

A Study of The Photosensitive Characteristic and Fabrication of Polyimide Thin Film by Dry Processing

李 鵬 周[†]
(Boong-Joo Lee)

Abstract - Thin films of polyimide (PI) were fabricated by a vapor deposition polymerization method (VDPM) and studied for the photosensitive characteristic. Polyamic acid (PAA) thin films fabricated by vapor deposition polymerization (VDP) from 6FDA and 4-4' DDE were converted to PI thin films by thermal curing. From AFM and Ellipsometer experimental, the films thickness was decreased and the reflectance was increased as the curing temperature was increased. Those results implies that thin film is uniform. From UV-Vis spectra, PI thin films showed high absorbance in 225~260 [nm] region.

Key Words : polyimide, vapor deposition polymerization (VDP)

1. 서 론

폴리이미드의 구조적인 특징은 방향족 사이에 -O-, -NH-, -CO- 등이 연결되어 있기 때문에 뛰어난 열안정성, 내화학성 및 전기적 특성이 있다고 알려져 있고, 전기분야에서는 에나멜성, 주형재료 및 성형재료 등 주로 절연재료로써 다양하게 사용되며 전자산업분야에서는 반도체 소자 혹은 관련디바이스에 응용되고 있다.[1]

반도체공정에서 사용되는 폴리이미드 박막은 습식법으로 주로 제조하여 사용하고 있는데, 습식제조는 용매가 잔존하고, 용매 증발시에 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 오염 방지등 장점이 있다. 특히, 반도체 소자 제작시 절연막이나 보호막을 건식법으로 제조하게 되면 반도체 공정을 진공중에서 일괄적으로 진행할 수 있으므로 제조공정을 단순화시킬 수 있는 가능성이 있다.

종래 습식법으로 제조하여 오던 폴리이미드 박막을 본 연구에서는 6FDA(Hexafluoroisopropyliden-2,2-bis[phthalic anhydride]) 와 DDE(4,4'-diaminodiphenyl ether)의 두 단량체(monomer)를 사용하여 건식법인 진공증착 중합법으로 제조하였다. 제조공정의 변화에 따른 폴리이미드 박막의 물성 특성을 보았으며, 건식법에 의해 제조된 폴리이미드 박막의 광과장에 따른 스펙트럼 특성을 보았다.

2. 실 험

2.1 진공증착 중합법에 의한 폴리이미드 합성

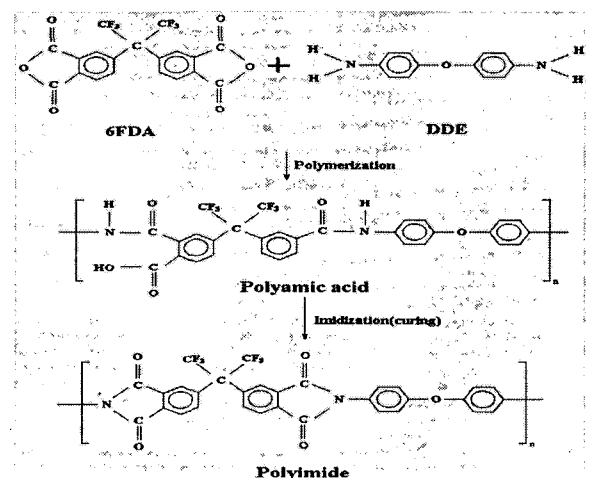


그림 1 진공증착중합에 의한 폴리이미드의 합성기구
Fig. 1 The mechanism of polyimide synthesis during VDP

건식법의 하나인 진공증착중합(Vapor Deposition Polymerization: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 폴리아믹산(Polyamic acid 이하 PAA)박막으로 중합된다. 합성된 폴리아믹산을 열경화(thermal curing)나 탈수제(dehydrating agent)를 사용하여 고리탈수화(cyclodehydration)반응으로 폴리이미드가 제조된다. 그림 1에는 6FDA와 DDE단량체가 증발되어 기판상에서 폴리아믹산 박막으로 중합되고 열경화에 의해 폴리이미드로 되는 중합기구를 개략적으로 나타내었다.[2]

