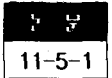


진공증착중합법에 의해 제조된 폴리이미드 박막의 플라즈마 처리에 의한 표면의 변화



The Surface Effect of Polyimide Thin Film by Vapor Deposition Polymerization Method With Plasma Treatment

김형권, 이봉주*, 김종택*, 김영봉**, 이덕출*

(Hyeong-Gweon Kim, Boong-Joo Lee, Jong-Taek Kim, Yong-Bong Kim, Duck-Chool Lee)

Abstract

In this study, we intended to investigate aging effect of polyimide prepared by VDPM(vapor deposition polymerized method). The prepared polyimide was treated by the oxygen and argon gas plasma. And we evaluated the polyimide treated by plasma from contact angle, surface leakage current, FT-IR and SEM.

We know that the structure of polyimide at surface are changed to amide structure by plasma treating. It seems that strong energy of plasma causes breaking the molecular chain of the polyimide. And surface roughness increases with plasma treating time increased and sequentially the wettability and leakage current increases.

Key Words(중요 용어) : Polyimide(PI)(폴리이미드), Vapor Deposition Polymerization Method(VDPM)(진공증착중합법), Plasma treating(플라즈마 처리)

1. 서 론

고분자 재료는 우수한 전기절연특성에 의해 각종 절연재료로는 물론이고 분자 구조적 특성에 따라 각종 센서용 재료로서도 널리 이용되어왔다. 이외에도 고분자 재료는 가볍고 박막화가 가능하고 내화학특성이 우수하여 각종 분야에서 널리 사용되고 있다. 그러나 이러한 여러 가지 우수한 특성에도 불구하고 내열특성이 좋지 않기 때문에 사용상 많은 제약을 받아왔다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 고분자재료에 대한 분자 구조적인 설계방법에 의해 고분자 재료의 성능 개선 연구가 꾸준히 진행되어 왔으며 그러한 노력으로 개발되어 사용되고 있는 대표적인 고분자재료가 폴리이미드 수지이다.^{1,2)}

폴리이미드(이하 PI)는 경화온도와 용융온도가 높고 고온에서도 전기적 특성과 기계적 특성이 변화되지 않는다는 특징이 있어 전력 기기, 케이블, 전자부품등 전기절연재료로서 널리 이용되고 있다. 현재 폴리이미드계 고분자재료는 전기적, 기계적 특성과 내방사선성, 내약품성, 내열성이 높고, 열팽창계수가 낮으며, 실리콘 웨이퍼와의 접착력이 좋아 반도체용 레지스트 재료나 보호막으로 사용되고 있다. 특히 폴리이미드를 이용하여 반도체 소자의 레지스트 및 층간절연막으로 이용하는 고분자 절연 다층배선 기술이 개발되어 바이폴라를 중심으로 한 2층배선용 절연 소자로 활용되고 있다.

반도체 소자 등과 같이 박막으로 제작시 박막의 표면은 스피터나 플라즈마와 같은 고 에너지나, 기타 다른 처리과정에서 박막에 가해지는 자극에 의해 박막이 손상될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 반도체 제조 공정 중에서 건식박막화 방법인 진공증착 중합법에 의해 폴리이미드 박막을 제작시 박막이 플라즈마 에너지에 노출될 경우 박막이 받는 전기적, 물성적 영향을 평가

: 나고야 대학교 공학부 전기공학과
* : 인하대학교 공과대학 전기공학과
(인천시 남구 용현동 253, Fax: 032-863-5822
E-mail : g1982550@inhavision.inha.ac.kr)
** : 인하공업전문대학 전기과
1997년 11월 27일 접수, 1998년 3월20일 심사완료

하고자 한다. 그러기 위해 진공증착법으로 제작된 박막을 산소 및 아르곤 가스 분위기에서 플라즈마에 노출시킨 다음 표면의 상태를 SEM과 표면누설 전류 및 접촉각 등을 측정 조사하였다.

