

반도체소자의 절연막응용을 위한 폴리이미드 박막의 제작과 특성

김형권 · 이은학* · 박수홍 · 이백수 · 이덕출

인하대학교 전기공학과
*한라대학교 전기공학과
(1999년 3월 16일 접수)

The preparation and characteristics of polyimide for applications as an insulation of semiconductor devices

Hyeong-Gweon Kim, Eun-Hak Lee*, Su-Hong Park, Beak-Su Lee and Duck-Chool Lee

Electrical Engineering, Inha University

**Electrical Engineering, Halla Institute of Technology*

(Received March 16, 1999)

요 약 - 본 연구에서 폴리이미드 박막을 반도체 소자의 층간 절연막으로 응용하기 위하여 건식법인 진공 증착 중합법으로 제조하고 그 특성을 자세히 조사하였다. 증착 중합된 박막은 열경화에 의해 박막내부의 조밀도가 향상되고, 박막의 표면상태도 균일하여져 양질의 폴리이미드 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 제작된 폴리이미드 박막은 25°C에서 $3.2 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ 의 저항율과 절연과괴강도 4.61 MV/cm, 유전율 3.9(10 kHz), 유전손실 0.032(10 kHz) 값을 나타내었다. 또한 내열특성으로 230°C에서 20,000시간 이상 견딜 수 있다고 예측할 수 있었다. 이는 반도체소자에 사용되고 있는 SiO₂와 비슷한 특성을 갖고 있는 것으로, 반도체공정에서 고분자 절연막을 건식법으로 제조할 수 있음을 알 수 있다.

Abstract - In this paper, polyimide thin films are fabricated by vapor deposition polymerization method applying to the interlayer insulator of semiconductor device, and are investigated in detail. It is found that the packing density and uniformity of films deposited by thermal evaporation are increased according to curing temperature. The resistivity, breakdown strength, relative permittivity, and dielectric loss are $3.2 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$, 4.61 MV/cm, 3.9(10 kHz), and 0.032(10 kHz) at 25°C, respectively. This thin films can be endured at 230°C for 20,000 hours. Finally, we conclude that the thin films having the characteristics similar to those of SiO₂ can be used as an insulation film between layers of semiconductor device.

1. 서 론

내열성을 요구하는 고분자 재료는 경화나 용융온도가 높고, 고온에서 전기적, 기계적 특성이 안정적이며, 열분해 온도가 높아 고온에서 장시간 사용해도 여러 가지 성질이 유지되는 특성을 가져야 한다.

폴리이미드(polyimide)수지는 전기적, 기계적 특성과 내 방사선성, 내 약품성, 내열성이 높으며 열팽창계수가 낮고, 실리콘 웨이퍼와의 접착력이 좋기 때문에 산업용 전기절연재료 뿐만 아니라 반도체 소자내의 감광성 레지스트 및 층간 절연막으로 실용화하기 위해 많은 연구

가 진행되고 있다[1,2].

유기물의 박막 제작법으로서는 크게 습식법과 건식법으로 나눌 수 있다. 습식법으로서는 Langmuir-Blodgett (LB)법, 케스트법, 회전도포법 등이 있으나, 이는 큰 면적을 갖는 박막을 도포하는데 어려움이 있으며, 용매가 필름에 잔존하는 것, 용매 증발 시에 생기는 내부응력의 불균일성과 인체에 해로운 영향을 끼치는 것 등도 문제로 지적되고 있다. 건식법으로서는 스퍼터링, 플라즈마중합, 진공 증착 중합법 등이 있는데 이는 건식법의 단점을 보완하여주며, 반도체 소자 제작시 절연막이나 보호막을 건식법으로 제조하게 되면 반도체공정을 진공

중에서 일괄적으로 진행할 수 있으므로 제조공정을 단순화 할 수 있다. 또한 구조 및 막두께의 제어가 용이하고, 불순물의 혼입이 적으며, 기판 상에서의 중합이 목적한대로 고분자량의 막을 얻을 수 있다. 특히 진공 증착 중합법은 분자구조의 배향을 제어한 막을 형성할 수 있다는 장점이 있다.

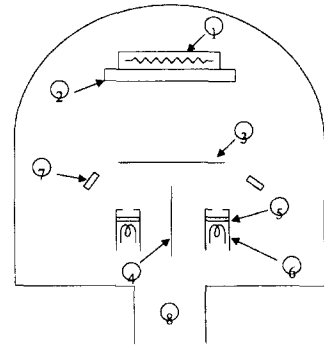
반도체공정에서는 소자의 집적화와 공정의 제어, 공정의 신속성을 위하여 현재 사용되고 있는 습식공정은 건식공정으로 전환되어야 하며, 기능성 박막 제조의 다양성이 필요하다.

