

# Ionized Cluster Beam Deposition 방법을 이용한 Polyimide 박막의 제작 및 특성

김기원, 최성창, 노효상, 황정남\*

연세대학교 물리학과

조성진

경성대학교 물리학과

## I. 서론

Polyimide(PI)는 상온에서  $10^{17}$  Ohm-cm 이상의 전기 절연성을 갖고 또한 열적으로 매우 안정하며 또한 기계가공성이 뛰어나므로 오늘날 크게 각광받고 있는 재료이다. 이러한 산업에 응용하기 위해서는 결정성과 제작된 film의 화학적 순도가 매우 중요한 역할을 하게 된다.

PI의 제조 방법으로는 spin coating 방법, 진공 증착법, plasma polymerization 또는 스퍼터링 기술등이 있는데 이러한 방법으로 제작된 박막은 imide coupling이 일어나지 않거나 20 % 이상의 isoimide가 검출된다. 게다가 이러한 기술들은 박막의 성질을 조절 할 수 없고 두께를 조절할 수 없다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 Ionized cluster beam deposition (I.C.B.D.) 기술을 이용하였다. I.C.B.D. 방법은 박막의 결정성, 화학적 성질 및 계면의 성질을 조절 할 수 있다. 따라서 I.C.B.D. 방법을 이용하여 고순도 결정성 PI 박막을 제조할 수 있었으며 성장된 박막의 화학적 성질과 결정성을 조사하였다.

## II. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 Polyimide를 증합하기 위하여, 2개의 독립된 crucible을 사용하여 PMDA와 ODA monomer를 충전시킨후 tungsten wire heater로 가열하여 노즐(직경 1mm)

을 통과하면서 단일 팽창 과정을 통하여 PMDA와 ODA 두 종류의 cluster형성 되도록 하였다. 기판 상에서 두 가지 monomer가 기판과 충돌 할때 1:1 중합되도록 하기 위해 PMDA와 ODA의 crucible을 각각 210°C와 180°C로 가열하였다. Cluster를 이온화 하기 위한 전자총의 에너지는 0-200 eV이며 전자의 전류 밀도는 최대 15 mA이고, 가속 전압은 crucible과 시료고정대 사이에 0-1200 volt로 인가 시켰다. PAA 박막을 형성하기 위하여 기판 온도를 80°C로 유지 하였으며 형성된 PAA 박막을 polyimide 박막으로 변환시키기 위하여 질소 분위기 하에서 200°C로 30분간 열처리하였다. 이 때 증착시 진공도는  $10^{-6}$  Torr 였다. 형성된 박막의 I.C.B.D. 조건에 따른 결정성은 TEM을 이용한 electron diffraction으로 측정하였고, 중합된 물질의 확인 및 화학적 성질은 FT-IR을 이용하여 측정하였다. 증착된 시료의 두께는 Ellipsometer를 이용하여 측정하였다. 표면의 화학적 성질을 조사하기 위하여 XPS 측정을 하였다.

### III. 결과 및 고찰

성장된 박막의 화학적 성질을 조사하기 위해 FT-IR 측정을 하였다. 중성 Cluster를 이용한 박막을 두개 제작하여 열처리 전, 후의 스펙트럼을 비교 하였고 이온화된 ionized cluster beam을 이용한 시료를 제작하여 열처리 후 비교하였다. 중성 cluster를 이용하여 열처리 하지 않고 제작한 시료의 경우 anhydride carbonyl peaks와 amide coupling peak가 나타나게 되는데 이것은 상당량의 물질이 반응을 하지 않은채 혼합 상태로 남아 있음을 알 수 있었다. 이 상태에서 열처리 한 후에 측정한 스펙트럼의 경우 anhydride carbonyl과 amide coupling peaks가 현저히 줄어드는 반면 imide peaks의 양이 현저히 증가하게 되는데 이것은 이미드화가 진행 되었음을 나타낸다. Aromatic stretch peak의 양은 열처리 후에도 거의 변하지 않게됨을 발견할 수 있었다. 따라서 이 peak를 기준으로 하여 이미드 peak들을 비교 함으로서 이미드화의 진행정도를 평가할 수 있다. 가속 전압과 이온화 전압에 따른 이미드화의 정도를 계산한 결과 가속전압 800 V, 이온화 전압 200 V에서 이미드화가 최

대로 진행됨을 발견할 수 있었다.

