

PMDA/6FDA-PDA 공중합 폴리이미드의 잔류응력 거동

장 원 봉 · 정 현 수 · 조 영 일 · 한 학 수[†]

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1999년 7월 7일 접수, 1999년 10월 1일 채택)

Residual Stress Behavior of PMDA/6FDA-PDA Copolyimide Thin Films

Won Bong Jang, Hyun Soo Chung, Yungil Joe, and Haksoo Han[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received July 7, 1999; accepted October 1, 1999)

요 약: Dianhydride로서 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride(PMDA)와 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride(6FDA)를, diamine으로서 1,4-phenylenediamine(PDA)을 사용하여 homopolyimides인 PMDA-PDA, 6FDA-PDA와 다른 당량비의 copolyimides를 각각의 poly(amic acid)로부터 제조하였다. 이들 박막에 대하여, thin film stress analyzer(TFSA)를 이용하여 공중합체 폴리이미드 박막의 잔류 응력거동을 공정온도 (25~400 °C)하에서 전구체의 열적 이미드화에 따라 in-situ로 측정하였고, WAXD분석을 통해 모폴로지 변화를 알아보았다. 다른 단량비로 이루어진 공중합체 폴리이미드 박막의 잔류 응력 결과는 PMDA 분율이 증가함에 따라 잔류 응력이 큰 쪽으로 감소하였고 순수 PMDA-PDA 폴리이미드에서는 압축 모드로 5 MPa로 나타났다. 본 연구에서는 PMDA-PDA의 높은 T_g로 인한 공정상의 어려움과 6FDA-PDA의 상대적으로 높은 응력을 서로 보완해 기계적 물성이 좋은 저응력의 폴리이미드를 만들 수 있음을 보였다. 즉, random한 PMDA/6FDA-PDA 공중합체 폴리이미드 합성을 이용하여 사슬 내에 벌기한 di(trifluoromethyl)기와 같은 관절기로 인한 상대적으로 높은 응력을 보이는 6FDA-PDA 폴리이미드 사슬 내에 강직한 사슬 구조를 가진 PMDA-PDA 폴리이미드의 사슬 구조를 적당량 첨가함으로써 우수한 기계적 물성을 갖는 저응력 폴리이미드를 만들 수 있었다. 특히, PMDA/6FDA-PDA (0.9:0.1:1.0) 폴리이미드가 저유전 상수 층간 절연막으로서의 우수한 기계적 물성과 낮은 응력 수준을 보여주고 있다.

Abstract: Copolyamic acid PMDA/6FDA-PDA(PAA) and homopolyamic acids PMDA-PDA(PAA) and 6FDA-PDA(PAA) were synthesized from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride(PMDA) and 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride(6FDA) as the dianhydride and 1,4-phenylenediamine (PDA) as the diamine. Residual stresses were detected *in-situ* during thermal imidization of the co- and homopolyimide precursors as a function of processing temperature over the range of 25~400 °C using thin film stress analyzer(TFSA), and morphological structures were investigated by WAXD. In comparison, the resultant residual stress of polyimide films composed of different compositions decreased with the increasing content of PMDA unit in the chain and was about 5 Mpa in compression mode for PMDA-PDA. In this study, the synthesis of random PMDA/6FDA-PDA copolyimide could be completed and compensate for the difficulty of process due to high T_g of PMDA-PDA and relatively higher stress of 6FDA-PDA. It showed that we can make a low level stress copolyimide having excellent mechanical properties by incorporating appropriate rod-like rigid structure PMDA-PDA unit into 6FDA-PDA polyimide backbone which generally shows higher stress due to rotational hinges such as bulky di(trifluoromethyl). Specially, PMDA/6FDA-PDA(0.9:0.1:1.0) satisfied excellent mechanical property and low level stress as an inter layer showing low dielectric constant.

Keywords: PMDA/6FDA-PDA, copolymer, residual stress, morphology

1. 서 론

내열성 폴리이미드는 우수한 열적 안정성(~400 °C), 화학적 저항성, 우수한 기계적 성질, 낮은 유전상수 및 쉬운 가공성 등으로 인해 반도체 및 미세 전자 산업에서 중간 절연막이나 패키징 소재로 광범위하게 응용되며 연구되어지고 있다. 1960년대 초 poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide)(PMDA-ODA)가 처음 소개된 이래로 수많은 방향족 폴리이미드가 연구되어졌으며, 상업화되어 왔다[1-3]. 그러나 고성능 전자 소자가 다층 구조를 가지게 됨으로써 고분자 절연막이 금속, 실리콘, 세라믹 및 플라스틱 같은 기판과 인접한 경계면에서 물리적 특성 차이로 인한 응력이 집적 소자의 균열이나 층간 박리와 같은 치명적인 문제를 야기한다[1-3]. 따라

