

Spatial variation in quality of Ga₂O₃ single crystal grown by edge-defined film-fed growth method

Su-Bin Park, Tae-Wan Je, Hui-Yeon Jang, Su-Min Choi, Mi-Seon Park, Yeon-Suk Jang, Yoon-Gon Moon*, Jin-Ki Kang* and Won-Jae Lee†

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

*AXEL, Jinju 52818, Korea

(Received July 20, 2022)

(Revised July 25, 2022)

(Accepted August 4, 2022)

Abstract β-Gallium oxide (Ga₂O₃), an ultra-wide bandgap semiconductor, has attracted great attention due to its promising applications for high voltage power devices. The most stable phase among five different polytypes, β-Ga₂O₃ has the wider bandgap of 4.9 eV and higher breakdown electric field of 8 MV/cm. Furthermore, it can be grown from melt source, implying higher growth rate and lower fabrication cost than other wide bandgap semiconductors such as SiC, GaN and diamond for the power device applications. In this study, β-Ga₂O₃ bulk crystals were grown by the edge-defined film-fed growth (EFG) process. The growth direction and the principal surface were set to be the [010] direction and the (100) plane of the β-Ga₂O₃ crystal, respectively. The spectra measured by Raman analysis could exhibit the crystal phase and impurity doping in the β-Ga₂O₃ ingot, and the crystallinity quality and crystal direction were analyzed using high-resolution X-ray diffraction (HRXRD). The crystal quality and various properties of as-grown β-Ga₂O₃ ribbon was systematically analyzed in order to investigate the spatial variation in entire crystal grown by EFG method.

Key words Gallium oxide, β-Gallium oxide, Single crystal growth, EFG method

EFG 방법으로 성장한 β-Ga₂O₃ 단결정의 영역별 품질 분석

박수빈, 제태완, 장희연, 최수민, 박미선, 장연숙, 문윤곤*, 강진기*, 이원재†

동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340

*(주)AXEL, 진주, 52818

(2022년 7월 20일 접수)

(2022년 7월 25일 심사완료)

(2022년 8월 4일 게재확정)

요약 초광역대 반도체인 β-Ga₂O₃은 고전력 반도체 소재에 대한 유망한 응용으로 인해 큰 주목을 받고 있다. 5가지 다른 다형 중 가장 안정적인 상인 β-Ga₂O₃는 4.9 eV의 넓은 밴드갭과 8 MV/cm의 높은 항복 전계를 갖는다. 또한, 이는 용융 소스로부터 성장될 수 있어 전력반도체용 SiC, GaN 및 다이아몬드와 같은 다른 와이드 밴드갭 반도체보다 더 높은 성장률과 더 낮은 제조 비용으로 성장이 가능하다. 이 연구에서 β-Ga₂O₃ 단결정 성장은 EFG(edge-defined film-fed growth) 방법에 의해 성장되었다. 성장 방향과 주면을 각각 β-Ga₂O₃ 결정의 [010] 방향과 (100)면으로 성장하였다. Raman 분석의 스펙트럼으로 β-Ga₂O₃ 잉곳의 결정상과 불순물을 확인하였고, 고해상도 X선 회절(HRXRD)을 이용하여 결정 품질과 결정 방향을 분석하였다. 또한 EFG 방법으로 성장한 β-Ga₂O₃ 리본형태의 잉곳을 각 위치별로 결정 품질과 다양한 특성을 체계적으로 분석하였다.

1. 서론

Ultra Wide Bandgap(UWB)으로 불리는 β-Ga₂O₃는 고전력 소자 응용에 적합하여 큰 각광을 받고 있는 소재이다

[1-3]. Ga₂O₃는 α, β, γ, δ 그리고 ε인 5개의 다른 다형체(polytypes)를 가지고, 이 중 열역학적으로(thermodynamically) 가장 안정한 상(phase)인 β-Ga₂O₃는 bandgap이 4.9 eV이며 절연과괴전압(breakdown electric field)이 8 MV/cm이다[4,5]. Ga₂O₃는 녹는점이 약 1800°C로 알려져 있으며, β-phase를 제외한 나머지 결정상은 700~800°C보다 높은 온도에서 모두 β-phase로 상전이가 된다[6,7].

†Corresponding author
E-mail: leewj@deu.ac.kr

Ga_2O_3 를 용융성장으로 만들게 될 때 녹는점이 상전이 온도보다 높기 때문에 성장을 하게 되면 $\beta-Ga_2O_3$ 의 잉곳을 얻게 된다. 또한, $\beta-Ga_2O_3$ 는 전력소자에 응용되는 SiC, GaN, Diamond와 같은 다른 wide-bandgap 소자들에 비해 용융성장이 가능한 것으로 인해 빠른 성장속도와 낮은 생산비용이 장점이다[8].

