

## 폴리이미드 표면개질과 에폭시접착제 개질을 통한 폴리이미드/에폭시의 접착력 향상

김성훈 · 이동우 · 정경호\*

한양대학교 공과대학 응용화학공학과

\*수원대학교 공과대학 고분자공학과

### Improvement of Polyimide/Epoxy Adhesion Strength from the Modification of Polyimide Surface and Epoxy Adhesive

Seong Hun Kim, Dong Woo Lee and Kyung Ho Chung\*

School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

\*Department of Polymer Engineering, College of Engineering, The University of Suwon, Suwon 445-743

(1998년 8월 19일 받음, 1998년 11월 24일 최종수정본 받음)

**초 록** 컴퓨터, 통신, 의료 및 항공우주 장비 등에 널리 쓰이고 있는 flexible printed circuit(FPC)를 소형화하기 위해서는 FPC 구성요소 간의 접착력 향상이 수반되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 FPC를 구성하는 폴리이미드/에폭시 및 폴리이미드/폴리이미드 계면의 접착력 향상을 위해 폴리이미드 표면에 극성기를 도입하고 에폭시 접착제 자체의 기계적 물성을 향상시키는 연구를 수행하였다. 폴리이미드 필름은 KOH 수용액을 사용하여 표면을 폴리아믹산으로 개질 함으로써 표면에 극성기가 도입되었으며, 최적의 개질조건은 1M KOH 수용액에서 약 5분간 개질하는 것이었다. 또한 변성고무계 에폭시 수지에 경화제로 폴리아믹산을 무게비로 50/50 사용할 경우 최적의 접착 성능을 나타냈다. 폴리이미드 표면의 개질정도는 접촉각 및 적외선 분광분석법을 이용하여 폴리이미드 필름이 KOH에 의해 폴리아믹산으로 개질되었음을 확인하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 폴리이미드/에폭시의 과 단면을 분석한 결과 경화온도 상승시 개질된 폴리아믹산층이 폴리이미드로 재이미드화된 것으로 사료된다.

**Abstract** In order to minimize flexible printed circuit(FPC), which is used in computer, communication, medical facility, aviation space industry, it is required to improve the interfacial adhesion of polyimide/epoxy or polyimide/polyimide consists of FPC. In this study, it was considered to improve the adhesion strength of polyimide/epoxy joint by introducing functional group on polyimide film and improving mechanical property of epoxy. Functional group on polyimide film was introduced by changing polyimide film surface to polyamic acid in KOH aqueous solution. The optimum conditions for surface modification were the concentration of 1M KOH and treatment time of 5min. Also, the optimum adhesion strength of polyimide/epoxy joint was obtained using rubber modified epoxy and polyamic acid as a base resin and curing agent of epoxy adhesive, respectively. The degree of surface modification of polyimide film examined with contact angle measurement and FTIR, thus modification of polyimide to polyamic acid was identified. Fracture surface of polyimide/epoxy joint was analyzed by scanning electron microscopy, and modified polyamic acid re-imidized to polyimide as increasing curing temperature.

### 1. 서 론

Flexible printed circuit (FPC)는 경성회로와는 달리 구부릴 수 있고 움직이는 회로를 구성할 수 있으며 3차원 회로구성 및 고밀도 배선을 할 수 있어 컴퓨터 및 주변기기, 통신장비, 의료장비, 항공우주용 전자장비 등에 널리 사용되고 있다. FPC의 베이스필름으로는 폴리이미드, 폴리에스테르, 유리섬유강화 에폭시 등을 사용하고 있는데, 이중 폴리이미드 필름이 널리 사용되고 있다. 또한 FPC 제조를 위해 폴리이미드 필름과 도체는 일반적으로 에폭시 및 폴리아미드 등의 접착제를 이용하여 접착시킨다. 그러나 폴리이미드 필름과 동선회로 및 폴리이미드 베이스필름과 폴리이미드 커버레이 필름간의 접착성을 향상시키면 현재사

용하고 있는 FPC보다 소형화된 FPC의 제조가 가능하다.

FPC의 절연층으로 사용되는 폴리이미드는 우수한 기계적 성질, 열안정성, 내화학성, 및 뛰어난 절연성을 지니고 있으나, 표면에 극성기가 없기 때문에 고분자물질, 금속 등과의 접착력이 떨어진다. 이러한 점을 개선하기 위해 폴리이미드의 표면처리를 통한 극성기의 도입에 관한 연구들이 수행되어 왔다.<sup>1,2)</sup> 폴리이미드의 표면처리 방법으로는 플라즈마 처리,<sup>3)</sup> 이온빔 처리,<sup>4)</sup> 암모니아 처리<sup>5)</sup> 등의 전식방법과, KOH,<sup>6)</sup> NaOH, 아민 수용액<sup>7)</sup> 등에 의한 습식처리 방법이 있다. 이중에서 습식처리는 반응의 용이함과 낮은 가격으로 전식처리 방법보다 선호되고 있으며, 특히 KOH 처리방법은 표면처리의 신속성 때문에 활발한 연구가 진행되고 있다. KOH 알칼리 수용액과의 표면반응은 그림 1에서

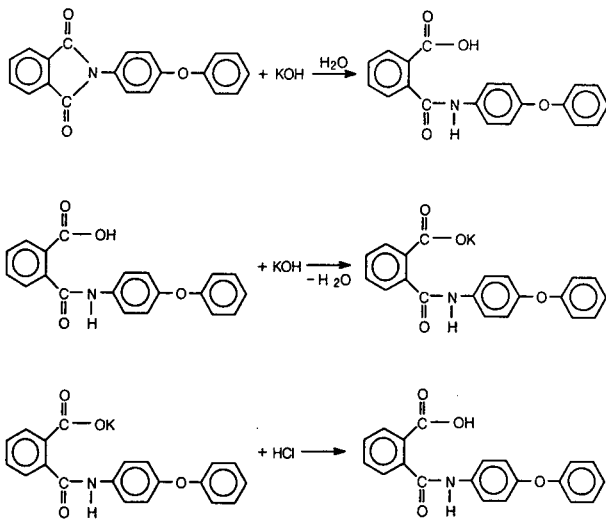


Fig. 1. Scheme of the imide ring opening on Kapton H polyimide films by KOH treatment at 22°C

와 같이 처음에는 KOH 수용액 상에서 가수분해에 의해 이미드환이 불안정한 상태로 개환이 되며 다음 단계에서 산염기 반응에 의해 폴리이미드가 polyamate 상태가 된다. 이를 염산으로 protonate시키면 polyamate가 안정한 폴리아미산 상태로 된다. 그 결과 폴리이미드 표면에 극성기가 도입되어 접착력을 향상시킬 수 있다.

