

진공증착중합에 의한 Polyimide 박막의 제조와 유전특성

論 文
45~3~8

Preparation and Dielectric Properties of Polyimide Thin Films by Vapor Deposition Polymerization Method

李 德 出* · 金 亨 權**
(Duck-Chool Lee · Hyung-Kwon Kim)

Abstract - Thin films of polyamic acid(PAA) were fabricated by vapor deposition polymerization(VDP) from pyromellitic dianhydride(PMDA) and 4,4'-diamino diphenyl ether(DDE). Thin films of polyimide(PI) were obtained by curing PAA, and their dielectric properties have been measured. The uniform thin films of PI formed by curing PAA at 300°C for 1 hr., which was confirmed by Fourier transform Infrared spectroscopy(FT-IR) absorption peaks at 720, 1380, 1780cm⁻¹. Relative permittivity and tan δ were 3.9 and 0.008 at 10kHz, respectively.

Key words : polyamic acid(폴리아미산), vapor deposition polymerization(진공증착 중합), Polyimide(폴리이미드), curing(열경화), Relative permittivity(비유전율)

1. 서 론

20세기가 고분자 시대로 불릴 만큼 많은 고분자들이 실생활에 응용되어 다양하게 사용되고 있지만 대부분의 고분자 물질들은 유기화합물로 이루어져 고온에서는 열분해가 일어나기 때문에 사용 범위가 제한되어 왔다. 따라서 내열성이 우수한 고분자재료 개발에 대한 연구가 활발해져 왔고, 특히 1950~1960년대 이후 미국과 소련의 우주항공산업이 급속히 발달하면서 내열성이 우수하고 기계적 성질이 뛰어난 고분자들이 개발되었다. 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, 그리고 항공우주등 산업전반에 걸쳐 소형경량화, 고성능화, 고신뢰화에 필수적 재료로 다양하게 쓰이고 있다. 그러나 국내에서는 아직까지 생산하지 못하여 수요가 증가하고 있음에도 전량수입에 의존하고 있는 실정이다.

종래의 폴리이미드의 도포(Coating)는 이의 전구체인 Polyamic acid(PAA)용액을 스피너(Spinner)등을 이용하여 도포시켜 얻어진 막에서 용매를 제거하고, 그후 열처리하는 것에 의해 얻어지지만 이런 종래의 방법으로는 매우 얇은 막과 균일한 두께의 막을 얻기 어렵고 큰 면적을 갖는 박막을 도포하는데도 어려움이 있다. 또한 용매가 필름에 잔존하는 것과, 용매를 사용하므로써 인체에 해로운 영향을 끼치는 것등도 문제로 지적되고 있다.

그러나 증착 중합(Vapor Deposition Polymerization : VDP)법은 수년 전에 시험되어진 새로운 박막 형성 방법의 한가지로, 서로 다른 단량체(monomer)를 진공 중에서 가열 증발시켜 중합 박막을 제조할 수 있다.

이 방법은 종래의 방법에서의 단점을 극복할 수 있으며, 비교적 간단한 장치로 박막을 성막할 수 있다는 특징과 반도체 디바이스 제작시 일관시킨 건식 프로세스에 의해 박막을 제조하는 것이 가능하고, 또한 불순물이 들어가기 어려우며 박막을 배향제어 할 수 있는 가능성이 있다[1].

본 연구에서는 자체 제작한 진공 증착 중합 박막 제조장치를 이용하여 복수의 다른 단량체 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 4,4'-diaminodiphenyl ether(DDE)를 사용하여 진공 중에서 가열 증발시키면, 기관 위에 입사되면서 충돌 반응이 일어나 재발열이 반복되고 관능기 자신의 성질에 의한 아실

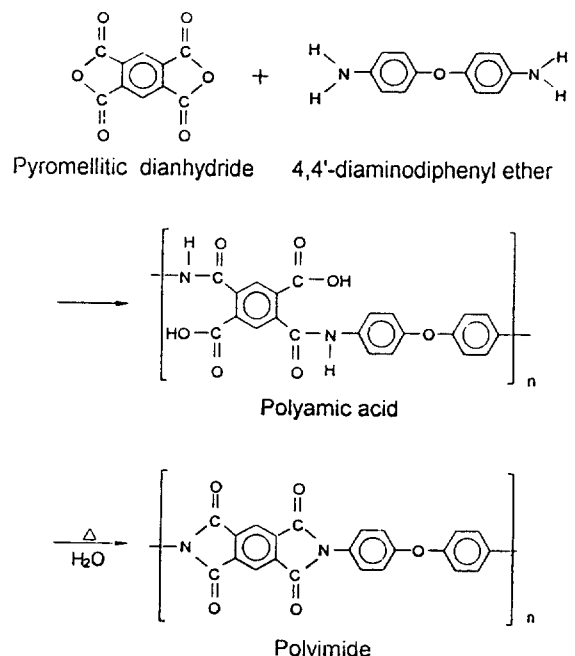


그림 1 PMDA / 4,4' - DDE 폴리이미드의 중합기구
Fig. 1 The Synthesis of PMDA / 4,4' - DDE polyimide

