

산성용액을 이용한 아연산화물 반도체의 습식 식각 특성

오정훈 · 이지면[†]

국립순천대학교 재료금속공학전공

Wet-etch Characteristics of ZnO Using Acidic Solutions

Jung-Hoon Oh and Ji-Myon Lee[†]

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Sunchon National University

(2005년 11월 21일 받음, 2006년 1월 5일 최종수정본 받음)

Abstract The characteristics of the wet-etching of ZnO thin films were investigated using hydrochloric and phosphoric acid solutions as etchants. The etch rate of ZnO films, using highly diluted hydrochloric acid solutions at a concentration of 0.25% in deionized water, was determined to be about 120 nm/min, and linearly increased with increasing the acid concentration, resulting in 1.17 $\mu\text{m}/\text{min}$ when a 2% HCl solution was used. The surface of ZnO etched by an HCl solution, observed by scanning electron microscopy, showed a rough morphology with a high density of hexagonal pyramids or cones with sidewall angles of about $\sim 45^\circ$. Moreover, the sidewall angles of the masked area were similar to those of the pyramids on the surface. In comparison, the surface of ZnO etched by a phosphoric acid had a smooth surface morphology. The origin of this difference is from the very initial stage of etching, indicating that the etch-mechanism is different for each solution. Furthermore, when H_3PO_4 was added to the HCl aqueous solution, the morphology of the etched surface was greatly enhanced and the sidewall angle was also increased to about 65° .

Key words etch, microstructure, surface roughness, hexagonal pyramid, ZnO.

1. 서 론

아연산화물 반도체는 II-VI 족 화합물 반도체이며 상온에서 에너지 띠 간격이 3.37 eV인 직접 천이형 반도체로 현재 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히, 아연산화물 반도체는 상온에서의 엑시톤 결합에너지가 60 meV로¹⁾ GaN (24 meV)에 비하여 약 3배 정도 높아서 고효율의 광이득 현상을 기대할 수 있기 때문에 자외선 영역에서의 LED (light emitting diode)와 LD (laser diodes)와 같은 엑시톤을 기저로한 광소자로서의 응용성이 특히 기대된다.²⁻⁴⁾ 또한 최근 Wager⁵⁾와 Nomura 등⁶⁾은 ZnO의 투명성을 이용한 투명 박막 트랜지스터 (transparent thin film transistor: TTFT)에 관한 결과를 발표하여, ZnO의 디스플레이용 소자 응용에 대한 관심이 증가하고 있다. 이러한 다양한 소자 개발에 있어서 공정 기술의 개발은 매우 중요하다. 이중 식각 공정은 LED 및 LD와 같은 광소자 개발에 있어서 필수적인 공정으로 평탄한 식각 표면 형성과 용이한 식각률 조절 등이 이루어져야 한다. 아연산화물 반도체의 경우 메탄(CH_4)이 함유된 가스 플라즈마를 이용하여 건식 식각 할 수 있는

데, 이때 메탄에 포함된 수소가 아연산화물 반도체내에서 donor 역할을 하기 때문에 p-type ZnO의 acceptor passivation⁷⁾ 및 전하운반자 농도의 조절이 어려워지게 된다. 또한 플라즈마 내부에 존재하는 높은 에너지를 갖는 이온들의 폭격(bombardment)으로 막대암아 소자 특성에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 그러므로 이러한 단점을 극복하기 위해서는 건식 식각과 함께 습식 식각 방법도 개발되어야 한다.

