

Wet chemical etching of molten KOH/NaOH eutectic alloy to evaluate AlN single crystal

Cheol Woo Park, Jae Hwa Park, Yoon Pyo Hong, Dong Keun Oh, Bong Geun Choi, Seong Kuk Lee* and Kwang Bo Shim†

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**UNIMO Photron, Seoul 137-063 Korea*

(Received October 2, 2014)

(Revised October 14, 2014)

(Accepted October 24, 2014)

Abstract We investigated the optimal etching conditions and properties of the surface change due to molten KOH/NaOH chemical wet etching using an AlN wafer which has been put to practical use in the present study. Results were observed using a scanning electron microscope after 5 minutes etching at 350°C, was found to have a surface form of the respective other Al-face, the N-face. In particular, etch-pit in the form of a hexagon, which is observed in the Al-face appeared, it was calculated at $2 \times 10^6/\text{cm}^2 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ dislocation density. In the case of N-face, lattice defects in the form of the hexagonal pyramids is formed. It was discovered that in order to observe the orientation of the wafer, which corresponds to the C-axis direction of the resulting hexagonal AlN which was analyzed using XRD (0002) and is a state of being oriented in the (0004) plane. The Radius of curvature of AlN wafer was 1.6~17 m measured by DC-XRD rocking curve position.

Key words AlN, Radius curvature, KOH/NaOH, Etching, Wet etching, Etch pit

AlN 단결정의 품질평가를 위한 molten KOH/NaOH eutectic alloy의 화학적 습식에칭

박철우, 홍윤표, 박재화, 오동근, 최봉근, 이성국*, 심광보†

한양대학교, 신소재공학과, 서울, 133-791

*유니모포트론, 서울, 137-063

(2014년 10월 2일 접수)

(2014년 10월 14일 심사완료)

(2014년 10월 24일 게재확정)

요약 본 연구에서는 상용화되는 AlN 웨이퍼(wafer)를 이용하여 molten KOH/NaOH 화학적 습식 에칭(Wet Chemical Etching)에 따른 표면변화 특성 및 최적의 에칭 조건을 조사하였다. AlN 웨이퍼를 350°C에서 5분간 에칭 시 Al-face, N-face는 서로 다른 관찰되었다. 특히, Al-face는 에치핏의 형상을 파악하여 결함특성을 관찰하였고, 이로부터 결함 밀도를 계산하여 $2 \times 10^6/\text{cm}^2 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ 의 결과를 얻었다. N-face의 경우 육각 뿔(hexagonal pyramids) 형태의 격자결함이 형성되었다. 또한 AlN 웨이퍼의 성장 시 배향을 관찰하기 위해 XRD(X-Ray Diffraction, Rigaku, JAPAN)를 이용하여 분석한 결과 육방정 AlN의 C축 방향에 해당되는 (0002) 및 (0004) 면으로 배향된 상태임을 알 수 있었고, DC-XRD(Double Crystal X-ray Diffraction, Bruker, Germany)를 이용하여 rocking curve의 위치에 따라 곡률 반경을 측정했을 때 1.6~17 m의 곡률을 가지고 있는 것으로 나타났다.

†Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

1. 서 론

Aluminum nitride(AIN)는 상온에서 6.2 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 직접 천이형 화합물 반도체로, 청색 및 자외선 발광소자용 재료이며, 기존의 화합물 반도체(ZnS, InP, GaAs 등)에 비해 높은 열전도율, 전기절연성, 열팽창계수, 우수한 내식성 등의 특성을 갖기 때문에 광 반도체 분야에 있어서 방열문제를 해결할 수 있는 기관재료로서의 응용성이 크게 기대되고 있다[1]. 실제로 AIN은 UV-LED(ultraviolet light emitting diodes) 또는 HEMT(high electron mobility transistors) 소자용 웨이퍼 등 다양한 분야에 응용되어 그 수요가 급격히 증가하고 있으나[2], AIN 단결정 성장 시 온도구배나 격자상수의 차이에 의해 전위(dislocation)나 적층결함(stacking fault) 등이 존재하게 된다. 이러한 결정 결함들은 전자와 정공의 재결합과정(electron-hole recombination process)에서 비발광 중심(nonradiative center)로 작용하기 때문에 device 적용 시 효율에 결정적인 영향을 미치게 된다[3]. 그러므로 AIN의 보다 나은 응용을 위해서는 결정 결함에 대한 평가기술과 결함의 형성 메커니즘 등에 대한 이해가 필요하다. 특히, 결함의 정량적 평가 기술의 개발은 AIN의 상용화에 중요한 핵심요소 중 하나이다.