서 온도에 따라 발생하게 되는 응력의 변화는 전자 소자 패키징용 소재로서의 신뢰도 향상을 위한 중요한 정보가 되며[6-10] 다층 구조 내의 경계면에서 발생하게 되는 응력 거동을 이해하고 가능한 이를 최소화 시키는 연구가 많이 진행되고 있다[7-16]. 고분자 박막의 전반적인 잔류 응력에 주도적인 영향을 미치는 열적 응력은 Young's modulus, Poisson's ratio, 열팽창계수 및 공정 온도 경로의 함수로 나타난다. 특히, 인접한 소재간의 열팽창계수의 차이가 고밀도 집적회로의 신뢰성에 치명적인 문제를 유도하게 되고 고분자의 열팽창계수는 분자 배향성과 사슬 질서도와 밀접한 관계가 있음이 밝혀졌다[4-6].

또한, 미세 전자 소자용 재료로서의 필수적인 조건인 낮은 응력을 보이면서 우수한 기계적 물성 및 낮은 수분 흡수율을 가지는 폴리이미드 개발을 위한 방법으로서 공중합법이 이용될 수 있다[23-25]. Rodlike PMDA-PDA는 미세 전자 소자 제작에 필수적으로 요구되는 낮은 열팽창 거동과 잔류 응력을 가진 폴리이미드로

[†] 주 저자 (e-mail: hshan@bubble.yonsei.ac.kr)

알려져 있다. 하지만, 너무 강직한 사슬 구조와 높은 유리 전이 온도로 인해 이미드화 공정 후 박막이 파괴되기 쉬우며, 높은 수분 흡수율로 인해 유전상수와 부식성이 증가하는 문제점을 가지게 된다[13]. 또한 수분을 흡수함에 따라 폴리이미드 박막은 상당한 양의 팽윤현상으로 인한 응력 완화 거동을 보이고 접착력이 떨어지는 것으로 보고되었다[12,13]. 반면 불소기(fluorine group)를 포함하는 폴리이미드는 fluorine의 낮은 전기적 극성으로 인해 유전상수가 낮으며, 낮은 수분 흡수율을 보인다. 그러나, 기계적 성질이 상대적으로 약하고 열팽창 계수가 커서 잔류 응력이 매우 크다는 단점이 있다. 따라서, PMDA와 6FDA의 조성을 적당히 조절하여 폴리이미드 공중합체를 제조하였을 때 저응력과 낮은 수분 흡수율을 동시에 만족시킬 수 있으리라 기대된다.

본 실험에서는 diamine으로 p-phenylenediamine(PDA)를 dianhydride로 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride(PMDA), 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride(6FDA) 혼합물을 이용하여 PMDA-PDA, 6FDA-PDA와 PMDA/6FDA-PDA를 공중합하였으며, dianhydrides의 화학적 조성을 각각 90/10, 70/30, 50/50, 30/70으로 조절하였다. 잔류 응력은 thin film stress analyzer(TFSA)를 이용하여 1단계 열적 이미드화로 공정 온도 범위(25~400 °C) 내에서 실시간으로 측정하였다. PMDA첨가에 따른 폴리이미드 박막의 잔류응력 해석을 위해 wide angle x-ray diffraction(WAXD), dynamic mechanical thermal analyzer(DMTA), thermal mechanical analyzer(TMA)를 사용하여 각각의 모폴로지(배향성, 사슬 질서도), 열적 성질 및 사슬 운동성을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 폴리이미드 합성 및 박막 제조

순수 및 각각의 당량비에 따른 공중합 전구체인 poly(amic acid)는 일반적인 용액중합 방법으로 합성하였다. 단량체로서 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride(PMDA), 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride(6FDA), 1,4-phenylenediamine(PDA)은 각각을 진공하에서 승화를 통해 정제를 한 후 사용하였다. 용매로서 N-methyl-2-pyrrolidone; NMP(Aldrich Co.)를 사용하였다. 전구체 합성을 위하여 NMP에 diamine을 넣어 상온에서 교반시켜 완전히 녹인 후, diamine과 같은 몰 비의 dianhydride를 실험을 위한 각각의 적당한 당량비로 서로 잘 섞여진 PMDA와 6FDA를 서서히 첨가한 후, 질소 주입하에 상온에서 약 36시간 동안 교반하여 고점도의 중합물을 제조하였다. 이러한 공중합체 폴리이미드의 합성 경로를 Figure 1에 나타내었다. 또한 wafer 위에서의 스핀 코팅을 용이하도록 용액 중의 고형물 농도는 15 wt %로 조절하였다.

