

동박과 접착력 향상을 위한 폴리이미드 합성 및 접착특성 평가

박재연***# · 박종현**# · 박유민* · 박노균* · 김윤호*** · 원종찬***†

*한국화학연구원 고기능고분자연구센터, **과학기술연합대학원대학교 KRICT스쿨
(2017년 4월 19일 접수, 2017년 5월 12일 수정, 2017년 5월 16일 채택)

Synthesis and Characterization of Polyimide with Improved Adhesion Property for Copper Foil

Jae Yun Park***#, Jong Hyun Park**#, Yu Min Park*, No Kyun Park*,
Yun Ho Kim***, and Jong Chan Won***†

*Center for Advanced Functional Polymers, Korea Research Institute of Chemical Technology
Gajeongro 141, Yuseong, Daejeon 34114, Korea

**KRICT School, University of Science and Technology (UST), Gajeongro 217, Yuseong, Daejeon 34113, Korea
(Received April 19, 2017; Revised May 12, 2017; Accepted May 16, 2017)

초록: 차세대(5G) 디스플레이의 발전으로 인하여 데이터 전송량이 점차 증가하므로, 신호전송이 빠른 대역대인 고주파 대역을 사용한다. 신호전송을 위한 회로는 동박과 폴리이미드 필름으로 이뤄진 유연동박적층판(FCCL)이 사용되는데, 고주파는 표면으로 신호가 흐르므로 두 소재 사이의 계면 조도를 낮춰 경로를 최소화하여야 한다. 그러나 저조도 동박을 사용하면 동박과 폴리이미드 수지와 접착 강도가 떨어지게 되므로 이러한 문제점을 보완해야 한다. 본 연구에서는 동박과 접착력 향상을 위해 다양한 폴리이미드 구조를 설계하고, 아민계 실란 기능을 도입한 폴리amic산을 합성하였다. 다양한 구조의 폴리amic산은 pyromellitic dianhydride(PMDA), 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride(BPDA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride(6FDA)와 *m*-tolidine(*m*TB), 2,2'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine(TFMB) 등의 조합으로 합성하여, 이를 동박에 코팅하고 이미드화하여 FCCL을 제조하였다. 접착력에 대한 특성은 다양한 폴리이미드 구조에 따른 박리 강도 시험과 분리된 계면에 대한 AFM, SEM, 접촉각 측정으로 상관관계를 비교 해석하여 확인하였다.

Abstract: Since the development in mobile display requires high data transmission speed, there is a growing need in the development of flexible copper clad laminate (FCCL) for flexible printed circuit board (FPCB) that has a high signal propagation at high frequency range. The circuit for signal transmission uses FCCL which is composed of copper foil and polyimide film. The surface roughness of copper foil has to be low to reduce the pathway of signal because the current flows near the surface at high frequency range. However, such low roughness of the copper foil results in poor adhesion to polyimide, which is a problem that should be addressed. In this study, the poly(amic acids) (PAAs) having various structures were synthesized and the silane functional group was introduced as end group to investigate the enhancement in the adhesion with the copper metal. Various polyimide structures were synthesized with the combinations of pyromellitic dianhydride (PMDA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA), 3-aminopropyltriethoxysilane (TEOS), 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA), *m*-tolidine (*m*TB) and 2,2'-bis(trifluoromethyl) biphenyl-4,4'-diamine (TFDB). The synthesized PAAs were casted on the copper foil and were imidized for the fabrication of polyimide for FCCL. The adhesion strength between the polyimide and the copper foil was investigated by peel strength test and interfacial characteristics was investigated with AFM, SEM, FTIR and contact angle measurement.

Keywords: FPCB, 2-layer FCCL, polyimide, peel strength, adhesion property, end-capping.

#These authors contributed equally to this work.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jcwon@kRICT.re.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

서 론

폴리이미드(polyimide)는 고내열성 고분자로 우수한 기계적 성질, 내화학성 및 열안정성을 갖고 낮은 열팽창계수 및 낮은 유전상수를 갖는다고 알려져 있다.^{1,2} 또한 특유의 절연 특성으로 인해 flexible printed circuit board(FPCB), tape automated bonding(TAB), chip on film(COF) 등 전자재료용으로 많이 사용되고 있다.³⁻⁵

성능이 우수한 2층 FCCL을 제조하기 위해서는 에폭시나 아크릴 접착제 층을 사용하지 않고 도전층 재료인 동박과 절연층 재료인 폴리이미드를 접합하므로 이들 사이의 높은 접착강도가 요구된다.^{6,7} 그러나 표면에 극성기를 갖고 있지 않은 폴리이미드의 경우 금속과의 접착력이 낮아 접착성향에 따른 내구성이 떨어져 금속과의 박리가 일어나게 된다. 따라서 폴리이미드 표면처리를 통해 접착력을 향상시키거나,⁸⁻¹⁰ 서로 다른 두 계면인 금속과 폴리이미드 사이에 유기계 실란을 이용해 커플링 효과를 부여하는 방법을 통해 접착력을 향상시키는 연구가 수행되어왔다.¹¹⁻¹³

본 연구에서는 동박(copper foil)과의 접착특성을 향상시키기 위해 아민계 관능기를 가진 실란 커플링제를 폴리이미드 말단에 도입하여 동박 표면과 접착력 향상 효과를 관찰하였다. 표면처리 된 동박과 표면처리가 되지 않은 2차 전지용 동박을 사용하여 실험을 진행하였다. 접촉각 측정을 통해 표면 자유에너지 변화를 확인하였고 박리 강도(peel strength) 측정을 통하여 우수한 접착력을 가지는 2층 FCCL을 제조하였다.

