

## 파릴렌 고분자의 특성 및 그 응용

윤영수<sup>†</sup> · 최선희\* · 김주선\* · 남상철\*\*

건국대학교 신기술융합과

\*한국과학기술연구원 나노재료연구센터

\*\* (주)누리셀 마이크로셀 센터

## Characteristics of Parylene Polymer and Its Applications

Young Soo Yoon<sup>†</sup>, Sun Hee Choi\*, Joo Sun Kim\* and Sang Cheol Nam\*\*

Department of Advanced Fusion Technology, Konkuk University

Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology

Microcell Center, Nuricell Inc.

(2004년 3월 10일 받음, 2004년 6월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract** Parylene polymer thin film shows excellent homogeneous coverage characteristics when it was deposited onto very complex three dimensional solid matters, such as deep hole and micro crack. The parylene deposition process can be conducted at room temperature although most of chemical vapor deposition processes request relatively high processing temperature. Therefore, the parylene coating process does not induce any thermal problems. Parylene thin film is transparent and has extremely high chemical stability. For example, it shows high chemical stability with high reactive chemical solutions such as strong acid, strong alkali and acetone. The bio-stability of this material gives good chances to use for a packaging of biomedical devices and electronic devices such as display. In this review article, principle of deposition process, properties and application fields of parylene polymer thin film are introduced.

**Key words** Parylene, Polymer thin film, Room temperature deposition, Packaging, Biocompatibility

### 1. 서 론

1948년 영국 manchester 대학의 Szwarc 교수는 고온에서의 방향족 화합물의 열분해 과정에 대한 연구를 수행하던 중 고분자 박막이 형성됨을 발견하였는데, 이는 para-xylylene의 중합반응에 의한 것이라고 추론하였다<sup>1)</sup>. 그 후 Union Carbide의 William F. Gorham이 para-xylylene에 의해 생성된 고분자 박막을 형성하기 위한 원료물질로 매우 안정한 다이머 형태인 di-para-xylylene 혹은 para-cyclophane의 사용을 제안하였으며, 이를 이용하여 고분자 박막을 얻는데 성공하였다<sup>2)</sup>. 생성된 poly-para-xylylene 고분자를 PPX 혹은 파릴렌으로 명명하며, 이로써 파릴렌이 상업적으로 이용 가능하게 된 동기가 되었다.

아주 다양한 분야에서 응용되고 있는 파릴렌 고분자 필름은 최근에 낮은 유전상수 때문에 고밀도 IC chip의 층간 절연층으로 사용이 가능하게 되었다. 낮은 유전상수를 갖는 층간 절연막은 낮은 RC delay 값을 갖게 되고, 이로 인하여 회로의 속도를 증대시켰다<sup>3-5)</sup>.

### 2. 파릴렌 고분자

#### 2.1. 증착원리 및 반응속도

파릴렌 고분자 제조를 위한 출발물질인 다이머는 백색 분말 및 과립형태로 존재하며 증착 공정은 다음과 같은 몇 단계 과정을 거친다. 먼저 다이머는 진공중에서 일정 온도에 의해 기체상으로 승화되며, 승화된 다이머 기체는 반응기로 들어가 그곳에서 높은 온도에서 파릴렌 모노머로 열 분해된다. 모노머 기체는 증착챔버로 유입되어 모재와 만나 응축하여 고분자 필름을 형성하게 된다<sup>6)</sup>.

파릴렌은 치환기에 따라 여러 가지 type으로 나뉘어지며, 치환기가 존재하지 않은 형태를 N type, Cl이 치환된 정도에 따라 C, D type로 분류하고 있다. N type의 경우 다이머의 승화 온도는 150°C이며, 열분해 온도는 650°C이다. 기체상태의 모노머는 상온에서 증착이 되며, 증착 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

파릴렌 고분자 코팅에 대한 증착 메카니즘은 기존의 physical vapor deposition(PVD)이나 chemical vapor deposition(CVD)과 같은 박막증착방법과는 다르다고 볼 수 있다. 예를 들어 금속의 물리적 기상증착법(PVD)은 기화된 금속 원자들이 표면 확산에 의해 이동한 후에 다른 표면 원자들과 결합하며, 화학기상증착법(CVD)은 pre-

