

## Growth of $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and fabrication of high quality $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by phase transition

Hansol Lee, Soyoon Kim, Jungbok Lee, Hyungsoo Ahn, Kyoungwha Kim and Min Yang<sup>†</sup>

Department of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received November 26, 2020)

(Revised December 16, 2020)

(Accepted December 18, 2020)

**Abstract**  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a metastable phase of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, has excellent compatibility with substrates having a hexagonal structure or a quasi-hexagonal structure, so that a film having a relatively lower surface roughness and defect density than  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be obtained easily. Accordingly, we attempted to fabricate a high-quality  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film with a low surface roughness and defect density using the property of phase transition to  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> when  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is annealed at a high temperature. For this, the growth of high-quality  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films must be preceded. In this study, the optimal flow rate was investigated by analyzing the structural and morphological characteristics of the  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film according to the supplied precursor ratio. In addition, the annealing condition and the effect of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed in the  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on the crystallinity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after phase transition were also investigated.

**Key words** Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MOCVD, Polymorph, Phase transition, Heteroepitaxy

## $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 성장과 상전이를 이용한 고품질 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 제조

이한솔, 김소윤, 이정복, 안형수, 김경화, 양민<sup>†</sup>

한국해양대학교 전자소재공학과, 부산, 49112

(2020년 11월 26일 접수)

(2020년 12월 16일 심사완료)

(2020년 12월 18일 게재확정)

**요약** Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 준 안정상인  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 육각형 구조나 준 육각형 구조를 가지는 기판들과 정합성이 우수하여  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 상대적으로 쉽게 낮은 표면 거칠기와 결함 밀도를 갖는 박막을 얻을 수 있다. 이에  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 고온에서 열처리하면  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상전이 되는 특성을 이용하여 표면 거칠기와 결함 밀도가 낮은 고품질  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 제조를 시도하였다. 이를 위해서는 고품질  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 성장이 선행되어야 하므로 본 연구에서는 갈륨과 산소의 공급 유량 비율에 따른 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 구조적, 형태적 특성을 분석함으로써 최적의 유량 비율을 조사하였다. 추가로 열처리 조건과  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막에 혼입된  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 상전이 이후  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정성에 미치는 영향도 함께 조사하였다.

### 1. 서론

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 넓은 밴드갭(4.9 eV)을 가진 물질로서 260 nm 이상 파장의 빛을 투과시키는 광대역 투명전극과 deep-UV(DUV) LED, solar blind photodetector 등 다양한 고성능 광전소자 응용이 가능하고, 8.0 MV/cm의 높은 항복 전압으로 인해 GaN(667), SiC(134)보다 훨씬 높은 3571의 BFOM(Beliga's Figure of Merit)을 가지고 있어 고효율 고내압 전력반도체 등 다양한 활용이 기대되는

물질이다[1,2]. 그리고 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 5개의 서로 다른 물리적 특성을 가진  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ 의 5가지 다형체를 가지고 있다[3]. 그중 열적 최고 안정상으로 알려져 있는  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가장 많이 연구되었는데,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 박막 성장 시 결정학적 특성으로 인해 높은 표면 거칠기와 결함 밀도를 가지게 된다. 특히  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 사파이어 등 상용 기판을 이용한 heteroepitaxial 결정성장법을 통해서 각종 소자 공정에 적합한 품질을 갖춘 박막을 성장한 사례는 아직 보고된 바 없다[4]. 최근 Czochralski method, edge defined film fed growth 그리고 floating zone method 등 bulk 단결정 성장 방법을 통해 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> native 기판 제조 기술의 진보가 보고되고 있지만, 여전히 제작 가능

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: myang@kmou.ac.kr

한 bulk crystal의 크기가 작아 기판 대면적화와 결정 면 선택에 제약이 있고, 소자에 따라 heteroepitaxy 공정이 필수적으로 요구되는 경우도 여전히 존재한다[5-8]. 또한  $Ga_2O_3$ 는 매우 낮은 열전도도를 가지고 있어 효과적인 발열 제어가 어려운데, 열전도율이 보다 높은 기판과의 접합 구조를 사용할 경우 이를 개선할 수 있다[9]. 이러한 이유로 고품질 heteroepitaxial  $\beta-Ga_2O_3$  박막을 성장하기 위한 연구가 계속되고 있다. 한편  $Ga_2O_3$ 의 차안 정상인  $\epsilon-Ga_2O_3$ 는 경제성이 높은 사파이어를 포함하여 여러 육방정계 기판들이나 준 육방정계 기판들에 대한 격자 정합 특성이 우수하여  $\beta-Ga_2O_3$ 보다 결정성이 우수한 성장이 가능하다[10,11].  $\epsilon-Ga_2O_3$ 는 일반적으로  $650^\circ C$  이상 온도에서 열처리하면 서서히  $\beta-Ga_2O_3$ 로 전이가 진행되고, 열처리 온도가 증가함에 따라 상전이 속도도 함께 증가하다가  $880^\circ C$  이상이 되면 순간적으로  $\beta-Ga_2O_3$ 로 전이되는 것으로 알려져 있다[12]. 이러한 특성을 이용하여 표면 거칠기가 낮고 결정성이 우수한  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막을 성장하고 이를 열처리하여 표면 상태를 유지한 채 완전히  $\beta$  상으로 전이시키는 방법으로 평평한 표면과 낮은 결함 밀도를 가진 고품질 heteroepitaxial  $\beta-Ga_2O_3$  박막 제조를 시도하였고, 제조된  $\beta-Ga_2O_3$  박막의 특성을 평가하였다.

