

ポリイミド薄膜の電気特性の膜厚依存性

Effect of Film Thickness on Electrical Properties of Polyimide Thin Films

梁 涛
Tao Liang

槇田 穰
Yutaka Makita

木村慎一
Shin-ichi Kimura

Dielectric constant and conduction current of thin/ultrathin polyimides films on substrates with thickness of 80~2000nm were measured by using a small electrode system. Polyimides used in this study were poly(diphenylmethane-2, 3, 5-tricarboxycyclopentyl aceticimide, TCA-DDM) and poly(pyromellitic dianhydride oxydianiline, PMDA-ODA). With decreasing film thickness, the dielectric constant decreased and the leakage current increased. Using the IR reflection absorption spectroscopy, we found that the polyimide chains were oriented parallel to the electrodes. The dependence of the dielectric constants on film thickness was explained by the orientation of polymer chains.

1 はじめに

近年、ポリマー薄膜(膜厚 $<1\mu\text{m}$)/超薄膜材料(膜厚 $<100\text{nm}$)は光・電子材料分野で広く使用されるようになり、その電気特性について多大な関心が集まっている¹⁾。特にポリイミドは優れた耐熱性と電気絶縁性を有し、LSIの層間絶縁膜などの用途で幅広く使用されている。層間絶縁膜では低誘電率と高抵抗率が要求されるため、ポリイミド薄膜の電気特性を正確に測定評価することは重要な研究課題となっている。

絶縁材料の電気特性を測定する際、導電性金属電極の作製が必要である。薄膜の場合には、膜の強度が不十分で基板から剥がすことが不可能な場合が多く、ASTM、JIS規格で規定された自立フィルムの電気特性測定法を直接応用することはできない。

一方、ガラス転移温度などの薄膜の物性がバルク材料と大きく異なることが近年の研究で明らかにされつつある²⁻⁵⁾。また、 $1\mu\text{m}$ 以下のポリマー薄膜の電気特性がバルク材料と異なることが報告されている^{1,6)}。しかし、薄膜/超薄膜の電気特性評価には様々な技術的困難があるため、現在でもポリマー薄膜の電気特性をそのバルク材料の電気特性で代用する場合がほとんどであり、ポリマー薄膜の電気

特性を直接高精度に評価する方法の開発が望まれている。

本研究では、基板上ポリマー薄膜の電気特性測定法を提案し、膜厚80nm~2000nmのポリイミド薄膜の誘電率とリーク電流を測定した。また、薄膜試料のFI-IR測定に基づき、ポリマー薄膜の電気特性がポリマー分子鎖の配向と関連することを明らかにした。

2 実験

100nm以下の超薄膜の電気特性を測定するためには、幾つかの難問を解決しなければならない。

(1) 導電性であり、かつ、平滑性の良い基板：通常の研磨金属基板は表面粗さが約20nm~50nmであり、このような粗い基板上に100nm以下の超薄膜を均一に成膜するのは困難である。市販の半導体シリコン(Si)基板は表面平坦性が良いが(表面粗さが数nm以下)、導電性が不足している。種々の基板を検討した結果、ヒ素(As)ドーピングSi基板が表面平坦性と導電性を両方満足できる基板であること、及び、後述するように膜厚測定を高精度に行えることを見出した(表面粗さが数nm以下、導電率 10^3S 以上)。表1に検討した基板の基本特性をまとめる。

Table 1 Comparison of substrates used for electrical measurement of thin films.

Substrates	Si	Cu	Au	Pt	As doped Si
Flatness	○	×	△	△	○
Conductivity	×	○	○	○	○
Accuracy of film thickness by ellipsometry	○	×	△	△	○

○ : Good △ : Not Good × : Bad

(2)ピンホール問題：膜を貫通するピンホール(欠陥)は膜厚の減少によって急増する⁷⁾。最も有効なピンホール対策の一つは電極の面積を小さくすることである。また、スピコートによる成膜の場合には2度塗り法も有効な方法である。本研究では面積0.2mm²以下のドット電極を使用してポリイミド薄膜の電気特性を測定した。ドット電極の面積は光学顕微鏡像をコンピュータ画像処理することにより測定した。

