

FS-GaN을 열산화하여 제작된 Beta-Ga₂O₃ 박막의 특성

손호기^{1,2}, 이영진¹, 이미재¹, 김진호¹, 전대우^{1,a}, 황종희¹, 이해용³

¹ 한국세라믹기술원

² 고려대학교 신소재공학과

³ 루미지엔테크

Properties of Beta-Ga₂O₃ Film from the Furnace Oxidation of Freestanding GaN

Hoki Son^{1,2}, YoungJin Lee¹, Mijai Lee¹, Jin-Ho Kim¹, Dae-Woo Jeon^{1,a},
 Jonghee Hwang¹, and Hae-Yong Lee³

¹ Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

³ LumiGNtech Co., Gwangmyeong 14322, Korea

(Received April 14, 2017; Revised May 10, 2017; Accepted May 12, 2017)

Abstract: In this paper, we discuss β -Ga₂O₃ thin films that have been grown on freestanding GaN (FS-GaN) using furnace oxidation. A GaN template was grown by horizontal hydride vapor phase epitaxy (HVPE), and FS-GaN was fabricated using the laser lift off (LLO) system. To obtain β -Ga₂O₃ thin film, FS-GaN was oxidized at 900~1,100°C. Surface and cross-section of prepared β -Ga₂O₃ thin films were observed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The single crystal FS-GaNs were changed to poly-crystal β -Ga₂O₃. The oxidized β -Ga₂O₃ thin film at 1,100°C was peel off from FS-GaN. Next, oxidation of FS-GaN was investigated for 0.5~12 hours with variation of the oxidation time. The thicknesses of β -Ga₂O₃ thin films were measured from 100 nm to 1,200 nm. Moreover, the 2-theta XRD result indicated that (-201), (-402), and (-603) peaks were confirmed. The intensity of peaks was increased with increased oxidation time. The β -Ga₂O₃ thin film was generated to oxidize FS-GaN.

Keywords: FS-GaN, Ga₂O₃, Oxidation, Refractive index

1. 서론

갈륨 옥사이드(Ga₂O₃, gallium oxide)는 wide band gap 반도체 분야에서 Si, GaN, SiC 다음으로 이어지는 물질로서 상당한 관심을 받고 있다. 갈륨 옥사이드는 일반적으로 5개의 구조를 가지고 있어서 성장 조건에 따라 구조가 달라진다. 5개의 구조 중 가장 안정한 구조는

monoclinic 결정계를 가진 beta-Ga₂O₃이다. 격자 상수는 a=12.214 Å, b=3.0371 Å, c=5.7981 Å, $\alpha, \gamma=90^\circ$, $\beta=103.83^\circ$ 이며 밴드갭은 4.9 eV로 GaN과 SiC 보다 넓은 밴드갭을 가지고 있다 [1]. 또한 우수한 광투과율 특성을 가지고 있어 transparent conductive oxides (TCO)로 주목받고 있고 두 배 이상의 breakdown field의 특성도 가지고 있어 전력소자 및 광학소자에 적용되고 있다 [2]. 그리고 Ga₂O₃의 넓은 밴드갭은 UV-C 영역까지 투과할 수 있어서 solar blind photodetector에 사용되고 있다 [3].

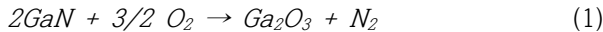
β -Ga₂O₃ 박막의 제작 방법으로는 sol-gel process [5], MBE 성장법 [6], RF-sputtering 증착법 [7], MOCVD

a. Corresponding author; dwjjeon@kicet.re.kr

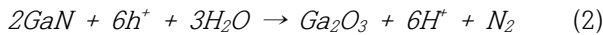
Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

성장법 [8] 등이 있다.