다음 박막 제조에 있어서 기판으로 지름이 3 in(76.2 mm)인 실리콘 웨이퍼 Si(100)를 초음파 세척기에서 12시간 세척한 후 사용하였으며, adhesion promoter(0.1 vol % aminopropyltriethoxy silane solution, 90 vol % EtOH, 10 vol % 증류수)를 웨이퍼 위에 2000~4000 rpm으로 20 sec간 스핀 코팅한 후 oven내 80 °C에서 30분간 건조시켰다. 박막의 두께 조절을 위해 전구체를 웨이퍼에 부은 후 용액의 점성에 따라 500~1000 rpm으로 스핀 코팅한 후 80 °C에서 30분간 prebake시키고 1단계로 400 °C까지 경화시키면서 잔류 응력 거동을 확인하였다. 폴리이미드 박막의 최종 두께는 10~11.5 μm 정도의 범위 내에서 제조되었다.

2.2. 잔류 응력 및 특성 분석

실시간에 따른 잔류응력 측정을 위한 TFSA의 장치 개략도는 Figure 2에 나타내었다. 모든 폴리이미드 박막의 승온 속도와 냉각

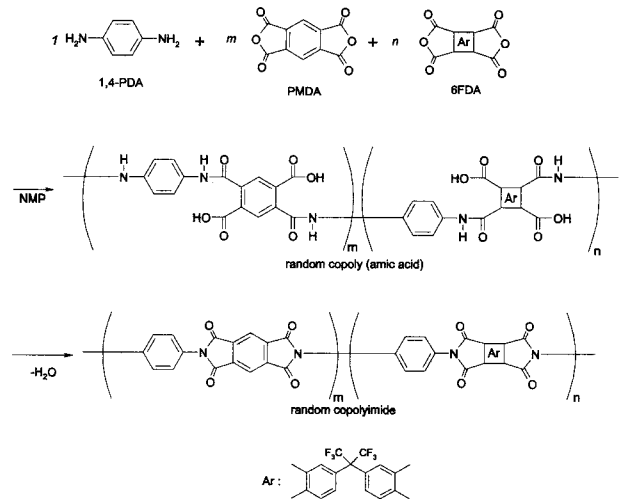


Figure 1. Synthetic path of PMDA/6FDA-PDA copolyimide precursor.

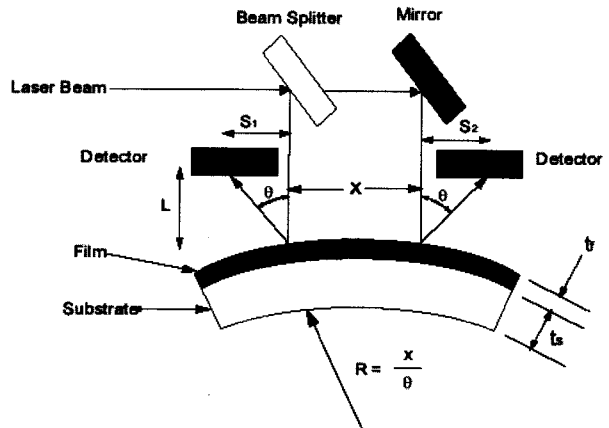


Figure 2. Thin film stress analyzer(TFSA).

속도는 각각 2 °C/min, 1 °C/min로 하였고, 400 °C에서 1시간 동안 어닐링하였다. 전구체 박막의 두께는 이미드화 중 용매의 증발과 분자 배열도의 증가에 따른 부피 감소에 의하여 변하게 되므로 공정 중 전구체 박막의 두께 변화를 각각의 온도에서 측정하여 잔류 응력의 값을 보정하였다[14-16].

실리콘 웨이퍼의 곡률(curvature)과 박막의 잔류응력을 나타내는 관계식은 식 (1)과 같이 나타낸다[17]. 여기서 아래 첨자 S와 F는 각각 기판과 폴리이미드 박막을 나타내며, E는 Young's modulus, ν는 Poisson's ratio이다. R_∞과 R_F는 각각 폴리이미드 박막을 코팅하기 전과 후의 곡률이며 t_F는 폴리이미드 두께이다. 본 실험에서 사용된 실리콘 기판 Si(100)의 biaxial modulus E_S/(1-ν_S)는 180500 MPa로 계산하였다[18].

