

Carboxyl Acid Group을 포함한 6FDA-Based 폴리이미드 박막필름의 장시간 에이징에 따른 특성변화

임현구 · 김주현[†] · 이혁수* · 김태민*

중앙대학교 화학신소재공학부, *LG마이크론
(2007년 4월 17일 접수, 2007년 6월 26일 채택)

Effect of Long Time Physical Aging on Ultra Thin 6FDA-Based Polyimide Films Containing Carboxyl Acid Group

Hyungu Im, Jooheon Kim[†], Hyuksoo Lee*, and Taemin Kim*

School of Chemical Engineering & Material Science,

Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

*LG Micron R&D Center, 1271 Sa 1-dong,

Sangrok-gu, Ansan, Gyeonggi-do 426-791, Korea

(Received April 17, 2007; Accepted June 26, 2007)

초록 : 장시간에 걸친 에이징이 carboxyl acid group을 포함한 수 백 나노 두께의 6FDA계 폴리이미드 박막에 미치는 영향을 박막의 가스투과도와 굴절률의 변화를 통하여 측정하였다. 에이징 시간에 따른 가스투과도의 변화는 carboxyl acid group을 포함한 박막이 이를 포함하지 않은 박막보다 빠른 투과도 감소와 선택도의 증가를 보였으며, 박막 특성의 정량적 분석을 위해 Lorentz-Lorentz 이론을 통하여 volume relaxation을 정량화하였다. 박막의 밀도와 부분자유부피는 에이징 시간의 증가에 따라 지속적인 증가 혹은 감소의 경향을 보였으며, 에이징 시간에 따른 가스투과도와 부분자유부피간의 상관관계를 $P=Ae^{(-B/t)}$ 을 통하여 예측할 수 있었으며, 그 결과는 다른 고분자 분리막이 보인 경향과 일치하였다.

Abstract : The goal of this study is to investigate the effect of molecular structure modifications on the kinetics of physical aging of thin films formed from 6FDA-based polyimides with time. The permeability for 6FDA-based polyimide thin films containing carboxyl acid groups commonly decreased 20–50% after the isothermal aging and the selectivity gained anywhere from 10% to 30% while the rate of permeability loss on the change of polymer structure showed different reciprocal relationship between 6FDA-6FpDA based polyimides and 6FDA-DAM based polyimides. The Lorentz-Lorentz equation was used to relate changes in refractive index to densification and volume relaxation with aging time. The permeability as a function of aging time fits the expected form $P=Ae^{(-B/t)}$. The results matched well with the data for different polymer membranes.

Keywords : physical aging, fluorinated polyimide, thin film, refractive index.

서 론

방향족 폴리이미드(aromatic polyimide; PI) 필름은 우수한 열적, 화학적 안정성과 물리적, 기계적 특성 및 가스 투과특성 등으로 인해 다양한 소재분야에 사용되고 있다. 특히, 뛰어난 내 산성과 내 충격성은 특수한 환경으로 인해 재료적 제한을 받아오던 분리판(separator)이나 또는 분리막(membrane) 분야에서의 적용가능성에 대한 연구가 현재 활발히 진행되고 있다.¹⁻³ 그러나, 낮은 용해성에 따른 용매상 제조의 어려움은 폴리이미드의 실제 산업적 공

정의 적용과 응용에 제한을 받고 있는 것이 현실이다. 최근에 들어 이러한 문제점을 보완한 불소계 폴리이미드가 개발됨에 따라 범용 용매에 녹는 특성을 가진 다양한 종류의 불소계 폴리이미드가 기존의 비불소계 폴리이미드를 대체하게 되어감에 따라 막 제조의 용이성이 확보되어 고분자 분리막으로서의 그 응용이 기대되고 있다.⁴⁻⁹

일반적으로 불소계 폴리이미드는 헥사플로로이소피리딘(hexa-fluoroisopyridine) 단량체가 가지는 구조적 특징상으로 인해 수소계 결사슬기를 가진 방향성 폴리이미드보다 고분자 사슬간의 정렬이 어렵고 이로 인해 각기 고분자가 가지고 있는 사슬간의 충전(packing)을 의도적으로 막아줌으로써 많은 자유부피(free volume)를 가지게 되는 특성이 있다. 또한 불소계가 가지는 높은 점착에너지

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jooheonkim@cau.ac.kr

지밀도(cohesive energy density)는 가스투과 특성을 크게 향상시키는 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 하지만 이러한 구조상의 장점에도 불구하고 불소계 폴리이미드는 부분적으로 이산화탄소(CO₂)나 메탄(CH₄)과 같은 응축성이 강한 피드(feed)에 쉽게 사슬이 팽창하는 가스화현상(plasticization)의 단점을 가지고 있어 그 사용에 제약을 받고 있다. 이에 불소계 폴리이미드의 사슬기에 가교결합이 가능한 다양한 종류의 카복실산기(carboxyl acid group)를 가진 디아민(diamine)계 단량체를 도입함으로써 폴리이미드의 사슬 충전을 보다 향상시킨 불소계 폴리이미드 공중합체가 현재 널리 연구되어 지고 있다.^{8,9}

물리적 에이징(physical aging)은 일반적으로 모든 비결정성 폴리머에서는 공통적으로 일어나는 현상으로 폴리머의 상안정성 향상과 더불어 자유부피의 감소와 이에 따른 응축화(densification) 등과 같은 물리적 특성의 변화를 동시에 가져오는 것으로 알려져 있다. 이는 일반적으로 lattice contraction과 free volume diffusion의 두 가지 모델(dual mechanism)에 의해 해석되는데 lattice contraction 모델은 폴리머 사슬의 지속적인 안정화에 따른 폴리머 매트릭스의 응축이고 free volume diffusion은 폴리머 사슬의 안정화에 따른 자유부피의 확산에 따른 감소를 바탕으로 한다. 지난 40여 년간, 물리적 에이징에 대한 연구는 dilatometry, position annihilation life time spectroscopy (PALS),¹⁰ electron spin resonance spectroscopy (ESR),¹¹ small X-ray scattering (SAXS) 등을¹² 포함한 기술을 통해 부피완화(volume relaxation) 관찰과 calorimetry를 통한 엔탈피의 완화 측정 및 fluorescence spectroscopy와 reflectometry 등을 통한 굴절률 완화(reflective index relaxation) 등을 통해 꾸준히 이루어져 왔다.^{13,14} 일반적으로 밀도의 변화에 따른 굴절률의 변화는 작은 값을 가진다. 하지만, 고분자 필름에 있어 굴절률의 변화는 비록 그 변화가 작다 할지라도 가스투과도의 변화에는 다음 식에 따라 큰 영향을 미치게 된다.

