

기능성 실란커플링제가 2-FCCL의 접착특성에 미치는 영향

박진영 · 임재필 · 김용석 · 정현민 · 이재흥 · 류종호* · 원종찬†

한국화학연구원 정보전자폴리머연구센터, *일진소재산업(주) 기술연구소
(2009년 3월 18일 접수, 2009년 7월 21일 수정, 2009년 7월 22일 채택)

The Effect of Functionalized Organosilane Coupling Agent on the Adhesion Properties of 2 Layer Flexible Copper Clad Laminate

Jin Young Park, Jae-Phil Lim, Yong Seok Kim, Hyun Min Jung,
Jae Heung Lee, 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 Copper Foil Co., Ltd., Jochiwon Factory Wolsan Industrial Complex,

Nam-Myeon, Yeongi-Gun, Chungcheongnam-do 339-824, Korea

(Received March 18, 2009; Revised July 21, 2009; Accepted July 22, 2009)

초록: 우수한 성능의 2층 연성동박적층판(이하 FCCL)을 제조하기 위해서는 동박과 폴리이미드 사이에서 높은 접착력이 요구된다. 이를 위해 이중 재료로 인한 두 계면 사이의 접착력을 향상시키기 위해서는 일반적으로 기능성 실란커플링제가 사용된다. 본 연구에서는 압연동박과 폴리이미드 사이의 접착력 향상과 이미드화를 위한 고온의 열처리 조건에서도 안정한 새로운 형태의 실란커플링제를 합성하였다. 또한, 합성된 실란커플링제를 압연동박에 처리하였을 때, 표면처리제의 농도에 따른 표면변화를 관찰하였으며, 이로 인해 발생하는 접착력 변화를 확인하기 위해서 2층 FCCL을 제조하여 90° peel test를 통해 관찰하였다. 그리고, 두 종류의 폴리이미드를 이용한 FCCL에서 실란커플링제가 접착력에 미치는 영향을 확인하였다.

Abstract: In order to manufacture 2-layer flexible copper clad laminate (FCCL)s having the excellent performance high adhesion properties between copper foil and polyimide film are required. Silane coupling agents with specific functional groups as an adhesion promoter are generally used to enhance the adhesion. In our study, we synthesized a novel silane coupling agent for increasing the adhesive property between copper layer and polyimide layer. The surface morphology of rolled copper foil, as a function of the concentrations of the coated silane coupling agent, was fully characterized. As fabricated 2-layer FCCL, we observed that adhesive properties were changed by the surface morphology and we confirmed that the novel silane coupling agent affects adhesive properties in FCCL with two types of poly(amic acid)s.

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

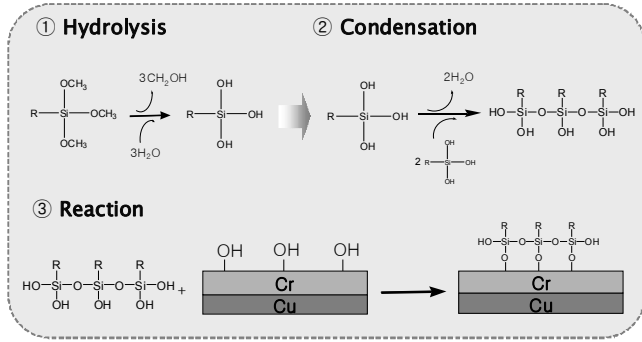
서 론

연성동박적층판(flexible copper clad laminate) (이하 FCCL)은 연성회로기판(이하 FPCB)의 핵심부품으로서 일본, 대만, 한국 등 몇몇 나라에서만 생산되고 있다.^{1,2} FCCL은 폴리이미드와 동박을 적층한 소재로 우수한 성능의 FCCL을 제조하기 위해서는 도전층 재료인 동박(copper foil)과 절연층 재료인 폴리이미드 필름(polyimide film) 사이의 높은 접착강도가 요구된다. 특히, 접착층을 사용하지 않는 2층 FCCL에서는 서로 다른 두 계면의 접착력 향상을 위한 방법은 유기

계 실란커플링제를 이용하여 유기계 고분자와 무기재료 또는 금속재료 사이에 커플링 효과를 부여하는 것이다. 유기계 실란은 유기계와 무기계 특성을 모두 가진 하이브리드 구조체로서 일반적으로 R¹-Si-(OR²)₃의 구조를 갖고 있다. 여기서, OR²은 물에 의한 가수분해를 통해 무기 및 금속재료의 하이드록시기와 반응하며, R¹은 유기계 고분자와 상호작용을 할 수 있는 반응기로 작용한다.

