

EFG법을 이용한 (100) β -산화갈륨 단결정 성장 및 라만 특성 연구

신윤지¹, 조성호^{1,2}, 정운현^{1,2}, 정성민¹, 이원재³, 배시영¹ 

¹ 한국세라믹기술원 반도체소재센터

² 부산대학교 재료공학과

³ 동의대학교 신소재공학과

Raman Characteristics of (100) β -Gallium Oxide Single Crystal Grown by EFG Method

Yun-Ji Shin¹, Seong-Ho Cho^{1,2}, Woon-Hyeon Jeong^{1,2}, Seong-Min Jeong¹, Won-Jae Lee³, and Si-Young Bae¹

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

² Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

³ Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

(Received September 8, 2022; Revised September 30, 2022; Accepted October 5, 2022)

Abstract: A 100 mm \times 50 mm-sized (100) gallium oxide (Ga_2O_3) single crystal ingot was successfully grown by edge-defined film-fed growth (EFG). The preferred orientation and the quality of grown Ga_2O_3 ingot were compatible with a commercial Ga_2O_3 substrate by showing strong (100) orientation behaviors and 246 arcsec in X-ray rocking curve. Raman characterization was also performed for both samples; thereby providing various Raman-active characteristics of Ga_2O_3 crystals. In particular, we observed $A_g(5)$ and $A_g(10)$ peaks of Raman active mode, directly related to the impurity of the grown Ga_2O_3 crystal. Hence, the comparison of the crystal quality and Raman analysis might be useful for further enhancement of Ga_2O_3 single crystal quality in the future.

Keywords: Gallium oxide, Single crystal, Edge-defined film-fed growth, Raman shift, Impurity

산화갈륨(Ga_2O_3)은 기존 전력반도체 소재(Si, SiC, GaN 등) 대비 넓은 에너지 밴드갭(4.4~5.3eV) 및 높은 임계전압(~8 MV/cm) 특성을 갖추고 있는 차세대 전력 반도체 소재로서 주목받고 있다 [1-4]. 산화갈륨 결정 다형은 α , β , γ , δ , ϵ (또는 κ)과 같이 크게 다섯 가지로 분류되는데, 그 중 β -상 산화갈륨은 단사정계 구조(monoclinic structure) 형태를 가지며 열역학적으로

가장 안정한 형태를 띠고 있어서 가장 먼저 상용 기판으로써 활용되기 시작했다 [5]. β -상 산화갈륨은 녹는점(1,800°C) 부근에서 용액상(liquid phase) 성장이 가능하여 기상(vapor phase) 성장법에 비해 대구경화 및 공정 제어가 비교적 용이하고, 특히 전력소비 저감이 가능하다는 장점이 있다 [4]. 이에 따라, 옛지 규정 필름 공급법(Edge-defined Film-fed Growth, EFG) [5] 및 수직브리드지만(vertical bridgeman, VB) [6,7], 플로팅존(floating Zone, FZ) [8-10], 초크랄스키(czochralski, CZ) [11,12]와 같이 다양한 용액상 성장법을 통해 산화갈륨 단결정 잉곳 성장 연구가 진행되어 왔다. 그 중에서 EFG법은 도가니 중심에 수직으로 평행한 평면 다이

✉ Si-Young Bae; sybae@kicet.re.kr

Copyright ©2022 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.

(die) 사이의 좁은 틈을 통해 용융된 원료가 타고 오르는 모세관 효과(capillary effect)를 이용한 단결정 성장법으로써, 도가니와 다이의 디자인에 따라 성장되는 결정의 형상 및 품질에 크게 영향을 미치지만, 다른 성장법 대비 성장속도가 매우 빠르고, 성장되는 결정면 제어가 용이한 특징이 있다 [13]. β -상 산화갈륨은 a, b, c 방향 격자상수가 각각 12.214, 3.037, 5.798 Å를 갖고, 각이 103.8° 기울어진 단사정계 구조를 가지며, 이로 인해 (100) 또는 (001) 결정면은 취성이 높은 벽개면(cleavage planes)으로 분류된다. 따라서, 산화갈륨 단결정 잉곳은 주로 <010> 방향을 성장축으로 성장시키며, 이는 EFG를 이용한 산화갈륨 성장에서 (010) 결정면의 대면적화를 제한하는 요인으로 알려져 왔다 [14]. 현재 EFG법으로 상용화된 산화갈륨 기판은 (-201), (100), 그리고 (001)을 주평면으로 하여 공급되고 있으며, 최근 일본 NCT (novel crystal technology)사에서 EFG법을 이용한 4인치급 β -상 산화갈륨 기판을 상용화하는데 성공한 바 있다 [5].

