

폴리이미드 및 폴리이미드 복합체 필름

Polyimide and Polyimide Composite Films

이승우 · 김주영 · 권세진 · 서혜미 | Seung Woo Lee, Joo Young Kim, Se Jin Kwon, Hye Mi seo

School of Chemical Engineering, Yeungnam University,
Dae-dong 214-1, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea
E-mail: leesw1212@ynu.ac.kr

1. 서론

고내열성 고분자 재료는 첨단 기술의 발달에 따라 제품의 소형경박화, 고성능화, 고신뢰화를 위한 필수적인 소재로서 필름, 성형품, 섬유, 도료, 접착제 및 복합재 등의 형태로 우주, 항공, 전기/전자, 자동차 및 정밀기기 등 광범위한 산업분야에 이용되고 있다. 이들 중 필름에 대하여 살펴보면 전자 재료와 패키징 재료로 개발되어 왔으며 이들을 분류한다면 폴리에스터 필름을 중심으로 한 일반 목적 엔지니어링 플라스틱 필름, 고내열, 내화학성 및 전기적 특성이 우수하여 유연회로기판 등으로 사용되는 폴리이미드 필름, 고탄성 특성을 갖는 아라미드 필름 및 불소 필름, 슈퍼엔지니어링 열가소성 필름 등으로 나누며 이들 중 내열성 및 용도에 따라 다양한 목적의 특수 필름으로 분류할 수 있다. 이들 재료의 사용은 IT 산업의 발달에 따라 꾸준한 증가 추세에 있으며 국내에서도 필름 재료에 대한 많은 연구와 사업화를 위한 노력을 전개 중이다.¹

폴리이미드(polyimide, PI)는 강력한 방향족 주쇄를 기본으로 하는 열적 안정성을 가진 고분자 물질로 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 기계적 강도, 내화학성, 내후성, 내열성을 가진다. 뿐만 아니라 절연특성, 낮은 유전율과 같은 뛰어난 전기적 특성으로 미소전자 분야, 광학 분야 등에 이르기 까지 고기능성 고분자 재료로 각광받고 있다. 특히 디스플레이, 메모리, 태양전지 등과 같은 분야에서는 제품의 경량화 및 소형화가 진행되면서 현재 사용 중인 유리 기판을 대체 할 수 있는 가볍고 유연성이 있는 고분자 기판 재료로 PI를 사용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.²⁻²³

전방향족 PI는 이미드 고리 내의 전하 전이 복합화(charge transfer complex, CTC)로 인한 강한 결합으로 불용(insoluble), 불용(infusible)의 단점을 가지고 있지만, 1950년대 중반부터 본격개발을 시작으로 내열성 고분자로서 1970년대 중반부터 응용분야로 확대 되었다.²⁵ 그 결과 1962년 미국의 DuPont 사에 의해 최초로 개

Author



이승우

1997 영남대학교 공업화학과 (학사)
1999 포항공과대학교 화학과 (석사)
2003 포항공과대학교 화학과 (박사)
2004 포항공과대학교 고분자연구소 (Post-doc.)
2004-2006 Northwestern University (Post-doc.)
2006-현재 영남대학교 화학공학부 전임강사/조교수/부교수



김주영

2008 금오공과대학교 고분자공학과 (학사)
2011-현재 영남대학교 화학공학과(석사과정)



권세진

2011 영남대학교 디스플레이화학공학부 (학사)
2011-현재 영남대학교 화학공학과 (석사과정)



서혜미

2012 영남대학교 디스플레이화학공학부 (학사)
2012-현재 영남대학교 화학공학과 (석사과정)

발되면서 Vespel SP, Pyralin 및 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 4,4'-oxydianiline(ODA)을 이용한 Kapton® (그림 1) 등과 같은 전방향족 PI 수지가 개발되었다. 그 후 Ube Industries사의 Upilex, Kanegafuchi Chemical Industry의 Apical 필름 등이 공업화 되었고 최근에는 다양한 고부가가치산업의 소재로서 연구 개발되고 있다. 하지만 전방향족 PI의 경우 내열성 고분자로서 우수한 물성을 가지고 있는 반면 성형과 가공성에 어려움이 있어 이 부분을 보완하고자 하는 연구가 진행 되었다. 그리하여, 1970년대 초 Amoco Chemical사에서는 사출성형이 가능한 열가소성 방향족 PI로 폴리이미드이미드 (polyamideimide, Torlon)를 변형 개발하였으며, 1982년 GE사에서는 저가의 사출성형용 폴리에테리미드(polyetherimide, Ultem) 수지를 개발하였다.

열가소성 PI의 발전과 함께 NASA를 중심으로 PI의 성형성을 개량하기 위한 연구 개발이 진행되면서 부가경화형 이미드 수지가 개발 되었으며, 1968년 미국의 TRW 사에 의해 최초의 부가경화형 PI가 개발되었다. 또한 단량체로부터 직접 중합시킨 현장중합형 PI를 비롯하여, 저온 성형형 PI 수지, acetylene기가 말단에 도입된 PI 등이 개발, 시판되고 있다.^{5,24,25}

하지만 디스플레이 소재 등 광학 분야에서 PI 필름의 경우 CTC로 인해 본질적으로 짙은 갈색을 나타내므로 유리 기판을 대신 할 수 있는 광학적 특성에 많은 제약이 따른다. 이러한 방향족 PI의 색깔은 이미드 주쇄 내에 존재하는 전자받개 (electron-acceptor)인 dianhydride와 전자주개(electron-donor)인 diamine 간의 CTC 이론으로 설명할 수 있다. CTC는 방향족 PI의 주 사슬에 존재하는 π 전자가 전이되면서 에너지 준위가 변화하고 그에 따라 흡수하는 에너지 파장에서의 빛이 변하게 되는 데, 이때 주 사슬에서 방향족 족, 공명구조의 수가 증가되면 π 전자의 전이가 쉬워진다. 그러므로 에너지 준위는 낮아지고 이때의 고파장 영역인 가시광선

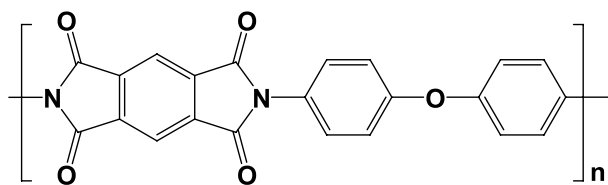


그림 1. 대표적인 폴리이미드 필름인 Kapton®의 화학구조식.

