

4H-SiC 기판 위에 RF Sputter로 증착된 NiO 박막의 후열처리 효과

문수영, 김민영, 변동욱, 이건희, 구상모 

광운대학교 전자재료공학과

Post-annealing Effect of NiO Thin Film Grown by RF Sputtering System on 4H-SiC Substrate

Soo-Young Moon, Min-Yeong Kim, Dong-Wook Byun, Geon-Hee Lee, and Sang-Mo Koo

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

(Received December 13, 2022; Revised December 28, 2022; Accepted December 30, 2022)

Abstract: Nickel oxide is a nonstoichiometric transparent conductive oxide with p-type conductivity, a wide-band energy gap of 3.4~4.0 eV, and excellent chemical stability, making it a very important candidate as a material for bipolar devices. P-type conductivity in Transparent Conductive Oxides (TCO) is controlled by the oxygen vacancy concentration. During the TCO film deposition process, additional oxygen diffusing into the NiO structure causes the formation of Ni 3p ions and Ni vacancies. This eventually affects the hole concentration of the p-type oxide thin film. In this work, the surface morphology and the electrical characteristics were confirmed in accordance with the annealing atmosphere of the nickel oxide thin film.

Keywords: Nickel oxide, RF magnetron sputtering, p-type transparent conductive oxide, 4H-SiC, Bipolar device

1. 서론

최근 친환경 정책과 더불어 태양력, 풍력 발전을 위한 차세대 전력소자 개발이 이루어지고 있다. 하지만 실리콘 기반 소자에서는 임계전계 및 열 손실과 같은 물성적 한계가 존재한다. 이를 극복하기 위한 에너지 효율에 대한 연구가 이루어졌고, 이러한 연구는 실리콘 소자의 물성적 한계를 극복하기 위한 SiC, GaN, Ga₂O₃과 같은 고에너지갭 물질의 적용까지 이어졌다. 고에너지갭 반도체 소자는 실리콘 대비 낮은 온 저항, 높은 전력밀도, 높은 신뢰성을 가지고 있다 [1].

SiC는 특히 강한 공유결합을 가지고 있는 화합물 반도체이기 때문에 높은 열전도도와 높은 전력밀도를 가지고 있다. 현재 4H-SiC의 양극성 소자를 사용하기 위해 p-type 형성을 위한 도펀트로 Al (aluminum), B (boron)이 쓰이고 있다. B은 어셉터의 이온화 에너지는 ~290 meV의 값을 가지고 있고, Al의 이온화 에너지는 190~240 meV의 값을 가지고 있다. 상대적으로 낮은 이온화 에너지를 갖는 Al이 현재 꾸준히 개발이 되고 있고, 상온에서의 $\sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 의 도펀트를 주입해도 이온화되는 Al 도펀트는 $(1 \sim 5) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 를 초과하지 않는 상온에서는 낮은 주입용량을 가지고 있다고 보고되었다 [2,3]. 이는 BJT 등과같은 높은 홀 농도를 요구하는 양극성 소자의 개발에 영향을 미칠 수 있다.

니켈옥사이드(NiO)는 자연적으로 p-type 성질을 갖고 있는 투명 전도 물질(transparent conductive oxide, TCO)이고, 3.4~4.0 eV의 고에너지갭을 가지고 있고, 화학적 안정성이 좋다. 또한 우수한 전도성을 가지고 있어 고주파 소자와 전력소자에 유망한 소재이며, 광투과도 또한

✉ Sang-Mo Koo; smkoo@kw.ac.kr

Copyright ©2023 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.

니켈옥사이드(NiO)는 자연적으로 p-type 성질을 갖고 있는 투명 전도 물질(transparent conductive oxide, TCO)이고, 3.4~4.0 eV의 고에너지갭을 가지고 있고, 화학적 안정성이 좋다. 또한 우수한 전도성을 가지고 있어 고주파 소자와 전력소자에 유망한 소재이며, 광투과도 또한

중아 양극성 소자의 재료로 주목받고 있다 [4-6].

