

실란 프라이머 도입에 의한 동박-에폭시 계면접착 향상

정경호 · 이보현 · 김성훈*

수원대학교 고분자공학과

*한양대학교 응용화학공학과

Improvement of Interfacial Adhesion of Copper-Epoxy Using Silane Primer

K. H. Chung, B. H. Lee and S. H. Kim*

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon

*Division of Chemical Engineering, Hanyang University

e-mail: khchung@mail.suwon.ac.kr

(1999년 7월 14일 받음, 1999년 10월 8일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서 FPC에 사용되는 동박과 접착제의 이중 재료간에 계면접착력을 향상시키기 위해 silane primer를 도입하였다. 또한 동박표면 및 에폭시 접착제를 개질하여 개질조건이 접착강도에 미치는 영향도 조사하였다. 본 실험은 접착제층과의 상용성을 고려하여 silane primer로 triethoxyvinylsilane을 용액 및 무유화제 유화중합한 고분자형태와 3-aminopropyltriethoxysilane(3-APTES), 3-glycidoxypolytrimethoxysilane(3-GPTMS)을 사용하여 접착제층과의 접착력 증진을 도모하였다. 동박표면은 1,1,1-trichloroethane을 사용하여 개질 시간에 따른 동박 표면의 지형변화와 그에 따른 접착강도를 조사하였다. 결과에 따르면 silane을 사용한 경우 동박-접착제간의 접착력이 약 2 ~ 5배 정도 증진되었고, 동박표면의 개질시간은 약 10분 정도가 최적의 접착조건임을 알 수 있었다. 또한 저분자량 실란의 농도에 따른 접착력은 3-APTES는 약 0.5 vol.%에서 최고 접착력을 보였고, 3-GPTMS의 경우 약 0.2 vol.%에서 최고의 접착력을 보였다.

Abstract In this study, the silane primers were introduced to improve the interface adhesion between copper and epoxy. Especially, the polymer types obtained by solution and emulsifier-free emulsion polymerization of vinyltriethoxysilane and the low molecular weight types of 3-aminopropyltriethoxysilane(3-APTES) and 3-glycidoxypolytrimethoxysilane(3-GPTMS) were used to improve the adhesion strength between epoxy and copper. Also, the surface of copper was treated by 1,1,1-trichloroethane. According to the results, the interfacial adhesion strength of copper-epoxy increased about 2 ~ 5 times with the introduction of silane primer. Also, the optimum treatment time of copper surface was about 10 minutes. Additionally, the adhesion strength as a function of concentration of low molecular weight silane was maximum at about 0.5 vol.% for 3-APTES and about 0.2 vol.% for 3-GPTMS.

1. 서 론

최근 전자산업의 비약적인 발전에 힘입어 많은 전자제품들이 소형, 경량화 되어 가는 추세이며, 이에 부응하여 많은 연구진들이 다양한 방법으로 전자부품들을 소형화하는 연구를 활발히 진행해오고 있다. 그 중 flexible printed circuit(FPC)는 이러한 목적으로 개발된 부품 중의 한가지로서 기존의 printed circuit board(PCB)에 많이 사용하는 경성회로와는 달리 쉽게 구부릴 수 있고, 동적인 회로를 구성할 수 있으며 3차원 회로배선 및 고밀도 배선이 가능하여 전자제품의 고급화 및 소형화에 크게 이바지하고 있다. 일반적인 FPC의 구조는 그림 1에 나타난 바와 같이 베이스 커버레이 필름으로 폴리이미드 필름을 사용하고 도체로는 동박을 사용하며 베이스 필름과 동박 사이에 접착제 층이 있는 샌드위치 구조로 되어 있다. 그러나, FPC는 이러한 여러 장점을 가지고 있는 반면에 반복굴곡시에 베이스 필름과 접착제 혹은 접착제와 도체간의 계면들이 박리 되는

점과 외부 응력이 FPC에 전달되었을 때 도체에 응력이 집중하여 끊어지는 현상이 발생할 수 있으며, 사용되는 접착제의 경화과정에서 발생하는 부산물에 의해 동박이 산화되어 접착력이 떨어지는 등의 문제점이 발생할 수 있다. 따라서, 각각의 구성재료간의 접착력 향상을 통한 내구성 보완이 요구되고 있다.

FPC는 구조적으로 금속인 동박과 유기물인 고분자로 구성되어 있기 때문에 외부환경에 대해서 내구성의 한계를 가지고 있다.^{1~3)} 이러한 외부환경에는 습기, 기온, 외부응력 등이 있을 수 있으며, 특히 습기에 의해 물성이 크게 좌우되는 것으로 알려져 있어 기존의 금속 표면개질이나 접착제 개질만으로 접착력 향상을 크게 기대하기에는 한계점을 가지고 있다. 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 접착을 하기 전에 실란으로 금속표면을 예비처리함으로써 접착물의 내구성을 향상시키는 방법이 사용되고 있다.^{4,5)} 이러한 실란이 1940년대~1950년대 처음 개발된 이래 복합재료 분야에서 유리섬유와 매트릭스간의 계면결합력을

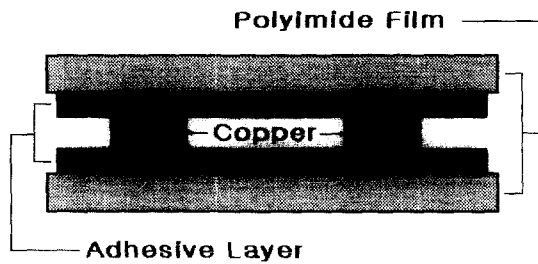


Fig. 1. Multilayer structure of flexible printed circuit.

