

반도체재료용 폴리이미드

최성학 · 송석정

1. 서론

1.1 반도체용 폴리이미드의 역사

폴리이미드(PI)는 1950년대 말 DuPont사의 Sroog¹에 의하여 발명된 이래, 그 우수한 내열성과 기계적 특성때문에 항공우주 분야 및 전자재료 분야에서 폭 넓게 연구되어 왔고 실용화되어 있다. 항공우주 분야에서는 NASA(미항공우주국)를 시작으로 하여, 각처에서 구조체의 프리프레그 재료로서 가교기를 가진 열경화성 PI의 연구가 활발하게 전개되어 왔다. 전자 재료 분야에서는 절연 박막 재료에의 응용을 중심으로 하여, 비열경화성 PI의 연구가 재료 메이커를 중심으로 전개되어 왔다.

전기 산업에 있어서의 PI의 용도는 주로 에나멜선용 피복재료로서, 1960년대 후반에 DuPont사에 의해 액상 수지인 「Pyre ML」가 판매된 이래 급속히 퍼지기 시작했다. 또 필름 재료 및 성형 재료로서도 잇따라 「Kapton H」 필름 및 「Vespel」 수지가 상품화되었다.

1970년대 후반, 반도체 집적화의 진전과 더불어 전기 산업에 있어서의 PI의 위상도 큰 전환을 맞이하였는데, 그것은 전기 절연 재료로부터 전자 재료로의 변모였다. 1978년, Intel사가 LSI(대규모 집적회로)의 봉지재료부터 방사되는 α 선에 의해 16 K bit 이상의 LSI가 오동작을 일으키는 현상이 있다고 발표하였다. 이는 리크 전류(봉지재중 미량 포함되는 우라늄, 토리움으로부터 방사된 α 선이 소자에 충돌해 생기는 전하)에 의해, 방전상태의 콘덴서가 충전상태로 전환되어 오동작하는 문제로서 소프트 에러로 불린다. 히타

치 제작소가 히타치 화성과 PI의 일부를 Quinasoline 고리로 변성한 「PIQ」를 이용해 소프트 에러의 해결책으로써 LSI 표면에 PI 피복을 코팅하는 것을 제안한 이래 PI는 거의 모든 LSI의 buffer coat 재료로서 사용되게 되었다. 같은 시기에 LSI 배선의 다층화가 진전하는 가운데, 무기 절연막에 비해 배선의 매입성이 뛰어난 PI가 LSI 배선용 층간절연막으로서 적용되었다.²

1980년대 이후는 본격적인 전자 공학의 시대를 맞이하여, PI의 용도는 반도체 내부에 머물지 않고, 전자 공학 전반으로 퍼지게 되었다. 모듈 기판용 층간 절



최성학

1994 서울대학교 섬유고분자공학과 (학사)
1996 서울대학교 섬유고분자공학과 (석사)
1996~ 현재 (주)코오롱중앙기술원 선임연구원



송석정

1979 서울대학교 화학과(학사)
1988 고려대학교 화학과(석사)
1994 고려대학교 화학과(박사)
1978~ 2002 (주)코오롱 이사
2003~ 현재 (주)코오롱중앙기술원 원장

Polyimides for Semiconductor Industry

(주)코오롱중앙기술원 (Sung Hak Choi and Seog Jeong Song, Kolon Central Research Park, 207-2, Ma-buk-Ri, Guseong-Eup, Yongin-Shi, Kyunggi-Do 449-797, Korea) e-mail: shchoi@kolon.com

연막, 칩 캐리어 테이프, 플렉서블 배선 기판(FPCB), 액정 배향막, 내열성 접착재 등, 전자 공학의 다양한 용도에 사용되고 있다. 이러한 가운데 PI의 특성도 용도에 따라 전개되어, 자기 접착성 PI, 감광성 PI, 저유전율 PI, 저열팽창율 PI, 투명성 PI, 비선형 광학 재료 등 다방면에 걸치는 기능과 특성이 부여되어 왔다. PI막은 일반적으로 tetracarboxylic acid dianhydride와 diamine을 극성 유기 용제 중에서 반응시켜 poly(amic acid)(PAA) 용액을 제조한 후, 이를 스핀 코팅법으로 박막화하여 열적 또는 화학적 탈수, 폐환 반응을 거쳐 형성된다(그림 1).

1.2 반도체재료로서의 PI의 특징

PI가 반도체재료로서 사용되어지는 장점을 살펴보면, 1) 합성이 용이하고, 다종의 단량체를 입수하기

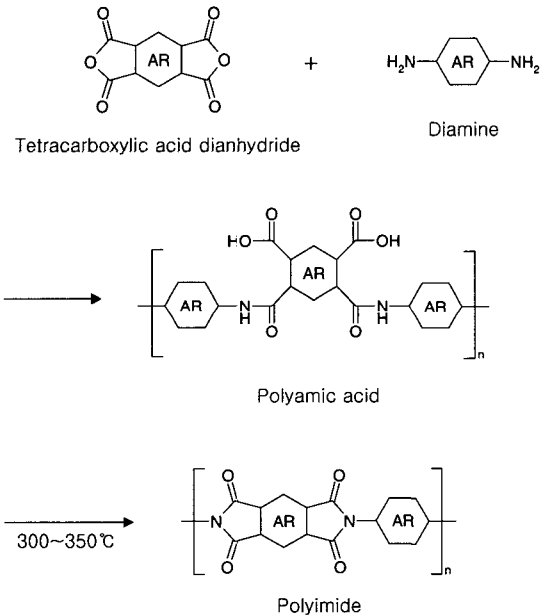


그림 1. 폴리이미드의 합성.

