

論文99-36T-6-1

자기절연회복법에 의한 폴리이미드 박막의 절연 파괴 특성

(The Electric Breakdown Characteristics of Polyimide Thin Films by Self Healing Method)

金亨權*, 李殷學**, 朴鍾官***

(Hyeong-Gweon Kim, Eun-Hak Lee, and Jong-Kwan Park)

요 약

본 연구는 진공증착중합법에 의해 폴리이미드를 제작하고 박막의 절연 파괴 특성을 자기절연회복법에 의해 측정하였다.

PMDA(Pyromellitic dianhydride)와 DDE (4,4'-diaminodiphenyl ether)를 증착 중합하여 Polyamic-acid(PAA)를 형성하고 이를 열처리함으로써 폴리이미드를 제조하였다. 제조된 박막의 특성을 조사하기 위해 주사형 전자현미경(SEM), 적외선분광장치(FT-IR) 및 오저전자분광장치(AES)를 사용하였다.

절연 파괴 특성 실험은 동일 시료에서 50회를 반복하였으며 25회 이상에서 절연 파괴 전계는 포화되었다. 열처리 온도를 200℃, 250℃, 300℃ 및 350℃로 변화했을 때 절연 파괴 전계는 1.21MV/cm, 3.94MV/cm, 4.61MV/cm, 4.55MV/cm로 변화하였다.

Abstract

The polyimide thin films were fabricated by vapor deposition polymerized method of dry processes and studied the electric breakdown characteristics by self healing method. Polyamic-acid(PAA) thin films prepared by vapor deposition-polymerization (VDP) from PMDA(Pyromellitic dianhydride) and DDE (4,4'-diaminodiphenyl ether) were changed to PI thin films by thermal curing.

In the same sample, electric breakdown fields increase with increasing test number, and then saturated over test number of the 25th. When the curing temperatures were 200℃, 250℃, 300℃ and 350℃, the electric breakdown strengths of PI were 1.21MV/cm, 3.94MV/cm, 4.61MV/cm and 4.55MV/cm at the test number of 40th.

I. 서론

고분자는 유기화합물로 이루어져 고온에서 열분해가 일어나기 때문에 경량성, 주형성, 내부식성 및 절연성이 뛰어나면서도 불구하고 사용범위가 제한되어 왔다. 따라서 고분자의 기술적응용 및 성능개선을 위한 연구가 지속적으로 수행되어 현재 전력기기, 케이블, 전자 부품등의 절연재료로서 널리 이용되고 있으며, 고성능화, 고신뢰화, 소형화에 기여하고 있다.

특히 반도체소자에 고분자재료를 응용하는 것으로는 분산소자의 방습, 기계보호를 목적으로 하는 보호막, 소자의 패키지재료 등에 한하여 IC, LSI등의 소자 구

* 正會員, 仁荷大學校 電氣科

(Department of Electrical Engineering, Inha University)

** 正會員, 한라大學校 電氣電子컴퓨터工學部

(Department of Electrical Engineering, Hanlla University)

*** 正會員, 유한大學 情報通信科

(Department of Informations & Communications, Yuhan College)

接受日字:1999年5月10日, 수정완료일:1999年6月19日

성재료의 일부로서 응용하였으나 현재에는 소자의 고 집적화를 실현하기 위하여 폴리이미드계 고분자재료를 층간 절연막으로서 이용하는 고분자절연 다층 배선기술이 개발되어 2층 배선소자로 실용화되고있다.

이러한 고분자박막을 제조하는 방법에는 크게 건식법과 습식법으로 분류되는데, 습식법에 비해 건식법은 용매를 사용하지 않아 박막에 용매의 잔존 문제가 없으며, 반도체소자 제작시 단일 프로세스에 의해 박막을 형성함으로써 제조공정을 단순화하고 불순물의 혼입을 방지할 수 있다. 또한 박막 두께의 제어가 용이하고 제조 조건에 따라 박막의 배향을 조정함으로써 특성 변화를 이룰 수 있다.^[1,2]

본 연구에서는 건식법의 하나인 진공증착중합(Vapor Deposition Polymerization : VDP)법을 이용하여 복수의 다른 두 단량체를 증발시켜 기판 위에 폴리아미산(Polyamic acid; PAA)박막을 형성한 후 열경화시켜 폴리이미드(Polyimide; PI)박막을 제조하고, 이러한 폴리이미드 박막을 반도체 소자의 층간 절연막으로 응용하기 위해 자기절연회복법을 이용하여 절연과피전계 특성을 분석하였다.

