

저유전체 응용을 위한 폴리이미드의 감마선 개질

노상일^{***}, 이상봉^{*}, 조계빈^{*}, 이영무^{**}, 심진기^{*†}
한국생산기술연구원^{*}, 한양대학교^{**}

Modification of polyimide using gamma-ray for low-dielectric applications

Sang Il Noh^{***}, Sang Bong Lee^{*}, Kye Min Cho^{*},
Young Moo Lee^{**}, Jin Kie Shim^{*†}
Korea Institute of Industrial Technology^{*}, Hanyang University^{**}

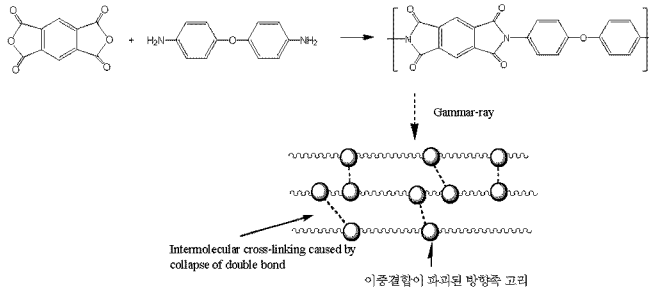
1. 서론

방향족 폴리이미드는 뛰어난 열적 안정성과 전기·기계적 물성, 저유전율과 치수안정성을 나타내고 있어 마이크로전자기기 산업에 응용되고 있다[1-6]. 이러한 이미드의 우수한 열적안정성과 기계적 성질은 방향족 고리 또는 이중결합 및 조밀한 분자 패키징에 의해 기인된다고 알려져 있다. 그러나 수많은 이중 구조에 의한 높은 에너지 결합과 밀도는 폴리이미드 방향족 고리 π 전자의 더 큰 에너지 분극현상을 유도하여 높은 유전상수를 가지게 한다. 폴리이미드의 유전상수를 낮게 하기 위하여 공기의 낮은 유전상수를 이용한 나노에어폼 형성 기술, 블랜드 기술 등이 연구되었다[7-12]. 본 연구에서는 폴리이미드 필름을 제조하여 방사선을 조사한 후 이중결합의 붕괴를 유도하여 유전율을 조사하고자 한다.

2. 이론

본 연구에서 사용된 다이아민과 다이안하이드라이드는 두 단계의 반응을 거쳐 이미드가 형성된다. 형성된 이미드 필름을 다양한 강도의 방사선에 노출시키면 방향족의 이중결합이 파괴되면서 분자간 가교결합이 이루어진다. 이미드의 경우 분자간 패키징이 조밀하게 이루어져 있으므로 방향족 내 이중결합이 다른 사슬의 방향족 이중결합과 가교를 이루기 쉬운 구조로 되어있다. 이런 메커니즘에 의해

붕괴된 방향족 내 이중결합은 파이전자의 분극현상을 저하시켜 낮은 폴리이미드의 유전상수를 갖게 할 수 있다. 또한, 방사선 조사 후 생성된 분자간 가교에 의해 기계적 강도의 상승효과도 얻을 수 있다.



3. 실험

3.1 재료

본 연구에 사용한 pyromellitic dianhydride (PMDA, Aldrich Chemical Co., 97%), 4,4' oxydianiline (ODA, Aldrich Chemical Co., 97%)는 정제없이 사용하였으며 poly(dimethylsiloxane), bis(3-aminopropyl) terminated (PDMS, Mn - 2,500, Aldrich Chemical Co.)는 90℃에서 vacuum oven에서 24시간동안 건조시킨 후 사용하였다. 용매로서 1 methyl 2 pyrrolidinone (NMP, 99%, Aldrich Chemical Co.)와 tetrahydrofuran (THF, 99+%, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다.

3.2 폴리이미드 합성 및 film 제조

상온에서 PMDA(10mmol)를 ODA(10mmol)가 녹아있는 NMP solution에 천천히 넣으면서 저어준다. 이 때 삼구플라스크에 진소를 주입시키고 고체함량을 15 wt%로 조절한다. Poly(amic acid)가 완전히 합성이 되면 유리판위에 이를 casting하고 350℃ 내에서 4시간 동안 진공오븐에 넣어둠으로써 열적 이미드화를 시킨다. 필름이 형성되면 증류수로 씻어 낸 후 진공오븐에 넣고 잔여 용매나 미세먼지 등을 완전히 제거한다.

4. 결과 및 토의

Fourier transform infrared spectrometer (FT IR)를 이용하여 폴리이미드실록산의 합성여부와 이미드화를 확인하였다. 또한 방사선 조사 전후의 폴리이미드실록산의 분자구조의 변화를 관찰한 결과 벤젠고리에 의한 이중결합의 부분적 붕괴를 확인할 수 있었다. 열적안정성과 기계적 물성은 thermo gravimetric analysis (TGA)와 universal testing machine (UTM)를 통하여 측정하였다. 측정 결과 방사선 조사전후의 열적붕괴온도는 유사함을 나타내었고, 기계적 강도는 방사선조사 후에 필름이 brittle해짐을 알 수 있었는데, 이는 이중결합의 부분적 붕괴로 인해 생긴 분자간 가교결합의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 저유전체로의 응용가능성을 판단하기 위하여 유전상수, 열팽창성을 조사하였다. Dielectric analyzer (DEA)에 의해 유전상수를 조사해본 결과 방사선조사후에 폴리이미드실록산 필름의 유전상수 및 열팽창율이 낮아짐을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

- [1] Auman BC, Myers TL, Higley DP. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, **35**, 2441 (1997)
- [2] Miwa T, Okabo Y, Ishida M. *Polymer*, **38**, 4945 (1997)
- [3] Wilson D, Strenzenberger IID, Hergenrother PM. *Polyimide*, New York, Blackie (1990)
- [4] Numata S, Ohara S, Imaizumi J, Kinjo N. *Polym J* **17**, 981 (1985)
- [5] Sysel P, Pulec R, Maryska M. *Polym J* **29**, 607 (1997)
- [6] Mascia L, Kioul A. *J Mater Sci Lett* **13**, 641 (1994)
- [7] Carter KR, McGrath JE. *Chem Mater*, **9**, 105 (1997).
- [8] Carter KR, DiPietro RA, Sanchez MI, Swanson SA. *Chem Mater*, **13**, 213 (2001)
- [9] Mikoshiba S, Hayase SJ. *Mater Chem* **9**, 591 (1999)
- [10] Krause BR, Mettinkhof NF. *Macromolecules* **34**, 874 (2001)
- [11] Krause BR, Mettinkhof NF. *Adv Mater*. **14**, 1041 (2002)
- [12] Yuan-Jyh Leea, Jieh-Ming Huangb, Feng-Chih Changa, *Polymer*, **46**, 173-181 (2005)