

열화학 기상 증착법을 이용한 베타갈륨옥사이드 나노구조 증착

정민경
국방기술품질원 AI·사이버팀

Deposition of β -Ga₂O₃ Nano structures by using Thermal Chemical Vapor Deposition

Min-Kyung Jeong
Division of AI·Cyber, Defense Agency for Technology and Quality

요약 4차 산업혁명 이후 세계 각국에서 첨단 무기체계의 발전이 가속화되면서 전력 반도체와 고감도 센서에 대한 수요가 급증하고 있다. 특히 전력반도체는 고출력을 요구하는 군사용 레이더, 고주파용 통신시스템 등 군사적, 산업적으로 그 활용도가 높아 세계 각국에서 관련 분야에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 전력반도체의 핵심요소는 고온, 고압의 환경에 견딜 수 있는 큰 밴드갭 에너지를 가지는 재료를 활용하는 것이다. 이 중에서도 베타갈륨옥사이드는 단상정계의 안정한 결정구조와 큰 밴드갭 에너지를 가진 물질로 최근 급증하고 있는 전력 반도체와 고감도 센서 시장에서 활용 가치가 높은 물질이다. 하지만 소형화 과정이 복잡하여 비용적 문제가 발생한다. 본 연구에서는 비교적 저렴하고 간단하게 소형화 구조 증착이 가능한 열화학 기상 증착법을 이용하여 베타 갈륨옥사이드 나노 구조를 증착하였다. SiO₂ 기판위에 약 10nm 두께의 촉매층 Ag 박막을 증착하여 베타 갈륨옥사이드 나노 구조 형성을 촉진했고 공정 분위기는 10 sccm의 N₂ 분위기에서 1시간 동안 진행하였다. 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C 각각 다른 온도에서 증착된 시편의 SEM 분석 결과 나노 구조 형성이 관측되지 않은 700°C를 제외한 모든 온도 영역에서 Crystal rod가 Main 구조로 형성되었다. 온도가 증가함에 따라 800°C 영역부터는 Whisker-shaped particle 구조가 Sub 구조로 나타났고 900°C와 1000°C에서는 Nanowire 구조의 Sub 구조 형성도 추가적으로 확인할 수 있었다. 또한 EDS mapping 분석을 통해 증착된 3가지 나노 구조가 모두 Ga, O, Ag 원소로 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 본 연구의 결과물을 레이더 등 고출력 전력증폭 소자 개발에 적용한다면 비교적 저렴한 비용과 간단한 공정으로 합성이 가능한 송수신 모듈을 제작할 수 있을 것이다. 또한, 소형, 경량화가 필요한 타일형 송수신 모듈의 패키징 기술을 개발에 적용한다면 휴대용 단말기, 군사용 초소형 드론 회로 설계에도 활용 가능할 것으로 기대된다.

Abstract Demand for power semiconductors and high-sensitivity sensors is rapidly increasing as the development of advanced weapon systems accelerates worldwide. Military radar and high-frequency communication systems have high power requirements, and this has led to intense research in related fields in many countries. Power semiconductors and sensors have large bandgap energies and can tolerate high temperature and pressure environments. In particular, β -Ga₂O₃ is a stable material with a monoclinic structure and a large bandgap energy and has attracted attention in the rapidly growing power semiconductor and high-sensitivity sensor markets. In this study, β -Ga₂O₃ nanostructures were produced cheaply by chemical vapor deposition (CVD). A silver film of thickness ~10 nm was deposited on a SiO₂ substrate to promote the formation of β -Ga₂O₃ nanostructures, which were produced over 1 hour in a 10 sccm N₂ atmosphere. SEM analysis of specimens produced at 800, 900, or 1000°C, but not at 700°C, showed nano Ga₂O₃ rods were formed. On increasing CVD temperatures above 800°C, whisker-shaped substructures appeared, and at 900 and 1000°C nanowire substructures were also observed. EDS mapping analysis confirmed that all three nanostructure types were composed of Ga, O, and Ag.