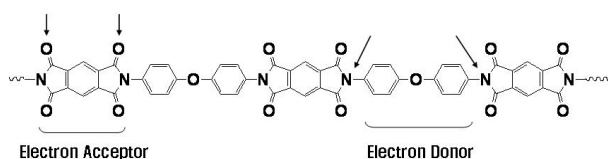


그림 2. Electron acceptor와 electron donor로 구성된 폴리이미드의 화학식.

영역의 빛을 흡수하게 되면서 그의 배색인 yellow~red의 색을 띄게 되면서 짙은 갈색으로 보이게 된다. 이와 같은 본질적인 색을 제거하기 위해 π 전자의 밀도를 감소 시켜 줄 수 있는 구조를 도입하거나, 플루오린(F)이나 설폰(solphone)기와 같은 전기음성도가 강한 치환기를 도입하고 있다. 하지만 이러한 치환기들은 PI의 장점인 열적 특성과 기계적 특성을 떨어트린다는 단점이 있어 강직한 구조의 단량체를 함께 사용하는 것과 같은 상호 보완이 가능한 구조의 PI를 찾는 시도가 이어지고 있다.

CTC를 함유하고 있는 PI는 앞서 설명한 바와 같이 전자주개와 전자받개로 구성이 되어 있다(그림 2). 전자주개가 있는 diamine에서 전자받개인 dianhydride로 전자를 밀어주게 되면서 매우 안정한 상태의 PI가 되는데 이와 같은 현상은 사슬 내의 인접한 단위에서만이 아니라 고분자 사슬 간에서도 일어난다(그림 3). 이러한 CTC의 강한 결합 때문에 고강도를 가지게 되지만 대부분의 PI가 불용(insoluble), 불용(infusible)의 단점을 가지고 있어 성형성과 가공성이 좋지 않다. PI의 불용, 불용의 문제를 해결하기 위해서 가장 많이 이용되는 방법은 전구체인 폴리아믹산(polyamic acid, PAA)상태에서 합성하여 열적 이미드화 또는 화학적 이미드화 등의 방법으로 PI를 합성하는 것이다.

본 특집에서는 PI 필름 합성하기 위해 사용되는 단량체의 구조 및 조건과 이미드화 방법, 그리고 실리카, POSS 등의 무기물을 도입한 PI 복합체 필름의 제조 및 물성에 대해 다루고자 한다.

2. 본론

2.1 폴리이미드 합성 방법

방향족 PI는 방향족 anhydride와 diamine의 반응으로 제조되는데 이로 인해 다양한 구조와 성질의 PI가 얻어진다. PI 합성 시 불용, 불용 성질을 가지게 되면서 대부분의 PI는 2단계의 반응을 통해 전구체인 폴리아믹산(polyamic acid, PAA) 상태에서 제조된다(그림 4).

제 1단계는 PAA 제조 단계로 diamine이 용해된 반응용액에 dianhydride가 첨가되어 개환, 중부가 반응으로 인해

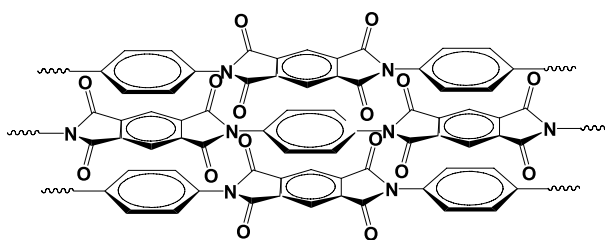


그림 3. 폴리이미드의 chain-chain interaction에 의한 charge transfer complex의 형성.

표 1. 일반적인 방향족 dianhydride의 전자친화도 및 방향족 diamine의 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 반응 시 염기도 및 반응속도

Dianhydride	E_a (eV)	Diamine	pK_a	$\log k$
	1.90		6.08	2.12
	1.57		5.20	0.78
	1.55		4.80	0
	1.38		4.60	0.37
	1.30		3.10	-2.15

만들어진다. 이때 중합도를 높이기 위해서 반응 온도, 용매의 수분 함유량, 단량체의 순도조절 등이 요구된다. 사용되는 반응 용매로는 *N,N*-dimethylacetamide(DMAC), *N,N*-dimethylformamide (DMF), 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), *m*-cresol 등의 극성 유기 용매가 주로 사용된다. PAA는 dianhydride의 carbonyl 그룹의 탄소 원자와 diamine 간의 친핵성 치환반응(nucleophilic substitution reaction)에 의하여 생성되기 때문에 반응속도는 일차적으로 carbonyl 그룹의 친전자성(electrophilicity)과 diamine의 친핵성(nucleophilicity)에 의해 결정된다. Dianhydride의 carbonyl 탄소의 친전자성은 전자를 받아들이는 경향인 전자친화도(electron affinity, E_a)로 측정될 수 있다. 상업적으로 구입할 수 있는 일반적인 dianhydride의 전자친화도는 표 1과 같다. 또한, diamine의 반응성은 염기도(basicity)와 관련이 있으며 pyromellitic dianhydride(PMDA)에 대한 반응속도(reaction rate, k)와 pK_a 값은 표 1과 같다.²⁷

제 2단계는 1단계에서 제조한 PAA를 화학적 방법 또는 열적 방법을 통한 탈수 및 폐환 반응으로 이미드화하여 PI를 만들 수 있다.²⁴

가) 화학적 이미드화 방법 : 전구체인 PAA 용액에 acetic anhydride 등의 산무수물로 대표되는 탈수제와 isoquinoline, β -picoline, pyridine 등 3급 아민류 등으로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하는 방법이다. Pyridine과 같은 수화물 형성에 용이한 용매를 사용하여 화학적으로 이미드화 반응을 수행하는 방법으로 무색 투명 PI 필름의 제조에 유용하다. 필름 제조 방법으로는 PAA 용액에 탈수제를 첨가한 후 필름으로 제작하는 방법과 제조된 필름을 탈수제 용액에 침적하는 방법으로 이미드화의 수율을 높으나, 탈수 촉매를 이

