

## 이온주입법에 의한 폴리이미드박막의 표면 개질에 대한 연구

11-4-7

### A Study on the Surface Modification of Polyimide Film by Ion Implantation

김종택\*, 이덕출\*

(Jong-Taek Kim\*, Duck-Chool Lee)

#### Abstract

The influence of ion implantation on surface properties of polymers was studied. We investigated microhardness, friction, wear and wettability of polyimide.

Energies of 50, 200keV were used with doses range from  $1 \times 10^{13}$  to  $1 \times 10^{16}$  [ions/cm<sup>2</sup>]. The implanted ion species were B, N and Ar. The microhardness of polyimide was increased after implantation for doses of  $1 \times 10^{15}$  [ions/cm<sup>2</sup>] and greater. The general trend was that for increasing doses the microhardness increases. There is no saturation up to a doses of  $1 \times 10^{16}$  [ions/cm<sup>2</sup>]. A reduction of the friction coefficient was in most case correlated with a reduction of wear.

The contact angles of water for B, N implanted polyimide decreased from 76° to zero, as the fluencies increased at energies of 50 and 200 keV. However, the contact angle of Ar ion implanted polyimide did not change under ambient room conditions even if the time elapsed.

SEM measurement was performed to characterize the modified surface layer.

**Key Words(중요용어)** : Surface Modification(표면개질), Ion Implantation(이온주입), Polyimide(폴리이미드), Wettability(젖음성), Microhardness(미세경도), Friction Coefficient(마찰계수), Wear Volume(마모도)

#### 1. 서 론

고분자의 기술적 응용 및 성능개선에 대한 연구는 많은 분야에서 폭넓게 진행되어왔다. 이러한 연구의 주요 목적은 기존의 금속 또는 합금에 대한 고분자의 대체가능성을 타진하기 위한 것이었다.<sup>1)</sup> 고분자는 경량성, 주형성, 내부식성 및 절연성이 뛰

어나기 때문에 현대 산업 전반에 걸쳐 필수 불가결한 기능성 재료로서 사용되고 있으나 기계적 강도에 한계가 있다는 결점 때문에 그 응용분야의 확대가 제한되어왔다.

따라서 고분자 표면의 특성을 개선시킴으로서 상부층의 강도를 높게 형성시키고 하부층을 부드러운 기관과의 접착성이 뛰어나게 만드는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이러한 표면특성 개선방법으로서 크게 부각되고 있는 이온주입법은 고분자박막의 화학적, 기계적, 전기적 그리고 광학적 특성 등을 변화시킬 수 있으며, 이로 인하여 나타나는 표면 특성의 변화는 물질

\* : 인하대학교 공대 전기공학과 신소재연구실

(인천시 남구 용현동 253, Fax: 032-863-5822

E-mail : revokim@kmail.com)

1997년 10월 22일 접수, 1997년 12월 20일 심사완료

의 조직이나 구조적 변화에 기인한 것으로 보고되고 있다.<sup>2)</sup> 그러나 지금까지 이와 관련되어 진행되어 온 대부분의 연구들은 이온주입후 개질된 표면층의 전기적 또는 광학적 특성 변화에 중점을 두고 있다.

그러므로 본 연구에서는 현재 반도체 및 화학산업 분야의 고분자재료로서 큰 비중을 차지하고 있는 폴리이미드에 대한 이온주입후 표면의 미세경도, 마찰계수, 내마모성 및 젖음성 변화를 측정하였고 SEM 분석을 통하여 표면개질을 수반하는 폴리이미드의 구조 변화를 확인함으로써 이온주입법이 고분자 유기박막에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료의 제작

본 실험에서는 시료로서 반도체 리소그래피공정에서 주로 사용되는 감광성 폴리이미드 (PI2723, Dupont社)를 사용하였다. 측정을 위하여 시료의 크기  $5 \times 5[\text{mm}^2]$ , 두께  $1.5[\mu\text{m}]$  로 제작하였다. 이온주입은 전용 주입챔버를 가진 Varian 350D 주입장치로 행하였으며, 이온주입전의 초기 진공은  $2.7 \times 10^{-4} [\text{Pa}]$ 를 유지하였다.

