

이소이미드의 이성화 반응으로 향상된 폴리이미드의 박막 접착 특성

김미진 · 도정윤[†]

부산대학교 화학교육과

(2026년 2월 27일 접수, 2026년 4월 20일 수정, 2026년 4월 20일 채택)

Improved Adhesion Properties of Polyimide *via* Isoimide Isomerization

Mijin Kim and Jung Yun Do[†]

Department of Chemistry Education, Pusan National University, 2, Busandaehak-ro, 63beon-gil,
Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

(Received February 27, 2026; Revised April 20, 2026; Accepted April 20, 2026)

초록: 내열성 박막 바인더 물질로 폴리이소이미드의 특성 연구를 진행하였다. 모델 연구로 프탈산 이소이미드의 고온 이성화 반응을 온도와 촉매 변화로 수소 핵자기공명 분광법과 적외선 흡수 분광법으로 조사하였다. 용점 이상의 온도에서 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene (DBU)에 의해 빠른 이성화 반응이 진행되었다. 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (ODPA)와 2,2-bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane(6FpDA)로 합성된 폴리이소이미드는 유리전이온도 T_g (135 °C)이 상에서 폴리이미드로 전환되었고 5 wt% DBU 사용으로 10분내에 90% 이상의 전환율을 보였다. Kapton(PI), 알루미늄(Al), 유리 기판을 사용한 다층 결합에서 폴리이소이미드를 바인더로 사용하고 열처리 이성화를 하였을 때, PI/PI와 PI/glass는 1.3 MPa로 PI/Al은 0.3 MPa에서 2시간 유지되는 향상된 접착력을 보였다.

Abstract: The properties of polyisoimide as a heat-resistant thin-film binder were investigated. The high temperature isomerization of phthalic isoimide, as a model study, was analyzed under various temperatures and catalyst conditions using ¹H NMR and IR spectroscopy. Rapid isomerization was induced by 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene (DBU) at temperature above the melting point. Polyisoimide synthesized from 4,4'-oxydiphthalic anhydride and 2,2-bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane was converted into polyimide above glass transition temperature T_g (135 °C). The addition of 5 wt% DBU enabled over 90% conversion within 10 minutes. In multi-layer bonding using Kapton (PI), aluminum (Al), and glass substrates, the application of polyisoimide as a binder followed by thermal isomerization significantly enhanced adhesion, achieving adhesive strengths of 1.3 MPa for PI/PI and PI/glass, and 0.3 MPa for PI/Al for 2 h.

Keywords: polyisoimide, film binder, polyimide, adhesion, thermal isomerization.

서 론

평면 전자소자의 기관으로 투명성과 굴곡 유용성이 우수한 유기고분자 물질은 오랜 기간 실리카, 무기물을 대체하여 왔으나 이중 재료와의 접착력 약화와 온도에 따른 구조 변형으로 안정성의 문제가 있어왔다.^{1,2} 전자소자에 사용된 에폭시 레진의 열전도성은 무기물 필러를 사용하여 개선되었다.^{3,4} 실리콘 레진의 고온 안정성과 필러에 의한 열전도성은 미세 전자소자의 성능에 큰 기여를 하였다.⁵ 전기절연성과 기계적 강도가 우수한 폴리이미드(polyimide, PI)의 열전도성 연구는 고분자 구조 변화로 진행되었고 금속계면 결합 특성이 향상되었다.⁶ 금속과의 접착력 향상을 위해 용융공정과 용액공정이 가능한

구조의 PI는 복잡한 단분자 제조과정이 추가되는 단점이 있고,⁷ PI 전구체인 폴리이미드의 사용은 열전환에 따른 기체 발생으로 균일성과 치수 안정성 문제가 동반된다.^{8,9}

PI 바인더를 사용하여 상용화된 내열성 PI를 금속표면에 결합시키는 경제적인 다층박막 제조방법이 사용되고 있다.¹⁰ 실리콘 내열성 바인더의 고온 활용에 대한 많은 연구가 진행되었다.¹¹⁻¹³ 실록산이 접착된 PI 바인더는 열팽창이 감소되고 온도에 따른 접착력 변화가 완화된 고온 구동 발열체 재료로 평가되었다. 아민과 카르복실산 무수물은 반응 조건에 따라 이소이미드 형성을 통해 이미드로 전환되는 순차적인 반응을 진행한다. PI 제조과정에서 폴리이소이미드(polyisoimide, PII) 형성과 PI 전환에 대한 연구는 알려져 있다.^{14,15} 본 연구에서는 PII를 사용하는 폴리머 바인더 개발을 하고자 한다. PII는 용해특성이 좋아 용액공정이 가능하고 단순 열처리로 PI로 전환되어 금속접착 바인더 물질로 접착력과 열안정성을 모두 향상시킬 것으로 기대된다. 이소이미드의 이미드 전환을 촉진하는

