

# 제 1 장 폴리이미드 개론 및 종류

김윤호

폴리이미드는 지금까지 알려진 고분자 중, 열적·기계적·화학적 물성이 가장 뛰어난 고분자 소재로서 우주·항공용으로 개발되었지만, 현재는 반도체·디스플레이 분야에 없어서는 안 될 재료이며 세계적인 시장은 1조 7천억 원에 이르고 있다. 특히, 기능성(투명) 폴리이미드는 최근 일본에서 촉발한 수출규제 3대 품목에 들어가는 핵심 소재로서 국내 반도체·디스플레이 산업에 반드시 필요한 고부가가치 소재이다, (그림 1).

**19.07.04: 3대 핵심 소재 수출규제 (불화수소, 포토레지스트, 불화폴리이미드)**  
**19.08.28: 화이트리스트 제외**

**일본의대 한국수출규제 반도체소재등 3개 품목**

**■ 플루오린 폴리이미드**  
 불소처리를 통해 열 안정성 등을 강화한 필름 디스플레이 제조에 쓰이는 다양한 P중 하나  
 -일본의 세계시장 점유율 90%  
 -영향: 폴더블 스마트폰 디스플레이, 반도체 패키징, 전기차 경량화 소재, 3D프린팅 소재

**■ 리지스트**  
 반도체 기판 제작에 쓰이는 감광액 재료  
 -일본의 세계시장 점유율 90%  
 -영향: 반도체기판 포토마스크 제작

**■ 에칭가스**  
 반도체 세정에 쓰이는 고순도 불화수소  
 -일본의 세계시장 점유율 70% (한국의 일본산 수입비중은 95% 이상)  
 -영향: 반도체 제작 공정

**일본 정부수출규제 세 개 품목, 한국의 대일 의존도** ※1-5월 수입액 자료: 한국무역협회

품목	고순도 불화수소	포토레지스트(감광액)	플루오린 폴리이미드
한국의 일본산 수입 비중(%)	약 90	91.9	93.7
주요업체	스텔라케미칼, 모라타	스미토모 신에쓰, JSR	스미토모

**일본 수출규제 대응 당·정·청 상황점검 및 대책위원회 2차 회의**  
 [일시: 2019. 8. 28. (수) 07:00 | 장소: 국회의사당 304호 합동회의실]



**정부, '소재부품장비 연구개발 투자전략 및 혁신대책' 발표**  
<https://www.yna.co.kr/view/PYH20190827176500013>

장성규 기자 / 20190701 트위터 @yonghap\_graphics, 페이스북 loney.kr/L64N1 연암뉴스

그림 1. 일본의 수출규제 3대 품목 및 소부장 특별법

불소계 폴리이미드와 같이, 특수 기능성 폴리이미드 소재는 전자소자의 유연화 및 경박 단소화 됨에 따라 적용 범위가 급격하게 증가하고 있다. 기능성 폴리이미드는 일본 및 미국의 소수 회사에 의해 독점 공급되고 있으며, 수출규제 이후 국산화를 위한 노력이 다양하게 이루어지고 있다. 현재 소수의 국내 기업에서 (S社, K社) 기판용 유색(노랑색) 폴리이미드를 양산하고 있으나, 차세대 전자소자에 사용되고 있는 고기능성 폴리이미드 소재는 대부분 해외 선진사로부터 수입해서 사용하는 상황이다. 수출규제 이후, 정부의

'소부장 특별법'을 계기로 여러 연구기관 및 기업에서 고부가가치를 가지는 기능성 폴리이미드에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.

이에, 본 사업에서는 차세대 반도체/디스플레이 분야에 적용되고 있는 기능성 폴리이미드 소재의 요구특성 및 기능들에 대해 살펴보고, 다양한 용도 (기판, 코팅소재, 패턴소재, 방열필름 등)에 따른 차세대 기능성 폴리이미드 소재의 연구방향에 대해서 고찰해보고자 한다. 또한, 관련 분야의 핵심 연구그룹과 학회에 대한 정보도 함께 제공할 계획이다.

