

전기영동법을 이용한 폴리이미드 박막의 절연파괴특성

박귀만* 김종석* 박강식** 김석기*** 정광희*** 한상옥***

* 대전산업대학교 전기공학과 ** 충남전문대학 전기과
*** 충남대학교 전기공학과

Properties of Electrical Destruction of Polyimide Thin Film Fabricated by The Methode of Electrophoretic Deposition

G.M. PARK* J.S. KIM* K.S. PARK** S.K. KIM*** K.H. Juong*** S.O. HAN***

* Taejon National Univ. of Tech. ** Chungnam Jounior college
*** Chungnam National Univ.

ABSTRACT

An experimental study was carried out to investigate the fabrication process and electrical breakdown of electrodeposited polyimide film from nonaqueous emulsion onto metal electrode surface. The thickness of imide film controlled by the deposition voltage and time are proportional to the voltage or time. From the results, yeilds is proportional to the total elctrical charge flow through the electrode. When electrophoretic deposition voltage is 30 [V], deposition time is 30 sec, 40 sec, 50 sec, then the thickness of the films are 2.13 μm , 2.69 μm , 3.16 μm , 3.94 μm , respectively. Electrical breakdown voltage of polyimide thin film shows very high. As film thicknes increase, the breakdown voltage are increased, but are not directly proprotional to thickness of the film.

1. 서 론

내열성 고분자 재료 중의 하나인 폴리 이미드(poly imide:PI)는 아주 우수한 내열성과 물리적 안정성및 내화학성을 나타낸다. 또한 광특성을 나타내며 수분에 대한 흡착율이 뛰어나 습도감지를 위한 재료로서도 주목을 받고 있다. 이와 같은 여러가지 기능을 갖는 폴리 이미드 고분자수지를 전자재료로서 이용할 경우 주로 중간절연재료로서 사용되기 위해 초박막화할 필요성이 있으며 또한 우수한 내열성과 전기절연성이 요구된다. 현재까지 알려진 여러가지 박막의 작성법중 전기영동법을 이용한 제작법은 그 공정과 개념이 오랫동안 알려져 왔으며 산업적인 응용도 근 20 여년에 이르고 있다. 전해법을 이용한 도전성막을 입히는것과 마찬가지로 전기영동증착법을 이용한 비도전성 유기박막의 형성은 기판의 형상에 관계 없이 균일한 막을 작성할수 있다는 장점

에 의해 여러 분야에 응용되고 있는 실정이다. 그러나 전기영동에 의한 고분자막의 증착은 이온화가 가능한 그룹을 포함하고 있는 고분자에 한정되기 때문에 최근까지 주로 수용성고분자에 한정되어 왔다.

이때문에 산업화된 생산공정이 대부분 수용성 시스템에 의존하여 왔다. 이와같이 생산공정이 주로 수용성 시스템에 의존하게 된 이유는 저렴한 증착비용과 안전성및 물에 의해 분산되는 고분자를 쉽게 이용할수 있기 때문이다.

그러나 이와 같은 수용성고분자를 이용한 전착법은 주로 저기능성 고분자에 한정되어 있기 때문에 그 응용범위도 제한적일수 밖에 없었다.

따라서 최근 일부 연구자들의 노력에 의해 비수용성 고분자를 이용한 전기영동증착의 가능성에 대한 연구에 의해 비수용성 에멀전의 제작이 가능함을 보고 하였으며 또한 일부 비수용성 고분자 박막의 제작함으로써 비수용성 고분자의 전기영동증착법에 대한 응용도 보다 확대될 전망이다.

전기영동법에 의한 고분자 박막의 작성법은 도전성 전극이나 기판에만 선택적으로 고분자 막을 입힐수 있으며 다양한 형태의 전극이나 기판에도 똑같이 막을 입힐수 있기 때문에 곡면부분이나 모서리 부분도 거의 동일한 두께로 막을 입힐수 있다는 장점이 있다.

또한 전기 영동법은 수 μm 또는 그 이하의 극히 얇은 막을 전착할수 있으며 다른 제작법에 비해 막 두께의 제어가 매우 용이하며 전착시간이 매우 짧다.

