

## 플라즈마 중합법에 의한 게이트 절연박막의 제작 및 특성

(Fabrication and Characterization of Gate Insulator Thin Films prepared by Plasma Polymerization)

손영도\* · 황명환 · 임재성 · 신백균\*\*

(Young-Do Son · Myung-Whan Hwang · Jae-Sung Lim · Paik-Kyun Shin)

### Abstract

Polymer thin films were prepared by capacitively coupled plasma polymerization process for application of gate insulator. The polymer thin films revealed to form polymer layers with original properties of the monomer. Among the plasma polymer thin films, the styrene polymer having large number of phenyl sites revealed higher dielectric constant of  $k=3.7$  than that of conventional polymer. The plasma polymerized styrene thin film revealed no hysteresis characteristics and low leakage current density of  $1 \times 10^{-8} [\text{Acm}^{-2}]$  at field strength of  $1 [\text{MVcm}^{-1}]$ , which measured by I-V and C-V measurements using MIM and MIS devices.

Key Words : Plasma Polymer, Gate Insulator Thin Film, Leakage Current Density, Organic Semiconductor Device

### 1. 서 론

현재 유기 반도체 소자에 사용되는 절연막은 무기 절연체와 유기 절연체가 있다. 무기 절연체의 경우 기존 반도체 소자에서 적용되던 물질을 그대로 사용할 수 있으나, 유연성(flexibility)을 장점으로 하는 유기 반도체에는 유기 고분자 기반 절연막을 사용하는 것이 더 적합하다. 또한 유기 절연체는 평탄화도 및 화학구조 도입에 의한 특성의 제어가 용이하기 때문

에 무기 절연체를 대체할 수 있는 신규물질로서 많은 연구 개발이 이루어지고 있다[1]. 이러한 유기전자 소자를 구현하기 위해서는 적합한 유기 절연체를 찾고, 안정성이 다소 떨어지는 활성체를 대신할 신반도체 물질을 찾는 것이 큰 이슈이다. 먼저 유기 절연막에 요구되는 특성으로는 전기적으로 우수한 절연특성, high/low-k의 유전특성, 초박막 유기층의 제조, 공정상에 노출되는 화학물질에 안정한 내화학성, 플렉서블 기판에서 소자를 제작하기 위한 낮은 공정 온도 및 소자의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 유기 반도체와 절연체의 우수한 계면특성과 모폴로지(morphology)가 요구되며, 이러한 요구조건을 만족할 유기 소자의 고기능성 절연체 박막제작이 필연적이다[1-2].

\* 주저자 : 인천대학교 안전공학과 박사과정  
\*\* 교신저자 : 인하대학교 전기공학부 부교수  
Tel : 032-860-7402, Fax : 032-863-5822  
E-mail : shinsensor@inha.ac.kr  
접수일자 : 2011년 10월 18일  
1차심사 : 2011년 11월 1일  
심사완료 : 2011년 11월 16일