Scheme 1은 지금까지 널리 알려져 있는 유기계 실란과 무기 및 금속재료 사이에서의 반응메커니즘을 나타낸 것이다.³ 이러한 반응메커니즘은 실란의 농도와 실란용액의 pH에 따라서 트리알콕시실란의 가수분해반응의 속도와 하이드록시 실란의 축합반응 속도가 영향을 받는다고 알려져 있다. 이러한 반응속도에 적합한 실란용액의 pH는 3~

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



Scheme 1. Organosilane hydrolysis and condensation reaction mechanism.

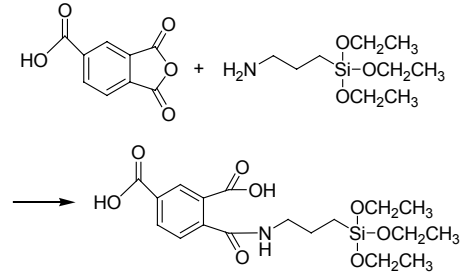
5로 알려져 있으며, 이를 조절하기 위한 산촉매는 염산 또는 아세트산을 사용한다.^{4,5,8,9}

일반적으로 유기계 고분자와 커플링 효과를 부여하기 위해 사용하는 실란의 유기계 관능기로는 이미다졸기, 아민기, 에폭시기, 비닐기, 메타크레졸기 등이 있지만,³ 폴리이미드와 무기 및 금속재료 사이에서 접착력 향상을 위한 관능기로 알려져 있는 것은 이미다졸기,⁶ 아민기,⁷ 이미드기⁸ 있다. 특히 이미드기 실란은 구조적인 특성 때문에 고온에서도 안정적인 특성을 갖는다고 G. C. Tesoro 등이 발표한 바 있다.⁸

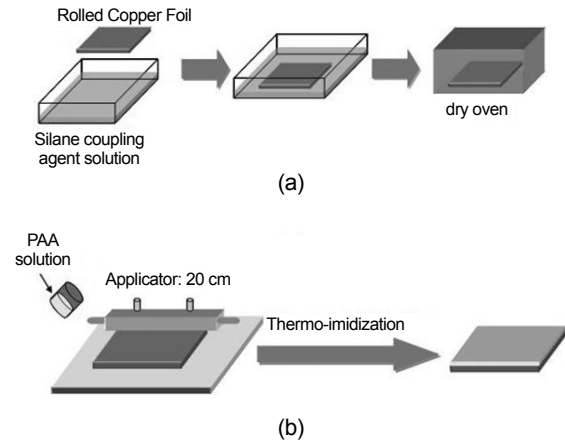
본 연구에서는 열적 안정성과 실란의 반응 속도를 조절하기 위해서 이미드기와 유사한 구조를 갖는 관능기와 카르복실산기를 도입하여 새로운 형태의 실란커플링제의 합성을 시도하였고, 합성된 실란커플링제만을 이용하여 별도의 산촉매 없이 처리 농도를 변화시켜 동박 표면에 처리함으로써 접착력 변화를 확인하고자 하였다. 또한, 이미드 반응을 위한 높은 온도의 열처리 후에도 안정적으로 접착력을 유지하는지 알아보았다.