* 正 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 教 授 · 工 博

** 正 會 員 : 仁 荷 大 大 學 院 電 氣 工 學 科 博 士 課 程

接 受 日 字 : 1995年 9月 20日

最 終 完 了 : 1996年 2月 13日

화 반응이 일어나 Polyamic acid(PAA)박막이 형성된다. 이를 열처리하여 폴리이미드(PI)박막을 제조하고, 이의 물성과 유전 특성을 조사하였다. 폴리이미드의 증합 기구를 그림 1에 나타내었다.

2. 실험 및 측정

2.1 실험 장치

진공 증착 증합 장치는 크게 전원부, 배기 및 진공 검출, 증발 속도 검출부로 나뉘어 있다. 열원은 할로겐 램프의 복사열을 이용하였으며, 증발원의 형태는 크누센 셀형으로 방출구의 직경은 1.5mm로 하였다. Substrate와 단량체의 증발 온도 제어는 PID온도 조절기(한영전자, HY-P100과 DX4)를 사용하였다. 배기는 로타리 펌프와 확산 펌프를 이용하여 10^{-6} torr 이하의 진공으로 하였으며, 진공의 검출은 vacuum ionization gauge (Varian, Multi-Gauge ; $10 \sim 2 \times 10^{-10}$ torr)를 사용하여 측정하였다. 단량체의 증발 속도는 수정 진동자 막두께 측정 장치(MAXTEK, TM-103R)를 사용하여 관찰하였다. VDP장치의 개략도를 그림 2에 나타내었다.

2.2 시료 제작

실험에 사용된 시약은 東京化成(日本製)의 특급 시약 PMDA와 DDE를 그대로 사용하였으며, 6×10^{-6} torr의 진공 중에서 증발원을 할로겐 램프로 가열하여 각각의 단량체를 증발시켰다.

이때 하나의 단량체가 1%의 과잉이 있다면 최종적으로 생성되는 고분자는 상당한 분자량의 감소가 생길 수 있다[3]. 때문에 각 단량체의 증발 속도는 수정 진동자 막 두께 측정 장치를 이

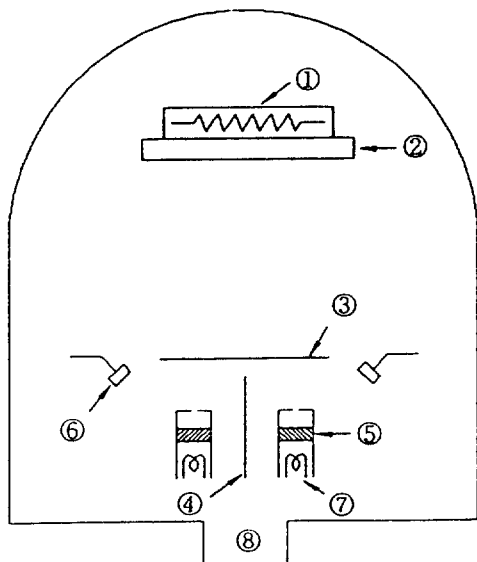


그림 2 VDP장치의 개략도 (① 히터, ② 기판, ③ 셔터, ④ 차폐판, ⑤ 단량체, ⑥ 두께측정장치, ⑦ 할로겐 램프, ⑧ 배기구)

Fig. 2 Schematic diagram of VDP apparatus (① Heater, ② Substrate, ③ Shutter, ④ Partition, ⑤ Monomer, ⑥ Thickness Monitor, ⑦ Halogen Lamp, ⑧ Gas outlet)

용하여 측정할 수 있고, 두 단량체가 같은 속도로 증발하고 있을 때 셔터를 열어 기판 위에 증합막을 퇴적시켰다.

그림 3에 PMDA와 DDE의 증발원 온도 대 증발 속도를 나타내었다. 그림에서 보듯이 185°C와 155°C에서 2.9Å/sec로 같은 증발율을 보인다. 증착 증합된 박막(PAA)을 200°C, 250°C, 300°C, 350°C에서 열경화시켰으며, 열처리 온도에 대한 특성을 조사하기 위해 1시간 열경화시켰다. 열경화된 막의 두께는 각각 0.39, 0.34, 0.33, 0.32μm이었다. 폴리이미드(PI)박막 제조를 위한 실험 조건을 표 1에 나타내었다.