현재, $\beta-Ga_2O_3$ 는 EFG(edge-defined film-fed growth) 방법에 의해 성장된 2인치급의 상용화 웨이퍼가 일본의 NCT(Novel Crystal Technology)사에서 판매되고 있다. EFG 방법은 기존의 Czochralski 방법, Floating Zone 방법, Vertical Bridgman 방법과 다르게 대구경화가 가능하며 성장방향을 선택하여 성장할 수 있는 장점이 있으며, 모세관현상을 통하여 melt를 상부까지 상승시킨 후 seed crystal과 접촉하여 끌어당기는 용융 성장법이다[9]. 우선, Ir 도가니에 Ga_2O_3 분말을 장입한 후 유도가열을 통해 녹는점까지 가열한다. 도가니에 배치되어 있는 잉곳 직경길이를 가지는 판상형태의 die 두 개가 특정한 간격을 두고 있으며, 두 개의 die 사이 공간인 slit을 통해 모세관 현상으로 die 상부 끝 표면까지 melt가 상승한다. 이후 seed crystal을 die 상부 표면까지 하강하여 melt와 접촉시킨 후 다시 끌어올려 성장하는 방법이다. 본 연구에서는 EFG 방법을 통해 판상 형태의 $\beta-Ga_2O_3$ 잉곳을 성장하였기 때문에 위치별로 특성의 차이를 살펴보는 것이 중요하다. 따라서 판상 형태의 잉곳을 위치별로 결정면, 결정품질, 조성 등 다양한 분석 방법을 통하여 결정 특성을 분석하여 평가하였다.

2. 실험 방법

$\beta-Ga_2O_3$ 잉곳을 성장하기 위해 우선 성장하고자 하는 방향에 맞게 seed crystal을 제작하였다. 이 실험에 사용된 seed crystal은 앞서 성장해왔던 잉곳중에 품질 좋은 잉곳으로부터 seed를 추출하였다. Seed의 결정 면은 (100)이며 성장 방향은 [010] 방향으로 추출하였으며, 성장에 사용된 seed의 크기는 길이 63 mm, 너비 5 mm, 두께 3.5 mm이다. Seed crystal을 alumina 막대와 결합 되어 있는 Ir 시드 홀더에 장착하였다. 실험에 사용한 분말은 (주)퀀타머티리얼스사의 열처리된 Ga_2O_3 분말(99.999%)을 사용했으며 준비된 Ir 도가니에 100 g 장입하였다. 성장 중의 가스 분위기는 30% Ar과 CO₂ 70%를 동시에 주입하였으며 1.1 bar의 압력으로 성장을 진행하였다. 유도가열을 통해 도가니를 가열한 후 분말이 녹는 온도까지 도달하여 용액이 되면 모세관 현상으로 die의 좁은 틈 (slit)을 통해 die 표면까지 용액이 올라오게 되고, 이 때 seed crystal을 slit까지 하강하여 성장을 진행한다. Seed를 slit 바로 위에 접촉시켜 용액에 닿은 후 전위 및 결

함밀도를 줄이기 위해 seed를 10분간 melting back 공정을 진행한 후 시딩공정을 시작하게 된다. 파워값과 플링속도를 조절하여 시딩공정을 한 후 necking - shouldering - body growth 순으로 성장공정이 진행된다.

성장된 리본 형태의 잉곳을 위치에 따른 결정 특성의 차이를 살펴보기 위하여 각 영역별로 총 8개의 10 mm X 10 mm 크기 시편을 추출하였다. 우선 잉곳의 주 면을 확인하기 위해 XRD goniometer로 theta-2theta scan을 통하여 다른 polytype이 혼합되어 있지 않은 단결정임을 확인하고 잉곳의 좌측과 우측의 결정 품질을 비교하기 위해 Rocking Curve의 FWHM 값을 측정하였다. 또한, Raman 분석을 통해 결정방향 및 불순물 유무를 확인할 수 있으며, SIMS 분석으로 불순물 농도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