[†]To whom correspondence should be addressed.
jydo@pusan.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-4348-727X
©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

촉매 사용으로 온도와 전환 속도의 최적화를 위한 모델 연구를 분광분석을 통해 진행하고자 한다. 이 결과를 PI 제조에 적용하고 바인더 물질의 접착력 특성을 평가하고자 한다. PII의 PI 전환은 온도로 제어될 수 있는 반응이고 부산물이 없고 단 분자 구조의 추가 변형 없이 진행될 수 있다. PI 금속 라미네이트 구조에서 바인더 층의 두께 증가에 따른 치수안정성 문제는 동일한 물질 구조로 완화될 수 있을 것이다.¹⁶

실 험

시약 및 화학구조 분석. 시약 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (ODPA, TCI)는 P_2O_5 로 처리 정제하여 사용하였고 2,2-Bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane(6FpDA, TCI)은 130 °C 가열 건조하여 사용하였다. 4-Aminobenzonitrile(98%, Aldrich), phthalic anhydride(99%, Aldrich), 1,3-dicyclohexyl carbodiimide (99%, Aldrich)는 정제없이 사용하였고 tetrahydrofuran(THF)와 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc)는 건조된 4A molecular sieve로 24시간 처리하여 사용하였다. 합성된 물질의 화학구조 해석은 VARIAN(USA)의 400 MHz NMR을 사용하여 분석하였으며, $DMSO-d_6$ (99.8%D, ARMAR AG)를 용매 겸 내부 기준 물질로 사용하였다. Dupont™ Kapton HN(0.075 mm thick)와 알루미늄 시트(0.10 mm thickness)는 GoodFellow 제품을 1×5 cm로 절단하고 아세톤으로 세척하여 사용하였다. 표면에너지는 Phoenix 300(SEO, Korea)으로 측정하였다.

프탈산 이소이미드(A)와 프탈산 이미드(B) 합성. 프탈산 무수물(1.48 g, 10 mmol)과 4-aminobenzonitrile을 50 mL 둥근 플라스크에 넣고 질소 조건에서 무수 THF (10 mL)를 넣어 녹인 후 상온에서 2시간 교반하였다. 반응 혼합물을 회전 증발기로 농축하였다. 생성된 프탈산 아마이드 고체를 가열된 디에틸 에테르에 넣어 30분 교반 후 여과 분리하고 60 °C에서 진공 건조하여 고체 프탈산 아마이드를 얻었다. 1H NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$): δ 13.15(br, 1H), 10.79 (s, 1H), 7.92(d, 1H), 7.83(dd, 4H), 7.69(t, 1H), 7.61(t, 1H), 7.58(d, 1H). IR(cm^{-1}): 3294(CO_2H , CONH), 2221(CN), 1702(m), 1659(m), 1645(m).

질소 조건에서 프탈산 아마이드(1.1 g, 5.0 mmol)를 THF (10 mL)에 녹인 후 1,3-Dicyclohexyl carbodiimide(1.1 g, 5.5 mmol)를 녹인 THF(5 mL) 용액을 천천히 첨가하였다. 상온에서 2시간 교반 후 생성 고체를 여과하고 용액을 회전 증발기로 농축하여 프탈산 이소이미드(A) (mp 143-180 °C)를 얻었다. 1H NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$): δ 8.03(d, 2H), 8.01(m, 2H), 7.94(m, 2H), 7.72(d, 2H). IR(cm^{-1}): 2220(CN), 1778(w), 1737(m) 1714(s).

프탈산 아마이드(1.1 g)을 DMAc(10 mL)에 녹인 용액에 sulfamic acid(80 mg)를 넣고 150 °C에서 1시간 가열하였다. 반응 혼합물에 증류수(100 mL)를 넣고 에틸에테르로 생성물을 추출하였다. 용액을 농축하고 메탄올에서 재결정하여 프탈산

이미드(B) (mp 187 °C)를 90%(0.90 g) 수율로 합성하였다. 1H NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$): δ 8.03(m, 4H), 7.93(m, 2H), 7.71(d, 2H). IR(cm^{-1}): 2330(CN), 1785(w), 1760(w) 1741(w), 1707(s).

폴리이소이미드(PII)와 폴리이미드(PI) 합성. 질소 조건에서 ODPA(0.93 g)과 6FpDA(1.00 g)를 무수 DMAc(10 mL)에 넣고 상온에서 1시간 교반하였다. 생성 물질을 증류수와 메탄올 혼합용액(7:3, v/v)에 침전시키고 분리하여 110 °C 진공 건조하여 poly(amic acid)를 75% 수율로 얻었다.

