특 집

고내열 고분자, 폴리이미드 수지

이 미 혜 · 최 길 영

1. 개발 역사

1950년대 중반, 미국의 DuPont사에서는 가공 중에는 precursor 상태로 성형이 용이하나, 최종적으로는 불용·불용한 상태의 물질로 전환되는 고분자인 "convertible polymer"의 개발을 시도하였으며, 이를 위해 개발된 대표적인 고분자가 polyimide(PI)이다. 개발 초기 PI는 지방족 디아민으로 부터 제조되었으며, 4,4′-dimethylheptamethylene amine과 pyromellitic dianhydride(PMDA)로부터 제조된 중합체인 "Polymer E"가 개발되었다. "Polymer E"는 최초의 신규 PI로서 관심을 끌긴 했으나, PET와 비교하여, 특출한 성질을 나타내지 못하였기 때문에, 보다 뛰어난 특성을 부여할 수 있는 강직한 구조의 PI의 개발을 시도하였다. 당시 DuPont의 또 다른 연구팀에서는 aromatic diamine과 isophthaloyl chloride로부터 신규 방향족 polyamide인 「Aramid」 fiber를 개발하고 있었으며, "polymer E" 연구팀은 지방족 diamine 대신에 「Aramid」의 단량체인 *m*-phenylenediamine(*m*-PDA)를 PI 수지의 단량체의 하나로서 도입하였다. 그 결과, 1956년, Andy Andrey는 aromatic diamine으로부터 제조한 polyamic acid(PAA)로부터 PI 필름을 개발하는 데에 성공하였으며, PI 필름은 뛰어난 내열성, 기계적 성질 및 전기적 특성을 나타내었다. 이러한 PI 수지의 뛰어난 잠재력을 예측한 연구자들은 재빨리 aromatic diamine의 다양화 연구를 수행하였으며, oxydianiline(ODA)이 *m*-PDA보다 hydrolytic stability 및 molderbility가 우수한 단량체임이 확인되었다. 1965년에 이르러 ODA와 PMDA로부터, 최초의 PI 필름인 「Kapton」의 상업적 생산이 시작되었으며, 곧 이어 성형품인 「Vespel」, 전선절연 피복용인 「Pyre-ML」 등이 계속적으로 개발되었다.

이후 현재에 이르기까지 NASA의 「BMI(bismaleimide)」 composite, 「LARC PI」 series, 액정배향막용 colorless PI, Ube Industries의 「Upilex」 필름 등이 개발되었으며, 반도체, 디스플레이 등 첨단 산업의 필수 소재로서 특성의 다양화가 계속되고 있다.

이미혜
1979~1983 서울대학교 화학교육과(학사)
1983~1985 한국과학기술원 화학과(석사)
1988~1991 한국과학기술원 화학과(박사)
1985~현재 한국화학연구소 화학소재연구부 책임연구원

최길영
1975 서울대학교 응용화학과(학사)
1977 한국과학기술원 화학과(석사)
1983 한국과학기술원 화학과(박사)
1983~현재 한국화학연구소 화학소재연구부 책임연구원

Heat-Resistant Polymer, Polyimide

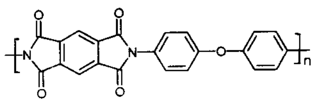
한국화학연구소 화학소재연구부(Mi Hie Yi and Kil-Yeong Choi, Korea Research Institute of Chemical Technology, Advanced Materials Division, P. O. Box 107, Yusong, Taejon 305-600, Korea)

2. 종류 및 특성

PI는 반복 단위 내에 imide group를 함유하고 있는 고분자로서 대부분이 불용·불융하기 때문에 precursor인 polyamic acid(PAA) 상태에서 가공하는 것이 일반적이다. PI 수지는 분자 구조에 따라 다음과 같이 분류된다.

2.1 Wholly Aromatic Polyimide

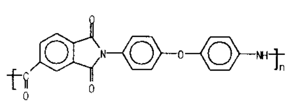
전 방향족 PI 수지는 1962년 미국의 DuPont사에 의해 최초로 개발되었으며, 화학구조상 불용·불융의 성질을 가지고 있다. DuPont사의 「Vespel SP」, 「Kapton」 및 「Pyralin」 등이 이에 속하며, Ube Industries사의 「Upilex」 필름, Kanegafuchi Chemical Industry의 「Apical」 필름 등이 있다. 「Upilex」는 「Kapton」과는 달리 단량체로서 biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride(BPDA)를 사용하며, 내알칼리성, 촌법 안정성(dimensional stability) 및 저흡수성 등의 특징을 가지고 있다.



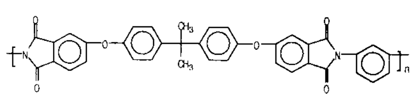
「Kapton」의 분자 구조

2.2 Partially Aromatic Polyimide(Thermoplastic)

전방향족 PI의 경우 우수한 내열성에도 불구하고 성형·가공성이 좋지 않아 일반적인 열가소성 고분자용 가공기기를 사용하기가 어렵기 때문에 성형성을 개량하기 위한 연구가 수행되었다. 그리하여, 1970년대 초 Amoco Chemical사에서는 사출성형용 변성 PI인 polyamideimide(상품명 : 「Torlon」)를 개발하였으며, 1982년 General Electric사에서는 저가의 사출성형용 polyetherimide(상품명 : 「Ultem」) 수지를 개발·시판하였다.