또한 이러한 상전이 방식을 이용하여 고품질  $\beta-Ga_2O_3$  박막을 제조하기 위해서는 고품질  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막 성장이 필수적이므로  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막의 성장과 적절한 열처리 조건에 대한 평가도 진행하였다. 고품질  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막의 성장을 위해서는 성장 온도나 전구체 유량 등 여러 조건이 고려되어야 하는데, 초기에는 성장 온도가  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막의 결정상을 주로 결정하는 것으로 여겨졌지만 최근 연구 결과에 따르면 III-VI족 원소 공급 비율 또한 결정상 제어에 크게 기여한다는 것이 알려졌다[13]. 이에 더하여 본 연구에서는  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막의 성장에 있어 III-VI족 원소 공급 비율이 결정상 뿐만 아니라 박막 표면의 형태적 특성에 미치는 영향도 함께 조사하였다. 또한, 그동안  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막 성장 시 제거되어야 할 대상으로 여겨지던 혼입된  $\beta-Ga_2O_3$ 의 비율이 열처리 이후의  $\beta-Ga_2O_3$  박막의 결정질에 미치는 영향이 상당히 크다는 사실도 추가적으로 확인하였다.

## 2. 실험

수평구조의 MOCVD를 이용하여 (0001) 결정면의 c-사파이어 기판에  $Ga_2O_3$  박막을 성장하였다. 경사진 형태의 graphite susceptor 위에 기판을 장착하였고 분리된 두 관을 통해 갈륨과 산소의 전구체가 bubbling되어 반응관(또는 리액터) 내부로 각각 공급되었다. 성장 분위기

및 bubbling carrier 가스로는 고순도(6N)의 질소가스가 사용되었고, 갈륨 전구체로는 trimethylgallium(TMGa), 산소 전구체로는 초순수(extra pure  $H_2O$ )가 사용되었다. 모든 박막의 성장은 30분간 진행하였으며, 결과의 신뢰성 확보를 위해 수차례 반복 실험을 진행하였다.

### 2.1. 전구체 공급 비율에 따른 표면 특성 비교

전구체 공급량 비율에 따른  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막의 표면 특성을 비교하기 위해 성장 시 갈륨 전구체인 TMGa 공급 유량은  $24.36 \mu\text{mol}/\text{min}$ 으로 고정시키고 산소 전구체인  $H_2O$  공급 유량을  $108 \mu\text{mol}/\text{min}$ ,  $968 \mu\text{mol}/\text{min}$ ,  $1720 \mu\text{mol}/\text{min}$ 로 각각 조절하여 III-VI족 source 공급 비율에 따른 박막 표면의 형태적 특성을 육안 관찰과 field emission-scanning electron microscope(FE-SEM)을 통해 조사하였다.

### 2.2. 박막 제조 방식에 따른 특성 비교

열처리를 통해 상 전이된  $\beta-Ga_2O_3$  박막과 직접 성장한  $\beta-Ga_2O_3$  박막의 특성을 비교하기 위해 성장온도를  $650^\circ C$ 와  $900^\circ C$ 로 조절하여 각각  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막과  $\beta-Ga_2O_3$  박막을 성장하였고, 성장한  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막은 산소 분위기에서  $900^\circ C$ 로 10분간 열처리하여  $\beta$  상으로 완전히 전이시켰다. 두 가지 방법으로 각각 제조한  $\beta-Ga_2O_3$  박막들을 atomic force microscope(AFM)를 이용하여 표면 특성을 조사하였고, x-ray diffraction(XRD)으로 결정성을 조사하였다.

### 2.3. $\beta-Ga_2O_3$ 혼입 유무에 따른 상전이 특성 비교

상전이 이전의  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막 내부에 공존하는  $\beta-Ga_2O_3$  결정상의 혼입 비율에 따른 상전이 이후  $\beta-Ga_2O_3$  박막의 결정성을 비교하기 위해  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막 성장 시 온도를  $600^\circ C$ ,  $650^\circ C$ 로 조절하여 각각 순수한  $\epsilon-Ga_2O_3$ 와  $\beta$  상 혼입  $\epsilon-Ga_2O_3$  박막을 성장하였다. 성장한 두 박막을 산소 분위기에서  $900^\circ C$ 로 10분간 열처리하여  $\beta-Ga_2O_3$ 로 상전이 하였다. 두 박막의 결정성을 XRD로 비교 분석하였다.