실 험

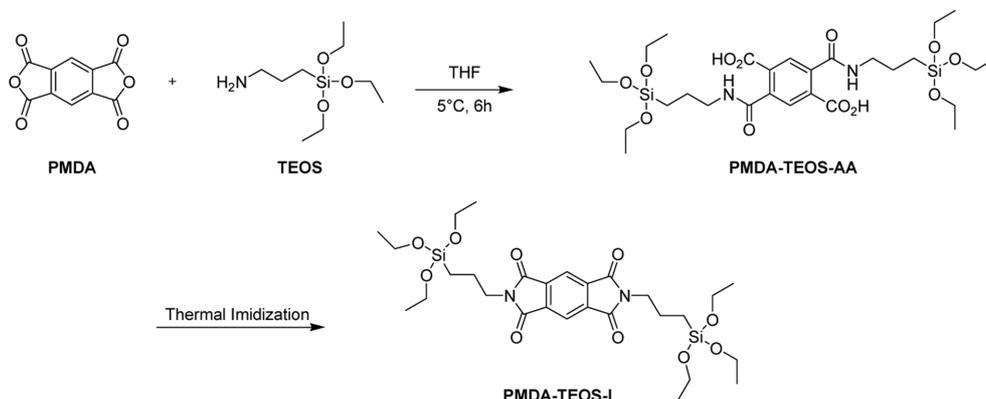
재료. 이무수물 단량체로는 Wakayama Seika사의 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride(6FDA)를 별도의 정제 없이 사용하였으며, Changzhou Sunlight Pharmaceutical사의 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride(BPDA)를 사용하였다. 또한 디

아민 단량체는 Changzhou Sunlight Pharmaceutical사의 *m*-tolidine(*m*TB, 4,4'-diamino-2,2'-dimethylbiphenyl), 2,2'-bis(trifluoromethyl) biphenyl-4,4'-diamine(TFMB)을 별도의 정제 없이 사용하였다. 동박 표면과의 접착 특성을 향상시키기 위해 사용한 3-aminopropyltriethoxysilane(TEOS)는 Sigma Aldrich사로부터 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. 폴리이미드를 중합하기 위해 사용한 용매는 순도 99.8%의 무수 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc)를 Sigma Aldrich사로부터 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. 또한 도전층의 재료는 표면처리가 되지 않은 2차전지용 동박과 표면처리가 되어진 FCCL용 고연신율 동박을 일진머티리얼즈에서 공급받아 사용하였다.

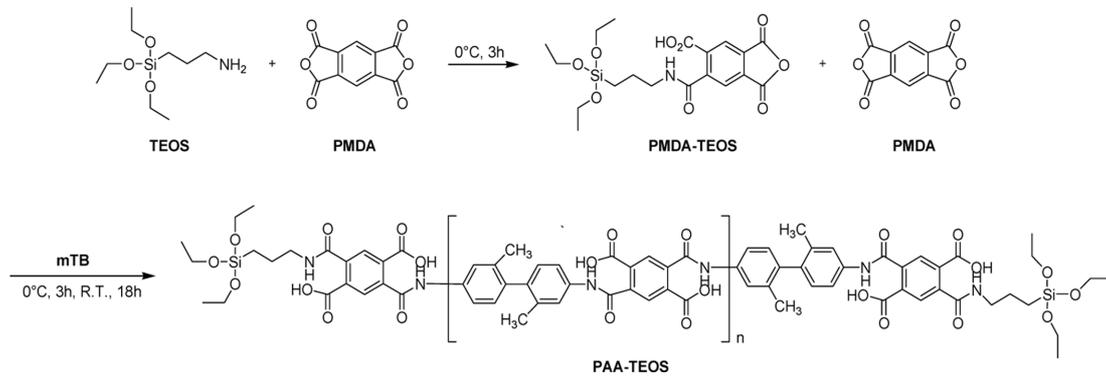
PMDA-TEOS 제조. Bis(trialkoxysilyl)oligoimide (PMDA-TEOS-I) 합성: Scheme 1과 같이 이무수물과 아민을 갖는 실란계 물질인 TEOS의 반응성을 알기 위해 모델 반응을 진행하였다. 100 mL 3구 플라스크에 PMDA 2.18 g(0.01 mol)과 TEOS 4.87 g(0.02 mol)을 넣고 32 mL THF 용매로 녹인 뒤 질소기류에서 5 °C, 6시간 동안 반응을 진행한다. 반응 후 얻어진 PMDA-TEOS-AA를 이미드화시키기 위해 150 °C에서 3시간 동안 열처리하여 PMDA-TEOS-I를 95%의 수율로 얻었다.