따라서 본 논문에서는 막의 두께제어특성이 우수한 전기영동법을 이용하여 우수한 내열성 고분자로 알려져 있는 폴리이미드 수지를 이용하여 비수용성 용매로 에멀전을 만든후 전기영동법에 의해 이미드고분자 박막을 작성하여 이들의 전기절연특성, 내열특성및 고온에서의 전기특성을 검토하였다.

2. 이론

에멀전은 입자형태로 이루어진 대전된 고분자가 불용성 용매인 침전제용액상에 분산되어 있는 형태를 이루고 있다. 전기영동에 의한 폴리이미드 박막의 전착법은 이들 용액내에 전극을 설치하고 직류전압을 인가하여 -로 대전된 고분자 입자와 +로 대전된 침전제 용액을 분리시켜 기판에 선택적으로 이미드막을 형성 시키는 방법이다.

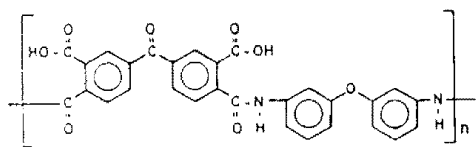
이와 같은 박막 제작법은 전기분해와 마찬가지로 전해질에 전류를 흘려 대전된 입자를 이동시키기 때문에 기판에서 생성검출되는 화학적 변화량은 전극을 통하여 흐른 총 전하량에 비례하게 된다.

전기분해에서 일어난 화학적인 변화는 전착된 금속의 량, 개스의 방출, 용매속의 산화나 종의 감소와 같은 형태로서 나타나게 된다. 이와 같은 반응을 전기분해라면 변화량은 일반적으로 침전물의 량으로 표시되며 패러데이의 법칙으로 부터 침전물의 량은 다음과 같은 식으로 표현된다.

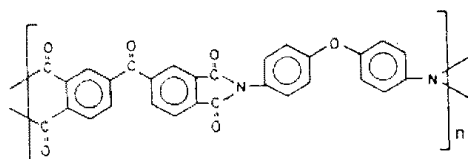
$$W = \frac{E}{F} \int_0^t i dt$$

단, W는 전극에 증착된 물질의 량 [g], E는 화학적 동가중량, i는 전극을 통하여 흐르는 전류 [A], t는 전류를 흘려준 시간 [sec], F는 패러데이 량으로 96500 [C]이다.

이때 + 전극에 부착된 고분자 입자들은 폴리이미드산으로서 입자와 입자간에 화학적인 결합을 하지 않고 있기 때문에 이 분자와 분자간의 결합이 이루어지지 않았기 때문에 이들을 열처리하면 물 분자가 제거되면서 분자간 결합이 이루어져 폴리이미드가 되며 이미드산과 이미드분자의 구조를 그림 1에 나타냈다.



a) molecular structure of amide acid



b) molecular structure of imide

Fig.1 Molecular structure of amide acid and imide

3. 실험

1) 기판및 전극의 형성

에멀전으로 부터 전기적인 방법에 의해 고분자막을 코팅시키기 위하여 - 극 전극으로는 50 mm x 75 mm의 직사각형 판형 동전극을 설치하고 + 극 쪽에는 이미드 박막을 입히고자 하는 기판을 설치하였다. - 전극과 + 극의 기판간의 간격은 15 mm로 하였으며 기판의 면적은 알루미늄 기판은 63 mm x 32 mm로 절단하여 사용하였으며, 글라스 기판은 22 mm x 42 mm x 0.17mm 또는 75 mm x 25 mm x 1 mm 크기의 기판을 사용하였다. 필요에 따라 기판의 재질과 크기를 변화 시켜 가며 이미드막을 전착시켜 사용하였다. 시편의 제조공정도를 그림 2에 나타냈으며 제작된 시편의 구조를 그림 3에 도시하였다.

