

## 4성분계 폴리이미드 필름 제조 및 열적-기계적 특성

서관식 · 설경일 · 김용석 · 서동학\* · 최길영 · 원종찬<sup>†</sup>  
한국화학연구원 고분자나노소재연구팀, \*한양대학교 화학공학과  
(2006년 12월 1일 접수, 2007년 3월 9일 채택)

### Preparation and Thermo-Mechanical Properties of 4-Component Polyimide Films

Kwan Sik Seo, Kyung Il Sul, Yong Seok Kim, Kil-Young Choi,  
Dong Hack Suh\*, and Jong Chan Won<sup>†</sup>

*Polymeric Nanomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P.O.Box 107 Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea*  
*\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University,  
Haengdang-dong, Sungdong-gu, Seoul 133-791, Korea*  
(Received December 1, 2006; accepted March 9, 2007)

**초록 :** Flexible copper clad laminate (FCCL) 적용을 위한 폴리이미드 필름의 열적-기계적 성질 향상을 위해, 4성분계 PMDA/BTDA 그리고 PDA/ODA 단량체로부터 폴리이미산을 합성하였고, 이를 효과적으로 열적 이미드화 공정을 통하여 4성분계 폴리이미드 필름을 제조하였다. 4성분계 폴리이미드 필름의 CTE 값은 100~200 °C 범위에서 PDA의 함량에 따라 감소하였고, 인장 계수와 인장 강도는 36% 그리고 59% 각각 증가하였다. 그리고 4성분계 폴리이미드 필름을 사용한 3층 유연성 기판의 peel test 결과는 1.8 kgf/cm 이상의 좋은 접착 강도를 보였다. 이와 같은 결과들로부터 4성분계 폴리이미드 필름은 고성능 FCCL을 위한 기본 필름으로 적용할 수 있다.

**Abstract :** To enhance the thermo-mechanical properties of polyimide films which have potential application for the FCCL, we have synthesized the poly(amic acid)s composed of 4-components PMDA/BTDA and PDA/ODA as monomer system, and then they were effectively converted into 4-component polyimide films by thermal imidization process. It has been found that CTE values in the range of 100~200 °C decreased with the amount of PDA, which also caused 36% and 59% increases in tensile modulus and strength respectively. And also, peel test results on 3-layered copper clad laminate using 4-component polyimide films showed excellent adhesion strength above 1.8 kgf/cm. On the basis of obtained results it can be concluded that 4-component polyimide films may be applied for the high performance FCCL base films.

**Keywords :** polyimide, CTE, 4-component PI, 3-layered FCCL, adhesion.

## 서 론

폴리이미드는 방향족 그룹과 헤테로사이클릭 이미드기로 구성되어 있어 강직한 사슬 구조에 의해 높은 열안정성과 내화학적 그리고 탁월한 기계적 특성 및 특유의 전기적 특성을 나타내어 인슐레이터, 유연성 회로 기판, LCD용 액정 배향막, 접착 및 코팅제 등의 전기·전자재료로 널리 이용되고 있다.<sup>1-6</sup> 대부분의 폴리이미드의 주사슬은 선형구조로 분자 배열이 가능하여 강직성(stiffness)을 띠기 때문에 열가소성 고분자에 비해 작은 열팽창계수(CTE)를 나타내는 특성이 있다. 또한 이렇게 선형으로 배열된 구조를 갖는 방향

족 폴리이미드는 화학적으로도 안정하여, 용매에 쉽게 용해되지 않는 내화학적 특성을 가진다. 이러한 폴리이미드의 낮은 열팽창계수와 내화학적 그리고 그 특유의 절연특성을 이용하여 유연성 회로 기판의 원부재인 유연성 회로 기판의 절연필름으로 사용되는데, 최근 국내의 휴대폰 및 반도체 등과 같은 전자제품 시장의 급격한 확대로 인하여, 유연성 회로 기판용 폴리이미드에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 유연성 회로 기판의 경우, 절연층으로 사용되어지는 폴리이미드 필름의 열안정성은 매우 중요한 요소 중의 하나가 된다. 현재 널리 쓰이고 있는 Kapton® 타입의 폴리이미드 필름의 경우, 압연 동박과의 접착력이 1.7 kgf/cm로 비교적 높은 값을 보이지만, CTE 값은 동박과의 차이가 있어 FCCL을 제조하였을 경우 휨(curl)이 발생하거나, 수축(shrinkage)하는 경우가 생길 수 있다. 따라서 본 실험에서는 유연성 회로 기판의 절연기재로 주로 사용되는 폴리

