

이성분계 실란 커플링제의 가수분해속도 조절에 의한 2-FCCL의 접착특성 변화 연구

박유주 · 박진영 · 김진영 · 김용석 · 류종호* · 원종찬†

한국화학연구원 정보전자폴리머연구센터, *일진머티리얼즈 기술연구소
(2010년 12월 1일 접수, 2011년 2월 22일 수정, 2011년 2월 22일 채택)

Effect of Functionalized Binary Silane Coupling Agents by Hydrolysis Reaction Rate on the Adhesion Properties of 2-Layer Flexible Copper Clad Laminate

Ujoo Park, Jin Young Park, Jin Young Kim, Yong Seok Kim, Jong Ho Ryu*, and Jong Chan Won†

Information & Electronics Polymer Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107 Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

*ILJIN Materials, Jochiwon Factory Wolsan Industrial Complex, Nam-Myeon, Yeongi-Gun, Chungcheongnam-do 339-824, Korea

(Received December 1, 2010; Revised February 22, 2011; Accepted February 22, 2011)

초록: 실란 커플링제의 가수분해를 통한 실란올의 형성과 올리고머 구조형성을 하는 중합반응은 2-FCCL의 표면처리 과정에서 계면 사이의 접착력에 영향을 준다. 본 연구에서는 실란 커플링제의 가수분해반응 속도를 비교하고, 표면처리 후 동박의 표면 에너지로 인한 접착특성의 변화를 확인하였다. 특히 이성분계 실란 커플링제는 가수분해 반응속도 조절이 가능하며, 동박과 폴리이미드 사이에서 접착 프로모터로서 확실한 접착력 향상을 보였다. 압연동박 표면에 처리한 이성분계 실란 커플링제의 함량 변화에 따라 접착력의 향상 정도가 다르게 나타났으며 반응속도 조절과 표면 에너지 평가를 통한 접착 특성을 분석하여 접착력을 최대화시켰다.

Abstract: The parameters of silanol formation reaction of organosilane including solvent type, solution concentration, pH and hydrolysis time influence the adhesion property of 2 layer flexible copper clad laminate (FCCL). Especially, the hydrolysis reaction time of silane coupling agent affects the formation of the silanol groups and their self-condensation to generate oligomeric structure to enhance the surface treatment as an adhesive promoter. In our study, we prepared the binary silane coupling agents to control hydrolysis reaction rate and surface energy after treatment of silane coupling agents for increasing the adhesive property between a copper layer and a polyimide layer. The surface morphology of rolled copper foil, as a function of the contents of the coated binary silane coupling agent, was fully characterized. As fabricated 2-layer FCCL, we observed that adhesive properties were changed by hydrolysis rate and surface energy.

Keywords: 2-layer FCCL, adhesion, polyimide, binary silane coupling agent, hydrolysis rate.

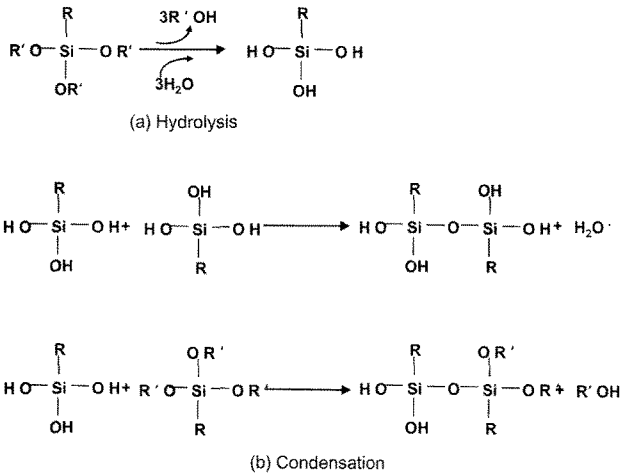
서 론

연성동박 적층판(flexible copper clad laminate) (이하 FCCL)은 연성회로기판(FPCB)의 핵심부품으로서 폴리이미드와 동박을 적층한 기판소재로 세계에서 일본, 대만, 한국 등에서 주로 생산되고 있다.¹ 우수한 성능의 FCCL을 제조하기 위해서는 도전층 재료인 동박(copper foil)과 절연층 재료인 폴리이미드 필름(polyimide film) 사이의 높은 접착강도가 요구된다.² 특히 접착층을 사용하지 않는 2층 FCCL에서는 서로 다른 두 계면의 접착력 향상을 위한 방법으로 일반적으로 유기

계 실란을 이용하여 유기계 고분자와 무기재료 또는 금속재료 사이에 커플링 효과를 부여한다.

