

A study on the dependance of crucible dimension on AlN single crystal growth

Gyong-Phil Yin[†] and Seung-Min Kang*

Ceracomb Co., Ltd., Asan 336-120, Korea

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

(Received January 30, 2015)

(Revised February 6, 2015)

(Accepted February 11, 2015)

Abstract For the special usage, the effort of developing AlN single crystals has been very hot in the world. The AlN-base UV LEDs are used on the field of sterilization, purification, curing and analyzing, which can advance human's living and medical processes etc.. AlN single crystals were grown by the PVT (Physical vapor transport) method. On the growing process, carbon crucibles with three different types such as normal size, taller than normal and wider than normal were used for comparison. The processing temperature was in the range of 1900~2100°C and ambient pressure was 200~1 Torr. When the taller crucible was used, the sublimation mass was greater than normal dimension one but the best condition of growth changes widely. However the wider one gave much sublimation mass and growing condition was more stable than normal dimension. On limited growing furnace system, the changes of crucible dimension of PVT method provide the change of best condition for growth rate, as-grown crystal quality and growth condition stability.

Key words AlN, Single crystals, PVT (Physical Vapor Transport), Crucible

AlN 단결정 성장에 관한 도가니 형태의 의존성에 관한 연구

인경필[†], 강승민*

(주)세라콤, 아산, 336-120

*한서대학교, 신소재공학과, 서산, 356-820

(2015년 1월 30일 접수)

(2015년 2월 6일 심사완료)

(2015년 2월 11일 게재확정)

요약 AlN 단결정의 특별한 용도로 이를 개발하기 위한 노력이 전 세계적으로 매우 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 AlN을 기반으로 하는 자외선 LED는 생활, 의학, 자동차 등에 유용한 용도로서 살균, 정화, 경화 및 분석 등 분야에 이용된다. 이에 실험을 통해 PVT법으로 카본 도가니를 사용하여 AlN 단결정을 성장시켰으며 실험 중 3가지 형태의 도가니를 이용하여 성장에 미치는 영향을 분석하였으며, 그 온도 조건은 1900~2100°C이고 실험 압력으로는 1~200 Torr였다. 그 결과, 높이가 높은 형태의 도가니를 사용할 경우 증발량은 기준 형태보다 증가 하는데 그쳤다. 반면, 넓은 형태의 도가니는 더욱 많은 증발량의 증가를 보였으며, 기준 형태에 비하여 훨씬 안정하다는 것을 알았다. 또한, 제한된 크기의 도가니를 이용한 PVT법에서의 도가니 형태의 변화에 따른 결과는 성장률에 따른 최적 조건, 성장 결정의 품질변화 및 성장 조건 안정성에 영향을 주는 것을 알았다.

1. 서론

최근 LED 조명의 발전에 따라 에너지 절약 및 환경 보호 차원에서의 가속화 되어가는 추세이다. 이에 발맞

추어 SiC 및 GaN의 고 밴드갭 에너지를 이용한 반도체 소자가 개발되어 가는 흐름 속에 6.2 eV의 한층 높은 밴드갭 에너지를 고유적으로 가진 물질인 AlN을 기반으로 하는 반도체의 개발에 박차를 가하고 있다. 이는 고 밴드갭을 이용한 고에너지, 단파장의 빛을 방출하는 LED의 제조 및 고전력 반도체의 개발을 목적으로 한다. 단파장 방출 LED의 경우 이론상 200 nm대까지의 빛을 방출할 수 있어서 지금껏 조명용 반도체의 분야에서 벗

[†]Corresponding author
Tel: +82-41-531-0657
Fax: +82-41-531-0659
E-mail: dgopher@daum.net

어나 자외선의 방출을 통한 새로운 응용 분야 시장의 개척과 기존의 자외선 디바이스를 대체할 수 있다는 희망에서이며 이는 일부 분야에서 이미 증명된 바 있다.

이를 개발하기 위해서는 단과장의 빛이 방출될 선결 조건으로 LED의 발광층의 Al 함유량이 많을수록 유리하여 AlN 단결정 기판을 사용해야만 하므로 AlN 단결정의 개발이 필수적이다.

반면 AlN의 경우 일반적인 환경 하에서 온도가 상승함에 따라 용융하여 액상을 거치지 않고 바로 승화하는 성질을 가지고 있어서 PVT(Physical Vapor Transport) 법을 이용하여야 한다.