실 험

재료. 유기계 실란커플링제를 합성하기 위해서 1,2,4-벤젠트리카르복실산무수물(1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride) (이하 BTCA)을 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였고, 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane) (이하 APrTEOS)은 TCI사로부터 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. 용매로는 Aldrich사의 순도 99.9%의 무수 테트라하이드로푸란(이하 THF)을 사용하였다. 절연막 재료인 폴리이미드산은 UBE사의 U-VARNISH-S와 연성 회로기판용 4성분계 폴리이미드산 바니쉬를 합성하여 사용하였다. 폴리이미드산 바니쉬를 합성하기 위해서 방향족 이무수물 단량체로 순도 99% 이상의 피로멜리트릭 이무수물(pyromellitic dianhydride) (이하 PMDA)와 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물(3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride) (이하 BTDA)를 Daicel Chemical Ind. Ltd.으로부터 구입하여 아세트 무수물(acetic anhydride)로 재결정한 후 4-메틸-2-펜타논(4-methyl-2-pentanone)으로 여러 번 세척하여 140 °C에 6시간 동안 진공 건조하여 사용하였다. 방향족 다이아민으로 사용한 *p*-페닐렌디아민(*p*-phenylenediamine) (이하 PDA)은 Dupont사로부터 구입하여 별도 정제 없이 사용하였고, 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline) (이하 ODA)은 Wakayama Seika사로부터 구입하여 에탄올로 재결정한



Scheme 2. Synthesis of (2,4-benzenedicarboxylic acid-1-(3-propyltriethoxysilane) amide).



Scheme 3. 2-Layer FCCL making process by thermal treatment in laboratory (a) treatment of silane coupling agent; (b) fabrication of FCCL.

후 60 °C에서 4시간 동안 건조하여 사용하였다. 용매로는 Aldrich사의 순도 99% 이상의 *N,N'*-디메틸아세트아미드(*N,N'*-dimethylacetamide) (이하 DMAc)를 사용하였다. 또한, 도전층 재료인 얇은동박은 일진소재산업으로부터 18 μm 두께의 동박을 공급받아 사용하였다.

유기계 실란커플링제 제조. 2,4-벤젠디카르복실산-1-(3-프로필트리에톡시실란)아미드(2,4-benzenedicarboxylic acid-1-(3-propyltriethoxysilane) amide) (이하 BTCA-TEOS)는 Scheme 2에 표시한 바와 같이 합성하였다. THF 125.71 g에 BTCA 9.60 g(5×10^{-2} mol)을 녹여 질소 기류하에서 반응기를 5 °C로 유지하고, 주사기를 이용하여 APrTEOS 11.07 g(5×10^{-2} mol)을 천천히 넣은 후, 6시간 동안 300 rpm으로 교반하였다. 반응종료 후 얻은 혼합용액을 회전식 증발기(rotary evaporator)를 이용하여 용매를 제거한 후, 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 백색의 생성물 20.60 g(수율 99%)을 얻었다.

4성분계 폴리이미드 제조. DMAc 255 g에 ODA 6.33 g(3.16×10^{-2} mol)과 PDA 7.98 g(7.38×10^{-2} mol)을 녹여 질소 기류 하에서 반응기를 24 °C로 유지하고, PMDA 6.90 g(3.16×10^{-2} mol)과 BTDA 23.78 g(7.38×10^{-2} mol)을 동시에 투입하여 6시간 동안 500 rpm으로 교반하여 물비가 PMDA/BTDA/PDA/ODA=3/7/7/3이고, 고형분이 15 wt%인 폴리이미드산을 증합하였다. 이 조성의 폴리이미드산은 이전 보고하였던 3층 유연성 회로기판을 제조하였을 때 가장 높은 접착력을 갖는 폴리이미드 조성비이다.¹⁰ 고유점도는 capillary 점도

계(Cannon-Fenske)를 이용하여 30 °C의 항온조에서 측정된 결과 1.80 dL/g의 점도를 갖는 폴리아미산이 합성되었음을 확인하였다.

유기계 실란커플링제에 의한 표면코팅. 합성한 BTCA-TEOS를 물과 에탄올의 1 : 9 부피비로 혼합하여 함량이 0.5, 1.0, 2.0 wt%인 혼합액을 각각 제조하였다. 제조한 혼합액을 60분 동안 방치하여 충분한 가수분해반응 후, Scheme 3(a)와 같이 20 cm×15 cm의 압연동박을 혼합액에 1분 동안 침지하고 커플링반응이 일어나게 하기 위해 처리한 압연동박을 120 °C의 온도의 오븐에서 30분간 열처리 하였다.

