

미스트 화학기상증착법을 이용한 *c*면, *a*면, *m*면, *r*면 사파이어 기판 위의 산화갈륨 박막 성장 연구

성기려^{1,2}, 조성호¹, 김경호¹, 신윤지¹, 정성민¹, 김태규³, 배시영¹ 

¹ 한국세라믹기술원 반도체소재센터

² 부산대학교 나노융합기술학과

³ 부산대학교 나노메카트로닉스공학과

Growth of Gallium Oxide Thin Film on *c*-, *a*-, *m*-, *r*-Plane Sapphire Substrates Using Mist Chemical Vapor Deposition System

Gi-Ryeo Seong^{1,2}, Seong-Ho Cho¹, Kyoung-Ho Kim¹, Yun-Ji Shin¹, Seong-Min Jeong¹,
Tae-Gyu Kim³, and Si-Young Bae¹

¹ Semiconductor Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Nano Convergence Technology, Pusan National University, Busan 46241, Korea

³ Department of Nanomechanics Engineering, Pusan National University, Busan 47340, Korea

(Received November 7, 2022; Revised November 25, 2022; Accepted November 30, 2022)

Abstract: Gallium oxide (Ga_2O_3) thin films were grown on *c*-, *a*-, *m*-, *r*-plane sapphire substrates using a mist chemical vapor deposition system. Various growth temperature range of 400~600°C was applied for Ga_2O_3 thin film deposition. Then, several structural properties were characterized such as film thickness, crystal phase, lattice orientation, surface roughness, and optical bandgap. Under the certain growth temperature of 500°C, all grown Ga_2O_3 featured rhombohedral crystal structures and well-aligned preferred orientation to sapphire substrate. The films grown on *c*- and *r*-plane sapphire substrates, showed low surface roughness and large optical bandgap compared to those on *a*- and *m*-plane substrates. Therefore, various sapphire orientation can be potentially applicable for future Ga_2O_3 -based electronics applications.

Keywords: Gallium oxide, Mist CVD, Thin film, Sapphire substrate orientation

산화갈륨(Ga_2O_3)은 차세대 와이드밴드갭 소재로 미래 산업 분야에 고전력, 고성능 전력반도체 소재로 각광받고 있다 [1]. α , β , γ , δ , ϵ 의 다섯 가지 결정상을 가지며, α - Ga_2O_3 의 경우 열적으로 준안정상에서도 5.3 eV의 가장 넓은

밴드갭(bandgap)을 갖는 것으로 알려져 있다 [2]. 따라서 α - Ga_2O_3 는 차세대 전력반도체 소재로서 금속 산화막 반도체 전계효과 트랜지스터(metal oxide semiconductor field effect transistor, MOSFET), 쇼트키 다이오드(schottky diode)와 같은 소자에 활용될 것으로 기대된다. 사파이어(α - Al_2O_3)와 α - Ga_2O_3 는 동일한 능면체(rhombohedral) 구조를 가지고 있고 *a*축과 *c*축에서 각각 4.81%, 3.54%의 격자 불일치를 가지므로, 에피박막 성장이 가능하다 [3]. 현재까지 α - Ga_2O_3 는 주로 *c*-면 사파이

✉ Si-Young Bae; sybae@kicet.re.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.

어를 기판으로 성장한 박막의 결정성, 도핑, 조성, 소자 특성 등에 대하여 다양한 연구가 진행되어 왔다 [4,5]. 그러나 다른 사파이어 기판면인 a면과 r면 사파이어 위에 성장한 박막 특성 또한 연구되었으며 [6], m면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 경우 높은 전자 이동도를 갖는 결과가 보고된 바 있다 [7]. 보다 우수한 품질의 산화갈륨의 박막 성장과, 높은 전자이동도 및 광학적 특성을 얻기 위하여 이러한 다양한 기판면에 대한 박막 성장 연구가 필요하다. 이를 위해 본 연구에서는 미스트 화학기상증착법(mist chemical vapor deposition, Mist CVD)을 이용하여 각 사파이어 면방향 (c, a, m, r면) 및 온도에 따른 산화갈륨 박막의 특성을 분석하였다.