Scheme 1에서와 같이 일반적으로 실란 커플링제는 용매 내에서 가수분해반응과 자가축합반응이 일어나게 된다. 유기계 실란은 유기계와 무기계 특성을 모두 가진 하이브리드 구조체로서 일반적으로 R-Si-(OR)_n의 구조를 갖고 있다. OR'은 물에 의한 가수분해반응으로 R-Si-(OH)_n 구조로 유도되어진 후 금속재료의 -OH와 탈수화반응을 통해 결합이 형성된다고 알려져 있다.³ 또한 이러한 실란올과 알콕시들간에 자가축합반응이 동시에 일어나 다이머와 올리고머 형태의 구조를 형성한다.^{4,5} 실란 커플링제의 가수분해반응과 축합반응은 실란 구조 중 유기계 관능기와 온도, pH, 농도, 물의 양과 촉매의 양 등

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jcwon@kriect.re.kr



Scheme 1. Hydrolysis and self-condensation reaction mechanism of silane coupling agent.

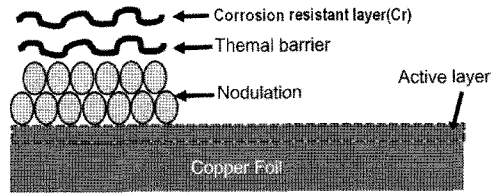
의 요소에 의해 반응속도에 영향을 받는다.^{3,4,6} 용액의 pH의 경우, pH가 3~5일 때 반응속도를 조절하여 기판의 표면처리에 적합하다고 알려져 있다. pH조절을 위해 사용하는 산촉매는 염산 또는 아세트산을 사용한다.⁷ 이와 같이 실란의 가수분해반응 정도와 자가축합반응 정도는 기판의 표면과 실란의 결합에 큰 영향을 주므로 실란 커플링제의 가수분해와 축합반응의 반응속도 조절이 필요하다.⁸

표면처리된 동박과 유기계 고분자 사이에 커플링 효과를 부여하기 위해 사용하는 실란의 유기계 관능기로는 이미다졸기, 아민기, 에폭시기, 비닐기 그리고 메타크레졸기 등이 있지만,⁸ 폴리이미드와 금속재료 사이에서 접착력 향상을 위한 관능기로 알려져 있는 것은 이미다졸기,^{9,10} 아민기^{11,12} 그리고 이미드기가 있다.^{6,13} 앞선 연구에서 발표한 실란 커플링제는 고온에서도 안정적인 특성을 갖으며, 카르복실산기를 도입하여 산촉매를 첨가하지 않고도 용액의 pH를 조절할 수 있는 특징을 가진다.¹⁴ 하지만 용매에 대한 용해성이 떨어지고, 그에 따른 반응속도가 느려 단일 성분으로 사용 시 가공성이 떨어지는 단점을 가진다.

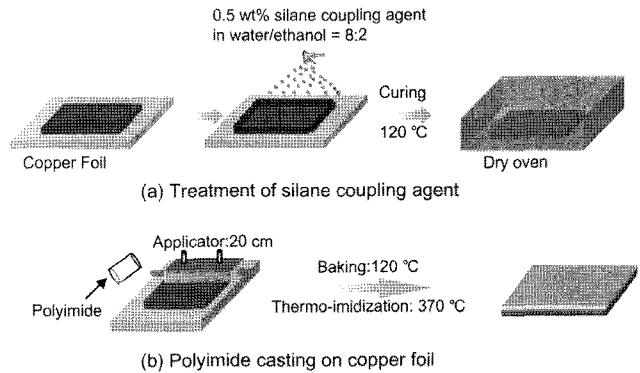
본 연구에서는 금속재료인 동박(copper foil)과 폴리이미드(polyimide) 간에 접착력을 높이는 이성분계의 실란 커플링제를 제조하였고 이것을 사용하여 가수분해반응과 축합반응속도를 조절하여 표면처리에 적합한 반응시간에 따른 접착력 효과의 변화를 관찰하였다. 실란의 유기계 관능기 구조에는 이미다졸기와 이미드기와 유사한 구조를 갖는 관능기를 도입하여 단일 성분의 실란 커플링제보다 우수한 접착력을 가지는 2층 FCCL을 제조하였다.

실 험

재료. 유기계 실란 커플링제 중 이미드기의 유기계 관능기를 가진 커플링제를 합성하였다. 1,2,4-벤젠트리카르복실산 무수물(1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride) (이하 BTCA)을 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였고, 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane) (이하 APT-TEOS)은 TCI사로부터 구입하여 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 용매로는 Aldrich사의 순도 99.9%의 무수 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran) (이하 THF)을 사용하였다.



Scheme 2. Rolled copper foil.



Scheme 3. Fabrication of FCCL.

