



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0151681
(43) 공개일자 2021년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) C30B 29/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02565 (2013.01)
C30B 29/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0063520
(22) 출원일자 2021년05월17일
심사청구일자 2021년05월17일
(30) 우선권주장
1020200068117 2020년06월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김지현
서울특별시 강남구 도곡로93길 12, 205동 302호
박현익
서울특별시 성북구 안암로9가길 9-27, 301호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열, 김태훈

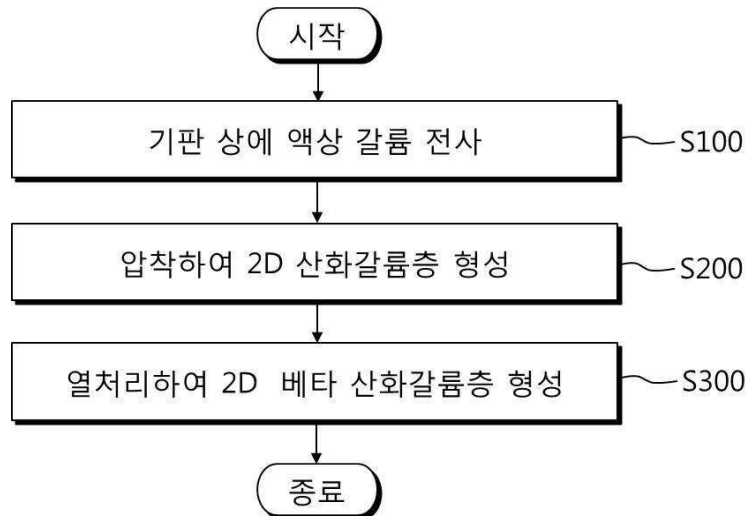
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **베타 산화갈륨 박막 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 베타 산화갈륨 박막 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법은 기판 상에, 액적(droplet) 형태로 액상 갈륨을 전사하는 단계, 압착판으로 전사된 액상 갈륨을 압착하여, 2차원 박막 형태의 산화갈륨층을 형성하는 단계, 및 산화갈륨층을 열처리하여, 2차원 박막 형태의 베타 산화갈륨층을 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/02587 (2013.01)

H01L 21/02628 (2013.01)

H01L 21/02664 (2013.01)

(72) 발명자

최용하

경기도 안양시 동안구 관악대로 488, 1207호

양수정

서울특별시 성북구 안암로 47, 301호

배진호

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 106동 1104호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711119212

과제번호 2020M3H4A3081799

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 나노미래소재원천기술개발(R&D)

연구과제명 산화갈륨 전력반도체 소자의 성능열화 억제 및 방열특성 향상 기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 고려대학교

연구기간 2020.05.15 ~ 2021.01.14

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 기관 상에, 액적(droplet) 형태로 액상 갈륨을 전사하는 단계;
- (b) 압착판으로 전사된 상기 액상 갈륨을 압착하여, 2차원 박막 형태의 산화갈륨층을 형성하는 단계; 및
- (c) 상기 산화갈륨층을 열처리하여, 2차원 박막 형태의 베타 산화갈륨층을 형성하는 단계;를 포함하는 베타 산화갈륨 박막 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (a) 단계는,

마이크로 피펫(micro pipet)을 이용해, 상기 액상 갈륨을 액적 형태로, 상기 기관 상에 떨어뜨리는 단계;를 포함하는 베타 산화갈륨 박막 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 (a) 단계는,

30℃ 이상으로 가열된 핫 플레이트(hot plate) 상에, 상기 기관을 배치하는 단계; 및

상기 기관 상에 상기 액상 갈륨을 떨어뜨리는 단계;를 포함하는 베타 산화갈륨 박막 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

0.5 ~ 50 N의 압착력으로 상기 액상 갈륨을 압착하는 베타 산화갈륨 박막 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

압착한 상기 압착판은, 상기 산화갈륨층의 상부면에 대해 수직인 방향으로 이격되면서 제거되는 베타 산화갈륨 박막 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

500 ~ 1000℃의 온도로 열처리하는 베타 산화갈륨 박막 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 (a) 단계에서 전사되는 상기 액상 갈륨의 양, 및 상기 (b) 단계에서 상기 액상 갈륨을 압착하는 압착력에 의해, 상기 베타 산화갈륨 박막의 두께 및 면적이 조절되는 베타 산화갈륨 박막 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 (c) 단계 이후에,

상기 (c) 단계에서 생성된 상기 베타 산화갈륨층 상에, 상기 (a) 단계에 따른 액상 전사 단계, 상기 (b) 단계에 따른 산화갈륨층 형성 단계, 및 상기 (c) 단계에 따른 베타 산화갈륨층 형성 단계를 순차적으로, $n(n \geq 1, \text{자연수})$ 회 추가 수행하여, 상기 기판 상에 $n+1(n \geq 1, \text{자연수})$ 개의 상기 베타 산화갈륨층을 적층시키는 베타 산화갈륨 박막 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 베타 산화갈륨 박막을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 액상 갈륨을 이용해 베타 산화갈륨 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 반도체의 집적도가 높아지고 소자의 크기가 점점 작아짐에 따라 누설전류, 채널 길이 변조, 고온 반송자 효과 등의 문제점이 발생하면서 실리콘 반도체 소자의 한계가 나타나고 있다. 또한, 고내압, 고전류, 고온, 고주파수 등의 환경에서 사용되는 반도체 분야에서는 소형화에 따른 이러한 문제점들이 매우 중요하게 작용되면서 새로운 반도체 소재들이 주목받고 있다. 고전력, 고주파 특성을 갖는 반도체 소자를 구현하기 위해서는 높은 항복 전압과 동시에 높은 전자 이동도를 갖는 반도체 소재가 필요한데, 이러한 점에서 SiC, GaN, Ga_2O_3 등이 적합하다. 그 중에서 Ga_2O_3 은 SiC와 GaN에 비해 상대적으로 더 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 소재로서, 용액 성장을 통한 단결정 기판 제작이 가능하여 최근 활발하게 연구 개발이 진행되고 있다.

[0004] Ga_2O_3 은 다양한 상으로 존재할 수 있는데, β 상이 물리적, 화학적으로 안정하기 때문에 소자의 응용에 가장 적절하다. β - Ga_2O_3 은 높은 기계적, 화학적 안정성을 가지고, 4.9 eV의 에너지 밴드갭을 가지므로 고내압, 저손실 전력 반도체 소재로 유용하고, SiC, GaN보다 3배 더 큰 8 MV/cm의 파괴강도를 갖는 산화물 반도체로서 전력 반도체 시장에서 주목받고 있다. 또한, 그러한 특성으로 인해 β - Ga_2O_3 은 반도체 레이저, 전계효과 트랜지스터, 스위칭 메모리, 고온 가스센서에 적용될 수 있고, UV와 가시광 영역에서 높은 광학적 투과도를 가지므로 Solar-blind UV photodetector 제작에도 활용될 수 있다.

