

다양한 조성 변화에 따른 4성분계 폴리이미드 필름 제조와 물성분석

박윤준 · 유덕만 · 최종호* · 안정호** · 홍영택[†]

한국화학연구원 에너지소재연구센터, *경일대학교 신재생에너지학과, **성균관대학교 고분자시스템공학과
(2011년 7월 21일 접수, 2011년 9월 20일 심사, 2011년 9월 28일 채택)

Synthesis and Characterization of 4-Component Polyimide Films with Various Diamine and Dianhydride Compositions

Yun Jun Park, Duk Man Yu, Jong-Ho Choi*, Jeong Ho Ahn**, and Young Taik Hong[†]

Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of New and Renewable Energy, Kyungil University, Gyeongsan 712-701, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Sunkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received July 21, 2011; Revised September 20, 2011; Accepted September 28, 2011)

다양한 조성의 PMDA/BPDA/p-PDA/ODA로 이루어진 폴리amic산을 합성하여 다양한 조성의 4성분계 폴리이미드 필름을 열적 이미드화 공정을 통해 제조하였다. 제조된 폴리이미드 필름의 화학 구조 및 열적·기계적 특성은 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR), 열중량 분석기(TGA), 열 기계 분석기(TMA), 동·역학적 거동 분석기(DMA), 그리고 만능 인장 시험기(UTM) 등을 이용하여 조사하였다. 강직한 구조의 PMDA와 p-PDA의 함량이 증가할수록 인장강도, 탄성률 및 열적 특성이 향상되었고, 상대적으로 유연한 구조의 BPDA와 ODA의 함량이 증가할수록 신장률과 흡습률이 각각 증가하였다. 특히, 열팽창계수(CTE)값은 PMDA : BPDA : p-PDA : ODA의 조성이 5 : 5 : 4 : 6 조성일 때 동박의 CTE와 유사한 결과를 나타내었으며, 이와 같은 조성을 갖는 4성분계 폴리이미드 필름의 경우 유연성 회로 기판의 flexible copper clad laminates (FCCL)을 위한 기본 필름으로 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

Various poly(amic acid)s were synthesized from PMDA/BPDA/p-PDA/ODA with different mole ratios and effectively converted into 4-component polyimide films by thermal imidization. The chemical structures and thermo-mechanical properties of polyimide films were examined using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermo-gravimetric analyzer (TGA), thermo-mechanical analyzer (TMA), dynamic mechanical analyzer (DMA) and universal tensile machine (UTM). The tensile strength, modulus, and thermal properties of polyimides films increased with the amount of rigid PMDA and p-PDA, while the elongation and moisture absorption of polyimide films increased with the amount of flexible BPDA and ODA. One of 4-component polyimide films exhibited a similar coefficient of thermal expansion (CTE) value to that of copper when it was composed of PMDA : BPDA : p-PDA : ODA with the ratio of 5 : 5 : 4 : 6. Thus, this polyimide film could be useful for a base film for flexible copper clad laminates (FCCL) of flexible printed circuit boards.

Keywords: polyimide, 4-component, monomer composition change, coefficient of thermal expansion, thermal and mechanical properties

1. 서 론

방향족 폴리이미드는 이미드 고리의 강직한 사슬 구조를 바탕으로 우수한 내열성과 내화학성 그리고 뛰어난 기계적 특성과 전기적 특성을 나타내어 전기·전자 산업에 널리 이용되고 있다[1-3]. 최근 국내의 휴대폰 및 반도체 등과 같은 전자제품 시장의 급격한 확대에 의해, 뛰어난 폴리이미드와 특성과 함께 특유의 절연특성을 이용하여 유연성 회로 기판의 절연필름인 flexible copper clad laminates (FCCL)로 사용되고 있다[4-6]. 이러한 유연성 회로 기판의 경우, 절연층으로

사용되는 폴리이미드 필름의 열안정성은 매우 중요한 요소가 되나, 16~18 ppm/°C의 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 갖는 동박과 폴리이미드의 CTE 값의 차이로 인해 FCCL을 제조하였을 경우 휨이 발생하거나 수축하는 경우가 생기게 된다[7,8]. 따라서 본 연구에서는 폴리이미드의 CTE 값을 조절하기 위해 폴리이미드 필름의 원료인 방향족 이무수물(dianhydride)과 방향족 디아민(diamine) 단량체를 각각 2종류씩 선정하고 그 단량체의 몰 비를 다양하게 변화시키면서 4성분계 폴리이미드 필름을 제조하여 열안정성과 기계적 특성 및 흡습률의 변화에 대하여 알아보았다.