[†] 교신저자, 正會員 : 仁荷大學教 電子電氣工學部 機能性薄膜研究室 · 工博

E-mail : aprilb@empal.com

接受日字 : 2006年 11月 4日

最終完了 : 2006年 11月 18日

2.2 폴리이미드박막의 제조

진공증착증합장치는 크게 전원부, 배기 및 진공검출, 증발 속도검출부로 나뉘어져 있다. 열원은 할로젠 램프의 복사열을 이용하였고, Substrate와 단량체의 증발속도 제어는 PID 온도 조절기(한영전자, HY-P100, DX4)를 사용하였다. 배기는 로터리 펌프와 확산펌프를 이용하여 10^{-6} torr이하의 진공으로 하였으며, 진공의 검출은 Vacuum ionization gauge (Varian, Multi-Gauge: $10 \sim 2 \times 10^{-10}$ torr)를 사용하여 측정하였다. 단량체의 증발속도는 수정진동자 막두께 측정장치 (MAXTEX, TM-103R)를 사용하여 관찰하였다.

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

표 1 진공증착증합의 실험조건
Table 1 Experimental condition of VDP

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

3. 실험 결과

3.1 박막특성 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 증착증합법으로 제조된 박막의 분자구조 분석을 행하여 원하는 PI박막임을 확인하고자 하였다.

제조된 박막의 분자구조 변화를 각각 그림 2에 나타내었다. 그림은 경화시키지 않은 박막과 200°C, 250°C, 300°C에서 각각 1시간 동안 경화시킨 박막의 IR스펙트럼이다. 그림에서 방향족 화합물의 벤젠고리내 C=C결합의 신축 진동으로 인한 1500cm^{-1} 피이크는 단량체의 주쇄이기 때문에 이미드화의 정도를 알아보려고 내부표준피이크로 채택하여 나타내었다.[3]

그림에서 열경화시키지 않은 박막(as-deposited)에서는 C=O기에 대한 피이크가 1720cm^{-1} 에서, 2차 아미드의 카보닐 신축에 의한 피이크가 1650cm^{-1} 에서, 2차 아미드의 N-H피이크인 1540cm^{-1} , 그리고 C=C결합의 신축 진동인 1500cm^{-1} 피이크가 나타난다. 그러나 열경화시킨 박막의 경우 여러 피이크가 소멸되면서 이미드 특성피이크[4]인 1780cm^{-1} 피이크(anhydride의 카보닐 신축에 의한 피이크), 1380cm^{-1} 피이크(C-N결합의 신축 진동에 의한 피이크), 720cm^{-1} 피이크(이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 피이크)가 나타나고 있으며, 열경화온도가 증가하면서 이미드 특성 피이크가 증가하는데 이는 열경화에 의해 축합반응이 일어나 탈수개환되어 폴리이미드가 되는 것으로 설명할 수 있다.

타원편광해석계를 이용하여 폴리이미드 박막의 두께와 굴절율을 측정하여 그림 3에 나타내었다. 이때 광원의 파장은 6343nm 이고 입사각은 70° 이다. 그림에서 보면, 열경화 온도의 증가에 따라 제조된 박막의 두께는 감소되고, 굴절율은 증가됨을 알 수 있다. 이는 열경화 온도가 증가하면 박막의 내부기둥 구조가 감소되어 박막의 부피가 감소되면서 일어나는 현상이라 생각된다. 즉 열경화 온도가 증가함에 따라 박막의 조밀도(packing density:p)[5]의 증가로 인해 굴절율이 증가되고 두께가 감소됨을 알 수 있다.

