

폴리에스테르이미드의 합성과 그 열적 특성

주 소 영 · 전 병 철* · 홍 성 일†

서울대학교 섬유고분자공학과, *수원대학교 고분자공학과

(1994년 1월 6일 접수)

Syntheses and Thermal Properties of Polyesterimides

So Young Joo, Byoung Chul Chun*, and Sung Il Hong†

Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Hwasung 445-743, Korea

(Received January 6, 1994)

요 약 : 폴리에스테르이미드를 합성하기 위하여 에스테르기를 함유한 두가지 디아민인 3'-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(PBMA), 비스(3-아미노페닐)테레프탈에이트(MPTA)와 pyromellitic dianhydride(PMDA)로부터 폴리아미드산을 각각 저온 용액 축중합하였다. 에스테르 연결기가 열적 특성에 미치는 영향을 에테르기나 카르보닐기를 갖는 폴리아미드와 비교 검토하였다. 동적 적외선 분광 분석법(dynamic infrared spectroscopic method)에 의한 경화 속도 고찰로부터 에스테르기, 카르보닐기, 에테르기를 함유한 순서로 이미드화가 진행됨을 알 수 있었다. 또한 자외선 처리에 의해 Photo-Fries 전위를 일으킨 폴리아미드산 필름은 미처리 필름보다 이미드화 반응이 서서히 진행되었다. 방향족 폴리아미드의 주쇄에 에스테르기가 도입시 고분자간의 상호 작용력이 커서 Tg는 카르보닐기나 에테르 연결기를 갖는 폴리아미드보다 높게 나타났지만 열분해 내열성은 다소 떨어졌다.

Abstract : Polyesterimides were synthesized by low-temperature solution condensation of two diamines such as 3'-aminophenyl-4-aminobenzoate(PBMA) and bis(3-aminophenyl)terephthalate (MPTA) with pyromellitic dianhydride(PMDA). Thermal properties of polyesterimides were compared to polyimides containing ether or carbonyl linkages. The curing kinetics analyses by dynamic infrared spectroscopic methods showed that the imidization rates of polyesterimides were faster than those of polyimides containing ether or carbonyl linkages. And the imidization of UV-treated polyamic acid in which Photo-Fries rearrangement occurred was slower than that of untreated polyamic acid. Aromatic polyesterimides showed higher Tg's due to increased intermolecular interactions by ester groups, whereas they exhibited decreased thermal degradation stability.

서 론

1948년 고체 트랜지스터의 개발로 현대의 전자 산업이 시작되면서 새롭게 개발되기 시작한 고분자 재료들은 회로 기판, 전선 절연체, 봉합체, 접착제 등의 고성능 재료와 포토레지스트, 광기록 재료의 기능성 재료 등으로 응용되어 왔다.^{1,2} 특히 1975년 Hitachi사는 고분자의 평탄층 형성능을 이용하여

PMP기술(planar metallization with polymer technology)에 절연막으로 polyimide-isoindoloquinazolinone(PIQ)을 최초로 적용하였다.³ 이러한 폴리아미드는 열적, 화학적 안정성, 절연 특성 및 기판과의 접착성이 우수할 뿐 아니라 기존의 SiO₂, Si₃N₄ 등의 무기 절연 재료보다 공정이 용이하며 평탄성과 기계적 특성이 우수하다. 따라서 소자 공정에서 폴리아미드는 층간 절연막과 보호막으로 활발히 적용

되고 있으며, 보호막으로는 α -입자 장벽, 접합 코팅, 부동막 및 버퍼 코팅에 주로 사용된다.^{4,5}

최근에는 소자의 고집적화 현상으로 인하여 층간 절연막 뿐만 아니라 보호막에서도 형성 소자의 지형 (topology)을 평탄화해야 하며 또한 초미세 패턴도 형성하여야 한다. 즉 기존의 PMP기술에 적용되는 폴리이미드는 반드시 사진 식각 공정에 의한 레지스트 패턴을 마스크로 하여 에칭 작업을 거쳐야 하며 후속 공정에 대한 안정성이 요구된다. 그러나 이러한 기존 공정은 복잡하며 폴리이미드의 화학적 안정성 때문에 에칭제에 대한 용해성이 떨어져 미세 패턴 형성이 어려운 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 레지스트 없이 패턴 형성이 가능한 감광성 폴리이미드를 적용하거나,^{6~8} 폴리이미드의 이미드화 거동에 대한 이해를 바탕으로 에칭제에 쉽게 용해되는 부분 이미드화된 폴리이미드를 공정에 적용하고 있다.

