

## GaAs의 액상식각 반응기구에 관한 연구

남기석 · 장동배\* · 정석진\*\*

전북대학교 공과대학 공업화학과

\*서울산업대학 화학공학과

\*\*서울산업대학 식품공학과

(1990년 5월 10일 접수, 1990년 8월 16일 채택)

## Study on the Reaction Mechanism of GaAs Etching in Aqueous Solutions

Kee Suk Nahm, Dong Bae Chang\* and Suk Jin Jung\*\*

Department of Chemical Technology, College of Engineering,

Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Seoul National Polytechnic University

\*\*Department of Food Engineering, Seoul National Polytechnic University

(Received 10 May 1990; accepted 16 August 1990)

### 요 약

GaAs(100)을 HF-산화제-H<sub>2</sub>O 혼합용액에서 식각시켜 식각반응을 식각용액의 산화환원전위와 반도체의 띠이론을 이용하여 설명하였다. 식각반응속도는 n-GaAs와 p-GaAs에 상관없이 거의 같은 속도를 보였다. 식각용액의 산화환원전위와 GaAs의 원자가띠간의 에너지차가 크면 클수록 식각반응의 활성화에너지는 낮아지며 식각속도는 빨라짐을 보였다. 파장이 632.8 nm인 He/Ne레이저광을 GaAs의 표면에 조사하면서 레이저식각시킨 결과 n-GaAs의 식각속도는 크게 증가하였으나 p-GaAs는 전혀 영향을 받지 않았다. GaAs의 반응표면에 생성되는 전공은 식각반응에 중요한 역할을 하며, 표면전공의 농도가 증가하면 할수록 식각반응속도는 증가함을 보였다. 실험에 사용한 식각용액에서는 거의 이방성식각을 얻을 수 있었다.

**Abstract**— The etching reaction of GaAs(100) in HF-oxidizing agent-H<sub>2</sub>O mixed solutions was explained using the redox potential of etching solution and the band theory of semiconductor. The etch rates were similar for n-type and p-type GaAs. The higher the energy difference between the valence band of GaAs and the redox potential of etching solution was, the lower the activation energy of the etching reaction was and the etch rate of GaAs was rapider. Laser-induced etching of GaAs(100) with 632.8 nm He/Ne laser illumination showed that the etch rate for n-GaAs was dramatically increased while that for p-GaAs was not responsive to laser illumination. The holes formed at the surface of GaAs played an important role in the etching reaction of GaAs. The etch rate increased with the increase of the hole concentration at the surface. The anisotropic etching was obtained by proper use of the etching solutions in the experiment.

### 1. 서 론

반도체 물질로부터 집적회로(integrated circuit, IC)

chip을 제조하는 공정은 여러 가지 복잡한 단계를 거쳐서 일어난다[1]. 이들 공정 중에서 식각공정(etching process)은 반도체 박막에 요하는 회로를 특정 식각

제를 이용하여 화학 및 물리적인 방법으로 정확히 복제하는 단계이다. 특히 마이크로 이하(submicron)의 선폭을 요하는 현재의 정밀전자소자(microelectronic devices)의 제조기술에서는 식각공정이 매우 중요한 기술이다[2, 3].

오늘날 제조되는 대부분의 VLSI(very large scale integrated circuit) 소자는 plasma를 이용한 건식식각(dry etching)을 이용하고 있는데 이 방법은 식각속도 및 식각각도(etching profile)의 제어가 용이하여 마이크로 이하의 정밀도를 얻을 수 있다는 장점이 있으나, 이온충격(ion bombardment)에 의한 웨이퍼의 손상이나 식각반응의 선택도가 낮으며 경제성이 없다는 단점이 있다[4-7]. 이에 반하여 습식식각(wet etching)은 선택한 식각용액의 종류와 조성에 따라서 식각 선택도를 크게 변화시킬 수 있어서 이방성식각(anisotropic etching)이 가능하고 조각이 용이하여 경제성이 우수하다는 장점이 있다[8, 9].

현재까지 알려진 GaAs의 식각에 가장 일반적으로 사용된 식각용액만 해도 다양하게 알려져 있으며[10-13], 이들 식각용액에 대한 반도체의 식각속도, 선택도 및 식각각도 등이 주로 조사되어 왔다. 그러나 사용한 식각용액의 종류와 조성 및 GaAs의 물리적 특성이 식각속도에 어떻게 작용하는지 그 식각반응기구의 체계적인 연구가 거의 되어 있지 못하여 특정 식각제에 대해서도 조작자나 사용한 장치 및 방법에 따라서 식각 결과가 크게 달라짐을 보이고 있다. 이러한 액-고 불균일계 반응기구는 주로 금속산화물의 용해반응에 대해 연구가 진행되어 왔으며[14-16] 반도체 식각반응기구는 거의 되어 있지 않은 실정이다. Gerisher와 Mindt[17]는 반도체 재료의 식각반응기구를 연구하여 식각반응은 산화-환원 2단계 반응을 통하여 일어난다고 보고하였으며 Ven 등[18, 19]은  $\text{CrO}_3$ -HF 용액에서 GaAs의 식각반응기구를 연구하였다. 최근에 Decker 등[20]과 Kelly 등[21]은 전극전위를 변화시키면서 식각용액의 전위를 변화시켜 GaAs의 식각반응기구를 연구하였다. 그러나 이들은 특정 식각용액의 전위를 전기적으로 변화시켜 실험하여 식각반응기구를 부분적으로 연구하였으나 식각속도에 대한 식각용액의 영향을 정량적으로 해석할 수 있는 식각반응기구는 제시하지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 GaAs의 액상식각반응기구를 체계적으로 연구하여 식각속도와 식각용액 간의 관계를 설명하기 위해 HF-산화제- $\text{H}_2\text{O}$  식각용액계를 이용하여 실험하였다. 먼저 물질전달의 영향이 없는 실험조건에

서 산화제를 변화시키면서 실험하여 식각용액의 종류에 따른 반응속도의 변화를 측정하였다. 식각용액을 이루고 있는 산화제와 HF 농도가 반응속도에 미치는 영향을 관찰하고 반응온도의 영향을 고찰하였다. 이들 실험결과를 반도체의 띠이론과 용액의 산화환원전위를 이용하여 설명하였다. 식각반응에서 전송자(carriers)의 농도의 역할을 확인하기 위하여 레이저(laser)를 이용하여 GaAs의 표면 전송자의 농도를 변화시키면서 실험하였다. 또한 각 식각용액에서 얻어진 식각각도를 현미경으로 관찰하였다.

