


RF 스퍼터링 시스템을 이용하여 증착한 비정질 Ga₂O₃ 박막의 급속 열처리 조건에 따른 결정성과 광학적 특성 변화

김형민, 박상빈, 홍정수 , 김경환

가천대학교 전기공학과

The Effect of Crystallographic and Optical Properties Under Rapid Thermal Annealing Conditions on Amorphous Ga₂O₃ Deposited Using RF Sputtering System

Hyungmin Kim, Sangbin Park, Jeongsoo Hong, and Kyunghwan Kim

Department of Electronic Engineering, Gachon University, Seongnam 13306, Korea

(Received July 10, 2023; Revised August 8, 2023; Accepted August 14, 2023)

Abstract: The Ga₂O₃ thin films were deposited using an RF sputtering system and the effect of crystallographic and optical properties under rapid thermal annealing conditions on Ga₂O₃ thin film was evaluated. A rapid thermal annealing method can fabricate a crystalline Ga₂O₃ thin film which is applied to various fields with a low cost and a high efficiency compared with the conventional post-annealing method. In this study, the Ga₂O₃ treated at 900°C for 1 min showed the beta and gamma phases in XRD measurement. In optical properties, the crystalline Ga₂O₃ represented a high transmittance of more than 80% in the visible region and was calculated with a high optical bandgap energy of 4.58 eV. The beta and gamma phases Ga₂O₃ can be obtained by adjusting the rapid thermal annealing temperatures, and the various properties such as the optical bandgap energy can be controlled. Moreover, it is expected that crystalline Ga₂O₃ can be applied to various devices by controlling not only temperature but process time.

Keywords: Ga₂O₃, Rapid thermal annealing, Crystallization

1. 서론

빛은 파장에 따라 적외선, 가시광선 그리고 자외선 등으로 구분할 수 있다. 그중 deep-UV라고 불리는 UV-C는 200~280 nm의 파장을 말하며, 태양에서 배출되는 UV-C는 지구의 대기권의 오존층에서 대부분 흡수되기 때문에 지표면에서 UV-C 광원을 이용한 검지기의 경우 태양광에 의한 노이즈가 거의 없기 때문에 민감도가 굉장히 높다는

특징이 있다 [1]. 또한 UV-C는 화재 초기에 발생하여 화재 감지, 오존에서 흡수되기 때문에 오존의 상태를 측정할 수 있고, 미사일 탐지 그리고 소독 등에서 사용된다 [2-4]. 이를 활용하기 위해서는 UV-C 파장을 감지할 수 있는 ultra-wide 밴드갭 에너지를 가진 물질이 필요하다.

Ultra-wide 밴드갭 에너지를 가진 물질 후보들 중에서, Ga₂O₃는 α , β , γ , δ 그리고 ϵ 의 5가지 상을 가지고 있으며, 열처리를 온도를 조절하여 원하는 결정상을 가진 Ga₂O₃를 만들어낼 수 있다 [5-7]. 그중에서 β -Ga₂O₃는 단결정 성장이 가능하고 약 260 nm의 파장을 감지할 수 있는 물질로, 그 외에도 다른 상에 비해 뛰어난 열적, 화학적 안정성을 가지고 있다 [8]. Ga₂O₃를 성장시키기 위하여 고주파 플라즈마 화학기상 증착(RF plasma chemical vapor

✉ Jeongsoo Hong; hongjs@gachon.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. 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.

deposition), 원자층 증착(atomic layer deposition) 그리고 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering) 방법을 주로 사용한다 [9-11]. 그중 마그네트론 스퍼터링 방법은 고품질의 균일한 박막을 형성할 수 있으며 다양한 공정 변수를 조절하여 원하는 박막의 특성을 얻을 수 있다.

