

A study on the crystalline phases of AlN single crystals grown by PVT method

Seung-Min Kang[†]

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

(Received March 28, 2014)

(Revised April 4, 2014)

(Accepted April 14, 2014)

Abstract AlN (Aluminum Nitride) crystals were grown by a PVT (Physical Vapor Transport) method and were characterized to phases on the growth temperature. The crystals phase and morphology were analyzed using an optical stereo-microscope and the optimum temperature for the growing was determined. In this report, the characteristics of the AlN crystals grown at various temperatures were reported.

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

PVT 법으로 성장된 AlN 단결정의 결정상에 관한 연구

강승민[†]

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-820

(2014년 3월 28일 접수)

(2014년 4월 4일 심사완료)

(2014년 4월 14일 게재확정)

요약 PVT(물리 기상 이동법, Physical Vapor Transport) 법을 적용하여 질화알루미늄(AlN, Aluminum Nitride) 단결정을 성장하였으며, 성장된 결정의 결정성과 성장 온도에 따른 상에 대하여 고찰하였다. 성장된 단결정은 광학현미경을 이용하여 결정의 상을 관찰하였고, 관찰된 결과를 비교 분석하여 본 실험에 적용된 성장 장치에서의 최적의 성장 온도 조건을 설정할 수 있었다. 본 연구에서는 AlN 단결정 성장 결과를 비교 고찰하여 보고하고자 한다.

1. 서론

AlN 단결정은 6.2 eV의 큰 밴드갭 에너지를 가져 현재까지 알려진 LED 소재 중에서 200 nm 대역의 단파장 자외선을 발광할 수 있는 유일한 소재로서 응용성이 높다. 특히, 최근 GaN계 LED를 이용한 자외선 LED의 연구가 활발하게 진행되면서, 보다 단파장 대역의 자외선에 대한 필요성이 크게 증가되고 있으며, 단파장 대역 자외선의 고에너지 특성을 이용하기 위한 연구도 많이 이루어지고 있다[1]. 또한, 전력 반도체에 대한 관심과 수요가 증가하고 있는 시점에서 기존 Si 반도체를 SiC 반도체 및 질화물계 반도체로 대체하고자 하는 노력이 많이 이루어지고 있다[2-4]. AlN 단결정은 대기압하 2450°C 정도에서 분해하여 기상으로 증발되므로 PVT(Physical

Vapor Transport) 법을 이용하여 결정을 성장하는 공법이 통상적인 방법이 되고 있다. 그러나, 기상으로부터 결정이 성장할 때 성장 온도 조건에 따라 성장되는 결정의 상이 달라지는 특성을 가지고 있어서, 이에 대한 고찰과 분석의 필요성이 있다[5-9]. 본 연구에서는 AlN 단결정 성장시 성장 온도 조건과 이에 대한 성장 결과의 결정상의 고찰을 통하여 성장 조건의 최적화를 위한 성장 온도를 설정하기 위한 목적으로 본 성장에 사용된 성장 장치에서의 성장 온도 조건을 확보할 수 있었으며, 성장된 결정상의 온도별 조건에 따라 상이한 상의 결과에 대하여 보고하고자 한다.

2. 실험

PVT 법으로 AlN 단결정을 성장할 때에는 고상의 AlN 원료를 사용하여 도가니에 충전하게 되는데, 본 실험에 사용된 원료는 일본 Tokuyama사에서 제조한 AlN 분말

