

진공증착중합법에 의해 제조된 PMDA/4,4'-DDE

폴리이미드의 내열 특성

Heat resistant characterization of PMDA/4,4'-DDE polyimide of fabricated by vapor deposition polymerization

*김형권 인하대학교 전기공학과
 이봉주 인하대학교 전기공학과
 우호환 인하공업전문대학 전기과
 이은학 한라공업전문대학 전기과
 이덕출 인하대학교 전기공학과

H. G. Kim Dept. of Electrical Eng. Inha Univ.
 B. J. Lee Dept. of Electrical Eng. Inha Univ.
 H. H. Woo Dept. of Electrical Eng. Inha Technical Col.
 E. H. Lee Dept. of Electrical Eng. Inha Technical Col.
 D. C. Lee Dept. of Electrical Eng. Inha Univ.

Abstract

The thin films are fabricated by VDPM and its heat resistant characteristics are investigated using Thermogravimetry. About polyimide, there is a wide difference between 5% weight loss temperature of TG curve and 20,000hr. of life time by methode of ASTM D2307. Therefore, TGI can be obtained by thermogravimetric analysis of NEMA std. pub. NOREI-1974. The TGI was got 670, 674 and 585 at 20°C, 40°C and 70°C, respectively.

1. 서 론

우주개발 기술의 진보와 함께 내열성 고분자의 연구 개발이 활발해지고 그 응용은 급속히 다른 산업 분야로 확대되어 절연 재료로서의 내열성 고분자 재료가 이용되고 있다.

내열성 고분자 재료로의 연구 개발은 1940년대에 실리콘계 재료, 불소계 재료가 개발된 이래

1960년대에 들어서 방향족·복소환계 고분자를 중심으로 한 내열성 고분자 재료 개발의 육성기를 맞이했다. 1970년대에 들어서면, 세계적인 산업의 육성, 고도 경제 성장하에서, 점차 모터를 중심으로 된 회전기, 전식 변압기용 절연재료, 전자기기의 전자 디바이스(반도체, 프린터 배선판)용 절연재료, 기기에 자동차용 부품등 매우 광범위한 분야에서 특히 절연재료를 중심으로 내열성 고분자의 수요가 증대되었다. 내열성 고분자 재료 개발의 특징은, 전기·전자기기의 절연재료를 주된 대상으로, 규격화된 막의 양산에 적용시켜 얻은 재료로서 내열성과 동시에 가공성이 쉬운 것을 겨냥하는 것이다.¹⁾

여기서 개발된 내열성고분자들은 200°C에서의 연속사용에 견디는 내열성을 갖으며, 내열성 재료는 경화온도와 용융온도가 높으며, 고온까지 전기특성, 기계특성이 변화하지 않는다. 또한 열분해 온도가 높으며, 고온에서 장시간의 사용에도 제성질이 변하지 않는다는 특징이 있다고 생각된다.

이런 내열성을 평가하는 방법에는 IEE No. 57, IEC pub. 172, ASTM D2307등의 방법이 이용되어지지만 이것은 년 단위의 기간이 필요한 것이 보통이고, 많은 재료에 대해서 모두를 위의 방법으로 평가하는 것은 극히 곤란한 상황이다. 이에 대해 최근에 열분석장치를 이용한 내열성 평가법이 널리 이용되고 있고 많은 연구가 진행되고 있다.²⁾

본연구에서는 TG(Thermogravimetry)를 이용하여 VDPM에 의해 제조된 Polyamic acid 박막(PAA)과 Polyimide박막(PI)에 대해서 내열성 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 박막제작

박막의 제작은 자체제작한 진공증착장치를 사용하여 진공조내에서 Pyromellitic Dianhydride (PMDA)와 4,4'-Diaminodiphenyl Ether(DDE)를 중합하여 PAA를 만들고, 열경화에 의해 PI를 합성하였으며³⁾ PI박막 제조를 위한 실험순서도를 그림1에 나타내었다.

