

진공증착중합법에 의해 제조된 6FDA/4-4' DDE 폴리이미드 박막의 열처리 특성에 관한 연구

황선양*, 이봉주*, 김형권*, 김종택*, 김영봉**, 박강식***, 이덕출*
 *인하대학교, **인하공전, ***대덕대학

A Study on the curing characteristics of 6FDA/4-4' DDE Polyimide thin film fabricated by vapor deposition polymerization

S.Y.Hwang*, B.J.Lee*, H.G.Kim*, J.T.Kim*, Y.B.Kim**, K.S.Park***, D.C.Lee*
 *Inha University, **Inha Jr Coll, ***Tae Dok Coll

Abstract - In this paper Polyimide(PI) thin film are fabricated by vapor deposition polymerization(VDP) of dry process which are easy to control the film's thickness and hard to pollute due to volatile solvent. The FT-IR spectrum show that PAA thin films fabricated by VDP are changed to PI thin film by thermal curing. From AFM(Atomic Force Microscopy) experimental, as the higher curing temperature, the thin film thickness decreases and roughness decrease.

장치를 이용하여 복수의 다른 단량체 6FDA(Hexafluoro isopropyliden-2,2-bis(phthalicanhydride))와 DDE(4-4' -diaminodiphenyl ether)를 사용하여 폴리이미드를 제조하였다. 제조된 박막에 대하여 열경화온도에 따른 박막의 특성을 알아보고 분자구조분석에 의하여 폴리이미드임을 검토하였다.

1. 서 론

Aromatic Polyimide (PI)는 분자쇄의 경직성, 공명 안정성, 강한 화학결합 및 diamine 유도체와 dianhydride 유도체간의 전자분극으로 인한 분자쇄간의 상호작용 등으로 인하여 연화점이 높고 내열성이 우수하다. 또한 산화나 내화학성 등에 좋은 안정성을 가지며 우수한 기계적 특성 및 전기적 특성을 가지고 있어 전자, 자동차, 항공우주산업 등에 사용되고 있다. 특히 높은 열안정성과 절연성은 microelectronics 산업에 필요로 하는 소재로서 사용되며 silicon wafer에 대한 친화성, 열팽창 및 흡습성 등의 개선으로 전자 및 산업용 접착제로서 뿐만아니라, 금속대체 열경화성수지로서의 제품의 개량과 새로운 가공기술 개발의 필요성이 점차 증대되고 있다. 따라서 이러한 요구들을 만족시키기 위해 열안정성, 내산화성, 전기절연성등이 우수하다고 알려진 -SiO₂- 결합을 PI에 도입시키고자 하는 관심이 증대되고 있다.

2. 실험 방법

2.1 진공증착 중합법에 의한 폴리이미드의 합성기구

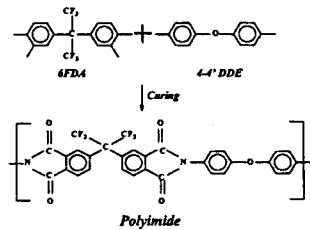


그림 1 진공증착중합에 의한 폴리이미드의 합성기구
 Fig.1 The mechanism of Polyimide synthesis during VDP

건설법의 하나인 진공증착중합(VDP)법은 복수의 다른 두 단량체를 진공중에서 가열 증발시켜 기판 위에 입사시키면 단량체끼리의 충돌반응과 anhydride에 의한 아민의 아실화 반응이 일어나 유기분자 관능기 자신의 성질에 의해 기판상에서 폴리이미드(PAA)박막으로 중합된다.