[0005] 하기 선행기술문헌의 비특허문헌에 개시된 바와 같이, 종래 β - Ga_2O_3 박막의 제조방법으로는 RF-sputtering 증착법, MBE 성장법, MOCVD 성장법, sol-gel process 등이 있다. 그러나 종래 β - Ga_2O_3 박막 제조방법들에 따르면, 박막을 성장시킬 수 있는 기판이 제한되며, 고진공 공정과 후공정이 필수적이고, 성장 단가가 높다는 문제가 있다.

[0006] 이에 낮은 성장 단가로 대면적의 β -Ga₂O₃ 박막을 제작할 수 있는 기술이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) "FS-GaN을 열산화하여 제작된 Beta-Ga₂O₃ 박막의 특성" 전기전자재료학회논문지 제30권 제7호(2017.07)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 기판 상에 액적(droplet) 형태의 액상 갈륨을 전사 및 압착하여 2D 산화갈륨층을 생성하고, 그 산화갈륨층에 대한 열처리를 통해 2D 베타 산화갈륨층을 형성하여, 베타 산화갈륨 박막을 제조하는 베타 산화갈륨 박막 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 측면은 형성된 베타 산화갈륨층 상에, 상기 전사, 압착 및 열처리 공정을 반복 수행하여 다층 구조의 베타 산화갈륨 박막을 제조하는 베타 산화갈륨 박막 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법은 (a) 기판 상에, 액적(droplet) 형태로 액상 갈륨을 전사하는 단계; (b) 압착판으로 전사된 상기 액상 갈륨을 압착하여, 2차원 박막 형태의 산화갈륨층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 산화갈륨층을 열처리하여, 2차원 박막 형태의 베타 산화갈륨층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0013] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계는, 마이크로 피펫(micro pipet)을 이용해, 상기 액상 갈륨을 액적 형태로, 상기 기판 상에 떨어뜨리는 단계;를 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계는, 30℃ 이상으로 가열된 핫 플레이트(hot plate) 상에, 상기 기판을 배치하는 단계; 및 상기 기판 상에 상기 액상 갈륨을 떨어뜨리는 단계;를 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계에서, 0.5 ~ 50 N의 압착력으로 상기 액상 갈륨을 압착할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계에서, 압착한 상기 압착판은, 상기 산화갈륨층의 상부면에 대해 수직인 방향으로 이격되면서 제거될 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계에서, 500 ~ 1000℃의 온도로 열처리할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계에서 전사되는 상기 액상 갈륨의 양, 및 상기 (b) 단계에서 상기 액상 갈륨을 압착하는 압착력에 의해, 상기 베타 산화갈륨 박막의 두께 및 면적이 조절될 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계 이후에, 상기 (c) 단계에서 생성된 상기 베타 산화갈륨층 상에, 상기 (a) 단계에 따른 액상 전사 단계, 상기 (b) 단계에 따른 산화갈륨층 형성 단계, 및 상기 (c) 단계에 따른 베타 산화갈륨층 형성 단계를 순차적으로, n(n≥1, 자연수) 회 추가 수행하여, 상기 기판 상에 n+1(n≥1, 자연수) 개의 상기 베타 산화갈륨층을 적층시킬 수 있다.

[0021] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0022] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 기판 상에 액적 형태의 액상 갈륨을 전사 및 압착하여 생성된 2D 산화갈륨층을 열처리하여 2D 베타 산화갈륨 박막을 제조함으로써, 액상 갈륨의 양과 압착 강도에 따라 그 박막의 두께를 나노 내지 마이크로 크기로 조절할 수 있고, 박막의 면적 또한 조절 가능하다.

[0025] 또한, 종래 베타 산화갈륨 박막 제조방법(특히, 에피성장법)의 진공 공정이 요구되지 않으므로, 연속 공정이 가능하여 대량으로 베타 산화갈륨 박막을 제조할 수 있고, 기판에 도포된 액상 갈륨층의 산화를 이용하기 때문에 격자 불일치에 의한 효과를 줄일 수 있어서 성장 기판의 자유도가 높다.

[0026] 결국, 본 발명에 통해 결정성의 베타 산화갈륨 박막을 임의의 기판에 직접 성장할 경우에 공정 시간과 비용이 절감되고, 박막 두께 및 면적 조절을 통해 최적화된 베타 산화갈륨 기반 광학, 전자소자의 제작을 용이하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1 내지 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법의 순서도이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법의 순서도이다.

도 4a는 실험예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법의 순서도이고, 도 4b는 열처리 전 산화갈륨 박막의 현미경 이미지이며, 도 4c는 AFM(atomic force microscope)으로 측정한 산화갈륨 박막의 높이 프로파일(height profile)이고, 도 4d는 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)를 이용한 산화갈륨 박막의 원소비(atomic ratio) 분석 결과이다.

도 5a는 실험예에 따른 열처리 전(as-fabricated), 및 다양한 온도로 열처리한 산화갈륨 박막의 라만 스펙트럼(raman spectra)이고, 도 5b는 XRD(x-ray diffraction pattern) 스펙트럼이며, 도 5c는 liberation and translation of tetrahedral-octahedra chain과 in-plane Ga_2O_3 octahedra related optical mode와 연관되는 A_g^3 와 A_g^5 포논 모드(phonon mode)의 열처리 온도에 따른 피크 강도(peak intensity)이고, 도 5d는 열처리 온도에 따른 평균 결정립 크기(average crystallite size)이다.

도 6은 실험예에 따른 900℃로 열처리하여 형성한 2D 베타 산화갈륨 박막의 특성을 나타낸 것으로, 도 6a는 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy) 데이터로부터 계산된 베타 산화갈륨 박막의 성분을 나타내고, 도 6b는 베타 산화갈륨 박막의 포토루미네선스 스펙트럼(photoluminescence (PL) spectrum)이며, 도 6c는 UV-vis absorption spectroscopy를 이용하여 측정한 베타 산화갈륨 박막의 흡광도 스펙트럼(absorbance spectrum)이고, 도 6d는 베타 산화갈륨 박막의 VBM(valence band maximum)을 나타내며, 도 6e는 베타 산화갈륨의 VBM-core delta 영역과 에너지 밴드 구조를 나타낸다.

