

접착특성을 갖는 내열 폴리이미드/폴리실록산 이중층 필름 제조 연구

권은진 · 정현민[†]

금오공과대학교 응용화학과

(2014년 3월 25일 접수, 2014년 4월 5일 수정, 2014년 4월 7일 채택)

Preparation of Thermostable Polyimide/Polysiloxane Double Layered Films with Pressure-sensitive Adhesion Property

Eunjin Kwon and Hyun Min Jung[†]

Department of Applied Chemistry, Kumoh National Institute of Technology, Yangho-dong 1, Gumi 730-701, Korea

(Received March 25, 2014; Revised April 5, 2014; Accepted April 7, 2014)

초록: 이중층 필름 구조로서 상부에 폴리실록산 층과 하부에 폴리이미드 층을 갖는 내열 점착 필름을 제조하였다. 이중층 필름제조 과정에서 폴리실록산이 용해된 tetrahydrofuran(THF) 용액이 폴리이미드 층 상부에 도포된 이후, 상온~80 °C 온도범위에서 에이징(aging) 과정을 거쳐 두 층 사이에서 나노 상분리에 의한 도메인이 500 nm 두께의 중간층으로 형성되었고 이에 대한 모폴로지는 투과전자현미경을 통해 조사되었다. 이러한 중간층 형성을 통해 상부 폴리실록산은 균일하고 안정적 층을 형성함으로 재현성 있는 점착특성을 나타내었으며, 300 °C 처리에서도 8-13 g/inch의 점착성질을 나타내었다. 또한 이중층 폴리이미드/폴리실록산과 나노 도메인 중간층 구조를 갖는 필름은 안정된 단일 박막으로 얻어지며 435 °C의 높은 열분해 온도를 가지고, 300 °C에서 점착특성이 유지되는 결과를 보여 마이크로일렉트로닉스의 공정 조건에 적합한 활용 가능성을 보였다.

Abstract: Double layered film consisting of polyimide/polysiloxane and interface with nano domain structure was fabricated through stepwise layer formation and subsequent aging steps. During aging of film, nano phase separation occurred between the top layer polysiloxane and the upper layer of polyimide, which was observed by transmission electron microscope (TEM). A stable and uniform polysiloxane layer was obtained, showing the reproducible pressure-sensitive adhesion (PSA) property with the peel strength of 8-13 g/inch at even 300 °C. In addition, the resulting polyimide/polysiloxane film was thermo-stable up to 435 °C, providing the promising properties suitable for application in micro-electronics processing.

Keywords: polyimide, polysiloxane, double layered film, pressure-sensitive adhesion, thermostable.

서 론

점착소재(pressure-sensitive adhesives) (이하 PSA)의 주요 소재로서 폴리아크릴 기반, 실리콘(silicone) 기반 고분자 소재가 이용되고 있으며,¹⁻⁵ 이들은 단량체의 종류 변화와 공중합을 통한 점착성능 조절과 열적, 기계적 특성 부여로 개발과 적용의 주요 대상이 되어오고 있다. 하지만, 폴리아크릴 기반 점착소재는 적용가능 온도범위가 200 °C 미만인 한계를 나타내고 있고,¹ 비교적 높은 온도범위에서 안정성을 나타내는 실리콘 기반 소재는 열적 변화에 따른 높은 열 수축 팽창으로 높은 치수 안정성이 요구되는 마이크로일렉트로닉스 분

야 응용 소재로서 문제점을 나타낸다. 마이크로일렉트로닉스 분야의 고분자 점착 소재는 기계적 안정성을 포함한 높은 내열 특성을 가져야 하며, 특히 300 °C 이상의 공정 환경에 대해 적용 가능해야 한다. 그러나 이미 개발된 고내열 고분자들과 가교에 의한 방식은 이러한 범위의 내열 특성을 충족하지만 대부분 영구적 점착특성을 요구하는 부분에 한정된 것이라 할 수 있다.^{6,7}