플라즈마 화학반응에 의한 유기박막의 합성은 유기물과 무기물의 다양한 화합물을 비교적 용이하게 합성하는 것이 가능하고 또한 기체의 방전에 의해 반응이 유기되기 때문에 고체의 표면처리나 박막형성에 효과적이다. 플라즈마 중합은 개시 모노머(monomer)의 분자구조와는 다른 망목상의 가교된 구조를 가지고 있으며, 내열성, 내마모성, 내약품성, 절연성 등이 우수하기 때문에 층간 절연막, 반도체 소자의 보호막, 고분자 특수코팅 소재 등 기능성 박막 응용 개발에 관심이 집중되는 분야이다. 플라즈마 중합박막은 유기 및 유기 금속의 가스 상태 모노머들이 플라즈마 방전 상태에서 기판 표면에 가교밀도가 매우 높은 박막형태로 합성되는 것을 말한다. 플라즈마 상태에 주입되는 단량체 분자들은 대부분의 경우 플라즈마 에너지에 의해 활성화 입자 상태로 존재하며 주입 단량체의 부분적인 화학적 구조만 보존되고 강력한 가교(cross-link) 결합특성과 불규칙적인 구조를 가지게 된다. 플라즈마 고분자의 구조 및 물성은 압력, 모노머 유량, 모노머 종류, 기판 온도, 방전 전압/방식 및 바이어스 전압 등의 플라즈마 공정 인자에 의해서 정밀조절이 가능하며 여러 가지 변수로 제조할 수 있다. 그러나 플라즈마 중합법은 글로우 방전 하에서 이온, 원자, 라디칼 활성화된 여기 분자 등 활성종의 생성과정과 이들 활성 종의 중합반응이 매우 복잡하고 동일한 중합장치를 이용해도 반응기내의 압력, 모노머 유량 및 방전 전류의 크기에 따라 중합 막의 형태와 분자구조가 달라지기 때문에 특히 분자 구조나 고체 구성에 밀접한 관계를 가진 유전 특성의 기구해석에 대하여는 아직 불명확한 점이 많이 남아있다[3-5].

본 연구에서는 유기박막트랜지스터 소자 특성에 영향을 미치는 유기반도체와 절연체 계면의 거칠기, 고분자의 화학적 조성, 표면에너지 등의 고분자 층 표면 특성을 고려하기 위해 유기 박막 트랜지스터에 사용되는 poly(methyl methacrylate), poly(vinyl acetate), poly(styrene), poly(thiophene)와 같은 고분자를 게이트 절연막으로 사용하고자 플라즈마 중합 고분자 박막을 제작하였고, 유전 및 절연 특성을 확인해 보았다. 고체상태에서 투명하고 무색을 나타내며 성형성과 전기절연성 및 착색성이 우수하여 각종 전자부품의 제

료나 광전도성 박막 등에 응용되고 있는 대표적인 범용수지이면서, phenyl기를 함유한 styrene 고분자를 선택하여 유기박막 트랜지스터 및 유기 메모리의 동작특성에 가장 기본이 되는 MIM(metal-insulator-metal) 소자와 pentacene을 활성층으로 사용하는 MIS(metal-insulator-semiconductor) 소자를 제작하여, 각 소자의 전기적 특성을 확인함으로써 플라즈마 고분자의 유기전자 소자 응용을 위한 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험

플라즈마 중합법으로 제작한 고분자 박막의 기판은 ITO가 코팅된 유리기판( $12[\Omega/\square]$ 의 면 저항)을 사용하였다. 기판은 acetone, ethanol, decorex, DI water 순서로 각각 10분씩 초음파 세척하였다. 세척한 ITO 기판은 추가로 Ar 플라즈마 표면처리를 수행하여 표면의 잔류 오염물질을 제거하였다. 플라즈마 표면처리와 고분자 절연층의 플라즈마 중합은 한 장비로 수행되었으며, 장비의 전체적인 개략도는 참고문헌에 나와 있다[6]. 플라즈마 발생 전원으로는 13.56[MHz]의 RF 플라즈마 발생기(RF Plasma Generator, AUTO ELEC. ST-500, 600[W])를 사용하였고, 임피던스 매칭을 위해서 매칭 박스(Matching Box, Load Coupler LC-1000)를 설치하였다. 가스의 유입은 방전관 내부로 캐리어 가스가 유입될 수 있도록 하고, 반응기 안으로 모노머 가스가 유입될 수 있도록 하기 위해 두 개의 가스공급원을 각각 설치하였으며, 유량조절장치(Mass Flow Controller, FC-280, Tylan)를 사용하여 아르곤 캐리어가스 유량을 조절하여 방전관으로 유입되도록 하였다. 또한 증착효율을 향상시키기 위해 기판 self-bias를 제거할 목적으로 기판거치대에 RF bias를 인가하였다. 제조된 플라즈마 중합 고분자 박막을 핫플레이트로 100[°C]에서 5분간 베이킹하였다. 플라즈마 중합된 고분자 절연막의 특성을 조사하기 위한 MIS 소자에는 대표적인 p-type 유기 반도체인 pentacene을 사용하였고, 쇼트키 배리어 특성을 고려해서 source/drain 전극으로는 5.1 eV의 일함수를 가지는 Au(gold)를 사용하여 소자를 제작하였다. 활성