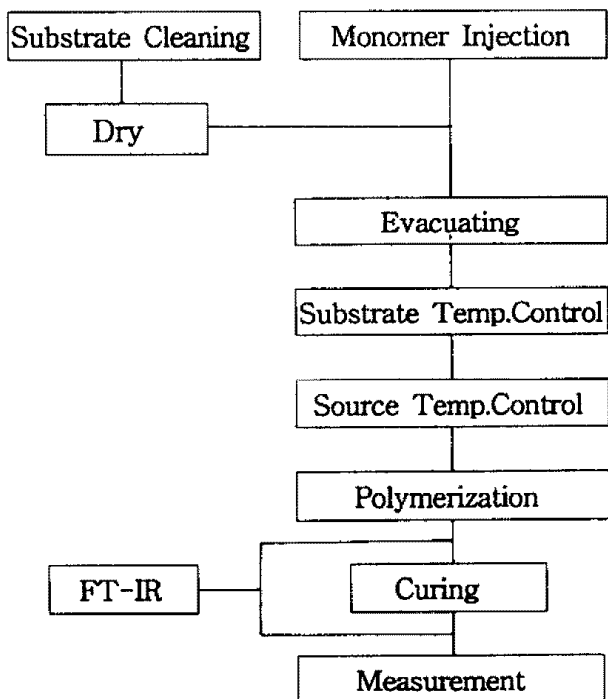
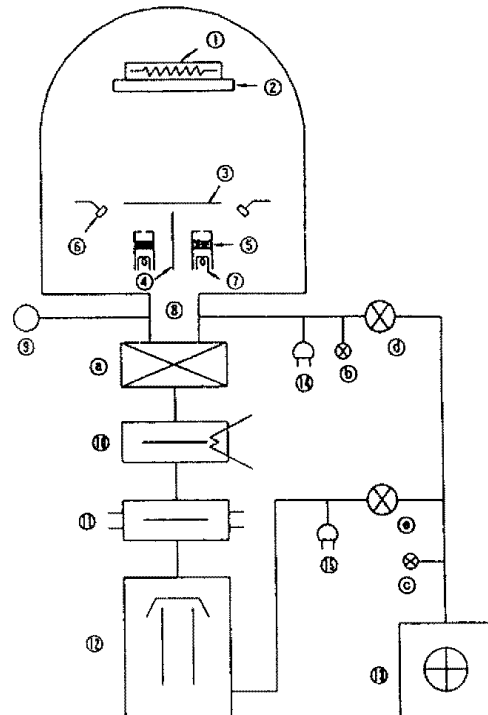


그림 1. 증착증합막의 제조 순서도

실험에 사용된 시약은 東京化成의 특급시약 PMDA와 DDE를 그대로 사용하였으며, 6×10^{-6} torr(Varian, Multi-Gauge ; $10 \sim 2 \times 10^{-10}$ torr)의 진공중에서 증발원을 증발온도제어기(한영전자, DX4)로 할로젠 램프를 가열하여 각각의 단량체를 증발시켰다.

단량체의 증발량을 조절하기위해 수정진동자 막두께측정장치(MAXTEK, TM-103R)를 사용하여 증발속도를 제어하여 두 단량체가 같은 속도로 증발하고 있을 때 셔터를 열어 기판위에 증합막을 퇴적시켰다. 증착중합된 박막은 300℃에서 1시간 열경화시켜 PI를 만들었다.

VDP장치의 개략도를 그림2에 나타내었다.



①Heater, ②Substrate, ③Shutter, ④Partition, ⑤Monomer, ⑥Thickness Monitor, ⑦Halogen Lamp, ⑧Gas outlet, ⑨Ion gauge, ⑩Cold trap, ⑪Water baffle, ⑫Oil diffusion pump, ⑬Rotary pump, ⑭TC gauge 1, ⑮TC gauge 2, ⑯Main valve, ⑰Vent valve, ⑱Release valve, ⑲Roughing valve, ⑳Foreline valve,

그림 2. 진공증착증합장치의 개략도

2.2 측정방법

제조된 박막의 내열특성의 조사를 위해 Dupont 2000의 TG-DTA를 사용하여 공기중에서 10℃/min의 승온속도로 40~900℃까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 내열특성조사방법

단 시간에 재료의 수명을 추정하는 시험법으로 열중량측정(TG)에 의한 내열성 평가법은 몇몇이 있지만 Brown씨등은 TG곡선의 5%중량감소 온도(T_{TG})을 ASTM D2307혹은 IEEE No. 57법등에 의해 수명시간 20,000시간에 대응하는 온도($T_{20,000}$)과 비교하고 그 상관 곡선을 구해 그것을 기초하여 미지 재료의 내열구분 또는 수명을 예측하고 있으나 폴리이미드나 폴리아미드와 같은 고내열성을 갖는 것에 대해서는 그 상관관계가 차이가 나고 있다.

