Regular Paper Best Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 31, No. 6, pp. 357-361 September 2018
DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.6.357
ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

HVPE 방법으로 성장한 Alpha-Ga_2O_3의 특성 분석

손호기[1,2], 라용호[1], 이영진[1], 이미재[1], 김진호[1], 황종희[1], 김선욱[1], 임태영[1], 전대우[1,a]

[1] 한국세라믹기술원
[2] 고려대학교 신소재공학과

Characterization of Alpha-Ga_2O_3 Template Grown by Halide Vapor Phase Epitaxy

Hoki Son[1,2], Yong-Ho Ra[1], Young-Jin Lee[1], Mi-Jai Lee[1], Jin-Ho Kim[1], Jonghee Hwang[1], Sun Woog Kim[1], Tae-Young Lim[1], and Dae-Woo Jeon[1,a]

[1] Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea
[2] Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received March 7, 2018; Revised April 5, 2018; Accepted April 23, 2018)

Abstract: We demonstrated a crack-free α-Ga_2O_3 on sapphire substrate by horizontal halide vapor phase epitaxy (HVPE). Oxygen-and gallium chloride-synthesized Ga metal and HCl were used as the precursors, and N_2 was used as the carrier gas. The HCl flow and growth temperature were controlled in the ranges of 10~30 sccm and 450~490℃, respectively. The surface of α-Ga_2O_3 template grown at 470℃ was flat and the root-mean-square (RMS) roughness was ~2 nm. The full width at half maximum (FWHM) values for the symmetric-plane diffractions, were as small as 50 arcsec and those for the asymmetric-plane diffractions were as high as 1,800 arcsec. The crystal quality of α-Ga_2O_3 on sapphire can be controlled by varying the HCl flow rate and growth temperature.

Keywords: α-Ga_2O_3, Growth rate, HVPE, Refractive index

1. 서 론

갈륨 옥사이드(gallium oxide, Ga_2O_3) 소재는 높은 특성의 전력반도체가 요구되면서 기존에 사용하였던 GaN, SiC의 대체 물질로 각광받고 있어 최근 일본과 미국에서 활발히 연구되는 반도체 물질 중에 하나이다. 특히 Ga_2O_3는 ultra wide bandgap (UWB) 반도체 물질로써 4.8~5.3 eV의 직접 천이 밴드갭 특성을 보이며, α, β, γ, δ, ε의 다섯 가지 상(phase)으로 존재한다 [1]. 또한 전력반도체용 소재로의 상대적인 우수성을 나타내는 Baliga's figure of merit (FOM) 특성 값은 3,000 이상으로 매우 높은 값을 보여 주고 있다 [2]. 이러한 특성을 기반으로 하여 UV-light emitting diode [3] UV-detector [4], gas sensor [5], schottky barrier diodes [6], metal oxide semiconductor field effect transistors [7] 등 여러 분야에서 응용 연구가 진행되고 있다.

Ga_2O_3의 다섯 가지 상 중에서 α-Ga_2O_3는 가장 넓은 밴드갭을 가지고 있으며 비교적 고온(~500℃)에서도 안정한 상태를 보인다. 또한 In_2O_3 (3.7 eV)와 Al_2O_3 (8.8 eV)를 이용하여 삼원계 성장을 통해서 밴드갭 엔지니어링이 가능하여 다양한 파장에 응용이 가능하다. 성장 시에 사용되는 기판으로는 c-plane 사파이어 기판이 사용되며 격자상수 차이가 a축은 4.5%, c축은 3.3%로 비교적 작은 격자상수 차이를 보여 주어 성장 후에 안정상을 형성할 수 있다 (α-Ga_2O_3: a = 4.9 Å, c = 13.4 Å; α-Al_2O_3: a = 4.7 Å, c = 12.9 Å) [8]. 현재까지 알려진 바에 의하면 α-Ga_2O_3는 벌크로 제작될 수 없고 반드시

a. Corresponding author; dwjeon@kicet.re.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.