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

(순도 : 99.95 %, D_{50} : < 1.0 μm) 원료를 사용하였다. 그라파이트 도가니에 정해진 충전량을 충전하여 결정 성장 프로그램을 적용하여 성장 온도까지의 과정에서 일정 시간 하소와 소결이 진행되도록 결정 성장 온도 및 압력 조절 프로그램을 개발하여 적용하였다. 성장 압력은 질소(N_2)가스를 20~100 sccm 유량으로 조절하여 주입하여 자동 조절 시스템을 적용하였으며, 편차 범위 약 3 torr 이내에서 압력을 유지할 수 있도록 드로틀 밸브를 이용한 자동화 시스템을 적용하였으며, 1~500 torr 범위에서 제어될 수 있도록 하였다. 결정 성장에 사용된 그라파이트 도가니에 원료를 충전하고, 그라파이트 단열재를 이용하여 단열 시스템을 완성한 다음, 성장로에 장입한 후 진공 배기 과정을 통한 순화(purification, 습기 및 공기의 제거) 과정을 거쳐 성장 공정으로 들어가게 된다. 석영으로 제작되어진 반응관 챔버 내에 장착된 도가니는 반응관 외부에 장착된 고주파 유도 가열 코일(Radio Frequency Induction Heating Coil)을 이용하여 저주파수대역(20 kHz)의 발진기를 이용하여 가열하였다. 성장된 결정은 약 6 시간 동안 성장하였으며, 통상의 종결 실험 과정을 통하여 프로그램화된 성장 프로그램을 따라 성장실험을 종료하였다. 성장된 결정은 주로 실체 광학 현미경을 이용하여 형상을 관찰하였고, AlN 상의 확인을 위하여 XRD 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 본 연구에서 성장된 AlN 결정상의 예를 보였다. 증착된 상의 모양은 직선형의 침상 또는 판상의 검은색의 상이었으며, 성장되는 방향은 매우 불규칙적이기는 하지만, 일정한 방향으로의 성장 거동을 보이고 있음을 알 수 있었다. 이러한 상은 결정의 성장 온도가 상

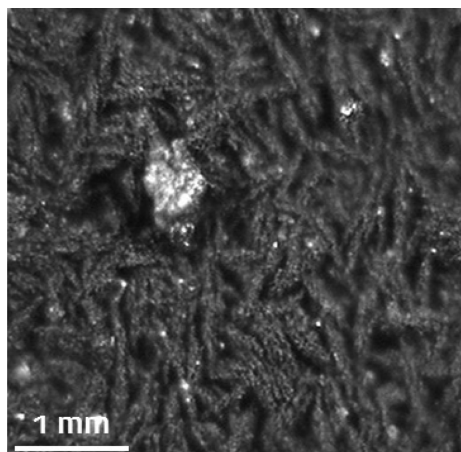


Fig. 1. As grown phase of AlN crystals having an irregular and black colored phase.

대적으로 AlN 결정의 생성 온도보다 낮은 경우에 형성되었음을 알 수 있었다. 실험을 통하여 얻어진 결과로부터 결정의 생성 온도의 범위를 벗어난 낮은 온도 대역의 온도분포가 형성될 경우, Fig. 1과 같은 상이 형성되었다. graphite 상은 도가니로부터 빠져나온 탄소성분과 원료에 포함되어진 탄소의 성분이 성장부위에서 동시에 증착되어진 결과로 사료된다. 이러한 결정상의 형성 온도보다 다소 높은 온도 영역에서의 결정상의 형태는 Fig. 3과 같은 모양의 상으로 형성된다. 이러한 결정상의 색도 검은색을 띄고 있다. 그러나, 전체적인 결정상의 형태는 6각형의 결정 구조를 수반하여 생성된 형태를 보이는데, 이는 AlN 결정의 구조를 가지면서 AlN 상으로 형성되어진 것으로 분석되어 진다. XRD 분석 결과는 Fig. 2와 같은 유사한 패턴을 보였다. 따라서, AlN 결정은 생성온도보다 저온에서 생성될 경우는 탄소의 함유량이 높은 결정상으로 나타날 수 있음을 알 수 있었다. 이는 Fig. 4의 사진으로부터 알 수 있는데, 이 결정상에는 탄소성분이 포함된 AlN 결정상과 잘 성장된 AlN 결정

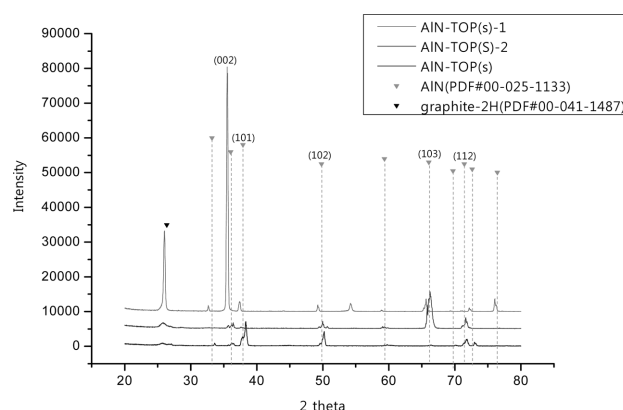


Fig. 2. XRD pattern of AlN crystals having an irregular shape and black colored phase.

