

논·문

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

김 형 권*

Kim, Hyeong-gweon

이 은 학**

Lee, Eun-hak

우 호 환***

Woo, Ho-hwan

김 종 석****

Kim, Jong-suk

이 덕 출*

Lee, Duck-chool

Abstract

The Polyimide thin films based on PMDA and 4,4'-DDE were fabricated by VDPM, and their heat resistance characteristics were investigated by TGA(Thermogravimetry Analyzer). It was found that deposition rate decreased with increasing substrate temperature and the thin films were not fabricated over the substrate temperature of 70°C. T_{90} of 5% weight loss temperature is 565°C, 397°C and 210°C at the substrate temperature of 20°C, 40°C and 70°C, respectively. It is realized that the endurance temperature for 20,000 hour of thin films fabricated at 20°C and 40°C is 230°C and 200°C, respectively.

Key word : Polyimide thin film, Thermogravimetry Analyzer, 5% weight loss temperature

국문요약

PMDA와 4,4'-DDE 단량체를 이용하여 진공증착중합법으로 기판온도를 변화시키면서 제조한 폴리이미드 박막을 TGA(Thermogravimetry Analyzer)로 내열특성을 조사하였다. 박막 제조시 기판온도의 증가에 따라 증착율이 감소함을 알 수 있었으며, 기판온도가 70°C 이상 일때는 중합이 이루어지지

* 인하대학교 전기공학과 교수·감사

** 한라공업전문대학 전기과 교수

*** 인하공업전문대학 전기과 교수

**** 대전산업대학 전기공학과 교수

않아 폴리이미드라고 할 수 없었다. TG곡선으로 부터 구한 5%증량 감소온도(T_{50})는 기판온도가 20°C, 40°C, 70°C일 때는 565°C, 397°C, 210°C이었다. 따라서 20°C와 40°C에서 제조한 박막이 20,000시간 동안 견딜 수 있는 온도는 각각 230°C와 200°C임을 예측할 수 있었다.

1. 서 론

내열성고분자에 대한 연구는 미국과 소련의 우주 개발 경쟁으로 우주, 항공분야에서 관심이 고조됨에 따라 활발해져 오고 있다.

1940년대에 실리콘계 및 불소계 재료가 출현하였고, 1960년대에 방향족·복소환계 고분자를 중심으로 한 내열성재료가 개발되면서 더욱 활발한 연구가 진행되었다. 1970년대에는 모터를 중심으로 된 회전기나 전식 변압기용 절연재료, 전자기기의 전자 디바이스(반도체, 프린터 배선판)용 절연재료, 자동차용 전자부품 등에 필요한 특징 즉, 규격화된 막의 양산이나 가공성이 쉬운 것에 대해 연구가 이루어졌다. 또한 1980년대 이후 산업의 고도성장으로 산업구조가 다양해짐에 따라 내열성, 가공성 뿐만 아니라 내습성, 난연성, 저열팽창성, 감광성, 절연성 등의 다양한 기능을 갖는 고분자재료가 개발되어지고 있다.¹⁾

내열성고분자 재료들은 경화온도와 용융온도가 높고, 고온에서도 전기적특성과 기계적특성이 변화하지 않는다. 또한 열분해 온도가 높고, 고온에서 장시간 사용해도 제반 성질이 변하지 않는다는 특징이 있으며, 200°C에서 연속하여 사용할 수 있는 내열성을 갖고 있다.

폴리이미드는 내열성고분자 재료가 갖는 일반적인 특징 뿐만아니라 내약품성, 내방사선성을 나타내고 있으며 열팽창계수가 낮고, 실리콘웨이퍼와 접착력이 좋아 반도체용 레지스트 및 절연막으로 사용할 수 있다는 특징이 있다.