hetero-epitaxy만으로 성장이 가능하다. 가장 대표적인 성장 방법으로는 mist-chemical vapor deposition (Mist-CVD) [9], molecular beam epitaxy (MBE) [2], hydride vapor phase epitaxy (HVPE) [8]가 있다. Mist-CVD는 초음파에 의해 전구체가 포함된 수용액이 mist 상태로 바뀌어 캐리어 가스와 함께 챔버로 주입되어 기판 상에서 화학반응을 일으켜 성장하는 장비이다. 이때 전구체 수용액의 종류에 따라서 다양한 원소로 도핑이 가능하여 일본에서 많이 사용되는 장비이다. MBE는 고가의 진공 장비로 알려져 있으며 성장률이 시간당 수백 나노로 성장되기 때문에 수율이 떨어지지만 고품질의 Ga_2O_3을 성장할 수 있고 다양한 도핑과 소자제작이 가능하다. 마지막으로 HVPE 장비는 성장률이 Mist-CVD보다 수배 이상 더 빠르고 성장된 박막의 불순물 농도가 매우 낮고 장비 운영에 있어 경제성이 높아 향후 양산형 시스템에 적합한 장비이다.

본 연구에서는 HVPE 장비를 이용하여 c-plane 사파이어 기판 위에 고품위의 α-Ga_2O_3를 성장하였으며 고품위 에피 성장에 기여하는 HCl 유량과 성장온도의 변화에 따른 α-Ga_2O_3의 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 α-Ga_2O_3는 수평형 HVPE 방법으로 성장되었다. HVPE 장비의 챔버는 소스 영역과 성장 영역으로 구분되어 있고 heating 방법은 저항가열방식으로 가동된다. 소스 영역에서 전구체인 GaCl는 Ga metal 소스와 HCl이 반응하여 생성되며 성장 영역으로 흘러간다. 소스 영역에서 발생되는 GaCl는 다음의 반응식으로 생성된다.

$$Ga\ (liquid) + HCl\ (gas) \rightarrow GaCl\ (gas) + 1/2H_2 \quad (1)$$

성장 영역에서는 2인치 사파이어 기판이 장입되어 있고, 생성된 GaCl와 산소가 반응하여 Ga_2O_3 형태로 다음의 반응식에 의해 합성된다.

$$2GaCl\ (gas) + 3/2O_2\ (gas) \rightarrow Ga_2O_3 + Cl_2 \quad (2)$$

각 반응가스를 소스 영역에서 성장 영역으로 이동시키기 위한 carrier 가스는 고순도 질소를 사용하였다. α-Ga_2O_3 성장을 위한 온도 변화 구간은 450~490℃ 범위 내에서 조절하였으며, HCl 유량은 10~30 sccm 내에서 변화시켜 주었다. 위 성장 조건을 기준으로 메인 성장시간은 10분으로 진행하였고, 각 성장률은 3~15 μm/h로 성장온도와 HCl 유량에 따라 변화되었다.

성장된 α-Ga_2O_3 template의 표면 특성을 관찰하기 위해서 광학현미경(OM)과 원자 현미경(AFM)으로 측정하였다. 또한 X-ray 회절분석법(XRD)을 이용해 α-Ga_2O_3 template의 결정성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1에는 각각의 α-Ga_2O_3 template의 성장온도와 HCl 유량과 두께를 나타내었다. 그림 1(a)는 470℃에서 성장된 2인치 α-Ga_2O_3 template 사진이다. 2인치 전체 표면이 경면으로 균일하게 성장되었음을 확인하였

Table 1. Growth condition and thickness of α-Ga_2O_3 template.

Run No.	Growth temp. (℃)	HCl (sccm)	Thickness (nm)
1	470	10	951
2	470	20	1,958
3	470	30	2,659
4	450	10	796
5	470	10	951
6	490	10	1,030

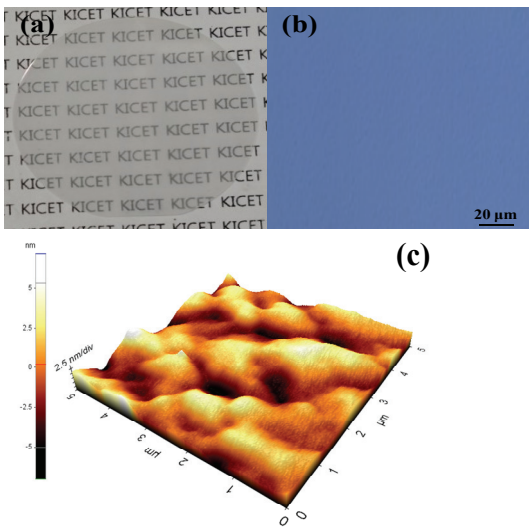

Fig. 1. (a) Picture of α-Ga_2O_3 template, (b) OM image, and (c) AFM image of the surface of α-Ga_2O_3 template at grown 470℃.

