

## Diamine의 구조적 이성질체에 따른 내열성 폴리이미드 박막의 잔류응력거동

임창호, 정현수, 한학수  
연세대학교 화학공학과

### Residual Stress Behavior of High Temperature Polyimide Thin Films depending on the Structural Isomers of Diamine

Changho Lim, Hyunsoo Chung, and Haksoo Han

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

(1999년 4월 27일 접수, 1999년 5월 18일 게재승인)

초 록: 이성질체에 따른 폴리이미드 박막의 잔류응력 영향과 모폴로지와와의 상관관계가 조사되었다. 이를 위해, Poly(phenylene biphenyltetracarboximide) (BPDA-PDA)와 poly(oxydiphenylene biphenyltetracarboximide) (BPDA-ODA)를 여러 다른 diamine인 1,3-phenylene diamine (1,3-PDA), 1,4-phenylene diamine (1,4-PDA)과 3,4'-oxydiphenylene diamine (3,4'-ODA), 4,4'-oxydiphenylene diamine (4,4'-ODA)으로부터 제조하였다. 이들 박막에 대하여, Thin Film Stress Analyzer (TFSA)를 이용하여 공정온도 (25~400°C)하에서 전구체의 열적 이미드화에 따라 실시간으로 폴리이미드 박막의 잔류응력 거동을 측정하였다. 폴리이미드 박막의 잔류응력은 면 방향 배향성과 사슬 질서도가 우수한 BPDA-1,4-PDA가 7MPa로 가장 낮게 나타났으며 BPDA-1,3-PDA, BPDA-3,4'-ODA, BPDA-4,4'-ODA의 경우 40~50MPa 범위에 있었다. 이성질체에 따른 폴리이미드 박막의 잔류응력은 모폴로지 (사슬 강직도, 질서도, 배향성) 변화 및 유리전이 거동과 관련된 사슬 운동성을 이용하여 분석되었다.

Abstract : The relationships between morphological structures and residual stress behaviors of polyimide thin films depending on isomeric diamines were investigated. For this study, Poly(phenylene biphenyltetracarboximide) (BPDA-PDA) and poly(oxydiphenylene biphenyltetracarboximide) (BPDA-ODA) films were prepared from their isomeric diamines: 1,3-phenylene diamine (1,3-PDA), 1,4-phenylene diamine (1,4-PDA), 3,4'-oxydiphenylene diamine (3,4'-ODA), and 4,4'-oxydiphenylene diamine (4,4'-ODA), respectively. For those films, residual stresses were detected in-situ during thermal imidization of the isomeric polyimide as a function of processing temperature over the range of 25~400°C using Thin Film Stress Analyzer (TFSA). In comparison, residual stress of BPDA-1,4PDA having better in-plane orientation and chain order was the lowest value of 7MPa whereas those of BPDA-1,3-PDA, BPDA-3,4'-ODA, and BPDA-4,4'-ODA were in the range of 40~50MPa. Conclusively, the effect of morphological nature (chain rigidity, chain order, orientation) and chain mobility relating to the glass transition behavior on the residual stress of isomeric polyimide thin films was analyzed.

#### 1. 서 론

폴리이미드 수지는 분자 구조 내에 안정성이 우수한 이미드기를 갖고 있어서 열적으로 안정할 뿐 아니라, 우수한 기계적 성질, 화학적 저항성, 좋은 평탄가공성, 장기간에 걸친 안정성 등의 탁월한 제반 물성을 바탕으로 반도체 산업

에서의 다중 칩 모듈 (multichip module)이나 칩 패키징 (chip packaging)에 사용되고 있다<sup>1-3)</sup>. 또한, 폴리이미드 수지는 무기절연체에 비해 유전상수가 낮기 때문에 칩의 고집적화를 가능하게 하였으며, 구조적인 특성으로 인하여 일반적인 유기물이 가지는 열적·기계적 강도의 한계를 극복할 수 있었다<sup>4-7)</sup>.

최근 대부분의 고성능 미세전자소자가 고밀도

다층구조를 요구함에 따라 인접한 층들의 물리적 성질의 부조화로 인하여 경계면에서 발생하는 응력이 전치 (displacement), 층간 박리 (delamination), 균열 (crack)과 같은 안정성 및 신뢰성의 문제를 발생시키게 됨이 밝혀졌으며 이러한 응력을 줄이는 많은 방안들이 제시되었다<sup>8)</sup>. 폴리이미드의 잔류응력은 높은 공정으로부터 냉각될 때 발생하는 열응력에 지배적으로 영향을 받게 됨이 밝혀졌고, 이는 고분자 박막의 탄성계수 및 기판과의 열팽창계수 차이, 그리고 공정 온도 구배와 밀접한 관계를 가지고 있다. 실리콘의 열팽창계수는 일반적인 고분자의 값의 범위보다 작기 때문에 열응력을 줄이기 위해서는 폴리이미드의 탄성계수를 낮추거나, 열팽창계수를 낮추어야만 한다<sup>9)</sup>. 그러나, 폴리이미드 박막의 탄성계수는 구조에 따른 값의 범위가 좁기 때문에, 변화폭이 큰 열팽창계수를 낮추어 응력을 감소시키는 방향의 연구가 진행되어 왔다.

