

碩士學位論文

폴리이미드 필름의 제조 조건 변화와 그에  
따른 물성에 관한 연구

Study of film preparation conditions and properties  
for polyimide

2003年 2月

韓南大學教 大學院

高分子工學科

朴 駿 尙

폴리이미드 필름의 제조 조건 변화와 그에  
따른 물성에 관한 연구

指導教授 李 光 燮

指導教授 元 鍾 燦

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2003年 2月

韓南大學校 大學院

高分子工學科

朴 駿 尙

## 감사의 글

돌이켜보면 짧기도 하고 한편으론 한없이 멀게만 느껴졌던 학위과정도 이제 졸업과 함께 마무리지어지고 있습니다. 이제 대학원 생활을 마치고 작은 결실을 맺으며 그 동안 도와주고 함께 해 주신 많은 분들께 감사의 뜻을 전하려 합니다.

학부시절 고분자의 길을 열어주셨던 조선대학교의 조병욱 교수님, 박기주 교수님, 최재곤 교수님, 홍진후 교수님, 김준섭 교수님 그리고, 학위 과정중 지식의 폭을 넓혀주셨던 한남대학교의 이서봉 교수님, 송현훈 교수님, 김환규 교수님, 이진호 교수님, 최선용 교수님, 육순홍 교수님께 감사의 말씀드립니다. 특히 2년 간 학업과 대학원생활을 항상 신경써 주신 지도교수님이신 이광섭 교수님께 감사의 뜻을 전합니다. 2년 간의 주 활동무대였던 화학연구원에서 많은 지식과 경험을 갖게 해주신 최길영 박사님, 이재홍 박사님, 진문영 박사님, 이미혜 박사님, 홍영택 박사님, 이성구 박사님, 김석제 선생님, 김용석 박사님께 감사 드립니다. 또한 진심으로 감사 드리고 싶은 분은 화학연구원의 원종찬 박사님입니다. 때로는 형처럼 때로는 무서운 선생님처럼, 격려와 충고로 연구의 자세를 지도해 주시고 가족처럼 아끼고 보살펴주신 원종찬 박사님께 진심으로 감사 드립니다.

대학 캠퍼스에 발을 내디딘 이후 희노애락을 함께 했던 93학번동기 동협, 영석, 길수, 정훈, 승열 그리고 용준, 봉건, 법원 형님들, 대학원 생활을 하는데 여러 도움을 줬었던 가족 같은 한남대학교 기능성 고분자 연구실 식구들 태동이형, 현관씨, 주연, 응제, 문수, 승완, 연오 그리고 한국화학연구원의 신종일 선배님, 송종환 선배님, 이종배 선배님께 감사의 말씀을 드립니다. 대학원 생활의 주 무대였던 한국화학연구원에서 많은 도움과 우정을 주었던 화학소재 1팀의 윤광수 대리님, 신영철, 이경미, 이선순, 김상년, 장용준, 홍지식, 차기식, 오재범, 유영재, 이새내, 심종천, 김용운, 김효주, 박재찬, 박창현, 오근진, 박철중, 문경란, 유효진, 신익범, 권경아, 김현석, 이무열, 최중근, 최성묵, 이윤정, 한승산 이분들에게 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 또한 한국화학연구원의 신뢰성 평가센터의 신동오 선생님, 정원모 선생님께도 감사

의 말씀을 드립니다.

열심히 공부하고 있는 형근이, 뭐든지 잘 해낼 것 같은 성현이, 이제 잠에서 깨어나는 태일이, 현장에서 열심히 지구 조각을 하는 극노, 묵묵히 땀 흘리고 있는 명제 이 친구들과 오늘의 이 기쁨을 같이 하고 싶습니다.

끝으로 오늘의 제가 있게 해주시고 멀리 고향에서 항상 걱정해주시며 정신적으로 저의 지주가 되어주신, 세상에서 가장 사랑하는 부모님께 항상 건강하시길 기원하며 이 논문을 바치고 싶습니다.

2003년 2월

박 준 상

## 목 차

### I. 서 론

### II. 이 론

II-1. 이단계 폴리이미드 합성법 .....	2
II-1-1. Poly(amic acid)형성의 반응기구 .....	5
II-1-2. Poly(amic acid)제조시 반응조건의 영향 .....	6
II-1-3. Poly(amic acid)용액 특성 .....	7
II-1-4. 열적 이미드화 .....	8
II-1-4-1. 열적 이미드화 반응기구 .....	9
II-1-4-2. 열적 이미드화의 특성 .....	10
II-1-5. 화학적 이미드화 .....	12
II-1-5-1. 화학적 이미드화 반응기구 .....	13
II-1-5-2. 화학적 이미드화의 특성 .....	14
II-2. 일단계 폴리이미드 합성법 .....	15
II-3. 아세틸렌기를 말단으로 갖는 고분자 .....	16
II-4. 폴리이미드의 응용 분야 .....	19
II-4-1. FPCB용 필름 .....	19
II-4-2. TAB용 필름 .....	19
II-4-3. 액정배향막 .....	20
II-4-4. 반도체용 코팅 .....	21

II-4-5. 성형용 수지 .....	21
II-4-6. 접착제 .....	22
II-4-7. 복합제 .....	22
II-4-8. 발포체 .....	22
II-4-9 섬유 .....	23
III. 본 연구의 목적 .....	24
IV. 실험 .....	25
IV-1. 시약 .....	25
IV-2. 분석방법 .....	26
IV-3. 합 성 .....	27
IV-3-1. 삼중결합을 갖는 말단기의 합성 .....	27
IV-3-2. 폴리아믹산(PAA)전구체의 합성(PMDA/ODA) .....	31
IV-3-3. 삼중결합을 함유한 말단기를 갖는 중합체의 합성 .....	31
IV-4. 전구체의 이미드화 .....	38
IV-4-1. 열적 이미드화에 의한 필름의 제조 .....	38
IV-4-2. 화학적 이미드화에 의한 필름의 제조 .....	39
V. 결과 및 고찰 .....	40
V-1. 폴리아믹산(PAA)전구체 .....	40
V-1-1. PAA전구체 중합조건 변화에 따른 효과 .....	40
V-1-1-1. 단량체의 농도 .....	40

V-1-1-2. 반응시간 조사 .....	42
V-1-1-3. 저장 안정성 조사 .....	43
V-2. 폴리이미드 필름 .....	45
V-2-1. 열적 이미드화 .....	45
V-2-1-1. 필름의 두께 조절 .....	45
V-2-1-2. 잔류용매 .....	47
V-2-1-3. 경화온도 변화의 영향 .....	48
V-2-1-4. 단계적 열처리의 효과와 필름의 열적 거동 .....	50
V-2-1-5. 경화시간의 변화와 annealing의 영향 .....	53
V-2-1-6. 연신효과 .....	
V-2-2. 화학적 이미드화 .....	55
V-2-3. 삼중결합의 말단기를 갖는 중합체 .....	57
V-2-3-1. 중합체의 경화 .....	57
V-2-3-2. 필름특성 .....	59
VI. 결론 .....	61
VII. 참고문헌 .....	63
국문요약 .....	67
영문요약 .....	69

## List of Figures

Figure II -1. Monomers used in polyimide system .....	4
Figure II -2. Viscosity changes of PAA solutions .....	7
Figure II -3. Various acetylene terminated polymers .....	18
Figure II -4. Various PI alignment layers for LCD .....	20
Figure IV-1. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 4-PEPA .....	28
Figure IV-2. FT-IR spectrum of 4-PEPA .....	28
Figure IV-3. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of 3-PEA .....	30
Figure IV-4. FT-IR spectrum of 3-PEA .....	30
Figure IV-5. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of PAA-3-EA .....	32
Figure IV-6. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of PAA-4-EA .....	33
Figure IV-7. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of ODA-4-PEPA .....	35
Figure IV-8. FT-IR spectrum of ODA-3-PEA .....	35
Figure IV-9. FT-IR spectrum of PMDA-3-PEA .....	37
Figure IV-10. Preparation of polyimide film(thermal imidization) ·	38
Figure IV-11. Preparation of polyimide film(chemical imidization)	39
Figure V -1. Inherent viscosity of PAA as a function of molar ratio of PMDA .....	40
Figure V -2. Viscosity of PAA as a function of time .....	42
Figure V -3. Effect of concentration on stability of PAA .....	44

Figure V-4. Film thickness as a function of coating solution(PAA) thickness .....	46
Figure V-5. Residual solvent content and drying temperature of PAA .....	47
Figure V-6. Variation of mechanical properties after thermal treatment .....	48
Figure V-7. DSC curves for thermally treated PAA film .....	50
Figure V-8. TGA curves for thermally treated PAA film .....	50
Figure V-9. Imidization of PAA at various temperature .....	52
Figure V-10. FT-IR spectra of PAA-PI of thermally staged film for PAA-PIs .....	52
Figure V-11. Effect of curing and annealing .....	53
Figure V-12. X-Ray diffraction of various polyimide film .....	55
Figure V-13. Variation of crystallinity on imidization methods at X-Ray diffraction .....	56
Figure V-14. FT-IR spectrum of PAA with 3-ethynyl aniline on heat treatment .....	58

## List of Schemes

Scheme II-1. Synthesis of polyimide from two step method (PMDA, ODA system) .....	2
Scheme II-2. Poly(amic acid) reation mechanism .....	5
Scheme II-3. Mechanism of chemical imidization .....	13

## List of Tables

Table IV-1. Compositions of crosslinkable moiety (3-ethynyl aniline) .....	31
Table V-1. Effect of mechanical properties on thermal treatment conditions (thermal imidization) .....	49
Table V-2. Effect of mechanical properties on stretching .....	54
Table V-3. Mechanical properties of polyimide film with various imidization methods .....	56
Table V-4. Mechanical properties of polyimide film with 3-ethynyl aniline .....	59
Table V-5. Mechanical properties of polyimide film with various crosslinkable moieties .....	60

## I. 서론

1960년대에 미국에서는 우주개발을 포함한 군사적 용도로 내열성이 우수한 중합체가 개발되었으며, 1970년대에 접어들면서 급속한 기술혁신은 기기의 소형화, 경량화를 가져왔고 그에 따라 기기는 고밀도화, 다기능화, 안정성 등이 요구되어 종래의 플라스틱 대신에 요구 특성을 만족시키는 내열성 및 기능성이 우수한 고분자물질의 개발이 촉진되었다. 그 중에서도 내열성, 전기 절연성, 내화학성 등이 뛰어난 폴리이미드(PI)는 우주·항공, 전자 분야에서 연구가 활발하게 진행되어 왔으며 우주·항공산업, 전기·전자산업, 자동차 사업 등의 발달로 신소재로서의 중요성이 증대되고 있다.<sup>1</sup>

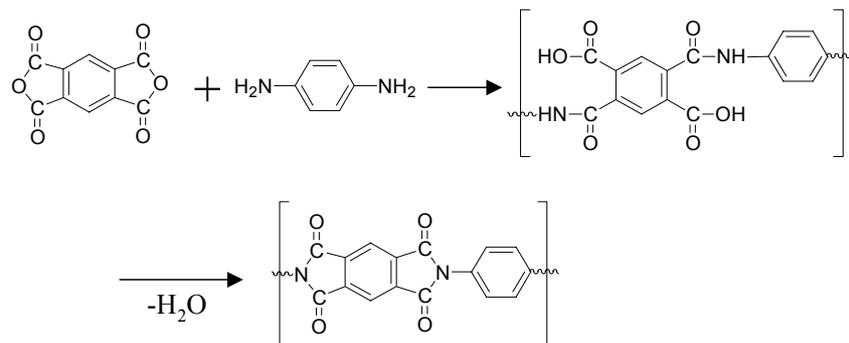
PI는 반복 단위 내에 imide group를 함유하고 있는 고분자로서 대부분이 불용·불용하기 때문에 전구체인 polyamic acid(PAA) 상태에서 가공하는 것이 일반적이다. PI 수지는 분자구조에 따라 전 방향족 PI수지와 부분 방향족 PI수지로 분류된다. 전 방향족 PI수지는 1962년 미국의 Dupont사에 의해 최초로 개발되었으며, 화학구조상 불용·불용의 성질을 가지고 있다. Dupont사의 「Vespel SP」, 「Kapton」 및 「Pyralin」 등이 이에 속하며, Kaneka사의 「Apical」 그리고, Ube Industry의 「Upilex」 등이 있다. 한편, 전방향족 PI의 경우 우수한 내열성에도 불구하고 성형, 가공성이 좋지 않아 일반적인 열가소성 고분자용 가공기기를 사용하기가 어렵기 때문에 성형성을 개량하기 위한 연구들이 행하여졌다. 그리하여, 1970년대초 Amoco Chemical사에서는 사출성형용 부분 방향족 PI계인 polyamide imide(상품명: 「Torlon」)를 개발하였으며, 1982년 General Electric사에서는 저가의 사출성형용 polyetherimide(상품명: 「Ultem」)수지를 개발하여 시판하고 있다.<sup>2</sup>

이러한 특성을 가지고 있는 PI는 특히 전기·전자재료로서 그 수요가 증가하고 있는데 대표적으로 FPCB용 필름을 들 수 있다. 특히 FPCB용 PI필름은 우수한 기계적 물성과 내열성을 요구하는데 본 연구에서는 가공조건의 변화와 화학적 촉매, 그리고 삼중결합을 갖는 말단기 도입등을 통해 PI필름의 물성의 변화를 관찰하므로써 적절한 가공조건을 찾는 연구를 행하였다.

## II. 이 론

### II-1. 이단계 폴리이미드 합성법

PI 수지는 tetracarboxylic acid dianhydride와 diamine을 극성유기 용제 중에서 반응시켜 제조하며, 대부분의 PI는 이단계반응에 의해 제조된다. 제1단계는 개환 및 중부가 반응에 의한 PAA의 제조, 제2단계는 탈수, 폐환 반응으로 진행된다.



Scheme II-1. Synthesis of polyimide from two step method (PMDA,ODA system).

PAA합성에 사용될 수 있는 dianhydride 및 diamine은 다양한 종이 사용될 수 있으므로 대표적으로 사용되고 있는 단량체들을 FigureII-1에 나타내었다. 폴리아미드가 우수한 특성을 발현하기 위해서는 높은 분자량의 PAA가 필요하며 따라서 단량체의 순도와 몰비, 농도, 용매 등이 중요한 인자가 된다.<sup>3</sup> 그리고 PAA가 가수분해됨에 따라 점도가 크게 감소하므로 PAA의 카르복시기를 보호하여 안정성을 증가시키는 것이 필요하다.