<sup>†</sup>E-Mail : ysyoon@konkuk.ac.kr

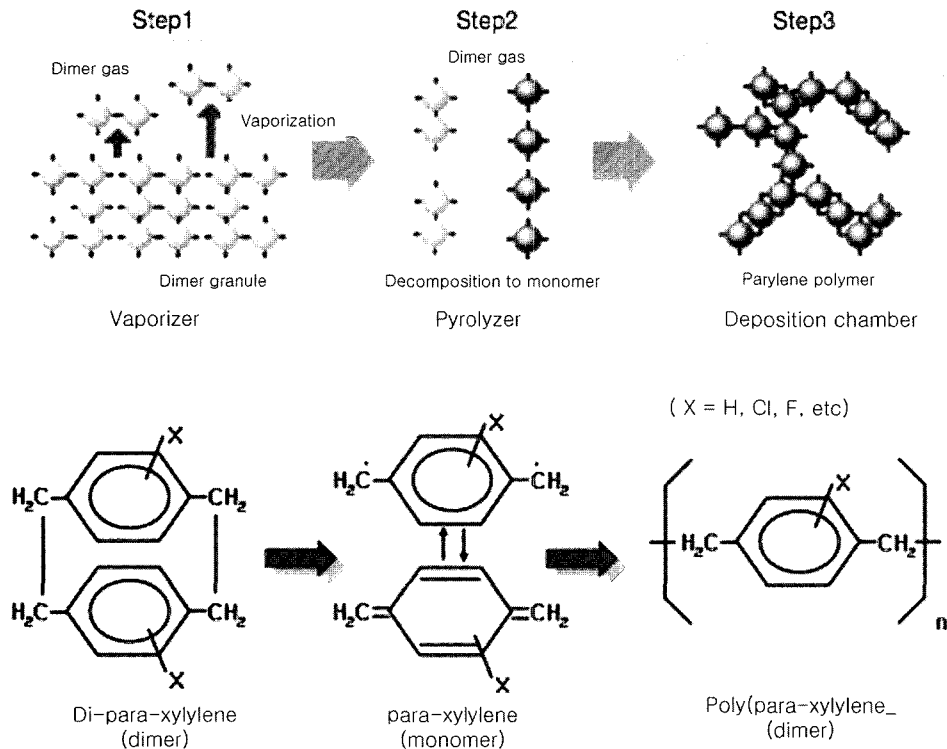


Fig. 1. Parylene deposition process.

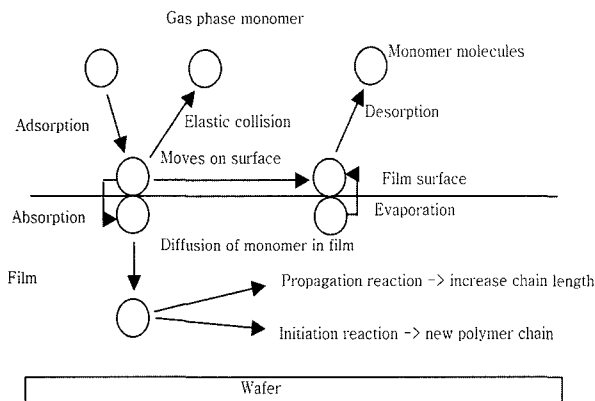


Fig. 2. Mechanism of Parylene deposition.

cursor가 흡착한 후 표면과 반응한다. 즉, 반응 생성물중의 하나는 증착하고자 하는 박막물질이며, 다른 생성물은 탈착하여 기상으로 돌아가게 되는 것이다. 따라서, PVD법이나 CVD법은 모두 증착공정이 필름의 표면에 매우 제한적이다. 그러나, 파릴렌 고분자 기상 증착법의 경우에는 고분자 모노머가 모체에 응축하여 흡착하며, 표면과 반응하거나 필름으로 확산하여 고분자의 자유 라디칼의 끝에 붙게 된다. 따라서 고분자 필름의 성장은 필름 표면의 모노머의 응축, 필름에서의 모노머의 확산과 자유라디칼의 끝과의 모노머의 반응에 의존한다. 반응 메카니즘을 Fig. 2에 나타내었다<sup>7)</sup>.

파릴렌 고분자의 생성과정은 초기에 개시반응(initiation)을 포함하며, 여기서 모노머 분자들이 서로 반응하여 초

기 고분자 사슬인 diradical을 형성시킨다. 이러한 사슬들은 전파단계(propagation)를 거치며 성장하는데, 이것은 모노머 분자들이 사슬의 끝과 반응하여 하나의 반복단위(repeating unit)의 길이를 갖는 사슬을 형성하게 되는 것이다. 위의 두 가지 반응 모두는 필름에서의 모노머 농도의 함수이며, 증착속도는 모노머 농도가 증가할수록 상승하게 된다. 기상에서의 모노머의 확산 속도는 필름에서의 확산에 비해 수십-수백 배 이상 빠르다. 파릴렌 고분자의 증착은 모노머 기체와 고분자 필름 계면에서의 열역학적 평형상태로부터 출발하며, 이때 모노머의 평형 농도는 식 (1)과 같이 정의 할 수 있다.<sup>8)</sup>

$$M_{fi} = \frac{Pp_f}{K_H P_{sat}} \tag{1}$$

이때, P는 모노머의 분압, P<sub>sat</sub>는 일정한 기판온도에서의 순수한 모노머의 증기압이며, ρ<sub>f</sub>는 필름의 밀도이다. K<sub>H</sub>는 Henry 상수이며 그 값은 Flory이론으로부터 기인한다. 즉, M<sub>fi</sub>는 온도가 감소할 때 P<sub>sat</sub>가 감소하기 때문에 급속히 증가하게 된다.

