

3,3',4,4' -Benzophenone Tetracarboxylic Dianhydride (BTDA)를 함유하는 방향족 폴리이미드의 합성과 접착 특성

황 정 민* · 차 윤 중** · 박 정 환 · 안 태 광 · 최 순 자†

인하대학교 화학공학과, *동성화학 중앙연구소, **국립기술품질원 화학부
(1996년 3월 11일 접수)

Synthesis and Adhesion Properties of Aromatic Polyimides Containing 3,3',4,4' -Benzophenone Tetracarboxylic Dianhydride (BTDA) Unit

Jung-Min Hwang*, Yoon-Jong Cha**, Jung Hwan Park, Tae-Kwang Ahn, and Soonja Choe†

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Dongsung Chemical Ltd., Central Research Center,

#419-1, Chung-Ree, Kusung-Myun, Kyungki Province, Korea

**Department of Chemistry, National Institute of Technology Quality, Kwa-Chun City, Korea

(Received March 11, 1996)

요약: 접착력 실험에 사용할 폴리이미드 필름을 성형하기 위하여 dianhydride로는 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA)를, diamine으로는 3,3'-diaminodiphenyl sulfone (3,3'-DDSO₂)과 4,4'-diaminodiphenyl methane (4,4'-DDM)을 용매 DMAc를 이용하여 1단계로 폴리아미산 (PAA) 필름을 제조하였다. 부분적으로 또는 완전히 열 이미드화시킨 폴리이미드 (PI) 시료를 이용하여 유리전이온도 및 열 안정성의 기초조사를 하였다. 폴리아미산 필름을 200 °C에서 4시간 동안 열 이미드화시킨 PI 필름을 알루미늄 피착체에 접착 압력 200 psi와 310~360 °C의 온도에서 20분 동안 접착한 시료의 접착 강도는 25 °C에서 약 4~5 MPa이었다. 인산용액으로 알루미늄 피착체의 전처리 과정을 거쳐 앞서와 같은 접착과정을 거친 PI의 접착력은 7~8 MPa로 약 2배 증가하였다. 이로써 피착체의 충분한 전처리 과정 및 가열압축기로 알루미늄 피착체에 접착할 때의 일정한 압력과 온도 등을 조절한다면 보다 향상된 접착력을 갖는 PI 재료가 가능하리라 본다. 또한 알루미늄 피착체에 접착된 PI 필름의 계면을 SEM 사진으로 관찰함으로써 접착시 일어나는 반응메카니즘에 대해 논하였다.

ABSTRACT: Synthesis of polyamic acid (PAA) comprised from 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) and two diamines, such as 3,3'-diaminodiphenyl sulfone (3,3'-DDSO₂) and 4,4'-diaminodiphenyl methane (4,4'-DDM) in cosolvent DMAc, was performed for the adhesion test of partially imidized polyimides (PI). The glass transition temperature and the thermal stability of the partially or fully imidized PI film was measured. PI film cured at 200 °C for 4hrs was adhered on the aluminum substrate at 310~360 °C and under 200 psi for 20 minutes and the adhesional force of it was about 4~5 MPa at 25 °C and this value is less than the expected. The adhesional force of the previously treated surface with phosphoric acid was improved the adhesional force as twice much as the previous value. Thus improved surface treatment of the substrate, compact compression on hot-presssor, and controlled temperature of the plate are expected to improve the adhesional force of polyimides. In addition, from the morphology study of the adhered PI film on the substrate, the reaction mechanism is discussed.

Keywords: poly(amic acid) (PAA), polyimide (PI), adhesion and adhesives, mechanical properties.

서 론

세계적으로 에폭시를 비롯해서 많은 종류의 접착제가 개발되어 각종 구조물의 접착 부위에 사용되어 왔으나, 대부분 내열성 및 내노화성이 우수하지 못하기 때문에 높은 온도 및 습기가 동반되는 구조물과 부품에는 제한적으로 응용되고 있는 실정이다. 항공기 기체의 구조물로 이용되고 있는 티타늄과 세라믹, 마이크로 전자부품의 각종 필름 및 복합재료 등을 구조적으로 유익한 재료로 사용하기 위하여 내열성 및 내노화성이 우수한 접착제가 계속적으로 개발되고 있다.¹

이들 고분자 재료 중 폴리이미드가 대표적인 고온용 접착제로 사용되고 있으나, 높은 열적 성질 등이 있는 반면에 용매에 잘 녹지 않으며 가공 및 공정이 어려우므로 이들 접착제를 필름 상태로 만들어서 직접 접착 부위에 응용하는 시스템이 일반화되어 있다.

폴리이미드의 일반적인 합성법은 방향족 디아민과 방향족 4가산 혹은 이들의 무수물의 당량비 중합으로 이루어지는데, 폴리이미드가 생성되기 전에 폴리 아미산(PAA)이 얻어진다. 최종적으로 얻어진 폴리 이미드는 높은 용융점도 때문에 결합을 형성하려면 피착제 표면과의 충분한 적심(wettability)에 필요한 유리전이온도 혹은 녹는점 이상의 높은 온도와 압력을 요하는 공정상의 문제점이 존재하므로, 공정가공이 비교적 용이한 PAA 상태가 고온용 접착제로 이용되고 있다.² PAA 시료를 접착 표면에 코팅하여 가열하면 폴리이미드가 되어 접착력이 향상되지만, 반응 중에 물과 같은 부산물이 생성되기 때문에 접착면에서 기공이 생성되는 등의 문제점도 있다.^{2,4}

초기 접착강도가 높고 접착후 사용 분위기에서 시간이 경과하여도 안정된 접착이 형성되기 위해서는 접착제/피착제 계면에서 분자간의 계면 접촉이 필수적이며 또한 계면에서 고유접착력이 있어야 한다. 이 같이 접착제/피착제 계면에서 작용하는 고유의 접착 메카니즘으로 다음과 같은 이론이 제시되고 있다.⁵

