

진공증착중합법으로 제작된 폴리이미드의 분자구조분석

김형권^{*}, 김종택^{*}, 이은환^{**}, 우호환^{**}, 김종석^{***}, 이덕출^{****}
^{*}인하대학교, ^{**}한라공업전문대학, ^{***}인하공업전문대학, ^{****}대전산업대

Molecular structure analysis of fabricated polyimide by vapor deposition polymerization

H. G. Kim^{*}, J. T. Kim^{*}, E. H. Lee^{**}, H. H. Woo^{**}, J. S. Kim^{***}, D. C. Lee^{****}
^{*}Inha Univ. ^{**}Hanla Technical Col. ^{***}Inha Technical Col. ^{****}Daejeon Ind. Univ.

Abstract

Polyimide thin films fabricated at substrate temperature 20°C, 40°C and 70°C by vapor deposition polymerization method were confirmed by FT-IR spectra. It is found that deposition rate decreases according as increasing substrate temperature. Diffusion depth of evaporation Al at which thin films be used for an insulating films between layers of semiconductor were about 300Å.

1. 서론

반도체소자에 고분자재료를 응용하는 것에는 분산소자의 방습, 기계보호를 목적으로 한 보호막, 소자의 패키징 재료 등에 한하여 IC, LSI 등의 소자 구성재료의 일부로서 적용하였으나, 현재에는 소자의 고집적화를 실현하기 위하여 폴리이미드계 고분자재료를 층간절연막으로서 이용하는 고분자절연다층배선기술이 개발되어 바이폴라를 중심으로한 2층배선소자로 실용화되고 있다.

현재 고분자박막을 제작하는 방법에는 크게 건식법과 습식법이 있으며, 습식법에 비해 건식법은 용매를 사용하지 않아 박막에 용매의 잔존 문제가 없으며 진공중에서 박막이 만들어지므로 불순물의 혼입이 적다. 또한 반도체 디바이스 제작시 一貫시킨 건식 프로세스에 의해 박막을 형성하는 것이 가능하며, 막 두께의 제어가 용이하고 박막을 배향제어 할 수 있는 가능성이 있다.[1],[2]

본 연구에서는 진공증착중합(Vapor Deposition Polymerization : VDP)법을 이용하여 자체 제조한 시료에 대해서 중합박막은 복수의 다른 두 단량체가 진공중에서 가열증발되어 기관위에 입사되면서 충돌반응과 anhydride에 의한 아민의 아실화반응이 일어나 유기분자 관능기 자신의 성질에 의해 중합되어 폴리이미드(Polyamic acid 이하 PAA)박막을 형성한다. 이 PAA박막은 열경화에 의해 PI박막이 된다.

이러한 과정으로 제조된 PI박막이 반도체소자의 층간절연막에 응용시, VDP막 위에 상부전극으로 알루미늄을 열증착할때 알루미늄이 박막내부로 침투해 들어갈 것으로 생각된다. 따라서 어느정도나 침투해 들어가는지를 Auger전자분광법으로 측정하였다.

2. 실험방법

박막의 제작은 자체제작한 진공증착장치를 사용하여 실험에 사용된 시약은 東京化成의 특급시약 Pyromellitic Dianhydride(PMDA)와 4,4'-Diamino diphenyl Ether(DDE)를 그대로 사용하였다. 제작된 박막의 구조분석은 Nicolet사의 520 FT-IR 스펙트로메타를 이용하여 KBr 단결정판을 기관으로 해상도 4.0cm⁻¹, 측정범위 2000cm⁻¹~400cm⁻¹, 32scan의 평균치를 채택한 스펙트럼을 관찰하였으며, Auger전자분광분석을 위해 일반적인 세척공정으로 세척한 Si 웨이퍼 위에 증합박막을 형성하고 그 위에 상부전극으로 알루미늄을 열증착 하였다. 그림 1에 실험순서도를 나타내었다.