PAI 「Torlon」



PEI 「Ultem」

2.3 Thermosetting Polyimide

NASA를 중심으로 한 PI 수지의 성형성 개량의 연구 결과, nadic acid의 부가 반응을 이용한 부가 경화형 PI 수지가 개발되었으며, 1968년 미국의 TRW사에 의해 최초의 부가 경화형 PI인 P13N이 개발되었다. 또한 단량체로부터 직접 중합시킨 현장 중합형 PI(In-situ polymerization of monomers reactant)인 PMR-15를 비롯하여, 저온성형형 PI 수지인 Kerimid(bismaleimide계 PI), acetylene기가 말단에 도입된 Thermid 600, Therimid IP-600 등이 개발 시판되고 있다.

3. PI 수지의 제조 및 성형·가공법

PAA 수지는 용제에 용해된 단량체의 기계적 교반에 의해 간단하게 제조될 수 있으며, 이미드화 방법도 비교적 단순하다. 반면, PI 수지의 성형·가공은 매우 까다로우며, 제조 회사에 따라 독자적인 성형·가공 기술 및 필름 제막 기술을 구축하고 있으며, 상세한 기술적 내용은 알려져 있지 않다.

3.1 PI 수지의 제조

PI 수지는 tetracarboxylic acid dianhydride와 diamine을 극성 유기 용제 중에서 반응시켜 제조하며, Scheme 1에 대표적인 이단계 중합 제조 공정을 나타내었다.

대부분의 PI는 2단계 반응에 의해 제조되며, 제1단계는 개환·중부가 반응에 의한 PAA의 제조, 제2단계는 탈수·폐환 반응으로 진행된다.

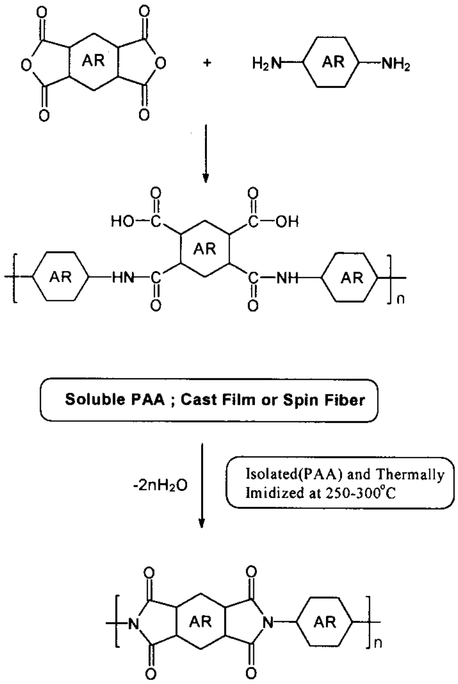
[제1단계]

PAA의 제조 단계로서, PAA 수지의 합성은 diamine이 용해된 반응 용액에 dianhydride를 첨가하여 진행되며, 중합도를 높이기 위해서는 반응 온도, 용매의 수분 함유량, 단량체의 순도 조절 등이 요구된다. 반응 용매로서는 dimethylacetamide (DMAc), dimethyl formamide(DMF), *N*-methyl-2-pyrollidone(NMP) 등의 유기 극성 용매가 주로 사용되며, 이외에 일단계 중합용 phenol계 용제로서 *m*-cresol, chlorophenol 등이 사용되기도 한다.

[제2단계]

PAA로부터 PI를 제조하는 탈수·폐환 반응 단계로서, 다음의 4가지 방법이 대표적이다.

i) 재침법 : 과량의 poor solvents(빈용매)에 PAA 용액을 투입하여 고체상의 PAA를 얻는 방법으로서, 재침 용제는 대부분 물을 사용하지만, toluene 혹은 ether 등을 공용매로 도입한다. 따라서, 다량의 유기 용제를 사용하는 것이 이 공정의 단점



Scheme 1. 이단계 중합법에 의한 PI 수지의 제조.

이다.

ii) 화학적 이미드화 방법 : Acetic anhydride/pyridine 등의 탈수 촉매를 이용하여 화학적으로 이미드화 반응을 수행하는 방법으로서, PI 필름의 제조에 유용하다. 필름의 제조 방법으로서는 PAA 용액에 탈수제를 첨가한 후 필름으로 제막하는 방법과, 제조된 필름을 탈수제 용액에 침적하는 방법이 있다.

iii) 열적 이미드화 방법 : PAA 용액을 150~200 ℃로 가열하여 열적으로 이미드화하는 방법으로서 가장 간단한 공정이다. 단, 이 방법에 의하면 결정화도가 높다는 점과 amide계 용제를 사용하면 amide 교환 반응이 일어나기 때문에 중합체가 분해되는 단점이 있다.

iv) Isocyanate법 : Diamine 대신 diisocyanate를 단량체로 사용하며, 단량체 혼합물을 120 ℃ 이상의 온도로 가열하면 CO_2 가스가 발생하면서 PI가 제조된다.

3.2 PI 수지의 가공

3.2.1 필름 제막 공정

이미드화 반응이 진행된 대부분의 수지는 불용/불융하기 때문에 PAA 용액을 SUS belt 상에 도포한 후, 제막한다. 이미드화 반응은 탈수제를 이용하여 화학적으로 진행하는 것이 일반적이다. 탈수제에 의한 겔화를 방지하기 위해 저온 제막 공정이 요구되며, 후가열 처리에 의해 이미드화를 진행한다.

3.2.2 성형품 부품화 공정

PI 분말은 용융되지 않기 때문에 사출 및 압출 성형이 불가능하며, 고온·고압하의 압축성형에 의해 가공된다. 성형방법으로는 hot-press 성형 및 sintering 방법이 있으며, 400 ℃ 이상의 성형 온도 및 1,000 kg/cm^2 이상의 고압이 요구된다. Ring과 같은 단순 성형품은 sintering에 의해 직접 성형하지만, 복잡한 형상의 부품은 판, 환봉 등의 소재를 절삭 가공하는 것이 일반적이다.

