

## The molten KOH/NaOH wet chemical etching of HVPE-grown GaN

Jae Hwa Park, Yoon Pyo Hong, Cheol Woo Park, Hyun Mi Kim, Dong Keun Oh, Bong Geun Choi, Seong Kuk Lee\* and Kwang Bo Shim†

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*UNIMO Photron, Seoul 137-063 Korea

(Received June 10, 2014)

(Revised July 7, 2014)

(Accepted July 18, 2014)

**Abstract** The hydride vapor phase epitaxy (HVPE) grown GaN samples to precisely measure the surface characteristics was applied to a molten KOH/NaOH wet chemical etching. The etching rate by molten KOH/NaOH wet chemical etching method was slower than that by conventional etching methods, such as phosphoric and sulfuric acid etching, which may be due to the formation of insoluble coating layer. Therefore, the molten KOH/NaOH wet chemical etching is a better efficient method for the evaluation of etch pits density. The grown GaN single crystals were characterized by using X-ray diffraction (XRD) and X-ray rocking curve (XRC). The etching characteristics and surface morphologies were studied by scanning electron microscopy (SEM). From etching results, the optimum etching condition that the etch pits were well independently separated in space and clearly showed their shape, was 410°C and 25 min. The etch pits density obtained by molten KOH/NaOH wet chemical etching under optimum etching condition was around  $2.45 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , which is commercially an available materials.

**Key words** KOH/NaOH, Etching, GaN, HVPE, Wet etching, Etch pit

## HVPE로 성장된 GaN의 용융 KOH/NaOH 습식화학에칭

박재화, 홍윤표, 박철우, 김현미, 오동근, 최봉근, 이성국\*, 심광보†

한양대학교 신소재공학과, 서울, 133-791

\*유니모포트론, 서울, 137-063

(2014년 6월 10일 접수)

(2014년 7월 7일 심사완료)

(2014년 7월 18일 게재확정)

**요약** 수소화기상증착에피탁시로 성장된 GaN 단결정의 표면 특성을 정밀하게 측정하기 위해, 용융 KOH/NaOH 습식 화학에칭법을 적용하였다. KOH/NaOH 습식화학에칭법에 에칭속도는 기존의 황산, 인산과 같은 etchant에 비해 느린데, 이는 불용성 코팅층의 형성에 의한 것이다. 따라서 이 방법으로 etch pits density를 더 효율적으로 평가할 수 있었다. 성장된 GaN 단결정을 XRD(X-Ray Diffraction), XRC(X-ray rocking curve)로 결정성을 분석하였으며, 에칭 특성과 표면 형상은 주 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 에칭 실험 결과 격자결합들이 독립적으로 잘 분리되어 있고 그들의 형태가 명확하게 나타나는 최적 에칭 조건은 410°C, 25분이었다. 이 조건에서 얻은 결함밀도 값은  $2.45 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 이었으며, 이는 상업적으로 이용 가능 한 정도의 재료임을 확인할 수 있었다.

### 1. 서 론

GaN와 같은 III-Nitride계 화합물 반도체는 직접 천이형 금지대 폭을 가지고 있고, 청록색에서 자외선 파장

영역에 걸쳐 bandgap engineering이 용이하며 III-족 화합물 반도체에 비하여 고온에서 구조적으로 안정하여 laser diode(LD) 및 light emitting diode(LED)와 같은 광소자뿐만 아니라 고온고출력 전자 소자의 응용으로 많은 관심을 받아오고 있다[1, 2]. 이처럼 GaN 재료를 기본으로 한 소자의 성공적인 제조를 위해서는 고품질의 에피성장을 위한 능력이 요구된다. 동종에피성장(homoepitaxy)은 고품질의 GaN 단결정 성장을 위한 가

†Corresponding author  
Tel: +82-2-2220-0501  
Fax: +82-2-2291-7395  
E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

