

가교형 폴리우레탄이미드의 합성을 통한 잔류 응력 거동 측정 및 특성 분석

박미희 · 양승진 · 장원봉 · 한학수[†]

연세대학교 공과대학 화학공학과
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134
(2004년 11월 12일 접수, 2005년 2월 24일 채택)

Residual Stress Behavior and Characterization of Poly(urethane-imide) Crosslinked Networks

Mi-Hee Park, Seung-Jin Yang, Wonbong Jang and Haksoo Han[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea
(Received 12 November 2004; accepted 24 February 2005)

요 약

본 연구에서는 새로운 형태의 미세 전자 소자용 절연필름으로서 사용이 기대되는 폴리우레탄이미드를 용해성 폴리이미드와 폴리우레탄의 가교에 의해 합성하여 폴리우레탄의 함량에 따른 잔류응력 및 모폴로지, 열적 특성변화에 관해 연구하였다. 기존의 폴리우레탄이미드와는 달리 가교가 가능한 말단기로서 maleic anhydride(MA)를 사용하여 용해성 폴리이미드(6FDA-ODA/MA)를 화학적 이미드화법을 사용하여 합성하였다. 여기에 폴리우레탄 전구체를 hydroxyl ethyl acrylate로 반응시켜 만들어진 폴리우레탄을 가교시킴으로써 네트워크 구조의 새로운 폴리우레탄이미드 필름을 제조한 후 thin film stress analyzer(TFSA), XRD, TGA, DMTA를 이용해 그 특성을 분석하였다. 종래의 다른 폴리우레탄이미드 합성법과는 차별화된 각각의 폴리머의 가교형 말단끼리의 결합을 유도하는 제조법을 이용하여 합성함으로써 상온에서 잔류응력 값이 폴리우레탄의 함량이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 응력 실험 결과는 고분자 주쇄 구조의 모폴로지에 의해 영향을 받는 것을 확인할 수 있었고, 열안정성 또한 기존 폴리우레탄(240 °C)에 비해 많이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 잔류응력 측정 온도 범위하에서 열팽창계수는 폴리우레탄의 함량이 증가함에 따라 증가하였다.

Abstract – Poly(urethane-imide)s were prepared by reaction between crosslinkable endgroup containing soluble polyimide (PI) by chemical imidization and acrylate end-capped polyurethane (PU). Poly (amic acid) was prepared from 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA) and 4,4'-oxydianiline (ODA) and then end-capped with maleic anhydride (MA). The PU prepolymers were prepared by the reaction of polycaprolactone diol, tolylene 2,4-diisocyanate and end-capped with hydroxyl ethyl acrylate. The effect of PU content on the residual stress behavior, morphology and thermal property was studied. The poly(urethane-imide)s were characterized by thin film stress analyzer (TFSA), XRD, TGA and DMTA. Low residual stress and slope in cooling curve were achieved by higher PU content. Compared to typical polyurethane, these polymers exhibited better thermal stability due to the presence of the imide groups. Finally the residual stress of poly(urethane-imide)s was strongly affected by the morphological structure.

Key words: Soluble Polyimide, Polyurethane, Poly(urethane-imide), Residual Stress, Morphology, Thermal Property

1. 서 론

폴리이미드 박막을 고집적도 다층 구조나 다중 칩 모듈에 적용하기 위해서는 실제 공정 환경에서의 온도에 따른 잔류응력 및 구조적, 기계적 특성 변화를 살펴보는 일은 필수적이며, 이러한 여러 물성을 가장 효과적으로 만족시키는 신소재의 개발 또한 절실히 요구

되고 있다. 불소기를 포함하는 폴리이미드는 낮은 전기적 극성으로 인해 낮은 유전상수와 수분 흡수율을 보인다. 그러나 기계적 성질이 상대적으로 약하고 열팽창계수가 커서 잔류응력이 매우 크다는 단점이 있다. 또한, 열안정성은 뛰어나지만 이미드 결합으로 인한 강직한 사슬구조로 인해 높은 유연성과 내굴곡성을 요구하는 분야에 적용하는 데에 약간의 한계가 있다고 할 수 있다[1-4]. 한편, 폴리우레탄은 내 화학약품성, 내마모성, 강인성, 인장강도, 유연성, 내구성 등의 좋은 성질을 가지고 있기 때문에 그 중요성은 날로 증대되어가고 있다. 무엇보다도 중합 과정에서 구성성분을 조절함으로써

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hshan@yonsei.ac.kr

*이 논문은 연세대학교 김우식 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

써 기본 물성인 강인성, 마모성 등의 기계적 성질과 내노화성, 내유·내용제성의 화학적 성질을 조절하는 것이 가능하다. 반면에 내열성이 약하다는 단점이 있다. 이에 본 연구에서는 미세 전자 소자용 재료로서의 필수적인 조건인 낮은 응력을 보이면서 열안정성이 뛰어난 유연한 구조의 새로운 형태의 절연 필름을 개발하기 위한 방법으로 유연성과 내굴곡성이 뛰어난 폴리우레탄과 전기적, 열적, 기계적 특성이 우수한 폴리이미드의 구성비를 달리해 가교 구조를 형성함으로써 잔류응력 및 모폴로지, 열적 특성변화에 대한 영향을 고찰하려 한다. 폴리우레탄이미드를 합성하는 방법으로는 양말단이 diisocyanate로 이루어져 있는 폴리우레탄 전구체를 dianhydride와 반응시키는 방법, 폴리우레탄 전구체를 이미드구조를 포함하고 있는 diol이나 diacid와 반응시키는 방법, phenol에 의해 말단의 반응성이 억제된 폴리우레탄 전구체를 dianhydride나 poly(amic acid)와 반응시키는 방법이 있다. 이러한 합성법의 경우 선형구조의 폴리우레탄 이미드가 합성되므로 열안정성이 낮거나 용매에 대한 저항성이 떨어지는 단점이 있었다. 본 연구에서는 기존의 폴리우레탄이미드와는 달리 가교가 가능한 말단기로서 maleic anhydride를 사용하여 용해성 폴리이미드를 화학적 이미드화를 사용하여 합성하고 여기에 폴리우레탄 전구체를 hydroxy ethyl acrylate(HEA)로 반응시켜 만들어진 acrylate endcapped PU prepolymer를 합성하여 가교시킴으로써 네트워크 구조의 새로운 폴리우레탄이미드 필름을 제조하는 방법을 제시하여 기존의 단단한 폴리이미드 절연막을 대체할 수 있는 유연한 폴리우레탄이미드를 합성하는 것을 목표로 하였다. 상기의 목적을 달성하기 위하여 가교형 말단을 갖는 용해성 폴리이미드의 합성을 위해 낮은 온도(105 °C)에서 화학적 이미드화를 진행하였으며, 이로써 높은 가공성과 낮은 공정온도, 완전한 이미드화로 인한 수분 및 주위환경에의 안정성 확보가 가능할 것으로 예상된다. 또 폴리우레탄과 폴리이미드의 가교를 위해 열경화 개시제를 소량 사용하여 낮은 온도에서 가교(4 hrs at 80 °C, 6 hrs at 120 °C and 3 hrs at 180 °C)함으로써 기존의 폴리이미드 공정에 비해 생산성을 향상시킬 수 있고 종래의 다른 폴리우레탄이미드 합성법과는 차별화된 각각의 폴리머의 가교형 말단끼리의 결합을 유도하는 제조법을 이용하여 합성함으로써 분자 간 거리를 최소화하여 열응력이 순수한 폴리이미드에 비해 작아지리라 생각된다. 또, 폴리우레탄과 폴리이미드가 3차원 네트워크 구조를 형성하게 되면 열적안정성 또한 기존 폴리우레탄(240 °C)에 비해 많이 향상될 것으로 기대한다. 최종적으로, 폴리이미드에 폴리우레탄의 조성을 적당히 조절하여 반응시킴으로써 최소의 열응력과 높은 열안정성을 나타내는 최적의 함량비를 갖는 폴리우레탄이미드를 합성함으로써 다른 화학구조 재료의 중합시의 물성을 예측하며 반도체 절연막으로 사용될 때의 안정성 및 신뢰도를 향상시키기 위한 고분자 신소재 설계와 응용에 적용하고자 한다.