표 1. 반도체제조 및 실장공정 온도와 고분자의 내열성

공정	온도(°C)	적용가능재료
LSI 배선	400	Polyimide (PI) Polybenzoxazole (PBO) Benzocyclobutene (BCB) 실리콘
	300	에폭시페놀수지 에폭시 Novolac
LSI 봉지	200	에폭시산무수물 에폭시방향족아민 에폭시폴리아미드
	100	에폭시지방족아민

쉬우므로, 간단한 실험 설비만 있으면 용이하게 신규 재료를 개발할 수 있다, 2) 반도체재료의 사용 형태는 거의 대부분 박막형이다, 3) 이미드화 과정에서 발생하는 물은 박막에서는 신속하게 밖으로 방출되므로 void를 만들지 않는다, 4) 경화를 위한 가교기가 불필요하다, 등이 있다.

또 PI 자체의 물성도 다른 유기재료에 비해서 뛰어나다. PI의 내열성은 polybenzoxazole(PBO)나, 최근 LSI 층간절연막으로서 주목받고 있는 benzocyclobutene(BCB)와 대등한 수준으로서 이미 많은 LSI 배선 공정에 사용되고 있다(표 1).

또한 열팽창 계수, 유리전이온도, 인장강도, 탄성계수, 비유전율에 있어서도, PI는 요구에 따라 다양한 특성을 발휘할 수 있는 재료임을 보여 준다(그림 2). 이것은 200 종이 넘는 dianhydride와 diamine이 넓게 공급되고 있고, 용도에 따라 이들 단량체를 자유

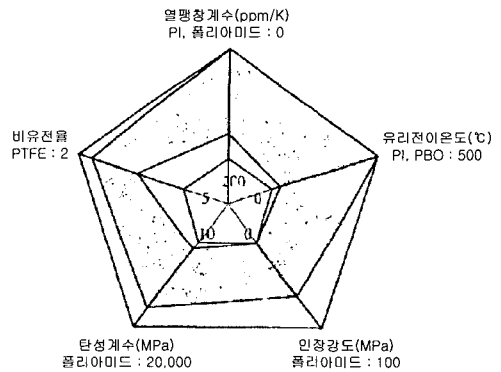


그림 2. PI의 넓은 특성 영역.

표 2. 각종고분자의 비유전율

고분자	비유전율
Polytetrafluoroethane (PTFE)	<2.1
Polyethylene (PE)	2.25~2.35
Fluorinated Polyphenyleneether (PPE)	2.4
Fluorinated PI	2.5~3.5
Benzocyclobutene (BCB)	2.7
Polybenzoxazole (PBO)	2.9
Polyester	3.0~4.3
Polyamide	3.1~4.9
Polyetherketone	3.2~3.3
SiOF	3.4
Polymethacrylate	4
SiO	4
에폭시수지	4~5
페놀수지	4.2~5.2
Polyamideimide (PAI)	4.5~7.3
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	4.7

자재로 조합할 수 있기 때문이다.

표 2에는 대표적인 고분자의 비유전율을 나타냈다. PI는 불소화한 것을 포함하면 비유전율을 2.5까지 낮출 수 있다. 또 불소화하지 않는 경우에도, 이미드화의 농도(이미드화율)를 낮춤으로써 2.7까지 비유전율을 저감할 수 있다. PI는 수많은 카르보닐기를 포함함에도 불구하고, 폴리아미드나 에폭시 수지와 비교해 비유전율이 낮아지고 있는데, 이것은 카르복실기에 인접하는 원자에 수소 원자가 결합하고 있지 않기 때문이라고 생각된다. 이렇게 낮은 비유전율을 갖기 때문에 PI는 향후 고속 전송에 요구되는 저유전 탄젠트성에 있어서도 다른 재료보다 유리하다고 생각된다.

2. 반도체재료로서의 응용 분야

2.1 Buffer Coat 막재료

PI는 LSI buffer coat막 재료로서 사용된 것을 계기로, 전자 재료 분야에서의 지위를 확립하였다. Buffer coat막은 앞서 말한 α 선을 차단하는 기능에 부가하여, 수지 봉지시나 리드 프레임에 장착시 등, 패키징때의 열·기계적 충격으로부터 LSI 칩을 보호하는 기능을 한다(**그림 3**).

표 3에는 buffer coat막의 성능과 관계되는 대표적인 요구 특성을 나타냈다. LSI 칩은 날개로 분리 절단된 후, 접착제를 이용해 리드 프레임에 장착된다. 이 때, 단시간이지만 300 °C, 30 MPa의 조건에 노출

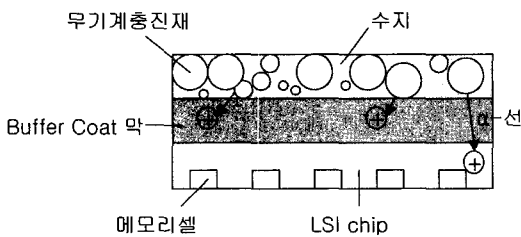


그림 3. Buffer coat 막의 기능.

표 3. 대표적인 PI Buffer Coat 막의 요구 특성

물리적성질	유리전이온도(°C)	350	리드프레임장착시: 300°C/3초, 30 MPa 봉지: 180 °C/90초, 300 MPa
	열분해온도(°C)	460	
	탄성계수(GPa)	4	
	인장강도(MPa)	120	
	파단신도(%)	10	
불순물	Na(ppm)	0.3	
	Cl(ppm)	0.2	
	U(ppm)	0.03	

