

N-polar면의 선택적 에칭 방법을 통한 Free-standing GaN 기판의 Bowing 제어

김진원^{1,3}, 손호기¹, 임태영¹, 이미재¹, 김진호¹, 이영진¹, 전대우^{1,a}, 황종희¹, 이해용², 윤대호³

¹ 한국세라믹기술원 광·디스플레이소재 센터

² 루미지엔테크

³ 성균관대학교 신소재공학부

Control of Bowing in Free-standing GaN Substrate by Using Selective Etching of N-polar Face

Jinwon Gim^{1,3}, Hoki Son¹, Tea-Young Lim¹, Mijai Lee¹, Jin-Ho Kim¹, Young Jin Lee¹, Dae-Woo Jeon^{1,a},
 Jonghee Hwang¹, Hae-Yong Lee², and Dae-Ho Yoon³

¹ Optic & Display Materials Team, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

² LumiGNtech, Gwangmyeong 14322, Korea

³ School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

(Received November 23, 2015; Revised December 16, 2015; Accepted December 21, 2015)

Abstract: In this paper, we report that selective etching on N-polar face by EC (electro-chemical)-etching effect on the reduction of bowing and strain of FS (free-standing)-GaN substrates. We applied the EC-etching to concave and convex type of FS-GaN substrates. After the EC-etching for FS-GaN, nano porous structure was formed on N-polar face of concave and convex type of FS-GaN. Consequently, the bowing in the convex type of FS-GaN substrate was decreased but the bowing in the concave type of FS-GaN substrate was increased. Furthermore, the FWHM (full width at half maximum) of (1 0 2) reflection for the convex type of FS-GaN was significantly decreased from 601 to 259 arcsec. In the case, we confirmed that the EC-etching method was very effective to reduce the bowing in the convex type of FS-GaN and the compressive stress in N-polar face of convex type of FS-GaN was fully released by Raman measurement.

Keywords: GaN, Electro-chemical etching, Bowing, Freestanding GaN, Wet process

1. 서 론

GaN은 청색과 자외선 영역의 레이저 다이오드(laser diode)나 발광 다이오드(light emitting diode)와 같은

광전자기기에 적합한 재료로 각광받고 있다. 게다가 넓은 직접 밴드갭(wide direct band gap)과 높은 열전도도 가지며 고온에서 작동하는 전자기기에 적용되어 질 수 있다 [1]. FS-GaN (free-standing GaN) 기판은 고품질 GaN 성장을 위한 homo-epitaxial 성장을 할 수 있기 때문에 bulk GaN을 대체할 수 있다고 알려져 있다 [2]. 수소화물기상증착법 (hydride vapor phase epitaxy, HVPE)은 고품질의 FS-GaN 단결정을 제공하고 다른 bulk 성장법(high-pressure solution growth,

a. Corresponding author; dwjeon@kicet.re.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ammonothermal 등)에 비해 상대적으로 빠른 성장 속도와 저비용의 이점이 있다.

HVPE법으로 성장 시킨 후막 GaN layer는 사파이어(Al_2O_3)와 같은 이종기판 위에 성장하여 사파이어 기판의 열팽창계수 차이로 인하여 치명적인 보잉(bowing)이 유발된다 [3]. 또한, 일반적으로 LLO (laser-lift off)와 같은 분리 방법으로 사파이어 기판과 후막 GaN층을 분리하여도 수백 μm 정도의 concave 형태의 bowing (2 inch wafer)을 가진다 [4]. 따라서, homo-epitaxy GaN을 위한 FS-GaN 기판은 보잉을 줄이는 것이 핵심이며, 앞서 보고된 선행 연구그룹 (Kuei-Ming Chen et al.)의 결과에 따르면 Ga-polar면이 볼록한 형태의 FS-GaN의 N-polar면에 건식 에칭 방법인 ICP (inductively coupled plasma) 에칭을 적용하여 compressive strain을 감소시켜 보잉을 최소화시켰다고 보고하고 있다 [5].

