

A study on the thermal oxidation process of bulk AlN single crystal grown by PVT

Hyo Sang Kang^{*,**} and Seung Min Kang^{***,†}

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

^{**}AMES Micron Co. LTD, Gimpo 10126, Korea

^{***}International Design Convergence Graduate School, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

(Received July 21, 2020)

(Revised August 4, 2020)

(Accepted August 5, 2020)

Abstract To analyze and describe the behavior and mechanisms occurring in the thermal oxidation process of AlN, bulk AlN single crystals were thermally treated with different temperatures. As a result, it was confirmed that full-scale oxidation of bulk AlN and growth of Al-oxide occurred from the temperature of 800°C, which confirmed that the weight% of O elements tended to increase while the N elements decreased with increasing the temperature. In the case of thermal treatment at 900°C, the grown Al-oxides were merged with neighboring Al-oxides and began to form α -Al₂O₃ poly-crystals. During thermal treatment at the temperature of 1000°C, hexagonal pyramidal shaped poly-crystalline α -Al₂O₃ was clearly observed. Through the X-ray diffraction pattern analysis, the changes of surface crystal structure according to the temperature of bulk AlN were investigated in detail.

Key words Aluminum nitride, Bulk AlN, Thermal oxidation, Aluminum oxide, Surface oxidation

PVT 법으로 성장 된 bulk AlN 단결정의 열 산화 공정에 관한 연구

강효상^{*,**}, 강승민^{***,†}

^{*}한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

^{**}에임즈마이크론(주) 김포, 10126

^{***}한서대학교 국제디자인융합전문대학원, 서산, 31962

(2020년 7월 21일 접수)

(2020년 8월 4일 심사완료)

(2020년 8월 5일 게재확정)

요약 AlN의 열 산화 공정에서 발생하는 거동 및 메커니즘을 확인하기 위해 bulk AlN 단결정에 대해 대기분위기에서 온도에 따라 열처리를 수행하였다. 800°C의 온도에서 bulk AlN의 본격적인 산화 및 Al-oxide 들의 성장이 일어난 것을 확인하였고, 온도가 증가함에 따라 산소 성분의 wt%가 증가하는 반면 질소 성분의 wt%는 감소하는 경향을 보였다. 900°C에서 열처리하는 경우, 성장 된 Al-oxide은 이웃한 Al-oxide와 merging되어 α -Al₂O₃ 다결정을 형성하기 시작했다. 1000°C의 온도에서 열처리하는 동안, 육각 피라미드 형 α -Al₂O₃ 다결정이 명확히 형성되었음을 확인하였다. X-선 회절 패턴 분석을 통해 bulk AlN의 온도에 따른 표면 결정 구조의 변화를 자세히 조사하였다.

1. 서론

질화알루미늄(AlN)은 광대역 밴드 갭(6.28 eV), 높은 항복 전압(11.7×10^6 V/cm), 및 높은 열 전도성(340 W/m·K) 등의 우수한 특성을 가지고 있는 신소재이다[1-3]. 이러한 우수한 특성을 바탕으로 AlGaN 기반 광전자 장

치에 사용되며, 특히 살균 시스템, 의료용 광선 및 경화 공정과 같은 deep UV-LED 응용 산업에 주로 적용되고 있다[3-7]. 일반적으로 AlN의 열 산화로 인해 형성된 Al-oxide은 열 적 및 화학적 안정성이 우수하기 때문에, 보호용 코팅으로서 적합하다. 또한, 금속 층을 AlN 기판에 증착 시킬 때, AlN 기판의 표면 처리에 대한 공정에 사용된다. AlN을 Al-oxide로 변환하는 것은 전자 장치에 대한 유전체 막을 생성하는데 적합 하다. 마지막으로, GaN 및 Al_xGa_{1-x}N 상의 금속의 산화는 가능한 가장 낮

