Polymer(Korea), Vol. 38, No. 4, pp. 510-517
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2014.38.4.510

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

무색 투명 폴리이미드 박막의 잔류응력 거동 및 특성분석

남기호 · 이완수 · 서광원 · 한학수†
연세대학교 공과대학 화공생명공학과
(2014년 2월 3일 접수, 2014년 2월 26일 수정, 2014년 2월 26일 채택)

Residual Stress Behavior and Physical Properties of Colorless and Transparent Polyimide Films

Ki-Ho Nam, Wansoo Lee, Kwangwon Seo, and Haksoo Han†
Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea
(Received February 3, 2014; Revised February 26, 2014; Accepted February 26, 2014)

초록: 이무수물인 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride(6FDA)에 bis(3-aminophenyl) sulfone(APS), bis[4-(3-aminophenoxy)-phenyl] sulfone(BAPS), 2,2-bis(4-aminophenyl)-hexafluoropropane(6FPD), 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]hexafluoropropane(6FBAPP), 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(TFDB) 및 1,4-phenylenediamine(PDA) 등 6종류의 디아민 단량체를 이용하여 폴리이미드(PI) 박막을 제조하였다. 이들 박막의 잔류응력 거동은 thin film stress analyzer(TFSA)를 이용하여 전구체의 열적 이미드화에 따라 *in-situ*로 측정하였으며, 모폴로지 변화를 통해 해석하였다. 박막의 분자 배향성 및 질서도에 따라 잔류응력은 23.1에서 12.5 MPa의 값을 보였으며, 사슬이 강직할수록 감소하였다. 열 특성은 시차 주사 열량계(DSC), 열 중량 분석기(TGA) 및 열 기계 분석기(TMA)를 이용하여 측정하였고, 광학 특성은 자외선/가시광선 분광광도계(UV-vis)와 색차계를 이용하였다. 제조된 박막의 특성변화는 그 화학구조와 밀접한 관련이 있으며, 잔류응력과 광학 특성은 트레이드-오프(trade-off)됨을 확인할 수 있었다.

Abstract: A series of polyimide (PI) was prepared by reacting 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride (6FDA) as the anhydride and bis(3-aminophenyl) sulfone (APS), bis[4-(3-aminophenoxy)-phenyl] sulfone (BAPS), 2,2-bis(4-aminophenyl)-hexafluoropropane (6FPD), 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]hexafluoropropane (6FBAPP), 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFDB), or 1,4-phenylenediamine (PDA) as the diamine. Residual stress behaviors were detected *in-situ* during thermal imidization of the polyimide precursors using a thin film stress analyzer (TFSA), and interpreted with respect to their morphology. According to the molecular orientation and packing order, the residual stress varied from 23.1 to 12.5 MPa, decreased with increasing chain rigidity. The thermal properties of the PI films were investigated using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and thermomechanical analysis (TMA). Their optical properties were measured by ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-vis), and spectrophotometry. The properties of PI films were found to be strongly dependent upon the morphological structure. However, trade-offs between residual stress and optical properties were identified.

Keywords: polyimide, residual stress behavior, optical property, morphology.

서 론

방향족 폴리이미드(polyimide; PI)는 비교적 결정화도가 낮고 대부분 무정형 구조를 갖는 고분자로서, 강직한 주사슬을 기본으로 뛰어난 열안정성, 내화학성, 기계적 강도 및 절연특성을 나타내며 자동차, 미소전자 분야 및 높은 신뢰성이 필요한 우주항공 산업 등의 고기능성 전기 · 전자재료로 널리 사용되고 있다.[1-6] 특히, 최근 디스플레이 분야에서 제품의 경량화 및 소형화가 중요시됨에 따라 현재 사용 중인 유리 기판을 대체할 수 있는 가볍고 유연하며 연속공정이 가능한 고분자 기판 재료를 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.[7,8] 그러나 폴리이미드는 이미드 주사슬에 위치한 전자들의 공액시스템(conjugated system)에 기인한 분자 내 및 사슬간의 전하 전이 복합화(charge transfer complex; CT-complex)로 인해 본질적으로 고유한 짙은 갈색을 나타내므로 디스플

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hshan@yonsei.ac.kr

레이 소재 등 광학 분야의 적용에 많은 제약이 따른다.[9-12]

무색 투명한 폴리이미드 제조는 이미드 주사슬 구조 내에 존재하는 벤젠의 π 전자들이 사슬간의 결합(intermolecular bonding) 및 π 전자의 전이에 의해 발생되는 전하 전이 복합화의 억제를 통해서 가능하게 된다.[13-15] 현재 전하 전이 복합화를 최소화하는 연구로서 폴리이미드 주사슬 내에 트리플루오로메틸(-CF_3), 설폰(-SO_2), 에테르(-O-) 등 전기음성도가 비교적 강한 원소,[16] 지방족 고리 화합물 및 ortho, meta 연결(linkage) 그룹의 꺾임 구조(kink structure) 등을 도입하여 공명구조 형성 저해 및 π 전자 밀도를 감소하는 방법들이 통상적으로 사용되고 있다.[17-20] 그러나 이렇게 제조된 폴리이미드 박막은 우수한 광학적 특성을 만족시키는 반면, 열 안정성과 기계적 특성 등 디스플레이 산업에서 고분자 기판에 요구되는 추가 물성을 만족시키지 못하는 단점이 있다.

디스플레이의 기판은 베이스 기판, 한층 혹은 다층의 베리어, 수 μm 두께의 고분자층(hardcoat; HC), 투명 고분자층(overcoat; OC), 투명 전극 등의 유기물과 무기물이 적층된 다층(multilayer) 구조로서, 두 인접한 층들의 물리적 성질의 부조화 시 경계면에서 높은 응력이 발생하여 박막의 균열(crack), 전치(displacement), 층간 박리 현상(delamination)과 같은 심각한 안정성 및 신뢰성 불량을 야기할 수 있다.[21,22] 특히, 열처리에 따른 기판의 치수 및 형태의 변화는 디스플레이 이미지 특성에 큰 영향을 미치게 되므로, 최적의 구조 설계를 통해 기판의 열 이력과 인접층과의 열적 거동의 차이를 최소화하는 방향으로 접근해야 한다. 나아가, 디스플레이용 고분자 기판 설계를 위하여 폴리이미드의 잔류응력에 대한 철저한 이해와 여타 물성과의 제반 관계를 구축하는 것이 필수적이다.