2성분계 폴리이미드 제조: TEOS를 사용하지 않았을 때 동박과의 박리 강도를 비교하기 위해 15 wt% 폴리이미드 용액을 합성하였다. 합성하기 위해 얼음욕 상태에서 500 mL 3구 플라스크에 이무수물과 디아민은 1:1몰 비율을 맞춰 반응하였다. 사용한 단량체 및 시약은 Table 1과 같다.

이무수물로는 PMDA, BPDA, 6FDA를 각각 0.1몰 사용하였고, 디아민으로는 *m*TB, TFMB를 각각 0.1몰을 넣고 총 단량체량의 15 wt%가 되도록 DMAc를 넣고 기계식 교반장치를 사용하여 200 rpm으로 교반하였다. 반응조건은 질소에서 24시간 동안 반응하였으며 반응온도는 0 °C(1시간) → 상온(23시간)으로 하였다. 반응이 끝난 후 별도의 정제과정 없이 폴리이미드 바니쉬를 저온에서 보관하였다.



Scheme 1. Synthesis of PMDA-TEOS-I through thermal imidization of PMDA-TEOS-AA.



Scheme 2. Synthesis of PAA-TEOS with PMDA and *m*TB as dianhydride and diamine, respectively.

Table 1. Weight of Each Monomer for Various Types of Polyimide

| Sample code | Dianhydride (g) | Diamine (g) |
|-------------------|-----------------|-------------|
| PMDA/ <i>m</i> TB | 21.81 | 21.22 |
| BPDA/ <i>m</i> TB | 29.42 | 21.22 |
| 6FDA/ <i>m</i> TB | 44.42 | 21.22 |
| PMDA/TFMB | 21.81 | 32.02 |
| BPDA/TFMB | 29.42 | 32.02 |
| 6FDA/TFMB | 44.42 | 32.02 |

실란 양말단을 갖는 3성분계 폴리이미드의 제조. Scheme 2와 같이 동박과의 박리 강도 향상을 위한 폴리이미드-TEOS 용액을 합성하였다. 얼음욕에서 500 mL 3구 플라스크에 이 무수물과 디아민은 1:1몰 비가 되도록 반응을 진행하였으며 이 무수물:디아민:TEOS의 함량은 1.03:1:0.06몰 비로 반응하였다. 사용한 단량체 및 시약은 Table 2와 같다.

이 무수물로는 PMDA, BPDA, 6FDA를 각각 0.1몰 사용하였고, TEOS를 1.3282 g(0.006 mol)을 넣고 총 단량체의 고체 함량이 15 wt%가 되도록 DMAc를 넣고 기계교반기를 사용하여 200 rpm으로 교반하였다.

반응조건은 질소에서 3시간 동안 반응하였으며 반응온도는

Table 2. Weight of Each Monomer for Polyimide with TEOS end Group

| Sample code | Dianhydride (g) | Diamine (g) | TEOS (g) |
|------------------------|-----------------|-------------|----------|
| PMDA/ <i>m</i> TB/TEOS | 22.46 | 21.22 | 1.32 |
| BPDA/ <i>m</i> TB/TEOS | 30.30 | 21.22 | 1.32 |
| 6FDA/ <i>m</i> TB/TEOS | 45.75 | 21.22 | 1.32 |
| PMDA/TFMB/TEOS | 22.46 | 32.02 | 1.32 |
| BPDA/TFMB/TEOS | 30.30 | 32.02 | 1.32 |
| 6FDA/TFMB/TEOS | 45.75 | 32.02 | 1.32 |

0°C(1시간)→상온(2시간)으로 하였다. 이 무수물과 TEOS의 반응이 끝나면 디아민인 *m*TB 또는 TFMB를 0.1몰 넣어, 남아 있는 이 무수물과의 반응을 할 수 있도록 순차적으로 단량체를 투입하는 반응을 진행하였다. 이 반응을 질소기류하에서 21시간 동안 진행하였으며 반응온도는 0°C(1시간) → 상온(20시간)으로 하였다. 반응이 끝난 후 별도의 정제 과정 없이 폴리이미드-TEOS 바니쉬를 저온에서 보관하였다.

