

## 폴리이미드의 가수 분해와 PI-알루미늄 계면 고찰

민남기\* · 전재형\*\* · 홍석인\*\*\*

\*고려대 제어계측공학과 교수 \*\*고려대 대학원생 \*\*\*고려대 화학공학과 교수

### Investigation of Polyimide Hydrolysis and Polyimide-Aluminum Interfaces

Nam Ki Min · Jae Hyung Chun · Suk In Hong  
Korea University

**Abstract** - Hydrolysis of BTDA-ODA:MPDA, PMDA-ODA, PIQ polyimides were investigated by FT-IR. The results showed that hydrolysis depends on structure of polyimide and that polyimide obtains hydrolytic stability by curing. Polyimide-aluminum interfaces were characterized by RAIR. It was concluded that imidization of the polyamic acid to polyimide was inhibited by interaction of acid groups with substrate to form aluminum carboxylate.

가지 구조를 사용하였다. polyamic acid의 농도를 높게 하기 위해서 용매로는 N-Methylpyrrolidone (NMP)를 사용하였다.

이 polyamic acid를 스핀 코터를 사용하여 지름 18mm, 두께 0.5mm인 KBr 디스크에 스핀 코팅하였다. 코팅된 시료는 오븐에서 초기 30분동안 135°C에서 prebake한 후, 250°C에서 1시간 동안 이미드화 반응을 완결시켰다. 이때 가열율은 9°C/min이다. 폴리이미드-알루미늄 계면 연구용 시료는 PMDA/BDAF를 Al 기판에 스핀 코팅하였다.

가수 분해 실험은 20°C에서 황산 용액에 의해 만들어진 습도 분위기(97% RH)를 모터에 의해 순환시키는 중간에 시료를 놓아 가수 분해를 진행시키고 수시간마다 IR spectra를 측정하였다.

#### 1. 서 론

폴리이미드는 전기적 특성뿐만 아니라, 열적 및 기계적 안정성, 내약품성, 박막 가공성등이 우수하기 때문에 현재 마이크로일렉트로닉스 및 센서 분야에서 광범위하게 이용되고 있다.[1-6]. 이 경우 대부분 폴리이미드는 절연막이나 금속 기판위에 스핀 코팅된 후 열처리 되기 때문에 폴리이미드와 기판 사이의 계면 특성이나 부착력의 이해는 매우 중요하다. 폴리이미드를 감습막으로 하는 습도 센서의 경우, 물의 흡착력에 의해 폴리이미드의 특성이 나빠질뿐만 아니라 압력이 전극의 박리를 일으킬 수 있다.

본 연구에서는 습도 센서의 감습막으로 사용되는 여러 종류의 폴리이미드가 흡습하였을 때 발생하는 가수 분해 현상과 폴리이미드-금속 전극 계면에서의 특성을 간단히 고찰하였다.

#### 2. 시료 제작

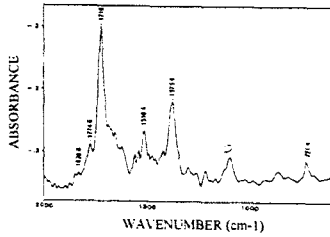
가수 분해 연구를 위해 사용된 폴리이미드는 BTDA/ ODA:MPDA, PIQ, PMDA/ODA의 세

#### 3. 실험 결과 및 고찰

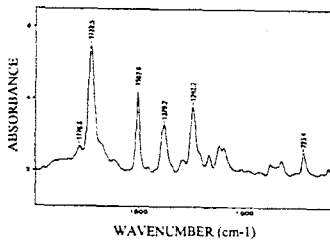
폴리이미드의 IR spectra는 폴리이미드의 구조에 따라 피크 위치에 약간의 변화는 있으나, 전형적인 이미드 밴드는 1780, 1720, 1375, 719, 그리고 1850 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난다. 그림 1(a),(b),(c)는 3가지 시료에 대해 관측된 IR spectra를 보여준 것으로, BTDA/ODA:MPDA 구조의 폴리이미드는 721, 1375, 1718, 1782, 1830 cm<sup>-1</sup> 부근에서 이미드 밴드가 나타나고, PMDA/ODA 구조의 폴리이미드는 723, 1379, 1724, 1778, 1830 cm<sup>-1</sup> 부근에서 이미드 밴드가 나타나고, 그리고 PIQ는 720, 1380, 1724, 1778, 1805 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난다. 폴리이미드 밴드중 1720과 1780 cm<sup>-1</sup> 밴드는 두개의 ring사이에 결합되어있는 carbonyl group의 asymmetric stretch와 symmetric stretch에 의한 것이고, 1375cm<sup>-1</sup> 밴드는 C-N stretch에 기인한 것이다. 720 cm<sup>-1</sup> 밴드는 이미드 고리의 변형(deformation)에, 1850 cm<sup>-1</sup> 밴드는 residual anhydride에, 1500 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 피

크는 aromatic ring의 skeletal stretching에 기인한 것이다.