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

Wide angle x-ray diffraction(WAXD) 분석은 Rigaku 수평 회절기(XRD: D/MAX, Rigaku, Japan)를 이용하여 θ/2θ 방법으로 각각 투과(transmission)와 반사(reflection) 모드를 사용하여 PMDA첨가에 따른 사슬의 모폴로지와 배향성을 측정하였다. 또한 35 kV, 40 mA 출력에서 광원은 CuKα(λ = 1.54)를 이용하였다. 투과모드

Table 1. Residual Stresses of PMDA/6FDA-PDA Copolyimides

Composition PMDA/6FDA	Thickness (μm)	Residual stress at 25 $^{\circ}\text{C}$ ^a (Mpa)	Slope in Cooling curve (MPa/ $^{\circ}\text{C}$)
0/100	10.3	50	0.1287
30/70	11.3	47	0.1199
50/50	11.0	33	0.0781
70/30	11.2	21	0.0423
90/10	10.9	15	0.0012
100/0	10.7	-5	-0.0515

^a All polyimides were cured by one-step from 25 $^{\circ}\text{C}$ to 400 $^{\circ}\text{C}$; heating 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, cooling 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

와 반사모드 모두에 대해 3~60 $^{\circ}$ 범위에서 0.02 $^{\circ}$ 간격으로 데이터를 받았으며, scan speed는 각각 0.4 $^{\circ}/\text{min}$ 으로 고정하였다. 측정된 회절 강도는 각각 58~60 $^{\circ}$ 범위에서 정규화하고, background를 보정하여 비교하였다[19,20].

또한, 고온에서 사슬 운동성을 나타내는 유리전이 거동을 알아보기 위하여 dynamic mechanical thermal analyzer(DMTA) (Polymer Lab. MKIII)를 이용하여 확인하였으며, 40~480 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 승온 속도 5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 주파수 1 Hz에서 측정하였다. 또한, thermal mechanical analyzer(TMA, DuPont Co.)를 이용하여 PMDA첨가에 따른 공중합체 폴리이미드 박막의 열팽창 거동을 알아보았다. 승온 속도는 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 시편의 크기는 모두 가로 3 mm, 세로 10 mm로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 잔류응력 분석

이미드화가 진행되는 동안 25~400 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도 범위에서 승온 속도 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 냉각 속도 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하면서 전구체 박막에 대해서 열적 이미드화 공정과 연속적인 냉각 공정의 잔류응력 변화를 온도의 함수로 측정하였다. 완전히 경화한 후 상온에서 각 공중합체 폴리이미드에 대한 잔류응력을 조성에 따라 Table 1에 나타내었다.

주쇄 구조 내에 회전 가능한 카르복실기와 상대적으로 벌키(bulky)한 CF_3 기를 지닌 6FDA-PDA는 완전히 열적 이미드화를 끝낸 후 상온에서 잔류 응력은 50 MPa로 매우 크게 나타났다. 이에 비해 공중합체 폴리이미드 PMDA/6FDA-PDA에서는 PMDA의 조성이 증가할수록 상온에서 잔류 응력은 각각 47 MPa(PMDA, 30%), 33 MPa(PMDA, 50%), 21 MPa(PMDA, 70%), 15 MPa(PMDA, 90%)로 나타났다. 그리고, PMDA-PDA 응력은 이전의 연구에서 밝혀진 것처럼 온도가 내려감에 따라 감소하는 것으로 보아, 강직한 사슬 구조의 영향으로 열팽창 계수가 웨이퍼 Si(100)보다 낮음을 알 수 있다[21]. 이러한 거동을 Figure 3에 나타내었다.

잔류 응력은 폴리이미드 박막과 기판과의 열팽창 계수의 차이, 그리고 탄성률(E)의 차이, 그리고 온도 경로에 따라 좌우된다. 본 실험에서 사용한 기판 Si(100)의 열팽창계수가 25~400 $^{\circ}\text{C}$ 온도범위에서 3.0 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 이고 모든 박막은 같은 공정 온도를 사용하였으므로, PMDA 첨가에 따라 박막의 탄성률과 열팽창 거동이 크게 달라졌으리라 예측된다. 벌키한 di(trifluoromethyl)기와 같은 회전 가능한 관절기를 지닌 6FDA-PDA 내에 강직한 구조를 가진 PMDA-PDA성분의 증가로 인해 사슬의 운동성은 떨어지고 탄성률(E)은 증가하게 된다. 이러한 탄성률 증가는 응력이 있어 증가를 보여야 함에도 불구하고 실질적으로 응력이 감소하였다. 이는 박막의 열팽창 계수가 응력 값에 지배적으로 관여함을 의미한다. 즉,

