

미스트화학기상증착 시스템의 Hot Zone 내 사파이어 기판 위치에 따른 β -Ga₂O₃ 이종 박막 성장 거동 연구

김경호^{1,2}, 이희수², 신윤지¹, 정성민¹, 배시영¹ 

¹ 한국세라믹기술원 반도체소재센터

² 부산대학교 재료공학과

Growth Behavior of Heteroepitaxial β -Ga₂O₃ Thin Films According to the Sapphire Substrate Position in the Hot Zone of the Mist Chemical Vapor Deposition System

Kyoung-Ho Kim^{1,2}, Heesoo Lee², Yun-Ji Shin¹, Seong-Min Jeong¹, and Si-Young Bae¹

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

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

(Received August 11, 2023; Revised August 21, 2023; Accepted August 23, 2023)

Abstract: In this study, the heteroepitaxial thin film growth of β -Ga₂O₃ was studied according to the position of the susceptor in mist-CVD. The position of the susceptor and substrate was moved step by step from the center of the hot zone to the inlet of mist in the range of 0~50 mm. It was confirmed that the average thickness increased to 292 nm (D1), 521 nm (D2), and 580 nm (D3) as the position of the susceptor moved away from the center of the hot zone region. The thickness of the lower region of the substrate is increased compared to the upper region. The surface roughness of the lower region of the substrate also increased because the nucleation density increased due to the increase in the lifetime of the mist droplets and the increased mist density. Therefore, thin film growth of β -Ga₂O₃ in mist-CVD is performed by appropriately adjusting the position of the susceptor (or substrate) in consideration of the mist velocity, evaporation amount, and temperature difference with the substrate, thereby determining the crystallinity of the thin film, the thickness distribution, and the thickness of the thin film. Therefore, these results can provide insights for optimizing the mist-CVD process and producing high-quality β -Ga₂O₃ thin films for various optical and electronic applications.

Keywords: Mist-CVD, β -Ga₂O₃, Gallium oxide, Thin film, Heteroepitaxy, Power device

산화갈륨은 울트라 와이드 밴드갭 소재 중에서 4.7~5.3 eV의 밴드갭, 높은 항복 전압과 높은 Baliga's figure of merit (>3,000)의 특징으로 인해 고전압, 고온, 고주파의

극한 환경에서 안정적으로 동작할 수 있는 차세대 전력 반도체 소재이다 [1,2]. 이러한 특징으로 인해 고출력 전자장치, 자외선 광검출기, 가스 센서와 같은 소자에 광범위하게 응용할 수 있다 [3-5]. 산화갈륨은 α , β , γ , δ , and ϵ (or κ)의 5가지 결정 구조를 가지고 있다 [6,7]. 그중에서 β 상은 약 4.8 eV의 밴드갭을 가진다. β 상은 $a=12.225 \text{ \AA}$, $b=3.037 \text{ \AA}$, $c=5.801 \text{ \AA}$, $\beta=103.7^\circ$ 의 격자상수와 각도를 가지는 단사정계 구조로 이루어져 있으며 열역학적으로 가

✉ Si-Young Bae; siyoubae@gmail.com

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.

