

불소화 처리가 폴리이미드 필름의 표면 및 유전특성에 미치는 영향

박수진[†] · 조기숙 · 김성현*

한국화학연구원 화학소재연구부
305-600 대전시 유성구 장동 100
*고려대학교 화공생명공학과
136-709 서울시 성북구 안암동 5가 1
(2003년 1월 15일 접수, 2003년 3월 25일 채택)

Influence of Fluorination on Surface and Dielectric Characteristics of Polyimide Thin Film

Soo-Jin Park[†], Ki-Sook Cho and Sung-Hyun Kim*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Korea University, 1, 5-ka, Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-709, Korea

(Received 15 January 2003; accepted 25 March 2003)

요 약

본 연구에서는 폴리이미드 필름 표면에 불소화 처리하여 필름의 표면 및 유전특성을 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)와 유전율 측정을 통해 관찰하였고, 열적·기계적 특성은 thermogravimetric analysis (TGA)와 인장강도를 측정하여 고찰하였다. 본 실험결과, 불소화 처리한 폴리이미드 필름은 처리가스량에 따라 불소함량이 증가하였으며, 결과적으로 미처리 필름과 비교하여 유전율이 감소하였다. 이러한 결과는 치환된 불소가 폴리이미드의 전자편극 (electron polarization)을 감소시키고, 큰 불소의 부피로 인해 자유부피를 증가시킴으로써 폴리이미드 필름의 유전율을 감소시킨 주요한 인자로 작용한 것으로 판단된다. 또한 본 실험에서 불소화 처리는 필름의 열적·기계적 특성에 큰 영향을 미치지 않은 것을 관찰할 수 있었다.

Abstract – In this work, the effects of fluorine treatment of polyimide thin film on surface and dielectric characteristics were studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and dielectric constant, respectively. And, their thermal and mechanical properties of the polyimide film were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and tensile strength, respectively. The fluorine content of the polyimide film was increased with increasing the amount of the treatment gas, resulting in decreasing the dielectric constant of the film. It was explained that the replacement of fluorine led to the decrease of the local electron polarization of polyimide, or to the increase of the free volume which can be attributed to the relatively large volume of fluorine. Nevertheless, the fluorination didn't significantly affect thermal or mechanical properties of the polyimide film under a mild condition in this system.

Key words: Polyimide, Fluorination, Dielectric Constant, Thermal Properties, Mechanical Properties

1. 서 론

폴리이미드는 고성능 내열성 고분자로 구조적으로는 방향족 사이에 -O-, -NH-, -CO- 등이 연결되어 있어 우수한 기계적 성질, 내화학성 및 300 °C의 고온에서도 열 안정성을 가지며 낮은 흡습성과 열팽창성 및 낮은 유전상수를 지니고 있다고 알려져 있다[1-2]. 이러한 우수한 물성으로 인하여 폴리이미드는 전기·전자용 고내열 필름, 액정 배향막, 반도체

채용 소재, 성형부품용 소재, 접착제 등으로 사용되고 있다. 여러 산업적용분야에서 근래 들어 더욱 가속화되어지고 있는 반도체 및 전자산업은 소자의 고성능 기술개발 이외에 그 특성을 충분히 발휘

할 수 있는 ILD (interlayer dielectric) 물질에 관한 기술의 개발이 많이 이루어지고 있다. ILD 물질에 있어서 유전율이 중요한 이유는 첫째, 고 집적 회로에서 신호지연의 감소, 둘째, 상호 신호방해 (cross-talk) 방지, 셋째, 신호방해 방지로 회로밀도의 증가로 인한 고집적화/소형화 가능, 넷째, 소형화 고집적화로 가격절감 및 칩 성능의 획기적 향상 가능, 그리고 다섯째, 전기·전자용 필름으로써 구부릴 수 있고 움직이는 회로를 구성할 수 있으며 3차원 회로구성 및 고밀도 배선을 할 수 있어 컴퓨터 및 주변기기, 통신장비, 의료장비, 항공 우주용 전자장비 등에 사용 가능한 이유이다[3-4].

일반적으로 유전율이란 유전체, 즉 부도체의 전기적인 특성을 나타내는 중요한 특성 값으로 평소에 불규칙한 방향으로 각자 흩어져 있던 + - moment 성분은 외부에서 걸린 전자계의 교류변화에 맞추어 편극 (polarization)된다. 이렇듯 외부 전자계의 변화에 대해 물질 내부의

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: psjin@kriict.re.kr

+ - moment가 편극되는 정도를 유전율이라고 표현할 수 있다[5]. 이러한 유전율을 제어하는 요인은 첫째, 수소화도의 변화, 둘째, 자유부피 (free volume)의 변화, 셋째, 편극의 정도 (polarizability)를 들 수 있다 [6]. 이러한 사실에 기인하여 종래에 ILD물질에 불소를 함유시킴으로써 분자구조내의 작은 편극성과 큰 자유부피로 인해 낮은 유전상수를 갖는 절연물질에 관한 연구가 많이 보고 되어지고 있다. 특히 낮은 유전율, 우수한 열적·기계적 성질로 인해 ILD 물질로서 폴리이미드를 이용한 불소치환에 관한 연구가 많이 이루어 졌다[7-9].

