

유기 금속 화학 증착법(MOCVD)의 희석된 SiH₄을 활용한 Si-Doped β-Ga₂O₃ 에피 성장

김형운^{1,2} · 김선재^{1,3} · 천현우^{1,4} · 이재형¹ · 전대우¹ · 박지현^{1†}

¹한국세라믹기술원 디스플레이소재센터, ²고려대학교 신소재공학과, ³한국항공대학교 신소재공학과,
⁴부산대학교 나노메카트로닉스공학과

Growth of Si-Doped β-Ga₂O₃ Epi-Layer by Metal Organic Chemical Vapor Deposition Using Diluted SiH₄

Hyeong-Yun Kim^{1,2}, Sunjae Kim^{1,3}, Hyeon-U Cheon^{1,4}, Jae-Hyeong Lee¹,
Dae-Woo Jeon¹, and Ji-Hyeon Park^{1†}

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

²Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

³Department of Materials Science and Engineering, Korea Aerospace University, Goyang 10540, Republic of Korea

⁴Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

(Received October 9, 2023 : Revised November 22, 2023 : Accepted November 22, 2023)

Abstract β-Ga₂O₃ has become the focus of considerable attention as an ultra-wide bandgap semiconductor following the successful development of bulk single crystals using the melt growth method. Accordingly, homoepitaxy studies, where the interface between the substrate and the epilayer is not problematic, have become mainstream and many results have been published. However, because the cost of homo-substrates is high, research is still mainly at the laboratory level and has not yet been scaled up to commercialization. To overcome this problem, many researchers are trying to grow high quality Ga₂O₃ epilayers on hetero-substrates. We used diluted SiH₄ gas to control the doping concentration during the heteroepitaxial growth of β-Ga₂O₃ on c-plane sapphire using metal organic chemical vapor deposition (MOCVD). Despite the high level of defect density inside the grown β-Ga₂O₃ epilayer due to the aggregation of random rotated domains, the carrier concentration could be controlled from 1×10^{19} to 1×10^{16} cm⁻³ by diluting the SiH₄ gas concentration. This study indicates that β-Ga₂O₃ hetero-epitaxy has similar potential to homo-epitaxy and is expected to accelerate the commercialization of β-Ga₂O₃ applications with the advantage of low substrate cost.

Key words β-Ga₂O₃, metal organic chemical vapor deposition, hetero epitaxy, doping.

1. 서 론

그 동안 반도체 산업은 실리콘 기반 반도체 기술을 기반으로 소재 및 소자 가공 기술의 성능이 비약적으로 향상되었다. 하지만 실리콘 기반 기술의 소재적 기술 한계에 도달함에 따라 새로운 소재 및 기술 개발이 요구된다. 특히

전력 반도체 분야에서는 실리콘 소재가 가지는 1.1 eV의 좁은 밴드갭 특성 때문에 고전력 분야의 활용에서 극명한 한계를 보이고 있다. 따라서 이러한 한계를 극복할 수 있는 초광대역 밴드갭 소재인 SiC, GaN, diamond 그리고 Ga₂O₃ 등에 대한 관심이 높아지고 있다.¹⁾ 그 중 Ga₂O₃는 용융성장법을 이용하여 단결정 기판이 상용화됨에 따라

[†]Corresponding author

E-Mail : jhp5511@kicet.re.kr (J.-H. Park, KICET)

© Materials Research Society of Korea, 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.

수많은 연구 결과가 이루어지고 가장 주목받는 소재로 떠오르고 있다.

초광대역 밴드갭 소재 중 하나인 Ga_2O_3 는 α -, β -, γ -, δ -, ϵ - 그리고 κ -의 여러 동질상이 존재한다.²⁾ 이 중 β - Ga_2O_3 는 $a = 1.223 \text{ nm}$, $b = 0.304 \text{ nm}$, $c = 0.580 \text{ nm}$ 그리고 $\beta = 103.7^\circ$ 의 단사정 구조로, a 축 방향으로 긴 형태의 격자 구조를 갖는다.³⁾ 또한 열적으로 가장 안정한 상으로 용융 대면적 잉곳 성장이 가능하며, 고온 및 고전압의 극한 환경에서 사용하기 적합하다. 또한 넓은 밴드갭($\sim 4.9 \text{ eV}$)으로 높은 항복전압($\sim 8 \text{ MV/cm}$)이 기대되며, 높은 Baliga 성능지수(3444)를 가지는 반도체 소재이다.^{4,6)} 앞서 설명한 바와 같이 β - Ga_2O_3 는 용융성장법을 활용하여 동종기판을 성장할 수 있으며, 주로 floating zone,⁷⁾ czochralski,⁸⁾ 그리고 edge-defined film-fed growth (EFG)⁹⁾ 등이 사용된다.

