
공정압력 및 기판바이어스 인가유무에 따른 PMMA 플라즈마중합박막의 전기적 특성

이봉주*

Electrical Characteristic of PMMA Thin Film by Plasma Polymerization Method with Process Pressure and RF Substrate Bias Power

Boong-Joo Lee*

요 약

본 논문에서는 유기박막트랜지스터용 절연막에 활용코자 플라즈마중합방법을 이용하여 PMMA 절연막을 제작하였다. 기판의 바이어스인가 및 증착중 압력변화에 따른 전기적특성을 파악한 결과, 플라즈마중합법에 의한 MMA절연막의 증착조건 RF100[W], Ar20[sccm], 5[mtorr], RF bias 20[W] 에서 3.4의 유전율, 8.6 [nm/min]의 높은 증착율 및 높은 절연특성을 얻을수 있다. 이처럼 얻어진 플라즈마 중합막은 유기트랜지스터 및 유기메모리의 절연막으로 충분히 활용가능함을 알수 있다.

ABSTRACT

In this paper, We have fabricated PMMA thin films by plasma polymerization method for organic thin film transistor's insulator layer. In the electrical characteristic results with deposition pressures and substrate RF bias power in thin film deposition process, we have got dielectric constant of 3.4, high deposition rate of 8.6 [nm/min] and high insulation characteristics in condition of RF100 [W], Ar20 [sccm], 5 [mtorr], RF bias 20 [W]. Therefore, the fabricated thin films are possible as insulation layer of OTFT and organic memory.

키워드

plasma polymerization method, MMA, OTFT(organic thin film transistor)
플라즈마 중합법, 유기트랜지스터

1. 서 론

정보산업발달에 따라 소형 경량화를 고려한 유기물 재료를 활용한 차세대 소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 유기발광다이오드(organic light-emitting diode ; OLED), 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor; OTFT) 및 유기태양전지(organic

solar cell ; OSC) 등을 예로 들수 있다[1].

이처럼 구부러질수 있는 소자의 주요기술인 유기물을 활용한 유기박막기술은 미래 과학 기술을 선도할 핵심기술 중의 가장 중요하게 인식되어왔기 때문에 첨단기술 및 거대산업에서 다양하게 활용되고 있다. 그 중 Flash memory를 대체할 OTFT memory의 연구가 활발히 진행중에 있다. Flash memory용 메모리

* 남서울대학교 전자공학과(bjlee@nsu.ac.kr)

접수일자 : 2011. 08. 24

심사(수정)일자 : 2011. 09. 24

게재확정일자 : 2011. 10. 12

소자는 무기물을 활용한 단결정 반도체를 이용하여 제조되고 있으나, 상대적으로 제조과정이 복잡하고 재료단가가 비싸므로, 소자의 성능을 높이기 위해서는 소자싸이즈를 줄여야만 하는 방법뿐이기에 차세대 메모리 성능을 향상시키려면, 새로운 방법 혹은 재료의 개발이 시급한 실정이다. 이러한 유기물 기반 소자들은 유기박막의 형성이 필수적이다. 일반적으로 유기박막은 진공증착법, 스펀코팅 및 프린팅법과 같은 다양한 기술로 제조될 수 있는 단분자 또는 고분자로 이루어진 약 1000[nm]이하의 두께를 가진 얇은 기능성 박막으로 정의되고 있다.

유기재료 중합법으로 시도되고 있는 플라즈마 중합 기법(plasma polymerization deposition)은 통상적인 화학적 중합법에 의한 박막과 비교하여 내열성, 내마모성 및 내약품성 등 우수한 특성을 가지고 있어, 층간 절연막, 반도체 보호막, 고분자 특수코팅 소재 등 기능성 박막 응용 개발에 관심이 집중되는 분야이다. 플라즈마 중합은 유기 및 유기 금속의 가스 상태 모노머들이 플라즈마 방전 상태에서 기판 표면에 가교 밀도가 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[6]. 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[2][3][4].