2층 연성 동박 적층판의 제조. UBE사의 U-VARNISH-S 폴리아미산 바니쉬와 4성분계 폴리아미산 바니쉬를 이용하여 Scheme 3(b)와 같이 실란커플링제를 처리한 압연동박 위에 도포하고, 질소분위기가 유지되는 고온용 오븐에서 60 °C에서 30분, 120 °C에서 30분, 250 °C에서 30분, 그리고 마지막으로 350 °C에서 30분간 단계적으로 열처리하여 2층 FCCL을 제조하였다.

기기 및 분석. 합성한 2,4-벤젠디카르복실산-1-(3-프로필트리에톡시실란)아미드의 화학구조는 FT-IR(JASCO 610 FT-IR spectrometer)과 ¹H-NMR 분광스펙트럼(Bruker AMX-300 MHz spectrometer)을 이용하여 확인하였고, 압연동박의 표면 형상은 FE-SEM(JEOL JDM-6700F)과 AFM(Digital Instrument Nanoscope IV)을 이용하여 관찰하였다. XPS(AXIA NOVA X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 압연동박 표면에 처리한 커플링제의 도포를 확인하였다. 제조한 2층 FCCL의 접착력 특성을 측정하기 위해서 ASTM D-638법에 따라 peel test 시편을 제조하여 만능시험기(UTM, Instron 8516)를 이용하여 25 mm/min의 속도로 접착강도를 측정하였다. 또한, 제조한 2층 연성동박 적층판의 화학처리에 따른 접착력 변화를 알아보기 위해서 JPC-TM-650법에 따라 다양한 용매에 대한 내화학성 실험을 한 후, 접착력의 변화를 측정하였다.

결과 및 토론

유기계 실란커플링제 합성 및 구조분석. 반응물과 합성물의 FT-IR 스펙트럼을 측정된 결과를 Figure 1에 나타내었으며, 반응물인 APrTEOS에서는 일차 아민에 기인하는 3500~3300 cm⁻¹(-NH₂ st.)에서 2개의 밴드가 나타났지만, 생성물인 BTCA-TEOS에서는 3550

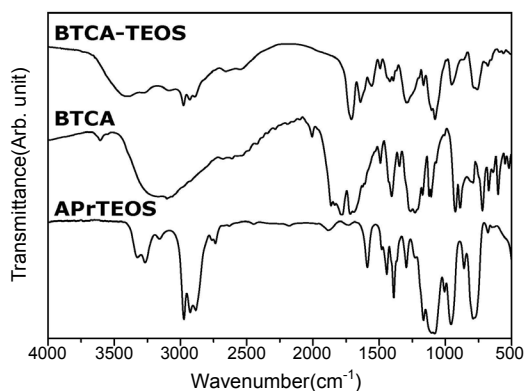


Figure 1. FT-IR spectra of BTCA-TEOS, BTCA, and APrTEOS.

~2500 cm⁻¹의 넓은 카르복실산의 히드록시기 밴드와 중첩되어 이차 아민에 기인한 3416 cm⁻¹(-NH st.)밴드가 약하게 나타난다. 그리고, 1536 cm⁻¹(C-N-H amide II)에서의 아미드 밴드가 나타나므로 합성이 되었음을 확인할 수 있었다. 또한, ¹H-NMR 분석을 이용하여, 합성된 BTCA-TEOS의 화학적 구조를 확인하였다. 최종 합성된 유기계 실란커플링제는 카르복실기 위치에 따라서 두 가지 구조를 갖게 되며, 각각의 벤젠 고리의 수소 위치를 확인하여, Figure 2에 나타내었다(7~12번). 그리고, 8.5와 8.4 ppm(13번, 14번) 부근에서 BTCA와 APrTEOS 사이의 아미드 결합을 확인할 수 있는 이차 아민에 해당하는 수소 피크를 확인함으로써, 유기계 실란커플링제가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