층 물질로서 잘 알려진 pentacene은 1[Å/s]의 증착 속도로 약 60[nm] 두께로 진공열증착하였고, Au는 100[nm] 두께로하여 2×2[mm]의 크기로 소자를 제작하였다. I-V 측정장비로 Source Measurement Unit(SMU : Keithley. Model 2400 및 236)을 사용하였고, C-V 측정장비로 Keithley 590 C-V Analyzer를 사용하였다. 측정장비는 GPIB 인터페이스를 사용하고 PC와 LabVIEW 프로그램을 이용하여 측정 데이터를 취득하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 고분자 종류에 따른 절연 박막의 각 반응기들을 분석하기 위해 KBr 단결정 기판 위에 막을 성장시킨 후 진공 적외선 흡수 분광기(FT-IR : Fourier Transform-Infrared Spectra)를 사용하여 측정하였다. 본 실험에서는 300[nm] 이하의 두께로 플라즈마 고분자를 형성하였다. 제조된 plasma polymerized Methyl Methacrylate(ppMMA), plasma polymerized Vinyl Acetate(ppVA), plasma polymerized Styrene(ppS), plasma polymerized Thiophene(ppTh)와 같은 고분자 박막을 진공 FT-IR로 측정하여 각 반응기를 분석하였다. 900~650[cm<sup>-1</sup>] 및 3080~3010[cm<sup>-1</sup>] 범위는 Aromatic compound(방향족 화합물)의 결합은 단량체인 모노머의 고유 특성을 보여주고 있다. 또한 1625~1430[cm<sup>-1</sup>] 범위는 C-C bonds로 방향족 링의 결합을 보여준다. 따라서 플라즈마 중합 기법으로 모노머의 고유특성을 지닌 고분자를 성공적으로 제조할 수 있었다.

ITO-glass 위에 증착된 플라즈마 중합 고분자를 접촉각 측정 장비를 이용하여 표면에너지 값을 구할 수 있었다. 최근 문헌에서는 표면에너지 값이 그 위에 증착되는 pentacene 박막의 결정화에 기여한다고 밝히고 있다[7]. 비교적 높은 표면에너지 값은 pentacene의 높은 결정화를 가져오고 그 영향으로 pentacene 그레인 크기의 증가는 통상적인 건식 증착 방법으로 제조되는 유기 반도체 박막의 경우 계면의 많은 공공(void)들이 존재하며, 소자로서의 좋지 않은 영향을 미친다[8].

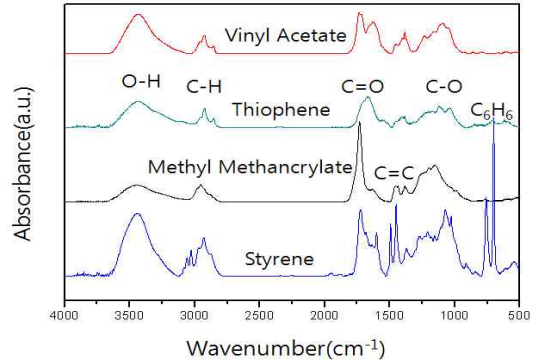


Fig. 1. FT-IR Spectra of Plasma Polymerized Polymer Layers  
그림 1. 플라즈마 중합 고분자층의 FT-IR 스펙트럼