장 안정한 상이다 [8]. 따라서 상업용 벌크 성장이 가능하고, 이를 가공하여 기판 형태의 공급으로 인해 동종 에피택시 성장이 가능하다 [9]. 산화갈륨 박막의 제조 방법은 여러 가지가 있으며, 대표적인 방법으로는 수소화합기상법(hydride vapor phase epitaxy, HVPE), 유기금속화학증착법(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD), 펄스레이저증착법(pulsed laser deposition, PLD), 분자빔에피택시법(molecular beam epitaxy, MBE) 그리고 미스트화합기상증착법(mist chemical vapor deposition, mist-CVD) 등이 있다 [10-13]. 그중에서 mist-CVD는 금속 유기전구체를 수용액으로 만들어 분무화시킨 후 기판과 반응시키는 과정으로 상대적으로 화재에 안전하며, 비교적 쉬운 컨트롤 그리고 무진공 시스템으로 인해 저비용의 장점이 있다. 이러한 mist-CVD 시스템은 미스트 입자의 직경과 주입구 형상, 미스트의 배출 속도, 그리고 온도 편차에 따라 박막의 두께 분포, 균일도, 박막 품질이 달라지는 것으로 알려져 있다 [14]. 또한, 단사정계(monoclinic) 구조인 β -Ga₂O₃과 능면체(rhombohedral) 구조인 사파이어 기판(α -Al₂O₃) 사이의 격자상수 차이는 6.6%로 매우 큰 격자 불일치로 인해, 성장되는 박막의 결정성이 낮으며, 높은 성장온도로 인해 mist-CVD 내 분무입자의 빠른 증발로 박막의 성장이 어렵다 [15,16]. 본 연구에서는 mist-CVD법을 이용한 동종 성장을 하기 전의 초기 접근 단계로서, 일정한 각도를 가지는 서셉터와 *c*-면 사파이어 기판을 전기로 내부의 hot zone에서 위치에 따른 β -Ga₂O₃ 박막 성장을 진행하였다. 따라서 hot zone 내에 기판 위치에 따른 박막의 성장률과 균일도, 결정구조 분석을 통해 mist-CVD를 이용한 β -Ga₂O₃ 박막 성장 특성을 분석하였다.

그림 1은 β -Ga₂O₃ 박막 성장 최적화 조건 연구에 사용한 mist-CVD 시스템의 개략도이다. Mist-CVD 시스템을 사용하기 위해 갈륨 복합 유기전구체로서 갈륨 이온 주위에 3개의 아세틸아세토네이트 리간드로 이루어져 있는 프리커서(precursor)를 사용하였다 [Ga(C₅H₈O₃)₃, Alpha aesar, USA]. Ga acetylacetonate를 사용하기 위해서 약간의 염산과 함께 증류수로 전구체를 용해시켰으며, 용액의 농도는 0.05 M로 조절하였다. 미스트를 생성시키기 위해 1.7MHz ultrasonic transducer를 이용하였으며, 용액의 온도는 28~30°C로 유지하였다. 전기로 내부에는 *c*-plane 사파이어 기판을 로딩과 온도 구배 최소화, 그리고 박막의 성장률을 위해 일정한 각도를 가지는 서셉터(각도 =45°) 위에 함께 장입하였다 [17]. 장입 위치는 전기로의 hot zone의 중심 0 mm (D1)에서 미스트가 나오는 주입구 방향으로 25 mm (D2), 50 mm (D3)로 이동시켜 성장

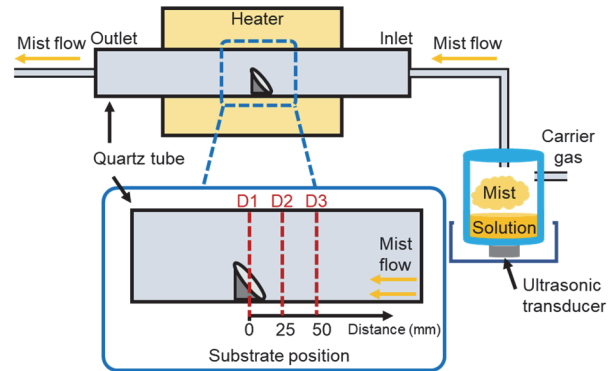


Fig. 1. Schematic of the mist-CVD system with various substrate positions of 0, 25, and 50 mm in the furnace.

시켰다. 성장 온도는 850°C로, 성장 시간은 1시간으로 유지하였다. 미스트를 운반시키기 위한 캐리어 가스 및 희석 가스의 flow rate는 각각 5 L/min으로 조절하였으며, 이때 두 가스는 air를 사용하였다. 성장한 박막의 결정구조를 측정하기 위해 X선 회절분석법(X-ray diffraction, D8 advance, Bruker, USA)을 이용하여 2θ scan을 하였다. 성장한 박막의 두께는 광학적 박막 분석기(thin film analyzer, F20-UV, FILMETRICS, USA)를 이용하여 측정하였다. 또한 박막의 표면 거칠기를 확인하기 위해 원자간력 현미경(atomic force microscopy, JSPM-5200, JEOL, Japan)을 사용하였다.

