

진공증착 중합법에 의해 제조된 폴리이미드 박막의 내열 및 전기적 특성

이 봉 주[†] · 김 형 권* · 김 영 봉** · 박 광 현*** · 이 덕 출

인하대학교 공과대학 전자·전기·컴퓨터공학부, *나고야대학교 전기공학과,

인하공업전문대학 전기과, *제일엔지니어링

(1997년 2월 13일 접수)

Heat-Resistant and Electrical Properties of Polyimide Thin Film by Vapor Deposition Polymerization Method

Boong-Joo Lee[†], Hyeong-Gweon Kim*, Young-Bong Kim**, Kwang-Hyun Park***, and Duck-Chool Lee

School of Electrical & Computer Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Electrical Engineering, Nagoya University, Nagoya, 464-01, Japan

**Electrical Engineering, Inha Tech. Jr. Coll., Incheon 402-751, Korea

***Jaeil Eng. Ltd., Kangrung, 210-111, Korea

(Received February 13, 1997)

요약: 건식법인 진공증착 중합법에 의해 폴리이미드 박막을 제조하고, 이 폴리이미드 박막이 반도체 분야에서 절연막으로 응용되는가를 연구하였다. 본 연구실에서 제작한 진공증착 중합장치로 PMDA (pyromellitic dianhydride)와 DDE (4,4'-diaminodiphenyl ether) 단량체로 폴리이미드 박막을 형성할 수 있었고, 이를 열경화함으로써 폴리이미드 박막이 형성되었다. 이때 열경화 온도는 300 °C가 최적이고 폴리이미드 박막의 20000시간 동안 견딜 수 있는 온도는 대략 230 °C임을 예측할 수 있고, 주파수 10 kHz와 25 °C~200 °C 온도영역에서 비유전율은 3.9~3.5, 유전정접은 0.008이며, 저항률과 절연파괴 강도는 각각 $3.2 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$, 4.61 MV/cm이다.

ABSTRACT: Thin films of polyimide (PI) were fabricated by vapor deposition polymerization method (VDPM) of dry processes and studied in the aspect of insulator characteristic for applications in the semiconductor devices. Polyamic acid (PAA) thin films fabricated by vapor deposition polymerization (VDP) from PMDA (pyromellitic dianhydride) and DDE (4,4'-diaminodiphenyl ether) were changed to PI thin films by thermal curing. The curing temperature was 300 °C and PI can be endured at 230 °C for 20000 hr. It exhibited the relative permittivity of 3.9-3.5 and dissipation loss factor of 0.008 at frequency of 10 kHz in the temperature range from 25 °C to 200 °C. The resistivity was approximately $3.2 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$ and the dielectric breakdown strength was 4.61 MV/cm.

Keywords: polyimide (PI), vapor deposition polymerization method (VDPM), insulator.

서 론

20세기에 고분자 성형기술의 발달로 많은 종류의 고분자재료가 출현되어 산업계와 인류문화 생활향상에 기여한 바 컸다. 그러나, 고분자재료는 고온에서 열분해가 용이하게 일어나서, 고유의 특성이 상실되

기 때문에 사용범위가 제한되어 왔다. 그래서, 내열성 고분자에 대한 관심이 고조되어, 1960년대에 방향족 폴리이미드가 출현하게 되었다.¹

폴리이미드의 구조적인 특징은 방향족 사이에 -O-, -NH-, -CO- 등이 연결되어 있기 때문에 뛰어난 열안정성, 내화학적 및 전기적 특성이 있다고 알려져

있고, 전기분야에서는 에나멜선, 주형재료 및 성형재료 등 주로 절연재료로써 다양하게 사용되며 전자산업분야에서는 반도체소자 혹은 관련디바이스에 응용되고 있다.²

반도체 공정에서 사용되는 폴리이미드 박막은 습식법으로 주로 제조하여 사용하고 있는데, 습식제조는 용매가 잔존하고, 용매증발시에 생기는 내부응력의 불균일성 및 용매로 인한 인체에 해로운 영향 등 문제가 많다. 그러나, 건식법으로 폴리이미드 박막을 제조하는 것은 습식의 단점을 보완하여 주며, 구조 및 막두께 제어의 용이성, 외부로부터의 오염방지 등 장점이 있다. 특히, 반도체소자 제작시 절연막이나 보호막을 건식법으로 제조하게 되면 반도체 공정을 진공 중에서 일괄적으로 진행할 수 있으므로 제조공정을 단순화시킬 수 있는 가능성이 있다.

