

PMDA/MDA Polyimide 박막의 제조와 분자구조 분석

이봉주*, 유도현**, 이진***, 박종국#, 박강식##, 이덕철*

*인하대학교, **안산공업전문대학, ***목포대학교, #삼척산업대학교, ##충남전문대학

Molecular structure analysis and fabrication of PMDA/MDA Polyimide thin-films

B. J. Lee*, D. H. Ryu**, J. Lee***, J. K. Park#, K. S. Park##, D. C. Lee*

*Inha Univ. **Ansan Tech. col. ***Mokpo Univ. #Samchuk Ind. Univ. ##Chungnam col.

Abstract

Polyimide thin films were fabricated using vapor deposition polymerization apparatus, and their FT-IR and TGA characteristics were investigated. The peaks of 720cm^{-1} and 1380cm^{-1} show C=O stretch mode and C-N stretch mode, and that of the cured polyimide at 300°C were saturated. TGI(Thermogravimetric index) was showed at 459°C from research of thermal resistivity characteristics by TGA.

1. 서론

내열성이 우수한 고분자재료개발에 대한 연구가 활발해져 왔고, 특히 60년대 이후 미국과 소련의 우주항공산업이 급속히 발달되면서 내열성이 우수하고 기계적 성질이 뛰어난 고분자들이 개발되었다.^[1]

방향족 폴리이미드는 내열성 고분자로서 1960년대부터 실용적인 사용을 위해 발전되었다. 그들의 구조적인 특징은 서로 방향족의 연결(즉, 방향족 사이에서 -O-, -NH-, -CO-의 결합인자)로 결합되고 있으나, 대칭성고 선형성을 가진 분자구조는 높은 녹는점과 높은 glass transition point를 보인다.^[2]

방향족 폴리이미드(Polyimide 이하 PI)는 뛰어난 내열성과 내화학성 및 전기적, 기계적 특성이 우수하여 산업전반에 걸쳐 소형경량화, 고성능화, 고신뢰화에 필수적 재료로 다양하게 쓰이고 있다. 그러나 국내에서는 아직까지 생산하지 못하여 수요가 증가하고 있음에도 전량수입에 의존하고 있는 실정이다.

증착중합법(Vapor Deposition Polymerization :VDP)은 수년전에 시험되어진 새로운 박막형성의 한가지로, 복수의 다른 단량체(monomer)를 진공중에서 가

열증발시켜 기판위에 퇴적시킨후, 열처리에 의해 박막을 중합시키는 방법이다. 이 방법은 종래의 방법에서와 같은 단점을 극복할 수 있는 것 이외에도 비교적 간단한 장치로 박막을 작성할 수 있다는 특징과 一貫시킨 건식 프로세스에 의해 박막을 형성하는 것이 가능하고, 또한 막 두께의 제어가 용이하고 불순물이 들어가기 어려우며 박막을 배향제어 할 수 있는 가능성이 있다.

본 연구에서는, 자체 제작한 진공증착중합장치를 이용하여 promellitic dianhydride(PMDA)와 p,p'-Methylenedianiline(MDA)를 사용하여 PI를 제조하고, 그의 물성특성을 조사하였다.

2. 실험방법 및 측정

2.1 실험장치

진공증착 중합장치는 크게 전원부, 배기 및 진공검출, 증발속도검출부로 나뉘어져 있다. 열원은 할로겐램프의 복사열을 이용하였고, Substrate와 단량체의 증발속도 제어는 PID 온도 조절기(한영전자, HY-P100과 DX4)를 사용하였다. 배기는 로터리 펌프와 확산펌프를 이용하여 10^{-6} torr 이하의 진공으로 하였으며, 진공의 검출은 Vacuum ionization gauge (Varian, Multi-Gauge: $10 \sim 2 \times 10^{-10}$ torr)를 사용하여 측정하였다. 단량체의 증발속도는 수정진동자 막두께 측정장치(MAXTEX, TM-103R)를 사용하여 관찰하였다.

2.2 박막제작

박막의 제작은 자체 제작한 진공증착장치를 사용하여 진공조내에 Pyromellitic Dianhydride(PMDA)와

p,p'-Methylenedianiline(MDA)를 중합하여 PAA를 만들어 열경화에 의해 PI를 합성하였으며^[3], PI박막 제조를 위한 실험조건과 실험순서도는 표1과 그림1에 나타내었다.

