



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

MOCVD로 성장한 Ga_2O_3 박막의 특성과
불순물 주입 효과에 관한 연구

Study on characteristics and impurity effects
on Ga_2O_3 thin films grown by MOCVD



指導教授 梁 璿

2018 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

電子素材工學科

李 瑞 英

MOCVD로 성장한 Ga_2O_3 박막의 특성과 불순물 주입 효과에 관한 연구

2018
年
2
月

李
瑞
英

工學碩士 學位論文

MOCVD로 성장한 Ga₂O₃ 박막의 특성과
불순물 주입 효과에 관한 연구

Study on characteristics and impurity effects
on Ga₂O₃ thin films grown by MOCVD



指導教授 梁 璿

2018 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

電子素材工學科

李 瑞 英

本 論文을 李瑞英의 工學碩士 學位論文으로 認准함



2018 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vii
1. 서 론	1
2. 이 론	
2.1 산화 갈륨	
2.1.1 Ga ₂ O ₃ 의 다형성	4
2.1.2 Ga ₂ O ₃ 의 물리적 특성	6
2.1.3 Ga ₂ O ₃ 의 연구 동향 및 응용 분야	8
2.2 수용성 금속 아세테이트	8
2.3 역방향 바이어스에서의 전류 생성	10
3. 실험 방법	
3.1 MOCVD 시스템	12
3.2 기관 준비	14
3.3 Ga ₂ O ₃ 박막 성장	
3.3.1 버퍼층 유무 및 성장온도 변화에 따른 undoped Ga ₂ O ₃ 박막 성 장	14
3.3.2 Mg 및 Zn 불순물 주입을 통한 Ga ₂ O ₃ 박막 성장	14
3.4 전극 형성	18

4. Undoped Ga₂O₃ 박막의 특성	
4.1 Undoped Ga ₂ O ₃ 박막에 대한 저온 버퍼층의 영향	20
4.2 성장 온도에 따른 undoped Ga ₂ O ₃ 박막의 특성 변화	
4.2.1 SEM 분석	22
4.2.2 XRD 분석	25
4.2.3 전기적 특성 분석	27
4.2.4 600 °C 성장 시료의 수광 면적과 광전류 형성 관계	31
5. Mg 및 Zn 불순물 주입에 의한 Ga₂O₃ 박막의 특성 변화	
5.1 600 °C 성장 Ga ₂ O ₃ 박막의 Mg/ Zn 불순물에 의한 특성 변화	
5.1.1 SEM 분석	35
5.1.2 XRD 분석	37
5.1.3 전기적 특성 분석	39
5.2 900 °C 성장 Ga ₂ O ₃ 박막의 Mg/ Zn 불순물에 의한 특성 변화	
5.2.1 SEM 분석	41
5.2.2 XRD 분석	43
5.2.3 전기적 특성 분석	45
5.2.4 광학적 특성 분석	47
6. 결 론	51
감사의 글	53
참고문헌	54

List of Tables

Table 1 Physical properties of various semiconductors.	3
Table 2 Ga ₂ O ₃ polymorphs.	5
Table 3 Growth conditions of Ga ₂ O ₃ thin films.	17



List of Figures

Fig.1.1 Relationship between on-resistance and breakdown voltage of representative semiconductors and β -Ga ₂ O ₃	3
Fig.2.1 Unit cell of β -Ga ₂ O ₃	7
Fig.2.2 Electronic band structure of β -Ga ₂ O ₃ . [21]	7
Fig.2.3 Chemical structure of metallic acetate. (M ²⁺ : metal ion, here, Mg ²⁺ or Zn ²⁺)	9
Fig.2.4 I-V characteristics for dark current considering G-R and tunneling currents. [40]	11
Fig.3.1 Schematic view of growth process of MOCVD.	13
Fig.3.2 Schematic view of MOCVD system used in this experiments.	16
Fig.3.3 Ti/Au electrode patterns on the Ga ₂ O ₃ thin films.	18
Fig.3.4 (a) Energy band diagram for isolated Ti, Ga ₂ O ₃ and Si. (b) Energy band diagram for an fabricated Ti/Ga ₂ O ₃ /Si vertical diode at thermal equilibrium.	19
Fig.4.1 Cross sections of as-grown Ga ₂ O ₃ thin films at 900 °C (a) without LT-buffer layer and (b) with LT-buffer layer.	21
Fig.4.2 SEM images of Ga ₂ O ₃ thin films grown at (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C and (d) 900 °C.	23
Fig.4.3 Relation between growth temperatures and growth rates.	24
Fig.4.4 XRD spectra of Ga ₂ O ₃ thin films.	26
Fig.4.5 Semi-logarithmic I-V characteristic graphs of undoped Ga ₂ O ₃ thin films (a) in dark condition and (b) with illumination.	30
Fig.4.6 (a) I-V curves for Ga ₂ O ₃ thin film grown at 600 °C measured with various exposed areas. (b) Variation of generated photocurrent with exposed area and photocurrent generation efficiency of Ga ₂ O ₃ thin film.	33
Fig.4.7 Cross sectional schematic of the simple mechanism of photocurrent generation.	34

List of Figures

Fig.5.1. SEM images of (a) Ga ₂ O ₃ :Mg(low), (b) Ga ₂ O ₃ :Mg(high), (c) Ga ₂ O ₃ :Zn (low), (d) Ga ₂ O ₃ :Zn(high) thin films grown at 600 °C.	36
Fig.5.2. XRD spectra of Ga ₂ O ₃ thin films grown at 600 °C with various impurity conditions.	38
Fig.5.3. Semi-logarithmic I-V characteristics of Ga ₂ O ₃ thin films grown at 600 °C with various impurity conditions (a) in dark condition and (b) with illumination.	40
Fig.5.4. SEM images of (a) Ga ₂ O ₃ :Mg(low), (b) Ga ₂ O ₃ :Mg(high), (c) Ga ₂ O ₃ :Zn (low), (d) Ga ₂ O ₃ :Zn(high) thin films grown at 900 °C.	42
Fig.5.5. XRD spectra of Ga ₂ O ₃ thin films grown at 900 °C with various impurity conditions.	44
Fig.5.6. Semi-logarithmic I-V characteristics of Ga ₂ O ₃ thin films grown at 900 °C with various impurity conditions (a) in dark condition and (b) with illumination.	46
Fig.5.7. CL spectra of (a) undoped Ga ₂ O ₃ , (b) Ga ₂ O ₃ :Mg(low), (c) Ga ₂ O ₃ :Zn (low) thin films grown at 900 °C.	49
Fig.5.8. Schematic diagram of transitions in undoped and doped β-Ga ₂ O ₃ thin films.	50

Study on characteristics and impurity effects on Ga₂O₃ thin films grown by MOCVD

Seoyoung Lee

Department of Materials Engineering

Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

β -Ga₂O₃, which is one of the oxide semiconductor having wide band gap of 4.9 eV, has much potential for various applications because of its outstanding physical properties. Since p-type conversion is essential for optoelectronic device fabrication, a number of researches were reported on p-type doping but none was completely succeeded. In this study, we demonstrated a new doping method using Mg and Zn acetate solutions and revealed their effects on Ga₂O₃ thin films. To optimizing growth conditions of Ga₂O₃ thin films having proper qualities, undoped Ga₂O₃ thin films were grown at various growth temperatures from 600 to 900 °C by means of a customized MOCVD method. It is observed that rougher and polycrystalline surface, but larger photocurrent were measured with thin film grown at 900 °C than those of thin film grown at 600 °C. With the optimized growth temperatures, the intentional doping of Mg and Zn into the Ga₂O₃ thin films was carried out using metal acetate solutions as dopant precursors at 600 and 900 °C. Enhancements of the leakage current from samples grown at 600 °C and photo-current, UV emission efficiency from samples grown at 900 °C by impurities were revealed.

KEY WORDS: Ga₂O₃; MOCVD; impurities; photocurrent

MOCVD로 성장한 Ga₂O₃ 박막의 특성과 불순물 주입 효과에 관한 연구

이 서 영

전자소재공학과

한국해양대학교 대학원

Abstract

β -Ga₂O₃는 4.9 eV의 넓은 밴드갭을 가지는 산화물 반도체 물질로 우수한 물리적 특성을 이용한 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히, 광소자 제작을 위해서 필수적인 p-type 특성을 얻기 위한 연구가 많이 진행되고 있으나 아직 완전한 p-type 전환에 대한 결과는 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 Mg 혹은 Zn 원소가 포함된 전구체를 제작하여 유기금속 화학 증착법(MOCVD)을 이용한 Ga₂O₃ 박막 성장 중 불순물을 주입하는 새로운 도핑 방법을 소개한다. 불순물 주입 효과 분석에 앞서, 600, 700, 800 그리고 900 °C의 성장 온도에 따른 undoped Ga₂O₃ 박막은 성장 온도 상승에 따라 표면 거칠기가 증가하고 다결정화가 심화되는 것을 확인하였다. 이에 두 가지 농도의 Mg(Zn) 아세테이트 수용액 전구체를 주입하여 600 °C와 900 °C의 두 성장 온도에서 불순물 주입 조건에 따른 박막의 특성 변화를 확인하였다. 600 °C 성장 시료에서는 특정 조건의 불순물 주입에 의해 β -상이 아닌 다른 상의 Ga₂O₃가 함께 성장하며 900 °C에서는 undoped에서는 성장하지 않은 β -Ga₂O₃ 결정면이 성장함을 확인하였다. 또한 600 °C의 경우 불순물 주입 시료의 누설전류가 전체적으로 감소하고 900 °C의 경우 광전류 형성량과 UV 발광 효율이 크게 증가하는 효과를 얻을 수 있었다.

KEY WORDS: 산화 갈륨; MOCVD; 불순물; 광전류

제 1 장 서 론

클라크 수 (Clarke's number)가 가장 많은 산소와 여러 금속 원소가 결합한 산화물 반도체는 Ga_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , Al_2O_3 등이 대표적이며 스트레인에 대한 내구성(insensitivity to strain)과 같은 기계적 특성이 우수한 물질로 평가된다 [1-3]. 산소 원자의 전기 음성도는 3.44 로 매우 크기 때문에 이온성이 강하며 이러한 이유로 산화물 반도체의 가전자대 최상부(valance band maximum, VBM)은 산소 2p 궤도로 구성되어 있다. 산소와 금속 간 화학 결합에 따라 에너지 밴드 구조의 변화가 있지만 대부분의 산화물 반도체의 VBM은 0 eV 로 기준 되는 진공 준위로부터 약 -8 eV 의 아주 낮은 곳에 위치하고 있다. 이 때문에 가전자대의 밴드 분산은 작고 유효 질량이 크기 때문에 정공의 이동도가 좋지 않은 특성을 보인다. 그럼에도 불구하고 넓은 밴드갭을 가지는 광전자 소자에 대한 가능성이 높이 평가되어 다양한 산화물 반도체의 p-type 전환에 대한 연구가 끊임없이 제시되고 있다. 한편, 앞서 언급한 바와 같은 우수한 물리적 특성들을 이용하여 현재에도 여러 산업분야에서 상용화되어 사용되고 있다. 대표적으로 산소 분압에 따라 전기 전도도가 변화하는 특성을 이용한 가스 센서와 높은 투명도, 전도성을 이용한 투명전극 (transparent conductive oxide, TCO)이 있다 [4-6]. 또한 비정질 IGZO(indium-gallium-zinc oxide)를 이용한 박막 트랜지스터 (thin film transistor, TFT)등 다양한 전자 소자 분야에 대한 연구가 지속되고 있다 [7,8].

이러한 산화물 반도체 중에서도 β - Ga_2O_3 (Gallium oxide)는 C2/m 공간군에 속하는 단사정계 (monoclinic) 구조를 가지며 [9] 상온에서 4.9 eV의 넓은 밴드갭의 직접 천이형 밴드 구조로 이루어져 있다. 그 때문에 자외선 영역 발광 특성과 자연 산소 공공(native oxygen vacancy)에 의한 높은 전도성 특징 등을 응용하여 최근 deep UV 계열을 위한 PD(photo diode), LED(light emitting diode)와 같은 광전자 소자 제작에 유망한 반도체 물질로서 주목 받고 있다 [9,10]. 또한 8 MV/cm 의 큰 임계장을 가져 고온과 고압에서 안정적으로 구동 가능하여 차세대 전력 반도체 물질로 높은 가능성을 보인다 [11]. 기존의 반도체 물질과의 물리적 특성을 비교한 결과를 Fig.1.1과 Table 1에 나타내었다 [11]. 특히 광소자로의 응용을 위해서는 acceptor 도핑을 통한 p-type 결정 성장이 필수적이기 때문에 다양한 도핑 방법과 불순물을 이용한 p-type 특성 전환에 대한 연구가 많이

보고되고 있다. 하지만 완전한 p-type β -Ga₂O₃를 성장한 예는 아직 보고되지 않았다 [9].

한편, β -Ga₂O₃ 와 같은 산화물 반도체의 경우 저온에서 비정질 박막 (amorphous oxide semiconductor, AOS)을 성장하여 표면이 매우 평탄하고 넓은 면적의 기판에 대해서도 균일하게 박막의 전기적 특성 구현이 가능한 장점을 취하고 있다 [12]. 하지만 광전자 소자나 트랜지스터 등과 같은 소자의 제작에 있어서 박막의 결정질이 중대한 영향을 미치기 때문에 고온에서의 epitaxial 단결정 성장을 위한 연구 역시 필요한 실정이다. β -Ga₂O₃의 경우 결정 구조 특성상 기판과의 격자 부정합 등의 이유로 epitaxial 성장이 매우 어렵기 때문에 아직까지 완전한 단결정 박막을 성장한 예는 아직 보고되지 않았다 [13].

따라서 본 연구에서는 β -Ga₂O₃의 광소자 응용 가능성에 주목하여 p-type dopant 원소가 포함된 전구체를 제작하여 주입하는 새로운 도핑 방법을 고안하였으며, 이를 이용한 유기금속 화학 기상 증착 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) Ga₂O₃ 박막 성장을 진행하였다. 한편, 표면이 평탄한 비정질 박막의 장점과 높은 결정성을 보일 것으로 예상되는 고온 성장 박막의 장점을 취하기 위해 저온부터 고온까지 성장 온도 변화를 통해 불순물을 주입하지 않은 undoped Ga₂O₃ 박막을 성장함으로써 전기적 특성 분석을 위해 적합한 성장 온도를 확립하였다. Ga₂O₃ 박막 성장 시 입방정계(cubic) 구조의 Si 기판을 이용할 경우 격자 부정합이라는 단점이 존재하지만 대면적 성장이 가능하고 가격 경쟁력이 높으며 무엇보다 다기능 및 고기능 집적회로 제작에 용이한 장점이 있기 때문에 Si (111)기판 위에 박막 성장을 진행하였다. 또한 일반적으로 GaN 이나 GaAs 와 같은 갈륨 화합물의 p-type 도핑을 위해 Mg 및 Zn 와 같은 II 족 금속이 사용되는 것을 감안하여 Mg 및 Zn 아세테이트 수용액을 dopant 전구체로 이용하였으며 이에 대해서는 2 장에서 자세히 설명할 것이다.

성장 온도 변화와 불순물 주입에 따른 박막의 특성 변화 분석을 위해 X-선 회절 분석 (X-ray diffraction, XRD)을 통해 결정 특성을 조사하였고 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope, SEM)을 통해 표면 형상을 분석하였다. 또한, 수직형 정류성 다이오드를 제작하여 측정한 전류-전압 (I-V) 특성곡선을 통해 전기적 특성을 알아보고 음극선 발광 장치 (Cathodoluminescence, CL)로 발광 특성을 조사하여 전기적, 광학적 특성 분석을 실시하였다.

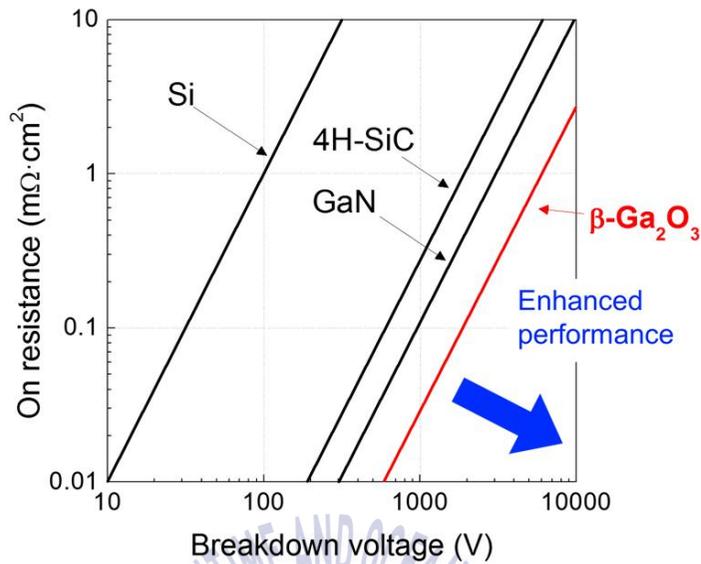


Fig.1.1 Relationship between on-resistance and breakdown voltage of representative semiconductors and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Table 1 Physical properties of various semiconductors.

	Band gap [eV]	Breakdown field [MV/cm]	Mobility [cm^2/Vs]	Relative dielectric constant
Si	1.1	0.3	1400	11.8
4H-SiC	3.3	2.5	1000	9.7
GaN	3.4	3.3	1200	9.0
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	4.9	8	300	10

제 2 장 이 론

2.1 산화 갈륨

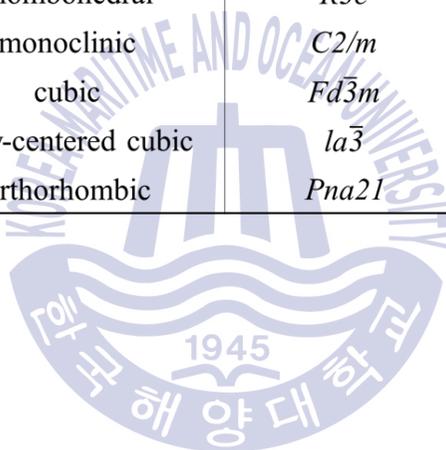
갈륨(Gallium, Ga) 원소가 1875년 Lecoq de Boisbaudran에 의해 처음 발견된 이후로 갈륨 화합물에 대한 연구가 시작되었다 [14]. 그 중 갈륨과 산소 원소의 화합물인 산화 갈륨은 수십년간 비주류로 취급되어 초기 문헌들은 물질에 대한 기초 연구에 그쳤으나 최근에는 우수한 물리적 특성을 인정받아 다양한 응용 가능성에 대한 평가와 연구가 이루어지고 있다.