β - Ga_2O_3 는 주로 약 900°C의 고온과 1~2시간의 긴 열처리를 통해 만들어진다 [12,13]. 하지만 기존의 열처리 방식은 장기간 지속되어 불안정한 구조를 만들고 결정성의 감소를 일으키는 산소 공공을 증가시키게 된다. 반면에 급속 열처리(rapid thermal annealing, RTA)는 약 1~2분 정도의 짧은 시간 동안 진행되어 주로 원자의 결정화 및 재배열을 개선하는 데 사용하며, 기존의 열처리 방식에 비해 효

율적이고 신속한 방식이다. 따라서 급속 열처리를 통한 열처리된 Ga_2O_3 의 특성을 평가할 필요가 있다.

본 연구에서는 쿼츠 기판 위에 Ga_2O_3 sputtering 타겟을 이용하여 비정질 Ga_2O_3 을 증착하였다. 그 후 제작된 비정질 Ga_2O_3 을 급속 열처리 시스템을 통해 300, 500, 700, 900°C로 각각 1분간 가열하였다. 열처리한 Ga_2O_3 박막의 결정학적 특성은 scanning electron microscope (SEM)과 X-ray diffraction (XRD)를 통해 평가되었고, 광학적 특성은 UV-vis spectrometer로 분석하였다.

2. 실험 방법

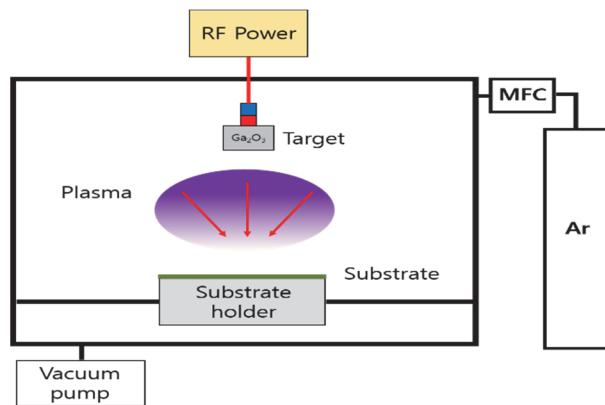


Fig. 1. Schematic of RF sputtering system.

RF 스퍼터링을 이용하여 300 nm 두께의 비정질 산화갈륨을 쿼츠 기판 위에 증착하였다. 쿼츠 기판은 증착 전에 탈이온수, 아이소프로필 알코올, 아세톤과 초음파 세척기를 이용하여 세척하였으며, 60°C로 유지되는 진공 오븐에서 20분간 건조되었다. 스퍼터링 공정은 챔버의 베이스 압력이 0.6 mPa일 때 시작되었고, 공정 중에는 플라즈마를 형성하기 위해 아르곤 0.02 L/min을 주입하여 0.666 Pa의 증착 압력을 유지하였다. 타겟과 챔버 표면에 붙은 이물질을 제거하기 위해 pre-sputtering을 10분간 진행하였고 기판의 온도는 상온으로 유지되었으며 기판을 3 rpm의 속도로 회전시켜 박막의 균일도를 향상시켰다. 급속 열처리 온도에 따른 비정질 Ga_2O_3 의 상 변화를 관찰하기 위해서 열처리 온도는 300, 500, 700, 900°C로 Ar 분위기에서 진행되었다. 표 1과 2에 본 연구에서 쓰인 스퍼터링과 급속 열처리 조건의 세부 정보를 나타내었다.

Table 1. Details for sputtering conditions.

Parameters	Conditions
Layer	Ga_2O_3
Targets	Ga_2O_3 (4 N, 99.99%)
Substrate	Quartz
Base pressure	0.6 mPa
Working pressure	0.666 Pa
Gas flow rates	Ar: 0.02 L/min
Input power	200 W (RF)

Table 2. Details for RTA conditions.