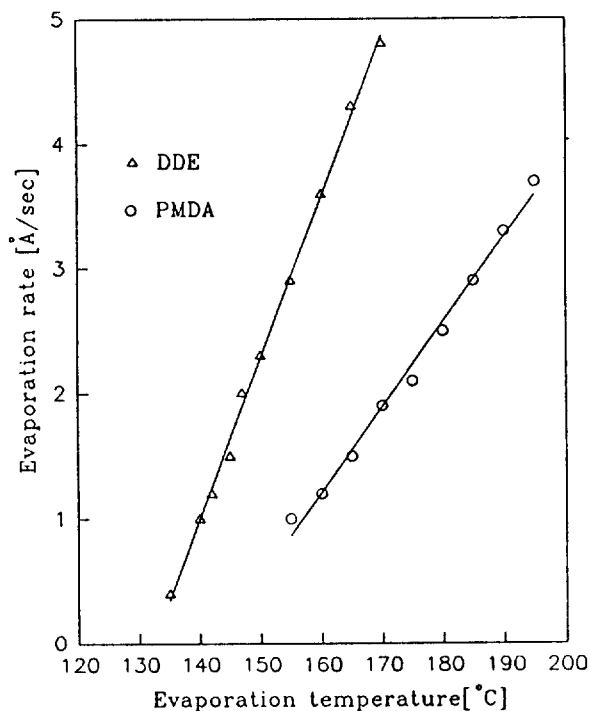


그림 3 PMDA와 DDE의 증발원 온도에 따른 대 증발율효과
Fig. 3 Evaporation rate vs. evaporation source temperature of PMDA and DDE

표 1 증착증합의 실험조건

Table 1 Experimental conditions of VDP

	PMDA	DDE
Monomer의 증발온도	185°C ± 1	155°C ± 1
증착증 압력	> 6×10^{-5} Torr	
기판온도	22°C	
증발율	~ 174Å/min	
증발원과 기판과의 거리	260mm	
기판	glass 및 KBr	

2.3 측정방법

이미드화도를 측정하기 위하여 염화나트륨(NaCl) 단결정판을 기판으로 하여 증착증합된 박막을 각각의 온도에서 열경화시켜 Nicolet사의 520 FT-IR(Fourier Transform Infrared) spectrometer을 이용하여 해상도 4.0cm^{-1} , 측정 범위 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$, 32 scan의 평균치를 채택한 스펙트럼을 관찰하였다. 막의 균일도를 관찰하기 위해서 SEM(Hitachi, X-650 ; 인가

전압 25kV, 금증착)을 이용하였으며, 비유전율(ϵ_r) 및 유전정접($\tan \delta$)은 슬라이드 글라스 위에 증착 중합시킨 박막을 각각의 온도에서 열경화시켜 HP4192A 임피던스 어넬라이저를 사용하여 100Hz~3MHz의 주파수 범위 및 각각의 온도 범위 25℃~200℃에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전자현미경 사진 관찰

주사형 전자현미경(Scanning Electron Microscope : SEM)을 이용하여 증착 중합 박막의 열처리온도에 따라 열경화시킨 박막의 단면을 그림 4에 나타내었다. 200℃에서 열경화된 박막(a)는 막두께가 약 $0.39\mu\text{m}$ 정도이며, 막상태가 그다지 균일하지 못하지만, (b)250℃, (c)300℃, (d)350℃에서 열경화된 박막은, 막두께가 각각 약 $0.34\mu\text{m}$, $0.33\mu\text{m}$, $0.32\mu\text{m}$ 이며 막이 균일함을 알 수 있다. 이것으로부터 증착중합한 시료를 열처리함으로써

열경화에 의해 플라임이드가 되면, 막의 상태가 균일하게 됨을 알 수 있다.

3.2 적외선 분광 분석

그림 5는 경화시키지 않은 박막과 200℃, 250℃, 300℃, 350℃에서 각각 1시간 동안 경화시킨 박막의 IR스펙트럼이다. 방향족 화합물의 벤젠고리내 C=C결합의 신축 진동으로 인한 1500cm^{-1} 피이크는 단량체의 주쇄이기 때문에 이미드화의 정도를 알아보기 위해 내부표준피이크로 채택하여[4,8] 나타내었다.

