

사슬 강직도에 따른 폴리이미드 박막의 열적 성질과 잔류응력 영향

정현수 · 이춘근 · 조영일 · 한학수[†]

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 11월 24일 접수, 1998년 2월 25일 채택)

The Effect of Chain Rigidity on the Thermal Properties and Residual Stress in Polyimide Thin Films

Hyun Soo Chung, Choon Keun Lee, Yung Il Joe and Hak Soo Han[†]

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received 24 November 1997; accepted 25 February 1998)

요 약

주쇄 구조에 따른 내열성 폴리이미드 박막내에서 사슬의 강직성 정도가 열적 안정성과 잔류 응력에 미치는 영향을 살펴 보았다. Poly(p-phenylene pyromellitimide); PMDA-PDA, poly(p-phenylene biphenyltetracarboximide); BPDA-PDA, poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide); PMDA-ODA, poly(4,4'-oxydiphenylene biphenyltetracarboximide); BPDA-ODA, poly(4,4'-oxydiphenylene benzophenonetetracarboximide); BTDA-ODA를 각각 합성하여 폴리이미드 박막의 열적 성질과 잔류 응력(residual stress)을 온도 25-350 °C에서 in-situ로 분석이 이루어졌다. 잔류 응력의 거동은 Wafer Bending Method를 이용한 Thin Film Stress Measurement System(TFSMS)을 제작하여 온도에 따른 연속적인 거동을 측정하였다. 그 결과 사슬의 강직성이 상대적으로 강한 PMDA-PDA의 경우 열적 안정성이 매우 높고, 유리 전이 온도가 400 °C 이상 높게 나왔으며, 잔류 응력은 5 MPa(compression mode)로 가장 낮게 나타났다. 사슬내 가장 유연한 연결고리를 가지는 BTDA-ODA의 잔류 응력은 상온에서 약 41 MPa를 보였으며, 유리 전이 온도는 약 280 °C로 나타났다. 또한, 본 연구에서 잔류 응력의 거동으로 유리 전이 온도를 예측할 수 있음을 보였다.

Abstract—The object is to demonstrate that residual stress behavior in polyimide thin films depends on the degree of chain rigidity of the polyimide backbone structure. The comparison of the residual stress and thermal properties indicates that the residual stress of a polyimide thin film is primarily dependent on the polymer chain rigidity, fully rodlike poly(p-phenylene pyromellitimide); PMDA-PDA, semi-rigid poly(p-phenylene biphenyltetracarboximide); BPDA-PDA, semi-flexible poly(4,4'-oxy diphenylene pyromellitimide); PMDA-ODA, poly(4,4'-oxydiphenylene biphenyltetracarboximide); BPDA-ODA and flexible poly(4,4'-oxydiphenylene benzophenonetetracarboximide); BTDA-ODA were prepared. Residual stress was measured by Thin Film Stress Measurement System(TFSMS) using wafer bending method. As a result, the higher polymer chain rigidity of polyimide thin films shows the lower residual stress in tension on the Si wafer substrate. Among the polyimide thin films studied here, rodlike PMDA-PDA shows excellent thermal stability, the highest glass transition temperature, and the lowest residual stress, 5 MPa(compression mode), but flexible BTDA-ODA exhibited the highest overall residual stress, 41 MPa with low glass transition temperature, 280 °C. In addition, the T_g 's of the polyimides are estimated from the overall residual stress-temperature profile.

Key words: Chain Rigidity, Backbone Structure, Thermal Stability, Residual Stress, Imidization

1. 서 론

전자 산업에서의 고분자는 이미 미세 전자 소자의 공정 및 패키징 재료로서 중요한 역할을 하고 있으며, 반도체 산업에서 시스템 차원의 고성능화와 신뢰도 높은 패키징 기술개발 필요성이 더욱 커질 것

으로 예측되어진다[1-3]. 특히, 반도체 산업에서의 다중 칩 모듈이나 칩 패키징에서 절연막 또는 포장재(encapsulant)로써 사용되는 내열성 폴리이미드는 공정상에서 탁월한 내열성, 내화학 약품성을 가지고 있다. 또한 제조 후 제품의 형상 유지에 필요한 충분한 기계적 성질을 지니며 유전 상수가 무기 절연체에 비해 낮기 때문에 고집적화할 수 있으며, 신호 처리 지연을 감소시켜 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

그러나 고성능 전자 소자가 다층 구조를 가지게 됨으로써 인접한

[†]E-mail: hshan@bubble.yonsei.ac.kr

경계면에서의 물리적인 부조화로 인한 응력(stress)이 집적 소자의 신뢰도에 문제를 일으키며 균열이나 층간 박리 같은 치명적인 문제를 야기함이 밝혀졌다[4, 5]. 반도체 공정상 상이한 소재간의 모든 경계에서 계면 응력이 존재함에 따라 가열과 냉각이 반복되면, 다층 구조의 경계면을 통해 결합력을 약화시키고, 층 구조의 박리 및 균열 등이 발생하게 된다[6]. 폴리이미드와 금속이나 실리콘 기판간의 결합력을 변하게 하는 팽윤 현상도 응력과 관련이 있다[7, 8]. 이러한 전자 소자 재료의 신뢰도를 향상시키기 위해서, 모든 경계면에서 발생하게 되는 온도에 따른 응력 변화가 필수적인 공정 요소가 된다[9-11]. 따라서, 고집적도에 발생하는 패턴 변형, 보호막 균열, 칩 파괴를 포함한 치명적인 문제를 감소시키기 위해서 다층구조내의 경계면에서 발생하게 되는 응력 거동을 이해하고 최소화하는 것이 매우 중요하다[6, 12]. 다층 구조에서 잔류 응력은 주로 Young's modulus 나 Poisson ratio 같은 기계적 성질과 열팽창 계수, 그리고 박막 공정 과정에 따라 변화하게 된다. 금속이나 세라믹의 modulus는 고분자의 modulus보다 훨씬 크고, Poisson ratio는 약 0.2-0.5범위내에 분포하고 있다[8, 13]. 미세 전자 소자에서 사용되는 실리콘의 열팽창계수는 약 3 ppm/°C였다. 폴리이미드의 열팽창계수는 재료에 따라 수 ppm/°C-수백ppm/°C의 범위에 분포하고 있다. 또한 고분자 박막의 열팽창계수는 주로 분자 배열도와 고분자 사슬의 강직성에 영향을 받는다[14, 15]. 따라서 폴리이미드와 금속 경계면의 열 응력은 폴리이미드의 주쇄 구조와 분자 배열도를 조정함으로써 감소시킬 수 있다.