2.1.1 Ga₂O₃의 다형성

Ga₂O₃는 합성 및 성장 조건에 따라서 α -, β -, γ -, δ - 그리고 ϵ -의 다양한 상으로 존재 할 수 있다. 첫 번째 상인 α -Ga₂O₃는 rhombohedral 결정 구조를 가지며 α -Al₂O₃의 corundum 구조와 유사하다고 알려져 있으며 공기 중에서 GaO(OH)를 450 ~ 550 °C로 가열하여 형성된다 [15]. β -Ga₂O₃는 monoclinic 결정 구조를 가지고 C2/m 공간군에 속하며 다른 모든 상의 Ga₂O₃를 고온에서 열처리 하였을 경우에 β -Ga₂O₃로 상변화가 일어나는 것으로 알려져 있는 열적으로 가장 안정한 상이기 때문에 산화 갈륨에 대한 대부분의 연구는 β -Ga₂O₃에 대해 이루어지고 있다 [16]. γ -, δ - 그리고 ϵ -Ga₂O₃ 는 1952년 Roy et al. [15]에 의해 처음 연구되었으며 각각 cubic, body-centered cubic 그리고 orthorhombic 구조를 가지는 것으로 알려져 있다 [17,18]. 각 Ga₂O₃ 상의 구조적 특성은 Table 2에 정리되어 있다. 모든 상의 Ga₂O₃ 중에서 α -, β - 그리고 ϵ -Ga₂O₃ 만이 CVD 방법으로 성장 가능한 것으로 보고되었다.

Table 2 Ga₂O₃ polymorphs.

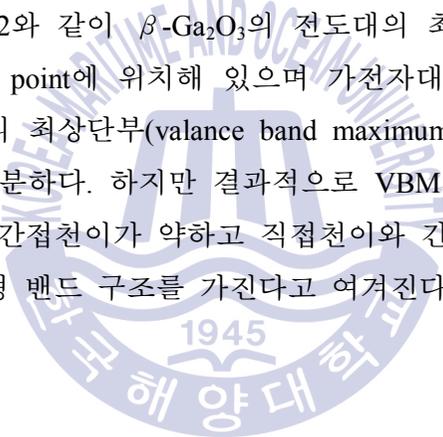
Polymorph	Structure	Space group	Reference
α	rhombohedral	$R\bar{3}c$	Roy [15]
β	monoclinic	$C2/m$	Kohn [16]
γ	cubic	$Fd\bar{3}m$	Arean [17]
δ	body-centered cubic	$Ia\bar{3}$	Roy [15]
ε	orthorhombic	$Pna21$	Yoshioka [18]



2.1.2 β -Ga₂O₃의 물리적 특성

β -Ga₂O₃는 Fig.2.1에 보였듯 C2/m 공간군에 속하는 monoclinic 결정 구조를 가지며 tetrahedral geometry를 가지는 Ga(I)과, octahedral geometry의 Ga(II) 원소와 결정학적으로 구분되는 세 산소 원소 O(I), O(II) 그리고 O(III) 로 구성되어 있다. 두 산소 원소의 배위수는 3이며 하나의 산소 원소는 4를 가진다 [19].

4.9 eV의 넓은 밴드갭과 직접천이형 밴드 구조는 β -Ga₂O₃의 우수한 물리적 특성 중 하나로 꼽힌다. β -Ga₂O₃의 전기적 특성에 대한 연구는 density functional theory (DFT) 접근과 [20,21] hybrid density functional theory 접근 [22,23] 으로 보고되었으며 그 중에서도 hybrid density functional theory 접근을 통해 보고된 밴드 구조가 실험적 결과와 더 유사한 것으로 판명되었다. 관련 문헌들에 따르면 Fig.2.2와 같이 β -Ga₂O₃의 전도대의 최하단부(conduction band minimum, CBM)는 Γ point에 위치해 있으며 가전자대는 거의 평평하다고 알려져 있지만 가전자대의 최상단부(valance band maximum, VBM)의 정확한 위치에 대해서는 의견이 분분하다. 하지만 결과적으로 VBM의 위치와 CBM의 위치가 일치하지 않더라도 간접천이가 약하고 직접천이와 간접천이 간 에너지 차가 적기 때문에 직접천이형 밴드 구조를 가진다고 여겨진다.



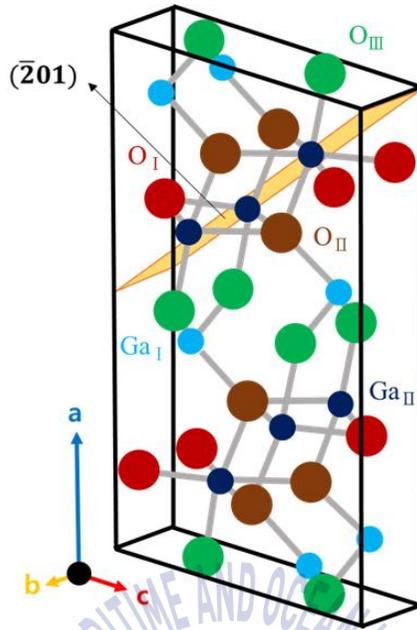


Fig.2.1 Unit cell of β -Ga₂O₃

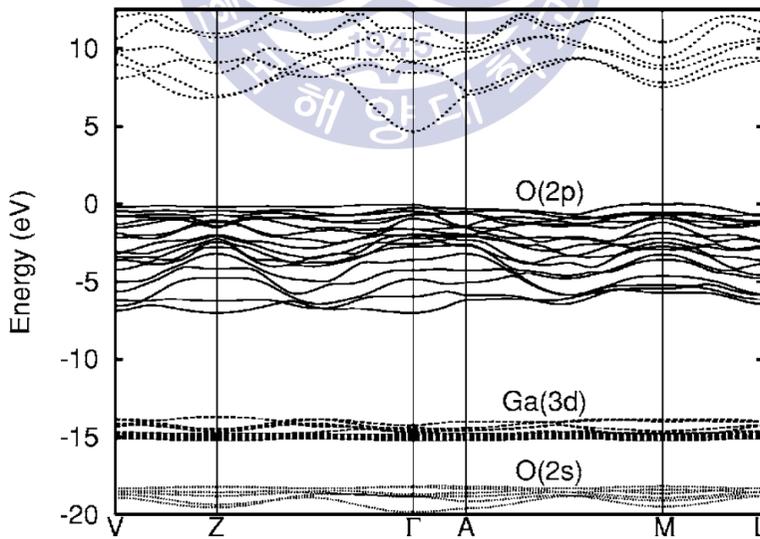


Fig.2.2 Electronic band structure of β -Ga₂O₃. [21]

2.1.3 Ga₂O₃의 연구 동향 및 응용 분야

β -Ga₂O₃는 다양한 합성 및 성장 방법을 통해 여러 구조로 연구되고 있다. Ga(NO₃)₃·9H₂O 및 metallic gallium의 화학적 합성 및 적절한 온도에서의 열처리를 통해서 모든 상의 Ga₂O₃를 합성할 수 있으며 모든 Ga₂O₃ 상은 700 °C 이상에서 열처리 할 경우 β -Ga₂O₃로 상변화가 일어난다 [24]. 또한 chemical vapor deposition(CVD) [25,26], atomic layer deposition (ALD) [27], molecular beam epitaxy (MBE) [28]를 통한 박막 성장 및 melt growth 방법 [29]을 통한 기판 제작 역시 보고되고 있다. 그 중에서도 MOCVD 방법은 많은 화합물 반도체 물질의 성장 및 양산에 사용되고 있는 성장 방법으로 β -Ga₂O₃ 성장을 위해서 trimethylgallium (Ga(CH₃)₃, TMGa) 혹은 triethylgallium (Ga(C₂H₅)₃, TEGa)를 Ga 전구체로 사용하고 O 전구체로는 nitrous oxide(N₂O), O₂ 가스 등이 이용되며 기판으로는 sapphire나 melt growth를 통해 제작된 β -Ga₂O₃ 기판 혹은 Si 등이 사용되고 있다 [30-32].

이렇듯 다양한 방법을 통해 제작된 여러 구조의 β -Ga₂O₃는 화학적, 물리적 우수함을 이용한 형광체 [33] 및 전계방출소자 [34], β -Ga₂O₃의 전도성이 산소 분압에 따라 변화하는 것을 이용한 가스 센서 [4,35], 큰 밴드갭과 항복전압을 이용한 광소자 및 전력 소자 [36,37]의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

2.2 수용성 금속 아세테이트

본 연구에서는 dopant 원소를 포함하는 수용액 bubbling을 통한 결정 성장 중 새로운 불순물 주입 방법을 고안하여 수용성 물질인 아세트산염(metal acetate)을 이용하여 수용액을 제작하여 전구체로 사용하였다. 이 때 사용된 물질은 마그네슘 아세테이트 4 수화물{Mg acetate tetrahydrate, (CH₃COO)₂Mg·4H₂O}와 아연 아세테이트 2 수화물{Zn acetate dihydrate, (CH₃COO)₂Zn·2H₂O}로 II족 금속 원소를 포함하는 아세테이트 수화물로 알려져 있다. 각 물질은 하나의 II족 원소와 2 개의 아세테이트기(CH₃COO⁻)로 이루어져 있으며 이들의 화학 구조는 Fig.2.3과 같다. 그림에 보듯 금속 아세트산염에서 II족 원소가 아세테이트기와 이온 결합하고 있으며 가수분해 되기 쉬운 성질을 가지고 있다. 이 때문에

수용액을 제작하여 bubbling 할 경우 캐리어 가스를 통해 이온화된 아세테이트 이온과 금속 이온이 리액터로 주입되며 만약 이온화되지 않은 아세테이트기가 존재하더라도 600 ℃ 이상의 고온에서 이루어지는 본 실험에서는 모두 열분해될 것으로 예상된다 [38,39]. 리액터에 주입된 아세테이트기(CH₃COO⁻)는 식 (2.1)과 같은 화학식을 통해 메탄과 이산화탄소로 열분해되어 배출된다.



따라서 본 연구에서 박막 성장중 불순물 주입을 위해 Mg 및 Zn 아세테이트를 이용하였으며 자세한 수용액 전구체의 제작 과정은 다음 장에 언급 될 것이다.

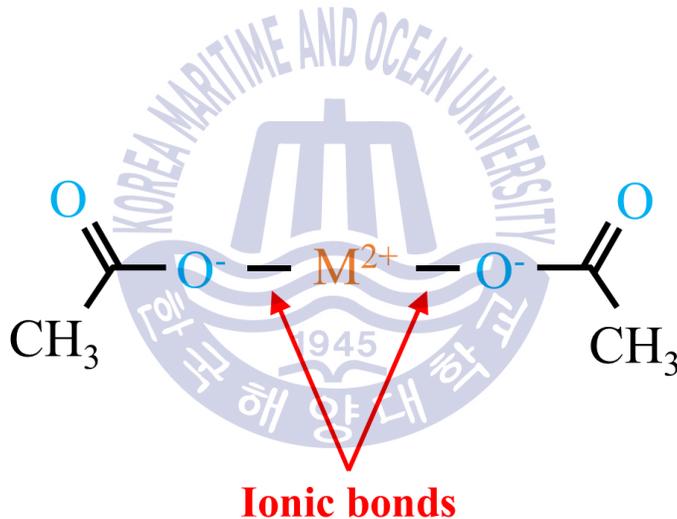


Fig.2.3 Chemical structure of metallic acetate.

(M²⁺: metal ion, here, Mg²⁺ or Zn²⁺)

2.3 역방향 바이어스에서의 전류 생성

이후 전기적 특성 분석에서 다룰 누설 전류와 광전류에 대한 이해를 돕기 위해 다이오드의 역방향 바이어스에서의 전류에 영향을 주는 요인을 다음과 같이 알아보았다. 다이오드의 누설 전류는 다음의 요인들에 의해 영향을 받는다고 알려져있다. [40]. 첫 번째로 박막 및 기판 내부 요인에 의한 bulk-leakage가 있다. 그 중에서 Shockley-Read-Hall의 generation-recombination (G-R) 전류(J_{GR})는 금속-반도체 접합에 존재하는 공핍층에서의 캐리어 생성 및 재결합에 의한 전류이며 식 (2.2)와 같이 바이어스에 영향을 받지 않으며 공핍층의 폭에 비례한다.

$$J_{GR} \sim q \frac{n_i}{2\tau_0} W \quad (2.2)$$

여기서 q 는 전자의 전하량, n_i 는 진성 캐리어 농도, τ_0 는 캐리어 평균수명이며 W 는 공핍층의 폭이다. 큰 전기장 조건에서 박막 에너지 밴드갭을 통과하는 direct tunneling 전류(J_T)는 전기장의 제곱에 비례하며 이는 식 (2.3)에서도 확인할 수 있다.

$$J_T \sim E^2 \exp\left(-4\sqrt{2m^*} E_g^3 / 3q\hbar E\right) \quad (2.3)$$

E 는 전기장, m^* 은 유효질량, E_g 는 에너지 밴드갭, \hbar 는 Dirac 상수이다. 또한 반도체 내부 결함에 의해 생성된 에너지 준위에 의한 trap-assisted tunneling (TAT) 전류(J_{TAT})는 식 (2.4)에 보이듯 전기장에 비례한다.

$$J_{TAT} \sim EN_T \exp\left(-4\sqrt{2m^*} (E_g - E_T) / 3q\hbar E\right) \quad (2.4)$$

위 식에서 N_T 는 결함 준위의 농도이다. Bulk-leakage에 의한 누설 전류의 I-V 그래프를 Fig.2.4에 나타내었다.

두 번째는 누설 전류 요인은 금속-반도체 접촉면에 의해 발생하는 edge-leakage 전류로 금속 전극과 박막간의 불완전한 계면 형성으로 발생한다 [41].

한편 반도체의 표면에 반도체의 에너지 밴드갭(E_g) 보다 더 큰 에너지를 가지는 외부 광원 ($E=h\nu$)이 조사되면 가전자대에 위치한 전자는 전도대로 여기하

여 광캐리어를 형성하게 된다. 이렇게 형성된 광 캐리어는 전계에 의해 가속되어 전류 형성에 기여하며 파장 λ , 출력 P_0 의 광원에 의해 형성된 광전류의 크기는 식 (2.5)와 같다 [42].

$$I_{ph} = (q\eta\lambda P_0)/hc \tag{2.5}$$

위 식에서 η 는 양자 효율이며 h 는 플랑크 상수 c 는 빛의 속도이다.

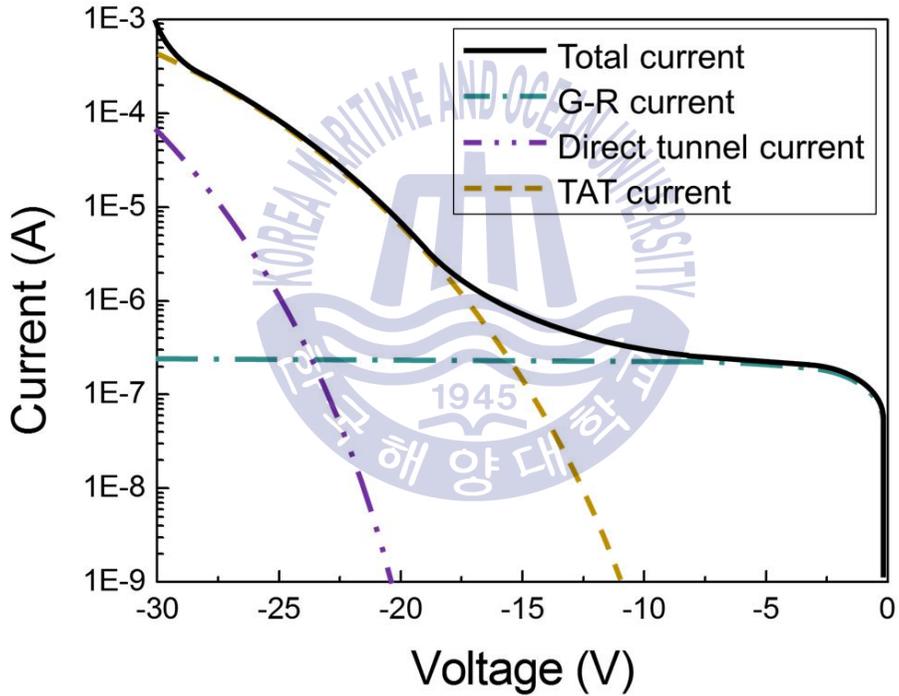


Fig.2.4 I-V characteristics for dark current considering G-R and tunneling currents. [40]

제 3 장 실험 방법

3.1 MOCVD 시스템

MOCVD는 epitaxial 성장을 위한 장비로 MOVPE (metal organic vapor phase epitaxy)로도 불린다. III-V 족, II-VI 족 화합물 반도체의 성장에 주로 이용되며 수직형, 수평형으로 구분된다. 상용화된 MOCVD는 주로 수직형으로 이용되며 대면적이 가능하고 uniformity가 우수한 장점을 가지기 때문에 대량 생산을 위한 성장 장비로 많이 이용되고 있다 [43]. 성장 소스로는 organo-metallic 소스가 사용되며 본 연구에서는 대표적인 갈륨 소스 중 하나인 TMGa (Trimethylgallium, $Ga(CH_3)_3$)를 III 족 소스로 사용하였고 VI 족 소스로는 pure H_2O 를 사용하였다.

MOCVD를 이용한 박막 성장 메커니즘의 모식도를 본 연구에서 사용된 성장 소스인 TMGa 와 H_2O 를 예시로 사용하여 Fig.3.1에 나타내었다. 분리된 관으로 주입된 각각의 소스는 가열된 기관과 gas flow에 의해 생성된 boundary에서 열분해 되어 기관의 표면에 흡착되는 과정을 거친다. 기관에 흡착된 소스 원자는 열에너지에 의해 기관 표면에서 확산 후 표면의 growth site에서 핵형성 및 성장하게 된다. 이때 TMGa와 H_2O 소스의 열분해 과정은 각각 식 (3.1), (3.2)와 같이 이루어진다 [43].



