

표면 처리에 의한 고분자/금속 계면에서의 접착력 향상

박수진, 서민강, 김학용*, 이덕래*

한국화학연구원 화학소재연구부, *전북대학교 공과대학 섬유공학과

Adhesion Improvement of Polymer/Metal Interface Produced by Surface Treatment

Soo-Jin Park, Min-Kang Seo, Hak-Yong Kim*, and Douk-Rae Lee*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box
107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Dept. of Textile Eng., Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

1. 서 론

고분자/금속 복합재료는 현대 전자산업에 중요한 역할을 하고 있다. 그러나 이들간의 계면은 고분자의 수축 또는 계면 안정성의 저하로 인하여 박리가 일어나게 된다. 즉, 계면의 접합이 떨어지게 되면 전기 화학적인 반응이 계면에서 발생하여 드러난 금속부위는 산화되고 산소가 환원될 때 발생하는 OH기와 같은 라디칼들에 의해 금속과 고분자 사이의 결합이 파괴되어 금속표면으로부터의 고분자의 박리가 발생한다. 이러한 현상은 전자부품이나 자동차의 도장 등에서 발생하므로 금속/고분자 계면에서의 국부적인 반응 기구를 연구하는 것이 매우 중요하다.

계면에서의 응력 전달은 계면사이에 강한 화학적 결합이 존재할 때 가장 원활하게 이루어지며, 계면사이의 접착이 좋은 경우 상당한 응력이 계면을 통과할 수 있으므로 대부분의 유기/무기재료에 대한 연구는 두 재료의 계면에서의 화학적 결합을 형성할 수 있는 결합제인 커플링제를 이용하는 방법과 수소결합과 같은 물리적 결합력의 증진에 의한 계면 접착력을 향상시키는 방향으로 진행되고 있다[1].

폴리이미드는 주쇄에 방향성 아미드기와 벤젠 고리에 의해서 우수한 기계적 성질, 고온특성 및 내화학성을 가지고 있으며, 낮은 흡습성과 열팽창성 및 유전상수가 낮아 전선 절연체, 반도체 칩 절연막, 접착제 및 코팅 재료 등의 고성능 재료에 널리 응용되고 있다[3]. 그러나 폴리이미드는 기계적 성질과 열안정성이 우수한 반면에 가공성과 형태 변형성이 거의 없다는 단점을 가지고 있어 필름이나 섬유 등으로 일단 성형된 후에는 형태 변형이 불가능하다. 또한 아미드환이 형성되면 우수한 물성을 나타내지만 표면의 극성이 감소하여 다른 고분자 물질이나 금속 및 세라믹 등과의 접착성이 떨어진다. 따라서, 이러한 형태 변형성 및 계면간의 접착성을 개선하기 위하여 폴리이

미드의 표면 개질에 대한 연구가 활발히 진행중이다[4].

폴리이미드의 표면 개질 방법에는 크게 건식 표면 개질과 습식 표면 개질이 있다. 전자는 증기상태의 반응기를 고분자 표면과 접촉시키는 것으로 플라즈마 처리 등이 이에 해당하며, 후자는 NaOH 및 KOH 등의 수용액과 표면 반응을 시키는 방법을 말한다. 일반적으로 고분자와 금속의 접착의 경우 고분자를 친수성으로 처리할 경우 금속과의 접착력이 향상됨이 많이 보고되어 있다[5]. 따라서, 본 연구에서는 금속/폴리머 계면간의 결합력의 향상에 의해 고분자의 박리 현상을 억제하기 위하여 최근 고성능 컴퓨터를 구성하는 반도체 칩 및 집적회로 등에 광범위하게 사용되고 있는 semirigid polyimide를 화학적 표면 처리한 후 이에 따른 금속/폴리이미드 계면간의 물리·화학적 조절에 의한 접착력을 향상시키고자 하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서는 폴리이미드 수지의 전구체로서 단량체가 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 4,4'-oxydianiline (ODA)인 poly(amic acid) (PAA) 용액 (PI2545, Dupont Co.)을 사용하였으며, 금속판은 알루미늄 함량이 99.5%, 두께가 1 mm인 것을 사전에 표면을 연마한 후 아세톤 및 메탄올 등으로 세척한 다음 N₂ 가스를 이용하여 건조시켜 사용하였다. 폴리이미드의 표면처리는 KOH (농도 10 wt%) 수용액을 사용하였다.

