

Organic Vapor Phase Deposition 방식을 이용한 펜타센 유기박막트랜지스터의 제작

Fabrication of Pentacene Thin Film Transistors by using Organic Vapor Phase Deposition System

정보철¹, 송정근^{1,a}

(Bo-Chul Jung¹ and Chung-Kun Song^{1,a})

Abstract

In this paper, we investigated the deposition of pentacene thin film on a large area substrate by Organic Vapor Phase Deposition(OVPD) and applied it to fabrication of Organic Thin Film Transistor(OTFT). We extracted the optimum deposition conditions such as evaporation temperature of 260 °C, carrier gas flow rate of 10 sccm and chamber vacuum pressure of 0.1 torr. We fabricated 72 OTFTs on the 4 inch size Si wafer, which produced the average mobility of $0.1 \pm 0.021 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, average subthreshold slope of 1.04 dec/V, average threshold voltage of -6.55 V, and off-state current is 0.973 pA/ μm . The overall performance of pentacene TFTs over 4 " wafer exhibited the uniformity with the variation less than 20 %. This proves that OVPD is a suitable method for the deposition of organic thin film over a large area substrate.

Key Words : OVPD, Pentacene, OTFT, Large area deposition

1. 서 론

기존의 Si이나 GaAs같은 무기 반도체와 달리 유기반도체는 휘어질 수 있고, 저렴한 공정비용과 저온공정 등 손쉬운 제작이 가능하여 최근 각광을 받으며 많은 연구가 이루어지고 있다. 심지어 종이 기판을 이용한 유기박막 트랜지스터도 개발되고 있다[1]. 특히 유기 반도체는 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 태양전지, 유기 박막 트랜지스터(OTFT)에서 많이 응용되고 있다.

이러한 연구 분야에서 유기물은 일반적으로 Vacuum Thermal Evaporation(VTE) 방식으로 고진공 속에서 순도 높은 박막을 성장 시켜 왔으나,

VTE 방식은 대면적에 균일한 박막을 성장시키기에는 어려움이 많다. VTE 방식은 유기 소스가 놓이는 지점으로부터 같은 거리에 있는 부분만이 균일하게 유기물이 성장되는데, 구형이 아닌 기판에서 기판의 중심부-유기 소스와의 거리와 기판의 가장자리-유기 소스와의 거리가 틀려 균일한 성막이 어렵기 때문이다.

이러한 VTE 방식의 단점을 극복하기 위해, 최근 Organic Vapor Phase Deposition(OVPD) 이라는 새로운 방식이 대안으로 대두되고 있다. OVPD 방식은 VTE 방식과는 달리 불활성 기체를 캐리어 가스로 사용하여 열 증발된 유기 소스를 기판으로 전달한다. 이러한 이유로 OVPD 방식은 자유행정 거리를 감안하지 않아도 되어 비교적 저진공에서도 공정이 가능하다. 또한 대면적에 균일한 박막 성막이 적합한 것이 증명되었을 뿐 아니라[2], VTE 방식과 달리 챔버의 외벽을 가열하기 때문에 열에 의해 증발된 유기 소스가 챔버 외벽에 달라붙지 않고 많은 양의 유기 소스가 기판에만 증착

1. 동아대학교 전자공학과

(부산시 사하구 하단2동 840)

a. Corresponding Author : cksong@dau.ac.kr

접수일자 : 2006. 3. 23

1차 심사 : 2006. 4. 5

2차 심사 : 2006. 5. 4

심사완료 : 2006. 5. 9

된다. 이는 높은 효율을 기대할 수 있고, 또한 챔버 내부의 오염을 막을 수 있다.

본 논문에서는 OVPD를 이용하여 대표적인 유기 반도체인 펜타센의 대면적 박막을 성막 시키기 위한 최적의 조건을 추출하였다. OVPD에서 사용자가 쉽게 조절할 수 있는 요소인 유기 소스의 증발 온도, 챔버 내부 압력, 캐리어 가스의 유량을 변화 시켜 가며 유기박막의 물리적 특성을 평가하여 최적의 박막 성막 조건을 찾았고, 이 조건에서 OTFT를 만들어 성능을 평가하였다.