한편 반도체 공정에서는 여러차례의 소자 공정에 폴리에스테르이미드를 적용하고, 다시 수 많은 고온 공정을 거쳐야 하므로 유기물인 폴리이미드가 반도체 소자에 사용되기 위해서는 열안정성을 지녀야 한다. 즉 반도체 소자에 사용되는 재료들은 300~500°C에서 수초에서 수분동안 진행되는 후속 소자공정, 밀폐, 충전, 다이 연결, 와이어 연결, 납땀(soldering) 등의 공정을 거쳐야 하므로 400°C 이상의 열분해 안정성을 가져야만 절연막이나 보호막으로 이용할 수 있다.⁹ 또한 열변형(thermal flow)이 발생하면 생성된 패턴의 상해가 예상되므로 유리 전이 온도가 높은 폴리이미드가 유리하다.¹⁰

본 연구에서는 미세 패턴의 폴리이미드를 반도체 소자 공정에 적용하고자 폴리에스테르이미드를 합성하고 에스테르 연결기에 의한 이미드화 특성을 동적 적외선 분광 분석에 의하여 연결기를 달리한 폴리이미드와 비교 분석하였다. 또한 폴리이미드의 구조가 열안정성에 미치는 영향을 열변형(thermal flow)과 열분해 특성으로부터 살펴 보았다.

실 험

시 약. 파라니트로벤조일클로리드(Aldrich Chem. Co., 98%), 테레프탈로일클로리드(Aldrich Chem. Co., 98%), 메타니트로페놀(Aldrich Chem. Co., 98%), 3,4'-디아미노디페닐에테르(ODA, Tokyo Kasei Industry Ltd.), 벤젠(Samchun Chem. Co., Ltd.)은 그대로 사용하였다. Pyromellitic dianhydride(PMDA, Aldrich Chem. Co., 97%)는 디옥산으로 재결정한 후 180°C에서 진공 승화하여 사용하였으며, N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Fluka Chem., 99%)은 감압 증류한 후 분자체 존재하에 수일 보관 후 사용하였다.

기 기. 핵자기 공명 분광 분석은 JEOL사의 JNM MM-100NMR Spectrometer를 이용하였고, 적외선 분광 분석은 Brucker사의 IFS660 Fourier-Transform Infrared Spectrometer로 실온 또는 승온장치를 사용하여 시행하였다. 이미드화도의 측정에는 염화 나트륨 판에 폴리아미드산을 1~2 μ m 두께로 코팅한 후 80°C에서 수시간 건조시켜 용매를 제거하고, 이 시편을 승온 셀에 장착하여 승온 속도를 일정하게 유지하면서 온도에 따른 이미드화도를 FT-IR의 흡광도비로부터 계산하였다. 단량체의 용점(Tm)과 폴리이미드의 유리전이 온도(Tg)는 Perkin-Elmer사의 DSC-7로 측정하였다. 유리전이 온도는 350°C까지 1차 승온하였다가 상온까지 냉각시킨 후 2차 승온시 측정하였다. 폴리이미드의 열중량 분석은 Seiko Instrument Inc.의 TG/DTA 220 Thermal Analyzer를 사용하였다.

3'-Aminophenyl-4-Aminobenzoate(PBMA)의 합성.¹¹ 27.82 g(0.2 mole)의 메타니트로페놀을 디메틸에테르 100 ml에 저온 중탕을 이용하여 완전히 용해시켰다. 여기에 디메틸에테르에 용해된 38.97 g(0.2 mole)의 파라니트로벤조일클로리드를 서서히 적가하며 피리딘 15.8 ml를 파라니트로벤조일클로리드보다 느린 속도로 동시에 적가하였다. 적가가 끝난후 용매를 보충해주면서 1시간 교반하였다. 반응이 끝난 냉각된 용액을 물에 희수하면 끈적끈적한

고체가 되며, 이를 물과 차가운 에탄올로 세척, 미 반응물을 완전히 제거하였다. 수율은 96%였다. 이 3'-nitrophenyl-4-nitrobenzoate(PBMN)를 에탄올로 재결정하여 침상의 하얀색 결정을 얻었으며 녹는점은 166°C였다. 적외선 분광 분석: 1740 cm⁻¹(C=O, 신축진동), 1270 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹(C-O, 신축진동), 1550 cm⁻¹, 1350 cm⁻¹(NO₂, 신축진동), 핵자기 공명 분석: 7.3~8.1 ppm(8H, 방향족)