장 효율적인 방법이다. 하지만, GaN 단결정 기판 제조의 어려움 때문에 GaN 에피층은 일반적으로 sapphire, SiC, ZnO 및 LiGaO<sub>2</sub> 기판을 이용한 이종에피성장(heteroepitaxy)을 하게 되는데, 이때 기판과 GaN 단결정 사이의 격자 불일치와 열팽창계수 차이에 의해 GaN 에피층에는 10<sup>8</sup>~10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> 정도의 높은 전위밀도가 존재하게 된다[3-5]. 이러한 결함들은 재료의 전기적 그리고 광학적 특성을 크게 저하시키게 된다. 이처럼, GaN 단결정 내 결함들은 결정성을 갖는 GaN 단결정 재료의 특성을 결정하는 매우 중요한 역할을 담당하게 된다. 따라서, GaN 단결정 내 전위 및 결함을 높은 신뢰성을 가지면서 정량적으로 평가할 필요성이 있다.

주로, 원자힘현미경(AFM, atomic force microscopes)과 같은 다른 방법들은 넓은 면적에서 전위밀도를 얻기 위해 응용되고 있다. 그러나 이들 방법은 측정하기 전에 정밀한 시편표면의 사전 처리가 필요하며, 측정방법이 매우 어렵다는 단점을 가지고 있다[7, 8]. GaN 단결정 내 전위 특성은 전위의 미세구조를 관찰하는데 매우 유용한 투과전자 현미경(TEM, transmission electron microscopy), HR-XRD(high resolution X-ray diffraction)를 통해 수행해 오고 있으나, 좁은 영역 관찰로 인해 전위 수를 관찰하기 어렵고, 정확성이 떨어진다는 단점과 이 과정 역시 아주 복잡하고 정밀한 시편 제작이 요구된다는 문제점을 가지고 있다[6].

따라서, 습식화학적에칭(wet chemical etching) 이 GaN 에피층 내 전위밀도의 측정을 위해 많이 응용되고 있다[9-11]. 이 방법은 비용이 적게 들고, 측정 방법이 간단하며, 샘플형태의 제약을 받지 않고, 데이터 습득이 매우 빠르다는 장점을 가지고 있다[12]. 에칭 공정에 의해서 형성된 표면 격자결함들은(etch pits) 전위가 존재하는 위치에서 나타나므로, 격자결함 밀도(EPD, Etch Pit Density) 측정에 의해서 샘플 내 신뢰도 있는 전위밀도 측정이 가능하다[6].

일반적으로, GaN 단결정의 경우 주로 상온에서 화학적으로 매우 안정하지만, 고온에서 수산화칼륨(KOH)이나 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)과 같은 부식액에(etchant) 빠르게 에칭되어 표면에 격자결함들이 형성된다. 이 경우 서로 합쳐져서(merging) 직경이 커지는 경향이 나타나게 되어 신뢰성 있는 격자결함 밀도 값을 얻기가 어렵다[13, 14].

그러나, 최근 L. Zahng et al.의 연구결과에 의하면 GaN 단결정을 용융 KOH/NaOH 부식액에 에칭한 경우, 부식액이 GaN와 반응하여 에칭된 표면에 불용성 Ga(OH)<sub>3</sub> 코팅층의 형성으로 에칭이 이루어 지지 않아[15, 16], 독립적으로 형성된 격자결함이 합쳐지는 현상을 방지할 수 있으며, 신뢰성 있는 전위밀도를 정확하게 얻을 수 있을 것으로 보고하고 있다[17].

본 연구에서는 자체 제작한 수소화기상증착에피탁시

(HVPE, hydride vapor phase epitaxy) 장치로 성장시킨 GaN 단결정의 결정성을 평가하고, 정량적으로 전위밀도를 정밀하게 측정하기 위해, 용융 KOH/NaOH 습식화학적에칭으로 온도와 시간과 같은 에칭 조건을 변화시켜 에칭된 GaN 표면 형상 분석을 통해 최적 에칭 조건을 찾고자 하였다.

