

디아민 변화에 따른 폴리이미드 필름의 물리적 특성과 흡습률 분석

박윤준 · 유덕만 · 최종호*[†] · 안정호** · 홍영택[†]

한국화학연구원 에너지소재연구센터, *경일대학교 신재생에너지학과, **성균관대학교 고분자시스템공학과

(2011년 7월 21일 접수, 2011년 10월 14일 수정, 2011년 11월 21일 채택)

Effect of Diamine Composition on Thermo-Mechanical Properties and Moisture Absorption of Polyimide Films

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 (KRICT), Daejeon 305-600, Korea

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

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

(Received July 21, 2011; Revised October 14, 2011; Accepted November 21, 2011)

초록: Pyromellitic dianhydride(PMDA), 3,3'-4,4'-benzopenonetetracarboxylic dianhydride(BPDA) 그리고 *p*-phenylenediamine(*p*-PDA)와 함께 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene(1,4-APB)와 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane(HFBAPP)를 각각 이용하여 폴리아믹산을 합성하였고, 이를 열적 이미드화 공정을 통하여 폴리이미드 필름을 제조하였다. 제조된 필름은 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR), 열 중량 분석기(TGA), 열 기계 분석기(TMA), 동 · 역학적 거동 분석기(DMA), 그리고 만능 인장 시험기(UTM) 등을 이용하여 화학 구조 및 열적 · 기계적 특성을 조사하였다. 1,4-APB와 HFBAPP의 조성이 증가함에 따라 열적 · 기계적 물성과 흡습률이 낮아지는 경향을 나타내었고, 동박과 비슷한 열팽창계수(CTE)를 가진 폴리이미드 필름의 경우 HFBAPP를 이용한 필름이 1,4-APB를 이용한 필름보다 향상된 열적 특성과 낮은 흡습률 결과를 나타내었다. 이와 같이 본 연구에서 합성된 폴리이미드 필름은 유연성 회로 기판의 flexible copper clad laminates(FCCL)를 위한 기본 필름으로 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract: Poly(amic acid)s were successfully synthesized from 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene (1,4-APB) or 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane (HFBAPP) with pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3'-4,4'-benzopenonetetracarboxylic dianhydride (BPDA) and *p*-phenylenediamine (*p*-PDA) and then they were effectively converted into polyimide films by thermal imidization. The chemical structure and thermo-mechanical properties of polyimide films were examined using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermo-gravimetric analyzer (TGA), thermo-mechanical analyzer, dynamic mechanical analyzer (DMA) and universal tensile machine (UTM). The moisture absorption, thermal and mechanical properties of polyimide films decreased with increasing the amount of 1,4-APB and HFBAPP. The polyimide films using HFBAPP showed lower properties than that of 1,4-APB at the same ratio, but it displayed better thermal properties and lower moisture absorption at the similar coefficient of thermal expansion (CTE) with a copper. On the basis of our finding, it is concluded that 4-component polyimide films could be utilized for base films for flexible copper clad laminates (FCCL) of flexible printed circuit boards.

Keywords: polyimide, monomer composition, coefficient of thermal expansion, moisture absorption.

서 론

방향족 폴리이미드는 이미드 고리의 강직한 사슬 구조를 바탕으로 우수한 내열성과 내화학적 그리고 뛰어난 기계적 특성과 전기적 특성을 나타내어 전기 · 전자 산업에 널리 이용되고 있다. 최근 국내의 휴대폰 및 반도체 등과 같은

전자제품 시장의 급격한 확대에 의해, 폴리이미드는 특유의 절연특성을 이용하여 유연성 회로 기판의 절연필름으로 flexible copper clad laminates(FCCL)로 사용되고 있다.^{1,4} 이러한 유연성 회로 기판의 경우, 절연층으로 사용되고 있는 폴리이미드 필름의 열안정성은 매우 중요한 요소가 된다. 하지만, 16~18 ppm/°C의 열팽창계수(CTE)를 갖는 동박과 폴리이미드의 CTE 값의 차이로 인해 FCCL을 제조하였을 경우 휨이 발생하거나 수축하는 경우가 생기게 된다.^{5,6} 따라서 본 연구자들은 강직한 단량체와 유연한 단량체의 물

