

## 코로나 방전처리에 의한 폴리이미드 필름의 표면 및 접착특성에 관한 연구

박수진<sup>†</sup> · 조기숙 · 김성현\*

한국화학연구원 화학소재연구부

\*고려대학교 화학생명공학과

(2002년 6월 15일 접수, 2002년 7월 31일 채택)

### Surface and Adhesion Characteristics of Polyimide Film Treated by Corona Discharge

Soo-Jin Park<sup>†</sup>, Ki-Sook Cho and Sung-Hyun Kim\*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received 15 June 2002; accepted 31 July 2002)

#### 요 약

본 연구에서는 폴리이미드 표면에 코로나 방전 처리를 하여 필름의 표면특성을 FT-IR(Fourier Transform-IR), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 그리고 접촉각을 통해 관찰하였고, 폴리이미드의 접착특성은 박리 접착강도(peel strength)를 측정하여 관찰하였다. 본 실험결과 코로나 처리한 폴리이미드 표면에 카르복시기 및 산소를 함유한 극성관능기가 발달하여 표면에너지의 극성요소가 증가하였으며, 결과적으로 폴리이미드/동박의 접착특성이 향상되었다. 그러나 코로나 방전 처리 후 노화시간에 따라 표면에너지가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 코로나 처리에 의한 폴리이미드 필름의 표면관능기의 생성 또는 노화시간에 따른 활성점의 감소에 의해 확인할 수 있었다.

**Abstract** – In this work, the effect of corona discharge treatment on surface properties of polyimide film was investigated in terms of FT-IR(Fourier Transform-IR), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) and contact angles. And the adhesion characteristics of the film were studied in peel strengths of polyimide coatings. As a result, polyimide surfaces treated by corona discharge led to an increase of oxygen-containing functional groups or polar component of the surface free energy, resulting in improving the adhesion characteristics of the polyimide/copper foil. However, the surface energy of the film was decreased as the aging time increased. These results could be discussed in the formation of surface functional groups or deterioration of reactive sites of polyimide film in the presence of corona treatment with aging time.

Key words: Polyimide, Corona Discharge, Aging Effect, Surface Free Energy, Adhesion Characteristics

#### 1. 서 론

폴리이미드는 고성능 내열성 고분자로서 구조적으로는 방향족 사이에 -O-, -NH-, -CO- 등이 연결되어 있어 우수한 기계적 성질, 내화학성 및 300 °C의 고온에서도 열안정성을 가지며 낮은 흡습성과 열팽창성 및 낮은 유전상수를 지니고 있다고 알려져 있다[1-2]. 이러한 우수한 물성으로 인하여 폴리이미드는 전기·전자용 내열 필름, 액정 배향막, 반도체 용 소재, 성형부품용 소재, 접착제 등으로 사용되고 있다.

전기·전자용 내열 필름으로서 폴리이미드는 일반적으로 FPCB(Flexible Printed Circuit Board), TAB(Tape Automated Bondings), 내열 전열피복재 등으로 사용된다. 이 중 FPCB는 구부릴 수 있고 움직이는 회로를 구성할 수 있으며 3차원 회로구성 및 고밀도 배선을 할 수 있어

컴퓨터 및 주변기기, 통신장비, 의료장비, 항공우주용 전자장비 등에 널리 사용되고 있다. FPCB의 절연층으로 사용 시 폴리이미드 필름과 도체는 일반적으로 에폭시 및 폴리이미드 등의 접착제를 이용하여 접착시킨다. 그러나 폴리이미드 표면에 극성기가 없기 때문에 금속과의 접착력이 떨어져 필름과 금속간의 박리가 일어나 접착성향에 따른 내구성이 요구되고 있다. 이러한 점을 개선하기 위해 폴리이미드의 표면처리를 통한 접착성을 개선하기 위한 연구들이 수행되어 왔다[3-5].