## 1. 폴리이미드의 역사 및 개론

폴리이미드(polyimide, PI)가 논문에 등장한 것은 Bogert 등이 1908 년 J. Am. Chem. Soc. 에 보고한 "4-amino-o-phthalic acid and some of its derivatives" 이다.[1] 저자들은 4-아미노프탈산무수물을 가열하면 "a polymolecular imide"이 생성된다고 말하고 있다. Staudinger가 고분자 설을 제창하기 약 20년 전이다. 폴리이미드가 의도적으로 개발되는 것은 1950년대부터이며 배경에는 냉전시대에 발명된 나일론의 발명이 있었다. 처음에는 용융중합법이 개발되었고 이어서 산이무수물법이 채용되고, 1965년의 H-film (후에 Kapton이라 명명된)의 발명으로 이어진다. 현재에 이르기까지 많은 내열성이 뛰어난 고분자가 태어나고 사라져 갔지만, 폴리이미드 합성의 간편함으로 지금도 내열성 고분자의 대명사가 되고있다. 폴리이미드는 촉매를 사용하지 않고 합성 할 수 있는 드문 고분자이며, 따라서 전기적 성질, 특히 절연성이 뛰어나고, 내방사선성 및 내약품성이 있고 또 뛰어난 기계적 강도를 가지고 있다. 이러한 제반 특성으로 우주 항공 분야 및 전자 산업 분야에서 이용되고 있다. 폴리이미드는 산이무수물과 디아민을 단량체로 사용하여 합성되는데, 이러한 화학적 분자설계를 통해 폴리이미드에 다양한 기능을 부여하는 것이 가능하며, 비교적 분자 설계가 쉬운 점도 큰 특징 중 하나이다.

The following figures are taken from our laboratory note-book, on metabolism. They are expressed in terms of *N*/10 ammonia.

cc. solution taken.	Specimen A.			Specimen B.			Specimen C.		
	0.65	0.70	0.60	0.60	0.60	0.60	9.00	9.05	
Free NH <sub>3</sub> . . . . .	25	19.60	19.65	19.60	43.30	43.20	43.20	33.80	33.75
Total nitrogen. . . . .	10	29.50	29.50	29.50	44.30	44.30	44.10	35.60	35.50

My thanks are due to Dr. P. A. Levene and to Dr. G. W. Heimrod for their advice and encouragement in developing this method and to Mr. Wm. W. Crawford for assistance in preparing this paper for publication.  
ROCKEFELLER INSTITUTE FOR MEDICAL RESEARCH,  
NEW YORK CITY, April 20, 1908.

[CONTRIBUTIONS FROM THE HAVEMAYER LABORATORIES OF COLUMBIA UNIVERSITY,  
No. 154.]

#### 4-AMINO-*o*-PHTHALIC ACID AND SOME OF ITS DERIVATIVES.<sup>1</sup>

BY MARSTON TAYLOR BOGERT AND ROEMER R. RENSHAW.  
Received April 25, 1908.

In a previous paper,<sup>2</sup> the authors described dimethyl 4-aminophthalate and certain of its acyl derivatives. The present article deals with the free acid, its salts, and various other derivatives or experiments not reported in the earlier paper.

The literature on the subject of the free 4-amino-*o*-phthalic acid is meagre and confusing.

Miller<sup>3</sup> subjected 4-nitrophthalic acid to the action of tin and hydrochloric acid. The reduction proceeded smoothly, no carbon dioxide was evolved, and presumably the double salt of tin chloride and aminophthalate was formed. This double tin salt remained in solution and could not be separated by freezing (differing in this respect from the corresponding 3-aminophthalic compound). When the tin was precipitated from this solution by hydrogen sulphide and the filtrate from the tin sulphide concentrated, only the hydrochloride of *m*-aminobenzoic acid remained.

Bodé<sup>4</sup> reduced 4-nitrophthalic acid to the double zinc acetate and aminophthalate by the Berntsen and Semper method<sup>5</sup> but found the yield inferior to that obtained from the 3-nitro acid. These double zinc acetates and aminophthalates can be diazotized direct and thus used for the preparation of other substituted phthalic acids or for direct coupling. Apparently, he did not attempt the isolation of the free aminophthalic acid.

<sup>1</sup> Read at the New York meeting of the Society, Dec. 28, 1906.

<sup>2</sup> THIS JOURNAL, 28, 517 (1906).

