

Gas phase synthesis of Ga₂O₃ nanoparticles from gallium metal

Jung Won Park, Chang Min Won*, Jun Beom Kwon and Hyukjae Lee*[†]

Quanta Materials, Andong 36729, Korea

**School of Materials Science and Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea*

(Received October 12, 2020)

(Revised October 30, 2020)

(Accepted October 30, 2020)

Abstract Gallium oxide nano-powder, the key starting material for IGZO target, is fabricated by gas phase synthesis using a new apparatus consist of reaction, transportation, and collection parts. As a result of gallium metal evaporation above 1150°C, Ga₂O₃ nano-powders, are successfully synthesized. The SEM images of the synthesized powders displace the spherical shaped powders without severe agglomeration. X-ray diffraction and PSA analysis show that the higher temperature at the reaction part results in the better crystallinity and larger powder size of the synthesized Ga₂O₃. To see the applicability to IGZO target, Ga₂O₃ nano-powders synthesized at 1250°C are mixed with indium oxide and zinc oxide (In₂O₃:Ga₂O₃:ZnO = 1:1:1), and then sintered at 1400~1500°C. The highest sintered density of 5.83 g/cm³ (=91 % of relative density) is achieved when sintered at 1450°C, showing better sinterability compared to the commercially available Ga₂O₃ powder, which has 5.61 g/cm³ of sintered density at the same condition.

Key words Gas-phase synthesis, Nanoparticles, Gallium oxide, Gallium metal

기상합성법을 이용한 산화갈륨 나노분말의 제조

박정원, 원창민*, 권준범, 이혁재*[†]

퀀타머티리얼즈, 안동, 36729

*안동대학교 재료공학과, 안동, 36729

(2020년 10월 12일 접수)

(2020년 10월 30일 심사완료)

(2020년 10월 30일 게재확정)

요약 반응부, 이송부, 포집부로 이루어진 기상합성장치를 구축하여 Oxide TFT의 대표적인 물질인 IGZO 반도체용 타겟의 기초 소재인 산화갈륨 나노분말을 기상합성법으로 제조하였다. 반응부에서 갈륨 금속을 증발시켜 1150°C 이상의 온도에서 산화갈륨 나노분말이 만들어지는 것을 확인하였다. 갈륨 금속은 증발 즉시 반응부에서 산화갈륨 나노분말로 합성되었으며, 반응부의 온도가 증가함에 따라 높은 결정도와 큰 입자 크기를 보였다. 또한, 합성된 산화갈륨 나노분말은 구형의 모양을 가지면서 매우 낮은 응집성을 가졌다. 기상합성법으로 얻은 산화갈륨 나노분말을 상용 산화인듐, 산화아연 분말(몰비 = 1:1:1)과 혼합하여 소결을 시행한 결과, 소결온도 1450°C에서 5.83 g/cm³의 최대밀도를 얻어 같은 조건하에서 상용 산화갈륨 분말을 이용해 만든 IGZO 소결체(5.61 g/cm³)보다 높은 밀도를 얻을 수 있었다.

1. 서론

최근 TV, 모바일 전자기기 등의 급격한 발전에 따라 관련된 디스플레이 역시 매년 더욱 높은 해상도, 보다 큰 디스플레이 면적을 요구하고 있다. 이러한 추세에 발맞추어 과거 특정용으로 쓰이던 OLED(organic light-emitting diode) 디스플레이 등 차세대 디스플레이 기술이

상용화됨에 따라, 보다 높은 전하이동도(carrier mobility)를 가지는 금속산화물 반도체(metal oxide semiconductor)를 적용한 TFT(thin-film-transistor)가 널리 쓰이는 추세이다[1-4]. 금속산화물 반도체 중에서도 a-IGZO(amorphous indium-gallium-zinc oxide)는 가장 활발하게 개발되어 쓰이고 있는 물질로 높은 전하 이동도(10 cm²/Vs)를 가지면서도 낮은 유독성을 보이며, 박막 성장 시 비정질 구조로 인해 제작이 쉽다는 장점을 가지고 있다[3-5].

