

개환 복분해 중합을 통한 가교형 폴리이미드 박막의 잔류응력 거동 및 특성 분석

남기호 · 서종철* · 장원봉** · 한학수†

연세대학교 공과대학 화공생명공학과, *연세대학교 과학기술대학 패키징학과, **엘지디스플레이(주)
(2014년 4월 3일 접수, 2014년 4월 29일 수정, 2014년 5월 17일 채택)

Residual Stress Behavior and Characterization of Polyimide Cross-linked Networks via Ring-opening Metathesis Polymerization

Ki-Ho Nam, Jongchul Seo*, Wonbong Jang**, and Haksoo Han†

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

*Department of Packaging, Yonsei University, 1 Yonseidaegil, Wonju, Gangwon-do 220-710, Korea

**Department of R&D, LG Display, 1007 Deogeun-ri, Wollong-myeon, Paju-si, Gyeonggi-do 413-811, Korea

(Received April 3, 2014; Revised April 29, 2014; Accepted May 17, 2014)

초록: 본 연구에서는 미세 전자 소자용 절연박막 및 차세대 플렉시블 디스플레이 기판으로서 사용이 기대되는 폴리이미드(PI)에 개환 복분해 중합(ring-opening metathesis polymerization)이 가능한 환형 말단 캡핑제(end-capping agent)인 cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride(CDBA)로 사슬 말단에 가교 반응이 된 가교형 폴리이미드를 합성하였다. 말단 캡핑제의 조성비에 따른 가교형 폴리이미드 박막의 잔류응력 거동은 thin film stress analyzer(TFSA)를 이용한 wafer bending method로 온도에 따라 연속적인 거동을 *in-situ*로 측정하였다. 열특성은 시차 주사 열량계(DSC), 열기계 분석기(TMA) 및 열 중량 분석기(TGA)를 이용하여 측정하였고, 광학 특성은 자외선/가시광선 분광광도계(UV-vis)와 색차계(spectrophotometer)를 이용하였으며, 네트워크 구조의 모폴로지(morphology) 변화를 통해 해석하였다. 말단 캡핑제의 조성비가 증가함에 따라 잔류응력은 27.9에서 -1.3 MPa로 초저응력 및 향상된 열 특성을 나타내었으나, 광학 특성은 감소됨을 보였다. 가교형 폴리이미드 박막의 우수한 특성 발현은 고집적도 다층 구조의 안정성 및 신뢰도가 요구되는 분야의 응용성이 확대될 것으로 기대된다.

Abstract: Cross-linked polyimides (PIs) were synthesized by reacting 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride (6FDA) and 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFDB) with various ratios of the cross-linkable, end-capping agent cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride (CDBA) via ring-opening metathesis polymerization. Residual stress behaviors were investigated *in-situ* during thermal imidization of the cross-linked PI precursors using a thin film stress analyzer (TFSA) by wafer bending method. The thermal properties were investigated via differential scanning calorimetry (DSC), thermomechanical analysis (TMA), and thermogravimetric analysis (TGA). The optical properties were measured by ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-vis) and spectrophotometry. All properties were interpreted with respect to their morphology of cross-linked networks. With increasing the amounts of the end-capping agent, the residual stress decreased from 27.9 to -1.3 MPa, exhibited ultra-low stress and high thermal properties. The minimized residual stress and enhanced thermal properties of the cross-linked PI makes them potential candidates for versatile high-density multi-layer structure applications.

Keywords: polyimide, ring-opening metathesis polymerization, cross-linked network, residual stress behavior, morphology.

서 론

전자 산업에서의 고분자는 우수한 성형성과 다양한 특성으로 미세 전자 소자의 공정 및 패키징 소재로서 중요한 역할

을 하고 있다. 반도체 산업에서의 다중 칩 모듈이나 칩 패키징에서 절연박막 또는 포장재(encapsulant)로 사용되는 방향족 폴리이미드(polyimide; PI)는 공정상에서 우수한 열안정성과 내화학 약품성을 지니며, 제조 후 제품의 형상 유지에 필요한 충분한 기계적 강도 및 절연특성으로 현대 산업에서 고부가가치형 고분자로 광범위하게 응용되며 연구되고 있다.¹⁻⁶ 뿐만 아니라, 최근 디스플레이 분야에서 경박 단소형 제품이

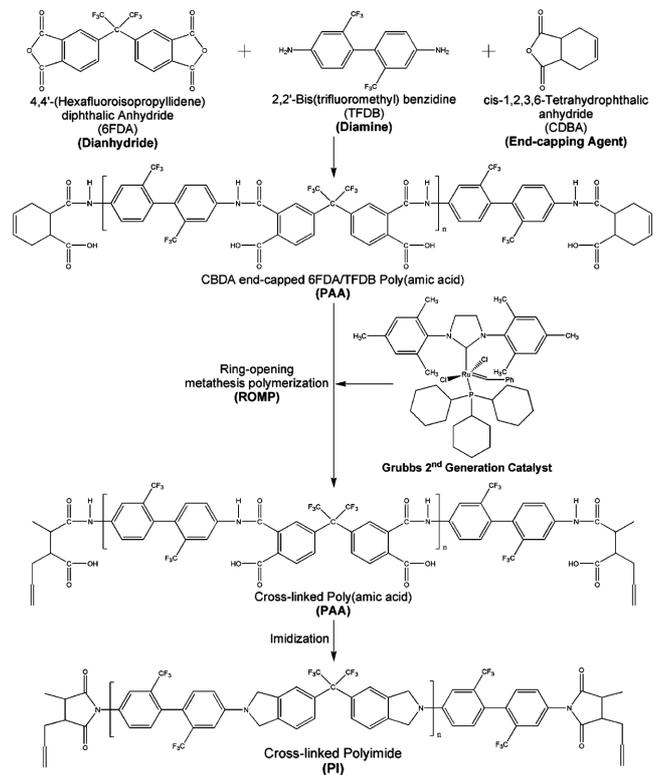
†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hshan@yonsei.ac.kr