도 7a는 그래핀(graphene), 퀴즈(quartz), Si(100), 사파이어(sapphire) 기판에서 성장된 베타 산화갈륨 박막의 광학 현미경 이미지(optical microscope image)이고, 도 7b는 베타 산화갈륨 박막의 표면 거칠기(surface topography)를 나타내며, 도 7c는 베타 산화갈륨 박막의 라만 스펙트럼(raman spectra)이고, 도 7d는 베타 산화갈륨 박막의 XRD(x-ray diffraction pattern) 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해

사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

- [0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.
- [0032] 도 1 내지 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법의 순서도이다.
- [0033] 도 1 내지 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법은 기판 상에, 액적(droplet) 형태로 액상 갈륨을 전사하는 단계, 압착판으로 전사된 액상 갈륨을 압착하여, 2차원 박막 형태의 산화갈륨층을 형성하는 단계, 및 산화갈륨층을 열처리하여, 2차원 박막 형태의 베타 산화갈륨층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0035] 본 발명은 베타 산화갈륨(β -Ga₂O₃) 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다. 고전력, 고주파 특성을 갖는 반도체 소자를 구현하기 위해서는 높은 항복 전압과 동시에 높은 전자 이동도를 갖는 반도체 소재가 필요한데, 그 중 β -Ga₂O₃은 높은 기계적, 화학적 안정성을 가지고, 4.9 eV의 에너지 밴드갭을 가지므로 고내압, 저손실 전력 반도체 소재로 유용하고, SiC, GaN보다 3배 더 큰 8 MV/cm의 파괴강도를 갖는 산화물 반도체로서, 전력 반도체, 반도체 레이저, 전계효과 트랜지스터, 스위칭 메모리, 고온 가스센서에 적용될 수 있고, UV와 가시광 영역에서 높은 광학적 투과도를 가지므로 Solar-blind UV photodetector 제작에도 활용될 수 있어서 최근 주목받고 있다. 다만, RF-sputtering 증착법, MBE 성장법, MOCVD 성장법, sol-gel process 등과 같은 종래 β -Ga₂O₃ 박막의 제조방법들은 박막을 성장시킬 수 있는 기판이 제한되며, 고진공 공정과 후공정이 필수적이고, 성장 단가가 높아 β -Ga₂O₃ 박막의 상용화가 어려운 바, 이에 대한 해결방안으로서 본 발명이 안출되었다.
- [0036] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 베타 산화갈륨 제조방법은, 액상 갈륨 전사 단계(S100), 산화갈륨층 형성 단계(S200), 및 베타 산화갈륨층 형성 단계(S300)를 포함한다.
- [0038] 액상 갈륨 전사 단계(S100)는 액상 갈륨(liquid Ga)을 임의의 기판 상에 떨어뜨리는 공정이다. 여기서, 기판은 SiO₂, Si, sapphire, quartz, Pt, graphene, GaAs, Cu 등으로 이루어질 수 있지만, 특별한 제한은 없다. 기판은 아세톤/IPA로 세척하여 사용할 수 있다. 갈륨(Ga)의 녹는점은 대략 29℃로 낮기 때문에, 그 녹는점 이상으로 열을 가해 액상으로 만들 수 있다. 여기서, 액상 갈륨을 기판 위에 전사한다. 일례로, 갈륨의 녹는점 이상, 즉 30℃ 이상으로 가열된 핫 플레이트(hot-plate)에 기판을 배치한 다음에, 그 기판에 액상 갈륨을 떨어뜨릴 수 있다. 이때, 전사된 액상 갈륨은 기판 상에서 퍼지지 않고, 액적(droplet) 형태를 유지한다. 또한, 마이크로 피펫(micro pipet)을 이용해, 상기 액상 갈륨을 액적 형태로, 상기 기판 상에 떨어뜨릴 수도 있다. 이러한 액상 갈륨의 양은 베타 산화갈륨 박막의 두께 및 면적에 영향을 미치므로, 그 양에 따라 박막의 두께 및 면적을 조절할 수 있다.
- [0040] 산화갈륨층 형성 단계(S200)에서는 전사된 액적 형태의 액상 갈륨을 압착한다. 이때, 압착판을 이용하여 액적 형태의 액상 갈륨에 수직인 방향으로 압착할 수 있다. 여기서, 압착판은 평탄도가 높은 기판을 선택하는 것이 적절하다. 적어도 액상 갈륨과 밀착되는 일면의 평탄도가 높은 것이 바람직하다.
- [0041] 액상 갈륨을 압착하기 위해 압착판에 가해지는 힘인 압착력은 0.5 ~ 50 N일 수 있다. 다만, 그 압착력의 범위가 반드시 상기와 같이 한정되는 것은 아니고, 액상 갈륨에 가해지는 압착력에 따라 베타 산화갈륨 박막의 두께 및 면적이 결정되므로, 이를 고려하여 압착력의 범위가 정해질 수 있다. 이에 의해 베타 산화갈륨 박막의 두께는 수 nm에서 수 μ m로 조절될 수 있다.
- [0042] 이렇게 액상 갈륨을 압착하고 난 후, 압착판을 분리함으로써, 박막 형태의 산화갈륨층이 형성된다. 여기서, 액상 갈륨은 압착하는 동안에 산화되어, 종국적으로 2차원 박막 형태의 산화갈륨층이 형성된다. 한편, 압착판을 분리할 때에, 산화갈륨층의 상부면과 슬립(slip)이 발생하지 않도록, 그 상부면에 대해 수직인 방향으로 이격시켜 제거하는 것이 바람직하다.

