

폴리이미드 필름의 경화, 건조과정 중 필름의 두께변화 측정 및 해석

국회재 · 김덕준[†]

성균관대학교 화학공학과

(1998년 1월 22일 접수)

Measurement and Analysis of Thickness Change in the Curing and Drying Processes of Polyimide Films

Hee Jae Kook and Dukjoon Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

[†]e-mail : djkim@yurim.skku.ac.kr

(Received January 22, 1998)

요약: Pyromellitic dianhydride-4,4'-oxydianiline (PMDA-ODA)형 폴리이미드 필름의 경화, 건조과정 중 두께변화를 레이저 간섭계를 이용하여 측정하고, 승온속도와 pre-baking시간이 두께변화에 미치는 영향을 분석하였다. 승온속도에 따른 경화과정 중 이미드화 정도의 변화를 적외선 분광기를 이용하여 조사하였다. Pre-baking시간이 증가함에 따라 경화과정 초기의 필름의 두께변화는 크게 감소하였다. 승온속도가 상승함에 따라 필름두께와 이미드화 정도의 변화가 시작되는 온도와 종결되는 온도는 상승하였다. 경화과정 중 같은 온도에서 필름의 두께는 승온속도가 증가함에 따라 크게 나타났다. 경화된 폴리이미드 필름의 열팽창계수를 온도에 따른 필름의 두께변화를 측정함으로써 결정하였다. 팽윤된 폴리이미드 필름의 건조과정 중 온도에 따른 용매의 확산계수를 이론적으로 얻어진 필름내의 용매 질량 잔유분율을 여러 온도에서 얻은 실험결과에 fitting시킴으로써 구하였으며, 이로부터 활성화에너지를 구할 수 있었다.

ABSTRACT: The thickness change of semirigid polyimide, pyromellitic dianhydride-4,4'-oxydianiline (PMDA-ODA), films during the curing and drying processes was monitored using laser interferometer system and the effects of scanning rate and pre-baking time on it were analyzed. The variation of imidization extent in the curing process for different temperature scanning rates was investigated using Fourier transform-infrared spectroscopy. As the pre-baking time increased, the initial film thickness in the curing process decreased significantly. As the temperature scanning rate increased, the temperatures at which the variation of film thickness and imidization extent started and completed increased. The values of film thickness were higher for higher scanning rates at the same temperatures in the curing process. The thermal expansion coefficient of cured polyimide film was determined from measurement of the temperature dependence of film thickness. In the drying process of swelled polyimide films, the temperature dependence of solvent diffusion coefficient was determined from the curve fitting of the theoretical time dependent fractional solvent mass residue in the film to the experimental results obtained at varying temperatures, with the extraction of the activation energy from it.

Keywords: polyimide, film thickness, interferometer, curing process, imidization, drying process, diffusion coefficient.

서 론

폴리이미드(PI)는 높은 열저항성, 낮은 열연상수 및 열팽창계수, 그리고 좋은 기계적 성질들을 갖고 있으며, 이러한 우수한 성질들에 비해 가공성도 비교적 우수하여 전자재료 부분에서 탁월한 소재로 각광 받고 있다. 특히, 전자 산업에서 집적회로에 사용되는 passivation layer와 stress buffer를 포함한 interconnect 및 패키징 분야와, 고밀도 interconnect 에서 절연막 등으로 응용되어 왔고, 최근에는 고성능 컴퓨터를 구성하는 반도체 칩과 집적회로 등에서 광범위하게 사용되고 있다.¹⁻⁵

PI가 사용될 때는 두께가 수 μm 인 얇은 박막 고분자로서 대부분 필름 캐스팅 방법에 의해 기판 위에 코팅된다. 이러한 방법으로 코팅되는 고분자 필름에는 고분자와 함께 용매가 존재하므로, 필름 형성과정 중 필름 내부에서의 확산을 거쳐 용매가 공기 중으로 증발하는 건조과정이 뒤따르게 되며 이 건조과정으로 인하여 고분자 필름의 두께 변화가 일어나게 된다. 이러한 경화 및 건조과정 중 필름의 두께변화는 분자 구조의 변화와 아울러 필름의 응력을 변화시켜 결국 필름의 뒤틀림, 크래킹(cracking) 등 필름의 손상을 초래하게 되는 주요한 원인이 된다.

본 연구에서는 현재 반도체 분야에서 널리 사용되고 있는 semirigid polyimide인 poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide)형 (PMDA-ODA)를⁶ 대상으로 하여 필름을 제조하는 과정인 경화 및 건조과정에서 발생하는 필름의 두께변화를 체계적으로 측정, 분석하고 그 결과를 경화과정 중의 이미드화 정도와 비교하여 상관관계를 알아보았다. 또한, 팽윤현상이 완전히 평형이 될 때까지 용매를 함침시킨 후에 여러 온도에서 건조하는 과정에서 필름의 잔류응력 및 두께변화 거동을 관찰하고, 이 때 용매의 확산속도를 결정하였다.

이 론

고분자 필름의 두께변화 측정. 폴리이미드의 전구체를 기판 위에 코팅하고 난 후, 이미드화로의 반응을 유도하기 위해 열을 가해주게 되는데, 이러한 필름의 형성과정 중에는 용매의 확산, 증발로 인하여

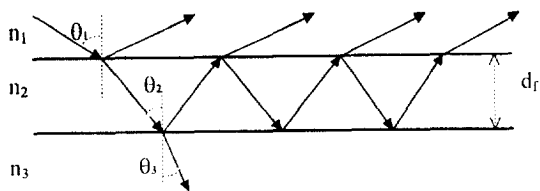


Figure 1. Schematic figure of a three medium interferometer system.

필름의 수축상이 일어나게 된다. 또한, 완전히 경화된 PI 필름을 용매에 담가놓을 경우, 일정량의 용매가 고분자 필름 안으로 확산되어 팽윤현상을 일으키게 된다. 이와 같은 팽윤현상은 용매와 필름 사이의 평형이 이루어질 때까지 일어나게 되며, 일단 평형이 이루어지고 나면 더 이상의 필름의 두께 변화는 일어나지 않게 된다. 이렇게 팽윤된 필름을 공기 중이나 질소 환경 하에서 임의의 온도를 가해 줄 경우 필름 내로 침투되었던 용매가 다시 증발되면서 건조현상이 일어나게 되는데, 이 때에 두께변화를 수반하게 된다. 이러한 필름의 경화과정 또는 경화후 건조과정 중에 수반되는 필름의 두께변화는 간섭계(interferometer system)를 이용하여 구할 수 있다.