또 하나의 실란 커플링제로 이미다졸기의 관능기를 가지는 커플링제는 3-(2-이미다졸린-1-일)프로필트리에톡시실란(3-(2-imidazolyl)propyltriethoxysilane) (이하 ITEOS)로 Aldrich사에서 구입하여 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 절연층 재료인 폴리이미드산은 PMDA(pyromellitic dianhydride)와 ODA(4,4'-oxydianiline)를 주성분으로하는 주영산업의 바니쉬를 구입하여 사용하였다. 또한, 도전층 재료는 Scheme 2에서와 같이 구리층 위부분에 물리적 접착력 향상을 위한 nodule과 방열층으로 사용되어진 Zn과 Co, 그리고 실란 커플링제와 상호작용을 위한 Cr 처리가 되어진 18 μm 두께의 압연동박을 일진소재산업으로부터 공급받아 사용하였다.

이성분계 실란 커플링제 제조. 이미드기 유기계 관능기를 가진 커플링제인 BTCA-TEOS는 앞선 연구를 참고하여 합성하였다.¹⁴ 합성한 BTCA-TEOS와 ITEOS를 각각 무게비 [8:2], [5:5], [2:8]의 비율로 혼합하여 용매에 실란 커플링제가 0.5 wt%의 농도로 제조하였다. 공정 중에서는 일반적으로 수분산계 실란 커플링제를 알콜 함량이 5~20%의 함량이 들어간 용매를 사용하므로 물과 에탄올을 8:2 부피 비로 혼합하여 제조하였다.

이성분계 실란 커플링제에 의한 표면코팅. 제조한 혼합액을 60분동안 교반하여 가수분해반응시켜 사용하였다. Scheme 3(a)와 같이 20 cm×15 cm의 압연동박 위에 혼합액 약 25 g을 분사하여 코팅한 후, 1분동안 상온에서 건조 후 30분간 120 °C에서 열처리하여 커플링이 일어나도록 유도하였다.

2층 연성동박 적층판의 제조. 주영사의 폴리이미드산 바니쉬를 이용하여 Scheme 3(b)와 같이 실란 커플링제를 처리한 압연동박 위에 도포하고, 질소분위기가 유지되는 고온용 오븐에서 60 °C에서 30분, 120 °C에서 30분, 180 °C에서 30분, 그리고 마지막으로 300 °C에서 30분간 단계적으로 열처리하여 2층 연성동박 적층판을 제조하였다.

내화학성 테스트 후 2층 연성동박 적층판의 접착력 평가 방법. 제조한 2층 연성동박 적층판의 내화학성 테스트 후, 접착강도의 유지도를 알아보기 위하여 JPC-TM-650법으로 실험하였다. 내화학성 실험을