폴리아미드 및 폴리이미드-TEOS 필름 제조에 의한 이미드화도 확인: 얻어진 폴리이미드 및 폴리이미드-TEOS 용액을 유리 기판에 스핀코팅하여 접촉각 및 표면에너지를 비교분석하였다. 스핀코팅 조건은 다음과 같다. 5초, 500 rpm → 3초, 1000 rpm → 2초, 1500 rpm → 30초, 4000 rpm → 2초, 1500 rpm → 3초, 1000 rpm → 1초, 0 rpm 또한 스핀코팅한 유리 기판을 120, 180, 250, 300, 350°C에서 각각 30분 동안 열적 이미드화 하였다. 또한 식 (1)에 따라 IR 스펙트럼의 특정 피크의 면적의 비율로 확인한 결과 100% 이미드화가 진행되었음을 확인하였다(Figure 3).

$$\text{이미드화도} = \frac{As(1380)/As(1500)}{Ar(1380)/Ar(1500)} \times 100 \quad (1)$$

As: 분석하고자 하는 PI의 각 과정에서 면적

Ar: 완전히 이미드화된 PI의 각 과정에서 면적

2층 FCCL 제조: 앞서 얻어진 12종류의 폴리이미드 및 폴리이미드-TEOS를 사용하여 2차 전지용으로 사용되는 동박(표면처리 X)과 FCCL용 고연신율 동박(표면처리 O)에 닥터 블레이드를 사용하여 직접 막형성을 하고 120, 180, 250, 300, 350°C에서 각각 30분 동안 열적 이미드화를 통해 이미드화를 진행하였다. 2층 FCCL을 Figure 1과 같이 제조하였다. 제조한 2층 FCCL의 접착력을 측정하기 위하여 ASTM D-638의 방법을 사용하여 박리 강도를 90°에서 측정하였다.

기기 및 분석. 모델반응으로 제조한 PMDA-TEOS-AA의 분석은 ¹H NMR(Bruker AMX-300 MHz spectrometer)을 사용하여 분석하였으며, 분석용매는 dimethylsulfoxide (DMSO)

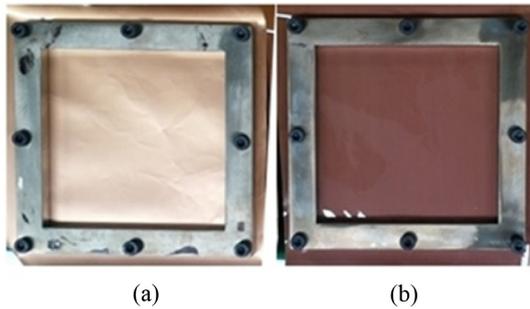


Figure 1. Actual image of fabricated copper foil for (a) battery; (b) FCCL.

를 사용하였다. FTIR(A2 technologies Exoscan)을 사용하여 PMDA-TEOS-I 및 고분자의 구조를 분석하였다. 고분자의 표면 특성은 접촉각 측정기(SEO contact angle analyzer PHONIX 450)를 사용하여 접촉각 및 표면에너지의 변화를 분석하였고, SEM(JEOL JSM-6700F)과 AFM(Bruker Multimode-8)을 사용하여 동박의 표면 및 2층 FCCL의 표면 분석을 하였다. 또한 제조한 2층 FCCL의 접착력을 측정하기 위해 ASTM D-638의 방법으로 시편을 제조하고 만능시험기(UTM Instron 8516)를 사용하여 25 mm/min, 1 kgf의 조건으로 박리 강도를 측정하였다.

결과 및 토론

PMDA-TEOS-AA 제조. 이무수물인 PMDA와 TEOS간의 반응성을 알기 위해 실험을 진행하였다. 구조분석은 Figure 2와 같이 PMDA-TEOS-AA의 ¹H NMR 스펙트럼 분석을 하였다. 13.5 ppm에서 PMDA의 환이 열려 산의 -OH가 나타나는 것을 확인하였고, 8.5 ppm에서 PMDA와 TEOS의 NH₂와 반응하여 아마이드의 -NH가 나타나는 것을 확인하였다. 또한 벤젠환과 TEOS의 전형적인 패턴으로 특성 피크가 나타

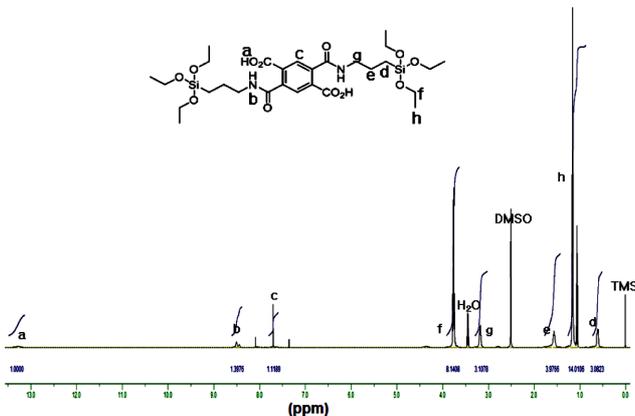


Figure 2. ¹H NMR spectrum of PMDA-TEOS-AA.

나 PMDA-TEOS-AA가 합성된 것을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H 13.5 (2H, m), 8.5 (2H, d), 7.7 (2H, s), 3.7 (12H, s), 3.1 (4H, d), 1.5 (4H, m), 1.1 (18H, s), 0.6 (4H, d) ppm.