(1) 기계적 맞물림(mechanical interlockin), (2) 확산 이론(diffusion theory), (3) 정전기적 이론

(electronic theory), (4) 흡착이론(adsorption theory). 이중 기계적 맞물림은 피착제의 표면에 기계적 결합이 가능한 미세공극이 있고 접착제가 미세공극에 쉽게 침투하여 고화될 수 있는 조건이 필요하여 알루미늄같은 다공질 피착제의 접착시에 적용된다. 확산 이론은 접착제가 고체 표면과 접촉하게 된 후, 고화가 일어나기 전에 피착제의 표면으로 확산·침투되어 접착력을 발휘한다는 가설이다. 이 가설은 상용성이 있는 고분자-고분자 사이의 접착계에서 표면층의 고분자들이 분자적으로 상호침투하여 뒤섞임으로써 접착력이 증대된다는 사실을 기초로 하여 제안되었다. 흡착 이론은 상호 확산이 없는 고분자/유리, 고분자/금속의 접착에 광범위하게 적용되며, 접착제와 피착제 간의 상호 인력이 크거나 결합 가능한 분자나 원자가 충분히 접촉을 가지게 되면 이 원자나 분자들 간의 인력 또는 표면 인력에 의해 접착제와 피착제 사이에 접착이 일어난다.

PI를 이용한 고내열성 접착제는 외국의 상용화된 특수 PI 이외에는 국내에서 아직 발표되지 않아 합성한 폴리 아미산 필름의 접착력 테스트를 시도해 보는 것이 본 연구의 동기이다. 또한 접착실험시 시편 제조 과정에서 피착제에 아미산 용액을 코팅한 후 cloth를 넣어 접착하는 과정이 아니라 폴리 아미산 필름을 제조한 후 프레스를 가하는 과정을 거쳤다. 본 연구에서는, dianhydride류로 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride 그리고 diamine 으로는 3,3'-DDSO₂와 4,4'-DDM을 비양자성 극성 용매인 DMAc에서 중합시켰으며, 고온용 필름으로 사용할 때에 필름에 남아 있는 용매가 중요한 역할을 하므로 PAA 필름을 200 °C에서 4시간 열 이미드화시킨 후 이를 알루미늄 피착체에 압착하는 여러 범위의 온도와 압력에 따른 접착력을 측정하여 이들의 영향을 조사하였다. 또한 세가지의 서로 다른 분위기 온도인 25, 100, 150 °C에서 각각 접착강도를 측정하여 온도변화에 따른 접착력 관계를 살폈으며, 알루미늄 피착체에 접착한 필름의 형태학을 분석하여 접착메카니즘을 고찰하였다.

실 험

시 약. 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA)와 3,3'-diamino diphenyl sulfone (3,3'-DDSO₂)은 미국 Chriskev사의 시약을, 그리고 4,4'-diamino diphenyl methane (4,4'-DDM)은 일본 Hodogaya사의 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 특히 폴리아믹산 필름을 합성하는데 사용한 4,4'-DDM은 국내에서 생산되고 있는 모노머이므로 모노머의 국내 수급 차원에서 선정하였으며, 그 특성을 Table 1에 나타내었다.

N,N-dimethylformamide (DMF)는 일본 (株) 藥理化學工業의 특급 시약을, tetrahydrofuran (THF)과 methylene chloride (CH₂Cl₂)는 일본 (株) 純正化學의 특급 시약을, 그리고 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)는 (株) 純正化學의 특급 시약을 수분 제거의 목적으로 CaH₂를 첨가하여 3차 증류한 후 사용하였다.

폴리아믹산의 합성 및 폴리이미드 필름의 제조. 본 실험에서는 대기압하의 반응기에 디아민을 넣고 비양자성 극성 용매인 DMAc를 주입하여 완전히 용해시킨 후, 디아민류와 같은 당량의 디안하이드라이드를 넣어 항온 조건에서 12시간 동안 교반하여⁶ 폴리아믹산을 합성하였다.

위와 같이 합성한 PAA 용액을 유리판에 성형한 다음 80 °C의 오븐에서 4시간 동안의 건조 과정을 거쳐 용매를 제거한 후 200 °C로 온도를 높여 다시 4시간 동안 열 경화시켜 부분적으로 이미드화된 20 ~ 70 μm 두께의 폴리이미드 필름을 제조하였다. 상기 온도와 시간에서의 이미드화도는 시편의 두께가 두꺼워 IR의 측정 범위를 벗어나 직접적인 측정은 곤란하였으나, 과거 본 실험실에서의 온도와 경화 시간에 따른 이미드화도에 관한 실험 결과에⁶ 의거 75% 정도의 이미드화도를 가질 것으로 예상된다. 이렇게 얻어진 이미드 필름에는 아직도 다량의 용매가 남아 있을 것으로 예상되므로 특성 조사시 잔류 용매의 영향을 관찰하기 위하여 300 °C의 진공 오븐에서 3시간 동안 열 이미드화하여 용매가 완전히 제거된 이미드 필름도 제조하였다. 위의 두 온도에서 이미드화시킨 시료로부터 잔존 용매가 폴리이미드의 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 본 실험의 목적은 부분적

Table 1. Information for Monomers Used in this Study

structure & nomenclature	분자량	녹는점
	322.2	225
	198.3	92
	248.3	170

으로 이미드화된 PI 필름을 피착체에 접촉시키면서 이미드화시키고, 그의 접착력을 측정하는 것이므로 완전히 이미드화되지 않은 필름의 생성이 또한 주요 관심 사항이다.

분자량 및 분자량 분포도. Waters사의 Gel Permeation Chromatography (GPC)를 이용하여 합성한 PAA 용액의 분자량 및 분자량 분포도를 측정하였다. DMAc 희석용액의 고분자 전해질 (polyelectrolyte) 현상을 줄이기 위하여 염을 첨가한 PAA 용액의 분자량을 측정하였다.

