HWAHAK KONGHAK Vol. 37, No. 1, February, 1999, pp. 64-71
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

폴리이미드 박막의 잔류 응력과 응력 완화 현상

정현수 · 황재욱* · 조영일 · 한학수†

연세대학교 공과대학 화학공학과
*재능전문대학 공업화학과
(1998년 5월 18일 접수, 1998년 10월 27일 채택)

Residual Stresses and Relaxation Behaviors of Polyimides Thin Films

Hyun Soo Chung, Jae Wook Hwang*, Yung Il Joe and Hak Soo Han†

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
**Dept. of Industrial Chemistry, Jaeneung College, Inchon 401-070, Korea*
(Received 18 May 1998; accepted 27 October 1998)

요 약

Poly(p-phenylene pyromellitimide)(PMDA-PDA)와 poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide)(PMDA-ODA)를 각각의 poly(amic acid) 및 poly(amic diethyl ester)전구체로부터 제조하였다. 이들 박막에 대하여, Thin Film Stress Analyzer (TFSA)를 이용하여 폴리이미드 박막의 잔류 응력거동은 공정온도(25-400 ℃) 하에서 전구체의 열적 이미드화에 따라 실시간으로 측정되었고, 수분 흡수에 따른 응력 완화 현상은 25 ℃와 100 % 상대 습도하에서 수정된 Fick's law를 적용하여 모사하였다. 또한, 전구체의 종류에 따른 모폴로지와 잔류 응력거동과 관계는 WAXD을 이용하여 조사되었다. 폴리이미드 박막의 잔류 응력은 PMDA-ODA(PAA)~PMDA-ODA(PAE)>PMDA-PDA(PAE)>PMDA-PDA(PAA) 순이었고, 박막 내부로의 수분 확산 속도는 PMDA-ODA(PAA)>PMDA-ODA(PAE)>PMDA-PDA(PAE)>PMDA-PDA(PAA) 순이었다. 결과적으로, 폴리이미드 박막의 잔류 응력과 박막내로의 수분 흡수에 의한 응력 완화 거동은 전구체 종류와 이미드화 과정에 따른 폴리이미드의 모폴로지(사슬 강직도, 질서도, 배향도) 변화와 관련성이 있게 나타났다. 또한, 100 % 습도에서 측정된 폴리이미드 박막에 대한 응력 완화 계수는 전자 미세 저울로 측정한 수분 확산도와 일치하는 경향을 나타내었다.

Abstract — Poly(p-phenylene pyromellitimide) (PMDA-PDA) and poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide) (PMDA-ODA) films were prepared from their poly(amic acid) (PAA) and poly(amic diethyl ester) (PAE) precursors. For these thin films, residual stresses were detected *in-situ* during thermal imidization of the polyimide precursors as a function of processing temperature over the range 25-400 ℃ using thin film stress analyzer, whereas moisture-induced stress relaxation was simulated as a function of time in 100 % relative humidity at 25 ℃ by a modified Fick's law. In addition, their relationship between morphological structures and residual stress behaviors depending on precursor origins were investigated by X-ray diffraction. In comparison, the residual stress was in the increasing order PMDA-ODA(PAA)~PMDA-ODA(PAE) >PMDA-PDA(PAE)>PMDA-PDA(PAA) and coefficient of water diffusion into thin films was in the increasing order PMDA-ODA(PAA)>PMDA-ODA(PAE)>PMDA-PDA(PAE)>PMDA-PDA(PAA). Conclusively, the residual stress and the stress relaxation behaviors induced by water diffusion kinetics were strongly affected by the morphology nature (chain rigidity, chain order, orientation) depending on the precursor origins and imidization step. In addition, stress relaxation coefficients for these polyimide films measured at 100 % relative humidity show consistent trend with water diffusivity of polyimide thin films measured by electro-microbalance.

Key words: PMDA-PDA, PMDA-ODA, Residual Stress, Diffusivity, Morphology

1. 서 론

내열성 폴리이미드는 우수한 기계적 성질, 낮은 유전상수 및 화학적 저항성을 지니고 있기 때문에, 반도체 및 미세 전자 산업에서 중간 절연막이나 패키징 소재로 광범위하게 응용되며 연구되어지고 있다. 고성능 전자 소자가 다층 구조를 가지게 됨으로써 인접한 경계면에서 물리적 특성 차이로 인한 응력이 집적 소자의 균열이나 층간 박리와 같은 치명적인 문제를 야기하게 된다[1,2]. 또한 주위의 수분이 흡수됨에 따라 전자 소자내 금속이 부식되고, 접착력이 약화되며, 유전 상수가 증가된다는 점에서 응력 완화 현상이 최근 많은 관심을 끌고 있다. 따라서 온도에 따라 발생하게 되는 응력의 변화와 수분의 흡수에 따른 완화거동은 전자 소자 패키지용 소재로써의 신뢰도 향상을 위한 중요한 정보가 된다[3-5]. 반도체 고집적 공정 중에 발생하는 패턴 변형, 보호막 균열, 칩 파괴 등의 치명적인 문제를

†E-mail : hshan@bubble.yonsei.ac.kr

방지하기 위해서, 다층 구조내의 경계면에서 발생하게 되는 응력 거동을 이해하고 이를 최소화시키는 연구가 세계적으로 많이 진행되고 있다[6-18]. 일반적인 반도체 소자의 절연막으로 사용되는 폴리이미드의 열적 거동은 주로 분자 배향도와 고분자 사슬의 강직성에 의해 영향을 받게 됨으로, 폴리이미드와 인접하는 금속이나 쎄라믹과의 경계면에서 발생하는 열 응력은 폴리이미드의 주쇄 구조와 분자 배향도에 따라 변화될 수 있으며[8, 9], 사슬 배향도는 반복 단위의 강직성과 박막의 두께, 이미드화 공정 조건에 의해 영향을 받기 때문에[10, 11], 이를 조절하여 열적 응력의 조절이 가능하다. 또한, 동일한 구조를 지니더라도 전구체를 변화시킴으로써 형태학적 구조와 특성의 변화가 나타나며[14, 16, 17], 이로 인하여 잔류 응력거동이 다르게 나타난다. 특히, 선형적인 사슬 구조를 지닌 폴리이미드, PMDA-PDA의 경우 전구체에 따라 온도에 따른 응력거동이 매우 상이하게 나타났다[21]. 가용성 전구체로부터 제조되는 폴리이미드는 공정 중에 사슬 재배열이 가능하므로[12, 13] 이미드화 과정 중이나 고온에서 어닐링 조건을 조절함으로써 상온에서 잔류 응력을 최소화하는 공정 요소로써 이용할 수 있다. 주위 환경으로부터의 고분자 박막내로 침투하는 수분 흡수 거동과 더불어 폴리이미드 응력 완화 거동을 관찰하여 방향족 폴리이미드의 수분 확산도를 해석하는 연구가 진행되고 있으며[15-17], 수분 흡수 속도에 대해서 상호 비교가 시도되었다. 그러나, 실험 기법의 차이, 박막 제조 공정과 주위 습도의 차이에 따라 수분의 확산도와 응력 완화 거동은 매우 다르게 나타나게 되므로 정확한 기준을 가지고 비교되지는 못하였다. 즉, 전자 미세 저울(electro-microbalance)을 이용한 중량법(gravimetric method)에서는 수분이 박막 내부로 확산함에 따라 증가하는 무게 변화로 확산도(diffusivity)를 결정하는데 비해, 응력 완화 현상은 수분 흡수거동과 잔류 응력이 서로 복합적인 영향을 미치기 때문에, 주위의 습도에 따라 평형 응력 완화량과 응력 완화 속도가 상이할 것이라 생각되어진다.