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mails: ythong@kRICT.re.kr; jchoi@kiu.ac.kr

비를 다양하게 변화시켜 4성분계의 폴리이미드 필름을 제조해 열적·기계적 특성 및 흡습률에 대해 알아본 결과 CTE 값을 낮추기 위해서 강직한 단량체의 조성을 높이면 열적·기계적 특성이 향상되는 반면에 이에 따라 흡습률이 높아지는 것을 알 수가 있었다. 이것은 강직한 구조의 단량체와 유연한 구조의 단량체의 적절한 조성 비율이 중요하다라는 것을 나타낸다.⁷

본 연구에서는 폴리이미드 필름의 CTE가 동박과 동일한 16~18 ppm/°C일 때 흡습률을 낮게 향상시키기 위하여 방향족 디아민 단량체 중 기존 연구에서 사용된 4,4'-oxydianiline(ODA) 대신 상대적으로 분자량이 크고 유연하며, 2개의 에테르기를 가지는 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene(1,4-APB)와 소수성기인 6F 그룹을 추가로 가지는 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane(HFBAPP)를 각각 이용하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.^{8,9} 이때 1,4-APB와 HFBAPP의 몰 비를 다양하게 변화시키면서 제조한 폴리이미드 필름의 열적·기계적 특성 및 흡습률 등을 조사하였다.

실 험

재료. 방향족 이무수물 단량체로는 순도 99% 이상의 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 biphenyl dianhydride(BPDA)를 Dical Chemical Ind. Ltd.로부터 구입하여 100 °C에 12시간 진공 건조하여 사용하였다. 방향족 디아민 단량체로는 순도 99% 이상의 *p*-phenylenediamine(*p*-PDA)를 Daishin 사로부터 구입하여 100 °C에 12시간 건조하여 사용하였다. 1,4-APB는 TCI사에서 구입하여 에탄올로 재결정한 후 100 °C에 12시간 진공 건조하여 사용하였고 순도 99% 이상의 HFBAPP는 Wakayama Seika사로부터 구입하여 사용하였다. 용매로는 Mitsubishi Gas Chemical사의 수분 함량이 50 ppm 미만인 *N,N'*-dimethylacetamide(DMAc)를 사용하였다.

폴리아미드 합성. 250 mL 사구 플라스크를 이용하여 DMAc 112.5 g에 1,4-APB 4.5927 g과 *p*-PDA 1.1326 g을 녹인 후 질소 분위기 하에서 반응기를 0 °C로 유지한 채 PMDA 2.8842 g과 BPDA 3.8905 g을 동시에 투입하여 3시간 동안 500 rpm으로 교반하여 Figure 1과 같은 반응을 진행하였으며, 그 결과 PMDA:BPDA:*p*-PDA:1,4-APB의 몰 비가 5:5:4:6 이고 고형분이 10 wt%인 폴리아미드를 합성하였다. 동일한 방법으로 DMAc 112.5 g에 HFBAPP 12.6858 g과 *p*-PDA 1.7639 g을 녹여 질소 분위기 하에서 반응기를 0 °C로 유지하고, PMDA 4.4916 g과 BPDA 6.0587 g을 동시에 투입하여 반응이 진행되게 하였으며, 그 결과 PMDA:BPDA:*p*-PDA:HFBAPP의 몰 비가 5:5:4:6이고 고형분이 10 wt%인 폴리아미드를 합성하였다. 그리고 Tables 1, 2와 같이 단량체들의 몰 비에 따라 같은 방법으로 다양한 폴리아미드를 합성하였다.