β -상 산화갈륨은 단위 격자(unit cell) 내에 2개의 갈륨 원자가 각각 사면체 배위(GaI)와 팔면체 배위(GaII)를 가지며, 또한, 산소 원자는 3가지의 대체 위치(O_I, O_{II}, O_{III})를 가진다. 이 때, Ga_{II}O₆ 팔면체 구조는 이중 나선 형태로 b-축을 따라 형성되고, Ga_IO₄ 사면체는 팔면체 구조의 이중 나선과 연결된 형태를 갖는다. 이러한 결정 구조적 특성으로 인하여 β -상 산화갈륨은 물리적, 광학적, 전기적으로 이방성을 가지는 것으로 알려져 있다 [15,16]. 이러한 결정구조적 비틀림(distortion)을 갖는 경우에는 라만 분광법을 이용하여 다양한 정보를 쉽게 확인할 수 있다. 라만 분광법은 샘플에 입사시킨 빛의 파장이 매질(즉, 샘플)을 통과하여 산란되는 과정에서 에너지를 잃거나 얻으며 발생하는 라만 산란(Raman scattering) 현상을 관측하는 분석법으로서 결정의 구조, 대칭성, 결합형태 및 전기적 특성 등 다양한 정보를 얻을 수 있다. 특히, 산화갈륨 단결정에서는 β -상 산화갈륨 고유 피크(peak) 및 라만 이동(Raman shift) 분석을 통해 결정의 면방향, 품질, 그리고 도핑 유무 등을 분석할 수 있다 [17]. 본 연구에서는 EFG법을 이용하여 (100) β -상 산화갈륨 잉곳을 성장한 후, 라만 분광법을 통해 각 면방향에 따른 라만 피크의 종류 및 변화를 조사하여 성장된 잉곳의 특성을 파악하였다. 이를 통해, EFG를 통해 성장되는 산화갈륨의 결정학적 특성과 라만 특성을 비교하여 향후 성장되는 결정의 품질 개선을 위한 기초연구 결과로 활용하고자 한다.

β -상 산화갈륨 잉곳을 성장시키기 위해 우선 산화갈륨 원료 분말(99.995%)을 이리듐 도가니에 넣고 Ar과 CO₂의

배합 비율이 3:7을 갖는 분위기에서 유도 코일 가열 시스템을 사용하여 용융 시켰다. 성장로 내부 온도가 β -상 산화갈륨의 용점에 도달하여 원료가 녹기 시작하면 모세관 현상에 의해 도가니 중심에 위치한 슬릿 slit 내 미세한 틈을 타고 슬릿의 최상단까지 용액이 상승한다. 이 후, 슬릿 상단부에서 종자정(seed crystal)과 용액을 접촉시켜 산화갈륨 단결정 성장을 시작하게 되는데, 이때 용액과 접촉하는 종자정 결정면은 (010)면(즉, [010] 인상방향)이고, 성장 잉곳의 넓은 면이 (100)면이 되도록 산화갈륨 단결정을 성장했다. 성장된 (100)단결정의 결정면 및 결정성은 HR-XRD 분석을 통해 확인하였다. 라만분광계는 532 nm 파장을 갖는 광원을 이용하여 상온(약 25°C)에서 활용하였다. 라만 분석 시, 높은 해상도를 위해 2,000 gr/mm 광학 격자를 사용하였고, 광원 노출(exposure)시간은 10초, 피크 중첩 10번(~1 Hz) 조건에서 각 샘플에 따른 라만 피크를 측정하였다.