따라서, 본 연구에서는 PMDA-PDA, PMDA-ODA의 amic acid(PAA)와 amic diethyl ester(PAE)를 제조하여, 1단계 열적 이미드화로 공정 온도 범위(25-400 ℃)내에서 실시간으로 측정하였으며 사슬 강직도와 전구체에 따른 이미드화 조건의 영향을 비교하였다. 그리고, 400 ℃에서 완전히 이미드화된 박막에 대해서 수분의 확산에 따른 응력 완화를 25 ℃와 100 % 상대 습도에서 측정하여 기존의 실험결과와 비교 분석하였다. 또한, 전구체에 따른 사슬의 모폴로지와 배향성이 폴리이미드 박막의 잔류 응력과 응력 완화 현상에 미치는 영향은 wide angle x-ray diffraction(WAXD)을 이용하여 해석하였다.

2. 실 험

2-1. 폴리이미드 박막

PMDA-PDA PAE와 PMDA-ODA PAE는 NMP내에서 diamine과 PMDA diethyl ester diacyl chloride의 중합으로 합성되었으며, HCl 같은 부산물을 제거하기 위해서 증류수와 메탄올에 세척하여 진공 건조기에서 약 50 ℃로 24시간 건조하여 사용하였다[19, 20]. 대응하는 전구체인, PMDA-PDA PAA와 PMDA-ODA PAA는 일반적인 용액 중합 방법으로 합성하였다. 용액 중의 고분자 농도는 약 10-15 wt%로 조절하였다. 폴리이미드의 합성 경로는 Fig. 1과 같다.

또한 합성한 전구체 박막의 온도 변화에 따른 이미드화의 정도는 각각 80 ℃, 150 ℃, 300 ℃, 400 ℃까지 열처리한 박막의 IR peak를 FT-IR(ATI Mattson Co.)로 확인하였다.

2-2. 잔류 응력

폴리이미드 전구체를 웨이퍼에 스핀 코팅하고 80 ℃에서 30분간

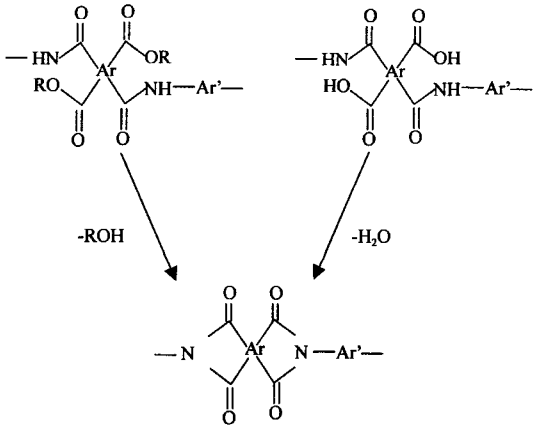

Fig. 1. Synthetic path of PMDA-ODA polyimide with different precursor type.

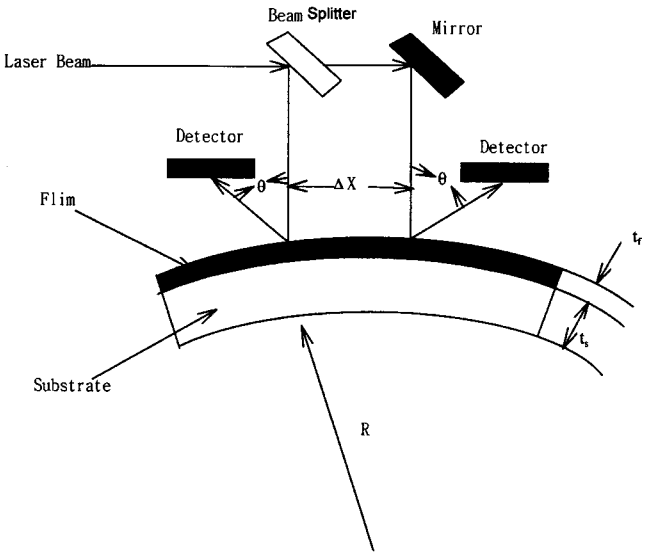

Fig. 2. The schematic diagram of Thin Film Stress Analyzer(TFSA).

prebake한 후 Thin Film Stress Analyzer(TFSA)를 이용하여 25-400 ℃까지 열적 이미드화하는 과정에 나타나는 잔류 응력의 변화를 실시간에 따라 측정하였다. TFSA의 장치 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 승온 속도와 냉각 속도는 각각 2 ℃/min, 1 ℃/min로 하였고, 400 ℃에서 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[21, 33, 36].

실리콘 웨이퍼의 곡률(curvature)과 박막의 잔류응력을 나타내는 관계식은 식 (1)과 같이 나타난다[22]. 여기서 아래 첨자 s와 f는 각각 기판과 폴리이미드 박막을 나타내며, E는 Young's modulus, ν는 Poisson's ratio이다. R_1과 R_2는 각각 폴리이미드 박막을 코팅하기 전과 후의 곡률이며 t는 폴리이미드 두께이다.

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

본 실험에서 사용된 실리콘 기판, Si(100)의 biaxial modulus, $E_s/(1-\nu_s)$는 180500 MPa로 계산하였다[23].