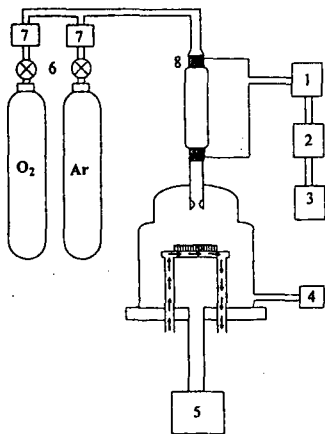
2. 실험 및 측정

2.1 시료의 제작

폴리이미드 박막의 제작을 위하여 Pyromellitic Dianhydride (PMDA)와 4,4'-Diaminodiphenyl Ether (DDE) 단량체를 사용하였다. 이 물질은 일반적으로 폴리이미드 중합에 자주 사용되는 물질로서 본 실험에서는 이 물질을 자체 설계 제작한 진공증착 증합장치를 이용하여 증합시켰다.

제조조건은 초기진공도 6×10^{-5} Torr에서 할로겐 램프의 복사열을 이용하여 각각의 단량체를 증발시켰다. 이때 각각의 단량체 PMDA와 DDE의 증발온도는 185 °C와 155 °C이었다. 증합시의 진공도는 3×10^{-5} Torr 이하이고, 증발율은 174 A/min 로 하였다.³⁾

플라즈마 처리는 13.56 MHz를 사용하는 RF플라즈마 발생기를 이용하였으며, 캐리어 가스의 유량은 25 ml/min, 방전시 반응기 내부의 압력은 0.2 Torr 로 하였으며 방전전력은 50, 70, 90W로 각각 변화



1 Matching Network 2 Power Meter 3 Plasma Generator
4 Vacuum Gauge 5 Rotary pump 6 Valve
7 Mass Flow Controller 8 Electrode

그림 1. 플라즈마처리 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of plasma treatment system

시키면서 플라즈마를 발생시켰다.

플라즈마 처리는 위해 사용한 플라즈마 발생장치는 그림 1에 나타난다.

2.2 측정방법

박막의 젖음성(wettability)은 측정대상 재료와 물과 공기가 접하는 지점에서 각각의 에너지 차에 의해 결정되지만 결국은 박막의 표면 에너지 상태에 따라 결정되는 것으로 볼 수 있다. 본 실험에서는 접촉각 측정을 통하여 박막 표면의 상태를 평가하고자 플라즈마처리 PI박막과 미처리 PI박막에 대해서 그림 2와 같은 sessile-drop 법의 시스템으로 측정하였다.

레이저는 Uniphase사의 He-Ne레이저를 사용하였으며, 레이저 빔의 초점을 맞추기 위해 렌즈 2개를 사용하여, 물방울에 반사된 빛의 각도가 표면과의 접촉각이 되게 구성되었다. 이때 물방울은 탈 이온 증류수이며 5 μ l의 양을 시료표면의 5mm 위에서 떨어뜨렸다.

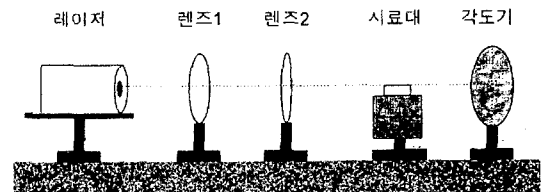


그림 2. 접촉각 측정장치의 개략도

Fig. 2. Schematic diagram of contact angle measurement system

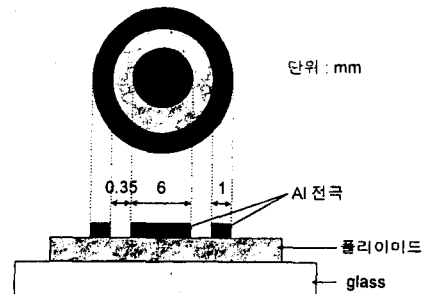


그림 3. 표면전류 측정시편의 구조

Fig. 3. Structure of surface current measurement specimen

표면전류의 측정은 HP 4145B를 사용하였으며, 그림 3과 같은 전극간 거리 0.37 mm, 주 전극의 지름 6 mm인 원형전극을 이용하여 측정하였다. 이때 유지시간(hold time)은 6초, 지연시간(delay time)은 8초로 설정하여 0.1 mV씩 증가시키면서 5번 측정하여 평균 값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 적외선 분광분석

플라즈마 처리에 의한 분자구조의 변화를 알아보기 위하여 적외선 분광분석을 이용하여 측정한 결과를 그림 4와 5에 나타낸다.

