'94 대한전기학회 하계학술대회 논문집(1994, 7, 21~ 23)

증착중합법에 의한 폴리이미드 박막의 작성에 관한 연구

김형권*°, 한상옥**, 김진식***, 박광현#, 진경시##, 이덕출*
*인하대학교 **충남대학교 ***국방과학연구소 #삼척산업대학 ##울산전문대학

A study on the fabrication of PI thin films by VDP method

H. G. Kim*°, S. O. Han**, J. S. Kim***, K. H. Park#, K. S. Jin##, D. C. Lee*
*Inha Univ. ** Chungnam Nal. Univ. ***ADD
#Samchuk Ind. Univ. ##Woolsan Jr. col.

Abstract

Polyimide thin films were fabricated an using vapor deposition polymerization apportus, and their FT-IR and TGA charateristis were investigated. The peaks of 720cm^{-1} and 1380cm^{-1} show C=O stretch mode and C-N stretch mode, and that of the cured polyimide at 350℃ were sturated. T_d(Depolymerization temperature) was showed at 405℃ from reserch of thermal resistivity charateristis by TGA. It was possible to fabrication of polyimide thin film by VDPM

1. 서론

대표적인 내열성 고분자인 Polyimid(PI)수지는 전기적, 기계적 특성과 내방사선성, 내약품성, 내화성 및 내열성이 우수한 특성을 갖고 있다. 금속과 유리를 대신하여 전기·전자·반도체·자동차·항공우주등 산업전반에 걸쳐 소형 경량화, 고성능화, 고신뢰화에 필수적 재료로 다양하게 쓰이고 있으며 실용화를 향한 연구가 활발히 행해지고 있다. 그러나 국내에서는 아직 생산되지 못하여 수요가 증가하고 있음에도 전량수입에 의존하고 있는 실정이다. 종래의 폴리이미드 수지는 그의 전구체인 폴리아미드산을 스피너 등으로 도포하여 얻어진 막에서 용매를 제거하고, 그후 열처리하는 것에 의해 얻어지지만 이런 종래의 방법으로는 매우 얇은 막이 얻어지지 않으며 균일한 두께의 막을 얻기 어렵고 큰 면적을 갖는 박막 coating를 할 수 없는 문제가 있다. 또한 용매가 필름에 잔존하는 것과, 용매를 사용하는 것에 의해 인체에 대한 영향도 문제로 지적되고 있다.

이것에 대해 증착중합법(Vapor Doposition Polymerization :VDP)는 수년전에 시험되어진 새로운 박막형성의 한가지로, 복수의 다른 단량체(monomer)를 진공중에서 가열증발시켜 기판위에 퇴적시킨후, 열처리에 의해 박막을 중합시키는 방법이다. 이 방법은 종래의 방법에서와 같은 단점을 극복할 수 있는 것 이외에도 비교적 간단한 장치로 박막을 작성할 수 있다는 특징과 一貫시킨 건식 프로세스에 의해 박막을 형성하는 것이 가능하고, 또한 막 두께의 제어가 용이하고 불순물이 들어가기 어려우며 박막을 배향제어 할 수 있는 가능성이 있다.

본 연구에서는 진공증착중합장치를 이용하여 PMDA와 DDE의 두 모노머를 사용하여 PI박막을 제작하였다.

2. 중합이론

PMDA와 DDE를 이용하여 Polyamic acid(PAA)를 거쳐 Polyimide(PI)를 합성하는 과정을 그림 1에 나타내었다. 진공증착법에 의해 작성된 PI박막은 두 모노머가 기판위에 입사되면서 재발열이 반복되어 아실화반응이 일어나 충돌반응에 의해 유기분자의 관능기 자신의 성질에 의해 중합되어 PAA박막을 형성하고 이를 가열하여 탈수개환하여 PI가 형성된다.[1]

3. 실험방법

증착중합(VDP)법은 2종류 이상의 단량체를 동시에 증착하여 기판위에의 표면 체류시간내의 이동에 의한 충돌반응에 의해 유기분자의 관능기 자신의 성질에 의해 중합되는것으로 본 연구에서는 동경화성의 Pyromellitic Dianhydride(PMDA)와 4,4'-Diaminodiphenyl Ether (DDE) 를 사용하여 5×10^{-6}torr의 진공중에서 증발원을 할로겐 램프로 가열하여 각각의 단량체를 증발시켰다. 각 단량체의 증발속도는 수정진동자 막 두께 측정장치를 이용하여 측정, 두 단량체가 등 속도로 증발하고 있을 때 셔터를 열어 기판위에 박막을 퇴적시켰다. 증착중합된 박막은 각각의 온도(150~350℃)에서 경화시켰다. PI박막 제

조를 위한 VDP장치의 개략도를 그림 2에 나타내었다.