된다. 여기에서 사용되는 접착제는 열가소성 PI인 경우가 많다. 봉지 수지는 transfer mold되는 것이 일반적인데, 이 때의 조건은 대략 180 °C, 300 MPa이다. Buffer coat막은 이러한 열기계적 스트레스에 견디는 특성이 요구되므로 지금까지 PI 이외의 수지가 사용된 보고는 거의 없다. Buffer coat막은 PI 전구체용액(PAA)을 스핀 코팅법에 의해 도포한 후 열을 이용해 이미드화하여 형성한다. Buffer coat막의 두께는 용도에 따라 2~3 μm로부터 10 μm 정도까지 다양하다. 이 때 이미드화 온도는 대략 300 °C 이상이 된다. PI막(열팽창 계수 약 $40 \times 10^{-6}/K$)을 열팽창 계수가 작은 실리콘($3 \times 10^{-6}/K$) 칩상에 직접 형성하기 때문에 열응력이 발생하는데, 이러한 열응력은 buffer coat막 및 계면에 끊임없이 노출되게 된다. 따라서 PI의 파단신율이 10% 이상인 것은 buffer coat막의 물성에 있어 매우 중요하다. 또 PI는 일반적으로 접착성이 부족한 수지이므로, 초기에 있어 실리콘 칩과의 접착성을 확보하기 위해서, 각종 커플링제 처리를 실리콘 칩에 행하고 있다. 현재는 PI를 부분적으로 실리콘 번성하는 것으로서, 커플링 처리가 불필요한 자기 접착성 재료가 일반적으로 사용되고 있다. 또 여기서 이용되는 PI 재료는, 미세 배선의 migration(배선 금속이 절연 재료내나 계면을 이동하는 현상)이나 부식의 원인이 될 수 있는 나트륨이나 염소, 또 α 선의 원인이 되는 우라늄 등의 방사성 원소량이 엄하게 관리되어 있다. Buffer coat막은 실리콘 칩의 거의 전체를 덮기 때문에, 전극 부분을 노출시키기 위한 패터닝이 필요하다. **그림 4**에

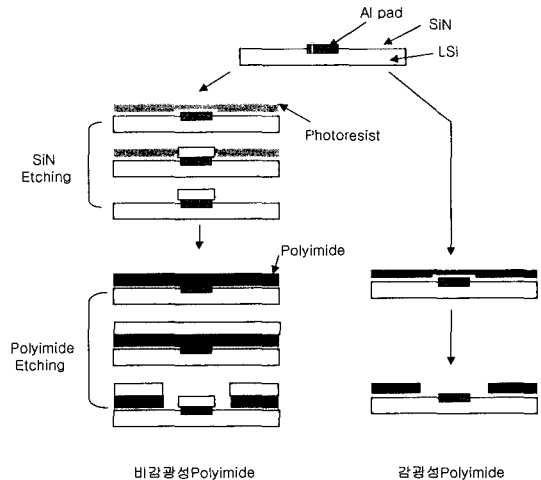


그림 4. Buffer coat 막 형성 공정.

는 buffer coat막 형성 공정을 비감광성 PI와 감광성 PI의 경우로 나누어 나타내었다. 실리콘 칩의 최상층은 칩내의 배선이나 메모리 셀에 물, ion이 접촉하는 것을 막는 질화 규소(SiN)의 passivation막이 형성되어 있다. 비감광성 PI의 patterning은 positive형의 포토레지스트(photoresist; PR)를 마스크로서 hydrazine 등으로 에칭한다. 이와 같이 하는 에칭은 등방적이어서 높은 해상도를 얻을 수 없기 때문에 해상도를 요구하는 경우, 알루미늄 패드 위의 질화 규소(SiN) 막의 에칭을 미리 할 필요가 있었다. 감광성 PI를 이용하면, **그림 4**의 우측과 같이 공정이 큰 폭으로 간소화된다. 이 때문에 Rubner 등에³ 의해 감광성 PI가 보고된 이래 차츰 감광성 PI의 사용이 퍼져 현재는 거의 대부분 감광성 PI가 사용되고 있다.^{4,5}

LSI의 집적도와 속도의 향상을 위해 패드(전극)간의 간격도 좁아져 감광성 PI도 보다 높은 해상도가 요구되어 지고 있으며, 이에 따라 buffer coat막으로 사용되는 감광성 PI는 차츰 positive형으로 바뀔 것으로 예측된다.

2.2 LSI용 층간절연막 재료

LSI 층간절연막으로의 이용은 buffer coat막과 같이 1970년대 후반에 검토되고 일부에서 실용화되었다. 그 후, LSI의 고집적화를 위한 배선의 미세화에 의한 배선간 정전용량이 늘어나는 것을 막기 위하여 무기 절연막에 비해 비유전율이 낮고, LSI의 제조 공정에 필요한 내열성을 가지는 PI를 LSI용 층간절연막 재료로서 광범위하게 검토하여 왔다. 저유전율을 실현하기 위해 불소함유 PI(hexafluoroisopropylidene기,⁶ trifluoromethyl기, 불소원자를 벤젠고리에 결합)가 개발되고, 또 3,3',4,4'-piphenyltetracarboxylic acid dianhydride와 *para*-phenylene diamine(*p*-PDA)을 주성분으로 하는 열팽창 계수를 실리콘 칩 수준으로 낮춘 저열팽창 PI도⁷ 개발되었다. 유전율을 더욱 낮추기 위해 다공질 구조를 가지는 PI의 연구도⁸ 행해지고 있다.

LSI 층간절연막 재료에 대한 저유전율 이외의 요구 특성도 차츰 밝혀져 이를 위한 각종 재료도 개발되고 있다. LSI 제조 공정에서는 가스 발생이 매우 문제 시 되는데, 이는 미량의 발생 가스가 배선이나 메모리 셀에 증대한 손상을 주기 때문이다. 따라서 층간절연막에 있어서는 통상의 내열성보다 더 큰 열분해에 대한 내성이 요구된다. 이때문에 직쇄상 고분자인 PI는, 현재 개발되어 있는 BCB나 가교형 poly(phenylene ether) (PPE)에 비해 뒤떨어지고 있다. BCB

나 가교형 PPE는 가교 구조를 가지기 때문에 열에너지에 의해 부분적으로 chain이 끊어져도 남은 결합에 의해 절단된 chain들이 연결되어 있게 된다. 이에 반해 직쇄상 고분자인 PI의 경우는 즉시 가스 발생으로 연결된다. 개개의 결합 에너지가 큰 PI를 기본으로 조밀한 가교 구조를 형성하는 박막 재료를 설계할 수 있다면, LSI 제조 공정에 대해서 충분한 내열성을 가지는 재료를 얻을 수 있다고 예상된다.