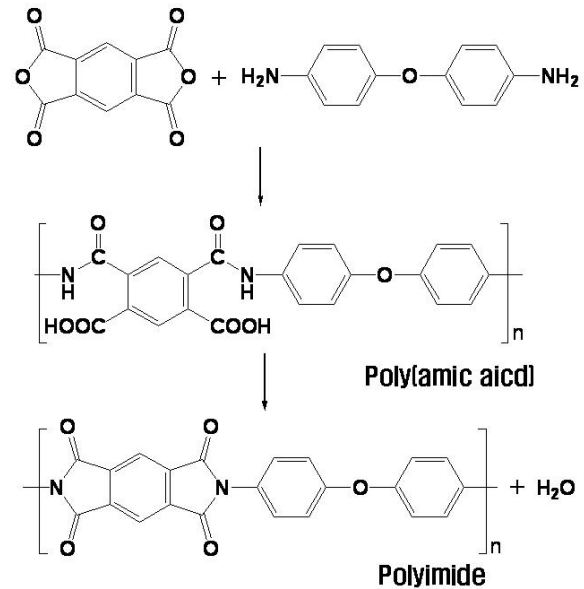


그림 4. 대표적인 폴리이미드(PI)인 PMDA-ODA의 합성 경로.

용하는 가격적인 측면과 가공적인 번거로움이 있다.

나) 열적 이미드화 방법 : 전구체인 PAA 용액을 250 ~ 300 °C로 가열하여 열적으로 이미드화 하는 방법으로서 가장 간단한 공정이다. 단, 이 방법에 의하면 결정화도가 높다는 점과 아미드계 용매 사용 시 아미드교환 반응이 일어나기 때문에 중합체가 분해되는 단점이 있다.

그 외에도 diamine 대신 diisocyanate를 단량체로 사용하면 isocyanate법을 이용하여 이미드화 할 수 있지만 단량체의 가격이 비싼 단점이 있고 재침법의 경우 물 이외에 재침 용제로 사용하는 유기 용제가 많이 들어가므로 공정의 단점을 가지고 있어 위에 기술한 열적, 화학적 이미드화 방법 또는 두 가지를 병행하는 방법이 가장 일반화 되어 있다고 할 수 있다.^{24,28-33}

2.2 단량체 조절을 통한 무색투명 PI(Colorless Polyimide, CPI) 합성

다양한 PI를 소재로 사용하는 필름은 앞서 기술한 바와 같이 디스플레이, 메모리, 태양 전지 등에서 유연성 기판으로 사용하기 위해 모노머의 디자인부터 다양한 물질의 도입까지 전자 부품으로 사용 가능한 목표치를 맞추기 위해 연구 개발하고 있다. 유연성 기판으로 사용하기 위해서는 장기간 사용을 고려한 내열성, 치수안정성, 내약품성, 오랜 공기와 수분에 노출 시 물성이 유지될 수 있는 흡습성이나 내수성 등을 만족해야 한다.

CPI 필름 제조 시 현재 가장 큰 문제점은 CTC에 의한 짙은 색깔이다. 이러한 광학적 문제를 해결하기 위하여 PI 구조에 CTC를 낮출 수 있는 모노머의 도입이 필요하다. 또한 이러한 모노머를 사용한다 하더라도 원래 PI가 가지고 있는

열적, 기계적 물성에 많은 영향이 가지 않도록 상호 보완적인 모노머를 조합해야 한다. PI의 CTC를 낮추기 위해서는 6FDA나 BPADA와 같은 트리플루오로메틸(-CF₃) 그룹과 같은 전기 음성도가 강한 원소를 도입해 π 전자의 이동을 저하시켜 CTC 형성을 방해해야 한다. 또는 DSDA 같은 설펜(-SO₂)그룹이나 ODPDA같은 에테르(-O-)그룹을 가진 모노머도 강한 전기 음성도를 지닌 원소가 있기 때문에 굽은 사슬 구조를 가지므로 사슬 간의 인접함을 낮추어 CTC를 낮출 수 있게 된다(그림 5).³³ 이렇게 디자인된 PI는 황색도를 낮추므로 광학적 문제를 해결할 수 있다. 하지만 이러한 모노머들은 PI의 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)값의 증가나 유리전이온도의 감소에 원인이 될 수도 있다. 그렇기 때문에 강직한 구조의 모노머와 공중합체를 만들거나 뒤에서 상세히 다루게 될 실란(SiH_{2n+2}) 계열의 물질과 같은 무기물을 도입해 합성을 하여 열적, 기계적 물성을 감소시키지 않는 CPI를 만들 수 있다.^{26,33}

CPI 필름의 물성은 사용하는 단량체, 제조조건 등에 크게 좌우되므로 각각 필요에 따라 맞는 물성의 고분자 디자인이 이루어져야 한다.

2.3 PI 복합체 필름 제조

유-무기 하이브리드 복합필름은 유기물질과 무기물질의 독특한 성질을 겸비하며 각각의 특성과는 다른 새로운 특성을 가지게 될 것으로 기대되어 오래 전부터 연구되어 왔다. 무기물질의 강성과 열적 우수성, 유기물의 유연성과 가공성의 장점들을 모두 가지는 새로운 고분자로 인식되어지고 있다. 하이브리드 복합필름은 상 모폴로지에 따라 크게 성질이 달라지는데 전기적, 광학적, 화학적, 기계적인 성질들까지 다양한 영향을 주는 무기 구조 물질들의 분자의 크기에 따라 화학적 구조에 따른 성질과 응용성을 변화시킬 수 있다.

고분자 무기복합체는 고분자가 가지는 고유의 특성에 열적, 기계적, 화학적 등의 여러 특성들을 부여하여 우수한 성질을 가지기 위한 목적으로 나노크기의 무기물 입자를 분산시키거나 직접적으로 반응시켜 얻을 수 있다.³⁴ 특히 반도체 재료 및 전자제품, 필름 등에 요구되는 높은 열안정성과 물

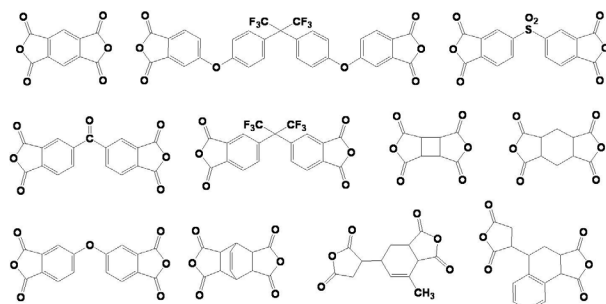


그림 5. 무색 투명 폴리이미드 합성에 사용될 수 있는 dianhydride의 구조식.