열분석. Perkin Elmer DSC-7을 이용하여 폴리이미드 필름을 질소기류 하에서 승온속도 20 °C/min로 원하는 온도까지 1차 주사한 다음 그 온도에서 5분간 아닐링한 후, 실온까지 급냉시켜 다시 원하는 온도까지 2차 주사하였다. 2차 주사한 후 5분간 아닐링한 것을 다시 실온까지 급냉하여 위와 동일한 속도로 3차 주사하였다. 3차 주사의 결과로부터 얻어진 thermogram에서 열용량 차가 가장 급격한 곳의 중간점을 그 물질의 유리전이온도 (*T_g*)로 정하였다.

Polymer Laboratories사의 DMTA MK-III를 사용하여 tensile mode에서 합성한 PI의 *T_g*를 *E''*과 tan δ로부터 측정하였으며, 이 값을 DSC 결과와 비교하였다. DMTA 실험은 대기압 상태에서 승온속도 3 °C/min로 측정하였다. 200 °C에서 얻어진 필름의

경우 잔존하는 용매의 영향 때문에 이 분석이 가능하지 못하므로 300 °C에서 열 이미드화된 시료에 대해서만 시행하였다.

Polymer Laboratories사의 TGA-1000을 이용하여 질소 분위기하에서 승온속도 20 °C/min로 100 °C에서 850 °C까지 가열하여 5%의 질량 감소가 시작되는 온도를 조사하였다. 이 온도를 폴리이미드 시료의 물성이 변하는 온도 (decomposition temperature, T_d)로 정하고 각각의 시스템을 비교하였다.

용해도 조사. 폴리이미드의 가공 용용성과 유기 용매에 대한 용해성을 조사하기 위하여 극성 및 비극성 용매에 대한 결보기 용해도를 조사하였다. 합성한 폴리이미드 필름을 각각 DMAc, diglyme, THF, CH₂Cl₂ 등의 용매에 질량비 5%로 하여 30 °C에서 12시간 동안 교반한 후 용해, 팽윤, 불용 등으로 분류하였다.

접착력 측정 및 접착 메커니즘. 피착제로는 알루미늄을 사용하였으며, PAA/PI 필름을 두 개의 실험조건에 의해 열 경화하여 부분적으로 이미드화가 일어난 알루미늄판 사이에 넣고, 각각의 실험조건의 온도와 압력하에서 시료를 접착하였다. 이때 접착 시료의 모양은 Fig. 1에 도시하였다. 또한 알루미늄 피착제가 만능시험기의 clamp에 잘 물리게 하기 위하여 clamp에 걸리는 부분에 톱니 모양의 홈집을 만들었다.

부분적으로 이미드화시킨 BTDA/4,4'-DDM과 BTDA/3,3'-DDSO₂계의 폴리이미드 필름을 접착력 측정에 사용하였다. PI 필름 접착제가 피착체에 충분히 접착될 수 있는 젖음성을 얻기 위하여 유리전이온도 이상의 여러 온도에서 20분간 프레스 하였으며, 이때 접착 압력이 접착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 200, 1000, 3000 psi로 압축한 시료의 접착력을 비교 하였다. 피착체의 전처리 방법이 접착력에 미치는 영향을 조사하기 위하여 알루미늄 피착체에 PI 필름을 접착하기 전에 피착체 표면을 아세톤으로 닦아 깨끗하게 하였다. 또한 알루미늄 피착체의 표면을 아세톤으로 닦고 인산 용액에 피착체를 함침한 후 접착시킨 시료와 비교하였다. 온도변화에 따른 접착력을 조사하기 위하여 25, 100, 150 °C의 분위기에서 각각의 전단강도를 측정하였다.

알루미늄 피착제와 폴리이미드 필름의 접착 계면에 대한 형태학적 고찰은 Phillips사의 SEM-515 주사

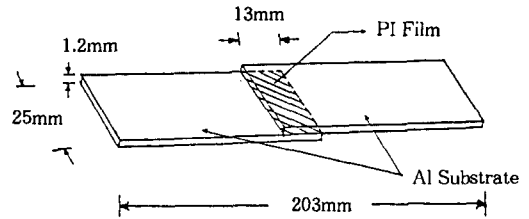


Figure 1. Specimen for shear strength measurement.

전자현미경을 이용하였으며 1000배와 10000배 배율로 접착 단면을 관찰하였다. 피착체에 접착된 PI 필름의 두께는 BTDA/4,4'-DDM 계의 경우 50 μm이며, BTDA/3,3'-DDSO₂ 계는 20 μm이다. 이 형태학적 관찰을 근거로하여 접착메카니즘에 대하여 고찰하였다.

결과 및 고찰

폴리아믹산 및 폴리이미드 필름의 제조. 우선 폴리이미드 필름을 제조하기 이전에 합성한 폴리아믹산이 필름을 형성할 수 있을 만큼의 분자량인가를 조사한 결과, BTDA/4,4'-DDM과 BTDA/3,3'-DDSO₂의 수평균과 무게평균 분자량이 모두 1~2백만에 달하였다. 이는 DMAc 희석 용액의 고분자 전해질 효과에서 빛어진 결과이므로⁷ PAA 용액에 0.05 M의 LiBr 염을 소량 첨가하여 측정한 수평균과 무게평균 분자량이 각각 31000, 22000과 33200, 24500이었다. 이로써 고분자 전해질 효과가 작용하지 않는 PAA 용액의 순수 분자량인 수만의 범위에서는 용액으로 필름을 제조할 수 있는 분자량으로 여겨진다.