본 연구에 응용되는 레이저 간섭장치는 고분자 필름의 두께와 굴절률의 변화를 입사광과 반사광의 강도 비에 의하여 측정하는 방법으로써 고분자의 물성과 가공 특성이 건조에 의한 두께변화와 굴절률의 변화에 밀접한 관계가 있으므로 건조, 확산, 경화과정에 있어서 고분자 물질의 팽윤, 용해, 열팽창 및 치수 안정성 등을 측정하는데 이용될 수 있다. 본 연구에서는 용매의 건조에 따른 필름두께 및 굴절률 변화를 간섭계를 이용하여 측정하고자 하는 바, 이의 이론적 배경은 다음과 같다.⁸⁻¹²

Fig. 1과 같이 고분자 필름 (2)이 코팅되어 있는 기판 (3)을 통해 공기중 (1)에 방치시킨 3층 시스템에서 레이저에서 입사된 입사광은 각 층 사이에서 각각 그 강도와 위상차를 가지며 입사 혹은 반사하게 된다.

입사광과 반사광 강도의 비를 나타내는 합성 반사계수(composite reflection coefficient), $\bar{R}$ 은 식 (1)과 같이 위상차 ϕ_2 와 Fresnel reflection coefficient, r_{12} 로 나타낼 수 있으며, 여기서 위상차 ϕ_2 는 식 (2)와 같이 각 층에서의 반사에 따른 optical

path length difference로부터 필름의 두께 d_f 와 반사각 θ_2 등에 관계되며, Fresnel reflection coefficient, r_{ij} 는 각 층의 굴절률과 관계되어 수직입사광인 경우 식 (3)과 같이 표현된다.

$$\bar{R} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-i\phi_2}}{1 + r_{12} + r_{23}e^{-i\phi_2}} \quad (1)$$

$$\phi_2(\theta_2) = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) 2n_2d_f \cos \theta_2 \quad (2)$$

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad (3)$$

합성 반사도 (composite reflectance), $\bar{R}$ 은 식 (4)와 같이 표현되며, 위상차가 2π 만큼 변할 때 한 개의 fringe를 형성하게 된다. 이에 기록기에 의하여 입사, 반사각 및 층의 굴절률이 측정되고, 이로부터 합성 반사도의 값들을 예측할 수 있다. 따라서, 주어진 입사 및 반사각 하에서 용매 증발에 의한 고분자 필름의 두께 변화 Δd_f 는 이미드과정 중에 생성되는 물분자의 양이 무시할 수 있을 정도로 적으며 고분자 용액의 굴절률이 고분자와 용매의 부피분율에 의한 평균값으로 표현될 수 있다는 가정하에 식 (5)로부터 계산할 수 있다.⁷

$$\bar{R}(r_{12}, r_{23}) = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \phi_2}{1 + r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \phi_2} \quad (4)$$

$$\frac{\Delta d_f}{\text{fringe}} = \left(\frac{d\phi/d(d_f)}{2\pi}\right)^{-1} = \frac{\lambda}{2n_{\text{solvent}}} \quad (5)$$

본 연구에서는 위의 식 (5)를 이용하여 PI 필름의 경화과정 중 수반되는 두께변화를 측정하였다.

팽윤된 PI 필름의 건조과정 중 필름내 용매의 질량 분율. 박막 고분자 필름에서의 용매 침투 및 건조는 필름의 두께가 너비와 길이에 비해 매우 작으므로, Fig. 2와 같이 1차원적으로만 진행된다고 가정할 수 있다. 팽윤된 PI 필름의 건조 과정을 Fick의 법칙을 적용하여 간단하게 설명하면, 필름내에서의 용매의 농도 구배 C_1 은 식 (6)~(9)와 같은 무차원식에 의해 결정될 수 있다.

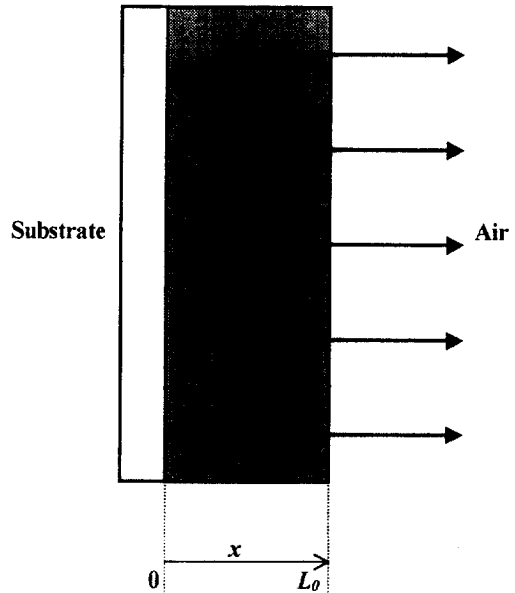


Figure 2. Representation of concentration profiles and boundary positions for one dimensional diffusion from a thin polymer film.

$$\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial x} = \frac{\partial^2 \bar{C}_1}{\partial \xi^2} \quad (6)$$

$$\bar{C}_1(\xi, 0) = 1 \quad (7)$$

$$\bar{C}_1(1, \tau) = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial \xi} = 0 \quad (9)$$

식 (7)은 초기 필름내의 농도를 나타내는 초기조건이고, 식 (8)은 임의의 시간에서 필름표면에서의 농도는 필름과 공기 중 경계면에서의 평형농도와 같다는 것을, 그리고 식 (9)는 기판 계면에서의 용매질량 유속이 0이 됨을 나타내는 경계조건이다.