폴리(이미드실록산)공중합체(poly(imidesiloxane))는 폴리이미드의 특성에 점착성능을 부여하는 방법으로 가장 많이 연구된 대상이다.⁸⁻¹⁰ 최근 연구결과에서 폴리(이미드실록산) 그레프팅 공중합체를 통한 점착층 형성으로 고온 점착특성을 부여하는 결과를 나타낸 바 있다.¹¹ 이들 폴리(이미드실록산)공중합체는 주사슬에서 이미드 부분과 실록산 부분의 비율을 조절하면서 고분자 물성과 점착특성을 조절하는 방식과 결과

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hmjung@kumoh.ac.kr

지로서 실록산 부분을 도입하여 점착특성을 나타내는 방법이 있다. 하지만, 두가지 모두 마이크로일렉트로닉스 용액공정 적용상의 문제점을 나타내는데 이들 공중합체를 용액상으로 형성하여 박막화하는 과정에서는 공중합체 고유의 특성에 기인한 상분리가 용액내에서 일어나고, 따라서 이것을 대면적 균일 박막화하기 어려운 실용적 문제가 수반된다.

본 연구에서는 유리 및 고분자 필름 위에 형성되는 점착층을 폴리이미드/폴리실록산 이중층 구조 형성을 통해 제조하고 점착성능의 확보와 함께 내열성과 열적변형을 최소화하는 접근을 시도하였다. 이러한 접근을 위해 폴리이미드 박막 형성 후 폴리실록산 층을 형성하는 단계에서 계면에서 나노 상분리의 모폴로지를 갖는 중간층 형성을 유도하여 열적 안정성을 유지하는 이중층 구조를 갖도록 하였고, 이에 적합한 작용기를 포함한 폴리이미드와 폴리실록산이 조합되도록 하였다. 또한 전체 공정이 단순한 용액공정상의 필름 도포 방식으로 이루어질 수 있도록 하여 마이크로일렉트로닉스 공정 적용의 실용적 의미를 갖도록 하였다.

실 험

재료. 4,4-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6-FDA), 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl(TFDB) 그리고, 3,5-diaminobenzoic acid(DABA)는 Aldrich사 제품을 구매하여 추가 정제 없이 사용하였다. *N,N*-dimethylacetamide (DMAc, 99.9%, Aldrich)는 무수그레이드를 구매하여 질소 환경에서 보관하며 사용하였다. 아미노실록산은 Dow Corning사의 XIAMETER® OFX-8040 Fluid를 사용하였다.

폴리이미드 제조.¹¹ 6-FDA(4.44 g, 10.0 mmol), TFDB (2.56 g, 8.0 mmol), DABA(0.31 g, 2.0 mmol)를 30 mL DMAc로 녹인 용액을 질소하에서 0 °C에서 5시간, 상온에서 18시간 교반시키며 반응한다. 생성된 폴리이미드산 용액에 아세트안하이드라이드 5.0 g, 피리딘 4.0 g을 차례대로 넣어주고 80 °C에서 24시간 동안 교반하고 반응 용액을 증류수에 적가하여 생성된 폴리이미드를 침전시킨다. 침전된 폴리이미드 입자를 여과하고 증류수로 5회 세척한 후 감압조건에서 150 °C로 건조한다.

폴리이미드/폴리실록산 이중층 필름 제조. 제조된 폴리이미드 2 g을 tetrahydrofuran(THF) 40 mL에 녹인 용액을 유리판에 필름 어플리케이터로 20 μm 두께로 도포한다. 폴리이미드가 도포된 유리판을 질소 대류 환경에서 100 °C에서 1시간 동안 열처리한다. 아미노실록산(OFX-8040) 4 g을 녹인 20 mL THF 용액을 폴리이미드 필름층 위에 스핀 코팅으로 도포한다(1000 rpm, 10 s). 폴리실록산이 도포된 유리판은 rt-80 °C로 1시간 동안 승온하는 조건을 거치고, 질소환경에서 120 °C에서 20분간 열처리하고, 200, 300 °C에서 각각 40분씩 열처리를 하여 폴리이미드/폴리실록산 이중층 필름을 제

조한다.

점착특성 평가를 위한 필름부착 샘플은 제조된 필름층에 대해 Kapton® 필름을 라미네이션하여 준비한다. Kapton® 필름은 점착면에 대해서 3 kg/cm²의 압력으로 부착하고 필요한 온도 조건으로 처리하여 점착 특성을 파악한다.

