

## Growth of AlN crystals by the sublimation process

Seung-Min Kang<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

(Received March 24, 2008)

(Accepted April 2, 2008)

**Abstract** AlN crystals were grown by the sublimation process. As grown AlN crystals were the polycrystalline boules in the form of the agglomerate of small AlN single crystalline AlN. As-grown AlN boules have a length about 2~3 mm long and a diameter of 1 inch. The carbon impurities were observed on the surface and inside of the grown AlN crystals and the growth behavior was investigated by optical microscopy and SEM observation.

**Key words** AlN, Growth, Single crystal, Sublimation process, Substrate

## 승화법에 의한 AlN 결정의 성장

강승민<sup>†</sup>

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-820

(2008년 3월 24일 접수)

(2008년 4월 2일 심사완료)

**요약** 승화법에 의하여 AlN 결정을 성장하였다. 성장된 결정의 상은 미세한 단결정상이 응집된 다결정상이었으며, 약 2~3 mm의 길이와 직경 1인치의 크기로 증착되어진 성상을 얻었다. 성장된 결정의 표면에 탄소의 흡착이 관찰되었으며, 광학현미경과 SEM을 통하여 AlN 결정의 성장 거동에 대하여 고찰하여 보았다.

### 1. 서론

최근의 GaN 광 반도체 분야에 있어서 주된 개발의 초점은 기판의 개발에 주어지고 있으며, GaN을 대표로 하는 III족-질화물에 대한 벌크 단결정에 대한 연구개발이 다양하게 이루어지고 있다. 그러나 GaN 기판을 얻기가 현재로서는 어려운 실정에 있어 이를 대체할 수 있는 가능성이 가장 높은 소재인 AlN의 대형 벌크 결정에 관심이 집중되고 있다. 특히 AlN은 아직까지 대형의 결정을 얻어내지 못하고는 있지만, 대형의 벌크 단결정 성장의 가능성이 높아 잠재력있는 기판용 소재로 평가되고 있다.

지금까지 AlN 결정의 성장에 대해서는 몇몇 연구자들에 의한 보고[1-3]가 있었지만, 기판용으로 사용할 만한 결과는 내지 못하였다[4-6]. AlN(격자 정수  $a = 3.111 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.978 \text{ \AA}$ )은 Wurtzite Structure를 갖고, 상압 하에서 융점은 존재하지 않으며, 약 2300°C 부근에서 분해하기

때문에 본 연구에서는 PVT(Physical vapor transport) process의 한 방법인 승화법을 적용하여 AlN 결정 성장을 시도하였다.

특히, 본 연구에서는 희귀 금속의 도가니를 사용하지 않고[7], 그래파이트 도가니를 사용하여 AlN 결정의 성장 조건을 확보하였다는 것에 의미가 있다 할 수 있으며, 국내에서는 처음으로 승화법으로 성장된 AlN 결정의 성장에 대하여 보고하고자 한다.

### 2. 실험 방법

AlN 원료(Aldrich사, 98 +%)를 그래파이트 도가니에 충전하고, 그래파이트 단열재를 사용하여 단열한 다음 진공상태를 유지할 수 있는 chamber에 장착하여, RF 유도가열(사용 주파수는 20 KHz) 방식에 의해 성장온도까지 가열하였다. 성장 온도를 측정하기 위하여 상부에 2-ray 광온계를 설치하였으며, 원료가 위치한 하부와 결정이 증착할 수 있는 상부와의 온도구배를 조절하여 20~30°C/cm가 되도록 설정하였다. Fig. 1에 AlN 결정 성장을 위한 개념도를 보였다. 성장 초기에 원료의 전처리

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-41-660-1446

Fax: +82-41-688-1343

E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

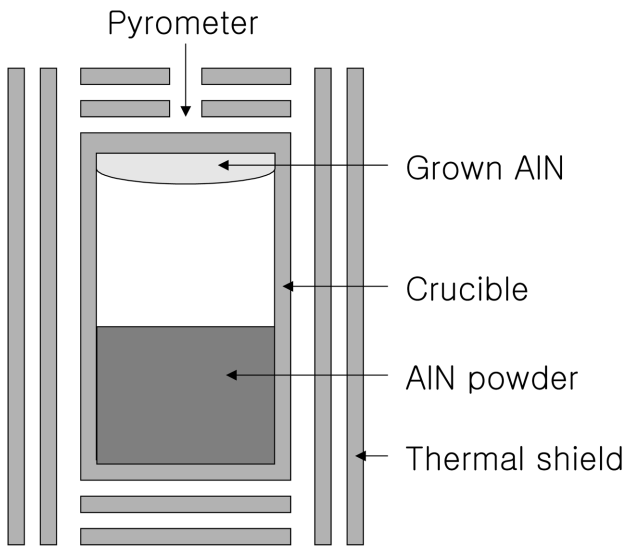


Fig. 1. A schematic diagram of growth setup in PVT process for AlN.