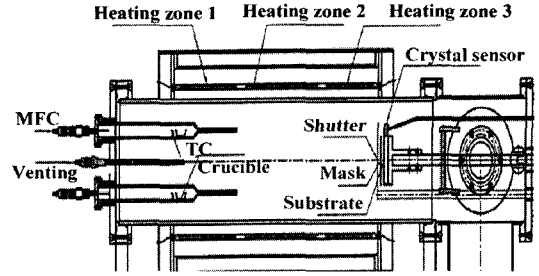


그림 1. OVPD 시스템.
Fig. 1. OVPD system.

2. OVPD 성막 이론

실험에 사용된 OVPD 시스템은 그림 1과 같이 설계 되었다. 챔버는 쿨트로 만들어졌으며, 3개의 가열 영역을 사용하여 챔버 내부의 온도를 3부분에 걸쳐 조절할 수 있게 설계되었다. 챔버의 왼쪽 부분은 유기 소스가 놓여질 용기(crucible)가 장착되어 이 부분의 온도를 조절하여 유기 소스의 증발 온도를 조절한다. 그리고 챔버의 왼쪽 벽면에 부착된 MFC(mass flow controller)를 이용하여 캐리어 가스의 유량을 조절한다. 열에 의해 증발된 유기 소스는 불활성기체인 캐리어 가스에 완전히 희석된 뒤 전체 기판을 향해 고르게 이동하여 성막된다.

OVPD의 작동 메커니즘은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 유기 물질의 증발에 관한 메커니즘과 증발된 유기 물질이 캐리어 가스에 의해 기판으로 이동하여 성막되는 메커니즘이다.

먼저 증발에 관한 메커니즘을 살펴보면 유기 물질의 증발률을 r_{evap} , 유기 물질의 응축률을 r_{cond} 라 하고, 유기 물질의 평형 증기압을 P_{org}^{eq} , 유기 물질의 실제 증기압을 P_{org} 라 하면 실제 증기 상태의 유기 물질의 공급률 r 은 다음과 같다[3].

$$r = r_{evap} - r_{cond} = \dot{V} \frac{P_{org} - P_{org}^{eq}}{RT_{cell}} \quad (1)$$

이상기체 방정식으로부터 $P_{org}/RT_{cell} = n/V$ 이므로 P_{org}/RT_{cell} 는 유기 물질의 농도가 된다. 즉 유기 물질의 공급률은 유기 물질의 농도와 캐리어 가스의 유량에 비례한다.

또한 식 (1)을 유기 물질의 평형 증기압과 실제 증기압의 비율(P_{org}/P_{org}^{eq})로 나타내면

$$\frac{P_{org}}{P_{org}^{eq}} = \frac{k_{evap}}{V/RT_{cell} + k_{cond}} \quad (2)$$

이다. 여기서 k_{evap} 는 증발의 kinetic factor, k_{cond} 는 응축의 kinetic factor 이다. 식 (2)에서

$P_{org} \approx P_{org}^{eq}$ 인 평형 증발 상태가 되려면 증발 온도가 높거나 캐리어 가스의 유량이 작아야 한다. 이 상태에서는 유기물의 결과적인 흐름은 증기압과 캐리어 가스의 유량에 비례하게 나타난다.

한편, 평형증기압력 P_{org}^{eq} 는 유기물의 증발 온도 T_{cell} 과 다음과 같은 지수적 관계가 있다.

$$r_{evap} = A \exp\left(\frac{-\Delta H_{evap}}{RT_{cell}}\right) \quad (3)$$

여기서, A 는 유기 소스 형태나 시스템의 종류에 의존 하는 실험적 상수이고, ΔH_{evap} 는 증발 엔탈피이다. 따라서 증발 온도 T_{cell} 이 높으면 유기물의 평형 증기압이 높아지고, $r_{evap} \sim P_{org}^{eq}$ 이므로 증발률 또한 높아진다[4].

다음으로 캐리어 가스에 의해 기판으로 운반된 유기물질의 성막률을 살펴보면, 기판에의 성막률을 r_{dep} 이라 하면,

$$r_{dep} = \frac{P_{org}}{RT} \frac{\dot{V}}{1 + \dot{V}\delta/D_{org}} \quad (4)$$

이다[2]. 여기서 D_{org} 는 캐리어 가스의 확산도이고, δ 는 기판 앞에 생기는 boundary layer의 두께

이다. δ 는 \dot{V} 의 제곱근에 반비례 하므로 캐리어 가스의 유량이 클수록 δ 는 얇아진다. 식 (4)는 캐리어 가스의 유량이 작을 때는 대류에 의해 성막률이 한정되어지고, 유량이 클 때는 확산에 의해 성막률이 한정되어짐을 보인다.