높여 내후안정성을 증가시키기 위해서 혹은 수분 저항성을 향상시키기 위해서 예비처리과정을 거쳐 많이 이용되고 있는데, 이것은 실란의 구조 특성상 피착제 표면의 미세 수분과 반응하여 금속표면에 실록산 그룹을 형성시켜 결과적으로 무기물과 강력한 화학적 결합이 생성되기 때문이다. 또한 다른 한쪽 말단기에는 유기물과 반응할 수 있는 기능기가 있어 유기물질과 무기물질을 결합해 주는 역할을 한다. 실란의 또 다른 특징으로는 유리, 실리카, 실리콘, 구리, 철, 알루미늄 합금, 티타늄 합금 등 다양한 피착제에 사용할 수 있어 적용범위가 다른 프라이머 (primer) 보다 광범위하다. 실란은 보통 물이나 혹은 메탄올, 물/에탄올 혼합용액으로 희석하여 사용한다. 이는 실란이 가수분해를 하기 전에는 소수성의 성질을 가지고 있어 피착제와 화학반응이 일어나지 않기 때문에 적용시에 신중히 고려를 해야한다. 보통 희석용액의 농도는 실란의 종류에 따라 다소 다르지만 약 1~5 vol.%로 하는 것이 보통이며 경우에 따라 조정이 가능하다.⁶⁾

본 연구에서 사용한 접착제는 에폭시 수지로서 다양한 피착제에 접착력이 우수하고 내약품성 및 전기특성 등이 뛰어나

적용분야가 다른 접착제 보다 넓은 것이 큰 특징이지만, 일반적으로 에폭시 경화물은 취성 (brittleness) 을 가지고 있어 외부응력에 대한 에너지 흡수 능력이 낮기 때문에 접착제를 피착제에 적용시 내부에서 발생하는 잔류응력을 흡수 분산시키지 못하여 충격강도나 크랙 저항성이 좋지 않은 특징도 가지고 있다. 이러한 에폭시 수지의 단점을 보완하고자 이미 복합재료 분야에서 많은 연구가 시도되어 왔으며 현재 그러한 성과로 고무입자를 에폭시 수지에 도입하여 강인성이 보강된 에폭시 수지가 선을 보이고 있다. 따라서, 본 연구에서 사용한 에폭시 수지 역시 이런 강인성을 가지고 있는 에폭시 수지를 선정하여 접착제를 제조한 후 접착제의 기계적 물성이 접착력에 미치는 영향도 조사하였다.

FPC에서 고려해야할 계면은 폴리이미드/접착제와 접착제/동박으로서 앞선 연구에서는 폴리이미드/에폭시 계면 접착력 향상에 대해 고찰하였고^{7,8)} 본 연구에서는 에폭시 접착제와 동박간의 계면 접착력 향상에 중점을 두었다. 강한 계면 결합을 위해 강인성이 우수한 고무변성제 에폭시 수지와 무기물과 유기물에 특히 월등한 접착성을 지닌 실란 프라이머를 도입하여 FPC의 접착제/동박 계면접착향상을 증진시켜 FPC의 단점인 반복굴곡시에 구성재료간의 박리현상을 월등한 접착력으로 최대한 줄이고자 하였다. 또한 동박표면을 에칭용액으로 처리하거나 실란처리를 함에 따른 전기적 성질변화도 조사하였다.

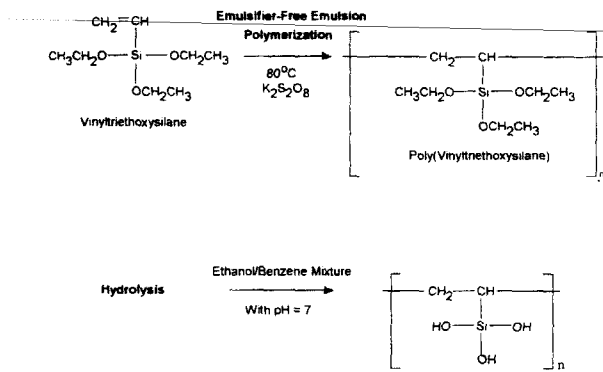
2. 실험 방법

시약 및 재료

본 연구에서 접착제로 사용한 에폭시 수지는 상온 경화형으로서 bisphenol-A 계 에폭시 수지 (국도화학, YD-128) 와 고무변성제 에폭시 수지 (국도화학, R-1309) 이며, 당량

Table 1. Basic Structure of Epoxy Resins and Curing Agents used in This Study

Reagents	Structure
Epoxy Resin	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2 \right]_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2 \right]$
	<p>YD-128</p> <p>R-1309</p> <p>Carboxy-Terminated Butadiene-Acrylonitrile</p>
Hardner	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_7\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \end{array}$ <p>Amine Type Curing Agent</p>



Scheme 1. Emulsifier-free emulsion polymerization of vinyltriethoxysilane and its hydrolysis.

은 각각 187 g/eq와 300 g/eq인 것을 사용하였다. 경화제로는 저점도 아미드계 수지(G-0240), 선형 아미드계 수지(G-0331), 지방족으로 개질된 저점도 아미드계 수지(H-3808) 세 가지를 사용하였고, 표 1에 이들의 기본구조를 정리하였다. 도체로 사용되는 동박(Poongsan Co., Ltd.)은 두께가 0.04mm인 호일 타입을 사용하였고, 구리표면 개질 용액으로는 1,1,1-trichloroethane (덕산화학)을 사용하였다.

실란의 중합

실란은 vinyl 계통 중에 vinyltriethoxysilane (Acros, U.S.A.)을 선정하여 중합을 하였다. Vinyltriethoxysilane의 무유화제 유화중합(emulsifier-free emulsion polymerization)과 가수분해 과정을 Scheme 1에 도식화 하였다. 중합은 두 가지 형태로 하였는데, 먼저 가공성 향상을 위해서 선택한 용액중합은 용액으로 tetrahydrofurane을 250 mL를 사용하고 단량체를 50 mL 사용하였다. 개시제는 α, α' -azobisisobutyronitrile (Junsei Chem., Japan)을 재결정하여 사용하여 70°C에서 24시간 반응시켰다. 중합물의 순도를 높이고 불순물에 의한 접착력 감소를 방지하기 위해 선택한 무유화제 유화중합은⁹⁾ 증류수 500 mL와 단량체 50 mL를 사용하고 개시제로는 비누계통인 potassium persulfate (Jusei Chem., Japan)를 단량체에 대해 0.5 wt.%를 첨가해 80°C에서 12시간 반응시켜 용액상태의 고분자와 분말상태의 고분자를 얻었다. 또한 저분자량의 실란은 3-aminopropyltriethoxysilane (Sigma Chem., 3-APTES, U.S.A.)과 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (Aldrich, 3-GPTMS, U.S.A.)을 선정하였는데, 이는 접착제로 사용되는 에폭시 수지 및 경화제의 말단기와 유사하기 때문에 접착제층과 실란층과의 상용성을 고려하여 접착력을 높이고자 하였다.

에폭시 경화거동

사용한 에폭시 접착제의 경화거동을 알아보기 위해 Differential Scanning Calorimetry (DSC-910, DuPont, U.S.A.)와 Brookfield viscometer (LVE-E, Brookfield Engineering Labs. Inc., U.S.A.)를 이용하였다. 점도 측정은

고무변성타입인 R-1309에 선정된 세가지 경화제를 각각 배합한 후 상온에서 측정하였다. DSC는 25°C ~ 200°C까지 스캔하였고 승온속도는 10°C/min으로 하였다.