기기 및 분석. 투과전자현미경(TEM) 분석은 JEOL, JEM 2100을 사용하였고, 시편 제작에 사용한 초저온마이크로톰은 Cryo-UM(RMC/PTPC&CRX)을 사용하였다. 주사전자현미경(SEM) 분석은 JSM-6701F, JEOL을 사용하였다. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)는 K-Alpha, Thermo Fisher를 사용하여 측정하였다. 열중량분석(TGA)은 SDT/Q600, TA Instrument를 사용하여 분석하였다. Peel test는 Zwick UTM apparatus를 사용하여 90° peel test를 30 mm/min으로 실시하여 측정하였다.

결과 및 토론

폴리이미드/폴리실록산 이중층 형성. 내열 점착성능을 나타내는 고분자 필름층으로는 유리 및 고분자 필름 상부에 1차 층을 형성하는 고분자층으로 폴리이미드층을 도입하고 상부에 점착성능을 나타내는 고분자층으로 폴리실록산층을 형성하여 제조되도록 하였다. 본 연구에서 내열성을 가지면서 점착성능을 확보하기 위한 접근으로 내열성능과 기계적 안정성을 주는 필름층과 이에 안정적으로 고착되면서 점착성을 부여하는 상부층을 형성하는 방식으로 접근하였다. 이를 위해 유리 및 투명고분자 필름 등의 기질에 대해 높은 친화력으로 안정적 박막을 형성하는 1차 층으로 6-FDA/TFDB/DABA 조합으로 중합된 폴리이미드를 적용하였다. 폴리이미드의 단량체 조합은 폴리이미드/폴리실록산 이중층 형성에서 폴리이미드 특성을 조절하는데 중요하게 작용한다. 선택된 3성분의 조합은 용매 THF에 대해 우수한 용해도를 나타내게 하는데 이는 상부 폴리실록산의 용액 캐스팅 제조단계에서 폴리실록산과 나노 상분리의 중간층을 형성하는데 중요한 특성이 된다. 또한 선택된 3성분의 폴리이미드는 유리 및 각종 투명 폴리이미드의 기질상부에서 안정적으로 박막을 형성하고 기질에 대한 우수한 점착력을 나타내어, 점착층이 점착되는 대상 필름 등에 오염원으로 작용되는 문제를 해결가능한 특성이 있다. 선택된 3성분 폴리이미드는 450 nm 가시광선 영역에서 투과도 91% 이상으로 자체적으로 투명성을 부여하여 투명 점착필름 구성이 가능하도록 한다. 폴리이미드의 3성분 중 DABA는 카르복시기를 포함하여 아미노실록산 기반의 폴리실록산에 대해 아마이드 결합 등을 통해 상호작용하면서 나노 상분리가 나타나게 하는 중요한 작용을 하는데¹¹ 이에 대해서는 TEM 관찰을 바탕으로 한 분석부분에서 자세히 다루도록 한다. DABA의 디아민단량체 대비 사용 비율 0.2 몰비에서 안정된 박막을 얻을 수 있었다. 제조된 폴리

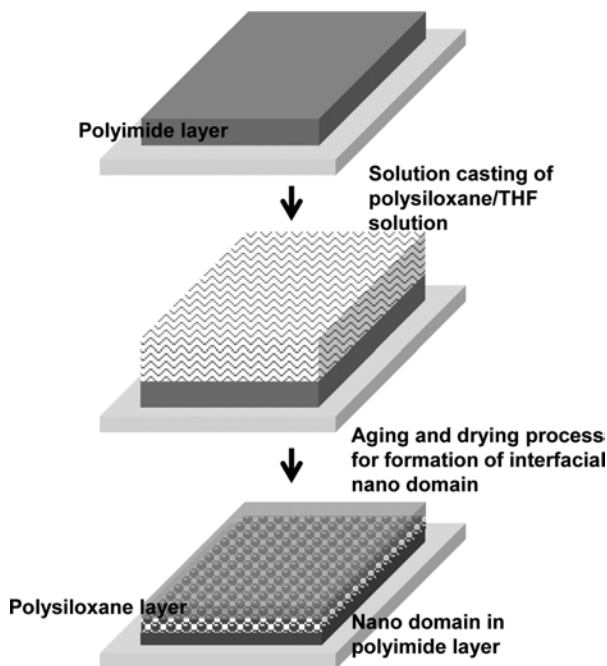
미드는 GPC 분석으로 수평균 분자량 33000임을 확인하였다.