이상의 이론에서 살펴본 바와 같이 OVPD 장비에서 박막의 성막에는 유기 소스의 증발율과 캐리어 가스의 유량이 많은 영향을 끼침을 알 수 있다. 한편, 유기 소스의 증발률은 챔버 내부의 압력과 유기 소스의 증발 온도에 영향을 받으므로 결국 유기 박막의 성막에는 캐리어 가스의 유량, 챔버 내부의 압력, 유기 소스의 증발 온도가 주요 변수가 된다.

너무 빠른 성막률은 활성층으로 쓰일 유기물질의 비정질화를 초래하고, 너무 느린 성막률은 유기 분자들간에 결합을 형성하므로 성막률을 조절하여 최적의 박막 성막 조건을 산출 할 필요가 있다[5].

3. 펜타센 박막 성막과 유기박막 트랜지스터의 제작

최적의 성막 조건을 찾기 위해 가장 안정된 기판인 Si와 SiO₂를 게이트 유전체로 사용하였다. 사용된 Si 기판은 (100) P-type이며 붕소(boron)으로 도핑된 4인치 웨이퍼를 사용하였다. 면저항은 0.005 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이하이고, SiO₂는 열산화 방식으로 600 Å 두께로 성막 되었으며, 웨이퍼의 총 두께는 525 nm 이다.

뛰어난 소자 성능과 재현성 있는 소자 제작을 위해 깨끗한 계면 상태를 유지하여야 한다. 이를 위해 웨이퍼를 TCE, 아세톤, 메탄올을 이용하여 각각 10분씩 초음파 세척 과정을 거치고, 피라냐 용액(H₂SO₄ : H₂O₂ = 3 : 1)에 3분간 세척 하였다. 이후 수분을 제거하기 위해 100 °C 오븐에 10분 이상 건조 시켰다. 그림 2처럼 높은 농도로 도핑된 Si를 게이트전극으로 사용하기 위해 웨이퍼 일정 부분의 SiO₂를 제거하여야 한다. 이 게이트 오픈 과정을 위해 포토리소그라피 공정 후 BOE (Buffered Oxide Echant) 용액을 사용하여 SiO₂를 제거하였다.

OVPD 시스템을 이용한 펜타센 박막의 대면적 성막 공정 개발을 위해 2단계에 걸쳐 실험을 진행 하였다. 먼저 박막의 우수한 물리적 특성을 가지는 조건을 찾기 위해 웨이퍼에 펜타센을 전면 증착한 후에 박막의 물리적 특성을 측정 하였다. 앞서 언

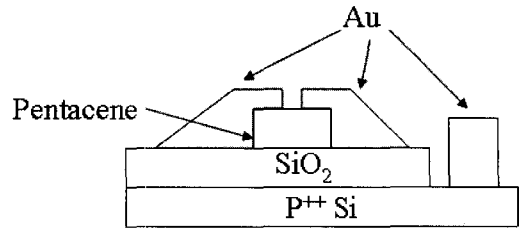


그림 2. OTFT의 구조.

Fig. 2. Structure of OTFT.

급했듯이 박막 성막에 영향을 주는 요소는 유기 소스의 증발 온도, 캐리어 가스의 유량, 챔버 내부 압력이다. 본 논문에서는 유기 소스의 증발온도를 250 °C, 260 °C, 270 °C로, 캐리어 가스의 유량을 10 sccm, 30 sccm, 50 sccm으로, 챔버 내부 압력을 0.1 torr, 1 torr, 10 torr로 변화를 주며 실험 하였다. 캐리어 가스로 쓰인 기체는 99.99 %의 N₂ 가스였다. 각각의 조건에서 펜타센 박막을 60분간 증착한 뒤 박막 두께, 박막의 입계 크기, 박막의 결정성을 측정하였다. 이때 측정에 사용한 장비는 각각 FE-SEM, AFM, XRD이다. 뛰어난 물리적 특성이 나오는 것도 중요하지만 또한 웨이퍼 전체에 걸쳐 균일한 성능을 보이는 것 또한 중요하다.