폴리이미드 필름 제조. 합성된 고형분 10 wt%의 폴리

Table 1. Chemical Composition of Polyimides Using 1,4-APB

Sample	Molar ratio	
	PMDA-BPDA	<i>p</i> -PDA:1,4-APB
PA91		9:1
PA82		8:2
PA73	5:5	7:3
PA64		6:4
PA46		4:6

Table 2. Chemical Composition of Polyimides Using HFBAPP

Sample	Molar ratio	
	PMDA-BPD	<i>p</i> -PDA:HFBAPP
PA91		9:1
PA82		8:2
PA73	5:5	7:3
PA64		6:4
PA46		4:6

아미드 용액을 자동 제막기(film applicator)와 Doctor's blade를 이용하여 38 μm의 두께로 제막하였다. 그리고 질소 분위기가 유지되는 고온용 오븐에서 60, 120, 250 °C에서 각각 30분씩 열처리를 하였고, 그 후 완전한 이미드 고리화 반응을 완성시켜 폴리이미드 필름을 얻기 위해 400 °C에서 10분 동안 열처리를 하였다.

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 열 분해 거동 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 이용하여 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

결과 및 토론

폴리이미드 제조와 FTIR 및 CTE 분석. 본 연구자들의 연구 결과에 의하면 기존의 4성분계 폴리이미드 필름의

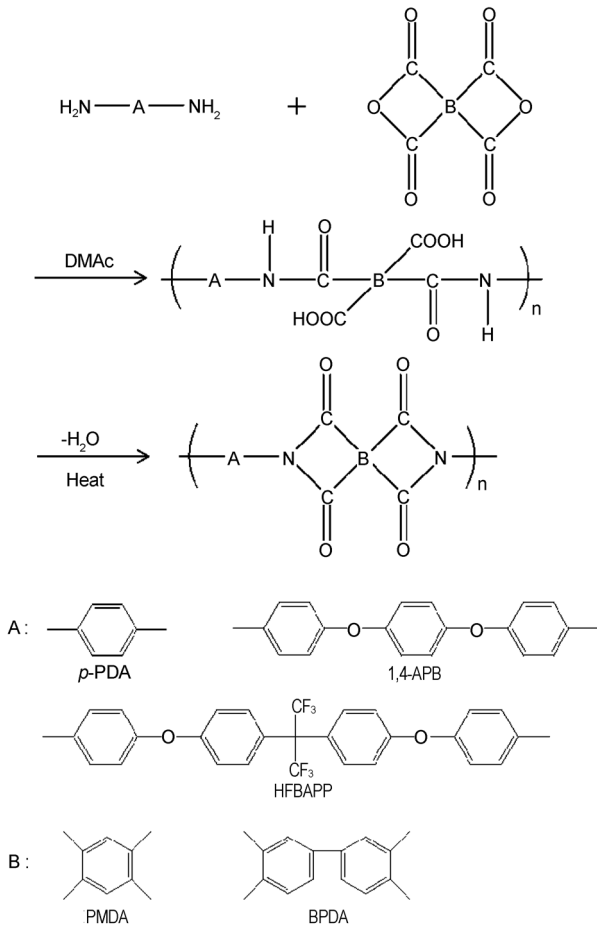


Figure 1. Synthetic scheme of polyimides.

CTE 값이 동박과 유사한 $16 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 을 가지는 PMDA:BPDA: p -PDA:ODA의 조성 비율은 5:5:4:6이었다.⁷ 이 조성 비율을 기반으로 Tables 1과 2에 나타낸 것과 같이 PMDA와 BPDA를 5:5로 동일하게 하고 디아민 중 하나인 ODA 대신 1,4-APB와 HFBAPP를 사용하여 다양한 조성의 폴리이미드 필름을 제조하고 그에 따라 특성을 분석해 보았다. 각각의 디아민의 조성을 변화하여 제조한 필름의 화학 구조를 확인하기 위해 FTIR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. 1780 과 1720 cm^{-1} 에 비대칭(asymmetric) C=O stretch와 대칭(symmetrical) C=O stretch 피크가 나타나고, 1375 cm^{-1} 에서 C-N을 나타내는 이미드 특성 stretching 피크가, 그리고 1235 cm^{-1} 에 C-O 피크를 관찰됨에 따라 폴리이미드가 제대로 합성되었음을 확인하였다.¹⁰ 특히, Figure 2(a)에서는 1,4-APB의 조성이 증가함에 따라 에테르기와 벤젠기에 의해 1235 cm^{-1} 에서 C-O 피크와 1515 cm^{-1} 에서 aromatic의 C=C 피크가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 2(b)에서도 HFBAPP의 조성이 증가함에 따라 에테르기와 벤젠기에 의해 1235 cm^{-1} 에서 C-O 피크와 1515 cm^{-1} 에서 aromatic의 C=C 피크가 점점 증가하는 것을 확인할

