

A study on the heat treatment process for AlN single crystals grown by PVT method

Seung-Min Kang[†]

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

(Received April 5, 2017)

(Revised April 7, 2017)

(Accepted April 10, 2017)

Abstract AlN single crystal was thermally treated at 1600, 1700 and 1800°C in the ambient pressure of under 100 torr. AlN single crystal was obtained by PVT (Physical Vapor Transport) method using by a facility having a growth part which was heated by RF (Radio Frequency) induction heating. The single crystal specimens surface was evaluated by optical microscope and it was recognized that their morphology was varied with the heat treatment temperature and a set ambient pressure. In this report, the optical microscopic results were reported. According to the increase of temperature the crystal surface was etched thermally. It was evaluated by appearance of small pits on the crystal surface.

Key words AlN, Single crystals, Heat treatment, Pits, PVT growth

PVT 법으로 성장된 AlN 단결정의 열처리 공정에 대한 연구

강승민[†]

한서대학교 국제디자인융합전문대학원, 서산, 31962

(2017년 4월 5일 접수)

(2017년 4월 7일 심사완료)

(2017년 4월 10일 게재확정)

요약 AlN 단결정을 1600~1800°C의 온도에서 100 torr 이하의 진공하에서 100°C 간격으로 열처리하였다. AlN 단결정은 고주파유도가열 방식으로 가열되는 성장부를 갖는 성장장치를 사용하여 PVT법으로 얻어내었다. 단결정 시편들의 표면을 광학현미경으로 관찰하였으며, 성장된 압력 하에서 온도에 따라 형상이 달라짐을 알 수 있었다. 본 연구에서는 광학현미경 관찰 결과를 보고하고자 하며, 열처리 온도가 증가함에 따라 표면의 열에칭이 나타났는데, 이는 작은 에치펫의 형성을 통하여 관찰하였다.

1. 서론

단결정을 성장하고자 할 때, 종자결정은 결정을 성장하기 위한 필수적 요소이다. 종자결정의 상태(결합, 결정성, 표면의 상태 등)는 성장되는 결정의 결과에 직접적인 영향을 주게 되므로, 양질의 종자결정을 얻어내는 것과 성장이 불완전성을 방지하기 위해서는 종자 결정을 관리하고, 처리하는 방법이 필요하다.

예를 들어, 성장된 결정에는 고온에서 성장시 조성된 온도 구배와 열이력으로 인하여 열적 응력이 존재하게

된다. 종자 결정에 잔존하는 열응력은 성장 후 결정의 균열을 발생시키거나, 성장 초기와 성장 과정에서 성장되는 결정의 품질에도 영향을 미칠 정도로 중요하다.

종자 결정의 표면은 결정을 성장할 때 원자들의 결합 및 이동에 의한 결정의 성장이 일어나는 부분이기 때문에 연마, 세척 등의 기계적인 처리뿐 아니라, 열적 또는 화학적으로 표면 에너지가 활성화되어, 결정 원자들의 결합이 원활하게 이루어지도록 해주는 것이 중요하다. 또한 표면의 상태는 성장되는 결정의 품질이나, 형상 등에 영향을 주게 되므로, 결정 성장 공정 중 종자결정의 표면 상태에 대한 고찰이 필요하게 된다.

본 연구에서는 진공 중에서 특정 온도에서 열처리 후 결정의 표면 상태의 변화에 대하여 고찰하여 보았다.

[†]Corresponding author
E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

2. 실험

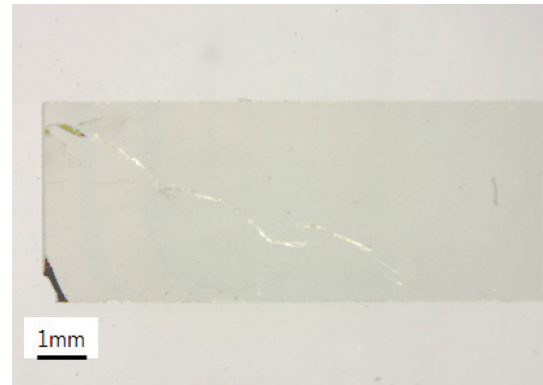
본 연구에서는 승화법(Sublimation process)으로 성장된 AlN 단결정을 시편으로 준비하였다. 단결정은 성장 온도 2000~2100°C에서 질소를 투입하여 50~760 torr의 압력조건에서 성장속도는 약 5~30 $\mu\text{m/hr}$ 의 조건에서 얻어진 결정을 사용하였다. 시편의 크기는 약 10 mm 이내의 것을 사용하였으며, 도가니 내에 시료를 위치시키고, 가열하여 1600~1800°C의 온도 범위에서 100°C의 변화를 주어 실험하였다. 열처리 공정에서 압력은 100 torr 이하의 진공 상태에서 질소 분위기 하에서 행하였고, 12 시간 동안 열처리를 하였다.