### 2.4. 박막 제조 방식에 따른 도핑 효율 비교

본 연구에서는 상전이에 의한 방법으로 고품질의  $\beta-Ga_2O_3$  박막을 구현하는 시도와 함께 새로운 도핑 방법을 시도하였다. 일반적으로 MOCVD 결정 성장법에서는  $\beta-Ga_2O_3$  박막의 n-type 전도성 조절을 위해  $SiH_4$  혹은  $TMSn$ (tetramethyltin) 등을 주로 이용하고 있다. 본 연구

에서는 산소원자의 전구체로서 H<sub>2</sub>O를 이용하였는데, 이 H<sub>2</sub>O에 수용성 금속화합물을 용해시킨 후 버블링을 통해 박막 성장의 원료로 공급한다면 다양한 종류의 원소를 도핑 재료로 활용할 수 있을 것이라는 판단을 하였고, 그에 따라 우선 본 연구에서는 Sn 도핑을 위해 Sn이 포함된 화합물인 SnCl<sub>2</sub>를 H<sub>2</sub>O bubbler에 용해하여 도핑을 시도하였다. 열처리를 통해 상 전이된  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막과 상전이를 이용하지 않고 직접  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정상으로 형성한 박막의 도핑 효율의 상대적 비교를 위해 성장 시 수용성 Sn 화합물(SnCl<sub>2</sub>)을 H<sub>2</sub>O bubbler에 용해하여 doping을 시도하였다. 두 박막의 성장 시 같은 농도의 Sn 화합물이 첨가되었고, 전기 전도도 측정을 위해 성장된 박막 표면에 100  $\mu$ m 간격으로 Ti/Au 전극을 증착하였다. Probe station을 이용하여 각 박막의 I-V curve 특성을 조사하였고 Hall 측정을 통해 전자 이동도를 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

상압에서 성장 온도 650°C로  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 성장할 때 TMGa 공급 유량이 24.36  $\mu$ mol/min인 경우 적정 H<sub>2</sub>O

공급 유량은 1290  $\mu$ mol/min으로 나타났다.  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 성장 시 TMGa 공급 유량은 24.36  $\mu$ mol/min으로 고정시키고 H<sub>2</sub>O 공급 유량을 108  $\mu$ mol/min, 968  $\mu$ mol/min, 1720  $\mu$ mol/min로 각각 조절하여 III-VI족 source 공급 비율에 따른 박막의 구조적, 형태적 특성을 조사하였다.

Figure 1(a), (b)는  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 성장 시 VI족 원소 전구체, 즉 H<sub>2</sub>O의 유량 비율이 108  $\mu$ mol/min으로 매우 낮을 경우에 성장된 시료를 육안으로 관찰한 모습(a)과 SEM image(b)이다. 공급되는 산소 전구체의 비율이 매우 낮을 경우 반응하지 못한 갈륨이 기판 표면에 증착되고, 성장온도에서 갈륨은 액체상태로 존재하기 때문에 기판 표면에 dewetting 되어 액적 형태로 존재하게 된다. 이러한 갈륨 액적의 축매 작용에 의해 vapor-liquid-solid (VLS) 성장 과정이 진행되어 미량의 산소와 결합한 갈륨이 wire 형태로 성장하게 된다. 성장 과정에서 산소와 반응하지 못한 갈륨이 지속적으로 공급되므로 갈륨 액적의 지름이 점차 증가하여 성장이 진행됨에 따라 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wire의 지름도 함께 증가하는 모습을 보인다. 이와 같은 갈륨 화합물 반도체의 갈륨 액적에 의한 self-catalyzed 와이어 성장은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 뿐만 아니라 GaAs, GaN 성장의 경우에도 나타나는 것으로 알려져 있다[14-16]. 이 경우에는 시료 표면이 거의 금속성이기 때문에 육안상으로 불투명하고 검게 보이며 낮은 면 저항을 나타낸다.

Figure 1(c), (d)는 H<sub>2</sub>O 공급 유량 비율이 968  $\mu$ mol/min으로 약간 낮을 경우에 성장된  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 육안으로 관찰한 모습(c)과 SEM image(d)이다.  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> island가 병합되지 않은 상태로 존재하는 모습인데, 이러한 시료의 표면을 육안으로 관찰했을 경우에는 불규칙하게 배열된 islands에 의한 난반사로 인해 뿌옇고 거칠게 보인다. 일반적으로  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막이 성장될 때 Volmer-Weber 성장 모드에 따라 초기에는 islands가 생성되고 이것들이 성장함에 따라 병합되어 치밀한 박막으로 발전하게 되는데 경우에 따라 완전히 병합되지 않은 island 상태로 존재하거나 이미 성장된 박막 위에 island 구조가 추가적으로 성장할 수 있다. 해당 시료를 관찰한 결과 이미 성장된 박막위에 추가적인  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> island 성장이 이루어진 것으로 나타났다.

