

# 인쇄 회로기판에 이용되는 polyimide film에 관한 연구

박 기 형 · 조 가 람 · 구 철 회

부경대학교 인쇄공학과, 부산 608-739

(1997년 12월 10일 받음, 1997년 12월 22일 최종수정본 받음)

## A study on the polyimide film for Printed Circuit Board

*Ki-Hyung Park · Ga-Ram Cho · Chul-Whoi Koo*

Dept. of Graphic Arts Engineering, Pukyong National University, Pusan  
608-739

(Received 10 December 1997, in final form 22 December 1997)

### Abstract

Studies have been conducted to explore thermal imidization of polyamic acid. Aromatic polyimides are well recognized as high temperature linear polymers, and polyimide are used as structural materials, fibers, and adhesive. Two different kinds of polyimide were prepared by the imidization of polyamic acid which were synthesized from 2,2-bis [4-(4-aminophenoxy)phenyl] - hexafluoropropane, 2,2-bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl] - hexamethylpropane and caprolactam and pyromellitic dianhydride under N-Methyl-pyrrolidinone solvent. Polyamic acids were converted to polyimides containing imide bond by thermal imidization. The weight loss temperatures of polyimide by TGA thermogram were recorded in the range of 700 ~ 720°C in nitrogen gas. According, as a results, we conclude polyamic acid were cycliation after H<sub>2</sub>O molecule separationed, and this polyimide film could be used for Printed Circuit Board.

## 1. 서론

최근에 전자산업의 발전으로 PCB(Printed Circuit Board, 인쇄회로기판)기술은 스크린 인쇄 기술을 보다 고정도화될 것을 요구함에 따라 고도의 기술이 필요하게 되었다. PCB 인쇄는 생산 과정에서 유독성 화학약품을 사용함으로써 폐수등 공해를 발생시키는 산업으로 점차 소외되는 현상을 보이고 있으나, 앞으로 정보화 시대가 되면 고도의 기술력이 요구되는 산업으로 고다층 회로기판은 거대한 정보 시스템중에서 중요한 역할을 담당할 산업임에 틀림 없다. PCB는 용도, 가공형태, 재료의 물성 등 여러 가지로 분류되는데 가정용 기기의 기판재료로는 현재 종이기재가 일반적이며 산업용으로 유리 에폭시가 주류를 이룬다. 그러나 PCB의 고밀도 추세에 따라 우수한 기계적 성질과 고온에서의 내열성, 내약품성을 가지고 있는 polyimide film과 같은 고성능 재료의 개발이 이루어지게 되었다. <sup>1~5)</sup> Flexible한 PCB용 기판재료로서 phenol paper와 epoxy glass는 국산화가 이루어져 있으나, 아직까지 열적 성질이 약한 polyester film을 많이 사용하고 PCB의 원재료인 polyimide는 개발이 부진한 형편이다.

본 연구에서는 최근 flexible 인쇄 배선판이나 고다층용 PCB기술의 급진전에 따라서 수요가 증가하고 있는 polyimide film을 제조하기 위하여 polyamic acid를 합성하였다. 고강도 polyimide film의 제조단계는 polyamic acid 분자구조의 설계, 최적의 아미드화 설정, polyimide film의 분자일축 배향 및 film의 제조기술로 대변할 수 있다. <sup>6~10)</sup> 또한 그들의 구조를 밝히며, 합성한 polyamic acid를 경화한 polyimide film의 morphology, 열적 성질과 flexible PCB기판 재료로 많이 이용되는 polyester film과 그 특성들을 비교 검토하였다.

