

## 사슬 강직도에 따른 폴리이미드 박막의 수분 흡수 거동

이안나 · 서종철 · 전종호 · 한학수<sup>†</sup>

연세대학교 공과대학 화학공학과  
(1999년 8월 25일 접수, 1999년 12월 17일 채택)

## Water Sorption Behaviors in the Polyimide Thin Films with Various Chain Rigidities

Anna Lee, Jongchul Seo, Jongho Jeon and Haksoo Han<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-Dong,  
Seodaemun-Gu, Seoul 120-749, Korea

(Received 25 August 1999; accepted 17 December 1999)

### 요 약

폴리이미드 박막의 상대습도에 따른 수분 확산 거동을 Thin Film Diffusion Analyzer를 이용하여, 서로 다른 사슬 강직도를 가지는 네 가지 구조에 대하여 측정하였다: rigid poly(1,4-phenylene pyromellitimide(PMDA-PDA)), semi-rigid poly(1,4-phenylene biphenyltetracarboximide(BPDA-PDA)), semi-flexible poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide(PMDA-ODA)), flexible poly(4,4'-oxydiphenylene benzophenonetetracarboximide(BTDA-ODA)). 또한, X-선 회절 측정을 통한 박막의 형태학적 특성(morphology)과 유리전이온도를 이용하여 분석하였다. 박막 내로의 수분확산 거동은 박막의 불균일성과 상대습도 차이에도 불구하고 Fickian 확산 모델에 잘 부합되었다. 상대습도의 변화에도 불구하고 확산계수는 일정하였으나, 상대습도가 증가함에 따라 확산되는 수분의 양은 폴리이미드의 구조와 관계없이 선형적으로 증가하였다. 또한, 주쇄 구조에 따른 확산 계수는 BPDA-PDA < PMDA-PDA < BTDA-ODA~PMDA-ODA의 순서를 보였으며, 박막 내로 흡수된 수분의 양은 BPDA-PDA < BTDA-ODA~PMDA-ODA < PMDA-PDA의 순서로 증가하였다. 이러한 수분에 대한 흡수 거동은 폴리이미드 사슬들의 강직도와 배향성, 그리고 분자 사슬간 평균거리(mean intermolecular distance), 화학적 친화성의 영향을 받았다.

**Abstract** – Water sorption behavior was gravimetrically investigated as a function of relative humidity and chemical structure for four polyimide thin films with various chain rigidities: rigid poly(1,4-phenylene pyromellitimide(PMDA-PDA)), semi-rigid poly(1,4-phenylene biphenyltetracarboximide(BPDA-PDA)), semi-flexible poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide(PMDA-ODA)), flexible poly(4,4'-oxydiphenylene benzophenone tetracarboximide(BTDA-ODA)). In addition, the morphological structure of the films was characterized by x-ray diffraction together with glass transition temperature. The water sorption isotherms for the polyimide films were reasonably well fitted by Fickian diffusion model, regardless of morphological heterogeneities and relative humidity. The diffusion coefficient varied little but the water uptake increased with increasing humidity. The diffusion coefficient for different type polyimide thin films was in the increasing order: BPDA-PDA < PMDA-PDA < BTDA-ODA~PMDA-ODA. The water uptake was in the increasing order: BPDA-PDA < BTDA-ODA~PMDA-ODA < PMDA-PDA. The water sorption behaviors in films were closely related to the chain rigidities, in-plane orientation, and mean intermolecular distance, in addition to the chemical affinity.

Key words: Diffusion Coefficient, Water Uptake, Morphological Structure, Chain Rigidity

### 1. 서 론

방향족 폴리이미드는 우수한 열적, 화학적 성질과 제품 형상 유지에 필요한 뛰어난 기계적 성질로 전기, 전자 산업과 우주 항공 산업 등에서 널리 사용되어 왔다. 특히, 유전상수(dielectric constant)가 무기 절연체에 비해 낮기 때문에 집적 회로의 절연 중간층, 고밀도 연

결 소자 패키지를 포함한 반도체 산업에서 많은 장점을 지닌 소재로 연구되고 있다[1-3].

그러나, 폴리이미드는 상대적으로 우수한 화학적 안정성에도 불구하고, 주위로부터의 수분을 흡수한다. 흡수된 수분은 폴리이미드 절연체의 유전상수를 증가시키고, 계면 접착력의 감소로 기계적 강도에 손실을 가져오며, 금속 전도체의 부식을 가속화시켜, 다중칩 모듈을 위한 패키징 기술의 신뢰도와 안정성에 큰 저해 요소로 작용하게 된다[2-5].

