

## Investigation of defects and surface polarity in AlN and GaN using wet chemical etching technique

Yoon Pyo Hong, Jae Hwa Park, 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 Co., Ltd., Seoul 137-820, Korea*

(Received October 2, 2014)

(Revised October 14, 2014)

(Accepted October 17, 2014)

**Abstract** We investigated defects and surface polarity in AlN and GaN by using wet chemical etching. Therefore, the effectiveness and reliability of estimating the single crystals by defect selective etching in NaOH/KOH eutectic alloy have been successfully demonstrated. High-quality AlN and GaN single crystals were etched in molten NaOH/KOH eutectic alloy. The etching characteristics and surface morphologies were carried out by scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). The etch rates of AlN and GaN surface were calculated by etching depth as a function of etching time. As a result, two-types of etch pits with different sizes were revealed on AlN and GaN surface, respectively. Etching produced hexagonal pits on the metal-face (Al, Ga) (0001) plane, while hexagonal hillocks formed on the N-face. On etching rate calibration, it was found that N-face had approximately 109 and 15 times higher etch rate than the metal-face of AlN and GaN, respectively. The size of etch pits increased with an increase of the etching time and they tend to merge together with a neighbouring etch pits. Also, the chemical mechanism of each etching process was discussed. It was found that hydroxide ion (OH<sup>-</sup>) and the dangling bond of nitrogen play an important role in the selective etching of the metal-face and N-face.

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

## 화학적 습식 에칭을 통한 AlN와 GaN의 결함 및 표면 특성 분석

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

한양대학교, 신소재공학과, 서울, 133-791

\*유니모포트론, 서울, 137-063

(2014년 10월 2일 접수)

(2014년 10월 14일 심사완료)

(2014년 10월 17일 게재확정)

**요약** 화학적 습식 에칭을 통해 AlN와 GaN의 결함 및 표면 특성을 분석했다. 화학적 습식 에칭은 단결정의 결함을 선택적으로 에칭하기 때문에 결정의 품질을 평가하는 좋은 방법으로 주목 받고 있다. AlN와 GaN의 단결정은 NaOH/KOH 용융액을 이용하여 에칭을 했으며, 에칭 후 표면 특성을 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM)과 원자힘 현미경(AFM)을 촬영했다. 에치 핏의 깊이를 측정하여 표면에 따른 에칭 속도를 계산했다. 그 결과 AlN와 GaN 표면에는 두 개의 다른 형태에 에치 핏이 형성 되었다. (0001)면의 metal-face(Al, Ga)는 육각 추를 뒤집어 놓은 형태를 갖는 반면 N-face는 육각형 형태의 소구 모양(hillock structure)을 하고 있었다. 에칭 속도는 N-face가 metal-face(Al, Ga)보다 각각 약 109배(AlN)와 5배 정도 빨랐다. 에칭이 진행되는 동안 에치 핏은 일정한 크기로 증가하다 서로 이웃한 에치 핏들과 합쳐지는 것으로 보여졌다. 또한 AlN와 GaN의 에칭 공정을 화학적 메커니즘을 통해 알아 보았는데, 수산화 이온(OH<sup>-</sup>)과 질소의 dangling bond에 영향을 받아 metal-face(Al, Ga)와 N-face가 선택적으로 에칭되는 것으로 추론되었다.

†Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

## 1. 서 론

최근 3족 질화물 반도체(III-nitride semiconductor)는 넓은 에너지 간격과 직접 천이형 밴드 구조의 특성을 갖는 물질로서 우월한 전기적 특성을 가질 뿐 아니라 자외선(U.V), 가시광선(Visible) 영역에서 높은 광 투과성을 가지므로 레이저 다이오드(LD), 발광 다이오드(LED)소자에 이용된다[1-3].

