

Morphological study on non-seeded grown AlN single crystals

Seung-Min Kang[†]

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

(Received October 25, 2012)

(Revised November 30, 2012)

(Accepted December 7, 2012)

Abstract The growth of AlN single crystals of large size and good quality is of prime importance for UV LEDs and power devices applications. However, the crystals having the size of more than 1 inch and high quality have not been reported in the world. In the PVT growth of AlN, the crystal morphology of as grown were important because the preferred orientation of growth of it was evaluated for growth rate increase. In the present study, the AlN single crystals grown by PVT process were evaluated by the side of the growth morphology. Optical microscopic characterization was carried out to observe the shape of the crystals and the growth facets. Furthermore the growth habit of it were discussed by observation of the surface of AlN crystals.

Key words AlN, Single crystals, Morphology, PVT (Physical Vapor Transport), Growth facets

무종자결정 상에 성장된 AlN 결정의 형태학적 연구

강승민[†]

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-820

(2012년 10월 25일 접수)

(2012년 11월 30일 심사완료)

(2012년 12월 7일 게재확정)

요약 대형의 고품질 AlN 단결정은 자외선 LED 및 전력 반도체 소자용으로 중요성이 크다. 그러나, 아직 1인치급의 고품질 단결정에 대해서는 보고된 바가 없다. AlN 성장을 위한 PVT 공정에서는 성장 속도 증가를 위하여 성장 결정의 형상을 고찰하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 PVT 공정으로 성장된 AlN 결정의 성장 형태에 대하여 고찰하였다. 광학현미경을 이용하여 결정의 형태와 성장 facet에 대하여 관찰하고, 결정의 성장 습성과 관련하여 고찰하였다.

1. 서론

최근 SiC, GaN 등의 화합물 반도체들은 밴드갭 에너지가 크기 때문에 Si 반도체 보다 우수한 내전압 특성으로 LED 뿐 아니라 고전력 반도체 소자(High power devices)로서 응용하려고 하는 연구가 활발하다. AlN 또한 밴드갭 에너지가 6.2 eV로서 고전력 반도체로서 뿐 아니라, 자외선 LED로 응용도가 있으며, 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나, AlN 단결정은 GaN 단결정을 비롯한 질화물의 성장법으로 많이 적용되는 HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 법을 적용하거나 PVT 또는 승화(Physical Vapor Transport or Sublimation)법

을 적용하는데, HVPE 법은 성장속도가 낮지만(수 $\mu\text{m/hr}$), 고온일수록 성장속도가 증가되는 공정으로 품질측면에서 유리하며[1], 성장 속도가 비교적 빠른 PVT 법을 이용하여 SiC 결정을 종자결정으로 하여 2인치 크기의 결정을 얻어 낸 결과가 있으나, 품질 측면에서는 아직 도달하지 못하고 있다[2]. 본 연구에서는 PVT 법을 적용하여 성장된 질화 알루미늄(AlN) 단결정의 성장 습성과 성장 속도의 제어를 위해 결정의 형태와 facet에 대하여 고찰해 보고자 하였다.

2. 실험

AlN 결정은 PVT 공정으로 성장시켰으며[3-6], 성장된 결정은 종자결정을 사용하지 않고, 결정이 성장될 수 있도록 장착한 증착판 상에 형성된 핵생성에 의해 성장된

[†]Corresponding author
Tel: +82-41-660-1446
Fax: +82-41-688-1343
E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

결정이었다. 성장 온도는 1980~2250°C에서 수행되었으며, 성장 압력은 1~500 torr로 유지 하였다. 압력유지를 위하여 질소(N₂)가스를 20~100 sccm 유량으로 조절하여 주었다. 성장 원료로는 Tokuyama 사(일본)의 AlN 분말(순도: 99.95 %, 입도: < 1.0 μm) 원료를 사용하였다. 성장된 결정은 광학 현미경을 이용하여 관찰하고, 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 AlN의 결정 구조를 보였다. GaN 결정과 비교하여 c축의 길이는 약 4 % 짧고, a축의 길이는 2.5 % 작다. GaN 결정의 성장 습성과 AlN 결정의 성장 습성은 유사한데, 이는 결정 구조상 원자들의 각각의 위치가 유사하고, a와 c축의 길이의 차이가 거의 흡사하기 때문으로 사료된다[7]. Fig. 2에 AlN 결정이 c-(0001)면의 발달과 함께 m-(1120)면이 생성된 사진 (a)와 a-(1120)면이 더 생성된 사진 (b)를 보였다. Fig. 2에서와 같은 넓은 면적의 c면의 형성은 m면의 성장과 함께 점차 면적이 줄어들면서 대칭성도 6-fold가 아닌 3-fold의 대칭성을 가지며, a면과 m면이 발달하는 양상으로 결정이

