

## BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 유도결합 플라즈마를 이용한 GaN의 건식 식각에 관한 연구

김성대 · 정석용 · 이병택 · 허중수\*

전남대학교 신소재공학부

\*경북대학교 금속공학과

### Reactive Ion Etching of GaN Using BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar Inductively Coupled Plasma

Sung-Dae Kim, Seog-Yong Jung, Byung-Teak Lee and Jeung-Soo Huh

Chonnam National University, Kwangju 500-757

\*Kyungpook National University, Taegu 702-701

(1999년 9월 7일 받음, 2000년 1월 17일 최종수정본 받음)

**초 록** BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar ICP (Inductively Coupled Plasma)를 이용한 GaN의 건식식각에 있어서 공정변수들이 식각 특성에 미치는 영향을 분석하고 적정조건을 도출하였다. 연구 결과 식각속도와 측벽수직도 공히 ICP 전력, bias 전압과 BCl<sub>3</sub> 조성의 증가, 공정압력의 감소에 의해 현저히 증가하며, 온도의 증가에 따라 다소간 증가하였고, BCl<sub>3</sub> 조성이 가장 큰 영향을 미쳤다. 표면거칠기는 bias 전압 증가에 의해 크게 향상, BCl<sub>3</sub> 조성의 감소에 따라 향상되었으며 다른 변수는 큰 영향을 미치지 않았다. 결과적으로 ICP 전력 900W, bias 전압 400V, BCl<sub>3</sub> 조성 60%, 공정압력 4mTorr의 조건에서 175nm/min 정도의 Cl<sub>2</sub> 사용 시와 유사한 높은 식각속도와 평탄한 표면이 얻어졌다. Bias 전압이 낮은 경우 식각 후 시료 표면에 GaCl<sub>3</sub>로 추정되는 식각부산물에 관찰되었다.

**Abstract** The reactive ion etching process of GaN using BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar high density inductively coupled plasma was investigated. Results showed that both of the etch rate and the sidewall verticality significantly increased as the ICP power, bias voltage, and the BCl<sub>3</sub> ratio were increased and as the chamber pressure was decreased. The surface smoothness significantly improved as the bias voltage were increased whereas effects of the other variables were minimal. The maximum etch rate of about 175nm/min was obtained at the condition of ICP power 900W, bias voltage 400V, 4mTorr, and 60% BCl<sub>3</sub>, which resulted in reasonably smooth etched surfaces. Etch residues were observed in the case of samples etched at the low bias conditions, which were proposed to be as the GaCl<sub>3</sub> compounds.

**Key words** : etching, GaN, ICP, Inductively coupled plasma, BCl<sub>3</sub>

### 1. 서 론

청색 발광소자용 소재로 활발히 연구되고 있는 GaN 소재의 건식에칭 공정기술 개발은 보다 완벽한 소자의 제작을 위해 속히 해결되어야 할 대표적인 문제 중의 하나로써 최근 2~3년간 지속적으로 연구 결과가 보고되고 있다.<sup>1~2)</sup> 이들 III-nitride계 소재는 화학적으로 매우 안정되어 산에 대한 저항성이 높음에 따라 다른 반도체에 사용되는 습식방법을 사용한 패터닝 식각에는 현재 한계가 있다. 또한 GaN 단결정 박막의 결정구조가 육방정계이며 결정면을 이용한 벽개에 의해 레이저 다이오드 제작에 필수적인 반사면의 형성이 어려우므로 반사면의 형성을 위한 건식식각 공정의 연구도 활발하다.

