

용액공정으로 제작한 리튬 도핑된 N-ZTO/P-SiC 이종접합 구조의 전기적 특성

이현수¹, 박성준¹, 안재인¹, 조슬기^{1,2}, 구상모^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

² 고려대학교 전기전자공학과

The Effects of Lithium-Incorporated on N-ZTO/P-SiC Heterojunction Diodes by Using a Solution Process

Hyun-Soo Lee¹, Sung-Joon Park¹, Jae-In An¹, Seulki Cho^{1,2}, and Sang-Mo Koo^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

² Department of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received January 10, 2018; Revised February 21, 2018; Accepted February 21, 2018)

Abstract: In this work, we investigate the effects of lithium doping on the electric performance of solution-processed n-type zinc tin oxide (ZTO)/p-type silicon carbide (SiC) heterojunction diode structures. The proper amount of lithium doping not only affects the carrier concentration and interface quality but also influences the temperature sensitivity of the series resistance and activation energy. We confirmed that the device characteristics vary with lithium doping at concentrations of 0, 10, and 20 wt%. In particular, the highest rectification ratio of 1.89×10^7 and the lowest trap density of $4.829 \times 1,022 \text{ cm}^{-2}$ were observed at 20 wt% of lithium doping. Devices at this doping level showed the best characteristics. As the temperature was increased, the series resistance value decreased. Additionally, the activation energy was observed to change with respect to the component acting on the trap. We have demonstrated that lithium doping is an effective way to obtain a higher performance ZTO-based diode.

Keywords: Silicon carbide substrate (p-type), Li-Zinc-Tin oxide, Heterojunction diode, Solution process, Trap density

1. 서론

비정질 금속 산화물 반도체는 LCD 및 Organic LED용 투명 전도성 산화물을 포함한 광전자 응용 분야에서 주목을 받고 있다. 그중에서도, 산화아연을 비롯한 산화물 반도체는 기존의 비정질 실리콘에 비해 전자 이동도가 높기 때문에 활발히 연구되고 있다. 또

한 비정질 상태에서도 다른 양이온과의 등방성 연결로 우수한 전도성 경로를 제공하는 주석을 산화아연에 혼합한 비정질 아연-주석 산화물(ZTO)은 유독성을 가지거나, 값비싼 원소가 포함되지 않으므로 다양한 응용분야에서 유망한 물질로 주목받고 있다 [1-4]. 그러나 인듐(In)과 갈륨(Ga)의 사용은 비용적인 측면과 불균일한 증착 등 여러 가지 문제점이 제기되고 있다. 인듐이 함유되지 않은 금속 산화물 반도체의 경우 리튬과 주석, 이트륨 등과 같은 다양한 도펀트가 산화아연계 금속 산화물 반도체의 특성을 향상시키고 우수한 전기적 성능을 보이기 위해 도입되고 있다. 특히 리튬과 같은 알칼리 금속은 높은 전계효과이동도 및 산화아연 계열

a. Corresponding author; smokk@kw.ac.kr

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 용액과의 상용성으로 주목받고 있으며, 이러한 특성 향상을 위한 알칼리 금속의 도핑 메커니즘을 밝히는 것이 산화아연계의 반도체 연구의 주요 쟁점 중 하나이다 [5].

리튬은 산화아연계 반도체에서의 역셉터로써 n형 반도체 재료의 전도성을 반 절연상태로 변화시키는 불순물이라고 할 수 있다. 산화아연의 리튬 도핑은 저항 성분을 제거하여 전기적 제품에 응용하기 위해 중요하다 할 수 있다 [6,7]. 그러나 화학적으로 안정한 p형 전도성을 갖는 산화아연을 얻는 것은 여전히 어려운 과제로 남아 있다. 산화아연 기반의 동종 접합은 실현이 어려울 것으로 보고되고 있기 때문에 n형 산화아연을 기반으로 하는 이종접합과 실리콘, 질화갈륨, 산화니켈 및 요오드화구리의 테스트가 진행된 바 있다. 다양한 탄화규소(SiC) 가운데, 4H-SiC는 높은 등방성 캐리어의 이동도로 인하여 다양한 전자소자 적용이 가능하다. 또한 탄화규소는 산화아연에 대한 격자 부정합이 약 5% 정도로 전기적·광학적으로 우수한 특성의 접합부를 형성하게 하여 산화아연/탄화규소 결합 구조에 대한 연구가 진행 중에 있다 [8-10]. 본 연구에서는 p형 탄화규소 기판(SiC), n형 아연-주석산화물(ZTO) 이종접합 다이오드 구조에서 아연-주석산화물 용액 공정 시 리튬을 첨가함으로써 그 영향과 전기적 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 탄화규소 기판 위에 리튬을 첨가한 아연-주석산화물의 이종접합 다이오드 구조를 제작하였다. 이를 위해 p형 4H-SiC 기판 뒷면에 전자빔 증발기를 이용하여 100 nm 두께의 니켈을 증착한 후, 950°C의 온도로 90초 동안 급속 열처리하여 저항성 접합을

