저유전 다공성 폴리이미드 합성법 및 전자 소자 응용 연구 동향

Trend in Low-Dielectric Porous Polyimide Synthesis and Their Electric Device Applications

박종민[1] · 김소현[1] · 황선민[1] · 추은애[1] · 윤수빈[1,2]
Jongmin Park[1] · So Hyeon Kim[1] · Sunmin Hwang[1] · Eun Ae Chu[1] · Su Bin Yoon[1,2]

[1]Advanced Functional Polymers Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea
[2]Department of Materials Science and Engineering, Korea University, 145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02841, Korea
E-mail: jmp1208@krict.re.kr

1. 서론

현대 사회는 디지털 기술의 급격한 발전과 함께 이동식 단말기를 이용한 데이터 중심의 사회로 빠르게 발전하면서 무선 통신망을 이용한 과학기술이 많은 발전을 이루고 있다. 특히, 비대면 의료서비스, OTT 서비스, IoT, 및 AI 등 고성능 기술의 확산은 휴대용 이동 단말기를 이용한 데이터 처리 속도와 전력 효율성을 동시에 요구하고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 더욱 집적화 된 반도체 회로의 개발과 5G 급 이상의 이동 통신의 개발이 상호 보완적으로 요구되고 있다. 이와 같은 전자 부품 기술이 발전함에 따라 저유전 성능을 갖는 고기능성 고분자 소재의 필요성이 대두되고 있다. 저유전 고분자 소재는 낮은 유전상수로 인해 정전 용량을 감소시킬 수 있어 회로 내의 신호 간섭(cross-talk) 및 전송 지연을 줄이는 데에 중요한 역할을 한다. 이는 집적화 된 회로를 구성하는 데에 필수적인 뿐만 아니라, 5G급 이상의 이동통신에서 고주파수를 이용한 초고속 데이터 전송 과정 중 발생할 수 있는 신호 손실을 감소시키는 핵심적인 역할을 담당한다.[1-4]

폴리이미드(polyimide, PI)는 주쇄가 이미드 결합으로 연결된 고분자 소재로, 주로 전자 및 통신 산업에서 절연 재료로 활용하여 기판, 유전체 및 보호 레이어 등으로 활용되고 있는 고성능 고분자 소재이다.[5,6] 폴리이미드 소재는 고분자 주쇄의 전하 전이 복합화(charge-transfer complex, CTC) 및 파이-파이 상호작용(π-π interaction) 등에 의해 강한 사슬간 상호 작용을 갖기 때문에, 높은 강도 뿐만 아니라 고온 내구성, 전기 절연성, 내화학성 등의 우수한 물성을 갖는 것으로 알려져 있다.[7,8] 이러한 물성을 바탕으로 폴리이미드 소재는 높은 신뢰성 및 내구성을 요구하는 전자, 반도체, 자동차 및 항공우주 등의 응용 분야에서 활용될 수 있는 고부가가치

Author

박종민
2010 부산대학교 나노융합공학과 (학사)
2014 KAIST 화학과 (석·박사통합과정)
2019 KAIST 자연과학연구소 (Post-Doc.)
2020 한국화학연구원 고기능고분자연구센터 (Post-Doc.)
2021-현재 한국화학연구원 고기능고분자연구센터 선임연구원

김소현
2018 충남대학교 유기재료공학과 (학사)
2022 연세대학교 화공생명공학과 (석사)
2024-현재 한국화학연구원 고기능고분자연구센터 (석사후연구원)

추은애
2017 금오공과대학교 화학공학과 (학사)
2021 금오공과대학교 화학공학과 (석사)
2024-현재 한국화학연구원 고기능고분자연구센터 (석사후연구원)

황선민
2018 충남대학교 유기재료공학과 (학사)
2022 충남대학교 유기응용재료공학과 (석사)
2024-현재 한국화학연구원 고기능고분자연구센터 (석사후연구원)

윤수빈
2017 경북대학교 고분자공학과 (학사)
2023 고려대학교 신소재공학과 (석사)

소재로서 주목받고 있다.[4,5,9] 그러나 폴리이미드는 풍부한 방향족 작용기와 분극도가 높은 결합 작용기에 의해 약 3.2-3.5 수준의 유전상수를 갖기 때문에 저유전 고분자로서의 활용이 제한되어 있다. 최근에는 이와 같은 폴리이미드 고분자의 뛰어난 물성을 보존하면서 유전상수를 선택적으로 낮추어 고성능의 저유전 고분자 소재로서 활용하기 위한 연구들이 활발하게 진행되고 있다.

유전상수가 3.0 이하인 저유전 폴리이미드 고분자 소재의 합성 전략으로 다음과 같은 합성 전략들이 알려져 있다: 1) 분극률이 낮은 작용기의 도입, 2) 자유부피를 형성하는 측쇄 및 주쇄 화학구조 디자인, 3) 기공 구조의 도입 4) 저유전 이종소재와의 복합화.[4,10-12] 특히 기공구조를 도입한 다공성 폴리이미드의 경우 유전율(ε~1)이 가장 낮은 공기가 고분자 매트릭스에 도입되면서 초저유전율을 달성할 수 있다. 또한, 도입된 기공의 부피만큼 무게가 감소하는 경량화 효과가 있어서 경량 고분자 소재로서 강점을 가진다.[9,12,13] 그 뿐만 아니라 폴리이미드 고분자 매트릭스가 제공하는 우수한 기계 및 열적 안정성, 절연성, 내화학성 등의 물성에 의해 차세대 고성능 저유전 소재로서 주목 받고 있다.

본 특집에서는 저유전 폴리이미드를 합성하기 위한 전략으로서 고분자 매트릭스에 기공 구조를 도입하기 위한 합성 전략들에 대해 소개하고자 한다. 특히, 합성된 다공성 고분자의 기공도와 유전상수 사이의 상관관계 및 합성된 고분자를 이용한 전선 피복, 반도체 패키징, 안테나 기판 등의 적용 연구를 통해 기공 구조가 발현된 폴리이미드 소재의 활용 가능성에 대해 살펴보았다.