이러한 재료에는 Wurtzite 구조를 갖는 AlN(6.2 eV), GaN(3.4 eV) 등이 있으며 물리기상수송법(Physical vapor transport, PVT법)과 수소기상증착법(Hydride vapor phase epitaxy, HVPE법)에 의해 주로 성장된다. 위에 설명한 광전자 소자 외에도 3족 질화물 반도체는 전원 소자, 압전 소자, 전력 소자 등에도 응용되고 있다[4-7]. 이러한 AlN와 GaN에 응용은 threading dislocation(TD) 결함에 영향을 받게 되는데, 이 결함은 이중 에피 성장에서 격자 불일치도, 온도 구배 그리고 열 팽창 계수차이로 발생한다. 또한 전자와 정공의 재결합과정(electron-hole recombination process)에서 비발광 중심(nonradiative center)으로 작용하기 때문에 결정성이 떨어지게 되면서 LED 소자 성능에 악 영향을 준다[8, 9]. 따라서 AlN와 GaN의 결정성을 평가하는 방법이 필요하다.

결정의 품질 평가 방법에는 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM), 원자힘 현미경(Atomic force microscopy, AFM), 광 전기화학적 에칭법(Photoelectrochemical etching, PEC법)이 있지만, 투과전자현미경(TEM)은 시편 준비가 매우 어렵고 원자힘 현미경(AFM)은 표면이 상대적으로 매끄러운 시편이 필요한 단점이 있다. 또한 광 전기화학적 에칭법(PEC법)은 AlN과 같이 밴드 갭 에너지가 큰 재료에는 쓰기 어려운 단점이 있다[9]. 하지만 NaOH/KOH 용융액을 이용한 화학적 습식 에칭은 다른 방법들과 달리 시편 전처리가 쉽고, 공정이 간단하며, 직접적으로 재료 표면의 결함을 깨고 에치트에 지속적으로 용해되는 산화물을 생성하는 장점이 있다. 또한 결함의 선택적 에칭이 가능해 결함 특성과 표면의 극성 파악, 반도체 패터닝 등을 하는데 널리 이용되고 있다[7-9].

본 연구에서는 NaOH/KOH 용융액을 이용한 화학적 습식 에칭을 통해 AlN와 GaN 기판에 각 면에 따른 표면형상을 비교하기 위해 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM)을 관찰했다. 또한 AlN와 GaN의 에칭 속도를 알아보기 위해 원자힘 현미경(AFM)을 사용했고, 이러한 결과를 토대로 AlN와 GaN의 에칭 메커니즘을 비교 분석했다.

## 2. 실험방법

Crystal-N사에 AlN 단결정은 직경 1 inch, 두께 745

μm이고, 물리기상수송법(PVT 법)을 이용해 실리콘 카바이드 기판 위에 이중 성장하여 AlN을 성장시킨 후 이를 모체로 이용하여 AlN 단결정을 재 성장하는 방법으로 만들어졌다. GaN 단결정은 직경 2 inch, 두께 750 μm 이고, 이것은 수소기상증착법(HVPE 법)을 이용해 사파이어 기판 위에 이중 성장하여 만들었다. 각 각의 시편은 실험결과에의 명확한 비교를 위해 동일한 기판을 잘라 사용했다. 일단, 각 시편에 불순물을 제거하기 위해 아세톤, 에탄올, 정제수를 사용하여 각각 5분씩 초음파 세척 전처리를 거쳤다. 격자의 결함을 알아보기 위해 화학적 습식 에칭은 KOH/NaOH(48.5 : 51.5) mol%의 용융액을 사용했으며, metal-face의 에칭 시간과 온도는 AlN은 350°C에서 1분 간격으로 4~7분, GaN은 410°C에서 10분 간격으로 20~60분 동안 실시했다. 또한 N-face의 에칭 시간과 온도는 AlN은 300°C에서 10초 간격으로 10~40초, GaN은 300°C에서 10분 간격으로 20~60분 동안 진행했다. AlN, GaN의 에칭 후 분극에 따른 표면 형상을 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM-Jeol, JSM-5900LV, Japan)을 이용했고, 원자힘 현미경(AFM-Park system, XE-100, Korea)을 사용하여 AlN, GaN의 에치 핏(etch pit)에 깊이를 확인 후 에칭 속도(에칭 깊이/단위시간)를 알아 보았다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 1은 에칭한 AlN와 GaN 에칭 시간(etching time)에 대한 에칭 깊이(etching depth)를 측정하여 에칭 속도(etch rate)를 나타낸다. 여기서 N-face의 에칭 속도는 각각 AlN과 GaN이 약 8 μm/min, 20 nm/min로 측정되었고, metal-face(Ga, Al)는 AlN과 GaN이 73 nm/min, 1 nm/min이었다. 전반적으로 N-face의 에칭 속도는 metal-face보다 빠르고, 두 표면은 선택적으로 에칭 되는 것을 알 수 있었다. 이것은 단결정에 (0001)면과 (0001)면에 결함 구조가 달라 상대적으로 결합력이 약한 N-face 표면이 metal-face 표면보다 수산화 이온(OH<sup>-</sup>) 작용기와 반응성이 크기 때문이다. 또한 두 개의 단결정을 비교해 봤을 때, 전체적으로 AlN가 GaN보다 빠른 것을 볼 수 있었다. 이는 W. Guo와 J. Xie가 주장한[8] 내용과 일치한다.