이러한 현상의 원인은 두 가지로 추측해볼 수 있는데, 첫 번째는 핵 생성 경향성이 달라질 수 있기 때문이다. 기체 상태인 산소는 갈륨과 반응해야만 안정적으로 산화물 기판 표면에 연속적 흡착이 가능하지만 금속 갈륨은 산소와의 반응 없이도 기판 표면에 흡착되기 때문에 갈륨의 공급은 표면 상태에 중요한 영향을 미친다. 산소 전구체 공급 유량 비율이 상대적으로 낮을 경우 산소와 결합하지 않고 표면에 도달하고 흡착되는 갈륨 원자의 비율이 증가하고, 병합이 완료된 박막위에 흡착된 갈륨

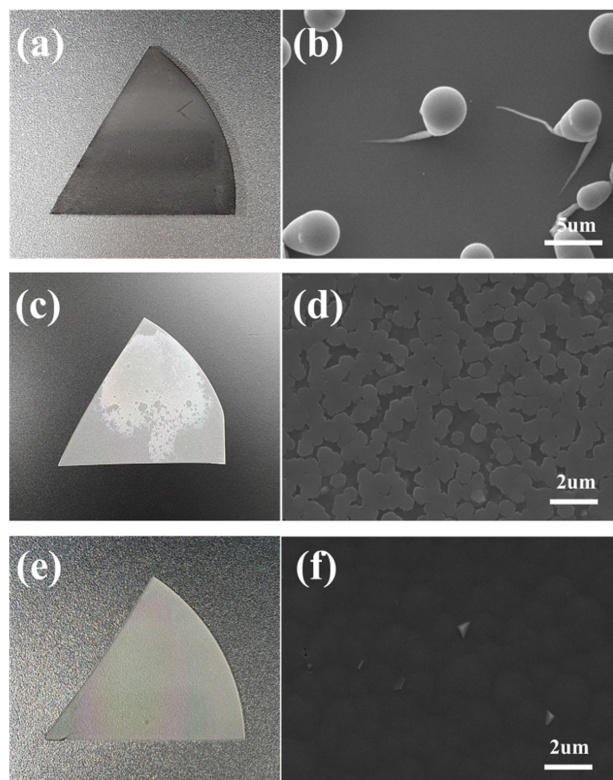


Fig. 1. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown according to the ratio of oxygen flow rate to gallium precursor flow rate. Picture when the H<sub>2</sub>O flow rate is (a) 108  $\mu$ mol/min, (c) 968  $\mu$ mol/min, (e) 1720  $\mu$ mol/min. SEM image when the H<sub>2</sub>O flow rate is (b) 108  $\mu$ mol/min, (d) 968  $\mu$ mol/min, (f) 1720  $\mu$ mol/min.

원자는 계속해서 추가적인 핵생성과 island의 성장을 야기할 수 있다. 두 번째는 산화물 반도체의 성장에 있어 낮은 산소 공급 비율은 높은 농도의 산소 공공 결함을 발생시킬 수 있기 때문이다. 과도한 산소 공공은 산화물 반도체 박막의 에너지 상태를 불안정하게 하여 원자 구성 원자의 재배열을 야기할 수 있을 뿐만 아니라, 복합 결함 cluster를 생성하여 박막의 구조적 특성에 영향을 줄 수 있다. 위의 두 가지 원인 중 하나 혹은 두 가지 모두에 의해  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  island가 박막으로 병합되지 않고 분리된 islands 형태로 존재하는 것으로 추측된다. 하지만 정확한 메커니즘을 규명하기 위해서는 in-situ monitoring 이나 TEM을 이용한 구조 분석 등 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

Figure 1(f)는  $\text{H}_2\text{O}$  공급 유량이  $1720 \mu\text{mol}/\text{min}$ 으로 높을 경우 박막 표면에 나타나는 3D grain의 모습이다. 이전의 연구들을 통해  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막의 성장 시 산소 공급 유량이 상대적으로 높을 경우  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 혼입 비율이 높아짐이 확인되었고, 혼입 형태는  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  island와  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  island가 혼합되어 박막으로 병합된 형태임이 확인되었다[13]. 사파이어 (0001)면에 성장 시  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  island의 경우 (0001) 면으로 평행하게 성장하는 반면  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  island의 경우 결정 구조가 단사정계 구조로 다를 뿐 아니라  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (-201)면이 주로 성장되기 때문에 상부가 기판면에 평행하지 않고 기울어진 모습이다. 이러한 islands 들이 지속적으로 성장하고 다른 islands와 병합됨에 따라 기판 면과 평행하게 성장된  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  사이로 기판면과 평행하지 않은  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  island의 상부가 노출되어 박막 위에 3D grain이 성장된 것으로 보이게 된다. 따라서 산소 전구체 공급 유량이 증가하여  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  혼입 비율이 높아지면 박막 표면에는 더 많은 3D grain 구조가 나타날 수 있고 SEM image와 XRD 결과를 분석을 통해 이를 확인하였다. 그러나 표면에 이러한 grain이 관찰되지 않는다고 하여 순수한  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 가 성장되었음을 의미하는 것은 아니다. 성장 온도 및 전구체 공급 유량 비율, 그리고 성장률이 적절히 제어될 경우 대부분의  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  island는 초기 핵 생성 단계에서 더 이상 성장하지 않고 성장 조건에서 에너지적으로 더 선호되는

