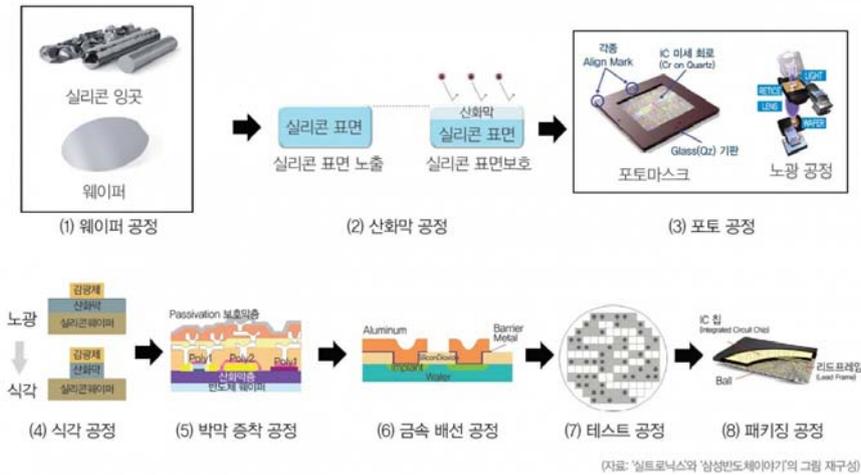


제 5 장 고내열 미세패턴용 감광성 폴리이미드 소재

김윤호

1. 반도체 칩 제조 공정



회로 선폭	~0.13 μ m	0.13 μ m	90nm	40nm	20nm 미
광원	G-line I-line (수은광)	KrF (불화크립톤)	ArF (불화아르곤)	ArF. + Immersion (액침)	EUV (극자외선)

회로의 선폭이 세밀해 질수록 생산성 증대

그림 1. 반도체 칩 제조공정 및 광원에 따른 회로 선폭

최근 휴대형 정보단말기 등 IT 기기의 고기능화와 다기능화가 진행되고 있는 가운데, 이러한 기기의 핵심 소자인 반도체 소자의 처리 능력을 고도화하고자 하는 요구가 높아지고 있다. 반도체 소자의 미세화와 고속화를 실현하기 위해 회로를 형성할 때 저유전율 층간절연막과 고유전율 게이트 절연막의 도입이 진행되고 있으나, 막 구조의 취약에 따른 내열성의 저하와 열에 의한 성능의 변화 등의 문제가 지적되고 있다. 또한 반도체 소자의 고밀도화를 진행하기 위해 반도체 칩의 적층 기술과 TSV(through silicon via) 구조의 채용이 보급되고 있으나, 칩이 박형화 됨에 따라 열처리 후 잔류 응력에 의한 웨이퍼의 휨 현상이 과제로 지적되고 있다. 이러한 반도체 소자의 신뢰성을 높이기 위해서는 저온경화가 가능하며 저응력 특성을 가지는 보호막 소재가 필요하다. 특히 높은 해상도를 얻을 수 있는 Posi-type 감광성 코팅 재료와 소자 적층 시 높은 절연 특성을 가질 수 있는 고내열성 Nega-type 감광성 코팅 재료에 대한 요구가 매우 높다.

2. 포토레지스트 vs 감광성 폴리이미드

일반적으로 반도체 공정에서 미세 패턴을 제작하기 위해 에폭시나 아크릴레이트 기반의 포토레지스트가 많이 사용되었다. 위에 그림의 왼쪽에서 보는 바와 같이, 원하는 절연층을 패터닝하기 위해서는 1) 절연층을 도포하고 2) 추가적으로 포토레지스트를 도포한 뒤 3) 광 조사 및 4) Etching 공정을 필요로 한다. 하지만 감광성 폴리이미드를 사용하게 되면, 절연기능과 패터닝 기능을 동시에 할 수 있기 때문에, Resist- & Etching-free 공정이 가능하기 때문에 공정의 수를 현저하게 줄일 수 있다. 하지만, 감광성을 가지며 패터닝이 가능하고 기존 절연층으로 사용되는 폴리이미드의 열적, 기계적 물성을 동시에 만족할 수 있는 기능성 소재의 개발은 많은 어려움이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 다양한 시도들이 되고 있으며, Posi- 방식과 Nega- 방식의 감광성 폴리이미드에 대한 연구가 진행 중이다. 일반적으로 Posi- 방식은 높은 해상도와 낮은 공정온도가 요구되는 분야에 적용이 되고 있다. Nega- 방식은 높은 내열성과 절연성이 요구되는 분야에 적용 중이다. 감광성 폴리이미드는 코팅 소재로서, 주 성분인 폴리이미드 분자 설계 기술 뿐 만 아니라 효율적인 광반응을 할 수 있는 광개시제, 접착력 향상소재, 광경화제와 같은 다양한 첨가제들을 배합하는 기술 역시 매우 중요하다.