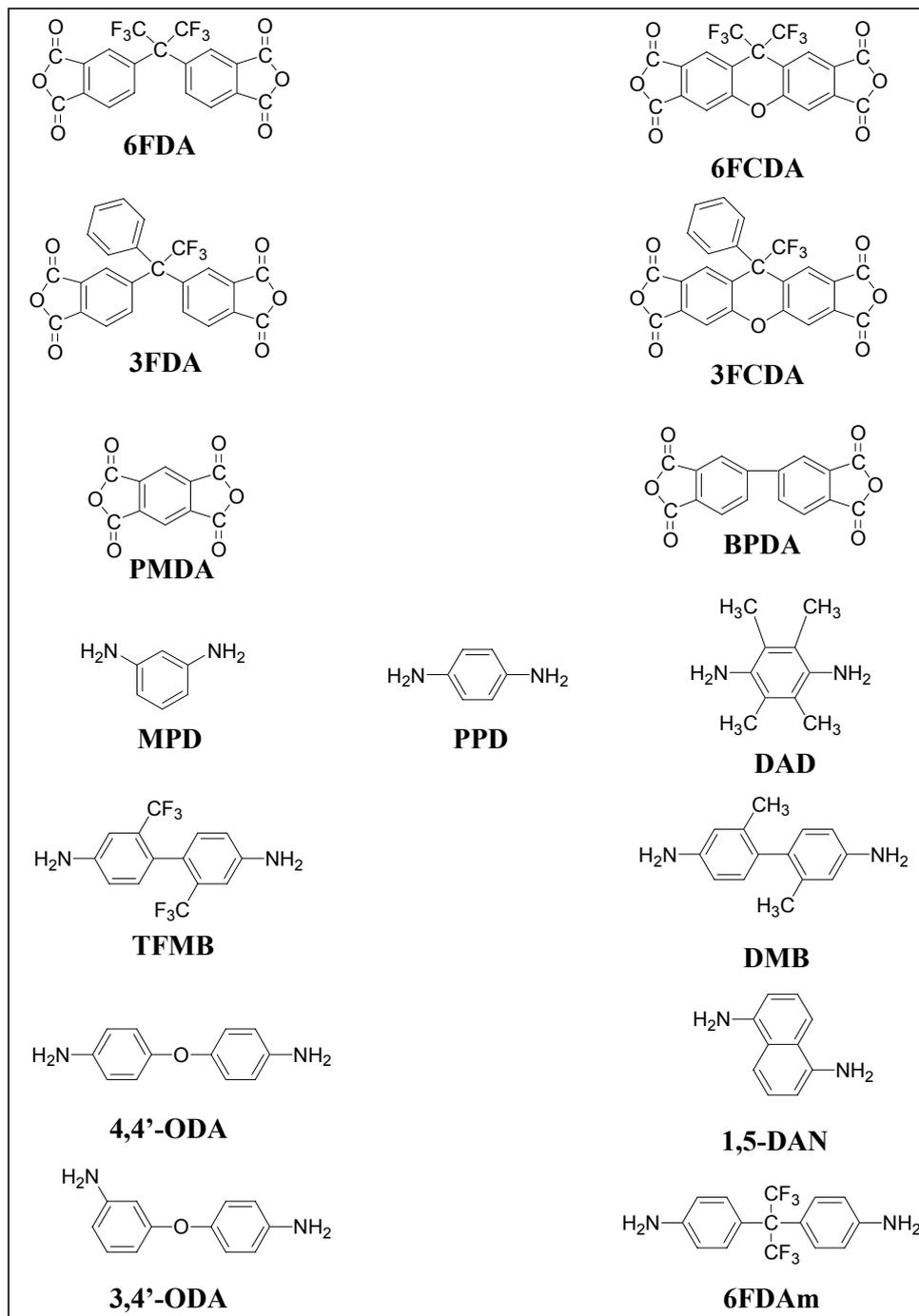
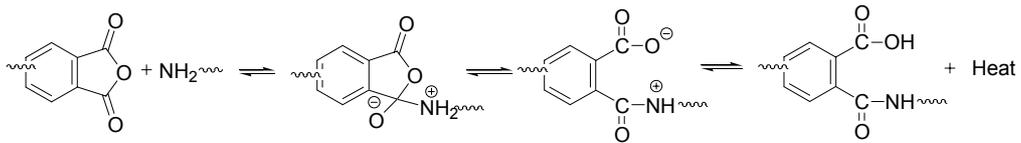


Figure II-1. Monomers used in polyimide system.

### II-1-1. Poly(amic acid) (PAA)형성의 반응기구

반응은 친핵체인 amine이 anhydride의 carbonyl  $sp^2$  carbon을 공격하는 친핵성 치환반응에 의해 시작되는 가역반응으로, 정반응은 실온에서 발열반응이므로 반응온도를 낮추면 평형은 오른쪽으로 이동하며 높은 분자량의 PAA precursor polymer를 얻을 수 있게 된다. 단량체의 농도를 높이면 평형은 정반응이 우세하게 진행되어 분자량 상승을 가져오고, dilution solution 하에서는 분자량 저하가 발생한다.<sup>4</sup>



Scheme II-2. Poly(amic acid) reaction mechanism.

## II-1-2. Poly(amic acid) 제조시 반응조건의 영향

높은 분자량의 PAA전구체를 얻기 위해서는 단량체의 농도를 높여야 한다. 이는 고체상의 dianhydride가 diamine solution에 용해되는 속도가 느려 단량체의 농도에 영향을 받기 때문이다. 농도가 특정 임계농도보다 높아지면 용해속도가 중합속도보다 느려지게 되어 제한된 확산 상태가 된다. 따라서 고-액 계면중합이 되며, 이로 인해 dianhydride가 모두 용해되고 두 단량체의 양론적 균형이 달성되기 전에 높은 분자량의 PAA가 즉시 중합된다. 또한 Aromatic dianhydride는 amide solvent에 함유될 수 있는 대기중의 물 및 여러 불순물과 반응하므로 solvent양을 줄이면 높은 분자량 획득에 장애요인으로 작용하는 solvent내의 불순물이 적어진다. 그리고 고체상의 dianhydride를 diamine용액에 첨가시 높은 분자량을 얻을 수 있다. 이는 고체상의 dianhydride를 첨가하면 solvent 내의 불순물에 의한 영향을 적게 받으며 dianhydride와 diamine의 반응이 매우 빨라짐으로 인해 경쟁반응이 최소화되고 side reaction이 감소하기 때문이다.<sup>5</sup>

### II-1-3. Poly(amic acid)의 용액 특성

고-액 계면중합으로 PAA를 합성하여 solution상태에서 보관할 때, PAA전구체의 중량평균분자량은 급격히 저하될 수 있으며, 수평균분자량 또한 서서히 저하될 수 있다. 이는 주로 소량의 anhydride 일부분과 반응하는 수분으로 인해 가역적인 propagation 단계에서 monomer-polymer 평형이 역반응으로 진행되기 때문이다. 분자량의 저하는 dilution solution하에서나, 높은 온도에서 훨씬 급격히 일어난다. 이러한 분자량 저하는 저온보관 또는 THF나 에탄올을 PAA안정제로 사용시 점도 또는 분자량의 감소를 줄일 수 있다(Figure II-2).

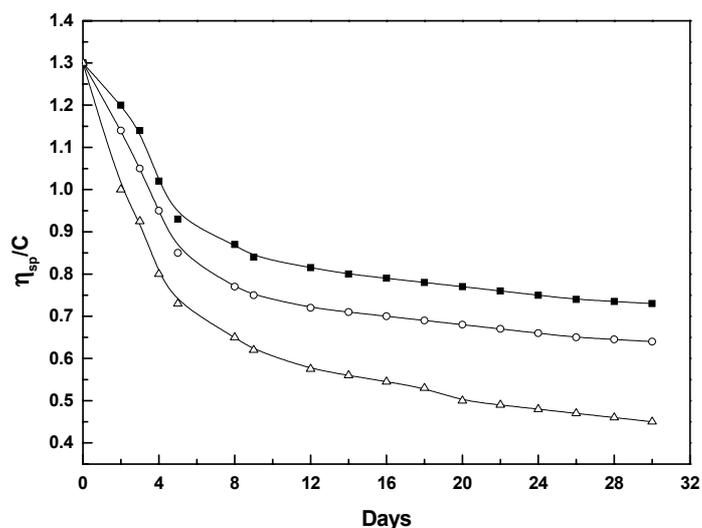


Figure II-2. Viscosity changes of PAA(PMDA+ODA) solution in NMP with 10 vol% of THF(■) or ethanol(○) or without stabilizer(△) at 25°C(0.5g/dl) (ref 6).

#### II-1-4. 열적 이미드화

폴리이미드의 이단계 합성법에서 이미드화를 시키는데 주로 사용되는 방법으로서, 총 온도 범위는 250 ~ 400°C 정도이고 보통 전구체 상태로 있는 필름, powder, fiber를 열에 의해 이미드화를 시키는 것이다. 실험실적 조건에서 시행되는 가장 일반적인 열적 이미드화 온도 단계는 100°C에서 한시간, 200°C에서 한시간, 그리고 300°C에서 한시간을 연속적으로 진행시켰을 때 얇은 필름에서 85%까지 이미드화된 폴리이미드를 얻을 수 있다. 그리고, 400°C까지 온도를 가해 완전 이미드화 및 crosslinking된 폴리이미드를 얻을 수 있다.<sup>7</sup> 열적 방법은 연신에 적합하지는 않고 이미드화에 시간이 오래 걸린다는 단점이 있지만 다른 시약이 들어가지 않기 때문에 경제적이다.

이미드화도를 측정하는 방법으로는 Infrared(IR) spectroscopy가 가장 광범위하게 사용되며 측정되는 band는  $1780\text{cm}^{-1}$ (symmetrical stretch of C=O),  $1380\text{cm}^{-1}$ (C-N-C of imide band), 그리고  $725\text{cm}^{-1}$ (bending of C=O)이다. 전구체에서 이미드화 진행시 intensity의 변화가 발생치 않는 band를 기준으로 이미드 band의 상대적 면적비에 의해 이미드화도를 산출할 수 있다.<sup>8</sup>

#### II-1-4-1. 열적 이미드화 반응기구

o-carboxycarboxamide는 가열 시 anhydride로 다시 절단되거나, 폐환반응으로 isoimide와 imide 부분이 생성되는 세 가지 변화를 수반한다. Heating cycle에서 작지만 무시할 수 없는 양의 anhydride가 생성되며 그 농도는 IR spectrum의  $1860\text{ cm}^{-1}$  부근(anhydride carbonyl absorption)에서 알 수 있다. band는  $50\sim 100^\circ\text{C}$ 에서 처음 나타나서  $175\sim 225^\circ\text{C}$ 에서 가장 커졌다가  $250\sim 300^\circ\text{C}$ 에서 거의 사라진다. 생성되는 anhydride의 양은 사슬의 유연성과 관계가 있으며 유연성이 높은 결합의 경우  $1\sim 2\text{ mol}\%$ , rigid한 경우는 더 많은 절단이 일어나  $10\text{ mol}\%$ 에 달한다. 그리고, 실제 DI(degree of imidization)는 heating cycle과 관계가 있지만 양적인 cyclization을 달성하기 위해서는 polymer가  $300^\circ\text{C}$  근처까지 가열되어야 한다.

열적 imidization 과정에서 depolymerization의 메커니즘은 상온에서 보관 중 일어나는 반응과 매우 유사하다. 따라서 그러한 반응은 imidization 이전에 carboxyl acid기를 제거함으로써 방지해야 한다. PAA와 polyamic ester의 amine염은 열적 imidization과정에서 anhydride와 amine 부분을 재생산하지 않는다.

Heating cycle을 연장하여  $350^\circ\text{C}$  이상으로 가열해 주면 crosslinking이 일어나며 대부분의 PI는 이러한 조건에서 불용성이 된다. PI의 불용성이 crosslinking에 의한 것인지 향상된 chain packing 때문인지는 불명확하다. 이 온도대에서의 crosslinking은 free radical mechanism에 의해 진행된다.<sup>10</sup>

## II-1-4-2. 열적 이미드화의 특징

폴리이미드 필름을 제조하는데 있어서 한 가지 방법인 열적 이미드화의 진행시 PAA 전구체 용액의 적정 농도가 요구된다. 가공성 향상을 위해 용액의 농도를 낮춰 흐름성을 너무 좋게 했을 시에는 필름 두께 제어가 불가능하며, 사용하는 용매의 양이 증가하므로 건조 시간이 더욱 길어지게 된다. 그리고, 이미드화 도중 다량의 기포가 발생하게 되어 필름의 기계적 물성의 저하를 야기한다. 한편 농도가 너무 높은 용액의 경우 점도가 매우 높아 필름의 기계적, 전기적 물성의 저하를 가져오는 작은 기포들이 고점도의 용액 중에 잔존하여 제거되지 않으며, 교반 또한 거의 불가능하게 되는 단점이 있다. 이런 문제점들이 일어나지 않는 고형분의 적정농도는 8~20wt% 이다.

고체상 열적 폐환반응 초기에 용매는 이미드화 속도를 가속시키는데, 이는 PAA 필름에 확산되어 있는 자유용매가 reacting species의 폐환반응이 일어나기 좋은 구조를 형성하는 proton donor-acceptor system으로 작용하기 때문이다.

Imidization process가 온도 상승과 함께 계속되면서 잔류용매는 폐환반응에서 파생되는 물과 함께 거의 즉시 제거된다. 그와 함께 이미드화도가 높아지면서 polymer의 Tg가 상승하여 polymer는 고무상에서 유리상으로 전환되며, 이로 인해 molecular mobility가 감소하고 폐환반응 속도가 느려진다.

Imidization의 진행과 함께 film의 기계적 물성은 눈에 띄게 향상되는데, 기계적 물성의 변화 정도는 원료 PAA precursor polymer의 분자량과 cure cycle 동안 일어나는 분자량의 증가에 의존한다. 원료 dianhydride와 diamine의 rigidity는 사슬의 유연성을 감소시키며 이러한 PI는 더 높은 온도에서 curing시켜야 한다. 즉 rigidity가 높은

원료 PAA로부터 높은 분자량을 얻기 위한 구조를 거치면서 기계적 물성이 우수한 film을 제조하려면 더 많은 에너지가 필요하다.

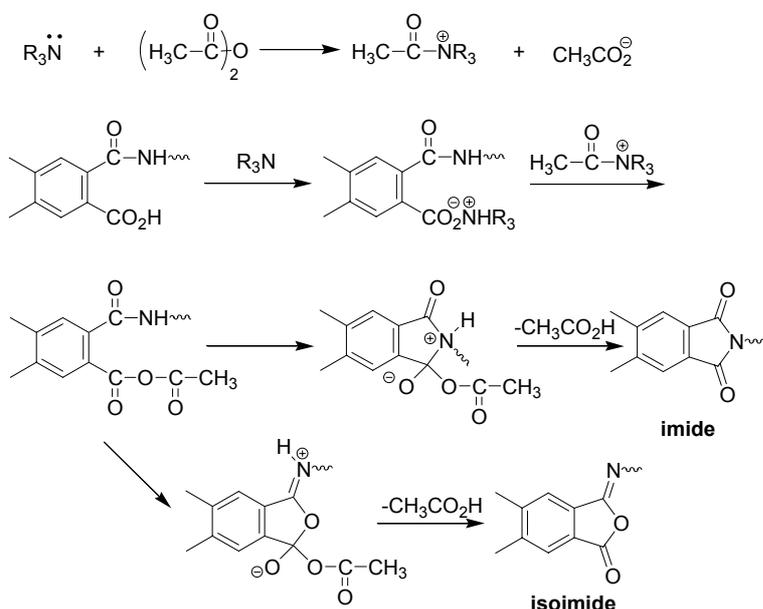
Curing 과정에서 film의 유연성의 변화를 살펴보면 cure cycle 시작단계에서는 잔류용매의 존재로 인해 film이 유연하며, 온도의 상승과 시간의 경과에 따라 잔류용매가 제거되고 imide 구조로의 폐환반응이 일어나면서 film의 유연성은 어느 정도 감소하게 된다. 그리고, curing temperature가 더 올라가게 되면 말단기의 amino기와 anhydride의 재축합으로 인해 분자량은 증가하게 되고 이로써 최종적으로 기계적 강도가 우수한 film이 된다.

## II-1-5. 화학적 이미드화

폴리아믹산 용액은 aliphatic carboxylic acid dianhydrides와 3차 아민을 혼합하여 처리하면 상온에서도 PI로 전환이 될 수 있다. 여기서 사용되는 무수물과 3차아민에는 주로 acetic anhydride와 pyridine 또는 triethyl amine이 사용된다. 이런 화학적 이미드화가 열적 이미드화 보다 더 용이할 순 있지만, 순간적 이미드화가 진행되어 필름 제조가 쉽지 않고 사용하는 시약들의 취급이 용이하지 않아 사용하기 어려운 방법이다. 화학적 이미드화 혼합 용액 하에서 생성된 PI는 용매에 용해되지 않아 어느 시점에서 침전이 발생된다. 이미드화도는 고분자의 용해도에 의해 결정이 되므로, 일반적으로 용해도가 좋은 용매일수록 용액 속의 고분자를 더 오래 녹아있게 하므로 더 높은 이미드화도를 갖는 폴리이미드가 생성되게 한다. 또한 화학적이미드화 방법을 사용하는 경우에는 비록 완전 용해 하에서 매우 높은 수준의 이미드화도에 이르렀을지라도, 완전 이미드화를 위해 반드시 열처리를 해주어야 한다. 300℃ 정도의 온도를 유지하여야만 잔류 PAA와 isoimide가 제거되어 완전 이미드화에 이른다. 화학적 이미드화를 적용시키는 분야는 주로 성형용 PI powder이고, insoluble해진다는 단점에도 불구하고 film의 제조 시에도 매우 효과적이다. 이런 경우, 화학적 이미드화 혼합용액이 팽윤된 필름에 확산이 되어 폐환반응에 영향을 미친다. 비록 이 반응의 진행이 정량적으로 일어난다 할지라도 완전 이미드화를 시키기 위해서는 열처리가 반드시 필요하다.

## II-1-5-1. 화학적 이미드화의 반응기구

화학적 이미드화의 반응기구는 scheme II-3에서 알 수 있듯이 혼합용액 하에서, 1차적으로 3차 아민의 친핵성 치환반응이 일어나고 연이어는 또 한번의 친핵성 치환반응으로 이미드고리가 형성된다.