II. 실험 방법

폴리이미드 박막은 자체 설계 제작한 진공증착장치를 사용하여 진공 중에서 제조하였다. 모노머로 사용된 Pyromellitic Dianhydride (PMDA)와 4,4'-Diaminodiphenyl Ether (DDE)는 가열 증발되어 기판 위에 입사되면서 충돌반응과 anhydride에 의한 아민의 이실화반응이 일어나 유기분자 관능기 자신의 성질에 의해 중합되어 폴리아미산(Polyamic acid) 박막을 형성한다. 이 폴리아미산 박막을 열경화에 의해 폴리이미드로 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 진공중에서 열원에 의한 불순물의 혼입 방지를 위해 증발원은 증발 온도제어기(한영전자, DX4)로 할로겐 램프를 가열하여 그의 복사열을 이용하여 각각의 단량체를 증발시켰다.

단량체의 증발량을 조절하기 위해 수정진동자 박막 두께측정장치(MAXTEK, TM -103R)를 사용하여 증발속도를 제어하고 두 단량체가 같은 속도로 증발하고 있을 때 셔터를 열어 기판 위에 중합막을 퇴적시켰

다. 증착중합된 박막은 폴리아미산 박막으로 300°C에서 1시간 열경화에 의해 축중합하여 폴리이미드박막을 만들었다.

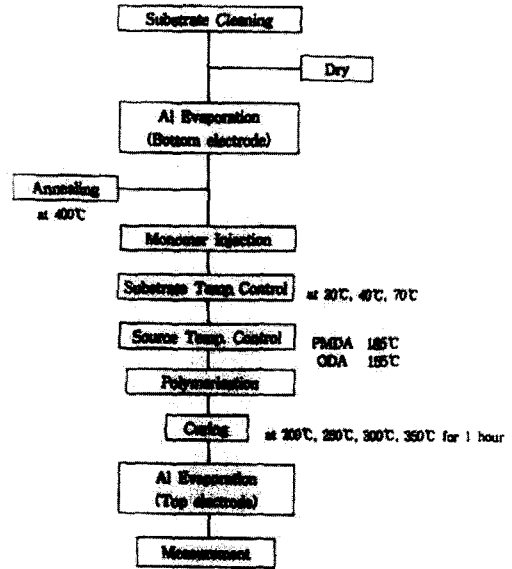
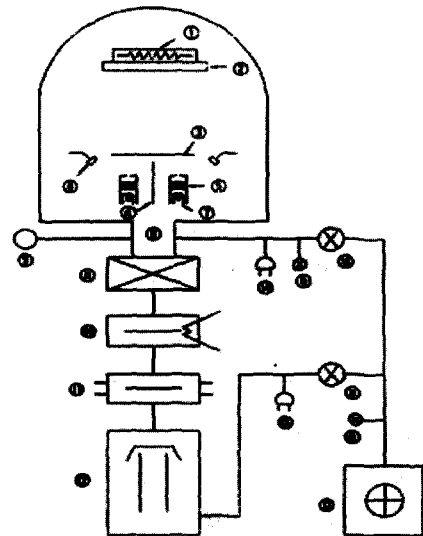


그림 1. 박막제조 순서도
Fig. 1. Flow chart of the thin film preparation.



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

그림 2. 진공증착중합장치의 개략도
Fig. 2. Schematic diagram of vapor deposition polymerization apparatus.

폴리이미드 박막 제조를 위한 실험 순서도를 그림 1에 나타내었으며, 진공증착중합장치의 개략도를 그림 2에 나타내었다.