공정을 두어 baking하였으며, 2020°C의 성장온도에서 결정성장을 시도하였다. 성장 압력은 300~400 torr의 범위내에서 행하였으며, 성장온도까지 승온과정에서는 대기압상태를 유지하여, 승화된 증기를 과포화 상태로 만들어 준 다음 물질 이동을 유도하여 성장하였다.

### 3. 결과 및 고찰

성장된 결정에 대하여 XRD 분석을 행하였다(Fig. 2). AlN peak와 Al<sub>6</sub>C<sub>3</sub>N<sub>2</sub> peak가 공존함으로써 결정 성장

중 도가니로부터 결정 내부에 영입되는 탄소에 의해 2차 상의 화합물이 형성되어, 공존하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3에 성장된 결정을 보였다. Fig. 3(a)는 1900°C에서 성장된 결과이며, (b)는 2020°C에서 성장된 결과로, 전체 결정상의 직경은 1인치의 다결정상이었으며, Fig. 3(b)의 경우 길이는 약 3.1 mm로 성장 속도는 약 300 μm/hr였다. 성장된 결정상이 온도에 따라 다르게 나타나는 것은 AlN의 온도 의존성으로 해석할 수 있으며, 성장 온도에 따라서 결정의 색상의 변화가 있고, 성장된 결정의 상 또한 결정립의 형태가 다르게 나타남을 알 수 있었다. 이는 성장된 결정내에서의 불순물과 산소의 존재에 따른다고 사료된다.

Fig. 4에 광학현미경과 SEM으로 관찰한 사진을 보였다. 결정립의 크기는 약 100 μm 정도의 평균 크기를 가지고 있으며, 이를 전자현미경으로 관찰한 결과 6각형의 전형적인 결정 구조를 갖는 AlN 결정임을 확인할 수 있었다.

성장된 AlN 결정상은 저온에서 성장되었을 경우 외부와의 반응을 일으키게 되었으나(Fig. 3(a)), 비교적 고온의 영역에서 성장된 경우(Fig. 3(b))에서는 안정된 상으로 형성되었음을 알 수 있었으며, 이는 질화물 결정의 주된 불순물로 작용하는 산소의 혼입량이 적음을 알 수 있었다.

성장된 결정의 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 5에 보였다. 결정의 표면상에 넓은 영역의 6각형의 대칭 요소가 수반된 테라스 성장부를 관찰할 수 있다. 이는 AlN 결정의 성장 거동에 있어 결정의 횡적 요소 방향(a와 b축 방향)으로의 성장이 종적 요소 방향(c축 방향)보다 빠르게 이루어져서 보다 넓은 영역으로의 확대 성장