본 연구에서는 사슬의 강직성에 따라 다양한 주쇄 구조에 따른 폴리이미드를 합성하고 그 응력을 공정 온도 변화(25~350 °C)에 따라 연속적으로 분석하고자 한다. 또한 폴리이미드의 사슬 구조의 강직성과 물리적 성질로부터 온도에 따른 잔류 응력 거동을 이해하고 이로부터 폴리이미드 박막의 내열 특성에 미치는 효과와 열적 특성인 T_g 와의 상관관계를 알아보았다.

2. 실험

2-1. 폴리이미드 합성 및 박막 제조

본 실험에서 사용된 폴리이미드의 주쇄 구조는 Fig. 1과 같다.

전구체인 Poly(amic acid); PAA는 일반적인 용액중합 방법으로 합성하였다. Dianhydride로써 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA), 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride(BPDA), 1,2,3,4-benzenetetracarboxylic dianhydride(PMDA)는 acetic anhydride로 재결정한 후 감압하에서 170 °C, 24시간 진공 건조한 후 사용하거나 진공하에서 승화를 하여 정제하였다. Diamine으로써 4,4'-oxydianiline(ODA), 1,4-phenylenediamine(PDA)는 ethanol로 재결정하거나 진공 상태에서 승화시켜 사용하였다. 1-Methyl-2-pyrrolidinone; NMP (Aldrich Co.)은 정제없이 사용하였다. 전구체 합성을 위해 NMP와 diamine을 넣어 교반시켜 완전히 녹인 뒤, dianamine과 같은 몰 비의 dianhydride를 서서히 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 상온에서 약 2시간 반응시킨 뒤 고점도의 중합물이 생성된다. 용액 중의 고형물 농도는 약 10-15 wt%로 조절하였다. 기판으로 사용한 실리콘 웨이퍼(Si 100)는 초음파 세척기에서 24시간 동안 세척한 다음 사용하였다. 합성된 전구체를 실리콘 웨이퍼 위에 코팅시킨 후 80 °C에서 30분간 prebake시키고 1단계로 350 °C까지 완전히 curing을 시키면서 잔류 응력 거동을 확인하였다. 승온 속도와 냉각 속도는 각각 2 °C/min, 1 °C/min로 하였다. 폴리이미드 박막의 두께 영향을 줄이기 위해서 스핀 속도를 1,500-2,000 rpm으로 조절하여 약 10-15 μm 정도로 제조하였다. 그리고 사용한 폴리이미드 박막의 이미드화와 열적 분석을 위해 FT-IR, DSC, DMTA, TGA분석을 실시하였다.

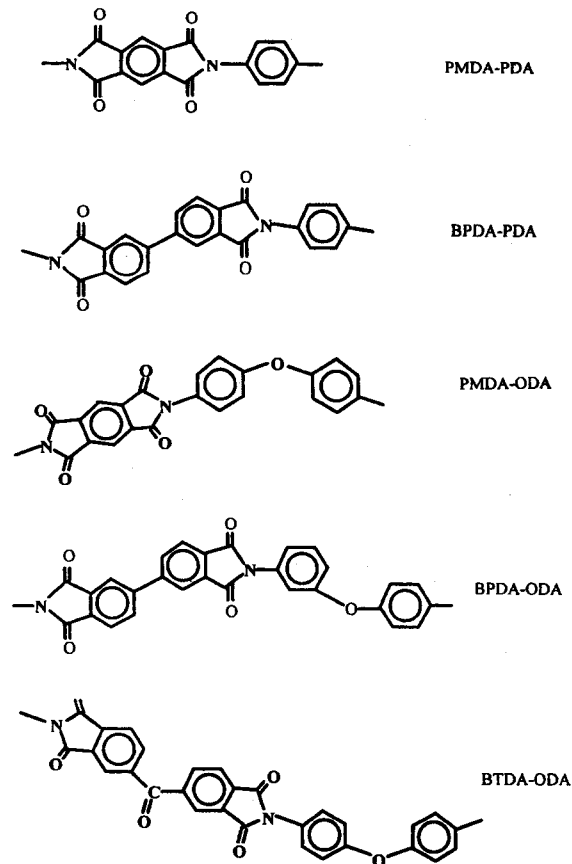


Fig. 1. Chemical backbone structures of synthesized polyimides.

2-2. 이미드화 및 열적 안정성

폴리이미드 전구체는 열적 공정을 거쳐 안정화가 이루어진다. 따라서 온도에 따른 이미드화의 증가를 확인하기 위해서 각각 80, 150, 230, 400 °C까지 curing한 폴리이미드 박막의 IR peak를 Genesis Series FT-IR(ATI Mattson Co.)로 확인하였다.

폴리이미드 사슬의 강직성에 따른 유리 전이 온도와 열적 안정성을 측정하기 위해서 Differential Scanning Calorimetry(DSC; Polymer Laboratory), Dynamic Mechanical Thermal Analyzer(DMTA; Polymer Laboratory), Thermogravimetric analyzer(TGA; Du Pont Co.)를 이용하였다. DSC용 시료의 승온 속도는 질소 분위기 하에서 10 °C/min, 온도 범위는 25-500 °C에서 측정하였으며 시료의 무게는 약 7 mg으로 제조하였다. DMTA 분석은 1 Hz, 5 °C/min의 승온 속도로 행하였으며, TGA실험은 질소 분위기 하에서 승온속도는 10 °C/min, 25-900 °C범위에서 측정하였고 열적 분해가 시작되는 온도(T_g)와 10%중량 감소에 대응하는 온도(T_{10})를 열적 안정성의 기준으로 삼았다.