이에 본 연구에서는 차세대 플렉시블 디스플레이 구현에 필요한 핵심 소재인 고분자 기판의 주요 요구 특성을 측정하였다. 이를 위하여 각기 다른 6종류의 디아민 단량체를 사용하여 폴리이미드 박막을 제조하고, 이들의 잔류응력 거동, 열 및 광학 특성을 박막의 모폴로지에 따라 서로 비교 및 기판 적용 가능성을 평가하였다.

실 험

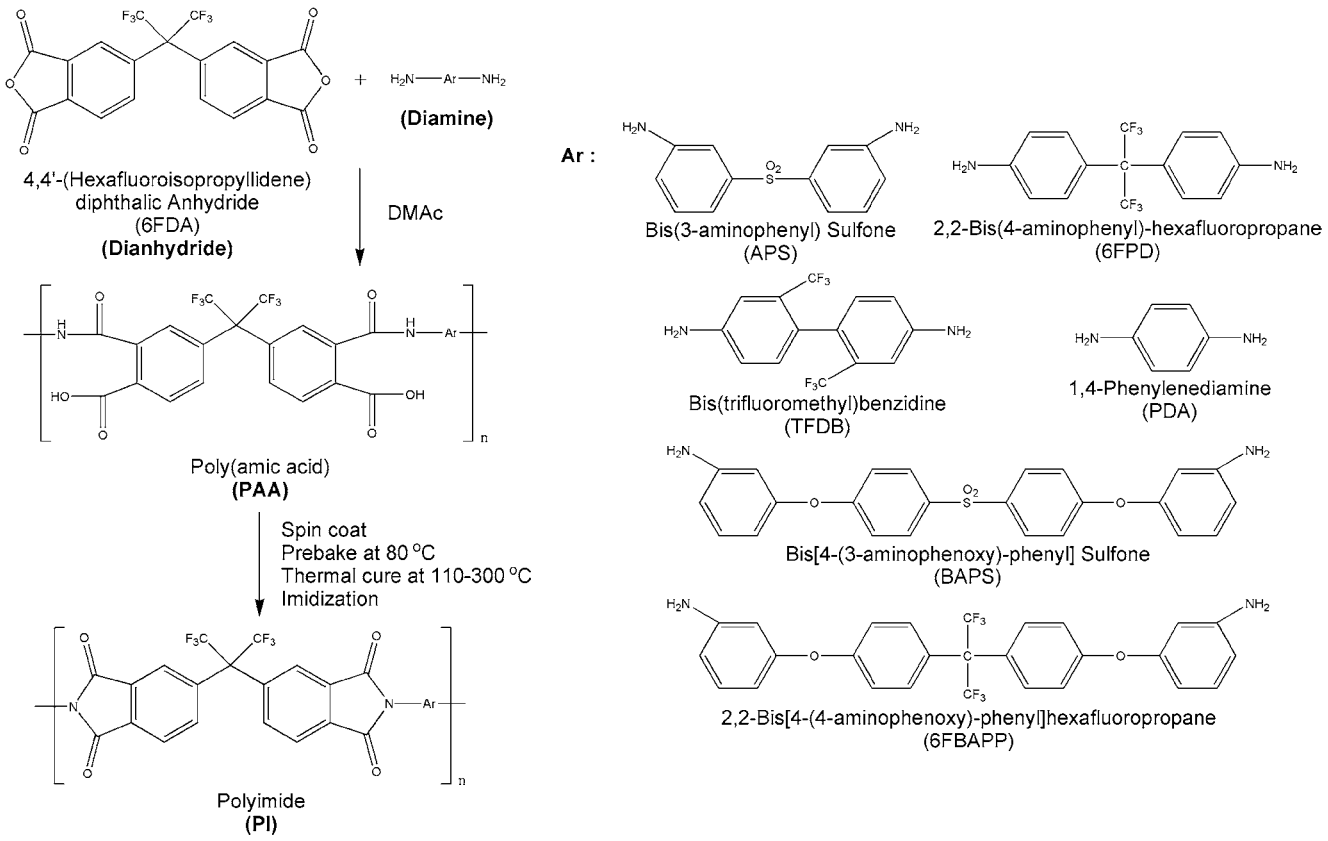
재료. 본 연구에서는 TCI사(Tokyo, Japan)로부터 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride(6FDA), bis (3-aminophenyl) sulfone(APS), bis[4-(3-aminophenoxy)-phenyl] sulfone(BAPS), 2,2-bis(4-aminophenyl)-hexafluoropropane (6FPD), 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]hexafluoropropane (6FBAPP), 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(TFDB), 그리고 1,4-phenylenediamine(PDA)를 구입하여 사용하였으며, 유기용매인 *N,N'*-dimethylacetamide(DMAc)는 덕산약품공업(주)(Ansan, Korea)으로부터 구입하여 사용하였다.

폴리아믹산 합성. 본 연구의 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산(poly(amic acid); PAA)은 용액중합 방법으로 합성하였으며, 제조 공정은 Scheme 1에 나타내었다. 단량체별 폴리아믹산의 합성 및 폴리이미드 박막 제조 방법은 이무수물과 디아민을 1:1 몰비율로 동일하게 진행하였으므로, 6FDA와 APS를 이용한 합성 및 박막 제조 방법만을 구체적으로 예를 들어 설명하겠다. 초기 반응 물질인 APS 0.99 g(4×10^{-3}몰)을 25 mL 삼각 플라스크에 넣고 유기용매 DMAc 15.64 g에 15분간 상온에서 교반시켜 완전히 용해시켰다. 제조된 혼합용액에 동일한 몰수의 6FDA 1.77 g(4×10^{-3}몰)을 서서히 첨가한 후, 0 ℃의 질소 분위기하에서 24시간 동안 교반하여 고점도의 중합물을 제조하였다. 이때, 캐스팅이 용이하도록 용액 중의 고형분의 농도는 약 15 wt%로 조절하였다.

