

p-Phenylene Diamine(*p*-PDA)을 이용한 고기능성 폴리이미드 박막의 Water Sorption 거동

서종철 · 이안나 · 조영일 · 한학수[†]

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 6월 5일 접수, 1998년 10월 1일 채택)

Water Sorption Behaviors in High Performance Polyimide Thin Films Based on *p*-Phenylene Diamine(*p*-PDA)

Jongchul Seo, Anna Lee, Yung-Il Joe and Haksoo Han[†]

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Seodaemun-Gu, Seoul 120-749, Korea
(Received 5 June 1998; accepted 1 October 1998)

요 약

네 종류의 *p*-PDA를 이용한 폴리이미드 박막을 poly(amic acid) 전구체로부터 열적 이미드화법을 이용하여 제조하였다: Poly(*p*-phenylene pyromellitimide)(PMDA-PDA), poly(*p*-phenylene biphenyltetracarboximide)(BPDA-PDA), poly(*p*-phenylene 3,3',4,4'-oxydiphthalimide)(ODPA-PDA), poly(*p*-phenylene 4,4'-hexafluoroisopropylidenediphthalimide)(6FDA-PDA). *p*-PDA를 이용한 폴리이미드 박막의 확산현상 및 water sorption 거동을 자체 제작한 Thin Film Diffusion Analyzer를 이용하여 100 % 상대습도, 25 °C하에서 측정하였다. 박막의 확산현상 및 water sorption 거동을 물 분자에 대한 화학적 친화성과 모폴로지 차이를 이용하여 해석하였다. 박막 내로의 수분확산 거동은 박막의 불균일성에도 불구하고 Fickian diffusion model에 잘 부합되었으며, 고분자 주쇄 구조에 따라 상이한 water sorption 거동을 보였다. 수분의 확산계수는 폴리이미드 구조에 따라 $1.6 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ 에서 $10.5 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ 의 값을 가졌으며, BPDA-PDA < PMDA-PDA < ODPA-PDA < 6FDA-PDA 순서로 증가하였다. 그리고 박막 내로 흡수된 수분의 양은 구조에 따라 1.52 wt%에서 5.80 wt% 값을 보였으며, BPDA-PDA < ODPA-PDA < 6FDA-PDA < PMDA-PDA 순서로 값이 증가하였다. 본 연구에서 사용한 *p*-PDA 폴리이미드 박막 내로의 확산속도와 water sorption되는 양은 화학적 구조의 차이에 의한 영향보다는 모폴로지의 차이에서 오는 영향이 더 크게 나타났다.

Abstract – Four different *p*-PDA based polyimides were prepared from their respective poly(amic acid)s through thermal imidization at 400 °C; Poly(*p*-phenylene pyromellitimide)(PMDA-PDA), poly(*p*-phenylene biphenyltetracarboximide)(BPDA-PDA), poly(*p*-phenylene 3,3',4,4'-oxydiphthalimide)(ODPA-PDA), and poly(*p*-phenylene 4,4'-hexafluoroisopropylidenediphthalimide)(6FDA-PDA). Sorption and diffusion of water into films were gravimetrically measured at 100 % relative humidity and 25 °C by using home-made Thin Film Diffusion Analyzer. Diffusion behaviors and sorption of water in thin films were interpreted in terms of chemical affinity to water and morphological structure. The sorption behaviors in thin films were well fitted by Fickian diffusion model regardless of their morphological heterogeneities. The diffusion coefficient of water in films varies in the range of $1.6 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ to $10.5 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$, and is in the increasing order: BPDA-PDA < PMDA-PDA < ODPA-PDA < 6FDA-PDA. The water uptake varies from 1.52 wt% to 5.80 wt%, and is in the increasing order: BPDA-PDA < ODPA-PDA < 6FDA-PDA < PMDA-PDA. For the diffusion and sorption of water in *p*-PDA based polyimide films, the morphological structure and degree of chain mobility related to the glass transition temperatures are relatively more predominant factors than the chemical affinities to water molecules.

Key words: Diffusion Coefficient, Water Sorption, Chemical Affinity, Morphological Structure, *p*-PDA Based Polyimide

1. 서 론

현대의 전자 시스템 및 반도체 소자는 갈수록 고성능화 추세에 있으며, 시스템 공학의 발전은 VLSI, 더 나아가서는 ULSI의 기술을 요

구하고 있다. 기존의 소재보다 더 나은 성능을 갖는 새로운 재료의 필요성은 우주 항공 산업과 전자 산업 분야 등에서 산업구조의 고도화에 비례하여 증폭되고 있으며, 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 요구의 재료로서 폴리이미드(polyimide)는 1960년대 등장한 이래 전세계적으로 매년 15-20 %의 성장을 보이고 있으며, 전기/전자 산업과 우주 항공 산업에서 비약적인 성장을 보여 왔다. 특히, 반도체 산

[†]E-mail : hshan@bubble.yonsei.ac.kr

업에서의 다중 칩 모듈(multichip module)과 칩 패키징(chip packaging)에서 사용되는 내열성 폴리이미드는 공정상의 열적, 화학적 성질이 우수하며, 제품의 형상 유지에 필요한 충분한 기계적 성질을 지니며 가공이 용이하다. 더불어 유전상수(dielectric constant)가 무기 절연체에 비해 낮기 때문에 절연율이 우수하여 고집적화할 수 있으며, 신호지연(propagation delay)을 감소시켜 우수한 성능을 발휘할 수 있는 장점을 가진 소재로 널리 연구되고 있다[1-3].