중요시됨에 따라 현재 사용 중인 유리 기판을 대체할 수 있는 가볍고 유연하며 연속공정이 가능한 고분자 기판 소재를 도입하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁻¹⁰ 그러나 이러한 다층 구조의 고성능 전자소자는 인접한 경계면에서의 물리적인 부조화로 인한 응력(stress)으로 균열(crack), 전치(displacement), 그리고 층간 박리 현상(delamination)과 같은 집적 소자의 신뢰도에 심각한 문제를 일으킴이 밝혀졌다.^{11,12} 상이한 소재간의 모든 경계에서는 계면 응력이 존재하는데, 반도체 및 디스플레이 공정상 반복적인 가열과 냉각은 다층 구조의 경계면의 결합력을 약화시킨다. 이러한 전자 소자 재료의 신뢰도를 향상시키기 위해서, 실제 공정 환경에서의 온도에 따른 모든 경계면에서의 잔류응력 제거가 필수적인 공정 요소가 된다. 따라서 고집적도에 발생하는 패턴 변형, 보호막 균열 및 칩 파괴를 포함한 치명적인 문제를 감소시키기 위해서 다층 구조내의 경계면에서 발생하는 잔류응력 거동을 이해하고 최소화하는 것이 매우 중요하다.^{13,14} 또한 이를 포함하여 다양한 물성을 가장 효과적으로 만족시키는 신소재의 개발 또한 절실히 요구되고 있다. 이에 본 연구에서는 미세 전자 소자 소재로서 필수적인 조건인 낮은 응력과 보다 뛰어난 열 특성을 지니는 유연한 구조의 박막을 개발하고, 더불어 디스플레이를 포함한 광학 분야의 적용 가능성을 평가하기 위하여 전하 전이 복합화(charge transfer complex; CT-complex)의 억제 가능한 전기음성도가 비교적 강한 트리플루오로메틸(-CF₃) 치환체를 포함하는 무수물계인 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride(6FDA)와 아민계인 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(TFDB)를 단량체로 사용한 폴리이미드 주사슬을 기본으로 가교 구조를 형성하였다. 말단 캡핑제의 조성비에 따른 가교형 폴리이미드를 합성함으로써 온도 변화에 따른 연속적인 잔류응력 거동, 열 및 광학 특성 변화를 박막의 네트워크 구조의 모폴로지에 따라 고찰하였다.

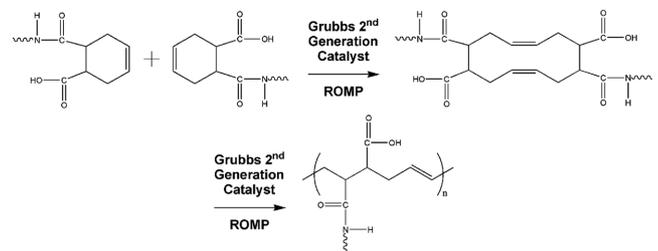
실 험

재료. 본 연구에서는 이무수물(dianhydride)인 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride(6FDA)와 디아민(diamine)인 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine(TFDB)를 TCI사(Tokyo, Japan)로부터 구입하여 사용하였다. 말단 캡핑제인 cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride(CDBA)와 개환 복분해 중합(ring-opening metathesis polymerization; ROMP) 촉매인 Grubbs 2nd generation catalyst는 Aldrich사(Yongin, Korea), 그리고 유기용매인 N,N'-dimethylacetamide(DMAc)는 덕산약품공업(주) (Ansan, Korea)으로부터 각각 구입하여 사용하였다.

가교형 폴리이미드 합성. 본 연구의 가교형 폴리이미드 전구체인 가교형 폴리(아미드산)(poly(amic acid); PAA)은 용액중합 방법으로 합성하였으며, 제조 공정 및 촉매에 의한 가교



Scheme 1. Synthetic routes for CDBA end-capped and cross-linked polyimide thin films.



Scheme 2. Ring-opening metathesis polymerization mechanism.

반응을 Scheme 1에 나타내었다. 가교형 폴리(아미드산)의 합성 및 가교형 폴리이미드 박막 제조 방법은 말단 캡핑제의 물비율만 다를 뿐 동일한 조건 및 제조 공정으로 진행하였으므로, PI/CDBA 10% 가교형 폴리(아미드산) 합성 및 박막 제조 방법만을 구체적으로 예를 들어 설명하겠다. 초기 반응 물질인 TFDB 0.64 g(2×10^{-3} 몰)를 25 mL 삼각 플라스크에 넣고 유기용매 DMAc 5.25 g에 15분간 상온에서 교반시켜 완전히 용해시켰다. 제조된 혼합용액에 6FDA 0.79 g(1.8×10^{-3} 몰)을 서서히 첨가한 후, 0 °C의 질소 분위기하에서 6시간 동안 교반하여 고점도의 중합물을 제조하였다. 별도의 플라스크에 CDBA 0.03 g(0.2×10^{-3} 몰)를 유기용매 DMAc 3.02 g에 용해시킨 후, 폴리(아미드산)에 천천히 첨가하고 0 °C의 질소 분위기

하에서 8시간 동안 교반하여 사슬 말단에 개환 복분해 중합이 가능하도록 처리하였다. 상기 말단 캡핑된 폴리아믹산에 Grubbs 2nd generation catalyst 0.00146 g(1% 중량비)를 첨가하고 25 °C의 질소 분위기하에서 11시간 동안 교반하여 개환 복분해 중합을 통한 가교 반응을 유도하였다. 본 연구의 루테늄(ruthenium) 전이금속이 매개하는 환형 말단 캡핑제의 개환 복분해 중합은 Scheme 2에서 표현된 메커니즘을 통해 설명이 가능하다. 제조된 가교형 폴리아믹산은 캐스팅이 용이하도록 용액 중의 고형분의 농도를 약 15 wt%로 조절하였다.