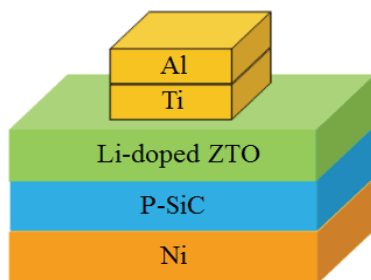


Fig. 1. Schematic cross-section of Li-SiC doped heterostructure diode.

형성시켰다. 아연-주석산화물은 염화아연($ZnCl_2$)과 염화주석($SnCl_2$)을 1:1 비율로 하여 안정제 역할을 하는 2-Methylethanolamine와 Monoethanolamine 용매제를 섞어 주어 12시간 동안 충분히 교반하여 제작하였다. 제작한 $Li_xSn_{1-x}Zn_{1-x}O_4$ 를 180°C의 온도에서 10분 동안 열처리한 기판 위에 스피코터를 이용해 5,000 rpm의 속도로 30초 동안 회전시켰다. 총 5회 반복 진행하여 적층하고 500°C의 온도로 1시간 동안 열처리하였다. 전자빔 증발기를 다시 이용해 웨이퍼의 앞면에 티타늄을 10 nm 증착한 후에 알루미늄을 100 nm 증착하였다.

그림 1은 제작된 샘플의 단면 구조를 나타낸다. 제작된 샘플은 KEITHLEY 4200 소스 파라미터 측정기를 이용하여 전류-전압(I-V) 및 커패시턴스-전압(C-V) 측정을 하여 전기적 특성을 확인하였다. I-V와 C-V 측정 결과로부터 series resistance와 활성화 에너지, 결합 밀도를 도출하여 전기적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소자 특성 및 I-V characteristics를 통하여 도출되는 전기적 특성

그림 2는 이종접합구조의 AFM 이미지로 (a)는 리튬을 첨가하지 않은 소자의 표면이다. (b)와 (c)는 각각 10 wt%와 20 wt%의 리튬이 첨가된 소자의 표면을 보여준다. 각각의 소자 표면을 확인했을 때 리튬의 도핑이 높아질수록 표면의 거칠기가 증가한다는 것을 그림 3을 통해 확인할 수 있다. 또한 그에 비례하여 입자의

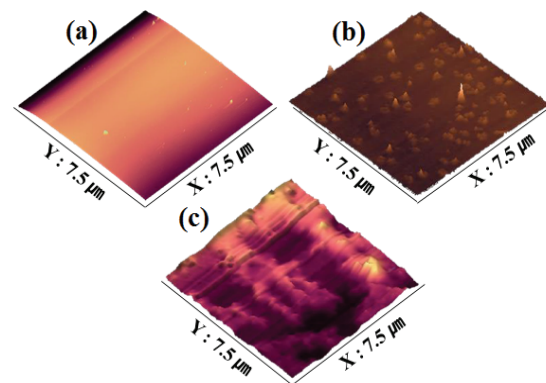


Fig. 2. AFM topography data of heterojunction diodes (a) without Li, with Li, (b) 10 wt%, and (c) 20 wt%.

