

진공증착중합법에 의해 제조된 폴리이미드박막의 절연파괴특성

A study on the electric breakdown of polyimide thin film fabricated by vapor deposition polymerization

이봉주*	인하대학교 전기공학과
김형권	인하대학교 전기공학과
김종석	대전산업대학 전기공학과
한상옥	충남대학교 전기공학과
박강식	충남전문대학 전기과
김영봉	인하전문대학 전기과
이덕출	인하대학교 전기공학과

Boong-Joo Lee*	Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.
Hyeong-Gweon Kim	Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.
Jong-Suk Kim	Dept. of Electrical Eng., Daejeon Ind. Univ.
San-Ok Han	Dept. of Electrical Eng., Choongnam Univ.
Kang-Sik Park	Dept. of Electrical Eng., Choongnam Jr. Tech. Col.
Young-Bong Kim	Dept. of Electrical Eng., Inha Jr. Tech. Col.
Duck-Chool Lee	Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.

Abstract

The experimental system used for vapor deposition polymerization (VDP) from PMDA (Pyromellitic dianhydride) and DDE (4,4'-diaminodiphenyl ether) were changed to PI (polyimide) thin films by thermal curing. The curing temperatures were 200°C, 250°C, 300°C, 350°C. When test number was 40, the electric breakdown strengths of PI were 1.21MV/cm, 3.94MV/cm, 4.61MV/cm, 4.55MV/cm according to curing temperatures.

1. 서 론

20세기에 고분자 성형기술의 발달로 많은 종류의 고분자재료가 출현되어 산업계와 인류문화 생활향상에 기여한 바 컸다. 그러나, 고분자 재료는 고온에서 열분해가 용이하게 일어나서, 고유의 특성이 상실되기 때문에 사용범위가 제한되어 왔다. 그래서 내열성 고분자에 대한 관심이 고조되어, 1960년대 방향족 폴리이미드가 출현하게 되었다.¹ 대표적인 내열성 고분자인 폴리이미드(Polyimide 이하 PI)수지는 전기적, 기계적 특성과 내방사선, 내약품성 및 내열성이 우수한 특성을 갖고 있어, 금속과 유리를 대신하여 전기·전자·반도체·자동차·항공우주등 산업전반에 걸쳐 소형 경량화, 고성능화, 고신뢰

화에 필수적 재료로 다양하게 쓰이고 있으며, 실용화를 향한 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재 고분자박막을 제작하는 방법에는 크게 건식법과 습식법이 있으며, 습식법에 비해 건식법은 용매를 사용하지 않아 박막에 용매의 잔존 문제가 없으며 진공중에서 박막이 만들어지므로 불순물의 혼입이 적다. 또한, 반도체 디바이스 제작시 일관시킨 건식프로세스에 의해 박막을 형성하는 것이 가능하며, 막 두께의 제어가 용이하고 박막을 배향제어 할 수 있는 가능성이 있다.²

본 연구에서는 건식법중의 하나인 진공증착중합(Vapor Deposition Polymerization:VDP)법을 이용하여 만든 증합박막은 복수의 다른 두 단량체가 진공중에서 가열증발되어 기판위에 입

사되면서 중합반응과 anhydride에 의한 아민
 아실화반응이 일어나 유기분자 관능기 자신의
 성질에 의해 중합되어 폴리아미산(Polyamic
 acid 이하 PAA)박막을 형성한다. 이 PAA는 열
 경화에 의해 PI가 된다. 이렇게 제작된 PI에 대
 한 절연파괴 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 박막제작

박막의 제작은 자체제작한 진공증착장치를
 사용하여 진공조내에서 Pyromelliticdianhydride
 (PMDA)와 4-4' Diaminodiphenyl ether(DDE)를
 중합하여 PAA를 만들고, 이를 열경화에 의해
 PI를 합성하였다.³

실험에 사용된 시약은 東京化成의 PMDA와
 DDE를 사용하였으며, 2×10^{-6} torr(Varian, Multi-
 Gauge ; $10 \sim 2 \times 10^{-10}$ torr)의 진공중에서 증발원
 을 증발온도제어기(한영전자, DX4)로 할로젠 램
 프를 가열하여 각각의 단량체를 증발시켰다.

증발단량체의량을 조절하기 위해 수정진동
 자 막두께 측정장치(MAXTEX, TM-103R)를
 사용하여 증발속도를 제어하여 두 단량체가 같
 은 속도로 증발하고 있을때 셔터를 열어 기판위
 에 중합막을 퇴적시켰다. 진공증착중합장치의
 개략도를 그림1에 나타내었다.