Poly(amic acid) (1.3 g)를 무수 THF(10 mL)에 완전히 녹이고 triethylamine(1.3 mL, 9.6 mmol)를 넣고 상온에서 trifluoroacetic anhydride(0.67 mL, 4.8 mmol)를 천천히 첨가하였다. 상온에서 4시간 교반 후 부피를 절반으로 농축시킨 용액을 이소프로판올(100 mL)에 넣어 고분자를 침전 분리하였다. 고체를 60 °C 진공 건조하여 1.1 g의 polyisoimide(PII)를 얻었다($\overline{M}_n = 12050$, $\overline{M}_w = 18685$). 1H NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$): δ 8.21-7.90(m, 2H), 8.03-7.45(m, 8H), 7.45-7.21(m, 4H). IR(cm^{-1}): 1807(w), 1776(w), 1720(s).

ODPA와 6FpDA로부터 생성된 poly(amic acid)를 포함하는 DMAc 용액에 *m*-xylene(20 mL)를 첨가하고 Dean-Stark 트랩을 사용해서 150 °C에서 12시간 교반하였다. 증류로 *m*-xylene을 제거한 용액을 이소프로판올에 침전하여 polyimide(PI)를 분리하였다($\overline{M}_n = 12470$, $\overline{M}_w = 18884$). 1H NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$): δ 8.11(d, 2H), 7.75-7.62(m, 8H), 7.62-7.52 (m, 4H). IR(cm^{-1}): 1776(w), 1720(s).

시편제작 및 접착력 측정. 합성된 PII(0.50 g)을 THF(9.5 g)에 녹여 5%-PII 용액을 제조하였다. 시판하는 Kapton (75 μm thickness, Dupont™) 시트로 제작한 시편(1×5 cm)에 용액을 도포하고 50 °C에서 10분 건조하였다. 바코터(no. 75)를 사용하여 건조된 바인더 두께를 75-100 μm 로 조절하였다. 이 시편과 다른 Kapton 시편을 겹쳐 1 cm^2 접촉면으로 두 시편을 결합하였다. 5.0 kg의 추를 사용하여 결합 시편을 누르고 일정시간 (10분 ~ 2시간) 핫플레이트로 열처리하였다. 상온으로 식힌 시편의 양쪽을 필름 지그에 고정시키고 180도 방향으로 힘을 가해 겹침 전단 접착시험을 하였다. 일정한 힘에서 필름 격리가 진행되는 시간을 CCD 녹화로 관측하였고 5개 시편의 평균 결과를 사용해 접착력을 평가하였다.

결과 및 토론

이소이미드 이성화 반응. 이소이미드는 고온에서 구조변화를 일으켜 이미드로 전환되는 물질로 합성이 간단하고 상온에서 분리와 보관이 가능한 안전한 물질로 알려져 있다.¹⁵ 이러한 전환은 용액에서 진행되거나 용융 상태로 100 °C 이상의 고온 조건에서 천천히 일어난다. 전자결합 치환체의 존재로 전환속도는 느려지고, 강산이나 아민 염기와 같은 촉매에 의해 촉진되는 것으로 알려져 있다.¹⁴ 프탈산 무수물과 4-aminobenzonitrile의

반응으로 프탈산 아마이드를 얻고 1,3-dicyclohexyl carbodiimide (DCC)에 의한 고리화 반응으로 이소이미드(A)를 합성하였다. 프탈산 아마이드를 sulfamic acid 촉매 존재하에 가열하여 프탈산 이미드(B)를 합성하였고 비교 물질로 사용하였다. 이성화 반응을 관찰하기 위해 수소 핵자기공명 분광(^1H NMR) 분석을 하였다. 이소이미드(A)를 deuterated dimethyl sulfoxide(DMSO- d_6)에 녹여 150 °C 열처리하였다. 90분 반응에 이소이미드는 약 10% 전환율을 보이는 느린 반응으로 관찰되었다. 본 연구는 플루오린 결합 PI의 전자 결핍 구조에 대한 단분자 모델 연구로 전자 결핍 치환체 CN이 도입된 이소이미드를 사용하였고, 이러한 이유로 이성화 반응 속도가 크게 감소되었다. 이성화 반응 촉매 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene(DBU)를 5% 첨가하여 전환율 변화를 관찰하였다. Figure 1에 이소이미드 A와 이미드 B 구조에서 7.7 ppm 근처의 프탈산 고리의 수소 H_a 와 H_b 의 상대적 변화를 관찰한 결과 흡수신호의 적분 값이 시간에 따라 빠르게 감소하고 있다. 150 °C 조건에서 10 분에 62%의 전환율을 보였고, 90 분에는 82%로 이미드 전환이 진행되었다. 시간에 따라 함께 증가하는 6.5–7.5 ppm 영역의 수소는 A의 가수분해 부산물인 프탈산 아마이드와 4-aminobenzonitrile에 의한 것으로 고온에서 수분에 의한 A의 불안정성이 있음을 알 수 있다.

