

Growth of Ga₂O₃ films on 4H-SiC substrates by metal organic chemical vapor deposition and their characteristics depend on crystal phase

So Yoon Kim, Jung Bok Lee, Hyung Soo Ahn, Kyung Hwa Kim and Min Yang[†]

Department of Materials Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received June 30, 2021)

(Revised July 9, 2021)

(Accepted July 12, 2021)

Abstract ϵ -Ga₂O₃ thin films were grown on 4H-SiC substrates by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) and crystalline quality were evaluated depend on growth conditions. It was found that the best conditions of the ϵ -Ga₂O₃ were grown at a growth temperature of 665°C and an oxygen flow rate of 200 sccm. Two-dimensional growth was completed after the merge of hexagonal nuclei, and the arrangement direction of hexagonal nuclei was closely related to the crystal direction of the substrate. However, it was confirmed that crystal structure of the ϵ -Ga₂O₃ had an orthorhombic rather than hexagonal. Crystal phase transformation was performed by thermal treatment. And a β -Ga₂O₃ thin film was grown directly on 4H-SiC for the comparison to the phase transformed β -Ga₂O₃ thin film. The phase transformed β -Ga₂O₃ film showed better crystal quality than directly grown one.

Key words MOCVD, Structural properties, Ga₂O₃, 4H-SiC, Power device, Compound semiconductor, Oxide semiconductor

유기 금속 화학 증착법(MOCVD)으로 4H-SiC 기판에 성장한 Ga₂O₃ 박막과 결정 상에 따른 특성

김소윤, 이정복, 안형수, 김경화, 양민[†]

한국해양대학교 전자소재공학과, 부산, 49112

(2021년 6월 30일 접수)

(2021년 7월 9일 심사완료)

(2021년 7월 12일 게재확정)

요약 ϵ -Ga₂O₃ 박막은 금속 유기 화학 기상 증착법(MOCVD)에 의해 4H-SiC 기판에 성장되었으며, 결정성은 성장 조건에 따라 평가되었다. ϵ -Ga₂O₃의 최적 조건은 665°C의 성장 온도와 200 sccm의 산소 유량에서 성장한 것으로 나타났다. hexagonal 핵이 합쳐지면서 2차원으로 성장되었고, hexagonal 핵의 배열 방향은 기판의 결정 방향과 밀접한 관련이 있었다. 그러나 ϵ -Ga₂O₃의 결정 구조는 hexagonal이 아닌 orthorhombic 구조를 가짐을 확인하였다. 결정상 전이는 열처리에 의해 수행되었다. 그리고 상 전이된 β -Ga₂O₃ 박막과 비교하기 위해 4H-SiC에서 β -Ga₂O₃ 박막을 바로 성장하였다. 상 전이된 β -Ga₂O₃ 박막은 바로 성장한 것보다 더 나은 결정성을 보여주었다.

1. 서론

Ga₂O₃에는 α -, β -, γ -, δ -, 그리고 ϵ -의 다섯 가지 다형체가 있다[1]. 이러한 다형체 중에서 monoclinic 구조를 가진 β -Ga₂O₃는 ~4.9 eV의 넓은 밴드갭, 8.0 MV/cm의 높은 항복 전압과 GaN(667), SiC (134)에 비해 Baliga 성능 지수(3571)가 훨씬 높아 차세대 초전력 반도체 분야에 핵심적인 물질로서 많은 기대를 받고 있다[2-5]. 최근, Ga₂O₃을 이용하는 고성능 이중 접합 소자에 대한

수요가 증가함에 따라 효율적인 이중 박막 성장(hetero-epitaxy) 기술의 개발이 중요한 요구 사항중의 하나가 되었다. 따라서 Si, SiC 및 사파이어와 같은 다양한 상용 기판 위에 고품질의 Ga₂O₃ 박막을 성장시키는 기술의 개발은 매우 중요하다고 할 수 있다. SiC는 4.9 Wm⁻¹K⁻¹의 우수한 열전도도를 가지고 있으며 상용화된 여러 가지 기판 중에서 전력 반도체로 많은 연구 개발이 진행되고 있는 물질로서, SiC 기판 위에 Ga₂O₃의 박막 성장 기술을 응용하게 되면 Ga₂O₃의 방열 문제를 해결함과 동시에 미래의 차세대 융합형 고전력반도체 기술로 발전시킬 수 있다[6,7]. 하지만 육방정(hexagonal) 결정 구조