폴리이미드 박막 제조. 박막 제조에 있어서, 기판으로 지름 3 inch(76.2 mm) 실리콘 웨이퍼 Si(100)를 초음파 세척기에서 30분간 세척한 후 사용하였다. 앞서 얻어진 폴리아믹산 전구체를 코팅기를 이용하여 웨이퍼에 고르게 캐스팅한 후, 80 ℃ 진공 하에서 30 분간 예비 열처리(pre-bake)를 진행하였다. 이후 110, 130, 160, 190, 220, 250, 그리고 300 ℃에서 각각 30분간 단계별 열처리를 실시하였다. 제조된 폴리이미드 박막은 증류수에 담가 웨이퍼에서 박리시키고 증류수로 수 차례 세정한 뒤, 80 ℃ 진공 건조오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 잔류응력 거동 분석용 시편은 위와 유사하나, 단계별 열처리 외 공정 온도(25~300 ℃) 하에서 전구체의 열적 이미드화에 따라 측정하였다. 폴리이미드 박막의 최종 두께는 20~31 μm 정도의 범위 내에서 제조되었다.

특성 조사. Wide angle x-ray diffraction(WAXD)을 통한 사슬의 모폴로지와 배향성 분석은 Rigaku 수평회절기(Miniflex; Rigaku, Tokyo, Japan)를 사용하여 θ/2θ 값에 따른 회절곡선을 이용하여 측정하였다. 광원은 CuKα(λ=1.5406 Å), 필터는 Ni, X-선 발생장치는 35 Kv/40 mA 출력에서 작동하였다. 측정범위 2~60°(2θ)에서 스캔 속도 2°/분, 0.02°(2θ) 저장간격으로 자동 저장하였으며, 백그라운드(background)를 보정하여 비교하였다.

실시간에 따른 잔류응력 거동 측정은 thin film stress analyzer(TFSA)를 사용하여 온도에 따라 연속적으로 측정하였으며, TFSA 장치 개략도는 Figure 1에 나타내었다. 승온 속도와 냉각 속도는 각각 2 ℃/분, 1 ℃/분으로, 300 ℃에서 10분간 열처리(annealing)하였다. Stoney 식에 의하면, 웨이퍼와 박막 사이에서 발생하는 잔류응력은 웨이퍼와 박막의 두께, 박막의 biaxial modulus, 그리고 두 층간의 물리적 불일치로 발생하는 곡률반경의 함수이다. 동일한 웨이퍼인 경우, 웨이퍼의 두께와 biaxial modulus는 일정하므로 박막의 두께와 곡률반경을 통해 잔류응력을 계산할 수 있다. 승온 시 박막의 두께는 용매의 증발과 분자 배열도의 변화에 따른 부피 감소에 의하여 변하므로 각각의 온도(80, 120, 150, 200, 250, 그리고 300 ℃)에서 박막의 두께 변화를 측정하여 잔류응력의



Scheme 1. Synthetic routes for polyimide thin films with different backbone structure.

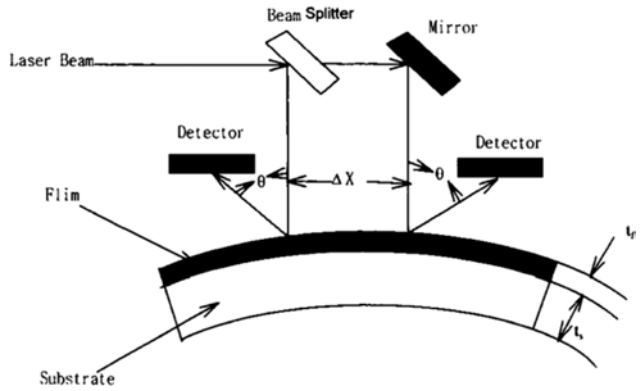


Figure 1. Thin film stress analyzer (TFSA).

값을 보정하였다.[23,24] 웨이퍼와 박막의 곡률은 레이저 빔(beam)이 곡률에 의해 변한 각도와 두 빔 사이의 거리 및 반사된 빔의 이동거리로부터 계산되는데, 각 거리 사이에는 다음의 간단한 기하학적 관계를 갖는다.

$$\theta = \frac{S_1 + S_2}{2L}, \quad R = \frac{X}{\theta} \tag{1}$$

그러나 실제 사용된 실리콘 웨이퍼 표면 자체가 완전히 평평하지 않으므로 웨이퍼 자체의 곡률 R에 대한 보정이 필요하다. 따라서 실리콘 웨이퍼의 곡률(curvature)과 박막의 잔류응력은 다음의 수정된 Stoney 식을 통해 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \tag{2}$$

여기서, 아래 첨자 s와 f는 각각 웨이퍼와 폴리이미드 박막을 나타내며, E는 Young's modulus, ν는 Poisson's ratio이다. R_2과 R_1는 각각 폴리이미드 박막을 코팅하기 전과 후의 곡률이며 t_f는 폴리이미드 두께이다. 본 실험에서 사용된 실리콘 웨이퍼 Si(100)의 biaxial modulus $E_s/(1-\nu_s)$는 180500 MPa로 계산하였다.

광학적 투과도 및 색상 강도는 자외선/가시광선 분광광도계(V530; JASCO Co., Tokyo, Japan)와 색차계(CM-3500d; KONICA MINOLTA, Tokyo, Japan)를 사용하여 확인하였다.

고온에서 유리전이 거동과 열 안정성은 시차 주사 열량계(Q10; TA Instruments Co. Ltd, Delaware, USA)와 열 중량 분석기(Q50; TA Instruments Co. Ltd, Delaware, USA)를 사용하였고, 질소 분위기하에서 각각 승온 속도 20 ℃/분, 10 ℃/분으로 측정하였다. 박막의 열 팽창 특성은 열 기계 분석기(Q400; TA Instruments Co. Ltd, Delaware, USA)를 이용하

여 승온 속도 5 ℃/분, 0.05 N의 하중으로 측정하였고, 50~250 범위의 선 팽창 계수(coefficient of thermal expansion; CTE)를 계산하였다. 결과 값은 1차 가열에 의한 값을 사용하였다.