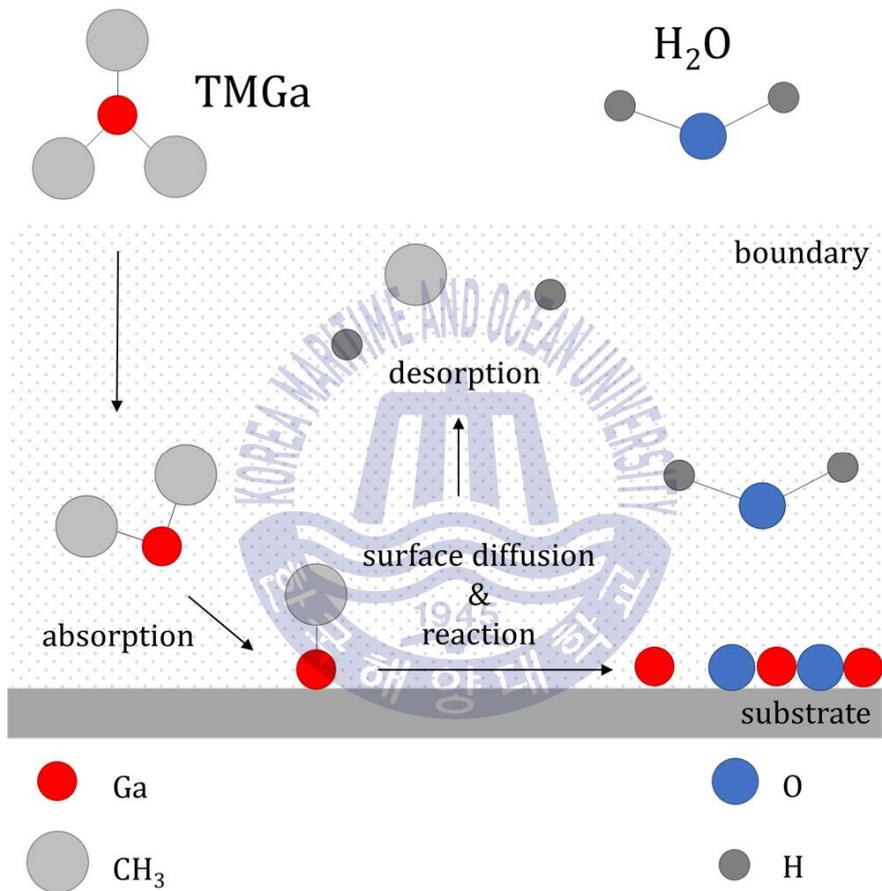


Fig.3.1 Schematic view of growth process of MOCVD.

3.2 기판 준비

Ga₂O₃ 박막 성장에 앞서 Si (111) 웨이퍼의 SiO₂ 자연 산화막 제거를 위해 buffered oxide etchant (BOE) 용액을 이용하여 1 분간 세척하였고 잔여 BOE를 DI water 로 세척 후 pure N₂ gun으로 건조하였다. 세척 직후에 흑연 susceptor 에 장착하여 수평형 MOCVD 장비의 석영관 리액터에 삽입하였다.

3.3 Ga₂O₃ 박막 성장

3.3.1 버퍼층 유무 및 성장온도 변화에 따른 undoped Ga₂O₃ 박막 성장

Ga 원소 주입을 위한 전구체로는 TMGa을, O 원소 주입을 위한 전구체로는 DI water (H₂O)를 pure N₂ 캐리어 가스로 bubbling하여 사용하였으며 분위기 가스 역시 pure N₂를 사용하여 2000 sccm (standard cubic centimeter per minute)를 주입 해 주었다. 본 연구에서 사용된 MOCVD 장비의 모식도는 Fig.3.2에 나타나 있다. Si 기판과 Ga₂O₃간의 격자 부정합에 의한 박막 질 저하를 고려하여 버퍼층 유무에 따른 박막질 차이를 확인하기 위해 450 °C 저온 Ga₂O₃ 버퍼층 (LT-buffer layer)을 3 분간 성장하였고 (두께: 30 nm) 버퍼 층 성장 종료 후 H₂O 소스 공급은 유지한 채 TMGa 소스 공급만 중단하여 성장온도까지 가열한 후 성장 온도에서 다시 TMGa 소스를 공급하여 30 분간 박막 성장을 진행하였다. 버퍼층을 증착하지 않은 시료는 바로 성장온도까지 가열하여 성장온도 도달 직후 성장 소스를 공급하여 30분간 성장하였다. 버퍼층 유무에 따른 박막질 비교를 위한 시료는 모두 900 °C에서 성장하였으며 성장 온도에 따른 박막 특성 변화 관찰을 위한 undoped Ga₂O₃ 박막은 버퍼층 증착 후 600, 700, 800 그리고 900 °C에서 각각 성장하여 성장온도에 변화를 주었다. 저온 버퍼층과 박막 성장 시 TMGa 유량은 7 sccm 그리고 H₂O유량은 300 sccm으로 고정하였다. 성장 완료 후에는 TMGa 소스 공급 중단 후 산소 vacancy 형성을 최소화하기 위해 상온으로 냉각시킬 때 까지 H₂O 소스를 지속적으로 공급 해 주었다. 상세한 실험 조건은 Table 2에 보였다.

3.3.2 Mg 및 Zn 불순물 주입을 통한 Ga₂O₃ 박막 성장

Mg 및 Zn 원소를 성장 중 dopant로 공급하기 위한 방법으로 수용성 물질인

Mg acetate tetrahydrate $\{Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O\}$ 및 Zn acetate dihydrate $\{Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O\}$ 를 각각 pure H_2O 에 용해시켜 각 전구체 물질 당 0.27 M(molar concentration)과 0.53 M의 두 농도의 전구체 용액을 제작하였다. 버퍼층 증착은 3.3.1 과정과 동일하게 Pure H_2O 를 bubbling 하여 undoped Ga_2O_3 버퍼층을 형성하였고 이후 성장 온도까지 가열하여 성장 온도 도달 시 Mg 혹은 Zn 아세테이트 전구체 용액을 대신 bubbling 함으로서 산소 소스와 dopant 소스를 동시에 공급하여 30분간 박막을 성장하였다. 성장 온도는 600 그리고 900 $^{\circ}C$ 에서 진행하여 각 박막 특성을 비교하였다. 이후 0.27 M의 상대적으로 낮은 농도의 전구체 수용액을 이용하여 제작한 Mg 과 Zn 불순물 주입 시료의 경우 $Ga_2O_3:Mg(low)$ 와 $Ga_2O_3:Zn(low)$ 로 표기하고 0.53 M 의 상대적으로 높은 농도의 전구체 수용액을 이용해 제작한 불순물 주입 시료는 $Ga_2O_3:Mg(high)$, $Ga_2O_3:Zn(high)$ 시료로 표기하였다.



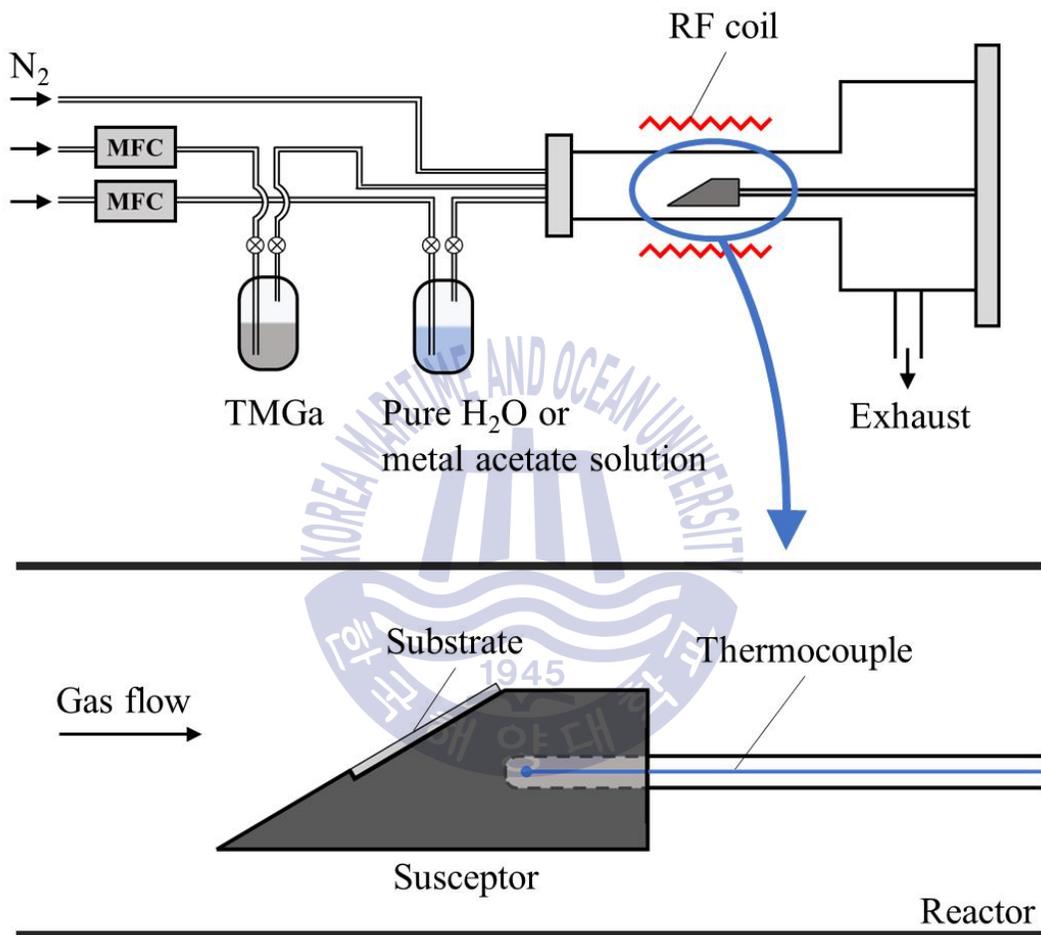


Fig.3.2 Schematic view of MOCVD system used in this experiments.

Table 3 Growth conditions of Ga₂O₃ thin films.

Substrates	n-Si (111)	
Reactor pressure	760 Torr	
Flow rate for atmospheric N ₂ gas	2000 sccm	
Low-temperature buffer layer deposition	450 °C for 3 min	
Growth temperatures	for undoped Ga ₂ O ₃ thin films	600, 700, 800, 900 °C
	for doped Ga ₂ O ₃ thin films	600, 900 °C
Growth time	30 min	
Bubbling flow rate for TMGa	7 sccm	
Bubbling flow rates pure H ₂ O or solutions	300 sccm	
Molar concentration of Mg or Zn acetate solution	0.27 M (Low) / 0.53 M (High)	

3.4 전극 형성

MOCVD에 의한 박막 성장이 완료된 후, Si 기판 뒷면에 e-beam evaporator를 이용하여 Al 금속을 100 nm 증착하였으며 480 °C에서 15분간 열처리 하여 오믹(ohmic) 전극 형성을 완료하였다. 박막 표면 전극 증착을 위해서 감광액 (AZ-5214)을 4000 rpm 으로 스핀 코팅하여 10분간 90 °C에서 soft baking 후 노광 (photolithography) 및 현상 (develop: AZ-500MIF)하여 패턴을 형성하였다. 패턴링된 시료에 e-beam evaporation을 통해 Ti/Au (10/100 nm)를 증착하였고 아세톤을 통한 lift-off 후 580 °C에서 15분간 열처리 하여 Fig.3.3과 같이 전극 형성을 완료하였다. 이때 전기적 특성 분석을 위한 전극으로 사용된 원형 전극의 면적은 $3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 이었으며 원형 전극 주변부에 광캐리어 형성을 위해 수광 면적이 조절된 P1~P4 패턴의 면적은 순서대로 각각 $1.38 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, $3.02 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, $4.90 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 그리고 $7.04 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 로 형성하였다. 이렇게 형성된 수직형 다이오드는 각 물질의 일함수와 전자친화도를 고려하면 Fig.3.4와 같은 에너지 밴드 구조를 형성할 것으로 예상된다 [44,45].

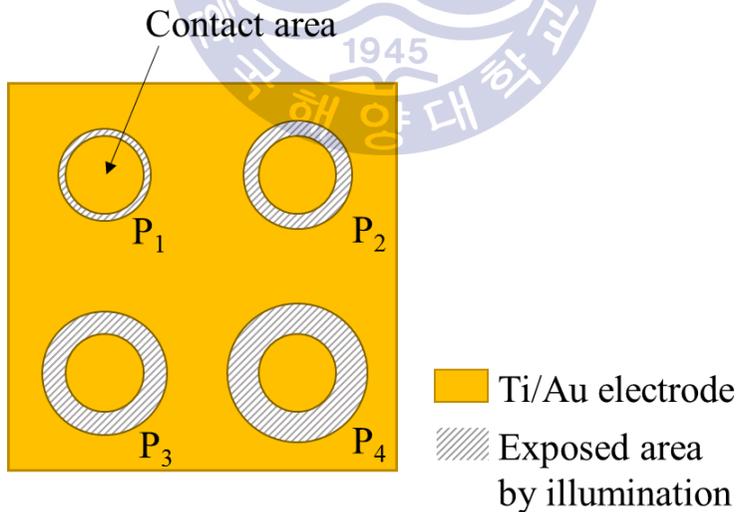


Fig3.3 Ti/Au electrode patterns on the Ga₂O₃ thin films.

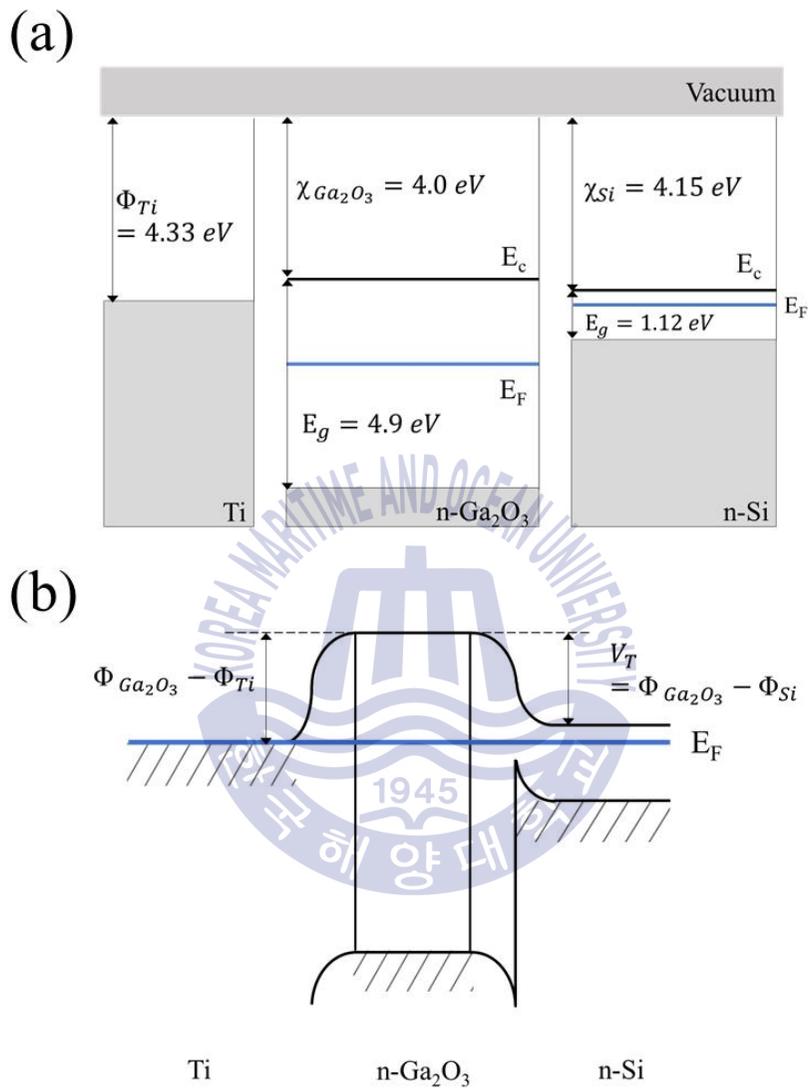


Fig.3.4 (a) Energy band diagram for isolated Ti, Ga₂O₃ and Si. (b) Energy band diagram for an fabricated Ti/Ga₂O₃/Si vertical diode at thermal equilibrium.

제 4 장 Undoped Ga₂O₃ 박막의 특성

4.1 Undoped Ga₂O₃ 박막에 대한 저온 버퍼층의 영향

Fig.4.1은 저온 버퍼층 유무에 따라 달리 성장된 Ga₂O₃ 박막의 단면 사진을 보인다. 1분간의 TMGa 전구체 pre-flow 이후 450 °C에서 3분간 성장된 저온 버퍼층은 Si (111) 기판 위에 비정질의 Ga₂O₃ layer로 성장되었다. 저온 버퍼층이 없는 경우(Fig.4.1(a))에는 고온에서의 박막 성장이 Si 기판 위에서 직접 발생하여 큰 격자 부정합을 이기지 못하고 박막의 밀집도가 좋지 못한 형상을 보인다. 반면 저온 버퍼층이 있는 경우(Fig.4.1(b))에는 표면의 거칠기가 크기는 하지만 비정질의 Ga₂O₃로부터 고온 박막이 성장되었기 때문에 박막의 밀집도가 좋고 기판과의 계면도 우수한 것을 확인할 수 있었다. 때문에 Si와 같이 Ga₂O₃와의 격자 상수 차이가 큰 기판을 사용할 경우에는 저온 버퍼층의 사용이 필수적임을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 모두 저온 버퍼층을 사용하여 모든 실험을 진행하였다.



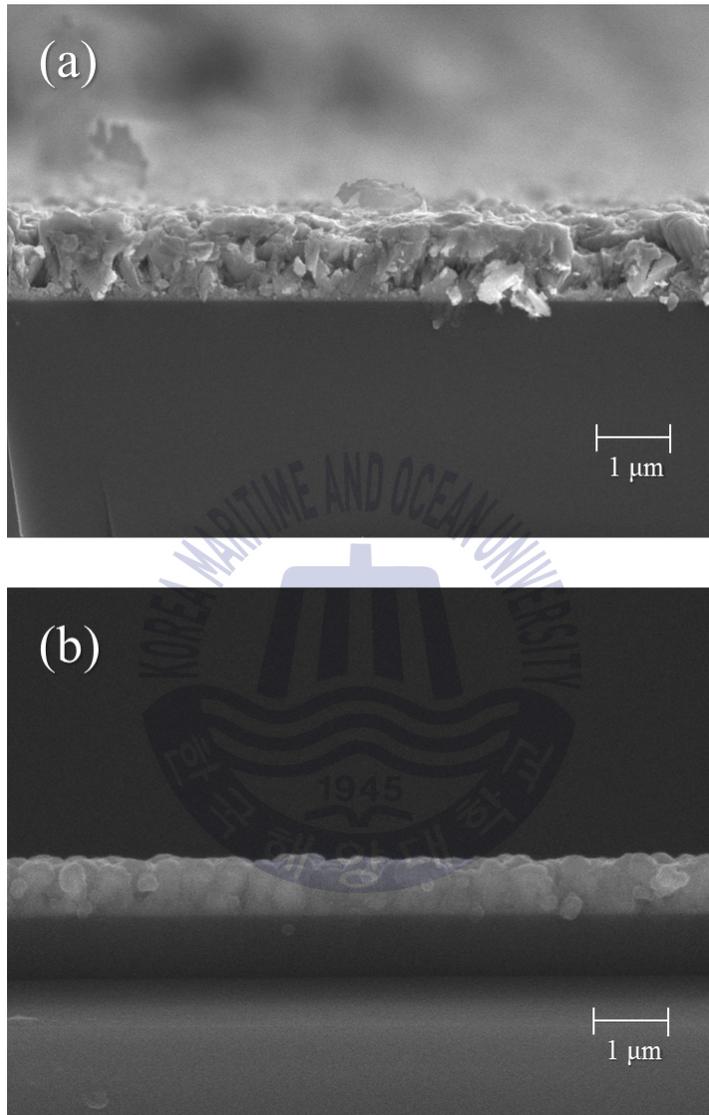


Fig.4.1 Cross sections of as-grown Ga₂O₃ thin films (a) without LT-buffer layer and (b) with LT-buffer layer.