Keywords : Thermal Chemical Vapor Deposition, β -Ga₂O₃, Nanostructures, Defense, Large Bandgap

*Corresponding Author : Min-Kyung Jeong(Division of AI·Cyber, Defense Agency for Technology and Quality)
email: newstar721@naver.com

Received July 18, 2023

Revised August 16, 2023

Accepted September 1, 2023

Published September 30, 2023

1. 서론

4차 산업혁명 이후 세계 각국에서 첨단 무기체계의 발전이 가속화되면서 전력 반도체와 고감도 센서에 대한 수요가 급증하고 있다. 특히 전력반도체는 고출력을 요구하는 군사용 레이더, 고주파용 통신시스템 등에 군사적, 산업적으로 그 활용도를 인정받고 있다[1]. 기존 레이더 시스템은 진행 파관(Traveling Wave Tube), 마그네트론(Magnetron), 클라이스트론(Klystron)과 같은 진공관 형태의 단일 소자에 매우 높은 전압을 인가하여 구동시킨다. 이러한 기존 시스템은 고출력임에도 불구하고 진공관을 사용함으로써 부피가 크고 수명이 짧다. 진공관을 사용한 레이더 시스템의 단점을 보완하기 위하여 해외의 여러기관 및 선진업체에서 반도체 고출력 전력증폭기(SSPA: Solid-State Power Amplifier) 기술을 연구개발하고 있으며, 경제적인 가치를 인정받고 있다[2]. 반도체 고출력 전력증폭기의 대표적인 재료로 질화갈륨(GaN)이 있으나 가격이 비싸고 공정이 복잡하다는 단점이 있다. 베타 갈륨 옥사이드(β -Ga₂O₃)는 약 4.8eV의 큰 밴드갭 에너지를 가지는 물질로 고온, 고압의 환경에 강하고 외부의 진동 및 방사선에 잘 견디는 성질을 가지고 있어 그 활용 가치가 높다[3-5]. 또한, 단사정계(Monoclinic)의 결정구조를 가지고 있어 갈륨 옥사이드의 5가지 상(α , β , γ , δ , ϵ) 중에서 가장 열역학적으로 안정한 상이다[3,5].

고감도, 고 선택도, 검출한계의 최소화를 위해서는 소형화 형태의 제작방식이 필수적이다. 최근 공정기술의 발달로 나노미터 영역의 공정이 가능하게 되면서 형성된 나노 구조(Nano structure)는 크게 벌크형, 박막형, 선 혹은 막대형 3가지의 구조로 구분된다. 나노 구조는 크기에 따라 물리적, 화학적, 광학적, 자기적, 전기적 성질을 조절할 수 있는 특징이 있다[5]. 또한 넓은 비표면적, 작은 직경, 내부 산란, 높은 광전도율 등의 특성을 가지고 있고 결합특성이 매우 우수하여 안정적인 구조라는 장점이 있다[5]. 하지만 나노 구조는 매우 미세하고 복잡한 구조이기 때문에 제작과정에 비용적인 문제가 발생한다.

이 문제를 해결하기 위해 열화학 기상 증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition)을 이용하면 비교적 간단하고 저렴하게 재료의 나노 구조 증착이 가능하다. 먼저, N₂, O₂와 같은 일정한 양의 공정 가스를 공급하면서 열을 가해 재료를 용해하여 기화시킨다. 기화된 재료는 고정되어 있는 기판 위에 증착되어 나노 구조를 형성하게 된다. 추가적으로 증착하고자 하는 재료에 따라

Au(금), Ag(은)과 같은 특정 원소를 촉매층으로 이용하면 원하는 재료의 나노 구조 증착을 촉진할 수 있다. 본 연구에서는 SiO₂ 기판 위에 Ag를 촉매층으로 증착하여 β -Ga₂O₃의 형성을 촉진하였다. Ag의 경우 고온의 영역에서 열화산과 자기화산이 활발해져 산소용해도가 급증한다[3].(800 °C 에서 약 38.1ppm, 1000 °C 에서 약 3000ppm) 따라서 더 많은 산소분자가 Ag에 용해되어 기화된 Ga과 섞이고 Ag-Ga-O 혼합 액상이 형성된다. 갈륨 옥사이드가 산화에는 비해 더 낮은 생성 엔탈피를 가지기 때문에 자연스럽게 갈륨 옥사이드의 성장이 촉진된다[3]. Fig. 1은 증착된 Ag가 Ga와 만나 Ag-Ga-O 혼합 액상을 형성하는 모식도이다.

