

진공증착중합법을 이용한 6FDA/4-4'DDE 폴리이미드 박막의 제조와 전기적 특성

황선양^{U*}, 이봉주^{*}, 김형권^{**}, 김영봉[%], 박강식[%], 임현찬[†], 강대하[‡], 박광현^{‡‡}, 이덕출^{*}
^{*}인하대, ^{**}나고야대, [%]인하공전, [%]충남전문대, [†]대구공전, [‡]부경대, ^{‡‡}제일엔지니어링

Electrical Properties and Preparation of 6FDA/4-4'DDE Polyimide Thin Films by Vapor Deposition Polymerization Method

S.Y.Hwang^{U*}, B.J.Lee^{*}, H.G.Kim^{**}, Y.B.Kim[%], K.S.Park[%],
 H.C.Lim[†], D.H.Kang[‡], K.H.Park^{‡‡}, D.C.Lee^{*}

^{*}Inha Univ., ^{**}Nagoya Univ., [%]Inha Coll., [%]Chungnam Coll., [†]Daegu Coll., [‡]Pukyung Univ., ^{‡‡}Jeil Eng.

Abstract - In this paper, thin films of PI were fabricated VDPM of dry processes which are easy to control the film's thickness and hard to pollute due to volatile solvents.

From FT-IR, PAA thin films fabricated by VDP were changed to PI thin films by thermal curing. From SEM, AFM and Ellipsometer experimental, as the higher curing temperatures the films thickness decreases and reflectance increases. Therefore, PI could be fabricated stable by increasing curing temperature.

The relative permittivity and dissipation loss factor were 3.7 and 0.008. Also, the resistivity was about $1.05 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ at 30°C.

1. 서 론

20세기 고분자 성형기술의 발달로 많은 종류의 고분자재료가 출현되어 산업계와 인류문화 생활향상에 기여한 바 컸다. 그러나, 고분자재료는 고온에서 열분해가 용이하게 일어나서, 고유의 특성이 상실되기 때문에 사용범위가 제한되어 왔다. 그래서, 내열성 고분자에 대한 관심이 고조되어, 1960년대 방향족 폴리이미드가 출현하게 되었다.

폴리이미드의 구조적인 특징은 방향족 사이에 -O-, -NH-, -CO- 등이 연결되어 있기 때문에 뛰어난 열안정성, 내화학적 및 전기적 특성이 있다고 알려져 있고, 전기분야에서는 에나멜성, 주형재료 및 성형재료 등 주로 절연재료로써 다양하게 사용되며 전자산업분야에서는 반도체 소자 혹은 관런디바이스에 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 오염방지등 장점이 있다. 특히, 반도체 소자 제작시 절연막이나 보호막을 건식법으로 제조하게 되면 반도체 공정을 진공중에서 일괄적으로 진행할 수 있으므로 제조공정을 단순화시킬 수 있는 가능성이 있다.

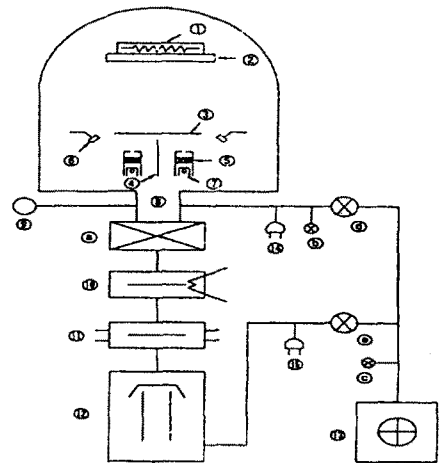
중래 습식법으로 제조하여 오던 폴리이미드 박막을 본 연구에서는 6FDA와 4-4'DDE의 두 단량체를 사용하여 건식법인 진공증착 중합법으로 제조하였다. 제조된 박막에 대하여 폴리이미드임을 확인하고, 열경화온도에 따른 박막의 내외부 특성을 알아보았다. 최적의 열경화 온도에서 폴리이미드 박막의 전기적 특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

박막의 제작은 자체제작한 진공증착장치를 사용하여 진공조내에서 6FDA와 4-4' DDE를 중합하여 PAA를 만들고, 이를 열경화에 의해 PI를 합성하였다.²

실험에 사용된 시약은 Chriskev Co.의 6FDA와 東京化成의 DDE를 사용하였으며, $2 \times 10^{-5} \text{ torr}$ (Varian, Multi-Gauge : $10 \sim 2 \times 10^{-10} \text{ torr}$)의 진공중에서 증발원을 증발온도제어기(한영전자, DX4)로 할로겐 램프를 가열하여 각각의 단량체를 증발시켰다.

