

KOH용액을 이용한 GaN 박막의 광 전기화학 식각

논문
12-4-2

Photoelectrochemical etching of GaN using KOH based solution

김우람*, 정성훈*, 문동찬*, 이원상**, 김선태***

(Woo-Ram Kim*, Sung-Hoon Chung*, Dong-Chan Moon*, Won-Sang Lee**, Sun-Tae Kim***)

Abstract

The PEC(photoelectrochemical) etching process of GaN using Hg arc lamp and KOH based solution at room temperature was investigated. The dark etching process showed that etching process was PEC etching and high quality crystalline was obtained. The UV light generated e-h pairs in surface aid the formation of oxide. The etch rate were characterized as a function of an applied voltage and mol of KOH solutions. The etch rate varied from 750 Å/min to 1300 Å/min at 0.04mol and from 1000 Å/min to as high as 2000 Å/min at 0.1mol KOH solution. The surface roughness and etch rate were increased with the applied voltage and the mol of KOH solution. The surface composition after etching was studied using XPS.

Key Words(중요용어) : Photoelectrochemical etching(광 전기화학 식각), Etch rate(식각율), KOH(수산화 칼륨), GaN(질화 갈륨), XPS(광전자 분광선), Surface roughness(표면 거칠기)

1. 서 론

Ⅲ-V족 질화물 반도체인 GaN는 실온에서 3.39eV의 직접 천이형 밴드 구조를 가지며 큰 금지 대역폭으로 인하여 높은 전자이동도(~900cm²/Vs)와 전자포화속도(2.7×10⁷cm/s)를 가지며 SiC나 GaAs에 비해 열전도도(K=1.3W/cm°C)가 매우 높아 열 잡음이 적고 항복전계(~)5×10⁶Vcm⁻¹)가 크므로 외부 냉각이 필요한 고출력 스위칭 소자와 항공 전자부품에 이르는 고출력-고온 동작소자의 제작에 유리하다¹⁾. 고출력소자의 경우 HFET, MODFET, HEMT, MISFET등의 제작이 이루어지고 있으며 특히 GaN MESFET에 관한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다²⁾.

이러한 소자 구현을 위해서는 식각공정이 필수적

으로 선행되어야 하는데 현재 반도체 분야에서 이용되고 있는 식각방법은 크게 습식식각(wet etching)과 건식식각(dry etching)으로 나뉘며 습식식각은 다시 화학식각(chemical etching)과 전기화학식각(electrochemical etching)으로 구분된다. 특히 화학식각방법은 단순한 공정과 저 가격, 저 손상, 대량생산의 장점을 지니고 있어 매우 유용한 방법으로 사용되어 왔다.

GaN의 경우 다른 Ⅲ-V족 질화물 반도체인 AlN, InN와는 달리 뛰어난 화학적 안정성으로 인하여 일반적으로 사용되는 산(acid)이나 그 밖의 다른 용액에 식각되지 않으므로 현재로서는 RIE(Reactive ion Etching)³⁾, ECR(Electron Cyclotron Resonance) RIE⁴⁾, ICP(Inductively Coupled Plasma) RIE⁵⁾, LE4(Low energy electron enhanced etching)⁶⁾, CAIBE(Chemically Assisted Ion Beam Etching)⁷⁾등의 건식식각 방법을 이용하여 소자를 제작하고 있는 실정이다. 그러나 건식식각의 경우 고 에너지에 의한 이온들의 물리적인 충돌로 인하여 식각된 표면에 방사 손상(radiation damage)이 발생하는 문제점이 제기되므로 GaN소자 제작시 표면 손상을 방지하기 위해서는 저 에너지 공정의 습식식각이 가장 적합하다.⁸⁾

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax : 02-917-7745 E-mail : compl@explore.kwangwoon.ac.kr)

