

Wet etching of α -Ga₂O₃ epitaxy film using a HCl-based solution

Byoung Su Choi, Ji Hun Um*, Hae Ji Eom**, Dae-Woo Jeon***, Sungu Hwang**, Jin Kon Kim**, Young Hoon Yun**** and Hyun Cho**,[†]

Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Miryang 50463, Korea

*RFHIC Corporation, Anyang 14055, Korea

**Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

***Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

****Department of New & Renewable Energy, Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received January 28, 2022)

(Revised February 17, 2022)

(Accepted February 17, 2022)

Abstract Wet etching of α -Ga₂O₃ epitaxy film was performed using a 35 % hydrochloric (HCl) acid solution. As the temperature of the 35 % HCl solution increased, the α -Ga₂O₃ etch rate increased, and the etch rate of 119.6 nm/min was obtained at 75°C, the highest temperature examined in this work. The activation energy for etch reaction was determined to be 0.776 eV, and this suggests that the wet etching of α -Ga₂O₃ in the 35 % HCl solution was dominated by the reaction-limited mechanism. AFM analysis showed that the surface roughness of the etched surface increased as the temperature of the etchant solution increased.

Key words α -Ga₂O₃ epitaxy film, Wet etching, HCl solution, Etch rate, Surface roughness

HCl 용액을 이용한 α -Ga₂O₃ epitaxy 박막의 습식 식각

최병수, 엄지훈*, 엄해지**, 전대우***, 황승구**, 김진곤**, 윤영훈****, 조현**,[†]

부산대학교 나노융합기술학과, 밀양, 50463

*알에프에이치아이씨(주), 안양, 14055

**부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 부산, 46241

***한국세라믹기술원, 진주, 52851

****동신대학교 신재생에너지학과, 나주, 58245

(2022년 1월 28일 접수)

(2022년 2월 17일 심사완료)

(2022년 2월 17일 게재확정)

요약 35 % 농도의 염산 용액을 이용하여 α -Ga₂O₃ epitaxy 박막의 습식 식각을 수행하였다. 35 % 염산 용액의 온도가 증가함에 따라 α -Ga₂O₃ epitaxy 박막의 식각 속도가 증가하였고, 본 연구에서 시도한 가장 높은 온도인 75°C에서 119.6 nm/min의 식각 속도를 나타내었다. 식각 반응의 활성화 에너지는 0.776 eV로 계산되었고, HCl 용액에서의 습식 식각은 reaction-limited 반응 기구에 의해 지배됨을 확인하였다. 각 온도에서 식각된 표면들의 AFM 분석결과 식각 용액의 온도가 증가함에 따라 식각된 표면의 표면조도가 증가함을 알 수 있었다.

1. 서론

산화 갈륨(Gallium oxide, Ga₂O₃)은 기존 전력반도체 소자용 wide bandgap 반도체인 질화 갈륨(GaN)과 탄화 규소(SiC) 보다 더 큰 4.5~5.3 eV의 밴드갭 에너지와 7~

10 MV/cm의 항복전압 특성을 가지는 ultra-wide bandgap 반도체이다. 고전압, 고전력 스위칭 특성이 얼마나 우수한 지 단적으로 비교할 수 있는 성능계수(Baliga's figure-of-merit)가 기존 GaN, SiC에 비해 3~10배 정도 높고, 더 우수한 SWaP(Size, Weight, and Power) 및 효율을 가져 가장 유망한 차세대 전력반도체 소자용 반도체로 각광을 받고 있다[1-5].