$$P = Ae^{(-B/T)} \tag{1}$$

이때 P 는 가스투과도를, A 와 B 는 측정된 가스의 고유값으로 고분자의 종류와 형태에 따라 독립적인 값을 가지며 least square method를 사용하여 구해진다. 이러한 상관관계를 바탕으로 Pfromm은¹⁵ 박막에서의 에이징에 따른 투과도의 변화를 벌크상태에서부터 지

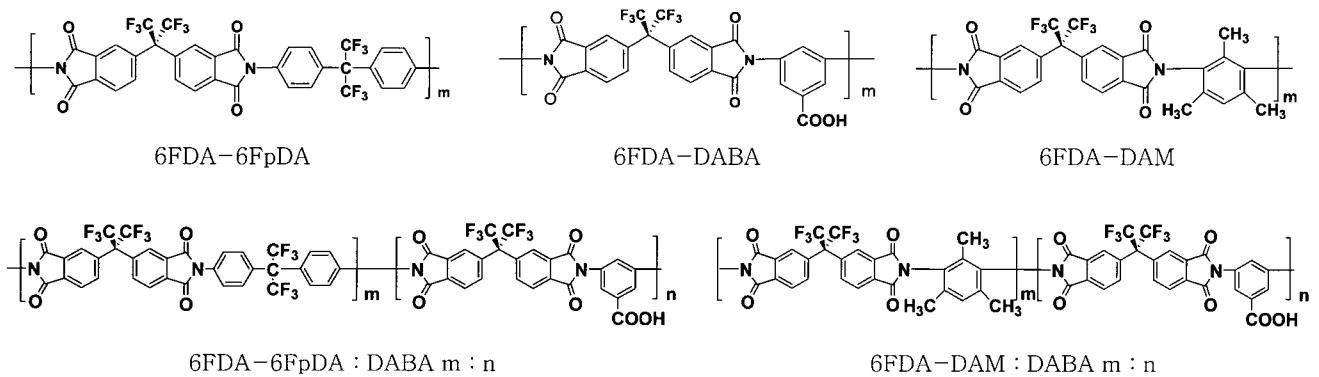
속적으로 관찰함으로써 에이징이 짧은 시간에 급격히 이루어짐을 밝혀내었다. 또한 상기 연구의 결과를 바탕으로 McCaig과 그의 연구팀은^{16,17} 박막의 두께에 따른 가스투과도의 변화가 에이징 프로세스를 거치는 과정에서 어떻게 일어나는가를 관찰하여 이를 듀얼 메커니즘을 통해 해석함으로써 고분자 필름의 두께가 에이징 속도에 미치는 영향을 수학적으로 해석하였다.

에이징에 따른 가스투과도의 변화는 분별자유부피(fractional free volume, FFV)의 변화에서 기인하고 이는 밀도의 변화로부터 기인한다. 따라서, 밀도의 변화를 에이징 과정을 통해 모니터링할 수 있다면, 분별자유부피의 변화를 직접적으로 알 수 있으며, 또한 가스투과도의 변화를 예측할 수 있는 것이다. 하지만, 박막에서의 밀도변화의 측정은 기존의 밀도측정법을 통해서 측정에는 많은 어려움이 있다. 이러한 문제의 해결을 위해 Paul 연구팀은^{19,20} 굴절률의 변화를 통한 밀도 변화 측정법을 프리스텐딩 방법으로 제조한 박막에 도입함으로써 나노 두께의 박막에서 에이징시간에 따라 일어나는 밀도변화를 성공적으로 측정해 내었다.

본 연구에서는 다양한 종류의 6FDA계 폴리이미드를 분자구조 설계를 통해 합성하여, 이를 프리스텐딩 방법으로 ~300 nm 두께의 단일막을 제조하였다. 장시간 에이징에 따른 박막의 가스투과 특성 변화를 통하여 분자구조에 따른 투과특성을 분석하였으며, 이때 일어나는 분별자유부피의 정량적 변화 측정을 위하여 필름의 굴절률 변화를 통해 밀도변화를 측정함으로써 에이징에 따른 분별자유부피의 변화가 가스투과도에 미치는 영향을 정량적으로 제시하였다.

실 험

불소계 폴리이미드의 합성. 본 실험에서 사용한 불소계 폴리이미드의 구조를 Scheme 1에 나타내었다. 불소계 폴리이미드의 합성은 두 단계의 축합중합을 통해 제조하였다.^{7,8} 폴리이미드의 전구체인 폴리 amic산(poly(amic acid))의 합성을 위해 이무수물 단량체로 사용할 2,2-bis(3,4-carboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (4,4'-hexafluoroisopropylidene) diamine (6FpDA) 및 diamino-mesitylene (DAM)을 각각 승화와 재결정을 통해 정제하였으며, 3,5-diaminobenzoic acid(DABA)는 정제과정 없이 100 °C 건조기에서 충분히 건조 후 교반기가 장착된 150 mL의 3구 플라스크에 6FDA와 DAM, 6FpDA 또는 DABA를 동시에 넣고 공통용매인



Scheme 1. Structure of the polyimide materials used in this study.