불소원자는 다른 원자와 비교하여 보다 큰 전자친화도와 이온화 potential을 가지고 있으며, 가장 높은 전기 음성도를 가지고 있어 다른 화합물과의 반응성이 매우 강하다. 일반적으로 불소분위기 하에서 물질을 처리할 때 불소원자는 불소와 치환하게 되고 이중결합이나 conjugated bond는 불소에 의해서 포화된다. 이러한 불소는 다른 원소와 결합하여 방수 발수성, 저 굴절성, 우수한 전기적 특성, 비접착성, 내열성 등의 특성을 나타내어 폭 넓은 분야에서 사용되어지고 있다[10-12].

따라서 본 연구에서는 불소화 처리에 의한 폴리이미드 필름의 표면특성과 그에 따른 유전율의 변화를 관찰하였다[13-14]. 본 실험에서 합성된 폴리이미드의 이미드화 정도를 Fourier Transform-IR (FT-IR)를 통해 관찰하였으며, 불소화 처리에 의한 필름의 표면 및 유전특성을 XPS와 유전율 측정을 통해 확인하였다. 또한 열적·기계적 특성은 TGA와 인장강도 측정을 통하여 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시료합성 및 표면처리

본 실험에 사용된 dianhydride (3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride; 이하 BTDA)와 diamine (4,4'-oxydianiline; 이하ODA)은 Aldrich사에서 생산한 단량체를 진공승화법으로 정제를 하여 사용하였다. 용매는 Aldrich사의 N-methyl-1-pyrrolidinone (NMP, anhydrous quality)를 사용하였으며, 단량체 및 용매의 화학 구조식을 Fig. 1에 나타내었다. 폴리이미드의 불소화 표면처리 장치는 제작하여 사용하였으며 불소는 F₂ 가스를 사용하였다.

폴리이미드의 전구체인 폴리이미드산(polyamic acid; PAA) 용액을 합성

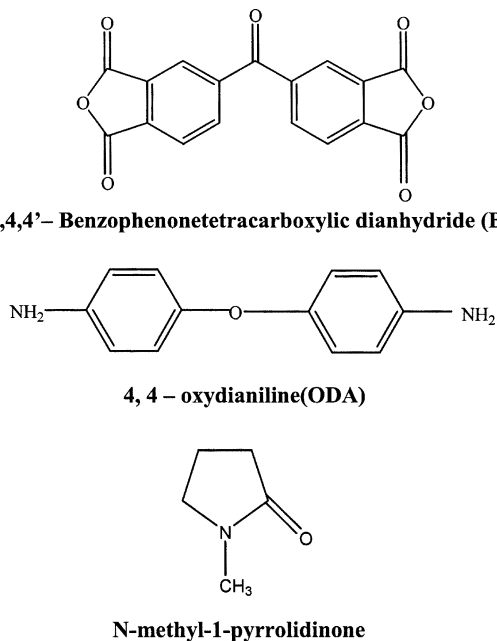


Fig. 1. Chemical structures of dianhydride, dianiline, and solvent.

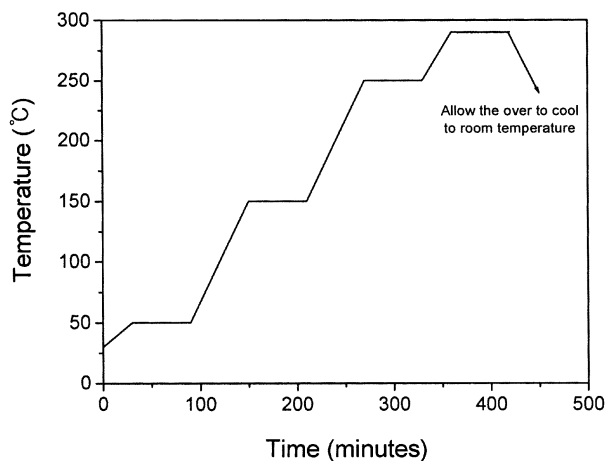


Fig. 2. Heating cycles for thermal imidization of polyamic acid.

하기 위해 3구 플라스크를 질소로 purging한 후, NMP에 diamine을 녹이고 등물의 dianhydride를 완전히 녹여 24시간동안 반응시켜 합성하였다. 합성된 폴리이미드산 용액의 고체질량분율은 15 wt%로 조절하였다.

합성된 폴리이미드산 용액을 substrate로 사용된 유리판 위에 applicator (Sheen Instrument, S220403)를 사용하여 최종 박막의 두께가 50 μm되도록 캐스팅 한 후 용매를 증발시키기 위해 80 °C에서 24시간 동안 prebaking하였다. Fig. 2에 나타난 온도단계로 폴리이미드산을 경화시켜 최종 폴리이미드 박막을 제조 하였으며, 경화 단계별 화학구조식을 Fig. 3에 나타내었다.