폴리이미드 박막이 반도체 절연막으로써 이용되려면, 초박막화가 가능해야 하고 신뢰성있는 절연성 및 열안정성이 있어야 하며, 미소거리 배선간 정전용량의 문제점을 고려하여 양호한 유전특성을 가져야 한다.

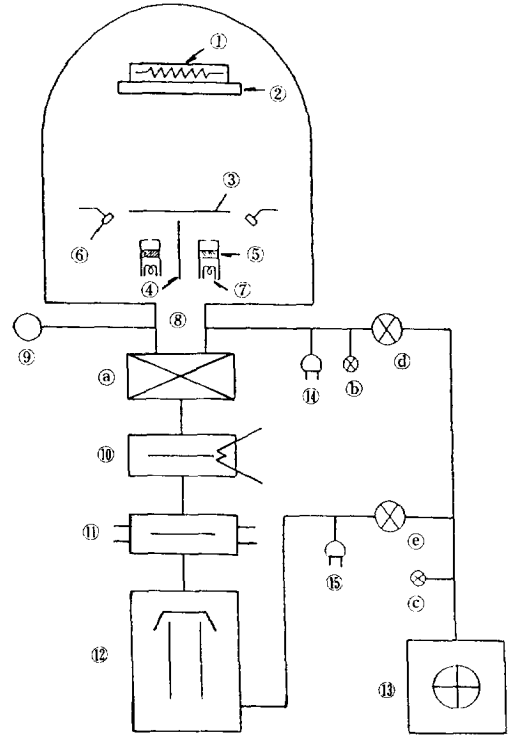
종래 습식법으로 제조하여 오던 폴리이미드 박막을 본 연구에서는 건식법인 진공증착 중합법으로 제조하기 위하여 진공증착 중합장치를 제작하고 이를 이용하여 제조된 박막의 분자구조 분석으로 폴리이미드 박막형성 가능성을 확인하고, 이 폴리이미드 박막이 반도체소자의 절연막으로써 응용성 유무를 검토하기 위하여 내열특성 및 전기적 특성을 측정 분석하였다.

실 험

본 연구실에서 제작된 진공증착 중합장치의³ 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. 실험에 사용된 시약은 東京化成의 특급시약인 PMDA (pyromellitic dianhydride)와 DDE (4,4'-diaminodiphenyl ether)이고, 단량체의 증발율은 각각의 열원인 할로겐 램프로 온도를 제어하며 수정진동자 막두께 측정장치 (MAXTEX, TM-103R)를 이용하여 화학량론적인 물비가 되었을 때 셔터를 열어 기판위에 중합막을 증착시켰다.

실험의 조건은 Table 1에 요약하였다.

분자구조와 이미드화도의 측정을 위해 폴리이미드 박막을 KBr 단결정판 위에 형성시켰고, 적외선 분광분석기 (FT-IR, Nicolet model 520)를 이용하여 파



① Heater, ② Substrate, ③ Shutter, ④ Partition, ⑤ Mono-gauge, ⑥ Thickness Monitor, ⑦ Ion gauge, ⑧ Gas outlet, ⑨ Halogen Lamp, ⑩ Cold trap, ⑪ Water baffle, ⑫ Oil diffusion pump, ⑬ Rotary pump, ⑭ TC gauge 1, ⑮ TC gauge 2, (a) Main valve, (b) Vent valve, (c) Release valve, (d) Roughing valve, (e) Foreline valve.

Figure 1. Schematic diagram of vapor deposition polymerization apparatus.

Table 1. Experimental Condition of Vapor Deposition Polymerization

	PMDA	DDE
deposition temperature	195 ± 1 °C	145 ± 1 °C
pressure (during deposition)	> 2 × 10 ⁻⁵ Torr	
deposition rate	~ 326 Å/min	
source-substrate distance	380 mm	
substrate	glass or KBr	

수 4000~400 cm⁻¹와 해상도 4.0 cm⁻¹으로 측정하였다.