실험에서는 산화갈륨 박막 성장을 위해 수평형 미스트 화학기상증착법을 사용하였고 모식도는 그림 1에 나타내었다. Kyoto Institute of Technology에서 연구 목적으로 사용되는 수평형 미스트 화학기상증착법과 유사한 구조이다 [8]. 미스트 화학기상증착법은 전구체 용액을 초음파에 의해 미스트로 변환시키고 캐리어 가스에 의해 이동하도록 유도한다. 유리관을 따라 기판으로 이동한 가스는 라이덴 프로스트 효과(Leidenfrost effect)에 의해 박막을 형성시킨다 [9]. 갈륨전구체 용액으로 Ga (Acac)₃ 0.05 M 을 사용하였고 주입 가스 유량은 5 L/min으로 고정하여 1 시간 동안 성장하였다. 다양한 사파이어 면방향에서 성장 온도에 따른 영향을 관찰하기 위해 400~600°C에서 실험을 진행하였다. 성장한 박막의 두께는 엘립소미터(ellipsometer)를 이용하여 측정하였다. 박막의 결정상과 성장 결정방향의 분석은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD)을 이용하였다. 또한 결정성 확인을 위해 rocking curve 측정을 하였다. 원자간력현미경(atomic force microscope, AFM) 분석을 통해 면방향에 따라 표면거칠기를 관찰하였고 표면형상은 전계방사형 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-

SEM)을 이용하여 관찰하였다. 서로 다른 면방향에서 성장한 산화갈륨의 밴드갭 비교를 위해 자외선-가시광선 분광법(ultraviolet-visible spectroscopy)을 이용하여 투과도를 측정하고, tauc plot 계산을 통해 밴드갭을 계산하였다.

그림 2는 c, a, m, r면 사파이어 기판에서 400~600°C로 성장한 박막의 두께를 보여준다. 모든 시료에서 박막의 두께는 500°C에서 가장 높았으며 그 중 m면 사파이어 위에 성장시킨 박막의 성장률이 가장 높았다. 550°C에서 두께가 감소하다가 600°C에서 다시 두께가 증가하는 경향이 확인되었다. 이러한 성장온도에 따른 박막 성장률 증감 변화는 전형적인 화학기상증착법 메커니즘에 따라나, 600°C의 고온에서 성장률이 다시 증가하는 현상은 상전이에 기인하는 것으로 판단된다 [10]. 550°C 성장온도를 제외한 나머지 성장온도에서 a면 사파이어 위에 성장시킨 박막의 성장률이 대체로 낮은 경향을 보였다. 반면, m면 사파이어 위에 성장시킨 박막은 550°C를 제외한 성장온도 조건에서 가장 높은 성장률을 보였다. 성장률이 가장 높은 500°C에서 성장한 박막의 두께는 각각 c면(400 nm), a면(298 nm), m면(444 nm), r면(415 nm)로 c, m, r면 사파이어 위에 성장한 박막은 성장률이 서로 큰 차이를 보이지 않았고 a면 사파이어 위에 성장한 박막은 비교적 낮은 성장률을 보였다.

그림 3은 c, a, m, r면 사파이어에서 500°C로 성장한 박막의 결정상과 성장 면방향을 확인하기 위해 10°부터 90°까지 X선 회절 2theta scan을 측정한 것을 보여준다. 그림 3 (a)에서 c면 사파이어 위에 성장한 박막의 경우 α -Ga₂O₃ 과 ϵ -Ga₂O₃이 함께 성장이 되었다. 이는 성장온도를 낮출 경우 엡실론상의 감소가 가능하다 [11]. 그림 3 (b)에서 또한 a면 사파이어 위에 ϵ -Ga₂O₃이 α -Ga₂O₃과 함께 성장되었다. 사방정계 구조를 가지고 있는 ϵ -Ga₂O₃의 001 면 축 길이 비율과 a, m, r면 사파이어의 축 길이 비율을