## 2. 실험

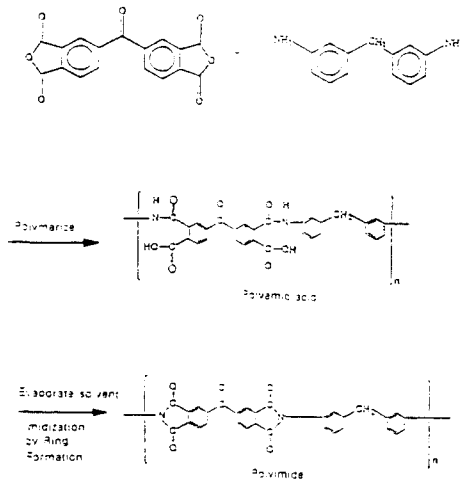
### 2-1. 시약

본 연구에 사용한 NMP(N-Methyl Pyrrolidinone)용매와 2,2-bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl] - hexafluoropropane, 2,2-bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl] - hexamethyl propane는 시판용을 정제없이 사용하였다. 또한 pyromellitic dianhydride는 공기 중의 수분에 의하여 쉽게 분해가 일어나기 때문에 glove box에서 사용하였으며, 에탄올은 단순 정제하여 사용하였고, 기타 유기용매 시약들도 정제하여 사용하였다.

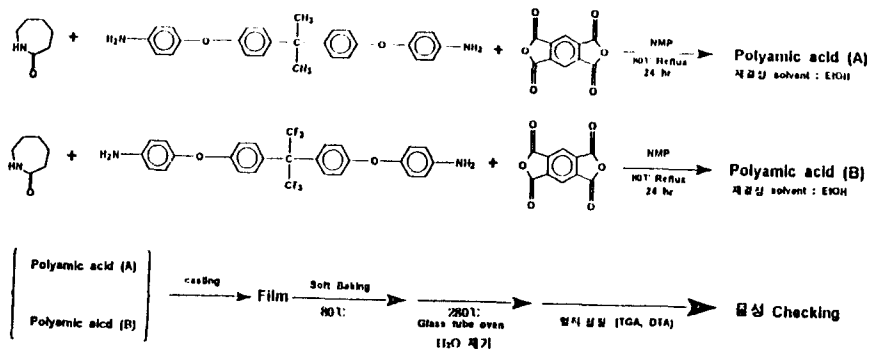
2-2. Polyamic acid의 합성과 Polyimide film의 제조

2,2-bis [4-(4-aminophenoxy)phenyl] - hexafluoropropane, 2,2-bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl] - hexamethylpropane을 80°C NMP solvent하에서 caparolactem과 24시간 환류하여 반응시킨 후 pyromellitic dianhydride을 첨가하고 반응이 종결된 후 에탄올을 첨가하여 고분자 물질을 합성하였다. <sup>14,15)</sup>

합성한 polyamic acid 유도체를 N-methyl-2-pyrrolidinone용매에 완전히 녹인 후 polyamic acid를 얇은 유리판에 casting한다. N-methyl-2-pyrrolidinone용매를 진공 oven에 넣어 80°C 온도에서 soft baking한다. Soft baking한 상태에서는 film의 경화가 완전히 일어난 상태가 아니며, 물분자도 제거되지 않았기 때문에 glass tube oven의 온도를 300°C까지 올려서 2시간동안 아미드화시킨다. <sup>11~15)</sup>



Scheme 1. The preparations of polyimide films.



Scheme 2. Methods of synthesis and preparation of polyimide film.

### 2-3. 합성물의 구조분석

합성한 polyamic acid를 NMP용액으로 KBr pellet위에 casting하여 film을 얻은후 FT-IR spectrum(Mattson, IR-10410E)으로 분석을 하였으며, polyimide film도 동일하게 구조분석을 하였다. 또한 내부표준물질로서 tetramethylsilane을 사용한 DMSO-d<sub>6</sub> solvent에 polyamic acid를 녹여 <sup>1</sup>H-NMR spectrum을 측정하였다.

### 2-4. 물성 측정

Morphology 측정은 Polyimide film을 제조한 후 optical microphotography(×1000)로 film의 표면을 촬영하였다.

Tensile strength 측정은 polyimide film을 일정한 크기의 film으로 절단한 후 Tinius Olsen 1000을 이용하여 인장강도 및 신장율을 측정하였다. 이때 cross head speed는 5mm/min이었으며 3회 반복 실험하여 그 평균값으로부터 물성치를 얻었으며, polyester film과 비교 분석하였다.