성장됨을 알 수 있었다. Fig. 3은 전형적인 AlN 결정의 성장 습성을 나타내고 있는 사진으로서, 시간의 경과와 함께 결정의 생성 형태가 변화되는 모습을 예상할 수 있다고 사료된다. Fig. 3의 (a)는 성장 시간을 20시간으로 한 것으로 결정의 상부 c면의 성장이 점점 위축되는 양상을 보이고 있으며, (b)에서와 같이 상하부 대칭적으로 측면의 6개의 면이 모두 m면으로 발달하면서 c면이 축소된 양상을 보인다. Fig. 2와 Fig. 3에서 부터 AlN 결정의 선호 성장 방향(Preferred orientation)은 c축 방향으로의 성장이 발달하고 있음을 알 수 있다. 즉, [1000] 또는 [1100] 방향으로 성장하게 되면 c면이 발달하게 되는데, 이 때 6각형의 판상형 결정이 성장하게 되지만, AlN 결정은 c축을 따라서 주상으로 성장하는 속도가 빠르다고 사료된다. Fig. 4에 a면이 발달하면서 성장된 결정을 보였다. Fig. 4(a)에서와 같이 성장면의 facet이 매우 발달하여 벽계면과 같은 facet이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 결정의 포화도가 적절하게 유지된 상태에서 온도의 편차가 적어, 이동되는 원자들의 결합 에너지의 변화가 매우 느리게 전환되는 과정에서 결정이 생성된 것으로 고찰된다. 이는 birth-and-spread theory로 설명할 수 있다, 즉 step이 형성되지 않은 결정의 표면에서는

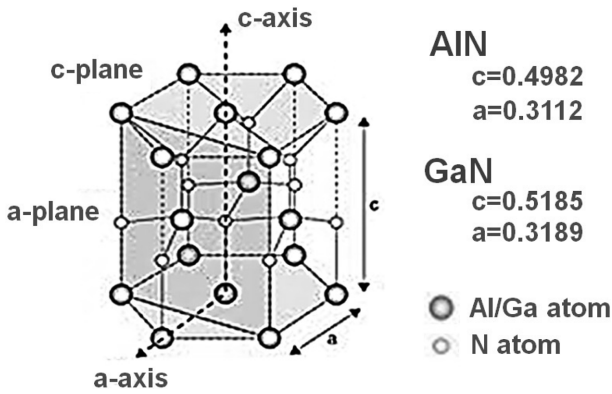


Fig. 1. Wurtzite structure of aluminum (gallium) nitride.

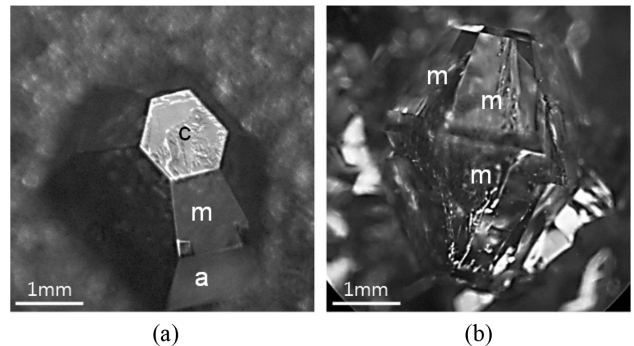


Fig. 3. Optical micrograph of the AlN crystals as-grown. Crystal was grown by a shape of 14 poly-hedron for (a) 20 hours and (b) 40 hours.

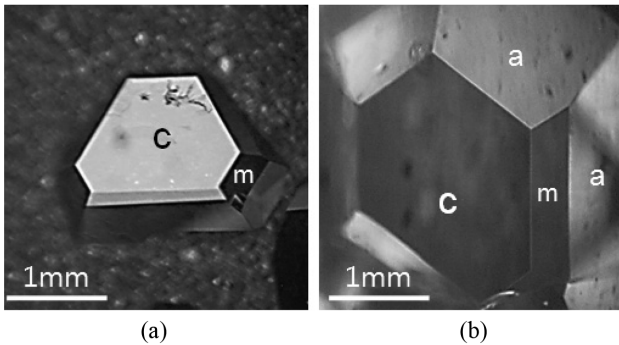


Fig. 2. Optical micrograph of the AlN crystals as-grown. (0001) c-planes and (1120) m-planes in (a) and (1100) a-planes added in (b).