본 연구에서는 NiO 박막의 p형 전도성의 주요 원인인 산소 침입(oxygen interstitial)과 니켈 공공(Ni vacancy)의 변화를 확인하기 위해 열처리 분위기를 변화시켜 각각의 특성을 알아보았다. X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD)를 통해 열처리에 따른 박막의 위상 변이 및 피크 강도 등의 박막 특성을 조사하였다. 각 시료 중 Ni²⁺와 Ni³⁺ 이온의 비율은 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통해 확인되는데, 이는 Ni³⁺/Ni²⁺ 이온의 비율에 따른 박막의 전도 특성이기 때문이다. 열처리에 따른 전기적 특성의 변화를 확인하기 위해 IV 특성을 확인하여 on/off ratio, R_{on,sp}, 이상계수 등 소자의 척도를 도출하였다. P-type NiO의 전도성 조절을 통해 양극성 소자 연구에 응용이 가능하다.

2. 실험 방법

본 실험에서 이중접합 다이오드는 1 cm²의 크기로 제작되었고, NiO 박막은 RF 스퍼터링법을 통해 증착되었다. 박막 증착을 위해 쓰인 기판은 N-type 4H-SiC로, 벌크는 1×10¹⁹ cm⁻³, 에피층은 1×10¹⁶ cm⁻³의 도너 농도를 가지고 있다. 기판 세척 공정에서는 아세톤, 메탄올 순으로 각각 110°C에서 10분 동안 초음파 처리를 통해 유기물 제거를 진행하였고, 표준 RCA 클리닝을 통해서 기판 표면의 무기물과 산화막을 제거하였다. 세척된 기판에 상부 전극을 증착하기 위해 전자선 진공 증착 장비로 120 nm 두께의 Ni를 증착했고, 이후 900°C, 60초 동안 질소 분위기에서 급속 열처리를 통해 오믹 접합을 형성했다. 증착 타겟으로는 순도 5 N의 2인치 원형 NiO 타겟을 사용하였다. 기판과 타겟은 10 cm의 거리를 두고, 120 W의 RF 파워를 사용해 아르곤 분위기에서 25 mtorr의 압력을 유지해 증착을 하였다. 모든 시편의 박막은 350 nm의 두께로 증착이 되었으며, 후열처리 시 분위기에 따른 박막의 특성 확인을 위해 tube furnace 장비를 이용해 각각 질소, 산소 분위기에서 450°C, 90분 동안 열처리를 진행했고, 하부 전극은 NiO 박막 위에 70 nm의 두께로 Ni 증착을 진행했다. 제작된 박막 후열처리에 따른 표면 결정성 및 피크의 변화를 확인하기 위해 XRD를 사용했다. 또한, XPS 분석을 통해 NiO 박막 내 존재하는 산소공공의 비율을 확인하였다. 전기적 특성을 확인하기 위해, Keithley 4200 semiconductor-characteristic-analyzer system (Keithley, 4200 SCS)를 통해 I-V 특성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각 열처리 분위기에 따른 NiO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 다결정의 NaCl 구조를 가지고 있는 NiO 박막은 열처리를 모든 시편에서 37°, 43°, 62°에서 피크가 확인되었고 이는 각각 (111), (200), (220) 결정면에 해당한다. 열처리한 샘플들은 NiO의 결정면인 (220)에서 결정면의 피크가 열처리를 하지 않은 박막에 비해 강도가 큰 것을 확인하였다. 이는 열처리과정에서 상변이가 일어나 다결정화가 일어난 것을 알 수 있다. 질소 열처리 과정에서 상변이에 따른 NiO 박막의 분해에 의해 의한 추가적인 피크일 것으로 예상된다 [7]. 산소 열처리된 시편은 결정 강도가 더 높은 피크인 (200)의 질소 열처리된 시편에 비해 낮고 넓은 피크를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이는 산소 분위기에서 열처리 공정을 수행할 때 Ni 공공이 증가하여 결정성이 감소한 것에 기인할 수 있다. 그림 1(b)에서 열처리된 시편들이 높은 2θ를 가지면서 피크가 이동하는 것을 확인하였다. 이는 격자상수가 감소한 것을 의미하며, 산소 침입이 감소되는 것과 관련이 있을 수 있다 [8,9].