[†]Corresponding author

E-mail: myang@kmou.ac.kr

를 가지는 4H-SiC 기판 위에 단사정계(monoclinic) 결정 구조를 가지는 β - Ga_2O_3 를 결정 성장하는 것은 쉽지 않다[8-10]. 한편, ϵ - Ga_2O_3 결정상은 β - Ga_2O_3 다음으로 안정적인 결정상으로써, 결정 성장과정에서 육각형 형상으로 결정이 성장되는 것으로 알려져 있다[11,12]. 따라서, 상용화된 여러 가지 기판 중에서 육방정계 결정 대칭성을 가지는 기판을 이용하면 결정성이 비교적 양호한 ϵ - Ga_2O_3 박막 성장이 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 이러한 점에 착안하여, MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)를 이용해 4H-SiC 기판 위에 양질의 ϵ - Ga_2O_3 박막을 얻기 위한 결정 성장 조건들을 최적화하였다. 또한, 4H-SiC 기판 위의 β -결정상의 Ga_2O_3 박막을 얻기 위해 ϵ - Ga_2O_3 박막을 먼저 성장하고, 열처리에 의해 β - Ga_2O_3 로 상전이 시키는 방법을 이용하였다. 결정 성장 조건에 따른 ϵ - Ga_2O_3 박막의 구조적, 결정학적 특성들을 비교하여 최적의 성장 조건들을 확인하였다. 열처리에 의해 ϵ -결정상에서 β -결정상으로 변환시킨 β - Ga_2O_3 박막의 특성을 직접 결정성장상에 의해 얻어진 β - Ga_2O_3 박막과 비교 분석하였다. ϵ - Ga_2O_3 및 β - Ga_2O_3 박막들의 구조적 특성은 고성능 광학 현미경(KEYENCE(VHX-7000)), FE-SEM(Tescan(MIRA-3))을 통해 분석하였고, XRD(RIGAKU(SmartLab)) 회절 분석을 실시하여 결정학적 특성을 해석하였다.

2. 실험 방법

Trimethylgallium(TMg)을 Ga 전구체로 사용하였고, pure H_2O 를 bubbling 하여 O 전구체로 사용하였다. Ga 소스의 항온조와 H_2O bubbler는 각각 -10°C 와 상온을 유지하였다. 캐리어 가스는 N_2 를 사용하였다. ϵ - Ga_2O_3 박막 성장 시 TMg를 통과하는 캐리어 가스의 유량은 $17.05 \mu\text{mol}/\text{min}$ 으로 고정하고 성장온도와 산소 유량 조건을 변화시키면서 결정 성장을 실시하였다. ϵ - Ga_2O_3 박막의 성장 온도는 635°C , 650°C , 665°C 로 변화를 주었

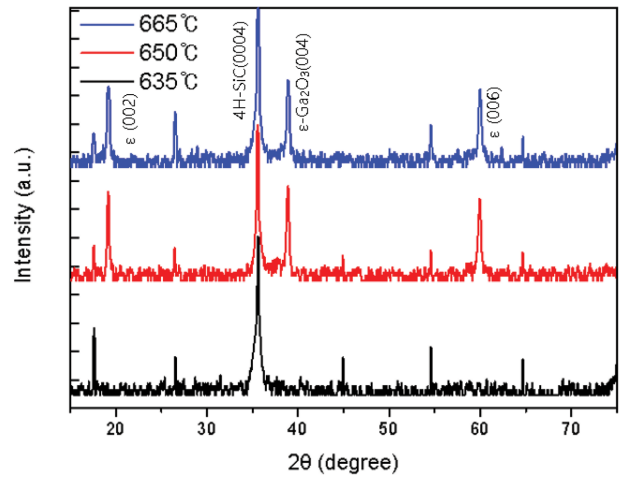


Fig. 1. XRD patterns (ω - 2θ scan) of ϵ - Ga_2O_3 thin films depend on growth temperature (H_2O flow: 200 sccm).

고, 산소 유량은 각각의 온도에 대해 200 sccm, 250 sccm, 300 sccm으로 조절하였다. 모든 ϵ - Ga_2O_3 박막들은 1기압에서 30분간 성장되었다. 성장이 완료된 ϵ - Ga_2O_3 박막들 중의 일부는 열처리 과정을 이용하여 ϵ - Ga_2O_3 에서 β - Ga_2O_3 으로 결정의 상변이를 실시하였는데, 열처리는 산소분위기에서 진행하였으며, 온도는 900°C , 그리고 열처리 시간은 10분으로 하였다.

