

## 에폭시 그룹을 함유한 실란 올리고머의 합성과 그로부터 유도된 폴리이미드/실리카 혼성 필름의 특성

이준혁<sup>1,2</sup> · 박윤준<sup>2</sup> · 최종호<sup>2</sup> · 남상용<sup>1</sup> · 김성원<sup>3</sup> · 홍영택<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 재료공학과, <sup>2</sup>한국화학연구원 에너지소재연구센터, <sup>3</sup>SKC-KOLON PI  
(2009년 5월 29일 접수, 2009년 6월 18일 수정, 2009년 6월 19일 채택)

## Synthesis and Characterization of Polyimide/silica Hybrid Films Derived from Silane Oligomer Containing Epoxy Group

Jun Hyuk Lee<sup>1,2</sup>, Yun Jun Park<sup>2</sup>, Jong-Ho Choi<sup>2</sup>, Sang Yong Nam<sup>1</sup>, Sung Won Kim<sup>3</sup>, and Young Taik Hong<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

<sup>2</sup>Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology P. O. Box 107, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

<sup>3</sup>SKC-KOLON PI, #911, Jeongja-1 Dong, Jang an-Gu, Sawon-Si 440-301, Korea

(Received May 29, 2009; Revised June 18, 2009; Accepted June 19, 2009)

**요약:** Tetramethylorthosilicate와 glycidol을 이용하여 액상의 에폭시 그룹을 함유한 실란 올리고머를 합성하고, *p*-PDA/ODA 그리고 PMDA/BPDA 단량체로부터 제조된 4성분계 폴리아미산과 혼성화시켜 고점도의 폴리아미산/실리카 혼성체를 합성하였다. 그리고 이를 열적 이미드화 공정을 거쳐 폴리이미드/실리카 혼성화 필름을 제조하였다. 혼성화 필름의 특성을 분석한 결과, 열팽창계수는 실리카 함량이 높을수록 최초 17 ppm/K에서 10 ppm/K까지 감소하였고, 탄성률은 증가하였으나 인장강도는 감소하는 경향을 보였다. 또한 유연성 동박 적층 필름을 제조하여 분석한 결과, 실리카 함량 변화에 따라 접착력은 0.43 kgf/cm에서 1.02 kgf/cm까지 증가하였다. 따라서 높은 접착력을 요구하는 유연성 동박 적층 필름 제조시에는 실리카와 혼성된 폴리이미드 필름이 효과적임을 알 수 있었다.

**Abstract:** Poly(amic acid) was synthesized from the reaction of *p*-PDA/ODA and PMDA/BPDA and silane oligomer containing epoxy group was also synthesized from the reaction of tetramethylorthosilicate (TMOS) and glycidol. After hybridizing poly (amic acid) and silane oligomer, they were effectively converted into polyimide/silica hybrid films by thermal imidization process. As the silica contents in hybrid films increased, CTE values decreased from 17 ppm/K to 10 ppm/K and the tensile modulus increased, in spite of decreasing tensile strength. In addition, the peel test showed that the adhesion strength of hybrid film was enhanced from 0.43 kgf/cm to 1.02 kgf/cm. Therefore, it could be concluded that the polyimide/silica hybrid film is effective to enhance adhesion strength for FCCL films.

**Keywords:** polyimide, adhesion, silane oligomer, epoxy group, hybrid

### 1. 서 론

폴리이미드는 방향족 그룹과 헤테로사이클릭 이미드기로 구성되어 있어 강직한 사슬 구조에 의해 높은 열 안정성과 내화학성, 그리고 탁월한 기계적 특성 및 특유의 전기적 특성을 나타내어 절연체, 유연성 회로

기판, LCD용 액정 배향막, 접착 및 코팅제 등의 전기 전자재료로 널리 쓰이고 있다[1-3]. 폴리이미드의 주사슬은 선형구조로 되어 있으며, 강직성을 띠기 때문에 열가소성 고분자에 비해 작은 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)를 나타내는 특성이 있다. 또한 이렇게 선형으로 배열된 구조를 갖는 방향족 폴리이미드는 화학적으로도 안정하여, 용매에 쉽게 용해되지 않는 내화학적 특성을 가진다. 폴리이미드는 낮

<sup>†</sup>Corresponding author: Young Taik Hong (ythong@kriict.re.kr)

은 열팽창계수와 전기절연성을 이용하여 유연성 회로 기판의 절연필름으로 이용되기도 하는데 최근 국내외 전자부품산업의 발달로 고밀도, 고집적도의 유연성 회로 기판이 요구되어 짐에 따라 유연성 동박 적층 필름 (Flexible copper clad laminate, FCCL)의 요구 물성 또한 높아지고 있다. 따라서 FCCL의 절연층으로 이용되는 폴리이미드 필름 또한 더 낮은 열팽창계수와 더 높은 금속과의 접착력을 요구하고 있다. 충분한 접착력을 얻기 위해 표면 거칠기가 큰 폴리이미드 필름이 사용되고 있는데, 향후 미세 피치 프린트 기판의 제조에서는 금속 층과 폴리이미드 필름과의 계면의 평활성이 보다 엄격하게 요구되기 때문에 금속 층, 폴리이미드 필름 모두 평활성이 요구되며 금속 층은 보다 얇아야 한다. 또 이러한 미세 피치 프린트 기판에 있어서는 치수 안정성이 중시되기 때문에 이용하는 폴리이미드의 열팽창계수를 한층 더 저하시킬 필요가 있다. 또한, 폴리이미드 필름과 금속과의 접착력을 향상시키기 위해 필름의 표면에 별도의 처리를 하여 접착력을 높이는 연구가 많이 진행되어 왔으나, 이러한 과정은 필름이 가지는 기본적인 접착력을 향상시키는 방법이 아니므로 접착력 향상에 한계가 있다. 이러한 이유로 본 연구에서는 필름 제조 과정에서 열적으로 우수하며, 금속과의 직접적인 화학결합을 유도할 수 있는 실란을 첨가하여 더 낮은 CTE를 가지며, 향상된 금속과의 접착력을 가진 폴리이미드 필름을 제조하고자 하였다.