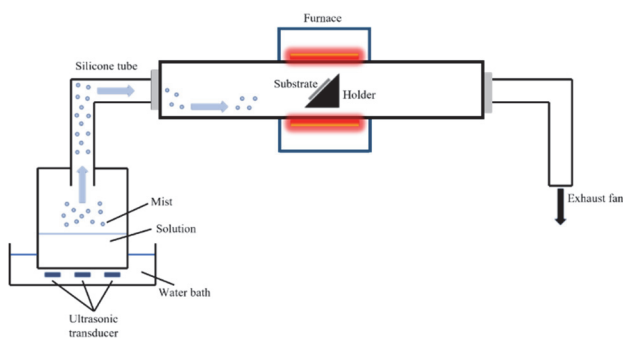


Fig. 1. Schematic of horizontal Mist CVD system.

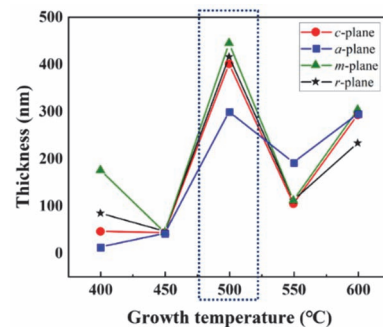


Fig. 2. Thickness of grown Ga₂O₃ thin films on c-, a-, m-, and r-plane sapphire substrates as a function of growth temperature.

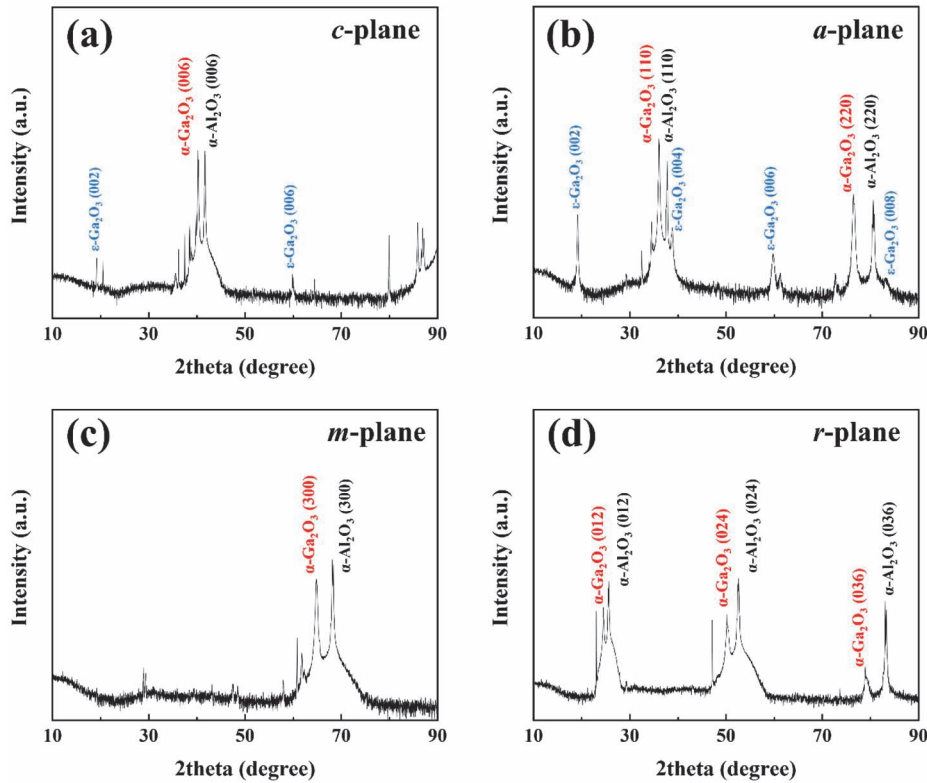


Fig. 3. XRD 2theta scan of Ga₂O₃ thin films on variously oriented sapphire substrates. (a) *c*-plane, (b) *a*-plane, (c) *m*-plane, and (d) *r*-plane.