위의 무차원식 (6)~(9)는 해를 쉽게 구하기 위해서 사용되었으며 이때 각각의 무차원군 τ , η , 그리고 $\bar{C}_1$ 는 시간 t , 기판으로부터 필름표면으로의 거리 x , 그리고 필름내 용매의 농도 C_1 에 대하여 다음과 같이 정의된다.

$$\bar{C}_1 = \frac{C_1 - C_1^*}{C_{1i} - C_1^*} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{Dt}{L_0^2} \quad (11)$$

$$\zeta = \frac{x}{L_0} \quad (12)$$

여기서, C_{1i} 은 초기의 필름내 용매농도, C_1^* 은 공기와 접촉하는 필름표면에서의 용매의 농도, 그리고 L_0 는 초기의 필름두께이다. 또한 D 는 용매의 확산계수로서 온도의 함수로 주어진다.

한편 건조과정 중 시간에 따라 필름내에 남아있는 용매의 질량분율은 식 (13)과 같이 나타낼 수 있으며 이는 필름의 두께변화와 밀접한 관계가 있다.

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{\int_{x=0}^{x=L_0} C_1 dx}{\int_{x=0}^{x=L_0} C_{1i} dx} = \frac{(d_{\text{solvent}})_t}{(d_{\text{solvent}})_0} \quad (13)$$

여기서, M_t 와 $(d_{\text{solvent}})_t$ 는 각각 시간 t 에 필름 내부에 남아있는 용매의 질량 및 이에 상응하는 필름의 두께를 나타내며, M_0 와 $(d_{\text{solvent}})_0$ 는 각각 건조과정 초기에 필름 내부에 존재하는 용매의 질량 및 그에 상응하는 필름의 두께를 나타낸다.

실 험

PAA 필름코팅. PI 필름을 제조하기 위하여 전구체인 poly(amic acid) (PAA)를 기판 위에 코팅하였다. 본 실험에서 사용된 폴리이미드의 전구체인 PAA 용액 (Pyralin® PI2545, DuPont)은 13.8 wt%의 농도로서, 단량체가 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 4,4'-oxydianiline (ODA)이며, NMP를 용매로 사용한 것이다. 본 실험에서 사용한 기판은 실리콘 웨이퍼로서 결정의 방향은 $\langle 100 \rangle$ 방향이며, 두께는 360 μm 인 것을 사용하였다. 두께변화를 측정하기 위하여 스트립(strip) 형태로 잘라서 사용하였는데, 그 크기는 $7.0 \times 0.9 \text{ cm}$ 이었으며, 사용하기 전 아세톤, 메탄올, hydrofuran 용액, 그리고 증류수 등을 이용하여 표면을 깨끗하게 처리하였다.

준비된 기판 위에 PAA 필름을 제조하기 위하여 spin coater (Model EC101-R485, Headway research)를 사용하였으며, 3000 rpm의 회전속도로 30초동안 코팅하였다.

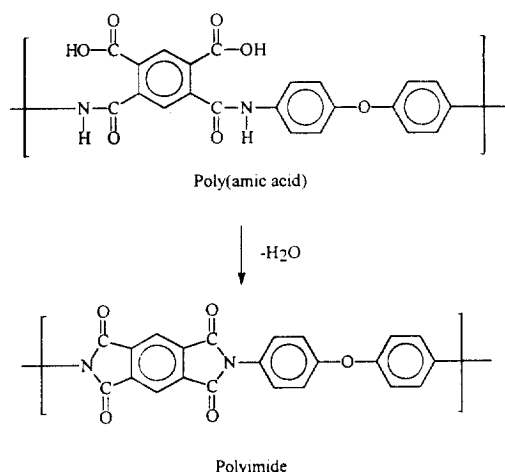


Figure 3. Mechanism of polyimide synthesis from poly(amic acid).

Pre-baking 및 경화. 기판 위에 PAA 용액을 코팅한 후, 과량의 용매를 증발시켜 경화하기 전에 임의의 시간동안 코팅된 필름을 건조시키는 과정을 pre-baking이라고 하는데, 본 실험에서는 pre-baking을 시키는 시간이 필름의 두께에 미치는 영향을 알아보기 위하여 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 유지되는 오븐에서 pre-baking 시간을 15, 60분으로 하여 시편을 제조하였다. 이렇게 pre-baking 과정을 거친 후, 전구체인 PAA에서 고분자인 PI로 반응을 유도하기 위해 경화과정을 거치는데, 각각 2, 4, 그리고 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도(scanning rate)로 PI의 완전한 경화가 일어나는 400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 올려주었다. Fig. 3은 PAA 전구체로부터 경화과정을 거쳐 고분자인 PI가 합성되는 반응을 나타낸 것이다.

필름의 경화과정 중 두께변화 측정. Pre-baking과 경화, 그리고 건조과정 중의 필름의 두께변화를 Fig. 4와 같은 간섭장치를 이용하여 측정하였다. 간섭장치는 파장이 632.8 nm인 1 mW He-Ne laser (Model 1507P-0, Uniphase)와 필름의 표면에 반사된 레이저 빔(laser beam)의 반사광의 신호를 인식하는 photodiode (Model S2386-8K, Hamamatsu), 그리고 A/D converter기능을 하는 multimeter (Model Fluke45, Fluke)로 구성되어 있으며, 이렇게 multimeter를 통하여 인식된 데이터들은 RS232 케이블을 통하여 컴퓨터에 저장되도록 하였다. 가열 장치는

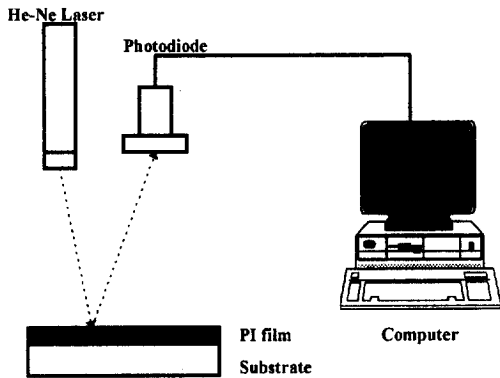


Figure 4. Interferometer set-up for measurement of film thickness change.

시료에 열을 공급하기 위한 가열 코일과 온도를 제어하기 위한 온도 조절기 (Model 3000, LFE Instruments)로 구성되어 있으며, 안정된 반응을 유도하기 위해 질소 주입이 가능하게 제작되었다.

