

Microstructural analysis of the single crystalline AlN and the effect of the annealing on the crystalline quality

Jeoung Woon Kim, Si-Young Bae*, Seong-Min Jeong*, Seung-Min Kang**, Sung Kang***
and Cheol-Jin Kim****,†

Div. of Materials Engineering & Convergence Technology, Gyeongsang National Univ., Jinju 52828, Korea

**Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Energy & Environment Division, Jinju 52851, Korea*

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

****Research Institute of Industrial Science and Technology, Analysis and Assessment Group, Pohang 37673, Korea*

*****Research Institute of Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National Univ., Jinju 52828, Korea*

(Received June 26, 2018)

(Revised July 6, 2018)

(Accepted July 12, 2018)

Abstract PVT (Physical Vapor Transport) method has advantages in producing high quality, large scale wafers where many researches are being carried out to commercialize nitride semiconductors. However, complex process variables cause various defects when it had non-equilibrium growth conditions. Annealing process after crystal growth has been widely used to enhance the crystallinity. It is important to set appropriate temperature, pressure, and annealing time to improve crystallinity effectively. In this study, the effect of the annealing conditions on the crystalline structure variation of the AlN single crystal grown by PVT method was investigated with synchrotron whitebeam X-ray topography, electron backscattered diffraction (EBSD), and Rietveld refinement. X-ray topography analysis showed secondary phases, sub-grains, impurities including carbon inclusion in the single crystal before annealing. EBSD analyses identified that sub-grains with slightly tilted basal plane appeared and the overall number of grains increased after the annealing process. Rietveld refinement showed that the stress caused by the temperature gradient during the annealing process between top and bottom in the hot zone not only causes distortion of grains but also changes the lattice constant.

Key words AlN, Annealing, EBSD, X-ray topography, Rietveld refinement

단결정 AlN의 미세구조 분석 및 어닐링 공정이 결정성에 미치는 영향

김정운, 배시영*, 정성민*, 강승민**, 강성***, 김철진****,†

경상대학교, 나노신소재융합공학과, 진주, 52828

*한국세라믹기술원 에너지환경소재본부, 진주, 52851

**한서대학교, 국제디자인융합전문대학원, 서산, 31962

***(재)포항산업과학연구원, 분석평가그룹, 포항, 37673

****경상대학교, 그린에너지융합연구소, 진주, 52828

(2018년 6월 26일 접수)

(2018년 7월 6일 심사완료)

(2018년 7월 12일 게재확정)

요약 PVT(Physical vapor transport)법은 고품질의 대면적 웨이퍼를 생산하기에 이점을 가져 질화물계 반도체의 상용화를 위해 많은 연구가 진행되고 있는 단결정 성장 방법이다. 하지만 복잡한 공정 변수들로 인하여 비평형적인 성장 조건을 갖게 될 경우 수많은 결함들이 발생하게 된다. 결정성장 후 어닐링 공정은 결정성 개선을 위해 널리 사용된다. 효과적인 결정성 개선을 위해서는 적절한 온도, 압력과 시간을 설정하는 게 중요하다. 본 연구에서는 PVT법으로 성장된 AlN 단결정 및 어닐링 조건에 따른 단결정의 결정 미세구조 변화를 X-ray topography, Electron Backscattered Diffraction(EBSD), Rietveld refinement를 통해 분석하였다. Synchrotron Whitebeam X-ray topography 분석 결과 어닐링을 진행하지 않은 단결정에 2차상 및 sub grain, impurity가 존재하였으며 이로 인해 결정성이 저하되는 것을 확인 할 수 있었다. EBSD 결과 어닐링을 진행한 시편의 경우 결정립수가 증가함과 동시에 basal plane의 뒤틀림이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. Rietveld

†Corresponding author
E-mail: cjk@gnu.ac.kr

refinement 결과 일부 격자들이 a, b, c축 방향으로 응력을 받아 변형된 것으로 분석되었다. 이는 어닐링 과정 중 hot zone 내의 상하 온도구배에 의해 발생한 응력으로 결정립 방향의 뒤틀림이 일어날 뿐만 아니라 격자 상수가 달라진 것으로 분석된다.