$\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 로 전환되어 성장한다. 이 경우  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 는 박막과 기판의 계면에만 존재하게 되고 박막의 표면에는 기판 면과 평행하게 성장한  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 만 관찰될 수 있기 때문에  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 혼입 여부를 확인하기 위해서는 XRD 등의 장비를 이용한 박막의 결정 구조 분석이 수행되어야 한다. 산소 공급 유량이 과다할수록 표면에 드러난  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  grain의 비율은 증가하는 경향을 보이며,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  grain의 크기는 대부분 수백 nm로 작기 때문에 존재 비율이 매우 높지 않을 경우 Fig. 1(e)와 같이 육안상으로는 순수한  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막과 구별하기 어렵다.

앞에서 언급한 세가지 성장 특성 모두 고품질  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막의 제조를 위해서는 제거되어야 할 특성이므로 고품질  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막 성장을 위해서는 산소 전구체와 갈륨 전구체의 공급 유량 비율의 적절한 제어가 이루어져야 한다. 하지만 이러한 경향성은 절대적이지 않고 성장 온도나 압력 등에 따라 달라질 수 있다.

성장된  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막의 표면 형태 및 거칠기는 atomic force microscope(AFM)로 평가되었다. Figure 2(a)는  $650^\circ\text{C}$ 에서 성장한  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막을 열처리하여  $\beta$  상으로 전이시킨 박막의 표면이고, 거칠기 root-mean-square(RMS) 값은  $2.86 \text{ nm}$ 로 측정되었다.  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 hexagonal 기판에 대한 높은 결정학적 대칭성에 의해 평평한 박막이 형성되었고 열처리 이후에도 이러한 표면 특성이 유지되었다. Figure 2(b)는  $900^\circ\text{C}$ 에서 성장한  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막의 표면이고 주상 성장한 수백 nm에서 수  $\mu\text{m}$ 에 이르는 다양한 크기의 grain이 서로  $60^\circ$ 의 각도를 이루며 배치되어 있었고 이는 기판 배향의 영향을 받은 것으로 보인다. c-사파이어 기판과  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 결정 대칭성이 낮아 안정적인 박막으로 성장 및 병합되지 못하고 서로 분리된 grain 형태로 3D 성장하였고, 각 grain의 높이가 크게 달랐다. 표면의 가장 높은 부분과 가장 낮은 부분의 차이가  $200 \text{ nm}$  이상으로 매우 크게 나타났고, 거칠기 RMS 값은  $24.9 \text{ nm}$ 로 나타났다. Figure 2(c)는 c-사파이어 기판에  $650^\circ\text{C}$ 에서  $50 \text{ nm}$  두께의 저온 버퍼층을 성장하고 그 위에  $900^\circ\text{C}$ 에서 성장한  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막의 표면이다. 저온 버퍼가 없는 경우와 비교하여 거칠기 RMS 값이  $11.7 \text{ nm}$ 로 감소하였으나 여전히  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 를 열처리하여

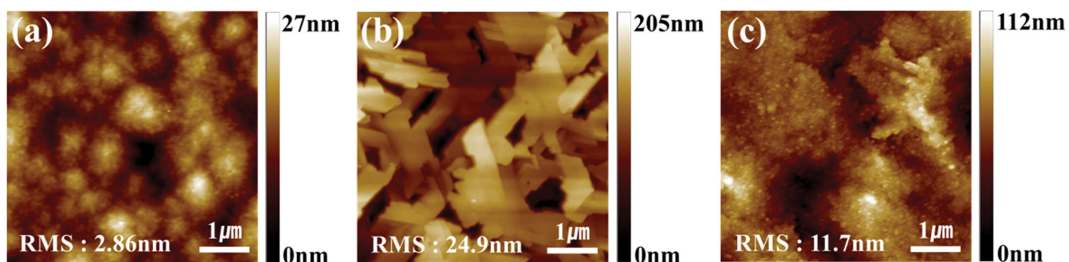


Fig. 2. Surface morphology of (a)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  film fabricated by phase transition, (b) as-grown  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  film, (c) as-grown  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  film on the buffer layer.