## 2. 실험

실험에 사용한 반도체는 수평 Bridgeman 방법으로 제조된 단결정 GaAs(100)였으며, Sumitomo Electric사에서 구입하였다. n-GaAs은 Si이 혼입(doping)되었으며 전송자의 농도는  $1.9-2.6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 이었다. 또한 p-GaAs은 Zn이 혼입되었으며 전송자의 농도는  $1.5-1.6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 이었다. 한편 실험에 사용한 모든 화학시약은 반도체용 특수 시약이었으며 용액의 제조에 이용한 물은 탈염수였다.

식각반응은 HF와 반응하지 않는 polyethylene 반응기에서 수행하였다. 반응기는 반경이 30 mm  $\Phi$ 이고 높이가 85 mm인 원주형이었다. 식각반응용액은 자석교반기를 이용하여 충분히 교반하여 고체시료와 식각용액의 반응에서 물질전달의 영향을 최소화 하도록 하였다. 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응기를 항온수조에 침강하여 Magon 온도조절기를 이용하여  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 일정히 유지하였다. 반응에 대한 레이저의 영향을 조사하기 위해 He/Ne 레이저(Spectra Physics사: Model 124B)를 이용하였다. 레이저의 강도는 632.8 nm의 파장에서 15 mW였고 시료에 조사된 레이저의 직경은 1.1 mm  $\Phi$ 였다. 식각반응장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

식각용액은 HF-산화제-물의 혼합용액으로 이루어져 있으며 식각용액의 산화환원전위는 산화제를 여러 가지로 선택하여 변화시켜 주었다. 반응에는 약 10 mm  $\times$  10 mm의 정사각형으로 절단된 GaAs 시편을 사용하였다. 반응 전처리로 시료를 아세톤에 상온에서 1시간 동안 침적시켜 시료표면에 흡착된 유기불순물을 제거한 후 대기 중에서 GaAs 표면에 생성된 산화막(native oxide film)을 제거하기 위해 47% HF에 1분 동안 담그고 나서 탈염수로 세척하여 고순도  $\text{N}_2$  기류하에서 건조하였다. 이렇게 전처리 과정을 거친 시료는

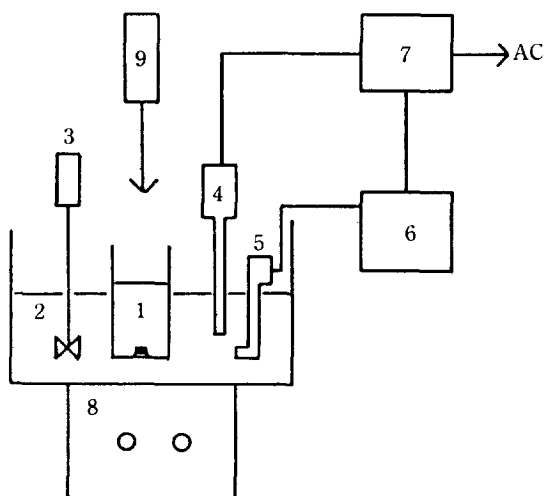


Fig. 1. Experimental apparatus for the etching reaction of gallium arsenide.

- |                    |                      |
|--------------------|----------------------|
| 1. Reactor         | 2. Water bath        |
| 3. Agitator        | 4. Magon thermometer |
| 5. Heater          | 6. Slidax            |
| 7. Sensitive relay | 8. Magnetic stirrer  |
| 9. He/Ne laser     |                      |

$10^{-9}$ g까지 측정이 가능한 전자식미량천칭(electronic microbalance; Cahn 2000)으로 무게를 측정하였다. 감광막으로 polyethylene 필름을 이용하여 시료표면에 요하는 형상을 만들어 반응기 중앙부에 접착하여 고정시킨다. 반응기를 반응온도로 일정히 유지되는 항온 수조에 넣고 HF와 산화제를 각각 20 ml씩 반응기에 넣은 후 교반시키면서 30분 동안 반응시켰다. 이 때  $\text{Br}_2$  수용액과  $\text{I}_2$  수용액은 소량의 메탄올과 KI를 가하여 제조하였다. 반응후 감광막을 제거하여 세척 및 건조시킨 후 무게를 측정하였다. 반응속도는 반응전에 제외한, 즉 반응된 시료의 무게를 반응시간과 반응중 노출된 시료의 면적 그리고 GaAs의 밀도로 나누어 계산하였다. 시료의 식각각도와 표면구조를 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 광현미경으로 관찰하였다.

### 3. 실험결과

#### 3-1. 교반속도와 반응시간의 영향

GaAs의 액상식각은 일종의 액-고 불균일계반응으로서 식각용액 중에서 일어나는 반응물의 고체표면으로의 전달 및 흡착과 같은 물리적인 전달현상과 화학반응에 의해 결정되기 때문에 반응속도는 교반속도와 반응시

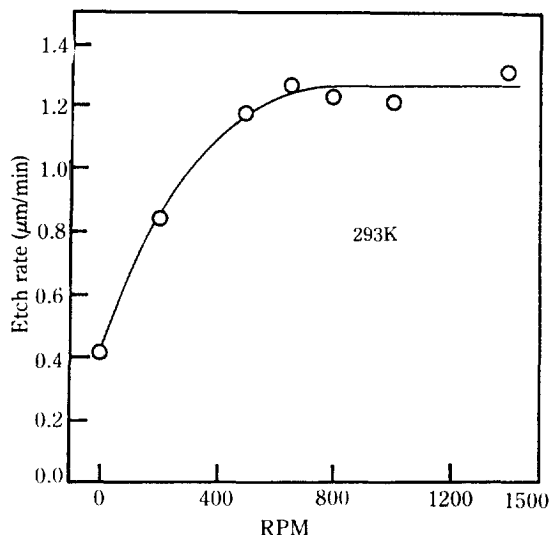


Fig. 2. Etch rate vs. RPM in 0.1N  $\text{KBrO}_3$ -47%  $\text{HF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 293 K.