3. 결과 및 토론

Figure 1에는 산소유량을 200 sccm로 고정한 상태로 성장온도를 각각 635°C , 650°C 그리고 665°C 로 변화를 주며 성장한 ϵ - Ga_2O_3 박막들의 XRD 회절 pattern(2θ - ω scan)을 나타내었다. Figure 1에서 650°C 샘플과 665°C 샘플에서 확인되는 주된 피크는 19.21° , 38.93° , 60.00° 에서 발생한 ϵ - Ga_2O_3 (002), (004), (006) 피크이다. 635°C 에서 성장한 경우에는 박막의 성장이 거의 이루어지지 않아서 ϵ - Ga_2O_3 박막으로부터의 XRD 회절 결과를 얻을

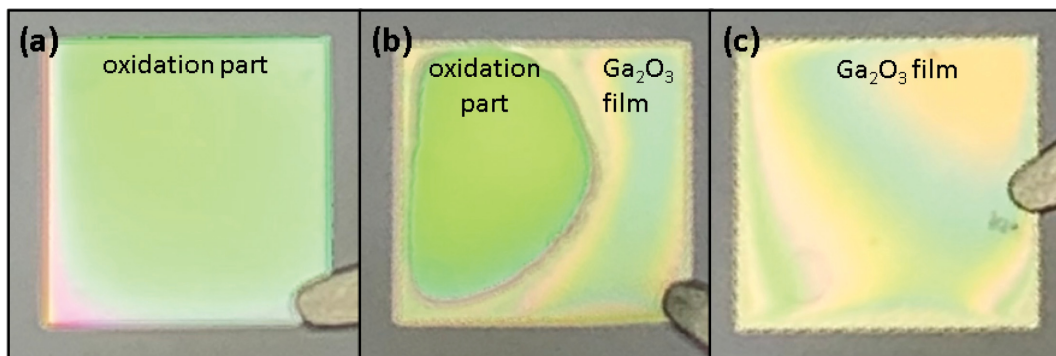


Fig. 2. Optical Images of ϵ - Ga_2O_3 thin films grown at (a) 635°C , (b) 650°C , (c) 665°C .

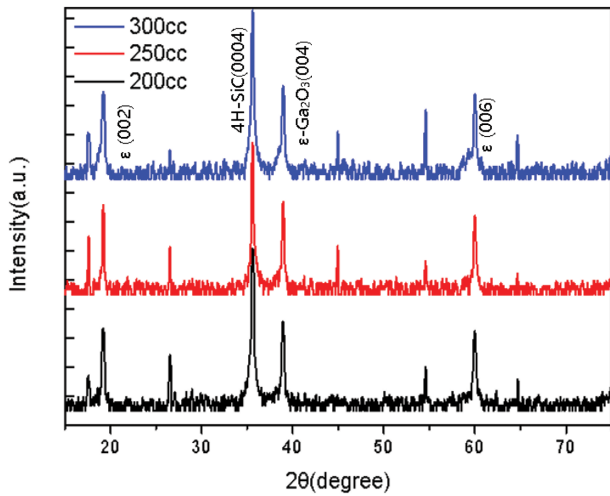


Fig. 3. XRD patterns (ω - 2θ scan) of ϵ -Ga₂O₃ thin films depend on H₂O flow rate (growth temperature: 665°C).

수가 없었다. Figure 2의 (a)에 635°C에서 성장한 시료의 광학현미경 사진을 보였다. 기판 전면이 산화된 흔적만 보이고 박막은 거의 성장이 되지 않았음을 보여주고 있다. 성장온도가 650°C인 경우에는 기판의 일부분에만 박막 성장이 이루어지고 있음을 알 수 있었다(Fig. 2의 (b)). 한편, 665°C에서 성장한 경우에는 ϵ -Ga₂O₃ 박막이 기판의 전영역에 걸쳐서 안정적으로 성장이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이들 결과로부터 상대적으로 성장온도가 낮을수록 충분하지 않은 유량의 산소공급은 박막 성장을 불안정하게 만드는 것으로 판단된다.