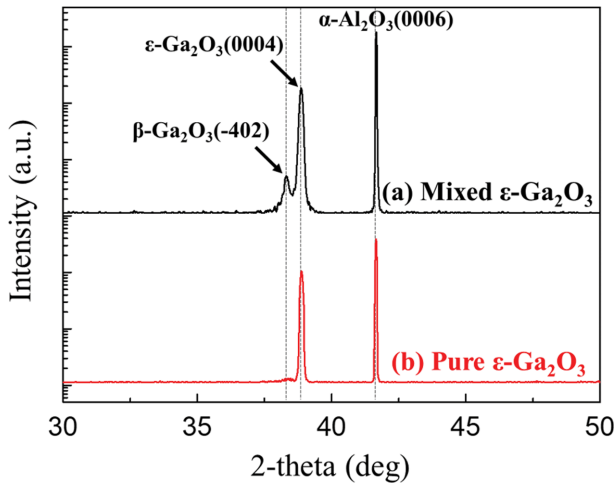


Fig. 3. Difference of XRD 2-theta scan results of two  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. Peak of (a)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) pure  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

제조한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 표면에 비해 거칠기가 높았다. 결과적으로 상전이 방식을 이용하여 제조한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 표면의 거칠기가 가장 낮았고, 직접 성장한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 본 성장 전 버퍼층을 성장하는 등 별도의 표면처리를 하더라도 상전이를 통해 제조한 박막에 비해 거칠기가 높은 것으로 나타났다. 박막의 평평한 표면은 소자 응용에 있어 매우 중요하기 때문에 박막 표면이 거칠 경우 별도의 평탄화 공정을 거쳐야 한다. 상전이를 이용한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 제조는 거칠기가 낮은 박막을 얻을 수 있으므로 소자 공정에 있어 박막 평탄화에 소요되는 비용과 시간을 절감할 수 있을 것으로 예상된다.

서로 다른 조건으로 제조된  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 결정성을 비교하기 위해 XRD  $\omega$ -scan을 수행하였다. 직접 성장한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막과 Fig. 3(a)에 나타난  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 일부 혼

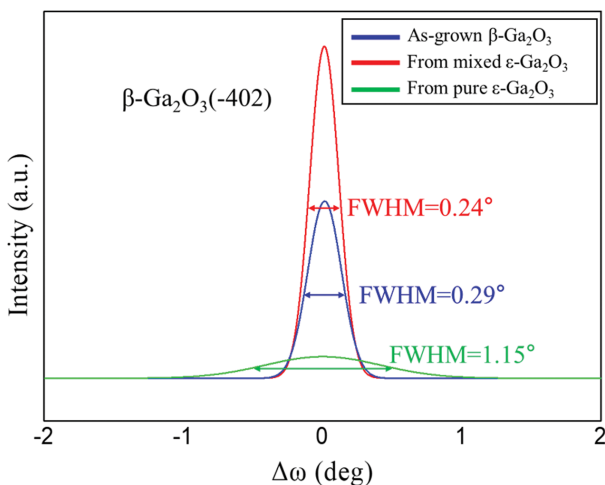


Fig. 4. XRD omega scan results of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films fabricated under different conditions. Peak of as-grown  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (blue line),  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film transformed mixed  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (red line),  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film transformed pure  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (green line).

입된  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 열처리하여 제조한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막, 그리고 Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 순수한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 열처리하여 제조한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 결정성을 각각 비교하였다. Figure 4의 청색 선은 사파이어 (0001)면에 900°C에서 직접 성장한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 회절 peak이고, 적색 선은 같은 기판에 650°C에서 성장한 900°C로 10분간 열처리하여 제조한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 회절 peak이며, 녹색 선은 600°C에서 성장한 순수한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 동일 조건으로 열처리하여 제조한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 회절 peak이다. 650°C에서 성장한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 XRD 2 $\theta$  scan을 통해 소량의  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼입되어 있는 것으로 나타난 반면, 600°C에서 성장한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 거의 혼입되지 않은 것으로 나타났다. 열처리 이전의 두  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0004) peak의 강도와 반치폭은 거의 비슷하게 나타났지만 두 박막을 동일한 조건으로 열처리하여 완전히  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이된 후에 분석한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-402)면 peak의 경향은 매우 다르게 나타났다.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 일부 혼입된  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 열처리한 시료는 반치폭이 0.24°로 나타났지만 순수한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 열처리한 시료는 반치폭이 1.15°로 크게 나타났다. 직접 성장한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 분석한 회절 peak의 반치폭 0.29°와 비교하면 순수한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 열처리한 시료는 결정성이 더 낮았지만 혼합상  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 열처리한 시료는 결정성이 더 우수한 것으로 나타났다.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼입 여부에 따른 열처리 이후 결정성 차이의 원인은 앞서 언급한대로  $\beta$  혼합상  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막과 기판 사이에 존재하는  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 grain이 박막의 상전이 과정에 영향을 주기 때문으로 보인다. 열처리에 의한 상전이 과정에서도 핵 생성과 grain 크기의 성장 과정을 거치게 되는데 이때 혼입된  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grain이 상전이 핵으로 작용하여 박막의 결정화를 촉진하게 된다. XRD 분석 결과 혼입된  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grain은  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-201) 배향을 가지고 있고, 열처리 이후 박막의 결정 배향도 이와 같다는 사실이 이러한 추측을 뒷받침한다. 결과적으로  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막에 존재하는  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 열처리를 통한 상전이 과정에서 박막의 결정성을 증가시키는 역할을 한다. 하지만 앞서 언급한대로  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼입 비율이 지나치게 높을 경우 박막의 표면 거칠기의 증가를 초래하기 때문에 고품질 박막의 형성을 위해서는  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼입 비율의 적절한 제어가 필수적이다.

