

진공증착중합법을 이용하여 PMDA와 4,4'-DDE 단량체로 제조한 Polyimide 박막의 전기전도특성

The Electrical Conduction Characteristics of Polyimide Thin Films Fabricated by Vapor Deposition Polymerization(VDP) Method based on PMDA and 4,4'-DDE monomer

김형권*, 이덕출*

(Hyeong-Gweon Kim, Duck-Chool Lee)

Abstract

The electrical properties of vapor deposition polymerized polyimide thin films for getting an in-line system with manufacturing process of semiconductor device, have been studied. Polyimide thin films fabricated by vapor deposition polymerization(VDP) method based on PMDA and 4,4'-DDE monomer were confirmed by FT-IR spectra. It is found that the major conduction carriers of thin films are ions, and the hopping length of ions is almost same with monomer length at the temperature over 120 °C through the analysis of electrical conduction mechanism. Also, The activation energy is about 0.69 eV at the temperature of 30 °C ~150 °C, and it is shown that the resistivity at which thin films can be used as an insulating film between layers of semiconductor device, is $3.2 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$.

Key words(중요용어) : Polyimide(폴리아미드), Vapor deposition polymerization(진공증착중합), Activation energy(활성화 에너지), Electrical conduction(전기전도)

1. 서 론

합성고분자재료를 비롯한 각종 절연체는 전자기기, 케이블, 전자부품등 전기절연재료로서 널리 이용되며 시대적 요청에 따라, 고성능화, 고신뢰화, 소형화에 기여하고 있다. 특히 반도체 소자에 고분자재료를 응용하는 것으로는 분산 소자의 방식, 각개 보호를 목적으로 하는 보호막, 소자의 패키징 재료 등에 한하여 IC, LSI등의 소자 구성재료의 일부로서 응용되어 왔으나 현재 소자의 고집적화를 실현하기 위하여 폴리이미드계 고분자재료를 중간절연막으로서 이용하는 고분자 절연다층배선 기술이 개발되어 마이크로를 중심으로한 2층배선 소자로 실용화되고 있다.¹⁾

현재 고분자박막을 제조하는 방법에는 크게 전석법과 습석법이 있으며, 습석법에 비해 전석법은 용매를 사용하지 않아 박막에 용매의 잔존 분자가

없으며, 불순물의 혼입이 적다. 또한 반도체 소자 제작시 전석 프로세스를 이용한 일관 공정에 의해 박막을 형성하는 것이 가능하여 제조공정은 단순화할 수 있으며, 막 두께의 제어가 용이하고 박막은 배향제이 할 수 있는 가능성이 있다.^{2,3)} 전석법의 하나인 진공증착중합(Vapor Deposition Polymerization : VDP)법은 복수의 다른 두 단량체가 진공중에서 가열 증발되어 기판 위에 입사되면서 중화반응과 anhydride에 의한 아민의 아실화반응이 일어나 유기분자 관능기 자신의 성질에 의해 중합되어 폴리이미드(Polyamic acid 이하 PAA)박막을 형성한다. 이 PAA박막의 열경화하프로서 폴리이미드(Polyimide 이하 PI)박막으로 된다. 고분자 절연막으로서 반도체 소자내에 사용하기 위해서는 많은 특성들이 요구되지만, 특히 전기적 성질에 대한 연구가 선행되어야 한다. 그런데 고분자재료는 구조적으로 복잡할 뿐만 아니라 결합과 불순물에 매우 민감하다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐등은 많이 연구되어 전기적특성이 상세하게 규명되어진 편이나 내열성 고분자인 폴리이미드에 대한 전기적 특성에는 규명되어 있지 않는

* : 인하대학교 공대 전기공학과

접수일자 : 1996년 5월 20일

심사완료 : 1996년 8월 8일

부분이 많으며 특히 PI초박막에 대하여는 거의 없는 실정이다.¹⁾

본 연구에서는 제조공정을 간단하게 하고 박막화를 실현하기 위하여 진공증착중합(VDP)법을 이용하여 박막을 제조하였다. 그리고 제조된 PI박막의 반도체소자내 층간절연막으로서 응용 가능성을 살펴보기 위하여 박막의 구조분석 및 전기전도기구를 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 박막제작