## 2. 실험방법

GaN 단결정은 자체 제작한 수직형 HVPE 장치를 이용하여 대기압 하에서 사파이어 기판 (0001) 위에 성장시켰다. 금속 Ga를 HCl 가스에 반응시켜 700~800°C에서 GaCl을 형성하였고, N 소스로는 NH<sub>3</sub> 가스를 사용하였으며, carrier 가스로 질소 가스를 사용하였다. GaN 단결정 성장 온도는 1000~1100°C이었으며, 성장된 GaN 단결정 에피층의 두께는 수 mm이다[17, 20]. 성장된 GaN 단결정의 결정구조와 결정성은 X-선 회절(Rigaku, RAD-C, Japan)과, DC-XRD(PANalytical, X'Pert PRO, Netherlands) 로 각각 측정하였다. GaN 샘플은 실험결과에 대한 정확한 비교를 위하여 동일한 샘플에서 잘라서 사용하였다[23]. 정량적으로 정확한 전위밀도 측정을 위한 최적의 에칭 조건을 찾기 위해 낮은 온도에서 시작하여, 점차적으로 온도와 에칭시간을 증가시켰다. 에칭된 GaN 단결정의 표면 형상은 주사전자현미경(Jeol, JSM-5900LV, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

HVPE법으로 성장된 GaN 단결정을 X-선 회절 분석

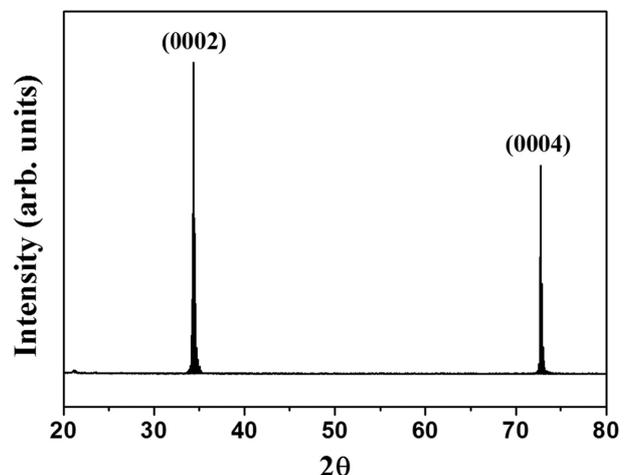


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of free standing GaN grown by HVPE system.

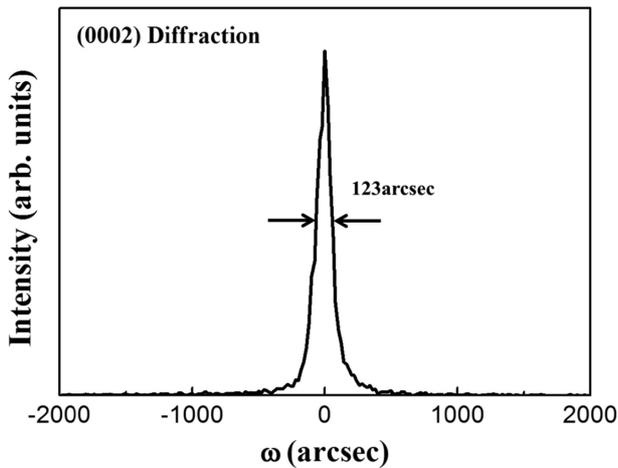


Fig. 2. (0002) double-axis X-ray rocking curve of free standing GaN grown by HVPE system.

한 결과, GaN 결정의 (0002)면과 (0004)면이  $34^\circ$ 와  $72^\circ$  부근에서만 피크가 존재함을 확인하였다. Fig. 1은 성장된 GaN가 wurtzite 구조를 가지며, c-축으로 성장된 GaN 단결정임을 반증한다.

Fig. 2는 성장된 GaN 단결정의 (0002)면을 XRC로 측정된 결과이다. 이 rocking curve의 반치폭(FWHM, full-width at half-width)은 123 arcsec로 측정되었다. 이 반치폭 값은 매우 우수한 결정성을 갖는 GaN 단결정임을 확인할 수 있는데, 이러한 측정값은 상업적으로 사용 가능한 재료임을 보고하고 있다[1].