- [0044] 베타 산화갈륨층 형성 단계(S300)는 산화갈륨층에 대해 열처리를 수행하는 공정이다. 여기서, 열처리를 통해 2차원 박막 형태의 베타 산화갈륨층을 생성할 수 있다. 열처리는 산화갈륨층을 β 상으로 만드는 공정으로서, 열처리의 온도와 시간에 따라 산화갈륨층의 상과 결정성이 조절될 수 있다. 이러한 열처리는 상압 및 공기 중에서 진행될 수 있다. 여기서, 열처리 온도는 500 ~ 1000℃가 적합하다. 일례로, 대기 중에서 750℃ 이상에서 30분간의 열처리를 실행함으로써, 베타 산화갈륨층을 생성할 수 있다. 이러한 열처리 공정을 통해 생성된 베타 산화갈륨층으로써, 단층 구조의 베타 산화갈륨 박막이 형성된다.
- [0046] 종합적으로, 본 발명에 따르면, 본 발명에 따르면, 기판 상에 액적 형태의 액상 갈륨을 전사 및 압착하여 생성된 2D 산화갈륨층을 열처리하여 2D 베타 산화갈륨 박막을 제조함으로써, 액상 갈륨의 양과 압착 강도에 따라 그 박막의 두께를 나노 내지 마이크로 크기로 조절할 수 있고, 박막의 면적 또한 조절 가능하다. 또한, 종래 베타 산화갈륨 박막 제조방법(특히, 에피성장법)의 진공 공정이 요구되지 않으므로, 연속 공정이 가능하여 대량으로 베타 산화갈륨 박막을 제조할 수 있고, 기판에 도포된 액상 갈륨층의 산화를 이용하기 때문에 격자 불일치에 의한 효과를 줄일 수 있어서 성장 기판의 자유도가 높다. 결국, 본 발명에 통해 결정성의 베타 산화갈륨 박막을 임의의 기판에 직접 성장할 경우에 공정 시간과 비용이 절감되고, 박막 두께 및 면적 조절을 통해 최적화된 베타 산화갈륨 기반 광학, 전자소자의 제작을 용이하게 할 수 있다.
- [0048] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법의 순서도이다.
- [0049] 도 3을 참고로, 본 발명의 다른 실시예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법은 다층 구조의 베타 산화갈륨 박막을 형성하는 것으로서, 상기 일 실시예의 열처리를 통해 단층 베타 산화갈륨층(이하, 제1 베타 산화갈륨층이라 함)을 생성하고 난 다음, 그 제1 베타 산화갈륨층 상에 액적 형태로 액상 갈륨 전사하고 압착하여 제2 산화갈륨층을 생성하고, 다시 열처리를 수행하여 제2 베타 산화갈륨층을 형성할 수 있다.
- [0050] 즉, 상기 일 실시예에 따라 기판에 베타 산화갈륨층을 형성하여 기판/(베타 산화갈륨층)₁을 제조하고, 그 위에 액상 갈륨 전사 단계(S100), 산화갈륨층 형성 단계(S200), 및 베타 산화갈륨층 형성 단계(S300)를 순차적으로 n(n은 1 이상의 자연수)회 수행함으로써, 기판 상에 n+1(n은 1 이상의 자연수) 개의 상기 베타 산화갈륨층을 순차적으로 적층함으로써, 다층 구조의 베타 산화갈륨 박막 기판/(베타 산화갈륨층)_{n+1}을 제조할 수 있다.
- [0051] 물질의 밴드갭은 두께가 얇아질수록 양자구속(quantum confinement) 효과로 인해, 증가하는 경향이 있다. 이에 상기와 같이 다층 구조의 베타 산화갈륨 박막을 제조하여 그 두께를 조절함으로써, 밴드갭을 벌크(bulk) 베타 산화갈륨의 밴드갭 이상으로 증가시킬 수 있다.
- [0053] 이하에서는 실험예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0055] 1. 실험예
- [0056] 1.1 압착(squeezing) 방법을 이용한 베타 산화갈륨 박막의 제조
- [0057] 75℃의 핫 플레이트(hot plate)에 기판을 위치시키고, 그 기판 위에 마이크로 피펫을 이용하여 수 mg의 액상 갈륨 금속 (99.9999% purity, GalliumLab)을 떨어뜨렸다. 그 다음 평평한 면을 가진 압착판을 기판에 수직에 수직하게 20 ~ 50 N의 힘으로 액상 갈륨을 압착하고, 압착판에 슬립(slip)이 발생하지 않도록 수직 방향으로 제거하여 2차원 산화갈륨 박막 샘플을 형성했다.
- [0058] 그 후에 샘플을 대기 조건에서 tube furnace (Lindberg/Blue M)을 이용하여 500 ~ 1000 ℃로 두 시간 동안 열처리를 진행하였다. 열처리 후 샘플을 65℃의 에탄올에 담그고 부드럽게 러빙(rubbing)하여 잔여 갈륨을 제거하였다.