열처리 후 시편은 1 μm 크기의 다이아몬드 연마재로 연마된 시편을 사용하였으며, 실제 현미경으로 관찰하였으며, 시편에 균열이 존재하는 시편도 있었고, 균열 부위의 변화도 고찰하여 보았다.

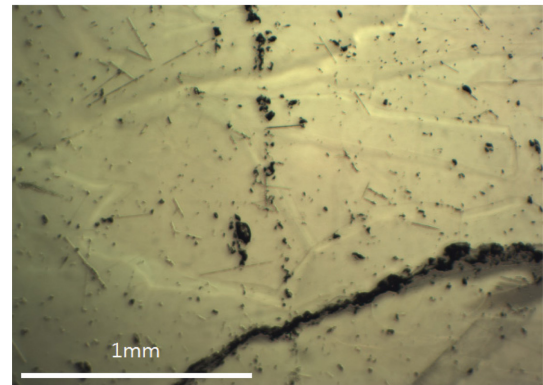
3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1600°C에서 12시간 동안 열처리한 시편과 하지 않은 시편에 대한 현미경 사진이다. Fig. 1의 (b)에서는 관찰되지 않았던 스트래치(scratch)들이 열처리 후 관찰이 되었다. 이는 연마 시 발생된 스크래치들이 현미경 하에서는 관찰되지 않았지만, 열처리 후 연마로 인하여 손상된 부분이 드러나게 되어 관찰된 것으로 판단된다. 또한, 성장된 결정은 성장 방향이 동일하지 않은 영역으로 분리되어 성장되어 진 것으로 판단되어 지는데, 이는 Fig. 1의 (c)에서 뚜렷한 이미지로 관찰할 수 있었다. 이들 스크래치와 방향의 부정 영역들은 Fig. 1의 (a)에서와 같이 육안으로는 관찰되지 않았던 이미지였으며, 열처리 후 확인이 가능하였다.

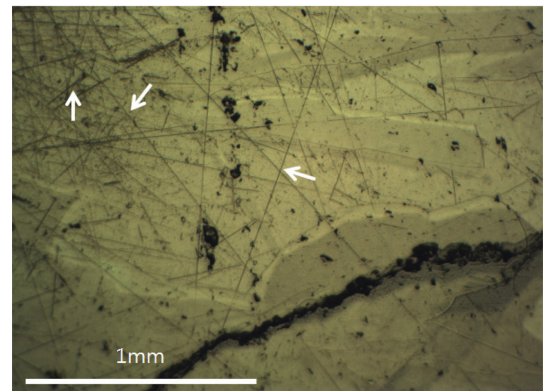
Fig. 2는 1700°C에서 12시간 동안 열처리하기 위한 시편의 모습(Fig. 2의 (a))과 이 시편을 열처리하기 전과 후의 현미경 사진을 보였다. Fig. 2의 (b)와 같이 결정의 내부에 성장 방향이 다른 결함인 부결정(Negative crystal)들이 형성되어진 것과 많은 결함을 갖고 있음을 관찰할 수 있으며, 이 시편을 열처리 하여 Fig. 2의 (c)와 같은 모습을 관찰하였다. Fig. 2의 (c) 사진의 사각형 모양의 영역을 확대하여 Fig. 2의 (d)에 보였으며, 6각형 모양의 에치 핏 형태들이 나타나 있음을 관찰할 수 있었다. 에치 핏들은 열부식에 의하여 나타난 것으로 판단되며, 1600°C 열처리에서는 나타나지 않았다. 결정의 결함이 있는 부분이 화학에칭에서 에칭되어 나타나는 에치 핏들이 고온의 열처리에 의해서도 관찰되는 모습을 알 수 있었다. 이는 화학에칭에서 나타나는 에치핏의 형태인 6각형의 핏형태와 유사한 형태로서 화학에칭에서보다 더욱 깊



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Optical micrographs of (a) selected sample, (b) before and (c) after heat treatment at the temperature of 1600°C for 12 hours under vacuum in N_2 atmosphere. Arrowed points show the scratches which were formed after mechanical polishing.

