

회전 도포 공정을 이용한 Polymethyl methacrylate(PMMA) 박막의 열처리에 따른 전기적 특성 평가

나문경, 강동필, 안명상, 명인혜, 강영택

한국전기연구원

Electric properties of Polymethyl methacrylate(PMMA) Films to thermal treatment Prepared by Spin Coating

Moon-kyong Na, Dong-pil Kang, Myeog-sang Ahn, In-hye Myung, Young-tae Kang

Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract – Poly(methyl methacrylate) (PMMA) is one of the promising representative of polymer gate dielectric for its high resistivity and suitable dielectric constant. PMMA ($M_w=96700$) films were prepared on p-Si by spin coating method. PMMA were coated compactively and flatly as observes by AFM. MIS(AI/PMMA/p-Si) structure was made and capacitance-voltage (C-V) and current-voltage (I-V) measurements were done with PMMA films for repeated annealing cycles at 100°C. I-V measured at various delay times (0~20sec) showed little change and the absence of hysteresis in the I-V characteristics with delay times, which eliminate the possibility of deep traps in the PMMA films. The observed thermal stability, smooth surfaces, dielectric constant, I-V behavior implies PMMA formed by spin coating can be used as an efficient gate dielectric layer in OTFTs.

1. 서 론

부도체로 여겨졌던 유기물을 전도성 뿐 아니라 반도체의 성질이 나타낼 수 있음이 알려지면서 유기물을 이용한 소재 연구가 많이 이루어지게 되었다[1]. 실리콘 바탕의 기존 무기물 소재를 사용하는 트랜지스터에 비하여, 유기물 소재를 이용한 트랜지스터는 제작 공정이 간단하고 비용이 저렴하며 충격에 깨지지 않고 구부리거나 접을 수 있는 전자 회로 기판 제작이 가능하여 미래의 정보화 산업의 필수적인 요소가 될 것으로 예상되고 있다. 유기 반도체는 특성상 전하 이동도가 낮아 빠른 속도를 필요로 하는 소자에 쓰일 수는 없으나 넓은 면적 위에 소자를 제작하거나 낮은 공정 온도를 필요로 하는 경우 유용하게 사용될 것으로 기대된다. Pentacene를 이용한 유기트랜지스터의 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 하지만 Polyimide를 유기 절연층으로 사용하여 Polyimide내의 immobile charge에 의하여 문턱전압이 크게 증가하는 등의 문제점을 나타나고 있다[2]. 유기 절연막의 필요가 대두되고 있고, 연구도 많이 이루어지고 있으나, 일반적으로 유기 물질들은 유전 상수가 작고 트랜지스터의 특성을 향상시키기 위해서는 개선되어야 하는 부분이 많은 것이 실정이다. 이번 실험에서는 전자 산업에 널리 되고 있는 아크릴계 고분자[2]로 PMMA(Polymethyl methacrylate)를 사용하여 상온에서 간단한 공정으로 박막을 형성하여 유기 절연막으로써의 단일막 특성 평가를 선행하여 후의 유기 박막 트랜지스터의 특성을 향상시킬 수 있도록 유기 절연 단일막의 최적 공정을 알아보고자 하였다.

2. 본 론

PMMA는 Sigma-Aldrich의 분자량 96700인 atactic PMMA를 사용하였고 용매는 anisole (methoxy benzene, Sigma-alidrich)를 사용하였다. 이들은 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 기판은 B가 도핑된 실리콘 기판 <100> (비저항 : 8~12Ωcm)을 자연 산화막을 제거하지 않고 세정을 통하여 유기물과 불순물을 제거하여 사용하였다. 박막 제조 공정은 스픬 코팅을 수행하였다. 용액의 농도와 회전 속도를 변화시켜 박막의 두께를 조절하였다. 박막의 두께는 spectroscopic ellipsometry (SE, J.A. Woollm Co., Model WVASE32)를 사용하여 측정하였다. 박막 표면의 거칠기를 분석은 AFM (Atomic Force Microscopy; Digital Instruments, Nanoscope IIIa, Multi-mode AFM)을 사용하였다. 박막의 전기적 특성을 평가하기 위하여 MIS (Metal/Insulator/Semiconductor) 구조를 만들기 위하여 thermal evaporation 장비를 이용하여 $5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 크기의 aluminum dot를 증착시켰다. MIS 구조를 만든 후 HP4284 multi-frequency LCR meter를 사용하여 PMMA는 1MHz에서 C-V (Capacitance-Voltage) 측정을 하여 박막의 유전 상수 값을 살펴보았다. 또한 I-V (Current-voltage) 특성은 HP5270A semiconductor parameter analyzer를 이용하여 누설전류와 항복전압을 측정하였다. Ramp voltage는 0.8V/min이다. 막의 열처리 온도에 따른 표면 특성 변화를 살피기 위해 Static Contact Angle Goniometer를 사용하여 물과 di-iodomethane을 사용하여 접촉각을 측정하여 Fowkes식을 이용하여 표면에너지를 살펴보았다.