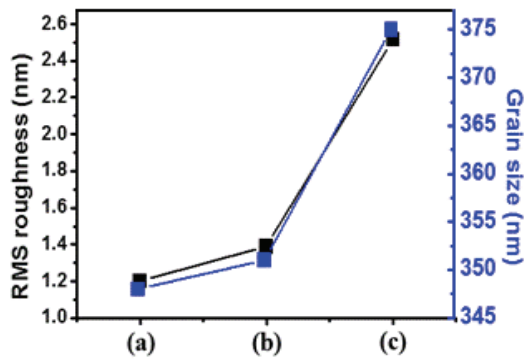


Fig. 3. RMS roughness, grain size data of heterojunction diodes (a) without Li, (b) with Li 10 wt%, and (c) 20 wt%.

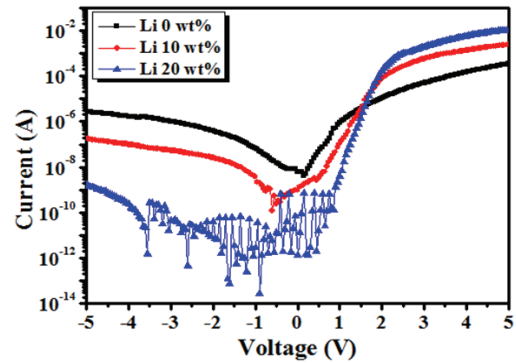


Fig. 5. Current-voltage characteristics of heterojunction diodes without Li and with Li (log scale).

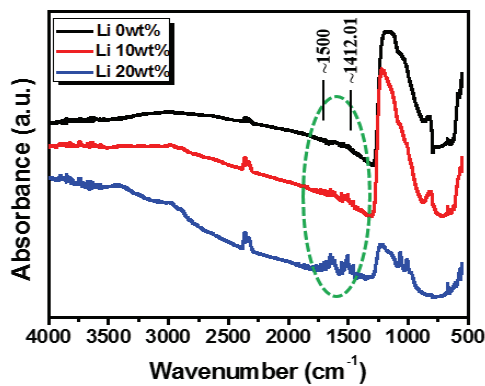


Fig. 4. FTIR spectra data of heterojunction diodes without Li and with Li.

Table 1. FTIR spectra data of heterojunction diodes without Li and with Li.

Atomic bond	Wave number (cm ⁻¹) value
C-O-H	1,232.17
Li ₂ CO ₃	1,414.01~1,500
CO ₂	2,347.35
-OH	3,000.20

크기도 증가하게 된다.

그림 4는 소자의 FTIR spectra 특성을 본 것이다. 서로 다른 화학구조(분자)는 각기 다른 스펙트럼을 형성하게 되는데 표 1과 같이 리튬 분자가 소자에 포함됨에 따라 해당되는 파장에서 측정됨을 확인할 수 있다.

그림 5는 제작한 이종접합구조 다이오드의 리튬 농도에 따른 전류-전압(I-V) 측정 결과이다. -5 V에서 5 V 사이에서 소자의 정류비가 리튬이 0 wt%일 때 8.66×10^7 에서 20 wt%일 때 1.89×10^7 로 증가하여 소자 특성

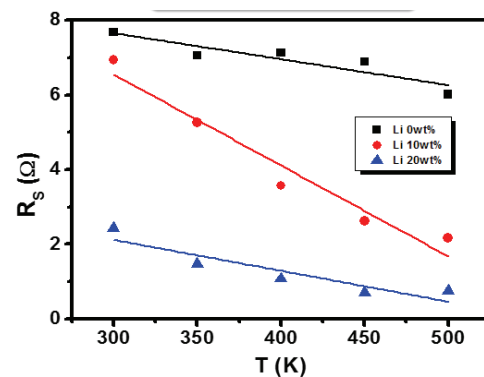


Fig. 6. Series resistance data of without Li and with Li.

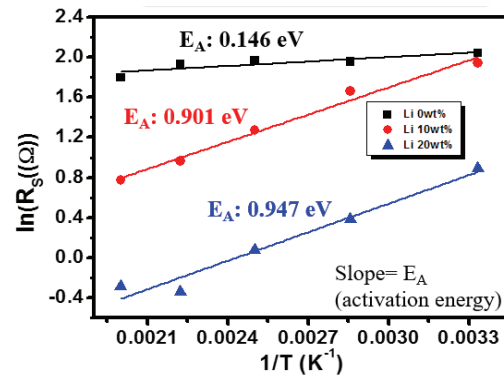


Fig. 7. Activation energy data of without Li and with Li.