GaN 소재의 건식에칭은 초기에 저밀도의 통상적인 플라즈마를 이용한 RIE (reactive ion etching) 방법이 시도되었으나 이는 식각 속도가 너무 낮아 최근 고밀도 플라즈마 원리를 사용한 연구가 주로 진행되고 있다.<sup>3)</sup> 유도결합플라즈마 (ICP, inductively coupled plasma) 장치는 이온의 밀도와 운동에너지의 독립적인 조절이 가능하고, 저압 공정이

가능하며 공정자체의 조절이 매우 간단하여 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>4)</sup>

GaN 건식 식각에 사용되는 기체는 탄화수소 계통과 할로젠 계통이 있는데, 최근 휘발성을 갖는 III족 화합물 (GaCl<sub>3</sub>) 이 형성되어 표면에서 Ga와 N의 제거속도가 거의 비슷해 표면 손상이 감소되며, 높은 식각 속도를 얻을 수 있는 Cl<sub>2</sub>를 포함한 기체가 많이 이용되고 있다.<sup>5~7)</sup> BCl<sub>3</sub>는 Cl<sub>2</sub>보다 식각속도는 다소간 낮으나 안정하며 독성이 약하고 장비의 부식을 극소화할 수 있어 GaN 식각에 유력한 기체이지만<sup>6)</sup> 지금까지 식각속도를 중심으로 연구가 진행되어 표면평탄도, 측벽수직도 등 세부 식각 특성에 미치는 공정 조건의 영향 및 300V 이상의 높은 bias 전압을 포함하는 넓은 변수 범위에서의 실험결과가 보고되지 않아 보다 세부적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 BCl<sub>3</sub>를 기반으로 H<sub>2</sub>를 희석 기체로 사용한 식각 공정에 있어 각종 공정변수 변화에 따른 식각 결과 및 적정조건을 연구하고 표면에 발생하는 오염을 분석하였다. 주사전자현미경 (SEM, scanning electron microscopy) 와 AFM (atomic force microscopy) 을 이용하여 식각

속도, 측벽기울기, 표면거칠기 등의 식각특성을, AES (Auger electron spectroscopy)를 사용하여 표면오염을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 장비는 자체적으로 제작한 평판형 ICP 장치로서 유도결합플라즈마 전원(1.4kW ENI RF Generator)과 bias 전압용 전원(OEM-12B 1kW ENI RF Generator)으로 공히 13.56MHz RF를 사용하였으며, 터보펌프(Leyhold vacuum product inc, TURBOVAC 340MC)를 장착하여  $10^{-7}$  mTorr 이하의 기본 압력을 얻을 수 있고, 5개의 가스조절 채널을 설치하였다.<sup>12)</sup> Bias 전압을 측정하기 위해 100:1 고전압 프로브를 사용하여 오실로스코프(LeCroy 9354AM 500MHz)를 RF 발생기에 설치하고, 여기에서 출력되는 직류와 교류의 차이 값으로부터 bias 전압을 결정하였으며, 시편의 가열은 시편 홀더 하부에 장착된 할로겐 램프를 이용하였다. 실험용 시료는 사파이어 위에 MOCVD(metalorganic chemical vapor deposition) 방법으로 성장시킨 두께 1.6~2 $\mu$ m의 GaN 기판을 사용하였으며, 마스크는 광식각 방법으로 제작한 폭 3~5  $\mu$ m의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti/Ni 3층 박막 직선 패턴을 사용하였다.

본 연구에서 적용된 식각 공정변수는 ICP 전력을 600, 700, 800, 900W로, bias 전압을 100, 200, 300, 400V로, 시료온도를 50, 100, 150, 200 $^{\circ}$ C로, 공정압력 4, 8, 12, 16 mTorr로 변화시켜 실험하였다. BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합기체 농도의 조절은 총 유량을 55 sccm로, Ar은 15sccm으로 고정하고, 전체 가스 중 BCl<sub>3</sub> 함량을 30, 40, 50, 60%로 변화하였다. 가스공급은 Ar의 경우 별도의 관을 통해 반응기 상부의 ICP 전압인가 지역으로 주입하였고, BCl<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>는 원형의 분배관을 통해 시편 상부로 주입하였다. 식각 시