Fig. 2에 BTDA를 사용하여 PAA를 합성한 후, 축합반응으로 폴리이미드가 합성되는 과정을 도시하였다. 합성한 고분자 용액으로부터 필름 성형의 성공 여부는 중합에 사용된 모노머 구조상의 강성도와 합성한 후 형성된 고분자 사슬의 유연성, 그리고 분자량과 밀접한 상호관계가 있다.⁸⁻¹¹ 모노머의 구조가 너무 경직되어 (rigid) 있거나 고분자 사슬의 유연성이 결여되었을 경우 필름 성형이 어려우며, 특히 PAA 용액의 분자량이 적으면 성형된 필름도 잘 부서지는 경향을 보인다.¹¹ 본 실험에서는 모든 시스템에 대하여 앞서 제시한 PAA 합성을 거쳐 부분적

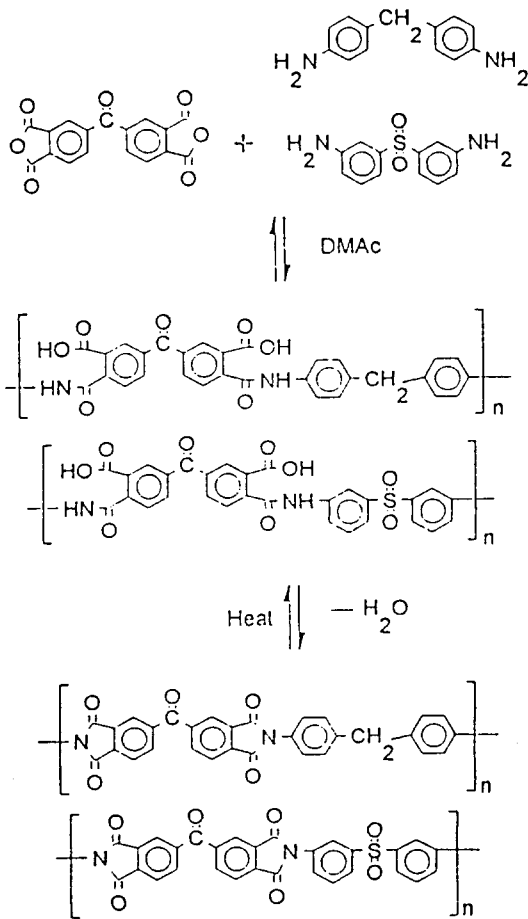


Figure 2. Polymerization procedure with BTDA based polyimides.

으로 이미드화된 폴리이미드 필름을 얻을 수 있었다. BTDA/3,3'-DDSO₂ 계의 경우 3,3'-DDSO₂의 사슬이 경직되어 취성을 보이는 경향이 있으나 BTDA의 phenyl ring 사이에 존재하는 카르보닐(C=O) 분자쇄에 의하여 BTDA 자체가 매우 유연하기 때문에 3,3'-DDSO₂의 강성을 어느 정도 상쇄하여 폴리이미드 필름이 성형되었다고 생각된다.

합성된 폴리amic산/폴리이미드 필름의 특성. 200 °C와 300 °C에서 각각 4시간과 3시간 동안 열 이미드화시킨 폴리이미드 필름의 DSC thermogram을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (a)와 (c)는 BTDA/4,4'-DDM의 시료를 각각 200 °C와 300 °C

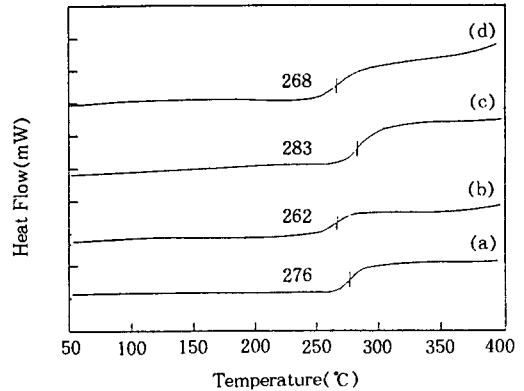


Figure 3. DSC thermograms of various polyimide films cured at 200 °C for 4 hrs ; (a) BTDA/4,4'-DDM, (b) BTDA/3,3'-DDSO₂ and at 300 °C for 3hrs, (c) BTDA/4,4'-DDM, and (d) BTDA/3,3'-DDSO₂.

에서 열경화시킨 후에 측정된 유리전이온도이고, (b)와 (d)는 BTDA/3,3'-DDSO₂ 계를 각각 200 °C와 300 °C에서 열경화시킨 시료의 유리전이온도이다. 200 °C에서 열 이미드화시킨 필름의 유리전이온도는 300 °C에서 열 이미드화시킨 시료의 유리전이온도보다 약 6~7 °C 정도 낮은 경향을 보이는데, 이는 200 °C에서 열 이미드화된 필름에는 아직도 상당량의 DMAc 용매나 경화될 때 나오는 수분이 영향을 주고 있음을 증명해 주고 있다. 또한 구조상 BTDA/3,3'-DDSO₂ 계가 BTDA/4,4'-DDM 계에 비해 유리전이온도가 높을 것으로 예상하였으나 그렇지 못한 것은 DDSO₂의 메타 배향된 아민기가 형성된 고분자 사슬의 유연성을 증가시켰기 때문이라 생각된다. 디아민으로 4,4'-DDM (a)과 3,3'-DDSO₂ (b)를 사용하여 200 °C에서 열 이미드화시킨 경우, DSC로부터 관측된 유리전이온도는 각각 276 °C와 262 °C로 문헌에 보고된 값보다는 다소 낮은 유리전이온도를 보였다. 문헌에 의한 이들의 유리전이온도는 290 °C, 273 °C로 관능기의 크기에 따라 유리전이온도가 낮아짐을 볼 수 있는데, 이러한 현상은 관능기의 크기에 따른 자유 부피의 증가에 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 4에 DMTA를 이용하여 측정된 각각의 시스템에 대한 유리전이온도가 손실율과 tan δ로 도시되었다. BTDA/4,4'-DDM 계의 손실율과 tan δ은 각각 277 °C와 292 °C로, BTDA/3,3'-DDSO₂ 계는

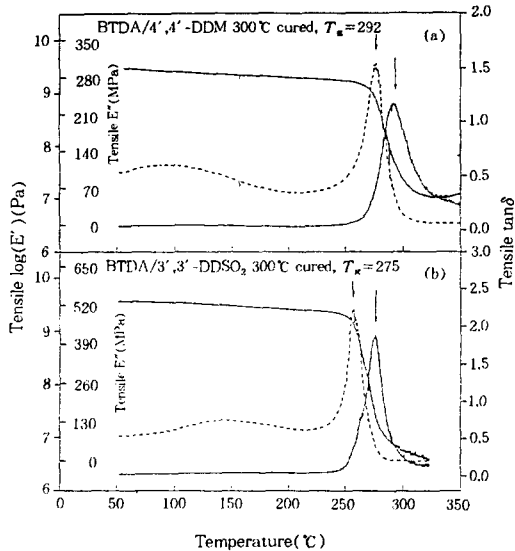


Figure 4. Dynamic mechanical properties of polyimide films cured at 300 °C for 3 hrs. (a) BTDA/4,4' - DDM and (b) BTDA/3,3' -DDSO₂.