접착제와 피착제간의 우수한 접착력을 달성하기 위해서는 두 물질사이의 계면에서 분자간의 접촉이 필수적이며 상호간에 고유접착력이 있어야 한다. 이러한 접착제와 피착제간의 계면에서 작용하는 접착메카니즘으로 기계적 맞물림 (mechanical interlocking), 확산(diffusion), 정전기력 (electrostatic force), 흡착 (adsorption), 및 화학결합 (chemical bonding)과 같은 몇가지 이론이 제시되어 있다.<sup>8,9</sup> 이들중 흡착이론은 두물질 사이에 가까운 분자적 접촉이 있어야 표면인력에 의해 접착제와 기질이 접착한다는 이론이며, 주로 접촉각을 측정하여 표면인력의 척도로 사용한다. 분자간의 인력으로는 대표적으로 극성력 (polar force)과 분산력 (dispersion force)으로 나뉘어진다. 화학결합은 흡착에서 거론된 2차결합에 비해 인력이 매우 강하므로 계면에 공유결합이 형성되면 접착강도는 크게 증가한다. 그러나, 화학결합은 젖음성 (wetting)이 나쁜 경우 분자간 접촉이 이루어지지 않아 화학결합이 이루어지지 어렵다. 따라서 우수한 접착을 달성하기 위해서는 무엇보다도 먼저 두 물질간의 우수한 젖음이 선행되어야 할 것이다.

본 연구에서 접착제로 사용된 에폭시수지는 접착성, 내약품성 및 전기특성 등이 뛰어나기 때문에 여러 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 그러나 에폭시 경화물은 일반적으로 brittle하여 에너지 흡수 능력이 낮기 때문에 접착시에 내부에 발생하는 잔류응력을 흡수 분산시키지 못하며 충격강도나 crack 저항성이 좋지 않다. 따라서 FPC의 제작에 있어서 접착제로 사용되는 에폭시 수지의 강인성을 증진시키기 위해 변성고무계 에폭시 수지를 본 연구에 적용하였다. 폴리이미드 필름을 KOH 수용액으로 표면처리함으로써 표면

에 극성기를 도입하여 피착제 표면에 접착제의 흡착이 용이하도록 하였다. KOH 용액처리시 농도와 처리시간에 따른 에폭시와의 접착력 비교를 통해 최적의 조건을 규명하고자 하였다. 접착제로 사용된 에폭시 수지는 기존의 에폭시 수지와 변성고무로 개질된 에폭시 수지를 상호 비교하여 접착제의 기계적 특성이 접착력에 미치는 영향을 조사하였으며, 각각의 수지에 여러가지 경화제를 도입하여 접착제의 기계적 물성과 경화온도에 따른 접착력의 변화를 관찰하였다. 또한, 피착제와 같은 화학구조를 갖는 물질을 접착제에 도입하여 화학적 결합력을 향상시켰다.

## 2. 실험

### 시약 및 재료

폴리이미드로는 pyromellitic dianhydride/oxydianiline (PMDA/ODA)을 단량체로 한 미국 Du Pont사의 Kapton H 필름을 사용하였다. 에폭시 수지로는 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA, YD-128, 에폭시 당량 180-190g/eq, 국도화학)와 변성고무계로 치환된 에폭시 수지 (R-1309, 에폭시 당량 295-305g/eq, 국도화학)를 사용하였으며, 경화제로 선형아미드형 (G-0331, 국도화학), methylene dianiline (MDA, TCI사), pyromellitic dianhydride (PMDA, TCI사), oxydianiline (ODA, TCI사)을 사용하였다. MDA, PMDA, ODA의 용매로는 테트라하이드로퓨란 (THF, Showa사), 메탄올 (CH<sub>3</sub>OH, Hayman Limited사)을 사용하였으며, 폴리이미드 표면처리제는 수산화칼륨 (KOH, Junsei사)을 사용하였다.

### 폴리이미드/에폭시 접착시편 제작

폴리이미드 필름을 특정농도의 KOH 용액에 처리시간을 달리하여 침지시킨 후, 증류수에서 6분간 수세시켰다. 계속하여 염산용액에서 6분간 protonate 시키고 증류수와 이소프로필알콜에서 각각 6분간 수세시킨 후 상온에서 12시간 건조하여 폴리이미드 필름표면을 개질하였다.

저온경화용 에폭시 접착제는 DGEBA 에폭시 수지에 선형아미드계 경화제 40phr을 혼합하였으며, 변성고무로 치환된 에폭시 수지는 선형아미드계 경화제 25phr을 혼합하여 사용하였다.

고온경화용 에폭시 접착제는 상온에서 MDA 28phr을 THF에 완전히 용해시켜 DGEBA 에폭시 수지에 혼합하였고 진공오븐에서 용매를 증발시킨 후 사용하였다. 변성고무계 에폭시수지는 같은 방법으로 17.5phr의 MDA와 혼합하여 사용하였다. 폴리아미산 (PAA)은 3구 플라스크에 질소분위기 하에서 PMDA와 ODA를 같은 당량비로 3시간 동안 중합시켜 얻었다. 중합에 사용된 용매는 THF/CH<sub>3</sub>OH (8/2, wt%)을 사용하였으며, 용액의 농도는 10wt%로 하였다. 중합된 PAA에 DGEBA와 변성고무계 에폭시 수지를 혼합 용해시킨 후 진공오븐에서 감압 건조하여 PAA/에폭시 블렌드계 접착제를 합성 하였다.

표면 처리된 폴리이미드 필름 위에 여러 조성의 에폭시 접착제를 도포한 후 그 위에 동일한 조건으로 개질된 폴리이미드 필름을 덮고 에폭시 접착제에 따라 각기 다른 온도

에서 500psi의 압력으로 hot press를 사용해 경화시켜 접착시편을 제작하였다.

