Spin coating 공정을 이용한 Polymethyl methacrylate (PMMA) 박막의 polymer gate dielectric layer로써의 특성평가

나문경, 강동필, 안명상, 명인혜, 강영택
한국전기연구원

Properties of Polymethyl methacrylate (PMMA) for Polymer Gate Dielectric Thin Films Prepared by Spin Coating

Moon-kyong Na, Dong-pil Kang, Myeog-sang Ahn, In-hye Myoung, Young-taec Kang
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) is one of the promising representive of polymer gate dielectric for its high resistivity and sutible dielectric constant. PMMA (Mw=96700) films were prepared on p-Si by spin coating method. PMMA were coated compactively and flatly as observeed by AFM. MIS (Al/PMMA/p-Si) structure was made and capacitance-voltage (C-V) and current-voltage (I-V) measurements were done with PMMA films for different thermal treatment temperature. PMMA films were showed proper dielectric constant and breakdown voltage. Above the glass transition temperature PMMA films degraded. C-V measured at various frequencies, dielectric constant increased a little. The absence of hysteresis in the C-V characteristics, which eliminate the possibility of mobile charges 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.

Key Words : PMMA, Spin coating, annealing, dielectric property

1. 서 론

부도체로 여겨졌던 유기물이 전도성 뿐 아니라 [1] 반도체의 성질이 나타낼 수 있음이 알려지면서 유기물을 이용한 소재 연구가 많이 이루어지게 되었다. 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 면적위에 소자를 제작하거나 낮은 공정 온도를 필요로 하는 경우 유용하게 사용될 것으로 기대된다[2]. Pentacene을 이용한 유기트랜지스터의 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 하지만 Polyimide를 유기 절연층으로 사용하여 Polyimide내의 immobile charge에 의하여 문턱전압이 크게 증가하는 등[2]의 문제점을 나타나고 있다. 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 고분자로 PMMA (Polymethyl methacrylate)를 사용하여 상온에서 간단한 공정으로 박막을 형성하여 유기 절연막으로써의 단일막 특성 평가를 선행하여 후의 유기 박막 트랜지스터의 특성을 향상시킬 수 있도

록 유기 절연 단일막의 최적 공정을 알아보고자 하였다.

2. 실 험

PMMA는 Sigma-Aldrich의 분자량 96700이고 유리전이 온도가 108℃인 atatic PMMA를 사용하였고 용매는 anisole (methoxy benzene, Sigma-alidrich)를 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 스핀 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. 막의 열처리 온도에 따른 표면 특성 변화를 살피기 위해 Static Contact Angle Geniometer를 사용하여 물과 di-iodomethane을 사용하여 접촉각을 측정하여 Fowkes 식[3]을 이용하여 표면에너지를 살펴보았다. 박막의 전기적 특성을 평가하기 위하여 MIS (Metal/Insulator/Semiconductor) 구조를 만들기 위하여 thermal evaporation 장비를 이용하여 $5.0\times10^{-3}cm^2$ 크기의 aluminum dot를 증착시켰다. MIS 구조를 만든 후 HP4284 multi-frequency LCR meter를 사용하여 -50V~0V의 영역에서

Table 1. Solution concentrations of PMMA/anisole solution

PMMA/anisole	wt%
0.06g/cc	5.65
0.08g/cc	7.45
0.10g/cc	9.08
0.12g/cc	10.72

semiconductor parameter analyzer를 이용하여 frequency를 1KHz~1MHz 영역에서 변화시키며 C-V (Capacitance-Voltage) 측정을 하여 박막의 캐패시턴스 값과 유효 유전 상수 값을 살펴보았다. 또한 I-V (Current-voltage) 특성은 HP5270A 누설전류와 항복전압을 측정하였다. Ramp voltage는 0.8V/min 였다.

3. 결과 및 고찰

회전 도포시 용액은 사용하는 유기 물질을 충분히 녹일 수 있는 용액이어야 한다. 고분자 물질의 dielectric 특성이 뛰어나도 이를 녹일 수 있는 적절한 용매가 없으면 회전 도포법을 사용할 수가 없다. Table 1. 에 회전도포에 사용한 PMMA 용액의 농도를 나타내었다. 회전도포의 경우 용액의 농도에 따라 박막의 두께 조절이 가능하다. 하지만 용액의 농도가 높을 경우에는 코팅 시 박막의 uniformity에 영향을 끼치게 된다.

