

## 폴리이미드 필름의 표면개질

오관식 · 김기영 · 김성훈<sup>†</sup> · 박재기\* · 임승순

한양대학교 공과대학 섬유공학과, \*생산기술 연구원 섬유 실용화 센터  
(1994년 7월 7일 접수)

### Surface Modification of Polyimide Films

Kwan Sik Oh, Ki Young Kim, Seong Hun Kim<sup>†</sup>, Jae Kee Park\*, and Sung Soon Im

Dept. of Textile Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Korea Academy of Industrial Technology, Chun Chun-Dong, Jang An-Ku, Suwon 440-746, Korea

(Received July 7, 1994)

**요 약** : 폴리이미드 필름을 암모니아로 처리하는 건식 표면 처리와 KOH나 dimethylamine으로 처리하는 습식 표면 처리에 따른 이미드 필름의 표면 극성 변화와 기계적 물성의 변화를 조사하였다. 폴리아믹산을 열적 이미드화 시킨 폴리이미드 필름의 암모니아 처리에 따른 이미드기의 개환을 적외선 분광분석을 통해 조사하였다. 그리고 공업용으로 널리 쓰이는 폴리이미드 필름을 사용하여 건식 표면 처리와 습식 표면 처리에 따른 기계적 물성의 차이를 확인한 결과 건식 표면 처리 경우는 인장강도와 신도가 모두 감소한 반면에, 습식 표면 처리 경우에는 인장강도는 감소하나 신도는 증가함을 보였다. 접착각의 경우에는 습식 표면 처리에서의 변화가 급격하였으며, 특히 KOH 용액으로 처리하였을 경우 더 큰 폭의 접착각의 변화가 있었다.

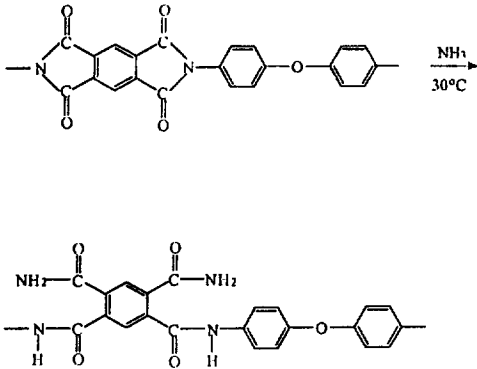
**Abstract** : Changes of surface polarity and mechanical properties of polyimide films by surface treatments were studied. Dry process with ammonia and wet process with aqueous 1M of KOH or dimethylamine were applied for surface treatment. The polyimide films treated with ammonia, imidized from benzophenone tetracarboxylic dianhydride/3,3'-methylene dianiline based poly(amic acid), were characterized by FT-IR to confirm opening of the imide ring. Investigation of mechanical properties of surface treated commercial polyimide films revealed that tensile strength and elongation were decreased by the dry process. However, the tensile strength and elongation of surface treated polyimide films increased in the case of wet process. The changes of contact angle was larger compared to the dry process. The contact angle decreased to a great extent after wet treatment using KOH solution.

**Keywords** : polyimide film, surface treatment, ammonia treatment.

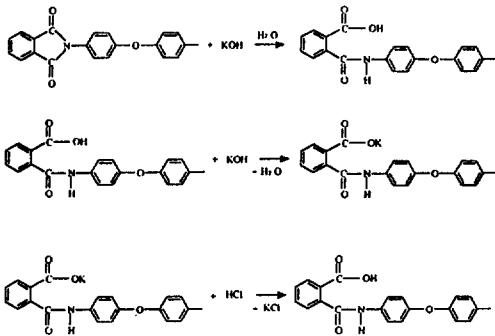
### 서 론

폴리이미드는 주축에 방향성 이미드기와 벤젠 고리에 의해서 우수한 기계적 성질, 고온특성 및 내화화성을 갖게 된다. 그리고, 낮은 흡습성과 열팽창성 및 낮은 유전상수를 지니고 있어 전선 절연