반도체로 사용되는 IGZO 박막을 만들기 위해서는 우선 산화인듐(In₂O₃), 산화갈륨(Ga₂O₃), 산화아연(ZnO) 분

[†]Corresponding author
E-mail: hlee@anu.ac.kr

말을 이용한 성형 및 소결공정을 통해 타겟을 만든 후, 스퍼터링 공정을 행하게 된다. 이때 각 분말의 크기 및 분산도가 적절하게 유지되어야 고밀도의 타겟을 만들 수 있으나, 나노크기의 산화인듐 및 산화아연 분말에 비해 나노 크기의 산화갈륨 분말 제조는 상대적으로 어려워 우수한 IGZO 타겟을 만드는데 걸림돌이 되었다 [6,7].

최근 고순도 산화갈륨 나노분말 제조를 위한 다양한 연구개발이 이루어져 어느정도 성과를 보이고 있다. 고상법에 의한 불순물 오염을 피하기 위해 주로 액상법을 이용한 개발이 진행되어, 침전법[8-10], 가수분해법[11,12], 수열합성법[13,14], 착체중합법[15] 등의 방법으로 산화갈륨 나노분말을 제조한 연구가 발표되었다. 그러나, 액상법을 이용해 만든 산화갈륨 나노분말들은 많은 경우 구형이 아닌 로드(rod) 형태의 이방성을 보이거나 응집(agglomeration) 현상이 발생하여, 실제 소결에 있어 효율이 떨어지는 문제가 발생하고, 특히 산업적인 면에서 폐수에 대한 부담을 지는 단점이 존재한다.

본 연구에서는 기상법을 이용하여 산화갈륨 나노분말 합성한 후 합성된 나노분말을 분석하고 그 소결 특성을 IGZO 타겟을 만들어 조사하였다. 지금까지 기상법으로 제조된 산화갈륨 나노분말은 CVD 등을 이용하여 웨이퍼 위에 소량으로 합성한 것이 대부분으로 타겟의 출발 소재로 쓰는데 한계가 있는데 반해[16], 본 연구에서는 갈륨 금속을 증발시켜 공기 중 산화반응을 유도하는 합성장치를 자체 제작하여 우수한 품질의 산화갈륨 나노분말을 얻을 수 있도록 노력하였다.

2. 실험

2.1. 산화갈륨 나노분말 제조

본 연구에서는 순수한 갈륨 금속을 용해, 증발시켜 기체 상태에서 대기 중의 산소와의 반응을 통해 산화갈륨을 합성한 후 이를 다시 수거하는 방법으로 산화갈륨 나노분말을 제조하였다. 이를 위해 Fig. 1에 보이는 산화갈륨 나노분말 제조장비를 자체적으로 제작하였다. 장비는 용융된 갈륨 금속을 증발시켜 기체상태의 갈륨과 대기중의 산소가 반응하여 산화갈륨 나노분말을 생성하도록 하는 반응부(Reaction zone), 생성된 산화갈륨 나노분말을 포집부로 이송 시키면서 나노분말의 서냉 및 입장 성장을 유도하는 이송부(Transportation zone), 이송된 산화갈륨 나노분말을 필터를 이용해 수거하는 포집부(Collection zone)로 이루어져 있다. 제조에 앞서 99.9999% 갈륨 금속(Zhuzhou Keneng New Material, China)을 100°C에서 액화시킨 후, 반응부의 도가니에 넣어 반응부 온도를 변화시키면서 산화갈륨 나노분말을 합성하였다.