이온빔을 조사한 후, 압력은 2분 동안  $8 \times 10^{-4} [\text{Pa}]$ 로 상승하였으며 그 이유는 폴리이미드 박막에 잔존한 휘발성가스 성분의 배출에 기인한 것으로 추정된다.<sup>3)</sup>

이후의 압력은 주입전의 값으로 서서히 감소하였다. 이온주입에 사용된 B, N, 및 Ar은  $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} [\text{ions}/\text{cm}^2]$  까지의 Dose로 주입되었으며, 이때의 에너지는 각각 50[eV], 200[eV]였다. 또한 에너지밀도는  $0.1[\text{W}/\text{cm}^2]$  이하로 유지되었다.

### 2.2 박막의 미세경도, 마찰계수, 내마모성 및 젖음성 측정

박막의 미세경도 측정을 위해서 Knoop microhardness tester를 사용하였으며, 이때에 가해진 힘은  $0.0005 \sim 2[\text{N}]$ 이었다. 표면의 마찰계수 및 내마모성을 측정하기 위해서 진동구를 가진 Ball-on-disk 마찰계를 사용하였으며 마찰력을 조사하기 위한 진동주파수는 2 [Hz], 마모성을 측정하기 위한 진동주파수는 7 [Hz]로 하였다. 이 때의 하중은 각각 2.2[N], 4.4[N]이었다.

또한 박막의 젖음성은 이온주입된 폴리이미드 표면의 물방울과의 접촉각에 의해 결정되는 정착성 물방울 낙하법(Sessile Drop Method)에 의해서 측정되었다.

모든 측정은 상대습도 28[%RH]가 유지되는 실온에서 수행되었다.

### 2.3 박막의 표면 및 구조 분석

B, N 및 Ar 이온을 주입한 후, 폴리이미드 표면의 색변화를 관찰함으로써 표면의 탄화정도를 조사하였으며 또한 개질층의 두께를 확인하기 위해서 주입에너지 및 Dose량에 따른 시료의 단면을 전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미세경도, 마찰계수 및 마모성 측정에 의한 평가

이온주입전후 시료의 기계적, 물리적 특성을 파악하기위해서 시료의 미세경도, 마찰계수, 마모성을 측정하였다.

Knoop 미세경도 측정결과, 이온주입에 의해 모든 시료에 있어서 미세경도가 증가함을 알 수 있었다. 특히 미세경도의 증가는 이온의 Dose량에 크게 의존함을 알 수 있었다.

그림 1에 50[eV]에서의 Dose량에 따른 미세경도 측정 결과를 나타내었다. 다른 고분자 재료나 다른 종류의 이온을 주입시킬 때도 이와 유사한 결과가 나오는 것으로 보고되고 있다.<sup>4)</sup>

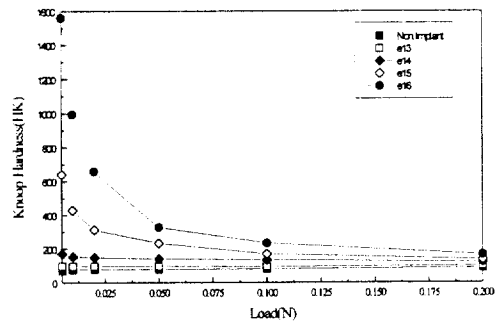


그림 1. B<sup>+</sup>이온주입된 폴리이미드 표면의 미세경도 (50eV)

Fig. 1. Microhardness of polyimide with 50eV, B<sup>+</sup> doses :  $1 \times 10^{13}$  to  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Dose의 양이  $1 \times 10^{16} [\text{ions}/\text{cm}^2]$  으로 증가할 때까지 표면의 미세경도는 계속적으로 증가함을 알 수 있다. 이 때에 측정된 표면의 미세경도 값은 측정중

에 고무 또는 플라스틱 변형을 일으키기 때문에 이온주입된 표면의 실제 경도 값과는 다르다. 따라서 이 값은 단지 미세경도의 경향에 대한 해석을 위해서만 고려되어질 수 있다.<sup>5)</sup>

표면의 미세경도 측정을 위해서 높은 부하를 가한 경우, 다이아몬드로 표면층을 찍었을 때 기판에 강한 손상이 가해졌고, 낮은 부하를 가한 경우는 단지 기판상에 고무 변형만이 발생하여 어떠한 긁힘도 발견되지 않았다.