제작된 박막의 분자구조분석과 이미드화도를 측정하기 위하여 브롬화 칼륨(KBr) 단결정판을 기판으로 하여 각각의 온도에서 열경화시켜 Nicolet사의 520 FT-IR 스펙트로메타를 이용하여 해상도 4.0cm⁻¹, 측정범위 2000cm⁻¹~400cm⁻¹, 32scan의 평균치를 채택한 스펙트럼을 관찰하였으며, 박막의 단면은 전자주사현미경을 이용하여 관찰하였다.

자기절연회복법에 의한 절연과피전계 특성 조사를 위해 열경화된 폴리이미드 박막의 전극으로서 알루미늄(Al)을 진공 중에서 열증착 하였으며, 이때 자기절연회복의 특성을 개선하기 위하여 상부전극은 하부전극에 비해 얇게 증착하고, 하부전극에는 부 전압을 인가하고 상부전극에는 정전압을 인가하였다. 제조된 폴리이미드의 각종 특성을 조사하기 위해서는 열증착으로 전극을 형성시켜 측정하는데 이때 전극이 박막 내부로 얼마나 침투해 들어갔는지를 오저전자분광법을 이용하여 조사하였다.

50V/sec의 승압속도로 승압하면서 레코더에 의해 절연과피전압을 기록하였다.

III. 결과 및 고찰

주사형 전자현미경(Scanning Electron Microscope ; SEM)을 이용하여 증착 중합 박막의 열처리 온도에 따라 열경화 시킨 박막의 단면을 그림 3에 나타내었다. 200°C에서 열경화된 박막 (a)는 막두께가 약 0.39μm정도이며, 막상태가 그다지 균일하지 못하지만, (b)250°C, (c)300°C, (d)350°C에서 열경화된 박막은, 막두께가 각각 약 0.34μm, 0.33μm, 0.32μm이며 막이 균일함을 알 수 있다. 이것으로부터 증착중합한 시료를 열처리함으로써 열경화에 의해 폴리이미드가 되면, 막의 상태가 균일하게 됨을 알 수 있다.

진공증착중합에 의해 만들어진 박막은 폴리아미산으로 열경화에 의해 폴리이미드로 축중합하는데, 이에 따른 분자구조의 분석을 위해 적외선 분광분석을 행한 결과를 그림 4에 나타내었다. 각각의 스펙트럼은 열경화를 시키지 않은 박막과 200°C, 250°C, 300°C, 350°C에서 각각 1시간 동안 열경화 시킨 박막에 대한 스펙트럼이다. 폴리이미드는 anhydride의 카보닐 신축에

의한 1780cm⁻¹피이크, C-N결합의 신축진동에 의한 1380cm⁻¹피이크와 이미드 고리의 카보닐 신축이나 변형에 의한 720cm⁻¹피이크가 특성피이크^[4]로서 열경화시키지 않은 박막(as deposited)에서는 방향족 화합물의 벤젠고리내의 C=C결합의 신축진동에 의한 1500cm⁻¹피이크는 단량체의 주쇄이기 때문에 현저하게 나타나고 있으며, 2차 아미드의 카보닐신축에 의한 피이크가 1650cm⁻¹에서 2차 아미드의 N-H피이크인 1540cm⁻¹ 등이 나타나고 있으며, 열경화 시키지 않은 박막에서 없었던 특성 피이크들은 각각의 온도에서 열경화시킨 박막에서 나타나고 있음을 알 수 있다.

이로써 증착중합후 열경화에 의해 축합반응이 일어나 탈수 개환되어 폴리이미드가 되었음을 알 수 있다.^[5]