2-3. 잔류 응력 측정

실리콘 웨이퍼의 curvature와 박막간의 응력 관계식은 다음과 같다[16, 17].

$$\sigma = \frac{E_f}{(1 - \nu_f)} \frac{t_f^2}{t_s} \frac{1}{6R} \quad (1)$$

(1) 식에서 아래 첨자 s와 f는 각각 기판과 폴리이미드 박막을 뜻하고, E는 Young's modulus, ν 는 Poisson's ratio이다.

Fig. 2에서와 같은 구조에 따라 기판과 박막의 curvature는 레이저 빛이 변한 각도($\Delta\theta$)와 이에 따른 빛의 이동 거리(S_1 , S_2), detector와

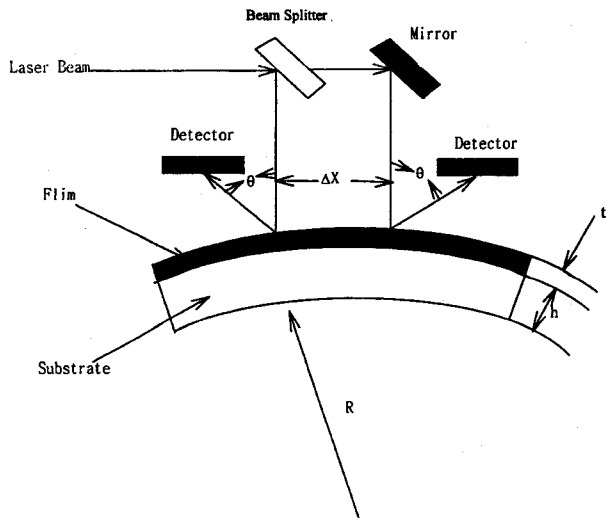


Fig. 2. Bending beam experimental layout.

시료간의 거리(l)로 간단히 계산할 수 있다.

$$\Delta\theta = \frac{s_1 + s_2}{2l}, \quad R = \frac{\Delta X}{\Delta\theta} \quad (2)$$

이를 측정하기 위해서 He-Ne laser, Position Sensitive Detector(PSD), 온도 조절 장치를 이용한 Thin Film Stress Measurement System(TFSMS)를 제작하고 IBM PC로 온도에 따른 연속적인 응력 값을 측정하였다. 이때 2개의 레이저 빛이 일정한 거리(ΔX)를 유지하도록 하고, 박막의 영향으로 온도에 따라 변하는 s_1 , s_2 를 측정하였다. 그러나 실제 기판으로 사용되는 실리콘 웨이퍼가 초기에 완전히 평평하지 않기 때문에 실제 반경에 대한 보정이 필요하다. 박막을 코팅한 후의 곡률(curvature)은 자체의 값과 박막의 변형에 따른 곡률을 합한 것이므로 폴리이미드 박막 자체로 인한 곡률과 응력은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$\sigma = \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \frac{R_1 R_2}{6(R_1 - R_2)} \quad (3)$$

여기서,

R_1 : 박막이 부착되지 않았을 때의 웨이퍼 반경

R_2 : 박막이 부착되었을 때의 웨이퍼 반경

본 실험에서 사용된 실리콘 기판(Si 100)의 biaxial modulus, $E_s/(1-\nu_s)$ 는 180500 MPa로 계산하였다[18].

3. 결과 및 고찰

3-1. 이미드화와 열적 특성

PMDA-ODA전구체(PAA)를 실리콘 웨이퍼에 코팅한 후 80 °C에서 30분 동안 prebake한 후, curing을 거치면서 온도에 따른 이미드 특성 피크의 성장을 확인하였다. 분석을 위해서 Genesis Series FT-IR(ATI Mattson Co.)을 사용하였다. 온도에 따른 전구체(PAA)와 폴리이미드의 IR spectrum의 변화를 살펴본 결과 Fig. 3에 따르면 온도가 점점 증가함에 따라 PAA의 특성 흡수 띠인 1,661 cm^{-1} (C=C 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 자라나는 것을 볼 수 있다. 400 °C에서의 피크와 230 °C에서의 특성 피크가 크게 차이가 나지 않은 것으로 보아 이미드화도는 230 °C에서 거의 진행되었다고 생각할 수 있다.

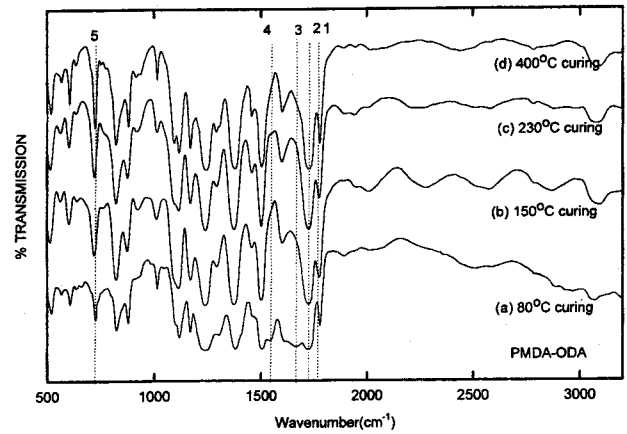


Fig. 3. FT-IR analysis for the PMDA-ODA thin film with different curing temperature.

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

Precursors vibration			Polyimide vibrations	
Peak number	Wave number cm^{-1}	Type of vibr.	Wavenumber cm^{-1}	Type of vibr.
1			1777	C=O str(imide)
2			1716	C=O str(imide)
3	1661	C=O str(amide)		
4	1529	C=O str(amide)		
5			725	imide ring

전구체와 폴리이미드의 특성 피크를 나타내는 파장을 Table 1에 나타내었다.