최근 보고된 선행연구 결과를 보면 갈륨 나이트라이드(GaN, gallium nitride)의 산화로 β -Ga₂O₃ 박막을 제작한 결과가 보고되었으며, 산화 방법으로 furnace oxidation [9,10]과 photo chemical oxide system [11]이 있다. 전자는 쿼츠 튜브를 이용하여 air 및 O₂ 분위기에서 열처리하여 저비용에 효율적으로 Ga₂O₃ 박막을 얻을 수 있다.



그리고 photo chemical oxide system은 상대적으로 복잡한 공정으로써 pH 3.5 정도의 수용액에 전류를 가하여 Ga₂O₃ 박막을 얻는다.



본 연구에서는 freestanding GaN (FS-GaN) 기판에 다양한 온도와 시간으로 thermal oxidation을 진행하여 β -Ga₂O₃ 박막을 제작하여 그 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

그림 1(a)는 freestanding GaN (FS-GaN) 기판의 이미지이다. FS-GaN은 2인치 사파이어 기판 위에 HVPE (hydride vapour phase epitaxy) 장비를 이용하여 성장하였다. 성장온도는 1,010°C였고 성장된 GaN의 두께는 약 320 um였으며, 성장률은 약 140 um/h이었다. 성장 후 355 nm의 레이저 소스를 이용한 LLO (laser lift off) 방법으로 분리하였다.

그림 1(b)는 FS-GaN을 2 theta XRD로 측정된 결과이다. GaN (002)와 (004) 피크가 34.5°, 72.84°에서 매우 강하게 나타남을 확인하였으며 이 결과를 통해서 FS-GaN은 (002) 방향으로 C축 성장한 것을 확인할 수 있었다. Rocking curve를 측정된 결과는 (002)는 148 arcsec였고, (10-12)는 457 arcsec의 반치폭을 가졌다.

FS-GaN 기판의 furnace oxidation을 위해서 쿼츠 튜브로에 넣고 상압 air 분위기에서 진행하였다. Oxidation 온도와 시간에 따른 변화를 관찰하기 위해 각각 900, 1,000, 1,100°C 까지 분당 5°C의 속도로 승온하고, 0.5, 4, 8, 12시간 유지한 후 로냉하였다. Oxidation 과정에서

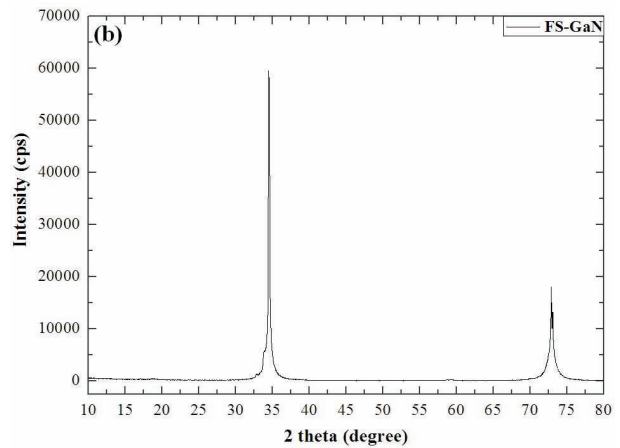


Fig. 1. (a) Picture of freestanding GaN and (b) XRD of freestanding before the furnace oxidation.

air는 60 sccm 이상으로 주입하였다.

FS-GaN 기판이 산화된 Ga₂O₃막의 표면 구조와 단면의 두께를 알아보기 위해 FE-SEM, AFM, EDX로 측정하였고, 구조적 특성은 2 theta XRD와 RAMAN (NRS 3100, Jasco, Japan)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 FS-GaN의 oxidation 온도와 시간조건과 측정된 표면조도 값을 나열하였다. 각각 900, 1,000, 1,100°C에서 8시간 동안 유지하였다. Oxidation 온도 900°C에서는 표면조도 값이 감소하였고, 1,100°C에서는 상온에서 분리되었고 하부의 FS-GaN 기판은 불투명하게 보였다. 이는 GaN 성장 온도인 1,010°C 보다 높은 온도에서 oxidation 공정을 진행하면 급속한 산화막 형성으로 기존 기판과 분리되는 현상이 발생하는 것으로 보인다. 그러나 1,000°C에서는 oxidation 후에도 FS-GaN 기판의

Table 1. Temperature condition and roughness values of oxidation of FS-GaN samples.