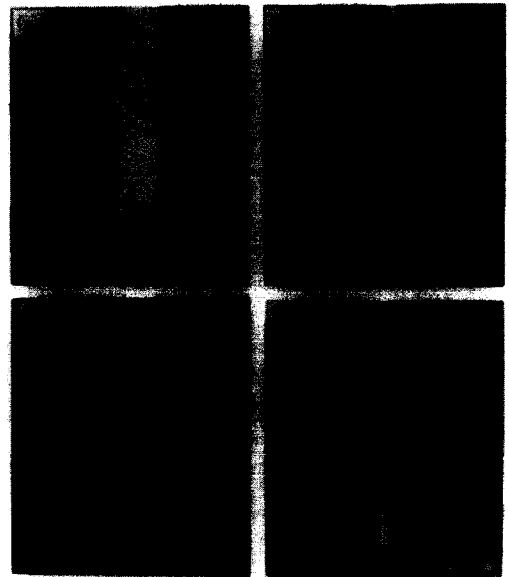


그림 3. 열경화된 폴리이미드의 SEM 단면 ((a)200°C, (b)250°C, (c)300°C, (d) 350°C)
Fig. 3. Cross section of cured polyimide((a)200°C, (b)250°C, (c)300°C, (d) 350°C).

제조된 폴리이미드의 각종 특성을 조사하기 위해서는 열증착으로 전극을 형성시켜 측정하는데 이때 전극이 박막 내부로 침투해 들어갈 것으로 생각된다. 따라서 증착된 알루미늄(Al)이 어느 정도 침투하는지 알아야 할 필요가 있다. 따라서 오저전자분광법을 이용하여 상부전극의 표면(cycle 0)에서부터 점차 박막내부(cycle 18)로 들어갈 때 박막의 구성 원소들을 3차원적으로 그림5에 나타내었다.

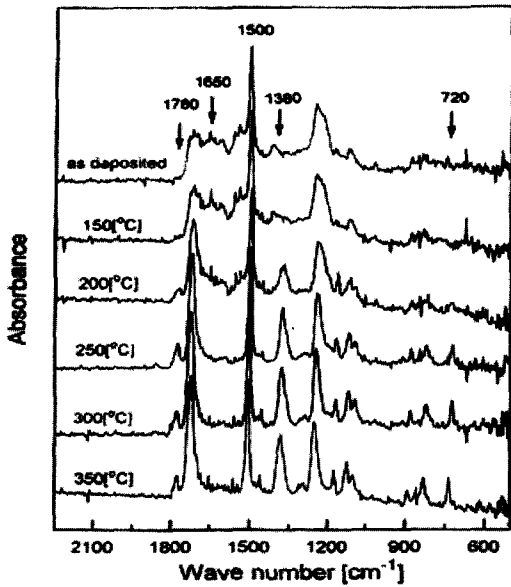


그림 4. 열경화온도에 따른 적외선 분광분석스펙트럼
Fig. 4. FT-IR spectra as a function of curing temperature.

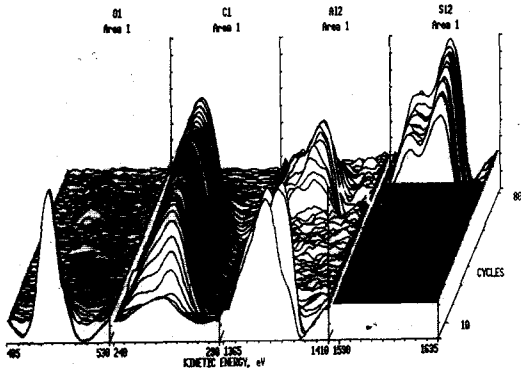


그림 5. 박막 내부의 구성원소 변화
Fig. 5. Quantitative change of composition element by AES.

상부전극 표면은 알루미늄과 산소가 주종을 이루고 있어 알루미늄의 산화에 의한 것으로 생각될 수 있다. 또한 막의 표면에도 산소가 많은 것을 볼수 있는데 이것은 증착중합된 폴리아믹산 박막을 폴리이미드로 열경화시키는 과정에서 막의 표면에 형성된 것으로 생각할 수 있다. 내부로 들어가면서 알루미늄은 없어지고 탄소가 나타나기 시작하는데 이는 폴리이미드의 구성원소라고 볼 수 있다. 그후 하부전극의 알루미늄과 기판으로 사용한 실리콘 웨이퍼가 나타나고 있음을 알

수 있다.