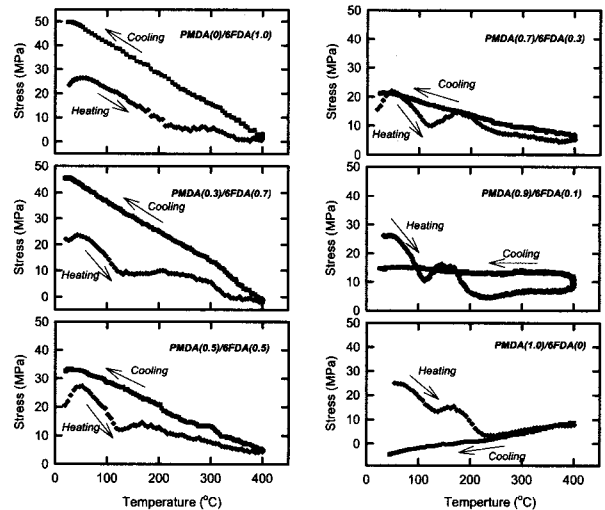


Figure 3. Residual stress behavior of PMDA/6FDA-PDA during imidization of the softbaked precursor polymer thin film on Si(100) wafer as a function of temperature by one step thermal imidization at 400 $^{\circ}\text{C}$.

6FDA-PDA 사슬 축에 따른 회전운동이 가능한 카르복실 기와 상대적으로 벌키한 CF_3 기의 영향은 PMDA조성이 증가할수록 약화되고 6FDA-PDA 사슬 구조의 배향성과 질서도를 강화시켰으리라 생각된다. 따라서, 이들 박막들에 대한 분자 질서도와 배향성 등의 폴리이미드의 모폴로지를 WAXD을 이용하여 분석하였다.

3.2. WAXD 분석

결정성 고분자의 회절은 Bragg법칙으로 정의되는 평면의 규칙성으로 해석 가능하며[11,21,22], 기판 경계면에서 서로 상이한 열팽창 거동으로 발생하는 잔류 응력은 결정성 상보다 무정형 상의 열팽창 거동에 주로 영향을 받게 된다. PMDA 조성이 증가됨에 따라 PMDA/6FDA-PDA 공중합체 폴리이미드의 모폴로지 변화를 각각 Figure 4 (a), (b)에 나타내었다.

6FDA-PDA는 주쇄 구조 상에 벌키한 di(trifluoromethyl)기를 포함하는 화학적 구조를 지니고 있다. 따라서, 6FDA-PDA는 주쇄 상에서 굽힘 진동이 가능하고 상대적으로 유연한 결합을 지니므로 인하여 사슬 질서도가 떨어짐을 예측할 수 있다. 6FDA-PDA의 WAXD 결과는 투과 모드와 반사 모드에서 각각 $\sim 15.3^{\circ}$, $\sim 26.6^{\circ}$, $\sim 41^{\circ}(2\theta)$ 에서 세 개의 완전한 halo를 보이고 있다. 이러한 비슷한 각도에서의 투과모드와 반사모드에서 회절 피크가 나타나는 것으로 보아 특정한 결정성을 가지지 않은 무정형을 나타내고 필름 내 사슬이 등방성을 갖고 무작위하게 배향되어 있음을 보인다. 그러나, 투과 모드에서 (001)피크를 보이지 않는 6FDA-PDA의 사슬 내에 PMDA의 조성이 증가함에 따라서 사슬 축 방향으로 배향성을 나타내는 (001) 피크가 나타나고 피크 강도가 증가하는 것으로 보아 사슬 질서도가 큰 폭으로 증가함을 알 수 있다. 이는 공중합체 폴리이미드의 주쇄 구조 내에 강직한 PMDA-PDA 사슬 단위가 첨가됨에 따라 면 방향으로의 높은 배향성과 질서도를 가지게 됨을 나타낸다.

반사 모드에서 6FDA-PDA의 피크 강도가 PMDA가 첨가됨에 따라 강도가 강해지고 뾰족해지는 것으로 보아, 6FDA-PDA에 비해 상대적으로 질서도를 가진 영역(phase)이 점점 늘어나는 것을 알 수 있다. 또한, 반사모드에서 PMDA 증가에 따라 피크가 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있는데 이는 고분자 사슬의 분자간 거리가 두께 방향으로 더욱 치밀하게 쌓이게 됨을 나타낸다.

