
유기물 박막에서 탄소 함량에 따라서 달라지는 분극의 변화에 따른 특성 변화에 대한 연구

오테레사*

Study on the Characteristic due to the Various Polarity based on the Carbon Contents in Organic Thin Film

Teresa Oh*

요 약

유기박막 반도체 소자에서 주로 보호막으로 사용되는 PMMA 코팅 박막의 특성에 대하여 FTIR 분석법을 이용하여 조사하였다. 희석된 PMMA 혼합액은 비율에 따라서 SiO₂ 박막의 표면을 친수성, 소수성 혹은 하이브리드 특성으로 변화시켰다. FTIR 분석에 의하여 탄소의 함량이 적은 샘플 7에서 화학적인 변화가 크게 일어나는 것을 확인하였다. 전자를 많이 포함한 소량의 탄소가 SiO₂ 박막의 분극성을 감소시키고 박막의 표면에너지를 감소시켜서 화학적으로 안정된 박막의 표면을 형성하여 누설전류가 감소되었다. FTIR 분석은 유기화합물 박막에서 일어나는 화학적 변화에 대하여 미세한 부분까지 측정할 수 있는 척도로서 유용한 분석 방법임을 확인하였다.

ABSTRACT

The diluted PMMA treated SiO₂ films as an passivation materials for semiconductor devices was researched by using the FTIR spectra. The diluted PMMA solution with various ratios changed the surface of SiO₂ film as the hydrophilic, hydrophobic or hybrid type properties. The sample 7 with little carbon content showed dramatically the chemical variation by the FTIR spectra analysis. Beacuse the little carbon with electrons decreased the polarity and surface energy on the SiO₂ film, and then became a stable bonding structure and decreased the leakage current. The FTIR spectra can define the detail variation due to the chemical reaction on the organic thin film, and help to research the characteristic of the organic materials.

키워드

분극성, 적외선분광해석, Si-O 결합, PMMA, 탄소함량

Key word

Polarity, FTIR analysis, Si-O bond, PMMA, Carbon content

* 청주대학교 반도체설계공학과 (teresa@cju.ac.kr)

접수일자 : 2010. 03. 04

심사완료일자 : 2010. 09. 03

I. 서 론

유기물 박막에 대한 연구는 반도체, 절연체 등에 동시에 적용하여 사용될 수 있는 독특한 특성 때문에 디스플레이나, 통신시스템에 이용할 수 있어서 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 분야이다. 대표적으로는 적은 비용으로 고속의 이동을 갖는 유연한 트랜지스터를 실현할 수 있는 필수 요소인 OTFT (Organic Thin Film Transistor)가 대표적인 유기물 반도체로서 적용되고 있는 실정이다[1-5]. 그런데 OTFT를 만들기 위해서는 게이트 절연막으로 SiO₂를 사용하는데 누설전류의 발생으로 특성이 좋지 않다. 그것을 보완하기 위해서 SiO₂ 게이트 절연막 위에 보호막을 만들어 사용하고 있다. 이때 주로 사용되고 있는 물질이 PMMA (poly-methylmethacrylate)와 OTS (n-octadecyltrichlorosilane) 유기물질이다. 원래 탄소성분을 포함한 고분자 유기화합물은 절연체로서 많이 사용되었으나 C=C 이중결합에 의한 국부화 현상에 의해 전자의 이동성이 쉽게 일어난다는 특성을 이용하여 반도체로서 사용가능한 많은 연구가 이루어져왔다[6~8]. 기존의 트랜지스터는 무기물 반응을 기본으로 이루어져 있어서 유기물에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않았으며, 특히 박막에서의 유기화합물에 대한 연구는 나노기술을 요구하고 있다[6-10]. OTFT의 특성은 SiO₂ 산화막의 특성에 따라 결정되며, SiO₂ 산화막의 특성분석은 FTIR 분석방법, XPS 분석방법, Raman 분석방법 등 여러 가지 방법이 있으며, 그 중에 한가지인 FTIR 분석기술은 유기물 박막에 있어서 유용한 분석법으로 알려져 있으며, 유기물 박막에 대한 많은 정보들을 제공해 준다[11-13]. 그리고 금속/절연체/반도체구조를 이용한 누설전류 측정법이 있다[14-15]. 유기물을 이용한 절연막은 박막내에 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 달라지게 된다. 하지만 그 차이를 구분해 내기가 어려워 정밀한 분석기술이 필요하다.