디아민을 얻기 위해 에탄올 80 ml에 용해시킨 PBMN 8g을 고압 반응기에서 라니니켈을 이용하여 환원시켰다. 75°C로 반응을 진행하여 수소압력이 변하지 않을 때까지 반응시킨 후 용매를 제거해 노란색 분말을 얻었다. 수율은 98%로 에탄올에 재결정하여 주황색 침상 결정을 얻었으며, 녹는점은 183°C이었다. 적외선 분광 분석: 1710 cm⁻¹(C=O, 신축진동), 1270 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹(C-O, 신축진동), 3300~3500 cm⁻¹(NH₂, 신축진동), 핵자기 공명 분석: 5.1 ppm(4H, NH₂), 6.0~7.5 ppm(8H, 방향족)

Bis(3-Aminophenyl)terephthalate(MPTA)의 합성.¹¹ 테레프탈로일클로리드 20.3 g(0.1 mole)을 200 ml의 디메틸에테르에 용해시킨 후 질소로 충전하고 실온 이하로 냉각시켰다. 여기에 27.8 g(0.2 mole)의 메타니트로페놀을 디메틸에테르에 용해시켜 서서히 적가하였다. 반응이 시작되면 13 ml의 피리딘을 메타니트로페놀보다 느린 속도로 서서히 적가하였다. 적가가 끝난 후 1시간이상 반응시켜 bis(3-nitrophenyl)terephthalate(MPTN)를 합성하였다. 수율은 89%였다. 이 디니트로 화합물은 THF로 재결정하여 흰색 침전을 얻었으며 녹는점은 261°C였다. 적외선 분광 분석: 1740 cm⁻¹(C=O, 신축진동), 1300 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹(C-O, 신축진동), 1530 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹(NO₂, 신축진동), 핵자기 공명 분석: 6.5~7.7 ppm(12H, 방향족)

디아민을 얻기 위하여 PBMA와 동일한 방법으로 환원시켰다. 환원이 끝난 후 0°C이하로 방치하여 침전을 얻었다. 수율은 92%이며, 이 MPTA는 에탄올에서 재결정하였으며 녹는점은 187°C였다. 적외선 분

광 분석: 1720 cm⁻¹(C=O, 신축진동), 1200 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹(C-O, 신축진동), 3400~3500 cm⁻¹(NH₂, 신축진동), 핵자기 공명 분석: 5.8 ppm(4H, NH₂), 6.5~7.5 ppm(12H, 방향족)

3,4'-Diaminobenzophenone(KBA)의 합성.¹² 3,4'-diaminobenzophenone을 얻기 위하여 20.41 g(0.11 mole)의 파라니트로벤조일클로리드를 150 ml의 벤젠에 용해시킨 후 15 g(0.11 mole)의 무수알루미늄클로리드를 넣고 질소 기류하에서 실온으로 10~12시간 교반하면서 반응시켜 수율 90%의 파라니트로벤조페논을 얻었다. 이 파라니트로벤조페논으로부터 다음의 방법으로 3,4'-dinitrobenzophenone(KBN)을 합성하였다. 28.4 ml의 냉각된 농황산을 교반시키며 20 g(0.088 mole)의 파라니트로벤조페논을 5°C이상 온도가 올라가지 않게 서서히 적가하였다. 다시 완전히 냉각한 후 13 ml(0.66 mole)의 질산과 6 ml의 농황산 혼합물을 냉각시켜 서서히 적가하였다. 이 때 온도는 10°C이하가 유지되게 하였다. 10분이상 교반을 계속하여 반응을 끝내고 150 g의 얼음과 1000 ml 증류수 혼합물을 격렬히 교반하면서 여기에 생성물을 서서히 부어 회수하였다. 잔존해 있는 산을 제거하기 위하여 냉수로 수회 세척하고, 불순물을 제거하기 위해 차가운 에탄올로 다시 세척하였다. 수율은 83%였다. 건조한 후 에탄올에 재결정하여 노란색 침상 결정을 얻었으며 녹는점은 160°C였다. 적외선 분광 분석: 1700 cm⁻¹(C=O, 신축진동), 1530 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹(NO₂, 신축진동), 핵자기 공명 분석: 7.0~8.0 ppm(8H, 방향족)

위의 방법으로 합성한 3,4'-dinitrobenzophenone 10 g과 라니니켈 6g을 메탄올 400 ml에 넣고 교반하면서 85% hydrazine hydrate 24 ml를 30분간 적가하였다. 30분간 반응을 계속 진행한 후 1시간이상 환류하여 수율 88%의 3,4'-diaminobenzophenone(KBA)을 얻었다. 이 KBA는 물과 메탄올 혼합 용매에서 재결정으로 노란색 침상 결정이 되며 녹는점은 203°C였다. 적외선 분광분석: 1720 cm⁻¹(C=O, 신축진동), 3200~3500 cm⁻¹(NH₂, 신축진동), 핵자기 공명분석: 5.0 ppm(4H, NH₂), 6.5~7.5 ppm

(8H, 방향족)

폴리아미드산의 합성. 우선 저온 용액 축중합에 의해 전구체인 폴리아미드산을 Table 1의 조건으로 합성하고, 이를 열적 탈수 고리화하여 폴리아미드를 제조하였다. 폴리아미드의 합성 경로는 다음 Scheme 1과 같다.