스퍼터링 시간에 대한 구성원소의 양적 변화를 그림 6에 나타내었다. 스퍼터 시간에 대한 두께 감소는 120 [Å/min]으로 하여 측정하였다. 상부전극표면에는 산소와 알루미늄이 주종을 이루는데 알루미늄 산화 깊이는 54Å 정도이고 알루미늄이 감소하면서 산소가 증가하였다.

이는 전극 형성 직전에 생성된 산화막으로 생각된다. 알루미늄과 폴리이미드 박막 위에 형성되어 있는 산소의 양은 200Å정도이다. 그후 탄소원소는 폴리이미드 박막을 나타내는 것으로 알루미늄과 탄소가 중첩되는 부분이 증착시 확산되어 들어간 알루미늄의 깊이가 되는데, 이 부분의 에칭시간은 2분 30초 정도로 확산 깊이가 약 300Å정도가 됨을 알 수 있다.

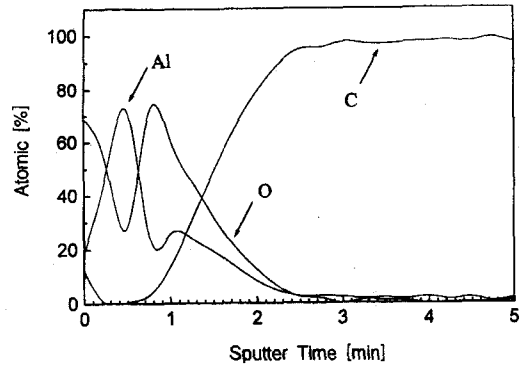


그림 6. 스퍼터 시간에 따른 박막 내부의 구성원소 변화

Fig. 6. Quantitative change of composition element with sputter time

박막형의 절연막에서는 매우 작은 불순물에 의해서도 절연특성은 많은 영향을 받게 된다. 여러 가지 요인에 의해 불순물의 형태가 존재하기 때문에 막 고유의 절연내력에 영향을 주는 불순물을 제거하여야만 박막 자체의 순수한 절연파괴전계를 구할 수 있다.^[6, 7] 그러므로 막 두께가 매우 얇은 박막형 절연재료의 경우 절연파괴는 자기절연회복법을 이용하면 보다 정확한 파괴전계를 구할 수 있다.

자기절연회복법은 동일한 시료에 인가전압을 서서히 증가시키면 불순물 등에 의한 절연의 취약부는 저전압에서도 상하전극간에 방전이 일어나며, 방전시 발생하는 열에 의해 방전을 일으킨 지점의 중심에서 높은 열이 발생하게 된다. 이때 방전이 발생하는 순간에 전류

를 신속히 차단하면 높은 열은 방전부분에만 국한되고, 넓은 범위로 확산되지 않고 방전부분만 국소적으로 전극이 용융, 기화됨으로서 그 부분의 전극이 자동적으로 제거되도록 하는 방법이다. 이와 같은 방법에 의해 절연이 취약한 부분만의 전극을 제거 한 후 동일한 시료에 대해서 다시 인가전압을 저전압에서 점차 증가시켜 가면 이전에 전극이 제거된 취약부는 다음 번의 파괴시 작용을 하지 못하게 되며, 다른 불순물 입자에 의한 새로운 절연취약부에서 방전이 발생하고 그 부분의 전극이 제거된다. 이와 같은 실험을 수십회 이상 반복하면 불순물이 위치한 부분은 순차적으로 제거되어 절연파괴를 일으키는 전압은 점차 상승하게 되고 이 파괴전압은 더 이상 증가하지 않고 포화되며 이때 순수한 폴리이미드만의 파괴 전계를 얻을 수 있다.

자기절연회복법에 의해 얻어진 파괴공의 형상을 그림 7에 나타내었다. 파괴시 마다 사진과 같이 제거된 상부전극의 흔적을 관측 할 수 있었다. 사진에서 진한 검은색의 둥근원은 절연파괴에 의해 전극이 제거되어 기관을 나타내며, 그의 변두리 부분은 알루미늄 전극이 벗겨진 폴리이미드 부분이다.



