

진공증착중합법에 의해 제조된 6FDA/DDE 폴리이미드박막의 열처리에 따른 특성에 관한 연구

이봉주*, 김형권**, 진윤영*, 박구범#, 김영봉##, 이덕출*
·인하대학교 전기공학과, ·나고야대학교, #유한전문대학교, ##인하공업전문대학교

A study on the curing characteristics of polyimide thin film fabricated by vapor deposition polymerization.

B.J.Lee*, H.G.Kim**, Y.Y.Jin*, G.B.Park#, Y.B.Kim##, D.C.Lee*
·Dept. of Electrical Eng., Inha Univ., ·Nagoya Univ.,
#Yuhan Jr. Coll., ##Inha Tech. Jr. Coll.

Abstract - In this paper, thin films of PI were fabricated VDP of dry processes which are easy to control the film's thickness and hard to pollute due to volatile solvents.

From FT-IR, PAA thin films fabricated by VDP were changed to PI thin films by thermal curing.

From AFM and ellipsometer experimental, the higher curing temperature is, the films thickness decreases and reflectance increases

Therefore, PI could be fabricated stable by increasing curing temperature.

1. 서 론

대표적인 내열성 고분자인 폴리이미드 (Polyimide 이하 PI)수지는 고분자 구조가 거대하고 분자상호작용이 강하며, 또한 chain의 형태화가 용이하기 때문에 성형성, 유연성 및 기계적 강도가 좋고, 물리적·화학적으로 안정한 구조를 형성하기 때문에 전기적, 기계적 특성과 내방사선성, 내약품성, 내화학적 및 내열성이 우수한 특성을 갖고 있어, 금속과 유리를 대신하여 전기·전자·반도체·자동차·항공우주 등 산업 전반에 걸쳐 소형 경량화, 고성능

화, 고신뢰화에 필수적 재료로 다양하게 쓰이고 있으며 실용화를 향한 연구가 활발히 행해지고 있다.⁽¹⁾

증착중합(VDP : Vapor Deposition Polymerization)법은 수년전에 시험되어진 새로운 박막형성의 한가지로, PI박막은 복수의 단량체(monomer)를 진공중에서 가열증발되어 기판위에 입사되면서 충돌반응과 anhydride에 의한 아민의 아실화반응이 일어나 유기분자 관능기 자신의 성질에 의해 중합되어 PAA박막을 형성한다. 이 PAA는 열경화에 의해 탈수개환하여 PI가 형성된다. 이 방법은 종래의 방법에서와 같은 단점을 극복할 수 있는 것 이외에도 비교적 간단한 장치로 박막을 작성할 수 있다는 특징과 반도체 디바이스 제작시 일관시킨 전식 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 6FDA(Hexafluoroisopropylidene-2,2-bis(phthalic anhydride))와 DDE (4,4'-diaminodiphenyl ether)의 두 노머를 사용하여 증착중합 PI박막을 제작하고 열처리조건에 따른 두께, 굴절율, Roughness특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

진공증착증합장치는 크게 전원부, 배기 및 진공검출, 증발속도검출부로 나뉘어져 있다. 열원은 할로겐 램프의 복사열을 이용하였고, Substrate와 단량체의 증발속도 제어는 PID 온도 조절기(한영전자, HY-P100과 DX4)를 사용하였다. 배기는 로터리 펌프와 확산펌프를 이용하여 10^{-6} torr이하의 진공으로 하였으며, 진공의 검출은 Vacuum ionization gauge (Varian, Multi-Gauge: $10 \sim 2 \times 10^{-10}$ torr)를 사용하여 측정하였다. 단량체의 증발속도는 수정진동자 막두께 측정장치 (MAXTEX, TM-103R)를 사용하여 관찰하였다. VDP장치의 개략도를 그림1에 나타내었다.