그림 2에서 알 수 있듯이, 이온주입전, 후의 시료의 마모상태는 전반적으로 크게 변화하였다. 표면의 윤곽은 ball이 움직이는 방향에 따라 표면 높이를 기준으로 하여 몇 가지의 상위값과 하위값으로 나타낼 수 있다. 최대치와 최소치의 수는 사용한 주파수에 의존한다.  $1 \times 10^{15}$  나  $1 \times 10^{16}$  [ions/cm<sup>2</sup>] 으로 이온이 주입된 시료에서 금속에서 나타나는 유연한 긁힘 현상을 볼 수 있었다. 이온주입전 폴리이미드의 마모 작용으로 인하여 물질의 마모크기에 대한 측정이 불가능하였다. 그러므로 우리는 마모자국의 깊이를 비교 측정함으로써 마모정도를 파악하였다. 또한 마모도는 이온주입된 후에 현저하게 감소함을 알 수 있었다. 본 실험에서의 최대의 주입량인  $1 \times 10^{16}$  [ions/cm<sup>2</sup>]에서 최대의 마모도 감소를 나타냈다. 사진 1에 이온주입전 시료와 N<sup>+</sup>이온이  $1 \times 10^{16}$  [ions/cm<sup>2</sup>], 200[eV]로 주입된 시료의 마모상태를 나타내었다.

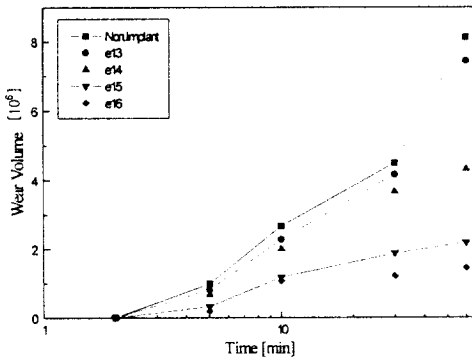
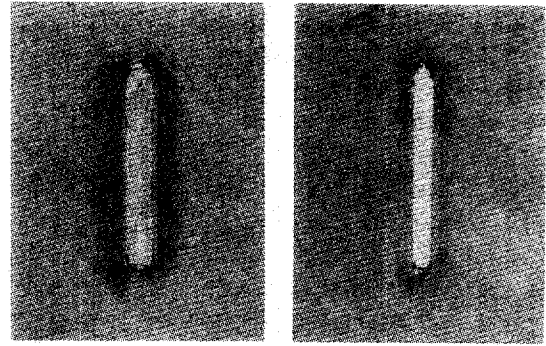


그림 2. B<sup>+</sup>이온주입된 폴리이미드 표면의 마모정도 (200eV)

Fig. 2. Wear volume of polyimide with 200eV, B<sup>+</sup> doses :  $1 \times 10^{13}$  to  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>2</sup>

그림 3는 Ar<sup>+</sup> 이온의 Dose량에 따른 마찰계수의 변화를 보여준다. 마찰계수는  $1 \times 10^{13}$  [ions/cm<sup>2</sup>]일



(1) 이온주입전 PI의 긁힘흔적 (2) N<sup>+</sup>,  $1 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> (200eV)시료의 긁힘흔적

사진 1. 이온주입전 시료와 N<sup>+</sup>이온주입된 시료의 긁힘 흔적 비교

Photo. 1. Wear track of unimplanted and N<sup>+</sup> implanted polyimide

때 0.35이었으며  $1 \times 10^{16}$  [ions/cm<sup>2</sup>]일 때 0.08정도로 감소하였다. 기판상에서는 플라스틱 변형에 의해 마모현상은 거의 발생하지 않았으며, Ball에 의한 마모 또한 나타나지 않았다.

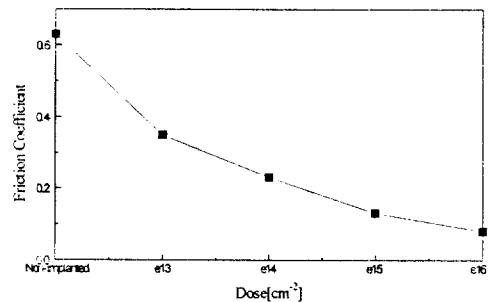


그림 3. Ar<sup>+</sup>이온주입된 폴리이미드 표면의 마찰계수 (50eV)

Fig. 3. Friction coefficient of polyimide implanted with 50eV, Ar

낮은 Dose로 이온주입된 시료의 경우, 마모도는 다소 큰 편이었으나 이온주입전의 시료에 비해서 매우 감소하였다.