GaN 단결정 내에 존재하는 전위들은 칼날(edge), 나사(screw), 혼합(mixed) 전위들이 존재한다[19]. 결정학적 면의 rocking curve의 반치폭과 전위와 매우 밀접한 연관성을 가지고 있는데, 특히, 나선전위의 경우 칼날전위나 혼합전위에 비해 결정성 더 큰 영향을 미친다[21]. David Spiteri의 연구에 의하면 이는 나선전위와 칼날전위에 버거스 벡터(burgers vector)를 비교함으로써 설명된다. 그의 연구 결과에 따르면, GaN 단결정 내에 존재하는 나선전위의 버거스 벡터의 크기는 칼날전위에 비해 약 1.7배 더 큰 값을 갖는다. 전위에너지는 버거스 벡터의 제곱에 비례하므로 나선전위의 양이 증가 할수록 재료 내부의 에너지가 높아져 재료의 물성을 저해한다[22]. 이를 바탕으로 (0002) 회절 면의 반치폭 값은 단결정 내 나선전위(screw dislocation)의 정도를 판단할 수 있기 때문에, (0002) 회절 면의 반치폭 값이 작아짐에 따라 GaN 단결정 내 나선전위가 감소됨을 판단할 수 있다[23].

Fig. 3은  $390\sim 410^\circ\text{C}$ 에서 15분간 용융 KOH/NaOH 로 에칭한 GaN 표면 SEM 사진을 보여주고 있다. 에칭 온도가  $390^\circ\text{C}$ (Fig. 3(a))와  $400^\circ\text{C}$ (Fig. 3(b))였을 때, 표면에는 아무런 변화가 없었으며, 에칭 온도를  $410^\circ\text{C}$ (Fig. 3(c))로 승온시킨 후, 거의  $1\sim 2\ \mu\text{m}$  크기를 갖는 격자결함들이 15분 후에 관찰되었으나, 그들의 형태는 정확히 관찰할 수 없었다. 따라서 에칭 온도를  $410^\circ\text{C}$ 로 고정된 후 에칭 시간의 영향을 평가하였다. Fig. 4는  $410^\circ\text{C}$ 에서 20~60분 동안 에칭된 GaN의 SEM 사진을 보여주고 있

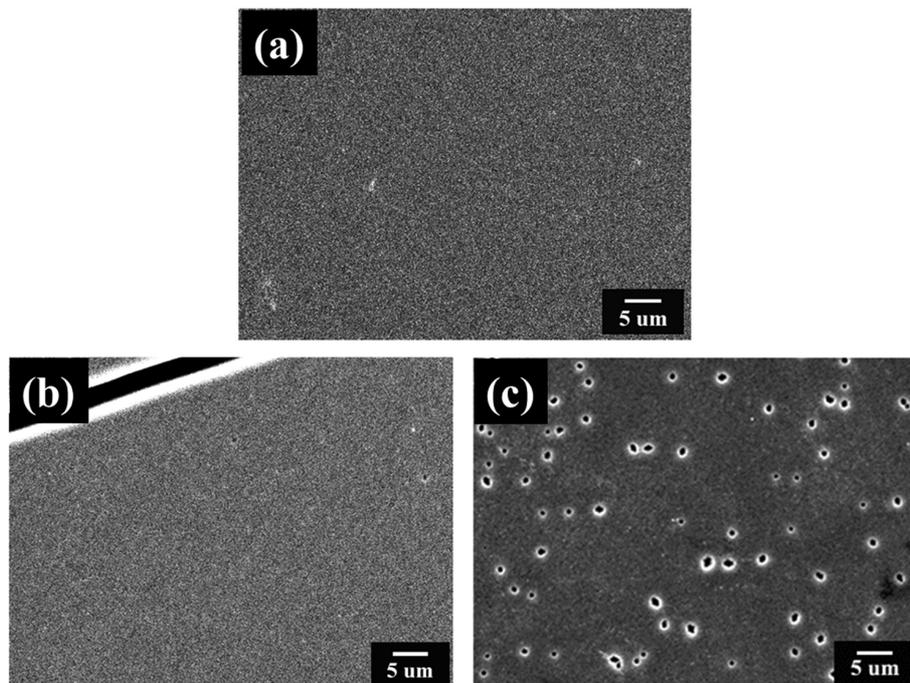


Fig. 3. SEM images of GaN surface etched in molten KOH/NaOH for 15 min at different temperatures: (a)  $390^\circ\text{C}$ , (b)  $400^\circ\text{C}$ , (c)  $410^\circ\text{C}$ .