4. 응용 분야

4.1 전기·전자용 내열 필름

PI 필름의 3대 용도는 FPCB(flexible printed circuit board), TAB(tape automated bonding), 내열 절연 피복재이다.

4.1.1 FPCB용 필름

FPCB에 사용되는 고분자 소재는 크게 분류하여 PI, polyester, glass epoxy의 3종류가 있으며, FPCB용 PI 필름의 시장 규모는 현재 100억/년 정도로서 연평균 성장률 30% 이상의 높은 신장률을 보이고 있다. 대표적인 PI 필름인 「Kapton」의 경우, 제반 특성이 우수한 반면, 고온에서의 Young's modulus가 낮고, 고온 laminate시 응력이 낮으며, 수축성이 큰 단점이 있다. 이에 반하여, Ube Industries의 「Upilex」 필름은 분자 구조 개선에 의하여 Young's modulus가 크게 향상되었으며, 안정된 수축 특성을 갖는 장점이 있다. 따라서, 「Upilex」의 경우, camera와 같이 극단적인 유연성이 요구되는 분야에서의 응용은 제한되어 있으며, 고밀도배선 등에 주로 사용된다. Kanegafuchi의 「Apical」의 경우, 분자 구조가 「Kapton」과 동일한 반면, 필름 제막 공정의 개선에 의해 표면 평활성, 정밀성 등이 개량되었다.

FPCB용 PI 필름의 두께는 25 ㎛가 표준이며, 동박과 epoxy 수지로 접착된 3층 구조를 가지고 있다. 반면 PET 필름은 PI 필름에 비해 내열성이 크게 떨어지기 때문에 용도가 한정되어 있으며, 자동차용 dash board, camera lens 실장의 일부 부품 등 낮은 실장온도가 요구되는 분야 및 부품을 탑재하지 않는 배선재 등에 주로 사용되며, 가격이 PI

필름의 1/3 정도인 장점이 있다.

FPCB용 필름의 요구 특성은 가공의 정밀도(pattern width : 200 ㎛, 외형 정밀도 : 50 ㎛) 및 reflow 온도를 견딜 수 있는 내열성 등이며, 이는 PI 필름이 이 분야에 사용될 수 있는 가장 중요한 이유이기도 하다.

4.1.2 TAB용 필름

TAB용 필름으로 사용되는 소재는 PI 3층 tape, polyester, glass-epoxy 등이 있으나, 주로 PI 3층 tape이 사용된다. 「Upilex」 필름의 경우, modulus가 높고, 촌법 안정성이 우수하기 때문에, 57 ㎛ 두께로서 125 ㎛의 「Kapton」 필름에 대응할 수가 있고, 따라서, 가격 경쟁에서 유리하다.

4.2 액정 배향막

4.2.1 액정 배향막으로서 PI의 기능

Liquid crystal display(LCD) 소자에서 액정 분자를 배향시키는 방법으로서는 SiO 사방 증착법, rubbing법, 광배향법 등이 사용되며, 현재 기판 표면에 PI 박막을 코팅한 후 rubbing하는 방법이 실용화되어 있다. 내열성 고분자인 PI 박막이 액정 배향막으로 사용하는 이유는 다음과 같다.

- LCD 제조 시의 고온 공정에 견디어 낼 수 있는 내열성이 있으며, 장기적인 신뢰성이 있다.
- 박막 형성에 적합한 도포 특성을 갖는다.
- Rubbing 공정에 견딜 수 있는 기계적 강도를 갖는다.
- Rubbing후의 세정에 견딜 수 있는 내약품성 및 액정 분자에 대한 안정성이 있다.
- 구조의 다양성이 있다

그러나 기존의 방향족 PI는 ① 가열 폐환(curing) 시에 250 ℃ 이상의 고온이 필요하고(color filter의 분해가 수반됨), ② 보존 안전성이 떨어지며, ③ 어두운 색상을 띠고 있는 등의 결점을 가지고 있으며, 따라서, 액정 배향막으로의 사용을 위해 다음과 같은 연구가 수행되고 있다.

· 색상개선

이미드화된 방향족 PI는 진한 노란색을 띠고 있기 때문에 광학현상을 이용한 각종 전자기기, 예를 들면 LCD 등과 같은 투명성이 요구되는 분야에서는 그 사용이 제한되고 있다. 따라서 aliphatic group의 도입 또는 imide ring density의 감소에 의한 색상개선 연구가 활발히 진행되고 있다.

· 저온 경화형 PI

배향막의 이미드화 온도를 color filter의 내열성 이하까지 저하시키기 위하여 분자구조에 유연성을 부여하여 T_g의 저하를 유도한다.