가교형 폴리이미드 박막 제조. 박막 제조에 있어서, 기판으로 지름 3 inch(76.2 mm) 실리콘 웨이퍼 Si(100)를 초음파 세척기에서 30분간 세척한 후 사용하였다. 앞서 얻어진 가교형 폴리아믹산 전구체를 코팅기를 이용하여 웨이퍼에 고르게 캐스팅한 후, 80 °C 진공 하에서 30분간 예비 열처리(prebake)를 진행하였다. 이후, 110, 130, 160, 190, 220, 250, 그리고 300 °C에서 각각 30분간 단계별 열처리를 실시하였다. 제조된 가교형 폴리이미드 박막은 증류수에 담가 웨이퍼에서 박리시키고 증류수로 수 차례 세정한 뒤, 80 °C 진공 건조오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 잔류응력 거동 분석용 시편은 위와 유사하나, 단계별 열처리 외 공정 온도(25~300 °C) 하에서 전구체의 열적 이미드화에 따라 측정하였다. 가교형 폴리이미드 박막의 최종 두께는 46~57 μm 정도의 범위 내에서 제조되었다.

특성 조사. 박막 표면의 흡수 스펙트럼은 푸리에변환 적외선분광기(FTIR-460 Plus; JASCO Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 4000~600 cm⁻¹의 주파수 범위에서 attenuated total reflection(ATR)법으로 측정하였다. Wide angle x-ray diffraction(WAXD) 분석은 Rigaku 수평회절기(Miniflex; Rigaku, Tokyo, Japan)를 사용하여 반사(reflection) 모드로 측정하였다. 이 때, 광원은 CuKα(λ=1.5406 Å), 필터는 Ni를 이용하였고, 35 Kv/40 mA에서 X선을 출력하였다. 모든 측정은 0/2θ 값에 따른 회절곡선을 이용하여 수행되었으며, 2~60°(2θ) 측정범위에서 스캔 속도 2°/분, 0.02°(2θ) 저장간격으로 자동 저장하였다.

실시간에 따른 잔류응력 거동 측정은 thin film stress analyzer(TFSA)를 사용하여 온도에 따라 연속적으로 측정하였으며, TFSA 장치 개략도는 Figure 1에 나타내었다. 승온 속도와 냉각 속도는 각각 2 °C/분, 1 °C/분으로, 300 °C에서 10분간 어닐링(annealing)하였다. Stoney 식에 의하면, 웨이퍼와 박막 사이에서 발생하는 잔류응력은 웨이퍼와 박막의 두께, 박막의 biaxial modulus, 그리고 두 층간의 물리적 불일치로 발생하는 곡률반경의 함수이다. 동일한 웨이퍼인 경우, 웨이퍼의 두께와 biaxial modulus는 일정하므로 박막의 두께와 곡률반경을 통해 잔류응력을 계산할 수 있다. 승온 시 박막의 두께는 용매의 증발과 분자 배열도의 변화에 따른 부피 감소에 의하여 변하므로 각각의 온도(80, 120, 150, 200, 250, 그리고 300 °C)에서 박막의 두께 변화를 측정하여 잔류응력의

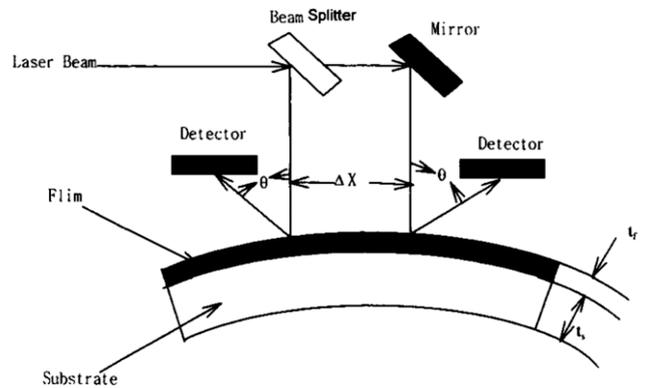


Figure 1. Thin film stress analyzer (TFSA).

값을 보정하였다. 웨이퍼와 박막의 곡률은 레이저 빔(beam)이 곡률에 의해 변한 각도와 두 빔 사이의 거리 및 반사된 빔의 이동거리로부터 계산되는데, 각 거리 사이에는 다음의 간단한 기하학적 관계를 갖는다.

$$\theta = \frac{S_1 + S_2}{2L}, \quad R = \frac{X}{\theta} \quad (1)$$

그러나 실제 사용된 실리콘 웨이퍼 표면 자체가 완전히 평평하지 않으므로 웨이퍼 자체의 곡률 R에 대한 보정이 필요하다. 따라서 실리콘 웨이퍼의 곡률(curvature)과 박막의 잔류응력은 다음의 수정된 Stoney 식을 통해 나타낸다.

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

여기서, 아래 첨자 S와 f는 각각 웨이퍼와 폴리이미드 박막을 나타내며, E는 Young's modulus, ν는 Poisson's ratio이다. R₂과 R₁는 각각 폴리이미드 박막을 코팅하기 전과 후의 곡률이며 t_f는 폴리이미드 두께이다. 본 실험에서 사용된 실리콘 웨이퍼 Si(100)의 biaxial modulus E_s/(1-ν_s)는 180500 MPa로 계산하였다.

고온에서 유리전이 거동과 열 안정성은 시차 주사 열량계(Q10; TA Instruments Co. Ltd, Delaware, USA)와 열중량 분석기(Q50; TA Instruments Co. Ltd, Delaware, USA)를 사용하였고, 질소 분위기하에서 각각 승온 속도 10 °C/분, 20 °C/분으로 측정하였다. 박막의 열팽창 특성은 열기계 분석기(Q400; TA Instruments Co. Ltd, Delaware, USA)를 이용하여 승온 속도 5 °C/분, 0.05 N의 하중으로 측정하였고, 50~250 °C 범위의 선팽창 계수(coefficient of thermal expansion; CTE)를 계산하였다. 결과 값은 1차 가열에 의한 값을 사용하였다.

광학적 투과도 및 색상 강도는 자외선/가시광선 분광광도계(V530; JASCO Co., Tokyo, Japan)와 색차계(CM-3500d; KONICA MINOLTA, Tokyo, Japan)를 사용하여 확인하였다.