PI 및 PI-TEOS 제조. Figure 3에서 PMDA-TEOS-AA, PMDA-TEOS-I, PI, PI-TEOS에 대한 FTIR 스펙트럼 분석결과를 나타내었다. 3285 cm⁻¹ 부근에서 PMDA-TEOS-AA의 특성 피크인 -COOH를 확인하였다. 또한 이미드의 전형적인 피크인 1780 cm⁻¹ 부근에서 대칭신축 C=O 피크를 확인하였고, 1716 cm⁻¹ 부근에서 비대칭 C=O 피크를 확인하였으며, PMDA-TEOS-I, PI, PI-TEOS에서 1380 cm⁻¹에서 C-N 신축진동을 확인하였다.

동박과의 접착성 향상을 위한 폴리이미드의 중합 결과 및 고찰. Figure 4에 폴리이미드를 스핀코팅하여 측정된 접촉각 값을 나타내었다. 측정된 접촉각 값은 Girifalco-Good-Fowkes Young 식을 사용하여 표면 에너지 값을 계산하였고, 이를 Figure 5에 나타내었다. TEOS를 3 wt% 도입하였을 때 전체적으로 접촉각 값이 증가되었다.

표면 에너지 식

-Girifalco-Good-Fowkes-Young 식

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2\pi(\gamma_s \gamma_{lv})^{1/2}$$

$$\gamma_s = \frac{\gamma_{lv}(1 + \cos \theta)^2}{4\pi^2} \tag{2}$$

또한 Figure 4와 같이 접촉각이 증가함에 따라 표면에너지 값이 감소하는 경향이 나타났다(Figure 5). 이와 같은 결과를 보았을 때, TEOS를 폴리이미드 말단에 도입함으로써 PI-TEOS의 박리 강도가 감소될 것이라는 결과를 예측할 수 있었다. 하지만, TEOS를 폴리이미드 양말단에 도입함으로써

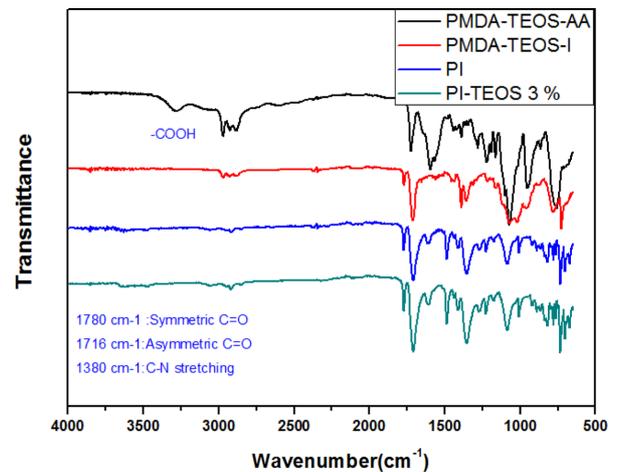


Figure 3. FTIR spectra of PMDA-TEOS-AA, PMDA-TEOS-I, and PI, PI-TEOS.

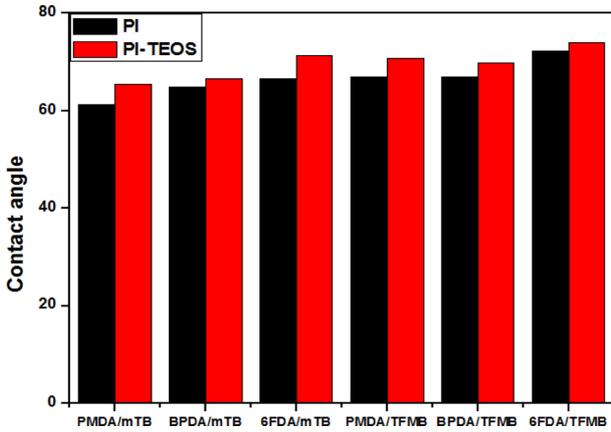


Figure 4. Contact angle of various types of PIs and PI-TEOS's.

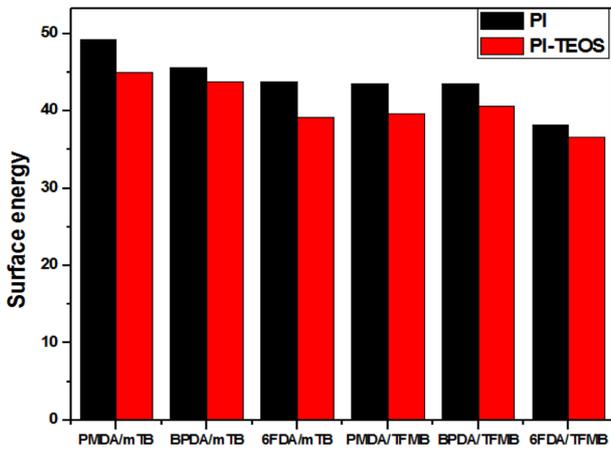


Figure 5. Surface energy data of various types of PIs and PI-TEOS's.