이것은 유리전이 온도(T_g)와 관계가 있는데 분자구조적인 측면에서 PMDA와 같이 공극이 전혀 없는 단단한 구조가 주쇄에 선형으로 존재함으로서 사슬의 유연성을 감소시켜 용액내에서만 유연성이 있는 폴리머특성을 가지므로, 폴리머의 사슬형태나 분자(Chain Configuration or molecular)를 조사하기가 어렵다.[4][5]

본연구에서는 NEMA std. pub NOREI-1974의 열중량측정법에 의해 절연도료용 및 코일함침수지의 급속한 적정판별법을 이용하여 물질의 내열성에 연관하는 지표로서 TGI(Thormogravimetric index)을 구하였다.

$$TGI = \frac{A + B}{2}$$

여기서 A는 TG곡선의 50% 및 20%중량감소를 연결한 직선의 연장이 중량감소 0%의 선과 교차하는 점의 온도($^{\circ}C$), B는 TG곡선의 50%중량감소점의 온도($^{\circ}C$)

3.2 TGI의 조사

중합시 기판온도를 20 $^{\circ}C$, 40 $^{\circ}C$, 70 $^{\circ}C$ 로 변화시키면서 제조한 PAA박막의 TG특성을 그림 3. (a), (b), (c)에 나타내었다. 열경화시키지않은 중착중합박막 PAA는 중량감소가 300 $^{\circ}C$ 부근까지 많이 일어나고 있음을 알 수 있다. 그림에서 TGI를 구하는 것은 그렇게 의미가 없는것으로 생각된다.

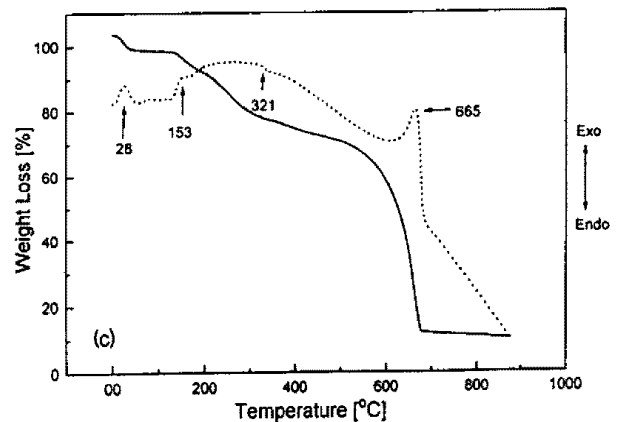
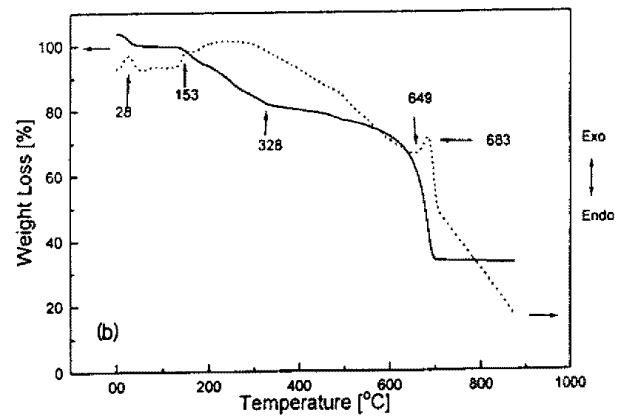
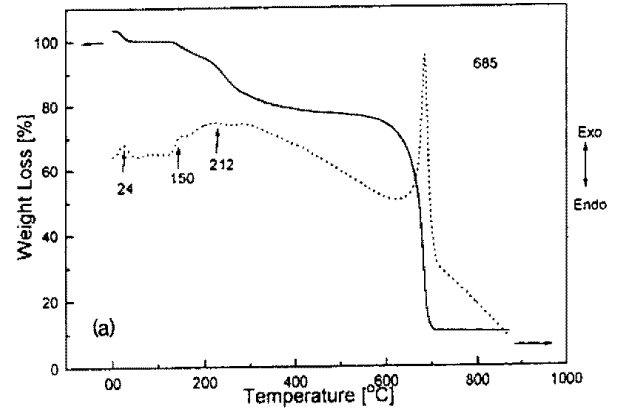


그림 3. 열경화 시키지 않은 박막의 TG-DTA곡선 (a)기판온도 20 $^{\circ}C$ 일때 (b)기판온도 40 $^{\circ}C$ 일때 (c)기판온도 70 $^{\circ}C$ 일때

그림 4. (a), (b), (c)에는 기판온도의 변화에 따라 제조한 PAA박막을 열경화시켜 만든 PI박막의 TG특성을 나타내었다. 그림(a)는 20 $^{\circ}C$ 에서 제조한 박막으로 중량감소가 심하지 않으며, 70 $^{\circ}C$ 에서 제조한 박막은(그림(b)) 중량감소가 심하다. 이는 기판온도가 너무 높아 중합이 잘 이루어지지 않은 것으로 생각할 수 있다. 그림에서 20 $^{\circ}C$ 에서 제조한 박막의 TGI는 670, 40 $^{\circ}C$ 에서

제조한 박막의 TGI는 674, 70°C에서 제조한 박막의 TGI는 585이었다.