Scheme II-3. Mechanism of chemical imidization

아미드 그룹에 의한 친핵성 치환반응은 두 가지 다른 경로로 이루어 지는데, 질소원자가 카르보닐 그룹을 공격하면 이미드고리가 형성되며, 산소원자가 아미드 그룹을 공격하여 폐환이 이루어지면 isoimide가 생성된다. 일반적으로 두형태의 폐환이 일어나지만 생성된 isoimide는 궁극적으로는 imide화 된다.<sup>11</sup>

## II-1-5-2. 화학적 이미드화의 특성

이미드화 진행시 o-carboxycarboxamide group는 빠르게 imide와 isoimide로 전환되며, 어느 정도 시간의 경과 후 kinetic control product인 isoimide group의 농도가 감소하고 thermodynamic product인 imide가 형성된다. 화학적 이미드화에서의 반응속도 상수는 온도에 대단히 의존적이어서 온도의 상승시 반응속도 상수가 커진다. 특히, 동일온도에서 isoimide화나 imide와 isoimide의 상호전환보다는 이미드화시의 반응속도상수가 크므로 온도상승과 시간경과시 지배적으로 이미드화가 진행된다. 화학적 이미드화는 PAA에 존재하던 -OH기가 acetic anhydride에 의해 acetate기로 전환이 되어 일어나므로 reverse propagation반응이 일어나지 않아 중량평균 분자량의 감소가 없다. 즉, 전환 중 기계적 물성의 변화가 발생치 않는다.

화학적 방법으로 PI 필름을 제조할 경우에는 우선 25~100℃에서 부분적으로 이미드화된 자체지지 경화필름(self-supporting gel film)을 제작한다. 필름은 일반적으로는 50~100℃에서, 냉각한 PAA, acetic anhydride, tertiary amine을 가열된 지지체에 압출 도포(extrusion-casting)하여 제작한다. 전환율은 지지체로 열이 전달될 때의 온도상승에 의해 높아진다. 특정 이미드화도(degree of imidization, DI)를 지나면 용액은 부분적으로 이미드화된 용매 팽윤 구조(solvent-swollen network)인 gel 필름을 형성한다. 최종 경화 온도는 400℃, 시간은 15~400초 정도로 한다.<sup>12</sup> 화학적으로 이미드화하는 공정은 필름의 결정성과 배향성을 향상시킴으로써 높은 기계적 물성을 유도하기에 용이하며 짧은 시간 안에 이미드화가 진행되지만 원가가 비싸지는 단점이 있다.

## II-2. 일단계 폴리이미드 합성법

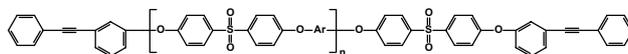
유기용매 하에서 용해되는 폴리이미드 합성시 일단계 중합법을 사용한다. 이 방법은 약 180°C에서 220°C 온도범위에서 dianhydride와 diamine을 끓는 용매 하에서 반응을 시키는 것으로 chain growth와 imidization이 동시에 일어난다. 주로 사용되는 용매는 isoquinoline이 함유된 nitrobenzene, x-chloronaphthalene 그리고 m-cresol이다. 일단계 폴리이미드 합성법은 특히 반응성이 낮은 dianhydride와 diamine의 반응시 효과적이다. 예를 들면 phenyl기가 있는 dianhydride를 중합시 상온반응으로는 입체장애에 의해 고분자량의 PAA를 만들어 낼 수 없으나 높은 온도 하에서 diamine과 빠른 반응을 진행시키면 고분자량의 polyimide를 얻을 수 있다.<sup>13</sup> 일단계 폴리이미드 중합시 높은 온도 하에서 고분자 사슬들의 거동이 용이해지므로 안정적 사슬 packing이 형성되 이단계 폴리이미드 합성법에서보다 더 높은 결정성을 갖게 된다. 이와 같은 일단계 폴리이미드 중합법은 PAA단계를 거치는데 그 순간이 매우 짧고 imidization과 propagation이 동시에 진행된다.<sup>14</sup>

### II-3. 아세틸렌기를 함유하는 폴리이미드

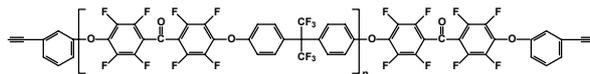
아세틸렌기를 갖는 폴리이미드에 관한 연구는 20여 년이 넘게 진행 되어 왔다. 일반적인 높은 분자량을 갖는 고분자는 불용성으로 압출 및 사출성형이 어렵기 때문에 가공성에 많은 문제점이 있다. 이를 보완하기 위해 고분자 주쇄에 유동성이 있는 작용기를 치환시키거나 분자량 조절, 말단기 조절 등의 방법을 통하여 용융가공성을 증진시키는 방법을 사용하고 있다. 하지만 이런 방법을 사용할 경우 기계적 물성이 저하되거나 유리전이 온도가 낮아지게 되는 단점이 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위한 방법 중의 한가지로 아세틸렌기를 갖는 고분자를 만들어 고온에서 경화를 시키게 되면 아세틸렌기가 가교화 반응이 일어나 분자량 증가 효과를 가져와 높은 기계적 및 열적 특성을 갖는 고분자를 만들 수 있게 된다. 말단이나 주쇄에 에틸닐기를 갖는 고분자의 장점은 가교반응시에 필름의 접착력이나 기계적 물성에 영향을 줄 수 있는 휘발분이 나오지 않는다는 것이다. 또한 가교반응도 빠른 시간에 일어난다는 장점이 있다. 이렇게 가교반응이 일어난 고분자는 열적 안정성, 용매 안정성, 산화 안정성, 그리고 높은 유리 전이 온도를 얻을 수 있게 된다.

특히 삼중결합 말단기를 가지고 있는 고분자에 대한 연구는 Figure II-4에서 보는 바와 같이 여러 그룹에서 연구를 진행하고 있다. McGrath 그룹은 poly(arylene ether sulfone)에 phenylethynyl group을 말단기로 치환시켜 가교반응 후 약 250 °C 정도의 유리 전이 온도를 가지는 고분자를 합성하였고 불소기가 치환된 폴리벤조옥사졸에 phenylethynyl을 말단에 치환 시켜 가교반응 후 약 250 °C 정도의 유리 전이 온도를 가지는 고분자를 합성하였다고 보고하였고,<sup>15-17</sup> Hergenrother 그룹은 이미드 말단과 결사슬에 phenylethynyl

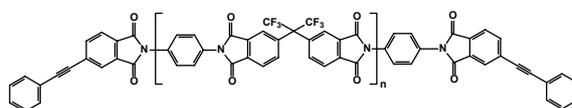
group을 치환시켜 가교반응 후 약 300 °C 정도의 유리전이 온도를 갖는 고분자를 합성하였다고 보고 하였다.<sup>18</sup> 또한 H-J Lee 그룹은 광도파로 소재로 쓰이는 불소가 치환된 poly(ether ketone) oligomer에 ethynyl group을 치환시켜 480 °C까지의 높은 열안정성을 가지는 고분자를 합성하였다고 보고하였다.<sup>19</sup>



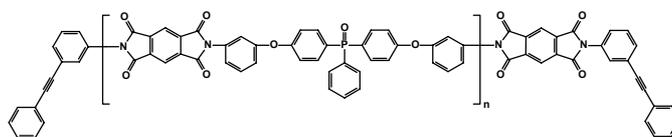
McGrath. et al. *Polymer Vol. 41 (2000)*



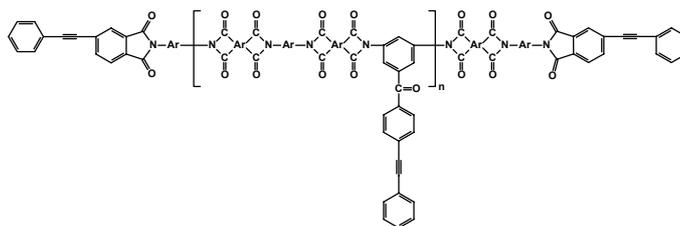
H. J. Lee. et al. *J. Poly. Sci. Part A: Polym.Chem. Vol. 37 (1999)*



McGrath. et al. *J. Poly. Sci. Part A: Polym.Chem. Vol. 33 (1995)*



McGrath. et al. *Polymer Vol. 36 NO. 11 (1995)*



P. M. Hergenrother. et al. *Polymer Vol. 38 NO. 18 (1997)*

Figure II-3. Various acetylene terminated polymers.

## II-4. 폴리이미드 응용분야

### II-4-1. FPCB용 필름

FPCB에 사용되는 고분자 소재는 크게 분류하여 PI, polyester, glass epoxy의 3종류가 있으며, FPCB용 PI필름의 시장규모는 현재 100억/년 정도로서 연평균 성장률 30% 이상의 높은 신장률을 보이고 있다. 일반적으로 사용되는 PI필름인 「Kapton」의 경우, 제반 특성이 우수한 반면, 고온에서의 Young's modulus가 낮고, 고온 laminate 시 응력이 낮으며, 수축성이 큰 단점이 있다. 이에 반하여, Ube Industries의 「Upilex」 필름은 분자 구조 개선에 의하여 Young's modulus가 크게 향상되었으며, 안정된 수축 특성을 갖는 장점이 있다. 이런 FPCB용 PI 필름의 두께는 25 $\mu$ m가 표준이며, 동박과 epoxy수지로 접착된 3층 구조를 가지고 있다. 그리고, FPCB용 필름의 요구 특성은 가공의 정밀도(pattern width: 200 $\mu$ m, 외형 정밀도: 50 $\mu$ m) 및 reflow온도를 견딜 수 있는 내열성 등이며, 이는 PI필름이 이 분야에 사용될 수 있는 가장 중요한 이유이기도 하다.<sup>20</sup>

### II-4-2. TAB용 필름

TAB용 필름으로 사용되는 소재는 PI 3층 tape, polyester, glass-epoxy 등이 있으나, 주로 PI 3층 tape이 사용된다. 「Upilex」 필름의 경우, modulus가 높고, 치수 안정성이 우수하기 때문에, 57 $\mu$ m 두께로서 125 $\mu$ m의 「Kapton」 필름에 대응할 수가 있고, 따라서, 가격 경쟁에서 유리하다.

### II-4-3. 액정배향막

Liquid crystal display(LCD)소자에서 액정 분자를 배향시키는 방법으로는 SiO 사방 증착법, rubbing법, 광배향법 등이 사용되며, 현재 기관 표면에 PI 박막을 코팅한 후 rubbing하는 방법이 실용화 되어 있다. 내열성 고분자인 PI 박막이 액정 배향막으로 사용되는 이유는 LCD 제조 시의 고온 공정에 견디어 낼 수 있는 내열성이 있으며, 장기적인 신뢰성이 있고, 박막 형성에 적합한 도포 특성을 갖고 있기 때문이다. 그리고, rubbing 공정에 견딜 수 있는 기계적 강도를 가지며, rubbing 후의 세정에 견딜 수 있는 내약품성 및 액정 분자에 대한 안정성이 있기 때문이다.

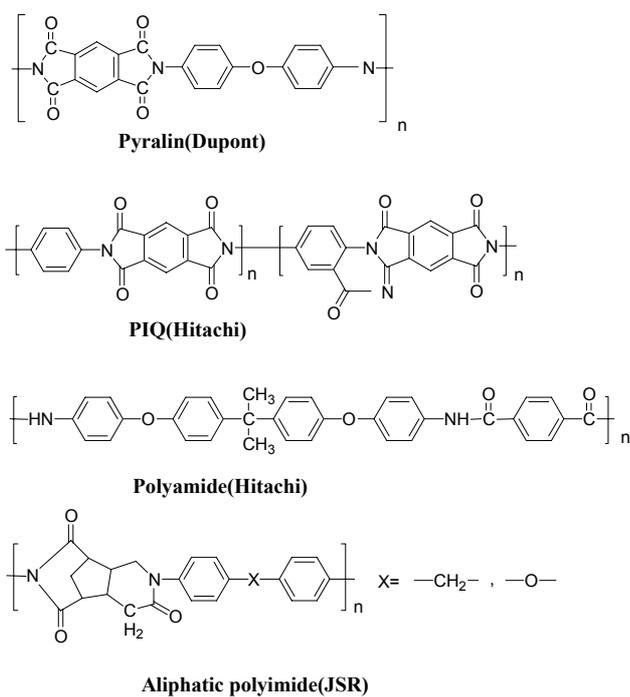


Figure II-4. Various PI alignment layers for LCD (ref 21).

#### II-4-4. 반도체용 코팅

반도체용 소재로 사용되는 PI 필름은 일반적으로 이단계 반응에 의해 제조된다. 즉, diamine과 dianhydride로부터 PAA가 제조되며, 이 때 용제는 대부분 NMP가 사용된다. 제조된 PAA는 웨이퍼, 유리 혹은 금속표면에 코팅되며, 200~400℃사이의 온도에서 가열되 PI 필름이 제조된다. 반도체용 소재의 요구 특성으로는 1) sealing, packaging, die bonding, wire bonding, soldering 등에 견딜 수 있는 내열성, 2) device의 전기적 특성 저하를 야기하는 mobile ion 함량의 저감(Na<1ppm), 3) multi level coverage를 위한 우수한 평활도, 4) breakdown voltage 향상을 위한 낮은 pin hole density, 4) 균열의 방지를 위한 우수한 기계적 성질(특히 신도) 및 5) SiN, SiO<sub>2</sub> 혹은 금속과의 우수한 접착력 등이다.

PI는 이상의 요구 특성을 대부분 만족시키는 대표적인 고분자로서, 부분적인 특성의 향상을 위해 PIQ (polyimide isoindoloquinazolinone), polyimidesiloxane, photosensitive polyimide 등이 개발·실용화되어 있다.

#### II-4-5. 성형용 수지

성형용 폴리이미드로는 Du Pont에서 개발한 Vespel이 대표적인 것으로 여러 가지 촉진제를 포함한 제품들이 있으며, 이외의 성형분말로 열가소성 폴리이미드(Upjohn의 PI 2080), 부가형 폴리이미드(Rhone-Poulenc의 Kinel), 폴리아미드이미드(Amoco의 Torlon) 등이 있다. 사출성형용 폴리이미드가 Rohm and Hass에서 Kamax란 이름으로 상품화되어 있고, 노보르넨 말단기를 가진 프리폴리머가

Ciba-Geigy에서 PI13N으로 생산되고 있다.<sup>22</sup>

#### II-4-6. 접착제

축합형, 부가형 및 열가소성 폴리이미드와 폴리아미드이미드가 모두 금속-금속 접착제로 사용될 수 있으며<sup>23</sup>, 이중 축합형 폴리이미드 접착제의 경우에는 용매가 접착결합에 큰 영향을 준다. 최초의 폴리이미드 접착제는 축합형인 American Cyanamide의 FM-34가 있었으나 여러 가지 단점을 가져서 열가소성 폴리이미드 접착제가 개발되어 Du Pont의 NR-150A2G, NR-150B2G, NR-056X 등이 제조되었다. 그리고 아미드이미드 접착제로는 Amoco의 AI-1030, AI-1137과 Rhone-Poulenc의 Kerimid 500 등이 있다.

#### II-4-7. 복합재

최근에 이 분야가 폴리이미드의 연구에 있어서 가장 활발한 영역으로 되어 있으며 특히 보강재로 탄소섬유를 사용한 복합재의 연구가 활발하여 Skybond, Pyralin과 같은 축합형과 PMR과 같은 부가형의 폴리이미드가 많이 시판되고 있다. 또 폴리아미드이미드도 복합재에 이용되기도 한다.<sup>24</sup>

#### II-4-8. 발포체

Monsanto에서 Skybond를 기본으로 한 RI-7271의 분말 발포재료가 개발되어 있으며 이 분말을 가열하여 만든 발포체는 아주 낮은 불꽃전달 및 연기발생과 같은 특성을 가지고 있다. 그리고 ICI의

QX-13, International Harvester의 Solimide 등이 같은 목적으로 시판되고 있다.

#### II-4-9. 섬유

폴리이미드 섬유를 만드는 노력도 진행되어 Upjohn의 PI 2080을 습식방사하여 섬유를 얻었으며 이 섬유는 내열성이 우수하다. 최근에는 Dow Chemical에서도 폴리이미드섬유를 제조하고 있다.<sup>25</sup>

### Ⅲ. 본 연구의 목적

전기·전자 산업의 발달로 고분자 분야에서도 전기·전자재료용 소재 부분의 개발이 활발히 진행 중이다. 특히 폴리이미드는 전기·전자소재로의 그 중요성이 특히 강조되는 소재로서 대표적인 응용사례로는 FPCB용 폴리이미드 필름을 들 수 있다. FPCB 폴리이미드 필름의 여러 가지 중요한 요구 물성 중 본 연구에서는 기계적 물성과 내열성의 향상을 기하기 위해서 가공조건의 변화와 화학적 촉매, 그리고 삼중결합을 함유한 말단기를 도입하였다.