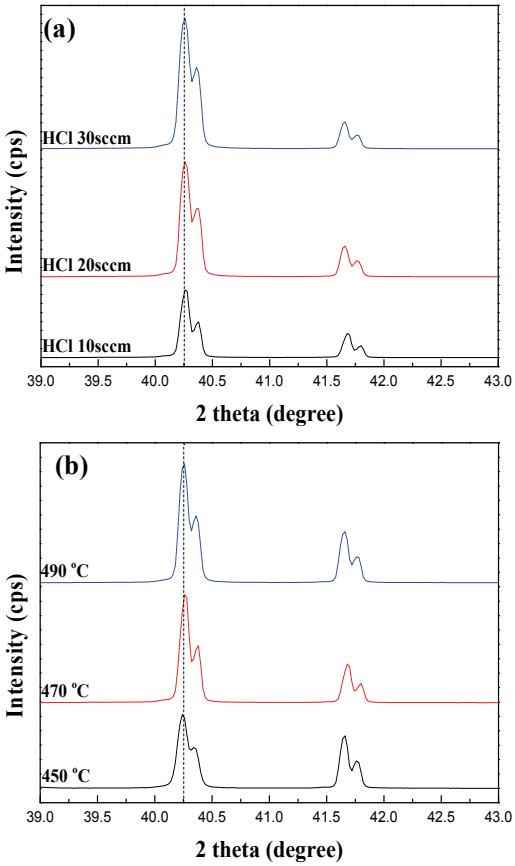

Fig. 2. 2 theta XRD spectrum of the α-Ga_2O_3 template with the variation of (a) HCl flow and (b) growth temperature.

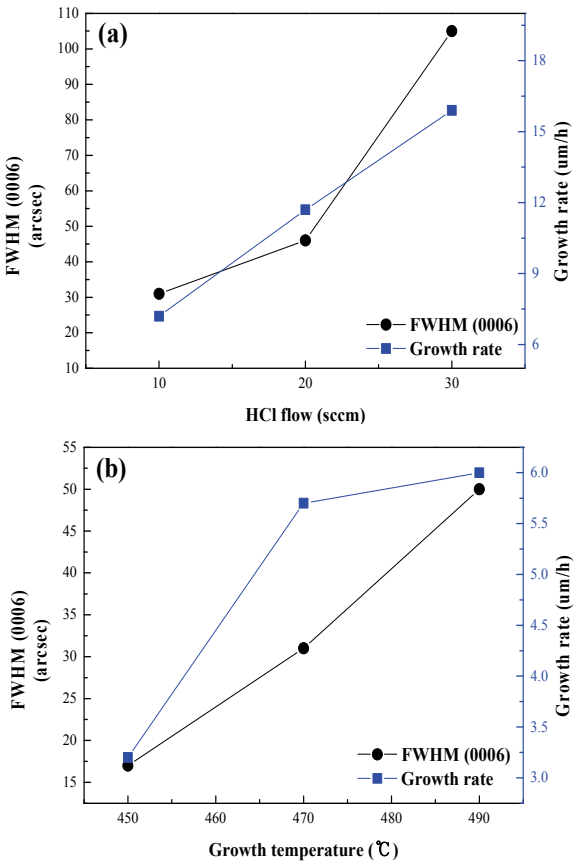

Fig. 3. (0006) FWHM and growth rate of α-Ga_2O_3 templates at different (a) HCl flow and (b) growth temperature.

고 가시광선 영역에서 높은 투과도를 확인하였다. 그림 1(b)는 OM 이미지로 α-Ga_2O_3의 표면 상태를 확인할 수 있었다. 전체 표면은 비교적 균일하게 성장한 되었으며 표면 crack은 전혀 관찰되지 않았다. 그림 1(c)는 성장된 α-Ga_2O_3의 표면 AFM 측정 결과이다. 일부 영역에서 표면 hillock이 다소 있지만 RMS roughness 값은 약 2 nm로 준수한 표면 특성을 보이고 있다.

