

## The study of evaluating surface characteristics and effect of thermal annealing process for AlN single crystal grown by PVT method

Hyo Sang Kang, Suk Hyun Kang, Cheol Woo Park, Jae Hwa Park, Hyun Mi Kim, Jung Hun Lee, Hee Ae Lee, Joo Hyung Lee, Seung Min Kang\* and Kwang Bo Shim<sup>†</sup>

*Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea*

*\*International Graduate School of Design Convergence, Hanseo University, Seosan 31962, Korea*

(Received June 12, 2017)

(Revised June 21, 2017)

(Accepted June 22, 2017)

**Abstract** To evaluate surface characteristics and improve crystalline quality of AlN single crystal grown by physical vapor transport (PVT) method, wet chemical etching process using KOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mixture in a low temperature condition and thermal annealing process was proceeded respectively. Conventional etching process using strong base etchant at a high temperature (above 300°C) had formed over etching phenomenon according to crystalline quality of materials. When it occurred to over etching phenomenon, it had a low reliability of dislocation density because it cannot show correct number of etch pits per estimated area. Therefore, it was proceeded to etching process in a low temperature (below 100°C) using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidizer in KOH aqueous solution and to be determined optimum etching condition and dislocation density via scanning electron microscope (SEM). For improving crystalline quality of AlN single crystal, thermal annealing process was proceeded. When compared with specimens as-prepared and as-annealed, full width at half maximum (FWHM) of the specimen as-annealed was decreased exponentially, and we analyzed the mechanism of this process via double crystal X-ray diffraction (DC-XRD).

**Key words** Aluminum nitride, Wet chemical etching, Thermal annealing process

## PVT법으로 성장된 AlN 단결정의 표면 특성 평가 및 고온 어닐링 공정의 효과에 대한 연구

강효상, 강석현, 박철우, 박재화, 김현미, 이정훈, 이희애, 이주형, 강승민\*, 심광보<sup>†</sup>

한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

\*한서대학교 국제디자인융합전문대학원, 서산, 31962

(2017년 6월 12일 접수)

(2017년 6월 21일 심사완료)

(2017년 6월 22일 게재확정)

**요약** PVT법으로 성장된 AlN 단결정의 표면 특성 및 결정성을 신뢰성 있게 평가하기 위해 KOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 혼합액을 이용한 화학적 습식 에칭을 통하여 AlN 단결정의 결함을 분석하였고, 고온 어닐링 공정을 통해 단결정의 결정성 변화를 관찰하였다. 300°C 이상의 고온에서 강 염기성의 etchant를 사용하는 기존 에칭 방법에서는 재료의 결정성에 따라 쉽게 over etching이 일어난다. Over etching이 일어날 경우 면적당 정확한 에치 핏의 개수를 알 수 없기 때문에 전위 밀도의 신뢰성이 매우 떨어진다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 KOH 수용액에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 산화제로 사용하여 100°C 이하의 저온에서 에칭을 성공하였으며, 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)을 통해 에치 핏을 관찰하여 최적 에칭 조건 및 전위 밀도를 확인할 수 있었다. 또한, 성장된 AlN 단결정에 고온 어닐링 공정을 적용한 후, DC-XRD(double crystal X-ray diffraction)를 이용하여 결정성을 평가한 결과, 고온 어닐링 공정 후 FWHM(full width at half maximum) 값이 급격히 감소되는 것을 확인하였으며 이에 대한 메커니즘을 분석하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

## 1. 서 론

Aluminum nitride(AIN)은 약 6.0 eV의 넓은 밴드갭과, 높은 열 안정성 그리고 높은 열 전도성을 가지고 있는 반도체 소자이다[1]. AIN은 300 MPa의 굴곡강도를 가지며 열전도도가 170~200 W/mK로 알루미나( $Al_2O_3$ )에 비해 약 10배 높으며 열팽창 계수가 4.2 ppm/°C로 실리콘과 유사한 소재이다. 이러한 독특한 특성 때문에 AIN은 AlGaN 기반의 자외선 광전자 기기(UV-optoelectronic devices) 및 레이저 다이오드(LD), 발광 다이오드(LED) 소자에 이용되고 있다[2, 3]. 최근에, 의료분야와 환경 분야에서 UV-curing, 표면 살균 및 공기 정화용 기기로 주목 받으면서 그 수요가 급격하게 증가하고 있다[4, 5].