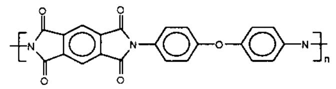
i) 주쇄의 phenyl ring 사이에 -O-, $-SO_2-$, -S-, $-C(CH_3)-$, $-(CF_3)_3-$ 구조 도입

ii) Bulky group도입 ; $-CH_3$, $-CF_3$

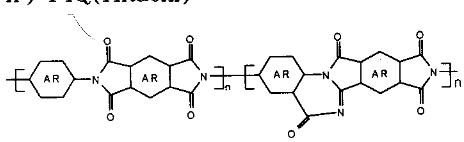
iii) Diamine의 대칭성 저하

4.2.2 대표적인 PI계 LCD 배향막의 종류

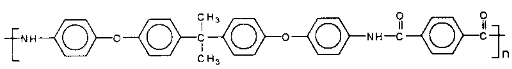
i) Pyralin(DuPont)



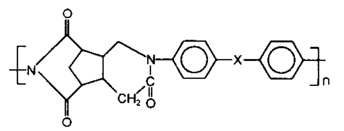
ii) PIQ(Hitachi)



iii) Polyamide(Hitachi)



iv) Aliphatic polyimide(JSR)



4.2.3 TFT-LCD용 가용성 PI의 개발

TFT-LCD용 배향막은 액정 표시 소자 제작 시 사용되는 color filter의 낮은 내열성으로 인하여, 200 ℃ 이하의 저온 공정이 반드시 요구되기 때문에, 이미드화 반응이 완료된 상태에서도 유기 용제에 쉽게 용해되는 가용성 PI 수지가 주로 사용된다. 실용화된 대표적인 액정 배향막 소재인 가용성 PI 수지에 대해 보다 상세히 서술하면 다음과 같다.

- 2,3,5-tricarboxy cyclopentyl acetic acid dianhydride와 MDA를 반응시켜 PAA를 제조한 후, 촉매 존재하에 이미드화하여 PI를 제조한다.
- 이들은 γ-butyrolactone, NMP, DMAc 등에 우수한 용해성을 나타내는데, 이는 cyclopentyl ring의 입체 장애 및 좌우 비대칭성에 기인하여 가용성을 나타내는 것으로 추정된다. 본 PI 수지는 이미드화 반응이 완전히 진행된 PI로서 투명 전극 기판에 인쇄한 후, 150～180 ℃에서 용매를 증발시키는 단순한 공정에 의해 500～1000 Å의 PI 박막을

얻을 수 있다. 또한 이미드화율이 거의 100%이기 때문에, 우수한 배향 특성을 나타낸다. 본 PI는 γ-butyrolactone, NMP이외의 용매에는 거의 용해되지 않으며, 따라서 내액정성 및 세정용제인 isopropyl alcohol 등의 용제에 대한 내성이 우수하다.

4.2.4 PAA계 액정 배향막

향후 액정 배향막은 PAA 계통이 주류를 이룰 것으로 내다보인다. 이는 PAA의 우수한 박막 코팅 특성 및 저온 경화 기술의 개발에 기인한 것으로 사료된다.

4.3 반도체용 코팅

반도체용 소재로 사용되는 PI 필름은 일반적으로 이단계 반응에 의해 제조된다. 즉, diamine과 dianhydride로부터 PAA가 제조되며, 이 때 용제는 대부분 NMP가 사용된다. 제조한 PAA는 웨이퍼, 유리 혹은 금속 표면에 코팅되며, 200~400 ℃ 사이의 온도에서 가열하여 PI 필름을 제조한다. 반도체용 소재의 요구 특성으로는 i) sealing, packaging, die bonding, wire bonding, soldering 등에 견딜 수 있는 내열성, ii) device의 전기적 특성 저하를 야기하는 mobile ion 함량의 저감(Na<1 ppm), iii) multi level coverage를 위한 우수한 평활도, iv) breakdown voltage 향상을 위한 낮은 pin hole density, v) 균열의 방지를 위한 우수한 기계적 성질(특히 신도) 및 vi) SiN, SiO_2 혹은 금속과의 우수한 접착력 등이다.

PI는 이상의 요구 특성을 대부분 만족시키는 대표적인 고분자로서, 부분적인 특성의 향상을 위해 PIQ(polyimide isoindoloquinazolinedione), polyimidesiloxane, photosensitive polyimide 등이 개발·실용화되어 있으며, 구체적인 응용분야는 다음과 같다.

4.3.1 Buffer Coating

버퍼 코트(buffer coat)층은 반도체의 신뢰성 향상을 위한 응력 완화 재료의 하나로서, die와 봉지재 사이에서 발생하는 응력을 흡수하는 역할을 한다. 뜨거운 solder bath에 device를 직접 담그는 공정을 포함하는 반도체 조립 공정 중에 발생한 열적 응력에 의해 passivasion 필름 내부에 균열이 생성되며, 이는 device 신뢰성 감소의 원인이 된다. 따라서, molding compound와 passivation layer 사이에 buffer coating 층의 도입이 요구되며, 대개 2~3 ㎛ 두께의 PI계 소재가 사용된다. PI계 버퍼코트층은 외부 충격에 의하여 봉지재와 passivation layer 사이에서 발생하는 응력을 흡수하여 균열을 방지하는 역할을 하고 있다. 버퍼코트층 재료의 요구 특성은 내열성, 기계적 강도, 접착성, 낮은 수분 투과율 및 전기적 안정도 등을 들 수 있다.

4.3.2 Alpha-ray Shielding

DRAM과 같은 memory device에서 alpha-ray에 의해 기인되는 soft error는 chip 표면을 PI 박막으로 코팅함으로써 방지할 수가 있다. PI 필름은 packaging materials부터 기인되는 alpha-ray particle을 흡수하는 성질을 가지고 있으며, 약 7 MeV의 에너지를 가지는 alpha particle은 30~40 ㎛ 두께의 PI 필름에 의해 완전히 흡수될 수 있다. 또한 device design 및 molding 수지 순도의 개선에 의해 보호층의 두께를 10 ㎛ 정도로 낮추는 것도 가능하다.