폴리이미드/에폭시의 접착력 및 에폭시 접착제의 기계적 물성

폴리이미드/에폭시의 접착력은 만능시험기 (Instron Model 4465)를 사용하여 T-peel 방법으로 실행하였다. Cross-head 속도는 ASTM D 1876에 따라 254mm/min으로 하였다. 박리시험시편의 넓이는 10mm로 하였으며 접착시편의 모양은 그림 2에 도시하였다.

에폭시 접착제의 기계적물성은 ASTM D 638에 따라 두께 0.5mm, 넓이 5mm, specific gauge length 25mm인 장시편을 제작 사용하였으며, 측정조건은 cross-head 속도 50mm/min와 24℃였다.

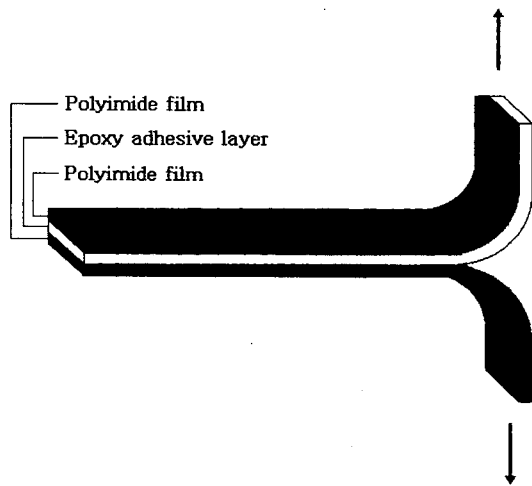


Fig. 2. Geometry of T-peel specimen.

표면에너지 측정

KOH용액으로 처리된 폴리이미드 필름의 표면에너지는 Erma사의 Model G-1 접촉각 측정기를 사용하여 sessile drop법으로 얻었다.<sup>10)</sup> 0.5mL의 증류수와 methylene iodide를 처리한 시료 표면에 떨어뜨려 시료와 증류수와 공기가 접하는 삼중점에 초점을 맞추어 접촉각을 측정하였다. 측정된 접촉각을 식 (1)에 의해<sup>11)</sup> 표면처리한 폴리이미드 필름의 표면에너지 ( $\gamma_s$ ) 및 각 성분 ( $\gamma_s^d$ ), ( $\gamma_s^p$ )를 계산하였다.

$$(1 + \cos\theta_1) \gamma_1 = 2 [(\gamma_1^d \gamma_s^d)^{0.5} + (\gamma_1^p \gamma_s^p)^{0.5}] \quad (1)$$

$$(1 + \cos\theta_2) \gamma_2 = 2 [(\gamma_2^d \gamma_s^d)^{0.5} + (\gamma_2^p \gamma_s^p)^{0.5}]$$

$\gamma^d$  : component of dispersion force

$\gamma^p$  : component of polar force

$\theta_1$  : contact angle of water

$\theta_2$  : contact angle of methylene iodide

표면에너지 측정에 사용된  $\gamma^d$ ,  $\gamma^p$ ,  $\gamma$  값은 문헌에 보고된 바에 따라 증류수 (1)는 22.0, 50.2, 72.2mJ/m<sup>2</sup>, methylene iodide (2)는 48.5, 2.3, 50.8mJ/m<sup>2</sup>이다.

표면분석

개질된 폴리이미드 필름의 개질상태는 Nicolet사의

Magna-IR 550 IR분광분석기를 사용하였으며 분해능 4cm<sup>-1</sup> 주사회수는 10회로 하였다. 또한 표면처리 후의 경화온도에 따른 변화를 관찰하고자 80℃, 150℃, 210℃에서 2시간동안 가열 건조시켜 변화를 관찰하였다.

박리실험후의 폴리이미드/에폭시 파단면 형상은 주사전 자현미경 (JEOL, JSM-35CF)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

폴리이미드 필름의 표면에너지 및 접촉각

폴리이미드 필름과 에폭시 접착제의 접착력 향상을 위해 폴리이미드 표면을 KOH 용액으로 개질함에 있어 최적의 개질 조건을 찾기 위해 KOH의 농도와 처리시간을 변수로 하여 폴리이미드 필름의 표면에너지값을 측정했다.

그림 3은 상온에서 1M KOH 수용액에 처리시간을 변수로 한 폴리이미드 필름의 표면에너지 변화를 나타낸 것이다. 반응초기의 표면에너지 값은 급격히 상승하며, 이후 처리시간 20분까지 거의 일정한 표면에너지 값을 나타내었다. 전보에서 처리농도를 0.5M과 2M로 하였을 경우 유사한 결과를 나타냈다.<sup>12)</sup> 그러나, 0.5M의 경우 1M과 2M에 비해 반응초기 표면에너지 값이 더 낮은 것으로 보아 표면처리시간이 짧은 경우 완벽하게 개질이 이루어지지 않았음을 알 수 있으며, 앞으로 언급될 접착실험에서 같은 실험조건인 시료들의 접착력이 차이가 많은 것으로 보아 표면처리가 불균일한 것을 알 수 있었다. 그림 3에서 반응초기에 표면에너지값이 증가한 후 처리시간이 길어져도 표면에너지값의 변화가 없는 것은 반응초기에 표면개질이 급격히 진행되며, 이후 처리시간이 길어짐에 따라 처리된 표면의 깊이가 깊어지는 것으로 사료된다. 이와 같은 사실은 적외선 분광분석시 농도가 2M인 KOH 수용액에 폴리이미드 필름을 60분간 처리하여 측정하면 폴리이미드 필름 두께에 비해 개질된 폴리이미드산층이 상대적으로 매우 얇아서 명백한 이 미드 특성피크만이 관찰되다가 표면처리조건을 6M 8시간으로 과도하게 하였을 경우 폴리이미드 특성피크가 나타남으로써 간접적으로 알 수 있었다.

그림 4~6은 실제 접착시에 사용될 액상의 에폭시수지와 표면처리된 폴리이미드 필름의 접착각 변화를 나타내고 있

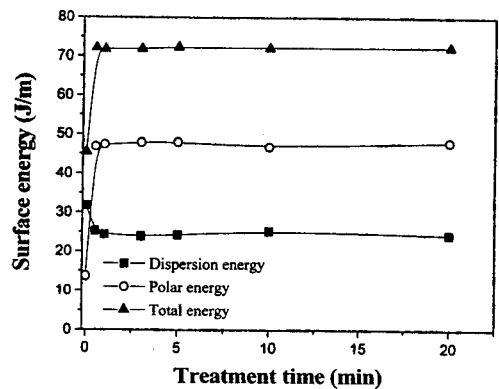


Fig. 3. Surface energy of PMDA-ODA films as a function of treatment time of PMDA-ODA in 1M KOH aqueous solution.