결과 및 토론

잔류응력 거동 분석. 다층 구조의 플렉시블 디스플레이에 고분자 기판 적용을 위해서는 기판의 열 이력 및 인접층과의 열적 거동에 대한 이해가 필요하다. 웨이퍼 위에 코팅된 고분자 박막의 잔류응력은 일반적으로 박막의 오염이나 결함, 용매증발에 의한 두께나 부피 감소, 불완전한 구조배열 과정 등의 공정에 관련된 요소에 의하여 생성되는 고유응력(intrinsic stress)과 박막과 웨이퍼의 열팽창 계수의 차이에 의하여 발생하는 열응력(thermal stress)에 기인한다.[25,26] 각 단량체별 폴리아믹산 전구체에 대해서 열적 이미드화 공정과 연속적인 냉각 공정의 잔류응력 거동을 온도의 함수로 측정하였으며, 그 결과를 Table 1과 Figure 2에 각각 나타내었다.

본 실험의 폴리이미드 박막은 디아민 작용기 및 연결 그룹에 따라 트리플루오로메틸(-CF_3), 설폰(-SO_2), 에테르(-O-) 및 이들의 혼합된 형태로 구분된다. 폴리이미드 박막의 잔류응력은 23.1에서 12.5 MPa의 값을 보였으며, 디아민 단량체별 감소 순서는 다음과 같다: 6FBAPP > BAPS > 6FPD > APS > TFDB > PDA. 폴리이미드 박막이 완전히 경화된 상태의 잔류응력은 폴리이미드의 구조와 물성을 반영하나, 예비 열처리 과정에서는 박막 내 용매가 상당히 포함되어 있으며 폴리아믹산 전구체와 용매가 acid/amine간의 상호 인력으로 인한 복합체를 형성한다. 따라서, 열적 이미드화 공정에서 실리콘 웨이퍼 위에 예비 열처리된 전구체의 응력 거동은 잔류용매에 따른 영향이 클 것으로 판단된다. Figure 2를 살펴보면, 모든 폴리아믹산은 승온 시 약 150 ℃까지 응력이 급격하게 감소하는데, 이는 온도 상승에 따른 사슬 운동성 증가에 기인한다. 150 ℃ 부근에서 응력이 0에 근접하는 것으로 보아 이 온도가 폴리아믹산과 DMAc 복합체의 연화 온도(softening temperature)에 해당되며, 각 디아민 단량체별 폴리

Table 1. Residual Stress and Morphological Structure of Polyimide Thin Films with Different Backbone Structures

Sample code	Residual stress behavior		WAXD result	Thickness (μm)
	Residual stress at 25 ℃[a] (MPa)	Slope in cooling curve (MPa/℃)	Out-of-plane (Å)	
6FDA-APS	18.4	0.0669	5.39	30
6FDA-BAPS	21.2	0.0770	5.73	31
6FDA-6FPD	18.9	0.0687	5.64	29
6FDA-6FBAPP	23.1	0.0840	5.92	27
6FDA-TFDB	17.2	0.0625	5.18	27
6FDA-PDA	12.5	0.0454	4.77	20

[a]All polyimides were cured by one-step from 25 to 300 ℃; heating 2 ℃/min, cooling 1 ℃/min.

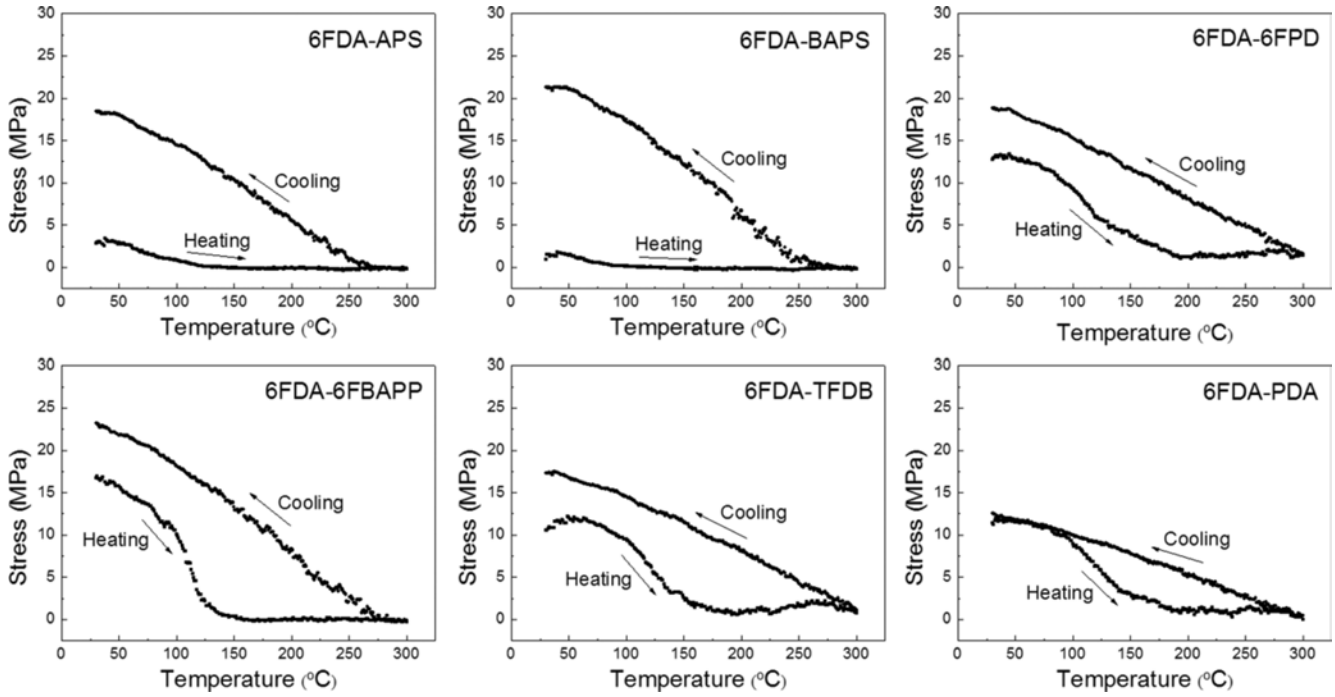


Figure 2. Residual stress behavior of polyimide thin films with different backbone structures.