이 연구는 목적은 homoepitaxial 성장을 위해 HVPE법을 이용하여 성장된 FS-GaN 기판에 존재하는 bowing을 감소시키기 위해 기존에 GaN on sapphire 기판에 적용했던 전기화학 에칭법을 concave 형태의 FS-GaN 기판과 convex 형태의 FS-GaN 기판에 적용하고 bowing의 변화와 그와 관련된 결정성 및 응력을 평가하기 위함이다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 FS-GaN 기판은 수소화물기상증착법으로 성장시킨 후 LLO법으로 분리하여 준비하였다. 기존에 GaN on sapphire에 다양하게 적용된 전기화학 에칭방법이 FS-GaN 기판에 적용 시에 나타나는 에칭 경향과 기판에 미치는 영향을 살펴보기 위해 Ga-polar면이 concave 형태의 웨이퍼와 convex 형태의 두 종류의 웨이퍼를 각각 한 장씩 준비하였다.

그림 1은 FS-GaN 기판을 에칭 시 사용된 전기화학 에칭방법의 모식도이다. 전기화학 에칭법은 상온에서 핫플레이트를 교반기로 사용하여 상온 ($20 \pm 5^\circ\text{C}$)에서 마그네틱바를 비커에 넣고 회전속도는 분 당 60회로 진행하였다. 전해질은 옥살산 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) 0.3몰을 사용했고, 직류 전원 공급 장치를 사용하여 직류 전압 30 V, 전류 3 A로 진행하였다. 음극은 백금 와이어(Pt wire)를 사용하였고, 양극은 FS-GaN 웨이퍼의 하단에 인듐(In)을 발라 contact을 원활하게 하였으며 Nickel plate로 웨이퍼를 holding시키고 구리선으로 연결하였다.

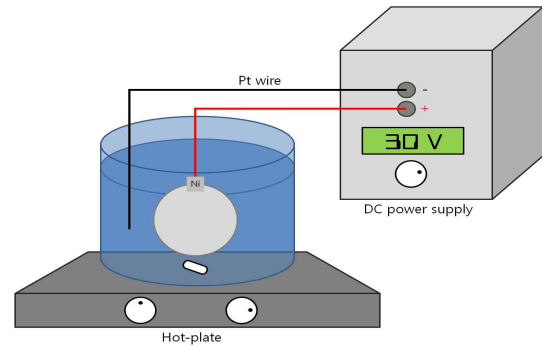


Fig. 1. Schematic diagram of electro-chemical etching.

전기화학 에칭이 FS-GaN 웨이퍼 표면에 미치는 영향을 관찰하기 위해 광학현미경(optical microscopy, BX-51, Olympus, Japan)을 통해 에칭 표면을 관찰하였고, 보다 정밀하게 표면 형상을 관찰하고자 주사전자현미경(scanning electron microscopy, JSM-7610F, JEOL)으로 관찰하였다. 전기화학 에칭방법이 후막 FS-GaN 기판의 보잉에 미치는 영향을 살펴보기 위해 stylus surface profiler (Dektak 150, Veeco, USA)를 사용하여 2인치(inch) 웨이퍼를 scanning하여 측정하였다. 보잉과 FS-GaN 기판의 결정성 및 응력과의 상관관계를 파악하기 위해 HR-XRD (high-resolution X-ray diffraction, Rigaku, Japan)으로 GaN (0 0 2), (1 0 2)면 ω -rocking curve를 측정하여 반치폭(full width half maximum, FWHM)으로 결정성을 평가하였고, Raman $E_2(\text{High})$ peak (NSR-3100, Jasco, Japan)을 측정하여 free-standing GaN 기판의 응력을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 옥살산($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)을 사용한 전기화학 에칭방법을 Ga-polar면이 concave 형태와 convex 형태의 FS-GaN 기판에 전기화학 에칭을 적용시 나타나는 변화를 관찰하였다.