위에서 언급한 바와 같이 성장에 사용된 산화갈륨 분말은 (주)퀀타머티리얼스사의 분말로 기존 습식공법 대비 품질, 원가, 생산성 측면에서 더 좋은 경쟁력을 가진 고온증발법을 이용하여 제조되었으며, 이 방법은 금속 액적을 고온에서 증발시킨 후 산소분위기 하에서 포집기를 통해 산화물을 얻는 방식이다. Figure 1은 분말을 SEM 측정 사진과 GDMS를 분석한 내용이다. 분말의 입자크기는 SEM 장비를 이용하여 4만배의 배율로 확대하여 측정하였다. 사진에서 볼 수 있듯이 평균 약 2~3 μm 의 직경으로 관찰되었고, GDMS의 분석 결과로 Al, Fe, Si 원소가 많이 포함된 것을 알 수 있다. 위 3개의 원소를 제외한 나머지 분말에 포함되어 있는 다양한 종류의 원소들 각각의 함유량은 0.1~0.5 ppmw로 적은 양이지만, Al 30.73 ppmw, Fe 11.64 ppmw, Si 6.35 ppmw으로 많은 양이 검출되었다. 성장한 잉곳의 성장률은 35 mm/h이며 body 크기는 길이 66 mm, 너비 44 mm, 두께 4 mm이다. Figure 2는 성장된 리본 형태의 잉곳 사진이며, 잉곳의 왼쪽 shoulder의 처음 부분은 다결정이 포함된 잉곳으로 성장된 것을 볼 수 있다. EFG 성장 진행중 실시간으로 모니터링으로 관찰할 수 있어 잉곳의 형태를 파악할 수는 있지만 결정 품질을 구분할 만큼의 모니터링은 불가능하기 때문에 성장 중 다결정 성장을 제어하는 것은 어렵다. 성장된 잉곳을 XRD goniometer를 이용하여 1.54 nm 파장을 갖는 Cu-K α 선으로 분석하였으며 scan 범위는 2theta 10~90°까지 측정하였다. 리본 형태의 잉곳 면방향 분석을 위해 잉곳의 좌측부분 및 우측부분 각 body 상단영역에서 1개씩의 샘플을 추출하여 분석을 진행하였다. Figure 3은 영역별 샘플 XRD 분석 결과를 나타내는데, Fig. 3(a)와 Fig. 3(b) 둘 다 XRD pattern이 동일한 것을 볼 수 있으며 모두 (100)면

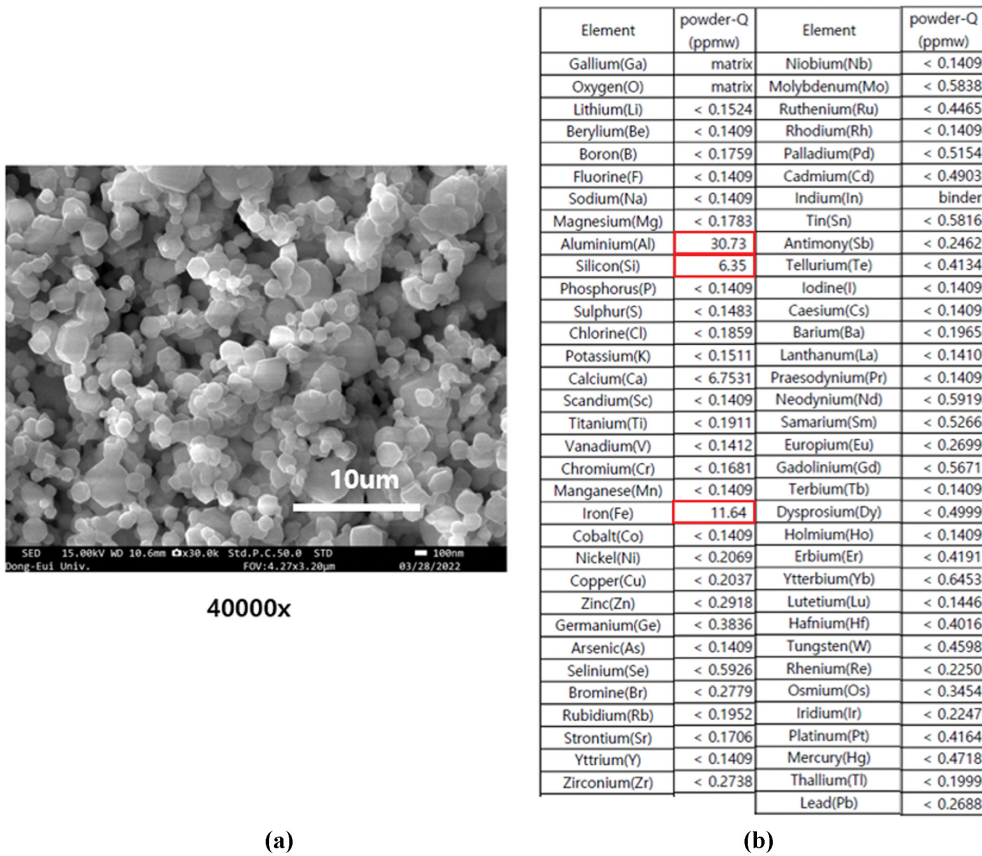


Fig. 1. Compositional analysis of starting powder for Ga₂O₃ crystal; (a) An image taken with an SEM at 40,000 magnification, (b) An image that analyzed the composition of the powder using GDMS.

