성제로 분산 시킨 용액은 낮은 표면 경도와 접착력이 거의 없는 상태를 보여준다. PEDOT/PSSA의 경우 아크릴 우레탄 바인더로 인해서 PI 필름과 어느 정도 접착력을 가지지만 에폭시에 비해 현저히 떨어짐을 알 수 있다.

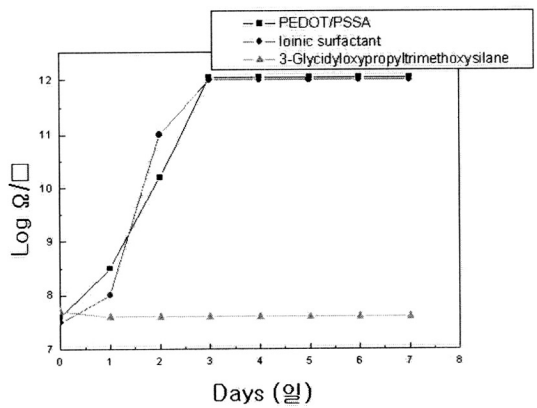

그림 6. 아세톤 세척에 대한 저항 변화.

Fig. 6. Change of surface resistivity of anti-static coating layers using each PEDOT/PSSA and ATO dispersed by ioinic surfactant and ATO grafted GPTS by acetone.

F-PCB Spacer 필름으로 사용되는 PI 필름은 열처리 공정 이전에 아세톤으로 이물을 닦아내는 작업을 한다. 대전방지 처리된 코팅 층이 아세톤

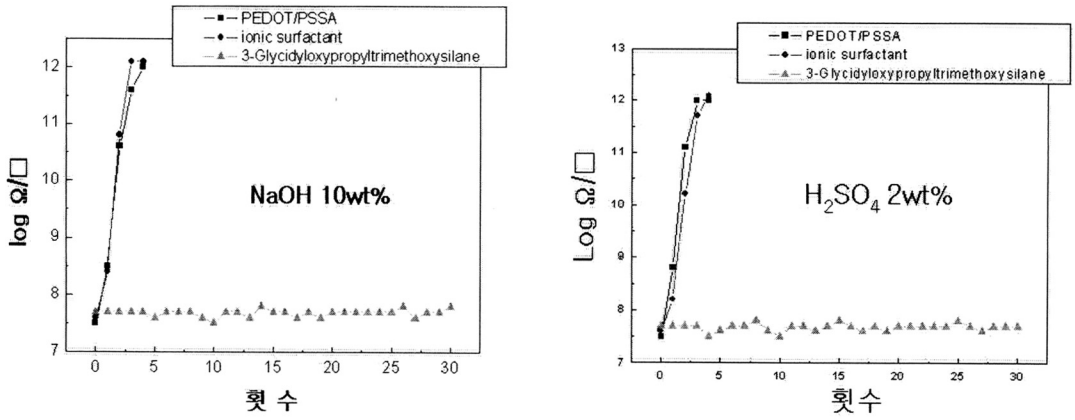

그림 7. 산, 염기 수용액 세척에 따른 저항 변화.

Fig. 7. Change of surface resistivity of anti-static coating layers using each PEDOT/PSSA and ATO dispersed by ioinic surfactant and ATO grafted GPTS by acid and base.

같은 유기용매에 내화학성을 가져야 한다. PEDOT/PSSA, 이온성 계면활성제로 ATO를 분산시킨 것, GPTS를 사용해 ATO를 분산시킨 용액을 각각 PI 필름에 0.1 μm로 두께로 코팅하였다. 세 개의 유리병에 각각 50 g의 아세톤을 넣고 위의 세 가지 방법으로 만든 용액으로 코팅된 PI필름을 각각 담근 후 24시간, 48시간, 3일, 4일, 5일, 7일까지 저항변화를 관찰하였다. 그림 6에서 보여주듯이 GPTS로 표면 처리한 ATO의 경우 7일까지 저항 변화가 없었다.