폴리이미드 박막이 반도체 절연막으로써 이용되려면, 초 박막화가 가능하여야 하며, 신뢰성 있는 절연성 및 열안정성 등이 있어야 하며, 미소거리 배선간 정전용량의 문제점을 고려하여 양호한 유전특성을 가져야 한다. 본 연구에서는 습식법으로 제조하여 오던 폴리이미드를 건식법인 진공 증착 중합법을 이용하여 박막을 형성하고 분자구조의 분석으로 폴리이미드박막의 제조 가능성을 확인하고, 이 폴리이미드 박막이 반도체 소자의 절연막으로서 응용가능성을 검토하였다.

2. 실험 및 측정

박막의 제조는 본 연구실에서 자체 설계하여 제작한 진공 증착 중합장치를 사용하였다. 실험에 사용된 시약은 東京化成(일본산)의 특급시약인 PMDA(Pyromellitic Dianhydride)와 DDE(4,4'-Diaminodiphenyl Ether)를 그대로 사용하였으며, 단량체의 증발율은 각각의 열원인 할로젠 램프를 이용하여 온도를 조절하여 증발속도를 제어하였다. 수정진동자 막두께측정장치(MAXTEX, TM-103R)를 이용하여 두 단량체가 화학량론적인 몰비로 증발하고 있을 때 셔터를 열어 기판 위에 중합막을 증착시켰다. Fig. 1에 진공 증착 중합장치의 리액터부를 나타낸다.

제작된 박막의 분자구조와 이미드화 도의 측정을 위해서는 폴리이미드 박막을 KBr 단결정판을 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 의 크기로 잘라 그 위에 직접 형성시켰고, 적외선 분광분석기(FT-IR, Nicolet model 520)을 이용하여 측정 파수 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 해상도 4.0 cm^{-1} , 32 scan의 평균치로 채택된 스펙트럼을 관찰하였다. 박막의 표면분석을 위해 AFM(Atomic Force Microscope, DI Co., DAFM-6300)을 사용하였으며, 내열특성은 열중량측정-시차열분석기(TG-DTA, Dupont 2000)을 이용하여, TG곡선의



①Heater, ②Substrate, ③Shutter, ④Partition, ⑤Monomer, ⑥Halogen Lamp, ⑦Thickness Monitor, ⑧Gas outlet

Fig. 1. 진공증착중합장치의 리액터부.

5% 중량감소온도인 T_{TG} 를 측정하였다.

전기적 특성을 측정하기 위해 슬라이드 글라스 위에 하부전극은 3 mm폭의 알루미늄으로 증착하였고, 알루미늄의 안정화를 위해 400°C 에서 10분간 열처리를 한 후 폴리이미드 박막을 성막시키고, 그위에 수직위치로 3 mm폭의 알루미늄으로 상부전극을 증착한 MIM (Al-polyimide-Al)구조의 십자형으로 만들었다.

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

유전특성은 300°C 로 열처리한 폴리이미드를 10 KHz주파수와 $25 \sim 200^\circ\text{C}$ 온도범위에서 임피던스 분석기(Impedance Analyzer, Hewlett Packard, LF 4192A)을 이용하여 측정하였다. 전도전류는 시편에 전계 31.25 kV/cm 를 일정하게 인가하고 상온에서 150°C 까지 변화시키면서 미소전류계(Takeda Riden, TR9461)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분자구조 및 표면특성

3.1.1 분자구조분석

Fig. 2에는 최적의 열경화 온도를 분석하기 위해 FT-IR 스펙트라를 이용하여 관찰한 피이크중에서 1500 cm^{-1} 피이크를 기준피이크로 설정하고 각각의 피이크들에 대한 흡수강도를 나타내었다. 이때 1500 cm^{-1} 는 단량체