표면 개질 방법으로는 건식 표면개질 방법과 습식 표면개질 방법이 있는데 습식 표면개질은 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 아민 수용액등과 표면반응을 시키는 방법이며[6], 건식 표면 개질은 코로나처리, 저온 플라즈마 처리, 이온빔 처리 등이 있다[7]. 이러한 표면 개질 방법 중 일반적으로 코로나 방전은 2개의 전극사이에 높은 전압을 가하여, 불꽃이 발하기 이전에 전기장의 강한 부분만이 발광하여 전도성을 갖는 현상이다. 즉, 2개의 전극이 모두 평판 또는 지름이 큰 구와 같은 경우의 전기장은 거의 균일하지만 한쪽 극 또는 양극이 봉상 또는 침상으로 되어

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: psjin@kriict.re.kr

있으며, 그 극 부근의 전기장이 특히 강해져 부분적인 방전이 일어나는 것이다.

이러한 코로나를 대기중에서 고전압의 방전을 일으키면 공기 중에 항상 존재하는 자유 전자들이나 기체를 이온화하고 가속화시킨다. 방전에 의하여 발생한 전자들은 고분자 물질의 표면에 있는 분자결합을 깨는 에너지로 표면에 충돌하게 된다. 이것은 매우 높은 반응성을 가진 자유 라디칼을 생성하여 공기중의 산소와 반응하여 물체 표면에 산소를 함유하는 극성 관능기들을 물질의 표면에 형성시킨다. 이러한 극성 관능기의 발달로 인하여 고분자의 표면 자유 에너지를 증가시키고 구조에 물리·화학적 결합을 증가시켜서 젖음성 그리고 접착특성을 향상시킨다고 알려져 있다[8-13].

따라서 본 연구에서는 코로나 방전 처리에 의한 폴리이미드 필름의 표면특성과 그에 따른 금속과의 접착특성의 변화를 관찰하였다. 코로나 처리에 의한 표면관능기의 변화는 FT-IR를 통하여 확인하였으며, XPS를 이용하여 표면의 화학적 구조의 변화와 접착각 측정을 통한 표면 자유에너지 변화를 고찰하였다. 이러한 표면특성이 폴리이미드 필름의 접착특성에 미치는 영향을 바리 접착강도(peel strengths) 측정을 통하여 고찰하였으며 코로나 처리 후 시간이 경과함에 따른 표면 자유에너지의 경시변화에 대하여 알아보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료 및 표면처리

본 실험에 사용된 폴리이미드 필름은 Du Pont사에서 생산한 Kapton을 사용하였으며, 필름의 화학 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

금속으로는 Fukuda사에서 제조한 두께가 50  $\mu\text{m}$ 인 동박을 사용하였다. 코로나 방전 처리하기 전에 폴리이미드 필름을 메탄올 속에서 초음파 세척기를 사용해 세척한 후 실온에서 진공 건조하였다. 코로나 방전처리는 폴리이미드 필름 표면에 코로나 출력 0, 50, 100, 150, 200 watt로 변화시켜 5초간 처리하였으며, 각각 처리된 시료명은 코로나 출력에 따라 PI-0, PI-50, PI-100, PI-150 그리고 PI-200이라 하였다. 폴리이미드와 금속인 동박의 접착특성을 측정하기 위해 접착제로 사용된 에폭시 수지는 이관능성 에폭시 올리고머인 bisphenol A의 diglycidylether of (DGEBA, 국도화학(주), YD-128, E.E.W=185-190 g/mol, 밀도 1.16 g/cm<sup>3</sup>)를 사용하였다. 경화제는 DDM(4,4'-Diamino Diphenyl Methane)을 사용하였다.