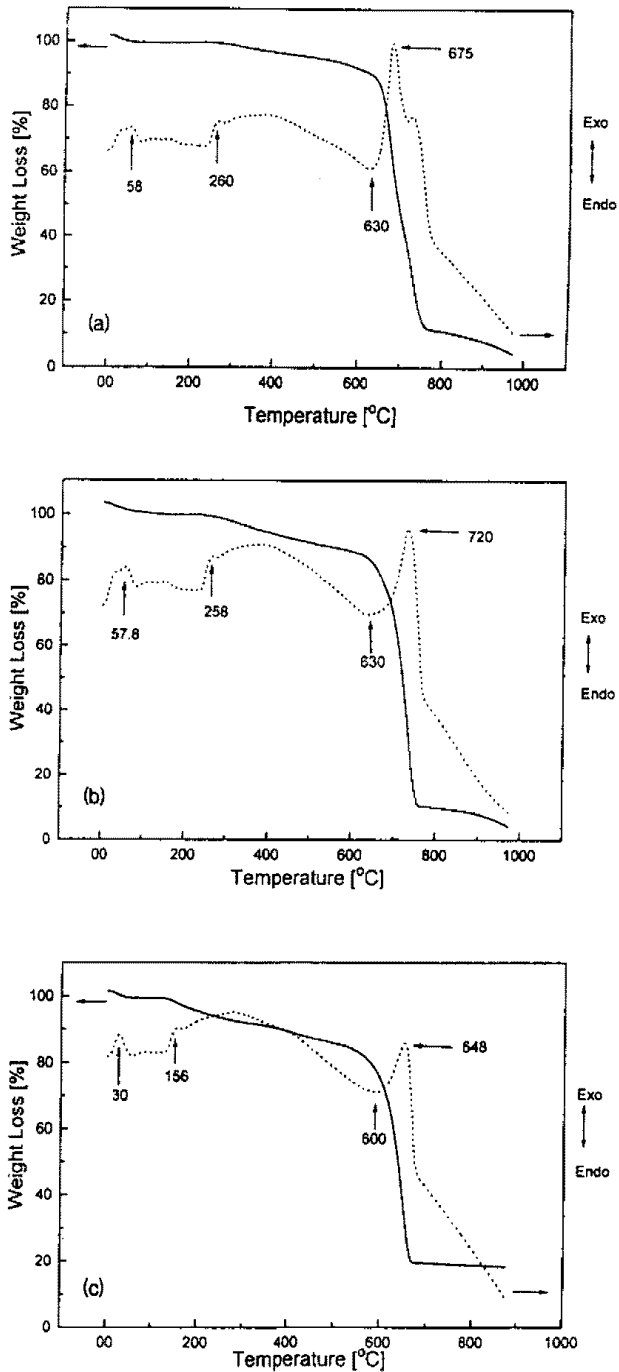


그림 4. 열경화 시키지 않은 박막의 TG-DTA곡선
 (a)기판온도 20°C일때 (b)기판온도 40°C일때
 (c)기판온도 70°C일때

4. 결 과

진공중착중합법에 의해 제조된 PMDA/4,4'-DDE폴리이미드의 각 제조조건에 따라 제조된 박막을 TG(Thermogravimetry)를 이용하여 내열특성을 조사하였다. TG곡선의 5%중량 감소온도와 ASTM D2307의 방법에 의해 수명시간 20,000시간에 대응하는 온도와 비교하면 폴리이미드는 그 상관관계에 차이가 있으므로 NEMA std. pub. NOREI-1974의 열중량측정법에 의한 박막에 의한 내열성의 지표 TGI를 구한결과 열경화시키지 않은 박막에서의 TGI는 PAA가 PI로 되면서 중량감소가 많이 일어나 무의미하며 열경화시킨 박막에서의 TGI는 20°C에서는 670, 40°C에서는 674, 70°C에서는 585이었다.

참고문헌

1. 佐藤文彦, "耐熱絶縁材料", 高分子學會, pp. 23~39, (1990)
2. 瀬野尾 純二, "耐熱絶縁材料の性能評價", 電気學會紙, 9卷 1號, pp. 9~12 (1977)
3. 高橋 善和, 飯島 正行, "蒸着重合法による耐熱性ポリイミドの作成とその電氣的性質", EIM- 85-49, pp. 11~24(1985)
4. P.J.Flory:Macromolecules, 11, pp.1141 (1978)
5. N. Takahashi, D. Y. Yoon, and W. Parrish : Macromolecules, 17, pp.2583, (1984)