	PMDA	MDA
Monomer중발온도	192±1℃	138±1℃
중착중 압력	1.9×10 ⁻⁵ torr	
기판온도	19℃	
중발원과 기판거리	260mm	
중발율	~364 Å/min	
기판	glass및 KBr	

표.1.중착중합의 실험조건

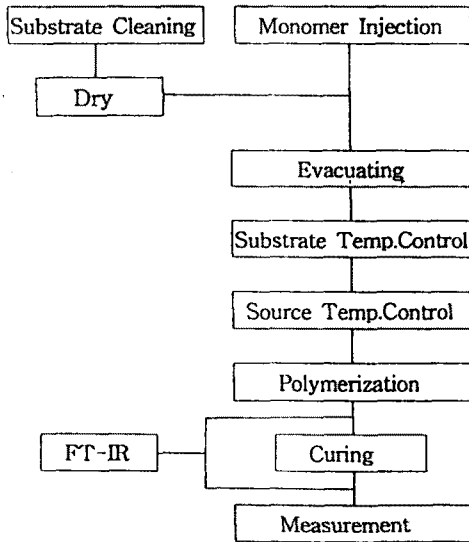


그림.1.중착중합막의 제조 순서도

2.3 측정방법

이미드화도를 측정하기 위해 염화나트륨(NaCl)단결정들을 기판으로 하며 중착중합된 박막을 각각의 온도에서 열경화시켜 Nicolet사의 520 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectrometer)로 측정하였고,내열특성의 조사를 위해 Dupont 2000의 TG-DTA를 사용하여 공기중에서 10℃/min의 승온속도로 800℃까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

그림2은 경화시키지 않은 박막과 250℃,300℃,350℃에서 각각 1시간동안 경화시킨 박막의 IR스펙트럼이다. 방향족 화합물의 벤젠고리내 C=C결합의 신축진

동으로 인한 1500cm⁻¹피이크는 단량체의 주쇄이기 때문에 이미드화의 정도를 알아보기 위해 내부 표준 피이크로 채택하여^[4]나타내었다.

경화시키지 않은 박막에서는 C=O기에 대한 피이크가 1720cm⁻¹에서,2차 아미드의 카보닐 신축에 의한 피이크가 1650cm⁻¹에서,2차 아미드의 N-H피이크인 1540cm⁻¹,그림 C=C결합의 신축 진동인 1500cm⁻¹피이크가 나타난다.그러나,열경화시킨 박막의 경우 여러 피이크가 소멸되면서 이미드 특성피이크인 1780cm⁻¹ 피이크(anhydride의 카보닐 신축에 의한 피이크), 1380cm⁻¹피이크(C-N결합의 신축진동에 의한 피이크), 720cm⁻¹피이크(이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 피이크)가 나타나고 있으며, 열경화온도가 증가하면서 이미드 특성피이크가 증가하는데 이는 열경화에 의해 축합반응이 일어나 탈수기판되어 폴리 이미드가 되는 것으로 설명할 수 있다.

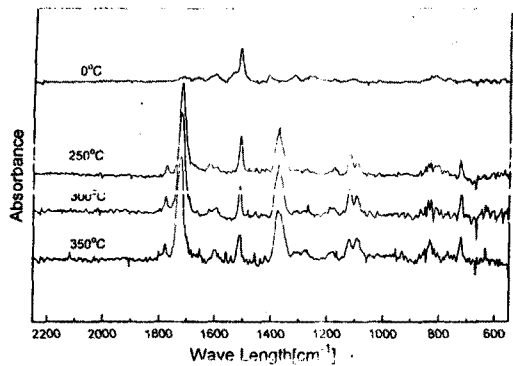


그림.2.열경화 온도에 따른 FT-IR스펙트럼

3.2 내열특성분석

단 시간에 재료의 수명을 추정하는 시험법으로 열중량측정(TG)에 의한 내열성 평가법은 몇몇이 있지만 Brown씨등은 TG곡선의 5%중량 감소 온도(T_{5%})을 ASTM D2307혹은 IEEE No. 57법등에 의해 수명시간 20,000시간에 대응하는 온도(T_{20,000})과 비교하고 그 상관 곡선을 구해 그것을 기초하여 미지 재료의 내열구분 또는 수명을 예측하고 있으나 폴리이미드나 폴리아미드와 같은 고내열성을 갖는 것에 대해서는 그 상관관계가 차이가 나고 있다.^{[5][6]}

