

논문 20-6-7

푸리에변환 적외선분광분석법에 의한 누설전류의 발생 원인에 대한 연구

Study on the Generation of Leakage Current by the Fourier Transform Infrared Analysis

오데레사^{1,a}
(Teresa Oh^{1,a})

Abstract

The surfaces of SiO₂ films were treated by PMMA diluted solutions, and analyzed the chemical shift from Fourier Transform Infrared Spectrometer. The SiO₂ film treated by PMMA diluted solution changed the properties of the surface, and showed the blue and red shift according to the concentration of PMMA. The C-H bond elongation effect due to the high electro-negative atom chlorine showed the red shift, and makes the final material with the cross-link structure. The leakage current was efficiently reduced at the sample No 7 with the red shift, witch depends on the electron deficient group.

Key Words : PMMA, C=O bond, C=C bond, Si-O bond, Leakage current

1. 서론

최근 적은 비용으로 고속의 이동도를 갖는 유연한 디스플레이 실현을 위한 필수 요소인 OTFT (Organic Thin Film Transistor)에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다[1-3]. 원래 탄소성분을 포함한 고분자 유기화합물은 절연체로서 많이 사용되었으나 C=C 이중결합에 의한 국부화 현상에 의해 전자의 이동성이 쉽게 일어난다는 특성을 이용하여 전도체로서 사용가능한 많은 연구가 이루어져 왔다[4,8]. 기존의 트랜지스터는 무기물 반응을 기본으로 이루어져 있어서 유기물에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않았으며, 특히 박막에서의 유기화합물에 대한 연구는 나노기술을 요구하고 있다[9-13]. OTFT의 특성은 절연막의 특성에 따라 결정되며, 절연막의 특성분석은 FTIR 분석방법, XPS 분석방법, Raman 분석방법 등 여러 가지 방

법이 있으며, 그 중에 한가지로서 금속/절연막/금속의 캐패시터에서 절연막을 통과하여 흐르는 전류에 관한 내용으로 누설전류의 크기와 방향성을 조사하면 절연막의 특성을 분석할 수 있다[14-16]. 그러나 금속/절연체/반도체에서의 누설전류는 절연막의 두께가 캐패시터에 사용되는 절연막의 두께와 비교하여 얇다는 점과 절연막을 통과하여 온 전자가 하부의 반도체에 의해 영향을 받기 때문에 여러 가지 면에서 누설전류에 대한 기구를 명확히 하는데 어려움이 있다[17-21]. 유기물을 이용한 절연막은 박막 내에 탄소의 함량에 따라 유기물 특성, 하이브리드 특성 그리고 무기물 특성을 나타내는 영역이 있다. 각각의 영역에서 나타나는 특성에 따라 결정구조가 차이가 나며 따라서 물리적 화학적인 특성이 달라진다. 하지만 그 차이를 구분해 내기가 어려워 정밀한 분석기술이 필요하다.

본 논문에서는 SiO₂ 절연산화막의 특성을 개선하기 위해서 표면처리를 하는데 있어 PMMA 용매체를 사용하여 절연막 표면에서 일어나는 유기화학반응으로부터 박막표면의 특성 변화에 대하여 전기적인 분석 방법과 화학적 분석을 통하여 서로의 상관성에 대하여 해석하였다.

1. 청주대학교 반도체설계공학과
(충북 청주시 상당구 내덕2동 36)
a. Corresponding Author : teresa@cju.ac.kr
접수일자 : 2007. 4. 26
1차 심사 : 2007. 5. 15
심사완료 : 2007. 5. 22

표 1. PMMA 처리 조성비.

Table 1. Content of PMMA treatment.