Ga₂O₃는 α (rhombohedral), β (monoclinic), γ (defective

[†]Corresponding author

E-mail: hyuncho@pusan.ac.kr

spinel), δ (cubic), ϵ (orthorhombic)의 5가지 동질이상(polymorphs)을 가진다. α -Ga₂O₃는 5가지 결정상 중에서 가장 큰 밴드갭 에너지(4.8~5.3 eV)와 가장 높은 항복전압(~10 MV/cm)을 나타내어 가장 안정한 상인 β -Ga₂O₃와 함께 전력반도체 소자로의 응용에 적합하다[6-8]. 용액 성장법을 통해 단결정 bulk ingot 성장이 가능한 β -상과 달리 α -Ga₂O₃는 halide vapor phase epitaxy (HVPE), mist chemical vapor deposition(Mist-CVD) 등의 기상 성장법으로 (0001) 사파이어 기판 위에 epitaxy 박막을 형성하여 소자를 제조해야 하는 차이점이 있다[9-11].

α -Ga₂O₃ epitaxy 기판을 이용하여 Schottky barrier diode (SBD), metal-oxide-semiconductor field effect transistor (MOSFET) 등의 전력 반도체 소자를 제조하기 위해서는 기판 표면에 다양한 미세 패턴을 높은 정밀도로 전사할 수 있는 식각 공정 개발이 필수적이다. 할로겐족 기체의 고밀도 플라즈마를 주로 활용하는 건식 식각은 식각 속도 조절이 용이하고 정밀한 고이방성 패턴 전사가 가능한 장점이 있는 반면에 이온 포격(ion bombardment)에 의한 이온 손상층(ion damage layer)이 기판 표면 영역에 형성될 수도 있다는 단점을 가진다. 습식 식각은 비교적 저렴한 장치 구성으로 다수의 웨이퍼를 동시에 식각할 수 있고, 식각 용액과 화학적 반응을 일으키는 물질만 선택적으로 제거하는 것이 가능하다. 특히 건식 식각의 물리적 요소인 이온 포격에 의해 형성되고 반도체 소자의 전기적 특성 저하를 유발하는 이온 손상층을 효율적으로 제거할 수 있다[12,13]. β -Ga₂O₃의 경우 고온의 염산(HCl), 황산(H₂SO₄), 인산(H₃PO₄) 등의 산성용액을 이용한 습식 식각이 가능하다는 것이 보고되었으나[14,15], α -Ga₂O₃의 습식 식각에 대해서는 선행된 연구가 전무한 실정이다.

본 연구에서는 α -Ga₂O₃ 습식 식각 공정 개발을 위하여 선행된 β -Ga₂O₃의 습식 식각 연구에서 상대적으로 낮은 온도 영역에서 양호한 식각 속도 확보가 가능한 것으로 보고된 염산 용액을 이용하여 α -Ga₂O₃ epitaxy 박막을 습식 식각하였다. 식각 용액의 온도가 식각 속도와 표면 조도에 미치는 영향, 식각 기구, 습식 식각이 표면 조도에 미치는 영향 등의 식각 특성을 조사하였다.

2. 실험 과정

본 연구에서는 halide vapor phase epitaxy(HVPE)법으로 c-축 sapphire 기판 상에 1 μ m 두께로 성장된 α -Ga₂O₃ 단결정 박막 시편을 사용하였다[15,16]. 먼저 시편 표면에 존재할 수 있는 유기물 제거를 위해 메탄올, 아세톤, DI water 순으로 초음파 세척을 진행한 후 DI