그림 2는 HCl 유량과 성장온도에 따라 변화하는 α-Ga_2O_3 template의 결정학적 특성 확인을 위한 XRD측정 결과이다. 그림 2에서 (0006) α-Ga_2O_3 피크의 위치는 40.26° (resolution: 0.02°)에서 모두 동일하게 나타났다. (0006) α-Ga_2O_3의 XRD 피크는 40.26°에서 발생된다고 알려져 있다 (JCPDS no.06-0503). 일반적으로 XRD 피크의 위치는 성장된 박막의 잔류응력 상태를 나타내는데 측정된 결과는 성장된 모든 박막에서 잔류응력이 거의 없는 상태를 나타내고 있다. 이는 기판으로 사용된 α-Al_2O_3와 성장된 α-Ga_2O_3 에피의 결정학적 구조가 corundum 구조로 동일하고 격자상수 차이가 비교적 크지 않아 잔류응력이 거의 발생되지 않는다고 판단된다. 또한 XRD 피크의 강도는 HCl 유량이 증가하고 성장온도가 증가함에 따라서 함께 증가하였다. 두 가지 성장조건의 변화는 모두 두께를 증가시키는 요인으로 작용하였고 결과적으로 피크의 강도가 증가하는 결과로 이어졌다.

그림 3은 HCl 유량과 성장온도 변화에 따른 α-Ga_2O_3의 (0006) 반치폭과 성장률을 나타낸 그래프이다. 그림 3(a)에서 (0006) 반치폭은 HCl 유량이 증가함에 따라 31 arcsec에서 105 arcsec까지 증가하는 결과를 보여 주었다. 또한 성장률은 HCl 유량이 증가됨에 따라 최대 15 ㎛/h까지 빠르게 증가하였다. 그림 3(b)에서 (0006) 반치폭은 성장온도가 증가하면 17 arcsec에서 50 arcsec로 증가하였다. 또한 성장률은 성장온도 470℃까지 급격히 증가하다가 490℃에서는 완만하게 증가하였다. 선행 연구 결과들에 의하면 α-

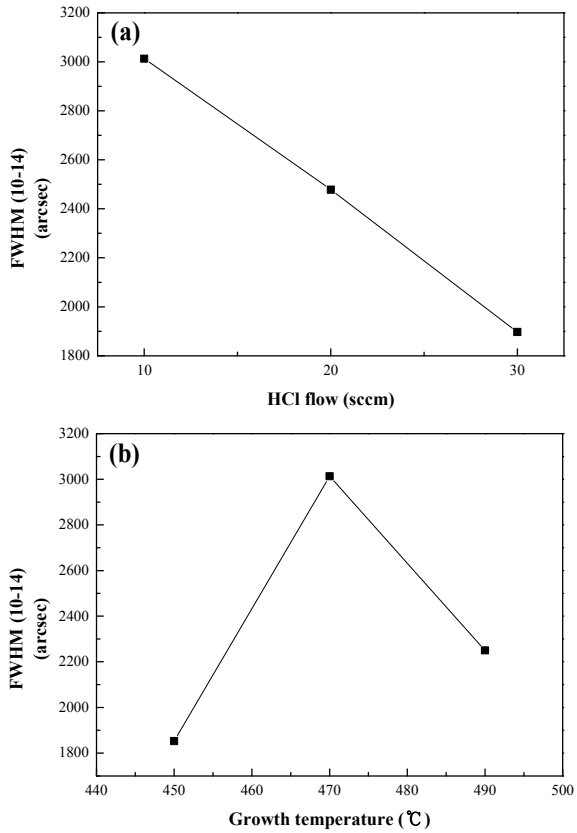

Fig. 4. (10-14) FWHM of α-Ga_2O_3 templates at different (a) HCl flow and (b) growth temperature.