박막의 제조는 자체 설계 제작한 진공증착중합(VDP)장치를 사용하여 진공조내에서 Pyromellitic Dianhydride(PMDA)와 4,4'-Diaminodiphenyl Ether(DDE)를 중합하여 PAA를 만들고, 열경화에 의해 PI를 합성하였다.³⁾

실험에 사용된 시약은 東京化成의 특급시약 PMDA와 DDE를 그대로 사용하였으며, 6×10^{-6} torr(Varian, Multi-Gauge; $10 \sim 2 \times 10^{-10}$ torr)의 진공 중에서 증발원을 증발온도제어기(한영전자, DX4)로 할로젠 램프를 가열하여 각각의 단량체를 증발시켰다. 표 1에 사용한 단량체의 구조와 성질을 나타내었다.⁵⁾

표 1. 단량체의 구조와 성질

Table 1. Structure and properties of monomers.

단량체	제조회사	분자구조식	녹는점(°C)	분자량
PMDA	東京化成		286	218.12
DDE	東京化成		197	200.24

단량체의 증발량을 조절하기 위해 수정진동자 막두께측정장치(MAXTEK, TM-103R)를 사용하여 증발속도를 제어하여 두 단량체가 같은 속도로 증발하고 있을 때 셔터를 열어 기판 위에 증합막을 증착 시켰다. 증착중합된 박막은 300 °C에서 1시간 열경화시켜 PI를 만들었다. 이때의 박막의 두께는 0.35 μm이었다.

PI박막 제조를 위한 실험순서도를 그림 1에 나타내었으며, 진공증착중합장치(한국진공사)의 개략도를 그림 2에 나타내었다.

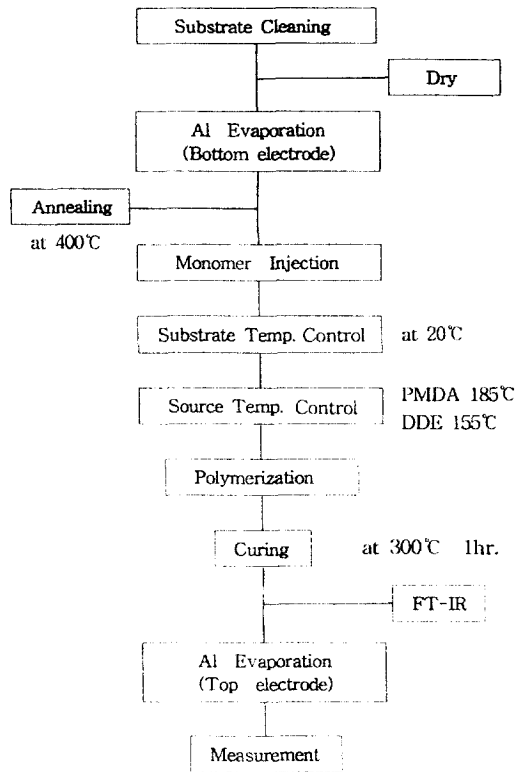
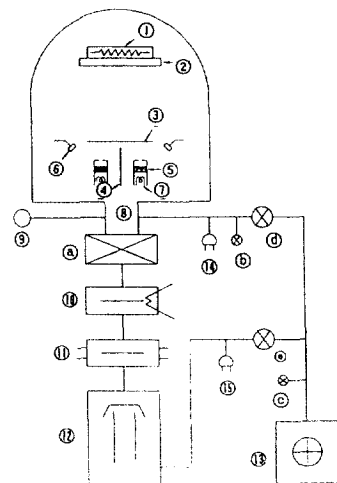


그림 1. PI VDP 막의 실험순서도

Fig. 1. Experimental flow chart of PI VDP films.