성 및 기타 특수한 요구 성능을 만족시키기 위한 방법으로 기존에 우수한 열안정성과 높은 물성을 갖추고 있는 PI에 무기물 입자를 분산시켜 복합체를 얻는 방법이 널리 연구되고 있다.³⁵⁻³⁷ 하지만 단순히 무기재료와 혼합하여 얻는 복합체는 그 상호 간 계면 사이의 반발력으로 인해 상용성과 분산성이 낮아져 외관적인 문제나 물성이 떨어지는 등의 문제가 발생하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위한 노력으로 나노크기의 무기물 입자를 PI 매트릭스에 분산시키는 방법이 주로 연구되고 있으며, 분자 크기에서 제어되는 특성으로 인해 단순 혼합 복합체와는 다르게 다양한 접근이 가능한 장점이 있어 차세대복합체로써 새롭게 떠오르고 있으며 실제로 여러 연구 결과에서 긍정적인 결과를 나타냄이 보고되었다.³⁸

2.3.1 졸(Sol)-겔(Gel) 법을 이용한 PI/실리카 복합체 필름 제조

대표적인 무기물질로 실리카를 들 수 있는데 실리카를 이용한 하이브리드 복합필름의 경우 고분자의 기계적 강도와 열적 안정성 향상에 효과적이고 낮은 유전상수를 가져 전자재료 등에도 적용이 될 것으로 보인다. 여기서 무기물질인 실리카가 하나 이상의 유기그룹과 결합을 가지는 경우를 organosilica 또는 silsesquioxane이라고 하며, 실리카 같은 무기물질들은 무기 망상구조를 만들어 고분자와의 결합을 통하여 유-무기 하이브리드 복합필름을 만들게 된다.

그러나 유-무기 하이브리드 필름의 경우 유기상과 무기상 간의 비상용성이 문제가 되는데, 이러한 상 분리의 문제를 해결하기 위한 방법 중 한 가지로써 졸-겔 법이 주로 이용된다. 졸-겔 법이란 고분자 전구체 부자의 가수분해와 축합반응으로 3차원 가교의 무기산화물이 저온에서 확보되는 반응이다.³⁹ 졸-겔 반응과정에서의 가수분해와 축합반응의 속도는 온도, pH, 용매의 성질, 알콕사이드 전구체의 종류 등에 의해 영향을 받는다.⁴⁰ 실리카 전구체를 졸-겔 반응으로 폴리

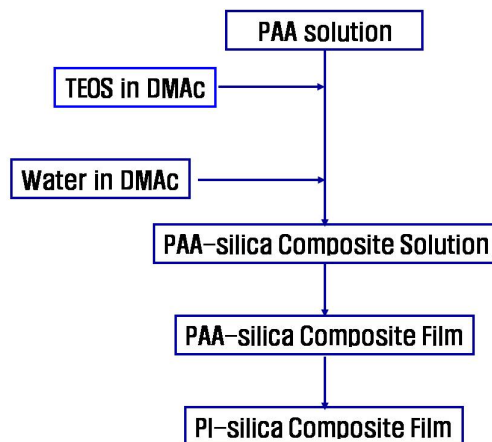


그림 6. 졸-겔 방법에 의한 폴리이미드 복합체 필름 형성 경로.

이미드 복합체 필름형성의 경로는 그림 6의 방식을 일반적으로 이용한다.

PI/실리카 하이브리드 복합필름의 제조 시 졸-겔 반응을 많이 쓰는 이유는 전구체로 쓰이는 PAA가 실리카의 응집을 막아 복합필름에서 실리카 덩어리가 나노미터 단위의 작은 단위로만 성장하게 만들어 주기 때문이다. 결합제는 고분자와 무기 물질과의 복합재료에서 화학결합으로 두 가지 이상의 물질들 사이의 접착성 또는 친화성을 향상하는 목적으로 사용되는데 기계적 강도, 전기적 특성, 내수성, 내후성, 내열성 등의 각종 특성의 향상에 중요한 역할을 한다. 실리카와 고분자 사이의 결합제로는 실란 결합제가 주로 이용된다.

실리카를 이용한 PI/실리카 하이브리드 복합재료의 SEM 이미지는 그림 7과 같다. 그림 7(a)는 실란 결합제를 사용하지 않았을 때이고, 그림 7(b)는 결합제로 3-aminopropyltriethoxysilane(APTES)를 이용한 경우의 복합체 필름의 SEM 이미지이다. 이 경우 매우 조밀한 마이크로 구조를 가지는 것을 볼 수 있고 실제로 3-APTES를 사용하지 않은 경우에 비하여 광학적으로도 투명하다.^{41,42} Ahmad 등은 올리고머 아믹산에 aminophenyltrimethoxysilane (APTMOS)를 붙여 약 40 nm의 균일한 실리카 입자를 가지는 폴리이미드/실리카 복합체를 제조하기도 하였다.⁴³

SiO₂와 TiO₂ 각각에 대한 연구는 오랫동안 많이 이루어져 왔으나 SiO₂/TiO₂ 졸-겔 반응은 Weisenbach 등에 의해 이 물질이 뛰어난 광학적 성질을 가지는 것을 발견한 이후로 널리 연구되어지기 시작하였다.⁴⁴ 하지만 순수한 무기 졸-겔 물질들은 열처리 도중에 물질의 수축이 일어나 이를 보완하기 위해 졸-겔 방법을 이용하여 유기/무기 복합체를 제조하기 시작하였다. Titania는 가수분해 속도가 매우 빨라서 불균일하고 도메인의 응집이 많이 일어나는 것으로 알려져 있는 물질이지만 PI/실리카 하이브리드 복합필름 형성에 도입이 되면 실리카와 PI 사이의 계면 간의 상호작용을 증가시키게 되어 균일한 수 나노미터 단위의 분산을 가능하게 하여 PI/실리카 하이브리드 나노복합필름의 형성을 가능하게 한다.⁴¹ 이러한 방법들에 의하여 PI와 실리카 간의 상분리 문제

를 상당히 극복할 수 있다.