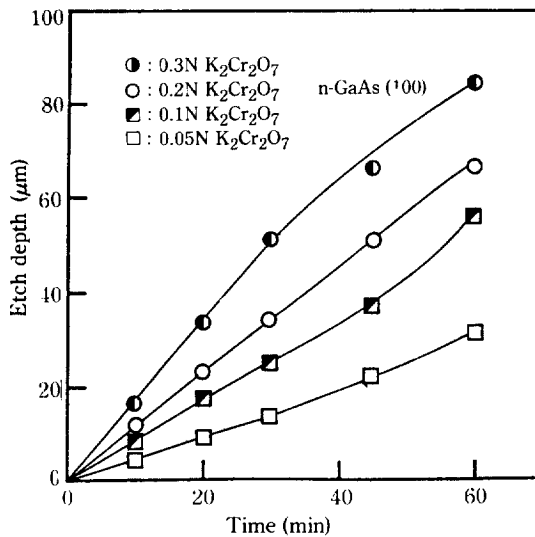
간과 복잡한 함수 관계를 갖고 있다.

식각용액의 교반속도가 반응속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 교반속도를 0에서 1500 rpm까지 변화시키면서 p-GaAs(100)을 293 K에서 0.1 N  $\text{KBrO}_3$ -47%  $\text{HF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  혼합용액과 30분 동안 반응시켜 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 식각속도는 교반속도가 증가함에 따라 증가하다가 500 rpm 이상에서는 거의 일정한 속도를 보였다. 이와 같이 교반속도에 따라 식각속도가 변하는 것은 용액 중 함유된 반응성분의 물질전달 때문에 생기는 결과로서 생각된다. 따라서 본 실험에서는 물질전달의 영향을 무시할 수 있는 교반속도 범위에 속하는 800 rpm에서 식각반응을 시켜 실험데이터를 구하였다.

반응시간에 따른 반응속도의 변화를 관찰하기 위하여 식각깊이를 반응시간에 따라 측정하였다. 반응온도와 교반속도를 293 K와 800 rpm으로 일정히 유지하고 반응시간을 10에서 60분까지 변화시키면서 n-GaAs(100)을 47% HF와 서로 다른 농도의  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 과 혼합시킨 용액에서 식각시켜 식각깊이를 측정하여 Fig. 3에 반응시간에 따라 도시하였다. 그 결과 식각깊이는 반응시간에 따라 거의 직선적으로 증가하여 식각속도가 반응시간에 관계없이 일정함을 알 수 있었다.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 농도가 0.1 N과 0.3 N인 경우는 반응 후반에서 약간의 곡선을 보이고 있는데, 본 실험에서는 Fig. 2에서 설명한 바와 같이 충분한 교반을 했으며 반응 중 식각용액의 온도변화를 거의 감지할 수 없었기 때문에

Table 1. The etch rates of GaAs in etching solutions at 293 K and 800 RPM

Oxidizing agent (0.1 N)	Etch rate ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )					
	$\text{FeCl}_3$	$\text{I}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{KIO}_3$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{KBrO}_3$
GaAs (100)						
n-type	0.000	0.0221	0.0665	0.32	0.926	1.25
p-type	0.000	0.0433	0.0887	0.28	0.798	1.30

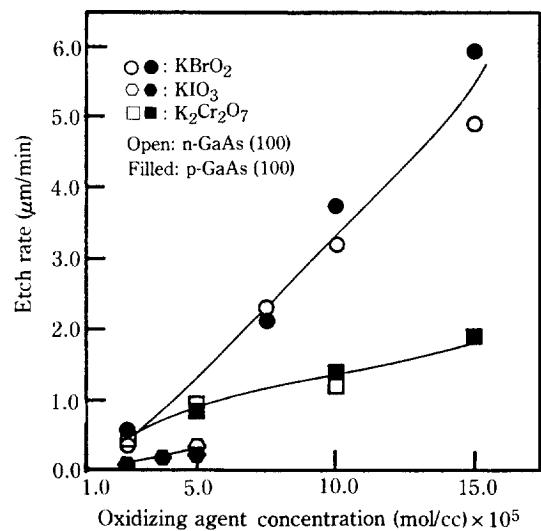
Fig. 3. Etch depth vs. reaction time in  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -47% $\text{HF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 293 K and 800 RPM.

이것은 반응열이나 반응물과 생성물의 물질전달의 영향에 의한 것이라기 보다는 실험오차에 기인한 것으로 생각되었다. 본 실험에서는 30분 동안 식각한 후 반응속도를 측정하여 식각반응계의 해석에 이용하였다.

### 3-2. 식각속도에 대한 산화제의 영향

47%  $\text{HF}$ -산화제- $\text{H}_2\text{O}$  혼합용액에서 산화제의 종류( $\text{I}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KBrO}_3$ )를 변화시키면서 n-GaAs(100)과 p-GaAs(100)의 식각속도를 측정하여 그 결과를 Table 1에 수록하였다. 이 때 실험은 반응온도를 293 K로 일정히 유지하면서 30분 동안 반응시켰으며, 각 산화제의 농도는 0.1 N 이었다. Table 1에서 관찰할 수 있는 바와 같이 식각반응속도는 사용한 산화제의 종류에 따라  $\text{FeCl}_3 < \text{I}_2 < \text{Br}_2 < \text{KIO}_3 < \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 < \text{KBrO}_3$  순서로 증가함을 보였다. 특히  $\text{Br}_2$ 부터는 식각속도가 급격히 증가함을 보였으며 n-GaAs와 p-GaAs의 식각속도는 거의 같은 값을 갖음을 보였다.

### 3-3. 산화제 농도의 영향

Fig. 4. The effect of the concentration of oxidizing agents on the etching reaction of GaAs (100) in 47% $\text{HF}$ -oxidizing agent- $\text{H}_2\text{O}$  solutions at 293 K and 800 RPM.

GaAs의 식각반응속도에 대한 산화제 농도의 영향을 조사하기 위해 충분히 높은 식각속도를 보이는  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  및  $\text{KBrO}_3$ 에 대해 실험하였다.  $\text{HF}$ 의 농도는  $1.175 \times 10^{-2} \text{g}\cdot\text{mol}/\text{cm}^3$ 으로 일정히 유지하고 각 산화제의 농도를  $1.25 \times 10^{-5} - 1.5 \times 10^{-4} \text{g}\cdot\text{mol}/\text{cm}^3$ 까지 변화시키면서 293 K에서 30분 동안 반응시켜 반응속도를 측정하여 각 산화제에 대해 Fig. 4에 도시하였다. 그 결과 반응속도는  $\text{HF}$  농도가 일정할 때 산화제의 종류에 따라 그 정도가 다르기는 하지만 산화제의 농도에 따라 증가함을 보였다.