2. 본론

2.1 폴리이미드 고분자의 합성

폴리이미드(polyimide, PI) 고분자의 합성은 유기 용매 환경에서의 폴리아믹산(poly(amic acid), PAA) 고분자의 합성과 이미드 고리 결합을 완성하기 위한 열적 또는 화학적 이미드화 과정을 통해 진행된다(그림 1A).[7] 일반적으로 디아민 단량체와 이무수물(dianhydride) 단량체를 무수 유기 용매 조건에서 혼합하면, 단량체 사이의 친핵성 첨가반응(nucleophilic addition) 반응 과정을 통해 폴리 아믹산 고분자를 합성할 수 있다. 이와 같은 폴리 아믹산 고분자는 상용 유기용매에 용해되기 때문에 용액 공정을 이용하여 필름, 파우더 또는 특정한 형상으로 가공하기 용이한 장점이 있다. 이렇게 합성된 폴리 아믹산 고분자의 폴리이미드 고분자로의 전환은 주쇄에 포함된 아마이드(amide) 결합과 곁가지의 카르복실기의 고리 닫힘 반응(ring-closing reaction)을 유도하여 진행된다. 이와 같은 이미드화 반응은 일반적으로 400 °C 수준의 고온에서 장시간 반응을 진행하는 열적 이미드화 공정 또는 저온에서 반응을 촉진할 수 있는 촉매를 도입하여 화학적 이미드화 과정을 통해 이미드 고리를 형성함으로써 폴리이미드 고분자를 완성한다.

폴리이미드 고분자 소재에 도입된 자유부피와 유전상수의 상관관계는 클라우지우스-모소티 방정식(Clausis Mossoti equation)(식 (1))으로 설명할 수 있다. 해당 관계식에서 k는 유전상수($k = \varepsilon/\varepsilon_0$)이며 ε와 ε_0는 각각 물질과 진공 유전율, N은 단위 부피당 분자의 수, a는 분자의 분극도를 나타낸다. 전기장에 의해 물질의 분극도가 왜곡될 수 있는 능력의 척도인 a는 분자의 크기, 모양, 그리고 전자 구조와 관련이 있기 때문에 고분자 주쇄를 구성하는 관능기의 화학종에 영향을 받는다.

$$((k-1))/((k+2)) = 4\pi/3Na \quad (1)$$

해당 관계식에서 살펴볼 수 있는 것과 같이, 일반적으로 고분자의 유전상수는 고분자 주쇄에 포함된 화학구조의 분극도에 비례하며, 자유부피에는 반비례하는 상관관계를

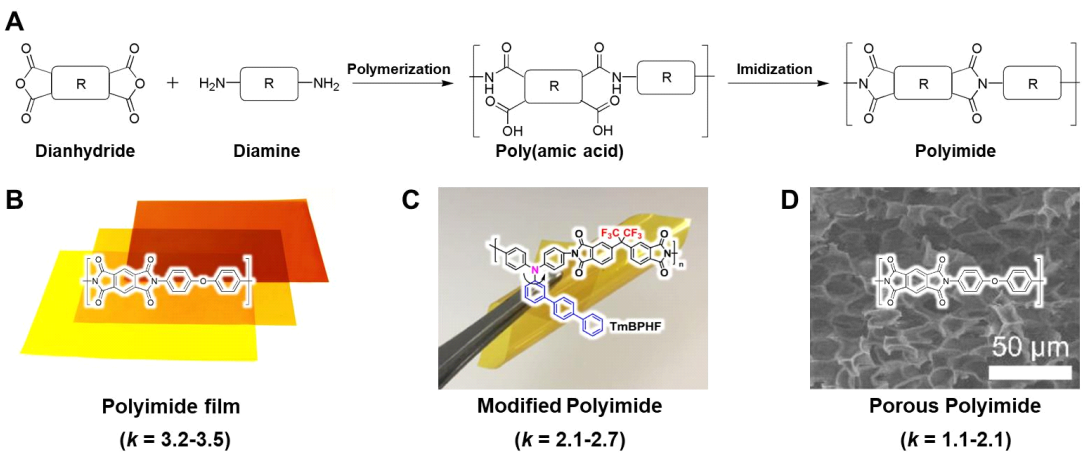

그림 1. (A) 일반적인 폴리이미드 고분자의 합성 과정. (B,C,D) 상용화된 폴리이미드, 화학적으로 개질된 폴리이미드(chemically modified polyimide), 및 다공성 폴리이미드(porous polyimide) 고분자의 유전상수 비교.[16,34]

나타낸다. 이를 바탕으로 소재의 유전상수를 감소시키기 위해 화학구조를 개질한 폴리이미드 고분자(chemically modified polyimide)의 경우 분극도가 낮은 작용기를 고분자 주쇄 또는 측쇄에 도입하거나, 고분자 주쇄간의 쌓임 구조의 형성을 방해하여 내부 자유부피의 형성을 유도하는 작용기를 도입하여 단위 부피당 분극 형성 작용기의 밀도를 감소시키는 합성 전략을 이용한다. 이와 같은 방법을 통해 합성된 개질 폴리이미드 고분자는 일반적인 폴리이미드 소재 보다 낮은 2.1-2.7 수준의 유전상수를 달성할 수 있다(그림 1B,C).[14-17]