현시점에서 PI는 LSI 층간절연막 재료로서 제일 적합한 후보는 아니다. 그러나, 층간절연막 용도를 목표로 해서 개발된 불소함유 PI는, 고분자 도파로(waveguide)이나 자기 디스크용 서스펜션 기판으로 실용화되어 있다. 또 저열팽창 PI는 응력을 피해야 하는 화합물 반도체의 보호막으로서 향후 넓게 적용될 것으로 생각된다.

2.3 배선기판용 층간절연막 재료

LSI 층간절연막으로는 매우 엄격한 탈가스 조건 때문에 적용이 곤란하지만, module 기판이나 interposer 기판 등의 반도체를 실장하기 위한 기판용 층간절연막 재료로서는 향후 더욱 PI의 수요가 증가한다고 생각된다. **그림 5**에 배선기판의 모식도를 나타냈다.

기판 배선은 10~수십 μm 정도의 배선이 중심이 되고, 배선금속으로는 저항이 낮은 Cu가 사용되며, 기판은 용도에 따라 실리콘 웨이퍼 또는 세라믹이다. 실리콘 웨이퍼상의 배선은 서브 마이크론의 LSI 배선을 10 μm 정도까지 확대하기 위해서, 세라믹 기판상의 배선은 100 μm 정도의 세라믹 배선을 10 μm 정도로 축소하기 위해서 사용된다. 이 조합에 의해 고집적화된 LSI와 기판을 효율적으로 접속하면 높은 성능을 가진 시스템 구축이 가능해진다. 층간절연막은 배선 형성 후, buffer coat막과 같은 공정으로 형성된다. 이 때, 사용하는 PI 전구체의 선택이 중요해진다. PAA는 Cu를 용해해 용해한 Cu 이온이 이미드화를 위한 가열 시에 산화물이 되어, PI의 특성을 현저하게 저해하게 된다.² Polyamic acid ester (PAAE)

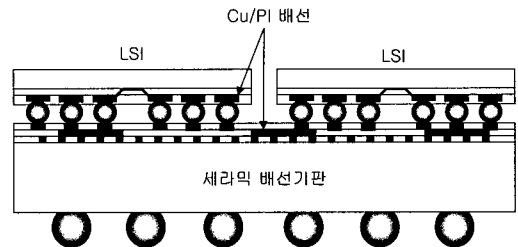


그림 5. Cu/PI 배선을 위한 고밀도 실장기판.

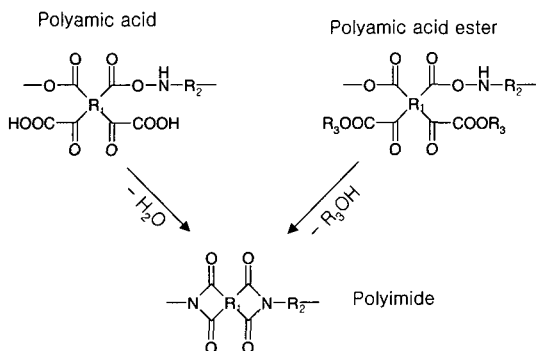


그림 6. PAA와 polyamic acid ester.

는 동을 용해하는 원인이 되는 carboxylic acid기가 없으므로 이 문제를 크게 해결할 수 있다(그림 6).

배선 기판에서는 LSI에 비해 기판 사이즈가 커지므로 PI도 두꺼워지게 되고, 따라서 열응력의 문제가 심각하게 된다. PI막이 두꺼워질수록 열응력에 의해 기판이 휘어지게 되고, 그로 인해 기판의 결렬이나 배선의 박리가 생기고, 광식각 등의 제조공정에 큰 지장을 초래할 수 있다. 저열팽창 PI의 경우 기판의 휨 정도를 낮출 수 있는 뛰어난 재료이지만, 그 사용조건에 따라 열응력이 크게 변하므로 주의가 필요하다. 또한, 열응력은 단순히 이미드화 온도와 사용온도의 차이에 비례하므로 저온으로 PI 절연막을 형성할 수만 있다면 열응력은 크게 줄어들 수 있을 것이다.

2.4 기판 재료용 PI

기판 재료분야에서 FPCB(flexible printed circuit board)는 전자제품 내에 사용되는 전기부품 및 반도체 등을 실장하기 위해 사용되는 굴곡성이 있는 인쇄회로기판으로 휴대폰, 카메라, 평판디스플레이, 컴퓨터, 비디오, DVD, 캠코더, 프린터 외에도 위성장비, 군사장비, 의료장비 등에 광범위하게 사용되는 핵심부품으로, 원판재료로서 사용되는 FCCL(flexible copper clad laminate)의 주원료로 PI가 사용되고 있다.

FCCL의 종류로는 크게 2층형과 3층형으로 나눌 수 있는데 그 구조를 그림 7에 비교하였다. 2층형 FCCL은 기존 3층형 FCCL의 접착제로 인한 문제점을 해소하기 위하여 개발되었으나, PI 필름을 사용한 3층형에 비해 내열성, 유연성 등의 물성이 열세한 단점을 가지고 있다.

2층형 FCCL은 그 제조방법에 따라 3가지로 나눌 수 있는데, 1) casting형 FCCL, 2) laminate형 FCCL (pseudo 2층형), 3) PVD형 FCCL 등이 있다. Casting형 FCCL은 구리 foil에 PI varnish를 casting

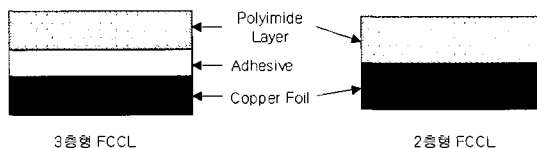


그림 7. FCCL의 구조.