열경화시키지 않은 박막에서는 C=O기에 대한 피이크가 1720cm^{-1} 에서, 2차 아미드의 카보닐 신축에 의한 피이크가 1650cm^{-1} 에서, 2차 아미드의 N-H피이크인 1540cm^{-1} , 그리고 C=C결합의 신축 진동인 1500cm^{-1} 피이크가 나타난다. 그러나 열경화시킨 박막의 경우 여러 피이크가 소멸되면서 이미드 특성피이크인 1780cm^{-1} 피이크(anhydride의 카보닐 신축에 의한 피이크), 1380cm^{-1} 피이크(C-N결합의 신축 진동에 의한 피이크),

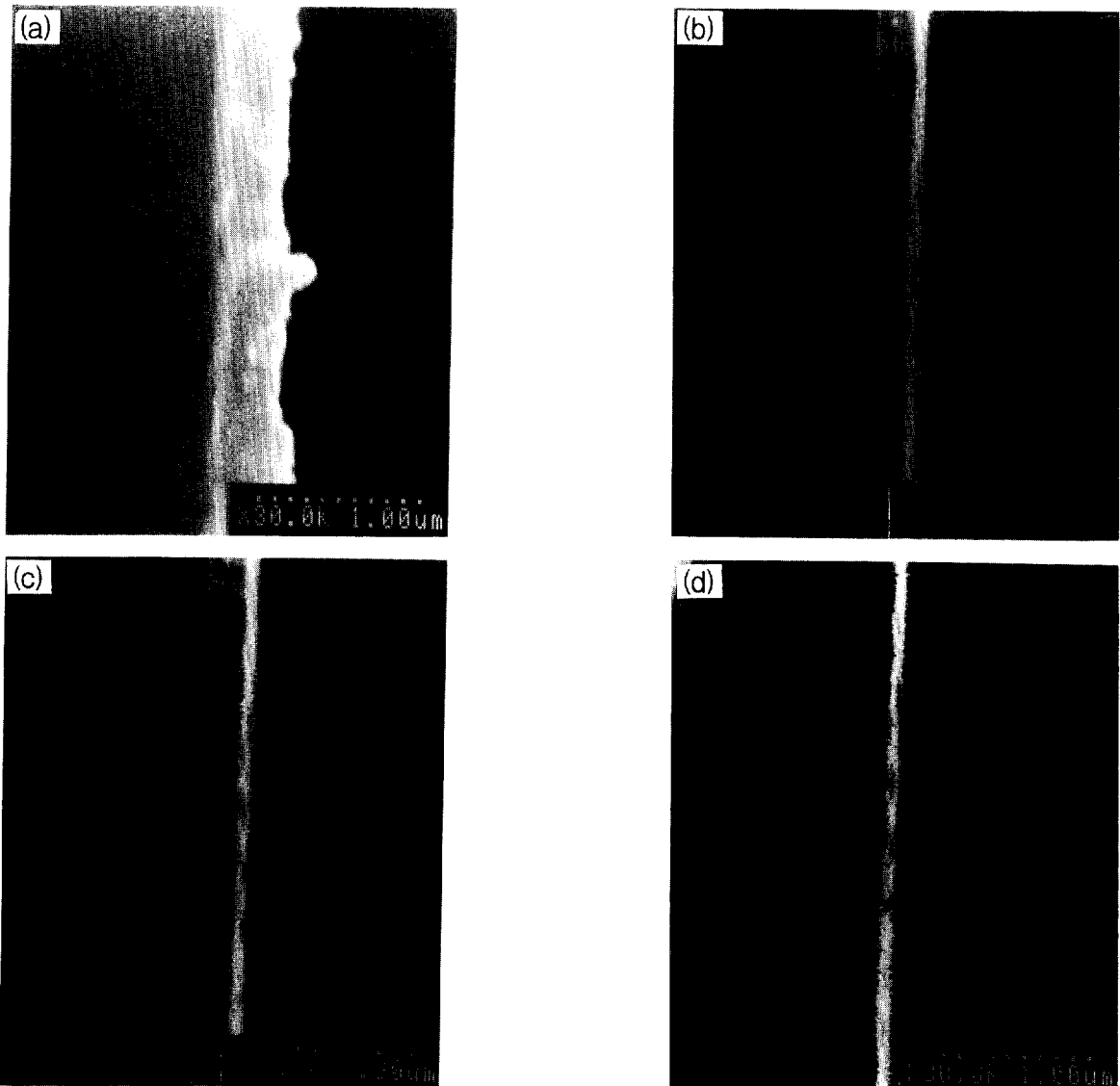


그림 4 열경화된 폴리이미드의 SEM단면 ((a) 200℃, (b) 250℃, (c) 300℃, (d) 350℃)

Fig. 4 SEM cross section of cured Polyimide ((a) 200℃, (b) 250℃, (c) 300℃, (d) 350℃)