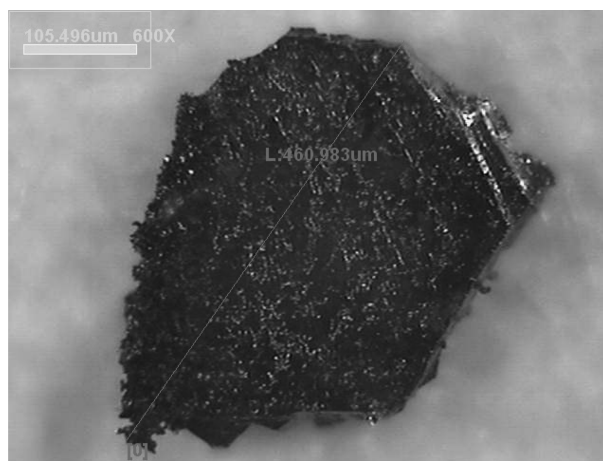


Fig. 3. Micrograph of as grown AlN crystal phase which was grown with carbon inclusion.

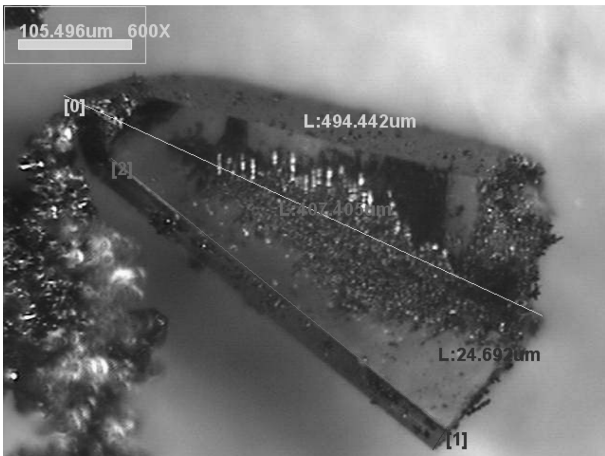


Fig. 4. Micrograph of AlN crystals grown at nearly close temperature of optimum growth.

상이 동시에 성장한 모습을 볼 수 있다. 또한 탄소가 함유된 결정상은 AlN 결정상의 표면과 가장자리에서 침상의 형태로 자라고 있음을 알 수 있으며, 성장된 크기 또한 매우 미세한 크기로 성장하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4의 결정상은 Fig. 3의 결정상보다는 다소 높은 온도에서 성장된 결정상이었으며, 주변의 탄소가 함유된 결정상이 있는 것으로 보아 아직은 AlN 결정상의 생성 온도가 아님을 알 수 있었다. 때로는 온도의 불균일성 즉, 성장 부위의 횡적 온도가 다소 다른 경우에는 이러한 상들이 같이 혼재되어 있는 상태로 나타나고 있으며, 온도가 다소 높은 영역에서는 Fig. 5와 같은 상의 모습도 나타나고 있다. 이 결정상의 형태는 AlNa 결정상의 성장 특성중 매우 중요한 결과를 제시하고 있는데, 이것은 탄소가 함유된 결정상은 일단 AlN 결정상의 생성이 최적의 온도 영역에서 이루어지고 성장이 가속될 경우에