본연구에서는 NEMA std. pub NOREI-1974의 열중량측정법에 의해 절연도료용 및 코일함침수지의 급속한 적정판별법을 이용하여 물질의 내열성에 연

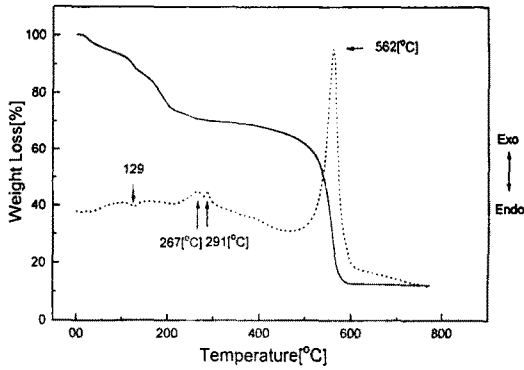


그림3. 열경화시키지않은 박막의 TG-DTA곡선

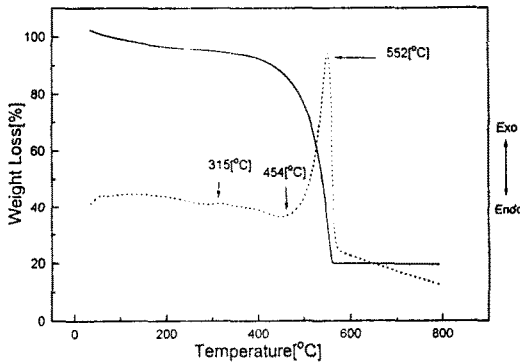


그림4. 열경화시킨 박막의 TG-DTA

관하는 지표로서 TGI(Thermogravimetric index)을 구하였다.

$$TGI = \frac{A + B}{2}$$

여기서, A는 TG곡선의 50% 및 20% 중량감소를 연결한 직선의 연장이 중량감소 0%의 선과 교차하는 점의 온도(°C), B는 TG곡선의 50% 중량감소점의 온도(°C)

4. 결론

본 실험은 자체 제작된 진공 증착 증합박막 제조장치에서 단량체 PMDA와 MDA를 사용하여 증합박막(PAA)을 만들고, 열경화에 의해 폴리이미드(PI)박막을 제조하여 그의 물성특성을 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FT-IR 분석로 부터 열처리 온도가 300°C 이상의 온도로 경화시킨 시료에서는 더이상 피이크의 증가가 나타나지 않는다. 이것은 이 온도에서 축합반응이 모두 일어났기 때문으로 생각할 수 있다.

이로부터 증착증합된 박막을 폴리이미드와 하는데 최적의 열경화온도는 300°C임을 알 수 있다.

2. TG-DTA의 결과로 부터 TG곡선의 5% 중량 감소 온도와 ASTM D2307의 방법에 의해 수명시간 20,000시간에 대응하는 온도와 비교하면 폴리이미드는 그 상관관계에 차이가 있으므로 NEMA stud. pub. NOREI-1974의 열중량측정법에 의한 박막에 의한 내열성의 지표 TGI를 구한결과 열경화시키지 않은 박막에서의 TGI는 PAA가 PI로 되면서 중량감소가 많이 일어나 무의미하며 열경화시킨 박막에서의 TGI는 459°C이었다.

참고문헌

1. K. Iida, T. Nohara, K. Totani, S. Nadamura, and G. Sawa, "Molecular Orientation and photocurrent of Alkyl-Aromatic Polyimide Films Prepared by Vapor Deposition Polymerization", Jpn. J. Appl. Phys., 28(12) pp.2552-2555, 1989
2. Y. Takahashi, M. Iijima, Inagawa, A. Itch J. Vac. Sci. Technol. A5(4).1987
3. 高橋 善和, 飯島 正行, "蒸着重合法による耐熱性ポリイミド의 作成と その 電氣的性質", EIM- 85-49, pp. 11~24(1985)
4. C. A. Pryde, "IR Studies of Polyimide. I. Effect of Chemical and Physical Changes During Cure", J. Polym. Sci., A. 27, p.711, 1989
5. P. J. Flory: Macromolecules, 11, pp1141(19778)
6. N. Takahashi, D. Y. Yoon, and W. Parrish: Macromolecules, 17, pp2583, (1984)

본 연구는 1996년도 한국과학재단 기능성 재료분야의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.