본 연구에서는 ICP (Induced Coupled Plasma)플라즈마 중합법에 의해 제작된 MMA(methyl methacrylate) 고분자 박막의 제조기술 및 전기적 특성을 살펴 보고자 한다. 그 결과로 부터 플라즈마 고분자의

유기전자소자 응용을 위한 기능성 부여를 확인하고자 한다.

II. 본 론

2-1. ICP용 플라즈마중합박막 제조 장비

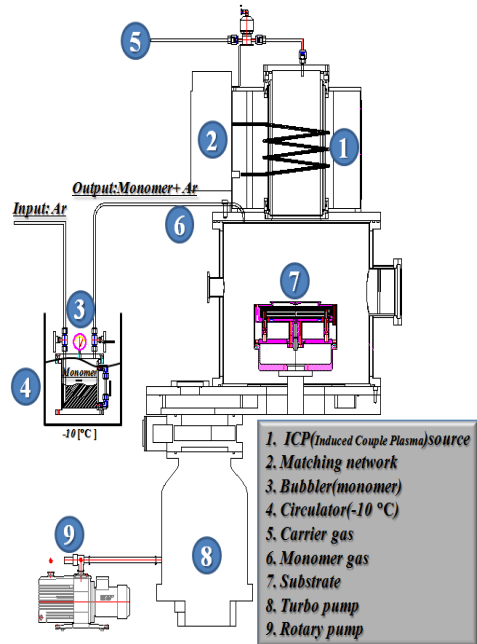


그림 1. 유도결합형 플라즈마 중합장치
 Fig. 1 ICP-plasma polymerization equipment (ATS ICP-5SA ; A-tech system co.)

플라즈마 중합막을 제작하기 위해 사용되어진 진공장비는 그림1에 나타내었다. 플라즈마를 발생시키는 전원은 ICP(Induced Couple Plasma)를 활용하였다. 안정적 플라즈마 형성을 위해 inductor 코일은 몇가지 형태로 제작하여 안정적 플라즈마 형성을 위한 코일의 구조를 개발하였다. 그결과 본장비의 최적 induction 코일은 전체길이는 1[m] 이내로 2-turn형식(Quartz 구경 150[mm])을 선택하여 plasma matching을 하여 최적화 시켰다. 진공시스템은 로터리 및 터보펌프를 활용하여 초기 base 압력을 10^{-7} [torr]유지시킨후 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 최적의 공정압력에서 박막을 제조하였다. 플라즈마 생성을 위

한 캐리어가스는 방전관 위쪽(그림1 ⑤)에서 유입되며, 효과적인 모노머 주입을 위하여 방전관 아래쪽(그림1 ⑥)로 유입하여 안정적 플라즈마 형성과 모노머특성을 플라즈마중합박막에 유지시키고자 하였다. 안정적인 모노머주입을 위하여 Bubbler (그림1-③)를 활용하였다. Bubbler의 내부 또한 진공상태로 유지시킨후 정량화된 모노머 주입을 위하여 20[sccm]의 Ar 가스를 bubbler 입구쪽에 MFC를 활용하여 주입시킨후 일정 모노머를 반응조에 주입시켰다. 여기서 좀더 모노머 조절을 위하여 bubbler전체를 항온조(low temp. circulator ; RW-1025G, JEIO tech Co.) 담아서 온도에 대한 기화조건을 일정하게 하고자 항온조를 -10 [°C]로 유지하였다. 이처럼 모노머 조절은 매우 민감하며 중요한 실험조건이기에 정량화 조절을 위한 노력을 많이 하였다. 또한 증착효율을 향상하기 위해 기판 self-bias를 제거 목적으로 기판거치대(그림1-⑦)에 RF bias를 인가하였다. 박막의 특성향상을 위한 기판의 증착위치(~200[mm]) 및 기판온도(≤300[°C])조절이 가능하도록 시스템을 구성하였다.