AIN 단결정은 주로 PVT법을 이용하여 성장시키는데, 성장 과정에서 성장로의 온도구배 차이와 외부에서 혼입되는 불순물들의 영향으로 격자상수 차이가 발생하며 결과적으로 성장된 AIN 단결정 내부에 전위(dislocation)를 포함한 결함(defects) 등이 존재하게 된다. 이러한 결정 결함들은 전자와 정공의 재결합과정에서 발광을 감소시키는 원인이 되기 때문에 device 적용 시 발광 효율에 직접적인 영향을 미치게 되며, 따라서 device에 대한 최대한의 효율을 얻기 위해서는 결정 결함을 최소화 해야 하므로, 이에 대한 평가와 결함의 형성에 대한 이해가 필요하다.

III-nitride 단결정의 표면 특성 및 결정성을 평가하기 위한 대표적인 방법으로는 화학적 습식 에칭 및 X-ray rocking curve(XRC)이 사용된다[3]. 기존의 전통적인 화학적 습식 에칭 방법으로는 고온(300~350°C)에서 수용액 상의 etchant 또는 molten salts(KOH/NaOH)를 이용하여 에칭을 실시한다[6-9]. 이러한 에칭 방법은 짧은 시간 내에 공정을 할 수 있다는 장점이 있지만, 고온에서 강 염기성의 물질로 에칭을 진행하기 때문에 정확한 조정이 어렵고 상온으로 냉각되었을 때 흰색의 침전물들이 관찰되며 세척 공정이 까다롭다. 특히, 결함이 많고 결정성이 낮은 재료의 경우 over etching 현상이 매우 쉽게 일어나며 신뢰성있는 전위 밀도를 구할 수 없다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 저온(100°C 이하) 에칭 공정이 요구된다[10].

한편, 성장후 단결정의 내부결함들을 제어하기 위한 post-treatment 로써 고온 어닐링 공정이 주로 사용되고 있다[11]. AIN에 관한 고온 어닐링 공정은 주로 이중 기관에 AIN buffer layer를 2  $\mu$ m 가량 증착시킨 후 비활성 가스의 분위기에서 1000°C 이상의 열을 일정시간 동안 가하여 증착된 AIN buffer layer의 원자 재배열을 통해 내부 및 표면의 결함을 감소시켜 결정성을 향상시키는 연구가 많이 진행되어왔다[12, 13]. 본 연구에서는 PVT법으로 성장된 AIN 단결정의 표면 특성 평

가를 하기 위해 KOH 수용액에  $H_2O_2$ 를 산화제로 첨가하여 저온에서 화학적 에칭을 수행하였고, 또한, AIN 단결정의 결정성을 향상시키기 위해 가공된 bulk-AIN 단결정 웨이퍼에 고온 어닐링 공정을 적용하였으며 이에 대한 결과 및 메커니즘을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