XPS 스펙트럼의 결과 중성 cluster beam을 이용하여 증착시킨 후 열처리 하지 않은 시료의 경우의 core level 스펙트럼은 polyamic acid(PAA)의 스펙트럼과 일치하는 결과를 발견하였다. 중성 cluster beam을 이용하여 증착시킨 다음 열처리 후의 core level spectrum은 Cls의 carbonyl emission peak는 붕괴 되어 하나의 peak로 되어짐을 볼 수 있는데 이 사실로부터 하나의 carbonyl로 변환됨을 알 수 있었다. 또한 열처리 과정에서 hydroxyl이 제거 됨으로 인해 O1s 스펙트럼의 533.7 eV peak가 감소됨을 발견할 수 있었다. ICB를 이용하여 증착한 다음 열처리 한 경우 Cls와 N1s 스펙트럼은 다른 결과로 나타내었다. 286 eV의 carbon peak가 현저히 증가하고 399.4 eV nitrogen peak는 감소하게 됨을 관찰하였다. 이러한 탄소 peak의 증가는 spin coating 한 후 열처리한 PI 박막의 스펙트럼과 일치하는 것임을 알 수 있었다. N1s 스펙트럼으로 부터 isoimide의 양을 측정한 결과 그 양이 1 % 미만임을 알 수 있었는데 이 수치는 중성 cluster beam을 이용한 경우(~7%)나 진공 증착법을 이용한 경우의 PI film (> 20%) 보다 매우 작은 양임을 알 수 있었다.

이온화 전압 200 V, 이온화 전류를 15 mA로 고정시키고 가속전압의 함수로 이미드화의 정도를 구하여 본 결과 가속전압  $V_a = 800$  V에서 이미화 정도가 최대가 되었음을 알 수 있었다.

Polyimide의 electron diffraction을 측정한 결과 중성 cluster를 이용하여 증착한 경우에는 비정질 상태의 diffraction을 보였으며 가속 전압이 증가함에 따라 다결정구조에서 단결정구조로 바뀌어감을 관찰할 수 있었다. 가속 전압이 800 volt이고 전자총 인가 전압이 200 volt일때 뚜렷한 orthorhombic 구조를 보였다.

#### IV. 결론

Polyimide 박막을 I.C.B.D. 방법으로 제작하여 그 특성을 조사한 결과 열처리전에 PAA박막이 형성되었고 열처리후 PAA박막은 PI박막으로 변환되어 짐을 알 수 있었

다. 또한 TEM 측정으로부터 결정성 PI 박막을 제작할 수 있음을 확인하였다. 또한 박막을 성장하는데 있어서 ICBD 장치의 여러가지 변수들이 박막의 성질에 주요한 역할을 함을 알 수 있었다. 본 장치의 최적 조건에서 제작된 시료의 경우 종래의 화학적 방법으로 얻어진 박막에 비해 잔존 용매, isoimide, polyamic acid등이 거의 없음을 FT-IR 및 XPS분석으로 확인하였으며, 또한 고분자화와 동시에 결정화됨을 electron diffraction으로 측정하여, 본 방법으로 제작된 polyimide는 orthorhombic 구조를 가지며 화학적방법으로 성장시킨 결정의 구조와 일치함을 확인하였다. 따라서 I.C.B.D. 방법은 고분자 물질의 새로운 물리적 중합방법임을 확인하였고, 다른 고분자 화합물의 중합에도 응용될 수 있음을 확인하였다.