한편, ZnO는 산화물 특유의 특성으로 인하여 산성 용액과 반응성이 매우 크기 때문에, 염산 혹은 질산과 같은 산성용액을 1~2% 정도로 매우 묽게 희석된 수용액을 사용한다 하더라도, 아연 산화물의 식각률은 매우 커지게 되며, 조절하기가 어렵다.⁸⁻¹¹⁾ 또한 아연산화물의 극성(polarity) 특성으로 인하여 O-polar 표면을 식각하면 높은 길도의 육각 피라미드(hexagonal pyramid) 등이 형성되고, Zn-polar 표면은 높은 길도의 에지렛 등이 발생하여 표면 거칠기가 크게 증가한다.¹¹⁾ 이와 더불어 우선 방향성 식각 특성으로 인하여 식각 옆면 기울기(sidewall angle)가 작아지는 단점이 있다. 특히, 아연산화물 반도체를 이용한 광전소자의 기본구조는 기판 위에 n-형과 p-형의 아연산화물 반도체를 순차대로 성장시켜 서로 접합을 이루게 함으로써 얻어진다. 그런데, 아연산화

[†]E-Mail : jimlee@sunchon.ac.kr

물의 성장을 위한 기판으로는 주로 부도체인 사파이어(Sapphire)가 사용되기 때문에, 옴믹(ohmic) 접촉을 위해서는 반드시 n-형 이연산화물 반도체 층이 드러나도록 그 상부의 반도체 층을 식각해야 한다. 이때, 식각되는 반도체 층은 통상 수 μm 의 두께를 가지므로 일반적으로 식각율(etch rate)이 커야 하며, 또한 옴믹 접촉 금속이 증착되기 때문에 소자 특성과 수명 향상을 위해서는 반드시 좋은 표면 거칠기 특성을 나타내야만 한다.¹²⁾ 그러나, 현재까지 표면 거칠기 향상을 위한 습식 식각 방법에 관해서는 많은 연구가 이루어지고 있지 않다.

본 논문에서는 이연산화물 반도체를 이용한 광소자를 제작하기 위하여, 식각율, 표면 거칠기, 및 식각 옆면 기울기 등의 조절이 용이한 습식식각방법에 관하여 연구하였다.

2. 실험 방법

Rf 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 ZnO 박막을 사파이어 기판위에 두께 약 $1\mu\text{m}$ 로 성장하였다. 포토레지스터(AZ 5214)를 $1.5\mu\text{m}$ 두께로 스핀 코팅한 후 노광 공정을 통하여 패터닝 한 후 식각 마스크로 사용하였다. 스핀코터를 사용하여 도포된 감광막은 100°C 에서 5분간 prebaking 한 후 일반적인 포토리쓰그래피를 사용하여 패터닝 하였다. 현상(developing) 후 120°C 에서 10분간 post-baking된 기판은 상온에서 염산 수용액, 황산 수용액, 인산 수용액 및 인산/염산 혼합 수용액에서 교반 없이 각각 식각 되었다. 식각 깊이는 마스크를 제거한 후 스텝프로파일러를 사용하여 측정되었고, 시편에 따라 5회 측정된 식각 깊이를 식각 시간으로 평균하여 식각율을 계산하였다. 식각 깊이에 대한 오차는 약 5 nm 정도임을 수회 반복적으로 측정한 결과 확인 할 수 있었다. 식각에 의한 표면 거칠기와 식각이방성은 전계 방출 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy: FE-SEM)과 원자힘 현미경 (atomic force microscopy: AFM)으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig 1(a)는 염산의 부피 퍼센트에 따른 ZnO의 식각율 변화를 나타내고 있다. 수용액내 염산의 분율이 높아질수록 식각율은 크게 증가하여 0.25%에서 $0.12\mu\text{m}/\text{min}$ 이었던 식각율이 2% 일 때 $1.5\mu\text{m}/\text{min}$ 의 높은 식각율을 나타내었으며, 염산의 분율에 따른 식각율의 선형적인 변화는 용액 내에 존재하는 active etchant의 밀도가 증가하기 때문임을 예상 할 수 있다. Fig. 1(b)는 2% 염산수용액에 식각된 ZnO의 SEM 사진으로, 식각된 표면에 높은 밀도의 육각 피라미드(Fig. 1(b)의 inset 참조)