측정용 AIN 단결정은 (주)세라컴에서 PVT법을 이용하여 미소 크기의(1~3 mm) AIN 단결정을 종자 결정으로 사용하여 도가니 상부에 부착한 후, 순도 99.95% 이상의 AIN 분말을 1950~2150°C, 질소 분위기 하에서 1~500 torr의 압력을 120시간 동안 유지하며 성장시켰다[14]. 성장된 AIN 단결정은 MWS(multi wire saw)를 이용하여 성장 방향에 수직 단면으로 cutting한 후 표면의 impurity 및 damaged layer를 제거하기 위해 표면 가공을 진행하였고, 최적 가공 조건을 Table 1에 나타내었다. 가공 이후 성장된 AIN 단결정의 성장 방향을 확인하기 위해 Laue X-선 회절 패턴(GENIV Laue Turnkey System, Phonic Science, USA)을 측정하였으며, 단결정 내부의 결함 및 표면 특성을 평가하기 위하여 KOH/ $H_2O_2$ : 1 wt%/10 wt%, 80°C의 조건 하에서 에칭을 실시 후 Al-polar face를 관찰하였다. KOH와  $H_2O_2$ 를 혼합하는 과정에서 반응열이 상온에서 120°C까지 증가하기 때문에 이중 자켓 반응 조를 이용하여 KOH 수용액을 4°C  $H_2O$ 를 이용하여 냉각 시키면서  $H_2O_2$ 를 2초 간격으로 dropping했다. 혼합된 KOH/ $H_2O_2$  수용액을 니켈 도가니에 넣고 heating mantle를 이용하여 80°C까지 승온시킨 후 2~6분간 2분 간격으로 에칭을 실시하였다. 에칭 후 표면 형상을 주사전자현미경(SEM-Jeol, JSM-5900LV, Japan)으로 관찰하였으며, 또한, 성장된 AIN 단결정을 1200°C, 5 hrs, 760 torr, in  $N_2$  atmosphere 조건에서 고온 어닐링 공정을 진행한 후 AFM(PSIA, XE-100, Korea)을 이용하여 고온 어닐링 공정 전 후 시편의 표면 형상을 관찰하였고, DC-XRD(PANalytical, X'Pert PRO, Netherlands)를 이용하여 XRC를 각각 측정 후 비교 분석하였다.

Table 1  
The optimum condition of polishing process

Slurry type	Particle size ( $\mu$ m)	Pressure (MPa)	Time (min)	RPM
Diamond (MP)	6	0.040	60	30
	3	0.030		32
	1	0.015		34
	0.5	0.006		36
Silica (CMP)	0.04	0.003		30

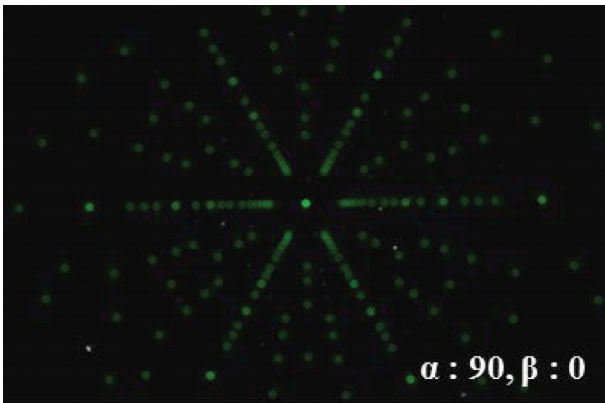


Fig. 1. Laue X-ray diffraction pattern to c-axis of AlN single crystal wafer grown by PVT method.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 성장된 AlN 단결정의 성장 방향을 확인하기 위해 PVT법으로 성장된 AlN 단결정을 성장 방향에 수직한 방향으로 절단 및 연마한 후, Laue X-선 회절 패턴을 분석한 결과이다. 측정된 회절 패턴을 분석한 결과 AlN 단결정이 6-fold symmetry를 보여주는 C축 <0001> 방향으로 성장하였음을 확인 할 수 있다.