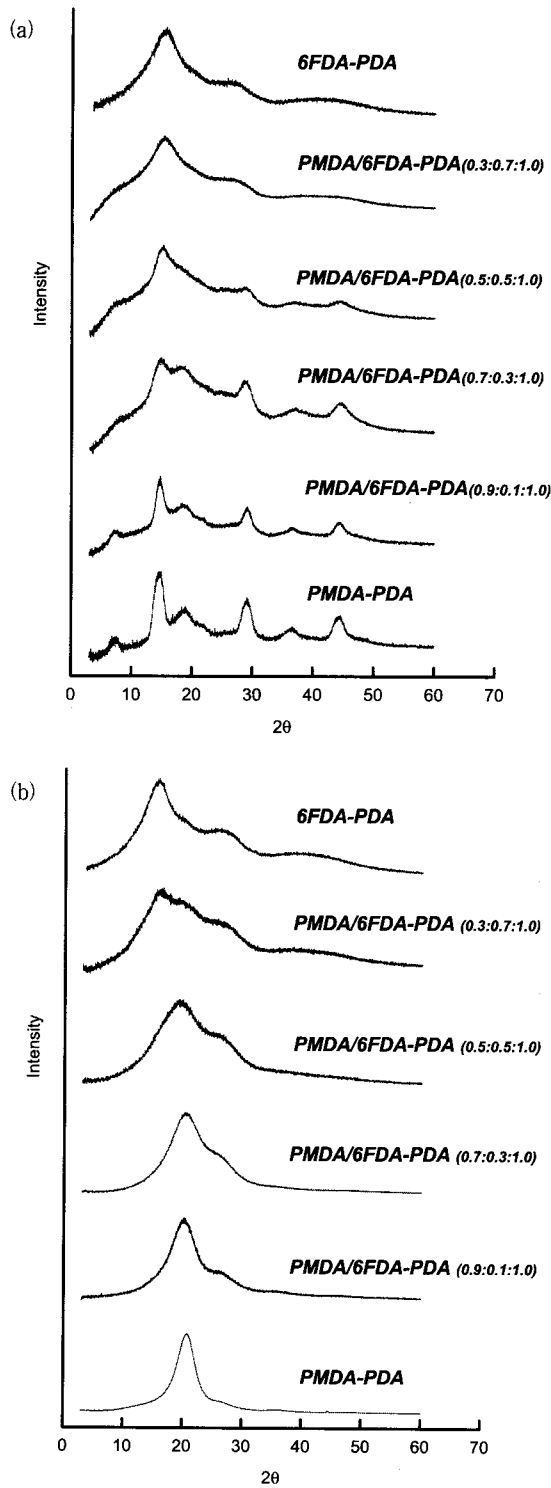


Figure 4. (a) WAXD pattern for transmission mode of PMDA/6FDA-PDA film cured to 400 °C; (b) WAXD patterns for reflection mode of PMDA/6FDA-PDA film cured to 400 °C.

6FDA-PDA에서 사슬간 평균 거리는 각각 면 방향과 두께 방향으로 5.80 Å, 5.77 Å이었다. 이는 6FDA-PDA 사슬 내의 별키한 di(trifluoromethyl)기로 의해 사슬 간 거리가 상당히 큰 것으로 사

Table 2. Mean Intermolecular Distances and Coherence Length in Thin Films of Copolyimides

Composition PMDA/6FDA	Film thickness (μm)	Mean intermolecular distances ^a	
		In-plane ^b (Å)	Out-of-plane ^c (Å)
0/100	10.3	5.80	5.77
30/70	11.3	5.75	5.22
50/50	11.0	5.10	4.65
70/30	11.2	4.85	4.45
90/10	10.9	4.74	4.38
100/0	10.7	4.68	4.33

^a Estimated from the maximum of X-ray diffraction peaks corresponding to the intermolecular spacing; ^b Calculated from the peak maximum of amorphous halos in the transmission WAXD patterns; ^c Calculated from the peak maximum of amorphous halos in the reflection WAXD patterns.

료된다. 그러나 PMDA 조성이 증가함에 사슬분자간 평균거리가 큰 폭으로 감소하여 PMDA-PDA에서는 각각 4.68 Å, 4.33 Å로 나타났다. 즉, PMDA 조성 증가에 따라 사슬의 밀집 정도와 질서도가 증가한 경향과 일치하였다. 따라서 PMDA 조성에 따라 변화한 모폴로지의 영향, 즉 강직성과 질서도가 큰 폭으로 증가하여 상온에서 잔류 응력이 큰 폭으로 감소하였음을 알 수 있다. 즉, PMDA가 첨가되면서 공중합체 폴리이미드 PMDA/6FDA-PDA는 상대적으로 낮은 열팽창계수와 잔류 응력을 나타냈음을 알 수 있다. 이러한 경향은 Figure 3의 잔류 응력 결과와도 일치하며 증가된 면방향 배향성과 질서도로 인해 유리전이 온도 또한 증가할 것으로 사료된다. 투과모드와 반사모드에서의 amorphous 최대 피크에서 계산한 면 방향과 두께 방향으로의 분자간 평균 거리를 Table 2에 나타내었다.