	Oxidation temp. (°C)	Time (H)	Roughness (nm)
Ref.	-	-	17.64
1	900	8	17.42
2	1,000	8	16.18
3	1,100	8	Peel off

표면조도 보다 다소 낮은 16.18 nm로 안정적인 산화층이 형성되었다고 판단된다. 따라서 FS-GaN 기판의 산화층 형성을 위한 oxidation 온도는 FS-GaN 기판의 성장 온도보다 낮은 1,000°C에서 가장 적합한 것을 알 수 있었다.

그림 2는 900, 1,000°C에서 8시간 동안 oxidation한 표면을 FE-SEM으로 관찰하였다. 그림 2에서 보듯이 oxidation 공정 진행 후에는 FS-GaN 단결정 표면에서 다결정 형상으로 변화되는 것을 확인하였다. Dry air oxidation 공정은 표면 구조를 거칠게 변화시키고 고온에서는 더욱 큰 변화를 보여준다고 알려져 있다 [12].

표 2에서는 FS-GaN 기판을 oxidation 온도 1,000°C에서 oxidation 시간에 따른 표면조도를 보여준다. 표면 조도는 4시간 동안 oxidation 했을 때 가장 낮았고, 12시간 oxidation 한 경우 42.87 nm까지 증가하는 것을 확인하였다.

그림 3은 oxidation 시간 변화에 따른 표면 형상 및 성분 분석을 위해 FE-SEM과 EDX로 각각 관찰하였다. oxidation 온도 1,000°C에서 매끄러운 FS-GaN 표면에서 거친 Ga₂O₃ 막으로 변화되었다. Oxidation 시간이 증가함에 따라 Ga₂O₃ 막의 입자는 점차 크기가 커지는 것을 확인할 수 있었으며 8시간이후 부터는 크게 변함

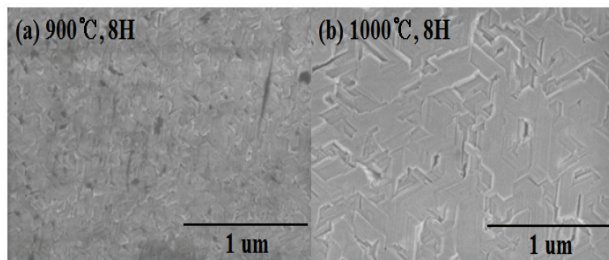


Fig. 2. FE-SEM image of the oxidation of FS-GaN for 8 hour at (a) 900°C and (b) 1,000°C.

Table 2. Oxidation time condition and roughness values of oxidation of FS-GaN samples.

	Oxidation temp. (°C)	Time (H)	Roughness (nm)
Ref.	-	-	17.64
1	1,000	0.5	17.71
2	1,000	4	14.29
3	1,000	8	16.18
4	1,000	12	42.87

이 없었다.

그림 3(e)는 FS-GaN 기판을 8시간 oxidation한 샘플의 EDX 측정 결과이다. 측정결과 각 원소별 weight%는 각각 Ga 원소는 67.58% O 원소는 32.42%로 측정되었고 이는 기존의 FS-GaN 기판 표면에서 oxidation이 진행된 것임을 알 수 있었다.