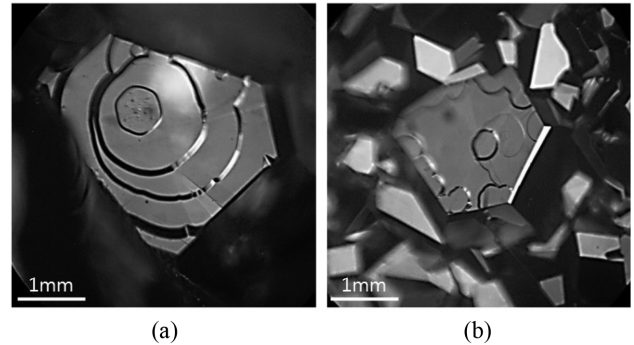


Fig. 4. Optical micrograph of the AlN crystals as-grown. Growth steps were developed as like terrace shape. However Those planes are very close to m plane not c plane.

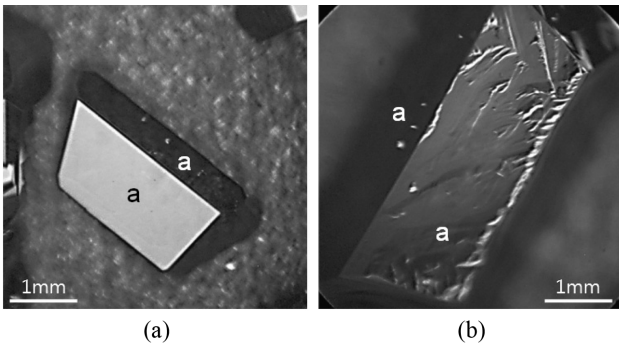


Fig. 5. Optical micrograph of the AlN crystals as-grown. (a) Growth facet plane were developed as like mirror plane in the state of low supersaturation degree. (b) The vapor-solid interface were formed as rough plane due to the degree of supersaturation was high enough.

과포화도가 크게 만들어지게 되면 핵생성이 일어난다. 이러한 2차원 핵들은 성장하는 데 필요한 step을 형성한다. 이 경우에는 성장(또는 퍼짐)과 대응되는 새로운 핵의 형성 속도에 의하여 결정되는 모델로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G = \alpha \sigma^p \exp(\beta/\sigma)$$

여기서 G 는 성장 속도(growth rate), α , β , p 는 상수(constant), σ = 상대 과포화도(relative supersaturation)이다[8]. 또한, Fig. 5(b)에서는 facet면의 형성은 Fig. 5(a)와 같으나, 표면의 상태는 과포화도가 매우 커서 원자들의 움직임이 매우 빠르고, 성장 속도 또한 facet면의 어느 부분도 같지 않은 상태라고 고찰할 수 있는데, 이는 Fig. 6의 BCF(Burton-Cabrera-Frank)로부터 고찰할 수 있으며, step이 형성되지 않고 표면의 원자들이 매우 빠른 속도로 성장되는 양상을 보이기 때문이다[9, 10]. Fig. 7에 보인 결정은 앞에서 본 사진의 결정들 보다 높은 온도에서 성장된 결정의 사진이다. 성장된 결정은 결

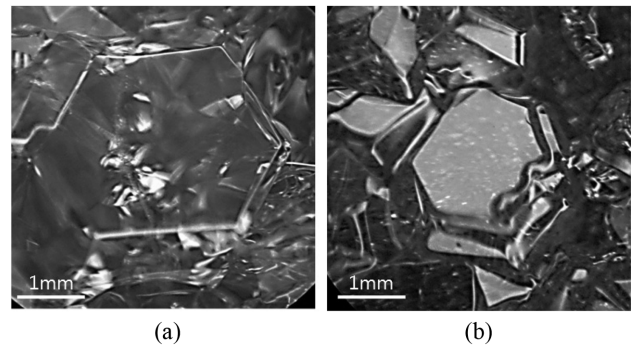


Fig. 7. Optical micrograph of the AlN crystals as-grown which were grown at higher growth temperature than that of crystals shown in figures above. As grown crystals were transparent and the color of it was yellow-greenish.

정립의 하부 면의 결정들이 투영되어 보이는 것으로서 투명함을 확인하였으며, 채도가 적은 색상을 가지고 있음으로서 불순물의 혼입이 상대적으로 적었음을 알 수 있었다. 성장된 표면에 형성된 곡면의 양상으로부터 과포화도가 상대적으로 높았다고 사료된다.