Ga_2O_3의 경우에는 성장장비마다 약간의 차이는 있지만 성장온도가 450~500℃ 내에서 결정되고 있으며 더 높은 온도에서 상전이가 나타나기 시작한다 [10]. 위와 같은 이유로 20℃의 성장온도 상승에도 성장률이 일정하게 증가되지 않은 이유는 최적 성장온도에서 벗어나며 parasitic 반응이 증가되었기 때문이다. 온도에 민감한 parasitic 반응은 α-Ga_2O_3 박막이 기판 위에서 반응하여 성장되어야 하지만 기판으로 이동되기 전에 pre-reaction이 발생한 것을 의미하며 이로 인해 성장률의 증가폭이 감소하였다. 또한 pre-reaction에 의해 형성된 물질은 에피 성장에 방해요소로 작용하여 결정성을 저하시킨 것으로 판단된다. 결과적으로 유사한 에피 두께를 보이는 470℃와 490℃에서 성장된 α-Ga_2O_3의 (0006)에 대한 결정성을 비교해 보면 성장온도 상승에 따라 특성이 저하되었다.

그림 4는 HCl 유량과 성장온도 변화 따른 α-Ga_2O_3의 (10-14) 반치폭의 변화를 보여준다. 그림 4(a)에서 HCl 유량이 10 sccm일 때 (10-14) 반치폭은 3,013 arcsec으로 매우 높은 값을 보이고 있다. HCl 유량이 30 sccm일 때 (10-14) 반치폭은 1,897 arcsec로 10 sccm일 때 비하여 약 40%가 감소하였다. 그림 4(b)에서 성장온도가 450℃에서 (10-14) 반치폭은 1,853 arcsec로 가장 낮은 값을 보였고 470℃에서 가장 높은 값인 3,013 arcsec로 측정되었다. 측정된 결과를 보면 (0006)에 대한 반치폭 측정 결과와 (10-14) 반치폭 측정 결과에서 동일한 경향성을 보이고 있지는 않다. 다만 (0006)에 비해 (10-14)에 대한 반치폭 측정 결과가 상대적으로 매우 큰 값을 보이고 있는데 선행연구 결과에도 유사한 값을 보고하고 있으며 그 값을 낮추기 위해 성장조건 변화 및 Sn doping 등 다양한 시도를 하고 있다.

Table 2. FWHM values, grain size and dislocation density for grown α-Ga_2O_3 templates.

	FWHM (0006)	FWHM (10-14)	Grain size	Dislocation density	
	(arcsec)		(nm)	screw	edge
1	31	3,013	1,023	2.9E+05	2.0E+10
2	46	2,478	689	6.3E+05	1.3E+10
3	105	1,897	302	3.3E+06	7.8E+09
4	17	1,853	1865	8.7E+04	7.5E+09
5	31	3,013	1,023	2.9E+05	2.0E+10
6	50	2,550	634	7.5E+05	1.4E+10

표 2는 앞서 측정된 α-Ga_2O_3의 (0006)과 (10-14) 반치폭을 기준으로 계산된 입자의 크기와 전위 밀도를 보여 주고 있다. 성장온도와 HCl 유량 변화에 따른 성장속도 변화와 입자 크기와의 상관관계를 확인하기 위해 아래의 Scherrer 식을 통해서 입자의 크기를 계산해 보았다 [11].

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3)$$

D는 입자 크기이고, λ는 X-ray의 파장 값이고, β는 (0006) 피크의 반치폭이고, Θ는 (0006) 피크의 회절각이다. 입자의 크기는 최소 300 nm에서 최대 1,800 nm까지 나타났는데, HCl 유량과 성장온도가 낮을 때 가장 크게 측정되었다. 이 결과는 성장속도가 증가할수록 입자 크기는 작아지는 것을 의미한다.

앞서 측정된 반치폭으로 전위 밀도는 계산되었으며 일반적으로 (0006) 반치폭은 c축 방향의 변형을 관찰

할 수 있어 나선형 전위 밀도와 관련이 있고 (10-14) 반치폭은 a축과 c축방향의 변형을 관찰할 수 있으므로 칼날 전위 밀도와 관련이 있다고 알려져 있다 [12]. 이러한 계산법은 성장된 에피 내에 결함밀도를 간접적으로 평가할 수 있는 방법으로 알려져 있다.