동박표면에 있는 -OH기와 TEOS에 있는 트리아에톡시기 간의 공유결합을 예측할 수 있기 때문에 단순히 표면에너지 값의 감소로 인해 박리 강도가 떨어진다고 단정지을 수 없다.

동박 및 2층 FCCL의 표면 및 단면 분석. 2종의 동박을 사용하여 제조한 FCCL의 표면 및 단면을 SEM과 AFM을 통해 모폴로지를 분석하였다. Figure 6에서 2 종류의 동박 표면을 SEM 이미지를 통해 분석하였다. 2차전지용 동박 표면은 매끄럽지 못하고 거친 형태로 존재하였으며, 약간의 조도가 확인되었다. 또한 FCCL용 동박의 표면에서는 구형의 입자가 존재하는 것을 확인하였으며, 각 입자의 크기는 수 μm 의 크기로 분석되었다. Figure 7에서 2 종류의 동박 표면을 AFM을 tapping 모드를 통해 분석하였다. 2차전지용 동박의 조도는 약 R_q : 4.1 nm로 분석되었으며, FCCL용 고연신용 동박의 경우 R_q : 8.5 nm로 크게 나타났다. 상대적으로 FCCL용 고연신용 동박에서 조도의 값이 크게 나타났는데 동박 표면에 구형의 입자들이 불규칙하게 배열되어 있기 때문이다.

제조한 FCCL의 단면을 Figure 8과 같이 SEM을 통해 분

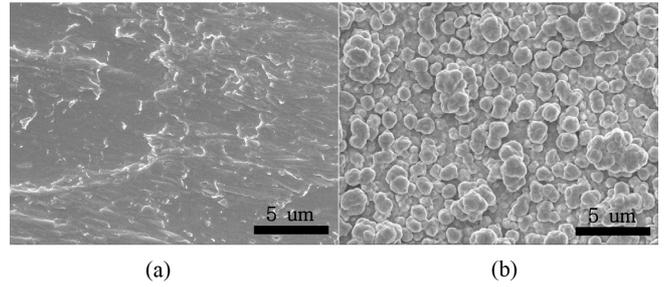


Figure 6. SEM images of copper foils. (a) for battery; (b) for FCCL.

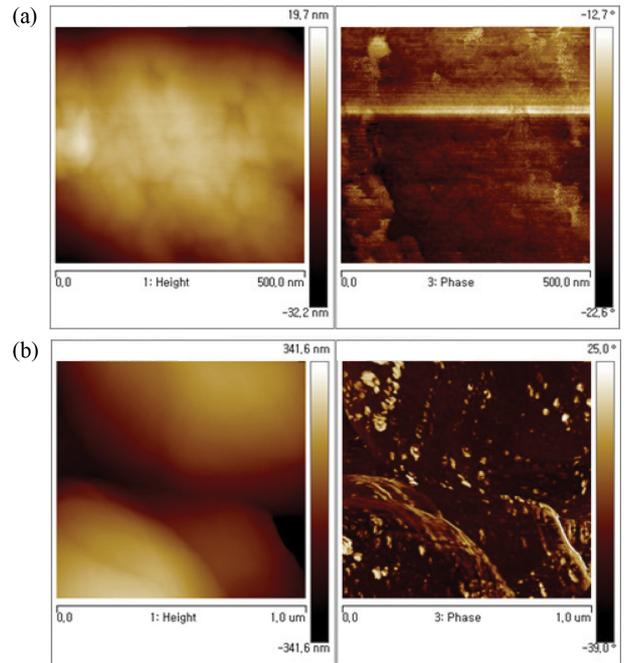


Figure 7. AFM images of 2 types of copper foils. (a) for battery; (b) for FCCL.

석하였다. 2 종류의 FCCL은 액체질소에 넣어 과단시켜 관찰하였으며, 표면처리가 되지 않은 2차전지용 동박의 경우 폴리이미드-TEOS의 필름과 동박과의 경계면이 뚜렷하게 보였다. 또한 FCCL용 고연신용 동박의 경우, 동박 표면에 있는 불규칙한 구형의 입자들 때문에 동박 표면과 PI-TEOS와의 경계면이 뚜렷하게 보이지 않았고, 확대하여 관찰하였을 때 역시 경계면이 보이지 않았다. 2 종류의 동박을 SEM 이미지로 비교하였을 때, FCCL용 고연신용 동박일 때 박리 강도가 상대적으로 향상된 결과를 얻을 것이라 예상하였다.