용매 없는 조건에서 이소이미드의 이미드 이성화 반응을 적외선 흡수 분광법으로 관찰하였다. 프탈산 이소이미드의 흡광도는 2220 cm^{-1} 에 나타나는 CN 작용기를 기준으로 상대적 크기를 비교하여 변화를 분석하였다. 프탈산 이미드 B에 의한 1785 cm^{-1} 의 흡수띠의 생성을 다양한 온도조건에서 관찰하였다. 150 °C에서 1 시간 가열했을 때 흡광도 변화는 없었고

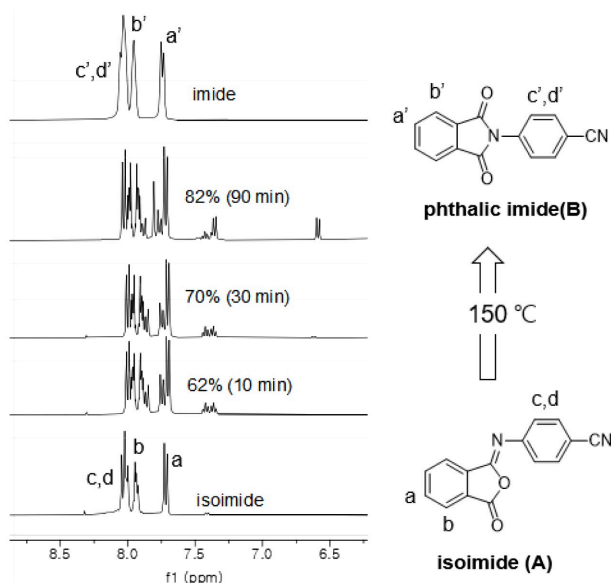


Figure 1. ^1H NMR spectra of phthalic isoimide: (a) and thermal conversion to phthalic imide; (b) with 5 wt% DBU in DMSO- d_6 .

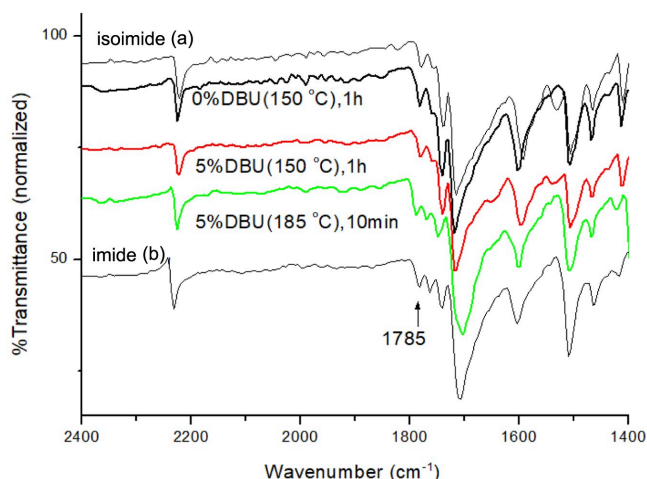


Figure 2. IR absorption spectra of phthalic isoimide: (a) and thermal conversion to phthalic imide; (b) in the presence of DBU.

185 °C에서 미세한 흡광도 변화가 나타났다. 물질 A의 용융점 온도는 143–180 °C로 관찰됨으로써 이성화 반응은 액상에서 진행하였을 것으로 판단된다. 용융점 이하의 고체 상태에서는 촉매 DBU를 첨가해도 전환반응이 관찰되지 않았다. 5 wt% DBU를 포함한 A를 열처리한 결과는 Figure 2에 표시하였다. 150 °C에서 1시간 동안 흡광도 변화는 없었으나 185 °C에서 뚜렷하게 변화되었다. 1785 cm^{-1} 의 흡수띠는 이 온도에서 10 분내에 최대값에 도달하였고 시간 증가에 따른 추가 변화는 없었으며 합성된 이미드 B의 스펙트럼과 거의 일치하는 흡수 스펙트럼을 보였다.