1. 서 론

질화물계 반도체 중 하나인 질화 알루미늄(AlN)은 넓은 직접 천이형 에너지 밴드갭(6.2 eV)을 가지고 있어 Deep UV LED 소자뿐만 아니라 전력 반도체로서 주목 받는 소재 중 하나이다. 또한 AlN은 높은 열전도도 및 기계적 강도와 질화물계 반도체 소자인 GaN 및 InN와 작은 격자부정합(lattice mismatch)[1]으로 미래 반도체 기판으로 기대되고 있다. 벌크 AlN 단결정은 주로 PVT (Physical vapor transport)법, 플럭스(flux)법, 용액 성장 (solution growth)법, 그리고 증기 액상 증착(HVPE)법에 의해 성장된다. 그 중 PVT 방법은 대면적의 결정을 높은 퀄리티로 성장시키는 것이 가능하다. 그러나 복잡한 공정 변수로 결정 품질에 대한 재현성을 얻기 힘들다는 단점이 있다[2]. 질화 알루미늄 단결정은 높은 성장 온도와 상대적으로 높은 전위 밀도를($10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)가져 상용화 수준($10^{10} \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$)[1]에 도달하기 위해서는 성장 조건 및 후처리에 대한 추가 연구가 필요하다.

일반적으로 AlN에서 존재할 수 있는 결함들은 2차상, 불순물, 전위등이 존재하며 AlN 모결정과의 격자부정합으로 인한 결함 형성으로 결정성을 저하시키는 주요한 원인이 된다[3, 4].

일반적으로 결정 성장 후 어닐링 과정은 결정성을 향상시키기 위해 가장 보편적으로 사용되는 과정으로 결정 성장 중 발생할 수 있는 내부 응력을 원자 배열의 재정렬을 통해 잔류 응력을 제거하는 역할을 한다[4].

본 연구에서는 웨이퍼 내 결정성을 저해하는 요인 및 결함들을 광학현미경(Optical Microscope), 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope) 및 싱크로트론 엑스레이 토포그래피(Synchrotron X-ray topography)로 관찰하였다. 또한 어닐링 전후 미세구조 및 결정성 변화를 후방산란전자회절(EBSD, Electron Backscattered Diffraction), X-ray topography, 리트벨트법(Rietveld refinement)을 통해 관찰함으로써 어닐링 과정 중 결정성 향상을 저해하는 요인을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. AlN 성장 조건 및 어닐링 조건

AlN 단결정은 2000~2100°C의 성장온도에서 nitrogen source는 N_2 gas로 하여 50~760 torr의 압력조건에서 PVT 법으로 성장시켰다. 만들어진 모결정을 절단하여 각각 1600~1800°C 온도 범위에서 100 torr 이하 질소 분위기에서 최대 12시간 동안 어닐링을 진행하였다. 어닐링 조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 싱크로트론 엑스레이 토포그래피

X-ray Topography 분석을 위해서는 넓은 관찰 면적과 시편의 양면 정밀 연마를 요구한다. 따라서 약 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 의 시편의 양쪽 면을 2000~4000 mesh의 SiC paper로 연마 후 scratch-free인 표면을 만들기 위하여 0.02 μm colloidal silica로 정밀연마를 진행하였다.

연마 후 포항 가속기연구소(PAL)의 9D X-ray Nano-Micro machining(XNMM) 빔라인을 이용하여 기울임 모드(Grazing-incidence mode)로 관찰하였으며 데이터는 photographic film 및 NAOMI digital detector를 통해 수집하였고 현상한 사진을 광학현미경으로 확대하여 미세결함의 분석을 진행하였다.

2.3. 전자후방산란회절

어닐링한 시편 및 어닐링을 진행하지 않은 시편의 결정성 및 결정립수, 방향성 변화 분석을 위해서 EBSD 분석을 진행하였다.

EBSD 분석을 위해 시편을 $1 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 로 절단한 뒤 colloidal 0.02 μm silica 용액으로 정밀 연마 후 8초간 카본 증착을 진행하였다. EBSD 분석은 포항산업기술연구소(RIST)의 EDAX TSL-EBSD를 사용하였고 시편의 전체적인 경향을 분석하기 위해 대표성을 가지는 영역을

Table 1
Annealing conditions of samples

	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E
Annealing process condition					
Temperature		1500°C	1500°C	1600°C	1200°C
Pressure	X	80 Torr	80 Torr	400 Torr	730 Torr
Time		6 hrs	24 hrs	12 hrs	6 hrs

선택하여 분석을 진행하였다.