이런 내열성고분자의 열특성을 평가하는 방법에는 IEEE No. 57, IEC pub. 172, ASTM D2307 등의 방법이 이용되어지지만, 이것은 년 단위의 기간이 필요한 것이 보통이고, 많은 재료에 대해서 위의 방법으로 모든 재료를 평가하는 것은 매우 곤란하므로, 최근에는 수일간 혹은 더 짧은

시일에 결과가 얻어지는 단시간 내열성 시험법이 필요하게 되었다.²⁾

본 연구에서는 진공증착중합법(VDPM)으로 PMDA와 4,4'-DDE 단량체를 이용하여 제조한 폴리아미드(Polyamicacid)박막과 폴리이미드(Polyimide)박막에 대해서 열분석장치인 TG(Theermogravimetry)로 내열 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 박막제작

박막의 제작은 자체 설계 제작한 진공증착장치를 사용하여 진공조내에서 Pyromellitic Dianhydride(PMDA)와 4,4'-Diaminodiphenyl Ether(DDE)를 중합하여 폴리아미드 박막을 만들고, 열경화에 의해 폴리이미드를 합성하였다.³⁾ 폴리이미드박막 제조를 위한 실험 순서도를 그림 1에 나타내었다.

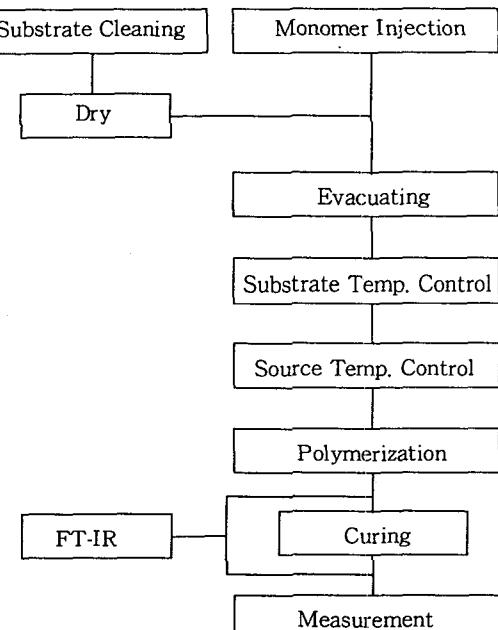


Fig. 1. Flow chart of experiment.

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

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

진공증착중합장치를 사진 1에 나타내었다.

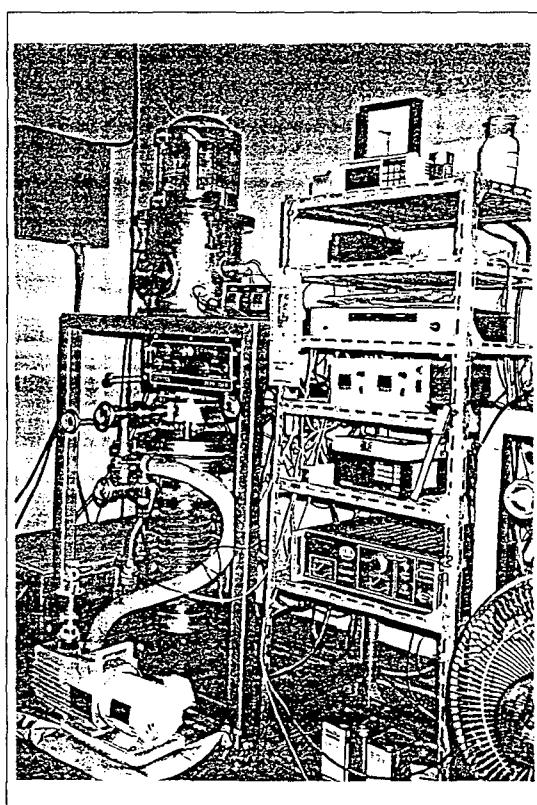


Photo 1. Vapor deposition polymerization apparatus.

2.2 측정방법

제조된 박막의 분자구조 분석을 위해 Nicolet사의 520 FT-IR(Fourier Transform Infrared) 스펙트로메타를 이용하여 해상도 4.0cm^{-1} , 측정범

위 $2000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$, 32scan의 평균치를 채택한 스펙트럼을 관찰하였으며, 이때의 기판은 KBr 단결정판을 사용하였다. 내열특성의 조사를 위해 Dupont 2000의 TG-DTA를 사용하여 공기중에서 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $40 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분자구조 분석

