

박막트랜지스터 게이트 절연막 응용을 위한 불화막 특성연구

김도영, 최석원, 이준신
 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부

The Study of Fluoride Film Properties for TFT gate insulator application

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

Abstract - Gate insulators using various fluoride films were investigated for thin film transistor applications. Conventional oxide containing materials exhibited high interface states, high D_{it} gives an increased threshold voltage and poor stability of TFT. To improve TFT performances, we must reduce interface trap charge density between Si and gate insulator. In this paper, we investigated gate insulators such as CaF_2 , SrF_2 , MgF_2 and BaF_2 . These materials exhibited an improvement in lattice mismatch, difference in thermal expansion coefficient, and electrical stability MIM and MIS devices were employed for an electrical characterization and structural property examination. Among the various fluoride materials, CaF_2 film showed an excellent lattice mismatch of 0.737%, breakdown electric field higher than 1.7MV/cm and leakage current density of $10^{-6} A/cm^2$. This paper probes a possibility of new gate insulator material for TFT application.

(CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , MgF_2) 계열의 절연막[1]이 이용 가능하다. 특히 격자구조가 단결정 Si와 동일한 다이아몬드 구조이며 격자상수가 매우 유사한 CaF_2 박막은 Si와 격자부정합이 매우 적은 박막의 제조도 가능하다. 본 연구에서는 Si와 격자부정합의 극소화를 통한 불화막과 Si 사이의 계면에 발생하는 계면트랩밀도를 줄이면서 동시에 항복전계를 향상시키고 향후 절연층 위에 Si 에피성장 가능한 TFT 소자제작시 고이동도, 저 소비전력소자의 제작의 기초자료로써 사용되어 질 것이다. 표 1은 본 연구에서 제안된 불화물(II-AF₂)계 물질의 특성을 나타내었다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 연구에서 절연막을 MIM, MIS 구조로 제작하여 절연물질의 전기적 구조적 특성을 조사하였다. MIM 구조의 소자는 coming 7059 glass를 기판으로 이용하여 상부의 유기오염물을 아세톤 10min, 메탄올 10min간 초음파세척 후 탈이온수로 세척하고 N₂ 가스로 건조하였다. 불화막은 열기상증착기를 이용하여 증착되었으며 고진공을 위하여 액체질소를 cold trap으로 이용 10^{-6} torr 이하의 진공상태에서 증착되었다. 증착원으로 piece 형태의 3~5mm, 99.95% 순도의 CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 (Cerac Co. 제조)가 사용되었으며 1~4mm, 99.999% 순도의 MgF_2 가 사용되었다. Fluoride 박막의 급격한 증착을 억제하고 일정한 두께의 박막을 제조하기 위하여 baffled furnace 형태의 Mo boat가 이용되었다. 할로젠 램프로 기판온도를 가변하고 다양한 증착조건을 통하여 얻어진 불화막은 상부에 다양한 크기의 점형 Al 전극을 1000Å 증착하여 그 전기적 특성을 평가하였다. MIS 소자는 (100)면의 단결정 p-type Si($10\sim 20\Omega cm$)의 기판이 사용되었으며 표면의 오염을 제거하기 위하여 RCA[6] 세척법을 이용하여 청정환경에서 세척하였다. 세척된 p-type Si 기판하부에 Al을 열기상증착법으로 2000Å 증착하고 ohmic 접합을 이루기 위하여 저항성 열처리로서 620°C, 15min, N₂ 분위기(2.5 lpm)에서 열처리하였다. 음성 접합 형성 후 Si 표면에 존재하는 자연산화막(~20Å)을 완충 불산용액(HF(49%) : H₂O = 1:10)에서 수 초간 dipping하여 제거하였다. 불화막은 동일하게 열기상증착법을 이용하여 증착되었으며 본 연구에서 제작된 MIM, MIS소자는 아래의 그림 1과 같다.