폴리이미드는 고집적 회로의 중간 절연층, passivation, 그리고 protective coating 등에 응용된다. 그러나, 이러한 폴리이미드는 상대적으로 높은 수분 흡수를 갖는다[2, 3]. 흡수된 수분은 폴리이미드 절연체의 유전상수를 증가시키며, 금속 전도체(metal conductor)의 부식을 가속화시키며, 계면의 접착력을 감소시킨다. 이러한 결과는 집적회로(integrated circuit)의 핵심인 신뢰성과 안정성에 큰 저해 요인으로 작용한다[2-5].

본 연구에서는 네 종류의 서로 다른 dianhydride와 *p*-PDA diamine을 이용하여 poly(amic acid)(PAA)를 합성하였으며, 열적 이미드화법(thermal imidization)을 이용하여 폴리이미드 박막을 제조하였다[8-12]. 그리고, 자체 제작한 Thin Film Diffusion Analyzer를 이용하여 제조한 박막의 확산계수와 water sorption 거동을 살펴보았다. 폴리이미드의 화학적 구조, 모폴로지의 변화와 water sorption 사이의 상호관계를 살펴보기 위하여 화학적 친화성, Wide Angle X-ray Diffraction(WAXD), 그리고 유리전이온도를 이용하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 박막의 확산 현상

Sorption 과정은 확산에 대한 Fick's law을 이용하여 거시적 관점에서 정량적으로 표현되어질 수 있다. 등방성 고분자에 대한 확산 물질의 일차원적인 sorption에 대하여, 대류 물질 전달이 없는 경우의 확산은 확산에 대한 Fick's law, 즉 식 (1)로 표시될 수 있다.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

이 식은 연속 방정식(the equation of continuity), 즉 식 (2)로 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

여기서, J 는 확산 물질의 한 방향 물질 흐름(unidirectional diffusion mass flux), $C(\text{gcm}^{-3})$ 는 x 위치에서 확산 물질의 질량 농도, t 는 시간 그리고, $D(\text{cm}^2 \text{sec}^{-1})$ 는 상호 확산 계수를 나타낸다.

편미분 방정식, 식 (2)의 해는 방정식에서 나타나는 상호 확산 계수의 성질과 확산 물질의 농도에 대한 초기와 경계 조건에 의존한다. Sorption실험의 초기조건(즉, $t=0$, 박막의 농도는 일정)에 적당한 해는 많은 연구자에 의해 얻어졌으며, 특히 Crank와 동료 연구자들의 연구가 두드러진다[6, 7]. 이들은 확산계수 D 는 C 의 함수이며, 주위환경의 압력이 P_i 에서 최종의 P_f 으로 변할 때, 박막 표면의 농도는 즉시 증가하거나 감소하여 P_f 에 대응하는 평형값 C_f 가 된다고 가정하였으며, $D(C)$ 의 다양한 형태에 대하여 다루었다.

Fig. 1에 나타난 것과 같이 두께 L , 단면적 A 를 가지는 고분자 박막 내로의 확산 물질의 sorption kinetics는 비정상 상태의 확산 문제(nonsteady state diffusion)이다. $t < 0$ 에서 모든 x 에 대하여 $C=0$, 반면, $t > 0$ 에 대하여 $x=0$ 과 $x=L$ 에 대하여 충분한 시간이 흐른 후 모든 x 에 대하여 도달하게 되는 값, 평형값인 $C(\infty)$ 라고 가정한다.

$M(t)$ 가 시간 t 에서 박막 내로 흡수된 확산 물질의 총량이며, 평형 상태($t=\infty$)에서 박막 내로 흡수된 확산 물질의 양인 $M(\infty)$ 는 $ALC(\infty)$ 가 되며, 경계 조건에 대한 결과식은 식 (3)과 같이 표현될 수 있다

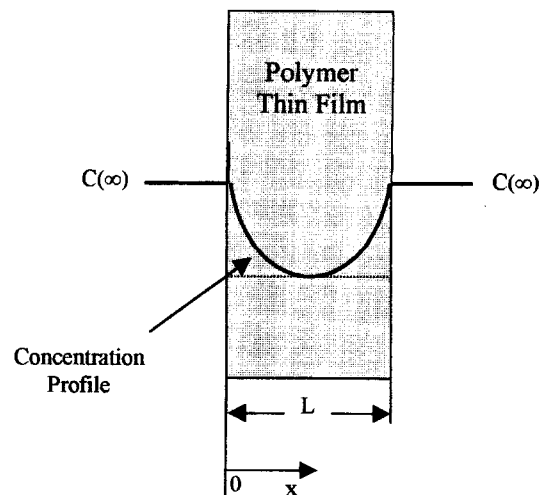


Fig. 1. Scheme of the diffusion for the thin film.

[6, 7].

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \times \exp \left[-\frac{\pi^2 (2m+1)^2}{L^2} Dt \right] \quad (3)$$

3. 실험방법

3-1. 폴리이미드 합성 및 박막 제조

합성에 사용한 *p*-phenylene diamine(PDA), pyromellitic dianhydride(PMDA) 모노머와 용매인 *N*-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)는 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였으며, biphenyltetracarboxylic dianhydride(BPDA), 4,4'-oxydiphthalic anhydride(ODPA), 그리고 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphthalic anhydride(6FDA)는 Chriskev Co.에서 구입하여 사용하였다. 사용전 *p*-PDA, PMDA, BPDA, ODPA, 그리고 6FDA는 승화법을 이용하여 정제하였으며, *p*-PDA diamine을 이용한 폴리이미드의 전구체인 poly(amic acid)(PAA)는 일반적인 용액 축합반응을 이용하여 합성하였다[1-3]; poly(*p*-phenylene pyromellitic acid)(PMDA-PDA PAA), poly(*p*-phenylene biphenyltetracarboxamic acid)(BPDA-PDA PAA), poly(*p*-phenylene 3,3',4,4'-oxydiphthalamic acid)(ODPA-PDA PAA), poly(*p*-phenylene 4,4'-hexafluoroisopropylidenediphthalamic acid)(6FDA-PDA PAA). 전구체인 중합 용액의 용질 양은 15 wt%가 되도록 조절하였다.