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

그림 2. VDP 장치의 개략도

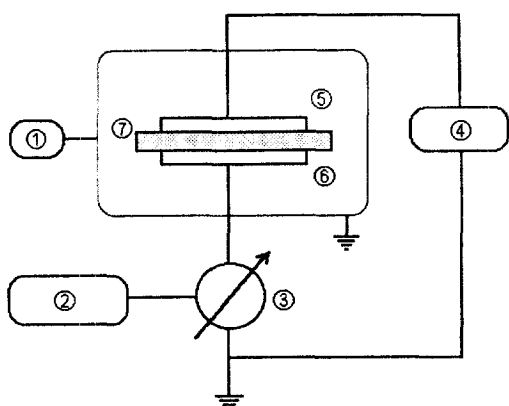
Fig. 2. Schematic diagram of VDP apparatus.

2.2 측정방법

제작된 박막의 구조 분석은 Nicolet사의 520 FT-IR 스펙트로메타를 이용하여 KBr 단결정판을 기관으로 해상도 4.0 cm^{-1} , 측정범위 $2000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$, 32 scan의 평균치를 채택한 스펙트럼을 관찰하였다

전기적특성조사를 위해 열증착으로 Al전극을 대향전극으로 교차시켜 형성시켰으며 이때 전극의 단면적은 9mm^2 이었다. 진도전류는 전류계(Electronic Picoam meter, Takeda Riken, TR8461)로 측정하였고, 그 구성은 기록계(Multi-pen Recorder, Rikadenki), 직류전압원(High Voltage Power Supply, Takeda Riken, TR300C), 항온조(Sample Chamber, Takeda Riken, TR43C)로 구성 하였다. 이때 측정온도는 상온에서 150°C 까지 변화시키면서 측정하였고, 전계는 $9.38\text{ kV/cm} \sim 468.75\text{ kV/cm}$ 로 변화시키면서 측정하였다.

전류값은 10분후에 나타난 값으로 설정하였다. 그림 3에 전기전도 측정장치의 개략도를 나타내었다.



①Thermo controller ②Recorder ③Picoammeter
④D.C Power Supply ⑤Top electrode
⑥Bottom electrode ⑦Polyimide film.

그림 3. 전기전도 측정장치의 개략도

Fig. 3. Schematic diagram of conductivity measurement system.

3. 결과 및 고찰

3.1 적외선 분광분석

진공증착중합에 의해 만들어진 박막은 PAA로서 열경화에 의해 PI로 축중합하는데, 이에 따른 분자구조의 분석을 위해 적외선 분광분석을 행한 결과

를 그림 4에서 (a),(b)에 나타내었다. 그림 4(a)는 진공증착중합 후 그대로의 박막(PAA)에 대한 스펙트라이고, (b)는 진공증착중합박막을 300°C 에서 1시간 열경화시킨 박막(PI)에 대한 스펙트라이다. PI는 anhydride의 카보닐 신축에 의한 1780 cm^{-1} 피이크, C-N결합의 신축 진동에 의한 1380 cm^{-1} 피이크와 이미드고리의 카보닐신축이나 변형에 의한 720 cm^{-1} 피이크가 특징피이크[6]로서 그림(a)에서는 방향족화합물의 벤젠고리내의 C-C결합의 신축 진동에 의한 1500 cm^{-1} 피이크는 단량체의 주쇄이기 때문에 현저하게 나타나고 있으며, 2차 아미드의 카보닐신축에 의한 피이크가 1650 cm^{-1} 에서 2차 아미드의 N-H피이크인 1540 cm^{-1} 등이 나타나고 있으며, 그림(a)에 없었던 특성피이크들은 그림(b)에서는 300°C 에서 열경화시킨 박막에서 나타나고 있음을 알 수 있다.