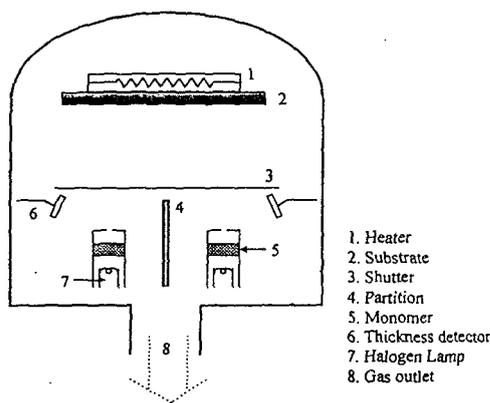


그림1. 진공증착중합장치의 개략도

절연파괴 특성을 측정하기 위해 하부전극은
 3mm폭의 알루미늄으로 증착하였고, 알루미늄의

안정화를 위해 400°C에서 10분간 열처리를 한후
 폴리이미드 박막을 성막시키고, 그 위에 수직위
 치로 3mm폭의 알루미늄으로 상부전극을 증착한
 MIM(Al-polyimide-Al)구조의 십자형으로 만들
 었다. 이와 같이 제작된 시편의 구조는 그림2과
 같다.

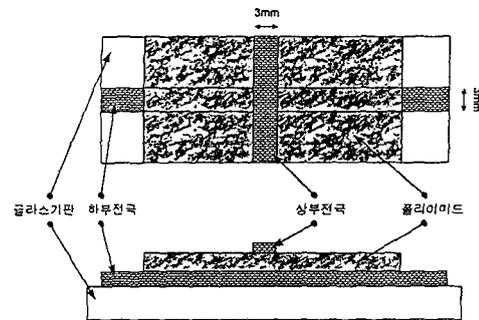


그림2. 제작된 시편의 구조

2.2 측정방법

절연파괴 특성은 Self-healing 절연파괴를 이
 용함으로써 동일시료에 대해 다수의 시험을 행
 할 수 있고 또한, 약점(weak spot)이 제거된 폴
 리이미드의 고유특성과 관련된 파괴 특성을 추
 구할 수 있는 절연파괴 방법을 행하였다. 상부
 전극을 하부전극보다 얇게 증착하였으며 상부전
 극에 (+)전압을 하부전극에 (-)전압을 인가하고
 서서히 상승시켜 절연파괴 전압을 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

자기절연회복(Self-healing)법⁴은 동일한 시료
 에 인가전압을 서서히 증가시키면서 불순물 등
 에 의한 절연의 취약부는 저전압에서도 상하전
 극간에 방전이 일어나며, 방전시 발생하는 열에
 의해 방전을 일으킨 지점의 중심에서 높은 열이
 발생하게 된다. 이때 방전이 발생하는 순간에
 전류를 신속히 차단하면 높은 열은 방전부분에
 만 국한되고, 넓은 범위로 확산되지 않고 방전
 부분만 국소적으로 전극이 용융, 기화됨으로서
 그 부분의 전극이 자동적으로 제거되도록 하는
 방법이다. 이와 같은 방법에 의해 절연이 취약
 한 부분만의 전극을 제거 한 후 동일한 시료에
 대해서 다시 인가전압을 저전압에서 점차 증가

시커가면 이전에 전극이 제거된 취약부는 다음 번 파괴시 작용을 하지 못하게 되며, 다른 불순물 입자에 의한 새로운 절연취약부에서 방전이 발생하고 그 부분의 전극이 제거된다. 이와 같은 실험을 수십회 이상 반복하면 불순물이 위치한 부분은 순차적으로 제거되어 절연파괴를 일으키는 전압은 점차 상승하게 되고 이 파괴전압은 더 이상 증가하지 않고 포화되며 이때 순수한 폴리이미드만의 파괴전계를 얻을 수 있다.

절연파괴 특성을 측정하기 위하여 폴리이미드 박막은 200°C, 250°C, 300°C, 350°C로 열경화하였으며, 이때 주사전자현미경(SEM)과 엘립소메타(ellipsometer)를 이용하여 200°C, 250°C, 300°C, 350°C로 경화한 박막의 두께는 각각 0.34 μm, 0.33 μm, 0.32 μm이며 막이 균일함을 알 수 있었다.

진공증착중합된 박막(PAA)을 200°C, 250°C, 300°C, 350°C로 열경화시킨 PI박막을 전압상승률 50 V/sec로 하여 자기절연회복법에 의해 측정된 절연강도특성을 그림3에 각각 나타내었다.