<sup>†</sup>E-mail: hshan@yonsei.ac.kr

일반적으로, 폴리이미드 박막의 수분 흡수는 고분자의 화학 및 주쇄 구조, 분자도, 분자 배향성, 공정 조건 등의 복합적인 영향을 받는다. 본 연구에서는 분자 사슬의 강직도가 다른 네 종류의 서로 다른 poly(amic acid) (PAA)를 합성하여, 열적 이미드화법(thermal imidization)을 이용하여 폴리이미드 박막을 제조하였다[6-10]. Rigid poly(1,4-phenylene pyromellitimide)(PMDA-PDA), semi-rigid poly(1,4-phenylene biphenyltetracarboximide)(BPDA-PDA), semi-flexible poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide)(PMDA-ODA), and flexible poly(4,4'-oxydiphenylene benzophenonetetracarboximide)(BTDA-ODA). 그리고, Thin Film Diffusion Analyzer를 이용하여 제조한 박막의 확산계수와 수분 흡수 거동을 주쇄 구조와 상대습도 변화에 따라 살펴 보았으며, 박막의 수분 흡수 거동을 폴리이미드의 화학적 구조, 형태학적 특성(morphology) 변화와 상관지어 해석하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 폴리이미드 합성 및 박막 제조

합성에 사용한 노모머와 용매는 Aldrich Chemical Co.와 Chriskev Co.에서 구입하여 사용하였다. 사용 전 pyromellitic dianhydride(PMDA), biphenyltetracarboxylic dianhydride(BPDA), 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA), 4,4'-oxydiphenylene diamine(ODA), 그리고 1,4-phenylene diamine(PDA)는 승화법을 이용하여 정제하였으며, 용매인 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)는 정제없이 사용하였다. Poly(amic acid) (PAA) 전구체는 일반적인 용액 축중합 반응으로 용질 양이 15 wt%가 되도록 합성하였다[1-3]. Poly(1,4-phenylene pyromellitic acid)(PMDA-PDA PAA), poly(1,4-phenylene biphenyltetracarboxamic acid)(BPDA-PDA PAA), poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitic acid)(PMDA-ODA PAA), poly(4,4'-oxydiphenylene benzophenonetetracarboxamic acid)(BTDA-ODA PAA).

합성한 전구체 PAA를 실리콘 웨이퍼(Si 100) 위에 Spinner ASS 301 series(ABLE Co. LTD)를 이용하여 균일하게 박막을 제조하였다. 박막의 두께는 스핀 속도를 조절함으로써, 10-15  $\mu\text{m}$  범위의 일정한 두께를 가지도록 하였으며, Tencor Surface Profiler(Model P-10)를 이용하여 두께를 측정하였다. 코팅된 박막은 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 질소 분위기 하에서 prebake한 후, 150, 230, 300  $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 30분, 400  $^{\circ}\text{C}$ 에서

**Table 1. Vapor pressure and relative humidity of aqueous salt solutions at 25  $^{\circ}\text{C}$**

Aqueous salt solution	Equilibrium vapor pressure (mmHg)	Relative humidity (% RH)
H <sub>2</sub> O	23.76	100
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	20.90	87
KNO <sub>3</sub>	16.70	71
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	11.90	52
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	7.08	31
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · (1.5)H <sub>2</sub> O	5.35	22

60분간 머무른 후 냉각하였다. 승온 속도는 2.5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 냉각속도는 2.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다[6-10]. 합성한 폴리이미드 박막의 화학 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

### 2-2. 폴리이미드 박막의 특성분석

폴리이미드 박막 내로 확산되는 물 분자의 질량을 Thin Film Diffusion Analyzer(CAHN Microbalance D-200; sensitivity of 0.1 microgram for 1.5 gram mass capacity)를 이용하여 시간의 함수로 연속적으로 측정하였다[8-9]. 상대습도에 대한 영향을 측정하기 위하여 여러 종류의 염과 증류수를 이용하였으며[25], Table 1에 나타내었다.

다양한 사슬 강직도를 가진 폴리이미드 박막의 형태학적 특성 차이를 측정하기 위해 X-Ray Diffractometer(RIGAKU, Model XRD: D/MAX) 장치로 2 $\theta$  값에 따른 회절 곡선을 이용하였다. 투과 패턴과 반사 패턴에 대하여 측정하였으며, 광원은 CuK $\alpha$ ( $\lambda=1.54$  Å), 필터는 모노크로메이터를 이용하였으며, X-선 발생 장치는 35 kV, 40 mA에서 작동하였다. 시료는 다층으로 하여 측정하였으며, 5-60  $^{\circ}(2\theta)$  범위를 0.3-0.5  $^{\circ}/\text{min}$  scan속도, 0.02  $^{\circ}(2\theta)$  저장 간격으로 하여 IBM/PC AT를 이용하여 자동 저장하였다.