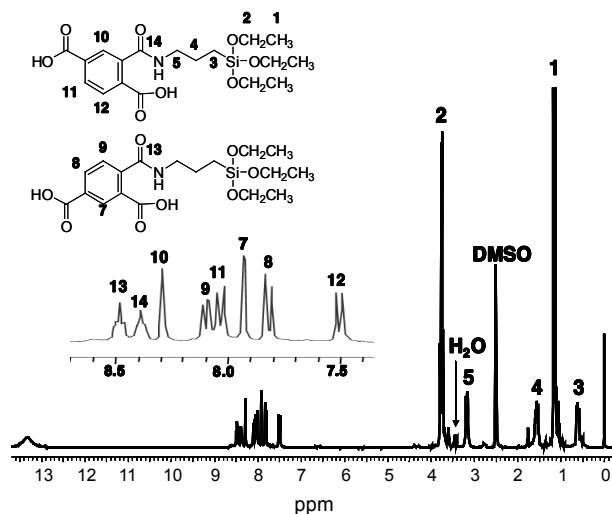


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of BTCA-TEOS.

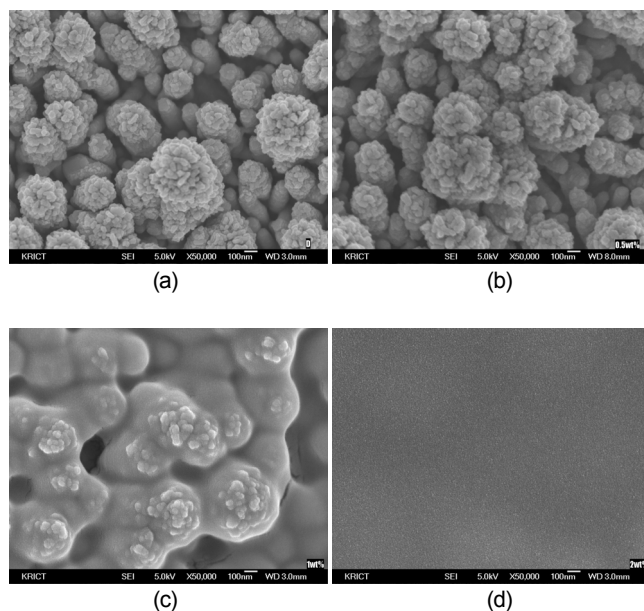


Figure 3. Surface morphology variations of rolled copper foil by the treatment of BTCA-TEOS: (a) untreated; (b) 0.5 wt% BTCA-TEOS treated; (c) 1.0 wt% BTCA-TEOS treated; (d) 2.0 wt% BTCA-TEOS treated.

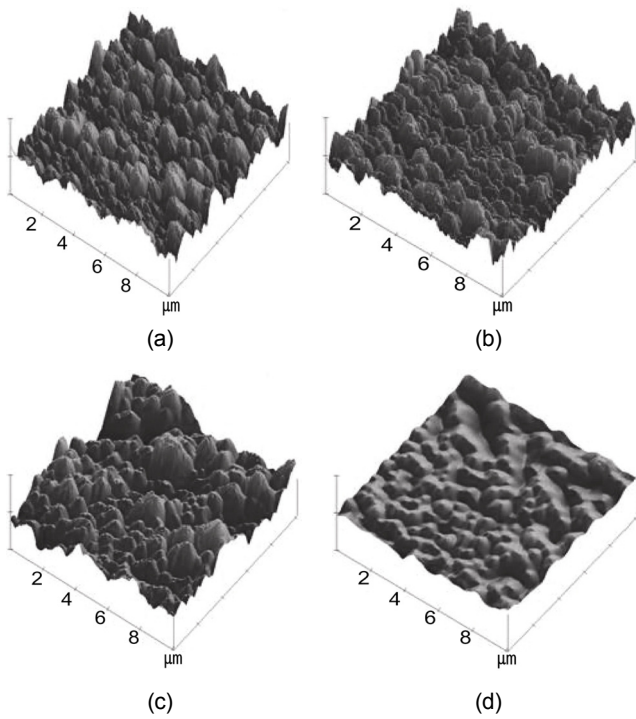


Figure 4. Roughness of rolled copper foil surface measured by AFM: (a) untreated; (b) 0.5 wt% BTCA-TEOS treated; (c) 1.0 wt% BTCA-TEOS treated; (d) 2.0 wt% BTCA-TEOS treated.