Table 1  
Etch rate of metal-face and N-face of AlN and GaN etched in NaOH/KOH

Material	Etch rate (metal-face) (nm/min)	Etch rate (N-face) (nm/min)
AlN	73.43	8004
GaN	1.3843	20.257

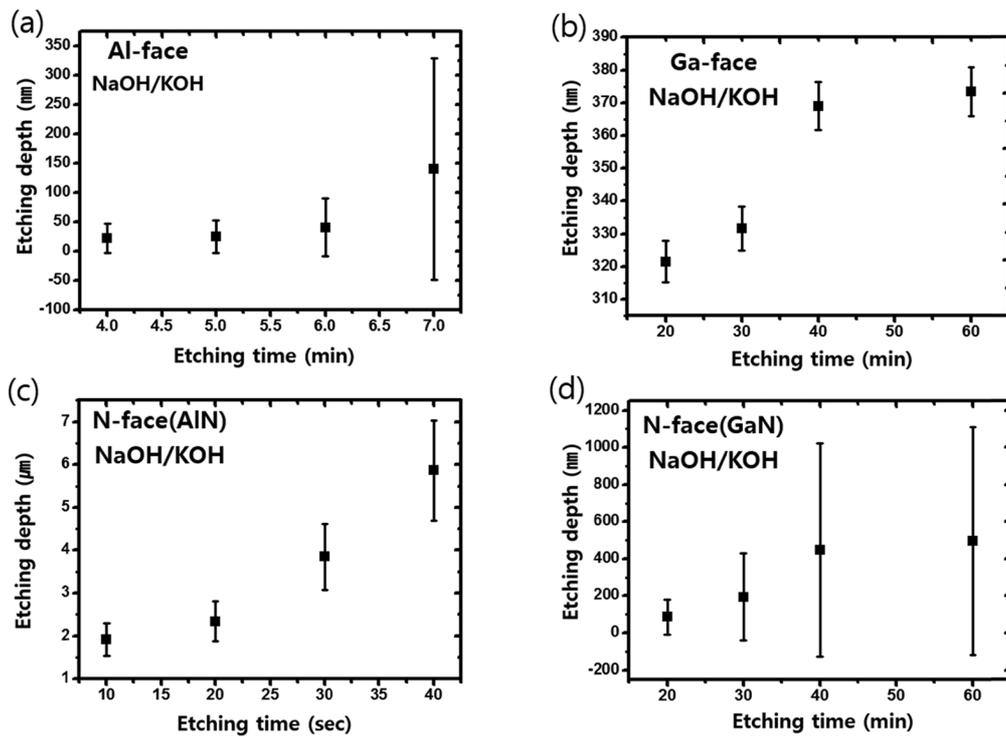


Fig. 1. Etching depth versus etching time (a) (0~7 min) for Al-face single crystal AlN substrate under NaOH/KOH at 350°C, (b) (20~60 min) for Ga-face single crystals GaN substrate under NaOH/KOH at 410°C, (c) (10~40 sec) for N-face single crystal AlN substrate under NaOH/KOH at 300°C, (d) (20~60 min) for N-face single crystal GaN substrate under NaOH/KOH at 300°C.