그림 2는 concave 형태 (a)와 convex 형태 (c)의 FS-GaN 기판의 전기화학 에칭 적용하기 전 이미지이고, (b)와 (d)는 각각 concave 형태와 convex 형태의 전기화학 에칭 적용한 후 이미지이다. 두 종류의 FS-GaN 모두 전기화학 에칭 후 전극으로 연결을 위해 옥살산에 닿지 않은 기판의 하단 부분을 제외하고는 기판 전체에서 불투명해지는 현상을 확인할 수 있었다.

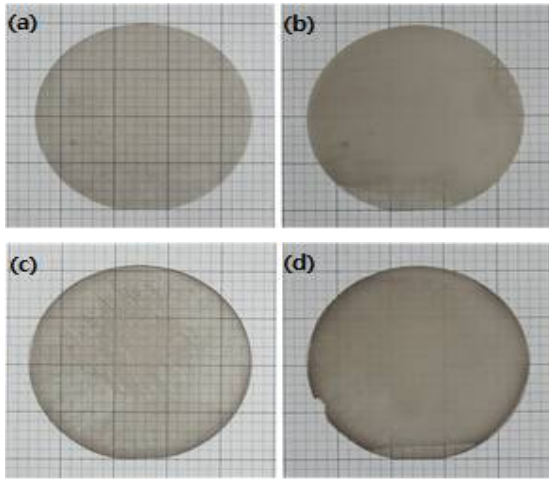


Fig. 2. Photographs of electro-chemical etching in FS-GaN. (a) and (b) are before and after ECE in concave type FS-GaN, (c) and (d) are before and after ECE in convex type FS-GaN, respectively.

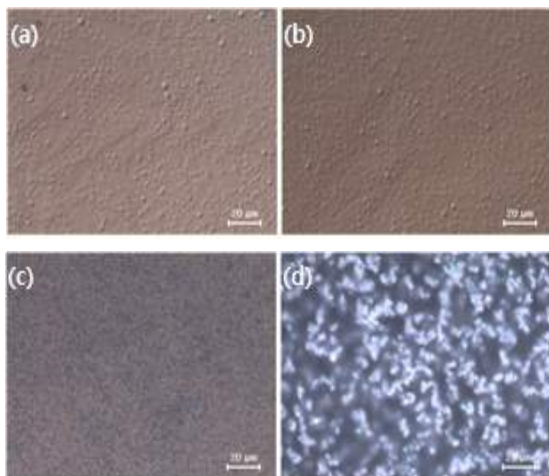


Fig. 3. OM images (*500) of electro-chemical etching in FS-GaN. (a) and (b) are before and after ECE on Ga-polar face, (c) and (d) are before and after ECE on N-polar face in FS-GaN piece, respectively.

이미지 상으로는 명확히 구분이 어렵지만 두 기판에서 육안으로 관찰시 Ga-polar면은 에칭 전과 동일하게 mirror-like한 상태를 유지하였으나 N-polar면에서는 에칭 후에 표면이 불투명해져 에칭이 된 것으로 예상되었다. 앞서 보고된 선행 연구그룹(Jung Han *et al.*)의 연구 논문에서 보면 전기화학 에칭 방법을 이용해 GaN 박막을 분리하였다. 이때 분리된 박막에서도 전기화학 에칭법의 적용으로 나노 구조가 형성되면서 불투명해지는 현상이 관찰되었다 [6].

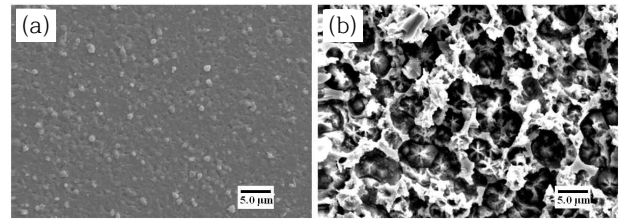


Fig. 4. SEM images of electro-chemical etching in FS-GaN. (a) is before ECE and (b) is after ECE on N-polar face in FS-GaN, respectively.