이렇게 성장된 β - Ga_2O_3 기판 위에 에피택시(epitaxy)를 성장하여 다양한 응용 분야로 연구되고 있다. β - Ga_2O_3 에피층을 성장하는 장비로는 분자 빔 에피택시(molecular beam epitaxy, MBE),¹⁰⁾ 수화기상증착에피택시(halide vapor phase epitaxy, HVPE),¹¹⁾ 유기금속화학증착법(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)¹²⁾ 등이 있다. MBE는 고진공 장비로 원자 단위의 정확도를 가지며 성장된 박막의 특성이 우수하지만, 에피층의 성장률이 매우 낮고 고가의 장비이기 때문에 상용화에 어려움이 있으며, HVPE는 상압 장비로 장비 구조가 단순하고 에피 성장 속도가 빠르지만 그로 인해 정교한 에피층의 제어가 어려운 단점이 있다. 반면 MOCVD는 진공 장비로 불순물의 유입이 적고 MBE 보다 빠른 속도로 성장이 가능하며, 정밀한 에피층의 제어 역시 가능한 장점을 가지고 있어 현재까지 상용화에 가장 가까운 기술로 평가되고 있다.

최근까지도 β - Ga_2O_3 에피택시는 동종기판을 활용한 동종 에피층 성장이 그 연구의 주를 이루고 있지만, 동종기판의 높은 가격으로 인하여 연구개발의 속도가 늦어지고 있는 현실에 부딪히고 있다. 이에 본 연구에서는 동종기판 대신 상대적으로 저렴한 c -plane 사파이어 기판을 활용하여 Si이 도핑된 β - Ga_2O_3 에피층을 성장하고 그에 따른 특성과 향후 이중성장 기술에 대한 잠재력을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

MOCVD 성장법을 이용하여 2인치 c -plane 사파이어 기판 위에 β - Ga_2O_3 에피층을 성장시켰다. 기판이 위치한 서셉터는 유도가열방식으로 가열되며 성장 온도는 고온계를 이용하여 측정하였다. Triethylgallium (TEGa)가 gallium

전구체로 사용되었고, O_2 가스(5 N, 99.999 %)가 oxygen 전구체로 사용되었다. TEGa는 항온수조를 통하여 20°C 의 온도를 유지하였으며 캐리어 가스로 Ar 가스(5 N, 99.999 %)가 사용되었다. n-type β - Ga_2O_3 에피 성장을 위한 도핑 가스로는 SiH_4 가스(30 ppm)가 사용되었다. 성장 온도와 압력은 각각 810°C , 30 Torr로 설정하였으며, 캐리어 가스의 총량은 $1,700 \text{ sccm}$ 으로 고정하였다. 성장된 β - Ga_2O_3 에피층의 Si 도핑 농도 조절을 위해 SiH_4 가스를 Ar 가스로 희석시켜 공급하였으며, 그 농도를 0.8~100 %까지 조절하였다.

성장된 β - Ga_2O_3 샘플의 표면은 광학 현미경(optical microscope, OM)으로 관찰하였고, 샘플의 결정학적 특성을 분석하기 위해 고해상도 X-선 회절 분석법(high resolution X-ray diffraction, HR-XRD)을 실시하였다. 또한 전기적 특성을 분석하기 위하여 홀-효과 측정(hall-effect measurement)을 이용하였으며, 광학적 특성 분석을 위해 자외선-가시광선 분광기(UV-visible spectrometer, UV-vis)로 투과율을 측정하고 이를 활용하여 광학적 밴드갭을 추출하였다.

3. 결과 및 고찰

SiH_4 가스의 농도를 달리하여 2인치 사파이어 기판위에 성장한 β - Ga_2O_3 에피층의 샘플 사진과 OM이미지를 Fig. 1에 나타냈다. SiH_4 가스의 농도는 Ar 가스의 유량에 따라 (b) 100 %, (c) 50 %, (d) 33 %, (e) 17 %, (f) 9 %, (g) 1.5 % 그리고 (h) 0.8 %로 조절되었다. 모든 샘플은 육안으로 관찰하였을 때, 표면에 파우더가 없는 경면으로 성장한 것을 확인할 수 있었고 OM 관찰 시에도 특이할 만한 크랙이나 표면 결함이 관찰되지 않았다. 결과적으로 β - Ga_2O_3 에피층은 SiH_4 가스의 농도 변화에 따라 거시적인 변화 없이 평탄한 표면이 관찰되었다.

