

62.381
73132
V.3

제 3 단계
최종보고서

KG-9901

GOVP 12016943

전자부품용 고내열 가용성 폴리이미드
소재 개발

Development of High-Temperature Soluble
Polyimides for Coating and Insulation of
Electronic/Electric Devices

주관연구기관

(주) 새한 기술 연구소

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “전자부품용 고내열 가용성 폴리이미드 소재 개발”
과제의 선도기술 개발사업 제 3 단계 최종 보고서로 제출합니다.

2000 . 10 .

주관연구기관명 : (주) 새한기술연구소

총괄연구책임자 : 장 경 호

책임 연구원 : 이 미 혜

책임 연구원 : 이 재 흥

선임 연구원 : 김 광 무

선임 연구원 : 진 화 일

선임 연구원 : 이 수 성

주임 연구원 : 권 정 민

주임 연구원 : 이 경 특

책임 연구원 : 최 길 영

선임 연구원 : 원 종 찬

위촉 연구원 : 정 은 영

위촉 연구원 : 김 근 수

연구 생 : 이 범 진

요 약 문

I. 제 목

전자부품용 고내열 가용성 폴리이미드 (PI) 소재 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 연구개발의 최종 목표

분해온도 350℃, 유리전이온도 230℃, 인장강도 1,000 kg/cm² 이상의 전자 부품용 고내열 가용성 폴리이미드계 소재의 제조 기술을 산업화 수준까지 개발함.

- 연구개발의 필요성

전기·전자 기기의 소형화, 고성능화, 고신뢰화 그리고 반도체 가공기술의 혁신적 변화에 따라 이들 기기의 중요한 구성 재료에 있어서 아주 높은 내열성이 요구되고 있다. 잘 알려진 바와 같이 폴리이미드계(PI) 고분자들은 탁월한 내열성 및 제반특성에 의해 대표적인 내열소재로서 사용되고 있으며, 특히 용해성이 개선된 변성 PI수지인 polyesterimide (PEI), polyamideimide (PAI) 및 지방족 PI 수지등이 내열소재로서 실용화 되었다. 이러한 고내열 PI 수지의 개발은 부가가치가 매우 높은 산업으로서 미국, 프랑스, 일본등 몇몇 선진국에서 원천기술을 독점하고 있을 뿐만 아니라, 이의 제조를 위해서는 분자설계로부터 합성·공정에 이르는

고도의 기술이 요구되는 어려움이 있다. 특히 전자부품용 가용성 PI계 소재의 경우는 기술독점 정도가 훨씬 심하여 소재 자체의 물질특허화, 개선 특허등을 통하여 기술의 유출을 철저히 방지하고 있다. 이러한 첨단소재의 선진국 기술 예속화는 첨단산업의 경쟁력 획득에 커다란 장애요인의 하나로 작용하고 있으며, 향후 국제 경쟁력에서의 우위에 서기 위해서는 국내 자체 기술에 의한 관련 소재의 개발이 매우 시급히 요구되고 있다. 특히, 최첨단 전기·전자산업의 핵심소재인 내열 절연용 PI계 코팅제의 국내 자체 개발을 통한 기술 확보는 반도체를 비롯한 액정표시판넬 부품 재료의 국산화에 크게 기여할 수 있으며, 이러한 국내 기술의 축적은 향후 차세대 첨단소재의 개발에 필수적이며, 관련산업의 발달을 가속화 할 수 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

구 분	연구 개발 목표	연구 개발 내용 및 범위
1차 년도 (1998)	<ul style="list-style-type: none"> 고내열 가용성 PI계 소재의 중합조건 확립 및 물성 최적화 달성 	<ul style="list-style-type: none"> 중합조건 최적화연구 중합조건의 경제성 검토 연구 중합체 특성 평가 연구 가용성 PI계 소재의 10 L scale-up 실험 수행 Grade 다양화 연구(I) <ul style="list-style-type: none"> PET/PI Hybrid film화 연구
2차 년도 (1999)	<ul style="list-style-type: none"> 고내열 가용성 PI계 소재의 Grade 다양화 연구 및 현장 적용 연구 조건 확립 	<ul style="list-style-type: none"> 가용성 PI계 소재의 20 L scale-up 실험 수행 PET/PI hybrid 현장적용 연구 특성평가 연구 <ul style="list-style-type: none"> PET/PI hybrid 특성 평가 LOC 특성 평가 고내열 가용성 폴리이미드계 소재의 Grade 다양화 연구(II) <ul style="list-style-type: none"> LOC용 가용.가용성 접착제 제조 연구
3차 년도 (2000)	<ul style="list-style-type: none"> Pilot화 기술 및 응용 기술 확립 	<ul style="list-style-type: none"> 가용성 PI계 중합체 제조의 Pilot 화 및 중합기 시가동 LOC coating 현장적용 연구 고내열 가용성 폴리이미드계 소재의 Grade 다양화 연구(III) <ul style="list-style-type: none"> LCD투명 film 제조 연구 LCD투명 film 가공성 및 특성 평가 연구
4차 연도 (2001)	<ul style="list-style-type: none"> 시제품 제작 및 특성 평가 기술 확립 	<ul style="list-style-type: none"> 물성 및 경제성 최적화연구 시제품 제작 연구 시제품 특성 평가 연구

IV. 연구개발결과

「전자부품용 고내열 가용성 폴리이미드 (PI) 소재 개발」에 관한 지난 2년간의 연구 결과 4 건의 특허 및 4 편의 논문을 출원/ 게재하였으며, 총 10 회의 학술 발표를 행하였다. 제 3단계의 「전자부품용 고내열 가용성 폴리이미드 (PI) 소재 개발」에 관한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 제1차년도

- 가용성 PI의 기본 제조 기술 정립 ; 화학적 이미드화 반응에 의한 중합체 제조 및 이미드화 반응 조건 최적화 달성.
- 특성 평가
 - 내열성 특성 평가: 유리전이온도 > 280℃, 분해온도 350℃ 이상.
 - NMP 및 저흡수성 유기 용매인 γ -butyrolactone에 10% 이상의 용해성 발현.; 피막형성 온도 200℃ 이하
 - 이미드화도 ; 90~100%
- PET/PI hybrid film 제조 연구

2. 제2차년도

- 가용성 PI계 절연코팅제의 중합 기술 최적화 달성.
 - Aprotic polar solvent 하에서 중합 수행.
 - NMP를 반응용제로 중합을 수행한 결과, m-cresol에서와 유사한
- 플라스틱 표시소자용 무색 투명 PI계 film의 제조 및 제반특성 평가
 - 내열성 특성 평가: 유리전이온도 > 250℃ 이상
 - 저흡수성 유기용매인 γ -butyrolactone에 우수한 용해성 발현
 - Roll coating에 의해 무색 투명의 film 형성
- PET/PI hybrid film의 제조 및 특성 평가

- PET/PI hybrid film 의 현장 적용성 평가
- 2-layer FPCB 제조 기술 연구
- Scale-up 실험수행 : 10 L scale의 반응기 사용
 - 중합체 제조 결과, 분자량의 재현성을 나타내었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

- 현장 적용성 평가 및 scale-up연구가 완료되는 시점에서 참여기업인 (주) 새한 혹은 본 연구의 결과에 관심을 가지고 있는 기업에 기술을 이전하여 상업화를 추진하고자 한다.
- 구체적인 활용분야
 - 전기, 전자 등 첨단 산업의 핵심소재로서 각종 전선, 전자기기의 내열절연 코팅제로서 활용될 수 있으며, 각종 전자기기의 경박단소화, 저소비 전력화, 정보전달시스템 발달의 가속화 및 다양화가 가능해졌다.
 - 가용성 폴리이미드 수지 : TFT AM LCD용 배향막, 반도체 층간 절연막, buffer coating제 등
 - 전자부품용 절연코팅제 : 내열접착제, 평판표시소자용 패널, 반도체 조립용 접착제, 감광성 내열 절연 코팅제 등

목 차

제 1 장	연구 개발의 필요성	1
제 2 장	연구 개발 목표 및 내용	8
제 1 절	연구 개발의 최종 목표	8
제 2 절	연차별 연구개발 목표 및 내용	9
제 3 장	관련 기술 개발 현황	10
제 4 장	기본 원리 및 문헌 조사	21
제 1 절	Polyethylene tetrphthalate(PET) film의 기본물성	21
제 2 절	Polyethylene tetrphthalate(PET) film의 주요 용도	45
제 3 절	가용성 폴리이미드 수지	46
제 4 절	접착이론 및 PET film의 접착성 향상 연구	54
제 5 절	단량체 생산 현황	68
제 5 장	실 험	71
제 1 절	실험재료	71
제 2 절	특성평가	71
제 3 절	중합체 제조 및 복합 필름 제조	73
제 6 장	결과 및 고찰	79
제 1 절	연구접근 방법	79
제 2 절	가용성 PI 수지의 제조 조건 최적화	82
제 3 절	PI 중합체의 제조 및 PET/PI 복합 필름의 제조	88

제 4 절	액정디스플레이용 무색 투명 PI film의 제조 및 특성 평가-----	88
제 5 절	PET/PI film의 제조 연구 결과-----	97
제 7 장	결론 및 향후 연구 계획-----	120
제 1 절	결론-----	120
제 2 절	향후 연구 계획-----	120
제 8 장	참고 문헌-----	122

그림 목 차

Fig. 4-1. PET film의 온도의 변화에 의한 인장강도의 변화-----	28
Fig. 4-2. 상대온도에 의한 PET film 흡습율의 변화-----	29
Fig. 4-3. PET film의 온도에 대한 신도 변화-----	29
Fig. 4-4. PET film 열수축률의 온도에 대한 변화-----	30
Fig. 4-5. PET film의 가열 처리 시간에 따른 인장강도의 변화-----	30
Fig. 4-6. PET film의 가열 처리 시간에 따른 인장신도의 변화-----	31
Fig. 4-7. 여러 가지 하중하에서의 PET film의 변형량-----	32
Fig. 4-8. 여러 가지 하중하에서의 PET film의 변형량-----	33
Fig. 4-9. 각종 PET film의 열팽창율과 굴절률의 관계-----	33
Fig. 4-10. 50°C, 70°C의 무하중하에서의 PET film의 열수축 변화----	35
Fig. 4-11. 가열온도와 열수축율의 관계-----	36
Fig. 4-12. 70°C에서 50시간 방치로 PET film의 수축율 변화-----	37
Fig. 4-13. 고분자 표면장력의 성분과 접착력과의 관계-----	40
Fig. 4-14. Film 유전율의 온도 의존성-----	42
Fig. 4-15. 각종의 Film의 유전율의 온도 의존성-----	43
Fig. 6-1. ¹ H-NMR spectrum of DPI-1-----	85
Fig. 6-2. FT-IR spectrum of DPI-1-----	86
Fig. 6-3. UV-Visible spectra of soluble polyimides-----	92
Fig. 6-4. 중합체의 분자 구조와 유리전이 온도와의 관계-----	94
Fig. 6-5. 유전상수와와의 관계-----	95
Fig. 6-6. Co-PET film의 열처리시간에 따른 투명도 변화-----	102
Fig. 6-7. DPI-3/PET 복합필름의 열처리시간에 따른 투명도 변화---	103
Fig. 6-8. DPI-3/PET 복합필름의 열처리시간에 따른 신율 변화-----	105

Fig. 6-9. DPI-3/PET 복합필름의 열처리시간에 따른 인장강도의 변화-----	106
Fig. 6-10. TGA curves of PET and PET/PI Hybrid Films in nitrogen-----	106
Fig. 6-11. TGA curves of PET and PET/PI Hybrid Films in air-----	107
Fig. 6-12. DSC curves of original, PET, Co-D-PI(3), Co-D-PI(9) cured at 240℃-----	108
Fig. 6-13. Atomic composition 변화(by ESCA)-----	112
Fig. 6-14. corona 처리 PET의 진공처리 시간변화에 따른 접착력 변화-----	115

표 목 차

Table I-1. US CONSUMPTIONS OF POLYIMIDES BY END USES-----	6
Table I-2. 전자부품용 가용성 PI 소재의 국내 시장 규모-----	7
Table IV-1. PET film의 물리적 성질-----	21
Table IV-2. 각종 Film 특성 비교-----	22
Table IV-3. 내열 PET film의 물리적, 기계적 성질 측정법-----	23
Table IV-4. 각종 Film의 특성 비교-----	24
Table IV-5. 연신 PET film의 기계적 특성-----	25
Table IV-6. 이축연신 PET film의 기계적 성질-----	26
Table IV-7. 각종 film의 충격강도-----	27
Table IV-8. PET film인 열팽창률-----	32
Table IV-9. 이축 film 습도 팽창률-----	34
Table IV-10. 각종 film의 온도, 습도에 의한 팽창율의 비교-----	35
Table IV-11. 내약품성-----	38
Table IV-12. 각종 Film의 표면장력-----	39
Table IV-13. 각종 Film의 유전적 성질-----	41
Table IV-14. PET film의 유전율-----	43
Table IV-15. 이축연신 PET film의 기체투과 특성-----	44
Table IV-16. 각종 polymer의 투과 특성-----	45
Table VI-1. 가용성 PI제조 실험 결과-----	84
Table VI-2. 중합 조건 최적화 연구 결과-----	87
Table VI-3. DOCD A 정제 방법에 따른 PI 수지 제조 결과-----	88
Table VI-4. 가용성 PI 수지의 scale-up 실험 결과-----	88
Table VI-5. 가용성 PI 수지의 용해도-----	90

Table VI-6. 가용성 PI film의 기계적 특성-----	91
Table VI-7. 가용성 PI 수지의 내열성 및 전기적 특성-----	93
Table VI-8. 가용성 PI 수지의 겉보기 T_g 및 열팽창계수-----	96
Table VI-9. PET film의 용해성-----	100
Table VI-10. PET film의 온도에 따른 용해성 변화-----	100
Table VI-11. 표면처리된 PET film의 표면 장력-----	101
Table VI-12. PET/PI film의 열안정성 비교-----	106
Table VI-13. DPI/PET Hybrid film의 열수축 특성 비교-----	109
Table VI-14. Effect of Vacuum on the properties of PET/PI hybrid film-----	110
Table VI-15. Effect of Vacuum on the properties of PET/PI hybrid film-----	110
Table VI-16. Effect of Vacuum on the properties of PET/PI hybrid film-----	111
Table VI-17. Result of Adhesion Test-----	111

제 1장. 연구개발의 필요성

O PI 수지 개발의 필요성

- 전기·전자 기기의 소형화, 경량화, 고신뢰화가 가속화되고 반도체 가공 기술의 혁신적 발전에 따라 이들을 구성하는 부품 소재의 특성에 있어서도 고성능, 고기능화가 요구되고 있다. 일반적으로 전기 전자 부품에 있어서 내열성이 요구되는 분야는 ① 소재의 사용시 열이 수반되는 경우 (예 : 모터, 변압기등의 enamel wire), ② 전자부품 제작시 열이 발생하는 경우 (예 : 반도체 절연막, 평판 표시소자 판넬 제조), ③ 고온의 환경에서 사용되는 경우 (예 : 엔진 및 전기 heater 주변부품) 등이 대표적이다.
- 전기·전자 부품용 고내열고분자 소재는 가공 조건 및 요구분야의 특성에 따라 필름, 접착제, 도료, 박막, 성형품, 적층품, 섬유등 다양한 형태로 전기·전자, 자동차, 정밀기계, 항공·우주분야등에 사용될 수 있다. 고내열 고분자의 분자구조는 강하고 안정한 화학 결합력을 가진 방향족 환을 가지고 있는 것이 특징이며, 사용분야에서 요구하는 특성 및 가공 조건에 따라, imide, amide, sulfone, ketone group 등 다양한 관능기가 도입될 수 있다. 현재까지 개발된 고분자 소재 중에서 내열성 및 제반특성이 우수한 고분자는 폴리이미드(이하 “ PI ” 라고 표기함)수지로서, 1960 연대 초 미국의 Du Pont 사가 처음으로 개발하였으며, 일본을 비롯한 선진 수개국에서 오랫동안 전 세계 시장을 독점해 왔다. 이러한 PI수지는 매우 우수한 열안정성과 기계적 특성등으로 내열성이 요구되는 분야에 거의 유일하게 사용되는 재료로서, 반도체, 평판표시소자등 국내 첨단 산업의 발전과 더불어, 활용 분야가 급속히 확대되고 있으며, 이에

다른 요구특성도 다양해지고 있는 추세이다.

미국의 경우 전자 기기용 재료용 PI계 고분자는 Table I-I에 나타낸 바와 같이 미국내 전체 PI계 수지 수요의 60%를 차지하고 있을뿐만 아니라 년평균 수요증가율이 11%에 이를 만큼 급속히 신장되고 있다.

-Table I-2에는 전자 부품용 가용성 PI계 고내열 절연용 소재의 용도별 국내시장을 나타내었는데 이를 살펴보면 1998년 기준으로 가용성 PI 수지의 경우 약 90억원의 시장을 형성하고 있으며, PI 가공 제품 시장은 거의 140억원에 달하고 있다. 연평균 성장률은 약 10% 정도로서 2000년에는 약 200여억원의 시장을 이루게 될 것으로 추정된다. 또한, 폴리머 기판 LCD는 국내의 경우 시장도입기에 있는 제품으로 아직 시장이 형성되어 있지 않으나, 현재 일본시장은 약 250억원정도로서, 이는, 디스플레이 시장의 급속한 발전에 힘입어 향후 크게 확대될 것으로 예상된다. 최근 국가 경제의 주축이 되고 있는 반도체 산업은 전체 세계 시장의 17.4%를 차지하는 2,630MM\$ (2.1조원)/년을 생산하고 있을 뿐만 아니라 평판표시소자 판넬 시장 규모도 2,500억원/년에 달하고 있다. 이에따라 반도체 절연용과 평판 표시소자 판넬분야에 사용되는 가용성 PI 등 PI계 내열절연 코팅제의 수요도 1994년을 기준으로 할때 약 76억원/년 이상으로서 전량 수입되고 있다.

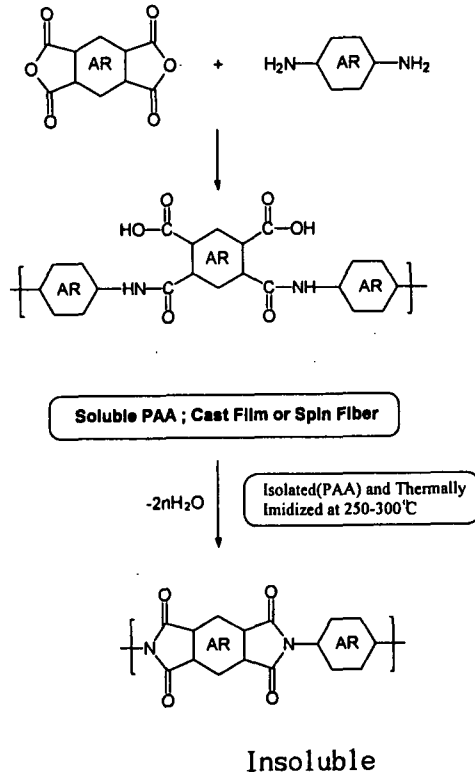
0 가용성 PI 수지 연구의 필요성

- 그러나 PI수지들은, 위와 같은 뛰어난 특성에도 불구하고, 대부분 불용·불용한 성질을 갖고 있기 때문에 종래의 기술로서는 성형품으로의 가공이 매우 어렵다는 문제점을 안고 있으며, 이것이 PI 수지의 광범위

한 응용에 커다란 장애가 되고 있다. 즉, PI수지는 scheme 1-1에서 볼 수 있는 바와 같이, 완전히 이미드화 (fully imidized) 된 상태에서는 대부분의 용제에 용해하지 않기 (insoluble) 때문에, polyamic acid 상태에서, film으로 casting하거나, fiber로 spinning한 후 열처리 하여, 이미드화 반응을 수행하는 것이 일반적이다. 그러나, 이와같은 일련의 과정은 몇가지의 해결되기 어려운 근본적인 문제점들을 내포하고 있다.

즉, imidization 반응을 위한 열처리 과정에서 발생하는 물과 같은 부산물에 의한 voids 생성, 코일 형태(coil-like structure)의 polyamic acid (PAA)로부터 막대기형(rod-like structure)의 PI 수지로 구조 변환 시에 발생하는 수축(shrinkage)과 stress의 발생 및 PAA의 저장 안정성 불량 등이다. 따라서, PI수지의 내열성 및 고온에서의 제반특성을 그다지 희생시키지 않으면서, 용해성등의 성형가공성을 개선하여, PAA상태가 아닌, PI 상태에서의 가공이 가능한 새로운 구조의 가용성 PI계 소재가 특히 요구 되었다. 그리하여, 미국, 일본 등을 비롯한 선진국에서는 1980년대에 이미 기존 PI수지의 용해성 개선 연구를 착수하였으며, 그 결과 용해성이 크게 개선된 polyesterimide (PEI), polyamideimide (PAI) 등이 개발 되었습. 그러나 PI수지의 주쇄에 유연성기가 도입된 신규 PI 수지는 용해성 증가와 더불어, 내열성이 크게 저하되는 단점이 있었다. 반면, 최근들어, 반도체 및 평판표시소자 패널 산업의 급격한 성장에 힘입어 기존의 PEI 혹은 PAI 보다 뛰어난 내열성을 가지는 가용성 PI수지의 수요가 급증하고 있으며, 이를 위해 유연성기의 도입대신 방향족 고리의 일부가 지방족 고리 구조로 치환된 지방족 가용성 PI 수지들이 개발된 바 있으나 현재까지의 특성으로서는 산업계의 요구 특성을 완전히 만족시키지 못하고 있는 실정이다. 뿐만아니라 평판표시소자 산업의 급속한 성장에 따라, 용해성 뿐만아니라 투명성까지 크게 개선된 가

용성 PI 수지가 요구되고 있으며, 이에 부응할 수 있는 신규 소재의 개발은 매우 중요하다.



Scheme 1-1. 이단계 중합법에 의한 기존 PI 수지의 제조방법

또한 가용성 PI계 고내열 소재는 소량 다품종 고가 제품들로서, 이의 개발을 위해서는 고도의 기술력이 요구되고 있기 때문에, 미국, 프랑스, 일본등 몇몇 선진국에서만 이 기술을 보유하고 있을 뿐만 아니라, 수지의 제조로부터 가공에 이르기까지 일련의 기술을 독점하고 있다. 그 결과 독과점적인 수급 구조로 인하여, 국내 첨단 기술의 해외 의존도가 매우 높을 뿐만 아니라, 고가의 첨단 소재를 해외로부터 전량 수입 사용하고 있는 실정이다. 즉, 전자기기 내열 절연용 PI계 고분자 소재의 국내 수요

는 급증하고 있으나, 이의 제조 및 상품화 기술은 거의 개발되어 있지 않아 국내 자체 기술에 의한 개발이 시급하게 요구된다. 특히 전자부품용 가용성 PI계 절연 코팅제의 경우는 기술독점 정도가 훨씬 심하여 소재 자체의 물질특허화, 개선특허등을 통하여 기술의 유출을 철저히 방지하고 있으며, 또한 전자기기 관련 소재를 사용하는 계열사 또는 동반 협력사인 전자회사와의 협력하에 전자산업 발달에 부응하는 당면 소재 개량 및 차세대 소재 개발에 주력하고 있다.

가용성 PI 사업은 크게 film 및 coating용 수지 분야로 분류할 수 있으며, 이의 개발을 위해 공통적으로 필요한 핵심 기술은 단량체 및 중합체 제조 기술이다. 특히 제2단계에서 수행한 가용성 PI 수지 제조기술은 LCD용 액정배향막 coating, LOC용 접착 coating, PI film과 PET등을 조합한 hybrid film용 coating 및 LCD용 polymer substrate 소재등의 기반 기술로 응용될 수 있으며, 단일 생산 line 에서 소량, 다품종 고가 제품의 창출이 가능하다.

Table I-I. US CONSUMPTIONS OF POLYIMIDES BY END USES*

	1989		1994		AGR
	1000Lb.	\$MM	1000Lb.	\$MM	% of Lb
<u>Electrical</u>	(7265)	(138)	(12345)	(263.1)	(11)
Rigid PCBs	535	9.9	917	21.4	11
Flexible PCBs	505	30.2	810	60.5	10
Molded PCBs	310	1.3	2500	12.5	52
Connectors and Other	1215	10.1	1970	17.9	11
Electromechanical					
Electrical Equipment	180	9.9	187	13.1	< 1
Insulation					
Wire and Cable Insulation	505	29.6	1170	55.3	18
Pressure-Sensitive Tapes	74	3.8	100	6.3	6
and Labels					
Magnet Wire Enamel	3900	29	4700	45.5	4
Microelectronics	9.3	12.6	19.5	26.1	16
Die Attach Adhesives	2	0.3	3.2	0.5	10
TAB Tapes	25	1.4	50	3.2	15
Capacitors, Other	5	0.5	8	0.8	10
Automotive	1550	20	4765	39.8	25
Aerospace	475	23.5	777	48.3	10
Tooling (for Aerospace)	3	0.4	6	0.6	15
Vacuum Molding Bags	35	2	50	3.5	7-8
Cookware and Appliance	400	4.5	500	7	4
Coatings	506	2.6	807	5.0	10
Medical	20	0.8	25	1.2	5
Abrasives	70	9.1	175	28	20
Navy/Marine	5	0.25	25	0.8	38
Microwave Susceptor	1357	16.6	5726	38.5	33
Industrial/Mechanical	150	2.3	250	4	11
Industrial Fabrics	2	0.1	3	0.2	8-9
Belts	21	1.2	37	2-3	12
Other					
TOTALS	11860	221	25580	442	17

Table 1-2. 전자부품용 가용성 PI 소재의 국내 시장 규모

(국내시장, 단위: 억원/년)

구 분		1998	2000	성장율
가용성 PI 수지		90억원	110억원	10%
PI 가공제품	LOC Tape	88억원	107억원	9%
	Hybride Film	50억원	65억원	15%
	폴리머기판 LCD	(일) 250억원	(일) 280억원	7%

※ 폴리머 기판 LCD의 경우 현재 국내의 경우 시장도입기에 있는
제품으로 일본 시장을 기준으로 작성 하였다.

제 2 장. 연구개발목표 및 내용

제 1절 연구개발의 최종목표

분해온도 350℃, 유리전이온도 230 ℃, 인장강도 1,000 kg/cm² 이상의 전자 부품용 고내열 가용성 폴리이미드계 소재의 제조 기술을 산업화 수준 까지 개발함.

제 2 절 연차별 연구개발 목표 및 내용

구 분	연구 개발 목표	연구 개발 내용 및 범위
1차 년도 (1998)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 고내열 가용성 PI계 소재의 중합조건 확립 및 물성최적화 달성 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 중합조건 최적화연구 ○ 중합조건의 경제성 검토 연구 ○ 중합체 특성 평가 연구 ○ 가용성 PI계 소재의 10 L scale-up 실험 수행 ○ Grade 다양화 연구(I) <ul style="list-style-type: none"> - PET/PI Hybrid film화 연구
2차 년도 (1999)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 고내열 가용성 PI계 소재의 Grade 다양화 연구 및 현장 적용 연구 조건 확립 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 가용성 PI계 소재의 10 L scale-up 기술 확립 ○ PET/PI hybrid 현장적용 연구 ○ 특성평가 연구 <ul style="list-style-type: none"> -PET/PI hybrid 특성 평가 -2-layer FPCB 특성 평가 ○ 고내열 가용성 폴리이미드계 소재의 Grade 다양화 연구(II) <ul style="list-style-type: none"> - 2-layer FPCB용 가용.가용성 접착제 제조 연구
3차 년도 (2000)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Pilot화 기술 및 응용 기술 확립 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 가용성 PI계 중합체 제조의 Pilot 화 및 중합기 시가동 ○ LOC coating 현장적용 연구 ○ 고내열 가용성 폴리이미드계 소재의 Grade 다양화 연구(III) <ul style="list-style-type: none"> - LCD투명 film 제조 연구 - LCD투명 film 가공성 및 특성 평가 연구
4차 연도 (2001)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 시제품 제작 및 특성 평가 기술 확립 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 물성 및 경제성 최적화연구 ○ 시제품 제작 연구 ○ 시제품 특성 평가 연구

제 3 장 관련 기술 개발 현황

고내열고분자 소재의 기술개발 추세

0 고분자 재료는 유기물질이기 때문에 무기 및 금속재료에 비해 본질적으로 내열성이 뒤떨어지며, 이로 인해 오랫동안 그 용도가 저온영역에 제한되어 왔다. 그러나 무기재료에 비해 강인성, 탄성, 절연성 등이 우수할 뿐만 아니라 금속재료보다 훨씬 가볍고 여러가지 형태로 가공이 용이하다는 잇점 때문에 광범위한 분야에서 사용되고 있다.