### 2-2. 표면 관능기 및 화학구조

코로나 방전 처리에 따른 폴리이미드 필름의 표면 관능기의 변화를 확인하기 위하여 KRS-5 reflection element가 부착된 Digilab FTS-165 spectrometer를 이용해서 wave number 4,000-400 cm<sup>-1</sup>의 FT-IR 스펙트럼으로 분석하였다. 표면 처리에 따른 폴리이미드 필름의 화학적 성분은 XPS(ESCALAB MK-II)를 통하여 분석하였으며, XPS 측정에 사용된 X-ray source는 Mg K $\alpha$ 를 사용하였으며, chamber내의 압력은 10<sup>-1</sup>-10<sup>-9</sup> torr로 조절하였다.

### 2-3. 표면 자유에너지 및 접착특성

코로나 방전처리에 따른 폴리이미드 필름의 표면자유에너지 변화는 접착각 측정 장치를 사용하여 확인하였다. 본 연구에서는 sessile drop

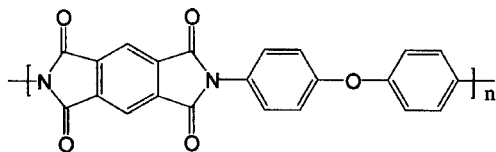


Fig. 1. Chemical structure of polyimide.

방법(SEO 300A)[14]을 사용하여 20 $\pm$ 1 °C의 온도조건에서 폴리이미드의 표면 자유에너지를 측정하였다. 이때 접착각 측정을 위해 사용된 젖음액은 초중류수, diiodomethane, 그리고 ethylene glycol 3가지를 사용하였다.

폴리이미드 필름의 코로나 처리에 따른 폴리이미드/동박의 접착력은 만능재료 시험기(Universal Testing Machine, Lloyd LR5K)를 사용하여 ASTM 1876-72에 준하여 바리 접착강도를 측정하였다. 접착시편은 접착제인 에폭시를 폴리이미드 필름과 동박 사이에 도입하여 120 °C에서 2시간 경화시킨 후 측정 하였다. 접착시편의 크기는 25 $\times$ 100 mm이며, constant head speed는 254 mm/min으로 측정 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 폴리이미드 필름의 표면 관능기 및 화학구조

Fig. 2는 코로나 방전 처리에 따른 폴리이미드 표면 관능기의 변화를 나타내는 FT-IR spectra이다. 본 실험에 사용된 폴리이미드는 pyromellitic dianhydride/oxydianiline(PMDA/ODA)를 단량체로 한 폴리이미드로서 Fig. 2에서 보는 바와 같이 미처리한 경우 필름의 특성 피크인 1,780 cm<sup>-1</sup>에서 C=O의 symmetric과 1,720 cm<sup>-1</sup>에서 C=O의 asymmetric stretching에 의한 피크가 나타나고, 1,370 cm<sup>-1</sup>에서 C-N stretching 피크가 나타났다. 반면 코로나 방전 처리를 함으로써 미처리 필름에서 없었던 3,600-3,200 cm<sup>-1</sup>에서의 carboxylic acid의 O-H stretching에 의한 피크가 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 언급하였듯이 대기중에서 코로나 방전 시 발생한 전자들이 폴리이미드 표면에 충돌하여 높은 반응성을 가진 자유 라디칼을 생성하여 공기중의 산소와 반응하여 물체 표면에 산소를 함유하는 극성 관능기가 도입되어진 것으로 사료된다.

이러한 표면 관능기의 조성을 자세히 살펴보기 위하여 폴리이미드 필

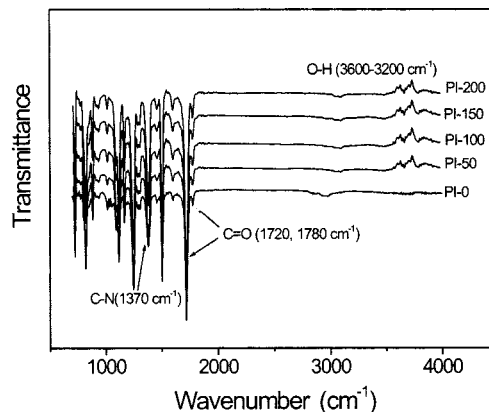


Fig. 2. FT-IR spectra of corona discharged polyimide film.