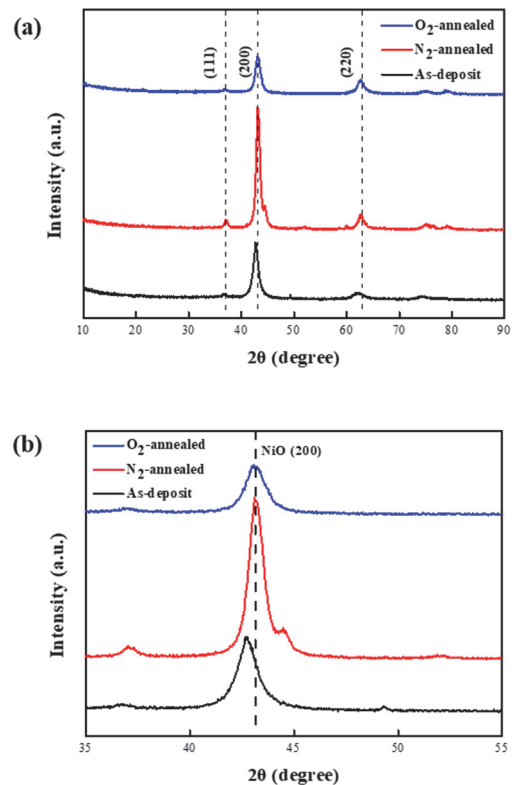


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of NiO thin films in different annealing treatments (As-deposit/O₂-annealed/N₂-annealed).

그림 2는 열처리 분위기에 따른 NiO 박막의 X선 광전자 분광법(XPS)을 통해 도출된 스펙트럼의 O1s 피크이다. O1s 피크에서 Ni^{2+} , Ni^{3+} 이온의 결합에너지는 각각 약 529.6 eV, 531.7 eV에서 확인되었다. Ni^{3+} 의 존재는 두 개의 Ni^{2+} 이온이 산소와 반응하여 두 개의 Ni^{3+} 이온의 생성과 함께 V_{Ni} 의 발생 혹은 O_i 을 시사한다 [10,11]. 이를 기반으로 O1s 박막 내의 존재하는 Ni^{3+} 와 Ni^{2+} 이온의 비율을 검출함으로써 니켈 공공(V_{Ni}) 및 산소 침입(O_i)에 의한 결

함의 존재를 확인하였다. XPS 분석을 통해 얻어진 As-deposit, N_2 -annealed, O_2 -annealed 시편들에 대한 Ni^{3+}/Ni^{2+} 의 계산된 면적비는 각각 1.46, 1.23, 1.82의 값을 가진다. 산소 열처리된 시편에서 질소 열처리된 시편 대비 약 1.5배 정도 많음을 확인하였다. 이는 산소 열처리 공정을 통해 산소가 많은 분위기에서 구조적 변화가 일어나면서 NiO의 화학 양론비가 변하고, V_{Ni} 와 O_i 의 생성에 의한 결함의 농도가 크다는 것뿐만 아니라 박막 내의 홀 캐리어의 농도 증가를 야기할 수 있기 때문이다 [12]. V_{Ni} 와 O_i 의 생성은 박막의 낮은 결정성에도 영향을 미치며, 앞서 확인하였듯이 산소 열처리된 시편의 NiO (200) 피크에서 낮은 강도가 발생하는 것을 XRD 결과를 통해 알 수 있다.

그림 3(a)는 제작된 소자의 모식도이다. 양단의 전극은 오믹 접합을 형성하였다. 그림 3(b)는 열처리 분위기별 제작된 소자의 -6 V에서 +6 V에서의 IV 그래프이다. 열처리된 시편의 경우 As-deposit 시편 대비 역방향 전압에서의 낮은 전류밀도를 가지고 있다. 이는 열처리과정에서 4H-SiC 기판과 NiO 박막 사이의 이종 접합 계면 특성이 향상되어, 전류 밀도가 낮아진 것으로 예상된다.