이로써 증착중합후 열경화에 의해 축합반응이 일어나 탈수개환되어 PI가 되었음을 알 수 있다.⁷⁾

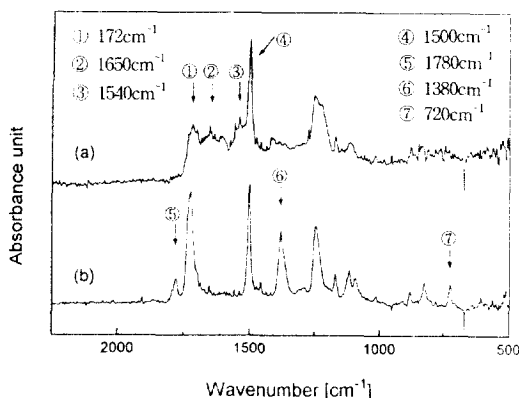


그림 4. PAA(a) 와 PI(b) VDP 박막의 FT-IR spectra.

Fig. 4. FT-IR spectra of PAA(a) and PI(b) VDP films.

3.2 전기전도 특성

300°C 에서 1시간 열경화시킨 박막을 31.25 kV/cm 의 전계를 인가했을 때 온도변화에 따른 시간과 전류의 변화를 그림 5에 나타내었다.

전류는 전압인가 후 바로 순시충전전류값에 도달하며, 서서히 감소하면서 흡수전류가 나타나는데 이것은 시료 내부의 쌍극자들이 전계 방향으로 배열함에 의한 것으로 생각할 수 있으며, 쌍극자들이 전계 방향으로 배열하면서 발생하는 흡수전류가 나타나고 있다. 쌍극자들의 배열이 완전히 이루어진 후 평형누설전류가 나타나는데 이는 박막내의

결함이나 불순물에 기인한다. 그리고 120°C, 150°C 영역에서는 흡수전류가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 이는 고온영역에서는 Debye이론에 의해 쌍극자 배열이 잘 이루어지지 않아⁹⁾ 흡수전류가 나타나지 않고 누설전류가 지배적으로 흐르게 되기 때문으로 생각 할 수 있다. 이것은 열적으로 전도가 활성화되었다는 것을 의미하므로 이온전도의 가능성이 크다는 것을 알 수 있으며, 30°C에서 약 $3.2 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$ 의 저항율을 나타내었다.

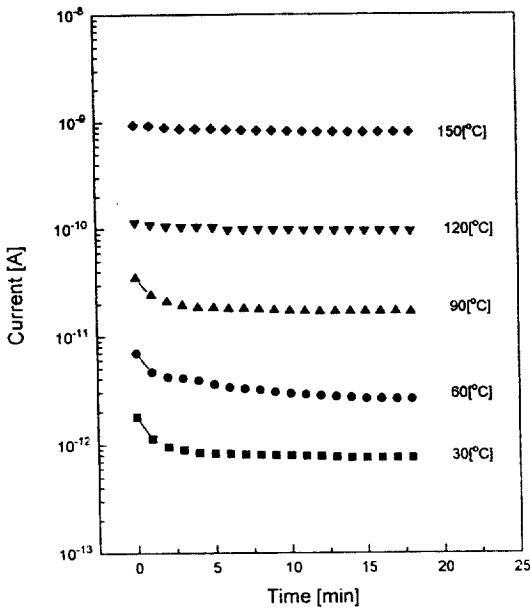


그림 5. 시간에 대한 전류의 변화특성
Fig. 5. Current variation as a function of time.

여러 온도에서 전계에 따른 전류밀도의 관계를 그림 6에 나타내었다. 전계의 증가에 따라 전류밀도의 증가가 30°C에서 150°C로 온도가 변화하여도 일정한 영역인 오움성 영역(I)은 300 kV/cm에서 90 kV/cm이하로 되며, 그이상의 비직선적인 영역이 고전계 영역(II)으로 된다.

전류밀도의 전계에 대한 의존성을 분석하기 위해 $\log J$ 와 $\log E^n$ 의 관계에서 n 을 구하였는데, 그 값은 거의 2의 값을 가지고 있어 Child의 법칙에 적용되며, 이온에 의한 공간전하제한전도 이외의 전도는 크게 참여하지 않을 것으로 생각된다.