그림 3은 전기화학 에칭법을 적용한 FS-GaN 기판 Ga-polar면과 N-polar면의 표면을 비교하기 위해 후막 FS-GaN 샘플을 조각으로 준비하여 앞서 진행한 실험과 동일한 전기화학 에칭 조건 (옥살산 0.3 몰, 직류 30 V, 전류 3 A)을 적용한 후에 광학현미경으로 관찰된 이미지이다. (a)와 (b)는 각각 전기화학 에칭법 적용 전과 후의 Ga-polar면을 광학현미경으로 관찰된 이미지이며, (c)와 (d)는 각각 전기화학 에칭법 적용 전과 후의 N-polar면을 광학현미경으로 관찰된 이미지이다. 현재까지 보고된 연구 결과에서는 일반적으로 GaN on sapphire와 같은 heteroepitaxy 구조의 샘플에 전기화학 에칭방법을 적용한 결과에 대해서만 보고되어왔다. 보고된 결과들에서는 일반적으로 Si이 doping된 n-GaN 층만 선택적으로 에칭이 가능하다는 연구결과가 보고되었다 [7].

n-GaN on sapphire에서는 n-GaN 층의 노출된 Ga-polar면으로부터 에칭이 시작되고 주로 nano needle 형태가 나타나는 것으로 보고되고 있다 [8]. 이와는 다르게 본 실험 결과에서는 FS-GaN 기판에 전기화학 에칭 후 Ga-polar면에서는 거의 변화가 없었고, N-polar면에서만 변화가 나타나는 현상을 광학현미경 측정을 통해서 확인하였다. 이는 기존에 보고된 일반적인 GaN의 전기화학적 에칭 방법에서 나타나는 n-GaN의 선택적 에칭이나 Ga-polar면을 시작으로 nano needle 형태로 에칭되는 것과는 다르게 N-polar면의 선택적 에칭과 nano porous 형태로 에칭되는 경향을 띄고 있어 추가 실험을 통해 확인이 필요하다. 다만 동일한 에칭 조건에서 기존 보고된 GaN on sapphire의 Ga-polar면의 에칭 속도보다는 FS-GaN의 N-polar면에서 에칭 속도가 빠르게 일어나는 현상은 확인하였다.

그림 4는 광학현미경으로 관찰된 후막 FS-GaN 조각 샘플의 N-polar면의 형상 변화 관찰을 위해 FE-SEM으로 측정된 이미지이다.

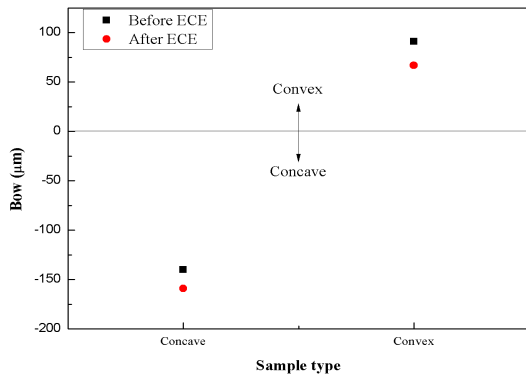


Fig. 5. Bow values of before and after ECE in concave and convex type FS-GaN substrates.

그림 4에서는 전기화학 에칭 후에 N-polar면에 nano porous 구조가 생성된 것을 확인하였고, 이 구조는 초기에 pore 형태가 산발적으로 생성되고 점차 확장되고, 더 큰 pore가 형성되는 과정으로 생겨난다. 이 결과에서도 Ga-polar면에서는 거의 변화가 없었음을 확인하였다.

그림 5는 concave 형태와 convex 형태의 FS-GaN 기판에 전기화학 에칭법을 적용한 후 bow 값의 변화이다. Concave 형태의 FS-GaN 기판은 에칭 후 -144에서 -166 μm로 bowing이 커졌고, 이와는 반대로 convex 형태의 FS-GaN 기판은 에칭 후 +91에서 +67 μm로 bowing이 작아진 것을 확인하였다. 이는 convex 형태의 FS-GaN 기판의 N-polar면에 형성되어 있는 compressive strain이 에칭 후 생성된 nano-porous 구조에 의해 완화된 것으로 보인다. 이와는 반대로 concave 형태의 FS-GaN 기판에서는 N-polar면의 에칭 후에는 tensile strain이 더 커지는 것으로 보인다. 이는 FS-GaN 기판에 bowing을 감소시키기 위한 전기화학 에칭법은 convex 형태에서만 효과적인 것으로 확인되었다.