합성된 폴리이미드를 열경화 (thermal curing)나 탈수제(dehydrating agent)를 사용하여 고리 탈수화(cyclodehydration)반응으로 폴리이미드가 제조된다. 그림 1에는 6FDA와 DDE 단량체가 증발되어 기판에서 폴리이미드박막으로 중합되고 열경화에 의해 폴리이미드로 되는 중합기구를 개략적으로 나타내었다[2]

그러나 국내에서는 아직까지 생산하지 못하여 수요가 증가하고 있음에도 전량수입에 의존하고 있는 실정이다. 종래의 폴리이미드의 도포(coating)은 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 도포 하는데도 어려움이 있다.

2.2 폴리이미드박막의 제조

또한 용매가 필름에 잔존하는 것과, 용매를 사용함으로써 인체에 해로운 영향을 끼치는 것 등도 문제로 지적되고 있다

진공증착중합장치는 크게 전원부, 배기 및 진공검출, 증발속도검출부로 나뉘어져 있다.

그러나 증착중합(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]

열원은 할로겐램프의 복사열을 이용하였고, substrate와 단량체의 증발속도 제어는 PID 온도 조절기(한영전자, HY-P100, DX4)를 사용하였다.

배기로는 로터리 펌프와 확산펌프를 이용하여 10⁻⁶ torr 이하의 진공으로 하였으며, 진공의 검출은 Vacuum ionization gauge(Varian, Multi-Gauge:10~2×10⁻¹⁰ torr)를 사용하여 측정하였다. 단량체의 증발속도는 수정진동자 막두께 측정장치

(MAXTEX, TM-103R)를 사용하여 관찰하였다.

VDP장치의 개략도를 그림2에 나타내었다.

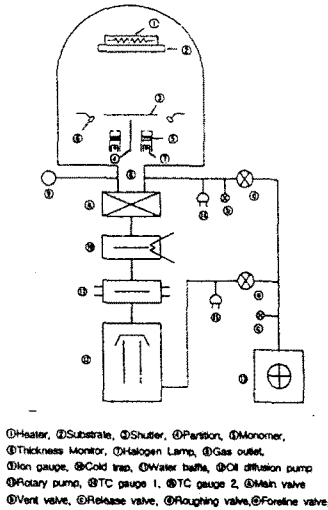


그림 2 진공증착중합장치의 개략도
Fig.2 Schematic diagram of VDP

박막의 제작은 자체 제작한 진공증합장치를 사용하여 진공조내에 6FDA와 DDE의 화학량적 물비를 이루었을 때 셔터를 열고 증합하여 PAA를 만들었고, 이를 열경화에 의해 PI를 합성하였다. 실험조건은 표 1에 나타내었다.

표 1 진공증착중합의 실험조건
Table 1 Experimental condition of VDP

	6FDA	DDE
Monomer의 증발온도	214±1℃	137±1℃
증착중 진공도	~1×10 ⁻⁵ Torr	
기판온도	상온	
증착율	300~400Å/min	
증발원과 기판의 거리	380nm	
기판	Glass, KBr, Si	

3. 결과 및 고찰

3.1 FT-IR 분석

적외선이 시료를 통과할 때 에너지가 분자간 원자 내의 진동에너지와 일치하여 시료의 화학구조에 따른 특성 흡수 영역을 나타내는 적외선 분광분석(FT-IR)은 그 응용분야가 다양하여 시료의 정성 및 정량분석, 물질의 구조 분석 및 표면화학분석 등에 이용되고 있다. 따라서, 적외선 분광분석장치를 이용하여 증착중합법으로 제조된 박막의 분자구조 분석을 행하여 원하는 PI박막임을 확인하고자 하였다. 제조된 박막의 분자구조 변화를 각각 그림3에 나타내었다.

그림은 경화시키지 않은 박막과 200℃, 250℃, 300℃, 350℃에서 각각 1시간 동안 경화시킨 박막의 IR스펙트럼이다.