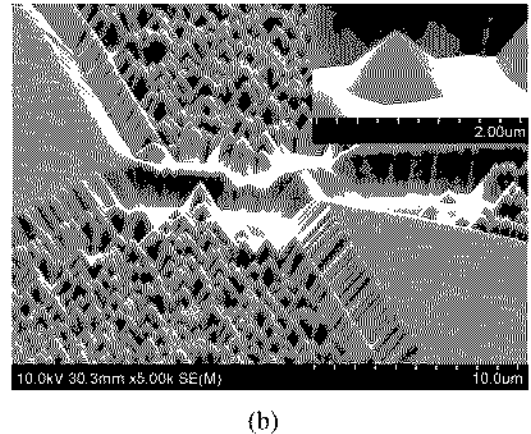
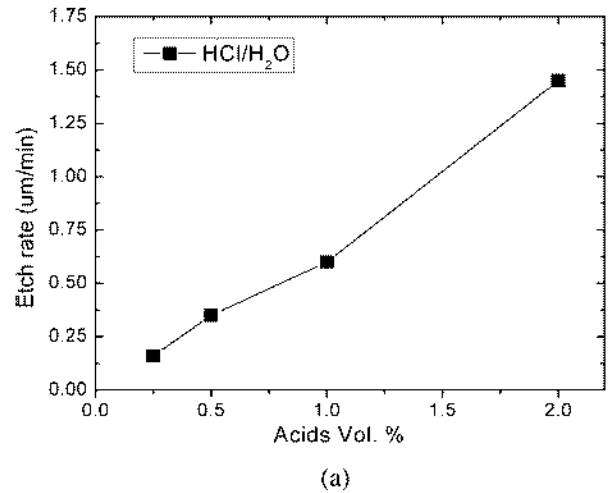


Fig. 1. (a) Etch rate of ZnO as a function of HCl volume percent in aqueous solution at room temperature. (b) SEM photograph of a ZnO sample etched in a HCl 2% solution. Inset shows the hexagonal pyramid formed on the etched surface.

가 형성된 것을 알 수 있으며, 식각된 표면의 전체적인 거칠기를 증가시키게 되는 원인임을 알 수 있다. 이러한 육각 피라미드는 ZnO의 hexagonal symmetry에 의해 형성되는데, 육각 피라미드 면이 에너지 적으로 가장 안정한 면이기 때문에 다른 면에 비해 식각율이 가장 낮아서 hexagonal pyramid가 나타난다고 알려지고 있다.¹³⁾ 이와 더불어 mask 영역의 식각옆면의 각도 또한 피라미드 옆면의 각도와 유사한 것으로부터 염산에 의한 ZnO의 식각은 우선방향이 있는 이방성 식각 특성을 나타낼 수 있다. 또한 mask 영역의 edge쪽에는 mask-edge enhanced etching¹⁰⁾이 발생한 것을 관찰 할 수 있으며, 이러한 현상은 확산제어 (diffusion-rate limited) 반응의 주요한 특징으로,⁸⁻¹⁰⁾ 2% 이하의 염산 수용액은 넓은 영역을 식각 할 때 수용액내에 반응성 etchant의 절대 농도가 낮기 때문에 stagnant layer¹⁴⁾를 통하여 표면에 수평 방향으로의 etchant의 확산이 발생하기 어렵고, 또한

mask 표면위의 etchant가 mask-edge쪽으로의 확산이 상대적으로 향상되기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 현상은 희석된 수용액내 반응성 etchant의 상대적인 밀도가 mask-edge 등에서 국부적으로 증가한다는 GaN¹⁵⁾ 및 GaAs¹⁶⁾의 식각 결과와 일치한다.