또한, 400 ℃까지 완전히 curing된 폴리이미드 박막을 24시간 이상 진공 건조한 후 25 ℃, 100 % 상대 습도 하에서 박막내로의 수분

확산에 따른 응력 완화 거동을 TFSA를 이용하여 측정하였다. 일반적으로 기판에 부착된 폴리이미드 박막은 열팽창 계수, 기판, 그리고 공정조건에 따른 응력을 받게 된다. 신장이나 압축 모드의 응력을 가진 박막은 수분이 흡수됨에 따라 팽윤 현상이 일어난다. 팽윤 현상은 그 자체로 압축 효과를 지니게 됨에 따라 응력은 더욱 낮은 수치를 보이게 된다. 실험결과를 수정된 Fickian 모델로 분석하여 응력 완화 속도를 추정하였다. 기판 위의 폴리이미드 박막 내부로 수분이 확산됨에 따라 발생하는 응력 완화는 두께 t_f를 가지는 평판에로의 비정상 상태 확산으로 해석할 수 있고, 계의 초기 조건과 경계조건에 따라 Crank[18, 24-26] 등에 의해 다양한 계에 대한 해가 구해졌다. 초기에 일정한 응력을 지닌 고분자 박막이 순간적으로 일정한 상대습도를 갖는 주위 환경에서, 박막 표면의 초기 응력이 일정하고 기판과의 경계면에서 응력 변화가 없다는 조건하에서 수분에 대한 응력 완화는 박막 표면의 수분 농도가 일정할 때, Fick's law로부터 다음과 같이 유도된다.

$$\sigma_w(t) = \sigma_0 - \Delta\sigma\left[1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(2n-1)^2}\exp\left\{\frac{\pi^2(2n-1)^2}{4t_f^2}\mathrm{St}\right\}\right] \quad (2)$$

식 (2)에서 σ_0는 시간이 0일 때 초기 응력이며, $\Delta\sigma$는 초기 시간과 평형이 이루어진 시간에서의 응력 차이이다. S는 수분에 의한 응력 완화 계수이며 t_f는 박막의 두께를 나타낸다. 시간에 따른 응력 완화 거동이 식 (2)를 따르게 될 때, Fickian 거동이라고 하며, 모사를 통해서 잔류 응력 완화 계수를 추정하였다.

2-3. WAXD

Wide Angle X-ray Diffraction(WAXD) 분석은 Rigaku 수평 회절기(XRD : D/MAX, RIGAKU, JAPAN)를 이용하여 θ/2θ 방법으로 각각 반사(reflection)와 투과(transmission) 모드를 사용하여 측정하였다. 또한 35 kV, 40 mA에서 광원은 CuKα를 이용하였다. 데이터는 3-60° 범위에서 0.02° 간격으로 받았으며, scan speed는 0.4°/min으로 조절하였다. 측정된 회절 강도는 각각 58-60° 범위에서 정규화하고, background를 보정하여 비교하였다[27, 28].

3. 결과 및 고찰

3-1. 이미드화

실리콘 웨이퍼 위에 코팅한 PMDA-ODA의 전구체; PAA와 PAE를 80 ℃에서 30분 동안 prebake한 후, curing 공정을 거치면서 온도에 따른 이미드 특성 피읶의 성장을 확인하였다[20, 29]. Curing 온도에 따른 전구체와 폴리이미드의 IR spectrum의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. PMDA-ODA PAA의 경우, 온도가 점점 증가함에 따라 amide 특성 흡수 띠인 1,661 cm^{-1}(C=O stretch)와 1,529 cm^{-1}(N-C-O stretch)가 점점 줄어들고 이미드기를 나타내는 1,777 cm^{-1}(symmetrical C=O stretch)와 725 cm^{-1}(imide ring)가 증가하는 것을 볼 수 있었다.

또한 PMDA-ODA PAE에서는 2,988 cm^{-1}(C-H stretch), 3,301 cm^{-1}(N-H stretch)의 ester 특성 피읶이 감소하면서 이미드 특성기가 증가함을 Fig. 3(b)에서 확인하였다. 온도에 따른 전구체의 이미드화 거동을 추정할 때, 300 ℃에서 amide 특성 피읶은 완전히 사라졌으나, PAE에서 ester 특성 피읶이 존재하는 것으로 보아 PAE에서 이미드화가 PAA보다 늦게 진행됨을 알 수 있다. 그리고 전구체 ; PAA와 PAE, 그리고 완전히 이미드화된 박막의 특성피읶을 Table 1에 나타내었다.

3-2. 잔류 응력 및 완화

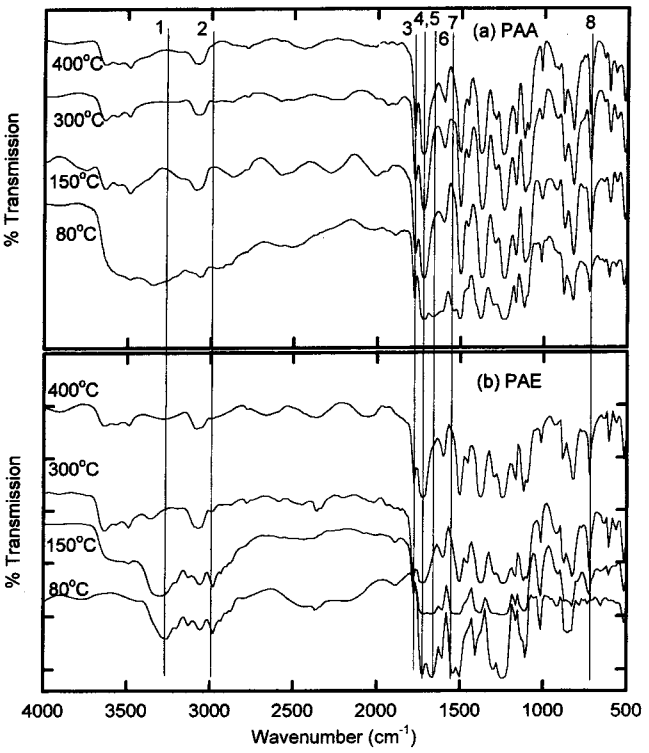

Fig. 3. FT-IR analysis curve of PMDA-ODA film under various curing temperature (a) PAA, (b) PAE.

Table 1. Infrared absorption spectroscopy assignments for key vibrations of aromatic precursors and polyimide

Precursors vibration			Polyimide vibrations	
Peak number	Wave number cm^{-1}	Type of vibr.	Wave number cm^{-1}	Type of vibr.
1	3301	N-H str. (amide)		
2	2988	C-H str. (ester)		
3			1777	C=O str. (imide)
4	1716	C=C str. (ester)		
5			1716	C=O str. (imide)
6	1661	C=C str. (amide)		
7	1529	N-C-O str. (amide)		
8			725	imide ring

상온에서 각 폴리이미드 주쇄 구조에 대한 잔류 응력을 Table 2에 나타내었다. PMDA-PDA의 경우 전구체 종류를 달리하여 1단계 이미드화 공정에 대한 잔류 응력의 거동은 4단계 이미드화 과정과 거의 비슷한 거동을 보였지만, 상온에서의 응력 수준은 낮게 나타났다.