** : LG 종합 기술원

*** : 대전산업대학교 재료공학과

1998년 12월 26일 접수, 1999년 3월 29일 심사완료

GaN의 습식식각에 관한 연구는 Pankove⁹⁾에 의해 NaOH용액을 이용하여 전기화학식각을 하였으나 GaOH막의 형성으로 인하여 식각효과를 얻지 못했다. Shintani¹⁰⁾는 50~200℃의 인산(phosphoric acid)을 이용하여 0.2~1 μ m/min의 식각율을 구했으나 결정질이 낮았으며 Pearton¹¹⁾은 실온에서 30~50%의 NaOH/H₂O 용액을 이용하여 20 Å/min의 식각율을 얻었다. 최근에 Minsky¹²⁾는 KOH용액에서 He-Cd laser(325 nm)를 조사하여 400nm/min의 결과를 보고한 바 있으나 부분적인 식각만이 이루어 졌다. Lu¹³⁾는 AGW용액에서 UV를 조사하여 160nm/min의 식각율을 얻었으며 Youtsey¹⁴⁾은 KOH용액에서 UV를 조사하여 p-GaN의 선택적 식각 가능성을 제안한 바 있다.

본 연구는 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy) 방법으로 GaN 막을 제작하고 광 전기화학 식각을 이용한 GaN MESFET gate 제작 가능성에 대해 알아보기 위하여 인가전압과 KOH 농도에 따른 식각율과 조성변화를 조사하여 광 전기화학식각 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. GaN 제작

본 연구에 사용된 GaN는 높은 성장률과 양질의 박막을 성장시킬 수 있는 HVPE장비를 사용하여 α -Al₂O₃ 기판 위에 성장되었다. Al₂O₃는 5×5mm²의 크기로 절단된 후 80℃의 H₃PO₄:H₂SO₄=1:3 용액에서 12분간 표면 처리를 하였다. 표면 처리 후 TCE, Aceton, Isopropanol, DI water로 각각 5분간 초음파 세척을 거친 후 세척된 기판을 질소 분위기에서 건조시킨 다음 HVPE에 장착하여 1×10⁻³Torr까지 진공 배기 후 온도를 상승시켰다. 전기로의 온도가 500℃ 이상이 되면 N₂를 주입하여 반응로 내부의 산화를 방지하였고 기판상에 핵(seed)을 성장시키기 위해 Ga과 HCl 10 sccm을 870℃에서 반응시켜 GaCl를 형성하여 10분간 주입하였고 1050℃에서 NH₃ 500 sccm을 주입하여 GaN막을 성장하였다.

2.2. Mask 제작

식각깊이의 정확한 측정과 효과적인 식각을 수행하기 위해 Ti 전극을 사용하였다¹⁵⁾. Ti 증착 전에 45℃의 NH₄F:HF=5:1 용액에 성장된 GaN막을 5분간 표면 처리하여 산화막을 제거하였다. Nickel pattern(4mm²)을 사용하여 산화막이 제거

된 GaN를 sputter(SPF-210, ANELVA)에 장착한 후, 2×10⁻⁶ Torr까지 진공 배기 시켰다. Ti target의 산화막을 제거하기 위해 Ar가스 분위기에서 2시간 동안 pre-sputtering한 후 두께 300nm의 Ti을 GaN 박막위에 증착하였으며 이때 두께 측정은 연속 두께 측정기(XTC/2, LEYBOLD)를 사용하였다. 표 1은 Ti 마스크 제작을 위한 sputtering조건을 나타내었다.

표 1. Ti 마스크의 sputtering 조건
Table 1. Sputtering condition for Ti mask

Target	RF power	P(base)	P(depo)	Gas
Ti(99.99%)	180W	2×10 ⁻⁶ Torr	5m Torr	Ar

2.3. GaN 박막의 광 전기화학 식각

광 전기화학 식각에 사용된 실험 장치를 그림 1에 나타내었다. 테플론 지지대에 GaN 시편을 고정시키고 Ti 마스크와 백금선을 In으로 용착 한 후 다시 왁스로 도포하여 In과 KOH가 반응하는 것을 방지하였다. 지시(counter)전극과 기준(reference)전극으로서 백금판과 SCE(Saturated Calomel

Electrode)를 각각 사용하였다. 일정한 전압을 공급하기 위해 직류 전원 공급기에 가변저항을 연결하여 사용하였고 Electrometer(6512, Keithley)로 연결하여 전류 변화를 관찰하였다. 광원으로는 파장 365nm, 출력 33mW/cm²의 수은 아크 램프를 사용하여 시편 전체에 균일하게 조사하였다. 식각용액은 KOH(85%)와 탈이온수를 섞어 각각 0.1mol과 0.04mol로 만들어 사용하였다.