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

은 접촉 저항을 생성하는 데 중요하다[8,9]. 특히 AlN의 열 산화 공정 시 형성되는 Al-oxide의 다결정 층 및 표면 형상의 변화는 이후 증착 공정에 대해 상당히 영향을 미칠 수 있다[10]. 따라서 이 단계에서 AlN의 산화에 대한 거동 및 특성을 이해하는 것은 매우 중요하다. AlN 분말, 박막 및 다결정의 X선 회절, 적외선 분광법, 열 중량 분석을 포함한 많은 기술들에 의해 산화물의 결정 상태 및 Al, N 및 O 원자의 조성 및 화학적 결합 상태를 확인하고, 간단한 산화 반응 모델을 예측하였다[11-14]. 하지만, 이들 연구의 대부분에서 AlN의 결정질 상태 및 조성은 정확히 밝혀지지 않았으며 AlN 열 산화의 상세한 물리적 메커니즘 또한 밝혀낼 수 없었다. 그러므로 AlN의 열 산화 시 발생하는 정밀한 거동 및 메커니즘을 확인하기 위해서는 이전의 AlN 열 산화 연구와 달리, 낮은 결함 밀도, 고순도의 조성이 일정하고 품질이 우수한 bulk AlN의 열 산화 공정에 대한 연구가 필요로 된다. 따라서 본 연구에서는 AlN의 열 산화에서 발생

하는 거동 및 메커니즘을 조사하기 위해 PVT(physical vapor transport) 법을 사용하여 bulk AlN 단결정을 성장시킨 후 건식 열 산화를 수행 하였으며, 열 산화가 일어나는 동안 Al-oxide의 거동 및 표면의 특성 변화 및 발생 가능한 화학적 메커니즘에 대해 분석하였다.

2. 실험 방법

측정용 bulk AlN 단결정은 Crystal-N Inc.에서 PVT 법을 이용하여 성장시켰으며, PVT 법에 의해 성장된 AlN (0001) 단결정 웨이퍼(2인치 870 μm)는 실험을 위해 1 cm × 1 cm 조각들로 절단하였다. 열 처리 공정 시 질화물 단결정 시편들을 열 처리하기 위해 자체 제작한 열처리로를 사용하였으며, 열 처리 온도 및 시간은 700~1000°C에서 5시간 동안 각각 대기 중에서 수행하였다. 열처리 후, Al-oxide 층의 형성 및 형성된 물질에 대한 조성은