그림 1은 EFG법으로 성장한 (100)면 산화갈륨 단결정 잉곳을 보여준다. 가로x세로의 길이가 각각 50 mm x 100 mm인 리본형태의 단결정이 성공적으로 성장되었다. (100) 성장 잉곳의 우측 상단 일부 영역에서 다결정 성장이 관찰되었고, 다결정 영역은 어깨 형상(shoulder shape)이 반대쪽과 다른 각도로 형성되어 있었는데, 이는 성장 중 슬릿에서의 불균일한 열구배에 기인하여 잉곳의 품질이 국부적으로 저하된 것으로 판단된다. 성장된 (100) 산화갈륨 단결정 잉곳은 대체로 옅은 푸른 빛을 띄고 있었다. 이는 공정 중 의도치 않게 금속 불순물이 일정량 이상 혼입되었을 때 나타나는 특징으로 알려져 있다 [18,19]. 예를 들어, Si



Fig. 1. (100) β -Ga₂O₃ single crystals grown by EFG method. It is placed on a 10 mm graph paper.

이 불순물로 혼입되는 경우 푸른 색깔을 띄게 되며, 혼입량이 증가할수록 더욱 선명한 푸른 색상을 나타내게 된다 [20].

성장된 잉곳의 결정 구조 및 라만 분석을 진행하기 위해, (100) 산화갈륨 기판(중국, China Electronics Technology Group Corporation, 2019년 구매, 'Reference' 표기 샘플)과 본 연구에서 성장한 잉곳('This work' 표기 샘플)을 각각 준비하여 비교 분석하였다. 그림 2(a)와 2(b)는 상용 (100) 기판과 본 연구에서 성장한 (100) 단결정 잉곳의 XRD 2theta 스캔 결과를 보여준다. 두 시료에서 모두 (100) 결정면 지수에 해당하는 피크를 확인하였다. 그림 2(c)와 2(d)는 상용 (100) 기판과 본 연구에서 성장한 (100) 단결정 잉곳의 XRD omega 스캔 결과를 보여준다. 각 그래프의 반치폭(full width at half maximum) 분석을 통해 상용 산화갈륨 기판이 약 54 arcsec, 본 연구에서 성장한 단결정 잉곳이 약 97 arcsec로 측정되었음을 확인하였다. 이를 통해, 본 연구에서 성장한 잉곳의 결정 품질은 상용 기판에 육박하는 수준임을 확인할 수 있었다. 추가적인 결정 품질 향상은 성장로 내부 온도 구배, 가스분위기, 잉곳 인상 속도 등의 공정 조절을 통해 가능할 것으로 기대된다.

그림 3(a) 및 3(b)는 각각 상용 (100) 기판과 본 실험에서 EFG법으로 성장한 (100) 잉곳의 라만 측정 결과를 보여준다. 각 그래프에서 나타난 라만 피크별 이에 대응되는

라만 활성 모드(Raman active mode)를 표기하였다. β -상 산화갈륨에서 얻을 수 있는 라만 활성 모드는 일반적으로 15가지로 구분되어 10개의 $A_g(1)$ -(10) 모드와 5개의 $B_g(1)$ -(5) 모드로 나뉘어질 수 있으며, 이중 $A_g(7)$ 과 $B_g(4)$ 두 개의 모드는 475 cm^{-1} 에서 중첩되는 것으로 알려져 있다 [17]. 산화갈륨 단결정은 최표면을 구성하는 (hkl) 면지수가 낮은 면지수(low-index)으로 형성되어도, 결정의 가장 최표면에서 산소 공공(vacancy)가 발생할 수 있다. 또한, 이온 반지름, 원자가 상태 및 배위수가 다른 양이온이 결정 내 혼입되는 정도에 따라 산화갈륨 단결정의 격자 거리가 왜곡될 수 있다 [17]. 이러한 현상은 산화갈륨 단결정의 결정성을 변화시키거나 원자간 라만 진동 현상에 영향을 미칠 수 있는데, 결과적으로 라만 피크의 폭(width) 또는 강도(intensity)의 차이를 분석함으로써 유추할 수 있다. 산화갈륨 단결정에서 관측할 수 있는 라만 모드는 피크의 형상 및 강도에 영향을 미치는 요인에 따라 크게 저·중·고파수 세 영역으로 분류할 수 있다. 우선, 저파수 영역($<300\text{ cm}^{-1}$, 그림 3의 연두색 영역)에서 나타나는 $A_g(1)$ -(3) 및 $B_g(1)$ -(2) 5개 모드는 Ga_2O_3 사면체 연결 고리의 신축(stretching) 또는 인장(release)과 관련된다. 그 중에서도 $A_g(3)$ 모드가 사면체 내의 Ga-O 간의 진동 및 변이(translation)에 영향을 크게 받으며, 일반적으로 (001) 보