Fig. 2는 AlN 단결정의 Al-polar face를 80°C에서 KOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1 wt%/10 wt% 혼합액을 이용하여 에칭 후 전자주사현미경으로 형상을 관찰한 사진이다. N-polar face의 경우 hillock 형태의 에칭 핏이 생성이 되는데, Al-polar face와 같은 조건에서 에칭을 진행 했을 때, 수

산화 이온(OH<sup>-</sup>)에 의해 N 원자의 dangling bond가 Al 원자의 dangling bond 보다 쉽게 떨어져 나가기 때문에 일반적으로 EPD를 계산할 때는 Al-polar face를 에칭하여 EPD를 계산한다[7]. 에칭 시간이 2분 일 때(Fig. 2(a)) 약 5 μm의 에칭 핏이 생성되기 시작했다. 에칭 시간을 4분(Fig. 2(b))으로 증가시켰을 때 AlN 단결정 내부의 결함들로부터 약 4~5 μm의 에칭 핏 들이 동시다발적으로 표면에 형성 되었고, 부분적으로 약 2~3 μm의 에칭 핏 들이 생성되기 시작했다[15]. 마지막으로 6분(Fig. 2(c)) 동안 에칭을 진행하였을 때, 인근 에칭 핏 끼리 합쳐지는 merging 현상이 관찰 되었다. 공정 초반 약 4분 동안에는 시간이 증가함에 따라 에칭 핏이 표면에 가까운 전위를 따라서 생성이 되며, 전위 주변 부분까지 수산화 이온에 의해 damage를 받기 때문에 에칭 핏의 개수가 증가하며 EPD 또한 증가한다. 그러나 약 6분 이후, 초반에 발생된 독립적인 에칭 핏 들이 이웃한 에칭 핏과 합쳐지면서 하나의 큰 에칭 핏을 형성하기 때문에 EPD가 다시 감소하는 현상이 발생한다[7]. Zhang et al.의 연구결과에 비추어 보았을 때, merging 현상이 일어나는 이유는 에칭되는 AlN 단결정의 Al-polar face가 에칭이 되면서 metal 수산화물이 떨어져 나오게 되며 이 때, 표면은 N-termination으로 전환 되어진다. N-terminated surface의 경우 etchant에서 발생한 수산화 이온에 대한 저항성이 생기기 때문에 그에 따른 분극 현상이 일어난다. 따라서 에칭 시간이 길어질수록 에칭 핏이 크고 흐릿하게 보이게 되며 전위 밀도의 신뢰성이 떨어지게 된다[7-9].

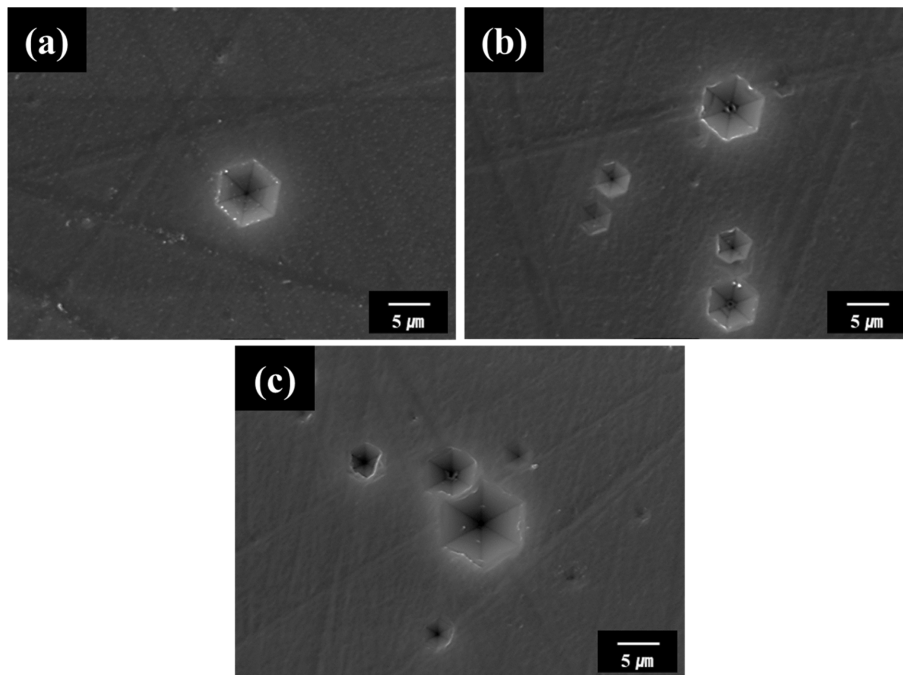


Fig. 2. SEM images of AlN surface etched in KOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 80°C at different times; (a) 2 min, (b) 4 min, (c) 6 min.