그림 4는 아르곤 플라즈마에 의해 처리된 시료에 대한 것으로 이미드의 특성 피이크(peak)인 1780, 1320, 720 cm^{-1} 피이크와 주쇄(principal chain) 피이크인 1720, 1500 cm^{-1} 피이크(peak)^{4,5)}는 처리에 따라 그 강도가 크게 변하지 않으나 1655 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} 피이크는 플라즈마 방전전력 증가에 따라 약간 감소됨

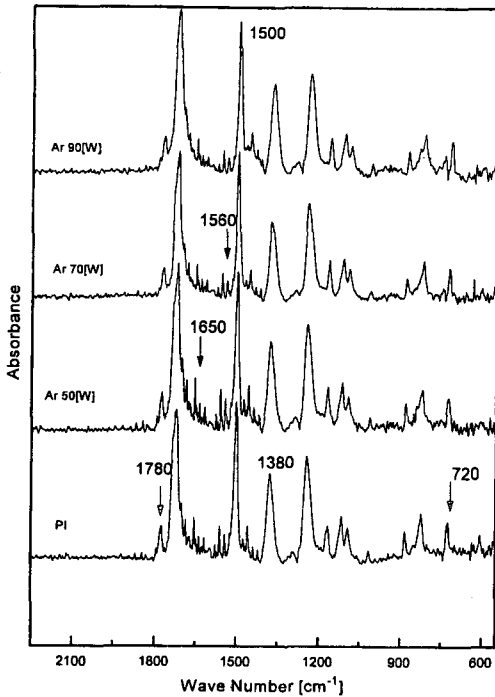


그림 4. 아르곤 플라즈마에 의해 처리된 폴리이미드의 적외선분광분석 스펙트럼

Fig. 4. FT-IR spectra of polyimide treated by Ar plasma

을 알 수 있다. 이는 아르곤 플라즈마가 주쇄에 큰 변화를 주지는 않으며, 약하게 결합 되어있던 측쇄(side chain) 부분의 분자들이 끊어지고 있음을 나타내고 있다. 그러나 적외선 분광분석법만으로는 분자구조의 변화를 확실히 구분하기는 어렵다는 것을 알 수 있었다.

그림 5는 산소 플라즈마에 의해 처리된 시료에 대한 것으로 아르곤 플라즈마로 처리된 시료와 마찬가지로 이미드 특성 피이크나 주쇄 등의 변화는 구분할 수 없었다. 그러나 산소 플라즈마는 일반적으로 시료의 에칭에 사용되는 플라즈마인데 본 시료에 대해서는 방전전력이 70W, 90W일 경우에는 1650 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} 의 피이크 강도가 커졌음을 알 수 있다. 1650 cm^{-1} 피이크는 이미드기에서 산소 플라즈마에 의해 쇠가 끊기면서 2차 아미드의 카르보닐기가 형성되었음을 나타내고 있으며, 1560 cm^{-1} 의 피이크는 2차 아미드의 N-H기가 형성되었음을 나타내고 있다.