Fig. 4(a)에서, PMDA-PDA PAA를 80 ℃에서 30분간 prebake한 후, 상온에서의 잔류 응력은 약 26 MPa 정도였다. 또한, PMDA-PDA (PAA)의 사슬 운동성이 매우 낮기 때문에 400 ℃에서도 응력이 약 8.1 MPa로 상당히 높게 나타나며, 1시간 동안 어닐링 후 냉각시킴에 따라 응력 곡선은 온도에 따라 감소하였다. 25 ℃에서 이미드화가 이루어진 PMDA-PDA(PAA)의 잔류 응력이 압축 모드로 약 4.5 MPa

Table 2. Resulting residual stress in polyimide thin films[a] according to different imidization step

Polyimide	Precursor type	Imidization process[b]	Residual stress at 25 ℃ (MPa)	Glass transition temperature (℃)[c]
PMDA-PDA	PAA	1 step	−4.5	>500 ℃
	PAA	4 steps	−16	
	PAE	1 step	13	>500 ℃
	PAE[d]	4 steps	9	
PMDA-ODA	PAA	1 step	30	400 ℃
	PAA	4 steps	30	
	PAE	1 step	29	400 ℃
	PAE	4 steps	29	

[a]All precursor films were prebaked at 80 ℃/30 min. A heating rate between steps was 2.0 ℃/min. And then all films were cooled with a rate of 1 ℃/min to 25 ℃. The thickness of the imidized film was ca. 10 μm. [b]A 4 steps process : 150 ℃/30 min, 230 ℃/min, 300 ℃/min and 400 ℃/1 h. Obtained from Refs.[17, 33]. [c]Obtained from Refs.[4, 9, 18]. [d]Obtained from Refs.[35].

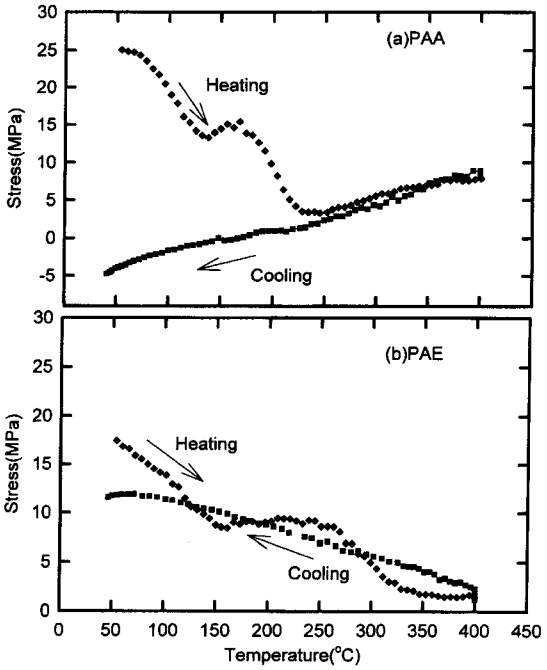

Fig. 4. Residual stress behaviors of PMDA-PDA thin films versus temperature (a) PAA, (b) PAE.

를 보였다. 이는 4단계 어닐링, 150 ℃/min, 230 ℃/30 min, 300 ℃/30 min, 400 ℃/1 hr를 부여했을 때의 잔류 응력, 16 MPa보다 훨씬 감소했음을 알 수 있다. 즉, 여러 단계의 어닐링을 거친 후 고분자 박막의 사슬 배향성이 평면 방향으로 더 증가된 것으로 보인다. 따라서, 여러 단계의 어닐링 공정을 통해서 제조된 폴리이미드는 기판과 증가된 열적 불일치를 보이리라 예상되므로 강직한 사슬구조의 PMDA-PDA의 경우, 잔류 응력 최소화 측면에서 1단계 이미드화 공정이 보다 유리함을 예측할 수 있다. 그러나, 공정 조건 차이에도 불구하고 이미드화가 이루어진 PMDA-PDA(PAA) 응력이 온도가 내려감에 따라 감소하는 것으로 보아, 열팽창 계수는 웨이퍼보다 낮음을 알 수 있다[30]. 이에 반해 Fig. 4(b)에서, PMDA-PDA(PAE)의 이미드화 공정에 따른 잔류 응력 거동은 PMDA-PDA(PAA)와는 매우 상이한 결과를 보였다. 상온에서 PAE의 응력은 약 18 MPa이었고, 400 ℃까지 지속적으로 온도에 따라 감소하는 거동을 보였다. 400 ℃에서의 응력은 약 1.8 MPa 정도를 보였으며, 1 ℃/min으로 냉각시킴에 따라서 잔류 응력은 PAA와는 달리 증가하여 상온에서 약 13 MPa 정도의 잔류 응력을 보였다. 온도-응력 곡선은 폴리이미드의 열팽창 거동에 크게 의존하므로, PMDA-PDA(PAE)의 사슬 강직성이 PMDA-PDA(PAA)보다 약하며, 실리콘 웨이퍼보다 열팽창 계수가 클 것이라 사료된다. 그러나, 이미드화 과정에 여러 단계의 어닐링을 가하였을 때의 상온에서 응력, 9 MPa보다는 상대적으로 증가되었음을 알 수 있다. 즉, PMDA-PDA의 이미드화 공정에서 어닐링 단계를 둠에 따라 응력이 신장 모드에서 압축 모드로 진행된다는 것을 알 수 있으며, 공정 조건에 따른 사슬 배향성의 차이가 상온에서 박막의 잔류응력에 큰 영향을 준다는 것을 예측할 수 있다.

사슬 가운데 ether 결합으로 인해 약간의 유연성을 가진 PMDA-ODA에서는 공정 온도 25-400 ℃ 범위내에서 거의 동일한 응력, 29-30 MPa 정도였다. 즉, 전구체, PAA와 PAE 종류와 이미드화 공정 조건, 1단계와 4단계 어닐링에 관계가 없이 상온에서 잔류 응력 수준이 영향을 받지 않았다. Fig. 5에서, 상온에서 PMDA-ODA 전구체의 응력은 약 10-12 MPa 정도였으며, 400 ℃에서 어닐링 시의 응력은 전구체에 관계없이 거의 0에 접근하였다. PMDA-ODA의 경우, 400 ℃에서 사슬 운동성이 좋은 것으로 보아 유리전이 온도와 관련지을 수 있으며, 이는 Table 2에서 보듯이 PMDA-ODA의 유리전이 온도와 일치함을 알 수 있다. 400 ℃에서 60분간 curing한 후 1 ℃/min으로 냉각시킨 경우에는 응력이 선형적으로 증가하는 거동을 보이고 있으며, 상대적으로 유연한 구조를 가진 PMDA-ODA의 잔류 응력은 상온에서 잔류 응력이 PAA가 30 MPa, PAE가 29 MPa로 거의 비슷하게 나타났다. 즉, 상온에서 강직한 구조의 PMDA-PDA보다 잔류 응력이 크게 나타난 것으로 보아서 PMDA-ODA 사슬이 증가된 열팽창을 한다는 것을 알 수 있으며, PMDA-PDA와는 달리 전구체에 대한 의존성은 별로 없다고 사료되어진다. 또한, PMDA-PDA와는 달리 고온에서 사슬 운동성의 증가로 어닐링 조건에 따라 사슬 배향성이 크게 영향을 받지 않기 때문에 상온에서 잔류 응력이 별 차이가 나지 않았다.