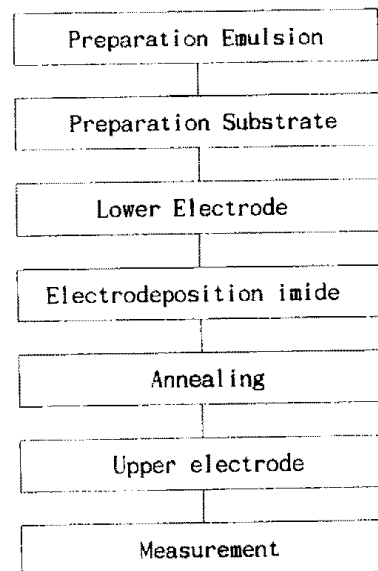


Fig 2 Block diagram of fabrication process of sample

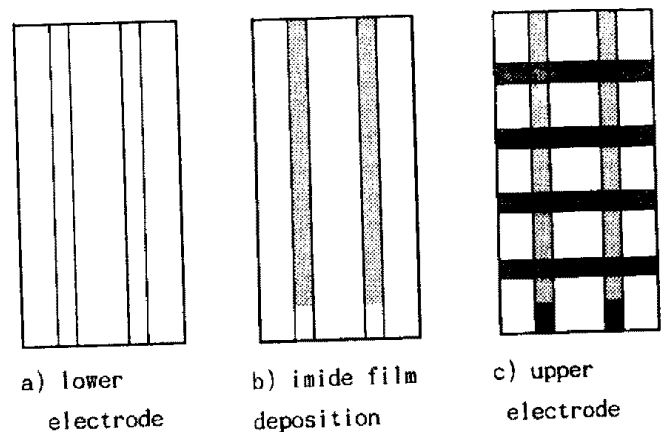


Fig. 3 Structure of specimen

2) 이미드박막의 제작

제작된 전극장치를 에멀전 속에 넣어 cu 전극에 -극 전원을 접속하고 +극 전원은 증착하고자 하는 기판에 연결한다.

폴리이미드막을 전착시킬 기판을 기판 홀더에 고정시킨후 DC 정전압 전원장치를 이용하여 전압을 인가하고 일렉트로메타를 이용하여 전기영동전류를 측정하면서 전착하였다. 일정 시간동안 전압을 인가한 후 기판으로부터 전원을 분리한후 기판의 무게를 평량하였다. 평량이 끝난 기판은 분자간 결합력이 약해 유동성을 띠고 있기 때문에 유동하지 않도록 수평으로 유지한 상태에서 오븐을 이용하여 70 °C 정도의 비교적 낮은 온도에서 2시간동안 건조시킨다 음 이미드화 하기 위하여 전기로를 이용하여 열처리하여 이미드화 시켰다. 열처리 온도는 실험 조건에 따라 각각 200 °C와 300 °C로 하였다.

열처리가 끝난시료는 하부전극과 교차되는 방향으로 수백용스트롬의 초박형 상부전극을 증착하였으며 제작된 시편을 사진 1에 도시하였다.

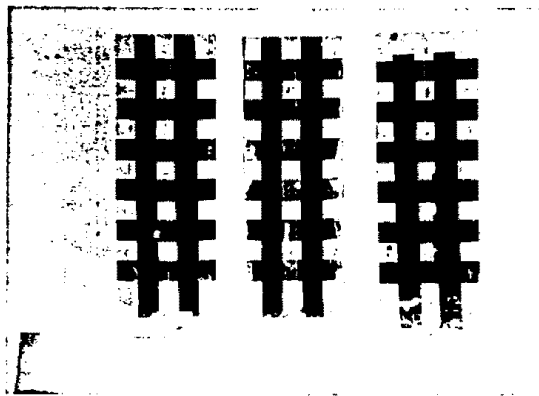


Photo. 1 Photograph of fabricated sample

4. 결과 및 고찰

4-1. 전기영동전류의 시간의존성

소정의 전압에 대해 전기영동시간을 각각 20 초에서 140 초 동안 변화 시켜 가면서 박막을 제작하면서 측정된 전류치를 그림 4 에 도시 하였다. 각 시간에 대해 전기영동에 의한 전류의 감소율은 영동전압이 높을수록 크게 나타났다. 전기영동 전류가 시간이 지남에 따라 감소하는것은 +극에 이미드 막이 증착되어 감에 따라 +극 표면에서의 저항치가 증가되어가기 때문으로 추정된다.