0 고분자소재의 사용에 있어 내열성이 요구되는 분야는

- 고온의 환경에서 사용되는 경우 (예 : 엔진 및 전기 heater 주변부품)
 - 소재의 사용시 열이 수반되는 경우 (예 : 모터, 변압기등의 enamel wire)
 - 전자부품 제작시 열이 발생하는 경우 (예 : 반도체 절연막, LCD판넬제조)
- 등으로 분류될 수 있다.

0 열적특성이 우수한 고내열 고분자들은 항공·우주용 소재로 개발이 되었으나, 최근 들어 각종 산업제품 특히 전자제품의 소형화, 경량화, 고신뢰화에 필수적인 소재로서 film, 접착제, 도료, 박막, 성형품, 적층품, 섬유등 다양한 형태로 전기·전자, 자동차, 정밀기기 등에 사용되고 있다. 대표적인 예로 PI, 폴리아미드이미드 (PAI) 및 폴리에스테르이미드(PEsI)가 있다.

0 전기 절연재료, 성형용 또는 film용등으로 개발된 PI계 내열 고분자

들은 반도체 산업의 발달에 따라 반도체 소자의 층간 절연 물질로도 사용되면서 그 응용분야가 크게 확대되었다. 즉 반도체의 제조공정이 다층 배선화에 의한 고집적화로 이행되면서 과거에 사용되어 오던 SiO_2 , Al_2O_3 , SiN_4 및 PSG (Phosphosilicat glass) 등의 무기재료는 우수한 피막 평활성, 낮은 유전율, 우수한 전기절연성, 가공성, 미세패턴 가공성, 강도, 저흡수도, 우수한 계면특성, 우수한 내열성, 내화학약품성등이 우수한 polyimide로 대체되었다. 반도체 소자 층간물질의 내열성이 중요한 이유는 반도체 가공시, 회로형성에 필요한 증착 Al의 안정화 처리 (500°C), Al배선 기판과의 접착 (300°C), 반도체 소자의 lead frame접착 (400°C , die bonding), Al 배선과 lead frame접착 (350°C), LSI 봉지공정 (400°C) 등의 고온 process에 견디는 단기 내열성이 요구되고 있기 때문이다. 그러나 이러한 전자 기기용 PI 코팅제는 전급하였듯이, PI 수지의 전구체인 PAA로부터 제조되며, 기포의 발생, 높은 수축율, 성형 가공성의 불량 및 착색화등의 문제점을 내포하고 있다. 또한 저장안정성, 접착성, 수축성, 색상 등의 개선이 요구되고 있으며, 이들에 대한 개발동향을 간략히 서술하면 다음과 같다.

a) 용해성 및 저장안정성 : 폴리이미드수지들은, 뛰어난 특성에도 불구하고, 대부분 불용·불용한 성질을 갖고 있기 때문에 종래의 기술로서는 성형품으로의 가공이 매우 어렵다는 문제점을 안고 있으며, 이것이 폴리이미드 수지의 광범위한 응용에 커다란 장애가 되고 있다. 즉, 폴리이미드수지는 완전히 이미드화 (fully imidized) 된 상태에서는 대부분의 용제에 용해하지 않기 (insoluble) 때문에, polyamic acid (PAA) 상태에서, film으로 casting하거나, fiber로 spinning한 후 열처리 하여, 이미드화 반응을 수행하는 것이 일반적

이다. 그러나, 이와같은 일련의 과정은 몇가지의 해결되기 어려운 근본적인 문제점들을 내포하고 있다. 즉, imidization 반응을 위한 열처리 과정에서 발생하는 물과 같은 부산물에 의한 voids생성, coil 형태의 polyamic acid로부터 rod형태의 polyimide로 구조변환시에 발생하는 수축(shrinkage)과 stress의 발생 및 polyamic acids의 저장안정성 불량등임. 따라서, 폴리이미드수지의 내열성 및 고온에서의 제반특성을 그다지 희생시키지 않으면서, 용해성등의 성형가공성을 개선하여, polyamic acids상태가 아닌, polyimides 상태에서의 가공을 가능하게 하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. PI 수지의 용해성을 증가시키고자 하는 연구는, 기본적으로, 내열성의 개선을 최우선으로 생각하였던 초창기의 연구와는 상반되는 방향으로 연구가 진행되었다. 즉, 대칭성 (symmetry) 및 강직성 (rigidity)이 도입된 분자구조는 고분자의 내열성은 증가시키는 반면, 성형가공성을 감소시켰기 때문이었다. 결국 가용성 폴리이미드수지의 개발에 있어서의 연구방향은 중합체의 내열성 감소를 최소화하면서, 고분자 사슬의 유연성 혹은 free volume을 증가시킬 수 있는 적정 단량체의 조합 혹은 신규 분자구조의 도입등으로 집중되었다. 일반적으로, 폴리이미드수지의 용해성을 비롯한 성형 가공성을 부여하기 위한 주된 접근방법을 정리하면, i) electronic interaction 및 crystallinity감소를 위한 kink group의 도입, ii) dianhydrides/diamines 에 electron donating /electron withdrawing groups의 도입, iii) chain-chain interaction 감소를 위한 bulky substituents의 도입, iv) non-coplanar structure 도입 및 v) alicyclic structure의 도입등이 있으며, 결과적으로 중합체의 결정성 및 패킹밀도를 감소시켜, 용해성을 개선하고자 하는 시도이다.

또한, 분자반복 단위의 규칙성 감소를 위한 공중합등도 유용한 방법 중의 하나이다. 이러한 연구 노력의 결과, 가공성이 크게 개선된 가용·가용성 폴리이미드 수지들이 다수 개발되었으며, 대표적인 가용성 폴리이미드수지들의 종류와 특성을 정리하면 다음과 같다.

- Polyetherimide [ULTEM] : Tg, 217°C, injection molderble, soluble in chloroform
- Polyamideimide [TORLON] : Tg, 278°C, injection molderble, soluble in NMP, DMF...
- Larc-TPI : Tg, 260°C

그러나, 상기의 예에서 볼 수 있듯이, 용해성 증가를 위한 분자구조의 변환 (modification)은 열안정성이나 thermal expansion coefficient (CTE)등의 저하를 초래하였다. 따라서, 폴리이미드수지 고유의 우수한 특성을 감소시키지 않으면서, 가공성을 증가시킬 수 있는 특수 구조의 중합체 개발이 요구되었다. 즉, 이미드화 반응이 완결된 상태에서도 일반 유기 용제에 쉽게 용해될 뿐만아니라, 가용성 PI계 소재 제조 연구가 활발히 추진되었다. 즉, 용해성과 유전율의 개선을 위해 6F계의 단량체를 도입한 fluorinated polyimide, 우수한 용해성 및 전기적, 광학적 등방성을 가진 Ube industry의 Upilex계 코팅제, 저장안정성이 크게 개선된 IBM의 polyamic ester (PAE), 등이 개발되어 사용되고 있으며, Ciba Geigy, Rhone-Poulenc, Hoechst등에서도 경쟁 상품을 개발하여 상품화하고 있다.

b) 접착성 : IC, LSI의 표면보호막, 충전절연막등에 가장 널리 사

용되는 PI수지는 기판 silicone 수지와와의 접착력이 작기 때문에 이를 개선하기 위하여 i) aminosilane계coupling제를 polyamic acid 용액에 첨가하거나 혹은 ii) coupling제로 기판 표면을 처리하는 방법 iii) Silicon containg polyimide의 사용 등이 연구되고 있다.

c) 저수축성 : 내열성, 기계적특성, 절연특성이 매우 우수한 PI는 용매에 전혀 녹지 않기 때문에 그 전구체인 polyamic acid (PAA)를 용매에 녹여 도포, 건조하여 피막을 형성시키고 250~350℃의 온도에서 가열하여 PI film을 제조함. 이 경화과정 (imidization)에서 film의 수축이 발생하여 기제로 사용되는 Si-wafer와 PI계면에 stress가 발생되어 심할경우 계면의 분리 및 파괴현상이 일어날 수 있다. 따라서 polyamic acid 상태가 아닌 PI용액을 그대로 도포, 건조함으로써 열에 의한 수축을 최소화 하기위해 가용성 PI의 개발이 진행되고 있다.

d) 저온경화형 : 최근에는 흡수성이 높은 NMP, DMAc등과 같은 코팅용 용매의 사용기피와 고온경화 시 발생하는 피막내 잔류 stress 발생 또는 다른 주변 소자의 열분해 (예를들면 color filter)등의 문제를 해결하기 위해 저온경화형 가용성 PI에 대한 개발이 집중되고 있다. 즉, Toshiba 에서는 일반적인 방향족 PAA의 imide화 반응에 유기계 촉매를 사용하여 경화온도를 140℃로 낮춘 저온 경화형 시스템을 개발하여 액정배향막, 감광성 PI등에 응용가능하다고 발표하였다. 또한, Upilex계 PI를 개발한 Ube industry (일본)에서는 최근에 가용성 PI 수지인 「Upicost FS-100L」 을 개발하였다. 이는 입체 불규칙성이 높은 특수한 dianhydride와 유연성을 가진 diamine을 조

합, 중축합 시킴으로서 제조된 (pre-imidized) 가용성 PI이며 PI의 특유의 기계적, 전기적, 열적 특성이 우수하다. 비교적 흡수성이 적은 용매인 dimethyl triglyme에 녹여 사용할 수 있기 때문에 극성 용매에서 발생하는 문제가 제거될 뿐만 아니라, 저온 (160℃)에서 경화가 가능하다.

e) 무색.투명성 : 이미드화된 방향족 PI는 진한 노란색을 띄고 있기 때문에 광학현상을 이용한 각종 전자기기, 예를들면 LCD등과 같은 투명한 절연보호 피막이 요구되는 분야에서는 그 사용이 제한되고 있다. 따라서 aliphatic group의 도입 또는 imide ring density의 감소에 의한 color 개선 연구가 진행되고 있다. 일본의 JSR사는 alicyclic dianhydride를 단량체로 도입한 지방족 PI수지를 개발하였으며, 이들은 우수한 용해성과 함께, 높은 Tg를 나타내어, 무색.투명성이 요구되는 디스플레이용 소재로서 응용되고 있다.

f) 가용. 가용성 : 전기·전자기기의 소형화, 경량화, 고성능화가 가속화됨에 따라 이에 사용되는 점.접착소재에서의 요구특성도 보다 고성능·고기능화 되어가고 있다. Epoxy 및 polyimide로 대표되는 반도체용 점·접착소재는 silicone chip과 lead frame과 같은 interconnect system을 연결하는 "Die Attachment", "Flexible PC Lamination", "Film Carrier Tape" 및 "LOC (Lead on Chip)" package 등에 주로 사용되고 있다. 특히, 최근 개발.적용되고 있는 LOC package의 경우, 절연성 접착제에 의해 lead frame을 chip 표면에 직접 접합하여 고정하는 기술로서, LOC 구조의 채용에 의해 종래의 패키지 구조에서 필요하였던 inner space가 불필요하게 되고,

package에 점유되는 chip의 면적 비율을 90%이상으로 향상시키는 것이 가능하게 되었습. LOC는 16M-DRAM package이상에서는 필수적인 기술로서 인식되고 있으며, 우수한 structural integrity를 갖는 경박탄소형의 package이다. 즉, 양면이 adhesive로 coating된 PI film을 접착 tape으로서 사용하는데, 이때 adhesive는 thermoset type과 thermoplastic type으로 구분된다. 이때 adhesive tape에 요구되는 특성은 납땀공정을 견딜 수 있는 내열성, 고순도 및 낮은 유전을 등을 들 수 있으며, Hitachi Chemistry 사가 개발하여 국내업체에 공급하고 있는 LOC용 열경화성/열가소성 변성 폴리이미드계 소재가 가장 대표적이다.

이와같이 분자구조변환 연구에 의해 다양한 종류의 PI수지들이 개발되었으며, 최근 응용분야가 크게 확대되고 있는 가용성 PI수지의 특성과 구체적인 용도를 정리하면 다음과 같다.

가용성 PI 수지의 특성

- i) 종래의 이단계 중합 반응에 의한 polyimide와는 달리 일단계로 합성.
- ii) 우수한 용해성
- iii) 다성분 공중합체의 합성이 용이, 특성개질 가능.

iv) 종래의 Polyamic acid 와의 비교

종래 Polyamic acid	I) 보관안정성 불량 ii) 분자량 재현이 어려움 iii) 분자내 교환 반응 ; 3 성분계 이상시 random 공중합체 형성.
가용성 PI 수지	i) 실온에서 무변 ii) 분자량 및 분자량 분포 측정에 의한 물성 재현이 가능. iii) 우수한 용해성 iv) 제법의 단순성 및 저장안정성 우수

가용성 PI수지의 종류 및 성질

i) Polyimide 접착 Film

- Copper와 Kapton(PI film) 사이의 접착 film : 기존 epoxy 수지의 내열성 향상이 목적
- BODA/bis(3-aminophenoxy)-1,3-benzene 계 PI 사용
- Mw 50,000~100,000g/mol, film형 접착제
- 특징 : 접착시 gas가 발생하지 않아 환경 오염이 없다. film의 절단 사용에 의한 재활용 가능

ii) Hybrid film (PET, PEN, PPS)

- PET의 편/양면에 1~3 μ m의 PI 박막 coating에 의해 내열성이 향상되고, 열수축을 감소함.
- 사용 PI수지 : BPDA 및 BTDA 계 (Tg: 200~250 $^{\circ}$ C, IDT: 450 $^{\circ}$ C, Mw: 50,000g/mol)
- 용도 : 회로기판, 면상 발열체, 저유전율 절연재료등
- 제조 : 극성 용매 중에서 산촉매를 사용하여, 160~180 $^{\circ}$ C로 가열

중합, toluene으로 공비시킴. 본 PI는 용액중에서 교환 반응을 일으키지 않기 때문에 4 성분계 block 중합체의 합성 가능하다.

iii) Polyimide 분리막

- 요구특성: 선택성, 투과성, 수명
- 다양한 성분의 block copolyimide : m-cresol 용제 하에서 합성됨.

iv) LCD 용 Polymer 기판

-1983년 최초로 상업화되었으나 아직도 시장은 소규모. 그러나 최근 pocket bell의 보급과 함께 경량이면서, 유연성이 뛰어난 polymer 기판 LCD의 수요가 증대함.

- 특징 : 경량, 박형화가 용이, 충격에 강하고, 곡면 표시가 가능함.
- 응용 : pocketbell, card 형 전탁, 휴대용 전화기 표시판, IC card 등.
- 사용 polymer : PC, PES, PAR
- 개발동향

현재 polymer기판 LCD는 흑백 TN 방식이 주로 개발되고 있으며, Seiko, Casio, Riko등에서 digital 시계용 표시부분에 사용을 시작하였슴. 현재 card 형 전탁, pocket bell 등에 사용되고 있으며, 휴대용 단말기를 중심으로 개발이 추진되고 있다. 향후 LCD는 TFT 방식이 주류를 이룰 것으로 내다보이나, TFT 방식은 기판 제조 공정상, 300℃ 이상의 내열성을 가지는 내열 소재가 요구되고 있다. 현재 이 정도의 내열성을 가지는 투명 film은 개발되어 있지 않은 상황임. 또한 LCD는 2장의 glass 기판의 사이에 액정을 주입한 형태의 평면형 display로서, 측면에

서 바라보는 경우, 양끝이 잘 보이지 않는 단점이 있다. 이는 glass 기판 대신 투명 plastic 기판을 사용함으로써 해결될 수 있으며, 이때, TFT 가공 공정을 견딜 수 있는 내열재료의 개발이 매우 필요하다.

- Polymer 기판 LCD maker

Maker 명	용도	특징
Casio 계산기	card 형 전타	TN, STN방식
Sharp	-	STN방식
Seiko	Card 형 pocket bell	TN, STN방식
Riko	Card 형 pocket bell	TN, STN방식

- LCD 기판용 polymer의 특성

	단위	측정법	ARTON	PAR	PES	PC	PET
비중		D792	1.08	1.20	1.37	1.20	1.40
포화흡수성	%	D570	0.4	0.6	1.4	0.5	0.7
굴절률	-	D542	1.51	1.60	1.65	1.59	1.66
광선투과율	%	D1003	92	90	88	90	87
	$10^{-13} \text{cm}^2/\text{d}$	D542	57	-	-	30	-
광탄성계수	yne	Ellipsome	-4.1	-	69	90	-
Tg	℃	ter	171	215	225	145	69
HDT	℃	DSC	164	175	203	135	150
선팽창계수	$10^{-5}/\text{℃}$	D648	6.2	6.1	4.8	6.5	1.5
인장강도	kg/cm^2	D696	750	850	850	640	2100
Rockwell		D638	16	50	70	90	100
경도	R scale-	D638	126	125	-	122	-
연필경도		D785	2H	F	-	B	-
		JISK5401					

응용제품 개발 현황

0 미국의 IBM, Ablestick 그리고 일본의 Hitachi Chemical, Sumitomo, UBE, Japan Synthetic Rubber등에서 전기·전자의 고분자

소재로 활용하기위한 가용성 PI 접착제, 코팅제, molding용 소재를 개발하여 왔고, 현재는 고내열성이 요구되는 분야의 기능성 소재로서 널리 채용되고 있다. 이들의 구체적인 개발 현황은 아래와 같다.

i) LOC용 Tape : 현재 일본의 Hitachi Chemical 제품이 일본 및 국내시장의 80% 이상을 점유하고 있으며, Sumitomo Bac., Ablestick 등에서 신제품을 개발하여 경쟁이 가속화 되어가고 있다.

ii) Hybrid Film : 이 제품은 폴리에스테르 필름의 부족한 내열성을 향상시켜, 기존 PI film의 주 용도인 FCCL(Flexible Copper Clad Laminate)용으로서 활용하기 위한 목적으로 연구개발이 수행됨. 제조된 film은 PI 수지의 장점인 우수한 기계적 특성, 전기절연성등을 보유하고 있는 특징이 있으며, 현재 가용성 PI 수지와 PET를 활용하여, 저가내열소재 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

iii) 폴리머 기판 LCD: 현재 polymer기판 LCD는 흑백 TN방식이 주로 개발되고 있으며, Seiko, Casio, Riko등에서 Digital 시계용 표시부분에 사용을 시작 하였다. 현재는 card형 전탁, pocket ball등에 주로 사용되고 있으며, 휴대용 단말기를 중심으로 개발이 추진되고 있다.

제 4 장. 기본 원리 및 문헌 조사

제 1절. Polyethylene terephthalate(PET) film의 기본물성

본 연구에서 개발한 가용성 PI 수지의 주요 응용 분야인 PET/PI hybrid film의 제조에 base film으로 사용되는 PET film의 기본 물성을 정리하면 다음과 같다.

1. 기계적 특성

일반적인 PET film은 다음과 같은 기계적 특성을 갖는다.

Table IV-1. PET film의 물리적성질

성 질	단 위	측 정 치	측 정 법
밀 도	g/cm ³	1.40	JIS K 6760-71
용 점	℃	(1.390~1.408)	(CCl ₄)
비 열	cal/g/℃	263	Heating Stage
열 전 도 율	cal/cm · sec · ℃	0.32	
습도 팽윤율	cm/cm/%RH	3.36 x 10 ⁻⁴	
열 팽 창 율	cm/cm/℃	1.2 x 10 ⁻⁵	ASTM D 696-70
광 조 절 율		1.5 x 10 ⁻⁵	ASTM D 542-70
		1.66	(Abbe, 20℃)
흡 수 율	%		20℃ 수증 24시간 침적
난 연 성		0.4	JIS K 7201-72
		산수지수 25	

Table IV-2. 각종 Film 특성비교

특성 종류		PET (연신)	PC (연신)	PP (연신)	Polyimide	PPS (연신)
물 리 화 학 적 특 성	밀도 g/cm ³	1.4	1.2	0.89~0.91	1.42	1.35
	인장강도 kg/mm ²	24	10	19	18	20
	신도 %	110	150	40~150	70	50~100
	탄성율 kg/mm ²	400	200	200~50	300	400
	흡수율 (24hr)%	0.4	0.4	0.01이하	2.2	0.5이하
	사용온도 범위 °C	~60~125	~9.5~130	~50~85	~230	170
	열팽창율 10 ⁻⁵ /°C	1.8	7.0	6~85	2.0	
	비열 cal/g°C	0.32	0.30	0.46	0.76	3.0
	열전도율 10 ⁻⁴ cal/cm·cm ² °C	3.6	4.6	2.8	-	
최소 film두께 μm		1.0	2.0	3.0	7.6	1.5
전 기 적 특 성	유전율 (60Hz)	3.0~3.3	2.6~2.7	2.1~2.2	3.5	3.0
	유전정접 (60Hz) %	0.1~0.5	0.05~0.25	0.002~0.0	0.05~(1kHz)	0.06
	체적저항을 Ω·cm	10 ¹⁷ ~10 ¹⁸	10 ¹⁷ ~10 ¹⁹	5 10 ¹⁰ ~10 ²⁰	10 ¹⁷ ~10 ¹⁹	10 ¹⁸
	파괴전압 (AC) kV/mm	120~280	60~160	200~400	140	180

Table IV-3. 내열 PET film의 물리적, 기계적 성질 측정법

항 목		단 위	내열 type	보통 type	측 정 법
밀 용	도	g/cm^3	1.39	1.40	JIS K 6760-66
	점	$^{\circ}C$	260	260	Microscope법
인 장 강 도	MD	kg/mm^2	27	23	JIS C 2318-72
	TD		25	22	
인 장 신 도	MD	%	130	150	JIS C 2318-72
	TD		130	180	
인 장 탄 성 율		kg/mm^2	430	400	JIS P8116-73
인 렬 강 도 (MD+TD)		g/mm	3,000	2,100	
충 격 강 도		$kg \cdot cm/mm$	170	140	JIS P8115-63
내 굴 절 흡 수		회	100,000	65,000	
열 수 축 율	MD	%	2.8	1.2	JIS C 2318-72
	TD		2.3	0.2	
탁 도		%	65	5	ASTM D1003

Table IV-4. 각종 film의 특성비교

항 목		PET	OPP	Nylon	PVC (경질)	PVC (연질)	CPP	LDPE	PC
밀도(g/cc)		1.40	0.91	1.14	1.40	1.3	0.90	0.92	1.20
인장강도(kg/mm ²)	MD	25	15	20	5	4	5	2	10
	TD	22	27	22			3	2	
인장신도(%)	MD	125	150	90	130	300	700	350	150
	TD	135	60	90			800	600	
탄성율(kg/mm ²)	MD	490	200	170	140	20	70	20	110
	TD	500	400	150			50	16	
단열강도(kg/25 μ m)		20	15	20	6	3	3	2	
인렬전반저항(g/25 μ m)		14	10	9	6	20	100	6	
충격강도(kg·cm/25 μ m)		25	17	25	2	10	1	2	25
Haze (%/25 μ m)		2	2	2	2	5	3	5	2
흡수율 (%)		0.5	<0.01	9	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.35
상용온도상한 (°C)		150	120	140	70	90	120	100	130
용점 (°C)		263	167	223	170	~170	167	110	230
투습율(g/m ² ·24hr/0.1mm)		6.9	1.5	25	10	25	3	7	10
산소투과율(cc/m ² ·24hr/0.1mm)		19	400	5	35	700	900	2000	900

Table IV-5. 연신 PET film의 기계적 특성

연신방식	연신비 (MD x TD)	인장강도 (kg/mm ²)		신도(%)		탄성율 (kg/mm ²)		F5치 (kg/mm ²)	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
미연신(열 setting) 안함	1.0 x 1.0	5.8	6.7	410	435	200	235	3.7	3.9
미연신(열 setting)	1.0 x 1.0	6.0	5.0	640	580	180	170	3.8	3.7
폭자유 -축연신 (열 setting안함)	1.5 x *_	7.2	3.4	380	430	150	150	4.7	3.7
	2.0 x *_	1.9	3.5	350	480	160	150	5.2	3.6
	2.5 x *_	19.3	4.2	270	450	300	160	8.7	3.0
	3.0 x *_	23.5	4.5	140	600	320	170	9.1	2.8
	3.5 x *_	24.6	3.1	71	830	470	150	11.3	3.3
	4.0 x *_	27.5	3.0	62	910	490	100	15.6	3.0
폭고정 이축연신 (열 setting안함)	1.5 x 1.0	6.0	5.8	530	610	180	160	3.9	3.6
	2.0 x 1.0	11.1	4.8	370	480	180	160	4.5	3.5
	2.5 x 1.0	20.0	5.6	140	480	410	170	8.9	4.0
	3.0 x 1.0	22.2	5.8	96	490	480	190	12.0	4.2
	3.5 x 1.0	24.5	5.9	73	470	600	210	14.2	4.3
	4.0 x 1.0	25.6	5.7	50	500	660	240	16.9	6.9
순차 이축연신 (열 setting)	4.0 x 1.5	24.7	8.1	46	380	700	230	21.3	8.1
	4.0 x 2.0	23.0	11.6	43	130	600	310	16.8	10.3
	4.0 x 2.5	22.0	15.8	34	140	520	300	15.0	10.5
	4.0 x 3.0	20.5	18.3	44	88	490	380	13.2	12.3
	4.0 x 3.5	19.6	19.2	47	62	430	410	13.3	12.5
	4.0 x 4.0	16.5	18.4	39	32	360	470	12.2	16.0
동시 이축연신 (열 setting)	1.5 x 1.5	5.2	5.0	420	410	190	180	3.7	3.7
	2.0 x 2.0	10.5	10.8	330	340	220	230	6.4	6.3
	2.5 x 2.5	18.4	18.2	110	100	360	330	10.5	10.4
	3.0 x 3.0	18.7	20.3	66	70	380	380	11.8	11.8
	3.5 x 3.5	22.2	22.0	61	62	400	390	13.0	12.0
	4.0 x 4.0	24.0	24.1	41	36	390	400	13.6	12.9

*자유로운 necking이 일어남

Table IV-6. 이축연신 PET film의 기계적성질

방향	탄성율 (GPa)	항복치 (MPa)	파단강도 (MPa)	신율 (%)
		23- μm		
MD	4.46	96	117	48
TD	4.61	100	140	50
PO	5.98	102	192	33
TO	3.72	92	97	82
		76- μm		
MD	5.34	105	131	49
TD	4.92	103	121	61
PO	5.75	105	183	47
TO	3.85	102	106	78
		127- μm		
MD	5.23	108	162	59
TD	5.09	107	145	66
PO	5.56	111	185	52
TO	4.36	105	134	96
		190- μm		
MD	4.24	95	128	102
TD	4.88	97	150	92
PO	5.46	102	190	70
TO	3.63	90	116	117
		356- μm		
MD	5.02	99	120	82
TD	5.14	101	144	75
PO	5.41	101	162	70
TO	4.20	97	104	115

*1) MD : 수평방향, TD : 수직방향, PO : 광축방향, TO : PO에 수직방향

Table IV-7. 각종 film의 충격강도

Polymer	충격강도 (kg · cm/μm)	
	가교 PE	NO
	BO	0.7
PP	NO	0.05~1
	BO	0.7
PVC, 경질	NO	0.1
	BO	0.6
PET	NO	0.05
	BO	1.0
Nylon	NO	1.4
	BO	1.0
Vinylon	NO	-
	BO	0.5