열적성질 측정은 Shimadzu TGA 50을 사용하여 DTA와 TGA를 측정하였다. 또한 polyester film과 비교 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. FT-IR 측정

Fig.1와 Fig.2의 hexamethyl- 유도체의 FT-IR spectrum을 분석하여 보면 polyamic acid는 3450cm<sup>-1</sup>근처에서 -OH peak, 3050cm<sup>-1</sup>에서 -NH peak를 관찰할 수 있었지만 polyimide film의 경우는 물분자가 이탈됨으로서 -OH peak와 -NH peak가 없어짐을 알 수 있었다. 따라서 polyimide film을 polyamic acid의 물분자가 이탈되어 새로운 고리가 형성됨으로서 polyimide film이 만들어 졌음을 알 수 있다.

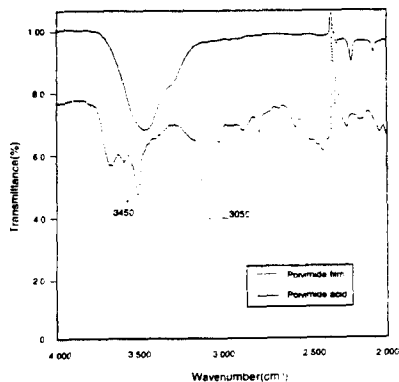


Fig. 1. FT-IR spectrum of hexafluoropolyamic acid and hexafluoropolyimide film.

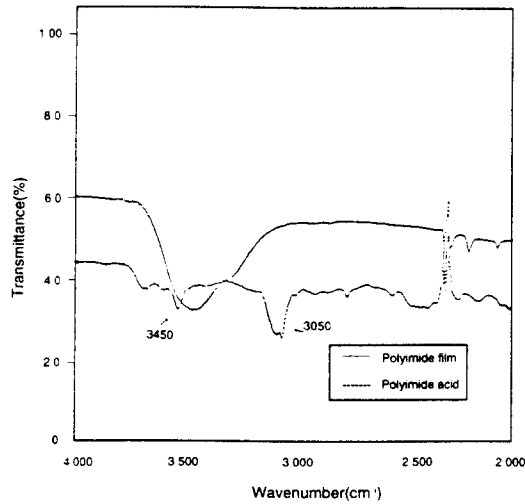


Fig. 2. FT-IR spectrum of hexamethylpolyamic acid and hexamethylpolyimide film.

### 3-2. <sup>1</sup>H-NMR 측정

Caprolactam을 NMP solvent에 녹여 80℃의 온도에서 충분히 교반한 후 친핵성 시약으로 작용하는 diamine을 천천히 첨가하여 caprolactam을 개환시켰다. 그리고 pyromellitic dianhydride를 첨가하고 여기에서 만들어진 polyamic acid의 hydroxyl peak를 <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 관찰하였다. Fig.3과 4의 hexamethyl- 유도체의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum을 분석하여 보면 polyamic acid의 특징적인 peak는 11.2ppm에서 -OH peak, 4.4ppm에서 -NH의 peak를 관찰할 수 있었다.

그러나 polyimide film의 경우는 film이 완전히 경화된 상태에서는 solid NMR을 scanning할 수 없으며, 또한 spectrum으로 분석이 불가능하였다.