Table 1. Physical Properties of 6FDA-Based Polyimides Synthesized for This Study

| Polymer | T_g (°C) | M_w | M_n | ρ | RI | FFV |
|-----------------------|------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 6FDA-6FpDA | 298 | 47000 | 21000 | 1.5044 | 1.538 | 0.175 |
| 6FDA-DAM | 371 | 56200 | 28340 | 1.3342 | 1.549 | 0.190 |
| 6FDA-6FpDA : DABA 2:1 | 318 | 24400 | 13310 | 1.4823 | 1.544 | 0.182 |
| 6FDA-DAM : DABA 2:1 | 377 | 73030 | 38210 | 1.3936 | 1.553 | 0.183 |
| 6FDA-DABA | 344 | 35630 | 15470 | 1.3943 | 1.562 | 0.188 |

NMP (N-methyl 2-pyrrolidone)에 ~25%로 녹인 후 질소 퍼징 (purging) 하의 상온에서 24시간 반응시켜 합성하였다. 이를 통해 얻어진 폴리이미드산은 열이미드 중합(thermal imidization) 과정을 통해 폴리이미드로 합성되는데, DBC(dichlorobenzene)를 공비물 (azotropy)로 탈수고리화 하여 200 °C 온도 하에 24시간 반응시켜 합성하였다. 합성된 이미드는 70 °C 강제순환 오븐에서 12시간, 그리고 150 °C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 잔여 용매를 제거한 후 열적, 물리적 특성 분석을 하여 이를 Table 1에 나타내었다.

합성된 폴리머의 유리전이온도는 DSC(TA instrument DSC2090)를 사용하여 온도를 10 °C/min의 속도로 상승시켜 이때 나타나는 상변화를 onset point를 기준으로 측정하였으며, 분자량은 waters styragel HR 5E column을 사용하여 HPLC pump가 부착된 GPC로 분석하였다. 폴리머의 밀도는 자체 제작한 밀도 구배관(density gradient column)을 사용하여 측정하였으며, 벌크 상태의 분별 자유 부피는 다음으로부터 구하였다.

$$FFV = (V - V_0) / V \quad (2)$$

이때 V 는 측정된 폴리머의 단위 부피(specific volume)이고, V_0 는 Bondi's occupied volume으로, $V_0 = 1.3 V_w$ 의 관계식으로부터 구할 수 있었으며, 이때 V_w 는 폴리머의 van der Waals volume으로서 group contribution method를 이용하여 계산하였다.²¹

폴리이미드 박막 필름의 제조. 박막의 제조는 합성한 폴리이미드에 따라 2-methyl-4-pentanone(Aldrich, 99+%)과 cyclohexanone(Aldrich, 99+%)의 각기 다른 용매를 사용하여 용매를 제조 후 17-25 Å의 옥사이드 레이어(oxide layer)를 가진 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코터(spin coater)를 이용하여 도포, 제조하였다. 이때, 스핀 코터의 속도를 2500 rpm으로 고정된 채 용매상의 이미드함량만을 4~9 wt%로 조절해 가면서 50~500 nm의 다양한 두께의 박막의 제조함으로써 박막 제조상의 재연성을 유지하도록 하였다. 제조된 필름 두께의 평균오차는 10 Å 내외였다.

엘립소메트리(Ellipsometry) 측정. 제조한 박막의 두께측정을 위해 본 연구에서는 J. A. Woollam co, Inc사의 A variable angle spectroscopic ellipsometer를 사용하였다. Three layer model(Si, SiO₂, Cauchy)로 구성된 샘플은 70° 각으로 고정 후 편광모드에서 반사된 빛의 편극(polarization)의 변화를 가시광선 영역(400~800 nm)에서 측정하였으며, 측정의 재연성을 위해 샘플 측정 시 마다 처음 측정했던 위치와 정확히 동일한 위치에 샘플을 위치한 다음 측정함으로써 측정 시 발생할 수 있는 오차를 최소화하였다. 측정오차는 두께 10 Å, 굴절률은 0.0001 내외였고 sodium D의

파장대($\lambda = 589.3$ nm)의 굴절률은 표준으로 측정되었다.

Thermal History 제거 및 필름 제조. 스핀코팅을 통해 얻어진 필름은 초순수(HPLC grade water)를 이용하여 실리콘 웨이퍼로부터 분리시킨 후 0.1 mm 두께의 구리선을 이용하여 만든 원형의 프레임 위에 샘플을 가볍게 올려두는 프리 스탠딩 방법(free standing method)을 사용하여 샘플화하였다. 제조된 샘플은 샘플화와 동시에 열적 에이징 프로세스에 들어가게 되는데 이때 박막의 에이징 프로세스 관찰의 정확성을 기하기 위해서는 필름 제조 시 발생하는 필름의 이전 열흔(thermal history)과 필름 배향(film orientation) 문제의 해결이 필수적으로 요구된다. 이를 위해 본 연구에서는 프리 스탠딩 상태로 샘플링된 박막을 샘플의 T_g 보다 약 15 °C 높은 온도에서 30분간 열처리함으로써 에이징 프로세스에서 문제가 될 수 있는 필름 분자 배열의 방향성 문제를 해결하였다.

투과도 측정. 가스투과도의 측정은 35 °C, 2 atm 조건에서 표준 가스투과법을 적용 O₂와 N₂에 대하여 실시하였다. 사용된 가스의 선택은 분리막에는 낮은 흡착도를 가지면서도 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 가스를 그 대상으로 하였다. CH₄와 CO₂는 본 연구에서는 제외하였으며, 이를 향후 있을 연구에서 다룰 예정이다. 사용된 분리막은 35 °C의 진공 건조기(vacuum drier)에 보관한 상태로 연구가 진행되었으며 특정 에이징 시간에 건조기로부터 분리막을 꺼내어 가스투과도를 측정 후 바로 건조기로 이동, 보관함으로써 지속적인 에이징 프로세스의 관찰이 가능하도록 하였다.

결과 및 토론

열처리 과정에 따른 박막 두께의 변화. 일반적으로 박막 두께의 변화는 박막의 이전열흔을 제거하는 열처리과정에서 관찰된다. Figure 2는 박막의 두께를 ~240 nm로 일정하게 제조한 각기 다른 분자 구조를 가진 이미드의 열처리 과정에 의한 두께 변화를 시간에 따라 관찰하여 나타내었다.