2. 4. 분석

제작된 GaN의 결정질을 알아보기 위하여 이중결정 로킹커브(DCRC) 측정을 하였고 실온에서 Hall 효과로 전기적 특성을 알아보았다. 식각율은 단위 시간당 식각된 깊이로 나타냈으며 α -step(300, Tenco)을 사용하여 측정하였다. 식각된 표면의 변화와 거칠기를 관찰하기 위해 SEM(JSM840A, JEOL)과 AFM(AUTOPROBE CP, PSI)을 사용하였고 식각공정이 표면 조성에 미치는 영향을 알아보기 위해 XPS(10MCD150, VSW)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

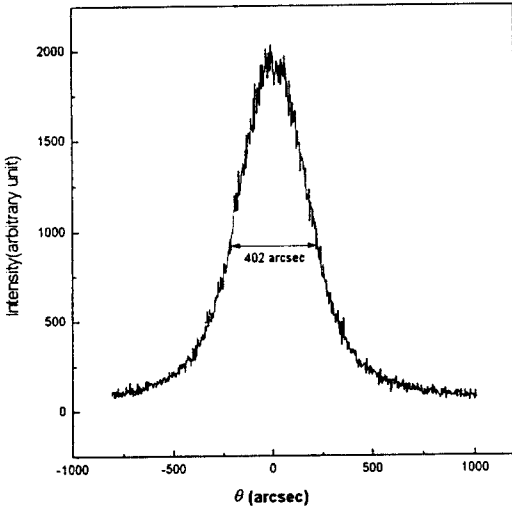


그림 2. GaN의 이중결정 로킹커브.
Fig. 2. Double Crystal Rocking Curve of GaN.

GaN의 이중결정 로킹커브를 그림 2에 나타내었다. (0002)면에 대한 FWHM은 402arcsec로 양

질의 시편이 성장되었음을 알 수 있었다. 제작된 GaN의 두께는 19~20 μ m였으며, 실온에서 Hall 효과를 측정한 결과 전기전도형은 n형 이었고, 캐리어 농도와 이동도는 각각 8×10^{18} cm⁻³과 55cm²/v s이었다.

자의광을 균일하게 조사하고 교반기(stirrer)를 사용하지 않은 KOH용액 내에서 GaN막을 식각하였을 때, 식각시간에 따른 식각깊이의 변화를 그림 3에 나타내었다. 인가전압 10V, 20V, 30V에서의 식각율은 각각 520 A/min, 720 A/min, 870 A/min이고 전류밀도는 각각 2mA/cm², 6mA/cm², 12mA/cm² 이었다.

식각시간과 인가전압이 증가함에 따라 식각깊이는 선형적으로 증가하였는데, 이는 Faraday^[6]의 법칙에 따라 반도체와 전해질 용액간의 반응을 (reaction rate)이 음극과 양극 사이의 전류 밀도에 비례하기 때문이다.

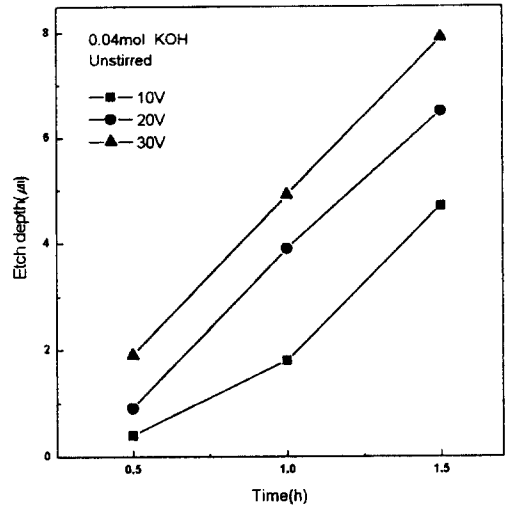


그림 3. 식각시간에 따른 GaN의 식각 깊이.
Fig. 3. Etch depth of GaN with etch time. (0.04mol, Unstirred KOH)

교반기를 사용하여 KOH용액의 농도를 균일하게 유지하였을 때 GaN막의 시간에 따른 식각율을 그림 4에 나타냈으며 그림 3과 동일한 조건에서 자외광을 조사하였다. 이때, 10V, 20V, 30V에서의 식각율은 각각 750 A/min, 1050 A/min, 1300 A/min이고 전류밀도는 각각 4mA/cm², 9mA/cm²,