257 °C, 275 °C를 각각 나타내었으며 $\tan \delta$ 에 의한 유리전이온도 값은 문헌의 보고와 유사한 값을 보였다.

열안정성. 200 °C에서 4시간 동안 열 이미드화시킨 폴리이미드 필름의 TGA thermogram을 Fig. 5에 나타내었다. 용매의 영향을 관찰하기 위하여 300 °C에서 열 이미드화시킨 시료와 비교하여 도시하였다. 그림에서 보여지듯이 BTDA/4,4' -DDM의 열안정성이 BTDA/3,3' -DDSO₂ 보다 높게 나타나 다른 화학 구조를 가진 PI들처럼 유리전이온도가 높은 PI의 열안정성이 높게 나타났다. 또한 첫번째 질량 감소(170~330 °C)는 폴리이미드 필름에 남아 있는 잔여 용매 (DMAc ; b.p.=168 °C)가 휘발되는 것으로 판단된다. 300 °C에서 열 이미드화시킨 시료에서는 200 °C에서 열 이미드화시킨 시료와는 다른 온도 범위에서 질량감소가 관측되었다.

열안정성의 순서가 Fig. 5와 같이 나타난 것은 형성된 고분자 사슬의 유연성과 같은 화학구조와 관계가 있다고 생각된다.¹² 외부로부터 에너지가 가해질 때 분자는 운동을 하기 시작하며, 온도가 T_g 이상이 되면 화학결합이 끊어지면서 분해되기 시작한다. 형성된 고분자 사슬이 유연할 때에는 사슬이 운동을 할

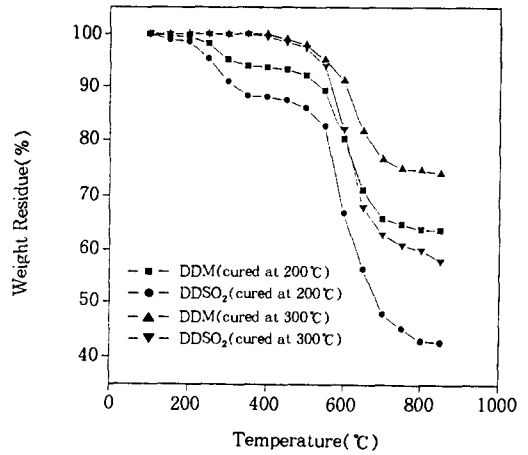


Figure 5. Thermal stability of various polyimide films cured at 200 °C for 4 hrs and at 300 °C for 3 hrs.

발하게 하면서 가해지는 에너지를 운동에너지로 소모하나, 그렇지 않을 때에는 이러한 운동이 방해받게 되고 고분자 사슬이 쉽게 끊어져 낮은 열안정성을 보인다. 또한 200 °C에서 열 이미드화된 시료는 330 °C 이상에서 이미드화된 시료보다 더욱 분해가 많이 되면서 분해속도가 증가되었는데, 이는 수분이나 용매가 170~330 °C 부근에서 이미 증발되었음에도 불구하고 시료에 함유되었던 휘발성 물질은 330 °C 이상에서 PI 시료가 분해되는데 촉진제 역할을 하고 있는 것으로 판단된다.

용해도. 각각의 폴리이미드 필름에 대한 겉보기 용해도를 Table 2에 나타내었다. 특이한 사항은 200 °C에서 부분적으로 열 이미드화된 시료의 용해도가 저조한 것이다. 고분자 사슬의 주쇄나 측쇄에 극성기를 부가하거나 phenyl ring 사이에 크기가 큰 관능기 혹은 측쇄에 거대한 관능기를 도입시키고 혹은 주쇄의 유연성을 증가시키면 용해도는 증가한다. 이외에도 charge polarization이나 crystalline interaction 등 고분자 사슬-사슬 상호작용으로 인하여 용해도가 영향을 받는다.¹³ 폴리이미드의 경우에는 앞서 언급한 사례 이외에도 열 이미드화 과정 중에 생길 수 있는 부반응물에 의한 가교결합이 용해도를 감소시키기도 한다.¹⁴ 위의 결과와 같이 200 °C에서 경화되어 부분적으로 이미드화된 폴리이미드 필름에서도 용해도가 낮은 것은 가교 결합 때문이라 생각된다. 열 이미드화 과정에서의 가교 결합을 막을 수 있는 방법이 연

Table 2. Solubility of Polyimide Film for Various Solvents

solvents	DMF		diglyme		DMAc		THF		CH ₂ Cl ₂	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
I	S ^a	I ^b	S ^a	I ^b	S ^a	I ^b	I ^b		I ^b	
II	S ^a	I ^b	S ^a	I ^b	S ^a	I ^b	I ^b		I ^b	

I. BTDA/4,4'-DDM. II. BTDA/3,3'-DDSO₂.

A : 200 °C, 4 hrs cured film.

B : 300 °C, 3 hrs cured film.

S^a : Swelling.

I^b : Insoluble.

구된다면, 폴리이미드의 가공성을 높힐 수 있으며, 가공상의 문제로 인해 사용하지 못했던 분야에까지 그 응용 범위를 크게 넓힐 수 있으리라 생각된다.