박막 두께의 증가는 이미드의 종류와는 상관없이 초기에는 박막의 색 변화와 함께 필름 최 외각 측면부의 감소가 매우 급속히 이루어 지지만 약 15분 내외로 안정화되어 더 이상 변화하지 않음을 알 수 있는데 이는 이미드의 분자 사슬의 배향성이 열처리에 의해 완화된에 따라 나타나는 현상으로 분자의 운동성 증가에 따른 표면장력의 감소에 기인한 것으로 알려져 있다.^{22,23} 또한 이미드의 분자구조에 따른 열처리 과정상의 두께변화에 있어서도 큰 차이가 관찰되지 않는데 이는 Table 1에서 나타나듯 박막이 가지고 있는 고유 자유부피의 값이 서로 큰 차이를 보이지 않은 것에 기인한 것으로 예상된다. 박막의 열처리에 따른 두께변화를 관찰하기 위하여 이미드의 종류에 따라 각기 ~100, ~240, ~380, ~500 nm의 다양한 박막을 제조 후 이를 열처리한 뒤 열처리 전의 초기 박막의 두께 변화에 따른 열처리 후의 박막의 두께 변화를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 1의 결과에서 예측했듯이 초기박막과 열처리 후의 박막의 두께변화는 이미드의 종류에 상관없이 거의 동일하게 증가함을 관찰할 수 있었으며 열처리과정에 따른 박막의 두께변화는 이미드의 분자 구조에 기인하기 보단 박막의 초기두께에 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있었다.

열처리과정을 통해 T_g 보다 15 °C 이상 높은 온도에서 이전열흔을

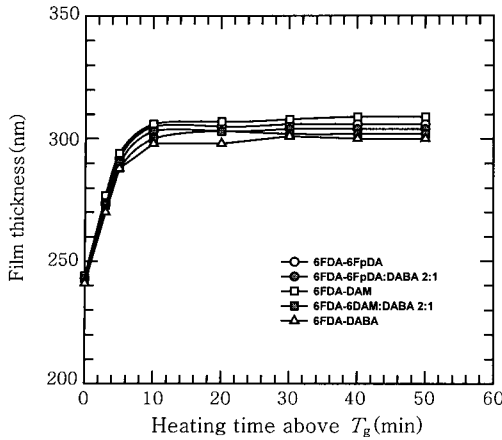


Figure 1. Change in film thickness (~243 nm) for 6FDA-based polyimide films as a function of heating time above T_g .

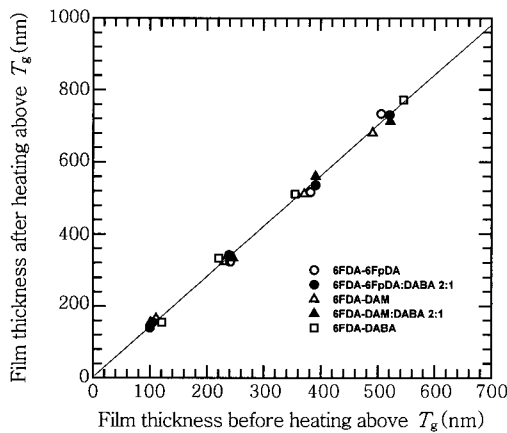


Figure 2. Final thicknesses of 6FDA-based polyimide films after heating above T_g .

완전히 제거시킨 박막은 상온으로 급랭시킴과 동시에 에이징 프로세스에 들어가게 된다. 급랭 시 발생할 수 있는 심각한 표면 거칠기 (surface roughness)의 변화와 장시간 에이징에 따른 박막의 두께 감소는 가스투과도 변화에 직접적인 원인이 되기도 하므로 에이징 프로세스의 진행에 앞서 장시간의 에이징 프로세스가 박막의 두께에 어떤 영향을 미치는 지를 ellipsometry를 이용하여 측정하여 이를 Figure 3에 나타내었다. 25 °C에서 장시간의 열적 에이징에 따른 두께 변화는 약 5000시간을 기준으로 폴리이미드의 종류 및 두께와는 상관없이 거의 일정함을 알 수 있었으며, 이때 박막의 표면의 거칠기 및 두께 변화의 표준 편차는 ± 2 nm 내외로 이는 ~310 nm 박막을 기준으로 보면 약 0.7% 내외의 수치로써 박막의 투과도와 굴절률의 변화를 고려할 때 무시할 수 있는 수준이었다.

열적 에이징 따른 투과도의 감소. 가스투과도의 변화는 분자의 구조, 측정온도, 분자량 등과 같은 많은 요소들에 의해 결정된다. 본 연구에서는 목적에 맞는 가스투과도의 정확한 측정을 위하여 가스 압, 온도 등의 측정 조건을 일정하게 고정한 뒤 폴리이미드의 분자구조를 변화시켜 가면서 박막의 에이징 시간에 따른 가스투과도의 변화를 관찰하였다.

Figures 4과 5는 6FDA-DAM와 6FDA-6FpDA 박막과 이를

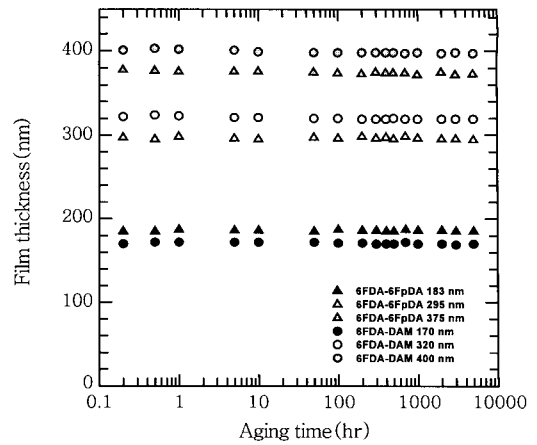


Figure 3. Demonstration that film thickness does not change significantly during aging.

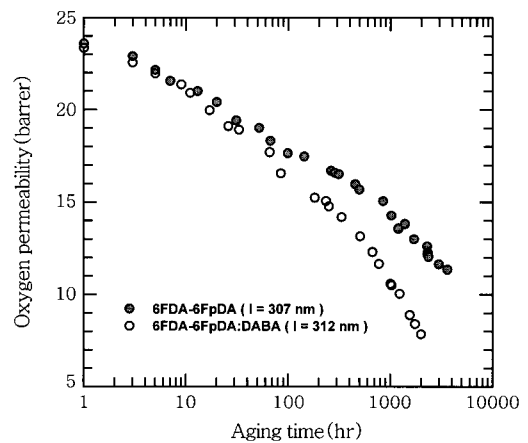


Figure 4. Oxygen permeability of 6FDA-6FpDA and 6FDA-6FpDA : DABA 2 : 1 polyimide films as a function of aging time.