2.2 결과 및 고찰

Fig. 1에 각각 용액의 농도에서 회전 속도를 변화시켜 두께의 변화를 살핀 것이다. 회전 속도가 증가함에 따라 막의 두께는 감소함을 보여주고 있다. 기판의 회전 속도가 증가함에 따라 회전 도포 중 디스펜스 단계에서 용액이 빠른 속도로 기판 위에 펴지게 되고 기판 위에 얇게 펴짐으로써 막의 두께가 감소하게 된다. 막의 두께는 회전 속도가 증가함에 따라 감소하다가 5000rpm 이후에는 그 영향이 적어짐을 알 수 있다. 어느 정도의 회전속도 증가에 따라 막의 두께가 일정해지는 saturation 형태를 보여주고 있다. 그 중 300nm의 박막이 가장 형성이 용이하고 우수한 박막 uniformity를 보여주었다.

Fig. 2에 회전 도포 공정을 통해 코팅된 PMMA 박막의 열처리 온도에 따른 roughness와 표면에너지 변화를 나타내었다. 열처리를 하지 않은 샘플의 경우 roughness값이 0.235nm로 아주 낮게 나타나 공정을 통해 고분자 박막이 실리콘 기판 위에 아주 고르게 코팅되었음을 알 수 있다. 박막 표면의 roughness가 열처리 온도에 따라 약간씩 상승하나 여전히 적은 값을 보여주고 있다.

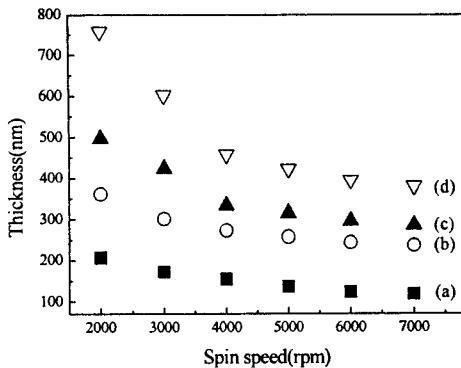


Fig. 1 Thickness variation of PMMA films at different spin speeds and solution concentrations (a)5.65wt% (b) 7.45wt% (c)9.08wt% (d)10.72wt%

유리전이 온도이상에서 열처리를 한 샘플의 경우 roughness가 증가한 것을 알 수 있다. 하지만 여전히 평坦한 표면을 이루고 있음을 알 수 있다. PMMA는 약한 polar 고분자로 contact angle 측정을 통해 $43mJ/m^2$ 으로 낮은 값을 나타냈다. 표면에너지가 낮은 소수성 박막은 위에 증착되거나 코팅될 유기물질의 grain size를 키우고 grain boundary를 줄이는데 용이한 작용을 할 것이라고 기대된다.

열처리 온도에 따른 샘플의 유효 유전상수를 식 (1)을 통해 얻어 Fig. 3에 나타내었다. 열처리를 하지 않고 상온에서 코팅한 샘플의 유전상수는 3.1정도로 나타났다. 스픈 코팅 공정 후 진공 챔버에서 코팅된 샘플을 건조함으로써 박막내의 잔여 용매를 날려보낸 후, 열처리는 PMMA의 유리전이온도인 $108^\circ C$ 보다 낮고 높은 온도인 $70^\circ C$, $100^\circ C$, $150^\circ C$, $200^\circ C$ 에서 각각 1시간동안 처리하였다. 열처리를 하지 않은 PMMA 박막의 유전상수는 1MHz에서 3.2 정도이며, $100^\circ C$ 에서 열처리를 할 까지는 유전상수에 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 유리 전이온도이상에서 열처리를 한 샘플의 경우 유전상수가 감소하고 있다. 열처리 온도에 따른 박막의 표면 분석에서는 큰 변화가 없었으나, 유리전이 온도 이상에서 열처리를 함으로써 고분자 사슬들의 회전이나 비틀림의 열운동이 수반되었고, 또한 박막의 탄성을 급격하게 감소함으로써 박막의 물리적 특성이 아주 저하되어 박막의 특성이 저하되어

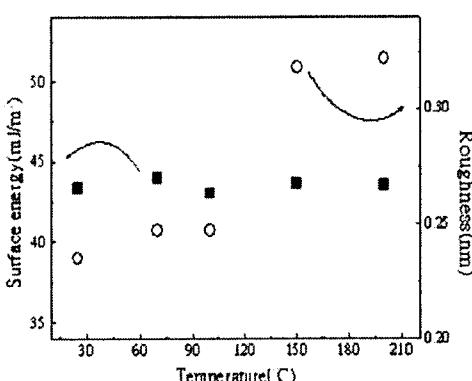


Fig. 2 Surface energy and surface roughness($5\mu m \times 5\mu m$) of PMMA films