2. 실험

2-1. 폴리우레탄이미드 박막의 제조

2-1-1. 실험물질

Dianhydride인 6FDA (2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride; 순도 99.5%)는 Chriskev사로부터 구입하여 진공에서 승화법을 이용하여 정제 후 사용하였으며, diamine인 ODA(4,4'-Oxydianiline; 순도 97%)는 Aldrich사에서 구입하여 ethyl alcohol을 화학공학 제43권 제2호 2005년 4월

이용해 재결정법으로 정제 후 사용하였다. 가교를 위한 말단기로서 사용된 MA(maleic anhydride; 순도 99%)는 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 정제된 모든 분말 시약과 폴리올은 사용 전에 진공 오븐에서 24시간 이상 건조한 후 사용하였으며, 용매로서 사용된 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)은 감압 증류법으로 정제하여 사용하였다.

2-1-2. 폴리아믹산 전구체의 합성

폴리이미드의 전구체 형태인 폴리 아믹산은 축중합의 방법으로 합성하였다. 일정한 비율을 갖는 ODA를 NMP에 완전히 녹인 후, 6FDA를 천천히 넣어 12시간 반응시켜 폴리 아믹산을 합성하였다. 12시간 반응 후 0.2배 물수의 MA를 넣고 추가로 12시간 동안 지속하였으며, 전체 중합 공정은 질소 분위기에서 행하였다. 합성된 중합 용액의 용질 양은 15 wt%가 되도록 조절하였다.

2-1-3. 화학적 이미드화 공정에 의한 폴리이미드 분말 제조

탈수소화제로서 pyridine과 acetic anhydride 혼합 용액을 30분간 삼각플라스크에서 교반 후 합성된 폴리 아믹산 용액에 첨가하였다. MA의 C=C 이중 결합으로 인한 중합 반응을 억제하기 위해 hydroquinone을 중합방지제로서 약 1.5 wt% 첨가하였다. 그리고 탈수소화제 및 중합 방지제가 첨가된 폴리아믹산 용액을 100-110 °C에서 12시간 동안 교반시켜 화학적으로 이미드화 시킨 후, 50 °C 이하까지 냉각시켰다. 과량의 초순수를 빠르게 교반시키면서 냉각된 용액을 침전시키면 옅은 황갈색의 폴리이미드 분말을 얻게 된다. 이 분말을 감압 거름 장치를 이용하여 거른 후 다시 수차례 메탄올에서 남아있는 용매와 반응촉매를 제거하여 세척해 준다. 이렇게 얻어진 폴리이미드 분말을 80 °C에서 24시간 이상 진공 건조하였다. 폴리이미드의 합성과정 및 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

2-1-4. 폴리우레탄의 합성

본 실험에서는 Fig. 2에서와 같이 2단계 반응법을 이용하여 acrylate 가교형 말단을 갖는 polyurethane prepolymer를 합성하였으며, 이

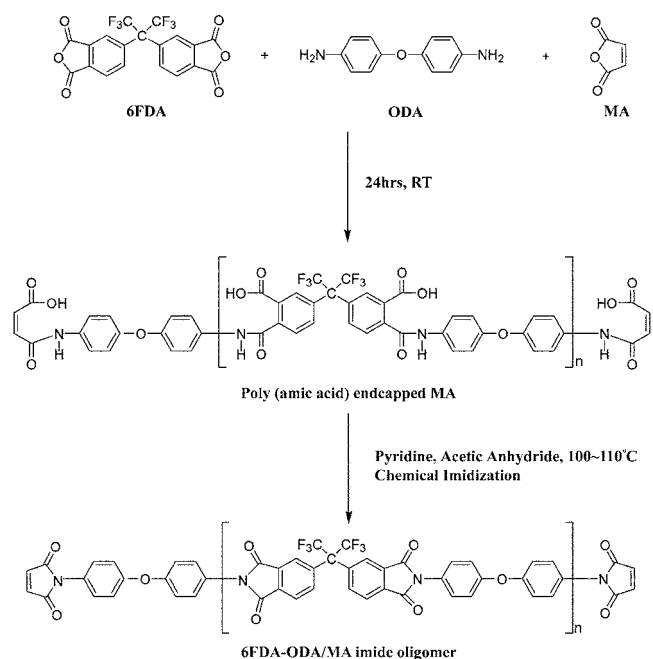


Fig. 1. Synthetic scheme of soluble maleic anhydride terminated polyimide (6FDA-ODA/MA), which were prepared by chemical imidization.