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jcwon@kriict.re.kr

이미드 필름의 원료인 방향족 이무수물과 방향족 디아민 단량체를 각각 2종류씩 선정하고 반응 조성을 변화하며 4성분계 폴리이미드 필름을 제조한 후, 필름의 향상된 열안정성과 기계적 특성에 대하여 알아보았다. 또한 제조한 4성분계 폴리이미드 필름을 이용하여 3층 유연성 회로기판을 제조한 후, 접착력을 측정하여 4성분 물비를 조절할 필름의 동박과의 접착력에 대하여 연구하였다.

실 험

**재료.** 폴리아미산을 합성하기 위한 방향족 이무수물 단량체로는 순도 99% 이상의 pyromellitic dianhydride(이하 PMDA)와 3,3', 4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(이하 BTDA)를 Daicel Chemical Ind. Ltd.로부터 구입하여 사용하였다. BTDA는 acetic anhydride로 재결정한 후 4-methyl-2-pentanone으로 여러번 세척하여 140 °C에 6시간 동안 진공 건조하여 사용하였다. 방향족 디아민으로 사용한 *p*-phenylenediamine(이하 PDA)는 Dupont사로부터 구입하여 사용하였으며, 4,4'-oxydianiline(이하 ODA)는 Wakayama Seika 사로부터 구입하여 ethanol로 재결정 한 후 60 °C에서 4시간 동안 건조하여 사용하였다. 용매로는 Mitsubishi Gas Chemical사의 순도 99% 이상, 수분함량이 50 ppm 미만인 dimethyl formamide(DMF)를 사용하였다.

**4성분계 폴리아미산 제조.** DMF 255 g에 ODA 10.617 g( $5.302 \times 10^{-2}$  mol)과 PDA 5.734 g( $5.302 \times 10^{-2}$  mol)을 녹여 질소 기류하에서 반응기를 24 °C로 유지하고, PMDA 11.565 g( $5.302 \times 10^{-2}$  mol)와 BTDA 17.085 g( $5.302 \times 10^{-2}$  mol)을 동시에 투입 하여 6시간 동안 500 rpm으로 교반하여, 물비가 PMDA/BTDA/PDA/ODA=5/5/5/5이고, 고형분이 15 wt%인 폴리아미산을 중 합하였다. 다양한 조성의 폴리아미산을 제조하기 위해 각각 단량체의 물비를 변화시켜 Table 1의 조성으로 폴리아미산을 제조하였다.

각각의 물 비 변화에 따라 제조한 폴리아미산의 고유점도(inherent viscosity)는 capillary 점도계(Ubbelode)를 이용하여 30 °C에서 측정하여 Table 2에 나타내었다.

**폴리이미드 필름의 제조.** 합성한 고형분 15 wt%의 폴리아미산 용액을 자동 제막기(Film Applicator)와 Doctor's blade를 이용하여 원하는 두께로 제막하였다. 질소분위기가 유지되는 고온용 오븐에서 60 °C, 1시간, 120 °C에서 1시간, 250 °C에서 1시간, 400 °C

Table 2. Inherent Viscosities of 4-Component Poly(amic acid) Solutions

Sample codes	Inherent viscosity (dL/g) *
K-EN 3737	0.77
K-EN 3755	0.68
K-EN 3773	0.78
K-EN 5537	0.69
K-EN 5555	0.91
K-EN 5573	0.85
K-EN 7337	1.07
K-EN 7355	0.85
K-EN 7373	1.26

\*Solvent: DMF, temperature: 30 °C, concentration: 0.5 g/dL.

에서 30분간 단계적으로 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

**3층 유연성 회로 기판의 제조.** 다양한 성분비로 제조한 4성분계 폴리이미드 필름과 압연 동박을 아크릴계 접착제로 접착하여 유연성 회로 기판을 제조하였다. 폴리이미드 필름의 한쪽 면에 25 μm 두께로 EP-291 접착제를 도포하고, 대류오븐에서 80 °C와 130 °C의 온도로 각각 3분간 건조한 후, 압력 프레스를 이용하여 160 °C의 온도와 20000 lb의 압력으로 10분간 경화하였다.