간접 실험은 외부의 빛에 의한 영향을 최소화하기 위하여 black box 내에서 수행하였다. 또한, 본 실험은 레이저를 이용한 광학실험으로서 진동에 매우 민감하므로, 그 영향을 최소화하기 위하여 optical table (Edmund Scientific Co.) 위에서 수행하였다.

한편 경화 후 PI 필름의 두께는 ellipsometer (Model L116B, Gaertner)와 nano spectroscopy (Model 200, Nanometrics)를 이용하여 측정하였다.

필름의 경화과정 중 이미드화 정도 측정. PI의 경화 여부와 온도에 따른 경화의 정도를 측정하기 위해 FT-IR를 이용하였다. PAA 용액을 실리콘 웨이퍼 위에 코팅한 후 80 °C에서 15분동안 pre-baking하였다. 그리고 나서, 이것을 12개의 비슷한 크기로 자른 후, 경화과정 중 여러 온도에서 각각의 시료를 채취하여 750에서 2000 cm^{-1} 구간에서 FT-IR 피이크를 관찰하였다. 이 때, 각 온도에서의 이미드화 정도를 결정하기 위하여 이미드 피이크의 강도를 완전히 경화된 PI 필름의 것과 비교하는 방법을¹³⁻¹⁶ 사용하였는데, 파수 (wavenumber)가 1012 cm^{-1} 인 aromatic vibration band를 기준 피이크로 하여 1776 cm^{-1} 인 imide band의 면적 변화를 관찰하였다. 변수는 2, 4, 그리고 6 °C/min의 승온속도로 하였다.

PI 필름의 팽윤 및 건조과정 중 두께변화 측정. 완

전히 경화된 PI 필름을 용매인 NMP에 담가놓으면, 고분자 필름에 용매가 침투하여 팽윤현상이 일어나게 된다. 팽윤현상이 완전히 평형이 되어 더 이상의 용매가 침투되지 않는 36시간동안 경화된 필름을 담가놓은 후,¹⁷⁻¹⁹ 100, 150, 200, 250 °C의 여러 온도에서 팽윤되었던 필름을 건조시키는 과정 중 두께변화를 간섭장치를 이용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 PAA 용액을 기판 위에 코팅하여 필름을 제조한 후, PI로 경화시키는 과정과 이렇게 하여 제조된 완전히 경화된 PI 필름을 승온하는 과정, 그리고 용매에서 팽윤시킨 후 건조하는 과정 등 세 부분으로 나누어 필름의 두께변화 거동에 대한 실험을 수행하였으며, 경화를 시키는 과정에서는 pre-baking 시간과 승온속도를 변수로 하여 그 차이를 관찰하였다.

경화과정 중 PI 필름의 두께변화 및 이미드화 거동.

Pre-baking 시간의 영향: 실리콘 웨이퍼 스트립 위에 PAA 필름을 코팅하고 나서, pre-baking 시간을 변수로 2 °C/min로 경화하는 과정 중 두께변화 거동을 살펴보았다. Fig. 5의 (a)와 (b)는 pre-baking 시간이 각각 15분과 60분인 경우 경화과정 중 필름의 두께변화에 의해 야기되는 간섭신호강도의 변화를 나타내는 그림이다. 앞의 식 (5)에서 fringe 하나 당 두께변화는 $\Delta d_i = \lambda / 2n$ 이므로, 본 연구에서 사용된 레이저의 파장이 0.6328 μm 이고, 용매인 NMP의 굴절율이 1.4684인 것을²⁰ 고려하면 한 개의 fringe가 관찰될 때마다 0.216 μm ($= 0.6328 / (2 \times 1.4684)$)의 두께감소가 일어났음을 알 수 있다. Fig. 5(a)와 (b)에서 보는 바와 같이 400 °C까지 승온하는 과정에서 pre-baking 시간이 15분에서 60분으로 바뀔 때 따라 각각 7개와 5개의 fringe가 발생하였으므로, 경화과정 중 필름의 두께는 각각 1.512 μm ($= 7 \times 0.216$)와 1.080 μm ($= 5 \times 0.216$) 감소하였음을 알 수 있다. 이러한 두께감소는 용매인 NMP와 부산물인 수분의 증발에 기인한 것으로서 완전히 경화된 후의 PI 필름의 두께가 1.664 μm 인 것을 감안하면, 경화과정 중 각각 47.6% ($= 1.512 / (1.512 + 1.664) \times 100$)와 39.4% ($= 1.080 / (1.080 + 1.664) \times 100$)의

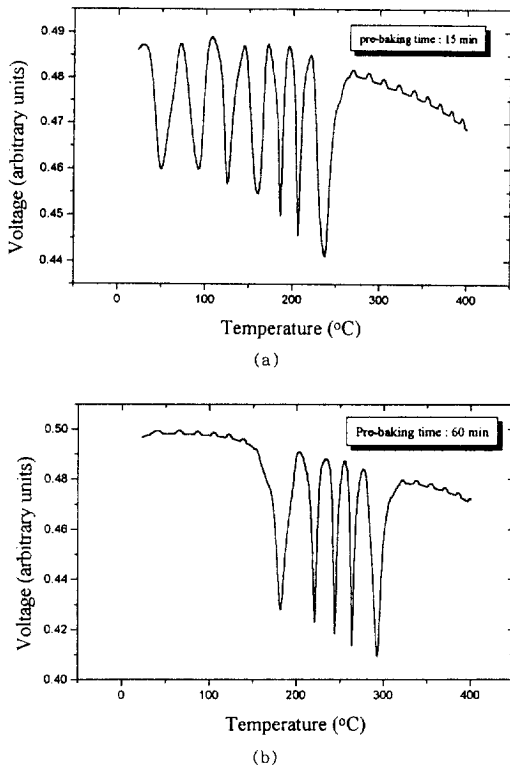


Figure 5. Voltage traces during the curing process of PI films pre-baked for (a) 15 and (b) 60 min, respectively in case temperature scanning rate of 2 °C/min.