샘플번호	용매제처리조성비
1	CHCl ₃ :PMMA:C ₆ H ₅ C=100:1:0.1
2	CHCl ₃ :PMMA:C ₆ H ₅ C=100:1:0.2
3	CHCl ₃ :PMMA:C ₆ H ₅ C=100:1:0.3
4	CHCl ₃ :PMMA:C ₆ H ₅ C=100:1:0.4
5	CHCl ₃ :PMMA:C ₆ H ₅ C=100:1:0.5
6	CHCl ₃ :PMMA:C ₆ H ₅ C=100:1:0.6
7	CHCl ₃ :PMMA:C ₆ H ₅ C=100:1:0.7
8	CHCl ₃ :PMMA:C ₆ H ₅ C=100:1:0.8
9	CHCl ₃ :PMMA:C ₆ H ₅ C=100:1:0.9
10	CHCl ₃ :PMMA:C ₆ H ₅ C=100:1:1.0

2. 실험

p-type(100)Si 기판 위에 절연막으로서 SiO₂를 사용하였고, 유기물로 표면을 처리하기 위해서 chloroform (CHCl₃) 용액에 poly-methylmethacrylate (PMMA)를 1 % 비율로 희석하였다. 그리고 monochlorobenzene(C₆H₅C):희석된 PMMA=X:1 X=1~10)의 비율로 만든 혼합하였다.

샘플번호는 X의 순서대로 하였다. 그리고 PMMA 유기물 처리된 용액에 SiO₂ 절연기판을 각각 1시간동안 놓아두어서 SiO₂ 기판의 표면이 유기물에 의한 반응을 일으키도록 유도하였다. 그리고 진공 중에서 1시간 150 °C로 열처리를 실시하였다. SiO₂ 표면의 특성 변화는 SiO₂ 박막의 절연특성을 변화시키는데, 박막표면에서의 화학적 변화를 관측하기 위해서 FTIR (Fourier transform infrared) 분석기를 이용하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 희석된 PMMA처리량에 따른 600 cm⁻¹에서 4000 cm⁻¹까지 전구간에 대한 FTIR 스펙트라를 보여주고 있다. 주로 낮은 영역에서 넓은 띠가 존재하는 전형적인 유기물 박막의 특성을 보여주고 있다.

그림 2는 600 cm⁻¹에서 1100 cm⁻¹까지 FTIR 스펙트라를 보여주는데, 띠의 위치가 높게 나타나는 위치가 서로 다른 것으로부터 박막의 결합성분이 다르다는 것을 알 수 있으며, 샘플 1과 2에서는 유기

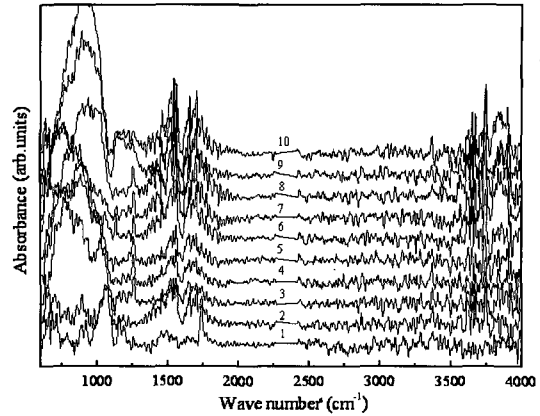


그림 1. 희석된 PMMA처리량에 따른 600 cm⁻¹에서 4000 cm⁻¹까지 FTIR스펙트라.

Fig. 1. FTIR spectra of 600~4000 cm⁻¹ according to the amount of the diluted PMMA treatment.

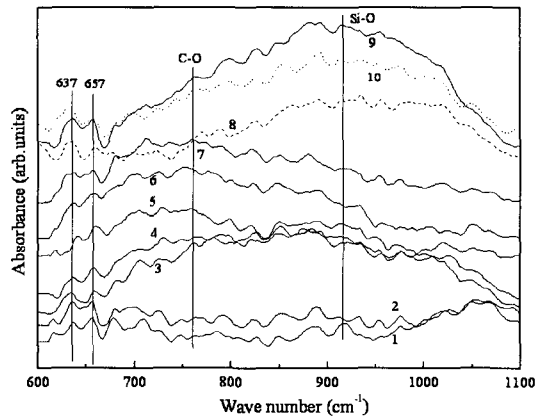


그림 2. 600 cm⁻¹에서 1100 cm⁻¹까지 FTIR 스펙트라.

Fig. 2. FTIR spectra in the narrow range of 600~1100 cm⁻¹.