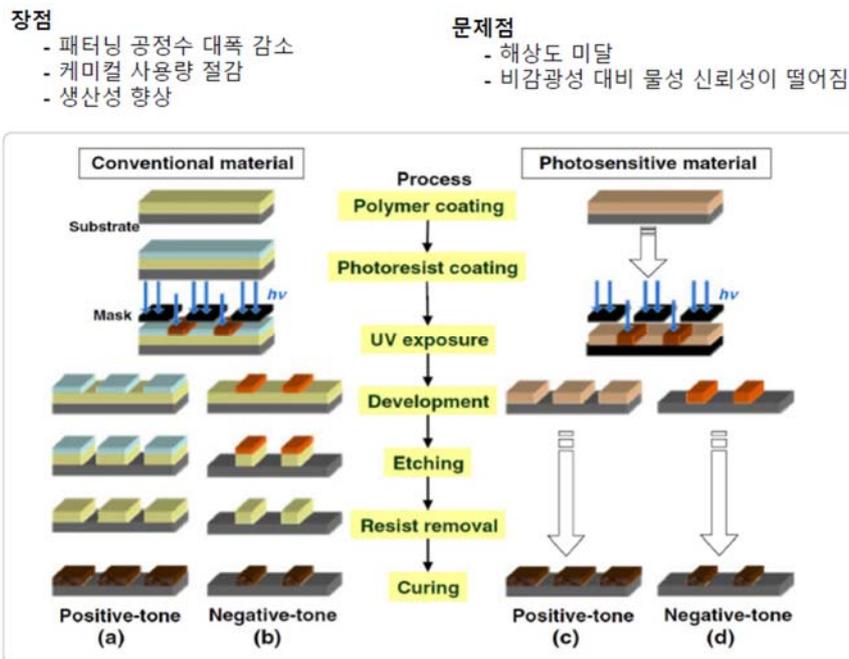


그림 2. 기존 포토레지스트와 감광성 폴리이미드 사용 시 공정 비교

3. Positive 감광성 폴리이미드

대표적인 Positive 방식의 감광성 폴리이미드를 아래에 나타내었다. 모두 빛에 노광된 부분이 현상용 용매에 대한 용해도가 증가하는 방식이다. 대표적으로 알칼리 수용액에 대한 용해도를 높일 수 있는 Nitrobenzyl ester 방식, 용해도 저감부를 포함하는 방식, 화학증폭을 통한 용해도 제어 방식, 주쇄 자체가 광에 의해 분해되어 용해도를 조절하는 방식 등이 있다. 각 방식마다 장단점이 있으나, Positive 감광성 폴리이미드는 높은 해상도가 필요한 부분에 많이 적용되고 있기 때문에 고해상도 구현이 가능한 화학증폭형과 용해도 저감소재가 함께 도입된 형태가 주로 활용되고 있다.

