

2층 연성동박적층판용 저흡습 폴리이미드의 합성

박 선 주 · 백 정 옥 · 공 희 진 · 안 병 현* · 김 원 호[†]

부산대학교 화학공학과, *부경대학교 재료공학과

(2008년 2월 21일 접수, 2008년 3월 12일 수정, 2008년 4월 22일 채택)

Synthesis of the Low-Hygroscopic Polyimide for 2-Layer Flexible Copper Clad Laminate

S. J. Park, J. O. Baek, H. J. Gong, B. H. Ahn*, and W. Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*Department of Material Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received February 21, 2008, Revised March 12, 2008, Accepted April 22, 2008)

요 약 : 본 연구에서는 화학적 구조가 다른 2종의 dianhydride 단량체인 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride (PMDA)와 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride) (BPADA) 및 2종의 diamine 단량체인 *m*-phenylenediamine (*m*-PDA)와 4,4'-oxydianiline (ODA)의 몰 비를 조절함으로써 9종의 폴리이미드를 합성하였다. 합성된 폴리이미드를 사용하여 casting method로 2층형 Flexible Copper Clad Laminate(FCCL)을 제조한 후, 열적 특성, 흡수율 및 접착력을 평가하였다. 제작된 폴리이미드의 유리전이온도(T_g)와 시료가 5 wt% 손실되는 분해 온도를 측정 한 결과, *m*-PDA와 PMDA의 함량이 증가할수록 유리전이온도 및 시료가 5 wt% 손실되는 온도가 증가하였다. 폴리이미드의 흡수율은 ODA와 BPADA가 증가할수록 감소하였다. 이는 ODA와 BPADA의 상대적으로 긴 분자 구조 때문으로 판단된다. 박리 시험을 실시한 결과, ODA와 BPADA의 함량이 증가할수록 접착력이 증가하였다.

ABSTRACT : In this study, nine kinds of polyimides were synthesized from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride (PMDA), 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride) (BPADA), *m*-phenylenediamine (*m*-PDA) and 4,4'-oxydianiline (ODA) by controlling molar ratio of monomers. Synthesized polyimides were used as insulator films for 2-layer Flexible Copper Clad Laminate(FCCL) which were manufactured by the casting method. Glass transition temperature and thermal degradation temperature for 5% weight loss of the polyimide film were improved by increasing contents of *m*-PDA and PMDA, respectively. Water absorption of polyimide film was reduced by increasing contents of ODA and BPADA which have relatively long structure, respectively. Peel strength of 2-layer FCCL was improved by increasing contents of ODA and BPADA.

Keywords : 4-component polyimide, 2-layer FCCL, hygroscopic property, thermal resistance

[†] 대표저자(e-mail : whkim@pnu.edu)

I. 서 론

PCB는 printed circuit board의 약어로서 여러 종류의 부품을 페놀 수지 또는 에폭시 수지로 된 평판 위에 밀집 탑재하고 각 부품 간을 연결하는 회로를 수지평판의 표면에 밀집 단축하여 고정시킨 인쇄회로기판이다. PCB의 성장은 phenol 수지로부터 시작하여 현재 가장 널리 쓰이고 있는 glass epoxy 재질의 양면 및 다층 회로 기판으로의 발전을 거듭하여 왔다. 그러나 이러한 PCB는 무게나 부피 특히, 경직성으로 인한 재질 자체의 한계성 때문에 극소 경량화 및 유연화 추세에 첨단 전자 기술에는 부합되지 못하게 되었다. 이에 따라 flexible printed circuit board (FPCB)의 개발이 진행되었으며 작업성이 뛰어나고, 내열성, 내굴곡성 및 내화학성 등이 우수하여 카메라, 컴퓨터 및 주변기기, 휴대 전화기, 의료장비, 군사장비 등 많은 전자제품의 핵심부품 소재로 널리 사용되고 있다.^{1,2}