1. 서 론

기존의 TFT 게이트 절연막의 문제점인 높은 계면포획전하밀도(D_{it})는 I_{on}/I_{off} 전류비를 감소시키며 임계전압(V_T)를 증가시킨다. 기존의 게이트 절연막의 문제는 D_{it} 이외에도 poly-Si TFT에서 크게 문제시되는 높은 누설전류 특성을 해결할 것이라 예상된다. 높은 V_T 는 고집적, 저전력 TFT 소자 제조에 문제점을 야기하며 기존의 절연막들은 활성화영역인 poly-Si간의 높은 격자부정합(lattice mismatch) 때문에 야기된 열적응력(thermal stress)이나 전기적응력(electrical stress)에 의해 TFT 채널영역에 결함을 발생하여 소자의 특성을 저하시켜 소자의 오동작을 이끄릴 수 있다. 결국 Si 활성화영역과 절연막사이의 D_{it} 를 줄여 계면 특성을 향상시키며 활성화영역과 절연막간의 격자부정합을 줄이기 위해 산소를 포함하고 있지 않은 절화막(SiN:H, SiN_x)과 불화막

표 1. II-AF₂ 계열 게이트절연막 특성.[5]

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

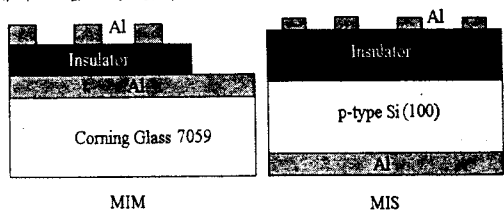


그림 1. MIM, MIS 소자의 단면도.

2.2 결과 및 토론

2.2.1 MIM 소자의 특성

CaF₂ 절연막을 이용한 MIM 구조시료의 증착두께에 따른 X-ray 회절곡선을 그림 2에 도시하였다. 박막의 두께가 증가함에 따라 CaF₂ (111)면의 peak 강도가 증가하였고 두께가 증가함에 따라 (220) 방향의 peak이 나타나기 시작하였다. Cohen법으로 구한 각각의 격자상수는 두께에 따라 5.495 Å, 5.469 Å, 5.459 Å로 감소하였으며 두께가 증가함에 따라 Si의 격자상수와 격자부정합율을 계산하여 보면 11%, 7%, 5%로 감소하였다. 이는 CaF₂ 절연막위에 에피 Si이나 poly-Si가 성장가능 함을 시사하는 것이며 (111)면의 성장이 용이하다는 것을 나타낸다. 즉 CaF₂ 절연박막이 Si과 격자상수, 결정구조가 동일하여 단결정 또는 (111) 우선 배향된 다결정 Si 박막성장이 가능함을 보인다. 그림에서 나타난 알루미늄 피크는 하부전극으로부터 기인한 것이다.

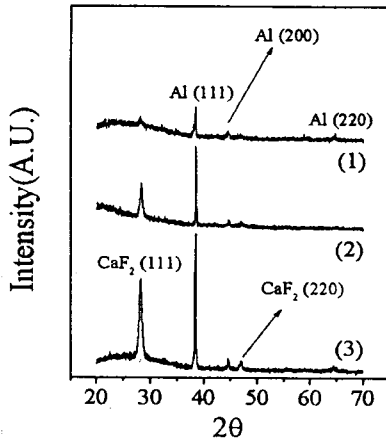


그림 2. CaF₂ MIM 소자의 두께에 따른 XRD 곡선
(1) 200nm (2) 731 nm (3) 971nm

MgF₂ 박막의 경우 증착온도가 낮은 경우 결정성장이 이루어지지 않다가 200°C 이상의 온도에서 (111)면과 (211)면의 다결정 성상이 관찰되었다. 각면의 FWHM 값은 0.28이었으며 이로부터 MgF₂의 유리기판위에서의 결정화온도는 200°C 이상인 것으로 사료된다. BaF₂ 박막의 경우 다양한 면방향으로 성장하였으며 증착온도가 증가함에 따라 저온에서 (200)면으로 우선 성장하던 면들이 (111)면의 성장이 주도적으로 바뀌었으며 동시에 (400)면의 peak들도 사라졌다. 증착온도 200°C에서 증착된 시료의 경우 (111)면에서 FWHM이 0.34로써 가장 낮은 것

표 2. MIM 불화막의 증착변수에 따른 구조적특성.