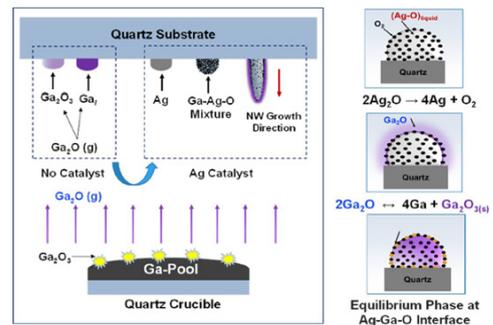


Fig. 1. The growth mechanism of Ga₂O₃ Nano structures by thermal chemical reaction.

이번 연구에서는 열화학 기상 증착법을 이용할 때 공정 온도 변화가 β -Ga₂O₃의 나노 구조 변화에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C 각각 다른 공정 온도에서 증착하였다. 또한, SEM 분석을 통해 형성된 여러 가지 나노 구조(Crystal rod, Whisker-shaped particle, Nanowire)의 형태 변화를 관찰하였다. 추가적으로 EDS mapping 분석을 통해 구성 원소의 분포 및 변화를 비교하여 결과적으로 열화학 기상 증착법을 이용 시 나노구조와 공정온도의 상관관계에 대하여 알아보았다.

2. 본론

2.1 실험방법

2.1.1 Ag(은) 촉매층 증착

먼저 나노 구조를 증착할 지름 15mm, 두께 약 500 μ m의 SiO₂ 기판을 준비하였다. 불순물 제거를 위해

Acetone, Isopropyl alcohol을 이용하여 기판을 세척하고 De-ionized water로 다시 세척한 뒤 N2 gun으로 건조하였다. 그리고 Evaporator를 이용하여 기판 위에 약 10nm 두께의 Ag 촉매층을 증착하였다.

2.1.2 β -Ga2O3 나노 구조 증착

Fig. 2는 대략적인 열화학 기상 증착법의 진행 과정을 나타낸 모식도이다. 증착에 앞서 β -Ga2O3 나노 구조를 형성할 0.2g의 Ga metal 분말을 석영 도가니에 넣었다. 이때, Ag 촉매층이 형성된 기판 위에 나노 구조 증착을 진행하기 위해 기판을 뒤집어 증착을 진행하였다. 공정 온도는 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C 각각 다른 온도에서 진행했고 공정시간과 N2 가스 유량은 각각 1h, 10 sccm으로 동일하게 설정하여 진행하였다. 약 450°C 온도까지는 15°C/min의 속도로 가열하고 그 이후는 10°C/min의 속도로 가열하였다.

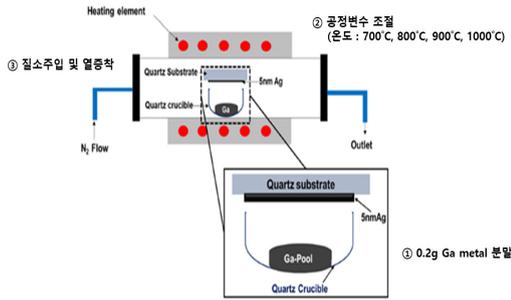


Fig. 2. Schematic of Thermal Chemical Vapor Deposition system.

2.1.3 시편 분석

증착이 완료된 시편들은 SEM 분석과, EDS mapping 분석으로 각각 비교 관찰하였다. 먼저 SEM 분석을 통해 온도 변화에 따른 나노 구조의 변화를 관찰했고 추가적으로 EDS mapping 분석을 진행하여 온도 변화에 따른 구성원소의 분포 변화를 관찰하였다.

2.2 실험결과

2.2.1 SEM 분석

전체적인 나노 구조의 형성 여부 및 형태를 관찰하기 위해 증착된 시편의 상단부와 측면부를 SEM 분석을 통해 살펴보았다. Fig. 3에 나타나 있는 시편들의 상단부, 측면부(좌측이 상단부, 우측이 측면부) 사진을 통해 공정 온도가 올라감에 따라 나노구조의 형성이 두드러지는 것을 관찰할 수 있다. 700°C에서 반응시킨 기판의 상단부

에서는 나노 구조 형성이 관측되지 않았다. 측면부 단면에서도 특정 구조의 형성은 관찰되지 않았다. 하지만 보다 높은 온도에서 반응시킨 경우에는 Crystal rod, Whisker-shaped particle, Nanowire 3가지 형태의 나노 구조가 관찰되었다.