합성한 폴리이미드 박막의 유리전이 온도를 측정하기 위하여 DSC (Polymer Laboratories)와, DMTA(Polymer Laboratories)를 사용하였다. DSC분석에서 승온 속도는 10 °C/min으로 하였고 시료의 무게는 7mg으로 맞추었다. Fig. 4에서 가장 강직한 구조를 가지고 있는 PMDA-PDA의 유리전이 온도는 나타나지 않았지만 BPDA-PDA와 PMDA-ODA의 경우, 유리전이 온도에서 semicrystalline 폴리이미드

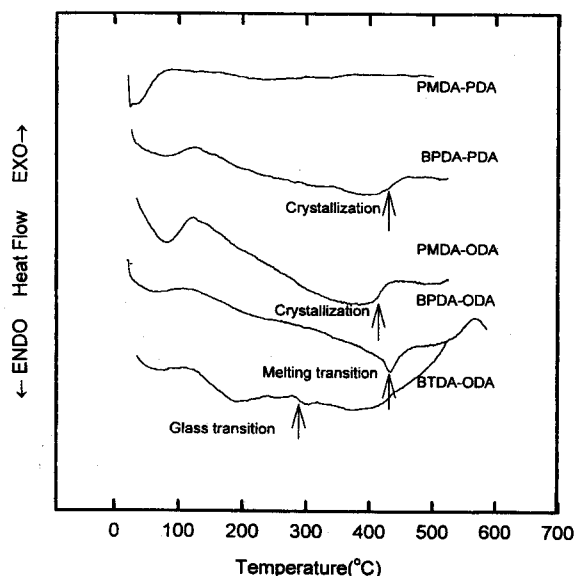


Fig. 4. DSC thermograms of synthesized polyimide film.

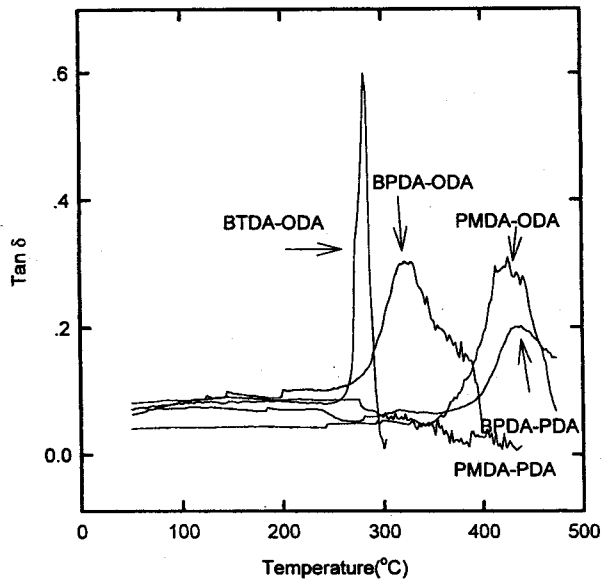


Fig. 5. Dynamic $\tan \delta$ for different backbone polyimide films.

에서 일어나는 결정성에 기인한 발열 거동이 확인되었다. Diamine의 ether 결합으로 인해 유연한 사슬구조를 가지고 있는 BPDA-ODA의 경우에는 유리전이 거동이 발견되지는 않았지만 약 450 °C에서 녹는 점이 나타났다. 가장 유연한 사슬 구조를 가진 BTDA-ODA 폴리이미드는 결정성이 상대적으로 낮은 관계로 다소 낮은 온도인 280 °C에서 유리전이 온도를 나타내었다. 100 °C 이하에서 나타나는 흡열 피크는 박막내 포함된 수분이 빠져나가면서 생긴 피크이다. Fig. 5의 DMTA 분석에서 온도에 따른 $\tan \delta$ 의 그래프와 DSC thermogram으로부터 유리전이 온도는 사슬의 강직성이 가장 좋은 PMDA-PDA > BPDA-PDA > PMDA-ODA > BPDA-ODA > BTDA-ODA의 순서로 나왔다. 각각의 폴리이미드에 대한 DMTA 분석에 따른 유리전이 온도를 Table 2에 나타내었다.

또한 사슬의 강직성에 따라 합성한 각각의 폴리이미드의 열적 안정성을 Thermogravimetric analyzer(TGA)를 통하여 분석하였다. 질소 분위기내에서 승온 속도는 10 °C/min으로 하였고 25-900 °C의 온도에서 범위를 측정하였다. 열적 분해가 시작되는 온도(T_0)와 10 % 중량 감소에 대응하는 온도(T_{10})를 열적 안정성의 기준으로 삼았다. 결과 diamine의 구조가 강직한 구조를 지닌 PDA를 ODA로 교체 합성된, 즉 PMDA-ODA, BPDA-ODA는 사슬내 ether 결합을 포함한 유연한 구조로서 안정성이 다소 약한 것을 Fig. 6에서 확인할 수 있었다.

3-2. 잔류응력 분석

Table 2. Glass transition temperature and thermogravimetric analysis of polyimides with different chain rigidity(atmosphere, nitrogen; heating rate, 20 °C/min)

Backbone structure	Glass transition temperature(°C)	Degradation onset T_0 (°C)	10 % degradation T_{10} (°C)
PMDA-PDA(fully-rodlike)	>600 °C	520	610
BPDA-PDA(semi-rigid)	420-460 °C	486	595
PMDA-ODA(semi-flexible)	400-440 °C	478	586
BPDA-ODA(semi-flexible)	300-350 °C	441	531
BTDA-ODA(flexible)	275-295 °C	450	554