접착력. Fig. 6과 7에 여러 온도에서 접착한 BTDA/4,4'-DDM과 BTDA/3,3'-DDSO₂의 접착 강도를 각각 도시하였다. 이는 접착시키는 PI 필름이 완전 경화가 일어나지 않은 재료이므로 피착제와 접착시 경화과정을 거쳐 이미드화가 완성되면서 변화되는 접착력을 살피기 위한 것이다. 각각 어느 온도까지는 접착력이 증가하다가 그 온도 이후에는 접착력이 떨어짐을 보여주고 있다. BTDA/4,4'-DDM 시스템의 경우, 360 °C에서 가장 높은 접착강도를 보여주고 있는데 이는 360 °C에서 이 시스템의 폴리이미드 필름이 가장 적당한 젖음성을 가지기 때문이라 생각된다. 표면 장력의 척도인 젖음성은 접착제와 피착제 사이의 계면 장력에 의해 영향을 받는다. 즉 접착제와 피착제 사이의 계면 장력이 작을수록 젖음이 잘 일어나며 접착 에너지가 증가한다. 또한 BTDA/3,3'-DDSO₂의 접착강도는 310 °C에서 최대치를 나타내고 있으며, 이 온도 이상에서 접착력이 감소되는 것은 폴리이미드 필름이 부분적으로 분해가 일어나 접착면의 감소로 인해 젖음성이 불완전하기 때문이다. 또한 불완전한 젖음은 계면에서 결합을 형성시켜 응력이 가해졌을 경우 이런 결합에 응력이 집중되어 접착부위의 접착력이 떨어지기 때문이다. 그러므로 최대 접착력을 보이는 접착온도는 그 재료의 유리전이온도보다 35~70 °C 높은 온도임이 관찰되었다.

최대의 접착력을 보이는 온도에서 PI 필름을 알루미늄 피착제에 접착시킬 때의 압력과 접착관계를 살펴보았다. BTDA/3,3'-DDM의 경우 360 °C에서 압력을 1000 psi로 하여 접착시켰을 때 접착면의 1/3

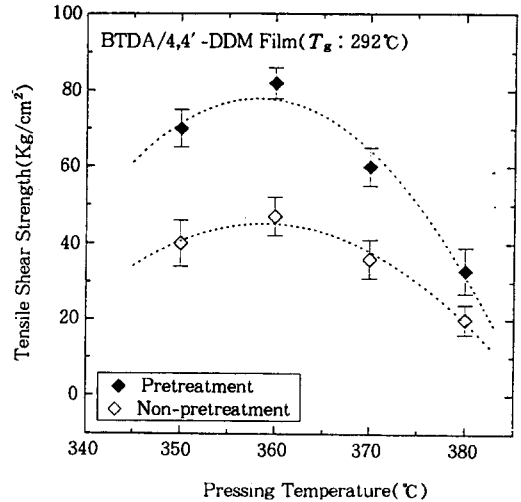


Figure 6. Shear strength of BTDA/4,4'-DDM polyimide film at various pressing temperature, measured at 25 °C.

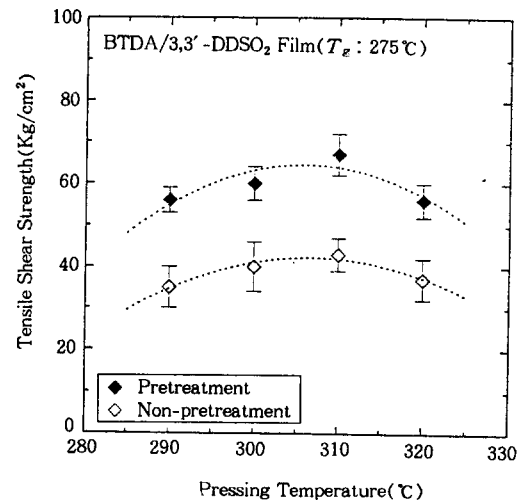


Figure 7. Shear strength of BTDA/3,3'-DDSO₂ polyimide film at various pressing temperature, measured at 25 °C.

이 분해됨을, 그리고 압력을 3000 psi로 하였을 때에는 거의 모든 접착면이 분해됨을 관찰하였다. BTDA/3,3'-DDSO₂의 시스템도 310 °C에서 접착압력을 증가시키면서 접착력을 살폈으나 같은 현상이 관찰되었다. 이로써 PI 필름을 알루미늄 피착제에 접착시킬 경우 최적의 압력은 200 psi인 것으로 판단된다.

25 °C에서의 최대전단강도는 BTDA/4,4'-DDM 시스템의 경우 약 48 Kg_f/cm² (4.8 MPa, 360 °C, 200 psi로 접착)이었고, BTDA/3,3'-DDSO₂ 시스템에서는 42 Kg_f/cm² (4.2 MPa, 310 °C, 200 psi로 접착)이었다. 100 °C의 측정온도에서는, BTDA/4,4'-DDM과 BTDA/3,3'-DDSO₂ 시스템의 경우 최대의 접착력은 각각 38 Kg_f/cm² (3.8 MPa), 39.9 Kg_f/cm² (4.0 MPa)이었다. 측정온도를 150 °C로 하였을 경우, 두 가지 시료에 대하여 모두 피착제인 알루미늄판이 늘어나고 필름의 파단 현상이 일어나지 않았다. 이는 상기 온도에서 접착제의 전단강도가 알루미늄의 그것보다 높은 것을 설명해 준다. 이들 두 시스템에서 측정된 접착강도가 문헌으로부터 예측된 값 (20 MPa)에² 비하여 작았는데, 이는 피착제에 PAA 용액을 코팅한 후 열 경화시켜 측정된 접착력²의 공정이 다르기 때문에 빚어지는 결과이기도 하며, 피착제 표면의 오염과 거칠음 등의 영향으로 적심현상이 완전하지 않아 접착제의 고화시에 내부응력이 축적되기 때문으로 생각된다. 후자의 경우, 금속의 예에서는 유지나 금속산화물이 부착되어 있기 때문에 높은 접착력을 얻기가 힘들 것으로 예상된다. 실제로 이러한 오염물질은 trichloroethylene으로 세척시키거나 황산 혹은 인산에 침적시키기도 하고 표면을 연마하여 제거한다. 전혀 처리되지 않은 시편에 적절한 표면 처리를 함으로써 4배까지 접착력이 증가되었다는 보고가 있기도 하다.¹⁵ 또 위와 같은 오염제거 처리를 하더라도 대기중에 방치하면 대기중의 각종 기체 (H₂O, CO₂, CO)를 흡착하여 표면 활성이 떨어져 접착강도가 저하되기도 한다.