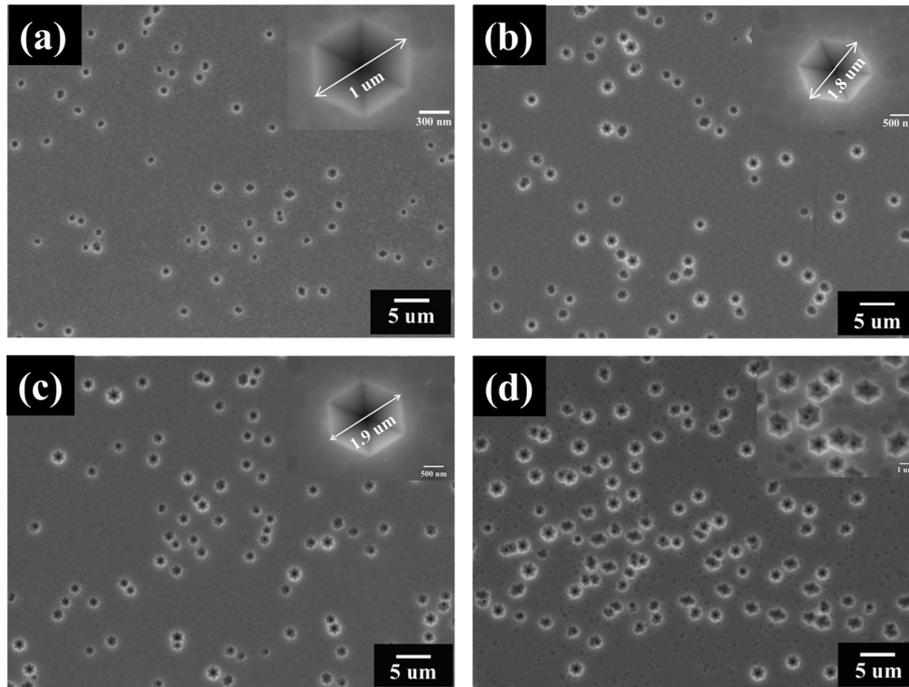


Fig. 4. SEM images of GaN surface etched in molten KOH/NaOH at 410°C for different time: (a) 20 min, (b) 25 min, (c) 30 min, (d) 60 min.

다. 에칭 시간이 20분 일때(Fig. 4(a)), 거의 1  $\mu\text{m}$  크기를 갖는 역전된 육방정계 피라미드(inverted hexagonal pyramid) 형태를 갖는 격자결합들이 관찰되었다[4]. 에칭을 25분(Fig. 4(b)) 더 실시한 후, 격자결합의 크기는 20분 동안 에칭한 것과 비교해서 약 2배 정도 더 커졌으며, 육방정계 격자결합들은 서로 독립적으로 잘 분리되어 있으며, 그들의 형태는 매우 명확하게 구별된다. 에칭을 30분(Fig. 4(c))으로 더 실시했을 때, 격자결합들이 합쳐져 있는 모습이 일부 관찰되기는 하지만, 격자결합의 크기 및 형태는 변화하지 않았다. 그러나, 에칭 시간을 60분(Fig. 4(d))으로 증가했을 때, 격자결합들의 크기는 약간 증가하고, 그들의 형태도 변화하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이러한 형태 변화를 자세히 살펴보면 2개의 격자결합들이 합쳐져 있는 모습을 정확하게 관찰할 수 있었다. 따라서 용융 KOH/NaOH 부식액과 GaN 표면과 반응하여 형성되는 불용성 Ga(OH)<sub>3</sub> 코팅층의 효과는 에칭 조건이 410°C, 30분 이상일 때 각각의 격자결합들이 서로 합쳐지는 현상이 관찰되는 점으로 보아 지속적인 화학적 침투에 의해 점차 사라지는 것으로 판단된다. L. Zahng et al.의 연구결과에 의하면 약 60  $\mu\text{m}$ 의 GaN 에피층의 두께로 실험을 진행하여, 420°C에서 8분간 에칭하였을 경우 etch pits 이 표면에서 잘 분리가 되었고, 그들의 형태를 명확히 구분할 수 있다고 보고하고 있다[17]. 이에 비하여 우리의 실험결과는 비록 410°C로 그의 실험결과 보다 10°C가 낮지만 25분간의 오랜 에칭 시간을 유지하였을 경우 명확한 etch pits 이 관찰되었다.