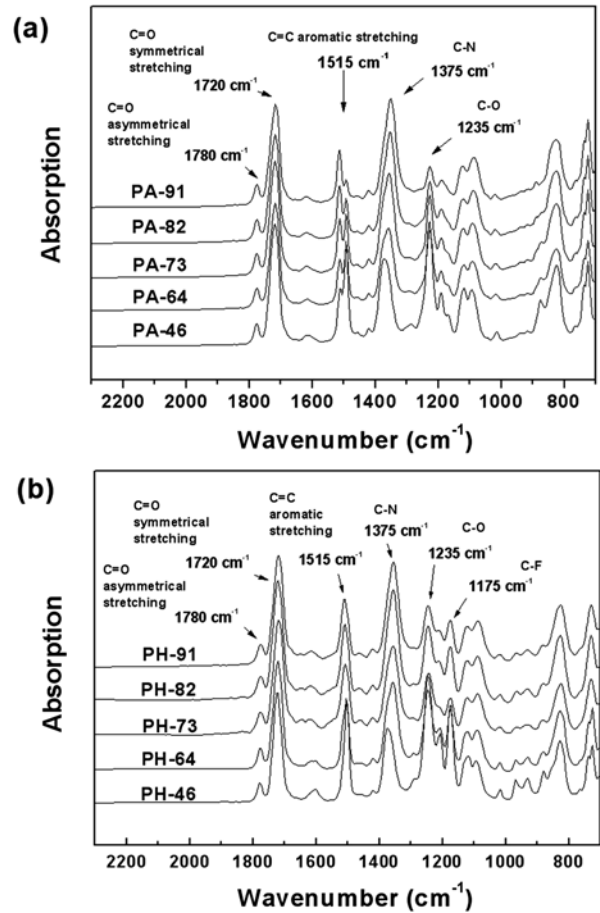


Figure 2. FTIR spectra of different polyimide films.

수 있었다. 또한 1175 cm^{-1} 에서 C-F 피크가 관찰되었고, 조성의 증가에 따라 증가함을 나타내었다. 따라서 반응 시에 넣어 준 디아민의 조성 대로 각각의 폴리이미드가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

열적 특성. 각각의 디아민의 조성 변화에 따른 폴리이미드 필름들의 열적 특성을 알아보기 위하여 TMA, TGA 및 DMA를 측정하였다. Figure 3은 TMA에 의한 CTE 값을 나타내었고 Figures 4, 5는 TGA와 DMA에 의해 각각 열분해 거동 결과와 T_g 및 10 wt% 초기 분해 온도(T_d)를 나타내었다. Figure 3에서 알 수 있듯이 1,4-APB나 HFBAPP 모두 디아민 함량이 증가할수록 높은 CTE 값을 보였고, 1,4-APB가 포함된 폴리이미드보다는 HFBAPP가 포함된 폴리이미드가 더 높은 CTE 값을 보였다. 이는 HFBAPP가 가지고 있는 6F 그룹에 의한 고분자의 사슬구조의 결정성 감소로 인하여 더 유연해지기 때문이라고 사료된다.¹¹ 본 연구자들에 의해 ODA를 포함하는 전형적인 4성분계 폴리이미드를 합성했을 때는 ODA의 함량이 60%(PO-46)일 때 CTE 값이 동박과 유사한 $16 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 을 나타낸 것에 비해 1,4-APB는 30%(PA-73), 그리고 HFBAPP는 20%(PH-82)일