기판의 온도를 20°C , 40°C , 70°C 로 변화시키면서 제조한 박막의 분자구조변화를 각각 그림 2(a), (b), (c)에 나타내었다. 그림(a)와 (b)에서 열경화시키지 않은 박막(as-deposited)에서는 C=O 기에 대한 1720cm^{-1} , 2차 아미드의 카보닐신축에 의한 1650cm^{-1} , 방향족화합물의 벤젠고리내의 C=C 결합의 신축진동에 의한 1500cm^{-1} 피이크가 나타나고 있으며, 300°C 에서 열경화시킨 박막(300°C)에서는 anhydride의 카보닐신축에 의한 1780cm^{-1} 피이크, C-N결합의 신축진동에 의한 1380cm^{-1} 피이크와 이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 725cm^{-1} 피이크는 이미드화에 따른 특성피이크³⁾인데, 기판온도의 변화에 따라 이미드 특성피이크들이 모두 나타나고 있어, 기본적으로 이미드 결합을 하고 있음을 알 수 있다. 그러나 기판온도가 증가하면서 피이크들의 강도는 줄고 있음을 알 수 있다. 이것은 기판온도의 증가에 따라 증착율이 작아져 필름의 두께가 얇아졌음으로 나타낸다. 또한 그림(c)에서는 단량체의 주쇄를 나타내는 150cm^{-1} 피이크가 없으며 이미드 특성피이크도 나타나지 않아 70°C 에서 제조된 박막은 폴리아미드라고 할 수 없다.

3.2 내열특성조사방법

짧은 시간에 재료의 수명을 추정하는 시험법으로 열중량측정(TG)에 의해 미지 재료의 내열구분 또는 수명을 예측하고 있으나, 폴리아미드나 폴리아미드와 같은 고내열성을 갖는 것에 대해서는 그 예측에 대한 상관관계가 차이가 나고 있는데, 이것은 유리전이 온도(T_g)와 관계가 있다. 분자구조적인 측면에서 PMDA와 같이 공극이 전혀 없는 단단한 구조가 주쇄에 선형으로 존재함으로

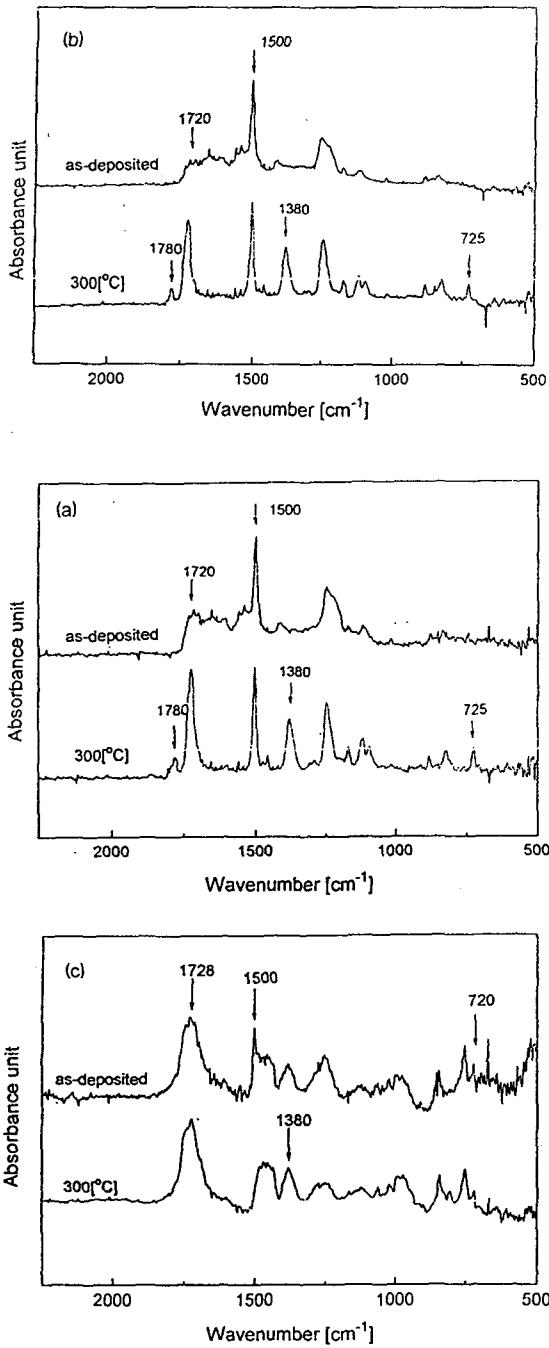


Fig. 2. FT-IR spectra of vapor deposition polymerization thin films.