따라서 이온주입법에 의해서 폴리이미드 표면을 금속에 가까운 경도를 가질 수 있도록 개질시킬 수 있으며 마찰계수와 마모성은 이온주입량이 증가함에 따라 크게 감소함을 알 수 있었다.

3.2 박막의 표면 및 구조분석에 의한 평가

제작된 모든 시료에서 이온주입후에 박막의 색 변화가 관측되었다. 이러한 색의 변화는 이온주입량에 따라 매우 민감하게 나타남을 알 수 있었다.  $1 \times 10^{13}$ [ions/cm<sup>2</sup>]일 때는 거의 무색에 가까웠으나 주입량이 증가함에 따라 시료는 검은색에 가깝게 변하였으며  $1 \times 10^{16}$ [ions/cm<sup>2</sup>]에서는 표면이 완전히 검은색을 나타내었다. 이러한 색의 변화는 이온주입량의 증가에 따른 표면의 탄화에 의한 것으로 추정된다.<sup>6)</sup>

또한 이온주입후 표면층의 특성변화를 확인하기 위해서 전자현미경을 이용하여 시료의 단면을 측정하였으며 B<sup>+</sup>이온이 주입된 시료의 단면을 전자현미경으로 촬영하여 사진 2에 나타내었다. Dose량의 증가에 따라 개질된 층의 형태가 변화함을 알 수 있었다. 또한 Dose량의  $1 \times 10^{16}$ [ions/cm<sup>2</sup>] 일 때, 폴리이미드 박막 전체가 개질된 것처럼 나타나고 있다. 그러나 이러한 박막의 단층촬영결과로부터, 개질층의 두께가 증가하고 있다고 단언할 수는 없기 때문에 이온주입의 프로파일에 대한 보다 면밀한 분석이 필요할 것으로 생각된다.

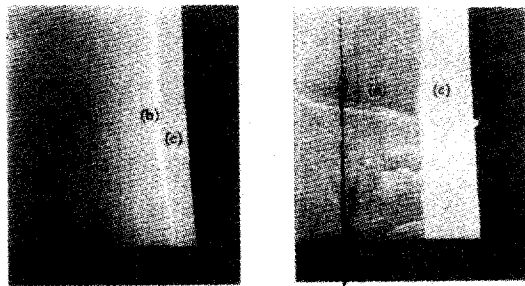
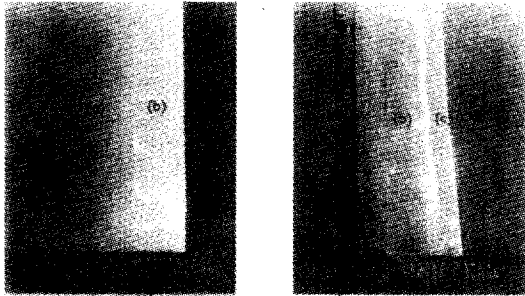


사진 2. 이온주입전 시료와 B<sup>+</sup>이온주입된 시료 단면의 SEM사진

Photo. 2. SEM of unimplanted and B<sup>+</sup> implanted polyimide

200[eV]의 에너지로 Ar 주입된 폴리이미드와 이온주입전의 폴리이미드는 대체로 매끄러운 표면상태를 보이는 것을 알 수 있고 반면에 50[eV]에서의 Ar 주입된 표면은 많은 침전물을 나타냈다. 따라서 이러한 침전물들은 이온주입에너지가 감소함에 따라 증가하는 것으로 추정된다.

3.3 이온주입된 박막표면의 접촉각 측정에 의한 젖음성 평가

이온주입전후 시료의 젖음성변화를 확인하기 위해서 물방울낙하법을 이용하여 접촉각을 측정하였다.

그림 4는 이온주입 직후, 에너지 200[eV]에서 N<sup>+</sup>이 주입된 폴리이미드 표면의 물에 대한 접촉각을 측정한 것이다. 이온주입전 시료의 경우 물에 대한 접촉각은 약 76° 정도였으며, B, N이 주입된 폴리이미드의 경우는 Dose량의 증가에 따라 접촉각이 서서히 감소하는 경향을 보였다. 또한 각각의 시료는 주입에너지의 크기에 따라 서로 다른 접촉각을 나타내고 있다. 이 접촉각은 계속적으로 감소하여 이온의 주입량이  $1 \times 10^{17}$ [ions/cm<sup>2</sup>]일 때 포화되는 것으로 보고되고 있다.<sup>7)</sup> B와 N의 경우에는 이온주입 직후에 감소된 접촉각이 대기중에서 서서히 증가하여 결과적으로 이온주입전 폴리이미드의 접촉각에 복귀하는 현상을 보였으나 Ar이온을 주입한 시료는 1개월 이상이 지난 이후에도 접촉각의 변화가 없음을 알 수 있었다.