이 파인 모습을 하고 있으며, 핏의 크기도 훨씬 크게 나타남을 알 수 있었다[4].

1700°C 열처리에서 나타난 에치핏들의 모습을 관찰한 사진을 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 (a)에서와 같이 사진의 우측 상부의 조직이 다르게 관찰되는 부분에 나타난 에치 핏의 형태는 주변의 다른 영역에 나타난 핏의 모양과 다른 모습을 갖고 있다. 이는 AlN 결정의 다형중 하나인 첨야연광(zinc blende) 구조의 결정이 성장된 것으로 추정되어진다[5, 6]. 또한 Fig. 3의 (b)에서 나타난

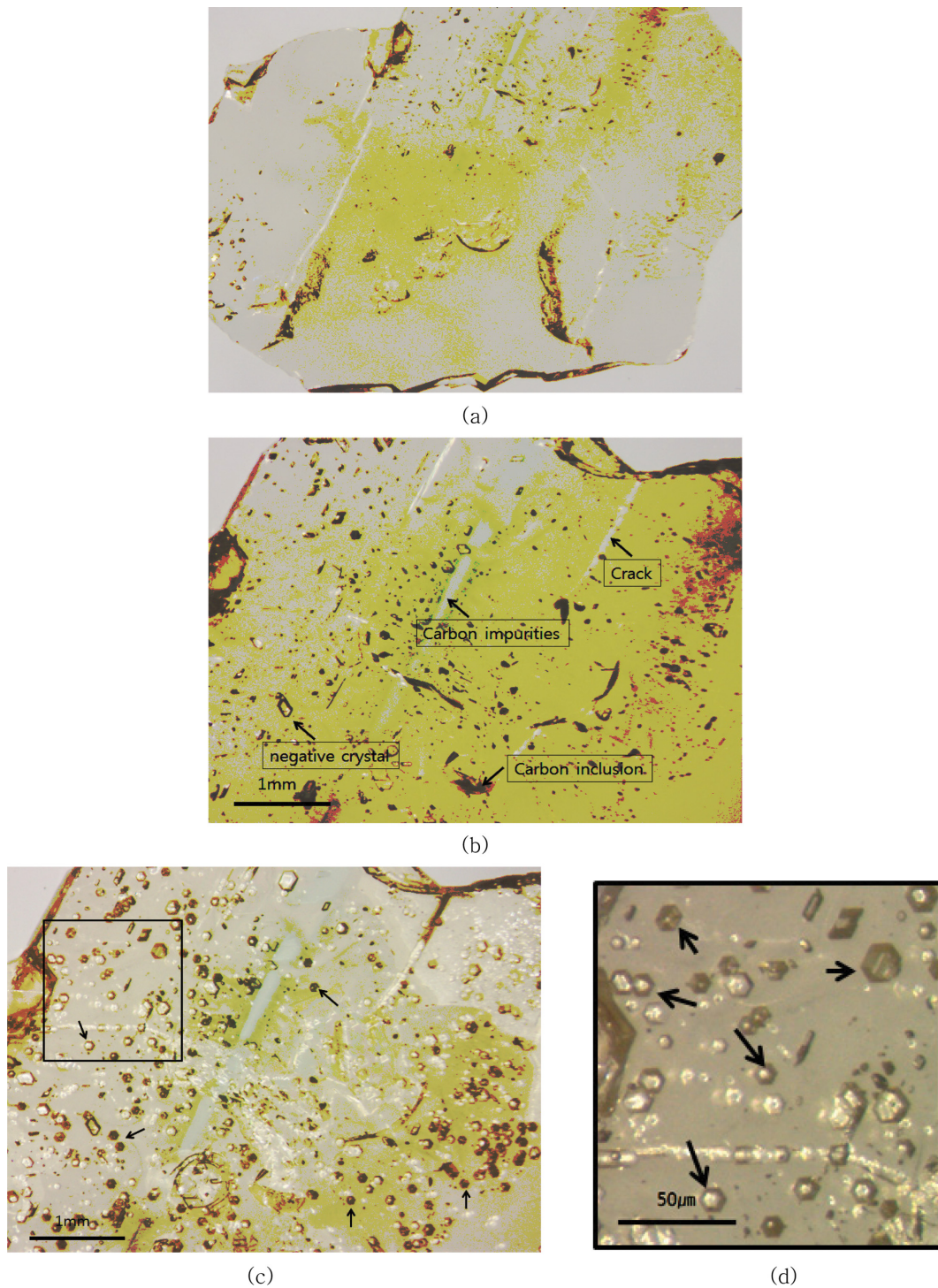


Fig. 2. Optical micrographs of (a) selected sample, (b) before and (c) after heat treatment at the temperature of 1700°C for 12 hours under vacuum in N₂ atmosphere. (d) magnified region of rectangular area in (c). Etch pits were appeared as arrow marked in (c) and (d).

검은 색의 영역에서는 6각형의 변형된 핏의 형태가 나타나고 있음을 알 수 있었다.

1800°C에서 시간과 분위기 및 압력을 동일하게 열처리하여 표면을 관찰한 결과를 Fig. 4에 보였다. 시편은 다이아몬드 와이어로 절단하였으며, 연마는 시행하지 않았다. 시료의 두께는 약 1.2 mm 정도였다. 열처리 후