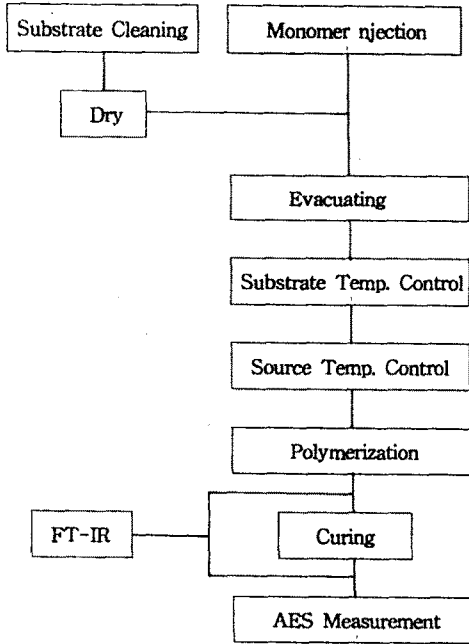


그림 1. 진공중착증합에 의한 실험순서도

3. 결과 및 고찰

3.1 분자구조분석

기판의 온도를 20°C, 40°C, 70°C로 변화시키면서 제조한 박막의 분자구조 변화를 각각 그림 3, 4에 나타내었다. 각각의 그림에서 열경화시키지 않은 (as-deposited) 박막은 넓은 범위에서 C=O기에 대한 1720cm⁻¹, 2차 아미드의 카보닐 신축에 의한 1650 cm⁻¹, 방향족화합물의 벤젠고리내의 C=C결합의 신축 진동에 의한 1500cm⁻¹피이크가 나타나고 있으며, 300°C에서 열경화시킨 박막(cured at 300°C)에서는 anhydride의 카보닐 신축에 의한 1780cm⁻¹, C-N결합의 신축진동에 의한 1380cm⁻¹와 이미드고리의 카보닐 신축이나 변형에 의한 725cm⁻¹의 이미드화에 따른 특성피이크가 모두 나타나고 있어, 기본적으로 이미드 결합을 하고 있음을 알 수 있다.[3][4] 기판온도가 증가하면서 피이크들의 강도는 줄고 있음을 알 수 있다. 그러나 그림 5에서 70°C의 기판에서 제조된 막은 이미드특성피이크들이 확실하게 나타나지 않고 있어 이미드라고 할 수 없다.