가장 널리 이용되는 실리카 전구체는 TEOS로, 실리콘을 제조하는 공정에서 부산물로 얻어 지기 때문에 가격이 싸고 다루기가 쉬워 많이 응용되고 있다. 하지만, 유기물과 무기물간의 비상용성의 문제를 없애기 위해 유기그룹을 가지는 실리카도 많이 이용되고 있고, 그 점에서 TEOS 외에도 3-aminopropyltriethoxysilane(APTES), diphenyldimethoxysilane(DDS), tetramethoxysilane(TMOS) 등이 이용되어 질 수 있다.^{45,46}

2.3.2 Clay를 이용한 PI 복합체 필름 제조

점토는 지표면에 많이 존재하는 물질로 Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺의 수화된 규산염의 구조로 이루어진 층상의 형태를 이루고 있는 물질이다. 또한 점토는 실리케이트 층간과 층 표면에 유기물 첨가가 용이하여 유기물인 고분자 물질과의 접합성을 조절할 수 있다. 기본적으로 점토는 phyllosilicate(엽상규산염)로 대표되는 층상형태의 실리케이트와 silica tetrahedral 층과 alumina octahedral 층의 조합 그리고 내부의 음전하량 정도에 따라 다양한 3차원적 구조를 이루고 있다. 대표적으로는 mica, smectite, vermiculite 등을 들 수 있다.⁴⁷ 이러한 구조적 특징은 구조의 90% 이상이 공기로 구성되어 있어 복합체 형성 시 낮은 비중, 절연특성, 내열성, 가스차단성 등의 특수한 성능을 부여 할 수 있게 된다.⁴⁸ 유기물이 흡착될 수 있는 대표적인 구조인 silica tetrahedral 층과 alumina octahedral 층이 2 : 1인 실리케이트 경우 내부에 van der Waals 간격이 형성되게 되는데, 층 내부의 전하는 alumina octahedral 층의 양이온이 다른 종류의 양이온으로 치환됨에 따라 순수전하량이 다르게 나타나게 된다. 예를 들어 Al³⁺이온 대신에 Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺이온이, Si⁴⁺이온 대신에 Al³⁺이온이 등방치환(isomorphous substitution)되면서 음전하를 띄게 되며 이 음전하는 실리케이트층 내부에 존재하는 Ca²⁺나 K⁺, Na⁺와 전체적으로 전기적 균형을 이루게 된다. 또한 유기점토는 많은 이온과 극성기로 인해 수분을 함유하여 친수성을 가지기 때문에 친유성을 띄는 고분자와

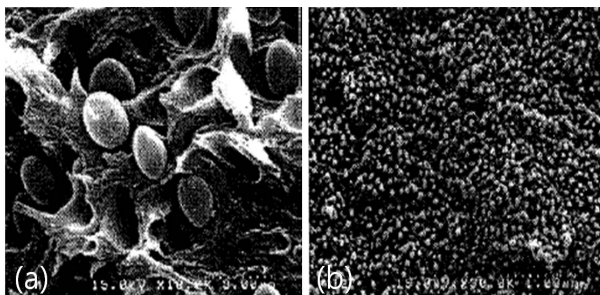


그림 7. PI/30 wt.% 실리카 복합체 필름의 SEM 이미지; (a)결합제를 사용하지 않은 필름, (b)결합제로 3-aminopropyltriethoxysilane을 사용한 복합체 필름.

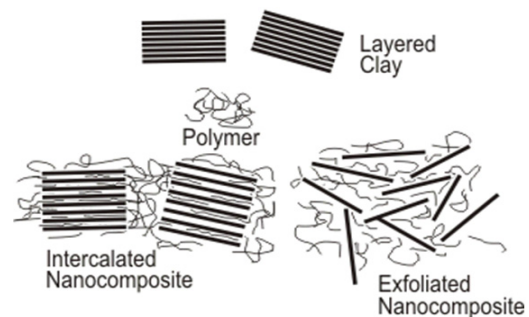


그림 8. 박리형 및 삽입형 폴리이미드/clay 복합체 개념도.

의 상용성이 떨어지며 충격강도 등의 일부 물리적 특성이 하락하는 문제를 가지고 있다.⁴⁹ 이러한 점을 보완하기 위해서는 적절한 화학적 처리를 통해 유기물을 치환시켜 친유성을 가질 수 있게 해주는 방법이 무엇보다 중요하다. 친유성을 가지게 만들어준 점토와 PI를 다양한 방법으로 혼합하게 되면 순수 PI 보다 더 낮은 열팽창 계수와 높은 내열성, 기계적 특성, 낮은 흡수성 등의 특성이 향상된다고 보고 있다.⁵⁰

PI/clay 나노복합체는 그 제조 방법에 따라 실리케이트 층을 완전히 분산시키는 박리형 나노복합체(exfoliated nanocomposites)와 실리케이트층과 실리케이트층 사이에 고분자를 삽입시키는 삽입형 나노복합체(intercalated nanocomposites)의 두가지로 나눌 수 있다(그림 8).⁵¹ 삽입형 나노복합체는 층상형을 가지는 유기점토 내에 고분자가 중간에 삽입되는 형태를 가지는 나노복합체이다. 양이온성 전하를 가지도록 개질 된 유기점토 사이에 음이온성 전하를 가지는 작용기를 가지는 고분자를 도입하게 되면 유기점토와 고분자 사이에 정전기적 상호작용을 할 수 있게 되어 기계적, 열적 특성이 향상된 나노복합체를 형성 할 수 있게 된다.