본 연구에서는 화학적 구조는 같지만 연결 단위의 배치가 다른 이성질체에 따른 고분자 박막의 잔류응력 거동을 고찰하였다. 이를 위하여, diamine인 PDA와 ODA의 구조이성질체에 따른 고분자의 잔류응력을 측정하고, 폴리이미드 이성질체에 따른 모폴로지 변화를 분석함으로써 잔류응력과의 연관성을 살펴보고자 하였다. 이를 통해, 적절한 이성질체를 이용하여 다층 박막 구조에서 요구되는 낮은 잔류응력과 우수한 기계적 강도를 가지는 고분자를 선택할 수 있으며, 이성질체에 따른 응력 거동이 예측 가능해지리라 기대된다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 폴리이미드 합성 및 박막의 제조

폴리이미드의 전구체 (PAA: poly(amic acid))는 질소 purge-tube를 갖춘 4구 플라스크를 이용하여 등몰의 dianhydride와 diamine을 반응시키는 용액 중합의 방법으로 합성하였다. 단량체로 사용한 BPDA (3,3',4,4'-biphenyl dianhydride), 1,3-PDA (1,3-phenylene diamine), 1,4-PDA (1,4-phenylene diamine), 3,4'-ODA (3,4'-oxydianiline), 4,4'-ODA (4,4'-oxydianiline)는 사용 전에 진공하에서의 승화법 (sublimation)하여 정제한 후 진공 오븐에서 24시간 이상 건조한 후 사용하였으며, 용매로 사용된 NMP

(n-methyl-2-pyrrolidinone)는 사용 전에 진공하에서의 증류법 (distillation)을 이용하여 정제한 후 사용하였다. 합성된 중합 용액의 고체 질량 분율 (solid wt.%)은 스펀 코팅을 이

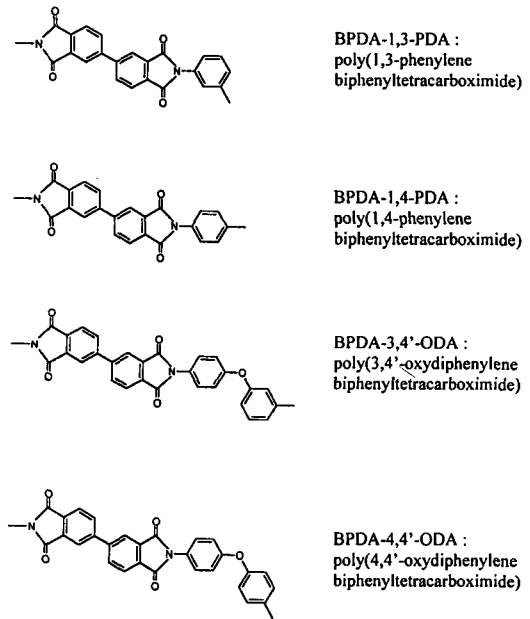


Fig. 1. Chemical structures of fully cured polyimides.

용한 두께 조절이 가능하도록 15~25% 사이로 조절하였다. 기판으로는 Si (100)을 사용하였으며, PAA를 spinner (ASS 301 series, ABLE co.)를 이용하여 두께가 9~11 μm가 되도록 균일하게 코팅하였다. 전구체 박막을 80°C에서 30분간 prebake 한 후, TFSA (thin film stress analyzer)로 400°C까지 이미드화를 진행시키면서 실시간에 따른 응력 변화를 측정하였다. 본 실험에서 사용된 폴리이미드의 화학 구조를 Figure 1에 나타내었다.

### 2.2. 잔류응력 거동 및 특성 분석

이미드화에 따른 잔류 응력 거동을 측정하기 위한 TFSA의 개략도는 Figure 2와 같으며, 실리콘 기판에 부착된 잔류응력 거동은 식 (1)을 이용하여 기판의 곡률 변화로 측정할 수 있다<sup>10)</sup>.

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_\infty} \right) \quad (1)$$

여기서,  $E_s$ 는 기판의 Young's modulus,  $\nu_s$ 는 기판의 Poisson's ratio이며,  $t_s$ 와  $t_f$ 는 각각 기판 및 박막의 두께, 그리고  $R$ 과  $R_\infty$ 는 각각 박막 코팅 후와 코팅 전의 곡률의 반경을 나타낸다. 승온 속도는  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 냉각 속도는  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였으며,  $400^\circ\text{C}$ 에서 60분간 어닐링 (annealing)하는 동일한 공정을 도입하였

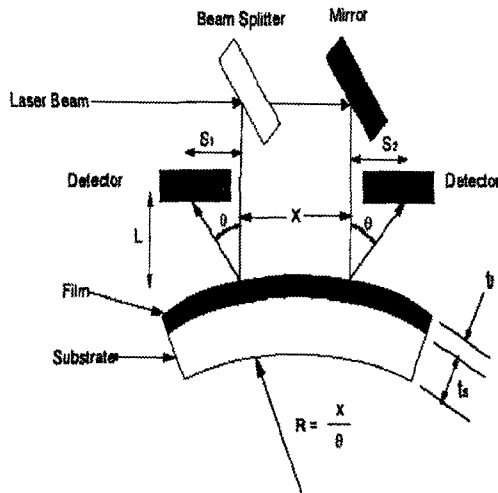


Fig. 2. Optical setup for the residual stress measurement in TFSA.