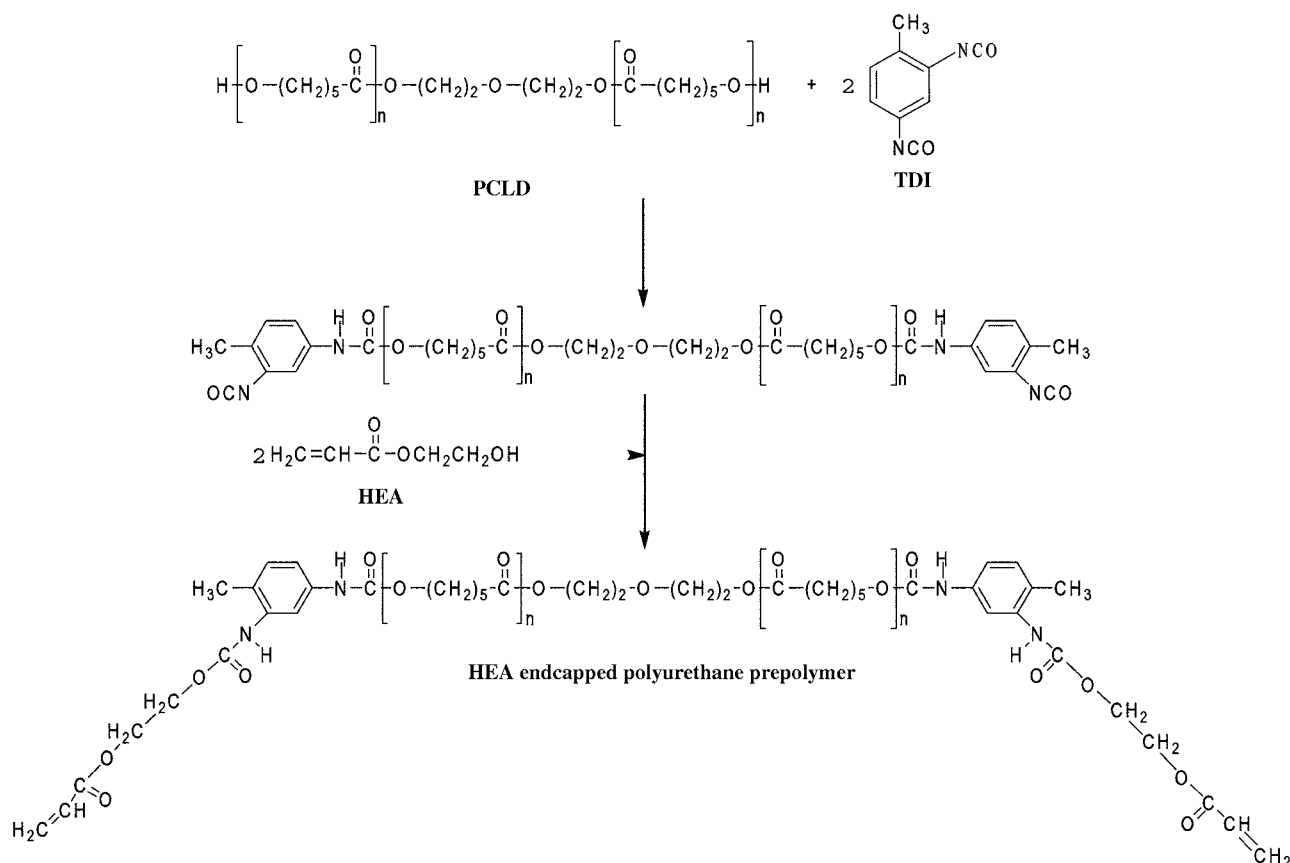


Fig. 2. Synthesis of acrylate end-capped polyurethane prepolymer by 2-step method.

방법을 사용하면 보다 규칙적이고, 임의적 변화가 가능해지게 된다. 먼저, 3구 플라스크에 polyol과 diisocyanate를 넣은 후 oil-bath의 온도를 80 °C로 맞추고 질소 분위기하에서 반응시킨다. 반응 촉진을 위해 촉매로 dibutyltin dilaurate(DBT)와 같은 유기주석 촉매를 0.03 wt%를 넣어주었으며, 약 3시간 동안 반응시킨 후 온도를 60 °C로 낮춘다. HEA를 60 °C의 온도에서 몇 방울씩 첨가한 후 60 °C의 온도에서 반응시킨다. FT-IR로 특성 피크의 유무를 확인하였다. 상기의 모든 합성 공정은 질소분위기에서 진행하였다.

2-1-5. 폴리이미드와 폴리우레탄의 혼합

합성된 6FDA-ODA/MA 분말과 폴리우레탄 프리폴리머를 다양한 비율로 혼합하여 폴리우레탄이미드 박막을 제조하기 위한 용액을 제조하였다. 각각 용질의 총 질량이 10-15 wt%가 되도록 용매 NMP에 녹여 혼합한 후 균일한 용액이 될 때까지 교반시킨다. 혼합물의 명칭을 양에 따라 구분하였으며, Table 1에 나타내었다. PI는 순수한 6FDA-ODA/MA를 나타내며, 폴리우레탄으로서 PCLD-TDI/HEA를 0, 10, 30 50 wt% 포함한 폴리우레탄이미드 혼합물을 각각 PI/PU=100/0, PI/PU=90/10, PI/PU=70/30, PI/PU=50/50으로 표시하였다.

Table 1. Compositions and designations of poly(urethane-imide)

Poly(urethane-imide)	Compositions	Designations
	100/0	PI/PU=100/0
6FDA-ODA/MA/PCLD-TDI/HEA	90/10	PI/PU=90/10
(PI) (PU)	70/30	PI/PU=70/30
	50/50	PI/PU=50/50

2-1-6. 폴리우레탄이미드 박막의 제조

폴리이미드 말단의 MA와 폴리우레탄 말단의 HEA의 가교를 위해 열경화 개시제로서 4,4'-Azobis(4-cyano-valeric acid)(ACVA)를 첨가한 후 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 사용 전에 아세톤과 증류수를 이용하여 깨끗이 세척한 silicon wafer 위에 spin coator(ASS 301 series, Able[®])를 이용하여 박막이 8-15 μm의 일정한 두께를 갖도록 스핀 속도를 조절하였다. 기판으로는 3 inch인 single-side polished silicon wafer, Si(100)을 사용하였다. 폴리우레탄이미드의 경화과정은 말단기의 가교 온도를 고려하여 80 °C에서 4시간, 120 °C에서 6시간, 180 °C에서 3시간 동안 경화하는 공정을 선택하였으며 승온 속도와 냉각 속도는 각각 1 °C/min와 2 °C/min로 하였다. 폴리우레탄이미드의 경화과정을 Fig. 3에 나타내었다.

2-2. 특성분석

2-2-1. FT-IR spectroscopy

유기물과 무기물의 공유결합을 갖는 거의 모든 화합물은 전자 스펙트럼의 적외선 영역에서 다양한 진동수의 전자파를 흡수한다. 유기물의 IR 흡광도는 물질의 고유 물성 중의 하나로 분자 내에 있는 관성기 종류에 대한 정보를 준다. Poly(amic acid)에서 폴리이미드의 전환을 나타내는 띠는 1,780 cm⁻¹(asymmetric C=O), 1,720 cm⁻¹(symmetric C=O), 1,380 cm⁻¹(stretching vibration of C-N), 725 cm⁻¹(bending vibration of cyclic carbonyl group) 등이며[5, 6], MA의 C=C 결합을 나타내는 띠는 1,651 cm⁻¹이다. 또 polyurethane prepolymer의 특성 피크는 1,535 cm⁻¹(C-N-H), 1,635 cm⁻¹(C=C), 1,720 cm⁻¹