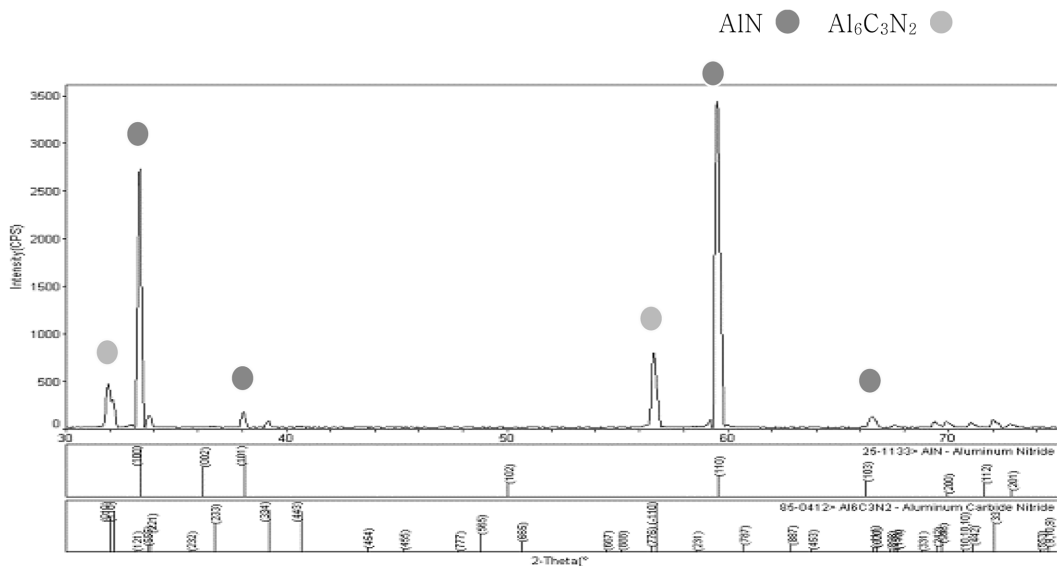
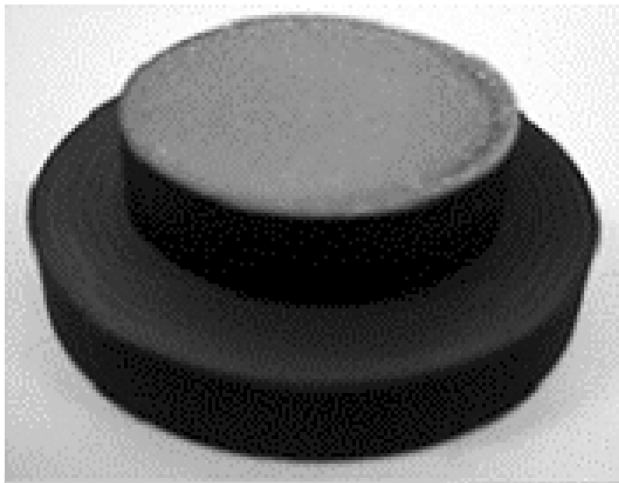
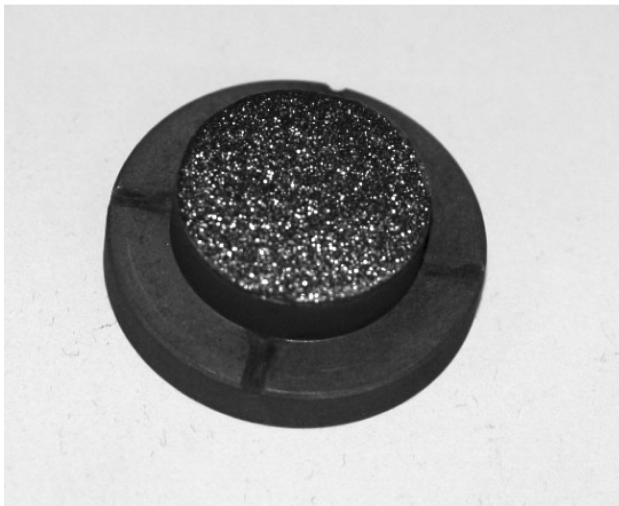


Fig. 2. XRD patterns of as-grown AlN crystals.



(a)



(b)

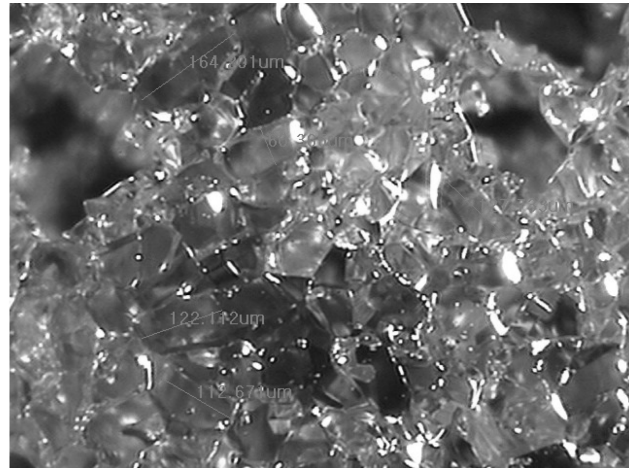
Fig. 3. As grown AlN crystals at the temperature of (a) 1900°C and (b) 2020°C, respectively.

거동을 가짐을 알 수 있으며, 종자 결정을 사용하지 않은 상태로 성장하였기 때문에 자연상태로의 성장 거동으로 성장된 결정립들이 서로 유사한 크기로 성장하였다는 점에서 균일한 온도 구배와 열적 평형이 이루어졌음을 알 수 있었다.