Fig. 1에 각각 용액의 농도에서 회전 속도를 변화시켜 두께의 변화를 살핀 것이다. 회전 속도가 증가함에 따라 막의 두께는 감소함을 보여주고 있다. 기판의 회전속도가 증가함에 따라 회전 도포 중 디스펜스 단계에서 용액이 빠른 속도로 기판 위에 퍼지게 되고 기판 위에 얇게 퍼짐으로써 막의 두께가 감소하게 된다. 막의 두께는 회전 속도가 증가함에 따라 감소하다가 5000rpm 이후에는 그 영향이 적어짐을 알 수 있다. 어느 정도의 회전

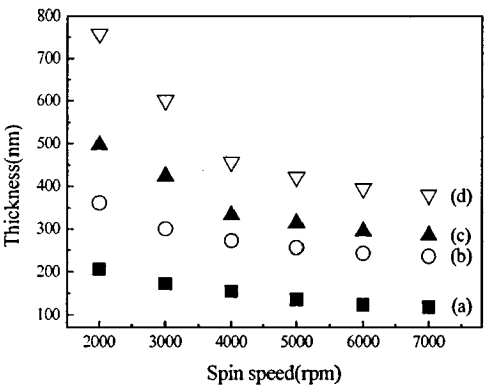
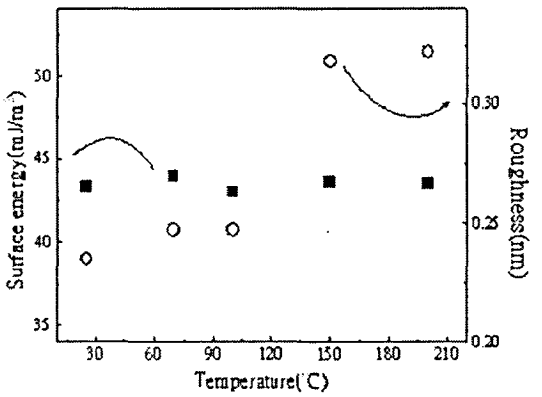


Fig. 1 Thickness variation of PMMA films at different spin speeds and solution concentrations (a)5.65wt% (b)7.45wt% (c)9.08wt% (d)10.72wt%

Fig. 2 Surface energy and surface roughness(5㎛x5㎛) of PMMA films



속도 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

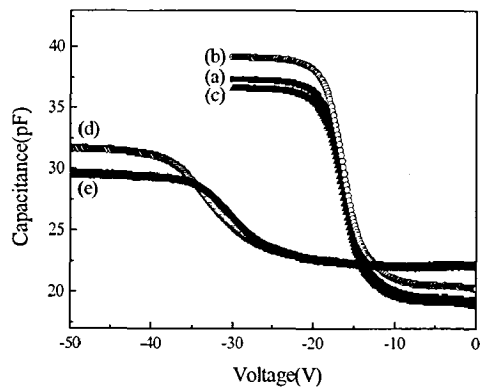


Fig. 3 Capacitance-Voltage (C-V) characteristics of the Al/PMMA/p-type Si structure of 1MHz (a)as-coated and annealed at (b)70℃ (c)100℃ (d)150℃ and (e)200℃

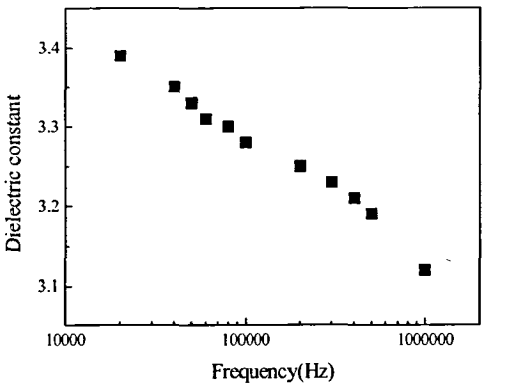


Fig. 4 Dielectric constant of PMMA films at various frequency of as-coated sample

roughness가 열처리 온도에 따라 약간씩 상승하나 여전히 적은 값을 보여주고 있다. 유리전이 온도이상에서 열처리를 한 샘플의 경우 roughness가 증가한 것을 알 수 있다. 하지만 여전히 평탄한 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.