통상적으로는 폴리이미드 필름은 전구체(precursor) 상태인 polyamic acid를 합성한 후 가공하여 폐환 반응을 통한 2단계 과정을 통해 제작되게 된다. 폐환 반응은 열에 의한 열적 이미드화와 화학적 촉매를 이용한 화학적 이미드화로 분리할 수 있다. 그리고 제작된 폴리이미드 필름은 이미드화의 정도에 따라 기계적인 물성의 차이를 보인다.

본 연구에서는 열적 이미드화시 온도변화에 따른 인장강도, 신율, 탄성률 등을 측정하여 향상된 기계적 물성을 나타내는 가공조건을 확정하였다. 그리고 화학적 이미드화를 통한 분자구조내에 결정성을 유도하여 기계적 물성의 향상을 기하였고, 특히 FPCB용으로 사용을 위한 가장 중요한 요구물성인 내열성 향상을 위해 삼중결합을 도입하여 그 효과를 연구하였다.

## IV. 실험

### IV-1. 시약

사용한 시약은 Mitsubishi Gas Chemical 사의 순도 99% 이상이며 수분함량이 50ppm 미만인 N,N-dimethylacetamide(DMAc), Daicel사에서 제조한 99% 이상 순도의 pyromellitic dianhydride (PMDA) 그리고, Wakayama Seika 사의 99% 이상 순도의 4,4'-oxydianiline (ODA)를 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 말단기에 삼중결합을 도입하기 위해 사용된 amine들인 3-ethynylaniline, 4-ethynylaniline, 그리고, 아세틸렌기를 함유한 단량체의 합성을 위해 사용된 4-bromophthalic anhydride, bromobenzene, phenyl acetylene, copper (I)iodide, triphenylphosphine, dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(II)은 Aldrich사의 시약을, magnesium sulfate, potassium chloride, sodium sulfate, hexane, tetrahydrofuran, toluene, triethyl amine, diethylether, hydrochloric acid, ammonium hydroxide는 Junsei 및 Shinyo사의 시약을 정제하지 않고 사용하였다.

## IV-2. 분석방법

합성된 단량체, 중합체 및 그 밖의 화합물의 구조분석을 위해  $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR을 사용하였다.  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼은 Bruker AMX-300MHz spectrometer를 사용하여 얻었으며, FT-IR 스펙트럼은 Bio-Rad Digilab Division FTS-165 FT-IR spectrometer를 사용하여 측정하였다. 열분석은 TA Instrument 2950 열중량 분석기 (Thermogravimetric analyzer: TGA)와 TA Instrument 2950 열시차 분석기 (Differential scanning calorimeter: DSC)를 이용하여 질소 기류 하에서  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 승온하여 열적 특성을 분석하였다. 필름 두께의 측정은 두께측정기(Kertt사, Model : LZ-200C)를 이용하여 필름 면을 전체적으로 10회 측정하여 평균하여 두께를 계산하였고 필름의 밀도 측정을 위하여 밀도측정기(Satorius사, Model : YDK 01)을 사용하여  $25^\circ\text{C}$ 에서 n-hexane 용액의 밀도를 측정된 후 식(1)을 이용하여 필름의 밀도를 측정하였다.

$$d = \frac{W(a) \cdot \rho(f)}{W(a) - W(f)}$$

W(a) : 공기 중에서의 시료 무게

W(f) : 용액 주에서의 시료 무게

$\rho(f)$  : 용액의 밀도

d : 시료의 밀도

식(1)

그리고,  $25\mu\text{m}$ 두께의 필름에 대한 Wide-Angle X-ray diffraction pattern은 CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.5405\text{nm}$ )이 부착된 D8-Discover XRD with GADDS (Bruker)를 이용하여 transmission 방식으로 측정하였으며 필름의 인장강도, 신율 및 탄성률 등 기계적 물성은 Instron 8516을 사용하여 ASTM D-822에 준하여 측정하였다.

### IV-3. 합 성

#### IV-3-1. 삼중결합을 갖는 아민의 합성

**4-Phenylethynylphthalic anhydride (4-PEPA)** 질소 분위기 하에서 100 mL 4구 둥근 플라스크에 4-bromophthalic anhydride 5g ( $2.202 \times 10^{-2}$  mol), phenyl acetylene 2.25g ( $2.202 \times 10^{-2}$  mol), dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(II) 및 triphenylphosphine 을 triethyl amine에 용해시키고 반응온도를 60°C로 올렸다. 이 반응 용액에 CuI 를 넣고 교반하면서 반응 온도를 80°C로 유지하며 TLC로 반응 진행을 확인하였다. 반응 종결 후 반응 용액을 여과하여 염을 제거한 후 감압하여 용매를 제거하고 diethyl ether에 용해시킨 후 10 wt% HCl 수용액으로 세척을 하였다. 용매를 제거한 후 160°C하에서 승화시켜 흰색의 4-phenylethynylphthalic anhydride 3.66g (수득률: 73%)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.4~7.5 (m, 3H, aromatic), 7.6 (m, 2H, aromatic), 8.1 (s, 2H, aromatic), 8.2 (s, 1H, aromatic)

EA(%)  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_3$ : Anal. Calcd.: C, 77.42; H, 3.25; O, 19.34

Found : C, 77.5; H, 3.11.

FT-IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 1774, 1845(anhydride, C—O), 3010(aromatic, C—H), 2209(acetylene, C—H), and 1500(aromatic, C—C)

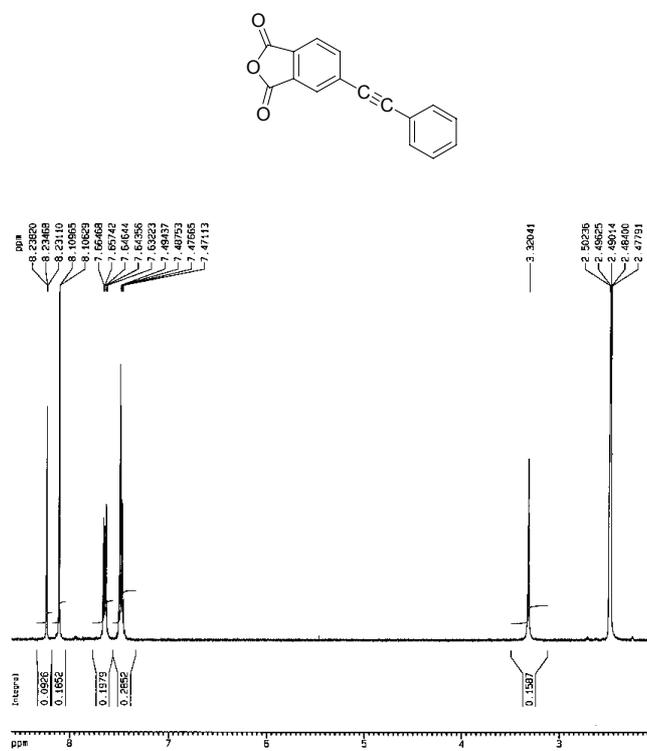


Figure IV-1. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 4-PEPA (solvent: DMSO-d<sub>6</sub>).

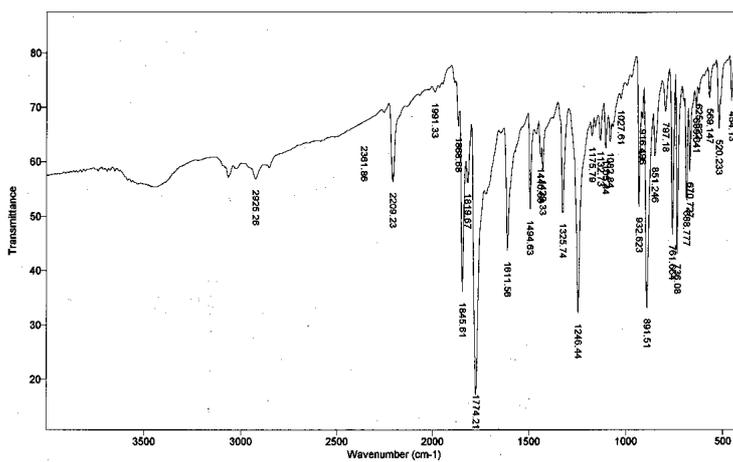


Figure IV-2. FT-IR spectrum of 4-PEPA.

**Phenylethynyl aniline (PEA)** 질소 분위기 하에서 100 mL 4구 둥근 플라스크에 3-ethynylaniline 2.57g ( $2.202 \times 10^{-2}$  mol), bromobenzene 3.457g ( $2.202 \times 10^{-2}$  mol), dichlorobis(triphenylphosphine) palladium(II) 및 triphenylphosphine 을 triethylamine에 용해시키고 반응온도를 60°C로 올렸다. 이 반응 용액에 CuI를 넣고 교반하면서 반응 온도를 80°C로 유지하며 TLC로 반응 진행을 확인하였다. 반응 종결 후 반응 용액을 여과하여 염을 제거한 후 감압하여 용매를 제거하고 diethyl ether에 용해시킨 후 10 wt% HCl 수용액으로 세척을 하였다. 용매를 제거한 후 165°C 하에서 감압 증류를 실시하고 노르말 헥산으로 재결정을 실시하여 노란색의 3-phenyl ethynyl aniline 3.45g (수득률: 81%)을 얻었다.

**$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )**  $\delta$  5.2(s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.5(d, 1H, aromatic), 6.6(d, 1H, aromatic), 6.7 (s, 1H, aromatic), 6.9~7.0 (t, 1H, aromatic), 7.3 (m, 3H, aromatic), 7.4 (m, 2H, aromatic).

**EA(%)  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_1$ : Anal. Calcd.:** C, 87.01; H, 5.74; N, 7.25

**Found :** C, 87.19; H, 5.89; N, 7.32.

**FT-IR( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3453, 3365(primary amine, N-H), 3010(aromatic, C-H), 2200(acetylene, C-H), and 1500(aromatic, C-C)

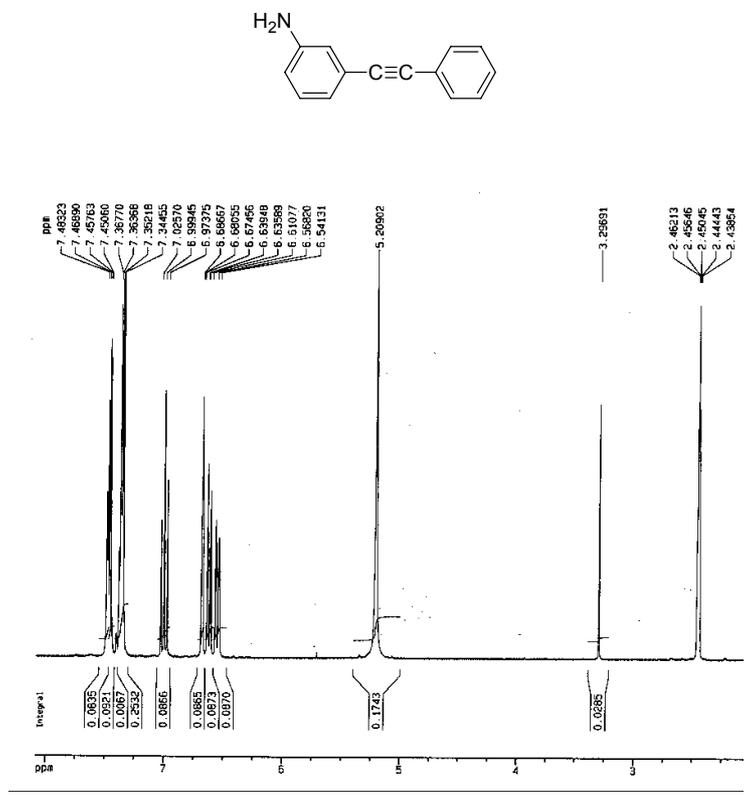


Figure IV-3. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 3-PEA (solvent: DMSO-d<sub>6</sub>).

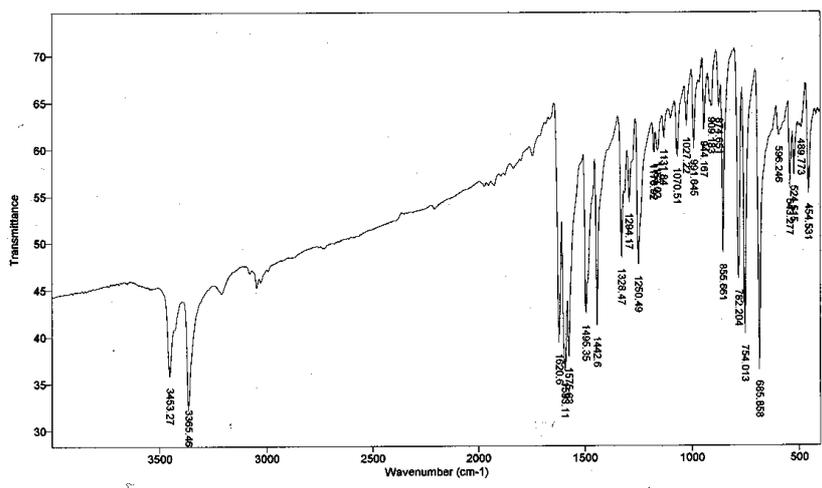


Figure IV-4. FT-IR spectrum of 3-PEA.

### IV-3-2. 폴리아믹산(PAA)전구체의 합성 (PMDA/ODA)

냉각장치가 부착된 6L의 5구 resin kettle에 질소를 통과시키며 교반기, 온도계, 고체시료 투입기를 장착하여 DMAc 4,018ml를 투입하고 ODA 200.24g(1mole)를 녹여 0°C로 유지하며 작은 과립상의 PMDA 218.12g(1mole)을 천천히 넣어준다. 이때의 반응온도는 0°C로 유지하고 반응은 1시간 동안 행하여 폴리아믹산 전구체 (polyamic acid precursor) 용액을 합성하였다.

### IV-3-3. 삼중결합을 함유한 말단기를 갖는 중합체의 합성

**PAA-3-EA** 질소분위기 하에서 4구 둥근 플라스크에 ODA 0.9mol과 DMAc를 넣고 완전히 녹인 후 PMDA 1.005mol을 투입한다. Table IV-1에서와 같이 3-EA의 첨가량을 변화시키며 투여한 후 ODA를 당량비에 맞추어 추가 첨가하여 amine과 PMDA당량비 1:1.005가 될 수 있도록 하여 반응을 시켜 PAA-3-EA를 합성하였다. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ 13.04 (OH), 10.64 (NH of amide), 6.74~8.5 (aromatic H), 4.29 (H of acetylene)

**Table IV-1. Compositions of crosslinkable moiety (3-ethynyl aniline)**

	ODA	PMDA	3-EA	ODA
ECPAA-1	0.9	1.005	0.06×2	0.04
ECPAA-2	0.9	1.005	0.04×2	0.06
ECPAA-3	0.9	1.005	0.02×2	0.08
ECPAA-4	0.9	1.005	0.005×2	0.095

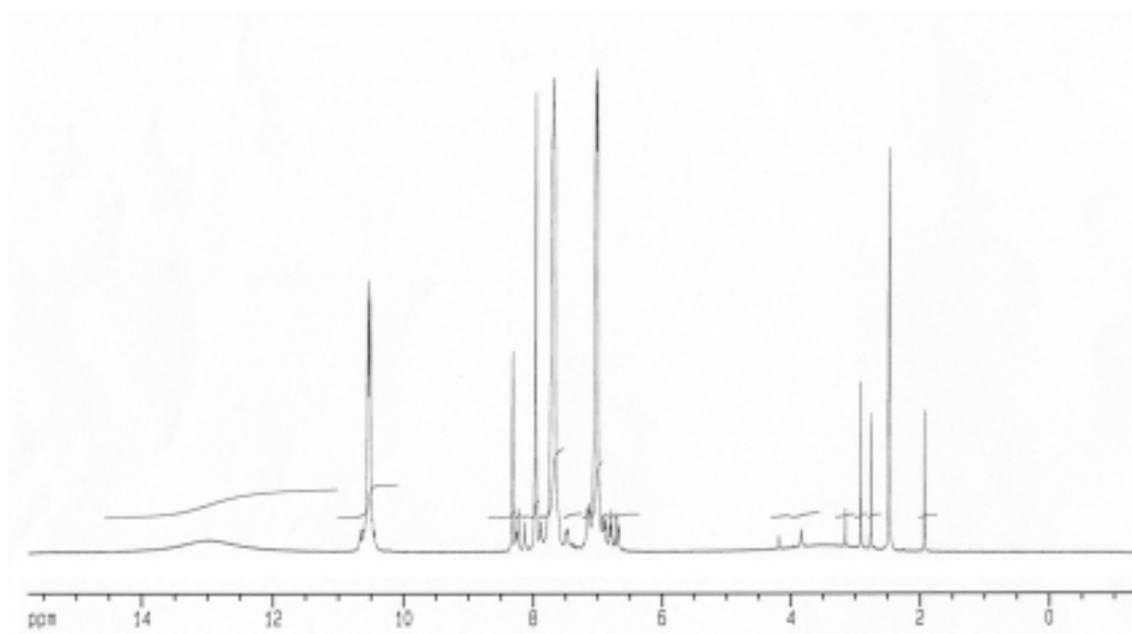
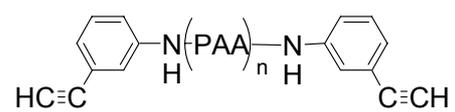


Figure IV-5.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of PAA-3-EA  
(solvent:  $\text{DMSO-d}_6$ ).

