

## TFT응용을 위한 CaF<sub>2</sub>박막의 전기적, 구조적 특성

김도영, 최석원, 이준신  
성균관대학교 전기, 전자 및 컴퓨터공학부

### Electrical and Structural Properties of CaF<sub>2</sub> Film for TFT Applications

Do Young Kim, Suk Won Choi, Junsin Yi  
School of Electrical and Computer Engineering, Sungkyunkwan Univ.

**Abstract** - TFT의 게이트 절연막으로 사용되는 절연체는 우수한 절연특성과 낮은 계면포획전하밀도(D<sub>it</sub>)를 요구한다. 이에 본 연구에서는 우수한 절연특성을 가지며, 격자상수가 Si와 유사한 CaF<sub>2</sub>의 증착 특성을 연구하였다. 진공증착법을 이용하여 p형 Si(100) 기판위에 CaF<sub>2</sub>의 기판온도, 두께를 변화시켜 전기적, 구조적 특성을 평가하였다. 또한 Si 기판에 방향에 따른 박막의 특성을 조사하였다. 구조적 특성분석으로부터 Si(100) 기판의 경우 CaF<sub>2</sub>는 (200)방향으로 주도적인 성장을 하였으며 기판온도를 상승시킴에 따라 (220)방향으로도 성장을 하는 것으로 나타났다. 열처리 전 후의 구조적 특성은 SEM을 통해서 확인 할 수 있었다. 열처리 전후의 특성 변화로부터 저온(100°C 이하)에서는 기판과의 성장방향과 동일하였으며 고온(200°C 이상)에서는 기판방향과는 다른 방향 성장 결과를 얻었다. 전기적 특성평가를 위하여 C-V, I-V 특성을 평가하였다. C-V 특성으로부터 Si(100) 기판의 온도가 100°C, 1455Å 두께로 증착한 CaF<sub>2</sub> 박막의 D<sub>it</sub>는  $1.8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 로 낮은 값을 가지고 있으며 0.1MV/cm에서 누설전류밀도가  $10^{-8} \text{A/cm}^2$  이었다.

### 1. 서 론

SOI 소자[1]에 응용되어왔던 fluoride 박막은 높은 복전계와 고온안정성과 낮은 격자 부정합 등 기존의 산화물계 절연막에 비하여 계면 특성이 우수하다. 이러한 fluoride 박막의 특성을 표1에 나타내었다.

표 1. 다양한 Fluoride 박막의 전기적, 구조적 특성[2]

물질	결정구조	유전상수	격자상수 (nm)	Si 대한 격자부정합 (%)	열팽창계수 (1/°C)
Si	Cubic	11.7	0.54301	-	$3.8 \times 10^{-6}$
CaF <sub>2</sub>	Cubic	6.81	0.5464	0.6	$19 \times 10^{-6}$
MgF <sub>2</sub>	Tetragonal	5.45	a=0.462 c=0.305	-	$8.9 \times 10^{-6}$
SrF <sub>2</sub>	Cubic	6.50	0.580	6.8	$18 \times 10^{-6}$
BaF <sub>2</sub>	Cubic	7.32	0.620	14	$18 \times 10^{-6}$

특히 fluoride 물질 중 CaF<sub>2</sub>는 Si과의 격자 부정합적이며 저온에서도 결정성장이 용이한 물질로 알려져 있다. 본 연구에서는 CaF<sub>2</sub> 박막을 a-Si:H TFT의 절연막으로 사용하기 위한 기초연구인 MIS 소자특성을 연구하였다. 우수한 a-Si:H TFT 게이트 절연막은 다음과 같은 몇 가지 조건을 갖추어야 한다. 1) 낮은 계면 전하포획 밀도(D<sub>it</sub>), 2) 높은 항복전계(E<sub>br</sub>), 3) 높은 I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub> 비 낮은 격자 부정합, 5) 박막성장의 재현성, 6) TFT 구동 중의 안정성, 7) 박막의 균일성. 특히 기존의 a-Si:H 막은 수소를 10wt% 이상을 포함하고 있기 때문에 산화물계 절연막과 실리콘 박막 계면에서 O-H 결합으로 계면포획전하 밀도를 증가시키며 이러한 계면 밀도 증가현