합성한 전구체 PAA를 세척한 실리콘 웨이퍼(Si 100) 위에 Spinner ASS 301 series(ABLE Co. LTD)를 이용하여 균일하게 코팅하였다. 박막의 두께는 10-15 μm 범위의 일정한 두께를 가지도록 스핀속도를 조절하였으며, Tencor Surface Profiler(Model P-10)을 이용하여 두께를 측정하였다. 코팅된 박막은 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 prebake하였으며, 150, 230, 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 30분, 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분간 각각 머무른 후 냉각하였으며, 질소분위기 하에서 행하였다. 승온속도는 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 냉각속도는 2.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다[8-12]. 합성한 폴리이미드 박막의 화학 구조는 Fig. 2에 나타내었다.

3-2. 폴리이미드 박막의 특성분석

폴리이미드 박막 내로 확산되는 물 분자의 질량을 연속적으로 측정하기 위하여 Cahn Microbalance D-200(sensitivity of 0.1 microgram for 1.5 gram mass capacity)을 이용한 자체 제작된 Thin Film Diffusion Analyzer를 사용하였으며, IBM/PC AT로 조절하였다[10, 11]. 실험

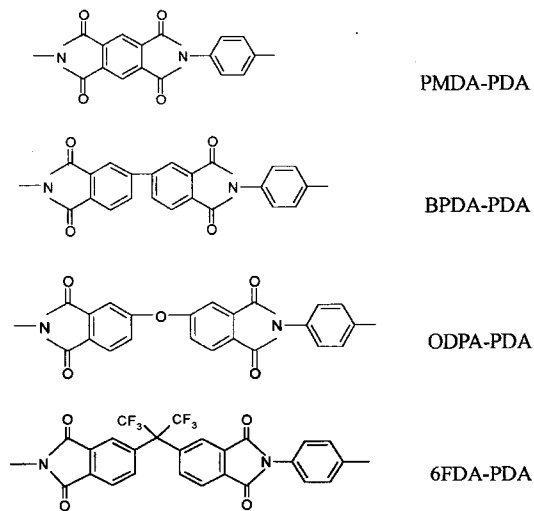


Fig. 2. Chemical structure of synthesized polyimides.

동안 일정한 습도와 진공상태를 유지하기 위하여 electrobalance에 glass apparatus를 제작, 부착하였으며, balance chamber 안의 시료는 balance arm에 매달았으며, 장치 내부의 온도는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

열적 이미드화를 통한 PAA전구체의 이미드화를 확인하기 위하여 Genesis Series FT-IR(ATI Mattson Co.)를 이용하였으며, $400\text{--}2,400\text{ cm}^{-1}$ 에서 0.2° 로 16 scan의 평균치를 선택하였다.

제조된 박막의 모폴로지 변화를 살펴보기 위하여 X-Ray Diffractometer(XRD : D/MAX, RIGAKU, JAPAN)를 이용하여 2θ 값에 따른 회절 곡선을 이용하여 측정하였다. 이때, 광원은 $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.54 \text{ \AA})$, 필터는 Ni를 이용하였으며, X-선 발생 장치는 35 kV, 40 mA에서 작동하였다. 시료는 다층으로 하여 측정하였으며[13], $5\text{--}60^\circ(2\theta)$ 범위를 $0.3\text{--}0.5^\circ/\text{min}$ scan 속도, $0.02^\circ(2\theta)$ 저장 간격으로 하여 IBM/PC AT를 이용하여 자동 저장하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 이미드화 확인

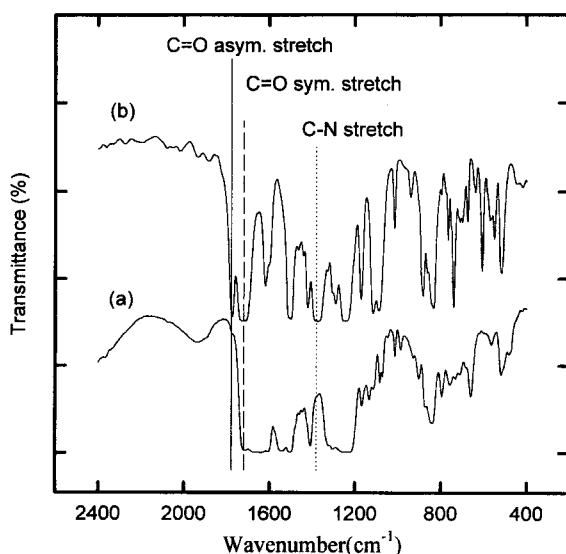


Fig. 3. FT-IR spectra of BPDA-PDA in the range of $400\text{--}2,400\text{ cm}^{-1}$. (a) Poly(amic acid)(PAA), (b) Polyimide(fully imidized).