박리형 나노복합체는 층상구조가 박리화되게 되어 나노미터 두께를 가지는 판상형태의 구조가 불규칙적으로 분산되게 되는 형태이며, 소수성 분자로 개질 된 유기점토는 박리화 형상을 나타낼 수 있다. 이 분산 정도에 따라 고분자 단독적인 성질보다 비교적 높은 기계적, 열적 특성을 나타내게 된다. 세계적으로는 삽입형 보다는 박리형 나노복합체에 더욱 관심이 집중되고 있는 추세이며, 실제로 PI와 montmorillonite 형태의 유기점토의 박리형 PI/clay 나노복합체의 연구결과 실리케이트 층이 단일층으로 PI 매트릭스에 잘 분산되어 있는 박리형 PI 나노복합재료의 경우 순수한 PI와 삽입형 PI 나노복합재료의 경우보다 우수함이 보고되었다.⁵²

PI/clay 나노복합체 제조에는 사용되는 층상 실리케이트의 형태, 이온 교환 능력, PI와의 친화도가 중요한 요인이다. 표면에 많은 이온과 극성 관능기를 지닌 층상 실리케이트는 적절한 화학적 처리를 이용한 양이온 교환 반응으로 친수성을 감소시켰다고 하여도 여전히 극성이 작지 않다고 볼 수 있다. 이러한 점에 있어 극성결합을 가진 PI와의 복합체 형

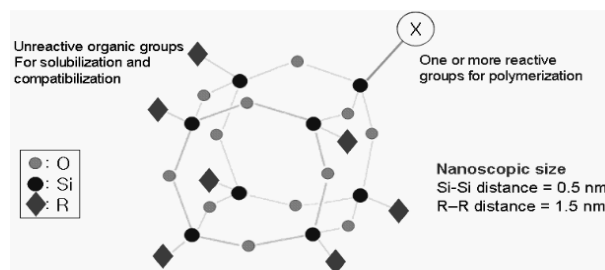


그림 9. Polyhedral oligomeric silsesquioxane의 구조식.

성은 극성과 극성끼리 더욱 더 친화력을 가지는 부분에서는 이상적인 나노복합체 연구 소재가 된다.

2.3.3 POSS를 이용한 PI 복합체 필름 제조

Polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS)은 $(RSiO_{1.5})_n$ 로 표기되며 R은 기능성을 가진 알킬, 알킬렌, 알릴, 알릴렌 유도체로 이루어진 것을 말한다(그림 9).⁵³ Sott에 의해 최초로 알려지게 된 POSS는 랜덤, 사다리형 cage 및 부분적인 cage 등의 다양한 구조를 가지고 있으며, silsesquioxane은 methyltrichlorosilane과 dimethylchlorosilane 반응을 통하여 얻어진다. 하지만 반세기가 지나도록 큰 관심을 받지 못하다가 1995년 사다리 구조의 POSS가 내열성이 우수하고 특히 500 °C 이상의 고온에서도 산화반응에 안정하다는 특성이 알려지면서 많은 연구가 진행되기 시작하였고 이후 다양한 연구가 진행되게 되었다.⁵³

Cage 구조의 POSS는 그 자체가 유-무기 혼성구조를 이루고 있으며, 안쪽은 실리카(silica)로 되어있고 바깥부분은 8개의 유기작용기로 둘러싸여있는 구조의 화합물이다. 크기는 cage 크기에 따라 약 1~3 nm의 직경을 가진다. 또한 POSS는 바깥쪽에 위치한 유기작용기 때문에 다양한 기능성기를 도입하기가 쉽고 유기용매에 대한 용해성 그리고 고분자와의 상용성 또한 상당히 뛰어나기 때문에 고분자와의 나노복합체를 이루는 이상적인 소재로써 연구되고 있다.

PI/POSS 나노복합체는 분자 내에 1~3 nm 크기의 입자

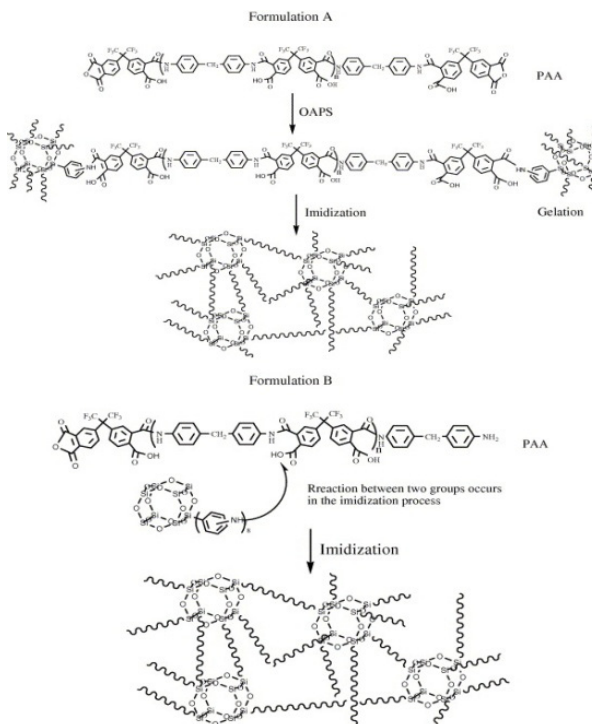


그림 10. 폴리이미드/POSS 복합체 형성 화학식.

를 가진 POSS를 분산시켜 고분자의 기계적, 열적, 전기적, 광학적 성질을 개선하는 연구가 많이 진행되고 있다. PI/POSS 나노복합체는 다른 유-무기 하이브리드 복합체와 마찬가지로 나노입자와의 미세상 분리에 의한 문제가 발생 할 수 있다. 그렇기 때문에 POSS 나노입자를 고분자 PI 주쇄에 공유결합으로 연결하거나 또는 표면 개질을 통해 분산시키는 방법이 주로 연구되고 있다. POSS는 구조적으로 바깥부분에 유기 작용기를 가지고 있기 때문에 다양한 기능성기 및 비기능성기의 도입이 용이하여 공중합, 그래프트 반응, 블렌드 등을 통하여 PI의 물성 및 기능성을 개선 할 수 있다(그림 10).⁵⁴