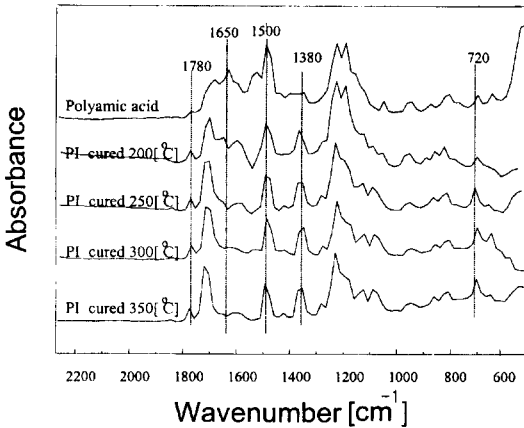


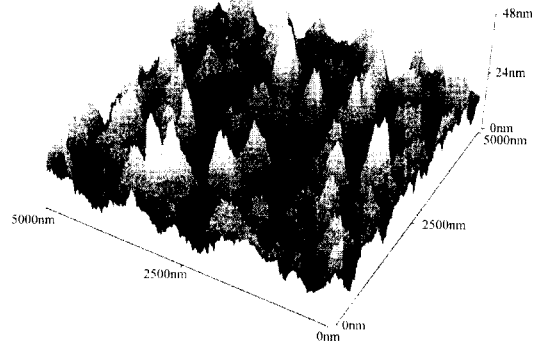
Fig. 2. 진공증착중합막의 열경화에 따른 적외선 분광분석 스펙트라.

DDE의 C=C 신축진동에 의한 단량체의 주쇄 피이크이기 때문에 실질적으로 이미드화에는 영향을 미치지 못하여 기준피이크로 설정하였고 base-line법에 의해 각각의 흡수피이크들의 이미드화도를 결정하였다[3, 4]. 그림에서 보듯이 경화온도의 증가에 따라 amide 결합에 의한 1650 cm⁻¹ 피이크는 감소하고, 이미드 특성피이크인 1780, 1380, 720 cm⁻¹는 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이와 같이 모든 peak들의 흡수강도는 300°C 이상에서는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

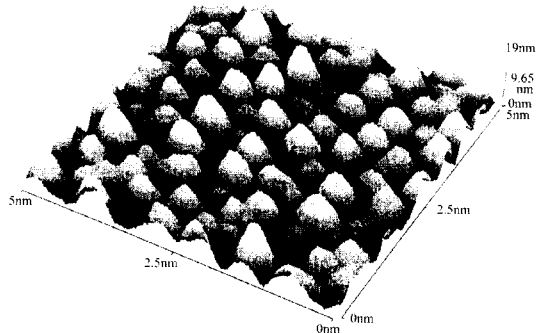
이와 같은 결과로부터 증착 중합 직후의 박막을 열경화에 의해 축합반응이 일어나 탈수개환되어 폴리이미드로 변화되어지며, 이미드화에 적합한 열경화 온도는 300°C임을 알 수 있다.

3.1.2 표면특성

폴리이미드 박막의 열경화온도에 따라 0.5×0.5 μm²의 크기로 표면을 관찰하여 표면의 거칠기(roughness)와 표면의 미세구조(surface morphology)형상을 AFM으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 거칠기는 증착중합직후의 시료에서는 3.1~3.8 nm정도이고 300°C에서 열경화한 시료는 0.2~0.7 nm정도로 거칠기가 감소함을 알 수 있었다. 표면의 거칠기가 감소하면 폴리이미드 박막이 반도체소자의 절연막으로 이용될 경우 후공정 박막의 안정된 특성을 보일 것이라 사료된다. 또한 열경화 온도의 증가에 따라 입자가 성장되었음을 볼 수 있다. 이는 열경화 되면 박막내부의 기동구조가 감소되어 조밀도가 향상되고[5] 박막의 표면상태가 균일해 짐으로써 보다 양호한 폴리이미드 박막을 형성하였다고 생각되어진다.



(a) as deposited



(b) 300°C curing

Fig. 3. 열경화된 폴리이미드의 AFM 형상.

3.2. 전기적 특성

3.2.1 절연특성

박막형 절연막에서는 매우 작은 불순물에 의해서도 절연특성이 많은 영향을 받게 되기 때문에 막 두께가 매우 얇은 박막형 절연재료의 경우 절연파괴는 자기절연 회복법을 이용하면 보다 정확한 파괴전계를 구할 수 있다[6].