이는 이종기판으로부터 성장된 GaN 단결정의 두께가 증가함에 따라서 결정성이 증가하기 때문에 강한 화학적인 내구성이 이러한 에칭 시간 증가를 감소시키는 것으로 판단된다[17].

#### 4. 결 론

자체 제작한 HVPE 성장장치에 의해 성장된 GaN 결정은 XRD를 통하여 wurtzite 구조를 가지는 <0002> 방향으로 성장된 단결정임을 확인할 수 있었다.

DC-XRD를 통한 XRC 분석결과, 그 반치폭이 123 arcsec 로, 이는 GaN 단결정내의 결정성에 주된 영향을 끼치는 나선전위의 양이 상업적으로 이용 가능한 수준 정도로 확인할 수 있었다.

에칭 온도와 시간에 따른 에칭된 GaN 표면을 주사전자현미경을 통하여 관찰한 결과 최적의 에칭 조건은 410°C, 25분 임을 확인할 수 있었다. 다른 에칭 온도와 시간에서는 에칭된 표면의 형태가 뚜렷하지 못하고 독립적으로 형성된 격자결합들이 서로 합쳐지는 모습을 관찰할 수 있었다. 결국 이들은 격자결합 밀도를 측정하는데 있어서 높은 신뢰성을 보이지 못한다고 사료된다. 최적 에칭 조건에서 측정된 결함밀도 값은  $2.45 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 로 측정 되었으며, 이러한 값은 현재 상용화된 GaN 단결정의 수준임을 확인하였다. 우리가 성장시킨 GaN 단결정은 기존 연구자들과의 etching condition에 비하여

오랜 에칭 시간이 걸렸는데, 이는 결정성이 우수하여 화학적인 내구성의 증가로 에칭 시간이 길어졌음을 반증한다. 따라서 GaN 단결정의 결정성에 따라서 최적의 에칭 조건이 변화함을 알 수 있다.

## 감사의글

본 연구는 산업통산자원부 소재원천기술개발사업(과제 번호: 10041188)의 지원으로 인해 이루어졌습니다.