증착박막	증착온도 및 증착두께	격자상수(Å)	성장면	FWHM
CaF ₂	2000 Å	5.495	(111)	0.26
	7310 Å	5.469	(111)	0.38
	9710 Å	5.476	(111)	0.4
MgF ₂	R.T.	amorphous	-	-
	100°C	-	(211)	0.30
	200°C	a=4.597 c=3.064	(111)	0.28
BaF ₂	R.T.	6.229	(200)	0.46
	100°C	6.195	(220)	0.38
	200°C	6.126	(111)	0.34
	300°C	6.229	(111)	0.40

로 보아 (111)면의 성장의 최적조건인 것으로 사료된다. 표 2에서 불화막의 증착온도에 따른 격자상수와 격자 부정합율을 나타내었다. 표 2로부터 MgF₂와 BaF₂는 증착 온도가 증가함에 따라서 주 성장면이 (111)면으로 성장하였으며 이에 따라 FWHM 값도 감소하였다. CaF₂의 경우 증착두께가 증가함에 따라 (111)방향의 성장이 주도적으로 나타나며 이는 CaF₂ 박막위에 Si를 직접 성장시킬 경우 (111)방향의 에피 Si가 성장될 가능성을 시사하는 것이라 사료된다. MIM 소자의 항복전계 (breakdown electric field: E_{br})는 전압원으로 부터 직류전원을 공급하고 소자에 흐르는 전류를 측정함으로써 구할 수 있었다. CaF₂ 박막의 경우 실온과 400°C에서 증착한 시료의 항복전계를 비교하였다. 두 개의 박막은 각각의 두께가 605 Å, 462 Å이었으며 E_{br}은 0.96 MV/cm, 1.27 MV/cm 이었다. 이러한 실험 결과는 증착온도와 관계없이 박막의 두께가 감소함에 따라 절연전도기구 관점에서 분석할 때 tunneling conduction이 주도적으로 CaF₂ 절연박막에 나타난다고 사료된다. 이는 TFT 소자 제작시 박막의 두께를 최소화하여 높은 항복전계를 가지면서 3차원적 소자 크기를 줄이는 데 역할을 할 것이라 사료된다. MgF₂ 박막은 CaF₂ 박막에 비하여 1 MV/cm 이하의 낮은 항복전계값을 가지고 있었으며 증착온도가 증가함에 따라서 부 절연과괴현상이 나타났으며 특징적으로 실온에서 증착되었던 MgF₂ 박막의 경우 다른 불화막보다 10⁻⁹ A/cm² 이하의 낮은 전류밀도를 가지고 있었다. 그림 3은 SrF₂ MIM 소자의 J-E 곡선으로부터 증착온도 300°C에서 증착된 SrF₂의 누설전류는 10⁻⁸ A/cm² 이었으며 1.1 MV/cm으로 최고의 항복전계를 가지고 있었다.

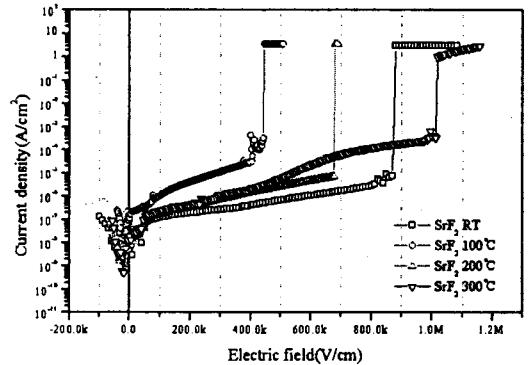


그림 3. 증착온도에 따른 SrF₂ 박막의 항복전계특성
□: RT, ○: 100°C, △: 200°C, ▽: 300°C

2.2.2 MIS 소자의 특성

MIS 소자를 제작하기 위해서 사용된 기판은 10~15 Ωcm의 비저항을 가지고 있었으며 도핑농도는 10¹⁵ cm⁻³ 이었다. HF C-V 측정으로부터 구한 CaF₂의 ε_r은 MIM 소자에서 구해진 값보다 작은 4.11~5.0 정도였다. 이는 박막의 두께와 상부전극의 오차율을 고려할 때 bulk의 CaF₂의 유전율(=6.8)과 유사한 값을 가지고 있었다. 또한 실온에서 증착된 CaF₂ 박막은 반전영역이 되는 전압직전에 정전용량의 감소는 전도대역에 존재하는 높은 D_{it}의 원인이라고 사료된다. C-V곡선을 이용하여 Terman 방법으로 구한 CaF₂ 박막의 D_{it}를 그림 4에 나타내었다. 증착온도와는 관계없이 midgap에서 1.8~2.6×10¹¹ cm⁻²eV⁻¹ 정도의 값을 가지고 있었으며 열처리 후에도 그 값이 크게 변하지 않았다. 이러한 낮은 D_{it} 특성을 CaF₂ 박막이 갖는 이유는 구조적으로 단결정 Si와 격자부정합이 없기 때문에 계면에서 CaF₂와 Si의 계면트랩밀도가 기존의 절연박막들 보다 작아진 것이라 사료된다. 이는 우수한 D_{it} 특성이 향후 CaF₂ 절연박막을 이용한 향상된 TFT 소자를 제작할 수 있으리라 사료된다.