Fig. 2(a)는 SiH_4 가스 농도에 따른 β - Ga_2O_3 에피층의 HR-XRD 측정 결과를 보여주고 있다. 모든 샘플은 41.68° 의 (0006) 사파이어 피크와 (-201) β - Ga_2O_3 면족에 대한 (-201), (-402) 그리고 (-603) 피크가 나타난다. 측정된 피크의 위치는 JCPDS card (01-076-0573)와 비교하였을 때, (-603) β - Ga_2O_3 피크를 기준으로 최대 0.312° 좌측으로 천이 되었음을 확인할 수 있다. 따라서 사파이어 기판 위에 β - Ga_2O_3 에피층 성장 시 격자 상수와 열팽창 계수 차이 등으로 인해 압축 응력 하에 있음을 알 수 있다.¹³⁾

Fig. 2(b)는 c -plane 사파이어 위에 β - Ga_2O_3 의 비대칭면에 해당하는 (-401) 면에 대한 phi scan 결과를 나타낸 것이다. 모든 샘플에서 60° 간격의 피크가 관찰된다. 이는 커런

덤 구조를 가지는 c-plane 사파이어 기판과 단사정 구조를 가지는 β-Ga₂O₃의 대칭성으로 인해 에피층 내 6개의 방향으로 무작위로 회전된 도메인이 존재함을 의미한다.^{14,15} Fig. 2(b, c)에서 (-401) β-Ga₂O₃의 회전된 도메인은 c-plane 사파이어의 (104) 면과 평행하거나, 정확히 거울면에 위치하고 있음을 확인할 수 있다. 다시 말하자면, 성장된 β-Ga₂O₃에피층은 도메인의 집합체로 성장되고 이러한 에피

층 내부의 무작위 회전된 도메인들은 다양한 내부 결함을 야기시켜 결정 품질을 저하시키는 원인이 된다.¹⁶ 성장한 β-Ga₂O₃ 에피의 결정성을 평가하기 위해 대칭면에 해당하는 (-402) 면에 대한 rocking curve 측정 결과, SiH₄ 가스 농도와 상관없이 약 ~2.6°의 반치폭을 가지고 있음을 관찰하였다.