4.4 성형부품용 PI 소재

PI계 수지들은 대부분 불용·불융한 성질을 가지고 있기 때문에 종래의 기술로서는 성형품으로의 가공이 매우 어렵다는 문제점을 안고 있으며, PI계 수지의 광범위한 응용에 커다란 장애가 되고 있다. 1960년대 DuPont사에 의해 최초로 개발된 성형품용 grade인 「Vespel」의 경우, 분자구조상의 강직성으로 인해 성형품 제작 공정은 대단히 까다로우며, 일단 stock sheet 혹은 rod 형태로 제작한 후 각 part별로 machining하여 사용하고 있다.

성형용 PI는 수지 자체 개발의 어려움보다도 가공 공정에서의 문제점이 더 많이 발생하였기 때문에 거의 20여년간 「Vespel」의 독주가 계속되어 오다가, 1991년에 이르러서야, Furon Advanced Polym. Div.에 의해 「Meldin 2000」이 개발·시판되었다. 「Meldin 2000」은 「Vespel」과 마찬가지로 stock 형태로 판매되고 있는데 동사는 향후, 사출성형용 grade도 시판할 계획인 것으로 알려지고 있다. 이러한 성형용 PI의 수지 가공을 위해서는 매우 높은 압력과 고온(200~500 ℃, 2,000~30,000 psi)이 필요하며, 통상적인 molding machine의 적용은 거의 불가능하다. 따라서 PI계 수지의 내열성 및 고온에서의 기계적 물성을 그다지 희생시키지 않고, 용융 성형성을 개선하려는 많은 연구가 진행되어 왔다. 그런데 내열성 고분자에 우수한 용융 성형성을 부여하기 위한 연구는, 내열성이 우수한 고분자를 제조하려는 초기의 연구와는 상반되는 방향으로 연구가 진행되었다. 즉 대칭성(symmetry) 및 강직성(rigidity)이 도입된 분자 구조는 고분자의 내열성을

증가시키는 반면, 용융 성형성을 감소시켰기 때문이다. 결국 성형용 PI수지의 개발에 있어서의 연구 방향은 내열성의 감소를 최소화하면서, 사슬의 유연성을 증가시킬 수 있는 적정 단량체 시스템의 유도 혹은 신규 분자구조의 도입 등으로 요약될 수 있다.

일반적으로 고분자에 용융 성형성을 부여하기 위한 주된 접근방법을 정리하면

i) 극성이 작고 굴곡성이 큰 연결기의 도입
(예 : $-CH_2-$, -O-, -S- 등),

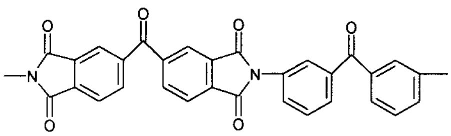
ii) meta- 치환체의도입,

iii) 분자반복 단위의 규칙성 감소를 위한 공중합

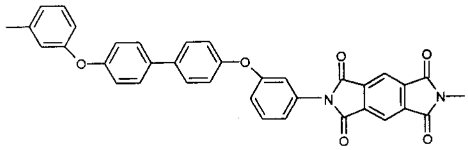
iv) 안정하고 부피가 큰기, 예를 들면 $-CH_3-$, $-CF_3$-기 등을 측쇄로서 도입함으로써 결정성 및 패킹밀도를 감소시켜, 용융 유동성을 개선하는 방법

등이 있으며, 이러한 연구 노력의 결과 다수의 용융 성형이 용이한 열가소성(thermoplastic : TP) PI수지가 개발되었다.

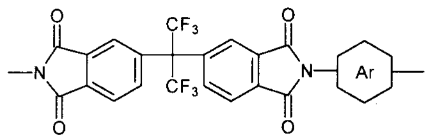
대표적인 TP계 PI수지로서 NASA에서 개발한 「Larc-TPI」를 들 수 있는데, 이것은 BTDA(benzophenone tetracarboxylic anhydride)와 3,3-diaminobenzophenone으로부터 제조한 수지로서 우수한 열 안정성(T_g : 260 ℃)과 뛰어난 용융 가공성(272 ℃ 부근에서 transient crystalline form을 형성)을 가지고 있으며 현재 Rogers Corporation에 의해 상품명 「Durimid」로서 시판되고 있다. 「Larc-TPI」는 구조식 (1)에서도 알 수 있듯이, 중합체의 강직성과 대칭성을 감소시키기 위한 연결 단위로서 케톤기가 도입되었으며, meta-substituted diamine을 사용하여 용융점도의 감소를 도모하였다.


(1)

그러나 이 수지의 용융점도는 $10^5 \sim 10^6$ Pa·s 정도로서, 일반적인 가공기기에 의해 성형하기에는 비교적 높은 점도 범위를 보여주고 있다. 1990년, 일본의 Mitsui Toatsu에서는 순간적인 용융점도가 20 Pa·s 정도로 현격히 감소된 새로운 TP계 PI를 개발하여 「New-TPI」란 상품명으로 시판하였으며, 이것은 사출성형, 필름 압출 및 전선 피복 등이 가능한 것으로 알려져 있다. New-TPI의 구조는 확실하게 알려져 있지는 않으나 (2)에 표시한 바와 같이 PMDA와 4,4-bis(3-aminophenoxy) biphenyl을 DMAc 용매로 하여 PAA를 만든 후 탈수이미드화 반응하는 2단계 반응으로 제조되는 것으로 알려져 있다.


(2)

한편 DuPont의 Avimid N은 구조식 (3)에 표시한 바와 같이 6FDA가 도입된 수지인데 6FDA가 수지의 용융점도에 크게 영향을 미치는 대표적인 예로서, *m*-PDA, *p*-PDA의 공중합체 임에도 불구하고 T_g(340~370 ℃) 근처에서 용융됨으로써, 복합재료 매트릭스 수지로서 사용되고 있다.