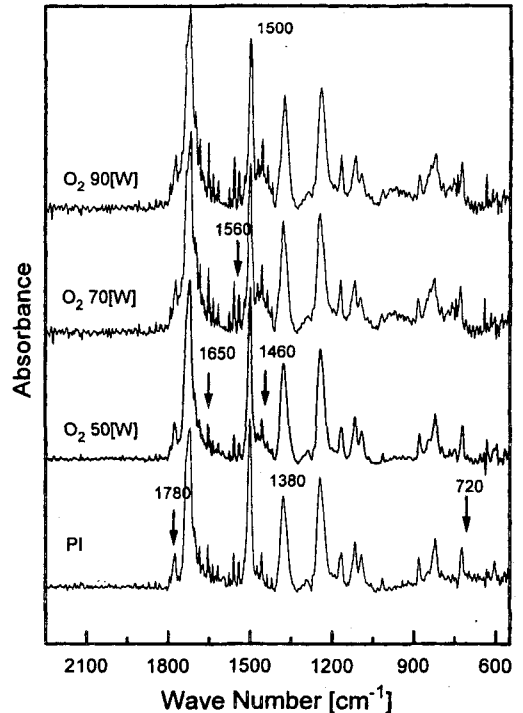


그림 5. 산소 플라즈마에 의해 처리된 폴리이미드의 적외선분광분석 스펙트럼

Fig. 5. FT-IR spectra of polyimide treated by O₂ plasma

이러한 변화는 플라즈마에 의한 방전이 폴리이미드 박막 표면의 분자 구조를 변화시키고 있음을 나타내며, 이러한 작용에 의해 박막 표면에 비대칭성의 기가 형성됨에 따라 극성기가 존재할 것으로 생각된다.^{6,7)} 또한 이러한 구조적 변화는 극성기의 생성에 의해 다른 물질과의 결합이 용이해 지는 등 물성적으로 불안정한 요인으로 작용할 것으로 생각된다.

3.2 표면 구조의 관찰

주사형 전자 현미경(SEM)을 이용하여 PI박막의 플라즈마 처리에 따른 변화를 사진1에 나타낸다.

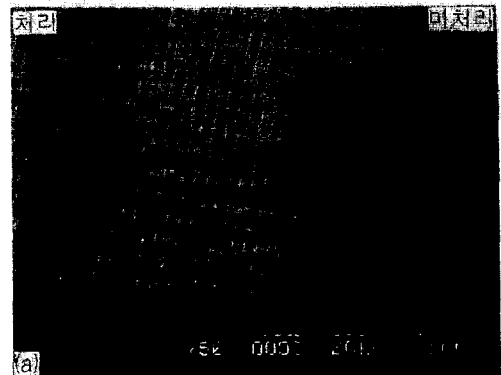
사진 1의 (a)는 폴리이미드 시료에 대한 플라즈마 처리 전의 표면을 나타낸 것이며 (b)는 아르곤 플라즈마로 처리한 것이고 (c)는 산소 플라즈마로 처리한 것이다. 사진으로부터 폴리이미드는 플라즈마 처리에 의해 표면의 거칠기가 증가한 것으로 생각된다.

아르곤 플라즈마와 산소 플라즈마로 처리된 것을 비교해 보면 분위기 가스가 플라즈마에 의한 표면 상태에 미치는 영향을 알 수 있는데 본 실험에서는 아르곤 플라즈마에 의해 처리된 PI박막보다 산소 플라즈마에 의해 처리된 PI박막에 형성된 시료에 요철이 더 많이 분포되어 있음을 알 수 있다. 이것은 Wenzel⁸⁾에 의하면 표면의 거칠기가 거칠수록 젖음성(wettability)이 향상된다고 보고하고 있는데, 산소 플라즈마에 의해 처리된 PI박막이 젖음성(wettability)이 더 좋은 것으로 예상할 수 있다.

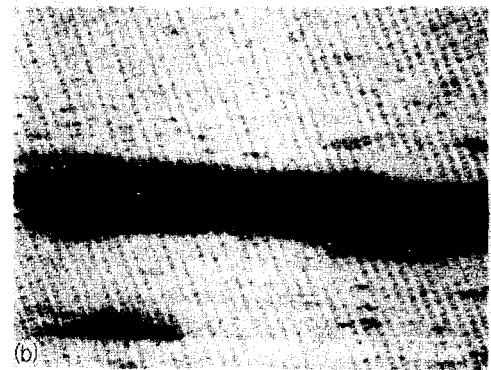
3.3 접촉각의 변화

고체표면에 있는 원자 또는 전자는 고체 내부에 있는 원자 또는 분자에 비하여 많은 에너지를 갖고 있다. 이 표면에 액체가 접촉하면 이 과잉에너지를 작게 하려고 하는 힘이 작용한다. 고체표면에 액체가 접촉하면 고체표면에 흡착되어 있던 기체가 밀려나, 액체와 고체가 접촉하면 젖음 상태로 되고, 접촉지점에서는 고체의 표면장력과 액체와의 계면장력이 작용하여 액체는 곡면을 갖는 방울을 형성한다. 이때의 접촉각은 그림 6에 나타낸 것같이 고체표면과 액체간의 θ 이다.