결과 및 토론

푸리에변환 적외분광 분석. 열적 이미드화법에 의해 제조된 순수한 폴리이미드 및 가교형 폴리이미드 박막의 구조 분석은 FTIR로 확인하였다.

Figure 2에 의하면, 모든 폴리이미드 박막은 1710과 1771 cm⁻¹에서 이미드 주사슬 내 symmetric과 asymmetric C=O, 1377 cm⁻¹에서 C-N stretching 및 744 cm⁻¹에서 imide ring vibration 특성 피크가 각각 관찰되었고, 1690 cm⁻¹에서 폴리이미드 전구체 특성 피크가 존재하지 않으므로 모든 박막이 완전한 이미드화가 진행됨을 알 수 있었다. 또한 1238과 1277 cm⁻¹에서 트리플루오로메틸 치환체의 특성 피크가 관찰되었다. 순수한 폴리이미드 박막과 비교하여, Figure 2(b)-(f)의 가교형 폴리이미드 박막은 622 cm⁻¹에서 또한 C=C 특성 피크가 관찰되지 않았다. 본 실험에서 사용한 Grubbs 2nd generation catalyst는 개환 복분해 중합으로 사슬의 말단에서 가교 반응을 유도한다.¹⁵ 따라서 위의 결과는 제조된 모든 가교형 폴리이미드 박막이 1% 중량비의 Grubbs 2nd generation

catalyst에서 개환 복분해 중합으로 CDBA의 조성에 무관하게 완전한 네트워크 구조를 형성함을 의미하며, 이는 선행연구와 일치함을 보였다.^{15,16}

잔류응력 거동 분석. 순수한 폴리이미드 및 말단 캡핑제의 조성에 따른 가교형 폴리이미드 전구체에 대해서 열적 이미드화 공정과 연속적인 냉각 공정의 잔류응력 거동을 온도의 함수로 측정하였으며, 그 결과를 Table 1과 Figure 3에 각각 나타내었다.

순수한 폴리이미드 및 가교형 폴리이미드 박막의 잔류응력은 27.9에서 -1.3 MPa의 값을 보였으며, CDBA의 조성이 증가함에 따라 감소하였다. 전구체의 초기 응력은 박막의 결함이나 오염, 박막 두께, 용매 증발로 인한 부피 감소 및 불완전한 구조적 배열 등과 같이 공정과 밀접하게 연관된 고유응력을 반영하므로 재현성이 비교적 낮고 실제로도 이미드화 전의 초기 응력 값의 비교는 큰 의미가 없다.¹⁷⁻¹⁹ 전반적인 가교형 폴리이미드 전구체의 열적 이미드화 공정시 잔류응력 거동을 보면 대체로 초기 약 60 °C까지 증가함을 볼 수 있는데, 이는 대기 중에서 흡수된 수분의 방출로 인한 박막의 수축 및 분자 사슬 유동성 제약에 기인한다. 그 후, 온도 상승에 따른 분자 유동성 증가로 약 150 °C까지 응력이 일정하게 감소하였다. 150 °C 이후부터 최종 온도까지 응력이 약간 증가함을 볼 수 있는데, 이는 잔류 용매(DMAc; b.p. 165 °C)의 증발로 인한 유동성 제약과 200 °C 전후에서의 급격한 이미드화로 인한 부산물의 증발 및 modulus 증가에 기인한다. 특히, 약 200~300 °C 온도 범위에서는 부분적으로 이미드화된 폴리이미드 박막의 열팽창과 유동성 증가로 인한 응력 감소 요인과 이미드화에 따른 결정성 증가에 의한 modulus 증가라는 응력 증가 요인이 복합적으로 작용하는 구간이다. 이후, 상온까지 연속적인 냉각에 따라 응력이 일정한 기울기로 증가함을 볼 수 있었다. 이는, 냉각 공정시 웨이퍼와 박막의 열팽창 계수의 차와 공정 온도의 차 및 박막의 Young's modulus와 Poisson's ratio에 관계된 열응력에 기인한다. 실험에서 사용한 실리콘 기판의 열팽창 계수는 3.0 ppm/°C로 온도에 거의 무관하며, 폴리이미드 박막의 Poisson's ratio 또한 0.34로

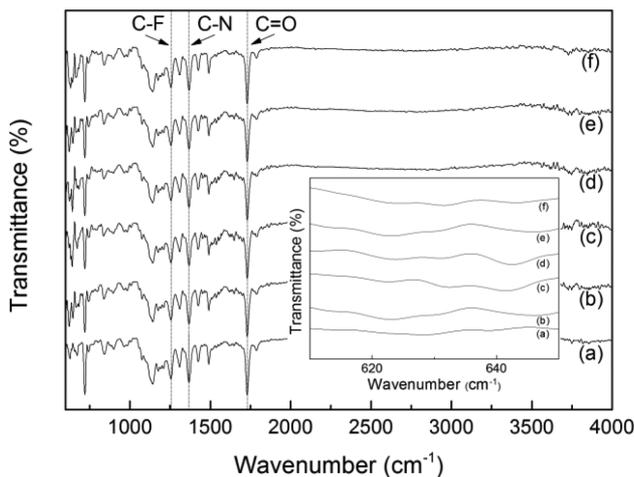


Figure 2. FTIR spectra of cross-linked polyimide thin films with various end-capping agents.

Table 1. Residual Stress and Morphological Structure of Cross-linked Polyimide Thin Films with Various End-capping Agents

Sample code	Residual stress behavior		WAXD results	Thickness (μm)
	Residual stress at 25 °C ^a (MPa)	Slope in cooling curve (MPa/°C)	Out-of-plane (Å)	
Pure PI	27.9	0.1014	5.77	57
PI/CDBA 1%	23.8	0.0865	5.64	49
PI/CDBA 3%	17.7	0.0643	5.54	46
PI/CDBA 5%	14.6	0.0530	5.48	49
PI/CDBA 7%	7.4	0.0269	5.44	52
PI/CDBA 10%	-1.3	-0.0047	5.28	54

^aAll polyimides were cured by one-step from 25 to 300 °C; heating 2 °C/min, cooling 1 °C/min.