그림 2는 플라즈마 중합 고분자 박막에 DI-water 및 Diiodomethane 두 가지 용액을 이용하여 접촉각을 측정한 결과이며, 통상적인 플라즈마 고분자들은 높은 표면에너지 값을 갖는데, 아래 식으로 계산된 플라즈마 중합 고분자 박막은 비교적 표면에너지가 낮은 42~47[mJ/m<sup>2</sup>] 정도임을 확인하였고, 이는 보고된 pentacene 유기 반도체층의 표면에너지(42~48 [mJ/m<sup>2</sup>])와 유사한 값이다[9-10]. 또한 절연층과 pentacene 유기 반도체층의 표면에너지를 동일하게 맞추면 thin-film phase가 많아져 전하이동도를 향상시킨 결과도 있다[11].

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{pl} = 2(\gamma_s^d \gamma_{pl}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{pl}^p)^{1/2}$$

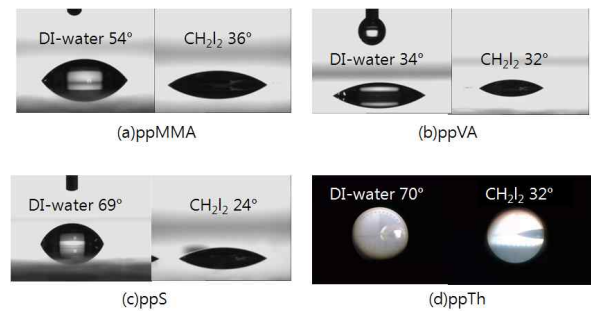


Fig. 2. Optical Microscopy Images of DI-Water(left) and Diiodomethane(right) Drop on the Surface of Plasma Polymerized Polymer Layers  
그림 2. 플라즈마 중합 고분자층 표면의 증류수(왼편) 및 Diiodomethane(오른편) 방울의 광학현미경 이미지

그림 3은 플라즈마 중합법을 사용하여 플라즈마 중합 고분자 종류에 따른 표면거칠기를 확인하기 위해 Atomic force microscopy(AFM)를 이용했고, 각각의 고분자 플라즈마 중합 박막의 RMS값은 0.2~0.3[nm]로 낮은 표면거칠기를 확인할 수 있었다. 최근 문헌에 따르면 다른 유기 절연체 비해 ppS 위에 증착된 pentacene의 그레인 사이즈가 다소 작은 경향을 보인다. 그럼에도 불구하고도 우수한 전기적 특성을 나타내고 있으며, 극성인 PVA보다 비극성인 ppS를 사용한 경우 p-type과 n-type 소자의 hysteresis를 감소시키고 전하이동도를 향상시킬 수 있다는 결과가 있다 [12-13]. 플라즈마 중합 절연박막의 유전상수 (K)를 계산하는 식은 아래와 같다 : D와 A는 플라즈마 중합 고분자의 두께와 면적이고,  $\epsilon_0$ 는 진공중 유전율로  $8.85 \times 10^{-14} [F \cdot cm^{-1}]$ 이다.

$$K = C \frac{D}{\epsilon_0 A}$$

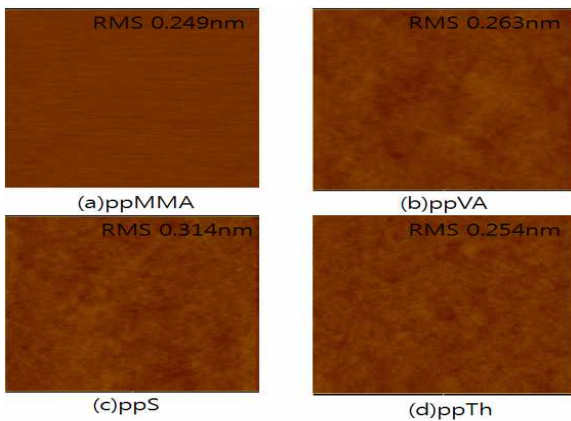


Fig. 3. Atomic Force Microscopy Images(2×2(μm)) of Surface of Plasma Polymerized Polymer layers.