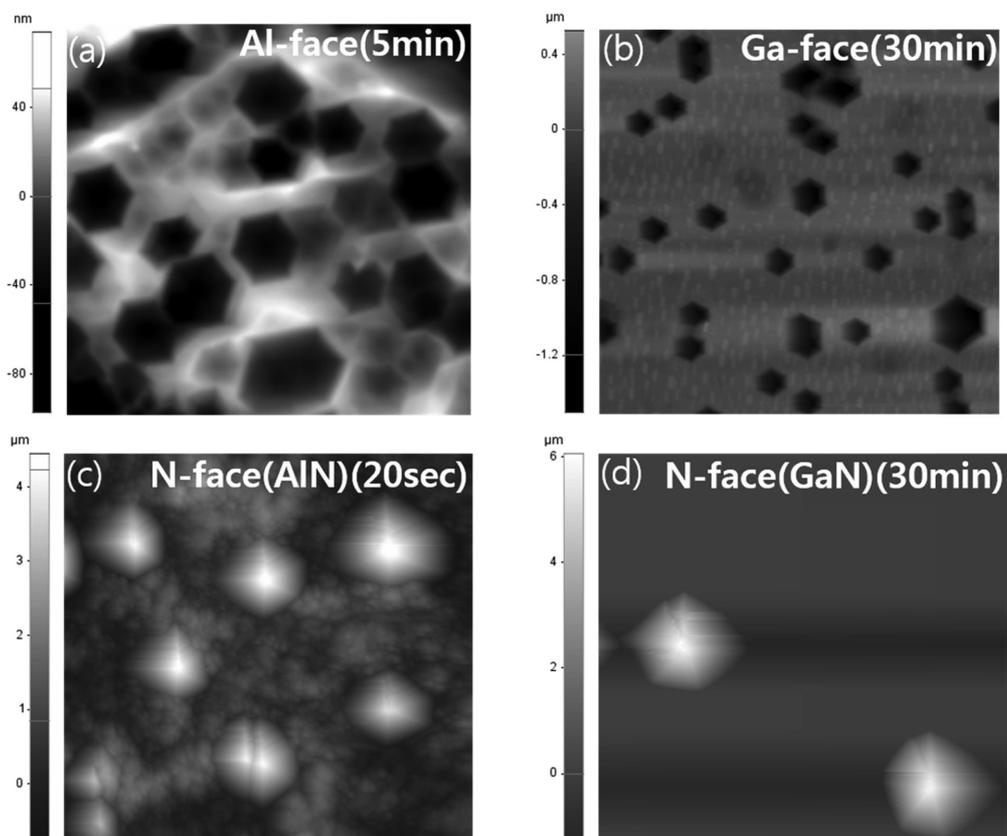


Fig. 2. AFM-images of (a) Al-face AlN etched in NaOH/KOH for 5 min, (b) Ga-face GaN etched in NaOH/KOH for 30 min, (c) N-face AlN etched in NaOH/KOH for 20 sec, (d) N-face GaN etched in NaOH/KOH for 30 min.

Fig. 1은 에칭한 AlN와 GaN의 각 표면의 에칭 시간에 대한 에칭되는 깊이를 분석한 결과이다. Fig. 1(a), (b)는 metal-face(Ga, Al), Fig. 1(c), (d)는 N-face의 에칭 경향성을 나타내고 있다. Fig. 1에서 에치 피트(etch pit)의 깊이는 표면에 따라 큰 차이 없이 에칭 시간이 경과됨에 따라 증가하는 것을 알 수 있었고, 에치 피트의 크기에도 상관없이 증가하는 경향을 보여 주었다. 이는 J. Chen와 J.F. Wang가 주장한[10] 내용과 일치한다.