두께가 감소하였음을 알 수 있다. 또한 15분동안 pre-baking한 경우에는 30에서 250 °C 구간에서, 60 분동안 pre-baking한 경우에는 100에서 330 °C 구간에서 거의 모든 fringe가 발생한 것으로 미루어 보아, 이 온도구간에서 두께변화가 매우 급격히 일어났음을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5의 (a), (b)의 fringe 곡선으로부터 얻은 경화과정 중의 두께변화를 나타내는 그림이다. Pre-baking 시간이 15에서 60분으로 증가할 경우, pre-baking 과정에서 더 많은 양의 용매가 증발하게 되어 경화과정 초기의 두께는 감소하였다. 경화과정 중의 전체 두께변화는 pre-baking 시간이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있으며, 오랫동안 pre-baking시킬수록 두께감소가 시작되는 온도는 높아짐을 관찰할 수 있었다.

참고로 경화된 후의 PI 필름의 두께를 ellipsome-

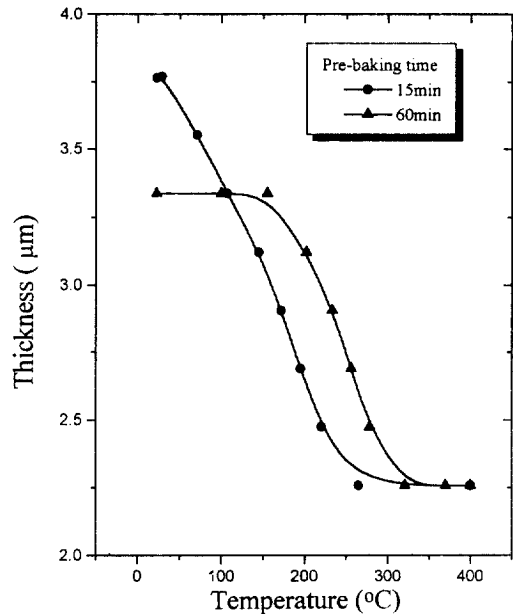


Figure 6. Thickness change during the curing process of PI films pre-baked for 15 and 60 min, respectively in case the temperature scanning rate of 2 °C/min.

ter와 nano spectroscopy를 이용하여 측정할 수 있었는데, 이러한 방법을 이용하여 스핀 코터의 회전 속도에 따른 경화된 PI 필름의 두께를 Fig. 7에 나타내었다.

승온속도의 영향: Fig. 8은 경화과정 중 승온속도가 2 °C/min인 경우 PI 필름의 경화온도에 따른 FT-IR 곡선들이다. 100 °C에서는 이미드의 특성 밴드인 1776 cm^{-1} 에서 아무런 피크가 관찰되지 않았으므로 이 온도 이하에서는 이미드화가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 150 °C에서부터 1776 cm^{-1} 에서 피크가 관찰되기 시작하여, 경화온도가 증가함에 따라 그 강도가 증가함을 알 수 있었다. 한편, 이미드의 특성 밴드와 무관한 1012 cm^{-1} 에서는 밴드의 크기가 온도변화에 무관함을 관찰할 수 있었다. 따라서, 1012 cm^{-1} 피크의 면적을 기준으로 이미드 피크의 면적을 경화시간에 따라 적분하는 방법으로 각각의 승온온도에 따른 이미드화 정도를 계산할 수 있었다.

Figs. 9와 10은 각각 경화과정 중의 필름두께와 이미드화 정도의 변화거동을 나타낸다. Fig. 9는 승온속도가 각각 2, 4, 그리고 6 °C/min인 경화과정에서

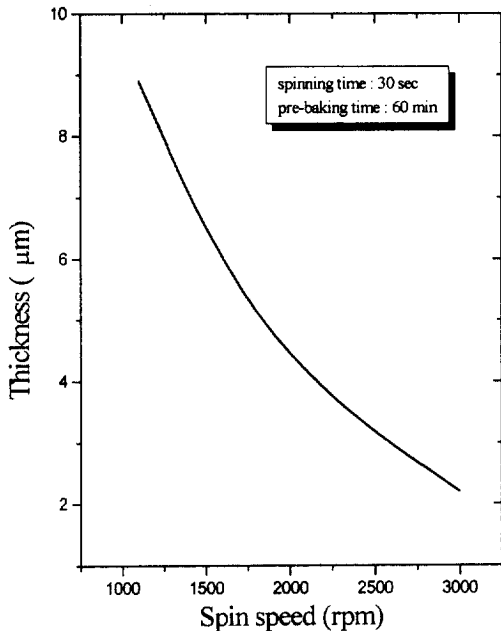


Figure 7. Cured PI film thickness for varying spin speeds in coating process.

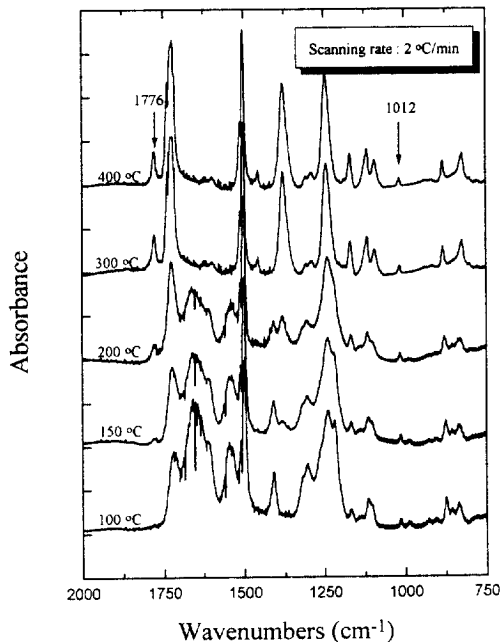


Figure 8. FT-IR spectra of PI film during the imidization process for the temperature scanning rate of 2 °C/min.

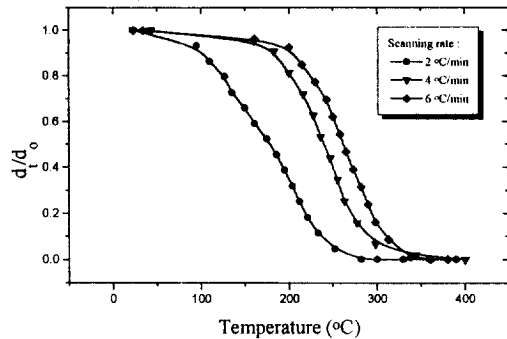


Figure 9. Normalized PI film thickness change during the curing process for the temperature scanning rates of 2, 4, and 6 °C/min, respectively: the subscripts t and 0 denote the arbitrary and initial temperature states in the curing processes, respectively.