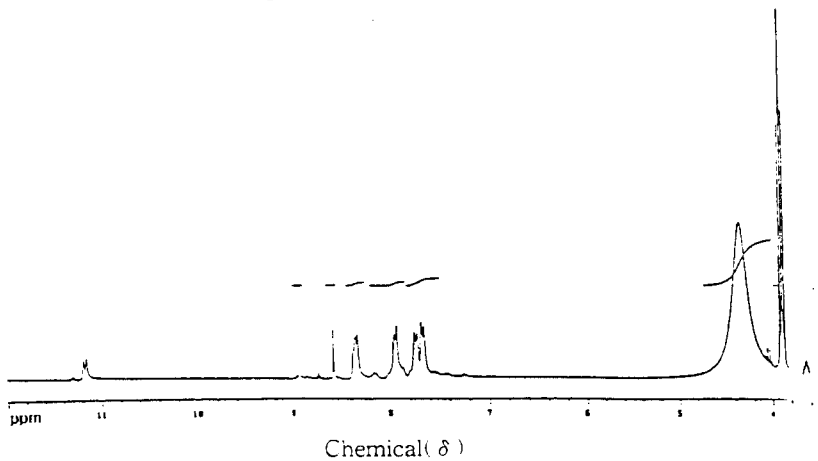


Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of hexafluoropolyamic acid.

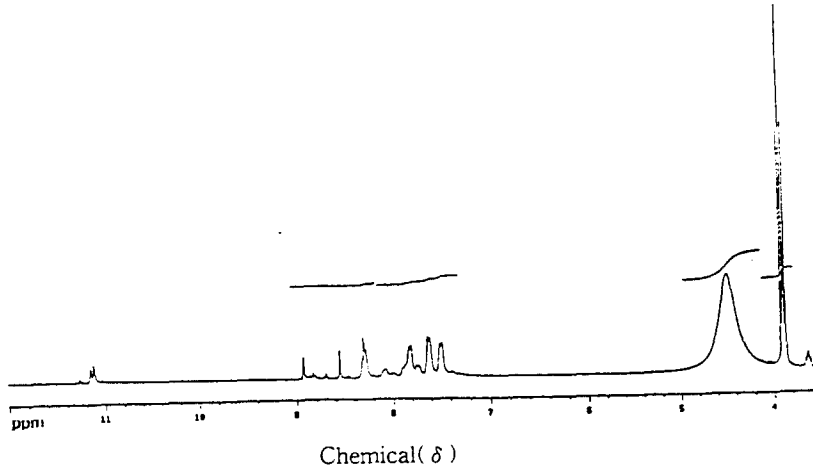


Fig. 4.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of hexamethylpolyamic acid.

### 3-3. Morphology 조사

Optical microphotography를 이용하여 polyester film, hexafluoropolyimide film, hexamethylpolyimide film의 표면을 관찰하였다. Photo.1,2,3과 같이 polyester film의 경우는 film의 분자입자 표면이 일정한 배열에 의하여 깨끗하게 나타났지만, 제조한 polyimide film의 경우는 분자입자의 중간에 film을 제조하는 과정에서 생기는 여러 가지 불순물의 거친 면을 관찰할 수 있었다.

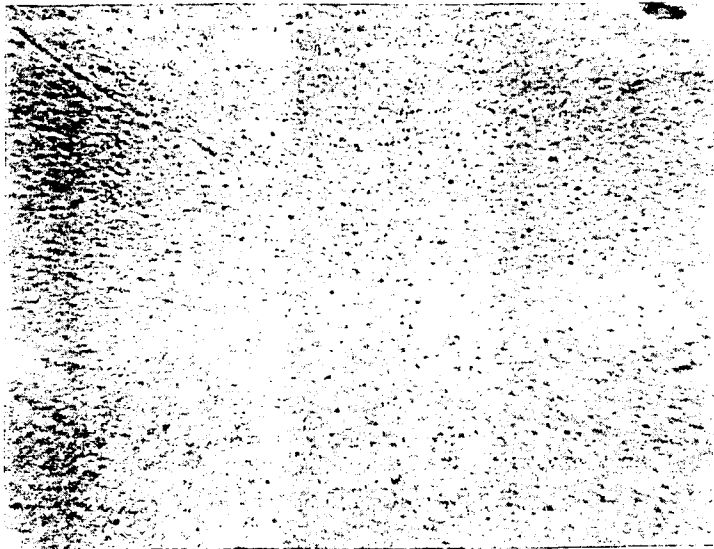


Photo. 1. Optical microphotography of polyester film( $\times 1000$ )