Parameters	Conditions
Layer	Ga_2O_3
Temperatures	300, 500, 700, 900°C
Atmosphere	Ar: 0.05 L/min
Working pressure	133.3 Pa
Time	1 min

3. 결과 및 고찰

그림 2에는 급속 열처리 온도에 따른 Ga_2O_3 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 급속 열처리하지 않은 Ga_2O_3 와 급속 열처리 온도가 300°C에서 700°C까지 증가하여도 XRD 패턴에 큰 변화는 나타나지 않았다. 반면에 급속 열처리 온도 900°C에서 처리된 Ga_2O_3 박막은 37.9°, 44.3°, 64.1°에서 뚜렷한 XRD 피크가 나타났으며, 이것은 각각 β (401), γ (400), 그리고 β (403)과 γ (440)의 피크이다. XRD 패턴을 통해 비정질 Ga_2O_3 가 급속 열처리를 통해 결정화가 이루어졌으며 피크 분석을 통해 900°C로 급속 열처리한 Ga_2O_3 박막에서 β 상과 γ 상이 동시에 나타났음을 확인하였다. 이는 Ga_2O_3 는 γ 상에서 약 550°C 이상의 급속 열처리를 통해 β - Ga_2O_3 로의 상전이가 일어나는데, 본 연구에서 급속 열

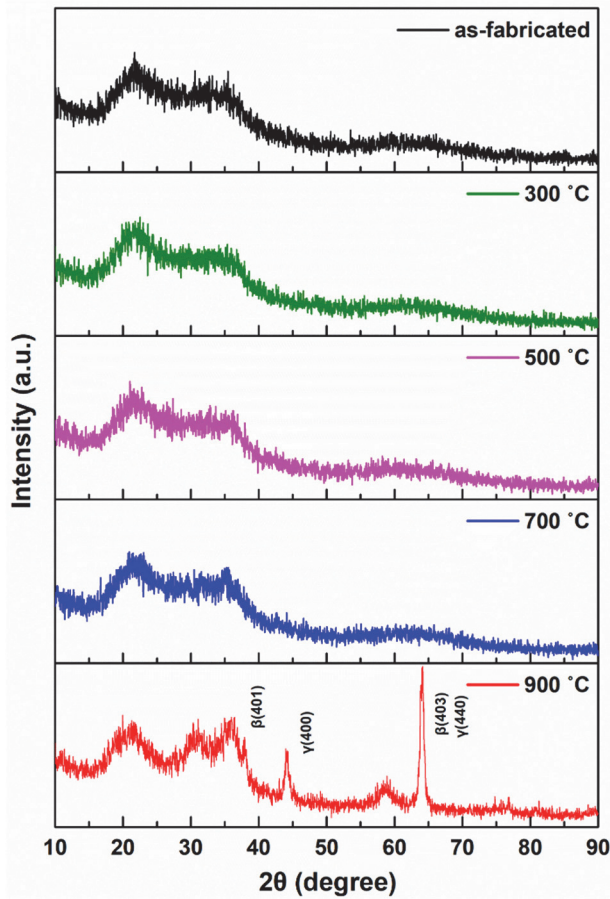


Fig. 2. The XRD patterns of the Ga₂O₃ films at various post-annealing temperatures.

처리 온도의 지속시간이 1분으로, γ 상에서 β 상으로 상전이 가 되던 도중 멈추었기 때문이다 [14]. 따라서 급속 열처리 온도 지속시간을 늘린다면, 완전한 β 상만을 가진 Ga₂O₃ 이 형성될 것으로 예측된다.

그림 3(a)에는 급속 열처리 이전의 Ga₂O₃의 단면을 나타냈고, 그림 3(b-f)에는 열처리 온도에 따른 Ga₂O₃의 표면을 나타내었다. 먼저 그림 3(a)를 통해 쿼츠 기판 위에 증착된 Ga₂O₃의 두께는 311 nm로 확인되었다. 급속 열처리 온도 700°C까지는 굉장히 밀집한 막을 나타내며 큰 차이가 보이지 않았지만, 900°C는 부분적으로 결정화가 이루어진 것이 나타났다. 이는 그림 2에서 확인한 XRD 패턴과 비슷한 경향을 보여주었다. 하지만 그림 3(f)의 경우 고르지 못한 표면이 측정되었는데, 1분간의 급속 열처리 시간이 고른 표면을 형성하기까지 충분하지 않았기 때문이다. 이후에 UV-vis spectrophotometer를 통해 Ga₂O₃의 광학적 특성을 평가하였다.