4.2 성장 온도에 따른 undoped Ga₂O₃ 박막의 특성 변화

4.2.1 SEM 분석

Fig.4.2에는 undoped Ga₂O₃ 박막 표면의 SEM 이미지를 나타내었다. 가장 낮은 온도에서 성장한 600 °C 성장 시료의 표면은 Fig.4.2(a)에서 확인할 수 있듯 비교적 깨끗하고 평탄한 반면 성장온도가 증가함에 따라 시료 표면에 수백 나노미터 크기의 grain이 형성되어 거친 표면을 보인다. 600 °C 성장 시료의 경우 기판에 흡착된 원자의 낮은 활성화 에너지로 인해 결정화되지 못하고 비정질 상태로 표면이 형성되어 매끄러운 표면을 가지는 것으로 판단된다. 한편, 성장 온도가 800 °C 로 증가하면 원자의 높은 활성화 에너지로 인해 박막이 고르게 성장되지 못하고 표면 거칠기가 상당히 큰 다결정 (poly-crystalline) grain으로 성장됨을 확인하였다. 900 °C 로 성장 온도가 증가하면서 grain의 형태는 유사하게 불규칙하나 grain size가 감소된 것을 알 수 있다. 한 가지 주목할 점은 700 °C 성장 시료의 경우 Fig.4.2(b)의 삽입된 그림과 같이 성장된 박막의 가장자리에 국소적으로 육각 형상의 3차원 구조물이 성장되었다는 것이다. 이 육각 구조물은 박막 가장자리를 따라 수십 μm 폭에 걸쳐 관찰되었으며 그 이상 박막 중앙으로 들어가면 육각 형태는 거의 사라지고 Fig.4.2(b)와 같이 불규칙한 형태의 grain만 성장된 것을 확인할 수 있다. 기존 연구 결과에 따르면 β -Ga₂O₃가 가장 안전한 상이긴 하나 성장 조건에 따라 다른 상의 Ga₂O₃도 성장될 수 있으며 Fig.4.2(b)의 육각 형상의 경우 그 중에서도 육방정계(hexagonal) 상으로 알려진 ϵ -Ga₂O₃로 추정된다 [46].

Fig.4.3은 각 온도에서 성장된 박막의 두께로부터 시간당 박막 성장률($\mu\text{m/h}$)를 나타낸 그래프이다. 600 °C의 낮은 성장 온도에서는 전구체의 열분해율이 낮아 동일한 유량의 소스를 공급해 주었음에도 불구하고 상대적으로 낮은 성장률을 보이는 것을 알 수 있다. 이후 700 °C에서 성장 온도에서는 약 1.8 $\mu\text{m/h}$ 의 가장 높은 성장률을 보이다가 800 °C와 900 °C에서는 점차적으로 성장률이 감소하는 경향을 보인다. 700 °C 이후에서 성장률이 감소하는 원인은 첫째, mass transport limit에 의해 기판 위 boundary에서의 기체 반응이 증가하여 성장 반응에 참여하는 분자량이 감소했기 때문이며 둘째, 높은 기판 온도에 의해 흡착된 원자의 탈착 현상이 증가했기 때문이다.

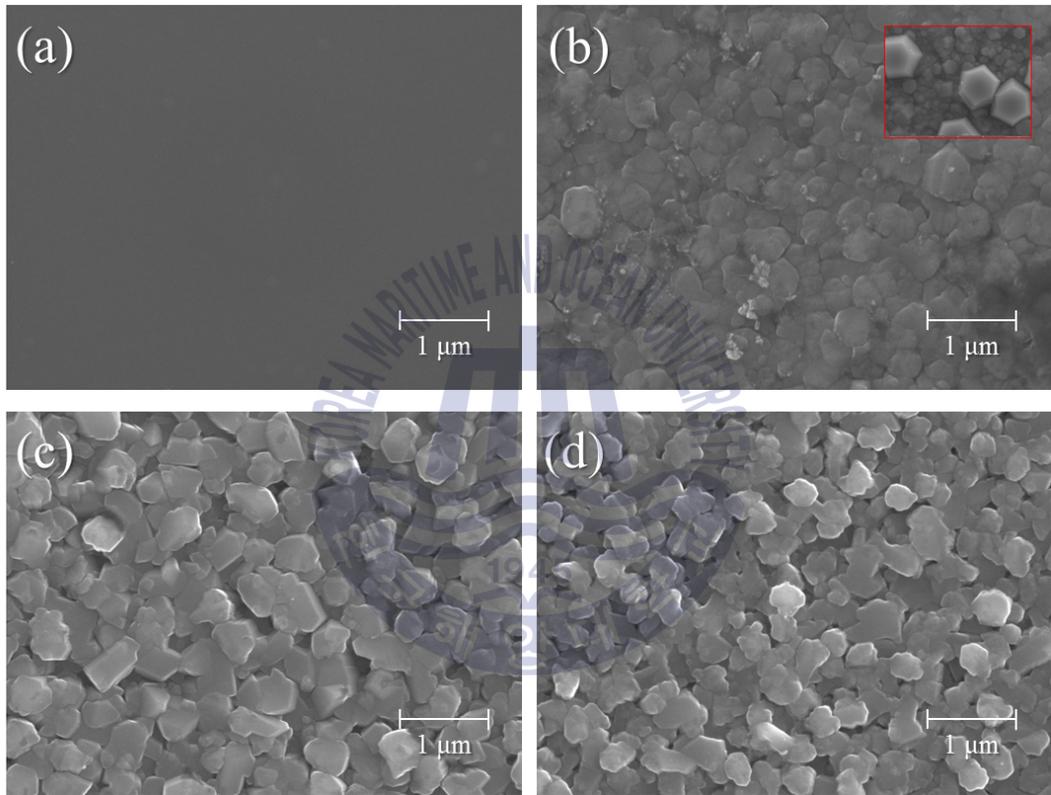


Fig.4.2 SEM images of Ga₂O₃ thin films grown at (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C and (d) 900 °C.

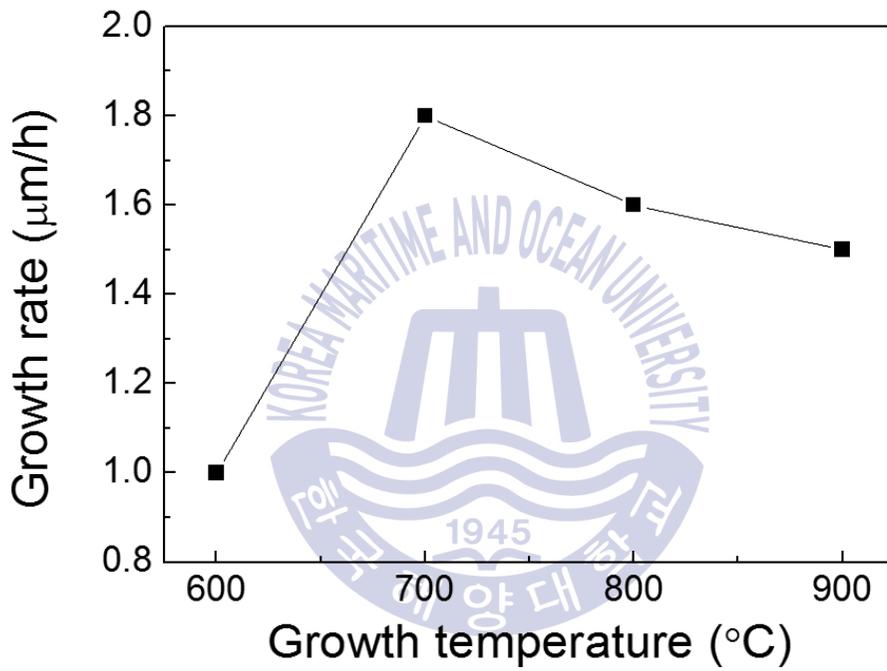


Fig.4.3 Relation between growth temperatures and growth rates.

4.2.2 XRD 분석

Fig.4.4는 각각 600, 700, 800 그리고 900 °C 에서 성장한 undoped-Ga₂O₃ 박막 시료들의 XRD 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 600 °C 성장 시료의 경우 38.27° 에서 β -Ga₂O₃ ($\bar{4}02$) 결정면이 가장 우세한 것을 확인할 수 있었으며 이 외에도 β -Ga₂O₃ ($\bar{6}01$), ($\bar{7}12$) 결정면 등이 미약하게 발견되었다. 성장 온도가 증가함에 따라 β -Ga₂O₃ ($\bar{4}02$)와 평행면인 ($\bar{2}01$), ($\bar{6}03$) 결정면들이 각각 18.9, 59.2° 에서 나타났으며 ($\bar{1}11$), (111), ($\bar{4}20$), ($\bar{2}22$) 결정면 또한 추가로 관찰되었다. XRD 분석 결과 본 실험에서는 β -Ga₂O₃ 박막이 단결정이 아닌 다결정으로 성장되었음을 확인할 수 있다. 이는 비록 epitaxial 성장 저해 조건을 고려하여 저온 버퍼층을 성장한 후에 박막 성장을 진행하였지만 Si 기판과 β -Ga₂O₃의 근본적인 결정 구조 차이와 격자 부정합을 극복하지 못하고 다결정으로 성장되었기 때문인 것으로 보인다. 또한 성장 온도 증가에 따라 더 많은 결정면들이 나타나는 이유는 높은 성장 온도에 의해 표면 에너지가 상승하고 특정 결정면들에 대한 활성화 에너지가 충분한 상태에 도달하게 되어서 새로운 결정면들이 형성이 되기 때문이며 800 °C 이상에서는 이미 충분한 활성화 에너지에 도달한 상태이기 때문에 성장 온도에 따른 성장 결정면 변화가 없다. 또한 SEM 결과와 종합해 보았을 때 600 °C 시료에 비해 고온 성장 시료에서 grain 성장이 두드러지는 이유는 앞의 현상과 유사하게 특정 결정면의 성장 속도가 다른 결정면들의 성장 속도보다 우세하여 다결정 grain 들이 특정 방향(기판과 수직한 방향)으로 우선적으로 성장하기 때문에 표면이 전체적으로 거칠어지는 것으로 유추된다. 한편 SEM 이미지로부터 700 °C 시료의 육각 구조물이 다른 상의 Ga₂O₃일 것으로 추정하였으나 XRD 분석에서는 β -Ga₂O₃ 결정면만을 확인할 수 있었는데 이는 육각 구조물이 성장된 영역이 가장자리 수 μ m로 매우 적은 영역에 한정되어 성장하였기 때문에 XRD 결과에 영향을 미치지 못하였기 때문으로 사료된다.

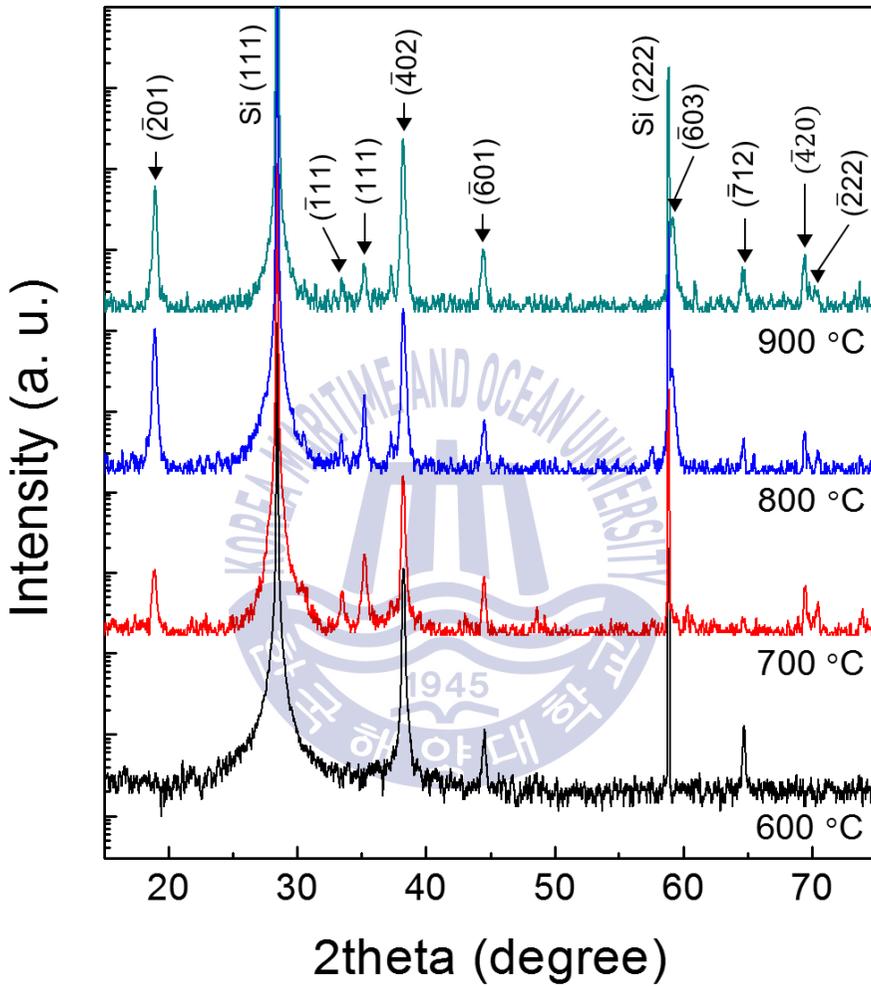


Fig.4.4 XRD spectra of Ga₂O₃ thin films.

4.2.3 전기적 특성 분석

위의 측정 결과들로부터 Ga_2O_3 박막 성장 시 성장 온도에 따라 표면 형상과 결정성에 차이가 있음을 확인하였고 이를 바탕으로 성장 온도가 박막의 전기적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 박막 표면에 Ti/Au 전극을 형성하고 기판 뒷면에는 Al 전극을 형성해 수직형 다이오드를 제작하였다. 제작된 다이오드로 I-V 측정을 시행하였으며 암실과 외부 광원으로 백색 LED(형광체를 자외선 LED로 여기)를 이용한 경우로 두 번 측정되었고 각 semi-logarithmic I-V 특성 곡선을 Fig.4.5(a), (b) 에 각각 나타내었다.

SEM, XRD 분석에서는 700 °C 이상의 성장온도에서 성장된 시료가 유사한 표면 형상 및 결정면을 보였으나 I-V 특성 곡선에서는 확연한 차이를 관찰할 수 있었다. Fig.4.5(a) 의 I-V 특성 곡선에서 700 °C 와 800 °C 성장 시료는 순방향 및 역방향 바이어스 모두에서 거의 전류가 흐르지 않았으며 단지 외부 광원을 조사하여 주었을 때 광전자 생성에 의해 Fig.4.5(b) 에서 보이듯 수~수십 nA 수준의 미약한 전류만 흐르는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 700 °C 와 800 °C 온도에서 성장된 시료의 경우 박막의 시리즈 저항이 매우 커 절연성이 강할 것으로 예상되며 본 연구의 취지인 광소자 제작을 위한 불순물 주입 및 전기적 특성 분석에는 적합하지 않은 특성을 띠는 것으로 판단된다. 따라서 이후 undoped 박막과 불순물이 주입된 Mg 및 Zn doped 박막의 누설 전류 및 광전류 특성 분석은 600 °C 와 900 °C 성장 온도에서만 시행하였다.

600 °C 와 900 °C 성장 시료의 전기적 특성은 암실에서 측정된 암전류(누설 전류, I_d)와 외부 광원에 의해 생성된 광전류(I_{ph}) 두 가지 특성으로 나누어 설명할 수 있다. 우선 -20 V에서 600 °C 와 900 °C 성장 시료의 누설 전류 밀도는 각각 0.42 mA/cm^2 과 1.3 mA/cm^2 로 900 °C 성장 시료에서 약 3배 증가하였다. 성장 온도 변화에 따른 누설 전류의 차이는 2.3장에서 설명한 일반적인 다이오드의 누설 전류 크기에 미치는 원인으로부터 이해할 수 있다. 600 °C 와 900 °C 성장 시료의 누설 전류는 역방향 바이어스가 증가함에 따라 그 차이도 커지는 현상을 보인다. 때문에 900 °C 성장 시료의 경우 tunneling에 의한 누설 전류가 증가한 것으로 판단된다. 이는 성장온도 증가에 따른 불순물 주입에 의해 tunneling site로 작용할 수 있는 박막 내부의 결함 준위가 생성되었거나 거칠기

의 증가에 의한 결과로 추측할 수 있다. 평탄한 표면을 가지는 박막과는 달리 표면 거칠기가 큰 박막의 표면의 경우 각각의 결정립이 전도성 입자로서 I-V 특성 곡선의 누설전류 공급원 (leakage source)으로 작용하여 평탄한 박막에 비해 누설전류가 증가하는 결과를 보인다 [47,48]. 물론, 성장 온도에 따른 불순물 유입의 정도 차이도 누설전류의 요인일 수 있지만 본 실험에서는 900 °C 성장의 경우, 비교적 큰 결정립들에 의해 증가된 표면 거칠기와 다결정 grain들 사이의 경계면들 (grain boundaries) 에서의 결함들에 의해서 주로 누설 전류가 발생하고 있는 것으로 판단된다.

백색 LED 외부 광원에 의해 생성된 광전류밀도 값은 -20 V, 600 °C와 900 °C 성장 시료에서 각각 10과 80 mA/cm² 이며 암전류 대비 광전류 생성 비율 (I_{ph}/I_d)은 0.023과 0.011로 광전류 생성량은 900 °C 성장 시료가 우세하지만 암전류 대비 생성 비율은 600 °C 성장 시료가 우세함을 확인할 수 있었다. 성장 온도에 따른 광전류 생성량의 차이는 β -Ga₂O₃ 결정성과 연관 지어 이해할 수 있다. 박막의 표면에서 생성된 광 캐리어가 박막 단면을 통해 지나갈 때 결정화 정도가 높은, 즉 결정성이 좋은 900 °C 박막의 경우보다 결정화 정도가 낮은 600 °C 박막의 경우에 광 캐리어의 trapping 현상이 클 것이므로 박막 표면에서 같은 양의 광 캐리어가 생성된다 하더라도 광전류에 기여하는 영향이 적을 것이다. 또한 700 °C와 800 °C 성장 시료의 경우에는 박막의 높은 저항으로 인해 광전류가 많이 생성되지 못하여 현저히 낮은 값을 보이는 것으로 판단된다.