Figure 3에는 665°C에서 산소 유량을 200 sccm, 250 sccm, 300 sccm로 변화를 주어 성장한 ϵ -Ga₂O₃ 박막들의 XRD 회절 결과를 나타내었다. 산소 유량의 변화에도 불구하고 ϵ -Ga₂O₃ (002), (004), (006) 피크의 위치와 (004)피크의 반치폭(FWHM) 값들은 0.15596°, 0.14815°, 0.16099°로 큰 변화가 없음을 확인하였다. 따라서, ϵ -Ga₂O₃ 박막들을 성장하기 위해서는 성장온도와 산소유량의 상관 관계를 적절하게 조절할 필요가 있으며, 본 실험 조건에서는 성장온도는 665°C, 산소유량은 200~300 sccm인 경우가 비교적 안정되게 ϵ -결정상을 가지는 Ga₂O₃ 박막들을 얻을 수 있는 조건임을 확인하였다.

Figure 4에는 열처리 과정을 통하여 결정상을 변환시켜 얻어진 β -Ga₂O₃ 박막(transferred beta)과 열처리 과정을 거치지 않고 바로 4H-SiC 기판 위에 성장한 β -Ga₂O₃ 박막(direct beta)의 XRD pattern을 보였다. Transferred β -Ga₂O₃ 박막은 ϵ -Ga₂O₃ 박막을 665°C에서 산소유량이 200 sccm로 성장한 후 산소 분위기로 900°C에서 10분간 열처리를 진행하였다. Direct β -Ga₂O₃ 박막은 열처리 온도와 동일한 900°C에서 산소유량을 200 sccm로 유지하며 30분간 성장되었다. 결정상의 변화를 확인하기 위하여 열처리하지 않은 ϵ -Ga₂O₃ 박막의 결과도 같이 비교

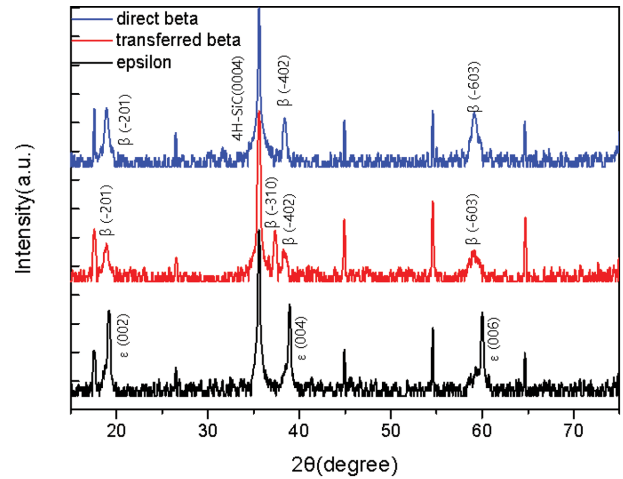


Fig. 4. XRD patterns (ω - 2θ scan) of the ϵ -Ga₂O₃ (black), crystal phase transferred β -Ga₂O₃ (red) and directly grown β -Ga₂O₃ (blue) on 4H-SiC substrate.

하였다. 열처리 후에 ϵ -Ga₂O₃ 결정면으로부터의 XRD 회절은 모두 사라지고 β -Ga₂O₃ 결정면으로부터의 XRD 회절 피크들이 나타남을 확인할 수 있다. 두가지 β -Ga₂O₃ 박막에서 공통적으로 (201), (402), (603) 결정면들에서의 회절이 관찰되었고 transferred β -Ga₂O₃ 박막에서만 (310) 회절 결과가 보이는 것은 ϵ -Ga₂O₃ 박막 내부에 ϵ -결정상 이외의 다른 결정상이 일부 존재하거나 불완전한 grain boundary 상태에서 결정의 상 변환이 일어나면서 발생하는 것으로 추측된다.

Figure 5에는 ϵ -Ga₂O₃ 박막의 (0004) 결정면, transferred β -Ga₂O₃ 박막 그리고 direct β -Ga₂O₃ 박막의 (-402) 결정면에 대해 XRD omega scan 결과를 보였다. ϵ -Ga₂O₃는 반치폭 값이 0.1609°이었고 transferred β -Ga₂O₃는 0.2167° 그리고 direct β -Ga₂O₃는 0.2833°의 반치폭 값을 보이고 있다. ϵ 상의 Ga₂O₃ 박막의 반치폭은 그동안 발