(3)正確な膜厚測定法：誘電率、導電率などの電気特性は単位膜厚あたりのものであるため、試料の膜厚を正確に測定することも重要である。我々は触針法、エリプソメリー法などの膜厚測定法を比較した結果、AsドープSi基板を用いる場合、精度的にエリプソメリー法が最も良いと結論した。

2.1 電気測定用試料の作製

図1に本報告で用いたTCA-DDMの化学構造を示す。TCA-DDMは配向膜用途の代表的な可溶性ポリイミドであり、重量平均分子量62,000のものを用いた。TCA-DDMの溶液をAsドープSi基板上に塗布し、スピコート法で成膜した。スピコートの前に1%HF水溶液でAsドープSi基板を洗浄し、Si基板表面の酸化物を取り除いた。その後、マスクを使用した真空蒸着法で直径0.2mm～

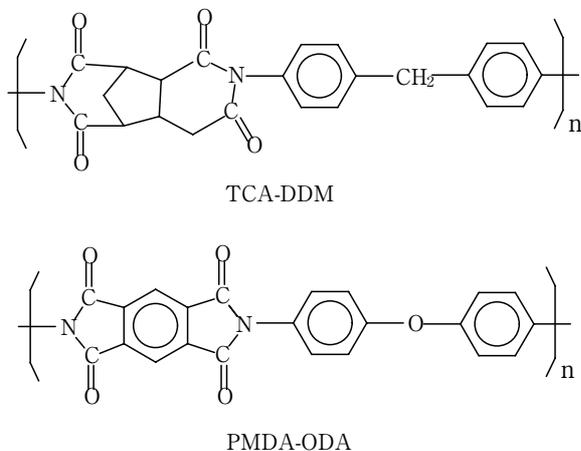


Fig. 1 Chemical structure of TCA-DDM and PMDA-ODA polyimides.

0.4mmのAl電極を作製した。図2に(AsドープSi基板/ポリイミド薄膜/Al)サンドイッチ型試料の構造を示す。また、電気測定法の条件検討を行うため、電気特性が広範に研究されているPMDA-ODAポリイミドも使用した(図1参照)。

一方、ポリイミドの分子配向性を評価するため、IR-RAS法(IR Reflection Absorption Spectroscopy)を使用した。RAS法は反射赤外測定法の一つであり、金属基板上の塗膜の反射スペクトルを測定することにより、高感度に薄膜試料のIR測定ができる特徴を有する。RAS測定では膜面に垂直の偏光を用い、入射角度は76°とした。

2.2 誘電率測定

ドット電極への電圧印加を確実にを行うため、特殊なプローブを自作し、LCRメータ(HP社製4284A型)に取り付け、ポリイミド薄膜試料の誘電率を測定した。図2に誘電率測定の模式図を示す。誘電率測定はすべて大気中において室温で行ない、下式から誘電率を求めた。

$$\epsilon = \frac{(C_x - C_r)t}{\epsilon_0 \pi d^2 / 4} \quad (1)$$

ここで、 C_x は実測の電気容量、 C_r は電極形状と膜厚に依存する校正電気容量、 t は膜厚、 d はドット電極の直径、 ϵ_0 は真空の誘電率($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{C/m}$)である。 C_r の計算方法はASTM D150に準じた。

2.3 電流-時間特性と電流-電圧特性測定

以上に示した誘電率測定用プローブをエレクトロメータ(Keithley社製6517型)に取り付け、ドット電極の構造を持つポリイミド薄膜試料の電流-時間特性と電流-電圧特性を測定した。電流-時間特性を測定する時、印加電界強

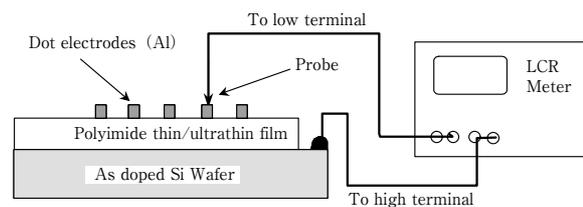


Fig. 2 Diagram of measurement system of dielectric constant for polymer thin films.