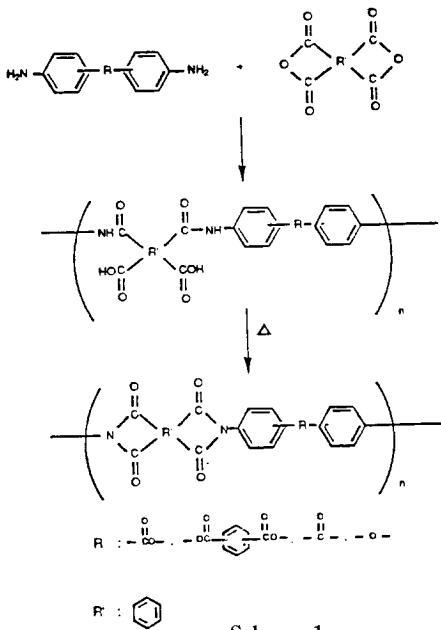
기밀 교반기, 질소 주입구가 장치된 100 ml 플라스크에 수분이 완전히 제거된 NMP로 디아민을 용해시키고 질소를 유입시켰다. 여기에 진공 승화한 이무수산을 같은 몰비로 일순간에 투입하면서 격렬하게 교반하였다. 이 때 강한 발열 반응이 일어나므로 냉각 중탕을 이용하여 온도가 5°C이하로 유지되도록 하였다. 2시간동안 계속 교반하여 부가 반응을 완결시키고, 물에 회수, 에탄올, 물로 수차례 세척,

건조하여 보관하거나 고분자 용액 상태로 밀봉하여 저온에서 보관하였다.

폴리아미드 필름의 제조. 폴리아미드산 용액을 웨이퍼나 유리판에 스펀코터(spin coater) 혹은 닥터 나이프로 도포하여 필름을 얻었다. 진공건조기로 80°C에서 수시간에 걸쳐 잔존해 있는 용매(NMP)를 제거하고 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C에서 각각 30분씩 단계적으로 열처리하여 폴리아미드 필름을 제조하였다.

결과 및 고찰

폴리아미드의 합성. 축합형 폴리아미드는 이무수산과 디아민이 저온 용액 축중합에 의해 폴리아미드산으로 된 후 이를 열처리나 탈수제에 의해 탈수 고리화함으로써 합성되고 불용, 불용의 특성을 가지게 된다. 이 중합 반응 기구는 디아민이 이무수산의 카르보닐 탄소 원자에 대한 친핵성 공격을 하여 폴리아미드산이 생성된다. 이때 생성된 카르본산기의 수소는 가역 반응인 해리 반응을 유도하기 때문에 비양자성 극성 용매인 NMP를 사용해 착체를 안정화 하였으며, 또한 발열 반응에 의한 반응열이 용매의 염기도를 저하하는 것을 막기 위하여 저온에서 반응시켜 고분자량의 폴리아미드산을 중합하였다. 디아민으로 ODA를 사용한 경우가 KBA보다 중합 반응이 빠르게 진행되었다. 이는 KBA의 경우 페닐환 사이의 연결기가 카르보닐기로 전자 흡인성을 나타내므로 ODA에 비해 염기도가 저하하기 때문이다. 또한 페닐환 사이의 연결기가 에스테르인 PBMA나 MPTA의 경우 ODA의 반응과 같이 순간적 발열과 함께 중합 반응이 일어났지만 점성도는 지속적으로 증가하였다. 이는 에스테르 연결기의 공액화 현상에 의해 PMBA나 MPTA의 경우 ODA보다 염기도가 다소 낮으나 KBA보다는 염기도가 높아 ODA보다 느리게 KBA보다 빠르게 반응이 진행되었다. 이로부터 디아민의 염기도가 클수록 반응이 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. Table 2에 중합된 폴리아미드산의 점성도와 그 필름의 상태를 나타내었다. 에스테르 연



Scheme 1.