측정한 반치폭의 값을 아래의 식에 대입하여 각각의 전위 밀도를 계산하였다 [13].

$$D_S = \frac{F_{(0006)}^2}{9b_c^2} \quad D_E = \frac{F_{(10-14)}^2}{9b_a^2} \tag{4}$$

D는 전위 밀도를 나타내고, F는 반치폭이고, b는 버거스벡터를 나타낸다. 나선형 전위밀도는 8.7×10^4 cm^{-2}부터 3.3×10^6 cm^{-2}로 분포되어 있었고 비교적 낮은 값을 가졌다. 칼날 전위 밀도는 7.5×10^9 cm^{-2}부터 2.0×10^{10} cm^{-2}로 매우 높게 나타났다. 이는 α-Al_2O_3 기판을 사용함에 따라 그 위에 성장되는 α-Ga_2O_3는 동일한 구조로 성장되어 c-축 방향 성장에는 효과적이나 a-축 방향으로는 성장되면서 많은 결함들을 발생시키고 있다. 성장된 α-Ga_2O_3 소재 특성을 볼 때 전력반도체 응용을 위해서는 칼날전위와 혼합전위 밀도를 감소시킬 수 있는 에피 성장 기술 개발이 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 HVPE 성장법을 이용하여 사파이어 기판 위에 고품질의 α-Ga_2O_3 template을 성장하였다. HCl 유량과 성장온도를 조절하여 α-Ga_2O_3 template은 성장되었고 그 특성을 분석하였다. 성장된 α-Ga_2O_3 template의 표면은 hillock이 관찰되었지만 RMS roughness가 약 2 nm로 빠른 성장속도에도 매끄러운 표면 상태를 나타냈다. 본 연구를 통해서는 450℃에서 성장한 α-Ga_2O_3 template에서 (0006) 반치폭은 17 arcsec, (10-14) 반치폭은 1,853 arcsec로 매우 우수한 특성을 보였으며 이 때의 나선형 전위밀도는 8.7×10^4 cm^{-2} 칼날 전위 및 혼합전위 밀도는 7.5×10^9 cm^{-2}로 계산되었다. 아직까지는 결함밀도가 다소 높아 전력반도체 응용을 위해서는 결함밀도 감소를 위한 다양한 성장 기술 개발이 필요하며 전기적 특성 변화를 위한 doping 기술이 동시에 개발되어야 한다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 산업통상자원부 소재부품기술개발사업(전략적핵심소재기술개발사업: 과제번호-10080736)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

[1] 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]

[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: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.001]

[3] S. C. Vanithakumari and K. K. Nanda, *Adv. Mater.*, **21**, 3581 (2009). [DOI: https://doi.org/10.1002/adma.200900072]

[4] 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: https://doi.org/10.1364/OME.4.001067]

[5] C. Jin, S. Park, H. Kim, and C. Lee, *Sens. Actuators, B*, **161**, 223 (2012). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.023]

[6] K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E. G. Villora, K. Shimamura, and S. Yamakoshi. *Appl. Phys. Express*, **5**, 035502 (2012). [DOI: https://doi.org/10.1143/APEX.5.035502]

[7] M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Kamimura, M. H. Wong, D. Krishnamurthy, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 123511 (2013). [DOI: https://doi.org/10.1063/1.4821858]

[8] M. Imura, K. Nakano, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, T. Noro, T. Takagi, and A. Bandoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 8639 (2006). [DOI: https://doi.org/10.1143/JJAP.45.8639]

[9] K. Akaiwa, K. Kaneko, K. Ichino, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 1202BA (2016). [DOI: https://doi.org/10.7567/jjap.55.1202ba]

[10] D. Shinohara and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 7311 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7311]

[11] A. L. Patterson, *Phys. Rev.*, **56**, 978 (1939). [DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978]

[12] J. Bai, T. Wang, P. J. Parbrook, K. B. Lee, and A. G. Cullis, *J. Cryst. Growth*, **282**, 290 (2005). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.05.023]

[13] Y. Chen, H. Song, D. Li, X. Sun, H. Jiang, Z. Li, G. Miao, Z. Zhang, and Y. Zhou, *Mater. Lett.*, **114**, 26 (2014). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.096]