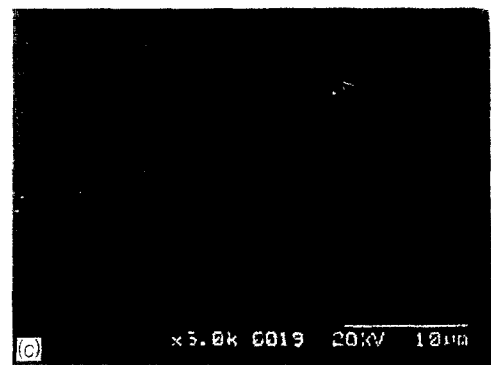
진공증착 증합법에 의해 제조하여 300°C에서 경화시킨 PI박막을 유도형 플라즈마 장치를 이용하여 50W, 70W, 90W로 각각 처리한 후 측정된 접촉각을 그림 7에 나타내었다. 처리되지 않은 PI박막은 65°정도의 접촉각을 나타냈으며 아르곤 플라즈마로 처리된 PI박막은 방전전력에 따라 32°, 35°, 33°로



(a) 플라즈마처리



(b) 아르곤 플라즈마처리



(c) 산소 플라즈마처리

사진 1. 플라즈마 처리시편(50W)의 표면관찰((a) 플라즈마 처리, (b) 아르곤플라즈마 처리 (c) 산소플라즈마 처리)

Photo. 1. Surface of plasma treatment specimen (50W) (a) plasma treatment, (b) treatment of Ar plasma, (c) treatment of O₂ plasma)

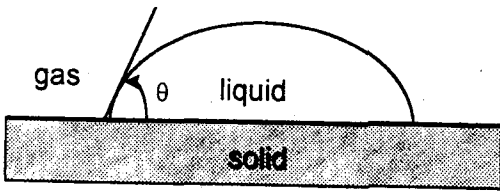


그림 6. 고체, 액체, 기체의 계면에서 형성되는 접촉각

Fig. 6. Contact angle formed at interfacial region of solid, liquid and gas

낮아졌으며, 산소 플라즈마로 처리된 PI박막은 17°, 16°, 16°정도로 더 낮아졌음을 알 수 있다. 또한 아르곤 플라즈마와 산소 플라즈마로 처리된 PI박막은 방전전력의 증가에 따라 접촉각의 변화는 거의 없는 것으로 보인다.

PI박막은 플라즈마처리에 의해 표면의 분자 구조가 변화되고 또한 이러한 효과는 표면의 거칠기에도 영향을 미치게 된다.

접촉각에 영향을 주는 인자는 위의 두 가지 모두로 생각된다. 한가지는 표면의 요철상태이고 다른

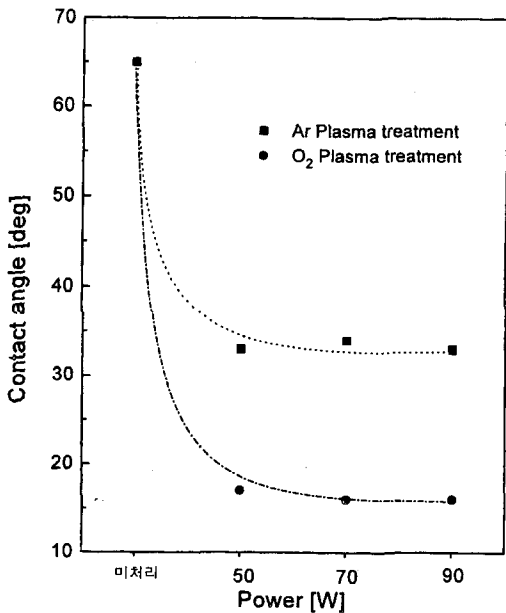


그림 7. 방전전력에 따른 접촉각의 변화

Fig. 7. Change of contact angle as a function of discharge power

하나는 물과의 흡착력이다. 거칠기가 증가하면 물과의 접촉이 좋아지게 된다는 것은 이미 널리 알려진 사실이며 본 실험에서도 SEM을 통하여 플라즈마 처리된 시료의 표면 거칠기가 증가하는 것이 이미 확인되었다. 또한 물과의 접촉각은 표면의 극성 유무에 따라서도 크게 달라지는데 본 실험에서도, 이미 적외선 분광분석을 통해 극성기의 존재가 확인되었다.

