

## GaN의 습식 화학식각 특성

최용석\*, 유순재, 윤관기\*\*, 이일형\*\*, 이진구\*\*, 임종수\*  
선문대학교 전자공학과, 아산, 336-840  
\*경기대학교 물리학과, 수원, 442-760  
\*\*동국대학교 전자공학과, 서울, 100-715

## Wet chemical etching of GaN

Y.S. Choi\*, Soon Jae Yu, Kwan-Ki Youn\*\*, Il-Hyung Lee\*\*, Jin-Koo Rhee\*\*  
and Jong-Soo Lim\*

*Department of Electronic Engineering, Sunmoon University, Asan 336-840 Korea*

*\*Department of Physics, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea*

*\*\*Department of Electronic Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea*

요 약 GaN계 재료의 습식 화학식각 특성과 광 화학 및 전기 화학 습식식각 특성을 연구하였다. n형 GaN는 상온에서 NaOH 수용액에 식각 되었으며 식각두께는 식각시간에 선형적으로 증가하였다. 또 광 조사 및 전기 화학을 가할 경우 식각율은 수배로 증가하였으며, 식각율은  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 의 전자농도를 갖는 시료에서 광 조사시 최대 164 Å/min을 얻었다. n-GaN의 식각율은 GaN의 전자농도에 크게 의존하는 특성을 나타내었으며 이러한 식각과정을 논의하였다. SiO<sub>2</sub> 박막으로 덮여진 100 μm×100 μm 모양의 옆 식각면은 방향성을 갖지 않고 수직하였으며, 넓은 면적에서 매우 평탄하였다.

Abstract The etching experiments for n-GaN were done using the wet chemical, photo-enhanced-chemical and electro-chemical etching methods. The experimental results show that n-GaN is etched in diluted NaOH solution at room temperature and the removed thickness of n-GaN is linearly increased with etching times. The etching rate of the photo-enhanced-chemical and electro-chemical etching methods are several times higher than that of the wet chemical method. The maximum etching rate of n-GaN with  $n \approx 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  was 164 Å/min

under the experimental condition of the Photo-enhanced-chemical etching. The etching rates of n-GaN are very much dependant on the electron concentrations of the samples. The pattern is  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  rectangulars covered with  $\text{SiO}_2$  film. It is shown that the etched side-wall characteristics of the pattern is vertical without dependance of the n-GaN orientations, and the smoothness of etched n-GaN surface is fairly flat.

## 1. 서 론

GaN계 재료는 단파장 가시광 발광 다이오드, 단파장 레이저 다이오드 등의 광소자 및 고온 고효율 특성의 초고주파 전자소자 등에 매우 유용한 재료로, 최근에 재료 및 소자기술의 발달이 급속하게 진행되고 있다. 그러나 이러한 소자 제작에는 아직 많은 문제점들이 있다. 특히 식각공정 기술은 소자구조 제작을 위해 매우 중요한 기술로써 소자의 특성 개선 및 저가 공정기술을 위해 습식 화학식각 기술이 크게 기대되고 있다[1].

그러나 질화물계 반도체는 보통 화학 에천트(etchant)에 매우 안정적이며 산성 수용액에 거의 식각되지 않은 것으로 알려져 있다. 반면 알칼리성 수용액에서는 식각이 되지만 식각율이 매우 작고 식각면 또한 균일하지 않아, 소자 공정상 패터닝공에 이용하기가 어려우며 소자제작시 이제까지 대부분 건식식각기술이 주로 개발되어 왔다[2-5].

건식식각 기술은 RIE (reactive ion etching)[2-4] 방법이 주로 이용되어 왔으나 보통 플라즈마 충격에 의한 결함생성이 문제되고 있으며[6], 이를 개선하기 위해 중성이온 식각[7] 및 ECR (electron cyclotron resonance) 식각기술[4] 등이 연구되고 있지만, 건식식각의 근본적인 문제들의 해결은 여의치 못하다.