### 3-4. HF 농도의 영향

GaAs의 식각반응속도에 대한  $\text{HF}$  농도의 영향을 조사하기 위하여 산화제의 농도를 일정히 유지시키면서  $\text{HF}$  농도를  $2.5 \times 10^{-3} - 1.175 \times 10^{-2} \text{g}\cdot\text{mol}/\text{cm}^3$  범위로 변화시키면서 반응시켜 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응은 293 K에서 30분 동안 시켰다. Fig. 5에서 볼 수

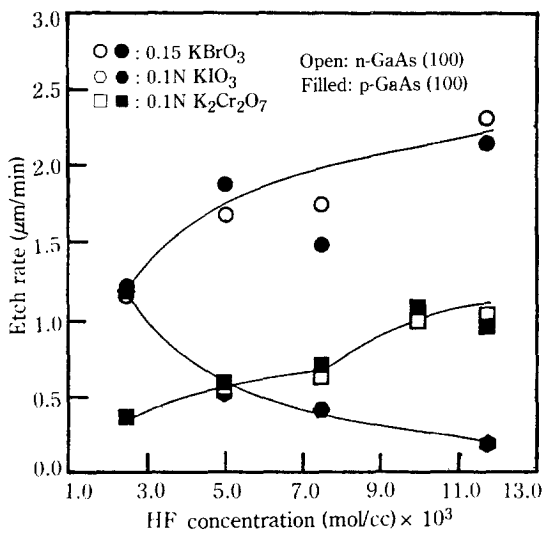


Fig. 5. The effect of the concentration of HF on the etching reaction of GaAs (100) in HF-oxidizing agent-H<sub>2</sub>O solutions at 293 K and 800 RPM.

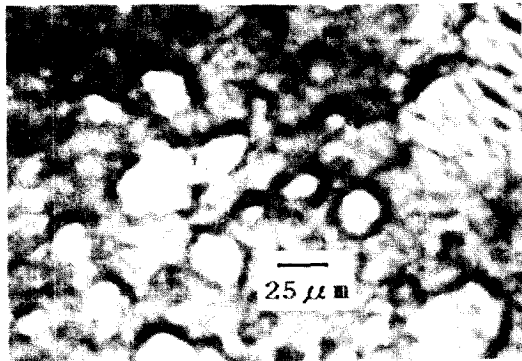


Fig. 6. Etched surface produced on n-GaAs (100) in 0.1N KIO<sub>3</sub>-47% HF-H<sub>2</sub>O.

있는 바와 같이 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 KBrO<sub>3</sub>를 산화제로 이용한 경우는 반응속도가 HF의 농도가 증가함에 따라 증가함을 보였으나 KIO<sub>3</sub>를 산화제로 이용한 경우는 HF의 농도에 따라 식각속도가 감소함을 보였다. 이는 Schimmel과 Elkind[22]가 HIO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O 혼합계에서 Si를 식각할 때 얻은 결과와 같은 결과로, KIO<sub>3</sub>가 환원될 때 HF의 존재하에서는 중간체인 준안정요오드화합물을 생성하는데 이 화합물이 GaAs의 표면에 막을 형성하여 식각반응을 방해하기 때문으로 생각된다. 47% HF-0.1 N KIO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 혼합용액에서 식각된 GaAs의 표면을 현미경으로 관찰한 결과 Fig. 6에 보인 바와 같이

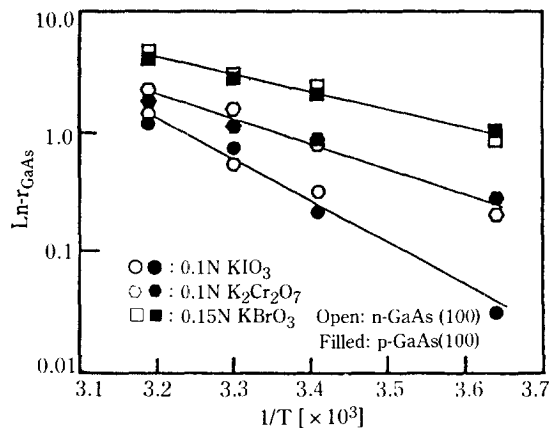


Fig. 7. The Arrhenius plots for GaAs (100) etching reaction in aqueous solutions.

Table 2. Kinetic parameter summary for GaAs etching reaction

Etchant	Reaction order		Activation energy (Kcal/g-mole)
	Oxidizing agent	HF	
KIO <sub>3</sub> -HF-H <sub>2</sub> O	1.5	-1.0	16.0
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -HF-H <sub>2</sub> O	1.0	0.5	9.0
KBrO <sub>3</sub> -HF-H <sub>2</sub> O	1.0	0.5	7.0

다른 산화제와는 달리 흰 막이 생김을 확인할 수 있었다.

### 3-5. 반응온도의 영향

반응속도에 대한 반응온도의 영향을 관찰하기 위해 275-313 K의 온도범위에서 GaAs를 각 식각용액과 반응시켜 그 결과를 Arrhenius 도해하여 Fig. 7에 나타내었다. 그 결과 모든 식각반응계에서 직선적인 관계를 보였으며 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구하여 각 식각반응계의 반응차수와 함께 Table 2에 수록하였다. 여기서 산화제와 HF에 대한 반응차수는 Fig. 4와 5에 보인 실험데이터를 log 좌표에 도식하여 얻어진 직선의 기울기로부터 구한 결과이다. Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 활성화에너지는 KIO<sub>3</sub>>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>>KBrO<sub>3</sub>의 순서로 감소함을 보였으며 Table 1에서 보인 바와 같이 반응속도가 증가하는 순서와 같음을 보이고 있다.