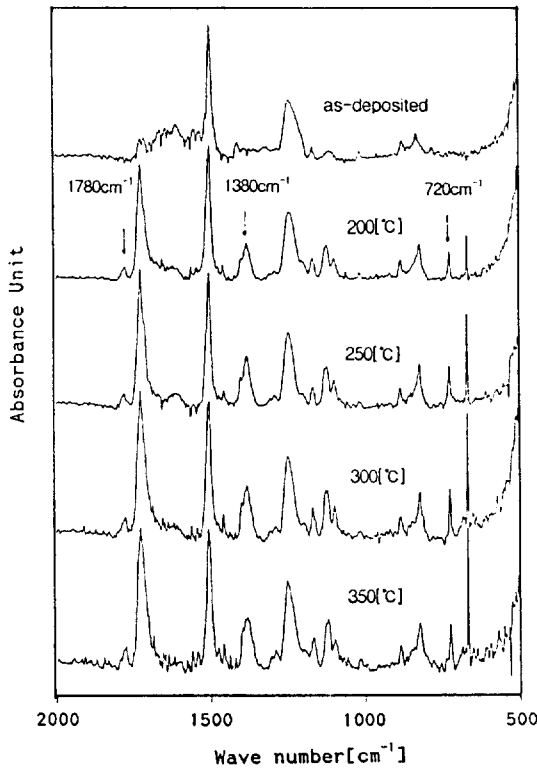


그림 5 증착중합박막의 열경화 온도에 따른 FT-IR스펙트럼
 Fig. 5 FT-IR spectra as a function of curing temperature of VDP thin film

720 cm⁻¹ 피이크(이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 피이크)가 나타나고 있으며, 열경화온도가 증가하면서 이미드 특성 피이크가 증가하는데 이는 열경화에 의해 축합반응이 일어나 탈수개환되어 폴리아미드가 되는 것으로 설명할 수 있다[1,5].

또한 300°C 이상의 온도로 경화시킨 시료에서는 더 이상 피이크의 증가가 나타나지 않는다. 이것은 이 온도에서 축합반응이 모두 일어났기 때문으로 생각할 수 있다. 이로 부터 증착중합된 박막을 폴리아미드화 하는데 최적의 열경화온도는 300°C임을 알 수 있다.

3.3 유전 특성 분석

증착 중합된 박막을 200°C, 250°C, 300°C, 350°C에서 각각 1시간씩 열경화시킨 다음 유전 특성을 조사하였다.

열경화 온도에 따른 주파수 대 비유전율특성과 주파수 대 유전정점(tan δ)특성을 그림 6과 7에 나타낸다. 이때 측정 분위기 온도는 각각 25°C로 하였다.

그림 6의 결과로부터 측정 주파수가 증가함에 따라 1MHz까지는 비유전율이 미소하나 감소하는 경향을 나타내는데 이는 박막 내에 존재하는 쌍극자의 재배열이 주파수 변화를 따라가지 못하는 유전분산현상에 기인하는 것으로 추정되며[6], 이것은 일반적인 PI박막의 유전 특성과 일치함을 알 수 있다[8].

200°C에서 열경화시킨 박막이 유전율의 값이 가장 크고 변화의 경향도 현저하게 나타나고 있는데, 이는 IR스펙트럼(그림 5)을 고려해 볼 때 추정되는바 박막 내에 잔존하는 미반응물질이 많기 때문이라고 생각할 수 있다.

그림 7의 결과로부터 1MHz 이상의 고주파 영역에서 유전정

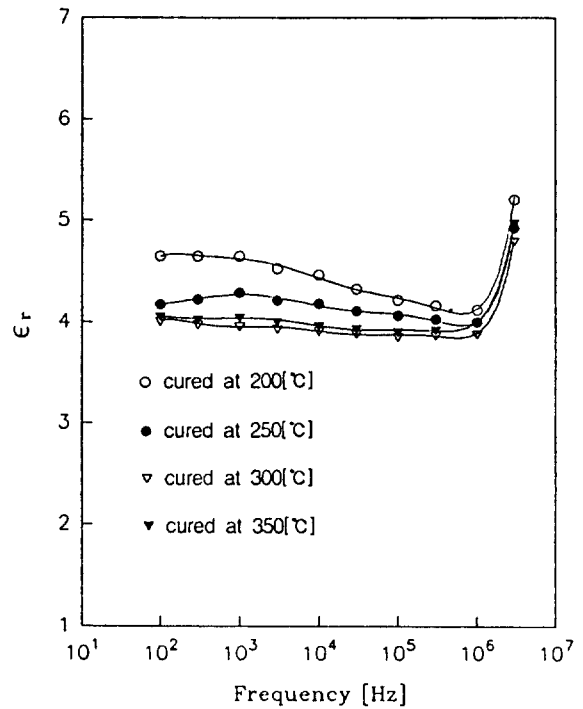


그림 6 열경화 온도의 변화에 따른 주파수 대 비유전율의 특성
 Fig. 6 Relative permittivity vs. frequency characteristics as a function of curing temperature