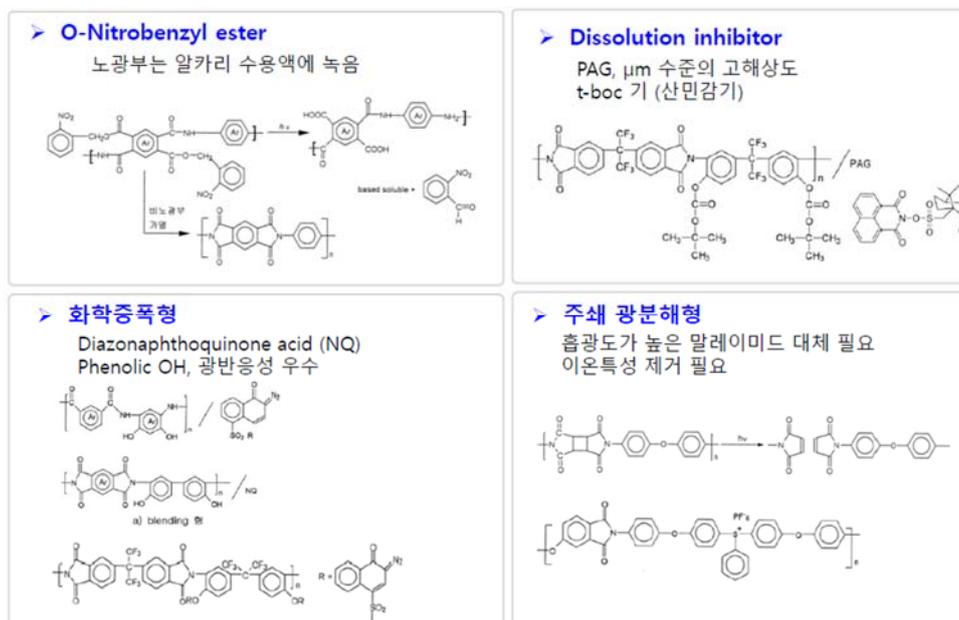


그림 3. 대표적인 Positive 감광성 폴리이미드 분자설계 원리

4. Negative 감광성 폴리이미드

대표적인 Negative 방식의 감광성 폴리이미드를 아래에 나타내었다. Positive 방식과 달리 빛에 의해 경화반응이 일어날 수 있는 그룹을 포함하고 있다. 아크릴레이트와 같이 경화가 가능한 측쇄를 포함하는 polyamicester 방식이 대표적이며 고온공정에 필요한 감광성 폴리이미드에 많이 적용되고 있다. 전구체 상태에서 공정을 진행하고 이미드화 공정 과정에서 상당한 수준의 부피 수축이 발생하기 때문에 공정상 어려움이 있다. 또한 높은 해상도를 기대할 수 없는 방식이지만, 높은 절연성과 내열성이 요구되는 분야에 필수적인 소재로 각광받고 있다. 특히 반도체 후공정 패

키징 소재로 채택되어 광범위하게 사용되고 있다. 저온공정의 강점이 있는 Toray社의 polyamic salt 방식은 레진 주쇄에는 광경화 그룹이 없지만, 용해도 제어가 가능한 salt 그룹에 광경화가 가능한 그룹이 포함하고 있는 방식이다. 빛을 받은 부분의 salt 그룹이 경화되어 용해도가 증가하고, 비노광 부분은 salt가 그대로 남아있어 쉽게 용해될 수 있는 방식이다. 마지막으로 주쇄에 직접 광경화가 가능한 그룹이 포함된 방식도 개발되었다. 이러한 소재는 수축률이 낮고 반응 안정성이 우수한 장점이 있지만, 주쇄 자체의 용해도가 낮기 때문에 실제 적용이 제한적이다.