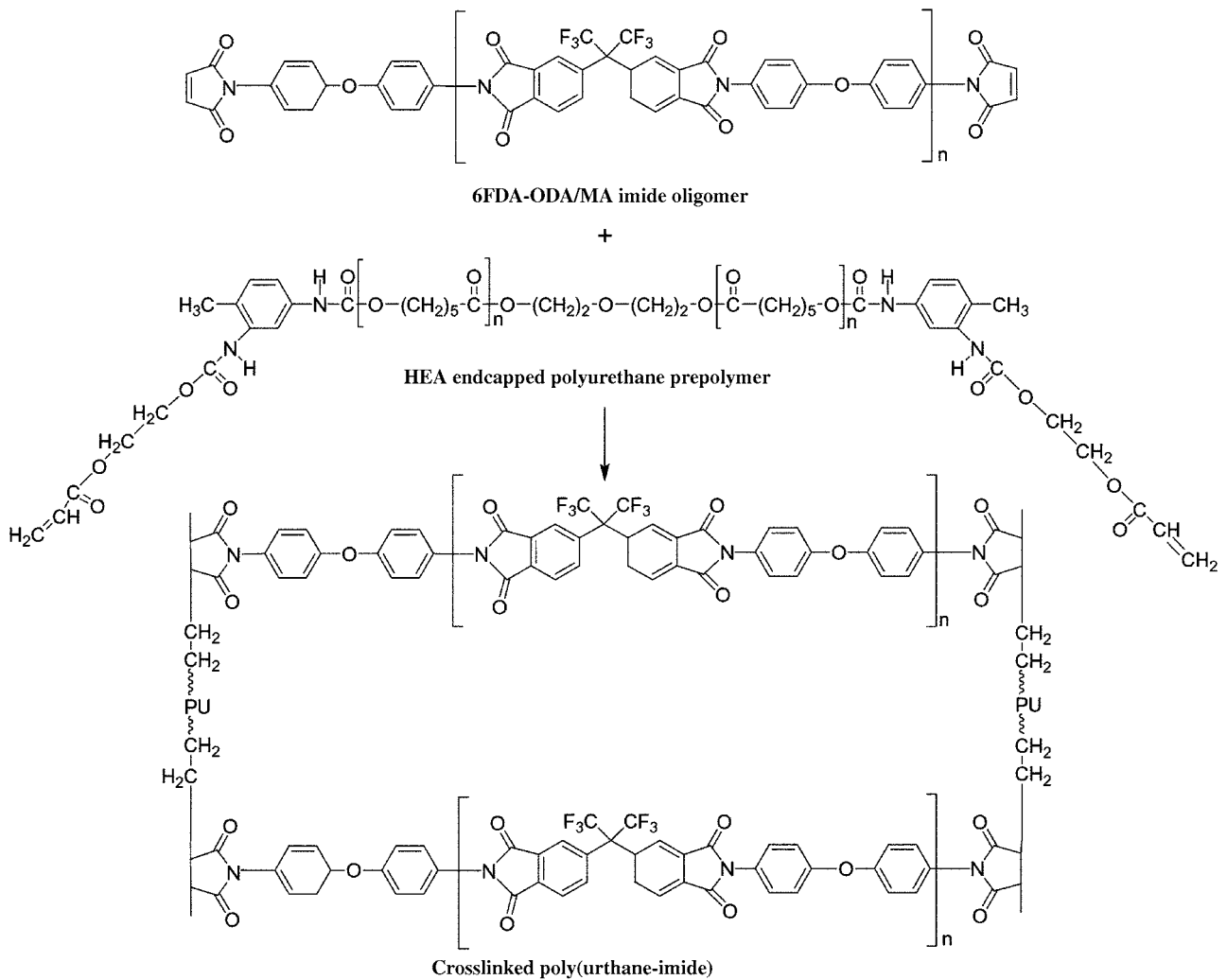


Fig. 3. Curing process of poly(urethane-imide).

(C=O), $3,300\text{ cm}^{-1}$ (N-H)이며, 우레탄 결합이 완전히 일어난 것을 $2,260\text{ cm}^{-1}$ (NCO) 피크가 사라지는 것을 통해 확인하였다. FT-IR 장치는 Excalibur series (DIGILAB Co.)을 사용하였으며, 주파수 영역은 $650\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 측정을 하였으며 ATR Accessory를 이용하였다. 해상도(resolution)는 4 cm^{-1} , 스캔 수는 32회로 하였다.

2-2-2. 두께측정

필름의 두께는 Tencor Instruments P-10 Surface profiler를 이용하여 측정하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅 후 경화공정을 거친 폴리이미드 및 폴리우레탄이미드 박막상의 균일한 부분을 surface profiler의 sensor가 지나가도록 조절을 한 다음 측정을 하였다. 5회 실시하여 평균값을 필름의 두께로 결정하였다.

2-2-3. 잔류응력측정

제조된 폴리이미드용액을 curing 하면서 잔류응력 거동과 용매가 모두 제거된 폴리이미드 박막의 잔류응력 거동을 자체 제작한 TFSA를 사용하여 온도에 따라 연속적으로 측정하였다. Stoney식에 따르면, 기판과 박막 사이에서 생기는 잔류응력은 기판과 박막의 두께, 기판의 biaxial modulus 그리고 두 층간의 물리적 불일치로 발생하는 곡률반경의 함수이다[7]. 기판의 두께와 biaxial modulus는 동일한 기판을 사용한 경우에는 일정하므로, 결국 박막의 두께와 생성된 곡률반경을

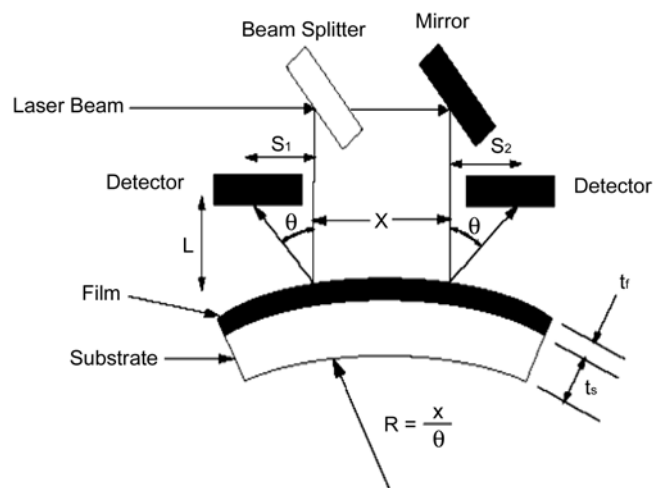


Fig. 4. DMTA analysis of PMDA/6FDA-PDA copolyimides cured to 400°C .