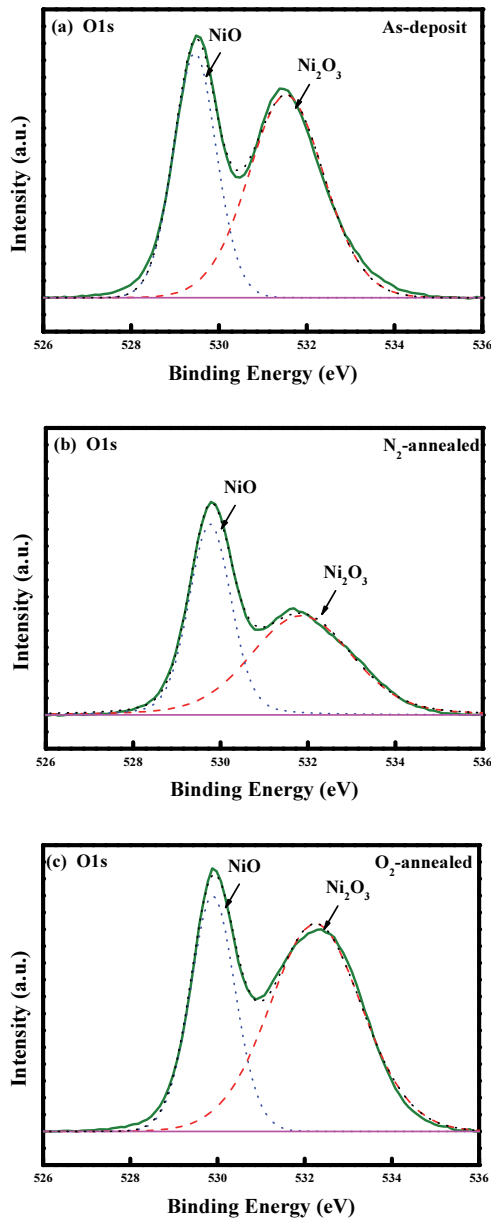


Fig. 2. XPS analysis of the O1s orbital binding energies and area of NiO films with (a) As-deposit, (b) N_2 -annealed, and (c) O_2 -annealed.

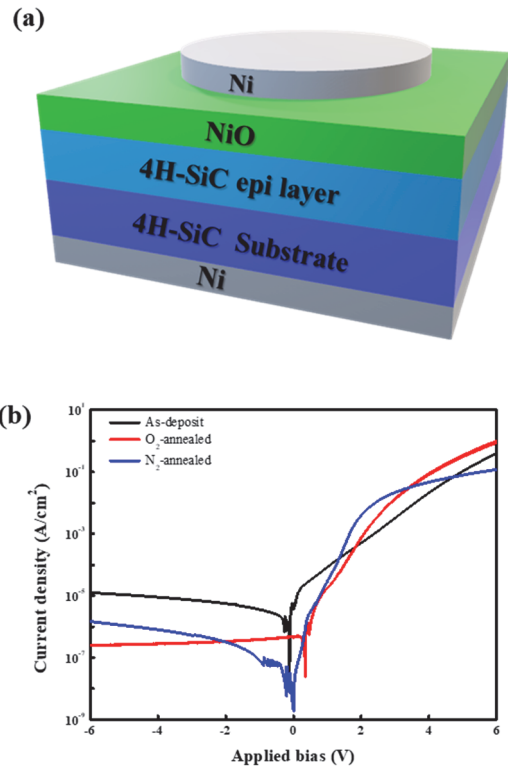


Fig. 3. Schematic diagram of a p-NiO/n-SiC heterojunction diode.

