

VDPM을 이용한 PMDA/4,4'-DDE polyimide의

제작과 전기적특성

Fabrication and Electric characteristics of PMDA/4,4'-DDE

Polyimide by Vapor Deposition Polymerization(VDP)

Method

김형권* 인하대학교 전기공학과
 우호환 인하공업전문대학 전기과
 김종석 대전산업대학 전기공학과
 한상욱 충남대학교 전기공학과
 이덕출 인하대학교 전기공학과

H. G. Kim Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.
 H. H. Woo Dept. of Electrical Eng., Inha Technical Col.
 J. S. Kim Dept. of Electrical Eng., Daejeon Ind. Univ.
 S. O. Han Dept. of Electrical Eng., Choongnam Univ.
 D. C. Lee Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.

Abstract

Polyimide(PI) thin films are fabricated by vapor deposition polymerization(VDP) from PMDA and DDE. The IR spectrum show that PAA the films are changed into PI films by curing. The activation energy of PI films is estimated to be 0.32 [eV] at the electric field of 0.133 [Mv/cm]. The resistivity is about 4.5×10^{16} [$\Omega \cdot \text{cm}$] at room temperature.

를 향한 연구가 활발히 진행해지고 있다.

현재 고분자박막을 제작하는 방법에는 크게 건식법과 습식법이 있으며, 습식법에 비해 건식법은 용매를 사용하지 않아 박막에 용매의 잔존 문제가 없으며 진공중에서 박막이 만들어지므로 불순물의 혼입이 적다. 또한 반도체 디바이스 제작시 一貫시킨 건식 프로세스에 의해 박막을 형성하는 것이 가능하며, 막 두께의 제어가 용이하고 박막을 배향제어 할 수 있는 가능성이 있다.1)

1. 서 론

1950~1960년대 이후 미국과 소련의 우주항공산업이 급속히 발달하여 내열성이 우수하고 기계적 성질이 뛰어난 고분자 중합체들이 개발되었다. 그중 대표적인 내열성 고분자인 폴리이미드(Polyimide 이하 PI)수지는 전기적, 기계적 특성과 내방사선성, 내약품성 및 내열성이 우수한 특성을 갖고 있어, 금속과 유리를 대신하여 전기·전자·반도체·자동차·항공우주 등 산업전반에 걸쳐 소형 경량화, 고성능화, 고신뢰화에 필수적 재료로 다양하게 쓰이고 있으며 실용화

본 연구에서는 건식법중의 하나인 진공증착중합(Vapor Deposition Polymerization : VDP)법을 이용하여 만든 중합박막은 복수의 다른 두단량체가 진공중에서 가열증발되어 기판위에 입사되면서 충돌반응과 anhydride에 의한 아민의 아실화반응이 일어나 유기분자 관능기 자신의 성질에 의해 중합되어 폴리아미산(Polyamic acid 이하 PAA)박막을 형성한다. 이 PAA는 열경화에 의해 PI가 된다. 이렇게 제작된 PI에 대한 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 박막제작

박막의 제작은 자체제작한 진공증합장치를 사용하여 진공조내에서 Pyromellitic Dianhydride(PMDA)와 4,4'- Diamino diphenyl Ether(DDE)를 중합하여 PAA를 만들고, 열경화에 의해 PI를 합성하였다.2)

실험에 사용된 시약은 東京化成의 PMDA와 DDE를 그대로 사용하였으며, 5×10^{-6} torr(Varian, Multi-Gauge ; $10 \sim 2 \times 10^{-10}$ torr)의 진공중에서 증발원을 증발온도제어기(한영전자, DX4)로 할로겐 램프를 가열하여 각각의 단량체를 증발시켰다.

증발단량체의 량을 조절하기위해 수정진동자 막두께 측정장치(MAXTEK, TM-103R)를 사용하여 증발속도를 제어하여 두 단량체가 같은 속도로 증발하고 있을 때 셔터를 열어 기판위에 중합막을 퇴적시켰다. 증착증합된 박막은 300℃에서 열경화시켜 PI를 만들었다.

PI박막 제조를 위한 실험순서도를 그림1에 나타내었으며, VDP장치의 개략도를 그림2에 나타내었다.