저하된 접착력을 향상시키기 위하여 알루미늄 피착제를 인산 용액에 30분 동안 함침하였다가 위와 똑같은 실험을 25 °C (200 psi의 압력으로 20분간 접착)에서 행한 결과가 Fig. 6과 7에 각각 도시되었다. 그림에서와 같이 BTDA/4,4'-DDM의 경우 최대의 접착력 (약 85 Kg_f/cm²; 8.5 MPa)이 350 °C에서 측정되었으며, BTDA/3,3'-DDSO₂ 시스템의 경우 최대 접착력이 310 °C에서 67 Kg_f/cm² (6.7 MPa)로 측정되어 전처리하지 않고 단지 아세톤으로 씻어낸 피착제에 비해 두배 정도 향상된 접착력을 보였다. 그러나 만능시험기로 전단강도를 측정 후의 폴리이미드 필름이 알루미늄 피착제로부터 미세하게 이완되는

등 본 실험의 접착력이 문헌 수치 (20 MPa)에 비해 낮은 또 다른 이유는 가열압축기 (hot-pressor)에서 200 psi로 접착시킬 때 일정한 압력이나 등온하에서 처리되지 않을 가능성이 있으며, 앞에서 거론하였듯이 피착제의 접착공정이 다르기 때문에 빚어지는 결과가 가장 크게 작용한 것으로 사료된다.

계면의 형태학적 분석 및 메카니즘. BTDA/4,4'-DDM 시스템의 접착단면에 대한 SEM 사진의 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 저배율의 사진 (a)는 알루미늄 피착제와 폴리이미드 필름을 나타낸 것이고, 고배율의 사진 (b)와 (c)는 각 접착계면을 확대한 것이다. 사진 (a)에서 가운데 검은 부분이 폴리이미드 필름이고, 양쪽으로 알루미늄 피착제를 볼 수 있다. 사진 (a)에서 필름을 중심으로 왼쪽은 접착면의 구별이 모호하나 오른쪽 계면은 접착면의 구별이 뚜렷하다. 사진 (b)는 (a) 사진의 왼쪽 접착면을 확대한 것이고, (c)는 (a) 사진의 오른쪽 접착면을 확대한 것이다. 사진 (b)에서 보면 폴리이미드 필름이 피착제에 흡착된 현상을 보이고 있으며, (c)에서는 폴리이미드 필름이 피착제의 거친 표면에 기계적 맞물림된 현상을 보여주고 있다. BTDA/3,3'-DDSO₂ 시스템의 경우는 Fig. 9에 나타내었다. 사진 (a)는 저배율의 알루미늄 피착제와 폴리이미드 필름을 나타낸 것이고, 고배율의 사진 (b)와 (c)는 각 접착계면을 확대한 것인데 Fig. 8과 유사한 현상을 보였다. 알루미늄 피착제에 대한 폴리이미드 필름의 접착력은 폴리이미드 필름과 피착제의 거친 표면과의 기계적 맞물림, 필름과 피착제 표면과의 화학적 흡착 등의 접착메카니즘이 복합적으로 작용하기 때문이라 생각된다.

그러므로 본 연구에서 사용한 부분적으로 이미드화된 폴리이미드와 알루미늄 피착제의 접착메카니즘은 가열에 의해 부분적으로 이미드화된 고분자가 완전한 이미드화가 일어나면서 수분과 용매는 증발되고 폴리이미드 화학구조가 알루미늄판에 흡착되었으리라 생각된다. 기계적 맞물림 현상은 일시적인 접착메카니즘으로 이와 같은 접착메카니즘은 충분한 접착력을 부여하지 못하는 것으로 판단된다.

결 론

부분적으로 열 이미드화시킨 폴리이미드 필름은 사

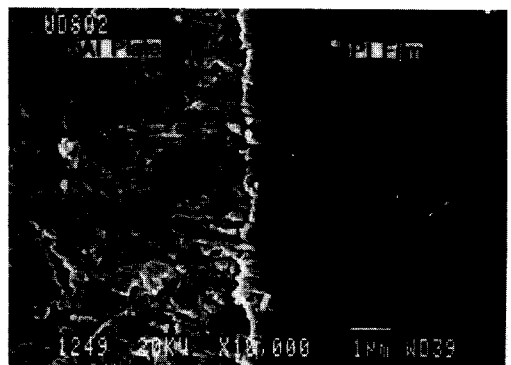
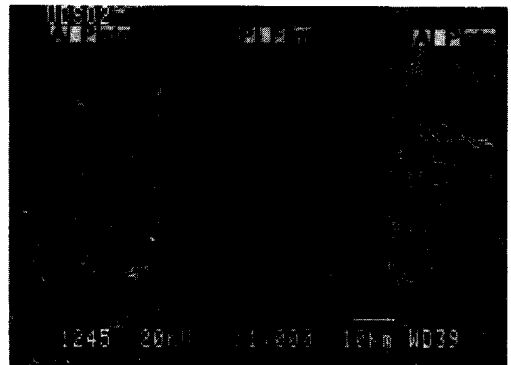
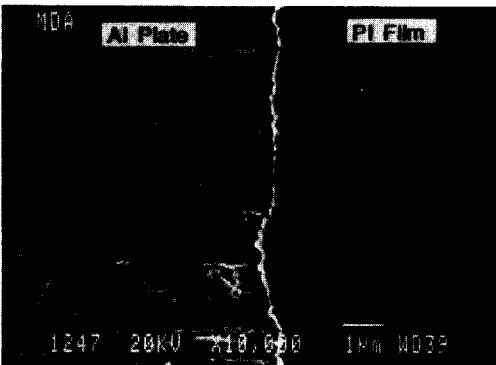
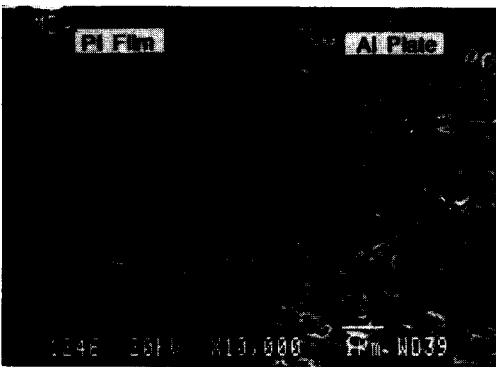
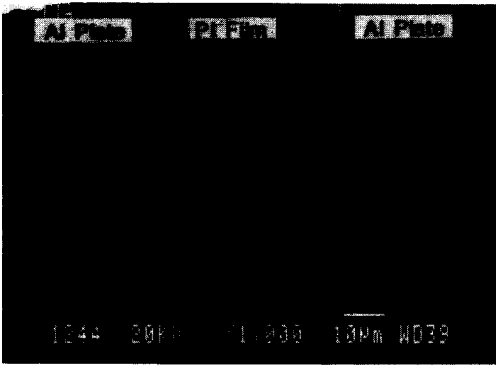