Fig. 2는 에칭한 AlN와 GaN의 표면에 원자힘 현미경(AFM) 사진이다. Fig. 2(a), (b)는 metal-face, Fig. 2(c), (d)는 N-face로 상당히 많은 에치 피트들이 분포하는 것을 볼 수 있고, 작은 피트는 독립적으로 존재하는 것을 알 수 있었다. 하지만 상대적으로 큰 에치 피트는 다른 에치 피트들과 서로 합쳐지는 것을 볼 수 있었다. 이는 에칭이 진행되는 동안 에치 피트가 생성되고, 이 에치 피트들이 일정한 크기로 증가하다 서로 이웃한 에치 피트들과 합쳐지는 것으로 보여진다[8-10].

Fig. 3은 에칭한 AlN와 GaN의 표면형상을 보여주고 있다. Fig. 3(a), (b)는 AlN와 GaN의 metal-face의 주사전자현미경(SEM)사진으로 각각의 에치 피트(etch pit)이 육각 추를 뒤집어 놓은 형태를 띄고 있다. 그 이유는 metal-face 표면에 에치 피트는 원자들이 깨지기 쉬운 약한 dangling bond를 이루는 결합 주변에 발생되기 때문

이다[8, 9].

AlN와 GaN의 에칭된 metal-face에 차이점은 Ga-face가 에칭하는 동안  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 이 생성되어 이미 만들어진 에치 피트를 코팅하는 역할을 하므로 에치 피트 간의 결합을 막고, 에칭의 지속성을 차단하는 것이다[11]. AlN의 경우도 에칭하는 동안  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 만들어지는데, 이것이 표면을 코팅할 수 있는지는 좀 더 조사가 필요하다. AlN와 GaN에 에칭 반응식은 다음과 같다.



Fig. 3(c), (d)는 N-face의 주사전자현미경(SEM)사진으로 metal-face와는 다르게 에치 피트가 육각형 형태의 소구모양(hillock structure)을 하고 있고 분포는 불규칙하게 되어 있는 것을 알 수 있다[10-12]. Fig. 2에서 언급했듯이, 에치 피트는 독립적으로 발생하면서 동시에 결합을 통해 커지게 되고, 점점 쪼개지는 것을 예상할 수 있다.

이와 같이 AlN와 GaN 표면에 다른 에칭 경향성은 화학적인 메커니즘을 통해 설명할 수 있다. metal-face(Ga, Al)와 N-face의 에칭 경향이 다른 것은 기본적인 원자 배열이 서로 다르기 때문이다. 우선 metal-face(Ga, Al)는 가장 자리 부분에 metal 원자가 산소와 반응하여 metal 수산화물을 생성하게 되고, 표면은 Nitrogen termination