NO : 미연신, BO : 이축연신

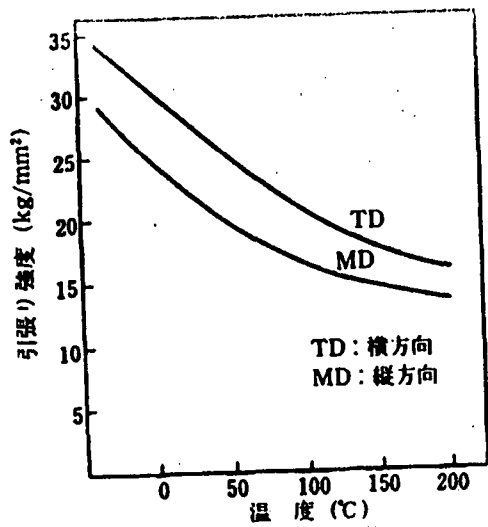


Figure 4-1. PET film의 온도의 변화에 의한 인장강도의 변화

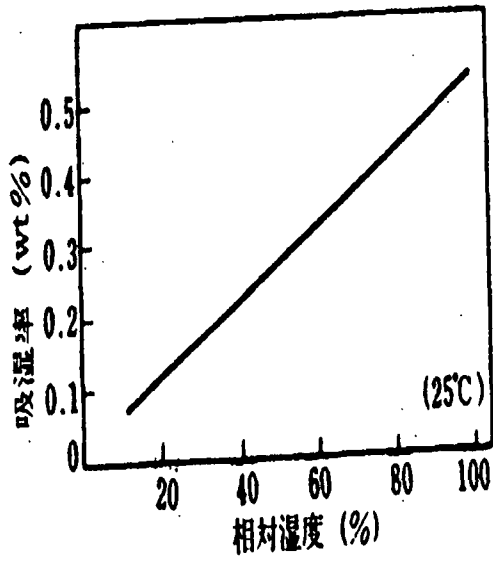


Figure 4-2. 상대온도에 의한 PET film 흡습율의 변화

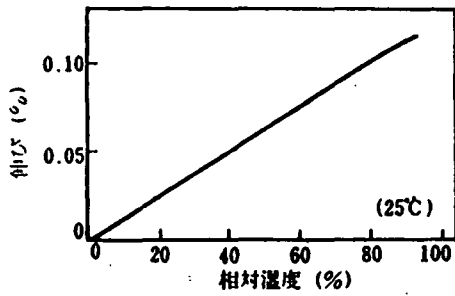


Figure 4-3. PET film의 온도에 대한 신도 변화

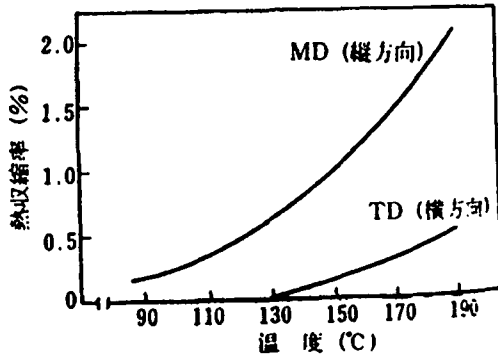


Figure 4-4. PET film 열수축률의 온도에 대한 변화

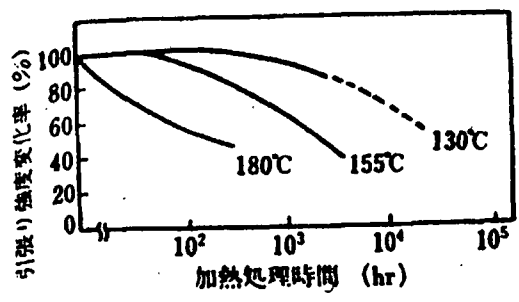


Figure 4-5. PET film의 가열 처리시간에 따른 인장강도의 변화

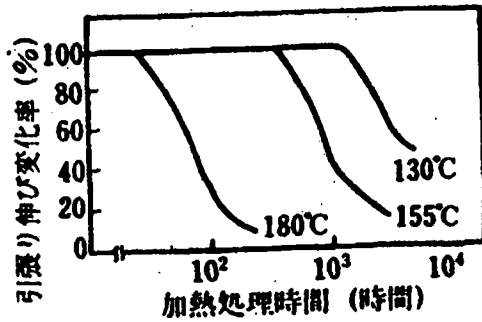


Figure 4-6. PET film의 가열 처리 시간에 따른 인장신도의 변화

2. 촌법안정성

PET film은 습도의 영향을 받아 가역적인 촌법 변화를 일으키고, 또 열에 의해서도 가역적 혹은 비가역적인 촌법변화를 일으킨다. 실제의 촌법 변화는 습도 및 열에 의한 가역변화와 열수축이라고 부르는 비가역변화를 모두 일컫는다.

1) 가역변화

Film의 촌법변화는 온도에 의한 것(α_t), 습도에 의한 것(α_h)이 있다. PET film은 열팽창률 α_t 이 습도팽창률 α_h 보다 크고, 모두 분자의 배향과 관계된다. 즉, 분자 배향 방향의 α_t , α_h 가 작고, 극단적으로 1축배향하는 경우, negative α_t 를 보이는 경우도 있다. 이축연신 혹은 강화 PET를 일정하중하에서 온도를 변화시켰을 때의 촌법 변화를 다음의 Figure 4-7 및 4-8에 도시하였으며, film 처리 조건에 따른 열팽창률을 Table IV-8에 정리하였다. 촌법 변화 곡선은 열팽창, 하중에 의한 신도 및 열수축등에 의해 영향을 받는다. α_t 는 65% 습도하에서, 20~40 온도 변화에서의 촌법변화에 의해 구한다.

Table IV-8. PET film의 열팽창률

종류	열팽창율 αt ($1/^\circ\text{C}$)
미연신	70×10^{-6}
Balance film (수평방향)	16.5×10^{-6}
Balance film (수직방향)	15.9×10^{-6}
강력 film (수평방향)	4.5×10^{-6}
강력 film (수직방향)	22.0×10^{-6}
일축연신 film (4.8배) (수평방향)	-18.7×10^{-6}
일축연신 film (수직방향)	124×10^{-6}

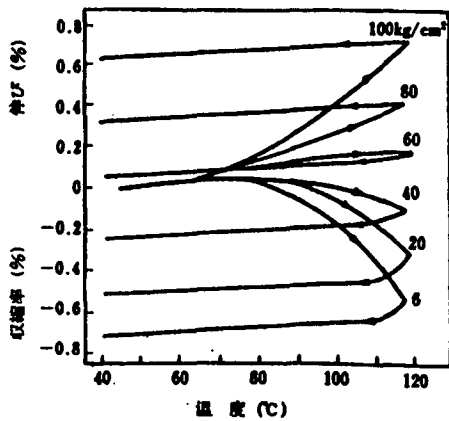


Figure 4-7. 여러 가지 하중하에서의 PET film의 변형률

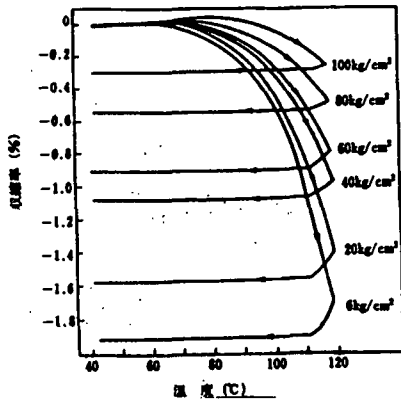


Figure 4-8. 여러 가지 하중하에서의 PET film의 변형량

Figure 4-9에는 각종 PET film의 열팽창률과 굴절률과의 관계를 나타내었으며, 결정화도가 높은 film이 MD 방향의 α_t 가 높다.

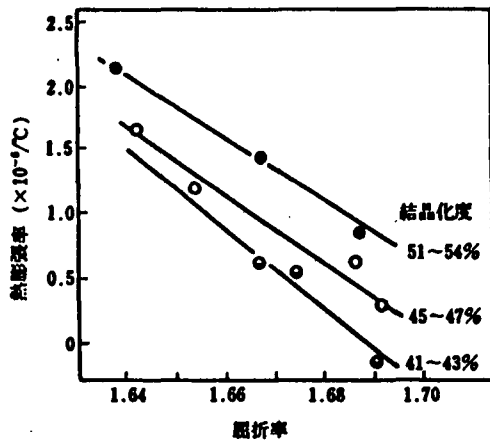


Figure 4-9. 각종 PET film의 열팽창율과 굴절률의 관계 (측정방향)

습도팽창률은 Table IV-9~11에 나타낸 바와 같이 분자배향정도에 따라 감소하지만, film의 두께에 의존하지 않는다.

Table IV-9. 이축 film 습도 팽창율 (22℃, 8~80% RH)

필름의 종류	습도팽창율
미연신 film	22 x 10 ⁻⁶
balance type film (수평방향)	12 x 10 ⁻⁶
강화 film (수평방향)	8 x 10 ⁻⁶
일축연신 film (4.8배) (수평방향)	7 x 10 ⁻⁶
일축연신 film (수직방향)	29 x 10 ⁻⁶

2) 비가역변화

열수축률은 제막공정에서의 열고정조건에 따라 크게 좌우되지만 일반적으로 분자배향의 정도가 큰 film이 각 온도에서의 열수축률이 크다. Tg이하인 50℃ 및 70℃, 무하중하에서 PET를 방치할때의 film의 열수축률과 방치시간의 관계는 Figure 4-10과 같다. 50시간이 경과 후에도 열 수축은 진행된다. 다양한 온도에서 5시간 방치 한 후 열수축률을 온도에 대해 plot한 결과를 Figure 4-11에 도시하였다. Tg를 넘으면 열수축률은 급격히 변화 한다. 이축연신 및 강화 PET film을 1.5~90 kg/cm²의 하중을 부과한 온도범위 변화 정도를 Figure 4-12에 도시하였다. 이 때 가열 시간은 1분으로 고정하였다. 열 수축은 온도가 높으면 증가하고, 강화 PET film은 90 kg의 하중에서도 수축을 일으키지만, 이축연신 PET film은 하중이 크게 되면 연신 한다.

Figure IV-10. 각종 film의 온도, 습도에 의한 팽창율의 비교

필름의 종류	두께	흡습팽창율 ($10^{-6}/\%RH$)			열팽창율 ($10^{-6}/^{\circ}C$)		
		최고	최저	이방성	최고	최저	이방성
PSF	87.5	5.0	0.6	4.4	66.8	56.5	10.3
PC	75	19.0	10.0	9.9	68.8	59.6	9.2
PI		25.0	30.0	5.0	30.0	25.0	5.0
PET	75	8.7	6.7	2.0	21.0	13.0	8.0
Al					23.0		

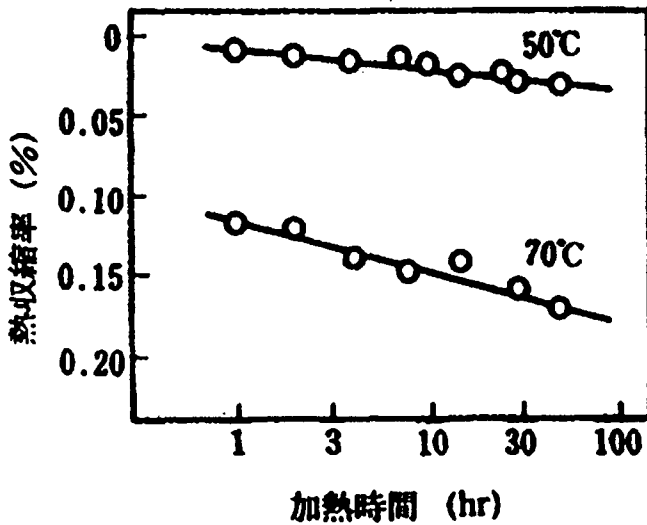


Figure 4-10. 50°C, 70°C의 무하중하에서의 PET film의 열수축 변화

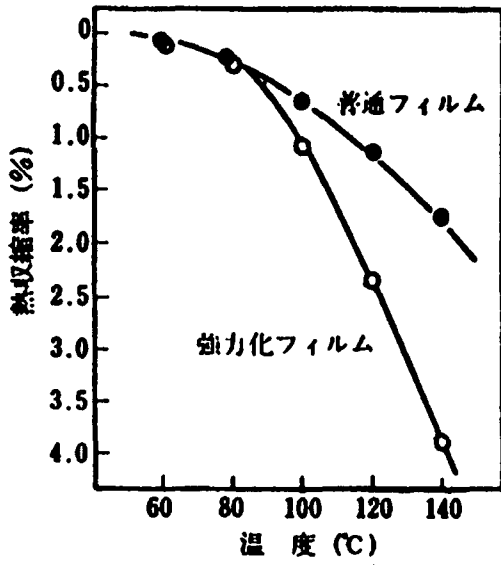
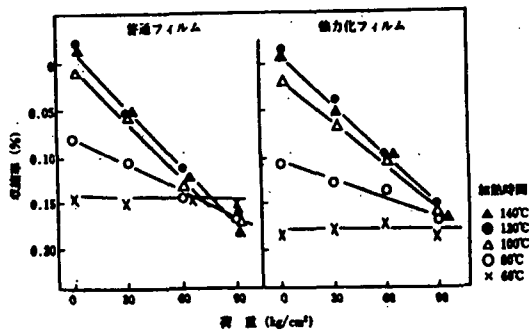


Figure 4-11. 가열온도와 열수축율의 관계



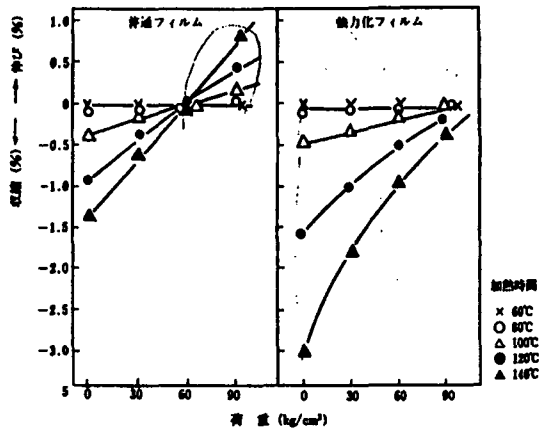


Figure 4-12. 70℃에서 50시간 방치로 PET film의 수축율
(가열전 표시된 온도에서 1분간 가열)

3. 화학적 성질

PET film은 내약품성, 내용제성이 비상하게 높고, 일반 유기 용제에는 불용의 특성을 나타낸다. 알칼리에는 약간의 침투가 가능하고, 내산성은 우수하다. 또, 내유성도 양호하다.

Table IV-11. 내약품성

상온 (20℃), 20일		100℃, 5시간	
빙초산	B	빙초산	A
conc. 염산 35%	C	20% 염산	A
염산 18%	B	30% 초산	E
conc. 초산, 60%	E (5일후 강도 0)	20%초산	A
초산, 35%	C	10% 초산	A
80% 유산	E (5일후 강도 0)	70% 유산	E
70% 유산	B	60% 유산	A
60% 유산	A	40% 유산	A
10% KOH	D	20% 유산	A
10% NaOH	E (10일 반감)	10% KOH	E
10% Na ₂ CO ₃	A	10% NaOH	E
28% 암모니아수	E (5일후 강도 0)	10% Na ₂ CO ₃	C
12% 암모니아수	E (10일후 반감)	12% 암모니아수	E
아세톤	A	acetone	B
초산 에테르	A	초산에테르	A
benzene	A	benzene	A
xylene	A	xylene	A
Cl ₄	A	TCE	C
TCE	A	EtOH	A
CHCl ₃	B		
Freon	A		

A : 거의 무변

B : 강도저하 10%이하

C : 강도저하 20%이하

D : 강도저하 20%이상

E : 강도저하 large

4. 접착성

각종 plastic film의 표면장력 γ_s 를 분산력 성분 γ_s^d 과 극성성분 γ_s^p 로 나누어 평가한 경우를 Table IV-12 에 정리하였으며, 표면장력과 접착력과의 관계를 Figure 4-13 에 도시하였다. 접착력은 극성성분 γ_s^p 와 밀접한 관계를 가지며, 분산력 성분과는 크게 연관이 없음을 알 수가 있다. γ_s^p 를 높이는 수단으로서는 corona 방전, plasma 처리, 자외선 및 전자선 조사, 산 또는 알칼리에 의한 화학 처리, coupling 혹은 imine rP, 극성 polymer 에 의한 primer 처리 등이 대표적이다. corona 방전, plasma 처리에 의해 film표면에 -C-O-, -OH, -C-N-등의 관능기가 도입됨이 확인되었다.

Table IV-12. 각종 film의 표면장력

고분자	표면장력 (dyn/cm)		
	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
PET	44	33	11
PTFE	22	20	2
PP	32	31	1
PE	36	34	2
PS	37	30	7
P (VC/VAC/VA)	44	33	11
PVB	44	28	16
PVA	55	26	29

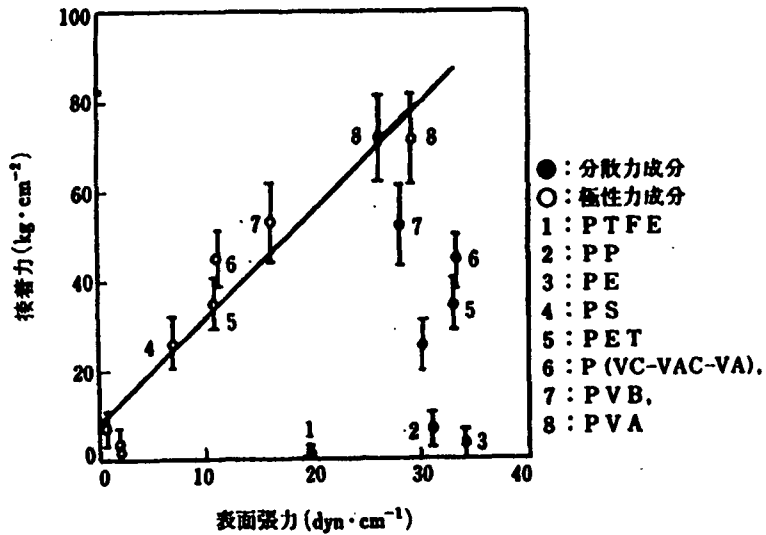


Figure 4-13. 고분자 표면장력의 성분과 접착력과의 관계

5. 전기적 성질

1) 유전특성

PET film의 유전 특성을 다른 plastic 과 비교하여 Table IV-13에 정리하였다. 또 유전상수와 유전정점의 온도의존성을 Figure 4-13, 14에 도시하였다.

2) 유전율

두께가 다른 비정성 PET film과 이축연신 PET film의 유전율의 온도 의존성을 Table IV-14에 도시하였다. 유전율은 다음의 식에 따라 변화한다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_{\text{cond}}/RT]$$

정수, E_{cond} 는 활성화 에너지, gas 정수, T 는 온도이다. 즉, film의 유전율은 가열시 증가하게 된다.

Table IV-13. 각종 film의 유전적 성질

특성 측정주파수 (cps)	유 전 율			유 전 정 점			체적고유 저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
	60	10^3	10^6	60	10^3	10^6	
PET	3.2	3.1	3.0	0.003	0.003 ~0.004	0.016 ~0.017	$>10^{16}$
PC	3.17	3.1	3.0	0.0009	0.0011	0.010	$>10^{13}$
PS	2.4~2.7	2.4~2.7	2.4~2.7	0.001 ~0.0003	0.0001 ~0.0003	0.0001 ~	$>10^{16}$
PE	2.25 ~2.35	2.25 ~2.35	2.25 ~2.35	0.0005>	0.0005>	0.0004 0.0005>	$>10^{16}$
PVC (경질)	3.2~3.6	3.0~3.3	2.8~3.1	0.007 ~0.02	0.009 ~0.017	0.006	$>10^{15}$
PVC (연질)	5.0~8.0	4.0~7.0	3.5~6.5	0.10~ ~0.15	0.09 ~0.16	~0.019 0.09	10^{12-13}
Cellulose acetate	3.5~6.5	3.2~4.5	3.2~4.4	0.01 ~0.06	0.01 ~0.06	~0.10 0.01	10^{12-13}
PTFE	2.0~2.1	2.0~2.1	2.0~2.1	0.002 ~0.003	0.0002 ~ 0.0003	~0.10 0.002 ~ 0.0003	$>10^{16}$

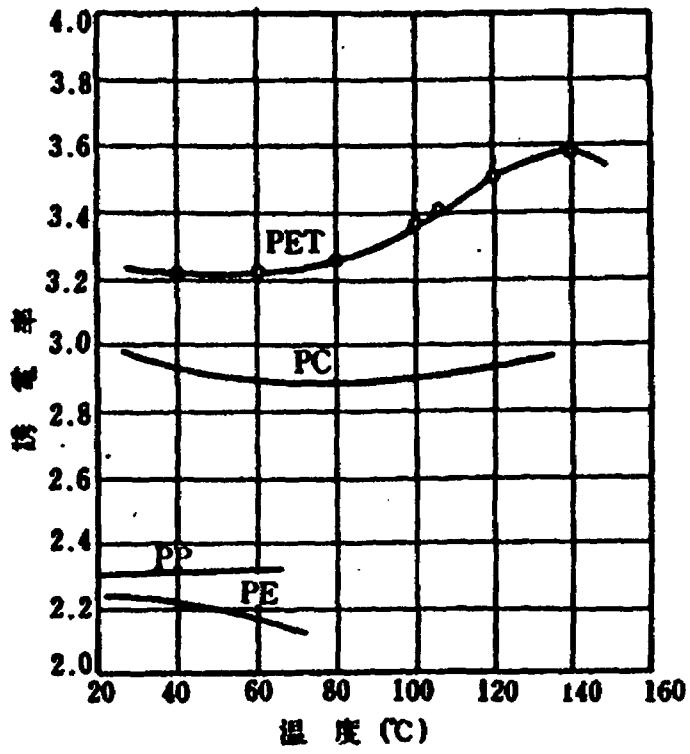


Figure 4-14. Film 유전율의 온도 의존성

주파수 : 10^3HZ

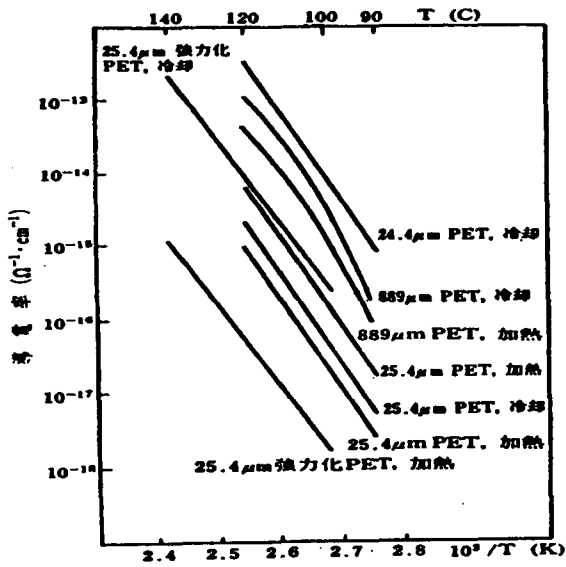


Figure 4-15. 각종의 Film의 유전율의 온도의존성

Table IV-14. PET film의 유전율

	두께 (μm)	σ_0 (Ω/cm)	E_{cond} (kJ/mole)
강화 PET	25.4	가열 8.0×10^{-11}	214
		냉각 1.4×10^{-14}	214
PET	25.4	가열 1.5×10^{-17}	236
		냉각 7.8×10^{-18}	243
	254	가열 2.2×10^{-10}	233
		냉각 4.6×10^{-16}	231
	889	-	-
평균치 : 236 ± 4			

6) 기체투과성

Table IV-15. 이축연신 PET film의 기체투과특성

Polymer	gas	T (°C)	P (barrier)	Ep (kcal/mol)	D (cm ² /sec x 10 ⁶)	Ep (kcal/mol)	S [ml(STP) /cc · cm Hg x 10 ⁴]	ΔH (kcal/mol)
PET film 76-254μm (ρ=1.38 α=0.58)	He	100	9.2	6.8	12	6.6	0.77	0.2
	O ₂	100	0.55	10.6	0.019	10.6	2.9	0.0
	A	100	0.41	12.6	0.090	12.6	4.6	0.0
	N ₂	100	0.145	14.0	0.085	14.0	1.7	0.0
	CO ₂	100	2.0	12.2	0.046	16.9	43	-4.7
	CH ₄	100	0.21	14.7	0.028	17.8	7.5	-3.1
PET film 76-254μm (ρ=1.38 α=0.58)	He	25	1.45	4.7	2.0	4.5	0.73	0.2
	O ₂	25	0.035	7.7	0.0036	10.8	9.7	-3.1
	N ₂	25	0.0067	7.8	0.0013	12.2	5.2	-4.4
	CO ₂	25	0.16	4.4	0.00051	11.9	310	-7.5
	CH ₄	25	0.0036	8.8	0.00015	14.1	24	-5.3
	Kr	20	0.024	10.3	0.00015	8.1	160	-2.2
PET film 25.4μm	O ₂	23	0.020	7.3	0.0024	9.9	8.4	-2.6
	CO ₂	23	0.114		0.00038		300	

(주) T : 온도, P : 투과율, Ep : 투과활성화에너지, D : 확산계수

(주) E_D : 확산활성화에너지, S : 용해도, ΔH : 기체용해열

Table IV-16. 각종 polymer의 투과특성

Polymer	25℃, 50%RH의 gas투과율			25℃에서의 액체투과율			
	$\left(\frac{cc \cdot \mu m}{10^4 cm^2 \cdot day \cdot atm} \right)$			$\left(\frac{g \cdot \mu m}{10^4 cm^2 \cdot day} \right)$			
	O ₂	CO ₂	SO ₂	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	C ₇ H ₁₆	CH ₃ COOC ₂ H ₅
AN-styrene copolymer	4.4	14	0.6	6.0	<2.0	<2.0	<2.0
AN-acrylate공중합체	4.4	15	0.8	89	<2.0	<2.0	≤2.0
polychlorotrighloro ethylene	12	50	2.0	<0.4	<2.0	≤2.0	<2.0
Nylon 6	12	24	4.0	19	~20	<2.0	<2.0
PET	28	120	6.0	3.0	≤2.0	≤2.0	1.7
PVC	32	80	4.6	2.4	<2.0	<2.0	20 x 10 ³
Polyacetal	48	140	10.0	18	<2.0	≤2.0	48
PMMA + butadiene graft	160	520	28.2	14	~20	<2.0	-

제 2 절 Polyethylene terephthalate(PET) film의 주요 용도

PET film은 film상 전기 절연재료로서 이상적인 특성을 가지고 있고, PET film의 내열 구분은 E (120℃)종이나, 특수 grade 혹은 복합 film은 B (130℃)종이하 사용되는 것도 있다. 전기절연재료로서 PET의 장점은 I) 두께의 범위가 1~500μm 로 넓고, ii) 기계적 강도가 우수하며, iii) 내열성, iv)촌법변화가 낮고, v) 내약품성, 내유성 우수, vi) 가공성 우수, 저가 등이다. 단점이라면 내가수분해성이 약하고, 유전손실특성이다. PET film은 FPC, membrane switch, 점착 tape등으로 사용된다. FPC는 종래의 PCB와 비교하여 3차원 배선도 가능하고, 전자기기의 소형 경량화에 기여한다.

FPC에는 패턴부를 필요로 하지 않는 경우와 이를 필요로 하는 경우(대부분 입, 특히 전자부품을 탑재하는 경우가 많다.)로 분류된다. 주로 난연 type 및 저열수축 type이 요구된다. Membrane switch는 인쇄된 도전도료에 의한 회로를 사용한 switch로서 전탁, 사진기 등에 널리 사용된다. 구조는 다음의 그림과 같으며, 표층 film, 인쇄회로, spacer 있고, 표층 film으로는 PCrk 주로 사용된다. 전기절연용 PET film의 특수 grade로서 내열 type이 있다. 통상 내열성이라 부르는 것은 장기내열 노화성(열안정성)이 있고, 재료가 고온에서 화학변화 혹은 물리적 변화를 일으키지 않는 것을 일컫는다. 일반적인 평가법으로서는 인장강도, 인장신도, 절연파괴전압 등의 반감기를 온도에 따라 plot하여 Arrhenius 식에 따라 2만 혹은 4만 시간에 외삽하여 장기내용온도를 추정하는 방법이다. Toray 의 Lumira X-10 type 이 대표적인 내열 PET 로서 130℃(B종)에 견디며, oligomer함량이 낮은 것이 특징이다.