그림 7. 자기절연회복법에 의한 폴리이드박막의 절연파괴 패턴
Fig. 7. Electrical breakdown pattern of PI film by using self healing method.

진공증착중합된 박막을 200°C, 250°C, 300°C, 350°C로 열경화시킨 폴리이미드박막을 전압 상승률 50V/sec로 하여 자기절연회복법에 의해 측정된 절연강도특성을 그림 8에 나타내었다.

자기절연회복법에 의한 절연파괴시험은 동일한 시료에 의해 반복적으로 시험할 수 있는 특징이 있기 때문에 동일시료에 대해 반복적으로 파괴시험을 함에 따라 파괴전압이 점차 증가하여 20~30회 이상에서 포화되

고 있다.

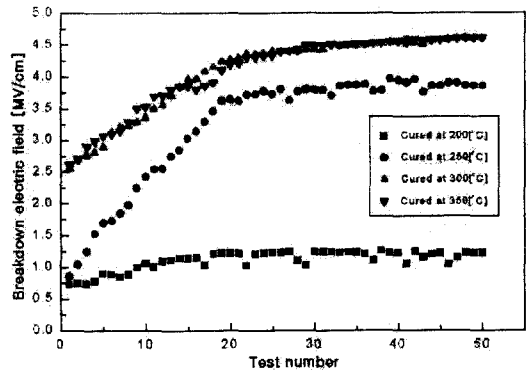


그림 8. 진공증착중합 박막의 반복시험횟수에 따른 절연파괴특성
Fig. 8. Effect of test number on the electrical breakdown characteristic of thin film.

상온에서의 절연파괴는 일반적으로 고전계의 인가에 의해 전자사태에 따른 열적파괴로 진행하여 나타나는 것으로 생각된다. 실험시 차단전류를 10μ A로 하였는데 한곳에서 플래쉬오버가 발생하면 동시에 여러 장소에서 동시 다발적으로 같이 발생하여 차단 전류에 이르게 되는 것을 관측할 수 있었다. 200°C에서 열경화시킨 박막은 절연취약부가 다른 박막에 비해 많음을 알 수 있으며, 이는 아직 폴리이미드로 완벽하게 축중합되지 못하였다는 것을 알 수 있다.

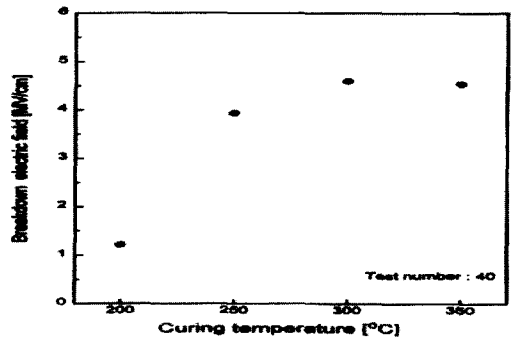


그림 9. 열경화온도에 따른 절연파괴전계
Fig. 9. Electric breakdown field as the curing temperature.

또한 일반적으로 절연파괴는 전극의 모서리 부근이 절연취약부가 많은데 진공증착중합에 의해 제조된 박막은 절연취약부가 모서리에 집중되지 않았다. 이것은 진공증착에 의해 제조된 박막은 모서리 부근에서도 박

막의 형성이 잘된다는 것을 알 수 있었다.

그림 9는 절연파괴 실험 회수가 40회일 때 각각의 절연파괴전계를 나타낸다. 200°C, 250°C, 300°C, 350°C에서 열경화 시킨 박막의 절연파괴전계는 각각 1.21MV/cm, 3.94MV/cm, 4.61MV/cm, 4.55MV/cm로 300°C, 350°C에서 열경화시킨 박막은 비슷한 파괴전압을 나타내고 있으며, 불순물로 작용하는 절연 취약부도 적은 것으로 생각된다.

IV. 결 론

본 연구는 진공증착중합법에 의해 폴리이미드를 제작하고 박막의 자기절연회복법을 통해 열경화온도에 따른 절연파괴특성을 조사하였다.

