

적외선 분광법을 이용한 Polyimide의 경화공정

구대철^{1*}, 이윤배¹, 유진이¹ 김성주²
순천향대학교 나노화학공학과¹
(주) 케맥스²
mail :ybchem@sch.ac.kr

Curing Process of Polyimide by IR Spectroscopy

Dae Chul Ku, Yoon Bae Lee, Jin Lee Yoo, Seong-Ju, Kim
Dept. of Chemical Engineering Soonchunhyang University
CHEMAX CO., LTD.

요 약

Pyromellitic anhydride(PMDA)와 4,4- Oxydianiline(ODA)로부터 Polyimide의 전구체인 Poly(amic acid)(PAA)를 합성하고, 이를 열을 가하여 Polyimide되는 반응을 적외선 분광법을 이용하여 추적하였다. 이미드화 반응은 175°C에서 1시간, 185°C에서 1시간, 195°C에서 1시간, 215°C에서 1시간, 235°C에서 1시간 경화시킴으로 완결됨을 확인하였다.

1. 서론

폴리이미드는 여러 가지 뛰어난 성질 때문에 새로운 소재로 각광을 받고 있다. 특히 극한 상황에서 견디는 성질은 첨단 전자 산업의 소재로 활용이 점점 더 넓혀지게 하고 있다.

폴리이미드 필름은 400°C 이상의 고온이나 -269°C의 저온을 견디는 초 내열성과 초 내한성을 지니고 있으며, 얇고 굴곡성이 뛰어나 뿐만 아니라 내화학성 내마모성도 강해 열악한 환경에서 안정적인 성능 유지가 필요한 분야에 널리 사용되고 있다.

처음에는 주로 항공우주 분야 재료로 사용되었으나, 최근에는 산업용 기기, 자동차 분야, 그리고 전자산업 전반으로 활용 폭이 확대되어 가고 있는 추세이다.

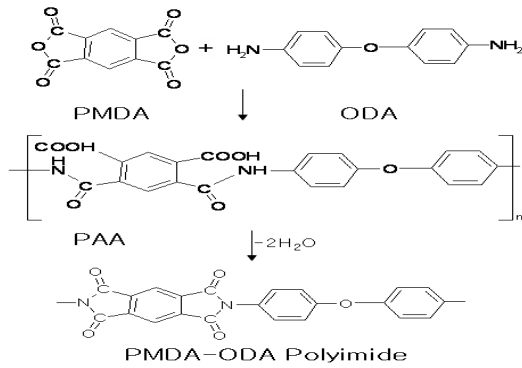
solar cell 용 필름, 전자오븐에 사용되는 요리용 용기, 방호의복용 섬유에도 사용되며, 자동차분야에서는 자동차의 지주와 채시에 사용되고 있으며, 열에 강하고 부식성 윤활유나 연료, 냉매 등에 강해 후드에도 사용되며 전자산업에선 주로 LCD와 PDP TV, 휴대전화, 디지털 카메라 안에 들어가는 연성

회로기판(FPCB)의 원판에 사용되고 있다. 또한 Polyimide는 내열성, 내화학성, 절연성 낮은 열팽창 계수로 인해 반도체 소자 공정에도 널리 활용되고 있으며, 반도체의 buffer coating layer, 저유전층간 절연막, chip bonding용 테이프와 성형부품용 PI 로 사용되고 있다.

전자 산업에 이용되고 있는 원재료인 Polyimide 필름은 수입에 의존하였으나, 최근에는 국내에서 직접 생산이 가능해져 상당량을 수입 대체하여 경제적인 이익을 주고 있다. 그러나 Photosensitive polyimide와 같이 보다 고기능성 소재의 필요성이 전자 업계로부터 요구되고 있어 지속적인 연구 개발이 필요한 분야이기도 하다.

Polyimide는 diamine과 dianhydride의 축합중합에 의해 합성되는데 많이 알려진 방법으로는 One-step method와 Two-step method가 있다.

본 연구에서는 diamine과 dianhydride를 이용하여 Poly(amic acid)를 만들고 이를 thermal imidization시켜 Polyimide를 만드는 Two-step method으로 실험을 진행하였다. (Scheme1).



Scheme 1. Synthesis of Polyimide

2. 실험

2.1 Poly(amic acid)의 제조

폴리이미드 전구체인 Poly(amic acid)(PAA)를 제조 위하여 본 연구에서 사용 되어진 Pyromellitic anhydride(PMDA)와 4,4'-Oxydianiline(ODA)는 각각 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였고, 용매로 사용된 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)는 Aldrich사로부터 구입한 것을 CaH₂에서 환류시켜 수분을 제거한 후 사용하였다.