따라서 식각면에 결함이 매우 적고 소자공

정이 간단하며 또한 선택식각 기술[8]을 통한 새로운 소자기술의 개발이 가능한 습식식각 기술은 식각속도, 급격한 식각면, 넓은 면의 균일한 식각 기술 등의 문제점들이 개선된다면 질화물계 소자의 응용에 매우 유용하게 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

습식식각 기술은 InN가 KOH 및 NaOH 등 알칼리성 수용액에서 상온보다 높은 온도에서 약 수 백 Å/min 정도의 식각율이 보고된 바 있으며[9], 또 AlN에서  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ [10],  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ [11] 및 NaOH[12] 수용액을 이용한 식각특성이 보고된 바 있다. 또 최근에 M. S. Mnsky[1] 등은 MOVPE (metal organic vapour phase epitaxy)로 성장한  $1\sim 2 \mu\text{m}$  두께의 n-GaN를 KOH 수용액에서 광 전기 화학 습식식각을 이용하여 수 백 Å/min 정도의 높은 식각특성을 갖는 결과를 얻었으며 식각면 또한 매우 균일함을 보고하였다. 그러나 이러한 알칼리성 수용액의 식각기구나 소자에의 응용, 또는 식각율의 전자농도 의존성에 대해서는 아직 보고되고 있지 못하다.

본 논문에서는 sapphire 기판 위에 MBE (molecular beam epitaxy) 방법으로 성장한  $1 \mu\text{m}$  정도의 두께와  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 의 전자농도를 갖는 n-GaN[13]를 NaOH 수용액으로 식각하여, 처음으로 식각율의 전자농도 의존특성을 조사하였으며 또 광조사 및 전기화학 인가를 이용하여 식각율의 변화를 조사하였다. 또 식각면은  $\text{SiO}_2$  선택막을 이용하여 방향성 및 계면 특성을 조사하였으며

식각면의 평탄성을 조사하였다.

## 2. 실험

GaN는 액체질소 콜드트랩을 부착한 확산 오일 펌프를 사용하는 ECR-MBE 방법으로 sapphire(1000) 기판위에 성장하였다[13]. sapphire 기판은 먼저 800°C에서 열처리하여 약 400°C에서 저온 GaN를 성장한 후, 다시 780°C정도로 승온하여 두께 1  $\mu\text{m}$  정도의 박막을 성장하였다. GaN는 보통 도우핑 없이 n형으로 약  $5 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  정도의 농도를 갖게 된다. 이때 전자이동도는  $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  정도이며 표면은 매우 평탄하였다.

습식식각 용액은 NaOH 수용액으로 NaOH:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(5 g : 20 cc : 5 cc) 수용액을 1시간 정도 방치하여 젤 상태에서 사용하였다. 시료는 먼저 식각 선택막인 SiO<sub>2</sub>를 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 방법으로 약 2000 Å 증착하였다. 이 위에 다시 photolithography 공정으로 식각 패턴을 형성한 후 buffered oxide HF 용액 (HF:NH<sub>4</sub>F:H<sub>2</sub>O=1:6:70)으로 GaN 식각 창을 제작한 후, D.I.(deionized) water에 세척하였다[14]. 식각은 NaOH 수용액내의 시료에 광조사 및 전기화학 식각을 이용하기도 하였는데, 광조사 식각은 수은램프를 사용하였다. 이때 파장은 UV 250 nm~600 nm 정도의 대역을 가지며 출력은 100 W이다. 광속은 거리를 변화시켜 조절하였다. 전기화학 식각은 식각용액에 흑연 및 Cu전극을 넣어, 5 V의 전압을 인가하여 전류가 0.2 A~0.5 A 정도 흐르도록 조절하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