3.3. 사슬 운동성 분석 및 열팽창 거동

분자 질서도나 배향성 같은 형태학적 구조와 더불어 온도에 따른 사슬의 운동성도 잔류 응력과 밀접한 관련성이 있다. 순수한 폴리이미드와 공중합체 폴리이미드 박막의 유리전이온도 측정을 위해 DMTA 분석을 하여 Figure 5에 나타내었다. 저장 탄성률(log E')과 tan δ의 그래프로부터 유리전이온도는 공중합체 폴리이미드 PMDA/6FDA-PDA에서 PMDA의 조성이 증가할수록 증가하였으며, 각각 415 °C(PMDA, 30%), 450 °C(PMDA, 50%), 480 °C(PMDA, 70%), >500 °C(PMDA, 90%)으로 나타났다. 그리고, 순수 6FDA-PDA의 저장 탄성률은 350 °C에서 급격히 감소하였다. 즉, PMDA가 첨가됨에 따라 폴리이미드 사슬 운동성이 극히 제한되면서 상온에서의 잔류응력 발생을 감소시켰음을 알 수 있다. 특히, PMDA-PDA의 높은 유리전이 온도와 가장 큰 저장 탄성율로 보아 우수한 사슬 강직성을 지니고 있음을 알 수 있다. 따라서, PMDA 조성이 폴리이미드 주쇄 내로 첨가됨에 따라 제한된 사슬 운동성이 낮은 잔류응력이 유도하였음을 뒷받침해준다.

PMDA 조성 증가에 따른 폴리이미드 박막의 열팽창에 따른 잔류응력 거동을 확인하기 위해 TMA 분석을 하였다. 폴리이미드 박막의 열팽창 정도를 나타내는 인장율은 PMDA가 첨가됨에 따라 3.12%에서 0.89%로 감소하였다. 즉, PMDA가 주쇄 구조에 들어감에 따라 증가된 면 방향 배향성과 제한된 사슬 운동성으로 인해 열팽창 거동도 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며 잔류 응력 거동과도 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있다. 위의 실험 결과를 Table 3에 나타내었다.

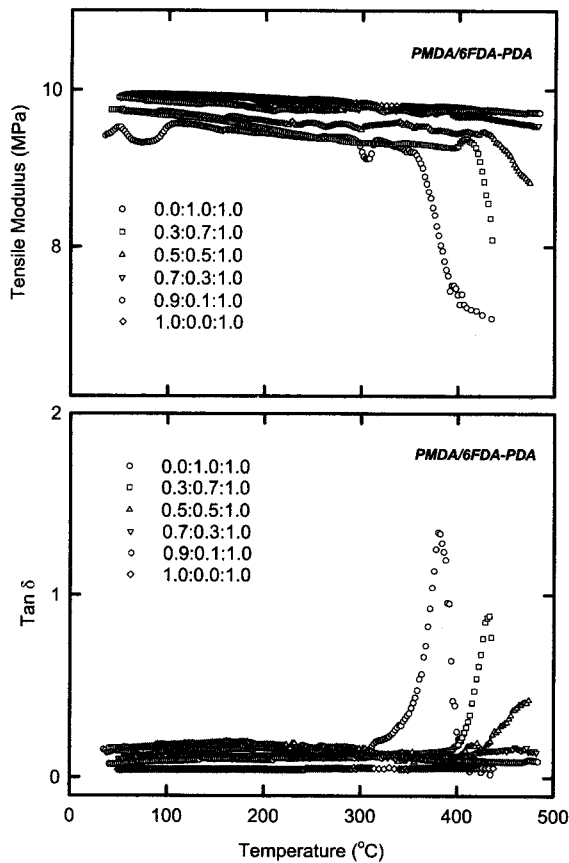


Figure 5. DMTA analysis of PMDA/6FDA-PDA copolyimides cured to 400 °C.

Table 3. Thermal Expansion Properties and Glass Transition Temperature of PMDA/6FDA-PDA Copolyimides by Thermal Imidization at 400 °C for 1 h

Composition PMDA/6FDA	Thickness (μm)	Elongation (%)	TEC ^a (ppm/°C)	Tg ^b (°C)
0/100	10.3	3.12	42.3	350
30/70	11.3	2.10	31.74	415
50/50	11.0	1.07	15.47	450
70/30	11.2	1.05	8.465	480
90/10	10.9	1.01	6.21	>500
100/0	10.7	0.89	2.10	>500

^a TEC was averaged over 50~300 °C; ^b Glass transition temperature(T_g) was measured using DMTA with ramping rate at 5.0 °C/min and frequency at 1 Hz over 50~485 °C

4. 결 론

Dianhydride로서 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride (PMDA), 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride(6FDA), diamine으로서 1,4-phenylenediamine(PDA)을 사용하여 homopolyimides인 PMDA-PDA, 6FDA-PDA와 각기 다른 당량비의 copolyimides를 각각의 poly(amic acid)로부터 열적 경화 과정을 통해 제조하였다. 완전히 이미드화한 후 상온에서 이들 폴리이미드 박막의 잔류 응력은 주쇄 구조 내에 PMDA조성이 증가함에 따라 큰 폭으로 감소하였다. 이는 별키한 di(trifluoromethyl) 기