고분자 생성은 자유라디칼 반응이며, 두 단계 공정으로 이루어진다. 첫 번째 단계에서는 기판위에 반응한 세개의 모노머 분자에 의해 diradical이 형성되며, 이러한 반응은 개시 반응(Initiation reaction)으로 이때의 반응속도는 식 (2)로 표현할 수 있다. 두 번째 단계에서는

$$k_i = M_f^3 \tag{2}$$

모노머 분자들이 필름내부로 확산되어 전파반응(Propagation reaction)을 함으로서 반복단위인 사슬을 형성하게 된다. 이러한 diradical들이 전파단계를 거쳐며 고분자를 형성하게 되는 것이다. 전파단계 속도(R)는 식 (3)으로 표현할 수 있으며, 이때  $k_p$ 는 반응속도 상수이며

$$R = k_p P_\infty M_f \quad (3)$$

$P_\infty$ 는 전파 농도이다. 필름에서의 모노머의 농도는 계면으로부터 멀어짐에 따라 급격히 감소하며 계면으로부터 멀리 떨어진 고분자 사슬에서는 모노머 기체가 부족하게 됨에 따라 성장을 멈추게 된다. 개시반응속도는 전파단계에 비해 매우 느리므로 챔버내 압력 및 기판 온도만 알려져 있으면  $P_\infty$ 는 상수로 가정할 수 있다. 따라서 벌크 필름에서의 반응속도 R은 식 (4)로 표현할 수 있다.

$$R = k_p P_\infty M_f = k_f M_f \quad (4)$$

기체상태에서의 모노머의 확산은 필름에서의 확산( $D_f$ )에 비해 매우 빠르다. 따라서 계면은 모노머로 포화되며 그 농도 또한 균일하게 된다. 따라서 unsteady one-dimensional diffusion-reaction model이 가장 근접한 접근방법으로 추정할 수 있으며, 식 (5)로 표현이 가능하다.

$$\frac{\partial M_f}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 M_f}{\partial z^2} - k_f M_f \quad (5)$$

이때, 경계조건 및 초기조건은  $M_f(t,0) - M_{fi} = M_f(t,L) = M_f(0,z) = 0$  이며,

이때  $z=0$ 은 필름성장에 대한 계면을 의미한다. 필름의 증착속도 ( $R_d$ )는 증착계면에서의 모노머의 flux와 같다고 볼 수 있다. 식 (5)를 풀면 시간과 필름두께와의 관계는 식 (6)으로서

$$L = \frac{M_{fi}}{\rho_f} \sqrt{\frac{D_f}{k_f}} \left( (k_f t + 0.5) \operatorname{erf}(\sqrt{k_f t}) + \sqrt{\frac{k_f t}{\pi}} e^{-k_f t} \right) \quad (6)$$

로서 시간에 따른 필름증착 두께를 유추할 수 있다.

### 2.2. 모노머 특성

파릴렌 모노머는 8개의 탄소로 이루어진 평판구조로, 분자는 반자성(diamagnetic)이다. 즉, 모든 전자스핀은 기저상태에서 쌍으로 이루어져 있다. 비록 그 반응성을 소위 biradical 로 규정하고 있지만, 진정한 분자의 biradical 형태 (전자적으로 들뜬 상태)는 근본적으로 더욱 활동적인 50 kJ/mol (12 kcal/mol)로 추정되며, 심지어 열분해 온도에서도 평형상 안정된 상태로 유지될 수 없다. 모노머 분자는 대신 conjugated tetra olefin 구조로 이러한 특수한 배열상태는 모노머분자의 최외단 카본에서 강한 반응성을 야기 시킨다.

특히 파릴렌 모노머의 유용한 특성은 이의 생성 엔탈

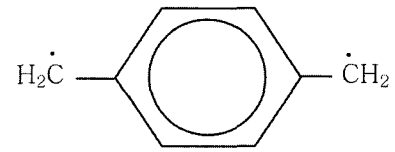


Fig. 3. Structure of Parylene monomer.

피이다. 즉, 다이머에서 모노머로 전이될 경우 결합이 끊어지면서 열을 방출하는 발열 반응이 일반적인 현상인데 반하여 특히 파릴렌 모노머는 파릴렌 다이머의 흡열 반응에 의해 생성되는 독특한 특성을 갖는다. 이 값을 얻기 위한 실험적인 접근법은 ICR(ion cyclotron resonance)에 의한 화학반응성의 측정에 의해  $209 \pm 17$  kJ/mol ( $50 \pm 4$  kcal/mol)임을 얻었으나, SMO(semiempirical molecular orbital) 계산에 의해 더 정확히 234 kJ/mol (56.1 kcal/mol)임을 발표하고 있다<sup>3)</sup>.

### 2.3. 다이머 특성

모노머상태의 강한 반응성과는 달리 다이머 상태는 매우 안정한 화합물이다. 다이머 자체의 강한 안정성으로 인하여 자체 수명에 대한 제한을 갖지 않는다. 치환되지 않은 C-16 hydrocarbon, [2,2] paracyclophane 은 N type이며, C type과 D type은 aromatic chlorination에 의해 N type으로부터 제조되며, chlorination 정도에 따라 구분된다.

제조방법으로는 N type(di-p-xylylene)의 상업적 생산을 위해 2가지 핵심 제조방법이 사용된다. p-xylylene(X=Y=H)의 직접 열분해와 quaternary ammonium hydroxide (X=H, Y=NR<sup>3+</sup>)로부터 ammonium(HNR<sup>3+</sup>)의 1,6-Hofmann 제거법이다. 직접열분해법에 의한 제조공정은 Fig. 4와 같다<sup>3)</sup>.