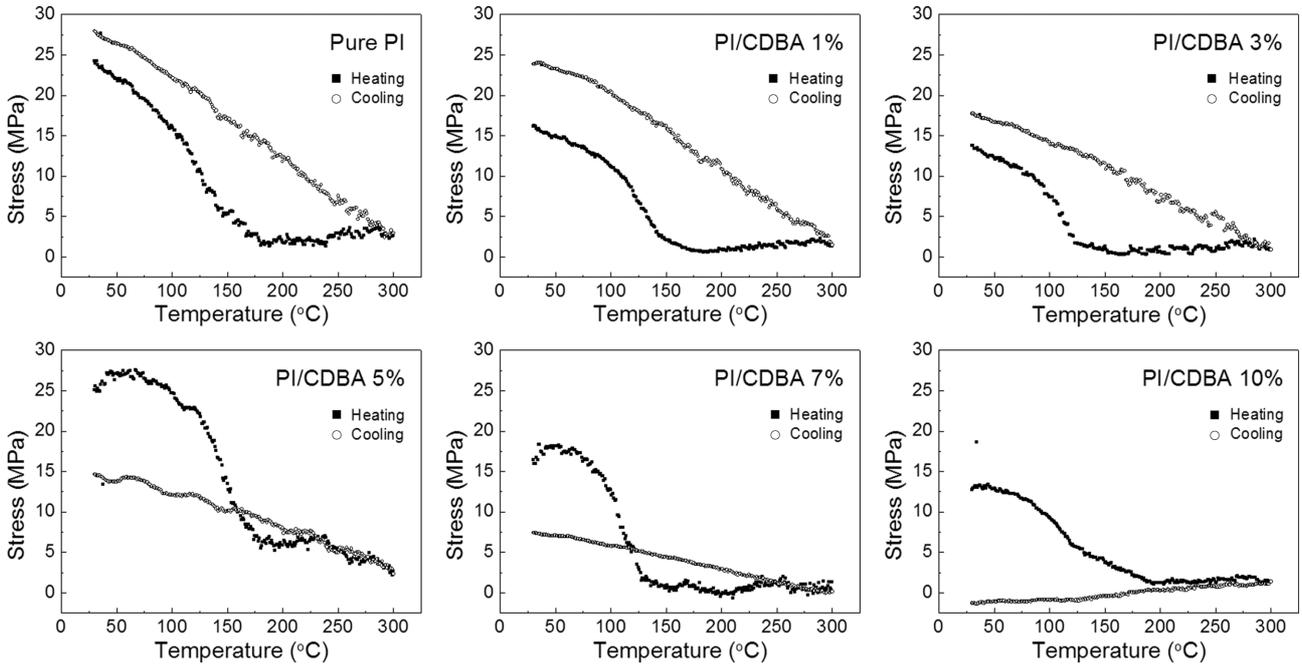


Figure 3. Residual stress behavior of cross-linked polyimide thin films with various end-capping agents.

온도의 영향을 무시할 수 있다. 따라서 열팽창 계수는 온도에 따른 박막의 열팽창 계수 및 modulus의 함수가 되는데, 다양한 구조의 고분자에 대해 변화폭이 적은 modulus에 비해 구조에 따른 변화량이 큰 열팽창 계수에 주로 의존한다.²⁰ 주사슬 구조 내 벌기인 트리플루오로메틸 치환체에 의한 분자 배향성 및 질서도의 감소 효과로 순수한 폴리이미드의 상온에서의 잔류응력은 27.9 MPa로 매우 큰 값을 나타내었다. 이에 비해 가교형 폴리이미드에서는 CDBA의 조성이 증가할수록 상온에서 잔류 응력은 각각 23.8 MPa(PI/CDBA 1%), 17.7 MPa(PI/CDBA 3%), 14.6 MPa(PI/CDBA 5%), 7.4 MPa(PI/CDBA 7%), 그리고 -1.3 MPa(PI/CDBA 10%)으로 큰 폭으로 감소함을 보였다. 이는, CDBA의 조성 증가에 의한 사슬 말단의 가교 반응에 따른 네트워크 구조의 형성 및 네트워크 구조의 증가로 인한 사슬의 유동성 감소와 자유 회전(free rotation)의 억제로 사료된다. 또한 PI/CDBA 10%의 잔류응력은 온도에 따라 감소하는 경향으로 보아, 강직한 네트워크 구조의 영향으로 열팽창 계수가 실리콘 웨이퍼보다 낮음을 알 수 있으며, 유사한 결과가 선행연구에서 보고된 바 있다.^{20,21} 즉, 네트워크 구조에 따른 사슬 배향성과 질서도의 강화에 따른 모폴로지의 변화가 예상된다. 따라서 이들 박막에 대한 잔류응력 거동 및 여타 특성의 상관관계를 이해하기 위하여 모폴로지를 WAXD를 이용하여 분석하였다.

모폴로지 분석. 결정성 고분자의 회절은 Bragg 법칙으로 정의되는 평면의 규칙성으로 해석이 가능하며, 기관 경계면에서 서로 상이한 열팽창 거동으로 발생하는 잔류응력은 결정성 상보다 무정형 상의 열팽창 거동에 주로 영향을 받게

된다.²² 순수한 폴리이미드 및 네트워크 구조 따른 가교형 폴리이미드 박막의 모폴로지 변화를 Table 1과 Figure 4에 각각 나타내었다.