체, 반도체칩 절연막, 접착제 및 코팅 재료 등의 고성능 재료 등에 널리 응용<sup>1</sup>되고 있다. 그러나, 폴리이미드는 기계적 성질과 열안정성이 우수한 반면에 가공성과 형태 변형성이 거의 없다는 단점을 가지고 있다. 그리고 내열성 열경화성 수지의 경우는 불용해성과 불용융성을 가지고 있어 필름이나 섬유



**Fig. 1.** Scheme of the imide ring opening in PMDA/ODA polyimide film by ammonia treatment at 30°C.



**Fig. 2.** Scheme of the imide ring opening in PMDA/ODA polyimide film by KOH treatment at 22°C.

등으로 일단 성형된 후에는 형태 변형이 불가능하다. 폴리이미드의 경우에는 이미드환이 형성되면 우수한 물성들을 보이지만 표면의 극성이 감소되어 다른 고분자 물질이나 세라믹 등과의 접착성이 떨어진다. 이러한 형태 변형성 및 접착성을 개선하기 위하여 폴리이미드의 표면 개질에 대한 연구가 활발히 진행중이다.<sup>2~3</sup>

표면개질의 방법으로는 습식 표면 개질과 건식 표면 개질의 방법이 있다. 건식 표면 개질 방법은 증기 상태의 반응기를 폴리이미드 표면과 접촉시켜 얻어지며, 암모니아 처리나 플라즈마 처리가 이에

속하는데, Fig. 1과 같이 친핵성 공격에<sup>4</sup> 의해 이미드환을 개환<sup>5~6</sup>하는 것이며 습식 표면 개질의 방법은 NaOH, KOH 및 아민 수용액과 표면 반응을 시키는 것으로 Fig. 2에서와 같이 처음에는 가수분해에 의해 이미드환이 개환되며<sup>3</sup> 다음 반응에서 산·염기 반응에 의해 폴리이미드가 polyamate 상태가 된다. 그리고 HCl로 protonate시키면 polyamate가 폴리아미드산상태로 개환된다. 이렇게 개환된 상태에서는 형태 변형성이 생길 뿐만 아니라 말단의 아민기나 아미드기의 극성과 수소 결합에 의해 폴리이미드 표면의 극성이 증가하기 때문에 폴리이미드 표면에 다른 물질을 압착한 상태에서 열적 이미드화를 시키면 접착성이 향상될 뿐만 아니라 폴리이미드 본래의 우수한 물성들도 갖게 된다.

본 실험에서는 benzophenone tetracarboxylic dianhydride/ 3,3'-methylene diamine (BTDA/MDA) 폴리아미드산을 열적 이미드화 시켜 만든 폴리이미드 필름을 이용하여 표면 처리조건에 따른 적외선 분광분석을 하였고, 공업화되어 널리 쓰이고 있는 Kapton H 필름과 Upilex S 필름을 사용하여 표면 개질의 방법을 통한 접촉각의 변화, 인장 성질 및 표면 물성의 변화를 비교 분석하였다.

## 실 험

**폴리이미드 필름의 습식 표면 처리.** 폴리이미드 필름 시료는 일본 Ube Industry의 BPDA/PDA를 단량체로 한 Upilex S와 미국 Du Pont사의 pyromellitic dianhydride/oxydianiline (PMDA/ODA)를 단량체로 한 Kapton H를 사용하였다.<sup>7~8</sup> KOH 1M 수용액에 각각의 필름을 침지시키고 22°C에서 1시간 동안 반응을 시켰다. 반응이 끝난후, 증류수와 Isopropyl alcohol에서 각각 3분씩 2회 반복하여 수세한 후, 상온에서 12시간 진공 건조 시켰다. 위의 반응이 끝난후, 0.2M HCl용액에서 5분간 반응을 시킨후 위의 방법과 마찬가지로 증류수와 isopropyl alcohol을 사용하여 수세를 한후, 다시 상온에서 12시간 진공 건조시켰다.