<sup>3</sup> *Ber.*, 11, 992 (1873); *Ann.*, 268, 223 (1881).

<sup>4</sup> *Inaug. Dissertat.*, Heidelberg (1898).

<sup>5</sup> *Ber.*, 19, 164 (1886).

Seidel<sup>6</sup> reduced 4-nitrophthalic acid to the amino acid by the action of sodium sulphide, but gives no details as to his method. He states that the acid crystallizes from alcohol in needles melting above 280°, but says nothing as to its relative stability.

Wegscheider and Bondi<sup>7</sup> obtained the 1-methyl ester of 4-aminophthalic acid by reducing the corresponding nitro compound, and describe it as a yellow indefinitely crystalline compound, decomposing in the vicinity of 145°, and quite stable to water or hydrochloric acid.

The neutral esters of 4-aminophthalic acid are easily prepared from the corresponding nitro esters<sup>8</sup> and are quite stable.

We have repeated Miller's work and confirmed his observations. The reduction of 4-nitrophthalic acid with tin and hydrochloric acid proceeds smoothly, without evolution of carbon dioxide, but when the tin is precipitated as sulphide and the acid filtrate concentrated, carbon dioxide gradually escapes and only *m*-aminobenzoic acid remains. We also tried the reduction of the nitro acid by Seidel's method, with sodium sulphide. Some amino acid was formed, but its separation and purification proved slow and troublesome.

The 4-aminophthalic acid was prepared readily by saponification of its dimethyl ester and also by hydrolysis of its imide. That the product thus obtained is really 4-aminophthalic acid was proven by its analysis and the analysis of its derivatives, by its reconversion into the characteristic dimethyl ester, by preparation therefrom of 4-chlorophthalic and of trimellitic acids, and by its other reactions. The anhydride and several salts were prepared. The imide was obtained by reduction of the nitro imide. Attempts to produce the imide from the ammonium salts or anhydride of the amino acid were unsuccessful, probably because the methods used involved heating to a temperature where deeper-seated changes occurred. When the dimethyl ester was heated to high temperatures with concentrated aqueous ammonia, a methylated imide resulted. Experiments were also conducted with the succinamic, phthalamic, ethoxalyl and phenyluramino derivatives of the dimethyl ester, and the urea was obtained from the ester and phosgene.

#### Experimental.

##### Preparation of 4-Amino-*o*-Phthalic Acid.

(1) *By Reduction of the Nitro Acid with Tin (or Stannous Chloride) and Hydrochloric Acid.*—As just stated, our repetition of Miller's work confirmed his results. No carbon dioxide is lost during reduction, but on

<sup>6</sup> *Ber.*, 34, 4352 (1901).

<sup>7</sup> *Monatsh.*, 26, 1063 (1903).

<sup>8</sup> *Bayer. Ber.*, 10, 124 and 1079 (1877); *Miller, Ibid.*, 11, 1191 (1878); *Edinger, J. prakt. Chem.*, [2], 53, 375 (1866); *Chemist, Rev.*, 34, 3735 (1904); *Bogert and Renshaw, Loc. cit.*

그림 2. 폴리아미드 보고된 첫 번째 논문 (Bogert et. al., JACS, 1908)

폴리아미드는 강직한 방향족 주쇄를 기본으로 하는 열적 안정성을 가진 고분자 물질로 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 기계적 강도, 내화학적, 내후성, 내열성을 가진다. 뿐만 아니라 절연특성, 낮은 유전율과 같은 뛰어난 전기적 특성으로 미소 전자 분야, 광학 분야 등에 이르기 까지 고기능성 고분자 재료로 각광받고 있다.