이온성전도에 있어서 저전계영역에서는 전류밀도(J)와 전계(E), 고전계영역에서는 전류밀도(logJ)와 전계(E)가 비례 관계가 있다. 그러므로 그림 6에 의하면 이온성전도를 하고 있음을 알 수 있었다. 또한 저전계영역에서 전계 변화에 따른 전류밀

도변화에 관계없이 거의 일정하였다. 이는 저전계영역에서 비저항(E/J)는 온도변화에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

다음은 이온전도의 이론식이다.⁹⁾

$$J = J_0 \exp\left(\frac{eaE}{2kT}\right) \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \quad (1)$$

여기서, e 는 전하량(1.62×10^{-19} C), a 는 이온의 이동거리(Å), k 는 볼츠만상수(1.38×10^{-23} J/°K), J 는 전류밀도(A/cm²), U 는 활성화에너지(eV), T 는 절대온도(°K)

호핑모델은 국재전자의 전도 기구로 개개의 분자(M_A)주위에 국재하고 있는 전자가 몇 회 진동후 $M_A + M_B \rightarrow M_A + M_B$ 와 같이 인접분자(M_B)로 비약한다. 이때 전자는 M_A분자의 이온화 포텐셜과 M_B분자의 전자친화력의 차에 상당하는 장벽을 도약하게 되는데, 위의 (1)식을 이용하여 호핑 거리를 구해 보면, 30°C에서는 9.4Å, 60°C에서는 11Å, 90°C에서는 10.8Å, 120°C에서는 17.5Å, 150

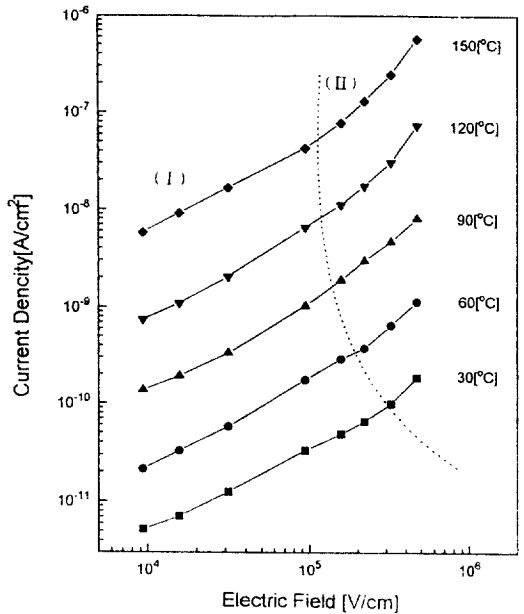


그림 6. 전계에 따른 전류밀도의 변화
Fig. 6. Current density variation as a function of electric field.

°에서는 18.7Å으로 변화하고 있으며, 온도의 증가에 따라 이온의 이동거리는 증가하고 있어, 전도의 주 캐리어는 이온임을 알 수 있다.

이것은 단량체의 길이 18.15Å[10]과 XRD 분석에 의한 면간거리 17Å⁹⁾와 비교하여 120°C이하에

서는 이온의 hopping 거리가 단량체의 길이보다 짧지만 그이상의 온도에서는 거의 유사한 것으로 120°C 이상에서는 이온의 hopping이 단량체의 길이와 같음을 알 수 있다.

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

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \quad (2)$$

여기서 σ 는 도전율, 이 식에서 활성화에너지 U 는 $\log \sigma$ 와 $1/T$ 의 구배로서 계산할 수 있는데, 그림 7에 전계 156.25 kV/cm 일때의 도전율과 $1/T$ 의 관계를 나타내었다. 일함수는 계산에 의하여 0.69eV 값을 나타내었다.