(3)

또한 Upjohn Company에 의해 개발된 「PI-2000」은 BTDA계 PI수지로서 3,5-toluene diisocyanate와 MDI의 공중합체로 알려져 있으며, 310 ℃의 T_g를 가지며, 350 ℃에서 성형이 가능하다. 이와 같이 ketone 혹은 ether linkage와 같은 유연성기를 PI수지의 주쇄에 도입함으로써 PI의 용융점도를 크게 개선시킬 수 있었으나, 성형품들의 제조는 대부분이 압축성형에 의해서만이 가능하고 가격이 엄청나게 고가(23~250 $/lb)인 단점이 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 성형용 PI계 내열성 수지는 지난 수십년에 걸쳐 물성 및 가공성 향상을 위한 지속적인 연구가 계속되어 왔다. 그러나 현재에도 대부분의 성형용 PI수지 시장은 DuPont의 「Vespel」계 PI 수지와 GE의 PEI수지인 「Ultem」이 대부분을 점유하고 있는 실정이다.

4.5 접착제

최근 들어, 전기·전자기기의 소형화, 경량화, 고성능화가 가속화됨에 따라 이에 사용되는 점·접착소재에서의 요구특성도 보다 고성능·고기능화 되어가고 있다. Epoxy 및 PI로 대표되는 반도체용 점·접착 소재는 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 있으며, 이들의 특성과 연구내용을 간략히 소개하면 다음과 같다.

LOC package는 절연성 접착제에 의해 lead frame을 chip 표면에 직접 접합하여 고정하는 기술로서, LOC 구조의 채용에 의해 종래의 패키지 구조에서 필요하였던 inner space가 불필요하게 되고, 패키지에 점유되는 chip의 면적 비율을 90%이상으로 향상시키는 것이 가능하게 되었다. LOC는 16M-DRAM 패키지 이상에서는 필수적인 기술로서 인식되고 있으며, 우수한 structural integrity를 갖는 경박단소형의 패키지이다. 즉, 양면이 접착제로 도포된 PI 필름을 접착 테이프로서 사용하는데, 이때 접착제는 열경화성 형태와 열가소성 형태로 구분된다. 이때 접착 테이프에 요구되는 특성은 i) 납땜공정을 견딜 수 있는 내열성, ii) 고순도, iii) 낮은 유전율 등을 들 수 있으며 가용, 가용형의 변성 PI계 소재가 가장 널리 사용되고 있다. LOC와 기존 패키지 기술을 비교하여 보면 전자의 경우 대면적 칩의 내장이 가능하고, 칩 설계가 자유로우며, 전기적 특성이 우수하다는 장점이 있으며, 반도체용 고내열·고기능성 접착제와 더불어, 국내자체기술에 의한 연구·개발이 매우 시급하다.

Die attach용 접착소재의 경우, 초기에는 gold-tin eutectic metal alloy 등이 사용되었으나, 다이균열 등의 문제가 발생하여, 현재는 80% 이상이 금속 충전 에폭시가 사용되며, Epotek, Amicon, Ablestick사 등에서 생산, 공급하고 있다. 주된 연구방향은 전기적/열적 성질의 개선, 낮은 경화온도, 이온불순물 및 점도 저감화 등이다. 또한 Ciba-Geigy사의 〈Materimid 5218〉과 National Starch and Chemical사의 〈Thermal LR-600〉 및 DuPont에서 최근에 리본 형태로 개발한 열가소성 PI접착제인 〈Ditac QL 3600〉과 〈Ditac QL 3610〉 등이 주로 사용되고 있다. PI계 소재의 경우 낮은 이온 함유량(<10 ppm)으로 인해 주목되고 있으나, 잔존 용매로 인한 문제점을 내포하고 있다.

이 이외에 반도체용 PI계 내열 접착제가 갖고 있는 공통된 문제점은 i) 경화 시에 휘발 성분이 다량 발생하고, ii) 높은 경화온도가 요구되며, iii) 저장 안정성이 우수하지 못하다는 것이다. 따라서 저온경화형 내열 접착제, 비용제형 수성 접착제, 용제형일 경우 높은 고형분 함량화, 경화시 휘발 물질 발생량의 감소 및 저장 안정성 개선 등에 관한 많은 연구가 수행되고 있다.

접착제용 PI는 통상 aromatic dianhydride와 aromatic diamine(또는 aromatic diisocyanate)을 축중합하여 제조하는데 여러가지 변형이 있다. 즉, PI계 접착제에는 단순히 benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA) 등과 같은 dianhydride와 methylene dianiline(MDA)와 같은 diamine을 축중합한 축중합형 PI계와 polyaminobismaleimide (PABMI)나 중합체 말단에 acetylene group과 같은 가교결합이 가능한 형태의 부가형 PI 등이 있다. 이들 PI계 접착제는 통상 PI수지에서 볼 수 있는 바와 같이 내열성, 기계적 특성, 전기적 성질 등 제반 특성이 탁월하기 때문에 향후 전자재료용 고내열 접착제의 주류를 이룰 것으로 생각된다.