기존 방식대로 직접 성장한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막과 상전이를 이용해 제조한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 doping 효율을 비교하기 위해 I-V curve 분석과 Hall 이동도 분석을 수행하였다.

일반적으로 박막의 결정성이 높고 결함 밀도가 낮을수록 doping 효율은 증가하게 된다. 따라서 두 박막을 같은 조건으로 doping했을 때 전도도의 차이, 즉 doping 효율의 차이를 비교하면 박막의 결정성과 결함 밀도의 상대적 차이를 알 수 있다. 성장 시  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 효율적

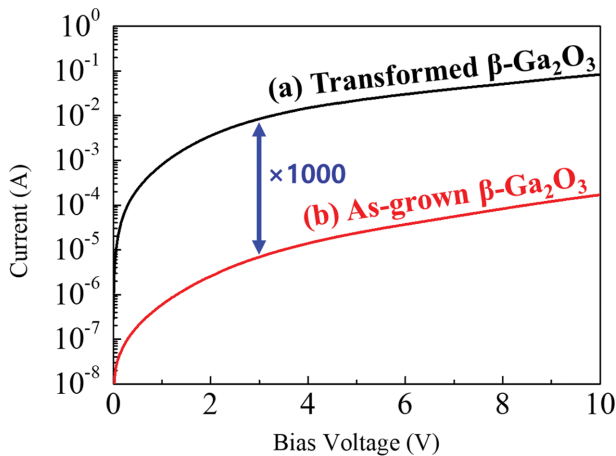


Fig. 5. I-V curve of two films that fabricated by different method. Curve of (a)  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  film fabricated by phase transition, (b) as-grown  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  film.

인 dopant로 알려져 있는 주석을 doping하였고, 성장된 두 박막 표면에  $100\ \mu\text{m}$  간격으로 전극을 각각 증착하여 전기 전도도를 측정하였다. Figure 5에 나타난 바와 같이  $0\ \text{V}$ 부터  $10\ \text{V}$ 까지 전압을 sweep하여 측정된 결과 상전이를 이용해 제조한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막의 전류가 직접 성장한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막에 비해 최대 1000배 정도 높게 나타났다. 또한 Hall 측정 결과 상전이를 이용해 제조한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막의 전자 이동도는  $36.7\ \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 직접 성장한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막의  $1.6\ \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  비해 23배 정도 높게 나타났다. 같은 양의 dopant를 공급해 주었음에도 불구하고 이러한 차이를 보이는 이유는 첫 번째로 결정성, 즉 grain의 크기가 다르고, 두 번째로 결함 농도가 다르기 때문이다. 상전이를 이용해 제조한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막이 단지 전기 전도도만 높을 경우 도핑된 농도 자체의 차이에 의한 것일 수도 있으나, 전자 이동도도 매우 높게 나타났기 때문에 위와 같은 해석이 가능하다. Grain 크기가 작을수록 grain 사이의 계면인 grain boundary의 농도가 높는데, 이는 주요한 결정 결함으로 취급되며 전자의 이동도 감소와 trapping을 야기하여 전기 전도도와 결정 품질을 저하시키는 주된 요인으로 작용한다. 따라서 Grain의 평균적인 크기가 크면 결정 결함 밀도가 상대적으로 낮고 품질이 보다 우수하다고 판단할 수 있다. 앞선 XRD를 이용한 분석 결과에서 상전이를 이용해 제조한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막의 결정성이 상대적으로 우수한 것으로 나타났고, 이러한 전도도 측정 결과 해석과 잘 일치한다. 또한 c-사파이어 기판에  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막을 직접 성장할 때 두 물질의 낮은 격자 정합성으로 인해 성장 시 산소 공공을 포함한 다양한 종류의 결함이 발생하게 되고 이러한 결함은 grain boundary의 경우와 마찬가지로 전자의 산란과 trapping을 야기하여 전기 전도도 및 전자 이동도의 감소를 야기한다. 두 가지 원인 모두 결함

농도 차이에 따른 것이므로 결과적으로 상전이를 이용하여 제조한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막 결함 밀도가 직접 성장한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막에 비해 낮음을 알 수 있다. 일반적으로 반도체 박막 내에 존재하는 결함은 소자의 저항 증가와 신호 손실을 야기하기 때문에 제거되어야 할 대상이다. 따라서 상전이 방식을 통해 제조한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 은 기존 방식으로 제조한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  보다 결함 밀도 측면에서 소자 응용에 유리하다.

