

진공 증착 중합법에 의해 제작된 폴리이미드박막의 유전특성

김형권*, 김중석**, 김두석#, 박복기#, 김득연##, 이덕출*

*인하대학교, **대전산업대, #전북산업대, ##인하공업전문대

The capacitance characteristics of polyimide thin films by VDP Method

H. G. Kim*, J. S. Kim**, D. S. Kim#, B. K. Park#, D. Y. Kim##, D. C. Lee*

*Inha univ. **Taejon Inst. univ. #Chonbuk sanup univ. ##Inha junior col.

Abstract

Polyimide thin films were fabricated through the vapor deposition polymerization method, and the structure and capacitance characteristics of them were investigated in detail. It was found that the chemical structure and uniformity of the film could be stabilized with curing. The peaks of 720cm^{-1} , 1380cm^{-1} and 1780cm^{-1} show C=O stretch mode, C-N stretch mode and carbonyl stretch mode, and those of polyimide which cured over 300°C were fixed. It was found that capacitance was changed in proportion to temperature.

1. 서론

20세기가 고분자시대로 불릴 만큼 많은 중합체들이 실생활에 응용되어 다양하게 사용되고 있지만 대부분의 고분자 물질들은 유기화합물로 이루어져 고온에서는 열분해가 일어남에 따라 사용범위가 제한된다. 이에 내열성이 우수한 유기고분자 개발에 대한 연구가 활발해져 왔고 1950~1960년대 이후 미국과 소련의 우주항공산업이 급속히 발달하여 내열성이 우수하고 기계적 성질이 뛰어난 중합체들이 개발되었다. 대표적인 내열성 고분자인 폴리이미드(polyimide 이하 PI)수지는 산업전반에 걸쳐 소형 경량화, 고성능화, 고신뢰화에 필수적 재료로 다양하게 쓰이고 있으며 새로운 응용 분야의 창출을 위한 연구도 활발히 행해지고 있다. 그러나 국내에서는 아직 생산되지 못하여 수요가 증가하고 있음에도 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.

증착중합(Vapor Deposition Polymerization : VDP)법은 수년전에 시험되어진 새로운 박막형성의 한가지로,

본 방법은 종래의 방법과는 달리 용매를 사용하지 않으며 막두께측정장치를 이용하여 [A]단위로 두께를 제어할 수 있는 것 이외에도 비교적 간단한 장치로 박막을 작성할 수 있다는 특징과 반도체 디바이스 제작시一贯시킨 건식 프로세스에 의해 박막을 형성하는 것이 가능하고, 불순물이 들어가기 어렵다는 특징이 있다. 중합박막은 복수의 다른 단량체가 진공중에서 가열증발되어 기관위에 입사되면서 중화반응과 anhydride에 의한 아민의 아실화반응이 일어나 유기분자 관능기 자신의 성질에 의해 중합되어 PAA박막을 형성한다. 이 PAA는 열경화 또는 dehydrating agent를 사용하여 cyclodehydration반응으로 폴리이미드가 제조된다.

본 연구에서는 진공증착중합장치를 이용하여 PMDA와 DDE의 두 단량체를 사용하여 증착중합 PI박막을 제작하고, 그 특성을 조사하였다.

2. 실험 및 측정

실험장치. 진공증착중합장치는 크게 전원부, 배기 및 진공검출, 증발 속도 검출부로 나뉘어 있다. 단량체를 증발시키기 위한 열원은 할로겐 램프의 복사열을 이용하였으며, 증발원의 형태는 크누센 셀형으로 방출구의 구멍은 $\phi 1.5\text{mm}$ 로 하였다. Substrate와 단량체의 증발은도 제어는 PID온도 조절기(한영전자, HY-P100와 DX4)를 사용하였다. 배기는 로타리 펌프와 확산 펌프를 이용하여 10^{-6}torr 이하의 진공을 만들 수 있으며, 진공의 검출은 vacuum ionization gauge (Varian, Multi-Gauge ; $10^{-6} \sim 2 \times 10^{-10}\text{torr}$)를 사용하여 측정하였다. 단량체의 증발속도는 수정진동자 막두께 측정장치(MAXTEK, TM-103R)를 사용하여 조절하였다. VDP장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