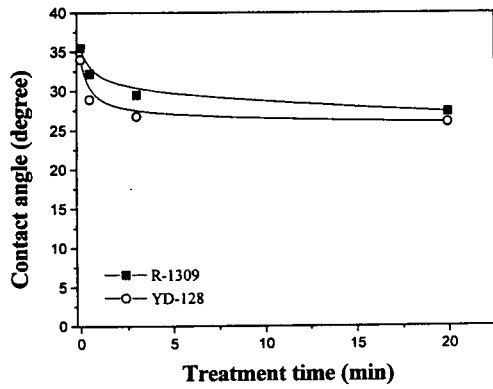


Fig. 4. Contact angle of PMDA-ODA/epoxy resin as a function of treatment time of PMDA-ODA in 0.5M KOH aqueous solution.

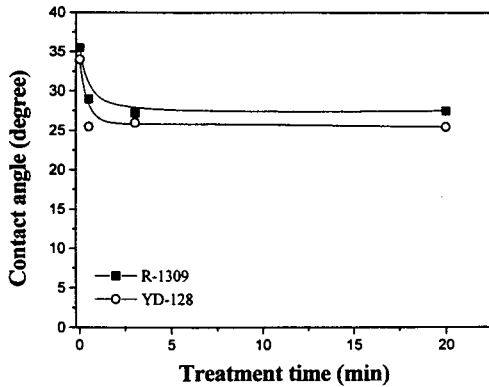


Fig. 5. Contact angle of PMDA-ODA/epoxy resin as a function of treatment time of PMDA-ODA in 1M KOH aqueous solution.

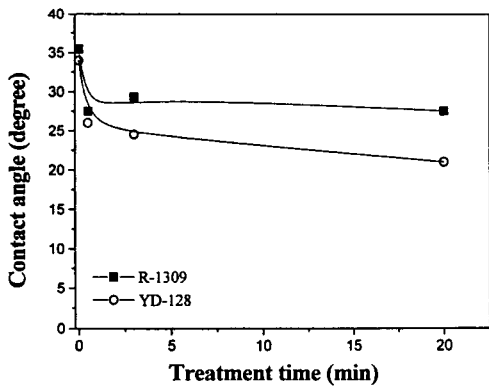


Fig. 6. Contact angle of PMDA-ODA/epoxy resin as a function of treatment time of PMDA-ODA in 2M KOH aqueous solution.

다. KOH 처리조건은 표면에너지 측정과 동일하다. 에폭시와의 접촉각은 에폭시수지의 자체점도가 높아 에폭시수지를 폴리이미드 필름에 떨어뜨린 후 2분 경과시의 접촉각을 측정하였다. 폴리이미드/에폭시의 접촉각은 폴리이미드/증류수와 같이 매우 큰 접촉각의 변화가 관찰되지는 않았으나, 접촉각이 폴리이미드 개질초기에 급격히 감소하고 3분 이상의 처리시간에서는 일정한 값을 나타내었다. 따라서 표

면처리로 젖음특성이 향상하였음을 알 수 있었다.

폴리이미드/에폭시의 접착특성

폴리이미드 필름의 개질 조건에 따른 접착력을 비교하였으며, 에폭시 접착제의 기계적물성과 경화온도가 접착력에 미치는 영향도 관찰하였다.

그림 7은 표면개질에 사용된 KOH 용액의 농도를 변화시켜가면서 5분 동안 처리한 폴리이미드 필름과 선형아미드형 경화제(G-0331)를 사용한 변성고무계 에폭시수지(R-1309)와의 접착력을 나타내고 있다. 접착시편은 80℃에서 3시간 경화시켰다. KOH 수용액 농도가 0.2M 일 때는 거의 접착력의 향상이 없으며, 0.5M과 1M 근처에서 최고의 접착력을 보인 후 점차 접착력이 낮아져 3M에서는 거의 접착력의 향상이 없는 것을 알 수 있다. 따라서 처리농도 0.5M과 1M이 표면처리시간을 조절하기가 용이하리라 사료되며 조금 더 높은 접착력을 보인 1M을 기준으로 하여 처리시간에 따른 접착력을 그림 8에 나타내었다. 접착시편은 80℃에서 3시간 경화시켰다. 처리시간이 30초일 경우부터 접착력의 향상이 관찰되었으며 5분에서 최대값을 보이고 다시 접착력이 감소함을 나타내고 있다. 이것은 처리시간이 너무 길 경우 폴리아민산으로 개질된 부분이 두꺼워져 이

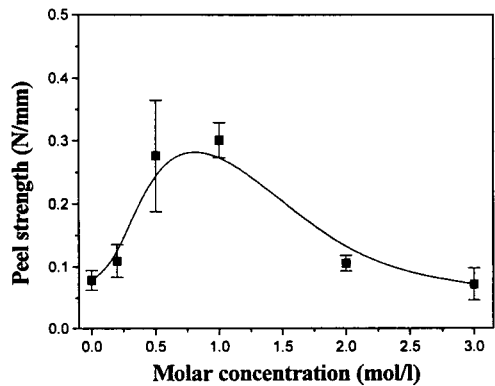


Fig. 7. Peel strength of epoxy adhesive (R-1309+G-0331)/Polyimide film(PMDA-ODA) joints as a function of molar concentration of KOH aqueous solution.

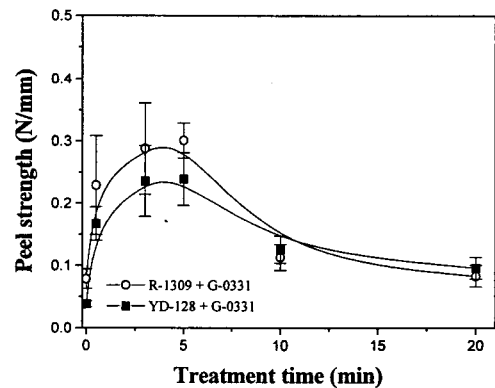


Fig. 8. Peel strength of epoxy adhesive(YD128+G-0331, R-1309+G-0331)/polyimide film(PMDA-ODA) joints as a function of treatment time of PMDA-ODA in 1M KOH aqueous solution.