Scheme 1에서 도시한 바와 같이 점착층은 하부 폴리이미드 박막 형성과 상부 폴리실록산 박막 형성의 2단계로 구성된다. 적용한 폴리실록산은 아민 말단기를 갖는 분자량 60000의 아미노실록산을 사용하였다. 상부 폴리실록산 층 형성단계에서 특징적인 것은 THF 용액 캐스팅 공정후 하부 폴리이미드 층과 상부 폴리실록산/THF 층의 상호작용을 유발하는 에이징(aging) 공정이다. THF 용매가 잔류하는 상온~80 °C 온도구간에서의 에이징 단계에서 두 층 사이에서 폴리이미드-실록산의 나노 상분리를 나타내게 되고 특징적인 나노 도메인 층을 포함하는 이중층이 형성되게 된다. 상부와 하부층에 대한 용액 캐스팅 방법에서는 층 두께 1~2 μm 에서 조절되는 필름을 형성할 수 있다.

폴리이미드/폴리실록산 이중층 특성. 이중층 형성에서 폴리이미드-폴리실록산의 상호작용에 의한 나노 도메인 중간층 형성은 필름 상부에 안정적 폴리실록산 표면을 형성하는데 중요하게 작용한다. 상온에서 액상으로 존재하고 폴리이미드와 유리 표면에서 균일한 분포를 나타내지 못하는, 가교되지 않은 폴리실록산은 안정적 상부층으로 존재하게 하기 위한 중요 중간층이 된다. Scheme 1의 방식으로 제조된 이중층 필름에 대해 XPS 분석을 수행한 결과에서 점착성능을 나타낼 수 있는 폴리실록산 표면층이 안정적으로 형성되어 있음을 파악할 수 있다(Figure 1). Figure 1의 (a)는 1차로 형성된 폴리이미드 표면 분석이고 특징적으로 6-FDA 단량체에 기인하는 F 성분을 확인할 수 있으며, 폴리이미드 성분의 C, O,

N의 포함 질량비율에 따른 피크가 확인된다. Figure 1의 (b)는 1차 형성된 폴리이미드 층 위에 폴리실록산 층을 표면 분석한 것으로, 특히 폴리이미드와 강하게 결합되는 박막층 이외에 적층되는 폴리실록산 부분을 헥산(hexane)으로 씻어낸 이후의 표면에 대한 것이다. 결과에서는 순수 폴리실록산 자체의 것과 동일한 XPS 분석 패턴을 확인할 수 있으며, 폴리이미드의 특징적인 F와 N에 의한 피크가 전혀 나타나지 않아서 표면으로 노출되는 폴리이미드 부분은 없음을 알 수 있다.

폴리이미드 상부에 안정적인 폴리실록산 층을 형성하는 것은 점착성능 확보와 함께, 마이크로일렉트로닉스 공정 적용 소재로서 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다. 즉 가교되지 않은 폴리실록산이 액상으로서 안정적 층을 이룰 수 없는 점과 점착되는 상부 필름에 오염원으로 작용할 수 있는 것을 고려할 때, 헥산 세정 이후에 안정적 점착 표면으로서 폴리실록산 층이 형성되는 것은 본 연구에서 제시하는 이중층 방



Scheme 1. Schematic process for preparation of polyimide/polysiloxane double layer with nano domain interface.