제조된 폴리이미드 주사슬 구조 상에 벌기(bulky)한 트리플루오로메틸 치환체는 주사슬 상에서 굽힘 진동이 가능하고 상대적으로 유연한 결합으로 사슬 질서도가 감소됨을 예측할 수 있다.^{23,24} Figure 4의 반사 모드에서의 회절을 보면, 모든 폴리이미드 박막은 10~30°에서 한 개의 완만한 halo를 나타내는 것으로 보아 사슬이 등방성을 지니며 특정한 결정성이

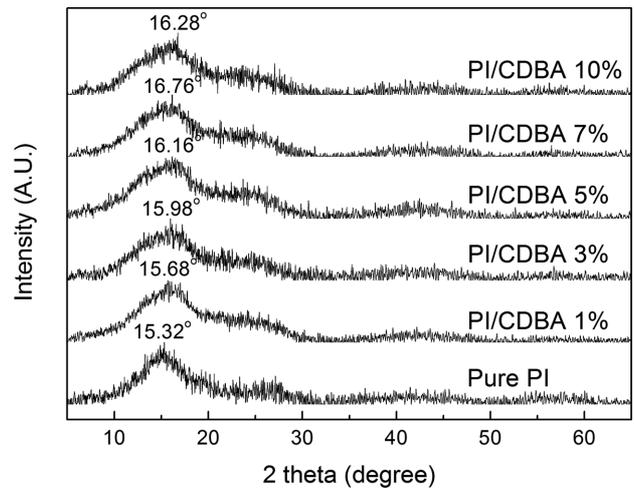


Figure 4. WAXD patterns of cross-linked polyimide thin films with various end-capping agents.

없는 무정형임을 알 수 있다. 수직 방향의 평균 분자간 거리는 5.77에서 5.28 Å로 CDBA의 조성이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 폴리이미드 주사슬 구조 말단에 CDBA가 캡핑되어 네트워크 구조를 형성함으로써 사슬의 분자간 거리가 두께 방향으로 더욱 치밀하게 쌓였음을 의미한다. 따라서 CDBA 조성에 따른 모폴로지의 영향, 즉, 강직성과 질서도가 큰 폭으로 증가함에 따라 상온에서 잔류응력이 큰 폭으로 감소하였다. 특히, 앞서 잔류응력 거동 분석으로부터 PI/CDBA 10% 가교형 폴리이미드는 최종 경화 온도에서 상온으로 냉각시 응력 변화가 거의 없는 기계적으로 안정한 거동을 나타냄을 확인하였다. 이상의 결과를 통해, 웨이퍼와 박막의 경계면에서의 응력은 고분자 주사슬 구조와 분자 배향성의 조절로 최소화시킬 수 있음을 확인하였다.

열 특성 분석. 네트워크 구조에 따른 가교형 폴리이미드 박막의 열 안정성 및 열적 거동을 확인하기 위해 DSC, TMA 및 TGA를 이용하여 박막의 열 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Table 2와 Figures 5 및 6에 각각 나타내었다.

분자 질서도와 배향성 등의 형태학적 구조와 더불어 온도에 따른 사슬의 운동성도 잔류 응력과 밀접한 관련성이 있다.²⁵ 유리전이온도(T_g)는 사슬간 상호작용의 변화를 반영하는 단량체의 유연성과 강직성 및 자유부피에 의존한다.²⁶⁻²⁸ 순수한 폴리이미드 주사슬 구조 내 벌키한 트리플루오로메틸 치환체에 의한 자유부피의 증가는 분자 배향성과 질서도의 감소를 야기하여 가장 낮은 T_g 값을 나타내었다. 반면, 가교형 폴리이미드 박막의 T_g 는 CDBA의 조성이 증가함에 따라 각각 276.6°C(PI/CDBA 1%), 279.9°C(PI/CDBA 3%), 281.2°C(PI/CDBA 5%), 298.5°C(PI/CDBA 7%), 그리고 300.9°C(PI/CDBA 10%)으로 큰 폭으로 증가하였다. 이는, 폴리이미드 주사슬 구조 말단에 CDBA가 캡핑되어 네트워크 구조를 형성함으로써 사슬 운동성이 극히 제한됨을 의미한다.²⁹

가교형 폴리이미드 박막의 열팽창에 따른 잔류응력 거동을 확인하기 위해 50~250 °C 온도 범위에서의 열팽창 계수를 계산하였다. Table 2를 보면, 박막의 열팽창 계수는 45.25에서 39.32 ppm/°C의 범위의 값으로 앞서 분석한 T_g 와 일치되는 경향을 보였다. 따라서, 주사슬 구조 내 CDBA의 조성이 증가

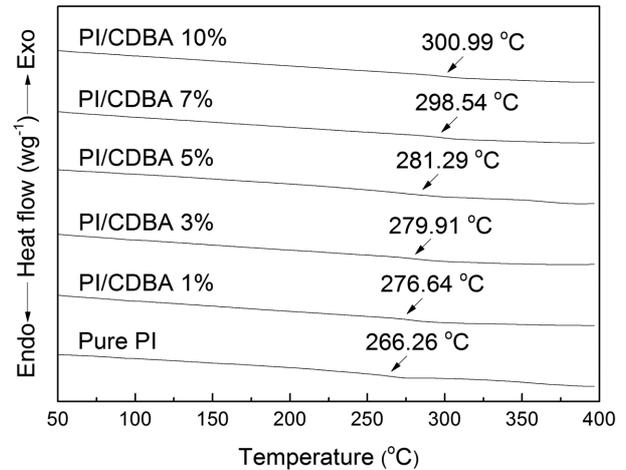


Figure 5. DSC thermograms of cross-linked polyimide thin films with various end-capping agents.

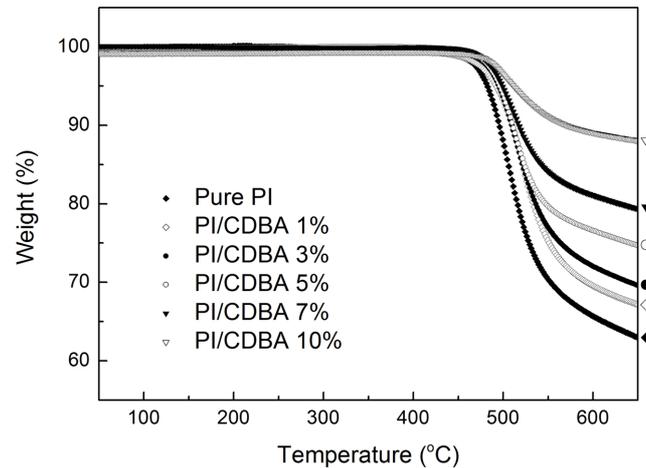


Figure 6. TGA curves of cross-linked polyimide thin films with various end-capping agents.