[†] 교신저자(e-mail: ythong@kriect.re.kr)

Table 1. Chemical Composition of 4-component Polyimides with Various PDA-ODA Ratios

Sample name	Monomer composition	
	PMDA : BPDA	<i>p</i> -PDA : ODA
PO-82		8 : 2
PO-64		6 : 4
PO-55	5 : 5	5 : 5
PO-46		4 : 6
PO-28		2 : 8

Table 2. Chemical Composition of 4-component Polyimides with Various PMDA-BPDA Ratios

Sample Name	Monomer Composition	
	PMDA : BPDA	<i>p</i> -PDA : ODA
PB-82	8 : 2	
PB-64	6 : 4	
PB-55	5 : 5	4 : 6
PB-46	4 : 6	
PB-28	2 : 8	

2. 실험

2.1. 재료

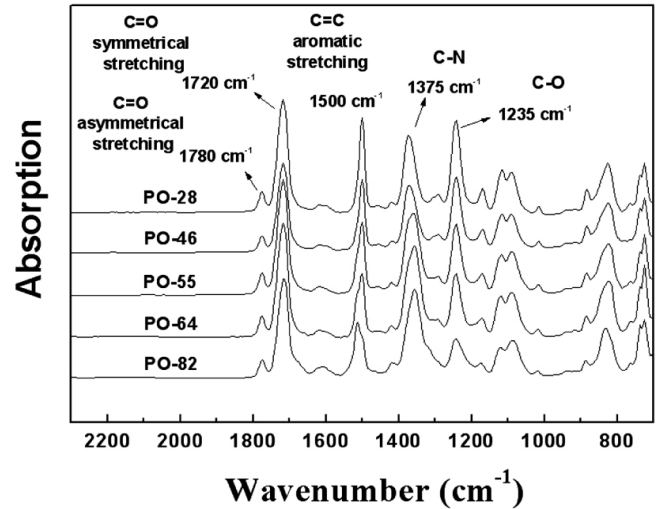
방향족 이무수물 단량체로는 순도 99% 이상의 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 biphenyl dianhydride (BPDA)를 Dical Chemical Ind. Ltd.로부터 구입하여 100 °C에 12 h 동안 진공 건조한 후 사용하였다. 방향족 디아민 단량체로는 순도 99% 이상의 *p*-phenylenediamine (*p*-PDA)과 4,4'-oxydianiline (ODA)으로 각각 Daishin사와 Wakayama Seika사로부터 구입하여 100 °C에 12 h 동안 건조한 후 사용하였다. 용매로는 Mitsubishi Gas Chemical사의 수분함량이 50 ppm 미만인 *N,N'*-dimethylacetamide (DMAc)를 사용하였다.

2.2. 폴리이미산 합성

DMAc 225 g에 ODA 6.0617 g과 *p*-PDA 3.2736 g을 녹여 질소 분위기에서 반응기를 0 °C로 유지하고, PMDA 6.6690 g과 BPDA 8.9957 g을 동시에 투입하여 3 h 동안 500 rpm으로 교반함으로써 PMDA : BPDA : *p*-PDA : ODA의 몰 비가 5 : 5 : 5 : 5이고 고형분이 10 wt%인 폴리이미산을 합성하였다. 또한, Tables 1과 2에 나타난 것처럼 PMDA/BPDA 조성을 일정하게 한 후 *p*-PDA/ODA의 조성을 바꾸거나 *p*-PDA/ODA 조성을 일정하게 한 후 PMDA/BPDA의 조성을 바꾸어 다양한 몰 비를 갖는 폴리이미산을 합성하였고 이는 97~99%의 높은 수율을 나타내었다.

2.3. 폴리이미드 필름 제조

합성된 고형분 10 wt%의 폴리이미산 용액을 자동 제막기(film applicator)와 doctor blade를 이용하여 38 ± 1 μm의 두께로 제막하였다. 이렇게 제조된 필름을 질소 분위기가 유지되는 고온용 오븐에서 60, 120, 250 °C에서 각각 30 min씩 열처리를 하였고, 그 후 완전한 이미드 고리화 반응을 완성시켜 폴리이미드 필름을 얻기 위해 400 °C에서 10 min 동안 열처리를 하였다.