기공구조를 포함하는 다공성 폴리이미드는 유전율이 가장 낮은 공기(ε ~1)의 도입으로 인해 추가적으로 유전상수가 감소하는 효과를 나타낸다. 이때, 다공성 폴리이미드의 기공도(p)에 따른 유전상수는 아래의 수식(2)로 나타낼 수 있다.[18]

$$(k-1)/(k+2) = p*(k_1-1)/(k_1+2) + (1-p)*(k_2-1)/(k_2+2) \quad (2)$$

해당 수식에서 k는 다공성 폴리이미드의 유전상수, k_1은 기공을 채우고 있는 물질의 유전상수이며, k_2는 고분자 매트릭스의 유전상수이다. 다공성 폴리이미드의 경우 기공을 채우고 있는 공기가 $k_1 \approx 1$에 근사하는 값을 갖기 때문에 수식의 오른쪽의 첫번째 항이 0에 가까운 값을 갖는다. 또한, 기공도와 유전상수의 비례 관계에 따라 고분자의 유전상수는 고분자 매트릭스에 도입된 기공도에 따라 감소하여 초저유전성능(유전상수 1.1-2.0)을 나타낼 수 있다(그림 1D).[18-20]

이와 같이 다공성 폴리이미드의 유전율은 고분자 소재 내부의 기공도와 비례 관계가 있기 때문에, 소재의 유전율을 제어하기 위해 고분자 내부의 기공도 제어법의 개발이 필수적이다. 또한, 기공 구조 도입으로 인해 기계적 강도 및 열적 안정성이 저하될 수 있기 때문에, 균일한 기공 구조를 형성할 수 있는 합성법의 개발이 요구된다.

2.2 다공성 저유전 폴리이미드 고분자의 합성법

다공성 폴리이미드를 합성하기 위한 대표적인 방법으로는 1) 템플릿 방법 2) 열분해법 3) 상분리법 4) 이외의 방법 등의 전략들이 알려져 있다. 이러한 합성 방법들은 기존의 다공성 고분자 소재를 합성하는 방법과 동일하거나 유사하며, 각 합성 방법에 따라 만들어지는 다공성 고분자의 기공의 형상, 크기, 및 기공도 등의 특성이 달라진다. 또한, 기공을 포함하는 이종소재와의 복합화를 통하여 저유전 고분자 소재를 합성하는 방법 또한 제시되고 있다.[21-25] 그러나 본 특집에서는 폴리이미드 고분자 매트릭스 내에 직접적으로 기공을 형성하는 저유전 폴리이미드 고분자 합성법과 해당 고분자의 저유전 성질에 중점을 두고자 한다.

2.2.1 템플릿 방법을 이용한 다공성 폴리이미드의 합성

템플릿을 이용한 다공성 폴리이미드 합성법은 안정적인 구조를 갖는 몰드 역할의 물질을 사용하여 다공성 고분자를 합성하는 방식이다. 해당 합성법에서는 몰드에 폴리아믹산 또는 용해형 폴리이미드 고분자를 캐스팅한 후, 기존 몰드를 제거하여 템플릿의 형상을 본뜬 다공성 폴리이미드 고분자를 수득한다. 대표적인 템플릿으로 실리콘 입자와 같은 무기 소재를 이용한 하드 템플릿과, 에멀전 및 블록 고분자 등을 이용한 소프트 템플릿 방법이 있다. 이와 같은 합성법에서는 템플릿으로 사용되는 물질의 크기와 형상에 의해 형성되는 기공의 크기와 형태가 결정되는 특징이 있으며, 폴리이미드 매트릭스에 분산되어 있는 템플릿을 제거하기 위한 용해 또는 에칭 공정이 필수적으로 포함된다.

템플릿을 이용한 합성법의 대표적인 예시로, 실리카(SiO_2) 입자를 이용한 다공성 폴리머의 합성법이 있다. 실리카 입자는 폴리이미드 고분자 매트릭스에 잘 분산되어 균일한 복합 소재를 형성하는 특징이 있으며, 불산(hydrofluronic acid, HF)을 이용해 선택적으로 에칭을 진행함으로써 균일 하게 기공이 분포된 다공성 폴리머를 합성할 수 있다. 이와 같은 방법을 이용하여 Zhang, Y. 교수 및 Huang, H 교수 공동 연구팀에서는 2012년에 SiO_2 에칭을 통해 합성한 6FDA-ODA 폴리이미드 다공성 고분자에 대해 보고하였다.[26] 해당 연구에서는 80 nm - 10 μm 크기의 실리카 입자를 포함하는 폴리이미드 복합 필름을 형성하였으며, 이후 불산을 이용하여 실리카를 제거하여 기공구조를 형성하였다. 합성 결과 기공도 10.1%의 다공성 폴리이미드가 성공적으로 합성되었으며, 10 MHz 주파수에서 유전상수가 1.9, 유전 손실 상수가 0.013을 달성하는 결과를 보고하였다. 또한, 이 방법은 실리카 입자의 크기 및 조성을 조절하여 합성되는 다공성 고분자의 기공도 및 기공의 크기를 제어할 수 있는 특징이 있다. 이와 같은 방법을 이용하여 Wu, D. 그룹에서는 고분자 매트릭스에 포함되는 입자의 크기를 100 nm로 감소시키고 무게 분율을 최대 20 wt%까지 증가시킴으로써 최종적으로 1 MHz 주파수에서 유전상수 1.84

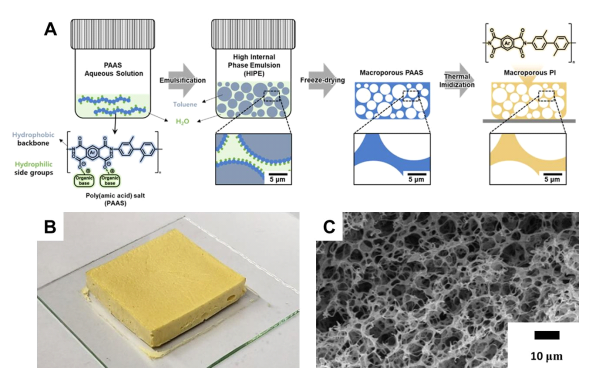

그림 2. (A) 고 내상 에멀전을 이용한 다공성 폴리이미드의 합성방법 모식도. 합성된 다공성 폴리이미드의 (B) 사진 및 (C) SEM 이미지.[30]