급속 열처리 온도에 따른 Ga₂O₃ 박막의 투과율을 그림 4에 나타내었다. 급속 열처리가 되지 않은 Ga₂O₃와 급속 열처리 온도가 300~700°C인 Ga₂O₃는 흡수단에서 약간의 차이가 나타났지만, 900°C로 처리한 Ga₂O₃는 확연한 흡수단의 차이를 보여주었다. 또한 그림 2의 XRD 경향과 같이 비정질 Ga₂O₃와 결정질 Ga₂O₃는 투과율에서도 큰 차이가 나타났다. 투명한 박막은 가시광선 영역에서 80% 이상의 투과율을 나타내야 하는데, 모든 급속 열처리 온도에서 Ga₂O₃의 투과율이 80% 이상으로 측정되어 제작된 Ga₂O₃ 박막이 투명함을 나타내었다. 또한 모든 급속 열처리 온도로 제작된 Ga₂O₃ 박막의 가시광선 영역 투과율에서 파형이 그려졌는데, 이는 박막의 표면이 균일할 때 나타나는 간섭 현상이다 [15]. 그림 5에서 급속 열처리 온도가 증가할수록 Ga₂O₃ 박막의 투과율이 전체적으로 왼쪽으로 이동하면서 광 흡수단의 파장이 점점 짧아지는 것을 확인할 수 있다. 흡수단의 파장이 짧아진다는 것은 Ga₂O₃ 박막의 광학적 밴드갭 에너지가 점차 커졌다는 것을 의미하는데, 광학적 밴드갭 에너지를 확인하기 위해서 Tauc plot을 사용하여 그림 5에 나타내었다.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

여기서, α 는 흡수 계수, $h\nu$ 는 광자 에너지, A 는 상수, E_g 는 광학적 밴드갭 에너지, 그리고 n 은 indirect와 direct 광학적 밴드갭 구조에 따라 각각 2와 1/2의 값을 갖는다. Ga₂O₃의 경우 $n=1/2$ 로 계산되었다 [16].

Tauc plot은 박막의 흡광도를 통하여 물질의 광학적 밴드갭 에너지를 계산할 수 있다. RF sputtering으로 제작된 Ga₂O₃의 광학적 밴드갭 에너지는 급속 열처리 온도에 따라 3.81 eV에서 4.58 eV까지 증가하였다. 물질의 밴드갭 에너지는 물질 고유의 특성, 결정성, 계면결함 등에 의해서 결정된다. 그림 2에서 확인된 XRD 패턴을 통해 0~700°C의 급속 열처리 온도에서는 비정질 Ga₂O₃가, 900°C의 열처리 온도에서는 β 상과 γ 상이 혼합된 결정질 Ga₂O₃가 제작되었음을 확인하였다. 이를 통해, 급속 열처리를 통해 결정화된 결정질 Ga₂O₃가 비정질 Ga₂O₃에 비해 더 큰 밴드갭 에너지를 가지는 것을 확인하였다. 또한 급속 열처리 온도가 증가할수록 계면 결함이 줄어들고, 결정성이 점차 높아지기 때문에 광학적 밴드갭 에너지 또한 증가하게 된다. 본 연구에서 제작된 결정질 Ga₂O₃는 β 상과 γ 상이 혼합된 Ga₂O₃이기 때문에 단일상 β -Ga₂O₃의 밴드갭 에너지인 약 4.8 eV보다 낮은 4.58 eV로 계산되었다 [17].