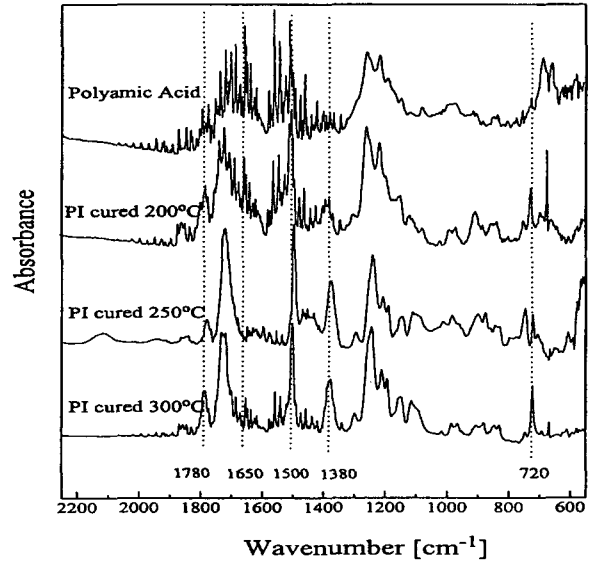


그림 2 진공증착증합막의 열경화온도에 따른 FT-IR
Fig. 2 FT-IR spectra as a function of curing temp.

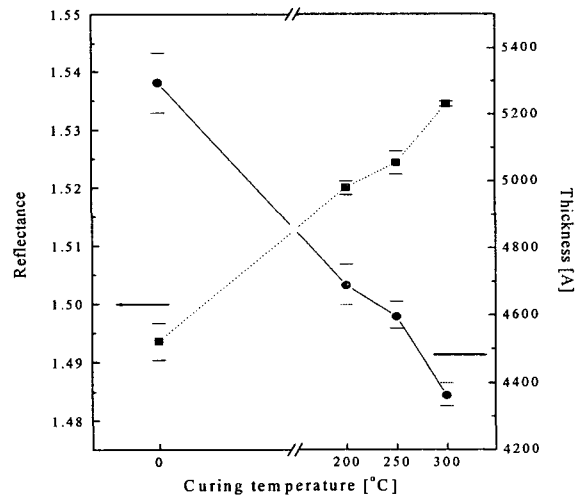


그림 3 열경화 온도에 따른 박막의 두께와 굴절율
Fig. 3 Thickness and reflectance as a function of curing temp.

$0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ 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 감

소되면 폴리이미드 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 SEM과 ellipsometer의 측정에서와 같이 열경화가 증가함에 따라 박막이 수축됨에 의해 내부의 기둥구조가 감소되고 박막의 표면상태가 균일해 짐으로써 보다 양호한 폴리이미드 박막을 형성할 수 있다고 생각되어진다. 즉, 열경화 온도가 300°C일 경우가 안정된 폴리이미드 박막이 제조되어지리라 생각되어진다.

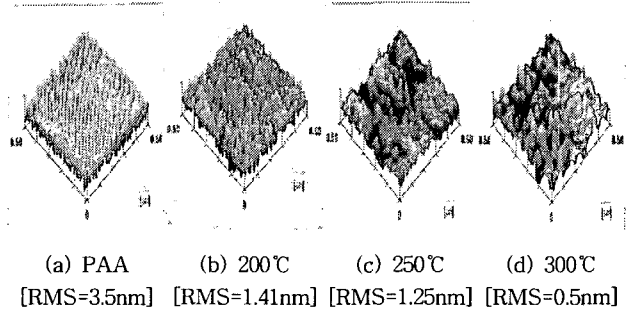


그림 4 열경화 온도에 따른 폴리이미드의 AFM 형상
Fig. 4 AFM image of Polyimide as a function of curing temp.