수준의 다공성 폴리이미드 합성법에 대해 보고하였다.[27]

에멀전은 물과 기름 등 두 가지의 서로 섞이지 않는 액체가 계면활성제에 의해 콜로이드 상태로 분산된 구조를 의미한다. 대부분의 경우에 부피비가 적은 액체는 콜로이드 상태로 분산되며(내부상, internal phase), 부피비가 큰 다른 액체가 연속적인 상을 이루며 둘러싼 구조(외부상, external phase)가 만들어진다. 이때, 분산된 내부상 액적(droplet)의 부피 분율을 증가시켜 최대 충전 부피 분율(maximum packing volume fraction, >74 vol%)을 초과하는 경우 페이스트 상태의 단단한 에멀전이 형성되는데, 이 상태의 물질을 고 내상 에멀전(high internal phase emulsion, HIPE)이라고 한다. 이때, HIPE의 외부상을 가교 및 겔화 등을 통해 고정하고 내부상을 선택적으로 제거하게 되면, 기공도 74% 이상의 수-수십 마이크로미터 크기의 기공이 발현된 거대 다공성 고분자를 합성하는 템플릿으로 응용할 수 있다.[28]

이와 같은 방법을 응용하여 한국화학연구원 원종찬 박사와 김윤호 박사 공동 연구팀에서는 HIPE를 템플릿으로 이용한 거대 다공성 폴리이미드를 합성법에 대해 제시하였다(그림 2A).[29,30] 해당 연구에서는, 폴리이미드 고분자의 전구체의 하나인 폴리아믹산 염(poly(amic acid) salt, PAAS) 고분자를 계면활성제로 활용하여 물과 톨루엔 에멀전을 형성하고 동결건조를 통해 구조의 고정 및 용매를 제거하여 거대 기공 구조를 형성하였다(그림 2B,C). 이후 열적 이미드화 과정을 통해 다공성 폴리이미드 고분자를 완성하였으며, 해당 공정을 통해 합성된 폴리이미드는 99 vol% 수준의 높은 기공도를 나타내었다. 또한 HIPE를 이용한 다공성 폴리머 합성법의 공정 용이성을 기반으로 해당 연구팀에서는 hexagonal boron nitrde(hBN) 입자를 첨가하여 HIPE의 안정성을 더욱 향상시켰다. 이와 같은 방법을 통해 합성된 다공성 폴리이미드 고분자는 우수한 방열 특성 및 1 GHz 주파수에서 유전상수 2.08 수준의 우수한 저유전 성능을 나타내었다.[29]

2.2.2 열분해를 이용한 기공 형성법

열분해를 이용한 다공성 폴리이미드의 합성법은 열적 이미드화 공정 과정 중에 발생하는 가스에 의해 기공구조를 형성하는 방법이 있다. 해당 합성 전략에서는 기공 형성의 용이성을 위하여 폴리이미드 전구체 고분자에 고온에서 분해되어 가스를 형성하는 작용기를 도입하거나, 열분해를 통해 기화될 수 있는 물질을 혼합하는 등의 방법을 이용하여 다공성 폴리이미드의 형성을 유도한다. 열분해법에서는 고분자의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)보다 높은 고온 조건에서 기공을 형성하기 때문에, 주변 고온 환경에 의해 형성된 구조가 붕괴될 위험이 있다. 따라서 성공적인 기공 형성을 위해서는 첨가되는 열분해 물질의 분해 온도가 고분자의 T_g보다 낮으면서 공정에 사용하는 용매의

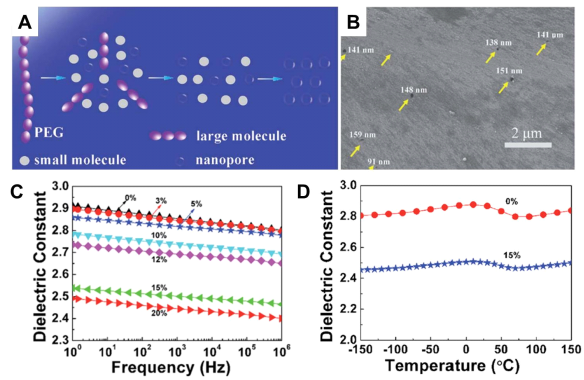

그림 3. (A) 6FDA-TFMB 폴리이미드와 PEG 고분자 혼합물 전구체에서의 열분해 과정을 통한 기공형성의 모식도.[31] (B) 합성된 다공성 폴리이미드의 단면 SEM 이미지. (C) 도입된 PEG 고분자의 무게 분율과 합성된 다공성 폴리이미드 고분자의 유전상수 사이의 상관관계. (D) 1 MHz 주파수에서 측정한 온도 변화에 따른 폴리이미드 및 다공성 폴리이미드 고분자의 유전상수 변화 경향.

끓는 점보다 높은 열분해 온도를 만족해야 한다.

열 분해법의 대표적인 예시로는 폴리에틸렌글리콜(polethylene glycol, PEG)을 이용한 기공 형성법이 있다. PEG 고분자는 폴리아믹산 고분자와 균질하게 잘 섞이는 고분자이며, 열분해가 상대적으로 낮은 온도에서 일어나는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 현상을 이용하여 Dong, Z. 박사 및 Qiu, X. 박사 공동연구팀에서는 불소 작용기를 포함하는 6FDA-TFMB 고분자와 PEG의 혼합 및 열분해를 이용한 저유전 다공성 폴리이미드 소재의 합성법에 대해 보고하였다(그림 3A).[31] 해당 연구에서 연구팀은 PEG 고분자의 함량을 0-20 wt%까지 조절하면서 다공성 폴리이미드의 기공도를 0-7.6%로 점진적으로 조절하였으며 그 결과로 1 MHz 주파수에서 유전상수 2.4의 달성을 보고하였다(그림 3B,C). 특히, PEG 15 wt%를 사용한 시료를 이용하여 다공성 고분자의 저유전 성질이 -150 - 150 ℃ 온도 조건에서 안정적으로 구현가능한 것을 보고하였다(그림 3D). 유사한 방법으로, Hu, J. 교수 연구팀에서는 PEG와 유사한 열적 분해 온도를 나타내면서 자가조립을 통해 미셀(micelle) 구조를 형성하는 Pluronic F-127(PEO-PPO-PEO) 삼중 블록 고분자를 이용하여 50 nm 이하의 크기의 기공이 형성되도록 유도하였다. 해당 연구를 통해 1 MHz 주파수에서 1.92의 낮은 유전상수를 갖는 PMDA-ODA 폴리이미드 고분자를 합성하는 방법에 대해 보고하였다.[32]