그림 3. 플라즈마 중합 고분자층 표면의 AFM 이미지(2×2(μm))

또한 0.5×0.5[mm] 및 2×2[mm]의 전극면적을 사용한 경우 Table 1에서 확인할 수 있듯이 약 3.7의 유전상수를 산출하였고, 이 수치는 통상적인 고분자 합성 기법으로 제작되는 polystyrene(k=2.2) 보다 높은 값이다[14].

표 1. 플라즈마 중합 고분자 박막의 유전상수  
Table 1. Dielectric Constant of Plasma Polymerized Polymer Thin Films

	A([cm <sup>2</sup> ])	D([nm])	C([nF])	K
ppMMA	0.04	130	1.0	3.7
ppVA	0.04	198	1.5	5.6
ppS	0.04	202	0.7	3.7
ppTh	0.25	297	1.5	2.0

그림 4는 전계강도와 전류밀도와의 관계를 나타낸 것으로, phenyl기가 많이 포함되어 있으면서, 성형성과 전기 절연성이 우수한 범용 수지이고, pentacene 유기반도체층의 유사한 표면에너지 값을 가지면서, hysteresis를 감소시키고, 전하이동도를 향상시킬 수 있는 styrene 모노머를 선택하여 MIM 소자를 제작하였다. 이때 ppS 박막의 두께는 SEM 이미지로 약 202[nm] 임을 확인할 수 있었고, 전계강도 vs 누설전류의 양은 다른 고분자 절연체 대비 전계강도 1[MVcm<sup>-1</sup>]에서 전류밀도 1×10<sup>-8</sup>[Acm<sup>-2</sup>] 정도의 낮은 값을 가지는 우수한 절연특성을 확인할 수 있었다.

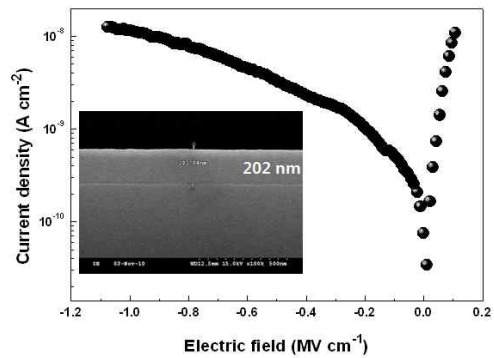


Fig. 4. J-E Characteristics of ITO-plasma polymers-Au(MIM) Device(Inset : cross sectional image of the plasma polymerized styrene on Si-wafer using field emission-scanning electron microscopy)

그림 4. ITO-plasma polymer-Au(MIM) 소자의 J-E특성(사진 : Si웨이퍼 위에 올린 플라즈마 중합 스타이렌 박막의 FESEM 이미지)

그림 5는 주파수 100[kHz]에서 MIS 소자의 C-V 특성을 측정된 결과이며, 이상적인 곡선에 근접함을 확

인하였다. 절연체와 반도체 계면에서의 트랩전하 및 절연체 안에서의 모바일전하 그리고 절연체 안에서의 트랩전하들로 인하여 hysteresis 현상을 볼 수 있는데, 제작된 MIS 소자의 경우 이상적인 데이터를 확인할 수 있었다. 절연체 내의 모바일전하 및 트랩전하들은 내부에 존재하거나 전극으로부터 주입되어 존재하게 된다[1]. 통상적으로 화학적 결합에 의해서 발생되는데 이것은 플라즈마에 의해 강력히 가교 결합된 우수한 ppS 박막에 의한 것으로 사료되며, pentacene과 ppS의 우수한 계면 특성에 의한 것으로 hysteresis가 거의 없는 것으로 판명되었다.