상은 산소를 포함하고 있는 절연막인 SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>x</sub>등에서 a-Si:H의 박막과의 계면에 유동 수소 원자의 의한 O-H결합 증가로 계면포획전하의 밀도를 증가시켜 높은 누설전류를 야기하여 소자의 동작에 문제점을 야기하게 된다. 따라서 본 연구에서는 fluoride 박막을 이용하여 이러한 문제점을 극복하고자 한다. 특히 CaF<sub>2</sub>의 경우 Si과의 격자 부정합율이 0.6%이고 우수한 절연물질[3]로 알려져 있으며 낮은 계면포획전하의 밀도를 가지므로 기존의 절연막에 나타나는 문제점을 해결할 것으로 기대된다.

### 2. 본 론

#### 2.1 실험방법

MIS 구조의 소자는 (100)면의 p-type Si(10~20Ω)의 기판을 표면 오염물을 제거하기 위하여 초음파 세척 후 RCA법[4]으로 기판의 금속유기물, 산화물을 제거하였다. 세척된 기판의 후면에 Ohmic 접합형성을 위하여 2000Å 정도의 Al을 증착하고 열처리로서 표면 반응을 최소화하기 위하여 N<sub>2</sub>가스를 2.5lpm정도로 흘려주면서 620°C에서 15분간 열처리하였다. 자연 산화막을 제거하기 위하여 BHF에 수초간 담근 후 DI water로 세척, N 가스로 건조시켰다. 연속공정으로 열기상증착기에서 CaF<sub>2</sub>를 증착하였으며 증착시 압력은  $10^{-6}$ Torr이었고 CaF<sub>2</sub>의 급격한 증착을 억제하고 균일한 박막제조를 위하여 baffled furnace 형태의 boat가 이용되었다. C 원료(Cerac Co.)의 크기는 3~5mm였으며 순도 99.95%였다. CaF<sub>2</sub> 박막 증착 후 전기적 측정을 위하여 다양한 면적의 Al전극을 600~700Å 증착하였고 A wire를 이용하여 측정하였다.

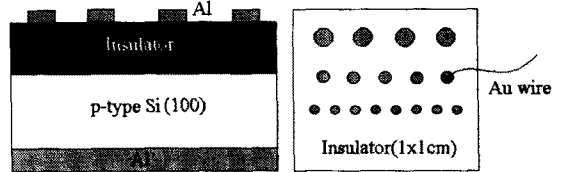


그림 1. MIS 소자의 단면도와 평면도.

그림 1에 본 연구에서 제작된 MIS 소자의 모식도이다. 계면상태와 박막의 절연 특성 평가를 위하여 I-V, C-V, C-V-f등의 전기적 측정을 하였으며 Keithley 61 Fluke 5100B, Boonton 7200을 컴퓨터와 연결하여 을 조사하였다. 또한 박막의 표면특성이나 구조적 특성을 평가하기 위하여 SEM과 XRD분석을 하였으며 박막의 화학적 조성비를 EDX를 통하여 조사하였다.

#### 2.2 결과 및 토론

MIS 소자를 제작하기 위해서 사용된 (100) 기판은 10~15Ωcm의 비저항을 가지고 있었으며 Irwin 곡선[5]으로부터 계산된 도핑농도는  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  이었다. 증착온도에

다른 소자의 전기적 특성을 조사하기 위하여 1MHz의 주파수에서 인가전압을 증가시킴에 따른 정전용량을 측정하였다.