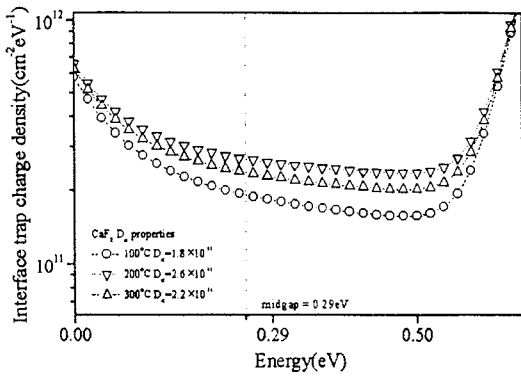


그림 4. 증착온도에 따른 CaF₂ 박막의 D_{it} 특성

○-○ : 100°C, -▽- : 200°C, -△- : 300°C

불화막은 박막내부에 존재하는 전하포획을 조사하기 위하여 전압인가 방향을 정방향((-) → (+)), 역방향((+) → (-))으로 인가하여 박막내부의 포획전하에 의한 전압변위(ΔV)를 구하였다. 불화막의 C-V 곡선은 절연층에 존재하는 양의 포획전하나 이동전하에 야기되는 음 전하 주입현상이 모든 불화막에서 나타났다. CaF₂의 경우 증착 온도가 증가함에 따라서 ΔV가 감소하는 경향을 보인다. 특히 SrF₂ 박막은 200°C 이상의 기판온도에서 1076 Å 증착한 시료의 경우 전하주입효과가 없으며 박막내에 포획되는 전하가 존재하지 않았다. 반면에 BaF₂ 박막의 경우 실온에서 2452 Å 증착된 두께의 시료의 경우 낮은 불화계면 포획전하(Q_{it})를 가지고 있었다. 이러한 결과로 보아 불화 박막은 200°C 이하의 낮은 온도에서 낮은 포획전하를 가지면서 전하주입현상이 없는 박막증착이 가능하다고 사료된다. 불화막 중 Si와 가장 격자상수가 유사한 CaF₂ 박막의 증착온도에 따른 XRD 특성은 실온에서 증착한 시료의 경우 (200)면으로 성장됨을 알 수 있었으며 기판의 온도가 증가함에 따라 (111), (220)방향으로 결정성장 면이 변하고 있음을 알 수 있다. 온도에 따른 XRD 곡선으로부터 구한 CaF₂ 박막의 격자부정합은 기판온도가 증가함에 따라 200°C의 온도에서 가장 낮은 0.737%의 값을 얻을 수 있었으며 이러한 낮은 격자부정

합은 D_{it} 분석에서 나타나는 것과 같이 6%이하의 격자부정합은 $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 이하의 D_{it}를 달성하는 요소로 사료된다. CaF₂ 이외의 다른 불화막은 Si와 상이한 격자상수를 가지고 있으며 높은 격자부정합을 가지고 있었다. CaF₂ 박막의 증착온도에 따라 박막표면의 거칠기를 조사하기 위하여 AFM 측정을 행하였다. 그림 5는 증착온도에 따른 박막의 표면 AFM 사진이다. 온도가 실온에서 100°C, 200°C로 증가함에 따라서 rms roughness는 70.7, 26.9, 13.5 Å로 감소하며 평균 roughness의 경우도 동일하게 54.1, 20.4, 8.40 Å로 감소하였다. 균일한 박막의 증착은 양질의 TFT 소자제작에 영향을 미치므로 200°C 이상의 증착온도가 요구된다. 성장 온도 100°C 이하의 온도에서 증착된 시료의 표면거칠기가 200°C 이상의 온도에서 증착된 시료의 거칠기보다 큰 이유는 높은 온도에서는 많은 핵자(nuclei)가 초기 결정성장 시기에 생겨 비교적 적은 결정립이 성장하여 비교적 매끄러운 박막을 형성할 수 있었다.