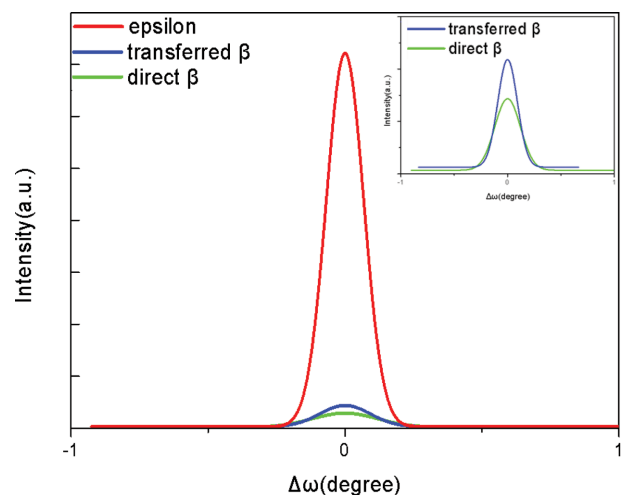


Fig. 5. XRD patterns (ω scan) of the ϵ -Ga₂O₃ (red), crystal phase transferred β -Ga₂O₃ (blue) and directly grown β -Ga₂O₃ (green).

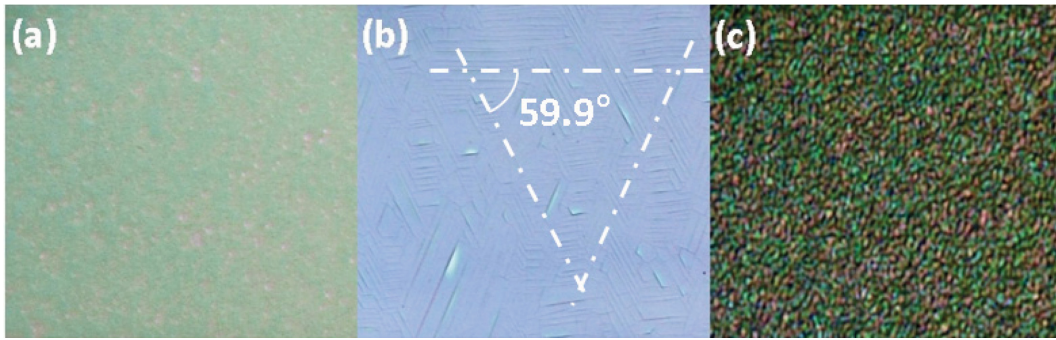


Fig. 6. 3D microscope (x2500) images of (a) ϵ -Ga₂O₃, (b) transferred β -Ga₂O₃, (c) directly grown β -Ga₂O₃.

표된 박막들의 반치폭 값들보다 훨씬 작은 값을 가지는 것으로 확인되었다[13]. 서로 다른 결정면들에 대한 결과이므로 직접 비교하기는 어렵지만 정성적으로는 β -Ga₂O₃ 박막들이 ϵ -Ga₂O₃ 박막에 비하여 좋지 않은 반치폭 값을 나타내고 있다고 할 수 있다. β -Ga₂O₃ 만 비교하면, transferred β -Ga₂O₃ 박막이 direct β -Ga₂O₃ 박막에 비하여 약간 양호한 반치폭 값을 가지는 것으로 확인되었다.

Figure 6에는 3D 광학현미경으로 관찰한 Ga₂O₃ 박막들의 표면 image를 나타내었다. ϵ -Ga₂O₃ 박막은 평탄한 표면을 보였고, transferred β -Ga₂O₃ 박막은 특정 결정 방향으로 크랙(crack)이 생기는 것을 보여주고 있다. 성장된 박막의 두께(700 nm)가 임계 두께보다 두꺼운 상황에서 열처리 후의 냉각 과정 중에 기판과 박막 사이의 열팽창 계수 차이에 의해서 크랙이 생긴 것으로 추측된다[14,15]. 또한, ϵ -Ga₂O₃ 박막의 경우에는 기판과 동일한 hexagonal 대칭성 구조를 가지고 있지만, 열처리 과정에 의해 transferred β -Ga₂O₃ 박막은 결정구조가 monoclinic 구조로 바뀌면서 기판과의 격자 부정합이 훨씬 더 커지는 효과가 생겨서 많은 크랙들이 발생한 것으로 추측할 수 있다[8-10]. 또한, 크랙들이 주로 3개의 방향을 따라 형성되고 있는 것을 알 수가 있는데, 각각의 방향들이 이루는 내부 각도가 60° 정도임을 확인할 수 있다. ϵ -