일반적으로 curing 공정하에서 이미드화는 약 250°C 에서 완료된다. 본 연구에서 사용한 공정에 의한 최종 이미드화를 확인하기 위하여 FT-IR 분석기법을 이용하였으며, Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (a)는 80°C 에서 60분간 용매를 제거한 BPDA-PDA PAA의 IR spectra를 나타내며, Fig. 3의 (b)는 최종 온도 400°C 의 열적 이미드화 공정을 거친 BPDA-PDA 폴리이미드 박막에 대한 IR spectra를 나타낸다. FT-IR spectra상의 PAA는 $1,720\text{ cm}^{-1}$ 에서의 카보닐 신축띠(carbonyl stretching band), $1,650\text{ cm}^{-1}$ 의 이차 아미드(secondary amide)의 카보닐 신축띠와 삼차 아미드(tertiary amide) 또는 카복실산(carboxylic acid)의 피임, $1,540\text{ cm}^{-1}$ 의 이차 아미드와 N-H 피임, $1,300\text{ cm}^{-1}$ 에서는 이차 아미드의 C-N 신축띠가 나타난다. 열적 이미드화를 시키면, 수분과 이차 아미드 피임들이 줄어들고, heterocyclic 이미드의 카보닐 피임 $1,780\text{ cm}^{-1}$ (비대칭 신축 진동), $1,720\text{ cm}^{-1}$ (대칭 신축 진동), 5-membered imide 고리에 대한 C-N신축진동의 특성 피임이 $1,380\text{ cm}^{-1}$ 에 나타난다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, PAA구조에서 확인할 수 없었던 이미드 특성 피임, $1,780$, $1,720$, $1,380\text{ cm}^{-1}$ 의 특성 피임을 IR spectra(b)에서 확인할 수 있었다[2, 3]. 본 연구에서 사용한 나머지 구조, PMDA-PDA, ODPDA-PDA, 그리고 6FDA-PDA에 대한 이미드화를 동일한 방법으로 확인하였다.

4-2. 폴리이미드 박막의 Water Sorption 거동

PMDA-PDA, BPDA-PDA, ODPDA-PDA, 그리고 6FDA-PDA를 열적 이미드화법을 통해서 폴리이미드 박막을 제조하였으며, 자체 제작한 Thin Film Diffusion Analyzer를 이용하여[10, 11], 25°C , 100 % 상대습도 하에서 water sorption 거동을 측정하였다. 모든 박막의 두께는 $10\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$ 로 조절하였으며, 이 차이는 water sorption 거동에 큰 영향을 미치지 않는다고 보고되었다[8-12]. 측정된 water sorption 거동은 Fig. 4에 나타내었으며, Table 1에 요약되었다. 사용한 폴리이미드 박막의 sorption 거동은 Fickian diffusion model에 잘 부합되었다[6, 7]. 따라서, 측정된 모든 흡수 곡선은 식 (3)을 이용하여 해석하였으며, 확산계수 $D(\text{cm}^2\text{sec}^{-1})$ 를 구하였다.

본 연구에 사용한 폴리이미드 박막은 일반적으로 상온에서 구조적으로 규칙적인 상태(ordered state)와 불규칙적인 상태(disordered state)로 이루어져 있다[14-16]. 규칙적인 상태에서의 수분확산은 불규칙적

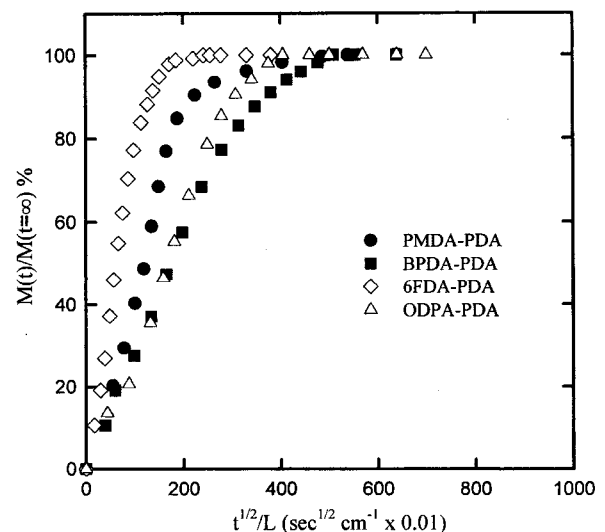


Fig. 4. Isotherms of water sorption in polyimide films based on *p*-PDA diamine measured at 25°C in 100 % R. H. The films were prepared from their poly(amic acid)s by thermal imidization at 400°C .

Table 1. Diffusion coefficients and sorptions of water in thin films of polyimides prepared from poly(amic acid)s based on *p*-PDA diamine

Polymer	Thickness (μm)	Diffusion coefficient ($\times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{sec}$)	Water uptake (wt %)
PMDA-PDA	13.50	3.6	5.80
BPDA-PDA	14.00	1.6	1.52
ODPA-PDA	13.02	4.1	1.72
6FDA-PDA	11.72	10.5	3.29

인 상태와 다르며, 이는 거시적으로 균일한 박막이라는 가정에서 출발한 Fickian 거동에 이탈을 예상할 수 있다. 그러나, 본 연구에서 측정된 결과는 유리질 상태(glassy state)인 폴리이미드 박막의 미시적 불균일성에도 불구하고 Fickian 거동에 잘 부합되는 것을 확인하였다.