500ml 둥근 바닥 플라스크에 질소 분위기 하에서 ODA 0.05mol(10.12g)을 넣고 100ml의 NMP를 가하여 녹인 후, PMDA 0.05mol (10.91g)을 30분 동안 3번에 걸쳐서 나누어 넣고 5시간 동안 반응시켰다.

2.2 Polyimide Curing

PAA 용액 500 mg 정도를 FT-IR용 KBR window cell에 도포하고, 질소 분위기하의 실온에서 30분간 방치 하여 잘 말린 후 Drying oven을 이용하여 80°C에서 30분 동안 prebaking 하여 실험용 시료를 준비하였다. 이를 일정 조건에서 경화시켜 적외선 분광기로 측정하였다.

반응 온도를 확인하기 위하여 예비 실험을 실시하였다. 175°C, 185°C, 195°C, 215°C에서 일정시간 반응시켜 FT-IR로 분석하였다.(Fig.1, 2) 또한 TGA(TA Instrument, TGA 2050)와 DSC(TA Instrument, DSC 2010)를 사용한 열분석을 통해

160°C~190°C 사이에서 Imide화도가 크다는 것을 확인하였다. 또한 시간에 따른 변화를 추적하기 위하여 175°C에서 1시간, 2시간, 3시간 단계별로 경화시킨 후 적외선 분석을 하였다.(Fig. 3)

이 예비 실험의 결과를 이용하여 175°C에서 1시간, 185°C에서 1시간, 195°C에서 1시간, 215°C에서 1시간 235°C에서 1시간동안 경화시킨 후 적외선 분석을 하였다.(Fig. 4)

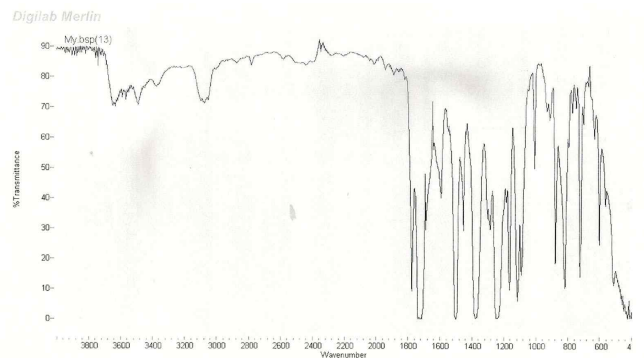


Fig. 1 175°C-3hour

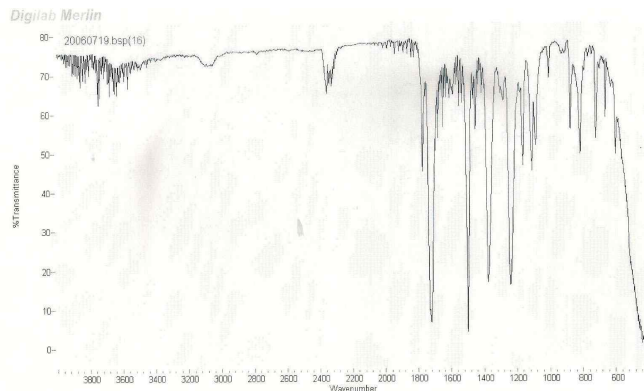


Fig. 2 235°C- 1hour

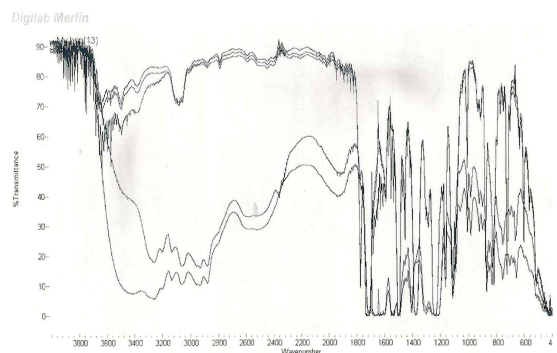


Fig. 3.