AIN 단결정의 결함을 분석함에 있어 주로 TEM(transmission electron microscopy), AFM(atomic force microscopy), 그리고 화학적 습식 에칭 등이 사용된다. AFM의 경우, 정밀한 시편표면의 사전 처리가 필요하며, 측정방법이 매우 어렵다는 단점을 가지고 있고, TEM의 경우, 좁은 영역 관찰로 인해 전위 수를 관찰하기 어렵고, 정확성이 떨어진다는 단점과 이 과정 역시 아주 복잡하고 정밀한 시편 제작이 요구된다는 문제점을 가지고 있다[4]. 하지만 화학적 습식 에칭은 비용이 적게 들고, 측정 방법이 간단하며, 샘플형태의 제약을 받지 않고, 그리고, 데이터 습득이 매우 빠르다는 장점을 가지고 있다[4]. 에칭 공정에 의해서 형성된 표면 격자결함들은(etch pits) 전위가 존재하는 위치에서 나타나므로, 격자결함 밀도(EPD, Etch Pit Density) 측정에 의해서 샘플 내 신뢰도 있는 전위밀도 측정이 가능하다[5].

AIN 단결정 기판을 활용하여 표면특성을 평가하기 위해 NaOH와 KOH 수용액을 이용하여 화학적 습식 에칭을 하였다. 본 연구는 승화법에 의해서 대구경 AIN 단결정 기판을 개발하는 연구를 진행함에 있어서, 에칭을 통해서 Al-face 및 N-face의 결정구조의 특성과 에치핏을 통한 결함밀도를 분석하고자 한다. 또한, AIN 단결정 기판의 배향특성을 관찰하고자 XRD를 이용해 결정 구조를 확인하고, DC-XRD의 Rocking curve 측정을 통해 결정품질을 평가하고, 주사전자현미경을 이용하여 molten NaOH-KOH etching에 의한 Al-polarity, N-polarity 특

성을 관찰하였고, 격자결함밀도를 분석하기 위해 최적의 에칭 조건을 찾아 측정하였다.

2. 실험

본 연구를 위해서 사용된 상용화 된(Crystal-N, 독일) 직경 25.4 mm, 두께 745 μm 의 AIN 웨이퍼를 이용하여 실험하였다.

AIN 단결정의 결정 배향을 관찰하기 위해 XRD를 $\lambda = 1.542(\text{Cu K}\alpha)$ 를 사용하여 $20^\circ \sim 80^\circ$ 영역에서 측정하였다. 또한 곡률반경을 분석하기 위해 AIN 웨이퍼의 A(좌), B(우), C(중앙), D(상), E(하) 다섯 위치를 DC-XRD의 rocking curve를 측정하여 곡률반경을 계산하였다.

AIN의 분극특성을 관찰하기 위해 Ni 도가니 안에 NaOH와 KOH를 각각 51.5와 48.5 mol%를 혼합하여 350°C 로 가열하여 용융 시킨 후 AIN 웨이퍼 표면의 불순물을 제거하기 위하여 아세톤, 에탄올, 정제수 순으로 각각 5분씩 초음파 세척기를 이용하여 사전처리 후, 2~8분 동안 에칭하여 Al-face와 N-face 표면을 주사전자현미경을 이용해 표면 형태 변화를 관찰하고 격자결함밀도(Etch Pit Density, EPD)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 연구를 위해서 사용한 상용화 된(Crystal-N, 독일) 직경 25.4 mm, 두께 745 μm 의 AIN 웨이퍼는 PVT 법을 이용해 SiC 기판 위에 이중 성장하여 AIN을 성장시킨 후 이를 종자결정을 이용하여 AIN 단결정을 재 성장 하는 방법으로 만들어졌다[6].

AIN 웨이퍼의 결정 구조를 확인하기 위해 XRD 패턴

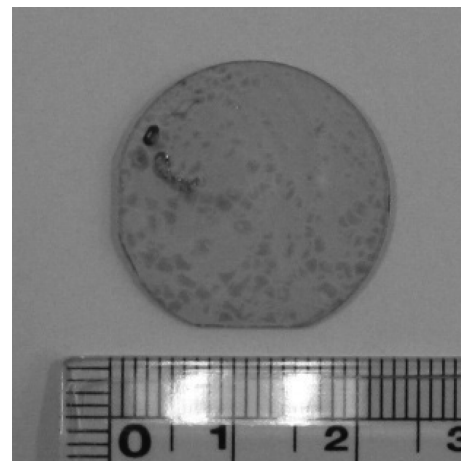


Fig. 1. AIN wafer that has been purchased by the company of crystal-N (Dia. 25.4 mm, Thickness 740 μm).