이미드 박막의 내열성에 비례함을 TGA 결과와 비교하여 확인하였다. 한편, APS와 BAPS는 여타 디아민 단량체와 달리 열적 이미드화 공정에 따른 응력의 변화가 매우 적게 나타났다. 이는 이들의 분자 구조 내 존재하는 결합각이 약 120°로 굽은 형태인 설폰 연결 그룹의 상대적으로 높은 유연성으로 예비 열처리 후의 상온에서의 낮은 초기 응력의 영향으로 사료된다. 이후, 150 ℃ 이상의 온도에서 잔류 용매(DMAc; b.p. 165 ℃)의 증발, 200 ℃ 전후에서의 급격한 이미드화 및 그에 따른 부산물의 증발 및 사슬의 탄성률 증가가 일어나게 된다. 이러한 현상은 일반적으로 잔류응력을 증가시키나, 승온 과정에서 응력이 0에 근접한 수준을 나타내었다. 이는 온도가 증가함에 따라 이미드화에 따른 결정성 증가에 의한 탄성률 증가라는 응력 증가 요인에도 불구하고 고온에서 박막의 사슬 열팽창과 유동성 증가로 인한 응력 감소요인이 잔류응력 거동에 복합적으로 나타남을 의미한다. 냉각 공정시 발생하는 열응력은 웨이퍼와 박막의 열팽창 계수의 차와 공정 온도의 차 및 박막의 Young's modulus와 Poisson's ratio에 관계된다. 실험에서 사용한 Si(100)의 열팽창 계수가 25~300 ℃ 온도 범위에서 3.0 ppm/℃이고 폴리이미드 박막의 Poisson's ratio는 0.34로 온도의 영향을 무시할 수 있으며 모든 박막은 동일한 공정 온도에서 측정하였으므로 디아민 구조에 따라 박막의 열팽창 계수와 탄성률의 변화가 예상된다. 일반적으로 폴리이미드 주사슬 구조 내에 유연한 구조가 도입되면 열팽창 계수와 사슬 유동성이 증가하는 반면, 탄성률은 감소하게 되고 이에 따른 응력의 감소가 보여야 함에도 불구하고 본 실험에서는 실질적으로 응력이 증가하였다. 본 연구의 선행연구에[27] 의하면 이러한 현상은 박막의 열팽창 계수가 응력에 지배적인 관여함을 의미한다. 잔류응력은 주로 분자 배향도와 사슬의 강직성에 크게 영향을 받으며 주사슬 구조가 강직할수록 응력 또한 감소하였다. PDA는 가장 강직한 구조로써 사슬 구조의 배향성과 질서도가 높고 TFDB 또한 강직한 구조이나, 벌키(bulky)한 트리플루오로메틸 치환체에 의한 분자 배향성 및 질서도의 감소로 상대적으로 보다 높은 응력을 나타낸 것으로 사료된다. APS는 설폰 연결 그룹이 도입된 구조로 결합각이 약 120°로 굽은 형태를 취하므로 상대적으로 분자 내 유동성이 증가하고, 6FPD 또한 분자 구조 내 트리플루오로메틸 치환체에 의해 응력이 증가된 것으로 판단된다. BAPS와 6FBAPP 잔류응력의 현저한 증가는 반복단위 내 유연한 에테르 연결 그룹 농도의 증가에 따른 사슬의 유동성 증가와 꺾임 구조에 의한 분자 배향성 및 질서도의 감소에 의함으로 볼 수 있다. 그러나 앞서 설명한 벌키한 트리플루오로메틸 치환체의 영향으로 6FBAPP가 가장 높은 응력을 나타내었다. 따라서 디아민 단량체 구조에 따른 모폴로지의 변화가 박막의 잔류응력 거동에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이러한 박막의 잔류응력 거동을 이해하기 위하여 모폴로지의 차이를 WAXD를 이용하여 살펴보았다.

모폴로지 분석. WAXD 분석을 통해 디아민 단량체에 따른 폴리이미드 박막 내부의 모폴로지 구조 변화를 비교 분석하였다. 반사 모드(reflection transmittance pattern)로 박막의 수직 방향의 모폴로지 변화를 확인하였고 Bragg 법칙으로 평균 분자간 거리(mean intermolecular distance)를 계산하였다. WAXD 결과를 Table 1과 Figure 3에 각각 나타내었다.

Figure 3에서 볼 수 있듯이, 모든 폴리이미드 박막은 10~30°에 분포하는 한 개의 무정형 halo를 나타내었으며, 이는 사슬이 등방성을 지니며 수직 방향의 배향성이 낮은 비결정임을 의미한다. Bragg 법칙에 따른 디아민 단량체별 수직 방향의 평균 분자간 거리는 5.92~4.77 Å로 그 감소 순서는 다음과 같다: 6FBAPP > BAPS > 6FPD > APS > TFDB > PDA. APS와 BAPS는 분자 구조 내 설폰 연결 그룹이 도입된 유사한 구조이나, BAPS는 주사슬 상에서 굽힘 진동이 가능하고 상대적으로 유연한 결합을 지니는 에테르 연결 그룹과 꺾임 구조가 포함된 화학적 구조로 보다 사슬 질서도가 감소하게 된다. 6FPD와 6FBAPP는 분자 구조 내 트리플루오로메틸 치환체가 도입된 구조로 벌키한 치환체의 입체 장애와 상대적으로 약한 분자간 상호작용(intermolecular interaction)으로 인한 분자 배향성 및 질서도의 감소가 발생한다. 특히, 6FBAPP 역시 BAPS와 마찬가지로 유연한 에테르 연결 그룹으로 사슬 이동성(chain mobility)이 가장 높고, 꺾임 구조로 가장 먼 사슬간 거리를 갖는 구조임을 확인하였다. 한편, 강직한 선형 구조를 갖는 PDA와 TFDB는 분자간 거리가 두께 방향으로 더욱 치밀하게 쌓이게 되어 사슬 분자간 거리가 큰 폭으로 감소하였으며, PDA 조성인 경우 가장 짧았는데, 이는 사슬 밀집도 및 질서도가 상당한 수준임을 의미한다. 이상의 결과로부터, 디아민 단량체 구조에 따른 모폴로지의 변화는 앞서 설명한 잔류응력 거동과 일치함을 보였다. 즉, 강직성과 질서도의 증가에 따라 잔류응력이 큰 폭으로 감소하였으며, 모폴