1. RT 2. 80°C-30min 3. 175°C- 1hour,
4. 175°C- 2hour, 5. 175°C- 3hour

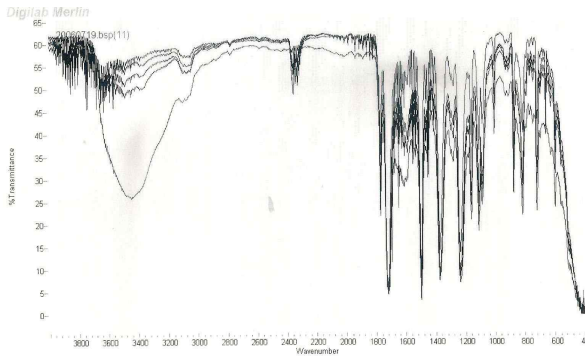


Fig. 4
1.175°C-1hour, 185°C-1hour, 195°C-1hour,
215°C-1hour, 235°C-1hour

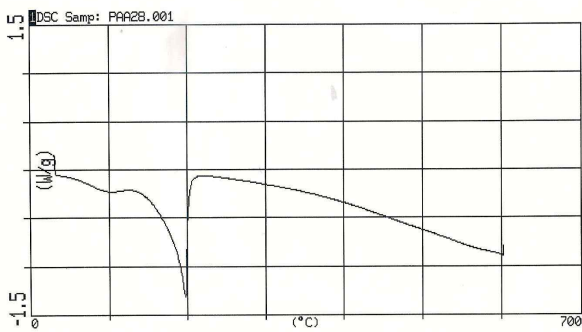


Fig. 5 DSC

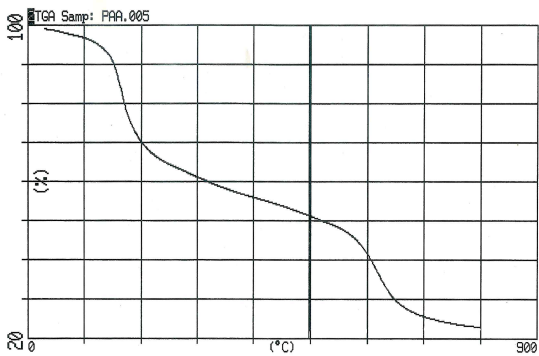


Fig. 6 TGA

3. 결과 및 고찰

적외선 분석 스펙트럼에서 보는 바와 같이 3500 cm^{-1} 에서의 흡수피크는 O-H 신축 진동을 나타내며, 1770 cm^{-1} 에서의 흡수피크는 C=O를, 1250 cm^{-1} 에서의 흡수피크는 (C=O)-O를 나타내어준다.

Fig. 1-4에서 보는 바와 같이 PAA가 Polyimide로 변환에 따라 3500 cm^{-1} 에서의 피크가 현저하게 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이로 미루어 PAA의 -COOH 기가 없어지면서 imide 기가 형성되는 것을

알 수 있다.

또한 TGA와 DSC 분석 결과 160°C ~ 190°C에서 열량의 흡수가 있는 것으로 미루어 대략 반응이 160°C 이상에서 일어나는 것으로 생각된다.

또한 175°C에서의 시간에 따른 반응 진행은 Fig. 3에서 보여 주고 있다. 1시간 정도면 반응이 어느 정도 진척되고 있는 것을 보여주나 3시간 정도 반응시켜도 완결되지 않는다는 것. 그러므로 반응의 완결을 위하여 더 높은 온도에서 post-curing이 필요하다고 사료된다. Fig.4에서 보는 바와 같이 175°C에서 1시간 후 다시 185°C에서 1시간, 195°C에서 1시간, 215°C에서 1시간 235°C에서 1시간동안 경화시켜 반응이 완벽하게 진척되었음을 확인할 수 있었다. 이를 폴리이미드 제조 공정에 적용 가능한 방법으로 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 Pyromellitic anhydride와 4,4-Oxydianiline를 반응시켜 Polyimide의 전구체인 Poly(amic acid)를 만들고, 이를 질소분위기하에 온도별, 단계별로 경화시켜 Imide화 되는 과정을 적외선 분광법을 통하여 확인하였다. 본 연구에서는 175°C에서 1시간, 185°C에서 1시간, 195°C에서 1시간, 215°C에서 1시간 235°C에서 1시간동안 경화시켜 이미드화 반응이 완벽하게 진척되었음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구를 위하여 방학 중에도 수고한 김동호, 박현석, 주은주에게 감사드립니다.

참고문헌

[1] Emilie J. Siochi, etc., Composites eng., 35, 439-446(2004).
[2] D.A. Scola, R.A. Pike, J.H. Vontell, J.P. Pinto and C.M. Brunette, High Perm. Polym.1(Nov, 1989), in press.
[3] Menachem Lewin and Jack Preson, Handbook of Fiber Science and Technology(High Technology Fibers, Marcel Dekker,Inc.