FPCB의 원단소재인 flexible copper clad laminate (FCCL)은 폴리이미드 필름, 접착제층, 동박으로 이루어진 3층형 FCCL과 폴리이미드 필름, 동박으로 이루어진 2층형 FCCL로 구분된다. 3층형 FCCL은 제조 공정이 단순하고 제조 단가가 저렴한 반면 사용된 아크릴계 또는 에폭시계 접착제 때문에 열안정성, 치수 안정성, 굴곡성이 낮다. 2층형 FCCL은 열 안정성, 치수 안정성, 굴곡성 등이 우수하나 제조 공정이 복잡하고 제조단가가 높다.³

폴리이미드는 heterocyclic imide 링과 aromatic 링의 화학적 구조로 인하여 뛰어난 내열성과 내화학성, 우수한 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수안정성을 나타내기 때문에 전자부품, 자동차, 엔진 주변 부품, 분리 막 등과 같은 다양한 분야에 사용되고 있다.^{4,7} 그러나 폴리이미드의 높은 흡습성은 전자 재료의 절연체로 사용 시, 패키징 크랙, 층간 박리 등 신뢰성 문제를 야기시킨다.⁸

따라서, 본 연구에서는 화학적 구조가 다른 2종의 dianhydride 단량체와 2종의 diamine 단량체를 사용하여 일정한 분자량에 함유된 imide 링의 함량을 조절하여 흡습성의 주원인으로 작용하는 수소 결합을 억제하고자 하였다. 또한, 합성된 폴리이미

드를 사용하여 casting 법으로 2층형 FCCL을 제조하여 열적 특성, 흡수율 및 접착력을 측정하였다.

II. 실험

1. 재 료

1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride (PMDA, Aldrich), *m*-phenylenediamine (*m*-PDA, Aldrich) 및 4,4'-oxydianiline (ODA, Aldrich)는 승화시켜 사용하였고, 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride) (BPADA, Aldrich)는 acetic anhydride/toluene를 이용하여 100℃에서 완전 용해시킨 뒤 상온으로 냉각시켜 재결정화하였다. 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Aldrich), toluene (Aldrich) 및 acetic anhydride (Aldrich)는 구입한 그대로 사용하였으며, 2-layer FCCL은 MITSUI METAL의 두께 1oz 동박을 사용하여 제작하였다.

2. Poly(amic acid) 합성

교반기 및 질소 유입구가 장치된 1000 ml 3구 플라스크에 정량의 *m*-PDA와 ODA가 NMP에 완전히 녹을 때까지 교반하였다. Diamine들이 완전히 용해된 후, BPADA와 PMDA를 10분 간격으로 순서대로 투입하고 상온에서 24시간 교반하여 poly(amic acid)를 얻었다. 위와 같은 방법으로 두 종의 dianhydride와 두 종의 diamine의 몰 비를 Table 1과 같이 변화시키면서 9종의 poly(amic acid)를 얻었다.

Table 1. Molar Ratios of Polyimide Composed of 4-Component Monomers

PI	Sample code	Dianhydrides		Diamines	
		PMDA	BPADA	<i>m</i> -PDA	ODA
1	3737	3	7	3	7
2	3755	3	7	5	5
3	3773	3	7	7	3
4	5537	5	5	3	7
5	5555	5	5	5	5
6	5573	5	5	7	3
7	7337	7	3	3	7
8	7355	7	3	5	5
9	7373	7	3	7	3

3. 폴리이미드 필름 제조

합성된 poly(amic acid)를 유리판에 도포 후, 진공 오븐에서 80℃에서 2시간, 120℃에서 20분, 130℃에서 10분, 150℃에서 10분, 180℃에서 10분, 210℃에서 10분 그리고 250℃에서 30분간 단계적으로 열을 가함으로써 폴리이미드를 제조하였다.