Crystal rod 구조는 막대 모양의 형태이고 수직 방향으로 성장이 이루어진 나노 구조이다. 본 연구에서는 3가지 나노 구조 중에서 형성이 가장 두드러지게 나타났다. SEM 분석 결과 공정 온도가 증가함에 따라 rod의 직경과 밀도가 증가하는 특징이 있었다. Fig. 4에 나타난 두 시편의 rod 직경 비교를 통해 800°C 일 때 약 1~2 μ m, 1000°C 일 때 약 4 μ m로 직경이 크게 증가하고 전체적인 밀도가 증가한 것을 확인할 수 있었다.

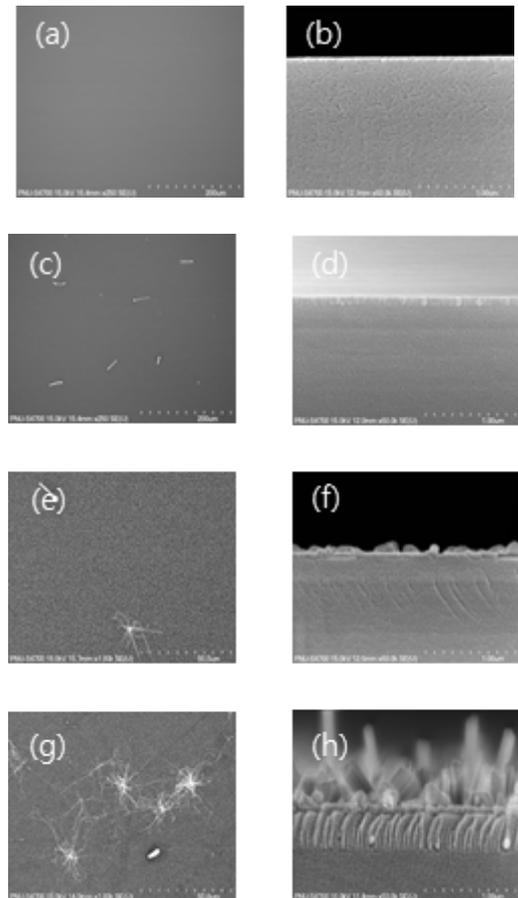


Fig. 3. SEM surface and cross-sectional images of Ga2O3 Nano structures. (Ag-10nm, N2-10sccm, 1h, tube furnace) (a) 700°C surface. (b) 700°C cross-sectional. (c) 800°C surface. (d) 800°C cross-sectional. (e) 900°C surface. (f) 900°C cross-sectional. (g) 1000°C surface. (h) 1000°C cross-sectional.

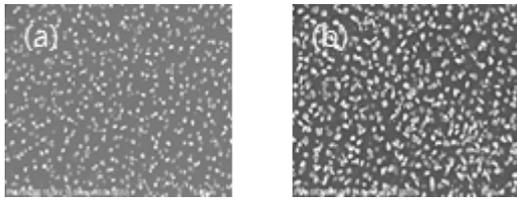


Fig. 4. SEM images of Ga₂₀₃ Crystal rods deposited at (a) 800°C and (b) 1000°C.

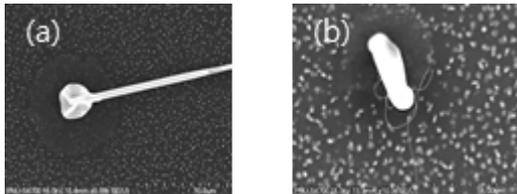


Fig. 5. SEM images of Ga₂₀₃ Whisker-shaped particles formed at (a) 800°C and (b) 1000°C.

Whisker-shaped particle 구조는 수염과 같이 날카로운 형태이고 수평 방향으로 성장한 나노 구조이다. Fig. 5에 나타난 800°C 에서 형성된 구조를 보면 종횡비가 7:1 정도로 세로 방향 성장이 가로 방향에 비해 압도적이다. 하지만 1000°C 에서 형성된 구조를 살펴보면 종횡비가 3:1로 줄어들어 결과적으로 온도가 증가함에 따라 점점 원형의 형태로 바뀌어간다는 것을 확인할 수 있었다. Nanowire 구조는 마치 실타래 같은 형태의 나노 구조로 900°C 와 1000°C 에서만 형성이 관측되었다. Fig. 6에서 900°C 에서 형성된 구조는 두께 500 nm 이상, 길이 250 μm 이하로 두껍고 짧은 형태로 형성되었지만 1000°C 에서 형성된 구조는 두께 500 nm 이하, 길이 400 μm 이상의 얇고 긴 형태로 형성되었다. 온도가 증가함에 따라 밀도 또한 증가하는 것을 추가적으로 확인할 수 있었다[3,5].