water, 과산화수소수, 그리고 황산을 적정 비율로 섞은 혼합 용액에 침지하여 native oxide 층을 제거하는 표면 세정을 진행하였다. 세정된 α -Ga₂O₃ epitaxy 시편은 photolithography 공정과 sputter 증착 공정을 통해 SiO₂ mask 층으로 patterning 하였다. 패턴된 시편은 35% 농도의 염산(HCl) 용액을 식각 용액으로 사용하여 습식 식각하였다. 식각 용액의 온도는 가열교반기(hot plate & stirrer)를 이용하여 DI water를 중탕 가열하는 방법을 통해 상온에서 75°C 범위 내에서 설정한 온도로 유지하였다. 설정 온도로 유지되고 있는 35% HCl 용액에 패턴된 α -Ga₂O₃ epitaxy 시편을 5분 동안 침지하여 습식 식각하였고, 식각이 완료된 시편은 DI water와 에탄올 세척을 2~3 차례 반복한 후 건조시켰다. 식각된 시편의 식각 속도, 표면 조도, 식각 전, 후의 표면조성 비교 등의 식각 특성을 주사전자현미경(S-4700, Hitachi), 원자현미경(XE-100, Park Systems, Inc.), Auger 전자 분광기(PHI700Xi, Ulvac-Phi, Inc.) 분석을 통하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 35% HCl 용액의 온도를 30~75°C까지 증가시킨 조건 하에서 5분 동안 식각한 α -Ga₂O₃ epitaxy 박막의 식각 속도를 나타낸 그래프이다. α -Ga₂O₃와 HCl 용액 간 화학반응은 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{aq.}) \rightarrow 2\text{GaCl}_3(\text{aq.}) + 3\text{H}_2\text{O}$ 반응식으로 나타낼 수 있고, 식각 생성물 GaCl₃는 물에 쉽게 녹아 제거된다. 용액 온도가 40°C 이하일 때는 ~4.8 nm/min 이하의 낮은 식각 속도를 나타내어 식각 반응이 활발하게 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 이와는 대조적으로 50°C 이상의 온도 구간에서는 용액 온도가 증가함에 따라 α -Ga₂O₃ 식각 속도가 비선형적으로

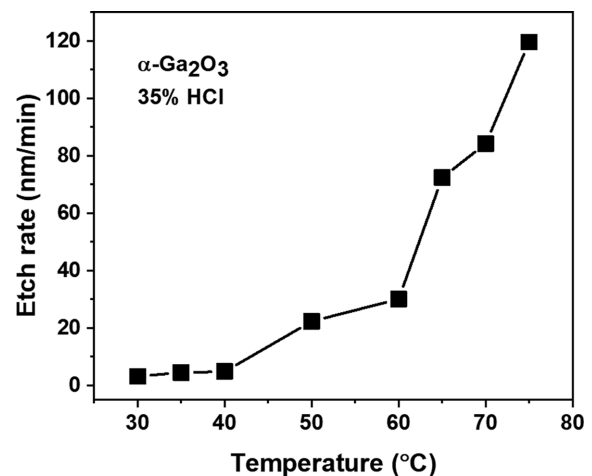


Fig. 1. Temperature dependence of α -Ga₂O₃ etch rate in a 35% HCl-based solution.

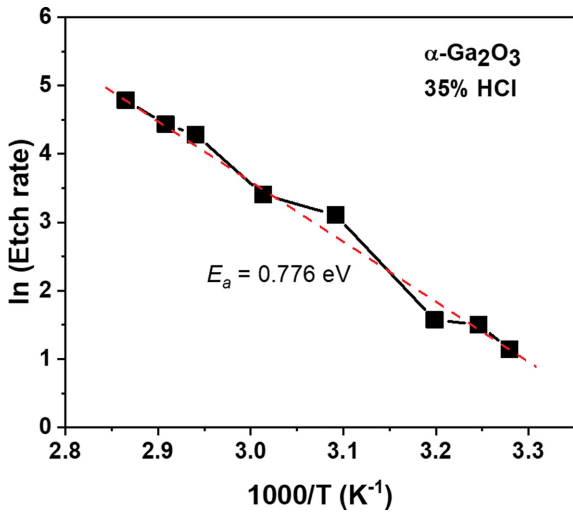


Fig. 2. Arrhenius plot of $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ etch rate in a 35 % HCl-based solution.

로 급격히 증가하고, 온도에 대해 강한 의존성을 나타낼 수 있다. 본 연구에서 시도한 조건들 중에서 가장 높은 온도인 35 % HCl 식각 용액 온도 75°C에서는 119.6 nm/min의 매우 높은 식각 속도를 얻을 수 있었다.