부분이 약한 경계층(weak boundary layer)으로 작용하여 접착력의 감소를 초래하였다고 사료된다. 따라서 1M의 농도에서는 처리시간 5분이 가장 적절한 개질시간임을 알 수 있었다. 또한, DGEBA(YD-128)에 비해 변성고무계에 에폭시수지를 사용한 접착제가 더 높은 접착력을 보이는 것을 알 수 있었는데, 이는 접착 joint가 외부의 응력을 받을 때 접착제와 피착제 계면 뿐만 아니라 접착제 자체 역시 응력을 받기 때문에 접착제의 에너지 흡수 능력도 최종 접착력에 영향을 미치게 되기 때문이다. 따라서 변성고무계에 에폭시수지를 사용하여 접착제의 에너지 흡수능력을 증가시킴으로써 접착력이 향상되었다. 이는 에폭시 접착제의 기계적 물성 부분에서 다시 논의될 것이다.

그림 9는 MDA를 경화제로 사용한 에폭시 접착제와 표면처리한 폴리이미드와의 접착력을 처리시간에 따라 나타낸 것이다. 일반적으로 용매를 사용한 경우 용매제거를 위해 2단계로 경화시키므로 접착시편은 80℃에서 2시간동안 경화시킨 후 150℃에서 2시간동안 후경화시켰다. 경화온도가 선형아미드형에 비해 상승한 이유는 경화제에 따라 적용가능한 경화온도가 서로 다르기 때문이며 선형아미드형을 150℃로 경화시키면 열분해가 일어나기 때문에 고온에서 상용가능한 MDA를 사용하여 고온경화온도에 따른 접착력상승효과를 연구해보았다.

그림 9에 나타난 바와같이 처리시간 초기에 급격히 접착력이 증가한 후 DGEBA를 사용하였을 경우에는 20분 이후, 변성고무계 에폭시수지를 사용하였을 경우에는 10분 이후 접착력이 거의 일정해짐을 알 수 있었다. 그림 8과 비교해볼때 경화온도가 80℃에서 150℃로 상승하게 되면 과도한 표면처리로 인한 접착력의 감소현상이 없어지고 표면처리된 부분이 열에 의해 강화되어졌음을 알 수 있었다. 역시 그림 8과 같이 DGEBA에 비해 변성고무계 에폭시가 접착력 향상에 미치는 영향이 더 큰 것으로 나타났다. 선형아미드형 경화제나 MDA를 경화제로 사용한 폴리이미드/에폭시의 접착력은 표면에너지상승에 의한 젖음성 향상에 의해 어느 정도 향상된 접착력을 얻을 수 있었으나 만족할만한 접착력을 얻기 위해 접착되는 필름과 같은 화학구조

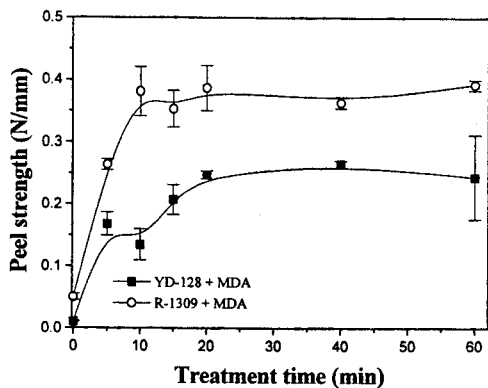


Fig. 9. Peel strength of epoxy adhesive (YD-128 + MDA, G-0331 + MDA)/PMDA-ODA joints as a function of treatment time of PMDA-ODA in 1M KOH aqueous solution.

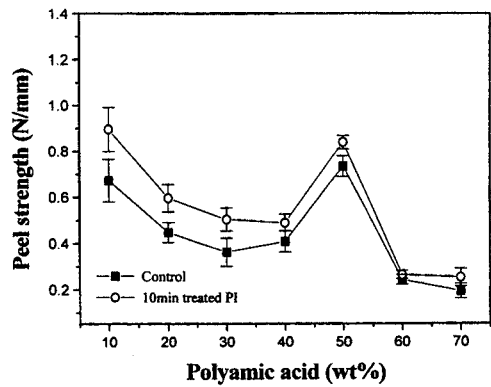


Fig. 10. Peel strength of epoxy adhesive (YD-128 + PAA)/polyimide film(PMDA-ODA) joints as a function of PAA weight% in epoxy adhesive.

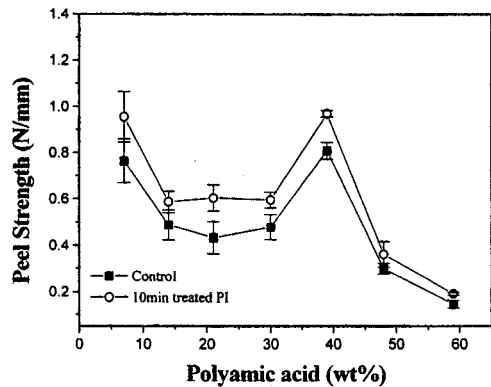


Fig. 11. Peel strength of epoxy adhesive (R-1309 + PAA)/polyimide film(PMDA-ODA) joints as a function of PAA weight % in epoxy adhesive.

를 갖는 폴리아믹산을 경화제로 사용하여 폴리아믹산의 무게분율에 따른 접착력을 비교 연구해 보았다. 그림 10은 10분 동안 KOH 1M 용액에 표면처리한 폴리이미드 필름, 그리고 처리하지 않은 폴리이미드 필름위에 DGEBA에 폴리아믹산을 경화제로 사용한 에폭시 접착제를 도포하여 접착력을 측정된 결과이다. 접착시편은 120℃에서 2시간 동안 경화시킨 후 완전한 경화를 위해 210℃에서 5시간 후 경화시켰다. 피착제인 기본필름과 화학구조가 같은 폴리아믹산을 사용하였을 경우 선형아미드형 경화제와 MDA 경화제를 사용할 경우 보다 약 2~3배의 접착력 향상을 나타내었으며, 표면처리과정을 거친 시편이 표면처리를 하지 않은 시편에 비해 전반적으로 높은 접착력을 나타내었다. 폴리아믹산의 함량이 10wt%인 경우에 매우 높은 접착력을 보였는데, 이것은 폴리아믹산이 에폭시 접착제의 기계적 물성을 향상시킨 결과로 여겨진다. 변성고무계 에폭시수지를 사용한 경우의 접착력을 그림 11에 나타내었다. 그림 10과 비슷한 결과를 얻었으나 DGEBA의 당량이 187g/eq이고 변성고무계 에폭시수지의 당량은 300g/eq이므로, 접착력의 경향이 폴리아믹산의 함량이 낮은 방향으로 이동되었고, 앞서 언급한 선형아미드형 경화제와 MDA를 경화제로 사용한 경우와 같이 변성고무계 에폭시수지를 사용한 경우

의 접착력이 DGEBA를 사용한 경우에 비해 더욱 향상된 접착력을 나타냈다.