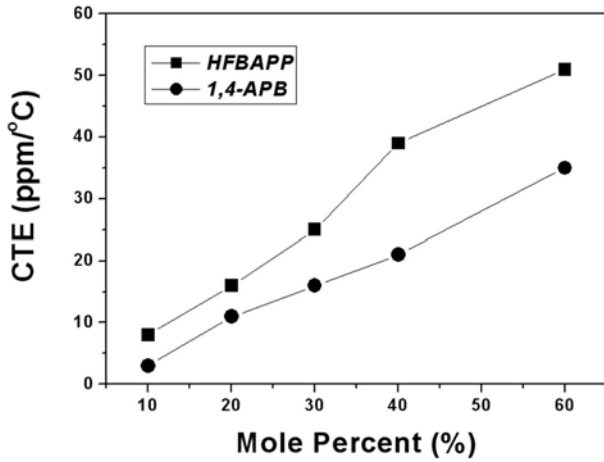


Figure 3. Coefficient of thermal expansion (CTE) value of polyimide films with various amounts of diamine.

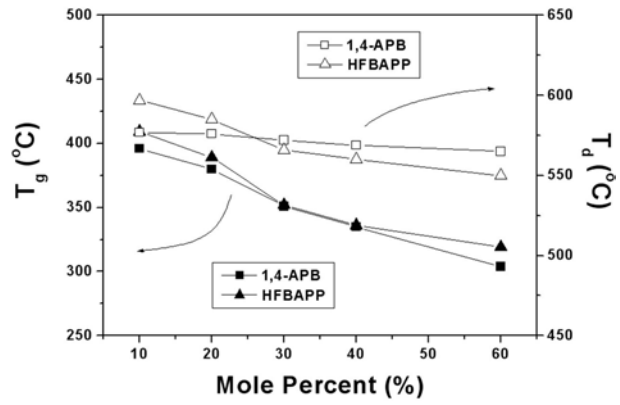


Figure 5. T_g and T_d change of polyimide films with various amounts of diamine.

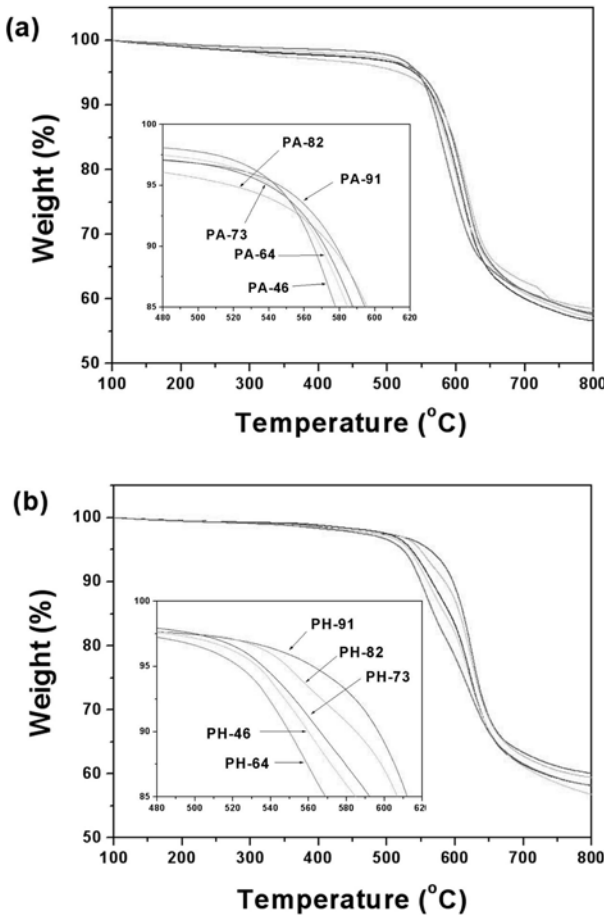


Figure 4. TGA thermograms of polyimide films with various amounts of diamine.