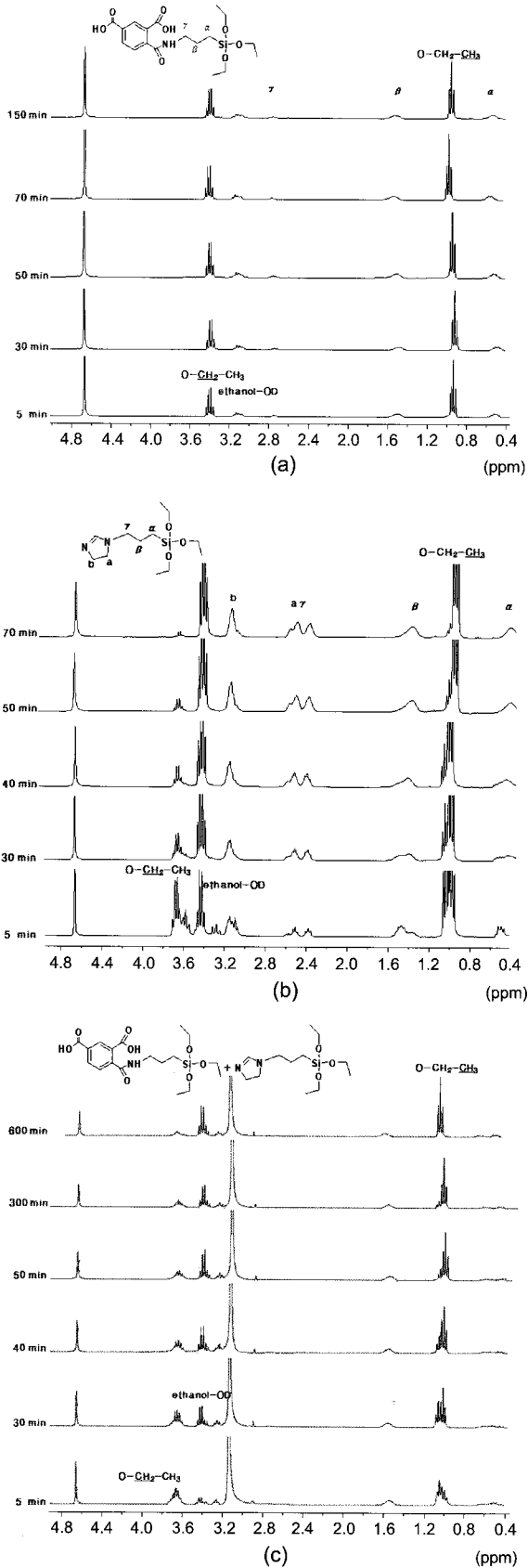


Figure 1. Variation of ¹H NMR spectra according to hydrolysis reaction time: (a) Hydrolysis of BTCA-TEOS; (b) Hydrolysis of ITEOS; (c) Hydrolysis of [BTCA-TEOS:ITEOS=5:5].

위한 용매로는 cupric chloride와 HCl을 물에 혼합한 용액과 mono-ethanol amine과 KOH, monobutylether을 혼합한 용액, 그리고 2 N sulfuric acid, 70%의 isopropanol, methyl ethyl ketone 등이 있으며, cupric chloride와 HCl을 물에 혼합한 용액과 monoethanol amine 용액은 55 °C를 유지하고, 나머지 용액은 상온에서 평가를 진행한다. 나열된 순서대로 각각의 용액에 1분씩 처리한 후 증류수로 행군 후, 자연 건조한다. 내화학성 실험을 끝낸 샘플을 90° peel test로 접착강도를 측정하였다.

기기 및 분석. 가수분해반응에 의한 실란 커플링제의 구조 변화는 ¹H NMR 분광스펙트럼(Bruker AMX-300 MHz spectrometer)을 이용하여 확인하였으며, 분석 용매는 D₂O와 CD₃OD를 혼합하여 사용하였다. 압연동박의 표면 특성은 contact angle(SEO contact angle analyzer PHOENIX 450)을 측정하여 표면 에너지의 변화를 관찰하였으며, XPS(AXIA NOVA X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 압연동박 표면에 처리한 커플링제의 도포를 확인하였다. 제조한 2층 연성동박 적층판의 접착력 특성을 측정하기 위해서 ASTM D-638법에 따라 peel test 시편을 제조하여 만능시험기(UTM, Instron 8516)를 이용하여 25 mm/min의 속도로 접착강도를 측정하였다.

결과 및 토론

이성분계 실란 커플링제 가수분해반응. 실란 커플링제의 가수분해반응과 축합반응은 D₂O와 CD₃OD를 8:2의 비율로 혼합한 용매에 실란 농도 0.5 wt%로 희석하여 상온에서 ¹H NMR 스펙트로미터로 분석하였다. 실란 커플링 반응은 물에 넣자마자 가수분해반응이 일어나기 때문에 실란 커플링제와 CD₃OD를 먼저 혼합하여 D₂O를 넣는 시간을 초기 시간(*t*₀)으로 하여 측정하였다. 실란의 가수분해반응이 진행됨에 따라 free CH₃CH₂-OD가 형성되고, 이는 3.6~3.8 ppm의 피크에 영향을 주어 반응시간에 따라 피크의 변화량, 적분 값의 변화를 확인하여 반응속도를 분석하였다. Figure 1에 ¹H NMR 스펙트럼을 나타내었으며, -Si-(OCH₂CH₃)₃와 CH₃CH₂-OD의 -CH₂-피크가 각각 3.6~3.8 ppm와 3.4 ppm에서 나타남을 알 수 있고, 자세한 피크 분석은 Table 1에 표시하였다. 반응이 진행될수록 -Si-(OCH₂CH₃)₃의 3.6~3.8 ppm 피크는 적분값이 줄어들고, CH₃CH₂-OD로 유리되면서 3.4 ppm 피크의 적분값은 늘어나게 됨을 Figure 1에서 알 수 있다. 실란 커플링의 유기 기능기의 수소들은 계속적으로 반응이 일어나면서 multiplicity peak가 broadening peak로 나타나고, 약간의 frequency shift가 일어난다. 이들 변화는 실란올이 스스로 자기축합반응(self-condensation reaction)이 일어나 다이머나 올리고머 구조를 형성하는 것으로 분석된다.