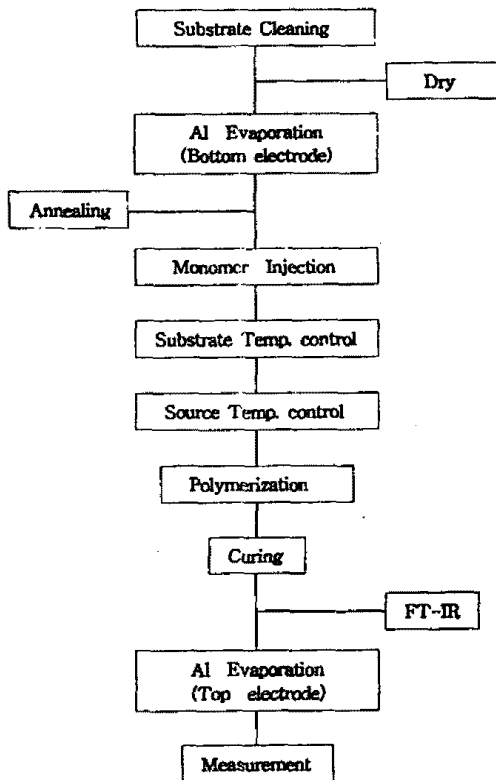


그림 1. PI박막 제조를 위한 실험순서도

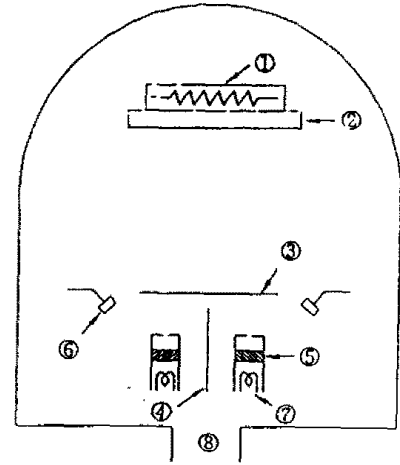
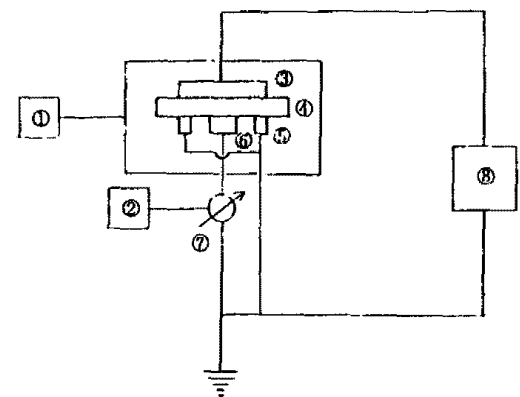


그림 2. VDP장치의 개략도(①Heater, ②Substrate, ③Shutter, ④Partition, ⑤Monomer, ⑥Thickness Monitor, ⑦Halogen Lamp, ⑧Gas outlet).

2.2 측정방법

제작된 박막의 구조분석은 Nicolet사의 520 FT-IR의 스펙트럼을 관찰하였으며, 전기적특성조사를 위한 전도전류를 전류계(Electronic Picoammeter, Takeda Riken, TR8461)로 측정되었고, 그 구성은 기록계(Multi-pen Recorder, Rikadenki), 직류전압원(High Voltage Power Supply, Takeda Riken, TR300C), 항온조로 구성되었으며, 측정온도는 상온에서 170[℃]까지 변화시키면서 측정하였고 전계는 0.33[kV/cm]~0.33[MV/cm]로 변화



No	Description	No	Description
①	Temp. Controller	⑤	Guard Electrode
②	Recorder	⑥	Bottom Electrode
③	Top Electrode	⑦	Picoammeter
④	Specimen	⑧	Power Supply

그림 3. 전기전도 측정장치의 개략도

시키면서 측정하였다. 전류값은 10분후에 나타난 값으로 설정하였다. 그림3에 전기전도 측정장치의 개략도를 나타냈었다.

3. 결과 및 고찰

열경화시킨 박막의 FT-IR스펙트럼을 그림에 나타내었다. 이미드 특성피크인 1780cm^{-1} 피크(anhydride의 카보닐 신축에 의한 피크), 1380cm^{-1} 피크(C-N결합의 신축진동에 의한 피크), 720cm^{-1} 피크(이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 피크)가 나타나고 있으며, 이것으로 열경화에 의해 PI가 되었다고 생각할 수 있다.