그림 6은 전기화학 에칭법으로 인한 bowing 변화와 결정성과의 관계를 확인하기 위해 XRD-RC (0 0 2)와 (1 0 2)면의 XRD rocking curve 반치폭 값을 측정된 결과이다. 전기화학 에칭 후 bowing이 증가한 concave 형태의 FS-GaN 기판의 (0 0 2) RC 반치폭 값은 172에서 288 arcsec로, (1 0 2) RC 반치폭 값은 619에서 972 arcsec로 반치폭 값이 크게 증가하였다. 반면, bowing이 감소한 convex 형태의 FS-GaN 기판의 (0 0 2) RC 반치폭 값은 128에서 160 arcsec로 큰 차이가 없었으나, (1 0 2) RC 반치폭 값은 601에서 259 arcsec로

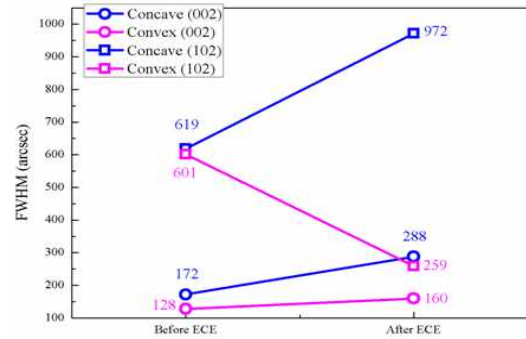


Fig. 6. XRD-RC FWHM values of before and after ECE in concave and convex FS-GaN substrates.

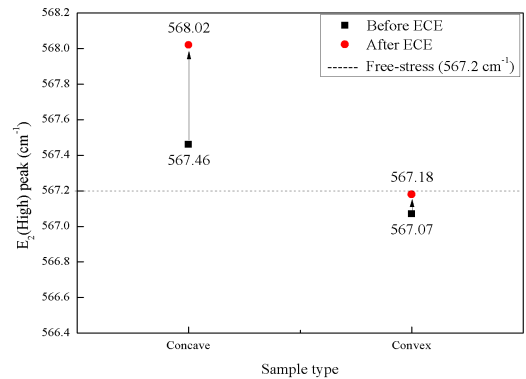


Fig. 7. Raman E₂(high) peaks shift of before and after ECE in concave and convex type FS-GaN substrates.

크게 감소하였다. 이는 bowing이 감소되면서 기존에 bowing으로 인해 반치폭 값의 broadening 현상이 나타났었지만 bowing의 감소에 의해 크게 줄었다. 이 결과로 bowing 크고 작음에 따라 FS-GaN 기판의 (0 0 2)면보다 (1 0 2)면의 결정성에 큰 영향을 주는 것을 의미한다.

그림 7은 전기화학 에칭 후 bowing의 변화가 FS-GaN 기판의 내부 응력에 미치는 영향을 살펴보기 위해 Raman E₂ mode로 분석한 결과이다. Raman E₂(High) peak는 GaN의 응력에 의해 영향을 받는 것으로 잘 알려져 있으며 [9-13], strain-free GaN의 E₂(High) peak는 567.2 cm⁻¹로 알려져 있다 [14]. 전기화학 에칭 후 concave 형태의 FS-GaN 기판은 567.46에서 568.02 cm⁻¹로 strain-free E₂ (High) peak인 567.2 cm⁻¹에서 멀어진 것을 확인하였다. 이와는 반대로 convex 형태의 FS-GaN 기판은 567.07