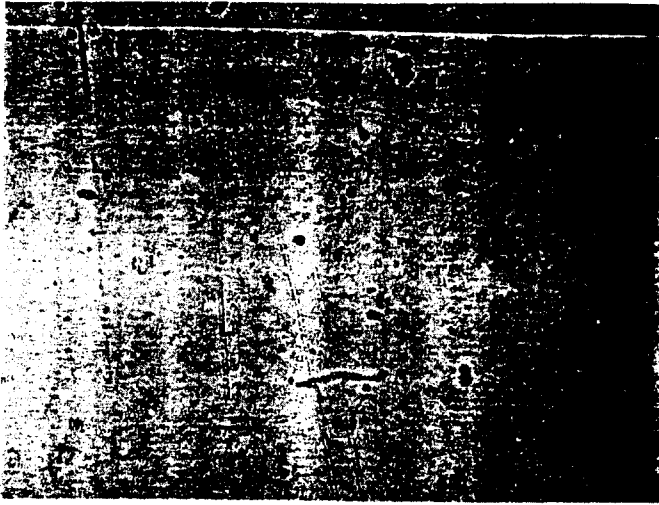


Photo. 2. Optical microphotography of hexafluoropolyimide film( $\times 1000$ )

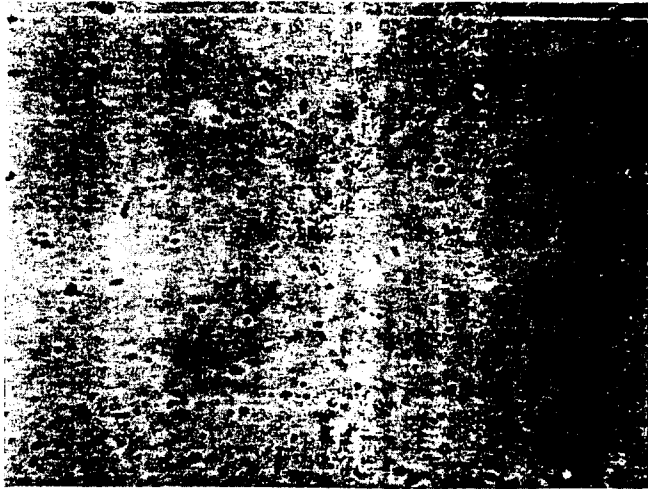


Photo. 3. Optical microphotography of hexamethylpolyimide film( $\times 1000$ )

#### 3-4. Tensile strength 측정

Fig.5과 같이 polyester film은 strain이 10%일 때 stress가 48Mpa인데 반하여 hexafluoropolyimide film은 strain이 10%일 때 stress가 42Mpa을 나타내며, hexamethyl polyimide film인 경우에는 strain이 10%일 때 stress가 40Mpa였다.

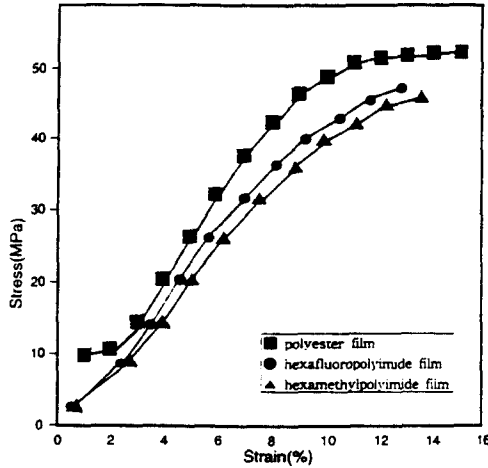


Fig. 5. Strain-stress curve of polyester film, hexafluoropolyimide film and hexamethylpolyimide film.

3-5. 열적 성질 측정

Fig.6의 polyester film은 400°C의 낮은 온도에서 열적 분해가 시작되어 550°C정도가 되면 열적 분해가 대부분 이루어지는 반면, Fig.7,8의 hexafluoropolyimide film과 hexamethyl polyimide film은 polyester film보다 높은 온도에서 열적 분해가 시작되는 것으로 보아 열적 성질이 우수한 것을 알 수 있었다.