이후 단계로 앞서 실험한 결과를 토대로 실제 OTFT 소자를 제작하여 특성을 평가하였다. 소스/드레인 전극으로는 Au를 사용하였고, 그림 2와 같이 비교적 안정적이고 좋은 성능이 나오는 inverted staggered형으로 제작하였다[6]. 4인치 웨이퍼상에 총 72개의 OTFT를 제작하였으며, 채널 길이는 각각 50 μm , 75 μm , 100 μm 3종류, 채널 폭도 각각 1000 μm , 1500 μm , 2000 μm 로 3종류이다.

4. 결과 및 고찰

4.1 유기 소스 증발 온도에 따른 영향

소스 증발온도의 변화에 따른 박막의 특성을 살펴보기 위해 캐리어 가스의 유량은 10 sccm, 챔버 압력은 0.1 torr로 고정 시켜 놓고 유기 소스의 증발 온도를 250 °C, 260 °C, 270 °C로 변화 시켜 실험하였다. 270 °C의 경우는 펜타센 박막이 증착되지 않았다. 온도가 너무 높을 경우 유기 소스의 증발률이 적정량보다 커져 유기 증기물의 과포화가 생기며, 이는 막이 거칠어지는 원인이다[3,7]. 또한 증발원과 기판과의 거리가 약 80 cm로 짧아 증발원의 온도를 증가시키면 기판의 온도도 증가하여

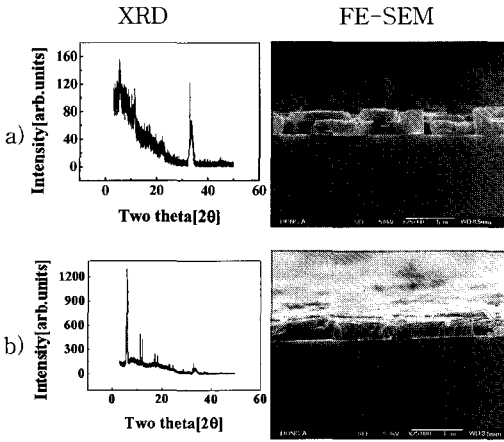


그림 3. 유기소스의 증발온도에 따른 XRD, FE-SEM 이미지; a) 250 °C b) 260 °C.

Fig. 3. XRD and FE-SEM image dependent on evaporation temperature; a) 250 °C b) 260 °C.

성막된 펜타센이 역증발하기 때문이다. 그림 3에서 보는 바와 같이 250 °C에서는 박막의 두께가 일정하지 않을 뿐만 아니라 점선 안에서 보이듯이 입계 사이의 공백도 상당히 보이는 것을 알 수 있다. 260 °C에서는 박막이 비교적 균일하게 증착된 것을 볼 수 있다. 또한 XRD로 확인한 결정성도 260 °C가 높은 결정성을 보였다.

4.2 캐리어 가스의 유량에 따른 영향

캐리어 가스의 유량에 따른 영향을 살펴보기 위해 유기 소스의 증발 온도는 260 °C로, 챔버 압력은 0.1 torr로 고정 시켜 놓고 캐리어 가스의 유량을 10 sccm, 30 sccm, 50 sccm 으로 변화 시켜 실험하였다. 먼저 증착의 균일도를 측정하기 위해 상하좌우 그리고 중앙부분에서 샘플을 채취하여 FE-SEM으로 두께를 측정하였다.

표 1에서 보는 바와 같이 두께의 균일도는 30 sccm이 가장 좋긴 하지만 나머지 두 조건도 비교적 균일한 두께를 보였다. 그림 4은 각 조건에서 형성된 박막을 AFM을 이용하여 미세 표면을 이미지화한 것이다. 그림 4에서 보는 바와 같이 10 sccm 에서 2 μm 의 입계 크기를 보이며 30 sccm (1.5 μm), 50 sccm (1 μm) 보다 큰 입계 크기를 형성함을 알 수 있다. 또한 10 sccm 의 조건이 가장 높은 결정성을 보여 타 조건에 비해 좋은 조건임을 알 수 있다.