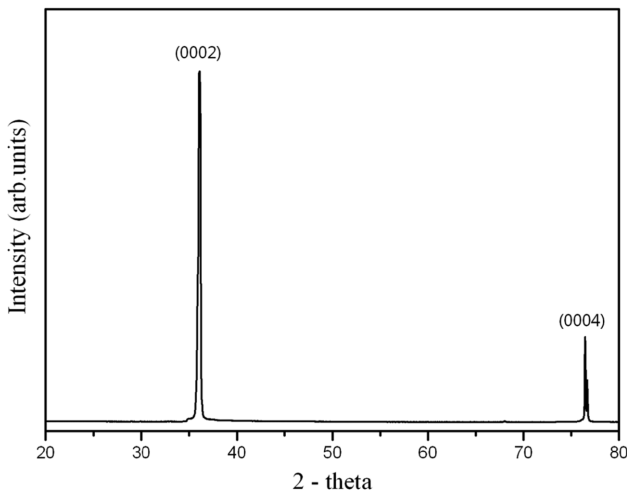


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of AlN wafer that has been purchased by the company of crystal-N.

측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. AlN 웨이퍼의 XRD 피크들은 2θ 값이 36.14° 와 76.47° 위치에서 나타났으며 이들 피크들은 각각 육방정 AlN의 C축 방향에 해당되는 (0002) 및 (0004) 면으로부터의 회절에 의한 것으로, JCPDS card data(JCPDS card number = 25-1133)와 일치하는 것으로 보았을 때 C축 방향으로 배향된 상태를 알 수 있었다.

Fig. 3은 AlN 웨이퍼의 곡률반경을 알아 보기 위해 AlN 웨이퍼의 중심부(A)를 기준으로 6 mm 간격으로 A(좌), B(우), C(중앙), D(상), E(하) 각각에서 측정한 DC-XRD rocking curve 결과이다. rocking curve 그래프에서 전체적으로 일치하는 점이 보이지 않았고, 피크들이 약간 넓게 퍼져 있는 것도 확인되었다. 또한, 피크들이 좌우로 조금씩 이동된 모습도 볼 수 있었다. 이것은 기저면에 경사가 있다는 것을 나타내며, 인접한 입자가 서로 low-

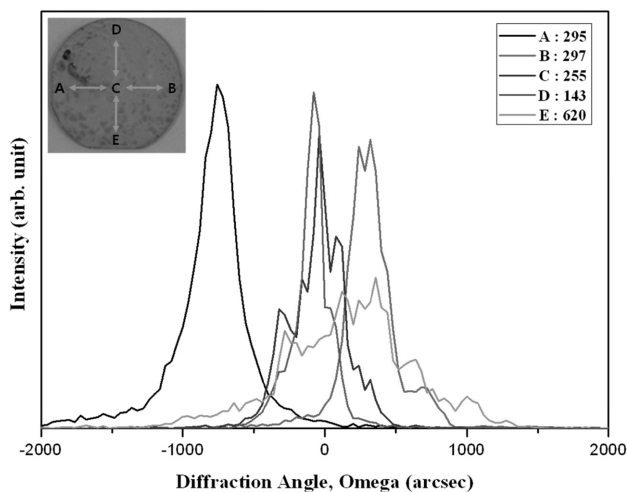


Fig. 3. X-ray rocking curves of 0002 reflection in Omega scan taken from AlN (0002) wafer at position A, B, C, D, E.

Table 1

Radius curvatures of AlN wafer at position A, B, C, D, E

	Position	Length (m)
Center	A	0
Side	B	1.64
	C	3.82
	D	17.19
	E	4.30

angle 결정 입계를 형성하고 있다는 것을 보여준다[7]. 이러한 low-angle 결정 입계의 대부분은 성장 시 계면에서부터의 거리가 증가하여 생긴 변형에 의한 것이다[8]. 또한 중심에서 짙은 피크에 생긴 엷지 부분은 초기 이중 성장에 따른 열팽창계수 차이로 인해 단위격자가 기본적인 구조에서 약간 비틀어져 대칭성이 저하되어 회절선 분열이 일어난 것으로 사료된다.