이와 같은 극성기는 플라즈마 처리에 의해 폴리이미드 표면에서 분자쇄의 절단에 의한 것으로 이러한 극성기는 극성 구조를 갖고 있는 물과의 흡착력을 좋게 하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

3.4 표면전류의 측정

아르곤 플라즈마로 처리한 각각의 PI박막과 미처리 PI박막에 대해서 인가전압에서 방전전력과 표면전류와의 관계를 그림 8에 나타냈다. 그림에서 미처리 PI박막보다 처리된 PI박막의 표면전류가 많이 흐르고 있으며, 플라즈마의 방전전력이 50, 70, 90 W로 증가함에 따라 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

산소 플라즈마로 처리한 PI박막과 미처리 PI박막에 대해서 인가전압에서 방전전력과 표면전류의 관계를 그림 9에 나타냈다. 미처리 PI박막보다 산소 플라즈마로 처리된 PI박막이 표면전류가 많이 흐름을 알 수 있으며, 플라즈마의 방전전력이 50, 70, 90W로 증가함에 따라 처리된 시편의 표면전류는 감소하고 있다.

표면의 전도특성에서 표면전류의 증가는 표면에 물의 흡착이 물질의 해리를 촉진하고 분자간을 떼어놓아 이온의 이동통로를 개척하며, 이동 농도를 증가시키는 작용을 하는 것이 큰 원인이 되는데⁹⁾, 산소플라즈마로 처리된 시편이 아르곤 플라즈마로 처리된 시편보다 젖음성(wettability)이 향상되는 것에서 물의 흡착이 쉬워지는 것을 알 수 있으며, 그에 따라 표면 전류가 많이 흐르는 것으로 생각할 수 있다. 또한, 방전전력이 50W, 70W, 90W로 증가함에 따라 아르곤 플라즈마로 처리된 시편에 비하여 산소 플라즈마로 처리된 시편의 표면전류가 감소하는 것은 접촉각의 변화에서도 알 수 있듯이 큰 표면거칠기의 증가로 전극간 거리가 넓어졌기 때문으로 생각된다.

이로부터 플라즈마 처리시 가스 분위기에 많은 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 산소가스 분위기에서는 방전전력에 따라 누설전류는 영향을 받으나 접촉각 변화는 거의 없는 것으로 나타나 산소 분위기가 이미드 구조의 분자쇄 절단은 물론 다른 화학

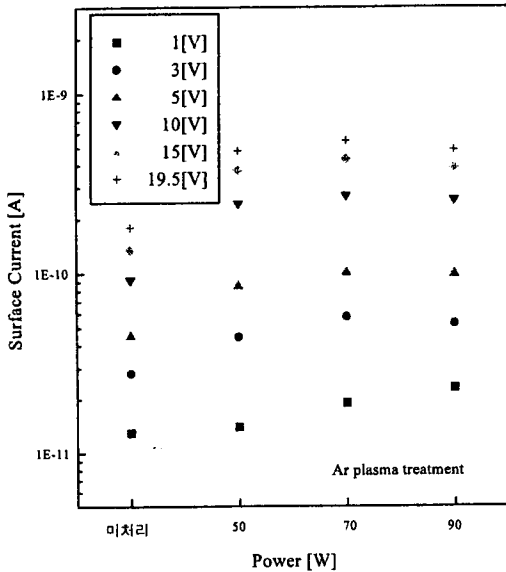


그림 8. 인가전압에서 방전전력 대 표면전류변화 (아르곤플라즈마 처리)

Fig. 8. Surface current variation as a function of plasma power in voltage (After Ar plasma treatment)