물 반응에 대한 변화가 크지 않은 것을 알 수 있다. 샘플 3~10에서 유기물 반응에 대한 변화가 크며, 특히 샘플 3~7까지는 red shift가 보여지며, 그 이상에서는 blue shift가 나타났다.

그림 2는 600 cm⁻¹에서 1100 cm⁻¹까지 FTIR 스펙트라이다. 샘플 7과 샘플 8 사이에서 급격한 화학적 변화가 일어났으며, 샘플 3~7에서는 637 cm⁻¹과 657 cm⁻¹의 띠가 660~1100 cm⁻¹ 영역의 넓은 대역으로의 끌림 현상에 의해 대역이 더욱더 넓어

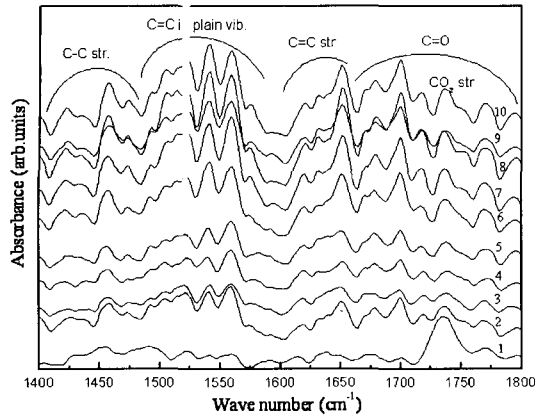


그림 3. 1400 cm^{-1} 에서 1800 cm^{-1} 까지 FTIR 스펙트라.
 Fig. 3. FTIR spectra in the narrow range of 1400~1800 cm^{-1} .

지고 있다. 샘플 8~10에서는 다시 637 cm^{-1} 과 657 cm^{-1} 의 피크가 660~1100 cm^{-1} 영역의 넓은 대역과 분리되었다. 샘플 3과 7은 C-O 결합이 발달해 있으며, monochlorobenzene($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)의 처리량이 많을수록 Si-O 결합이 증가하고 있다.

그림 3은 1400 cm^{-1} 에서 1800 cm^{-1} 까지 FTIR 스펙트라를 나타낸다.

샘플 1의 특성은 확실히 구별되는 것으로 보아 유기 화학적 친핵성 반응이 덜 일어났다는 것을 알 수 있다. 샘플 6~10은 샘플 2~5에 비해 1400~1100 cm^{-1} 영역에서 피크의 강도가 전반적으로 증가한 것을 알 수 있다. 이 영역에서 나타나는 C=C 이중결합 혹은 C=O 이중결합은 유기합성에 있어서 친핵성 반응을 하는데 필수적인 성분이며, 이러한 피크의 발달로부터 박막 내에서 친핵성 반응이 일어나고 있다는 것을 확인할 수 있다.

그림 4는 600~1100 영역에서 일어나는 화학적 변화(chemical shift)에 대하여 자세히 보여주는 그림이다.

600~1100 영역에서 샘플 7은 급격하게 변하고 있는 화학적 변화를 보여 주고 있다. 그림 4(b)는 샘플 2~7까지 서서히 일어나고 있는 red shift에 대하여 설명하고 있다. 샘플 8에서 나타나는 blue shift는 C-H 결합의 축합현상(condensation)에 의한 것이며, 전기음성도가 큰 염소(Cl)의 원자 수가 작아짐에 따라 C-H 결합의 끌림 효과가 사라졌다는 것을 의미한다. C-H 결합의 끌림 효과는 비정질 결정구조를 만드는데 있어서 중요한 역할을 하

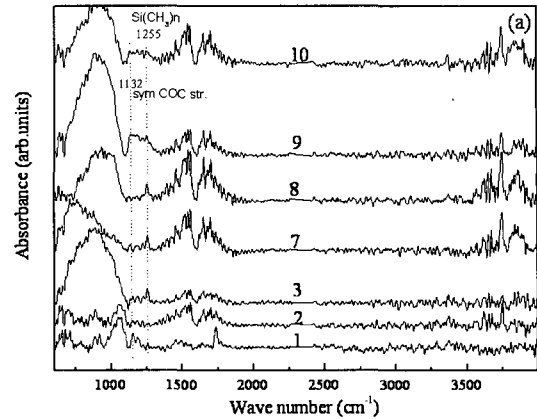


그림 4(a). 샘플 7에서의 화학적 변화.
 Fig. 4(a). Chemical variation of sample 7.