이러한 분야에서의 연구를 통해 AlN 단결정에 성장에 대한 기초 연구[1, 2] 및 다양한 조건별 연구[3-5] 등이 있었으며 앞선 외국의 연구에서 SiC 단결정을 종자 결정으로 한 성장을 통하여 2인치 급이 발표 되었으나 품질 면에서는 만족할만한 수준의 상황은 아니다[6]. 최근 국내에서도 직경 8 mm급의 bulk AlN 단결정 성장이 보고된 바 있다[7].

본 연구에서는 소형의 AlN 단결정을 종자 결정으로 하고 이를 각 형태의 도가니를 이용하여 성장시키면서 도가니의 형태에 따른 성장 결과 및 성장 조건의 차이를 고찰하고 이를 보고하고자 한다.

2. 실험

AlN 단결정의 성장에는 30 KW급의 전력을 공급할 수 있는 고주파 발전자를 가진 진공 유도 가열로를 이용하여 PVT법으로 진행하였으며, 성장에는 종자결정은 사용되지 않았으며 증착부위의 그라파이트 재질 도가니의 일정한 위치에 증착되어 재결정화 될 수 있도록 유도 하였다.

또한 도가니 하부에는 성장 원료인 AlN 분말을 장입 하였다. 원료는 Tokuyama 사(일본)의 AlN 분말(순도 99.95 %, $D_{50} < 1.0 \mu\text{m}$)을 사용하였다. AlN 단결정 성장 온도는 성장부의 온도를 직접 감지하지 못하여 도가니 하부 및 상부의 온도를 비접촉식 광온계를 이용하여 감지하였고 이를 통해 1900~2100°C에서 온도 편차 $\pm 1^\circ\text{C}$ 가 되도록 유지되도록 하여 지속 관찰, 기록 하였다. 성장 시의 챔버 내부 압력은 1~200 Torr 사이에서 유지되도록 진행하였다. 성장 초기 승온 기간을 이용하여 사용된 원료가 하소 및 소결이 되도록 성장 프로그램을 구성하여 진행되었다. 성장 시간은 실험 중 6~120시간 동안 진행되었으며 시간이 길어지는 경우 증착부위의 온도가 균일하게 이루어 질수 있도록 유도 코일의 위치를 바꾸어 이를 성장시키기 위한 도가니는 3가지의 도가니가 준비 되었다. 이들을 정리하면 다음의 Table 1,

Table 1
Growing conditions of AlN single crystals

| | |
|----------------------------------|---|
| System | PVT method by induction heating |
| Crucible | Carbon crucible N-type, L-type, W-type by dimension |
| Temperature ($^\circ\text{C}$) | 1900~2100 |
| Ambient pressure (Torr) | 1~200 |
| Hotzone control (mm/day) | 0.5~5 |
| Growth time (hrs) | 6~120 |

Table 2
Dimensions of the crucibles

| | N-Type | L-Type | W-Type |
|-----------------------|--------|--------|--------|
| Outside diameter (mm) | 90 | 90 | 130 |
| Inside diameter (mm) | 60 | 60 | 100 |
| Height (mm) | 125 | 155 | 125 |

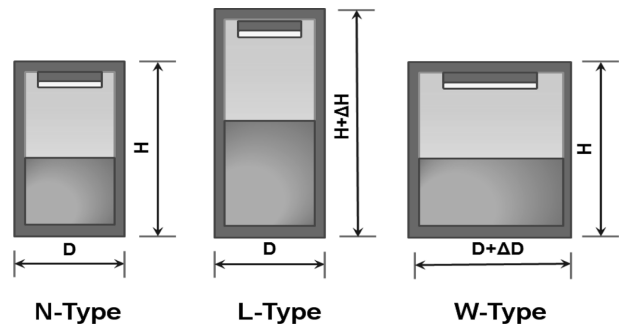


Fig. 1. Schematics of the crucibles with deposition plates.