한편, 이론적으로 3.5 ~ 4.0 eV의 전자 친화력을 가지는 β -Ga₂O₃ 가 자연 산소 공공에 의해 주로 n형 반도체 특성을 보이는 것을 감안하면 4.33 eV의 일함수를 가지는 Ti 금속과 4.1 eV의 n-Si 기판과 각각 접합되었을 때 Fig.3.4(b)와 같이 β -Ga₂O₃의 Fermi-level에 따라 높은 장벽의 오믹 접합이 형성 될 것으로 보인다. 그 때문에 600 °C와 900 °C 시료로 제작된 다이오드의 순방향 바이어스에서의 문턱 전압이 뚜렷하게 확인되지 않음을 Fig.4.5(b)에서 확인할 수 있다. 또한 완전한 오믹 접합의 그래프 형상을 띄지 않는 이유는 높은 오믹 접합 장벽에 의한 것일 수도 있지만 수직형 다이오드를 제작할 때 발생한 반도체 간혹은 반도체와 금속 간의 계면 상태가 주요한 원인 중 하나일 것으로 예상된다. 반도체 간 계면은 Si 기판과 β -Ga₂O₃ 박막 사이의 계면을 의미하는데 BOE를 이용하여 Si 기판의 자연 산화막을 최대한 제거하였으나 β -Ga₂O₃ 버퍼 층

성장 시 H_2O 전구체가 열 분해되어 산소 분위기가 형성되기 때문에 박막이 완전히 기판을 덮기 전까지 기판 표면에 산화막이 생성되었을 것으로 생각된다. 또한 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 성장 할 때는 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 성장 할 때에 비해 기판에 흡착된 원자의 운동 에너지가 현저히 증가하기 때문에 기판과 박막 계면에 존재하는 산소 원자가 기판으로 확산, 침투하여 추가적으로 산화막을 생성하여 순방향 바이어스에서의 전류 밀도의 크기가 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 시료 보다 적은 것으로 추측할 수 있다. 한편, Higashiwaki et al. 의 연구 결과에 따르면 박막의 표면 상태에 따라 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 박막과 금속 전극 간의 저항이 크게 변할 수 있기 때문에 [11], 본 연구에서 실시한 두 가지 온도에서 성장된 박막들의 경우에도 표면 상태의 차이에 의해서 박막 저항의 차이가 생기는 것으로도 추측할 수 있다.



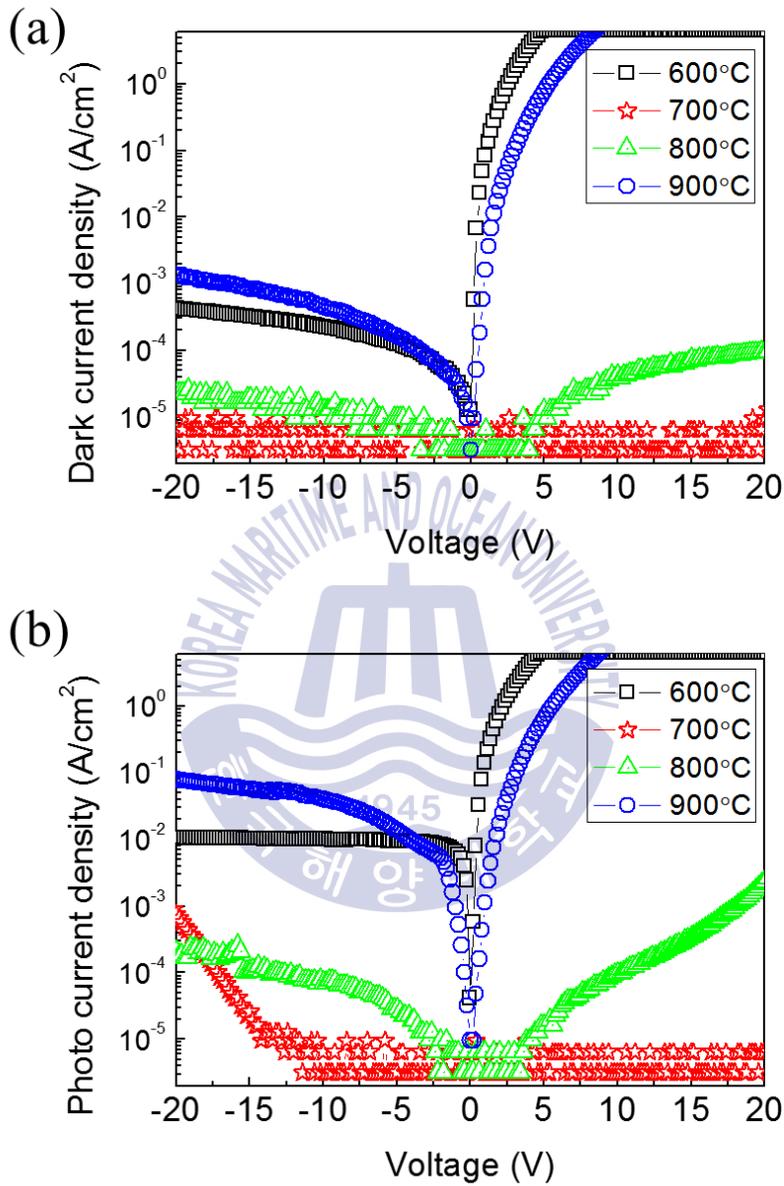


Fig.4.5 Semi-logarithmic I-V characteristic graphs of undoped Ga₂O₃ thin films (a) in dark condition and (b) with illumination.

4.2.4 600 °C 성장 시료의 수광 면적과 광전류 형성 관계

Fig.4.5에 보였던 I-V 특성 곡선에서 900 °C 성장 시료로 제작된 다이오드의 경우 tunneling에 의해 전류 밀도가 전압에 따라 변화하는 양상을 보였다. 때문에 광전류의 형성량은 900 °C 성장 시료가 우수하지만 600 °C에서 성장된 시료의 경우 광전류 형성량이 인가된 바이어스에 대해 일정한 값을 보이고 압전류 및 문턱전압 특성이 900 °C 성장 시료에 비해 더 우수한 것을 확인하였기 때문에 외부 빛의 노출 면적에 따른 전류-전압 특성을 600 °C 성장 시료만 이용해 언급하고자 한다.

Fig.3.3에 나타낸 것처럼 P1~P4까지 광원에 대한 박막 표면의 노출 면적을 달리한 전극 패턴을 이용하여 동일 전극 면적을 이용해 측정하였으며 그 외의 부분은 광 차폐를 위한 것이다. 이렇게 측정된 각 노출 면적 당 I-V 특성 곡선을 Fig.4.6(a)에 나타내었다. 백색 LED 광원에 대한 노출 면적이 넓어짐에 따라 역방향 바이어스에서의 광전류의 크기는 증가하는 것을 알 수 있으며 이를 토대로 노출 면적에 따른 광전류의 증가량 그래프를 Fig.4.6(b)에 나타내어 비교하였다. 노출 면적이 증가함에 따라 광전류밀도는 비선형적으로 증가하며 광전류 생성 효율은 거의 선형적으로 감소하는 경향을 보인다. 이는 박막 표면에서 생성된 광전류의 평균수명 및 확산 거리의 한계에 따른 캐리어 재결합에 의한 것으로 Fig.4.7의 모식도로부터 이해할 수 있다. 모식도에서 박막 표면을 광원으로 부터 차폐 시키는 전극 사이의 간격 L 이 증가함에 따라 빛 조사에 의해 생성되는 박막 표면의 광 캐리어 역시 증가하며 이때 대부분의 광 캐리어가 확산과정을 거쳐 광전류를 생성한다. 하지만 전극의 크기는 일정하므로 제작된 소자의 단면을 거쳐 생성되는 전기장 영역도 제한되어 있기 때문에 전기장 영역으로부터 먼 곳에서 생성된 광 캐리어는 캐리어의 평균 수명동안 박막 내에서 확산되다가 재결합을 통해 소멸한다. 따라서 노출 면적이 넓어지면서 모든 광 캐리어가 광전류에 기여하지는 못하여 광전류 생성 효율이 감소하는 결과를 낳는다.

위의 결과로부터 단위 면적 당 광전류 생성 효율을 계산하기 위해 아래와 같은 반응도 (responsivity) R 에 대한 수식을 이용하였다 [41].

$$R = \frac{I_p}{P_{opt} \cdot A} = \frac{0.90 \mu A}{(1.4 mW) \cdot (1.4 \times 10^{-4} cm^2)} = 4.6 [A/W \cdot cm^2] \quad (4.1)$$

이 때 I_p 는 출력 전류 값이며 P_{opt} 는 빛 조사에 사용된 광원의 광 출력, A 는 광에 의해 노출된 박막의 면적을 나타내며 결과적으로 $4.6 [A/W \cdot cm^2]$ 의 단위 면적당 반응도의 값을 얻을 수 있었다. 실제 190 ~ 1000 nm 파장 범위에서 사용 되는 Si PD(S1226-44BQ)의 단위 면적당 반응도는 $2.8 [A/W \cdot cm^2]$ 로 본 연구의 결과가 더 크게 나온 것을 확인할 수 있다. 비교를 위해 사용된 Si PD의 최대 민감도 파장이 700 nm인 것을 고려할 때, 이러한 절대적 비교 평가는 크게 의미가 없을 수도 있지만, 외부 광원으로 사용한 백색 LED 광원의 자외선부터 청색까지의 파장대 출력이 상대적으로 크다는 점과 본 연구에서 제작한 다이오드의 박막 특성 및 접촉 전극 등의 소자 제작 조건이 아직 최적화가 되지 않은 상태임을 감안하면 향후 단파장 영역 수광 소자로의 응용 가능성이 매우 크다고 할 수 있다 [49].



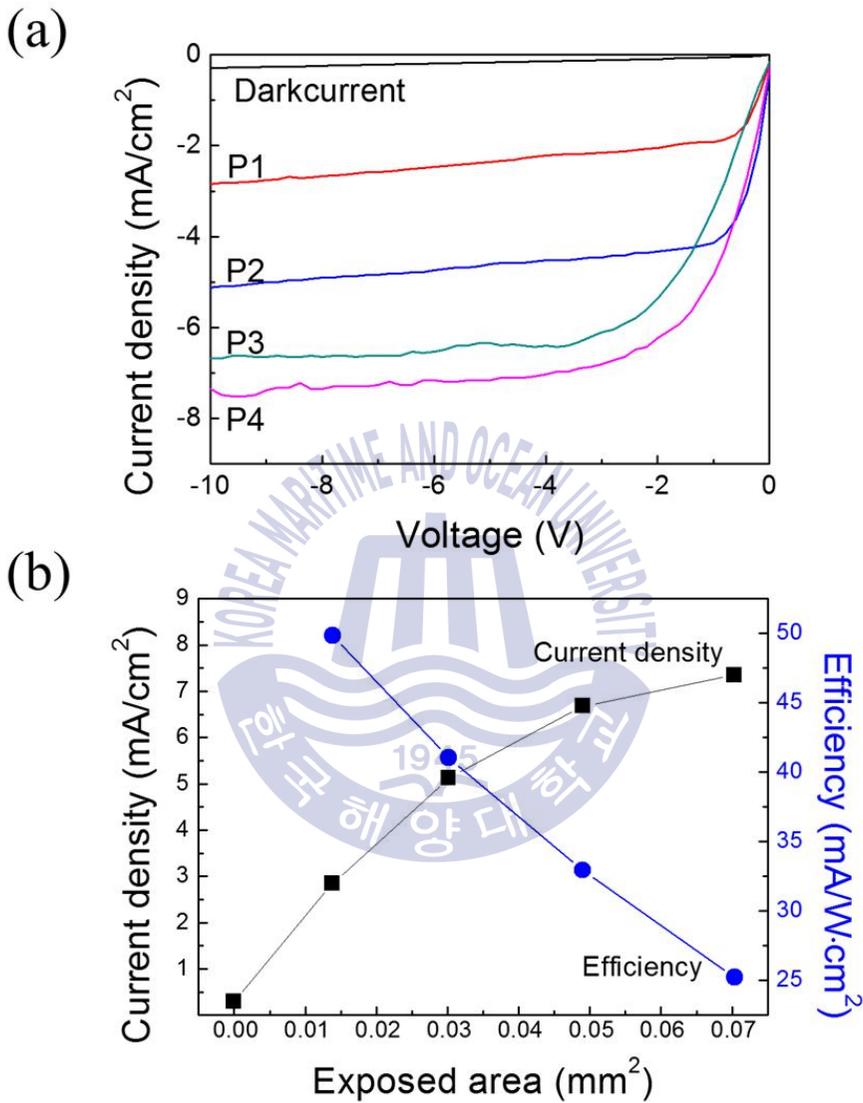


Fig.4.6 (a) I-V curves for Ga₂O₃ thin film grown at 600 °C measured with various exposed areas. (b) Variation of generated photocurrent with exposed area of Ga₂O₃ thin film.

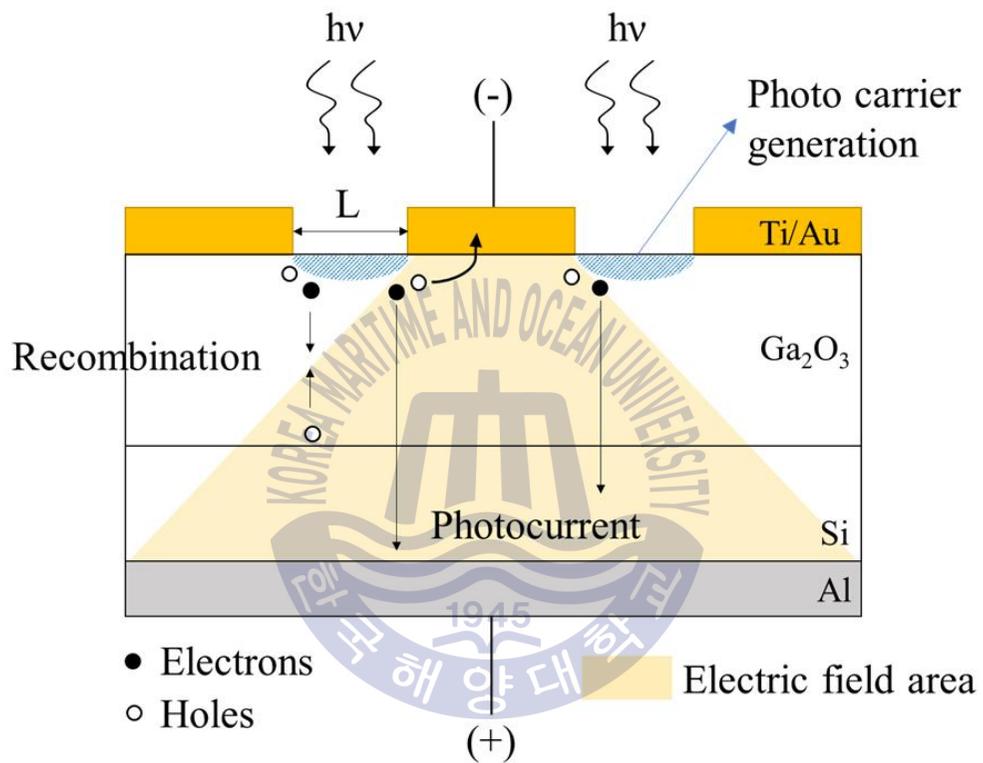


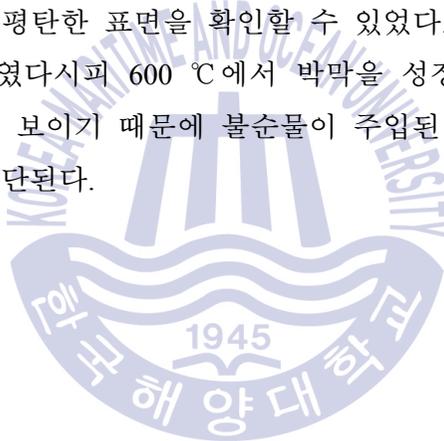
Fig.4.7 Cross sectional schematic of the simple mechanism of photocurrent generation.

제 5 장 Mg 및 Zn 불순물 주입에 의한 Ga₂O₃ 박막의 특성 변화

5.1 600 °C 성장 Ga₂O₃ 박막의 Mg/ Zn 불순물에 의한 특성 변화

5.1.1 SEM 분석

두 가지 농도의 Mg 및 Zn아세테이트 수용액을 이용하여 성장 중에 불순물을 주입하여 Ga₂O₃ 박막을 성장하여 특성 변화를 분석하였다. 표면 특성 변화를 확인하기 위해 Fig.5.1과 같이 SEM 측정을 시행한 결과 불순물 주입 조건에 의한 표면 형상 변화는 뚜렷하게 관찰되지 않았으며 모든 시료에서 undoped 시료와 마찬가지로 고르고 평탄한 표면을 확인할 수 있었다. Undoped Ga₂O₃ 박막의 XRD 분석에서 언급하였다시피 600 °C에서 박막을 성장 할 경우 결정화가 되지 않고 평탄한 표면을 보이기 때문에 불순물이 주입된 박막의 표면 역시 매끄럽고 평탄한 것으로 판단된다.