度Eは0.2MV/m(電界強度=印加電圧/膜厚)となるように設定した。用いたエレクトロメータの電流測定応答時間は8ms、測定スピードは115回/秒である。電流-時間特性と電流-電圧特性測定はすべて大気中において室温で行った。

3 結果と考察

3.1 基板の影響

通常の半導体Si基板の表面粗さは数nm以下であり、かつ、スピコート時の濡れ性が良く、薄膜電気特性の測定に適するが、導電性が不充分である(約 10^{-3} S)。半導体Si基板上に作製したポリイミド薄膜サンドイッチ型試料の抵抗と容量は約 $100\Omega \times 100\text{pF}$ であり、RC直列回路と見なした時の緩和時間(抵抗 \times 容量)は 10^{-8} sとなり、高周波数領域での誘電率測定が困難になると考えられる。代表的なポリイミドであるPMDA-ODAを用いてSi基板の影響を調べた。図3に、自立PMDA-ODAフィルム(膜厚=51 μm)、半導体Si基板上のPMDA-ODAフィルム(膜厚=2.3 μm)とAsドープSi基板上のPMDA-ODAフィルム(膜厚=2.3 μm)の誘電率の周波数依存性を比較した結果を示す。半導体Si基板上のPMDA-ODAフィルム試料は高周波数領域で急激な誘電率低下が見られ、これはSi基板の導電性が悪いことによるものと推定される。AsドープSi基板の抵抗は約0.1 Ω である試料のRC直列回路の緩和時間は約 10^{-11} sである。そのため、AsドープSi基板上の測定試料は1MHzの測定範囲まで51 μm の自立膜フィルムとほぼ同じ、平坦な周波数依存性を示したと考えられる。

3.2 誘電率の膜厚依存性について

図4にTCA-DDMフィルムの誘電率の膜厚依存性を示す(膜厚=78, 158, 441, 1098, 1826, 2710nm)。周波数の

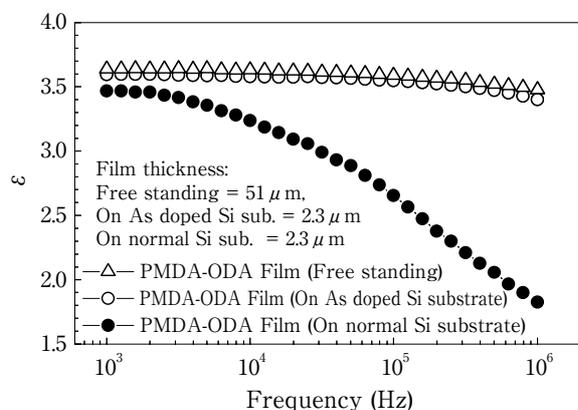


Fig. 3 Dielectric constants of PMDA-ODA film on wafers and that of free standing film.

増加と共に試料の誘電率が低下する現象はTCA-DDMの分子鎖の配向分極によると考えられる。試料の膜厚が1000nm以上の場合には誘電率への膜厚の影響はほぼ無視できる。しかし、試料の膜厚が1000nm未満の場合には誘電率が膜厚の減少と共に小さくなった。ポリマー薄膜の誘電率が膜厚によって変化するという報告は幾つかなされており²⁻⁵⁾、次の二つの因子が関係していると考えられる。1)ポリマー分子鎖が基板に沿って配向する⁸⁻¹¹⁾、2)ポリマー分子鎖が基板あるいは電極と相互作用する²⁾。

文献では、膜厚が100nm未満の時にポリマー分子鎖は基板に沿って配向する傾向が強いことが指摘されている⁸⁻¹¹⁾。コンピュータシミュレーションからは、基板の界面付近においてポリマー分子鎖が2次元の平面配向に近く、基板界面から離れると徐々にバルク材料の3次元の立体配向をとるようになることが報告されている⁸⁻⁹⁾。