저수축형 PET

통상 PET film은 종.횡으로 연신하여 열처리하는 격이 일반적이지만 왜곡의 완화가 완전하지 않기 때문에 결과적으로 고온에서 열수축을 일으킨다. 통상 PET film의 150℃에서의 열수축은 종 1.0~1.5%, 횡 0~0.3%이지만 FPC 및 membrane switch로의 사용을 위해서는 이 값의 저하가 요구된다. 저수축화방법으로서는 in-line 지원 열처리, 연속 off line 열처리 cut sheet 상 열처리 등이 있다.

제 3 절 가용성 폴리이미드수지

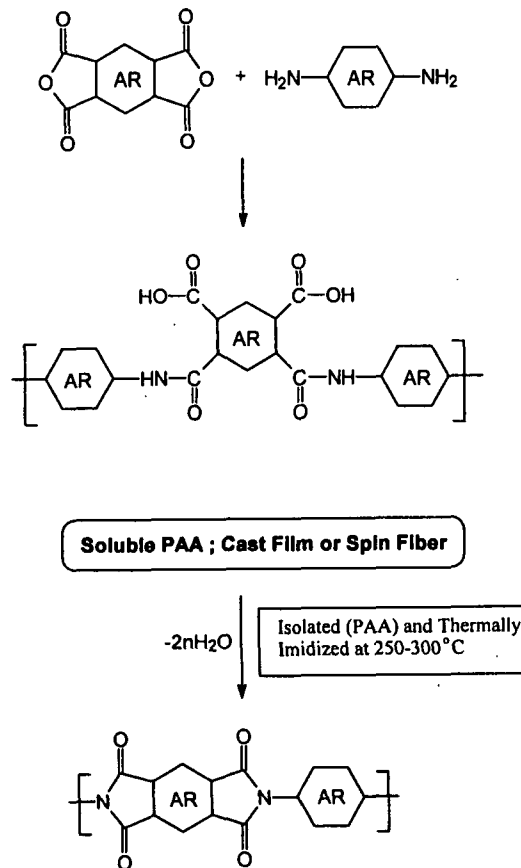
내열성 고분자 재료는 제품의 소형경박화, 고성능화, 고신뢰화를

위한 필수적인 소재로서 필름, 도료, 접착제, 성형품, 적층품 및 섬유등의 형태로 우주·항공, 전기·전자, 자동차 및 정밀기기등 광범위한 산업분야에 이용되고 있다. 현재까지 개발된 고분자중에서 가장 우수한 내열성 및 난연성, 기타 제반물성을 겸비한 소재는 폴리이미드계 수지로서, 최종 용도에 적합한 다양한 grade의 소재들이 지속적으로 개발되고 있다. 폴리이미드 수지의 특성을 정리하면 다음과 같다.

- 뛰어난 내열산화성
- 장기사용온도 : 260℃, 단기사용온도 : 480℃
- 뛰어난 전기화학적, 기계적 특성보유
- 내방사선성 및 저온특성 우수
- 고유 난연성 및 내약품성 우수

그러나 폴리이미드수지들은, 위와 같은 뛰어난 특성에도 불구하고, 대부분 불용·불용한 성질을 갖고 있기 때문에 종래의 기술로서는 성형품으로의 가공이 매우 어렵다는 문제점을 안고 있으며, 이것이 폴리이미드 수지의 광범위한 응용에 커다란 장애가 되고 있다. 즉, 폴리이미드수지는 scheme 4-1에서 볼 수 있는 바와 같이, 완전히 이미드화 (fully imidized) 된 상태에서는 대부분의 용제에 용해하지 않기 (insoluble) 때문에, polyamic acid 상태에서, film으로 casting하거나, fiber로 spinning한 후 열처리 하여, 이미드화 반응을 수행하는 것이 일반적이다. 그러나, 이와같은 일련의 과정은 몇가지의 해결되기 어려운 근본적인 문제점들을 내포하고 있다. 즉, imidization 반응을 위한 열처리 과정에서 발생하는 물과 같은 부산물에 의한 voids생성, coil-like polyamic acid로부터 rod-like polyimide로 구조변환시에 발생하는 수축(shrinkage)과 stress의 발생 및 polyamic acids의 저장안정성 불량등이다. 따라서, 폴리이미드수지의 내열성 및 고온에서의 제반특성을 그다지 희생시키지 않

으면서, 용해성등의 성형가공성을 개선하여, polyamic acids상태가 아닌, polyimides 상태에서의 가공을 가능하게 하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다.

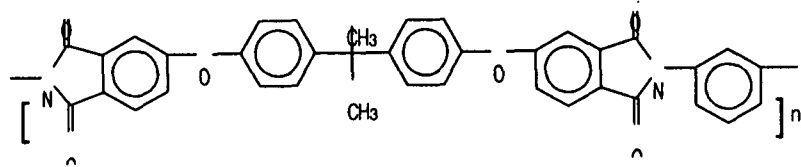


Scheme 4-1. Polyimide 수지의 제조 방법

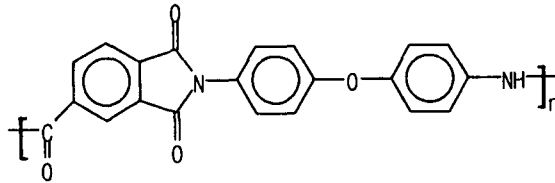
그런데, 폴리이미드 수지의 성형 가공성을 증가시키고자 하는 연구는, 기본적으로, 내열성이 우수한 폴리이미드 수지를 제조하려고 하였던 초창기의 연구와는 상반되는 방향으로 연구가 진행될 수밖에 없었다.

즉, 대칭성 (symmetry) 및 강직성 (rigidity)이 도입된 분자구조는 고분자의 내열성은 증가시키는 반면, 성형가공성을 감소시키기 때문이었다. 결국 가용성 폴리이미드수지의 개발에 있어서의 연구방향은 중합체의 내열성 감소를 최소화하면서, 고분자 사슬의 유연성 혹은 free volume을 증가시킬 수 있는 적정 단량체의 조합 혹은 신규 분자구조의 도입등으로 집중되었다. 일반적으로, 폴리이미드수지의 용해성을 비롯한 성형 가공성을 부여하기 위한 주된 접근방법을 정리하면, i) electronic interaction 및 crystallinity감소를 위한 kink group의 도입, ii) dianhydrides/diamines 에 electron donating /electron withdrawing groups의 도입, iii) chain-chain interaction 감소를 위한 bulky substituents의 도입, iv) non-coplanar structure 도입 및 v) alicyclic structure의 도입등이 있으며, 결과적으로 중합체의 결정성 및 패킹밀도를 감소시켜, 용해성을 개선하고자 하는 시도이다. 또한, 분자반복 단위의 규칙성 감소를 위한 공중합등도 유용한 방법중의 하나이다. 이러한 연구 노력의 결과, 가공성이 크게 개선된 가용.가용성 폴리이미드수지들이 다수 개발되었으며, 대표적인 가용성 폴리이미드수지들의 종류와 특성을 정리하면 다음과 같다.

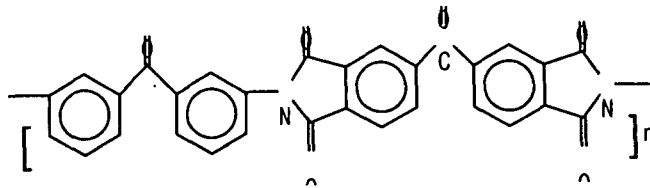
(1) Polyetherimide [ULTEM] ; Tg, 217°C, injection molderble, soluble in chloroform



(2) Polyamideimide [TORLON] ; Tg, 278°C, injection molderble, soluble in NMP, DMF...



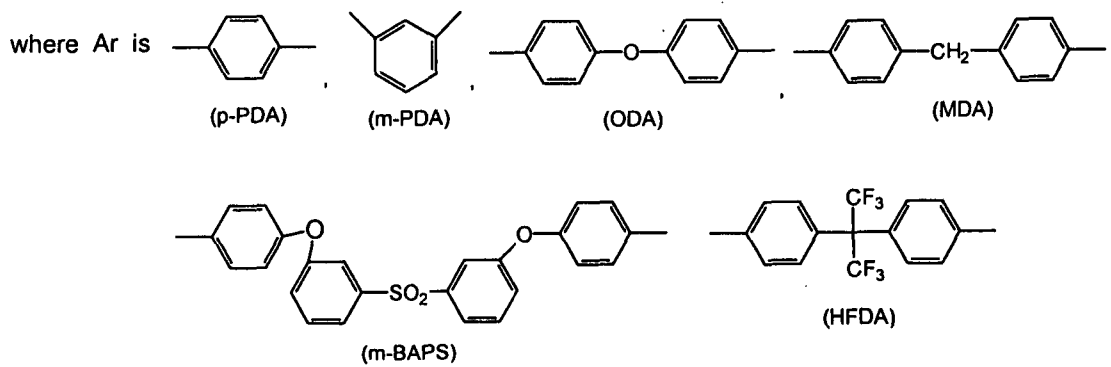
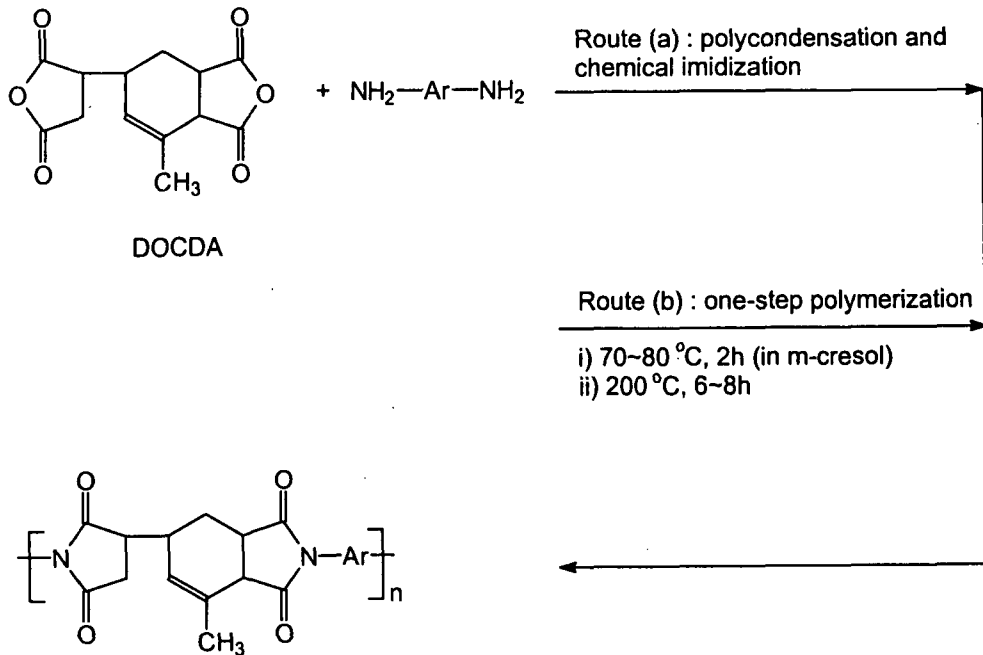
(3) Larc-TPI : Tg, 260°C



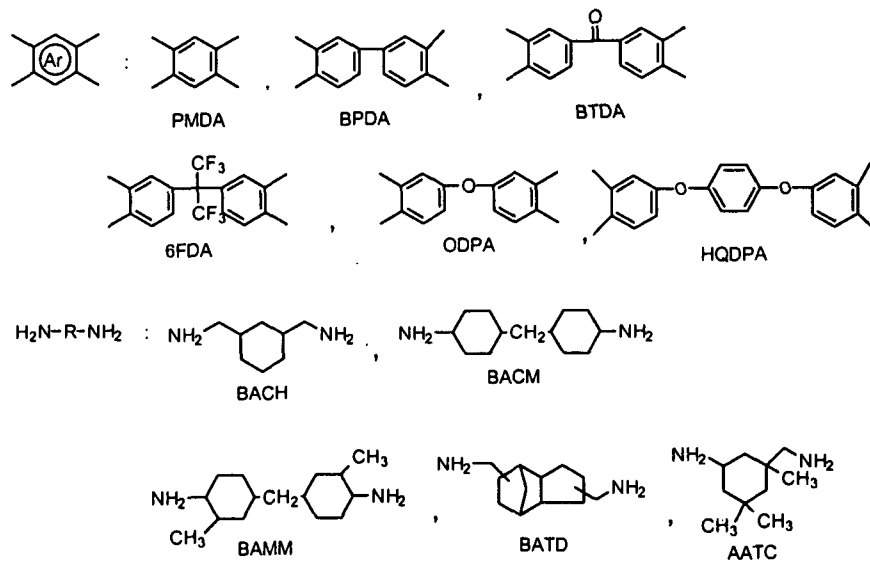
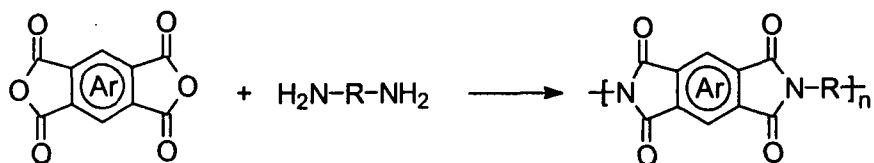
그러나, 상기의 예에서 볼 수 있듯이, 용해성 증가를 위한 분자구조의 변환 (modification)은 열안정성이나 thermal expansion coefficient (CTE)등의 저하를 초래하였다. 따라서, 폴리이미드수지 고유의 우수한 특성을 감소시키지 않으면서, 가공성을 증가시킬 수 있는 특수한 단량체의 개발이 요구되고 있다. 이를 위하여 본 연구자는 폴리이미드 수지의 내열성과 용해성의 개선에 동시에 기여할 수 있는 독창적인 단량체의 분자구조를 제안하고, 해당 분자 구조와 고분자 물성과의 상관관계를 연구하여, 최종적으로 가장 우수한 특성을 나타내는 가용성 방향족 폴리이미드 수지를 제조하고자 하였다. 즉, 본 연구에서는 기존 PI 수지 고유의 우수한 특성을 감소시키지 않으면서, 용해성을 증가시킬 수 있는 신규 가용성 PI 수지의 개발을 위해 다음과 같은 연구를 수행하였다. PI 수지의 용해성 및 성형 가공성을 부여하기 위한 최근까지의 주된 연구 경향을 정리하면,

i) 분자쇄 간 전기적 상호 인력 및 결정성 감소를 위한 연결기(kink group)의 도입, ii) 산이무수물 혹은 디아민 구조에 electron donating /electron withdrawing groups의 도입, iii) 고분자 주쇄 간의 상호 인력 감소를 위해, 부피가 큰 측쇄 (bulky substituents)를 도입, iv) non-coplanar structure 도입 및 v) 지방족 고리 구조(alicyclic structure) 의 도입 등이 있으며, 이들은 모두 PI 중합체의 결정성 및 패킹밀도를 감소시켜, 용해성을 개선하고자 하는 시도이다. 본 연구에서는 최근 평판 표시 소자들의 내열부품 소재로서 응용이 확대되고 있는 가용. 투명성 PI 소재의 개발을 위해, 기존의 방향족 PI 수지의 방향족 고리를 지방족 고리 구조로 치환 시켜, 요구 특성에 부응하는 신규 가용성 PI 수지를 제조 하였다. 즉, 다양한 구조의 지방족 고리(alicyclic structure) 가 중합체의 주쇄 혹은 측쇄로 도입된 신규 가용성 PI 수지의 분자 구조를 고안하고, 단량체 및 중합체의 제조방법을 정립 하였다. 본 연구팀에서 달성한 주요 연구 내용을 정리하면 다음과 같다.

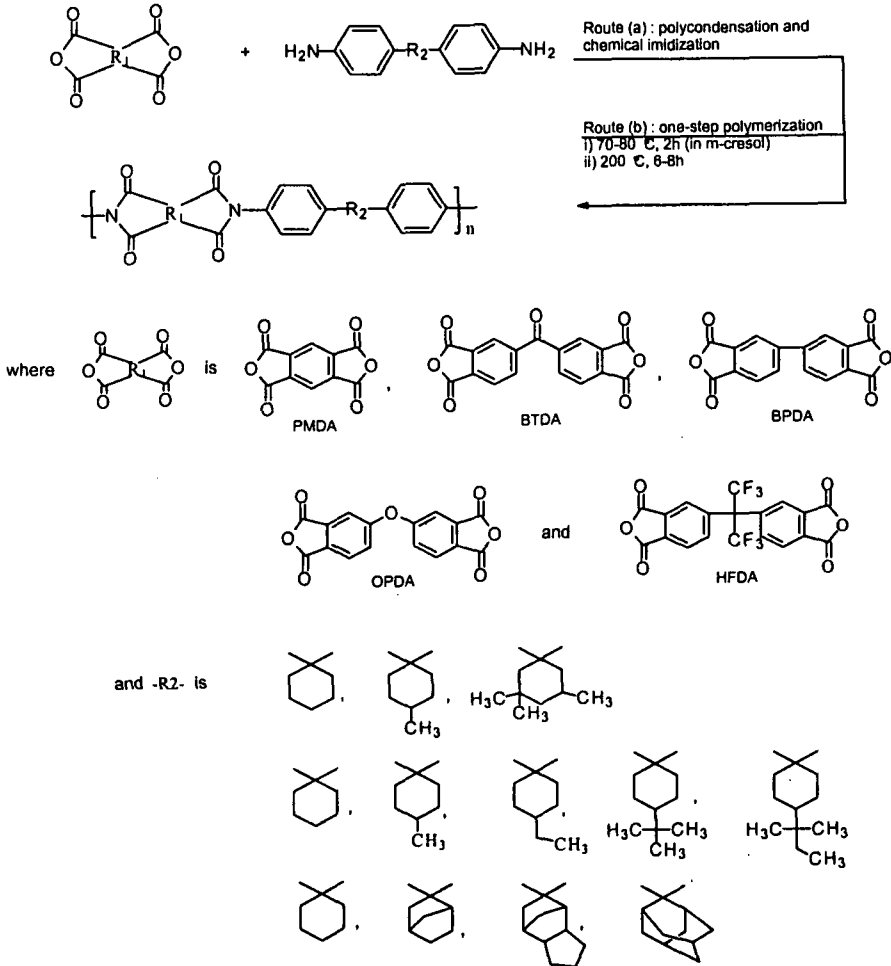
0 지방족 산이무수물로부터 가용성 PI 제조 연구



0 지방족 diamine 으로부터 가용성 PI 제조 연구



0 지방족 고리를 함유한 신규 단량체의 제조 및 가용성 PI 제조 연구



제 4 절 접착이론 및 PET film의 접착성 향상 연구

1. 접착 이론

1) 기계적 맞물림 (Mechanical Interlocking)

기계적 맞물림은 접착제가 피착제의 표면에 존재하는 요철에 침투하여

고유접착력이 형성된다는 이론이다. 이 이론의 예로는 인쇄회로기판에 사용되는 에폭시적층판과 구리, 니켈과의 접착을 들 수 있다. 에폭시 수지와 금속의 접착에너지는 금속표면의 형태에 크게 영향을 받는데 평평한 표면보다는 피라미드 구조와 dendrite, club headed nodular 구조의 표면형태를 가지는 금속과의 접착에너지가 높음을 알 수 있다. 이는 이러한 구조의 내부로 에폭시 수지가 침투하여 기계적 맞물림이 형성되어 나타나는 결과이며 피착제의 표면형태가 접착의 주요한 요인임을 나타낸다. 기계적 맞물림에 의한 접착의 다른 예로서 고분자/알루미나 및 고분자의 도금등을 들 수 있다. 그러나 요철이 없는 평평한 표면을 지니는 마이카, 고무의 접착에 있어서도 높은 접착력을 지닌 접착이 형성되며 전형적인 공업적 표면처리방법으로 처리된 금속과 에폭시 수지의 접착에서 금속표면을 관찰하여 보면 기계적 맞물림을 형성하기 위한 요철이 없음에도 강한 접착력을 보여주고 있다. 이와같이 기계적 맞물림이 어느정도 일어나는지 또 기계적 맞물림이 일어난다면 계면의 접착강도와 안정성에 어느 정도 영향을 주는지는 아직 논쟁의 여지가 있다. 폴리프로필렌 표면의 비정형(amorphous) 부분을 산으로 에칭하여 표면의 형태를 조절하고 이에 구리를 전기도금하여 접착연구를 행한 결과를 살펴보면 에칭에 의하여 요철이 형성되고 따라서 기계적 맞물림에 의하여 접착력이 향상되었다는 보고가 있다. 그러나 이 경우, 계면에서 화학결합(copper oxide/hydroperoxide)이 형성되어 기계적 맞물림과 화학결합이 복합적으로 작용하고 있음이 판명되었다. 접착력에 대한 기계적 맞물림과 화학결합의 영향을 다음 식으로 표현될 수 있으며,

$$\text{접착력} = \text{상수} \times \text{기계적 맞물림의 영향} \times \text{화학결합의 영향}$$

일반적으로 화학결합의 영향이 기계적 맞물림의 영향보다 2배정도 큰 것으로 알려져 있다. 이와같이 기계적 맞물림만으로 접착현상을 설명할 수 있는 예는 매우 적으며 다른 접착메카니즘과 복합적으로 작용하거나 또는 기계적 맞물림이 아닌 다른 접착메카니즘이 작용한다고 할 수 있다. 피착제의 표면을 기계적으로 마모시켜 접착력의 향상을 얻은 결과도 있다. 그러나 이같은 표면처리는 기계적 맞물림을 위한 요철을 형성시키지 못하는 것으로 알려져 있고 기계적 마모에 의한 접착력의 향상은 피착제의 표면에서 이형제, 유기물질 등의 불순물을 제거함으로써 젖음(wetting)이 쉽게 진행되게 한다든지 혹은 접착부위에 응력이 가해졌을 때 먼저 파괴가 일어나는 약한 계면층 (weak boundary layer)을 제거함으로써 나타나는 현상으로 설명되고 있다. 또한 기계적 마모에 의한 접착력의 향상은 계면 접촉면적의 증가, 계면에서의 응력분산의 변화에서 기인된다는 보고도 있다. 접착강도는 고유접착력과 crack의 끝부분에서 고유접착력에 의해 유도된 접착제 또는 피착제의 변형시 점탄성변형 및 소성변형으로 소모되는 에너지에 의해 결정되는데 피착제 표면의 요철은 접착부의 파괴가 진행되는 동안 이러한 에너지 소모를 증가시키는 역할을 한다.

즉, 기계적 맞물림은 접착의 주요 메카니즘의 하나이며 기계적 맞물림을 위해서는 피착제의 표면은 전처리를 통한 적당한 표면형태를 지니고 있어야 한다. 그러나 이러한 예는 극히 소수에 지나지 않으며 표면의 요철의 증가에 따른 접착력의 향상은 약한 계면층의 제거, 계면접촉 (젖음, 계면 접촉면적)의 향상 및 접착부의 에너지 소모의 증가 등 다른 요인에 기인한 것이라 할 수 있다.

2) 확산이론 (Diffusion Theory)

열역학적으로 상용성이 있거나 부분적인 상용성을 지닌 고분자 사

이에서는 고분자 계면에서 고분자 사슬의 상호확산에 의해 계면이 사라지거나 균일한 상을 보인다. 고분자 시편사이의 접촉에서도 이같은 현상에 의해 계면을 경계로 한 쪽에서 다른 쪽으로 서로 상호 확산된 고분자 사슬이 다른 고분자 사슬과 사슬엉킴(entanglement)을 형성하게 되며 외부의 응력에 의해 두 고분자 시편을 분리하는 경우 사슬엉킴이 풀리거나 고분자 사슬이 파괴되어 접착력의 증가를 나타낸다. 이와같이 계면사이의 고분자 사슬의 확산에 의해 접착력이 형성되는 것이 접착에 대한 확산이론이다.

Voyutskii는 접착강도에 대한 접착온도, 고분자의 분자량 및 접착시간의 영향을 살펴보아 이러한 요인의 영향이 확산과정에서 기대되었던 결과와 유사함을 발견하였고 확산에 의해 접착메카니즘을 제안하였다. Voyutskii의 결과는 Vasenin, de Gennes, Wool등의 모델연구를 통하여 어느 정도 이론적으로 검증되었다. Fick의 확산법칙을 처음으로 접착메카니즘에 이용한 Vasenin의 kinetic 이론을 살펴보면 상호확산이 일어나는 계(system)의 어느 한 지점에서의 고분자 사슬의 확산계수는 시간에 따라 변화하게 되므로 Fick의 제2법칙을 적용하여 확산깊이 (depth of penetration), I_p 을 다음과 같이 표현하였다.

$$I_p = (D_t t_c^{1/2} / k_3)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 k_3 는 고분자 사슬의 결합각, 결합길이 등을 포함하는 상수이며 D_t 는 고분자 사슬의 운동성과 관련이 있는 상수이다. 또 t_c 는 접착시간을 나타낸다. 또한 계면에 걸쳐 존재하는 고분자 사슬의 수, N_c 를 (3)식과 같이 추정한다.

$$N_c = (2Nd/M)^{2/3} \quad (3)$$

여기서 N 은 아보가드로수, d 는 밀도, M 은 분자량을 나타낸다.

접착강도, $P(t)$ 는 계면에서의 사슬의 확산깊이와 계면에 존재하는 사슬의 수와 비례한다고 가정하여 (4)와 같은 결과식을 얻었다.

$$P(t) = k_4(2Nd/M)^{2/3} D_t^{1/2} t_c^{1/4} \quad (4)$$

Wool은 reptation 모델로부터 위와 유사한 결과를 도출하였으며 Wu는 서로 상용성이 있는 두 개의 고분자 PMMA와 PVF₂의 접착연구를 통하여 같은 결론을 도출하였다. 또, 고분자 사슬의 확산시, 확산깊이가 확산된 고분자 사슬이 새로운 사슬엔김을 형성할 수 있을 정도이면 충분한 접착력이 형성되는 것으로 알려져 있다. 이처럼 확산에 의한 접착은 접착력에 대한 접착온도, 접착시간, 압력 및 분자구조의 영향을 살펴 간접적으로 증명되었으며 직접적으로 광학현미경, UV luminescence등의 분석기법에 의하여 실험적으로 증명되었다.

확산이론에 의한 접착의 예로서 고분자/고분자의 접착을 들 수 있다. 두 고분자가 용해도 상수(solubility parameter)가 유사할 경우 접착하고자 하는 부위를 유리전이온도 이상의 온도에 도달되게 열을 가하거나 용매로 처리함으로써 두 표면의 고분자 사슬은 상호확산이 일어날 수 있는 충분한 유동성을 가지게 된다. 용매는 고분자의 표면을 가소화시켜 free volume과 고분자의 유동성을 크게하고 따라서 고분자 사슬의 상호확산 정도와 속도를 증가시키는 역할을 한다. 예를 들면 polyolefin/butyl rubber의 경우 접착온도가 polyolefin의 녹는점 이하이면 약한 접착력을 나타내나 접착온도가 녹는점 이상이 되면 접착력은 급격하게 증가한다. 이러한 접착력의 급격한 증가는 고분자 사슬이 충분한 유동성을 지녀 상호확산이 이루어져 나타나는 결과로 이는 internal reflection IR, interference microscopy등에 의해 확인되었다. 또한 PMMA의 autohesion의 경우 같은 접착온도에서 가소화된 PMMA가 가소화되지 않은 PMMA보다 높은 접착력을 나타낸다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 가소제가 용매의 역할을 함으로써 상호확산의 정도와 속도를 증가시켜 나타나는 결과이다.

최근에는 고분자블렌드시 사용되는 상용화제인 블록공중합체, 그래프트

공중합체를 계면접착제로 사용하여 서로 상용성이 없는 두 고분자 사시의 접착력을 증가시키는 연구도 활발히 진행되고 있다. 이런 예로써 비상용성인 PS와 PMMA 사이의 계면에 PS-b-PMMA 블록공중합체를 첨가하면 계면에서 블록공중합체의 PS, PMMA 성분이 각기 접착하고자 하는 PS, PMMA 고분자로 확산되어 PS/PMMA의 접착력을 향상시키게 된다.