2.2.3 상분리를 이용한 기공 형성법

상분리를 이용한 다공성 폴리이미드 합성법은 서로 다른 물리적, 화학적 성질을 갖는 물질들이 상분리 과정을 통해 특별한 구조를 형성하는 원리를 이용하는 방법이다. 해당 방법에서는 상분리의 주체가 되는 물질들 사이의 친화도, 부피비, 분자량, 뿐만 아니라 온도, 용매 등의 주변 환경의 변화에 의해 기공 구조가 형성된다. 또한, 기공이 형성되는

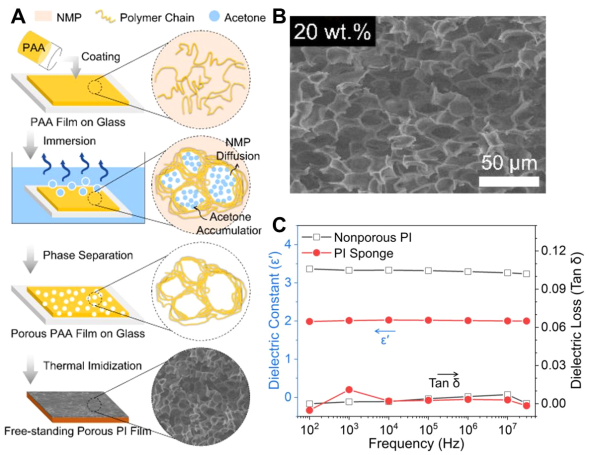

그림 4. (A) 비용매 유도 상분리법을 이용한 다공성 폴리이미드의 합성 과정 모식도.[34] (B) 합성된 다공성 폴리이미드 고분자의 단면 SEM 이미지. (C) 다공성 폴리이미드의 주파수에 따른 유전율 측정 결과.

과정에 따라 구조의 크기, 형상 및 기공도 등이 달라지는 특징이 있다.

이와 같은 상분리를 이용한 다공성 폴리이미드 합성의 예로는 비용매 유도 상분리법(non-sovlent induced phase separation, NIPS) 방법이 있다.[33] 해당 합성법에서는 폴리아믹산염 또는 용해형 폴리이미드 유기 용액을 캐스팅하여 젤 필름을 형성하고, 비용매에 침지하여 용매를 치환하여 비용매에 의한 상분리를 유도함으로써 고분자 구조체를 형성한다. 이때 사용되는 비용매는 용매와는 혼합되면서 고분자와는 혼합되지 않는 성질을 만족해야 한다. NIPS 공정에서는 구조를 유도하기 위해 사용되는 비용매의 고분자에 대한 친화도가 형성되는 기공의 크기 및 형상을 결정하는 중요한 요소로 알려져 있다.

경북대학교 남기호 교수와 배진석 교수 공동연구팀은 PMDA-ODA 폴리아믹산 고분자와 NMP와 acetone을 각각 용매와 비용매로 이용하여 다공성 폴리이미드를 합성하는 공정에 대해 보고하였다(그림 4A,B).[34] 해당 연구결과에서 다공성 폴리이미드의 기공 구조는 NMP에 용해된 고분자의 농도 및 상분리 시간에 따라 조절될 수 있음을 제시하였으며, 특히 NMP 고분자 용액의 농도가 높을수록 다공성 고분자의 중심부에서의 거대 기공의 형성이 방지되어 균일한 기공 구조를 형성할 수 있음을 제시하였다. 이와 같은 방법을 통해 만들어진 다공성 PMDA-ODA 고분자는 30 MHz 주파수에서 유전상수 1.99 수준의 저유전 성능을 달성하였으며, 동시에 우수한 열 안정성 또한 확보하였다($T_{d,5\%}$ > 576 ℃, T_g > 391 ℃) (그림 4C).

2.2.4 이외의 방법을 이용한 다공성 폴리이미드의 합성법

동결 건조(freeze drying)를 이용한 다공성 폴리머의 합성법은 고분자 에어로겔을 형성할 수 있는 효과적인 방법으로 잘 알려져 있다. 폴리이미드 에어로겔의 경우 고분자 용액을 저온으로 동결하여 용매 얼음 결정의 형성을 유도하고, 이후 저진공 조건에서 용매 결정을 승화시켜 제거함으로써 다공성 구조의 형성을 유도한다. 해당 방법을 통해 합성된 다공성 폴리이미드는 매우 높은 기공도(> 90 vol%)를 가지기 때문에 1.3-1.7 수준의 낮은 유전상수를 갖는 것으로 알려져 있다.[35] 또한 형성되는 얼음결정의 성장을 조절하여 비등방성 구조를 형성하는 등의 기공 형상 조절이 가능하다.