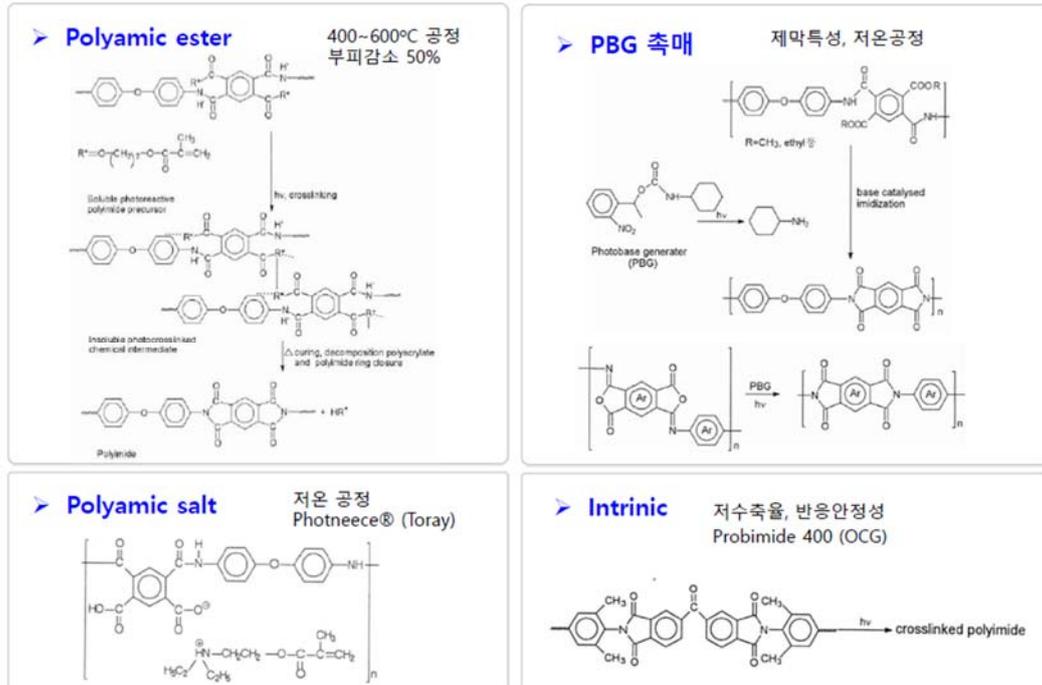


그림 4. 대표적인 Negative 감광성 폴리이미드 분자설계 원리

5. 트랜지스터 게이트 절연체용 광경화 폴리이미드

반도체 공정에 들어가는 층간 절연막과 달리 TFT 용 게이트 절연체의 경우에는 경화 특성 뿐 만 아니라 절연체에 포함되는 첨가제를 최소화 하는 것이 중요하다. 첨가제에 포함된 극성 그룹이 전계에 따라 이동을 하거나 전하를 포집하는 현상이 나타나기 때문에 소자의 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 또한, 미반응 첨가제가 불순물로 작용하여 소자 간 편차가 발생할 수 있기 때문에, 광개시제나 기타 첨가제 없이 광패턴화 할 수 있는 기능이 요구된다. Cinnamate 그룹과 같이 광개시제 없이 광경화가 가능한 기능성 그룹을 도입하여 광학적으로 패턴이 가능한 폴리이미드

소재도 개발되었다. 범용적인 포토리소그래피 공정을 통해 10um 이하의 폴리이미드 미세패턴을 성공적으로 제작할 수 있다.