**PAA-4-EA** 질소분위기 하에서 250ml, 4구 둥근 플라스크에 ODA 4.1064g(0.02051mol)과 DMAc 86g을 넣고 완전용해 후 PMDA 5g(0.0229mol)을 투입한다. 0℃ 하에서 1시간 반응시킨 후 4-EA 0.1068g( $9.1144 \times 10^{-4}$ mol)을 넣고 24시간 교반시킨 후 ODA 0.365g ( $1.8229 \times 10^{-3}$ mol)을 추가 첨가하여 고유점도 0.317(dl/g)의 고분자를 중합하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  4.29 (s, H, acetylene), 6.7~8.5 (aromatic H), 10.61 (NH of amide)

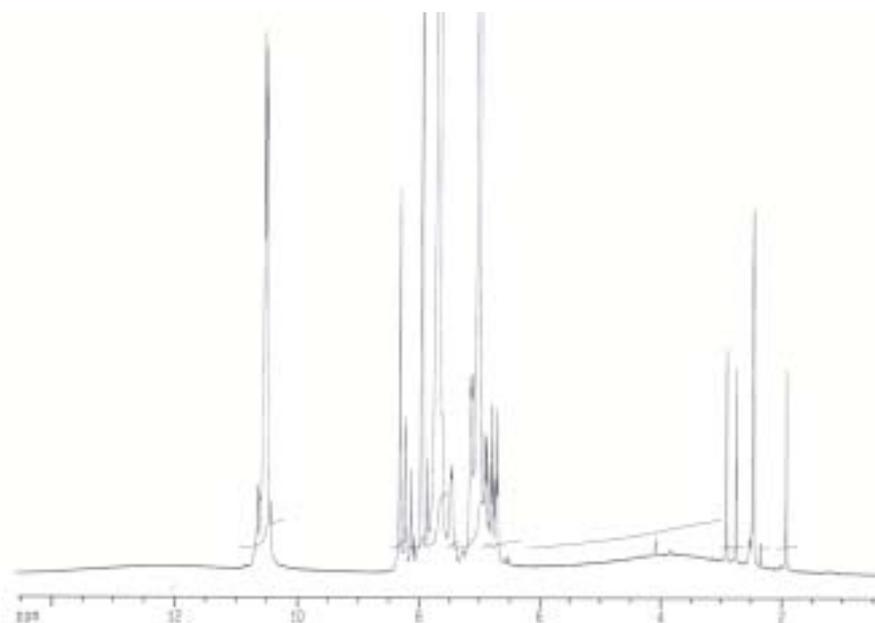
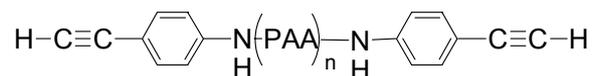


Figure IV-6.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PAA-4-EA (solvent: DMSO- $d_6$ ).

**PAA-4-PEPA** 질소분위기 하에서 4구 둥근 플라스크에 ODA 4.5574g(0.02276mol)과 DMAc 87.4g을 넣어 완전 용해 후 PMDA 4.5g(0.0206mol)을 투입한다. 0°C 하에서 1시간 반응시킨 후 4-PEPA 0.2587g( $9.104 \times 10^{-4}$  mol)을 넣고 24시간 교반시킨 후 PMDA 0.3971g( $1.8208 \times 10^{-3}$  mol)을 추가 첨가하여 고유점도 0.9(dl/g)정도의 고분자를 중합하였다.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum 또는 FT-IR spectrum 분석결과 말단기인 4-PEPA 부분이 나타나지 않는데, 그 이유는 말단기의 전체 고분자 중 함유된 4-PEPA가 낮은 비율로 혼입되어있기 때문에 나타나는 결과로 분석된다. 그래서 본 연구에서는 model 화합물을 만들어 본 반응의 진행을 확인하였다.

#### **Model Compound synthesis(ODA/4-PEPA)**

질소분위기 하에서 4구 둥근 플라스크에 ODA 0.032g( $1.61 \times 10^{-4}$  mol)과 THF 2.166g을 넣어 완전 용해 후 4-PEPA 0.08g( $3.22 \times 10^{-4}$  mol)을 투입하여 TLC로 반응 진행을 확인하였다. 반응 종결 후 용매를 감압증발시킨 후 진공오븐에서 150°C에서 12시간 처리하여 이미드화를 진행시켰다. 얻어진 물질을 methylene chloride/*n*-hexane(2:1)의 eluent로 silica gel column을 이용하여 정제하고 ethyl acetate/*n*-hexane(2:1)에서 재결정하여 수율 70%의 model compound ODA-4-PEPA를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.1 (d, 4H, aromatic), 7.3~7.4 (m, 10H, aromatic), 7.5 (m, 4H, aromatic), 7.85~7.95 (m, 4H, aromatic), 8.1 (s, 2H, aromatic)

**FT-IR**( $\text{cm}^{-1}$ ): 1380 (imide, C-N-C), 1500(aromatic stretching, C-C), 1776(symetric stretching in imide, C=O), 2230(acetylene, C-H), 3010(aromatic, C-H)

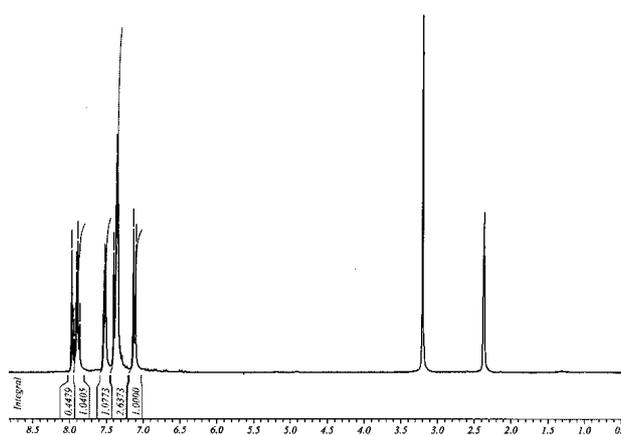
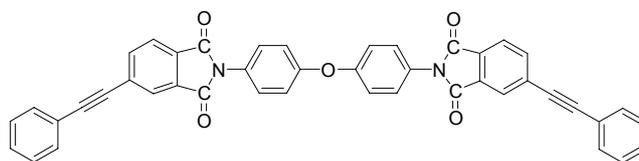


Figure IV-7.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of ODA-4-PEPA (solvent:  $\text{DMSO-d}_6$ ).

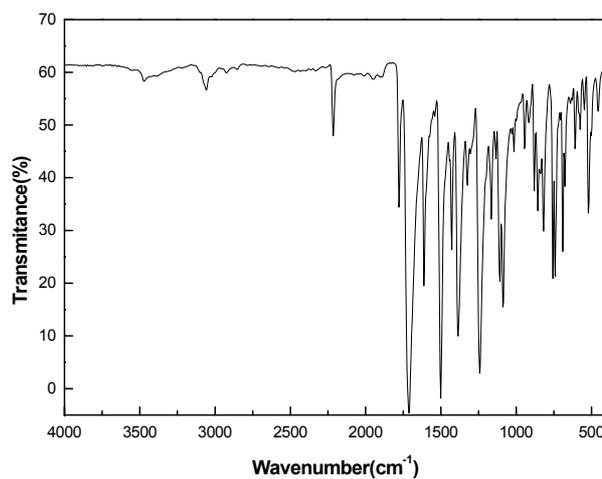


Figure IV-8. FT-IR spectrum of ODA-3-PEA.

**PAA-3-PEA** 질소분위기 하에서 100ml 4구 둥근 플라스크에 ODA 4.1064g(0.02051mol)과 DMAc 86.9g을 넣어 완전 용해 후 PMDA 5g(0.029mol)을 투입한다. 0 °C 하에서 1시간 반응후 3-PEA 0.1761g( $9.1144 \times 10^{-4}$ mol)을 넣고 24시간 교반 시킨 후 ODA 0.3650g ( $1.8229 \times 10^{-3}$ mol)을 추가 첨가하여 고유점도 0.7(dl/g)정도의 고분자를 중합하였다.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum 또는 FT-IR spectrum 분석결과 말단기인 4-PEA부분이 나타나지 않는데, 그 이유는 말단기의 전체 고분자 중 4-PEA가 함유된 비율이 낮기 때문에 나타나는 결과로 분석된다. 그래서 본 연구에서는 model 화합물을 만들어 본 반응의 진행을 확인하였다.

#### **Model Compound synthesis(PMDA/3-PEA)**

질소분위기 하에서 4구 둥근 플라스크에 3-PEA 0.62g( $3.22 \times 10^{-3}$ mol)과 THF 18.43g을 넣어 완전 용해 후 PMDA 0.35g( $1.61 \times 10^{-3}$ mol)을 투입하여 TLC로 반응 진행을 확인하였다. 반응 종결 후 용매를 감압 증발시키고 ethyl acetate/*n*-hexane(1.5:1)에서 재결정하여 수율 88%의 model compound PMDA-3-PEA를 얻었다.

**FT-IR( $\text{cm}^{-1}$ ):** 1550(bending in amide, NH), 1657(amide, C—O), 1400(stretching vibration in amide, C-N), 1500(aromatic stretching ,C-C), 3400(secondary amine, N-H), 2200(acetylene, C-H)

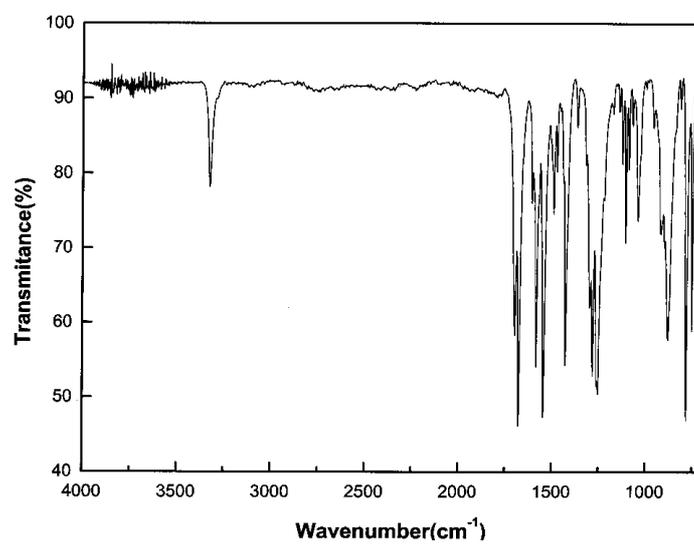
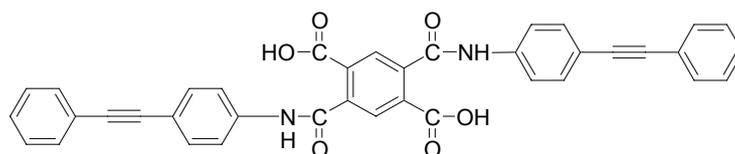


Figure IV-9. FT-IR spectrum of PMDA-3-PEA.

#### IV-4. 전구체의 이미드화

##### IV-4-1. 열적 이미드화에 의한 필름의 제조

PMDA와 ODA를 단량체로 하여 합성된 PAA 전구체 용액으로 Figure IV-10의 과정과 같이 필름 캐스팅한 후 열적 이미드화시켜 PI 필름을 제조하였다. 필름 캐스팅은 adjustable applicator(Doctor's blade)를 이용하여 깨끗하게 세척/건조시킨 유리판에 10wt%의 solid content인 PAA 용액을 600 $\mu$ m의 두께로 도포한 후 PAA 용액을 진공오븐과 convection 오븐을 이용하여 건조시켰다. 온도조건은 진공 오븐에서 1시간동안 80 $^{\circ}$ C까지 상승시킨 후 1시간 동안 유지시키며, convection 오븐에서는 15분 동안 150 $^{\circ}$ C까지 상승시킨 후 15분간 유지하였다. 1차 건조 후의 polyamic-acid/imide 필름을 유리판에서 박리시킨 후 필름지지틀에 고정시키고 각 실험조건에 맞춰 온도를 조절하며 경화시켜 폴리이미드 필름을 제조하였다

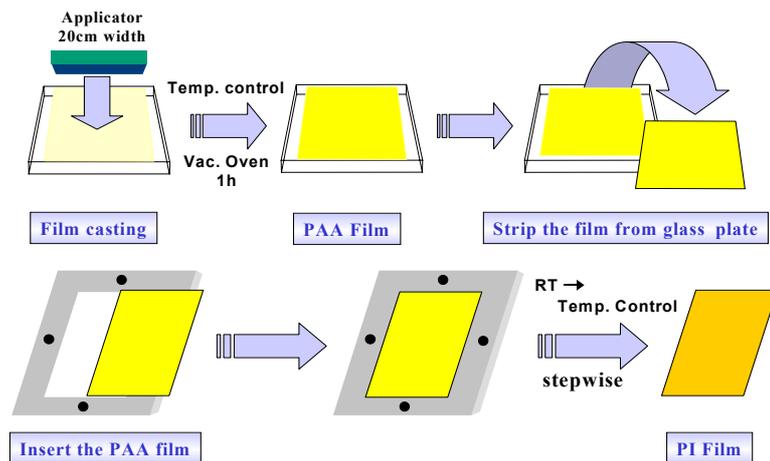


Figure IV-10. Preparation of polyimide film (thermal imidization).

#### IV-4-1. 화학적 이미드화에 의한 필름의 제조

합성된 PAA 전구체 용액으로 Figure IV-11의 과정과 같이 PAA-catalyst 혼합 용액을 만든 후 캐스팅 하여 PAA-PI gel 필름을 만들고 저온 열처리시켜 자체지지 경화필름을 제작한다. 필름 캐스팅은 adjustable applicator(doctor's blade)를 이용하여 깨끗하게 세척/건조시킨 유리판에 PAA-catalyst혼합 용액을 600 $\mu$ m의 두께로 도포한 후 용액을 진공오븐과 convection 오븐을 이용하여 건조시켰다. 온도조건은 진공오븐에서 30 $^{\circ}$ C, 30분 유지시킨 후 convection 오븐에서 2분 동안 150 $^{\circ}$ C 처리하였다. 건조 후의 자체지지 경화필름을 유리판에서 박리시킨 후 필름지지틀에 고정시키고 각 실험조건에 맞춰 온도를 조절하며 경화시켜 폴리이미드 필름을 제조하였다

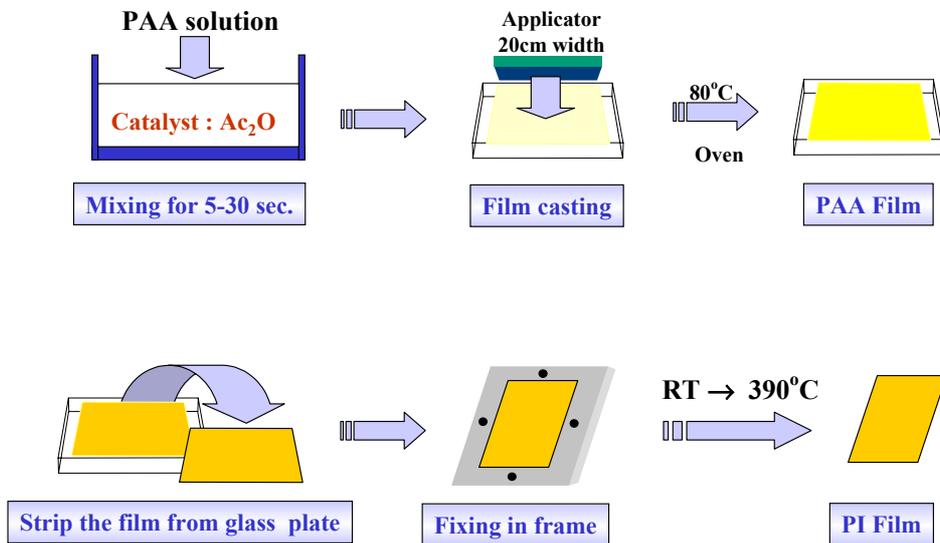


Figure IV-11. Preparation of polyimide film (chemical imidization).