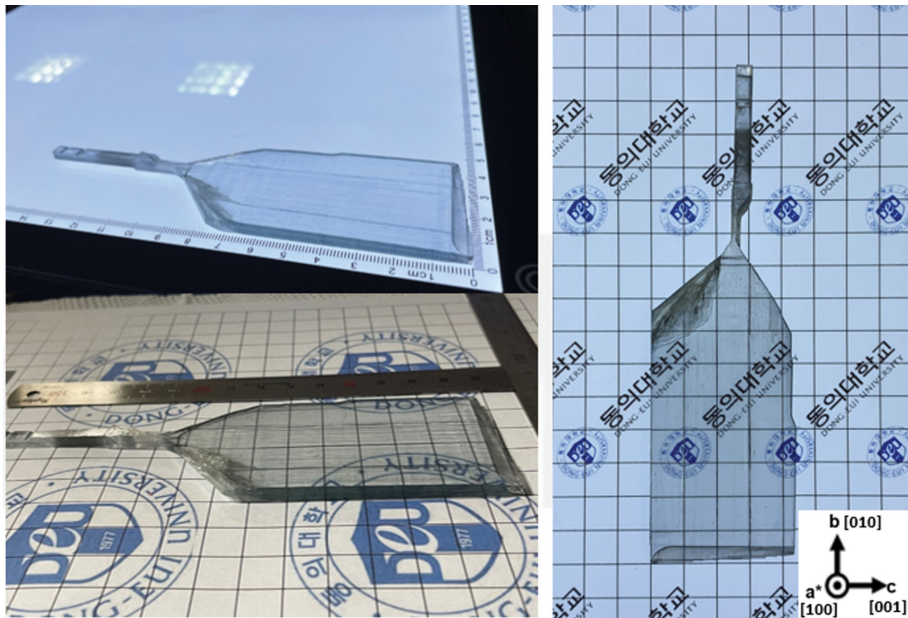


Fig. 2. β -Ga₂O₃ crystal ingots by grown EFG method.

인 것을 확인할 수 있었다. 추가로, 잉곳의 결정 품질을 분석하기 위해 Rocking curve 분석을 진행하였고, 측정된 FWHM 값을 Fig. 4에 나타내었다. 잉곳 바디 왼쪽

부분 샘플의 FWHM 값은 90 arcsec, 잉곳 우측부분의 솔더 및 바디 샘플의 경우 41 arcsec, 21 arcsec으로 각각 측정되었다. Figure 4에 보이는 것처럼 잉곳의 왼쪽