다. 또한, 이성질체에 따른 폴리이미드 박막의 morphology 변화를 알아보기 위하여 WAXD (wide angle x-ray diffraction)를 이용하였다. Rigaku 수평회절기 (Model: D/MAX-C)를 사용하여 각각 투과 모드 (transmission mode)와 반사 모드 (reflection mode)에서 측정하였다. 이 때, 광원은  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), 필터는 Ni를 이용하였으며  $35\text{kV}$ ,  $40\text{mA}$ 에서 X선을 발생시켰다. 모든 측정은  $\theta/2\theta$  모드에서 수행되었으며,  $3\sim 60^\circ$ 까지  $0.4^\circ/\text{min}$ 의 속도로 데이터를 받았다. 측정된 회절 강도는 각각  $58\sim 60^\circ$  범위에서 정규화하고 background를 보정하여 비교하였다.

또한, DMTA (dynamic mechanical thermal analyzer: PL-MKIII)를 이용하여 온도에 따른 저장탄성계수와 유리전이온도 ( $T_g$ )를 측정하였다. 측정 온도 범위는  $50\sim 500^\circ\text{C}$ 였으며 주파수와 승온 속도는 각각  $1\text{Hz}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 이성질체에 따른 잔류응력거동

Figure 3에 BPDA-PDA 이성질체의 잔류응력 거동을 나타내었다. BPDA-1,3-PDA와 BPDA-1,4-PDA는 Figure 1에 나타난 바와 같이, 같은 화학식을 가지고 있는 반면에 반복 단위의 연결이 다른 이성질체이다. 웨이퍼 위에서 prebake한 후, PAA 상태의 precursor 박막의 각각의 초기응력이 측정되었으며, BPDA-1,3-PDA는 약  $8\text{MPa}$ , BPDA-1,4-PDA는 약  $7\text{MPa}$  정도를 나타냈다. 그러나,  $400^\circ\text{C}$ 까지 이미드화한 후 BPDA-1,3-PDA의 경우 냉각 과정에서 응력이 선형적으로 증가하여 약  $46\text{MPa}$ 을 나타내었으나, BPDA-1,4-PDA는 거의 일정하게 유지하면서 약  $7\text{MPa}$ 을 나타내었다. 이를 통해, BPDA-1,4-PDA의 사슬 배향성이 평면 방향으로 더 높을 것으로 예측할 수 있다. 냉각 과정에서 형성되는 열응력은 폴리이미드 박막의 열팽창 특성에 크게 의존하기 때문에, BPDA-1,4-PDA의 열팽창계수

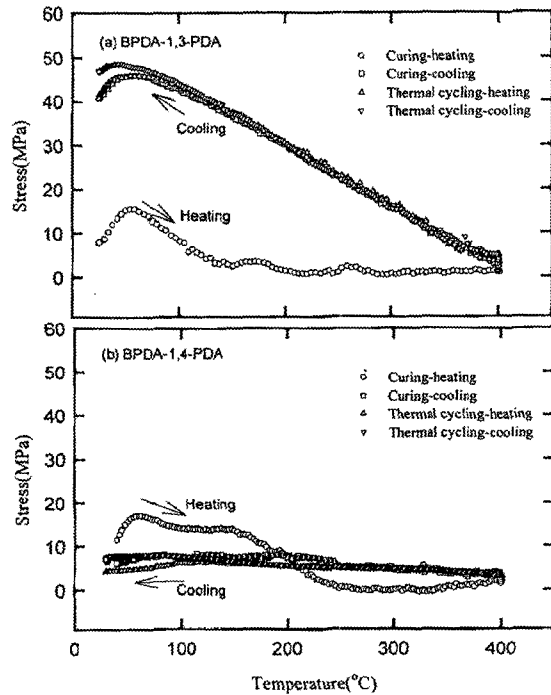


Fig. 3. The residual stress behaviors of polyimide thin films: (a)BPDA-1,3-PDA and (b)BPDA-1,4-PDA.

가 BPDA-1,3-PDA의 열팽창계수보다 매우 낮을 것이라 예측된다<sup>11)</sup>. 또한, 폴리이미드의 잔류응력은 주로 고분자 사슬의 질서도와 배향성에 크게 영향을 받기 때문에 BPDA-PDA의 경우 diamine 이성질체인 1,3-PDA와 1,4-PDA에 따라 모폴로지가 매우 달라졌으리라 생각되어진다. 완전히 이미드화가 끝난 폴리이미드 박막의 thermal cycling에 따른 응력 거동은 이미드화가 끝난 후 나타나는 응력 거동과 거의 일치하였으며, 이는 열처리에 의한 어닐링 효과가 나타나지 않았음을 나타내고 있다.