- [0059] 여기서, graphene, quartz, sapphire, Si 기판을 각각 사용하여 동일하게 실험을 진행하였다.
- [0061] 1.2 분석 방법
- [0062] 산화갈륨 박막의 원소 조성은 X-ray photoelectron spectroscopy (PHI 5000 VersaProbe, ULVAC PHI) with monochromatized Al K α x-ray source를 이용하여 분석하였다. 베타 산화갈륨 박막의 광학 특성(optical properties)은 광학 현미경 (BX51M, Olympus), UV-vis absorption spectroscopy (Lambda 35, PerkinElmer), micro-Raman spectroscopy with 532 nm diode-pumped solid-state laser (Omicron) in a back-scattering geometry, 그리고 photoluminescence (PL) spectroscopy with 325 nm He-Cd laser (Kimmon Koha Co.) as an excitation source로 이용하여 측정하였다. 베타 산화갈륨 박막의 두께와 표면 모폴로지(surface morphology)는 atomic force microscope (AFM)을 이용하여 탭핑 모드(tapping mode)로 분석하였다. 베타 산화갈륨 박막의 결정도(crystallinity)는 X-ray diffraction (XRD, D8 Discover, Bruker) with Cu-K α radiation으로 분석하였다.
- [0064] 2. 실험 결과
- [0065] 2.1 2차원 베타 산화갈륨 박막 제조
- [0066] 도 4a는 실험예에 따른 베타 산화갈륨 박막 제조방법의 순서도이고, 도 4b는 열처리 전 산화갈륨 박막의 현미경 이미지이며, 도 4c는 AFM(atomic force microscope)으로 측정한 산화갈륨 박막의 높이 프로파일(height profile)이고, 도 4d는 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)를 이용한 산화갈륨 박막의 원소비(atomic ratio) 분석 결과이다.
- [0067] 도 4a와 같이, 실험예에 따른 베타 산화갈륨 박막은 액상 갈륨의 압착(squeezing) 및 열처리(thermal annealing) 등의 2단계를 거쳐 얻어진다. 녹는점이 낮은 금속들(Ga, In, Sn 등)은 공기 중에서 Cabrera-Mott kinetics에 의한 self-limiting oxidation이 쉽게 발생한다. 또한, 녹는점 이상의 온도에서는 금속의 강도가 매우 약해지게 되는데, 이러한 요소들은 액상 금속 압착(liquid metal squeezing) 방법을 통해 나노미터 두께의 금속산화물의 제작을 가능하게 할 수 있다. 75℃의 핫 플레이트(hot plate)에 위치한 기판 (표면이 평평함)에 수 mg의 갈륨 액적(droplet)을 떨어트린 후, 평평하고 표면을 가진 압착판을 이용하여 수직 방향으로 액상 갈륨을 압착하였다. 이후 슬립(slip)이 발생하지 않도록 압착판을 수직 방향으로 제거하고 난 후, 크랙(crack)이나 어그리게이션(aggregation)이 없이 밀리미터 스케일의 균질한 박막이 형성된 것이 관찰되었다(도 4b 참조). 그 두께는 약 3 nm로 측정되었다(도 4c 참조). 액상 갈륨은 20 ~ 50 N의 힘으로 균일하게 압착되었는데, 이 범위에서 2 ~ 3.2 nm 두께의 산화갈륨 박막이 형성되었다. 또한, 산화갈륨 박막의 rms(root mean square)는 약 7.7 Å, SiO₂ 기판의 rms는 약 7.0 Å이었는데, 이는 압착 방법을 통해 형성되는 산화갈륨 박막의 거칠기(roughness)가 압착하는 기판에 지배적으로 영향을 받는 것을 보여준다. 따라서 패터닝 된 기판을 압착 기판으로 이용할 경우 산화갈륨 박막의 두께나 형태를 제어 가능할 것으로 기대된다.
- [0068] 산화갈륨 박막의 atomic ratio는 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 분석하였다(도 4d 참조). 0 1s와 Ga 2p_{3/2} 피크의 면적과 relative sensitivity factor를 이용하여 계산된 박막의 stoichiometric ratio는 Ga : O = 1 : 0.6으로 관찰되었다. 이는 자연 산화(natural oxidation)에 의해 공기 중에서 액상 갈륨이 산화되어 gallium (I) oxide (Ga₂O) 혹은 불완전 산화(incomplete oxidation)에 의한 gallium (I) oxide와 gallium (III) oxide의 혼합체(mixture)가 형성된 것으로 설명할 수 있다. 결과적으로, Cabrera-Mott oxidation의 빠른 1차산화 속도(oxidation rate)에 의해 공기 중에서 액상 갈륨은 압착 과정에서 균일하고, 대면적의 나노미터 두께의 산화갈륨 박막을 형성하게 된다.
- [0070] 위의 나노미터 두께의 산화갈륨 박막으로부터 베타 산화갈륨 박막을 얻기 위하여, 대기 조건에서 열처리를 진행하였다.
- [0071] 도 5a는 실험예에 따른 열처리 전(as-fabricated), 및 다양한 온도로 열처리한 산화갈륨 박막의 라만 스펙트럼(raman spectra)이고, 도 5b는 XRD(x-ray diffraction pattern) 스펙트럼이며, 도 5c는 liberation and translation of tetrahedral-octahedra chain과 in-plane Ga₂O₆ octahedra related optical mode와 연관되는

A_g^3 와 A_g^5 포논 모드(phonon mode)의 열처리 온도에 따른 피크 강도(peak intensity)이고, 도 5d는 열처리 온도에 따른 평균 결정립 크기(average crystallite size)이다.

[0072] 도 5a는 열처리 전(as-fabricated)와 열처리 온도에 따른 산화갈륨 박막 샘플의 라만 스펙트럼을 나타내는데, 라만 신호(Raman signal)는 낮은 scattering yield 때문에 상대적으로 두꺼운 부분에서 얻어졌다. As-fabricated와 500 ~ 650℃까지 열처리한 산화갈륨 박막에서는 유의미한 포논 모드(phonon mode)가 관찰되지 않았다. 하지만, 700℃ 이상에서 열처리한 샘플에서 베타 산화갈륨의 포논 모드(phonon mode)가 관찰되었는데, 이는 상 다이어그램(phase diagram) 상에서 비결정성 산화갈륨(amorphous Ga_2O_3)를 β 상의 산화갈륨(Ga_2O_3)로 변환시키는 온도와 일치한다. 도 5c를 참고하면, 두 라만 모드의 강도(intensity)는 모두 800℃ 열처리 이후 증가하기 시작하여 900℃로 열처리 한 샘플에서 가장 높은 값을 가지고, 950℃ 이상의 온도에서 다시 감소하는 결과가 관찰되었다.

[0073] 도 5b에 보이는 x-ray diffraction pattern (XRD)의 결과 또한 라만 분석 결과와 일치한다. 650℃까지 열처리한 샘플에서는 유의미한 피크가 관찰되지 않았지만, 700℃ 이상의 온도에서 열처리한 샘플에서 베타 산화갈륨(β - Ga_2O_3)의 패턴과 일치하는 회절 피크(diffraction peak)들이 관찰되었고, 다른 결정상의 산화갈륨(Ga_2O_3)에 연관된 피크는 관찰되지 않았다. 800℃ 이상의 모든 열처리 온도에서 가장 두드러진 피크는 (111) 베타 산화갈륨 면(β - Ga_2O_3 plane)이었고, 다른 면 반사(plane reflections)들 또한 관찰되었다. 이러한 라만과 XRD 결과는 액상 갈륨의 압착(squeezing)과 700℃ 이상에서의 후속 열처리(annealing)에 의하여 단일 상(single-phase)의 단사정계 베타 산화갈륨(monoclinic β - Ga_2O_3)이 형성되었음을 보여준다. 베타 산화갈륨의 평균 결정립 크기(average crystallite size)는 가장 두드러진 (111) 방향 회절 피크((111) orientation diffraction peak)로부터 아래의 쉘러 식(Scherrer's equation)을 이용하여 계산하였다.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[0074] 여기서, D = average crystallite size, k = 0.9, λ = the wavelength of the x-ray radiation(=1.54056 Å), β = the full width at the half maximum in radians, θ = the Bragg angle of the considered diffraction peak이다.