## 3. 결과 및 고찰

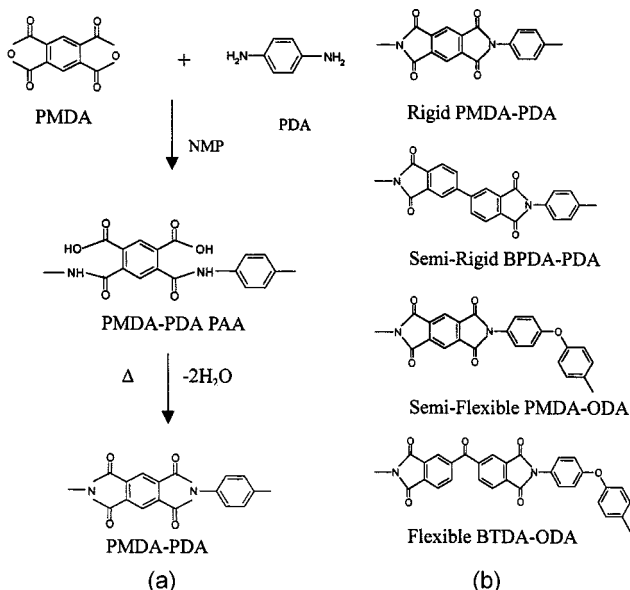
다양한 사슬 강직도를 가진 PMDA-PDA, BPDA-PDA, PMDA-ODA, 그리고 BTDA-ODA 폴리이미드 박막을 열적 이미드화법을 이용하여 제조하였으며, 수분확산에 대한 상대습도의 영향을 살펴보기 위하여 25  $^{\circ}\text{C}$ , 22-100% 상대습도 하에서 수분 흡수 거동을 측정하였다.

Fig. 2는 BPDA-PDA 폴리이미드 박막에 대한 수분 흡수 등온선을 나타낸다. 폴리이미드 박막에 대한 수분 흡수 거동은 Fick의 제2법칙(Fick's 2nd law)에 잘 부합되었으며, 이미 보고된 결과와 일치하였다[9, 11, 12]. 또한, 고분자 박막 내로의 흡수 과정은 확산에 대한 Fick의 법칙(Fick's law)을 이용하여 거시적 관점에서 정량적으로 표현될 수 있으며, 일정한 경계 농도에서 박막에 대한 경계 조건에 대한 결과식은 다음 식 (1)과 같이 표현될 수 있다.

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

이때,  $M(t)$ 는 시간  $t$ 에서 박막 내로 흡수된 확산 물질의 총량이며,  $M(\infty)$ 는 평형 상태( $t=\infty$ )에서 박막 내로 흡수된 확산물질의 양을 나타낸다[11, 12]. 본 연구에서 사용한 폴리이미드 박막은 상온에서 구조적으로 규칙적인 상태(ordered state)와 불규칙적인 상태(disordered state)로 이루어져 있다[13, 15]. 그러나, 이러한 미시적 불균일성에도 불구하고, Fickian 확산모델에 잘 부합되었다. 따라서, 측정된 모든 흡수 곡선은 식 (1)을 이용하여 해석하였고, 이를 이용하여 확산계수를 구하였으며 그 결과를 Fig. 3과 Table 2에 나타내었다.

BPDA-PDA 폴리이미드 박막의 확산계수는  $1.1 \times 10^{-10}$ 에서  $1.7 \times 10^{-10}$



**Fig. 1. Schematic of polyimides prepared from their respective poly(amic acid) precursors; (a) synthesis and (b) chemical structure.**

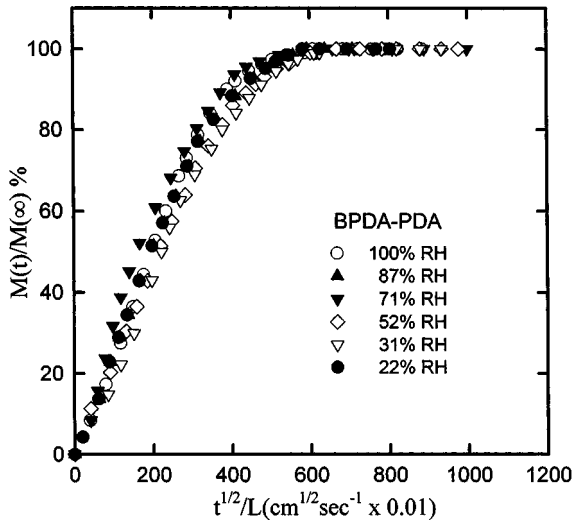


Fig. 2. Isotherms of the water sorption for BPDA-PDA films measured over 22-100% relative humidity at 25 °C.