## V. 결과 및 고찰

### V-1. 폴리아믹산 (PAA) 전구체

#### V-1-1. PAA전구체 중합조건 변화에 따른 효과

##### V-1-1-1. 단량체의 농도

ODA 1 당량에 대한 PMDA의 당량비를 0.99로 조절하여 분자량을 측정된 결과 0.5g/dl 의 농도로 30℃에서 측정된 inherent viscosity는 1.3 dl/g의 작은 점도가 측정되었으며 점진적으로 PMDA의 량을 증가시킨 반응들을 행한 결과 1 대 1 몰비 (당량점)에서 2.56 dl/g의 점도를 나타내었다. (Figure V-1)

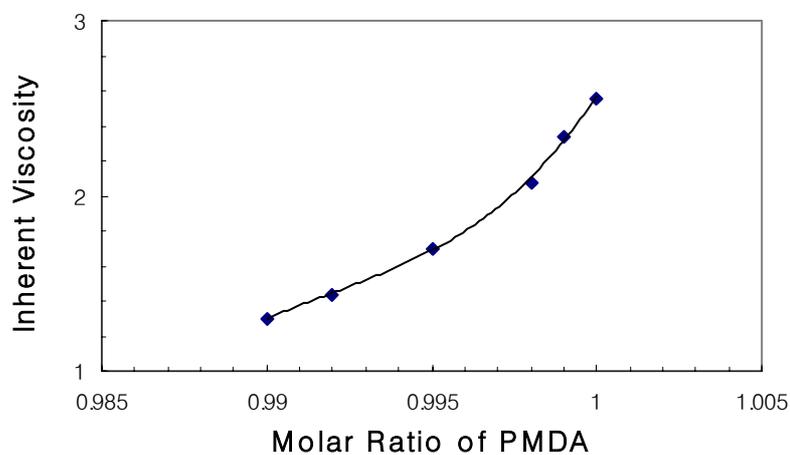


Figure V-1. Inherent viscosity of PAA as a function of molar ratio of PMDA at 30℃ in DMAc.

당량점에서는 이론적으로 무한히 분자량이 증가하여야 하나 그렇게 반응하지 않은 이유는 PMDA가 acid로 분해된 것과 불순물이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 이론적으로 살펴볼 때 고체상의 dianhydride는 diamine이 용해된 용액에 용해되는 속도가 느리며 단량체의 농도에 영향을 받는다. 또한 농도가 특정임계농도 보다 높아지면 용해속도가 중합속도 보다 느려지게 되어 diffusion controlled 조건이 되어 고체-액체 계면 중합이 되며, 이로 인해 dianhydride가 모두 용해되고 두 단량체의 stoichiometric balance에 도달하기 전에 높은 분자량의 PAA가 중합되고 또한 낮은 분자량의 것도 존재하여 넓은 분자량 분포를 가진 PAA 용액이 만들어진다고 알려져 있다.<sup>26-28</sup>

### V-1-1-2. 반응 시간 조사

ODA가 DMAc에 용해된 용액에 PMDA를 당량비(1:1)로 투여하여 in-line viscometer로 점도의 변화를 추적하여 원하는 점도의 중합체를 얻기 위한 중합 시간에 대한 조사를 하였다. 상온에서 6L의 반응기에 5L의 반응액을 채워 반응을 시킨 경우 발열이 일어나 50°C까지 반응액의 온도가 상승하며 10여분까지(13분 정도) 급격한 점도의 증가를 보이다 그 이후 완만한 점도의 증가를 나타냈다(Figure V-2).

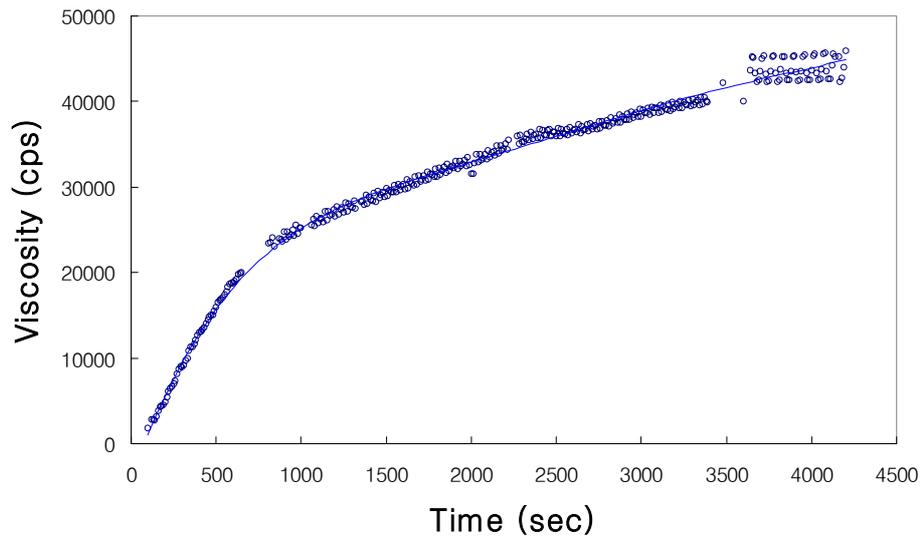


Figure V-2. Viscosity of PAA as a function of time at 25°C.

### V-1-1-3. 저장 안정성 조사

저온 및 상온에서 보관시 저장안정성을 조사하였다. 저온 및 상온 보관시 일어나는 분자량의 감소를 점도로 측정된 결과 저온 보관을 하는 경우 6개월 동안 보관하여도 점도의 감소가 미미하였으나 상온 보관의 경우는 초기 점도 ( $\eta_{inh}$ , in DMAc 30°C)가 3 dl/g인 용액은 10일 이내에 점도의 감소가 2.6 dl/g 정도로 저하되고 2개월까지는 그 점도가 유지되다가 급격히 점도가 감소하는 경향을 나타냈다 (Figure V-3).

고체-액체 계면중합으로 PAA를 합성하여 solution 상태에서 보관할 때, PAA precursor polymer의  $\overline{M}_w$ 는 급격히 저하되며  $\overline{M}_n$  또한 서서히 저하된다. 이는 주로 소량의 anhydride의 일부분과 반응하는 수분으로 인해 가역적인 propagation 단계에서 monomer-polymer 평형이 왼쪽으로 이동하게 되기 때문이다. 분자량의 저하는 dilute solution에서, 높은 온도에서 훨씬 급격히 일어나므로 저온에서 보관하는 경우 분자량의 저하가 다소 방지된다.

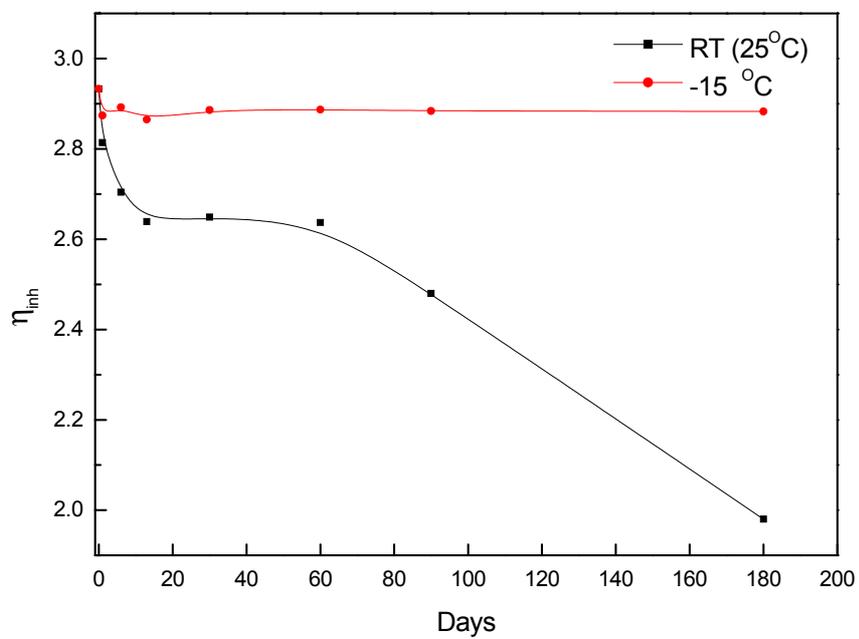


Figure V-3. Effect of concentration on stability of PAA in DMAc at 25°C and -15°C.

## V-2. 폴리이미드 필름

### V-2-1. 열적 이미드화

#### V-2-1-1. 필름의 두께 조절

Adjustable applicator로 coating 두께를 조절한 고형분 10wt%의 PAA 용액을 유리판에 casting하여 80℃에서 PAA film을 형성시킨 후 필름지지틀에 고정하여 경화 과정을 거쳐 PI 필름을 제조한다. 이때 용액 대비 최종적으로 얻어지는 PI 필름의 두께비는 다음 Figure V-4와 같다. 25 $\mu$ m이하의 PI 필름을 제조하기 위해서는 PAA용액 / PAA필름 / PI필름 = 1 / 0.0815 / 0.0427의 비로 두께 변화가 있음이 측정되었다. 초기 PAA 용액의 두께 조절시 최종 두께를 얻기 위한 이론적 두께 보다 간격(spacing)을 크게 유지하는 것은 PAA 용액점도의 영향으로 bar coater의 진행방향으로 thinning effect가 나타나기 때문인 것으로 해석된다.

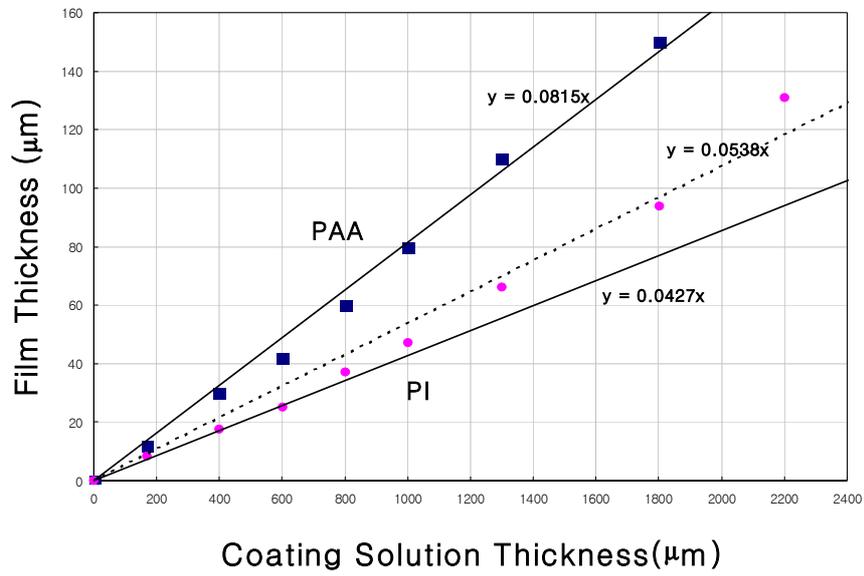


Figure V-4. Film thickness as a function of coating solution(PAA) thickness.

### V-2-1-2. 잔류용매

Adjustable applicator(Doctor blade)를 이용하여 600 $\mu$ m 두께로 PAA 전구체 용액을 유리판에 캐스팅한 후, 각각의 sample에 대하여 진공오븐의 온도를 1시간 동안 50 $^{\circ}$ C, 60 $^{\circ}$ C, 70 $^{\circ}$ C, 80 $^{\circ}$ C까지 상승시킨 후 1시간 동안 유지시켜 건조시켰다. 제조된 PAA 필름의 잔류용매 함량은  $^1$ H-NMR(300 MHz) 통해 측정하였으며 그 결과를 Figure V-5에 나타내었다.

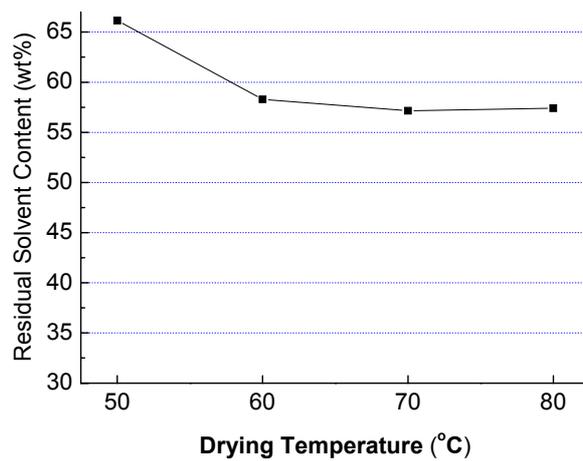


Figure V-5. Residual solvent content and drying temperature of PAA.

50 $^{\circ}$ C로 1차 처리하는 경우 잔류 용매량이 너무 많아 유리판에서 탈리가 잘 되지 않았으며 60~80 $^{\circ}$ C의 온도조건에서는 잔류 용매량이 57%로 비슷하게 남아있음이 확인되었다. 이는 50~60 $^{\circ}$ C에서 임계점을 지나기 때문이며 실 공정시 steel belt 또는 drum 위의 1차 온도

조건이 이에 상응하고 이와 같이 잔류용매량이 60% 이내가 되면 유리판에서 탈리가 되어도 필름 형태를 갖추고 있어 실제공정에서 가공이 가능한 조건이 된다.

### V-2-1-3. 경화온도 변화의 영향

지지틀에 고정된 PAA-PI 필름을 45분간 250℃, 300℃, 350℃, 370℃까지 승온시키고 10분간 유지하여 기계적 물성을 측정된 결과 Figure V-6과 같이 370℃의 조건까지 승온하여야 이미드화도가 증가하여 인장강도(TS)가 증가하는 것으로 나타났으며 탄성율(TM)은 가교에 의한 효과로 필름이 brittle하게 되므로 다소 감소하는 경향을 보였다.

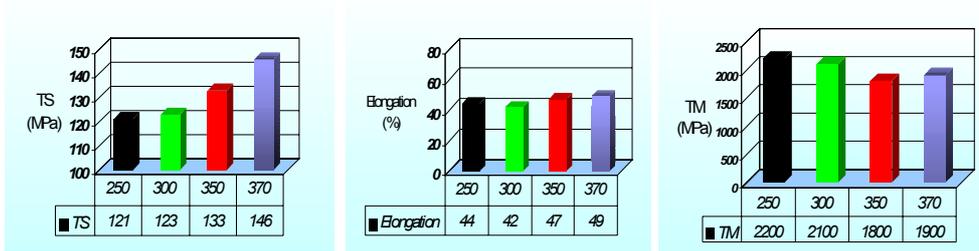


Figure V-6. Variation of mechanical properties after thermal treatment.

### V-2-1-4. 단계적 열처리의 효과와 필름의 열적 거동

1차 제조된 PAA film을 150℃에서 처리하는 경우(KR2)와 frame에 고정하여 370℃까지 급속히 승온 하는 경우(KR1)에 대하여 실험을 행한 결과 Table V-1 나타난 바와 같이 2단계에 걸쳐 승온한

film(KR2)의 물성이 좋게 나타났다. 이는 가열 속도가 빠른 경우 표면의 막이 빨리 생성되어 미처 증발되지 않은 DMAc 및 imidization 과정 중에 생성되는 H<sub>2</sub>O의 vapor가 빠져나가며 micro void가 생겨 물성을 떨어뜨리는 것으로 추정된다.