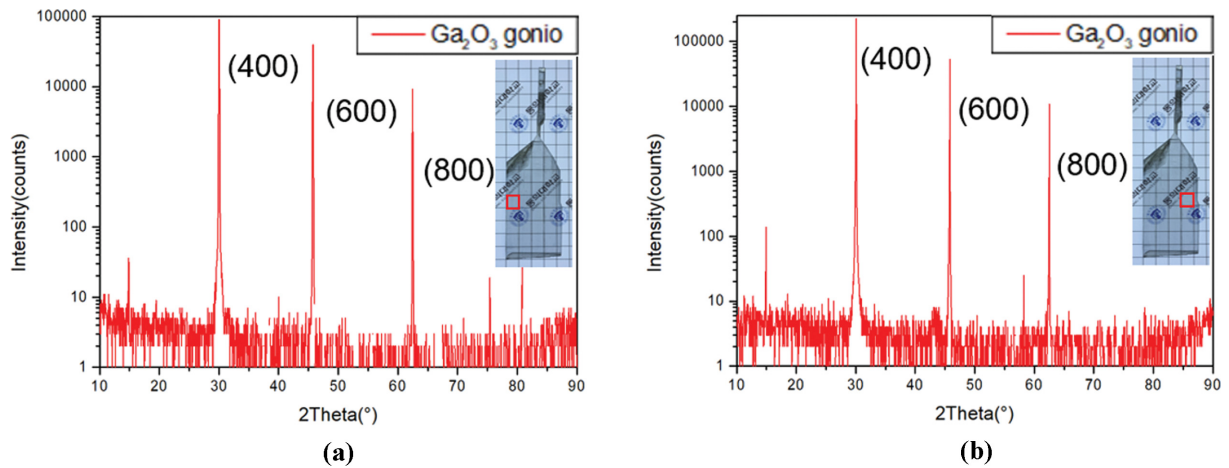


Fig. 3. Theta-2theta scan of β - Ga_2O_3 ingot; (a) Left upper part of as-grown β - Ga_2O_3 ingot, (b) Right upper part of as-grown β - Ga_2O_3 ingot.

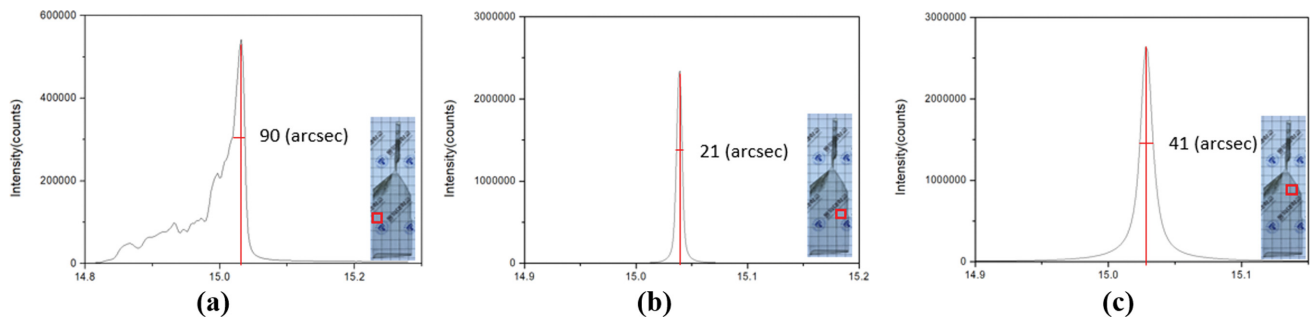


Fig. 4. Rocking curve of β - Ga_2O_3 ingot; (a) Left upper part of body region, (b) Right upper part of body region, (c) Right part of ingot's shoulder region.

부분의 경우 intensity 값이나 peak의 형태를 보면 잉곳의 오른쪽 부분보다 결정품질이 좋지 않은 것을 알 수 있으며, FWHM 값도 상대적으로 크게 분석되었다. 이 결과로부터 잉곳 오른쪽 영역의 결정질이 더 우수한 것으로 보이는데, 이 결과의 원인은 β - Ga_2O_3 단결정 성장 과정 중 shouldering 공정에서 잉곳의 왼쪽부분에 다결정이 포함되어 형성되었기 때문인 것으로 보여진다.

β - Ga_2O_3 단결정의 결정방향에 따른 결정성을 확인하기 위해 Raman spectroscopy 분석을 실시하였다. 위 방법과 마찬가지로 잉곳의 왼쪽 영역과 오른쪽 영역의 시편을 추출하여 비교 분석을 하였다. Figure 5에는 분석을 진행한 잉곳의 위치와 Raman 분석 결과를 나타내었다. β - Ga_2O_3 잉곳이 (100) 면으로 성장된 것을 알 수 있으며 전체적으로 Fe와 Si가 도핑된 스펙트럼과 유사한 결과로 보인다[10]. 도핑이 전혀 되지 않은 UID(Unintentionally Doping) 시편의 Raman spectrum과 비교했을 때 Fe이나 Si이 도핑된 경우 113.6 및 475 wavenumber 부근에 새로운 peaks가 나타난다[11]. 하지만 Fe와 Si이 도핑된 경우의 Raman peak pattern이 비슷하여 명확하게 판단하기는 어렵다. 본 연구에서 성장한 단결정의 경우 Fe

도핑으로 생각할 수 있는 이유는 성장에 사용된 분말에 기본적으로 Fe 함량이 높았고, Si 원소가 첨가된 경우는 성장시 내화물의 보온용 덮개 섬유에 함유 되어있는 Si 성분이나 성장에 사용된 분말에 마찬가지로 Si의 함량이 높아 단결정 성장 중에 잉곳 내부에 포함된 것으로 보인다. n-type 도핑의 경우 잉곳이 푸른색을 띠는데 본 실험결과에서도 잉곳이 푸른색을 보이는 이유를 Si 첨가로 설명할 수 있다. 또한 이러한 불순물 원소들로 인해 잉곳 내부에 잔류응력이 생겨 peak가 어느 정도 shift된 것으로 보여진다.