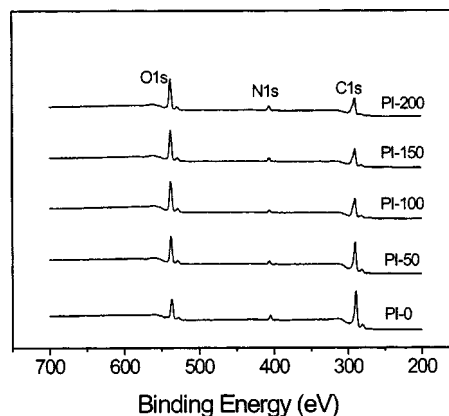


Fig. 3. XPS survey scan spectrum of corona discharged polyimide film.

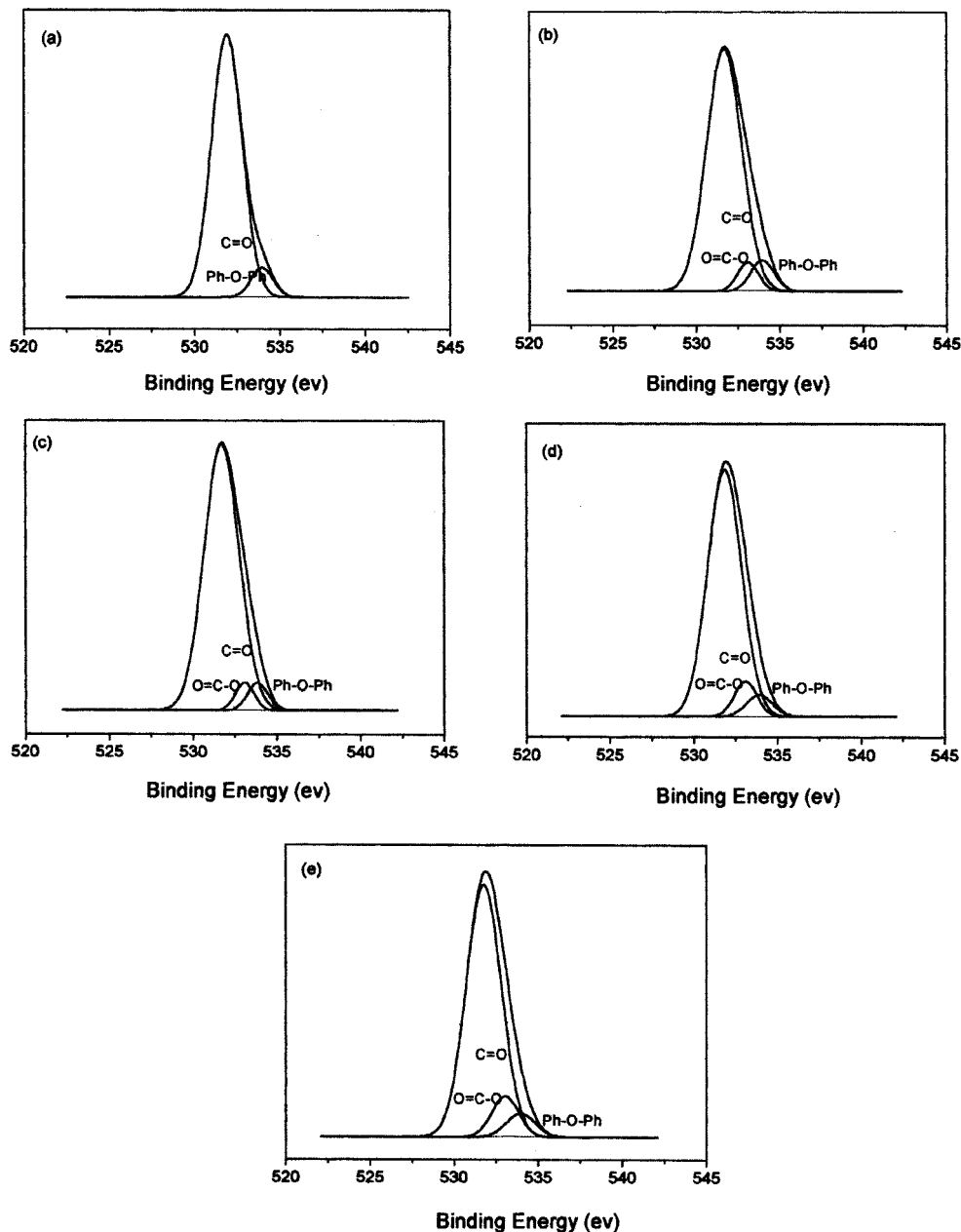
**Table 1. Results of the  $O_{1s}/C_{1s}$  ratio of corona-discharged polyimide**