3. 결 론

MIM 소자의 유전상수와 유전특성의 경우 불화막은 인가전압에 대하여 일정한 전전용량을 가지고 있으며 이로부터 구한 유전상수(ε_r)을 가지며 기존의 a-Si:H TFT 절연박막은 2에서부터 10까지 조절이 가능하며 전반적으로 기존 절화막의 유전상수에 비하여 낮은 6미 이하의 유전상수를 가지므로 TFT 소자의 기생용량성분 절감에 기여할 것으로 사료된다. 불화막의 항복전계는 CaF₂ 박막의 경우 실온에서 462 A 증착한 시료의 경우 1.27 MV/cm이었으며 SrF₂의 경우 300°C에서 864.5 A 증착한 시료의 경우 1.1 MV/cm이었으며 각각의 누설전류는 10^{-10} , 10^{-8} A/cm^2 이었다. MIS CaF₂ 절연막의 경우 상온에서 (200)면의 우선배향을 하며 온도가 증가함에 따라 (111)면 배향이 우선하며 높은 온도에서는 단결정 CaF₂ 박막성장이 예상되었다. 이로부터 구한 격자상수는 Si의 격자상수와 비교되어 200°C에서 MIS 구조로 증착된 CaF₂ 절연막의 경우 격자부정합은 최소값인 0.737%를 달성하였다. 불화막은 박막내부의 포획전하에 의해 야기된 전하주입형 C-V 특성을 가지고 있었으며 특히, CaF₂의 D_{it} 특성은 온도와 무관하게 $1.8 \sim 2.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 의 기존의 산화막보다 낮은 값을 달성하였다.

[감 사 의 글]

본 연구는 산업자원부와 과학기술부에서 시행한 선도기술개발사업(G7) 과제 지원으로 연구되어졌습니다. 이에 저자일동은 감사의 말씀을 드립니다.

[참 고 문 헌]

- [1] S. Sinharoy, "Fluoride/Semiconductor and Semicor Fluoride/Semiconductor Heteroepitaxial structure re A review", Thin Soild Films, Vol. 187, p 231-234, 1991
- [2] J. C. Alvarez, M. I. Veksler, I. V. Grekhov, Sokolov, and A. F. Shuleikin, "Electrical properties CaF₂/n-Si(111) structures grown by molecular epitaxy with ultrathin(less than 20nm) CaF₂ Semiconductors, Vol. 30, No. 7, p 698-701, 1996.
- [3] Willian S. Rees, "CVD of Nonmetals", Weimhe 312-313, 1996.
- [4] Koichi Sugiyama, "Growth of Sr_{1-x}Ba_xF₂ films on by molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys., Vol. 56, p 1733-1737, 1984.
- [5] Tanemasa Asano, Hiroshi Ishiwara and Noriyuki "Heteroepitaxial Growth of Group-IIa-Fluoride Films Substrate", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 22, No. 10, p 1 1983.
- [6] W. Kern, and D. A. Putinen, "Cleaning Solution on Hydrogen peroxide for use in Semiconductor Techn .RCA Reviews, June, p 187, 1970.

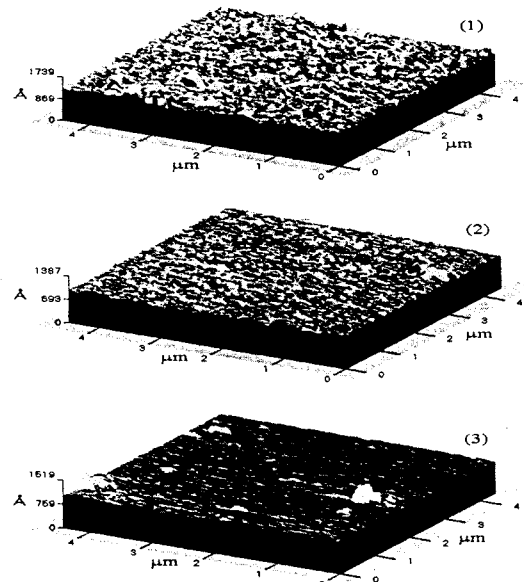


그림 5. CaF₂ 절연박막의 기판온도에 따른 AFM 표면 (1) RT, (2) 100°C, (3) 200°C.