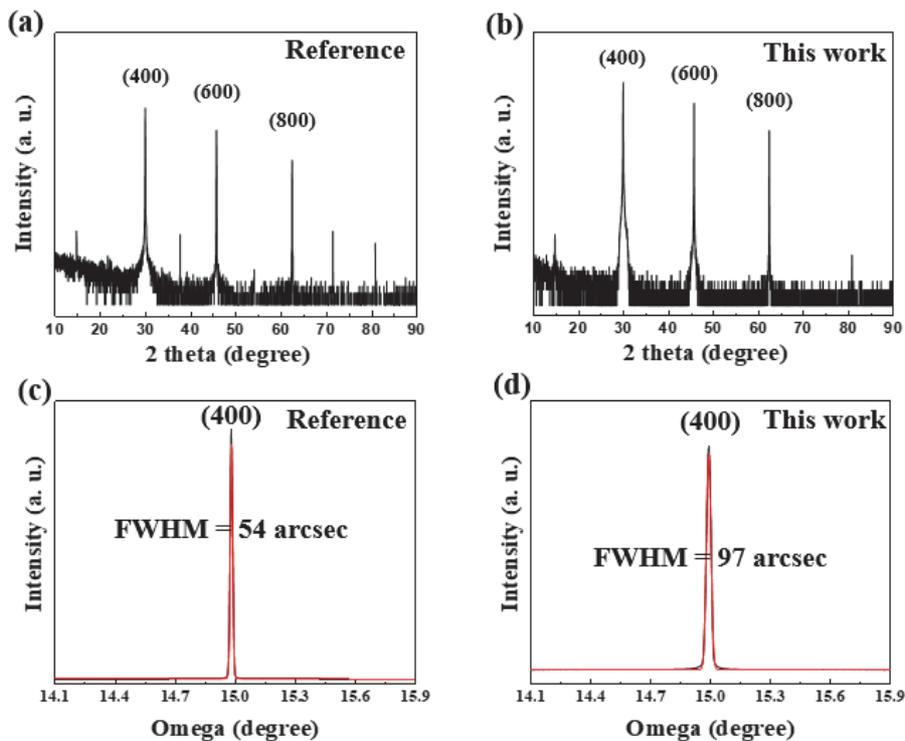


Fig. 2. Comparison of (a, b) HR-XRD 2 theta peaks and (c, d) rocking curves of commercial (100) substrate (reference) and EFG-grown (100) ingot (this work), respectively.

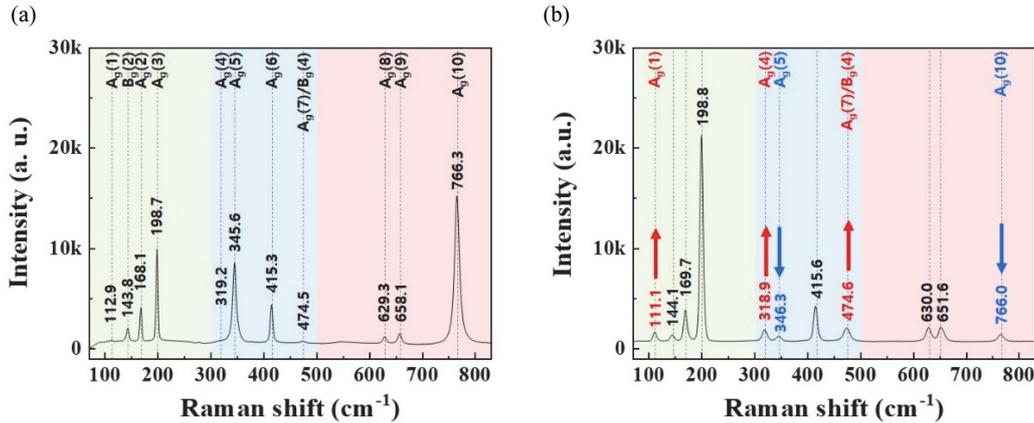


Fig. 3. Raman spectra of (a) commercial (100) β -Ga₂O₃ substrate (reference) and (b) EFG-grown (001) ingot (this work).