먼저, p-xylylene은 약 950°C의 steam 하에서 열 분해되어 dehydrogenation 되며, 액체 xylene에서 quenching 할때 di-p-xylylene(DPX)를 형성한다. 이때, xylene은 recycle되어 열분해 vessel로 간다. p-xylylene은 염기하에서 quaternary ammonium hydroxide 로부터 amine의 1,6-Hofmann 제거법에 의해 제조된다. C와 D type은 N type의 chlorination에 의해 모두 제조된다. 파릴렌 다이머는 모두 결정성의 고체이며, 녹는점과 밀도는 Table 1과 같다.

방향족 탄화수소에서의 용해도는 제한적이다. 140°C, xylene에서 N type의 용해도는 약 10%이며, C type은 염화 용제, 즉 methylene chloride 사용시 25°C에서 10% 인 반면, N type은 1.5%이다.

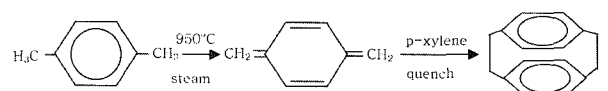


Fig. 4. Parylene dimer fabrication step by direct thermal decomposition.

**Table 1.** Properties of Parylene Dimers.<sup>3)</sup>

Dimer	Melting point, °C	Density, g/cm <sup>3</sup>
N type	284	0.76
C type	140-160	0.28
D type	170-195	0.41

## 2.4. 파릴렌 고분자 특성

파릴렌 고분자는 결정성으로 유리전이 온도  $T_g$ 는 상온 근처이다. N type의 경우 13°C임을 실험으로 확인한바 있으며, 다른 파릴렌 고분자들도 유사한 backbone 구조를 가지기 때문에 비슷한  $T_g$ 를 가질 것으로 예상되나, 이보다 높은 60-90°C 보고된 바도 있다. 증착직후의 파릴렌 고분자는 숙성(Aging, 일종의 안정화 과정)이나 열처리된 상태와는 그 특성이 다르며, metastable 하다고 할 수 있다. 만약 파릴렌 고분자에 열을 가하면, 열역학적으로 안정한 구조를 만들어 결과적으로 결정성을 증가시키게 된다. 파릴렌 고분자는 열경화성이며 분자량은 약 500,000 g/mol 정도로 일반적으로 증착된 파릴렌 고분자는 선형 결정성 고분자로 알려져 있으나 완벽한 결정성은 아니며 일부 비정질도 포함되어 있다. 파릴렌의 물성은 Table 2와 같다.

### 2.4.1. 기계적 특성

파릴렌 고분자 필름의 기계적 특성의 많은 부분은 기존 플라스틱류와 유사하다. Table 2에서의 수치는 전형적인 파릴렌 고분자의 특성을 나타내고 있으나, 어떤 경우에는 숙성이나 열처리 정도에 따라 다른 값을 나타낼 수 있다. 이러한 영향의 실 예로서 파릴렌 C의 200% elongation은 필름의 결정화도가 증가함에 따라 급속도로 감소한다. 일반적으로 숙성이나 열처리에 따른 결정화도의 증가는 파괴 elongation을 감소시키며 modulus와 strength를 증가시킨다.

### 2.4.2. 전기적 특성

파릴렌의 전기적 특성은 전자기기로의 응용에 있어 매우 우수하다고 할 수 있다. 유전상수 및 유전 손실이 낮으며 상온에서 물의 흡착에 대해서도 영향을 받지 않는다. 유전강도는 두께증가의 제곱근에 비례하며, 이점에서 파릴렌의 유전강도는 아주 월등하게 높지는 않지만, 비교적 양호함을 알 수 있다. 서브 마이크론급 극미세 전기 소자에 있어, RC delay를 낮추거나 signal coupling을 감소시키기 위한 저 유전상수의( $\kappa$ ) 층간 절연막은 필수적이다. 그동안 SiO<sub>2</sub> 층간 절연막을 대체하기 위한 많은 고분자 물질들에 관한 연구가 행해져 왔으며, 현재까지의 연구결과는 polyimide 계의 고분자와 기상증착법에 의한 고분자에 초점이 맞추어져 왔다. 파릴렌과 같은 기상증착에 의한 고분자 박막은 낮은 유전상수를 가지며 (2.4-2.6), 증착시 어떠한 용제를 사용하지 않는다는 것이다. N type의 경우 2.65의 유전상수를 가짐에 반해 AF4는 2.35로 N type 보다 더 낮은 유전상수를 가질 뿐 아니라 더 양호한 열적 특성을 지니고 있는 것으로 보고

되고 있다.

### 2.4.3. 열적특성

열용량 혹은 비열,  $C_p$ 는 실용적인 측면뿐만 아니라 열역학적으로도 중요하다. 파릴렌 고분자 필름을 일정온도의 공기가 순환되는 오븐에서 짧게는 수주에서 길게는 몇 달간 노출시켰을 경우, 불합격 기준을 tensile strength의 50% 감소되는 시기로 정의했을 때 N,C,D는 대기중에서 물리적 특성의 변화 없이 각각 60,80,100°C에서 10년 동안 유지되는 것으로 알려져 있다.