### 3-6. 식각각도

반도체 제조공정에서 식각공정의 목적은 마스크에

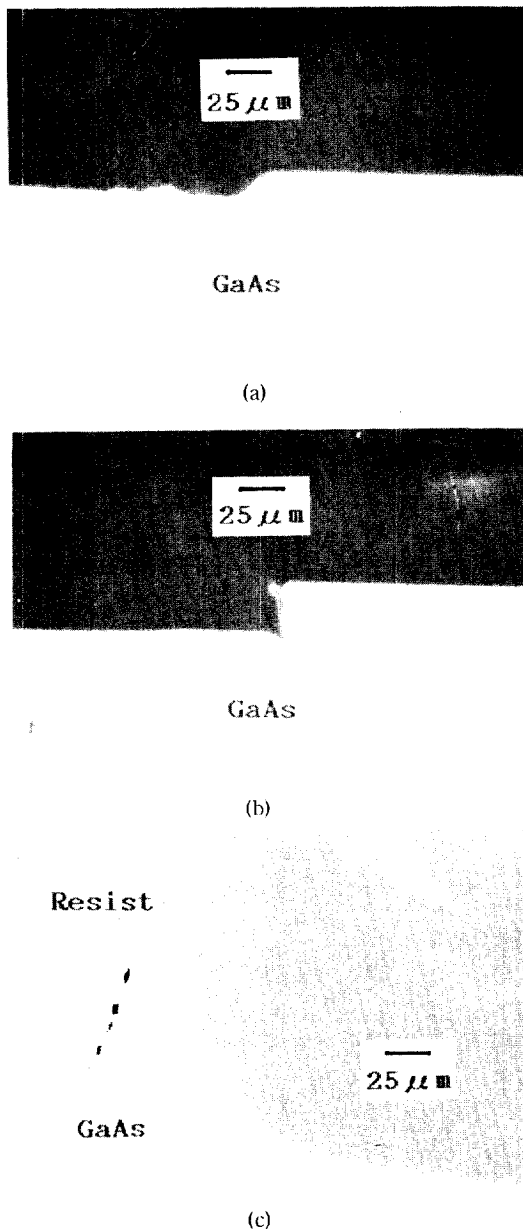


Fig. 8. Etching profiles of GaAs(100) etched in HF-oxidizing agent- $H_2O$  system.

(a) 0.1N  $KIO_3$ -47%  $HF-H_2O$ ; (b) 0.3N  $K_2Cr_2O_7$ -47%  $HF-H_2O$ ; (c) 0.3N  $KBrO_3$ -47%  $HF-H_2O$ .

단든 형상을 웨이퍼에 옮겨 새기는 조작이기 때문에 요하는 형태를 정확히 전송한다는 것은 고밀도 IC 소자의 제조시 매우 중요한 공정이다. 이러한 관점에서 보면 식각공정 중에 형성되는 식각각도의 제어는 정밀반도체 제조공정에서 매우 중요한 기술이다. 액상식

각에서 얻어지는 식각각도는 반도체 재료의 종류 및 특성과 식각제의 종류 그리고 식각 조작조건에 따라 크게 달라지는 것으로 보고되어 있으며[9], 식각각도를 제어하는 이들 변수간의 관계가 특정 식각반응계에 대하여 연구되어 왔지만 식각반응계가 너무 다양하고 복잡하여 식각각도 제어에 대한 통일된 이론은 아직 알려져 있지 않은 실정이다[29].

본 실험에 사용한 식각용액에서 얻어지는 식각각도를 관찰하기 위하여 GaAs를 0.1N  $KIO_3$ -47%  $HF-H_2O$  식각용액과 0.3N  $K_2Cr_2O_7$ -47%  $HF-H_2O$  식각용액에서 반응시킨 후 식각각도를 SEM으로 관찰하여 그 결과를 Fig. 8(a)와 (b)에 보였다. 이 때 감광막으로 polyethylene을 GaAs 표면에 입힌 후 반응시켰다. 그림에서부터 볼 수 있듯이 식각속도가 거의 수직에 가까운 결과를 얻었다. 이는  $KIO_3$ 와  $K_2Cr_2O_7$ 을 산화제로 이용할 경우 이방성식각이 가능함을 알 수 있다. 하한절단의 정도를 관찰하기 위해 0.3N  $KBrO_3$ -47%  $HF-H_2O$ 에서 식각된 GaAs의 식각각도를 SEM 분석하여 Fig. 8(c)에 보였다. 사진에서는 잘 구별할 수 없지만 자세히 살펴보면 약간 흰색을 띤 검은 부분이 감광막이다. 그림에서부터 볼 수 있는 바와 같이 식각각도는 등방성식각 형태를 보이나 하한절단은 전혀 없음을 알 수 있었다. 결국 식각용액에 사용한 산화제에 따라서 식각각도가 다르기는 하나 하한절단이 없는 이방성식각을 얻을 수 있었다.

#### 4. 검토 및 고찰

GaAs의 식각반응의 실험결과를 설명하기 위해 GaAs와 식각용액의 전기화학적 특성을 적용하였다. 먼저 식각용액의 전기화학적 성질을 조사하기 위해 식각반응에 이용한 산화제의 산화환원 반 반응전위 (redox potential of half reaction)를 문헌[23]에서 구하여 Table 3에 수록하였다. Table 3의 산화환원전위를 비교해 보면  $Br_2$  용액의 전위에 해당하는 1.065 eV 이하에서는 산화제의 산화환원전위와 무관하게 GaAs의 식각속도가 낮게 유지되나 그 이상에서는 산화환원전위가 높을수록 식각속도가 급격히 증가함을 보이고 있다.

한편 반도체의 띠이론(band theory)[24]에 따르면 반도체의 전기화학적 특성은 띠의 에너지 준위에 의해 결정된다. 순수한 고체결정의 에너지 준위는 전도띠(conduction band,  $E_c$ )와 원자가띠(valence band,  $E_v$ ) 그리고 Fermi 준위(Fermi level,  $E_F$ )로 특징지워지는데 Pauli의 배타성원리(exclusion principle)에 따르면 절

Table 3. Standard redox potential

Reaction	$E^\circ$ (V), (NHE)	$E_{abs}$ (eV)
$I_2(s) + 2e^- = 2I^-$	+ 0.535	-5.035
$Br_2(liq) + 2e^- = 2Br^-$	+ 1.065	-5.565
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+ 0.771	-5.271
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- = 1/2I_2 + 3H_2O$	+ 1.19	-5.690
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1.330	-5.830
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- = 1/2Br_2 + 3H_2O$	+ 1.500	-6.000

\* $E_{abs} = -4.5 \text{ eV} - eE^\circ$  (NHE)

대영도에서는 결정체에 있는 모든 전자는 가장 낮은 에너지 준위에 모이게 되는데 이 에너지 준위를 원자가띠라 부르고 전자가 없는 빈 에너지 준위를 전도띠라 한다. 결정체에 열이나 빛과 같은 에너지를 작용하여 주면 원자가띠에 위치한 전자 중의 일부는 띠간격에너지 이상의 에너지를 공급 받아서 원자가띠에 전공(hole)을 남기고 전도띠로 이동하게 된다. 이들 전자와 전공을 반도체의 전송자라고 하며, 전송자의 형태와 농도는 반도체의 전기적 특성을 변화시킬 뿐만 아니라 화학반응에 큰 영향을 미친다. 이 때 주된 전송자가 음전하를 띤 전자이면 n-형 반도체라 하며, 주된 전송자가 양전하를 띤 전공이면 p-형 반도체라 한다.