제조된 폴리이미드 필름 표면에 직접 불소화 처리하기 전에 폴리이미드 필름을 메탄올 속에서 초음파 세척기를 사용해 세척한 후 필름의 잔여수분을 제거하기 위해 오븐에서 하루이상 건조시켜서 사용하였다. 폴리이미드 필름을 불소화 표면처리하기 위해 우선 질소가스로 fluorination reactor line을 purging한 후 니켈 boat에 필름을 넣어 reaction tube에 니켈 boat를 장착하였다. 니켈 boat를 넣을 시 reaction tube에 들어가는 산소와 수분을 제거하기 위해 다시 질소가스로 purging한 다음 reaction line을 회전진공펌프로 10⁻² torr까지 배기시켰다. 필름을 표면처리하기 위해 reaction line에 불소가스를 0 kPa(이하 F0), 5 kPa(F5), 10 kPa(F10), 30 kPa(F30), 50 kPa(F50) 압력으로 주입하여 불소 가스량을 조절하였으며, 상온에서 10분 동안 반응시킨 후 회전진공펌프로 활성 알루미늄나충을 통과시켜 10⁻² torr까지 배기시켰다.

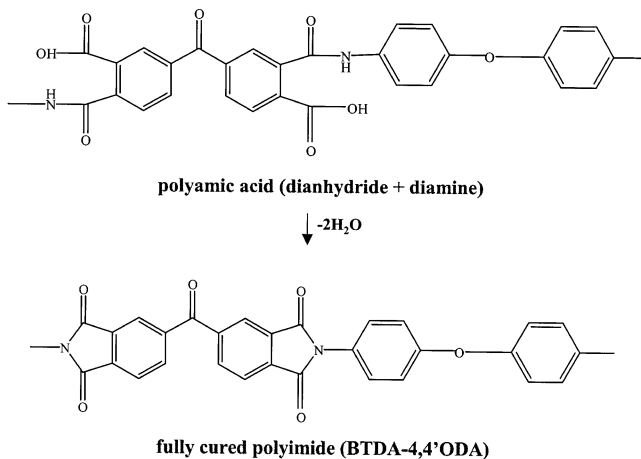


Fig. 3. Preparation of polyimide via polyamic acid precursor solution.

2-2. 이미드화 정도

본 실험에서 합성한 폴리이미드의 이미드화 정도를 확인하기 위해 폴리아미산 용액과 경화된 폴리이미드 필름을 KRS-5 reflection element가 부착된 Digilab FTS-165 spectrometer를 이용해서 wave number $4,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 의 FT-IR 스펙트럼으로 분석하였다.

2-3. 표면관능기

제조된 필름을 불소화 처리에 따른 폴리이미드 필름의 화학적 성분은 XPS (ESCALAB MK-II)를 통하여 분석하였으며, XPS 측정에 사용된 X-ray source는 Mg K α 를 사용하였으며, chamber내의 압력은 $10^{-1}\text{--}10^{-9}$ torr로 조절하였다.

2-4. 열적 및 기계적 특성

폴리이미드 필름의 불소화 처리 전·후의 유리전이온도의 변화는 DSC (Dupont 9,900: model 2,910)를 사용하여 승온속도 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 상온에서 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 측정하였으며, 열적 특성의 변화는 질소분위기 하에서 승온속도 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 상온에서 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 TGA (Dupont 9,900: model 2,950)를 사용하여 측정하였다.

불소화 처리에 따른 폴리이미드 인장강도는 만능재료 시험기(Universal Testing Machine, Lloyd LR5K)를 사용하여 ASTM D412에 준하여 시편을 제작하였으며, cross head speed는 $50\text{ mm}/\text{min}$ 으로 측정하였다. 측정값은 각각의 시편에 대하여 10회씩 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

2-5. 유전 특성

본 실험에서 불소화 처리 전·후의 폴리이미드 필름의 유전율 변화를 측정하기 위해 Dielectric Spectrometer (Novocontrol GmbH, Model: CONCEPT 40)을 이용하여 측정하였다. 유전율 측정 조건은 상온에서 주파수를 10^1 Hz 부터 스캐닝 방식으로 10^6 Hz 까지 변화시키면서 유전율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 이미드화 정도

Fig. 4는 폴리이미드의 이미드화 정도를 확인하기 위해 폴리아미산과 경화공정을 거쳐 제조된 폴리이미드 필름의 FT-IR spectra 결과이다. 일반적으로 폴리아미산의 이미드화 시 다음과 같은 두 단계의 공정을 거친다. 첫째, 두 단량체를 용매에 녹이면 BTDA의 고리가 열리면서 ODA와 개환중합 반응이 일어나 폴리아미산 용액을 합성하게 된다. 둘째, 개

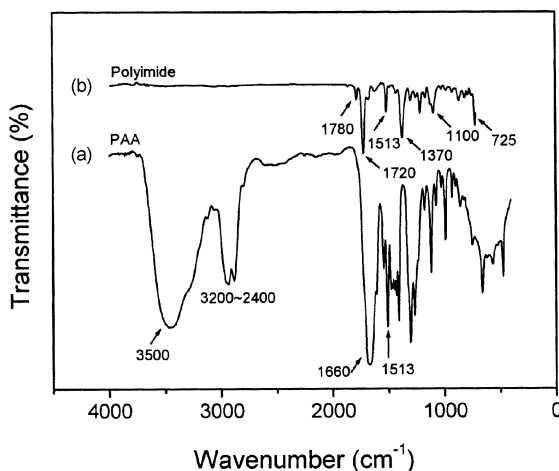


Fig. 4. FT-IR spectra of polyamic acid and cured polyimide thin film.