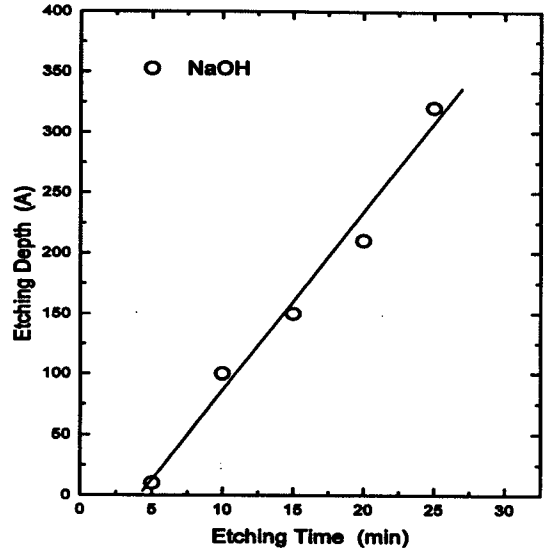


Fig. 1. Etching depth for n-GaN as function of etching time for dilute NaOH solution.

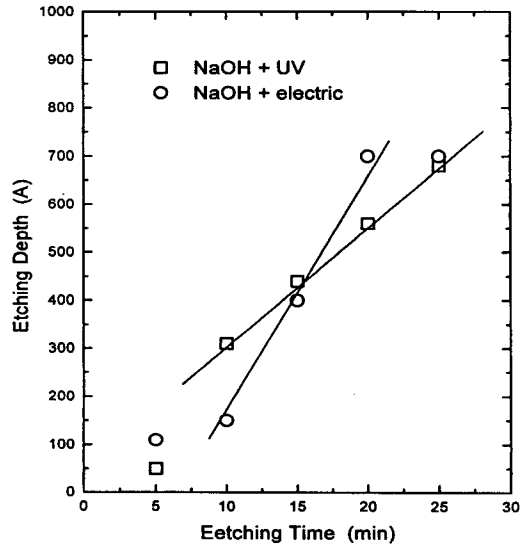


Fig. 2. Etching depth for n-GaN as function of etching time for photo-enhanced-chemical and electro-chemical wet etching methods.

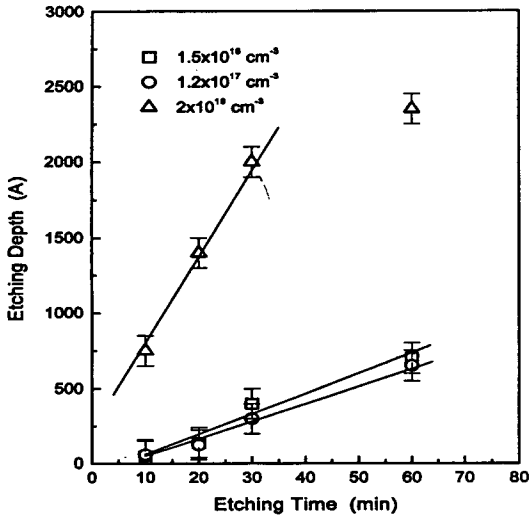
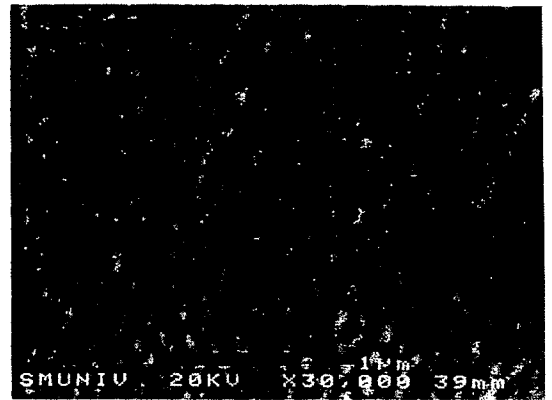


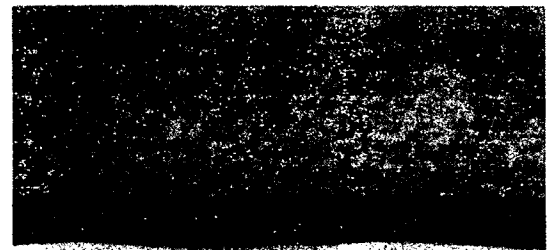
Fig. 3. Etching depth for n-GaN dependence on the electron concentrations.