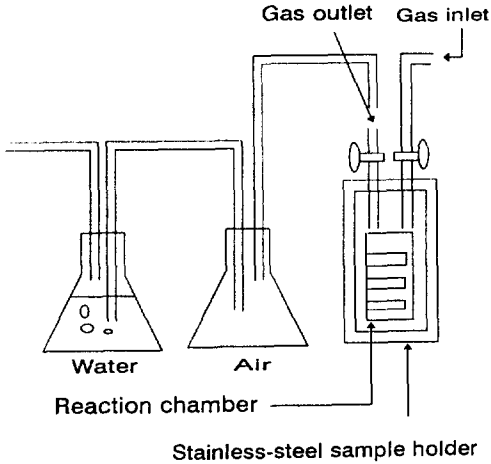


Fig. 3. Schematic diagram of polyimide treatment reactor with ammonia.

또한, 1M dimethylamine 수용액에서도 위와 같은 방법으로 처리를 하였으나, 이 경우에는 HCl로 protonate시키지 않았다.

**폴리이미드 필름의 암모니아 처리.** 습식 표면 처리와 동일한 필름을 사용하였으며, 암모니아 반응관을 Fig. 3과 같이 제작하여 사용하였다. 밸브를 2개 달아 가스의 주입과 방출을 용이하게 하였으며, 암모니아의 부식성이 강하기 때문에 시료 지지대를 스테인레스강으로 제작하였다. 또 암모니아 가스를 표면에 균일하게 침투시키기 위해 시료가 암모니아 처리관 벽면에 닿지 않도록 주의하였다. 그리고 trap을 2개 설치하였는데, 공기를 넣은 trap은 물의 역류를 방지하기 위하여 설치하였고, 물을 넣은 trap은 암모니아 purge시 가스의 공급을 확인하기 위하여 설치하였다. 암모니아 반응관 내부의 온도는 30°C를 유지하였고, 암모니아 purge는 10분씩 하여 반응관내에서 24시간 반응을 시켰으며, 균일한 반응 조건을 위해서 purge는 매일 하였다.

**시료 분석.** 적외선 분광분석을 얻기 위해서 BTDA/MDA를 단량체로 한 Monsanto Chemical의 Skybond 705 폴리아믹산을 용매 캐스팅하

여 초박필름을 만들어 사용하였다. 제조된 필름은 진공건조 시켜 용매인 NMP를 최대한 제거한 후 100, 150, 200, 300°C에서 각각 1시간씩 이미드화 하였으며 이렇게 준비한 폴리이미드 필름의 적외선 스펙트럼을 얻었다.

암모니아 처리시에는 반응관에서 24시간 동안 반응시켜 적외선 스펙트럼을 얻었고, 그 후 같은 시료를 300°C에서 2시간 다시 열처리하여 적외선 스펙트럼의 변화를 보았고, 습식 표면 처리의 경우에는 처리조건에 따라 적외선 스펙트럼의 변화를 보았다. 사용된 적외선 분광분석기는 Nicolet사의 Magna 550 FT-IR을 사용하였으며, 분해능은 4 cm<sup>-1</sup>, 주사회수는 16회로 하였다.

접촉각은 Kapton H와 Upilex S 필름을 사용하였으며 Erma사의 Model G-1 접촉각 측정기를 사용하여 Sessil drop법으로 얻었다. 0.5μL의 증류수를 micro syringe를 이용하여 처리한 시료 표면에 떨어뜨려 시료와 증류수와 공기가 접하는 곳에 초점을 맞추어 접촉각을 측정하였다. 인장강도 실험은 Tensilon/TM-4-100을 사용하였으며, 시료는 Kapton H를 사용하였다. 응력-변형 곡선으로부터 인장 강도와 탄성률을 계산하였다.