Fig. 4의 (d)와 같이 시편의 가장자리 부분이 증발되거나 부식되어 전체 크기가 줄어드는 양상을 보였다. 또한, 좌측 부분에서 보이듯이 이방향 결정이 열처리 후 나타나는 양상을 보이는데, 이는 열처리에 의해 결정 내 원자들의 배열이 재정립됨으로 인하여 모상과 다른 영역이 관찰되는 결과로 추측된다[7, 8]. Fig. 4의 (d)와 (e)에서

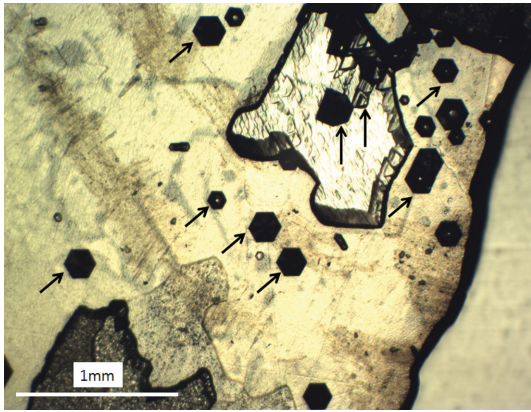
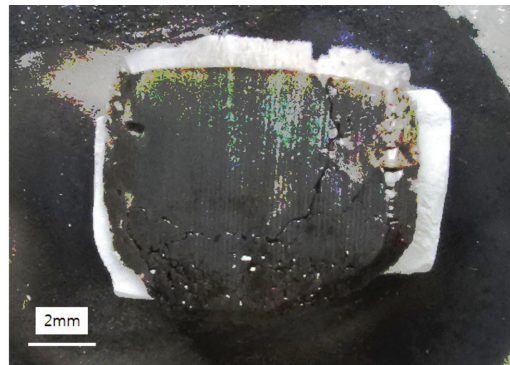


Fig. 3. Etch pits in AlN crystals by heat treatment. Hexagonal shaped etch pits (arrowed position) were shown but different shape pits were appeared in the region which was estimated by polymorph of zinc blende structure.

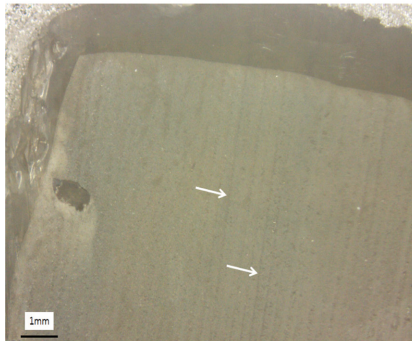
처럼 카본이 결정내부로 확산되는 양상이 나타났다. Fig. 4의 (b)의 결정 가장자리에 있었던 카본층에서부터 확산된 것으로 사료되며, Fig. 4의 (b)와 (c)에서 보이는 와이어 절단 무늬들은 열처리 후 사라지는 양상과 Fig. 4의 (c)에서 균열 부위가 Fig. 4의 (e)에서와 같이 다소 확대되는 양상은 표면의 부식으로 인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