에서 567.18 cm^{-1} 로 strain-free GaN peak인 567.2 cm^{-1} 에 가깝게 이동한 것을 확인하였다. 이는 전기화학 에칭 후에 N-polar면의 nano porous 구조가 convex 형태의 FS-GaN 기판의 N-polar face의 compressive strain이 완화에 따른 결과이며 이는 bowing 변화와도 일치하는 결과로 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 전기화학 에칭법을 concave 형태와 convex 형태의 FS-GaN 기판에 적용 시에 bowing 변화를 확인하기 위한 실험을 진행하였다. 전기화학 에칭은 FS-GaN의 N-polar면에 nano porous 구조를 형성하고, 그 구조는 convex 형태의 FS-GaN 기판의 N-polar면에 존재하던 compressive strain을 완화시키는 효과가 있었으며 이는 XRD-RC 및 Raman spectrum 분석으로 확인하였다. 이와는 반대로 concave 형태의 FS-GaN 기판에서는 오히려 bowing이 커지는 현상이 발생하였다.

본 연구를 통해서 FS-GaN의 bowing 저감을 위해서는 bowing 형태에 따라 적용 방법을 다르게 해야 함을 알 수 있었고 또한 응력을 제어하고 최소화시킬 수 있었다. 향후 개발되는 FS-GaN 기판의 응력 완화로 기판 위에 성장될 광소자의 효율 향상에 기여할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 소재원천 기술개발사업의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다. (과제 번호:10041188)

REFERENCES

- [1] *The Blue Laser diode* (Springer Verlag, Berlin, 1997) p. 12.
- [2] C. R. Miskys, M. K. Kelly, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *Phys. Stat. Sol.*, **0**, 1627 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200303140>]
- [3] M. Mynbaeva, A. Sitnikova, A. Tregubova, and K. Mynbaev, *J. Cryst. Growth*, **303**, 472 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.12.041>]
- [4] B. Monemar, H. Larsson, C. Hemmingsson, I. G. Ivanov, and D. Gogova, *J. Cryst. Growth*, **281**, 17 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.03.040>]
- [5] K. M. Chen, Y. H. Yeh, Y. Hao, C. H. Chiang, D. R. Yang, C. L. Chao, T. W. Chi, Y. H. Fang, J. D. Tsay, and W. I. Lee, *J. Cryst. Growth*, **312**, 3574 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.09.044>]
- [6] Y. Zhang, Q. Sun, B. Leung, J. Simon, M. L. Lee, and J. Han, *Nanotechnology*, **22**, 045603 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/22/4/045603>]
- [7] J. Park, K. M. Song, S. R. Jeon, J. H. Baek, and S. W. Ryu, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 221907 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3153116>]
- [8] L. W. Jang, D. W. Jeon, T. H. Chung, A. Y. Polyakov, H. S. Cho, J. H. Yun, J. W. Ju, J. H. Baek, J. W. Choi, and I. H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 985 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/am404285s>]
- [9] P. Perlin, C. Jaubertie-Carillon, J. P. Itie, A. S. Miguel, I. Grzegory, and A. Polian, *Phys. Rev. B*, **45**, 83 (1992). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.83>]
- [10] C. Kisielowski, J. Krueger, S. Ravimov, T. Suski, J. W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. R. Weber, M. D. Bremser, and R. F. Davis, *Phys. Rev. B*, **54**, 17745 (1996). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.17745>]
- [11] M. Seon, T. Prokofyeva, M. Holtz, S. A. Nikishin, N. N. Fleev, and H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1842 (2000). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.126186>]
- [12] T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S. A. Nikishin, N. N. Fleev, H. Temkin, and S. Zollner, *Phys. Lett.*, **76**, 1842 (2000).
- [13] Y. J. Choi, H. K. Oh, J. G. Kim, H. H. Hwang, H. Y. Lee, W. J. Lee, B. C. Shin, and J. H. Hwang, *Phys. Status Solidi C*, **7**, 1770 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200983632>]
- [14] G. Nootz, A. Schulte, and L. Chernyak, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1355 (2002). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1449523>]