## 결과 및 고찰

**BTDA/MDA 폴리이미드의 습식 표면 처리에 대한 적외선 분광분석.** Kapton H와 Upilex S는 상업화된 폴리이미드 필름으로 적외선 투과 스펙트럼 분석을 하기에는 시료가 두꺼워 정확한 분석을 하기위하여 BTDA/MDA를 기본으로 한 Monsanto Chemical의 폴리아믹산을 용매 캐스팅하여 초박필름으로 만들어 투과법에 의한 적외선 분광 분석을 하였다.

Fig. 4의(a)는 BTDA/MDA를 기본으로 한 폴 폴리아믹산 필름을 300°C까지 full curing schedule로 이미드화한 폴리이미드 필름의 적외선 스펙트럼이다. 1780과 1720cm<sup>-1</sup>에서 C=O의 symmetric과 asymmetric stretching에 의한 피크

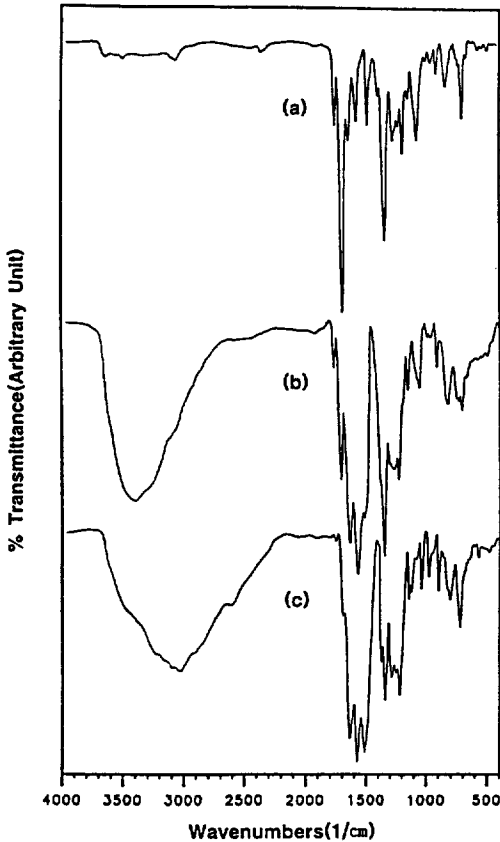


Fig. 4. FT-IR spectra of BTDA/MDA based polyimide films; (a) Control, (b) 1M KOH treatment(22 °C, 1hr), and (c) 0.2M HCl treatment(22 °C, 5mins) after (b).

가 뚜렷하게 나타났고, 1370cm<sup>-1</sup>에서의 C-N stretching 피크가 나타났고, 1100cm<sup>-1</sup>근처에서 이미드Ⅲ(OC)<sub>2</sub>NC 피크가, 720cm<sup>-1</sup>에서는 이미드 deformation 에 의한 피크가 나타났다. 이로부터 열적이미드화가 진행되어 이미드환이 생성되었음을 알 수 있다. 아울러 1513cm<sup>-1</sup>에서는 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 이미드Ⅳ의 C=C stretching 피크가 나타나고 있다. Fig. 4의 (b)는 KOH로 처리 하였을 경우의 적외선 스펙트럼이다. 3400cm<sup>-1</sup>에서 N-H stretching 피크와 1650cm<sup>-1</sup>에서 amide I 인 C=O stretching 피크가 뚜렷하게 나타났으며, 1595cm<sup>-1</sup>에서의 COO<sup>-</sup> asymmetric stretching 피크가 새로 나타