3.2 광특성

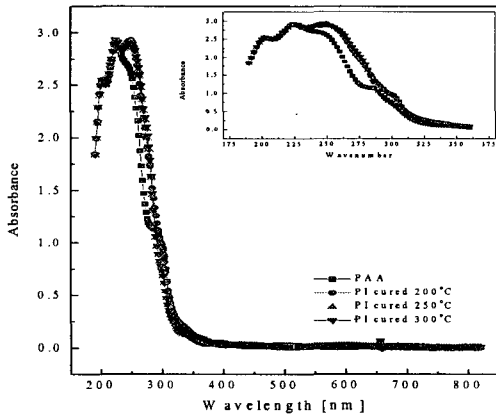


그림 5 열경화 온도에 따른 폴리이미드의 광특성
Fig. 5 UV-Vis absorption spectrum of Polyimide thin film

열경화에 따른 폴리이미드 박막의 광특성을 알아보기 위하여 먼저 흡광(absorption) 특성을 보았다. 열경화 온도에 따른 190~820 [nm]의 영역에 대한 광흡수도의 변화는 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보면 자외선(UV) 영역에서는 광흡수도가 큰 반면 가시광영역에서는 큰 광투과도를 보이고 있다. 또한 자외선 영역을 자세히 살펴보면 열경화 온도에 따라 260nm에서는 광흡수가 증가하고 있는 반면 300nm에서는 광흡수가 감소됨을 알 수 있고 원자외선(Deep UV)영역인 225~260nm의 고 큰 흡수 영역을 보이고 있다. 이처럼 폴리이미드 박막은 가시광 영역에서는 높은 투과율을 보이고 있고 자외선 영역에서는 높은 흡수율이 보이는 특성을 볼 수

있다.[1] 특히 열경화에 의해 제조된 폴리이미드는 폴리믹산(PAA)에서는 보이지 않는 250nm의 파장에서 높은 흡수율을 보이고 있어, 이 파장의 에너지 흡수를 이용한 레지스트막의 이용의 가능성을 엿볼 수 있다.

고집적 반도체의 양산을 위하여 단파장 재료에 대한 연구를 하고 있는 시점에서 레지스트 재료로 건식법을 이용한 폴리이미드가 쓰일 수 있다면 두께의 조절이 양호하며 순수한 박막을 얻어 고해상력의 반도체 프로세스가 가능할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 자체 제작된 진공증착중합장치에서 단량체 6FDA와 DDE를 사용하여 중합박막(PAA)을 만들고, 열경화에 의해 폴리이미드(PI)박막을 제조하였고, 열경화온도에 따른 박막의 내부분석과 표면분석을 행하고 레지스트로의 응용을 위한 광특성을 보았다.

- (1) FT-IR분석을 통하여 열경화 온도가 증가할수록 폴리이미드 특성 피크(1780, 1380, 720 cm^{-1})는 증가하고 폴리믹산 특성피크(1650 cm^{-1})는 감소됨을 볼 수 있어, 건식법에 의해 중합된 박막은 폴리믹산 박막이며, 열경화에 의해 폴리이미드박막으로 변화됨을 확인하였다.
- (2) 열경화 온도가 증가함에 따라 박막 내부기둥구조의 감소로 인한 조밀도가 증가하여 굴절율은 증가되고 박막의 응력은 감소됨을 알 수 있었으며, 박막의 표면의 형상 및 거칠기(roughness) 또한 열경화 온도가 증가함에 따라 균일해 짐을 알 수 있었다.
- (3) 열경화를 통해 제조된 폴리이미드 박막의 광특성을 본 결과 225~260 [nm]의 영역에서 큰 흡수특성을 보이고 있어, 건식법에 의해 제조된 폴리이미드 박막의 레지스터 박막으로의 응용을 생각할 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 건식법으로 제조된 폴리이미드 박막은 내열성·절연성[7] 및 레지스트 특성을 지닌 다기능성 박막으로의 개발 가능성을 볼 수 있었다.

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] 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, p. 711 (1989)
- [5] K.H.Guenther and H.K.Pulker, *Appl. Opt.*, 15, 2992(1976)
- [6] K. L. Mittal, "Polyimides, Synthesis, Characterization, and Applications", pp.695~711. Plenum Press, New York, 1984
- [7] H.G. Kim and D. C. Lee, *J.Kieeme*, 9(8), 776 (1996)