**기기 및 분석.** 본 실험에서 합성한 폴리아미산과 폴리이미드의 화학구조는 FT-IR(JASCO 610 FT-IR spectrometer)을 사용하여 확인하였다. 제조한 폴리이미드 필름의 열적 특성은 열 기계 분석기(TMA, TA 2940)와 열 중량 분석기(TGA, TA 2950)를 이용하여 열팽창계수(CTE)와 열분해거동을 측정함으로써 알아보았다. 필름의 기계적 물성을 측정하기 위하여 유리판에 용매 주형하여 제조한 폴리이미드 필름을 ASTM D-638법에 따라 시편을 제조하여 만능시험기(UTM, Instron 8516)를 이용하여 25 mm/min의 속도로 인장시험을 행하였다. 또한 제조한 3층 유연성 회로 기판의 기계적 물성을 측정하기 위하여 ASTM D-638법에 따라 Peel test시편을 제조하여 만능시험기(UTM, Instron 8516)를 이용하여 25 mm/min의 속도로 Peel 시험을 행하였다. 필름과 유연성 회로 기판의 수축정도를 알아보기 위하여, JIS C-2318법에 따라 300 °C에서 1시간 동안 처리한 시료를 다음의 식을 이용하여 열 수축률을 구하였다.

$$열 수축률 C(\%) = 100 \times (A - B) / A$$

A: 가열 전 치수, B: 가열 후 치수

그리고 제조한 유연성 회로 기판의 휘어짐 정도를 알아보기 위하여, 35×120 mm 크기로 시료를 절단하여 25 °C, 65 RH%의 분위기에 24시간 유지한 뒤, 시료의 휘어짐 정도를 측정하였다. 시료의 휘어짐 정도는 평판유리 위에 시료를 올려놓고 네 모서리의 높이를 측정하여 평균화하여 나타내었다(Scheme 1). 3층 회로 기판의 이미드 필름과 동박과의 열 안정성을 확인하기 위하여 IPC-TM-650, 4. 4. 13법에 따라 288 °C의 납에 10초 동안 침지 후 꺼낸 3층 FCCL의 표면을 확인하였다.

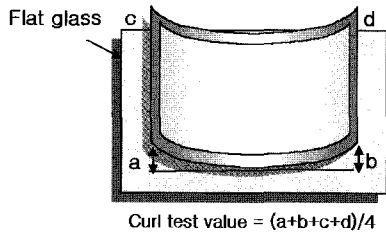
Table 1. Molar Ratios of Polyamic Acid Solution Composed of 4-Component Monomers

Code	Molar ratio of monomer				
	PMDA	BTDA	PDA	ODA	
Series	K-EN	5	5	5	5
		3	7	5	5
		7	3	5	5
		5	5	3	7
		3	7	3	7
		7	3	3	7
		5	5	7	3
		3	7	7	3
7	3	7	3		

결과 및 토론

4성분계 폴리이미드 필름 제조 및 FT-IR 분석. 합성한 폴리이미드 산은 PMDA/BTDA/PDA/ODA의 각 4성분의 비율에 따른 랜덤 공중합체 형태로 제조되어, 열 이미드화 방법을 통하여 폴리이미드 필름으로 제조하였다. 제조한 4성분계 폴리이미드 필름의 성분비에 따른 화학 구조를 확인하기 위하여 다음과 같이 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다.

PMDA와 BTDA의 조성 변화에 따른 화학 구조변화를 확인하기 위해 다음 Figure 1과 같이 PDA와 ODA의 성분비를 동일하게 하고 PMDA/BTDA의 성분을 조정하여 제조한 필름의 FT-IR 스펙트럼을 비교하였다. Figure 1과 Figure 2의 FT-IR 스펙트럼에서 1780, 1719 cm<sup>-1</sup>, 그리고 1370 cm<sup>-1</sup>에서 각각 in-plane imide group에서의 C=O와 out-of-plane imide group에서의 C=O를 나타내는 밴드와 axial-imide II의 C-N-C를 나타내는 이미드 특



Scheme 1. Schematic diagram of curling test method.