2층 FCCL의 박리 강도 특성 분석. 앞서 제조한 FCCL을 사용하여 박리 강도를 분석하였다. 분석 샘플은 $5 \times 100(\text{mm})$ 의 크기로 잘라서 측정하였다. 또한 분석조건은 각: 90° 크로스헤드 속도: 25 mm/min, full scale load range: 1 kgf의 조건

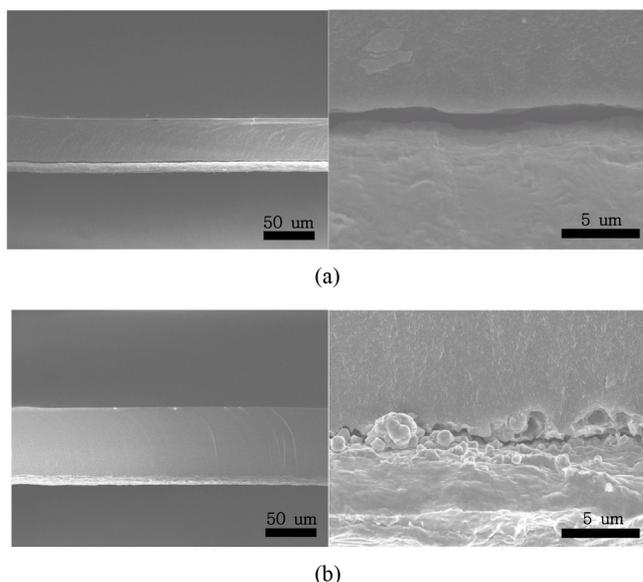


Figure 8. Cross-section images of 2 layer FCCL by scanning electron microscopy (SEM). (a) Copper foil for battery; (b) copper foil for FCCL.

으로 측정하였다. 박리 강도 결과는 Figure 9, 10과 같다. Figure 9에서 말단을 제어하지 않은 PI 2층 FCCL과 말단을 TEOS로 제어한 PI-TEOS 2층 FCCL을 비교하였을 때, 말단을 제어한 PI-TEOS에서 상대적으로 높은 박리 강도를 가졌으며, 2종류의 동박을 가지고 비교 분석하였을 때 FCCL용 고연신을 동박에서 상대적으로 더 높은 박리 강도 값을 가졌다. 앞서 표면 에너지와 상이한 결과가 나타났는데, TEOS를 사용한 경우 동박의 표면에 있는 -OH기와 트리아에톡시기의 공유결합에 의해 동박과 폴리이미드와의 결합력이 증가되어 박리 강도가 대폭 개선되었다고 생각된다.¹⁴ 통상의 경우, 동박 표면과의 공유결합 형성을 유도하기 위해 실란계 표면처리제를 사용하여 다음과 같은 반응을 일어나게 하지만,¹⁵ 본 연구에서는 TEOS를 말단에 도입하여 Figure 11과 유사한 효과를 나타내었다.

또한 FCCL용 고연신을 동박의 경우 폴리아믹산을 사용하여 막형성을 하여 FCCL을 제조할 때 동박 표면에 있는 구형 입자들 사이사이로 폴리아믹산이 침투한 뒤 열적 이미드화가 진행되어 폴리이미드 필름이 형성되므로 표면처리가 되지 않은 2차전지용 동박의 경우보다 접착 강도가 우수하다는 결과를 얻었다. 폴리이미드의 조성에 따른 박리 강도 결과는 이무수물이 BPDA일 때 가장 우수한 값을 얻었으며, 디아민이 *mTB*일 때 가장 우수한 결과 값을 얻었다. TEOS 3 wt%를 사용함으로써 박리 강도는 약 0.1~0.4 kgf/cm 정도 증가된 것을 확인하였다.

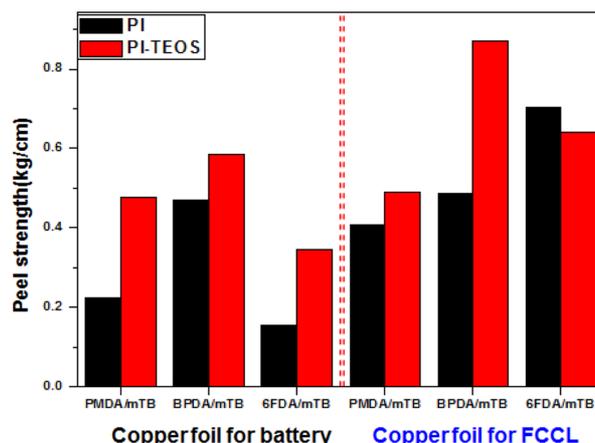


Figure 9. Peel strength of various PIs and PI-TEOS's with *mTB* fixed as diamine.

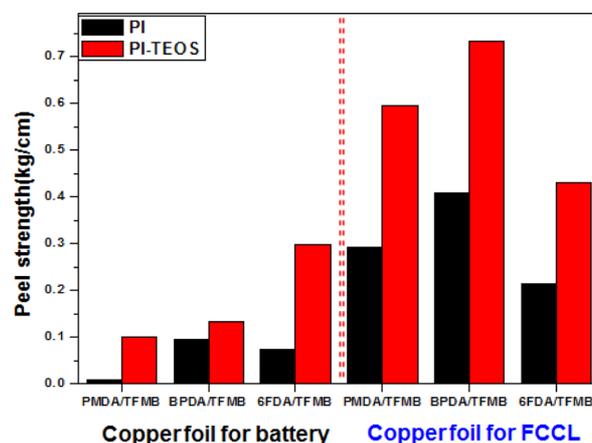


Figure 10. Peel strength of various PIs and PI-TEOS's with TFMB fixed as diamine.