2.4. 주사전자현미경

성장시킨 결정 내의 불순물의 성분을 조사하기 위하여 sample A를 SEM을 통해 BSE(BackScattered Electron) 이미지 및 EDS(Energy Dispersion Spectroscopy)를 통해 관찰하였다. 어닐링을 진행하지 않은 샘플의 한 면을 SiC paper, 0.05 µm silica colloidal 용액으로 정밀 연마 후 FE-SEM(JEOL JSM-7610F)을 통해 BSE 이미지 촬영 및 EDS mapping scan을 진행하였다.

2.5. 리트벨트법

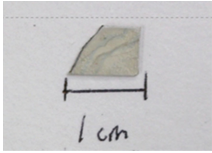
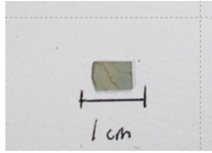
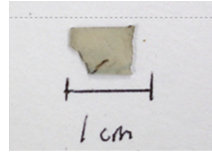
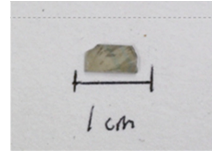
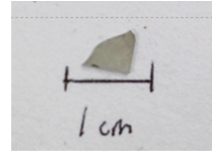
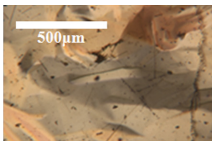


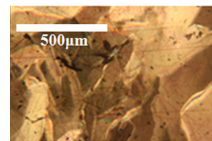
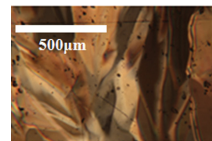
어닐링 후 결정성 향상이 가장 떨어진 Sample D의

결정성 향상 저하 분석을 위해 XRD 분석 후 Rietveld refinement를 진행했다.

어닐링을 진행한 결정을 분말로 분쇄한 뒤 XRD 분석에 필요한 샘플양을 확보하기 위하여 α-Al₂O₃를 dummy sample로 AlN과 4 : 1의 비율로 섞어 샘플을 준비했다.

XRD data는 Bruker D8 Advanced A25 장비로 2θ = 20~80° continuous scan을 통해 데이터 수집하였다. Rietveld refinement를 위한 XRD 장비 set-up은 Soller slit = 2° Divergence slit width = 0.3°(at Source), Soller slit = 2, Receiving slit = 0.1 mm(at detector), X-ray source는 CuKα₁를 사용하였고, Flat sample geometry로 측정하였다. Rietveld refinement는 PANalytical社의 상용 소프트웨어인 HighscorePlus X' Pert software를 사용하여 진행하였다. Profile function은 pseudo-Voigt을 사용하여 총 38개의 변수들을 정제했다.

Table 2
FWHM, photography and optical microscope images of samples

	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E
FWHM (arcsec)	Top: 745 Bottom: 770	Top: 30.24 Bottom: 115.56	Top: 33.48 Bottom: 35.64	Top: 316.8 Bottom: 406.8	Top: 41.04 Bottom: 41.04
Photograph images					
OM images					

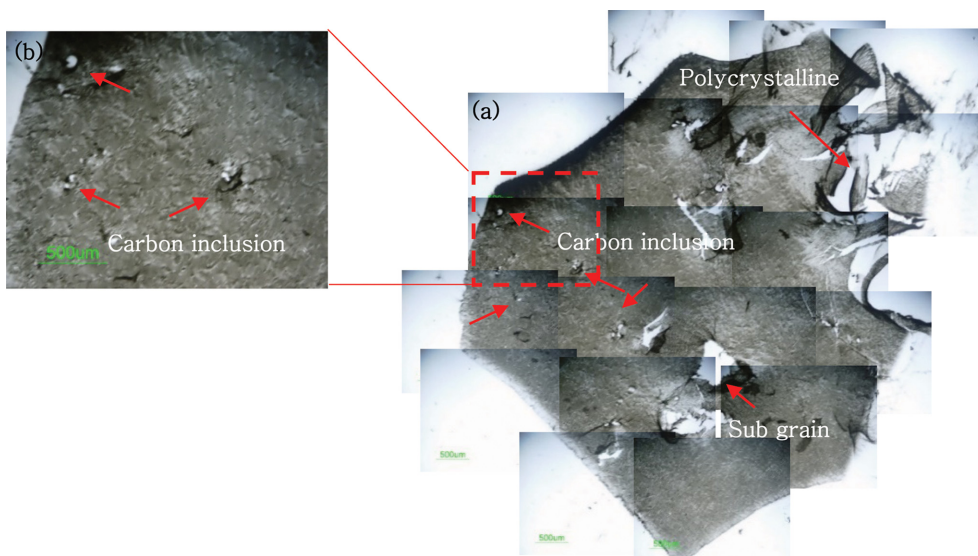


Fig. 1. (a) Synchrotron Whitebeam X-ray Topography (SWXRT) image. (b) Enlarged image of selected area.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 Rocking curve 결과 및 광학현미경 이미지를 나타낸 것이다. 어닐링 유무에 따른 시편의 결정성 변화를 관찰하기 위해 XRD Rocking curve를 측정하였다. Rocking curve 결과 어닐링을 진행하지 않은 Sample A가 결정성이 제일 낮았고, Sample C 시편이 결정성이 가장 좋았다.