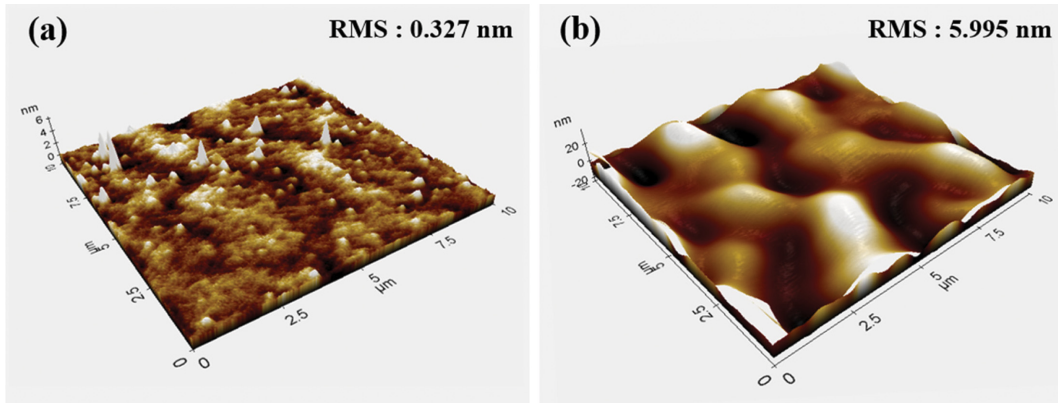


Fig. 3. AFM images of AlN crystal surface (a) as-polished and (b) as-annealed.

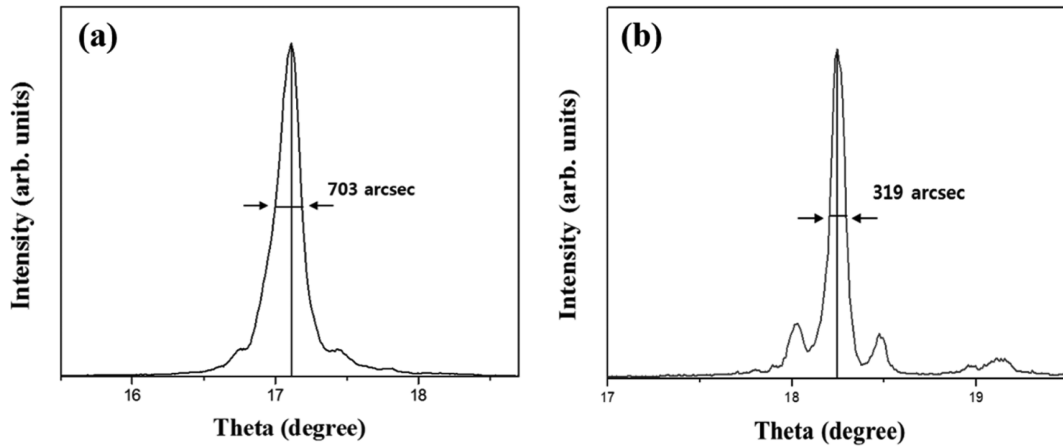


Fig. 4. X-ray diffraction rocking curves of AlN crystals grown by PVT (a) as-polished and (b) as-annealed.

Fig. 3는 (a) as-polished 및 (b) as-annealed Al-polar face의 표면 형상을 비교한 AFM images이다. AFM 측정 결과, 고온 어닐링 공정 후 RMS(root mean square) 값이 18배 이상 증가하였고, 열분해에 의한 에치 핏이 생성되지 않았음을 확인하였다. 이는 고온 어닐링 과정 동안 결정 내부의 원자 재배열과 동시에 표면의 미소한 결정립들이 성장 및 merging 되어 RMS 값이 증가한 것으로 보이며, 질소 분위기 하의 고온 열처리를 통하여 Al-polar face의 열분해를 성공적으로 억제하였다는 것을 알 수 있다[11, 16].