Table 1은 AlN 웨이퍼의 곡률 반경을 아래 식(1)을 이용해 정리하였다[9].

$$\text{곡률반경}(R) = 1/40\sin\theta \quad (1)$$

(θ = 각각의 peak 사이의 각도)

각각의 rocking curve의 피크 위치를 확인하여 곡률을 측정한 결과 A(좌) → C(중앙) → E(우) 방향으로 곡률은 대략 4 m 정도를 나타냈고 D(상) → C(중앙) → E(하) 방향에서는 D(상) → C(중앙)로는 1.6 m인데 반해 C(중앙) → E(하)로는 17 m로 크게 휘어져 한쪽방향으로 편향된 것으로 이 경우 원자 밀도가 달라 결정 격자 내에 내부응력이 약간 높은 것을 나타낸다[9].

Fig. 4는 molten NaOH와 KOH 수용액을 350°C 에서 각각 2~8분 동안 에칭 한 후 Al-face를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 2분 동안 에칭을 했을 때는 아직 격자결합들이 관찰되지 않았고 (Fig. 4(a)), 3분간 에칭하였을 때는, 직경 약 $1\ \mu\text{m}$ 크기의 격자결합 형상이 독립적으로 선명하게 나타나는 것을 볼 수 있다(Fig. 4(b)). 이들의 격자결합은 dangling bond의 영향과 높은 에너지상태로 불안정하여 평형상태에 도달하기 위해 낮은 결합력을 갖는 곳으로부터 KOH-NaOH로부터 Al 이온의 결합이 절단된다[10]. 그리고 결합을 중심으로 육각모양의 Al 이온 링이 형성되고 에칭이 지속될수록 육각모양의 링은 점차 커져 육각형 모양을 형성하게 된다. Fig. 4(c)에서 보듯이 에칭 시간을 6분으로 증가시킨 후에 격자결합의 크기가 점점 커지는 모습을 알 수 있고, 이때, 격자결합의 직경은 약 $6\ \mu\text{m}$ 이다. 그러나, 에칭 시간을 8분으로 증가시켰을 때 격자결합의 크기가 더욱 더 증가한 것을 볼 수 있으며, 이때 격자결합의 직경은 약 $8\ \mu\text{m}$ 이다. 그래서, 3분 동안 에칭한 후 격자결합들이 독립적으로 생성되었고, 이후 격자결합이 서로 겹치며 하나의 격자결합을 형성하는 것으로 보아