3.1. 싱크로트론 엑스선 토포그래피

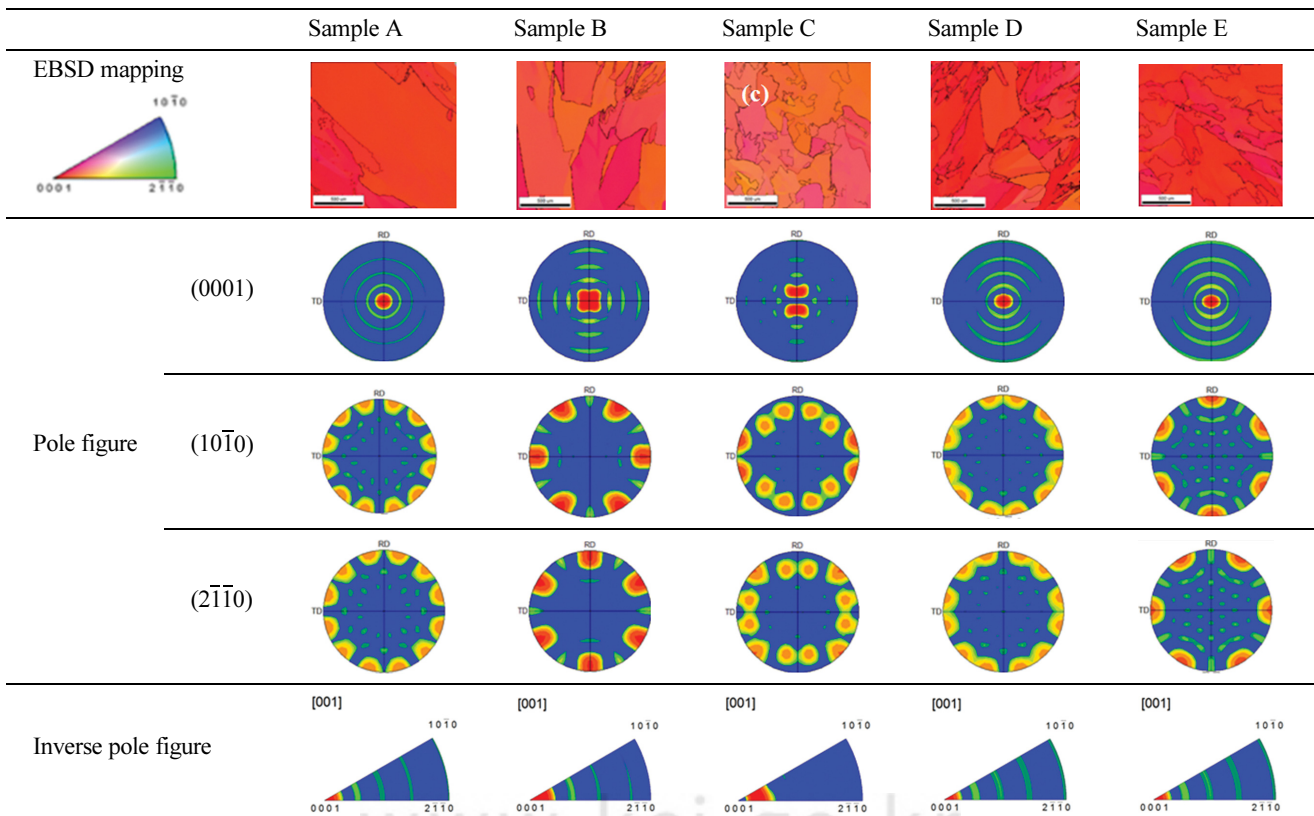
어닐링 하기 전 단결정의 결정성을 저하시키는 주 원인을 분석하기 위하여 어닐링을 하지 않은 Sample A에 대한 X-ray topography 분석을 진행하였다. Fig. 1에 나타난 것처럼 전위뿐만 아니라 육안으로 확인되지 않는 미크론 사이즈의 2차상 및 sub grain, carbon inclusion 및 이러한 요소 들에서 전파되는 전위들이 결정성을 저해하는 주된 요인으로 분석된다. 특히 모든 토포그래피 이미지에서 결함들이 이러한 상에서부터 전파되거나 상이 존재하는 영역에서 높은 밀도로 존재하는 것이 관찰되어 결정성 향상을 위해서는 이러한 상들을 제거하는 것의 결정성 향상의 중요 변수로 작용할 것으로 분석된다. 또한 일부 다결정질인 부분이 존재하였는데 이는 왜