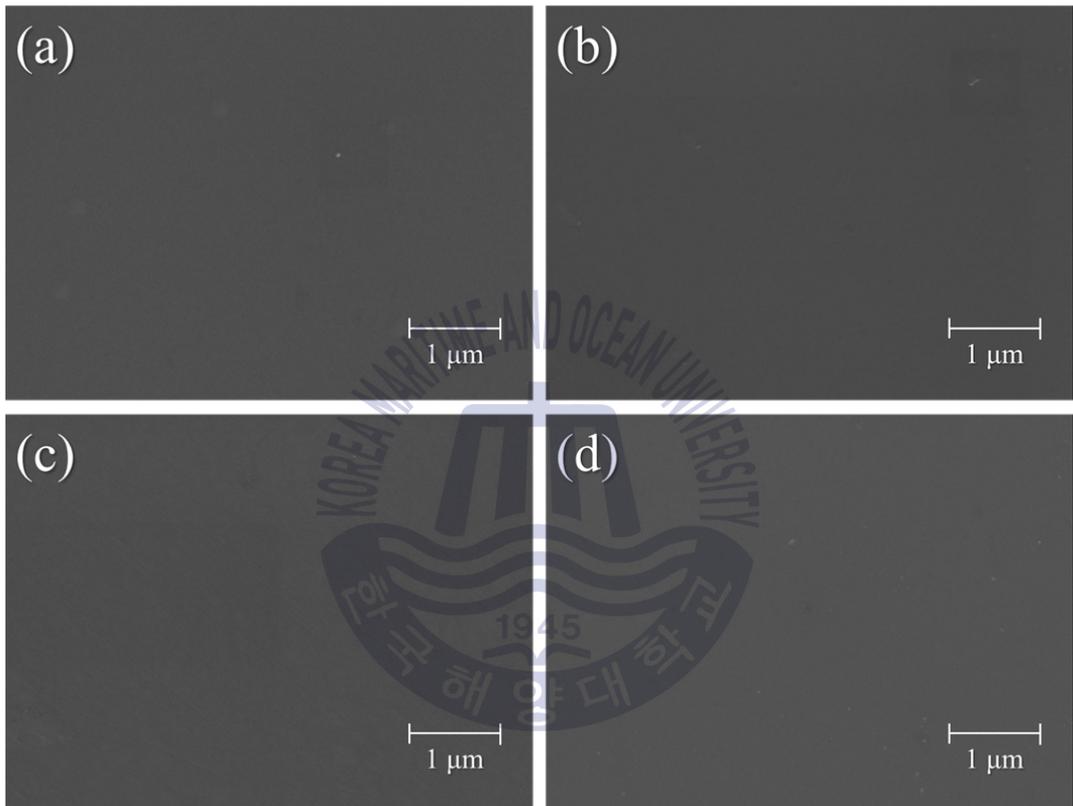


Fig.5.1 SEM images of (a) $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Mg}(\text{low})$, (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Mg}(\text{high})$, (c) $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Zn}(\text{low})$, (d) $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Zn}(\text{high})$ thin films grown at $600\text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.2 XRD 분석

600 °C undoped Ga₂O₃ 와 불순물이 주입된 Ga₂O₃ 박막의 XRD 그래프를 Fig.5.2 에 나타내었다. Ga₂O₃:Zn(low) 을 제외한 모든 시료에서 β-Ga₂O₃ ($\bar{4}02$) 결정면이 우세한 것을 확인할 수 있었으며 undoped 시료에서 나타난 피크들이 유사하게 나타났다. 반면 Ga₂O₃:Zn(low) 시료에서는 새롭게 38.77° 피크가 나타났으며 Ga₂O₃:Mg(low), Ga₂O₃:Zn(low), Ga₂O₃:Mg(high) 시료에서는 40.51°의 피크가 나타났다. 특히 Ga₂O₃:Zn(low) 시료의 경우 ($\bar{4}02$) 결정면의 세기가 매우 감소하여 44.51°의 피크가 가장 우세한 경향을 보였다.

여기서 새로이 관찰된 두 개의 피크(Fig.5.2의 별표 마킹)는 β-Ga₂O₃ 의 결정면 중에서는 확인되지 않았기 때문에 다음과 같이 두 가지 추측을 해 볼 수 있다. 첫째, 불순물 주입으로 인해 다른 화합물이 형성되었다. 둘째, 다른 상의 Ga₂O₃ 가 성장하였다. 하지만 Mg 및 Zn와 관련된 화합물에서는 발견되지 않는 피크이며 Mg 주입 시료와 Zn 주입 시료 에서 동일한 피크가 관찰된 점을 근거로 첫 번째 가설은 타당하지 않은 것으로 판단할 수 있기 때문에 두 번째 가설인 다른 상의 Ga₂O₃ 에 대해 기존의 문헌과 대조해 본 결과 α-Ga₂O₃ 와 ε-Ga₂O₃ 의 성장면과 같은 위치에서 나타날 가능성이 있음을 확인하였다 [50,51]. 참조된 문헌의 경우 500~700 °C 의 온도에서 α-Ga₂O₃ 와 ε-Ga₂O₃가 성장되었기 때문에 600 °C 에서 성장한 본 연구 결과로서도 타당한 것으로 사료된다. 본 결과에서 가장 안정한 상으로 알려진 β상뿐만 아니라 다른 상의 Ga₂O₃ 가 성장된 이유는 주입된 Mg 과 Zn 의 이온 반경이 각각 86과 88 pm로 76 pm의 이온반경을 가지는 Ga에 비해 크며, 또한 이러한 이유로 원자간 결합 에너지에 차이가 발생하기 때문이다. Mg과 Zn 원자가 박막에 주입되어 박막 성장 중에 binding 에너지를 변화시키는 작용을 하여 부분적인 상변화가 야기 된 것으로 판단된다.

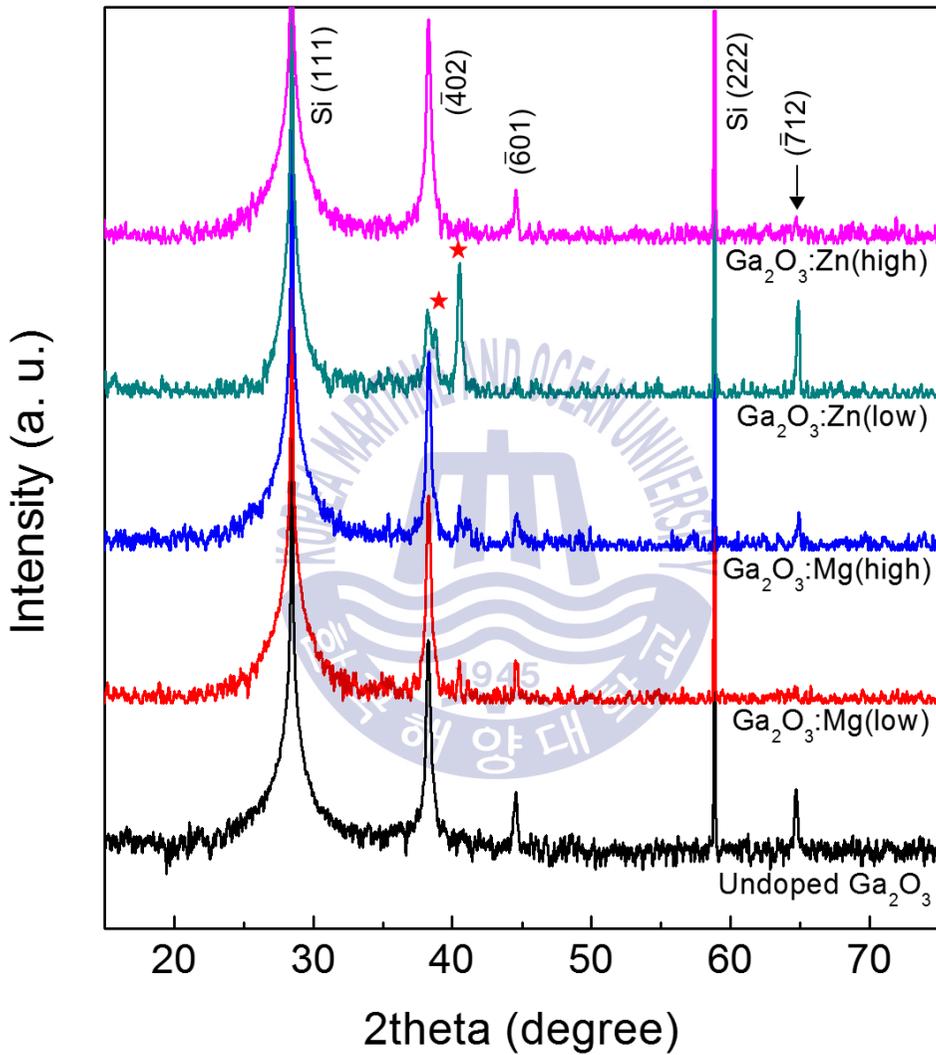


Fig.5.2 XRD spectra of Ga₂O₃ thin films grown at 600 °C with various impurity conditions.

5.1.3 전기적 특성 분석

각 불순물 주입 조건에 따른 박막의 전기적 특성 변화 분석을 위해 박막 표면에 전극을 형성하여 암실에서와 백색 LED 외부 광원 분위기에서 측정된 I-V 특성 곡선을 Fig.5.3에 나타내었다. Fig.5.3(a) 는 암실에서 측정된 시료의 단위 면적당 암전류 값인 암전류 밀도를 나타낸 그래프이며 -20 V 위치에서 Undoped, Ga₂O₃:Mg(low), Ga₂O₃:Mg(high), Ga₂O₃:Zn(low) 그리고 Ga₂O₃:Zn(high) 시료의 전류밀도는 각각 477, 32, 57, 45 그리고 61 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 불순물이 주입된 시료들의 암전류 값에 비해 undoped 시료의 암전류 값이 6~13 배 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 한편 Fig.5.3(b) 에서 보이듯 백색 LED 외부 광원에 의해 생성된 광전류의 -20 V에서의 전류밀도는 undoped, Ga₂O₃:Mg(low), Ga₂O₃:Mg(high), Ga₂O₃:Zn(low) 그리고 Ga₂O₃:Zn(high) 시료에서 각각 6.2, 5.5, 4.4, 4.5 그리고 4.7 mA/cm^2 로 undoped 시료가 가장 큰 값을 보이거나 각 시료 별로 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다.

600 °C 에서 성장된 박막의 불순물 주입 조건에 따른 전기적 특성이 암전류 값에서 큰 차이를 보이는 것은 불순물 주입에 의한 막질의 향상에 의한 것으로 생각된다. 앞서 언급하였다시피 누설 전류의 크기는 여러 요인에 의해 영향을 받으며 undoped 시료의 경우 주로 성장 온도에 따른 박막 거칠기 차이에 의해 600 °C 시료가 작은 누설전류 값을 보였다. 하지만 서로 다른 불순물 주입 조건에서 동일하게 600 °C에서 성장된 박막의 표면 거칠기는 큰 차이가 없으므로 누설 전류 발생에 대한 다른 메커니즘의 도입이 필요하다. 산화물 반도체의 누설 전류의 발생 요인 중 하나로 산소 공공을 꼽을 수 있는데 [52,53] 이러한 관점에서 보면 Mg, Zn 불순물 주입으로 인해 산소 공공 농도가 감소하여 누설 전류가 감소하는 효과를 얻을 수 있었던 것으로 추측된다. Mg, Zn 불순물 주입 시료 모두 low에 비해 high 주입 시료의 누설 전류가 더 큰 결과를 보이는 것은 불순물 주입이 누설 전류를 감소시키는 긍정적인 효과를 내는 촉매로서 작용하는 분기점을 넘어서서 오히려 누설 전류를 증가시키는 결함으로 작용하여 low 시료들에 비해 누설 전류가 증가 한 것으로 생각된다. 하지만 그 정도가 크지 않고 undoped 시료에 비해서는 전체적으로 10배가량 작은 값을 보이기 때문에 Mg, Zn 불순물 주입에 의해 박막질을 향상시키고 산소공공 농도를 감소시켜 누설전류를 줄일 수 있는 것으로 판단된다.

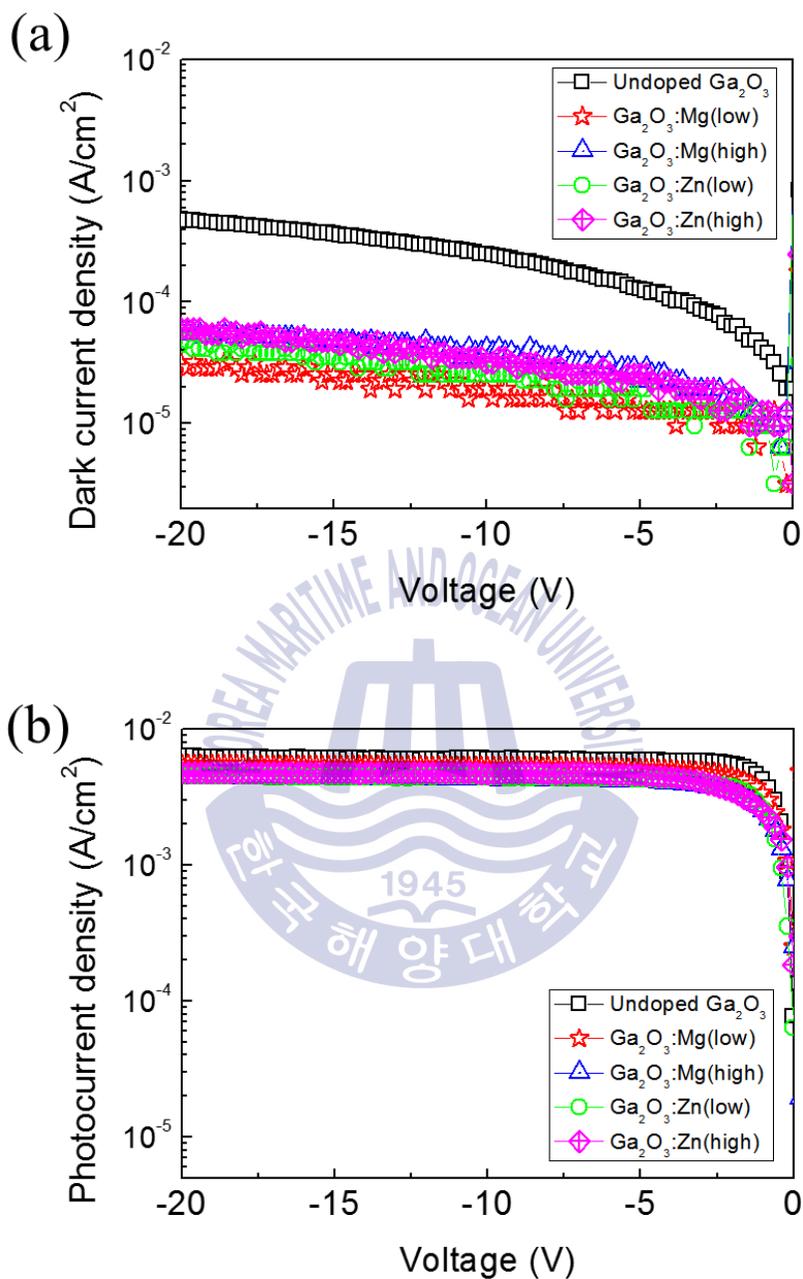


Fig.5.3 Semi-logarithmic I-V characteristics of Ga₂O₃ thin films grown at 600 °C with various impurity conditions (a) in dark condition and (b) with illumination.

5.2 900 °C 성장 Ga₂O₃ 박막의 Mg/ Zn 불순물에 의한 특성 변화

5.2.1 SEM 분석

Fig.5.4는 각 불순물 주입 조건에 따라 900 °C에서 성장한 Ga₂O₃ 박막의 SEM 측정 결과를 나타낸다. Ga₂O₃:Mg(low), Ga₂O₃:Mg(high), Ga₂O₃:Zn(low) 시료의 경우 grain 크기의 차이는 있으나 불규칙한 형태의 다결정 grain으로 이루어진 표면 형상을 보이며 Fig.4.2(d)에서 확인한 900 °C 성장 undoped Ga₂O₃ 박막의 표면과 유사한 것을 알 수 있다. 한편, Fig.5.4(d)의 Ga₂O₃:Zn(high) 시료의 경우 다결정 grain 표면을 보이는 것은 동일하나 다른 시료와 비교 해 보았을 때 삼입 이미지에 자세히 보이듯 각지고 뚜렷하게 결정화된 형태로 성장 된 것을 확인할 수 있었다.



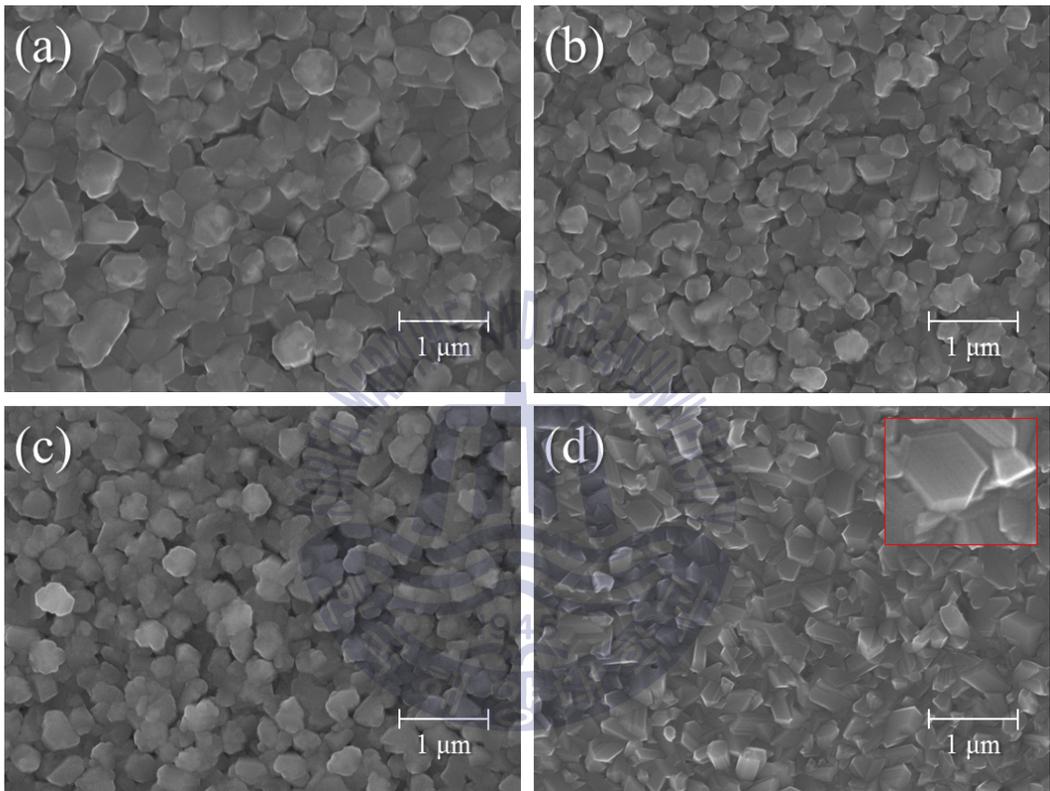
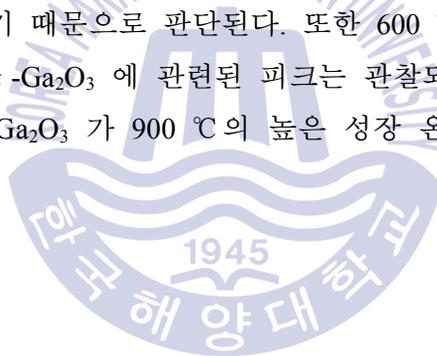


Fig.5.4 SEM images of (a) Ga₂O₃:Mg(low), (b) Ga₂O₃:Mg(high), (c) Ga₂O₃:Zn(low), (d) Ga₂O₃:Zn(high) thin films grown at 900 °C.