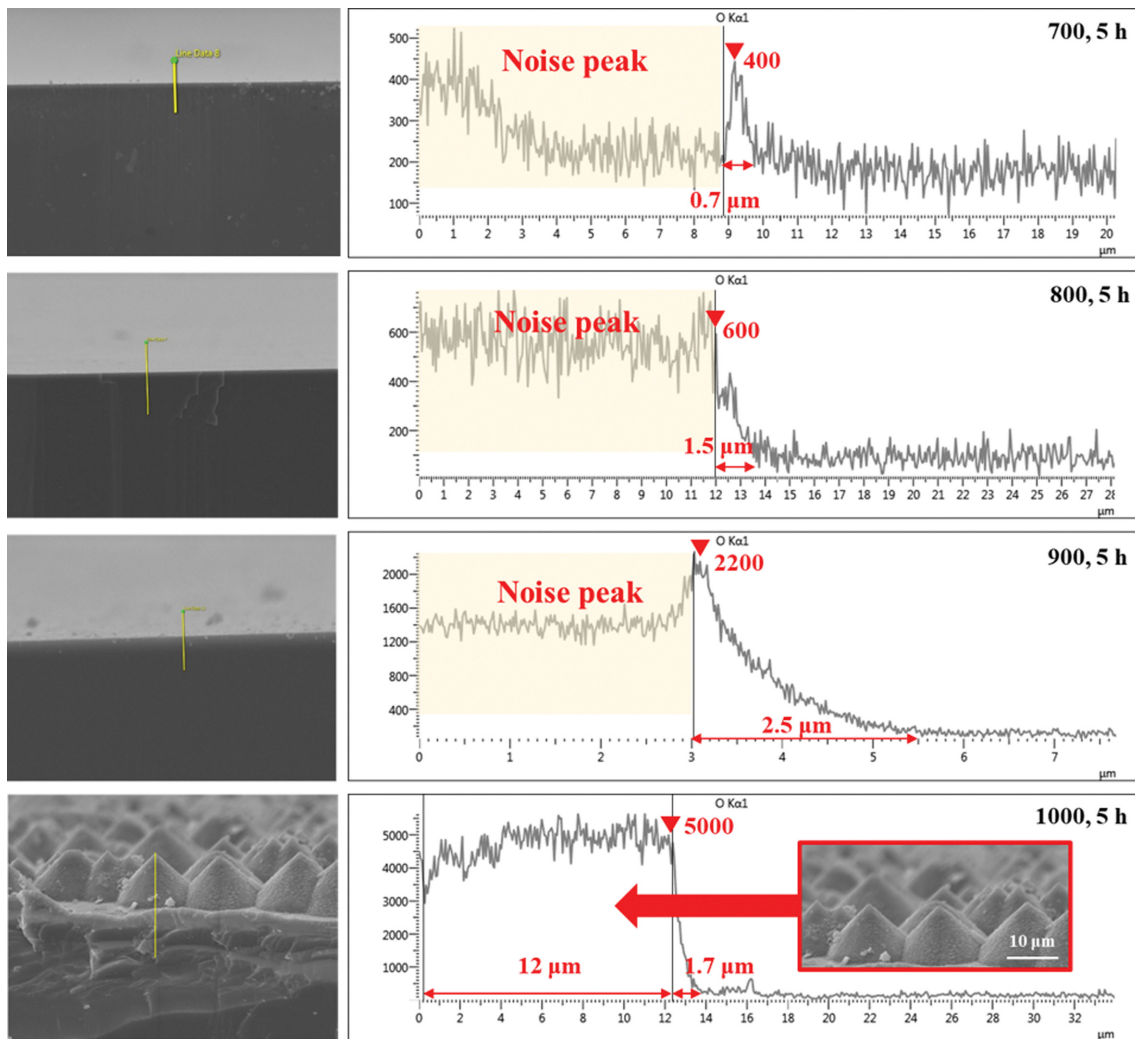


Fig. 1. Cross-sectional SEM images and EDS graph of the thermally treated AlN with different temperatures for 5 h.

주사 전자 현미경(SEM; Jeol, JSM-5900LV, Japan) 및 에너지-분산 X-선 분광 법(EDS; Oxford Instruments, X-Max, England)을 이용하여 분석하였으며, 열처리 된 AlN의 표면 형상의 경우 백색광 간섭계(Nano System, Nano View, Korea)을 통해 관찰하였다. 최종 열처리 후 AlN 표면의 결정 구조는 X-선 회절 분석기(XRD; PANalytical, X'pert Pro, The Netherlands)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

상이한 열처리 온도에 따른 Al-oxide 층의 형성을 확인하기 위해, 열처리된 AlN 기판의 단면을 SEM 및 EDS

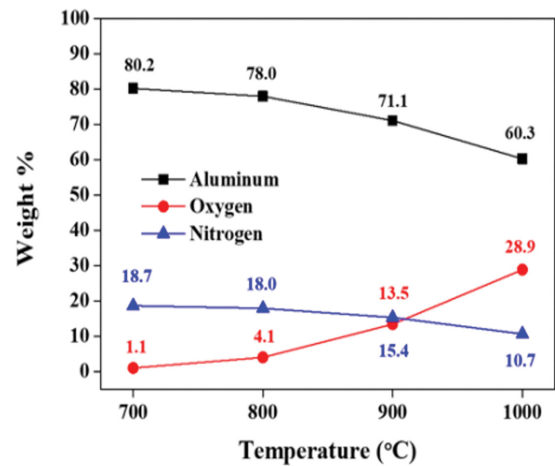


Fig. 2. Atomic ratio of Al, N, and O on the surface of AlN substrates with different thermal treatments.