KOH 처리와 경화온도에 따른 폴리이미드 필름의 적외선 분광분석

그림 12는 KOH 수용액처리에 의해 폴리아믹산으로 개질된 폴리이미드 필름을 각각 80°C, 150°C, 210°C에서 2시간동안 건조시켜 재이미드화 시킨 적외선 분광곡선이다. 80°C에서는 재이미드화가 거의 일어나지 않다가 150°C 경우 1660cm<sup>-1</sup>에서 amide I-C=O-stretching 피크가 점차 감소하다가 210°C에서 사라짐으로써 완전히 이미드화가 진행됨을 알 수 있다. 앞서 언급한 접착력 실험결과에서 선형아마이드형 경화제를 사용한 경우 경화온도는 80°C이고 MDA를 사용한 경우 150°C, 폴리아믹산을 사용한 경우는 210°C였다. 경화온도의 상승은 폴리아믹산으로 개질된 폴리이미드 필름 표면을 재이미드화 시켜서, 기계적 물성을 증가시킴으로써 접착력이 향상되었음을 알 수 있다.

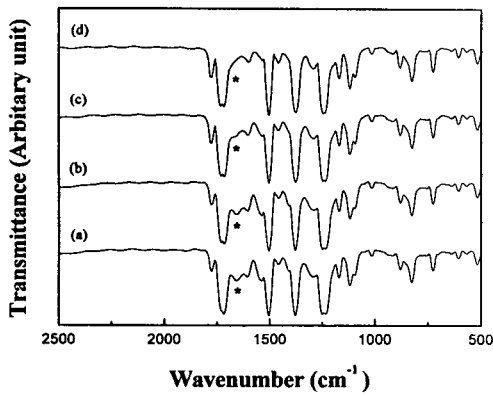


Fig. 12. FTIR spectra of KOH modified PMDA-ODA film. (a) room temperature (b) 80°C (c) 150°C (d) 210°C

에폭시 접착제의 기계적물성

에폭시 접착제의 강인성 역시 접착력에 큰 영향을 미치기 때문에 접착제 자체의 기계적 물성을 조사하였다. 용력-변형곡선의 적분면적은 그 물질을 파괴하기 위해 필요한 에너지 즉, 물질의 강인성(toughness)을 나타내는 지표이므로 에폭시 접착제 조성에 따른 파괴에너지(E<sub>b</sub>, energy at

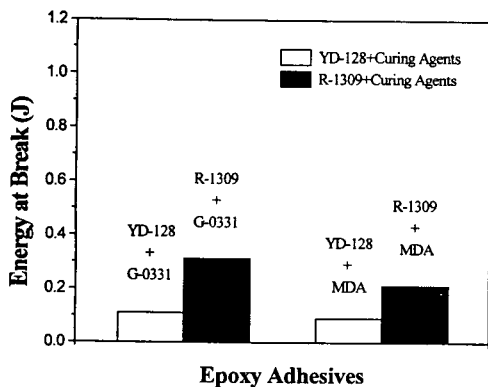


Fig. 13. Energy at break of epoxy adhesives. (YD-128)+G-0331=cured at 80°C for 3hours, YD-128+MDA=cured at 80°C for 2hours and 150°C for 2hours)

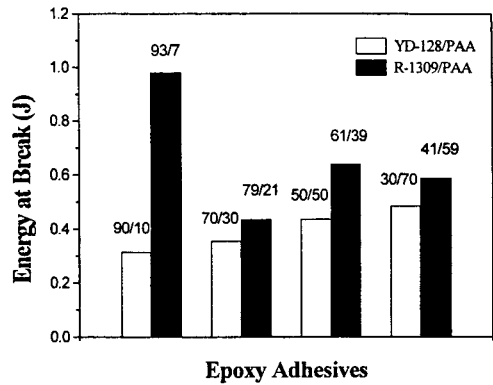


Fig. 14. Energy at break of epoxy adhesive with polyamic acid as a curing agent.(cured at 120°C for 2hours and 210°C for 5hours)

break)를 조사하였다.

그림 13은 DGEBA와 변성고무계 에폭시수지에 각각 선형아마이드형 경화제와 MDA 경화제를 사용한 에폭시 접착제의 E<sub>b</sub>를 비교한 것이다. 경화제 종류에 관계없이 DGEBA보다 변성고무계 에폭시수지의 E<sub>b</sub>가 더 높은 것을 알 수 있다. 변성고무계 에폭시수지는 DGEBA와 달리 주사슬에 변성고무 반복단위가 존재하고 있다. 접착시에 피착제의 결합에 기여하는 부분은 에폭시 환의 -OH 반응 기로써 두 가지 에폭시수지가 접착력에 미치는 계면에서의 접착력은 서로 같다고 가정할 수 있으며, 이러한 가정 하에 E<sub>b</sub>값이 더 높은 변성고무계 에폭시수지의 경우 외부에서 가해지는 기계적 에너지를 에너지로 소비할 수 있는, 즉 강인성 때문에 더 높은 접착력을 얻을 수 있었다.

그림 14는 폴리아믹산을 경화제로 사용한 경우 폴리아믹산의 무게분율에 따른 에폭시 접착제의 기계적물성을 나타내고 있다. 그림 13의 결과와 비교해 보면 전 조성에서 DGEBA보다 변성고무계 에폭시수지의 E<sub>b</sub>가 더 높은 것을 알 수 있으며, 이것이 접착력의 상승에 기인한 것으로 사료된다. 그림 13의 결과와 비교해 전 조성의 E<sub>b</sub>가 더 높게 나타남으로써 폴리아믹산에 의해 에폭시 접착제의 강인성이 향상되어 더 높은 접착력을 나타냄을 확인할 수 있었다.