그림 2는 2인치 *c*-면 사파이어 기판 위에 성장시킨 β -Ga₂O₃ 박막 샘플 이미지와 측정된 박막 두께를 맵핑(mapping)하여 도식화한 그림이다. 그림 2(a-c)에서 보는 바와 같이 기판 위치별 3개 샘플은 상하부 영역의 두께 차이로 인해 무지갯빛 색상 변화를 관찰할 수 있었다. 대체로 박막은 투명했으며, 기판 아래의 일부 영역에서 하얗게 변해 표면의 거칠기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 2(d-f)는 사파이어 기판 위치별로 2인치 기판상의 박막을 여러 지점에서 박막 두께를 측정된 이미지이다. 3개의 샘플 모두 기판의 하부 부분에 대체로 두꺼운 경향을 보였다. 두께 맵핑 결과에서 좌우의 편차보다 상하의 편차가 심했고 특히 기판의 하부에서는 급격한 편차를 관찰할 수 있었으며, D2 및 D3 샘플의 경우 일부 지점에서만 큰 편차 결과를 관찰하였다. 또한 이러한 급격한 두께 편차는 그림 2(a-c)의 이미지와 연관되어 하부의 표면 거칠기가 증가하는 것이 일치한다. 이러한 특성은 mist-CVD 시스템에서 미스트가 전기로 내부로 유입되는 과정에서 상대적으로 미스트의 온도가 차가워 쿨다운의 아래쪽으로 미스트가 흘러가는 현상으로 인해 영향을 받는다. 아래쪽으로 흘러간

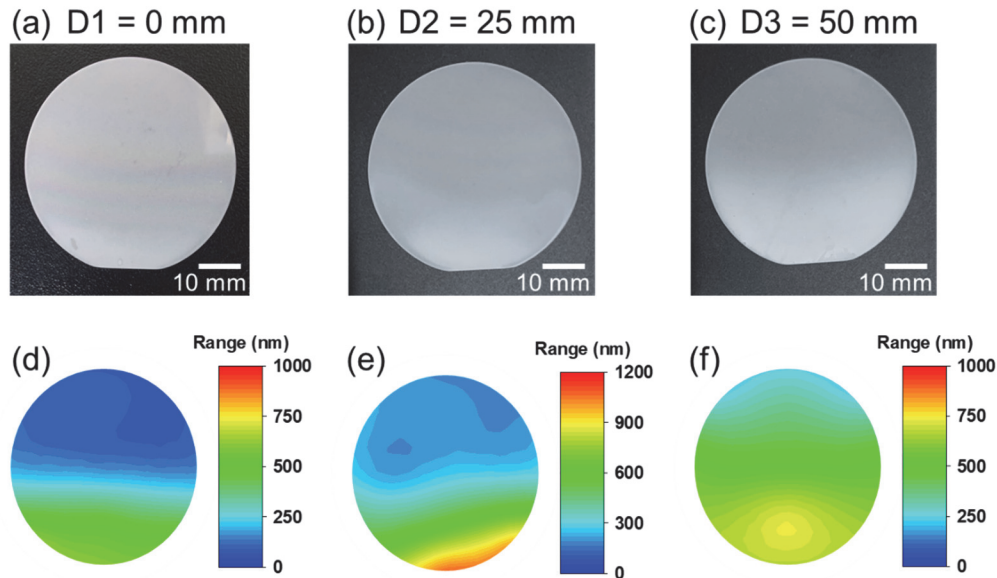


Fig. 2. β - Ga_2O_3 thin films sample images grown on a two-inch c -plane sapphire substrate placed on a susceptor of position (a) $D1=0$ mm, (b) $D2=25$ mm, and (c) $D3=50$ mm, and corresponding (d–f) the thickness mapping diagrams, respectively.

미스트는 hot zone에 위치해 있는 45° 기울어진 서셉터에 놓인 2인치 c -면 사파이어 기판 하부에 먼저 맞닿게 된다. 이때 먼저 맞닿은 하부의 유속이 상부에 비해 상대적으로 느리므로 박막의 두께가 두꺼워지게 된다 [13].