### 2.4.4. 파릴렌의 열화

파릴렌 고분자의 열화에 있어 가장 중요한 점은 산화에 의한 연결고리의 절단현상이다. 가수분해는 화학적으로 불가능하나, 고온에서의 산화에 의한 열화는 많은 응용분야의 제한을 가져온다. 고온에서 대기중과 진공하에서의 신장파괴(elongation at break) 현상을 살펴보면, C type의 경우 열처리 할 경우에 기계적 성질이 변화하며 150°C에서 10시간 방치하였을 경우, 신장파괴는 초기값에서 급격히 감소하여 0으로 가는 것으로 알려져 있으며, 265°C, 진공 하에서 비슷한 시간이 경과하였을 때는 신장파괴가 약 15%까지 감소하는 것으로 알려져 있다. 100°C 이상에서 파릴렌 N,C,D 모두 10년간 양호함을 시뮬레이션 결과에 의해 알 수 있으며, 기존의 항산화제를 증착공정중이나, 공정 후에 첨가하면 고온에서의 수명을 연장할 수 있다. 산화에 의한 열화를 발생시키는 다른 요소중의 하나는 자외선의 영향으로 파릴렌은 자외선 조사에 의해 열화될 수 있다. 자외선의 조사를 최소화 하여야 열화를 극소화시킬 수 있다.

### 2.4.5. 투과방지 및 광학 특성

파릴렌 고분자필름의 투과방지특성은 Table 2에서와 같이 현존하는 유기고분자 코팅막중에서 가장 양호하다고 할 수 있다. 광학특성면에서도 우수함을 알 수 있는데 파릴렌은 가시광선을 흡수하지 않으며, 단지 높은 에너지를 가지는 자외선 영역만을 흡수하는 특성을 가지고 있다. 이러한 현상은 파릴렌의 벤젠고리에 의한 것이며 필름과 코팅막은 가시광선 영역에서 투명하지만, 자외선을 조사하였을 때는 불투명하게 된다. Fig. 5는 일반 glass와 파릴렌이 코팅된 glass의 UV/VIS 측정 결과로서 약 90% 이상의 광 투과도를 가지는 것을 알 수 있다.

### 2.4.6. 내화학성

결정성 고분자의 녹는점 아래의 온도에서, 파릴렌은 현존하는 모든 용제에 대해 저항성이 있다. 비록 유기용제들이 연속적으로 비정질 상으로 침투해 들어갈 수 있지만 결정상(crystalline phase)의 경우 유기 용제의 침투가 불가능해진다. 따라서, 파릴렌 필름이 유기용제에 노출되어질 때, 유기용제가 비정질 상 부분으로 침투하여 약간의 swelling현상이 발생하며 이 경우에도 Table 3에서와 같이 그 두께 변화는 3%를 넘지 않는다.

### 2.4.7. 표면 특성

파릴렌은 기상반응이므로 증착모재의 표면 형태 그대로 증착되는 특징이 있다. Fig. 6은 코팅되지 않은 PET

**Table 2.** Typical properties of Parylenes<sup>3)</sup>.

Property	N type	C type	D type	MeasurementAS TM
General				
Density, g/cm <sup>3</sup>	1.110	1.289	1.418	D1505
Refractive index, $\eta_D$	1.661	1.639	1.669	
Mechanical				
Tensile modulus, GPa	2.4	3.2	2.8	D882
Tensile strength, MPa	45	70	75	D882
Yield strength, MPa <sup>b</sup>	42	55	60	D882
Elongation to break, %	30	200	10	D882
Yield elongation, %	2.5	2.9	3	D882
Rockwell hardness	R85	R80		D785
Coefficient of friction				
Static	0.25	0.29	0.35	
Dynamic	0.25	0.29	0.31	
Thermal				
Melting point, °C	420	290	380	
Tg, °C	13	13	13	
Linear coefficient of expansion(25°C, $\times 10^5, K^{-1}$ )	6.9	3.5		
Heat capacity(25°C, J/(g·K))	1.3	1.0		
Thermal conductivity(25°C, W/(m·K))	0.12	0.082		
Electrical				
Dielectric constant				D150
60 Hz	2.65	3.15	2.84	
1 kHz	2.65	3.10	2.82	
1 MHz	2.65	2.95	2.80	
Dissipation factor				D150
60 Hz	0.0002	0.020	0.004	
1 kHz	0.0002	0.019	0.003	
1 MHz	0.0006	0.013	0.002	
Dielectric strength at 25 $\mu$ m				D149
Short time, MV/m	275	220	215	
Step-by-step, MV/m	235	185		
Volume resistivity(23°C, 50% RH, $\Omega$ )	$1.4 \times 10^{17}$	$8.8 \times 10^{16}$	$2 \times 10^{16}$	D257
Surface resistivity(23°C, 50% RH, $\Omega$ )	$1 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{14}$	$5 \times 10^{16}$	D257
Barrier				
Water absorption, %	< 0.1	< 0.1	< 0.1	D570
Water vapor transmission(37°C, ng/(Pa·s·m))	0.0012	0.0004	0.0002	E96
Gas permeability(25°C, mol/(Pa·s·m))				D1434
N <sub>2</sub>	15.4	2.0	9.0	
O <sub>2</sub>	78.4	14.4	64.0	
CO <sub>2</sub>	429	15.4	26.0	
H <sub>2</sub> S	1590	26.0	2.9	
SO <sub>2</sub>	3790	22.0	9.53	
Cl <sub>2</sub>	148	0.7	1.1	

필름과 파릴렌이 코팅된 PET 표면의 SEM 사진으로서 코팅 후에도 별다른 표면 변화를 나타내지 않고 있음을 알 수 있다.