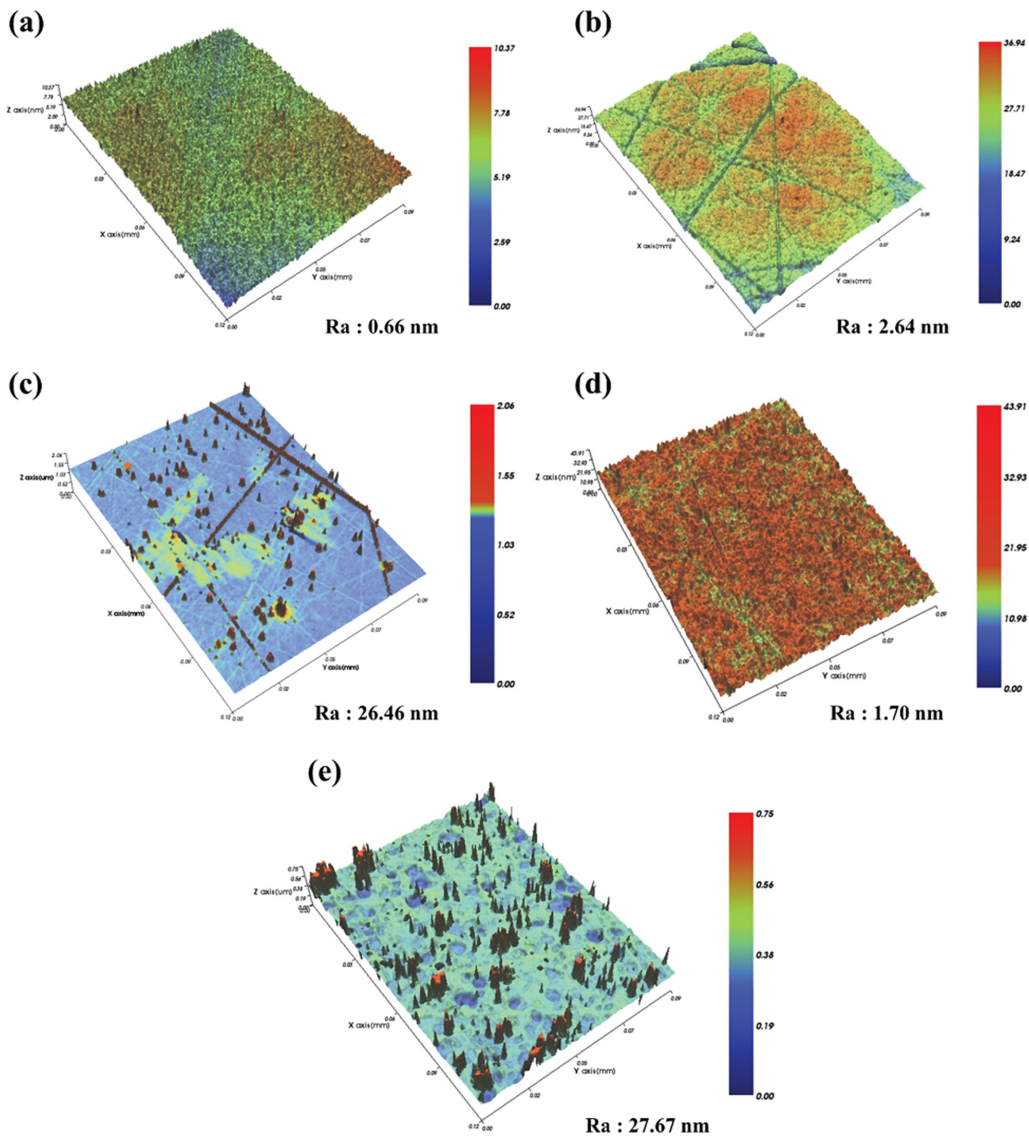


Fig. 3. Three-dimensional white light interferometry images of AlN surfaces after thermal treatment with different temperatures for 5 h (magnification $\times 100 \mu\text{m}$). (a) after MP process, and after thermal treatment at (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C, and (e) 1000°C.