폴리이미드/실리카 혼성화 필름을 만드는 방법에는 실리카 분말을 직접 폴리아미산에 넣어 분산시키는 방법[6], 실란 단량체를 넣어 폴리아미산 계 내에서 실리카 입자를 만드는 졸-겔 법[7-9], 커플링제를 넣어 실란과 폴리이미드 체인을 가교시키는 방법[10-12] 등 다양한 방법이 있다. 본 연구에서는 지금까지 알려져 왔던 합성법과는 다르게 고점도의 폴리아미산을 제조하고 액상의 실란 올리고머를 첨가함으로써 고점도의 폴리아미산/실란올리고머 혼성체를 합성한 후 폴리이미드/실리카 혼성체를 제조하는 방법을 선택하였다. 또한 실란올리고머에 에폭시기를 치환시킴으로써 폴리아미산과 직접적인 화학결합을 유도해보았다[13]. 이러한 화학결합을 바탕으로 실란 올리고머가 폴리이미드에 존재함으로써 나타나는 금속과의 접착력 향상에 대해 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

폴리아미산 중합에 사용되는 단량체로는 순도 99% 이상의 *p*-phenylenediamine (*p*-PDA), 4,4'-oxydianiline (ODA), pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3', 4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA)를 사용하였다.

**Table 1.** Weight ratio of poly(amic acid) and silane oligomer for hybrid films

Sample	PAA (g)	Silane oligomer (g)	Silane oligomer (wt%)
TM-00	12.5	0	0
TM-01	12.5	0.125	1
TM-03	12.5	0.43	3
TM-05	12.5	0.625	5
TM-10	12.5	1.25	10
TM-15	12.5	1.875	15
TM-20	12.5	2.5	20
TM-30	12.5	3.75	30

에폭시 실란 올리고머를 제조하기 위한 재료로서 Dami Polychem사의 tetramethylorthosilicate (TMOS)와 Aldrich사의 glycidol (96%), dibutyltin diraurate (95%)를 사용하였다. 그리고 실란 올리고머를 제조하기 위한 촉매로는 이온교환수지인 CT-275 (Pulolite)를 사용하였다. Glycidol은 분별증류 방법을 통해 정제를 했고, 그 외의 단량체는 별도의 정제 없이 사용하였다.