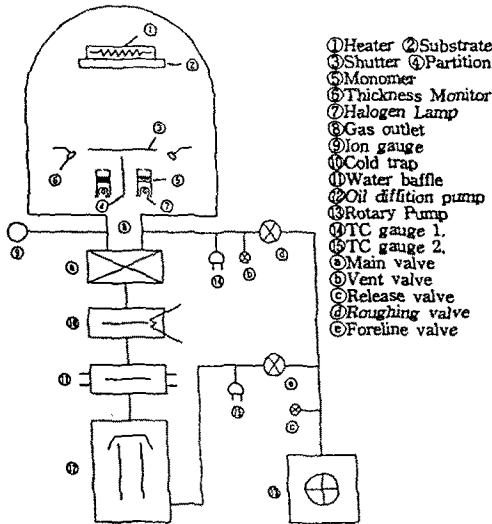


그림1. 진공증착증합장치의 개략도

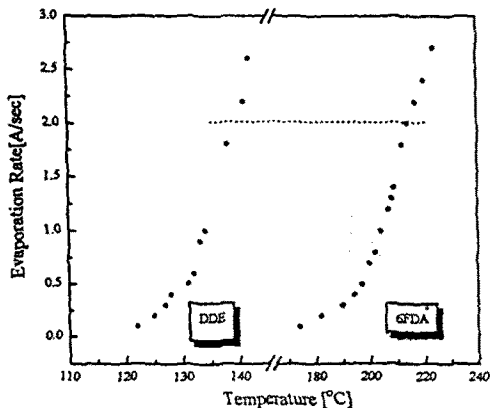


그림2. 온도에 따른 단량체의 증발율

박막의 제작은 자체 제작한 진공증합장치를 사용하여 진공조내에 6FDA와 DDE의 화학량론적인 몰비를 이루었을 때 셔터를 증합하여 PAA를 만들었고, 이막을 열경화에 의해 PI를 합성하였다.⁽²⁾ 단량체의 온도에 따른 증발율을 그림2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

그림3은 경화시키지 않은 박막과 200°C, 250°C, 300°C에서 각각 1시간동안 경화시킨 박막의 IR스펙트럼이다.

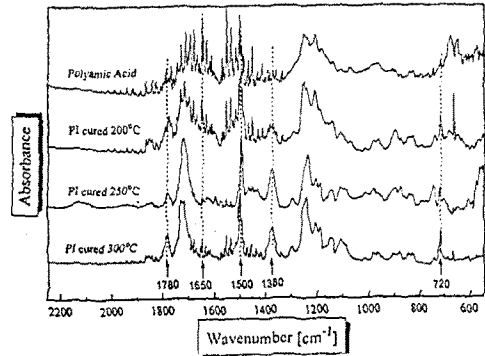


그림3. 열경화온도에 따른 FT-IR스펙트라

방향족 화합물의 벤젠고리내 C=C결합의 신축진동으로 인한 1500cm^{-1} 피이크는 단량체의 주쇄이기 때문에 이미드화의 정도를 알아보기 위해 내부 표준 피이크로 채택하여⁽³⁾ 나타내었다. 경화시키지 않은 박막에서는 C=O기에 대한 피이크가 1720cm^{-1} 에서, 2차 아미드의 카보닐 신축에 의한 피이크가 1650cm^{-1} 에서, 2차 아미드의 N-H 피이크인 1540cm^{-1} , C=C결합의 신축 진동인 1500cm^{-1} 피이크가 나타난다. 그러나, 열경화시킨 박막의 경우 여러 피이크가 소멸되면서 이미드 특성 피이크인 1780cm^{-1} 피이크(anhydride의 카보닐 신축에 의한 피이크), 1380cm^{-1} 피이크(C-N결합의 신축진동에 의한 피이크), 720cm^{-1} 피이크(이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 피이크)가 나타나고 있으며, 열경화온도가 증가하면서 이미드 특성 피이크가 증가하는데 이는 열경화에 의해 축합반응

이 일어나 탈수개환되어 폴리이미드가 되는 것으로 설명할 수 있다.