때 CTE 값이 16 ppm/°C로 FCCL로 제조하기에 적합하다는 것을 알 수 있었다. 이는 ODA보다 1,4-APB와 HFBAPP가

보다 유연한 단량체이기 때문에 ODA를 사용할 때보다 더 적은 비율이 사용되더라도 동일한 CTE 값을 가짐을 알 수 있었다. Figures 4에 나타난 것과 같이 폴리이미드 필름들의 TGA 곡선을 확인한 결과 약 550 °C까지 중량 변화가 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있다. Figure 4의 결과를 이용하여 T_g 와 T_d 값을 계산하여 Figure 5에 나타내었다. 1,4-APB 및 HFBAPP의 함량이 증가함에 따라 10wt% 감량 온도는 577~565 °C와 597~550 °C로 각각 감소하였으며, T_g 도 396~304 °C와 409~319 °C로 각각 감소하였다. 또한 1,4-APB 및 HFBAPP의 조성이 증가함에 따라 800 °C의 잔류량 또한 감소함을 확인할 수 있었다. 이를 통해 유연한 디아민인 1,4-APB와 HFBAPP이 폴리이미드 필름에 많이 포함될수록 강직한 *p*-PDA의 함량이 감소하게 되어 열적 특성은 다소 저하됨을 알 수 있었다. 다만, 1,4-APB를 사용한 폴리이미드 필름보다는 HFBAPP를 사용한 폴리이미드 필름의 열적 특성이 우수함을 알 수 있었다. 이는 6F 그룹이 가지고 있는 높은 전기음성도로 인한 수소 결합과 C-F 간의 강한 결합에너지로 열 안정성을 향상시켰기 때문이라고 사료된다.¹²⁻¹⁴

기계적 특성. 각각의 디아민의 조성 변화에 따른 폴리이미드 필름의 기계적 특성을 알아보기 위해 UTM을 통한 인장강도, 신장률 그리고 탄성률을 측정하여 성분비에 따른 각각의 기계적 특성을 Figures 6~8에 나타내었다. 1,4-APB와 HFBAPP의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 213~158 MPa와 209~109 MPa까지 나타내었으며, 탄성률은 6.9~4.2 GPa와 6.2~2.8 GPa까지 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 또한 신장율은 각각 10~22%까지 나타내었다. 즉, 폴리이미드 필름 내에 1,4-APB와 HFBAPP의 함량이 증가할수록 인장강도와 탄성률은 감소하고 신장률은 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이는 유연한 단량체인 1,4-APB와 HFBAPP의 함량 증가에 따라 유연한 에테르기가 증가하기 때문이다.^{15,16} 또한 1,4-APB보다 HFBAPP를 사용했을 때 더 낮은 인장강도와 탄성률을 나타내는 이유는 앞서도 언급했듯이 6F 그룹

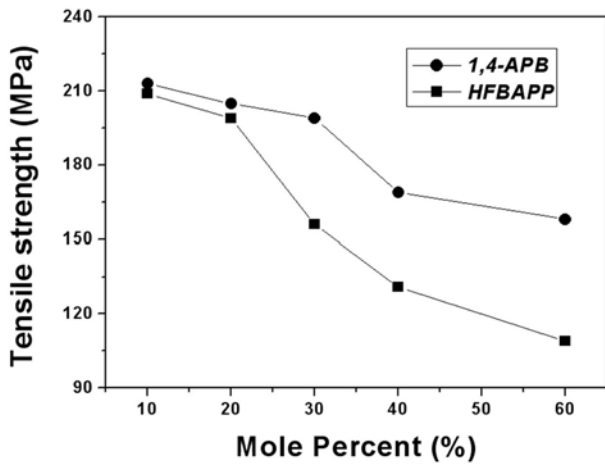


Figure 6. Tensile strength change of polyimide films with various amounts of diamine.