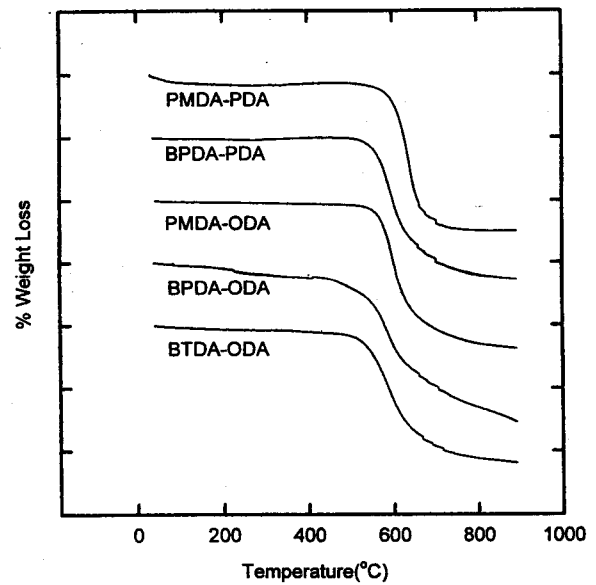


Fig. 6. Thermogravimetric analysis(TGA) curves of polyimides with different chain rigidity(atmosphere, nitrogen; heating rate, 20 °C/min).

실험에 사용된 모든 전구체와 이미드화가 진행된 폴리이미드 박막에 대해서 동적 잔류응력 측정을 온도범위 25-350 °C까지 분석하였다. 잔류응력 측정에서 사용한 박막은 승온 속도 2 °C/min, 냉각 속도 1 °C/min로 하면서 온도의 함수로 측정하였으며, 80 °C에서 30분간 prebake한 전구체 막에 대해서 열적 이미드화 공정과 연속적인 냉각 공정의 잔류 응력의 변화를 측정하였다. 전구체 박막은 이미드화 중 용매의 증발과 분자 배열도의 증가에 따른 부피 감소에 의해 두께가 변하게 된다. 따라서 이미드화 공정 중 전구체 박막의 두께 변화를 120, 150, 200, 250, 300, 350, 400 °C에서 측정하여 선형화한 다음, 잔류 응력의 값을 보정하였다. 폴리이미드 박막이 완전히 curing된 상태에서는 잔류 응력이 폴리이미드 구조와 물성을 반영한다. 그러나, prebake과정에서는 박막내에 용매(NMP)가 상당히 포함되어 있으며 전구체(PAA)와 용매가 acid/amine간의 상호 인력으로 인해 복합체를 형성한다. 따라서 실리콘 웨이퍼 위에 prebake된 전구체의 응력 거동은 주로 잔류 용매에 따른 영향도 크리라 본다.

PMDA-ODA는 사슬 중 ether 결합으로 인해 약간의 유연성을 가지고 있다. Fig. 7의 (a)에서 보면 prebake된 후의 상온에서의 stress는 약 17 MPa정도였다. 온도가 130 °C까지 증가하면서 전구체와 NMP 복합체의 열팽창에 따른 영향으로 잔류 응력이 감소하다가 약 270 °C까지 7 MPa로 일정한 값을 보였다. 이는 이미드화에 따르는 잔류응력 증가와 웨이퍼와 박막간의 열팽창 차이에서 일어나는 잔류응력 감소 요인을 복합적으로 나타내었기 때문이다. 270 °C이상에서는 폴리이미드 박막의 열팽창에 따른 응력 완화로 인해 잔류 응력이 점차로 감소하여 350 °C에서 응력은 거의 0에 가깝게 나왔다. Fig. 5에 나타난 PMDA-ODA의 유리전이 온도는 약 400 °C였지만, 350 °C에서 사슬의 움직임을 나타내는 $\tan \delta$ 가 증가하기 시작하는 것을 볼 수 있으며 PMDA-ODA폴리이미드 사슬의 운동도(degree of molecular mobility)가 높아졌다는 것을 의미한다. 350 °C에서 30분간 curing후 1 °C/min으로 냉각 시 선형적으로 응력이 증가하는 거동을 보이고 있으며 상온에서 잔류 응력이 29 MPa정도 나왔다. 그리고 Fig. 7의 (b)는 이미드화 과정을 거친 폴리이미드의 25-350 °C까지 응력 거동으로, 냉각 시 약간 높게 나왔는데 부가적인 잔류 용매(NMP) 증발에 따른 영향으로 여겨진다.

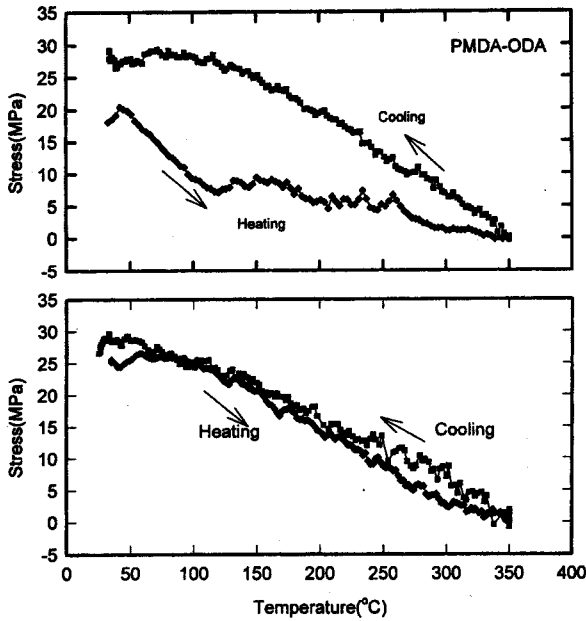


Fig. 7. Residual stress versus temperature behavior of PMDA-ODA; (a) precursor, (b) polyimide.