를 통해 분석하였고, 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 형성된 Al-oxide 층에 대한 측정 기준은 산소 성분의 측정 시작 점 및 종료 점을 기준으로 하였다. 700°C 열처리 이후 형성된 산화물 층의 결과로부터 알 수 있듯이, AlN과 산소 원자의 반응 및 Al-oxide 층의 형성은 800°C 미만에서 거의 발생하지 않은 것으로 결정될 수 있고, Al-oxide 층의 실질적인 형성은 800°C에서 시작되었다. 결과적으로, 열처리 온도가 증가함에 따라 Al-oxide 층의 형성 및 산화물 층에 대한 peak intensity가 증가하는 경향이 있는 것으로 밝혀졌다. 1000°C에서 열처리하는 경우, 다수의 피라미드 형 다결정을 갖는 Al-oxide 층이 명확하게 관찰되었으며, 산소 성분에 대해 가장 높은 peak intensity를 나타냈다. 일반적으로, α -Al₂O₃의 결정화는 식(1)을 통하여 AlN이 주변 공기 또는 산소 분위기에서 1000°C 이상의 온도에서 열처리 될 때 발생하므로, 1000°C에서 열처리하는 동안 α -Al₂O₃ 다결정 층이 우세하게 형성된 것으로 판단된다.

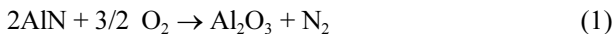


Figure 2는 Al-oxide 층의 조성 비를 분석하기 위해, 열처리 온도에 따라 Al, O 및 N 원소의 wt%에 대한 분석 결과를 나타내었다. Al 원소의 경우, 온도가 증가함에 따라 최대 80.2 wt%에서 최소 60.3 wt%로 감소하였다. O 원소의 경우, 온도가 증가함에 따라 최소 1.1 wt%에서 최대 28.9 wt%까지 증가 하였다. 대조적으로 N 원소의 경우, 온도가 증가함에 따라 18.7 wt%에서 10.7 wt%로 급격히 감소하는 것이 확인되었다. 일반적으로, AlN이 대기 또는 산소 분위기에서 800°C 이상의 고온에서 산화 될 때, 식(2)를 통하여 임의의 산소 원자들과 반응하게 되고 임의의 Al-oxide 층 (Al_xO_y)를 형성시킨다. 따라서 형성된 산화 층 들에 대한 물질의 조성은 열처리 조건에 따라 변화하게 된다.



상기 결과에 기초하여, 온도가 증가함에 따라 질소 산화물의 탈착과 함께 산소가 AlN 표면에 더 깊게 침투 및 확산되어 Al-oxide의 O 원소에 대한 조성이 증가하는 경향이 있는 것으로 확인되었다.

Figure 3은 상이한 온도에서 열처리된 AlN 단결정의 표면 형태와 Ra를 나타낸다. Figure 3(a)는 0.66 nm의 비교적 낮은 표면 Ra와 평평한 표면 형상을 나타낸다. Figure 3(b)는 MP 공정에서 생성된 스크래치가 확연히 드러났으며 Ra 2.64 nm의 보다 불균일한 표면을 나타낸다. Figure 3(c)는 26.46 nm의 Ra를 갖는 매우 불균일한 표면 형상을 나타내며 스크래치 주위로 Al-oxide가 확연히 형성되었음을 알 수 있었다. Figure 3(d)는 Ra가 1.70 nm인 비교적 매끄러운 표면을 보여 주며 900°C에서 열처