Fig. 4와 Table 1에서 볼 수 있듯이 고분자 주쇄 구조에 따라 상이한 water sorption 거동을 보였다. 박막으로 수분의 확산계수는 폴리이미드 구조에 따라 $1.6 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ 에서 $10.5 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ 의 값을 가졌으며, BPDA-PDA < PMDA-PDA < ODPA-PDA < 6FDA-PDA 순서로 증가하였다. 그리고 박막 내로 흡수된 수분의 양은 1.52 wt%에서 5.80 wt% 값을 보였으며, BPDA-PDA < ODPA-PDA < 6FDA-PDA < PMDA-PDA 순서로 값이 증가하였다. 이러한 박막 내로의 확산현상을 이해하기 위하여 수분에 대한 폴리이미드 박막의 주쇄구조의 차이에서 오는 화학적 친화성(chemical affinity) 차이, 모폴로지의 차이(morphological structure)를 연관지어 살펴보았다.

4.2-1. 화학적 구조의 영향

박막 내로의 수분 확산현상은 화학적 구조에 따른 화학적 친화성의 차이로서 해석할 수 있다. 폴리이미드 사슬 구조 내에는 물 분자가 머무를 수 있는 여러 종류의 결합이 존재하며, 사용한 모노머와 고분자 구조의 차이에 따라 수분에 대한 친화성의 차이가 있다[17]. 사슬 내에 존재하는 카보닐기(carbonyl group)와 에테르 결합(-O-)은 물 분자에 대한 친화성이 크다. 물 분자의 친화성에 대하여 Han과 Ree 등[6, 10]은 표면에너지(surface energy)를 구함으로서 실험적으로 구하였으며, 그 외 여러 연구자들은 van Krevelen의 group contribution 법을 이용한 용해도 상수(solubility parameter, δ)를 구함으로써[18-20] 화학적 친화성을 구하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 사용한 ODPA-PDA는 수분에 대한 친화적 기인, 에테르 결합(-O-)을 주사슬 내에 가지고 있다. 반면, 6FDA-PDA는 dianhydride 구조 내에 수분에 대한 소수성기인 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 를 가지고 있다. 수분에 대한 용해도 상수와 Han과 Ree의 결과를 바탕으로 한 water sorption 거동은 6FDA-PDA < BPDA-PDA < PMDA-PDA < ODPA-PDA로 증가한다는 것을 예상할 수 있다[6, 10, 18-20]. 이 예상된 경향은 본 연구에서 사용한 폴리이미드 박막의 확산계수와 차이를 보였으며, 평형상태의 흡수량의 경향과도 차이를 보였다. 소수성이 강한 6FDA-PDA는 상대적으로 친수성인 BPDA-PDA와 ODPA-PDA보다 많은 양의 흡수량과 큰 확산속도를 나타내었다. 그리고, PMDA-PDA는 6FDA-PDA보다 낮은 확산계수를 보였지만, 평형상태의 흡수량은 Table 1에서와 같이 다른 폴리이미드 박막보다 2.4배의 값을 보였다. 이와 같이 물 분자에 대한 화학적 친화성을 이용한 해석은 박막의 확산 현상을 완전히 설명할 수 없었다. 따라서, 분자 질서도, 사슬의 배향성, 패킹 정도(packing density), 적층 효율도(stacking efficiency)를 포함한 모폴로지의 차이를 분석해 보았다.

4.2-2. 모폴로지의 영향

폴리이미드 박막 내로의 확산현상과 흡수거동을 모폴로지의 차이를 이용하여 해석하기 위하여 Wide Angle X-ray Diffraction(WAXD)을 측정하였으며, 투과패턴(transmission pattern)과 반사패턴(reflection pat-

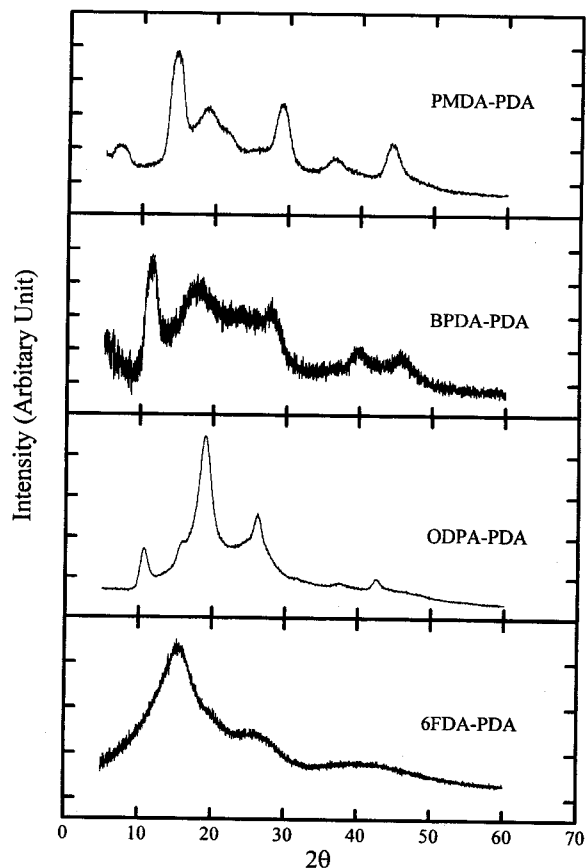


Fig. 5. WAXD transmission patterns of *p*-PDA based polyimide films prepared from poly(amic acid) by thermal imidization at 400 °C.

tern)의 두 종류로 측정하였다[8-12, 17]. 여기서, 투과패턴은 박막 평면에 대한(in-the-plane) 구조적 정보를 주며, 반사패턴은 박막 두께 방향에 대한(out-of-plane) 구조적 정보를 알려준다. *p*-PDA를 이용한 폴리이미드 박막의 투과패턴과 반사패턴의 WAXD 결과는 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다. 일반적으로 고분자 사슬들의 규칙성이 증가할수록 수분의 확산속도와 흡수량은 감소하게 된다. 이것은 더 밀집되게 패킹된 구조가 물 분자의 확산 공간을 주지 않기 때문이다. 또한, 결정성 및 질서도가 증가할수록 물 분자와 인력관계에 있게 되는 극성기의 양이 감소하게 된다. 또한, 물 분자가 들어갈 수 있는 자유용적부피도 감소하게 되며, 흡수되는 양도 작다. 이러한 해석은 물 분자에 대한 특정 인력관계에 의존하지 않는다. 특히, 물 분자는 폴리이미드의 결정성 및 규칙적인 부분으로는 흡수되지 않는다.