BPDA-ODA 폴리이미드 역시 사슬 중 ether 결합으로 인해 비교적 유연성을 가지고 있다. Fig. 8에서 보여지듯이 80 °C에서 전구체의 잔류응력은 PMDA-ODA보다 다소 낮은 13 MPa 정도였다. 온도를 2 °C/min으로 승온하면서 잔류응력은 약 320 °C에서 0으로 떨어지는 응력 완화(stress relaxation) 현상을 보였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 BPDA-ODA의 DMTA분석에서 보여 주는 유리전이 온도와 일치하는 온도, 320 °C에서 분자 운동도가 매우 커졌기 때문이다. 350 °C에서 30분간 curing한 후 온도가 감소함에 따라 320 °C까지 0 MPa의 값을 보이다가 320 °C 부근에서 응력이 발생하기 시작해서 상온에서 약 34 MPa의 잔류응력을 보였다. 또한 BPDA-ODA가 PMDA-ODA 처럼 ether 결합을 가지고 있지만, 상온에서 잔류응력이 증가한 것으

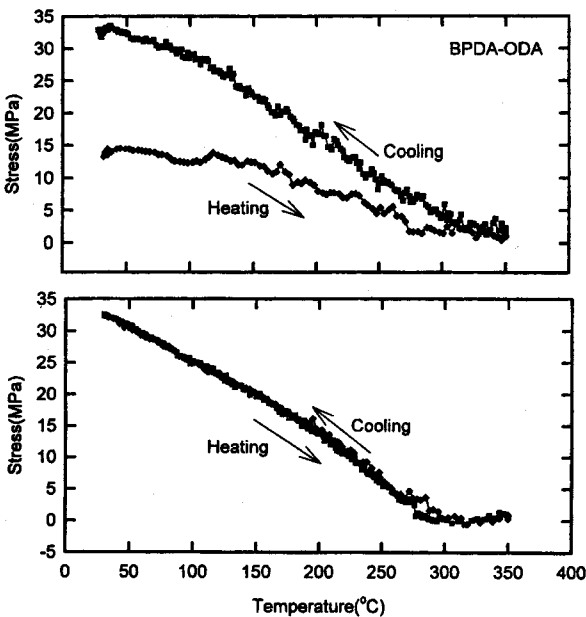


Fig. 8. Residual stress versus temperature behavior of BPDA-ODA; (a) precursor, (b) polyimide.

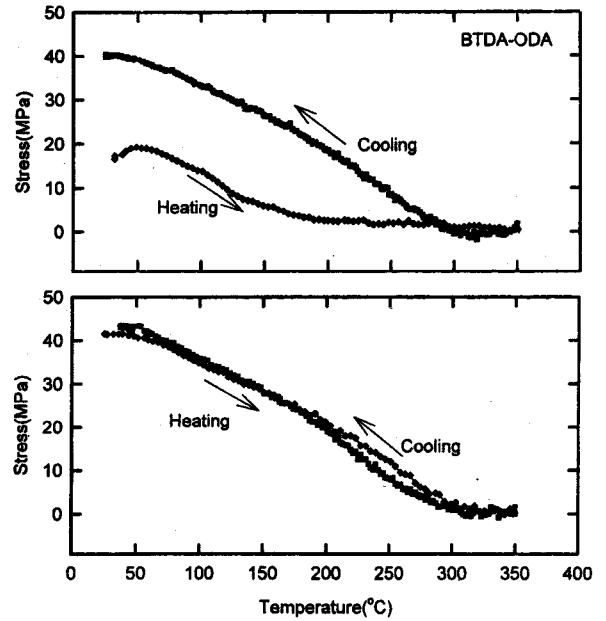


Fig. 9. Residual stress versus temperature behavior of BTDA-ODA; (a) precursor, (b) polyimide.

로 보아 사슬 강직도에 따른 열적 불일치가 더 많이 발생함을 알 수 있다.

BTDA-ODA는 단량체 중 dianhydride의 ketone 결합과 diamine의 ether 결합으로 인해서 가장 유연한 사슬 구조를 가지고 있다. Fig. 9에서 보면 prebake된 후 상온에서의 응력은 약 16 MPa로 나타났고, 350 °C에서 30분간 curing한 후 온도가 감소함에 따라서 약 280 °C까지 거의 0을 유지하다가 급격히 증가하여 상온에서 잔류 응력은 41 MPa 정도로 측정되었다. 이는 BTDA-ODA 폴리이미드 박막의 유리전이 온도가 약 280 °C 부근임을 나타내고, Fig. 4, 5에서 확인한 유리전이 온도와 거의 일치한다. 따라서 280 °C 이상에서는 BTDA-ODA 폴리이미드 박막의 사슬 운동도가 매우 높아져서 웨이퍼와 응력이 발생하지 않았기 때문이다. 따라서 PMDA-ODA, BPDA-ODA에서 볼 수 있는 것처럼 응력완화(stress relaxation) 현상은 고분자 사슬이 유연성을 가지기 시작하는 온도, 즉 유리전이 온도(T_g)와 관련이 있음을 Table 2와 비교하여 알 수 있으며 BTDA-ODA의 경우에는 BPDA-ODA보다 T_g 가 상대적으로 낮아서 응력 완화가 낮은 온도에서 시작했다고 볼 수 있다.

가장 선형적인 구조를 보이는 PMDA-PDA는, 전구체를 80 °C에서 30분간 prebake한 후 상온에서의 잔류응력은 약 15 MPa 정도로 나타났다. Fig. 10에서 보면 열적 이미드화 과정 중 상온에서 약 60 °C까지 수분의 확산으로 응력이 약간 증가하다가 이미드화가 시작될 때까지 온도 증가에 따라 감소하였다. 약 250 °C부터 응력 곡선의 기울기가 변하는데, 이는 용매의 증발과 이미드화의 진행에 따른 것이다. 350 °C에서 응력은 약 9.5 MPa로 나타났는데, 이는 Fig. 4와 5에서 볼 수 있듯이 강직한 구조를 가진 PMDA-PDA 폴리이미드의 유리전이 온도가 나타나지 않는 것으로 보아 사슬 운동성이 매우 제약을 받고 있다는 것을 알 수 있다. 350 °C에서 냉각시킬 때 응력 곡선은 ODA기를 가진 유연한 사슬 구조를 지닌 폴리이미드와는 달리 온도에 따라 감소하는 것으로 보여주고 있다. PMDA-PDA 전구체의 열팽창 계수는 실리콘 웨이퍼(3 ppm/°C)에 비해서 높지만 이미드화가 진행된 PMDA-PDA 폴리이미드 박막의 열팽창 계수는 그보다 낮다는 것을 알 수 있다. 350 °C까지 이미드화 과정을 거치고 난 폴리이미드 박막의 잔류응력은 약 -5 MPa로 나타났다.