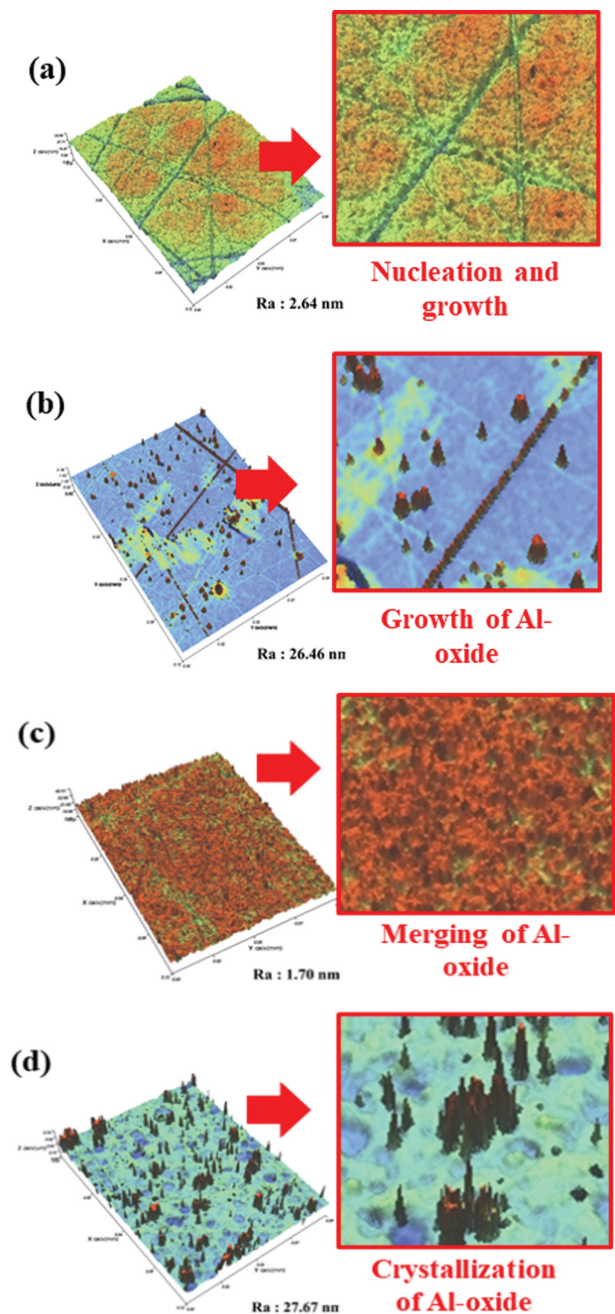


Fig. 4. Behavior of crystal growth of Al₂O₃ during thermal treatment at (a) 700, (b) 800, (c) 900, and (d) 1000°C.

리하는 동안 표면 전체에서 비교적 균일하게 산화가 발생함을 확인하였다. Figure 3(e)에 나타난 바와 같이 1000°C에서 열처리하는 동안에는 27.67 nm의 Ra를 나타내며, 비교적 뚜렷한 Al-oxide의 형성 및 상당한 표면 변형 현상이 명확하게 관찰되었다.

Figure 4는 Al-oxide의 성장 거동을 보여준다. Figure 4(b)는 700°C의 온도에서 Al-oxide의 핵 생성 및 성장이 일어나는 것을 보여준다. Al-oxide의 핵 생성 후, Fig. 4(c)와 같이 Al-oxide가 현저하게 성장되는 것을 확인할