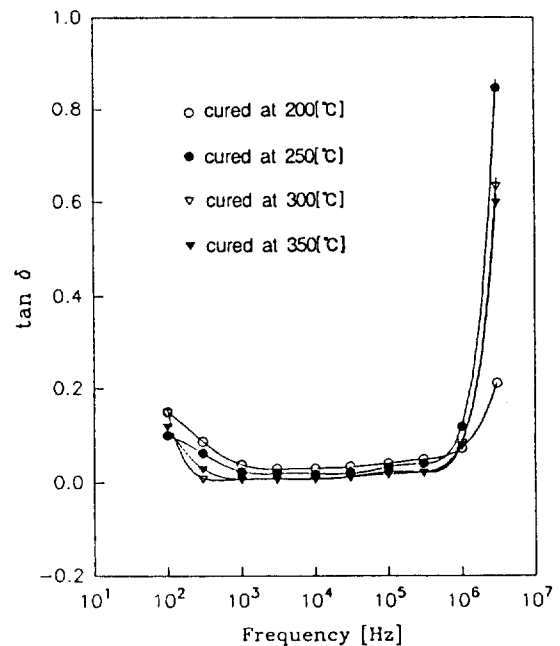


그림 7 열경화 온도의 변화에 따른 주파수 대 유전정점의 특성
 Fig. 7 Tan δ vs. frequency characteristics as a function of curing temperature

점이 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 분극의 원인이 되는 하전 입자의 고유 진동수보다도 주파수가 높게 되면 분극이 잘 이루어지지 못하여, 주위의 원자, 분자들과의 마찰로 인

해 유전 흡수가 일어나 유전정점이 증가하는 것이라고 생각할 수 있다.

200°C, 250°C, 300°C, 350°C의 열경화온도에서 온도 변화에 따라 비유전율 특성과 온도에 대한 유전정점($\tan \delta$) 변화 특성을 그림 8과 9에 각각 나타내었다. 이때 측정 주파수는 10kHz로 일정하게 한다.

그림 8에서는 200°C로 열경화 시킨 박막은 온도의 증가에 비유전율이 증가하는 경향이다. 이는 PAA에서 PI로 축합중합되면서 미반응되어 구속력이 없는 미반응물질 때문인 것으로 생각되며, 기타의 온도로 열경화시킨 박막은 일반적인 쌍극자에 의한 비유전율의 변화와 같이 온도의 증가에 반비례하고 있는 경향이며 Debye의 이론과 일치한다.

그림 9의 결과에서 200°C와 250°C에서 열경화시킨 박막은 유전흡수가 일어나고 있으나, 300°C, 350°C에서 열경화 시킨 박막은 유전흡수가 나타나지 않은 것으로 보아 미반응 물질이 많은 박막의 유전정점은 온도에 대해 의존성이 큼을 알 수 있다.

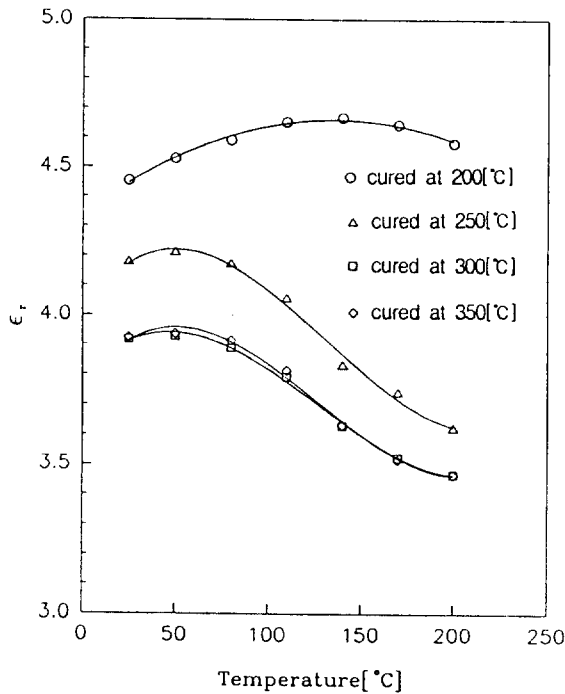


그림 8 10kHz에서 열경화 온도의 변화에 따른 온도 대 비유전율의 특성
 Fig. 8 Relative permittivity vs. temperature characteristics as a function of curing temperature at 10kHz

중합 박막(PAA)을 300°C에서 열경화시켜 완전히 폴리이미드가 된 중합 박막에 대한 온도 변화에 따른 비유전율 변화 특성을 그림 10에 나타내었다.