2.2. 산화갈륨 나노분말 분석

합성된 산화갈륨 나노분말의 결정성을 알아보기 위해 X선 회절분석(XRD, Ultima IV, Rigaku)을 Cu-K_α(λ = 0.15418 nm)를 이용해 2θ = 20°~80°에서 행하였다. 산화갈륨 나노분말의 크기와 모양은 주사전자현미경(SEM,

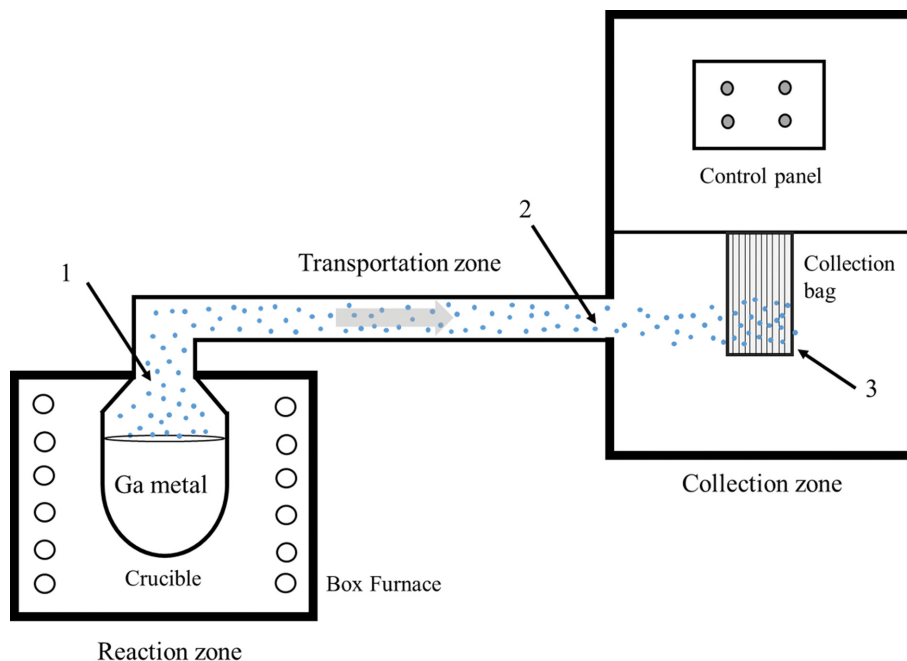


Fig. 1. Schematics of a synthesis apparatus.

VEGA II, Tescan)으로 관찰하였으며, 입도분석기(PSA, Mastersize 2000, Malvern Instrument)와 비표면적측정기(BET, 3Fex, Micrometrics)를 이용해 합성된 나노분말의 입도분포와 비표면적을 조사하였다. 또한 본 실험에 앞서 사용된 갈륨 금속의 열적 특성을 시차주사열량계(DSC 200 Phox, Netzsch)를 이용해 알아 보았다.

본 연구에서 합성된 산화갈륨 나노분말의 IGZO 타겟으로의 적용가능성을 알아보기 위해 소결 실험을 실시하였다. 합성된 산화갈륨 나노분말을 In_2O_3 (99.99%, 더방신소재), ZnO (99.99%, High Purity Chemical)와 1:1:1로 혼합한 후 0.5 wt% PVC 바인더를 첨가하여 200 rpm에서 30분 동안 혼합한 후, 70°C에서 24시간 건조하였다. 건조된 혼합 분말을 원형디스크 모양으로 일축가압성형과 180 MPa에서 3분간 정수압 성형(Cold Isostatic Press)을 거친 후 전기로에서 5°C/min 승온속도로 1400~1500°C 온도에서 2시간 동안 소결한 다음 Archimedes 법을 이용해 소결체의 밀도를 측정하였다. 또한, H사의 상용 산화갈륨 분말을 구입하여 위에 기술한 동일한 재료와 방법으로 소결 실험을 수행하여 본 연구에서 합성된 산화갈륨 나노분말 소결 결과와 비교하였다.