비교했을 때 ϵ -Ga₂O₃과 *a* 면 사파이어 축 길이 비율의 불일치가 가장 적다. 따라서, *a* 면 사파이어 위에 성장하는 Ga₂O₃는 온도와 관계없이 엡실론과 알파상이 함께 성장되는 것으로 판단된다. 그림 3 (a)~(d)에서 *c*, *a*, *m*, *r* 면 사파이어 위에 성장한 박막은 각각 α -Ga₂O₃에 해당하는 (006), (110), (300), (012)면에 해당하는 피크가 검출되었다. 이를 통해 *c*, *a*, *m*, *r* 면 사파이어 위에 성장시킨 산화갈륨 박막에서 기판면에 대응되는 면방향으로 α -Ga₂O₃가 성장되었음을 확인하였다.

그림 4는 *c*, *a*, *m*, *r* 면 사파이어에서 500°C로 성장한 α -Ga₂O₃의 X선 회절 phi scan 측정을 보여준다. α -Al₂O₃ 기판과 α -Ga₂O₃가 동일한 면방향을 성장한 것을 확인하기 위해 성장면인 *c*면(006), *a*면(110), *m*면(300), *r*면(012)에서 χ , 2theta를 조정하여 각각 *c*면(208), *a*면(020), *m*면(024), *r*면(104)으로 이동하였다. 면방향을 이동시킨 후 α -Al₂O₃ 기판과 α -Ga₂O₃의 2theta 피크에서 0°부터 360°까지 X선 회절 phi scan을 하였다. 그림 4(a)~(d)에서 *c*, *a*, *m*, *r* 면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃와 α -Al₂O₃ 기판이 phi 스캔에서 동일한 위치의 피크가 관찰되었다. 이를 통해 α -Al₂O₃와 α -Ga₂O₃가 능면체 구조의 같은 면방향으로 배향되었음을 확인하였다.

그림 5는 성장한 샘플의 결정성 확인을 위해 X선 회절 omega scan을 한 결과를 보여준다. 그림 5(a)는 500°C에서 성장한 α -Ga₂O₃를 각 성장면(In-plane)인 *c*면(006), *a*면(110), *m*면(300), *r*면(012)의 2theta 피크에서 rocking curve이다. *c*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 반치폭이 595 arcsec로 가장 우수한 결정성이 나타났고 *a*, *m*, *r* 면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 반치폭은 각각 *a*면(2243 arcsec), *m*면(1945 arcsec), *r*면(1967 arcsec)으로 나타났다. 그림 5(b)는 다양한 사파이어 기판위에 성장한 α -Ga₂O₃ 결정면의 이방성을 동등한 조건에서 분석하기 위하여, (104)면에서 rocking curve의 반치폭을 나타내는 그래프이다. (104)면 피크에 대한 반치폭은 *c*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 rocking curve가 급격히 넓어진 것을 확인할 수 있다. 이는 *c*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃에서 발생하는 인상전위(edge dislocation)에 따른 전형적인 반치폭 증가 현상으로 보인다 [12].

그림 6은 다양한 기판면에서 400~600°C의 조건으로 성장한 α -Ga₂O₃를 AFM을 통해 측정한 RMS 거칠기(R_{rms})를 보여준다. 500°C에서 *m* 면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 경우 성장률이 가장 높았고 그에 따라 거칠기가 높게 나타났다. 반면 500°C에서 *a* 면 사파이어 위에 성장한