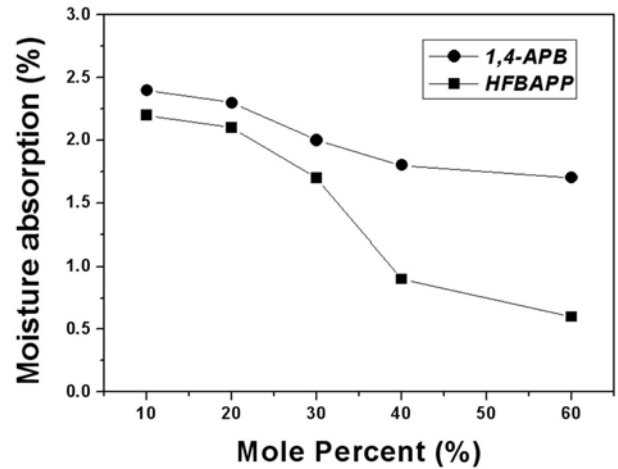


Figure 9. Moisture absorption of polyimide films with various amounts of diamine.

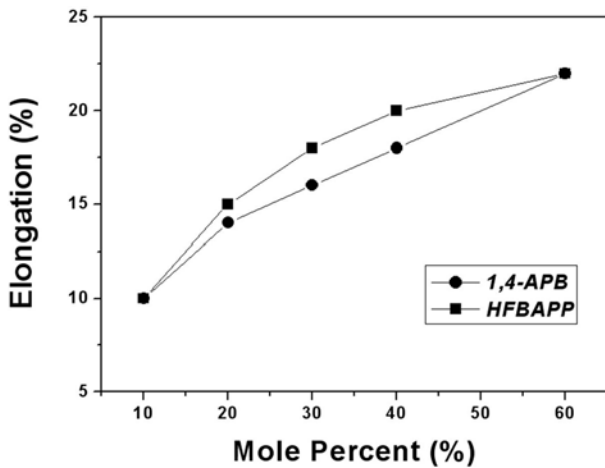


Figure 7. Elongation change of polyimide films with various amounts of diamine.

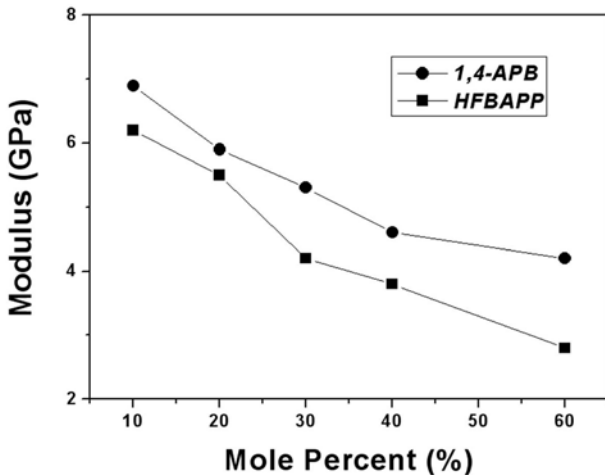


Figure 8. Modulus change of polyimide films with various amounts of diamine.

으로 인한 고분자 사슬의 결정성 감소에서 기인한다. 이러한 기계적 특성 결과를 가지는 다양한 폴리이미드 필름 중에서 FCCL 제조에 적합한 16 ppm/°C의 CTE 값을 가지는 폴리이미드인 PA-73(PDA:1,4-APB = 7:3)과 PH-82(PDA:HFBAPP = 8:2), 그리고 앞서 연구된 PO-46(PDA:ODA = 4:6)의 기계적 특성을 비교해 보면, PA-73과 PH-82 폴리이미드가 ODA를 사용한 PO-46보다 인장강도와 탄성률은 향상되었으나 신장률은 감소되었음을 알 수 있었다.