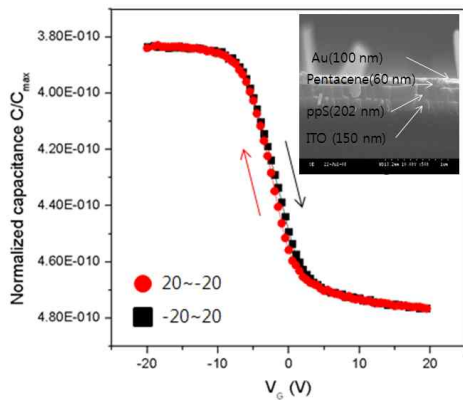


Fig. 5. C-V characteristics of ITO-plasma polymerized styrene-pentacene(MIS) capacitor at ac signal frequency(100(kHz)). The bias voltages were swept from -20 to +20 and from +20 to -20(Inset : cross sectional image of the MIS capacitor using field emission-scanning electron microscopy)

그림 5. ITO-plasma polymerized styrene-pentacene(MIS) 커패시터의 ac 신호 주파수에서의 C-V 특성(100(kHz)). 바이어스 전압은 -20에서 20(V)로 하고, 다시 +20에서 -20으로 스위칭(사진 : MIS 커패시터의 FESEM 이미지)

#### 4. 결 론

플라즈마 중합법으로 제작된 고분자 절연박막은 모노머 고유의 특성을 유지하며 고분자 박막이 형성됨을 확인할 수 있었다. 그 중에서도 phenyl기를 많이 함

유하는 styrene 고분자는 통상적인 중합법으로 제작된 고분자 박막 대비  $k=3.7$ 의 높은 유전상수 값을 보였으며, MIM 및 MIS 소자의 I-V 및 C-V 측정을 통하여 플라즈마 중합 styrene 고분자 박막은 전계강도  $1[MVcm^{-1}]$ 에서 전류밀도  $1 \times 10^{-8}[Acm^{-2}]$  수준의 낮은 누설전류를 보이고 히스테리시스 거의 없는 우수한 절연체 박막임이 판명되었다. 결과적으로 유기박막 트랜지스터 및 유기 메모리 등 플렉서블 유기전자소자용 절연체 박막으로의 응용이 기대된다. 앞으로도 단량체의 고유 특성을 유지하고 외부 환경에 강한 가교 구조를 지닌 기능성 박막의 제작이 가능하여 유기 전자소자로서의 응용이 가능하다는 것을 확인하였다.

#### References

- [1] H. Klauk, Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications, WILEY-VCH GmbH, Chapter 6, 2006.
- [2] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, "Pentacene-based Organic Thin-Film Transistors", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 44, Iss. 8, pp. 1325-1331, Aug. 1997.
- [3] C. Zhang, J. Wyatt, and D. H. Weinkauff, "Carbon Dioxide Sorption in Conventional and Plasma Polymerized Methyl Methacrylate Thin Films", Polymer, Vol. 45, Iss. 22, pp. 7665-7671, Oct. 2004.
- [4] Y. V. Pan, E. Z. Barrios, D. D. Denton, "In situ FTIR Investigation of MMA Plasmas, Plasma-polymerized Films, and Reaction Mechanisms", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., Vol. 36, Iss. 4, pp. 587-602, Mar. 1998.
- [5] S. Morita, J. Tamano, S. Hattori, and M. Ieda, "Plasma Polymerized Methyl-Methacrylate as an Electron-Beam Resist", J. Appl. Phys., Vol. 51, Iss. 7, pp. 3938-3941, Jul. 1980.
- [6] J. S. Lim and P. K. Shin, "Improved Performance of Organic Light-Emitting Devices with Plasma Treated ITO and Plasma Polymerized Methyl Methacrylate Buffer Layer", Appl. Surf. Sci., Vol. 253, Iss. 8, pp. 3828-3833, Feb. 2007.
- [7] J. H. Park, J. H. Bae, W. H. Kim, S. D. Lee, J. S. Gwang, D. W. Kim, J. C. Noh, and J. S. Choi, "The Surface Energy-dictated initial Growth of a Pentacene Film on a Polymeric Adhesion Layer for Field-Effect Transistors", Solid-State Electronics, Vol. 54, Iss. 12, pp. 1650-1656, Dec. 2010.
- [8] H. W. Zan and C. W. Chou, "Effect of Surface Energy on Pentacene Thin-Film Growth and Organic Thin Film Transistor Characteristics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 48, No.3, pp.031501, Mar. 2009).
- [9] Y. Jang, D. H. Kim, Y. D. Park, J. H. Cho, M. Hwang, and K. Cho, "Low-Voltage and High-Field-Effect Mobility