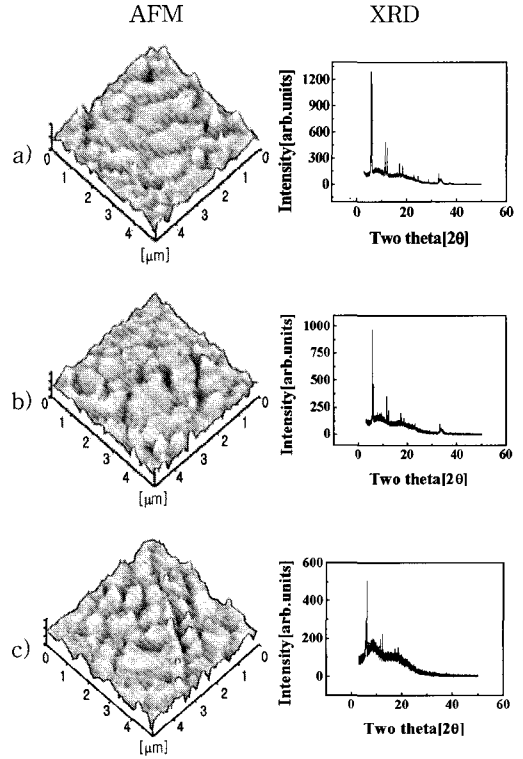


그림 4. 캐리어 가스의 유량에 따른 AFM, XRD 이미지; a) 10 sccm b) 30 sccm c) 50 sccm.

Fig. 4. AFM and XRD image dependent on carrier gas flow rate; a) 10 sccm b) 30 sccm c) 50 sccm.

표 1. Si 웨이퍼상에 성막된 펜타센 박막의 두께(단위 : Å).

Table 1. Thickness of pentacene thin film on Si wafer(unit : Å).

Position	10 sccm	30 sccm	50 sccm
상부	4000	4400	4600
좌측	3600	4500	4700
하부	3600	4400	4800
우측	4000	4500	4200
중앙부	3800	4300	4600
평균	3800	4420	4580
표준편차	200	83.67	228.04

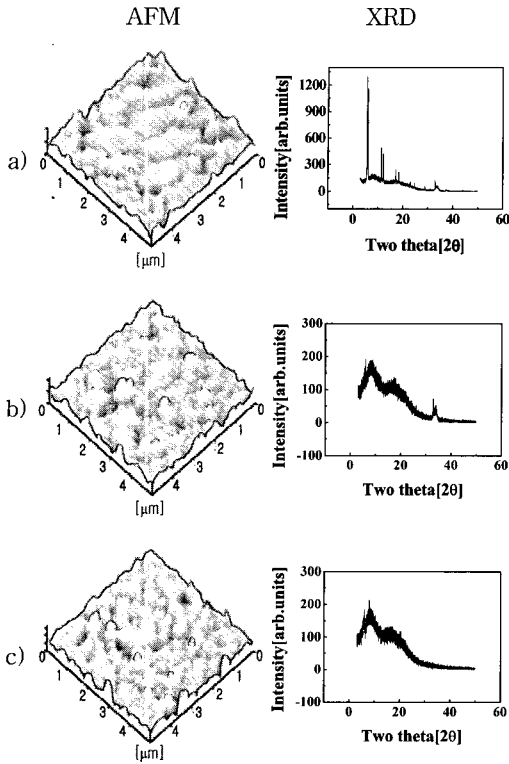


그림 5. 챔버 내부 압력에 따른 AFM, XRD 이미지; a) 0.1 torr b) 1 torr c) 10 torr.
 Fig. 5. AFM and XRD image dependent on chamber pressure; a) 0.1 torr b) 1 torr c) 10 torr.

4.3 챔버 내부 압력에 영향

챔버 내부 압력에 따른 영향을 살펴보기 위해 유기 소스의 증발 온도는 260 °C로, 캐리어 가스의 유량은 10 sccm 으로 고정 시켜 놓고 챔버 내부압력을 0.1 torr, 1 torr, 10 torr로 변화 시켜 실험하였다. 그림 5에서 보는 바와 같이 0.1 torr에서는 입계 크기 2 μm, 1 torr에서 0.4 μm, 10 torr에서 0.3 μm를 보여 0.1 torr에서 가장 큰 입계 크기를 보였다. 또한 0.1 torr에서 가장 높은 결정성을 보였다.