4. 2층형 FCCL 제조

합성된 poly(amic acid)를 동박에 도포 후, 진공 오븐에서 80℃에서 2시간, 120℃에서 20분, 130℃에서 10분, 150℃에서 10분, 180℃에서 10분, 210℃에서 10분 그리고 250℃에서 30분간 단계적으로 열을 가함으로써 2층형 FCCL을 제조하였다.

5. 시험 방법

Poly(amic acid)s의 합성여부를 확인하기 위해서 FT-IR 분석을 실시하였다. Poly(amic acid)s의 점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25±1℃에서 측정하였다. 시차 주사 열량계 Perkin Elmer DSC Pyris 1

을 사용하여 폴리이미드의 유리전이온도를 측정하였고, 열중량 분석기 Perkin Elmer TGA 7을 사용하여 폴리이미드의 5% 무게 손실 온도를 측정하였다. 흡습성은 시편의 잔류 수분을 제거하기 위해 진공 오븐에서 48시간 동안 건조시킨 후의 시편의 무게와 증류수에 48시간 침지시킨 후의 시편의 무게 변화량을 측정하였다. 2층형 FCCL의 접착력은 dry film lamination, exposure, etching 및 stripping 공정을 거쳐 Figure 2와 같이 line의 두께 및 line과 line 사이의 거리가 각 1 mm인 시편을 제작한 뒤, Universal Testing Machine, AG-IS 500N, Figure 1, 을 사용하여 50 mm/min의 cross-head speed로 시편의 길이가 시험 시작점으로부터 55 mm가 될 때까지 진행하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

Poly(amic acid)는 Figure 3과 같이 PMDA, BPADA, *m*-PDA 및 ODA를 반응시켜 합성하였으며, 9종의 poly(amic acid)s가 동일한 분자량을 갖도록 dianhydride와 diamine의 몰 비를 조절하였다.

Table 2는 합성된 poly(amic acid)s 용액을 methanol/distilled water에 수 차례 세척 후 100℃의 진공오븐에서 3시간 동안 건조함으로써 얻어진 poly(amic acid) powder를 1-methyl-2-pyrrolidinone 용매에 0.5 g/dL 농도의 묽은 용액을 만든 뒤, Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정된 대수점도를 나타낸 것이다. 동일한 구조의 9종의 poly(amic acid)s가 0.38~0.44 dL/g의 비슷한 대수점도를 나타냄으로 성공적으로 분자량이 조절되었다고 판단된다.

Figure 4에 code 3737에 해당하는 poly(amic acid)의 FT-IR측정 결과를 나타내었다. 1550 cm⁻¹에서의 N-H bending 특성 흡수 밴드, 1700 cm⁻¹에서의 C=O 특성 흡수 밴드 및 3000 cm⁻¹~3700 cm⁻¹에서의 OH 특성 흡수 밴드가 관찰됨에 따라 poly(amic acid)s가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다. 다른 8종의 code에 해당되는 poly(amic acid)s에서도 Figure 4와 동일한 IR 흡수 밴드가 관찰되어 poly(amic acid)s가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.

합성된 poly(amic acid)s를 진공 오븐에서 단계적

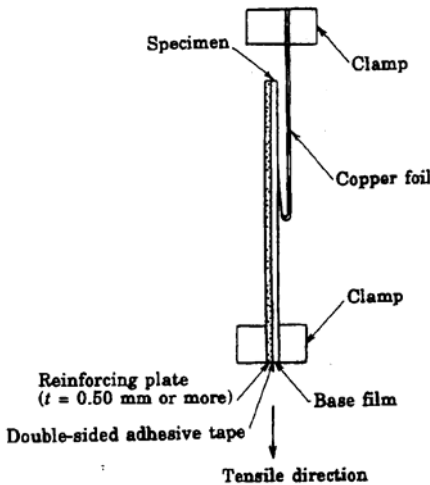


Figure 1. Method of specimen for measurement of peel strength by 180° peel test.



Figure 2. Peel test specimen.