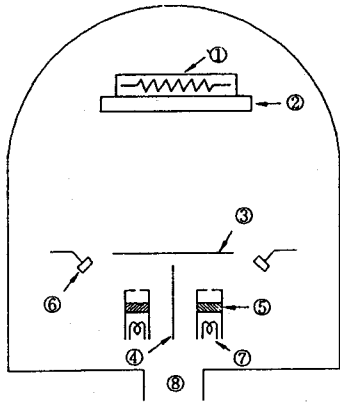


그림 1. VDP장치의 개략도(①Heater, ②Substrate, ③Shutter, ④Partition, ⑤Monomer, ⑥Thickness Monitor, ⑦Halogen Lamp, ⑧Gas outlet).

시료제작. 진공장치내에서 증착에 의해 모노머 pyromellitic dianhydride (PMDA)와 4,4'-diaminodiphenyl ether (DDE)를 할로겐 램프로 가열하여 각각의 단량체가 같은 속도로 증발하고 있을 때 셔터를 열어 기판위에서 증착중합하여 PAA를 만들고, 열경화에 의해 PI를 합성하였다.

측정방법. 증착박막을 Nicolet사의 520 FT-IR(Fourier Transform Infrared) Spectrometer를 이용하여 해상도 4.0 cm^{-1} , 측정범위 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 32 scan의 평균치를 채택한 스펙트럼을 관찰하였다. 막의 균일도와 막의 배향성을 관찰하기 위해서 SEM (Hitachi, X-650; 인가전압 25kV, 금증착)을 관찰하였으며, 정전용량을 측정하기위해 항은조(Ando사 T0-19)와 임피던스 어날라이저(HP 4192A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

전자현미경사진 관찰

주사형전자현미경을 이용하여 증착중합 후 열처리하지 않은 박막과 300°C 에서 1시간 동안 열경화시킨 박막의 단면을 그림 2에 나타내었다. 증착된 시료를 열경화시키지 않은 (a)의 막두께는 약 $1 \mu\text{m}$ 정도이며 막 상태가 그다지 균일치 못하다. 이것은 증착직후의 막은 PAA상태로 불안정한상태이므로 SEM을 관찰하기위해 시료를 만드는 과정에서 깨끗한 단면을 얻기가 어려우며, 열경화시킨 (b)는 막의 두께가 약 $0.7 \mu\text{m}$ 이며 PI가 되어 막 자체가 균일하고 PAA보다 안정한 상태에 있음을 알 수 있다. SEM으로 부터 증착중합한 시료를 열경화 함으로써 PAA의 상태가 PI상태로 되어감에 따라 막의 상태가 균일하고 안정된 시료를 얻을 수 있으며, 막의

두께가 줄어들음을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 2. 폴리이미드의 단면사진

(a) 열경화전(두께: $\sim 1 \mu\text{m}$)(b) 열경화후(두께: $\sim 0.7 \mu\text{m}$)

적외선 분광분석

그림 3은 경화시키지 않은 박막과 각각 150, 250, 350°C 에서 1시간 동안 경화시킨 박막의 FT-IR이다.[1] 경화시키지 않은 박막에서 나타나지 않았던 1780 cm^{-1} 피이크(symmetric carbonyl stretching에 의한 피이크)가 나타나고 720 cm^{-1} 피이크와 1380 cm^{-1} 피이크로써 이미드화 정도를 알 수 있다.[2] 그림에서 anhydride의 carbonyl 피이크인 1780 cm^{-1} 피이크는 증가하다가 감소하는 경향을 보이는데 이는, PAA를 열경화시키면 PAA의 주쇄가 끊기면서 계속 생성되다가 250°C 이후에 재반응하여 피이크의 intensity가 줄어드는 것으로 생각 된다.[3] C-N결합의 신축진동에 의한 1380 cm^{-1} 피이크와 C=O결합의 신축진동인 1720 cm^{-1} 와 이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 720 cm^{-1} 피이크가 증가함을 보이므로써 이미드화가 진행된 것으로 생각 된다.[4,5]