접착제의 기계적 물성 측정 및 접착력 측정

접착제 자체의 물성을 조사하기 위하여 만능시험기 (LR-5K, LLOYD, U.S.A.)를 이용하여 인장시험을 하였다. 상온에서 에폭시 수지 두가지 타입과 경화제 세가지 타입을 각각 배합한 후 유압프레스에서 약 0.3mm 정도 두께의 시트를 제조한 다음 인장시편을 제조하였다. 상온에서 cross-head speed를 50mm/min으로 하고 gauge length는 60mm하여 한 sample 당 10개씩 측정하여 평균값을 취하였다.

동박/에폭시의 계면접착력은 ASTM D1876에 따라 상온과 박리속도 127mm/min의 조건에서 T-peel 모드로 측정하였다.

접촉각 측정

개질에 따른 동박의 젖음특성을 알아보기 위해 접촉각 측정을 하였다. 접촉각 측정은 sessil drop법을 이용한 Erma사의 Model G-1을 사용하였다. 먼저 기준용액으로 0.2 mL 증류수와 methylene iodide를 1,1,1-trichloroethane으로 표면 개질한 동박 위에 떨어뜨려 기준용액과 공기, 그리고 동박이 접하는 삼중점에 초점을 맞추어 접촉각을 측정하였다. 이렇게 측정된 접촉각을 geometric-mean method 방식적인 식 (1)을 이용하여 개질된 동박표면의 확산에너지(γ_s^d)와 극성에너지(γ_s^p)를 계산하였다.

$$(1 + \cos \theta_1) \gamma_1 = 2 [(\gamma_1^d \cdot \gamma_s^d)^{0.5} + (\gamma_1^p \cdot \gamma_s^p)^{0.5}]$$

$$(1 + \cos \theta_2) \gamma_2 = 2 [(\gamma_2^d \cdot \gamma_s^d)^{0.5} + (\gamma_2^p \cdot \gamma_s^p)^{0.5}] \quad (1)$$

θ_1 : 증류수 접촉각

θ_2 : methylene iodide 접촉각

표면 에너지 측정에 사용된 γ^d , γ^p , γ 값은 문헌에 보고된 측정값에 따라 증류수(아래첨자 1)는 21.8, 51.0, 72.8 dyne/cm를 적용하였고, methylene iodide(아래첨자 2)는 48.5, 2.3, 50.8 dyne/cm를 각각 적용하였다.¹⁰⁾

표면분석

표면 개질 용액으로 개질된 동박표면과 실란으로 처리된 동박표면의 변화를 알아보기 위해 주사전자현미경 (JSM-5000, JEOL, Japan)을 이용하였다. 1,1,1-trichloroethane 용액 2 L가 담긴 비이커에 일정크기(가로×세로, 15×20cm)의 동판을 침지시켜 교반을 해주면서 1, 5, 10, 30, 60분 동안 개질하였다. 이렇게 개질된 동판을 25°C 오븐에서 24시간 건조시켜 주사전자현미경 측정 시편을 제조하였다.

중합한 실란 중 용액중합으로 얻어진 실란은 동박표면에 용액상태 그대로 코팅한 후 오븐에서 24시간 건조하여 제조하였고, 무유화제 유화중합으로 얻어진 실란은 벤젠에 0.5 vol.% 농도로 희석하여 동박표면에 코팅한 후 용액중합 경우와 같은 방법으로 제조하였다.

FT-IR 분석

중합한 실란과 저분자량 액상 실란의 가수분해 정도를 알아보기 위해 Perkin Elmer 사의 SYSTEM-2000 FTIR 를 이용하여 분석하였다. 메탄올에 실란을 약 3 vol.% 농도로 상온에서 1시간 교반하여 희석시켰다. 또한 THF로 용액 중합한 실란은 중합 후 에탄올을 첨가했을 때 중합물이 침전되는 것을 방지하기 위해서 에탄올/THF의 혼합용액을 pH 7로 조절하여 위와 같은 방법으로 희석하여 준비하였다.

열분석

무유화제 유화중합하여 얻은 중합물의 열적특성은 Differential Scanning Calorimetry와 Thermogravimetric (TGA-2050, DuPont, U.S.A.)를 사용하여 조사하였다. 측정조건은 DSC 경우 25℃~573℃ 까지 10℃/min의 승온속도로 측정하였으며, TGA는 25℃~900℃까지 10℃/min 승온속도로 측정하였다.

전도도 측정

표면 개질된 동박표면이나 혹은 실란 처리시 전기적 성질의 변화를 측정하고자 표면저항측정기 (SR-1000, Chang Min CO., LTD.)를 사용하여 동박표면에 흐르는 저항을 측정하였다. 측정된 저항값을 식 (2)에 대입하여 비저항 (ρ), 표면저항 (R/A), 전도도값 (C)을 계산하였다.¹¹⁾

$$C = \frac{1}{\rho} \tag{2}$$

$$R_s = \frac{\rho}{t}$$

C : 시료의 전도도 ρ : 시료의 비저항

R_s : 시료의 면저항 t : 시료의 두께

3. 결과 및 고찰

에폭시 접착제의 기계적 물성

그림 1에 나타난 바와 같이 FPC의 구조상 접착 파괴가 발생할 수 있는 곳은 동박/에폭시와 에폭시/폴리이미드의 계면 및 에폭시 자체의 응집 파괴로 요약될 수 있다. 접착 joint가 외부의 응력을 받을 때 접착되는 요소들의 계면뿐만 아니라 접착제 자체도 응력을 받기 때문에 계면에서의 접착력과 더불어 접착제 자체의 강인성도 최종 접착력에 기인한다. 따라서, 선정된 두가지 에폭시 수지와 세 가지 경화제의 조성에 따른 접착제 자체의 강인성을 조사하였다.

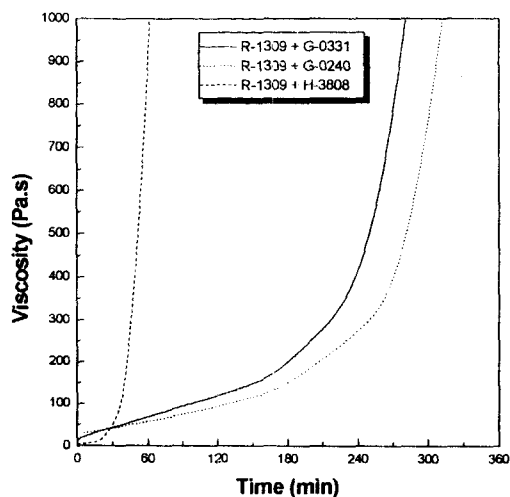


Fig. 2. Viscosity behavior as a function of epoxy/hardner components at room temperature.