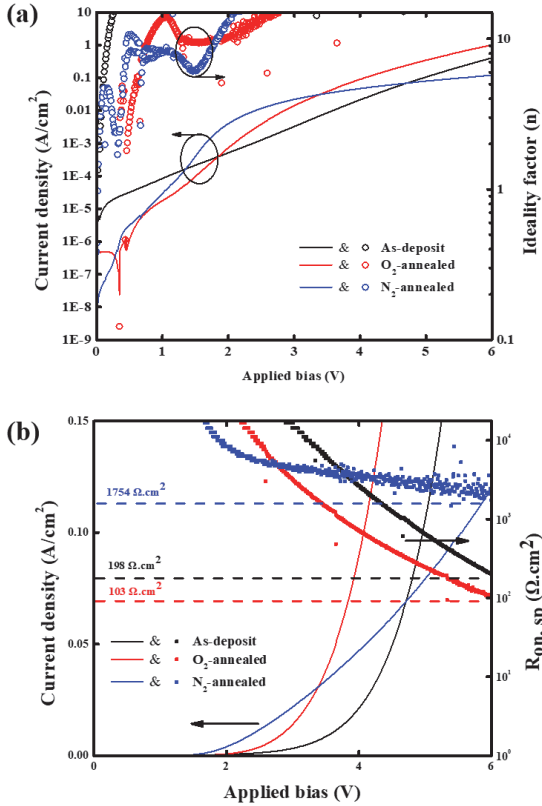


Fig. 4. NiO/4H-SiC heterojunction diodes forward current-voltage-(a) specific on resistance $R_{on,sp}$ characteristics and (b) ideality factor with As-deposit, O_2 -annealed and N_2 -annealed samples.

$$\eta = \left(\frac{kT}{q} \frac{\partial \ln J}{\partial V} \right)^{-1} \quad (1)$$

그림 4는 순방향 전압에서의 열처리에 따른 다이오드의 전기적 특성을 분석하였다. 그림 4(a)의 그래프는 순방향 전압에서의 다이오드의 이상계수 변화를 나타낸다. 소자의 이상계수가 1에 가까울수록 전기적으로 이상적인 구동을 하는 것을 이야기한다. 제작된 다이오드의 이상계수는 식 (1)을 통하여 도출하였다. 산소 열처리와 질소 열처리된 소자들은 각각 1.8, 1.7의 값을 가지고 있으며 이는 열처리를 하지 않은 As-deposit 소자의 이상계수 값인 2.14보다 더 1에 가까운 값을 가지고 있다. 이는 열처리 과정에서 박막과 기판 사이의 계면에서의 반응자들의 재결합이 많이 줄어든 것을 의미한다. 각 소자의 $R_{on,sp}$ 는 소자의 선형적인 I-V 그래프와 함께 그림 4(b)에 나타내었다. 산소 열처리된 시편이 가장 낮은 $103 \Omega \text{ cm}^2$ 의 $R_{on,sp}$ 값과 가장 큰 전류밀도를 가지고 있다. 이는 앞선 XPS에서 가장 큰 Ni^{3+}/Ni^{2+} 비율을 가져 높은 농도의 정공을 가지고 있는 것

Table 1. Electrical characteristics of the p-NiO/n-SiC heterojunction diode (As-deposit, and after annealing at nitrogen and oxygen atmosphere).

Device	$R_{on,sp} (\Omega \text{ cm}^2)$	Ideality factor (n)	$V_{on} (V)$	On/off ratio
As-deposit	198	2.14	2.1	8.2×10^5
O_2 -annealed	103	1.80	2.0	5.3×10^7
N_2 -annealed	1,754	1.70	1.8	6.4×10^4

에 기인할 수 있다. 반면 가장 낮은 Ni^{3+}/Ni^{2+} 의 값을 가진 질소 열처리된 소자는 가장 큰 $1,754 \Omega \text{ cm}^2$ 의 $R_{on,sp}$ 값과 함께 가장 낮은 전류 밀도를 가지고 있다. 제작된 세 가지의 소자에 대한 전기적 특성은 표 1에 정리를 진행하였다 [13-15].