Fig 2(a)는 황산의 부피 퍼센트에 따른 ZnO의 식각율 변화를 나타내고 있다. 앞선 결과들과 유사하게 수용액내 황산의 분율이 높아질수록 식각율은 증가하여 0.5%에서 0.23 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이었던 식각율이 2%일 때 0.9 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 식각율을 나타내었으며, 염산을 이용한 식각율 결과 보다는 낮은 식각율을 나타내어 염산 수용액의 식각율에 비해 약 60~62%로 계산되었다. 이러한 결과는 황산 수용액의 점도와 크게 관계있는 것으로 생각된다. Fig 2(b)는 2% 황산 수용액을 사용하여 식각한 ZnO의 식각 표면을 나타내는 SEM 사진으로, 염산 수용액을 이용한 식각에서 나타나던 육각 피라미드가 형성되지 않고 cone형 구조물(내부 Figure 참조)이 관찰 되었다. 이러한 cone

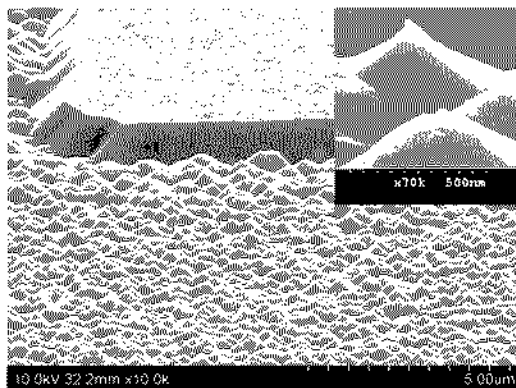
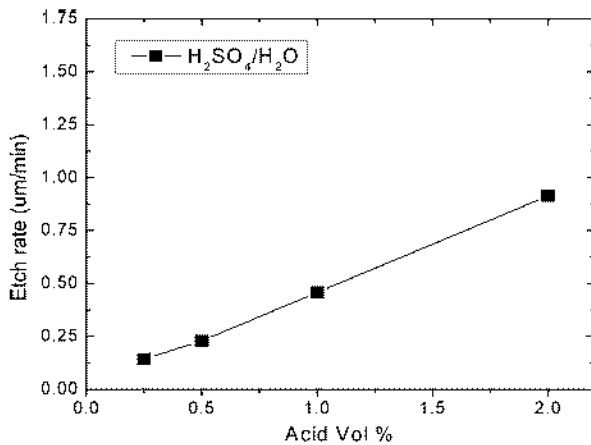


Fig. 2. (a) Etch rate of ZnO as a function of H_2SO_4 volume percent in aqueous solution at room temperature. (b) SEM photograph of a ZnO sample etched in a H_2SO_4 2% solution. Inset shows the cone-type structure formed on the etched surface.

형 구조물은 육각 피라미드에 비해 높이와 기저 크기가 감소한 형태로 염산에 비해 우선 방향성 식각이 감소한 것을 나타낸다. 즉 황산과 같은 점성이 높은 수용액을 사용할 경우, 황산 etchant의 ZnO 표면으로의 diffusion rate가 전체적으로 낮아짐에 따라 식각율은 감소하고, 이에 따라 ZnO 표면에서 etch-product 혹은 active etchant가 머무는 시간이 길어지기 때문에 결정면에 따른 식각율이 전체적으로 하향 평준화(down-leveling) 되었기 때문에 우선 방향성 식각이 감소한 것으로 생각된다.

