

6FDA와 4-aminophenyl sulfone를 이용한 폴리이미드 경화공정

성언경, 유진이, 전준호·이윤배, 김성주
순천향대학교 화학공학과, (주)케멕스
vava7431@naver.com, j19i84n@hanmail.net,
joonho81@hanmail.net, ybchem@sch.ac.kr,
sjkim1951@hanmail.net

Curing of Polyimide from 6FDA and 4-aminophenyl sulfone

Un-Gyung Sung, Jin-Yi Yoo, Joon-Ho Jun,
Yoon-Bae Lee, Sung-joo Kim
Dept. of Nano Chemical Engineering
Soonchunhyang university,
CHEMAX CO., LTD.

요 약

본 실험에서는 Polyimide (PI)의 전구체인 Poly(amic acid) (PAA)의 제조를 위하여 2,2-BIs (3,4-anhydrodicarboxyphenyl)hexafluoropane(6FDA)와 4-aminophenyl sulfone로 PAA를 합성하였다. 이를 열을 가하여 Polyimide가 되는 반응을 적외선 분광법을 이용하여 추적하였다. 이미드화 반응은 80℃에서 1시간, 120℃에서 1시간, 240℃에서 1시간, 250℃에서 1시간, 2경화시킴으로 완결됨을 확인하였다.

1. 이 론

폴리이미드는 우수한 전기 안정성, 내용매성, 치수안정성 등을 가지고 있기 때문에 필름, 코팅, 접착제, matrix resin 등으로 널리 이용되고 있다. 폴리이미드는 높은 열안정성과 낮은 유전상수를 가지고 있어 전자 부품의 제조에서 중요한 고분자 물질이 되어왔다. [1]

폴리이미드 필름은 400℃ 이상의 고온이나 -269℃의 저온을 견디는 초 내열성과 초 내한성을 지니고 있으며, 얇고 굴곡성이 뛰어나기 뿐만 아니라 내화학성 내마모성도 강해 열악한 환경에서 안정적인 성능 유지가 필요한 분야에 널리 이용되고 있다. [3]

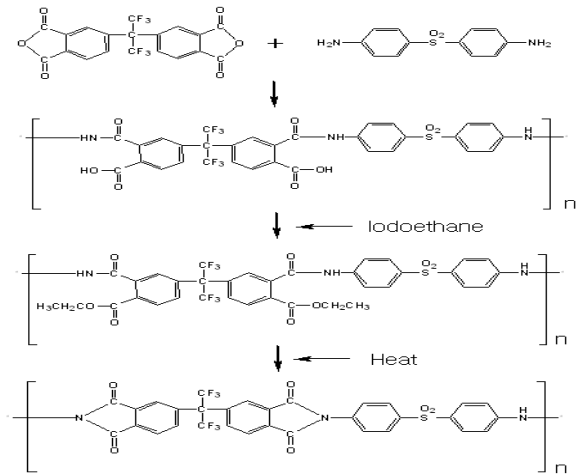
solar cell 용 필름, 전자오븐에 사용되는 요리용 용기, 방호의복용 섬유에도 사용되며, 자동차분야에서는 자동차의 지주와 세시에 사용되고 있으며, 열에 강하고 부식성 윤활유나 연료, 냉매 등에 강해 후드에도 사용되며 전자산업에선 주로 LCD와 PDP

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 사업에 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 계속적인 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. [21](Scheme1).



Scheme 1. Synthesis of Polyimide

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

본 실험에서는 polyimide (PI)의 전구체인 poly(amic acid) (PAA)의 제조를 위하여 2,2-Bis(3,4-anhydrodicarboxyphenyl)hexafluoropropane(6FDA) (DAIKIN사제품)와 4-aminophenyl sulfone (97%,ALDRICH사제품) 또는 3-aminophenyl sulfone (97%,ACROS ORGANICS사제품)을 사용, PAA를 합성하였다. 용매는 N,N-dimethylacetamide (99.8%,SIGMA-ALDRICH사 제품)를 사용하였다. 촉매로는triethylamine (DUCSAN사제품)을 사용하였고 PAA에 에틸기를 치환시키기 위하여 iodoethane (JUNSEI-Chemical사제품)를 사용하였다.

TGA Q500 V6.2 Build 187사의 TGA를 사용하였고 DSC Q100 V 8.2 Build 268사의 DSC를 사용하였다.