5.2.2 XRD 분석

각 불순물 주입 조건에 따라 900 °C에서 성장한 Ga₂O₃ 박막의 XRD 그래프 undoped 시료와 비교한 결과를 Fig.5.5에 나타내었다. Mg 불순물 주입 시료의 경우 전체적으로 undoped 시료의 결과와 동일한 β -Ga₂O₃ ($\bar{2}01$), (111), ($\bar{4}02$), ($\bar{6}01$), ($\bar{6}03$), ($\bar{7}12$), ($\bar{4}20$) 결정면들이 관찰되었으며 Zn 불순물 주입 시료의 경우 ($\bar{2}01$), ($\bar{6}03$) 결정면의 세기가 크게 감소하여 Ga₂O₃:Zn(high) 시료에서는 ($\bar{6}03$)결정면이 더 이상 나타나지 않은 것을 알 수 있다. 또한 Ga₂O₃:Zn(high) 시료에서는 Fig.5.5에 마름모로 표시한 30.29°와 31.69°에서 다른 시료에서는 관찰되지 않았던 β -Ga₂O₃ (400)과 ($\bar{2}02$) 결정면이 확인되었다. SEM 분석 결과에서 다른 시료들과는 다른 경향을 띠었던 Ga₂O₃:Zn(high) 시료가 XRD 분석 결과에서도 다른 시료와는 구분되는 특성을 나타내었다. 이는 높은 농도로 주입된 Zn 불순물에 의해 (400)과 ($\bar{2}02$)방향으로의 Ga₂O₃ 결정화가 일어나 성장된 결정의 형상에도 영향을 주었기 때문으로 판단된다. 또한 600 °C에서 성장한 Ga₂O₃ 박막과는 달리 α -혹은 ϵ -Ga₂O₃에 관련된 피크는 관찰되지 않았는데 이는 준안정 상태인 α -혹은 ϵ -Ga₂O₃가 900 °C의 높은 성장 온도에서는 존재할 수 없기 때문이다.



5.2.3 전기적 특성 분석

불순물 주입 조건에 따라 900 °C에서 성장한 Ga₂O₃ 박막에 전극을 형성하여 암실 및 LED 외부 광원 조건에서 측정한 I-V 특성 곡선을 Fig.5.6에 나타내었다. Fig.5.6(a) 그래프에서 Undoped, Ga₂O₃:Mg(low), Ga₂O₃:Mg(high), Ga₂O₃:Zn(low) 그리고 Ga₂O₃:Zn(high) 시료의 -20 V에서의 암전류 밀도 값은 각각 1.32, 0.52, 0.67, 0.24 mA/cm² 그리고 95 μA/cm²으로 측정되었으며 광전류 밀도 값은 80, 261, 236, 608 mA/cm²로 그리고 80 μA/cm²로 확인되었다. Ga₂O₃:Zn(high) 시료의 경우 다른 시료에 비해 매우 낮은 전류값을 보이는 것을 확인할 수 있는데 이는 SEM 과 XRD 분석 결과에서도 언급하였듯이 다른 불순물 조건의 시료에서는 나타나지 않은 독특한 표면 형상과 새로운 결정면 성장의 특성과 관련 있는 것으로 판단된다. 그 외의 시료의 경우 암전류는 undoped 시료와 타 시료들의 차이가 크지 않은 것으로 보아 박막 표면의 거칠기나 결정성이 큰 차이가 없는 것으로 보이며 이는 SEM과 XRD 분석 결과와도 일치한다. 하지만 Fig.5.6(b)에서도 확인할 수 있듯이 undoped 시료에 비해 Mg 불순물 주입 시료가 약 3배가량 큰 광전류밀도 값을 보였으며 Ga₂O₃:Zn(low) 시료의 경우 약 7.5배 정도 큰 폭으로 광전류 생성량이 증가한 것을 확인할 수 있다. Undoped, Ga₂O₃:Mg(low), Ga₂O₃:Mg(high), Ga₂O₃:Zn(low)의 네 시료들에서 SEM, XRD 및 I-V 암전류밀도 분석 결과로부터 표면 형상 및 결정성에 큰 차이가 없음을 이미 확인하였으므로 광전류 생성량의 증가가 광캐리어의 재결합량이 감소하는 것에서 기인한 것이 아닌 다른 요인에 의한 것이라고 추측할 수 있다. Mg 및 Zn 불순물 주입으로 인해 동일한 표면적에서 생성되는 광 캐리어의 농도 자체가 증가한 것으로 예상하여 그 원인에 대해 확인하기 위해 CL 분석을 시행한 결과를 다음 장에 나타내었다.

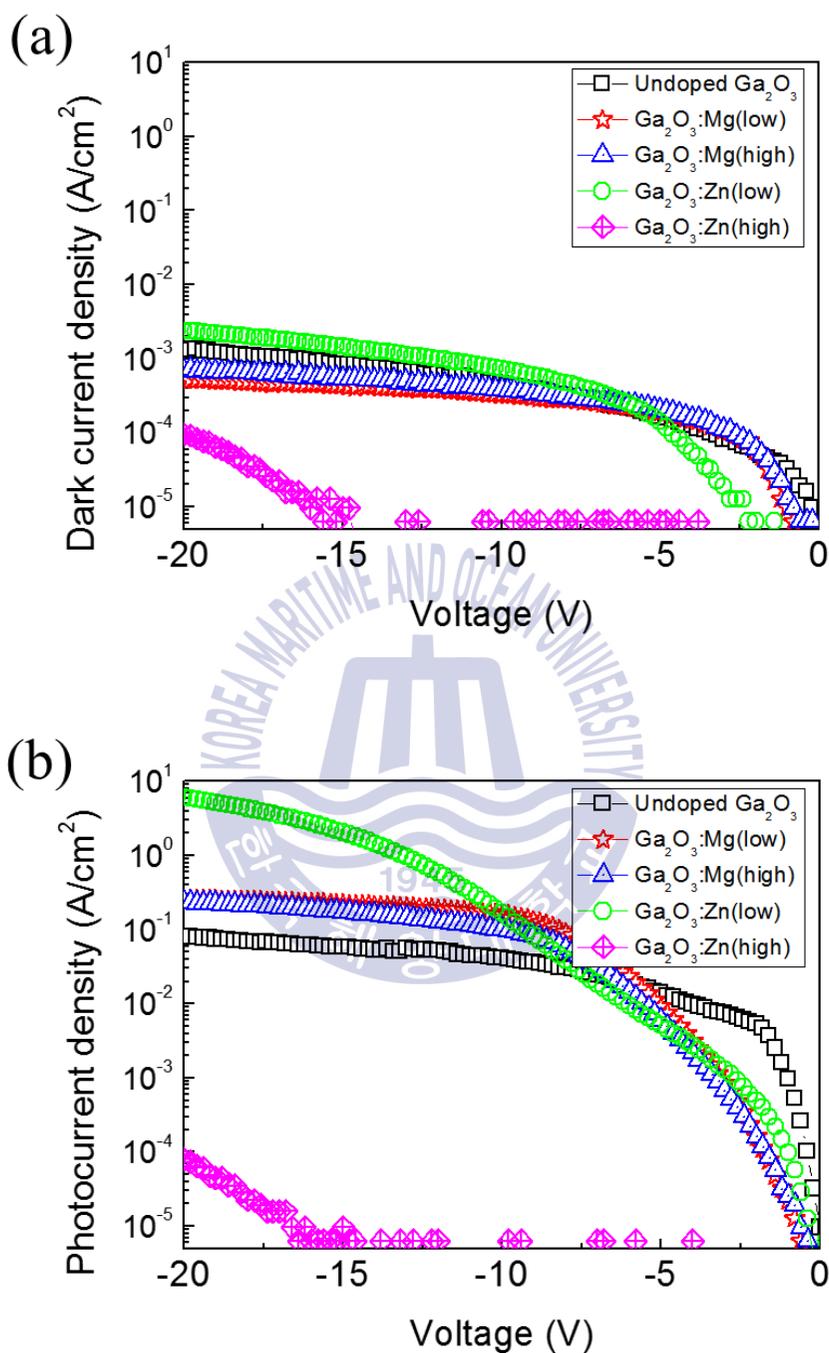


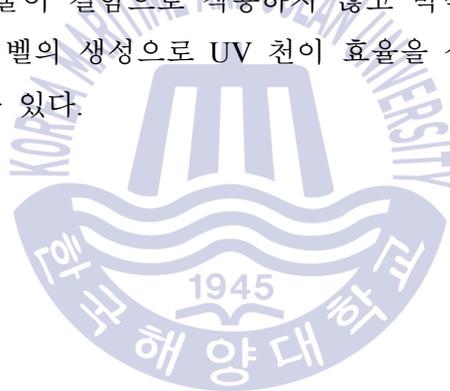
Fig.5.6 Semi-logarithmic I-V characteristics of Ga₂O₃ thin films grown at 900 °C with various impurity conditions (a) in dark condition and (b) with illumination.

5.2.4 광학적 특성 분석

900 °C 에서 성장한 undoped, Ga₂O₃:Mg(low), Ga₂O₃:Zn(low) 시료의 CL 측정 결과를 Fig.5.7에 나타냈다. Ga₂O₃의 밴드갭인 4.9 eV 에서의 천이는 확인되지 않았으며 모든 시료에서 UV와 청색, 녹색, 적색 천이가 나타난 것을 확인할 수 있다. UV 천이의 경우 모든 시료에서 가장 높은 세기를 보였으며 undoped 시료의 경우에서 나타난 3.41 eV의 천이 에너지는 Ga₂O₃의 oxygen vacancy에 의한 donor level(E_{V0})에 의한 천이로 보인다 [54]. Ga₂O₃:Mg(low) 그리고 Ga₂O₃:Zn(low) 시료에서는 각각 undoped의 경우보다 약 0.07~0.08 eV 감소한 값인 3.34 그리고 3.33 eV의 천이를 보였다. 청색과 녹색 천이의 경우 donor level에서 Ga vacancy acceptor level(E_{VGa})까지의 천이로 알려져 있다 [55]. 본 실험에서는 성장 종료 후 상온까지 시료를 냉각시키는 과정에서 oxygen 소스를 지속적으로 공급하였기 때문에 냉각 동안 시료가 oxidation 되는 과정에서 Ga vacancy가 생성된 것으로 판단된다. 적색 천이의 경우 donor 레벨의 전자와 deep level defect level(E_N)의 정공의 재결합에 의한 것으로 주로 질소 불순물에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다 [56]. 분위기 가스 및 캐리어 가스로 사용한 질소 가스에 의해 deep level defect로 작용한 것으로 판단된다.

여기서 주목 할 점은 undoped 및 불순물 주입 시료에서 발견된 UV 천이 에너지의 차이이다. 앞서 언급했듯 undoped 시료와 불순물 주입 시료간의 UV 천이 에너지 차는 0.07~0.08 eV로 Mg 과 Zn 에 따른 에너지 차이는 크지 않았다. 천이에너지의 차이가 발생한 원인으로는 두 가지에 대해 추측 해 볼 수 있다. 첫째, Ga 원소를 Mg 및 Zn 원소가 대체하여 VBM 위에 acceptor 레벨이 생성되었다. Li et al.은 β -Ga₂O₃ 의 두 Ga site를 Zn 원소가 대체하여 VBM 으로부터 각각 0.07 과 0.05 eV 높은 곳에 Zn acceptor level 이 생성되었다고 보고하였다 [57]. 하지만, GaN, SiC와 같이 일반적으로 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체의 경우에는 억셉터 레벨의 활성화를 위해 수백 meV의 활성화 에너지가 필요한 것으로 알려져 있기 때문에 [58,59] 아직 Ga₂O₃ 의 p-type 도핑을 위한 활성화 에너지가 정립되지 않은 것을 감안하더라도 약 70 meV의 작은 acceptor 활성화 에너지는 합리적이지 않은 것으로 보인다. 또한 대부분의 산화물 반도체의 VBM은 일반적인 화합물 반도체 보다 매우 낮은 에너지 레벨에 위치하고 있기 때문에 p-type 도핑이 쉽지 않은 것으로 알려져 있기 때문에 다음과 같은 문

제점이 존재한다. 첫째, VBM의 낮은 에너지 레벨을 대체할만한 공궤도를 가지는 acceptor dopant를 찾는 것이 쉽지 않다. 또한 p-type 이 되기 전에 생성된 정공이 전자로 채워질 보상 매커니즘들에 대한 문제가 존재한다. 마지막으로 산소 2p 궤도로 이루어진 가전자대가 작은 분산과 높은 정공 질량을 가지게 하기 때문에 만약 정공이 생성된다 하더라도 self-localization이 발생하여 p-type 전환을 방해 할 것이다 [1]. 따라서 acceptor level의 형성이 아닌 oxygen vacancy donor level의 아래에 새로운 천이 level(E_m)이 생성되었을 것으로 추측하며 이 천이 구조에 대한 모식도를 Fig.5.8에 나타내었다. 이렇게 생성된 새로운 에너지 레벨이 여타 불순물 레벨과 같이 발광 효율을 감소시키는 것이 아닌 UV 천이 효율을 상승시키는 천이 레벨을 활성화 하는 촉매로 작용하였거나 oxygen vacancy의 농도, 즉 n-type 특성을 증가시켜 donor level을 낮춘 효과가 있는 것으로 추측할 수 있다. 결과적으로 불순물 주입에 따른 p-type 전환은 발생하지 않았지만 주입된 불순물이 결함으로 작용하지 않고 박막의 결정성을 향상시키거나 새로운 에너지 레벨의 생성으로 UV 천이 효율을 상승시키는 효과를 가져온 것으로 결론지을 수 있다.



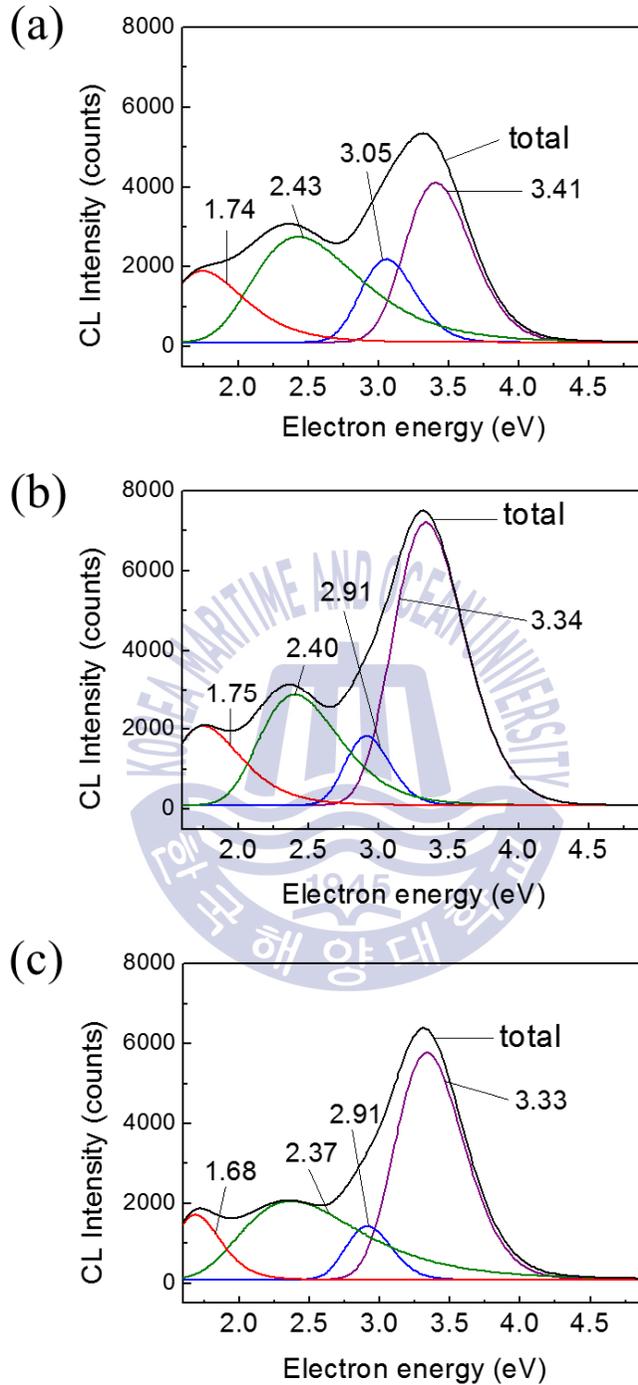


Fig.5.7 CL spectra of (a) undoped Ga₂O₃, (b) Ga₂O₃:Mg(low), (c) Ga₂O₃:Zn(low) thin films grown at 900 °C .

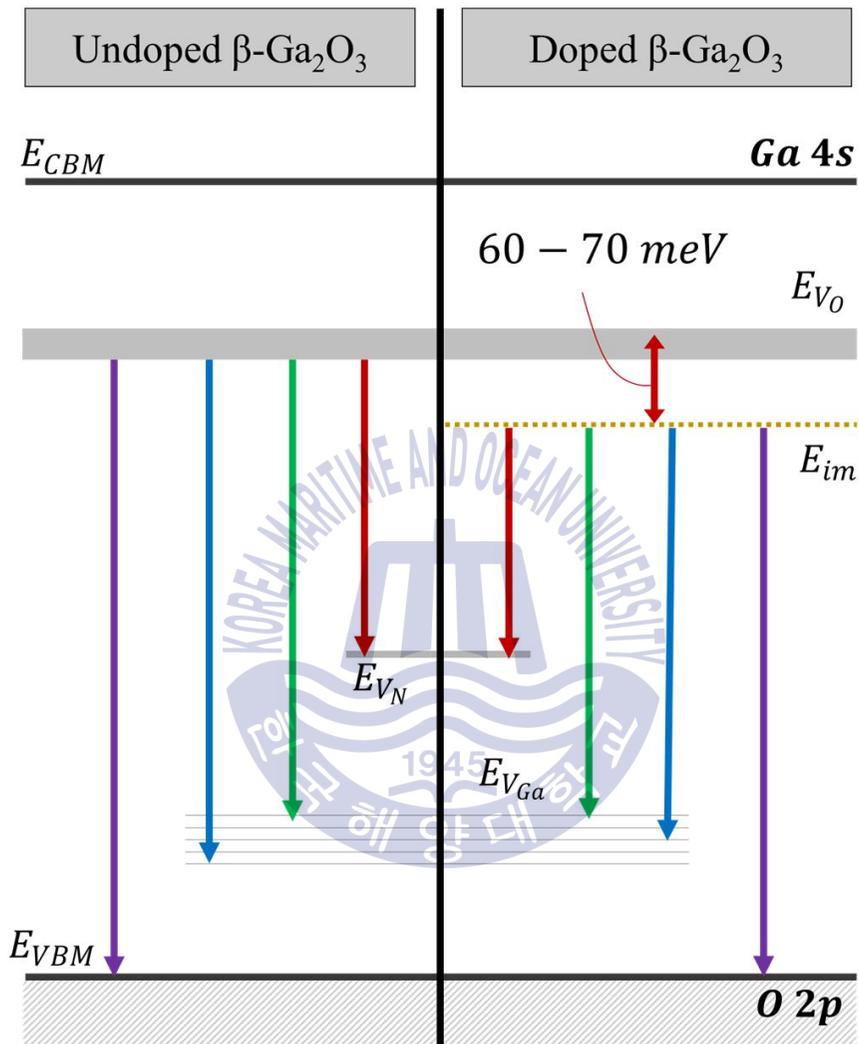


Fig.5.8 Schematic diagram of transitions in undoped and doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films.