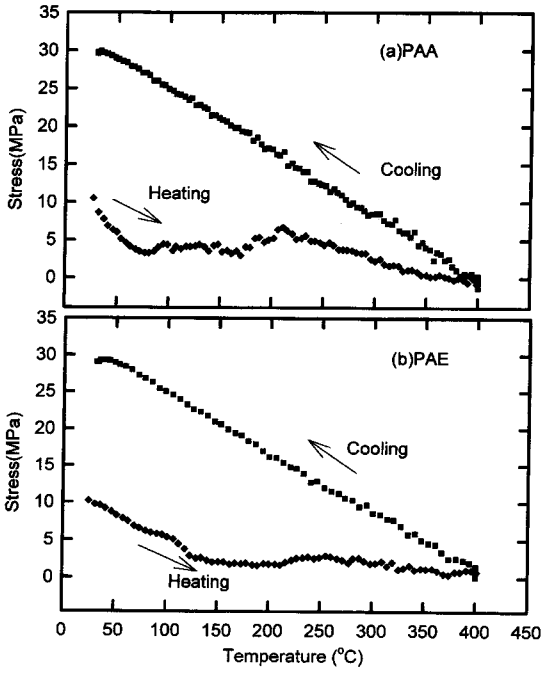

Fig. 5. Residual stress behaviors of PMDA-ODA thin films versus temperature (a) PAA, (b) PAE.

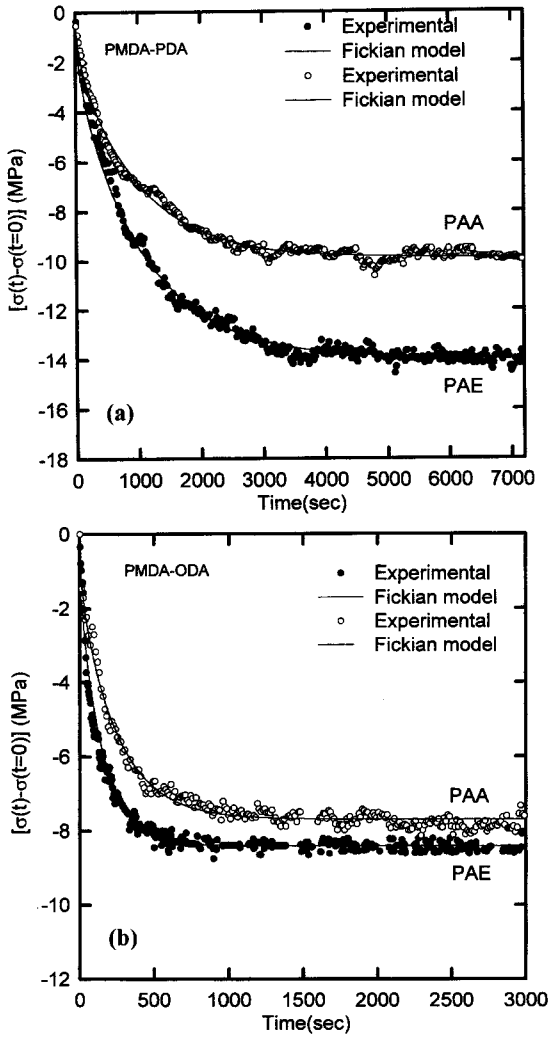

Fig. 6. Residual stress relaxation of polyimide films at 25 ℃ in 100 % relative humidity as a function of time; (a) PMDA-PDA, (b) PMDA-ODA.

Table 3. Comparison between stress relaxation behaviors and water sorption behavior in polyimide thin films due to water sorption

Polyimide	Precursor type	Stress relax. (MPa)[a] (at 25 ℃, 100 % R.H.)	Relaxation coeff.[a] S, $\times 10^{-10}$ cm^2/sec	Relaxation coeff.[b] S, $\times 10^{-10}$ cm^2/sec	Diffusivity D,[c] $\times 10^{-10}$ cm^2/sec
PMDA-PDA	PAA	9.9	11.98	9.23	3.60
	PAE	14.4	13.13	8.1[d]	7.30
PMDA-ODA	PAA	7.7	28.84	16.8	10.50
	PAE	8.1	22.78	37.8	9.00

[a]Stress relaxation coefficient for the water sorption at 25 ℃ and in 100 % RH. [b]Stress relaxation coefficient for the water sorption at 25 ℃ and in 50 % RH. Obtained from Refs.[17, 33]. [c]Diffusion coefficient for the water sorption at 25 ℃ and in 100 % RH. Obtained from Refs.[16, 17, 27, 28]. [d]*m*-PMDA-PDA.

수분 흡수에 따른 PMDA-PDA와 PMDA-ODA 박막의 응력 완화를 25 ℃, 100 % 상대습도에서 측정하여 실험결과를 Fig. 6과 Table 3에 나타내었다. 본 연구에서는 Ree 등[21]의 연구 결과와는 달리, 초기 응력이 신장 모드나 압축 모드에 상관없이 수분이 박막내로 확산됨에 따라 발생한 팽윤 현상으로 인하여 응력은 더욱 낮은 수치를 보였다.