내열특성은 열중량-시차열분석기 (TG-DTA, DuPont 2000)를 이용하여, TG곡선의 5% 중량감소온도인 T_{TG}를 측정하였다.

전기적 특성을 측정하기 위해 하부전극은 3 mm 폭의 알루미늄으로 증착하였고, 알루미늄의 안정화를 위해 400 °C에서 10분간 열처리를 한 후 폴리이미드 박막을 성막시키고, 그 위에 수직위치로 3 mm 폭의 알루미늄으로 상부전극을 증착한 MIM (Al-polyimide-Al)구조의 십자형으로 만들었다.

유전특성은 300 °C로 열처리한 폴리이미드를 10 kHz 주파수와 25~200 °C 온도범위에서 임피던스 분석기 (impedance analyzer, Hewlett Packard, LF 4192A)를 이용하여 측정하였다.

전도전류는 시편에 전계 31.25 kV/cm를 일정하게 인가하고 상온에서 150 °C까지 변화시키면서 미소전류계 (Takeda Riden, TR9461)로 측정하였다.

절연과피강도의 측정은 자기회복 (self-healing)법을 이용하여 측정하였으며, 자기절연회복의 특성을 개선하기 위하여 상부전극은 하부전극에 비해 얇게 증착하였다. 이때, 하부전극에는 부전압을 인가하였고, 상부전극에는 정전압을 인가하였다.

결과 및 고찰

분자구조 분석. 일반적으로 anhydride와 diamine계 단량체는 아미드화 (amidation) 반응을 거쳐 폴리아미산이 되고, 이를 열경화함으로써 폴리이미드가 형성된다.

진공증착 증합막을 150, 200, 250, 300 및 350 °C로 각각 한시간 동안 열경화시킨 막과 열경화시키지 않은 막의 적외선 흡수 스펙트라를 Fig. 2에 나타냈다.

열경화시키지 않은 진공증착 증합막은 C=O 신축진동에 의한 1720 cm⁻¹ 피이크, amide 결합에 의한 1650 cm⁻¹ 피이크, 2차 아미드의 N-H 신축진동에 의한 1540 cm⁻¹ 피이크, C=C 신축진동에 의한 1500 cm⁻¹ 피이크가 보여 폴리아미산 박막임을 알 수 있었고, 열경화시킨 막은 이미드 특성피이크인 1780, 1720, 1380, 720 cm⁻¹의 이미드 흡수피이크가 현저히 나타났고, amide 결합에 의한 1650 cm⁻¹의 피이크는 줄어들었다.⁴ 그러므로, 열경화 온도가 증가함에 따라 폴리아미산 박막은 가교반응과 탈수반응에 의해 폴리이미드 박막으로 변환되어짐을 알 수 있다.

이때 최적의 열경화 온도를 분석하기 위해 Fig. 2에서 기준피이크를 1500 cm⁻¹로 했을 때 각각의 피

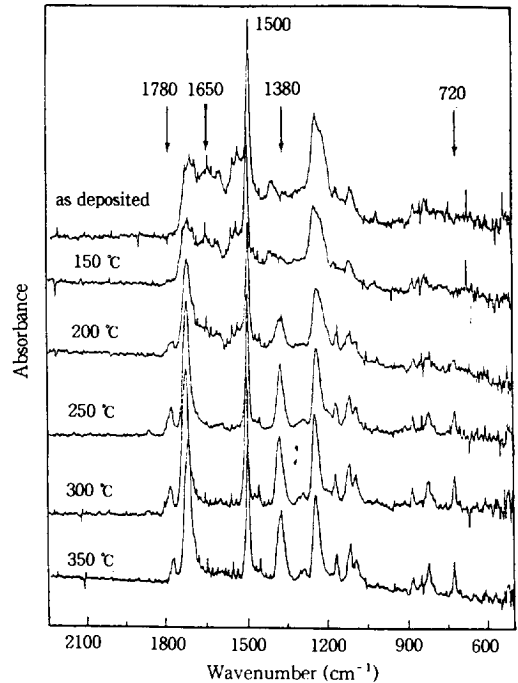


Figure 2. FT-IR spectra of PI thin films as a function of curing temperature.