의 온도에 따른 두께변화를 경화과정 중의 전체 두께 변화로 무차원화한 것으로서 Fig. 5에서와 같은 fringe 곡선을 이용하여 각각의 승온속도에서 얻어진 결과이다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 승온속도가 2에서 6 °C/min로 증가함에 따라, 두께변화가 시작되는 온도와 완결되는 온도가 높아지는 것을 관찰할 수 있었다. 두께변화가 일어나는 온도 범위는 승온속도에 따라 다르게 나타났는데, 2 °C/min인 경우는 30에서 250 °C, 4 °C/min인 경우는 190에서 330 °C, 그리고 6 °C/min인 경우는 220에서 330 °C의 구간에서 급격한 두께감소가 발생하였다. 두께의 감소는 주로 필름 내에 존재하던 과량의 용매와 이미드화가 진행됨에 따라 생성되는 수분의 증발 및 분자들의 배열 (molecular ordering) 등에 의하여 일어나는 것을 고려하면, 승온속도가 증가할수록 이러한 현상들이 천천히 일어나는 것을 알 수 있으며, 250에서 350 °C에서 두께감소가 완결된다는 것은 이 온도구간에서 이미드화가 완결된다는 것을 의미한다. 이를 증명하는 것이 Fig. 10이다.

Fig. 10은 경화과정 중 각각의 승온속도에 따른 이미드화 정도를 나타내는 그림으로서 Fig. 8에서와 같은 FT-IR 곡선들을 이용하여 얻은 결과이다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 승온속도가 2 °C/min인 경우 100 °C에서 10% 미만의 이미드화가 일어났으며, 200 °C에서는 50% 이상이고, 그리고 250 °C 이상에서는 PAA에서 PI로의 이미드화가 거의 100% 일어

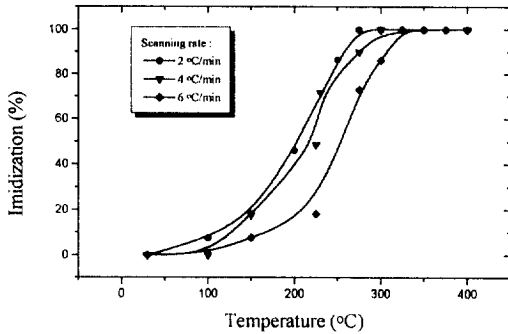


Figure 10. Extent of imidization of PI film during the curing process for the temperature scanning rates of 2, 4, and 6 °C/min, respectively.

났다. 승온속도가 4 그리고 6 °C/min인 경우 이미드화는 100 °C 부근에서 시작되어 330 °C에서 완결되었다. 즉, 승온속도가 증가함에 따라 이미드화가 시작되는 온도와 완결되는 온도는 증가함을 관찰할 수 있었고 이러한 거동은 Fig. 9의 두께변화 거동과 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

경화된 PI 필름의 열팽창 거동. 앞서 설명한 pre-baking과 경화과정에 의하여 완전히 경화된 PI 필름의 승온과정에서 PI 필름의 두께변화를 간접제를 이용하여 측정하였으며 이로부터 PI필름의 열팽창계수를 구하여 보았다. 이 때, 필름의 두께변화 관찰이 용이하도록 스핀코팅/pre-baking/경화의 과정을 반복하므로써²¹ 41.7 μm 의 두꺼운 필름을 제조하여 사용하였다. 이렇게 하여 제조된 필름을 승온하는 과정에서 얻은 fringe 곡선이 Fig. 11이며 이를 실제 두께변화에 대한 결과로 치환한 후, 각 온도에 따른 열팽창계수를 구한 그림이 Fig. 12이다. 그림에서 보는 바와 같이 400 °C까지 PI 필름의 열팽창계수는 약 $80 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이었다. 일반적으로 유리전이온도에서 열팽창계수는 매우 급격한 전이현상을 보이는데, Fig. 12에서는 이러한 현상이 관찰되지 않았으므로 본 연구에서 사용된 (PMDA-ODA)형태의 PI는 유리전이온도가 400 °C 이상임을 알 수 있다. 실제로 PI 필름의 열팽창계수가 $80 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것을 감안하면 필름의 두께가 1.664 μm 일 경우 400 °C까지 승온시 두께변화는 0.05 μm 임을 알 수 있었으며 이로부터 필름 경화과정 중 순수한 고분자의 열팽창에 의한 두께변화는 거의 무시할 수 있을 정도로 작다는

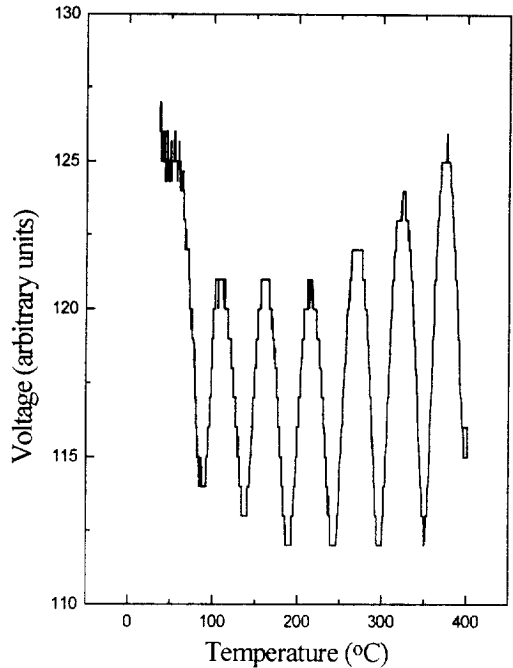


Figure 11. Voltage trace during the heating process of cured PI film.

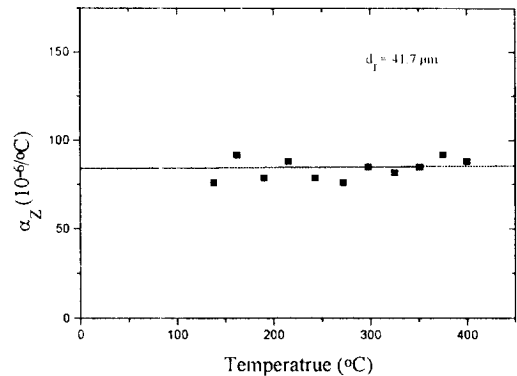


Figure 12. Temperature dependence of thermal expansion coefficient of cured PI film.