한편 광소자 제작을 위한 응용성을 위하여 식각율 및 식각된 표면의 거칠기 뿐만 아니라, 식각면의 기울기도 증가되어야 한다. 이러한 특성을 향상시키기 위하여 점도가 큰 인산과 염산의 복합 수용액을 이용한 식각 실험을 실시하였다. 황산은 염산과 급격한 반응을 일으켜 유독한 가스를 형성하므로, 황산 대신에 염산에 비해 점도가 큰 인산을 선택하였다. 첫 번째로 인산수용액과 염산 수용액의 초기 30초 식각 후의 표면 특성을 각각 비교하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 as-grown 시편의 표면 SEM 사진으로, smooth한 표면임을 사진을 통하여 알 수 있으며, 이 때 RMS (root-mean square) 거칠기가 약 5 nm 인 것이 AFM을 통하여 측정되었다. 이러한 시편을 H_3PO_4 수용액을 사용하여 식각한 결과 Fig. 3(b)와 같은 표면을 SEM을 통하여 측정하였다. Figure에서 알 수 있듯이 as-grown 시편에 비하여 약간 거칠기가 증가하여 RMS 거칠기가 약 10 nm 정도임을 AFM을 통하여 확인하였다. Fig. 3(c)는 HCl 수용액을 사용하여 식각한 표면을 나타내는 사진으로 앞의 두 시편에 비해 거칠기가 상당히 증가하였으며(RMS 거칠기: 30 nm), 크기가 약 1 μm 정도인 구조물이 발견되었다. 이러한 구조물들은 앞 절에서 언급한 hexagonal pyramid의 seed로 작용되는 것으로 생각되며, 식각이 진행됨에 따라 점차 hexagonal pyramid 형태로 진행됨을 AFM을 통하여 확인하였다. 이러한 결과들로부터 인산과 염산을 사용한 ZnO의 식각 거동은 식각 초기부터 다른 형태로 진행한다는 것을 의미 하는 것이며, 결국 염산 수용액을 사용한 식각은 우선방향을 갖는 이방성 형태로 진행되고, 인산을 사용한 식각은 결정학적 방향에 따른 우선적인 식각 (preferential-etching)이 크게 감소함을 나타내는 것이다.

Table 1은 염산/인산 복합 수용액을 식각용액으로 사용할 때의 식각율과 식각면의 기울기를 나타내고 있다. 식각율은 인산의 분율이 증가할수록 증가하였고, 식각면의 기울기 또한 인산의 분율이 증가하면서 크게 증가하여 약 65°로 측정되었다. Fig. 4는 각 용액의 분율에 따른 표면 morphology를 나타낸 SEM 사진이다. Fig. 4(a)에 나타낸 인산이 첨가 되지 않은 염산/