¹H NMR 스펙트럼 피크의 변화량에 따른 가수분해반응을 분석한 결과인 반응속도 변화 그래프를 Figure 2에 나타내었다. 총 세 종류의 실

Table 1. ¹H NMR Chemical Shifts of the Coupling Agents in D₂O:CD₃OD=8:2 at 25 °C (unit : ppm)

R	O-CH ₂ -CH ₃					R
	α CH ₂	β CH ₂	γ CH ₂	CH ₂	CH ₃	
BTCA-TEOS	0.5	1.6	2.8	3.5	1.0	8.5~7.5
ITEOS	0.6	1.4	2.4	3.8	1.0	7.5, 3.2

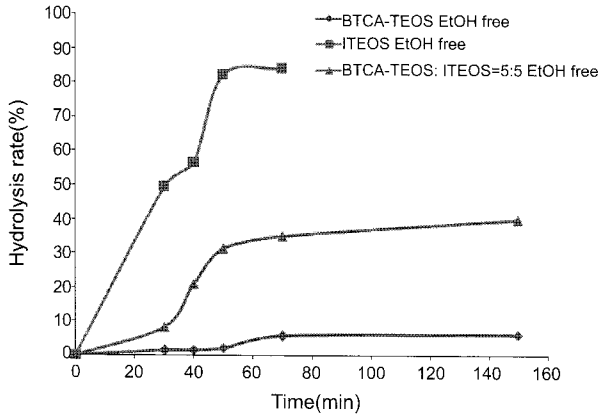


Figure 2. Reaction rate of free alcohol release for silane compounds according to time.

란 커플링제로 BTCA-TEOS와 ITEOS 그리고, BTCA-TEOS:ITEOS=5:5로 혼합된 이성분계 실란 커플링제에 대한 가수분해반응속도를 분석하였다. 모두 같은 조건의 온도와 용매농도, 용매구성에 의해 평가를 진행하였다. ITEOS는 반응 시간이 70분일 때, 80% 이상 가수분해반응이 진행되었고, 그에 반해 BTCA-TEOS는 150분이 지나도록 약 6%의 반응 밖에 일어나지 않았다. 두 실란 커플링제가 혼합된 이성분계 실란 커플링제는 70분의 반응시간 동안 35%의 가수분해가 진행되었음을 알 수 있다. 실란 커플링제의 가수분해반응과 축합반응이 상대적으로 적게 일어나면 동박 기판의 표면과 흡착 가능한 알콕시 반응기가 작아 접착력이 떨어지게 되고, 반대로 빠른 가수분해반응이 일어나면 스스로 축합반응이 일어나게 되어 접착력이 떨어지는 효과를 나타낸다. 그러므로 본 연구에서는 가수분해반응을 분석하여 이성분계 실란 커플링제를 사용하여 반응속도를 조절하여 접착력을 높이는 결과를 얻었다.

압연동박의 표면 에너지 분석. 일진소재산업에서 공급받은 압연동박에 이성분계 실란 커플링제의 함량 비를 다르게 하여 코팅처리하고, 함량비의 변화에 따른 contact angle을 측정하였다. 보통 표면처리를 위한 실란 커플링제는 0.1~2 wt%의 농도 범위에서 물과 알코올을 용매로 사용한다. 이러한 조건은 여러 가지 이점을 가지는데, (I) 일정 시간 동안 실란 커플링제의 용해성의 증가, (II) 실란 커플링제 처리 시 표면에서 필름의 두께의 조절 용이성 등이 있어 이와 같은 표면처리에 의해 더욱 균일한 표면의 제조가 가능하다.⁸ 본 연구에서는 0.5 wt%의 농도로 물:에탄올=8:2의 용매에 [BTCA-TEOS:ITEOS=8:2, 5:5, 2:8]의 함량으로 1시간의 가수분해반응 시간을 두고 동박 표면에 처리하였다. 실란 커플링제 미처리 압연동박과 함량 비를 변화하여 처리한 압연동박 표면의 contact angle의 변화를 Figure 3에 나타내었다. 표면 에너지가 높으면 실란 커플링제가 충분히 흡착되어 더 강한 접착력을 가지게 되므로, contact angle을 측정하여 Girifalco-Good-Fowkes-Young equation에 의해 표면 에너지를 구하였다. 미처리 동박에서는 7.65°의 contact angle을 보이지만, BTCA-TEOS를 처리한 동박은 더 작은 값인 4.08°의 각도를 가진다. 이는 BTCA-TEOS가 가지는 카르복실산 그룹으로 인한 친수성의 특성을 가지기 때문이다. 반면, ITEOS의 함량이 증가할수록 이미다졸기의 소수성 특성으로 인한 contact angle의 값이 커지는 것을 알 수 있다. 결과 BTCA-TEOS의 표면 에너지가 높음을 알 수 있고, ITEOS의 함량이 적을수