図5にTCA-DDMフィルムのIR-RASスペクトルを示す。1690 cm^{-1} の吸収はC=Oの非対称伸縮振動、1510 cm^{-1} の吸収はパラ位に置換基を持つベンゼン環のC-C骨格振動、1360 cm^{-1} の吸収はC-N伸縮振動である¹²⁾。RAS測定時の電場の偏光方向は膜面方向に垂直であるため、IR吸収基が膜面方向に平行であるほどその吸収が弱い。C-N伸縮振動(1360 cm^{-1})とベンゼン環骨格振動(1510 cm^{-1})の吸収ピークは膜厚の減少とともに弱くなり、C-N結合とベンゼン環が膜面方向に平行に配向する傾向を示している。一方、C=O伸縮振動(1690 cm^{-1})の吸収ピークは膜厚の減少とともに強くなり、これはC=O基が膜面方向に垂直に配向することを示唆している。

図6にTCA-DDM分子鎖の立体構造を示す。この立体構造からC-N結合とベンゼン環骨格が分子鎖軸の方向に

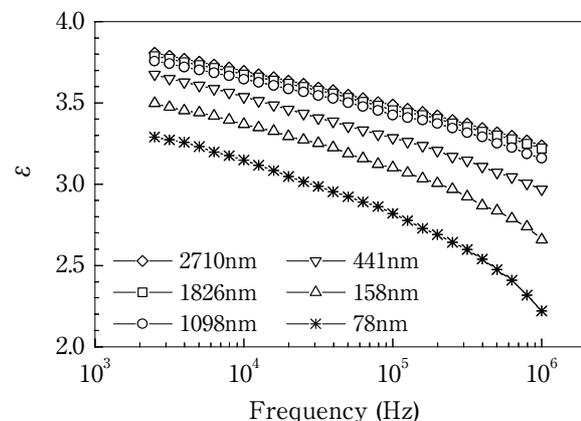


Fig. 4 Dependence of dielectric constant for TCA-DDM films on frequency with thickness 78, 158, 441, 1098, 1826 and 2710nm at room temperature.

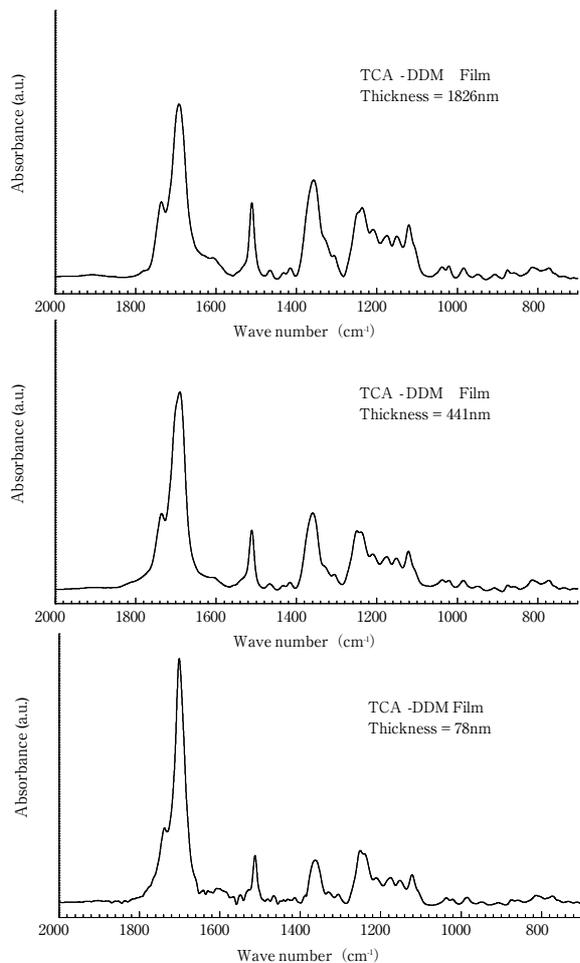


Fig. 5 Infrared-absorption spectra (RAS) for TCA-DDM films with thickness 78, 441 and 1826nm.