#### 4. 결 론

$\epsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막 제조 과정에서 갈륨, 산소 전구체 공급량 비율이 박막에 특성에 미치는 영향을 확인함으로써 고품질  $\epsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막 제조를 위한 유량 조건 설정 방향을 제시하였다. 또한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 에 비해 상대적으로 쉽게 고품질 박막을 얻을 수 있는  $\epsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막을 열처리하여 완전히  $\beta$  상으로 전이시키는 방법으로 고품질  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 를 제조하였다. 상전이를 통해 제조된  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막은 기존 방법으로 성장한  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막에 비해 표면 거칠기와 결함 밀도가 낮고 결정성과 도핑 효율이 높은 것으로 나타났다. 순수한  $\epsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막을 열처리하여  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 로 상전이 할 경우 결정성이 낮다는 문제점이 있지만,  $\beta$  상이 혼합된  $\epsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 를 열처리하여  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 로 상전이 할 경우 높은 결정성을 가짐을 확인하였다. 혼합상  $\epsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 를 열처리하여 상전이 하는 방식은 표면 거칠기와 결함 밀도가 낮고 결정성이 우수한 고품질  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막의 제조와  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  기반 소자 제조에 기여할 것으로 예상된다.

#### 감사의글

이 논문은 2020년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(P0012451, 2020년 산업전문인력역량강화사업)

#### References

- [1] M. Orita, H. Ohta and M. Hirano, "Deep-ultraviolet transparent conductive  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films", Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 4166.
- [2] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, "Development of gallium oxide power devices", Phys. Stat. Soli. (a) 211 (2014) 21.
- [3] R. Roy, V.G. Hill and E.F. Osborn, "Polymorphism of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and the system  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ ", J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 719.

- [ 4 ] D. Gogova, M. Schmidbauer and A. Kwasniewski, "Homo- and heteroepitaxial growth of Sn-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers by MOVPE", *Cryst. Eng. Comm.* 17 (2015) 6744.
- [ 5 ] E.G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki and N. Ichinose, "Large-size  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals and wafers", *J. Cryst. Growth* 270 (2004) 420.
- [ 6 ] Z. Galazka, K. Irmscher, R. Uecker, R. Bertram, M. Pietsch, A. Kwasniewski, M. Naumann, T. Schulz, R. Schewski, D. Klimm and M. Bickermann, "On the bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by the Czochralski method", *J. Cryst. Growth* 404 (2014) 184.
- [ 7 ] A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui and S. Yamakoshi, "High-quality  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by edge-defined film-fed growth", *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202A2.
- [ 8 ] A.S. Pratiyush, U.U. Muazzam, S. Kumar, P. Vijayakumar, S. Ganesamoorthy, N. Subramanian, R. Muralidharan and D.N. Nath, "Optical float-zone grown bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based linear MSM array of UV-C photodetectors", *IEEE Phot. Tech. Lett.* 31 (2019) 923.
- [ 9 ] Z. Guo, A. Verma, X. Wu, F. Sun, A. Hickman, T. Masui, A. Kuramata, M. Higashiwaki, D. Jena and T. Luo, "Anisotropic thermal conductivity in single crystal  $\beta$ -gallium oxide", *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 111909.
- [10] Y. Arata, H. Nishinaka, D. Tahara and M. Yoshimoto, "Heteroepitaxial growth of single-phase  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on c-plane sapphire by mist chemical vapor deposition using a NiO buffer layer", *Cryst. Eng. Comm.* 20 (2018) 6236.
- [11] F. Boschi, M. Bosi, T. Berzina, E. Buffagni, C. Ferrari and R. Fornari, "Hetero-epitaxy of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers by MOCVD and ALD", *J. Cryst. Growth* 443 (2016) 25.
- [12] R. Fornari, M. Pavesi, V. Montedoro, D. Klimm, F. Mezzadri, I. Cora, B. Pécz, F. Boschi, A. Parisini, A. Baraldi, C. Ferrari, E. Gombia and M. Bosi, "Thermal stability of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorph", *Acta Mat.* 140 (2017) 411.
- [13] S.H. Park, H.S. Lee, H.S. Ahn and M. Yang, "Crystal phase control of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fabricated using by metal-organic chemical vapor deposition", *J. Korean Phys. Soc.* 74 (2019) 502.
- [14] S. Ambrosini, M. Fanetti, V. Grillo, A. Franciosi and S. Rubini, "Self-catalyzed GaAs nanowire growth on Si-treated GaAs(100) substrates", *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 094306.
- [15] E. Galopin, L. Largeau, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas and J.C. Harmand, "Morphology of self-catalyzed GaN nanowires and chronology of their formation by molecular beam epitaxy", *IOP Sci. Nano.* 22 (2011) 245606.
- [16] S. Kumar, C. Tessarek, G. Sarau, S. Christiansen and R. Singh, "Self-catalytic growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures by chemical vapor deposition", *Adv. Eng. Mat.* 17 (2015) 709.