본 논문에서는 SiO₂ 절연산화막의 특성을 개선하기 위해서 표면처리를 하는데 있어 PMMA 용매제를 사용하여 절연막 표면에서 일어나는 유기화학반응으로부터 박막표면의 특성 변화에 대하여 화학적 분석을 통하여

분석하였다. 최종적으로 누설전류가 적은 보호막을 형성하기 위한 조건을 유도하였다.

II. 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 (C₆H₅Cl):희석된 PMMA=X:1 (X=1~10)의 비율로 만든 혼합용액이었다. 혼합용액의 함량비를 조절하기 위해서 마이크로피펫을 사용하였으며, 샘플번호는 PMMA의 양을 조절하는 X의 순서대로 정하였다. 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. PMMA의 처리량에 따라서 달라지는 탄소의 함량비가 달라진 SiO₂ 박막표면에서의 화학적 변화를 관측하기 위해서 FTIR (Fourier transform infrared) 분석기를 이용하였다. PMMA는 반도체 소자에서 많이 사용되는 화합물로서 FTIR 분석에 의하여 박막 표면의 탄소함량에 따른 화학적 특성의 변화에 대하여 살펴보고 보호막으로서 실리콘 박막표면에서 일어날 수 있는 화학적 변화에 대한 정보를 찾을 수 있는 기초자료로 이용한다.

표 1. PMMA 처리 조성비.

Table 1. Content ratios for PMMA treated solutions.

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

III. 결과 및 검토

그림 1은 희석된 PMMA처리량에 따른 600 cm^{-1} 에서 4000 cm^{-1} 까지 제조된 샘플들에 대하여 전구간에 대한 FTIR 스펙트라(spectra)를 보여주고 있다. 주로 낮은 영역에서 의미 있는 정보를 갖는 결합 픽들이 존재하는 것으로부터 전형적인 하이브리드 특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

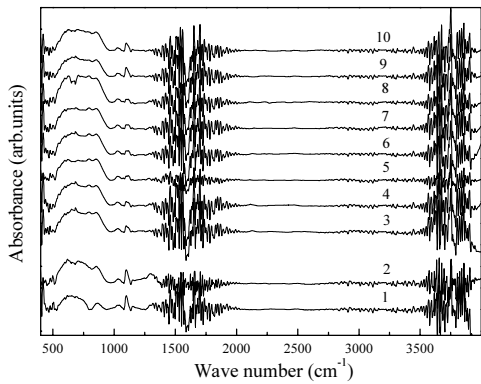


그림 1. 희석된 PMMA처리량에 따른 600 cm^{-1} 에서 4000 cm^{-1} 까지 FTIR 스펙트라.
Fig. 1. FTIR spectra of PMMA treated thin film in the range of $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$.

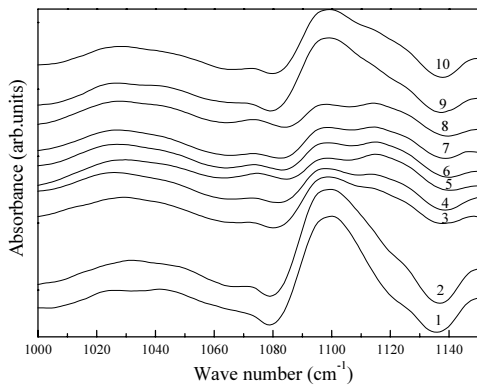


그림 2. 희석된 PMMA처리량에 따른 1080 cm^{-1} 에서 1140 cm^{-1} 까지 좁은 영역에서의 FTIR 스펙트라.
Fig. 2. FTIR spectra of PMMA treated thin film in the range of $1080 \sim 1140\text{ cm}^{-1}$.