並び、C=O結合は平均的に分子鎖軸の方向と直交することが分かる。この立体構造とIR-RAS測定結果から、基板近傍においてTCA-DDM分子鎖が基板に沿って配向していると推測できる。

TCA-DDMのような剛直な主鎖を持つポリマーは分子鎖軸方向の電子分極 P_{axial} は分子鎖軸に垂直方向の電子分極 P_{radial} と大きく異なり(図6参照)、MOPACを使用して計算した結果では、 $P_{axial}=251$ (a.u.)、 $P_{radial}=181$ (a.u.)であった。誘電率を測定するとき、印加電界の方向は膜厚の方向である。TCA-DDM分子鎖が膜面方向に配向すると、 P_{radial} の寄与が強くなり、 P_{axial} と P_{radial} から合成した膜厚方向の実効分極率が減少する。膜厚が薄いほど、基板近傍の影響が強くなり、分子鎖の配向が顕著になり、膜厚方向の実効分極率が減少していく。そのため、実測した膜厚方向の誘電率が膜厚の減少と共に小さくなったと考えられる。

一方、飯田らはPMDA-ODAポリイミドの誘電率が膜厚の減少と共に減少する結果を報告している⁶⁾。その原因に

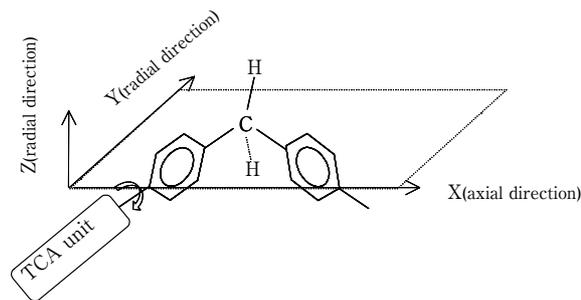


Fig. 6 Chemical structure and definition of direction of TCA-DDM chain. The average configuration of TCA unit was used when calculating the electronic polarizability of TCA-DDM unit.

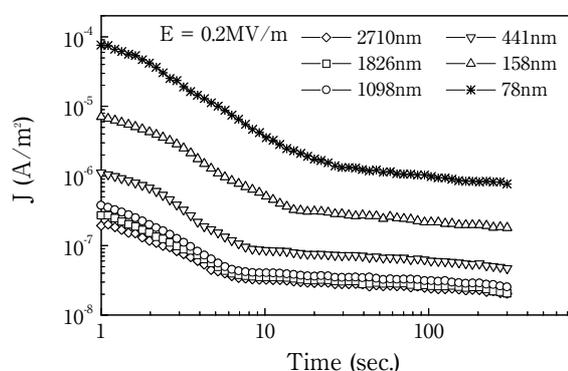


Fig. 7 Current-time relaxation for TCA-DDM films with thickness 78, 158, 441, 1098, 1826 and 2710nm at room temperature.

ついては、彼らは界面付近での分子間相互作用によるものと考えている。

3.3 リーク電流の膜厚依存性について

図7にTCA-DDMポリイミドのリーク電流の時間緩和挙動を示す(膜厚はそれぞれ78, 158, 441, 1098, 1826, 2710 nm)。リーク電流の時間緩和は式(2)で表わされる。

$$I(t) = \frac{V}{R_s} \exp\left(-\frac{t}{C_x R_s}\right) \quad (2)$$

ここで、 C_x はサンプルの電気容量、 R_s は測定系の抵抗、 V は印加電圧、 t は時間である。本研究で使用している測定系の時定数($C_x R_s$)は約10秒である。そのため、10秒以前の電流は充電過程の過渡電流で、誘電緩和と無関係であり、10秒以後の電流が誘電緩和と関連すると考えられる。膜厚が1000nm以上の場合にリーク電流緩和曲線は膜厚による変化がほとんどなく、1000nm未満の場合にはリーク電流緩和曲線は膜厚に依存し、リーク電流は

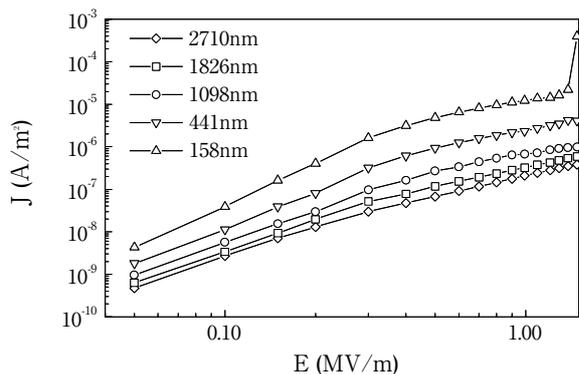


Fig. 8 Current-electric field characteristics for TCA-DDM films with thickness 158, 441, 1098, 1826 and 2710nm.