위의 실험 결과를 토대로 유기 소스의 증발 온도는 260 °C, 캐리어 가스의 유량은 10 sccm, 챔버 내부 압력은 0.1 torr가 최적의 성막 조건이라고 판단된다. 이때 초당 성막률은 1.5 Å/sec로 매우 빠른 성막률을 보였다. 이는 챔버 외벽의 가열로

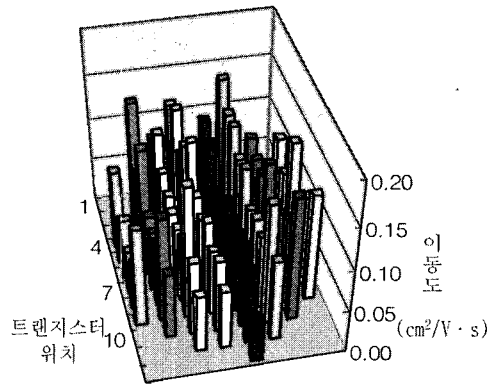


그림 6. 소자의 위치별 이동도 분포도(단위 : $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$).
 Fig. 6. Mobility profile dependent on the position(unit : $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$).

인해 유기 물질이 챔버 외벽에 달라붙지 않고 대부분 기판에 성막 되기 때문으로 보인다.

4.4 유기박막 트랜지스터의 성능

최적의 조건하에서 성막된 펜타센 박막을 토대로 72개의 트랜지스터를 제작하고, 이를 측정하였다. 제작된 박막의 두께는 1000 Å이었으며 성막에 걸린 시간은 10분이었다. 추출한 파라미터는 OTFT 성능 평가에서 중요하다고 판단되는 이동도, 부분턱기울기(subthreshold slope), 문턱전압, 전류 전열비, 차단 전류이다. 각 파라미터가 우수한 성능을 보이는 것도 중요하지만, 72개의 소자가 균일하게 성능을 보이는 것 또한 중요하기 때문에 각 파라미터의 평균값과 편차를 구하였다.

평균 이동도는 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 이동도의 평균 편차 0.0212가 나왔으며, 그림 6은 기판상 OTFT의 위치별 이동도를 나타내었다. 그림에서 x축과 y축은 제작된 트랜지스터의 웨이퍼상 상대적 위치를 나타낸 것이고, z축은 이동도 값을 나타낸 것이다. 한편 평균 부분턱 기울기는 1.04 V/dec, 평균 편차 0.0694이고, 평균 문턱 전압은 -6.55 V, 평균 편차 1.27이고, 평균 차단 전류는 $0.973 \text{ pA}/\mu\text{m}$, 평균 편차 0.28을 보였다. VTE방식으로 제작된 소자에 비해 이동도가 다소 낮고 차단 전류는 다소 크고 전체적인 성능이 다소 떨어지긴 하지만 4인치 웨이퍼 전체에서 비교적 고른 특성을 보였다. 전류 전열비는 채널의 폭과 길이값에 따라 on current가

표 2. 채널 폭과 길이별 파라미터.

Table 2. Parameters characterized by channel W/L.

Channel W/L (μ)	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	SS (V/dec)	V_{Th} (V)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	Off-state current ($\text{pA}/\mu\text{m}$)
2000/50	0.11	1.03	-5.49	1.04×10^4	1.5
2000/75	0.09	1.05	-5.93	1.18×10^4	0.75
2000/100	0.09	1.04	-6.67	7.96×10^3	0.79
1500/50	0.09	1.02	-6.72	1.29×10^4	1.0
1500/75	0.08	1.04	-7.96	9.14×10^3	0.83
1500/100	0.09	1.03	-6.81	6.56×10^3	0.92
1000/50	0.11	1.02	-4.47	7.28×10^3	1.63
1000/75	0.11	1.02	-6.62	4.57×10^3	1.5
1000/100	0.14	1.05	-7.25	4.27×10^3	1.5
평균	0.1	1.04	-6.55	-	0.973
표준편차	0.0212	0.0694	1.27	-	0.28

많이 변해 평균값의 의미가 없으므로 평균값과 편차를 구하지 않았지만, 대체로 약 10^4 정도의 크기를 보였다. 실험에 총 9종류의 채널 폭과 길이는 가지는 OTFT가 있었으며, 채널 폭과 길이가 2000 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}$ 는 40개였고, 나머지는 각각 4개씩이었다. 채널 폭과 길이별 파라미터 평균은 표 2와 같다.

그림 7과 그림 8은 4 인치 웨이퍼상에 제작된 72개의 OTFT중 이동도등 성능이 좋은 소자 한 개를 추출하여 전달 특성 곡선과 출력 특성 곡선으로 나타낸 것이다. 전달 특성 곡선은 드레인-소스간의 전압을 -20 V로 고정시키고, 게이트-소스간의 전압을 5 V에서 -20 V까지 변화시키면서 측정하였다. 출력 특성 곡선은 게이트와 소스간의 전압을 0 V에서 -20 V까지 5단계로 변화를 주고, 드레인-소스간의 전압을 0 V에서 -20 V까지 변화시키면서 측정하였다.