**Figure 1. FT-IR spectra of the polyimide films with various PDA-ODA ratios.**

2.4. 특성 조사

디아민 단량체의 몰 비에 따른 폴리이미드 필름의 화학구조는 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR, bruker equinox55 irscope-2)를 이용하여 확인하였다. 필름의 열적 특성은 열 기계 분석기(TMA, TA Q400), 열 중량 분석기(TGA, TA Q500)와 동·역학적 거동 분석기(DMA, TA 2980)를 이용하여 CTE와 열분해거동 및 유리전이온도(T_g)를 측정함으로써 알아보았다. 필름의 기계적 특성을 측정하기 위하여 IPC-TM-650, 2.4.19법에 따라 시편을 제조하여 만능 시험기(UTM, Instron 5567)를 이용해 50 mm/min의 속도로 인장시험을 행하였다. 또한, 흡습률은 IPC-TM-650, 2.6.2법에 따라 시편을 제조하고 측정하여 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{흡습률(\%)} = 100 \times (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}$$

W_{wet} : 건조 전 질량

W_{dry} : 건조 후 질량

3. 결과 및 고찰

3.1. 디아민의 조성 변화에 따른 FT-IR 분석

디아민의 조성 변화에 따른 4성분계 폴리이미드 필름의 구조변화를 확인하기 위해 Table 1과 같이 PMDA와 BPDA의 조성을 5 : 5로 동일하게 하고 다양한 조성의 *p*-PDA와 ODA의 함량을 갖는 폴리이미드 필름을 제조 한 후 FT-IR 분석을 수행하였다. Figure 1의 FT-IR 스펙트럼에서 알 수 있듯이 1780 cm^{-1} 과 1720 cm^{-1} 에 비대칭(asymmetric) C=O stretching 특성 피크와 대칭(symmetric) C=O stretching 특성 피크가 나타났고, 1375 cm^{-1} 에서 C-N을 나타내는 이미드 특성 stretching 피크가, 그리고 1235 cm^{-1} 에 C-O 피크를 관찰할 수 있었으며, 1536 cm^{-1} 에서의 C-N-H 아미드 피크가 나타나지 않은 것을 보았을 때 제조한 폴리이미산으로부터 이미드화가 효과적으로 진행되었음을 확인할 수 있었다[9]. 뿐만 아니라 단량체 ODA의 조성이 증가함에 따라 ODA의 에테르기와 벤젠기에 의해 1235 cm^{-1} 에서 C-O 피크와 1500 cm^{-1} 에서 aromatic의 C=C 피크가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있으므로 원하는 조성대로 다양한 폴리이미드 필름이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

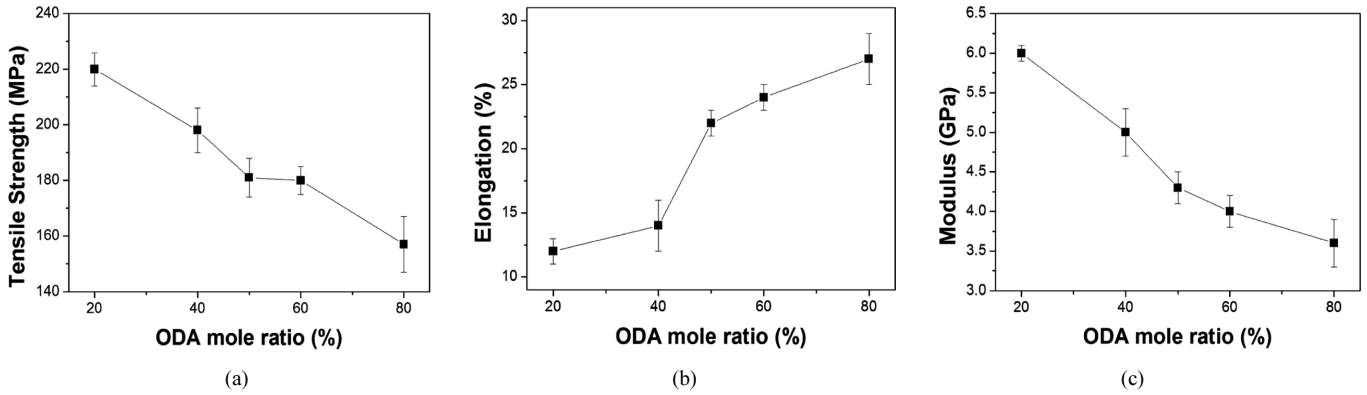


Figure 2. (a) Tensile strength, (b) elongation, and (c) modulus of the polyimide films with various PDA-ODA ratios.