PII 이성화 반응. 용해특성이 우수한 PI 바이너를 개발하기 위해 단분자로 oxydiphthalic anhydride (ODPA)와 2,2-bis(4-aminophenyl) hexafluoropropane (6FpDA)를 사용하였고, 이로부터 생성된 poly(amic acid) (PAA)에 DCC를 첨가해 고리화 반응을 진행하였다. 그러나 생성고분자의 분리과정에서 유레아 반응 부산물로 인한 정제의 어려움이 있었다. 휘발성의 액상 시약으로 trifluoroacetic anhydride와 triethylamine를 사용하여 PII를 합성하고 분리하였다.¹⁵ PAA를 DMAc/*m*-xylene 혼합용매로 환류하고 물을 제거하는 방법으로 PI를 합성하여 비교물질로 사용하였다. 합성된 두 고분자(PI, PII)는 모두 CHCl_3 , THF, DMSO, DMAc 등의 유기용매에 좋은 용해 특성을 보였고 알코올성 용매에는 녹지 않아 침전 분리 방법으로 정제를 하였다. PII를 젤-크로마토그래피 분석으로 수평균 분자량 (12050 Da)과 중량평균 분자량(18685 Da)을 결정하였고 가열 합성된 이미드 PI의 분자량과 유사한 결과를 확인하였다. 온도에 따른 이성화 연구를 위해 고분자는 DMSO- d_6 에 녹여 사용하였고 가열후 수소 핵자기공명분광(^1H NMR) 분석을 진행하였다. 150 °C에서 1 시간 가열한 PII의 스펙트럼은 가열 전후 뚜렷한 변화가 없었으나 5 wt% DBU를 포함한 PII 용액은

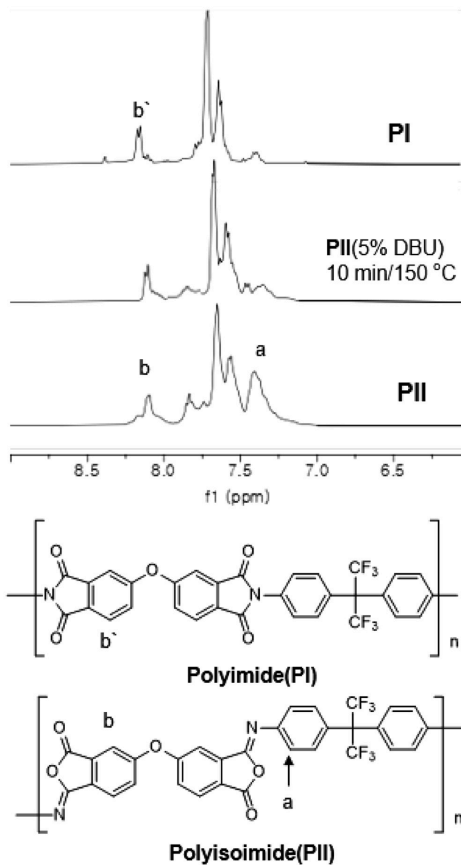


Figure 3. ^1H NMR spectra of polyisoimide and thermal conversion to the corresponding polyimide with 5 wt% DBU in DMSO-d_6 .

150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분의 열처리로 이성화 반응이 완전히 진행되었다. Figure 3에서 PII와 PI 구조에서 각각의 수소 H_b , H_a 는 이성화 반응 전후 화학이동 값이 비슷해 흡수 적분 값 비교의 기준으로 사용하였다. PI 구조에서 N의 베타-탄소에 결합된 수소 H_a 는 7.25–7.50 ppm에서 관찰되었고 이성화 반응으로 7.50 ppm 밖으로 이동하기 때문에 H_a 적분 값 감소로부터 전환율을 계산할 수 있다. PII의 열처리 후 7.30 ppm 근처에서 관찰되는 약한 수소 흡수는 초기 적분 값의 10% 이하로 계산되고 PI에서도 관찰되는 것으로 고분자 말단 구조의 기여인 것으로 판단된다. 60분의 가열에서도 변화되지 않고 남아 미반응 이소이미드는 없는 것으로 판단하였다. 결과적으로, 이소이미드의 이성화는 90% 이상 진행되었다.

PII를 녹인 THF 용액(5%)을 사용해 슬라이드 글라스에 박막을 형성하고 열처리한 후 긁어낸 시료를 자외선 흡수분광분석을 하였다. PII의 이소이미드 특성 흡수띠는 1807 cm^{-1} 에 나타나고 PI의 1776 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} 과는 구분된다. 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하였을 때 1807 cm^{-1} 흡수띠는 느린 변화가 관찰되었고 2 시간에 약 10% 정도 줄어드는 경향을 보였다. 5 wt% DBU가 포함된 PII는 10 분의 열처리에서 1807 cm^{-1} 의 이소이미드 작