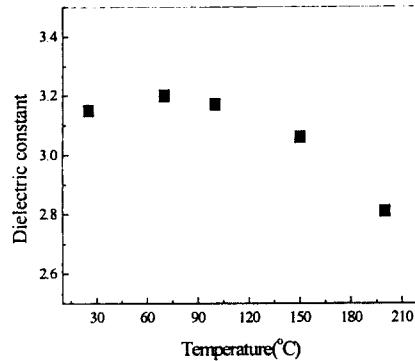


Fig. 3 Dielectric constants of PMMA films at 1MHz with annealing temperature

유전상수 또한 감소하고 있다.

$$k = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{C} \quad (1)$$

C : 박막의 accumulation 캐퍼시턴스

k : 유전체의 유전상수

ϵ_0 : 진공의 유전율 ($8.885 \times 10^{-12} F/cm$)

A : 캐퍼시터 전극의 면적

t : 유전체의 두께

I-V 측정을 통하여 코팅한 막의 누설전류와 항복전압을 Fig. 4에 나타내었다. 유리전이 온도 이후의 막의 물성변화는 I-V 분석에서도 나타났다. 열처리를 하지 않은 샘플과 $70^\circ C$, $100^\circ C$, $150^\circ C$, $200^\circ C$ 에서 각각 1시간동안 처리하였다. 열처리를 하지 않은 PMMA 박막은 $0.340MV/cm$ 까지 $10^{-9} - 10^{-8} A/cm^2$ 정도의 낮은 누설전류 값을 유지하다 급격히 누설전류가 증가하는 breakdown이 일어나고 있다. Breakdown이 일어나기 전까지는 누설전류가 $5V$ 에서 $1 \times 10^{-9} A/cm^2$ 로 누설 전류가 작은 우수한 박막이고 생각된다. $70^\circ C$, $100^\circ C$ 에서 열처리한 박막의 경우 각각 $0.326MV/cm$, $0.451MV/cm$ 의 항복전압 값을 보이고 있다. $70^\circ C$ 열처리 박막 같은 경우는 열처리를 하지 않은 박막과 항복전압 값이 비슷하나, $100^\circ C$ 열처리 샘플 같은 경우 그 값이 좀 더 증가하여 막질이 향상되었음을 알 수 있다. 이는 유전상수 측정 결과에서 $100^\circ C$ 열처리 샘플의 유전상수 값이 약간 증가를 보였던 결과와도 연결된

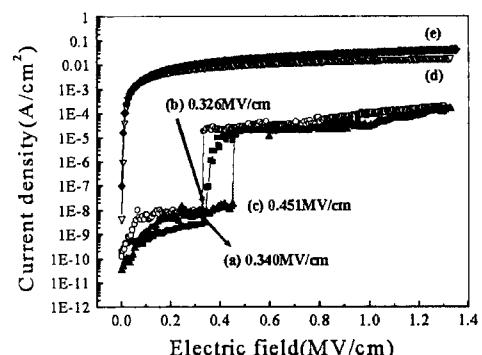


Fig. 4 current-Voltage (I-V) characteristics of the Al/PMMA/p-type Si structure (a)as-coated and annealed at (b) $70^\circ C$ (c) $100^\circ C$ (d) $150^\circ C$ and (e) $200^\circ C$