2-2. 플라즈마중합박막 제작 및 측정

12Ω/□의 면 저항을 가진 ITO(유리기판) 및 Si웨이퍼를 기판으로 활용하였다. 기판의 표면세척을 위해 acetone, ethanol, decorex, DI water 순서로 각각 10분씩 초음파 세척하였고, 세척한 기판은 진공 챔버로 이동되었다. 플라즈마 중합박막의 전기적 특성을 측정하기 위한 시편은 MIM(metal-insulator-metal)구조로 제작하였다. 하부전극은 ITO를 사용하였고, 상부전극은 Al을 활용하였다.

전기적 특성을 파악코자 전류-전압 측정장비로 Source Measurement Unit (SMU : Keithly. Model 2400 및 236)을 사용하였고, 정전용량-전압 측정장비로 Keithly 590을 사용하였다. 유전율측정에 따른 유전상수는 일반적인 박막측정법과 동일하게 적용하였다[5]. 측정시스템 구성은 PC와 LabVIEW 프로그램을 이용하여 GPIB 인터페이스를 통해 측정장비의 제어로 성공적으로 데이터를 취득하였고, 그림2은 측정시스템의 개략도이며, 그림3은 플라즈마중합박막 제작에 대한 순서도이다. 또한 표1은 본 연구에서 사용된 장비의 실험조건에 대한 것을 표시하였다.

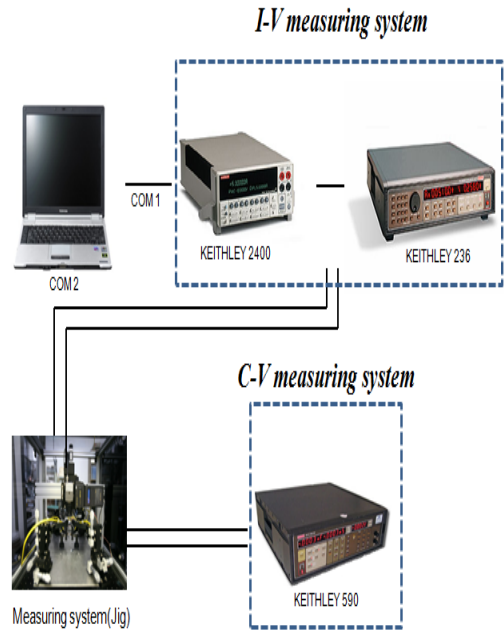


그림 2. 전기적 측정장치
Fig. 2 Measuring system for electrical characteristics

표 1. 실험조건
Table 1. Experimental conditions

Title	Condition
RF Power	100, 200, 300 [W]
Pressure	5, 10, 20 [mtorr]
Depo. time	5, 10, 20, 30 [min]
Substrate position	100, 150 [mm]
Carrier gas	Ar 20[sccm]
Monomer	MMA
Bubbler gas	Ar 20[sccm]
Bias	X, RF10/RF20[W]
Substrate temp.	RT, 100, 200[°C]