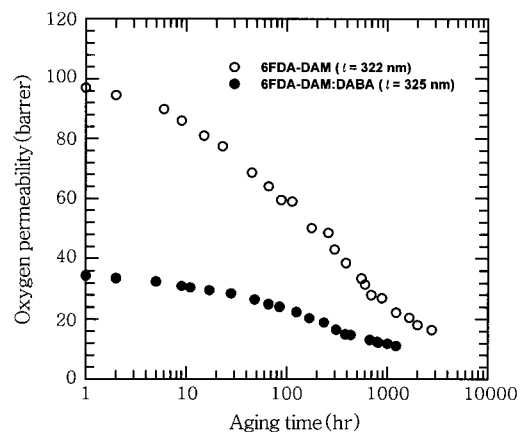


Figure 5. Oxygen permeability of 6FDA-DAM and 6FDA-DAM : DABA 2 : 1 polyimide films as a function of aging time.

주시슬로 하여 DABA를 결사슬기에 펜던트 그룹으로 가지고 있는 박막간의 열적 에이징 시간에 따른 O_2 투과도의 변화를 로그 스케일로 나타내고 있다. 동일한 에이징 시간에 대해서 DABA를 포함하거나 또는 포함하지 않은 모든 박막에서 가스투과율이 크고 뚜렷

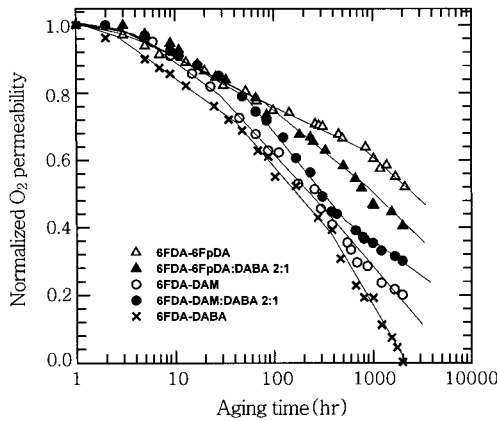


Figure 6. Normalized oxygen permeability coefficients of 6FDA-based polyimide films as a function of aging time.

하게 감소함을 알 수 있었는데, 이는 급랭을 통해 얻어진 박막내의 초과 자유부피(excess free volume)가 일반적인 막에 비해 에이징 과정을 통해 빠른 시간 내에 빠져나가기 때문에 나타나는 현상으로 보여진다.^{22,23}

일반적으로 박막의 경우 이전 연구들^{7,8,10,18,19} 통하여 알려진 바와 같이 에이징 시간의 증가에 따라 뚜렷한 O_2 투과도의 감소를 보임을 관찰할 수 있는데, 이는 에이징이 이루어지는 초기 단계에서는 박막의 O_2 투과도는 Table 1에 나타나듯 일반적으로 알려진 폴리머 자체의 O_2 투과도보다 다소 높게 나타나나, 에이징 시간이 지남에 따라 O_2 투과도는 급격히 감소하여 대략 100시간 이상 에이징이 이루어진 박막은 그렇지 않은 막보다 낮은 가스투과도를 나타냄을 관찰할 수가 있었다.

폴리머의 구조나 또는 가스타입에 따른 절대 가스투과율의 변화는 Paul과 Huang의 연구에서^{18,19} 소개되었듯이 에이징이 일어나는 속도를 비교하는데 가장 유용한 방법으로 사용된다. 본 연구에서는 결사슬기에 DABA를 도입함에 따른 에이징 속도의 변화를 관찰하기 위하여 에이징 시간에 따른 절대 가스투과도를 에이징이 1시간 진행된 뒤의 절대투과도로 나눈 상대 가스투과도를 관찰하여 이를 Figure 6에 나타내었다. 동일한 에이징 시간에 대해서 6FDA-6FpDA와 6FDA-DAM의 두 개 박막에서 서로 상반된 결과를 얻을 수가 있었는데 이는 각기 박막을 구성하는 6FDA계 고분자의 분자구조적 특징에서 그 이유를 찾을 수 있는데 6FDA-6FpDA계 폴리이미드 박막의 경우, 가스투과도의 증가에 절대적 영향을 미치는 플로린 카본이 주사슬에 상대적으로 많이 존재함으로 인해 카복실기를 포함한 DABA 그룹에 강한 수소결합이 있음에도 불구하고 박막의 초기 절대 가스투과도의 감소에는 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었으며 에이징 시간에 따른 상대 가스투과도의 감소 역시 장시간 에이징에도 DABA를 포함한 박막과 그렇지 않은 박막의 투과도의 감소 차가 초기에는 거의 보이지 않다가 시간이 지남에 따라 서서히 나타남을 관찰할 수 있었다. 하지만, 6FDA-DAM 박막의 경우는 3개의 하이드로카본(hydrocarbon)을 가진 아마이드(amide)가 파라(para)의 위치에서 주사슬을 형성함으로 인해 분자사슬의 충전을 방해하게 되어 높은 초기 절대 가스투과도를 가지게 되며, 장시간 에이징에 따른 상대 가스투과도의 감소에 있어서도

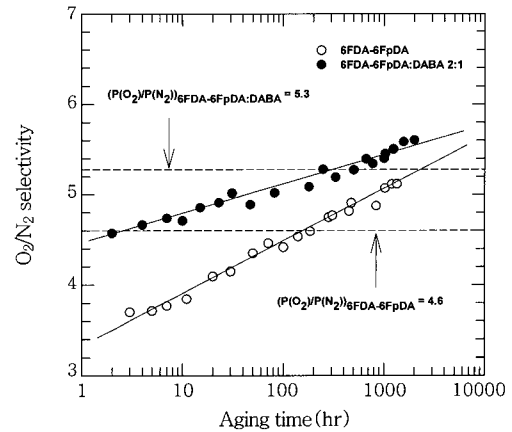


Figure 7. O_2/N_2 selectivities of 6FDA-6FpDA and 6FDA-6FpDA : DABA 2:1 polyimide films as a function of aging time.