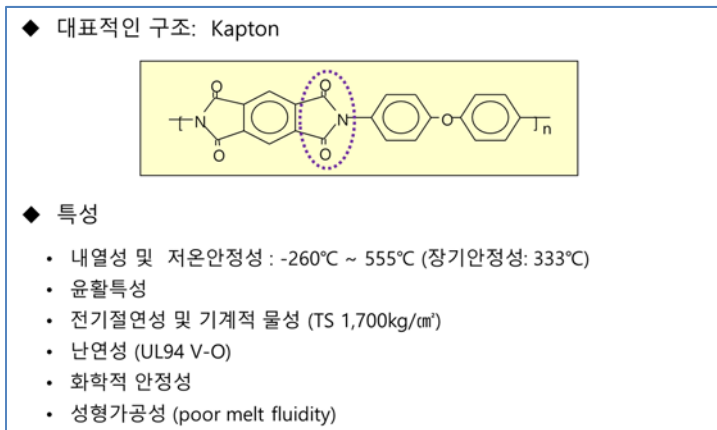


그림 3. 폴리아미드의 대표적인 구조 및 특성

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. 전방향족 (Aromatic) 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 본격 개발을 시작으로 내열성 고분자로서 1970년대 중반부터 응용분야로 확대 되었다. 그 결과 1962년 미국의 DuPont 사에 의해 최초로 개발되면서 Vespel SP, Pyralin 및 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 4,4'-oxydianiline(ODA)을 이용한 Kapton® 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. 초창기에는 우주산업용 소재로만 국한되어 사용되었으나, 1990년대에 반도체 및 유연성 전자회로기판, 디스플레이 분야의 용도 창출이 되었으며 2000년대에 들어 핸드폰, 스마트폰 등이 널리 보급되면서 그 가치가 기하급수적으로 증가하고 있다. 가장 최근에는 폴더플 폰과 같이 유연전자소자 산업이 도래함에 따라, 유리와 같이 단단하고 깨지기 쉬운 무기물/세라믹 소재를 대체하는 연구가 활발히 수행되고 있다. [2-4]

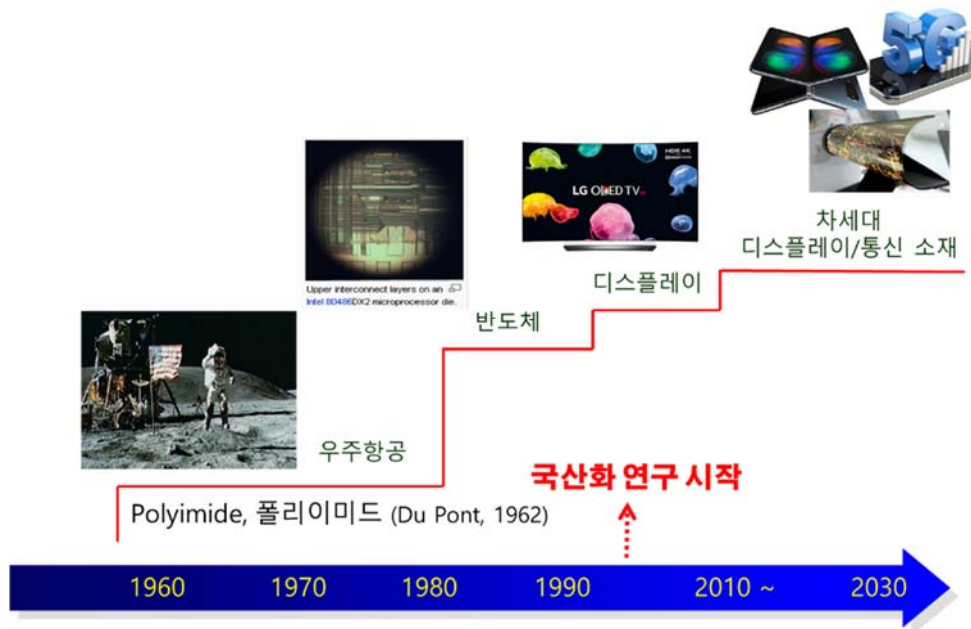


그림 4. 폴리이미드 개발 역사

## 2. 폴리이미드의 특성 및 응용

폴리이미드란 고분자 반복단위에 이미드 고리를 포함하는 모든 고분자를 말한다. 폴리이미드는 지방족 폴리이미드와 방향족 폴리이미드로 분류되고, 강직한 주쇄를 갖는 방향족 폴리이미드가 물리적, 화학적 특성이 우수하여 주로 이용되기 때문에, 일반적으로 폴리이미드 수지는 방향족 폴리이미드를 말한다. 지방족 폴리이미드(linear polyimide), 방향족 폴리이미드(aromatic polyimide)의 구조식을 아래 그림에 나타내었다.