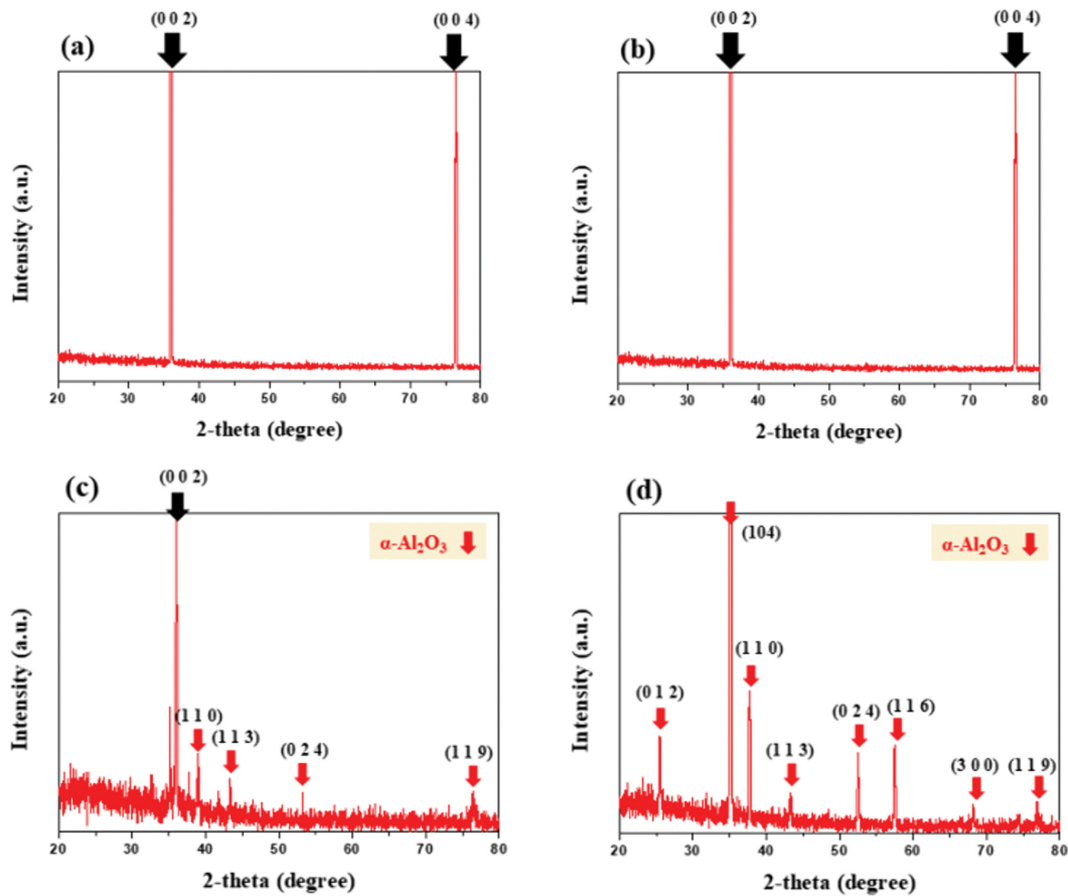


Fig. 5. X-ray diffraction pattern for the AlN surfaces after thermal treatment at (a) 700, (b) 800, (c) 900, and (d) 1000°C.

수 있었다. 성장된 Al-oxide는 Fig. 4(d)에 나타난 것처럼 인접한 Al-oxide와 merging되기 시작했다. Figure 4(d)의 경우, AlN의 열 산화로 인해 형성된 다결정들이 본격적인 결정화로 인해 명확하게 관찰되는 것을 확인하였다. 형성된 Al-oxide의 결정학적 분석을 수행하기 위해, 열처리 온도에 따라 Al-oxide 층의 X-선 회절 분석을 수행하였고, 이를 Fig. 5에 도시 및 설명하였다.

상이한 온도에서 bulk AlN을 열처리 한 후의 Al-oxide 층의 결정 구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석을 수행하였다. Figure 5의 (a) 및 (b)에서, XRD 패턴은 WZ (wurtzite)-AlN (0001) 단결정 상을 나타내는 (002) 및 (004)에 대한 회절 peak를 나타낸다. Figure 5(c)는 (002) peak를 나타내고, α -Al₂O₃ 다결정에 해당하는 (110), (113), (024) 및 (119) peak가 관찰되었다. Figure 5(d)는 α -Al₂O₃ 다결정에 해당하는 (012), (104), (110), (113), (024), (116), (300) 및 (119) peak를 나타낸다. 이러한 peaks는 표준 JCPDS card(No. 71-1123)과 완전히 일치하며, 형성된 산화물이 α -Al₂O₃ 다결정이라는 것을 반증한다. 위 결과에 의거하여 열처리 온도에 따른 Al-oxide 층의 형성 거동에 대해 분석한 결과, 700~800°C에서는 Al-oxide의 핵 형성 및 성장이 일어나며, 900~1000°C