그림 4는 1,000°C에서 oxidation 시간에 따른 FS-GaN 표면에서 변화된 Ga₂O₃ 두께를 측정하여 그래프로 나타내었다. Oxidation 시간이 증가할수록 그 두께도 133, 328, 833, 1,200 nm로 증가하였다. Oxidation 초기단계

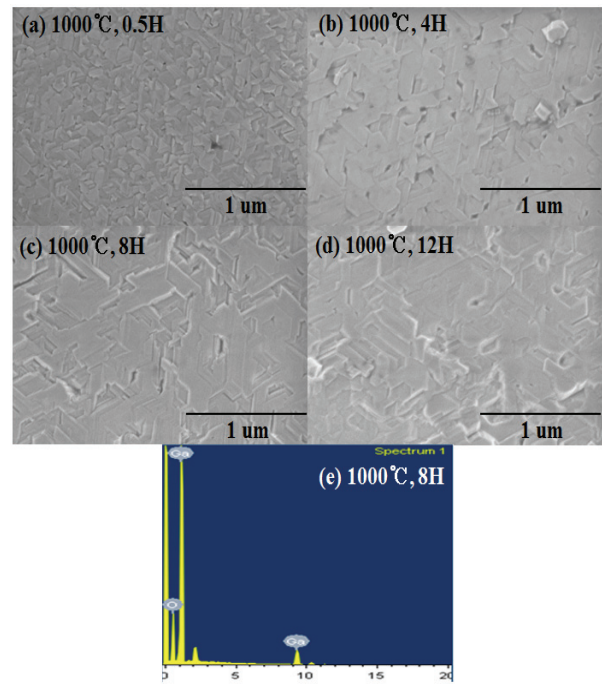


Fig. 3. (a)~(d) FE-SEM image of the oxidation of FS-GaN at 1,000°C for various time, and (e) EDX spectrum of the oxidation of FS-GaN at 1,000°C for 8 h.

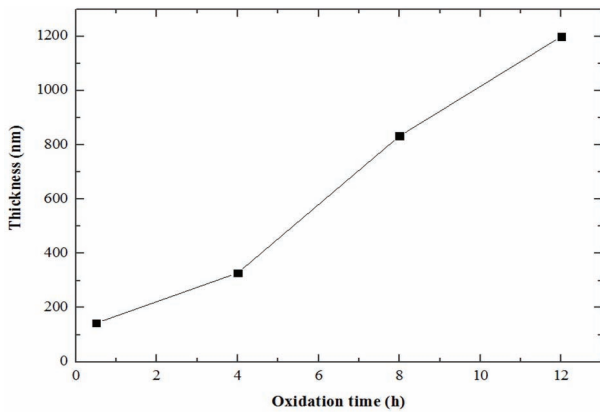


Fig. 4. Thickness of oxidation of FS-GaN with the variation of the oxidation time at 1,000°C.

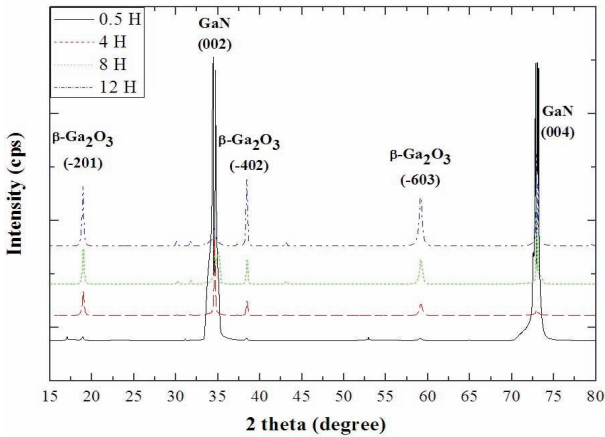


Fig. 5. 2 theta XRD spectrum of the oxidation of FS-GaN with the variation of the oxidation time.