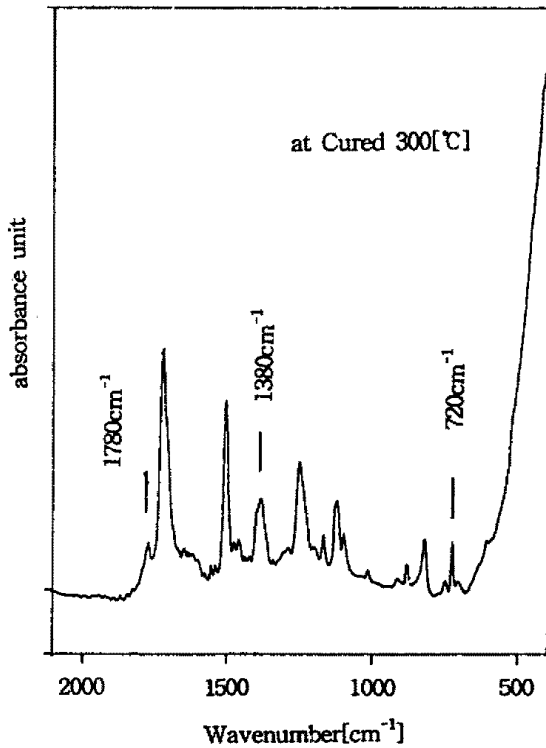


그림 4. 열경화된 PI의 FT-IR스펙트럼

$300[^\circ\text{C}]$ 에서 1시간 열경화시킨 PI를 $0.13[\text{MV}/\text{cm}]$ 의 전계를 인가했을 때 시간-전류밀도 특성을 그림5에 나타내었다. 전도전류는 전압인가후 바로 순시충전전류값에 도달한후 쌍극자들이 전계방향으로 배열하면서 발생하는 흡수전류가 나타나고 있으며, 쌍극자들의 배열이 완전히 이루어진 후 평형누설전류가 나타나는데, 이는 박막내의 결합이나 불순물에 기인한다. 측정온도가 증가하면서 평형누설 전류가 증가하며 이 때문에 흡수전류가 작아지고 있음을 알 수

있다.3)

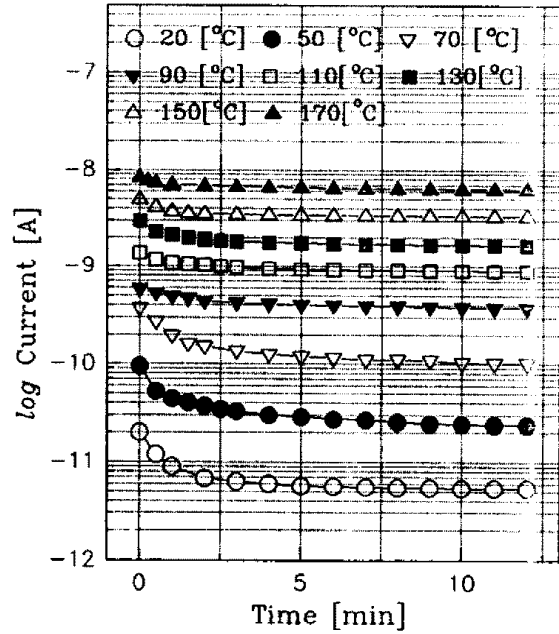


그림 5. 중합 PI필름의 전류-시간특성

일반적인 이온성전도의 전계의존성을 고찰하면 $\log J \propto E$ 의 관계를 만족하게 된다. 그림6은 전계 E와 전류밀도와의 관계를 나타낸것으로 오옴의 법칙을 만족하며 비례하고 있음을 알 수 있으며, 이것으로 $0.33[\text{MV}/\text{cm}]$ 는 저전계영역임을 알 수 있다.