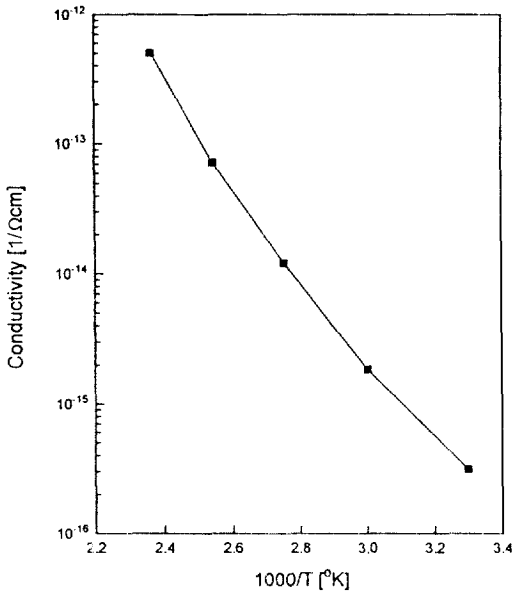


그림 7. 온도에 따른 전도도
Fig. 7. Conductivity variation as a function of temperature(1/T).

쇼트키효과(Schottky)에 대한 전도기구에 대해서 알아보기 위하여, 그림 8에 전계(\sqrt{E})에 따른 전류 밀도의 관계를 나타내었다. 쇼트키효과의 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹¹⁾

$$J = AT^2 \exp\left\{ \frac{(\beta_s E^{1/2} - U)}{kT} \right\} \quad (3)$$

여기서, A 는 Richardson-Dushman 상수, $\beta_s = \sqrt{e^3/4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$

위식의 관계에서 $\ln J$ 와 \sqrt{E} 의 구배가 β_s 이므로 비유전율(ϵ_r)을 구할 수 있는데, ϵ_r 의 값은 온도가 30°C에서 150°C 변화할 때, 0.54~0.1로 변한다.

이는 Dupont사의 Kapton H 필름의 비유전율 3.5와 차이가 많이나, 쇼트키전도에 의한 기구 해석은 적합하지 않음을 알 수 있다.

또한 폴-프렌켈(Poole-Frenkel)전도모델은 절연체내에서 일어나는 현상으로 내부쇼트키전도라고 말할 수 있으며 다음과 같이 나타내어진다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{ -\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{2kT} \right\} \quad (4)$$

$$\text{여기서, } \beta_{PF} = \sqrt{e^3/4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$$

식에서 $\ln \sigma$ 와 \sqrt{E} 의 구배가 $\beta_{PF}/2kT$ 가 되는데 그림 9에 전계와 전류밀도의 관계를 나타내었다. β_{PF} 를 구해 비유전율 값을 구한 결과 쇼트키 전도와 마찬가지로 PI 박막의 전도기구를 폴-프렌켈전도에 의한 기구로서 적합하지 않음을 알 수 있었다. 이로써 진공증착층합에 의해 제조된 폴리이미드는 이온성전도를 한다는 것을 알 수 있었다.

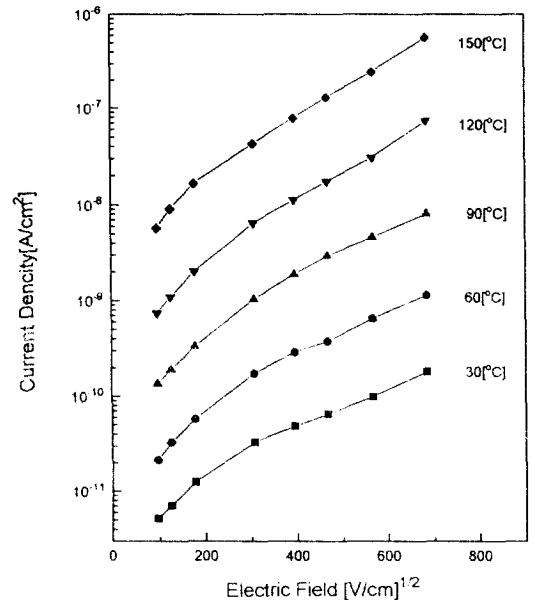


그림 8. 온도변화에 따른 쇼트키 전류특성.
Fig. 8. Schottky plot with various temperature.