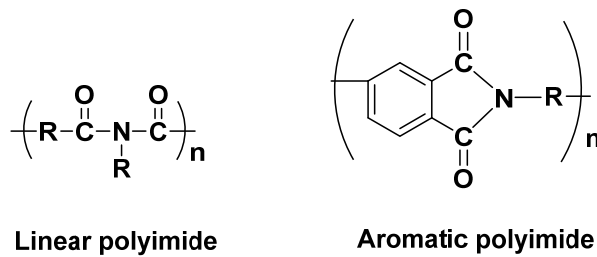


그림 5. 폴리이미드의 분류

폴리이미드는 고분자 소재 중 가장 우수한 내열성과 기계적 강도를 나타낼 뿐만 아니라 -260 °C에서 300 °C까지의 넓은 온도 범위에서 우수한 기계적 물성을 유지한다. 이러한 우수한 특성을 발현하는 고분자를 슈퍼엔지니어링 플라스틱으로 분류한다. 또한 내 화학성, 낮은 유전상수 등의 뛰어난 화학적 특성을 갖기 때문에 고속 철도 모터의 절연체, 반도체 층간 절연막 등 전자재료 소재로 다양하게 이용된다.

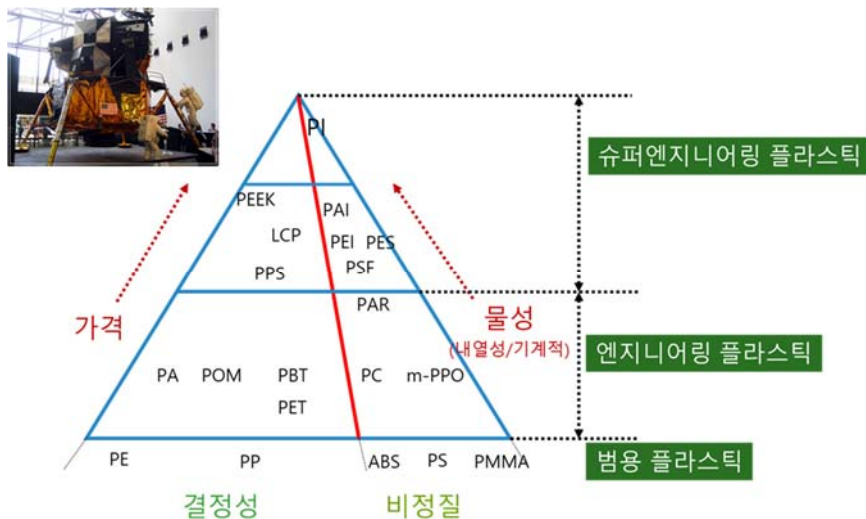


그림 6. 고분자의 분류체계

우수한 물리적, 화학적 특성을 바탕으로 폴리이미드는 우주, 항공 분야, 수송기기, 인쇄회로기판 등의 내열성이 요구되는 다양한 분야에서 접착제, 필름, 절연체, 전선, 밸브, 피스톤링 등의 다양한 형태로 이용되어 왔다. 최근에는 반도체 패터닝 공정을 간소화 시킬 수 있는 광경화 폴리이미드(photo-sensitive polyimide, PSPI)가 포토레지스트로 이용되고 있으며, 이외에도 접을 수 있고 말아서 휴대할 수 있는 차세대 디스플레이의 유리 기판 대체소재로 무색, 투명한 폴리이미드 필름(colorless polyimide, CPI)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[5, 6]

#### [참고문헌]

- [1] M. T. Bogert, R. R. Renshaw, J. Am. Chem. Soc., 30, 1135 (1908)
- [2] J.-C. Won, M.-H. Lee, and Y.-T. Hong, Polym. Sci. and Technol., 14, 192 (2003)
- [3] 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)
- [4] M. H. Yi, Polymer Science and Technology, 18, 26 (2007)
- [5] D. J. Liaw, K. L. Wang, Y. C. Huang, K. R. Lee, J. Y. Lai, C. S. Ha, Prog. Polym. Sci., 37, 907 (2012)
- [6] S. V. Mulpuri, J. Shin, B.-G. Shin, D. Y. Yoon, A. Greiner, Polymer, 52, 4377 (2011)