간은 공히 10분이었고, 식각 후 황산에서 30초간 처리 후 세척하여 SEM(JSM-5200) 및 AFM 관찰하였다. 각 공정변수의 변화에 따른 메사의 모양, 식각속도, 수직측벽은 SEM을 통해 관찰하였고, AES(VG Scientific, England)를 이용한 표면 분석을 실시하여 식각 부산물의 성분 분석을 시도하였다. 또한 표면 거칠기는 AFM을 이용하여 5 $\mu$ m  $\times$  5 $\mu$ m 영역을 스캔하여 얻어진 rms(root-mean-square) 값을 이용하였다. 각 결과는 실험 조건 당 3~5번의 실험을 수행하여 평균을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각 공정변수가 BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar GaN 식각특성에 미치는 영향을 보여준다. 그림 1a~1c는 400V-4mTorr-60%BCl<sub>3</sub>-상온 조건에서 600, 700, 800, 900W ICP 전력이 식각특성에 미치는 영향을 보여주며 ICP 전력이 증가함에 따라서 식각속도는 다소간 증가하고, 수직도는 향상되고 표면거칠기에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 그림 1d~1f는 800W-4mTorr-60%BCl<sub>3</sub>-상온 조건에서 100, 200, 300, 400V bias 전압의 영향을 나타내는 것으로 bias 전압의 증가에 의해 식각속도는 크게 증가하고, 표면미려도 및 측벽 수직도는 증가함을 알 수 있다.

그림 1g~1i는 700W-300V-60%BCl<sub>3</sub>-상온 조건에서 4, 8, 12, 16mTorr 공정압력의 영향으로 압력 증가에 따라 수직도와 식각속도는 크게 감소함을 알 수 있다. 표면평탄도(그림 1h)의 경우 8, 12, 16mTorr에서 크게 변화하지 않았으나 공정압력 4 mTorr에서 AFM rms 값이 급격히 증가하고 있다. 그러나 이 경우 메사 주위의 SEM 관찰 사진(그림 2a)과 3차원 AFM 영상(그림 2b)에서는 대부분의 부위에서 미려한 표면을 보이고 있어 rms가 높은 값을 보이는 것은 메사 주위에 형성된 소수의 micromask

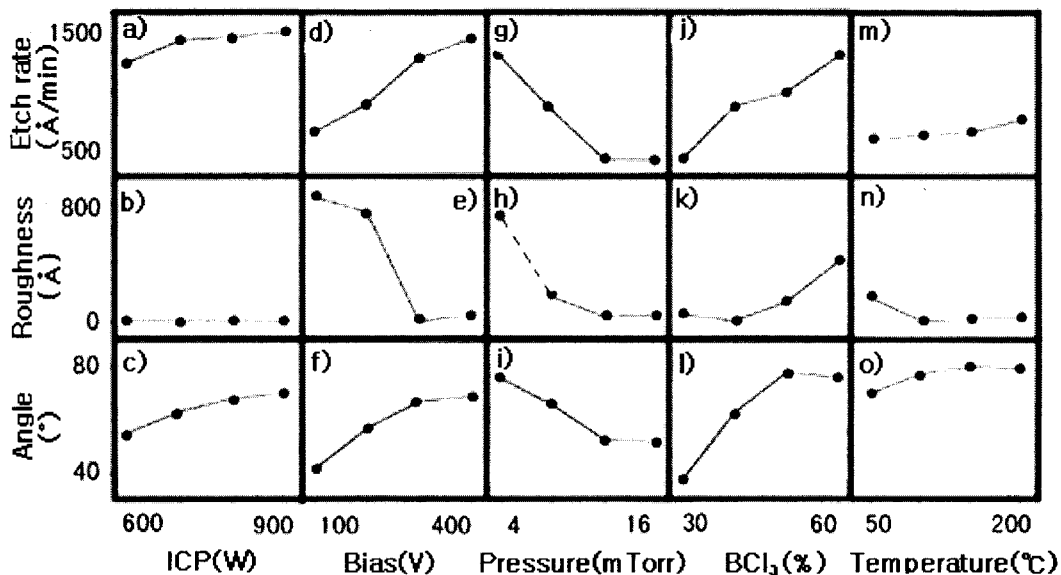


Fig. 1. Effect of various process variables (ICP power, bias voltage, opening pressure, BCl<sub>3</sub> concentration, and operating temperature) on the etch characteristics (etch rate, surface, roughness, and mesa angle).