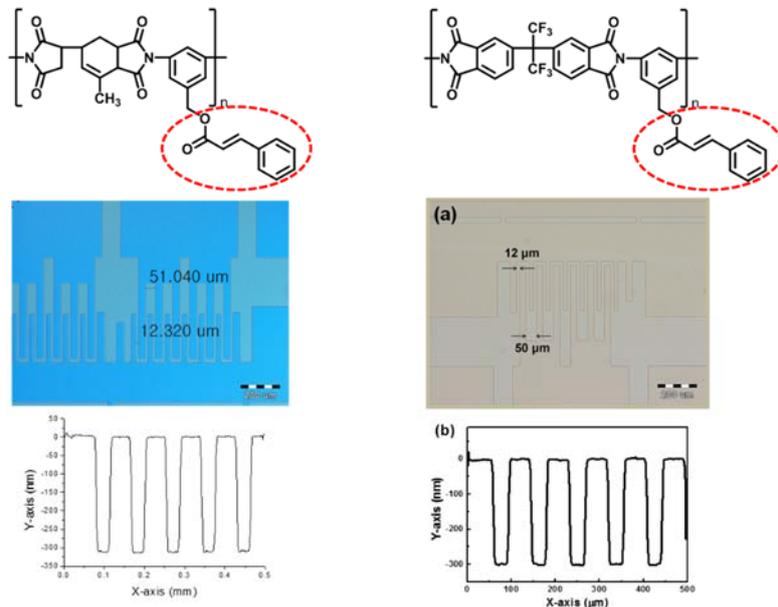


그림 5. 광패턴화가 가능한 트랜지스터용 유기절연체 분자구조 및 패턴결과

합성된 광경화형 용해성 폴리이미드를 이용하여 pentacene TFT를 제작해본 결과, 광경화 이전에도 매우 안정적인 소자를 제작할 수 있으며, 이력현상 없이 소자가 구동될 수 있음을 확인하였다. 광경화 후에는 절연특성과 소자특성이 보다 개선되었다. 특히, 불소계 단량체가 포함된 절연소재의 경우, 소자의 구동 안정성이 현저하게 증가하는 것을 확인할 수 있다.

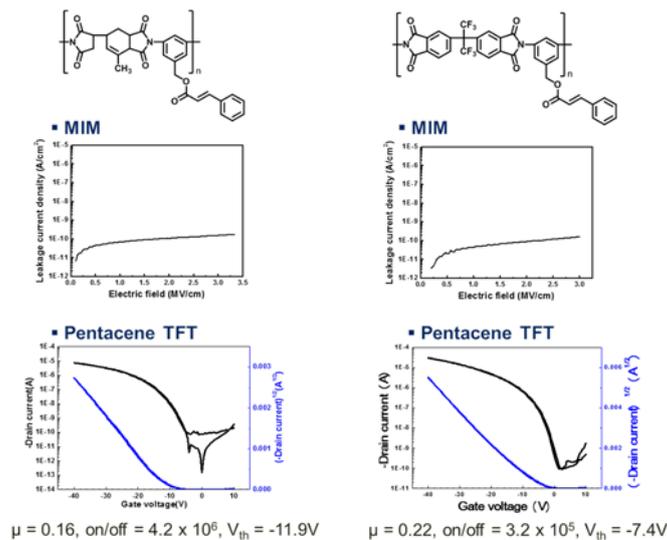


그림 6. 감광성 유기절연체를 포함하는 유기트랜지스터의 소자 특성 결과

5. 상업용 감광성 폴리이미드

1) Photoneece (Toray)

상업적으로 가장 성공한 반도체용 감광성 폴리이미드 소재는 일본 Toray사에서 개발한 Photoneece 시리즈이다. 저온경화가 가능하며 높은 해상도의 패턴화가 가능한 것이 가장 큰 장점이다.

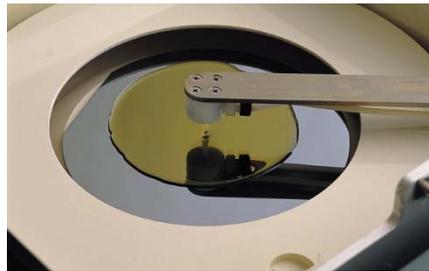


그림 7. Toray社 Photoneece 코팅 모습

일본 Toray는 새로운 분자설계 기술과 가교기술을 이용하여 높은 내약품성과 내열성을 가지면서도 170°C의 저온경화가 가능하며 잔류응력이 종래의 저온경화형 재료의 거의 절반에 해당하는 13 MPa 이하의 포지(positive)형 감광성 폴리이미드를 세계 최초로 개발하였다. 이 재료는 Posi-type이 가지는 우수한 해상특성을 보유하고 있을 뿐 아니라, 범용 알칼리 수용액을 이용한 현상이 가능한 것이 특징이다. 특히 저온경화, 저응력이 요구되는 차세대 반도체 소자의 용도를 중심으로 다수의 반도체 업체가 기술의 평가를 진행 중이다. 이번에 Toray 연구팀이 개발한 Posi-type 감광성 폴리이미드는 폴리이미드의 분자구조와 가교제를 새로 설계하는 방법으로 지금까지 요구되어 온 내약품성과 내열성을 크게 향상시키면서 에폭시 수지와 비슷한 수준인 170°C에서의 저온경화를 세계 최초로 실현하였다. 또한 종래의 저온경화형 재료의 절반에 해당하는 13 MPa의 저잔류응력 특성을 달성하였다. 아울러, 범용 알칼리 수용액으로 현상이 가능하기 때문에 환경을 배려한 설계라고 할 수 있다. 지금까지 200°C 정도에서 경화가 가능한 감광성 소재는 있었지만 저온처리에 대한 기술적인 요구가 더욱 강해지고 있으며, 현재는 170°C 정도에서 경화가 가능한 재료가 요구되고 있다. 아울러, 지금까지 저온경화형 재료는 노광 부분이 불용화되는 Nega-type이 주류였으나, 반도체 분야에서 보다 높은 해상도가 필요하다는 점에서 노광한 부분이 가용화되는 Posi-type 감광성 폴리이미드 소재에 대한 개발 요구가 더욱 높아지고 있는 시점이다. Nega-type의 경우에는 노광 부분이 가교반응을 일으켜 현상 과정에서 잔류하기 때문에 내약품성이나 내열성의 향상이 비교적 용이하지만, Posi-type의 경우에는 광분해 반응을 이용하기 때문에 광반응에 의한 물성의 향상이 어렵다는 과제를 가지고 있었다. 연구팀이 이번에 개발한 Posi-type 폴