온도가 증가함에 따라 비유전율은 100°C부근까지는 일정하나 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 갖는다. 온도 증가에 따른 비유전율의 특성에서 쌍극자 모멘트는 인가한 전계방향으로 회전시키려는 힘을 받게 되지만 회전을 방해하려는 열에너지의 작용에도 불구하고 전계방향으로 향하게 되어 일반적인 쌍극자 분극은 열에너지 작용과 전계의 작용과의 차에 의해 발생하므로 비유전율은 온도가 상승하면 감소하게 된다[7]. 그림

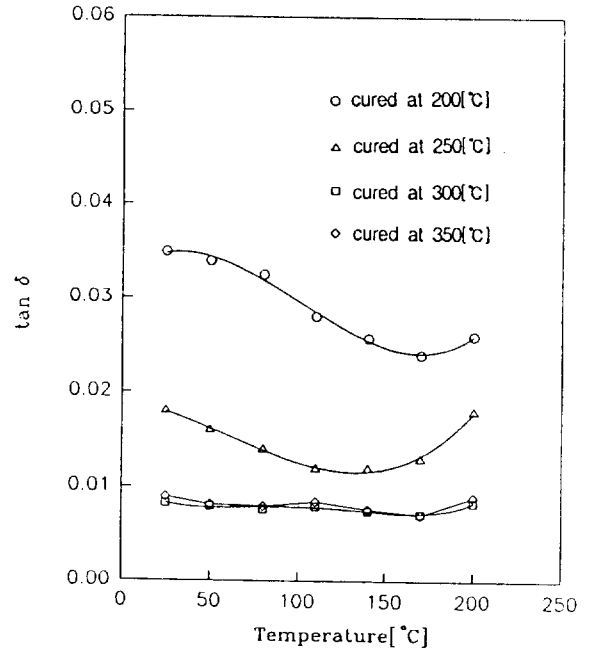


그림 9 10kHz에서 열경화 온도의 변화에 따른 온도 대 유전정점의 특성
 Fig. 9 $\tan \delta$ vs. temperature characteristics as a function of curing temperature at 10kHz

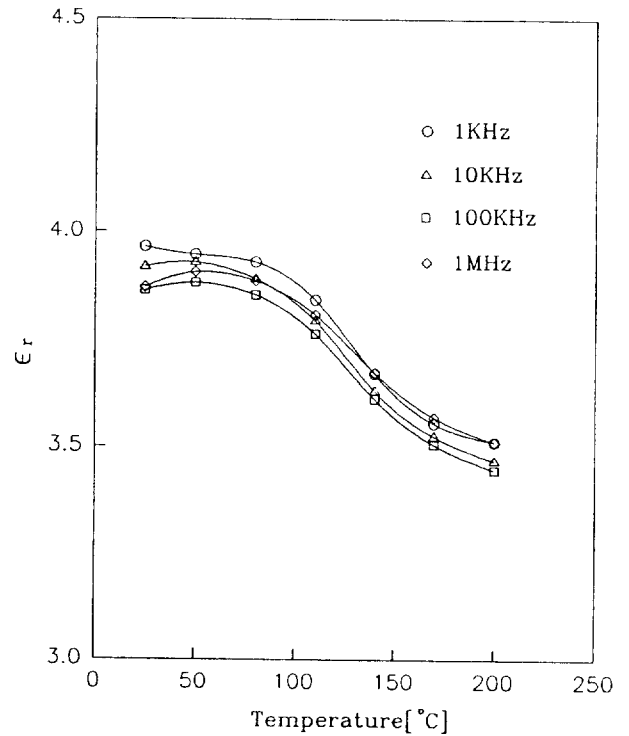


그림 10 주파수의 변화에 따른 온도 대 비유전율의 특성
 Fig. 10 Relative permittivity vs. temperature characteristics measured at various frequencies

10에서 사용한 시료와 동일한 조건의 시료에 대해 온도에 대한 유전정점특성을 그림 11에 나타내었다. 온도의 증가에 따라 유

전정점은 1MHz이상에서 유전 흡수가 있음을 알 수 있으며, 10kHz의 주파수에서 0.008의 안정적인 유전정점을 보이고 있으나 1kHz와 100kHz의 주파수 영역에서는 감소하다가 안정하게 된다.