Fig. 3은 SiH₄ 가스의 농도를 달리하여 성장한 Si 도핑된

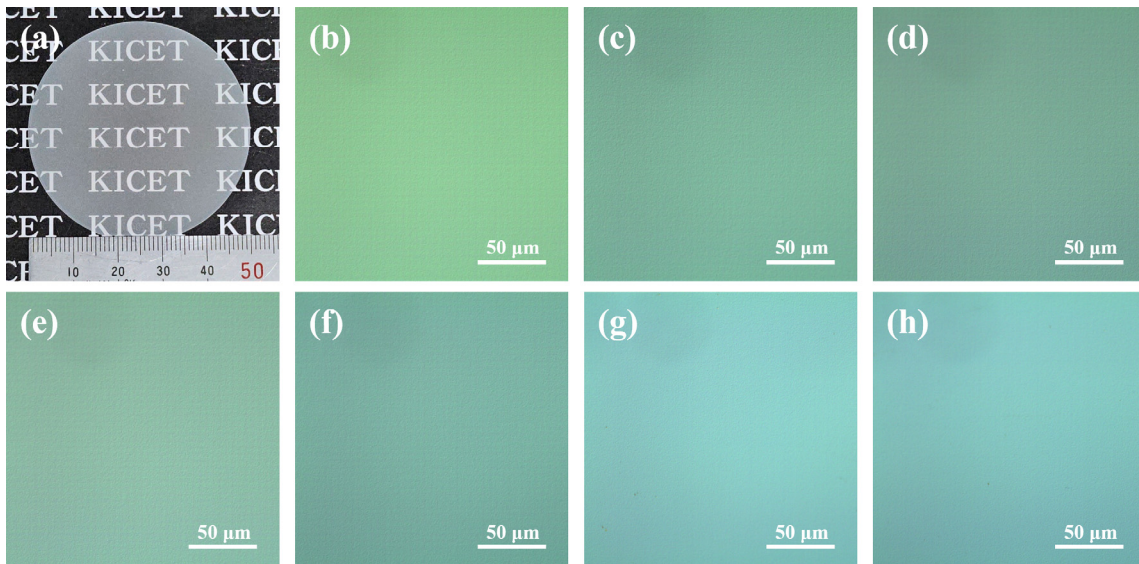


Fig. 1. (a) Photograph of β-Ga₂O₃ epilayer on 2 inch c-plane sapphire and (b)-(h) optical images of β-Ga₂O₃ epilayer depend on SiH₄ gas concentration. (b) 100 %, (c) 50 %, (d) 33 %, (e) 17 %, (f) 9 %, (g) 1.5 % and (h) 0.8 %.

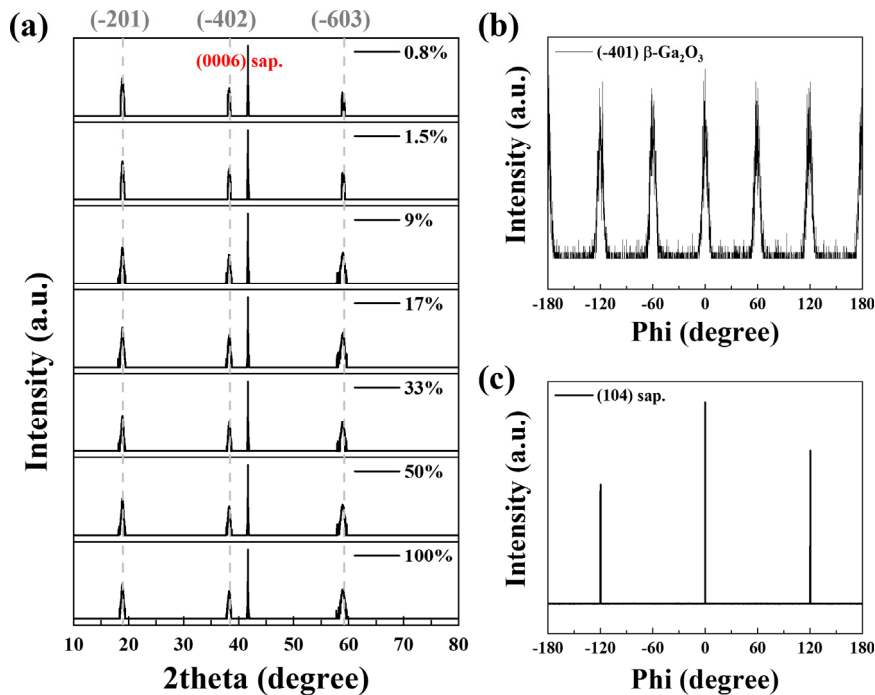


Fig. 2. XRD profiles of β-Ga₂O₃ epilayer depend on SiH₄ gas concentration. (a) 2 theta scan, (b) phi scan for (-401) plane. (c) phi scan for (104) plane of c-plane sapphire.

β -Ga₂O₃(이하 β -Ga₂O₃:Si) 에피층의 홀-효과 측정 결과이다. Fig. 3(a)에서 SiH₄ 가스의 농도가 감소함에 따라 캐리어 농도가 감소하고 있으며, 실제 측정된 캐리어 농도(흑색)와 SiH₄ 가스의 농도 값에 기반한 예상 캐리어 농도(적색)가 유사한 경향성을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 3(b)에서 β -Ga₂O₃:Si 에피층의 낮은 모빌리티 값은 전자의 산란에 의한 영향보다는 이중 기판을 이용한 에피층 성장 시 무작위로 회전된 도메인의 존재와 rocking curve 측정 시 나타나는 넓은 반치폭 값에 기인한 많은 결함 밀도에 의한 것으로 판단된다. Fig. 3(c)에서 SiH₄ 가스의 농도가 감소함에 따라 캐리어 농도가 감소하고, 저항이 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 4(a)는 UV-vis를 이용한 각 샘플의 투과율 측정 결과를 보여준다. 모든 샘플은 가시광선 영역에서 80 % 이상의 높은 투과율을 보여주고 있다. 또한 약 260 nm 이하의 파장에서 투과율이 급격히 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 측정된 투과율 값으로 Tauc plot을 통해 광학적 밴드갭을 계산하여 캐리어 농도 값의 변화에 따른 밴드갭의 변화를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 계산된 밴드갭은 4.73~4.8

eV로 계산되며, SiH₄ 가스의 농도가 증가함에 따라 밴드갭이 증가하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 도핑된 반도체에 발생하는 Burstein-Moss 밴드 필링 효과에 의한 것으로, 전자가 직접 밴드갭을 통해 여기(excitation)할 때 필요한 광자에너지가 높아져 광학적 밴드갭이 증가하는 현상으로 알려져 있다.^{17,18)}