압연동박의 표면형상 분석. 일진소재산업에서 공급받은 압연동박에 합성한 유기계 실란커플링제를 함량을 다르게 하여 코팅처리하고, 함량에 따른 표면형상을 SEM과 AFM을 이용하여 분석하였다. 미처리 압연동박과 BTCA-TEOS의 농도를 0.5, 1.0, 2.0 wt%로 처리한 압연동박 표면의 형상을 Figure 3에 나타내었다. SEM으로 확인한 결과에서 0.1~0.5 wt% 사이의 농도에서는 표면의 변화가 거의 발생하지 않았지만, 실란커플링제의 농도가 1.0 wt% 이상이 되면, 압연동박에 형성한 노듈(nodule)이 표면처리제에 의해 덮이는 형상을 관찰할 수 있었다. 또한, Figure 4에서 AFM을 통한 압연동박 표면의 평균 거칠기 정도(RMS roughness)를 관찰한 결과 동일한 변화를 확인할 수 있었다.

합성한 실란커플링제를 코팅처리하지 않은 동박표면의 평균 거칠기 정도는 178.23 nm를 갖는다. 하지만, 0.5 wt% 농도의 실란커플링제를 처리한 동박은 184.77 nm로 평균 거칠기 정도가 증가하고, 더 높은 농도인 1.0 wt%와 2.0 wt%에서는 각각 156.58 nm과 42.08 nm으로 점점 평균 거칠기 정도가 낮아진다. 이러한 평균 거칠기 정도의 변화는 실란커플링제 코팅층의 두께의 변화에 의한 영향 때문에 발생한다. Yuan & Van Ooij 등은 실란코팅용액의 농도에 따른 실란커플링제 코팅층의 두께의 변화에 대한 결과를 보고하였다.¹¹ 그들의 결과에서처럼 실란코팅용액의 농도가 점점 증가할수록 실란커플링제 코팅층의 두께는 더욱 더 증가한다. 그러므로, 0.5 wt% 농도의 용액을 사용하면 실란커플링제 코팅층의 형성으로 거칠기 정도가 증가하지만, 그 이상의 농도를 갖는 실란코팅용액에서는 오히려 nodule에 의해서 압연동박이 갖고 있는 거칠기 정도 이상의 코팅층 두께를 형성하여 표면의 거칠기 정도가 감소하게 된다.

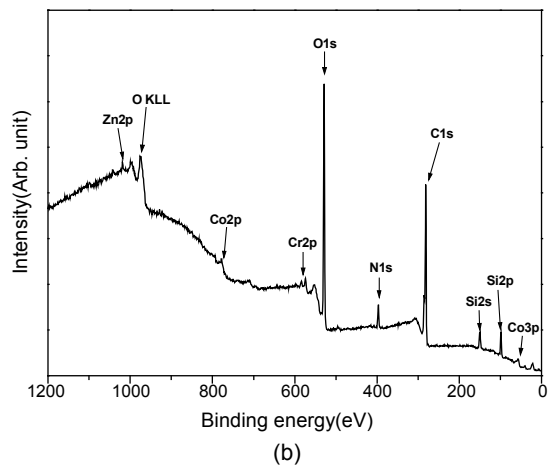
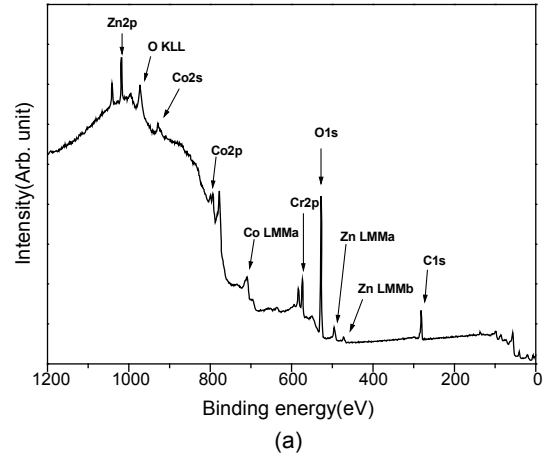


Figure 5. XPS spectra for the surface of rolled copper foil: (a) untreated; (b) 0.5 wt% BTCA-TEOS treated.