35 % HCl 용액을 이용한 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 습식 식각의 반응 기구(reaction mechanism)를 조사하기 위하여 각각의 용액 온도에서 측정된 식각 속도를 Arrhenius plot으로 정리한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그래프에서 보는 바와 같이 linear fitting을 통해 확인된 35 % HCl 용액을 이용한 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 습식 식각 공정의 활성화 에너지(activation energy, E_a) 값은 0.776 eV였다. 계산된 활성화 에너지 값으로부터 35 % HCl 용액을 이용한 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 습식 식

각에서 식각 속도는 reaction-limited 반응 기구에 의해 결정됨을 확인할 수 있었다. Reaction-limited 기구가 주도하는 식각의 전형적인 특징으로는 Fig. 1에서 확인한 것과 같이 식각 용액의 온도가 식각 속도에 직접적인 영향을 미치고, 식각 깊이(etch depth)가 식각 공정을 진행한 시간에 대해 선형적으로 비례하는 경향을 나타낸다는 점 등이 있다. 반면에 식각 용액에서 반응에 직접 참여하는 etchant 성분의 소모가 적기 때문에 식각 용액의 농도 균일도를 유지하기 위해 실시하는 교반(agitation)은 식각 속도에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다 [15,16].

30~75°C 온도의 35 % HCl 용액에서 식각된 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 표면 특성을 조사하기 위하여 원자현미경 분석을 진행하였다. 이 때 각 시편의 식각 깊이는 ~200 nm, 그리고 분석 대상 면적은 가로, 세로 각각 10 μm 로 동일하게 유지하였다. Figure 3은 서로 다른 온도에서 식각된 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 표면을 contact mode로 스캔한 결과와 각 온도별로 측정된 표면조도 값을 식각 이전의 표면조도 기준으로 정규화한 그래프이다. 식각 용액의 온도가 증가함에 따라 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 식각 속도가 증가하는(Fig. 1) 동시에 식각된 표면의 표면조도도 증가하는 경향성을 나타낼 수 있다. 매우 낮은 식각 속도를 나타내었던 저온 영역(35°C 이하)에서는 식각 이전에 비해 다소 증가된 표면조도를 나타내었지만, 식각 속도가 급격하게 증가하였던 50°C 이상의 온도 영역에서는 식각 이전에 비해 4~6배 정도 높은 표면조도가 측정되었다. 이러한 결과는 용액의 온도가 증가함에 따라 식각 속도는 증가하는 반면에 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 표면 원자들이 식각 반응을 통해 균일하게 제거 되는 효율이 낮아졌기 때문으로 생각된다.