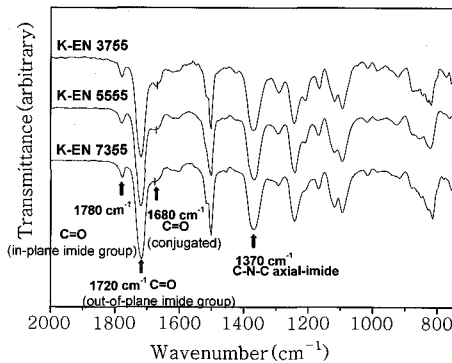


Figure 1. FT-IR spectra of 4-component PI films according to change of PMDA/BTDA molar ratio.

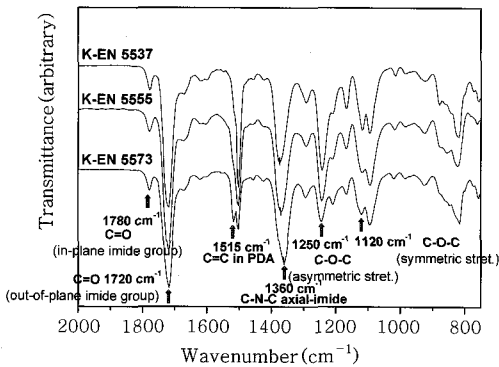


Figure 2. FT-IR spectra of 4-component PI films according to change of PDA/ODA molar ratio.

성 밴드를 관찰할 수 있었으며, 1536 cm<sup>-1</sup>(C-N-H amide II)에서의 이미드 밴드가 나타나지 않는 것을 보았을 때, 제조한 폴리이미드 산으로부터 완전한 이미드화가 진행되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 1에서 BTDA의 성분비가 증가하는 폴리이미드 필름의 경우, 1680 cm<sup>-1</sup>(conjugated C=O)에서의 밴드가 더욱 뚜렷해지며 오른쪽으로 이동하는 현상이 나타났다. 이는 BTDA의 성분비가 증가함에 따라, BTDA에 존재하는 카복실기가 구조 내에서 수소결합이나 London-Force와 같은 물리적 결합력을 갖게 되어 밴드가 이동하는 현상이 나타나는 것으로 생각된다.<sup>11</sup>

Figure 2에서 PDA의 성분비가 증가할수록 C-N-C axial-imide II를 나타내는 1370 cm<sup>-1</sup> 밴드가 1360 cm<sup>-1</sup>로 이동하였으며, PDA의 C=C stretching vibration으로 인해 나타나는 1515 cm<sup>-1</sup>에서의 밴드가 더욱 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.<sup>7</sup> 또한 ODA로 인해 나타나는 phenyloxy unit의 C=C stretching(1505 cm<sup>-1</sup>) 밴드와 symmetric(1250 cm<sup>-1</sup>), asymmetric stretching(1120 cm<sup>-1</sup>) 밴드가 감소하는 것을 확인하였다.

4성분계 폴리이미드 필름의 기계적 특성 분석. 제조한 4성분계 폴리이미드 필름의 기계적 물성을 알아보기 위하여 UTM을 통한 인장강도와 신율, 그리고 탄성계수를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 각각의 성분비에 따라, 탄성률은 242 kgf/mm<sup>2</sup>에서부터 384 kgf/mm<sup>2</sup>까지 나타났으며, PMDA와 PDA의 성분비가 증가함에 따라 탄성률이 증가하는 경향을 보였다(Figure 3). 인장

Table 3. Mechanical Properties of 4-Component PI Films According to PMDA/BTDA/PDA/ODA Contents

Sample codes	Tensile modulus (kgf/cm <sup>2</sup> )	Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
Kapton-100 HN	25500	2300	72
K-EN 3737	28100	1400	24
K-EN 3755	24200	1600	20
K-EN 3773	34100	1900	19
K-EN 5537	30100	1430	17
K-EN 5555	31300	1800	26
K-EN 5573	38400	1680	11
K-EN 7337	30500	1460	13
K-EN 7355	32700	1420	10
K-EN 7373	35500	1700	15

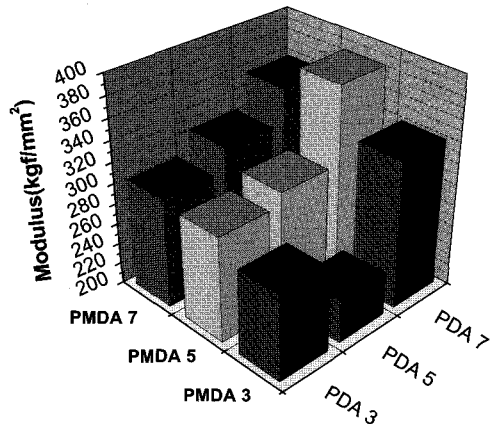


Figure 3. Tensile modulus of 4-component PI films.