것을 추론할 수 있다.

팽윤된 PI 필름의 건조과정 중 두께변화 거동. PI 필름은 구조가 조밀하고 단단하여 일단 경화된 후에는 용매에 담가놓아도 필름이 녹아서 그 두께가 감소하는 것이 아니라, 단지 팽윤현상만이 일어나므로 두께가 증가하게 된다. 따라서, 완전히 경화된 PI 필름

을 용매인 NMP에서 36시간동안 팽윤시킨 후에 각각 100, 150, 200, 그리고 250 °C에서 건조시키는 과정에서 두께변화 거동을 관찰함으로써 건조시간에 따른 필름 내의 용매의 질량분율을 결정할 수 있었다.

각각의 온도에서 건조하는 과정 중 3.5개의 fringe가 관찰되었으므로, 용매에 의하여 $0.756 \mu\text{m}$ ($=3.5 \times 0.216$)에 해당하는 두께만큼 팽윤되었음을 알 수 있었다. 이렇게 팽윤된 필름을 각각의 온도에서 건조시킬 경우에 용매가 증발되는 속도, 즉 필름의 두께가 감소하는 정도는 시간에 따라 다르게 나타났다. 필름의 두께가 필름의 폭, 길이에 비하여 매우 작으므로 용매의 확산이 필름표면 방향으로의 1차원적으로 일어난다고 가정할 수 있으며 이로부터 각 건조시간에 따른 용매의 질량분율을 구할 수 있었다. 즉, PI 필름을 용매에 팽윤시킨 후에 두 혼합물의 부피합 외에 수반되는 부피변화가 없다 ($\Delta V_{\text{mix}}=0$)고 하면, 식 (13)에서 보는 바와 같이 건조시간 t 에서의 용매의 두께 ($d_{\text{solvent}})_t$ 에 대한 건조과정 초기의 용매의 두께 ($d_{\text{solvent}})_0$ 의 비로 용매의 질량분율을 나타낼 수 있었다. 이러한 건조과정에서 수반되는 두께변화는 용매의 증발에 의한 것이며, PI에 해당하는 두께는 팽윤되기 전의 두께와 같으며 변하지 않는다.

위의 방법으로 각 건조시간에 따른 필름 내에서의 용매의 질량분율을 나타낸 것이 Fig. 13인데, 여기서 M_0 는 건조과정 초기에 필름 내에 존재하는 용매의 질량이고, M_t 는 건조시간 t 에서 필름 내에 잔존하는 용매의 질량이다. 그림에서 부호로 나타낸 것은 실험에 의하여 구해진 시간에 따른 필름의 두께변화를 식 (13)을 이용하여 용매의 질량분율로 치환한 결과이며, 곡선들은 이들 실험데이터를 다음과 같은 이론에 따라 적절하게 fitting한 결과이다.

건조시간에 따른 필름 내의 용매의 질량분율을 이론적으로 구하기 위해, 우선 식 (6)에서 표현한 용매의 농도 $\bar{C}_1$ 를 식 (7)에서 (9)까지의 조건을 이용하여 풀게 되면 다음과 같은 결과가 얻어진다.

$$\bar{C}_1 = \frac{C_1 - C_1^*}{C_{1i} - C_1^*} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\left(n + \frac{1}{2}\right)} \pi \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 \tau \right] \cos \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi \zeta \quad (14)$$

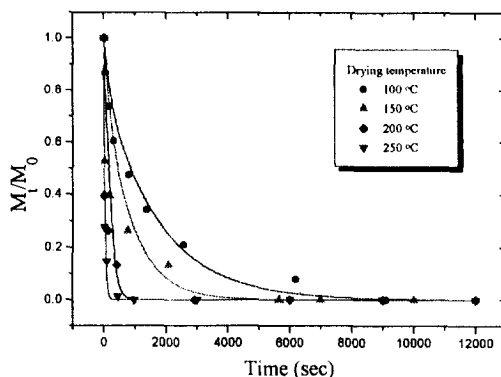


Figure 13. Time dependence of fractional solvent mass residue in the PI film for varying drying temperatures.

위의 식 (14)를 식 (13)에 대입하여 건조시간에 따른 필름 내의 용매의 질량분율을 구한 결과가 식 (15)이다.

$$\frac{M_t}{M_0} = \frac{1}{C_{1i}} \left\{ 2(C_{1i} - C_1^*) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2} \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 \tau \right] + C_1^* \right\} \quad (15)$$

여기서 τ 는 식 (11)에서 나타낸 것과 같이 $\frac{Dt}{L_0^2}$ 를 나타내는 무차원군이므로 t 를 변화시키면서 식 (15)의 이론적 질량분율을 Fig. 13의 곡선과 같이 부호로 표시된 실험치의 거동과 일치시키는 과정에서 확산계수 D 를 결정할 수 있었다. 이때 필름표면에서 공기 중으로의 물질전달 저항이 매우 작다는 가정하에 필름 표면과 공기가 접촉하는 계면에서의 용매 농도 C_1^* 은 0으로 설정하였다.

Fig. 13에서 보는 바와 같이 온도가 100에서 250 °C로 증가할수록 필름의 건조속도는 증가하였으며 이로부터 온도에 따른 확산계수를 결정할 수 있었다. 이때 온도에 따른 확산계수를 $D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ 와 같은 Arrhenius 식으로 나타내면 이로부터 건조과정 중의 활성화 에너지 E 를 구할 수 있었다. Fig. 14에서 보는 바와 같이 용매인 NMP에 의하여 팽윤되었던 PI 필름이 건조하는 과정에서의 활성화 에너지는

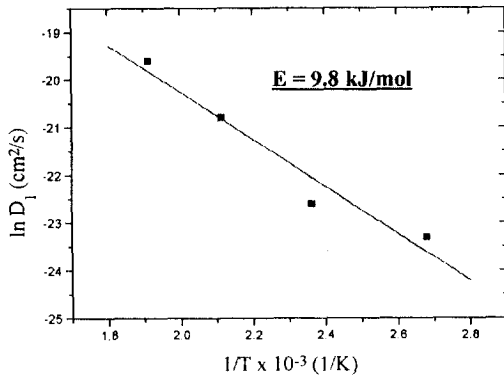


Figure 14. Relationship between $\ln D$ and $1/T$ in the drying process of swelled PI films.