Raman 분석을 토대로 불순물의 정량적 함유량을 파악하기 위해 SIMS 분석도 추가적으로 진행하였다. 우선 분말에 많이 함유 되어있는 Al 및 Fe과 주요 n-type 도펀트인 Si, Sn 그리고 도가니 성분인 Ir 총 5개의 원소를 분석하였다. 한국기초과학지원연구원(KBSI) 부산센터의 이차이온질량분석기(ims-6f)를 활용하여 β - Ga_2O_3 내 5개의 원소를 분석하였다. Fe와 Sn은 ion implantation을 통해 제작한 표준시료를 측정하여 정량화 값을 얻었고, 나머지 Al, Si, Ir은 문헌의 상대감도인자(Relative Sensitivity Factor)를 적용하여 정량화 값을 얻었다. Figure 6과 Table 1

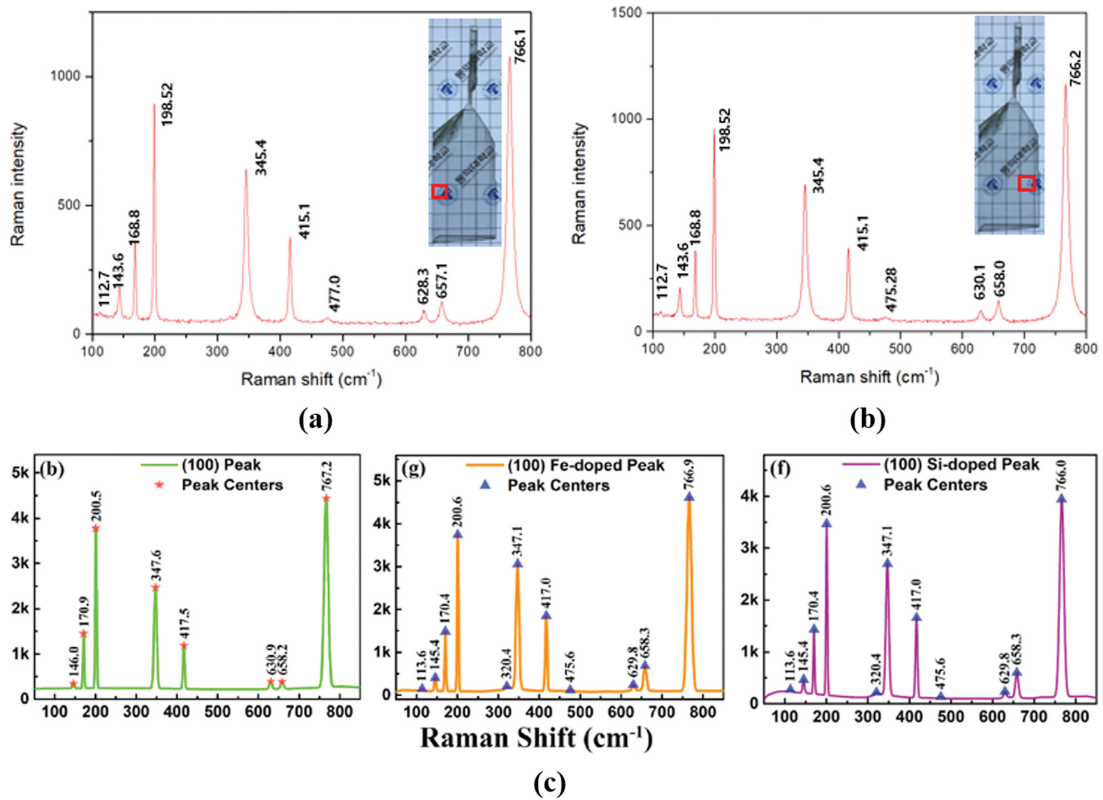


Fig. 5. Raman spectrum analysis of As-grown Ga₂O₃ ingot; (a) Left middle part of body region, (b) Right middle part of body region, (c) Ref. Ga₂O₃ single crystal doped and un-doped [10].