환중합에 의해 생성된 물분자가 열에 의해 증발되고, 두 단량체는 가교를 이루어 폴리이미드의 열적 이미드화가 종결되어 진다[15].

이러한 과정으로부터 폴리아미산 용액의 FT-IR spectra를 나타낸 Fig. 4(a)를 관찰하면, 그림에서 보는 바와 같이 개환반응에 의한 폴리아미산 용액의 특성 피크인 카르복시산의 O-H ($3,400\text{--}2,400\text{ cm}^{-1}$)와 아마이드의 N-H ($3,500\text{--}3,100\text{ cm}^{-1}$)를 확인할 수 있으며, dianhydride의 C=O ($1,660, 1,535\text{ cm}^{-1}$)와 C_6H_5 의 C=C ($1,513\text{ cm}^{-1}$)에 의한 피크가 나타난 것을 확인할 수 있었다[6, 16].

반면 폴리아미산 용액을 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간동안 용매를 증발시키는 prebaking 공정을 거친 후 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 단계별 경화공정을 거친 폴리이미드 필름의 FT-IR spectra를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 본 실험 결과, 폴리아미산에서 나타난 O-H ($3,400\text{--}2,400\text{ cm}^{-1}$)와 N-H ($3,500\text{--}3,100\text{ cm}^{-1}$)가 중합반응에 의해 물분자를 생성시키고 열에 의해 이미드화가 진행되면서 피크가 사라진 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 과정으로 인해 생성된 이미드 고리 (725 cm^{-1})를 관찰할 수 있었다. 또한, 이미드의 전형적인 특성피크인 C=O ($1,780, 1,720\text{ cm}^{-1}$), C-N ($1,370\text{ cm}^{-1}$) 그리고 $(\text{OC})_2\text{NC}$ ($1,100\text{ cm}^{-1}$)에 의한 피크가 생성된 것을 관찰할 수 있었으며[6, 16], 이러한 결과로부터 이미드화가 100% 진행되었음을 확인할 수 있었다.

3-2. 표면관능기

불소화 처리전후의 폴리이미드 표면의 관능기 조성을 자세히 살펴보기 위하여 폴리이미드 필름의 XPS spectra를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 미처리 폴리이미드의 경우 결합에너지 285 eV 부근에서 탄소 피크, 404 eV 부근에서 질소피크 그리고 532 eV 부근에서 산소 피크가 나타난 것을 확인할 수 있었다. 반면 불소화 처리한 경우 694 eV 부근에서 불소 피크가 새롭게 나타났으며, 불소처리 가스압력이 증가할수록, 즉 처리 가스량이 증가할수록 폴리이미드의 불소 피크세기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 폴리이미드의 화학조성을 Table 1에 나타낸 결과, 불소화 처리에 의해 폴리이미드의 탄소, 질소, 산소의 함량은 처리가스 압력에 따라 감소하는 반면, 불소의 함량은 증가하는 것을 확인

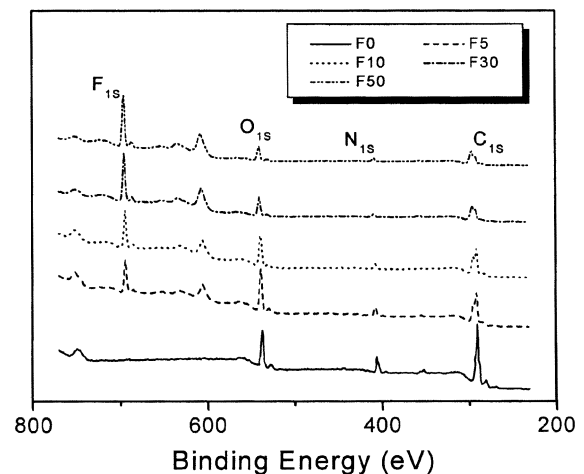


Fig. 5. XPS survey scan spectra of polyimide thin film.

Table 1. Chemical composition of polyimide thin film

	C _{1s}	N _{1s}	O _{1s}	F _{1s}	F _{1s} /C _{1s}
F0	69.7	10.3	20.0	0	0
F5	55.0	8.0	24.0	13.0	23.6
F10	56.0	5.7	21.7	16.6	29.6
F30	49.5	4.6	16.0	29.9	60.4
F50	49.1	4.7	13.0	33.2	67.6