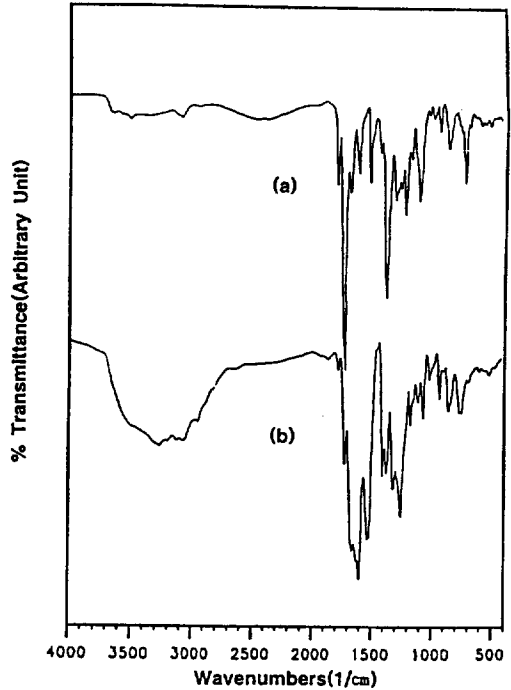
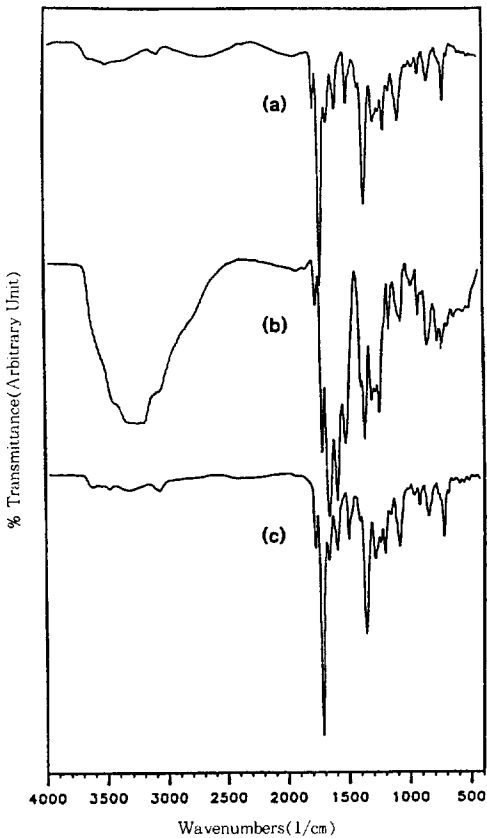


Fig. 5. FT-IR spectra of BTDA/MDA based polyimide films; (a) control and (b) 1M dimethylamine treatment(22 °C, 1hr).

났다. 그리고 1780cm<sup>-1</sup>에서의 C=O의 symmetric 피크와 1720cm<sup>-1</sup>에서의 asymmetric stretching 피크가 크게 감소하였으며 1100cm<sup>-1</sup>에서의 이미드Ⅲ(OC)<sub>2</sub>NC 피크가 감소하였는데, 이러한 적외선 스펙트럼의 변화는 KOH 처리를 통하여 이미드환이 개환되어 polyamate상태가 되었음을 나타낸다. Fig. 4의 (c)는 KOH 처리후 HCl로 protonate시킨 이미드 필름의 적외선 스펙트럼이다. Carboxylic acid 의 OH기와 amide의 N-H기의 중첩으로 인하여 3600~2500cm<sup>-1</sup>에서 broad한 피크가 나타났으며, 이미드의 특성 피크들인 1780cm<sup>-1</sup>의 C=O symmetric, 1720cm<sup>-1</sup>의 C=O asymmetric, 1370cm<sup>-1</sup>에서의 C-N stretching, 1100cm<sup>-1</sup>의 이미드Ⅲ(OC)<sub>2</sub>NC 피크들이 감소하였고, 1650cm<sup>-1</sup>의 amide I 피크와 1536cm<sup>-1</sup>에서 N-H deformation 피크가 같은 위치에서 나타나고 있다. 이를 통해서 이미드 필름의 표면이 폴리이미산으로 개질