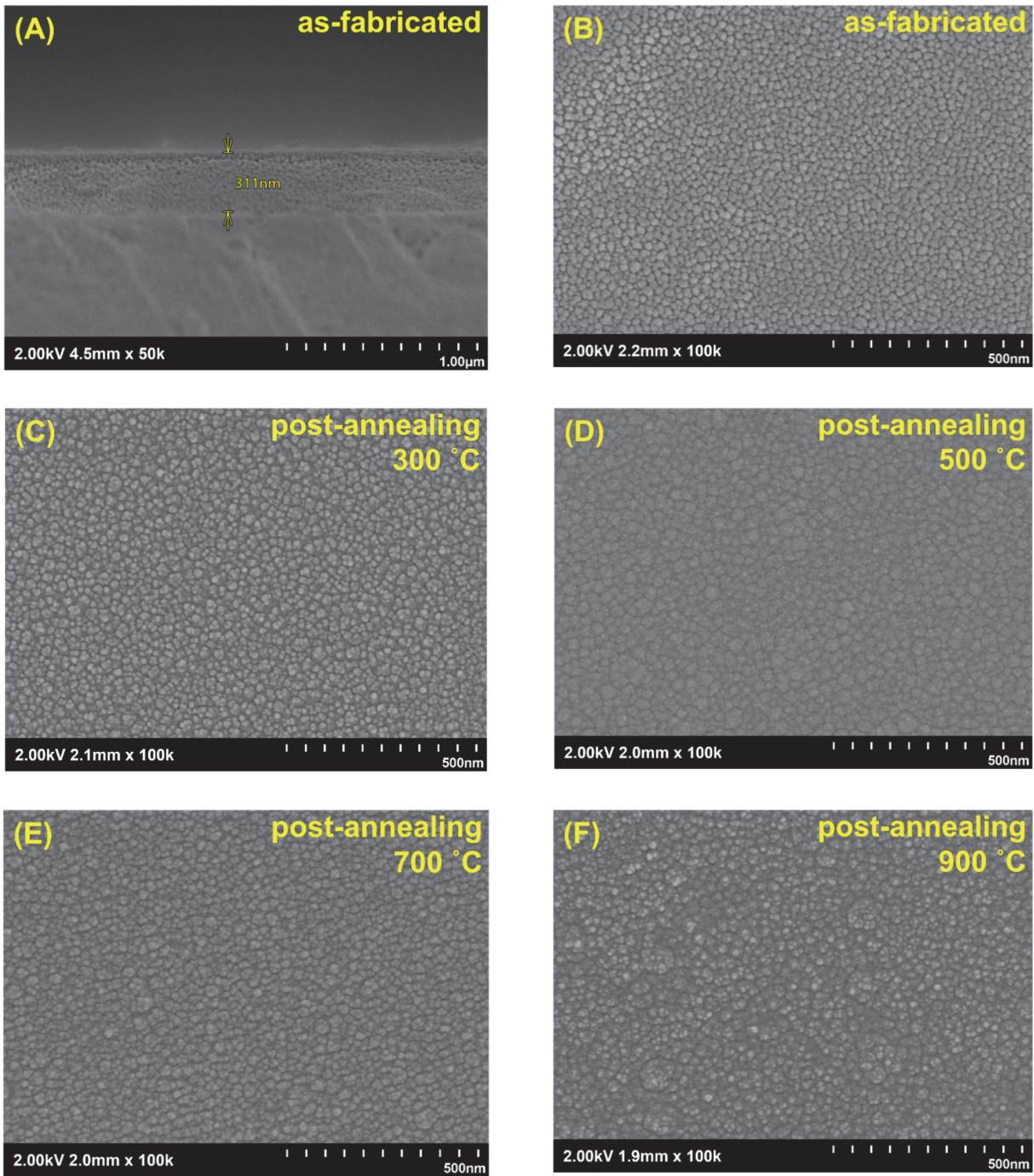


Fig. 3. The SEM images of the Ga_2O_3 films fabricated at various post-annealing temperatures. (a) The section of as-fabricated Ga_2O_3 , (b) the surface of as-fabricated Ga_2O_3 , (c) post-annealing of 300°C, (d) 500°C, (e) 700°C, and (f) 900°C, respectively.