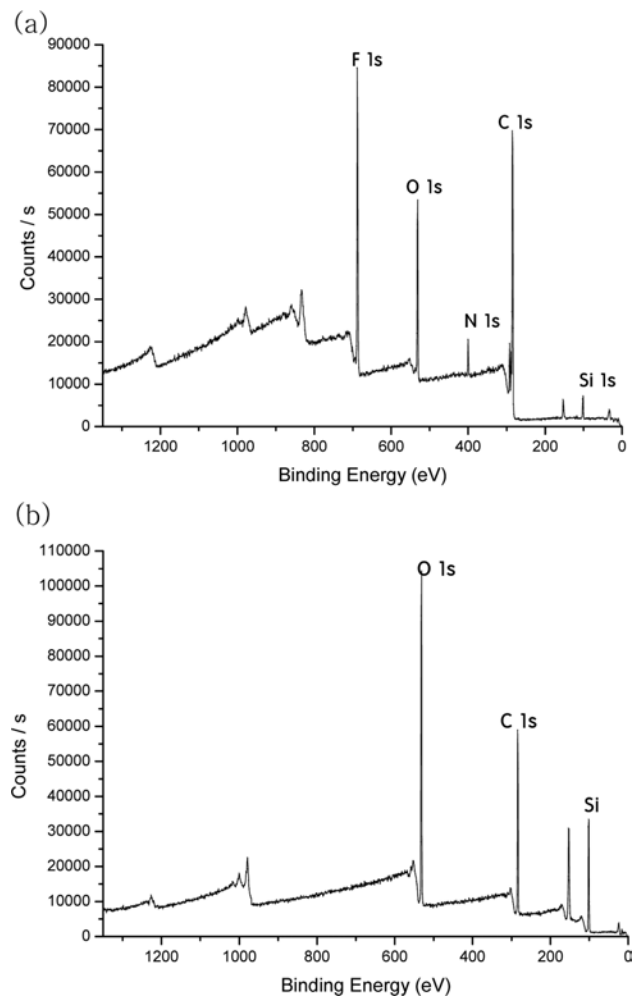


Figure 1. XPS analysis for determination of surface after formation of double layered film: (a) first forming polyimide layer; (b) after forming of polysiloxane layer.

식의 중요성을 나타낸다. 이러한 폴리실록산 층의 안정적 형성에는 폴리이미드와 폴리실록산 두 층의 경계에서 상당부분 두께에 걸쳐 나타나는 나노 도메인 층 형성이 중요하다고 추정된다. 이러한 중간층 형성에 대해서는 TEM 이미지 관찰을 통해 확인된다. 두 층간에서 에이징 단계에서 일어나는 나노 상분리에 의한 모폴로지 형성의 직접 관찰을 위해 필름을 I_2 으로 스테이닝(staining) 처리하여 폴리실록산 부분과 폴리이미드 부분을 구분할 수 있도록 하고 이를 초저온나노톰(cryo-microtome)으로 TEM 시료를 준비하여 관찰하였다. 별도의 스테이닝 실험에서 I_2 증기에 대한 스테이닝은 폴리실록산에서 선택적으로 나타나고 6-FDA/TFDB/DABA의 3성분 폴리이미드에서는 시료처리 시간동안에는 스테이닝이 되지 않는 것으로 확인된다.