Table 2. Tensile Properties of Various Combination of Epoxy-Hardner

	Strain (%)	Stress (MPa)	E_b (J)*	Modulus (MPa)
YD-128 + G-0240	3.03±0.23	58.91±2.30	0.13±0.02	1436.50±96.01
YD-128 + H-3808	2.75±0.47	47.98±6.54	0.12±0.05	1351.50±114.70
YD-128 + G-0331	2.99±0.75	40.54±7.48	0.11±0.05	1343.60±124.82
R-1309 + G-0240	26.63±6.24	10.42±2.98	0.12±0.04	-
R-1309 + H-3808	28.63±8.02	10.33±1.34	0.24±0.04	-
R-1309 + G-0331	29.46±1.90	10.28±0.95	0.31±0.06	-

* E_b : energy at break

표 2에 bisphenol-A계 수지인 YD-128과 고무변성계 수지인 R-1309에 저점도 아미드계 G-0240, 선형 아미드계 G-0331, 지방족으로 개질된 저점도 아미드계 H-3808 세 가지 경화제를 사용해 측정된 인장실험 결과를 나타내었다. 결과에 따르면 YD-128 수지는 경화제 종류에 관계없이 파괴변형 (ϵ_b , strain at break) 값은 작고 파괴응력 (σ_b , stress at break) 값은 큰 즉, modulus 값이 큰 취성인 수지임을 알 수 있었다. 이와 반면에 R-1309 수지는 경화제 종류에 따라 다소 물성이 차이를 보이지만 대체적으로 파괴 변형 값은 크고 파괴응력 값은 작지만, 물질을 파괴하는데 필요한 에너지 (E_b)를 비교할 때 YD-128 수지보다 강인성은 높은 수지임을 알 수 있었다. 이는 고무변성계 수지인 R-1309가 YD-128과는 달리 주사슬에 CTBN (Carboxy-terminated butadiene-acrylonitrile) 고무입자가 랜덤 공중합된 형태이므로 더욱 강인한 물성을 나타내는 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구에 FPC용 접착제로는 유연성 (flexibility)이 요구되므로 강인성이 낮은 YD-128 수지보다는 R-1309 수지가 더 적합하다는 것을 알 수 있었다.

에폭시 접착제의 경화거동

고무변성 에폭시 수지인 R-1309에 세가지 경화제의 반응성을 상온에서 반응시간에 따른 점도변화로 예측하였고 그 결과를 그림 2에 나타내었다. R-1309/H-3808 조성의 경우 배합한지 약 30분 정도에서 급격한 겔화가 일어난 반면 R-1309/G-0331 혹은 R-1309/G-0240 조성은 배합한 후 약 210~240분 정도에서 겔화가 발생하였다. 따라서 R-1309/H-3808 조성이 다른 두가지 조성 보다는 상온에서 경화시간이 빠르지만 가사시간 (pot-life)이 짧은 것을 알 수 있었다. 그림 3은 R-1309/H-3808 조성의 경화과정을 승온에서 측정된 시차열분석 (DSC) 그래프이다. 그림 3에 나타난 바와 같이 약 80°C에서 경화반응이 진행되었다. 따라서, 앞으로 언급할 모든 결과는 접착제의 성분으로 강인성이 좋은 R-1309 수지와 비교적 상온에서 경화가 빠른 H-3808 경화제를 사용하였으며 경화온도는 80°C로 고정하여 실험을 진행하였다.

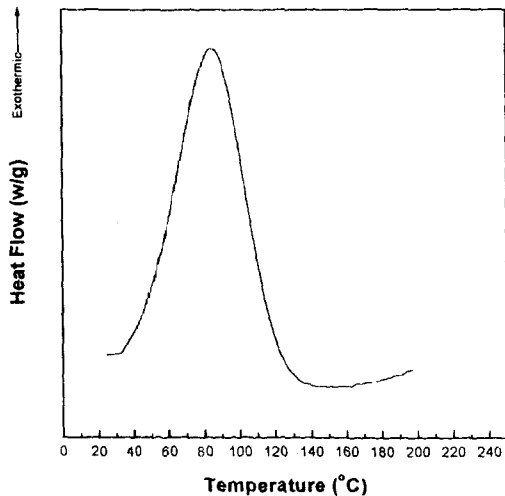


Fig. 3. DSC thermogram of R-1309/H-3808 composition.

동박표면의 표면에너지 및 접촉각

동박과 에폭시 접착제의 접착력 향상을 위하여 동박표면을 1,1,1-trichloroethane으로 개질하였고, 최적의 개질조건을 알아보기 위해서 동박표면의 처리시간에 따른 표면에너지 값을 측정하였다. 그림 4는 동박표면의 처리시간에 따른 극성에너지 (polar energy), 확산에너지 (dispersion energy) 그리고 두 에너지 값을 합한 전체에너지 (total energy) 값을 나타낸 것이다. 처리시간이 증가함에 따라 극성 에너지 값은 증가하였고 확산에너지 값은 감소하였으며 전체에너지 값은 증가하였다. 그러나, 개질시간이 약 10분 이상에서는 각 에너지 값들이 거의 변화가 없었다. 따라서, 본 실험에서 사용된 개질용매로 동판을 처리할 경우 적정 개질 시간이 약 10분인 것으로 사료된다. 그림 5는 동박의 개질시간에 따라 실제 접착하게 될 에폭시 수지를 동박표면에 떨어뜨려 접촉각을 측정한 것이다. 에폭시 수지는 점성이 있는 액상형태여서 동박표면에 떨어뜨린 다음 약 2분 후 droplet이 평형에 도달하였을 때 접촉각을 측정하였다. 이 결과 역시 앞서 언급한 표면에너지 측정과 마찬가지로

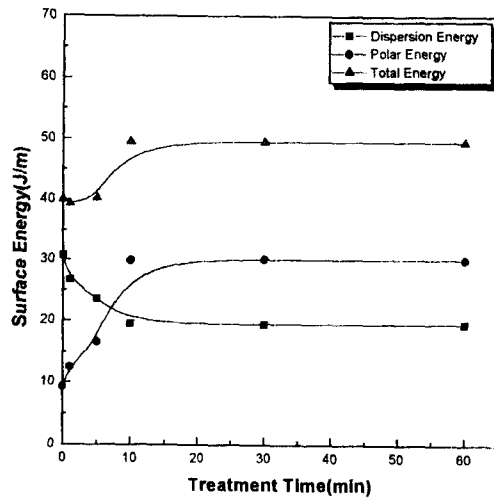


Fig. 4. Surface energy of copper plate as a function of treatment times with 1,1,1-trichloroethane.