Table 1. Solution Polycondensation of Polyamic Acids

Polymer	Monomer		Solvent	Solid content (%)	Temp. (°C)
	Diamine	Dianhydride			
MP	PMBA	PMDA	NMP	25	5
TP	MPTA	PMDA	NMP	20	5
EP	ODA	PMDA	NMP	15	5
KP	KBA	PMDA	NMP	15	5

결기를 갖는 폴리아미드산 MP와 TP는 EP나 KP에 비해 필름의 색이 진하게 나타났는데 이는 EP의 경우 페닐환 연결기인 산소가 페닐환들의 공액을 차단하지만, MP나 TP는 에스테르 연결기가 전자 상호작용을 증가시켜 페닐환의 공액이 효과적으로 연장하기 때문이다. 또한 폴리아미드산 필름은 열처리에 의해 이미드화되면서 이미드환의 평탄화 구조에 의한 공액 현상 때문에 투과성이 감소하므로 이미드화가 진행되면서 필름의 색은 점차 진해졌다. Fig. 1은 합성한 폴리아미드산(MP)과 폴리아미드(MP-I)의 적외선 분광 스펙트럼으로 폴리아미드산의 스펙트럼은 전 파장에서 흡수대가 넓게 분포하였으며 3300~3100 cm^{-1} 에서 COOH와 아마이드 결합의 NH에 의한 넓은 흡수대가 나타났고, 1650 cm^{-1} 에서 이차 아마이드 결합의 특성 흡수대가 나타났다. 폴리아미드(MP-I)의 적외선 분광 스펙트럼은 1780 cm^{-1} 에서 이미드환의 C=O 대칭 신축 진동, 1720 cm^{-1} 에서 비대칭 신축 진동, 725 cm^{-1} 에서 이미드환의 C=O 대칭 신축 진동, 1720 cm^{-1} 에서 비대칭 신축 진동, 725 cm^{-1} 에서 이미드환의 C=O 굽힘 진동에 의한 흡수대가 나타났으며, 1370 cm^{-1} 에서는 이미드환의 C-N 신축 진동에 의한 흡수대가 뚜렷이 나타났다.

이미드화도 측정. 이미드화 거동에 영향을 미치는 요인은 여러가지가 있으나, 폴리아미드산의 구조는 이미드화 반응 속도에 지대한 영향을 미치므로 폴리아미드산의 구조와 경화 반응 속도(curing kinetics) 간의 관계에 대한 연구는 필수적이다. 한편, 경화 반응 속도 연구에 있어서 기존의 문제점은 높은 온도가 요구된다는 것과 등은 실험시 온도를 높이거나 내리면서 일어날 수 있는 부가적인 이미드 반응을 최소화하기 위해서는 시간과 온도를 조합한 무수히 많은 시료가 있어야 한다는 점이다. 본 연구에서는

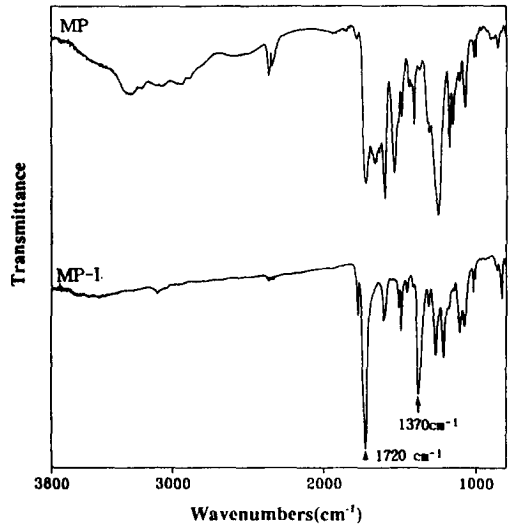


Fig. 1. IR spectra of MP and MP-I.

Randy Snyder가 제시한 동적 적외선 분광 분석 연구(dynamic infrared spectroscopic studies)에 의해 경화 반응 속도를 살펴봄으로써 이러한 문제점을 해결하고자 하였다.^{13~15} Fig. 2는 폴리아미드산 용액(MP)을 염화나트륨 셀에 스핀 코팅하여 두께를 1 μm 정도로 하고 승은 셀을 이용하여 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승은 속도로 온도를 상승시키면서 적외선 스펙트럼의 변화를 살펴본 것이다. 열처리가 되지 않은 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 MP 필름에서는 1630 cm^{-1} 의 아마이드 C=O, 1540 cm^{-1} 의 아마이드 N-H, 1300 cm^{-1} 의 아마이드 C-N 흡수대가 나타났지만, 승온과 함께 열처리되면서 이들 흡수대는 점차 사라지고, 1780 cm^{-1} 와 1725 cm^{-1} 에서의 이미드환 대칭, 비대칭 C=O 신축 진동과 1370 cm^{-1} 의 C-N 신축 진동에 의한 흡수대가 점차 증가하는 것으로 보아 이미드화가 점진적으로 일어남을 알 수 있었다. 일반적으로 이미드화도는 필름의 두께나 광학 밀도의 영향을 감소시키기 위하여 1015 cm^{-1} 나 1500 cm^{-1} 의 내부 방향족 흡수대에 대한 이미드 흡수대의 비로 나타내며, 300 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 30분 이상 열처리한 완전히 이미드화된 기준 시료로 보정하여 나타낸다. 이미드의 흡수대로는 1780 cm^{-1} 가 주로 사용되었으나¹⁶ 최근의 연구 결과 이미드환의