	PI-0	PI-50	PI-100	PI-150	PI-200
$O_{1s}/C_{1s}$ ratio [%]	23.10	35.54	49.95	58.45	58.20

름의 XPS spectra를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 폴리이미드는 결합에너지 285 eV 부근에서 탄소 피크, 404 eV 부근에서 질소 피크, 그리고 532 eV 부근에서 산소 피크가 나타난 것을 확인할 수 있었다. 코로나 방전 처리에 의해 미처리 필름에 비하여 코로나 출력의 증가에 따라 탄소 또는 질소 피크에 비하여 상대적으로 산소 피크의 세기가 크게 증가하였다. 이에 따른 폴리이미드 필름의 산소함량 변화를 Table 1에  $O_{1s}/C_{1s}$  비로 나타내었다. 그 결과 미처리된 필름인 PI-0은 23.1%에 비해서 코로나 방전 처리한 필름은 코로나 출력이 증가할수록  $O_{1s}/C_{1s}$  비가 증가하여 PI-150=58.45%, PI-200=58.2%로 크게 증가한 것을 확인할 수

있었다.

폴리이미드 필름 표면에 산소를 함유한 작용기를 좀더 상세히 분석하기 위해서 XPS oxygen 1S core level scan spectra로 각각의 기질을 비교 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. 미처리 필름인 Fig. 4(a)의 경우 531.8 eV (C=O)와 533.9 eV(Ph-O-Ph)의 표면 관능기를 확인할 수 있었으며, 코로나 처리한 필름인 Fig. 4의 경우 모두 533.1 eV(O=C-O)에서 관능기가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 결과는 상기의 표면 관능기 결과에서 코로나 처리에 의해 wave number 3,600-3,200  $cm^{-1}$ 에서 carboxylic acid의 O-H stretching이 생성된 것을 관찰할 수 있었다. 코로나 방전 처리에 따른 폴리이미드 필름표면의 산소를 함유한 관능기들의 변화를 Fig. 4에 나타낸 각각의 관능기의 면적을 이용하여 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과, 미처리에 비해서 코로나 출력이 증가할수록 산소를 함유한 관능기들이 모두 증가한 것을 관찰할 수 있었으며, 특히 531.8 eV(C=O)는 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다.



**Fig. 4. High resolution  $O_{1s}$  XPS spectra of corona-treated polyimide film with corona discharge power; (a) PI-0 (b) PI-50, (c) PI-100, (d) PI-150, (e) PI-200.**

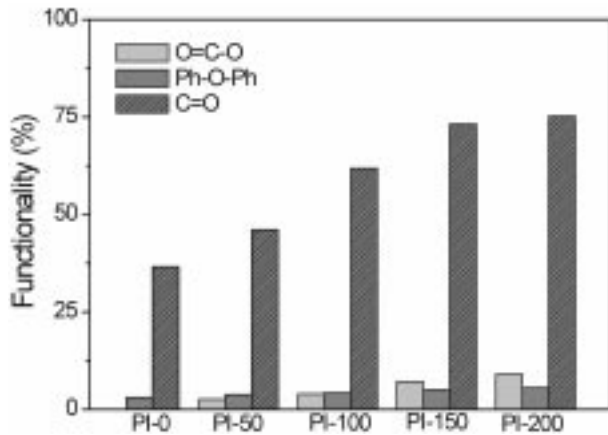


Fig. 5. Effect of corona treatment on surface functionalities on the polyimide film.