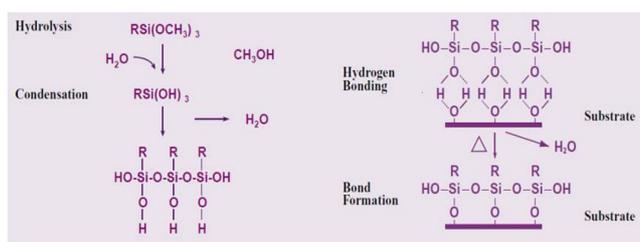


Figure 11. Mechanism of covalent bonding between copper foil and silane coupling agent.

결론

본 연구에서는 양말단을 제어하지 않은 폴리아믹산과 TEOS를 사용하여 end-capping한 폴리아믹산을 중합하였으며, 구

조 분석은 ^1H NMR과 FTIR 스펙트럼을 사용하였다. 합성한 폴리아미산과 폴리아미산-TEOS를 유리기판에 스핀코팅하여 접착각을 측정하였고, Girifalco-Good-Fowkes-Young 식을 사용하여 표면 에너지를 계산하였다. 폴리아미산 및 폴리아미산-TEOS를 2차전지용 동박과 FCCL용 고연신을 동박에 닥터블레이드를 사용하여 캐스팅하였으며, 열적 이미지를 통해 2층 FCCL을 제조하였다. 얻어진 2층 FCCL의 표면 및 단면의 조도를 SEM과 AFM을 통해 분석하였고, 접착력을 알기 위하여 ASTM D-638의 방법을 사용하여 박리 강도를 90° 에서 측정하였다. 측정결과, 2차전지용 동박에 비해 FCCL용 고연신동박의 경우, 표면에 구형입자들이 표면처리되어 있어 박리 강도가 높게 나타났으며, TEOS 3 wt%를 도입하였을 때 박리 강도가 약 $0.1\sim 0.4\text{ kgf/cm}$ 증가되었다. 그리고 이 무수물의 경우 BPDA를 사용하였을 때 가장 우수한 결과 값을 얻었으며, 디아민의 경우 mTB를 사용하였을 때 우수한 결과를 얻었다. 결과적으로 TEOS 3 wt%를 도입함으로써 접착각이 증가되었으며, 표면 에너지가 감소했음에도 동박의 표면에 있는 -OH기와 폴리아미드 양 말단에 존재하는 TEOS의 트라이에톡시기 간의 공유결합에 의해 동박과 폴리아미드 간 박리 강도가 증가되었다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부 핵심소재원천기술개발사업(10048011) 및 한국화학연구원 주요사업(KK1702-D00) 지원으로 수행되었으므로 이에 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laisus, *Polyimide: Thermally Stable Polymer*, Consultants Bureau, New York, 1987.
2. W. L. Qu and T. M. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1642 (2001).
3. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Editors, *Polyimide: Synthesis, Characterization and Applications*, Marcel Dekker, New York, Vol 1 and 2 (1984).
4. J. A. Kreuz and J. R. Edman, *Adv. Mater.*, **10**, 1229 (1998).
5. S. Kubota, T. Moriwaki, T. Ando, and A. Fukami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1763 (1987).
6. J. Jang, J. Lee, and B.-H. Ahn, *Polym. Korea*, **21**, 582 (1997).
7. U. J. Park, J. Y. Park, Y. S. Kim, J. H. Ryu, and J. C. Won, *Polym. Korea*, **35**, 302 (2011).
8. J. Yu, M. Ree, T. J. Shin, X. Wang, W. Cai, D. Zhou, and K. W. Lee, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 2806 (1999).
9. Q. H. Lu, M. Li, J. Yin, Z. K. Zhu, and Z. G. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2739 (2001).
10. H. S. Patel and V. C. Patel, *Eur. Polym. J.*, **37**, 2263 (2001).
11. M. Tanoglu, S. H. Mcknight, G. R. Palmese, and J. W. Gillespie, Jr., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18**, 431 (1998).
12. T. M. Alam, R. A. Assink, and D. A. Loy, *Chem. Mater.*, **8**, 2366 (1996).
13. F. Beari, M. Brand, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkiewicz, and H. W. Siesler, *J. Organomet. Chem.*, **625**, 208 (2001).
14. Z. L. Da, Q. Q. Zhang, D. M. Wu, D. Y. Yang, and F. X. Qui, *Express Polym. Lett.*, **1**, 698 (2007).
15. N. R. Paluvai, S. Mohanty, and S. K. Nayak, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **34**, 1476 (2015).