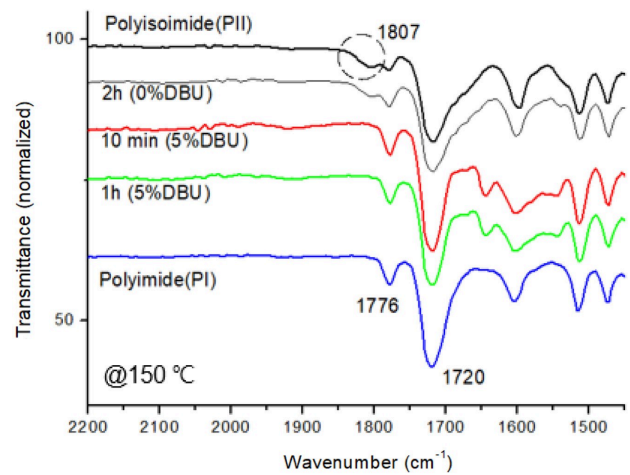


Figure 4. IR absorption spectra of polyisoimide and thermal conversion to the corresponding polyimide with 5 wt% DBU.

용기의 흡수띠가 완전히 사라졌고 연속된 1시간 열처리에서 추가 변화가 없으므로 이성화반응이 매우 빠르게 완료된 것으로 판단된다. Figure 4에서 PI와 열처리된 PII(DBU)의 스펙트럼은 거의 일치한다. 프탈산 이소이미드의 경우 용점 이상에서 빠른 전이가 관찰된 것처럼 PI에서는 T_g 이상의 조건에서 빠르게 이성화반응이 진행되었을 것으로 여겨진다. 시차주사열량계로 측정한 PII의 유리전이온도는 135 $^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었다.

PII 바인더의 접착력 특성. PI 용액(5% THF)을 바인더 물질로 상업용 PI KaptonR(75 μm) 시트를 결합시켰을 때 0.1 MPa 이하에서 쉽게 격리되었다. Polysilicon oxide가 도입된 PI를 사용할 때 접착특성은 다소 개선되었으나 0.1 MPa를 유지할 정도였다.¹⁰ 합성한 PII를 바인더로 사용하였을 때 접착특성은 현저히 증가하였다. Figure 5와 같이 PII를 바인더로 접착한 시편을 일정 온도에서 열처리한 후 겹침 전단 접착 시험(lap shear strength test)을 진행하였다. 180 도 방향의 힘에 결합이 유지되는 시간으로 접착 안정성을 비교하였다.¹⁷

Table 1에 PII의 열처리 조건에 따른 접착력 측정 결과를 정리하였다. PI는 0.1 MPa를 견딜 정도의 약한 접착력을 보인 반면 PII의 경우 100 $^{\circ}\text{C}$ 열처리로 0.3 MPa를 견디는 접착력 향상을 보였다. 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도 조건에서는 1.0 MPa까지 8 시간 동안 격리되지 않았다. 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 전환반응은 진행되지 않았고 열처리되지 않은 PII와 유사한 접착력을 보였다. 온도

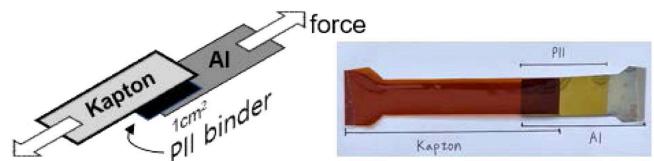


Figure 5. Al/PI film specimen bound by polyisoimide binder.

Table 1. Adhesive Strength of Polyisoimide Binder between the PI/PI Films Baked at Different Temperatures

Curing condition	Shear strength (MPa)				
	0.3	0.5	1.0	1.3	1.5
80 °C (2h)	+				
100 °C (2h)	+++	++	+		
150 °C (2h)	+++	+++	+++	+	
250 °C (2h)	+++	+++	+++	+	
150 °C (10 min) + 5 wt% DBU	+++	+++	+++	+++	++

Endurance time notation @25 °C: +++(8h), ++(0.5h), +(<1 min)

Table 2. Adhesive Strength of Polyisoimide Binder between Several Substrates

Substrate	Shear strength (MPa)				
	0.1	0.3	0.5	1.0	1.3
Al/Al	+++ (+) ¹	++	+		
Glass/Glass	+++	+++	+++	+++ (+++)	++ (+)
Al/PI ²	+++ (+++)	+++ (++)	++ (+)	+	
Glass/PI	+++	+++	+++	+++ (+++)	+++ (+)
PI/PI	+++	+++	+++	+++ (+++)	+++ (+)

Endurance time notation @25 °C: +++(8h), ++(0.5h), +(<1min) (All data represent the average of five specimens)