한 후 건조/경화하여 제조하는 방법으로, 신일철화학 후지모리 등의 회사에서 적용하고 있다. Laminate형 FCCL은 기존 3층형의 접착제를 PI 접착제(TPI)로 대체하여 제조하는 방법인데, PI 필름이 이미 경화가 종료된 제품이므로 TPI와 접착강도가 높지 못하고, casting형에 비해서 내열강도(굴곡성능)도 약한 단점을 가지고 있다. Laminate형 FCCL은 Arisawa, Ube, Taiflex 등의 회사에서 생산하고 있는 것으로 알려져 있다. 마지막으로, PVD형 FCCL은 PI 필름에 구리 sputtering한 후 전해도금을 실시하여 제조하는 방법으로 압연 구리박을 사용할 수 없으므로 구리의 강도가 약하여 내구성이 저하되나 얇은 구리박의 형성이 가능하므로 fine pattern에 유리하다. PVD형 FCCL은 3 M, Sumitomo 등에서 생산된다.

3. 개발 동향

3.1 감광성 폴리이미드

일반적으로 PI는 불용성이므로 가공에 어려움이 있어서 용해성 있는 PI 전구체를 스핀코팅한 후, 열경화 공정을 통해 PI를 얻을 수 있다. 그러나 반도체용으로 사용되는 PI는 이러한 일반적 공정과는 별도로 PR를 이용하여 패터닝하는 미세가공 공정을 포함하게 된다. 이러한 공정은 매우 복잡하며, PI의 화학적 안정성 때문에 에칭제에 대한 용해성이 떨어져 미세패턴 형성이 어렵다. 따라서 PR 특성을 갖는 PI전구체나 용해성 있는 PI를 사용함으로써 이러한 문제점을 해결할 수 있다. 즉 이러한 감광성 PI (photosensitive polyimide; PSPI)를 사용할 경우 기존의 PI가 공공정을 단순화시켜 간단한 방법으로 미세패턴의 PI 박막을 제조할 수 있다.

PSPI는 그 뛰어난 내열성, 절연성, 기계 특성에 부가하여 가공 공정도 간략화할 수 있는 장점이 있기 때문에, 반도체 소자 표면의 보호막이나 고밀도 실장 기판용 절연막으로서 넓게 이용되고 있다. 또 하드 디스크(HDD)의 자기저항 헤드용 박막 회로 기판의 절연막이나 보호막에도 이용되게 되어, 전자 공학 분야에서의 적용 범위가 점점 더 확대되고 있다.

감광성 PI가 LSI 미세 가공용의 레지스터와 크게 다른 점은 화상 형성 공정에 있어 레지스터와 같은 가공성이 요구되는 물론이고, 최종적으로 PI로서 제품에 존재하기 때문에 PI로서의 피막 특성이 요구된다. 이때문에 1) 화상 형성과 관계되는 제반특성(감도, 해상도, 현상 방식, 열처리(이미드화)조건 등)과 함께 2) 최종적으로 얻는 폴리머의 특성(기계적 강도, 전기 특성, 치수 안정성, 접착성, 순도)도 고려해서 분자를 설계해야 한다. 전자의 특성은 감광화라고 하는 기능 설계에 기초하고, 후자 쪽은 폴리머의 골격에 유래하는 특성이어서, 감광성 PI의 분자 설계를 하는데 있어서는 이 두가지를 병행하는 것이 극히 중요하다.

지금까지의 감광성 PI는 빛을 조사하여 광가교 또는 광중합을 일으켜 용해도가 감소하여 현상 후 제거되지 않고 남아 있으며 비노광 부분은 용해되어 제거되는 negative형(가교형) 감광성 PI가 주로 개발되어 상용화 되었다.

초기에 개발된 negative형 감광성 PI는 PAAE의 형태로서 가교기를 에스테르 부분에 도입한 공유결합형의³ 것과 PAA염의 형태로서 가교기를 PAA에 이온결합시킨 이온결합형⁴ 있다. 일반적으로 공유결합형은 이온결합형에 비해 해상도가 뛰어난 반면, 이미드화때 산소 농도를 일정 농도 이하로 하는 제어 기술이 요구된다. positive(극성 변화형)형 감광성 PI가 실용화된 것은 1990년대말 부터이다. 이것은 positive형의 설계가 negative형에 비해 현저히 어려웠던 것이 원인이다.

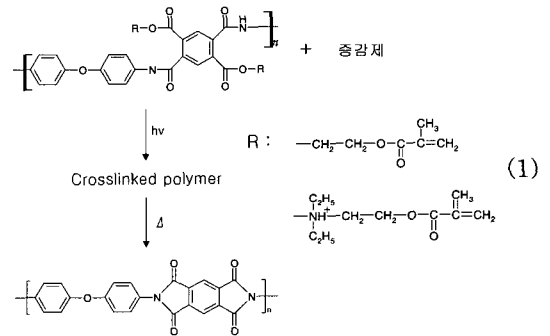
감광성 PI는 PMDA(pyromellitic dianhydride)와 DAPE(4,4'-diaminodiphenylether)을 주성분으로 하는 것이 주류였다. 그러나 노광 파장이 g-선(436 nm)으로부터 i-선(365 nm)으로 바뀌는 추세에 따라, i-선의 흡수가 큰 상기 조성으로부터 흡수가 작고, 고감도화 후막가공에 유리한 전자흡인성이 낮은 dianhydride와 전자 공여성이 낮은 diamine으로부터 만들어지는 PI가 일반적으로 사용되고 있다.

3.1.1 Negative형 감광성 PI

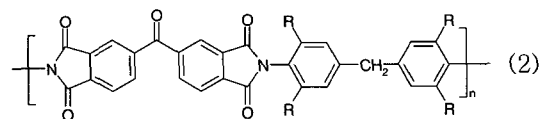
현재, 시판되고 있는 감광성 PI의 상당수는 식 (1)에서 나타나듯이 PAA의 카르복실기에 ester³ 혹은 이온 결합을⁴ 개입시켜 감광기를 도입한 것이다. 이 두 개의 대표적인 감광성 PI는 광반응성기(methacryl기)를 가진다고 하는 점에 있어 구조적으로 유사하지만, 감광 기구에 있어서는 서로 다르다. ester결합을 개입시켜 감광기가 도입된 “에스테르형” 감광성 PI는 광조사한 부분이 감광기의 가교에 의해 현상액

에 불용화되는 negative형의 화상을 준다. 한편, 이온 결합을 개입시켜 감광기가 도입된 “이온 결합형”의 경우는 광조사에 의해 비닐 중합을 개시하는 일 없이 우선 PAA와 증감제(*N*-phenyldiethanolamine)와의 전하 이동 착체가 형성된다. 이 때 생성된 래디칼 같은 1중항상태에서 항간 교차해 3중항상태가 되어 고분자쇄 중의 PMDA 부분에서 음이온 래디칼대를 생성한다. 이러한 광조사에 의한 전하 분리가 화상 형성 메카니즘으로 추정된다. 그리고 이 계는 고분자쇄 자체가 증감제로서 기능을 하기 때문에 앞의 에스테르형에 비해 고감도이다.