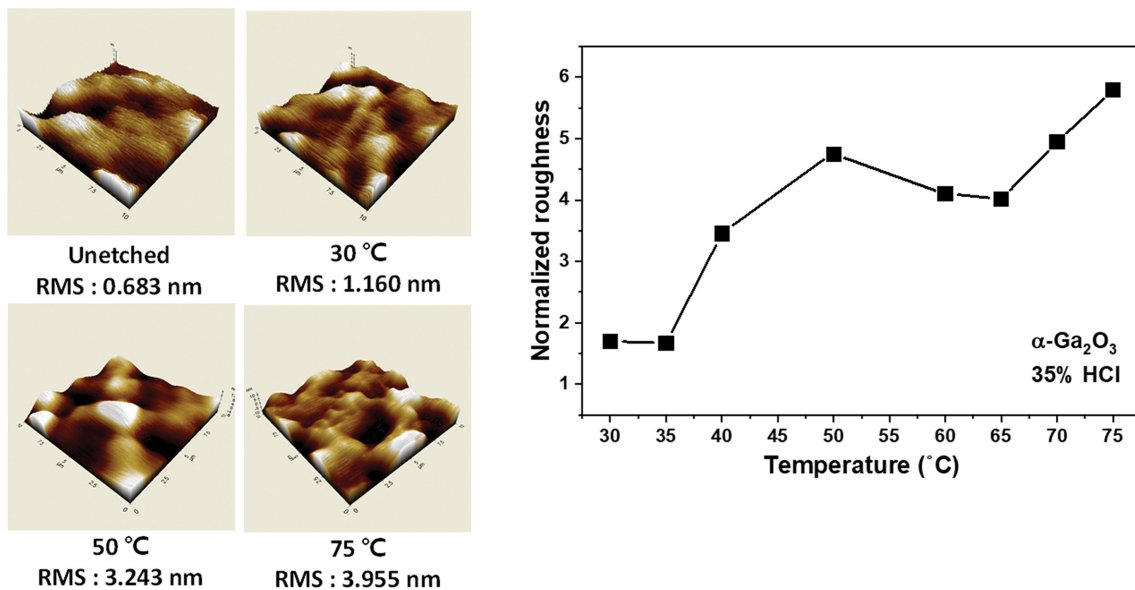


Fig. 3. AFM surface scan images and normalized surface roughness of $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ etched in a 35 % HCl solution.

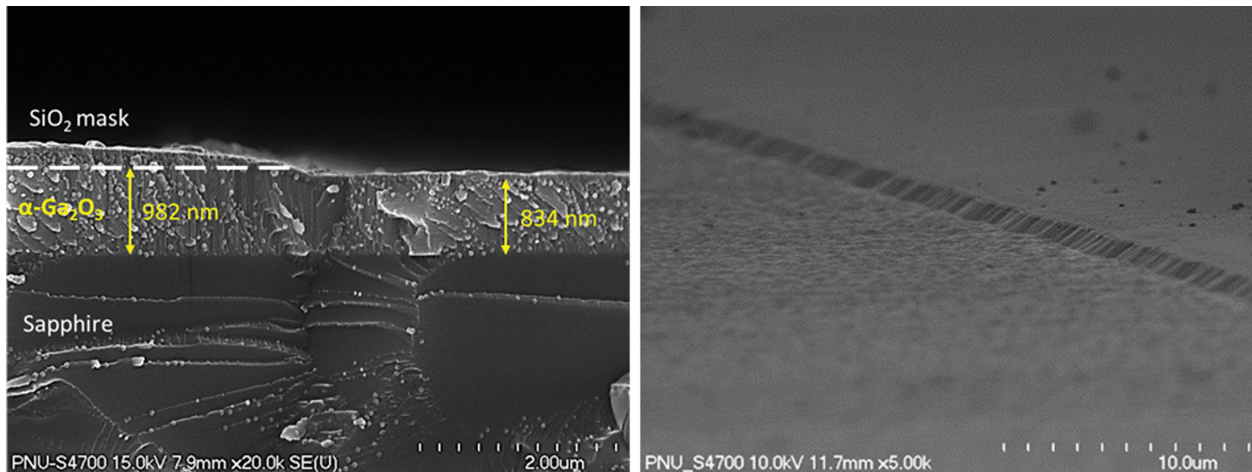


Fig. 4. SEM micrographs of features etched into α -Ga₂O₃ using a 35 % HCl solution (65°C) and SiO₂ mask.

Figure 4는 고온 영역 중에서 가장 평탄한 표면 특성을 나타내는 것으로 확인된 65°C, 35 % HCl 용액에서 2분, 그리고 5분 동안 각각 식각된 α -Ga₂O₃ 구조물의 단면(좌측) 및 표면(우측)을 주사전자현미경으로 관찰한 이미지를 보여주고 있다. 단면 관찰을 통해 확인된 식각 깊이는 각각 ~148 nm(식각 시간 2분)와 ~360 nm(식각 시간 5분)이었다. 이는 Fig. 1에서 제시한 식각 속도 측정 결과에서 확인된 65°C 온도에서의 식각 속도 72.4 nm/min를 고려할 때 식각 시간에 선형적으로 비례하는 식각 깊이임을 알 수 있다. 또한 앞에서 Arrhenius equation을 이용한 활성화 에너지 계산으로부터 35 % HCl 용액에서의 α -Ga₂O₃ 습식 식각의 반응 기구로 제시하였던 reaction-limited 기구의 주요 특징과도 일치하는 결과이다.