증발단량체의 량을 조절하기 위해 수정진동자 막두께 측정장치(MAXTEX, TM-103R)를 사용하여 증발속도를 제어하여 두 단량체가 같은 속도로 증발하고 있을때 셔터를 열어 기판위에 중합막을 퇴적시켰다. 진공증착중합장치의 개략도를 그림1에 나타내었다.



①Heater, ②Substrate, ③Shutter, ④Partition, ⑤Monomer, ⑥Thickness Monitor, ⑦Halogen Lamp, ⑧Gas outlet, ⑨Ion gauge, ⑩Cold trap, ⑪Water baffle, ⑫O₂ diffusion pump ⑬Rotary pump, ⑭TC gauge 1, ⑮TC gauge 2, ⑯Main valve ⑰Vent valve, ⑱Release valve, ⑲Roughing valve, ⑳Foreline valve,

Fig. 1 Schematic diagram of VDPM

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

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⁻¹피이크는 단량체의 주쇄이기 때문에 이미드화의 정도를 알아보기 위해 내부 표준피이크로 채택하여 나타내었다.

그림 2에서 열경화시키지 않은 박막(as-deposited)에서는 C=O기에 대한 피이크가 1720 cm⁻¹에서, 2차 아미드의 카보닐 신축에 의한 피이크가 1650 cm⁻¹에서, 2차 아미드의 N-H피이크인 1540 cm⁻¹, 그리고 C=C결합의 신축 진동인 1500cm⁻¹피이크가 나타난다. 그러나 열경화시킨 박막의 경우 여러 피이크가 소멸되면서 이미드 특성피이크³인 1780 cm⁻¹피이크(anhydride의 카보닐 신축에 의한 피이크), 1380 cm⁻¹피이크(C-N결합의 신축 진동에 의한 피이크), 720 cm⁻¹피이크(이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 피이크)가 나타나고 있으며, 열경화온도가 증가하면서 이미드 특성 피이크가 증가하는데 이는 열경화에 의해 축합반응이 일어나 탈수개환되어 폴리아미드가 되는 것으로 설명할 수 있다.

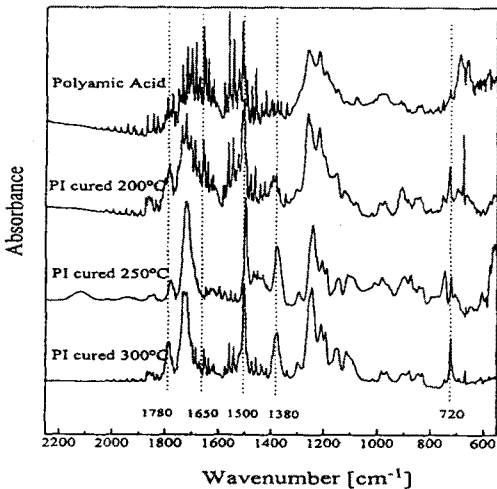


Fig. 2 FT-IR spectra as a function of curing temp.

3.2 열경화 온도에 따른 특성분석

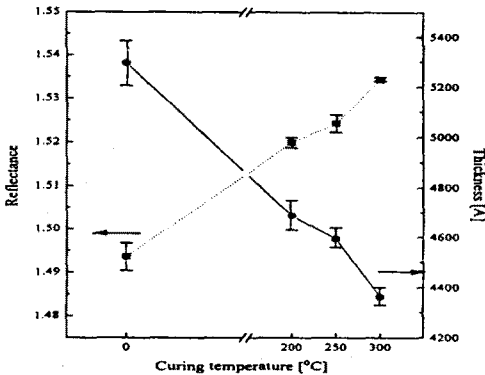


Fig. 3 Thickness and reflectance with curing temp.

타원편광해석계를 이용하여 폴리아미드 박막의 두께와 굴절율을 측정하여 그림 3에 나타내었다. 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(packaging density: ρ)⁴의 증가로 인해 굴절율이 증가되고 두께가 감소됨을 알 수 있다.