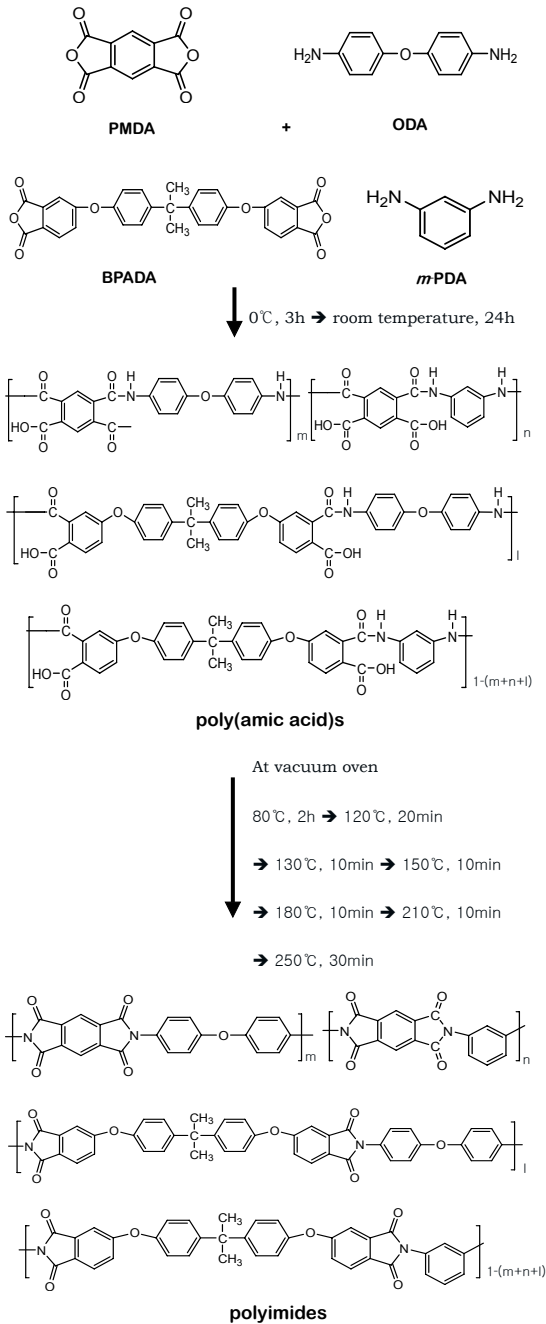


Figure 3. Schematic diagram for the synthesis of polyimides.

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

	Sample code	Inherent viscosity (dL/g)
1	3737	0.40
2	3755	0.39
3	3773	0.42
4	5537	0.44
5	5555	0.38
6	5573	0.40
7	7337	0.42
8	7355	0.38
9	7373	0.39

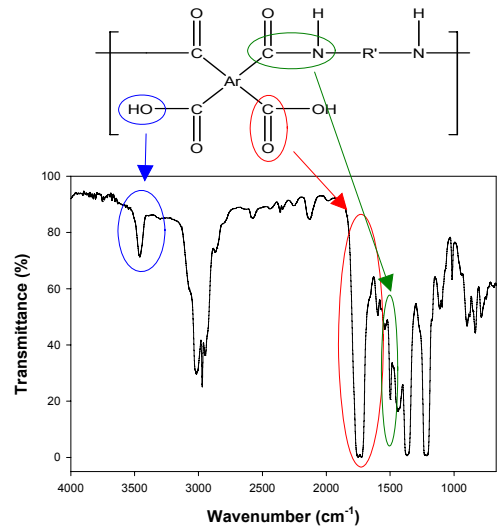


Figure 4. FT-IR spectra of a poly(amic acid); code 3737.