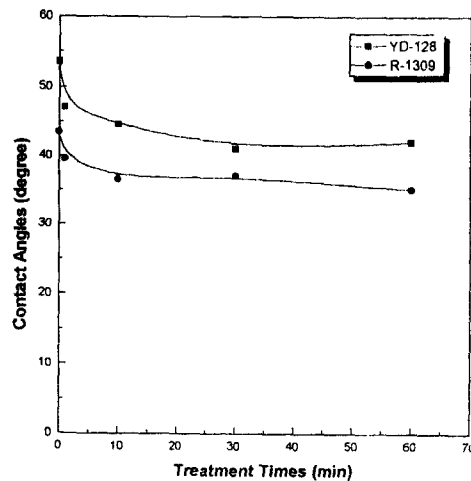


Fig. 5. Contact angles of copper plate as a function of treatment times at room temperature.

처리시간이 증가함에 따라 접착각이 YD-128 수지나 R-1309 수지 모두 감소하였다. 그러나, 처리시간이 약 10분 이상에서는 접착각이 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 사용한 개질용매로 동박을 처리할 경우 적정 개질시간이 약 10분임을 알 수 있었고, 사용한 두 에폭시 수지 중에 R-1309 수지가 YD-128 수지 보다 자체 접착각이 작아 젖음성(wetability)이 우수하여 접착력에 더 효과적으로 기여할 것으로 사료된다.

개질시간에 따른 동박표면분석

일반적으로 표면의 거칠정도(roughness)에 따라 표면적이 증가하거나 젖음성 향상 혹은 기계적인 고착자리(mechanical anchoring site)가 증가함으로 인해 접착력이 결과적으로 증진된다. 그러므로 물질표면에서 발생할 수 있는 약한 경계층(weak boundary layer)은 이러한 roughening 공정 동안 제거가 되어 결과적으로 월등한 접착력 향상이 기대된다. 본 실험에서 사용한 개질용매로 동박표면을 개질하였을 경우 처리시간에 따른 동박표면의 지형변화, 즉 표면거칠정도를 주사전자현미경을 통해 관찰하였다. 그림 6은 개질용매로 동박표면을 처리하지 않은 것과 10, 30, 60분 동안 처리한 후 측정된 동박표면의 주사전자현미경 사진이다. 그림 6(a)는 개질용매로 처리하지 않은 순수한 동박표면의 사진인데 표면이 매끄럽지 않고 일정한 사선이 있는 표면을 관찰할 수 있었다. 이것은 동판 제조시 압출이나 압연과정 혹은 롤링과정에서 동박과 동박사이에 마찰로

인해 발생한 흠집이라 보여진다. 그림 6(b)~(d)는 개질시간이 증가할수록 표면의 거칠정도가 다소 심해지고 거칠은 영역이 점차 넓어지는 것을 볼 수 있다. 그러나, 그림 6(d) 경우 개질 시간이 60분으로 너무 과도하게 처리를 하면 그림 6(b)~(c)에서 관찰되었던 거친 표면이 무더지는 것을 관찰할 수 있었다. 이렇게 과도한 처리는 오히려 접착제가 적용되었을 때 거칠게 된 구멍 사이사이로 침투하여 물리적인 결합, 즉 기계적인 맞물림(mechanical interlocking)이 일어날 수 없어 접착력 감소가 발생할 수 있다고 사료된다.

개질시간에 따른 접착력

동박을 개질 용매로 처리한 시간에 따라 접착력을 측정된 결과 앞에서 언급했던 바와 같이 표면에너지 및 접착각 측정, 주사전자현미경 결과와 유사한 경향을 보였다. 개질 용매로 처리하지 않은 순수한 동판의 경우 약 0.46 N/mm의 접착력을 보였으며, 처리시간이 증가함에 따라 동판표면의 지형변화로 인해 표면에너지가 증가하여 접착제의 젖음정도가 증가하였고, 이에 따라 접착력이 약 0.59 N/mm로 증가하였으나 개질시간이 약 10분 이후에서는 접착력의 변화가 거의 일어나지 않아 본 실험에서 사용한 개질용매로 동판을 개질하였을 경우 최적의 개질 시간은 약 10분임을 명백히 알 수 있었다. 그러나, 단순한 표면 개질로 인해 접착력은 다소 증가하였으나 상대적으로 전체 접착력은 상당히 낮아 보완이 필요하였다. 따라서 일차적인 방법으로 실란 프라이머를 사용해 접착력 증진을 도모하였다. 실란은