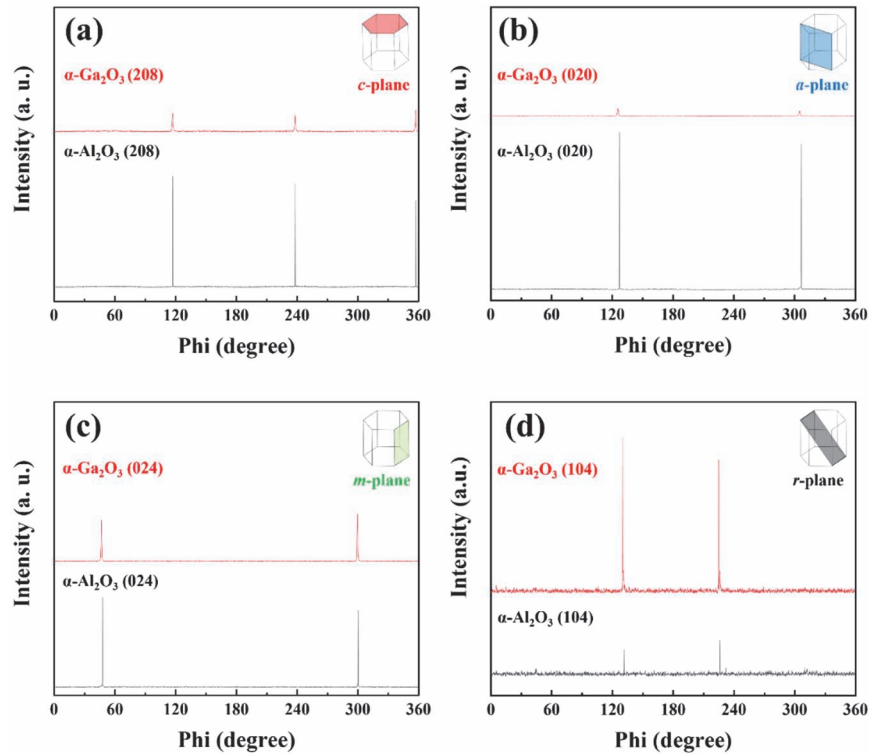


Fig. 4. XRD phi scans of Ga₂O₃ thin films grown at 500°C on various crystal orientation. (a) (208) for *c*-plane, (b) (020) for *a*-plane, (c) (024) for *m*-plane, and (d) (104) for *r*-plane.

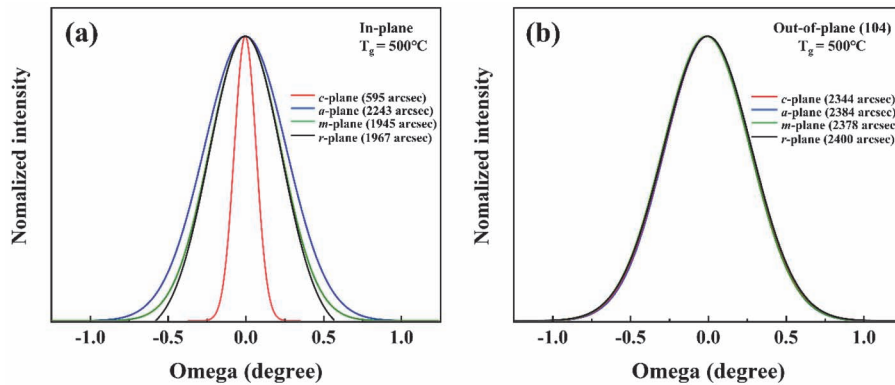


Fig. 5. (a) In-plane and (b) out-of-plane of XRD omega scan of Ga₂O₃ thin films grown at 500°C with *c*, *a*, *m*, *r* orientation.

α -Ga₂O₃는 성장률이 가장 낮음에도 불구하고 거칠기가 높게 나타났다. 또한 500°C에서 *c*, *r*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃는 성장률이 상대적으로 높았지만 거칠기가 낮게 나타났다. 성장 온도 550°C에서 *c*, *r*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 거칠기가 높아진 것은 일부 상전이가 진행된 것이 원인으로 보인다 [9]. 성장 온도 600°C에서 *c*, *a*, *m*, *r*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 거칠기가 모두

낮아진 것은 2D 성장모드가 강화되었기 때문인 것으로 판단된다.