리이미드 소재는 폴리에이미드의 분자구조를 새로 설계하는 한편, 패턴 가공 시에 추가되는 120°C의 열처리에서는 반응하지 않고, 170°C에서 충분히 반응하는 독자적인 가교제 설계를 수행함으로써 납땜 공정에 견딜 수 있는 높은 내약품성과 높은 내열성을 실현하였다. 이에 따라 지금까지는 불가능했던 에폭시 수지와 동등한 수준인 170°C에서의 저온경화를 실현함과 동시에 저응력 특성을 달성하여 칩 적층시에 문제로 지적 되어 온 웨이퍼의 휨 문제를 크게 개선할 수 있게 되었다.

<http://www.toray.co.jp/news/rd/nr120106.html>

2) HD-4100 series (HD Microsystems)

Microsystems에서는 광경화 기반의 Negative 방식의 고내열성 감광성 폴리에이미드를 선보였다. 최근 반도체의 고집적화가 중요해짐에 따라 고온 공정을 견딜 수 있는 고내열 감광성 폴리에이미드 소재에 대한 수요가 매우 많다. 특히, 빠르게 성장하고 있는 반도체 패키징 분야에서 필수적인 소재로 손꼽히고 있다. HD-4100 시리즈는 요구 두께에 따라 3개의 grade로 구분되며, 조절 가능한 두께는 3-20 μm 수준으로 Posi-type에 비해 높은 두께의 패턴을 형성하는데 유리하다. 고내열/고절연 용도로 사용되는 HD-4100 시리즈는 사용 두께가 높기 때문에 미세 패턴보다는 10 μm 수준의 패턴을 구현하는데 적합하다. 또한 Copper Migration 차단특성이 우수하여 적층 구조 제작 및 Via 홀 공정에 적합하다. 유기용매로 현상하는 방식이며 최종 광경화된 폴리에이미드의 패턴은 430도 (Td,1%) 이상의 내열 특성을 갖는다.

- HD4100 - Cured Film, thickness 4-13μm
- HD4104 - Cured Film, thickness 3 - 8 μm (formulated for 300mm)
- HD4110 - Cured Film, thickness 8 - 20μm

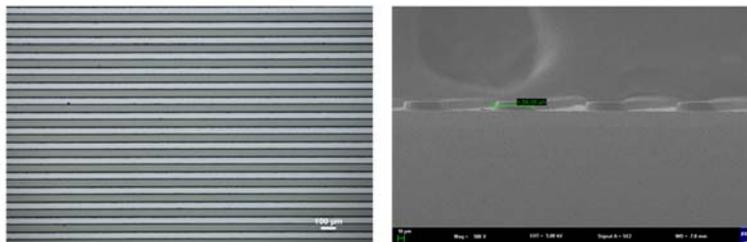


그림 8. HD-4100 series 의 사용 두께 및 HD-4110을 이용한 패턴 결과

<https://www.hdmicrosystems.com/products/hd-4100-series.html>