Fig. 1에 NaOH 수용액에 식각된 깊이를 식각시간의 함수로 나타내었다. 식각율은 수 십 Å/min 정도이며 식각시간에 대해서 식각두께는 거의 선형적으로 의존함을 알 수 있다. 여기에 광조사 및 전기화학 식각을 가하면 식각율은 크게 증가하게 된다(Fig. 2). 광조사시 식각율은 수 배 이상 증가하였으며 시간 의존성도 처음 5 min 정도가 지나면 매우 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 한편 전기화학 식각에서도 식각율은 증가하는데 시간 의존성은 균일하지 못하였다.

습식식각의 경우 식각율이 에천트의 농도에 주로 의존하는 경우를 반응성 식각(reaction-limited etching) [15,16]이라 하며 이때 식각은 보통 선형적인 시간 의존성을 나타낸다. 이 경우 식각율 R은  $R=R_0 \exp(-E_a/kT)$ 로 나타낼 수 있는데, 여기서  $R_0$ 는 반응상수로 재료의 결정성과 크게 관계한다[17]. Figs. 1, 2의 결과는 NaOH 습식식각이 반응성 식각이며, 반응상수  $R_0$ 가 매우 작음을 알 수 있다. 한편 GaAs의 광조사 및 전기화학



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrographs of (a) GaN (1000) surface before etching and (b) features etched into GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure using dilute NaOH solution.

식각의 경우, 탄생되는 전자 및 정공 캐리어가 식각반응을 돕는 것으로 보고되고 있는데, 광조사에 의해 정공 캐리어가 다수 생성되면서 Gallium 및 Arsenic의 산화를 도와 GaAs를 연속적으로 분해하여 식각율의 증가에 기여하는 것이 보고되었다[8]. 이러한 과정은 광전기화학 식각에서 매우 뚜렷하게 나타나는데 생성된 다수의 정공 및 전자가 전계에 의하여 anode를 양극화 하므로써 GaAs의 이온화를 증가시키게 된다. 이러한 과정이 GaN에서도 동일하게 일어나는지는 아직 확실하

지 않지만 GaN에서도 식각면의 GaN와 (OH)<sup>-</sup>이온 반응에서 다수 정공의 탄생이 GaN의 이온화 및 식각율의 증가에 관계하는 기구를 생각할 수 있는데, 이 경우 식각반응의 활성화 에너지의 저하를 생각할 수 있다. 이러한 현상은 p형-GaN에서는 다수 캐리어 정공이 이미 존재하므로 다수의 전자 및 정공의 생성으로 전체에 의한 전하의 양극화 현상이 일어날 수 없으므로 동일한 과정이 일어나지 않을 것으로 예측할 수 있다. 실제 p-GaN 경우 동일한 조건에서 거의 식각되지 않음을 관측하였다(데이터는 나타내지 않음). 따라서 단순히 정공의 존재는 GaN의 이온화와는 관계하지 않으며 정공 및 전자의 생성 및 이들의 이동과정이 이온화 및 식각 과정과 관계하는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 점을 좀 더 조사하기 위해 n형 GaN의 전자 농도 의존성을 조사하였다.

Fig. 3은 n-GaN 시료에서 식각율의 전자농도 의존성을 나타낸다. n-GaN 시료의 식각율은 전자농도에 크게 의존하였으며 농도의 증가에 따라 식각율이 크게 증가하였다. 식각율은  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  이상에서 급격하게 증가하여  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  정도의 전자농도에서 최대 164 Å/min 까지 식각이 되었다. 이러한 결과는 앞서 Figs. 1, 2에서 논의한 정공 캐리어의 생성 작용에 의한 반응 활성화 에너지의 저하에 관계하는 것으로 설명할 수 있다. 즉 n-GaN에서 전자농도의 증가에 따라 식각율이 증가하므로 식각에 관여하는 정공의 작용은 GaAs에서 산성 수용액에 광전기화학 식각과 같은 과정이 일어나는 것을 생각할 수 있다. 다만 실험에서 전자농도의 변화에 따른 결정성의 동일성이 수반되어야만 한다. 낮은 농도의 시료가 결정성이 좋지 않은 경우, 캐리어 생성율이 떨어져 활성화 에너지의 저하율이 작아지는 점과 또 낮은 반응상수 값을 갖게

된다는 점을 고려해야 하므로 실험상 똑같은 결정성을 갖는 시료임을 확인하여야 한다. 또는 결정성이 동일하지 않다면 식각의 온도의존성을 측정해야만 하는데 이러한 실험은 현재 진행중이다.