2.2. Poly(amicacid)의 합성

질소 분위기 하에서(table1.에 따라서) 500 mL 삼구 둥근바닥 플라스크에 6FDA 10g(0.0225mole)과 4-aminophenyl sulfone 5.75g(0.0225mole)를 N,N-dimethylacetamide 82.5g에 녹인 후 실온에서 24시간 동안 반응 시켰다

반응 후 triethylamine 4.55g을 dropping시킨후 6시

간 반응시킨다. 반응 후에 iodoethane 31.25g(0.2mole)을 dropping한 후 70시간을 반응시켜 준다. 반응 후에 DI water 2000 mL에 반응물을 침전시키고 여과하였다. 여과후 얻어진 침전물을 60°C 진공오븐에서 24시간동안 건조시켰다. 불순물 제거를 위하여 acetone 200 mL에 용해키고 DI water 2000 mL에 재침전 시키고 다시 여과하여 얻어진 침전물(product)을 60°C 진공오븐에서 24시간동안 건조하여 생성물을 얻었다..

Sample	Feed g (mole × 10 ⁻²)				Solvent (NMA) (g)	Catalyst (Et ₃ N) (g)	Yield (wt%)
	6FDA	4APS	3APS	Iodoethane			
PAA-2	10 (2.25)	5.75 (2.25)	-	31.25 (20)	82.5	4.55	68.4

4APS : 4-aminophenyl sulfone.
NMA : N,N-dimethylacetamine. Et₃N : triethylamine

Table 1. Feed의 구성에 따른 PAA의 수율

2.3 Polyimide의 경화공정

PAA 용액을 acetone에 녹인 후 glassware에 coating하여 일정한 조건에서 경화시켜 이를 FT-IR로 확인하였다.

TGA(Fig.1)와 DSC(Fig.2)을 사용한 열분석을 통해 230°C 근방에서 Imide화가 일어났음을 확인하였다. 그리고 온도별 경화되는 것을 추적하기 위하여 80°C, 120°C, 240°C, 250°C에서 각 한 시간씩의 시간을 주고 적외선 분석(Fig.3)을 하였다. 그리고 다시 240°C에서 240°C에서 1시간, 2시간, 3시간, 4시간 단계별로 경화시킨 후 적외선 분석(Fig.4)을 하였다.