- (a) at sub. temperature 20°C
- (b) at sub. temperature 40°C
- (c) at sub. temperature 70°C

서 사슬의 유연성을 감소시킨다. 때문에 용액내에서만 유연성이 있는 폴리머특성을 가지므로, 폴리머의 사슬형태나 분자(Chain Configuration or molecular)를 조사하기가 어렵기 때문인 것으로 생각된다.^{4),5)}

Brown씨⁶⁾ 등은 TG곡선에서 중량감소가 5% 되는 온도(T_{TG})와 ASTM D2307 혹은 IEEE No. 57법 등에 의해 조사된 수명시간 20,000시간에 대응하는 온도($T_{20,000}$)를 비교하여 그 상관 곡선을 구해 나타내었는데, 이것을 본 연구에서 측정된 값과 비교하였다. 그림 3에는 T_{TG} 와 $T_{20,000}$ 과의 관계를 나타내었다.

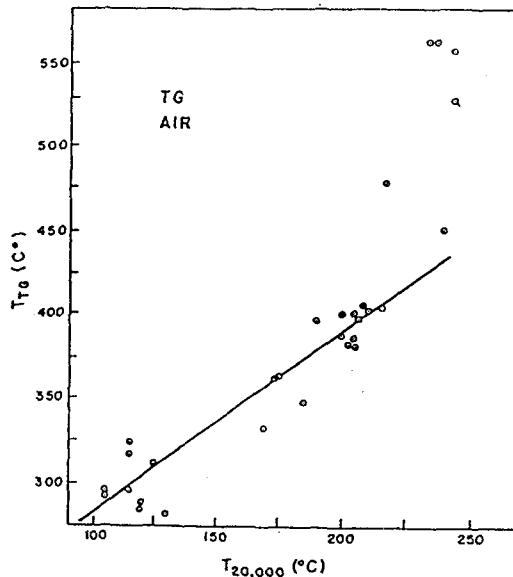


Fig. 3. Correlative between T_{TG} and $T_{20,000}$ in air⁶⁾

3.3 TG-DTA 특성 조사

중합시 기판온도를 20°C, 40°C, 70°C로 변화시키면서 제조한 증착증합(PAA)박막의 TG-DTA 특성을 그림 4(a), (b), (c)에 나타내었다. 열경화시키지 않은 PAA박막은 열경화에 의해 폴리아미드가 되는데 그림에서 보면 150°C까지 열중량감소가 나타나지 않으며, 그 이후 320°C 부근까지 감소하였다가 다시 500°C 이후에 열중량 감소가 급격히 일어나고 있다. 이것은 150°C~320°C 부근