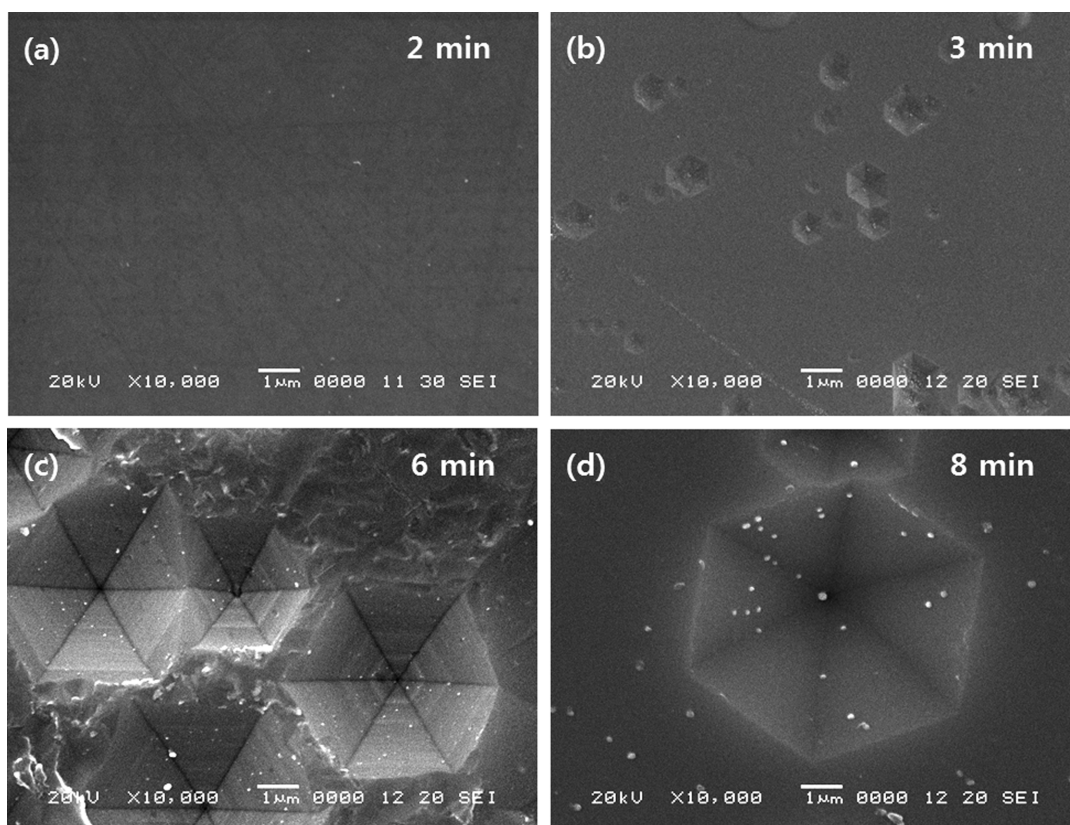


Fig. 4. SEM images of Al-face etched in molten KOH/NaOH at 350°C for different time: (a) 2 min, (b) 3 min, (c) 6 min, (d) 8 min.

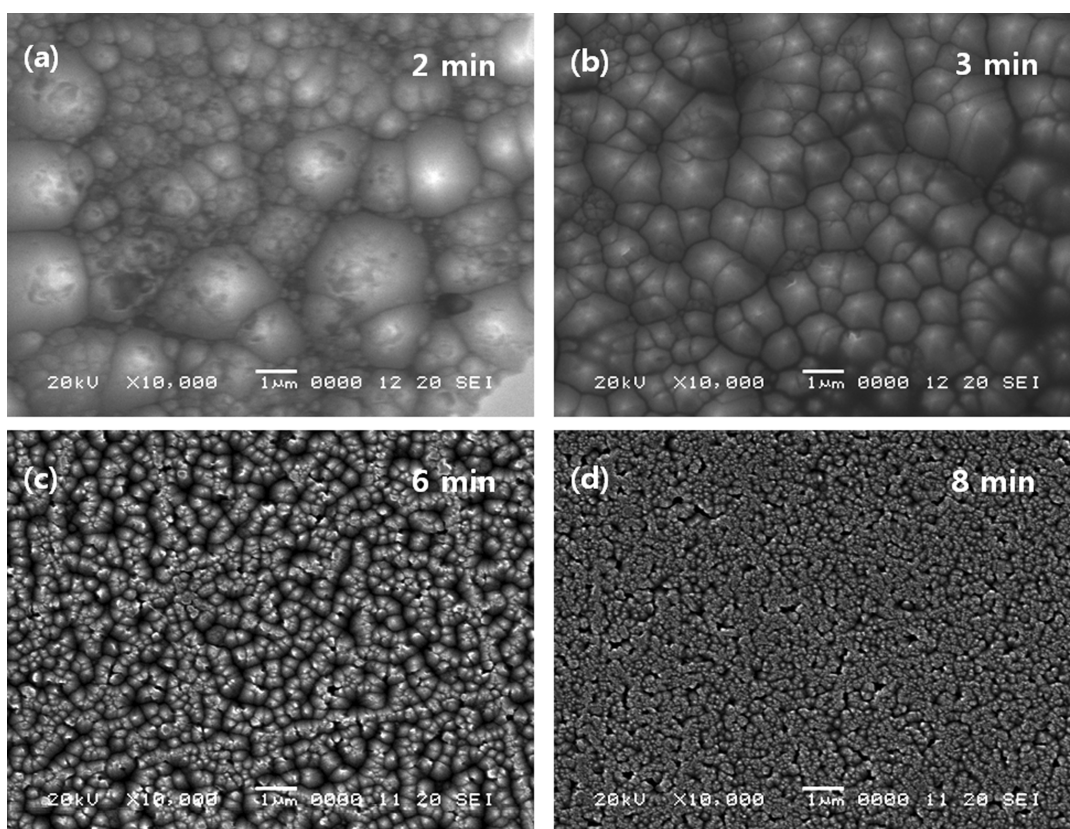


Fig. 5. SEM images of N-face etched in molten KOH/NaOH at 350°C for different time: (a) 2 min, (b) 3 min, (c) 6 min, (d) 8 min.

가장 적합한 에칭 조건으로 사료되며, 격자결합들이 상당히 밀집되어 있는 부분은 대략 $10^{10}/\text{cm}^2$ 이상이며 가장 낮은 부분은 $2 \times 10^6/\text{cm}^2$ 이다.