곡된 토포그래피 이미지로 나타나었는데, 결정성이 매우 좋지 않아 회절이 잘못된 위치에서 일어나 이미지가 왜곡되어 보이는 것으로 판단된다. Fig. 1(b)는 미세결함을 관찰하기 위하여 개별 토포그래피 이미지를 확대하여 나타낸 것이다. 이미지를 확대하여 관찰하였을 때 carbon inclusion으로 판단되는 결함들이 관찰되었다[7-9].

3.2. 전자후방산란회절

앞선 토포그래피 이미지에서 확인된 sub-grain의 분포 특성을 확인하기 위하여 EBSD를 측정하여 표에 정리하였다(Table 3). 어닐링 온도가 높아질수록, 시간이 증가할수록 결정립의 수가 증가할 뿐만 아니라 결정립의 기울어짐이 심화되는 경향을 보였다. 어닐링을 진행하지 않은 sample A의 경우에는 상대적으로 큰 결정립 크기와 일정한 방향성을 보였으나 결정립이 회전하여 존재할 뿐만 아니라 우르츠광(Wurtzite)이 아닌 섬아연광(Zinc blende)으로 판단되는 2차상으로 존재하는 것으로 분석된다[4]. 어닐링을 진행한 sample B는 결정립 크기가 감소하고 결정내에 섬아연광 상이 존재하나 어닐링을 진행하지 않은 sample A보다 결정립의 기울어짐(Tilting), 회전(Twisting)이 개선된 것으로 분석된다. 반면에 sample C는 결정내 2차상이 존재하지 않으나 결정립의 수가 가

Table 3
EBSD mappings, pole figures, inverse pole figures of samples



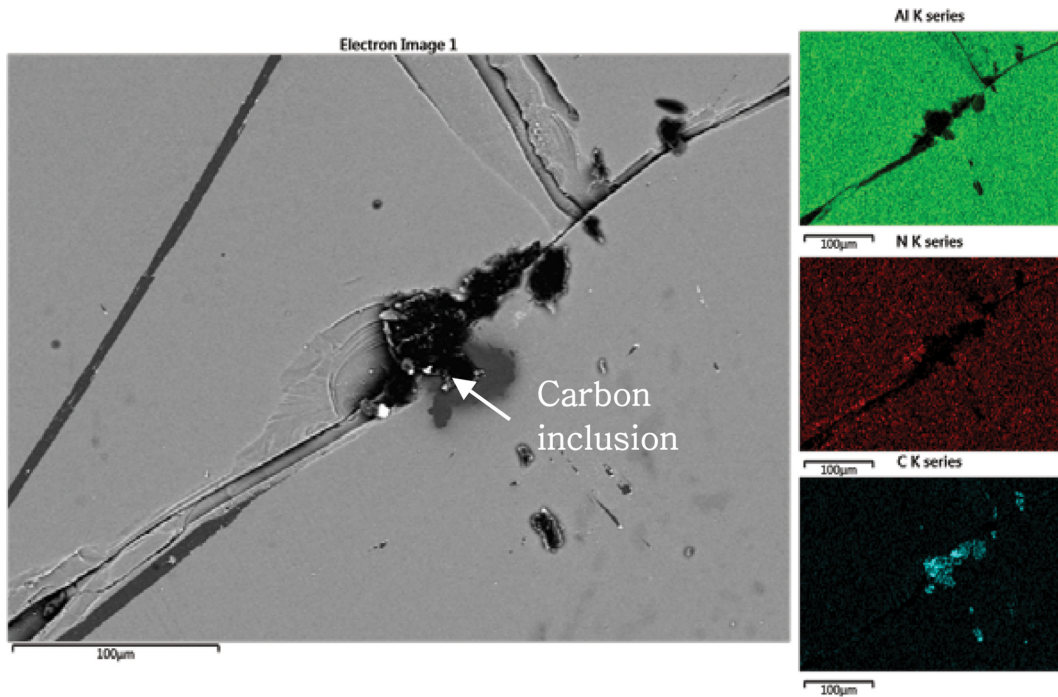


Fig. 2. SEM-BSE image and EDS mapping images of AlN (Before annealing).