유기물 특성의 박막들은 FTIR 분석에 의하면 3000 cm^{-1} 근처에서 일반적으로 의미 있는 픽(peak)을 나타낸다[2,5].

그림 2로부터 희석된 PMMA처리량에 따른 1080 cm^{-1} 에서 1140 cm^{-1} 까지 좁은 영역에서의 FTIR 스펙트라를 살펴보면 3~8의 중간 영역에서 갑자기 픽의 강도가 낮아지는 현상을 발견할 수 있다. 이것은 PMMA처리량에 따라서 박막의 결합 구조가 급격히 변화하고 있다는 것을 보여준다. 1,2와 9,10 샘플들은 극성분자들이 많은 박막의 특성을 갖고 있다고 볼 수 있다.

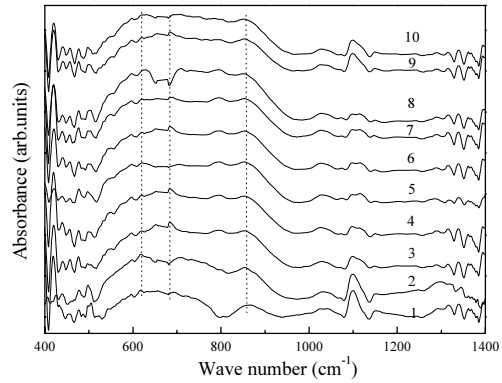


그림 3. 희석된 PMMA처리량에 따른 500 cm^{-1} 에서 950 cm^{-1} 까지 좁은 영역에서의 FTIR 스펙트라.
Fig. 3. FTIR spectra of PMMA treated thin film in the range of $500 \sim 950\text{ cm}^{-1}$.

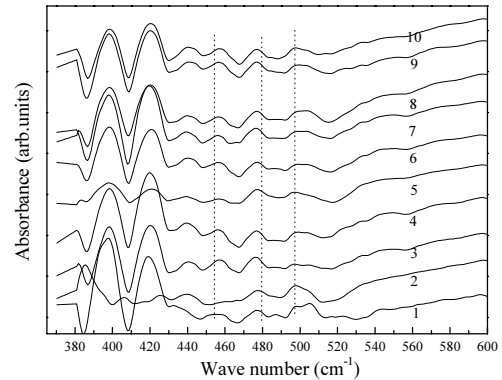


그림 4. 희석된 PMMA처리량에 따른 500 cm^{-1} 이하의 낮은 영역에서의 FTIR 스펙트라.
Fig. 4. FTIR spectra of PMMA treated thin film under the range of 500 cm^{-1} .

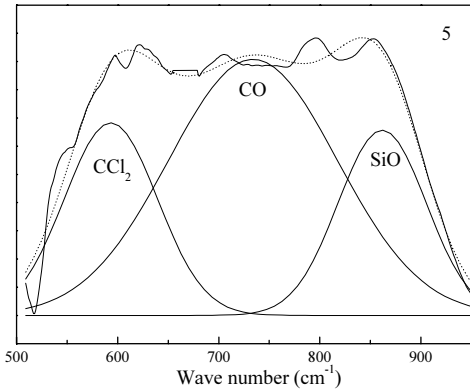


그림 5. 여러 가지 비율로 PMMA처리된 SiO₂ 박막의 500 cm⁻¹에서 950 cm⁻¹에서 나타나는 피크의 디컨벌루션한 결과.

Fig. 5. Deconvoluted FTIR spectra of PMMA treated SiO₂ thin film in the range of 500~950 cm⁻¹.

상대적으로 3~7의 샘플들은 유기물 혹은 무기물의 극성에 대한 중간 특성 즉 하이브리드 유형의 샘플들인 셈이다.