4. 결론

본 연구에서는 4H-SiC 기판에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 P-type NiO 박막을 올린 이종 접합 다이오드의 구조적, 전기적 특성을 확인하였다. 제작된 시편들은 각각 후열처리 분위기를 달리하여, 열처리 분위기에 따른 NiO 박막의 구조적, 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. XRD 분석을 통해 모든 시편에서 다결정성이 확인되었으며, 열처리를 진행한 시편들은 열처리를 안 한 시편 대비 (100)면 회절 피크가 형성됨을 확인할 수 있었다. 증착된 NiO 박막의 p-type 전도성에 기여하는 Ni 공공과 이와 함께 형성되는 Ni^{3+} 이온의 형성정도를 알아보기 위해 XPS 분석을 진행하였다. O1s 궤도를 통해 Ni^{3+}/Ni^{2+} 의 비율을 확인한 결과, 산소 분위기에서 열처리한 시편에서 가장 큰 비율을 가지고 있는 반면 질소 분위기에서 열처리한 시편은 가장 낮은 비율을 가지고 있음을 확인하였다. 즉 Ni 공공의 농도가 증가할 수록 Ni^{3+} 의 비율이 증가하고, 이는 NiO 박막 내에 존재하는 p-type 전도 특성이 향상된 것을 이야기한다. 제작된 시편의 순방향 전압에서의 전류밀도 값과, 추출된 $R_{on,sp}$, 이상계수 값을 통해 박막의 전도 특성을 알 수 있었다. 산소 열처리된 시편은 질소 열처리된 시편 대비 $R_{on,sp}$ 값이 약 17배 낮고, 전류 밀도는 약 10배 정도 큰 것을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 NiO 박막의 열처리 공정 시, 정공의 농도에 기여하는 Ni 공공의 조절을 열처리 시 산소 분압을 통해 가능하다는 것을 알게 되었고, 이를 통해 정공 농도가 정밀하게 제어가 가능하다면, 와이드 밴드갭 반도체이자 P형 투명 전도성 산화물로의 다양한 적용 가능할 것으로 기대된다.

ORCID

Sang-Mo Koo

<https://orcid.org/0000-0002-9827-9219>

감사의 글

This work was supported by the Technology Innovation Program Development of 1.2 kV low-loss Gallium Oxide transistor (RS-2022-00144027) funded By the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea), the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No.2021R1F1A1057620), and the present research has been conducted by the Excellent researcher support project of Kwangwoon University in 2022.

REFERENCES

- [1] J. Shi, J. Zhang, L. Yang, M. Qu, D. C. Qi, and K.H.L. Zhang, *Adv. Mater.*, **33**, 2006230 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202006230>]
- [2] M. E. Levinshtein, T. T. Mnatsakanov, A. K. Agarwal, and J. W. Palmour, *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 055024 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/5/055024>]
- [3] L. Lu, H. Zhang, X. Wu, J. Shi, and Y. Y. Sun, *Chin. Phys. B*, **30**, 096806 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ac1e22>]
- [4] Y. H. Liu, X. Y. Liu, H. Sun, B. Dai, P. Zhang, and Y. Wang, *Coatings*, **11**, 697 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings11060697>]
- [5] J. D. Hwang and T. H. Ho, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **71**, 396 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.002>]
- [6] Y. Guo, X. Yin, J. Liu, Y. Yang, W. Chen, M. Que, W. Que, and B. Gao, *Electrochim. Acta*, **282**, 81 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.019>]
- [7] S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D. S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J.-S. Kim, J. S. Choi, and B. H. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5655 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1831560>]
- [8] W. L. Jang, Y. M. Lu, W. S. Hwang, T. L. Hsiung, and H. P. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 062103 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3081025>]
- [9] J. L. Yang, Y. S. Lai, and J. S. Chen, *Thin Solid Films*, **488**, 242 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.061>]
- [10] H. Lee, Y. T. Huang, M. W. Horn, and S. P. Feng, *Sci. Rep.*, **8**, 1 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23907-0>]
- [11] A. Liu, G. Liu, H. Zhu, B. Shin, E. Fortunato, R. Martins, and F. Shan, *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 233506 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4953460>]
- [12] T. Ivanova, A. Harizanova, M. Shipochka, and P. Vitanov, *Materials*, **15**, 1742 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15051742>]
- [13] H. Gong, Z. Wang, X. Yu, F. Ren, Y. Yang, Y. Lv, Z. Feng, S. Gu, R. Zhang, Y. Zheng, and J. Ye, *IEEE J. Electron Devices Soc.*, **9**, 1166 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1109/jeds.2021.3130305>]
- [14] W. Hao, Q. He, K. Zhou, G. Xu, W. Xiong, X. Zhou, G. Jian, C. Chen, X. Zhao, and S. Long, *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 043501 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0038349>]
- [15] H. H. Gong, X. H. Chen, Y. Xu, F. F. Ren, S. L. Gu, and J. D. Ye, *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 022104 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0010052>]