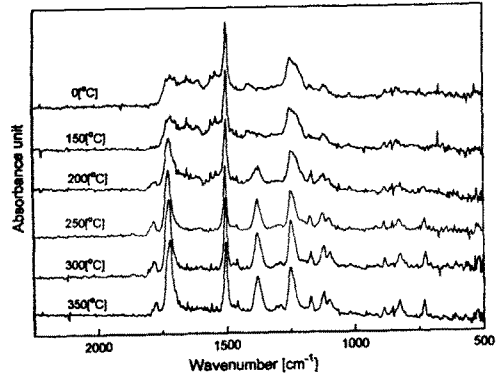


그림 2. 기판온도 20°C에서 증합한 막의 FT-IR

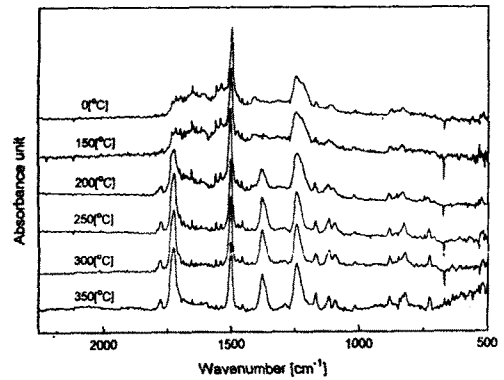


그림 3. 기판온도 40°C에서 증합한 막의 FT-IR

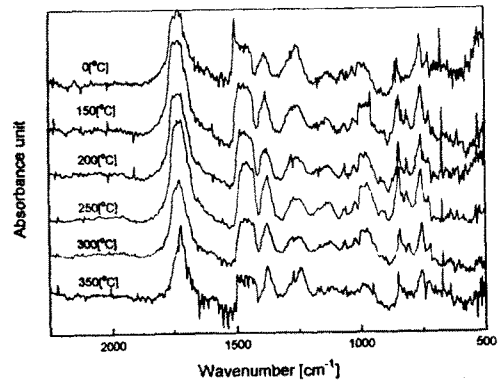


그림 4. 기판온도 70°C에서 증합한 막의 FT-IR

3.2 AES분석

증착증합된 폴리이미드 박막위에 알루미늄(Al)이 어느 정도 침투하는지 알아보기 위해 Auger전자분광

법으로 측정하였다. 전계는 5[kV]를 인가 하였다. 그림 5는 상부전극의 표면(cycle 0)에서부터 점차 박막 내부(cycle 18)로 들어갈때 구성 원소들을 3차원적으로 나타낸것이다. 그림에서 알 수 있듯이 상부전극 표면은 Al과 산소가 주종을 이루고 있다. 막의 표면에 산소가 많은것을 알 수 있다. 이것은 열경화시 형성된 것으로 생각할 수 있다.

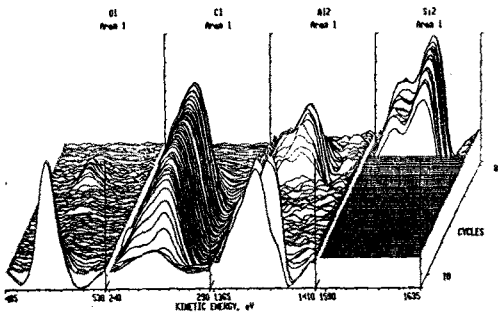


그림 5. Auger전자분광법에 의한 VDP중합막의 조성

스퍼터링 시간에 대한 구성원소의 양적변화를 그림 6에 나타내었다. 스퍼터 시간에 대한 두께 감소는 120[A/min]으로 하여 측정하였다. 상부전극표면에는 산소와 알루미늄이 주종을 이루고 있음을 알 수 있고, 알루미늄이 서서히 감소하며, 탄소는 서서히 증가하고 있다. 이 중첩되는 부분의 시간은 2분 30초 정도로 짝이는 약 300[A]이었다.

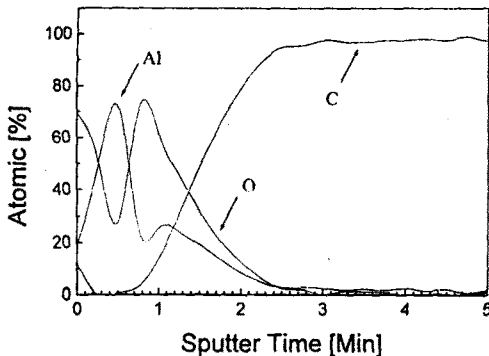


그림 6. Auger전자분광법에 의한 스퍼터시간에 대한 VDP중합막의 구성원소

4. 결 론

진공증착중합법으로 제작한 polyimide로 분자구조 분석에서는 20℃, 40℃, 70℃ 모두 imide의 특성피크를 보였으나, 온도가 증가되면서 상대적으로 피크가 감소함으로써 증착율이 낮아지고 있음을 알 수 있었다. 층간절연막으로서 사용하기위해 열증착된 알루미늄의 확산깊이를 알아보기위해 AES를 분석한 결과 증착 중합막을 열경화시킬때 박막의 표면이 산화됨을 알 수 있었으며, 알루미늄은 약 300A정도 침투해 들어갔다.

Reference

1. 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)
2. 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)
3. F.W.HARRIS, "POLYIMIDES", Chapman and Hall, pp.14~26(1990)
4. J. R. Salem, R. M. Yang, et al, "Solventless polyimide films by vapor deposition", J. Vac. Sci. Technol., A, 4, p.369~347, (1986)

본 연구는 1996년도 한국과학재단 기능성 재료분야의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.