압연동박 표면의 XPS분석. 압연동박 표면에 처리한 BTCA-TEOS의 존재를 확인하기 위해 XPS를 이용하여 분석하였다. Figure 5는 압연동박 표면의 구성성분의 스펙트럼을 보여준다. Figure 5(a)는 무처리 압연동박의 표면을 분석한 것으로 구리층 위부분에 물리적 접촉력 향상을 위한 nodule과 방열성층으로 사용되어진 Zn과 Co, 그리고 실란커플링제와 상호작용을 위한 Cr 성분이 나타났다. Figure 5(b)의 BTCA-TEOS 0.5 wt%로 처리한 압연동박의 표면에서는 Zn과 Co의 성분은 줄어들고, 실란커플링제 성분인 Si와 N 피크가 새롭게 생성되고, O와 C의 함량이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 압연동박 표면에 실란커플링제 처리를 확인할 수 있는 결과이다.

2층 FCCL의 접착력 측정. UBE사의 U-VARNISH-S 폴리이미드 산 바니쉬와 4성분계 폴리이미드 산 바니쉬를 BTCA-TEOS를 처리한 압연동박 표면에 casting한 후, 열처리를 하여 2층 FCCL을 제작하였다. 폴리이미드와 동박과의 접착력을 90° peel test를 통하여 측정하여 Figure 6에 BTCA-TEOS의 농도변화에 따른 접착강도의 변화를 나타내었다. 이미 언급한 바와 같이 가장 거칠기 정도가 큰 0.5 wt%의 실란커플링제를 처리한 압연동박에서 0.82 kgf/cm의 높은 접착강도를 나타낸 반면, 점점 농도가 증가할수록 접착강도는 낮아졌다.

또한, Figure 7은 U-Upilex에서 가장 높은 접착력을 갖는 0.5

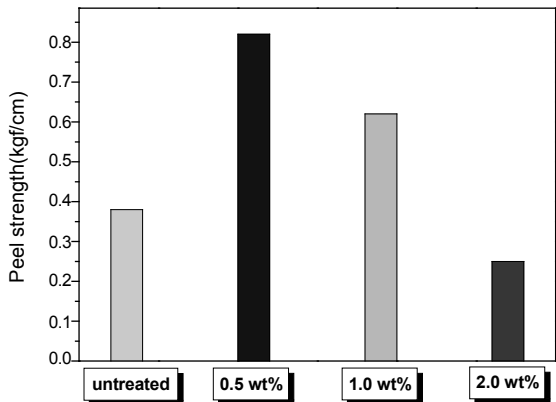


Figure 6. Variation of peel strength as a function of the concentration of BTCA-TEOS.

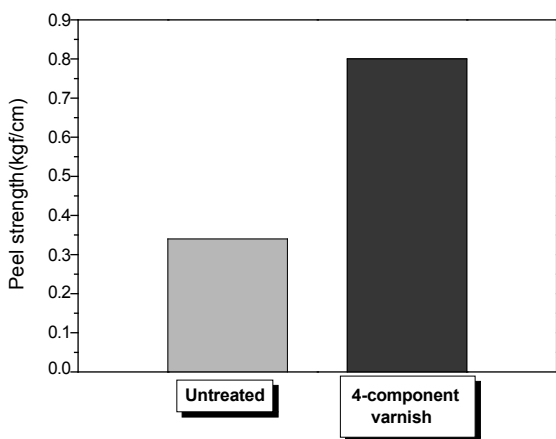


Figure 7. Peel strengths of untreated and treated rolled copper foils with 0.5 wt% BTCA-TEOS.

wt% BTCA-TEOS를 처리한 압연동박과 합성한 4성분계 폴리아미산 바니쉬를 이용하여 제조한 2층 연성 회로기판의 접착력을 비교하였다. 이 연성 회로기판에서도 0.80 kgf/cm으로 미처리 동박과 비교하였을 때, 2배 이상의 높은 접착강도를 나타내었다.