문헌[25, 26]에 따르면 GaAs의 일함수(work function,  $\Phi$ )는 4.71 eV이고 띠간격(bandgap,  $E_G$ )은 1.42 eV (300 K에서)인 것으로 보고되어 있다. 따라서 Fermi 준위는 다음과 같이 계산된다.

$$E_F = E_{vac} - \Phi = -\Phi = -4.71 \text{ eV}$$

여기서  $E_{vac}$ 은 진공에서 최대의 퍼텐셜장벽(potential barrier)의 점에 정의되어 있는 전자의 에너지로서 고체물리에서는 에너지의 기준점으로 취하기 때문에 0의 값으로 두고 계산한다. 따라서 순수한 GaAs의 Fermi 준위는 전도띠와 원자가띠의 중앙에 위치하므로 전도띠와 원자가띠의 준위는 각각 다음과 같이 계산된다.

$$E_C = E_F + E_G/2 = -4.71 + 1.42/2 = -4.0 \text{ eV}$$

$$E_V = E_C - E_G = -4.0 - 1.42 = -5.42 \text{ eV}$$

이 값들은 Memming 등[27]이 보고한 값과 거의 유사한 값을 보이고 있다.

지금까지 조사한 식각용액의 전위는 전해질의 전기화학에서 이용하는 에너지와 같이 기준점을 표준수소전극(normal hydrogen electrode)을 사용한 반면 GaAs의 띠 에너지 준위는 고상물리학에서 이용하는

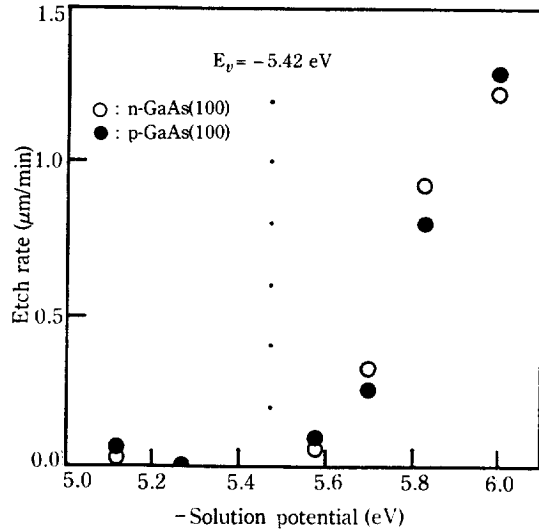


Fig. 9. The effect of the solution potential on the etching reaction of GaAs (100) at 293 K.

진공절대척도(vacuum absolute scale)를 기준으로 하여 표시하였다. 따라서 GaAs의 식각반응을 GaAs의 에너지 준위와 식각용액의 산화환원전위를 비교하여 설명하려면 이 두 에너지 전위가 동일한 기준점을 갖는 에너지 눈금으로 환산되어 표시되어야 한다. 전기화학에서 이용되는 표준수소전극의 에너지눈금이 0이면 진공절대척도에서는 -4.5 eV에 해당된다[28]. 이들 두 척도 간의 관계식은 그 계산 결과와 함께 Table 3에 수록하였다.

식각용액의 산화환원전위와 GaAs의 에너지 띠와의 관계를 관찰하기 위해 Table 1에 수록된 n-GaAs와 p-GaAs의 식각반응속도를 식각용액의 산화환원전위에 대해 도시하여 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 식각반응속도는 반응에 이용된 GaAs의 종류에 상관없이 식각용액의 산화환원전위가 GaAs의  $E_v$ 보다 높을 때에는 매우 낮다가  $E_v$  이하에서는 급격히 증가하며 용액의 전위가 감소함에 따라 식각속도는 증가하였다. 이는 반도체 중에 있는 전송자가 반응에 영향을 주기 때문에 생기는 결과로 식각속도는 GaAs의 원자가띠와 식각용액 전위의 함수로 표시됨을 알 수 있으며 반도체 식각용액의 계면에서 일어나는 전송자의 이동현상으로 설명할 수 있다.

반도체가 전해질에 침적되면 이들이 평형에 도달하기 위해 반도체에 있는 전자의 화학퍼텐셜(즉 Fermi 준위)이 용액전위와 같아져야 하며 이 때 반도체와 전해질간의 전기 화학퍼텐셜의 차 때문에 전하의 이동이

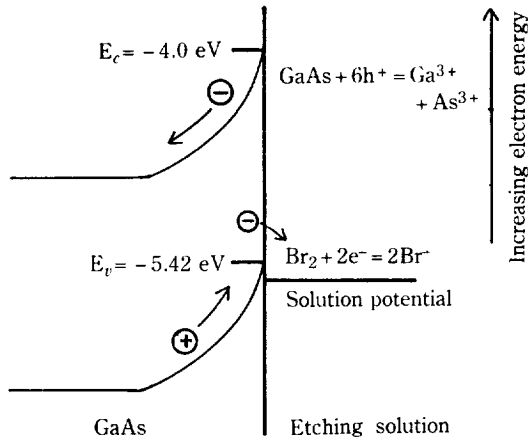


Fig. 10. The reaction mechanism of GaAs(100) etching in aqueous solution.