그림 7은 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 크기로 측정된 3차원 AFM 이미지이다. AFM 측정시 그림 7(a) *c*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 거칠기 값이 4.9 nm로 표면이 가장 매끄러웠다. 그림 7(d) *r*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 거칠기 값이 7.4 nm로 다음으로 낮은 값을 가진다. *r*면 사파이어

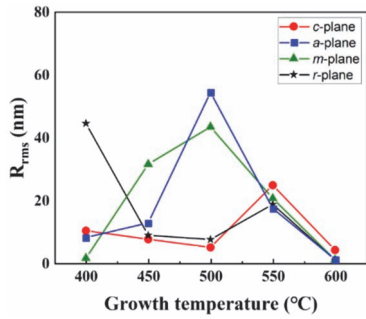


Fig. 6. AFM roughness of grown Ga₂O₃ thin films on *c*-, *a*-, *m*-, and *r*-plane sapphire substrates as a function of various crystal orientation and growth temperature.

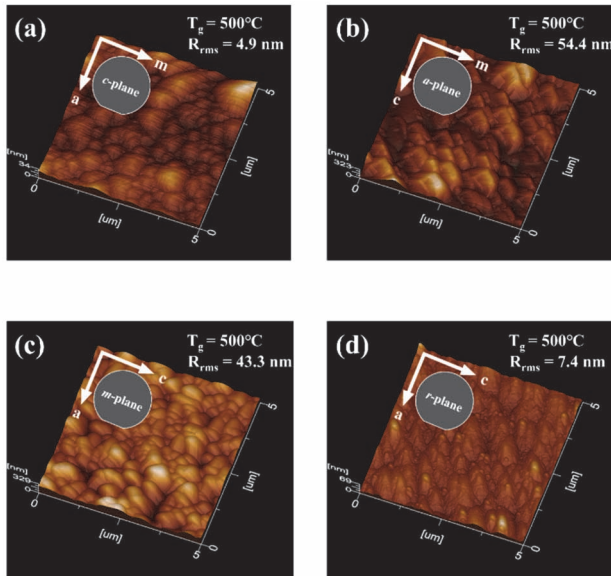


Fig. 7. 3D AFM images of α -Ga₂O₃ thin films grown at 500°C on various crystal orientation. (a) *c*-plane, (b) *a*-plane, (c) *m*-plane, and (d) *r*-plane.

어 위에 성장한 α -Ga₂O₃는 결정립이 왼쪽으로 휘어 있는 형상을 보이고 있고 전계방사형 주사전자현미경으로 관찰했을 때의 표면 형상과 동일한 모양인 것을 확인하였다. 그림 7(b)에서 *a*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃은 54.4 nm로 다른 면방향에서 성장한 α -Ga₂O₃에 비교해 가장 높은 거칠기가 측정되었고 결정립이 굴곡을 보인다. 그림 7(c)의 *m*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃ 또한 43.3 nm로 높은 거칠기가 측정되었다. 이를 통해 극성면인 *c*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃과 반극성면인 *r*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃이 낮은 거칠기를 보였고, 비극성면인 *a*, *m*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 거칠기가 높은 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

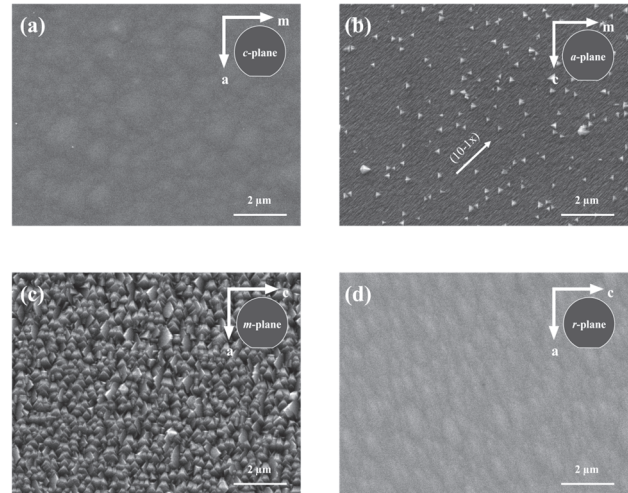


Fig. 8. FE-SEM images of α -Ga₂O₃ thin films grown at 500°C on various crystal orientation. (a) *c*-plane, (b) *a*-plane, (c) *m*-plane, and (d) *r*-plane.