이중층 필름의 단면에 대해 TEM에서 관찰되는 이미지에서 상부의 폴리실록산 층(I_2 에 의해 검게 스테이닝되는 영역)과 아래의 폴리이미드 층이 관찰되고 그 중간 영역에서 수십 마이크로미터 크기의 도메인으로 구성되는 중간영역이 있음이 확인된다(Figure 2(a)). 상부 폴리실록산 층과 나노 도메인으로 구성되는 중간층은 이 영역을 더욱 확대한 이미지(Figure 2(b))에서 더욱 잘 확인할 수 있는데, 구형으로 형성되는 폴리이미드 도메인과 연속상의 폴리실록산이 나노 상분리되어 있는 모폴로지를 관찰할 수 있다. 이러한 모폴로지 형성은 최근에 연구 보고한 폴리(이미드실록산) 공중합체의 박막형성에서 나타나는 나노 상분리 모폴로지 형성과 비슷한 양상이라 할 수 있다.¹¹ 공중합체에서는 다소 큰 100 nm 크기의 도메인이 형성되는 것이 관찰된 것에 대해 두 층간에서 일어나는 상분리 현상에서는 10-30 nm 크기의 도메인으로 형성되는 구조가 관찰되고 있다. 폴리실록산과 폴리이미드의 중간층은 EDX를 이용한 Si 맵핑(mapping)으로 Si의 분포를 조사하였다. 이미지 상의 Si 분포는 폴리실록산 경계와 폴리이미드층 경계에서 폴리이미드층 내부로 상당히 확산되어 나타나는 모습을 보여주어서 폴리실록산이 연속상으로 폴리이미드층에 깊이 뿌리를 내리는 형태로 고정되고 있다고 볼 수 있다. 이러한 나노 도메인 형성의 중간층 형성 구역이 이중층 구조에서 안정적 폴리실록산 층의 형성에 기여한다고 추정해 볼 수 있다. 나노 도메인의 중간층과 순수 폴리이미드 층의 경계부분에서는 구형 도메인으로 상분리된 이미지의 중간층이 끝나면서 균일한 폴리이미드 층이 나타나는 모습을 확인할 수 있다(Figure 2(e) 화살표 표시 부분). 이 중간층과 순수 폴리이미드 경계는 규칙적이지 못한데 이는 폴리실록산 THF 용액이 폴리이미드 층에 대해서 나노 상분리를 일으키며 중간층 모폴로지를 이룰 때, 용액의 침투가 전체 경계면에서 완전히 균일하게 진행되지 못하기 때문으로 해석된다.

불균일한 경계면과 달리 전체 이중층은 균일 두께로 형성되며 완전한 하나의 필름으로 형성되어 있음을 이중층 필름 단면에 대한 SEM 이미지에서 확인할 수 있다. Figure 3은 기

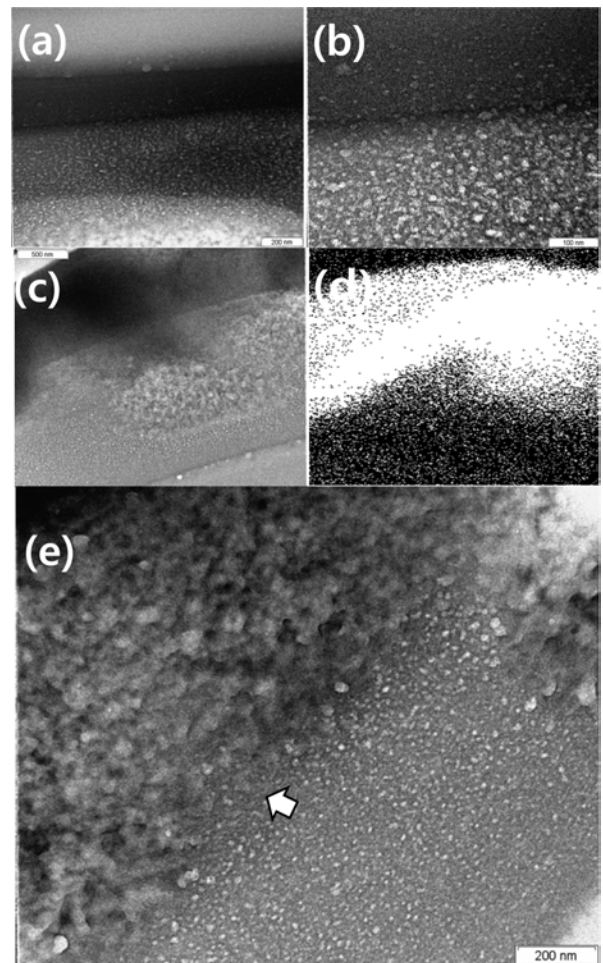


Figure 2. TEM image and EDX analysis for polyimide/polysiloxane double layer with interfacial nanodomains: (a), (b) cross-section for double layer with nano domain interface; (c), (d) Si mapping for cross-section by EDX; (e) nano domains in polyimide layer as interface.

질에서 탈착한 샘플 필름 단면의 SEM 이미지로 이중층 필름은 단일 필름의 형태로 존재하며 층간 분리는 나타나지 않고 있음을 보여준다. 본 연구에서 제조되는 필름은 1-2 μm 두께로 조절되어 얻을 수 있었다. 앞서 TEM 분석에서 두 층간 중간층의 나노 도메인 부분이 평균 500 nm 두께의 영역을 가짐을 고려할 때 안정적 점착필름 형성 두께의 한계는 500 nm-1 μm 범위로 추정된다.