Figure 5는 35 % HCl 용액을 이용한 습식 식각이 α -Ga₂O₃ 반도체의 표면 조성에 미치는 영향을 알아보기

위하여 70°C 온도에서 5분 동안 식각을 진행하기 전, 후의 α -Ga₂O₃ 표면 조성을 AES 분석한 결과이다. 식각 전, 후의 표면에서 검출된 Ga LMM, O KLL Auger peak들의 위치(kinetic energy)를 비교했을 때 주목할 만한 차이가 없어 갈륨(Ga)-산소(O) 간 결합특성에 변화가 발생하지 않았음을 알 수 있었다[17]. 또한, Ga LMM peak와 O KLL peak 강도를 비교했을 때 습식 식각 이전과 이후 모두 동일한 비율을 유지하고 있음을 확인하였다. 이 결과로부터 35 % HCl 용액을 이용한 α -Ga₂O₃ 습식 식각 과정에서 표면에 존재하는 갈륨 및 산소 원자가 균일하게 제거됨에 따라 표면 조성 변화가 발생하지 않았음을 확인하였다.

4. 결 론

5가지 Ga₂O₃ 결정상들 중에서 가장 큰 밴드갭 에너지를 가지는 α -Ga₂O₃ 기반의 전력 반도체 소자 제조를 위한 패틴 전사 공정에서 이온 손상층 형성에 대한 우려 없이 높은 식각 선택도를 활용할 수 있는 습식 식각은 매우 유용하다. 본 연구에서는 35 % HCl 용액에서의 α -Ga₂O₃ 식각 속도, 식각 반응기구, 식각된 표면의 조도 및 조성 변동 등의 식각 특성을 조사하였다. 용액 온도 40°C 이하일 때는 매우 낮은 식각 속도를 나타내다가 50°C 이상의 온도에서는 식각 속도가 비선형적으로 급격히 증가하는 강한 온도 의존성을 나타내었다. 또한 용액 온도 증가에 대해 식각된 α -Ga₂O₃의 표면조도도 식각 속도와 유사한 경향을 나타내었다. 35 % HCl 용액을 이용한 α -Ga₂O₃ 습식 식각은 0.776 eV의 활성화 에너지를 가지는 reaction-limited 반응기구에 의해 지배되고, 식각에 따른 표면 조성 변화는 발생하지 않는 것으로 확인하였다.

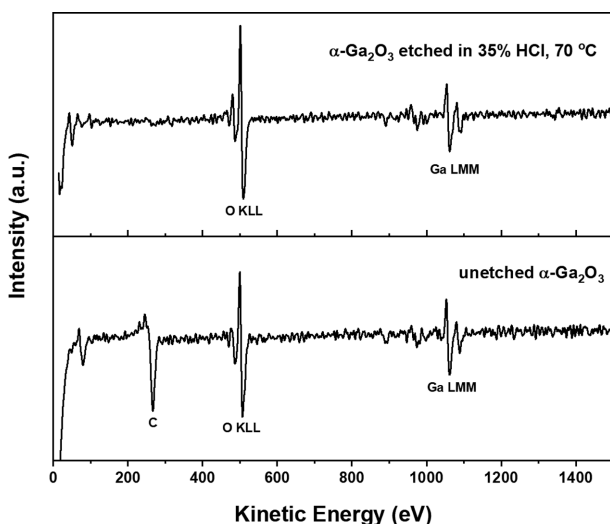


Fig. 5. AES surface scans of the unetched α -Ga₂O₃ (bottom) and α -Ga₂O₃ etched in a 35 % HCl solution at 70°C (top).