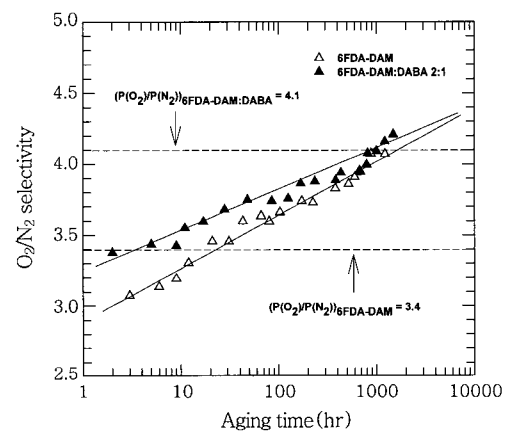


Figure 8. O_2/N_2 selectivities of 6FDA-DAM and 6FDA-DAM : DABA 2 : 1 polyimide films as a function of aging time.

DABA의 수소결합의 영향으로 투과도의 감소가 DABA를 포함하지 않은 박막에서 보다 서서히 나타남을 관찰할 수 있었다.

열적 에이징에 따른 선택도의 변화. 박막의 가스투과도가 박막의 상태와 가스의 종류 및 에이징 프로세스에 따라 각기 다른 투과특성을 보이는 것과 같이 가스선택도 역시 박막에 따라 각기 다른 가스분리 특성을 보이게 된다. Figures 7과 8은 에이징 시간에 따른 6FDA 계열의 박막에서의 O_2/N_2 가스선택도의 변화를 에이징 시간에 따라 나타내고 있다. 이때, 그림상의 실선은 100 μm 의 벌크(bulk)상태의 필름을 기준으로 측정된 가스투과도이다. 에이징 시간에 따른 가스선택도의 변화는 모든 6FDA 계열의 박막에서 동일하게 증가한다. 초기 가스선택도는 벌크상태의 분리막의 가스선택도보다 낮은 값을 보였으나, 에이징이 진행됨에 따라 결국 벌크상태의 분리막의 가스선택도를 넘어섬을 알 수 있는데, 이러한 가스선택도의 변화는 에이징 시간의 증가에 따라 끊임없이 증가하며, 박막이 가지고 있는 분별 자유부피의 고유값에 따른 가스투과도의 감소속도와 비례함을 관찰할 수 있었다. 이러한 박막에서의 가스선택도의 경향은 Paul과 Huang의 연구에서도 동일한 경향을 보임을 보고한 바 있다.^{18,19}

에이징에 따른 가스투과선택도의 변화 역시 부분 자유부피의 변화를 통하여 해석할 수 있는데, Table 1의 벌크 부분 자유부피를 보면 6FDA-DAM 벌크 분리막의 부분 자유부피는 6FDA-6FpDA 분리막의 부분 자유부피보다 높은 값을 가지며, 이는 Figure 6에서 나타난 것과 같이 6FDA-DAM 박막에서의 에이징 속도(aging rate)가 6FDA-6FpDA 박막에서의 에이징 속도보다 빠른 이유가 된다.

또한, DABA의 도입은 6FDA-DAM 박막에서는 부분 자유부피를 감소시키고 6FDA-6FpDA에서는 DABA가 부분 자유부피를 증가시키는 것으로 계산되었으며, 실제로, DABA의 도입으로 인해 6FDA-6DAM : DABA 2 : 1 박막에서는 에이징 속도가 감소함을 관찰할 수 있었으며, 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 박막에서는 이와 반대의 현상을 관찰할 수 있었는데, 이는 가스선택도의 변화는 가스의 종류와 선택에 따라 다르게 해석되므로 쉽게 단순화하여 설명할 수는 없으나, 에이징 시간에 따른 O₂/N₂ 가스선택도의 변화에서는 두 개 종류의 박막 모두에서 DABA의 도입이 에이징 시간에 따른 O₂/N₂ 가스선택도를 증가시키며, 에이징이 진행되는 속도를 감소시킴을 알 수 있었다.

열적 에이징 과정에 따른 굴절률의 변화. 엘립소메트리를 이용한 박막의 연구는 두께변화의 데이터를 제공함과 동시에 박막의 굴절률 변화에 대한 정보를 제공한다. 이는 박막의 두께 변화의 원인인 밀도의 변화가 굴절률의 변화에 밀접한 관계를 맺고 있음을 의미하는데, 일반적으로 굴절률과 밀도는 Lorenz-Lorentz 이론을 통해 다음과 같은 관계를 가지고 있음이 잘 알려져 있다.^{14,19}

$$L = \frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{\rho N_{av} \sum n_i \bar{\alpha}_i}{3M_0 \epsilon_0} = \rho \cdot C \quad (3)$$

여기서, N_{av} 는 아보가드로 수(Avogadro's number)를 나타내며, M_0 는 고분자의 반복단위당 분자량(the molecular weight of the polymer repeat unit)이며, ϵ_0 는 자유공간상수의 유전율(the permittivity of free space constant)을 나타내며, ρ 는 고분자의 밀도를 그리고 $\bar{\alpha}_i$ 는 i 형태의 화학결합의 평균 편광도(the average polarizability of the i type chemical bond)를 의미하며 n_i (the number of such a bonds per repeat unit)는 이러한 결합의 반복 단위 당 개수를 나타낸다. 위 식에 따르면 고분자가 그 자신의 T_g 보다 높은 온도에서 열분해 없이 열처리과정을 거치게 되면 식의 오른쪽 항의 매개변수들은 밀도(ρ)를 제외하고 고유의 값을 가지게 되므로 이를 통해 굴절률의 변화를 관찰하여 밀도와 자유부피의 변화를 예측할 수 있는 것이다.

Figures 9와 10은 6FDA-6FpDA와 6FDA-DAM에 DABA 결사슬을 가지고 있는 박막과 DABA 결사슬을 가지고 있지 않은 박막의 에이징 시간에 따른 박막의 굴절률의 변화를 로그스케일로 나타내었다. 각각의 박막의 두께는 310 ± 15 nm였으며, 이는 가스 투과도를 측정할 필름의 두께와 거의 일치하였다. 모든 박막에서 에이징 시간의 증가에 따라 동일하게 굴절률의 증가를 관찰할 수 있었으며, 그 변화는 선형으로 나타내어진다.