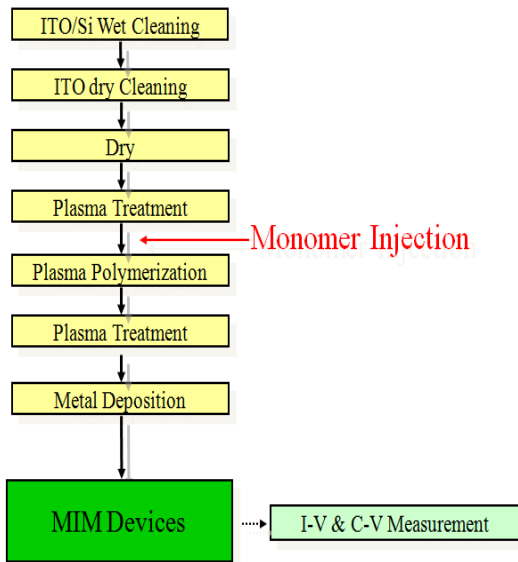


그림 3. 박막제조 순서도
Fig. 3 Flow-chart of thin film fabrication

III. 실험 결과

3-1 증착조건에 따른 플라즈마중합박막 증착율

안정적인 플라즈마 중합막 형성을 위해 일정두께 조절은 중요한 조건이 될 수 있다. 이를 위해 플라즈마중합막을 제작코자 RF100[W], Ar 20[sccm], MMA (Ar 20[sccm] flow), 10[mtorr]의 조건으로 기판의 Bias 인가유무에 따라 플라즈마 중합막의 증착율은 그림4에 나타내었다. 그 결과를 볼 때, Bias 인가에 따른 두께 특성은 지속적으로 증가하나, Bias를 인가하지 않는 경우 일정시간이후 포화되는 현상을 보인다. 각각의 증착율은 증착시간 20분을 기준할때, Bias를 인가한 경우는 3.77[nm/min]이고, Bias를 가한경우는 7.05[nm/min]로 약 2배의 두께 증가효과를 볼수 있다. 이러한 현상은 플라즈마에 의해 형성된 입자중 이동도가 빠른 전자의 효과로 기판쪽에 self bias현상이 일어나는데, 기판쪽에 RF bias를 인가함에 따라 self bias현상에 의한 전하축적현상을 막아줌으로 인해 플라즈마 고분자 박막의 증착효율을 높여주는 효과로 생각되어진다. 즉, 안정적인 박막의 형성을 위해서는 기판에 Bias를 인가하는 것이 좋을 것이며, DC

의 경우 전하charging의 문제점으로 인해 RF를 인가하였고, 너무 큰 bias 인가시 박막의 에칭의 문제점을 고려하여 본 연구에서는 20[W]로 최적화시켰다.

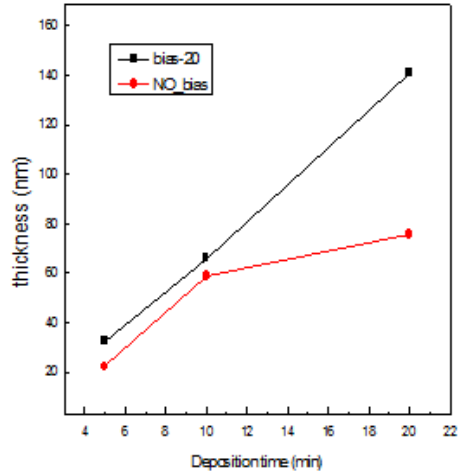


그림 4. 기판바이어스인가에 따른 중합박막 두께
Fig. 4 Thickness of plasma polymerization thin film according to substrate bias

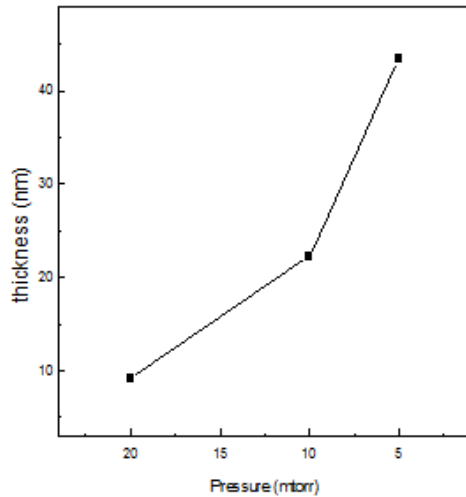


그림 5. 증착압력에 따른 중합박막 두께
Fig. 5 Thickness of plasma polymerization thin film according to deposition pressure

치밀한 박막형성을 위한 증착압력은 플라즈마중합막 제작시 중요한 조건이다. 이를 최적화 하고자 증착 중 진공도 변화에 따른 특성을 보았다. 이때 박막의

조건은 보면, RF100[W], Ar20 [sccm], MMA(Ar 20[sccm] flow), 5[min]을 기준하여 진공도를 5, 10, 20 [mtorr]로 변화시키며 증착된 박막의 두께를 보았고 그 결과는 그림5에 나타내었다. 진공도가 낮을수록 증착율은 증가되는데 이는 증착압력의 감소에 의한 증착효율증진의 이유로 생각된다. 증착시간 5분으로 고정된 경우, 5, 10, 20 [mtorr]의 경우 각각 8.6, 4.46, 1.84 [nm/min]의 특성을 보여 증착중 진공도는 낮을수록 좋음을 알 수 있다. 이결과를 볼 때 증착중 압력을 낮출수록 증착율이 좋기에 본 연구에서는 증착압력을 5[mtorr]로 기준하여 최적화 시켰다.