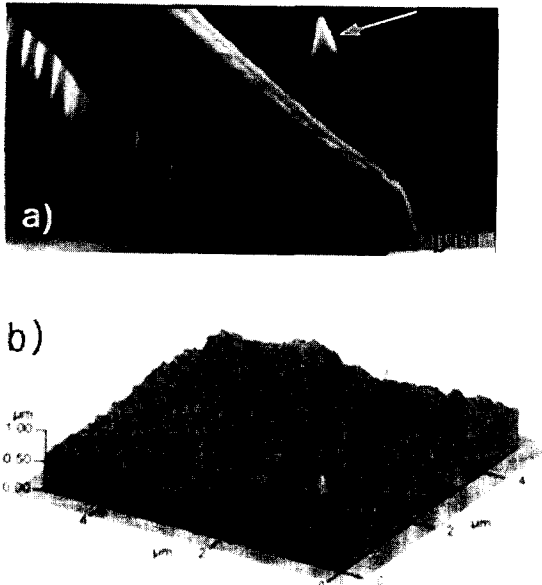


Fig. 2. (a) cross-sectional SEM micrograph, and (b) three dimensional AFM surface image of a GaN mesa etched at 700W-300V-4mTorr-60%BCl<sub>3</sub>-room temperature.

(그림 2에 화살표로 표시)에 의해 rms 평균값이 왜곡된 것으로 사료되며, 실제로는 표면 평탄도가 공정압력의 변화에 따라 크게 변화하지 않음을 알 수 있다.

그림 1j~1l은 700W-300V-4mTorr-상온 조건에서 기체 중 BCl<sub>3</sub> 분율을 30, 40, 50, 60%로 증가함에 따라 나타나는 영향으로서 BCl<sub>3</sub> 량이 증가함에 따라서 식각속도는 크게 증가, 측벽 수직도는 증가하고, 표면평탄도는 약간 감소하는 경향이 관찰된다. 그림 1m~1o는 700W-200V-4mTorr-50%BCl<sub>3</sub> 조건에서 50, 100, 150, 200℃로 시료 온도를 증가시켰을 때 나타나는 영향으로 식각속도와 측벽 수직도는 약간 증가하며 표면미려도는 다소간 증가하였으나 전체적으로 큰 영향을 미치지 않았다.

ICP 전력과 BCl<sub>3</sub> 분율이 증가함에 따라 식각속도가 증가하는 것은 BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 내의 Cl 라디칼 밀도가 증가하기 때문이고, bias 전압을 증가시킬 경우 식각속도가 증가하는 것은 시료방향에 대한 이온의 운동에너지가 증가하여 물리적인 충돌효과가 강해지기 때문으로 이는 이미 여러 문헌에 보고된 바와 일치하는 결과이다.<sup>9~10</sup> ICP 전력의 영향이 상대적으로 작은 것은 ICP 전력이 증가함에 따라 플라즈마 내에 Cl<sup>-</sup>, BCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, BCl<sup>-</sup>, Ar<sup>-</sup> 등 더 많은 라디칼 및 이온을 형성하나 이때 같이 발생하는 다량의 H<sup>+</sup> 이온이 다른 라디칼 및 이온들을 포집(scavenge), HCl을 형성함으로써 식각 작용을 저감시키기 때문으로 사료된다.<sup>11</sup>

공정압력이 증가함에 따라 식각속도와 수직도가 현저히 감소하는 것은 전기적 음성 가스인 BCl<sub>3</sub>의 이온 밀도가 감소하며, 이온들의 충돌회수가 증가하고, 이에 따라 시료 표면에 도착하는 이온들의 운동에너지가 감소하고 충돌방향이 상대적으로 산만해지기 때문에 식각속도 및 수직도를 감소시키기 때문으로 보고된 바 있다.<sup>12</sup>

ICP 전력 증가에 따라 측벽수직도가 증가하는 것은 InP



Fig. 3. Cross-sectional SEM micrographs of a mesa etched at 800W-5mTorr-60%BCl<sub>3</sub>-10min. The bias voltage is (a) 200V, (b) 100V, and (c) 300V. The arrow indicated the surface residues.