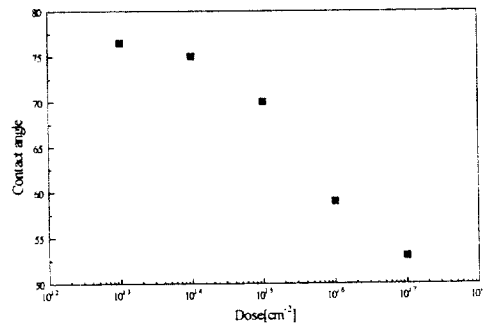


그림 4. N<sup>+</sup>이온주입된 폴리이미드 표면의 접촉각 변화(200eV)

Fig. 4. Contact angle of polyimide implanted with 200eV, N<sup>+</sup>

#### 4. 결 론

본 연구에서는 현재 반도체 및 화학산업 분야의 고분자재료로서 큰 비중을 차지하고 있는 폴리이미드에 대한 이온주입후 표면의 미세경도, 마찰계수, 내마모성 및 젖음성 변화를 측정하였고 SEM 분석을 통하여 표면개질을 수반하는 폴리이미드의 구조변화를 확인함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

B, N 및 Ar 이온이 주입된 폴리이미드의 표면특성을 조사하여 그 결과로서 표면의 미세경도가 주입된 이온의 양에 크게 의존함을 알았으며 이때의 미세경도는 이온주입량의 증가에 따라 계속적으로 증가하여 주입량이  $1 \times 10^{16}$  [ions/cm<sup>2</sup>]일 때까지 최대의 미세경도 값을 보이는 것을 확인하였다.

또한 마모도도 Dose량에 증가에 따라 계속적으로 감소하였다. 그리고  $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}$  [ions/cm<sup>2</sup>]에서 폴리이미드와 이온주입된 폴리이미드의 마모도의 차이가 확연히 드러났다. 모든 경우에 있어서 표면특성의 변화는 주입된 이온의 종류에 무관하였으며, 마모도의 감소는 마찰계수의 감소와 함께 진행되었다.

이온주입된 폴리이미드의 접촉각은 이온주입량의 증가에 따라 거의 선형적으로 감소함을 알 수 있었다. 또한 이러한 접촉각의 변화는 주입된 이온에 따라 다른 특성을 나타내었고 분자량의 상대적으로 가벼운 B, N 이온을 주입한 경우, 감소되었던 접촉각이 시간이 지남에 따라 주입전 폴리이미드와 같은 상태로 복귀되었으나 분자량이 무거운 Ar을 주

입한 경우에는 접촉각의 변화가 없었다. 결과적으로 이온주입된 고분자표면의 젖음성은 주입된 이온의 분자량에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

따라서 이온주입된 폴리이미드 표면의 미세경도, 마찰계수, 마모도 및 젖음성과 같은 특성들은 주입된 이온 주입량과 주입 에너지 그리고 주입 이온의 분자량 등에 깊은 관련이 있는 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. B.S. Elman, M.K. Thaker, D.J. Sandman, and M.A. New-kirk, J. Appl. Phys. Vol 57, pp3150, 1983.
2. M.L. Kaplan, S.R. Forrest, P.H. Schmidt, and T. Vankatesan, J. Appl.Phys. Vol 55, pp732, 1984
3. L.calgagno and G. foti, Instr., and Meth. B59/60, pp153, 1991
4. E.H. Lee, M.B. Lewis, P.J. Blau, and L.K. Mansur, J. Mater. Res, 6(3), pp610,1991.
5. L.B. Bridwell, and Y.Q. Wang, Int. Conf. on Thin Film Physics and Applications, SPIE Vol. 1519, pp879, 1991
6. R. Ochsner, A. Kluge, J. Gyulai, S. Bogen, and H. Rysscl, Surf. Coat. Technol. Vol 51, pp124, 1992
7. Y. Suzuki, M. Kusakabe, and M. Iwaki, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B80/81, pp1067~1071, 1993