폴리이미드/에폭시 파단면 분석

그림 15의 (a), (b)는 변성고무계 에폭시 수지와 선형아미드형 경화제를 사용한 에폭시 접착제와 1M KOH 수용액에 5분 동안 개질시킨 폴리이미드 필름과의 박리시험 후의 표면을 나타낸 것이다. 선형아미드형 경화제를 사용한 접착실험에서 최적의 접착력을 나타낸 시편으로 전체적으로 접착시 압력에 의한 잔물결들이 나타났으며 양쪽 면에 반점들이 거의 없는 것으로 보아 두 층의 계면에서 박리가 일어났음을 알 수 있다.

그림 15의 (c), (d)는 20분 동안 표면처리한 폴리이미드 필름과의 접착실험 후 표면으로 선형아미드형 경화제를 사용한 접착실험에서 매우 낮은 접착력을 나타낸 시편이다. 양쪽 면에 모두 고른 반점들이 관찰되었으며 박리시험에서 높은 접착력을 나타낸 다른 시편에 비해 잔물결들이 관찰

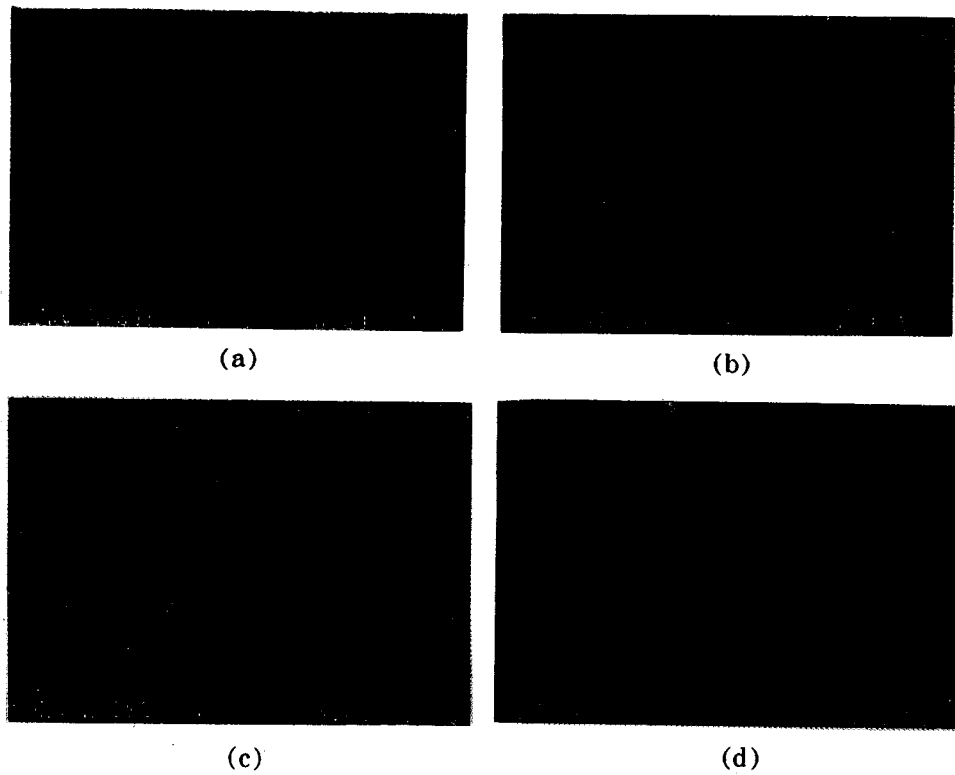


Fig. 15. Peeled surfaces of epoxy adhesive (R-1309+G-0331)/polyimide film(PMDA-ODA) joints by scanning electron microscopy. (a) 1M 5min surface treated polyimide peeled surface, (b) epoxy peeled surface, (c) 1M 20min surface treated polyimide peeled surface, (d) epoxy peeled surface.

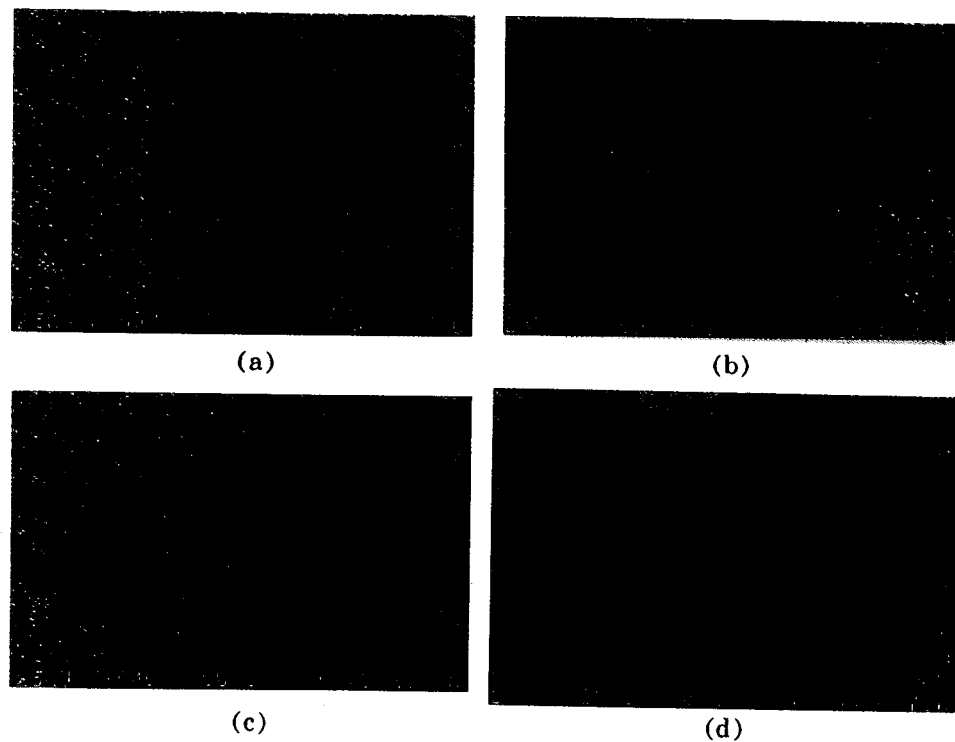


Fig. 16. Peeled surface of epoxy adhesive (R-1309+MDA)/polyimide film(PMDA-ODA) joints by scanning electron microscopy. (a) 1M, 10min surface treated polyimide peeled surface, (b) epoxy peeled surface, (c) 1M, 60min surface treated polyimide peeled surface, (d) epoxy peeled surface.