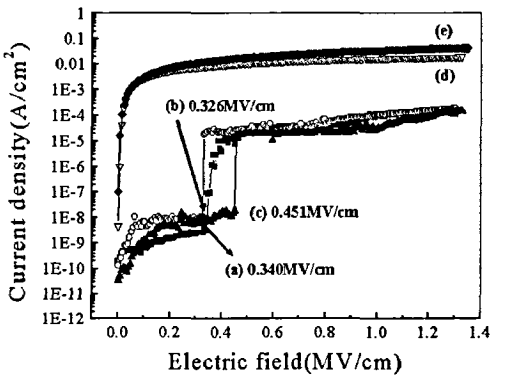


Fig. 5 current-Voltage (I-V) characteristics of the Al/PMMA/p-type Si structure (a)as-coated and annealed at (b)70℃ (c)100℃ (d)150℃ and (e)200℃

Capacitance-voltage분석 을 통해 Fig. 3과 같은 C-V 곡선을 얻을 수 있었다. Accumulation 캐패시턴스를 통하여 열처리를 하지 않은 PMMA 박막의 유전상수는 1MHz에서 3.1의 값을 얻을 수 있었다. 열처리 온도에 따른 박막의 C-V curve에서 hysteresis가 나타나지 않음을 통해 박막 내의 mobile 전하가 없음을 확인할 수 있었다. 유리전이 이전의 온도의 열처리까지는 막의 큰 특성 변화를 보이지 않으나, 유리전이 온도 이상에서 열처리 후 막의 flat band voltage shift가 심화되고, 유전 상수가 감소하였다. Fig. 4에 열처리를 하지 않은 샘플의 유전상수의 frequency의 의존성을 나타내었다. 고분자 물질에 극성이 강한 작용기가 포함되어 있으면 유전상수의 frequency에 대한 영향은 크게 나타나게 되는데 PMMA 박막의 경우도 그 영향으로 인해 frequency가 감소함에 따라 유전상수가 증가하는 경향성을 나타난다. 열처리를 한 샘플도 비슷한 경향을 나타내었다. I-V 측정을 통하여 코팅한 막의 누설전류와 항복전압을 Fig. 5에 나타내었다. 유리전이 온도 이후의 막의 물성 변화는 I-V 분석에서도 나타났다. 열처리 전에는 항복 전압이 0.340MV/cm 이고, 5V에서의 누설 전류가 $1x10^{-9}A/cm^2$ 로 적은 값을 나타내었고 100℃ 열처리를 한 박막의 경우 항복전압이 0.451MV/cm 로 증가했다. 하지만 유리전이 온도 이상의 온도에서 열처리한 박막들은 특성이 아주 저하되어 gate dielectric로서의 특성을 나타내지 못한다.

4. 결 론

회전 도포 공정을 이용하여 유기 박막트랜지스터의 gate dielectric 으로 사용될 수 있는 고른 PMMA박막을 코팅하였다. dielectric 특성이 좋다고 알려진 비정질 고분자인 PMMA는 상온에서 3.1정도의 유전상수를 나타내었다. 유기 박막 트랜지스터를 제작하며 고분자 dielectic 박막을 형성 후 가열공정이 따르게 된다. PMMA 박막의 유리전이 온도를 전후 하여 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℃ 열처리한 박막의 경우 오히려 이들이 사슬 간의 stress를 줄이는 방향으로 일어나 막의 특성이 증가하나 그 이후의 온도에서는 유전상수가 감소하고, 누설전류가 크게 증가하여 급격한 박막의 특성 저하가 나타난다. PMMA를 사용한 박막의 최대 작업 온도는 100℃이다.

참고 문헌

[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, p. 1098, 1977

[2] J. M. Shaw, P. F. Seidler, IBM J. RES. & DEV., vol. 45, p. 3, 2001

[3] Zhenan Bao, Yi Feng, Ananth Dodabalapur, V. R. Raju, and Andrew J. Lovinger, Chem. Mater., vol. 9 p. 1299, 1997

[4] Rance, D.G. (1985) in Industrial Adhesion Problems, Orbital Press, Oxford, p.48