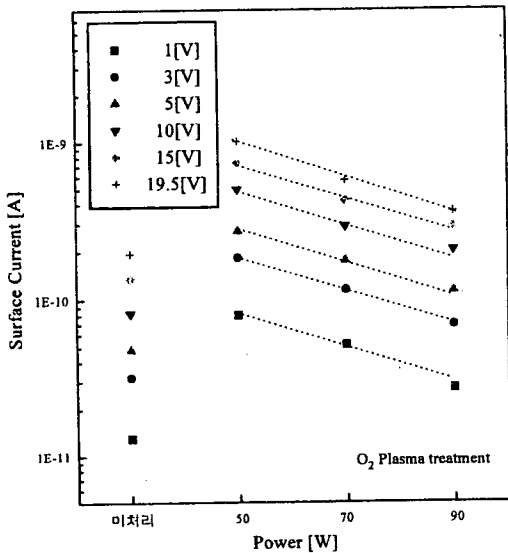


그림 9. 인가전압에서 방전전력 대 표면전류변화 (산소플라즈마 처리)

Fig. 9. Surface current variation as a function of plasma power in voltage (After O₂ plasma treatment)

적인 작용을 일으키는 것이 아닌가 생각된다.

반면 아르곤 가스의 경우 불활성가스이기 때문에 화학적으로 안정하여 이들이 표면에서 화학적인 반응에 참여하지 않는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 건식 박막 제조법의 하나인 진공 증착 중합법에 의해 폴리이미드 박막을 제조하여 산소 및 아르곤 플라즈마로 처리한 후 처리 전후의 시료에 대해 접촉각, 표면전기전도, 적외선 분광분석 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 진공증착법에 의해 중합된 폴리이미드 막이 플라즈마에 노출시킬 경우 분자쇄의 절단에 의해 아미드 구조로 변화되며 이들은 극성기로 작용하여 표면의 젖음성(wettability) 증대를 가져온다.

2. 플라즈마 처리에 의해 표면누설전류는 처리 전에 비해 약간 증가하지만 아르곤 가스 분위기에서 플라즈마 처리할 경우 방전전력에 관계없이 누설전류는 일정한 크기로 나타났다.

3. 산소 및 아르곤 플라즈마 처리된 폴리이미드 박막에 전압을 인가하였을 때 표면에 흐르는 전류는 처리하지 않은 박막에서 보다 증가하였다. 이는 플라즈마 처리로 인하여 표면에 2차 아미드의 분자 구조 형성과 표면 거칠기의 증가에 의해 물에 대한 젖음성(wettability)의 증대에 기인함을 알았다.

4. 플라즈마 처리에 의해 물질 표면의 특성 변화시 플라즈마 방전전력과 함께 분위기 가스가 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. A.M. Wilson, *Polyimide : Synthesis, Characterization and Applications*, Vol. II, Plenum, p715, 1980
2. Y. Takahashi and M. Iijima, "Synthesis of aromatic polyimide film by vapor deposition polymerization", *J. Vac Sci. Technol. A*, Vol. 5, No.4, p.2253, 1987.

3. Duck-Chool Lee, Hyung-Kwon Kim, "Preparation and Dielectric Properties of Polyimide Thin Films by Vapor Deposition Polymerization Method", *KIEE*, Vol.45, No.3, pp. 380~385, 1996.
4. M. Navarre, *Polyimides : Synthesis and characterization* Vol. 1, plenum, pp. 259~271, 1984.
5. R. Ginsberg and J.R. Susko, *Polyimides ; Synthesis and characterization* Vol. 1, Plenum, pp. 237~247, 1984.
6. Noboru Takahashi, "Surface Treatment of Polymers", *Proc. Inst. Electrostat. Jpn.*, pp. 236~237, 1994.
7. Takao Sakai, "Reaction of Solid Dielectric Surface with Electric Discharge Products in Gases-Deterioration and Modification", *Proc. Inst. Electrostat. Jpn.*, vol.18, No.5, pp. 449~456, 1994.
8. Souheng Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, New York and Basel, pp.16~21, 1982
9. 電氣學會通信教育會, 誘電體現象論, 日本電氣學會, 1985, pp.215~218.