또한 시차열 분석법을 이용한 Fig.9의 polyester film의 경우는 완전히 분리가 이루어지지 않은 amorphous polymer의 형태로 생각되며 420.6°C와 527.5°C의 온도에서 분해가 이루어지지만 Fig.10,11의 hexafluoropolyimide film과 hexamethylpolyimide film의 경우는 580°C와 633°C의 온도에서 열분해가 일어나는 것으로 보아 polyester film보다 열적 성질이 우수한 것으로서 내열성이 요구되어지는 PCB용 기판재료에 적합한 것으로 생각된다.

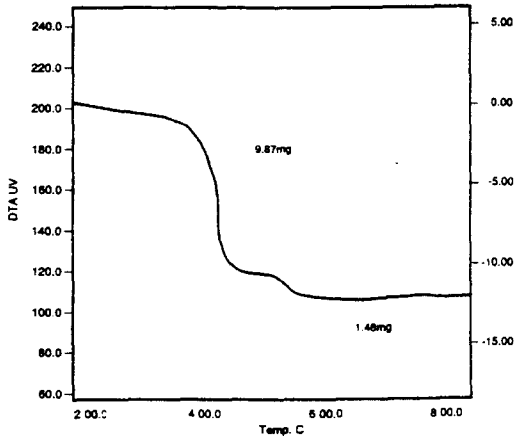


Fig. 6. TAG graph of polyester film.

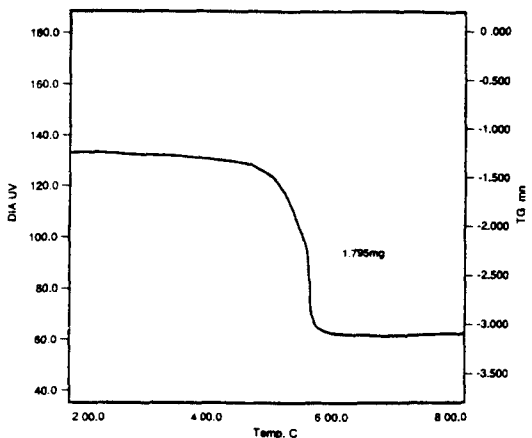


Fig.7. TAG graph of hexafluoropolyimide film.



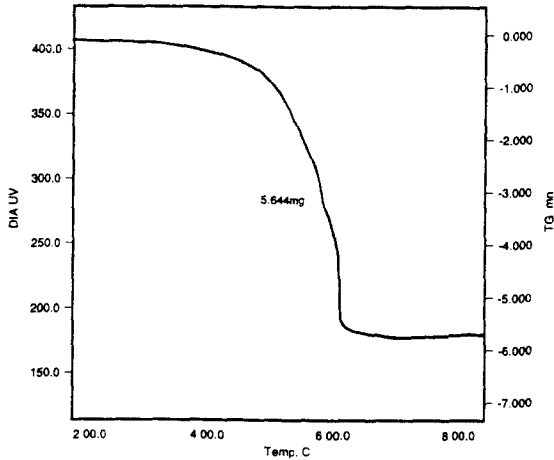


Fig. 8. TAG graph of hexamethylpolyimide film.

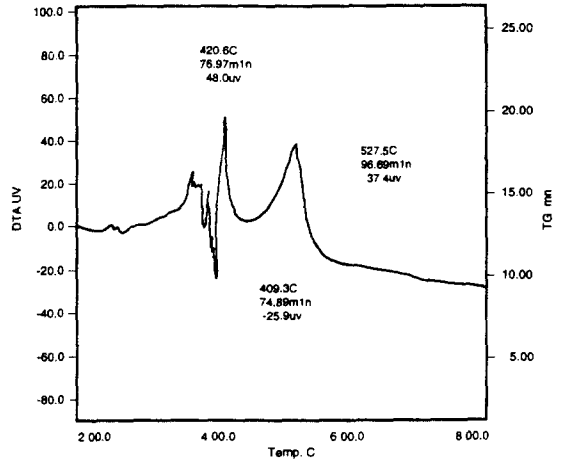


Fig. 9. DTA graph of polyester film.