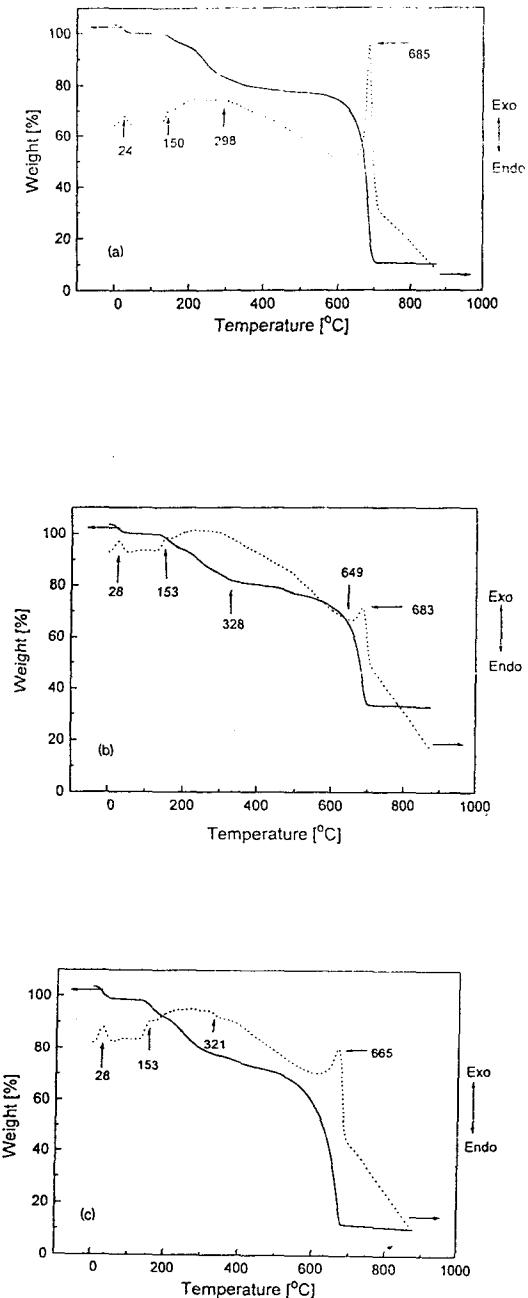


Fig. 4. TG-DTA curve of uncured thin films (Polyamic acid).

- (a) at sub. temperature 20°C
- (b) at sub. temperature 40°C
- (c) at sub. temperature 70°C

의 온도에서 열경화에 의한 탈수개환으로 중량감소가 일어나며, 500°C 이상에서는 열분해가 일어남을 나타내고 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 DTA곡선에서 알 수 있듯이 폴리아미드박막이 폴리아미드로 탈수개환하면서 발생하는 물질로 인하여 발열반응이 일어나고 있으며, 500°C 이상에서는 열분해에 따른 발열반응이 일어나고 있는 것으로 확인할 수 있다. 그러므로 중량감소가 5%되는 점의 온도를 300°C 이상에서 중량감소가 거의 없는 부분을 기준으로 해서 구해야 하므로 여기에서는 T_{TG} 를 구하는 것은 의미가 없는 것으로 생각된다.

그림 5. (a), (b), (c)에는 기판온도의 변화에 따라 제조한 PAA박막을 열경화시켜 만든 PI박막의 TG-DTA특성을 나타내었다. 그림 (a)는 20°C에서 제조한 박막으로 그림 4에서 보듯이 150°C에서 탈수개환에 따른 TG의 중량감소 및 DTA의 반응 피크가 없음을 알 수 있으며, 500°C 이상까지 중량감소가 심하지 않다. 40°C에서 제조한 박막은 (그림 (b)) 중량감소가 더 낮은 온도에서 일어나고 있다. 또한 70°C에서 제조한 박막은 (그림 (c)) 중량감소가 심함을 알 수 있다.

그림 5를 그림 2의 문자구조분석과 함께 비교하여 보면, 그림 5(c)의 70°C에서 종합된 막에서 이미드 특성 피크가 보이질 않는것과 열분해온도가 낮아진 것을 보아 기판온도가 너무 높아 종합이 잘 이루어지지 않은 것으로 생각할 수 있다. 그림 5(a)의 20°C에서 제조한 박막의 5% 중량감소 온도는 565°C, (b)의 40°C에서 제조한 박막의 5% 중량감소 온도는 397°C, (c)의 70°C에서 제조한 박막의 5% 중량감소 온도는 210°C이었다.

이것은 Brown씨 등⁶⁾이 보고한 결과와 비교하여 보면 20°C에서 제조한 박막이 대략 230°C, 40°C에서 제조한 박막이 대략 200°C에서 20,000시간 견딜 수 있는 것으로, 증착종합법으로 제조된 박막은 C종 절연재료로서 사용 가능함을 예측할 수 있다.