[0076] 800℃로 열처리한 샘플의 평균 결정립 크기는 36.4 nm에서 900℃ 열처리까지 41.3 nm로 증가하였다가 그 이상의 온도에서 감소하여 1000℃ 열처리 후 37.2 nm로 감소하는 결과가 관찰되었다(도 5d 참조). 900℃에서 성장한 베타 산화갈륨의 평균 결정립 크기는 분무 열분해(spray pyrolysis), 원자빔 증착(electron-beam evaporation), 졸-겔(sol-gel), 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition), 스퍼터링(sputtering)을 통해 성장시킨 베타 산화갈륨에 비해 더 큰 사이즈를 갖는다. 상대적으로 낮은 온도에서는 ad-atomic migration을 발생시키기 위한 충분한 에너지가 공급되지 못하기 때문에 낮은 결정화도를 갖는 박막이 형성된다. 온도가 700℃ 이상으로 올라가면, 표면의 원자들은 충분한 운동 에너지와 표면 이동도(surface mobility)를 얻게 되어 격자(lattice)의 재구성(reconstruction)이 발생하게 되는데, 이 과정에서 견고한 Ga-O 본드(bond)의 형성으로 결정화도가 향상된다. 하지만 950℃ 이상의 높은 온도에서는 atomic migration이 너무 빠르게 발생하게 되고, 레귤러 본드(regular bond)의 형성 대신 β - Ga_2O_3 의 본드(bond)가 스플리팅(splitting)되어 결함(defect)이 형성되기 시작한다. 도 5d에 보이는 950℃ 이상에서의 평균 결정립 크기의 감소와 회절 피크의 쉬프트(shift)는 이러한 결함 형성과 그로 인한 스트레인(strain)의 형성에 따른 격자 변형(lattice deformation)으로 설명할 수 있다. 따라서, 액상 갈륨으로부터 얻어진 2D 산화갈륨 박막이 2D 베타 산화갈륨 박막으로 변형되는 최적의 온도는 900℃로 결정되었는데, 이는 기존에 원자빔 증착(e-beam evaporation), CVD 등으로 성장시킨 베타 산화갈륨의 온도와 비슷하다.

[0078] 2.2 2차원 베타 산화갈륨 박막의 특성

[0079] 도 6은 실험예에 따른 900℃로 열처리하여 형성한 2D 베타 산화갈륨 박막의 특성을 나타낸 것으로, 도 6a는 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy) 데이터로부터 계산된 베타 산화갈륨 박막의 성분을 나타내고, 도 6b는 베타 산화갈륨 박막의 포토루미네선스 스펙트럼(photoluminescence (PL) spectrum)이며, 도 6c는 UV-vis absorption spectroscopy를 이용하여 측정한 베타 산화갈륨 박막의 흡광도 스펙트럼(absorbance spectrum)이고, 도 6d는 베타 산화갈륨 박막의 VBM(valence band maximum)을 나타내며, 도 6e는 베타 산화갈륨

의 VBM-core delta 영역과 에너지 밴드 구조를 나타낸다.

[0080] 도 6a의 XPS 데이터(data)로부터 계산된 베타 산화갈륨 박막의 원자 조성은 산화갈륨(Ga_2O_3)의 stoichiometric ratio와 유사한 $Ga : O = 1 : 1.67$ 로 관찰되었는데, 이는 건조 공기(dry air) 분위기에서 $900^\circ C$ 의 열처리에서 산화갈륨 박막의 완벽한 산화를 나타낸다. 또한 $O\ 1s$ core level의 XPS 피크는 열처리 후 더 높은 결합 에너지(binding energy)에서 관찰되었는데, 이는 추가적인 산화에 의한 산소 공핍 농도(oxygen vacancy (V_O) concentration)의 감소를 보여준다.

[0081] 도 6b는 $325\ nm$ 레이저를 여기원(excitation source)으로 이용하여 상온에서 측정된 베타 산화갈륨 박막의 포토루미네선스 스펙트럼(photoluminescence (PL) spectrum)을 나타낸다. 여기서, 437 과 $527\ nm$ 를 중심(center)에 둔 이미션(emission)은 각각 갈륨 산소 공핍 쌍(gallium-oxygen vacancy pairs) ($V_{Ga}-V_O$)와 중립 산소 간극(neutral oxygen interstitials) (O_i^0)에 의한 전자-정공 재결합(electron-hole recombination)의 결과이다.

[0082] 도 6c는 UV-vis absorption spectroscopy를 이용하여 측정된 베타 산화갈륨 박막의 흡광도 스펙트럼(absorbance spectrum)을 나타낸다. 직접 밴드 갭(direct band gap) 물질의 광학적 밴드 갭(optical band gap) (E_g)은 다음의 식을 이용하여 흡수단(absorption edge)으로부터 계산될 수 있다.

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2}$$

[0083]

[0084] 여기서, α = the absorption coefficient, $h\nu$ = the photon energy, c = constant이다. 도 6c의 삽입(inset)과 같이 타우 플롯(Tauc plot)으로부터 도출된 2D 베타 산화갈륨의 광학적 밴드 갭(optical band gap)은 약 $5.34\ eV$ 로 벌크(bulk) 베타 산화갈륨의 밴드 갭($4.7-4.9\ eV$)에 비해 더 큰 값을 갖는다. 압착(squeezing) 방법에 의해서 형성되는 2D 베타 산화갈륨 박막의 두께는 약 $2-3\ nm$ 로 베타 산화갈륨의 엑시톤 보어 반경(exciton Bohr radius)인 $3.29\ nm$ 보다 작기 때문에 관찰된 밴드 갭의 차이는 강한 양자 제한(quantum confinement) 효과에 의한 영향으로 설명할 수 있다. 뿐만 아니라 2D 베타 산화갈륨의 밴드 갭은 반데르 발스 에피택시(van der Waals epitaxy)를 이용한 추가적인 베타 산화갈륨층의 형성, 에피택셜 성장(epitaxial growth)를 가능하게 한다. 도 3과 같이 압착과 열처리를 통한 첫 번째 베타 산화갈륨층을 형성하고 나서, 그 위에 같은 공정을 반복하여 베타 산화갈륨층을 추가적으로 형성할 수 있다. $2\ nm$ 두께의 베타 산화갈륨층 위에 $3.2\ nm$ 의 추가 베타 산화갈륨층을 형성하고 난 후의 E_g 는 약 $5.18\ eV$ 로 양자 제한(quantum confinement) 효과의 감소로 인한 광학적 밴드 갭의 감소가 관찰되었다. 따라서 기존의 TMD나 흑린(black phosphorus)와 같은 반데르 발스 이차원 물질처럼 용도에 따라 반데르 발스 에피택시를 이용하여 원하는 두께나 밴드 갭을 조절하여 이용할 수 있다. 이차원 베타 산화갈륨의 가전자대의 최대점(valence band maximum, VBM)은 도 6d와 같이 XPS를 통해 flat energy distribution과 VB의 leading edge의 선형 피팅(linear fitting)을 통해 계산하였다. 계산된 VBM은 약 $4.85\ eV$ 로, 2D 베타 산화갈륨의 진성 반도체 n 타입(intrinsic n-type) 특성을 보여준다. 또한 도 6a ~ 6d로부터 계산된 2D 베타 산화갈륨의 VBM-core delta 영역과 에너지 밴드 구조는 도 6e에 요약하였다.