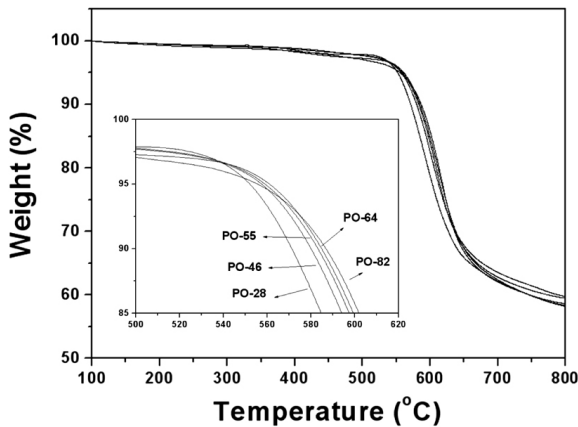


Figure 3. TGA of the polyimide films with various PDA-ODA ratios.

3.2. 디아민의 조성 변화에 따른 기계적 특성

디아민의 조성 변화에 따른 폴리이미드 필름의 기계적 특성 변화를 알아보기 위해 UTM을 통한 인장강도, 신장율 그리고 탄성률을 측정 한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 폴리이미드를 구성하는 디아민 중 ODA 함량이 증가함에 따라 인장강도는 220 Mpa에서 157 Mpa로 감소하였으며, 탄성률도 6.0 GPa에서 3.6 GPa까지 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 유연한 단량체인 ODA의 함량 증가에 따라 ODA 구조 내에 있는 에테르기가 많아짐으로 인해 인장강도와 탄성률이 감소한 것으로 판단된다[10]. 이에 반해 폴리이미드 필름의 신장율은 ODA의 함량이 증가할수록 12%에서 27%까지 증가함을 알 수 있다. 이는 ODA의 함량 증가와 방향족으로만 구성된 강직한 *p*-PDA 함량이 감소하기 때문에 인장강도와 탄성률과는 반대로 신장율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 디아민의 조성 변화에 따른 열적 특성

디아민의 조성 변화에 따른 폴리이미드 필름의 열적 특성을 알아보기 위하여 TGA, DMA 및 TMA를 측정하였다. Figure 3은 TGA 결과를 나타내었고 Figure 4에는 DMA와 TGA에 의해 각각 유리전이온도(T_g)와 10 wt% 초기 분해 온도(T_d)를 나타내었다. Figure 3에 나타난 폴리이미드 필름의 TGA 곡선은 약 550 °C까지는 중량 변화가 거의 나타나지 않다가 이후 급격한 중량 변화가 발생하는 것을 쉽게 확인할 수 있었다. 온도에 따른 중량 감소 결과를 Figures 4와 5에 나타내었는데, ODA의 함량이 증가함에 따라 10 wt% 초기 분해온도(T_d)는 587 °C에서 571 °C로 감소하였으며 T_g 도 411 °C에서 335 °C로 감소하였다.

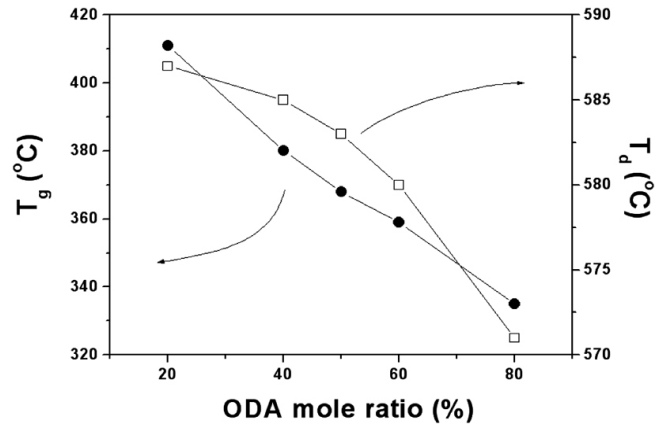


Figure 4. T_g and T_d of the polyimide films with various PDA-ODA ratios.