16.6mA/mm² 이었으며 식각시간과 식각깊이는 선형적 비례 관계를 나타내었다. 위 결과에 의해 교반기를 사용하여 식각용액의 농도 분포를 균일하게 유지했을 때 식각율이 크게 향상되었음을 알 수 있다. 일반적으로 전기분해시 식각되어지는 시편 주위에 발생하는 농도 구배는 효과적인 분해를 방해하며 식각시 질소의 이탈로 인한 기포(bubble)들이 발생되어 시편에 흡착되므로 반응을 활성화시키기 위해서는 교반기를 사용하여 농도 구배와 표면에 흡착된 기포를 제거하여 이온들이 음극과 양극으로 쉽게 이동할 수 있으므로 높은 식각율을 얻을 수 있다.

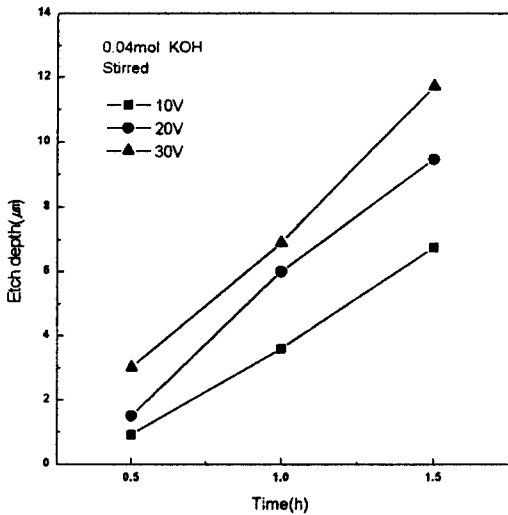


그림 4. 식각시간에 따른 GaN의 식각 깊이.
Fig. 4. Etch depth of GaN with etch time. (0.04mol, Stirred KOH)

그림 5는 0.1mol KOH 용액내에서 교반기를 사용하지 않은 GaN막의 시간에 따른 식각깊이의 변화를 나타내었다. 인가전압 10V, 20V, 30V에서의 식각율은 각각 660A/min, 820A/min, 1000A/min이고 전류밀도는 각각 3.5mA/mm², 6mA/mm², 10mA/mm²이었다. 인가전압에 따라 식각율은 비례하였으며 0.04mol에 비해 동일 전압에서의 식각율과 전류 밀도가 현저히 증가하였는데 이는 KOH 농도가 증가함에 따라 전류의 흐름에 기여하는 이온의 수가 늘어남으로써 반응율이 향상되었기 때문이다. 그림 6은 0.1mol KOH 용액내에서

교반기를 사용한 경우, 식각시간에 따른 GaN막의 식각깊이의 변화를 나타내었다. 인가전압 10V, 20V, 30V에서 식각율은 각각 1000A/min, 1700A/min, 2000A/min이고 전류 밀도는 각각 11.5mA/mm², 25mA/mm², 40mA/mm²이었다.

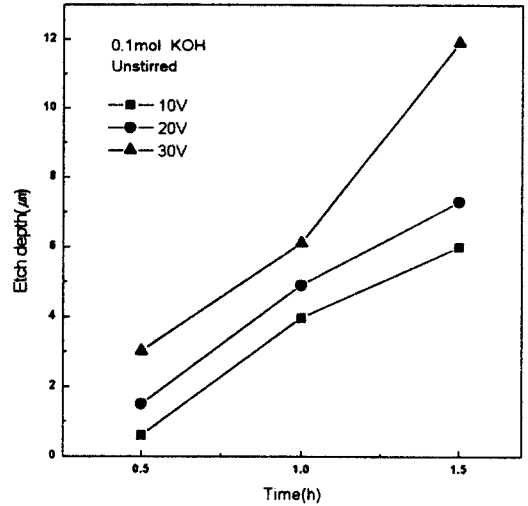


그림 5. 식각시간에 따른 GaN의 식각 깊이.
Fig. 5. Etch depth of GaN with etch time. (0.1mol, Unstirred KOH)

전압이 증가함에 따라 시편의 표면에서 비례적으로 발생하는 기포는 시편과 전해질 용액 사이의 반응에 기인하는데 즉, GaN 박막 표면에 Ga과 N의 산화물이 형성된 후 분해 과정을 거치면서 질소 분자가 이탈하기 때문에 사료된다.