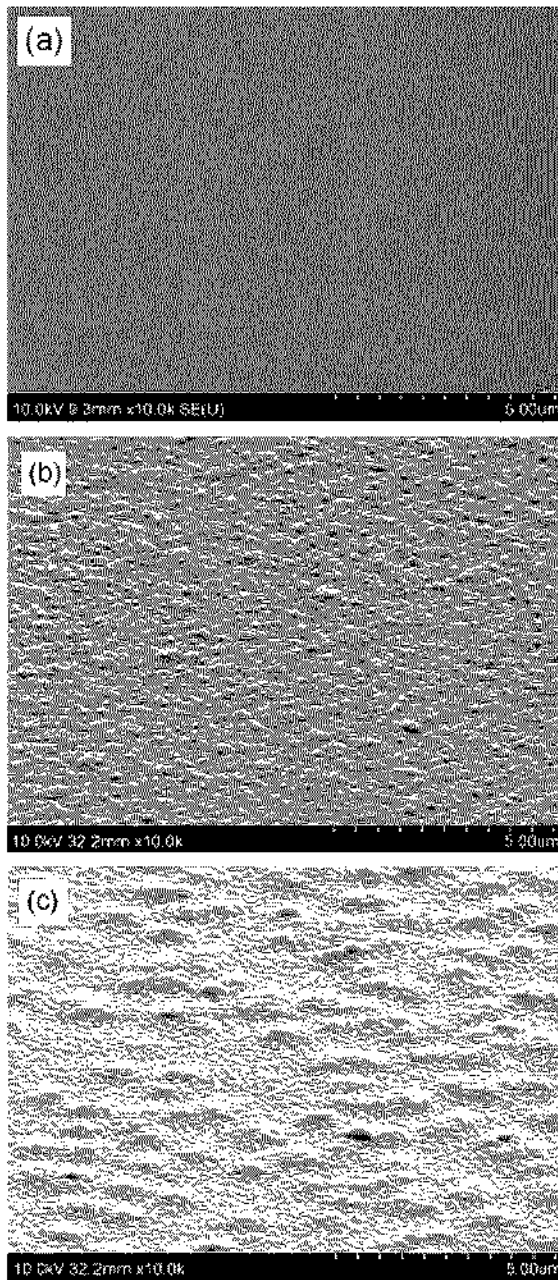


Fig. 3. SEM photographs (45° tilted view) of (a) as-grown and etched ZnO samples in (b) $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (0.1/200) and (c) $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (0.1/200) for 30 sec.

Table 1. Etch rate and sidewall angle of ZnO, etched using a $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ solution.

$\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Volume ratio	Etch rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Sidewall angle ($^\circ$)
0.1 : 0.0 : 200	0.07	45 ± 2
0.1 : 0.5 : 200	0.21	50 ± 4
0.1 : 1.0 : 200	0.32	53 ± 2
0.1 : 1.5 : 200	0.52	65 ± 2
0.1 : 2.0 : 200	0.65	57 ± 3

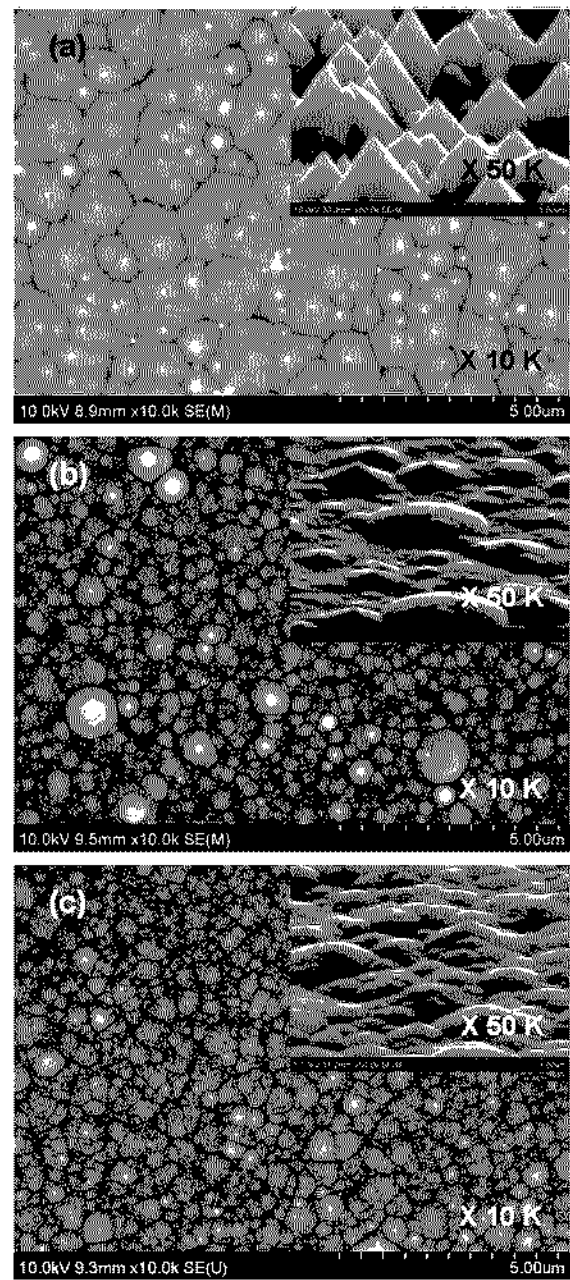


Fig. 4. SEM photographs of ZnO samples etched in (a) $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (0.1/200), (b) $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (0.1/0.5/200), and (c) $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (0.1/1.5/200) solutions, respectively. Insets show the magnified SEM images (70° tilted view)