그림 3은 500 cm⁻¹에서 950 cm⁻¹까지 영역의 FTIR 스펙트라를 보여준다. 600 cm⁻¹, 700 cm⁻¹과 860 cm⁻¹에서 피크의 변화가 일어나고 있다. 3~8까지의 샘플들은 700 cm⁻¹에서 나타나는 피크의 강도가 증가하였다. 그러나 8번 샘플에서 급격한 변화를 보인다. 이는 결합상에 큰 변화가 있다는 의미이며, 샘플 7번과 8번 사이에서 화학적인 변화가 크게 일어나고 있다는 것을 의미한다. 탄소를 포함한 결합이 이중결합에서 단일결합으로 바뀌면서 결합 길이가 약해지지만 이웃하는 원소들 사이의 결합력은 더 결속력을 갖게 되면서 전체적인 박막의 표면에너지는 낮아지고 안정되기 때문에 결합의 범위는 더욱 넓어지고 있기 때문이다[8,15].

그림 4는 500 cm⁻¹이하의 낮은 영역에서 FTIR 변화를 보여준다. 피크의 위치들은 거의 비슷하게 나타나고 있으며, 샘플 7의 피크의 강도가 크게 증가하였다.

그림 5는 여러 가지 비율로 PMMA처리된 SiO₂ 박막의 500 cm⁻¹에서 950 cm⁻¹에서 나타나는 피크의 디컨벌루션한 결과를 나타낸다. 결합 피크는 CCl₂, CO 와 SiO 세 가지 결합들로 이루어진 합성된 결합구조를 이루고 있다.

그림 6은 3가지 결합들에 대한 상대적인 비를 나타내고 있으며, 탄소의 함량이 결합구조에 미치는 영향을 조사하였다. 그림 6(a)는 각각의 결합피크의 위치를 나타낸다. SiO 결합은 가장 단단한 결합으로 가장 높은 피크의 위치에 있으며, CO 결합은 중간에 위치하고 그림 5에서 보듯이 결합 비율은 가장 많이 차지 한다. 그림 6(b)은 CCl₂와 CO결합의 상대적인 함량을 나타내는데 CO결합의 함량이 샘플7에서 가장 높게 나타난다.

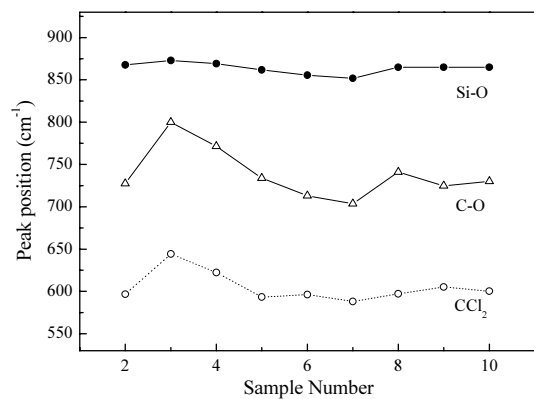


그림 6(a). 여러 가지 비율로 PMMA처리된 SiO₂ 박막의 500 cm⁻¹에서 950 cm⁻¹에서 나타나는 피크의 디컨벌루션한 결과로부터 얻은 각각의 피크의 위치.
Fig. 6(a). Three peaks position obtained from the deconvoluted FTIR spectra of PMMA treated SiO₂ thin film in the range of 500~950 cm⁻¹.

그림 6(c)은 전체 결합에 대한 탄소를 포함하고 있는 CCl₂와 CO결합의 상대적인 량을 나타내는 것으로 전체 결합에 대한 탄소의 함량비를 나타낸다. 샘플 7에서 가장 낮은 데이터를 나타낸다. 반도체 소자에 사용되는 유기물 박막에서 탄소의 함량비의 감소는 분극의 감소 효과를 가져온다. 분극의 감소는 박막 표면의 에너지를 감소시킴으로 친핵성 반응이 잘 일어나도록 하며, 전자의 감소와 전자친화도의 증가는 누설전류를 근본적으로 차단하는 기능을 갖도록 만든다.[15] 그래서 보호막으로서의 기능을 충분히 살릴 수 있는 전기적 화학적으로 안정된 반도체 소자용에 적합한 박막으로 만들어지게 된다.