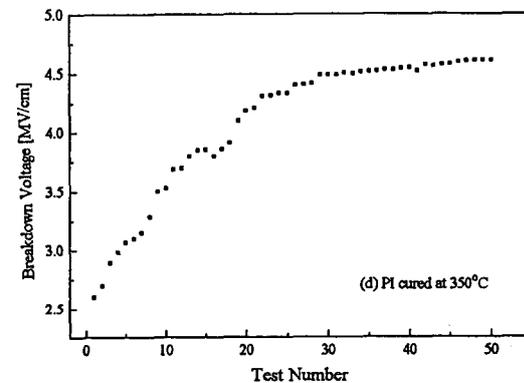
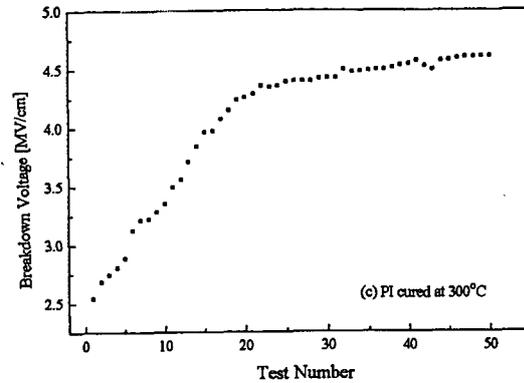
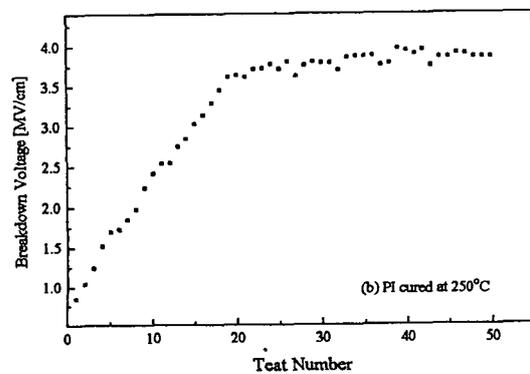
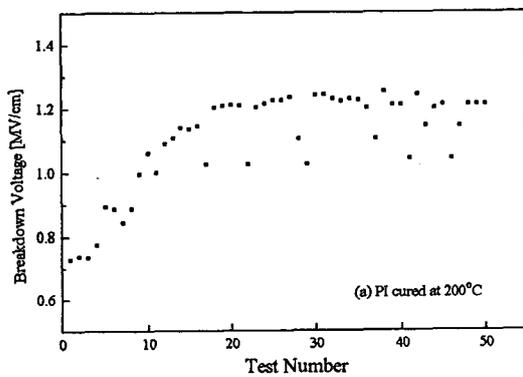


그림3. 열경화온도에 따른 폴리이미드박막의 파괴횟수에 따른 절연파괴특성
 (a) 200°C에서 열경화시킨 경우
 (b) 250°C에서 열경화시킨 경우
 (c) 300°C에서 열경화시킨 경우
 (d) 350°C에서 열경화시킨 경우

그림 3를 보면 200°C로 열경화시킨 박막에서는 파괴회수가 증가하여도 파괴가 산발적으로 발생하는데 그것은 내부불순물에 의한 것으로 생각할 수 있다. 그러나 250°C~350°C로 열경화시킨 박막은 전형적인 Self healing의 특성과 같이 파괴전계가 점근선적인 특성을 보이고 포화가 일어남을 알 수 있다. 그림 4는 파괴횟수가 40회일때 각각의 절연파괴 전압을 나타낸다. 200°C, 250°C, 300°C, 350°C에서 열경화시킨 박막의 절연파괴 강도는 각각 1.21MV/cm, 3.94MV/cm, 4.61MV/cm, 4.55MV/cm임을 알 수 있고 열경화온도가 증가함에 따라 절연파괴 강도는 증가함을 알 수 있으며 불순물에 의한 절연취약부도 적은 것으로 생각된다.

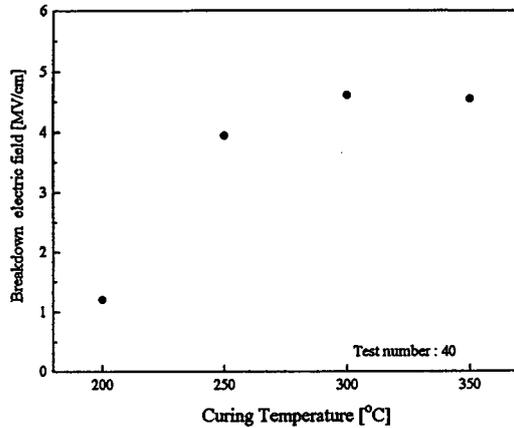


그림4. 파괴횟수가 40일 때 열경화온도에 따른 폴리이미드의 절연강도

4. 결 론

본 연구실에서 제작한 진공증착증합장치에 의해 단량체인 PMDA와 4,4'-DDE로 제조된 폴리이미드 박막의 절연파괴 특성으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 단량체인 PMDA와 DDE에 의해 증착증합된 박막은 폴리아믹산이고, 이를 열처리함으로써 폴리이미드로 축중합 함을 알았다.
- ② 열처리온도가 증가함에 따라 박막의 두께는 감소하였다.
- ③ 열처리온도가 증가함에 따라 절연파괴 강도는 증가함을 알았다

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

참 고 문 헌

- [1] A.M. Wilson, "Polyimides: Synthesis, Characterization and Application", ed. by K.L. Mittal, vol. II, p715, Plenum, New York and London, 1980
- [2] 四田 政幸, "ポリイミド蒸着膜の作成と應

用" 平年2年 電氣・情報關聯學會 聯合大會 (1990) pp.2-102 ~ 2-105

[3] W. Volksen, "Molecular Weight Dependence of Mechanical Properties of Poly (p,p'-oxydiphenylene Polypyromellitimide) Films" J. Poly. Sci : Part B : Poly. Phys. Vol.25 (1987) pp.2487-2495

[4] N. KLEIN, IEEE Trans on Electron Devices, ED-13(11), 788 (1966)