으로 열을 가하여 폴리이미드 필름을 제작하였으며, 제작된 폴리이미드 필름의 구조를 확인하기 위해서 FT-IR 분석을 실시하였다. Figure 5는 code 3737에 해당하는 폴리이미드 필름의 FT-IR 결과로써 poly(amic acid)의 특성 흡수 피크들은 사라지고, 1780 cm⁻¹, 1720 cm⁻¹ 및 720 cm⁻¹ 에서 imide 링의 특성 흡수 밴드가 확인됨으로써 poly(amic acid)s가 성공적으로 폴리이미드로 전환되었음을 알 수 있다. 다른 8종의 code에 해당되는 폴리이미드 필름에서도 Figure 5 와 동일한 IR 흡수 밴드가 확인됨으로써 poly(amic acid)s가 성공적으로 폴리이미드로 전환되었음을 알 수 있다.

제작된 폴리이미드 필름의 열적 특성을 알아보기 위해서 유리전이온도(T_g) 및 시료가 5 wt% 손실되는 온도를 측정하였으며, 그 결과를 Table 3에

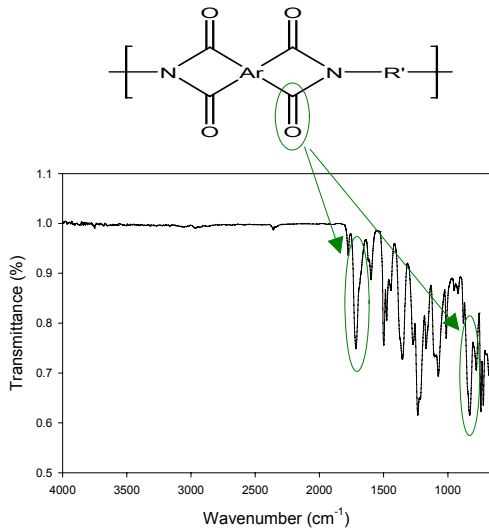


Figure 5. FT-IR spectra of a polyimide film; code 3737.

Table 3. Glass Transition Temperatures and Thermal Degradation Temperature for 5% Weight Loss of Polyimide Films

PI	Sample code	Glass transition temperature (°C)	Temperature for 5% weight loss (°C)
1	3737	258.4	517
2	3755	260.2	524
3	3773	264.9	525
4	5537	278.8	525
5	5555	276.9	528
6	5573	284.5	532
7	7337	302.3	531
8	7355	306.6	534
9	7373	307.4	537

나타내었다. 일정한 dianhydride의 몰 비에서는 *m*-PDA의 몰 비가 증가할수록, 일정한 diamine의 몰 비에서는 PMDA가 증가할수록 유리전이온도 및 시료가 5 wt% 손실되는 온도가 증가함을 알 수 있다. 이는 *m*-PDA와 PMDA의 강직한 구조에 기인한 결과로 볼 수 있다.

폴리이미드 필름을 48시간 동안 진공 오븐에서 건조시킨 후의 무게와 48시간 동안 증류수에 침지시킨 후의 무게를 비교함으로써 측정된 흡수율을 Table 4에 나타내었다. 일정한 blank dianhydride의 몰 비에서는 ODA의 몰 비가 증가할수록, 일정한 diamine의 몰 비에서는 BPADA가 증가할수록 흡수

Table 4. Water Absorption of Polyimide Films

PI	Sample code	Water absorption (%)
1	3737	0.845
2	3755	0.859
3	3773	0.864
4	5537	0.895
5	5555	0.924
6	5573	0.923
7	7337	1.044
8	7355	1.083
9	7373	1.143

Table 5. Peel Strength of 2-Layer FCCLs

	Sample code	Peel strength (kgf/cm)
1	3737	2.289
2	3755	2.330
3	3773	2.030
4	5537	1.914
5	5555	2.093
6	5573	1.831
7	7337	1.624
8	7355	1.566
9	7373	1.375

율이 감소함을 알 수 있는데, 이는 ODA와 BPADA의 상대적으로 긴 분자 구조로 인하여 동일한 분자량의 다른 폴리이미드 필름보다 imide 링의 함량이 낮아 물 분자와의 수소 결합이 억제되기 때문인 것으로 판단된다.