장 많이 증가했을 뿐만 아니라 결정립의 기울어짐과 회전이 가장 심했다. 따라서 동일한 온도와 압력의 조건에서 어닐링 시간이 증가할수록 결정립의 배향성이 좋아지다가 다시 악화되는 것으로 관찰된다. 반면에 상전이 특성은 좋아지는 것이 확인되어 이는 XRD의 FWHM 값이 가장 적었던 이유로 판단된다. 가장 높은 온도에서 열처리한 Sample D는 결정립수가 sample C에 비해서 결정립이 상대적으로 낮은 폭으로 증가하였으나 sample A와 비교했을 때 2차상이 존재할 뿐만 아니라 결정립의 기울어짐과 회전은 개선되지 않은 것으로 분석된다. 이러한 요인들의 영향이 sample D의 FWHM 값의 향상이 가장 떨어지는 이유로 판단된다. 반면에 가장 낮은 온도에서 짧은 시간 열처리한 sample E는 상전이 특성은 크게 개선되지 않았으나 상대적으로 좋은 결정 배향성을 갖아 결정성 향상이 좋았다. Sample C가 결정성 향상이 가장 높았으나 결정립의 배향성이 매우 떨어져 전체적인 결정 품질에 좋지 않은 영향을 미쳤다. 반면에 sample E는 결정성 향상은 sample C보다 다소 떨어지나 좋은 결정립 배향성을 보인다. 따라서 본 실험에서 sample E의 짧은 승온 시간, 낮은 어닐링 온도, 짧은 열처리 시간이 최적의 공정변수라고 판단된다.

3.3. 주사전자현미경

Fig. 5은 SEM-BSE 이미지 및 같은 영역의 EDS mapping 결과이다. 관찰 결과 결정 내 존재하는 불순물

은 카본으로, 약 100 µm의 사이즈로 결정내부에 응집되어 있었다. 이는 결정성장 중 흑연 도가니에서 침투한 것으로 분석되며 또한 카본 응집체로부터 균열이 발생하는 것이 관찰되어 웨이퍼의 기계적 강도를 위해서는 카본 불순물의 침투를 막는 게 중요하다고 분석된다.

3.4. 리트벨트법

Fig. 3은 어닐링을 한 시편 중 결정성이 가장 낮았던 sample D에 대한 XRD 측정 후 Rietveld refinement를 진행한 결과이다. 각각의 phase index를 peak 위에 나타내었다. Rietveld refinement 결과 dummy sample로 혼합된 α -alumina와 aluminum nitride, graphite, quartz가 각각 90.6 %, 9 %, 1 % 이하로 존재하는 것으로 분석되었다. Quartz 상은 AlN 분쇄 과정 및 α -alumina와의 혼합과정에서 불순물로 Refinement 후 신뢰도 인자는 각각 R_{expected} 5.71, R_{profile} 12.42, Goodness of Fit(χ^2) 4.72으로 신뢰할 만한 결과를 얻었다고 판단된다. α -Alumina 및 Quartz를 제외한 성분비를 계산했을 때, 격자에 응력이 가해지지 않은 AlN은 98 wt% 존재하였

Table 4
Refined values and quantity of aluminum nitride, grahite

	Contents	a-axis	b-axis	c-axis
AlN original	98 wt%	3.11 Å	3.11 Å	4.98 Å
AlN deformed	1 wt%	3.12 Å	3.12 Å	4.89 Å