주쇄 구조 중의 에테르 결합으로 인해 약간의 유연성을 지닌 BPDA-ODA 이성질체인 BPDA-3,4'-ODA와 BPDA-4,4'-ODA의 잔류응력을 Figure 4에 나타내었다. 그러나, 강직한 구조의 BPDA-PDA와는 달리 이미드화한 후의 잔류응력은 BPDA-3,4'-ODA가 49 MPa, BPDA-4,4'-ODA가 38MPa로 큰 차이를 나타내지 않았다. 즉, diamine 이성질체인 3,4'-ODA와 4,4'-ODA에 따른 상온에서의 잔류응력 수준이 상대적으로 비슷하였음을 알

수 있었다. 또한, 상온에서 강직한 구조인 BPDA-PDA보다 잔류응력이 크게 나타난 것으로 보아, BPDA-ODA 사슬이 더 높은 열팽창을 한다는 것을 알 수 있으며, BPDA-PDA와는 달리 diamine 이성질체에 대한 의존성이 별로 나타나지 않음을 알 수 있었다. 400°C에서 1시간동안 완전히 이미드화한 후의 냉각 곡선은 약 300°C 근방까지 0MPa로 일정하게 유지되다가 그 후에 선형적으로 증가하였다. 즉, 300°C까지 냉각시켰을 때, 이성질체에 상관없이 BPDA-ODA 폴리이미드 박막의 잔류응력이 거의 발생하지 않는 것으로 보아, 300°C 이상에서 사슬 운동성이 매우 좋음을 예측할 수 있고, 이를 BPDA-ODA의 유리전이온도와 관련 지을 수 있었다. 결과적으로 유연한 구조의 BPDA-ODA는 BPDA-PDA와는 달리 고온에서 사슬 운동성의 급격한 증가로 인하여 사슬 배향성이 크게 영향을 받지 않았고, 그 결과 상온에서의 잔류응력의 차이가 별로 나타나지 않음을 예측할 수 있었다.

### 3.2. 이성질체에 따른 모폴로지 변화

WAXD (wide angle x-ray diffraction)를 사용하여 diamine 이성질체에 따른 폴리이미드 모폴로지 변화를 분석하였다. Figure 5에 BPDA-1,3-PDA와 BPDA-1,4-PDA의 WAXD pattern을 나타내었으며, 두 물질은 화학식이 같음에도 불구하고 diamine 이성질체에 따라서 상당히 다른 패턴을 나타냄을 알 수 있었다. Figure 5(a)와 Figure 5(b)는 각각 투과 모드 (transmission mode)와 반사 모드 (reflection mode)를 나타낸다. BPDA-1,4-PDA의 경우, 투과 모드에서 사슬 축 방향에 따른 질서도를 나타내는 회절 피크가 여러 개 나타난 것으로 보아 박막 면 방향으로 사슬이 우세하게 배향되어 있음을 알 수 있었다. 또한, 반사 모드에서 나타난 3개의 피크는 BPDA-1,4-PDA 박막의 사슬 밀집도가 상당한 수준임을 말해 준다<sup>12)</sup>. 이에 반해, 이성질체인 BPDA-1,3-PDA의 경우에는 투과 모드에서의 회절 피크가 거의 사라졌음을 볼 수 있었다. 이는 BPDA-1,3-PDA에서의 면 방향 배향성이 매우 낮음을 나타낸다. 반사 모드 또한 이성질체의 영향을 매우 많이 받았다. BPDA-1,3-PDA의 경우, 18°와 26°에서의 피크 (peak)는 거의 사라졌으며, 21° 근처의 회절 강도도 매우 약화된 것으로 미루어 BPDA-

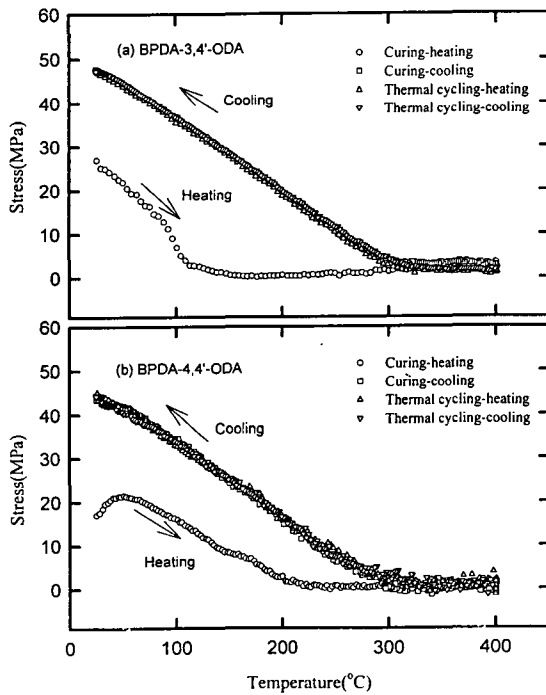


Fig. 4. The residual stress behaviors of polyimide thin films:(a)BPDA-3,4'-DA and (b)BPDA-4,4'-ODA.