[0086] 2.3 다양한 기판에서의 2차원 베타 산화갈륨 박막 성장

[0087] 도 7a는 그래핀(graphene), 퀴즈(quartz), Si(100), 사파이어(sapphire) 기판에서 성장된 베타 산화갈륨 박막의 광학 현미경 이미지(optical microscope image)이고, 도 7b는 베타 산화갈륨 박막의 표면 거칠기(surface topography)를 나타내며, 도 7c는 베타 산화갈륨 박막의 라만 스펙트럼(raman spectra)이고, 도 7d는 베타 산화갈륨 박막의 XRD(x-ray diffraction pattern) 스펙트럼을 나타낸다.

[0088] 모든 기판에서 베타 산화갈륨은 밀리미터 스케일의 void-free full coverage를 보였고, rms는 각각 $0.76, 1.5, 2.2$, 그리고 $14\ nm$ 이었다. 성장된 나노 베타 산화갈륨 박막의 거칠기(roughness)는 두 가지 요소에 의해 영향을 받는다. 첫 번째 요소는 하부 기판의 거칠기이다. 그래핀(Graphene), 퀴즈(quartz), Si, 사파이어(sapphire) 기판의 rms는 각각 $0.67, 1.5, 0.86, 9.9\ nm$ 였는데, 이는 베타 산화갈륨 박막의 rms와 유사하다. 하지만 Si 기판의 경우 기판의 낮은 rms에도 불구하고 박막은 높은 거칠기를 갖는데, 이는 계면 장력(interface tension)의 영향으로 설명할 수 있다. 액상 갈륨은 낮은 점도와 높은 표면 에너지(surface energy)를 갖지만 Cabrera-Mott oxidation의 결과로 형성되는 표면 산화(surface oxide)의 영향으로 친수성(hydrophilic) 기판에 대해 높은 젖음성(wettability)를 갖는다. 따라서 Si이나 표면 에너지가 높은 Pt 기판에서도 높은 계면 장력에

의한 비젯음성(dewetting)을 갖는다(도 7b 참조). UV/오존, 산소 플라즈마(oxygen plasma), 산 에칭(acid etching)과 같은 방법으로 표면 에너지를 조절하고, 이를 통해 젖음성을 제어할 수 있다.

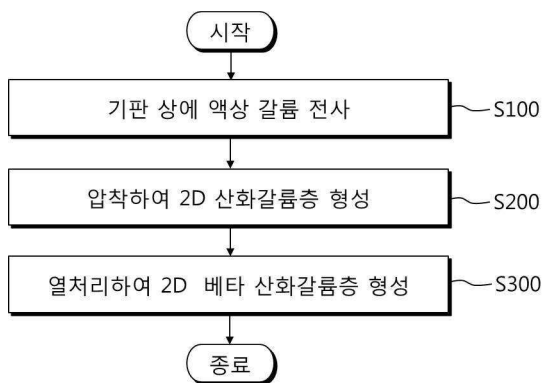
[0089] 도 7c와 7d는 각각 그래핀(graphene), 쿼츠(quartz), Si, 그리고 사파이어(sapphire) 위에서 성장한 베타 산화갈륨의 라만과 XRD 스펙트럼을 나타낸다. 모든 기판에서 베타 산화갈륨의 특성화 라만 피크와 회절 피크가 관찰되었다. 액상 갈륨의 압착을 이용한 박막의 성장은 기판에 반데르 발스 힘으로 접착된 산화갈륨층의 산화에 의존하기 때문에 하부 기판의 격자 상수(lattice constant)에 영향이 없이 다양한 기판에서 베타 산화갈륨층의 형성을 가능하게 한다. 이는 향후 이형 구조(heterostructure)를 이용하여 유연기판, 투명기판 등을 포함한 다양한 기능을 가진 기판과의 통합이 가능할 것으로 예상된다. Si와 사파이어 기판에서 알파 산화갈륨의 특징이 일부 관찰되었다. 변형된(strained) 베타 산화갈륨에 충분한 열 에너지가 공급되면 알파 산화갈륨으로의 상 변화가 발생할 수 있는데, 베타 산화갈륨 내부에 걸리는 스트레인(strain)은 내부 에너지(internal energy)를 상승시켜 쌍결정 경계(twin boundary)로부터 육방정계(hexagonal) 형태의 준안정(metastable)한 α 상으로의 상 변화를 통해 스트레인을 완화(relaxation) 시킨다(도 7e 참조). 따라서 기판의 표면 모폴로지(surface morphology)나 표면 에너지 차이에 의해 야기되는 산화갈륨층의 스트레인에 의해 α 와 β 상이 섞인 이중상의 산화갈륨(heterophase Ga_2O_3)이 형성될 수 있다. 이러한 준안정 알파 산화갈륨은 β 상에 비하여 더 넓은 밴드갭을 갖기 때문에 ultra-high breakdown transistor나 deep UV opto-electronics at sub-240 nm wavelength의 후보 물질로써 관심이 높아지고 있다.

[0091] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

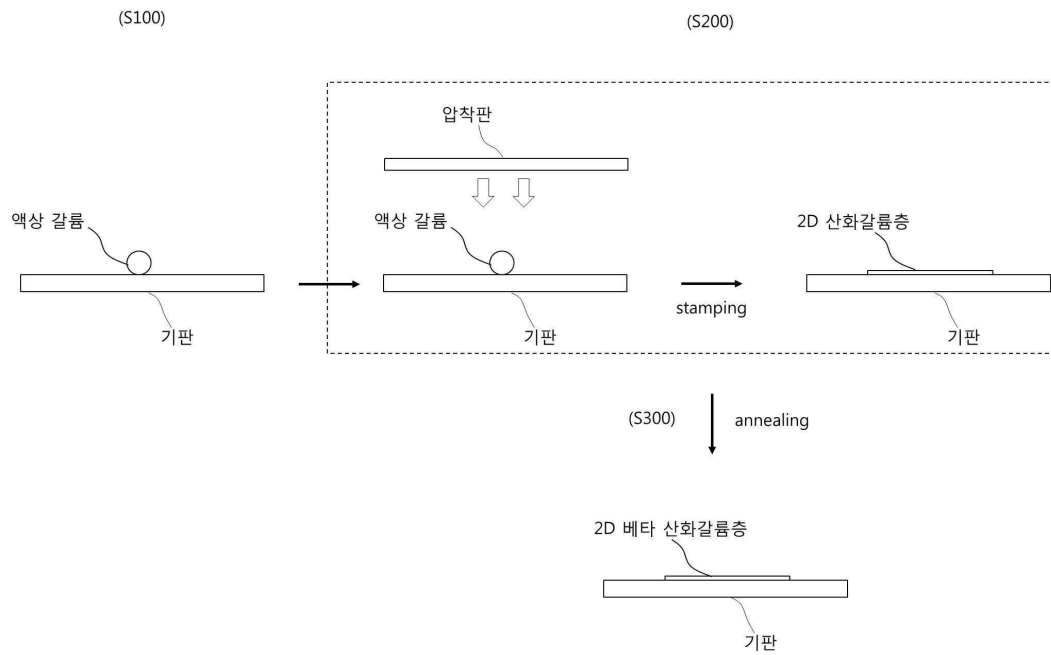
[0092] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