Table 2. Properties of Polyamic Acid Films

Polymer	η_{inh} , dl/g	Film appearance
MP	0.278	yellow
TP	0.282	orange
EP	0.383	pale yellow
KP	0.303	light yellow

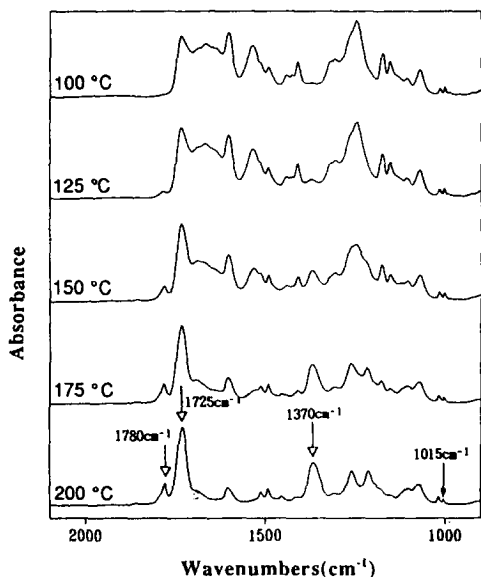


Fig. 2. IR spectra of polyamic acid(MP) cured at various temperature.

C=O 흡수대인 1780 cm⁻¹와 720 cm⁻¹는 이미드화 말기에 감도가 나빠지며 이미드화 반응에서 생길 수도 있는 무수물의 C=O 흡수대와 일치하기 때문에 이미드화도를 정량하는데는 부적합하다.¹⁷ 따라서 다른 흡수대나 이방성의 영향을 거의 받지 않는 것으로 알려져 있는 1370 cm⁻¹의 이미드화 C-N 흡수대를 정량에 이용하고 기준으로는 1012 cm⁻¹의 흡수대를 이용하였다.¹⁸

$$\text{이미드화도}(\%) = \frac{(A_1/A_2)_T - (A_1/A_2)_0}{(A_1/A_2)_\infty - (A_1/A_2)_0}$$

- 여기서 A₁: 1370 cm⁻¹에서의 흡수대의 면적
- A₂: 1012 cm⁻¹에서의 흡수대의 면적
- (A₁/A₂)_∞: 완전히 이미드화된 시료의 면적비
- (A₁/A₂)₀: 안정화된 초기 열처리 시료의 면적비
- (A₁/A₂)_T: 온도 T에서의 면적비

이미드화 반응. Fig. 3은 온도에 따른 MP, TP, EP 및 KP 폴리아미드산 필름의 이미드화 경향을 나타내고 있다. 에스테르나 카르보닐 연결기보다 에테

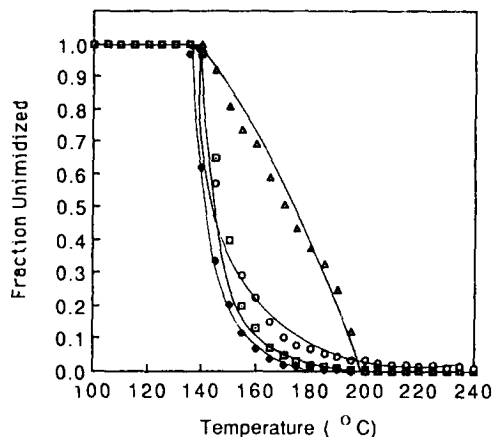
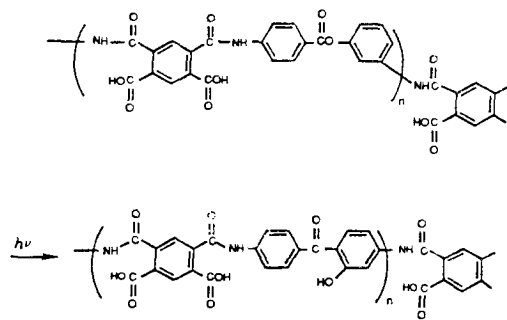


Fig. 3. Plots of the unimidized fraction vs. temp. for MP, TP, EP, and KP. (□ MP, ◆ TP, △ EP, ○ KP).



Scheme 2.