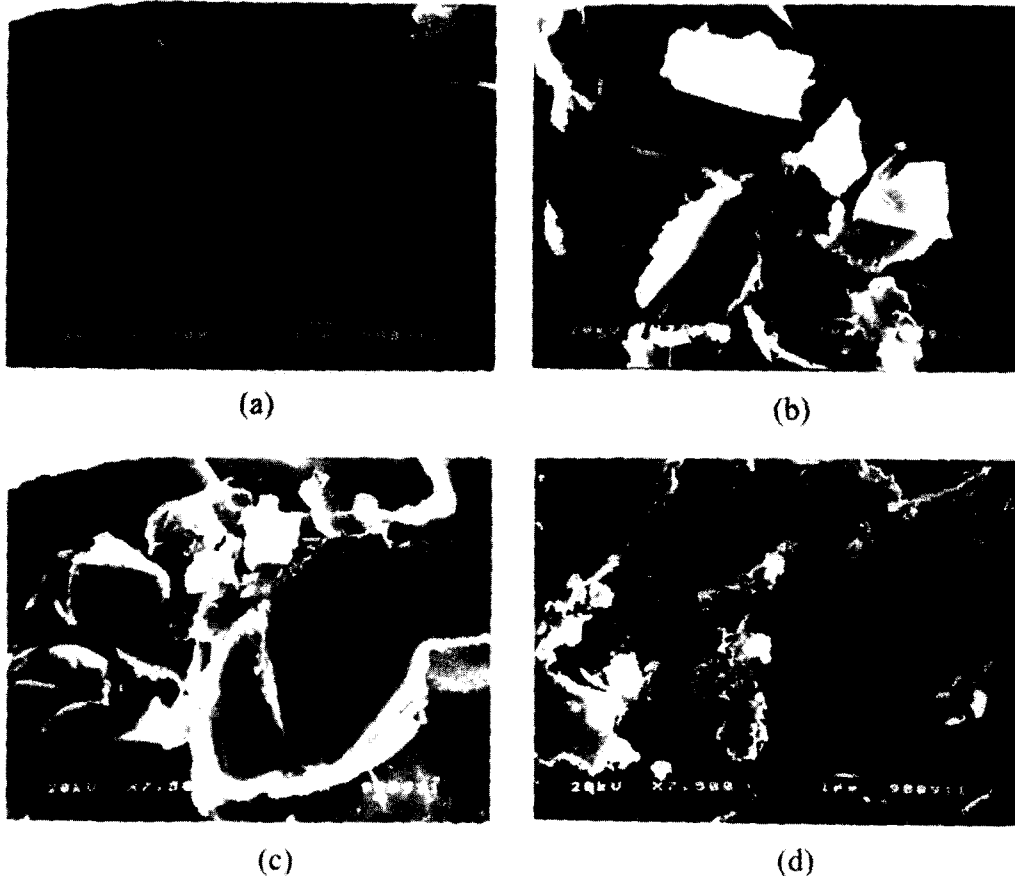


Fig. 6. Topography of copper plate as a function of treatment times in 1,1,1-trichloroethane. (a) No treatment (b) 10 min treatment (c) 30 min treatment (d) 60 min treatment.

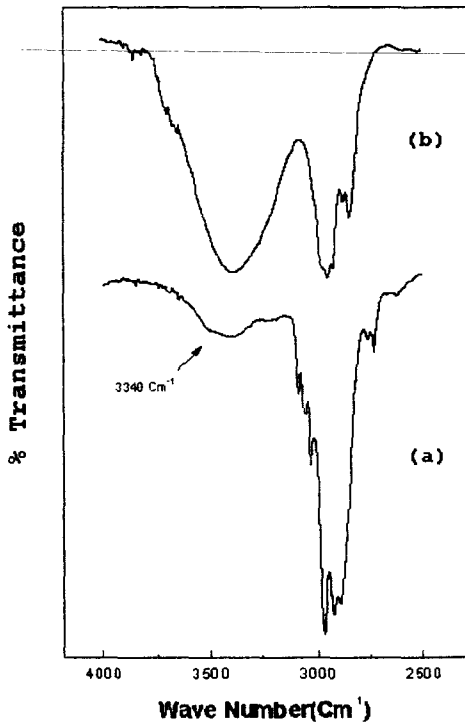


Fig. 7. FT-IR spectrum of polysilane before and after hydrolysis. (a) : before hydrolysis (b) : after hydrolysis

크게 고분자 형태와 저분자 형태 두 가지를 사용하였는데, 이는 분자량에 따라 표면에 생성되는 실란층의 강도에 따른 접착력 변화를 알아보려고 선정하였다.

실란의 가수분해

그림 7은 실란의 가수분해 정도를 확인하기 위해 적외선 분광법(Infrared spectrum)으로 분석한 스펙트럼이다. 약 3340cm^{-1} 부근에서 $-\text{OH}$ 특성 피크를 보였고, $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 부근에서 $\text{SiO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 의 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 신축 피크들이 가수분해 후 사라진 것으로 보아 가수분해가 되었음을 알 수 있었다. 저분자량의 실란은 에탄올로 약 3 vol.% 농도로 1시간 정도 가수분해를 하였다. 저분자량의 실란인 3-GPTMS과 3-APTES도 가수분해 전과 후 뚜렷한 특성 피크, $-\text{OH}$ 특성피크와 실록산 그룹에 메틸기와 에틸기 피크가 약해지는 점으로 미루어 보아 가수분해가 되었음을 확인할 수 있었다.

중합 실란의 열분석

그림 8은 중합된 실란의 열적특성을 나타낸 것이다. 유리전이온도나 용융온도는 보이지 않고 있지만 약 $300\text{C}\sim 500\text{C}$ 범위에서 넓은 발열피크를 보이고 있다. 이 온도범위에서 아마도 중합된 실란의 분해가 일어나는 것으로 사료된다. 그러나, 중합물이 상당한 고온에서 넓은 범위에서 걸쳐 분해가 일어나는 것으로 보아 열안정성이 우수한 것으로 사료된다. 그림 9는 분해온도를 더 정확히 알아보기 위해 측정된 열중량분석(TGA) 결과이다. 약 $200\text{C}\sim 800\text{C}$ 에 걸쳐 넓은 영역에서 분해가 일어나고 있고, 매끄러운 하강 곡선을 나타내지 않고 계단식으로 분해가 일어나고 있음을 관찰할 수 있었다. 따라서 앞서 언급한 시차열분석 결과와 다

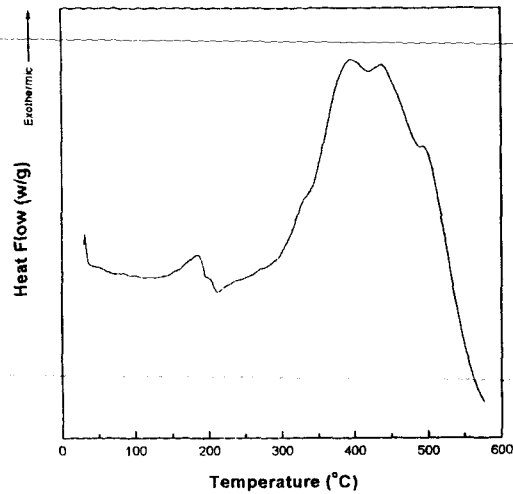


Fig. 8. DSC thermogram of polymerized silane.

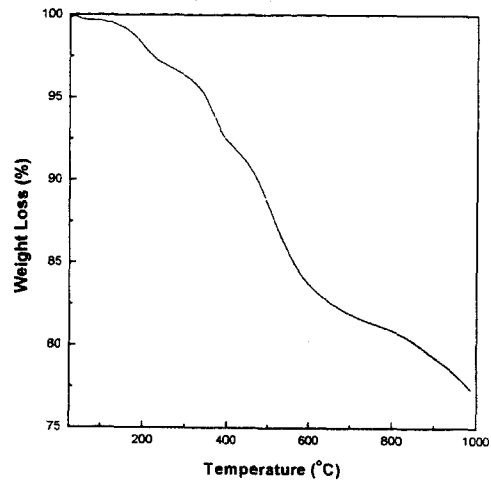


Fig. 9. TGA analysis of polymerized silane.

찬가지로 중합된 실란이 고온에서 분해가 일어나므로 열안정성이 우수함을 알 수 있었다. 또한, 실제 FPC 제조공정 중 높은 열과 압력으로 동박이 산화되어 접착력이 감소하는 등의 문제점을 실란처리로 인해 해결할 수 있을 것이라 사료된다.