#### 2.4.8. 문제점

파릴렌고분자의 문제점은 선택적 코팅이 매우 힘들다는 것이며, 고분자 박막의 제작시 열분해 반응관을 통과

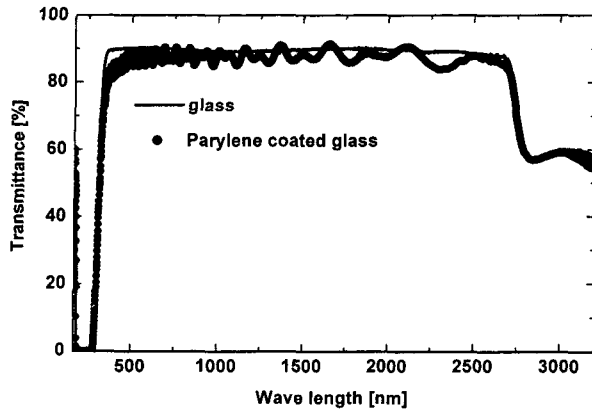


Fig. 5. Optical transmittance of bare glass and parylene coated glass by UV/VIS measurement (thickness of parylene:  $5\mu\text{m}$ ).

Table 3. Swelling on immersion in various solvents for the commercial parylenes at

Solvent	Volume change, %		
	N type	C type	D type
dichlorobenzene	0.2	3.0	1.8
mixed xylene	1.4	2.3	1.1
monochlorobenzene	1.1	1.5	1.5
2,4-pentanedione	0.6	1.2	1.4
trichloroethylene	0.5	0.8	0.8
acetone	0.3	0.9	0.4
pyridine	0.2	0.5	0.5
isopropyl alcohol	0.3	0.1	0.1
Freon	0.2	0.2	0.2
water, deionized	0.0	0.0	0.0

하면서 다이머의 열분해에 의해 형성된 모노머 기체의 침투력이 매우 높아 일반적인 hard mask로는 효과적인 선택적 코팅이 불가능한 단점을 가지고 있다. 또한, 화학식각 용액에 의한 식각이 되지 않으므로, 부분적 제거에도 많은 난점이 있으며 현재까지 건식 식각법에 의한 RIE 방법이 제시되어 지고 있다.

### 3. 파릴렌 고분자의 응용

#### 3.1. 센서 패키징

혹독한 환경에 견딜 수 있는 silicon 센서의 패키징에 관한 여러 가지 시도들이 현재 진행되고 있다. 예를 들어 압력센서의 경우 금속 외장을 한 칩 형태로 제조되는데, 이때 센서는 외장내의 미세 구멍을 통해 외부에 노출되게 되며, 이를 보호하기 위한 보호코팅은 필수적이라 할 수 있다. Wafer 수준에서의 센서의 패키징시 요구되는 보호막의 특성은 다음과 같다. (1) 내부식성이 있어야 한다. (2) 잔류응력이 적어야 한다. (3) 양호한 step coverage (4) 패턴이 가능해야 한다. (5) 모서리 부분의 균일한 코팅막이 필요하다. (6) 미세 hole에 균일하게 코

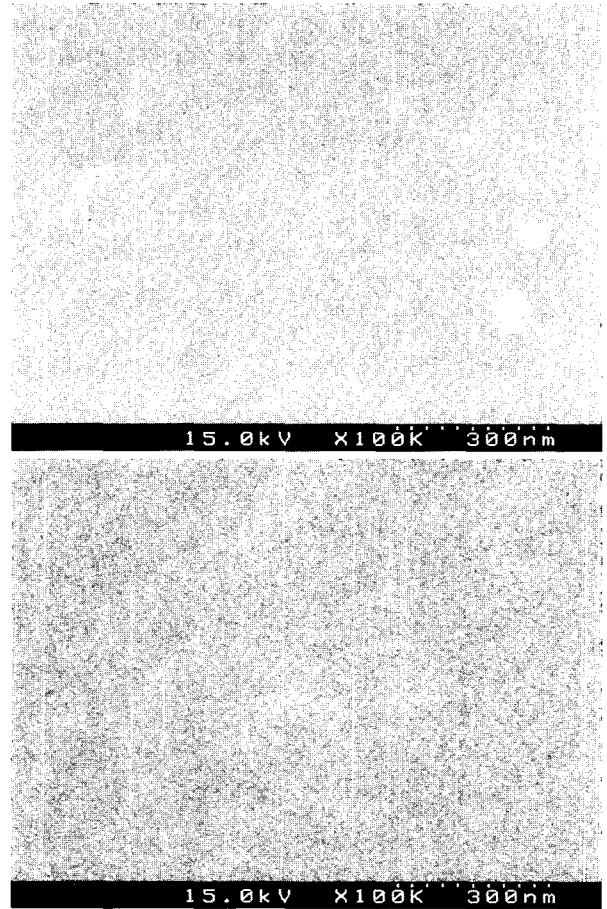


Fig. 6. SEM images of PET and Parylene coated PET film (thickness :  $5\mu\text{m}$ ).