알면 잔류응력을 계산할 수 있다. Fig. 4에 TFSA 내부의 광학적 배치를 나타내었다. 기판과 박막의 곡률은 레이저 빔 (beam)이 곡률에 의

해 변한 각도와 두 빔 사이의 거리 및 반사된 빔의 이동거리로부터 계산되는데, 각 거리 사이에는 다음의 간단한 기하학적 관계를 갖는다.

$$\theta = \frac{S_1 + S_2}{2L} \quad R = \frac{X}{\theta}$$

그러나 실제 기관으로 사용되는 silicon wafer 자체가 완전히 평평하지 않기 때문에 wafer 자체의 곡률 R에 대한 보정이 필요하다. 따라서 박막 만에 의한 잔류응력은 다음의 수정된 Stoney 식을 통하여 얻을 수 있다.

$$\sigma_f = \frac{1}{6(1-\nu_s)} \frac{E_s}{t_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s} \right)$$

2-2-4. WAXD 측정

음극 X선 발생기가 장착된 Rigaku 수평 회절기(Model D/MAX-C)를 사용하여 반사 모드(reflection mode)에서 Wide Angle X-ray Diffraction(WAXD) 측정을 하였다. 이때 광원은 CuK($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), 필터는 Ni를 이용하였으며, 40 kV, 40 mA에서 X선을 발생하였다. 모든 측정은 $\theta/2\theta$ 모드에서 수행되었으며, 3°에서 60°까지 0.4°/min의 속도와 0.02° 간격으로 데이터를 받았다. 측정된 데이터는 background 보정을 하였다.

2-2-5. 열적 특성분석

TGA(Thermogravimetric Analyzer, TA Q50, TA instrument)를 이용하여 5%, 10% 중량 감소 온도, 잔류량(%)을 측정하였다. 실험은 질소분위기하에서 10 °C/min의 승온 속도로 30-800 °C의 범위에서 수행하였다. 또한, 20 mm, 8 mm 크기의 시편을 만든 후 DMTA를 이용하여 50 °C에서 200 °C까지 tensile 모드에서 폴리우레탄이미드 박막의 온도에 따른 신장률, 열팽창계수 및 유리전이 온도를 측정하였다. 측정 진동수 및 승온 온도는 각각 1 Hz와 5 °C/min로 하였다.

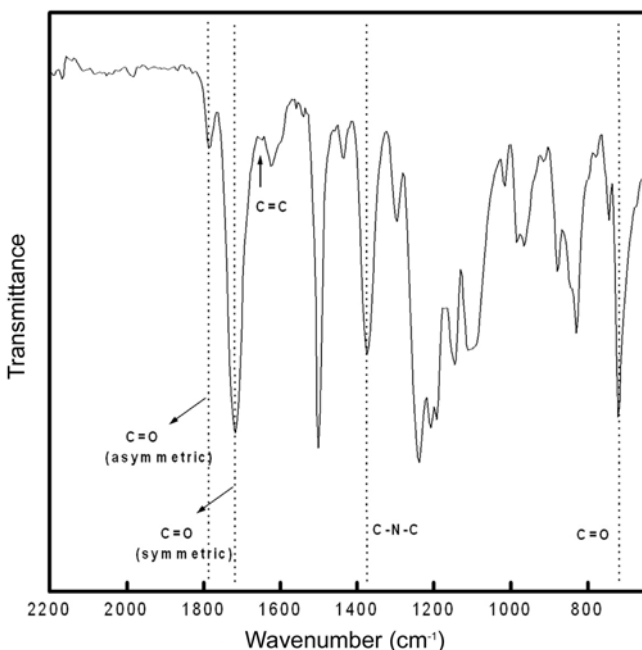


Fig. 5. FT-IR spectrum of polyimide (6FDA-ODA/MA).

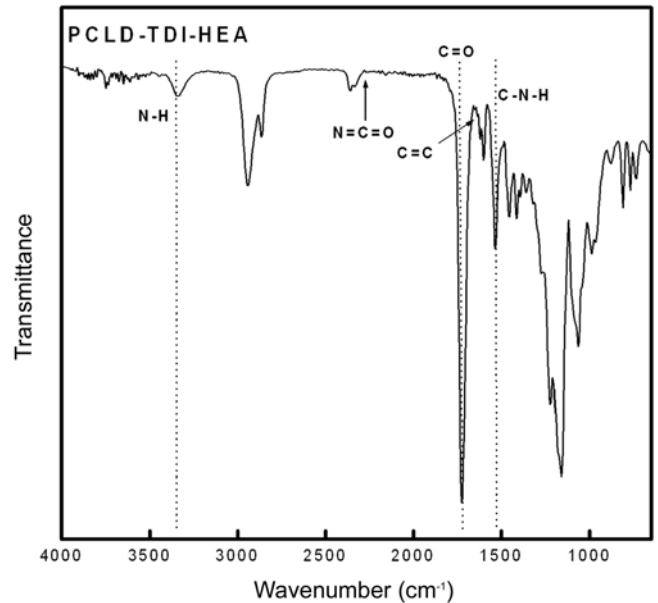


Fig. 6. FT-IR spectrum of acrylate endcapped polyurethane prepolymer.

3. 결과 및 고찰

3-1. FT-IR spectroscopy

3-1-1. 용해성 폴리이미드 합성

Fig. 5에 화학적 이미드화법을 이용해 제조된 폴리이미드(6FDA-ODA/MA) 파우더의 특성 피크를 FT-IR spectrum을 통해 나타내었다. Symmetric, Asymmetric $>C=O$ 흡수 띠가 각각 $1,780 \text{ cm}^{-1}$, $1,720 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었으며, C-N-C stretching vibration이 $1,373 \text{ cm}^{-1}$ 에서, $>C=O$ bending vibration 흡수 띠가 720 cm^{-1} 영역에서 확인되었다. $1,651 \text{ cm}^{-1}$ 에서 폴리우레탄과의 반응에 사용될 maleic anhydride의 C=C 흡수 띠를 확인할 수 있었다. 이를 통해 화학적 이미드화법을 통한 폴리이미드의 합성을 확인하였다.

3-1-2. 폴리우레탄 합성

Fig. 6에 acrylate 가교형 말단을 갖는 polyurethane prepolymer의 FT-IR spectrum을 $4,000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 조사하여 나타내었다. urethane 결합으로 인한 $>C=O$ stretching vibration, C-N-H stretching vibration, N-H stretching vibration이 각각 $1,720$, $1,535$, $3,336 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었으며, $1,635 \text{ cm}^{-1}$ 에서 maleic anhydride와의 반응에 사용될 acrylate의 C=C 흡수 띠를 확인하였다. 또, $2,260 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타나는 N=C=O stretching 흡수 띠가 사라진 것을 통해 폴리우레탄 사슬의 말단이 acrylate로 완전히 치환된 것을 확인할 수 있었다.

3-1-3. 폴리우레탄이미드 합성

폴리이미드와 폴리우레탄의 가교를 확인하기 위하여 얻은 FT-IR spectrum은 Fig. 7과 같다. 폴리이미드 말단의 MA에 존재하는 C=C 흡수 띠($1,651 \text{ cm}^{-1}$)와 폴리우레탄 말단의 acrylate에 의한 C=C 흡수 띠($1,635 \text{ cm}^{-1}$)가 완전히 사라진 것을 통해 가교가 모두 진행되었음을 확인할 수 있었다.