Muthusamy Sarojadev 등은 폴리아믹산에 아미노그룹을 가지는 POSS를 도입한 후 열적 이미드화가 진행 되면서 자연스럽게 균일하게 분산된 내열성과 저유전성을 갖추게 된 PI/POSS 나노복합체의 특성을 확인하였다고 보고하였다. PI/POSS 복합체 필름의 열분해온도가 약 321.5 °C에서 496.9 °C로 상승하였으며, POSS의 함량이 증가 할수록 유전상수 또한 2.8에서 1.92로 낮아지는 특성을 나타냄을 확인하였다.⁵⁵ 또한 PI의 주사슬에 POSS를 도입하여 PI/POSS 나노복합체를 제조하고 AO(atomic oxygen)부식에 관한 연구결과를 발표하였다. POSS 함유 PI와 순수한 PI를 AO beam조사를 실시하였을 때 순수한 PI의 경우 약 25 μm의 etching이 이루어지는 반면에 POSS를 도입한 PI의 경우는 약 2 μm의 etching만 이루어지는 결과를 얻었음을 확인 할 수 있었다.⁵⁶

2.3.4 TiO₂를 이용한 PI 복합체 필름 제조

TiO₂는 전이금속인 티타늄 원자 하나와 산소 원자 2개가 결합된 분자로서, 무미, 무취의 흰색 가루이다. 티타늄을 공기 중에 노출시키면 쉽게 산소와 반응하여 이산화 티타늄 피막을 형성한다. TiO₂는 결정구조에 따라서 아나타제(anatase) 또는 루타일(rutile) 등으로 분류되는 동질 이상형 물질이다. 밀도는 각각 3.9 g/cc와 4.2 g/cc이며 이는 구조적으로 루타일 구조가 더욱 밀집한 결정을 형성하고 있기 때문이다. TiO₂는 현재 페인트, 섬유, 음식 등에 흰색 안료로서 그리고 높은 굴절율을 부여하기 위한 소재로 주로 쓰이고 있다. 특히 루

타일 형태는 아나타제 형태 보다 유전율이 약 2배 이상 높음이 보고되었고 실제적으로 많은 나노복합체를 연구함에 있어 루타일이 주로 적용되고 있다.

PI/TiO₂ 나노복합체는 폴리아믹산에 TiO₂전구체를 물리적으로 분산시켜 도입하는 방법이 사용되고 있다(그림 11).⁵⁷ 일반적으로 TiO₂ 단독으로 복합체를 형성하기 보다는 SiO₂와 함께 사용하는 경우가 대부분이다. Chen 등은 TiO₂와 SiO₂를 PAA에 분산시킨 후 열적 이미드화 방식을 이용해 분산시키는 방법을 사용함으로써 몇 가지 특성을 비교하였다. TiO₂의 첨가량이 소량 첨가됨에 따라서도 첨가하지 않았을 경우 열전도성(thermal conductivity)은 0.12에서 0.22까지 향상되었으며, 유전상수 값 또한 2.5에서 2.8까지 상승함을 보고하였다.⁵⁸

3. 결론

폴리이미드(PI)는 우수한 열적 안정성, 기계적 강도, 내화학성, 내후성, 내열성, 절연특성, 낮은 유전율과 같은 뛰어난 전기적 특성으로 다양한 분야에서 고기능성 고분자 재료로 각광받고 있다. 하지만, 디스플레이 소재 등 광학 분야에서 PI 필름의 경우 전하 전이 복합화(charge transfer complex, CTC)로 인해 본질적으로 짙은 갈색을 나타내므로 유리 기판을 대신 할 수 있는 광학적 특성에 많은 제약이 따른다. 이러한 광학적 문제를 해결하기 위하여 PI 구조에 CTC를 낮출 수 있는 단량체의 연구는 매우 중요하다.

또한, 유기물 혹은 무기물만으로는 산업적 이용에 많은 한계가 있기 때문에 PI-무기물 복합체 필름의 개발은 필수 불가결한 것으로 인식되어 있다. 유기물의 기계적, 열적, 전기적인 성질들의 개선을 위해 여러 가지 물질들이 우수하고 비교적 다루기가 쉬운 실리카의 경우 대표적인 무기물로 인식되어 많은 연구와 산업적 이용의 재료가 되고 있다. 졸-겔 방법, 물리적인 블렌딩 등의 방법 등으로 PI 복합체 필름 형성은 다양한 방향으로 연구되고 있다. 하지만 무기물을 도입함으로 인한 상분리 현상과 PI의 전구체인 PAA와 가교결합을 하지 못하고 독단적인 결합을 이루고 있다면 오히려 열적, 기계적 물성은 낮아지게 되므로 졸-겔 방법과 커플링제의 첨가를 통해 PI의 열적, 기계적 물성을 높일 수 있는 방법에 대한 연구 개발의 관심은 더욱 증가될 것이다. 앞으로 가공성 향상과 특정 물성 개선 및 다양한 용도의 응용 확대를 위해 PI-무기물 복합체 필름의 연구개발에 관심은 더욱 더 증가하게 될 것이라 기대되어 진다.

참고문헌

1. J.-C. Won, M.-H. Lee, and Y.-T. Hong, *Polym. Sci. and Technol.*, **14**, 192 (2003).

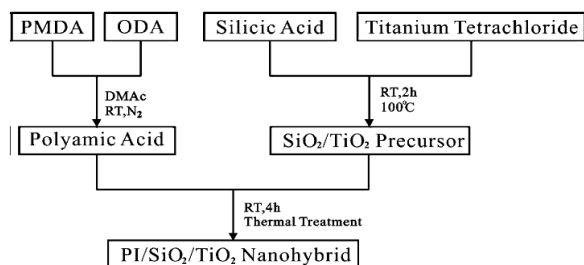


그림 11. 폴리이미드/SiO₂/TiO₂를 이용한 복합체 형성 경로.