증착된 박막은 열처리하여 탈수개환시켜 폴리이미드로 만들어 Nicolet사의 520 FT-IR(Fourier Transfer Infrared) Spectrometer을 이용하여 해상도 4.0cm^{-1}, 측정범위 4000~400cm^{-1}, 32 scan의 평균치를 채택한 스펙트럼을 관찰하여 이미드화도를 측정하였으며, TGA는 Dupont 2000을 사용하여 공기중에서 10℃/분의 승온속도로 40~800℃까지 측정하여 열안정성을 측정하였다.

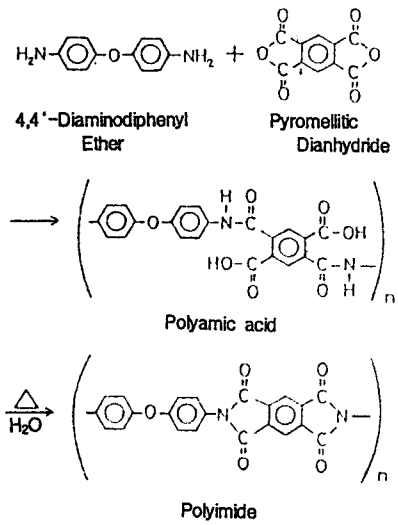

그림 1. 폴리이미드 박막의 중합기구
Fig. 1. Polymerization model of polyimide films

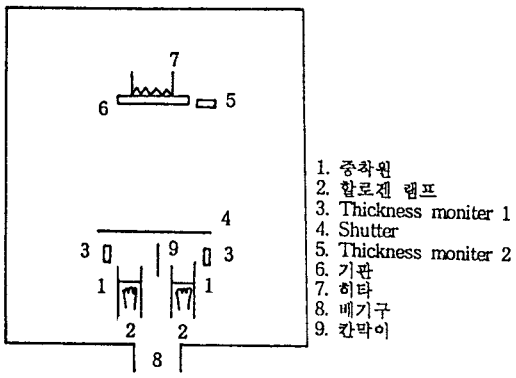

그림 2. 진공증착중합 장치의 개략도
Fig. 2. Schematic diagram of VDP apparatus

4. 결과 및 고찰

FT-IR분석

그림 3은 경화시키지 않은 박막과 각각 150℃, 250℃, 350℃에서 경화시킨 박막의 FT-IR이다. 경화시키지 않은 박막에서 나타나지 않았던 1780cm^{-1}피이크가 급속히 커지지만 350℃에서는 다시 작아지고 있다. 이때 720cm^{-1} 피이크와 1380cm^{-1}피이크로써 이미드화 정도를 알 수 있다.

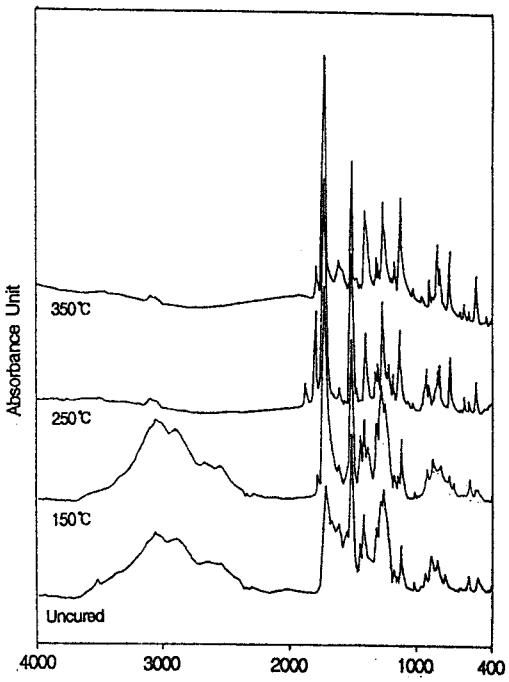

그림 3. 폴리이미드 박막의 IR 스펙트럼
(경화전과 150℃, 250℃, 350℃경화후)
Fig. 3. IR-spectra of PI thin films
(Uncured and Cured for 150℃, 250℃, 350℃)

그림 4에는 이미드화 정도(Degree of imimdezation)의 계산을 위해서 각 피이크에서 흡수의 밀도를 Base line법에 의해 결정하였으며 방향족 화합물의 벤젠고리내 C=C 결합의 신축진동으로 인한 1500cm^{-1}피이크는 모노머의 주쇄이므로 이미드화 정도에 의해서 영향을 받지 않으므로 간섭효과가 가장 적은 피이크이다. 따라서 내부표준 피이크로서 기준을 잡았다. 그림에서 수분과 Carbonylic acid나 Carboxamide등에서 야기되는 스펙트럼이 2800~3600cm^{-1}에 넓게 퍼져있으나 완전히 경화된 폴리이미드의 경우 넓은 스펙트럼이 사라지고 있는데 이는 축합반응에 의해 이미드화가 진행되고 탈수개환하는 것에 기인한다고 생각되며 C-N결합의 신축진동에 의한 1380cm^{-1} 피이크와 C=O결합의 신축진동인 1720cm^{-1}와 이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 720cm^{-1}피이크가 증가함을 보이므로써 이미드화가 진행된 것으로 생각 된다.[2][3] 이로써 본 진공증착중합(VDP)법에 의해 이미드가 제조 되어짐을 알 수 있다.