그림 3은 전기로 내부의 기판 위치에 따라 성장된 박막의 평균 두께와 편차를 보여주는 그래프이다. 3개의 샘플은 모두 동일한 성장 시간이며, 서셉터의 위치가 hot zone 영역의 center로부터 멀어질수록 평균 두께는 292 nm ($D1$), 521 nm ($D2$), 580 nm ($D3$)으로 증가함을 확인하였다. 특히 $D1$ 와 $D2$ 의 차이는 229 nm로 크게 증가하였으며, $D2$ 와 $D3$ 의 차이는 59 nm로 상대적으로 작게 증가하였다. 상하부의 두께 편차는 각각 588 nm ($D1$), 966 nm ($D2$), 618 nm ($D3$)이다. $D1$ 의 샘플의 경우 평균 두께에서도 가장 작은 것으로 확인되었다. 이 결과는 미스트가 전기로 내부로 흘러 들어가면서 점차 온도가 증가하여 증발이 일어나 미스트 밀도가 감소하는 데서 기인한다고 볼 수 있다. $D3$ 의 샘플의 경우 $D2$ 보다 평균 두께는 증가하면서도 두께 편차는 감소하였다. 이러한 결과는 전기로 내부에 위치해 있는 기판이 inlet 쪽으로 이동할수록 기판과 미스트의 액적 온도 차이가 심해지는 데서 유인된 것으로 판단된다. 기판과 미스트의 온도 차이가 심한 경우 라이덴프로스트 효과(Leidenfrost effect)가 발생하여 미스트의 액적이 기판에 닿을 경우 순간적으로 기화 및 diffusion이 발생하여 액적 아래에 에어쿠션 같은 역할을 하므로 미스트 액적이 튀

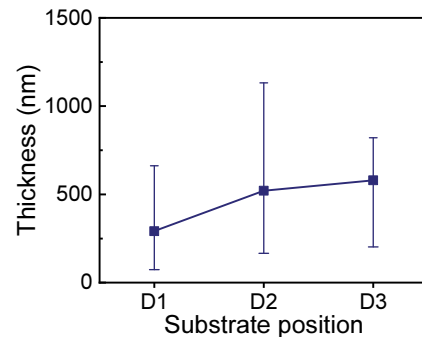


Fig. 3. Average thickness and deviation of grown β - Ga_2O_3 thin films depending on substrate positions.

어 오르게 된다. 따라서 45° 로 기울어진 서셉터와 hot zone에서의 기판 위치가 inlet 쪽으로 다가갈수록 액적의 velocity와 온도 편차는 커지게 된다. 이때 높은 미스트 속도와 라이덴프로스트 효과로 미스트 액적의 lifetime은 증가하게 되고 기판 위의 diffusion 되는 범위가 증가하게 되어, 두꺼운 성장 증가와 균일도 향상은 달성되나 하부에서의 표면 거칠기는 더 거칠어지게 된다 [17].

그림 4는 성장된 β - Ga_2O_3 박막의 AFM을 이용하여 표면 거칠기를 측정된 3차원 이미지 및 거칠기 그래프를 보여준다. 그림 4(a)에서 β - Ga_2O_3 결정의 핵이 성장된 입자

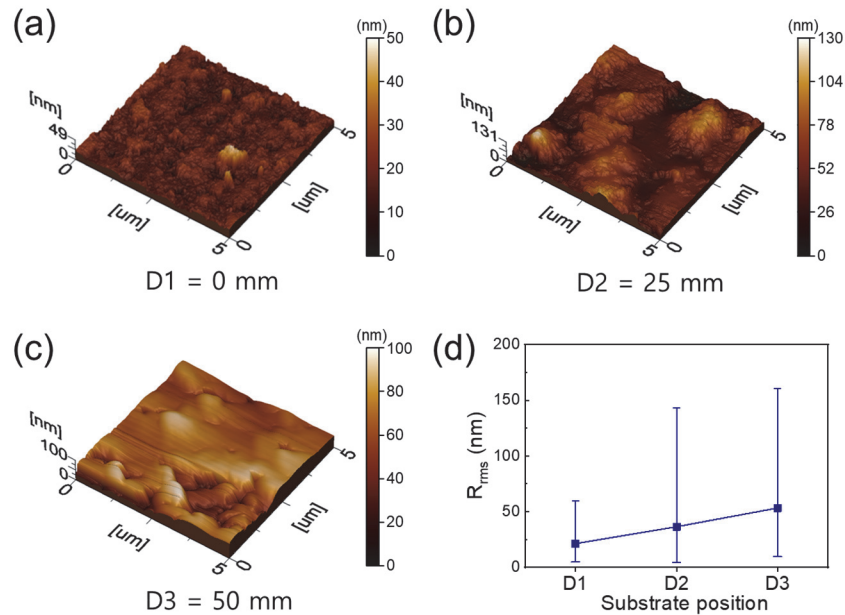


Fig. 4. (a-c) Three-dimensional AFM images of the β -Ga₂O₃ thin films depending on substrate positions and (d) plot of surface roughness with its variation.