極端に大きくなった。

薄膜/超薄膜では電極間の距離が近づくため、高電界印加の状態において金属電極から直接電子を放出する現象(Schottky効果)が無視できない¹⁵⁾。TCA-DDMポリイミドの超薄膜領域でのリーク電流の増大はこのSchottky放出によると考えられる。

3.4 I-E特性と絶縁破壊の膜厚依存性

図8にTCA-DDMポリイミドのI-E特性を示す(膜厚はそれぞれ158, 441, 1098, 1826, 2710nm)。TCA-DDMのI-E特性は非線形のパターンを示し、高電界の領域では電流の増加が緩やかになる傾向が観察された。このようなI-E特性の非線形パターンは特に吸水性の高いポリマーに良く見られる現象であるが、原因は明確にされていない¹⁶⁾。

4 結論

本研究では、基板から剥がれないポリマー薄膜の電気特性評価法を提案し、膜厚80nm~2000nmのTCA-DDMポリイミド薄膜の誘電率とリーク電流を測定した。100nm以下の超薄膜領域ではポリイミド薄膜の誘電率とリーク電流に膜厚依存性が現れた。薄膜試料のFI-IR測定結果に基づき、ポリマー薄膜の超薄膜領域での膜厚依存性がポリマー分子鎖の配向と関連することを明らかにした。

謝辞

大阪大学の足立桂一郎教授から測定法と結果の解釈に関し、多くのアドバイスとコメントを頂き、深く感謝します。

発表紙

Polymer **42**, 4867-4872 (2001).

参考文献

- 1) David SS, Martynenko Z. *Polymers in Microelectronics*, Elsevier Science, p. 158 (1989).
- 2) Despotopoulou AM, Miller RD, Rabolt JF, Frank CW. *J Polym Sci, Part B*, 34 (2335) 1996.
- 3) Zanten JH, Wallace WE, Wu W. *Phys Rev*, E53, 2053 (1996).
- 4) Prucker O, Christian S, Bock H, Ruhe J, Frank CW, Knoll W. *Macromol Chem Phys*, 199, 1435 (1998).
- 5) Benecke C, Schmitt K, Schadt M. *Liquid Crystals*, 21, 575 (1996).
- 6) Iida K, Liao C, Huang J, Nakamura S, Sawa G. *IEE Japan Trans Electr Insul*, DEI-67, 1 (1994).
- 7) Rhodes SJ, *Semiconductor Intl*, 24, 65 (1981).
- 8) Kumar SK, Vacatello M, Hadziioannou G. *J Chem Phys*, 89, 4374 (1988).
- 9) Vacatello M, Yoon DY, Laskowoki BC. *J Chem Phys*, 93, 779 (1990).
- 10) Lin L, Bidsrup SA. *J Appl Polym Sci*, 49, 1277 (1993).
- 11) Matsunobe T, Nagai N, Kamoto R, Nakagawa Y, Ishida H. *J Photopolym Sci Thchnol*, 8, 263 (1995).
- 12) Aerle NAJM, Barmentlo M, Hollering RWJ. *J Appl Phys*, 74, 3111 (1993).
- 13) Beaucage G, Composto R, Stein RS. *J Polym Sci, Part B*, 31, 319 (1993).
- 14) Keddie JL, Jones RAL, Cory RA. *Europhys Lett*, 27, 59 (1994).
- 15) Miyoshi Y, Chino K. *Jpn J Appl Phys*, 6, 181 (1967).
- 16) Nasa S. *Polymers for Microelectronics Proc*, p. 274 (1993).