4. 결 과

진공증착종합법으로 제조한 PMDA / 4,4'-DDE

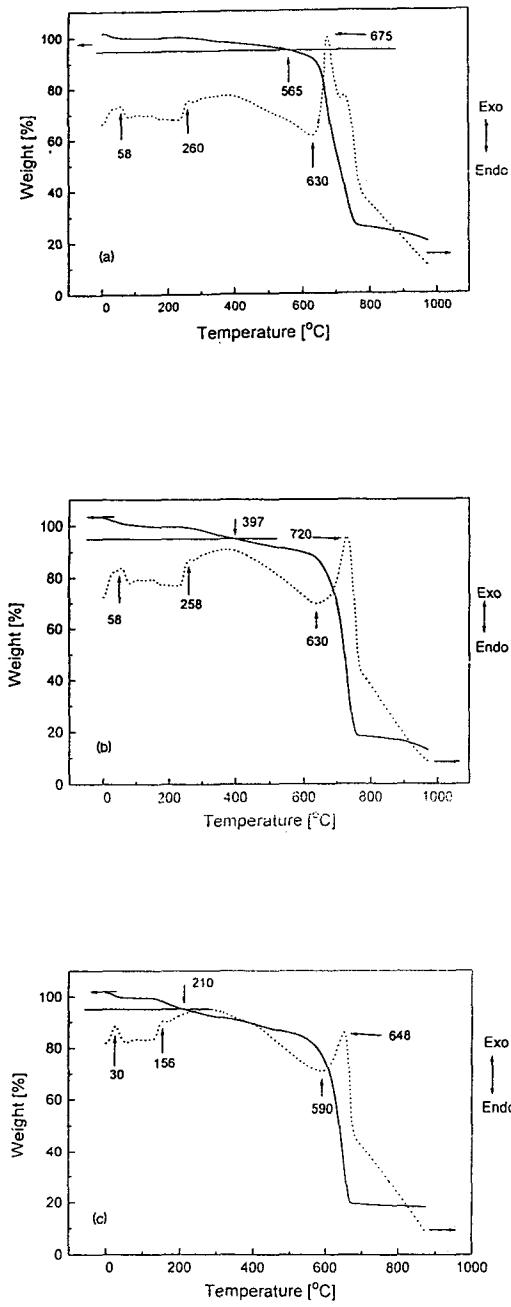


Fig. 5. TG-DTA curve of uncured thin films (Polyimide).
 (a) at sub. temperature 20°C
 (b) at sub. temperature 40°C
 (c) at sub. temperature 70°C

폴리이미드를 TG(Thermogravimetry)를 이용하여 ASTM 2307과 IEEE No. 57법에 의해 구해진 수명시간 20,000시간과 대응하는 온도인 TG곡선의 5% 중량 감소온도 $T_{5\%}$ 를 구하여 내열특성을 조사한 것을 요약하면 다음과 같다.

1) 기판온도를 20°C, 40°C, 70°C으로 변화시키면서 제조한 박막은 기판온도의 증가에 따라 증착률이 감소함을 알 수 있었으며, 특히 70°C 이상의 기판온도에서는 폴리이미드의 중합이 어렵다는 것을 알았다.

2) 열경화 시키지 않은 박막은 폴리아식 산의 상태로 열중량측정시 탈수개환에 의해 폴리이미드가 되면서 중량감소가 많이 일어나 내열특성조사가 어려웠다.

3) 열경화시킨 박막에서는 $T_{5\%}$ 는 20°C에서는 565°C, 40°C에서는 397°C, 70°C에서는 210°C이었다. 따라서 20°C와 40°C에서 제조한 박막이 20,000시간 동안 견딜 수 있는 온도는 각각 230°C와 200°C임을 예측할 수 있었다.

이것으로써 진공증착중합법으로 만든 폴리이미드가 기존의 필름과 비교하여 내열온도가 비슷한 값을 갖고 있어 내열성재료로써 응용이 가능함을 알 수 있었다.

본 연구는 한국 과학재단의 특성 연구과제 (93-0300-06-01-3)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 佐藤文彦, “耐熱 絶縁材料”, 高分子學會, 共立出版, pp.23~39, (1990)
2. 潤野尾 純二, “耐熱絶縁材料の性能評價”, 電氣學會紙, 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 その電気的性質”, EIM-85-49, pp.11~24 (1984)
4. P.J. Flory, “Statistical Thermodynamics of Mixture of Rodlike Particles. 6. Rods Connected by Flexible Joints”, Macromolecules, 11, pp.1141~1144, (1978)

5. N. Takahashi, D.Y. Yoon, and W. parrish,
"Molecular Order in Condensed States of
Semiflexible Poly(amic acid) and Polyimide",
Macromolecules, 17, pp.2583~2588, (1984)
6. Gorden P. Brown, Doris T. haon, and Max

Metaly, "The use of Thermal Analysis
Methodes for the Estimation of Thermal life
Ratings of Magnet Wire Enamals.", IEEE
Trans. Elec. Insul., Vol. EI-8, No. 2, pp.
36~41 (1973)