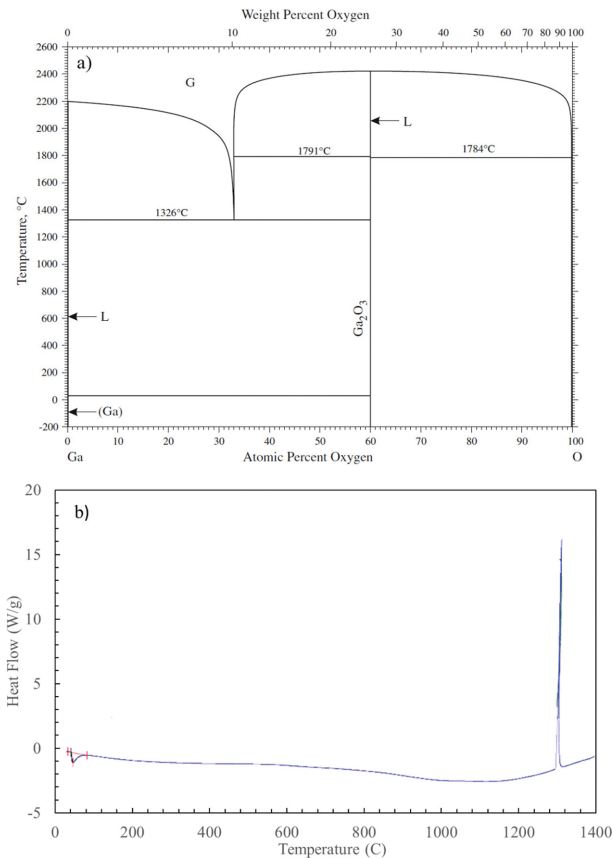


Fig. 2. a) Ga-O phase diagram [17] and b) DSC result of Ga metal.

3. 결과 및 고찰

갈륨의 녹는점은 29.76°C로, 도가니에서 가열 시 갈륨은 거의 처음부터 액체상태로 존재하게 된다. 실제 실험에서는, 400°C 이상의 온도에서 액체 표면에 얇은 산화막이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. Figure 2a에 보이는 Ga-O 상평형도에서 볼 수 있듯이, 산소 분위기하에서 갈륨은 1326°C 이상의 온도에서 기체상이 형성된다. 또한, 실제 연구에 사용된 갈륨 금속을 가지고 실시한 DSC 측정 결과(Fig. 2b)에서도 1320°C 부근에서 변화가 측정되었다. 급격한 상변태는 분말입자의 크기 및 균일성 측면에서 산화갈륨 나노분말 합성에 악영향을 끼칠 수 있으므로 나노분말 합성 시, 반응부의 최고 온도는 1300°C로 정하였다.

Figure 3a는 반응부의 온도를 변화시키면서 포집부에서 얻은 분말의 XRD 결과를 보이고 있다. 1100°C 경우에는 산화갈륨 결정상이 보이지 않았으며, 1150°C 이상의 온도에서부터 단사정계 산화갈륨 피크($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, JCPDS, NO. 41-1103)가 보이기 시작하였다. 또한, 반응부 온도가 상승함에 따라 XRD 피크 강도가 강해지는 경향을 보여 고온에서 보다 좋은 결정도를 가지고 있음을 알 수 있다. 결국, 비교적 낮은 결정도를 보이는 1150°C를 제외하면 1200°C 이상의 온도에서 적절한 결정도를 보이

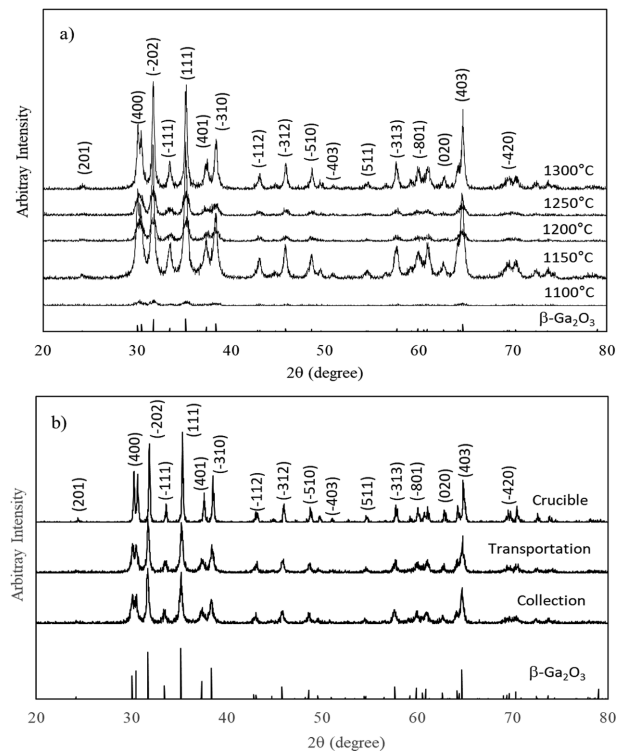


Fig. 3. XRD results of Ga_2O_3 powders synthesized at a) different temperatures and b) different locations. Bottom bars indicate $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ peaks (JCPDS, No. 41-1103).