3-2. 폴리우레탄이미드의 잔류응력 해석

TFSA를 이용하여 구한 각각 다른 함량비를 갖는 폴리우레탄이미드 필름의 잔류응력 값과 slope in cooling curve를 Table 2에 정리

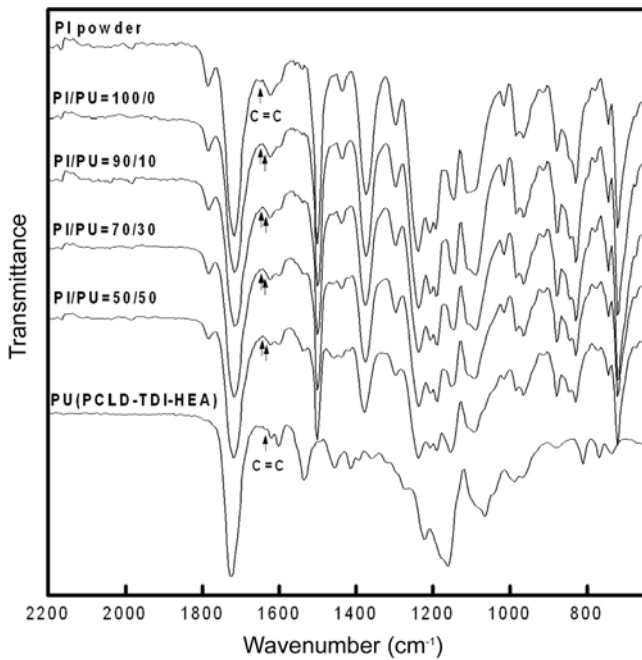


Fig. 7. FT-IR spectrum of crosslinked poly(urethane-imide)s.

Table 2. Residual stress, slope in cooling curve and d-spacing value of poly(urethane-imide)s

Sample name	Residual stress (MPa)	Slope in cooling curve (MPa/°C)	d-Spacing value ^a (Å)
PI/PU=100/0	48	-0.194	5.42
PI/PU=90/10	50	-0.281	5.14
PI/PU=70/30	41	-0.297	4.67
PI/PU=50/50	5	-0.038	4.43

^acalculated from the peak maximum of amorphous halo in the reflection WAXD pattern

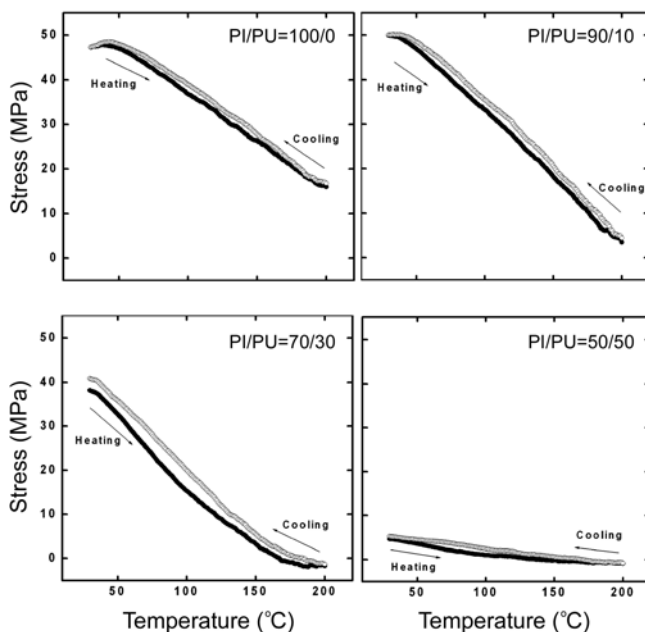


Fig. 8. Dynamic residual stress behavior for the poly(urethane-imide)s.

하였고 Fig. 8에 그 잔류응력 거동을 나타내었다. Table 2에서 얻은 잔류응력 값은 필름을 TFSA로 200°C까지 가열하고 냉각한 후 상온에서 측정된 값이다. Fig. 8에서 보면 주쇄 구조 내에 회전 가능한 카르복실기와 상대적으로 bulky한 CF₃기를 가진 6FDA로 이루어진 순수한 폴리이미드의 잔류응력은 상온에서 48 MPa로서 매우 크게 나타났다. 여기에 폴리우레탄의 함량이 증가할수록 각각 50 MPa (PI/PU=90/10), 41 MPa(PI/PU=70/30), 5 MPa(PI/PU=50/50)의 값을 나타냈다. 폴리우레탄의 함량이 10%일 때 잔류 응력 값은 50으로서 순수한 폴리이미드만의 잔류응력 값과 큰 차이가 없었으나 폴리우레탄의 함량이 30%, 50%일 경우 잔류응력 값이 크게 감소함을 알 수 있다. 열응력은 film과 기관의 열팽창계수의 차와 공정온도의 차 및 film의 Young's modulus와 Poisson's ratio에 관계되는데, 실리콘 기관의 열팽창계수는 3 ppm으로 거의 온도에 무관하며, 폴리우레탄 이미드 필름의 Poisson's ratio 또한 온도의 영향을 거의 무시한다고 가정하면 폴리우레탄의 함량이 증가하면서 박막의 열팽창계수가 크게 달라졌으리라 예측된다. bulky한 CF₃기와 같은 회전 가능한 관절기와 flexible한 움직임을 가능하게 하는 ODA로 이루어진 6FDA-ODA/MA 폴리이미드에 폴리우레탄 사슬이 증가함에 따라 무질서한 네트워크 구조를 형성하면서 사슬의 운동성이 증가되고 modulus가 감소한 것으로 추측된다. 즉, 유리전이 온도가 -60 °C인 폴리우레탄의 함량이 증가함에 따라 전체 고분자 네트워크 구조의 mobility가 증가하여 응력이 작아졌으리라 생각된다. 따라서 이들 박막의 무질서도와 사슬 간의 packing density에 대한 모폴로지 특성을 WAXD를 이용하여 분석하였다.