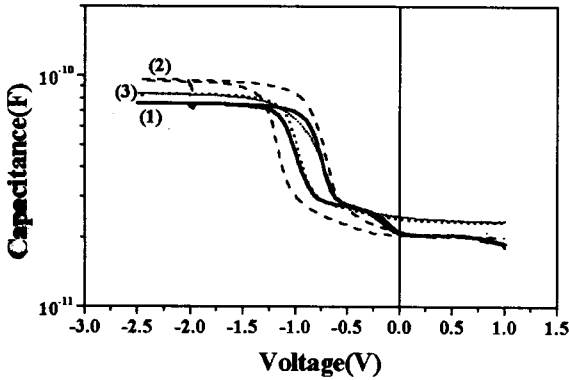


그림 2. 증착온도에 따른 MIS 소자의 C-V 곡선  
(1) room (2) 100°C (3) 200°C.

그림 2의 HF C-V 측정으로부터 구해진  $\epsilon_r$ 은 MIM 소자에서 구해진 값보다 작은 4.11~5.0정도였다. 이는 박막의 두께와 상부전극면적의 오차를 고려할 때 bulk의 CaF<sub>2</sub>와 유사한 값을 가진다고 할 수 있다. 또한 실온에서 증착된 CaF<sub>2</sub> 박막은 반전영역이 되는 전압직전에 정전용량의 감소는 낮은 박막증착 온도는 박막내부의 가전자대에 영향을 주는  $D_{it}$  때문이라 사료된다. 그러나 온도가 증가함에 따라 이러한 가전자대 효과가 사라지는 것으로 나타났다. 시료에 인가전압을 음(-)→양(+)으로 양(+)→음(-)으로 인가함에 따라서 C-V 곡선은 반 시계 방향으로 이력특성이 존재하였다. 이러한 특성은 기존의 강유전체[6]에서 나타나는 시계방향의 분극현상과는 달리 CaF<sub>2</sub> 절연막에 존재하는 trap이나 mobile ion에 야기하는 전하주입현상이라 사료된다. 이러한 전하주입현상은 증착온도가 200°C 이상에서 감소하는 경향을 나타내었다.

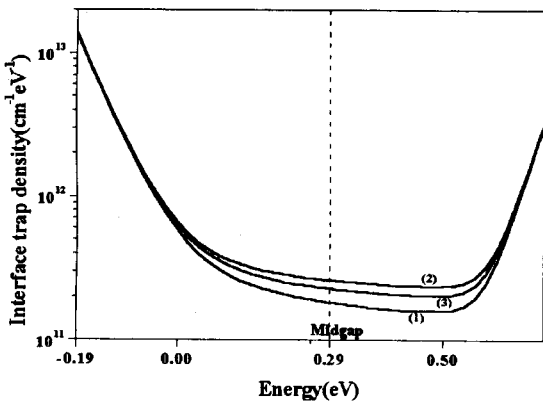


그림 3. CaF<sub>2</sub>/p-Si(100) MIS 소자의 증착온도에 따른  $D_{it}$   
(1) 100°C (2) 200°C (3) 300°C

[식 1]은 고 주파수 C-V 측정으로 계산되는  $D_{it}$  계산식 [7]이다. 그림 3은 음(-)→양(+)으로 전계를 인가한 경우의 C-V 측정으로부터 계산된 midgap(=0.29eV) 주변의  $D_{it}$ 를 나타낸 그림이다.

$$D_{it} = \frac{C_i}{q} [(d\psi_s/dV)^{-1} - 1] - \frac{C_D}{q} \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1} \text{ [식 1]}$$

이로부터 계산된 midgap에서의  $D_{it}$ 는 100°C에서 1500Å 증착한 시료의 경우 최소값인  $1.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ 이었으며

온도가 증가함에 따라 다소 증가하였다.  $D_{it}$  계산으로부터 기존의 산화막이나 질화막에서 계산되는 높은  $D_{it}$  ( $>10^{12} \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ )값에 비하여 향상되었으며 이러한 CaF<sub>2</sub>의 낮은  $D_{it}$ 의 원인은 후에 XRD 결정성특성과 논의 될 것이다. MIS소자의 전류밀도-선전압(J-E) 측정으로부터 역방향에서 나타나는 항복전계( $E_{br}$ )를 구할 수 있었다.