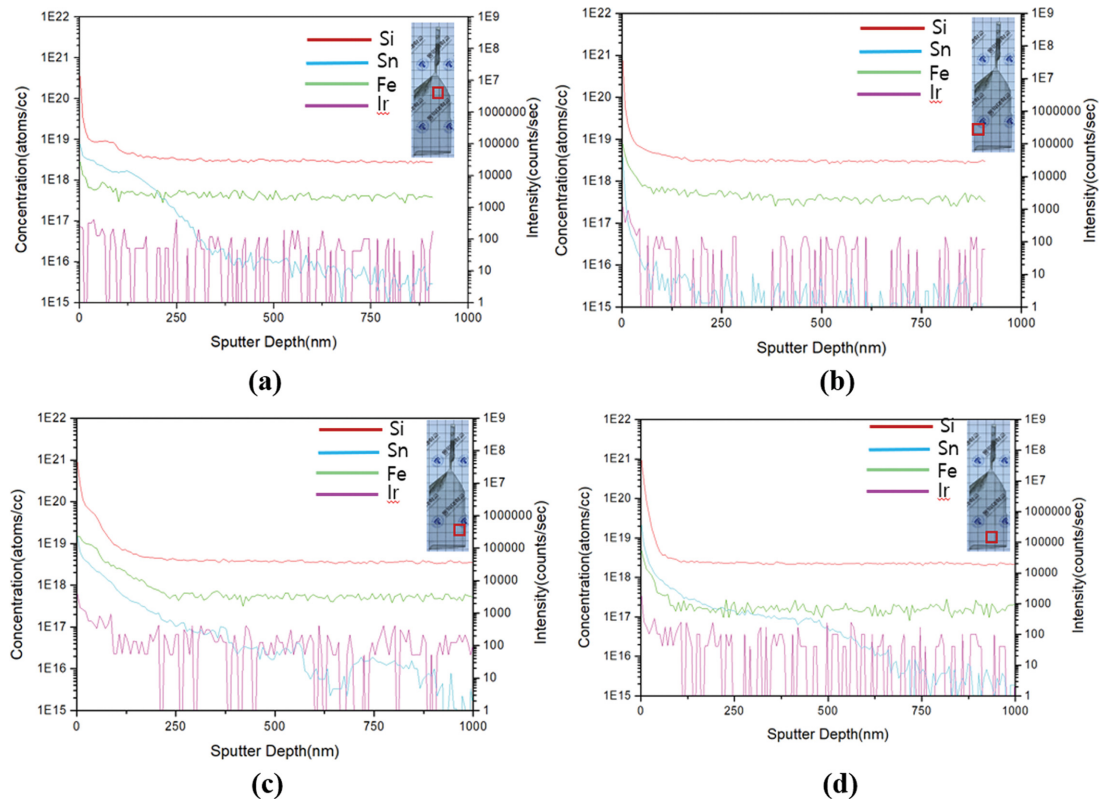


Fig. 6. Impurities concentration in Ga₂O₃ crystal by SIMS analysis (KBSI at Busan center); (a) Right part of ingot's shoulder region, (b) Left bottom part of body region, (c) Right bottom part of body region, (d) Middle bottom part of body region.

Table 1
Concentration values for each element in SIMS analysis

Sample	Concentration (atoms/cm ³) [Average @ 700 nm~900 nm Depth]				
	Al	Si	Fe	Sn	Ir
A) Right part of ingot's shoulder region	2.24e17	2.82e18	4.02e17	4.24e15	<1.00e16
B) Left bottom part of body region	2.18e17	2.95e18	3.80e17	1.79e15	<1.00e16
C) Right bottom part of body region	1.97e17	3.53e18	5.13e17	1.61e15	3.32e16
D) Middle bottom part of body region	2.21e17	2.20e18	1.74e17	2.16e15	<1.00e16

에 SIMS 분석 그래프와 깊이에 따른 함유량을 나타내었다. 우선 가장 많이 검출된 원소는 Si 성분이다. Si의 경우 분말에 포함된 양으로 보았을 때 Al이나 Fe보다는 적은 양으로 함유되어 있지만 앞에서도 언급했듯이 보온용 섬유와 분말에 포함된 Si으로 인하여 잉곳에 가장 많이 함유된 것으로 예상된다. 또한, Al과 Fe은 분말에 가장 많이 함유 되어있는 원소이며, Sn 또한 이 두 원소보다는 적은 양이었지만 분말에 포함된 불순물이 잉곳 성장에도 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 이를 보았을 때 un-doped 잉곳을 성장하기 위해서는 고순도의 분말이 필요하다는 것을 의미한다. 마지막으로, Ir의 경우 도가니로부터 산화되어 소량이 잉곳에 포함되는 것으로 보여진다.