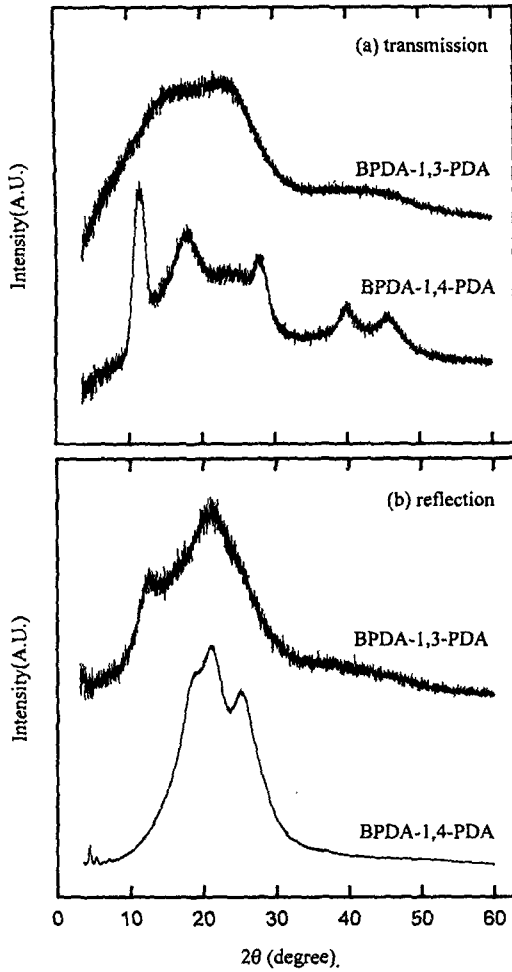


Fig. 5. WAXD patterns of BPDA-1,3-PDA and BPDA-1, 4-PDA in (a)transmission and (b)reflection

1,4-PDA에 비해 질서도를 가진 영역 (phase) 이 상대적으로 작음을 알 수 있었다. 이는 BPDA-1,3-PDA 사슬 배향성이 BPDA-1,4-PDA에 비해 등방성을 지니며, 두께 방향의 상대적인 밀집도가 떨어짐을 나타낸다. 따라서, BPDA-PDA 폴리이미드 박막에서 분자 질서도와 사슬 배향성은 이성질체에 의하여 크게 영향을 받았음을 알 수 있었으며, Figure 3의 잔류응력 결과와도 같은 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

그러나, BPDA-ODA 폴리이미드에서는 diamine 이성질체인 3,4'-ODA와 4,4'-ODA에 대해서 모폴로지 변화의 차이가 감지한 구조

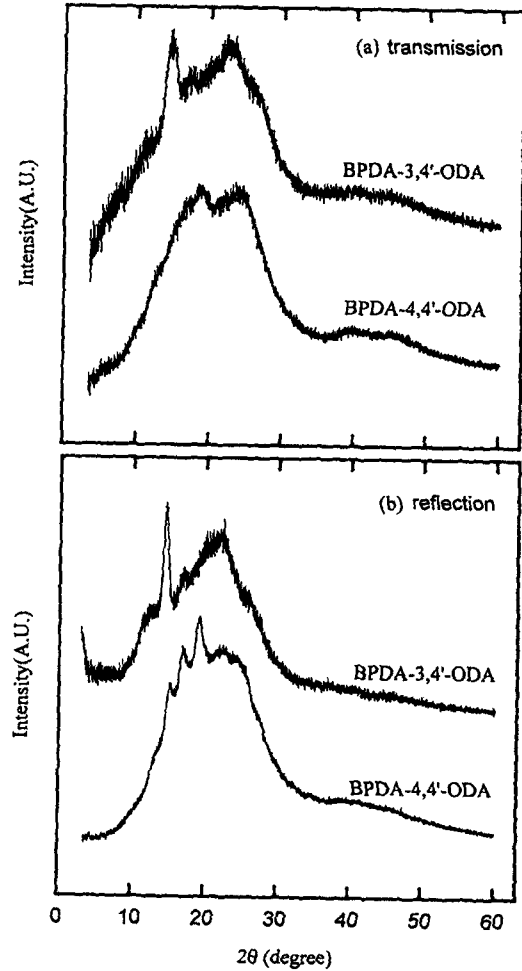


Fig. 6. WAXD patterns of BPDA-3,4'-ODA and BPDA-4,4'-ODA in (a)transmission and (b)reflection.