제조된 이중층 필름에 대한 점착특성은 상부에 Kapton® 필름을 3 kg/cm²의 압력으로 부착한 후 이에 대한 탈착(debonding) 특성으로 조사하였다. 본 연구에서 진행한 공정으로 제조된 폴리이미드/폴리실록산 이중층 필름은 300 °C 열처리를 거치는 조건에서도 상온에서 얻어지는 8-13 g/inch(90° peel strength) 범위의 점착 특성을 유지함을 확인할 수 있었다. 이에 대비되는 조사로써 폴리이미드 상부에 폴리실록산

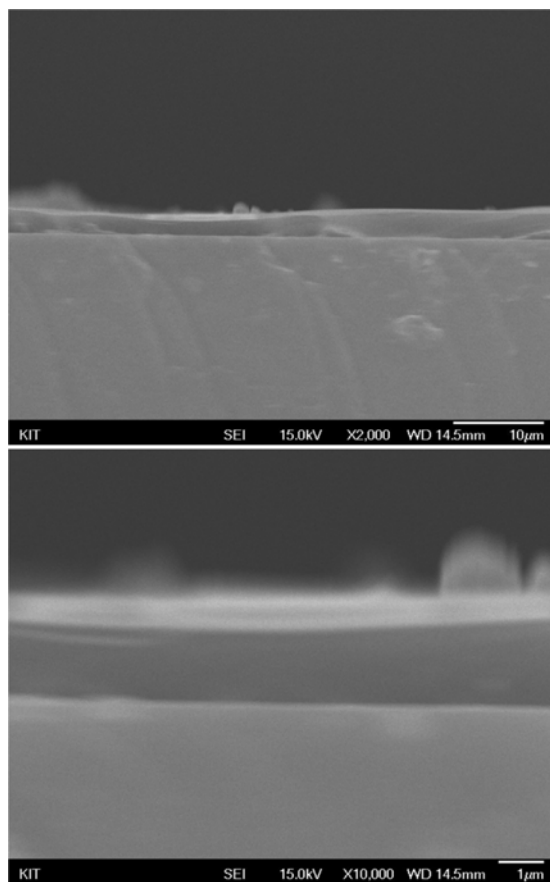


Figure 3. Cross-sectional images of double layered film observed by SEM.

층을 형성하는 단계에서 중간 모폴로지 형성을 할 수 있게 하는 에이징 단계를 두지 않는 경우를 시험하였다. 이 경우 폴리실록산 층의 용액 캐스팅 후 곧바로 120 °C 고온 처리를 하여 THF의 제거가 진행되게 하였다. 이러한 공정을 거친 필름에서는 점착특성이 재현성 없이 나타나는 결과를 보여 샘플에 따라 점착성이 있거나 아예 나타나지 않는 결과를 보였으며, 이는 폴리실록산 층이 매우 불균일하게 분포되어 폴리실록산이 잔류하는 부분의 샘플에서만 점착특성이 나타나는 결과에 기인하는 것으로 보인다. 또다른 비교 조사로서 DABA를 포함하지 않은 6-FDA/TFDB 조성의 폴리이미드 층을 형성하고 상부에 폴리실록산 층을 형성하는 방식을 시험하였고 이 경우 상부 폴리실록산 층은 Hexan의 세정으로 대부분 제거되는 결과를 보여 점착특성을 나타내지 못하였다. 이러한 결과는 카르복시기를 포함하는 DABA를 성분으로 하는 폴리이미드와 아미노실록산의 상호작용이 중간층 모폴로지 형성에 중요하며 이를 통한 상부 폴리실록산 층이 안정적으로 형성되고 있음을 확인할 수 있는 결과이다.