Table 1
PSA results of synthesized Ga₂O₃ powders

Temperature	D10 (mm)	D50 (mm)	D90 (mm)
1100°C	0.0772	0.1264	0.2421
1150°C	0.1091	0.1787	0.9704
1200°C	0.1132	0.1903	1.3480
1250°C	0.1141	0.1925	1.3323
1300°C	0.1140	0.1926	1.4732

Table 2
BET results of synthesized Ga₂O₃ powders

Temperature	BET (m ² /g)
1100°C	17.6
1150°C	13.7
1200°C	12.3
1250°C	10.3
1300°C	10.5

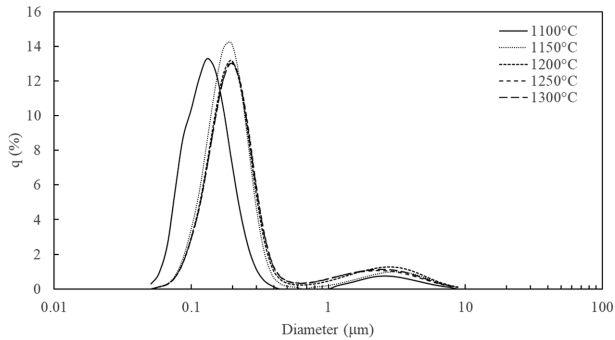


Fig. 4. Size distribution of Ga₂O₃ powders synthesized at different temperatures.

는 산화갈륨을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다. Figure 3b는 1300°C 하에서 반응부(Fig. 1의 지점 1), 이송부

(Fig. 1의 지점 2), 포집부(Fig. 1의 지점 3)에서 얻은 산화갈륨 나노분말의 XRD 결과로, 갈륨 금속이 도가니에서 증발되어 나온 반응부에서 바로 산화갈륨으로 합성이 일어나고, 이후 이송부를 거쳐 포집부에 도달하기까지 큰 변화가 없음을 보이고 있다.

반응 온도에 따른 산화갈륨 나노분말의 크기 분포는 Table 1과 Fig. 4에 보이듯이 반응 온도가 증가함에 따라 분말이 커지는 경향을 보이고 있다. 이는 고밀도의 증기에서 핵생성이 될 때 입자의 크기가 커지는 경향과 일치하나[18], 1200°C 이상에서 온도에 따른 크기 변화는 크지 않은 것으로 보인다. Table 1에서 D50의 변화를 좀더 관찰하면, 1100°C와 1150°C 사이에서 0.0523 μm의 차이를 보이나 1150°C와 1200°C 사이에서는 0.0116 μm 차이를 보여 그 변화가 매우 줄어들었고, 그 이후