팅이 되어야 한다. (7) 코팅면의 pin-hole이 없어야 한다. (8) 절연특성이 양호해야 한다. 현재는 비정질  $\text{SiC}$ 나  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  박막, DLC 혹은  $\text{Si-Ta-N}$  박막을 이용한 패키징에 관한 연구가 진행되고 있으나, 상기 물질들은 공정이 복잡하며 제조하기 어려운 단점으로 인해 최근에는 파릴렌 고분자를 이용한 센서제작에 관한 많은 연구들이 진행되고 있다<sup>9)</sup>.

#### 3.2. Micro Aerial Vehicle(MAV)

파릴렌의 최첨단 응용분야의 하나로서 MEMS공정을 이용한 MAV제작을 들 수 있다. 최근 caltech의 연구진들은 MEMS공정을 이용하여 티타늄 합금을 wing frame으로 파릴렌을 wing membrane으로한 MAV를 제작하여 시운전한 바 있다<sup>10)</sup>. 즉 기존 MAV용 wing 시스템에 비해 5배정도 비행 효율을 증가시킨 것이다. 이에 대한 제작기법을 Fig. 7에 나타냈는데, Si wafer 상에 patterning을 한 후, silicon nitride화합물을 증착하여 이를 KOH용액에서 diaphragm 두께가  $50\mu\text{m}$ 가 될 때까지 etching한 후, 양면에 Al을 증착하고 뒷면에 파릴렌을 코팅하였다. 그 후에 앞면의 Al과 질화물 박막이 RIE공정에 의해 식각되어 wing frame을 형성하게 되며, 뒷면의 Al막은 RIE공정중 파릴렌막의 보호층으로 작용하게 되는 것

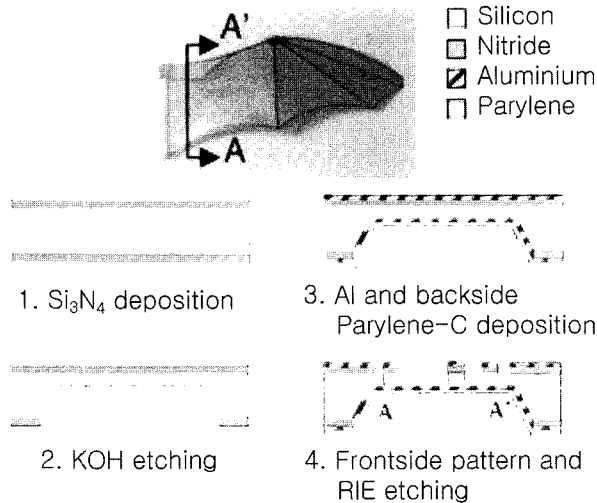


Fig. 7. Fabrication steps of wing frame with parylene polymer.

이다. 위와 같은 방법에 의해 silicon wing을 제작하게 된다.

Fig. 8은 실제로 제작된 silicon wing의 모식도이다.

### 3.3. 고문서 보관

파릴렌이 유적 및 유물 보존 프로그램에 실제 사용된 예는 1988년 Canada 정부기록보관소를 통해서이다. 당시 Canada 극지방 화석에서 발견된 4천5백만년전 것으로 추정되는 유기 파편을 보존하는데 파릴렌 고분자가 사용되었다. 이후 Canada 기록보관소는 Canada 전역의 박물관 및 유물보존기관들에게 파릴렌 코팅을 하기 시작하였다. 이후 Canada Victoria 주에 있는 Royal British Columbia 박물관 및 미국 뉴욕의 American Museum of Natural History에 파릴렌 코팅 시스템이 갖추어 지게 되었다. 특히 파릴렌은 종이에 코팅되어 질 때, 종이 자체의 성질을 변화시키지 않으면서 strength을 증가시켜 종이의 내구성을 증가시키는 것으로 알려져 있다.<sup>11-13)</sup>

### 3.4. 의료 기기

파릴렌 고분자는 탁월한 내부식성, 생체 친화성 및 윤활성으로 인해 혈압센서, 심장보조장치, 인체삽입형 전자회로, 주사기바늘 및 도뇨관등 의료기구의 코팅재료로서의 응용이 가능하다. 파릴렌 C 고분자가 코팅된 물질을 실험용 토끼내에 삽입시킨 후의 급성 독성 실험을 행한 결과 5일간 아무 이상이 없음을 입증된 바 있으며, Yuen 등은 고양이 대뇌피질에서 8주와 16주 후에 거의 조작 반응을 나타내지 않았다고 보고하였다. Loeb등은 파릴렌 C가 코팅된 미세전극을 원숭이 뇌에 4주간 삽입한 결과 생체친화성이 있음을 보고한 바 있으며, Schmidt등도 3년간 원숭이 뇌에서 반응이 없음을 보고하였다.<sup>14-16)</sup>

### 3.5. OLED 패키징 재료

1987년 Tang과 VanSlyk에 의해 처음 소개되었으며,

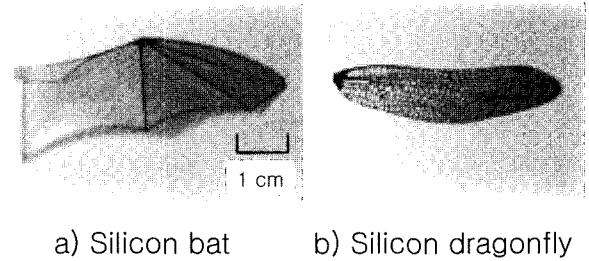


Fig. 8. Real images of silicone wing using Parylene film.