그림에서 방향족 화합물의 벤젠고리내 C=C결합의 신축

진동으로 인한 1500Cm⁻¹피이크는 단량체의 주쇄이기 때문에 이미드화의 정도를 알아보기 위해 내부표준피이크로 채택하여 나타내었다.[3]

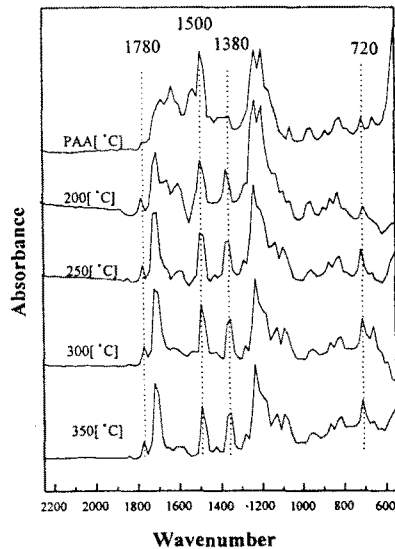


그림3 진공증착중합막의 열경화온도에 따른 FT-IR스펙트럼
Fig.3 FT-IR spectra as a function of curing temp

그림3에서 열경화시키지 않은 박막(as-deposited)에서는 C=O기에 대한 피이크가 1720Cm⁻¹에서, 2차 아미드의 카보닐 신축에 의한 피이크가 1650Cm⁻¹에서, 2차 아미드의 N-H피이크인 1540Cm⁻¹, 그리고 C=C결합의 신축진동인 1500Cm⁻¹피이크가 나타난다.

그러나 열경화시킨 박막의 경우 여러 피이크가 소멸되면서 이미드 특성피이크인 1780Cm⁻¹피이크(anhydride)의 카보닐 신축에 의한 피이크, 1380Cm⁻¹피이크(C-N결합의 신축 진동에 의한 피이크), 720Cm⁻¹피이크(이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 피이크)가 나타나고 있으며, 열경화온도가 증가하면서 이미드 특성피이크가 증가하는데 이는 열경화에 의해 축합반응이 일어나 탈수개환되어 폴이미드가 되는 것으로 설명할 수 있다[4]

3.3 열경화온도에 따른 박막의 표면분석

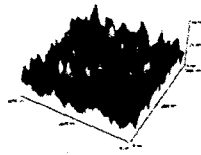
0.5×0.5μm² 크기의 폴리이미드 박막의 열경화 온도에 따른 표면의 거칠기(roughness)와 표면의 미세구조(surface morphology) 형상은 그림 4에 나타내었다.

그림에서 보면 열경화 온도가 증가함에 따라 표면의 거칠기 값은 감소됨을 알 수 있다.

이와 같이 열경화에 의해 표면의 거칠기가 감소되면 폴이미드 박막이 반도체 소자의 절연막에 이용될 경우 후공정 박막의 안정된 특성을 보일 것이라 사료된다. 또한, 열경화 온도가 증가함에 따라 입자가 성장되어 가고 있음을 볼 수 있다.

이와 같은 결과는 열경화가 증가함에 따라 박막의 수축됨에 의해 내부의 기공구조가 감소되고 박막의 표면상태가 균일해 짐으로서 보다 양호한 폴리이미드 박막을 형성할 수 있다고 생트각되어진다.

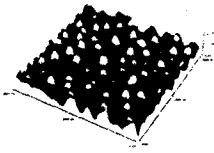
즉 열경화 온도가 300°C일 경우가 안정된 폴리이미드 박막이 제조되어지리라 생각되어진다.



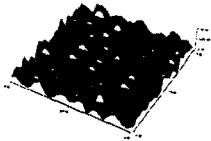
(a) PAA [roughness : 5.9724nm]



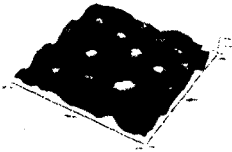
(b) PI(curing temp : 200°C)
[roughness : 3.4383nm]



(c) PI(curing temp : 250°C)
[roughness : 3.1706nm]



(d) PI(curing temp : 300°C)
[roughness : 3.0835nm]



(e) PI(curing temp : 350°C)
[roughness : 2.1919nm]

그림 4 열경화 온도에 따른 폴리이미드의 AFM 형상
Fig.6 AFM image of Polyimide as a function of curing temp.