현상액으로는 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 등의 극성 용매와 알코올을 조합한 것이 이용되고 있다. 또 현상 공정을 거쳐 화상을 형성한 후 최종 단계에서 열처리에 의해 PAA를 폐환해 PI로 만든다. 이 때 감광성기의 부분은 이탈하여 증발되기 때문에 최종 막두께는 반정도로 감소한다.



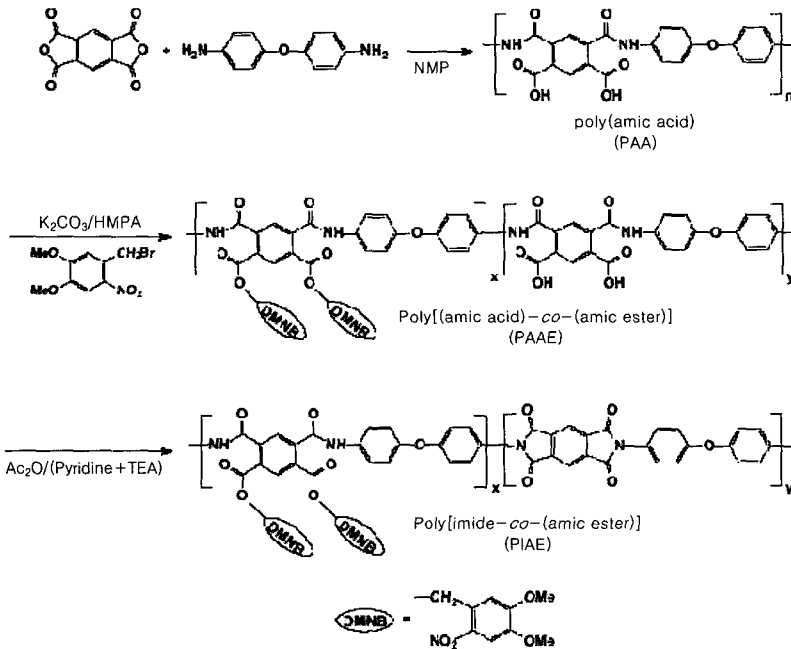
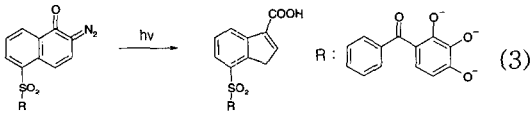
이것에 대해서 식 (2)와 같이 주쇄 중에 아미드산 부분을 포함하지 않는 감광성 PI가 보고되어 있다.⁹ 3,3',4,4'-benzophenontetracarboxylic dianhydride (BTDA)과 *o*-위치에 알킬기를 가진 디아민으로부터 합성되는 PI는 빛을 쬐인 부분이 현상액의 유기 용매에 불용화하는 negative형의 감광성 PI이다. 이것은 광조사로 생성한 3중항의 벤조페논에 의해 알킬기로부터 수소를 뽑아 내어 계속 생성된 래디칼 끼리의 결합에 의해 가교고분자가 생성된다. 가용 부분을 제거하는 것만으로 PI의 화상이 완성되므로 열처리 후의 막 감소가 큰폭으로 개선된다.¹⁰



3.1.2 Positive형 감광성 PI

Negative형 PI와는 반대로 빛에 의해 조사된 부분의 용해성이 증가하여 용매에 녹고 조사되지 않은 부분이 녹지 않는 경우를 이용한 것을 positive형 감광성 PI라고 하는데 negative형 PI에 비해 밀착력과 피막이 약하지만 해상력이 좋고 초박막이 가능하며 수성 현상액의 사용이 가능하기 때문에 negative형에 비해 환경적이며, 현상시에 팽윤에 의한 해상력의 감소를 방지할 수 있는 장점으로 현재 많은 연구가 진행 중이다. 현상 공정은 유기 용매계보다 비용매계인 것이 설비투자나 생산성면에서 바람직하고 환경적인 시대적 요청에도 부합된다. LSI 제조 공정용 레지스터인 크래졸/노블락 수지/diazonaphthoquinone(DNQ)계 레지스터의 화상 형성 기구는 광조사에 의해 DNQ가 분해해 알칼리 가용성의 카르복실산이 되어 현상액에의 용해성이 증대해 positive형의 상을 준다고 알려져 있다(식(3)).¹¹

식(4)에서 PAA의 일부 카르복시산 기를 K_2CO_3 /HMPA 조건 하에서 광분해성 감광성 기인 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl bromide와 반응시켜 에



스테르를 형성하고 나머지 카르복실기를 화학적 이미드화시킨 poly[imide-co-(amic ester)]를 나타내었다. 이 고분자에 자외선을 조사하면 감광성기인 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl기가 분해되어 카르복실기를 형성함에 따라 고분자가 알칼리 현상액에 대해 용해하며, 이를 이용하여 positive 패턴을 형성할 수 있다.¹²

3.2 저유전율 폴리이미드

금속층간 절연막 재료로 사용되기 위해서는 유전율이 작아야 하며 도포 및 평탄화 특성이 우수해야 한다. 이외에 (1)열적, 전기적, 기계적 특성 (2)세정, 식각, 화학기계적 연마에 대한 내성 (3)고순도 및 저가화의 가능성 (4)반도체 소자의 동작수명보다 긴 내구 신뢰성 등을 들 수 있다. 또한 재료의 박막화가 용이해야 하며 환경적으로 유독성 용매의 사용이 자제되어야 한다. 이러한 요구에 따라 여러 고분자 재료들이 연구되어지고 있는데, 그 중 PI는 우수한 재료로 알려져 있다. 금속 층간막 재료로 사용되기 위한 저유전율 재료의 구체적인 요구조건을 표 4에 나타내었다.