감사의 글

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

- [1] S.I. Stepanov, V.I. Nikolaev, V.E. Bougrov and A.E. Romanov, "Gallium oxide: Properties and applications-A review", *Rev. Adv. Mater. Sci.* 44 (2016) 63.
- [2] M. Higashiwaki, H. Murakami, Y. Kumagai and A. Kuramata, "Current status of Ga₂O₃ power devices", *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202A1.
- [3] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary IV, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer and M.A. Mastro, "A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices", *Appl. Phys. Rev.* 5 (2018) 011301.
- [4] S.J. Pearton, F. Ren, M. Tadjer and J. Kim, "Perspective: Ga₂O₃ for ultra-high power rectifiers and MOSFETS", *J. Appl. Phys.* 124 (2018) 220901.
- [5] M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, "Recent progress in Ga₂O₃ power devices", *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 034001.
- [6] C. Roy, V.G. Hill and B.F. Osborn, "Polymorphism of Ga₂O₃ and the system Ga₂O₃-H₂O", *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 719.
- [7] A.J. Green, K.D. Chabak, E. Heller, J.P. McCandless, N.A. Moser, R.C. Fitch, D.E. Walker, S.E. Tetlak, A. Crespo, K.D. Leedy and G.H. Jessen, "Recent progress of β-Ga₂O₃ MOSFETs for power electronic applications", *DoD Tech. Rep.* (2017) 391.
- [8] N. Yadava and R.K. Chauhan, "Review-Recent advances in designing gallium oxide MOSFET for rf application", *ECS J. Solid State Sci. Technol. J. Vac. Sci. Technol.* 9 (2020) 065010.
- [9] H. Son, Y.J. Choi, Y.J. Lee, M.J. Lee, J.H. Kim, S.W. Kim, Y.H. Ra, T.Y. Lim, J. Hwang and D.W. Jeon, "Effect of VI/III ratio on properties of alpha-Ga₂O₃ epilayers grown by halide vapor phase epitaxy", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 26 (2016) 145.
- [10] H. Son, Y.J. Choi, Y.J. Lee, J.H. Kim, S.W. Kim, Y.H. Ra, T.Y. Lim, J. Hwang and D.W. Jeon, "Characterization of alpha-Ga₂O₃ epilayers grown on cone-shape patterned sapphire substrate by halide vapor phase epitaxy", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 29 (2019) 173.
- [11] J. Moloney, O. Tesh, M. Singh, J.W. Roberts, J.C. Jarman, L.C. Lee, T.N. Huq, J. Brister, S. Karboyan, M. Kuball, P.R. Chalker, R.A. Oliver and F.C-P. Massabuau, "Atomic layer deposited α-Ga₂O₃ solar-blind photodetectors", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 52 (2019) 475101.
- [12] J.H. Um, B.S. Choi, D.H. Jeong, H.U. Choi, S. Hwang, D.W. Jeon, J.K. Kim and H. Cho, "Chlorine-based high density plasma etching of α-Ga₂O₃ epitaxy layer", *Electron. Mater. Lett.* 17 (2021) 142.
- [13] J. Yang, F. Ren, R. Khanna, K. Bevlín, D. Geerpuram, L.C. Tung, J. Lin, H. Jiang, J. Lee, E. Flitsiyan, L. Che-myak, S.J. Pearton and A. Kuramata, "Annealing of dry etch damage in metallized and bare (-201) Ga₂O₃", *J. Vac. Sci. Technol.* B35 (2017) 051201.
- [14] S. Ohira and N. Arai, "Wet chemical etching behavior of β-Ga₂O₃ single crystal", *Phys. Stat. Sol. C* 5 (2008) 3116.
- [15] S. Jang, S. Jung, K. Beers, J. Yang, F. Ren, A. Kuramata, S.J. Pearton and K.H. Baik, "A comparative study of wet etching and contacts on (-201) and (010) oriented β-Ga₂O₃", *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 118.
- [16] H. Cho, S.M. Donovan, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, F. Ren, J. Han and R.J. Shul, "Photoelectrochemical etching of In_xGa_{1-x}N", *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1 (1999) G6.40.
- [17] C. Bae and G. Lucovsky, "Low-temperature preparation of GaN-SiO₂ interfaces with low defect density. II. Remote plasma-assisted oxidation of GaN and nitrogen incorporation", *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004) 2411.