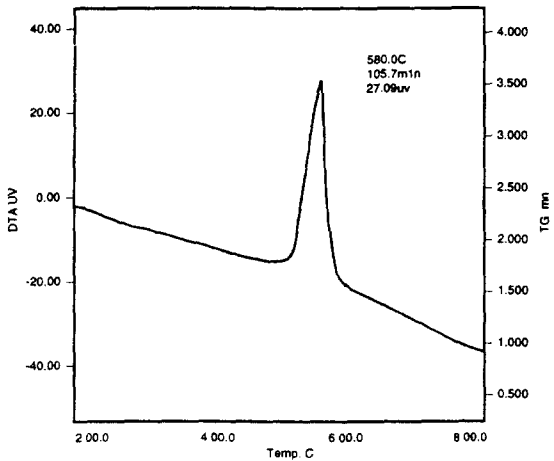


Fig.10.DTA graph of hexafluoropolyimide film.

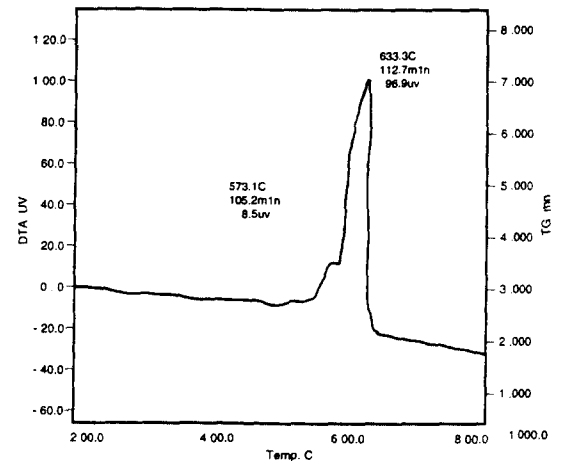


Fig.11.DTA graph of hexamethylpolyimide film.

#### 4. 결론

기존의 PCB용 절연재료로 많이 이용되고 있는 polyester film과 polyimide film의 물성을 조사하기 위하여 polyimide film을 합성하였다. 제작한 film의 열적 성질을 검토하기 위하여 TGA와 DTA를 측정된 결과 polyester film은 400°C에서 열분해가 일어났지만 polyimide film은 500°C부근에서 열분해가 일어났다. 그 결과 polyimide film은 polyester film보다 내열성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

## 참고문헌

- 1) K. Dachs, E. Schwarz, *Angew chem.*, 74, 540 (1962)
- 2) USP 2734034
- 3) M. Genas, *Angew chem.*, 74, 535 (1962)
- 4) U. Ri. Marl, *Kunststoff*, 55(5), 302 (1965)
- 5) R. W. Moncrieff, "Man-Made fibres", London (1975)
- 6) S. H. Kim and S. P. Sawan, *ACS, Polym. Prepr.*, 33(1), 1028 (1992)
- 7) *Chem. Week*, 140(23), 21 (1987)
- 8) The report on performance Materials, McGraw-Hill Publications, June 1, p.3 (1987)
- 9) Francesco Paolo La Mantia, "Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends" (1993)
- 10) J. W. Verbicky, Jr., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", ed. by H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, vol. 12, p. 364 (1988)
- 11) C. A. Pryde, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 27, 711 (1989)
- 12) H. Kudou, N. Kasai, T. Sasuga, T. Geguci: *Radiat Phys. Chem.*, 43, p. 329 (1994)
- 13) H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, J. Deabajo and J. G. De la Campa, *European Polymer Journal*, 28, 261 (1992)
- 14) N. Yamazaki, M. Matsumoto and F. Higashi, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, 13, 1373 (1975)
- 15) W. Wrasidlo and J. M. Augl, *J. Polym. Sci.*, A-1, 7, 321 (1969)