의 BPDA-PDA 폴리이미드와는 달리 매우 비슷하게 나타났음을 알 수 있었다. Figure 6을 보면, BPDA-4,4'-ODA의 X선 회절 패턴은 투과 모드에서 사슬 축 방향의 배향성을 나타내는 (001) 피크가 나타나지 않았고, 반사 모드에서의 결정성을 나타내는 피크가 관찰되었다. 즉, (001) 피크가 나타나지 않았고, 반사 모드에서는 10~30°에 걸친 무정형 halo 상에 약간 사슬 질서도와 배향성이 별로 존재하지 않음을 알 수 있다. BPDA-3,4'-ODA의 투과 패턴에서는 약 15°에서 면 방향 배향성을 나타내는 피크가 나타났으며, 이는 BPDA-3,4'-ODA가 급형 사슬 회전 가능성이 높고 면 방향

배향성이 존재함을 나타낸다. 또한, 반사 패턴에서도 무정형 halo와 더불어 투과 패턴과 거의 같은 위치에서 피크가 존재하였다. 이는 BPDA-3,4'-ODA의 사슬 배향이 거의 등방성을 지님을 나타낸다. 즉, BPDA-3,4'-ODA가 BPDA-4,4'-ODA보다 상대적으로 사슬 질서도와 등방성이 약간 우세하게 나타났다. 그러나, 유연한 구조의 BPDA-ODA의 이성질체는 에테르 결합을 가지는 ODA로 인해 낮은 사슬 질서도와 등방성을 지님으로 인해 상온에서의 잔류용력이 강직한 구조의 BPDA-PDA 이성질체보다 훨씬 높게 나타났으며, 잔류용력의 관점에서 diamine 이성질체의 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다.

잔류 용력 실험과 WAXD 분석을 통하여, diamine 이성질체에 따른 분자 질서도와 배향성은 BPDA-PDA 폴리이미드의 경우, 1,3-PDA가 사용될 때 큰 폭으로 감소하였으며, BPDA-ODA 폴리이미드에서는 BPDA-3,4'-ODA에서 약간 증가한 것으로 나타났다. 기관 경계면에서 서로 상이한 열팽창 거동으로 발생하는 잔류용력은 결정성 상보다 무정형 상의 열팽창 거동에 주로 영향을 받게 되며, 열팽창 거동은 사슬 배향성의 정도에 크게 의존하게 된다<sup>13)</sup>. 특히, 사슬 비등방성은 1,3-PDA와 3,4'-ODA를 이용하여 폴리이미드를 제조하였을 때 대응하는 1,4-PDA, 4,4'-ODA를 이용하였을 때보다 감소하였다. 따라서, 사슬 배향성과 사슬 질서도를 가진 결정성 영역이 크게 감소한 BPDA-1,3-PDA 폴리이미드의 잔류용력이 큰 폭으로 상승하게 됨을 알 수 있었다. 하지만 주쇄 구조 상에 에테르 결합을 포함하여 굽힘 회전이 가능한 BPDA-ODA 폴리이미드의 경우에는 사슬이 완전히 펼쳐져 있더라도 사슬 비등방성이 약하기 때문에 diamine 이성질체의 영향을 상대적으로 덜 받는 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터, 이성질체에 따른 사슬 질서도와 배향성의 변화가 폴리이미드 박막의 잔류용력을 결정짓는 중요한 요소가 될 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.3. 이성질체에 따른 사슬 운동성 변화

폴리이미드 박막의 사슬 강직성은 사슬 운동성 및 유리전이온도와 밀접한 관련성이 있기 때문에, diamine 이성질체에 따른 모폴로지 구조와 더불어 사슬 운동성도 잔류용력에 영향을 주는 인자로서 고려될 수 있다.

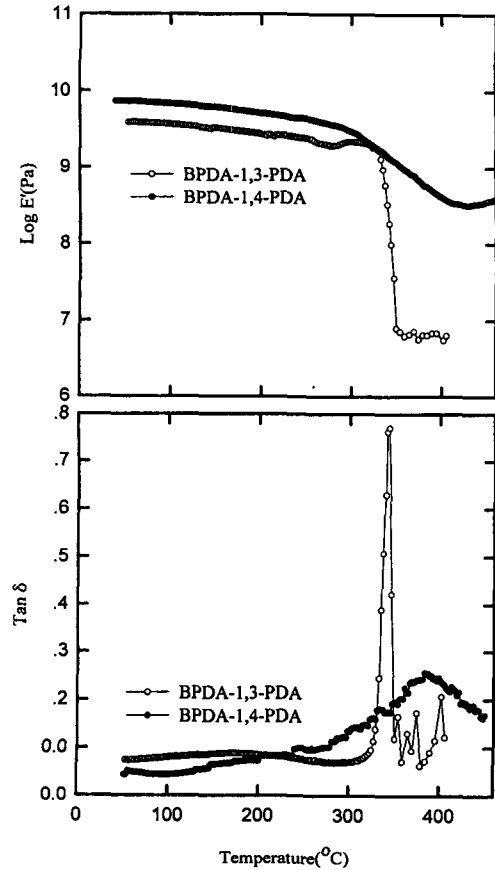


Fig. 7. Dynamic mechanical behaviors of the fully cured BPDA-1,3-PDA and BPDA-1,4-PDA thin films.