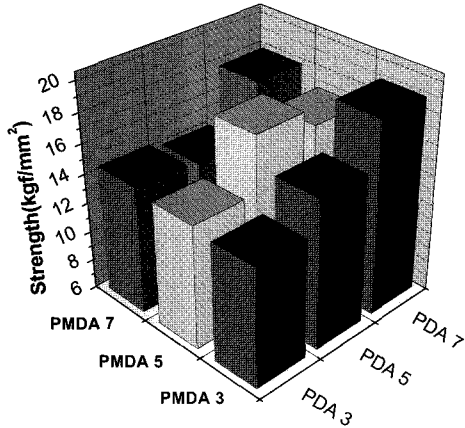


Figure 4. Tensile strength of 4-component PI films.

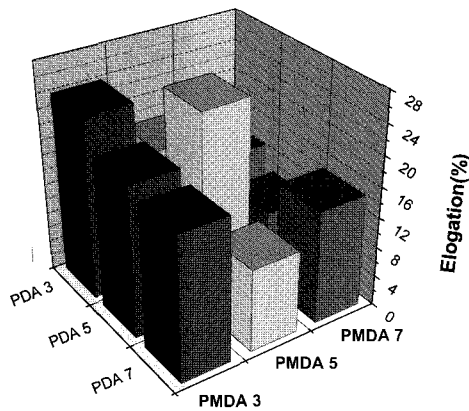


Figure 5. Elongation of 4-component PI films.

강도는 각각의 성분비에 따라 1400~1900 kgf/cm<sup>2</sup>까지 변화하였으며, PMDA와 BTDA의 성분비에 따른 인장강도 값의 변화보다는 PDA와 ODA의 성분비에 따른 인장강도의 값의 변화가 크게 나타났다. PDA의 성분비가 높은 시편의 경우 인장강도의 값이 크게 증가하는 경향을 보였다(Figure 4). BTDA는 분자 구조 내에 존재하는 카복시기로 인해 탄성률을 감소시키며, ODA는 구조 내에 존재하는 에테르기로 인해 탄성률과 인장강도가 감소하는 것으로 생각할 수 있다.<sup>11</sup> 이와 반대로 방향족과 무수물로만 존재하는 PMDA와 방향족으로 구성되어진 PDA의 함량이 증가할 경우, Figure 5에 나타난 것과 같이 신율이 감소하는 결과를 나타낸다.

**4성분계 폴리이미드 필름의 열적 특성 분석.** 각각의 성분비에 따라 제조한 4성분계 폴리이미드 필름의 열적 특성을 알아보기 위하여 다음과 같이 열중량 분석을 하고(Figure 6), 시료가 5 wt% 분해되는 온도를 Table 4에 나타내었다. 5 wt%의 시료가 분해되는 온도는 조성에 따라 최저 538 °C에서 최고 562 °C까지 24 °C 증가하였으며, PMDA/BTDA의 몰비가 7 : 3일 때, 전체에 대한 PDA의 함량이 10 mole%(K-EN 7337)에서 35 mole%(K-EN 7373)로 증가함에 따라 5 wt% 감량온도는 542 °C에서 562 °C로 20 °C 증가하였으며, 또한 800 °C의 잔류량도 증가함을 확인하였다. 이를 통하여 PDA의 함량이 증가함에 따라 내열성이

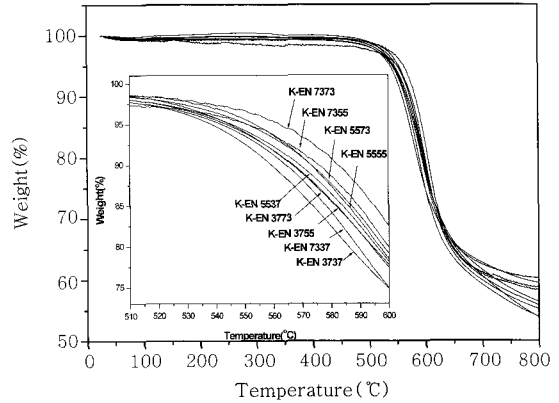


Figure 6. TGA thermograms of 4-component PI films.