고온 어닐링 공정의 효과를 확인하기 위해 각 AlN 단결정 시편의 (0002)면을 DC-XRD를 이용하여 FWHM을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 측정결과 as-polished 시편은 703 arcsec, as-annealed 시편은 319 arcsec의 FWHM 값을 나타냈다. 즉, 고온 어닐링 공정 후 FWHM 값이 절반 이하로 감소하였으며, 또한 (0002)면 peak의 위치가 약  $1^\circ$  정도 shift 되었음을 알 수 있다. 이는 고온 어닐링 과정 중에 AlN 단결정 성장 시 왜곡된 격자들의 재배열이 일어나게 되는데, 이로 인해 결정 내부의 응력이 완화됨과 동시에 통과 전위(TDs, threading dislocations)

가 줄어 들면서 결정성이 향상되어 peak가 sharp해지기 때문이다[11]. 또한, Bragg's law( $n\lambda = 2d\sin\theta$ )를 통해 분석한 결과, 단결정 내부의 통과 전위가 감소함과 동시에 lattice parameter가 감소하면서  $\theta$  값이 증가되어 peak가 (0002)면 방향으로 shift 된 것으로 보인다. 한편, 고온 어닐링 공정 후  $18^\circ$ 와  $18.5^\circ$ 에서 shoulder현상이 나타났는데 이는 시편이 고온에서 열처리가 되면서 결정내의 Al과 N원자들의 치밀화로 인해 성장 시 혼입된 불순물(carbon, oxygen계열의 혼합물) 등이 시편의 내부에서 표면으로 밀어내어질 때 완전히 제거되지 못하여 부분적인 격자 왜곡(lattice distortion)을 발생시켜 side peak가 발생된 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PVT법으로 성장된 AlN 단결정의 고온 어닐링 공정을 통한 효과와 저온에서의 화학적 습식 에칭을 통해 AlN 단결정의 결정성 및 표면 특성을 분석하였다. 먼저, 저온에서의 화학적 습식 에칭을 통해 에칭

시간에 따른 에치 핏의 변화를 전자주사현미경을 통해 관찰한 결과 merging 현상이 일어나지 않는 최적 에칭 조건(KOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1 wt%/10 wt%, 80°C, 4 min)을 확인할 수 있었으며, 최적화된 에칭 조건을 토대로 관찰된 에치 핏을 6-fold symmetry 규격에 적용 및 mapping하여 신뢰성 있는 전위밀도 값을 얻을 수 있었다. 측정된 전위 밀도 값은  $8.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 으로, (주)세라콤에서 성장시킨 AlN 단결정이 매우 우수한 단결정임을 확인하였다. 또한, 고온 어닐링 공정 전 후의 (0002)면에 대한 XRC 측정 및 비교 분석 결과, 시편의 FWHM 값이 고온 어닐링 공정 후 약 300 arcsec 이상 감소 한다는 것을 알 수 있었다. 이는 결정내의 lattice parameter 및 내부 전위의 감소를 통해 결정성 향상되었음을 반증한다.