최근에는 용매를 사용하지 않는 친환경적인 방법으로써 초임계 이산화탄소를 이용한 발포법 또한 잘 알려져 있다.[36] 기존의 열 분해법과 다르게, 이산화 탄소는 친환경적이고 인체에 환경에 무해할 뿐만 아니라, 물리적인 발포 과정을 통해 폴리이미드 매트릭스에 기공 구조의 형성이 가능하다. 해당 방법에서는 폴리아믹산 고분자 용액에 높은 압력을 이용하여 이산화탄소를 가압하여 주입한다. 그리고 열적 이미드화 과정에서 가압된 압력을 서서히 제거함으로써 고분자 매트릭스 내에 나노미터 크기의 기공의 형성을 유도한다. 초임계 이산화탄소를 이용한 발포 방법에서는 발포를 위해 주입하는 이산화탄소의 포화 압력 및 공정에 이용되는 온도 등을 조절함으로써 고분자 내부에 형성되는 기공의 크기 및 기공도를 조절할 수 있다. 또한, 기공형성을 위해 주입되는 이산화탄소에 의해 다공성 폴리이미드 고분자 내부에는 기공 뿐만 아니라 고분자 주쇄 사이의 쌓임 구조 또한 영향을 받으면서 자유 부피가 증가하는 경향이 있으며 그로 인해 효과적으로 저유전 성질(유전상수 1.1-2.0)을 달성할 수 있는 것으로 알려져 있다.

이와 같이 다양한 합성 방법들을 통해 기공이 도입된 다공성 폴리이미드를 효과적으로 형성할 수 있다. 기공이 풍부하게 도입된 다공성 폴리이미드는 기존의 고분자 소재에 비해 매우 낮은 유전율을 나타내는 것이 잘 알려져 있다. 최근에는 위와 같은 다공성 폴리이미드 고분자에 기능성 입자 등을 혼합하여 저유전 성능과 동시에 발열 및 난연 등의 성능이 나타날 수 있도록 다공성 복합 소재를 형성하는 방법들을 개발하여 다공성 폴리이미드의 고성능화 또한 이루어지고 있다.

2.3 다공성 폴리이미드 고분자의 응용

저유전 다공성 폴리이미드 고분자는 기공으로 인해 매우 낮은 유전율을 가지면서 고분자 소재의 화학적인 구조에서 발현되는 물리적, 환경적 안정성을 기반으로 통신, 전자, 전기 분야 등의 신뢰성이 요구되는 응용 분야에 적용이 제시되고 있다.

2.3.1 경량 전선 피복으로의 응용

유전율이 낮은 고분자 소재의 고전적인 활용으로는 전류가 흐르는 도전체 심선을 보호하기 위한 피복으로의 활용이 잘

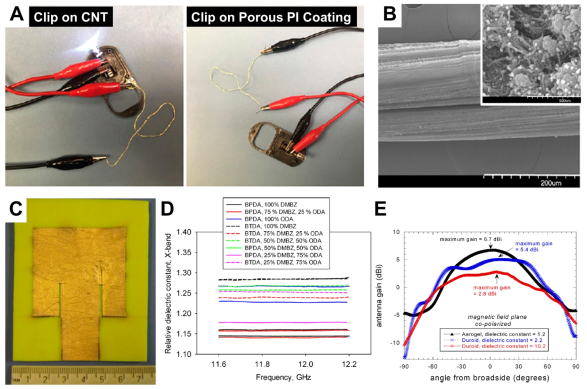

그림 5. (A) 다공성 폴리이미드를 CNT 전선의 피복으로 적용한 예시. CNT 말단에 전류를 가한 경우 LED가 켜지며(왼쪽), 코팅된 부분에 전류를 가한 경우 LED가 켜지지 않음.[37] (B) 다공성 폴리이미드(inset)로 코팅된 CNT 전선의 SEM 이미지. (C) 다공성 폴리이미드를 기판으로 이용한 패치 안테나 사진.[39] (D) 다공성 폴리이미드 기판의 주파수에 따른 유전율 측정 결과. (E) 기판 유전율에 따른 안테나 수신 신호 강도의 비교.

알려져 있다. 일반적인 전선 피복들은 극성이 다른 도선의 심선이 서로 만나 발생할 수 있는 합선 등을 방지하는 역할을 한다. 그러나 최근의 전자 기술의 발전에 의해 자동차, 비행기, 우주선 등의 운송수단에는 매우 복잡한 회로 및 회로를 연결하기 위해 매우 많은 양의 도선들 및 전력선들이 도입되고 있다. 이에 따라 승용차 등에는 25 kg, 보잉 777과 같은 비행 운송수단에는 약 1,800 kg 수준의 구리선들이 케이블로서 사용되고 있다. 이와 같이 복잡해지는 전자 기기의 무게를 효과적으로 감소시키면서 기존의 연결 수준을 유지하기 위해서는 도선 및 피복의 경량에 대한 연구가 필수적이다.

미국 Ohio Aerospace Institute의 Guo, H. 박사 연구팀에서는 도선으로 탄소 나노 튜브(carbon nanotube, CNT)를 이용하고 전선 피복으로 용매 교환 및 초임계 이산화탄소법을 이용해 합성된 다공성 폴리이미드를 사용하여 경량화 된 전선 케이블의 합성 및 코팅 공정에 대해 보고하였다(그림 5A,B).[37] 해당 연구를 통해 합성된 절연 CNT 전선은 낮은 밀도 및 우수한 수분 안정성을 나타내었으며, 길이가 긴 CNT에 대해서도 우수한 코팅 성능을 확인할 수 있었다. 내구성 및 코팅 균일성 등의 추가적인 개선 요인이 남아 있지만, 다공성 폴리이미드를 경량 절연 코팅으로 적용하여 경량 전선을 제작하는 방법을 성공적으로 제안한 연구이다.

2.3.2 전자회로 패키징 소재로의 응용

이와 같은 전선 피복 이외에도 고집적화된 전자회로가 소형화된 전자 기기의 패키징 소재로의 응용 또한 제시되었다. 고집적화된 전자 기기 내부의 전자 회로의 밀도가 증가함에 따라, 기기 작동에 의한 발생열이 점진적으로 증가하면서 과열에 의한 작동 문제가 대두되고 있다. 이와 같은 문제를 극복하기 위한 효과적인 전략 중 하나로, 회로 중 집적화되어 열 발생률이 높은 전자소자를 단열하여 주변 전자 소자에의 열 전달을 차단함으로써 전체 회로에의 과열 문제를 방지하는 방법이 제안되고 있다.