접착에 대한 확산이론을 정리하면 이는 고분자/고분자 접착에서 주로 나타나는 현상이며 계면에서 고분자 사슬의 상호확산을 통한 접착이 이루어지는 것이다. 이를 위해서 두 고분자는 상용성이 있어야 하며 또한 충분한 유동성을 지니고 있어야 한다. 고무/고무의 접착(autohesion), 상용성이 있는 비정형 고분자의 열 혹은 용매에 의한 접착은 이와같은 조건을 만족하며 이 경우 상호확산이 접착의 주요 메카니즘이다. 그러나 두 고분자의 용해도가 다르거나 고분자가 결정화, 가교화되는 경우 및 접착조건이 유리전이온도 이하일 경우, 확산의 영향을 크지 않은 것으로 알려져 있다. 또한 이 이론은 피착제가 금속, 금속산화물 및 유리인 경우에는 적용되지 않는다.

3) 정전기 이론 (Electrostatic Theory)

정전기 이론은 Deryagiun에 의해 처음으로 제안되었다. 상이한 전자 띠 구조 (electronic band structure)를 갖는 두 물질이 접착하면 페르미 준위 (Fermi level)을 맞추기 위해 전하가 이동하여 계면에서 전기 이중층 (electrical double layer)이 형성된다. 정전기 이론은 capacity 역할을 하는 이러한 전기 이중층을 분리하는데 에너지가 소모된다는 이론이다. 그러나 접착부의 분리없이 전기 이중층의 존재를 증명하는 것이 어려운 일이어서 전하이동이 접착의 원인인지 아니면 단순히 접착의 결과인지는 그 동안 논쟁의 대상이 되어 왔다. 최근 Possart 등이 접착부의 분리

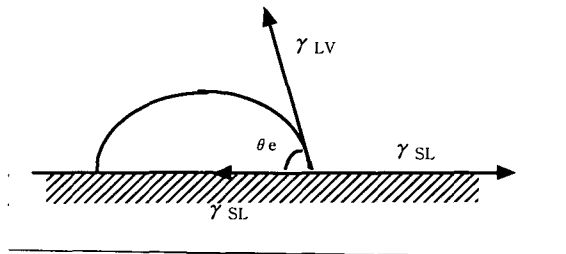
없이 고분자/금속 계면에서 전기 이중층의 존재를 확인하였고 이러한 전하이동에 의한 전기 이중층의 접착에 어느 정도 기여를 하는지에 관한 연구가 진행되어 왔다.

Deryagiun은 PVC/유리, 천연고무/유리, 천연고무/철의 접착연구에서 전기 이중층에 걸친 인력(tractive force)과 계면을 분리하는데 소모되는 에너지를 계산하여 이를 실험으로 구한 접착에너지와 비교하여 접착에너지가 전기 이중층을 분리하는데 필요한 에너지와 밀접한 관계가 있음을 보고하였다. 그러나 계속된 연구결과 이러한 일치는 단지 우연에 지나지 않았고 전기 이중층을 분리하는데 필요한 에너지는 접착에너지에 비해 매우 적음이 밝혀졌다. 예를들어 Skinner의 금속/고분자/금속의 접착연구에서 정전기 이론에 의한 이론적 접착강도는 40 kPa에 지나지 않으나 실제 접착강도는 7 MPa에 달하며 Roberts의 고무/유리의 접착연구에서도 정전기 이론에 의한 이론값은 실제 접착강도의 10% 이하로 나타났다. Harrach와 Chapman의 연구결과를 표 2에 나타내었는데 이를 보면 전기 이중층의 접착력에 미치는 영향은 상당히 미미함을 알 수 있다. 그러나 전하이동에 의한 접착이론은 Cadmium sulfide 단결정/Zirconium coated gold의 접착현상을 잘 설명할 수 있는 예도 있다. 이와같이 어느 특정한 접착에서는 전하이동에 의한 정전기 이론이 적용될 수도 있지만 일반적으로 전하이동의 고유접착력에 대한 기여는 10%이하, 대개의 경우 0.1~1% 정도인 것으로 받아들여지고 있다.

4) 흡착이론 (Adsorption Theory)

흡착이론은 접착을 분자론적으로 설명하는데 널리 적용되는 이론으로 두 물질사이에 분자적 접촉이 있어야 표면 인력에 의해 두 물질이 접착한다는 것이다. 가장 대표적인 분자간 인력은 이차결합의 하나인 Van der Waals

힘이다. Van der Waals 힘은 매우 약한 힘이지만 계에 따라서는 접착강도에 중요한 힘이 될 수도 있다. 표면인력의 척도인 젖음성 (wettability)은 다음에 나타낸 것과 고체표면 위에 액체방울(접착제)을 기준으로 정량적으로 정의된다.



표면장력과 접촉각과의 관계

그림에서 γ_{LV} 은 액체/기체 계면장력, γ_{SL} 은 고체/액체 계면장력, γ_{SV} 는 고체/기체 계면장력을 나타낸다. 이러한 계면장력은 평형표면접촉각 θ_e 와 다음과 같은 관계식으로 표현된다.

$$\gamma_{LV} \cos \theta_e = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (5)$$

또한 spreading coefficient, S는 다음과 같다.

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (6)$$

$S > 0$ 인 경우 액체가 고체표면에 퍼져 고체표면이 완전히 젖는 것을 의미한다. 열역학적으로 이차결합이 작용하는 고체와 액체사이의 단위면적을

분리하는데 필요한 에너지를 접착일(work of adhesion, W_A)이라 하고 이는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (7)$$

이상의 이론전개에서 살펴볼 때 고체와 액체(접착제) 사이의 계면장력이 작을수록 젖음이 잘 일어나며 접착에너지가 증가함을 알 수 있다. 즉 불완전한 젖음은 계면에서 결합을 형성시켜 응력이 가해졌을 경우 이런 결합에 응력이 집중되어 접착부의 파괴가 진행된다.

순수한 상의 표면에너지는 분산력 (disperse force)과 극력(polar force)으로 나눌 수 있으며 Kaelble과 Uy 등은 접착일을 분산력과 극력으로 구분하였는데 이중 대표적인 다음과 같다.

$$W_A = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (8)$$

여기서 d, p는 각각 표면에너지의 분산력과 극력성분을 나타낸다. 이러한 접착일과 실제 접착에너지의 비교를 표3에 나타내었다. 이론적인 값과 실험값이 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 동일한 접착일을 나타내는 다른 접착계에서 서로 상이한 접착에너지를 보여주고 있는데 이는 표면에너지외에 다른 요인이 접착에 영향을 미쳤음을 나타내고 있는 것이다. 고유접착에너지 (intrinsic adhesion energy, G_0)를 다음과 같이 표현한다면

$$G_0 = iG_0(\text{계면}) + bG_0(\text{접착제}) + sG_0(\text{피착제}) \quad (9)$$

$$i + b + s = 1$$

파괴가 오직 이차결합이 있는 계면에서만 진행될 경우 $G_0=W_A$ 가 된다. 그러나 파괴가 오직 계면에서만 진행되는 것이 아니라 접착제 또는 피착제를 통하여 진행되면 비록 W_A 가 같더라도 접착제 또는 피착제를 변형시키는데 에너지가 더 소요되어 더욱 큰 접착에너지를 나타내게 된다.

이러한 흡착이론은 특히 상호확산이 없는 고분자/유리 고분자/금속의 접착에 잘 적용되며 그러한 예로서 에폭시 수지가 금속과 우수한 접착성을 나타내는 것은 대부분의 에폭시에 존재하는 수산기(hydroxy group)와 금속표면에 존재하는 수산기가 이차결합의 일종인 수소결합을 형성하기 때문이다.

5) 화학결합 (Chemical Bonding)

1차결합인 화학결합은 Van der Waals인력보다 강하므로 계면에 화학결합이 형성되면 접착력이 크게 증가하고 수분 등 주위 환경에 안정하다. 특히 피착제가 열경화성 수지와 같이 치밀한 구조를 가진 계면에서 접착제의 확산이 어려워 약한 접착성을 나타내게 되므로 화학결합이 형성되어야만 계면 접착력이 향상하게 된다. 이와같이 두 표면사이에 화학결합이 형성되어 접착력이 형성되는 것이 접착의 화학결합 이론이다. 화학결합은 계면의 두께가 매우 작아서 분석하기 어려우나 몇몇의 경우 계면에서의 화학결합이 접착력 향상의 주 요인임이 밝혀졌다. 에폭시/셀룰로오스의 경우 에폭시 수지의 에폭사이드와 셀룰로오스의 수산기가 반응하여 공유결합이 형성됨이 보고되어 있다. 또한 폴리우레탄/에폭시의 경우 공유결합 뿐만 아니라 결합에 참여한 원자들의 서로 다른 전기음성도(electronegativity)에 기인한 이온결합의 성질로 높은 접착력을 나타내게 된다.

수분 등 외부 환경에 안정하고 강한 접착강도를 형성하기 위해 계면에서

화학결합을 형성시키는데 사용되는 대표적인 것이 실란결합제(silane coupling agent)이다. 실란 결합제는 일반적으로 $X_3Si(CH_2)_nY$ 의 구조를 지니며 여기서 X는 가수분해가 가능한 알콕시, 염소 등이며 Y는 주어진 고분자의 반응기와 반응을 할 수 있는 관능성 알킬기로 비닐, 글리시딜, 메탈 크릴옥시 등이다. 이와같은 결합제는 실란계외에도 티탄, 크롬복합체가 있으며 실란결합제의 경우 다음과 같은 반응을 통하여 화학결합을 형성하게 된다.

- (1) X가 실란올로 가수분해되고 피착제 표면의 수산기와 반응하여 옥산결합을 형성한다.
- (2) 가수분해된 실란올은 축합반응에 의해 폴리실록산이 된다.
- (3) Y의 관능기가 고분자의 관능기와 반응하여 고분자/피착제를 화학적으로 결합시킨다

실란결합제에 의한 화학결합의 예를 그림 3에 나타내었다. 이런 화학결합을 이용할 때 특히 주의할 점은 관능기의 농도에 따른 접착력이 접착계에 따라 상이한 결과를 나타낸다는 것이다. 즉 에폭시/알루미늄, PVF/철의 접착에서는 접착력과 고분자내의 관능기의 농도사이에는 직선적 관계가 나타나나 그림 4에서와 같이 접착력은 관능기의 농도가 증가함에 따라 증가하다가 일정해지든지 혹은 감소하는 경향을 보이기도 한다. 이는 피착제 표면에 단층(monolayer)을 형성하고 남은 결합제 또는 관능기가 계면의 성질을 악화시키는 역할을 하여 나타나는 현상이다. 이와같은 화학결합을 형성시켜 접착력을 향상시키는 방법은 결합제 사용에 의한 고분자/유리섬유, 탄소 섬유, 접착, 고분자/금속의 접착 및 관능기를 도입시킨 고분자/고분자의 접착에 널리 이용되고 있다.

6) 약한 계면층 (Weak Boundary Layer)

Bikerman은 모든 접착계에서 아주 작은 두께이지만 항상 계면층이 존재하므로 오직 계면만의 파괴로 접착부의 파괴는 진행되지 않는다고 주장하였다. 그 근거로 확률적으로 계면의 파괴가 응집파괴 (cohesive failure)에 비해 어렵고 두 물질사이의 인력(A_{12})은 같은 물질사이의 인력 (A_{11} , A_{22})의 사이값이므로 ($A_{11} > A_{12} > A_{22}$) 인력이 낮은 물질(2)에서 파괴가 진행된다는 것이다. 약한 계면층이론은 매우 유용한 개념으로 이는 저분자량 성분, 윤활제 및 첨가제가 표면으로 이동하여 형성된다고 알려져 있다. 약한 계면층의 예로는 철의 녹과 같은 금속산화물을 들 수 있다. 특히 고분자의 경우 오염물질, 산화방지제 등의 첨가제 및 저분자량 성분의 표면 이동에 의하여 형성되거나 결정성 고분자의 경우 결정화가 일어나는 동안 표면으로 이동한 저분자량의 물질이 약한 계면층을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이러한 예로 철/PVAc/철의 접착에서 철의 표면에 decanoic acid의 농도를 변화시켜 접착력을 측정하는 것을 들 수 있다. 그림 5을 보면 철의 표면에 $0.14\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 의 단층 decanoic acid는 접착력을 급격하게 감소시킴을 알 수 있다. 이와 유사하게 철표면에 stearic acid층의 존재는 철/에폭시/페인트/에폭시/철의 접착력을 감소시킴을 보여준 결과도 있다. 그러나 위와같은 예는 약한 계면층의 존재를 간접적으로 증명한 것 뿐이며 이를 분리하여 직접적으로 약한 계면층의 존재를 증명한 예는 없다. 따라서 약한 계면층이 접착력과 접착부의 파괴현상에 얼마나 영향을 미치는지 아직 알 수 없는 상태이다.

7) 접착에너지 및 접착강도 측정

본 절에서는 실험실에서 접착계의 접착력을 측정하는데 적용되는 전형적인 표준방법에 대하여 다루고자 한다. 그러나 계면파괴가 진행되었다 하여도 이런 표준방법으로 계면에 작용하는 고유접착력을 측정하는 것은 불

가능하며 특히 접착계에서 응집파괴가 일어나는 경우 대부분의 측정방법은 접착부위의 설계에 필요한 기본적인 물성도 제공하지 못한다. 예로 많은 분야에서 간단하게 접착력을 측정하는 방법으로 사용되는 single lap joint 방법에서도 접착부의 응력에 대한 creep 특성, 강도, stiffness 등은 피착제의 탄성을, 두께 및 접착층의 두께 등의 영향을 받아 고유접착력의 측정을 어렵게 하고 있다.

접착에너지를 측정하는 표준방법은 ASTM에 의해 규정되어 있는데 그 대표적인 것을 소개하면 single lap joint test와 peel test는 상대적으로 쉽고 간단한 측정방법이다. 또한 single lap joint test와 double lap joint test는 수분, 온도 및 염 등 주위 분위기에 따른 접착력의 변화를 측정하는데 널리 이용된다. Peel test는 유연한 물질이 단단한 물질에 접착되어 있을 경우 접착력을 측정하는데 적당한 방법으로 실제 이러한 유형의 응력이 접착부위에 많이 가해지며 유연한 기질의 두께, 접착제 및 전처리 방법등의 선택에 유용한 방법이다. 접착강도 (adhesion strength)와 접착에너지 (adhesion energy)는 서로 간단한 수식에 의한 변환이 가능하며 이들 모두 측정속도, 온도, 응력의 유형의 영향을 받는다. 그러나 접착강도가 시편의 모양의 영향을 받는데 비해 접착에너지는 시편의 영향을 받지 않으므로 접착에너지가 접착부위의 성질을 측정하는데 더욱 유용하다고 할 수 있다.

2. Polyethylene terephthalate film의 접착성 향상 연구

Plastic film의 표면은 일반적으로 표면 에너지가 낮고, 이로 인해 coating, laminate, 인쇄, 증착가공에 있어서 접착성이 나쁜 경우에는 표면 개질이 요구된다. 접착제가 존재하지 않아도 film사이의 거리가 4 Å이 내의 경우에는 분자간력에 의해 접착이 가능하다. 그러나 가장 평활한

film의 경우에도 30 Å이상의 요철을 가지게 되고, 요철의 요부분만이 국부적으로 접촉하게 되어 접착력이 떨어지게 된다. 접착제의 역할은 요철 부분을 메꿈으로서 전면적 접착이 가능하게 하는 것으로, 요구되는 기본 특성으로서는 i) wetting 성 ii) 유동성, iii) 강한 응집력 등이다. PET film은 ester 기, benzene ring 등으로 인해 표면장력은 42~45 dyne/cm 정도로 상당히 낮고, 게다가 극성기, 수소결합 성분이 적기 때문에 high level의 접착력이 요구되는 경우에는 표면 개질이 요구된다. Plastic의 표면을 wetting 하기 위해서는 film의 표면장력을 높이거나, 혹은 용액의 표면장력을 낮게 하는 것이 유리하다. 표면 개질의 방법을 정리하면 다음과 같다.

1) 화학적 처리

비극성 polymer를 화학약품으로 처리하여 표면을 개질하는 방법은 예전부터 사용되어 왔다. PETdml 경우 표면을 NaOH 수용액으로 처리하면, 처리 시간에 따라 접착력은 증가하는 경향을 나타낸다. 화학적 처리는 확실히 효과는 있지만 양산 시에는 생산 속도, 폐액처리 등의 문제려 채용예가 적다.

2) 공기중 corona 방전 처리

Corona 방전 처리는 전극과 유전체 사이에 film을 통과시켜, 이 사이에 고주파, 고전압(1~6,000 kHz, 5~30 kV)을 인가하여 corona 방전에 의해 film 표면을 처리하는 방법이다. 처리강도가 비교적 안정하기 때문에 가장 널리 사용되는 방법이다. 공기 중 방전 jfl에 의해 film표면의 젖음성을 향상시킬 수 있으며, PET film의 경우 방전 처리에 의해 표면장력이 45~55 dyne/cm 정도로 크게 향상될 수 있다.

3) Plasma 처리

표면개질에 이용되고 있는 plasma는 전자밀도가 비교적 낮고(10⁻²~10⁻³ mmHg), 저압 gas 하에서 일어나는 glow 방전 plasma가 있다. 활성 입자의 에너지가 높고, 수명도 길기 때문에 bulk의 성질을 손상시키지 않으면서, 두께 1,000 Å 정도의 표면층을 변화시킬 수가 있다. 이 때문에 corona 처리로는 만족할 수 없는 기재에 대한 처리가 용이하다.

이상의 다양한 표면 처리 방법 중 PET 접착력 증가에 주로 사용되고 있는 방법은 1) 화학처리, 2) corona 처리, 3) 활성기 함유 유기물의 blend 혹은 공중합, 4) 3) 성분과의 복합 film, 5) 3) 성분의 under-coating 등이 대표적이다.

제 5 절 단량체 생산 현황

본 과제의 원활한 수행과 향후 상업화에 대비하여 현재 생산, 판매되고 있는 단량체들의 제조회사 및 가격을 조사, 정리하였다.

Dianhydrides

type	Suppliers	capacity (lb/year)	price (\$/lb)
PMDA	Allco Chemical Corp. (U.S.A)	0.5~1.0 x 10 ⁹ (PMDA + BTDA)	8.55~11.40
	Du Pont Japan/Mitsubishi gas	5 x 10 ⁶	12.9~13.25
	Daicel Chemical Ind. (Japan)	Pilot plant	-
	Huels (Germany)	2 x 10 ⁶	7.7~8.25
TMA	Amoco Chemical Co.	70 x 10 ⁶	2.48
	Mitsubishi Gas Chemical Co.,	Not known	-
BTDA	Alloco Chemical Company (U.S.A)	<2 x 10 ⁶ (PMDA+BTDA)	6.10~11.4
		Pilot plant	12.8~14.00
	Chemie Linz (Austria)	Small	
	Daicel (Japan)	-	
BPDA	Ube Ind. (the only commercial scale produce) and Occidental	Small	69.80
ODPA	Daicel chemical Ind.	Small	-
	(Occidental Technology)	(Pilot plant)	
6FDA	Hoechst AG (Germany)	5~10 x 10 ³	839
DOCDA	Dai Nippon Ink Company	-	(2,500¥)

Diamines

Type	Suppliers	Capacity (1b/year)	Price (\$/lb)
ODA	Du Pont	Commercially available	9.0~10
	Mallinckrodt	Not know	-
	ICMD SA (France)	-	-
	Wakayama Seika	-	-
	Koyyo Co. Ltd (Japan)	-	9.4~9.8
	Yamaguchi Pretecture	-	-
	Sumitomo Chemical Co.	-	-
MDA	Dow Chemical, U.S.A	-	-
	BASF Aktiengesellschaft (Germany)	-	-
	Uniroyal Chemical Srl (Italy)	-	-
	Thomas Swan Co. Ltd (U.K)	-	-
	Nippon PU Industry Co.	-	-
	Yamaguchi pretecture	-	-
	Sumitomo chemical Co.,	-	2.8~3.5
m-PDA (MPD)	Du Pont	-	-
	First Chemical Corp.	-	-
	Bayer AG (Germany)	-	9.9~11.0
	Mitsu Toatsu Chemicals	(PPD도 생산)	4.9-
	Nippon Kayaku Co.	(PPD도 생산)	(8.7~10.5)
	Sumitomo Chemical Company	(PPD도 생산)	-
P-PDA (PDD)	Du Pont	-	6.0~6.6
	Bay AG	-	-
	ICMDSA (France)	-	-

제 5 장 실험

제 1 절 실험재료

반응용제인 *m*-cresol (Aldrich Chemical Co. Inc., 99%, bp 203°C)은 CaH₂를 이용하여 12시간동안 탈수시킨 후 진공 증류하여 사용하였다. 또한, NMP(Aldrich chemical Co. Inc., 98%), DMAc (Aldrich chemical Co. Inc., 98%) 역시 CaH₂를 이용하여 12시간 동안 탈수 후 진공 증류하여 사용하였다. 5-(2,5-dioxotetrahydrol) 3-methyl -3-cyclohexene -1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA)는 acetic anhydrid/bezene 혼합용제를 사용하여 재결정 한 후 사용하였다. 본 연구에 사용한 대부분의 시약들은 각각의 특성에 적합한 정제과정을 거친 후 사용하였다.

본 연구에서 복합필름 제조시에 기재로 사용되는 PET 필름으로는 고유점도 0.3 ~ 1.0 dl/g 범위의 이축 배향 폴리에스테르(biaxially oriented PET) 필름을 사용하였으며, PI 수지와 PESt 필름의 접착력 증가를 위해, 폴리에스테르 필름 표면을 코로나 처리한 corona-PET를 사용하기도 하였다. 또한, sodium sulfate로 치환된 단량체로부터 제조한 공중합 PET가 박막 코팅된 C-PET film을 기재의 하나로 사용하였다. 본 연구에서 사용한 PET 필름 표면의 표면장력은 50 ~ 60 dyne/cm의 범위를 나타내었다.

제 2 절 특성평가

1. 구조분석(Structure Identification)

제조된 폴리이미드 수지의 구조분석은 FT-IR spectroscopy (Bio-rad Digi-Lab division FIS 20/80)의 ¹H-NMR spectroscopy (Bruker AMX 500)을 사용하여 분석하였으며, CDCl₃ 혹은 dimethyl sulfoxide-d₆ (DMSO-d₆)를 용제로 사용하였다. 또한 elemental analysis (FISONS Instrument EA-1108)를 이용하여 중합체의 원소분석을 행하였다.

2. 분자량 측정 (Molecular Weight Measurement)

진공 건조된 폴리이미드 수지 분말을 0.5 g/dL의 농도로 *m*-cresol 또는 NMP에 녹인 다음, 30°C의 온도에서 Ubbelohde viscometer (size 150)를 이용하여 용액의 고유점도 (inherent viscosity : η_{inh})를 측정하였다. 또한 Waters Model 150C ALC/GPC를 사용하여 제조된 수지들의 수평균 분자량, 중량 평균 분자량 및 PDI (poly dispersity index)를 측정하였다(30°C, 사용용매: chloroform). 이때 분자량의 calibration을 위해 monodisperse polystyrene standard 를 사용하였다.

3. 용해도

제조된 폴리이미드 수지의 용해도는 0.1 wt/vol %의 농도로 상온에서 24 시간 방치한 후, 육안에 의해 판정하였다. 이 때 용매는 *m*-cresol, NMP, DMF, TCE, CHCl₃, THF, γ -butyrolacton등을 사용하였다.

4. 열적성질(Thermal Property)

제조된 중합체들의 열적 성질은 TGA(Thermo Gravimetric Analyzer: TA Instrument 2910) 및 DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 측정하였으며, 이때 승온속도는 10 °C/min으로 하였고, 질소 흐름 속도는 50 cc/min로 고정하였다.

5. 표면장력 (Contact Angle 및 Surface Tension)의 측정

폴리이미드 필름 표면과 Water 혹은 diiodomethane이 이루는 접촉 각을 측정하여 surface tension을 결정하였다. 표면장력은 dynamic contact angle analyzer (Khan, DCA-322)와 Rame-Hart telescopic goniometer, Gilmont syringe NRL. C.A.Goniometer (Model 100-00115)를 이용하여 측정하였다.

제 3 절. PI 중합체의 제조 및 PET/PI 복합 필름의 제조

1. 가용성 폴리이미드 수지(DPI-1)의 제조

1) 단일단계 중합법

교반기, 온도조절장치, 질소주입장치, 적하깔대기 및 냉각기를 부착한 50 ml의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 1.08 g의 TPE-Q (0.01 mol)을 반응용매인 메타-크레졸에 용해시킨 후, 질소가스를 통과시키면서 고체상의 DOEDA 2.64 g(0.01 mol)을 고형분 농도(solid content) 15 중량%로 하여 서서히 첨가하였다. 반응온도를 70℃까지 승온시킨 후, 2시간 동안 반응을 진행시켰다. 계속하여 용매의 환류온도까지 승온시킨 후, 8시간 동안 교반시켰다. 이때 이미드화 촉매로서 이소퀴놀린을 전체 반응혼합물에 대하여 3 중량%의 양으로 첨가하였으며, 반응이 종료된 후 반응혼합물을 와링블렌더(Waring blender)를 이용하여 과량의 메탄올로 3회 이상 세척한 후, 120℃의 온도에서 감압, 건조시켜 신규한 폴리이미드 수지를 수득하였다. 이때 중합반응의 수율은 정량적인 것으로 확인되었으며, 메타-크레졸을 용매로하여 0.5 g/dL의 농도로 30℃에서 측정한 고유점도는 1.42 dL/g이었다.

수득된 폴리이미드 수지는 시차주사열량계(DSC; differential

scanning calorimeter)를 이용하여 유리전이온도를 측정하였다.

2) 촉매하에서의 이단계 중합법

온도계, mechanical stirrer, N₂-inlet, N₂-outlet, dean stark, 냉각기가 부착된 250mL, 4-necked, round flask에, NMP 140 mL를 넣고, 2,2-bis(4-[4-aminophenoxy]phenyl) sulfone (p-BAPS) 21.28 g (49.2 mmol) 을 넣은 후 질소기류하에서 완전히 녹인다. 여기에 5-(2,5-dioxotetrahydro)3-methyl-3-caclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA) 13.00 g (49.2 mmol) 을 투입한 후, ice bath에서 18시간동안 교반한다. Crotonic acid 8.00 g과 1,2-dichloromethane 35 mL를 저층은 후 180 C에서 10-12 시간동안 azeotropic reflux하였다. 반응중 생성된 물은 Dean-stark trap으로 제거하였다. 반응용액을 과량의 methanol 에 부어 침전시켜 섬유상의 polymer를 얻었다. 얻어진 polymer를 waring blender에서 분쇄시킨 후 여과한 다음, 12시간동안 methanol을 이용하여, soxhlet를 행하고, 100 C의 온도에서 12시간동안 진공건조를 하였다. 얻어진 polymer의 inherent viscosity는 0.54 였다.

3) 무촉매하에서의 이단계 중합법

중합방법은 case 2)와 동일하였으며, 이 경우에는 crotonic acid 를 첨가하지 않았다. 얻어진 polymer의 inherent viscosity는 0.41이었다.

2. PAA의 제조

온도계, mechanical stirrer, N₂-inlet, N₂-outlet, dean stark , 냉각계가 부착된 250mL 4-neck 둥근 플라스크에 NMP 126 mL를 넣고 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene (TPE-Q) 16.59 g (56.77 mmol)을 넣은 후 질소기류하에서 완전히 녹인다. 여기에 DOCDA 15 g (56.77 mmol)을 투입한

후 ice bath에서 24 시간동안 교반하였다. 중합용액을 NMP 158 mL를 넣어 10 wt%로 희석시킨다.