Figure 7에 BPDA-PDA 이성질체의 DMTA (dynamic mechanical thermal analyzer) 측정 결과를 나타내었는데 저장 탄성 계수와  $\tan \delta$  곡선을 고려하였을 때의 유리전이온도는 BPDA-1,4-PDA가 383°C, BPDA-1,3-PDA가 343°C로 나타났다. 즉, 강직한 구조를 지닌 BPDA-PDA에서는 저장 탄성 계수와  $\tan \delta$ 가 diamine 이성질체에 따라 크게 영향을 받았음을 알 수 있었다. BPDA-1,4-PDA의  $\tan \delta$ 는 매우 넓은 범위에서 낮은 값을 보인 반면에 BPDA-1,3-PDA의  $\tan \delta$ 는 매우 좁고 큰 수치를 나타낸 것으로 보아, BPDA-1,4-PDA 폴리이미드가 BPDA-1,3-PDA에 비해 사슬 운동성이 크게 제한되어 있음을 알 수 있다. 이는 BPDA-1,4-PDA에서 발견되는 다수의 (001) 피크가 BPDA-1,3-PDA

폴리이미드 모폴로지 분석에서는 거의 나타나지 않은 사실과 경향적으로 일치한다. 즉, BPDA-4-PDA의 경우에는 높은 유리전이온도와 제한된 사슬 운동성이 BPDA-1,3-PDA보다 높은 사슬 질서도와 배향성을 유도하였고 이로 인해 잔류응력이 매우 낮게 나타남을 확인할 수 있었다<sup>14-15)</sup>.

Figure 8에는 주쇄 구조 상에 에테르 결합으로 인하여 유연한 사슬 구조를 갖는 BPDA-ODA 이성질체의 DMTA 결과를 나타내었는데, 상대적으로 강직한 구조를 지닌 BPDA-PDA와는 달리 이성질체에 대한 유리전이거동의 의존성이 약함을 볼 수 있었다. Tan  $\delta$  피크로 추정된 BPDA-ODA 이성질체의 유리전이온도는 BPDA-3,4'-ODA가 303°C, BPDA-4,4'-ODA가 301°C로 비슷하게 나타났다. 즉, 유연한 사슬 구조를 지닌 BPDA-ODA의 경우 이성질체에 상

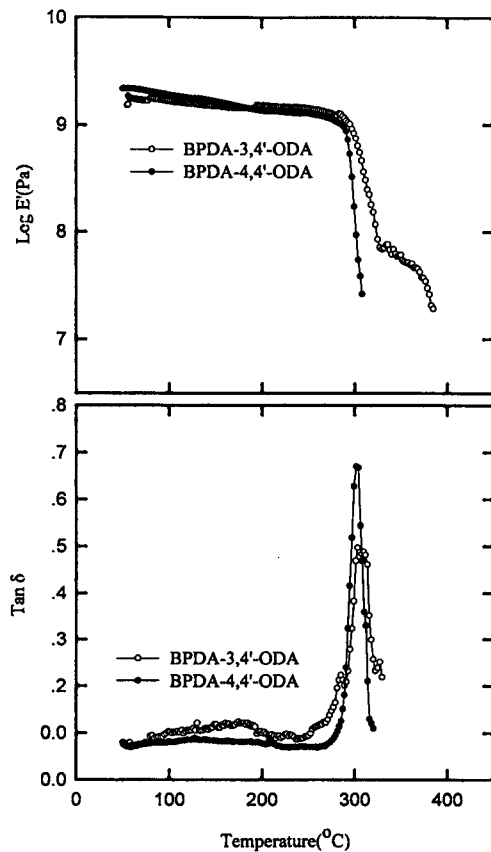


Fig. 8. Dynamic mechanical behaviors of the fully cured BPDA-3, 4'-ODA and BPDA-4,4'-ODA thin films.

Table 1. Results of residual stress experiment and DMTA analysis.

	$T_g$ (°C) <sup>a</sup>	$T_g$ (°C) <sup>b</sup>	$\sigma_{final}$ (MPa) <sup>c</sup>
BPDA-1, 3-PDA	> 400	343	46
BPDA-1, 4-PDA	> 400	383	7
BPDA-3, 4-ODA	310	303	48
BPDA-4, 4-ODA	300	301	44

<sup>a</sup> $T_g$ (glass transition temperature) are estimated from residual stress experiment.

<sup>b</sup> $T_g$ (glass transition temperature) are measured in DMTA experiment.

<sup>c</sup> $\sigma_{final}$  is the value measured at 50°C during cooling in the curing process.