이러한 결과로부터 폴리이미드 필름에 코로나 방전처리를 함으로써 필름 표면에 산소를 함유한 관능기들이 증가하였으며, 또한 코로나 출력이 증가할수록 높은 방전밀도가 형성되어 보다 많은 라디칼이 생성되어 코로나 출력에 따라 필름 표면에 산소를 함유한 관능기가 크게 발달하여 산소함량이 증가한 것으로 사료된다. 특히 코로나 출력 150 W 이상에서 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다.

### 3-2. 폴리이미드 필름의 표면 자유에너지

Fig. 6은 코로나 방전처리에 의한 폴리이미드 필름의 극성 요소, 비극성 요소, 그리고 표면 자유에너지를 나타내었다. 그 결과 코로나 출력에 따라 표면 자유에너지 중 비극성 요소는 거의 변화가 없는 반면 극성 요소가 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 극성 요소의 증가에 따라 표면 자유에너지 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상기의 결과에서 고찰한 바와 같이 코로나 방전 처리에 따라 증가한 산소를 함유한 C=O, O=C-O, Ph-O-Ph와 같은 극성 관능기의 증가에 의해 소수성인 폴리이미드 표면에 친수성이 크게 증가하여 표면 자유에너지의 극성 요소가 증가한 것으로 사료된다. 또한 상기의 결과에서 확인 하였듯이 산소함량이 크게 증가한 코로나 출력 150 W 이상에서 처리한 필름의 극성 요소와 표면자유에너지 역시 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 코로나 방전 처리 후 시간에 따른 폴리이미드 필름의 표면 자유에너지의 극성 요소에 대한 경시변화를 나타내었다. 그 결과 코로나 처리 후 시간이 경과할수록 극성 요소가 1일 후 크게 감소하고 그 후 시간에 따라 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상을 노

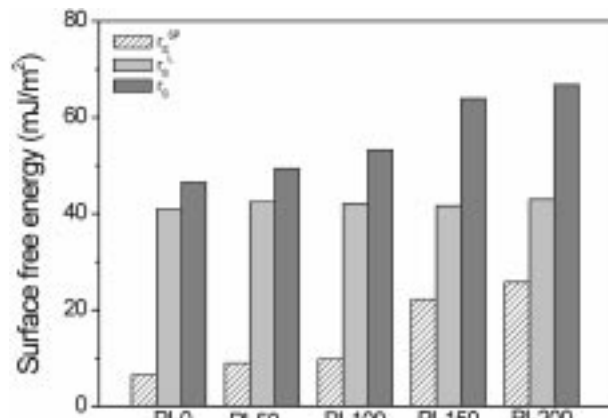


Fig. 6. The surface free energy of corona-discharged polyimide film.

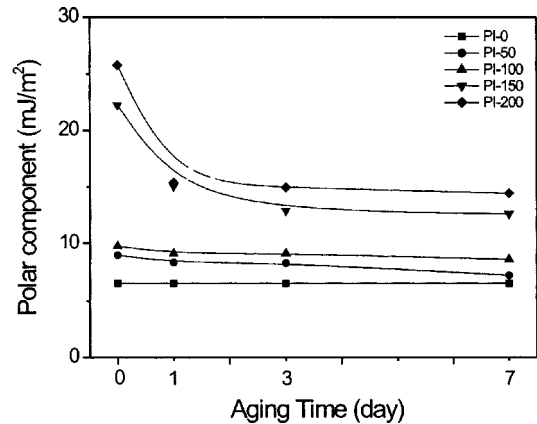


Fig. 7. Effect of aging on the polar component of surface free energy of corona-discharged polyimide film.