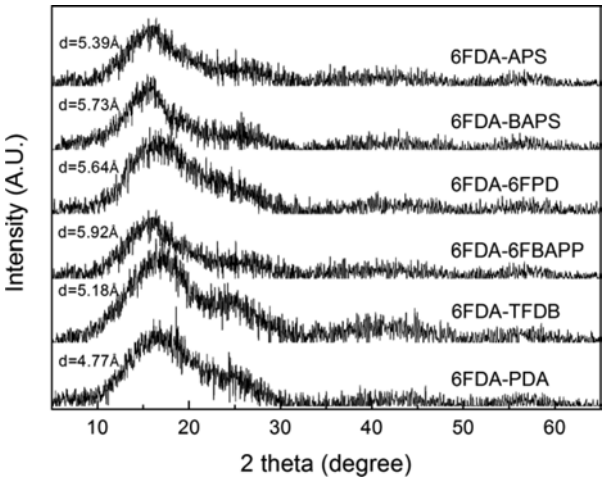


Figure 3. WAXD patterns of polyimide thin films with different backbone structures.

로지는 박막의 잔류응력 거동을 결정하는 중요한 인자임을 알 수 있었다.

열 특성 분석. 형태학적 구조와 더불어 공정 온도에 따른 사슬 운동성 또한 잔류응력과 밀접한 연관성을 가진다.[28] 앞서 분석한 폴리이미드 박막의 DSC 측정을 통한 유리전이온도(T_g)를 Table 2와 Figure 4에 각각 나타내었다.

폴리이미드 박막의 T_g는 255.8에서 325.3 ℃의 값을 보였으며, 디아민 단량체별 증가 순서는 6FBAPP < BAPS < 6FPD < APS < TFDB < PDA로 잔류응력 거동 결과에 부합됨을 확인할 수 있었다. 굽은 형태의 설폰 연결 그룹으로 APS와 BAPS의 분자 내 사슬 운동성이 발생하나, 비교적 강직한 구조의 APS가 더 높은 T_g를 나타내었다. 구조적으로 유사한 6FPD와 6FBAPP 역시 벌키한 트리플루오로메틸 치환체로 자유 부피의 증가에 의한 T_g의 감소가 확인되었고, 가장 낮은 사슬 배향성과 질서도 및 높은 운동성을 지니는 6FBAPP가 최저의 T_g 값을 나타내었다. 반면, 강직한 구조의 TFDB와 PDA 조성인 경우 T_g 또한 증가하였으며, PDA 조성일 때 사슬 운동성이 극히 제한됨을 알 수 있었다.

Table 2. Thermal Properties of Polyimide Thin Films with Different Backbone Structures

Sample code	Thermal properties				
	T_g[a] (℃)	IDT[b] (℃)	$T_{5\%}$[c] (℃)	$T_{10\%}$[d] (℃)	CTE[e] (ppm/℃)
6FDA-APS	313.6	391.5	515.1	534.5	42.49
6FDA-BAPS	273.1	467.8	519.9	538.3	45.19
6FDA-6FPD	312.5	482.1	514.6	529.6	43.27
6FDA-6FBAPP	255.8	492.1	516.8	531.4	46.44
6FDA-TFDB	322.2	480.1	531.7	553.4	41.75
6FDA-PDA	325.3	495.5	521.7	536.5	36.14

[a]Glass transition temperature. [b]Initial decomposition temperature. [c]Temperature at 5% weight loss. [d]Temperature at 10% weight loss. [e]The coefficient of thermal expansion (CTE) determined over the range of 50~250 ℃.

Table 2에서 볼 수 있듯이, 박막의 열 팽창 계수는 T_g와 일치되는 경향을 보였다. 이를 통해, 박막의 잔류응력은 이들의 모폴로지에 따른 사슬의 운동성에 크게 의존함을 확인할 수 있었다. 한편, 실제 디스플레이 공정에서 박막 트랜지스터(thin film transistor; TFT)의 형성 가능한 최저 공정 온도는 300 ℃ 이하로 실질적인 고분자 기판 적용을 위해서는 300 ℃ 이상의 T_g 및 치수안정성을 갖추어야 한다. 본 실험의 결과에 따르면, 대부분의 박막은 조건을 만족하였으나, BAPS와 6FBAPP는 미흡한 수준임을 확인하였다.

TGA에 의한 열 분석 결과를 초기 1%, 5%, 그리고 10% 분해 온도로 구분하여 Table 2에 정리하였고 Figure 5에 나타내었다.