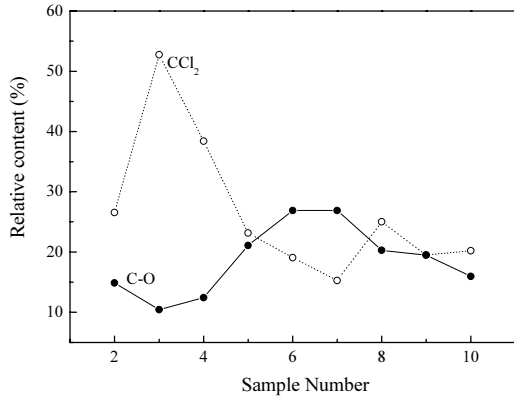


그림 6(b). C-O결합, CCl₂ 결합의 상대적인 함량비.
Fig. 6(b). Relative carbon content of the C-O and CCl₂ bonds.

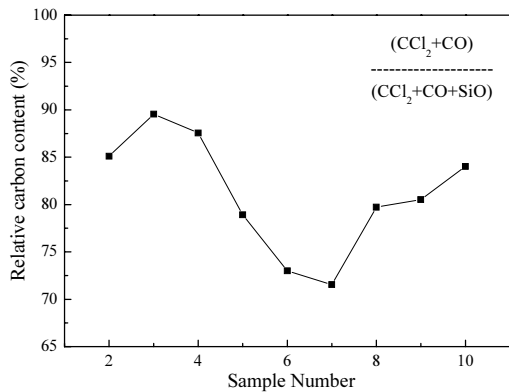


그림 6(c). 여러 가지 비율로 PMMA처리된 SiO₂ 박막의 500 cm⁻¹에서 950 cm⁻¹에서 나타나는 피크의 디컨볼루션한 결과.

Fig. 6(c). Deconvoluted FTIR spectra of PMMA treated SiO₂ thin film in the range of 500~950 cm⁻¹.

그림 7은 박막의 전기적인 특성(I-V curve)을 나타내고 있는데 샘플 7에서 누설전류가 감소한 것을 확인할 수 있다. 이러한 특성은 OTFT 소자 제작시 이동도를 증가시켜 주는 효과로 나타난다.

결과적으로 보호막으로서의 유기물 박막은 무분극성의 특성을 갖도록 혼합물의 화학적 양을 적절히 조합하여 만들어내는 일이 중요함을 알 수 있다.

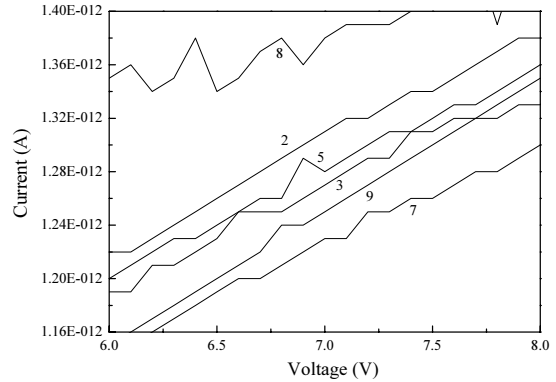


그림 7. 보호막으로서의 누설전류특성.
Fig. 7. Characteristic of I-V curve of thin films as passivation layer.