물의 분율이 0.1/200일 때는 Fig. 1과 유사한 결과인 높은 기울도의 육각 피라미드가 형성되었다. 그러나 인산의 분율이 증가하여 염산/인산/물의 분율이 0.1/0.5/200일 때는 Fig. 4(b)에서 볼 수 있는 것처럼 육각 피라미드의 기울도가 크게 감소하였으며, 그 높이와 기저면 크기 또한 감소하여 표면 평탄도는 약간 증가하였다. 나아가 인산의 분율을 더욱 증가시켜 염산/인산/물의 분율이 0.1/1.5/200일 경우[Fig. 4(c)] 식각된 표면의 평탄도는 크게 증가하

여 피라미드 혹은 cone 형 구조물은 발견되지 않았다. 단지 피라미드나 혹은 cone 형 구조물로부터 기인되거나 식각에 의해 높이가 낮아진 것으로 사료되는 낮은 높이의 bump 등이 발견되었다. 염산에 의해 형성될 수 있는 육각 피라미드는 인산의 등방성 식각에 의해 그 높이와 기지면 크기가 크게 감소하여 거칠기가 크게 감소한 것으로 생각된다. 이러한 결과는 염산/인산/물의 복합 수용액을 이용하여 광소자 제작의 응용성을 만족 시킬 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

다양한 산성 용액을 사용하여 ZnO의 습식 식각 특성에 관하여 연구 하였다. 식각된 표면의 표면 평탄도는 염산 수용액을 사용할 때 높은 정도의 육각 피라미드로 인해 가장 낮았으며, 황산 및 인산과 같은 전도가 높은 용액을 사용할 때 가장 높은 평탄도를 나타내었다. 열변 각도를 증가시키기 위하여 염산/인산 복합 수용액을 사용할 때 0.1/1.5/200의 염산/인산/물의 분율에서 표면 평탄도가 가장 크게 나타났으며, 또한 열변 각도도 크게 증가하여 약 65°의 각도를 나타내었음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 교육부와 산자부를 통한 산학협력중심대학 육성 사업중 기술개발 사업의 일환으로 연구 되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3270 (1998).
2. W. H. Yoon, J. M. Myoung, D. H. Lee, S. H. Bae, I. Yun and S. Y. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **11**, 319 (2001).
3. H. W. Suh, D. Byun and W. K. Choi, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**, 347 (2003).
4. J. Lim, K. Shin and C. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **14**, 363 (2004).
5. J. F. Wager, *Science*, **300**, 1245, (2003).
6. K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *Science*, **300**, 1269 (2003).
7. C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1012 (2000).
8. M. J. Vellekoop, C. C. O. Visser, P. M. Sarro and A. Venema, *Sensor. Actuat. A*, **23**, 1027 (1990).
9. S. C. Chang, D. B. Hicks and R. C. O. Laugal, in *Solit-State Sensor Actuator Workshop (New York, 1992) (IEEE, New Jersey, 1992)*, p. 41
10. J. Zhu, W. W. Emanetoglu, Y. Chen, B. V. Yakshinskiy and Y. Lu, *J. Electron. Mater.*, **33**, 556 (2004).
11. A. N. Mariano and R. E. Hanneman, *J. Appl. Phys.*, **34**, 384 (1963).
12. J. M. Lee, K. K. Kim, S. J. Park and W. K. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3842 (2001).
13. Y. Gao, T. Fuji, R. Sharma, K. Fujito, S. P. Denbarrs, S. Nakamura and E. L. Hu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L637, (2004).
14. S. S. Tan, M. Ye and A. G. Millins, *Solid-State Electron.*, **38**, (1995).
15. D. W. Shaw, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 958 (1966).
16. E. Harush, S. Brandon, J. Salzman and Y. Paz, *Semicon. Sci. Technol.*, **17**, 510 (2002).