## References

- [ 1 ] D. Ehrentraut and Z. Sistar, "Advances in bulk crystal growth of AlN and GaN", MRS Bull. 34 (2009) 259.
- [ 2 ] D.G. Zhao, D.S. Jiang, J.J. Zhu, H. Wang, Z.S. Liu, S.M. Zhang, Y.T. Wang, Q.J. Jia and H. Yang, "An experimental study about the influence of well thickness on the electroluminescence of InGaN/GaN multiple quantum wells", J. Alloys Compd. 489 (2010) 461.
- [ 3 ] A. Sakai, A. Kimura, H. Sunakawa and A. Usui, "Microstructure of GaN films on GaAs(100) substrates grown by hydride vapor-phase epitaxy", J. Crystal Growth 183 (1998) 49.
- [ 4 ] J.L. Weyher, H. Ashraf and P.R. Hageman, "Reduction of dislocation density in epitaxial GaN layers by overgrowth of defect-related etch pits", Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 031913 : 1.
- [ 5 ] J. Zou and W.D. Xiang, "A-Plane GaN layer grown on (302) (-LiAlO<sub>2</sub> by MOCVD", J. Alloys Compd. 484 (2009) 622.
- [ 6 ] J. Chen, J.F. Wang, H. Wang, J.J. Zhu, S.M. Zhang, D.G. Zhao, D.S. Jiang, H. Yang, U. Jahn and K.H. Ploog, "Measurement of threading dislocation densities in GaN by wet chemical etching", Semicond. Sci. Technol. 21 (2006) 1229.
- [ 7 ] B. Heying, E.J. Tarsa, C.R. Elsass, P. Fini, S.P. DenBaars and J.S. Speck, "Dislocation mediated surface morphology of GaN", J. Appl. Phys. 85 (1999) 6470.
- [ 8 ] M. Barchuk, C. Röder, Y. Shashev, G. Lukin, M. Motylenko, J. Kortus, O. Pätzold and D. Rafaja, "Correlation between the residual stress and the density of threading dislocations in GaN layers grown by hydride vapor phase epitaxy", J. Crystal Growth 386 (2014) 1.
- [ 9 ] H.C. Hsu, Y.K. Sua, S.H. Cheng, S.J. Huang, J.M. Cao and K.C. Chen, "Investigation of etch characteristics of non-polar GaN by wet chemical etching", Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 1080.
- [10] C.C. Kao, Y.K. Su, C.L. Lin and J.J. Chen, "Enhanced luminescence of GaN-based light-emitting diodes by selective wet etching of GaN/sapphire interface using direct heteroepitaxy laterally overgrowth technique", Displays 32 (2011) 96.
- [11] J. Kang, Z. Li, Z. Liu, H. Li, Y. Zhao, Y. Tian, P. Ma, X. Yi and G. Wang, "Investigation of the wet-etching mechanism of Ga-polar AlGaIn/GaN micro-pillars", J. Crystal Growth 386 (2014) 175.
- [12] D. Zhuang and J.H. Edgar, "Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review", Mater. Sci. Eng. R 48 (2005) 1.
- [13] H.H. Huang, H.Y. Zeng, C.L. Lee, S.C. Lee and W.I. Lee, "Extended microtunnels in GaN prepared by wet chemical etch", Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 202115-1.
- [14] M. Hao, T. Egawa and H. Ishikawa, "Maskless lateral epitaxial over growth of GaN films on in situ etched sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition", J. Crystal Growth 285 (2005) 466.
- [15] T.L. Chu, "Gallium Nitride Films", J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1200.
- [16] J.I. Pankove, "Electrolytic Etching of GaN", J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1118.
- [17] L. Zhang, Y. Sha, Y. Wu, X. Hao, X. Chen, S. Qu and X. Xu, "Characterization of dislocation etch pits in HVPE-grown GaN using different wet chemical etching methods", J. Crystal Growth 504 (2010) 186.
- [18] D.K. Oh, S.Y. Bang, B.G. Choi, P. Maneeratanasarn, S.K. Lee, J.H. Chung, J.A.F. Freitas Jr. and K.B. Shim, "Surface morphology and optical property of thermally annealed GaN substrates", J. Crystal Growth 356 (2012) 22.
- [19] D.K. Oh, B.G. Choi, S.H. Kang, S.Y. Kim, S.A. Kim, S.K. Lee, J.H. Chung, K.H. Kim and K.B. Shim, "Surface morphology variation during wet etching of GaN epilayer grown by HVPE", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 22(6) (2012) 261.
- [20] W. Luo, J. Wu, J. Goldsmith, Y. Du, T. Yu, Z. Yang and G. Zhang, "The growth of high-quality and self-separation GaN thick-films by hydride vapor phase epitaxy", J. Crystal Growth 340 (2012) 18.
- [21] J.L. Weyher, S. Lazar, L. Macht, Z. Liliental-Weber, R.J. Molnar, S. Müller, V.G.M. Sivel, G. Nowak and I. Grzegory, "Orthodox etching of HVPE-grown GaN", J. Crystal Growth 305 (2007) 384.
- [22] D. Spiteri, J.W. Pomeroy and M. Kuball, "Influence of microstructural defects on the thermal conductivity of GaN : A molecular dynamics study", Phys. Status Solidi B 250(8) (2013) 1541.
- [23] D. Peng, Y. Feng and H. Niu, "Effects of surface treatment for sapphire substrate on gallium nitride films", J. Alloys Compd. 476 (2009) 629.