4. 결 론

MOCVD를 이용해 2인치 c-plane 사파이어 기판 위에 정면의 β -Ga₂O₃:Si 에피층을 성공적으로 성장하였으며, 회전된 도메인에 의한 높은 결함 밀도에도 불구하고, Si 도핑 가스의 농도를 조절함으로써 에피층의 정밀한 캐리어 농도 제어가 가능하였다. 도핑 가스의 농도에 따라 캐리어 농도는 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 까지 조절되었으며, 연구에서 다른 사파이어 기판을 활용한 β -Ga₂O₃:Si 에피층 이중 성장 기술은 단순히 Si 도핑 제어기술 개발에 그치지 않고 사파이어 기판을 활용하여 이중성장 기술에 대한 높은 잠재력을 보임으로써 동종 에피층 성장 기술과 함께

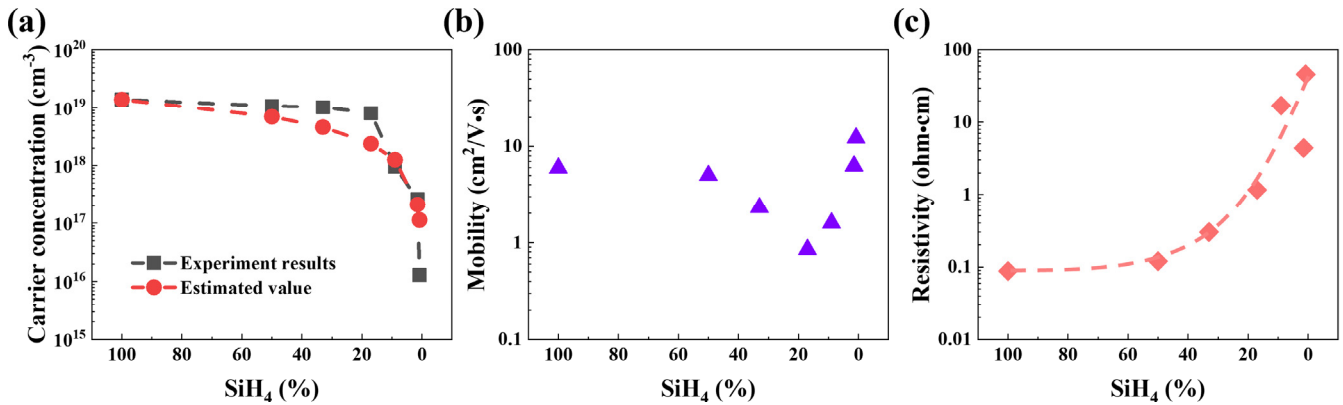


Fig. 3. Hall-effect measurement results of β -Ga₂O₃:Si epilayer grown with different SiH₄ gas concentrations. (a) carrier concentrations, (b) mobility and (c) resistivity.

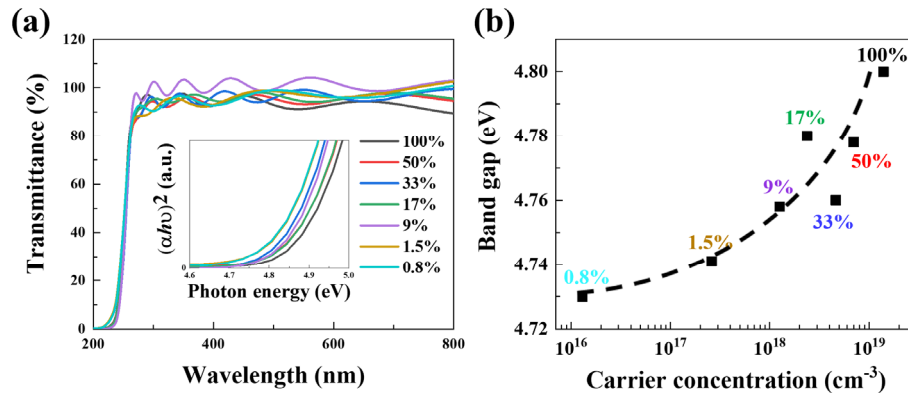


Fig. 4. UV transmittance spectrum [Inset: a Tauc plot for optical bandgap (eV) extraction], (b) Carrier concentration versus bandgap graph.