Table 4. Degradation Temperatures of PI Films for 5% Weight Loss in Nitrogen According to PMDA/BTDA/PDA/ODA Contents

Sample codes	Temperature for 5% weight loss in nitrogen (°C)
K-EN 3737	538
K-EN 3755	545
K-EN 3773	543
K-EN 5537	545
K-EN 5555	554
K-EN 5573	551
K-EN 7337	542
K-EN 7355	551
K-EN 7373	562

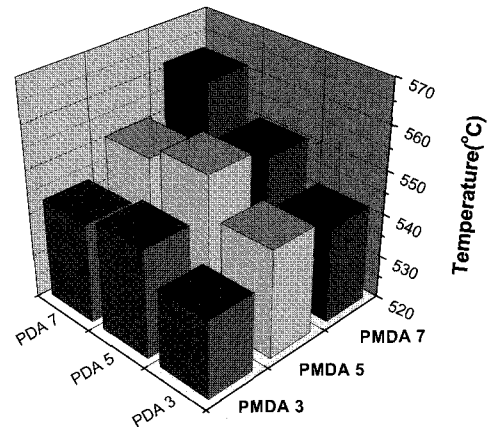
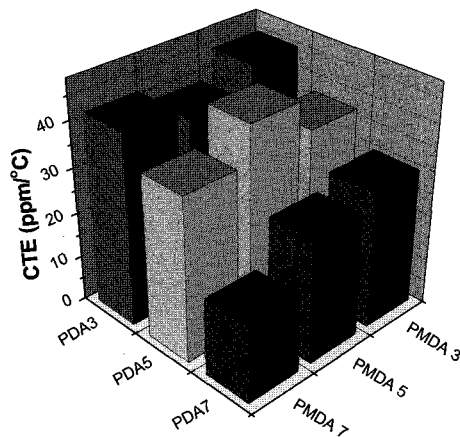


Figure 7. Degradation temperatures for 5% weight loss in nitrogen of PI films according to PMDA/BTDA/PDA/ODA contents.

향상되는 것을 알 수 있다. 또한 전체적으로 PMDA와 PDA의 함량이 증가할수록 5 wt% 시료가 열분해되는 온도가 증가하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다(Figure 7). 각각의 성분비에 따른 4성분계 폴리이미드 필름의 열적 안정성을 알아보기 위하여 TMA를 이용하여 CTE 값을 온도구간별(상온~100, 100~200, 200~300 °C)로 구하여, Table 5에 나타냈다. 또한, 유연성 회로 기판 제조공정에 적용되는 온도구간인 상온에서 200 °C까지의 구

**Table 5. CTE of 4-Component Polyimide Films**

Sample codes	CTE (ppm/°C)		
	0~100	100~200	200~300
Kapton-100 HN	18	31	48
K-EN 3737	31	49	58
K-EN 3755	20	47	62
K-EN 3773	19	15	33
K-EN 5537	23	51	62
K-EN 5555	32	52	69
K-EN 5573	12	38	54
K-EN 7337	32	54	66
K-EN 7355	21	49	68
K-EN 7373	14	41	46



**Figure 8.** CTE for 4-component films in thermal range from room temperature to 200 °C.

**Table 6. Peel Strength of 4-Component Polyimide Film and Copper Foil 3-Layered FCCL**

Sample codes	Peel strength(kgf/cm)
K-EN 3737	1.9
K-EN 3755	1.6
K-EN 3773	2.0
K-EN 5537	1.8
K-EN 5555	1.3
K-EN 5573	1.8
K-EN 7337	1.8
K-EN 7355	1.0
K-EN 7373	2.0

\* Kapton-EN 1.7 kgf/cm.

간에서의 변화가 중요하므로 이에 대한 CTE 값을 구하여 Figure 8에 나타내었다.