동박표면 실란 코팅에 따른 접착력

중합한 실란을 동박에 코팅시켰을 때 실제 표면에서 어떤 형태로 고착이 되는지를 알아보기 위해 동박을 실란으로 코팅한 후 주사전자현미경을 사용하여 측정하였다. 그림 10 (a)는 무유화제 유화중합한 폴리실란을 벤젠에 희석하여 동박에 코팅한 후 오븐에서 80C 로 24시간 건조시킨 동박 표면의 사진이다. 폴리실란 입자들이 간혹 관찰되어 완벽히 용해되지 않았지만, 용해된 입자들은 동박표면에 spot 형태로 넓은 영역에 걸쳐 생성되었음을 알 수 있다. (b)는 THF에서 용액중합한 폴리실란을 동박 표면에 코팅한 후 건조온도 72C 에서 24시간 건조시킨 동박 표면이다. (a)와는 상반되게 (b)의 경우는 동박 표면에 폴리실란이 필름 형태로 형성되었고 사용된 용매가 휘발되면서 필름이 매끄럽지 못하고 동박에서 들뜬 주름진 형태를 보이고 있다. 접



(a)



(b)

Fig. 10. SEM photography of emulsion and solution polymerized silane on the copper plate. (a) emulsifier-free emulsion polymerized silane (b) solution polymerized silane

착력에서도 위의 두 경우는 서로 상반된 결과를 나타내었다. 표 3은 동박을 실란으로 코팅하지 않은 경우와 코팅한 동박에 대해서 T-Peel 실험을 한 결과를 나타낸 것이다. 표 3에 나타난 바와 같이 무유화제 유화중합한 폴리실란을 도입한 경우 접착력은 약 5배정도 증가하였으나 용액중합으로 얻은 폴리실란의 경우에는 오히려 코팅하지 않은 경우보다도 접착력이 낮은 결과를 보였다. 이는 앞서 언급한 것과 같이 용매의 휘발로 인해 동박과 실란 필름이 들떠 주름이 형성되었고 이 부분이 결과적으로 약한 경계층으로 작용하여 접착력이 상대적으로 낮아진 것으로 사료된다. 저분자량 실란의 경우 실란을 코팅하지 않은 경우보다 약 1.5~2 배정도 접착력이 증가함을 보였지만 1,1,1-trichloroethane으로 10분간 처리한 동박의 경우 접착력이 거의 변화가 없었다. 이것은 지형이 변한 동박위에 실란이 움푹 패인 지형 사이사이에 들어가 표면이 고르지 않던 지형이 실란으로 인하여 평평하게 바뀌어 기계적인 맞물림이 발생할 수 있는 확률이 적어져 전체적인 접착력이 거의 변화가 없는 것으로 사료된다.

실란농도에 따른 접착력

그림 11은 저분자량 실란을 메탄올에 희석한 농도에 따른 접착력을 나타낸 것이다. 그림 11(a)는 3-APTES의

Table 3. Change of Peel strength with Silane Coating of the Copper Plate

Descriptions	Surface Treatment*	
	No treatment (N/mm)	10 min (N/mm)
No silane coating	0.46	0.58
1	0.24	0.26
2	2.09	0.56
3	0.86	0.49
4	0.82	0.55

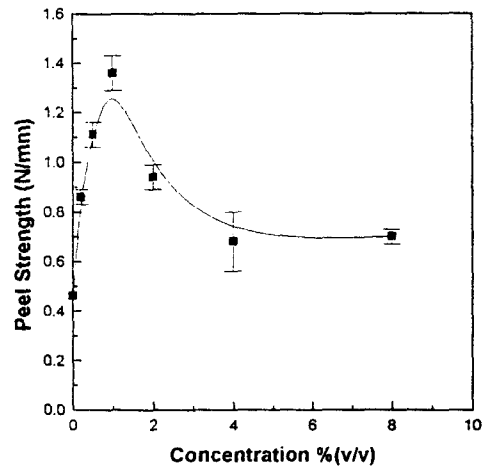
* : 1,1,1-trichloroethane treatment of copper surface

(Note) 1: Solution polymerized silane in THF

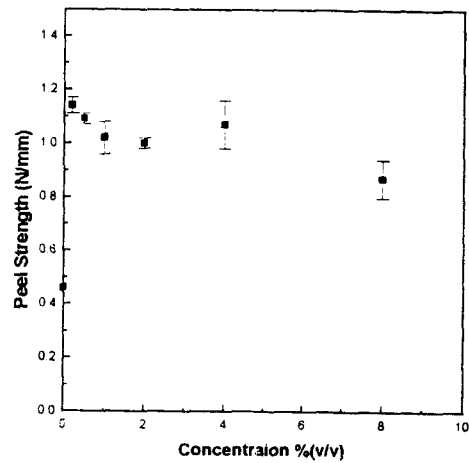
2: Emulsifier-free emulsion polymerized silane diluted in benzene

3: 3-aminopropyltriethoxysilane

4: 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane



(a)



(b)

Fig. 11. Peel strength as a function of concentration of low molecular weight silane. (a) 3-APTES (b) 3-GPTMS

농도에 대한 접착력을 나타낸 것인데 농도가 증가할수록 접착력이 증가하다 약 0.5 vol.% 농도 이상에서 접착력이 감

Table 4. Conductivity with the Treatment Conditions of Copper Plate

	Sheet Resistance (Ω)	Specific Resistance (Ωcm)	Conductivity (S/cm)
Pure copper	$0.00309 \pm 2.16 \times 10^{-4}$	1.24×10^{-5}	0.81×10^5
1	$0.00321 \pm 0.86 \times 10^{-4}$	1.28×10^{-5}	0.78×10^5
2	$0.00264 \pm 1.65 \times 10^{-4}$	1.06×10^{-5}	0.94×10^5
3	$0.00300 \pm 5.12 \times 10^{-4}$	1.20×10^{-5}	0.83×10^5
4	$6.93 \times 10^6 \pm 1.72 \times 10^6$	2.77×10^4	3.61×10^{-5}
5	$0.00362 \pm 1.00 \times 10^{-4}$	1.45×10^{-5}	0.69×10^5
6	$0.00362 \pm 1.00 \times 10^{-4}$	1.45×10^{-5}	0.69×10^5

(Note) 1 : 10 min treatment by 1,1,1-trichloroethane
 2 : Coating of solution polymerized silane
 3 : Coating of emulsifier-free emulsion polymerized silane
 4 : Coating of 3-aminopropyltriethoxy silane
 5 : Coating of 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane
 6 : Coating of vinyltriethoxy silane