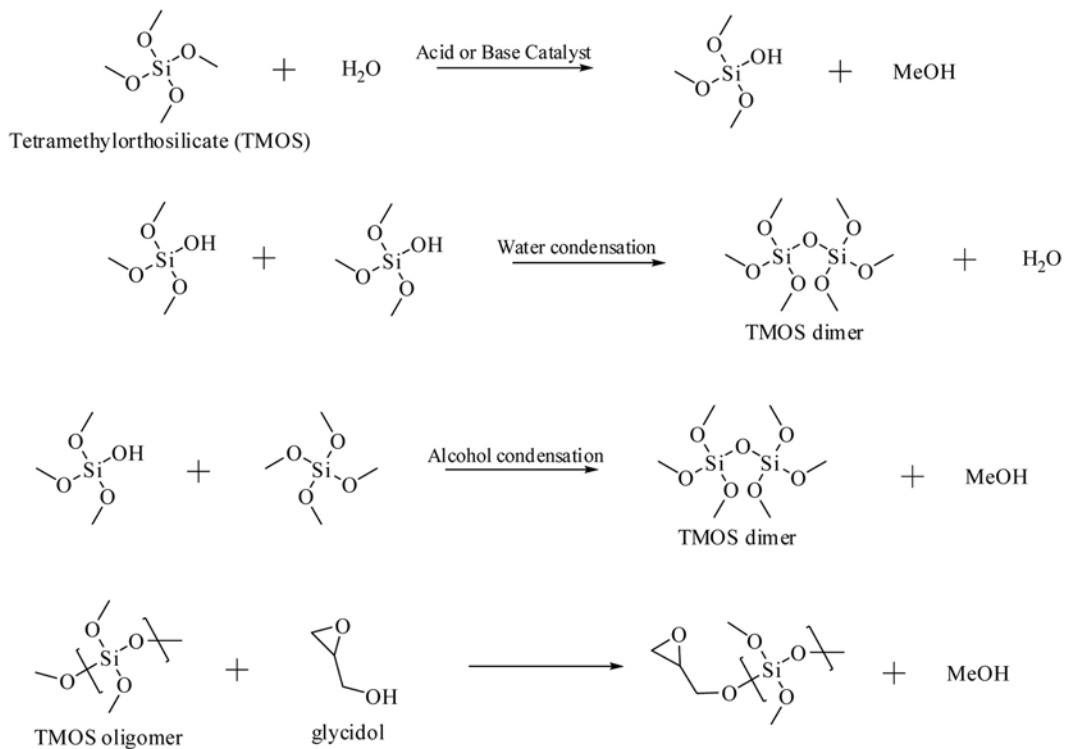
### 2.2. 에폭시 그룹을 함유한 실란 올리고머의 합성

실란 올리고머를 제조하기 위해 250 mL 라운드 플라스크에 아르곤 퍼징장치를 도입하고, TMOS 152.11 g (1 mol)과 촉매 2.6 g을 첨가하여 교반 하면서 증류수 18 g (1 mol)을 천천히 첨가하여 반응시켰다. 반응이 진행됨에 따라 발열반응으로 인해 반응기 내부 온도는 상온에서 50°C까지 서서히 증가하였다. 반응기의 온도가 상온까지 내려간 후, 4 h동안 상온에서 반응시켰다. 반응이 끝나고, 필터를 통해 촉매를 제거한 후 남아있는 부 생성물인 메탄올을 50°C에서 감압 제거 하였다.

제조된 실란 올리고머 44.78 g, glycidol 1.55 g과 촉매인 dibutyltin diraurate를 첨가하고 70°C에서 반응시켰다. 반응 도중에 생성되는 메탄올은 dean-stack trap으로 지속적으로 제거하였다. 생성되는 메탄올이 0.67 mL가 된 이후 반응을 종료시켰다. 그리고 반응 혼합물에 남아있는 메탄올은 진공 오븐에서 감압 제거하였다.

### 2.3. 실란그룹을 함유한 폴리아미산의 합성

아르곤 분위기의 250 mL 라운드 플라스크에 *p*-PDA와 dimethylacetamide (DMAc)를 넣고 *p*-PDA와 ODA를 완전히 용해시킨 후, PMDA와 BPDA를 첨가하여 0°C에서 3 h 반응시켜 4성분 폴리아미산을 제조했다. 제조된 폴리아미산 용액에 에폭시 그룹을 포함한 실란 올리고머의 함량을 달리 하여 실란 그룹을 함유한 폴리아미산을 제조하였다. 폴리아미산에 따른 실란 올리고



**Figure 1.** Synthesis of TMOS oligomer containing epoxy group using sol-gel process.

고머의 첨가량은 Table 1과 같다.

#### 2.4. 폴리이미드/실리카 혼성 필름의 제조

실란 그룹을 함유한 폴리이미산을 유리판에 도포하여 60, 120, 250°C에서 각각 30 min 동안 건조한 후에 유리판에서 분리한 후, 400°C에서 10 min간 열적 이미드화 처리를 함으로써 유/무기 혼성 폴리이미드 필름(PO-TM0%-30%)을 제조 하였다.

#### 2.5. 유연성 동박 적층 필름의 제조

DC sputtering 장치를 이용하여 합성된 혼성 폴리이미드 필름의 표면을 ion beam을 이용하여 표면을 개질시킨 후 tie-coat (Ni/Cr) 15 nm와 Cu 100 nm를 차례대로 증착 하였다. 추가적으로 전해 도금장치를 이용해 8 μm의 구리박막을 형성했다.

#### 2.6. 분석 기기

구조 분석에 이용된 FT-IR 장비는 EQUINOX55이며, 열적 특성 분석에 이용된 장비는 TMA Q400, TGA Q500, 2980 DMA V1.7B이다. 그리고 기계적 강도와 90도 Peel test는 Instron corporation의 Series IX automated materials testing system 8.25.00을 이용하여 평가 하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 구조 분석

Figure 1에서 볼 수 있듯이 TMOS 올리고머는 졸-겔 반응을 통해 제조된다. 먼저 TMOS의 메톡시 그룹이 산 또는 염기 촉매상에서 OH 그룹으로 전환되며, OH 그룹은 축합반응을 일으키며 반응이 진행된다. 또한 OH 그룹과 메톡시 그룹도 알코올 축합 반응을 일으키며 반응하여 TMOS 이합체를 형성하며, 부산물로 메탄올이 생성된다. *p*-toluenesulfuric acid 혹은 염산도 촉매로 이용될 수 있으나 반응진행의 조절이 어렵고 반응 이후에 촉매를 제거 하는 것이 어렵다는 단점이 있다. 하지만 이번 반응에서 촉매로 쓰인 CT-275와 같은 이온교환수지는 반응 이후에 필터를 통해 간단히 제거 할 수 있다는 장점이 있다.