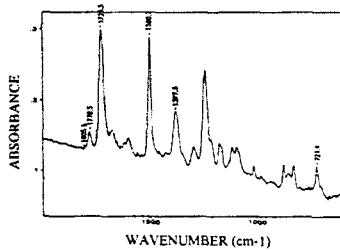
써 가수분해의 정도를 줄이는 것으로 생각 할 수 있다.



(a) BTDA-ODA:MPDA



(b) PMDA-ODA

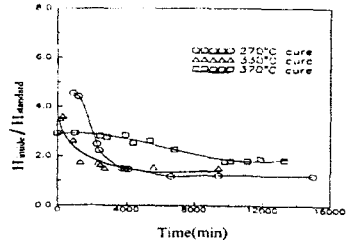


(c) PIQ

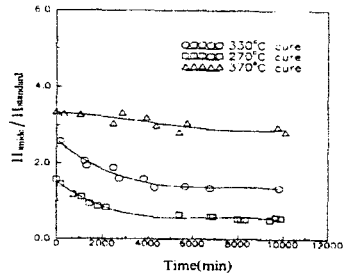
Fig. 1 IR spectra of BTDA-ODA:MPDA

폴리이미드가 흡습하면, 이미드 결합은 가수분해에 의해 이미드 피크의 크기가 변화하게 된다. 이에 대한 분석을 위해 skeletal stretch에 의한  $1500\text{ cm}^{-1}$  밴드를 internal standard로 삼아서  $1375\text{ cm}^{-1}$  밴드를 정규화하여 피크 변화를 관찰하였다.

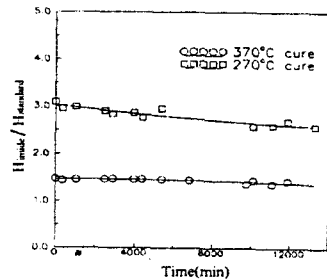
Fig. 2(a),(b),(c)는 BTDA-ODA:MPDA의 폴리이미드를 5.4%, 7.6%, 12.7%로 희석시킨 용액을 각각  $270^\circ\text{C}$ ,  $330^\circ\text{C}$ ,  $370^\circ\text{C}$ 에서 마지막 curing한 다음, 상대 습도가 97%인 분위기에 놓았을때 이미드 피크의 변화를 나타낸 것으로, 가수분해가 진행됨에 따라 각 이미드 피크가 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig.2(a),(b)에서 초기 1000분에서 4000분까지는 cure온도가 낮을수록 더 빠르게 가수분해되는 것을 볼 수 있다. 이는 더 높은 온도에서의 curing은 더 습도에 민감한 것으로 알려져있는 amic acid의 농도를 감소시킴으로



(a) 5.4%



(b) 7.6%



(c) 12.7%

Fig. 2 Imide hydrolysis of BTDA-ODA:MPDA

Fig.3과 Fig.4는 다른 두 온도에서 curing한 PMDA/ODA와 PIQ를 가수분해 결과이다. 이 그림에서 PIQ는 변화의 폭이 아주 작으나 BTDA-ODA:MPDA와 같이 cure 온도가 낮은 것이 변화가 큰 것을 보여준 반면, PMDA-ODA는 거의 가수분해가 일어나지 않음을 알 수 있다.