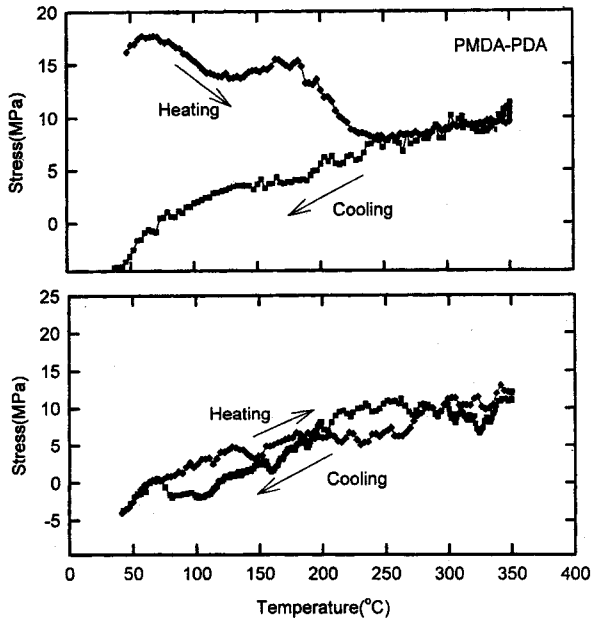


Fig. 10. Residual stress versus temperature behavior of PMDA-PDA; (a) precursor, (b) polyimide.

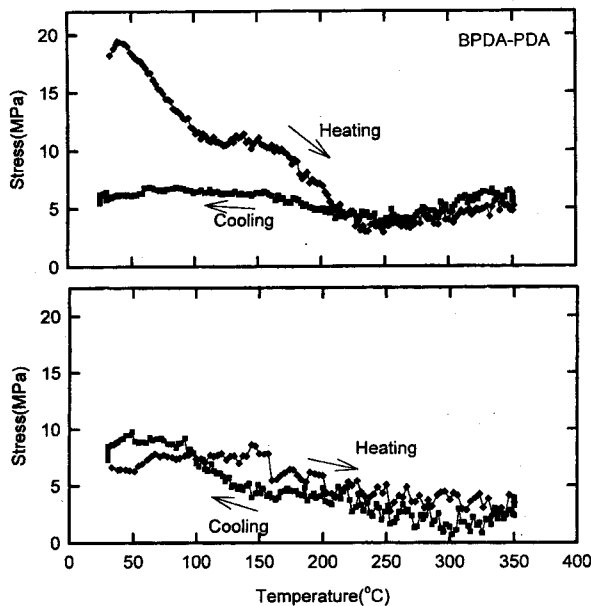


Fig. 11. Residual stress versus temperature behavior of BPDA-PDA; (a) precursor, (b) polyimide.

Fig. 11의 선형적인 사슬 구조를 가진 BPDA-PDA 응력 결과를 보면 초기에 잔류응력은 약 14 MPa를 보였다. 2 °C/min으로 상승시키면서 350 °C까지 이미드 공정을 거치고 난 박막은 350 °C에서 약 5 MPa 정도를 보이는데, 이는 BPDA-PDA 폴리이미드의 유리전이 온도가 약 430 °C정도이므로 PMDA-PDA보다 상대적으로 분자들의 운동성이 크기 때문이다. 상온에서 BPDA-PDA는 PMDA-PDA보다 높은 6 MPa의 잔류응력을 보였다. 사슬의 강직성으로 BPDA-PDA의 경우에는 실험 온도의 범위내에서 유리 전이 온도가 나타나지 않았으며, 350 °C에서 잔류응력이 PMDA-ODA, BPDA-ODA, BTDA-ODA보다 높게 나타났으며, 상온에서는 낮은 수치를 보였다.

결론적으로 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 폴리이미드 전구체 박막을

Table 3. Resulting residual stress during imidization

	Precursor thickness (micron)	Polyimide thickness (micron)	Substrate thickness (micron)	Residual stress (at 25 °C)
PMDA-PDA	17	7	411	-5 MPa
BPDA-PDA	19	9	411	6 MPa
PMDA-ODA	16	8	412	29 MPa
BPDA-ODA	15	7	412	34 MPa
BTDA-ODA	16	9	412	41 MPa

Table 4. Related parameters in stress measurement(at room temperature)

	linear CTE ^a (ppm/°C)	Young's modulus ^b	Poisson's ratio ^c
PMDA-PDA	2	~12	0.3
BPDA-PDA	6	~10	0.3
PMDA-ODA	27	~2.35	0.3
BPDA-ODA	28	~3	0.3
BTDA-ODA	41	~3	0.3
Si(100)	3	~180	~0

^aThe average CTE from 50 to 300 °C. ^bReference 13, 16, 23. ^cReference 24, 25.

이용하여, 웨이퍼 bending법으로 열적 이미드화에 따른 잔류응력의 거동을 온도에 따라 확인한 결과 폴리이미드 사슬의 강직성이 증가할수록 낮은 잔류응력 거동을 보였다. 상온에서 각 폴리이미드 주쇄에 대한 잔류응력을 Table 3에 나타내었다. 고분자 사슬의 강직성은 Fig. 1에서와 같이 PMDA-PDA > BPDA-PDA > PMDA-ODA > BPDA-ODA > BTDA-ODA의 순서였고, 강직성이 증가함에 따라 유리전이 온도와 열적 안정성이 커지는 것을 확인하였다. 본 실험에 사용된 폴리이미드의 물리적 물성은 Table 4에 나타내었다. 열팽창 거동은 사슬의 강직성이 증가함에 따라서 감소하므로[20-22], BPDA-ODA, BTDA-ODA가 상대적으로 낮은 유리전이온도와 modulus를 가짐에도 불구하고, 유연한 사슬 구조를 가짐으로 인해 온도가 떨어짐에 따라 실리콘 웨이퍼와 열팽창 거동의 차이가 가장 많이 나서 상온에서 잔류응력이 가장 크게 나타난다는 것을 알 수 있다.