Table 2, Fig. 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 형태 분석

실험에 사용되는 각 도가니별 물리적인 형태에 대한 평가를 하기 위해 우선 사용되는 원료의 양과 원료에서부터의 종자 결정까지의 거리 열원으로부터의 거리 등을 측정하여 Table 3에 정리하였다. 이를 보면 N-L-W형으로 진행될수록 원료의 양은 증가하여 L형의 경우 N형 대비 약 2배, W형의 경우 3배에 달했다. 이를 통해 기본적인 사용 원료량의 증가가 미치는 영향 또한 분석이 가능할 것으로 판단된다. 또한 열원인 도가니 측면으로부터의 거리는 N, L형의 경우 동일하며 상대적으로 W형은 1.7배 정도가 되었다. 이것은 도가니 하부의 온도를 동일하게 할 경우 상대적으로 W형이 측면부 온도가 높아져서 측면부의 온도가 상승될 것을 예상하게 한다. 도가니의 측면 발열부에 접한 원료의 면적도 각각 24π ,

Table 3
Processing factors depending on the crucible types (A; arbitrary unit)

| | N-Type | L-Type | W-Type |
|---|--------|--------|--------|
| Volumn of raw powder (πcm^3) | 36 | 63 | 100 |
| Crucible inner area of contact with powder (πcm^2) | 24 | 36 | 40 |
| Distance between powder center and crucible inner wall (mm) | 30 | 30 | 50 |
| Distance between powder surface and crystal position | 1A | 1A | 1A |

36π , $40\pi\text{cm}^2$ 으로 상대적으로 L형 및 W형이 넓어 그로 인한 증발량의 증가가 예상된다.

3.2. 성장 결과 분석

앞서 준비된 조건을 기반으로 각 형태의 도가니별 6시간씩 성장시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여기에서 N형의 결과는 약 0.3~0.5 mm의 직경을 갖는 결정들이 생성되었으며 증발량이 많은 L형, 도가니 측면 가열 온도가 상대적으로 상승 되었을 것으로 예상되는 W형의 결과는 각각 직경 0.4~0.7 mm, 직경 0.7~1.0 mm의 양호한 결정이 생성되었다. 상대적으로 큰 결정이 생성된 W형과의 비교를 통해 증발분의 이동패스가 긴 L형의 경우 증발 개스의 이동과정에서의 온도 변화나 이동 경로의 변화 등이 동반되어 증발된 개스의 온도 분포 및 이동 경로의 다양성 등에 따른 분산효과가 작용했을 것으로 판단된다. 생성된 결정의 크기만을 비교할 경우 내부의 온도 분포가 상대적으로 내부의 공간은 넓지만 이로 인한 온도 분포의 측면에서 결정 생성 환경이 넓게 분포하여 이 부분에 적합한 결정들의 생성되었으며 이 성장률 또한 높아진 것으로 보인다.

이러한 부분을 반영하는 실험 조건 간 증발량의 비교 결과를 Fig. 3에 표시하였다. 각각 시간당 증발량을 비교할 때 N형에 비해 L, W형의 경우 대략 2배 정도 증가한 결과를 보인다. 결과적으로 증발량에 미치는 영향은 중심부의 온도를 동일하게 하여 진행되는 경우 지름 증가로 인한 도가니 측면의 발열량의 증가는 상대적으로 적으며 오히려 발열부와 원료의 접촉 면적에 더욱 비례하여 증발량이 증가한다는 결과를 보인다. 즉 발열부와 피 가열물간의 구조적 접촉 면적에 의존한다고 보인다.

성장 기간 동안 결정의 사이즈를 비교한 결과 초기 성장률은 N형에 비해 L형과 W형에서 상대적인 높은 크기를 나타낸다. 이것은 초기 증발량이 성장에 큰 영향을 주는 것을 나타낸다. 6시간 및 120시간 동안 성장시킨 일련의 실험을 통해 얻어진 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 상대적으로 초기의 성장률은 초기의 증발률에 의존하지만 120시간 성장시킨 결과를 보면 3형태 중 W형에