수분에 따른 영향을 살펴보고자 수정된 Fickian식을 적용한 결과, PMDA-PDA(PAA)의 수분에 의한 응력 완화 계수와 응력 완화는 11.98 $\times 10^{-10}$ cm^2/sec와 9.9 MPa, PMDA-PDA(PAE)의 경우 13.13$\times 10^{-10}$ cm^2/sec와 14.4 MPa로 나타났다. 강직한 구조인 PMDA-PDA에서 응력 완화 현상이 유연한 구조의 PMDA-ODA보다 많이 일어나고, 주쇄 구조와 관계없이 PAE로 제조한 폴리이미드 박막에서 응력 완화가 증가하였다. 특히, 강직한 구조를 가진 PMDA-PDA에서, PMDA-PDA(PAE)가 PMDA-PDA(PAA)보다 응력 완화 계수(S)가 증가하였으나, PMDA-ODA의 경우에는 PMDA-ODA(PAA)의 응력 완화 계수(S)가 큰 값을 나타내었다. 유연한 사슬을 가진 PMDA-ODA의 경우, 응력 완화 속도와 응력 완화가 PMDA-ODA(PAA)는 28.84$\times 10^{-10}$ cm^2/sec와 7.7 MPa였고 PMDA-ODA(PAE)는 22.78$\times 10^{-10}$ cm^2/sec와 8.1 MPa를 보이고 있다. 이를 수정된 Fickian 모델식으로 fitting한 결과는 Fig. 7에서 잘 보여주고 있다. 그러나 Table 3에서 보듯이 박막내로 수분 흡수 거동은 실험방법과 주위 상대습도의 변화에 따라 다른 결과를 나타내고 있다[16, 17, 27, 28]. 이들 결과들은 사용한 박막의 이미드화 공정, 박막의 두께, 그리고 주위 환경의 차이로 인해 명확하게 서로 비교하기엔 어렵지만, 전체적으로 응력 완화 속도는 수분의 확산도보다 빠르게 평형에 도달하였으며, 응력 완화 거동은 상대습도가 증가함에 따라 평형 잔류 응력 완화량은 증가하는 경향을 보였다. 이는 응력 완화 실험에서 폴리이미드 박막이 기판에 부착됨에 따라 박막 표면의 균일성의 향상으로 수분이 쉽게 침투할 수 있을 것이며, 경계면에서 발생한 잔류 응력이 수분 흡수 속도를 더욱 빠르게 하기 때문이라고 사료된다. 또한, 응력 완화 거동으로는 정확한 흡습률을 측정할 수는 없지만, 상대습도가 증가함에 따라 평형 응력 완화량이 증가한 것으로 보아 박막내로의 수분 흡수량이 증가한 것으로 추정되며, 이는 전자 미세 저울로 확인한 결과와 일치한다. 특히, 100 % 상대습도에서 추정한 응력 완화 속도는 전자 미세 저울을 이용하여 중량법으로 추정한 폴리이미드의 수분 확산도보다 약 2-3배 정도 증가하였고, 중량법으로 추정한 수분 확산도와 같은 순서 PMDA-PDA(PAA)<PMDA-PDA(PAE)<PMDA-ODA(PAE)<PMDA-ODA(PAA)로 상당한 일치성을 보이고 있다.

또한, 주쇄 구조에 따라 diamine의 수분에 대한 친화도는 PDA<ODA의 순서이므로[31, 32], PMDA-ODA가 상대적으로 PMDA-PDA

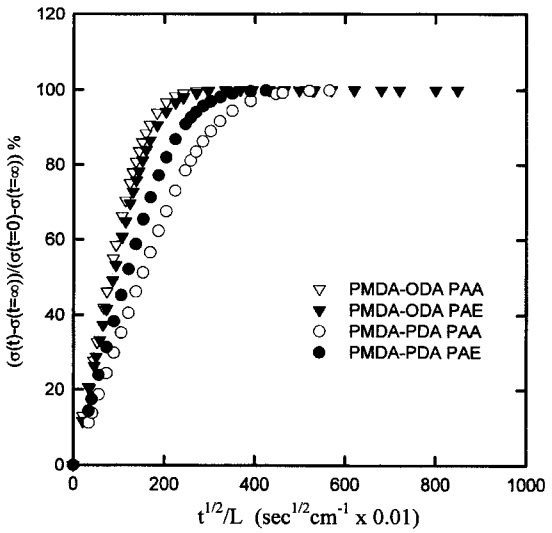

Fig. 7. Isotherm of stress relaxation in films of various polyimides measured at 25 ℃, 100 % R.H.

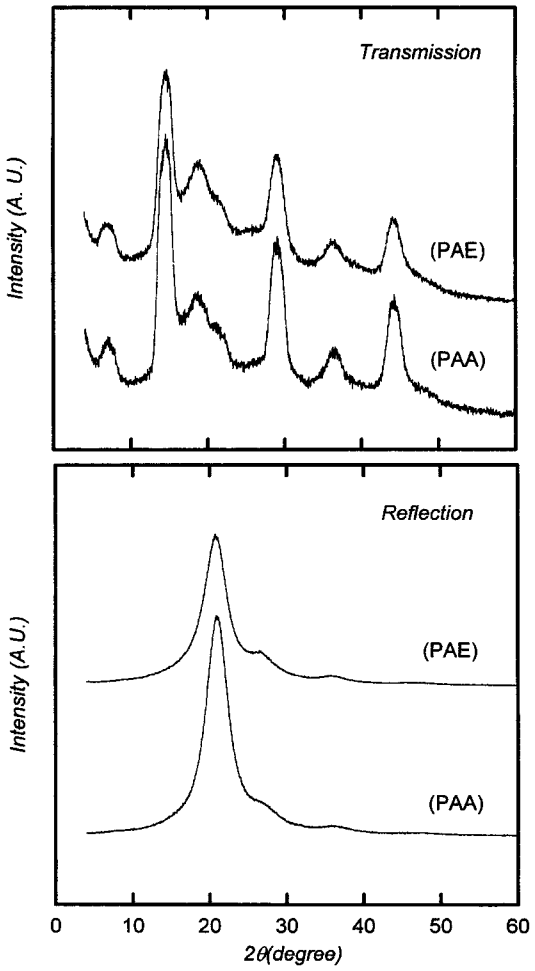

Fig. 8. WAXD pattern(transmission and reflection mode) of PMDA-PDA film cured at 400 ℃.

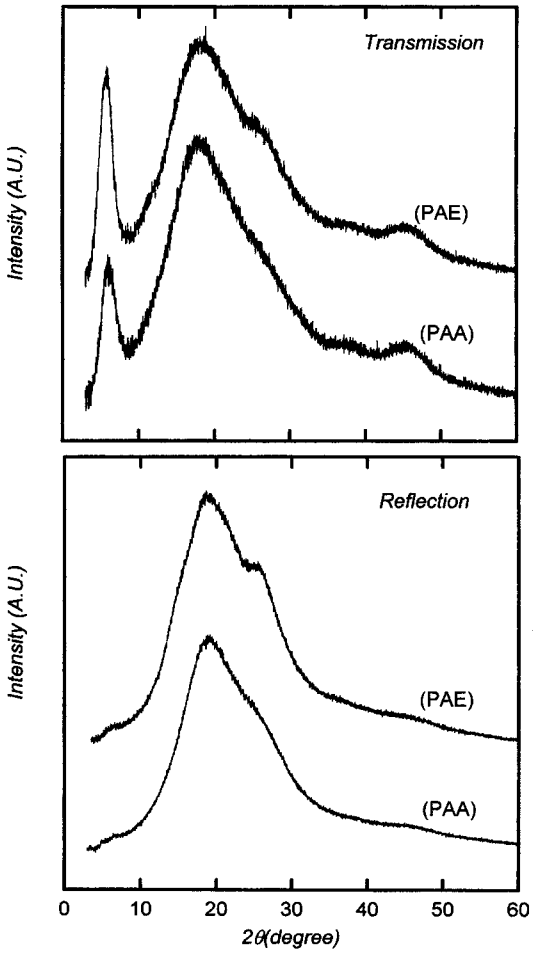

Fig. 9. WAXD patterns(transmission and reflection mode) of PMDA-ODA film cured at 400 ℃.