Figure 8. SEM micrographs of BTDA/4,4'-DDM polyimide film adhered on aluminum plate at 360 °C and 200 psi.

Figure 9. SEM micrographs of BTDA/3,3'-DDSO₂ polyimide film adhered on aluminum plate at 310 °C and 200 psi.

용된 모노머의 강성도와 형성된 고분자 사슬의 유연성에 따라 성형된 필름의 유연성이 좌우됨을 알 수 있었다.

합성한 폴리이미드 중 DSC로 측정된 BTDA/4,4'-DDM과 BTDA/3,3'-DDSO₂ 계의 유리전이온도는 각각 276 °C와 262 °C이었으며, BTDA/4,4'-

DDM 계가 높은 유리전이온도를 나타냈다.

접착 압력과 접착 시간을 각각 200 psi와 20분으로 고정시켜 압착하였을 때에, 25 °C에서의 최대전단 강도는 BTDA/4,4'-DDM 시스템의 경우 약 48 Kg/cm² (4.8 MPa)이었으며, BTDA/3,3'-DDSO₂ 시스템은 42 Kg/cm² (4.2 MPa)이었다. 100 °C의 측정

온도에서, BTDA/4,4'-DDM과 BTDA/3,3'-DDSO₂ 시스템의 최대전단강도는 각각 38 Kg/cm² (3.8 MPa), 39.9 Kg/cm² (4.0 MPa)이었다. 알루미늄 피착제를 인산 수용액에 함침시킨 후 건조시키고 PI 필름을 접착한 후 측정된 접착력은 BTDA/4,4'-DDM과 BTDA/3,3'-DDSO₂ 계가 각각 8.5 MPa과 6.7 MPa로 향상되었다. 이로써 PI 필름과 피착제를 접착시킬 때 피착제의 전처리 과정이 접착력을 향상시키는 중요한 인자라 사려된다.

폴리이미드 접착제와 알루미늄 피착제 접착계면의 형태학적 분석 결과, 피착제에 대한 폴리이미드 필름의 접착력은 접착 필름과 피착제의 거친 표면과의 기계적 맞물림, 필름과 피착제 표면과의 화학적 흡착 등의 접착메카니즘이 복합적으로 작용하였다고 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 1993년도 (주)동성화학의 연구비로 수행되었음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. I. Bessonov, M. M. Koton, and V. V. Kudryavtsev, "Polyimide: Thermally Stable Polymer", ed. by L. A. Laius, Consultants Bureau, N. Y., 1987.
2. P. M. Hergenrother, "Polyimide as Adhesives", in "Polyimides", eds. by D. Wilson et al., p. 158, 1990.
3. W. M. Edwards, US Patent 3,179,614 (1965).
4. J. C. Bevington, "Comprehensive Polymer Science", vol. 5, p. 506, 1989.
5. A. J. Kinloch, "Adhesion and Adhesives", Chapman & Hall, 56 (1987).
6. C.-H. Jung, J.-M. Hwang, H.-J. Choi, and S. Choe, *Polymer(Korea)*, **18**, 1994; H.-J. Choi, "Synthesis of Aromatic Polyimides Based on BTDA-6F, TDA, BAPP, and MDA", Masters Thesis, Inha University, 1992.
7. M.-J. Kim, T.-K. Ahn, J. H. Park, and S. Choe, *Polymer(Korea)*, **20**(5), 1 (1996)
8. R. A. Dine-Hart and W. W. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1039 (1964).
9. K. L. Butcher, A. T. DiBenedetto, S. J. Huang, J. F. John, B. W. Kilhenny, and J. L. Cercena, in "Polyimide; Materials, Chemistry and Characterization", eds. by C. Feger, M. M. Khojastech, and J. E. McGrath, p. 673, Elsevier Science Publishers, B. V. Amsterdam, 1989.
10. T. L. St. Clair, "Structure-Property Relationships in Linear Aromatic Polyimides", in "Polyimide", eds. by D. Wilson et al., p. 58, 1990.
11. F. W. Harris, "Synthesis of Aromatic Polyimides from Dianhydride and Aromatic Diamine", in "Polyimides", eds. by D. Wilson et al., Glasgow, UK, p. 1, 1990.
12. S. K. Kim, C. H. Jung, H. S. Kim, and S. Choe, *Polymer(Korea)*, **16**, 249 (1992).
13. D. J. Progar and T. L. St. Clair, *Natl. SAMPE Tech. Conf.*, **7**, 53 (1975).
14. R. H. Neilson and R. Hani, *Macromolecules*, **20**, 910 (1987).
15. I. Yashei, "Adhesives in Polymer Latex Section", Society of Polymer Publication, Osaka, 1984.