## 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 주관하는 전략적 핵심 소재 기술개발사업(과제번호: 10043791)의 지원으로 인해 이루어졌습니다.

## References

- [ 1 ] M. Bickermann, S. Schmidt, B.M. Epelbaum, P. Heilmann, S. Nagata and A. Winnacker, "Wet KOH etching of freestanding AlN single crystals", *J. Cryst. Growth* 300 (2007) 299.
- [ 2 ] M. Miyanaga, N. Mizuhara, S. Fujiwara, M. Shimazu, H. Nakahata and T. Kawase, "Evaluation of AlN single crystal grown by sublimation method", *J. Cryst. Growth* 300 (2007) 45.
- [ 3 ] Yu.N. Makarov, O.V. Avdeev, I.S. Barash, D.S. Bazarevskiy, T.Yu. Chemekova, E.N. Mokhov, S.S. Nagalyuk, A.D. Roenkov, A.S. Segal, Yu.A. Vodakov, M.G. Ramm, S. Davis, G. Huminic and H. Helava, "Experimental and theoretical analysis of sublimation growth of AlN bulk crystals", *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 881.
- [ 4 ] R. Collazo, S. Mita, J. Xie, A. Rice, J. Tweedie, R. Dalmau, B. Moody, R. Schlessler, R. Kirste, A. Hoffmann and Z. Sitar, "265 nm light emitting diodes on AlN single crystal substrates: growth and characterization", *J. Opt. Sci. America CLEO* (2011) 1.
- [ 5 ] P. Cyril, F. Shinya, I. Tetsuhiko, F. Takehiko, K. Myunghee, N. Yosuke, H. Akira, I. Masamichi, I. Motoaki, K. Satoshi, A. Isamu and A. Hiroshi, "Development of high efficiency 255~355 nm AlGaIn-based light-emitting diodes", *J. Phys. Status Solidi A* 208 (2011) 1594.
- [ 6 ] D.K. Oh, B.G. Choi, S.K. Kang, S.Y. Kim, S.A. Kim, S.K. Lee and K.B. Shim, "Surface morphology variation during wet etching of GaN epilayer grown by HVPE", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 261.
- [ 7 ] D. Zhuang, J.H. Edgar, B. Strojek, J. Chaudhuri and Z. Rek, "Defect-selective etching of bulk AlN single crystals in molten KOH/NaOH eutectic alloy", *J. Cryst. Growth* 262 (2004) 89.
- [ 8 ] J.L. Weyher, P.D. Brown, J.L. Rouviere, T. Wosinski, A.R.A. Zauner and I. Grzegory, "Recent advances in defect-selective etching of GaN", *J. Cryst. Growth* 210 (2000) 151.
- [ 9 ] J.H. Park, Y.P. Hong, C.W. Park, H.M. Kim, D.K. Oh, B.G. Choi, S.K. Lee and K.B. Shim, "The molten KOH/NaOH wet chemical etching of HVPE-grown GaN", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 135.
- [ 10 ] W. Guo, J. Xie, C. Akoula, S. Mita, A. Rice, J. Tweedie, I. Bryan, R. Collazo and Z. Sitar, "Comparative study of etching high crystalline quality AlN and GaN", *J. Cryst. Growth* 366 (2013) 20.
- [ 11 ] B. Liu, J. Gao, K.M. Wu and C. Liu, "Preparation and rapid thermal annealing of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy", *J. Solid State Communications* 149 (2009) 715.
- [ 12 ] G. Stephan, T. Robert, E. Kenneth, A. Glen, B. Sandra, J. Grandusky, A. Joseph and J. Leo, "The progress of AlN bulk growth and epitaxy for electronic applications", *J. phys. Status Solidi A* 206 (2009) 1153.
- [ 13 ] W. Ying, J. Peng, L. Peng, L. Wei, L. Bin, L. Fang and W. Guo, "Effect of high-temperature annealing on AlN thin film grown by metalorganic chemical vapor deposition", *J. Chin. Phys. B* 23 (2014) 087810.
- [ 14 ] S.M. Kang, "A study on the growth of AlN single crystals", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 279.
- [ 15 ] S.M. Kang, "A study on growing of bulk AlN single crystals grown having a (011) growth face of by PVT method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 25 (2015) 32.
- [ 16 ] H. Miyake, C. Hung Lin, K. Tokoro and K. Hiramatsu, "Preparation of high-quality AlN on sapphire by high-temperature face-to-face annealing", *J. Cryst. Growth* 456 (2016) 155.