를 확인할 수 있었으며, 일부분에서 입자의 조대화 초기 부분을 확인할 수 있었다. 그림 4(b)에서 β -Ga₂O₃ 박막 입자들은 더욱 조대화되어 μm 단위 크기의 입자들을 관찰할 수 있었다. 그림 4(c)의 샘플 표면은 조대화된 입자들이 merge 되어 커짐에 따라 merge 되지 않은 부분과의 편차가 더욱 커짐을 확인하였다. 그림 4(d)는 AFM을 통해 측정된 표면 거칠기 R_{rms} 값, 최댓값, 최솟값, 평균값을 나타내는 그래프이다. 핫존 중앙(hot zone center)으로부터 멀어질수록 평균 표면 거칠기는 21.3 nm (D1), 36.4 nm (D2), 53.3 nm (D3)로 점차 증가하였다. 각 샘플의 R_{rms} 최댓값은 59.8 nm (D1), 143.4 nm (D2), 160.6 nm (D3)이며 center로부터의 거리가 증가할수록 표면 거칠기의 최댓값이 크게 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 D3의 샘플이 주입구와 가깝기 때문에 미스트의 밀도가 상대적으로 높았으며, 그로 인해 표면의 핵 생성의 밀도가 높아지고 입자가 성장하는 과정에서 입자 크기가 커지는 과정에서 상술한 바와 같이 라이덴프로스트 현상의 영향을 크게 받은 것으로 판단된다.

그림 5는 2인치 *c*-면 사파이어 기판 위에 성장시킨 β -Ga₂O₃ 박막 샘플의 결정구조를 확인하기 위해 X-ray 회절 $\theta/2\theta$ 결과 그래프이다. 성장된 박막이 β -상을 확인하기 위해 JCPDS no.06-0503를 참고하여 비교하였다. α -Al₂O₃ (006)의 peak가 41.67°에서 확인되었으며 일부 artifact 피크가 관찰되었다. 모든 샘플의 성장된 박막은

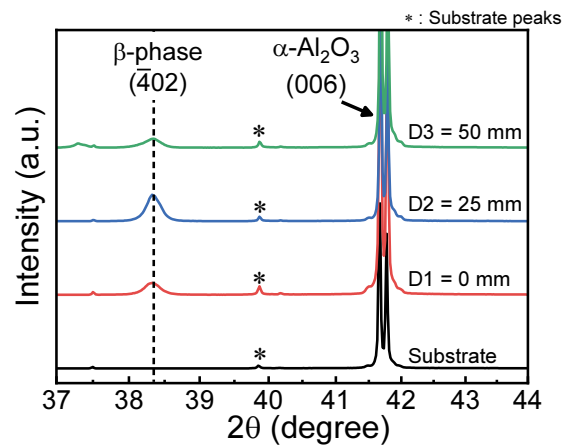


Fig. 5. XRD 2 θ scan of the β -Ga₂O₃ thin films depending on substrate positions.

β -Ga₂O₃ (-402)의 해당하는 각도 38.43°임을 분석하여 수직 점선으로 그림 5에 표시했다. 피크의 강도는 미스트 밀도가 낮은 D1에서 D2까지 증가하다가 D3 샘플에서 감소하였다. 이는 D3 샘플의 급격한 성장조건에 의하여 결정성이 감소하여 피크의 강도가 감소한 것으로 판단된다.