이크들에 대한 흡수강도를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 1500 cm⁻¹는 단량체 DDE의 C=C 신축진동에 의한 단량체의 주쇄피이크이기 때문에 실질적으로 이미드화에는 영향을 미치지 못하여 기준피이크로 설정하였고 base-line법에 의해 각각의 흡수 피이크들의 이미드화도를 결정하였다.^{5,6} 그림에서 보듯이 경화온도의 증가에 따라 amide bonding에 의한 1650 cm⁻¹ 피이크는 감소하다가 대체적으로 평행되며, 이미드 특성피이크인 1780, 1380, 720 cm⁻¹는 증가하다가 평행이 되는 경향을 볼 수 있다. 이와 같이 모든 peak들의 흡수강도는 300 °C 이상에서는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

이와 같은 결과로부터 폴리아미산 박막은 시편의 열경화 온도가 증가함에 따라 폴리이미드로 변화되어지고, 이때 적합한 열경화 온도가 300 °C임을 알 수 있다.

내열특성. 일반적으로 재료의 수명을 예측하기 위하여 열중량 분석 (thermogravimetry analysis)을 이용하고 있으나, 다른 고분자재료와 다르게 폴리아

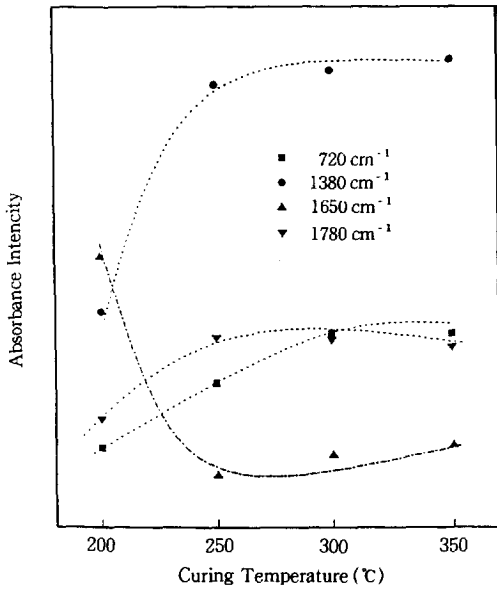


Figure 3. Change of absorbance intensity of PI thin films as a function of curing temperature.

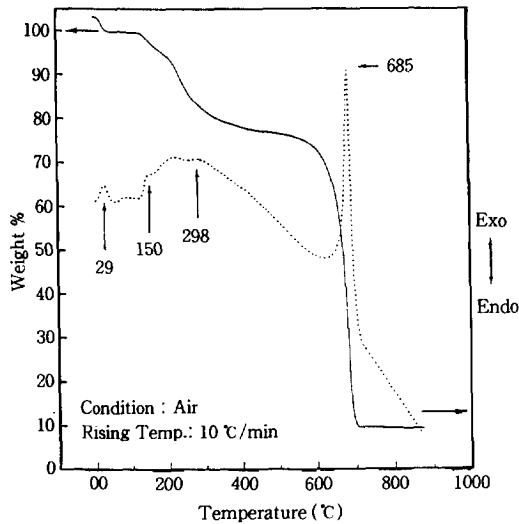


Figure 4. TG-DTA curve of polyamic acid film.

미드막과 폴리이미드막 등과 같은 내열특성을 지닌 재료에 대한 수명예측은 곤란한 점이 많다.

그래서, Brown은 T_{TG} (TG곡선의 5% 중량감소 온도)와 ASTM D2307, IEEE No. 57법에 의해 측정된 T_{20000} (20000시간 동안 견딜 수 있는 온도)를 비교하였고 이에 대한 상관곡선을 제시하여 수명예측

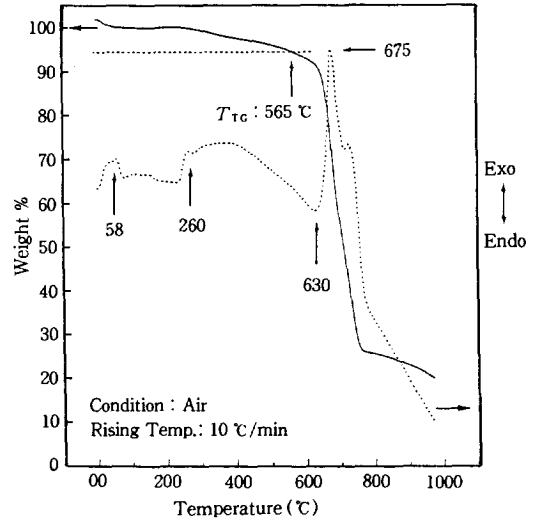


Figure 5. TG-DTA curve of polyimide film.