에서는 α -Al₂O₃ 다결정의 형성 및 본격적인 결정화가 일어난다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Bulk AlN 단결정 시편들에 대해 상이한 온도에서 열처리를 수행하였다. 결과적으로 800°C 열처리 온도에서부터 bulk AlN의 본격적인 산화 및 Al-oxide의 성장이 일어난다는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 온도가 증가함에 따라 N 원소들의 감소와 동시에 O 원소들의 weight%가 증가함을 확인할 수 있었다. 900°C에서 열처리를 진행할 때, 성장된 Al-oxide들이 합쳐지면서 α -Al₂O₃ 다결정을 형성하기 시작하게 되고, 1000°C 이상의 온도에서 열처리를 진행할 때 육각 피라미드 모양의 α -Al₂O₃ 다결정이 본격적으로 형성됨을 확인할 수 있었다. 최종적으로 X-ray 회절 패턴 분석을 통해 온도에 따른 Al-oxide의 형성 및 거동에 대해 분석한 결과, 700~800°C 범위에서 열처리를 진행하였을 경우에는 Al-oxide의 핵 형성 및 초기 성장이 일어나는 단계이기 때문에 비교적 얇은 Al-oxide 층이 형성되었으며, 900°C 이상에

서 열처리를 진행하였을 때, α -Al₂O₃ 다결정을 포함하는 보다 두꺼운 산화 층들이 형성됨을 확인할 수 있었다.

References

- [1] H. Kamata, Y. Ishii, T. Mabuchi, K. Naoe, S. Ajimura and K. Sanada, Single Crystal Growth of Aluminum Nitride Fujikura Technical Review (2009).
- [2] B. Luo, J.W. Johnson, O. Kryliouk, F. Ren, S.J. Pearton, S.N.G. Chu, A.E. Nikolaev, Y.V. Melnik, V.A. Dmitriev and T.J. Anderson, "High breakdown M-I-M structures on bulk AlN", Solid-State Electron. 46 (2002) 573.
- [3] G.A. Slack, "Nonmetallic crystals with high thermal conductivity", J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 321.
- [4] S. Strite and H. Morkoc, "Gallium nitride, aluminum nitride and indium nitride: a review", J. Vac. Sci. Technol. B 10 (1992) 1237.
- [5] S. Krukowski, M. Leszczynski and S. Porowski, "Thermal properties of the group III nitrides", EMIS Datarev. Ser. 23 (1999) 21.
- [6] O. Ambacher, "Growth and applications of group III-nitrides", J. Phys. D Appl. Phys. 31 (1998) 2653.
- [7] X. Hu, J. Deng, N. Pala, R. Gaska, M.S. Shur, C.Q. Chen, J. Yang, G. Simin, M.A. Khan, J.C. Rojo and L.J. Schowalter, "AlGaIn/GaN heterostructure field-effect transistors on single crystal bulk AlN", Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1299.
- [8] H.C. Kang, S.H. Seo, H.W. Jang, D.H. Kim, J.W. Kim and D.Y. Noh, "Synthesis of epitaxial γ -Al₂O₃ thin films by thermal oxidation of AlN/sapphire(0001) thin films", Appl. Phys. A 77 (2003) 627.
- [9] E.A. Chaowdhury, J. Kolozey, J.O. Olowolafe, G. Qiu, G. Katluka, D. Hits, M. Dashiell, C.P. Swann and K.M. Unruh, "Thermally oxidized AlN thin films for device insulators", Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2732.
- [10] J.K. Ho, C.S. Jong, C.C. Chiu, C.N. Huang, K.K. Shih, L.C. Chen, F.R. Chen and J.J. Kai, "Low resistance ohmic contacts to p-type GaN achieved by the oxidation of Ni/Au films", J. Appl. Phys. 86 (1999) 4491.
- [11] A.D. Katnani and K.I. Papathomas, "Kinetics and initial stages of oxidation of aluminum nitride: thermogravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy study", J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 1335.
- [12] D. Suryanarayana, "Oxidation kinetics of aluminum nitride", J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 1108.
- [13] K. Komeya, T. Meguro, E. Mitsuhashi, M. Komatsu and A. Tsuge, "Influence of water vapor on the oxidation of aluminum nitride powders", J. Aust. Ceram. Soc. 26 (1990) 177.
- [14] S. Ramanathan, R. Bhat, D.D. Upadhyaya and S.K. Roy, "Oxidation behavior of aluminum nitride powder", Br. Ceram. Trans. 94 (1995) 74.