하지만 이러한 미세한 차이의 변화를 측정하고 분석해 내는 일 또한 쉬운 일이 아니며, 반도체소자의 보호막으로서 희석된 PMMA로 처리된 SiO₂의 표면을 FTIR 분석방법을 이용하여 차이점을 조사하였다. 그 결과 탄소의 함량비가 줄어들면서 하이브리드 유형의 박막이 형성되면서 누설전류가 감소되는 것을 확인할 수 있었다. SiO₂가 트랜지스터를 만들 때 게이트 산화막으로 사용될 경우 나타나는 누설전류에 의해서 트랜지스터의 이동도가 감소할 수 있는데 이러한 특성을 보완하기 위해서 보호막으로서 희석된 PMMA 처리막이 사용된다. 하지만 박막 표면의 특성에 따라서 오히려 누설전류 차단 효과가 줄어들 수도 있으므로 보호막의 농도차에 의한 효과를 감안한 중성의 보호막에서 누설전류가 줄어드는 효과를 얻을 수 있었다.

IV. 결론

본 연구에서는 게이트 절연막으로 사용되어지는 SiO₂ 산화막의 특성을 개선하기 위해서 유기물처리를 한 뒤 박막의 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 변화가 급격

히 변하는 것을 확인하였다. 전자를 많이 포함하고 있는 탄소 원소가 소량으로 7번 샘플처럼 박막전체에 고루 퍼져 있는 경우, SiO₂박막의 분극을 낮추게 하는 효과가 있었으며, 분극의 감소는 표면에너지를 감소시켜 화학적 전기적으로 안정된 특성을 갖는 것을 확인하였다. 이러한 특성은 반도체 소자 제작에서 보호막의 기능으로 적합하다는 것을 확인하였다.

참고문헌

[1] 강만구, 김종대 “플렉시블 염료감응 태양전지 기술” 전기전자재료학회지, 제19권 7호, p. 39, 7월 2006.

[2] Teresa Oh, H. B. Kim, “Pentacene thin film transistors on PMMA treated SiO₂,” Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol. 7, No. 7, p. 639~645, December 2006.

[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, pp. 2182-2184, 1998.

[4] Ioannis Kymissis, C. D. Dimitrakopoulos and Sampath Purushothaman, “High-Performance Bottom Electrode Organic Thin-Film Transistors,” IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, Vol.48, pp.1060-1064, 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, 18, (1997) 87-89.

[6] M. A. Tamor and C. H. Wu, “Graphitic network models of diamondlike carbon,” J. Appl. Phys, Vol. 67, pp. 1007-1012, Jan. 1990.

[7] J. Frenkel, “On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors,” Phys. Rev. 54, pp. 647-648, 1938.

[8] Jin Yong Kim, Moo Sung Hwang, Yoon-Hae Kim, and Hyeong Joon Kim, Young Lee, “Origin of low dielectric constant of carbon-incorporated silicon oxide film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition,” J. Appl. Phys. Vol. 90, pp. 2469-2473,

2001.

[9] Jong-Ho YUN, Eun-Seok CHOI, Choel-Min JANG and Choon-Soo 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, pp. L418-L421, 2002.

[10] 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, pp.7227-7234, 1998.

[11] P. R. Emtage and W. Tantraporn, “Schottky emission through thin insulating films,” Physical Review letters, Vol. 8, No. 7, pp. 267-268, 1962.

[12] J. G. Simmons, “Pools-Frenkel Effect and Schottky in Metal-Insulator-Metal Systems,” Physical Review, vol. 155, pp. 657-660, 1967.

[13] C. A. Mead, “Electron Transport Mechanism in Thin Insulating Films,” Physical Review, vol. 128, pp. 2088-2093, 1962.

[14] Giulia Galli and Richard M. Martin, “Structural and electronic properties of amorphous carbon,” Phys. Rev. Lett. 62(5), pp. 555-558, 1989.

[15] Teresa Oh, “Comparison between organic thin films deposited by using CCP-CVD and ICP-CVD,” J. Korean Phys. Soc. Vol. 55, pp. 1950~1954, 2009.

저자소개

오 데레사 (Teresa Oh)



2000년 2월 : 제주대학교 (박사)
2005년 3월 ~ 현재 : 청주대학교
반도체설계공학과
교수

※ 관심분야 : 반도체재료, 반도체소자, 태양전지