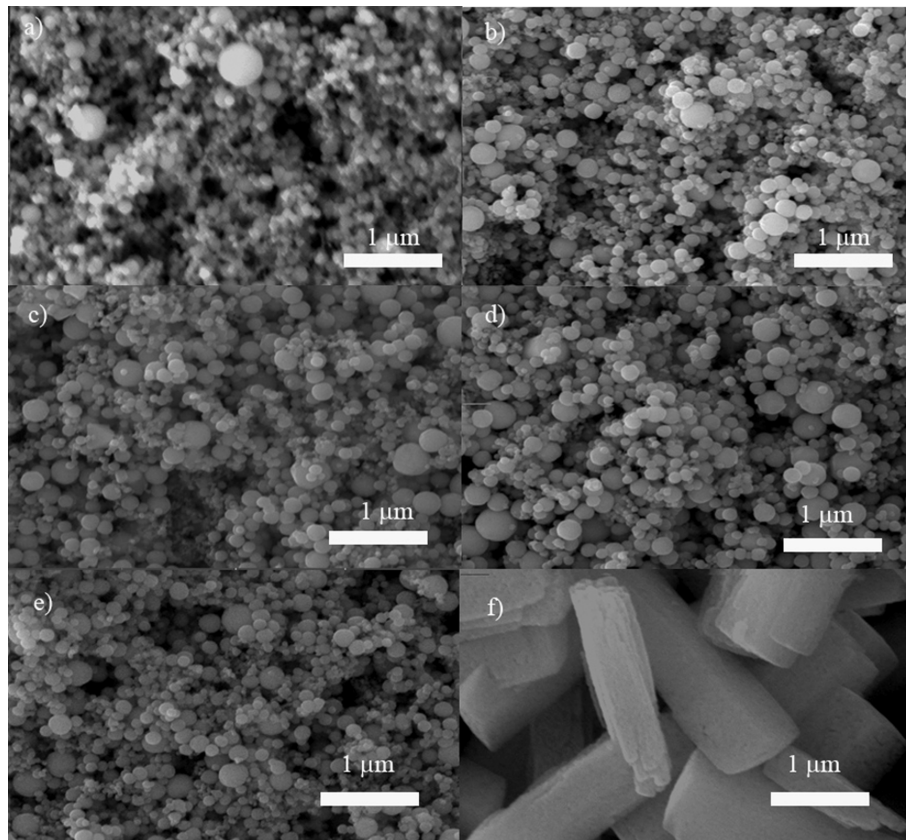


Fig. 5. SEM Images of Ga₂O₃ powders synthesized at a) 1100°C, b) 1150°C, c) 1200°C, d) 1250°C, e) 1300°C, and f) commercially available Ga₂O₃ powder.

1200°C 이상의 온도에서 온도에 따른 분말 크기의 변화는 매우 적은 것을 알 수 있다. 1100°C와 1150°C 사이에서 보이는 매우 큰 분말의 크기 변화는 1100°C에서 산화갈륨 합성이 이루어지지 않은 사실에서 기인한 것으로 보이며, 특히 D90에서의 크기 변화가 4배에 달하는 사실에서 산화갈륨의 결정화 과정 중 상대적으로 조대한 분말이 급격히 나타난다고 추측할 수 있다. Table 2는 각 온도에서 포집한 분말의 비표면적을 BET 방법으로 측정된 결과를 보여주고 있다. 분말 크기가 작은 1100°C에서 가장 높은 비표면적을 보이고, 반응온도가 올라갈수록 비표면적이 줄어드는 경향을 보여 분말 크기와 비표면적의 일반적인 상관관계를 보인다.

Figure 5는 반응온도에 따른 분말의 SEM 사진을 보여준다. 모든 사진에서 분말의 형태는 구형을 띠고 있는 것을 볼 수 있으며, 1100°C에서 생성된 분말(Fig. 5a)은 사진으로 보기에 타 온도에서 생성된 분말들에 비해 비교적 크기가 작음을 알 수 있다. 모든 반응온도에서 대다수 미세 크기의 분말들 사이에 조대한 분말이 섞여 있는 것과, 확연한 분말 간 응집현상(agglomeration)이 보이지 않음을 알 수 있다. 결국, 본 연구에서 생성된 산화갈륨 분말들은 비표면적이 높으면서도 구형의 모양을 가지고 있어 산화갈륨 분말의 소결특성에 좋은 영향을 줄 것을 기대할 수 있다.