보다 수분에 대한 친화성이 좋기 때문에 응력 완화 계수가 크게 나오는 이유로써 설명될 수 있다[16, 17]. 더불어 전구체에 따른 응력 완화 거동의 차이는 박막내로의 수분 흡수에 중요한 분자 질서도와 배향성 등의 폴리이미드의 모폴로지 변화에 의한 영향이 크리라 여겨진다. 이를 분석하기 위하여 WAXD 분석을 하였다.

3-3. WAXD 분석

WAXD를 사용하여 전구체 차이에 따른 폴리이미드의 모폴로지 구조 변화를 분석하였고, 이를 각각 Fig. 8과 9에 나타내었다.

결정성 고분자의 회절은 Bragg법칙으로 정의되는 평면의 규칙성으로 해석하며 폴리이미드는 orthorhombic 구조를 가지고 있다고 알려져 있다[6, 30]. 박막 면 방향의 사슬 배향도를 나타내는 투과 모드에서 각각 PMDA-PDA와 PMDA-ODA의 모든 전구체에서 사슬 축 방향의 질서도를 나타내는 (00*l*) 피잌이 나타나고 있다. 이는 박막 면 방향으로 사슬이 우세하게 배열되어 있음을 보여주고 있다. 그러나, PMDA-PDA에서 PAE가 PAA보다 사슬 배열도가 감소됨을 보여주고 있으며, PMDA-ODA에서는 PAE가 PAA보다 향상된 것으로 나타났다.

Fig. 8에서 PMDA-PDA는 전구체와 상관없이 투과 모드에서 단위 격자의 c-축 방향으로 5-50°(2θ)의 범위에서 6개의 (00*l*) 피잌과 평균 분자간 거리, 즉 분자간 질서도에 대응하는 한 개의 피잌을 보이고, 사슬의 밀집도(packing order)를 나타내는 반사 모드에서 amorphous halo가 나타났다. 사슬 강직성의 척도로써 응용되는 결정 크기, coherence length(L_C)[34]는 투과 모드의 (00*l*)피잌에서 계산하였고, 분자간 평균 거리와 함께 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Mean intermolecular distances and coherence length in thin films of polyimides

Polyimide	Mean intermolecular distances[a]		Coherence length (Å)[d]	Film thickness (μm)
	In-plane[b] (Å)	Out-of-plane[c] (Å)		
PMDA-PDA(PAA)	4.66	4.28	130	11
PMDA-PDA(PAE)	4.75	4.27	110	10
PMDA-ODA(PAA)	4.91	4.71	80	10
PMDA-ODA(PAE)	4.92	4.75	85	10

[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. [d]Calculated from the peak maximum of (00*l*) peak in the transmission WAXD.

위의 측정으로부터 얻어지는 결과로서, PMDA-PDA(PAA)에서 사슬간 평균 거리는 각각 면 방향과 두께 방향으로 4.66 Å, 4.28 Å이었고, PMDA-PDA(PAE)에서는 4.75 Å, 4.27 Å이었다. 또한 반사 모드에서 PMDA-PDA(PAA)의 피크 강도가 훨씬 크게 나타난 것으로 보

아 PMDA-PDA(PAE)보다 상대적으로 질서도를 가진 영역(phase)이 큰 것을 알 수 있다. 투과 모드의 평균 분자간 거리보다 작은 반사모드에서 분자간 거리로 보아 고분자 사슬이 박막 면 방향보다 두께 방향으로 치밀하게 쌓여있으며, (hkl)피크가 없으므로 두께 방향으로 고분자 사슬들이 규칙적인 질서도가 없이 쌓여있다는 것을 추정할 수 있다[16,33]. 이와 같이 PMDA-PDA에서 불규칙한 분자간 밀집도는 강직한 사슬구조를 지님으로 해서 사슬의 분자 운동도가 극히 제한을 받기 때문이라고 추정된다. 이는 Fig. 4의 실험 결과와도 일치하며, 실제로 PMDA-PDA의 유리전이 온도는 공정 온도, 400 ℃보다 훨씬 높게 나타난다.

Table 4에서 보듯이 PMDA-PDA(PAE)의 사슬 분자간 평균 거리가 다소 증가하였고 사슬강직성을 나타내는 coherence length는 PAA에서는 130 Å, PAE에서는 110 Å으로 큰 폭으로 감소하였다. 따라서, PAE에 따라 변화한 모폴로지의 영향, 즉 강직성이 큰 폭으로 감소하여 상온에서 잔류 응력이 신장 모드로 13 MPa로 증가하였음을 알 수 있다. 또한, PMDA-PDA(PAA)에 비해서 PMDA-PDA(PAE)의 배열이 이루어진 영역이 작고, 사슬간의 거리가 증가하게 되어서 응력 완화 계수가 크게 되었음을 추정할 수 있다.

PMDA-ODA의 WAXD 결과를 살펴보면, 투과 모드에서 축 방향의 사슬 질서도를 나타내는 2θ=6°에서 좁은 회절 피익과 약 18°에서 넓은 회절 피익이 나타났으며 반사모드에서 18.8° 부근에서 amorphous halo가 발견되었다. 그러나, PMDA-ODA PAE에서 면 방향으로 우세한 사슬 질서도를 보이며 또한 두께 방향으로 완만한 회절 영역내의 25.34°에서 약간의 피익이 있는 것으로 보아서 사슬간 밀집도가 PMDA-ODA PAA보다 상대적으로 뛰어남을 알 수 있다. 또한, 사슬 강직도를 나타내는 (002)피익의 coherence length는 PAA에서는 80 Å, PAE에서는 85 Å으로 비슷하게 추정되었다. 따라서, 유연한 구조 PMDA-ODA의 PAE와 PAA로부터 이루어진 폴리이미드 PMDA-ODA는 비슷한 사슬 강직도를 가짐으로 해서 상온에서 잔류 응력이 비슷하게 나타났으며, 다소 적은 질서도 차이로 인한 응력 완화 계수의 감소를 보임에 따라 잔류 응력 완화 결과와 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

PMDA-PDA와 PMDA-ODA 박막을 전구체를 달리하여 제조하고, 1단계 이미드화 과정에 따른 잔류 응력을 25-400 ℃까지 측정하였고, 수분 흡수에 따른 응력 완화 거동을 25 ℃, 100 % 상대습도에서 측정하였다. 강직한 구조를 가진 PMDA-PDA와 유연한 사슬 구조를 가진 PMDA-ODA 폴리이미드 박막의 잔류 응력과 응력 완화 거동은 화학적 구조와 전구체의 종류에 따른 모폴로지 변화의 영향으로 나타났다. 이미드화 공정을 거친 박막의 잔류 응력은 사슬의 강직성을 나타내는 coherence length의 크기; PMDA-ODA(PAA)~PMDA-ODA(PAE)<PMDA-PDA(PAE)<PMDA-PDA(PAA)와 일치하는 순서였다. 또한 온도에 따른 잔류 응력은 PMDA-ODA에 비해 PMDA-PDA에서 이미드화 조건의 영향을 많이 받았다. 즉, 이미드화 과정(25-400 ℃)을 1단계로 하였을 때, 강직한 PMDA-PDA는 상온에서 낮은 응력을 보였으나, PMDA-ODA는 이미드화 단계에 별 영향을 받지 않았다. 이는 PMDA-PDA에서 이미드화 과정 중의 어닐링에 따라 사슬의 평면 배향성이 더욱 증가하기 때문이라고 사료된다. 따라서, 열팽창 계수가 기판보다 낮은 강직한 구조를 지닌 PMDA-PDA의 낮은 잔류 응력을 유도하기 위해서는 1단계 이미드화 공정이 보다 유리할 것이라고 생각되어진다.