**Table V-1. Effect of mechanical properties on thermal treatment conditions (thermal imidization).**

	KR1	KR2
Tensile Strength (MPa)	134	146
Elongation (%)	32	49
Tensile Modulus (GPa)	2.2	1.9

또한 필름의 열적 거동을 DSC 및 TGA로 살펴본 결과 Figure V-7의 DSC 분석 결과에서 보면 150°C에서 10분 처리한 시료의 경우(A) 승온시 100°C 이상에서부터 서서히 이미드화가 일어나기 시작함을 보여 주고 있으며 150°C에서 10분 처리한 것(A) 보다 30분 처리한 PAA 필름(B)에서는 이미드화가 진행됨에 따라 나타나는 흡열 peak(120~250°C)의 크기가 감소하고 있다. 이는 150°C에서도 이미드화가 계속 진행되고 있음을 의미하며 250°C로 10분 처리(C)한 경우 이미드화가 거의 완결단계에 있음을 확인할 수 있었다. 또한 TGA 분석 결과도 DSC 분석 결과와 일치하며 Figure V-8의 (B)를 살펴보면 250°C에서 10분간 가열한 PI 필름에는 아직 ring close가 안된 것들이 남아 250°C 이상에서 이미드화에 따른 중량의 감소가 나타난다. 350°C에서 10분간 처리한 것(C)과 370°C에서 10분간 처리한 것(D)의 차이는 TGA 상에서는 구별이 되지 않았다.

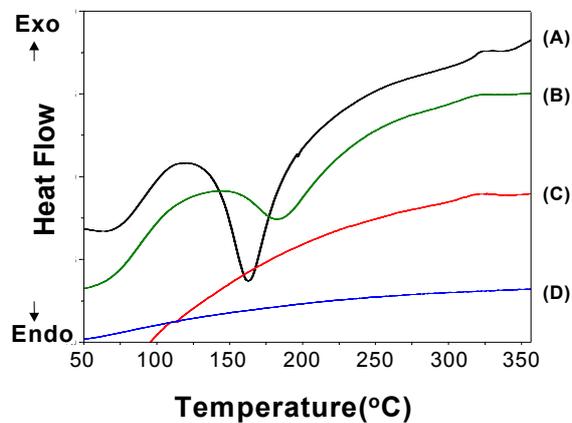


Figure V-7. DSC curves for thermally treated PAA film  
(10°C/min, under N<sub>2</sub>).

(A) 150°C에서 10분간 가열한 필름 (B) 150°C에서 30분간 가열한 필름  
(C) 250°C에서 10분간 가열한 필름 (D) 370°C에서 10분간 가열한 필름

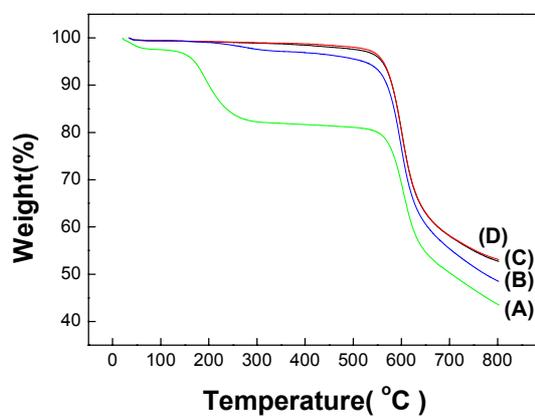


Figure V-8. TGA curves for thermally treated PAA film  
(10°C/min, under N<sub>2</sub>).

(A) 150°C에서 10분간 가열한 필름 (B) 250°C에서 10분간 가열한 필름  
(C) 350°C에서 10분간 가열한 필름 (D) 370°C에서 10분간 가열한 필름

또한 처리온도 변화에 의한 이미드화 진행을 FT-IR spectroscopy를 이용하여 분석하였다. 이미드화도의 산출은 PAA와 PI상태에서 면적의 변화가 발생치 않는  $1500\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 C-C stretching band와 이미드화 진행시 약  $1380\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 C-N-C band의 상대적 면적 비에 의해 식 (2)와 같이 이미드화도(DI)를 산출하였다.<sup>25</sup> 기준 sample로는 본 실험에서 가장 높은 이미드화의 진행을 보이는 필름을 기준으로 하였다. 그 결과 Figure V-9와 같이 이미드화의 진행이 급격히 증가하는  $150^\circ\text{C}$  부근에서 70% 가량의 이미드화가 진행됨을 확인할 수 있었으며  $300^\circ\text{C}$  이상에서도 98.5%에서 99.9%까지 점진적인 이미드화의 진행을 확인할 수 있었다. 이러한 이미드화도의 차이는 기계적 물성에 영향을 주게 된다. 또한 FT-IR로 이미드화의 진행에 따른 구조적 변화를 확인 할 수 있었는데  $1776\text{cm}^{-1}$ 에서의 symmetric C=O stretching band가 온도 증가에 따라 선명하게 나타나고, amide의  $1500\text{cm}^{-1}$ 에서의 N-H bending peak은 온도상승에 의한 폐환에 의해 사라진다. 그리고,  $1380\text{cm}^{-1}$ 에서 C-N-C imide band가 선명하게 나타난다(Figure V-10).

$$\text{DI (\%)} = \frac{\left( \frac{\nu_{\text{C-N-C}} (1380 \text{ cm}^{-1})}{\nu_{\text{aromatic ring}} (1500 \text{ cm}^{-1})} \right)_{\text{sample}}}{\left( \frac{\nu_{\text{C-N-C}} (1380 \text{ cm}^{-1})}{\nu_{\text{aromatic ring}} (1500 \text{ cm}^{-1})} \right)_{\text{ref.}}} \times 100 \quad \text{식 (2)}$$

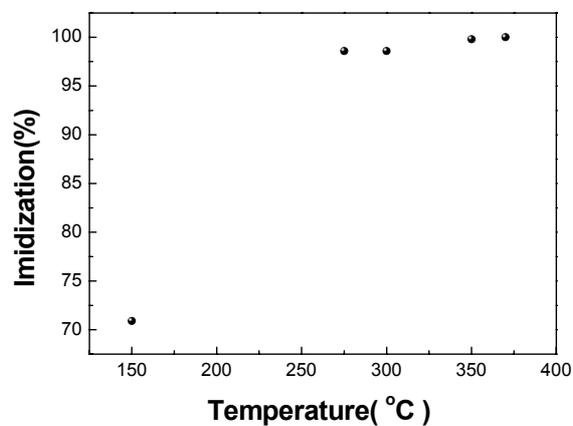
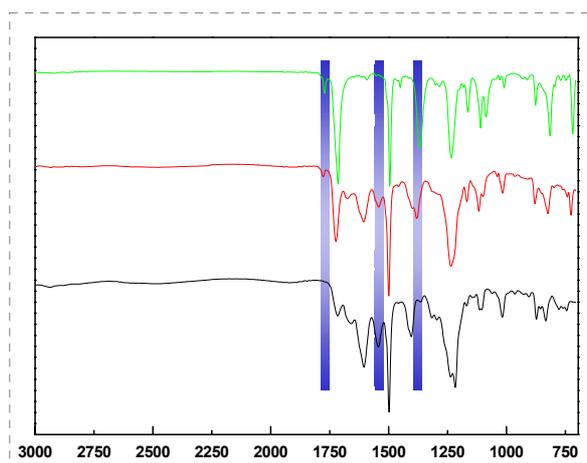


Figure V-9. Imidization of PAA at various temperature.



**1776  $\text{cm}^{-1}$  : symmetric C=O stretching in imide**  
**1550  $\text{cm}^{-1}$  : N-H bending in amide**  
**1500  $\text{cm}^{-1}$  : C-C aromatic stretching**  
**1400  $\text{cm}^{-1}$  : C-N stretching vibration in amide**  
**1380  $\text{cm}^{-1}$  : C-N-C imide band**

Figure V-10. FT-IR spectra of PAA-PI of thermally staged film for PAA-PIs.

### V-2-1-5. 경화시간이 변화와 annealing의 영향

경화온도를 350℃로 하고 이 온도에서 유지시간을 15분(A), 30분(B), 60분(C)으로 하여 시간의 변화에 따른 인장강도, 신율, 탄성률을 측정하여 Figure V-11의 (A), (B), (C)로 나타내었고, 350℃에서 60분 경화시킨 필름을 실온으로 냉각시킨 후 다시 390℃에서 15분간 열을 가해준 결과를 Figure V-11의 (D)로 나타내었다. 경화시간이 오래 지속될수록 기계적 물성이 향상되는 결과를 보였는데 이는 열처리 시간에 따른 이미드화의 증가에 기인한 것으로 사료되어 진다. 그리고 (D)와 같이 냉각후 다시 고온 처리를 했을 시 인장강도, 신율 면에서 우수한 기계적 물성을 나타내었는데 이는 annealing에 의한 효과로 판단된다.<sup>30</sup> (TS = 166 MPa, E = 59%, TM = 2.0 GPa)

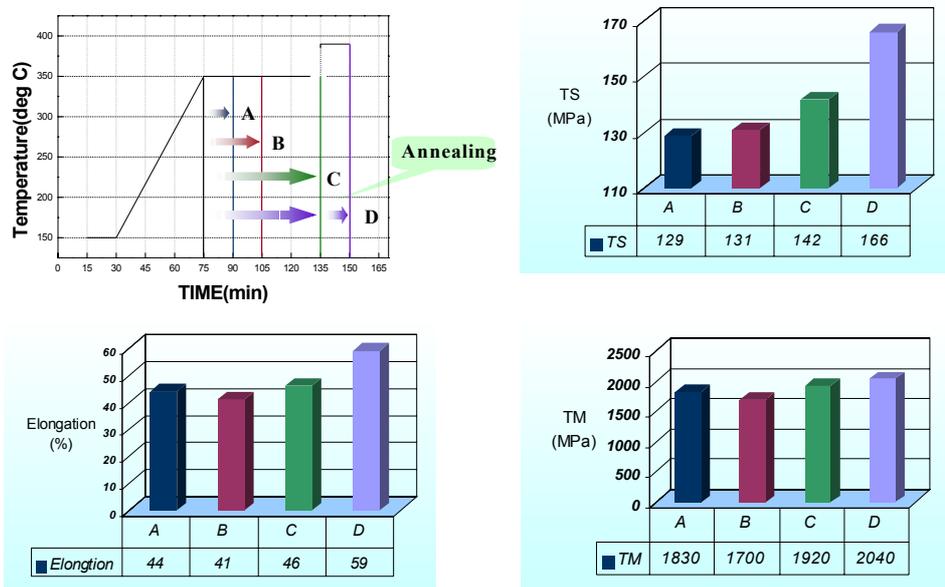


Figure V-11. Effect of curing and annealing.

(350℃의 경화온도에서 유지시간 15분(A), 30분(B), 60분(C), (C)stage를 거친 후 390℃에서 15분 annealing(D))

#### V-2-1-6. 연신효과

필름의 연신 실험에서 필름 casting 방향을 기준으로 1.58배 연신 시 연신하지 않은 필름에 비해 더 좋은 기계적 물성을 가짐을 확인할 수 있었으며 밀도를 측정된 결과 연신된 필름의 밀도가 더 큼을 확인할 수 있었다(Table V-2). 이는 연신에 의한 배향성의 증가에 의함이다.<sup>31</sup> 또한 X-ray 분석<sup>32</sup> 결과 Figure V-12에 나타낸 바와 같이 연신한 PI 필름의 경우 3.0~3.5에서 연신되지 않은 PI에 비해 Intensity가 더욱 증가되는 것을 볼 수 있었다. 이는 연신하지 않았을 때보다 배향성이 증가되었음을 나타내는 것이다.

**Table V-2. Effect of mechanical properties on stretching at 25°C.**

In the moving direction (MD) Stretch ratio	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
No stretching	1.375	140	103
1.58	1.416	163	69

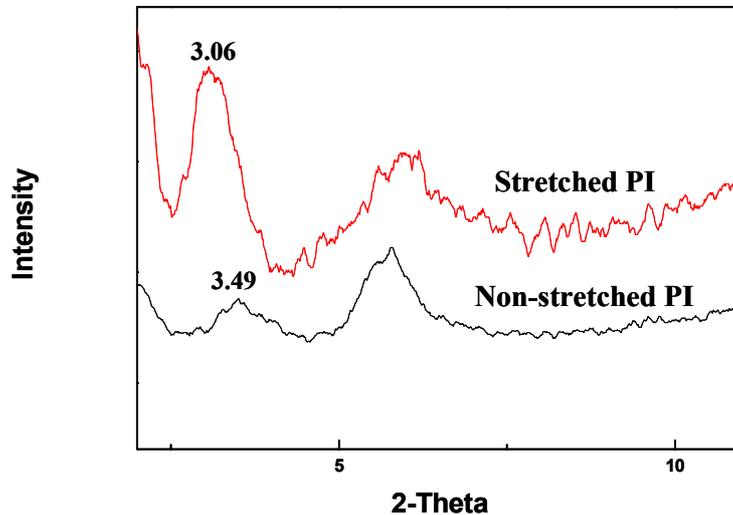


Figure V-12 . X-Ray diffraction of various polyimide film.

#### V-2-2. 화학적 이미드화

화학적 탈수 촉매인 pyridine 또는  $\beta$ -picoline을 acetic anhydride ( $\text{Ac}_2\text{O}$ )와 혼합하여 이를 이용하여 chemical imidization 방법에 의해 film을 제조하는 방법을 연구하였다. Applicator를 이용하여 PAA 전구체를 casting 한 후 clean oven에서  $60^\circ\text{C}$ 로 가열하여 PAA film을 제조한 후 pyridine/ $\text{Ac}_2\text{O}$  또는  $\beta$ -picoline/ $\text{Ac}_2\text{O}$  용액에 3-4분 담그는 방법과 PAA 전구체를 직접 pyridine/ $\text{Ac}_2\text{O}$  (CA-PI) 또는  $\beta$ -picoline/ $\text{Ac}_2\text{O}$ (CB-PI) 용액에 혼합하여 casting하는 방법을 실시하였다. Figure VI-11에서와 같은 두번째 방법이 필름제작에 더 용이하여 본 실험에서는 혼합 용액을 만든 후 필름을 casting 하여 화학적 이미드화를 진행시켰다. Chemical imidization에 의해서 PI film을 제조하는 경우 polyimide chain들의 orientation이 더 잘되는 것으로

X-ray diffraction 분석 결과 나타났다(Figure V-13). 또한 기계적 물성 측정 결과  $\beta$ -picoline/Ac<sub>2</sub>O 용액을 사용한 경우(CB-PI) TS가 207MPa에 이르는 등 좋은 기계적 물성을 나타냈다(Table V-3).

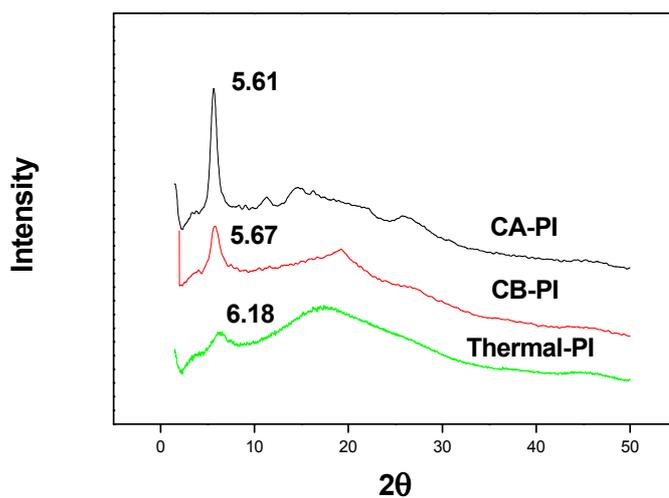


Figure V-13. Variation of crystallinity on imidization methods at X-Ray diffraction.

Table V-3. Mechanical properties of polyimide film with various imidization methods.

Sample Code	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Tensile Modulus (GPa)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	TGA	
					Decomposition Temperature (in N <sub>2</sub> )	
					5wt% loss	R.W.(%)
CA-PI	144	21	2,540	1.416	557	52
CB-PI	207	63	2,430	1.429	572	54
Non-catalyst (thermal)	166	59	2,040	1.365	575	51

### V-2-3. 삼중결합의 말단기를 갖는 중합체

#### V-2-3-1. 중합체의 경화

삼중결합 말단기를 갖는 중합체의 경화조건을 확인하기 위하여 온도에 따른 구조 변화를 FT-IR spectrum을 이용하여 관찰하였다. 말단기가 3-ethynyl aniline이고 주단량체가 PMDA, ODA인 구조의 중합체를 합성하여 Figure VI-10과 같이 필름 캐스팅한 후 이미드를 진행시켜 Figure V-14 과 같이 온도변화에 따른 FT-IR spectrum상에서의 구조변화를 비교, 분석하였다.

FT-IR spectrum상의  $3308\text{cm}^{-1}$ 에서 아세틸렌의 C-H stretching band 가 나타남을 확인 할 수 있었고, 온도가  $300^{\circ}\text{C}$ 에 이르면서 이 band 가 거의 사라지는 것을 볼 수 있는데 이 온도에서 아세틸렌 가교반응이 모두 이루어졌음을 알 수 있다.