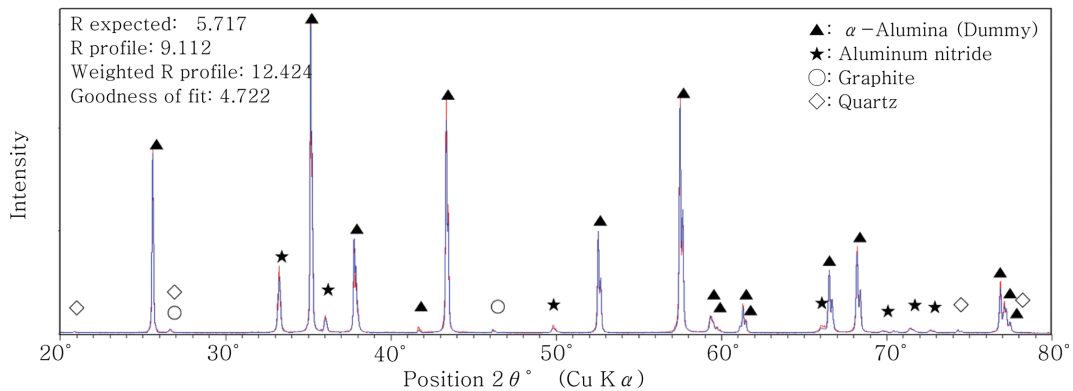


Fig. 3. Rietveld refinement result. Blue and red line are calculated peak and observed peak, respectively.

고, 격자가 변형된 AlN은 1 wt%, graphite는 aluminum nitride에 불순물 상으로 1 wt% 내외로 존재하고 있는 것으로 분석된다. 그러나 X-ray topography에서 관찰한 2차상은 검출되지 않았다. 이는 어닐링 후 zinc blende에서 wurtzite로 상변이가 일어났기 때문으로 분석된다. 또한 일부 aluminum nitride 중 결정 격자가 a, b-축은 3.12 Å, c-축은 4.89 Å으로 변형이 된 것을 확인하였는데 이는 a, b-축으로 인장응력, c-축은 압축응력을 받아 결정 격자가 변형된 것으로 분석된다.

4. 결 론

PVT법으로 성장된 AlN 단결정의 결정성 저해 요인 및 어닐링 과정 중 조건에 따른 결정성 향상 및 미세구조와 결정성 개선을 저해하는 요인들을 X-ray topography, EBSD, Rietveld refinement로 분석하였다. 어닐링 전에는 웨이퍼 전체에서 다양한 결함들이 관찰되었다. 특히 2차상 및 sub grain, impurity로부터 결함이 전파되어 전위를 포함한 결함 밀도를 높이고 주위 결정립의 결정성을 감소시키는 것으로 관찰되었다.

Sample C는 결정성 향상은 가장 좋았으나 결정립 배

향성이 가장 떨어졌다. 이는 결정 내의 응력들은 해소되었으나 재결정화로 인해 결정 배향성은 저하된 것으로 분석된다. 반면에 sample E는 sample C에 비해 결정성 향상은 다소 떨어졌으나 결정 배향성이 sample A, C에 비해 개선되어 가장 좋은 결정 품질을 가져 최적의 어닐링 조건으로 판단된다. Sample D는 결정 배향성의 변화는 적었으나 다른 샘플들에 비해 결정성 향상이 가장 나빴다. 결정성 향상이 다른 샘플에 비해 떨어졌던 주된 이유는 어닐링 과정 중 발생한 휘어짐으로 hot zone 내의 상하 온도구배가 발생하여 웨이퍼 상단과 하단의 열팽창 정도가 달라 웨이퍼에 휘어짐이 발생하고[6] 웨이퍼 상하에 각각 인장 및 압축응력이 발생하여 a, b-축 및 c-축에 응력을 받아 격자의 변형 및 기울어짐으로 나타난 것으로 분석된다(Fig. 4, 5).

따라서 어닐링을 통한 결정 품질의 향상을 위해서는 섬아연광이 우르츠광으로 상전이가 일어날 수 있는 충분한 시간을 가지되 긴 어닐링 시간에 기인한 재결정화로 인한 결정립의 배향성이 저하되지 않을 정도의 어닐링 시간을 결정하는 것이 중요하다고 판단된다. 뿐만 아니라 어닐링 처리를 진행하는 hot zone 내의 상하 온도구배를 조절하여 결정에서의 휘어짐 현상을 방지하는 것도 또한 어닐링을 통한 결정성 향상에 영향을 미치는 중요