합성된 poly(amic acid)를 동박에 도포한 후 진공 오븐에서 단계적으로 열을 가하여 제작한 2-layer FCCL을 Figure 2와 같이 제작하여 접착력 시험을 실시하였다. 접착력은 박리 테스트 그래프의 평균 값을 계산하였으며, 이를 Table 5에 나타내었다. 일정한 dianhydride의 몰 비에서는 ODA의 몰 비가 증가할수록, 일정한 diamine의 몰 비에서는 BPADA가 증가할수록 접착력이 증가함을 알 수 있다. 이는 ODA와 BPADA의 에테르기가 산화되어있는 동박 표면과 수소결합을 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 또한, diamine의 함량 변화보다 dianhydride의 함량 변화가 접착력에 더 많은 영향을 주는 것으로 판단되는데 이는 ODA보다 BPADA가 수소결합에 유리한 구조를 가지고 있기 때문인 것으로 사료된다.

IV. 결 론

화학적 구조가 다른 2종의 dianhydride와 2종의 diamine을 사용하여 일정 분자량의 폴리이미드에 포함된 imide 링의 함량을 조절함으로써 흡습성의 주 원인으로 작용하는 수소 결합을 억제하고자 하였다. 또한, 합성된 poly(amic acid)를 사용하여 폴리이미드 필름 및 2층형 FCCL 제작하여 물성을 평가하였다. 4종의 단량체의 몰 비를 변화시킴으로써 합성한 9종의 poly(amic acid)s의 점도 측정 결과 분자량이 적절하게 조절되었음을 알 수 있었다. 단계적으로 열을 가하여 제작한 폴리이미드 필름의 DSC 및 TGA 실험 결과, 일정한 dianhydride의 몰 비에서는 *m*-PDA의 몰 비가 증가 할수록, 일정한 diamine의 몰 비에서는 PMDA가 증가할수록 유리전이온도 및 5% 무게 손실 온도가 증가함을 확인하였다. 폴리이미드 필름의 흡수율은 일정한 dianhydride의 몰 비에서는 ODA의 몰 비가 증가 할수록, 일정한 diamine의 몰 비에서는 BPADA가 증가할수록 감소하였다. 2 층형 FCCL의 접착력은 일정한 dianhydride의 몰 비에서는 ODA의 몰 비가 증가 할수록, 일정한 diamine의 몰 비에서는 BPADA가 증가할수록 접착력이 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 2단계 BK21 사업비와 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. 임규혁, 양덕진, 안동기, 장정훈, “리지드 플렉시블 인쇄회로기판 및 이의 제조 방법”, 한국특허 0033931 (2004).
2. 김태형, 문정열, 김상균, 김성근, 정창범, 박종민, “플렉시블 동박적층판 및 그 제조방법”, 한국특허 0522003 (2005).
3. 김광무, 장경호, “FPC용 접착관련 제품 및 기술 소개”, *Polym. Sci. Technol.*, **14**, 200 (2003).
4. M. Ghosh, and K. L. Mittal, eds., “Polyimides: Fundamentals and Applications”, Marcel Dekker, New York, 1996.
5. M. S. Butt, Z. Akhtar, M. Zafar-uz-Zaman, and A. Munir, “Synthesis and characterization of some novel aromatic polyimides”, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1638 (2005).
6. M. H. Ree, “High Performance Polyimides for Applications in Microelectronics and Flat Panel Displays”, *Macromol Res.*, **14**, 1 (2006).
7. K. S. Seo, K. I. Sul, Y. S. Kim, K. Y. Choi, D. H. Suh, and J. C. Won, “Preparation and Thermo-Mechanical Properties of 4-Component Polyimide Films”, *Polymer (Korea)*, **31**, 130 (2007).
8. J. C. Seo, and H. S. Han, “Water Diffusion Studies in Polyimide Thin Films”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 731 (2001).