모든 박막은 390 ℃ 이상의 높은 초기 1% 분해 온도(IDT)를 나타내었다. 앞서 잔류응력 거동을 포함한 여타 분석과 달리 디아민 단량체 구조에 따른 열 안정성의 경향을 명확히 연관 지을 수 없었으나, 가장 강직하며 분자 배향성이 높은 PDA가 가장 높은 초기 1% 분해 온도를 나타내었다. 또 다른 강직한 구조인 TFDB 역시 높은 열 안정성을 보였으며, 5% 이상의 분해 온도에서는 가장 높은 값을 나타내었다. 전반적으로, 트리플루오로메틸 치환체가 도입된 구조인 6FPD와 6FBAPP가 설폰 연결 그룹을 포함하는 APS와 BAPS 대비 더 높은 온도에서 분해가 시작됨을 확인하였는데, 이는 상대적으로 설폰 연결 그룹의 낮은 열분해 온도에 기인한다.[29] 또한 반복 단위 내 유연한 연결 그룹 농도의 증가에 의한 방향족 벤젠 고리의 감소는 열 안정성의 감소를 야기하였다. 결과적으로, 앞서 확인한 바와 같이 폴리이미드 박막의 열 분해거동은 잔류응력 거동의 열적 이미드화 공정 내 발생하는

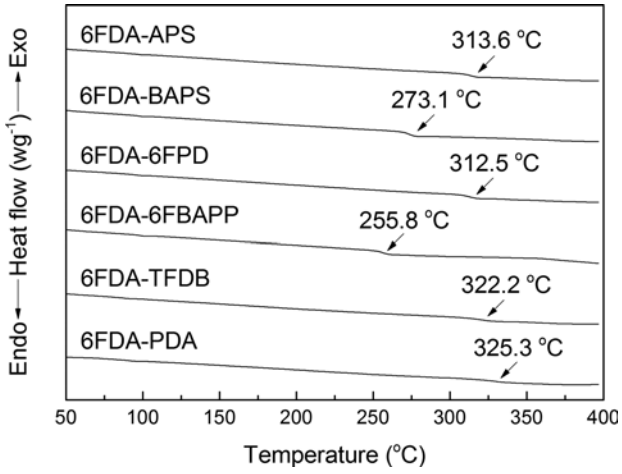


Figure 4. DSC thermograms of polyimide thin films with different backbone structures.

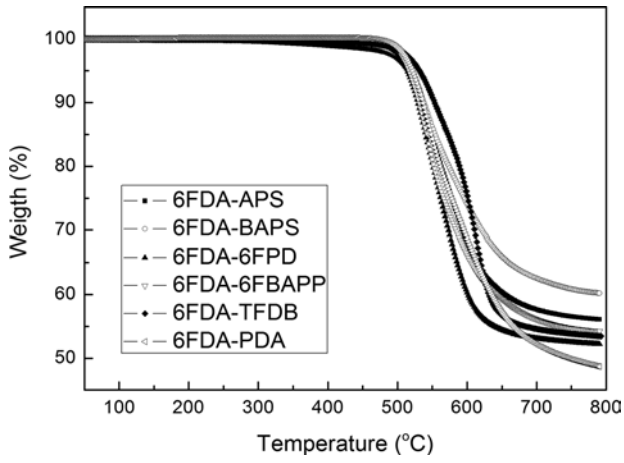


Figure 5. TGA curves of polyimide thin films with different backbone structures.

연화 온도와 연관성이 있으나 사슬 운동성에 기인하는 T_g 및 열팽창 계수와 달리 결합 에너지에 크게 의존함으로 잔류응력 거동과 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았다.

광학 특성 분석. 제조된 폴리이미드 박막의 무색 투명 고분자 기판 적용 평가를 위하여 황색도(yellow index), cut-off wavelength 및 광 투과율(optical transmittance)을 측정하여 광학 특성 변화를 비교하였으며, 그 결과를 Table 3에 정리하였다. 단량체별 박막의 광 투과율 변화는 Figure 6에 나타내었다.

각 디아민 단량체별 폴리이미드 박막의 초기 투과를 나타내는 cut-off wavelength는 324~350 nm이며 550 nm에서의 광 투과율은 90.7~55.3%, 그리고 황색도는 1.7~56.2로 대체로 우수한 광학 특성을 나타내었다. Cut-off wavelength는 광 투과율 및 황색도 값과 조금 다른 양상을 보였는데, 비교 결과 설폰 연결 그룹이 트리플루오로메틸 치환체에 비해 낮은 파장에서 빛이 투과함을 확인하였다. 그러나 이들의 차이는 매우 미미한 수준이며 모든 박막은 가시광선 영역(380~780 nm)

Table 3. Optical Properties of Polyimide Thin Films with Different Backbone Structures

Sample code	Optical properties		
	λ_0[a] (nm)	Tr 550 nm[b] (%)	Y.I.[c]
6FDA-APS	330	89.1	2.1
6FDA-BAPS	324	89.0	2.2
6FDA-6FPD	340	90.7	7.4
6FDA-6FBAPP	350	89.4	1.8
6FDA-TFDB	336	89.9	1.7
6FDA-PDA	346	55.3	56.2

[a]Cut-off wavelength. [b]Transmittance at 550 nm. [c]Yellow index.

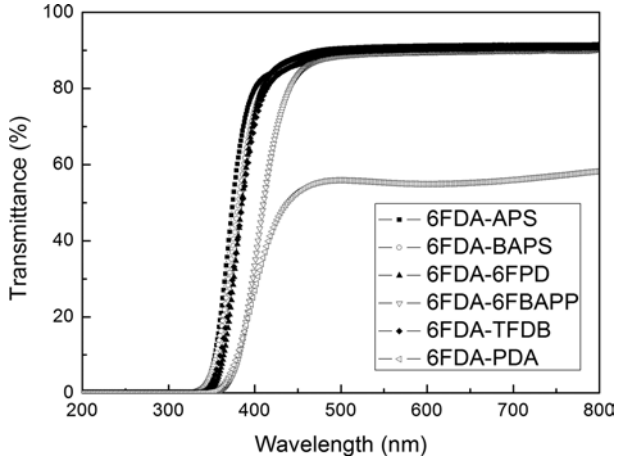


Figure 6. UV-vis spectra of polyimide thin films with different backbone structures.