9.8 kJ/mol이었다.

결 론

PMDA-ODA형 PI 필름의 경화과정에서 승온속도와 pre-baking 시간에 따른 두께변화 거동을 간접장치를 이용하여 연속적으로 측정하였다. 경화과정 중의 PI 필름의 이미드화 정도는 2, 4, 그리고 6 °C/min의 승온속도를 변수로 FT-IR을 이용하여 결정되었다. Pre-baking 시간을 15분에서 60분으로 증가시킴에 따라 경화과정 직전의 필름두께는 감소하였으며 경화과정 중 필름의 두께감소가 일어나는 온도구간은 고온으로 이동하였다. 각각의 승온속도에 따른 두께변화는 임의의 한 온도에서 승온속도가 증가할수록 두께변화가 시작되는 온도와 완결되는 온도는 증가함을 관찰할 수 있었으며 그 거동은 경화과정 중의 이미드화 정도와 매우 밀접한 관계가 있었다. 완전히 경화된 PI 필름을 승온하는 과정에서 PI 필름의 열팽창계수는 $80 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이었다. 완전히 경화된 PI 필름을 팽윤시킨 후 건조하는 과정에서 건조 온도가 100에서 250 °C로 증가할수록 용매의 확산 증발 속도는 증가하였으며, 이 때의 활성화 에너지는 9.8 kJ/mol이었다.

실사용 기호

- C_1 = concentration of solvent (g/cm³)
 C_{1i} = concentration of solvent at the initial drying process (g/cm³)

- C_1^* = concentration of solvent at the film surface (g/cm³)
 $\bar{C}_1$ = dimensionless concentration of solvent
 d_f = thickness of film (μm)
 d_0 = initial film thickness (μm)
 d_t = film thickness at arbitrary temperature, t (μm)
 D = diffusion coefficient of solvent (cm²/s)
 E = activation energy (kJ/mol)
 L_0 = initial thickness of swelled film (μm)
 M_0 = mass of solvent in swelled film at the initial drying process (mg)
 M_t = mass of solvent in swelled film at the arbitrary drying time, t (mg)
 n_{solvent} = refractive index of solvent
 n_i = refractive index of i component ; $i=1, 2, 3$
 r_{ij} = Fresnel reflection coefficient of i, j component ; $i, j=1, 2, 3$
 $\bar{R}$ = composite reflection coefficient
 R = composite reflectance
 t = time (sec)
 T = temperature (K)
 α_z = out of plane thermal expansion coefficient (°C⁻¹)
 ζ = dimensionless distance from substrate to swelled film surface
 ϕ_2 = phase shift in medium 2 (rad)
 λ = laser wavelength (μm)
 θ_i = incident angle in medium i ; $i=1, 2, 3$ (rad)
 τ = dimensionless time

감사의 글: 본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구비의 지원으로 진행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Satou and D. Makino, "Polyimides for Electric Applications", Hitachi Chemical Co., Ltd. Ibaraki, Japan, 1993.

2. J. C. Coburn and M. T. Pottiger, "Thermal Curing in Polyimide Films and Coatings", "Polyimides: Fundamentals and Applications", M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Eds., p. 207, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
3. K. Sato, K. Mukai, S. Harada, A. Saeki, T. Kimura, T. Okubo, I. Ishi, and I. Shimizu, *IEEE Trans. on Hybrid and Packaging*, **PHP-9**, 173 (1973).
4. C. C. Chao and K. D. Scholz, *Proceedings of 38th Electronic Component Conf.*, 276 (1988).
5. R. A. Larsen, *IBM J. Res. Dev.*, **26**, 268 (1980).
6. C. E. Sroog, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 161 (1976).
7. K. L. Saenger and H. M. Tong, "Laser Interferometry: A Measurement Tool for Thin Film Polymer Properties and Processing Characteristics", "New Characterization Techniques for Thin Polymer Films", H. M. Tong and N. T. Nguyen, Eds., p. 95, John Wiley & Sons, Inc., 1990.
8. E. Hecht, "Optics", 2nd Eds., p. 333, Addison Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1987.
9. K. L. Saenger and H. M. Tong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1777 (1987).
10. P. D. Krasicky, R. J. Groele, J. A. Jubinsky, F. Rodriguez, Y. M. N. Namaste, and S. K. Obendorf, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 282 (1987).
11. C. J. Durning, M. M. Hassan, H. M. Tong, and K. W. Lee, *Macromolecules*, **28**, 4234 (1995).
12. B. S. Kong, Y. S. Kwon, and D. Kim, *Polym. J.*, **29**, 722 (1997).
13. R. Ginsburg and J. R. Susko, "Polyimide Curing Determination", "Polyimides: Synthesis, Characterization, and Application", K. L. Mittal, Ed., p. 237, Plenum, New York, 1984.
14. S. Numata, K. Fujisaki, and N. Kinjo, "Studies on Thermal Cyclization of Polyamic Acids", "Polyimides: Synthesis, Characterization, and Application", K. L. Mittal, Ed., p. 259, Plenum, New York, 1984.
15. J. H. Jou and P. T. Huang, *Macromolecules*, **24**, 3796 (1991).
16. R. W. Snyder, "In Situ FT-IR Analysis of Polyimide Curing", "Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization", C. Feger, M. M. Khojasteh, and J. E. McGrath, Eds., p. 363, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1989.
17. E. Gattiglia and T. P. Russell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 2131 (1989).
18. H. M. Tong and K. L. Saenger, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 689 (1989).
19. J. H. Jou, Y. L. Chang, and C. H. Liu, *Macromolecules*, **25**, 5186 (1992).
20. "Handbook of Chemistry and Physics", CRC, 64th ed., 1983-1984.
21. J. H. Jou, P. T. Huang, H. C. Chen, and C. N. Liao, *Polymer*, **33**, 967 (1992).