F-PCB Spacer 필름은 공정 중에 KOH 10 wt% 수용액과 H_2SO_4 2 wt% 수용액에 5~10분간 초음파 세척을 한다. 세척 이후 표면 저항이 증가하거나 도막이 깨지면 대전방지필름의 성능을 잃기 때문에 에폭시 수지와 ATO간의 결합력이 있어야 한다. 10분 동안 KOH 10 wt% 수용액과 H_2SO_4 2 wt% 수용액으로 세 가지 코팅 층을 초음파 세척하여 표면저항의 변화를 관찰하고 최대 30회 간 회당 10분씩 저항 변화를 관찰하였다. 그림7과 같이 GPTS가 들어간 것이 초음파 세척 이후에도 표면저항의 변화가 30회 동안 발견되지 않았다. 에폭시 수지와 계면 결합력이 높아야 초음파 세척에도 견딜 수 있다.

4. 결 론

ITO보다 전기전도도가 낮은 ATO 대전방지효과를 얻을 수 있는 표면저항 $10^{8\sim10}$ Ω/□이 나오며 고온 열처리가 요구되는 공정이 필요한 F-PCB의 경우 PEDOT/PSSA와 같은 전도성 고분자와 달리 160 ℃에서 열화 되지 않았다.

에폭시 수지를 사용하여 160 ℃이상의 고온 열처리 공정에서 안정적이며 아세톤에 7일간 담겨 있어도 표면저항이 변하지 않았다. KOH 10 wt% 수용액과 H_2SO_4 2 wt% 수용액에 10분간 초음파 세척을 최대 30회 한 결과 GPTS를 붙인 ATO만이 표면저항이 감소하지 않았다.

GPTS의 함량이 3 %미만일 경우 1-Imidazole에 의해 침전하였다. 3 %부터 1-Imidazole이 ATO 질량의 10 %함량까진 침전에 영향을 주지 않았고 5 %이상에선 1-Imidazole의 함량에 상관없이 침전에 영향을 주지 않았다.

GPTS의 함량이 늘어날수록 코팅 층의 표면 저항을 올라갔다. GPTS의 함량이 6 %이상일 경우 ATO의 함량과 상관없이 10^{12} Ω/□ 이었다. 5 %에서 ATO와 바인더 비율이 2대1일 때 10^{10} Ω/□ 이었고 GPTS 4 %, ATO: 바인더가 2:1에서 10^{9} Ω/□ 이었다. GPTS의 함량이 3~5 %사이일 때 ATO대 바인더 비율이 2:1을 기준으로 $10^{8\sim10}$ Ω/□ 을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

[1] Kenneth L. Kaiser, Electrostatic Discharge, Taylor & Francis, 2006.

[2] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, G. Shi, Q. L. Ji, B. Wetzel, and K. Friedrich, "Graft polymerization onto inorganic nanoparticles

and its effect on tribological performance improvement of polymer composites", Tribology International, Vol. 36, p. 697, 2003.

[3] D. R. Olson and K. K. Webb, "Method of preparing curable coating composi tion from alcohol, colloidal silica, silyl-acrylate and multi-acrylate monomer", US4491508, General Electric Company, 1985.

[4] S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner, H. Schmidt, "UV curable hard coatings on plastics", Thin Solid Films, Vol. 35, p. 216, 1999.

[5] L. Zhao, D. Zhang, G. Du, J. X. D. Zhou, "The properties of antimony-doped tin oxide thin films by the sol-gel approach", Key Engineering Materials, Vols. 280-283, p. 831, 2005.

[6] J. Sun and L. F. Francis, "Electrical and optical properties of ceramic-polymer nanocomposite coatings", J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., Vol. 41, p. 1744, 2003.

[7] Clayton A. May, "Epoxy resins chemistry and technology second edition, revised and expanded", Marcel Dekker. Inc., 1988.

[8] W. Posthumus, "UV-curable Acrylate Metal Oxide Nanocomposite Coatings", Technische Universiteit Eindhoven, 2004.

[9] E. P. Plueddemann, Silane coupling agents (Plenum Press, London), pp. IX, p. 235, 1982.

[10] Epoxy silane coupling agents, US Patent 3,702,783, 1972.

[11] T. Suzuki, K. Tsunoda1, and H. Akaiwa1, "Preparation and characteristics of pyridyl and 4,5-dihydroimidazolyl groups bonded silica gels as new column packing materials for separation of metal chelates by high performance liquid chromatography", Chem. Lett., Vol. 23, No. 5, p. 881, 1994.