3. PAA/PI 조성물의 제조

1) PAA/PI blend의 제조

온도계, mechanical stirrer, N₂-inlet, N₂-outlet, dean stark , 냉각계가 부착된 250mL 4-neck 둥근 플라스크에 NMP 90 mL를 넣고 상기의 실험에서 제조한 37.85 mmol의 DPI-7을 넣고 12 시간동안 용해시킨다. 여기에 100 ml의 NMP 및 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene (TPE-Q) 11.06 g (37.85 mmol)을 넣은 후 질소기류하에서 완전히 녹인다. 이어서 DOCDA 5 g (18.92 mmol)을 서서히 투입한 후 ice bath에서 24 시간동안 교반하였다.

2) PI/PAA block 공중합체의 제조

온도계, mechanical stirrer, N₂-inlet, N₂-outlet, dean stark , 냉각계가 부착된 250mL 4-neck 둥근 플라스크에 NMP 84 mL를 넣고 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene (TPE-Q) 11.06 g (37.85 mmol)을 넣은 후 질소기류하에서 완전히 녹인다. 여기에 DOCDA 5 g (18.92 mmol)을 투입한 후 ice bath에서 2시간동안 교반한 다음, 1,2-dichloromethane 21 mL를 넣은 후 180 C에서 4시간동안 azeotropic reflux를 하였다. 반응 중 생성된 물은 Dean-stark trap으로 제거하였다. 실온으로 냉각시킨 후 DOCDA 5 g (18.92 mmol)을 넣고, 15시간동안 교반시킨다. 중합용액을 NMP 99 mL를 넣어 10wt%로 희석시킨다.

3) PI/PAA in-situ 중합체의 제조

온도계, mechanical stirrer, N₂-inlet, N₂-outlet, dean stark , 냉각계가 부착된 250mL 4-neck 둥근 플라스크에 NMP 84 mL를 넣고 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene (TPE-Q) 11.06 g (37.85 mmol)을 넣은 후 질소기류하에서 완전히 녹인다. 여기에 DOCDA 5 g (18.92 mmol)을 투입한 후 ice bath에서 2시간동안 교반한 다음, 1,2-dichloromethane 21 mL를 넣은 후 180 C에서 4시간동안 azeotropic reflux를 하였다. 반응 중 생성된 물은 Dean-stark trap으로 제거하였다. 실온으로 냉각시킨 후 DOCDA 5 g (18.92 mmol)을 넣고, 15시간동안 교반시킨다. 중합용액을 NMP 99 mL를 넣어 10 wt%로 희석시킨다.

4. PET/PI 복합 필름의 제조

본 연구에서 제조한 폴리이미드 수지는 테트라히드로푸란 또는 클로로포름과 같은 저비점용액이나 감마-부티로락톤과 같은 저흡수성 용매 등에 높은 가용성을 나타내어 필름으로의 성형성이 우수하다는 장점을 갖는다. 본 연구에서는 제조한 가용성 폴리이미드 수지를 고비점 극성 용매에 용해시킨 뒤, 폴리에스테르 필름위에 코팅하여, 건조 후 두께가 1 ~ 20 μm 인 폴리이미드 박막이 단면 혹은 양면으로 코팅된 폴리에스테르 복합 필름을 제조하였다. 이때, 가용성 폴리이미드 수지를 용해시키기에 적합한 고비점 극성 용매로는 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등 중에서 선택된 비극성 양자 용매를 사용하며, 5 ~ 20%의 농도로 용해시켰다. 얻어진 폴리이미드 수지 용액을 10 ~ 150 μm 두께의 폴리에스테르 필름위에 10 ~ 200 μm 의 두께로 단면 혹은 양면 코팅한 후, 160, 180 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 각각 1 ~ 12 시간동안 가열 건조하였다. 대표적인 실험예는 다음과 같다.

DMF를 용제로 하여 10wt% polyimide solution을 제조한 후 0.1 um syringe filter로 여과하여 불순물을 제거한다. 이 용액을 COPET위에 메이어 bar로 coating하여 1-3 um의 polyimide 박막 film을 만든다. coating된 PI 박막 film을 oven에서 80 C에서 30 분간 건조한 후, 160 C 에서 1시간, 180 C에서 1 시간 건조하였다.

5. 접착력 측정용 PET/PI 복합 sheet의 제조

MEK 에 40% 비율로 녹아있는 접착용 epoxy 100 g 에 경화촉진제 0.1 g 과 m-xylenediamine 1.8 g을 넣고, mechanical stirrer를 이용하여 1시간동안 교반한다. 기포가 완전히 없어지면, 이 용액을 PI가 박막 coating된 C-PET위에 stainless bar를 이용하여 약간 두껍게 coating한다. 80 C의 oven에서 15분간 오븐아둔뒤, epoxy면과 동판의 뒷면이 맞닿게 붙인다음, 130 C의 press에서 300 kg의 압력하에서 10분간 놓아둔다. 약 1-2 시간에 걸쳐 press에서 서서히 냉각시킨 다음 press에서sample을 제거한다. 이 sample을 약 1 cm폭으로 잘라서 180 C peel test를 실시하였다.

6. 내열 수축성 측정용 양면 coating film 제조

PI 1 g DMF 9g에 녹여 10% Coating 용액을 제조한 후, 0.1 um syringe filter로 여과하여 불순물을 제거하였다. 이 PI용액을 C-PET의 한 쪽면에 메이어 bar로 coating한 후 80 C의 oven에서 30 분간 건조시킨 다음, C-PET의 다른 쪽면에 다시 Mayer bar로 PI용액을 coating한다. coating된 박막 film을 80 C의 oven에서 30 분간 건조시킨 후, 160 C 에서 1시간, 최종적으로 180 C에서 1 시간 건조시킨다. 양면 coating된 film을 7-8 cm의 크기로 자른다음, 양쪽을 clip으로 잡아준다. 230 C로 setting된 furnace의 일정한 장소에 30 초간 놓아둔 후 꺼내어 양면 coating된 film

의 수축정도를 육안으로 측정하였다.

7. PI film의 제조

PI 1 g을 NMP 9 g에 녹여 10% coating 용액을 제조한 후, 0.45 μm syringe filter로 여과하여 불순물을 제거하였다. 이 용액을 15*15 cm glass위에 doctor blade로 coating한 후, vacuum하에서 60 C에서 1시간, 80 C에서 30분, 최종적으로 160 C에서 1-2시간동안 건조하였다. film의 두께는 약 40-50 μm 로 조절하였다.

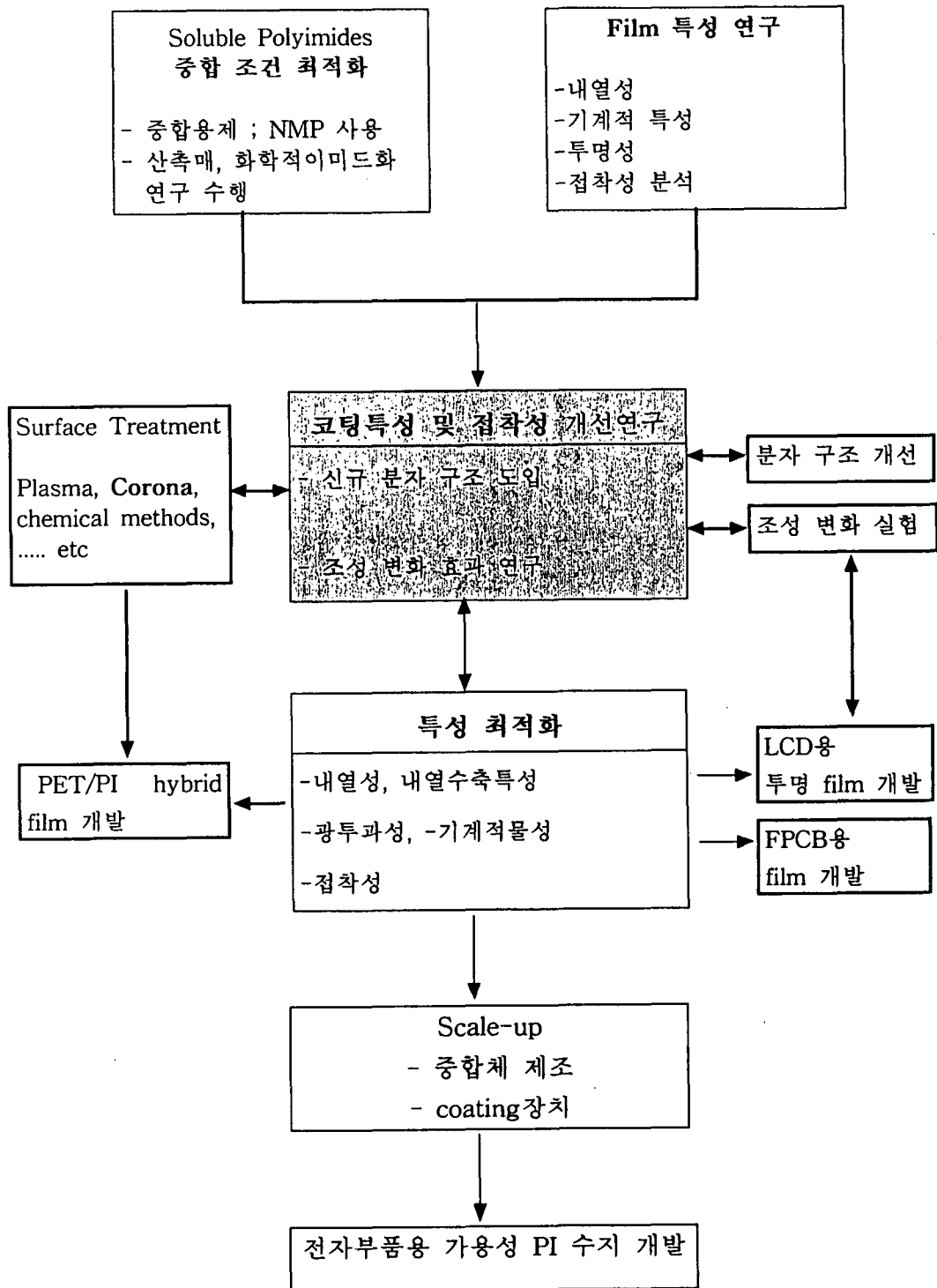
제 6 장 결과 및 고찰

제 1 절 연구접근 방법

본 연구에서 개발 하고자 하는 가용성 폴리이미드 수지는 투명성, 낮은 수분 흡수율, 우수한 내열성 등이 요구되는 분야, 즉, 액정 배향막 소재, PWB(printed wiring board)와 같은 multilayer structure 내에서의 내열 기능성 소재로서 유용하게 사용된다. 잘 알려진 바와 같이, 다양하고 엄격한 특성들이 요구되는 전기, 전자용 소재에 있어서, 폴리이미드 수지는 유전상수, 수분 흡수율 및 내열성 등의 요구 특성을 모두 만족시킬 뿐만 아니라, processing solvents에 대한 내용제성, pin-hole free coating, 각종 substrates (silicon dioxide, silicon nitride, aluminum, copper, other polymers...)에 대한 우수한 접착성, ionic purity 및 plasma etching(혹은 RIE)등의 공정에 적합한 etching rate를 가지고 있는 장점이 있다. 그러나, 잘 알려진 바와같이 aromatic polyimides는 높은 aromatic density로 인해 자외선의 흡수가 매우 높으며, 또한 polymer chain내에 electron-rich 혹은 electron deficient site가 존재하게 되어 이로 인해 고분자 사슬 사이에 charge transfer complex (CTC)가 형성된다. Aromatic group의 존재로 인한 자외선 흡수 및 CTC 형성은 폴리이미드 수지의 색상 저하 및 quantum yield 감소의 주요한 원인으로 작용하게 된다. 따라서, 본 연구에서는 기존의 방향족 폴리이미드 수지에 비교하여 용해성이 우수할 뿐만 아니라, 내열성의 저하를 최소화 할 수 있는 새로운 구조의 지방족 폴리이미드 수지를 분자 설계하여 제조한 후, 이들의 제반 특성을 평가 하였으며, 이의 대량 생산을 위한 제조 기술을 확보 하였다.

뿐만아니라, 제조한 가용성 PI 수지의 응용성의 확대를 위해

PET/PI hybrid film의 제조 및 특성 평가, LCD용 투명 film의 제조 및 특성 평가, 2-layer FPCB용 film으로서의 특성 평가 연구를 수행하여 대량 생산을 위한 기반 기술을 축적하였다. 본 연구의 추진 방법을 scheme 6-1에 도시하였다.



scheme 6-1. 연구 추진 체계

제 2 절 가용성 PI 수지의 제조 조건 최적화

1. 가용성 PI 제조를 위한 지방족 dianhydride 선정 연구

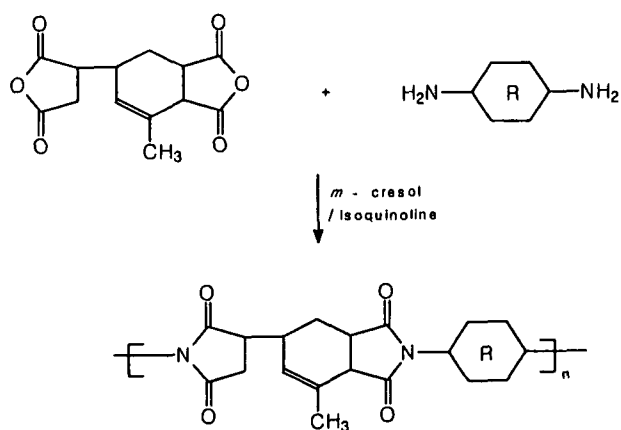
내열성 및 용해 특성의 조화가 우수한 가용성 폴리이미드 수지의 제조를 위해 본 연구에서는 현재 상업적으로 시판되고 있는 alicyclic dianhydride과 p-phenylene diamine을 사용하여 폴리이미드 수지를 제조하였으며, 이들 중 가장 우수한 내열성 및 용해 특성을 나타내는 단량체를 선정하여, 다양한 디아민과 중합 연구를 수행하였다. 그 결과, 단량체 DOCDA 및 DOTDA로부터 제조된 polyimides의 경우, NMP, m-cresol 및 γ -butyrolactone등의 고비점 용매에 상온에서 쉽게 용해되는 우수한 용해 특성을 나타내었으며, 유리전이온도가 300℃이상이 되는 뛰어난 내열성을 보였다. 뿐만아니라, DOCDA 를 단량체로 사용한 PI 수지는 무색 투명 film으로의 제막이 가능하였다. 따라서, 본 연구의 산이무수물로서 DOCDA를 선정한 후 단량체 다양화 연구를 수행하였다.

2. 가용성 PI 수지의 분자 구조 다양화 연구

상기한 단량체 선정 연구 결과를 토대로 본 연구에서는 DOCDA를 신규 가용성 폴리이미드 수지 제조를 위한 산무수물 단량체로 선정한 후, 분자구조 다양화 연구를 수행하였다. 즉, 본 연구에서는 본 연구팀에서 확립한 단일 단계 중합 방법을 사용하여, 신규 지방족 고리계 가용성 폴리이미드 수지를 고분자량으로 제조한 후, 사용 지방족 산이무수물 단량체 및 디아민의 구조와 중합체 특성과의 상관관계를 규명하였다.

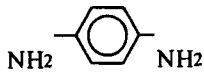
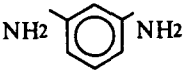
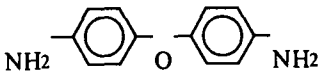
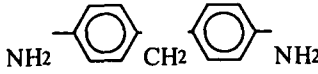
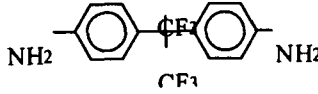
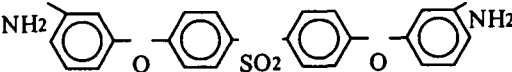
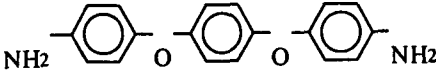
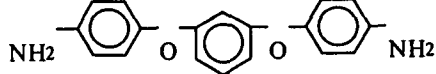
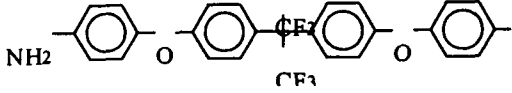
제조된 공중합체의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR spectroscopy를 이용하

여 확인하였다. Figure 5-1과 5-2에 대표적으로 DPI-1수지의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼과 FT-IR스펙트럼을 도시하였다. Figure 5-1의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 알 수 있듯이 10-12 ppm사이에서 polyamic acid의 proton peak이 전혀 나타나지 않는 것으로 미루어 직접 이미드화 방법에 의해 제조된 본 연구의 폴리이미드 수지는 이미드화 반응이 거의 완전히 진행되었음을 확인할 수가 있었다. 또한 Figure 6-2의 FT-IR spectrum에서는 1780 cm^{-1} [$\nu\text{C=O imide}$ (I) band]와 1380 cm^{-1} [$\nu\text{C-N imide}$ (II) band]에서 이미드기의 특성 band가 확인되었다.



Scheme 6-1. 단일단계 중합에 의한 폴리이미드의 제조

Table VI-1. 가용성 PI 제조 실험 결과

Polyimide	Monomers (mole ratio)	Structures	η_{inh} (dL/g)
D-PI(1)	DOCDA/ p-PDA(10/10)		0.56 (1.42)
D-PI(2)	DOCDA/ m-PDA (10/10)		0.48 (0.76)
D-PI(3)	DOCDA/ ODA (10/10)		0.73 (1.31)
D-PI(4)	DOCDA/ MDA (10/10)		0.71 (1.39)
D-PI(5)	DOCDA/ HFDA (10/10)		0.36 (0.60)
D-PI(6)	DOCDA/ m-BAPS (10/10)		0.58 (0.76)
D-PI(7)	DOCDA/ TPE-Q (10/10)		0.78
D-PI(8)	DOCDA/ TPE-R (10/10)		0.74
D-PI(9)	DOCDA/ HFBAPP (10/10)		0.83 (1.12)

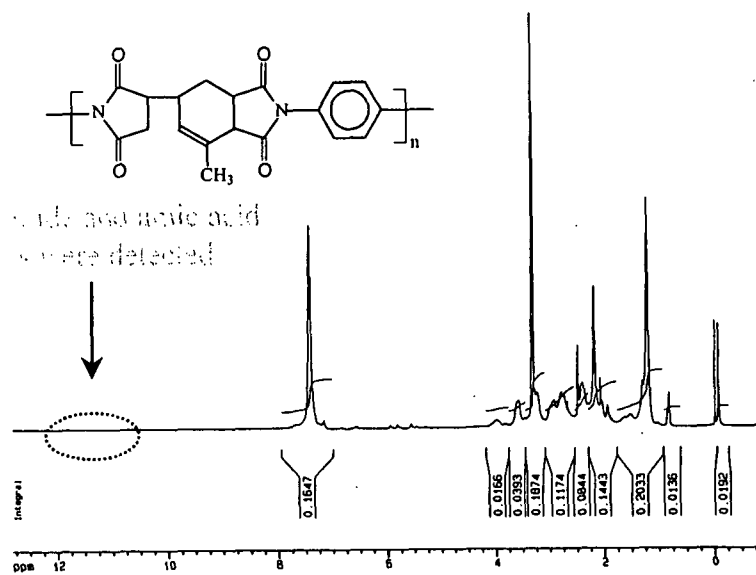


Figure 6-1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DPI-1

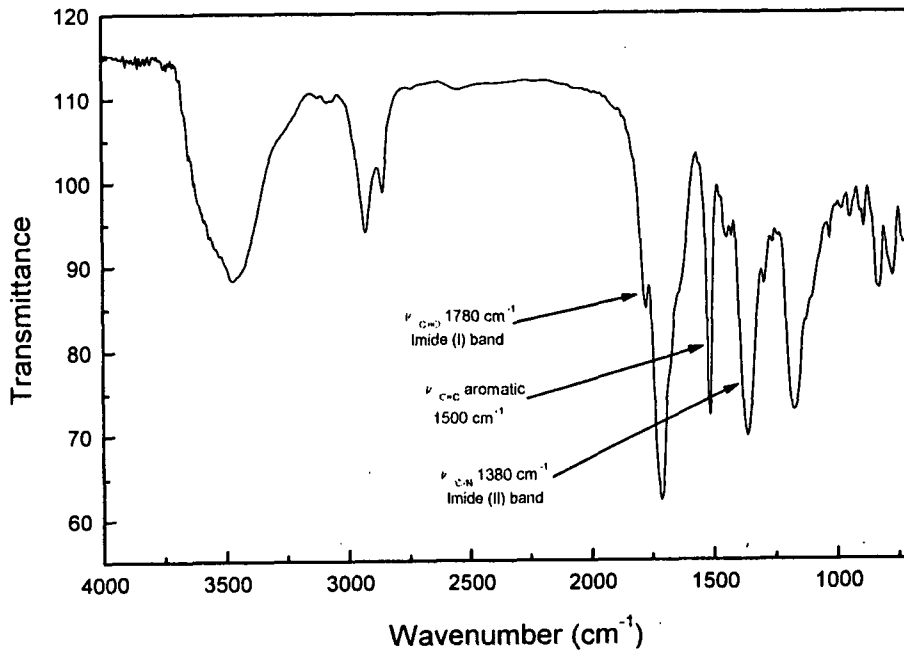


Figure 6-2. FT-IR spectrum of DPI-1

3. 중합조건 최적화 연구

1) 중합 반응의 범용 용매화 연구, 촉매 사용을 통한 중합조건 개선 연구수행 (Polyimide : DPI-1)

- 본 연구에서는 공업화에 제약을 가지고 있는 *m*-cresol 대신 NMP, DMAc 등의 비양자성 극성 용매하에서 고분자량의 중합체를 제조하였다. 이때 촉매로서는 *p*-toluenesulfonic acid 및 isoquinoline 등을 사용하였으며, 전자의 경우 우수한 분자량 증가가 더 우수하게 나타났다. (고유점도 >0.9 dl/g).

- 뿐만아니라, 단량체 내에 acid기를 함유하고 있는 디아민 단량체인 3,5-diamino benzene sulfonic acid 및 3,5-diamino benzoic acid등을 단량체로 도입하여 무촉매하에서 고분자량의 중합체를 제조하였다.

Table VI-2. 중합 조건 최적화 연구 결과

사용용제	촉매	고유점도(dl/g)	중합방법
m-cresol	Isoquinoline(IQ)	1.60	One-step Method
m-cresol	-	0.35	
NMP	IQ	0.31	
NMP	p-Toluene Sulfonic Acid(PTS)	0.90	
NMP/DCB	-	0.28	
NMP/DCB	PTS	0.68	
NMP	Ac ₂ O/pyridine	> 0.50	Two-step Method
NMP	Azeotrope/DAS or DAB	0.38~0.56	One-step Method
NMP	Catalyst with low bp	?	One-step Method

2) DOCDA 정제 방법 최적화 연구

- 또한, 단량체인 DOCDA의 정제 방법의 개선에 의해 고분자량의 PI 수지의 제조가 가능하였으며, 재결정을 거치지 않은 단순 진공 건조에 의해 고유점도가 0.35 dl/g 이상인 중합체의 제조가 가능하였다.

Table VI-3. DOCDA 정제 방법에 따른 PI 수지 제조 결과

PIs	Diamines	고유점도(dl/g)		
		재결정/cat	재결정	Vac. drying
DPI-6	BAPS	0.54	0.41	0.35
DPI-7	TPE-Q	0.66	0.56	0.48

제 3 절 가용성 PI의 Scale-up 실험

본 연구에서는 가용성 PI 수지의 대량 생산을 위한 선행 연구로서 10Lzmrldml glass 반응기를 제작한 후, 대량화 연구를 수행하였으며, Table VI-4에 결과를 정리하였다.

Table VI-4. 가용성 PI 수지(DPI-7)의 scale-up 실험 결과

Reactor size (L)	고유점도(dl/g)
0.5	0.78
5	0.65
10	0.58

제 4 절 액정디스플레이용 무색 투명 PI film의 제조 및 특성 평가

가용성 PI 수지의 LCD 용 투명 film으로서의 응용을 위해 본 연구에서는 고형분 함량 10 % 로 조정된 가용성 PI 수지의 NMP 용액으로부터 film을 제조한 후, 이들의 특성을 평가하였다. 특성 평가의 결과는 다음과 같다.

1. 용해도

Glass 혹은 plastic substrate위에 수 μm 정도의 균일한 박막을 형성하기 위해서는 사용 용매의 표면장력, 증기압 뿐만아니라 폴리이미드 수지의 용해도 역시 매우 중요한 요인으로 작용한다. 예를 들어 ITO glass위에 고분자 용액을 스핀 코팅할 경우, 고분자 용액의 표면장력이 낮을 경우 glass표면에 대한 wetting성이 좋아지게 되고, 동시에 사용 용매의 증기압이 낮거나 혹은 고분자의 용해도가 클수록, 형성되는 고분자 필름 표면의 평탄성이 증가하게 된다. 따라서, 보다 낮은 표면장력 및 증기압을 가진 유기 용매에 폴리이미드 수지가 우수한 용해 특성을 나타낸다면 도포성 및 표면균일도가 우수한 고분자 박막을 제조할 수 있을 것이다. 뿐만아니라, 사용 용매의 비점이 낮다면 필름 성형 온도를 낮출 수가 있다는 잇점도 있다. 따라서 본 연구에서는 제조한 중합체의 각종 유기 용매에 대한 용해성을 평가하였으며, 그 결과를 균일한 박막제조를 위한 기초 자료로 활용하였다. 본 실험에서 제조된 중합체들의 용해도는 0.5 wt%의 농도하에서 측정하였으며, 상온에서 24시간 방치 후 육안에 의해서 용해도의 정도를 판정하였다. 측정 결과는 아래의 Table 3-4 에 나타내었는데, Table에 나타낸 바와 같이 지방족 고리 구조가 도입된 폴리이미드 수지들은 대부분의 유기 용제에 우수한 용해성을 나타내었다. 특히 NMP, DMSO, DMAc등의 aprotic polar solvents에는 거의 모든 중합체가 상온에서 용해되는 특성을 나타내었으며, 사용 디아민의 유연성이 증가함에 따라 표면장력이 낮은 용매에도 우수한 용해력을 나타내었다.

Table VI-5. 가용성 PI 수지의 용해도

PIs	Solubility				
	NMP	DMF	γ -BUL	m-cresol	TCE
D-PI(1)	++	++	++	++	++
D-PI(2)	++	+-	+-	++	++
D-PI(3)	++	++	++	++	++
D-PI(4)	++	+-	+-	+-	++
D-PI(5)	++	++	++	++	++
D-PI(6)	++	++	++	++	++
D-PI(7)	++	++	++	++	++
D-PI(8)	++	++	++	++	++
D-PI(9)	++	++	++	++	++
D-PI(10)	++	++	++	++	++

2. 기계적 특성

본 연구에서는 약 $30\mu\text{m}$ 두께의 film을 제조하여 인장강도 (tensile strength) 및 신장율 (elongation)을 평가하였으며, 측정 결과를 Table VI-6에 나타내었다. Table에서 나타내었듯이 본 연구에서 제조한 지방족 고리계 폴리이미드 film의 인장강도 및 신율은 각각 $907\sim 1225\text{ kg/cm}^2$ 및 $15\sim 37\%$ 의 범위에 있음을 알 수가 있었다.

Table VI-6. 가용성 PI film의 기계적 특성

polyimide	인장강도 (kg/cm ²)	신도(%)	선열팽창계수	
D-PI(1)	328	3.8262	1.58353	1.55673
D-PI(2)	302	3.9348	1.57363	1.56139
D-PI(3)	285	3.5652	1.57994	1.56526
D-PI(4)	284	3.2975	3.2975	1.57613
D-PI(5)	283	3.0072	1.51815	1.50622
D-PI(6)	281	-	1.59588	1.57969
D-PI(7)	273	3.9888	1.58385	1.57120
D-PI(8)	226	3.2337	1.58567	1.57620
D-PI(9)	276	3.0174	1.54784	1.53224
D-PI(10)	204	-	-	-

3. 광투과 특성

액정표시소자로 대표되는 디스플레이용 전자기기 부품 소재로서 사용되기 위해서는 가시광선 영역에서의 광투과도(transmittance)는 매우 중요한 특성의 하나로 요구된다. 그러나 지금까지 개발된 대부분의 방향족 폴리이미드 수지들은 사슬간의 charge transfer complex (CTC)의 형성으로 인해 진한 노랑 혹은 갈색의 어두운 색깔을 띠게 되는 문제를 안고 있다. 따라서 본 연구에서는 UV-vis spectroscopy를 이용하여 제조한 중합체들의 가시광선 영역에서의 광투과도를 측정하였으며, 얻어진 spectra를 Figure 3-2에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 본 연구에서 제조한 대부분의 가용성 폴리 이미드수지들은디아민의 종류에 관계없이 모든 film들이 400nm ~ 700nm파장의 가시광선 영역에서 80 % 이상의 우수한 광투과성을 나타내었다. 이는 dianhydride로서 사용한 alicyclic moiety가 중합체 사슬의 자유 부피를 증가시킨 결과, 중합체 사슬간 거리의 증가와 더불어 사슬간 상호작용의 감소에 기인 하는 현상으로 사료된다.