0.5×0.5μm² 크기의 폴리아미드 박막의 열경화 온도에 따른 표면의 거칠기(roughness)는 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보면 열경화 온도가 증가함에 따라 표면의 거칠기 값은 감소됨을 알 수 있다. 이와 같이 열경화에 의해 표면의 거칠기가 감소되면 폴리아미드 박막이 반도체 소자의 절연막에 이용될 경우 후공정 박막의 안정된 특성을 보일 것이라 사료된다.

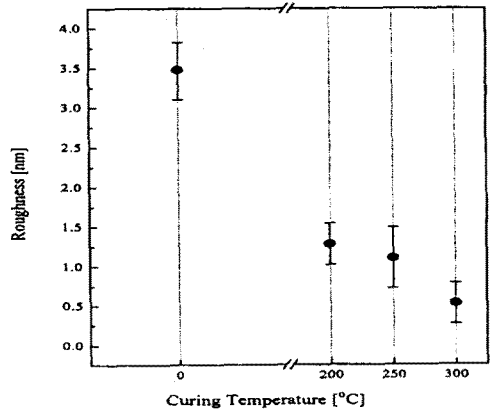


Fig. 4 Roughness with curing temp.

응력의 측정을 위해 광학적 방법중 본 연구에서는 곡률반경을 결정하는 레이저 주사법(laser scanning method)을 이용하였다. 측정된 곡률반경을 이용하여 막의 두께가 기판의 두께에 비해 상당히 작다고 가정한다면, 다음의 식에 의해 막의 응력을 측정할 수 있다.

$$\sigma_F = \pm \left(\frac{t_s^2}{6t_p R} \right) \times \left(\frac{E_s}{1 - \nu_s} \right)$$

단, σ_F : 막의 응력, t_s : 기판의 두께, t_p : 막의 두께

R : 곡률반경, E_s : 기판의 Young's modulus.

ν_s : 기판의 Poisson's ratio, \pm : 막의 응력

표기(+: tension)

그림 5은 곡률반경에 의해 계산된 막의 응력의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 막이 증착된 당시는 곡률반경이 작아짐에 의해 tensile 형태를 보이고 있으며, 열경화 온도가 증가함에 따라 곡률반경이 증가함에 의해 compressive 형태로 응력은 감소됨을 알 수 있다. 이는 열경화 온도가 증가함에 따라 막이 부드러워지고 내부 기둥구조의 감소함에 따라 부피가 감소되어 막의 응력이 감소된다고 사료된다. 이와 같은 현상은 열경화 온도가 증가하면 조밀도가 증가하여 ellipsometer에서도 알 수 있듯이 굴절율은 증가되고 박막의 압축응력은 감소된다고 판단된다. 즉, 열경화 온도가 300°C일

경우가 안정된 폴리이미드 박막이 제조되어지리라 생각되어진다.

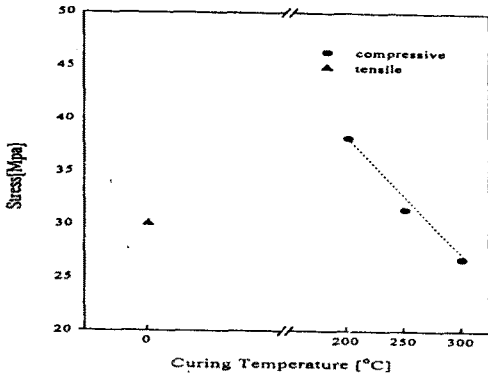


Fig. 5 Stress as a function of curing temperature.

3.3 전기적 특성

열경화 온도가 300°C의 조건으로 제조된 폴리이미드의 전기적 특성을 알아보면, 주파수의 변화에 따른 비유전특성과 유전정점 특성은 그림 6에 나타내었다. 측정 주파수가 증가함에 따라 200kHz까지는 비유전율이 3.7 정도로 일정한 경향을 나타내고 그 이후의 주파수에서는 감소되는 경향을 볼 수 있다. 이는 박막내의 존재하는 쌍극자의 재배열이 주파수 변화를 따라가지 못하는 유전 분산현상에 기인하는 것으로 추정되며, 이것은 일반적인 폴리이미드 박막의 유전특성과 일치함을 알 수 있다. 또한, 유전정점은 100Hz~200kHz의 주파수에서 0.008의 낮은 값을 보이고 있음을 알 수 있다.