합성된 TMOS 올리고머를 Mass spectrum으로 확인한 결과 분자량은 최소 200에서 최대 1,000까지로 나타났다. Glycidol과 TMOS 올리고머의 반응에서 TMOS의 메톡시 그룹의 수와 glycidol의 OH 그룹의 수의 비율이 적절해야 한다. 왜냐하면 glycidol의 수가 많을 경우 미반응 glycidol이 반응계 내에 존재하게 되면 glycerol로 변화하여 가교제의 역할을 하기 때문에 겔화의 원인이 된다. TMOS 올리고머와 glycidol의 결합

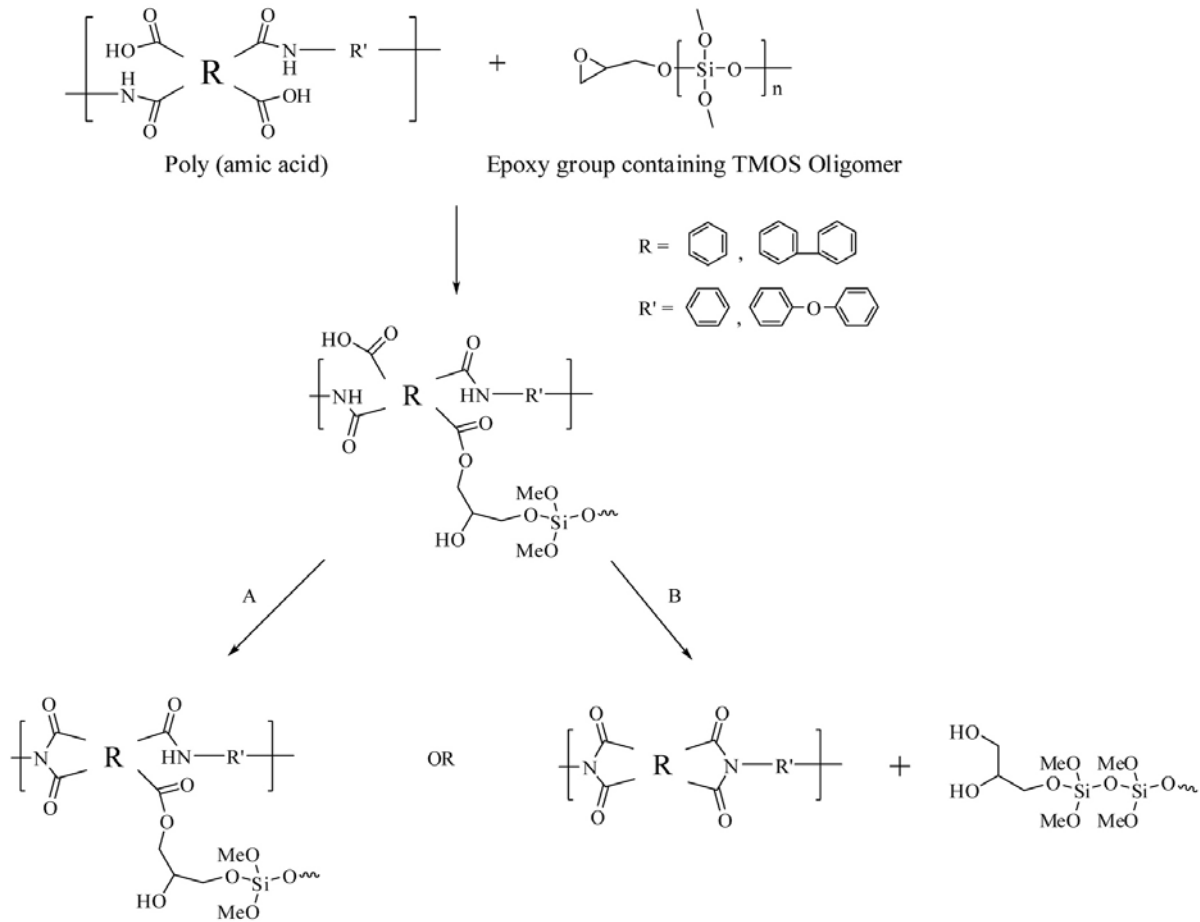


Figure 2. Preparation of polyimide/silica hybrid films.

여부는 FT-IR을 통해 분석했다.

Figure 2는 폴리이미드/실리카 혼성 필름의 제조 과정을 나타내었다. A의 반응 경로를 통해 실란 올리고머가 결가지 형식으로 결합되는 반응을 예상했지만, 결과는 B의 반응 경로를 통해 폴리이미드와 실란 올리고머가 화학적인 결합을 유지하지 못한 채 열적 이미드화 과정을 거치면서 분리 된다는 사실을 알 수 있었다.

합성된 에폭시 그룹을 함유한 실란 올리고머의 FT-IR 특성을 Figure 3에서 살펴보면, 1,000~1,100  $\text{cm}^{-1}$  부근의 Si-O-Si와 Si-O-CH<sub>3</sub>, 1,400~1,500  $\text{cm}^{-1}$  부근의 O-CH<sub>2</sub>, 2,950  $\text{cm}^{-1}$  부근의 CH<sub>3</sub>, 그리고 850  $\text{cm}^{-1}$  부근의 단일치환 에폭시 링의 특징적인 흡수 피크들을 찾을 수 있다[15]. Glycidol의 OH 흡수가 나타나지 않음에 따라 glycidol과 TMOS 올리고머의 합성이 성공적으로 이루어 졌음을 알 수 있다[16].