Fig. 5와 6에서 볼 수 있듯이, 400 °C에서 완전히 이미드화한 PMDA-PDA 폴리이미드 박막의 투과 WAXD 패턴은 여러 개의 (001) 회절 피크와 amorphous halo를 보였다. 이러한 여러 개의 회절 피크가 투과패턴에서 나타나는 것은 PMDA-PDA 폴리이미드가 박막 표면에 평행한 사슬축 방향으로 배향성과 큰 규칙성을 가짐을 나타낸다. 한편, 반사 WAXD 패턴은 하나의 amorphous halo만을 나타내었다. 이러한 투과와 반사 패턴으로부터 PMDA-PDA 폴리이미드 박막은 비대칭성이며, 박막 평면 방향으로 잘 나열되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 반사 WAXD 패턴의 amorphous halo는 PMDA-PDA 폴리이미드 사슬이 불규칙적으로 패킹되어 있다는 것을 나타낸다[10]. Table 2에서 볼 수 있듯이, 회절 피크로부터 구한 평균분자 사슬간 거리(mean inter-molecular distance)는 투과패턴에서 4.78 Å (18.80°), 반사패턴에서는 4.36 Å (20.72°)의 값을 각각 보였다. 평면 방향으로 높은 규칙성과 결정성을 보이는 PMDA-PDA는 높은 water sorption 양을 보였으며,

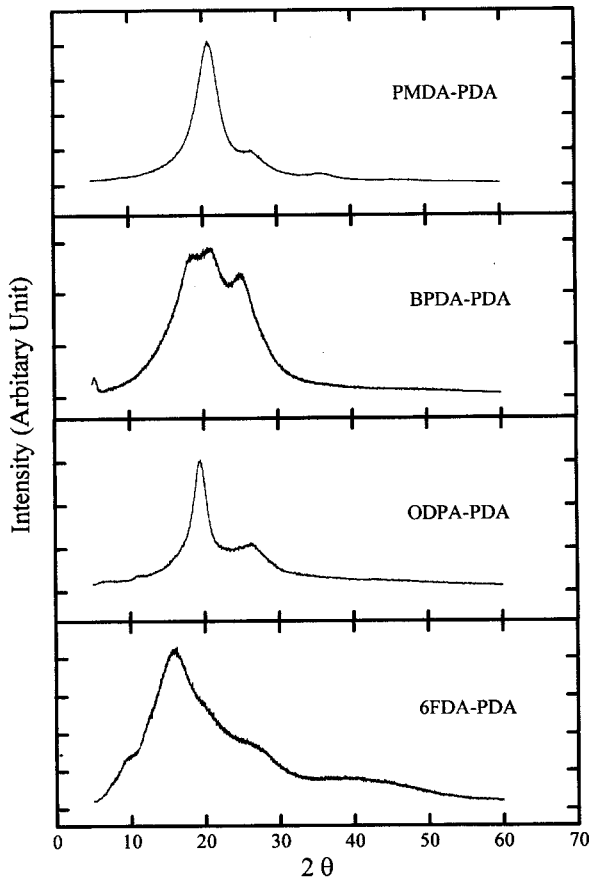


Fig. 6. WAXD reflection patterns of *p*-PDA based polyimide films prepared from poly(amic acid) by thermal imidization at 400 °C.

Table 2. Characteristics of polyimide films prepared from poly(amic acid)s based on *p*-PDA diamine

Polymer	T _g ^a (°C)	Mean intermolecular distance ^b	
		Transmission	Reflectance
PMDA-PDA	>500	4.78 Å (18.80 °)	4.36 Å (20.72 °)
BPDA-PDA	360	4.87 Å (18.46 °)	4.94 Å (18.42 °)
ODPA-PDA	380	4.78 Å (18.80 °)	4.65 Å (19.37 °)
6FDA-PDA	350	5.74 Å (15.59 °)	5.74 Å (15.59 °)

^aObtained from refs 2, 3, and 10, which calculated from maxima in $\tan \delta$ versus temperature curves. ^bCalculated from the peak maximum of amorphous halos WAXD patterns.

이것은 PMDA-PDA 박막 내에 결정성 영역 이외에 water sorption에 대한 defect가 존재함을 의미한다.

PMDA-PDA와 유사한 WAXD 결과를 ODPA-PDA에서 확인할 수 있다. 폴리이미드 박막의 투과 WAXD 패턴은 여러 개의 (001) 회절 피크를 나타내었으며, 반사패턴에서는 특징적인 (hkl) 피크를 나타내지 않고 단지 하나의 amorphous halo를 보였다. 회절 피크로부터 구한 평균분자 사슬간 거리는 투과패턴에서 4.78 Å (18.80 °), 반사패턴에서는 4.65 Å (19.37 °)의 값을 각각 보였다. 상대적으로 높은 결정성과 규칙성을 가짐은 친수성기(-O-)를 가짐에도 불구하고, 낮은 확산계수와 water sorption량의 결과와 일치한다.