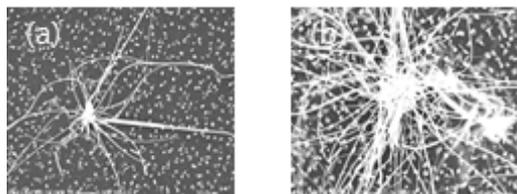


Fig. 6. SEM images of Ga₂₀₃ Nanowires formed at (a) 900°C and (b) 1000°C.

2.2.2 EDS mapping 분석

EDS mapping을 이용하여 앞서 SEM 분석을 통해 관찰한 나노구조의 구성원소를 비교 분석해 보았다. EDS

mapping 분석의 경우 해당 원소의 함유량이 증가하면 그 원소의 색상이 진하게 나타나고 그 반대의 경우는 어둡게 나타난다. 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C 각각 다른 온도에서 증착된 시편의 EDS mapping 분석 결과 1000°C 즉, 가장 높은 온도에서 증착된 나노 구조의 형태들이 가장 뚜렷하게 형성되었고 원소 분포 또한 명확하게 구분되었다.

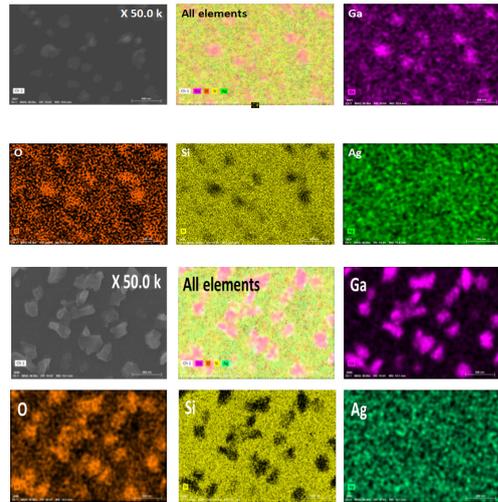


Fig. 7. EDS mapping images of Ga₂₀₃ Crystal rods deposited at (a) 800°C and (b) 1000°C.

Fig. 7의 EDS mapping 결과 값을 통해 고온에서 증착된 시편의 원소 분포가 더 뚜렷함을 확인할 수 있다. 형성된 구조의 원소 분포를 살펴보면 Ga와 O가 Crystal rod를 이루는 주 원소임을 알 수 있다. Ag의 경우는 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

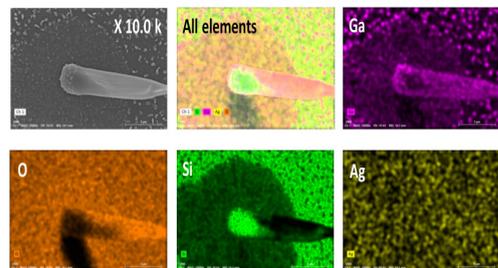


Fig. 8. EDS mapping images of Ga₂₀₃ Whisker-shaped particle formed at 1000°C.

Fig. 8의 결과값을 통해 Ga와 O가 Whisker-shaped particle을 이루는 주 원소임을 알 수 있다. Ag는 고르게 분포되어 있다.

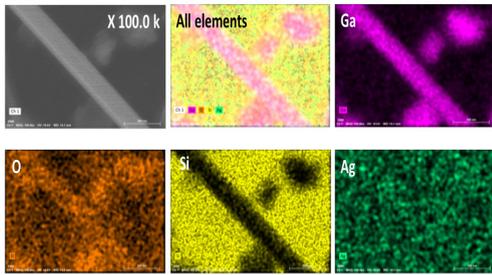


Fig. 9. EDS mapping images of Ga₂O₃ Nanowire grown at 1000°C.

Fig. 9의 결과 값을 통해 Ga와 O가 Nanowire를 이루는 주 원소임을 알 수 있다. Ag는 고르게 분포되어 있다.

결과적으로 형성된 3가지 나노 구조 모두 Ga, O, Ag 성분으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 그리고 이를 통해 형성된 구조들이 갈륨 옥사이드 분자들로 구성되어 있고 다양한 형태로 증착된 갈륨 옥사이드 나노 구조임을 알 수 있다.