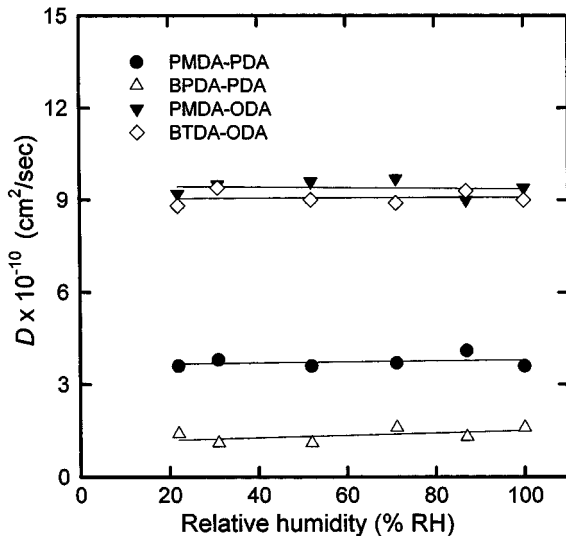


Fig. 3. Effect of humidity on the diffusion coefficient of polyimide thin films over 22-100% relative humidity at 25 °C.

cm<sup>2</sup>/sec 사이의 값을 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 상대습도의 변화에 따라 BPDA-PDA 경우 뚜렷한 증가나 감소의 경향을 나타내지 않았다. 이와 유사한 경향을 PMDA-PDA, PMDA-ODA와 BTDA-ODA 폴리이미드 박막에서도 확인할 수 있다. 즉 PMDA-PDA의 경우  $3.6 \times 10^{-10}$ 에서  $4.1 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec, PMDA-ODA의 경우  $9.0 \times 10^{-10}$ 에서  $9.7 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec, 그리고 BTDA-ODA의 경우  $8.8 \times 10^{-10}$ 에서  $9.4 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec으로 거의 변하지 않음을 확인할 수 있다. 상대습도의 변화에도 불구하고 확산계수가 측정 범위 내에서 일정한 것은 모든 폴리이미드 박막의 확산은 농도의 함수가 아님을 나타낸다. 이는 본 연구에서 적용한 Fickian 확산 모델의 타당성을 보여준다. 또한 폴리이미드 박막은 상대적으로 균일하며(homogeneous), 흡수된 수분은 고분자 박막 내에서 일정하게 분포됨을 나타낸다[16, 17]. 그러나, 확산계수의 평균적인 크기는 구조에 따라 큰 차이를 보임을 확인할 수 있다.

Fig. 4에서와 같이 확산계수와는 달리 평형상태의 수분 흡수량에 대한 상대습도의 영향은 뚜렷한 것을 확인할 수 있다. BPDA-PDA의 경우, 상대 습도가 22%에서 100%로 증가함에 따라 평형 상태의 수분 흡수량은 0.28에서 1.46 wt%의 값을 가진다. 마찬가지로, PMDA-

Table 2. Diffusion coefficients and water uptakes for polyimide thin films

Polyimide structure	Relative humidity (% RH)	Diffusion coefficient $D \times 10^{-10}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	Water uptake (wt %)
PMDA-PDA 12.20 $\mu$ m	22	3.6	1.09
	31	3.8	1.46
	52	3.6	2.57
	71	3.7	3.37
	87	4.1	4.51
BPDA-PDA 15.23 $\mu$ m	100	3.6	5.80
	22	1.4	0.28
	31	1.1	0.47
	52	1.1	0.84
	71	1.6	1.02
PMDA-ODA 11.97 $\mu$ m	87	1.3	1.37
	100	1.7	1.46
	22	9.2	0.44
	31	9.5	0.69
	52	9.6	1.27
BTDA-ODA 10.98 $\mu$ m	71	9.7	1.85
	87	9.0	2.69
	100	9.4	3.06
	22	8.8	0.56
	31	9.4	0.80
	52	9.0	1.36
	71	8.9	2.01
	87	9.3	2.69
	100	9.0	3.25