에폭시 실란 올리고머로 개질된 혼성 폴리이미드의 FT-IR 결과를 Figure 4에 나타내었다. 측정된 spectra를 각 샘플에 변하지 않는 흡수영역인 C-O-C를 중심으로

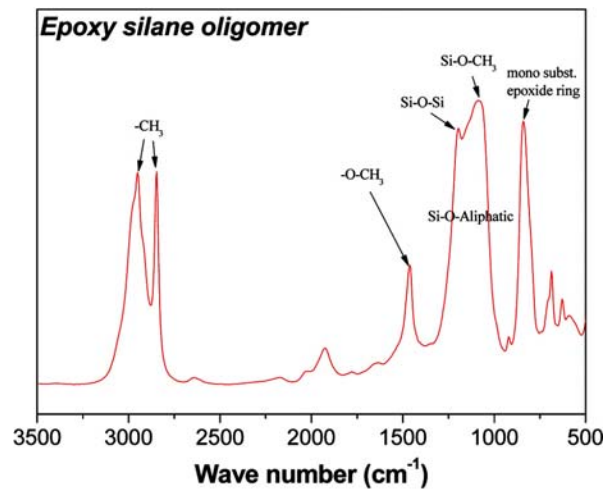
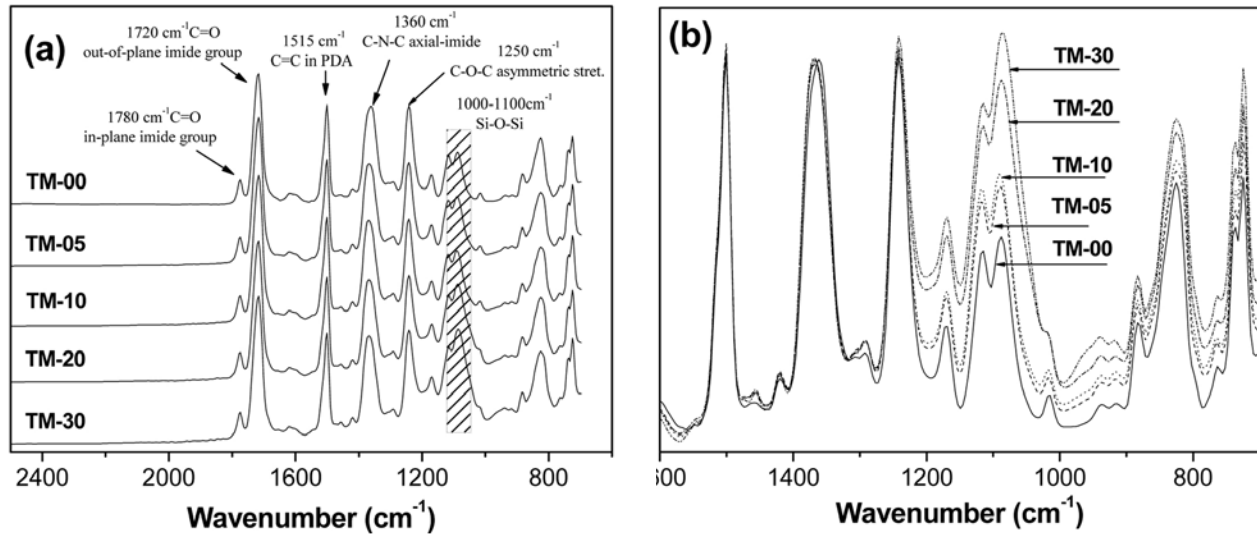


Figure 3. FT-IR spectra of TMOS oligomer containing epoxy group.

잡아 각 spectra를 비교했다. Figure 4에서 확인 할 수 있는 특징적인 흡수는 이미드의 특징적인 흡수인 1,780



**Figure 4.** (a) FT-IR spectra of polyimide/silica hybrid films and (b) an enlarged spectra in the range of wavenumber 1,300 ~ 1,000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Table 2.** Properties of polyimide/silica hybrid films

Sample	CTE [ppm/K]	$T_g$ [°C]	$T_{d-10}$ [°C]	Residues @ 800°C [%]	Moisture absorption [%]
TM-00	17	358	587	49.3	2.5
TM-01	17	357	577	59.2	2.5
TM-03	16	354	582	58.9	2.5
TM-05	16	355	583	61.3	2.6
TM-10	14	357	583	61.6	2.5
TM-15	13	354	584	63.9	2.7
TM-20	13	358	586	63.3	3.0
TM-30	10	361	587	65.6	3.7

a :  $T_{d-10}$  : 10% weight loss temperature

$\text{cm}^{-1}$  (C=O asymmetrical stretching),  $1,720 \text{ cm}^{-1}$  (C=O symmetrical stretching),  $1,500 \text{ cm}^{-1}$  (C=O aromatic stretching),  $1,375 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1,235 \text{ cm}^{-1}$  그리고  $725 \text{ cm}^{-1}$ 이다[4]. TM-00에서 TM-30까지 비교했을 때, 이미드의 특징적인 흡수는 변화가 없으나, Si-O-Si ( $1,000 \sim 1,100 \text{ cm}^{-1}$ )의 특징적인 흡수가 점차적으로 늘어나는 것을 확인할 수 있다[7-10]. 이를 통해 Si-O-Si 그룹이 폴리이미드계 내에 존재하고 있다는 사실을 알 수 있다. 에폭시 그룹의 특징적인 흡수는 나타나지 않았으므로, 에폭시 그룹은 존재하지 않는다는 사실 또한 알 수 있다. Figure 4(b)에 Si-O-Si의 특징적인 흡수 피크를 확대하여 나타내었지만 C-(C=O)-O-C group의 특징적인  $1,200 \text{ cm}^{-1}$  영역에서의 흡수 피크는 관찰되지 않았다. 실험예상과는 달리 폴리이미드의 사슬에 곁가지형식으로 결합된 실란 그룹이 고온에서의 이미드링 폐환

과 함께 분자 체인에서 이탈하며 2가 알코올이 형성된 것으로 보인다(Figure 2)[17]. 결과적으로 위치 선택적인 분자 혼성화 기술은 저온 이미드화 기술과 함께 적용되어야만, 원하는 형태의 혼성화 재료를 제조할 수 있을 것이라 생각된다.