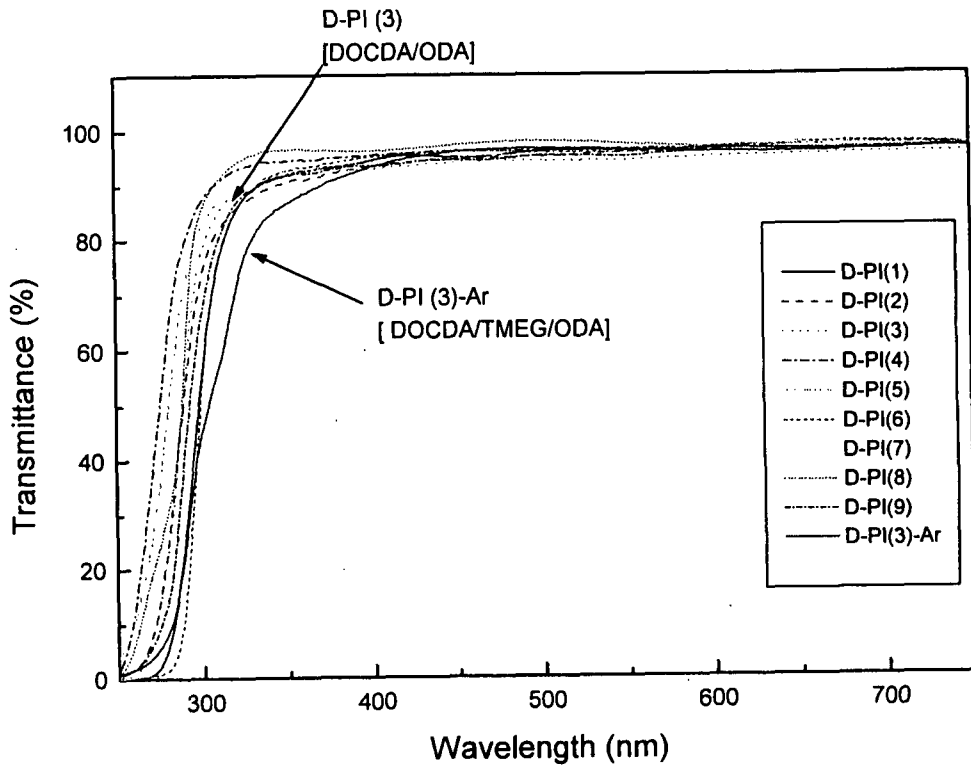


Figure 6-3. UV-Visible Spectra of soluble polyimides

4. 내열성 및 전기적 특성

제조된 가용성 폴리이미드의 내열성을 평가하기 위해 본 연구에서는 DSC 및 TGA 분석을 통하여, 유리전이온도(Tg) 및 열분해거동을 조사하였다. Table V-7에 정리한 바와 같이 본 연구에서 제조한 중합체들의 유리전이온

도는 186 ~ 327℃ 범위이었으며, 디아민의 유연성이 증가할수록 유리전이 온도는 감소하는 경향을 나타내었다.

또한 본 연구에서는 10 kHz 주파수하에서 전기용량 측정법에 의해 제조한 film의 유전상수를 측정하였다. 본 연구에서 제조한 지방족 고리계 폴리아미드의 유전상수는 디아민의 유연성이 증가할수록 감소하는 경향을 보여주었으며, 특히 HFDA 및 HFBAPP 로부터 제조된 DPI-5 및 DPI-9의 경우 3.00~3.01 정도의 낮은 유전 상수를 보여주었다. 또한 film박막의 굴절률은 crystal rotation method에 의해 평가하였으며, in-plane refractive index는 1.51825~1.59588, out of plane refractive index는 1.50622~1.57969의 범위에 있었으며, 플루오린 함유 그룹을 함유한 단량체인 HFDA로 부터 제조된 DPI-5의 경우 가장 낮은 굴절률을 나타내었다. 반면, 굴절률 이방성인 birefringence의 경우에는 가장 구부러진 형태의 디아민인 TPE-Q로 부터 제조된 DPI-8의 경우 가장 낮은 굴절률 이방성을 나타내었다.

Table VI-7. 가용성 PI 수지의 내열성 및 전기적 특성

polyimide	Tg (℃)	Dielectric constant	Refractive Index (at 632.8 nm)		Birefringence (Δn)
			n(TM)	n(TE)	
D-PI(1)	328	3.8262	1.58353	1.55673	0.02680
D-PI(2)	302	3.9348	1.57363	1.56139	0.01224
D-PI(3)	285	3.5652	1.57994	1.56526	0.01468
D-PI(4)	284	3.2975	3.2975	1.57613	0.01207
D-PI(5)	283	3.0072	1.51815	1.50622	0.01203
D-PI(6)	281	-	1.59588	1.57969	0.01619
D-PI(7)	273	3.9888	1.58385	1.57120	0.01265
D-PI(8)	226	3.2337	1.58567	1.57620	0.00947
D-PI(9)	276	3.0174	1.54784	1.53224	0.01560
D-PI(10)	204	-	-	-	-

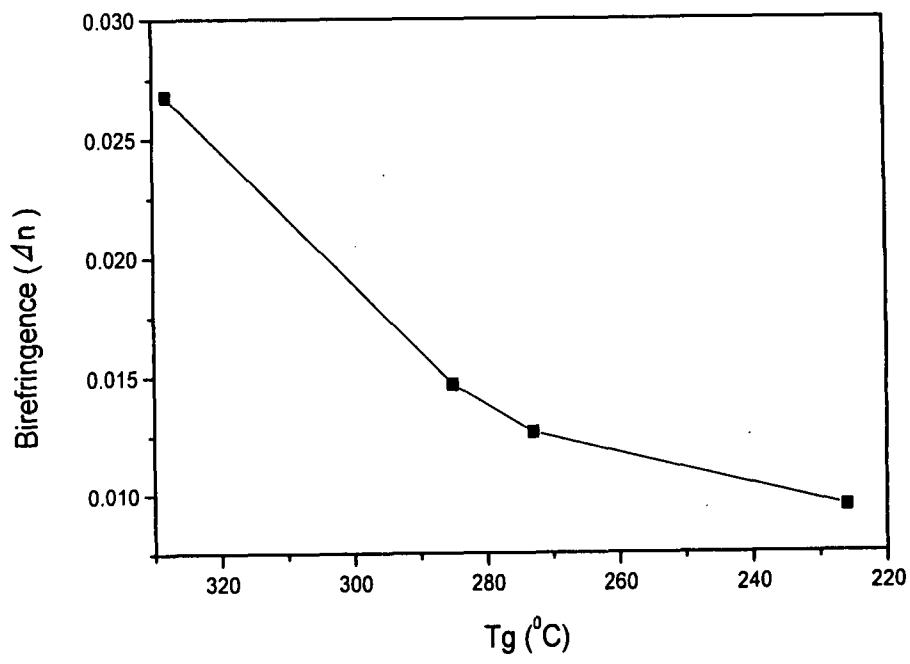


Figure 6-4. 중합체의 분자 구조와 유리전이 온도와의 관계

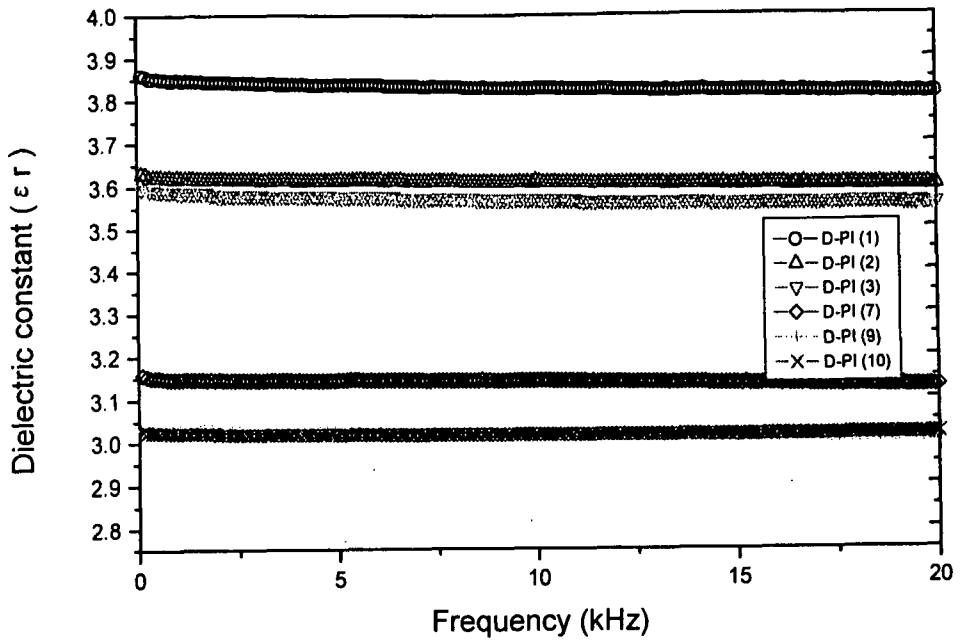


Figure 6-5. 유전상수와의 관계

○ 본 연구의 가용성 PI 수지 용도 다양화 연구의 하나로서 신규 2 layer FPCB용 copper/PI laminate의 제조 연구를 수행하였으며, 이를 위해 기 제조된 가용성 폴리이미드 film의 열팽창계수, 겉보기 Tg 등을 평가하였으며, 결과를 Table VI-8에 정리하였다.

[film 제조조건 : Solvent casting (, in NMP, 고형분함량 : 10wt%) → 80℃/30분 → 160℃/1시간 → 180℃/1시간]

Table VI-8. 가용성 PI film의 겉보기 Tg 및 열팽창계수

PIs	겉보기 Tg(℃)	열팽창계수(ppm)
DPI-1	299	36
DPI-2	209	34
DPI-3	242	66
DPI-4	260	67
DPI-5	265	76
DPI-6	233	70
DPI-7	208	74
DPI-8	161	115
DPI-9	221	71
DPI-10	192	98
DPI-11	320	수축
DPI-12	291	46

o 제조한 copper/PI laminate의 계면 접착성을 평가한 결과 1,000g/cm정도의 우수한 특성을 나타내었으며(180 ° peel test), 이는 2-layer FPCB용 film으로서의 사용이 가능함을 나타내고 있다.

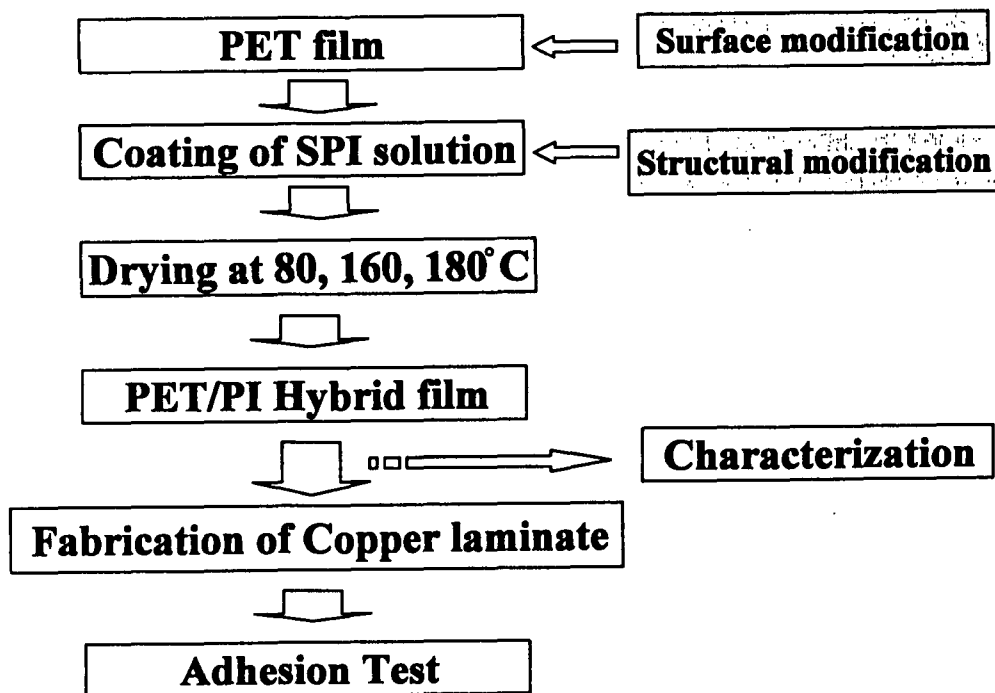
5. 표면 장력

본 연구에서는 폴리이미드 수지의 분자 구조와 표면 특성과의 관계를 조사하기 위하여, 폴리이미드 film의 표면장력을 측정한 후, 분자 구조와의 상관관계를 검토하였다. 즉, 폴리이미드 필름과 표면 장력이 알려

진 용매와의 (water 혹은 diiodomethane) 접촉각(contact angle)을 측정하여, critical surface tension을 결정하였다. 그 결과 fluorine 원자를 함유한 DPI-5 및 DPI-9의 경우 상대적으로 낮은 표면장력을 가지는 것을 알 수가 있었으며, 대부분의 PI 수지는 40~52 g/cm범위의 표면장력을 나타내었다.

제 5 절 PET/PI film의 제조 연구 결과

본 연구에서 제조한 PET/PI hybrid film의 제조공정은 다음과 같다.



1. PET/PI hybrid film

본 연구는 내열성이 개선된 폴리에스테르 복합필름과 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 연구에서 제조한 가용성 폴리이미드 수지 용액을 방향족 폴리에스테르 필름 위에 박막 코팅하여 내열성, 투명성 및 우수한 기계적 특성을 가지는 폴리에스테르 복합필름과 이의 제조방법에 관한 것이다. 일반적으로 폴리에스테르(이하, "PEsT"라 표기함) 수지는 방향족 디카르복실산 또는 그 유도체와 다양한 종류의 디올류를 축중합 반응하여 제조되는 고내열 수지를 일컫는다. PEsT 필름은 우수한 인장강도, 충격 강도, 수분 투과율 등의 장점으로 말미암아, 다양한 용도로 널리 사용되고 있는 대표적인 산업용 고분자 소재이다. 특히, 이축 배향 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름은 150℃ 이상의 온도에서 사용이 가능하며, 각종 고내열 전기 전자 소재로서 사용되고 있다. 그러나 일본특허출원공개 55-106235호에 게시되어 있는 바와 같이 폴리에스테르 수지는 수분 혹은 알칼리성 물질의 존재 하에서 열화하기 쉬운 단점을 가지고 있으며, 온도 상승에 따라 신도 및 인장강도의 저하를 초래하게 된다. 따라서, 230℃ 이상의 단기 내열성이 요구되는 전자부품 표면실장용 필름으로서의 적용을 위해서는 내열성의 개선이 크게 요구되고 있다. 그리하여, 폴리에스테르 필름의 단면 혹은 양면에 내열성이 우수한 타 고분자 소재를 용융 혼합 혹은 코팅함으로써, PEsT수지의 내열성을 향상하고자 하는 일련의 연구들이 수행되었다. 즉, 일본특허출원공개 10-204268호에서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 수지를 고내열 수지의 일종인 폴리에테르이미드(PEI) 수지와 용융 혼합함으로써, PET 수지의 유리전이온도를 86℃까지 향상시킬 수가 있었다. 또한, 일본특허출원공개 54-145999 및 55-106235 에서는 아미드이미드 혹은 이미드기를 함유하는 내열성 고분자인 폴리이미드 수지를

PET 필름 위에 박막 도포함으로써, PET 필름의 내열성을 개선 시키고자 하는 연구내용을 보고하였다. 또한, 일본특허출원공개 54-145999 및 55-106235 에서 보고한 바와 같이, PET 수지의 내열성 개선을 위한 내열 코팅 수지로서 주로 내열성 고분자인 폴리아미드이미드(PAI) 혹은 PI 수지의 전구체인 폴리아믹산이 사용되어지기도 하였다. 그러나 PAI 수지는 PI 수지에 비해 용해성은 우수한 반면, 내열성이 뒤떨어지는 단점이 있으며, 또한, PI 수지의 전구체인 폴리아믹산 상태에서의 코팅은 이미드화 반응을 위한 열처리 과정에서 발생하는 부산물에 의한 공극(voids) 생성, 열수축(shrinkage) 및 응력(stress) 발생 등의 문제를 내포하고 있다. 뿐만 아니라, 전방향족 폴리아미드 수지의 코팅은 PET 수지의 장점인 투명성을 저하시키는 결과를 초래하였다.

따라서, 본 연구에서는 내열성 및 투명성이 우수하면서도, 우수한 용해 특성으로 말미암아 가공성이 뛰어난 신규 지방족 고리계 가용성 PI 수지를 제조하고 이를 폴리에스테르 필름의 내열성 개선을 위한 코팅층으로 도입하였다. 그리하여, 폴리아믹산 상태에서의 코팅시 발생될 수 있는 문제점들을 최소화하였으며, 내열성, 투명성 및 기계적 특성이 크게 개선된 신규 폴리에스테르 복합필름을 제조하였다.

즉, 본 연구는 기존 폴리에스테르 필름의 특성을 그대로 유지하면서도 내열성 및 기계적 특성이 우수하여 각종 전기·전자, 우주·항공 등 첨단산업의 핵심 내열소재로 사용할 수 있는 신규 폴리에스테르 복합필름을 제공하는데 그 목적이 있다.

2. PET film의 특성평가

1) PET film의 용해 특성 평가

PET/PI hybrid film 제조 용제를 선정하기 위해 각종 용제에 대한 PET film의 용해성을 조사하였으며, 결과를 Table VI-10에 나타내었다. Table에서 보여주듯이 PET film은 NMP, DMAC, DMF, γ -BUL, DMSO, *m*-cresol TCE, CHCl₃, THF 등의 용제에 안정하였으며, 본 연구에서는 PI 수지에 우수한 용해력을 나타낼 뿐만아니라 비교적 비점이 낮은 DMF를 코팅용제로 선정하여 사용하였다.

Table VI-9. PET film의 용해성

온도	용 매	필름 상태	표면 morphology (by SEM)
상온	NMP, DMAC, DMF, γ -BUL, DMSO, <i>m</i> -cresol TCE, CHCl ₃ , THF,	무변	무변
50 °C	same	거의 무변	거의 무변

Table VI-10. PET film의 온도에 따른 용해성 변화 (in DMF)

처리온도	용매	
	DMF	<i>m</i> -cresol
상온	무변	거의 무변
30 ~120 °C	거의 무변	거의 무변
150 °C	거의 무변	거의 무변
180 °C	거의 무변	용 해

2) PET film의 표면장력

본 연구에서 사용한 PET film의 표면 장력은 48~54 dyne/cm의 범위에 있었으며, 코로나 처리 PET (corona-PET) 혹은 극성기 함유 공중합체가 박막 코팅된 PET film(co-PET)의 경우 표면장력이 증가하였으며, 이는 접착력 증가의 한 요인으로 작용할 수 있을 것으로 예상되었다.

Table VI-11. 표면처리된 PET film의 표면 장력

	Surface tension(dyne/cm)
PET	48.9
Corona-PET	53.6
Co-PET	52.0

3. PET/PI Hybrid film의 특성 평가

1) 광투과도 평가(Transmittance)

PET/PI 복합 필름의 열처리 후, 광투과도의 변화를 관찰하기 위하여, 본 연구에서는 180 °C의 온도에서 열처리 시간을 변화시켜 가며, PET/PI 복합 필름의 내열 투과도를 조사하였다. 그 결과, PI 수지가 코팅되지 않는 기존의 PET 필름에 비해, 뛰어난 내열 투과 특성을 나타내었다. 일반적으로 PET film의 경우, 공온에서 방치하는 경우, 미반응 trimer의 migration에 기인한 광투과도의 저하 현상을 나타낸 반면 본 연구의 PET/PI 복합 필름은 고온 처리에도 불구하고 우수한 광투과 특성을 보임으로써, 광투과성과 내열성이 요구되는 전지/전자 부품으로서의 사용이 가능함을 알 수가 있었다.

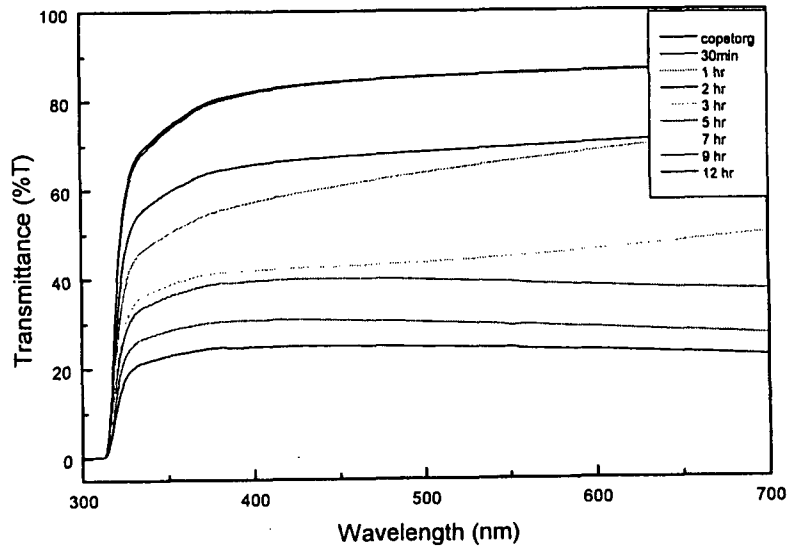


Figure 6-6. Co-PET 필름의 열처리시간에 따른 투명도 변화

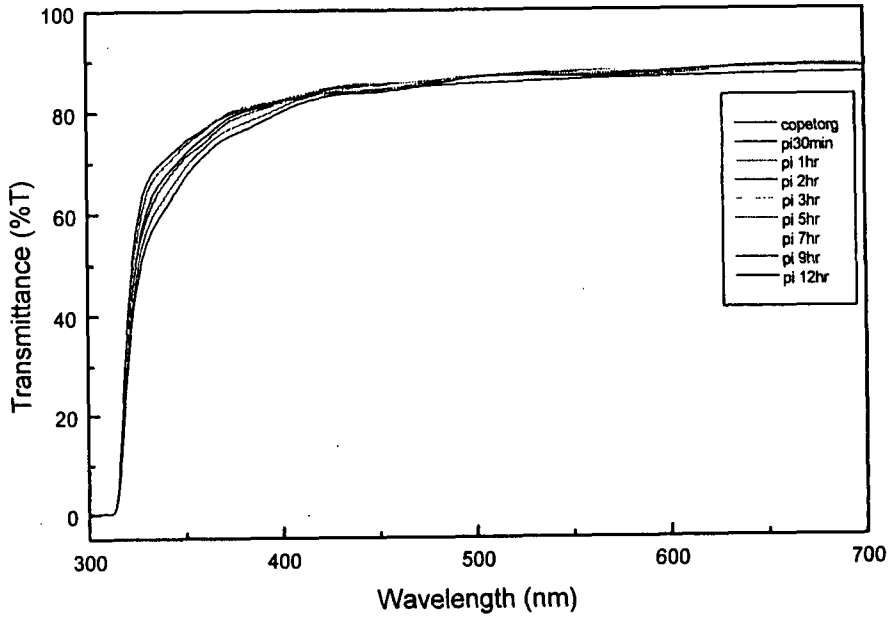


Figure 6-7. . DPI-3/ PET 복합필름의 열처리시간에 따른 투명도 변화

2) 기계적 특성 평가

본 연구에서 제조한 PET/PI hybrid film의 온도 변화에 대한 기계적 특성의 변화를 다음에 나타내었다.

(1) 열처리 시간변화에 따른 신율 변화 (elongation)

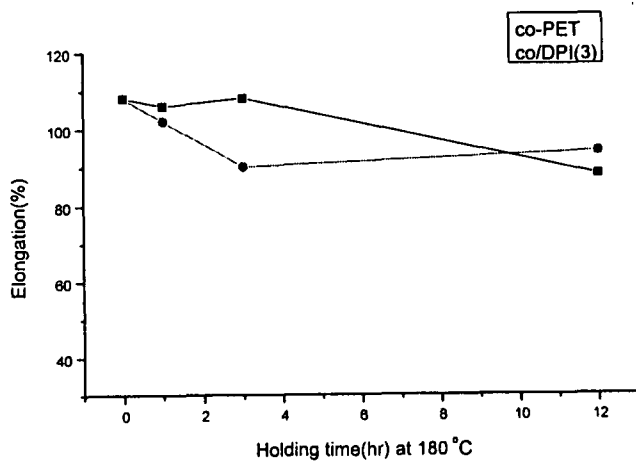


Figure 6-8. DPI-3/ PET 복합필름의 열처리시간에 따른신율 변화

(2). 열처리 시간변화에 따른 인장강도 변화

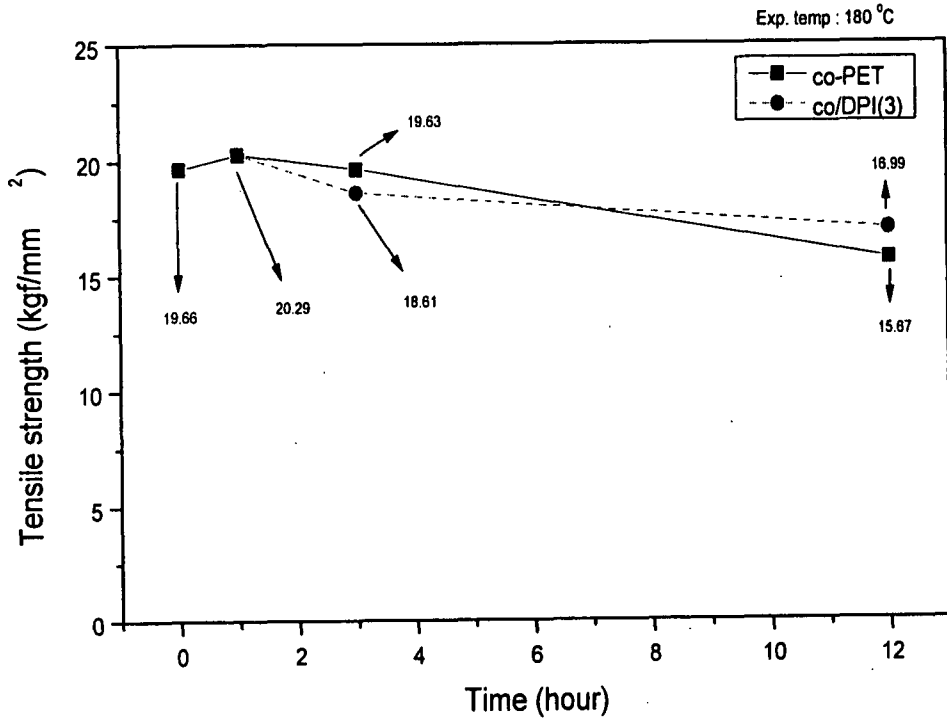


Figure 6-9. DPI-3/PET 복합필름의 열처리시간에 따른 인장강도의 변화

3) 내열 특성 평가

본 연구에서 제조한 PET/PI 복합 film 의 최대 용도는 FPCB용 내열 film이다. 따라서, 상기의 공정 조건과 유사한 조건 하에서의 내열 특성 평가 연구를 수행하였다.