- Organic Transistors with Polymer Insulator”, Appl. Phys. Lett., Vol. 88, Iss. 7, pp.072101, Feb. 2006.
- [10] M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, T. Kamata, M. Matsuzawa, and T. Kawai, “Surface Potential Control of an Insulator Layer for the High Performance Organic FET”, Synthetic Metals, Vol. 137, Iss. 1-3, pp. 967-968, Apr. 2003.
- [11] W. Y. Chou, C. W. Kuo, H. L. Cheng, Y. R. Chen, F. C. Tang, F. Y. Yang, D. Y. Shu, and C. C. Liao, “Effect of Surface Free Energy in Gate Dielectric in Pentacene Thin-Film Transistors”, Appl. Phys. Lett., Vol. 89, Iss. 11, pp. 112126, Sep. 2006.
- [12] S. Y. Yang, K. Shin, and C. E. Park, “The Effect of Gate-Dielectric Surface Energy on Pentacene Morphology and Organic Field-Effect Transistor Characteristics”, Advanced Functional Materials, Vol. 15, Iss. 11, pp. 1806-1814, Nov. 2005.
- [13] M. H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti, and T. J. Marks, “Gate Dielectric Chemical Structure-Organic Field-Effect Transistor Performance Correlations for Electron, Hole, and Ambipolar Organic Semiconductors”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 287, Iss. 39, pp. 12851-12869, Sep. 2006.
- [14] C. Riedel, G. A. Schwartz, R. Arinero, G. Leveque, A. Alegria, and J. Colmenero, “Nanoscale Dielectric Properties of Insulating Thin Films: From Single Point Measurements to Quantitative Images”, Ultramicroscopy, Vol. 110, Iss. 6, pp. 634-638, May 2010.

◇ 저자소개 ◇



**손영도 (孫瑩道)**

1973년 6월 1일생. 2001년 경남대학교 재료공학과 졸업(석사). 2006년~현재 인천대학교 안전공학과 박사과정. 2008년~현재 유비에스 아이엔씨(주).



**황명환 (黃明煥)**

1955년 2월 10일생. 1980년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1983년 니혼대학 졸업(석사). 1987년 일본 니혼대학 졸업(박사). 1987~1989년 일본 니혼대학 이공학연구소 연구원. 1989~1990년 일본노동성 산업안전연구소 연구원. 1990년~현재 인천대학교 안전공학과 교수. 2003~2004년 Texas Tech. Univ. 방문교수.



**임재성 (林栽星)**

1976년 7월 11일생. 2003년 강원대학교 신소재공학과 졸업. 2005년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2009년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사). 2009~2010년 인하대학교 박사후연구원. 2011년~현재 하나마이크론 주식회사 연구소 책임연구원.



**신백균 (申白均)**

1966년 12월 6일생. 1990년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1992년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2000년 독일 Univ. Erlangen-Nuernberg 대학원 전기전자공학부 졸업(박사). 2004년~현재 인하대학교 전기공학부 조교수/부교수. 2008~2010년 인하대학교 IT공과대학 부학장. 2008년~현재 한국조명·전기설비학회 평의원.  
Tel : (032)860-7402  
Fax : (032)863-5822  
E-mail : shinsensor@inha.ac.kr