그림 8은 *c*, *a*, *m*, *r*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 표면 형상을 촬영한 전계방사형 주사전자현미경 사진이다. 그림 8(a)와 (d)는 각각 *c*, *r*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 전계방사형 주사전자현미경 사진이며, 모두 평탄한 표면이 관찰되었다. 그림 8(b)는 *a*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃이며 전체 표면이 (10-1x) 면방향으로 스트라이프 형상을 가지고 있다. 그 위에 삼면체의 결정들이 아일랜드로 분포되어 있으며 그 밀도는 약 $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 이다. 그림 8(c)의 *m*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 결정립 밀도는 *a*면 사파이어 기판 위에 성장한 것보다 더 높은 밀도($>10^6 \text{ cm}^{-2}$)를 가지고 있다. *c*, *r*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃는 AFM 측정 시 낮은 거칠기를 가졌으며, 이는 전계방사형 주사전자현미경 사진의 평탄한 표면과 일치된 결과를 보여준다. *a*, *m*면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃는 AFM 측정 시 높은 거칠기를 보였으며, 전계방사형 주사전자현미경 사진의 거친 표면과 일치한 결과를 보였다.

그림 9는 다양한 사파이어 면방향 위에 성장한 α -Ga₂O₃를 자외선-가시광선 분광법을 이용하여 투과도를 측정하여 tauc plot을 통해 도출한 밴드갭 결과를 보여준다. 각 피팅을 통해 도출된 밴드갭 결과는 *c*, *a*, *m*, *r*면에서 각각 5.34 eV, 5.29 eV, 5.29 eV 및 5.33 eV로 측정되었다. 그림 9(a), (d)와 같이 극성을 띠는 *c*면 및 *r*면에서 밴드갭이 비교적 높게 측정되는 결과를 확인하였으며, 이를 통해 극성에 따른 밴드갭 변화 연구가 추가로 필요할 것으로 보인다.