자기절연회복법에 의하여 측정한 결과 측정회수가 증가함에 따라 절연강도는 점근선적으로 증가하여 측정회수가 20회 이상일 때 파괴전계가 포화상태를 나타내고 있었다. 이와 같은 현상은 측정회수가 증가함에 따라 불순물에 의한 절연의 취약부로 부터 낮은 전계에서 파괴가 발생하여, 실험을 수십 회 이상 반복하면 불순물이 위치한 부분은 순차적으로 제거되어 파괴전계는 점차 상승하게 되어 순수한 폴리이미드만의 파괴전계를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

이 결과로부터 절연파괴 실험회수가 40회일때 각각의

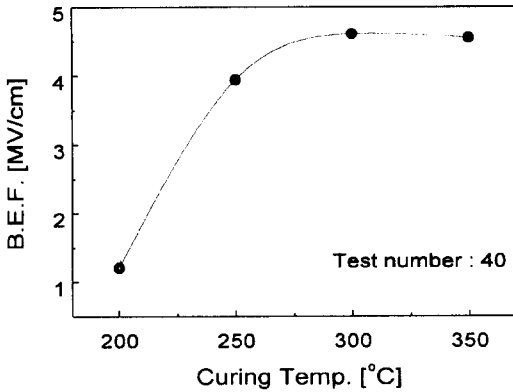


Fig. 4. 열경화 온도에 따른 절연파괴전계의 변화.

절연파괴전계를 Fig. 4에 나타내었다. 200°C, 250°C, 300°C, 350°C에서 열경화시킨 박막의 절연파괴 강도는 각각 1.21 MV/cm, 3.94 MV/cm, 4.61 MV/cm, 4.55 MV/cm으로 절연파괴 강도가 ~10 MV/cm정도인 SiO₂와 비교하면 동일한 범위 내에 있는 것으로 간주할 수 있다.

3.2.2 전도특성

전도특성의 조사를 위해 한 300°C에서 1시간 열경화시킨 박막을 MIM구조로 제작하고 31.25[kV/cm]의 전계를 인가했을 때 시간에 따른 전류의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

전류는 전압인가 후 바로 순시충전전류값에 도달하며, 서서히 감소하면서 흡수전류가 나타나는데 이것은 시료내부의 쌍극자들이 전계방향으로 배열함에 의한 것으로 생각할 수 있으며, 쌍극자들이 전계 방향으로 배열

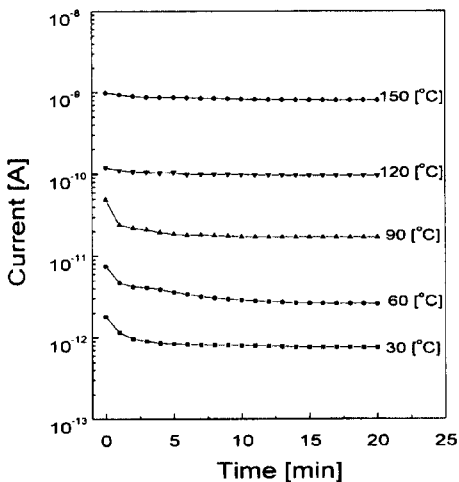


Fig. 5. 시간에 대한 전류의 변화 특성.

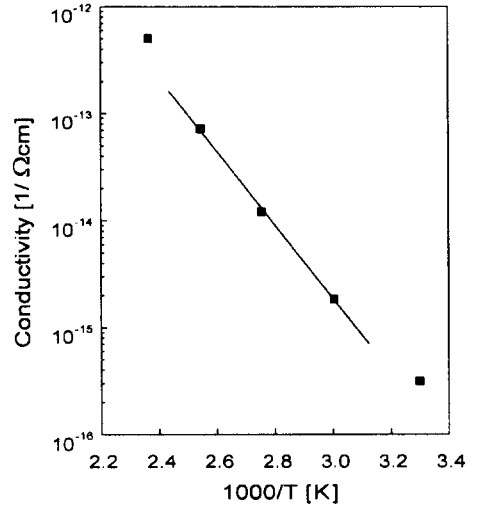


Fig. 6. 온도(1/T)에 따른 전도도의 변화.

하면서 발생하는 흡수전류가 나타나고 있다. 쌍극자들의 배열이 완전히 이루어진 후 평형누설전류가 나타나는데 이는 박막내의 결함이나 불순물에 기인한다. 그리고 측정온도가 120°C, 150°C인 영역에서는 평형누설전류가 증가하여, 흡수전류가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 이는 고온영역에서는 Debye이론에 의해 쌍극자 배열이 잘 이루어지지 않아 흡수전류가 나타나지 않고 누설전류가 지배적으로 흐르게 되기 때문으로 생각할 수 있다. 이것은 열적으로 전도가 활성화되었다는 것을 의미하므로 이온전도의 가능성이 크다는 것을 알 수 있으며, 30°C에서 약 3.2×10¹⁵ Ωcm의 저항률을 나타내었다.