등 III-V 족 화합물의 경우 플라즈마 밀도 증가에 따라 화학적 식각 효과가 증가하여 측벽수직도가 현저히 감소한다는 보고와<sup>13</sup> 상치되는 것으로 BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 기체를 이용한 GaN 소재 식각의 경우 화학적 식각이 수직도를 감소시킬 만큼 활발하지 않고, 이온의 충돌에 의한 물리적 식각이 지배적이라는 것을 의미한다고 사료된다. 이는 BCl<sub>3</sub> 분율의 증가에 따라 Cl 이온의 밀도가 증가함에도 불구하고 측벽 수직도가 증가하는 것(그림 1d)과도 일치하는 경향으로 GaN가 화학적으로 안정하기 때문에 발생하는 현상으로 생각된다.

Bias 전압이 상승함에 표면평탄도가 향상되는 것은 GaN의 강한 결합력에 의해 이온 운동에너지에 의한 표면 손상은 비교적 적고, 식각 도중 발생하는 생성물과 잔류물의 제거가 전압상승에 따라 증가하였기 때문으로 사료된다.

본 논문에서 연구된 대부분의 공정조건에서 식각 후 표면은 오염이 없는 깨끗한 상태가 얻어졌으나, bias 전압이 100~200V 정도로 낮은 경우 식각된 메사 주위에 식각 부산물이 관찰되었다. 그림 3a는 800W-200V-5mTorr-60%BCl<sub>3</sub>-10min의 공정조건에서 식각된 시료의 단면 SEM 사진으로 메사 주위에 화살표로 표시된 다수의 오염물질이 형성된 것을 알 수 있다. Bias가 100V인 경우에는 거의 식