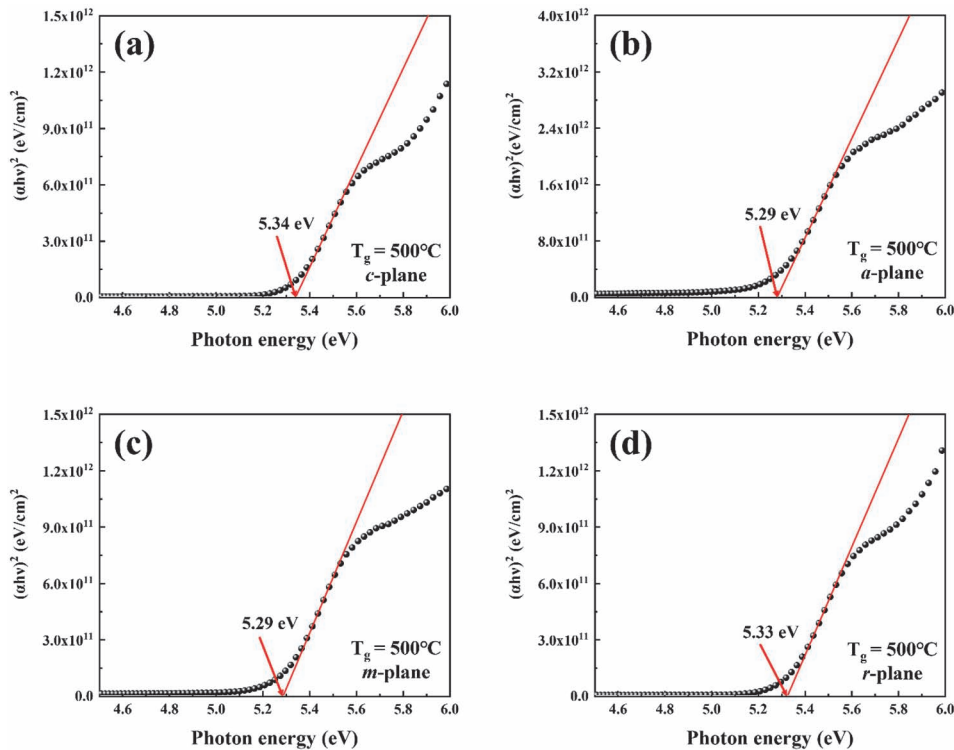


Fig. 9. Tauc plot of α -Ga₂O₃ thin films grown at 500°C on various crystal orientation: (a) c -plane, (b) a -plane, (c) m -plane, and (d) r -plane.

요약하면, 본 연구에서는 c , a , m , r 면의 사파이어 기판에서 미스트 화학 기상 증착법을 이용하여 α -Ga₂O₃을 성장시키고, 성장된 박막이 기판과 같은 면방향으로 배향되는 것을 확인하였다. 성장된 in-plane 기판면 기준에서 볼 때 c 면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃에서 가장 우수한 결정성을 확인하였다. 면방향과 관계없이 성장률은 500°C에서 가장 높았으며 그 중 m 면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 성장률이 가장 높았다. 극성면에 해당하는 c 면과 반극성면에 해당하는 r 면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 거칠기가 낮았고 비극성면에 해당하는 a , m 면 사파이어 위에 성장한 α -Ga₂O₃의 거칠기가 높게 나타났다. 광학적 밴드갭 분석 결과, 극성면을 포함하는 c 면과 r 면에서 높은 밴드갭을 보였으며, a , m 면 사파이어 기판 위에 성장한 α -Ga₂O₃은 약 0.04 eV 낮은 밴드갭 특성을 보였다. 향후에는 다양한 기판면에서의 도핑 및 그에 따른 전기적 특성 분석을 통해 전자 소자 응용 가능성을 탐구할 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Si-Young Bae

<https://orcid.org/0000-0002-8284-0649>

감사의 글

본 연구는 세라믹 전략 기술 개발 사업(KPP22013)의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Phys. Status Solidi A*, **211**, 21 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201330197>]
- [2] D. Shinohara and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 7311 (2008). [DOI: <https://iopscience.iop.org/1347-4065/47/9R/7311>]
- [3] K. Kaneko, H. Kawanowa, H. Ito, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 020201 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.020201>]
- [4] Y. Xu, C. Zhang, Y. Cheng, Z. Li, Y. Cheng, Q. Feng, D. Chen, J. Zhang, and Y. Hao, *Materials*, **12**, 3670 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12223670>]
- [5] R. Jinno, K. Kaneko, and S. Fujita, *AIP Adv.*, **10**, 115013 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0020464>]
- [6] S. Rafique, L. Han, and H. Zhao, *Phys. Status Solidi A*, **213**, 1002 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201532711>]
- [7] K. Akaiwa, K. Ota, T. Sekiyama, T. Abe, T. Shinoe, and K. Ichino, *Phys. Status Solidi A*, **217**, 1900632 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201900632>]

- doi.org/10.1002/pssa.201900632]
- [8] Daisuke Tahara, Hiroyuki Nishinaka, Shota Morimoto, and Mashahiro Yoshimoto, *IMFEDK*, 29-30 June (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1109/imfedk.2017.7996036>]
- [9] T. Kawaharamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 05FF08 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.05FF08>]
- [10] Y. Xu, Z. An, L. Zhang, Q. Feng, J. Zhang, C. Zhang, and Y. Hao, *Optical Materials Express*, **8**, 2941 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.8.002941>]
- [11] Y. Arata, H. Nishinaka, D. Tahara, and M. Yoshimoto, *CrystEngComm*, **20**, 6236 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c8ce01111j>]
- [12] B. Heying, X. H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 643 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.116495>]