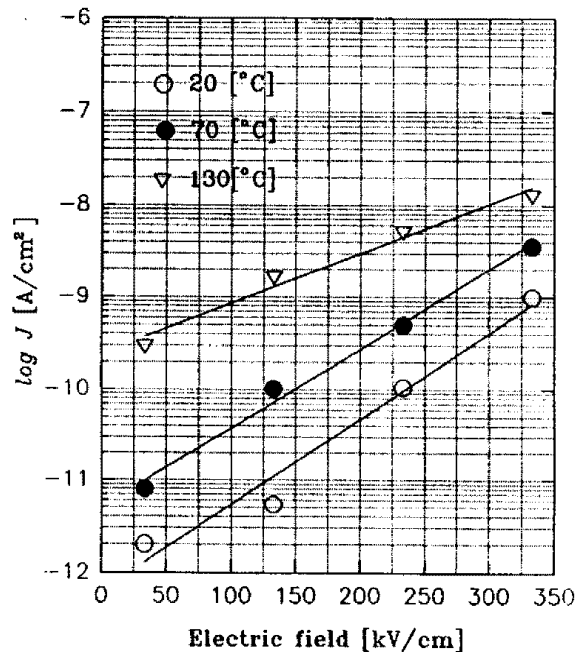


그림 6. 중합 PI필름의 $\log J \propto E$ 특성

이온 hopping의 이론적 전류는

$J = qnfa \exp(-U/kT) \sinh(qaE/2kT)$ 와 같이 되며 전계영역에서는 $qaE \ll 2kT$ 이므로 위의 식은 $J = qnfa (qaE/2kT) \exp(-U/kT)$ 으로 된다.4)

여기서 J :전류밀도, q :캐리어 전하, n :캐리어 밀도, f :캐리어의 진동 주파수, a :hopping거리, U :활성화 에너지, k :볼츠만 상수, T :절대온도, E :인가전계이다.

그림7에서 $\log \sigma$ 와 $1/T$ 의 관계에서 이식을 이용하면 활성화에너지(일함수) U 를 구할 수 있는데, 0.133[MV/cm]의 전계를 가해준 경우 일함수는 0.32eV, 0.33[MV/cm]의 전계를 인가한 경우 일함수는 0.15eV이었다.

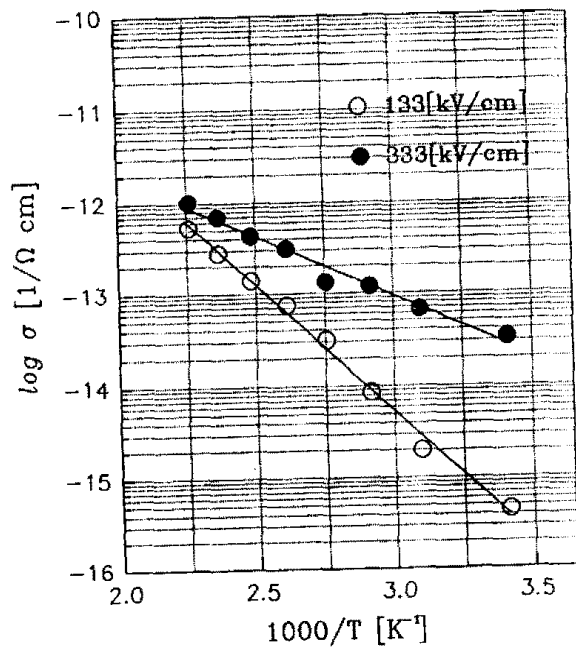


그림 7. 300℃에서 열경화시키 PI필름에서 전도도의 온도의존성

4. 결론

고분자 박막제조방법중 진식방법의 하나인 진공증착합법을 이용하여 폴리이미드 박막을 제조하고 그 전기적특성을 조사한 결과 진공증착한 박막을 열경화시킴으로써 폴리이미드박막을 얻을 수 있었으며, 0.33[kV/cm]~0.33[MV/cm]의 저 전계영역에서의 전기전도전류측정으로 $\log J \propto E$ 의 관계를 만족하여 이온성전도의 특징을 보였으며 0.133[MV/cm]의 전계를 가해준 경우 일함수는 0.32eV이었고, 0.33[MV/cm]의 전계를 가해준 경우 일함수는 0.15eV이었으며, 실온에서 $4.5 \times 10^{16} [\Omega \text{cm}]$ 의 저항을 보였다.

참고문헌

1. 西田 政幸, " 폴리이미드蒸着膜의 作成と 應用" 平年2年 電氣 情報 關聯 學會 聯合大會 (1990) pp.2-102 - 2-105
2. W. Volksen, "Molecular Weight Dependence of Mechanical Properties of Poly (p,p'-oxydiphenylene Polypyromellitimide) Films" J. Poly. Sci : Part B : Poly. Phy. Vol.25 (1987) pp.2487-2495
3. 電氣學會通信敎育會, 誘電體現象論, 電氣學會 pp. 203 ~209
4. Yasuhiko ITO, "Effect of Degree of Polyimide Thin films Prepared by Vapor deposition Polymerization on the Electrical Conduction" Jap. J. Appl. Physics, Vol.29, No.6, (1990) pp.1128-1131

본 연구는 1995년도 한국과학재단 기능성재료분야의 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.