3-3. 폴리우레탄이미드의 모폴로지 해석

결정성 고분자의 회절은 Bragg 법칙으로 정의되는 평면의 규칙성으로 해석 가능하며[8-10] 기관 경계면에서 서로 상이한 열팽창 거동으로 발생하는 잔류 응력은 결정성 상보다 무정형 상의 열팽창 거동에 주로 영향을 받게 된다. 폴리우레탄의 함량이 증가함에 따라 폴리우레탄이미드의 모폴로지의 변화를 WAXD를 이용하여 Fig. 9에 나타내었다. 순수한 폴리이미드의 경우 구조 내 bulky한 6FDA

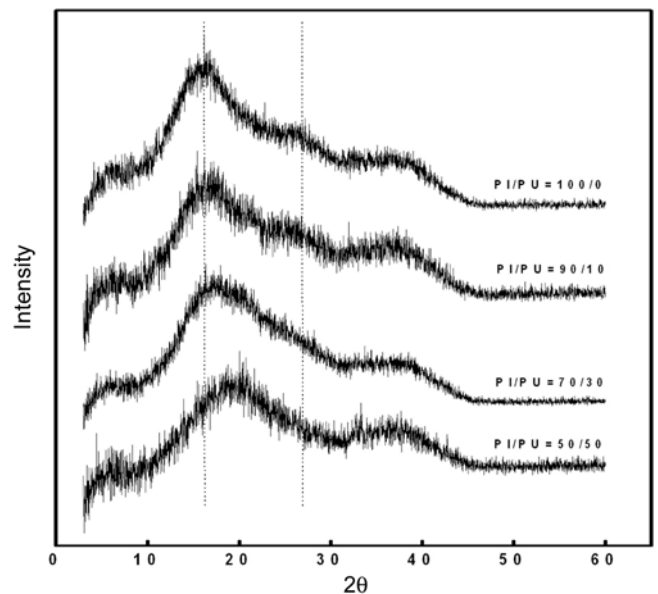


Fig. 9. WAXD pattern of poly(urethane-imide)s.

와 굽힘 진동을 가능하게 하는 ODA의 영향으로 사슬 질서도가 많이 떨어짐을 예측할 수 있다. Fig. 9에서와 같이 특정한 결정성을 갖지 않는 무정형을 나타내고 필름 내 사슬이 등방성을 갖고 무작위하게 배향되어 있음을 알 수 있다. 각각 16.3°, 26.8°, 37.5°(2 θ)에서 세 개의 완만한 halo를 보이고 있다. 폴리우레탄의 함량이 10%일 때 26.8°의 halo가 작아지고 30%, 50%로 증가함에 따라 완전히 사라진 것을 알 수 있다. 이는 폴리이미드의 주쇄 구조 내에 무정형의 폴리우레탄 사슬이 첨가되어 네트워크 구조를 형성함으로써 그 무질서도의 영역이 더욱 증가한 것을 알 수 있다. 또, 폴리이미드에서 16.3° 정도에 나타나는 halo가 폴리우레탄의 양이 증가함에 따라 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있는데 이는 고분자 사슬의 분자 간 거리가 두께 방향으로 더욱 치밀하게 쌓였음을 나타낸다. Amorphous 최대 피크에서 계산한 *d*-spacing value를 Table 2에 나타내었다. 폴리이미드의 경우 bulky한 6FDA와 유연한 ODA에 의해 사슬간 거리가 큰 것으로 생각된다. 여기에 폴리우레탄의 조성이 증가함에 따라 사슬 분자 간 평균거리가 감소하여 PI/PU=50/50의 경우 4.43 Å로 가장 작은 것을 확인하였다. 이는 화학 구조로 인해 사슬 간 평균거리가 긴 폴리이미드가 폴리우레탄과의 가교로 인해 폴리이미드 사슬 사이에 무질서하게 결합함으로써 인해 두께방향으로 분자 간 평균거리가 감소한 것이라 해석할 수 있다. 따라서 폴리우레탄의 함량이 증가함에 따라 변화한 모폴로지의 영향, 즉 사슬의 밀집 정도 및 가교도가 증가하여 상온에서 잔류응력이 큰 폭으로 감소하였음을 알 수 있다.

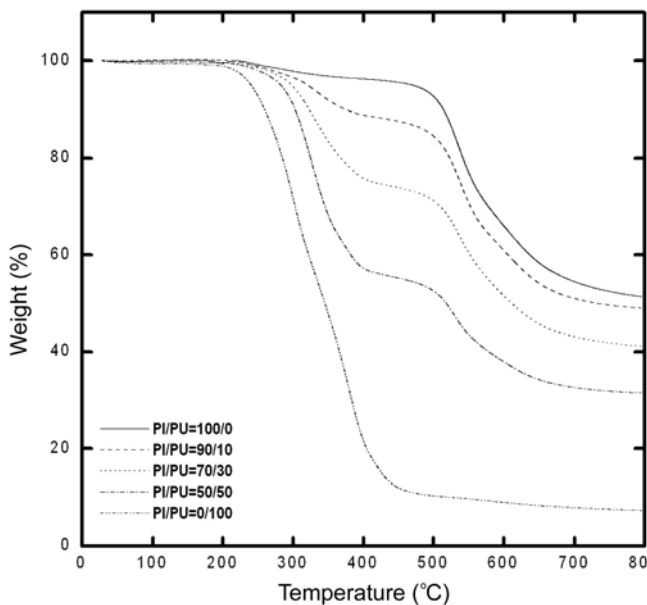


Fig. 10. TGA thermograms of poly(urethane-imide)s at heating rate 10 °C/min in nitrogen atmosphere.

Table 3. Thermal stability of poly(urethane-imide)s

Sample name	Thermal stability		
	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	Residue at 800 °C (%)
PI/PU=100/0	470.5	514.5	51.4
PI/PU=90/10	321.1	375.2	49.1
PI/PU=70/30	298.3	323.4	41.2
PI/PU=50/50	282.9	303.2	31.5
PI/PU=0/100	240.6	259.9	7.4

Table 4. Thermal expansion properties and glass transition temperature of poly(urethane-imide)s

Sample name	Elongation (%)	TEC ^a (ppm/°C)	T _g ^b (°C)
PI/PU=100/0	1.5	90.4	300
PI/PU=90/10	1.6	95.9	254
PI/PU=70/30	1.8	107	248
PI/PU=50/50	1.9	108	239

^aThermal expansion coefficient - averaged over 50-200 °C

^bRamping rate at 5.0 °C/min and frequency at 1 Hz

3-4. 폴리우레탄이미드의 열적 특성 해석

제조된 투명한 필름형태의 폴리우레탄이미드의 TGA thermogram을 Fig. 10에 나타내고 각각 다른 함량비를 갖는 폴리우레탄이미드 필름(PI/PU=100/0, PI/PU=90/10, PI/PU=70/30, PI/PU=50/50, PI/PU=0/100)의 5%, 10% 중량 감소온도와 800°C에서의 잔량(%) 값을 Table 3에 정리하였다. Fig. 10을 통해 열분해 과정을 살펴보면 순수한 폴리이미드와 폴리우레탄만으로 각각 가교가 이루어졌을 때 (PI/PU=100/0, PI/PU=0/100)는 1단계 분해 거동을 보였지만 모든 폴리우레탄이미드는 뚜렷한 2단계의 분해 거동을 나타내는 것을 알 수 있다. 폴리우레탄이미드의 초기 분해는 우레탄 주 사슬에서 발생하는 것이고 그 뒤의 분해는 폴리이미드 주 사슬에서 발생하는 것으로 알려져 있다[11]. 폴리이미드만으로 가교가 이루어진 경우 열적으로 안정한 이미드 그룹의 영향으로 매우 높은 분해온도를 나타내는 것을 알 수 있다(T_{5%}=470.5 °C, T_{10%}=514.5 °C). 합성된 폴리우레탄이미드의 5% 중량 감소 온도는 282.9-321.1 °C, 10% 중량 감소 온도는 303.2-375.2 °C로서 폴리우레탄의 함량이 증가할수록 열안정성이 감소하였다. 우레탄 결합의 경우 치환기에 따라 그 분해 온도가 120-250 °C로써 다른 우수한 물성에 비해 낮은 열안정성을 나타낸다. 그러나 폴리이미드와의 가교를 통해 순수한 폴리우레탄에 비해 열안정성이 매우 향상된 것을 알 수 있었다. 또 폴리우레탄의 함량이 증가함에 따라 800 °C에서의 잔량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