제 6 장 결론

적절한 저온 버퍼층 조건 확립 후 다양한 성장 온도 조건을 통해 Ga_2O_3 의 박막을 성장하였다. 600 °C와 900 °C에서 불순물 주입 조건에 따른 Ga_2O_3 박막을 성장하였으며 성장한 박막의 표면형상 및 결정 배향성을 SEM과 XRD를 통해 분석하였다. 박막 표면에 Ti/Au 전극을 통해 수직형 다이오드를 제작하여 I-V 특성 곡선을 통해 암전류 및 광전류 형성에 대한 전기적 특성 분석을 시행하였다. 마지막으로 광전류 형성 특성 차이의 원인을 알아보기 위하여 CL 측정을 진행하였다.

600, 700, 800 그리고 900 °C에서 성장한 undoped Ga_2O_3 박막은 성장온도가 높아짐에 따라 박막의 결정화 정도가 커지며 ($\bar{4}02$) 우선 배향성을 가지고 성장되는 것을 SEM과 XRD 분석을 통해 확인할 수 있었다. 또한 900 °C 성장 시료가 600 °C 성장 시료보다 더 큰 누설전류 값을 보이는 것을 박막의 표면 거칠기에 의한 tunneling 전류 요소의 영향임을 다이오드의 누설 전류 형성 원인에 대한 고찰로부터 결론지을 수 있었으며 900 °C 성장 시료에서 나타난 큰 광전류 형성량은 결정성 향상에 의한 광 캐리어 재결합율의 감소로 이해할 수 있었다.

두 가지 농도의 전구체를 이용, Mg과 Zn 불순물을 주입하여 600 °C와 900 °C에서 성장한 Ga_2O_3 박막의 특성에 대해서 조사하였다. 600 °C에서 성장한 박막의 경우 XRD 분석 결과로부터 상대적으로 저온 성장에 의해 불순물 주입에 따라 부분적인 상변화가 일어나 α -및 ϵ - Ga_2O_3 가 성장한 것을 확인할 수 있었다. 또한 불순물 주입에 의해 결정성이 향상되어 누설전류가 감소하는 효과를 확인하였다. 반면, 900 °C에서 성장한 박막의 경우 높은 성장온도로 인해 준안정 상태의 α -및 ϵ - Ga_2O_3 는 확인되지 않았으나 높은 농도의 Zn 불순물 주입에 의해 새로운 방향의 결정면이 형성되고 큰 박막 저항에 의해 I-V 특성을 관찰할 수 없었다. 또한, Mg 및 Zn 불순물 주입에 의해 광전류 생성량이 크게 증가한 것을 확인하였다. CL 분석으로 Mg 및 Zn 불순물이 oxygen vacancy donor level 아래에 새로운 에너지 level 형성으로 UV 발광 효율을 향상시켜 백색 LED 외부 광원으로 생성된 광전류 생성량에도 영향을 주었음을 확인할 수 있었다.

결과적으로 금속 아세테이트 수용액을 산소와 Mg 및 Zn 불순물 주입을 위한 전구체로 이용하여 저온과 고온에서 Ga₂O₃ 박막을 성장 할 경우 적합한 오믹 접합 형성의 어려움, 높은 박막 저항 등의 이유로 p-type 특성은 확인할 수 없었으나 저온 성장에서는 박막질 향상으로 인한 누설 전류 감소의 효과를 보았으며 고온 성장 할 경우 UV 천이 효율을 향상시키는 긍정적인 결과를 얻을 수 있었다. 이를 응용하여 추후 적절한 성장 조건 확립을 통해 고온 성장 Ga₂O₃ 박막의 표면 거칠기를 감소시킬 경우 누설 전류 특성과 광전류 생성 효율이 모두 우수한 차세대 광전자 소자로의 제작이 가능 할 것으로 기대된다.



감사의 글

20대의 대부분을 보내온 해양대학교를 떠나려 하니 감사한 분들이 셀 수도 없이 떠오릅니다. 주변의 도움이 있었기에 6년이란 시간을 무사히 보낼 수 있었습니다. 사회로 나가 새 출발 하기에 앞서 고마운 분들께 이렇게나마 마음을 전합니다.

무엇보다 어리고 부족한 저를 항상 인자함으로 보듬어 주신 존경하는 제 지도교수님, 양민 교수님께 진심으로 감사드립니다. 학문적 가르침뿐만 아니라 인생에 대한 조언과 따뜻한 격려를 아끼시지 않으시고 교수님 제자들이 최고라고 언제나 치켜세워 주신 교수님께서 계셨기에 대학원 생활이 정말 행복했습니다. 그리고 뵈 때마다 딸처럼 반겨주시고 걱정해 주신 사모님께도 감사드립니다. 대학원생은 준 사회인이라고 하셨지만 저는 교수님, 사모님으로부터 어디 가서도 받을 수 없는 큰 사랑을 받고 가는 것 같습니다. 이 마음 잊지 않고 졸업 후에도 자주 찾아뵙겠습니다. 항상 건강하고 행복하세요.

전공의 재미를 깨달을 수 있도록 좋은 수업으로 돌보아 주신 안형수 교수님, 이삼녕 교수님, 장지호 교수님 그리고 김홍승 교수님께 큰 감사드립니다. 학부생 때부터 모든 수업 하나하나 저에게 많은 감명을 주셨습니다. 수업을 듣지 못했음에도 불구하고 많은 조언 해 주신 안지훈 교수님께도 감사드립니다. 그리고 학부 때부터 대학원 생활까지 여러 방면으로 도움주신 이봉춘 조교님, 김경화 박사님과 전현수 박사님께도 정말 감사드립니다. 또한 연구실 후배라는 이유로 언제나 물심양면으로 도움주신 호준 선배, 충현 선배, 영훈 선배, 승현 선배와 모든 자랑스러운 연구실 선배님들 감사드립니다.

든든하게 연구실을 지켜주는 우리 후배들, 상훈, 한솔이와 대학원 동기 프로마상러 인준이 오빠, 조(인)성민이 오빠, 덕분에 2년이란 시간 재미있게 보낼 수 있었고 헤아릴 수 없이 많은 도움을 받았습니다. 다른 연구실 선후배님들, 함께 공부하던 사실만으로도 많은 힘이 되었습니다. 모두 고맙습니다. 이제 없으면 못살 것 같은 성모여고 에이틴, 학부생 시절부터 모두가 뿔뿔이 흩어진 지금까지 서로에게 큰 힘이 되어주는 11학번 동기들, 학과 선후배들, 동아리 친구들과 다른 모든 친구들, 모두의 추억과 만남이 힘들 때 큰 원동력이 되었습니다. 어디서 무슨 일을 하던지 지금처럼 별일 없이도 만나서 시시콜콜한 얘기하며 웃을 수 있기를 바랍니다.

마지막으로 가장 가까워서 함께해준 우리 가족들에게 감사의 인사 전합니다. 특히 어떤 말로도 표현할 수 없이 사랑하는 아버지, 어머니. 부족한 딸 항상 믿고 지켜봐 주시고 하고 싶은 길 갈 수 있도록 응원해 주셔서 감사합니다. 어떻게 보답해도 모자라겠지만 부모님께 받은 모든 것이 부끄럽지 않게 멋있는 인생 살면서 보답하겠습니다.

제가 아는 모든 분들께 이 조그마한 저의 결실을 바칩니다. 사랑합니다!

참고문헌

1. Svensson, B. G., Pearton, S. J., & Jagadish, C., 2013. *Oxide semiconductors*. Ed. Elsevier/Acad.Press:Amsterdam.
2. Park, J. C. & Lee, H.N., 2012. Improvement of the Performance and Stability of Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors Using Double-Stacked Active Layers. *IEEE Electron Device Letters*, 33(6), pp. 818-820.
3. Petti, L. et al., 2016. Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics. *Applied Physics Reviews*, 3(2), p. 021303.
4. Peterson, P. et al., 2017. Practical Use of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for Measuring Nitrogen Dioxide and Ozone in Urban Environments. *Sensors*, 17(7), p. 1653.
5. Jianjun, L., Jinliang, Y., Liang, S., & Ting, L., 2010. Electrical and optical properties of deep ultraviolet transparent conductive Ga₂O₃/ITO films by magnetron sputtering. *Journal of Semiconductors*, 31(10), p. 103001.
6. Kawazoe, H., Yanagi, H., Ueda, K., & Hosono, H., 2000. Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions. *MRS Bulletin*, 25(08), pp. 28-36.
7. Barquinha, P. et al., 2008. Gallium-Indium-Zinc-Oxide-Based Thin-Film Transistors: Influence of the Source/Drain Material. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 55(4), pp. 954-960.
8. Kamiya, T., Nomura, K., & Hosono, H., 2010. Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors. *Science and Technology of Advanced Materials*, 11(4), p. 044305.
9. Stepanov, S. I., Nikolaev, V. I., Bougrov, V. E., & Romanov, A. E., 2016. GALLIUM OXIDE: PROPERTIES AND APPLICATIONS - A REVIEW. *Reviews on advanced materials science*, 44, p. 63.
10. Li, L., Wei, W., & Behrens, M., 2012. Synthesis and characterization of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ prepared from aqueous solutions by controlled precipitation.

Solid State Sciences, 14(7), pp. 971–981.

11. Higashiwaki, M. et al., 2012. Gallium oxide (Ga_2O_3) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β - Ga_2O_3 (010) substrates. *Applied Physics Letters*, 100(1), p. 013504.
12. Kwon, J.Y., Lee, D.J., & Kim, K.B., 2011. Review paper: Transparent amorphous oxide semiconductor thin film transistor. *Electronic Materials Letters*, 7(1), pp. 1–11.
13. Rafique, S. et al., 2016. Homoepitaxial growth of β - Ga_2O_3 thin films by low pressure chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 108(18), p. 182105.
14. Banger, K. K., & Hepp, A. F., 2011. *Gallium: Inorganic Chemistry. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd:Chichester.
15. Roy, R., Hill, V. G., & Osborn, E. F., 1952. Polymorphism of Ga_2O_3 and the System Ga_2O_3 - H_2O . *Journal of the American Chemical Society*, 74(3), pp. 719–722.
16. Kohn, J. A., Gerald, K. & Broder, J. D., 1956. CHARACTERIZATION OF β - Ga_2O_3 AND ITS ALUMINA ISOMORPH, θ - Al_2O_3 . *American Mineralogist*, 42. p. 398.
17. Arean, C. O. et al., 2000. Preparation and characterization of mesoporous γ - Ga_2O_3 . *Microporous and Mesoporous Materials*, 40(1–3), pp. 35–42.
18. Yoshioka, S. et al., 2007. Structures and energetics of Ga_2O_3 polymorphs. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(34), p. 346211.
19. Ahman, J., Svensson, G., & Albertsson, J., 1996. A Reinvestigation of β -Gallium Oxide. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 52(6), pp. 1336–1338.
20. Yamaguchi, K., 2004. First principles study on electronic structure of β - Ga_2O_3 . *Solid State Communications*, 131(12), pp. 739–744.
21. He, H. et al., 2006. First-principles study of the structural, electronic, and

- optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases. *Physical Review B*, 74(19), p. 195123.
22. Peelaers, H. & Van de Walle, C. G., 2015. Brillouin zone and band structure of β -Ga₂O₃. *physica status solidi (b)*, 252(4), pp. 828–832.
 23. Varley, J. B., Weber, J. R., Janotti, A., & Van de Walle, C. G., 2010. Oxygen vacancies and donor impurities in β -Ga₂O₃. *Applied Physics Letters*, 97(14), p. 142106.
 24. Playford, H. Y., Hannon, A. C., Barney, E. R., & Walton, R. I., 2013. Structures of Uncharacterised Polymorphs of Gallium Oxide from Total Neutron Diffraction. *Chemistry - A European Journal*, 19(8), pp. 2803–2813.
 25. Oshima, Y., Villora, E. G., & Shimamura, K., 2015. Quasi-heteroepitaxial growth of β -Ga₂O₃ on off-angled sapphire (0001) substrates by halide vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 410, pp. 53–58.
 26. Matsumoto, T., Aoki, M., Kinoshita, A., & Aono, T., 1974. Absorption and Reflection of Vapor Grown Single Crystal Platelets of β -Ga₂O₃. *Japanese Journal of Applied Physics*, 13(10), pp. 1578–1582.
 27. Comstock, D. J. & Elam, J. W., 2012. Atomic Layer Deposition of Ga₂O₃ Films Using Trimethylgallium and Ozone. *Chemistry of Materials*, 24(21), pp. 4011–4018.
 28. Sasaki, K. *et al.*, 2013. MBE grown Ga₂O₃ and its power device applications. *Journal of Crystal Growth*, 378, pp. 591–595.
 29. Galazka, Z. *et al.*, 2010. Czochralski growth and characterization of β -Ga₂O₃ single crystals. *Crystal Research and Technology*, 45(12), pp. 1229–1236.
 30. Gogova, D. *et al.*, 2014. Structural properties of Si-doped β -Ga₂O₃ layers grown by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 401, pp. 665–669.
 31. Kim, H. W., Kim, N. H., & Lee, C., 2004. Structural and optical properties of annealed Ga₂O₃ films on Si(111) substrates. *British Ceramic Transactions*, 103(4), pp. 187–189.

32. Mi, W. *et al.*, 2013. Ultraviolet–green photoluminescence of β -Ga₂O₃ films deposited on MgAl₆O₁₀ (100) substrate. *Optical Materials*, 35(12), pp. 2624–2628.
33. Miyata, T., Nakatani, T., & Minami, T., 2000. Gallium oxide as host material for multicolor emitting phosphors. *Journal of Luminescence*, 87–89, pp. 1183–1185.
34. Wager, J. F. *et al.*, 2002. Luminescent impurity doping trends in alternating-current thin-film electroluminescent phosphors. *Journal of Luminescence*, 97(1), pp. 68–81.
35. Fleischer, M., Giber, J., & Meixner, H., 1992. H₂-induced changes in electrical conductance of β -Ga₂O₃ thin-film systems. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 54(6), pp. 560–566.
36. Passlack, M. *et al.*, 1995. Ga₂O₃ films for electronic and optoelectronic applications. *Journal of Applied Physics*, 77(2), pp. 686–693.
37. Higashiwaki, M. *et al.*, 2014. Development of gallium oxide power devices: Development of gallium oxide power devices. *physica status solidi (a)*, 211(1), pp. 21–26.
38. Afzal, M., Butt, P. K., & Ahmad, H., 1991. Kinetics of thermal decomposition of metal acetates. *Journal of Thermal Analysis*, 37(5), pp. 1015–1023.
39. Lin, C.C. & Li, Y.Y., 2009. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1), pp. 334–337.
40. Chen, B., Yuan, J., & Holmes, A. L., 2013. Dark current modeling of InP based SWIR and MWIR InGaAs/GaAsSb type-II MQW photodiodes. *Optical and Quantum Electronics*, 45(3), pp. 271–277.
41. Sze, S. M., 1998. *Physics of semiconductor devices*. 2nd Ed. Wiley & Sons, Inc.:Hoboken
42. Piatek, S., *Physics and operation of the MPPC silicon photomultiplier* [Online]

(2017.04.20.) Available at: https://www.hamamatsu.com/us/en/community/optical_sensors/articles/physics_and_operation_of_mppc/ [2017.11.21.]

43. Stringfellow, G. B., 1989. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. Elsevier Science: Burlington.
44. Minami, T., Miyata, T., & Yamamoto, T., 1998. Work function of transparent conducting multicomponent oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 108–109(10), pp. 583–587.
45. Mohamed, M. et al., 2012. Schottky barrier height of Au on the transparent semiconducting oxide β -Ga₂O₃. *Applied Physics Letters*, 101(13), p. 132106.
46. Boschi, F. et al., 2016. Hetero-epitaxy of ϵ -Ga₂O₃ layers by MOCVD and ALD. *Journal of Crystal Growth*, 443, pp. 25–30.
47. Kim, K. B. et al., 2003. Relationship between Surface Roughness of Indium Tin Oxide and Leakage Current of Organic Light-Emitting Diode. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(2), pp. L438–L440.
48. Zhao, Y. P. et al., 1999. Surface-roughness effect on capacitance and leakage current of an insulating film. *Physical Review B*, 60(12), p. 9157.
49. Lee, S., Ahn, H., Yu, Y., & Yang, M., Growth of β -Ga₂O₃ Thin Films by Using Metal-Organic Chemical Vapor Deposition and Their Photocurrent Characteristics. *New Physics: Sae Mulli*, 67(10), p. 1.
50. Oshima, Y. et al., 2015. Epitaxial growth of phase-pure ϵ -Ga₂O₃ by halide vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 118(8), p. 085301.
51. Akaiwa, K., Kaneko, K., Ichino, K., & Fujita, S., 2016. Conductivity control of Sn-doped α -Ga₂O₃ thin films grown on sapphire substrates. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(12), p. 1202BA.
52. Dong, L. et al., 2017. Effects of oxygen vacancies on the structural and optical properties of β -Ga₂O₃. *Scientific Reports*, 7, p. 40160.
53. Ravadgar, P., Horng, R. H., & Wang, T. Y., 2012. Healing of Surface States and Point Defects of Single-Crystal β -Ga₂O₃ Epilayers. *ECS Journal of Solid*

State Science and Technology, 1(4), pp. N58-N60.

54. Ho, C.H., Tseng, C.Y., & Tien, L.C., 2010. Thermoreflectance characterization of β -Ga₂O₃ thin-film nanostrips. *Optics Express*, 18(16), p. 16360.
55. Pozina, G., Forsberg, M., Kaliteevski, M. A., & Hemmingsson, C., 2017. Emission properties of Ga₂O₃ nano-flakes: effect of excitation density. *Scientific Reports*, 7, p. 42132.
56. Song, Y. P. et al., 2004. Luminescence emission originating from nitrogen doping of β -Ga₂O₃ nanowires. *Physical Review B*, 69(7), p. 075304-1.
57. Li, C., Yan, J. L., Zhang, L. Y., & Zhao, G., 2012. Electronic structures and optical properties of Zn-doped β -Ga₂O₃ with different doping sites. *Chinese Physics B*, 21(12), p. 127104.
58. Willardson, R. K. & Weber, E. R., 1998. *SiC Materials and Devices*. Elsevier:Burlington.
59. Fischer, S., Wetzell, C., Haller, E. E., & Meyer, B. K., 1995. On p-type doping in GaN-acceptor binding energies. *Applied Physics Letters*, 67(9), pp. 1298-1300.