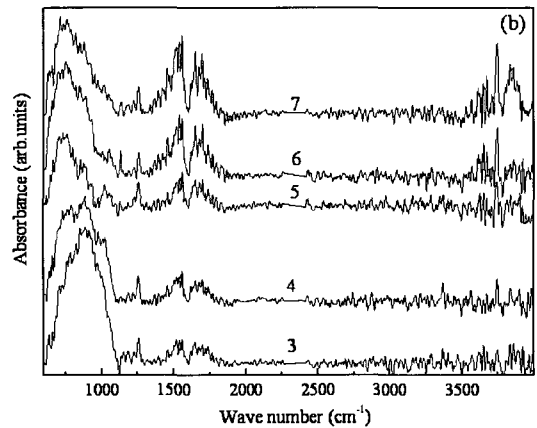


그림 4(b). 샘플 2~7까지 서서히 일어나고 있는 red shift.
 Fig. 4(b). FTIR spectra in the narrow range of 600~1100 cm^{-1} .

며, 이상적인 비정질 결정구조는 유전상수가 낮아서 좋은 절연물질의 특성을 갖는 필수 조건이기도 하다. 그림 5는 샘플 1~10에 대한 박막 표면에서의 누설 전류를 나타낸다.

C-H 결합에서 전자들의 끌림현상은 C-H 결합 길이가 길어지는 효과를 발생시키게 되며 결국 FTIR 분석에 의한 red shift 현상으로 나타나게 된다. 친핵성 반응을 일으키는 샘플 3~7 박막의 표면에서 누설전류가 작게 나타나고 있다. 그림 5(b)에서는 샘플 7에 대한 누설전류가 가장 작은 것을 알 수 있다. 샘플 7에서 나타나는 red shift는 전자

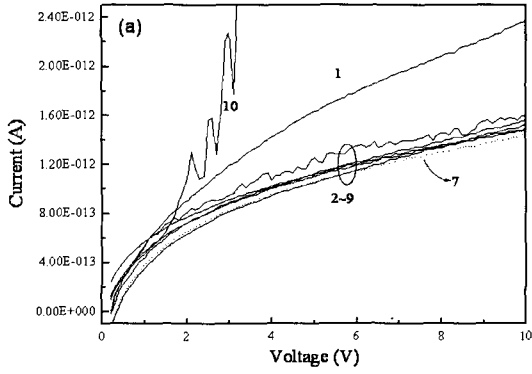


그림 5(a). PMMA 처리된 SiO₂ 박막 표면에서의 누설전류.

Fig. 5(a). Leakage current on the surface of PMMA treated SiO₂ film.

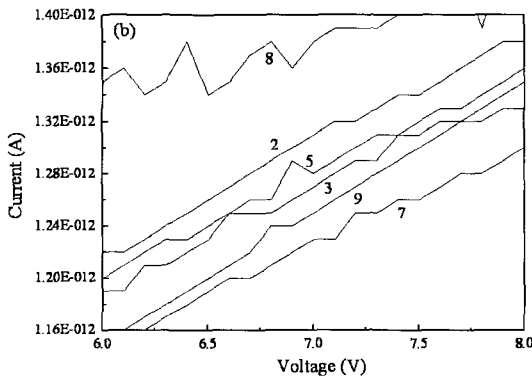


그림 5(b). 샘플 7의 박막 표면에서의 누설전류.

Fig. 5(b). Leakage current of sample 7.