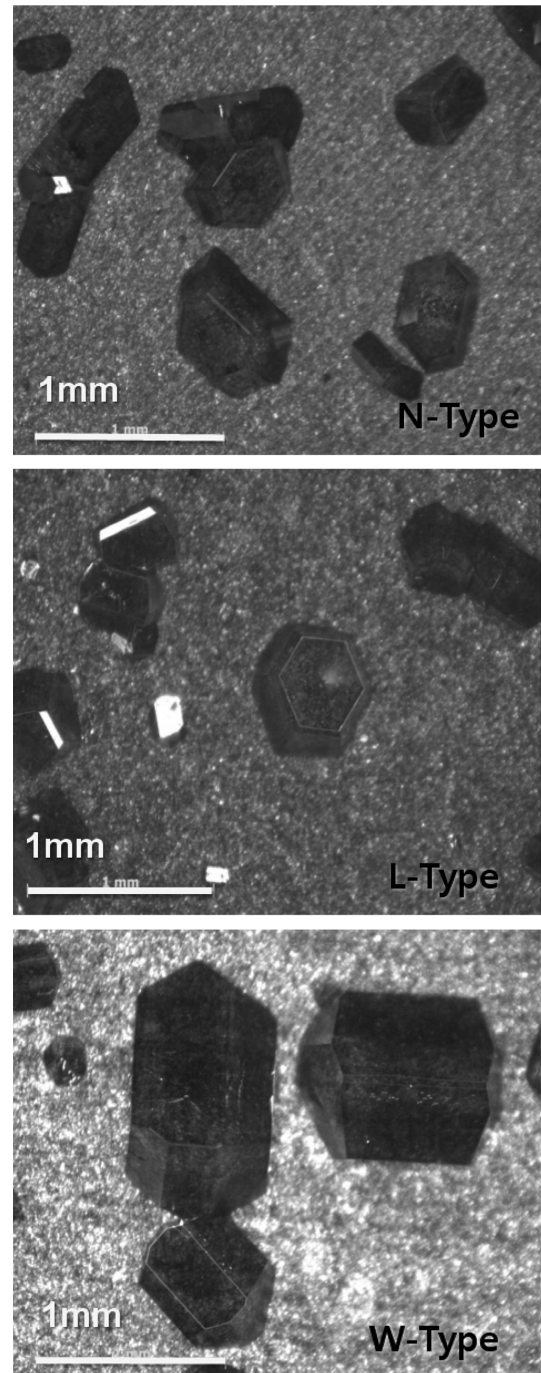


Fig. 2. AlN single crystals grown by N-, L- and W-type crucible (after 6 hr growing).

서 현저히 증가함을 볼 수 있다. Fig. 3에서의 증발률을 볼 때 L형과 W형의 120시간의 결과가 비슷한 것을 볼 때 후기에는 증발률이 같아도 후기 내부적 변화를 통해 증착되어져 결정화되는 양은 상당히 영향을 받음을 알 수 있다. 즉 W형에 비해 상대적으로 좁은 L형을 사용할 경우 증발량이 많아도 실시간으로 변화하는 동적인 원료의 량의 변화 등에 의해 도가니 내부의 온도 분포가 변화함으로 인해 결정이 생성되는 영역의 조건이 변화하

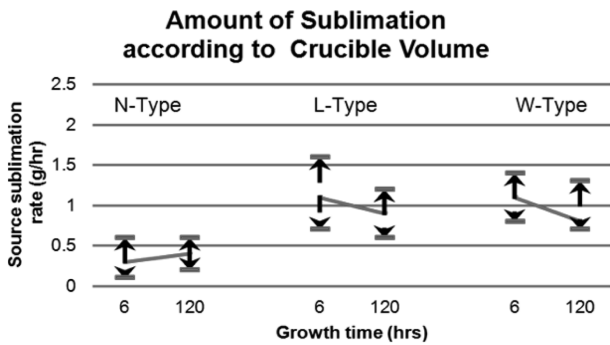


Fig. 3. Comparison of sublimation rate on the experiments.

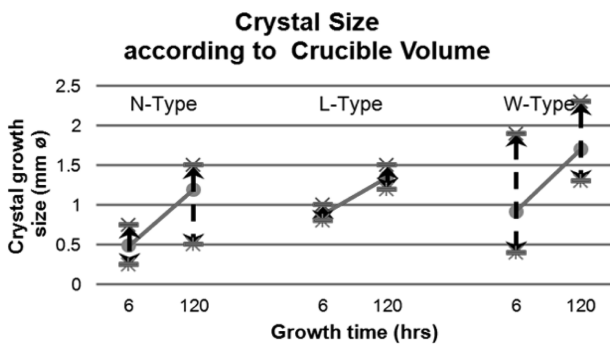


Fig. 4. Crystal size of as-grown crystals with crucible types.

게 되고 이로 인해 결정화 되는 효율이 떨어져 간다는 것을 알 수 있다.