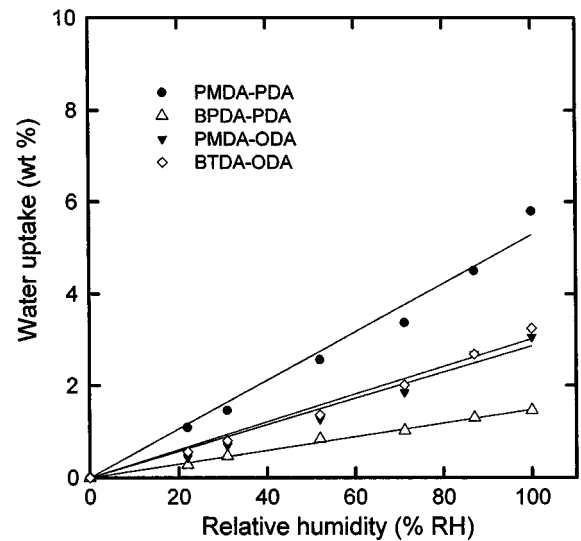


Fig. 4. Effect of humidity on the water uptake of polyimide thin films measured at 25 °C.

PDA의 경우 1.09에서 5.08 wt%, PMDA-ODA의 경우 0.44에서 3.06 wt%, 그리고 BTDA-ODA의 경우 0.56에서 3.25 wt%의 값으로, 박막의 화학적 구조에 관계없이 상대습도가 증가함에 따라 평형 상태의 수분 흡수량은 선형적으로 증가함을 볼 수 있으며, Fig. 4에서 확인할 수 있다. 이는 본 연구에서 사용한 폴리이미드 박막의 수분 흡수 메커니즘은 Henry의 법칙(Henry's law)을 만족함을 나타낸다[16, 17].

폴리이미드 박막의 수분 흡수에 대한 화학적 주쇄 구조의 영향을 살펴보기 위하여 25 °C와 100% 상대습도 하에서 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, 주쇄 구조의 차이에 따라 상이한 수분 흡수 등은선

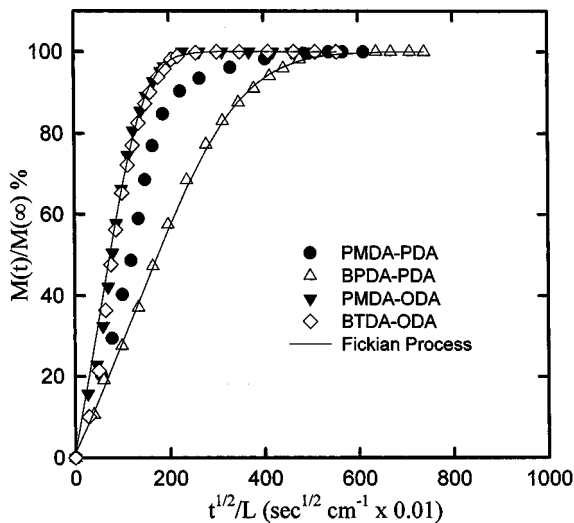


Fig. 5. Isotherms of the water sorption for polyimide thin films with various chain rigidities at 25 °C and 100% relative humidity.

을 나타내었다. 확산계수는  $1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 에서  $9.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 값을 나타내었으며, BPDA-PDA < PMDA-PDA < BTDA-ODA ~ PMDA-ODA 순서로 증가하였다. 한편, 평형상태의 수분 흡수량은 1.46 wt%에서 5.80 wt%의 범위의 값을 나타내었으며, BPDA-PDA < BTDA-ODA ~ PMDA-ODA < PMDA-PDA의 순서를 보였다. 이러한 박막 내로의 확산현상을 이해하기 위하여 수분에 대한 폴리이미드 박막의 주쇄 구조의 차이에서 오는 화학적 친화성 차이(chemical affinity)와 형태학적 특성(morphology)의 차이를 살펴보았다.

박막 내로의 수분 확산 현상은 화학적 구조에 따른 화학적 친화성의 차이로 해석할 수 있다. 폴리이미드 사슬 구조 내에는 물 분자가 머무를 수 있는 여러 종류의 결합이 존재하며, 모노머와 고분자 구조의 차이에 따라 수분에 대한 친화성의 차이가 있다. 본 연구에서 사용한 구조 중 사슬 내에 존재하는 카르보닐기(carbonyl group)와 에테르 결합(-O-)은 물 분자에 대한 친화성이 크다. 한편, 물 분자에 대한 친화성을 Han과 Ree 등[8, 11]은 표면에너지(surface energy)를 통해 실험적으로 구하였다. 그 외 여러 연구자들도 van Krevelen의 group contribution법을 이용한 용해도 상수(solubility parameter,  $\delta$ )를 이용함으로써[18-20] 화학적 친화성을 구하였다.