¹Parenthesis contains data measured in the absence of DBU²PI indicates Kapton™ (75 µm) film

증가에 따라 PII의 이성화 반응은 서서히 진행되고 전환율에 따라 접착력이 증가하였다. 100 이상 250 °C까지 접착력 증가는 관찰되지 않았다. 150 °C에서 2시간 열처리한 PII는 IR흡수 분석에서 10% 미만의 이미드 전환을 보였고 이러한 낮은 전환에도 접착특성은 크게 상승되는 결과가 나타났다. 온도에 따른 전환율 증가는 고분자의 유리전이 온도(135 °C) 이상에서 잘 진행될 것으로 생각되며 고분자 사슬의 유동성 향상에 따른 반응속도 증가로 이해된다. 이미드 전환율에 따라 접착력이 증가되는 결과로 PI 형성이 접착력 변화에 큰 기여를 한 것으로 판단된다.

이소이미드의 빠른 전이를 위하여 이성화 촉매 DBU를 첨가하였다. 10분의 짧은 열처리 조건에서 결합된 PI 박막은 1.3 MPa에서 8시간 동안 접착을 유지하였고 1.5 MPa에서 30 분간 접착을 유지하였다. IR흡수 분석에서 90% 이상의 이미드 전환결과를 바탕으로 높은 전환율에 따른 접착력 상승을 보였다. PI 바인더의 낮은 접착력이 PII의 이성화 과정을 통해

향상되는 것은 전이반응 과정에서 표면 부착 특성변화에 기인된 것으로 생각된다. 필름의 접촉각 측정으로 계산된 표면 에너지를 비교하였다. 열처리된 PII의 표면에너지는 38.1(±0.5) mN/m로 합성된 PI와 동일하였고 PII 42.3(±0.4) mN/m와 비교해 조금 낮다. 이는 PI에 비해 PII의 증가된 극성으로 설명될 수 있으나 향상된 접착력을 설명하기에는 차이가 크지 않다. T_g (135 °C) 이상의 온도에서 PII 사슬의 이동과 동반되는 이성화 과정에서 사슬의 움직임이 접착력 증가에 크게 기여했을 것이다. 합성된 PI를 바인더로 T_g (235 °C) 이상의 온도에서 결합시킨 Kapton 필름은 쉽게 격리되었다. 따라서 PII의 이성화 과정에서 고분자 사슬의 유동성 효과가 접착력 향상에 크게 기여하였을 것으로 판단된다. PI의 고온 접착력은 압력 조건에 따라 큰 차이가 있고 본 연구에서는 0.5 MPa의 결합 압력하에서 진행한 결과를 사용하였다.¹⁷

기관으로 PI, 유리, Al 박막 등을 사용하여 접착력 평가를 진행하였고 Table 2에 결과를 정리하였다. 발열소자의 저항체 금속으로 많이 쓰는 Al(100 µm)의 경우 접착력은 강하지 않았으나 이소이미드 전환에 따라 접착력이 향상되었다. Kapton/Al(PI/Al)에서 이미드 전환율에 따른 접착력 향상은 0.3–0.5 MPa에서 관찰되었다. 슬라이드 글라스를 겹친 접착력은 1.0 MPa에서 8시간 안정하였고 이미드 전환에 따른 접착력은 1.3 MPa에서도 30분 동안 유지되었다. Glass/PI 접착의 경우 이미드 전환을 통해 접착 안정성이 1.0 MPa에서 1.3 MPa으로 증가하였고 8시간 이상 유지되는 강한 결합 특성을 보였다.

PII의 이성화 반응속도는 DBU 사용량에 비례하지만 잔류 DBU는 접착력과 변색을 유발할 가능성이 있어 열처리 시간과 사용량 사이의 최적화가 필요하다.

결론

발열체 절연재료로 사용되는 PI의 다층 접착력 향상을 위해 바인더 물질로 PII 특성을 연구하였다. 이소이미드 단분자의 고온 이성화 반응을 정량화하였고, 고체 필름에서 PII가 PI로 전환되는 반응을 촉매를 사용하여 촉진시켰다. 전환반응 과정에서 고분자 사슬의 미세한 이동은 계면 접착력을 향상시키는 결과로 나타났다. PI, 알루미늄, 유리 등의 상호 접착에 PII 바인더를 사용할 때 결합력은 뚜렷이 향상되었다. 바인더의 전환반응으로 PI와 동일한 열적 전기적 성질이 유도되었다. PI 제조를 위해 사용되는 단분자로부터 PII를 합성할 수 있고 빠른 열전환 특성은 기존 PI의 가공성과 계면특성을 향상시킬 수 있는 방법이 될 수 있다.