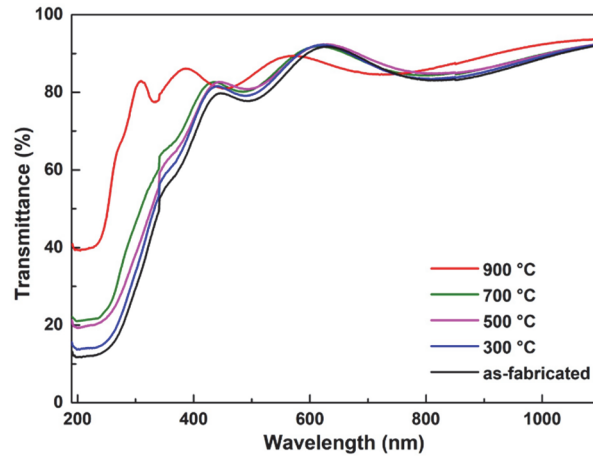


Fig. 4. The transmittance of the Ga₂O₃ films at various post-annealing temperatures.

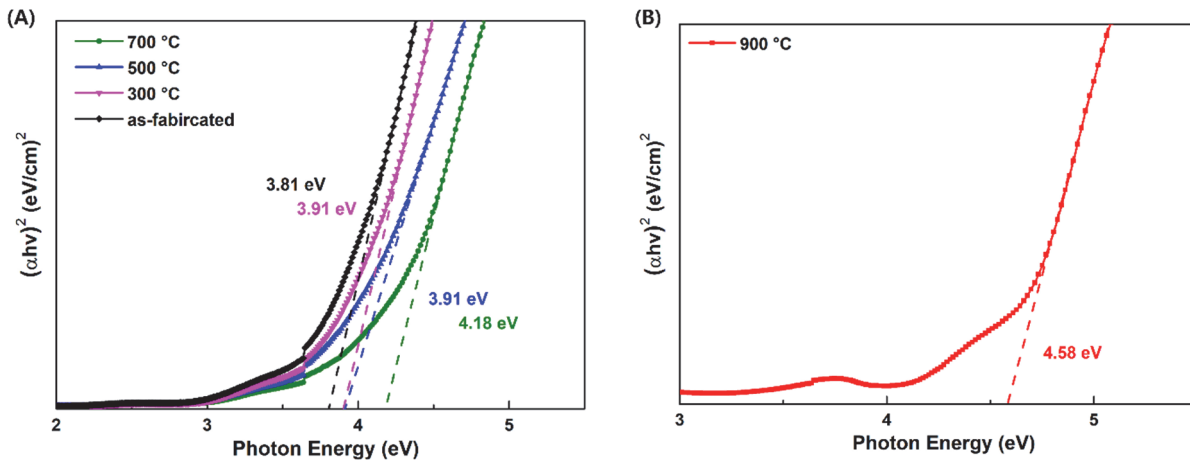


Fig. 5. The optical bandgap energy of the Ga₂O₃ films at various post-annealing temperatures. (a) As-fabricated, 300, 500, and 700°C and (b) 900°C.

4. 결론

RF 스퍼터링을 통해 Ga₂O₃ 타겟을 이용하여 비정질 Ga₂O₃ 박막을 쿼츠 기판 위에 증착하였다. 증착된 Ga₂O₃는 SEM 단면 측정을 통해 311 nm의 두께임을 확인하였으며, 각각 300, 500, 700, 그리고 900°C로 1분간 급속 열처리되었다. XRD 패턴을 분석하였을 때, 급속 열처리 온도가 700°C까지는 뚜렷한 피크가 관찰되지 않아 비정질 Ga₂O₃로 확인되었으며 급속 열처리 온도가 900°C일 때 β상과 γ상의 혼합 상이 나타났다. SEM 표면 측정에서는 900°C에서부터 결정화가 일어났고, 이는 XRD 측정에서 보인 경향과 일치하였다. 광학적 특성에서는 모든 Ga₂O₃ 박막이 가시광선 영역에서 80% 이상의 높은 투과율을 보

여주었다. 측정된 투과율과 tauc plot을 통해 계산된 광학적 밴드갭 에너지는 급속 열처리 온도가 증가할수록 증가하여 3.81 eV에서 900°C에서 4.58 eV의 높은 광학적 밴드갭 에너지가 계산되었다. 이는 급속 열처리가 높을수록 결정성이 향상되고, 결함이 줄어들었기 때문이다. 따라서 기존의 열처리 방법이 아닌, 급속 열처리 방법을 통해서도 Ga₂O₃의 다양한 결정상을 얻을 수 있으며 광학적 밴드갭 에너지 등의 다양한 특성을 조절할 수 있음을 확인하였다.