르 연결기를 갖는 EP의 이미드화가 140°C~200°C에 걸쳐 점진적으로 일어났으며, 두개의 에스테르기가 도입된 TP의 초기 이미드화가 가장 용이하였다. 에테르 연결기나 카르보닐 연결기를 갖는 고분자는 에스테르 연결기를 갖는 고분자보다 폴리아미드산과 폴리아미드 간의 유연성 차가 적기 때문에 이미드화 반응이 서서히 진행되었다. 또한 이미드화 거동의 차이가 고분자의 구조에 의한 것인지 분자량이나 실험 조건 등의 기타 요인에 의한 것인지를 확인하기 위하여 폴리아미드산 MP를 자외선에 처리함으로써 Photo-Fries 전위를 일으켜(Scheme 2) 구조 변화를 유도한 자외선 처리 폴리아미드산 필름의 이미드화 거동을 이미드화 반응 속도 곡선으로 살펴 보았다.

Fig. 4에서 자외선 처리 필름의 이미드화가 미처리 필름보다 서서히 진행됨을 알 수 있는데, 이는 유연성이 있는 에스테르기가 자외선 처리에 의해 카르보닐기와 분자간 결합력이 있는 히드록시기로 전위되므로 이미드화를 위한 분자배열이 어려워졌기 때문이다.

열적 특성. 폴리이미드의 열안정성을 살펴보기 위하여 질소 분위기에서 시차 주사 열량 분석에 의해 폴리이미드의 Tg를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 에테르나 카르보닐 연결기를 갖는 EP-I나 KP-I보다 에스테르 연결기를 갖는 폴리에스테르이미드가 대체로 300°C 이상의 높은 Tg를 나타내었고 이러한 결과는 분자간 상호 작용력이 있는 폴리이미드의 높은 Tg와 일치한다.¹⁹ 또한 TP-I는 전기음성도가 큰 에스테르 연결기를 반복 단위당 두개씩 가지고 있기

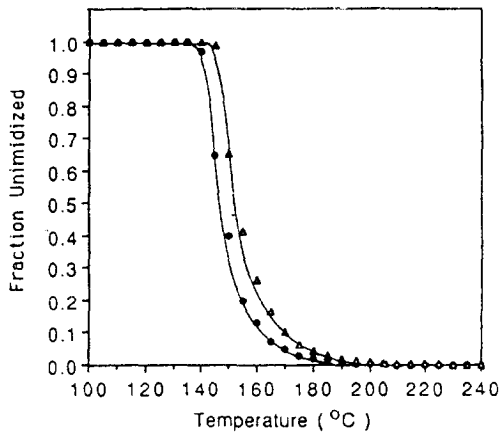


Fig. 4. Plots of the unimided fraction vs. temp. for MP(● untreated, △ UV-treated).

Table 3. Thermal Properties of Polyimides

Polymer	Temp. of 5 and 10% weight loss, °C		Glass transition temp.*
	5%	10%	
MP-I	483	501	305
TP-I	453	480	333
EP-I	551	564	267
KP-I	546	564	269

* measured by DSC in nitrogen atmosphere.

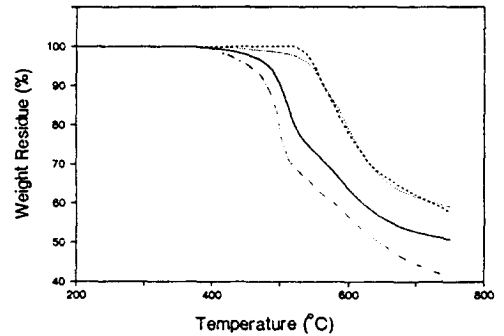


Fig. 5. TGA thermograms of MP-I, EP-I, KP-I, and TP-I(— MP-I, ···· TP-I, - · - EP-I, ····· KP-I).

때문에 고분자간의 상호 작용력이 커서 MP-I에 비해 높은 Tg를 나타내었다.

폴리이미드는 붙은 헤테로 고리 화합물로서 고분자 주쇄에 열안정성이 있는 벤젠과 이미드환만이 연결기에 의해 연결되어 있고 전하 이동이나 전자의 극성 반응 기구(electronic polarization mechanism)에 의해 방향족 폴리이미드 주쇄가 서로 상호 작용을 하고 있기 때문에 내열성이 우수하다. 따라서 폴리이미드의 열분해 거동은 연결기에 의해 결정된다.