Ga₂O₃ 박막의 결정 구조가 orthorhombic 임에도 불구하고 three rotational domain에 의해 육각형 형태로 결정이 성장되는 것은 고체 상에서 상전이 되는 β -Ga₂O₃ 박막도 이러한 ϵ -Ga₂O₃ 박막 결정 구조를 기반으로 상전이가 일어나기 때문에 그림에서 보는 바와 같이 확실한 대칭성을 가지고 크랙이 발생하는 것으로 추측할 수가 있지만 이에 대한 근본적인 원인에 대해서는 보다 다양한 추가적인 측정과 해석이 필요할 것으로 판단한다. 이상의 결과로부터, transferred β -Ga₂O₃ 박막을 형성하는 경우에는 ϵ -Ga₂O₃ 박막의 성장 두께를 임계 두께 이하로 성장할 필요가 있음을 알 수 있다. 또한, direct β -Ga₂O₃ 박막은 매우 거친 모습을 보였으며, 이 결과로부터 4H-SiC 기판 위에 훨씬 양호한 상태의 표면 거칠기를 가지는 β -Ga₂O₃ 박막을 형성하기 위해서는 β -Ga₂O₃를 직접 결정 성장하는 경우보다 ϵ -Ga₂O₃를 먼저 성장하고 열처리에 의한 상전이 방식으로 β -Ga₂O₃ 박막을 형성하는 것이 유리함을 알 수 있다.

Wolmer-Weber island 성장모드에 따른 성장과정에 따라서 변화를 보이는 ϵ -Ga₂O₃ 박막의 형성과정을 Fig. 7에 나타내었다. 성장초기에는 육각형 모양의 핵들이 생성(a)되고 중간 과정에서는 핵들이 점차 뭉쳐지는 모습(b)을 보이다가 최종 단계에서 완전히 2차원 성장이 완료되어 평탄한 모습(c)을 가지는 것을 확인할 수 있다.

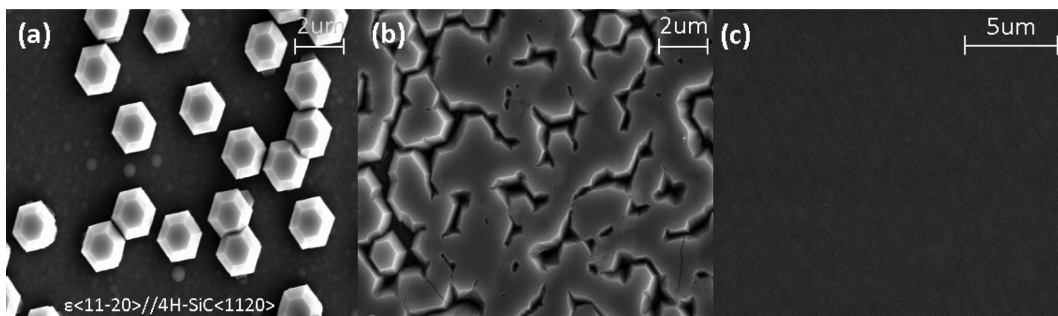


Fig. 7. SEM images showing merge process of ϵ -Ga₂O₃ thin film: (a) isolated nuclear region (b) nuclear island merging region (c) completely merged region.

Figure 7(a)에서 보이는 육각형 핵들의 일정한 방향으로 정렬하고 있는 모습을 볼 수가 있는데 이 결과로부터 육각형 핵들은 기판의 영향을 받으면서 생성된다는 것을 추측할 수 있다. ε-Ga₂O₃가 핵생성 단계에서 육각형 모양을 가지고 있음에도 불구하고 ε-Ga₂O₃의 결정구조는 hexagonal 구조가 아니라 orthorhombic인 것으로 의견이 모아지고 있다[16].