이 향상되었음을 확인할 수 있다.

추가적으로 소자의 온도 의존 특성을 확인하기 위해 300~500 K 범위의 온도에서 전류-전압(I-V) 측정을 실시하여 온도에 따른 series resistance와 활성화 에너지를 확인하였다. 그 결과를 각각 그림 6과 7로 나타내었다.

Series resistance 값은 다음 식 (1)과 (2)를 이용해 구하였다 [11]. 여기서 q 는 전하량, I_{net} 은 최대 역방향 전류, I_s 는 역방향 포화전류, k 는 볼츠만 상수, R_s 는 series resistance이다.

$$I_{\neq t} = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

$$I_{\neq t} = I_s \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) \right] \quad (2)$$

그림 7에서 series resistance를 이용한 기울기로 활성화 에너지를 구할 수 있다. 리튬 농도가 증가할수록 활성화 에너지는 증가하는데 이는 리튬이 첨가될수록 침입형 도핑이 되기 때문으로 판단된다. 그림 3에서 보이듯이 농도에 비례하여 격자의 크기가 증가하게 되고 이로 인해 결정입계가 감소하여 전류 확산을 방해하게 되어 에너지 장벽을 증가시켜 활성화 에너지를 증가시키는 것으로 보인다 [12-14].

3.2 C-V characteristics으로 도출된 전기적 특성

그림 8에서 리튬 농도에 따른 커패시턴스-전압(C-V)을 통하여 결함 밀도를 측정하여 나타내었다. 결함 밀도는 리튬 농도 20 wt%에서 $4.829 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 로 가장 낮은 값을 확인하였다(표 2). 용액 공정을 통해 형성된 박막은 진공 공정 대비 결함이 많아 dangling bond가 상대적으로 많이 존재하게 된다. 이에 따라 소자 계면에서는 예상 문턱 전압이 변화하거나 on 전류를 감소시키는 현상 등이 나타나게 된다. 따라서 결함 밀도가 낮을수록 소자의 계면 특성이 향상된다 [15]. 다이오드 구조에서의 결함 밀도는 다음 식 (3), (4)를 이용해 구할 수 있다 [16].

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{C_t \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3)$$

$$C_p = C_D + \frac{C_t}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4)$$

여기서 G_p 는 주파수 의존 컨덕턴스, ω 는 각 주파수, τ 는 시정수 ($\omega \times \tau = 1$), C_t 는 트랩 커패시턴스, C_D 는 공핍 커패시턴스이다.

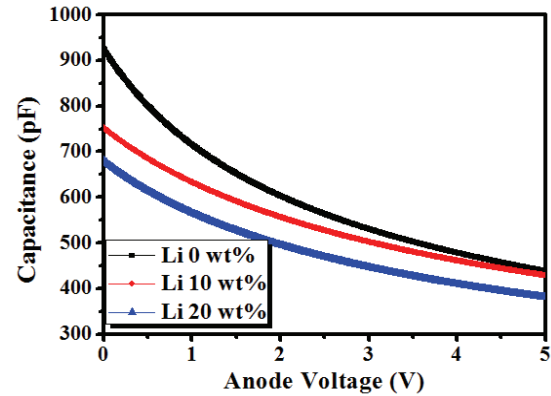


Fig. 8. Capacitance-voltage characteristics of heterojunction diode without Li and with Li.

Table 2. Trap density data of heterojunction diodes without Li and with Li.

Lithium content (wt%)	Trap density (cm^{-2})
0	7.916×10^{16}
10	7.242×10^{16}
20	4.829×10^{16}

4. 결론

본 연구에서는 용액 공정으로 형성한 ZTO/SiC의 I-V 및 C-V의 전기적 특성 및 그에 따라 도출되는 특성들을 분석하였다. 그 결과, -5에서 5 V 사이의 전압에서 정류비가 8.66×10^6 에서 1.89×10^7 으로 증가하여 소자 특성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한 리튬을 첨가함으로써 격자 크기와 활성화 에너지 사이의 비례관계를 증명할 수 있었다. 결함 밀도가 $7.916 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 에서 $4.829 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 로 감소하여 소자 계면 특성을 향상시킴을 확인하였다.