(1) Thermal stability of PET/PI hybrid films

- coating 두께 : 3.0 μm , - 양면 coating

Table VI-12. PET/PI film의 열안정성 비교

Polymer	Annealing Temperature(°C)/ Annealing Time(1 hr)							
	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C	200°C	220°C	240°C
PET	무변	무변	뿌연게 변화 시작	불투명 정도 심화	더욱 불투명, brittle시작	불투명 심화, brittle 심화	brittle 심화 부서짐 시작	매우 불투명, 매우 잘부서짐
PET/ D-PI(3)	무변	무변	무변	무변	무변	무변	무변	brittle, 부서짐,
PET/ D-PI(9)	무변	무변	무변	무변	무변	무변	무변	brittle, 부서짐,

각 온도에서 1시간씩, N₂ gas flow하에 실험

(2) Thermal Stability Improvement of C-PET Film by PI coating

- i) Comparison of TGA curves of PET and PET/PI Hybrid Films
in Nitrogen atmosphere

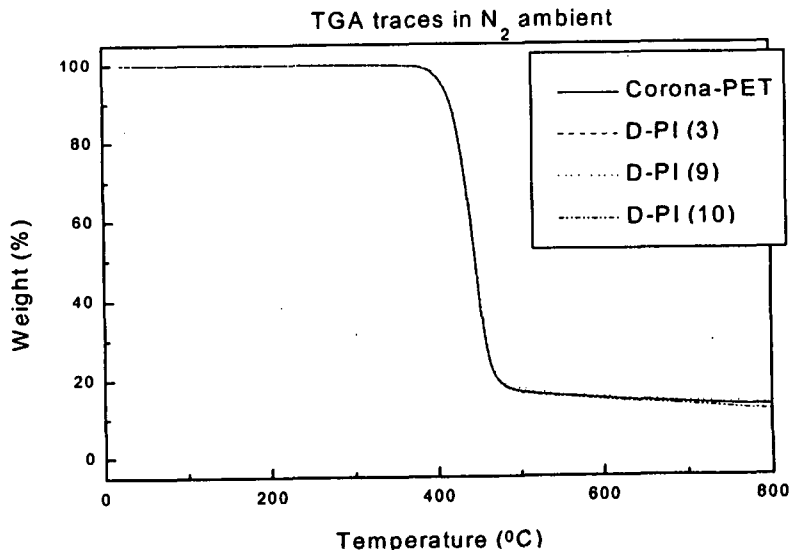


Figure 6-10. TGA curves of curves of PET and PET/PI Hybrid Films
in nitrogen

ii) Comparison of TGA curves of PET and PET/PI Hybrid Films
in Air

* PET: IDT 273°C, PET/PI(9) ; IDT 316°C, PET/PI(10) ;
IDT 293°C

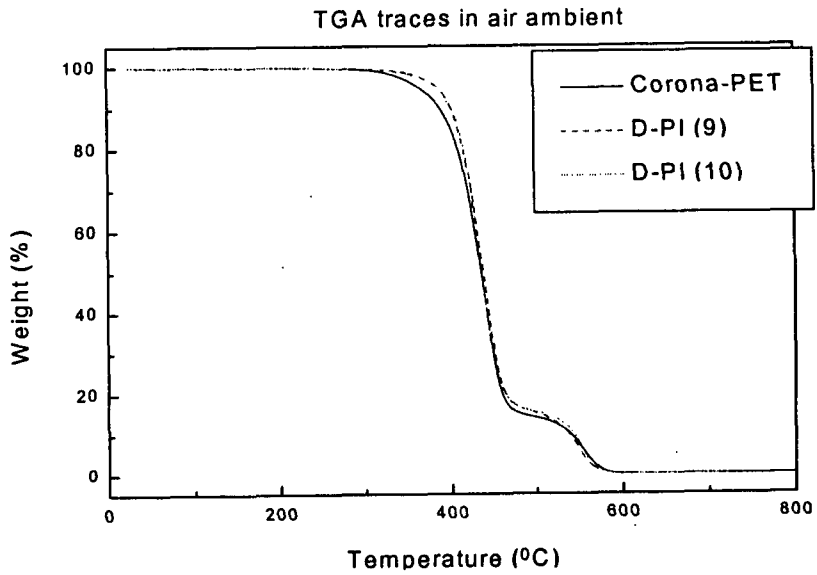


Figure 6-11. TGA curves of curves of PET and PET/PI Hybrid Films
in air

(2) 유리전이 온도 (T_gs, Glass Transition Temperature)

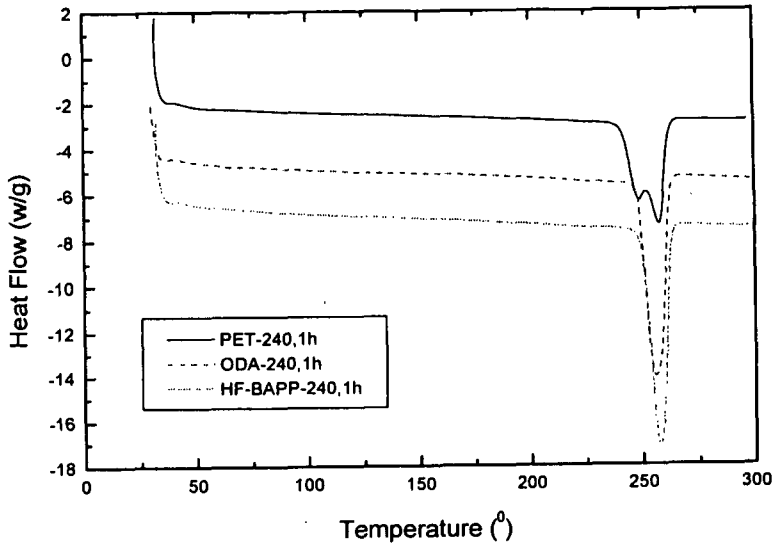


Figure 6-12. DSC curves of original.PET, Co-D-PI(3), Co-D-PI(9) cured at 240°C

(3) 열수축 특성

현재 표면실장공정 (SMT packaging)에서 적용되고 있는 공정과 동일한 조건 하에서 PET/PI film의 열수축 특성변화를 조사하였다. 즉, 제조한 가용성 PI 수지/ PET 복합 필름을 230 °C 에서 30 초간 열처리 한 후, 열수축특성을 조사한 결과, 가용성 PI 수지가 코팅된 필름의 경우, Table

VI-14 에서 보여 주는 바와 같이, 매우 우수한 열수축 특성을 보였다.

Table VI-13. DPI/PET hybrid film의 열수축 특성 비교

Film	T. S. (kg/cm ²)	Elongation(%)	adhesion(x/100)	열수축성
co-PET	-	-	-	×
co-DPI(3) 2 μ m	-	-	-	×
co-DPI(3) 3 μ m	1,879	110	10/100	○
co-DPI(1) 2 μ m	1,929	102	13/100	◎

4) 접착성

PET/PI hybrid film의 접착성 개선을 위한 시도로서 본 연구에서는 I) 진공처리효과, ii) PET film의 corona 처리 효과, iii) 극성기가 도입된 공중합 PET 수지의 사용, iv) polyamic acid 의 도입 효과 등을 검토하였으며, 연구 결과를 정리하면 다음과 같다.

(1). Effect of Vacuum on the properties of PET/PI hybrid film

- i) Conventional PET (Coating solvent: DMF), 78 μ m and D-PI(3), 2.0 μ m

Table VI-14. Effect of Vacuum on the properties of PET/PI hybrid film

실험	Baking Temperature (°C)/Time(h)	Post-baking Temperature(°C)/Time (h)/Vaccum(mmHg)	Adhesion (ASTM-3359)	Thermal Deformation	
				150°C	180°C
#1	80(0.5h)/160(1h)	180/1.0, No vac	100/100	-	-
#2	80(0.5h)/160(1h)	180 / 1.0 / < 5	84/100	-	-
#3	80(0.5h)/160(1h)	180 / 3.0 / < 5	93/100	-	-
#4	80(0.5h)/160(1h)	180 / 12.0 / < 5	0/100	-	-

ii) Conventional PET (Coating solvent : DMF) and D-PI(9)

Table VI-15. Effect of Vacuum on the properties of PET/PI hybrid film

실험	Baking Temperature (°C)/Time(h)	Post-baking Temperature(°C)/Time(h)/Vaccum(mmHg)	Adhesion (ASTM-3359)	Thermal Deformation	
				150°C	180°C
#1	80(0.5h)/160(1h)	180/1.0, No vac	0/100	-	-
#2	80(0.5h)/160(1h)	180 / 1.0 / < 5	12/100	-	-
#3	80(0.5h)/160(1h)	180 / 3.0 / < 5	3/100	-	-
#4	80(0.5h)/160(1h)	180 / 12.0 / < 5	0/100	-	-

* Prebaking : 80°C-0.5hr, 160°C-1hr

Table VI-16. Effect of Vacuum on the properties of PET/PI hybrid film

	No vacuum, 180°C	Vacuum, 180°C		
	1hr	1hr	3hr	12hr
D-PI(3)	0 /100	0 /100	0 /100	0 /100
D-PI(9)	0 /100	0 /100	0 /100	0 /100
D-PI(10)	0 /100	0 /100	0 /100	0 /100

Table VI-17. Result of Adhesion Test

	No vacuum, 180°C	Vacuum, 180°C		
	1hr	1hr	3hr	12hr
D-PI(3)	39 /100	6.5 /100	0.5 /100	1 /100
D-PI(9)	7 /100	3.7 /100	2.5 /100	1.25 /100
D-PI(10)	19.3 /100	2.9 /100	2.9 /100	0 /100

* Prebaking : 80°C-0.5hr, 160°C-1hr

(2) Effect of Corona treatment of PET film on the properties of PET/PI hybrid film

본 연구에서는 PET film 표면의 접착력 증가의 시도로서, PET film의 표면장력 증가 혹은 표면 roughness의 증가를 위한 연구를 수행하였다. 즉, PET 표면을 oxygen하에서 corona 처리한 후, 가용성 PI 수지 용액을 코팅하였다. corona 처리에 의해 PET의 표면장력은 48.9 dyne/cm에서 53.6 dyne/cm로 증가하였으며, 이는 Figure 6-13에서 보여주는 바와 같이 corona 처리에 의한 표면 oxygene의 함량의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 이 결과 가용성 PI/PET복합 film은 의해 접착력 향상 효과를 보여주었다. 즉, DPI(9)/corona-PET의 경우, 내열 접착 필름으로의 사용이 가능한 300 dyne/cm 이상의 접착력을 나타내었다.

Corona 처리에 의한 접착력 향상 효과를 Figure 6-13(cross-hatch test 결과)에 나타내었으며, corona 처리에 의한 PET 표면의 변화를 AFM으로 관찰하여 도시하였다.

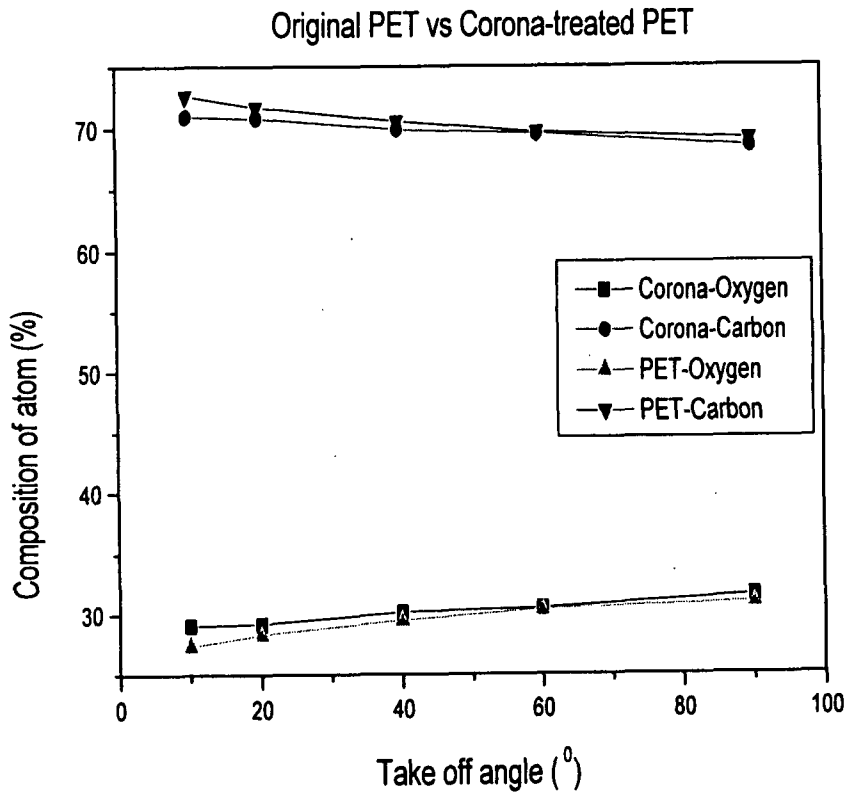
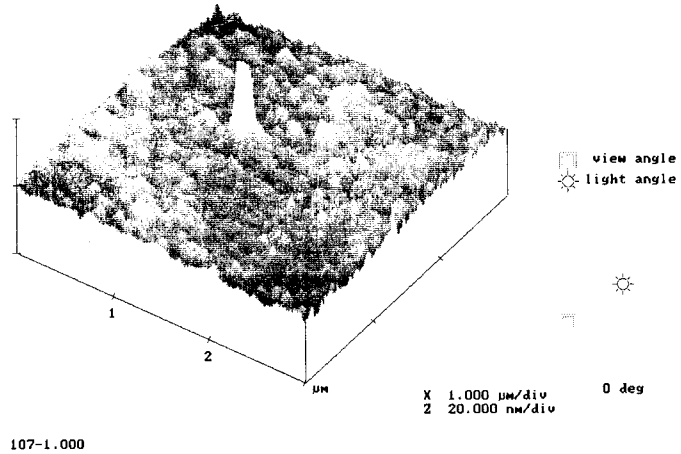


Figure 6-13. atomic composition 변화 (by ESCA)

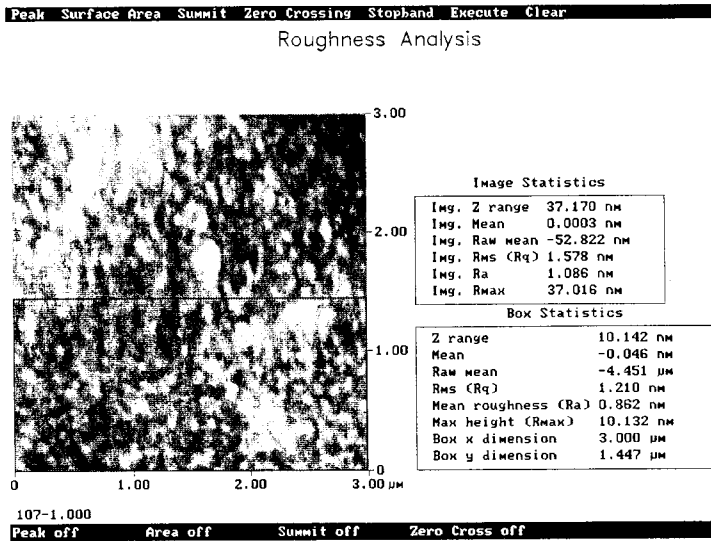
(2). surface morphology 변화 (by AFM)

(a) AFM image of PET before corona treatment

PE

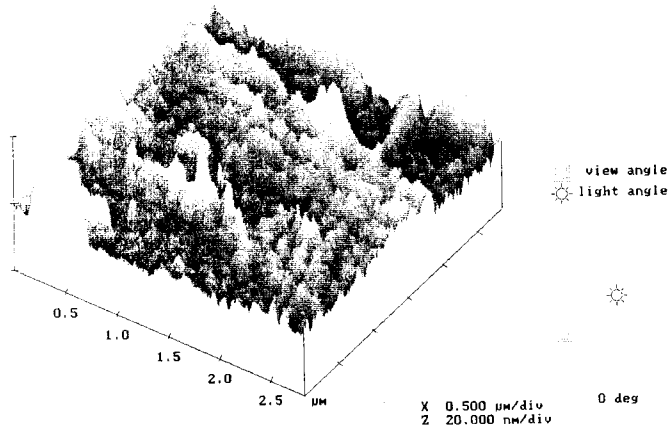


PE



(b) AFM image of PET after corona treatment

CPE

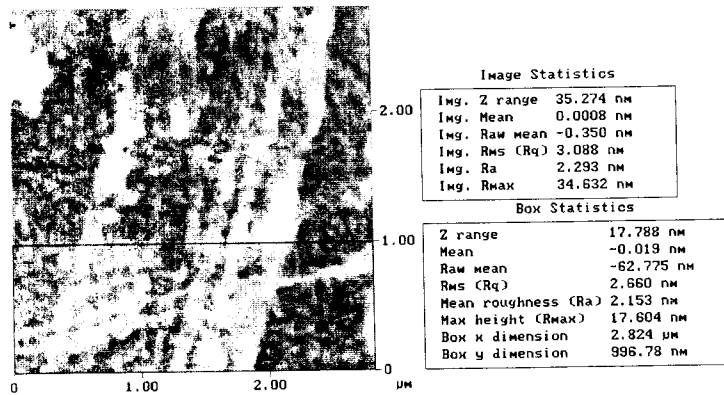


107-2.z

CPE

Peak Surface Area Summit Zero Crossing Stopband Execute Clear

Roughness Analysis



107-2.z
Peak off Area off Summit off Zero Cross off

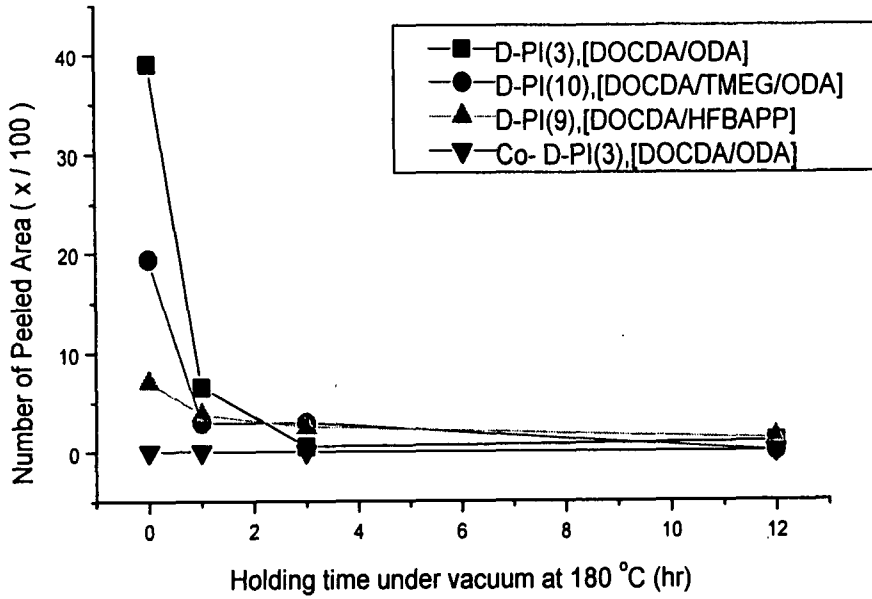


Figure 6-14. corona 처리 PET의 진공처리 시간 변화에 따른 접착력 변화

DPI-9/PET 필름의 90 ° peel rest 결과

DPI-9/PET 접착력(gf/cm)

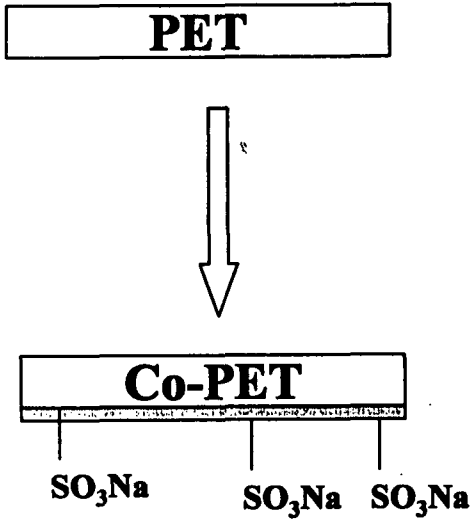
DPI-9/PET 5~10

DP-9/c-PET 213~380

3) Co-PET에의 적용

PET/PI 접착력 향상을 위한 또다른 시도로서 극성기가 도입된 공

중합 PET로 코팅된 기능성 PET를 substrate로 적용한 결과 상당히 우수한 개선된 효과를 나타내었음.



결과적으로 접착력은 Copolyester Coated PET > corona treated PET > 미처리 PET의 순으로 나타났으며, 본 연구에서는 접착성 및 내열성, 가격 대비 성능이 우수한 DPI-7 수지를 본 연구의 상업화에 적합한 단량체로 선정하였다.

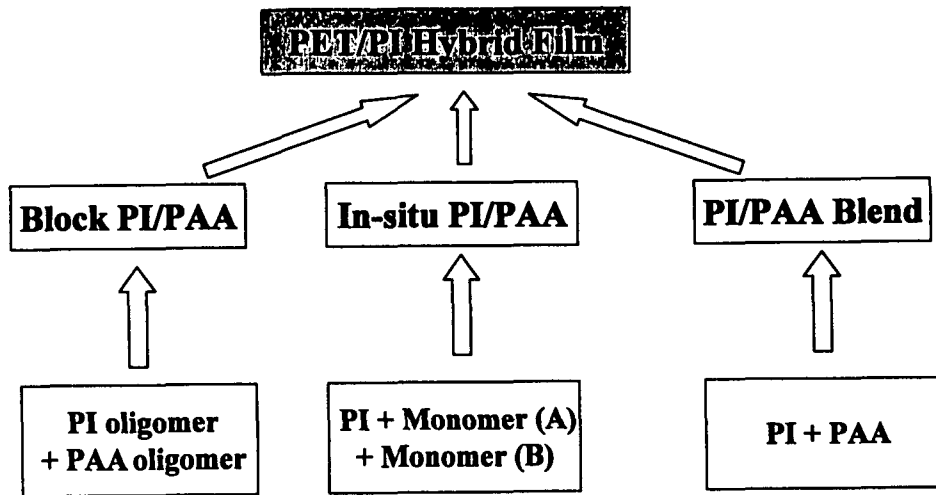
Co-PET/PI hybrid film의 접착성 측정 결과

PIs	diamine	Adhesion(dyne/cm)
DPI-1	p-PDA	25~30
DPI-2	m-PDA	40~45
DPI-3	ODA	30~40
DPI-4	MDA	65~75
DPI-5	HFDA	380
DPI-6	BAPS	60~70
DPI-7	TPE-Q	420
DPI-8	TPE-R	180
DPI-9	HFBAPP	490

3) PAA (polyamic acid) 구조의 도입

PI 수지의 접착성 향상을 위해 극성 및 유연성이 우수한 PAA를 코팅 용액에 일부 첨가 하여 코팅하는 방법을 시도하였다. 이후, 이미드화되지 않은 부분을 열처리하여 최종적으로 이미드화 반응을 완전히 수행하였다. PAA를 PI 내에 도입하는 수단으로서 본연구에서는 (1) Block copolymer, (2) In-situ 중합 (3) 단순 혼합(blend) 방법을 사용하였으며, 이를 그림으로 도시하면 다음과 같다.

그 결과, blending method 에 의한 PAA 구조가 도입된 경우가 가장 뛰어난 접착력 증가 효과를 나타내었으며, 0.5 mole 이상의 PAA 가 도입된 DPI-7/DPAA-7(5/5)의 경우, 1,000 g/cm² 이상의 우수한 접착성을 갖는 PET/PI 복합 film 이 제조되었다. PAA함량에 따른 접착력의 변화를 다음의 표에 정리하였다.



PAA 의 함량에 따른 접착력의 증가 결과

DPI/DPAA(mole ratio)	Adhesion(g/cm)
10/0	< 100
9/1	< 100
7/3	600~900
5/5	1,200~2,000
0/10	1,500~1,600

○ 뿐만아니라, PAA 구조가 도입되었음에도 불구하고, PET/PI 복합필름의 열수축율은 PET에 비해 현저히 개선되었으며, 따라서, 제조된 film의 열수축율은 PAA의 함량에 따라 크게 영향받지 않음을 알 수가 있었다.

PET/PI 복합 film의 열수축율

(PET의 경우 : MD : 0.9, TD : 0.06)

DPI/DPAA (mole ratio)	PET/PI 복합 film의 열수축율	
	MD 방향	TD 방향
10/0	0.10	0.05
9/1	0.11	0.09
7/3	0.10	0.04
5/5	0.11	0.04
0/10	0.10	0.06

제 7 장 결론 및 향후 연구 계획

제 1 절 결론

“전자부품용 고내열 가용성 폴리이미드 소재개발”의 연구개발 목표는 “분해온도 350℃, 유리전이온도 230℃, 인장강도 1,000 kg/cm² 이상의 전자 부품용 고내열 가용성 폴리이미드계 소재의 제조 기술을 산업화 수준까지 개발”로서 연구기간 동안의 성실한 연구 수행의 결과 초기 계획하였던 연구 목표를 충분히 달성하였다고 사료된다.

본 연구의 성과는 (주)새한의 기술력 향상에 크게 도움이 되었으며, 본 연구를 통해 개발한 가용성 폴리이미드 수지는 뛰어난 제반 특성으로 인해 각종 전기·전자용 내열 부품으로서 유용하게 활용될 수가 있으며, 수년 내에 사업화가 가능할 것으로 예상된다.

본 연구의 수행 중, 공동연구 기관인 한국화학연구소는 참여 기업인 (주)새한의 요청을 충분히 반영하였으며, 상호 공동 협의하에 연구가 수행되었다.

제 2 절 향후 연구 계획

그러나, 당초의 계획과는 달리 본 연구과제는 당해년도로서 연구를 종료하게 되었다. 이는 연구의 진척이 빠르게 진행되어 제 3 단계 연구계획의 주요부분을 거의 달성하였음에 기인하며, 향후에는 기업 단독의 연구로서 사업화가 충분히 가능하리라 판단되었기 때문

이다. 뿐만 아니라, 주관기관인 (주)새한의 경영사정 악화로 인해, 현 상황으로서는 더 이상의 신규 연구 투자는 불가능한 현실이다.

따라서, (주)새한은 당해년도로서 본 연구사업에의 참여를 종료하고, 기업의 경영 사정이 정상화 되는 대로 사업화에 착수할 계획임. 그러나, 본 연구 결과의 조속한 사업화를 위한 방안의 하나로서, 현재까지의 연구 결과를 공동 연구기관인 한국화학연구소에 일임하고자 한다. 그리하여, 그 동안 축적된 연구 결과를 관심을 갖는 다른 기업에 양도하여, 제품화로 이어지는 기회를 갖게 하는 것이 타당할 것으로 사료되어 이를 건의한다.

제 8 장 참고 문헌

- 1) 三田達 “最新 耐熱 高分子”, 응용편 ch. 1 (제 5,6절), 總合技術 center.
- 2) “Market and Technical Report : polyimide 原料·樹脂”, CMC, (1991).
- 3) “고온구조용 고분자 개발연구 : 고내열고분자 소재개발 연구”, chap 1, 과학기술처 (1994).
- 4) Larry F. Thomson, C. Grant Willson, and Seiichi Tagawa, “Polymers for Microelectronics, Resist and Dielectrics”, ACS, Washington, DC, ch. 26 (1994).
- 5) 可知博, 工業材料, 33(6), 8 (1985).
- 6) Shigekuni Sasaki, Plastics, 42, 47 (1991).
- 7) Takehiko Moriuchi 高分子, 33 (11), 830 (1984).
- 8) 大場正辛, 工業材料 43(6), 48 (1995).
- 9) D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother, “POLYIMIDES”, Blackie, Glasgow UK. (1990).
- 10) Nishikawa, Michinori et al., E. P. 0,503,918 A1 (1992).
- 11) 大田利辛, JP 2-149539 (1990).
- 12) Dr. Peter J. Mooney, “BUSINESS COMMUNICATIONS COMPANY, INC. : High Temperature Plastics : Expanding Material Options and Market”, p186~206 1991.

13) K. L. Mittal, "POLYIMIDES" Vol. 2, ch. IV, Plenum press, New York.

14) 板谷 博, 工業材料, 45(13), 42.