Ga₂O₃ 소재 기술 개발의 새로운 활력을 제공하고자 한다.

Acknowledgement

This work was supported by Korea Research Institute for defense Technology planning and advancement (KRIT) grant funded by the Korea government (Defense Acquisition Program Administration, DAPA) (KRIT-CT-22-046, Oxide semiconductor based High current Thyristor Research Laboratory, 2023).

The samples were analyzed by X-ray diffraction (EMPY REAN/Malvern Panalytical) at the Core Research Center for Energy Convergence at Chonnam National University.

References

1. J. Millan, P. Godignon, X. Perpina, A. Perez-Tomas and J. Rebollo, IEEE Trans. Power Electron., **29**, 2155 (2013).
2. M. bosì, P. Mazzolini, L. Seravalli and R. Fornari, J. Mater. Chem. C, **8**, 10975 (2020).
3. S. Geller, J. Chem. Phys., **33**, 676 (1960).
4. S. Nakagomi and Y. Kokubun, J. Cryst. Growth, **349**, 12 (2012).
5. Z. Feng, Y. Cai, G. Yan, Z. Hu, K. Dang, Y. Zhang, Z. Lu, H. Cheng, X. Lian, Y. Xu, C. Zhang, Q. Feng, H. Zhou, J. Zhang and Y. Hao, Phys. Status Solidi A, **216**, 1900421 (2019).
6. M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, Semicond. Sci. Technol., **31**, 034001 (2016).
7. M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami and Y. Kumagai, J. Phys. D, **50**, 333002 (2017).
8. Z. Galazka, S. Ganschow, P. Seyidov, K. Irmscher, M. Pietsch, T. S. Chou, S. B. Anooz, R. Grueneberg, A. Popp, A. Dittmar, A. Kwasniewski, M. Suendermann, D. Klimm, T. Straubinger, T. Schroeder and M. Bick-ermann, Appl. Phys. Lett., **120**, 152101 (2022).
9. A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui and S. Yamakoshi. Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 1202A2 (2016).
10. P. Vogt and O. Bierwagen, Appl. Phys. Lett., **108**, 072101 (2016).
11. H. Murakami, K. Nomura, K. Goto, K. Sasaki, K. Kawara, Q. T. Thieu, R. Togashi, Y. Kumagai, M. Higashiwaki, A. Kuramata, S. Yamakoshi, B. Monemar and A. Koukitu, Appl. Phys. Express, **8**, 015503 (2014).
12. G. Wagner, M. Baldini, D. Gogova, M. Schmidbauer, R. Schewski, M. Albrecht, Z. Galazka, D. Klimm and R. Fornari, Phys. Status Solidi A, **211**, 27 (2014).
13. K. D. Leedy, K. D. Chabak, V. Vasilyev, D. C. Look, J. J. Boeckl, J. L. Brown, S. E. Tetlak, A. J. Green, N. A. Moser, A. Crespo, D. B. Thomson, R. C. Fitch, J. P. McCandless and G. H. Jessen, Appl. Phys. Lett., **111**, 012103 (2017).
14. S. Rafique, L. Han, A. T. Neal, S. Mou, J. Boeckl and H. Zhao, Phys. Status Solidi A, **215**, 1700467 (2018).
15. W. Xu, J. Shi, Y. Li, X. Xiu, S. Ding, Z. Xie, T. Tao, P. Chen, B. Liu, R. Zhang and Y. Zheng, Mater. Lett., **289**, 129411 (2021).
16. D. Seo, S. Kim, H. Kim, D. Jeon, J. Park and W. Hwang, Cryst. Growth Des., **23**, 7090 (2023).
17. J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, Y. Z. Zhang, L. P. Zhu, H. P. He and B. H. Zhao, J. Appl. Phys., **101**, 083705 (2007).
18. S. Arab, M. Yao, C. Zhou, P. D. Dapkus and S. B. Cronin, Appl. Phys. Lett., **108**, 182106 (2016).

<저자소개>

김형윤

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터 학생연구원
고려대학교 신소재공학과 학생

김선재

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터 연수연구원
한국항공대학교 신소재공학과 학생

천현우

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터 연수연구원
부산대학교 나노메카트로닉스공학과 학생

이재형

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터 인턴연구원

전대우

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터 책임연구원

박지현

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터 선임연구원