대표적인 축합형 PI의 경우, BTDA와 MDA로부터 제조한 PI계 접착제를 Monsanto사에서 <Skybond>란 상품명으로 NMP나 NMP/xylene 혼합용매의 용액으로 판매하고 있다. 오스트리아의 HP Polymer사는 BTDA와 TDI/MDI로부터 합성한 축합계 PI 접착제를 〈P-84〉라는 상품명으로 생산하고 있는데 분말형과 용액형(25% DMF 용액)이 모두 가능하다. 또한 Ciba-Geigy는 BTDA와 diaminophenylindane(DAPI)로부터 제조한 PI를 〈Matrimid 5218〉이란 상품명으로 생산하고 있다. 그리고 Rogers Corp.는 미국 NASA Lengley Research Center에서 BTDA와 3,3-diaminobenzophenone(DABP)로부터 합성한 Larc-TPI의 기술을 이전받아 〈Durimid〉란 상품명으로 생산해 오고 있다. 〈Durimid 100과 120〉은 각각 25% PAA 용액이고 〈Durimid P〉는 완전 이미드화된 결정성 분말이다. 부가형 PI계 접착제 중에서 acetylene-terminated PI는 National Starch and Chemical사에서 생산하고 있는 〈Thermid〉가 대표적이다. 〈Thermid〉는 50% PAA 용액과 preimidized powder 및 불소화 PI 등이 있다. Bismaleimide(BMI)는 Type III의 내열성을 보유하고 있으며, 에폭시 수지와 마찬가지로 180 ℃의 온도에서 성형이 가능하여 내열 프리프레그의 매트릭스 혹은 접착제로 사용된다. BMI 수지의 강인성 개선은 에폭시 수지와 마찬가지로 carboxylic acid terminated butadiene nitrile rubber(CTBN) 첨가 혹은 super engineering plastic과의 블렌딩에 의해 연구가 추진되고 있다.

5. 최근 연구 동향

전급한 바와 같이 대부분의 방향족 PI 수지는, 전구체인 PAA로부터 제조되며, 기포의 발생, 높은 수축율, 성형 가공성의 불량 및 착색화 등의 문제점을 내포하고 있다. 또한 저장안정성, 접착성, 수축성, 색상 등의 개선이 요구되고 있으며, 이들에 대한 개발동향을 간략히 서술하면 다음과 같다.

5.1 용해성 및 저장안정성

PI 수지는, 뛰어난 특성에도 불구하고, 대부분 불용·불융한 성질을 갖고 있기 때문에 종래의 기술로서는 성형품으로의 가공이 매우 어렵다는 문제점을 안고 있으며, 이것이 PI 수지의 광범위한 응용에 커다란 장애가 되고 있다. 즉 , PI 수지는 완전히 이미드화(fully imidized)된 상태에서는 대부분의 용제에 용해되지 않기(insoluble) 때문에, PAA 상태에서, 필름으로 케스팅하거나, 섬유로 방사한 후 열처리 하여, 이미드화 반응을 수행하는 것이 일반적이다. 그러나, 이와 같은 일련의 과정은 몇 가지의 해결되기 어려운 근본적인 문제점들을 내포하고 있다. 즉, 이미드화 반응을 위한 열처리 과정에서 발생하는 물과 같은 부산물에 의한 기공 생성, 코일 형태의 PAA로부터 막대 형태의 PI로 구조 변환 시에 발생하는 수축과 응력의 발생 및 PAA의 저장안정성 불량 등이다. 따라서, PI 수지의 내열성 및 고온에서의 제반특성을 그다지 희생시키지 않으면서, 용해성 등의 성형 가공성을 개선하여, PAA 상태가 아닌, PI 상태에서의 가공을 가능하게 하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 일반적으로, PI 수지의 용해성을 비롯한 성형 가공성을 부여하기 위한 주된 접근방법을 정리하면, i) electronic interaction 및 crystallinity 감소를 위한 kink group의 도입, ii) dianhydrides/diamines에 electron donating/electron withdrawing groups의 도입, iii) chain-chain interaction 감소를 위한 bulky substituents의 도입, iv) non-coplanar structure 도입 및 v) alicyclic structure의 도입 등이 있으며, 이는 중합체의 결정성 및 패킹 밀도를 감소시켜, 용해성을 개선하고자 하는 시도이다. 또한, 분자 반복 단위의 규칙성 감소를 위한 공중합 등도 유용한 방법중의 하나이다. 이러한 연구 노력의 결과, 가공성이 크게 개선된 가용·가융성 PI 수지들이 다수 개발되었다. 즉, 용해성과 유전율이 개선된 6F계 PI, 우수한 용해성 및 전기적, 광학적 등방성을 가진 Ube industries의 Upilex계 코팅제, 저장안정성이 크게 개선된 IBM의 polyamic ester(PAE), 등이 개발되어 사용되고 있으며, Ciba Geigy, Rhone-Poulenc, Hoechst 등에서도 경쟁 상품을 개발하여 상품화하고 있다.

5.2 접착성

IC, LSI의 표면보호막, 층간절연막 등에 가장 널리 사용되는 PI수지는 기판 실리콘 수지와의 접착력이 작기 때문에 이를 개선하기 위하여 i) aminosilane계 커플링제를 PAA 용액에 첨가하거나 혹은 ii) 커플링제로 기판 표면을 처리하는 방법, iii) 실리콘 포함 PI의 사용 등이 연구되고 있슴.

5.3 저수축성

내열성, 기계적 특성, 절연 특성이 매우 우수한 전방향족 PI는 용매에 전혀 녹지 않기 때문에 그 전구체인 PAA를 용매에 녹여 도포, 건조하여 피막을 형성시키고 250∼350 ℃의 온도에서 가열하여 PI 필름을 제조한다. 이 경화공정(imidization)에서 필름의 수축이 발생하여 기재로 사용되는 실리콘 웨이퍼와 PI 계면에 응력이 발생되어 심할 경우 계면의 분리 및 파괴 현상이 일어날 수 있다. 따라서 PAA 상태가 아닌 PI 용액을 그대로 도포, 건조함으로써 열에 의한 수축을 최소화 하기 위한 가용성 PI의 개발이 진행되고 있다.