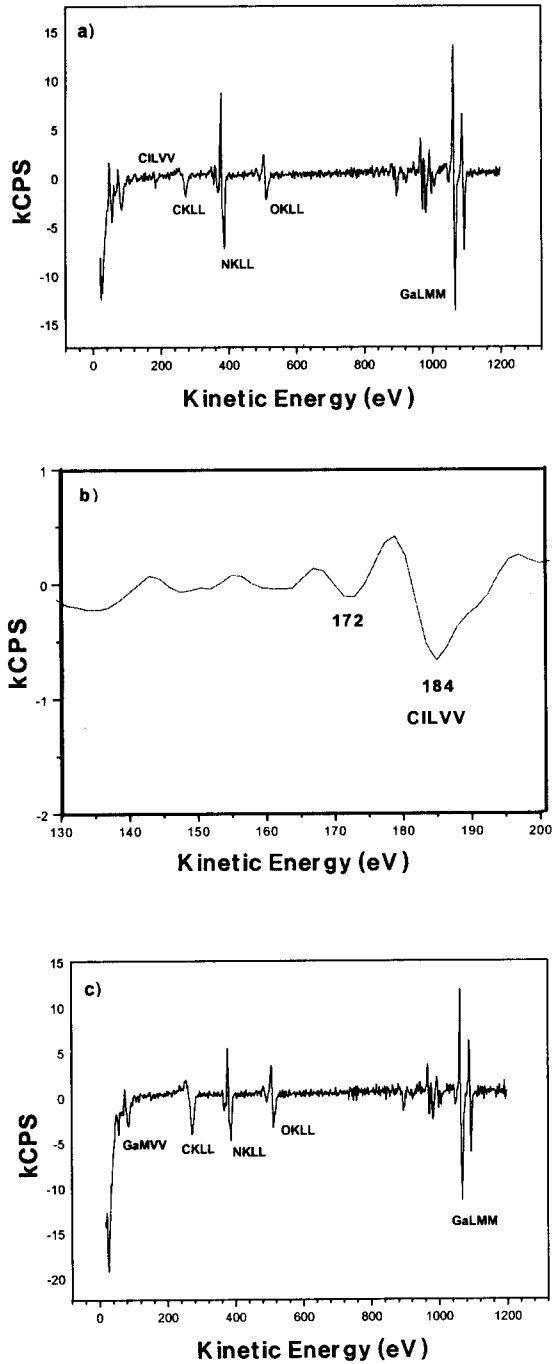


Fig. 4. AES spectra of the GaN surface nearby the etched mesa shown in Fig. 3a, (a) after etching and (c) before etching. (b) is a magnified spectrum of the Cl peak area (130~200eV) of the spectrum shown in (a).

각이 되지 않았으며(그림 3b), bias 전압을 300V 이상으로 한 경우에는 표면오염 물질이 생성되지 않았다(그림 3c).

그림 4a와 4b는 그림 3a에 보인 오염물이 관찰된 mesa 부근의 AES 분석 결과를 식각 전 GaN 시료 표면의 AES 분석 결과(그림 4c)와 비교하여 보여준다. 오염물 표면 스펙트럼의 184eV 위치에서 추가 피크가 관찰되며, 이는 B (185eV) 과 Cl(184eV) 으로 공히 해석될 수 있으나 그림

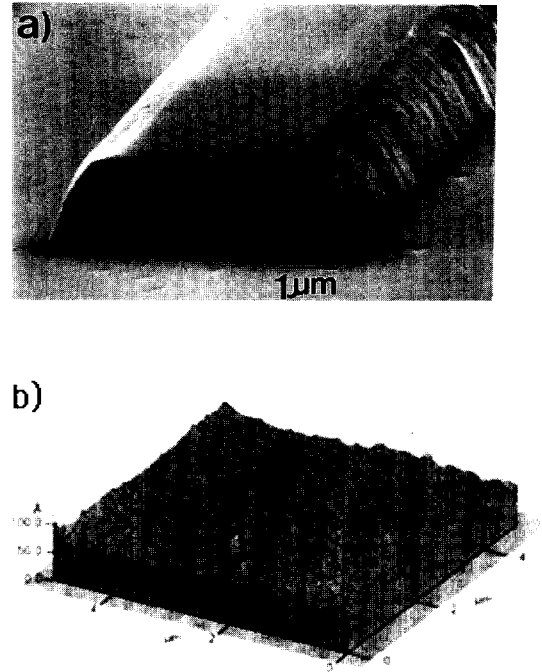


Fig. 5. (a) a cross-sectional SEM micrograph of a mesa etched at an optimum condition of 900W-400V-4mTorr-60%-10min and (b) a 3D AFM image of the nearby surface.

4b의 확대 스펙트럼으로부터 172eV의 위치에서 부(sub) 피크가 관찰되는 것으로 보아 Cl 피크인 것으로 사료된다.<sup>14)</sup> 따라서 오염물은 Cl을 함유하는 GaCl<sub>x</sub> 화합물로 추정되며 이로부터 bias 전압이 낮은 경우 플라즈마와 GaN 시료사이의 화학반응에 의해 형성된 GaCl<sub>x</sub> 화합물이 충분히 제거되지 않아 표면에 잔류하는 것임을 알 수 있다. 한편 식각 전후 스펙트럼에서 공히 C, O 피크가 관찰되는데 이는 공정 전후에 생긴 오염물로 사료된다.