Fig. 5는 molten NaOH와 KOH 수용액을 350°C 에서 각각 2~8분 동안 에칭 한 후 N-face를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. N-face는 앞서 본 Al-face와 다르게 육각형 모양이 아닌 작은 dot, 또는 피라미드 형태들이 클러스터(cluster)를 이루며 관찰되는 것이 특징이다. Fig. 5(a)는 2분 동안 에칭을 했을 때 약 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ 크기의 dot들이 형성된 것을 관찰할 수 있다. Fig. 5(b)는 3분 동안 에칭 후 약 $1\ \mu\text{m}$ 크기의 dot 클러스터들이 점점 분열되며 개수가 증가하는 모습을 확인할 수 있다. Fig. 5(c), (d)에서 보이듯이 전반적으로 dot 클러스터들은 에칭 시간이 증가할수록 일정한 크기(약 $0.2\ \mu\text{m}$ 이하)와 모양으로 균일하게 분포되어 있는 모습을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 상용화 된 직경 25.4 mm, 두께 $740\ \mu\text{m}$ AlN 웨이퍼를 이용하여 XRD 측정결과 AlN 웨이퍼는 (0002) 및 (0004) 면으로부터 회절된 C축 방향에 해당되는 육방정 AlN 단결정임을 확인하였고, DC-XRD의 rocking curve를 이용해 곡률반경을 분석한 결과 AlN 웨이퍼의 중심부 쪽을 기준으로 A(좌) → C(중앙) → E(우) 방향의 곡률은 대략 4 m, D(상) → C(중앙) → E(하) 방향의 곡률은 각각 1.6 m(상부), 17 m(하부)로 나타났다. 이는 한쪽방향으로 편향 된 것을 확인할 수 있었으며, 원자밀도가 부분적으로 달라 결정 격자 내에 내부응력이 약간 높다는 것을 알 수 있었다.

Molten NaOH-KOH eutectic alloy로 화학적 습식 에칭 후 주사전자현미경의 분석 결과 Al-face의 육각형 형상의 격자결합은 에칭 시간이 길어질수록 격자결합의 직경이 점점 커지는 것을 확인 하였으며, 350°C 에서 3분간 에칭 했을 때 격자 결함을 분석하기 위한 최적의 에칭 조건으로 사료되며, 이때의 격자결합밀도는 $2 \times 10^6/\text{cm}^2 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ 로 측정 되었다. 반면에 N-face의 경우 전체적으로 dot 형상의 결합들이 관찰되고 있으며 에칭 시간이 증가할수록 크기는 작아지고 일정한 모양을 이루며 개수가 증가하는 모습을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 전략적 핵심소재 개발사업(과제번호: 10043791)의 지원으로 인해 이루어졌습니다.

References

- [1] M. Miyanaga, N. Mizuhara, S. Fujiwara, M. Shimazu, H. Nakahata and T. Kawase, "Evaluation of AlN single-crystal grown by sublimation method", *J. Crystal Growth* 300 (2007) 45.
- [2] 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. Crystal Growth* 310 (2008) 881.
- [3] 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(6) (2012) 261.
- [4] 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. Crystal Growth* 262 (2004) 89.
- [5] M. Bickermann, S. Schmidt, B.M. Epelbaum, P. Heilmann, S. Nagata and A. Winnacker, "Wet KOH etching of freestanding AlN single crystals", *J. Crystal Growth* 300 (2007) 299.
- [6] A.K. Georgieva, P.O.A. Persson, R. Yakimova, L. Hultman and E. Janzen, "Sublimation epitaxy of AlN on SiC: growth morphology and structural features", *J. Crystal Growth* 273 (2004) 161.
- [7] I. Nagai, T. Kato, T. Miura, H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada and H. Okumura, "AlN bulk single crystal growth on 6H-SiC substrates by sublimation method", *J. Crystal Growth* 312 (2010) 2699.
- [8] R.R. Sumathi, R.U. Barz, T. Staubinger and P. Gille, "Structural and surface topography analysis of AlN single crystals grown on 6H-SiC substrates", *J. Crystal Growth* 360 (2012) 193.
- [9] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi and H. Hayashi, "Excellent crystallinity of truly bulk ammonothermal GaN", *J. Crystal Growth* 310 (2008) 3911.
- [10] D. Peng, Y. Feng and H. Niu, "Effect of surface treatment for sapphire substrate on gallium nitride films", *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 629.