함에 따라 감소한 사슬 운동성이 낮은 잔류응력을 유도하였음을 뒷받침해준다.

제조된 폴리이미드 박막의 TGA 열분해 거동 및 분석 결

Table 2. Thermal Properties of Cross-linked Polyimide Thin Films with Various End-capping Agents

Sample code	Thermal properties					
	T_g^a (°C)	CTE ^b (ppm/°C)	IDT ^c (°C)	$T_{5\%}^d$ (°C)	$T_{10\%}^e$ (°C)	wf_R^f (%)
Pure PI	266.2	45.25	445.5	482.4	495.8	62.9
PI/CDBA 1%	276.6	43.56	443.5	492.3	509.7	67.1
PI/CDBA 3%	279.9	42.14	461.2	495.3	509.6	69.5
PI/CDBA 5%	281.2	40.09	468.4	496.6	510.8	74.6
PI/CDBA 7%	298.5	39.75	472.1	499.2	517.4	79.3
PI/CDBA 10%	300.9	39.32	465.1	511.6	570.7	88.1

^aGlass transition temperature. ^bThe coefficient of thermal expansion (CTE) determined over the range of 50~250 °C. ^cInitial decomposition temperature. ^dTemperature at 5% weight loss. ^eTemperature at 10% weight loss. ^fWeight percentage of char residues at 650 °C.

과를 초기 1%(IDT), 5%($T_{5\%}$), 그리고 10%($T_{10\%}$) 중량 감소 온도와 650 °C에서의 잔류량($w_{R,650^{\circ}\text{C}}$)을 Table 2에 정리하였고 Figure 6에 나타내었다. 열분해 거동을 살펴보면, 초기 1, 5 및 10% 중량 감소 온도는 각각 445.5에서 465.1 °C, 482.4에서 511.6 °C, 그리고 495.8에서 570.7 °C의 범위로 CDDBA의 조성이 증가함에 따라 큰 폭으로 증가하였다. 특히, 10% 중량 감소 온도에서 PI/CDDBA 10% 가교형 폴리이미드 박막의 열 안정성은 순수한 폴리이미드 박막에 비해 급격한 증가를 하였다. 이는, CDDBA의 조성 증가에 의한 사슬 말단의 가교 반응에 따른 네트워크 구조의 형성 및 강직한 네트워크 구조의 증가에 따른 사슬 배향성과 질서도의 강화로 사료된다.^{30,31} 650 °C에서의 잔류량 또한 62.9에서 88.1 wt%로 큰 폭으로 증가함을 보였다.

광학 특성 분석. 제조된 가교형 폴리이미드 박막의 무색 투명 고분자 기판 적용 평가를 위하여 황색도(yellow index), cut-off 파장 및 광 투과율(transmittance)을 측정하여 네트워크 구조에 따른 광학 특성 변화를 비교하였으며, 그 결과를 Table 3과 Figure 7에 각각 나타내었다.

박막의 초기 광 투과를 나타내는 cut-off 파장(λ_0)은 328 nm에서 338 nm로 변화할 때, 550 nm에서의 광 투과율($T_{550\text{nm}}$)은 89.8에서 83.7%로, 황색도(Y.I.)는 3.2에서 11.8로 변화하였다. 일반적으로, 폴리이미드는 이미드 주사슬에 위치한 전자들의 공액시스템(conjugated system)에 기인한 분자 내 및 사슬간의 전하 전이 복합화로 π 전자들의 가시광선 영역의 빛 흡수에 의해 그 배색인 짙은 갈색을 나타낸다.^{32,33} 이에 본 연구에서는, 전기음성도가 비교적 강한 원소인 트리플루오로메틸 치환체의 도입을 통한 공명구조 형성 저해 및 전자 밀도 감소를 유도하여 무색 투명 폴리이미드 박막을 제조하고 이 주사슬을 기본으로 가교 구조를 형성하였다. 이에 따라, 트리플루오로메틸 치환체에 의한 효과적인 전하 전이 복합화의 억제로 순수한 폴리이미드 박막은 높은 광 투과율과 낮은 황색도 값을 나타내었다. 반면, CDDBA 조성에 따른 사슬 밀집

Table 3. Optical Properties of Cross-linked Polyimide Thin Films with Various End-capping Agents

Sample code	Optical properties		
	Y.I. ^a	λ_0^b (nm)	$T_{550\text{nm}}^c$ (%)
Pure PI	3.2	328	89.8
PI/CDDBA 1%	4.9	324	88.3
PI/CDDBA 3%	5.3	328	86.6
PI/CDDBA 5%	5.7	335	86.3
PI/CDDBA 7%	6.4	336	86.3
PI/CDDBA 10%	11.8	338	83.7

^aYellow index. ^bCut-off wavelength. ^cTransmittance at 550 nm.

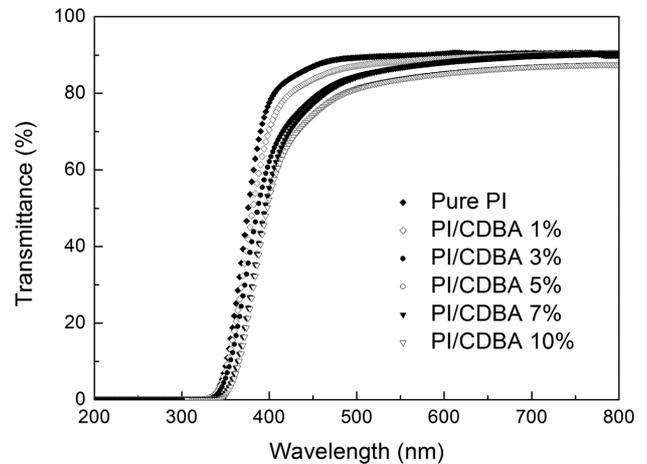


Figure 7. UV-vis spectra of cross-linked polyimide thin films with various end-capping agents.