2.2 폴리이미드 코팅 및 표면 처리

준비된 알루미늄판 위에 폴리이미드 필름의 코팅은 자체 제작한 spin coater를 사용하여 3000 rpm의 회전 속도로 30초 동안 균일하게 회전시켜 코팅하였다. 이렇게 제조한 폴리이미드 코팅 필름의 친수성 부여에 의한 금속 표면과의 계면 접착력을 좋게 하기 위하여 행한 화학적 표면처리는 KOH 수용액의 농도를 10 wt%로 고정한 후 상온에서 1시간 동안 반응시켰다. 화학적 표면 처리된 폴리이미드 코팅 필름은 증류수와 isopropyl alcohol에서 각각 3분씩 2회 반복 세척하여 불순물 등을 완전히 제거한 후 상온에서 12시간 동안 진공 건조시켜 사용하였다. KOH 수용액의 화학적 처리에 의한 단량체인 PMDA/ODA의 이미드환 개환에 의한 폴리아믹산 상태로의 변환 메카니즘을 *Figure 1*에 나타내었다.

2.3 표면 특성

화학적 표면 처리 전 후의 폴리이미드 수지의 표면 특성 변화를 분석하기 위하여 PAA를 용매 캐스팅한 박막 형태의 필름을 100, 200, 300°C에서 각각 1시간씩 열적 이미드화한 후 표면에 형성된 표면 관능기 및 구성 성분의 조성 변화를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석 (FT-IR, Hartmann & Brawn model Momen MB102) 및 X-선 광전자 분광법 (XPS, VG Scientific ESCA LAB MK-II Spectrometer) 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 상온에서 KOH 수용액에 의한 PMDA/ODA 폴리이미드 필름의 폴리아미드 산화 반응을 나타낸 것으로서, 처음에는 가수분해에 의해 이미드환이 개환되며, 다음으로 산·염기의 반응에 의해 폴리이미드가 polyamate 상태로 된다. 이를 HCl로 protonate시키면 폴리아미드 상태로 개환되어 형태 변형성이 주어지며 말단의 아민기나 아미드기와 같은 극성기의 존재와 수소결합에 의해 폴리이미드 표면의 극성이 증가하여 폴리이미드 표면과 금속 면과의 부착 상태에서 열적 이미드화를 시키면 접착성이 향상될 뿐만 아니라 폴리이미드 본래의 우수한 물성 또한 유지하게 된다.

Figure 2 (a)는 PMDA/ODA를 기본으로 한 폴리아미드 필름을 경화시켜 이미드화한 폴리이미드 필름의 FT-IR 결과이다. 1780과 1720 cm^{-1} 에서 C=O의 symmetric과 asymmetric stretching에 의한 피크가, 1370 cm^{-1} 에서는 C-N stretching 피크가, 1100 cm^{-1} 근처에서는 이미드 III (OC)₂NC 피크가, 720 cm^{-1} 에서는 이미드 deformation에 의한 피크가 각각 나타났다. 이러한 결과로부터 열적 이미드화가 진행되어 이미드환이 생성되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 2 (b)는 KOH로 표면 처리한 경우의 FT-IR 결과이다. 3400 cm^{-1} 에서 N-H stretching 피크와 1650 cm^{-1} 에서 amide I인 C=O stretching 피크가 뚜렷이 나타났으며, 1595 cm^{-1} 에서의 COO⁻ asymmetric stretching 피크가 새로이 나타났다. 그러나 1780 cm^{-1} 에서의 C=O의 symmetric 피크가, 1720 cm^{-1} 에서 asymmetric stretching 피크가, 1100 cm^{-1} 에서 이미드 III (OC)₂NC 피크가 각각 감소하였는데, 이러한 피크 변화는 KOH 처리를 통하여 이미드환이 개환되어 polyamate 상태가 되었음을 의미한다.

Figure 2 (c)는 KOH 처리 후 HCl로 protonate시킨 이미드 필름의 FT-IR 결과이다. 카르복실산의 OH기와 아미드의 N-H기의 중첩으로 인하여 3600~2800 cm^{-1} 에서 broad한 피크가 나타났으며, 이미드의 특성 피크들인 1780 cm^{-1} 에서 C=O symmetric 피크, 1720 cm^{-1} 의 asymmetric 피크, 1370 cm^{-1} 에서의 C-N stretching 피크, 그리고 1100 cm^{-1} 에서의 이미드 III (OC)₂NC 피크들이 감소하였다. 그러나, 1650 cm^{-1} 의 아미드 I 피크와 1536 cm^{-1} 에서의 N-H deformation 피크는 동일한 위치에서 나타났다. 따라서, 이미드 필름의 표면이 폴리아미드산으로 개질되었음을 확인할 수 있었다.

4. 참고문헌

- 1) S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", Chap. 9, ed. by J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, 1999.
- 2) M. I. Bessonov, M. M. Koton, and V. V. Kudryavtsev, "Polyimide: Thermally Stable Polymer", ed. by L. A. Laius, Consultant Bureau, New York, 1987.
- 3) C. L. Hoffman and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **29**, 2543(1997).
- 4) L. Atanasoska, S. G. Anderson, H. M. Meyer, Z. Lin, and J. H. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol.*, **5**, 3325(1987).