Fig. 5는 서로 다른 연결기를 갖는 MP-I, TP-I, EP-I, KP-I의 TGA 곡선이다. 연결기가 카르보닐기나 에테르기의 경우보다 에스테르기인 경우 열분해에 민감하였으나 450°C까지는 열분해 안정성을 보여 전형적인 폴리이미드의 열안정성을 나타냈다. 연결기에 하나의 에스테르기가 도입된 MP-I는 480°C 정도의 초기 열분해로 열분해 안정성이 우수하였으나 TP-I는 450°C 정도에서 초기 열분해가 시작되었다. 이는 디아민에 도입된 두개의 연결기인 에스테르기가 열안정성을 저하시켰기 때문이다. Table 3에 이들 폴리이미드의 초기 열분해 온도를 5%와 10%의 무게 감소 온도로 나타내었다.

결론

에스테르기를 갖는 방향족 디아민과 이무수산으로부터 방향족 폴리이미드산을 합성하고 폴리에스테르

이미드의 열적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에스테르기를 갖는 방향족 디아민과 이무수산으로부터 저온 용액 축중합에 의해 방향족 폴리아미드산을 합성하였으며 대수 점성도는 0.28 dl/g이었다.

2. 동적 적외선 분광 분석으로부터 에스테르 연결기를 갖는 폴리아미드산의 이미드화 속도가 에테르나 카르보닐 연결기를 갖는 폴리아미드산보다 빠르게 나타났다. 또한 자외선 처리에 의해 Photo-Fries 전위를 일으켜 에스테르 연결기를 일부 손실한 폴리아미드산의 경우 미처리 폴리아미드산보다 느리게 이미드화 반응이 진행되었다.

3. 방향족 폴리에스테르이미드의 초기 열분해 온도는 TP-I에서는 453°C로 다소 떨어졌으나 MP-I는 480°C이상의 좋은 열분해 안정성으로 EP-I나 KP-I와 유사하였다. 분자간 상호 작용이 큰 연결기를 가지는 이들 폴리에스테르이미드의 Tg는 300°C이상으로 반도체 소자의 절연막이나 보호막으로 사용하기에 적합한 열안정성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Martin T. Goosey, "Plastic for Electronics", ed. by Martin T. Goosey, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 1986.
2. John H. Lupinski and Roberst S. Moore, "Polymeric Materials for Electronics Packaging and Interconnection", ed. by John H. Lupinski and Roberst S. Moore, ACS, Washington, DC, 1989.
3. K. Mukai and A. Saiki, K. Yamanaka, S. Harada, and S. Shoji, *IEEE J. Solid-State Circuits*, SC-13, 462 (1978).
4. M. T. Pottiger, *Solid State Technology*, SI-S4, December (1989).

5. "Polymers for Microelectronics", ed. by Y. Tabata, I. Mita, S. Nonogaki, K. Horie, and S. Tagawa, pp. 789-844, Kodansha, Tokyo, 1990.
6. H. R. Lee and Y. D. Lee, *J. Polym. Sci.*, A27, 1481 (1989).
7. J. V. Crivello, J. L. Lee, and D. A. Conlon, *J. Polym. Sci.*, A25, 3293 (1987).
8. D. A. Bolon, J. E. Hallgren, V. J. Eddy, P. J. Code-lla, G. C. Davis, and K. A. Regh, "Polyimides : Materials, Chemistry and Characterization", ed. by C. Feger, M. M. Khojasteh, and J. E. McGrath, pp. 103-114, Elsevier, Amsterdam, 1989.
9. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, "Polyimides", p235, Blackie, London, 1990.
10. S. R. Turner, R. A. Arcus, C. G. Houle, and W. R. Schleigh, *Polym. Eng. Sci.*, 26(16), 1096 (1986).
11. B. S. Furniss, A. J. Haannaford, V. Roger, P. W. G. Smith, and A. R. Tatchell, "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", p1103, The English Language Book Society and Longman, London, 1978.
12. Vernon L. Bell, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 14, 2275 (1976).
13. R. W. Snyder and C. W. Sheen, *Applied Spectroscopy*, 42(2), 296 (1988).
14. R. W. Snyder and C. W. Sheen, *Applied Spectroscopy*, 42(4), 655 (1988).
15. R. W. Snyder, C. W. Sheen, and P. C. Painter, *Applied Spectroscopy*, 42(3), 503 (1988).
16. R. Ginsburg and J. R. Susko, "Polyimides : Synthesis, Characterization and Applications", ed. by K. L. Mittal, pp. 237-247, Plenum Press, New York, 1984.
17. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, "Polyimides", pp. 18-28, Blackie, London, 1990.
18. C. A. Pryde, *J. Polym. Sci.*, A27, 711 (1989).
19. M. Fryd, "Polyimides : Synthesis, Characterization and Applications", ed. by K. L. Mittal, pp. 377-383, Plenum Press, New York, 1984.