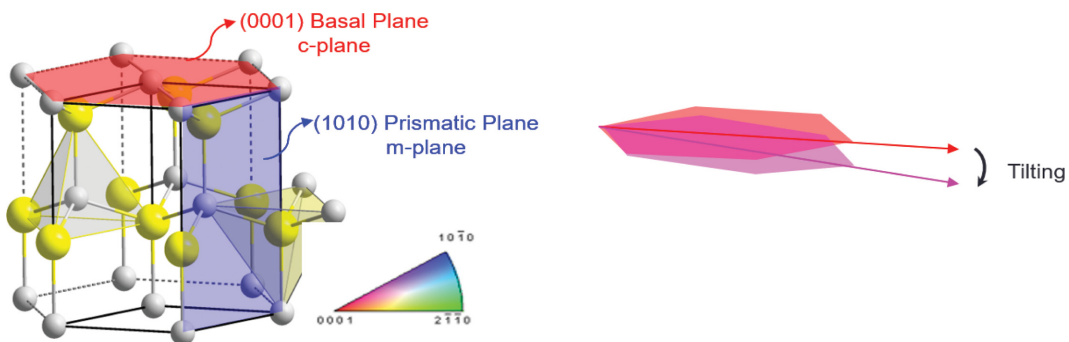


Fig. 4. Schematic of of AlN unit cell showing the direction of basal c-plane and prismatic m-plane, where c-plane can be tilted due to the local thermal stress during annealing process resulting in sub-grain generation and warpage.

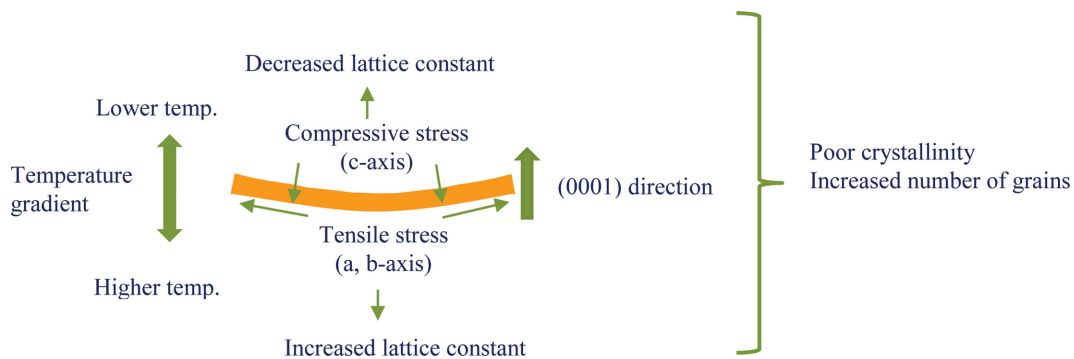


Fig. 5. Scheme of warpage and following type of stress depending on section in wafer.

한 변수인 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상부에서 주관하는 전략적핵심소재기술개발사업(과제번호:10043791)으로 수행되었습니다. 포항방사광가속기에서의 실험은 과학기술정보통신부와 포항공대의 지원을 받았음.

References

- [1] A. Khan, K. Balakrishnan and T. Katona, "Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides", *Nat. Photonics*. 2 (2008) 81.
- [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] 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.
- [4] S.M. Kang, "A study on the heat treatment process for AlN single crystal grown by PVT method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 27 (2017) 66.
- [5] H.S. Kang, S.H. Kang, C.W. Park, J.H. Park, H.M. Kim, J.H. Lee, H.A. Lee, J.H. Lee, S.M. Kang and K.B. Shim, "The study of evaluating surface characteristics and effect of thermal annealing process for AlN single crystal grown by PVT method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 27 (2017) 143.
- [6] T.R. Bieler, H. Jiang, L.P. Lehman, T. Kirkpatrick, E.J. Cotts and B. Nandagopal, "Influence of Sn grain size and orientation on the thermomechanical response and reliability of Pb-free solder joints", *Trans. Compon. Pack. Tech.* 31 (2008) 370.
- [7] T.S. Argunova, M.Yu. Gutkin, J.H. Je, J.H. Lim, E.N. Mokhov and A.D. Roenkov, "Structural transformation of lattice defects in free-spreading growth of bulk SiC crystals", *CrystEngComm* 16 (2014) 8921.
- [8] S. Sintonen, S. Suihkonen, H. Jussila, A. Danilewsky, R. Stankiewicz, T.O. Tuomi and H. Lipsanen, "Large-area analysis of dislocations in ammonothermal GaN by synchrotron radiation X-ray topography", *Appli. Phys. Exp* 7. 091003 (2014) 1.
- [9] E. Wierzbicka, A. Malinowska, K. Wieteska, W. Wierzchowska, M.L. Sosnowska, M. Swirkowicz, T. Lukasiewicz and C. Paulmann, "Characterisation of the defect structure in gadolinium orthovanadate single crystals grown by the czochralski method", *Act. Phys. Pol. A* 121 (2012) 907.