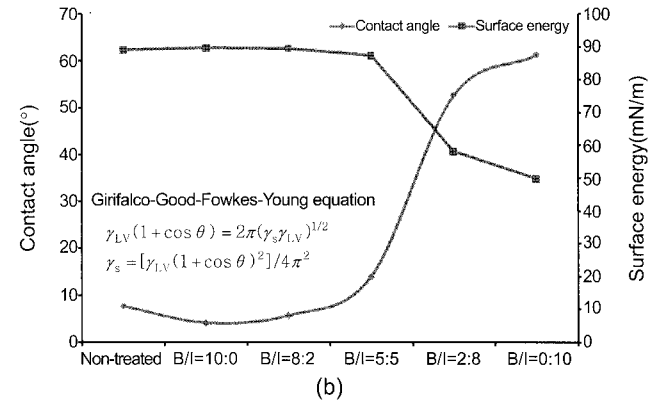
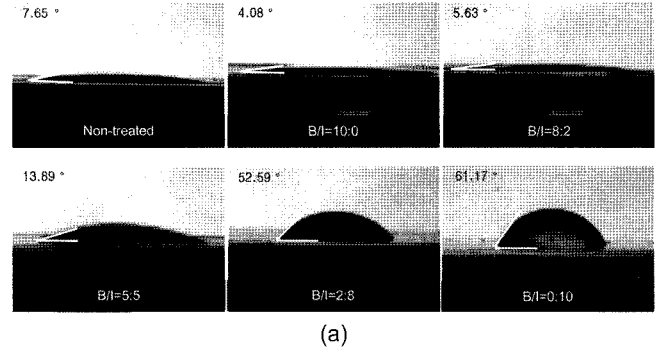


Figure 3. Surface energy variations of rolled copper foil by the treatment of silane coupling agents: (a) contact angle of rolled copper foil as a function of the contents of silane coupling agents; (b) Girifalco-Good-Fowkes-Young equation and surface energy.

록 접착력이 높아질 것을 예상할 수 있다.

압연동박 표면의 XPS 분석. 압연동박 표면에 처리한 실란 커플링제의 존재를 확인하기 위해 XPS를 이용하여 분석하였다. Figure 4와 Table 2는 압연동박 표면의 구성성분의 스펙트럼과 함량을 보여준다. Figure 4(a)는 무처리 압연동박의 표면을 분석한 것으로 구리층의 nodule과 방열층에 Zn과 Co, 그리고 실란 커플링제와 상호작용을 위한 Cr 성분이 나타났다. Figure 4(b)는 함량별 실란 커플링제를 처리한 압연동박의 표면으로 Zn과 Co의 성분은 줄어들고, 실란 커플링제 성분인 Si와 N 피크가 새롭게 생성되고, O와 C의 함량이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 압연동박 표면에 실란 커플링 처리가 잘되었음을 확인할 수 있는 결과이다.

2층 연성 회로기판의 접착력 측정. 주형사의 폴리믹산 바니쉬를 실란 커플링제가 처리된 압연동박 표면에 casting한 후, 열처리를 하여 2층 연성동박 적층판을 제작하였다. 폴리미드와 동박과의 접착력을 90° peel test를 통하여 측정하여 Figure 5에 이성분계 실란 커플링제의 함량변화에 따른 접착강도의 변화를 나타내었다.

실란 커플링제의 가수분해반응 조절과 표면 에너지 측정 결과를 토대로 접착력을 측정한 결과, [BTCA-TEOS:ITEOS=2:8]이 높은 접착강도를 나타내었다. 실란 커플링제를 처리한 압연동박과 미처리한 압연동박 비교 시 최대 0.45 kgf/cm까지 접착력이 향상됨을 확인할 수 있었다. 가수분해반응이 빠른 ITEOS와 상대적으로 느린 BTCA-TEOS를 혼합하여 반응속도를 조절하였고, 표면 에너지 측정을 통해 BTCA-TEOS의 접착력이 ITEOS보다 높은 것을 확인하여 두 실란 커플링제

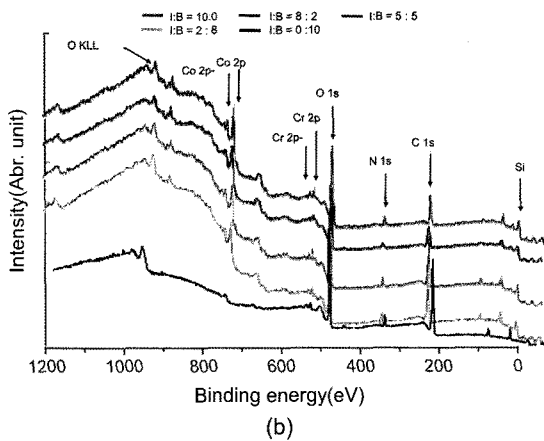
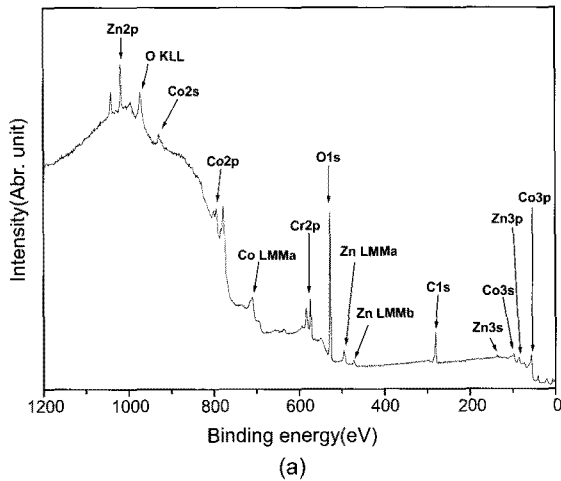


