

이온주입법에 의한 폴리이미드 박막의 표면개질에 대한 연구 A Study on the Surface Modification of Polyimide Film by Ion Implantation

김종택*, 육재호**, 박종관**, 황명환^o, 임헌찬^{oo}, 이덕출*
* 인하대학교 전기공학과, ** 유한전문대학
^o 국립기술품질원, ^{oo} 대구공업전문대

J. T. Kim*, J. H. Yuk**, J. K. Park**, M. H. Hwang^o, H. C. Lim^{oo}, D. C. Lee*
* Dept. of Electrical Engineering, Inha University, * Yuhan College,
National Institute of Technology and Quality, ^{oo} Taegu Technical College

Abstract

We investigated microhardness, friction, wear and wettability of polyimide for finding out the influence of ion implantation on surface properties. For increasing doses microhardness increased. A reduction of the friction coefficient was most cases correlated with a reduction of wear. The contact angles of water for B, N implanted polyimide decreased from 76° to zero, as the fluences increased energy of 50, 200 keV.

1. 서 론

최근 들어 고분자 표면의 특성을 개선시킴으로써 상부층의 강도를 높게 하고 하부층은 부드러운 기관과 접착성이 뛰어나게 만드는 방법에 대한 각계의 연구가 진행되고 있다.⁽¹⁾ 이러한 표면특성 개선 방법으로서 크게 주목되고 있는 이온주입법은 고분자박막의 화학적, 기계적, 전기적 그리고 광학적 특성을 변화시킬 수 있으며, 이로 인하여 나타나는 표면의 특성변화는 물질의 조직이나 구조적 변화에 기인한 것으로 보고되고 있다.⁽²⁾ 지금까지 이에 관련된 연구들은 대부분이 이온주입후 개질된 표면층의 전기적 또는 광학적 특성 변화에 중점을 두어 왔다. 따라서 본 연구에서는 현재 반도체 산업에서 고분자재료로서 큰 비중을 차지하고 있는 폴리이미드에 대한 이온주입후 표면의 미세경도, 마찰계수, 내마모성 및 젖음성 변화를 측정하였다.

2. 실험

시료는 주로 반도체 리소그래피공정에서 사용되는 감광성 폴리이미드(PI2723, Dupont사)를 사용하였으며, 이온주입은 전용주입챔버를 가진 Varian 350D주입장치로 행하였다. 이온주입에 사용된 B, N, Ar은 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 까지의 dose로 주입되었으며, 이 때의 에너지는 각각 50eV, 200eV였다. 박막의 미세경도는 Knoop Microhardness Tester를 사용하였으며, 이 때에 가해진 힘은 0.0005 ~ 2N이었다. 표면의 마찰계수 및 내마모성을 측정하기 위해 진동수를 가진 Ball-on-disk 마찰계를 사용하였으며 마찰력 조사를 위한 진동주파수는 2Hz, 마모성 측정을 위한 진동주파수는 7Hz로 하였다. 또한 박막의 젖음성은 이온주입된 폴리이미드 표면의 물방울과의 접촉각에 의해 결정되는 Sessile Drop Method에 의해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1 미세경도, 마찰계수 및 마모성 측정 결과

미세경도 측정 결과, 이온주입에 의해 모든 시료에 있어서 미세경도가 증가함을 알 수 있었다. 특히 미세경도의 증가는 이온의 도즈량 증가에 크게 의존함을 알 수 있었다. 그림 1에 200eV에서의 도즈량 증가에 따른 미세경도 측정결과를 나타내었다. 또한 다음 두 가지 경우에 대해서 표면의 미세경도가 측정되어졌다. 첫 번째로 높은 부하를 가한 경우, 다이아몬드로 표면층을 찍었을 때, 결과적으로 기관에 강한 손상이 가해졌다. 두 번째 낮은 부하를 가한 경우는 단지 기관상에 고무 변형만이 발생하여 어떠한 긁힘도 발견되지 않았다.