또한 영동전압이 높을수록 영동전류의 감소가 심하게 일어나는 것은 전기영동에 의한 전착막의 두께 증가에 의해 일어나는 것으로 추정할수 있다.

4-2. 전기영동전류의 전압의존성

인가전압에 따른 각 시간별 전착전류를 그림 5 에 도시하였다. 전기영동에 의한 전착전류값은 인가된 전압의 크기에 비례하여 증가하지만 시간이 지날수록 각 전압에 따른 전류비는 증가율이 현저히 감소하였다. 이와 같이 전압의 증가에 따른 전류의 증가비가 현저히 감소하는 원인은 높은 전압이 인가될수록 전기영동에 의한 이미드 박막의 증착 속도가 빠르기 때문에 증착막에 의한 저항상승율이 빨리지기 때문으로 추정된다.

인가전압에 의한 각 시간대별 전착전류의 크기에서 보면 양전극에 전압을 인가하는 순간인 0 [S] 에서는 인가전압이 클수록 전착전류의 증가가 크지만 전압 인가후 시간이 길어질수록 저전압을 인가할 경우와 고전압을 인가할 경우간의 전류차가 그다지 크지 않음을 알수 있다.

그림 5 에서 나타내고 있는 바와 마찬가지로 인가전압에 따른 전착된 필름의 중량을 비교해 보면 전착 전압이 높아감에 따라 필름의 량도 거의 직선적인 관계를 나타내고 있다.