식각현상이 광 전기화학(Photoelectrochemical) 효과에 의한 것임을 알아보기 위해 교반기를 사용하여 3가지 조건의 암 식각(dark etching)을 실시하였다. 자외광 조사와 전압을 인가하지 않은 상태, 자외광만 조사한 상태, 전압만 인가한 상태를 관찰한 결과 자외광과 전압이 인가되지 않은 조건에서는 시편 표면의 변화를 관찰할 수 없었다. 자외광만 조사되었을 때 경우 3시간 이후에도 식각되지 않았으며 전압만 인가된 경우 불균일한 식각 표면을 보이고 있으며 이는 자외광을 동시에 조사한 경우에 비해 1/10 정도의 식각깊이를 나타내었다. 이와 같은 현상은 Yoshida¹⁶⁾에 비해 낮은 식각율을 나타내고 있는데, 이는 낮은 인가 전압에 의한 전류밀도 감소때문으로

사료된다. 위 결과를 통해 본 실험의 식각현상은 광 전기화학효과에 의한 식각임을 알 수 있었으며 Minsky^[2]와 Yoshida^[6]의 결과와 일치한다.

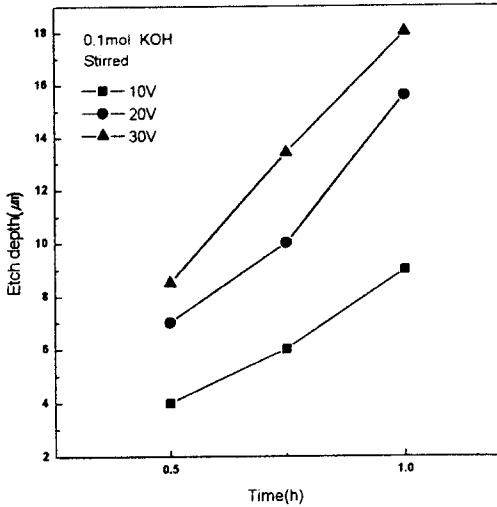


그림 6. 식각시간에 따른 GaN의 식각 깊이.
Fig. 6. Etch depth of GaN with etch time. (0.1mol, Stirred KOH)

0.04mol과 0.1mol KOH 용액에서 10V를 인가하여 1시간 동안 식각된 시편의 SEM 사진을 그림 7에 나타내었다. 이때 교반기를 사용하여 농도구배를 제거하였으며 식각깊이는 3.6μm였고 식각율은 600Å/min이었다. 식각된 단면에 수직으로 늘어

선 홈(striations)들은 어긋나기(dislocation)에 의한 결함들과 Ti mask의 증착 시 불균일한 증착면으로 인하여 생성된 것으로 사료된다.

인가전압과 KOH농도에 따른 식각된 GaN의 표면 거칠기의 변화를 그림 8에 나타내었다. AFM으로 측정된 표면 거칠기는 rms로 나타내었으며, 위치에 따라 N번 측정한 높이들과 평균 높이의 차를 제곱 평균 제곱근한 값으로서 $[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2]$ 로 나타낼 수 있다. 식각전의 표면거칠기는 6.06 Å인 반면 0.04mol의 경우 20.8 Å, 0.1mol에서는 40 Å의 표면 거칠기를 나타내었으며 식각후 용액의 농도와 관계없이 시편 표면에는 작은 hole들이 관찰되었다.

전해질 용액과 반도체가 접촉하게 되면 반도체와 용액의 계면에서 전하의 재 분포가 이루어지는데 이 경우 전해질 용액보다 높은 전자밀도로 인하여 n형 반도체의 공간전하 영역내에서 위쪽으로의 밴드-휨(band-bending)이 이루어져 전위 우물이 형성되며 밴드-휨이 클수록 높은 광 전류를 얻을 수 있다.

생성된 hole들은 시편의 어긋나기나 Ga과 N의 비 화학량론적 조성 등과 같은 결함들로 인해 반도체와 용액의 계면에서 밴드-휨이 다른 부분보다 크게 일어나 식각이 용이하게 이루어졌기 때문으로 사료된다. Pearton^[8]등이 수행한 건식식각은 수 μm단위의 표면 거칠기 값을 나타내었으나 본 연구의 표면 거칠기의 rms값은 20~80 Å으로 현저히 감소하였으며 낮은 표면 평활도를 가짐을 알 수 있다.