본 연구의 목적이 IGZO 디스플레이를 위한 타겟용 산화갈륨 나노분말을 제조하는 것을 고려하여, 상용 산화인듐, 산화아연 분말과 1250°C 반응 온도에서 얻은 산화갈륨 분말을 1:1:1로 혼합하여 소결을 시도하였다. $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 1 : 1 : 1$ (몰비)일 경우 소결체의 이론밀도는 6.41이다. 또한, 소결성의 비교를 위해 상용화되어 판매되고 있는 H사의 산화갈륨 분말을 구입하여 동일한 방법으로 소결 실험을 행하였다. H사의 산화갈륨 분말의 SEM 사진(Fig. 4f)을 보면, 본 연구에서 얻은 분말과 달리 길쭉한 형태의 매우 높은 이방성을 보이고 있으며 분말 크기 또한 상대적으로 큰 것을 볼 수 있다.

Figure 6은 1400~1500°C 온도 구간에서 2시간 동안 소결하여 얻은 소결체의 밀도가 보이고 있다. 전반적으로 본 연구에서 기상법으로 합성한 산화갈륨이 포함된 IGZO 타겟의 밀도가 상용 산화갈륨을 이용한 소결체에 비해 높은 밀도를 가지고 있는 것을 볼 수 있으며, 이는 기상법으로 얻은 산화갈륨이 보다 적은 분말 크기와 구상의 형태를 가지고 있으면서도 낮은 응집성을 가지고 있는 것에서 기인한다고 생각된다. 또한, 바인더로 PVC를 넣었을 시 밀도가 약간 상승하는 것을 볼 수 있으나 그 차이는 크지 않다. 최대 밀도는 1450°C에서 5.83 g/cm³로 91% 상대밀도에 해당한다. 본 연구에서 바인더의 하소 공정 등 소결공정에 대한 최적화를 시도하지 않

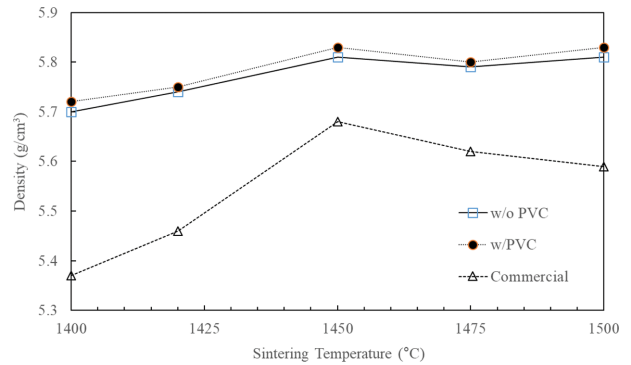


Fig. 6. Densities of IGZO compacts sintered at different temperatures.

고 단순히 일정한 승온속도를 가지고 소결하였음을 감안하면, 향후 산화인듐, 산화아연, 소결조제 및 소결공정의 최적화를 통한 추가적인 소결밀도상승을 기대할 수 있다. 반면, 상용 산화갈륨을 이용한 경우에는 1450°C에서 5.83 g/cm³의 보다 낮은 밀도를 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 갈륨 금속의 기상증발을 이용해 산화갈륨 나노분말의 합성을 시도하고, 합성된 산화갈륨을 가지고 IGZO 소결체를 제조하였으며 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 반응부, 이송부, 포집부로 이루어진 기상합성장치를 이용한 갈륨 금속의 증발을 통해 1150°C 이상의 온도에서 산화갈륨 나노분말을 얻을 수 있었다. 반응부, 이송부, 포집부에서 얻은 분말의 XRD 결과에 큰 차이가 없어 반응부에서 산화갈륨의 합성이 완료됨을 확인할 수 있었다.
- 2) 기상합성법으로 제조된 산화갈륨의 형태는 구형으로 응집이 거의 없었으며, 반응 온도가 상승함에 따라 분말의 크기가 커지는 경향을 보였다.
- 3) 상용 산화인듐, 산화아연 분말과 본 연구에서 합성된 산화갈륨 나노분말을 혼합하여 IGZO 소결을 시도한 결과, 1450°C에서 5.83 g/cm³의 최대밀도를 얻을 수 있었다, 이는 상용 산화갈륨 분말을 이용해 같은 소결방법으로 얻은 IGZO 소결체에 비해 높은 소결 밀도로, 기상합성법으로 구한 산화갈륨 분말이 작은 크기와 구형의 모양, 그리고 낮은 응집성으로 소결에 유리함을 보였다.