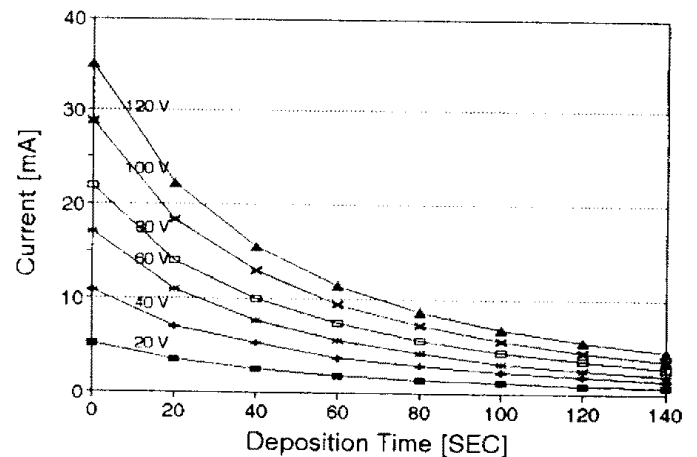


Fig. 4 Time dependence of electrophoretic current

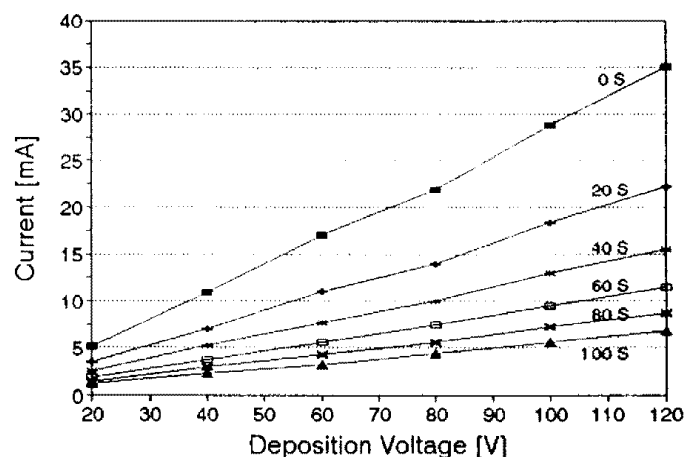


Fig. 5 Voltage dependance of electrophoretic current

4-3. 전착된 이미드막의 전착시간 의존성

전기영동에 의해 전착된 막의 두께는 영동전류의 전압 의존성과 시간 의존성으로 부터 이미드막의 두께와 관련이 있음을 예측할수 있다. 그러나 전착된 막은 기판에 부착된 형태로 직접 측정하기가 곤란하였다. 샌드위치된 폴리이미드의 캐패시턴스에서 $d = \epsilon_0 \epsilon_r S / C$ 의 관계로 부터 계산에 의해 구할수 있으므로 전기영동전압을 40 V로 일정히 하고 영동시간을 각각 30초, 40초, 50초, 60초 로 하여 동일크기와 동일형상의 절연파괴 시험용 시편을 다수 제작하여 이들의 캐패시턴스를 측정하였다. 측정된 값중 불량시편에 의한 오차와 측정오차를 줄이기 위해 측정된 C 값중 가장 큰값 2개와 가장 작은 값 2개씩을 버린후 나머지 값들을 평균하여 취하였다. 이들 값으로 부터 계산된 이미드막의 두께를 시간에 대해 플로트하여 그림 6 에 도시하였다. 전착된 이미드막의 두께는 각각 2.13 μm , 2.69 μm , 3.16 μm , 3.94 μm 로서 영동 시간에 거의 비례적인 증가를 보였다.

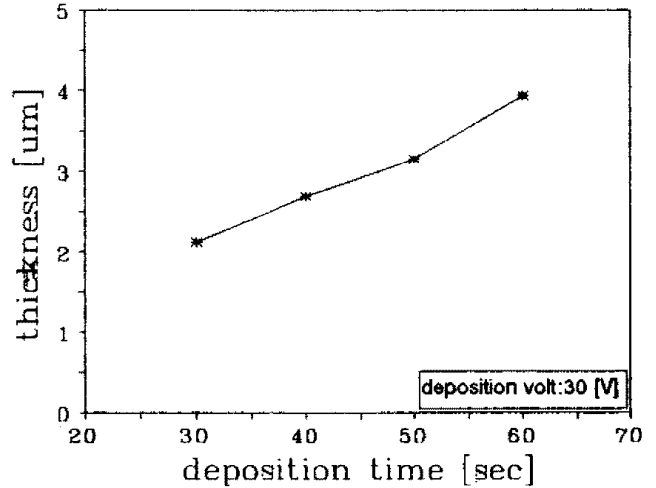


Fig. 6 Time dependance of the deposited film on thickness

4-4. 이미드 박막의 절연파괴특성

제작된 이미드 박막의 절연특성을 조사하기 위하여 상하부 전극간에 고전압 직류전원 장치를 이용하여 이들의 파괴 전압을 측정하여 그 결과를 그림 7 에 도시하였다. 측정에 사용된 시료는 5 V 의 전기영동 전압에 대해 영동 시간을 각각 20초, 25초, 30초, 35로 하여 제작된 것을 이용하였다. 이 시료에서 최초의 파괴 전압은 380V 이고 동일 시편에 대해 파괴시험을 반복함에 따라 450V, 550V, 545V, 590V, 597V, 637V 로 점차 파괴 전압이 점차 증가함을 관측할수 있다. 이와 같이 동일 시료에 대해 수십회 이상 파괴 시험을 반복할수 있는 것은 상하부에 증착한 시료의 두께를 수백 옴그스트롬 정도의 초박형으로 증착함으로써 전착시 혼입된 불순물이나 공기중의 먼지또는 기타 불순물에 의해 이미드막의 절연상태가 좋지 않은 부분이 비교적 낮은 전압에서 파괴가 일어나며 파괴되는 부분은 breakdown 시 흐르는 전류에 의해 그 부분의 전극이 자동적으로 제거 되도록 함으로서 다음번 파괴시에는 결함이 있는 부분의 영향을 받지 않도록 한것이다. 이와 같은 원리에 의해 파괴 시험을 반복함에 따라 파괴 전압은 서서히 증가하여 약 1140 V 근처에서 파괴전압이 포화됨을 알수 있다. 이 전압이 이미드 박막의 파괴 전압으로 이 전압으로 부터 파괴 전계를 구할수 있다. 파괴가 진행된 시료의 표면 형상을 관찰하기 위하여 광학 현미경으로 이를 관측하여 사진 2. 에 나타냈다. 사진으로 부터 파괴시 마다 제거된 상부전극의 흔적을 관측할수 있었다. 사진으로 는 관측이 되지 않지만 현미경으로 보면 비교적 낮