4. 결 론

AlN 결정을 종자결정을 사용하지 않고 성장하였으며, 다양한 형태의 결정을 성장할 수 있었다. 성장된 결정은 6각의 다면체 형상으로 성장하였으며, c축으로의 성장이 c면을 따른 방향보다 우선 성장하는 습성을 보였다. a면과 m면의 facet이 발달하면서 성장하였으며 a면에 평행한 방향으로 매우 빠른 성장 속도를 나타내었다. 성장된 결정의 성장 온도가 높게 유지되었을 때, 투명도가 높고, 채도가 낮음(불순물의 혼입이 적은) 결정을 얻을 수 있었다.

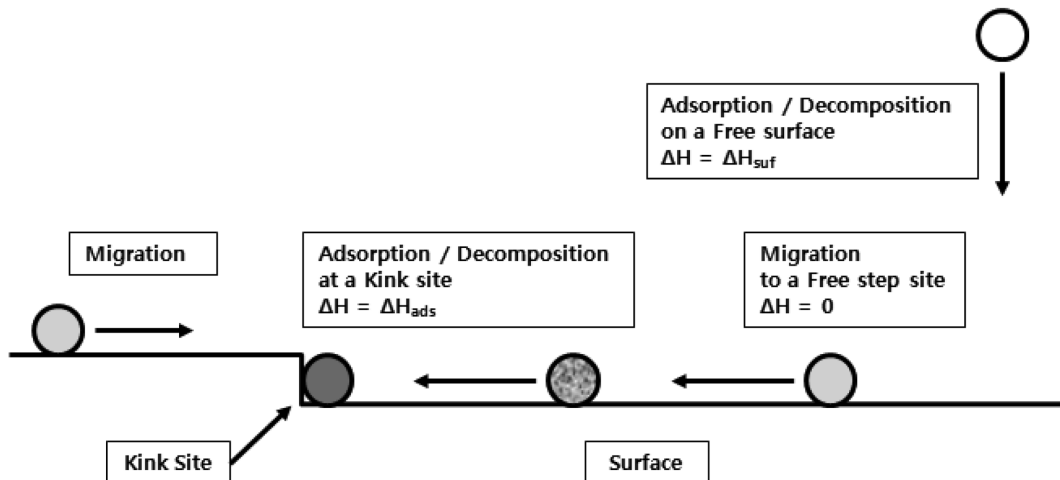


Fig. 6. 3-Dimensional model on crystal growth, Burton-Cabrera-Frank model [8].

참 고 문 헌

- [1] Y. Kumagai, T. Yamane and A. Koukitu, "Growth of thick AlN layers by hydride vapor-phase epitaxy", *J. of Crystal Growth* 281 (2005) 62.
- [2] E.N. Mokhov, O.V. Avdeev, I.S. Barash, T.Yu. Chemekova, A.D. Roenkov, A.S. Segal, A.A. Wolfson, Yu.N. Makarov, M.G. Ramm and H. Helava, "Sublimation growth of AlN bulk crystals in Ta crucibles", *J. of Crystal Growth* 281 (2005) 93.
- [3] S.M. Kang, "Step growth and defects formation on growth interface for SiC sublimation growth", *J. of Kor. Crystal Growth and Crystal Tech.* 9 (1999) 558.
- [4] S.M. Kang, "The study on the formation of growth steps in the sublimation growth of SiC single crystals", *J. of Kor. Crystal Growth and Crystal Tech.* 11 (2001) 1.
- [5] S.M. Kang, "Growth of AlN crystals by the sublimation process", *J. of Kor. Crystal Growth and Crystal Tech.* 18 (2008) 68.
- [6] P. Lua, J.H. Edgar, C. Cao, K. Hohn, R. Dalmau, R. Schlessler and Z. Sitar, "Seeded growth of AlN on SiC substrates and defect characterization", *J. of Crystal Growth* 310 (2008) 2464.
- [7] J.S. Koziorowska, G. Kamler, B. Lucznik and I. Grzegory, "Structural defects in GaN crystals grown by HVPE on needle-shaped GaN seeds obtained under high N₂ pressure", *J. of Crystal Growth* 311, 5 (2009) 1407.
- [8] D.T.J. Hurle, "Handbook of crystal growth, vol 2a" (North-Holland, 1994) p. 338.
- [9] H.V. Alexandru and S. Antohe, "Prismatic faces of KDP crystal, kinetic and mechanism of growth from solutions", *J. of Crystal Growth* 258 (2003) 149.
- [10] C.M. Pina, U. Becker, P. Risthaus, D. Bosbach and A. Putnis, "Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite", *Nature* 395 (1998) 483.