감사의 글

이 논문은 안동대학교 기본연구지원사업에 의하여 연구되었음.

References

- [1] E. Fortunato, P. Barquinha and R. Martins, "Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances", *Adv. Mater.* 24 (2014) 2945.
- [2] T. Kamiya, K. Nomura and H. Hosono, "Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors", *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11 (2010) 044305.
- [3] A. Suresh, P. Gollakota, P. Wellenius, A. Dhawan and J.F. Muth, "Transparent, high mobility of InGaZnO thin films deposited by PLD", *Thin Solid Films* 516 (2008) 1326.
- [4] H. Hosono, "Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application", *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 851.
- [5] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors", *Nature* 432 (2004) 488.
- [6] Y. Liu, B. Sun, Y. Shu, X. Zeng, J. Zhua, J. Yi and J. He, "Preparation of superior IGZO ceramics by two-step sintering for application in IGZO thin film fabrication", *J. Mater. Res. and Technol.* 9 (2020) 5331.
- [7] C.C. Lo and T.E. Hsieh, "Preparation of IGZO sputtering target and its applications to thin-film transistor devices", *Ceram. Int.* 38 (2012) 3977.
- [8] J.-Y. Jung, S.-H. Kim, E.-T. Kang, K.-S. Han, J.-H. Kim, K.-T. Hwang and W.-S. Cho, "Synthesis of Ga₂O₃ powders by precipitation method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 8.
- [9] L. Li, W. Wei and M. Behrens, "Synthesis and characterization of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ prepared from aqueous solutions by controlled precipitation", *Solid State Sci.* 14 (2012) 971.
- [10] U. Rambabu, N.R. Munirathnam, T.L. Prakash, B. Venugala and S. Buddhudu, "Synthesis and characterization of morphologically different high purity gallium oxide nanopowders", *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9262.
- [11] B.K. Kang, H.D. Lim, S.R. Mang, K.M. Song, M.K. Jung, S.-W. Kim and D.H. Yoon, "Synthesis and characterization of monodispersed β -Ga₂O₃ nanospheres via morphology controlled Ga₄(OH)₁₀SO₄ precursors", *Langmuir* 31 (2015) 83.
- [12] S.-Y. Lee, X. Gao and H. Matsui, "Biomimetic and aggregation-driven crystallization route for room-temperature material synthesis: Growth of β -Ga₂O₃ nanoparticles on peptide assemblies as nanoreactors", *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2954.
- [13] H.J. Bae, T.H. Yoo, Y. Yoon, I.G. Lee, J.P. Kim, B.J. Cho and W.S. Hwang, "High-aspect ratio β -Ga₂O₃ nanorods via hydrothermal synthesis", *Nanomaterials* 8 (2018) 594.
- [14] E.I. EL-Sayed, A.A. Al-Ghamdi, S. Al-Heniti, F. Al-Marzouki and F. El-Tantawy, "Synthesis of ultrafine β -Ga₂O₃ nanopowder via hydrothermal approach: A strong UV "excimer-like" emission", *Mater. Lett.* 65 (2011) 317.
- [15] J.-Y. Jung, S.-H. Kim, E.-T. Kang, K.-S. Han, J.-H. Kim, K.-T. Hwang and W.-S. Cho, "Synthesis of nano-sized Ga₂O₃ powders by polymerized complex method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 302.
- [16] G. Zhao, L. Chen, Y. Tang, B. Long, Z. Nie, L. He and H. Chen, "Growth of β -Ga₂O₃ nanoparticles doped with Tin by Ni²⁺ catalyzed chemical vapor deposition", *Adv. Mater. Res.* 873 (2013) 200.
- [17] H. Okamoto, "Ga-O (Gallium-Oxygen)", *J. Phase Equilibria Diff.* 29 (2008) 550.
- [18] S. Yatsuya, S. Kasukabe and R. Uyeda, "Formation of ultrafine metal particles by gas evaporation technique. I. Aluminum in helium", *Japanese J. Appl. Phys.* 12 (1973) 1675.