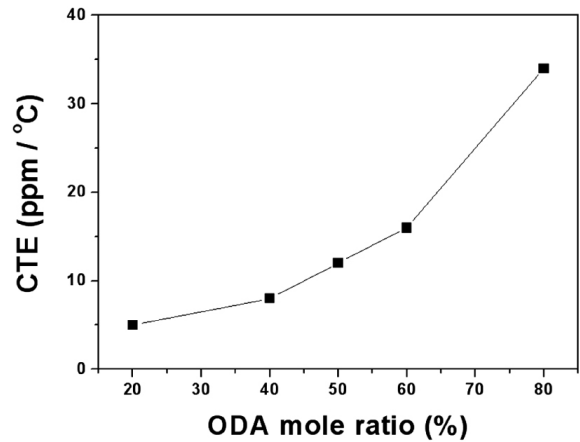


Figure 5. CTE values of the polyimide films with various PDA-ODA ratios.

뿐만 아니라 최종 800 °C의 잔류량도 ODA의 함량이 증가할수록 감소함을 확인할 수 있었다. 이를 통해 ODA의 함량이 증가할수록 강직한 단량체인 *p*-PDA의 조성이 감소하기 때문에 내열성은 다소 줄어드는 것을 알 수 있다. Figure 5에서는 TMA를 이용하여 유연성 회로 기판 제조공정에 적용되는 온도구간인 50~200 °C까지의 CTE값을 나타내었다. CTE값도 마찬가지로 ODA의 함량이 증가함에 따라 5 ppm/°C에서 34 ppm/°C까지 증가한 것을 알 수 있었다. 다만 ODA의 조성이

Table 3. Properties of 4-component Polyimides Films with Various PMDA-BPDA Ratios

Sample name	Tensile Strength (Mpa)	Elongation (%)	Tensile Modulus (Gpa)	C.T.E. 50~200 °C (ppm/°C)	T _g	Moisture absorption (%)
PB-82	192 ± 8	14 ± 1	4.5 ± 0.3	8	421	2.62 ± 0.05
PB-64	186 ± 10	19 ± 2	4.3 ± 0.3	11	377	2.43 ± 0.04
PB-55	180 ± 6	24 ± 1	4.0 ± 0.2	16	358	2.34 ± 0.02
PB-46	172 ± 7	26 ± 1	4.0 ± 0.2	19	350	2.32 ± 0.03
PB-28	168 ± 6	29 ± 2	3.8 ± 0.2	27	337	2.24 ± 0.05

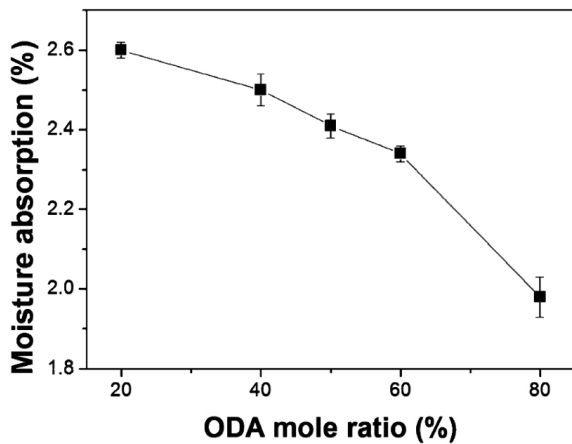


Figure 6. Moisture absorption of the polyimide films from with various PDA-ODA ratios.

60% (PO-46)일 때 CTE값이 16 ppm/°C으로 동박과의 CTE값이 동일하여 FCCL을 제조하기에 적합하다는 것을 확인할 수 있었다.

3.4. 디아민의 조성 변화에 따른 흡습률

Figure 6에서 ODA 함량 변화에 따른 폴리이미드 필름의 흡습률 변화를 나타내었다. ODA의 함량이 증가함에 따라 흡습률이 2.6%에서 2.0%까지 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 *p*-PDA보다 상대적으로 분자량이 큰 ODA의 함량 증가로 인해 사슬간의 틈이 감소하여 낮은 흡습률을 나타낸 것으로 판단된다. 이러한 결과들에 볼 때 CTE 값과 흡습률은 서로 상반되는 경향을 나타내었다. 즉 CTE 값이 높은 폴리이미드 필름의 경우 낮은 흡습률을 보였으나 CTE 값이 낮은 폴리이미드 필름의 경우 높은 흡습률을 나타내었다. 이를 통해 FCCL 제조에 적합한 16 ppm/°C의 CTE값을 가지는 폴리이미드는 ODA의 함량이 60%인 PO-46 폴리이미드로 선정되었으나 흡습률이 2.3%로 다소 높아 이에 저 CTE에 관한 흡습성 향상에 따른 연구를 현재 진행 중이다.