이온주입전, 후 시료의 마모상태는 전반적으로 크게 변화하였다. 표면의 윤곽은 ball이 움직이는 방향에 따라 표면 높이를 기준으로 하여 몇 가지의 상위값과 하위값으로 나타낼 수 있다. 이온주입전 폴리이미드의 마모작용으로 인하여 물질의 마모크기에 대한 측정이 불가능하였다. 그러므로 우리는 마모자극의 깊이를 비교 측정함으로써 마모정도를 파악하였다. 또한 마모도는 이온 주입 후에 현저하게 감소함을 알 수 있었다. 본 실험에서의 최대 주입량인 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 에서 최대의 마모도 감소를 나타내었다. 사진 1에 이온주입전후의 마모상태변화를 나타내었다. 마찰계수는 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 일 때 0.53에서 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 일 때 0.18정도(N^+ , 200eV)로 감소하였다. 그림 2는 주입량에 따른 마찰계수의 변화를 보여준다. 낮은 Dose로 이온주입된 시료의 경우, 마모도는 큰 편이었으나 이온주입전의 시료에 비해서 현저하게 감소하였다. 따라서 이온주입법에 의해서 고분자 표면을 금속에 가까운 경도를 가질 수 있도록 개질시킬 수 있으며 마찰계수와 마모성은 이온주입량이 증가함에 따라 크게 감소함을 알 수 있다.

3.2 박막표면의 접촉각 측정에 의한 젖음성 조사

그림 3은 이온주입 직후, B이온이 주입된 폴리이미드 표면의 물에 대한 접촉각을 측정한 것이다. 이온주입전 시료의 경우, 물에 대한 접촉각은 약 76° 정도였으며 B, N이 주입된 폴리이미드의 경우는 서서히 감소하였다. 또한 각각의 시료는 주입에너지의 크기에 따라 다른 접촉각을 나타내고 있다. 이 접촉각은 계속적으로 감소하여 이온의 주입량이 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 일 때 포화되는 것으로 보고되고 있다.⁽³⁾ B와 N의 경우에는 이온주입 직후 감소된 접촉각이 대기중에서 서서히 증가하여 복귀하는 현상을 보였으나 Ar이온을 주입한 시료는 1개월 이상 지난 이후에도 접촉각의 변화가 없었다.

4. 결론

B, N 및 Ar 이온이 주입된 폴리이미드의 표면특성을 조사하여 그 결과로써 표면의 미세경도가 주입된 이온의 양에 크게 의존함을 알았으며 이 때의 미세경도는 이온주입량의 증가에 따라 계속적으로 증가하여 주입량이 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 일 때까지 최대의 미세경도값을 보이는 것이 확인되었다. 또한 마모현상도 주입량의 증가에 따라 계속적으로 감소하였다. 그리고 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2} \sim 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 에서 폴리이미드와 이온주입된 폴리이미드의 마모현상이 확연한 차이를 보임을 알 수 있었다. 모든 경우에 있어서 표면의 특성변화는 주입된 이온의 종류에 무관

하였으며, 마모도의 감소는 마찰계수의 감소와 연계하여 진행되었다.

이온주입량의 증가에 따라 거의 선형적으로 접촉각이 감소함을 알 수 있었다. 또 이러한 접촉각의 변화는 주입된 이온에 따라 다른 특성을 나타내었고 분자량이 상대적으로 가벼운 B와 N을 주입한 경우, 감소되었던 접촉각이 시간이 지남에 따라 주입된 폴리이미드와 같은 상태로 복귀되었으나 분자량이 무거운 Ar을 주입한 경우에는 접촉각의 변화가 없었다. 결과적으로 이온주입된 고분자 표면의 젖음성은 주입된 이온의 분자량에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

따라서 이온주입된 폴리이미드 표면의 미세경도, 마찰계수, 마모도 및 젖음성 등의 특성들은 주입된 이온의 Dose양과 주입에너지 그리고 주입이온의 분자량등에 깊은 관련이 있는 것으로 판단된다.