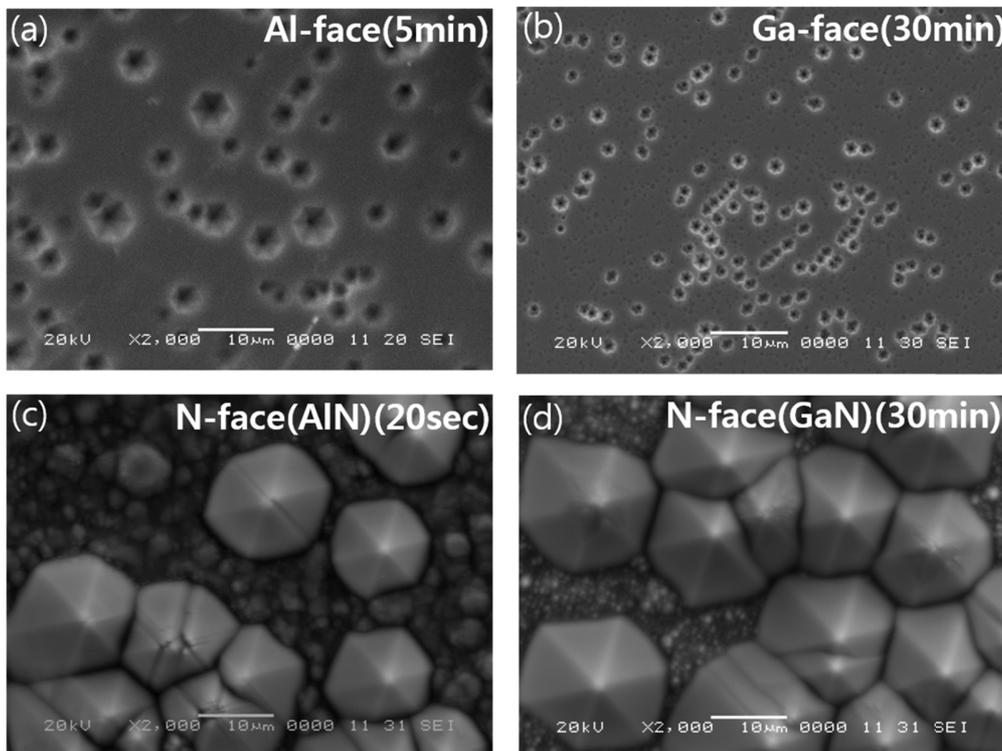


Fig. 3. SEM-images of (a) Al-face AlN etched in NaOH/KOH for 5 min, (b) Ga-face GaN etched in NaOH/KOH for 30 min, (c) N-face AlN etched in etched in NaOH/KOH for 20 sec, (d) N-face GaN etched in NaOH/KOH for 30 min.

으로 전환된다. 이렇게 metal 층이 제거 되면 표면은 N-terminated surface가 된다. 이 표면은 3개의 완전한 질소 dangling bond를 가지게 되는데 이 결합은 NaOH/KOH 용융액에서 생성된 수산화 이온과의 화학적인 반발력이 크기 때문에 에칭트에 대한 에칭 저항력이 생기게 된다.

하지만 N-face의 경우 metal-face(Ga, Al)와는 다르게 표면에 있는 질소 원자에 불완전한 단일 dangling bond에 영향으로 수산화 이온이 metal 원자와 쉽게 반응할 수 있어 metal 수화물을 생성하게 된다. 생성된 수화물은 다시 N-face에 흡착된다. 그러므로 전체적으로 각 표면에서 봤을 때 수산화 이온의 분포 차가 생겨 분극이 발생하게 되고, 상대적으로 수산화 이온 농도가 높아지는 N-face에 에칭 속도가 빨라지게 된다[13].

또한 metal-face에서 발생하는 육각형태의 에치 피트 생성되는 원인은 전위의 농도와 결정구조에 영향을 받는다. AlN와 GaN 단결정에 전위 농도가 높은 부분은 화학적으로 에너지 레벨이 높은 불안정한 비 평형 상태를 가지며, 원자간의 결합 에너지가 상대적으로 낮다[14]. 그러한 이유로 에칭이 진행되면 화학적으로 안정한 평형 상태를 만들기 위해 전위 농도가 높은 부분부터 에칭이 시작되고 에칭의 형태는 Wurtzite 결정구조의 영향을 받아 육각형 모양으로 표면에서부터 수평과 수직방향으로 동시에 진행된다[15].