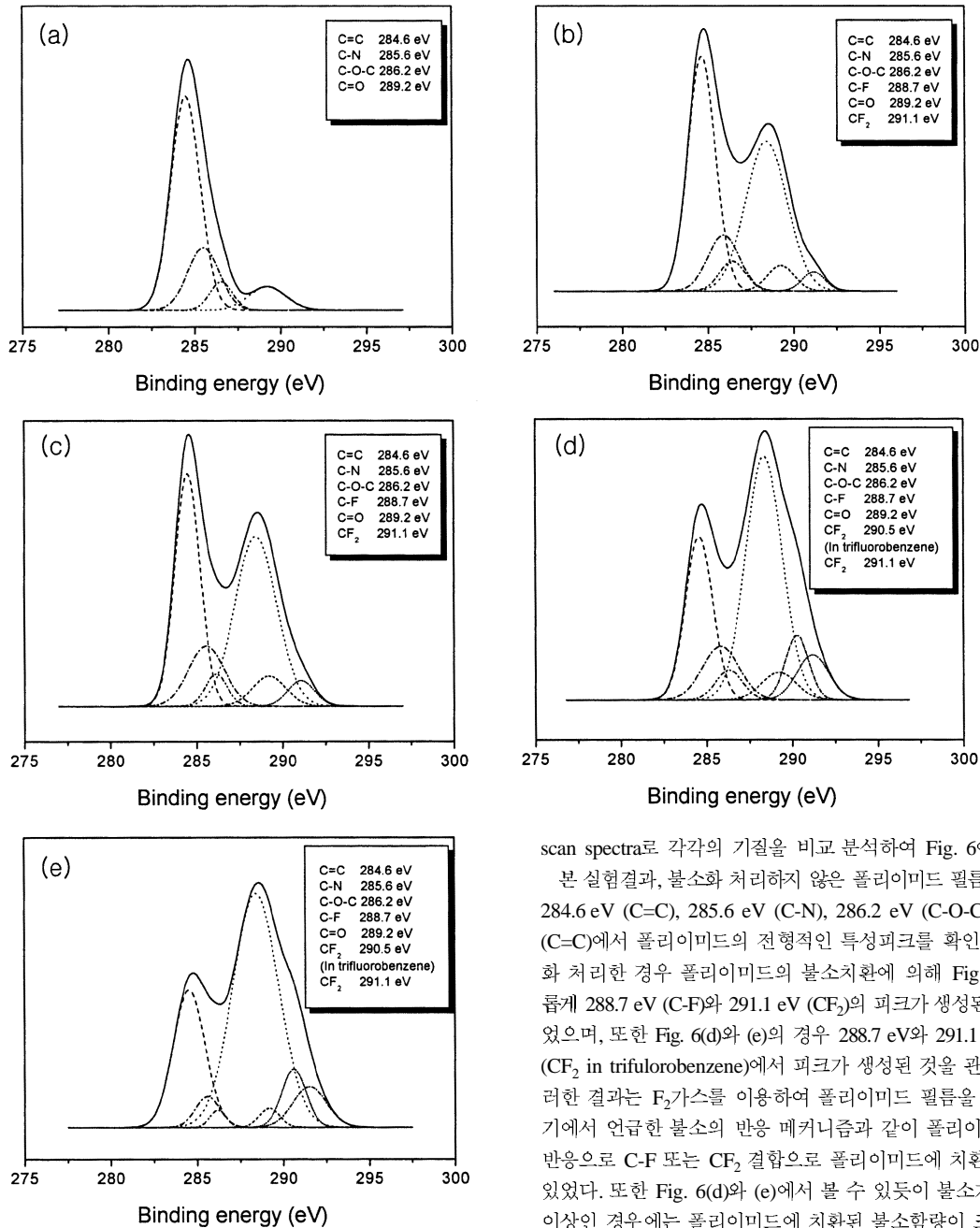


Fig. 6. High resolution C_{1s} XPS spectra of polyimide thin film with fluorination concentration; (a) F0 (b) F5, (c) F10, (d) F30, and (e) F50.

할 수 있었다.

일반적으로 불소원자는 다른 원자보다 큰 전자친화도와 이온화 potential을 가지고 있으며, 가장 높은 전기 음성도를 가지고 있으므로 다른 화합물과의 반응성이 매우 강하다. 특히 F_2 가스는 반응성이 커서 금속을 포함한 대부분의 화합물과 반응하며, 특히 탄소화합물과는 폭발적으로 반응하며 반응열을 발생시킨다. 과도한 반응열이 발생되면 온도 상승으로 인해 C-C 결합이 분해되거나 더 크게 결합한다고 알려져 있다[10-12]. 즉, 불소분위기 하에서 물질을 표면처리하면 물질 표면의 불안정한 결합이 깨어지고 반응성이 높은 라디칼이 생성되어 불소와 치환하게 되며, 이중결합이나 conjugated bond는 불소에 의해서 포화 된다고 알려져 있다[12]. 그러므로 폴리이미드 필름 표면에 불소를 함유한 작용기를 좀 더 상세히 분석하기 위해서 XPS carbon 1S core level

scan spectra로 각각의 기질을 비교 분석하여 Fig. 6에 나타내었다.