2. L. Zhai, S.Y. Yang, and L. Fan, *Polymer*, **53**, 3529 (2012).
3. I. Tseng, Y. F. Liao, J. C. Chiang, and M. H. Tsai, *Mater. Chem. Phys.*, **136**, 247 (2012).
4. I. H. Choi and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 480 (2010).
5. J. M. Jung and D. K. Yang, *Polymer Science and Technology*, **16**, 93 (2005).
6. Y.-H. Kim, Y.-H. Min, and S. W. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **513**, 89 (2009).
7. Y.-H. Kim, B. Chae, T. J. Lee, S. B. Kim, Y. M. Jung, and S. W. Lee, *J. Mol. Struct.*, **974**, 30 (2010).
8. S.-G. Hahm, S. W. Lee, T. J. Lee, S.-A. Cho, B. Chae, Y. M. Jung, S. B. Kim, and M. Ree, *J. Phys. Chem. B.*, **112**, 4900 (2008).
9. S.-G. Hahm, S. W. Lee, J. S. Suh, B. Chae, S. B. Kim, S. J. Lee, K. H. Lee, J. C. Jung, and M. Ree, *High Perf. Polym.*, **18**, 549 (2006).
10. T. J. Lee, S.-G. Hahm, S. W. Lee, B. Chae, S. J. Lee, G. H. Kim, S. B. Kim, J. C. Jung, and M. Ree, *Mater. Sci. Eng. B.*, **132**, 64 (2006).
11. S. W. Lee, S. J. Lee, S.-G. Hahm, T. J. Lee, B. Lee, B. Chae, S. B. Kim, J. C. Jung, W.-C. Zin, and B. H. Sohn, *Macromolecules*, **38**, 4331 (2005).
12. B. Chae, S.-H. Lee, S.-B. Kim, Y.-M. Jung, and S. W. Lee, *Vib. Spectr.*, **60**, 137 (2012).
13. S. J. Lee, J. C. Jung, S. W. Lee, and M. Ree, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **42**, 3130 (2004).
14. S. W. Lee, S. I. Kim, Y. H. Park, M. Ree, K. H. Lee, and J. C. Jung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **368**, 559 (2001).
15. S. W. Lee and M. Ree, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **368**, 509 (2001).
16. M. Ree, S. W. Lee, and J. H. Kim, *Cryst. Liq. Cryst.*, **368**, 503 (2001).
17. J. H. Park, J. C. Jung, B. H. Sohn, S. W. Lee, and M. Ree, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **39**, 3622 (2001).
18. J. C. Jung, K. H. Lee, B. S. Sohn, S. W. Lee, and M. Ree, *Macromol. Symp.*, **164**, 227 (2001).
19. S. W. Lee, S. I. Kim, Y. H. Park, M. Ree, Y. N. Rim, H. J. Yoon, H. C. Kim, and Y. B. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **349**, 279 (2000).
20. S. W. Lee, S. I. Kim, Y. H. Park, M. Ree, K. H. Lee, and J. C. Jung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **349**, 271 (2000).
21. M. Ree, S. W. Lee, S. I. Kim, K. H. Lee, and J. C. Jung, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **83**, 278 (2000).
22. S. W. Lee, S. I. Kim, B. Lee, H. C. Kim, T. Chang, and M. Ree, *Langmuir*, **19**, 10381 (2003).
23. B. Chae, S. W. Lee, B. Lee, W. Chio, S. B. Kim, Y. M. Jung, J. C. Jung, K. H. Lee, and M. Ree, *Langmuir*, **19**, 9459 (2003).
24. M. H. Yi, *Polymer Science and Technology*, **18**, 26 (2007).
25. G. J. Shin, J. H. Chi, W.-C. Zin, T. Chang, M. Ree, and J. C. Jung, *Polymer(Korea)*, **30**, 97 (2006).
26. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
27. K. M. Ghosh and K. L. Mittal, *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong (1996).
28. J. C. Ha, J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4192 (2007).
29. H. S. Jin and J. H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
30. H. S. Jin and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 256 (2008).
31. M. H. Park, S. J. Yang, W. B. Jang, and H. S. Han, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 305 (2005).
32. J. S. Park and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **33**, 313 (2009).
33. C. H. Choi, Y. M. Kim, and J. H. Chang, *Polymer Science and Technology*, **23**, 296 (2012).
34. T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3399 (2001).
35. Y. Huang, and Y. Gu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2210 (2003).
36. J. C. Huang, Z. K. Zhu, J. Yin, D. M. Zhang, and X. F. Qian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 794 (2001).
37. A. Morikawa, H. Yamaguchi, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Chem. Mater.*, **6**, 913 (1994).
38. J.-H. An, I. Kim, and C.-S. Ha, *Polymer Science and Technology*, **20**, 141 (2009).
39. Y. Imai and Y. Chujo, *Macromolecules*, **33**, 3059 (2000).
40. Z. Ahmad and J. E. Mark, *Chem. Mater.*, **13**, 3320 (2001).
41. M. A. Wahab, I. Kim, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **417**, 127 (2004).
42. J. Qin, H. Zhao, R. Zhu, X. Zhang, and Y. Gu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3530 (2007).
43. S. H. Al-Kandary, A. A. M. Ali, and Z. Ahmad, *J. Mater. Sci.*, **41**, 2907 (2006).
44. L. Weisenbach, T. L. Davis, B. J. J. Zelinski, R. L. Roncone, and L. A. Weller-Brophy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 377 (1990).
45. J. Suzuki Yamada and J. Sakai, *High Perf. Polym.*, **18**, 665 (2006).
46. Shang, Zhenping; Lu, Changli, Gao, and Lianxun, *Polym. Int.*, **55**, 1277 (2006).
47. Y. Fukushima and S. Inagaki, *J. Inclusion Phenom.*, **5**, 473 (1987).
48. Gu. A. J, Kuo. S. W, and Chang. F. C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1902 (2001).
49. S. M. Koh *et al.*, *Minerals and Industry*, **14**, 48 (2001).
50. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, "Polymer-Clay Nanocomposites", John Wiley & Sons, Chichester (2000).
51. J. N. Hay and S. J. Shaw, *A Review of Nanocomposites* (2000).
52. S. G. Lyu, D. Y. Park, Y. S. Kim, Y. C. Lee, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **57**, 375 (2002).
53. K. B. Yoon and D.H. Lee, *Poly. Sci. and Technol.*, **16**, 833, (2005).
54. J. Huang, P. C. Lim, L. Shen, P. K. pallathadka, and K. Zeng, C. He, *Acta Materialia*, **53**, 2395 (2005).
55. B. Govindaraj, P. Sundararajan, and M. Sarojadev, *Polym. Int.*, **61**, 1344 (2012).
56. F. J. Feher, M. E. Wright, and D. A. Schorzman, *Chem. Mater.*, **15**, 264 (2003).
57. H. Wang, W. Zhong, P. Xu, and Q. Du, *Composites : Part A.*, **36**, 909 (2005).
58. S.-F. Wang, Y.-R. Wang, S.-H. Chen, and K.-C. Cheng, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **21**, 104 (2010).