5.4 저온경화형

최근에는 흡수성인 높은 NMP, DMAc 등과 같은 코팅용 용매의 사용기피와 고온경화 시 발생하는 피막내 잔류 응력 발생 또는 다른 주변 소자의 열분해(예를 들면 color filter) 등의 문제를 해결하기 위해 저온경화형 가용성 PI에 대한 개발이 집중되고 있다. 즉, Toshiba에서는 일반적인 방향족 PAA의 이미드화 반응에 유기계 촉매를 사용하여 경화온도를 140 ℃로 낮춘 저온 경화형 시스템을 개발하여 액정배향막, 감광성 PI 등에 응용가능하다고 발표하였다. 또한, Upilex계 PI를 개발한 Ube Industries에서는 최근에 가용성 PI 수지인 「Upicost FS-100L」을 개발하였다. 이는 입체 불규칙성이 높은 특수한 dianhydride와 유연성을 가진 diamine을 조합, 중축합하여 제조한 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.

표 1. Aromatic dianhydrides의 제조 회사 및 가격

Type	Suppliers	Capacity(1b/year)	Price($/lb)
PMDA	Allco Chemical Corp.(U.S.A)	0.5~1.0×10^6 (PMDA+BTDA)	8.55~11.40
	DuPont Japan/Mitsubishi gas	5×10^6	12.9~13.25
	Daicel Chemical Ind.(Japan)	Pilot plant	-
	Huels(Germany)	2×10^6	7.7~8.25
TMA	Amoco Chemical Co.	70×10^6	2.48
	Mitsubishi Gas Chemical Co.	Not known	-
BTDA	Alloco Chemical Company (U.S.A)	<2×10^6 (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. (Occidental Technology)	Small (Pilot plant)	-
6FDA	Hoechst AG(Germany)	5~10×10^3	839
DOCDA	Dai Nippon Ink Company	-	(2,500¥)

5.5 무색·투명성

이미드화된 방향족 PI는 진한 노란색을 띠고 있기 때문에 광학현상을 이용한 각종 전가기기, 예를 들면 LCD 등과 같은 투명성이 요구되는 분야에서는 그 사용이 제한되고 있다. 따라서 aliphatic group의 도입 또는 imide ring density의 감소에 의한 color 개선 연구가 진행되고 있다. 일본의 JSR 및 Nissan Chemical사는 alicyclic dianhydride를 단량체로 도입한 지방족 PI수지를 개발하였으며, 이들은 우수한 용해성과 함께, 높은 T_g를 나타내어, 무색·투명성이 요구되는 디스플레이용 소재로서 응용되고 있다.

6. 단량체 생산 현황

PI 수지의 제조에 사용되는 단량체들은 모두 방향족 혹은 지방족 고리를 함유하는 diamines 혹은 dianhydrides(혹은 그 유도체)들이며, 반응 용매로는 NMP, DMAc 및 *m*-cresol 등이 사용된다. PI 수지 제조용 원료 물질들은 대부분이 국내 미생산이며, 전량을 수입에 의존하고 있다. 참고적으로 대표적인 단량체들의 국외 생산 현황을 **표 1**과 **2**에 정리하였으며, 사용 용제의 경우 고가이기는 하지만 다수의 회사로부터 구입이 가능하다.

표 2. Aromatic diamines의 제조 회사 및 가격

Type	Suppliers	Capacity (1b/year)	Price ($/lb)
ODA	DuPont	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 Aktiengesellschaf (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)	DuPont	-	-
	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)	DuPont	-	6.0~6.6
	Bay AG	-	-
	ICMDSA(France)	-	-

7. 결 론

반도체 및 평판표시판넬(flat panel display) 소자 등 첨단 산업이 정착되어 가는 국내 상황에서 볼 때, PI 소재는 향후 가장 급속한 시장 증가가 예상되는 첨단 신소재중의 하나이며, 국내 연간 수요량이 수백 억에 이르는 막대한 시장점유율을 가지고 있다. 그러나, 관련 산업의 급속한 성장추세와는 달리, key materials중의 하나로 널리 사용되는, PI 수지에 관한 상업화 실적은 거의 전무한 상황이며, 이의 제조 및 응용에 관한 연구의 필요성은 매우 크다고 할 수 있다. 현재까지 한국화학연구소, (주)새한, 제일모직(주), (주)코오롱 및 대림산업(주) 등이 PI 수지의 개발 연구에 참여하였으며, 어느 정도 수준의 제조 및 가공 기술을 확보하고 있다. 특히, TFT LCD 용 액정배향막, LOC용 PI 소재의 기술 개발은 거의 선진국 수준에 이르고 있으며, 조만간 상업화가 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Market & Technical Report, "Polyimide 原料·樹脂", CMC (1991).
2. KRI Report Japanese R & D Trend Analysis, Advanced Materials (1996).
3. 三田達, "最新 耐熱性 高分子", 總合技術 Center, p. 443, 1987.
4. Larry F. Thomson, C. Grant Willson, and Seiichi Tagawa, "Polymers for Microelectronics, Resist and Dielectrics", ACS, ch. 26, Washington, DC, 1994.
5. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, "Polyimides", Blackie, Glasgow UK., 1991.
6. K. L. Mittal, "Polyimides", vol. 1 & 2, Plenum Press, New York.