- (a) PAA (b)PI(curing temp:200°C)
(c)PI(curingtemp:250°C) (d)PI(curing temp:300°C)

3.3 광흡수율 분석

폴리이미드 박막의 광특성을 알아보기 위하여 먼저 흡광 (absorption) 특성을 보았다. 열경화 온도에 따른 190nm~820nm의 영역에 대한 광흡수율 변화를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보면 자외선(UV) 영역에서는 광흡수율이 큰 반면 가시광영역에서 큰 광투과도를 보이고 있다. 또한, 자외선 영역을 자세히 살펴보면 열경화 온도에 따라 260nm에서는 광흡수율이 증가하고 있는 반면 300nm에서는 광흡수율이 감소됨을 알 수 있고 원자외선 영역인 225nm~260nm의 넓고 큰 흡수 영역을 보이고 있다.

이처럼 폴리이미드 수지는 가시광 영역에서는 높은 투과율을 보이고 있고 자외선 영역에서는 높은 흡수율이 보이는 특성을 볼 수 있었다.[5] 고집적 반도체의 양산을 위하여 단파장 재료에 대한 연구를 하고 있는 시점에서 레지스트 재료로 폴리이미드가 쓰일 수 있다면 원자외선 영역에서의 파장 선택이 양호하며 또한 두께의 조절이 양호한 건식법을 적용하기 때문에 해상력에도 좋을 것이라 생각된다.

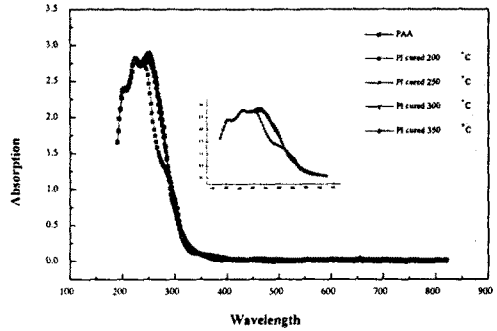


그림 5 열경화 온도에 따른 폴리이미드의 광흡수
Fig.20 Uv-Vis absorption spectrum of Polyimide

4. 결론

본 연구에서는 건식 박막 제조법의 하나인 진공 증착 증합법에 의해 폴리이미드 박막을 제조하였으며 열경화 온도에 따른 특성을 알아보았다.

- (1) 단량체인 6FDA와 DDE에 의해 증착증합된 박막은 폴리이미드이고, 이를 열처리함으로써 폴리이미드로 축합함을 알았다.
- (2) 열경화 온도가 증가함에 따라 박막의 내부기둥구조의 감소로 인한 조밀도가 증가하여 거칠기값은 감소되고 또한 열경화 온도가 증가함에 따라 균일해 짐을 알 수 있었다.
- (3) 열경화 온도에 따른 광흡수율 측정에서 UV의 넓은 영역에서 큰 흡수율을 보이고 있으며 감광성, 절연성(다기능성) 폴리이미드 재료의 개발에 가능성을 볼 수 있다.

참고문헌

- [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] 飯島正行, 高橋善和, 稻川 幸之助, 伊藤昭夫, "眞空中で芳香族ポリイミドの合成", 眞空, 28(5), pp.437~439(1985)
- [3] J. R. Salem, F. O. Segueda, J. Duran, W. T. Lee, R. M. Yang, J.Vac.Sci.Technol., A4(3), pp. 369~374(1986)
- [4] C.A. Pryde, J. polymer. Sci., A27, p711 (1989)
- [5] A.M.Wilson, "Polyimides : synthesis, characterization and Application", Ed. K. L. Mittal, Plenum, New York, pp.947~954(1980)