한편 소자공정에 이용하는 경우 결함이 적고 균일성이 양호한 식각상태가 요구되는데 식각계면 및 균일성을 조사하였다. Fig. 4(a)에 성장한 GaN (1000)면과 (b)에 이를 식각한 표면 및 이에 수직한 식각면(계면)을 보였다. Fig. 4에서 성장한 GaN면은 표면이 매우 양호한 상태이지만 수 Å 범위에서 굴곡이 보인다. 이러한 표면을 NaOH 습식 화학 식각하면 상태는 조금 나아지는 것을 알 수 있다. 또 식각계면상태는 약 3000 Å 정도 깊이의 식각된 면을 나타내는 데 계면이 급격하며 수 백 Å 범위에서 매우 균일함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

ECR-MBE 법으로 성장한 GaN의 습식화학 식각을 광조사 및 전기화학방법을 이용하여 식각하였다. n-GaN는 NaOH 수용액에서 상온에서 식각되었으며 식각량은 시간에 선형적으로 비례하였다. 광조사 및 전기화학 방법을 이용할 경우 식각율은 크게 증가하여  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  농도에서 최고 164 Å/min의 식각율을 얻었다. 또 식각율은 전자농도에 크게 의존하였으며  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  농도에서부터 식각되기 시작하여 농도가 증가함에 따라 같이 증가하였다. 식각면은 계면이 매우 급격하고 균일하였으며 방향성에 무관하였다. 또 식각면은 매우 평탄하고 균일하였다.

## 참고 문헌

- [1] M.S. Minsky, M. White and E.L. Hu, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 1531.
- [2] I. Adesida, A. Mahajan, E. Andideh, M. A. Khan, D.T. Olsen and J.N. Kuznia, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2777.
- [3] M.E. Lin, Z.F. Fan, Z. Ma, L.H. Allen and H. Morko, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 887.
- [4] R.J. Shul, S.P. Kilcoyne, M.H. Crawford, J.E. Parmeter, C.B. Vartuli, C.R. Abernathy and S.J. Pearton, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1761.
- [5] L. Zhang, J. Ramer, J. Brown, K. Zheng, L.H. Lester and S.D. Hersee, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 367.
- [6] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, F. Ren, J.R. Lothian, P.W. Wisk and A. Katz, J. Vac. Sci. Technol. A11 (1993) 1772.
- [7] H. Tanaka, A. Nakadaira and T. Matsuoka, Topical Workshop on III-V Nitrides (1995) D-2.
- [8] R. Khare and E.L. Hu, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 1516.
- [9] Q.X. Guo, O. Kato and A. Yoshida, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2008.
- [10] N.J. Barrett, J.D. Grange, B.J. Sealy and K.G. Stephens, J. Appl. Phys. 57 (1985) 5470.
- [11] C.R. Aita and C.J. Gawlak, J. Vac. Sci. Technol. A1 (1983) 403.
- [12] G.R. Kline and K.M. Lakin, Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 750.
- [13] K. Iwata, H. Asahi, S.J. Yu, K. Fujita, M. Fushida, and S. Gonda, Jpn. J. Appl. Phys. L289 (1996) 35.
- [14] 이휘재, GaN 반도체 재료의 Ohmic 접합, 선문대학교 석사학위논문 (1997).
- [15] S.S. Tan, M. Ye and A. G. Milnes, Solid State Electron. 38 (1995) 17.
- [16] S. Adachi and K.Oe, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 2427.
- [17] J.R. Mileham, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, J.D. Mackenzie, R.J. Shul and S.P. Kilcoyne, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1119.