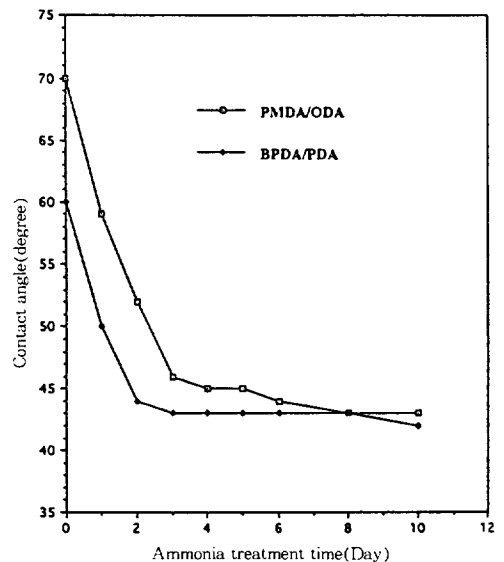
되었음을 알 수 있다. Fig. 5는 dimethylamine으로 처리하였을 경우의 적외선 스펙트럼이다. (a)는 처리하기 전의 폴리이미드 필름의 스펙트럼이고, (b)는 처리후의 스펙트럼이다. (b)에서는  $1780\text{cm}^{-1}$ 에 해당하는 C=O symmetric 피크가 거의 사라졌으며,  $1720\text{cm}^{-1}$ 에 해당하는 C=O asymmetric 피크는 크게 감소하였다. 또,  $1370\text{cm}^{-1}$ 의 C-N stretching 과  $740\text{cm}^{-1}$ 의 imide deformation과 같은 이미드 특성 피크들이 감소하였다. 그러나  $3300\text{cm}^{-1}$ 의 N-H stretching 피크가 커졌으며  $1660\text{cm}^{-1}$ 의 amide C=O stretching와  $1413\text{cm}^{-1}$ 의 아마이드 III 피크인 C-N stretching이 증가하



**Fig. 6.** FT-IR spectra of BTDA/MDA based polyimide films; (a) control, (b) ammonia treatment (30 °C, 24hrs), and (c) thermal treatment (300 °C, 2hrs) after (b).

였고,  $1600\text{cm}^{-1}$ 에서의  $\text{COO}^-$  carboxylic acid salt의 asymmetric stretching 피크가 새로 나타났다. dimethylamine으로 처리하였을 경우에도 이미드 환이 개환되었음을 위의 사실을 통하여 알 수 있었다.

**BTDA/MDA 폴리이미드의 전식 표면 처리에 대한 적외선 분광분석.** Fig. 6은 BTDA/MDA를 기본으로 한 폴리이미드 필름을 암모니아로 처리하였을 경우의 적외선 스펙트럼이다. (a)는 처리하기 전의 이미드 필름의 스펙트럼이고, (b)는 암모니아 반응관에서 24시간 처리를 한 이미드 필름의 스펙트럼이다. 아민과 아마이드 stretching 피크가  $3300\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 나타났으며,  $1663\text{cm}^{-1}$ 에서의 amide C=O stretching 피크와  $1600\text{cm}^{-1}$  부근에서의 N-H deformation에 의한 피크가 증가하였다. 이는 암모니아 처리에 의해 개환이 일어났기 때문이다. (c)는 암모니아 처리에 의해 개환된 폴리이미드 필름을 다시 열처리하여 얻은 스펙트럼으로,  $3300\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크가 감소하였고,  $1780\text{cm}^{-1}$ 에서의 C=O stretching 피크가 증가하였으며,  $1100\text{cm}^{-1}$ 에서의 이미드 III 특성피크와  $722\text{cm}^{-1}$ 에서



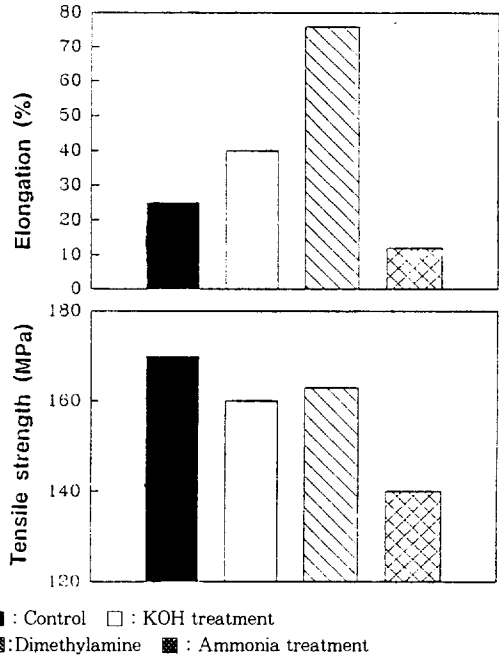
**Fig. 7.** Contact angle as a function of ammonia treatment time for polyimide film surface.