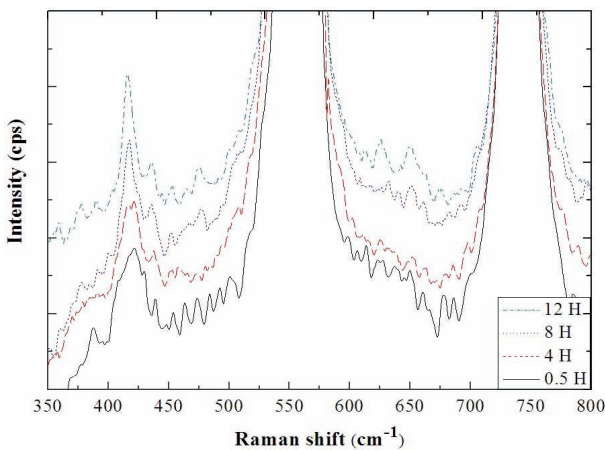


Fig. 6. Raman spectra of oxidation of FS-GaN as a function of oxidation time at 1,000°C. Three $E_2(\text{high})$, $A_1(\text{LO})$, Ga_2O_3 $\text{Ag}(6)$ mode dominate.

에서 가장 빠르게 변화하였고, 그 이후에는 시간당 약 100 nm의 변화율을 보였다. 이는 oxidation 시간이 증가함에 따라 산소와 지속적으로 반응하여 산화층의 두께가 증가하고 일정 두께가 형성된 후에는 표면에서부터 FS-GaN 층과의 거리가 멀어짐에 따라 산화층의 두께 증가가 다소 둔화되는 것으로 판단된다.

그림 5는 1,000°C에서 다양한 시간으로 oxidation한 FS-GaN 기판을 XRD 측정방법을 이용하여 15~80°의 범위로 2 theta 스캔방법으로 측정된 결과를 보여준다. 모든 oxidation 조건에서 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (-201), (-402) 및 (-603) 피크 (JCPDS #43-1012)가 측정되었고 GaN (002) (004) 피크도 관측되었다. Oxidation 시간이 0.5 시간일 때는 GaN (002) (004) 피크가 주요하게 보였다. Oxidation 시간이 증가할수록 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 피크의 강도는 증가하였고, GaN 피크의 강도는 감소하였다. Oxidation 시간이 8시간 이상 지속되면 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (-201) 피크의 강도가 GaN (002) 피크의 강도보다 더 크게 나타났다. 이는 oxidation 시간이 증가함에 따라 그림 4의 결과에서 보듯이 oxidation 공정으로 표면으로부터의 Ga_2O_3 층의 두께가 점차 증가하기 때문이다.

선행연구 결과에 의하면 GaN는 상압, 800°C에서 분해되기 시작한다 [13]. FS-GaN는 1,000°C에서 Ga-N의 결합이 끊어지고 공기 중에 산소와 반응하여 Ga-O 결합을 형성하여 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 막으로 변하게 된다 [9]. XRD 측정 결과를 보면 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (-201) 피크의 반치폭은 열처리 시간이 4, 8, 12시간일 때 0.3, 0.24, 0.27 degree 값을 나타내어 8시간 oxidation한 샘플에서 반치폭 값이 가장 낮았다. 이는 그림 3, 4에서의 결과에서 보듯이 8시간 이상 열처리 시에는 Ga_2O_3 의 두께는 증가하지만 노출되어 있는 표면 Ga_2O_3 는 열분해 되어 특성이 다소 감소되는 것으로 판단된다.

그림 6은 1,000°C에서 oxidation 시간에 따라 변화된 FS-GaN 기판을 RAMAN 측정된 결과이다. 선행연구 결과에 의하면 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 는 15개의 라만모드가 있고 770~500 cm^{-1} 는 GaO_4 tetrahedra, 480~310 cm^{-1} 는 Ga_2O_6 octahedra, 200 cm^{-1} 이하는 tetrahedra와 octahedra의 chain으로 나누어진다고 [14]. 그러나 oxidation 공정을 진행한 모든 샘플의 측정결과에서 416 cm^{-1} 부근에서 나타나는 $\text{Ag}(6)$ 피크와 GaN $E_2(\text{high})$ 와 GaN $A_1(\text{LO})$ 가 관찰되었다 [15]. 관찰된 $\text{Ag}(6)$ 피크는 oxidation 시간이 늘어남에 따라 강도가 증가하는 경향을 보이다가 12시간 oxidation 후에는 강도가 감소하는 것을 확인할 수 있