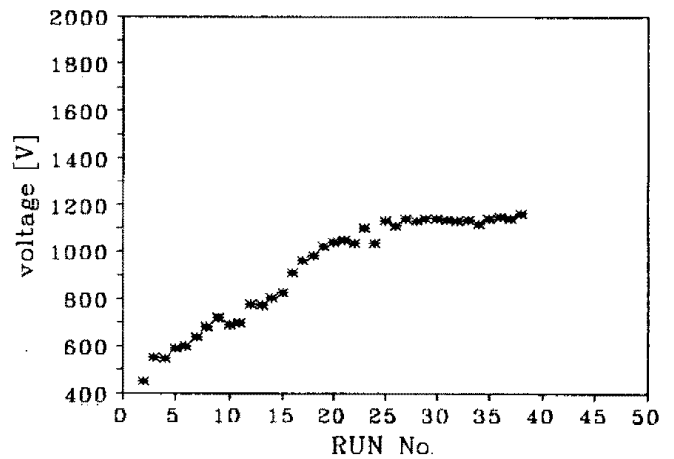


Fig. 7 Breakdown voltage vs Running No.

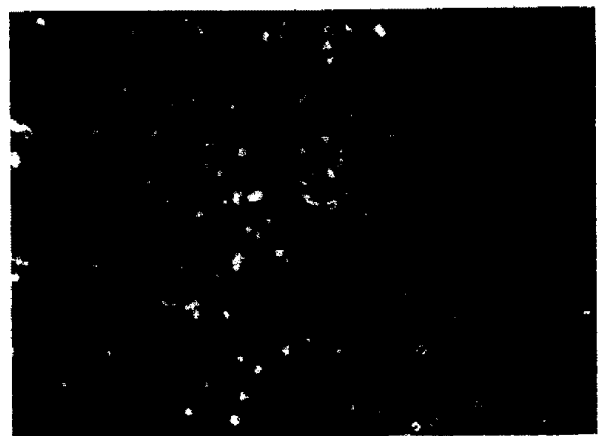


Photo. 2 Photograph of the surface of breakdowned imide film

은 전압에서 일어나는 파괴는 주로 상부전극과 하부 전극이 십자형으로 교차되는 변두리 지점에서 주로 일어나는것을 관측할수 있었으며 그 부분의 약한 부분이 제거됨에 따라 점차 파괴는 전극의 안쪽으로 진행되어 가는것을 관측할수 있었다.

5. 결 론

비수용성 에멀전으로 부터 전기영동법에 의해 폴리 이미드 박막을 제작하여 이들의 제작특성과 파괴 전압특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기영동중착시 흐르는 영동전류는 인가전압에 비례하며 영동시간이 증가함에 따라 점차 감소 하였다.
2. 전착된 이미드막의 두께는 영동시간에 거의 비례적인 관계를 나타냈다.
3. 40 V 의 영동 전압에 대해 30초간 전착시 이미 드막의 두께는 2.13 μm , 40초는 2.69 μm , 50초는 3.16 μm , 60 초는 3.94 μm 의 막이 얻어졌다.
4. 영동법에 의해 제작된 폴리이미드 막의 파괴 전압은 5 V의 영동전압으로 20 초간 전착시킨 경우 1140 V로 매우 우수한 절연특성을 나타냈으며 300°C 이상의 고온에서도 변형이 일어나지 않는 우수한 특성을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. M. UEBNER, KA M. NG, "Electrodeposition of polyimides from nonaqueous emulsion", J.A.P.S., Vol. 36, 1525-1540, 1988.
2. PETER J. SCHUBRT et al, "A polyimide-based capacitive Humidity sensor", IEEE Trans. on electronic devices, Vol. ED-32, No.7, 1985.
3. K.L. Mittal, "Polyimides, vol. 2"plenum press NewYork, 1984.