일어난다. 이 때 반도체 벌크(bulk)상의 에너지 구조는 Fermi 준위가 이동한 동량 만큼 이동하게 되나, 용액과의 계면에서는 전하보존의 법칙 때문에 띠전위가 전해질에 침적되기 전의 위치에 그대로 있기 때문에 벌크상에서의 띠 전위와 차이가 생겨 전도띠와 원자가띠가 굽어진다. 에너지띠가 표면을 향하여 위로 굽어져 있으면 표면에 형성된 전장 때문에 반도체 표면에 있는 전자는 벌크로 이동하게 되는 반면 전공은 벌크에서 반도체 표면으로 이동하게 된다. 반대로 띠가 아래로 굽어지면 전자는 표면으로 이동하고 전공은 벌크로 이동하게 된다. 실험결과에 따르면 식각용액의 산화환원전위가 GaAs의 원자가띠 보다 낮아질수록 식각속도가 급격히 증가하고 있음을 보이고 있다. 이는 GaAs가 원자가띠 보다 낮은 전위를 갖는 용액에 침적되면 띠가 표면에 대해 위로 굽혀지며, 용액전위와 GaAs의 원자가띠의 차가 클수록 띠의 굽어지는 정도가 증가하여 전공의 에너지차 때문에 반도체표면으로의 전공의 이동이 용이해진다. 따라서 GaAs의 표면에서는 이들 에너지의 차에 비례하여 전공의 농도가 증가한다. Gerisher와 Mindt[17]의 이론을 이용하면 이렇게 형성된 풍부한 전공은 Fig. 10에서 보인 바와 같이 GaAs의 표면원자를 높은 산화상태로 변화시켜  $Ga^{3+}$ 과  $As^{3+}$ 를 만든다. 이들은  $H_2O$ 의 해리에서 생성된  $(OH)^-$ 에 의해  $Ga_2O_3$ 와  $As_2O_3$ 로 되며 다시 HF와 반응하여 가용성 플루오화물(fluorite)을 만들어 제거된다. 따라서 용액의 산화환원전위와 반도체의 원자가띠의 전위간의 차이는 GaAs 격자로의 전공이동을 용이하게 하는 퍼텐셜로 생각되며, 이들 전위의 차이가 크면 클수록 퍼텐셜이 커져서 반도체 표면의 전공의 농도가 증가

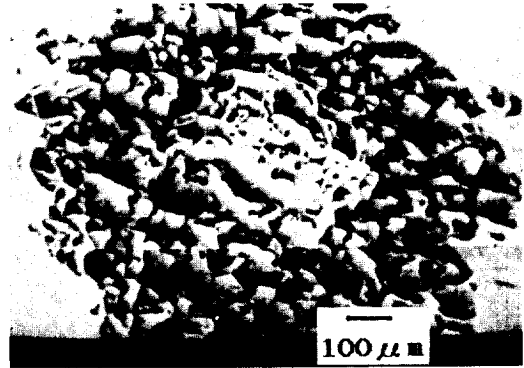


Fig. 11. Scanning electron microscopy of GaAs(100) etched in 0.1N  $I_2$ -47%HF- $H_2O$  using He/Ne laser.

하며 GaAs의 반응활성화에너지는 낮아져서 식각반응 속도는 증가하는 것으로 생각된다.  $FeCl_3$ 의 경우는 식각속도가 영으로 나타나는데 이는 식각용액과 GaAs의 계면에 형성된 이중층(double layer)이 수용액에서 양전하를 갖는 철이온을 밀어 내어 반응을 막기 때문으로 생각된다.

이 이론을 검증하기 위하여 산화환원전위가 진공절대 척도로 각각  $-4.84$  eV와  $-6.01$  eV인  $CuCl_2$ 와  $KMnO_4$ 를 산화제로 택하여 실험하였다[23].  $KMnO_4$ 의 산화환원전위는  $KBrO_3$ 와 거의 같은 값을 갖는 반면  $CuCl_2$ 의 전위는 GaAs의 원자가띠 보다 크기 때문에, 이 이론이 맞다면  $KMnO_4$ -HF- $H_2O$  혼합용액에서는 GaAs의 식각속도가  $KBrO_3$ 와 거의 같아야 하며  $CuCl_2$ 에서는  $I_2$ 와 거의 같은 낮은 식각속도를 보여야 한다. Fig. 9와 동일한 조건에서 p-GaAs를 0.1 N  $CuCl_2$ -47% HF- $H_2O$ 와 0.1 N  $KMnO_4$ -47%HF- $H_2O$ 에서 식각하여 식각속도를 측정된 결과  $0.032 \mu m/min$ 와  $1.352 \mu m/min$ 를 보였다. 이 결과를 Fig. 9와 비교해 보면  $KMnO_4$ 는  $KBrO_3$ 와 거의 같은 높은 속도를 보였으나  $CuCl_2$ 는 낮은 식각속도를 보임을 알 수 있었다. 이 결과는 앞에서 제시한 이론이 타당함을 증명하고 있으며, 따라서 이 에너지 모델을 이용하여 특정 반도체의 식각에서 필요한 최적 식각용액을 예견할 수 있다.

GaAs의 전송자가 식각반응에 주된 역할을 한다는 것을 확인하기 위해 레이저 광을 GaAs 표면에 조사하면서 식각반응시켜 그 반응성을 조사하였다. 파장이  $632.8$  nm인 He/Ne 레이저 광을 주변온도가  $293$  K로 일정한 조건에 있는 0.1 N  $I_2$ -47% HF- $H_2O$  혼합용액이 담긴 반응기 내의 GaAs 표면에 30분 동안 조사하여 그 반응성을 조사하였다. 그 결과 n-GaAs는 레이저



광에 민감한 반응을 보였으나 p-GaAs는 전혀 영향을 받지 않음을 관찰할 수 있었다. 또한 n-GaAs의 경우 Fig. 11에 보인 바와 같이 레이저가 조사된 부분의 식각속도가 다른 부분보다 훨씬 빠른 것을 알 수 있었다. 실제로 장시간 식각반응시킨 결과 시편에 레이저 광의 직경에 해당하는 크기의 구멍이 둥글게 돌림을 확인하였다.