을 하고 있다.⁷ 본 연구에서는 이러한 방식의 결과와 비교분석하여 폴리이미드 박막의 내열특성을 조사하였다.

폴리아믹산의 TG-DTA를 Fig. 4에 나타내었다.

TG곡선을 보면, 실온에서 700°C의 온도범위 사이에서 대체적으로 네부분으로 나누어짐을 알 수 있다. 실온~150°C 사이와 300~500°C 사이의 온도 범위에서는 열중량감소가 없는 부분이며, 150~300°C 사이와 500~700°C 부근에서는 급격한 열중량 감소가 일어나고 있음을 알 수 있다. 이것은 DTA곡선에서 알 수 있듯이 150~300°C 온도에서는 폴리아믹산이 폴리이미드로 탈수개환하면서 발생하는 물질로 인하여 발열반응에 의한 중량감소가 보이며, 300~500°C 부근에서는 반응피크와 중량감소가 보이지 않고 있어 폴리아믹산이 폴리이미드로 변화된 부분이라 생각된다. 또한, 500°C 이상에서는 큰 발열 피크가 보여 열분해가 일어나고 있음을 알 수 있다.

분자구조 분석에서 알 수 있었던 최적온도인 300°C에서 1시간 열경화시켜 만든 폴리이미드 박막의 TG-DTA 특성을 Fig. 5에 나타낸다.

TG곡선을 보면 실온에서 700°C의 온도범위에서 대체적으로 세부분으로 나누어지는 현상을 보인다. 실온에서 260°C까지는 중량감소가 보이지 않고, 260~600°C 온도에서는 적은 중량감소가 보이며, 600°C 이상에서는 급격한 중량감소가 일어나고 있

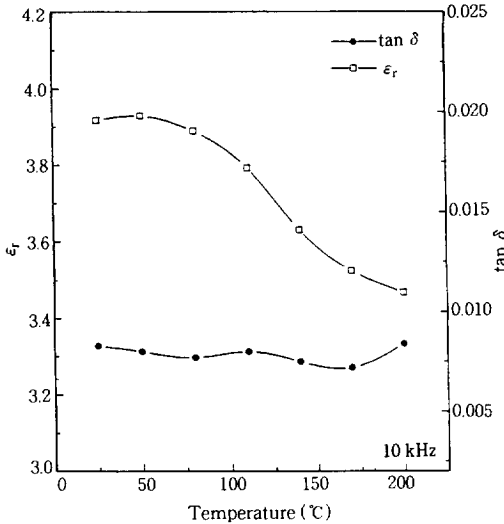


Figure 6. Characteristic of relative permittivity and $\tan \delta$ vs. temperature.

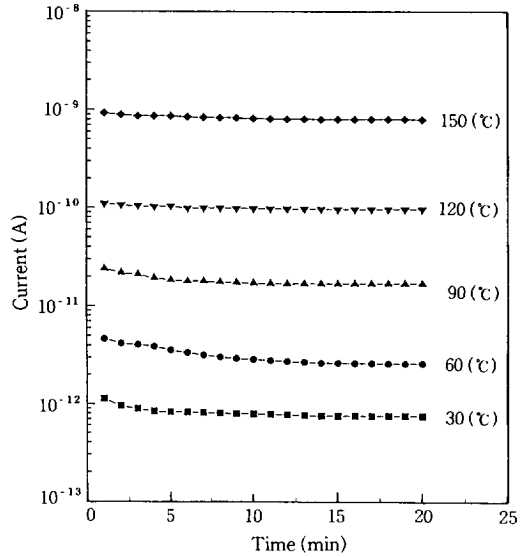


Figure 7. Current variations as a function of time.