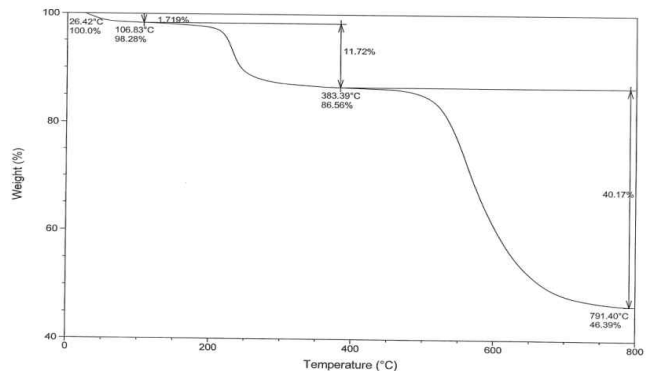


Fig.1 .PAA의 TGA

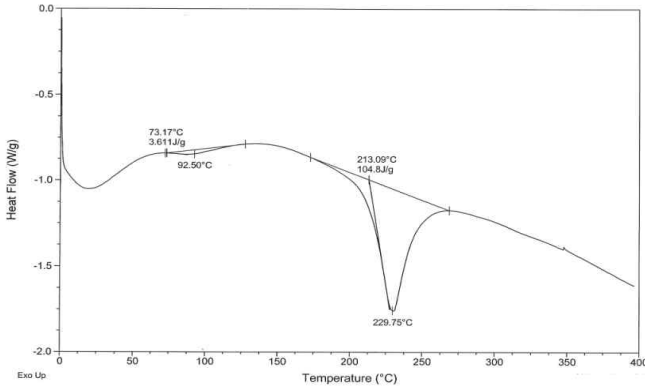


Fig.2 .PAA의 DSC

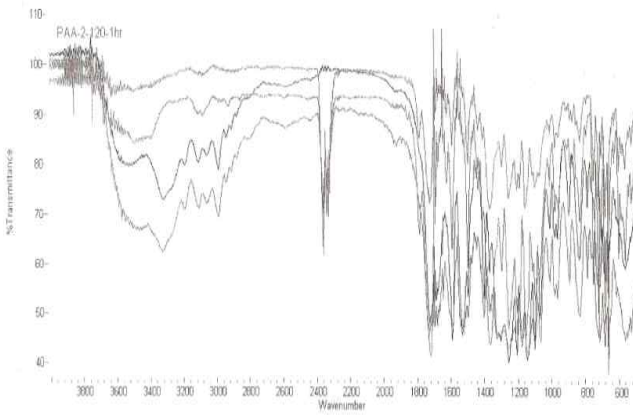


Fig.3 .80°C, 120°C, 240°C, 250°C에서 각 한 시간씩의 경화시간 후의 FT-IR

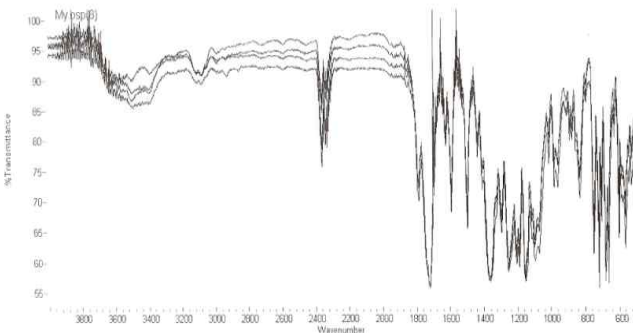


Fig.4 .240°C에서 1시간, 2시간, 3시간, 4시간의 경화시간 후의 FT-IR 측정

2.3 Solubility test

PAA의 단점으로 낮은 용해성이 있다. 이번 실험으로 우리는 여러 용매에 녹는 PAA를 만들어 PAA의 가공성을 넓혔다.(Table 2.)

Solvent	PAA
THF	⊙
Cyclohexanone	⊙
MIBK	⊙
MEK	⊙
NMP	⊙
NMA	⊙
Acetone	⊙
Hexane	X
PGMEA	X

⊙ : fast soluble, X : insoluble

Table 2. PAA의 용해도

3.결과 및 고찰

DSC를 통해서 230°C근방에서 이미드화 됨을 관찰하였다. 이를 근거로 FT-IR을 확인하였다.

FT-IR을 이용하여 온도별 한시간경과 후의 피크와 같은 온도에서의 일정시간 경과후의 결과를 확인하였다. 온도가 높을수록 시간이 경과 될수록 3400 cm⁻¹에서 O-H peak의 감소와 1500cm⁻¹에서의 CN-H peak의 감소를 확인하여 이미드화가 되었음을 보았다.

그리고 용해도 실험으로 인하여 PAA상태에서 여러 용매에 대한 용해성을 확보하여 가공성을 향상시키고 기존의 PI와 동등한 수준의 내열성을 확인하였다.

4.결론

본 연구에서는 6FDA와 4-aminophenyl sulfone을 반응시켜 Polyimide의 전구체인 Poly(amic acid)를 만들고, 이를 질소분위기하에 온도별, 단계별로 경화시켜 Imide화 되는 과정을 적외선 분광법을 통하여 확인하였다. 본 연구에서는 80°C에서 1시간, 120°C에서 1시간, 240°C에서 1시간, 250°C에서 1시간동안 경화시켜 이미드화 반응을 확인할 수 있었다. 또한 용해도 실험을 통하여 기존의 PAA의 큰 단점이었던 용해도를 좋게 하여 가공성을 높였다.

4.감사의 글

본 논문을 쓰는데 도움을 주신 순천향대학교 나노화학공학과 오규진, 마동환 에게 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Keun-byoung Yoon, Hyung-jun Son, and Dong-ho Lee ; Preparation and Properties of Soluble Polyimide with Methacryloyl Group.6page.March 17, 2006
- [2] F.W.Harris, in Polyimides(D. Wilson, H. Stenzenberger, and P.Hergenrother eds.), Blachie and Son, London, 1990,pp 1-37
- [3] Dae Chul Ku, Yoon Bae Lee, Jin Lee Yoo. Seong-Ju, Kim, Dept. of Chemical Engineering Soonchunhyang University, CHEMAX CO., LTD. ; Curing Process of Polyimide by IR Spectroscopy.page3