BPDA-PDA는 앞의 PMDA-PDA와는 상이한 WAXD 결과를 나타내었다. 폴리이미드 박막의 투과 WAXD 패턴은 여러 개의 (001) 회절 피크뿐만 아니라 반사패턴에서 특징적인 (hkl) 피크를 보였다. 회절 피크

로부터 구한 평균분자 사슬간 거리는 투과패턴에서 4.87 Å (18.46 °), 반사패턴에서는 4.94 Å (18.42 °)이다. 이는 BPDA-PDA가 평면방향뿐만 아니라, 두께방향에 대해서도 질서도가 높음을 나타낸다. 평면방향과 두께방향의 상대적 큰 질서를 가짐은 BPDA-PDA의 낮은 확산계수와 낮은 water sorption량에 대한 결과와 일치한다.

그러나, 6FDA-PDA 폴리이미드의 WAXD는 앞에서 살펴본 것과는 상이한 결과를 보였다. 6FDA-PDA는 투과패턴과 반사패턴 모두에서 특징적인 피크를 나타내지 않았으며, amorphous halo만 보였다. 이는 6FDA-PDA가 특징적인 격자 구조를 가지지 않으며, 무정형이란 것을 나타낸다. 이러한 결과는 고분자 사슬에 존재하는 벌키한 -C(CF₃)₂에 의한 약한 분자 사슬간 인력과 입체장효과에 의한 고분자 사슬의 낮은 패킹 정도 때문이다. 회절 피크로부터 구한 평균분자 사슬간 거리는 투과패턴에서 5.74 Å (15.59 °), 반사패턴에서는 5.74 Å (15.59 °)의 값을 각각 보였다.

분자 사슬간의 패킹정도를 나타내는 분자 사슬간 평균거리는 Table 2에 정리하였으며, 고분자 구조에 따라 4.36-5.74 Å의 범위의 값을 보였다. 벌키한(bulky) 기를 가진 6FDA-PDA를 제외하고는 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서, 6FDA-PDA 폴리이미드 박막이 큰 확산계수와 BPDA-PDA와 ODPA-PDA보다 상대적으로 많은 수분 흡수량을 가지는 것은 dianhydride에 존재하는 벌키한 -C(CF₃)₂의 존재에 의한 것으로 해석할 수 있으며, 분자들간의 약한 결합력과 입체장효과에 의해 고분자 사슬의 패킹의 효율성을 감소시킴에 의해 기인한다. WAXD와 물 분자에 대한 폴리이미드 박막의 화학적 친화성에 대한 결과는 박막 내의 확산과 흡수량과의 결과와 잘 부합된다. 그러나, Table 1에서 볼 수 있듯이 다른 세 고분자와는 달리 PMDA-PDA는 큰 수분 흡수량을 가진다.

일반적으로 폴리이미드는 이미드화 과정 중 평면방향의 차원은 일정하게 유지되며, 두께가 감소하게 된다[15]. 이 공정 중 평면방향의 배향성은 증가하게 되며, 박막의 유리전이 온도가 증가하게 된다. 이 두 효과는 실제 응용에서 저해 요인인 상당한 양의 미세기공(microporosity)을 형성하게 된다. 이러한 요소에 큰 영향을 미치는 것이 사슬 분자의 운동이 시작되는 유리전이 온도이다. 본 연구에서 사용한 *p*-PDA를 기초로 한 폴리이미드 박막의 유리전이 온도는 Table 2에 나타내었다[2, 3, 10]. PMDA-PDA의 경우 500 °C 이하에서는 유리전이 거동을 보이지 않았다. 그러나, BPDA-PDA, ODPA-PDA와 6FDA-PDA는 400 °C 이하에서 유리전이 온도를 나타내었다. 최종 이미드화 온도가 400 °C이므로, PMDA-PDA는 유리전이상태를 거치지 않았다. 일반적으로, 유리전이 온도보다 높은 공정 온도 상태에 있는 경우 고분자 사슬들은 유동성을 가지며, 사슬이 재배열되어 높은 패킹 정도를 가질 수 있다[8, 10, 11]. 반면, 최종 공정 온도가 유리전이점 이하에 있는 경우 고분자 사슬들이 유동성을 가지기 힘들며, 제한된 사슬의 유동성으로 인해 패킹 정도가 낮게 된다. 일반적으로 폴리이미드는 250 °C 근방에서 완전히 이미드화되며[1-3], PMDA-PDA는 높은 유리전이 온도로 인하여 이미드화가 진행된 후 재배열을 가능하게 하는 유동성을 가지지 못한다. 이러한 PMDA-PDA 고분자 사슬의 낮은 유동성으로 인해 고분자 사슬이 잘 패킹되지 않으며, 사슬들의 적층 효율도가 또한 낮을 것이다. 이 결과는 Numata와 Privalko의 결과와 일치한다[21, 22]. Numata는 상대적으로 큰 사슬의 선형성에도 불구하고 PMDA-PDA가 BPDA-PDA보다, 그리고 Privalko는 PMDA-PDA가 ODPA-PDA보다 낮은 패킹의 결과를 나타낸다고 보고하였다. 또한, 이미드화 과정 중 용매의 증발과 부산물(H₂O)의 방출에 의해 형성된 기공의 영향이 제한된 사슬의 유동성에 의해 크게 나타난다고 볼 수 있다. 따라서, 상대적으로 큰 수분 흡수량을 가지는 PMDA-PDA의 결과는 높은 유리전이 온도로 인한 낮은 패킹 정도와 이미드화 과정 중 형성된 기공의 영향에 기인한다고 볼 수 있다. 한편,

PMDA-PDA와는 달리 세 고분자는 가공이 형성되지만, 400 °C보다 낮은 유리전이 온도와 상대적으로 큰 사슬의 유동성에 의해 가공의 영향이 작게 나타난다고 볼 수 있다. 결과적으로 6FDA-PDA보다 상대적으로 작은 분자 사슬간 거리를 보이는 PMDA-PDA가 고분자 사슬에서 생긴 큰 defect에 의해 큰 수분 흡수량을 나타내었다고 생각된다.