다. 폴리아믹산의 TG-DTA와 다르게 150 °C 부근에서 탈수개환에 따른 TG의 중량감소 및 DTA의 반응피크가 나타나지 않음을 알 수 있고, 600 °C 부근까지 급격한 중량감소가 보이지 않고 있다.

그러므로 폴리이미드 박막의 TG곡선의 5% 중량감소 온도가 565 °C임을 알았다.

진공증착중합에 의해 제조된 폴리이미드 박막은 Brown에 의해 제안된 상관곡선으로부터⁷ 대략 230 °C에서 20000시간 전달 수 있을 것으로 예측되는 고내열성 재료임을 알았다.

전기적 특성. 진공증착 중합법으로 제조된 폴리이미드 박막이 반도체 절연막으로써 응용 가능성 유무를 분석하기 위해 현재 반도체 절연막으로 이용되고 있는 SiO₂의 전기적 특성과⁸ 비교하고자 한다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 폴리이미드 박막의 제조조건은 최적 열경화 온도인 300 °C로 일정하게 하였다. 이때 박막의 두께는 주사전자현미경 (SEM)과 엘립소메타 (ellipsometer)를 이용하여 측정된 결과 0.33 μm이었다.

주파수를 10 kHz로 일정히 하고 온도변화에 따른 비유전율과 유전정접 특성을 Fig. 6에 나타내었다.

비유전율은 상온에서 70 °C 부근까지 변화가 적으며, 그 이후의 온도에서 감소하고 있다. 일반적인 비유전율의 특성에서 알 수 있듯이 쌍극자 모멘트의 회

전은 전계작용과 열에너지 작용 중 어느 작용에 지배되는가에 따라 변화하게 되며 시료의 변환점이 70 °C 부근에 있음을 알 수 있다. 또한 유전정접은 온도증가와 관계없이 대체적으로 안정된 낮은 값을 보이고 있어 온도에 따른 손실의 변화가 적다고 생각된다.

주파수 10 kHz에서 본 폴리이미드 박막은 실온에서 200 °C의 온도영역에서 비유전율이 3.9~3.5 정도이고, 유전정접은 대략 0.008을 나타내고 있다. 이로부터 SiO₂ 박막의⁸ 비유전율이 3.5~4.0의 값과 비슷한 값을 보이고 있음을 알았다.

MIM구조인 폴리이미드 박막에 전계 31.25 kV/cm를 인가하고 온도변화에 따른 *i-t* 특성을 Fig. 7에 나타내었다.

일반적인 절연체와 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 시료내 캐리어가 열에너지에 의해 활성화되므로써 전도전류는 증가하고 있다. 온도를 일정히 하고 전계를 인가하였을 때, 시간경과에 따른 전도전류의 변화는 90 °C까지의 온도영역에서는 시료내부의 쌍극자들이 전계방향으로 배열함으로써 나타나는 흡수전류 성분과 쌍극자 배열이 완전히 이루어진 후 박막내의 결합과 불순물 등에 의한 평행누설 전류성분이 나타나고 있음을 알 수 있다. 120~150 °C 온도영역에서는 흡수전류가 나타나지 않고 평행누설 전류가 지배적으로 흐르고 있는데, 이는 Debye 이론에서 알 수

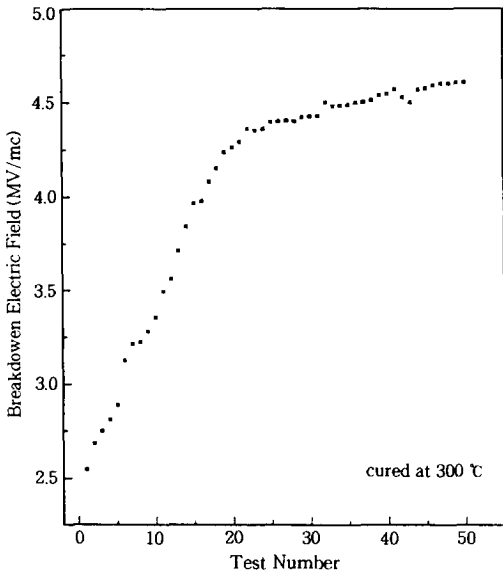


Figure 8. Characteristic of dielectric breakdown.

있듯이 고온영역에서는 쌍극자 배열이 잘 이루어지지 않기 때문이라고 생각된다.