Fig. 6에는 제조한 폴리이미드 박막의 온도에 의한 활성화에너지를 구하기 위하여 전계 156.25 kV/cm일때의 도전율과 1/T의 관계를 나타내었다.

식 (1)에서 활성화에너지를 계산할 수 있는데, 이것은 다음과 같이 아레니우스식으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \tag{1}$$

이 식에서 활성화에너지 U는 logσ와 1/T의 구배로서 계산할 수 있는데, 50~120°C에서의 활성화에너지는 계산에 의하여 0.71eV 값을 나타내었다.

3.2.3 유전특성

주파수가 10 KHz일 때 온도변화에 따른 비유전율과 유전정접 특성을 Fig. 7에 나타내었다. 일반적인 비유전율의 특성에서 알 수 있듯이 쌍극자 모멘트의 회전은 전

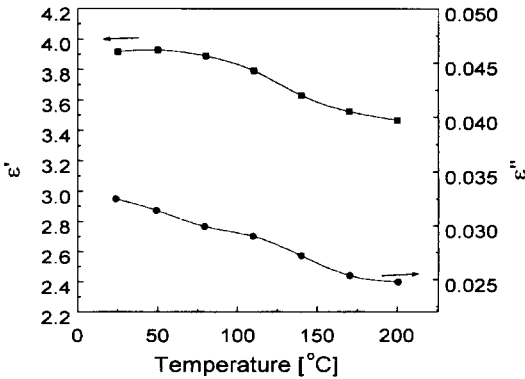


Fig. 7. 온도 변화에 대한 유전율과 유전손실의 변화 특성.

계작용과 열에너지 작용중 어느 작용에 지배되는가에 따라 변화하게 되는데, 본 시료는 변화점이 80°C 이상의 부근에 있음을 알 수 있다. 또한 유전정점은 온도가 증가함에 따라 대체적으로 안정된 낮은 값을 보이고 있어 온도에 따른 손실의 변화가 적음을 알 수 있다.

주파수 10 KHz에서 본 폴리이미드박막은 25°C에서 200°C의 온도영역에서 비유전율이 3.9~3.5정도이고, 유전손실은 대략 0.032을 나타내고 있다. 이는 SiO₂박막 [10]의 비유전율이 4.0~3.5의 값과 비슷한 값을 보이고 있음을 알았다.

3.3. 내열특성

일반적으로 재료의 수명을 예측하기 위하여 열중량분석(thermogravimetry analysis)을 이용하고 있으나, 다른 고분자재료와 다르게 폴리이미드와 폴리이미드 등과 같은 고 내열특성을 지닌 재료에 대한 수명예측은 곤란한 점이 많다.

그래서, Brown는 T₁₀(TG곡선의 5% 중량감소온도)와 ASTM D2367, IEEE No. 57법에 의해 측정된 T₂₀₀₀₀(20,000 시간동안 견딜수 있는 온도)를 비교하여, 이에 대한 상관곡선을 제시하여 수명예측을 하고 있다[11]. 본 연구에서는 이러한 방식의 결과와 비교분석하여 폴리이미드 박막의 내열특성을 조사하였다.

폴리아믹산의 TG-DTA를 Fig. 8에 나타내었다. TG곡선을 보면, 실온에서 700°C의 온도범위 사이에서 대체적으로 네부분으로 나누어짐을 알 수 있다. 실온~150°C 사이와 300~500°C 사이의 온도범위에서는 열중량감소가 없는 부분이며, 150~300°C 사이와 500~700°C 부근에서는 급격한 열중량감소가 일어나고 있음을 알

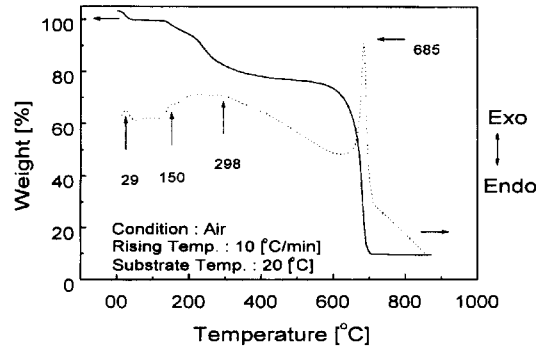


Fig. 8. 진공증착중합박막의 TG-DTA곡선.

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 반응피이크와 중량감소가 보이지 않고 있어 폴리아믹산이 폴리이미드로 변화된 부분이라 생각된다. 또한, 500°C 이상에서는 큰 발열피이크가 보여 열분해가 일어나고 있음을 알 수 있다.