3.2 열처리온도에 따른 특성분석

기관위에 증착입자들은 국부적 섬을 만들며, 후에 도착하는 입자들은 이 위에 계속 쌓이게 되어, 박막 기둥(column)이 기관 바닥부터 박막의 두께까지 자라게 된다. 기둥과 기둥 사이의 빈공간(void)은 기둥에 의해 가리워지므로, 후에 날아오는 증착입자들에 의해 빈공간이 채워질 확률은 작다. 그리하여 열처리를 하면 이와 같은 빈공간이 감소될 것이라 예상된다.

박막의 두께와 굴절율의 변화는 그림 4에 나타내었다. SEM과 ellipsometer의 측정결과 열처리온도의 증가에 따라 박막의 두께는 감소됨을 알았고 또한, 굴절율은 증가됨을 알 수 있었다. 이는 열처리온도에 따라 박막의 내부기둥구조가 감소되어 막의 조밀도가 향상되었기 때문이라 생각된다.

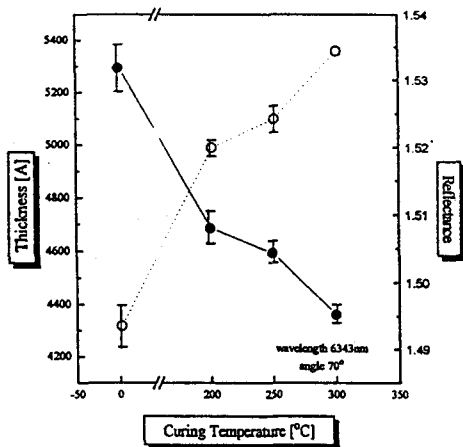


그림4. 열경화온도에 따른 두께와 굴절율

AFM(atomic force microscope)에 의해 얻어진 열처리온도에 따른 표면의 Roughness의 변화를 그림 5에 나타내었다. 표면의 거칠기는 열처리온도의 증가함에 따라 감소되는데 이는 온도에 의해 막의 표면이 치밀한 형태로 변화됨을 예측할 수 있다.

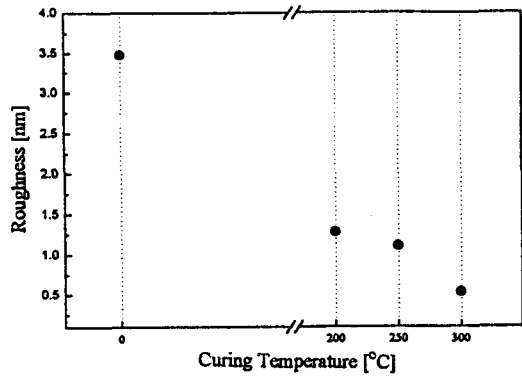


그림5. 열경화온도에 따른 Roughness

4. 결 론

본 실험은 자체 제작된 진공 증착 중합박막 제조장치에서 단량체 6FDA와 4-4' DDE를 사용하여 중합박막(PAA)을 만들고, 열경화에 의해 폴리이미드(PI)박막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FT-IR분석로 부터 증착된 막은 열처리에 의해 폴리이미드박막이 됨을 알 수 있었고, 열처리 온도가 증가됨에 따라 이미드 특성피크가 증가됨을 알 수 있었다.
2. 열처리온도에 따라 박막의 두께는 감소되며, 내부 void의 감소로 인하여 굴절율은 증가됨을 알 수 있었고, 박막표면의 거칠기는 감소됨을 알 수 있었다. 이와 같이 열처리온도의 증가는 막의 내부와 표면에서 안정적으로 성장될 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구는 1996년도 학술진흥재단 자유공모과제(과제번호:06E0166)로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

[참고문헌]

1. Y.Takhashi, M.Iijima, Inagawa, A.Itch, J.Vac.Sci.Technol A5(4).1987
2. 高橋 善和, 飯島 正行, "蒸着重合法による耐熱性ポリイミド의 作成とその電氣的性質", EIM-85-49, pp.11~24(1985)
3. C. A. Pryde, "IR Studies of Polyimide. I. Effect of Chemical and Physical Changes During Cure", J. Polym.Sci., A.27, p711, 1989