**Table 1.** Contact Angle Changes of Polyimide Films by Wet Process Treatment Method

Treatment Condition	PMDA/ ODA (Kapton H)	BPDA/PDA (Upilex S)
Control	70°	60°
Treated with 1M KOH(22°C, 1hr)	17°	16°
Protonated with 0.2 M HCl(22°C, 5mins) after KOH treatment	40°	46°
Treated with 1M dimethylamine (22°C, 1hr)	45°	52°

는 이미드 deformation에 의한 이미드 특성피크가 증가하였다. 이를 통하여 열적 이미드화에 의해 다시 이미드환이 생성되었음을 확일 할 수 있었다.

**PMDA/ODA 및 BPDA/PDA 폴리이미드 필름의 접촉각 측정.** Fig. 7은 PMDA/ODA 와 BPDA/PDA 폴리이미드 필름을 암모니아로 처리하였을 경우의 접촉각의 변화에 대한 것으로서 3일까지는 급격하게 감소하였지만, 3일 이후에는 완만한 감소를 보였다. 이러한 접촉각의 감소는 이미드 필름의 표면이 개환으로 인하여 극성이 강해지고 수소결합을 유발할 수 있는 아민기와 아미드기가 생성되어 극성인 증류수와 친화력을 가지기 때문인 것으로 생각되어진다. 3일 이후에 접촉각의 감소가 둔화된것은 암모니아 가스의 필름내로의 확산이 용이하지 않기 때문으로 생각되어진다. 확산이 진행됨에 따라 이미드 필름의 표면이 거칠어져 표면의 굴곡이 심해지는 것으로 알려져 있다. 습식 표면 처리의 경우에는 더욱 큰 변화가 있었다. Table 1에 보듯이 KOH로 반응시키면 Kapton의 경우는 17°이고, Upilex의 경우는 16°로 암모니아 처리보다도 접촉각의 감소가 크다. 또한 건식 표면 처리와 습식 표면 처리의 경우, 모두 Kapton 필름이 Upilex 필름보다 접촉각의 변화가 크다. 이는 Kapton 필름의 경우, 분자 구조 내에 -O-기를 함유하고 있기 때문에 Upilex 필름보다 사슬



**Fig. 8.** Tensile properties of surface treated PMDA/ODA polyimide film.

의 flexibility가 크고, 따라서 사슬간의 packing성의 저하로 인하여 용액이나 가스의 permeability가 커지기 때문<sup>9</sup>으로 알려져 있다.

**PMDA/ODA 폴리이미드 필름의 인장특성.** 본 실험에서는 Kapton H (PMDA/ODA) 폴리이미드 필름을 가지고 처리조건에 따른 인장 강도 및 신도 변화를 알아 보았다. Fig. 8을 보면 인장강도는 습식처리나 암모니아 처리에서 전반적으로 떨어지는 경향이 있는데, 특히 암모니아 처리를 하였을 경우에는 급격한 저하를 보인다. 그러나 습식처리의 경우 신도가 이미드환이 개환됨으로 인하여 증가함을 보인다. 하지만 암모니아 처리의 경우에는 신도 역시 감소하였는데, 이것은 암모니아처리 과정에서 정중 반응과 암모니아가 함유하고 있는 수분과의 부반응과 사용되어진 암모니아의 순도에 문제점이 있기 때문으로 생각되어진다. 암모니아 처리를 할 경우 수분을 완벽하게 제거한 고순도 암모니아를 사용하는 연구방안을 모색해야 할 것으로 사료되어진다.