굴절률의 변화를 통한 자유부피 해석. 일반적으로 굴절률의 변화는 식 (1)을 통해 박막의 밀도변화를 직접적으로 측정할 수 있으며, 밀도변화를 통해 부분 자유부피의 변화를 계산함으로써 가스투과도

의 변화 경향을 예측할 수 있게 된다. Figure 11은 에이징 시간에 따른 굴절률의 변화를 식 (1)을 통해 밀도의 변화로 나타낸 그림이다.

이때 주어진 식의 상수 C 는 각기 박막을 구성하는 재료의 벌크 밀도를 측정함으로써 구할 수 있었다. 에이징 시간에 따른 밀도의 변화

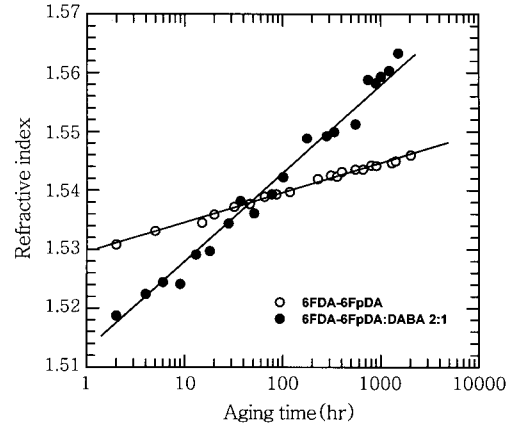


Figure 9. Refractive index changes for 6FDA-6FpDA-based polyimide films as a function of aging time.

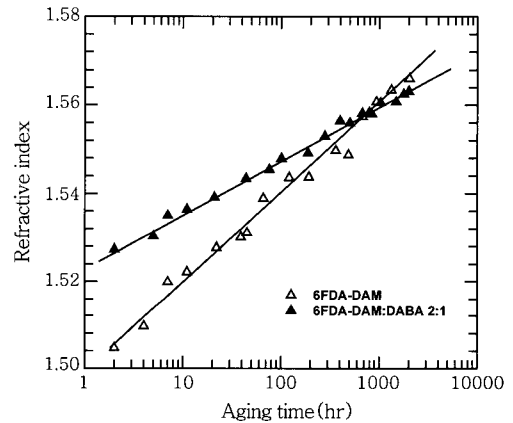


Figure 10. Refractive index changes for 6FDA-DAM-based polyimide films as a function of aging time.

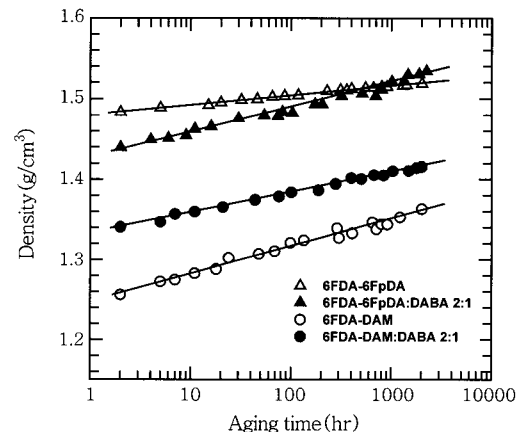


Figure 11. Density changes for 6FDA-based polyimide films as a function of aging time.

는 굴절률의 변화에서와 같이 지속적인 증가를 보였으며, 2000 시간 동안의 측정에서도 증가의 감소나 정체가 발견되지 않았다. 이러한 결과는 가스투과도와 굴절률의 변화에서 관찰된 결과와 일치하는 것으로 6FDA계 폴리이미드 박막에서뿐 아니라 모든 고분자 박막에서 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 정확한 에이징 프로세스의 해석을 위해서는 에이징시간에 따른 부분 자유부피 변화의 관찰이 필수적이다. 부분 자유부피는 다음을 통하여 구할 수 있다.¹⁹

$$f = \frac{V - V_0}{V} = 1 - \rho \frac{V_0}{C} = 1 - \frac{L}{C} V_0 \quad (4)$$

이때 V 는 단위부피(specific volume)이고, V_0 는 채워진 부피(occupied volume)로써 Bondi의 방법으로 계산된다.^{14,20} 부분 자유부피의 계산은 굴절률 혹은 L 값을 통해 간접적으로 구해진다. 물론, C 나 혹은 L 의 값에 오차를 포함하고 있다면 이를 통해 계산된 부분 자유부피에서는 부분 자유부피를 어떻게 정의하느냐에 따라 그 오차가 더 커지기도 한다. 하지만 본 연구의 범위 내에서는 무시해도 될 만큼의 작은 오차이므로 그 의미가 크지 않다고 할 수 있다.

Figure 12는 식 (4)를 통하여 구한 부분 자유부피를 에이징 시간에 대하여 나타낸 도표이다. 에이징 시간에 따른 부분 자유부피의 변화는 밀도 및 굴절률의 변화 결과를 통해 예측되었듯이 모든 박막에서 부분 자유부피는 지속적으로 감소함을 알 수 있었으며, 6FDA-DAM에서 가장 빠른 자유 부피의 감소속도를 보이는 반면 6FDA-6FpDA에서 가장 느린 감소속도를 보였다. 이는 정량적으로 가스투과도의 감소 경향과 일치하는 결과를 나타낸다. Park과 Paul의²³ 연구결과에 따르면 각기 박막의 가스투과도와 부분 자유부피간에는 식 (1)에서 나타낸 것과 같이 선형 관계식을 가지며 이는 고분자의 종류에 상관없이 만족시키는 것으로 알려져 있다.

Figure 13은 식 (1)를 통해 계산된 6FDA계 폴리이미드 박막의 O_2 투과도와 부분 자유부피간의 상관관계를 Park과 Paul의 연구결과와 함께 도식하여 나타내었다. 박막을 통하여 관찰된 산소투과도에 따른 부분 자유부피의 변화는 Park과 Paul의 연구에서의 결과와 동일한 경향성을 보임을 알 수 있는데 이는 에이징에 따른

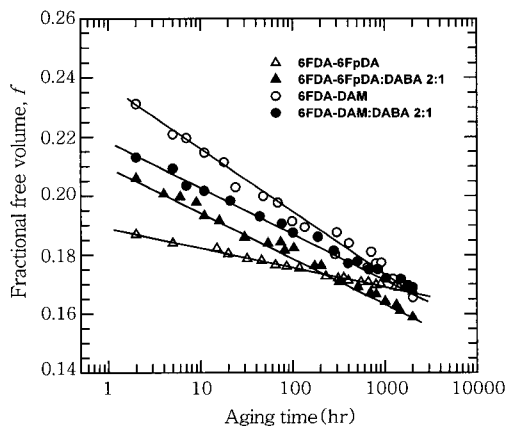


Figure 12. Fractional free volume changes for 6FDA-based polyimide films as a function of aging time.