분자 질서도와 결정성 같은 형태학적 구조와 더불어 온도에 따른 사슬의 운동성도 잔류응력과 밀접한 관계가 있다. 순수한 폴리이미드와 폴리우레탄을 가교시킨 폴리우레탄이미드 박막의 온도에 따른 신장률, 열팽창계수 및 유리전이온도 측정을 위해 DMTA 분석을 하여 얻은 실험 결과를 Table 4에 나타내었다. 유리전이 온도는 폴리우레탄이미드에서 폴리우레탄의 함량이 증가할수록 낮아졌으며, 각각 300 °C(PU, 0%), 254 °C(PU, 10%), 248 °C(PU, 30%), 239 °C(PU, 50%)로 나타났다. 즉, 폴리우레탄의 함량이 증가함에 따라 사슬의 운동성이 증가하면서 상온에서의 잔류응력 발생을 감소시켰음을 알 수 있다. 특히 PI/PU=50/50의 경우 가장 낮은 유리전이온도를 나타내는 것을 통해 우수한 사슬 유연성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 폴리우레탄의 함량이 폴리이미드 주쇄 내로 첨가됨에 따라 증가한 사슬운동성이 낮은 잔류응력을 유도하였음을 뒷받침해 준다. 폴리우레탄이미드의 열팽창 정도에 따른 잔류응력거동을 확인하기 위해 50 °C-200 °C에서의 신장률과 열팽창계수를 계산한 결과, 신장률은 1.5%에서 1.9%로 증가하고, 열팽창계수도 90.4 ppm/°C에서 108 ppm/°C로 증가하였다. 즉, 유연한 폴리우레탄 사슬의 도입에 따라 증가한 사슬 운동성으로 인해 신장률과 열팽창계수가 증가한 결과는 이론상 잔류응력의 증가를 초래할 것으로 예상할 수 있음에도 불구하고

하고 저응력을 나타내는 것은 폴리우레탄이미드의 경우 열팽창계수 보다는 modulus의 영향을 더 크게 받는다는 것으로 기대할 수 있다.

4. 결 론

새로운 형태의 미세 전자 소자용 절연필름으로서 합성된 폴리우레탄이미드 박막의 잔류응력 거동 및 다양한 특성 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 열적인 이미드화법보다 용해성이 높은 화학적 이미드화법을 사용하여 일반적인 용매에 우수한 용해성을 지닌 폴리우레탄이미드를 합성하였고 FT-IR을 통해 이를 확인하였다. 폴리이미드에 유연한 구조의 폴리우레탄 도입에 따른 모폴로지(사슬의 질서도, 밀집도)와 열적 안정성 및 사슬 운동성(열팽창계수, 유리전이현상)의 변화가 박막의 잔류응력에 미치는 영향을 고려하여 적당한 함량비를 갖는 폴리우레탄이미드를 합성함으로써 저응력을 갖는 박막을 제조할 수 있었다. 본 연구에서는 PI/PU=50/50가 0에 가까운 잔류응력을 보였다. DMTA로부터 측정된 신장률은 폴리우레탄의 함량이 50%일 때 1.9%로서 폴리이미드의 값(1.5%)보다 증가한 것을 알 수 있었다. 본 연구에 가장 적합한 조성은 가장 낮은 유전상수와 잔류응력을 갖는 PI/PU=50/50의 경우였으며, 비록 열안정성은 다른 조성에 비해 낮지만 가장 유연한 물성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서 합성된 폴리우레탄이미드의 저응력, 우수한 박막 형성 능력 및 가교도와 유연성에 관한 연구는 반도체 패키지 기술 및 FPCB의 급격한 발전에 따른 절연필름의 신뢰 특성을 만족시키는 새로운 기능성 재료로서의 가능성을 보여준다고 생각된다.

감 사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업(national research laboratory)의 지원으로 수행되었으며, 그동안 후학양성을 위해 힘써 주신 김우식 교수님께 진심으로 감사 드림과 아울러 퇴임을 진심으로 축하드립니다.

참고문헌

1. Ministry of Science and Technology, "Development of High Performance Polymer Driven from Imide," Vol. 1(1992).
2. Ministry of Science and Technology, "Development of High Performance Polymer Driven from Imide," Vol. 2(1992).
3. Chung, H. S., Lee, J. W., Hwang, J. W. and Han, H. S., "Mechanically Stable Copolyimide for Low Level Stress Buffer," *Polymer*, **42**, 7893-7901(2001).
3. Chung, H. S., Jang, W. B., Hwang, J. W. and Han, H. S., "Analysis of Dimensionally Stable Copolyimide with a Low-Level Residual Stress," *J. Polym Sci; Part B Polym Phys*, **39**, 796-807(2001).
4. Speckhard, T. A., Hwang, K. S. and Lin, S. B., "Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylates: Effect of Reactive Diluent," *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 647-666(1985).
5. Yu, X. and Grady, B. P., "Mechanical and Thermal Properties of UV-Curable Polyurethane and Polyurea Acrylates," *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1943-1955(1993).
6. Ku, C. C. and Liepins, R., "Electrical Properties of Polymers: Chemical Principles," Hanser Publisher(1987).
7. Wilson, D., Stenzenberger, H. D. and Hergenrother, P. M., "Polyimides," Chapman & Hall, New York(1990).
8. Ree, M., Kim, K., Woo, S. H. and Chang, H., "Structure, Chain Orientation, and Properties in Thin Films of Aromatic Polyimides with Various Chain Rigidities," *J. Appl. Phys.*, **81**, 698-711(1997).
9. Bessonov, M. I., Koton, M. M., Kudryavtsev, V. V. and Laius, L. A., "Polyimides: Thermally Stable Polymer," Consultants Bureau, New York(1987).
10. Krishnan, P. S. G., Cheng, C. Z., Cheng, Y. S. and Cheng, J. W. C., "Preparation of Nanoporous Polyimide Films from Poly(urethane-imide) by Thermal Treatment," *Macromol Mater Eng.*, **288**, 735-747(2003).