본 연구에서는 mist-CVD 내의 서셉터 위치에 따른 β -Ga₂O₃의 박막 성장 연구를 진행했다. 서셉터 및 기판의 위

치를 전기로의 hot zone 중앙에서부터 inlet 쪽으로 단계 별로 옮겨 최대 50 mm (D3)까지 옮겨 β -Ga₂O₃ 박막을 성장시켰다. 미스트는 전기로 내부에 비해 상대적으로 저온이기 때문에 전기로 하부로 흐르게 되어, 미스트의 밀도가 높다. 따라서 기판의 하부가 상부에 비해 두께가 증가하게 된다. Hot zone 내에서 미스트의 흐름이 길어지게 될 경우, 미스트는 증발하여 밀도가 낮아지게 된다. 특히, 서셉터의 위치가 주입구와 가까운 샘플의 경우, 미스트의 velocity와 기판과의 온도 편차가 크기 때문에 라이덴프로스트 효과의 영향을 받기 쉽다. 따라서 미스트 액적의 lifetime 증가 및 미스트 밀도 증가로 인해 핵 생성 밀도 역시 높아지기 때문에 기판 하부의 표면 거칠기가 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 mist-CVD 내의 β -Ga₂O₃의 박막 성장은 미스트의 velocity, 증발량, 기판과의 온도 편차를 고려하여 서셉터(또는 기판)의 위치를 적절하게 조절함으로써, 박막의 결정성, 두께 분포 그리고 박막의 표면 거칠기를 조절할 수 있을 것이다.

ORCID

Si-Young Bae

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

감사의 글

본 연구는 세라믹전력기술개발사업(KPP23004)의 지원을 받아 수행되었습니다.

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] H. H. Tippins, *Phys. Rev.*, **140**, A316 (1965). doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A316>
- [3] M. A. Mastro, A. Kuramata, J. Calkins, J. Kim, F. Ren, and S. J. Pearton, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **6**, P356 (2017). doi: <https://doi.org/10.1149/2.0031707jss>
- [4] M. Ogita, N. Saika, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, *Appl. Surf. Sci.*, **142**, 188 (1999). doi: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00714-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00714-4)
- [5] M. Fleischer and H. Meixner, *Sens. Actuators, B*, **13**, 259 (1993). doi: [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)85376-1](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85376-1)
- [6] R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 719 (1952). doi: <https://doi.org/10.1021/ja01123a039>
- [7] A. T. Neal, S. Mou, R. Lopez, J. V. Li, D. B. Thomson, K. D. Chabak, and G. H. Jessen, *Sci. Rep.*, **7**, 13218 (2017). doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13656-x>
- [8] M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Semicond. Sci. Technol.*, **31**, 034001 (2016). doi: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/3/034001>
- [9] A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 1202A2 (2016). doi: <https://doi.org/10.7567/jjap.55.1202a2>
- [10] T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, Y. Kobayashi, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 070202 (2009). doi: <https://doi.org/10.1143/jjap.48.070202>
- [11] Y. Zhang, F. Alema, A. Mauze, O. S. Koksaldi, R. Miller, A. Osinsky, and J. S. Speck, *APL Mater.*, **7**, 022506 (2019). doi: <https://doi.org/10.1063/1.5058059>
- [12] T. Oshima, T. Okuno, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 7217 (2007). doi: <https://doi.org/10.1143/jjap.46.7217>
- [13] K. H. Kim, M. T. Ha, Y. J. Kwon, H. Lee, S. M. Jeong, and S. Y. Bae, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **8**, Q3165 (2019). doi: <https://doi.org/10.1149/2.0301907jss>
- [14] M. T. Ha, K. H. Kim, Y. J. Kwon, C. J. Kim, S. M. Jeong, and S. Y. Bae, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **8**, Q3206 (2019). doi: <https://doi.org/10.1149/2.0381907jss>
- [15] A. K. Mondal, R. Deivasigamani, L. K. Ping, M.A.S.M. Haniff, B. T. Goh, R. H. Horng, and M. A. Mohamed, *ACS Omega*, **7**, 41236 (2022). doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04888>
- [16] Y. Cheng, C. Zhang, Y. Xu, Z. Li, D. Chen, W. Zhu, Q. Feng, S. Xu, J. Zhang, and Y. Hao, *Mater. Today Commun.*, **29**, 102766 (2021). doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102766>
- [17] M. T. Ha, K. H. Kim, Y. J. Shin, S. M. Jeong, and S. Y. Bae, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 2001895 (2021). doi: <https://doi.org/10.1002/admi.202001895>