3. 결론

전력 반도체 재료로서 활용 가치가 높은 베타 갈륨옥사이드의 소형화 구조인 나노구조를 열화학 기상증착법을 활용하여 비교적 간단한 공정과 저렴한 비용으로 제작하는 방법을 제안하였다. 공정 온도와 베타갈륨옥사이드 나노구조 형성의 상관관계를 실험하였다. 실험결과 Crystal rod 구조는 공정온도가 증가함에 따라 밀도와 직경이 증가하고, Whisker-shaped particle 구조는 Aspect ratio가 감소하는 것을 확인하였다. Nanowire 구조의 경우, 밀도와 길이가 증가하고 두께가 얇아지는 것을 SEM 분석을 통해 확인하였다. 또한 추가적으로 EDS mapping 분석을 진행하여 형성된 3가지 구조 모두 온도가 증가할수록 구조 형성이 두드러진다는 것을 확인할 수 있었다. 최종적으로 증착한 갈륨옥사이드가 베타 상인지 확인하기 위해서는 XRD를 이용한 결정학적 분석이 필요하다[3,5]. 하지만 본 연구에서는 EDS mapping 분석 결과를 통해 형성된 물질이 갈륨옥사이드임을 확인하였다. 또한, 참고한 관련 문헌에서 증착한 갈륨옥사이드가 모두 베타 상으로 증착된 것을 확인하여 본 연구에서 증착된 갈륨옥사이드 역시 베타상이라 유추할 수 있었다. 향후, XRD를 통한 결정학적인 분석, 특성별 물성치 측정 등 추가적인 연구가 필요하다는 점에서 한계점을 가지고 있다. 열화학 기상증착법으로 합성된

베타갈륨옥사이드를 레이더 등 고출력 전력증폭 소자개발에 적용한다면 비교적 저렴한 비용과 간단한 공정으로 합성이 가능한 송수신 모듈을 제작할 수 있을 것이다[6]. 또한, 소형경량화 타입형 송수신 모듈의 패키징 기술에 적용하여 휴대용 단말기 및 군사용 초소형 드론의 전자 시스템 설계 시 활용 가능할 것으로 기대된다[7]. 나아가 저렴한 비용으로 레이더용 송수신모듈 개발 및 회로 설계를 가능하게 함으로써 민간 연구기관과 학계 및 중소기업의 방산분야 진입장벽을 낮추는 기회를 제공하고 고부가가치 제품 생산으로 중소기업의 수익창출에 기여할 수 있을 것이다[8].

References

- [1] <https://www.etnews.com/20230117000222> (assessed July 17, 2023)
- [2] S. Y. Lee, S. Y. Kim, B. K. Min, J. Y. Lim, Y. H. Kyun, Y. S. Nam, Technical Trends of Next-Generation GaN Power Amplifier for High-frequency and High-power, 13, ETRI, 2014, p2. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5006941>
- [3] B. Alhalaili, R. J. Bunk, H. Mao, H. Cansizoglu, R. Vidu, J. Woodall & M. Saif Islam, "Gallium oxide nanowires for UV detection with enhanced growth and material properties", scientific reports, (2020). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78326-x>
- [4] Y. J. Choi, S. Y. Moon, J. H. Park and J. G. Park, "Synthesis of Gallium Oxide Nano structures and Their Structural Properties", Journal of the Korean Physical Society, 49, 11521155, (2005).
- [5] Pearton, S. J. et al, "A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices", Appl. Phys. Rev. 5, 011301.(2018) DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5006941>
- [6] Kun Hyun Kim, The Report on Technology Planning for AESA's Transmitter/Receiver Module The Report on Technology Planning for AESA's Transmitter, Technical report, Defense Agency for Technology and Quality, Korea, p1-15 (2013).
- [7] J.J. Komiak et al., "Decade Bandwidth 2 to 20 GHz GaN HEMT Power Amplifier MMICs in DFP and No FP Technology," IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest, May 2011.
- [8] <https://www.e-patentnews.com/8396> (assessed August 5, 2023)

정 민 경(Min-Kyung Jeong)

[정회원]



- 2020년 2월 : 부산대학교 나노메카트로닉스공학과 (공학사)
- 2019년 12월 ~ 2021년 1월 : 국방기술품질원 연구원
- 2021년 1월 ~ 2022년 12월 : 국방기술진흥연구소 연구원
- 2022년 12월 ~ 현재 : 국방기술품질원 연구원

〈관심분야〉

국방품질경영, 반도체 공정기술, 전자재료