었다. 또한, GaN E₂(high) 피크 강도와 β-Ga₂O₃의 Ag(6) 피크 강도의 비율은 0.5시간부터 12시간까지 oxidation 을 진행한 샘플에서 비교해보면 그 비율이 3.42에서 3.04 로 감소 결과를 확인하였다. 이는 oxidation 공정 진행을 통해서 FS-GaN 기판 표면에서 Ga₂O₆ octahedra상이 증가하고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 furnace oxidation 방법을 이용하여 HVPE 성장법으로 제작된 FS-GaN 기판을 oxidation 온도와 시간에 따른 변화된 β-Ga₂O₃의 변화를 관찰하였다. Oxidation 공정을 진행하여 FS-GaN에서 Ga₂O₃로 변형되는것을 관찰하였고 oxidation 온도는 1,000°C에 서 가장 적합하였다. Oxidation 시간이 증가함에 따라 형성되는 Ga₂O₃ 층의 두께가 증가하는 것을 확인하였으며 8시간 oxidation 진행 후에는 형성되는 Ga₂O₃층의 두께는 증가하지만 표면에서 발생하는 열분해에 의해 결정성은 다소 낮아지는 것을 확인했다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 17년 세라믹전략기술개발사업 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] K. Kachel, M. Korytov, D. Gogova, Z. Galazka, M. Albrecht, R. Zwierz, D. Siche, S. Golka, A. Kwasniewski, M. Schmidbauer, and R. Fornari, *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, 8536 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CE25976A>]
- [2] D. Y. Guo, X. L. Zhao, Y. S. Zhi, W. Cui, Y. Q. Huang, Y. H. An, P. G. Li, Z. P. Wu, and W. H. Tang, *Mater. Lett.*, **164**, 364 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/J.MATLET.2015.11.001>]
- [3] L. X. Qian, Y. Wang, Z. H. Wu, T. Sheng, and X. Z. Liu, *Vacuum*, **39**, 1 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.039>]
- [4] C. T. Lee, H. W. Chen, and H. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4304 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1584520>]
- [5] R. Suzuki, S. Nakagomi, and Y. Kokuβun, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 131114 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3574911>]
- [6] D. Guo, Z. Wu, P. Li, Y. An, H. Liu, X. Guo, H. Yan, G. Wang, C. Sun, L. Li, and W. Tang, *Opt. Mater. Express.*, **4**, 1067 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/OME.4.001067>]
- [7] K. H. Choi and H. C. Kang, *Mater. Lett.*, **123**, 160 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.038>]
- [8] Y. Chen, H. Liang, X. Xia, R. Shen, Y. Liu, Y. Luo, and G. Du, *Appl. Surf. Sci.*, **325**, 258 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.074>]
- [9] W. Y. Weng, T. J. Hsueh, S. J. Chang, G. J. Huang, and H. T. Hsueh, *IEEE Sens. J.*, **11**, 999 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2010.2062176>]
- [10] M. Steffens, R. Vianden, and A. F. Pasquevich, *Hyperfine Interact.*, **237**, 117 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/S10751-016-1326-1>]
- [11] C. T. Lee, H. W. Chen, F. T. Hwang, and H. Y. Lee, *J. Electron. Mater.*, **34**, 282 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/S11664-005-0214-2>]
- [12] H. Kim, S. J. Park, and H. Hwang, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 579 (2001). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.1349733>]
- [13] O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehler, A. Bergmaier, and G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 3532 (1996). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.588793>]
- [14] R. Rao, A. M. Rao, B. Xu, J. Dong, S. Sharma, and M. K. Sunkara, *J. Appl. Phys.*, **98**, 094312 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2128044>]
- [15] J. Q. Ning, S. J. Xu, D. P. Yu, Y. Y. Shan and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 103117 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2780081>]