### 3.2. 열적 특성

Table 2는 혼성 필름의 특성 결과를 나타낸다. Table 2에서 쉽게 확인할 수 있듯이 PO-TM-00의 경우 열팽창계수는  $17 \text{ ppm/K}$ 으로 측정되었다. 하지만 실란 올리고머의 함량이 늘어남과 함께 열팽창계수도 함께 감소하여 TM-30의 경우  $10 \text{ ppm/K}$ 까지 낮아졌다. 이것은 폴리이미드 계의 일정한 단위면적에 존재하는 실란 올리고머의 양이 늘어날수록 단위면적당 폴리이미드의 양은 줄어들게 됨으로써 CTE가 감소하게 되

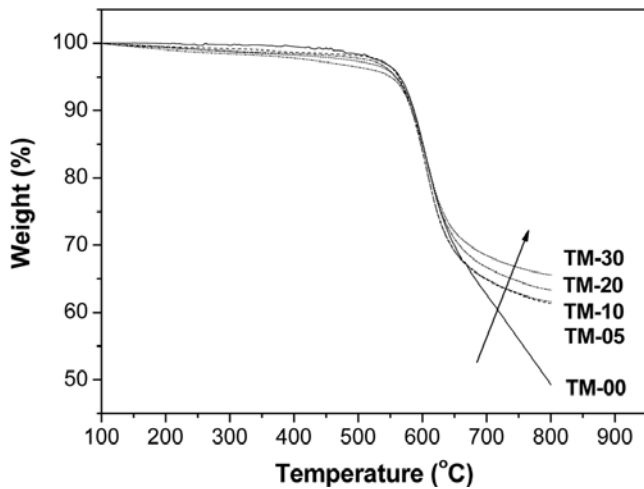


Figure 5. TGA curve of polyimide/silica hybrid films.

고, 이는 실란 올리고머의 열 안정성이 폴리이미드보다 상대적으로 높음으로써 나타나게 되는 현상이라고 판단된다.

유리전이온도의 경우 혼성 필름 전반에 걸쳐 큰 차이를 나타내지 않았다. 유리전이온도는 고분자 분자의 대칭성, 구조의 경직성, 고분자 사슬간의 2차 인력에 따라 영향을 받게 되는데[20] 유리 전이 온도가 유사한 것으로 보아 폴리이미드 골격에 큰 변화가 생기지 않았음을 알 수 있다. 또한 유리전이 온도는 결과지의 유무 그리고 결과지의 골격형태에 따라서도 영향을 받게 되는데, 방향족과 같이 주 사슬을 좀더 딱딱하게 하는 역할과는 반대로 지방족과 같은 유연한 결과지들은 일종의 내부 가소제로서 작용하여 유리전이온도를 감소시키는 영향을 미치게 된다. 그러나 이러한 유연성을 지닌 결과지라 할지라도 충분히 길어 결과지만의 결정화가 가능하게 되면 이러한 경향은 뒤집혀서 다시 유리전이온도를 상승시키는 경향을 보이게 된다[20]. 이러한 사실을 바탕으로 분석했을 때 폴리이미드 주 사슬에 실란 올리고머는 아무런 영향을 끼치지 못하였다는 사실을 알 수 있다. 이로서 에폭시 그룹을 함유한 실란 올리고머가 폴리이미드 체인에 화학적인 결합을 하지 않았다는 사실을 알 수 있다. 또한 Thermal gravimetryanalysis (TGA)를 통해 각 물질의 열분해과정을 살펴 보았는데, 상온에서부터 800°C까지의 범위에서 분당 10°C 승온 하면서 그 변화를 관찰하였다. 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 10% 분해 온도인  $T_{d-10}$ 을 비교해 봤을 때 실리카 함량에 따른 큰 변화는 관찰할 수 없었다. 이에 반해 Figure 5에서 확인할 수 있듯이 각 필름의 고온 분해 속도는 실란 올리고머의 함량이 높아질수록 감소하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 Table 2에 제시한 800°C

에서의 잔량을 보게 되면 실란 올리고머의 함량이 없을 시에는 49.3%이지만 함량이 30%일 때 65.6%로 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 폴리이미드 기지 내에 존재하는 실란 올리고머로 말미암아 폴리이미드의 열분해반응이 지연되었거나, 폴리이미드 기지 내에 분포하는 실란 올리고머가 내열 특성을 증가시켰기 때문이라고 생각된다.