감사의 글: 이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Li, L.; Hong, S. K.; Jo, Y.; Tian, J. M.; Woo, C. Y.; Kim, S. H.; Kim, J. M.; Lee, H. W. "Transparent, Flexible Heater Based on Hybrid 2D Platform of Graphene and Dry-Spun Carbon Nanotubes," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 16223-16232.
- Shiverskii, A. V.; Owais, M.; Mahato, B.; Abaimov, S. G. Electrical Heaters for Anti/De-Icing of Polymer Structures. *Polymers* **2023**, 15, 1573.
- Alim, M. A.; Abdullah, M. Z.; Aziz, M. S. A.; Kamarudin, R.; Gunnasegaran, P. Recent Advances on Thermally Conductive Adhesive in Electronic Packaging: A Review. *Polymers* **2021**, 13, 3337.
- Wei, S.; Lai, Y.; Zhang, S.; Lin, Q.; Wu, Y.; Hu, X.; Wang, Y.; Dou, Y. Dong, H.; Song, Y.; Qu, Z.; Wu, C. Highly Thermal Conductive and Flexible Silicone Paste Filled with Alumina and Aluminum Nitride Hybrid Fillers. *Surf. Interfaces* **2025**, 72, 107291.
- Xu, Y.; Liu, L.; Wang, W.; Jiang, M.; Yang, H.; Chen, T.; Jia, K. Preparation and Properties Study of a Thermal Conductive Silicone Adhesive Applied in Advanced Packaging. *Micromachines* **2026**, 17, 394.
- He, Z.; Huang, S.; Lv, X.; Li, J.; Zhang, G.; Sun, R. Novel Polyimides with Improved Adhesion to Smooth Copper and Low Coefficient of Thermal Expansion. *Polymer* **2023**, 285, 126388.
- Oh, I.; Cho, J.; Kim, K.; Ko, J.; Cheong, H.; Yoon, Y. S.; Jung, H. M. Poly(imide-co-siloxane) as a Thermo-Stable Binder for a Thin Layer Cathode of Thermal Batteries. *Energy* **2018**, 11, 3154.
- Chang, W. Y.; Chen, S. H.; Yang, C. H.; Chuang, C. N.; Wang, C. K.; Hsieh, K. H. Preparation and Characterization of Aromatic Polyimides Derived from 4,4'-Oxydiphthalic Anhydride and 4,4'-Diaminodiphenylmethane with Different Alkyl Substituents. *Journal of Polymer Research. J. Polym. Res.* **2015**, 22, 38.
- Dong, H.; Dong, J.; Li, X.; Zhao, X.; Xu, Q.; Zhang, J.; Zhang, Q. Preparation of High-Temperature Resistant Polyimide Fibers by Introducing the p-Phenylenediamine into Kapton-Type Polyimide. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2024**, 6, 2371-2380.
- Hwang, J. J.; Do, J. Y. Preparation of Poly(imide siloxane) Copolymer with a Low Siloxane Content and Thermal Characterization. *Polym. Korea* **2024**, 48, 603-607.
- Qi, K.; Wang, Y.; Dong, N.; Liu, B.; Tian, G.; Qi, S.; Wu, D. Novel Polyimide Binders Integrated with Soft and Hard Functional Segments Ensuring Long-term high-voltage Operating Stability of High-energy NCM811 Lithium-ion Batteries up to 4.5 V. *Appl. Energy* **2022**, 320, 119282.
- Gunes, D.; Karagoz B. Synthesis of Core-Shell Polyborosiloxanes as a Heat-Resistant Platform. *ACS Omega* **2022**, 7, 43877-43882.
- Kwon, E.; Jung, H. M. Preparation of Thermostable Polyimide/Polysiloxane Double Layered Films with Pressure-sensitive Adhesion Property. *Polym. Korea* **2014**, 38, 544-549.
- Mochizuki, A.; Teranishi, T.; Ueda, M. Preparation and Properties of Polyisoimide as a Polyimide-Precursor. *Polym. J.* **1994**, 26, 315-323.
- Park, S. K.; Do, J. Y.; Ju, J. J.; Park, S.; Lee, M. H. A Stable Host-Guest Electro-optic Polymer System with Polyisoimide as a Host. *React. Funct. Polym.* **2004**, 58, 93-101.
- Wu, Z.; He, J.; Yang, H.; Yang, S. Progress in Aromatic Polyimide Films for Electronic Applications: Preparation, Structure and Properties. *Polymers* **2022**, 14, 1269.
- Furukawa, N.; Yamada, Y.; Kimura, Y. Lap Shear Bond Strength of Thermoplastic Polyimides and Copolyimides. *High Perform. Polym.* **1997**, 9, 17-31.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관찰권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.