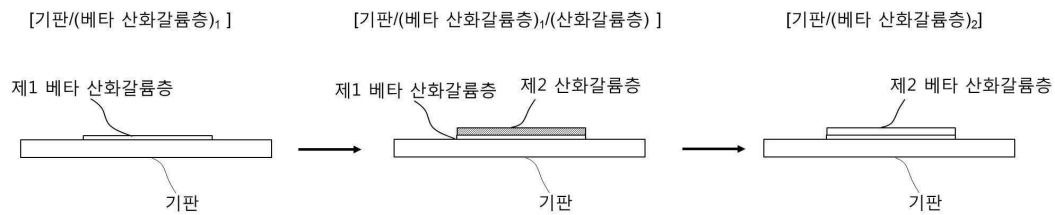
도면1



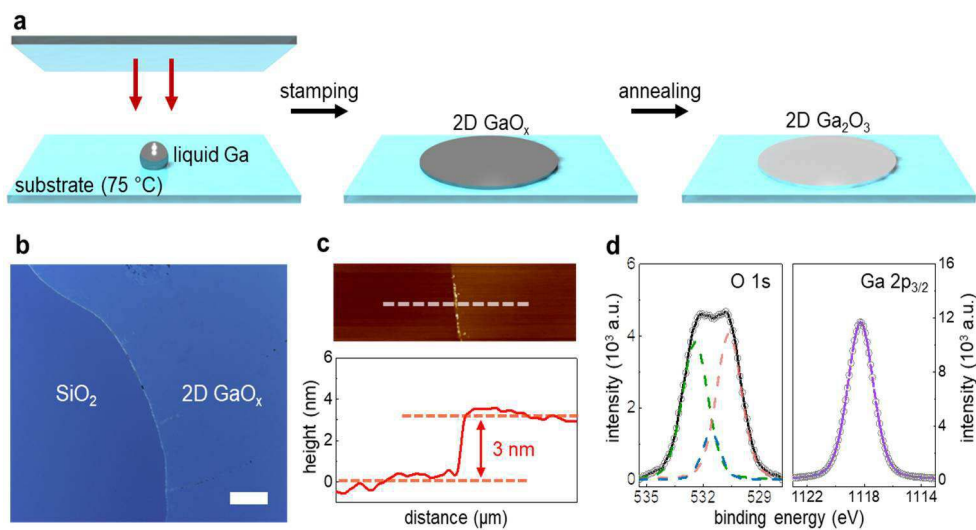
도면2



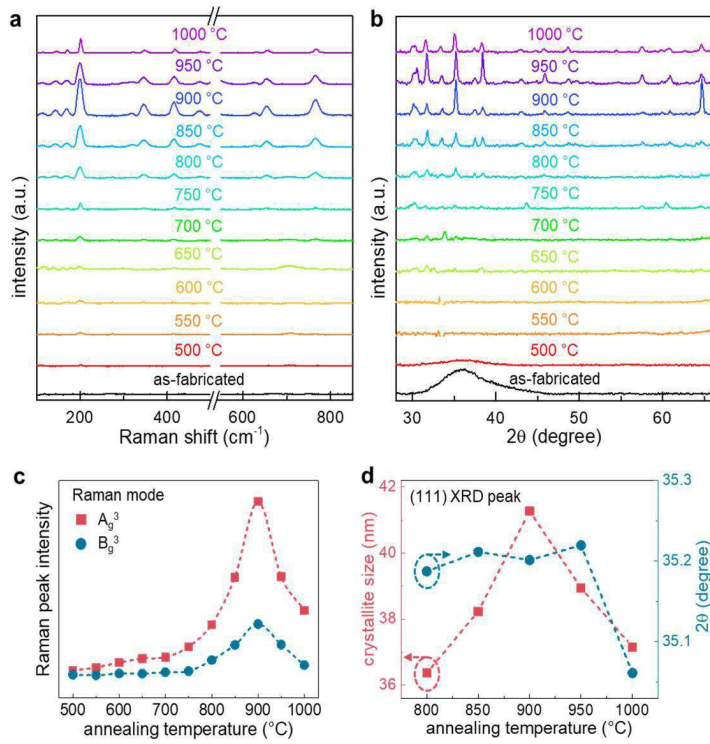
도면3



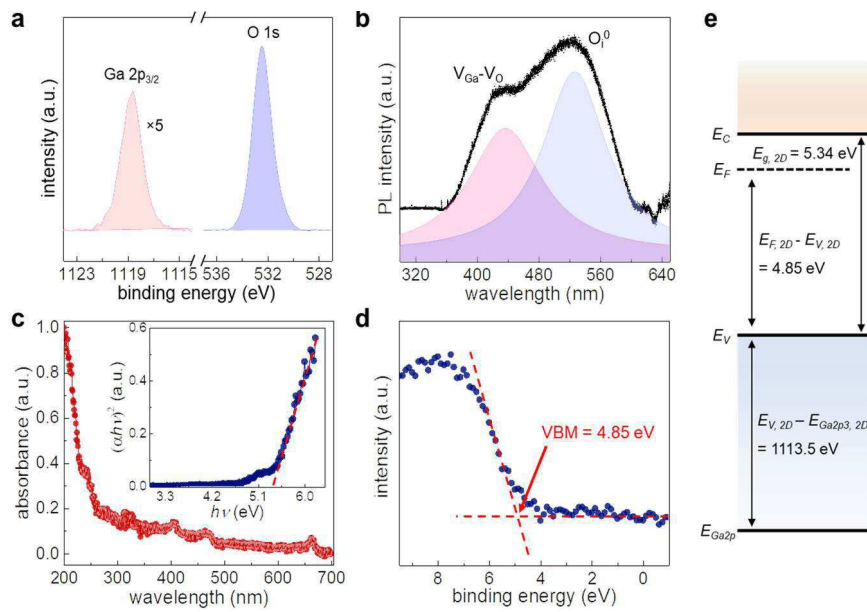
도면4



도면5



도면6



도면7