되지 않았다. 이것은 표면처리에 의해 생성된 폴리아믹산 층에서 박리가 일어나 폴리이미드 필름과 에폭시 접착제 양쪽면에 폴리아믹산이 존재하고 있는 것으로 사료된다.

그림 16의 (a), (b)는 변성고무계 에폭시수지와 MDA 경화제를 사용한 에폭시 접착제와, KOH 수용액에 10분간 표면개질된 폴리이미드 필름의 박리실험 후 표면을 나타내고 있다. 박리실험에서 높은 접착력을 보이기 시작한 개질 시간인 10분의 경우 잔 물결모양이 비교적 균일하게 분포되어 있으며 파괴패적이 그림 15의 (a), (b)에 비해 더 큰 것을 알 수 있다. 이는 표면개질시간이 더 길어짐에 따라 더 두껍게 생성된 폴리아믹산 층이 경화초기 접착압력에 의해 변형이 일어난 후 150°C에서 이미드화되어 에폭시/폴리이미드 계면에서 박리가 발생한 것으로 사료되어진다. 그림 16의 (c), (d)는 처리시간을 60분으로 과도하게 한 경우인데, 그림 16의 (a), (b) 접착시편과 거의 같은 접착력을 나타내었다. 파괴패적이 크게 관찰되고 있는데, 이는 접착시 압력에 의한 자국들로 사료되어지며 표면처리가 너무 과도하게 되어 폴리아믹산층의 두께가 두꺼워지면서 접착시 압력에 의한 변형이 10분동안 개질한 그림 16의 (a), (b)에 비해 더 심하게 일어났음을 알 수 있다. 그림 16은 경화온도가 150°C로써 경화온도가 80°C인 그림 15의 (c), (d)와 비교해 보면, 표면처리시간이 길어져 개질된 두께가 두꺼워져 이부분이 약한계면층으로 작용했으나 경화온도 상승으로 인해 약한계면층으로 작용한 폴리아믹산 부분이 재이미드화 되면서 강화되어 에폭시/폴리이미드 계면에서 박리가 일어나 높은 접착력을 나타낸 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

피착제인 폴리이미드 필름은 KOH 수용액으로 개질되었으며, 개질된 표면의 표면에너지는 초기에 급격히 상승한 후 일정한 값을 보였다.

에폭시 접착제는 DGEBA에 비해  $E_g$ 가 더 높은 변성고무계 에폭시수지를 사용한 에폭시 접착제를 사용한 경우 더 높은 접착력을 얻을 수 있었으며, 에폭시 수지와 반응성의 차이로 경화온도가 서로 다른 경화제를 각각 적용하여 경화온도 상승시의 접착력 상승효과를 간접적으로 관찰하였다. 경화온도가 상승하면 약한 계면층인 폴리아믹산층이 이미드화됨으로써 강화되어 더 높은 접착력을 나타낸 것으로 사료된다. 이러한 결과는 적외선 분광분석시 폴리아믹산이 온도상승에 따라 폴리이미드로 변환됨으로써 확인되었고, 주사전자현미경에 의한 박리실험 후의 표면분석을 통해 KOH 처리시간이 길어질 경우 낮은 경화온도에서는 특별한 파괴패적이 나타나지 않았으나, 경화온도를 상승시키면 표면처리시간이 낮은 경화온도에 비해 더 길어져도 확실한

파괴패적을 보임으로써 확인하였다.

피착제와 화학적 조성이 같은 폴리아믹산을 에폭시 경화제로 사용하여 우수한 접착력을 얻었다. 이는 경화온도의 상승으로 인한 폴리아믹산층의 강화와 경화제로 사용된 폴리아믹산에 의한 에폭시 접착제의 강인성 증가, 그리고 피착제와 같은 화학구조식을 갖는 물질을 접착제에 도입하여 친화력 향상에 의해 접착력이 증가한 것으로 사료되어지며, DGEBA와 변성고무계 에폭시수지 모두 특성조성 이하의 에폭시 함량은 낮은 접착력을 보임을 알 수 있었다.

#### 감사의글

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구 (Project No. 971-1102-021-2) 지원사업에 의해 수행되었으며 이동우 석사과정은 한양대학교 신소재공정공학원의 장학금지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. K.S. Oh and S.H. Kim, *Am. Chem. Soc., Polym. Mat. Sci. Eng.*, **77**, 544 (1994).
2. L.A. Laius, *Polyimide: Thermally Stable Polymer*, pp. 1, Consultants Bureau, N. Y., (1987).
3. H.K. Yun, K. Cho, J.K. Kim, C.E. Park, S.M. Sim, S.Y. Oh, and M. Park, *J. Adhesion Sci. Tech.*, **11** (1), 95 (1997).
4. A. Ebe, E. Takahashi, Y. Iwamoto, N. Kuratani, S. Nishiyama, O. Imai K. Ogata, Y. Setsuhara, and S. Miyake, *Thin Solid Films*, **281-282**, 356 (1996).
5. S.H. Kim, J.K. Park, and K.S. Oh, *J. Korean Fiber Soc.*, **31** (1), 57 (1994).
6. K.W. Lee, S.P. Kowalezyk, and J.M. Shaw, *Macromolecules*, **23**, 2097 (1990).
7. H.K. Yun, K. Cho, J.K. Kim, C.E. Park, S.M. Sim, S.Y. Oh, and M. Park, *Polymer*, **38** (4), 827 (1997).
8. A.J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives*, pp. 56, Chapman and Hall, N. Y., (1987).
9. A.F. Lewis, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, pp. 653, Marcel Dekker Inc., N. Y., (1988).
10. S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, pp. 133, Marcel Dekker Inc., N. Y., (1982).
11. A.J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives*, pp. 30, Chapman and Hall, N. Y., (1987).
12. S.H. Kim, J.K. Park, and K.S. Oh, *J. Korean Fiber Soc.*, **34** (3), 178 (1997).