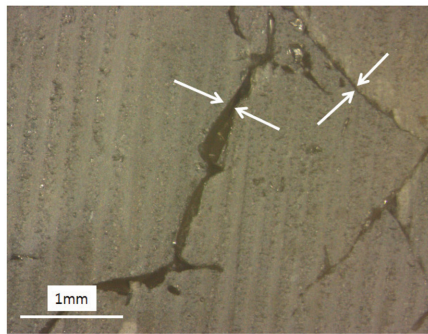
온도를 달리하여 AlN 결정을 열처리한 후 광학현미경으로 관찰한 표면의 상태를 알아보았다. 1700°C 열처리에서 열부식에 의한 에치 핏들이 관찰되었으며, 1800°C에서는 표면 전체가 부식되는 현상이 나타남을 알았다.



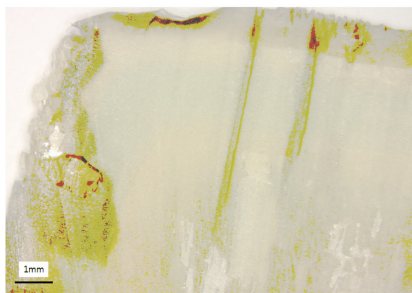
(a)



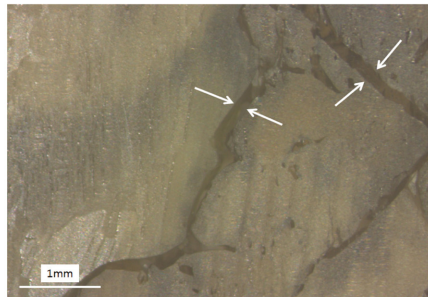
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 4. Optical micrographs of (a) selected sample, (b), (c) before and (d), (e) after heat treatment at the temperature of 1800°C for 12 hours under vacuum in N_2 atmosphere. Arrowed points in (b) show the cutting traces from diamond wire saw. Arrowed points in (c) and (d) show the crack size variation according to the heat treatment.

또한 1600°C에서도 표면 상태가 달라지는 현상이 나타나고 있어, 종자결정의 표면은 표면이 활성화되는 상태를 초과하여 부식이 진행될 수 있음을 알았으며, 이를 방지하기 위해서는 압력과 시간을 조절하는 공정 변수를 모색하여야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 주관하는 전략적핵심소재기술개발사업으로 수행되었습니다(과제번호 10043791, “광전소자 및 전력소자용 AlN 단결정 제조 기술”).

References

- [1] S.M. Kang, “Growth of AlN crystals by the sublimation process”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 18 (2008) 68.
- [2] S.M. Kang, “Morphological study on non-seeded grown AlN single crystals”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 265.
- [3] S.M. Kang, “A study on the growth of AlN single crystals”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 279.
- [4] Y.P. Hong, J.H. Park, C.W. Park, H.M. Kim, D.K. Oh, B.G. Choi, S.K. Lee and K.B. Shim, “Investigation of defects and surface polarity in AlN and GaN using wet chemical etching technique”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 196.
- [5] Y.J. Joo, C.H. Park, J.J. Jeong, S.M. Kang, G.Y. Ryu, S.Kang and C.J. Kim, “Microstructure analyses of aluminum nitride (AlN) using transmission electron microscopy (TEM) and electron back-scattered diffraction (EBSD)”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 25 (2015) 127.
- [6] Y.C. Cheng, H.T. Chen, X.X. Li, X.L. Wu, J. Zhu, S.H. Li and P.K. Chu, “Optical and vibrational properties of 2H-, 4H-, and 6H-AlN: First-principle calculations”, *J. of Appl. Phys.* 105 (2009) 083511-1.
- [7] S.P. Gao, A. Zhang, J. Zhu and J. Yuana, “Anisotropic spectroscopy of nitrogen K-edge in group-III nitrides”, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2784.
- [8] W. Li and N. Mingo, “Thermal conductivity of bulk and nanowire InAs, AlN, and BeO polymorphs from first principles”, *J. of Appl. Phys.* 114 (2013) 183505-1.