5. 결론

펜타센 박막의 대면적 성막 공정을 위한 최적의 조건을 찾았으며, 최적의 조건하에서 OTFT를 제작하여 특성을 측정하였다. 이동도등 전체적인 성능이 VTE로 제작된 소자에 비해 약간 떨어지긴 하지만, 전체적인 성능의 편차가 20 % 안을 유지하며, 4인치 웨이퍼상에서 비교적 고른 성능을 보였다. 이는 OVPD 시스템이 대면적에 적합함을 보여준다. 또한 1000 Å의 펜타센을 성막시키는데 불과

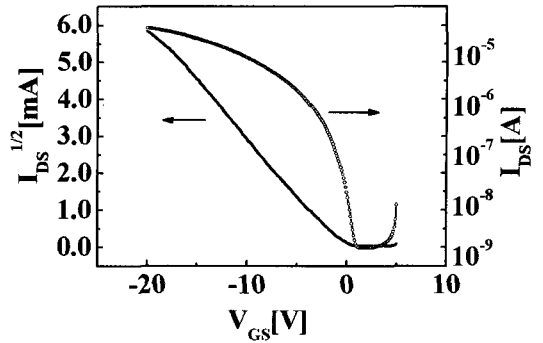


그림 7. OVPD로 제작된 펜타센 TFT의 전달 특성 곡선.

Fig. 7. Transfer curve of pentacene TFT fabricated by OVPD.

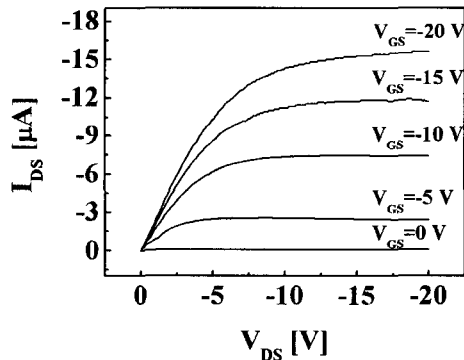


그림 8. OVPD로 제작된 펜타센 TFT의 출력 특성 곡선.

Fig. 8. Output curve of pentacene TFT fabricated by OVPD.

10분여 밖에 걸리지 않았으며, 0.1 torr라는 비교적 저 진공에서 박막의 성막이 가능함을 보여 VTE방식보다 쉬운 공정을 보였고, 챔버 오염이 없고, 효율이 높은 등 OVPD 시스템이 여러모로 많은 장점을 가짐을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 동아대학교 교내연구비로 지원되었음.

참고 문헌

- [1] 김영훈, 문대규, 한정인, “중이 기판을 이용한 유기박막 트랜지스터의 제작”, 한국전기전자재료학회 2005하계학술대회논문집, 6권, p. 504, 2005.
- [2] M. A. Baldo, M. Deutsch, P. E. Burrows, H. Gossenberger, M. Gerstenberg, V. S. Ban, and S. R. Forrest, “Organic vapor phase deposition”, *Adv. Mater.*, Vol. 10, No. 8 p. 1505, 1998.
- [3] M. Shtein, H. F. Gossenberger, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, “Material transport regimes and mechanisms for growth of molecular organic thin films using low-pressure organic vapor phase deposition”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, No. 2, p. 1470, 2001.
- [4] M. shtein, P. Peumans, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, “Micropatterning of small molecular weight organic semiconductor thin films using organic vapor phase deposition”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, No. 7, p. 4005, 2003.
- [5] R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K. C. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blackely, R. L. Headrick, S. Iannotta, and G. G. Malliaras, “Pentacene thin film growth”, *Chem. Mater.*, Vol. 16, p. 4497, 2004.
- [6] 이명원, 김광현, 송정근, “펜타센 박막의 두께와 전극위치가 펜타센 TFT 성능에 미치는 영향”, 대한전자공학회, 39권, SD편, 12호, p. 1001, 2002.
- [7] 정 진, 최승평, 신동찬, 구재본, 송호준, 박진성, “열 CVD법으로 증착된 SnO₂ 박막의 미세구조와 전기적 특성”, 전기전자재료학회논문지, 16권, 5호, p. 441, 2003.