PI는 프리폴리머 형태로 공정상에 투입되며 1980년도 초기부터 반도체 공정에 적용되기 시작하였다. 흡습특성, 유전성질의 비등방성, 실온에서의 느린 축합 반응, 분자량 및 점성, 2.5보다 높은 유전상수(3.2~3.6)를 갖는 단점이 있으나 열적 안정성이 뛰어나고

표 4. Requirements for Low k Materials

Film Properties	Manufacturing
<p>▶ Dielectric constant :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bulk : $k < 2.5 \sim 3.0$ • Effective : $k < 3.0$ <p>▶ Thermal stability :</p> <ul style="list-style-type: none"> • High thermal conductivity • $T_g > 400$ °C, stable above 425 °C for short periods • Low expansion <p>▶ Electrical properties :</p> <ul style="list-style-type: none"> • High reliability • Leakage current : similar to SiO_2 • Breakdown field : similar to SiO_2 • Dissipation factor : < 0.01 • Low charge trapping <p>▶ Film composition</p> <ul style="list-style-type: none"> • Low film stress • > 2 mm thick cracking threshold 	<p>▶ Integration</p> <ul style="list-style-type: none"> • Good adhesion to metals (Ta, TaN, TiN, Cu), oxides/nitrides • CMP compatible • Minimize need for liner/capping films • Etch sselectivity to nitrides, oxides, oxynitrides • O_2 ash/solvent compatible • Avoid C_2H_6, C_2H_4 (CVD) • Avoid toxic solvents (spin-on dielectrics)

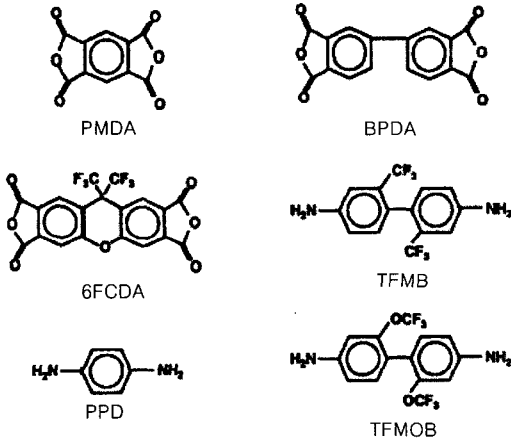


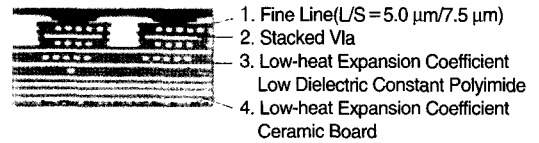
그림 8. 불소화 폴리이미드용 단량체.

높은 유리전이온도, 타 고분자 소재보다 낮은 열팽창 계수 값을 가지며, 치환기 및 결합의 도입을 통한 낮은 유전상수를 갖는 구조의 설계가 용이하기 때문에 활발히 연구되어지고 있는 고분자 재료이다.

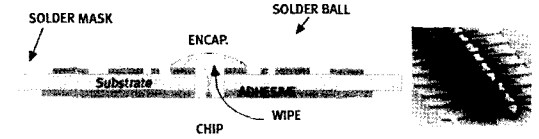
PI를 저유전율화 하는 방법으로서, 그림 8과 같은 단량체를 사용하여 주쇄 중에 불소 원자와 같은 물 분극이 작은 원자를 도입하거나, 부피가 큰 구조를 도입하는 방법이 알려져 있어, 이를 이용하여 많은 저유전율 PI가 합성되고 있다.¹³ 그렇지만 이러한 단량체는 합성에 다단계를 필요로 하고 있다.

3.3 저온경화형 PI

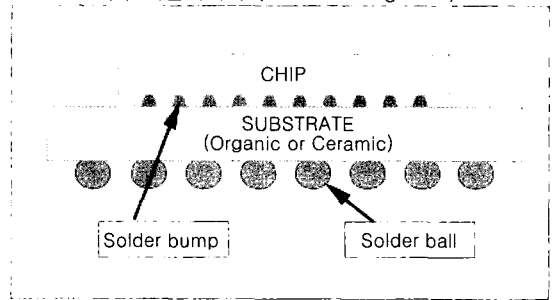
최근 급속히 중요성이 증가하고 있는 빌드업기판 (코어가 되는 프린트 기판의 양면에 미세배선을 형성



(a) 빌드업 기판



(b) 기판패키지 (Wire Bonding BGA)



(c) 기판패키지 (Flip chip BGA)

그림 9. 빌드업기판 및 기판패키지의 구조예.

하는 목적으로 순서대로 적층법에 의해 배선을 형성한 기판)이나 기판 패키지(chip를 배선 기판에 탑재한 패키지)에서는(그림 9) 고밀도 실장이 요구됨에 따라 향후 더욱 더 미세화가 진행되어 내 migration성(배선간에 전계가 부하되고 전기적으로 배선 금속이 이동 하기 쉬워진 상태에서도 금속 이온의 확산을 막아 배선의 합선을 방지함) 등 절연 신뢰성에 대한 요구가 높아진다.

빌드업기판이나 기판 패키지용 기판은 glass에폭시 수지나 glass 「BT 수지」를 코어 기판으로 사용한다. 따라서 250 °C 이상의 이미드화 온도를 필요로 하는 종래의 PI를 이 빌드업층의 절연 재료나 배선보호를 위한 overcoat 재료로서 사용할 수 없다. PI 절연막을 이용할 수 있는 기판이 실리콘이나 세라믹에 한정되는 것은 이미드화 온도가 이와 같이 높기 때문이다. 200 °C 이하의 온도로 이미드화할 수 있는 PI 재료가 개발되면, 이들 빌드업층 절연막재료로서의 용도 확대를 기대 할 수 있을 것이다. 따라서 배선기판용 층간절연막 재료로서 용도 확대를 위해서는, 저온으로 이미드화 가능한 PI 절연막재료의 개발이 바람직하다.