토론토 대학의 박철 교수 및 Naguib, H. E. 교수 공동연구팀에서는 단열 및 절연 성능이 우수하면서, 열적 내구성이 우수한 다공성 폴리이미드 필름을 도입하였다.[38] 해당 연구에서는 용매 치환법을 이용해 97.7% 이상의 기공도를 갖는 다공성 폴리이미드 필름을 성공적으로 합성하였다. 해당 소재는 폴리이미드 주쇄에서 유래된 510 ℃ 이상의 높은 열 안정성과 높은 기공도에 의해 2.07 수준의 낮은 유전율 및 27.5 mW m^{-1} K^{-1} 수준의 낮은 열전도도를 나타내었다. 합성된 다공성 필름을 이용하여 컴퓨터의 마더보드(mother board)를 구성하는 요소 중 대표적인 hot spot인 northbridge 집적회로를 패키징하였고 열 전달 방지 효과를 확인하였다. 패키징하지 않은 칩셋에서는 최대 70 ℃ 수준의 열이 발생하여 방출되는 것이 확인되었으나, 다공성 폴리이미드를 이용하여 패키징한 경우에 56 ℃ 수준으로 제어가 되면서 약 22% 수준의 열 확산을 방지하는 효과를 확인하였다.

2.3.3 통신 안테나 기판 소재로의 응용

이동 단말기를 기반으로 하는 모바일 이동 통신이 발전함에 따라 초고속, 초저지연, 초연결을 기반으로 하는 5G+급 통신 기술의 개발이 대두됨에 따라, mm 파장대의 10 GHz 대역의 주파수의 사용이 고려되고 있다. 통신에 사용되는 신호 대역의 파장이 짧아지면서 신호 전달이 가능한 통신 거리가 짧아지면서 더 많은 중계 안테나를 이용해야 한다. 또한, 신호의 송수신을 담당하는 안테나 모듈에서 발생하는 전도체 및 유전체에 의한 신호 손실은 사용되는 주파수에 비례하여 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 초고속 이동 통신의 달성을 위해서는 신호 전달 과정에서 발생할 수 있는 신호 손실을 최소화할 수 있는 고성능 안테나 모듈의 개발이 필수적이다.

NASA Glen 연구센터의 Meador 박사 연구 팀에서는 이와 같은 문제의 해결 방법으로 폴리이미드 에어로겔을 고성능 안테나 모듈의 기판으로 적용하는 연구에 대해 보고하였다(그림 5C).[39] 폴리이미드 에어로겔은 매우 낮은 저유전 성능을 기반으로 radio-frequency 영역에서의 신호손실을 최소화하고 송수신 신호간의 임피던스 매칭을 증가시켜 고성능 안테나를 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 기판 무게의 감소를 통해 소자를 경량화할 수 있다. 따라서 비행기, 우주선 등 적재 무게 제한이 있는 운송수단에 효율적으로 안테나 설치를 할 수 있는 장점이 있다. 해당 연구팀에서는 용매 치환 및 초임계 이산화탄소를 이용한 기공형성 방법을 통해 저유전 폴리이미드 소재를 성공적으로 합성하였으며 합성된 다공성 폴리이미드는 Ka-band (27-40 GHz) 영역에서 유전상수 1.1-1.3, 유전손실 0.001-0.007 수준의 우수한 저유전 성능을 달성하였다(그림 5D). 합성된

저유전 폴리이미드 에어로겔을 기판으로 적용하여 microstrip 안테나 모듈을 제작하여 성능을 평가하였으며, 이와 같은 저유전 소재를 기판으로 사용한 안테나는 넓은 신호 bandwidth 및 높은 신호 수신률을 나타내는 우수한 안테나 소자로서 구동하였으며 낮은 무게를 기반으로 비행운송수단 등에의 적용을 제안하였다(그림 5E).

3. 결론

본 특집에서는 기공 구조를 도입한 다공성 폴리이미드 고분자의 합성 방법과 그 응용 분야들에 대해 소개하였다. 기공을 도입하기 위한 합성 전략으로 템플릿 방법, 열분해법, 상분리법, 동결건조 및 초임계 이산화탄소를 이용한 기공 형성 방법에 대해 소개하였다. 이와 같은 합성 방법들을 이용해 폴리이미드 고분자에 기공을 도입할 수 있으며, 합성된 다공성 폴리이미드 소재는 높은 기공도에 의해 매우 낮은 유전상수를 보이는 우수한 저유전 소재임을 확인하였다. 또한, 합성된 저유전 다공성 폴리이미드 소재는 절연 소재, 기판 소재 등 다양한 응용 분야에서 활용 가능함을 보여주었다.

그러나 고분자 매트릭스에의 기공 형성은 폴리이미드 고분자 소재의 기계적, 열적, 화학적 안정성의 약화 등의 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서 저자의 개인적인 견해로는 기공로부터 유도되는 저유전 성능을 유지하면서 폴리이미드 소재의 물성을 강화할 수 있는 소재 합성 기술 개발이 필수적일 것으로 판단한다. 특히, 전자 소자 등에서 요구되는 고유의 물성을 유지하면서 유전 성능을 조절할 수 있는 단량체 기술, 이종소재 복합화 기술 및 최적화된 공정 기술 개발이 다공성 폴리이미드 고분자의 상용화와 시장 경쟁력 확보에 필수적일 것이다.