식각 전후의 GaN XPS 스펙트럼을 그림 9, 그림 10 및 그림 11에 나타내었다. 이때 사용된 시

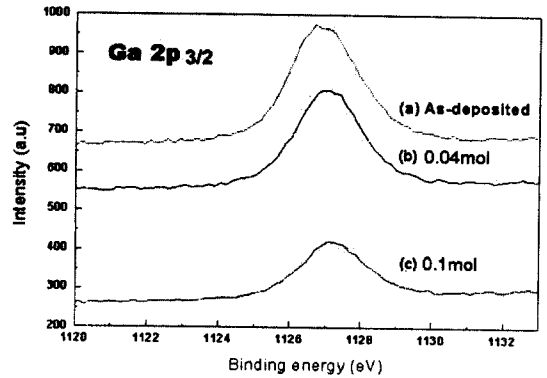


그림 9. 1.5hr 식각된 시편의 Ga 2p_{3/2} XPS 스펙트럼.
Fig. 9. XPS spectrum of Ga 2p_{3/2} after 1.5hr etching.

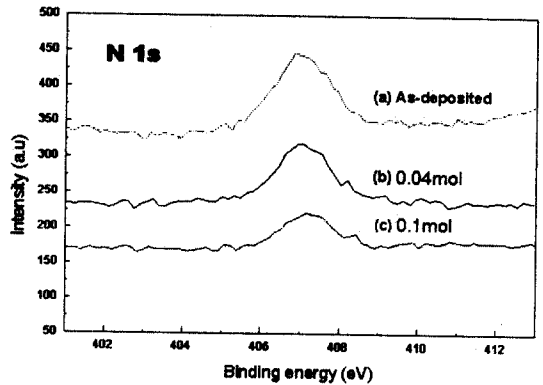


그림 10. 1.5hr 식각된 시편의 N 1s XPS 스펙트럼.
Fig. 10. XPS spectrum of N 1s after 1.5hr etching.

편의 인가 전압과 식각 시간은 각각 30V, 1.5hr였다. Ga 2p_{3/2}와 N 1s 피크의 이동은 새로운 산화물이 형성됨을 나타내며 전해질 용액의 농도가 증가할수록 Ga 2p_{3/2}와 N 1s 피크의 강도는 감소하였다. 이는 식각을 통해 Ga과 N이 산화물을 형성하여 식각되므로 피크강도가 감소하며 Ga-N의 결합 에너지는 Ga-O의 결합 에너지보다 작기 때문에 O 1s 피크의 강도가 증가함을 알 수 있었다.

그림 10의 N 1s 스펙트럼에서 식각전 보다 N 1s 피크의 강도가 낮아지므로 식각시 질소 분자가 이탈했음을 알 수 있으며 질소 공격자에 의한 산화물이 형성되어 O 1s 피크 강도가 증가하였다.

Ga 2p_{3/2}, N 1s, O 1s 피크의 정량값을 표 2에 나타내었다. KOH 농도가 증가할수록 Ga 2p_{3/2}, N 1s 피크의 정량이 감소함을 알 수 있으며 Ga과 N의 비율은 0.52에서 0.72로 증가하였다. 반면에 O 1s는 1.17과 3.15로 증가하였으며 산화물 형성

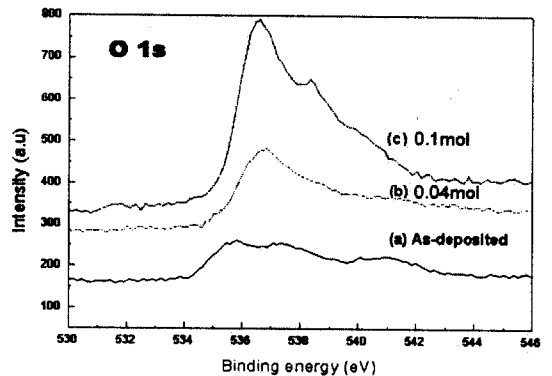


그림 11. 1.5hr 식각된 시편의 O 1s XPS 스펙트럼.
Fig. 11. XPS spectrum of O 1s after 1.5hr etching.