본 실험결과, 불소화 처리하지 않은 폴리이미드 필름인 Fig. 6(a)의 경우 284.6 eV (C=C), 285.6 eV (C-N), 286.2 eV (C-O-C) 그리고 289.2 eV (C=C)에서 폴리이미드의 전형적인 특성피크를 확인할 수 있었다. 불소화 처리한 경우 폴리이미드의 불소치환에 의해 Fig. 6(b)와 (c)에서 새롭게 288.7 eV (C-F)와 291.1 eV (CF_2)의 피크가 생성된 것을 확인할 수 있었으며, 또한 Fig. 6(d)와 (e)의 경우 288.7 eV와 291.1 eV이외에 290.5 eV (CF_2 in trifluorobenzene)에서 피크가 생성된 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 F_2 가스를 이용하여 폴리이미드 필름을 불소화 처리 시 상기에서 언급한 불소의 반응 메커니즘과 같이 폴리이미드와 불소원자의 반응으로 C-F 또는 CF_2 결합으로 폴리이미드에 치환된 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 6(d)와 (e)에서 볼 수 있듯이 불소가스 압력이 30 kPa 이상인 경우에는 폴리이미드에 치환된 불소함량이 크게 증가하여 C=C 피크보다 C-F 피크가 더 크게 발달하는 결과를 나타내었으며 이때의 F_{1s}/C_{1s} 비가 Table 1에서 확인할 수 있듯이 각각 60.4%와 67.6%로 다른 필름의 경우에 비해 큰 값을 나타낸 것을 관찰할 수 있었다.

3.3. 열적 및 기계적 특성

불소화 처리에 따른 폴리이미드의 DSC곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 그 결과, 미처리 폴리이미드의 T_g (glass transition temperature)가 283.6 °C로

Table 2. Mechanical properties of polyimide thin film

	Tensile strength [MPa]	Ultimate elongation [%]
F0	116±10.7	33±4.3
F5	115±13.5	34±3.1
F10	115±11.0	32±2.9
F30	118±14.5	38±4.5
F50	118±12.3	37±3.2

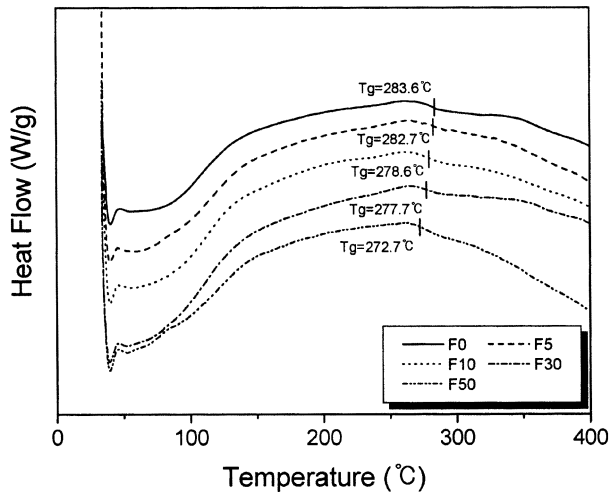


Fig. 7. DSC diagrams of polyimide thin film.

나타났으며 불소화 처리한 경우 F50의 T_g 가 282.7°C로 감소한 결과를 확인할 수 있었다. 일반적으로 T_g 에 영향을 미치는 인자로서 분자량, 공중합체, 결정화도, 화학적 구조, 압력 등이 있으며, 이러한 인자들의 변화로 인해 고분자내의 자유부피가 증가하면 그 영향에 의해 T_g 가 감소한다고 알려져 있다[17]. 상기 XPS 결과에서 고찰한 바와 같이, 폴리이미드에 치환된 불소원자의 부피가 수소나 탄소보다 크기 때문에 고분자의 자유부피를 증가시킴으로써 Fig. 7에서 나타난 바와 같이 T_g 가 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 8은 폴리이미드의 TGA곡선을 나타낸 결과이다. 이러한 TGA곡선으로부터 Table 3에 IDT (initial decomposition temperature)를 나타내었다. 그 결과, F0의 경우 IDT가 555°C로 나타났으며 불소화 처리한 경우 F5와 F10의 경우 큰 차이를 나타내지 않았으나 F30의 경우 다소 감소하였으며 F50의 경우 초기 열분해 개시 온도가 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 폴리이미드는 내열성 고분자로 구조적으로는 방향족 사이에 -O-, -NH-, -CO- 등이 연결되어 있어 우수한 기계적 성질 및 300°C의 고온에서도 열 안정성을 나타낸다고 알려져 있다[1-2]. 그러나 과량의 불소와 반응으로 인해 상기 불소반응 메커니즘에

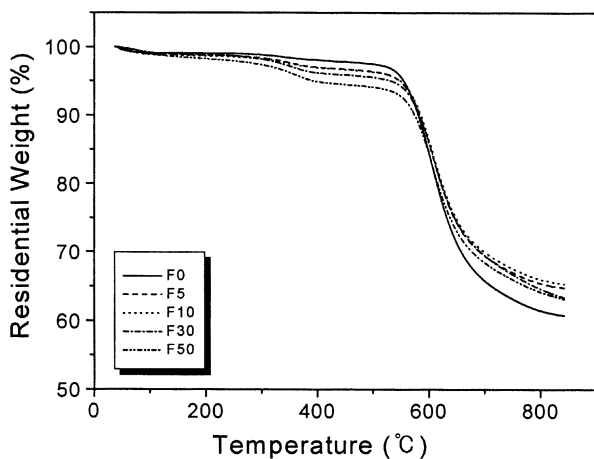


Fig. 8. TGA thermograms of polyimide thin film.