실험에 사용한 모노머들의 화학적 구조를 고려하였을 때, 수분에 대한 dianhydride의 화학적 친화성은 BPDA < PMDA < BTDA 순으로, diamine에 대한 친화성은 PDA < ODA 순으로 증가한다[8, 11, 18]. 이러한 화학적 친화성과 보고된 결과에 의하면, 수분에 대한 폴리이미드 박막의 화학적 친화성은 BPDA-PDA < PMDA-PDA < PMDA-ODA < BTDA-ODA 순으로 증가하며, 수분 흡수 거동도 이 경향을 따를 것으로 예상된다. 그러나, 폴리이미드 박막의 확산계수에 대한 경향은 거의 일치하지만, 평형 상태에 도달하게 되는 박막 내로의 수분 흡수량은 일치하지 않는다. 특히, PMDA-PDA는 낮은 확산계수에도 불구하고 큰 평형상태의 흡수량을 나타내었다. 이와 같이 물 분자에 대한 폴리이미드 박막의 화학적 친화성을 이용한 해석은 박막의 확산 현상을 완전히 설명할 수 없었다. 따라서, 이러한 확산 현상을 해석하기 위해 분자 질서도, 사슬의 배향성, 그리고 패킹 정도(packing order) 포함한 형태학적 특성의 차이를 이용하였다.

폴리이미드 박막 내로의 확산현상과 흡수거동을 형태학적 특성의 차이를 이용하여 해석하기 위하여 Wide Angle X-ray Diffraction(WAXD)을 측정하였으며, 투과 패턴(transmission pattern)과 반사 패턴(reflection pattern)의 두 종류로 측정하였다[6-10, 21]. 여기서, 투과 패턴은 박막

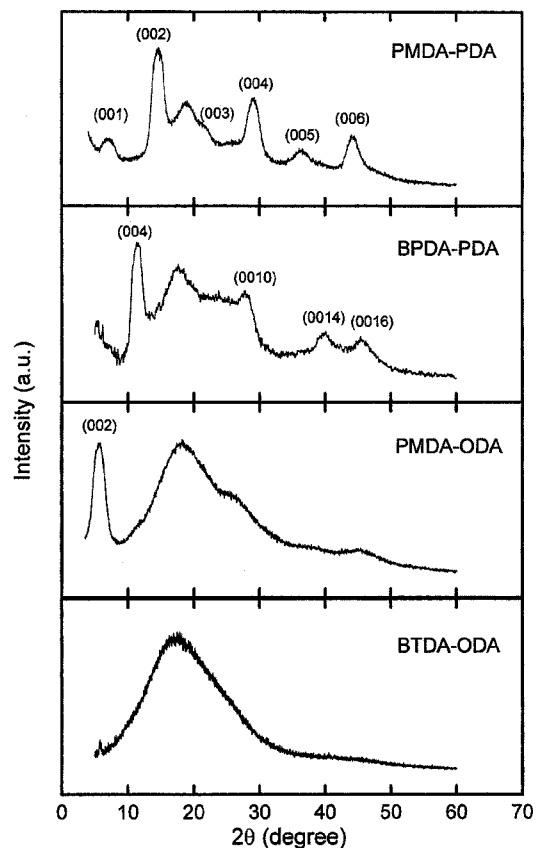


Fig. 6. WAXD transmission patterns of polyimide thin films with various chain rigidities.

평면방향(in-plan)의 구조적 정보를 주며, 반사 패턴은 박막 두께방향(out-of-plane)의 구조적 정보를 알려준다. 다양한 사슬 강직도를 가지는 폴리이미드 박막의 투과패턴과 반사패턴의 WAXD 결과는 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다.