이러한 결과로부터 본 폴리이미드 박막은 경과시간 10분일 때 상온에서 $3.2 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ 을 나타내며, 이 값은 일반적인 SiO_2 막의⁸ 저항율인 $10^{16} \Omega \text{cm}$ 에 비해 약간 낮은 값을 보이지만 절연성이 좋은편으로 볼 수 있다.

박막형 절연막에서는 매우 작은 불순물에 의해서도 절연특성이 많은 영향을 받게 되기 때문에 막 고유의 절연내력에 영향을 주는 불순물을 제거하여야만 박막 자체의 순수한 절연파괴 강도를 구할 수 있다. 그러므로 막 두께가 매우 얇은 박막형 절연재료의 경우 절연파괴는 자기절연 회복법을 이용하면 보다 정확한 파괴전계를 구할 수 있다.⁹

자기절연 회복법에 의하여 측정회수의 증가에 따른 절연파괴 강도특성을 Fig. 8에 나타내었다.

측정회수가 증가함에 따라 절연강도는 점근선적으로 증가하여 측정회수가 40회일 때 파괴전계가 포화 상태를 보이고 있다. 이와 같은 현상은 측정회수가 증가함에 따라 불순물에 의한 절연의 취약부부터 낮은 전계에서 파괴가 발생하여, 실험을 수십회 이상 반복하면 불순물이 위치한 부분은 순차적으로 제거되어 파괴전계는 점차 상승하게 되어 순수한 폴리이미

드만의 파괴전계를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

이 결과로부터 측정회수가 40회일 때 절연파괴강도가 4.61 MV/cm 값을 나타내며, SiO_2 의⁸ 절연파괴강도인 1~10 MV/cm 범위에 있으므로 동일한 범위로 간주할 수 있다.

결 론

본 연구실에서 제작한 진공증착 증합장치에 의해 PMDA와 DDE로 제조된 폴리이미드 박막의 분자구조, 내열특성 및 전기적 특성으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단량체 PMDA와 DDE에 의해 증착증합된 박막은 폴리아믹산의 형태였고, 이를 열경화시킴으로써 폴리이미드로 축증합함을 알았으며, 열경화의 최적온도는 300 °C임을 제시할 수 있다.

2. 폴리이미드 박막의 5% 증량감소 온도는 565 °C이고, 이것은 대략 230 °C에서 20000시간 견딜 수 있음을 예측할 수 있다.

3. 폴리이미드 박막은 주파수 10 kHz, 상온~200 °C 온도범위에서 비유전율은 3.9~3.5이고, 유전정접이 0.008임을 알았다. 또한, 저항율은 $3.2 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$, 절연파괴는 4.61 MV/cm임을 알았다.

4. 상기 측정된 전기적 특성의 수치는 현재 반도체 공정에 사용되고 있는 SiO_2 와⁸ 비슷한 특성을 보이고 있으므로 건식법인 진공증착 증합법으로 제조한 폴리이미드박막이 반도체소자의 절연막으로 응용될 가능성이 있음을 제시할 수 있다.

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

참 고 문 헌

1. A. M. Wilson, "Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications", ed. by K. L. Mittal, vol. II, p. 715. Plenum, New York and London, 1980.
2. Y. Takahashi, M. Iijima, K. Inagawa, and A. Itoh, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5(4), 2253 (1987).
3. H. G. Kim and D. C. Lee, *J. Kieeme*, 9(8), 776 (1996).
4. T. Takekoshi, "Polyimides: Fundamentals and Appli-

- cations", ed. by M. K. Ghoh, p. 18, Marcel Dekker, New York, 1996.
5. Y. Ito, M. Hikita, T. Kimura, and T. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Physics*, **29**(6), 1128 (1990).
 6. J. R. Salem, F. O. Sequeda, J. Duran, and W. Y. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**(3), 369 (1986).
 7. G. P. Brown, D. T. Haarr, and M. Metlay, *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **EI-8**(2), 36 (1973).
 8. H. Satou, H. Suzuki, and D. Makino, "Polyimides", ed. by D. Wilson, p. 230, Chapman & Hall, USA, 1990.
 9. N. Klein, *IEEE Trans on Electron Devices*, **ED-13**(11), 788 (1966).