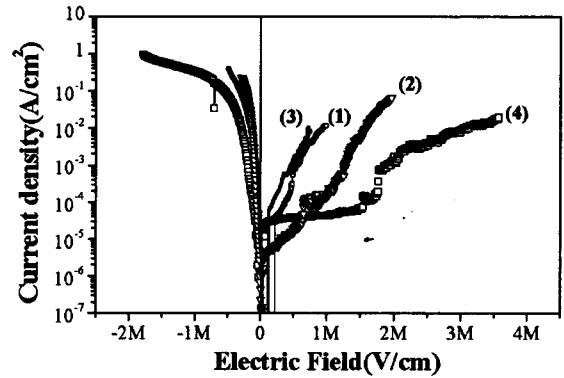


그림 4. 증착온도에 따른 CaF<sub>2</sub> MIS 소자의 J-E 특성  
(1) R. T (2) 100°C (3) 200°C (4) 300°C.

그림 4는 증착온도에 따른 J-E 곡선으로서 CaF<sub>2</sub> 박막 성장 온도가 증가함에 따라서 MIS 소자는 이상적인 다이오드 곡선에 접근하고 있었으며 동시에  $E_{br}$  값도 증가하고 있었다. 200°C이하의 증착온도에서 제작된 MIS 소자의  $E_{br}$ 은 0.6MV/cm이하의 값을 가지고 있으며 diode 특성도 우수하지 못하였다. 그러나 300°C에서 증착된 소자의  $E_{br}$ 은 1.7MV/cm에서 전류밀도  $1.9 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 이었으며  $E_{br}$ 이 낮은 소자의 경우 평등전계 값은 음(-)의 전계방향으로 이동됨과 동시에 낮은 전류밀도 ( $<10^{-11} \text{ A/cm}^2$ )를 가지고 있었다. 이와는 반대로 높은  $E_{br}$ 을 가지는 소자들은 0V의 평등전계값을 가지며 다소 높은 전류밀도( $<10^{-6} \text{ A/cm}^2$ )의 특성을 나타내었다. 이로부터 300°C이상의 기판온도는 양질의 MIS diode 특성을 지니며 다소 높은 역방향의 누설전류를 가지고 있으며 300°C이하에서 증착된 소자는 낮은 누설전류를 가지나 낮은  $E_{br}$ 이 문제시된다. 이는 증착시 기판에 주어지는 열 에너지는 CaF<sub>2</sub> 박막의 결함을 감소시켜 높은  $E_{br}$ 을 얻을 수 있으나 이온 결합을 하고 있는 CaF<sub>2</sub> 박막내부의 mobile ion을 활성화 시켜 ionic conduction 전도기에 의한 결과라고 사려된다. 또한 일정한 간격으로 증가시킨 전계를 단일한 시료에 반복적으로 가함에 따라서 누설전류는 증가하였으며 최종적으로 diode 소자특성을 잃는 것으로 조사되었다. 표 2에 MIS 소자의 전기적 특성을 나타내었다.

표 2. 증착온도에 따른 MIS 소자의 전기적 특성.