결과를 통해 용액 공정된 ZTO/SiC 이종접합 다이오드에서 리튬이 틸새 도핑되어 결함을 잡아 그 양을 감소시켜 계면의 특성을 향상시키지만 리튬 자체가 잔여물로 남아 격자 크기를 증가시키고 전류 확산을 감소시켜 전류가 흐르는 on/off를 나눌 수 있는 기준인 활성화 에너지는 다소 증가함을 확인하였다. 따라서 소자 계면의 특성을 향상시키며 활성화 에너지 증가를 최소화하는 리튬 농도의 적정량을 용액 공정 시에 사용하면 전도성 및 전류성이 좋은 고성능 산화물 반도체가 될 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국전기연구원 주요사업(No.17-12-N0101-35)과 한국연구재단의 지원(2015R1D1A1A01056596, 2015 K1A3A1A59074209), 한전 기초전력연구원 전력기초(R17XA05-60)의 지원 및 한국산업기술평가관리원(KEIT)의 지원(10080321)을 통해 연구 개발된 결과임을 밝힙니다.

REFERENCES

- [1] S. C. Siah, S. W. Lee, Y. S. Lee, J. Heo, T. Shibata, C. U. Segre, R. G. Gordon, and T. Buonassisi, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 242113 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4884115>]
- [2] P. K. Nayak, J. Jang, C. Lee, and Y. Hong, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 193503 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3262956>]
- [3] R. Vidya, P. Ravindran, and H. Fjellvåg, *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 123713 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4729774>]
- [4] C. S. Fuh, P. T. Liu, W. H. Huang, and S. M. Sze, *IEEE Electron Device Lett.*, **35**, 1103 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2014.2354598>]
- [5] K. H. Lim, K. Kim, S. Kim, S. Y. Park, H. Kim, and Y. S. Kim, *Adv. Mater.*, **25**, 2994 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201204236>]
- [6] M. Caglar, Y. Caglar, S. Aksoy, and S. Ilican, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 4966 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.010>]
- [7] X. Sun, C. Zhou, M. Xie, H. Sun, T. Hu, F. Lu, S. M. Scott, S. M. Georgec, and J. Lian, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 7319 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA00589A>]
- [8] M. Guzewicz, R. Schifano, E. Przedziecka, J. Z. Domagala, W. Jung, T. A. Krajewski, and E. Guzewicz, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 101105 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4930307>]
- [9] A. Taube, M. Sochacki, N. Kwietniewski, A. Werbowy, S. Gieraltowska, Ł. Wachnicki, M. Godlewski, and J. Szmidt, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 143509 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4979872>]
- [10] J. F. Felix, M. Aziz, C.I.L. de Araujo, W. M. de Azevedo, V. Anjos, E. F. da Silva Jr, and M. Henini, *Semicond. Sci. Technol.*, **29**, 045021 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/4/045021>]
- [11] K. Javaid, Y. F. Xie, H. Luo, M. Wang, H. L. Zhang, J. H. Gao, F. Zhuge, L. Y. Liang, and H. T. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 123507 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4963266>]
- [12] L. Fanni, B. A. Aebersold, D.T.L. Alexander, L. Ding, M. Morales-Masis, S. Nicolay, and C. Ballif, *Thin Solid Films*, **565**, 1 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.06.033>]
- [13] G. Li, L. Yu, B. M. Hudak, Y. J. Chang, H. Baek, A. Sundararajan, D. R. Strachan, G. C. Yi, and B. S. Guiton, *Mater. Res. Express*, **3**, 054001 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/5/054001>]
- [14] J. A. Lee, Y. E. Lee, H. C. Lee, Y. W. Heo, J. H. Lee, and J. J. Kim, *Ceram. Int.*, **42**, 11170 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.024>]
- [15] D. Wan, X. Liu, L. Xu, C. Liu, X. Xiao, S. Guo, and L. Liao, *IEEE Electron Device Lett.*, **37**, 50 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2015.2501290>]
- [16] M. Jang, Y. Kim, J. Shin, and S. Lee, *IEEE Electron Device Lett.*, **26**, 354 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2005.848074>]