### 3.3. 물 흡수율

물 흡수율은 IPC-TM-650 2.6.2c method를 통해 측정되었으며 아래 식을 통해 계산하였다.  $W_{dry}$ 는 필름을 105°C에서 1 h 건조시킨 후의 무게이고,  $W_{wet}$ 는 건조된 필름을 23°C의 증류수에 24 h 방치하고 표면의 물기를 완전히 제거하고 난 후의 무게이다.

$$Water\ uptake\ (\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

필름의 물 흡수율 감소를 위해서는 폴리이미드의 체인 길이의 조절 그리고 소수성 그룹의 첨가 등이 필요한데 본 실험에서 쓰인 실란 올리고머의 경우는 분자의 말단의  $CH_3$ 의 소수성 작용기를 가지고 있어 물 흡수율의 감소를 기대했다. 그 결과를 살펴보면 TM-00의 물 흡수율은 2.5%이지만 예상과는 달리 실란 올리고머의 첨가량이 증가됨에 따라 물 흡수율 또한 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 Figure 2에서 볼 수 있듯이 폴리아미산에 결과지로 결합되어 있던 실란 올리고머가 고온 이미드화 과정에서 폴리아미산으로부터 분리되어 2개의 OH 그룹이 생성됨에 따라 강한 친수성기인 OH 그룹의 물 흡수량이 실란 올리고머의 소수성보다 뛰어난으로 인해 생긴 결과라고 생각된다. 이를 통해 에폭시 그룹을 함유한 실란 올리고머는 폴리아미산과의 분해반응을 통해 생긴 OH 그룹 때문에 친수성이 증가 된다는 사실을 확인하였다. 또한 실란 올리고머의 함량이 15%를 넘어서는 순간부터 급격하게 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

### 3.4. 기계적 특성

폴리이미드/실리카 혼성 필름의 기계적 물성을 Figure 6에 나타내었다. 전체적으로 실리카의 함량이 늘어날수록 인장강도는 줄어들었으며, 탄성률은 늘어나는 경향을 보이고 있다. 이는 졸-겔 혼성화 법과 같은 결과라고 할 수 있다[7-9]. FT-IR 분석에서 설명한 바와 같이 에폭시 그룹을 함유한 실란 올리고머는 폴리이미드 분자 체인 내에 결과지 형식으로 결합되지 않고 고온 열처리를 통해 폴리이미드 분자 체인 내에서 분

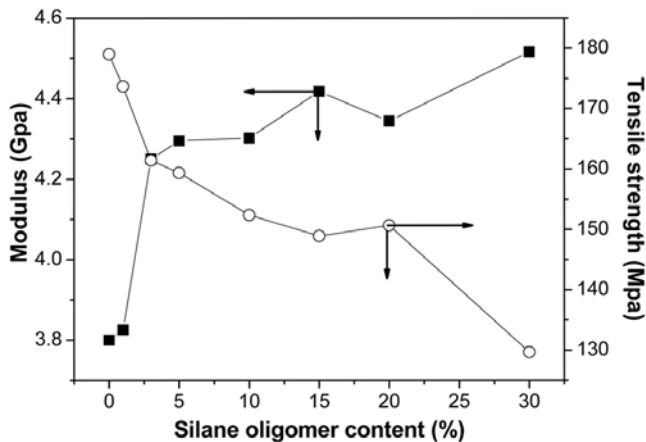


Figure 6. Mechanical properties of polyimide/silica hybrid films.

리되어 독자적으로 존재한다고 볼 수 있는 결과이다. 폴리이미드 계 내에 작은 구슬 알갱이처럼 분산되어 있는 상태로, 기계적 강도를 측정 시에 결점으로 작용하므로 기계적 강도는 실리카의 첨가량이 많아질수록 떨어지게 된다. 기계적 강도를 보완하기 위한 방법으로 APTES나 GOTMS 등 실란 커플링제를 사용하는 방법이 있으나, 이 방법은 실란 모노머 TMOS나 TEOS를 실리카 구체로 만들기 위해 물을 사용해야만 하는데, 물은 폴리아미드 제조 시에 폴리아미드 체인을 끊어내는 역할을 하기 때문에 고분자량, 고점도의 폴리아미드가 만들어지기 어렵다는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 위치 선택적인 분자 하이브리드 기술을 도입하여 폴리아미드/실리카 혼성체를 제조 하였지만, 결과적으로 고온 이미드화 과정 동안 실란 그룹은 분자체인에 결가지형식으로 도입되지 못하고, 실란 그룹 독자적으로 폴리이미드 계 내에 형성되어 폴리이미드와 실리카 그룹간에 강한 결합력을 형성하지 못하였다.

### 3.5. 유연성 동박 적층 필름의 접착특성

Figure 7에서 확인 할 수 있듯이 실란 올리고머의 함량이 늘어날수록 폴리이미드 필름과 Ni/Cr tie coat 사이의 접착력이 향상되는 것을 볼 수 있다. 초기 0.44 kg/cm에서 실란 올리고머의 함량이 5%일 때 (TM-05)까지 0.49 kg/cm로 소폭 증가하였고 이후 30% (TM-30)까지는 1.02 kg/cm로 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 실란 올리고머가 첨가됨으로써 Ni/Cr tie coat와의 접착력이 증가하는 이유는 표면에 분산되어 있는 실란 올리고머를 통해 Ni/Cr tie coat와의 직접적인 화학결합이 유도됨으로써 생기는 효과라고 볼 수 있다. 계면에서 발생하는 화학결합은 접착강도를 월등하게 상승 시켜줄 뿐만 아니라, 수분 등 주위 환경에

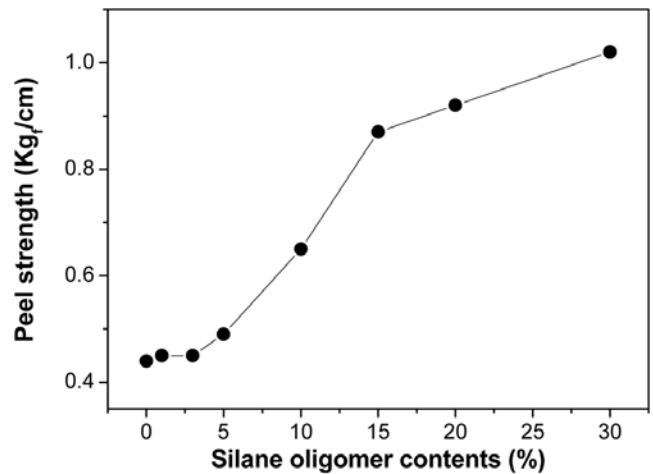


Figure 7. Adhesive properties of FCCL using polyimide/silica hybrid films.