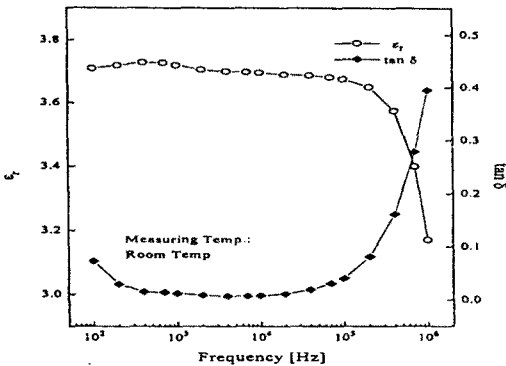


Fig. 6 Relative permittivity vs. frequency characteristic of PI thin films

51.39 kV/cm의 전계를 인가했을 때 각각의 온도에서 측정된 시간에 따른 전류변화는 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보면 전류는 전압인가 후 바로 순시충전전류값에 도달하며, 서서히 감소하면서 흡수전류가 나타나는데 이것은 시료내부의 쌍극자들이 전계방향으로 배열함에 의한 것으로 생각할 수 있으며, 쌍극자들이 전계방향으로 배열하면서 발생하는 흡수전류가 나타나고 있다. 측정온도가 120°C, 150°C의 고온영역에서는 평형누설전류가 증가하여, 흡수전류가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 이는 고온영역에서는 캐리어가 활성화 되어 누설전류값이 증가하게 되며 또한 누설전류값에 비하여 흡수

전류값이 상대적으로 작아져 흡수전류값이 온도의 증가에 따라 감소되는 것처럼 보이는 것이다.⁵ 즉 일정전계 상태에서 시간에 따라 전류값이 감소하는데 그 감소폭은 온도가 증가할수록 작아짐을 알 수 있다.

이와같은 결과로부터 측정시간 6분일 때, 30°C에서 $1.05 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ 의 절연성을 나타냄을 알 수 있었다.

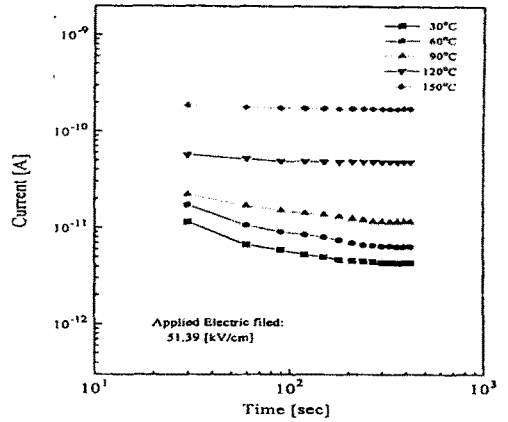


Fig. 7 Current variation as a function of time

4. 결 론

본 실험에서는 진공증착 증합장치에서 단량체 6FDA와 DDE를 사용하여 증합박막(PAA)을 만들고, 열경화에 의해 폴리이미드(PI)박막을 제조하여 최적의 열경화 온도를 구하여 전기적 특성을 알아보았다.

- (1) FT-IR에 의해 증착직후는 폴리마릭산 박막이 되고 열경화 후 폴리이미드 박막이 됨을 알 수 있었다.
- (2) 열경화 온도가 증가함에 따라 박막내의 내부기동구조의 감소로 인한 조밀도가 증가하여 굴절율은 증가하고 박막의 응력은 감소됨을 알 수 있었다.
- (3) 최적의 열경화 온도에서 100Hz~200kHz의 주파수에서 비유전율은 3.7정도를 보이고 유전정점은 0.008의 낮은 값을 보이고 있으며, 30°C에서의 저항율은 $1.05 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ 을 보이고 있다.

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) 四田 政幸, "ポリイミド蒸着膜の作成と應用" 平成2年 電気・情報關聯學會 聯合大會 (1990) pp.2-102 ~ 2-105
- (3) C.A. Pryde, J. polymer. Sci., A27, p. 711 (1989)
- (4) K.H.Guenther and H.K.Pulker, Appl. Opt., 15, 2992(1976)
- (5) 山中後一, 日野太郎, "近代電気材料工學", 電気書院, pp.145~146 (1970)