5. 결 론

p-PDA를 이용한 폴리이미드 박막에 대한 물 분자의 확산현상 및 water sorption 거동을 박막의 모폴로지는 WAXD와 유리전이 온도의 차이를 이용하여 분석하였다. 박막 내로의 수분확산 거동은 박막의 불균일성에도 불구하고 Fickian diffusion model에 잘 부합되었으며, 고분자 주쇄 구조에 따라 상이한 water sorption 거동을 보였다. 박막 내로의 확산계수는 폴리이미드 구조에 따라 $1.6 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ 에서 $10.5 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ 의 값을 가졌으며, BPDA-PDA < PMDA-PDA < ODPA-PDA < 6FDA-PDA 순서로 증가하였다. 그리고 박막 내로 흡수된 수분의 양은 1.52 wt%에서 5.80 wt% 값을 보였으며, BPDA-PDA < ODPA-PDA < 6FDA-PDA < PMDA-PDA 순서로 값이 증가하였다. 폴리이미드 박막의 수분 확산속도와 water sorption되는 양은 화학적 구조의 차이의 영향보다는 모폴로지의 차이에서 오는 영향이 더 크게 나타났다. 즉, 가장 큰 소수성을 가짐에도 불구하고 6FDA-PDA는 수분의 확산이 빨랐으며, 비교적 큰 water sorption 양을 나타내었다. 또한, 고분자 사슬의 유동성의 영향이 수분의 확산에 큰 영향을 미쳤으며, PMDA-PDA 경우 높은 유리전이 온도와 사슬의 낮은 유동성에 의해 사슬의 패킹도와 적층 효율도가 낮았으며, 또한 사슬 내에 큰 defect가 생겼다. 이로 인해 PMDA-PDA는 느린 확산속도에도 불구하고 큰 평형상태의 water sorption 양을 보였다.

결론적으로, 폴리이미드 박막의 전기적 효율성 및 안정성에 큰 영향을 미치는 water sorption에 영향을 주는 화학적 친화성, 모폴로지, 사슬의 유동성이 중요한 공정 요소로서 고려되어야 한다.

감 사

본 연구는 '96년도 산학협동재단의 연구비로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

J	: unidirectional diffusion mass flux
C	: concentration of duffusant [g/cm^3]
D	: diffusion coefficient [cm^2/sec]
A	: area of film [cm^2]
L	: thickness of film [cm]
M(t)	: mass of duffusant at time t

M(∞): mass of duffusant at time $t = \infty$

참고문헌

1. Bessonov, M. I. and Zubkov, V. A.: "Polyamic Acids and Polyimides; Synthesis, Transformations, and Structure," CRC Press(1993).
2. Ghosh, M. K. and Mittal, K. L.: "Polyimides; Fundamentals and Applications," Marcel Dekker, Inc.(1996).
3. Mittal, K. L.: "Polyimide; Synthesis, Characterization, and Applications," Plenum Press, New York(1984).
4. Bellucci, F., Khamis, I., Senturia, S. D. and Latanision, R. M.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1778(1990).
5. Melcher, J., Daben, Y. and Arlt, G.: *IEEE Trans. on Elect. Ins.*, **24**, 31(1989).
6. Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1976).
7. Crank, J. and Park, G. S.: "Diffusion in Polymers", Academic Press, London(1968).
8. Ree, M., Han, H. and Gryte, C. C.: *High Perform. Polym.*, **6**, 321 (1994).
9. Han, H., Gryte, C. C. and Ree, M.: *Polymer*, **36**, 1663(1995).
10. Han, H., Seo, J., Ree, M., Pyo, S. M. and Gryte, C. C.: *Polymer*, **39**, 2963(1998).
11. Seo, J., Han, H., Kim, S., Chung, H. and Joe, Y.: *Polymer J.*, **31**, 127 (1999).
12. Ree, M., Han, H. and Gryte, C. C.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **33**, 505(1995).
13. Jou, J. H., Huang, R., Huang, P. T. and Shen, W. P.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 857(1991).
14. Isoda, I., Shimada, H., Kochi, M. and Kambe, H.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **19**, 1293(1981).
15. Russell, T. P.: *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 345(1984).
16. Russell, T. P.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **22**, 1105(1984).
17. Cullity, B. D.: "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., London(1977).
18. van Krevelen, D. W.: "Properties of Polymers", 3rd Ed., Elseviers Science Publishing Company Inc., Amsterdam(1990).
19. Lokhandwala, K. A., Nadakatti, S. M. and Stern, S. A.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 965(1995).
20. Okamoto, K. I., Tanihara, N., Watanabe, H., Tanaka, K., Kita, H., Nakamura, A., Kusuki, Y. and Nakagawa, K.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **30**, 1223(1992).
21. Numata, S., Fujisaki, K. and Kinjo, N.: *Polymer*, **28**, 2282(1987).
22. Privalko, V. P. and Pedosenko, A. V.: *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 978 (1997).