잔류응력은 폴리이미드가 높은 사슬 운동도(chain mobility)를 가지는, 즉 유리전이 온도(T_g) 이상에서는 발생하지 않았고, T_g 보다 낮은 온도 범위에서 폴리이미드가 유리상을 가짐에 따라 응력이 발생한다는 것을 알 수 있다. 또한 유연한 사슬 구조를 가진 PMDA-ODA, BPDA-ODA, BTDA-ODA 폴리이미드에서 응력이 발생하기 시작하는 온도는 응력과 온도의 그래프에서 T_g 로 추정이 타당하다는 것을 열적 분석을 통해서 확인할 수 있으며, BPDA-ODA는 320 °C, BTDA-ODA의 경우에는 약 280 °C였다.

4. 결 론

폴리이미드를 사슬의 강직성에 따라 PMDA-PDA, BPDA-PDA, PMDA-ODA, BPDA-ODA, BTDA-ODA를 합성하여 주쇄 구조에 따른 사슬의 강직성이 내열성에 미치는 영향과 실리콘 웨이퍼 경계면에서 발생하는 잔류응력 거동을 온도에 따라서 Thin Film Stress Measurement System(TFSMS)로 측정 및 분석 가능하게 되었다.

이를 이용한 분석결과로서 폴리이미드 사슬의 강직도에 따른 서로 다른 주쇄 구조를 가진 폴리이미드를 350 °C까지 curing 공정을 거친 후 25 °C에서 잔류응력은 약 -5-41 MPa사이의 범위를 보였으

며, 상온에서 잔류응력 크기는 PMDA-PDA<BPDA-PDA<PMDA-ODA<BPDA-ODA<BTDA-ODA로 나타났다. 따라서, 사슬의 강직도가 증가할수록 상대적으로 높은 유리전이온도(T_g)와 열적 안정성을 보였으며 낮은 잔류응력 거동을 보임을 확인할 수 있었다. 또한, 폴리이미드 박막의 T_g 를 온도에 따른 잔류응력 거동으로써 추정 가능하였으며, 특히 T_g 가 curing 온도보다 낮은 경우, 각각 280 °C와 320 °C이상에서 BPDA-ODA, BTDA-ODA박막의 잔류응력은 거의 0을 나타냄으로써 T_g 를 알 수 있었으며 이를 DMTA분석 결과에서 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 정보통신부 대학기초 연구지원(과제번호: #96100-BT-I1)에 의하여 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Harris, F. W. and Hsu, S. L. C.: *High Perform. Polym.* **1**, 3(1989).
- Bessonov, M. I., Koton, M. M., Kudryavtsev, V. V. and Laius, L. A.: *Polyimides-Thermally Stable Polymers*, Plenum, New York (1987).
- Han, H., Ree, M., and Gryte, C. C.: *J. of Polymer Sci: Physics Ed*, **33**, 505(1995).
- Richard, M. I.: *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.*, **4**, 353(1966).
- Tong, H. M., Hu, C. K., Feger, C. and Ho, P. S.: *Polym. Eng. & Sci.*, **26**, 1213(1970).
- David, S. S.: *Chem. Eng. Prog.*, 28(1990).
- Brekner, J. and Feger, C.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **25**, 2005(1987).
- Ree, M., Nunes, T. L. and Czornyj, G. and Volksen, W.: *Polymer*, **33**, 1228(1992).
- Coburn, J. C., Pottiger, M. T., Noe, S. C. and Senturia, S. D.: *Polymer*, **32**, 1271(1993).
- Ginsburg, R. and Susko, J. R.: "Polyimides", Vol. 1, Mittal, K. L., Plenum Press, New York, 237(1984).
- Thompson, L. F., Grant Willon, C. and Tagawa, S.: *ACS Symposium Series*, 537(1994).
- Hoffman, W. R.: "Physics of Thin Film", Hass, G. and Thun, R. E., eds. New York. NY: Academic, Vol. 3, 211(1966).
- Brandrup, J. and Immergut, E. H.: Eds., *Polymer Handbook*, 2nd ed., Chap. V, John Wiley & Sons, New York(1975).
- Ree, M., Chen, K. J., Kirby, D. P., Katzenellenbogen, N. and Grischkowsky, D.: *J. Appl. Phys.*, **72**, 2014(1992).
- Numata, S., Fujisaki, K. and Kinjo, N.: *Polymer*, **28**, 2282(1987).
- Soane, D. S.: *Chemical Engineering Progress*, 28(1990).
- Timosenko: *J. Opt. Soc. Am.*, **11**, 232(1925).
- Wortman, J. J. and Evans, R. A.: *Appl. Phys.*, **36**, 153(1965).
- Circuits, Devices and Systems, John Wiley & Sons IND., 5th ed. Chap. 16(1991).
- Saraf, R. F., Tong, H., Poon, T. W., Silverman, B. D., Ho, P. S. and Rossi, A. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1329(1992).
- Ree, M., Swanson, S. and Volksen, W.: *ACS Polym.*, **32**(3), 308 (1991).
- Kuhn, W.: *Kolloid-Z.*, **76**, 258(1936); *ibid.*, **87**, 3(1939).
- Chuan, Z. and Liu, H. D.: *J. Appl. Phys.*, **54**, 83(1983).
- Bauer, C. L. and Farris, R. J.: *Polym. Eng. Sci.*, **29**(16), 1107(1989).
- Touloukian, Y. S., Kirby, R. K., Taylor, R. E. and Desai, P. D., eds., "Thermal Expansion Metallic Elements and Alloys", Vol. 12, IFI/Plenum, New York(1975).