참 고 문 헌

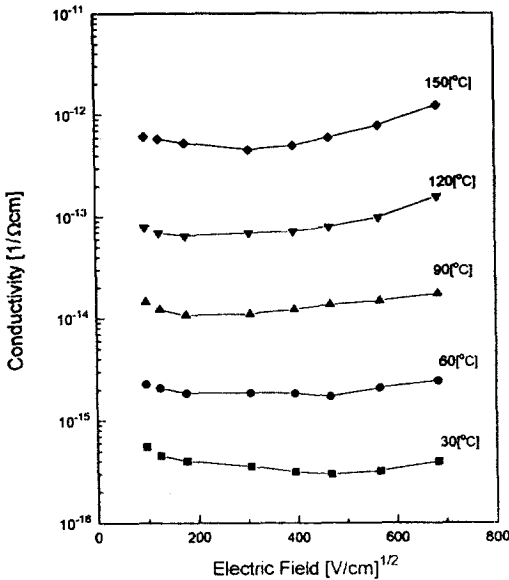


그림 9. 전계변화에 따른 폴-프렌트 전도도.
Fig. 9. Poole-Frenkel plot with various temperature.

결 론

진공증착중합법으로 PMDA와 4,4'-DDE단량체를 이용하여 박막을 제조하고, 그의 전기적특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- (1) 진공증착중합법으로 형성된 박막은 적외선흡수분광분석에 의하여 폴리이미드임을 알았다.
- (2) 제조된 박막은 전도기구에 대한 조사에서 이온성전도를 한다는 것을 알 수 있었으며, 120°C 이상에서는 hopping 거리가 단량체의 길이와 같음을 알았다.
- (3) 제조된 박막의 활성화에너지는 30°C ~ 150°C에서 약 0.69eV의 값을 가지며, 30°C에서 약 $3.2 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$ 의 저항률을 나타내 다소 낮은 저항률을 나타내고 있지만, 층간절연막으로서 반도체 소자에 응용하면 제조 공정을 간략화 할 수 있어 공정이 간단해질 수 있는 잇점이 있다고 생각된다.

※ 본 연구는 한국과학재단의 특정연구과제(과제번호:93-0300-06-01-3)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

1. 佐藤 任廷, 鉛木 廣, 内村後 一郎, 牧野 大輔, "ポリイミド係樹脂の半導體素子への適用", 絶縁材料研究會, pp.1~14, EIM-85-48, 1985.
2. K. Iida, T. Nohara, K. Totani, S. Nakamura, and G. Sawa, "Molecular Orientation and Photocurrent of Alkyl-Aromatic Polyimide Films Prepared by Vapor Deposition Polymerization", Jpn. J. Appl. Phys., 28(12) pp.2552~2555, 1989.
3. 久保野敦史, 奥居徳昌, "蒸着重合法による配向高分子薄膜", 高分子加工, 40卷 9號, pp. 432~437, 1991.
4. 加藤 順, 藤重昇永, "技能性高分子材料", オーム社, pp.127~141, 1984.
5. M.I.Bessonov, M.M.Koton, V.V.Kudryavtsev and L.A.Laius, "Polyimide-thermally stable polymers", Consultants bureau, pp.1~82, 1987.
6. F.W.HARRIS, "POLYIMIDES", Chapman and Hall, pp.14~26, 1990.
7. J.R.Salem, R.M.Yang, et al. "Solventless polyimide films by vapor deposition", J. Vac. Sci. Technol., A, 4, p.369~347, 1986.
8. Donald A. Seanor, "Electrical Properties of Polymers", ACADEMIC Press, pp.45~55, 1982.
9. Yasuhiko ITO, Masayuki Hikita, Toyoaki Kimura and Teruyosi Mizutani, "Effect of Degree of Polyimide Thin films Prepared by Vapor deposition Polymerization on the Electrical Conduction" Jpn. J. Appl. Physics, Vol.29, No.6, pp.1128~1131, 1990.
10. G.Conte, L.D'Ilario, N.V.Pavel, "An X-Ray and Conformational Study of Kapton H", J. Poly. Sci : Poly. Phys. Ed., Vol.14, pp.1553~1560, 1976.
11. 電氣學會通信教育會, "誘電體 現象論", 日本電氣學會, pp.220~242, 1985.