Table 3. Thermal stability parameter of polyimide thin film

	F0	F5	F10	F30	F50
IDT [°C]	555	549	550	533	395

서 언급하였듯이 폴리이미드의 분자구조 내에 결합이 끊어지면서 F50의 치환된 C-F 피크가 크게 증가되어 이로 인해 초기 열분해 온도가 크게 감소한 것으로 판단된다[6, 16, 18]. 그러나 F50을 제외한 다른 폴리이미드의 경우, 불소화 처리 시 불소함량이 30% 이하로 치환된 폴리이미드는 불소치리에 의해 열 안정성에 큰 영향을 미치지 않지만 불소함량이 30% 이상인 폴리이미드의 경우 열 안정성이 다소 감소한 것을 관찰할 수 있었다.

불소화 처리 전후의 폴리이미드 필름의 인장강도(tensile strength)와 파단 신율(ultimate elongation)을 Table 2에 나타내었다. 본 실험결과 미처리한 폴리이미드인 F0의 인장강도는 116 MPa, 파단 신율은 33%로 나타내었으며, 불소화 처리한 폴리이미드 필름의 경우 미처리한 필름의 값과 비교하여 큰 변화를 나타내지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 직접 불소화 처리에 의해 폴리이미드에 도입된 불소가 폴리이미드의 기계적 물성에는 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다[6, 9, 19].

3.4. 유전 특성

유전특성은 온도 및 주파수에 따라 그 배향의 종류 및 현상이 달라진다고 알려져 있다[5]. 본 실험에서는 불소처리 전후 폴리이미드의 유전율을 상온에서 주파수를 10^1 Hz부터 10^6 Hz까지 변화시키면서 측정하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 본 실험결과, 미처리 폴리이미드인 F0의 경우 유전율이 주파수범위에 따라 3.1-2.9사이의 분포를 보였으며 측정된 평균값이 3.04로 전형적인 폴리이미드의 값을 나타내었다[13-14]. 그러나 불소화 처리한 필름의 경우 상기 표면관능기 결과에서 고찰한 바와 같이 처리가스 압력이 증가하여 도입된 불소함량이 증가할수록 결과적으로 필름의 유전율이 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 즉, 측정된 주파수 범위에서 유전율 평균값이 F5=2.99, F10=2.68, F30=2.67 그리고 F50=2.55로 현저히 감소한 것을 확인할 수 있었다.

상기 서론에서 언급한 바와 같이 유전율은 수소화도, 자유부피, 편극성의 세 가지 요인에 크게 영향을 받으며 수소화도와 편극성과는 비례하며 자유부피와는 반비례한다[6, 8-9]. 본 실험에서 필름에 직접 불소화 처리를 함으로써 도입된 불소로 인해 폴리이미드 분자구조 내에 자유부피는 증가하고 편극성은 감소하여 결과적으로 유전율이 감소한 것으로 판단된다. 이러한 이유는 첫째, DSC결과에서 고찰한 바와 같이 불소화 처리에 의해 폴리이미드에 치환된 불소원자가 폴리이미드의 분자구조 내에 자유부피를 증가시켜 유전율이 감소한 것으로 관찰된다[20]. 둘째, 전자가 핵에서 멀리 떨어져 있는 분자는 전자가 핵에 강하게 붙어 있는 분자보다 더 쉽게 편극하므로 전자들이 핵에 바깥 단단하게 붙어있는 불소원자의 편극성은 작다. 또한, 탄화불소는 같은 분자량을 가

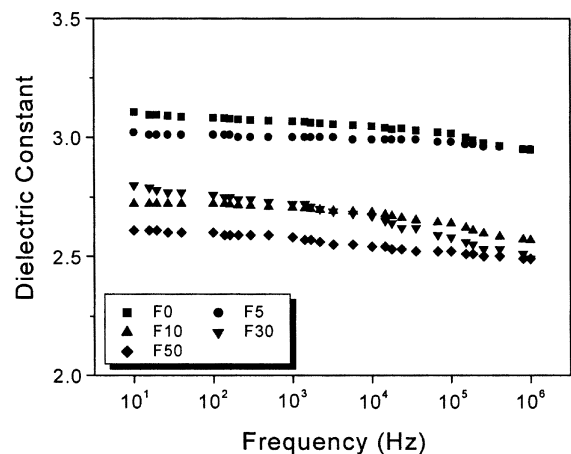


Fig. 9. Dielectric constants of polyimide thin film.

진 탄화수소와 비교할 때 매우 예외적으로 끓는점이 낮으며 이러한 이유는 앞서 언급한 대로 불소원자는 매우 낮은 편극성 때문에 van der Waals 인력이 아주 작아지기 때문이다. 그러므로 C-F 결합의 전자편극이 C-H 결합에 비교하여 보다 작기 때문에 불소화 처리한 폴리이미드의 유전율이 감소한 것으로 판단된다[20].