폴리이미드/폴리실록산 이중층 필름의 열적 안정성에 대한 조사로서 TGA 분석을 실시하였으며, 438 °C에서 열분해가

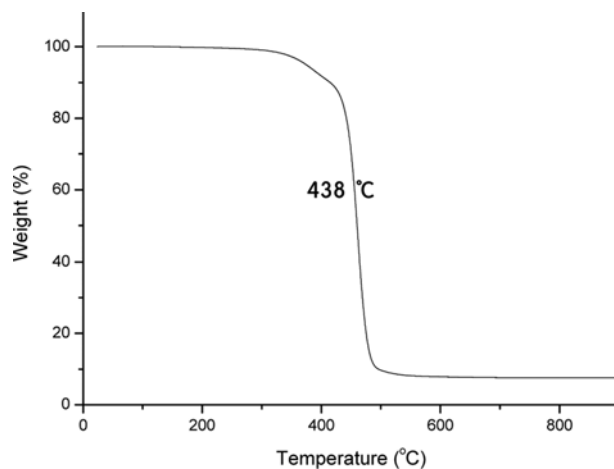


Figure 4. TGA thermogram of polyimide/polysiloxane double layered film.

진행되는 결과를 얻어 폴리이미드와 폴리실록산 고유의 열적 안정성이 유지됨을 확인하였다(Figure 4). TGA 열분해 곡선에서 350 °C 이후 열분해가 시작되는 양상이 나타나는데 이는 가교된 폴리(이미드실록산) 공중합체(400 °C 이후 열분해)의 경우 대비 조금 저하된 열안정성을 보이는 것으로, 화학 결합 없이 자유롭게 존재하는 폴리실록산 층에 기인하여 열안정성의 저하가 나타나는 것으로 여겨진다. 본 연구에서는 폴리실록산의 가교 없이 고체상으로 안정하게 형성된 폴리이미드/폴리실록산 이중층을 얻고 이렇게 형성된 필름층이 350 °C까지 내열성을 가지며 300 °C 조건에서 점착성질을 유지하는 특징을 확인하였다.

결론

본 연구에서는 내열 점착필름 형성을 위해 폴리이미드/폴리실록산 이중층을 형성하는 방법을 적용하였으며, 안정한 폴리실록산 층 형성이 이루어져 고온 점착성능이 확보된 결과를 얻었다. 폴리이미드/폴리실록산 이중층은 폴리이미드 상부에 폴리실록산 층 형성 단계에서 에이징을 통해 두 성분이 나노 상분리되어 도메인을 형성하는 중간층이 나타남을 확인하였고 이러한 중간층 형성이 안정된 폴리실록산 층 형성에 중요하게 작용함이 확인되었다. 이중층과 중간층을 포함하는 나노 구조를 갖는 필름은 안정된 단일 박막으로 얻어지며 435 °C의 높은 열분해 온도를 가지고, 300 °C에서 점착특성이 유지되는 결과를 보여 마이크로일렉트로닉스의 공정 조건에 적합한 점착특성 고분자 필름 소재로서 중요한 활용 가능성을 보였다.

감사의 글: 이 연구는 금오공과대학교학술연구비에 의하여 지원된 논문임.

참 고 문 헌

1. J. Guo, S. J. Severtson, and L. E. Gwin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2753 (2007).
2. Z. Czech, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 886 (2005).
3. W. Gruber, J. Galinke, and B. Wegemund, U.S. Pat. 4,107,386 (1977).
4. S. B. Lin, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **10**, 559 (1996).
5. S. B. Lin, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **14**, 185 (1994).
6. F. Ohmori, Y. Wada, M. Yuasa, K. Wada, M. Shimode, K. Nakajima, and M. Ohkubo, U.S. Pat. 5,677,393 (1997).
7. H. Ishida, *Polym. Composite*, **5**, 101 (1984).
8. J. Zhao, S. R. Rojstaczer, J. Chen, M. Xu, and J. A. Gardella, *Macromolecules*, **32**, 455 (1999).
9. S. Rojstaczer, U.S. Pat. 5,209,981 (1991).
10. Y. Yamada and N. Furukawa, *Polym. J.*, **29**, 923 (1997).
11. J. M. Lee, E. Kwon, S. Lee, and H. M. Jung, *Polymer(Korea)*, **37**, 547 (2013).