를 지닌 6FDA-PDA 폴리이미드의 주쇄 내로 무작위적으로 삽입된 강직한 구조를 지닌 PMDA-PDA 단위체에 의해 사슬 분자간 평균 거리가 감소하였고 사슬 배향성과 질서도가 매우 향상되어 상온에서 잔류 응력이 신장 모드로 감소하였음을 WAXD 분석을 통해 알 수 있었다. DMTA, TMA 분석을 통해 PMDA 조성의 증가는 폴리이미드 사슬의 운동성을 제약하고 상대적으로 낮은 열팽창계수를 유도함을 확인하였다. 결과적으로 폴리이미드 박막의 잔류응력은 폴리이미드의 모폴로지(사슬 강직도, 질서도, 배향도) 변화뿐만 아니라 고온에서의 사슬 운동성에도 밀접한 관련성이 있었다. 더불어 PMDA/6FDA-PDA(0.9:0.1:1.0) 폴리이미드 박막이 순수 PMDA-PDA의 높은 T_g로 인한 공정상의 어려움과 순수 6FDA-PDA의 상대적으로 높은 응력을 서로 보완해 우수한 기계적 물성을 갖는 저응력 층간 절연막으로서의 가능성을 보였다.

감 사

본 연구는 정보통신부 대학 기초 연구 지원(과제번호: #96100-BT-11)으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. L. T. Manzione, "Plastic packaging of microelectronic devices," 68, Van Nostland Reinhold, New York, (1990).
2. K. L. Mittal, "Polyimide: synthesis, characterization and application," Plenum, New York (1985).
3. F. Moghadam and K. Moghadam, *Solid State Technol.*, **27**, 149 (1984).
4. M. Ree, K. J. Chen, D. P. Kirby, N. Katzenellenbogen, and D. Grischkowsky, *J. Appl. Phys.*, **72**, 2014 (1992).
5. Richard, M. Ikeda, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.*, **4**, 353 (1966).
6. S. Numata, K. Fugisaki, and N. Kinjo, *Polymer*, **28**, 2282 (1987).
7. H. M. Tong, C. K. Hu, C. Feger, and P. S. Ho, *Polym. Eng. & Sci.*, **26**, 1213 (1970).
8. J. C. Coburn, M. T. Pottiger, S. C. Noe, and S. D. Senturia, *Polymer*, **32**, 1271 (1993).
9. R. Ginsburg and J. R. Susko, in *Polyimides Vol. 1*, ed. K.L. Mittal, 237, Plenum Press, New York, (1984).
10. F. W. Smith, H. J. Neuhaus, and S. D. Senturia, *J. Electronic Mat.*, **16**, 93 (1987).
11. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, "Polyimides," Chapman & Hall, New York, (1990).
12. J. H. Jou, P. T. Huang, and W. P. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 857 (1991).
13. H. Han, J. Seo, M. Ree, S. M. Pyo, and C. C. Gryte, *Polymer*, **39**, 2963 (1998).
14. M. Ree, S. Swanson, and W. Volksen, *Polymer*, **34**, 1423 (1993).
15. M. Ree, T. L. Nunes, W. Volksen, and G. Czornyj, *Polymer*, **6**, 1228 (1992).
16. H. Chung, J. Hwang, Y. Joe, and H. Han, *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 329 (1998).
17. Timosenko, *J. Opt. Soc. Am.*, **11**, 232 (1925).
18. J. J. Wotman, and R. A. Evans, *Appl. Phys.*, **36**, 153 (1965).
19. H. Han, M. Ree, and C. C. Gryte, *J. Polym. Sci.: Part B:*

- Polym. Phys.*, **33**, 505 (1995).
20. H. Han, M. Ree, and C. C. Gryte, *Polymer*, **8**, 1663 (1995).
21. M. Ree, K. Kim, S. H. Woo, H. Chang, *J. Appl. Phys.*, **81**, 698 (1997).
22. M. I. Bssonov, M. M. Koton, V. V. Kudryyavtsev, and L. A. Latus, "Polyimides: Thermally Stable Polymer," 1, Consultants Bureau, New York (1987).
23. Y. Oishi, K. Itoyo, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Polym. J.*, **21**, 771 (1989).
24. S. Rhee, J. Park, B. Moon, and M. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, No. 3 (1995).
25. L. Leung, D. J. Williams, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, *Polym. Bull.*, **16**, 457 (1980).