#### 4. 결 론

본 논문에서는 NaOH/KOH 용융액을 이용한 화학적 습식 에칭을 통해 AlN와 GaN 기판에 각 면에 따른 표면 특징을 비교 분석했다. AlN와 GaN의 표면에 따른 에칭 속도를 계산했는데 N-face는 약 8  $\mu\text{m}/\text{min}$ (AlN), 20  $\text{nm}/\text{min}$ (GaN) 나타났고, Al-face와 Ga-face는 73  $\text{nm}/\text{min}$ , 1  $\text{nm}/\text{min}$ 로 측정되었다. 에칭속도는 N-face가 metal-face(Al, Ga)보다 빠른 것을 알 수 있었다. 주사현미경을 통해 AlN와 GaN 표면 형상을 관찰하였으며, Al-face와 Ga-face는 육각 추를 뒤집어 놓은 형태를 띄고 있었다. N-face의 경우는 육각형 형태의 소구 모양(hillock structure)을 하고 있었고, 분포는 불규칙하게 되어 있는 것을 알 수 있었다. AlN와 GaN 표면에 다른 에칭 경향성은 화학적인 메커니즘을 통해 설명할 수 있었다. Metal-face(Al, Ga)는 표면에 3개의 완전한 질소 dangling bond를 가지게 되는데 이 결합은 NaOH/KOH 용융액에서 생성된 수산화 이온과의 화학적인 반발력이 크기 때문에 에칭트에 대한 에칭 저항력이 생기게 된다. N-face의 경우는 질소 원자에 불완전한 단일 dangling bond에 영향으로 수산화 이온이 metal 원자와 쉽게 반응할 수 있어

N-face에 흡착되는 metal 수산화물을 생성하게 된다. 그러므로 상대적으로 수산화 이온 농도가 높아지는 N-face에 에칭 속도가 빨라지게 된다. 이 결과를 토대로 우리는 결정의 품질을 평가하기 위한 선택적 에칭 방법으로써 화학적 습식 에칭에 우수성을 알았고, AlN와 GaN 표면에 따른 에칭 경향성은 유사했으며, 에칭의 화학적 메커니즘도 비슷한 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 전략적 핵심소재기술개발사업(과제번호: 10043791)의 지원으로 인해 이루어졌습니다.

#### References

- [1] C. Pernot and S. FuKahori, "Development of high efficiency 255~355 nm AlGaIn based light-emitting diodes, Phys Status Solidi A 208 (2011) 1594.
- [2] Md. Mahbub Satter and H.J. Kim, "Design and analysis of 250-nm AlInN laser diodes on AlN substrates using tapered electron blocking layers, IEEE J. Quantum Electronics. 48 (2011) 703.
- [3] A. Szczesny and P. Sniecikowski, "Reactive ion etching of novel materials-GaN and SiC", Vacuum. 70 (2003) 249.
- [4] P. Visconti and D. Huang, "Rapid delineation of extended defects in GaN and a novel method for their reduction", Phys. Status Solidi A 190 (2002) 5.
- [5] S.M. Kang, "Growth of AlN crystals by the sublimation process", J. Korean Cryst. Growth and Cryst. Technol. 18 (2008) 6b.
- [6] P. Visconti and D. Huang, "Investigation of defects and surface polarity in GaN using hot wet etching together with microscopy and diffraction techniques", Mater. Sci. and Eng. B93 (2002) 229.
- [7] D. Zhung and J.H. Edgar, "Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review", Mater. Sci. and Eng. R48 (2005) 1.
- [8] W. Guo and J. Xie, "Comparative study of etching high crystalline equality AlN and GaN", J. Crystal Growth 366 (2013) 20.
- [9] D. Zhuang and J.H. Edgar, "Defect-selective etching of bulk AlN single crystals in molten KOH/NaOH eutectic alloy", J. Crystal Growth 262 (2004) 89.
- [10] J. Chen and J.F. Wang, "Measurement of threading dislocation densities in GaN by wet chemical etching", Semicond. Sci. Technol. 21 (2006) 1229.
- [11] L. zhang and Y. Shao, "Characterization etch pits in HVPE-grown GaN using different wet chemical etching methods", J. Alloys Compd. 504 (2010) 186.
- [12] D.K. Oh and B.G. Choi, "Surface morphology variation during wet etching of GaN epilayer grown by HVPE", J. Korean Cryst. Growth and Cryst. Technol. 22 (2012) 261.

- [13] D. Li and M. Sumiya, "Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by x-ray photoelectron spectroscopy", *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4219.
- [14] D. Peng and Y. Feng, "Effects of surface treatment for sapphire substrate on gallium nitride films", *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 629.
- [15] J.L. Weyher and S. Lazar, "Orthodox etching of HVPE-grown GaN", *J. Crystal Growth* 305 (2007) 384.