	$C_i$ (Farad)	$\epsilon_r$	$E_{br}$ (MV/cm)	$D_{it}$ ( $\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ )
room	$7.59 \times 10^{-11}$	2.79	0.21	$2.1 \times 10^{11}$
100°C	$9.61 \times 10^{-11}$	4.11	0.64	$1.8 \times 10^{11}$
200°C	$9.04 \times 10^{-11}$	3.94	0.11	$2.6 \times 10^{11}$
300°C	$8.35 \times 10^{-11}$	2.71	1.7	$2.2 \times 10^{11}$

증착온도에 따른 XRD 결정성 특성은 아래의 그림 5에서 나타내는 것과 같이 온도가 증가함에 따라 CaF<sub>2</sub> 박막의 결정성장 방향은 실온에서 증착한 시료의 경우 (200)면에서 주도적인 성장을 시작하여 기판의 온도

증가함에 따라 (111), (220)방향으로 결정성장 면이 변하고 있음을 알 수 있다. 증착시 기판의 온도가 300°C인 시료의 경우 (111)면 방향의 FWHM=0.22 이었으며 (220)면의 FWHM=0.34로 200°C에서 증착한 시료의 (111)면 방향의 FWHM=0.43에 비하여 감소하였으며 (220)면의 FWHM = 0.32에 비하여 증가하는 것으로 보아 300°C이상의 높은 온도에서는 CaF<sub>2</sub>는 (111) 방향의 단결정 성장이 가능할 것이라 사료된다.

사진이다. 기판의 온도가 증가함에 따라 박막의 표면은 매끄러워지는 경향을 보이고 있으며 결정립의 크기는 감소하며 치밀한 결정립 구조가 증가하였다. 성장온도 100°C이하의 온도에서 증착된 시료의 결정립 크기는 200°C이상의 온도에서 증착된 시료의 결정립 크기가 큰 이유는 저온에 초기 핵생성 밀도가 고온의 핵생성 밀도보다 크기 때문에 큰 결정립들이 성장할 수 있었으며 높은 온도에서는 많은 핵자(nuclei)가 초기 결정성장 시기에 생겨 비교적 적은 결정립이 성장한 것이라 사료된다. 또한 높은 증착온도를 가진 시료의 경우 균일하고 치밀한 박막이 형성될 수 있었다. SEM 분석과 동시에 행해진 EDX조성 분석으로부터 Ca/F의 비가 약 90/10으로 각각의 시료에서 동일한 값으로 조사되었다.

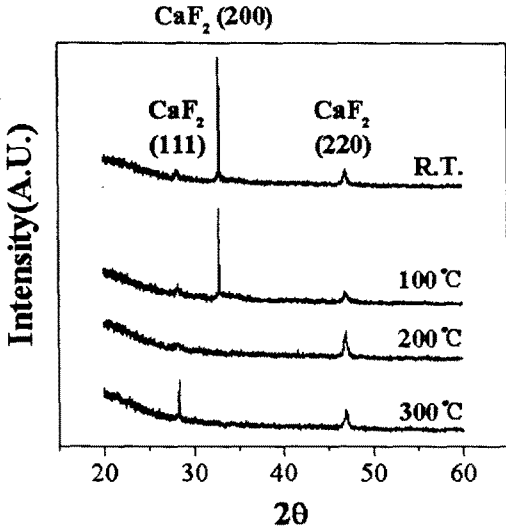


그림 5. 기판증착 온도에 따른 XRD 곡선

Cohen법[8]으로 계산된 시료의 격자상수는 아래의 표 3과 같이 계산되었다. 증착온도가 200°C이상의 시료에서 격자부정합은 감소하는 경향을 보였으며 낮은 격자부정합은 위의 D<sub>it</sub> 분석에서 나타나는 것과 같이 6%이하의 격자부정합은  $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1}$ 이하의 D<sub>it</sub>를 달성하는 소로 사료된다.