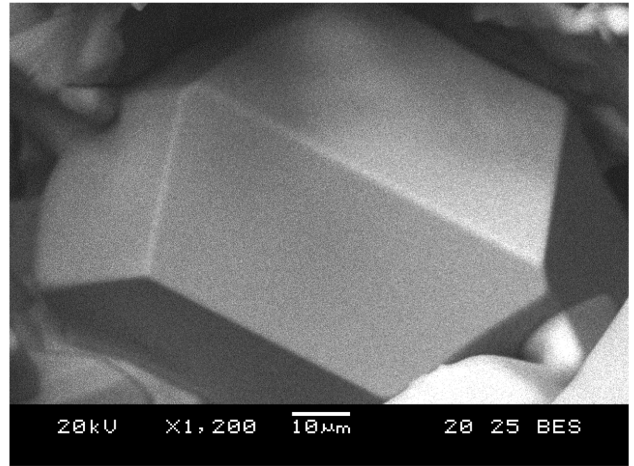
또한, 결정의 성장 속도를 성장 시간에 대하여 거시적으로 계산하면, 횡적 방향으로 약 40~60  $\mu\text{m/hr}$ , 종방향으로는 약 250~300  $\mu\text{m/hr}$ 의 속도로 성장됨을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

AlN 결정을 승화법을 이용하여 성공적으로 성장할 수 있었으며, 최적 성장 조건을 얻을 수 있었다. 결정의 외관상 색상은 저온에서 성장되었을 경우는 황색의 투명한



(a)



(b)

Fig. 4. Optical micrograph (a) and SEM micrograph (b) of the grown AlN crystals.

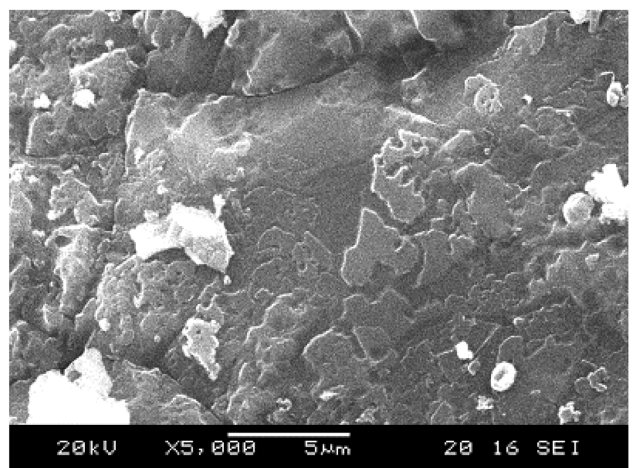


Fig. 5. SEM micrograph of as-grown AlN surface.

결정을 얻어내었으며, 2020°C에서 성장된 결정의 경우는 녹회색의 결정상이 성장되었다. 성장된 결정상은 조

대한 결정립(70~150  $\mu\text{m}$ )이 난립된 다결정상이었으나, 하나의 결정립들이 각각의 preferred orientation으로 성장하려는 조건으로부터 거대 grain으로 성장할 수 있는 조건을 얻어내었다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] G.A. Slack and T.F. McNelly, "Growth of high purity AlN crystals", J. of Crystal Growth 34 (1976) 263.
- [ 2 ] G.A. Slack and T.F. McNelly, "AlN single crystals", J. of Crystal Growth 42 (1977) 560.
- [ 3 ] Y. Shi, B. Liu, Lianghong Liu, J.H. Edgar, E.A. Payzant, J. M. Hayes and M. Kuball, "New technique for sublimation growth of AlN single crystals", MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 6 (2001) 5.
- [ 4 ] M. Bickermann, B.M. Epelbaum and A. Winnacker, "PVT growth of bulk AlN crystals with low oxygen contamination", Phys. Stat. Sol. (c) 0 (2003) 1993.
- [ 5 ] M. Bickermann, B.M. Epelbaum and A. Winnacker, "Characterization of bulk AlN with low oxygen content", J. of Crystal Growth 269 (2004) 432.
- [ 6 ] B.M. Epelbaum, C. Seitz, A. Magerl, M. Bickermann and A. Winnacker, "Characterization of bulk AlN with low oxygen content", J. of Crystal Growth 265 (2004) 577.
- [ 7 ] B. Liu, J.H. Edgar, Z. Gu, D. Zhuang, B. Raghobhachar, M. Dudley, A. Sarua, Martin Kuball and H.M. Meyer III, "The durability of various crucible materials for aluminum nitride crystal growth by sublimation", MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 9 (2004) 6.