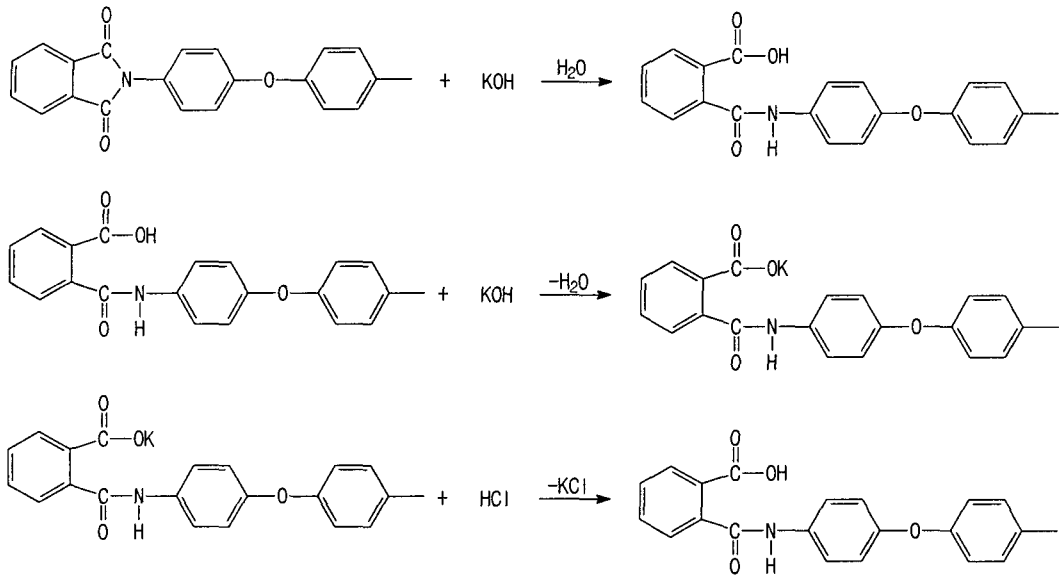


Figure 1. Scheme of the imide ring opening in PMDA/ODA polyimide film.

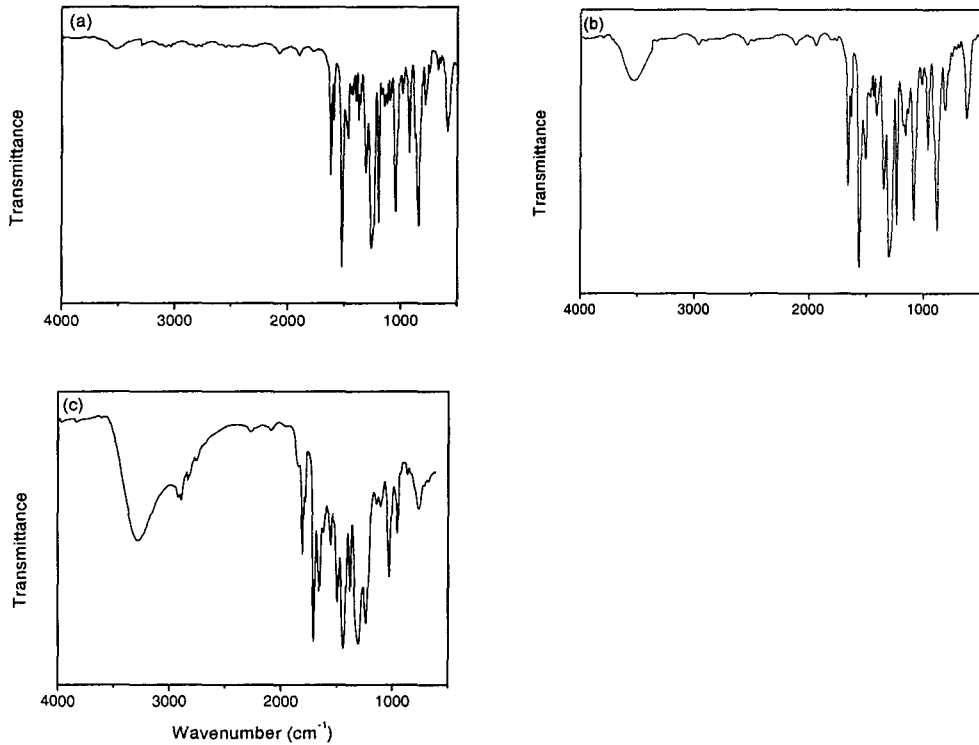


Figure 2. FT-IR spectra of PMDA/ODA polyimide films. (a) Control, (b) 10 wt% KOH treatment, and (c) 10 wt% HCl treatment.