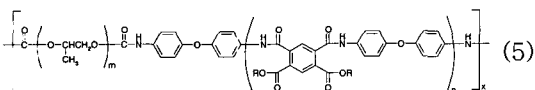
저온 이미드화가 가능한 방법으로서는 1) 허용되는 범위로 PI의 유리전이온도를 저하 시키는 방법, 2) 이미드 폐환 반응으로 유리한 전자 흡인성이 큰 dianhydride와 전자 공여성이 큰 diamine의 조합을 선택하는 방법, 3) 이미드 폐환을 촉진하는 촉매를 이용하는 방법 등이 가능하다. 촉매의 이용에 대해서는 피리딘과 무수 초산에 의한 화학 이미드화가 알려져 있지만 공업적으로 박막을 제작하는 데는 적합하지 않다.

3.4 다공성 폴리이미드

공기의 비유전율은 1.0으로써, PI의 다공체를 만드는 것도 저유전율화의 방법의 하나이다. 이러한 다공성 재료는, LSI의 미세화, 고성능화에 따라, 저유전율(Low- k) 층간 절연막으로서, 근년 급속히 개발이 진전하고 있는 영역으로, 다공성 PI에 관한 연구나 총설도 다수 보고되고 있다.

다공성 PI에 관한 예로서, IBM의 Hedrick들은, 식(5)에 나타내듯이, 열적으로 불안정한 블록으로서 polypropyleneoxide(PPO)를 PI에 도입해 블록 공중합체를 합성했다.

이 고분자를 캐스팅하면 미세 상분리한 형태를 가지는 막이 되고, 이를 더 높은 온도에서 열처리하게 되면, 열적으로 불안정한 블록이 열분해해, 이 형태를 반영한 미세공(微細空)을 가지는 유전율이 낮은 다공성 PI가 얻어진다.¹⁴



한편, 블록 부분이 열분해될 때, 필연적으로 분자량 저하가 일어나기 때문이, 최근에는 주쇄가 아닌 아미드산에스테르형도 검토되고 있다.¹⁵ PPO를 폴리이미드산에스테르 부위에 도입한 고분자를 합성해, 균일한 필름을 제작하고 무산소 분위기하에서 열이미드화를 행하여 폐환과 동시에 PPO를 제외하면, 상분리한 PPO/PI 복합체가 형성되고, 최종적으로 산소의 존재하에서 가열해 PPO를 열분해시켜 기공을 형성시킨다. 이와 같이 합성한 다공성 PI의 유전율은 대략 2.0까지 저하되었다고 보고되어 있다(그림 9).

4. 맺음말

지금까지 반도체용으로 사용되는 PI에 대하여 살

펴 보았다. 반도체용 재료로서 사용되기 위해서는 박막에서의 낮은 유전상수를 비롯해서, 열적 안정성, 기계적 물성 그리고 화학적 성질과 집적화 공정에 대한 적합성 등이 필수적으로 요구된다. 이러한 요구사항에 부응하기 위하여 앞서 살펴본 바와 같이, 저유전율 특성을 가지는 PI, 저온경화형 PI 등 많은 연구가 진행 중이다. 1970년대 반도체 집적화의 진전과 더불어 시작된 PI의 전자재료로의 적용은, 이후 본격적인 전자공학의 시대를 맞이하여 그 용도가 단순히 절연재료에만 머물지 않고 전자재료 전반으로 퍼지게 되었다. 이미 모듈 기판용 층간 절연막, 칩 캐리어 테이프, 플렉서블 배선 기판(FPCB), 액정 배향막, 내열성 접착재 등, 반도체뿐만 아니라 전자공학 전반에 걸쳐서 다양한 용도로 사용되고 있다. 이처럼 전자재료로서의 PI는 매우 흥미로운 소재이며, 향후 활발한 연구를 통해 성능 및 공정성에 대한 개선이 이루어진다면 폭넓은 응용분야의 전개가 예상된다.

참고문헌

1. C. E. Sroog, *et al.*, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 1373 (1965).
2. 今井 淑夫, *et al.*, *最新 Polyimide*, 日本ポリイミド研究會編 (2002).
3. R. Rubner, H. Ahne, H. E. Kuhn, and G. Kollodieg, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 303 (1979).
4. N. Yoda and H. Hiramoto, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1641 (1984).
5. S. Kubota, Y. Yamawaki, T. Moriwaki, and S. Eto, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 950 (1989).
6. B. Auman, *Advances in Polyimide Science and Technology*, *Soc. Plast. Eng.*, Pennsylvania, 15, 1993.
7. S. Numata, K. Fujisaki, and N. Kinjyo, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 2282 (1988).
8. J. L. Hedrick, *et al.*, *Polymer*, **37**, 5231 (1996).
9. O. Rohde, P. Smolka, P. A. Falcigno, and J. Pfeifer, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1623 (1992).
10. J. C. Dubois and J. M. Bureau, *Polyimides and Other High-Temperature Polymers*, M. J. M. Abadie and B. Sillion, Editors, Elsevier, Amsterdam, 461, 1991.
11. O. Suss, *Liebigs Ann. Chem.*, **556**, 65 (1994).
12. 최옥자, 류윤미, 정민국, *et al.*, *Polymer(Korea)*, **26**, 701 (2002).
13. K. L. Mittal, *Polyimides*, vol.1 & 2, Plenum Press, New York, 1984.
14. J. L. Hedrick, T. P. Russell, J. Labadie, M. Lucas, and S. Swanson, *Polymer*, **36**, 2685 (1995).
15. E. Y. Lebedeva, B. S. Kesler, and K. R. Carter, *ACS Polym. Preprints*, **40**, 494 (1999).