3.5. 이무수물의 조성 변화에 따른 폴리이미드 필름의 제조 및 물성 변화

다음은 디아민의 함량을 고정된 채 이무수물의 조성 변화에 따른 폴리이미드 필름을 제조하여 열적, 기계적 특성 및 흡습률을 알아보았다. 앞서 디아민의 조성 변화에 따른 시료 중 FCCL의 제조에 가장 적합한 폴리이미드 필름으로 PO-46을 선택하였으므로, Table 2에 나타낸 것처럼 디아민의 조성은 *p*-PDA : ODA = 4 : 6으로 고정하고 이무수물은 PMDA와 BPDA의 조성을 변화시키며 다양한 폴리이미드 필름을 동일한 조건으로 제조하였다. 이무수물의 조성 변화에 따른 열적, 기계적 특성 및 흡습률을 측정된 결과들은 그래프를 모두 제시

하는 것 대신 핵심결과들을 Table 3에 정리하였다. 이무수물인 PMDA와 BPDA의 조성을 변화시킨 결과는 전반적으로 디아민의 조성 변화에 따른 물성 변화와 동일한 경향을 나타내었다. 즉, 강직한 구조의 PMDA의 함량이 증가할수록 열적, 기계적 특성이 향상되고 PMDA보다 상대적으로 유연하고 분자량이 큰 BPDA의 조성이 증가할수록 신장률 및 흡습률이 향상되는 것을 알 수 있었다. 다만, 디아민의 조성 변화에 따른 물성 변화보다는 이무수물의 조성 변화에 따른 물성 변화가 증가 또는 감소하는 폭이 작은 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 4성분의 단량체를 이용하여 디아민과 이무수물의 조성 비율을 각각 변화시키며 폴리이미드 필름을 제조한 후 열적, 기계적 특성 및 흡습률을 조사해 보았다. 그 결과 강직한 구조의 PMDA와 *p*-PDA의 조성이 증가함에 따라 열적 특성 및 인장강도, 탄성률은 향상되었지만 신장률 및 흡습률은 저하되는 것을 알 수 있었다. 또한 유연성 회로 기판 제조 시 중요한 CTE값은 PMDA : BPDA가 5 : 5이고 *p*-PDA : ODA의 조성이 4 : 6일 때 50~200 °C까지의 온도구간에서 16 ppm/°C로 동박의 CTE값인 16~18 ppm/°C와 거의 유사한 값을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서 제조한 4성분계 폴리이미드 필름은 이무수물과 디아민으로 사용한 단량체의 조성 비율에 따라 열적·기계적 특성 및 흡습률 등 여러 물성들을 조절할 수 있을 뿐 아니라 CTE값도 동박과 유사하게 맞출 수 있어 유연성 회로 기판에 효과적으로 이용할 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. J. C. Shin, S. M. Choi, H. B. Sim, S.-H. Kwon, and M. H. Yi, *Polymer (Korea)*, **28**, 494 (2004).
2. J. A. Moor and D. R. Robello, *Macromolecules*, **22**, 1084 (1989).
3. J. Yang and M. H. Lee, *Macromol. Res.*, **12**, 263 (2004).
4. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Ed., *Polyimide: Synthesis, Characterization and Applications*, Marcel Dekker, New York, Vol. 1 and 2 (1984).
5. J. A. Kreuz and J. R. Edman, *Adv. Mater.*, **10**, 1229 (1998).
6. S. Kubota, T. Moriwaki, T. Ando, and A. Fukami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1763 (1987).
7. S. Numata, S. Oohara, K. Fujisaki, K. Imaizumi, and N. Kinjo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 101 (1986).
8. M. Hasegawa and S. Horii, *Polymer (Japan)*, **39**, 610 (2007).
9. H.-S. Kim, S.-H. Ha, K.-Y. Chun, H.-S. Han, and Y.-I. Joe, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **10**, 979 (1999).
10. D. Wilson, B. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, *Polyimides*, Chapman and Hall, New York (1990).