참고문헌

1. G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **1**, 3 (2001).
2. W. Volksen, R. D. Miller, and G. Dubois, *Chem. Rev.*, **110**, 56 (2010).
3. M. Xie, M. Li, Q. Sun, W. Fan, S. Xia, and W. Fu, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **139**, 106320 (2022).
4. X. Dong, B. Wan, and J.-W. Zha, *Chem. Rev.*, **124**, 7674 (2024).
5. D. Ji, T. Li, W. Hu, and H. Fuchs, *Adv. Mater.*, **31**, 1806070 (2019).
6. Z. Wu, J. He, H. Yang, and S. Yang, *Polymers*, **14**, 126 (2022).
7. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York (1996).
8. D.-J. Liaw, K.-L. Wang, Y.-C. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, and C.-S. Ha, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 907 (2012).
9. B. Shi, B. Ma, C. Wang, H. He, L. Qu, B. Xu, and Y. Chen, *Compos. Part A*, **143**, 106283 (2021).
10. Y. Li, G. Sun, Y. Zhou, G. Liu, J. Wang, and S. Han, *Prog. Org. Coat.*, **172**, 107103 (2022).
11. MD Z. Islam, Y. Fu, H. Deb, MD K. Hasan, Y. Dong, and S. Shi, *Eur. Polym. J.*, **200**, 112543 (2023).
12. Z. Pang, H. Sun, Y. Guo, J. Du, L. Li, Q. Li, J. Yang, J. Zhang, W. Wu, and S. Yang, *Polymers*, **15**, 3341 (2023).
13. R. Hu, Y. Chen, C. Zhang, S. Jiang, H. Hou, and G. Duan, *Prog. Mater. Sci.*, **144**, 101284 (2024).
14. Y. Liu, C. Qian, L. Qu, Y. Wu, Y. Zhang, X. Wu, B. Zou, W. Chen, Z. Chen, Z. Chi, S. Liu, X. Chen, and J. Xu, *Chem. Mater.*, **27**, 6543 (2015).
15. N. Song, H. Yao, T. Ma, T. Wang, K. Shi, Y. Tian, B. Zhang, S. Zhu, Y. Zhang, and S. Guan, *Appl. Surf. Sci.*, **480**, 990 (2019).
16. C. Qian, R. Bei, T. Zhu, W. Zheng, S. Liu, Z. Chi, M. P. Aldred, X. Chen, Y. Zhang, and J. Xu, *Macromolecules*, **52**, 4601 (2019).
17. M. Hu, H. Chen, M. Wang, G. Liu, C. Chen, G. Qian, and Y. Yu, *J. Polym. Sci.*, **59**, 329 (2021).
18. M. R. Baklanov, and K. Maex, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **364**, 201 (2006).
19. Z. Li, H. Zou, and P. Liu, *RSC Adv.*, **5**, 37837 (2015).
20. F. Dong, H. Li, L. Lu, Y. Xiong, and C.-S. Ha, *Macromol. Mater. Eng.*, **304**, 1900252 (2019).
21. H. Guo, M. A. B. Meador, J. L. Cashman, D. Tresp, B. Dosa, D. A. Scheiman, and L. S. McCorkle, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 33288 (2020).
22. Z. Chen, D. Zhu, F. Tong, X. Lu, and Q. Lu, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **1**, 2189 (2019).
23. S. Khim, Y. C. Hwang, J. Choi, H. Park, and K.-H. Nam, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **5**, 4159 (2023).
24. Y. C. Hwang, S. Khim, J. M. Sohn, and K.-H. Nam, *Eur. Polym. J.*, **195**, 112195 (2023).
25. S. Kim, Y. Lee, J. Park, Y. So, H.-T. Jung, M. J. Ko, J. C. Won, S. Jeong, and Y. H. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 4408 (2023).
26. Y. Zhang, L. Yu, Q. Su, H. Zheng, H. Huang, and H. L. W. Chan, *J. Mater. Sci.*, **47**, 1958 (2012).
27. L. Jiang, J. Liu, D. Wu, H. Li, and R. Jin, *Thin Solid Films*, **510**, 241 (2006).
28. M. S. Silverstein, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 199 (2014).
29. K. Yang, Y. Y. Kang, H. J. Ahn, D.-G. Kim, N. K. Park, S. Q. Choi, J. C. Won, and Y. H. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **82**, 173 (2020).
30. J. Park, S. Kim, J. Hwang, J. H. Choi, Y. So, S. Park, M. J. Ko, J. C. Won, J. Suk, M. Wu, and Y. H. Kim, *ACS Omega*, **13**, 15222 (2024).
31. P. Lv, Z. Dong, X. Dai, Y. Zhao, and X. Qiu, *RSC Adv.*, **7**, 4848 (2017).
32. Y. Jin, J. Tang, J. Hu, X. Han, Y. Shang, and H. Liu, *Colloid Surf. A*, **392**, 178 (2011).

33. G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, and E. M. V. Hoek, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 3798 (2011).
34. S. Kim, J. Son, H. Park, E. Jeong, K.-H. Nam, and J.-S. Bae, *Polymers*, **14**, 1425 (2022).
35. X. Dong, B. Wan, L. Qiu, M.-S. Zheng, J. Gao, and J.-W. Zha, *IET Nanodielectr.*, **6**, 76 (2023).
36. Y. Li, B. Ma, R. Zhang, and X. Luo, *Polymer*, **253**, 125035 (2022).
37. H. Guo, O. S. Dewey, L. S. McCorkle, M. A. B. Meador, and M. Pasquali, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **1**, 1680 (2019).
38. O. A. Tafreshi, S. Ghaffari-Mosanenzadeh, S. Kramikamkar, Z. Saadatnia, S. Kiddell, C. B. Park, and H. E. Naguib, *J. Mater. Chem. C*, **10**, 5088 (2022).
39. M. A. B. Meador, S. Wright, A. Sandberg, B. N. Nguyen, F. W. V. Keuls, C. H. Mueller, R. Rodriguez-solis, and F. A. Miranda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 6346 (2012).