4. 결 론

본 연구에서는 EFG 방법으로 β -Ga₂O₃ 단결정 리본 형태의 잉곳을 성공적으로 얻을 수 있었다. 성장된 잉곳의 영역별 특성 분석을 하였으며 seed crystal과 동일한 주면이 (100)인 단결정을 얻게 되었다. XRD goniometer 분석을 통해서도 잉곳 좌측 및 우측에서 (100)으로 분석이 되었다. 결정 품질을 분석하기 위해 Rocking curve를 측정한 결과 잉곳 좌측부분 시편의 경우 FWHM 값이 90 arcsec, 잉곳 우측부분의 솔더 및 잉곳 시편의 경우 41 arcsec, 21 arcsec로 각각 측정되었으며 이는 전체적으로 잉곳의 우측 부분이 더 좋은 결정질을 갖는 것으로 알 수 있다. Raman 및 SIMS 분석을 통하여 Fe, Si, Sn 등의 불순물을 확인하였다. 본 연구를 통해 잉곳의 전체 위치별로 결정 특성이 차이가 있음을 알 수 있었고 추후 판상 형태의 리본 전체 결정 품질을 향상시키고, 균일한 특성을 얻기 위해서는 좀더 성장 공정을 최적화하고 결정 내부에 불순물의 함량을 억제해야 할 것으로 보여진다.

감사의 글

이 연구는 2022년 교육부의 재원으로 한국기초과학

원연구원 국가연구시설장비진흥센터의 지원(No. 2019R1A6C1010045)과 2022년 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원(P0012451, 2022년 산업혁신인재성장지원사업) 및 대한민국 교육부(NRF-2021M3H4A3A01061782)가 지원하는 한국연구재단(NRF)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

- [1] J.Y. Tsao, S. Chowdhury, M.A. Hollis, D. Jena, N.M. Johnson, K.A. Jones, R.J. Kaplar, S. Rajan, C.G. Van de Walle, E. Bellotti, C.L. Chua, R. Collazo, M.E. Coltrin, J.A. Cooper, K.R. Evans, S. Graham, T.A. Grotjohn, E.R. Heller, M. Higashiwaki, M.S. Islam, P.W. Juodawlkis, M.A. Khan, A.D. Koehler, J.H. Leach, U.K. Mishra, R.J. Nemanich, R.C.N. Pilawa-Podgurski, J.B. Shealy, Z. Sitar, M.J. Tadjer, A.F. Witulski, M. Wraback and J.A. Simmons, "Ultrawide-bandgap semiconductors: research opportunities and challenges", *Adv. Electron. Mater.* 4 (2018) 1600501.
- [2] M. Higashiwaki and G.H. Jessen, "Guest Editorial: The dawn of gallium oxide microelectronics", *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018) 060401.
- [3] M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Kamimura, M. Hoi Wong, D. Krishnamurthy, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, "Depletion-mode Ga₂O₃ metal-oxide-semiconductor field-effect transistors on β -Ga₂O₃ (010) substrates and temperature dependence of their device characteristics", *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 123511.
- [4] T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda and M. Higashiwaki, "Valence band ordering in β -Ga₂O₃ studied by polarized transmittance and reflectance spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 112601.
- [5] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, "Development of gallium oxide power devices", *Phys. Status Solidi (a)* 211 (2014) 21.
- [6] R. Roy, V.G. Hill and E.F. Osborn, "Polymorphism of Ga₂O₃ and the system Ga₂O₃-H₂O", *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 719.
- [7] D. Guo, Q. Guo, Z. Chen, Z. Wu, P. Li and W. Tang, "Review of Ga₂O₃-based optoelectronic devices", *Mater. Today Phys.* 11 (2019) 100157.
- [8] H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa and Y. Yaguchi, "Growth of β -Ga₂O₃ single crystals by the edge-defined, film fed growth method", *Jpn.*

- J. Appl. Phys. 47 (2008) 8506.
- [9] H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa and Y. Yaguchi, "Growth of β -Ga₂O₃ single crystals by the edge-defined, film fed growth method", Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 8506.
- [10] K. Zhang, Z. Xu, S. Zhang, H. Wang, H. Cheng, J. Hao, J. Wu and F. Fang, "Raman and photoluminescence properties of un-/ion-doped β -Ga₂O₃ single-crystals prepared by edge-defined film-fed growth method", Physica B Condens. Matter 600 (2021) 412624.
- [11] D. Dohy, G. Lucazeau and A. Revcolevschi, "Raman spectra and valence force field of single-crystalline β -Ga₂O₃", J. Solid State Chem. 45 (1982) 180.