본 실험으로부터 가장 높은 식각속도를 얻기 위해서는 ICP 전력, bias 전압, BCl<sub>3</sub> 조성을 높이고 공정압력은 감소시켜야 하며 이에 따라 본 연구에서 사용된 장비의 최대 범위인 ICP 전력 900W, bias 전압 400V, BCl<sub>3</sub> 조성 60%, 공정압력 4mTorr에서 약 170nm/min의 식각속도를 얻을 수 있었으며, 이는 기존의 Cl<sub>2</sub> 가스를 사용해 보고된 식각결과와 유사한 값이다.<sup>8,10)</sup> 그림 5는 이 조건에서 10분 간 식각된 mesa의 단면 SEM 사진으로 측벽수직도는 70° 정도로 기존 보고와 유사하며 AFM으로 측정된 표면거칠기의 rms가 0.7nm 정도(그림 5b)로 매우 미려한 표면이 얻어졌음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

GaN의 BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> ICP-RIE 식각에 있어 ICP 전력, bias 전압, 공정압력, BCl<sub>3</sub> 조성, 시료온도 등 공정변수들의 영향을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) ICP 전력의 증가에 따라 식각속도는 증가하고, 수직도는 향상, 표면거칠기는 크게 영향받지 않았으며, bias 전압의 증가에 따라 식각속도는 크게 증가, 표면미려도 및 측

벽 수직도는 향상되었고, 공정압력의 감소에 따라 식각속도는 증가하고, 측벽수직도는 향상, 표면미려도는 감소하였으며, BCl<sub>3</sub> 조성의 증가에 따라 식각속도는 크게 증가, 측벽수직도는 증가하고, 표면미려도는 약간 증가하였다.

2) 시료온도의 증가에 따라 식각속도는 증가하고, 수직도는 향상, 표면거칠기는 향상되었으나 상대적으로 큰 영향을 미치지 않았다.

3) ICP 전력 900W, bias 전압 400V, BCl<sub>3</sub> 조성 60%, 공정압력 4mTorr의 조건에서 175nm/min 정도의 큰 식각속도와 미려한 표면을 얻을 수 있었으며 이는 문헌에 Cl<sub>2</sub> 기체를 이용하여 보고된 속도와 유사한 값이다.

4) Bias 전압이 낮은 경우 식각된 mesa 주위에 GaCl<sub>x</sub>로 추정되는 표면 오염물이 관찰되었다.

### 감사의 글

이 연구는 1997년도 교육부 반도체분야 학술연구 조성비(과제번호 ISRC 97-E-3034)의 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. R.J. Shul, G.B. McClellan, and S.A. Casalnuovo, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1119 (1996).
2. R.J. Shul, G.B. McClellan, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, C. Constantine, and C. Barratt, *Elect. Lett.* **32**, 1408 (1996).
3. S.J. Pearton, C.R. Abernathy, C.B. Vartuli, J.D. Mackenzie, R.J. Shul, R.G. Wilson, and J.M.

- Zavada, *Elect. Lett.* **31**, 836 (1995).
4. R.J. Shul, G.A. Vawter, and C.G. Wilson, *Solid-State Electronics* **42**, 2259 (1998).
5. C.B. Vartuli, S.J. Pearton, J.W. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2844 (1997).
6. R.J. Shul, C.G. Wilson, and M.M. Bridges, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1621 (1998).
7. J.K. Shen, Y.K. Su, G.C. Chi, and M.J. Jou, *J. of App. Phys.* **85**, 1970 (1999).
8. H.S. Kim, Y.H. Lee, J.W. Lee, T.I. Kim, and G.Y. Yeom, *Kor. J. Mat. Res.* **9**, 496 (1999).
9. J. Etrillard, F. Heliot, P. Ossart, M. Juhel, G. Patriarche, P. Carcenac, C. Vieu, M. Puech and P. Maquin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1056 (1996).
10. Hyun Cho, C.B. Vartuli, and S.M. Donovan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1631 (1998).
11. H.S. Kim, G.Y. Yeom, J.W. Lee, and T.I. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2214 (1999).
12. Oleg A. Popov. "High Density Plasma Sources", Noyes Publ, **80**, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. (1995).
13. C.H. Park, B.T. Lee, and H.S. Kim, *J. Kor. Vac. Sci. Vol. 7*, 162 (1998).
14. C.L. Hedberg, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", 3th ed, Phys Elec, Inc, 5, 64, Eden Prairie, Minnesota, U.S.A. (1995).