Figure 4. XPS spectra for the surface of rolled copper foil: (a) untreated; (b) 0.5 wt% silane coupling agent treated.

Table 2. Surface Composition Determined by XPS Analysis

Sample		Elemental ratio (%)				
		N	O	Cr	Si	Zn
Non-treated		0	45.9	2.9	0	32.7
Treated (BTCA-TEOS: ITEOS)	10:0	4.3	26.7	1.2	10.8	0
	8:2	4.8	37.5	1.8	6.6	0
	5:5	3.7	36.4	1.3	6.4	0
	2:8	3.7	40.3	1.6	7.9	0
	0:10	5.3	37.0	2.0	9.3	0

를 일정 비율 혼합한 이성분계 실란 커플링제를 사용하여 접착력을 최대화하는 결과를 얻을 수 있었다.

접착력 평가 후 압연동박과 폴리이미드 표면형상을 SEM을 이용하여 분석하였다. 이성분계 실란 커플링제를 처리함으로써 압연동박과 폴리이미드의 접착력이 증가하였고, 그 결과 역시 SEM을 통해 접착력 평가 후 압연동박에 처리되어 있던 노듈(nodule)이 떨어져 폴리이미드 표면 부분에 붙어 있는 것을 확인할 수 있었다(Figure 6). 실란 커플링제가 처리되지 않은 압연동박과 폴리이미드 사이의 접착력 평가 후에는 압연동박 표면에 처리되어 있던 노듈이 폴리이미드 필름으로 떨어져 나가지 않았다. 반면 실란 커플링제를 처리한 압연동박에서는 모든

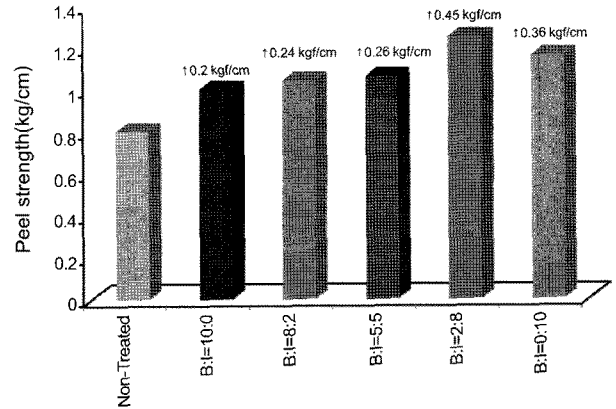


Figure 5. Peel strength between polyimide and rolled copper foil as a function of the contents of silane coupling agents.

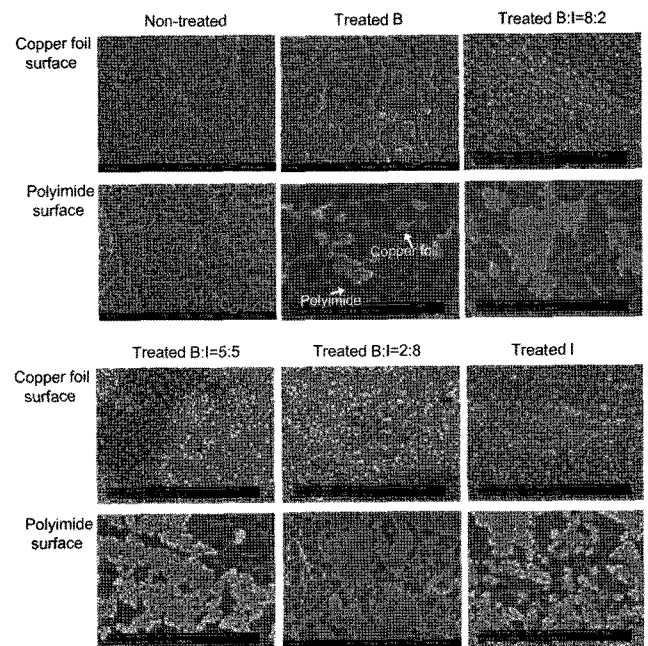


Figure 6. SEM images of rolled copper foil and polyimide surface after peel strength test.