가 충분했던 C=C 이중 결합의 말단에 존재하는 C-H 결합단에서 주변에 존재하는 전기음성도가 큰 Cl 원소에 의한 전자들이 끌림 현상에 의하여 C-C 결합내에 전자들이 공핍되는 현상이 나타나게 된다. 대부분 유기화합물 박막에서는 red shift가 서서히 일어나다가 갑자기 blue shift가 나타나는 것이 일반적이다[1]. C-H 결합길이가 최대한 길어지는 곳은 전자들의 공핍에 의한 끌림이 가장 큰 영역이므로 절연특성이 가장 좋게 나타나기 마련이다. 샘플 8에서는 누설전류가 갑자기 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 6은 샘플 8에서의 blue shift 현상을 자세히 확인하기 위한 그림이다. red shift가 나타나는 3~7까지의 전자 끌림 현상은 샘플 8에서 사라졌으

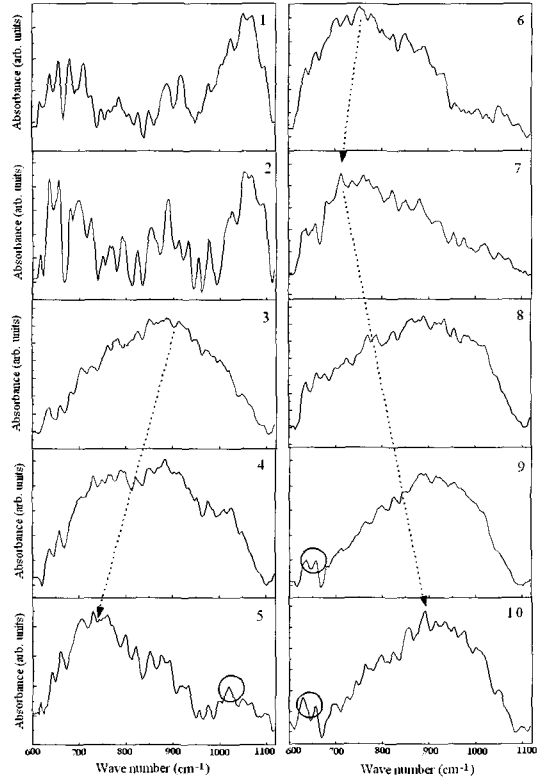


그림 6. PMMA 처리된 유기박막에서의 blue shift.

Fig. 6. Blue shift of PMMA treated SiO₂ film.

며, 샘플 9와 10에서 C-H 결합에 대한 축합현상은 더욱 강하게 일어났으며, 낮은 영역에서의 637 cm⁻¹과 657 cm⁻¹의 피크도 분리되었다. C-H 결합의 길이가 길어지는 red shift 효과는 박막을 cross-link 구조의 비정질 결정구조를 갖게 하며, C-H 결합의 응축에 의한 길이가 짧아지는 효과는 전자들의 층만에 의한 cross-link 구조가 깨어진 비정질 구조를 하게 되므로 박막내의 누설전류를 포함한 구조를 갖게 된다. 그러므로 SiO₂ 산화막의 절연특성을 보상하기 위하여 유기물처리를 할 경우 유기물의 혼합배율에 대한 이해가 필요하며, 소수성이든지 친수성이든지 극성을 갖는다는 것은 분극성을 갖는다는 것과 같고 분극성을 갖게 되면 아무리 작다 하더라도 누설전류가 흐르지 마련이다. 그러므로 소수성과 친수성을 갖는 2가지 유기물의 혼합으로부터 중성영역에서의 반응을 고려한 특히 친핵성 반응이 일어나는 산화막 표면에 대한 유기물 처리가 중요하다고 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 게이트 절연막으로 사용되어지는 SiO₂ 산화막의 절연특성을 개선하기 위해서 유기물처리를 한 뒤 누설전류의 특성을 관찰하였다. SiO₂ 산화막은 친수성의 분극을 띄므로 PMMA를 사용한 용매제를 사용하여 표면을 유기물처리하여 소수성을 갖도록 하는 동시에 중성의 영역에서 나타나는 표면변화를 살펴보았다. 유기물 박막표면에 대한 분석은 FTIR 분석법을 이용하였으며, 중성의 영역을 나타내는 샘플 7에서 전기적인 누설전류가 가장 작은 것을 확인하였다. 샘플 7에서는 전자들의 공핍에 의한 C-H 결합길이가 작아지는 red shift 특성이 관찰되었으며, 샘플 8에서는 전자 충돌에 의한 blue shift가 나타났고 더불어 누설전류도 갑자기 증가하는 것을 확인하였다.