관없이 비슷한 사슬 운동성을 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

또한, DMTA에서 확인한 유리전이온도와 잔류응력실험에서 추정된 유리전이온도가 거의 일치함을 볼 수 있었다. Table 1에 응력 실험 및 DMTA 측정에서 나타난 유리전이온도와 잔류응력을 함께 나타내었다

#### 4. 결 론

반도체 산업의 다층 박막 구조에서 저 유전상수 층간 절연막으로 사용되는 폴리이미드 박막의 잔류응력거동에 대한 이성질체의 영향을 알아보기 위해 강직한 구조의 BPDA-PDA와 상대적으로 유연한 BPDA-ODA 이성질체를 제조하여 TFSA를 이용하여 측정하였다. 400°C까지 완전히 이미드화한 후의 잔류 응력은 BPDA-1,3-PDA가 46MPa, BPDA-1,4-PDA가 7MPa, BPDA-3,4'-ODA가 49MPa, 그리고 BPDA-4,4'-ODA가 44MPa로 각각 나타났다. 즉, 강직한 구조를 가지는 BPDA-PDA의 잔류응력거동은 diamine 이성질체의 영향을 크게 받은 반면에, 유연한 구조를 가지는 BPDA-ODA의 경우에는 이성질체의 영향이 별로 나타나지 않음을 알 수 있었다. 또한, 폴리이미드의 잔류응력거동은 이성질체에 따른 모폴로지와 밀접하게 관련되어 있으며, BPDA-1,4-PDA의 경우에 나타난 우수한 면 방향 배

향성과 질서도가 상온에서 낮은 잔류응력을 유도하였고, BPDA-1,3-PDA의 경우에는 증가된 등방성으로 인해 상온에서의 잔류응력이 높아지는 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 반면, 유연한 사슬 구조를 가지는 BPDA-ODA의 경우에는 잔류응력 거동과 마찬가지로 이성질체에 의한 모폴로지 영향이 덜 나타났음을 알 수 있었다. 또한 잔류응력 거동은 모폴로지 뿐만 아니라 사슬 운동성과도 밀접한 관계를 보였는데, 강직한 구조를 지닌 BPDA-PDA 폴리이미드 경우에는 유리전이온도가 낮게 나타난 이성질체가 고온에서의 사슬 재배열로 인해 사슬 등방성이 증가하였고, 이는 상온에서의 높은 잔류응력을 유도하였다. 반면, 유연한 사슬 구조를 지닌 BPDA-ODA의 경우에는 유리전이온도가 비슷하게 나타났으며, 잔류응력에 미치는 이성질체의 영향 또한 적음을 알 수 있었다. 또한, BPDA-ODA의 경우에는 잔류응력실험에서 추정된 유리전이온도와 DMTA에서 측정된 유리전이온도가 거의 일치하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 이상의 결과를 통해, 절연 소재인 내열성 폴리이미드 박막의 물성은 박막 설계 및 제조 조건에 크게 의존하며, 원하는 목적에 따라 주쇄 구조를 다르게 함으로써 packaging에 유효하게 응용할 수 있음을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국 과학 재단 특정기초연구비(96-0200-0601-3) 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

### 참고 문헌

1. C.A.Harper and A.M.Sampson, "Electronic Materials & Processes Handbook", 2<sup>nd</sup> Ed., McGraw-Hill, Inc. (1994).
2. J.K.Hagge and R.J.Wagner, *Proceedings of the IEEE*, Vol. 80, No. 12, 1965, Dec. 1992
3. J.T.Cook, "Chip-On-Board Packaging", *Surface Mount Technology*, 15, Dec.(1990).
4. M.K.Ghosh and K.L.Mittal, "Polyimides : Fundamentals and Applications", Marcel Deller, New York (1996).
5. D.Wilson, H.D.Stenzenberger and P. M.Hergenrother, "Polyimides", Chapman & Hall, New York(1990).
6. M.I.Bessonov, M.M.Koton, V.V.Kudryavtsev and L.A.Laius, "Polyimides : Thermally Stable Polymers", Consultants Bureau, New York(1987).
7. C.Feger, M.M.Khojasteh and J.E.McGrath, "Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization", Elsevier(1989).
8. B.S.Berry and W.C.Pritchett, "Bending-antilever method for the study of moisture swelling in polymers", *IBM J. Res. Develop.*, Vol. 28, No. 6, Nov.(1984).
9. S.Numata, S.Oohara, K.Fujisaki, J.Imaizumi and N.Kinjo, "Thermal expansion behavior of various aromatic polyimides", *J. of Appl. Polym. Sci.*, 31, 110(1986).
10. G.G.Stoney, *Proc. Roy. Soc. London*, A82, 172(1909).
11. S.T.Chen, C.H.Yang, F.Faupel and P.S.Ho, "Stress relaxation during thermal cycling in metal/polyimide layered films", *J.Appl. Phys.*, 64, 12, 6690(1988).
12. M.Ree, D.Y.Yoon, L.Depero and W. Parrish, "Structure and properties of thin films of poly(*p*-phenylene biphenyltetracarboximide)", *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, submitted.
13. L.H.Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons(1993).
14. M.Ree, K.Kim, S.H.Woo and H.C-hang, "Structure, chain orientation, and properties in thin films of aromatic polyimides with various chain rigidities", *J.Appl. Phys.*, 81, 2, 698(1997).
15. N.G.McCrum, C.P.Buckley and C. B.Bucknall, "Principles of Polymer Engineering", Oxford Univ. Pres. (1988).