반도체의 표면에 반도체 띠간격 보다 큰 에너지를 갖는 레이저 광을 조사하면 전자와 전공의 쌍이 생성된다. 만약 반도체가 n-형이고 그 반도체의 원자가띠와 전도띠 사이의 전위를 갖는 식각용액에 침전되어 있으면 반도체의 띠들은 표면을 향하여 위로 굽어진다. 이 때 레이저 광을 조사함으로써 생성된 전자와 전공의 쌍은 서로 분리되어 전자는 반도체의 벌크로 그리고 전공은 반도체의 표면에 남게 된다. 따라서 레이저 광 하에서는 표면의 전공농도가 급격히 증가하여 식각속도를 촉진시킨다. 한편 p-GaAs는 동일한 식각용액에서 반도체의 띠가 표면을 향하여 아래로 굽어지기 때문에 전공은 반도체 벌크로 확산해 들어가는 반면 전자가 반도체 표면에 모이게 된다. 이러한 이유로 p-형 반도체의 식각반응이 레이저 광의 조사에 아무런 영향을 받지 않는다고 생각된다. 따라서 GaAs의 레이저 식각 반응속도는 GaAs의 표면에 형성되는 전공의 농도에 따라 크게 달라짐을 알 수 있다.

## 5. 결 론

HF-산화제-H<sub>2</sub>O 식각용액계에서 산화제로 I<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, KIO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 및 KBrO<sub>3</sub> 수용액을 이용하여 275-313 K의 온도범위에서 산화제와 HF의 농도를 변화시키면서 GaAs(100)을 식각반응시켜 다음 결과를 얻었다.

1. 반응속도는 n-GaAs와 p-GaAs에 상관없이 거의 비슷한 속도를 보였다. 반응속도는 식각용액의 산화환원전위와 GaAs의 원자가띠 간의 차와 연관이 있음을 보였으며, 이들의 에너지차는 전공이동을 용이하게 하는 퍼텐셜로 생각된다. 이 퍼텐셜, 즉 용액의 산화환원전위와 GaAs의 원자가띠 간의 에너지차가 크면 클수록 반응활성화에너지는 감소하며 식각속도는 빨라짐을 보였다. 이 이론을 이용하면 특정 반도체의 식각반응에 가장 적합한 식각용액을 예견할 수 있다.

2. 파장이 632.8 nm인 He/Ne 레이저 광을 GaAs 표면에 조사하면서 0.1 N I<sub>2</sub>-47% HF-H<sub>2</sub>O 혼합용액에서 식각시킨 결과 n-GaAs의 식각속도는 크게 증가하였으

나 p-GaAs는 전혀 영향을 받지 않았다.

3. GaAs의 반응표면에 생성된 전공은 식각반응에서 중요한 역할을 하였다. 전공은 GaAs의 표면원자를 높은 산화상태로 변화시켜 Ga<sup>+3</sup>와 As<sup>+3</sup>을 만들고, (OH)<sup>-</sup>에 의해 산화되어 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 되며 이들 산화물은 HF와 반응하여 가용성 성분으로 제거된다. 표면 전공의 농도가 증가하면 할수록 식각반응속도는 증가하는 것을 알 수 있었다.

4. KIO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 및 KBrO<sub>3</sub>를 산화제로 이용한 경우 얻어진 식각각도는 하한절단이 거의 없는 이방성식각을 얻을 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비지원(KOSEF 891-1002-020-1)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. Elliot D.J.: "Integrated Circuit Fabrication Technology", McGraw-Hill, NY, 245-259 (1980).
2. Sawin, H.H.: *Solid State Technol.*, April, 211 (1985).
3. Downey, D.F., Bottoms, W.R. and Hanley, P.R.: *Solid State Technol.*, Feb., 121 (1981).
4. Booinger, D., Iiga, S. and Matsumoto, O.: *Solid State Technol.*, May, 111 (1984).
5. Booinger, D., Iiga, S. and Matsumoto, O.: *Solid State Technol.*, June, 167 (1984).
6. Frieser, R.G., Montillo, F.J., Zingerman, N.B., Chu, W.K. and Mader, S.R.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**(11), 2238 (1983).
7. Oehrlein, G.S., Tromp, R.M., Tsang, J.C., Lee, Y.H. and Petrillo, E.J.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**(6), 1442 (1985).
8. Vossen, J.L. and Werner, K.: "Thin Film Process", Academic Press, 401-496 (1978).
9. Adachi, S. and Oe, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**(12), 2427 (1983).
10. Dymont, J.C. and Rozgonyi, G.A.: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1346 (1971).
11. Mori, Y. and Watanabe, N.: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1510 (1978).
12. O'Commor, J.M., Dvorsky, E.F., Hier, H.S. and Reif, W.P.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**(1), 190 (1988).
13. Huo, D.T.C., Yan, M.F., Wynn, J.D. and Wilt, D.P.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(10), 3094 (1989).
14. Majima, H.M.: *Met. Trans. B.*, **11B**, 209 (1980).

15. Valverde, N. and Wagner, C.: *Ber Bunsen-Gesellschaft*, **80**, 330 (1976).
16. Leblanc, S.E. and Fogler, H.S.: Proceedings of 3rd World Congr. of Chem. Eng., Vol. IV, 385 (1986).
17. Gerischu, H. and Mindt, W.: *Electrochem. Acta*, **13**, 1329 (1968).
18. van de Ven, J., van den Meerakker, J.E.A.M. and Kelly, J.J.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**(12), 3020 (1985).
19. Kelly, J.J., van de Ven, J. and van den Meerakker, J.E.A.M.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**(12), 3026 (1985).
20. Decker, F., Pettinger, B. and Gerischer, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**(6), 1336 (1983).
21. Kelly, J.J. and Noyen, P.H.L.: *Electrochimica Acta*, **29**(5), 589 (1984).
22. Schimmel, D.G. and Elind, M.J.: *J. Electrochem. Soc.*, **125**(1), 152 (1978).
23. Rao, C.N.R., Narasimhan, P.T., George, M.V. and Mahanty, J.: *A Handbook of Chemistry and Physics*, 3rd ed., Affiliated East-West Press PVT LTD, New Delhi-Madras, 175 (1976).
24. Pierret, R.F. and Neudeck, G.W.: "Modular Series on Solid State Devices: I. Semiconductor Fundamental", Addison-Wesley Publishing Co., Chapter 2 (1985).
25. Weast, R.C. and Astle, M.J.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60th ed., CRC Press, E-82 (1979).
26. Willardson, R.K. and Beer, A.C.: "Semiconductors & Semimetals: II. Physics of III-V Compounds", Academic Press, NY, 275 (1966).
27. Memming, R.: *J. Electrochem. Soc.*, **125**(1), 117 (1978).
28. Morrison, S.R.: "Electrochemistry of Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, NY, (1980).
29. Sangwal, K.: "Etching of Crystals", Elsevier Sci. Publishing Co., NY (1987).