표 3. 증착온도에 따른 격자상수 및 격자 부정합

증착온도	격자상수(Å)	격자부정합(%)
R.T.	5.64	3.8
100°C	5.75	5.9
200°C	5.47	0.74
300°C	5.48	0.86

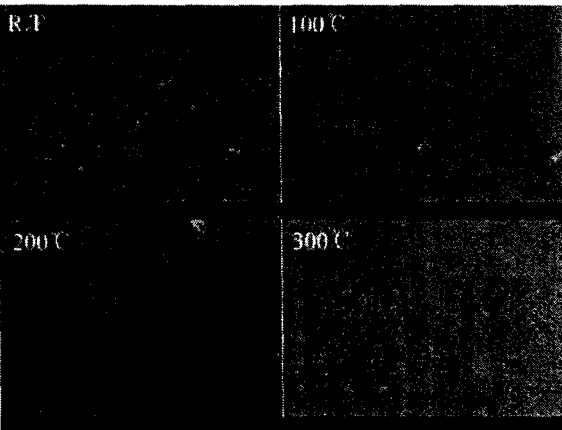


그림 6. 증착온도에 따른 CaF<sub>2</sub> 박막의 표면 SEM 사진

그림 6은 열처리온도에 따른 CaF<sub>2</sub> 박막의 표면 SEM

### 3. 결 론

A-Si:H TFT 게이트 절연막 응용을 위한 CaF<sub>2</sub> 박막은 열기상 증착법으로 증착된 CaF<sub>2</sub> 박막은 MIS 소자를 제작하여 증착온도에 따른 전기적 구조적 특성을 평가하였으며 본 연구의 결과로부터 MIS 소자의 유전상수는 bulk의 유전상수 6.8과 거의 일치하며 박막내부의 trap과 이온에 의해 야기된 전하주입형 C-V특성을 가지고 있었다. D<sub>it</sub> 특성은 온도와 무관하게  $1.8 \sim 2.6 \times 10^{11} \text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1}$ 의 기존의 산화막보다 낮은 값을 가지고 있었다. J-E 특성으로부터 증착온도가 증가함에 따라 얻은 E<sub>br</sub>은 1.7MV/cm의 값을 가지며 우수한 MIS diode 특성을 보였다. 구조적으로는 실온에서는 (200)면의 우선배향을 하며 온도가 증가함에 따라 (111)면 배향이 우선하며 높은 온도에서는 단결정 CaF<sub>2</sub> 박막성장이 예상되었다. 이로부터 구한 격자상수는 Si의 격자상수와 유사하였으며 격자부정합도 6%이하였다. SEM 분석으로부터 박막의 표면은 증착온도가 증가함에 따라 결정립 크기는 감소하였으나 박막이 균일도가 증가하고 치밀한 박막을 얻을 수 있었다.

### [Acknowledgement]

본 연구는 통상산업부 선도기술개발사업(G7) 과제 지원으로 연구되었습니다.

### (참 고 문 헌)

- [1] P. G. McMullin and S. Sinharoy, "A comparative of the electrical properties of epitaxial fluorides", J. V Technol., Vol. 3, A6, p1367-1371, 1988.
- [2] Tanemasa Asano, Hiroshi Ishiwarra and Noriyuki "Heteroepitaxial Growth of Group-IIa-Fluoride Films Substrate", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 22, No. 10, p1 1983.
- [3] S. Sinharoy, "Fluoride/Semiconductor and Semicon Fluoride/Semiconductor Heteroepitaxial structure rese Review", Thin Solid Films, Vol. 187, p231-243, 1990.
- [4] W. Kern and D. A. Puotinen, "Cleaning Solution on Hydrogen peroxide for use in Semiconductor Techn", RCA Review, p187, 1970.
- [5] D. B. Cuttriss, Bell Syst. Tech. J., Vol 40, p509.
- [6] Tadahiko Hirai, Kazuhiro Teramoto, Takeharu Takaaki Goto and Yasuo Tarui, "Formation of M Ferroelectric/Insulator/Semiconductor Structure", Jpn. Phys., Vol 33, p5219-5222, 1994.
- [7] S. M. Sze, "Physics of Semicondctor Devices", J Sons, Second edition, New York, 1981.
- [8] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", edition, Addison wesley, p365-367, 1978.