완전히 강직한 구조인 PMDA-PDA 폴리이미드 박막의 투과 패턴은 여러 개의 (00l) 회절 피크와 amorphous halo를, 반사 패턴은 하나의 amorphous halo만을 보였다. 이 피크들로부터, PMDA-PDA 폴리이미드는 박막 두께 방향보다는 박막 평면 방향으로 잘 배향되어 있으며, 박막 표면에 평행한 사슬 축 방향으로 큰 규칙성과 질서도를 가지지만, 사슬이 불규칙적으로 패킹되어 있다는 것을 나타낸다[8]. BPDA-PDA는 앞의 PMDA-PDA와는 달리 투과 WAXD 패턴의 여러 개의 (00l) 회절 피크뿐만 아니라 반사 패턴에서 특징적인 (hkl) 피크를 보였다. 이는 BPDA-PDA가 박막 평면 방향뿐만 아니라, 두께 방향에 대해서도 배향성과 질서도가 높음을 나타낸다. PMDA-ODA의 폴리이미드는, 투과 패턴에서  $2\theta = 5.74^\circ$ 의 낮은 각에서 사슬 축에 따른 사슬 질서도를 나타내는 sharp diffraction 피크와 큰 amorphous halo가 나타났다. 그러나, 반사 패턴에서는 단지 amorphous halo만이 나타났다. 이 피크들로부터, 박막 두께 방향보다는 평면 방향으로 잘 배향되어 있으며, 불규칙적으로 패킹되어 있다는 것을 알 수 있다. 한편, 유연한 구조인 BTDA-ODA는 다른 세 가지 경우와는 달리 투과 패턴과 반사 패턴 모두에서 amorphous halo 피크 외에 어떠한 피크도 나타나지 않았다. 이는 매우 낮은 사슬 질서도와 두께 방향으로의 패킹 정도를 의미한다.

또한, 분자 사슬간의 패킹 정도를 나타내는 분자 사슬간 평균거리(mean intermolecular distance)는 각 회절 피크로부터 구할 수 있으며, Table 3에 나타내었다. 박막 평면에 대한 구조적 정보를 주는 투과 패

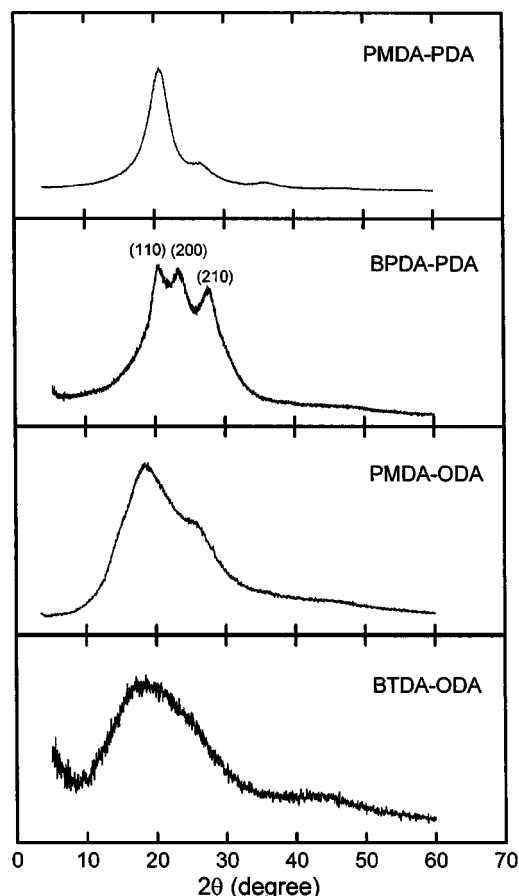


Fig. 7. WAXD reflection patterns of polyimide thin films with various chain rigidities.

Table 3. Characteristics of polyimide thin films

Polyimide structure	Thickness (μm)	Mean intermolecular distance		T <sub>g</sub> (°C)
		Transmission <sup>a</sup> (Å)	Reflection <sup>b</sup> (Å)	
PMDA-PDA	12.20	4.78	4.36	>500
BPDA-PDA	15.23	4.81	4.82	360
PMDA-ODA	11.02	4.94	4.88	380
BTDA-ODA	13.02	5.23	4.88	285

<sup>a</sup>Calculated from the peak maximum of amorphous halo in the transmission WAXD patterns.

<sup>b</sup>Calculated from the peak maximum of amorphous halo in the reflection WAXD patterns.

<sup>c</sup>Obtained from reference 22.

턴에서는 평균 거리가 4.78-5.23 Å의 범위의 값을 가졌으며, PMDA-PDA < BPDA-PDA < PMDA-ODA < BTDA-ODA의 증가 순서를 보였다. 한편, 반사 패턴에서는 4.36-4.88 Å의 값을 가졌으며, 구조에 따른 증가 순서도 투과 패턴에서와 같은 경향을 보였으나, 그 차이는 투과 패턴에서보다 크지 않았다.