Table 3. Peel Strength with Rolled Copper Foil after Chemical Resistance Test

	Non-treated BTCA-TEOS:ITEOS=2:8	
Peel strength Before (kgf/cm)	0.80	1.25
Peel strength After (kgf/cm)	0.78	1.22
Decreasing rate (%)	2.2	1.8

조건에서 접착력 평가 후 압연동박 표면의 노듈이 폴리이미드 표면으로 떨어져나간 것을 확인할 수 있었으며, [BTCA-TEOS:ITEOS=2:8]의 조성으로 처리한 경우 압연동박 표면의 노듈이 80% 이상 떨어져 나가는 현상을 보이므로 이 조건에서의 조성 비율이 가장 우수한 접착력을 갖는다고 판단된다.

회로패턴 공정에서 화학약품에 의해서 접착력 결함이 발생할 수 있으므로 제조된 2층 연성동박 적층판에 대하여 내화학성 시험을 진행하였다. 내화학성 평가는 접착력 결과가 우수한 [BTCA-TEOS:ITEOS=2:8]

의 조성비에 대하여 시행하였다. Table 3은 내화학성 실험 전과 후의 접착강도를 비교한 것으로 각각 3% 이내의 열화율 특성을 갖는 결과를 얻을 수 있었고, 2층 연성 회로기판의 제작이 가능함을 확인하였다.

결 론

본 연구에서는 2층 연성동박 적층판 제조 시 폴리이미드와 압연동박의 접착력 향상을 위해 실란 커플링제를 제조하였으며, 특히 이성분계의 실란 커플링제를 사용하여 가수분해 및 축합반응속도와 표면 에너지 조절을 통해 기존 실란 커플링제가 가지고 있는 접착력보다 더 우수한 접착력을 가지는 2-layer FCCL을 제조하였다. BTCA-TEOS는 카르복실산기를 함유함으로써 별도의 산촉매를 사용하지 않고 실란 용액의 pH를 조절할 수 있었고, 이미드기를 도입함으로써 고온에서도 안정하고 친수성의 특성을 가져 표면 에너지가 높다. 이미다졸기를 함유한 ITEOS는 가수분해반응과 축합반응 속도가 빠르고, 용매에 대한 용해성이 뛰어나다. 서로 다른 반응속도와 표면 에너지를 가진 두 실란 커플링제를 사용하여 반응을 조절함으로써 단일 성분일 때 보다 우수한 접착력의 결과를 얻을 수 있었다. 함량에 따른 접착력 측정 결과 가수분해반응 시간이 1시간일 때, BTCA-TEOS:ITEOS=2:8의 혼합비에서 접착력이 1.25 kgf/cm로 가장 높게 얻어짐을 확인하였다. 또한 내화학성 테스트 이후에도 접착강도는 3% 이내로 감소하므로 연성회로기판으로 사용할 수 있는 우수한 접착특성을 유지함을 확인하였다.

감사의 글: 이 연구는 한국화학연구원(KRICT)의 일반사업 및 산업원천기술개발사업의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. Barlow, A. Lostetter, and A. Elshabini, *Microelectron. Reliab.*, **42**, 1091 (2002).
2. J. Jang, J. Lee, and B.-H. Ahn, *Polymer(Korea)*, **21**, 582 (1997).
3. M. Tanoglu, S. H. Mcknight, G. R. Palmese, and J. W. Gillespie, Jr., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18**, 431 (1998).
4. T. M. Alam, R. A. Assink, and D. A. Loy, *Chem. Mater.*, **8**, 2366 (1996).
5. M. W. Daniels and L. F. Francis, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 191 (1998).
6. F. Beari, M. Brand, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkiewicz, and H. W. Siesler, *J. Organomet. Chem.*, **625**, 208 (2001).
7. S. Naviroj, S. R. Culler, J. L. Koenig, and H. Ishida, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 308 (1984).
8. M.-C. B. Salon, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, and A. Gandini, *J. Colloid Interface Sci.*, **289**, 249 (2005).
9. N. Inagaki, S. Tasaka, and A. Onodera, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1645 (1999).
10. J. Jang and T. Earmme, *Polymer*, **42**, 2871 (2001).
11. S. M. Yuen, C.-C. M. Ma, C.-L. Chiang, and C.-C. Teng, *J. Nanomater.*, 786405 (2008).
12. C. Park, S. E. Lowther, J. G. Smith, Jr., J. W. Connell, P. M. Hergenrother, and T. L. St. Clair, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **20**, 457 (2000).
13. P. Walker, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **5**, 279 (1991).
14. J. Y. Park, J.-P. Lim, Y. S. Kim, H. M. Jung, J. H. Lee, J. H. Ryu, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **33**, 525 (2009).