4. 결 론

MOCVD를 이용해 4H-SiC 기판 위에 서로 다른 온도와 산소유량에서 ε-Ga₂O₃ 박막을 성장하였다. 본 연구에서 실시한 성장 조건들 중에서는, 성장온도 665°C, 산소유량 200 sccm에서 성장한 것이 가장 좋은 ε-Ga₂O₃ 박막을 얻을 수 있는 조건임을 확인하였다. ε-Ga₂O₃ 박막의 omega scan 결과, 반치폭(FWHM) 값이 0.1609°로서 매우 우수한 결정질을 가지는 것을 확인할 수 있었다. ε-Ga₂O₃ 박막은 성장 초기에 육각형 모양의 결정핵들이 생성되고 이들 결정립들이 뭉쳐지는 과정을 통하여 2차원 박막 성장이 이루어짐을 확인하였다. ε-Ga₂O₃ 결정상에서 β-Ga₂O₃ 결정상으로 변환을 시키기 위하여 열처리를 실시하였으며 XRD 분석 결과를 통해 ε-Ga₂O₃ 박막이 β-Ga₂O₃ 박막으로 상전이 된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 전기적 전도성과 열적 안정성이 좋은 좋은 β-Ga₂O₃을 이용하기 위해서는 직접 β-Ga₂O₃ 박막을 성장하는 대신에 ε-Ga₂O₃ 박막을 상전이 시키는 방식이 유리함을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구입니다. (P0012451, 2021년 산업전문인력역량강화사업).

References

- [1] R. Roy, V.G. Hill and E.F. Osborn, "Polymorphism of Ga₂O₃ and the system Ga₂O₃-H₂O", J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 719.
- [2] S. Geller, "Crystal Structure of β-Ga₂O₃", J. Chem. Phys. 33 (1960) 676.
- [3] H.H. Tippins, "Optical absorption and photoconductivity in the band edge of beta-Ga₂O₃", Phys. Rev. 140 (1965) A316.
- [4] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, "Development of gallium oxide power devices: Development of gallium oxide power devices", Phys. Status Solidi A 211 (2014) 21.
- [5] M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitsu, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, "Recent progress in Ga₂O₃ power devices", Semicond. Sci. Technol. 31 (2016) 034001.
- [6] M.D. Santia, N. Tandon and J.D. Albrecht, "Lattice thermal conductivity in β-Ga₂O₃ from first principles", Appl. Phys. Lett. 107 (2015) 041907.
- [7] S.A.O. Russell, A. Pérez-Tomás, C.F. McConville, C.A. Fisher, D.P. Hamilton, P.A. Mawby and M.R. Jennings, "Heteroepitaxial Beta-Ga₂O₃ on 4H-SiC for an FET with reduced self heating", IEEE J. Quantum. Electron. 5 (2017) 256.
- [8] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda and H. Kawazoe, "Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β-Ga₂O₃ single crystals", Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3561.
- [9] S. Rafique, L. Han, M.J. Tadjer, J.A. Freitas, N.A. Mahadik and H. Zhao, "Homoeptaxial growth of β-Ga₂O₃ thin films by low pressure chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett. 108 (2016) 182105.
- [10] D. Gogova, M. Schmidbauer and A. Kwasniewski, "Homo- and heteroepitaxial growth of Sn-doped β-Ga₂O₃ layers by MOVPE", CrystEngComm 17 (2015) 6744.
- [11] F. Boschi, M. Bosi, T. Berzina, E. Buffagni, C. Ferrari and R. Fornari, "Hetero-epitaxy of ε-Ga₂O₃ layers by MOCVD and ALD", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 443 (2016) 25.
- [12] Y. Oshima, E.G. Villora, Y. Matsushita, S. Yamamoto and K. Shimamura, "Epitaxial growth of phase-pure ε-Ga₂O₃ by halide vapor phase epitaxy", J. Appl. Phys. 118 (2015) 085301.
- [13] V.I. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.I. Pechnikov, S.V. Shapenkov, M.P. Scheglov, A.V. Chikiryaka and O.F. Vyvenko, "HVPE growth and characterization of epsilon-Ga₂O₃ films on various substrates", ECS J. Solid State Sci. Technol. 9 (2020) 045014.
- [14] Z. Li and R.C. Bradt, "Thermal expansion of the hexagonal (4H) polytype of SiC", J. Appl. Phys. 60 (1986) 612.
- [15] F. Orlandi, F. Mezzadri, G. Calestani, F. Boschi and R. Fornari, "Thermal expansion coefficients of β-Ga₂O₃ single crystals", Appl. Phys. Express 8 (2015) 111101.
- [16] M. Kracht, A. Karg, J. Schörmann, M. Weinhold, D. Zink, F. Michel, M. Rohnke, M. Schowalter, B. Gerken, A. Rosenauer, P. J. Klar, J. Janek and M. Eickhoff, "Tin-assisted synthesis of ε-Ga₂O₃ by molecular beam epitaxy", Phys. Rev. Applied 8 (2017) 054002.