도 및 질서도의 증가는 사슬간의 전하 전이 복합화의 억제를 감소시켜 광학 특성의 감소를 초래하였다.

결론

본 연구에서는 미세 전자 소자용 절연박막 및 차세대 플렉시블 디스플레이 기판으로서 합성된 가교형 폴리이미드 박막의 잔류응력 거동 및 여타 특성간의 상관관계를 분석하였다. 가교형 폴리이미드 박막은 말단 캡핑제의 개환 복합체 중합으로 사슬 말단 가교 반응이 유도된 폴리이미드산 전구체의 열적 이미드화법을 이용하여 제조하였다. 박막의 잔류응력 거동 및 여타 특성들은 CDDBA 조성에 따른 모폴로지 변화에 크게 영향을 받는 것을 확인하였다. 상온에서 잔류응력은 27.9에서 -1.3 MPa의 범위로 큰 폭으로 감소하였으며, 네트워크 구조와 온도에 크게 의존함을 보였다. 더불어, 사슬 운동성이 극히 제한됨에 따라 T_g 와 열팽창 계수 또한 각각 266.2에서 300.9 °C로 증가 및 45.25에서 39.32 ppm/°C로 감소하였으며, 열 중량 감소 온도 또한 큰 폭으로 증가하였다. 한편, 네트워크 구조적 특성에 따른 사슬간 전하 전이 복합화 억제를 저하로 광학 특성은 CDDBA 조성이 증가함에 따라 감소하였다. 결론적으로, 가교형 폴리이미드 박막은 최소화된 잔류응력 및 뛰어난 열특성의 발현으로 미세 전자 소자 소재로의 응용성이 클 것으로 사료되며, 더불어 광학 분야의 적용 가능성을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2011년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단(한국연구재단-2009-C1AAA001-0092926)과 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단-글로벌프론티어사업 (재)하이브리드 인터페이스기반 미래소재연구단 (No. 2013078867)의 지원을 받아 수행된 연구임.

참고 문헌

1. S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, I. Kim, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **29**, 204 (2005).
2. I.-H. Tseng, Y.-F. Liao, J.-C. Chiang, and M.-H. Tsai, *Mater. Chem. Phys.*, **136**, 247 (2012).
3. M. K. Kovalev, F. Kalinina, D. A. Androsov, and C. Cho, *Polymer*, **54**, 127 (2013).
4. G. J. Shin, J. H. Chi, W.-C. Zin, T. H. Chang, M. H. Ree, and J. C. Jung, *Polymer(Korea)*, **30**, 97 (2006).
5. Y.-H. Yu, J.-M. Yeh, S.-J. Liou, C.-L. Chen, D. J. Liaw, and H. Y. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3573 (2004).
6. H. Wei, X. Fang, Y. Han, B. Hu, and Q. Yan, *Eur. Polym. J.*, **46**, 246 (2010).
7. Y. Kim and J.-H. Chang, *Macromol. Res.*, **21**, 228 (2013).
8. D.-S. Wu, T.-N. Chen, E. Lay, C.-H. Liu, H.-F. Wei, L.-Y. Jiang, H.-U. Lee, and Y.-Y. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, C47 (2010).
9. B. Y. Myung, J. S. Kim, J. J. Kim, and T. H. Yoon, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3361 (2003).
10. J.-S. Park and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **32**, 580 (2008).
11. M. Koo, J.-S. Bae, S. E. Shim, D. Kim, D.-G. Nam, J.-W. Lee, G.-W. Lee, J. H. Yeum, and W. Oh, *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1503 (2011).
12. F. Moghadam and K. Moghadam, *Solid State Technol.*, **27**, 149 (1984).
13. K. U. Jeong, J.-J. Kim, and T.-H. Yoon, *Polymer*, **42**, 6019 (2001).
14. D.-J. Liaw, K.-L. Wang, Y.-C. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, and C.-S. Ha, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 907 (2012).
15. T. Sutthasupa, K. Terada, F. Sanda, and T. Masuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 5337 (2006).
16. U. Min and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 495 (2010).
17. M. Ree, T. L. Nunes, G. Czornyj, and W. Volksen, *Polymer*, **33**, 1228 (1992).
18. H. Chung, J. Lee, J. Hwang, and H. Han, *Polymer*, **42**, 7893 (2001).
19. H. Chung, C. Lee, and H. Han, *Polymer*, **42**, 319 (2001).
20. W. Jang, J. Seo, C. Lee, S.-H. Paek, and H. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 976 (2009).
21. M.-H. Park, S.-J. Yang, W. Jang, and H. Han, *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 305 (2005).
22. M. Ree, K. Kim, S. H. Woo, and H. Chang, *J. Appl. Phys.*, **81**, 698 (1997).
23. W. Jang, H.-S. Lee, S. Lee, S. Choi, D. Shin, and H. Han, *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 342 (2007).
24. W. Jang, D. Shin, S. Choi, S. Park, and H. Han, *Polymer*, **48**, 2130 (2007).
25. W. Jang, M. Seo, J. Seo, S. Park, and H. Han, *Polym. Int.*, **57**, 350 (2008).
26. C. Bao, Y. Guo, L. Song, and Y. Hu, *J. Mater. Chem.*, **21**, 13924 (2011).
27. J. Shi, Y. Wang, L. Liu, H. Bai, J. Wu, C. Jiang, and Z. Zhou, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, **512**, 109 (2009).
28. G. Hu, Y. Ma, and B. Wang, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, **504**, 8 (2009).
29. J. Y. Lee and J. Jang, *Polymer*, **47**, 3036 (2006).
30. J. Fan, X. Hu, and C. Y. Yue, *Polym. Int.*, **52**, 15 (2003).
31. T. Sasaki, H. Moriuchi, S. Yano, and R. Yokota, *Polymer*, **46**, 6968 (2005).
32. J.-G. Liu, X.-J. Zhao, H.-S. Li, Fan, and S.-Y. Yang, *High Perform. Polym.*, **18**, 851 (2006).
33. G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 3 (2001).