위와 같이 측정된 WAXD 결과는 수분 확산 거동과 일치함을 알 수 있다. 일반적으로 고분자 사슬들의 규칙성이 증가할수록 수분의 확산속도와 흡수량은 감소하게 된다. 이것은 더 밀집되게 패킹된 구조가 물 분자의 확산 공간을 주지 않기 때문이다. 또한, 물 분자가 들어갈 수 있는 자유용적부피도 감소하게 되며, 흡수되는 양도 작다. 특히, 물 분자는 폴리이미드의 결정성 및 규칙적인 부분으로는 흡수되지 않는다. 즉, 강직한 구조를 가진 PMDA-PDA와 BPDA-PDA의 경우 유리

한 구조인 PMDA-ODA와 BTDA-ODA 보다 높은 평면 방향으로의 배향성, 작은 분자 사슬간 평균거리를 가지며, 따라서 상대적으로 작은 확산 계수를 가짐을 확인할 수 있다. 또한, BPDA-PDA는 우수한 평면 방향의 배향성과 질서도뿐만 아니라, 뛰어난 분자간 패킹으로 평형상태의 수분 흡수량도 매우 낮음을 보였다[6]. 이와는 달리 PMDA-PDA는 낮은 확산계수에도 불구하고, 높은 수분 흡수량을 보였는데, 이는 유리전이 온도와 밀접한 관련이 있을 것으로 예상된다[8, 9]. 즉, PMDA-PDA의 높은 유리전이 온도(Table 3)와 사슬의 낮은 유동성에 의해 사슬의 패킹정도와 적층 효율도가 낮아, 사슬 내에 큰 defect가 생성되며 [23, 24], 이로 인해 PMDA-PDA는 느린 확산속도에도 불구하고 평형상태에서의 수분 흡수량이 큰 것으로 생각된다[8, 9].

## 4. 결 론

서로 다른 사슬의 강직도를 가지는 네 종류의 폴리이미드 박막에 대한 상대습도와 구조에 관한 함수로서 수분확산 거동을 측정하였으며, 박막의 형태학적 특성(morphology)의 차이를 이용하여 분석하였다. 박막 내로의 수분확산 거동은 박막의 미시적 불균일성에도 불구하고 Fickian 확산 모델에 잘 부합되었다. 상대습도의 변화에 상관없이 확산계수는 일정하였으며, 이는 수분확산이 박막 표면 농도의 함수가 아님을 나타낸다. 반면, 상대습도가 증가함에 따라 평형 상태의 수분 흡수량은 폴리이미드의 구조와 관계없이 선형적으로 증가하였으며, 폴리이미드 박막의 수분흡수 메커니즘이 Henry의 법칙(Henry's law)을 만족함을 나타낸다. 박막 내 확산 계수는 폴리이미드 구조에 따라, 25 °C에서  $1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 에서  $9.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 값을 가졌으며, BPDA-PDA < PMDA-PDA < BTDA-ODA < PMDA-ODA의 순서로 증가하였다. 사슬 강직도와 평면 방향으로의 배향성이 높고, 작은 분자 사슬간 평균거리로 패킹성이 좋을수록 상대적으로 작은 확산 계수 값을 가짐을 볼 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 한국학술진흥재단(과제번호: 1998-001-E01258)의 연구비 지원으로 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

## 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.: "Polyimides; 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. Ree, M., Han, H. and Gryte, C. C.: *High Perform. Polym.*, **6**, 321 (1994).
7. Han, H., Gryte, C. C. and Ree, M.: *Polymer*, **36**, 1663(1995).
8. Han, H., Seo, J., Ree, M., Pyo, S. M. and Gryte, C. C.: *Polymer*, **39**, 2963(1998).
9. Seo, J., Kim, S., Chung, H., Joe, Y. and Han, H.: *Polymer J.*, **31**, 127 (1999).
10. Ree, M., Han, H. and Gryte, C. C.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **33**,

- 505(1995).
11. Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion," Clarendon Press, Oxford (1976).
  12. Crank, J. and Park, G. S.: "Diffusion in Polymers," Academic Press, London(1968).
  13. Isoda, I., Shimada, H., Kochi, M. and Kambe, H.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **19**, 1293(1981).
  14. Russell, T. P.: *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 345(1984).
  15. Russell, T. P.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **22**, 1105(1984).
  16. Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion," Clarendon Press, Oxford (1976).
  17. Crank, J. and Park, S. G.: "Diffusion in Polymers," Academic Press, London(1968).
  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. Cullity, B. D.: "Elements of X-ray Diffraction," 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., London(1977).
  22. Seo, J. and Han, H.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*(in preparation).
  23. Numata, S., Fujisaki, K. and Kinjo, N.: *Polymer*, **28**, 2282(1987).
  24. Privalko, V. P. and Pedosenko, A. V.: *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 978(1997).
  25. West, R. C.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics," 66th ed., B68-161, Cleveland(1989).