4성분계 폴리이미드 필름을 이용하여 제조한 3층 유연성 회로 기판의 접착력 측정. 본 연구에서 제조한 4성분계 폴리이미드 필름을 35 μm 압연 동박에, 아크릴계 접착제 EP-291를 사용하여 접착시켜 제조한, 3층 유연성 회로 기판의 4성분계 폴리이미드 필름과 동박과의 접착력을 90° Peel test를 통하여 측정하였고, 그 값을 Table 6에 나타내었다. Kapton의 동박과 접착력이 1.7 kgf/cm를 나타낸 반면, 4성분계 단량체 몰비를 조절하여 제조한 폴리이미

**Table 7. Thermal Properties of 4-Component PI/Cu FCCL**

(a) Curl of 4-Component PI/Cu FCCL

Sample codes	Curl(mm)	Estimation
K-EN 3737	1.8	△
K-EN 3755	0.3	○
K-EN 3773	0.3	○
K-EN 5537	1.3	△
K-EN 5555	1.1	△
K-EN 5573	1.0	△
K-EN 7337	1.0	△
K-EN 7355	0.2	○
K-EN 7373	0.1	○

○ : <1 mm, △ : 1~3 mm, >× : 3 mm

(b) Solder test of 4-Component PI/Cu FCCL

Sample codes	Blister	Delamination
K-EN 3737	△	○
K-EN 3755	○	○
K-EN 3773	×	○
K-EN 5537	○	○
K-EN 5555	△	○
K-EN 5573	×	○
K-EN 7337	○	○
K-EN 7355	△	○
K-EN 7373	×	○

○ : good, △ : normal, × : wors.

드 필름의 동박과 접착력이 1.0에서 2.0 kgf/cm까지 증가됨을 확인하였다. 특히 PMDA/BTDA/PDA/ODA의 몰비가 7/3/ 7/3, 3/7/7/3일때, 가장 높은 접착력 값을 나타내었다. 우선 X/Y/5/5 시리즈를 비교해 보면 BTDA의 함량이 높을수록 접착력이 증가하였다. 또한 X/Y/3/7 시리즈에서도 비교해 보면 각각 1.8, 1.8, 1.9 kgf/cm으로서 우수한 접착력을 보였다. 이것은 BTDA에 포함된 ketone기가 폴리이미드와 상호작용을 통하여 접착력을 증가시킴에 기인한다. 한편, X/Y/7/3 시리즈에서는 BTDA의 함량증가에 의한 접착력의 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이는 열적인 특성과 관련해 고려해 볼 때, 제조공정의 고온 열처리과정에서 내열성이 우수한 조성이 전체적으로 우수한 접착력을 담보할 수 있음을 확인하였다.

3층 유연성 회로 기판의 열적안정성 측정. 제조한 3층 유연성 회로 기판의 열적 안정성을 알아보기 위하여, 열 수축(shrinkage), 휨(curl)과 납땜(solder) 시험을 하였다. 열 수축은 JIS C-2318법에 따라 300 °C에서 1시간 동안 처리한 시료를 측정하였고, 휨은 35 × 120 mm 크기로 시료를 절단하여 25 °C, 65 RH%의 분위기에 24시간 유지한 뒤, 시료의 휘어짐 정도를 측정하였다. 또한 3층 유연성 회로 기판의 납땜 특성은 IPC-TM-650, 2. 4. 13법에 따라 시료를 25 × 25 mm의 크기로 절단하여 288 °C의 납에 10초 동안 담근 후 샘플의 표면을 관찰하였다. 제조한 3층 유연성 회로 기판의 휨 측정값과 납땜 특성을 Table 7에 나타내었다. 몰비를 조절하여 제조한 4성분계 폴리이미드 필름을 사용하여 제조한 3층 유연성 회로 기판은 모든 조성의 몰비에서 3 mm 이하의 휨을 보였으며, 열 수축은 PDA의 함량이 증가할수록 6%에서 2%까지 감