는 성장되는 결정의 가장자리 영역에서 주로 성장하고 있음을 알 수 있다. 이는 AlN 결정의 성장 계면에서의 원자들의 분포를 짐작할 수 있게 하는 결과로서 의미가 있다고 사료된다. 즉, 결정이 성장하고 있는 성장 계면에서는 주위로부터 Al, N, C의 주된 성분들이 존재하고 있으나, 결정의 성장 온도가 최적화 되어갈수록 즉, 저온 상태에서 온도가 올라갈수록 탄소 성분은 AlN 결정의 기반 구조에는 혼재하여 성장하지 않은 거동을 보임을 알 수 있었다. 또한 결정이 성장하고 있는 성장계면은 주변 영역보다 에너지 상태가 매우 낮은 상태로서, 과포화상태의 증기상으로부터 날아오는 원자들이 계면의 미결합 본드(dangling bond)와 결합되면서 에너지를 낮추게 되고, 이 때 탄소 입자들은 상대적으로 많은 에너지를 방출하면서 결합하려는 Al과 N의 이온 결합에는 참여할 수 없는 상태가 되기 때문으로 사료된다. 또한 탄소 원자는 최외각 전자의 개수가 Al 보다 1개가 많지만 저온 상태에서는 서로서로 공유결합성이 강하게 작용하게 되므로 AlN이 형성되는 온도에서는 C와 N과의 결합보다는 Al과 N이 결합이 주도적으로 이루어지기 때문으로 사료된다. 이러한 양상을 보이는 예를 Fig. 6에 보였다. 성장된 결정은 투명한 얼은 녹색을 띠고 있었으며, 성장된 후의 원료의 색과 일치하고 있음을 알 수 있었다. 결정상의 중심부근의 검은 결정들은 성장되고 있는 결정의 표면에서 관찰되고 있으며, 최적의 성장 온도에 가까운 상태로 성장되었음을 알 수 있었다. Fig. 7에 최적의 온도에서 성장되어진 AlN 결정의 상을 보였다. 성장된 결정의 크기는 약 0.3~0.5 mm였으며, 성장시간은 약 6 시간 이었다. 성장 압력은 1~500 torr 사이의 범위에서 조절하였고, 성장온도는 1950~2100°C의 범위에서 조절되었다. 결정상의 모양이 facet이 잘 발달하고 있으며,

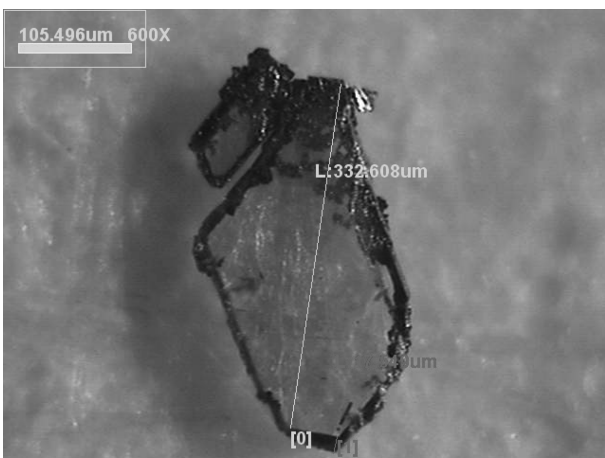


Fig. 5. Micrograph of AlN crystals grown at nearly close temperature of optimum growth. carbon included AlN phase (black colored part) was at the peripheral region of the crystal.

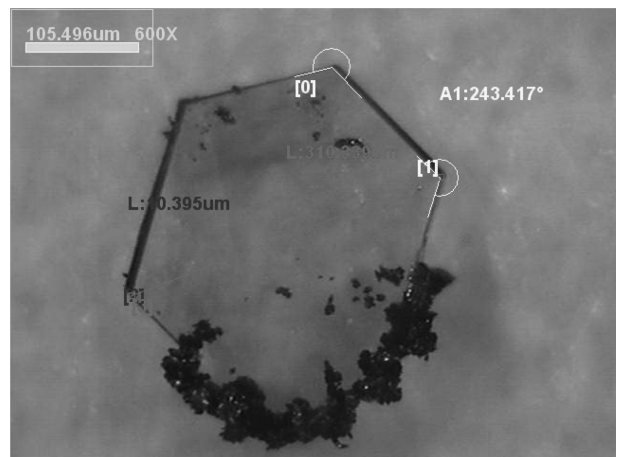


Fig. 6. Micrograph of AlN crystals grown at nearly close temperature of optimum growth. carbon included AlN phase (black colored part) was grown only at the one side region of the crystal.