4. 결 론

본 연구에서는 ILD (interlayer dielectric) 물질로 널리 사용되는 폴리이미드의 유전율을 감소시키기 위해 불소화 처리하여 필름의 표면특성 및 유전특성을 관찰하였다. 본 실험결과 불소화 처리에 의해 다음과 같은 결과를 관찰 할 수 있었다.

(1) 제조된 폴리이미드 필름 위에 불소화 처리를 하였으며, 실험결과 처리가스 압력이 증가할수록, 즉 처리 가스량이 증가할수록 필름에 도입된 불소함량이 증가한 것을 확인할 수 있었다.

(2) 폴리이미드의 열적·기계적 특성의 경우 불소처리가 필름의 물성에 크게 영향을 미치지 않은 것을 관찰할 수 있었다. 반면 F50의 경우 IDT가 다른 시편에 비해 크게 감소하였으나, 초기 열분해 개시 온도가 F30까지는 530 °C 이상으로서 우수한 열적 특성을 나타낸 것을 확인할 수 있었다.

(3) 불소화 처리하여 폴리이미드 필름에 도입된 불소원자로 인해 분자구조내의 편극성을 감소시키고 자유부피를 증가시켜 결과적으로 유전율이 감소한 것을 관찰할 수 있었다.

참고문헌

- Laius, L. A., Polyimide; Thermally Stable Polymer, Consultants Bureau, New York(1987).
- Qu, W. L. and Ko, T. M., "Studies of Dielectric Characteristics and Surface Energies of Spin-Coated Polyimide Films," *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**(7), 1642-1652(2001).
- Singer, P., Changing the Promise of Faster Chips, Semiconductor International, November, 52(1994).
- Ghosh, M. K. and Mittal, K. L., Polyimides; Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, New York(1936).
- Hippel, Dielectric Materials and Applications, Artech House(1954).
- Banerjee, S., Madhra, M. K., Salunke, A. K. and Maier, G., "Synthesis and Properties of Fluorinated Polyimides. 1. Derived from Novel 4,4'-Bis(aminophenoxy)-3,3'-trifluoromethyl Terphenyl," *J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.*, **40**(8), 1016-1027(2002).
- Lee, Y. K. and Murarka, S. P., "Characterization of Charges in Fluorinated Polyimide Film with Different Thermal History by Using Capacitance-Voltage Methods," *Mater. Res. Bull.*, **34**(6), 869-876(1999).
- Jiang, L. Y., Leu, C. M. and Wei, K. H., "Layered Silicates/Fluorinated Polyamide Nanocomposites for Advanced Dielectric Materials Applications," *Adv. Mater.*, **14**(6), 426-429(2002).
- Yang, C. P., Hsiao, S. H. and Chen, K. H., "Organosoluble and Optically Transparent Fluorine-Containing Polyimides Based on 4,4'-Bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-3,3',5,5'-Tetramethylbiphenyl," *Polymer*, **43**(19), 5095(2002).
- Chen, K. Y. and Kuo, J. F., "Synthesis and Properties of Novel Fluorinated Aliphatic Polyurethanes with Fluoro Chain Extenders," *Macromol. Chem. Phys.*, **201**(18), 2676(2000).
- Chaiyasu, C., Tsuda, T., Kitagawa, S., Wada, H., Monde, T. and Nakabeya, Y., "Pressurized Flow Driven Electrochromatography Using Fluorinated-Bonded Silica," *J. Microcolumn. Sep.*, **11**(8), 590(1999).
- Sharts, C. M., "Organic Fluorine Chemistry," *J. Chem. Educ.*, **45**(3), 185(1968).
- Park, S. J. and Kim, J. S., "Role of Chemically Modified Carbon Blacks Surfaces in Enhancing Interfacial Adhesion between Carbon Blacks and Rubber in a Composites System," *J. Colloid Interface Sci.*, **232**(2), 311-316(2000).
- Park, S. J. and Jin, J. S., "Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film," *J. Colloid Interface Sci.*, **236**(1), 155-160(2001).
- Bessonov, M. I. and Zubkov, V. A., Polyamic Acids and Polyimides; Synthesis, Transformations and Structure, CRC Press(1993).
- Madhra, M. K., Salunke, A. K., Banerjee, S. and Prabha, S., "Synthesis and Properties of Fluorinated Polyimides, 2 Derived from Novel 2,6-Bis(3'-trifluoromethyl-p-aminobiphenyl ether)pyridine and 2,5-Bis(3'-trifluoromethyl-p-aminobiphenyl ether)thiophene," *Macro-mol. Chem. Phys.*, **203**(9), 1238-1248(2002).
- Van Krevelen, D. W., Properties of Polymers, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York(1990).
- Park, S. J. and Kim, H. C., "Thermal Stability and Toughening of Epoxy Resin with Polysulfone Resin," *J. Polym. Sci., B, Polym. Phys.*, **39**(1), 121-128(2001).
- Chern, Y. T. and Shine, H. C., "Low Dielectric Constant Polyimides Derived from 1,3-Bis(4-aminophenyl)adamantane," *Macromol. Chem. Phys.*, **199**(6), 963(1998).
- Grahan Solomons, T. W. and Fryhle, C. B., Organic Chemistry, John Wiley, 7th, New York(2001).