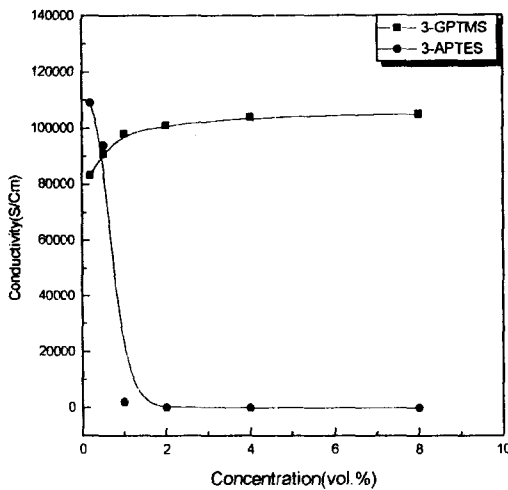


Fig. 12. Conductivity with the treatment of low molecular weight silane on the copper plate.

소하였다. 이는 저분자량 실란이 농도가 증가함에 따라 동박표면에 생성되는 두께가 증가를 하다 어느 일정 농도 이상에서는 실란층에서 오히려 약한 경계층이 유발되고 사용된 실란의 분자량이 낮은 것을 감안할때 파괴지역이 실란층에서 유발되어 전체적인 접착력이 감소하는 것으로 사료된다. 그림 11(b)는 3-GPTMS를 사용했을 때 접착력을 나타낸 것인데 이 경우에는 약 0.2 vol.% 정도가 최적의 농도라고 보여진다.

동박표면의 전도도

동박 표면을 개질하거나 실란을 도입하였을 때 전기적 성질이 어떻게 변화하는지에 대해서도 조사하였다. 표 4는 각각의 처리 조건에 따른 동박 표면의 면저항, 비저항, 전도도를 나타낸 것이다. 순수 동박의 전도도는 약 0.81×10^5 S/cm 정도였고, 에칭용액으로 동박 표면을 개질 하였을 때 전도도는 약간 감소를 보였지만 전기가 흐르는 데에는 큰

지장이 없는 것으로 측정되었다. 중합한 실란으로 동박을 코팅할 경우 약간 전도도가 증가를 하였고, 저분자량 액상 실란으로 처리 하였을 때 3-APTES의 경우 그림 12에 나타난 바와 같이 1.0 vol.% 농도 이상에서는 전도도가 거의 0에 가까운 수치를 보여 표면저항 값이 상당히 증가하여 전기를 거의 흐르지 못하게 하는 결과를 보인 반면에 3-GPTMS는 농도에 따라 전도도 값이 실란 처리를 하지 않은 경우나 에칭용액으로 표면개질 했을 경우보다 다소 증가하였고 농도가 증가할수록 전도도 값이 증가하는 경향을 보이다가 약 2.0 vol.% 이상에서는 거의 차이를 보이지 않았다.

4. 결 론

본 연구는 기존의 FPC의 최대 단점인 외부응력에 반복적인 노출로 인해 FPC 구성재료간의 박리되는 현상을 구성재료들간의 계면 결합력 향상을 통해 이러한 단점을 보완하고자 실란 프라이머를 도입하여 계면 결합력에 미치는 영향을 고찰하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 에폭시 수지 자체의 강인성은 bisphenol-A 형태의 YD-128 보다 고무변성제인 R-1309 수지가 더 우수하여 최종 접착강도에도 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.
- 2) 표면에너지 및 접촉각, 주사전자현미경 측정에서 본 연구에 사용된 1,1,1-trichloroethane 용액으로 동박 표면을 개질할 경우 최적의 개질시간은 약 10분인 것을 알 수 있었으며, YD-128 수지 보다 R-1309 수지가 접촉각이 작아 젖음성이 더 우수하여 접착력에 크게 기여하였다.
- 3) 중합한 실란과 저분자량 액상 실란을 본 연구에 적용하였을 때 접착력은 약 2~5배 정도 증가하였으며 특히 중합한 고분자량 실란의 경우 동박 표면에 생성되는 실란 층이 저분자량의 실란 보다는 강인성이 우수하여 접착력이 향상되었다.
- 4) 본 연구에서 중합한 실란은 매우 높은 온도에서 분해

되어 열안정성이 우수함을 알 수 있었다. 따라서 실제 FPC 제조시에는 높은 열과 압력이 수반되기 때문에 도체의 열산화를 유발시켜 제조단계에서 구성재료간의 접착력을 저해하는 원인이 될 수 있으므로 실란처리는 이러한 문제점을 충족시켜 FPC 제조시 매우 유리할 것으로 사료된다.

5) 본 연구에서 도입된 실란 프라이머와 단순한 표면 개질로 인해 동박 표면의 전도도는 다소 증가하여 전자 부품으로서 사용하는데 적합한 것을 알 수 있었고, 단지 3-APTES의 경우 약 1.0 vol.% 농도 이상에서는 거의 전기를 흐르지 못하게 하는 결과를 보여 본 시스템에는 3-GPTMS가 더 적합한 것을 알 수 있었다.

6) 실란의 농도에 따른 접착력은 3-APTES를 사용할 경우에는 약 0.5 vol.%에서, 3-GPTMS를 사용할 경우에는 약 0.2 vol.%에서 최고의 접착력을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구(Project No. 971-1102-021-2) 지원사업에 의해 수행되었기에 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. X.H. Gu, G. Xue, B.C. Jiang, *Appl. Surf. Sci.*, **115**, 66 (1997).
2. A.J. Kinloch and R.A. Gledhill, *J. Adhes.*, **6**, 313 (1974).
3. R.I. Patrick, *J. Adhes.*, **3**, 165 (1971).
4. M. Getting and A.J. Kinloch, *Surf. Interface Anal.*, **1**, 189 (1979).
5. H.C. Kim, J.S. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1343 (1998).
6. A.J. Kinloch, "Adhesion and Adhesives", Chapman and Hall, N.Y., pp.152-157, 1987.
7. S.H. Kim, D.W. Lee, K.H. Chung, *Korean Journal of Materials Research*, **9**(1), 65 (1999).
8. S.H. Kim, D.W. Lee, K.H. Chung, *ACS, Polymeric Materials Science and Engineering*, **80**, 400 (1999).
9. M.S. Park, *J. of Inst. of Industrial Tech.*, **7**, 109 (1992).
10. Souheng Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, N.Y., pp.179-181, 1982.
11. P.W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford Univ. Press, N.Y., p.750, 1990.