에 의한 식각이 이루어짐을 알 수 있다.

표 2. 1.5hr 식각된 GaN의 Ga 2p_{3/2}, N 1s, O1s 피크의 정량.
Table 2. Ga 2p_{3/2}, N 1s and O 1s peak quantity of GaN after 1.5hr etching.

	As-grown	0.04mol	0.1mol
Ga 2p _{3/2}	1.00	0.8	0.54
N 1s	1.00	0.98	0.39
O 1s	1.00	1.17	3.15
Ga/N	0.52	0.66	0.72

4. 결 론

본 연구는 실온에서 KOH용액과 수은 아크 램프를 사용하여 광 전기화학 효과를 이용한 GaN의 광 전기화학식각 특성을 조사하였다. 시편의 전류 밀도와 KOH용액의 농도를 변화시키면서 식각율과 표면 거칠기를 측정하였으며 KOH 0.04mol과 0.1mol에서의 식각율은 각각 1300 Å/min과 2000 Å/min이었고, 인가전압과 KOH용액의 농도가 증가함에 따라 식각율과 표면 거칠기가 증가하였다. 건식식각에 비해 표면 거칠기는 20~80 Å으로 매우 낮았으며 표면 거칠기를 최소화할 수 있었다. 암식각(dark etching)을 통해 광 전기화학 효과를 이용한 식각공정과 우수한 결정 질의 GaN이 성장되었음을 확인할 수 있었다. 식각 공정 이후 거친 표면들과 hole들은 GaN 고유의 높은 결합 밀도에 의한 것이며 질소의 이탈로 인한 Ga/N의 비율은 0.52에서 0.72로 증가하였고 O의 흡착으로 인한 O 1s 피크강도는 증가하였다. 소자 제작을 위해 균일한 표면과 효과적인 식각을 위해서는 낮은 전류 밀도와 낮은 용액 농도에서의 식각이 필요하며 본 연구의 결과는 GaN MESFET 제작에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. R. F. Karlicek, L. Tran, M. Schurmann, J. W. Lee, S. J. Pearton., Solid-State Electronics., Vol.41, p. 1819, 1997.
2. M. Aisf Khan., Appl. Phys. Lett., Vol. 66, p. 1083, 1995.
3. A. Adesida., Appl. Phys. Lett., Vol. 63. p. 2777, 1993.
4. S. J. Pearton, C. R. Abernathy, F. Ren, J. R. Lothian, P. W. Wisk, A. Katz., J. Vac. Sci. Technol., A 11, p. 1772, 1993.
5. R. J. Saul, G. B. Mecllellan, S. A. Casalnuovo, D. J. Rieger, S. J. Pearton., Appl. Phys. Lett., Vol. 69, p. 1119, 1996.
6. H. P. Gillis, D. A. Choutov, K. P. Martin., J. Mater., Vol. 48, p. 50, 1996.
7. A. T. Ping, I. Adesida, M. A. Khan., Appl. Phys. Lett., Vol. 67, p. 1250, 1995.
8. Y. Hirota., J. Appl. Phys., Vol. 75. p. 1798, 1994.
9. J. I. Pankove., J. Electroche. Soc., Vol. 119, p. 1118, 1972.
10. A. Shintani and S. Minagawa., ibid., Vol. 123, p. 706, 1976.
11. S. J. Pearton, C. R. Abernathy, F. Ren, J. R. Lothian, P. W. Wisk, A. Katz., J. Vac. Sci. Technol., A. 11, p. 1772, 1993.
12. M. S. Minsky, M. White, E. L. Hu., Appl. Phys. Lett., Vol. 68. p. 1531, 1996.
13. H. Lu, Z. Wu, and I. Bhat., J. Electrochem. Soc., L8, p. 144, 1997.
14. C. Youtsey, I. Adesida, and G. Bulman., Electron. Lett., Vol. 33, p. 245, 1997.
15. R. Khare, E. L. Hu., J. Electrochem. Soc., Vol. 138, p. 1516, 1991.
16. S. Yoshida., J. Crystal Growth., Vol. 181. p. 293, 1997.
17. S. J. Pearton, C. R. Abernathy., J. Vac. Sci. Technol., B13, p. 1772, 1995.