이내에서 확인되었다. 박막의 모폴로지에 따른 광 투과율의 감소 순서는 6FPD > TFDB > 6FBAPP > APS > BAPS > PDA로 황색도와 거의 동일한 경향을 보였다. 일반적으로, 폴리이미드는 이미드 주사슬에 위치한 전자들의 공액시스템에 기인한 분자 내 및 사슬간의 전하 전이 복합화로 π 전자들의 가시광선 영역의 빛 흡수에 의해 그 배색인 짙은 갈색을 나타낸다. 따라서 TFDB, 6FBAPP, 그리고 6FPD는 전기음성도가 강한 트리플루오로메틸 치환체에 의한 효과적인 전하 전이 복합화의 억제로 높은 광 투과율과 낮은 황색도 값을 나타내었다. 설폰 연결 그룹은 앞서 설명한 트리플루오로메틸 치환체에 비해 상대적으로 전기음성도가 약하나, 굽은 구조로 π 전자의 밀도가 낮아 유사한 수준의 광 투과율과 황색도 값을 나타내었다. 반면, 사슬 밀집도 및 질서도가 가장 높은 PDA는 강한 분자간 상호작용으로 π 전자들의 공명 증가에 의한 높은 분자 내 및 사슬간 전하 전이 복합화로 가장 낮은 광학 특성을 보였다. 결과적으로, 박막의 광학 특성은 이들의 모폴로지와 연관성이 높으나, 주사슬 구조 내 작용기 및 연결 그룹에 크게 의존하는 것을 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 모폴로지에 따른 무색 투명 폴리이미드 박막의 잔류응력 거동과 여타 물성간의 상관관계를 분석하고자 트리플루오로메틸 치환체를 갖는 이무수물인 6FDA를 중심으로 설폰, 트리플루오로메틸, 에테르 및 이들의 혼합된 형태로 구분되는 디아민 단량체 APS, BAPS, 6FPD, 6FBAPP, TFDB 및 PDA와 각각 열 경화를 통해 제조하였다. 잔류응력 거동은 박막의 모폴로지와 사슬 운동성에 크게 영향을 받는 것을 확인하였다. 사슬 분자간 평균 거리가 감소하고 사슬 배향성과 질서도가 향상됨에 따라 잔류응력은 23.1에서 12.5 MPa로 감소하였으며, 이에 따라 T_g와 열팽창 계수는 각각 255.8에서 325.3 ℃로 증가 및 46.4에서 36.1 ppm/℃로 감소하였다. 한편, 박막의 광학 특성은 전반적으로 이들의 모폴로지에 의존하나, 실질적인 전하 전이 복합화의 억제 가능한 특정 작용기 및 연결 그룹에 크게 의존하는 것을 확인하였고, 이들 중 트리플루오로메틸 치환체가 가장 효과적인 것으로 나타났다. 결론적으로, 대표적인 6종류의 디아민 단량체별 폴리이미드 박막의 특성 분석을 통해 고분자 기판 적용 가능성 평가가 가능하였고, 공중합체 및 유 · 무기 복합 박막 등의 고기능성 무색 투명 폴리이미드 박막의 최적 모델(model)에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

감사의 글: 본 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단(No. 2011-0016750)과 지식경제부 산업기술개발사업(산업원천기술개발사업) (No. 10033311)으로 지원된 연구임.

참 고 문 헌

1. S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, I. Kim, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **29**, 204 (2005).
2. G. J. Shin, J. H. Chi, W.-C. Zin, T. H. Chang, M. H. Ree, and J. C. Jung, *Polymer(Korea)*, **30**, 97 (2006).
3. I.-H. Tseng, Y.-F. Liao, J.-C. Chiang, and M.-H. Tsai, *Mater. Chem. Phys.*, **136**, 247 (2012).
4. H. Wei, X. Fang, Y. Han, B. Hu, and Q. Yan, *Eur. Polym. J.*, **46**, 246 (2010).
5. X. Fang, Z. W. Yang, L. Gao, Q. Li, and M. Ding, *Polymer*, **44**, 2641 (2003).
6. Y.-H. Yu, J.-M. Yeh, S.-J. Liou, C.-L. Chen, D. J. Liaw, and H. Y. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3573 (2004).
7. J.-S. Park and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 580 (2008).
8. D. H. Lee, S. H. Shim, J. S. Choi, and K.-B. Yoon, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4650 (2008).
9. H. S. Jin and J. H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 109 (2008).
10. J.-G. Liu, X.-J. Zhao, H.-S. Li. Fan, and S.-Y. Yang, *High Perform. Polym.*, **18**, 851 (2006).
11. G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 3 (2001).
12. J.-S. Park and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **33**, 313 (2009).
13. H. L. Tyan, C. M. Leu, and K. H. Wei, *Chem. Mater.*, **12**, 222 (2001).
14. M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
15. C.-P. Yang, Y.-Y. Su, and Y.-C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4101 (2006).
16. B. Y. Myung, C. J. Ahn, and T. H. Yoon, *Polymer*, **42**, 7993 (2001).
17. L. Cheng and X. G. Jian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1516 (2004).
18. D.-J. Liaw, B.-Y. Liaw, P.-N. Hsu, and C.-Y. Hwang, *Chem. Mater.*, **13**, 1811 (2011).
19. D.-J. Liaw, C.-Y. Hsu, and B.-Y. Liaw, *Polymer*, **42**, 7993 (2001).
20. U. Min and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 495 (2010).
21. M. Koo, J.-S. Bae, S. E. Shim, D. Kim, D.-G. Nam, J.-W. Lee, G.-W. Lee, J. H. Yeum, and W. Oh, *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1503 (2011).
22. F. Moghadam and K. Moghadam, *Solid State Technol.*, **27**, 149 (1984).
23. M. Ree, S. Swanson, and W. Volksen, *Polymer*, **34**, 1423 (1993).
24. M. Chung, J. Lee, J. Hwang, and H. Han, *Polymer*, **42**, 7893 (2001).
25. H. Chung, C. Lee, and H. Han, *Polymer*, **42**, 319 (2001).
26. H. Chung, J. Lee, J. Hwang, and H. Han, *Polymer*, **42**, 7893 (2001).
27. W. Jang, J. Seo, C. Lee, S.-H. Paek, and H. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 976 (2009).
28. W. Jang, M. Seo, J. Seo, S. Park, and H. Han, *Polym. Int.*, **57**, 350 (2008).
29. N. L. Le and T.-S. Chung, *J. Membrane Sci.*, **454**, 62 (2014).