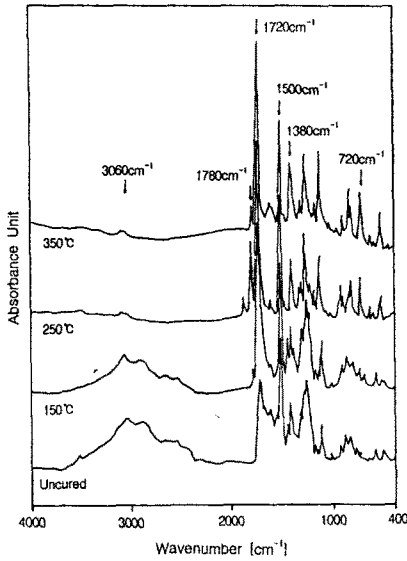


그림 3. 폴리이미드 박막의 IR스펙트럼
(경화전과 150°C, 250°C, 350°C에서 열경화)

정전용량의 온도와 주파수의존성

그림4는 증착중합된 시편을 250°C에서 열경화시킨것으로 주파수의존성을 나타내었다. 정전용량은 주파수의 증가에 따라 증가함을 알 수 있다.

그림5는 200, 250, 300°C에서 각각 열경화시킨 필름의 온도대 정전용량을 나타낸 것이다. 그림에서 200°C에서 열경화시킨 필름은 이미드화가 완전히 진행되지 않은 상태에서 150°C부근이 되면서 일부 PAA가 PI로 되면서 분자쇄가 연결되어 정전용량이 낮아지는것으로 생각

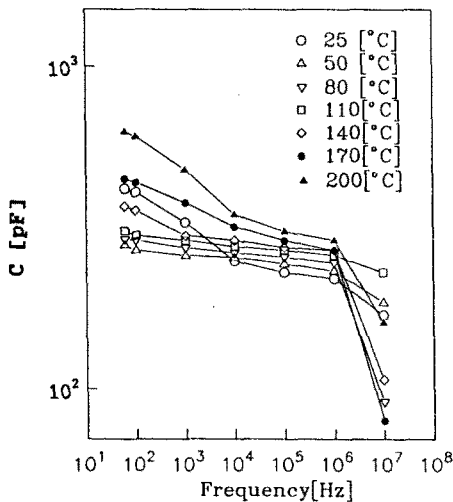


그림 4. 정전용량의 주파수의존성

되며, 250와 300°C는 온도증가와 함께 정전용량이 증가하는 것을 알 수 있다.

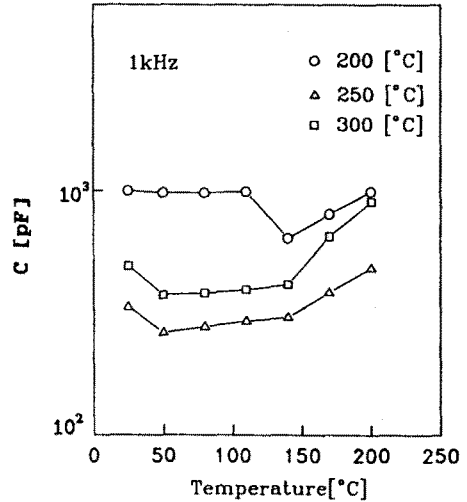


그림 5. 열경화온도에 따른 온도대 정전용량

4. 결론

진공증착법에 의해 제작된 폴리이미드박막의 특성조사에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. FT-IR분석에서 1780cm⁻¹ 피크는 250°C에서 가장크고 PI가 되면서 일정하게 된다.
2. SEM분석으로 열경화에 의해 증착중합된 박막은 구조적으로 안정화됨을 알았다.
3. 온도에 따른 캐패시턴스의 변화는 정의 의존성을 갖음을 알았다.

참고문헌

1. 김형권, 이덕출의, "증착중합법에 의한 폴리이미드박막의 작성에 관한연구" 대한전기학회 하계학술대회, pp1394~1396(1994)
2. 西田 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).
3. P. R. Young, and R. Escott, " Polyimides", ed. by D. Wilson, et al, p.138~140,1990
4. Y. Ito, M. Hikita, T. Kimura, and T. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29(6), pp.1128~1131 (1990).
5. J. R. Salem, R. M. Yang, et al, *J. Vac. Sci. Technol.*, A, 4, 369~347 (1986).