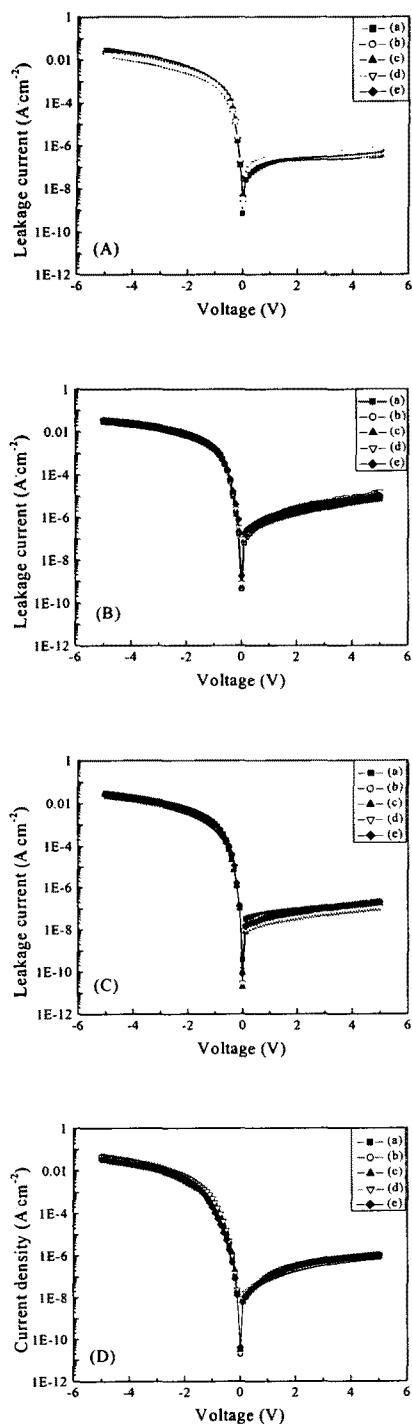


Fig. 5. Variation of current density with voltage
 (A) as-coated (B) 1st cycle (C) 2nd cycle (D) 3rd cycle
 of annealing at 100°C and dealy time (a) 0sec (b) 1sec
 (c) 5sec (d) 10sec (e) 20sec

다. 유리전이 온도가 108°C인 PMMA 박막을 100°C에서 열처리를 함으로써 고분자 사슬들이 회전하거나 움직일

수 있는 열에너지를 얻게 되어 그 결과로 사슬들 사이의 stress가 더 감소한 방향으로 유도되어 막질이 향상된 결과를 얻었다. PMMA는 선형 고분자로 그 형태가 단량체들이 선형적으로 연결된 형태이기에 고리모양이나, 형태가 큰 phenol기와 같은 큰 작용기를 가진 고분자보다 사슬들이 움직임에 제약이 적어 사슬들의 회전으로 stress가 감소한 방향으로 열운동 결과를 얻게 되었다. 하지만 150°C, 200°C에서 열처리를 한 박막의 경우 아주 큰 누설 전류 값을 보이며 박막이 절연층으로써의 역할을 하지 못함을 알 수 있다. PMMA 박막의 경우도 유리전이 온도 이상에서 열처리 한 경우 막의 특성이 아주 저하되므로 PMMA 박막의 경우 최대 작업 온도는 100°C 이하임을 알 수 있다.

Fig. 5에 100°C에서 열처리과정을 반복하여 누설전류를 측정한 그래프를 나타내었다. Deep trap이 존재하게 되면 전압변화에 의한 carrier의 trapping-detraping의 속도차이로 인하여 hysteresis가 발생하게 된다[4]. Delay time을 0초에서 20초까지 증가시킨 측정도 병행하였다. 열처리를 하지 않은 경우의 샘플의 경우 hysteresis가 존재하지 않으며, 열처리 과정을 반복하여도 delay time이 큰 측정에서 hysteresis가 존재하지 않음으로써 deep trap이 존재하지 않는 박막임을 알 수 있다. 그리고 3번의 열처리 과정을 반복하여도 낮은 누설전류를 유지하고 있음으로써 유리전이 온도 이하에서 반복된 열처리 과정에서도 PMMA 박막의 특성이 저하되지 않음을 알 수 있다.

3. 결 론

회전 도포 공정을 이용하여 유기 박막트랜지스터의 gate dielectric으로 사용될 수 있는 고른 PMMA박막을 코팅하였다. dielectric 특성이 좋다고 알려진 비정질 고분자인 PMMA는 상온에서 3.2정도의 유전상수를 나타내었다. 유기 박막 트랜지스터를 제작하며 고분자 dielectric 박막을 형성 후 가열공정이 따르게 된다. PMMA 박막의 유리전이 온도를 전후하여 다른 특성을 보여주고 있다. 유리전이 온도 이상에서 고분자 박막내의 사슬들이 열에너지를 얻음에 따라 사슬들의 회전과 비틀림이 수반된다. PMMA는 선형 고분자로 사슬들의 열운동에 구조적 제약이 적다. 100°C 열처리한 박막의 경우 오히려 이들이 사슬 간의 stress를 줄이는 방향으로 일어나 막의 특성이 증가하나 그 이상의 온도에서는 유전상수가 감소하고, 누설전류가 크게 증가하여 급격한 박막의 특성 저하가 나타난다. PMMA를 사용한 박막의 최대 작업 온도는 100°C이고 열처리 과정을 반복하여도 누설전류가 크게 증가하지 않고 delay time을 증가시킨 측정을 통하여서 deep trap이 존재하지 않은 박막으로 특성이 우수하다고 생각된다.

[참 고 문 헌]

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., Vol. 39, p1098, 1977
- [2] J. M. Shaw, P. F. Seidler, IBM J. RES. & DEV., vol. 45, p3, 2001
- [3] J. Puigdollers, C. Voz, I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, R. Alcubilla, Synthetic metals, Vol. 146, p. 355, 2004
- [4] S. Angappane, N. Rajeev Kini, T.S. Natrajan, G. Rangarajan, B. Wessling, Thin Solid Films, Vol. 417, p202, 2002