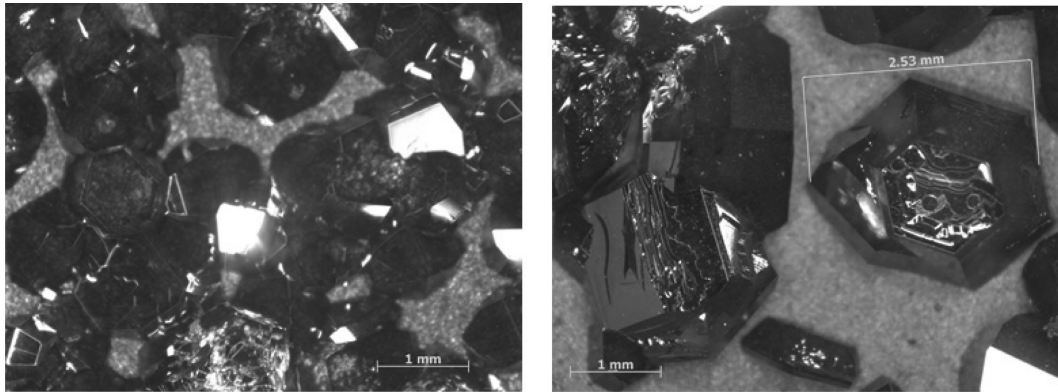


Fig. 7. Micrograph of as grown AlN crystal for 6 hours and under optimized growth temperature (in the left) and at a little bit higher (in the right).

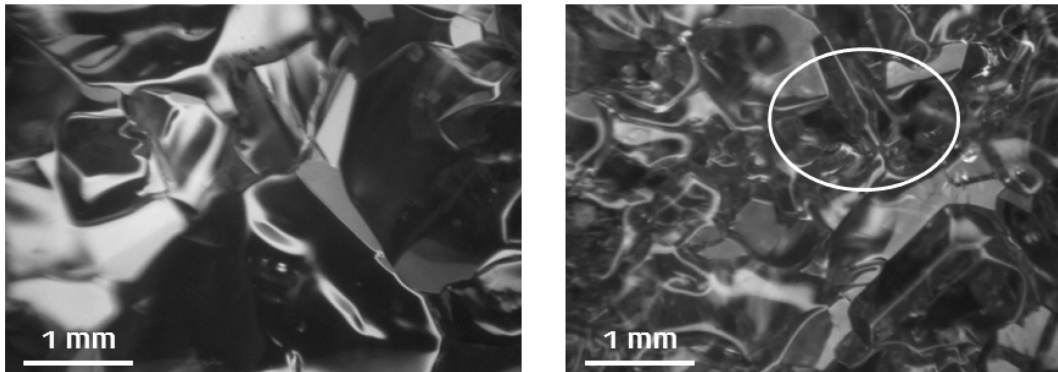


Fig. 8. Micrograph of as grown AlN crystals for 6 hours at a little higher (in the left) and more higher growth temperature (in the right). It was able to seen the evaporated trace at the region as circled.

결정구조가 그대로 반영된 형태의 결정상으로 성장하고 있다. 성장되는 결정의 표면은 step이 형성되면서 facet 면이 넓게 성장하는 거동을 보임을 알 수 있다. 오른쪽에 보인 사진에서의 결정 표면은 c면(0001)으로서 원형의 성장 step이 형성되어 있지만, 결정의 성장 방향은 주변의 열 환경에 의해 과포화도가 달라짐으로 인하여 대칭적인 형태로 성장하지는 않았다. 한편 성장온도가 최적 조건에서 벗어나 고온의 상태로 성장된 결정상의

모습을 Fig. 8에 보였다. Fig. 7에서와 같이 facet 면이 발달하지 않고 둥근 형태의 면으로 성장하고 있으며, 면과 면의 모서리도 구부러진 형태로 성장하고 있음을 알 수 있다. 또한, Fig. 8의 오른쪽 사진에서는 원형의 부분에서 부분적으로 성장된 결정상이 재증발되는 모습을 관찰할 수 있다. 이는 성장 온도보다 높은 부분이 형성되었음을 알 수 있는 근거로 사료된다. 이러한 양상은 성장 온도가 보다 높은 상태에서 성장된 결과를 보면 구체