내화학성 테스트 후 2층 FCCL의 접착력 변화. 제조한 2층 FCCL의 내화학성 테스트 후, 접착강도의 유지도를 알아보기 위하여 JPC-TM-650법으로 실험하였다. 이러한 실험은 높은 접착력을 갖는 2층 FCCL을 FPCB로 사용할 때, 회로패턴 공정에서 화학약품에 의한 접착력 결함이 발생할 수 있으므로 이러한 실험이 필요하다. 내화학성 실험을 위한 용매로는 cupric chloride와 HCl을 물에 혼합한 용액과 monoethanol amine과 KOH, monobutylether을 혼합한 용액, 그리고 2 N sulfuric acid, 70%의 isopropanol, methyl ethyl ketone이 있으며, 모든 용액을 1분씩 처리하고 증류수로 헹군 후, 건조하였다. 이러한 내화학성 실험을 끝낸 후, 90° peel test로 접착강도를 측정하였다. Table 1은 내화학성 실험 전과 후의 접착강도를 비교한 것으로 각각 10% 이내의 감소량을 보였다. 이와 같은 결과로 내화학성이 우수한 것으로 평가된다.

Table 1. The Comparison of Peel Strengths with Rolled Copper Foil before and after Chemical Resistance Test

	U-VARNISH-S PI	4-Component PI
Before (kgf/cm)	0.82	0.80
After (kgf/cm)	0.75	0.72
Decreasing rate (%)	8.5	10

결론

본 연구에서는 이미드기와 카르복실산기를 함유한 실란커플링제를 합성하여 압연동박의 표면을 개질함으로써 2층 FCCL 제조를 위한 폴리이미드와 압연동박의 접착력을 향상시키는 연구를 하였다. BTCA-TEOS는 카르복실산기를 함유함으로써 별도의 신축매를 사용하지 않고 실란의 가수분해반응과 축합반응속도를 조절과 이미드기를 도입함으로써 고온에서도 안정하게 접착특성을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 합성된 실란커플링제의 농도를 1.0 wt% 이상으로 압연동박표면에 처리하였을 때, 실란층의 두께가 증가하여 표면의 돌기형상을 사라지게 하며, 접착력이 0.5 wt% 처리하였을 때보다 오히려 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 0.5 wt% 농도의 실란커플링제를 처리한 압연동박과 단량체 성분이 다른 UBE사의 U-VARNISH-S 폴리아미산과 4성분계 폴리아미산 바니쉬를 이용하여 2층 FCCL을 제조하였을 때, 사용된 폴리이미드 종류와 상관없이 0.82 kgf/cm와 0.80 kgf/cm의 향상된 접착력을 나타냄을 확인하였다. 또한, 내화학성 테스트 이후에도 접착강도는 10% 이내로 감소하므로 FPCB로 사용할 수 있는 우수한 접착특성을 유지함을 확인하였다.

감사의 글: 이 연구는 산업기술개발사업(FCCL용 압연 동합금 극박-폴리머 정밀층상복합소재 개발)과 KRICT의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. F. Barlow, A. Lostetter, and A. Elshabini, *Microelectron. Reliab.*, **42**, 1091 (2002).
2. S. S. Jo and Y. H. Kim, *Journal of the Microelectronics & Packaging Society*, **10**, 39 (2003).
3. P. G. Pape and E. P. Plueddemann, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **5**, 831 (1991).
4. G. Tesoro and Y. Wu, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **5**, 771 (1991).
5. M. L. Abel, R. D. Allington, R. P. Digby, N. Porritt, S. J. Shaw, and J. F. Watts, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **26**, 2 (2006).
6. N. Inagaki, S. Tasaka, and A. Onodera, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1645 (1999).
7. R. G. Narechania, J. A. Bruce, and S. A. Fridmann, *J. Electrochem. Soc: Solid State Science and Technology*, **132**, 2700 (1985).
8. G. C. Tesoro, G. P. Rajendran, C. Park, and D. R. Uhlmann, *J. Adhes. Sci. Tech.*, **1**, 39 (1987).
9. M. Tanoglu, S. H. McKnight, G. R. Palmese, and J. W. Gillespie, Jr., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18**, 431 (1998).
10. K. S. Seo, K. I. Sul, Y. S. Kim, D. H. Suh, K. Y. Choi, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **31**, 130 (2007).
11. W. Yuan and W. J. Van Ooij, *J. Colloid Interface Sci.*, **185**, 197 (1997).