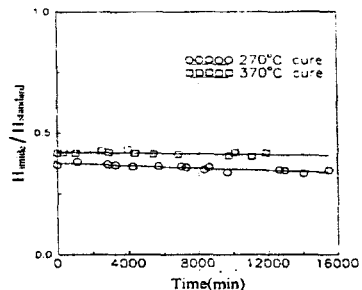


Fig. 3 Imide hydrolysis in PIQ

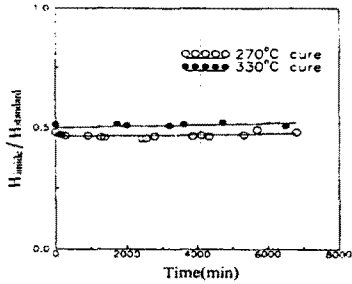
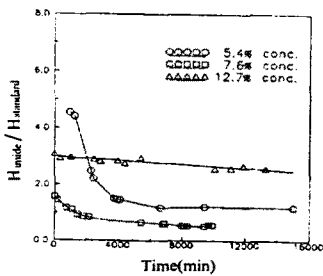
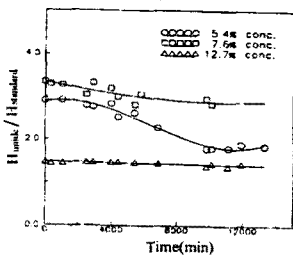


Fig. 4 Imide hydrolysis in PMDA-ODA

Fig. 5(a), (b)는 270°C와 370°C에서 cure 한 BTDA-ODA:MPDA 시료의 시간에 따른 가수 분해의 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 동일한 온도에서 curing을 했을 때 농도가 높을 수록 가수 분해 반응이 빠르게 일어나는 것을 볼 수 있다.



(a) Curing temperature : 270 °C

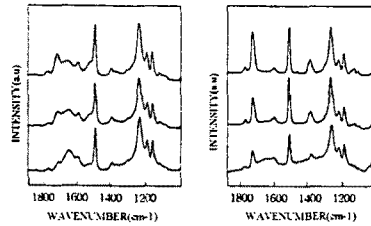


(b) Curing temperature : 370 °C

Fig. 5 Imide hydrolysis of BTDA-ODA:MPDA

알루미늄 기판위에 스핀 코팅된 PMDA/4-BDAF의 polyamic acid 필름을 cure 하기 전과 후의 RAIR spectra를 나타내면 그림 6(a), (b)와 같다. 그림 (b)에서 볼수 있는 바와 같이, 박막의 두께가 감소하면 이미드 그룹의 C=O stretching과 관련된 1730 cm<sup>-1</sup>와 axial CNC stretching과 관련된 1380 cm<sup>-1</sup> 근처의 밴드는 현저히 약해지고, 반면 비대칭 carboxylate stretching mode와 관련된 1600 cm<sup>-1</sup> 주위의 밴드는 강해짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 폴리이미드-알루

미늄 경계면에서 acid 그룹과 알루미늄 기판이 상호작용하여 알루미늄 carboxylate 가 형성됨으로써 이미드화가 억제되고 있음을 의미한다.



(a) Before imidization (b) After imidization

Fig. 6 IR spectra of PDMA/4-BDAF spin-coated on aluminum substrates.

#### 4. 결론

습도 센서의 감습막으로 사용되는 여러 여러 종류의 폴리이미드를 습기 분위기하에 놓고 이미드 피크의 변화를 관측하였으며, 가수 분해는 폴리이미드의 구조에 의존하는 것을 알 수 있었다. BTDA-ODA:MPDA의 경우 cure온도가 높을수록 가수 분해의 속도가 감소하고, polyamic acid의 농도가 높을 수록 가수분해의 속도가 증가하였으며, 이것으로부터 이 BTDA-ODA:MPDA는 습기에 민감하다는 것을 알 수 있었다. PMDA-ODA의 구조를 가진 폴리이미드는 가수분해를 일으키지 않았다. 폴리이미드-알루미늄 계면 특성을 RAIR spectra 에 의해 분석한 결과 폴리이미드에 있는 acid 그룹과 Al 기판의 금속 이온의 상호 작용에 의해 계면에 metal carboxylate 가 형성되는 것을 보여 주었으며, 이것이 polyamic acid 가 polyimide 로 이미드화되는 것을 억제하는 것으로 생각된다. 계면 특성이 부착력과 습도 센서의 특성에 미치는 영향을 연구중에 있다.

#### 참고 문헌

- [1] C.Feger et al. *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*, Elsevier, N.Y., 1988.
- [2] J.H.Lai, *Polymers for electronic applications*, CRC press, Florida, 1989.
- [3] E.D.Feit, *Polymer materials for electronic applications*, ACS Symposium Series, 1982.
- [4] M.S.Htoo, *Microelectronic polymers*, Marcel Dekker, inc, N.Y., 1989.
- [5] D.S.Soane and Z.Martynenko, *Polymers in Microelectronics*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [6] H.Shiebatata et al. "A digital hydrometer using a polyimide film relative humidity sensor," IEEE Trans. Instrum. Meas., Vol. 45, No. 2, 1996.