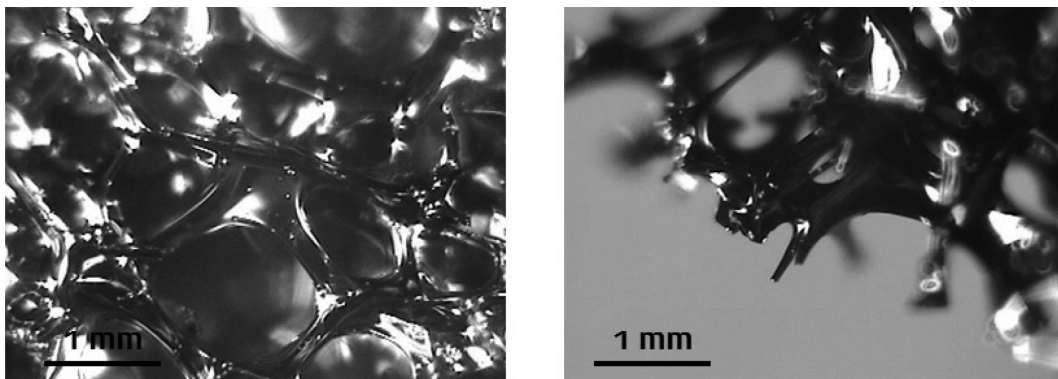


Fig. 9. Micrograph of as grown AlN crystals for 6 hours at higher growth temperature (in the left) and more higher (in the right). The growth temperature itself was higher than that in Fig. 8.

적으로 알 수 있는데, 이를 Fig. 9에 보였다. Fig. 9에서는 결정의 조직이 재증발되어 커다란 구멍을 만들어 내면서 결정의 성장을 이루어지지 않고 있다. 즉, 성장 초기에 성장이 되었던 결정상들이 온도가 높아짐에 따라 증발되어 버리고 남아있는 조직으로 관찰되고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

AlN 결정을 종자결정을 사용하지 않고 그래파이트 기판 상에 임의의 핵생성을 유도하여 AlN 단결정을 성장하였다. 성장된 단결정의 모양과 상은 성장 온도와 깊은 연관성이 있었으며, 온도가 상승함에 따라 결정상의 생성 상과 모양도 변화함을 알 수 있었다. 이를 통하여 AlN 단결정은 결정이 생성될 수 있는 일정한 온도 조건이 필요하며, 이는 원료를 증발하는 온도와 무관하게 존재하고 있음을 알 수 있었다. 또한, PVT법에서의 또 하나의 큰 변수가 되는 압력의 변화는 성장 결정의 생성 온도와 증발 온도 모두 동시에 영향을 주게 되어 이러한 상의 변화는 정해진 압력하에서 온도 조건에 더 크게 영향을 받는다고 사료된다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] 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. Cryst. Growth* 281 (2005) 93.
- [2] Y. Kumagai, Y. Kubota, T. Nagashima, T. Kinoshita, R. Dalmau, R. Schlessler, B. Moody, J. Xie, H. Murakami, A. Koukitu and Z. Sitar, “Preparation of a freestanding AlN substrate from a thick AlN layer grown by hydride vapor phase epitaxy on a bulk AlN substrate prepared by physical vapor transport”, *Appl. Phys. Exp.* 5 (2012) 055504-1.
- [3] R. Dalmau, S. Craft, B. Moody, R. Schlessler, S. Mita, J. Xie, R. Collazo, A. Rice, J. Tweedie and Z. Sitar, “Challenges in AlN crystal growth and prospects of the AlN-based technology”, *Proc. CS MANTECH Conf.*, CA, USA (2011).
- [4] V. Noveski, R. Schlessler, S. Mahajan, S. Beaudoin and Z. Sitar, “Mass transfer in AlN crystal growth at high temperatures”, *J. Cryst. Growth* 264 (2004) 369.
- [5] S.M. Kang, “Step growth and defects formation on growth interface for SiC sublimation growth”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 9 (1999) 558.
- [6] S.M. Kang, “The study on the formation of growth steps in the sublimation growth of SiC single crystals”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 11 (2001) 1.
- [7] S.M. Kang, “Growth of AlN crystals by the sublimation process”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 18 (2008) 68.
- [8] S.M. Kang, “Morphological study on non-seeded grown AlN single crystals”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 265.
- [9] S.M. Kang, “A study on the growth of AlN single crystals”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 279.