화현상(aging)이라 하는데 이는 코로나 방전은 처리 시 벌크를 변화시키지 않고 물질의 표면만을 처리함으로써, 고분자 표면에 형성된 산소를 함유한 관능기들이 시간이 경과됨에 따라 고분자의 벌크 안쪽으로 이동하면서 재배열되어 소수성이 증가되어 극성 요소가 감소한다고 알려져 있다[10-11, 14]. 시간에 따른 표면 자유에너지의 극성 요소의 감소를 살펴보면 PI-150과 PI-200이 다른 경우에 비하여 크게 감소한 것을 확인할 수 있었으며 3일 후에는 극성 요소의 감소에는 거의 변화가 없는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과로 인해 Fig. 6에서 확인하였듯이 극성 요소의 증가로 인해 증가된 표면 자유에너지는 또한 시간이 경과함에 따라 노화현상에 의한 극성 요소의 감소로 인하여 표면 자유에너지 역시 감소할 것으로 사료된다. 앞의 결과에서 살펴보았듯이 코로나 처리에 의해 폴리이미드 필름에 증가된 산소를 함유한 관능기들은 결과적으로 필름의 표면 자유에너지의 극성 요소를 크게 증가시켰으나 코로나 처리 후 시간이 경과할수록 감소하는 현상을 나타낸 것을 접촉각 측정을 통하여 관찰할 수 있었다.

### 3-3. 폴리이미드 필름/금속의 접착특성

소수성인 폴리이미드 표면의 성질로 인하여 금속과의 접착력이 떨어져 필름과 금속간의 박리가 일어나 접착성향에 따른 내구성이 요구되고 있다. 이러한 접착은 기계적 맞물림(mechanical interlocking), 화학적 결합(chemical bonding), 물리적 결합(physical interaction) 등으로 분류되며 대부분의 경우 이 세 가지 접착기구가 모두 작용하여 부착물 사이의 접착을 가능하게 한다. 그러나 물질의 젖음성이 나쁜 경우 분자간의

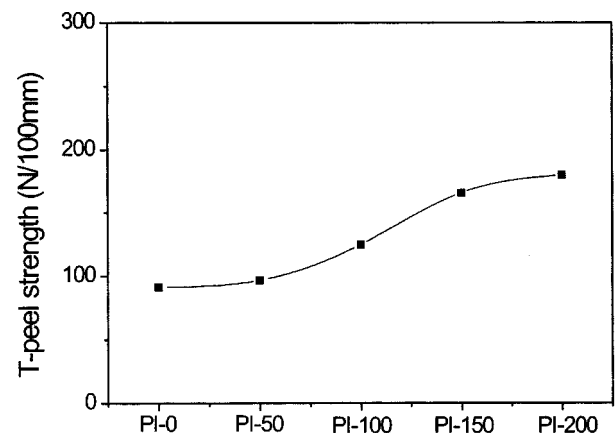


Fig. 8. T-peel strengths of corona-discharged polyimide film/copper foil adhesive joints as a function of corona power.

접착이 이루어지지 않아 우수한 접착력을 나타내기는 어렵다고 알려져 있다[15-18]. 이러한 접착특성이 코로나 처리에 따라 어떻게 변화하는지를 T-Peel 방법을 통하여 접착박리강도를 측정하여 알아보았다.