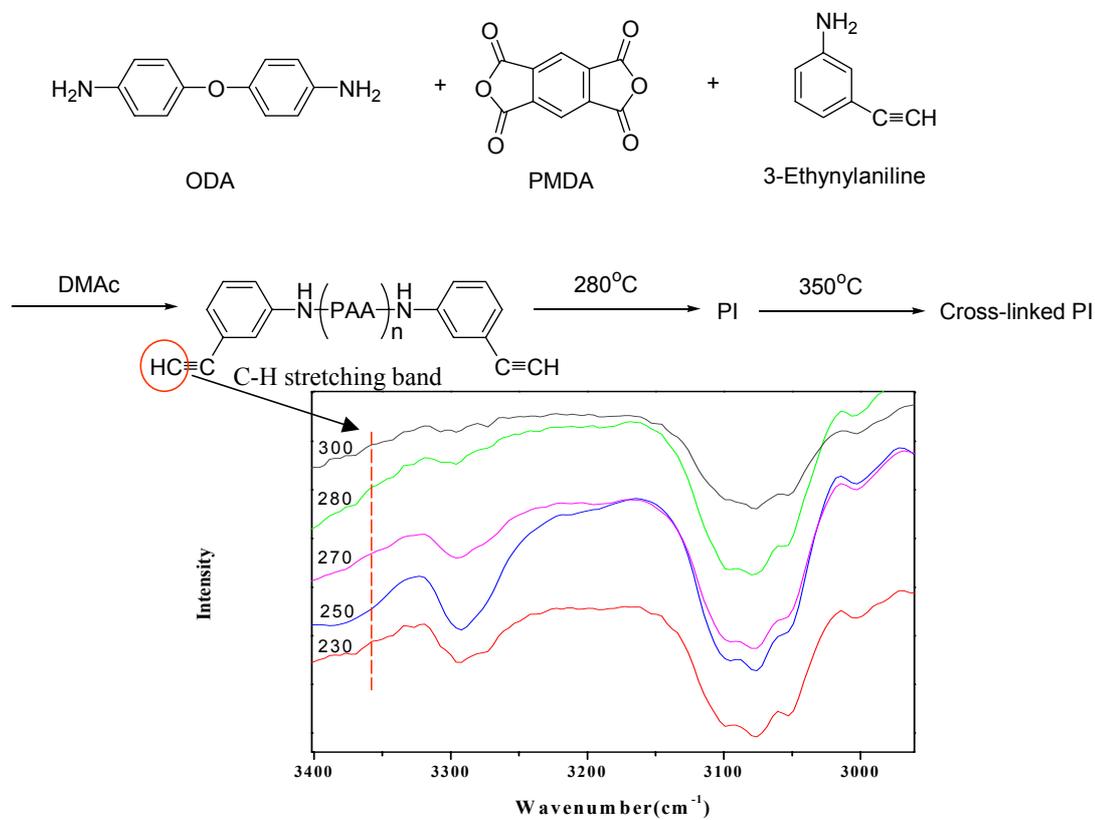


Figure V-14. FT-IR spectrum of PAA with 3-ethynylaniline on heat treatment.

### V-2-3-2. 필름특성

Ethynyl기를 함유하는 amine들을 Table VI-1 과 같이 0.005~0.1 당량 범위로 사용하여 ODA와 함께 당량비를 맞춰 PMDA와 1:1로 말단기량 조절하여 중합한 결과, 3-EA 0.04(×2)당량 이상을 함유시킨 경우와 방향족 그룹이 도입될 때 경직성이 오히려 증가하여 인장강도 및 신율이 저하되는 결과를 보였다. 그러나 3-EA 0.02(×2)당량을 도입하여 합성한 PI인 ECPAA-3는 내절성이 증가하는 우수한 결과를 보였다(Table V-4).

**Table V-4. Mechanical properties of polyimide film with 3-ethynyl aniline.**

		Tensile strength(MPa)	Tensile Modulus(GPa)	Elongation (%)	Folding endurance
ECPAA-1	PI	103	2.8	33	-
	Cured PI	104	2.7	20	-
ECPAA-2	PI	66	2.8	5	-
	Cured PI	97	2.3	9	-
ECPAA-3	PI	102	2.7	18	9,300
	Cured PI	142	2.3	58	316,400
ECPAA-4	PI	128	2.6	68	41,100
	Cured PI	150	2.3	77	129,200

Table V-5. Mechanical properties of polyimide film with various crosslinkable moieties.

		Tensile strength(MPa)	Tensile Modulus(GPa)	Elongation (%)	Folding endurance
ECPAA-3 (3-EA)	PI	102	2.7	18	9,300
	Cured PI	142	2.3	58	316,400
ECPAA (4-EA)	PI	106	2.5	62	-
	Cured PI	138	2.8	76	43,200
ECPAA (4-PEPA)	PI	104	2.2	19	12,000
	Cured PI	132	1.9	41	13,200
ECPAA (3-PEA)	PI	98	2.3	15	170,000
	Cured PI	119	2.1	33	190,000

## VI. 결론

본 연구에서는 열적 이미드화와 화학적 이미드화에 의해 형성되는 폴리이미드를 합성하여 필름을 제작하고 그 특성들을 연구하였다. 그리고 필름의 내열성을 높이기 위해 삼중결합의 말단기를 도입하였고 그 특성을 분석하였다. Pyromellitic dianhydride (PMDA) 와 4,4'-oxydianiline(ODA)를 기본 단량체로 이용하여 합성되는 PAA전구체는 1대1몰비에서 가장 높은 점도를 나타냈으며, 당량비 투입시 in-line viscometer로 중합시간에 따른 점도 변화를 조사한 결과 반응시작 후 10여분까지 급격한 발열반응과 함께 점도의 상승이 이루어지다가 그 이후 완만한 점도의 증가를 나타냈다. 전구체의 저장안정성은 저온 보관시 상온에서 발생하는 가수분해 반응이 억제되므로 6개월 동안 보관하여도 점도의 감소가 미미하였다. PAA전구체를 열 이미드화시켜 폴리이미드 필름을 제작함에 있어서 adjustable applicator로 coating시 고형분 10wt% PAA용액을 25 $\mu$ m이하의 PI필름으로 제조하기 위해서는 PAA용액/PAA필름/PI필름 = 1/0.815/0.0427의 비로의 두께 변화가 있음이 측정되었다. PAA필름에서 PI필름으로의 전환 시 잔류용매는 이미드화를 촉진시키고 안정적인 폐환반응을 도와주는 역할을 하는데 본 실험에서는 자체지지가 가능하며 잔류용매가 가장 많이 남을 수 있는 PAA필름 제작 조건을 조사한 결과 진공오븐의 온도를 1시간 동안 60~80 $^{\circ}$ C까지 상승시킨 후 1시간 동안 유지시킬 시 60%이내의 잔류용매가 있는 PAA필름을 제조할 수 있었다. 열적 이미드화(thermal imidization) 방법에 의한 폴리이미드 필름의 기계적 물성 향상을 위해 여러 가지 가공 조건을 변화시켰다. 경화온도를 높이고 경화시간을 증가시켰을 때 이미드화도가 증가되는 것을 확인하였다. 이미드화도의 증가는 결과적으로 기

계적 물성의 향상을 가져온다. 연신에 의한 배향성이 증가되고 이로 인해 기계적 물성이 향상됨을 알 수 있었다. 최종경화 온도 조건을 변화시킨 결과 경화온도가 상승할수록 기계적 물성이 좋아짐을 알 수 있었고, 역시 최종경화온도에서의 시간을 변화시킨 실험에서도 경화시간이 길수록 기계적 물성이 향상됨을 확인하였다. 이는 경화온도와 시간의 증가는 필름의 이미드화를 증가시키고 특히 350°C, 370°C 온도 조건은 폴리이미드의 가교에 의한 영향을 받았을 것이라고 생각되어진다. 그러므로 탄성율은 가교에 의한 필름 brittleness의 현상에 의해 낮은 수치의 결과가 나왔다. 그리고 350°C에서 60분 경화된 필름을 실온으로 냉각시킨 후 다시 390°C에서 15분간 열을 가해준 필름의 경우 우수한 기계적 물성을 나타냈다. 이는 annealing 효과로서 annealing에 의해 morphology상의 잔류응력이 제거됨으로서 더 우수한 물성을 가지게 되는 것으로 판단된다. 그리고, 화학적 이미드화에 의한 폴리이미드 필름의 제조시 X-ray diffraction 분석 결과 사슬들의 배향이 더 잘되는 것으로 분석되었고 기계적 물성 또한 인장강도가 207MPa에 이르는 좋은 물성을 나타냈다. 삼중결합의 말단기를 갖는 중합체를 필름 케스팅 한 후 이미드화를 진행시키고, FT-IR spectrum상에서 삼중결합의 경화구조를 분석한 결과  $3308\text{cm}^{-1}$ 에서 아세틸렌의 C-H stretching이 나타났고, 온도가 300°C에 이르면 이 피크가 거의 사라지는 것을 볼 수 있어 이 온도에서 아세틸렌 가교반응이 모두 이루어 졌음을 알 수 있었다. 그리고 기계적 물성을 측정된 결과 말단그룹으로 3-ethynyl aniline을 소량 첨가한 갖는 PAA전구체를 사용하여 제조한 PI필름의 내절성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

## VII. 참고문헌

1. D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **11** (3), 206 (1987)
2. M. H. Lee and K. Y . Choi, *Polymer Science and Technology*, **11** (6), 741 (2000)
3. R. A. Dine-Hart and W. W. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 609 (1967)
4. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother, *Polyimide*, p.2, Blackie, Glasgow, UK (1990)
5. C. P. Yang, S. H. Hsiao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2883 (1985)
6. D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **13** (6), 488 (1989)
7. A. I. Baise, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4043 (1986)
8. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gray and C. E. Sroog, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 2607 (1966)
9. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother, *Polyimide*, p.19, Blackie, Glasgow, UK (1990)
10. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 2607 (1966)
11. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother, *Polyimide*, p.29, Blackie, Glasgow, UK (1990)
12. US Patent. 3,179,630
13. F. W. Harris and S. L. C. Hsn, *High Perf. Polym.*, **1**, 3 (1989)
14. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother, *Polyimide*, p.33, Blackie, Glasgow, UK (1990)
15. A. Ayambem, S. J Mecham, Y. Sun, T. E. Glass, and J. E. McGrath, *Polymer*, **41**, 5109 (2000)

16. G. W. Meyer, S. J. Park, Y. J. Lee, and J. E. McGrath, *Polymer*, **36** (11), 2303 (1996)
17. G. W. Meyer, T. E. Glass, H. J. Grubbs, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 2141 (1995)
18. J. C. Smith Jr, J. W. Connell, and P. M. Hergenrother, *Polymer*, **38** (18), 4657 (1997)
19. H-J Lee, E-M Lee, M-H Lee, M-C Oh, I-H Ahn, S-G Han, and H-G Kim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 2881 (1998)
20. M. H. Lee and K. Y. Choi, *Polymer Science and Technology*, **11**, 6, 743 (2000)
21. M. H. Lee and K. Y. Choi, *Polymer Science and Technology*, **11**, 6, 744 (2000)
22. D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **11** (3), 213 (1987)
23. J. L. Cotter, *Rev. High Temp. Mater.*, **3**, 277 (1987)
24. J. P. Critchley and W. W. Wright, *Rev. High Temp. Mater.*, **4**, 107 (1979)
25. *Polymer (Korea)*, **11**, 170 (1987)
26. W. Volksen and P. M. Cotts, in *Polyimides : Synthesis, Characterization and Properties*, vol. 1, (ed., K. L. Mittal), Plenum, New York p. 163-170 (1984)
27. R. A. Orwoll, T. L. St. Clair and K. D. Dobbs, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **19**, 1385 (1981)
28. C. C. Walker, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **26**, 1649 (1988)
29. C. A. Pryde, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **27**, 711 (1989)

30. N. Takahashi, D. Y. Yoon and W. Parrish, *Macromolecules*, **17**, 2583 (1984)
31. J. A. Hinkley, D. Klinedinst and L. Feuz, NASA Report <*Stretch-Oriented Polyimide Films*>, *TM-2000-210094*, April (2000)
32. H. S. Chung, J. W. Lee, W. B. Jang, Y. G. Shul and H. S. Han, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **38**, 2879 (2000)

## 학술지 게재 논문 및 특허

### 1. 국내 학술지 게재 논문

원종찬, **박준상**, 김용원, 최길영

"Study on the Film Formation Process for Polyimide"  
*macromol.chem.symp.*, (15. 2. 2002)

### 2. 학술회의 발표논문 목록

- 1) 오재범, **박준상**, 이광섭, 김병희, 홍영택, 원종찬, 최길영, "A Study on Polyimide Film Introduced Crosslinkable Phenylethynyl Moiety", 한국고분자학회, 10월 12일, 2001
- 2) **박준상**, 김현석, 원종찬, 김석제, 이광섭, 김용원, 원동영, 최길영, "Effect of Film Preparation Conditions on The Properties of Polyimide Film", 한국고분자학회, 4월 12일, 2002
- 3) 김현석, **박준상**, 원종찬, 박용인, 이해준, 최길영, "Synthesis and Properties of Polyimide Films Containing Ethynyl Groups in Chain", 한국고분자학회, 4월 12일, 2002

### 3. 국내특허

- 1) 원종찬, 김용석, 김현석, **박준상**, 김석제, 최길영, 김용원, 박용인, "Preperation of polyimide film using polyamic acid having triple bond", 출원번호: 2002-60555, 출원일자: 2002. 10. 04

## 국 문 요 약

지도교수 : 이 광 섭, 원 종 찬

학 위 명 : 공학석사

학 과 : 고분자 공학과

제 출 자 : 박 준 상

졸업년월일 : 2003년 2월 14일

초 전자 산업에서 폴리이미드 필름은 높은 내열성과 낮은 유전상수 그리고, 적절한 기계적 강도를 갖는 그들의 좋은 물성으로 인해 그 사용 및 중요성이 점점더 증대되고 있다. 본 연구에서는 폴리이미드 필름의 기계적 물성에 영향을 줄 수 있는 요소들 즉, 경화 온도, 경화시간, annealing, 연신, 그리고 화학적 이미드화법 등의 효과에 관해 조사하였다. 게다가, 성형성 향상을 위해 저분자량의 전구체에 삼중결합을 갖는 말단기를 도입하였다. 중합을 위한 기본 단량체로는 pyromellitic dianhydride(PMDA) 와 4,4'-oxydianiline(ODA)를 사용하였으며, X선 회절법에 의해 폴리이미드 필름의 결정 구조를 분석하였고, 필름의 열 적, 기계적 특성은 DSC, TGA 그리고 UTM으로 규명하였다. 폴리이미드 필름은 150℃ 그리고 350℃의 이단계 승온 조건에서 더 좋은 물성을 보였으며, 사슬들의 배향성이 향상되는 연 신에 의해서 그리고, 잔류응력이 제거되는 annealing에 의해 더욱 기계적 물성이 좋아짐을 확인 할 수 있었다.  $\beta$ -picoline 과 acetic anhydride가 촉매로 사용되는 화학적 이미드화법에 의한 필름의 형

성은 처리 과정이 복잡하고 경제적이지 못한 단점이 있지만 기계적 특성, 특히 인장강도가 가장 우수하였다. 그리고, 3-ethynyl aniline의 말단을 갖는 폴리이미드 필름은 내열성이 매우 우수하였다.

## ABSTRACT

Jun Sang Park

Department of Polymer Science & Engineering

Graduate School

Hannam University

In microeletronic industry polyimide film has gained significant importance due to their high temperature properties, low dielectric constants, and desirable mechanical properties. In this study, the effect on the improvement of mechanical properties of polyimide film were investigated with the variation of film formation conditions such as curing temperature, curing time, annealing, stretching ratio, and chemical imidization method. Besides, we introduced crosslinkable moieties for favorable processability and good thermomechanical properties. We synthesized polyimide precursor based on pyromellitic dianhydride(PMDA) and 4,4'-oxydianiline(ODA). The morphology of the prepared polyimide film were analyzed using X-ray diffraction. Thermo-mechanical properties was evaluated by DSC, TGA, UTM, etc. The polyimide film which was carried out two step curing at 150°C and 350°C showed higher tensile strength. The stretching of polyamic acid film also affected improved mechanical properties due to the

increased orientation of polyimide chains. The annealing process was also necessary in order to release the residual stress and enhance the mechanical properties. Chemical imidization method induced the best tensile strength and introduction of 3-ethynyl aniline with end-capper promoted good folding endurance.