## 결 론

폴리아믹산을 열적 이미드화를 시킨 폴리이미드를 가지고 처리 조건에 따른 즉, 건식 표면 처리는 암모니아로 처리를 한후, 이를 다시 열적 이미드화시켰고, 습식 표면 처리는 KOH경우 KOH로 처리하고 다시 HCl로 protonate시켰고 dimethylamine의 경우 dimethylamine으로만 반응시켜 적외선 분광분석을 하였다. 그리고 PMDA/ODA 폴리이미드 필름을 사용하여 암모니아로 처리하고, 또 KOH나 dimethylamine으로 처리하여 접촉각 측정 및 인장 강도 변화와 신도 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 적외선 분광분석을 통하여 BTDA/MDA Skybond 폴리아믹산을 열적이미드화 시킨 폴리이미드 필름을 건식 표면 처리와 습식 표면 처리로 처리하였을 경우 이미드환이 개환되어 아민기 및 아미드기가 생성되었음을 알 수 있었고, 건식 표면 처리의 경우 다시 열적 이미드화를 하면 이미드환의 형성을 확인할 수 있었다.

2) Kapton H와 Upilex S 폴리이미드 필름을 암모니아 처리하였을 경우 처리 3일까지는 급격하게 접촉각의 변화를 보였지만 그 이후에는 비교적 완만한 접촉각의 변화가 있었다. 초기의 접촉각의 변화는 Kapton H의 경우가 큰 데 이것은 암모니아의 투과가 더 용이하기 때문이다. 그리고 위의 폴리이미드 필름을 KOH 처리한 경우는 Kapton H에서는 17°로 Upilex S에서는 16°로 표면 극성의 변화가 급격함을 알 수 있다. 하지만 dimethylamine으로 처리한 경우에는 접촉각의 큰 변화가 없었다.

3) PMDA/ODA 폴리이미드 필름을 처리 방법에 따라 인장 강도 실험을 하였을 경우 인장 강도는 감소를 하였고, 신도는 증가하였다. 하지만 암모니아 처리에 의해서는 인장강도 뿐만아니라 신도도 감소를 하였는데, 이는 암모니아 처리 과정중

반응관 및 암모니아가 수분을 함유하고 있어 발생된 부반응에 의한 것으로 예측된다. 따라서, 암모니아 처리를 할 경우 고순도 암모니아의 사용과 반응관을 진공으로 완전히 건조시켜야 할 것으로 사료된다. 습식 표면 처리의 경우에는 인장 강도의 감소가 비교적 적었다.

**감사의 글 :** 본 연구는 한양대학교 산업 과학 연구소의 1994년도 교내 연구비 지원에 의해 수행되었기에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. M. I. Bessonov, M. M. Koton, and V. V. Kudryavtsev, "Polyimide: Thermally Stable Polymer", ed. by L. A. Laius, p.271, Consultants Bureau, N. Y., 1987.
2. J. H. Lupinski and R. S. Moore, "Polymeric Materials for Electronics Packaging and Interconnection", eds. by J. H. Lupinski and R. S. Moore, ACS, Washington D. C., 1989.
3. K. W. Lee and S. P. Kowalczyk, "Wet-process surface modification of Polyimides, Adhesion Improvement", in "Metallization of Polymers", American Chemical Society, Chap. 13, p.79-195, Washington D. C., 1990.
4. H. R. Ing and R. H. Manske, *J. Chem. Soc.*, 2348 (1926).
5. L. Iler, W. J. Koros, and N. B. Hopfenberg, *Polym. Prepr.*, 24(1), 102 (1983).
6. L. Iler, R. C. Laundon, and W. J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27(4), 63 (1982).
7. W. J. Pawlowski and M. I. Jacobson, in "Polymer and Fiber Science Recent Advances", eds. by R. E. Fornes and R. Gilbert, chap. 4, VCH Publishers, N. Y., 1992.
8. E. Sada, H. Kumazawa, and P. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 1497 (1988).
9. J. H. Jou, C. H. Liu, J. M. Liu, and J. S. King, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1219-1232 (1993).