ORCID

Jeongsoo Hong

<https://orcid.org/0000-0002-5946-7815>

감사의 글

이 연구는 2023년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원(RS-2023-00227306) 및 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(P0012451, 2022년 산업혁신인재성장지원사업).

REFERENCES

- [1] S. Park, T. Park, J. H. Park, J. Y. Min, Y. Jung, S. Kyoung, T. Y. Kang, K. H. Kim, Y. S. Rim, and J. Hong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 25648 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsmi.2c03193>
- [2] H. Chen, K. Liu, L. Hu, A. A. Al-Ghamdi, and X. Fang, *Mater. Today*, **18**, 493 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.06.001>
- [3] L. Sang, M. Liao, and M. Sumiya, *Sensors*, **13**, 10482 (2013).
doi: <https://doi.org/10.3390/s130810482>
- [4] Z. X. Zhang, C. Li, Y. Lu, X. W. Tong, F. X. Liang, X. Y. Zhao, D. Wu, C. Xie, and L. B. Luo, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 5343 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.9b02390>
- [5] E. Ahmadi and Y. Oshima, *J. Appl. Phys.*, **126**, 160901 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.5123213>
- [6] H. Y. Playford, A. C. Hannon, M. G. Tucker, D. M. Dawson, S. E. Ashbrook, R. J. Kastiban, J. Sloan, and R. I. Walton, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 16188 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1021/jp5033806>
- [7] D. Guo, Q. Guo, Z. Chen, Z. Wu, P. Li, and W. Tang, *Mater. Today Phys.*, **11**, 100157 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.100157>
- [8] D. Guo, Z. Wu, P. Li, Y. An, H. Liu, X. Guo, H. Yan, G. Wang, C. Sun, L. Li, and W. Tang, *Opt. Mater. Express*, **4**, 1067 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1364/OME.4.001067>
- [9] C. Wu, D. Y. Guo, L. Y. Zhang, P. G. Li, F. B. Zhang, C. K. Tan, S. L. Wang, A. P. Liu, F. M. Wu, and W. H. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **116**, 072102 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.5142196>
- [10] D. J. Comstock and J. W. Elam, *Chem. Mater.*, **24**, 4011 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1021/cm300712x>
- [11] A. K. Saikumar, S. D. Nehate, and K. B. Sundaram, *ECSJ. Solid State Sci. Technol.*, **8**, Q3064 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1149/2.0141907jss>
- [12] J. Wang, L. Ye, X. Wang, H. Zhang, L. Li, C. Kong, and W. Li, *J. Alloys Compd.*, **803**, 9 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.224>
- [13] J. Wang, Y. Xiong, L. Ye, W. Li, G. Qin, H. Ruan, H. Zhang, L. Fang, C. Kong, and H. Li, *Opt. Mater.*, **112**, 110808 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110808>
- [14] A. M. Hassanien, A. A. Atta, M. M. El-Nahass, Sameh I. Ahmed, Abdallah A. Shaltout, Ateyyah M. Al-Baradi, A. Alodhayb, and A. M. Kamal, *Opt. Quantum Electron.*, **52**, 194 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02306-8>
- [15] M. Lee, Y. Park, K. Kim, and J. Hong, *Thin Solid Films*, **703**, 137980 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137980>
- [16] P. R. Jubu, F. K. Yam, V. M. Igba, and K. P. Beh, *J. Solid State Chem.*, **290**, 121576 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121576>
- [17] A. K. Saikumar, S. D. Nehate, and K. B. Sundaram, *ECSJ. Solid State Sci. Technol.*, **8**, Q3064 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1149/2.0141907jss>