다 (100)과 (010)에서 더 강하게 나타난다. 다음으로 중파수 영역(300~500 cm⁻¹, 그림 3의 하늘색 영역)에서 나타나는 A_g(4)-(7) 및 B_g(3)-(4) 6개의 라만 모드는, 주로 Ga₁O₄ 사면체 및 Ga_{II}O₆ 팔면체의 변형(deformation)에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 마지막으로 고파수 영역(>500 cm⁻¹, 그림 3의 분홍색 영역)에서는 A_g(8)-(10) 및 B_g(5) 총 4개의 라만 모드가 분포하며, Ga₁O₄ 사면체의 신축 및 굽힘(bending)으로 인해 발생한다. 특히, A_g(10) 모드는 Ga₁O₄ 사면체 구조 내에서 Ga_I(O_IO_{III}) 결합기의 대칭적인 신축 진동 운동과 Ga_I(O_{II})₂ 결합기의 굽힘 진동 운동의 결합으로 나타나는데, 산화갈륨 단결정 내 불순물의 혼입을 판단하는 기준으로 해석될 수 있다 [17,20]. 15개의 통상적인 라만 활성 모드중 본 실험에서 실측된 라만 모드는 A_g(1)-(10) 및 B_g(2)으로, 총 11개(또는 B_g(4) 포함 12개) 피크를 확인했다. 상용 (100) 기판과 실제 성장한 (100) 잉곳의 라만 피크를 비교한 결과, 그림 3(b)와 같이 본 연구에서 성장한 (100) 잉곳에서 A_g(1), A_g(4) 그리고 A_g(7) 피크가 추가적으로 확인(피크 강도 증가, 그림 3의 빨간색 화살표)되었고, 동시에 A_g(5) 및 A_g(10) 피크의 강도가 상용 기판보다 현저히 낮은 것(피크 강도 감소, 그림 3의 파란색 화살표)을 알 수 있었다. 문헌에 따르면, β -상 산화갈륨 단결정 내에 Mg 등의 불순물이 혼입되는 경우 이와 유사한 라만 패턴을 보일 수 있는 것으로 알려져 있다 [17]. 이는 본 실험에서 성장한 (100) 잉곳이 무색 투명하지 않고 특정 색을 띠는 것을 미루어 볼 때 불순물이 혼입되었을 가능성이 매우 크다. 상용 기판과 성장 잉곳에서 관측된 라만 모드 및 피크 위치는 표 1에 자세히 정리하였다.

마지막으로, 본 연구에서는 EFG법을 통해 성장시킨 산화갈륨 단결정 잉곳을 상용 기판과 비교 분석하는 연구를 수행하였다. 본 연구에서 성장한 산화갈륨 단결정은 상용

Table 1. Comparison of Raman peak mode measured on the commercial (100) Ga₂O₃ substrate and EFG-grown (011) ingot (this work).

Raman mode	Experiment		
	(100) commercial	(100) this work	Intensity
A _g (1)	112.9	111.1	increase
B _g (2)	143.8	144.1	
A _g (2)	168.1	169.7	
A _g (3)	198.7	198.8	
A _g (4)	-	318.9	increase
A _g (5)	345.6	346.3	decrease
A _g (6)	415.3	415.6	
A _g (7)	474.5	474.6	increase
B _g (4)	474.5	474.6	increase
A _g (8)	629.3	630.0	
A _g (9)	658.1	651.6	
A _g (10)	766.3	766.0	decrease

기판에 비해 순수한 (100) 결정면 배향을 보였으나, 결정 품질에서는 4배 정도의 높은 XRD 반치폭을 보였다. 이와 함께 성장된 산화갈륨이 유색을 띠는 것으로 미루어 볼 때 불순물이 일정수준 이상 유입된 것으로 판단할 수 있었다. 라만 분석을 통해서도 상용 (100) 산화갈륨 기판과 성장한 잉곳을 비교하였다. 대부분의 라만 활성 모드가 유사한 위치에서 확인되었으나, A_g(5) 및 A_g(10) 피크와 같이 불순물 농도에 영향을 받는 라만 피크의 강도가 높아지는 점은 단결정의 유색 특성과 교차 검증할 수 있다는 점에서 큰 의미를 가지는 것으로 보인다. 향후에는 (100) 결정면 외에 (001), (-201) 또는 (010) 면방향에 대한 단결정 구현과 불순물 종류별 혼입에 따른 라만 진동 모드에 대한 추가적인 연구가 가능할 것으로 기대된다.