3-2 증착조건에 따른 플라즈마중합박막 전기적 특성

소자의 절연막 활용을 위한 박막의 전기적 특성중 유전율과 절연 특성은 매우 중요하다. 즉 유기트랜지스터 혹은 유기메모리에서 고유전율 및 높은 절연특성은 필수적인 조건이라고 할 수 있다.

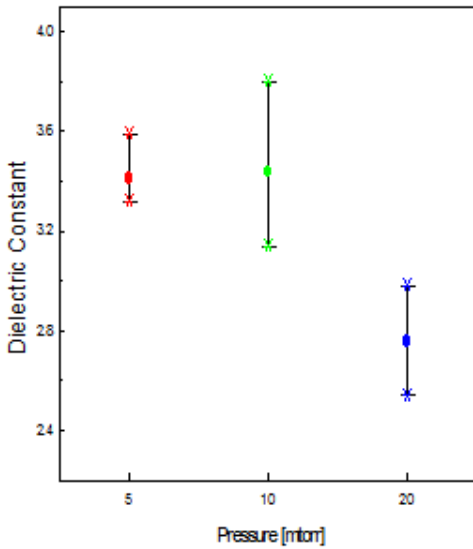


그림 6. 증착압력에 따른 유전율
Fig. 6 Dielectric constant with deposition pressure

증착중 압력에 따른 유전율특성을 보고자, RF100 [W], Ar20sccm, MMA(Ar 20[sccm] flow)에서 증착하였고 그림6에 나타내었다. 그 결과 증착압력에 따른 유전율을 보면, 5, 10 [mtorr]에서는 3.4의 유전율을

보이지만 증착중 진공도가 20 [mtorr]로 상승함에 따라 유전율은 2.75로 감소하는 것을 알 수 있기에 플라즈마 중합막의 고유전율 절연막특성을 고려할 때 증착중 진공도는 낮을수록 좋을 것으로 생각된다. 증착율과 더불어 유전특성을 볼 때 증착중 압력은 5[mtorr]가 최적화 압력임을 알 수 있다. 또한, 본 연구에서 얻어진 3.4의 유전율은 일반적인 습식공정에서 얻어진 MMA 막의 유전특성과 비슷한 수준으로 기존의 박막공정과 연계시켜, 건식공정으로의 플라즈마 중합법의 높은 활용성이 기대될 수 있다고 생각된다.

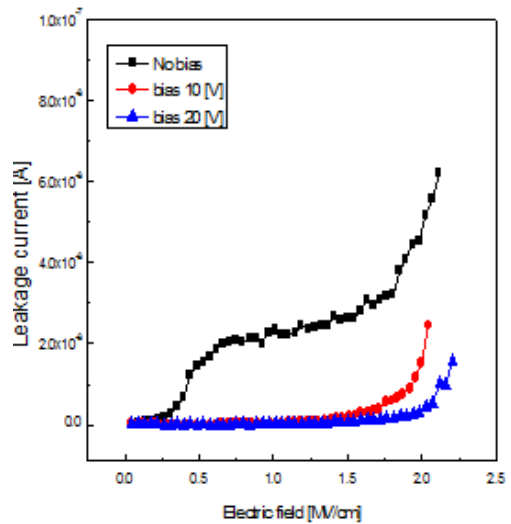


그림 7. 기판바이어스에 따른 절연전류
Fig. 7 Leakage current characteristics according to substrate bias

증착중 기판의 바이어스 유무에 따른 전기절연특성을 파악코자, 절연특성을 측정하였고 그 결과를 그림7에 나타내었다. 이때 실험조건은 RF100[W], Ar20sccm, MMA(Ar 20[sccm] flow)로 기준하여 제작하였다.