1997년 일본 Pioneer 사에 의해 처음으로 상용화된 Organic light-emitting diodes(OLEDs)는 사용전력이 매우 작은 반면 휘도는 높아 차세대 디스플레이로 크게 각광받고 있다<sup>17)</sup>. 그러나 수분 및 산소에 매우 민감한 유기물질을 발광소자로 사용함에 따라 이를 방지하기 위한 많은 노력들이 행해지고 있다. 현재 보편적으로 사용되고 있는 OLED 패키징으로는 금속캔이나 glass tube를 들 수 있으나, 이러한 방법은 패키징 자체의 부피 및 공정상의 어려움으로 인해 OLED자체가 지니고 있는 많은 장점들을 부각시키지 못하고 있다. 현재 많은 연구자들이 기존의 금속캔이나 glass tube를 대체하기 위한 연구를 수행하고 있으며, 이에 대한 대안으로 파릴렌 고분자를 제시하고 있다. Table 2에서 볼 수 있듯이 파릴렌 N, C type을 수분 및 기체 투과율에 대해 polyethylene-terephthalate (PET) 필름과 비교할 때 C type의 경우 PET에 비해 양호한 것으로 나타나고 있다<sup>18-21)</sup>. 특히, 중착층 OLED 소자에 영향을 주지 않으며, 공정이 매우 단순하여 양산화에 많은 장점을 지니고 있는 것으로 나타나고 있다. 물론 파릴렌 필름 자체가 OLED 패키징에 있어 완벽한 물질은 아니지만, 그 적용 가능성은 매우 높다고 할 수 있다.

## 4. 맺음말

파릴렌은 개발 역사에 비해 그 특수성 때문에 현재까지 국내에서는 잘 알려져 있지 않은 고분자로 다른 고분자 물질에 비해 다양한 장점을 가지고 있으며 최근에 이를 이용한 연구 및 제품이 출시되고 있다. 특히 그 제조 공정이 단순하여 신규 응용분야 창출에 있어 매우 유리하며, 최근들어 원료물질인 다이머 가격의 하락으로 다른 고분자 코팅을 대체함에 있어 가격 경쟁력 또한 우수하다고 할 수 있다. 따라서, 반도체, 의료, 방식등 패키징 및 보호막 코팅산업에 있어 향후 다양한 응용분야가 기대된다.

## 참고 문헌

1. M.Szwarc, J. Chem. Phys., **16**, 129 (1948).
2. W. F. Gorham, J. Polymer Sci., Part A-1, **4**, 3027 (1966).
3. K.Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed.,

- 863 (1998).
4. A. K. Sharma, *J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chemistry*, **26**, 2953 (1988).
  5. G. Surendran, *J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chemistry*, **25**, 1481 (1987).
  6. P. Kramer, A. K. Sharma, E. E. Hennecke, H. Yasuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry*, **22**, 475 (1984).
  7. G. R. Yang, S. Ganguli, J. Karcz, W. N. Gril and T. M. Lu, *J. Crystal Growth*, **183**, 385 (1998).
  8. S. Ganguli et al., *J. of Vac. Sci. & Technol., A* **15**(6), 3138 (1997).
  9. R. de Reus et al, *Microelectronics Reliability*, **38**, 1251 (1998).
  10. T. N. Pornsin-sirirak et al, *Sensors and Actuators A* **89**, 95 (2001).
  11. B. J. Humphrey, *J. American Inst. Chem.*, **25**, 15 (1986).
  12. B. J. Humphrey, *Restaurator*, **11**, 48 (1990).
  13. B. J. Humphrey, *Studies in Conservation*, **29**, 117 (1984).
  14. E. M. Schmidt, J. S. McIntosh, and M. J. Bak, *Med. Biol. Eng. Comput*, **26**, 96101 (1988).
  15. T. G. Yuen, W. F. Agnew and L. A. Bullara, *Biomat*, **8**, 138141 (1987).
  16. G. E. Loeb, M. J. Bak and M. Salcman, *Proc. Annu. Conf. Eng. Med. Biol*, **17**, 46 (1975).
  17. C. W. Tang and S. A. VanSlyk, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
  18. H. Nakada and T. Tohma, *Proc. Workshop for Inorganic and Organic Electroluminescence*, EL96, 385 (1996).
  19. P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2992 (1994).
  20. S. Kawami, N. Niato, H. Ohata and H. Nakada, *Ext. Abstr. 45th Spring Meeting Jpn. Soc. Appl. Phys.* 1223 (1998).
  21. K. Yamashita, T. Mori and T. Mizutani, *J. Phys. D: Applied Physics*, **34**, 740 (2001).