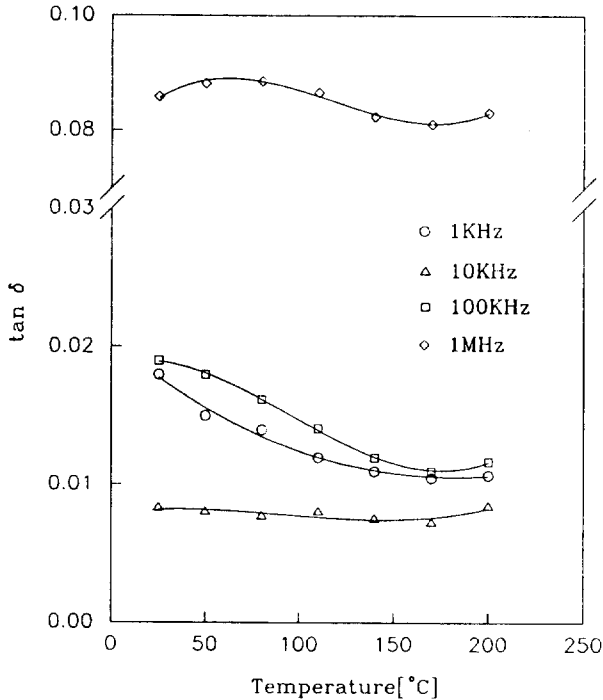


그림 11 주파수의 변화에 따른 온도 대 tan δ의 특성
 Fig. 11 Tan δ vs. temperature characteristics measured at various frequencies

4. 결 론

본 실험은 자체 제작된 진공 증착 중합 박막 제조장치에서 단량체 PMDA와 DDE를 사용하여 중합 박막(PAA)을 만들고, 열경화에 의해 폴리이미드(PI)박막을 제조하여 그의 물성과 유전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) SEM에 의한 단면관찰에서 열경화에 의해 진공증착중합막이 폴리이미드가 되면서 균일하게 됨을 알 수 있었다.
- (2) 열경화에 의해 이미드피이크인 카보닐 신축진동에 의한

1780cm⁻¹ 피이크, C-N결합의 신축 진동에 의한 1380cm⁻¹ 피이크와 이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 720cm⁻¹ 피이크가 관찰됨으로서 폴리아미산을 거쳐 폴리이미드가 제조됨을 확인할 수 있으며, 열경화 시간을 1시간으로 했을 때 폴리이미드 박막의 최적 열처리 온도는 300°C이었다.

(3) 증착 중합시킨 박막을 300°C에서 열경화시켜 폴리이미드가 된 박막이 1kHz~1MHz의 주파수에서 4.0~3.8의 비유전율을 나타내어 상용제품(듀폰사 PI-2555 ; 3.5(1kHz))보다 다소 높았으며, tan δ 특성 조사에서는 10kHz에서 온도에 따라 안정적으로 0.008을 보이고 있다.

본 연구는 한국 과학 재단의 특정연구과제(과제번호 : 93-0300-06-01-3)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] K. Iida, T. Nohara, K. Totani, S. Nakamura, and G. Sawa, "Molecular Orientation and Photocurrent of Alkyl-Aromatic Polyimide Films Prepared by Vapor Deposition Polymerization", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28(12) pp. 2552~2555, 1989
- [2] Y. Ito, M. Hikita, T. Kimura and T. Mizutani, "Effect of Degree of Polyimide Thin films Prepared by Vapor deposition Polymerization on the Electrical Conduction" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29(6), pp.1128~1131, 1990
- [3] Michael I. Bessonov, and Vladimir A. Zubkov, *Polyamic Acids and Polyimides*, CRC Press, 1993, p.329
- [4] C. A. Pryde, "IR Studies of Polyimide. I. Effect of Chemical and Physical Changes During Cure", *J. Polym. Sci., A*, 27, p.711, 1989
- [5] J. R. Salem, R. M. Yang, et al, "Solventless polyimide films by vapor deposition", *J. Vac. Sci. Technol.*, A,4, p. 369~347, 1986
- [6] 電氣學會通信教育會, 誘電體 現象論, 日本電氣學會, pp.120~130, 1985
- [7] 電氣學會通信教育會, 誘電體 現象論, 日本電氣學會, pp.87~89, 1985
- [8] Y. Takahashi, M. Iijima, K. Inagawa, and A. Itoh "Synthesis of aromatic polyimide film by vapor deposition polymerization", *J. Vac. Sci. Technol. A* 5(4) pp. 2253~2256

저 자 소 개

이 덕 출 (李 德 出)

전기학회논문지 제45권 제2호 참조



김 형 권 (金 亨 權)

1966년 3월 4일생. 1992년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1994년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정