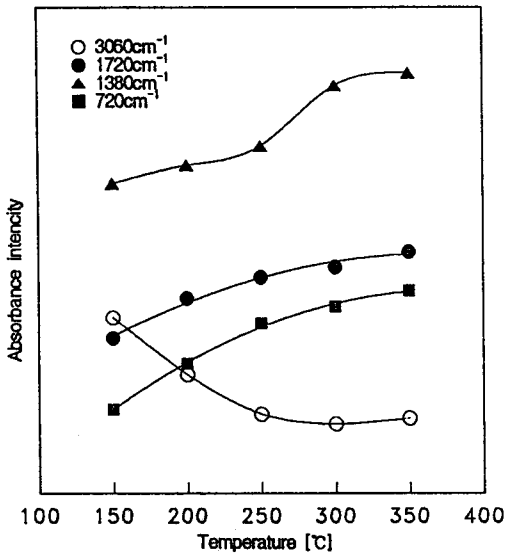

그림 4. 경화온도에 따른 PI의 흡수농도의 변화
Fig. 4. Change of absorbance intensity of PI thin films as a function of temperature

TGA분석

유리전이 온도(T_g)는 분자구조적인 측면에서 PMDA와 같이 공극이 전혀 없는 단단한 구조가 주쇄에 선형으로 존재함으로서 사슬의 유연성을 감소시켜용액내에서만 유연성이 있는 폴리머특성을 가지며[4] 폴리머의 사슬형태나 분자(Chain Configuration or molecular)를 조사하기가 어렵다.[5]

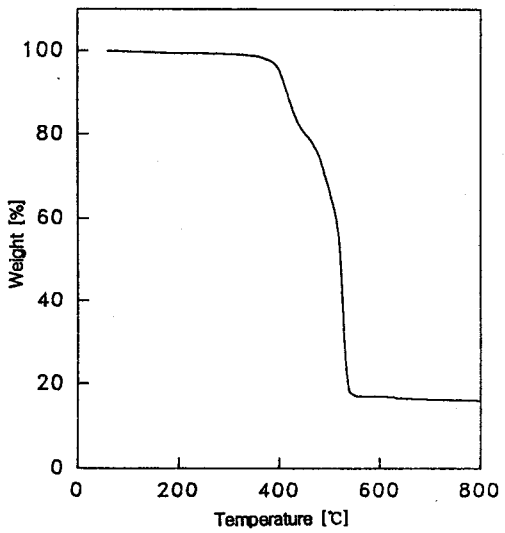

그림 5. PI박막의 TGA곡선
Fig. 5. TGA curve of PI thin film

그림 5의 분석 결과에서 T_g점은 390℃부근으로 참고문헌을 참고하였으며 T_g이후 급격한 중량 감소를 보이고 있다. 고분자 물질의 최초 분해정도를 나타내는 5% 중량손실(Weight loss)온도인 분해온도 T_d (Depolymerization temperature)는 405℃부근이며 520℃부근에서 최대 분해속도를 보이며 750℃부근에서 16%정도의 잔유물이 남았다.

5. 결론

진공증착중합장치를 이용하여 제작된 폴리이미드박막의 FT-IR분석과 열분석의 결과는 다음과 같다.

1. FT-IR분석에서 이미드특성 피이크로서 720cm^{-1}피이크와 1380cm^{-1}피이크가 관찰되었으며 350℃에서 경화시킨 폴리이미드에서 포화됨을 알았다.
2. DTA를 이용한 내열특성조사에서 열분해온도(T_d)는 405℃였다.
3. 진공증착중합법을 이용하여 이미드의 제작이 가능하였다.

참고문헌

1. 四田 政幸, "ポリイミド 蒸着重合膜の 作成と 應用" 平年 2年 電機·情報關聯學會聯合大會, S12-3, pp.2-102~2-105, (1990)
2. Y. Ito, M. Hikita, T. Kimura and T. Mizutani : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.29, No.6, pp.1128~1131 (1990)
3. J. R. Salem, R. M. Yang, et al : J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.4, No.3, pp.369~347 (1986)
4. P. J. Flory : Macromolecules, Vol.11, pp.1141 (1978)
5. N. Takahashi, D. Y. Yoon, and W. parrish : Macromolecules, 17, pp.2583, (1984)