흡습률. Figure 9에는 각각의 디아민 조성에 따른 폴리이미드 필름들의 흡습률을 나타내었다. 1,4-APB의 함량이 증가함에 따라 흡습률이 2.4%에서 1.7%까지 감소하고, HFBAPP의 경우에는 흡습률이 2.2%에서 0.6%까지 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히, 16 ppm/°C의 CTE값을 가지는 PO-46, PA-73 그리고 PH-82의 흡습률을 비교해 보면 PA73는 PO46보다 0.3%, PH82는 0.5% 더 흡습률이 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 이는 ODA보다 상대적으로 분자량이 작은 디아민의 함량 증가로 인해 사슬간의 틈이 감소하여 낮은 흡습률을 나타낸 것으로 판단된다. 특히, HFBAPP의 경우 소수성기인 6F 그룹의 작용으로 더 낮은 흡습률을 나타내었다고 판단할 수 있다.

결론

본 연구에서는 4성분계 폴리이미드를 이루는 디아민 중 하나인 ODA를 대신하여 1,4-APB 또는 HFBAPP를 사용하되, 그 함량을 다양하게 변화시킨 폴리이미드 필름을 제조하여 열적·기계적 특성 및 흡습률을 조사해 보았다. 폴리이미드 필름 내에 1,4-APB와 HFBAPP의 함량이 증가함에 따라 열적·기계적 특성은 다소 저하되었으나 흡습률은 낮게 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 다양한 조성의 폴리이미드 필름 중에서 1,4-APB가 30% 포함된 폴리이

미드(PA-73)와 HFBAPP가 20% 포함된 폴리이미드(PH-82) 일 때 50~200 °C까지의 온도구간에서 CTE 값이 16 ppm/°C로 동박의 CTE 값인 16~18 ppm/°C와 거의 유사한 값을 나타내었고, 또 이들 폴리이미드는 기존의 ODA를 이용한 폴리이미드 필름보다 열적·기계적 특성의 향상과 낮은 흡습률의 결과를 나타내었다. 따라서 본 실험을 통해 유연한 디아민인 1,4-APB와 HFBAPP를 이용하여 제조된 폴리이미드 필름은 유연성 회로 기판의 FCCL을 위한 필름으로 효과적으로 적용할 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. N. Kinjo, S. Numata, and T. Yokouama, *Plastics*, **34**, 81 (1983).
2. K. Kim, J. H. Ryou, Y. Kim, M. Ree, and T. Chang, *Polym. Bull.*, **34**, 219 (1995).
3. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
4. S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, I. Kim, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **29**, 204 (2005).
5. S. Numata, S. Oohara, K. Fujisaki, K. Imaizumi, and N. Kinjyo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 101 (1986).
6. M. Hasegawa and S. Horii, *Polymer(Japan)*, **39**, 610 (2007).
7. Y. J. Park, D. M. Yu, J.-H. Choi, J. H. Ahn, and Y. T. Hong, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 623 (2011).
8. Y. Oishi, M. Shirasaki, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 293 (1993).
9. T. Omote, K. Koseki, and T. Yamaoka, *Macromolecules*, **23**, 4788 (1990).
10. H.-S. Kim, S.-H. Ha, K.-Y. Chun, H.-S. Han, and Y.-I. Joe, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 979 (1999).
11. D. Yao and P. R. Sundararajan, *Eur. Polym. J.*, **42**, 302 (2006).
12. C.-P. Yang, S.-H. Hsiao, and H.-C. Hsiao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 823 (1999).
13. C.-P. Yang, K.-S. Hung, and R.-S. Chen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3954 (2000).
14. Y. S. Negi, Y.-I. Suzuki, I. Kawamura, and M.-A. Kakimoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1663 (1996).
15. K. S. Seo, K. I. Sul, Y. S. Kim, K.-Y. Choi, D. H. Suh, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **31**, 130 (2007).
16. D. Wilson, B. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, *Polyimides*, Chapman and Hall, New York, 1990.