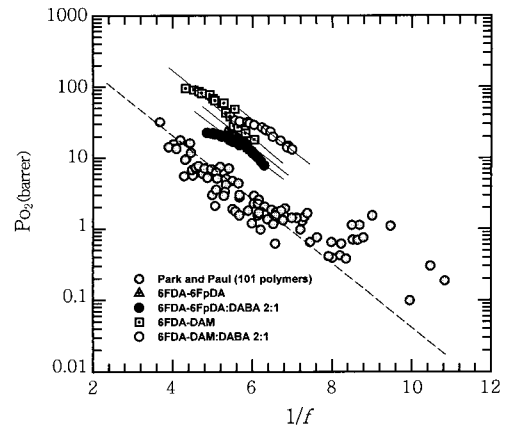


Figure 13. Correlation of oxygen permeability coefficients with fractional free volume for 6FDA-based polyimide thin film and for 101 polymer films.

고분자 고유의 분별 자유부피 감소가 산소투과도 감소에 절대적인 영향을 미침을 보여 주고 있다.²³

결론

프리 스탠딩 방법으로 제조한 $\sim 310 \pm 15$ nm 두께의 6FDA계 폴리이미드 박막의 장시간 에이징에 따른 O_2 와 N_2 가스투과도의 변화를 에이징 시간의 증가에 따라 관찰하였다. 각기 박막은 박막을 구성하는 폴리이미드의 분자구조와는 상관없이 에이징 시간의 증가에 따라 가스투과도는 감소하고, 가스선택도는 증가하는 경향을 보였다. 박막을 구성하는 6FDA-6FpDA와 6FDA-DAM 폴리이미드의 결사슬에 DABA를 도입함에 따라 6FDA-6FpDA계 폴리이미드 박막에서는 에이징의 진행 속도가 빨라졌으며, 이와 반대로 6FDA-DAM계 폴리이미드 박막에서는 에이징의 진행 속도가 느려졌다. O_2/N_2 가스선택도는 이미드의 종류에 상관없이 에이징 시간의 증가에 따라 지속적으로 증가함을 관찰할 수 있었으며, 이는 2000시간 이상의 관찰에서도 여전히 지속적인 증가를 보임을 관찰할 수 있었다. 엘립소메트리를 이용한 박막의 굴절률 변화에서 역시 가스투과도에서 보인 결과와 마찬가지로 에이징 시간의 증가에 따라 굴절률은 지속적으로 증가함을 관찰할 수 있었다. 이러한 에이징에 따른 지속적인 굴절률의 증가는 벌크 필름에 비해 빠르게 진행되며, 이는 박막의 빠른 밀도화에 기인하는 것으로 알려져 있다. 에이징 시간 증가에 따른 박막의 밀도와 부분 자유부피의 변화를 group contribution method를 이용하여 구해진 parameter를 적용하여 계산할 수 있었다. 가스투과도에서 예측된 바와 같이 밀도와 부분 자유부피는 에이징 시간의 증가에 따라 지속적인 증가 혹은 감소의 경향을 보였으며, 에이징 시간에 따른 가스투과도와 부분 자유부피간의 상관관계를 $P = Ae^{(-B/f)}$ 를 통하여 예측해 보았으며, 그 결과는 다른 폴리머 분리막이 보인 경향과 일치함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 RIC-CAMID와 (주)LG마이크론 연구소의 지원으로 수행하였으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. E. S. Sanders, *J. Membr. Sci.*, **37**, 63 (1988).
2. W. J. Koros, B. J. Story, S. M. Jordan, K. O'Brien, and G. R. Husk, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 603 (1987).
3. M. Wessling, Z. Borneman, T. Van Den Boomgaard, and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1497 (1994).
5. M. R. Coleman and W. J. Koros, *J. Membr. Sci.*, **50**, 285 (1990).
6. C. Zhou, T.-S. Chung, R. Wang, and S. H. Goh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1758 (2004).
7. J. D. Wind, S. M. Sirard, D. R. Paul, P. F. Green, K. P. Johnston, and W. J. Koros, *Macromolecules*, **36**, 6442 (2003).
8. M. R. Coleman and W. J. Koros, *Macromolecules*, **32**, 3106 (1999).
9. A. Bos, I. G. M. Punt, M. Wessling, and H. Strathmann, *Sep. Pur. Tech.*, **14**, 27 (1998).
10. J. H. Kim, W. J. Koros, and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 3094 (2006).
11. F. D. Tsay and A. Gupta, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **25**, 855 (1987).
12. R. J. Roe and J. J. Curro, *Macromolecules*, **16**, 428 (1983).
13. J. S. Royal and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **25**, 4792 (1992).
14. C. G. Robertson and G. L. Wilkes, *Polymer*, **39**, 2129 (1997).
15. P. H. Pfromm and W. J. Koros, *Polymer*, **36**, 2379 (1995).
16. M. S. McCaig, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *Polymer*, **41**, 639 (2000).
17. M. S. McCaig and D. R. Paul, *Polymer*, **41**, 629 (2000).
18. Y. Huang and D. R. Paul, *Polymer*, **45**, 8377 (2004).
19. Y. Huang and D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **244**, 167 (2004).
20. D. W. V Krevelen and H. A. G. Chermin, *Ingenieur*, **62**, 65 (1950).
21. J. H. Kim, J. Jang, D. Y. Lee, and W. C. Zin, *Langmuir*, **12**, 4064 (2000).
22. J. L. Keddlie and R. A. Cory, *Faraday Discuss*, **98**, 219 (1994).
23. J. Y. Park and D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **125**, 23 (1997).