ORCID

Si-Young Bae

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

감사의 글

This research was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF), which is funded by the Ministry of Education (NRF-2021M3H4A3A01061782), and the Ceramic Strategic Research Program (KPP22013) through the Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET) and Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE), Republic of Korea.

REFERENCES

- [1] S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary, F. Ren, J. Kim, M. J. Tadjer, and M. A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.*, **5**, 011301 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5006941>]
- [2] M. H. Wong, K. Goto, H. Murakami, Y. Kumagai, and M. Higashiwaki, *IEEE Electron Device Lett.*, **40**, 431 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2018.2884542>]
- [3] 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>]
- [4] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 013504 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3674287>]
- [5] A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 1202A2 (2016). [DOI: <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202A2>].
- [6] K. Hoshikawa, T. Kobayashi, Y. Matsuki, E. Ohba, and T. Kobayashi, *J. Cryst. Growth*, **545**, 125724 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125724>]
- [7] K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, C. Miyagawa, and Y. Nakamura, *J. Cryst. Growth*, **447**, 36 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.022>]
- [8] H. Cui, H. F. Mohamed, C. Xia, Q. Sai, W. Zhou, H. Qi, J. Zhao, J. Si, and X. Ji, *J. Alloys Compd.*, **788**, 925 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.076>]
- [9] N. Suzuki, S. Ohira, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, and T. Shishido, *Phys. Status Solidi C*, **4**, 2310 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssc.200674884>]
- [10] Z. Galazka, *Semicond. Sci. Technol.*, **33**, 113001 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aadf78>]
- [11] A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Oxide-Based Mater. Devices IX* (SPIE, San Francisco, California, 2018) pp. 9-14. [DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2301405>]
- [12] Z. Galazka, S. Ganschow, K. Irmischer, D. Klimm, M. Albrecht, R. Schewski, M. Pietsch, T. Schulz, A. Dittmar, A. Kwasniewski, R. Grueneberg, S. B. Anooz, A. Popp, U. Juda, I. M. Hanke, T. Schroeder, and M. Bickermann, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **67**, 100511 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2020.100511>]
- [13] H. F. Mohamed, C. Xia, Q. Sai, H. Cui, M. Pan, and H. Qi, *J. Semicond.*, **40**, 011801 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/1/011801>]
- [14] E. Ahmadi and Y. Oshima, *J. Appl. Phys.*, **126**, 160901 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5123213>]
- [15] A. Kyrtsos, M. Matsubara, and E. Bellotti, *Phys. Rev. B*, **95**, 245202 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.245202>]
- [16] M. Schubert, R. Korlacki, S. Knight, T. Hofmann, S. Schöche, V. Darakchieva, E. Janzén, B. Monemar, D. Gogova, Q.-T. Thieu, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai, K. Goto, A. Kuramata, S. Yamakoshi, and M. Higashiwaki, *Phys. Rev. B*, **93**, 125209 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.125209>]
- [17] K. Zhang, Z. Xu, S. Zhang, H. Wang, H. Cheng, J. Hao, J. Wu, and F. Fang, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, **600**, 412624 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412624>]
- [18] M. Saleh, A. Bhattacharyya, J. B. Varley, S. Swain, J. Jesenovc, S. Krishnamoorthy, and K. Lynn, *Appl. Phys. Express*, **12**, 085502 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab2b6c>]
- [19] Y. Usui, T. Oya, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Mater. Res. Bull.*, **90**, 266 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.016>]
- [20] S. Zhang, X. Lian, Y. Ma, W. Liu, Y. Zhang, Y. Xu, and H. Cheng, *J. Semicond.*, **39**, 083003 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-4926/39/8/083003>]