3.3. 결과 종합

이러한 결과들로 보아 도가니의 형태가 갖는 요소가 성장에 큰 영향을 주며 이로 인해 도가니의 설계에 중요한 요소임을 나타낸다.

즉, 단순한 내부적인 규모의 변동을 통해 증발량을 증가 시키는 과정에서의 변화를 시도하는 과정에서 실시간적으로 변화하는 원료나 내부의 변화를 제어 하거나 줄여줄 수 있는 구조의 설계가 필수적이다.

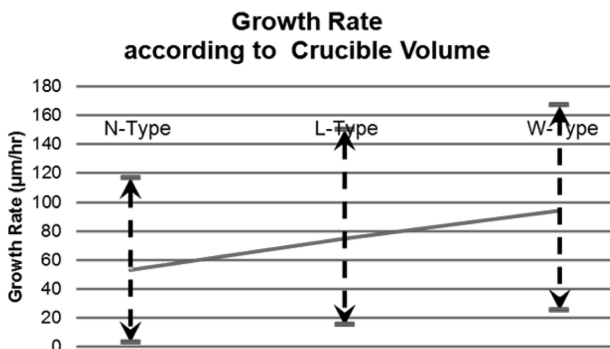


Fig. 5. Crystal growth rate of W-type is higher than that of the other types.

이러한 분석들을 종합해 보면 결정 성장률의 변화는 W형이 가장 우수한 결과가 될 것으로 예상되며 이를 그래프로 그려보면 Fig. 5에서와 같이 N형에서 55 $\mu\text{m/hr}$ 이던 것이 L형에서는 75 $\mu\text{m/hr}$, W형에서는 94 $\mu\text{m/hr}$ 까지 갈수록 성장률이 높아짐을 알 수 있다.

4. 결 론

도가니의 형태만을 변화시켜 성장에 미치는 영향을 분석하고 이를 다른 도가니의 설계와 성장 시의 내부적인 거동을 추정하는데 이용하는 용도로 사용하기 위해 진행된 실험들로 결정의 품질과 결정자체의 분석은 배제되었다.

PVT법을 통해 AlN 단결정을 제조하는 과정에서 사용된 도가니의 형태를 바꾸어 진행, 분석하였다. 결정의 생성에 관여되는 것은 원료의 증발량을 컨트롤 하여 재결정화에 필요한 소스를 많게 하는 것과 이 소스인 증발 가스들을 일정한 공간 안에 지속적으로 유지되는 동일한 환경 하에서 재결정화를 진행 시키는 것이다. 이 실험의 결과를 통해 결정 성장에 미치는 효과를 분석하여 보면 가열되는 원료의 양보다는 도가니의 발열부와 증발 원료의 접촉 면적에 의거 증발이 일어나고, 재결정화에 중요한 요소인 재결정화 영역의 균질한 조건의 유지에 있어서 높이가 크지만 상대적으로 좁은 도가니에 비해 높이는 낮지만 상대적으로 넓은 도가니에서 내부의 조건이 유지되는 시간과 환경이 동일하게 진행되어 성장률이 상승하게 된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상부에서 주관하는 전략적핵심소재기술개발사업(과제번호 : 10043791)으로 수행되었습니다.

References

- [1] S.M. Kang, "Growth of AlN crystals by the sublimation process", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 18 (2008) 68.
- [2] S.M. Kang, "Morphological study on non-seeded grown AlN single crystals", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 22 (2012) 265.
- [3] B. Gao, S. Nakano and K. Kakimoto, "The impact of pressure and temperature on growth rate and layer uniformity in the sublimation growth of AlN crystals", J. Cryst. Growth 338 (2012) 69.
- [4] C. Gugushev, A. Dittmar, E. Moukhina, C. Hartmann, S. Golka, J. Wollweber, M. Bickermann and R. Fornari,

- “Growth of bulk AlN single crystals with low oxygen content taking into account thermal and kinetic effects of oxygen-related gaseous species”, *J. Cryst. Growth* 360 (2012) 185.
- [5] J. Leathersich, P. Suvarna, M. Tungare and F. Shahedipour-Sandvik, “Homoepitaxial growth of non-polar AlN crystals using molecular dynamics simulations”, *J. Surface Science* 617 (2013) 36.
- [6] E.N. Mokhov, O.V. Avdeev, I.S. Barash, T.Yu. Cheme-kova, 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.
- [7] S.M. Kang, “A study on growth of AlN single crystals”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 279.