참고 문헌

[1] T. Oh, "Organic thin film transistors using pentacene and SiOC film", IEEE transactions on Nanotechnology, Vol. 5, p. 23, 2006.

[2] M. J. Kellicutt, I. S. Suzuki, C. R. Burr, M. Suzuki, M. Ohashi, and M. S. Whittingham, "Variable-range-hopping conduction and the Pool-Frankel effect in a copper polyaniline vermiculite intercalation compound", Physical Review B., Vol. 47, No. 20, p. 13664, 1993.

[3] P. W. May, S. Hohn, W. N. Wang, and N. A. Fox, "Field emission conduction mechanisms in chemical vapor deposited diamond and diamondlike carbon films", Appl. Phys. Lett., Vol. 27, p. 2182, 1998.

[4] I. Kymissis, C. D. Dimitrakopoulos, and S. Purushothaman, "High-performance bottom electrode organic thin-film transistors", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 48, p. 1060, 2001.

[5] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, and D. G. Schlom, "Pentacene organic thin-film transistors-molecular ordering and mobility", IEEE Electron Device Letters, Vol. 18, p. 87, 1997.

[6] 강만구, 김종대, "플렉시블 염료감응 태양전지 기술", 전기전자재료, 19권, 7호, p. 39, 2006.

[7] T. Oh and H. B. Kim, "Pentacene thin film

transistors on PMMA treated SiO₂", Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol. 7, No. 7, p. 639, 2006.

[8] 김덕규, 유인성, 박준배, "플라즈마 조건 변화에 따른 ITO 특성 분석 및 유기발광소자의 제작에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 18권, 10호, p. 945, 2005.

[9] P. Masri, "Silicon carbide and silicon carbide-based structures: The physics of epitaxy", Surface science reports, Vol. 48, p. 1, 2002.

[10] A. Grill and D. A. Neumayer, "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SIOCH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization", J. Appl. Phys., Vol. 94, p. 6697, 2003.

[11] J. Y. Kim, M. S. Hwang, Y.-H. Kim, H. J. Kim, and Y. Lee, "Origin of low dielectric constant of carbon-incorporated silicon oxide film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition", J. Appl. Phys., Vol. 90, p. 2469, 2001.

[12] J.-H. Yun, E.-S. Choi, C.-M. Jang, and C.-S. Lee, "Effect of post-treatments on atomic layer deposition of TiN thin films using tetrakis (dimethylamido) titanium and ammonia", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, p. L418, 2002.

[13] J. R. Kalnin and E. Kotomin, "Modified maxwell-garnett equation for the effective transport coefficients in inhomogeneous media", J. Phys. A:Math. Gen., Vol. 31, p. 7227, 1998.

[14] P. R. Emtage and W. Tantraporn, "Schottky emission through thin insulating films", Physical Review letters, Vol. 8, No. 7, p. 267, 1962.

[15] J. G. Simmons, "Pools-frenkel effect and schottky in metal-insulator-metal systems", Physical Review, Vol. 155, p. 657, 1967.

[16] C. A. Mead, "Electron transport mechanism in thin insulating films", Physical Review, Vol. 128, p. 2088, 1962.

[17] G. Galli and R. M. Martin, "Structural and electronic properties of amorphous carbon", Phys. Rev. Lett., Vol. 62, No. 5, p. 555, 1989.

- [18] M. A. Tamor and C. H. Wu, "Graphitic network models of diamondlike carbon", J. Appl. Phys., Vol. 67, p. 1007, 1990.
- [19] J. Frenkel, "On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors", Phys. Rev., Vol. 54, p. 647, 1938.
- [20] T. Oh, "Generation of bonding structure due to organic carbon and organometallic carbon as a function of Gas source", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, p. 4103, 2005.
- [21] T. C. Chang, P. T. Liu, Y. S. Mor, S. M. Sze, Y. L. Yang, M. S. Feng, F. M. Pan, B. T. Dai, and C. Y. Chang, "The novel improvement of low dielectric constant methylsilsesquioxane by N₂O plasma treatment", J. Electrochem. Soc., Vol. 146, p. 3802, 1999.