절연막 증착중 바이어스 인가에 따른 절연전류 특성을 보면, 바이어스 인가에 의한 절연전류특성을 보면, 바이어스를 인가하지 않는 경우 1[MV/cm]전계에서 2×10^{-8} [A]이나, 기판bias를 10, 20[V] 인가함에 따라 3×10^{-10} , 1.5×10^{-10} [A]로 절연전류 특성이 확연히 좋아지는 것을 볼수 있다. 이는, 치밀한 박막형성으로 인한 절연전류 증가로 생각되어진다. 즉, 플라즈마 중합박막의 고유전율 절연 특성을 고려할 때 증

착중 바이어스 인가는 가할수록 좋지만, 너무 높은 바이어스는 에칭의 효과가 나타날 것으로 생각되어 본 연구에서는 20[W]로 진공도는 낮을수록 좋을 것으로 생각된다.

VI. 결 론

유기트랜지스터 및 유기메모리 적용을 위한 절연막 적용을 위해 플라즈마중합박막의 증착조건에 따른 전기적 특성을 보았다. 그 결과, 증착중 압력을 5[mTorr]의 경우 8.6 [nm/min]의 증착율과 3.4의 유전상수값을 얻었다. 또한, 증착중 기판 bias를 안가한 경우 대비 기판 bias를 가한경우는 7.05[nm/min]로 약 2배의 증착율 증가효과를 볼수 있으며, 절연전류특성은 bias를 가한 경우 1[MV/cm]전계에서 1.5×10^{-10} [A]로 bias를 안가한 경우의 2×10^{-8} [A]보다 절연전류 특성이 확연히 좋아지는 것을 볼수 있다. 즉, 플라즈마중합법에 의한 MMA절연막의 공정조건은 RF 100[W], Ar20[sccm], 5[mTorr], RF bias 20[W] 조건에서 3.4의 유전율, 8.6 [nm/min]의 높은 증착율 및 높은 절연특성을 얻을수 있다.

이처럼, 유기박막을 제작하는 방법중 플라즈마중합법은 얇고 유연한 박막의 제작이 용이하며, 기존의 건식공정과 연계하여 공정할 수 있기에 향후 유기소자 제작시 매우 활용이 클것으로 생각되어진다.

감사의 글

“이 논문은 남서울대학교 연구비 지원에 의하여 연구되었음”

참고 문헌

[1] H. Y. Choi, S. H. Kim, J. Jang, “Self-Organized Organic Thin-Film Transistors on Plastic”, *Advanced materials*, Vol. 16, No. 8, pp. 732-736, 2004.

[2] C. Zhang, J. Wyatt, D.H, “Carbon dioxide sorption in conventional and plasma polymerized methyl methacrylate thin films”,

Polymer, Vol. 45, pp. 7665 - 7671, 2004.

[3] Y. Vickie Pan, Ernesto Z. Barrios, Denice D. Denton, “In situ FTIR investigation of MMA plasmas, plasma-polymerized films, and reaction mechanism”, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 36, pp. 587 - 602, 1998.

[4] S. Morita, J. Tamano, S. Hattori, M. Ieda, “Plasma polymerized methyl-methacrylate as an electron-beam resist”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, pp. 3938-3941, 1980.

[5] Y. Jang, D.H.Kim, “influence of the dielectric constant of a polyvinyl phenol insulator on the field-effect mobility of a penetrance-based thin-film transistor”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, pp. 784-790, 2005.

[6] 이봉주, “CVD로 제작된 SiO₂산화막의 투습특성”, *한국전자통신학회*, Vol. 5, No. 1, pp. 81-87, 2010.

저자 소개



이봉주(Boong-Joo Lee)

1996년 인하대학교 전기공학과 졸업 (공학사)

1998년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사)

2003년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사)

2004년 ~ 2007년 LG전자 디지털디스플레이연구소

2007년 남서울대학교 전자공학과 교수

※ 관심분야 : 유기소자(트랜지스터, 메모리), 태양전지, 발광소자(OLED, LED), 조명, 디스플레이