소하였다. 이는 ODA 보다 딱딱한 주사슬을 형성할 수 있는 PDA의 화학적 구조에서 기인하는 특성이라 할 수 있다.<sup>7</sup>

## 결 론

본 연구에서는 4성분의 단량체를 사용하여 방향족 이무수물과 방향족 다이민의 조성비를 조절하여 폴리이미드 필름을 제조하고, 제조한 폴리이미드 필름의 열 특성을 분석하였다. TGA결과, 열 안정성이 조성에 따라 최저 538 °C에서 최고 562 °C까지 24 °C 증가하며, PMDA/BTDA의 몰비가 7 : 3일 때, 542~562 °C로 20 °C 증가하였다. 이를 통하여 PDA의 함량이 증가함에 따라 내열성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한 유연성 회로 기판 제조 시 중요한 CTE 값은 PMDA와 PDA의 함량이 증가할수록 낮아지는 것을 볼 수 있었으며, PMDA와 PDA의 함유율이 35%일 때, 상온에서 200 °C까지의 온도구간에서의 열팽창계수는 17 ppm로 동박의 CTE 값인 16~18 ppm와 거의 유사한 값을 나타냄을 알 수 있었다. 제조한 4성분계 필름의 기계적 특성은 탄성률이 24200 kgf/cm<sup>2</sup>에서부터 38400 kgf/cm<sup>2</sup>까지 나타났으며, PMDA와 PDA의 성분비가 증가함에 따라 탄성률은 증가하는 경향을 보였으며, 인장 강도는 각각의 성분비에 따라 1400~1900 kgf/cm<sup>2</sup>까지 변화하였고, PMDA와 BTDA의 성분비에 따른 인장강도 값의 변화보다는 PDA와 ODA의 성분비에 따른 인장강도 값의 변화가 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 제조한 4성분계 폴리이미드 필름을 이용하여 3층 유연성 회로 기판을 제조하고, 제조한 3층 유연성 회로 기판의 4성분계 폴리이미드 필름과의 접착력을 측정하여, 기존의 Kapton-100 HN 1.7~2.0 kgf/cm으로 향상된 접착력을 나타냄을 확인하였다. 제조한 3층 유연성 회로 기판의 열 특성에서도 모든 시료에서 3 mm 미만의 휘어짐(curl) 값을 나타내었으며, 열 수축(shrinkage) 또한 PDA의 몰비가 증가함에 따라 6%에서 2%까지 감소하였다. 따라서 본 실험에서 제조한 4성분계 폴리이미드 필름 및 3층 유연성 회로 기판은 무수물과 다이민으로 사용한 단량체의 조성비를 조절함에 따라 기계적 물성과 열 특성을 조절할 수 있음과 동시에 열적/기계적으로 안정한 4성분계 폴리이미드 필름과 이를 이용한 3층 유연성 회로 기판을 제조할 수 있음을 확인하였다.

**감사의 글 :** 이 연구는 한국화학연구원의 기본연구사업 및 중기거점 개발사업(FCCL용 압연 동합금 극박-폴리머 정밀층상복합 소재 개발)의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
2. Y. Zhang, S. Lu, Y. Li, Z. Dang, J. H. Xin, S. Fu, G. Li, R. Guo, and L. Li, *Adv. Mater.*, **17**, 1056 (2005).
3. J. Yang and M. H. Lee, *Macromol. Res.*, **12**, 263 (2004).
4. T. Takeichi, M. Zuo, and M. Hasegawa, *J. Polym. Sci.: B: Polym. Phys.*, **39**, 3011 (2001).
5. R. Murdey and J. T. Stuckless, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3995 (2003).
6. J. A. Kreuz and J. R. Edman, *Adv. Mater.*, **10**, 1229 (1998).
7. S. W. Lee, B. Chae, B. Lee, W. Choi, S. B. Kim, S. I. Kim, S. Park, J. C. Jung, K. H. Lee, and M. Ree, *Chem. Mater.*, **15**, 3105 (2003).
8. U. Kenji, Y. Masabumi, and S. Koichi, Japanese Patent 1551140 (2002).
9. U. Kenji and M. Hideki, Japanese Patent 119521 (2000).
10. U. Kenji and M. Hideki, Japanese Patent 119419 (2000).
11. D. Wilson, B. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, *Polyimides*, Chapman and Hall, New York, 1990.
12. N. Inagaki, S. Tasaka, and M. Masumoto, *Macromolecules*, **29**, 1642 (1996).
13. S. H. Kim, K. J. Lee, and Y. S. Seo, *Langmuir*, **20**, 157 (2004).
14. T. K. Ahn, M. J. Kim, and S. J. Choe, *Macromolecules*, **30**, 3369 (1997).