Fig. 8에는 코로나 출력에 따른 폴리이미드/동박의 접착 특성인 박리 접착강도(peel strengths)를 나타내었다. 본 실험결과 코로나 출력에 따라 필름의 박리 접착강도가 증가하였으며 코로나 출력이 150 W 이상에서 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 상기한 결과에서 고찰한 바와 같이 코로나 처리에 따라 필름 표면에 극성 관능기가 발달하게 되고, 이로 인하여 고분자의 표면 자유에너지를 증가시킴으로써 다른 물질에 대한 젖음성이 향상되어 접착력이 증가한 것으로 사료된다. 특히 코로나 출력 150 W 이상에서 높은 박리 접착강도를 나타낸 것은 코로나 출력이 증가할수록 코로나 방전 밀도가 높아져 폴리이미드 필름 표면에 관능기의 발달이 증가됨에 따라 접착력 또한 향상되어진 것으로 사료된다. 폴리이미드 표면에 증가된 산소를 함유한 극성관능기는 표면에너지를 증가시키고, 그에 따라 폴리이미드의 접착력을 향상시키는 주요한 인자로 작용한 것으로 사료된다. 또한, Fig. 7에서 고찰한 바와 같이 코로나 처리 후 시간의 경과에 따른 폴리이미드 필름의 극성 요소의 감소는 폴리이미드의 접착력에 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 FPCB의 절연층으로 사용되는 폴리이미드 필름을 에폭시 및 폴리이미드 등의 접착제를 이용하여 도체인 금속과의 접착시 접착력을 향상시키기 위해서 폴리이미드 표면에 코로나 방전 처리를 하였다. 표면처리에 따른 폴리이미드 표면특성, 표면 자유에너지와 그에 따른 접착특성에 대하여 관찰하였으며, 코로나 처리 후 시간에 따른 경시변화를 관찰하였다. 실험결과 코로나 처리에 의해 폴리이미드 표면에 산소를 함유한 관능기가 코로나 출력이 증가함에 따라 발달하여 표면 에너지를 크게 증가시켜 결과적으로 폴리이미드의 접착특성이 향상되었다. 또한, 노화현상(aging)에 의해 처리 후 시간이 경과됨에 따라 표면 에너지가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서는 코로나 처리에 의해 표면에 발달된 산소를 함유한 관능기에 의해 표면 자유에너지의 극성 요소가 증가하게 되고 이로 인한 폴리이미드 필름의 젖음성이 증가되어, 결과적으로 폴리이미드와 도체인 금속과의 접착특성이 향상되어진 것을 확인할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 과학기술부 과학기술국제화사업에서 한·폴 국제공동연구(과제번호: 01-H02-00-152-000)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Laius, L. A.: Polyimide: Thermally Stable Polymer, Consultants Bureau, New York(1987).
2. Qu, W. L. and Ko, T. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1642(2001).
3. Yu, J., Ree, M., Shin, T. J., Wang, X., Cai, W., Zhou, D. and Lee, K. W.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **37**, 2806(1999).
4. Lu, Q. H., Li, M., Yin, J., Zhu, Z. K. and Wang, Z. G.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2739(2001).
5. Patel, H. S. and Patel, V. C.: *Eur. Polym. J.*, **37**, 2263(2001).
6. Anucci, E. R., Sandgren, A., Andronova, N. and Albertsson, A. C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1971(2001).
7. Park, S. J. and Kim, J. S.: *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 336(2001).
8. Seto, F., Fukuyama, K., Muraoka, Y., Kishida, A., Kishida, A. and Akashi, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1773(1998).
9. Süzer, S., Agrun, A., Vatansever, O. and Aral, O.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1846(1999).
10. Novák, I. and Folrián, Š.: *Polym. Intern.*, **50**, 49(2001).
11. Park, S. J. and Kim, J. S.: *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 311(2000).
12. Park, S. J. and Jin, J. S.: *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 155(2001).
13. Adamson, A. W.: *Physical Chemistry of Surfaces*, 5Ed., John Wiley, New York, Chap. 10(1990).
14. Lee, J. H. and Lee, H. B.: *J. Biomed. Mater. Res.*, **41**, 304(1998).
15. Kinloch, A. J.: *Adhesion and Adhesives*, Chapman and Hall, New York(1987).
16. Lewis, A. F.: *Epoxy Resin: Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York(1988).
17. Postor-Blas, M. M., Martín-Martínez, J. M. and Dillard, J. G.: *Surf. Interface Anal.*, **26**, 385(1998).
18. Sánchez-Adsuar, M. S., Papon, E. and Villenave, J. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3402(2001).