박막내로 수분 확산에 따른 응력 완화는 초기 응력 상태와는 상관없이 시간에 따라 압축 모드로 진행되었다. 100 % 상대습도에서 측정한 응력 완화 계수는 폴리이미드의 수분에 대한 친화성과 사슬 질서도와 배향성의 순서; PMDA-ODA(PAA)<PMDA-ODA(PAE)<PMDA-PDA(PAE)<PMDA-PDA(PAA)와 일치하는 거동을 보였다. 그리고 본 실험결과는 상대 습도가 증가함에 따라 평형 응력 완화량이 증가하였고, 미세 전자 저울을 이용한 중량법으로 추정한 박막내부로의 수분의 확산도와 같은 경향을 보이는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 상온에서 잔류 응력은 PMDA-ODA(PAA)~PMDA-ODA(PAE)>PMDA-PDA(PAE), PMDA-PDA(PAA)의 순서였고, 또한 응력 완화 계수는 PMDA-ODA(PAA)>PMDA-ODA(PAE)>PMDA-PDA(PAE)>PMDA-PDA(PAA)의 순서로 나타났다. 하지만, 강직한 구조를 가진 PMDA-PDA는 전구체의 차이와 공정조건에 따른 모폴로지의 영향이 잔류 응력과 응력 완화 거동의 상당한 변화로 나타나지만 비교적 유연한 사슬 구조를 가진 PMDA-ODA는 상대적으로 적게 나타났다. 또한, 잔류 응력 및 완화 측정 장치인 TFSA의 결과로 박막의 모폴로지를 예측할 수 있는 가능성과 장치의 신뢰도를 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구비(96-0200-0601-3), 핵심전문연구(971-1102-007-2) 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Richard, M. I.: *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.*, **4**, 353(1966).
2. Tong, H. M., Hu, C. K., Feger, C. and Ho, P. S.: *Polym. Eng. & Sci.*, **26**, 1213(1970).
3. Coburn, J. C., Pottiger, M. T., Noe, S. C. and Senturia, S. D.: *Polymer*, **32**, 1271(1993).
4. Ginsburg, R. and Susko, J. R.: "Polyimides Vol. 1", ed. K. L. Mittal, Plenum Press, New York, 237(1984).
5. Smith, F. W., Neuhaus, H. J. and Senturia, S. D.: *J. Electronic Mat.*, **16**, 93(1987).
6. Wilson, D., Stenzenberger, H. D. and Hergenrother, P. M.: "Polyimides", Chapman & Hall, New York(1990).
7. Chen, S. T., Yang, C. H., Faupel, F. and Ho, P. S.: *J. Appl. Phys.*, **64**, 6690(1988).
8. Ree, M., Chen, K. J., Kirby, D. P., Katzenellenbogen, N. and Grischkowsky, D.: *J. Appl. Phys.*, **72**, 2014(1992).
9. Numata, S., Fujisaki, K. and Kinjo, N.: *Polymer*, **28**, 2282(1987).
10. Ree, M., Chu, C. W. and Goldberg, M. J.: *J. Appl. Phys.*, **75**, 1410 (1994).
11. Jou, J. H. and Huang, P. T.: *Polymer*, **33**, 1218(1992).
12. Kim, S. K., Kim, H. T. and Park, J. K.: *Polym. J.*, **30**, 229(1998).
13. Jou, J. H. and Huang, P. T.: *Macromolecules*, **24**, 3796(1991).
14. Kim, Y., Ree, M., Chang, T. and Ha, C. S.: *Polymer Bulletin*, **34**, 175(1995).
15. Jou, J. H., Huang, R., Huang, P. T. and Shen, W. P.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 857(1991).
16. Han, H., Chung, H., Gryte, C. C., Shin, T. J. and Ree, M.: *Polym. Bull.*, accepted(1998).
17. Han, H., Seo, J., Ree, M., Pyo, S. M. and Gryte, C. C.: *Polymer*, **39**, 2963(1998).
18. Feger, C., Khojasteh, M. M. and Htoo, M. S. eds.: Advn. in Polyimide Sci. and Tech., Technomic Publishing Co.(1993).
19. Rojstaczer, S., Ree, M., Yoon, D. Y. and Volksen, W.: *J. Polym.*

Sci.; Part B, Poly. Phys., **30**, 133(1992).
20. Becker, K. H. and Schmidt, H. W.: *Macromolecules*, **25**, 6784(1992).
21. Ree, M., Swanson, S. and Volksen, W.: *Polymer*, **34**, 1423(1993).
22. Timosenko: *J. Opt. Soc. Am.*, **11**, 232(1925).
23. Wortman, J. J. and Evans, R. A.: *Appl. Phys.*, **36**, 153(1965).
24. Neogi, P.: "Diffusion in Polymer", Marcel Dekker, Inc.(1996).
25. Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", Oxford, UK, Clarendon(1964).
26. Crank, J. and Park, G. S.: "Diffusion in Polymer", Academic Press, London and New York(1968).
27. Han, H., Ree, M. and Gryte, C. C.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **33**, 505(1995).
28. Han, H., Ree, M. and Gryte, C. C.: *Polymer*, **8**, 1663(1995).
29. Chern, Y. T. and Wu, B. S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1853(1996).
30. Bessonove, M. I., Koton, M. M., Kudryyavtsev, V. V. and Laius, L. A.: "Polyimides : Thermally Stable Polymer", Consultants Bureau, New York, 1(1987).
31. Moylan, C. R., Best, M. E. and Ree, M.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. Ed.*, **29**, 87(1991).
32. Burrel, H.: "Polymer Handbook", 2nd edn., Wiley-Interscience, New York(1975).
33. Ree, M., Nunes, T. L., Volksen, W. and Czornyj, G.: *Polymer*, **6**, 1228(1992).
34. Cullity, B. D.: "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Publ. Co., 2nd Ed.(1978).
35. Chung, H.: unpublished results.
36. Chung, H., Lee, C., Joe, Y. and Han, H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 329(1998).