도 안정하다[18]. 금속과의 접착강도를 향상시키는데 사용되는 대표적인 것은 실란 커플링제인데[18], 실란 커플링제는 가수분해가 가능한 알콕시, 염소 등을 포함하고 있어야 한다. 혼성체 제조를 위해 폴리아미드에 투입하였던 실란 올리고머의 경우 메톡시기를 포함하고 있어 혼성체 필름 내에 분산되어 있던 실란 올리고머의 메톡시기가 가수분해를 통해 Ni/Cr tie coat와의 직접적인 화학결합을 유도하여 접착력이 향상된 것으로 보인다[19].

## 4. 결 론

본 연구에서는 에폭시 그룹을 함유한 실란 올리고머를 합성하고, 이를 이용해서 폴리이미드/실리카 혼성체 필름을 제조하고 열적 기계적 특성을 분석하였다. 우선 구조 분석을 한 결과, 예상과 달리 에폭시 그룹을 함유한 실란 올리고머는 고온 이미드화 과정에서 폴리이미드 골격에서 이탈하여 졸-겔법과 마찬가지로 폴리이미드 계 안에 독자적으로 존재하게 됨을 알 수 있었다. 이로 인해 실리카의 함량이 높아질수록 탄성률은 증가하고 인장강도는 감소하는 결과를 나타내었고 CTE는 감소하게 되었지만 각각의 실리카 입자들이 함유하고 있는 -OH기에 의해 물 흡수율은 증가하는 경향을 보였다. 하지만 실란 올리고머 말단에 있는 메톡시기의 영향으로 금속과의 직접적인 화학결합을 유도할 수 있게 됨으로써 유연성 동박 적층 필름을 제조 하였을 때, 접착력이 크게 향상되는 효과를 볼 수 있었다.

따라서 본 연구에서 제조한 혼성 폴리이미드 필름은 실란 올리고머가 결가지 형식으로 결합하지 못하

고 독자적으로 존재하게 되었지만 실란 올리고머의 함유로 열적 특성 향상과 함께 금속과의 접착력이 두드러지게 상승했음을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 부품소재기술개발사업(과제번호:0702-DG2-006)의 지원으로 수행 되었으며, 이에 감사 드립니다

### 참 고 문 헌

1. Y. Zhang, S. Lu, Y. Li, Z. Dang, J. H. Xin, S. Fu, G. Li, R. Guo, and L. Li, *Adv. Mater.*, **17**, 1056 (2005).
2. J. Yang and M. H. Lee, *Macromol. Res.*, **12**, 263 (2004).
3. T. Takeichi, M. Zuo, and M. Hasegawa, *J. Polym. Sci. B:Polym. Phys.*, **39**, 3011 (2001).
4. K. Ghosh and K. L. Mittal, "Polyimides Fundamentals and Applications", Chapter 2, p. 16 (1996).
5. K. S. Seo, K. I. Sul, Y. S. Kim, K. Y. Choi, D. H. Suh, and J. C. Won, *Polym.(Korea)*, **31**, 130 (2007).
6. T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polym.*, **42**, 3399 (2001).
7. Y. Huang and Y. Gu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2210 (2003).
8. J. C. Huang, Z. K. Zhu, J. Yin, D. M. Zhang, and X. F. Qian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 794 (2001).
9. A. Morikawa, H. Yamaguchi, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Chem. Mater.*, **6**, 913 (1994).
10. P. Musto, M. Abbate, M. Lavorgna, G. Ragosta, and G. Scarinzi, *Polym.*, **47**, 6172 (2006).
11. C. T. Yen, W. C. Chen, D.J. Liaw, and H. Y. Lu, *Polym.*, **44**, 7079 (2003).
12. Sh. Al-kandary, A. A. Ali, and Z. Ahmad, *J. Mater. Sci.*, **41**, 2907 (2006).
13. A. Hideki and F. Takayuki, JP patent 2003-136632 (2003).
14. G. Sigfredo, K. R. Adam, R. J. Stephen, and S. T. L., PCT patent WO02/018393 (2002).
15. J. Huang, C. He, X. Liu, J. Xu, C. S. S. Tay, and S. Y. Chow, *Polym.*, **46**, 7018 (2005).
16. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy", Saunder College (1996).
17. K. O. Gaw and M. Kakimoto, "Advance in Polymer Science", **190**, 108 (1999).
18. E. P. Plueddmann, *Silane Coupling Agent*, Plenum, New York (1982).
19. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, New York (1960).
20. G. Odian, "Principles of Polymerization", (3rd ed.), Chapter 1, p. 33 (1991).