PMDA(Pyromellitic dianhydride)와 DDE (4,4'-diaminodiphenyl ether)를 진공증착중합하여 폴리이미드를 형성하고 이를 열처리함으로써 폴리이미드를 제조하였으며, 이를 전자현미경과 적외선분광분석을 통해 확인하였다.

진공증착중합법에 의해 제조된 폴리이미드박막의 절연파괴특성은 동일시료에 대해 반복실험이 가능하고 박막의 취약점(weak point)이 제거될 수 있는 자기절연회복법(self healing method)을 이용하였다. 이때 전극으로 사용되는 알루미늄이 어느 정도 폴리이미드 박막으로 확산되는지를 오저전자분광분석을 이용해 조사하였으며 그 결과 확산 깊이는 300 Å 정도이었다. 폴리이미드 박막의 절연파괴전계는 실험회수가 20회 이상에서 포화됨을 알 수 있었다. 200°C, 250°C, 300°C, 350°C에서 열경화시킨 박막의 절연파괴전계는 각각 1.21MV/cm, 3.94MV/cm, 4.61MV/cm, 4.55MV/cm 이었고, 열경화 온도가 증가함에 따라 절연파괴전계는 증가함을 알 수 있었다.

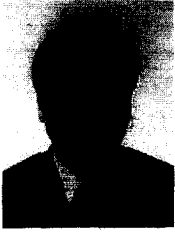
참 고 문 헌

- [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] Kiyomi TsukaGoshi, Youichi sakakibara, Masayuki Iijima and Yoshikazu

Takohashi, "Bidirectional Orientation and Micro Crystals Doped in Polyurea Film", Jpn. J. Appl. phys. 33-2(3B), pp.L463~L465, 1994.

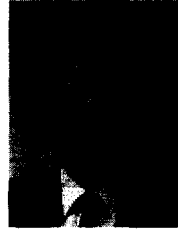
- [3] J. R. Salem, F. O. Segueda, J. Duran, W. T. Lee, R. M. Yang, "Solventless polyimide films by vapor deposition", J. Vac. Sci. Technol., A4(3), pp.369~374, 1986.
- [4] E. Sacher, D.G. Sedor, "The possibility of Further Imidezation in polyimide Film", J. Polym. Sci ; Polym. Phys. Ed., 12, pp.629~632, 1974..
- [5] Yasuhiko Ito, Masayuki Hikita, Toyoaki KimuRa and Temyosi Mizutani, "Effect of Degree of Imidization in Polyimide Thin films Prepared by vapor Deposition polymerization on the Electrical Conduction", Jpn. J. Appl. phys., 29(6), pp.1128~1131, 1990.
- [6] N. Klein, "The mechanism of self-healing electrical breakdown in MOS structures", IEEE Transactions on Electron Device, ED-13. pp.788~805, 1966.
- [7] S. Sapiha., M.R. Wertheimer, and A. Yelon, "A simple method for breakdown voltage measurements in thin films", IEEE Transaction on Electrical Insulation, EI-14, p.229, 1979.

저 자 소 개



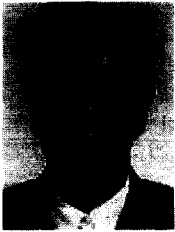
金亨權(正會員)

1966년 3월 4일생. 1992년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1994년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1997년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1997년 ~ 1998년 일본 나고야대학 post-doc 및 강사. 현재 인하대학교 전기공학과 조교수. 주관심 분야는 플라즈마 중합박막, 광·습도센서, EL소자



朴鍾官(正會員)

1964년 4월 15일생. 1987년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 유한대학 정보통신과 조교수. 주관심 분야는 광통신소자, 반도체소자, 네트워크 소프트웨어



李殷學(正會員)

1946년 9월 5일생. 1974년 명지대학교 공학사. 1979년 동 대학원 전기공학과 공학석사. 1992년 전남대학교 전기공학과 공학박사. 1972년 ~ 1977년 LG기전. 1978년 ~ 1995년 삼안전설 기술공사 전무이사. 1995년 ~ 현재 한라대학교 전기전자컴퓨터공학부 부교수