분자구조분석에서 알 수 있었던 최저온도인 300°C에서 1시간 열경화시켜 만든 폴리이미드 박막의 TG-DTA 특성을 Fig. 9에 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 있다. 폴리아믹산의 TG-DTA와 다르게 150°C 부근에서 탈수개환에 따른 TG의 중량감소 및 DTA의 반응피이크가 나타나지 않음을 알

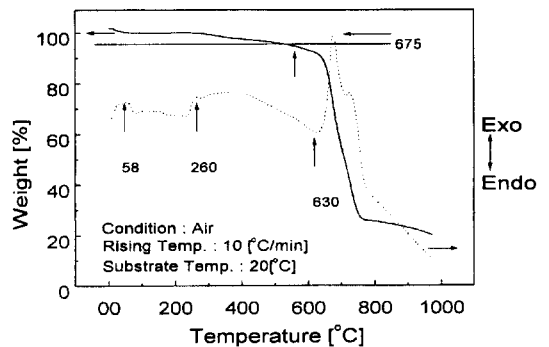


Fig. 9. 300°C에서 열경화 시킨 진공증착중합박막의 TG-DTA 곡선.

수 있고, 600°C 부근까지 급격한 중량감소가 보이지 않고 있다. 그러므로 폴리이미드박막의 TG곡선의 5% 중량감소 온도는 565°C임을 알았다.

진공증착중합에 의해 제조된 폴리이미드 박막은 Brown씨가 제시한 상관곡선으로 부터 230°C에서 20,000 시간 이상 견딜 수 있을 것으로 예측되는 고내열성 재료임을 알았다.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리이미드박막을 건식법중의 하나인 진공증착중합법으로 제조하여 이를 반도체소자의 층간 절연막으로서의 응용 가능성을 검토하기 위하여 각종 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 증착중합 직후의 박막을 폴리아미산 박막으로 열경화에 의하여 폴리이미드로 탈수개환되며, 박막내부의 기동구조가 감소하여 조밀도가 향상되고, 박막의 표면상태가 균일하여짐으로서 양호한 폴리이미드 박막을 형성함을 알 수 있었다.

2) 폴리이미드박막에서 온도에 의한 활성화에너지는 50~120°C 사이의 온도영역에서 0.71 eV이었으며, 30°C에서 $3.2 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$ 의 저항율과 절연파괴강도 4.61 MV/cm, 유전율 3.9, 유전손실 0.032값을 나타내었다.

3) 단시간에 재료의 수명을 예측 할 수 있는 방법으로 TG-DTA를 이용한 결과 TG곡선의 5%중량감소 온도는 565°C로 이 온도는 230°C에서 20,000시간 이상 견딜 수 있다고 예측할 수 있는 온도이다.

본 실험에서 제조한 폴리이미드는 전기적 특성이 현

재 반도체에서 사용중인 SiO₂와 비슷한 특성을 보이고 있으며, 반도체 공정중의 열처리 공정에 의한 내열특성도 갖고 있어 반도체소자의 절연막으로 응용될 가능성이 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] C. E. Sroog, *Polyimides : Fundamentals and Applications*, ed. by Malay K. Chosh, p. 2 (Marcel Dekker, New york, 1996).
- [2] S. Saito, H. Sasabe and T. Tsutsui, *Organic Electronic Materials(Japanese)*, p. 161 (OHM, Tokyo, 1990).
- [3] C. A. Pryde, *J. Polym. Sci.* **A27**, 711 (1989).
- [4] E. Sacher and D. G. Sedor, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.* **12**, 629 (1974).
- [5] K. H. Guenther and H. K. Pulker, *Appl. Opt.* **15**, 2992 (1976).
- [6] N. Klein, *IEEE Trans. Elec. Device* **ED-13**, 788 (1966).
- [7] Yasuhik Ito, Masayuki Hikita, Toyoaki Kimura, and Teruyoshi Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**(6), 1128 (1990).
- [8] F. W. Harris, *Polyimides*, p. 14 (Chapman and Hall, USA, 1990).
- [9] K. Iida, T. Nohara, K. Totani, S. Nakamura and G. Sawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**(12), 2252 (1989).
- [10] H. Satou, H. Suzuki and D. Makino, *Polyimides*, ed. by D. Eilson, p. 230 (Chapman and Hall, USA, 1990).
- [11] G. P. Brown, D. T. Hara and M. Metlay, *IEEE Trans, Elec. Insul.*, **EI-8**(2), 36 (1973).