4. 참고문헌

1. B.S. Elman, M.K. Thaker, D.J. Sandman and M.A. New-kirk, J. Appl. Phys. 57(1983) 3150
2. M.L. Kaplan, S.R. Forrest, P.H. Schmidt and T. Vankatesan, J. Appl. Phys. 55(1984) 732
3. L. calgagno and G. foti, Instr. and Meth. b59/60(1991) 153
4. E.H. Lee, M.B. Lewis, P.J. Blau and L.K. Mansur, J. Mater. Res, 6(3) (1991) 610
5. L.B. Bridwell and Y.Q. Wang, Int. Conf. on Thin Film Physics and Applications, SPIE vol. 1519(1991)879
6. R. Ochsmer, A. Kluge, J. Gyulai, S. Bogen and H. Rysscl, Surf. Coat. Technol. 51(1992)124

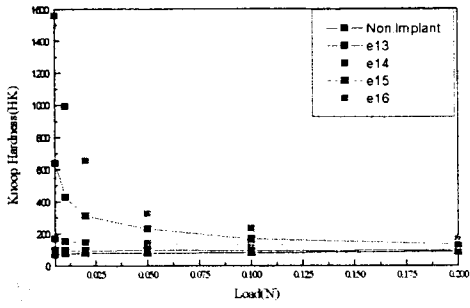


그림 1. B⁻ 이온주입된 폴리이미드 표면의 미세경도
 Fig 1. Microhardness of B⁻-implanted polyimide

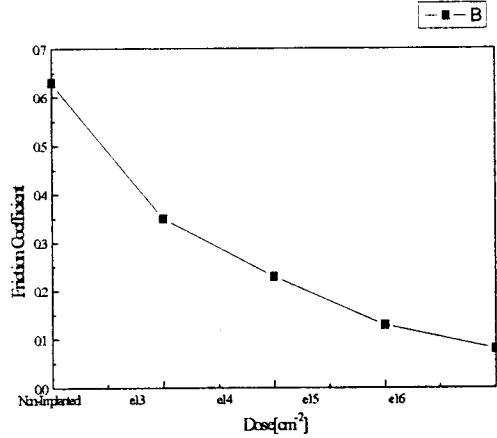
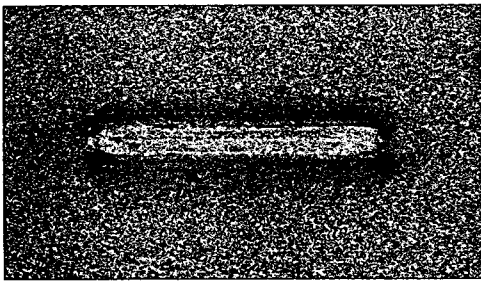


그림 2. Ar⁺이온주입된 폴리이미드 표면의 마찰계수
 Fig 2. Friction coefficient of Ar⁺-implanted polyimide.



(a) 이온주입전 폴리이미드 표면의 긁힘 흔적(15분)
 (a) Wear track of unimplanted polyimide after 15 min.

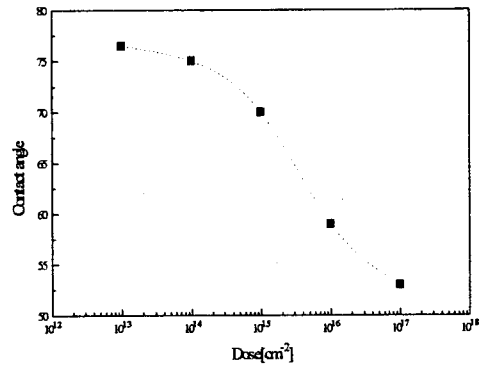
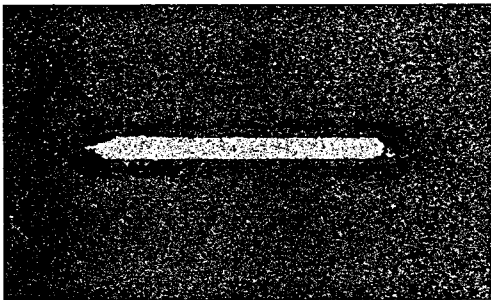


그림 3. N⁺이온주입된 폴리이미드 표면의 접촉각
 Fig 3. Wettability of N⁺ implanted Polyimide (200eV)



(b) $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 로 200eV에서 N⁺이온주입된 폴리이미드 표면의 긁힘 흔적 (30분)
 (b) Wear track of polyimide implanted with 200KeV, N⁺, $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, after 30 min.

사진 1 이온주입전후 폴리이미드의 긁힘 흔적
 Photo. 1. Wear track of unimplanted and implanted polyimide films