

Crystal structure investigation of AlN crystal grown on 6H-SiC seed by a physical vapor transport method

Hee-Won Shin, Dong-Hoon Lee, Hwang-Ju Kim, Mi-Seon Park, Yeon-Suk Jang, Won-Jae Lee[†], Jung-Gon Kim*, Seong-Min Jeong**, Myung-Hyun Lee** and Won-Seon Seo**

Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

**Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology, Daegu 42988, Korea*

***Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea*

(Received December 7, 2015)

(Revised December 23, 2015)

(Accepted January 4, 2016)

Abstract The effect of process parameters such as the growth pressure and temperature on the AlN crystal growth has been investigated. AlN crystal was grown onto 6H-SiC seed crystal using PVT (Physical Vapor Transport) method. Crystal properties and morphology of AlN crystal was changed with growth pressure and temperature. Raman analysis confirmed that AlN crystals with different orientation were successfully grown on SiC seed crystal.

Key words Aluminum nitride, AlN, PVT (Physical Vapor Transport), Growth pressure, Growth temperature

6H-SiC 종자 결정을 사용하여 PVT법으로 성장된 AlN 결정 연구

신희원, 이동훈, 김황주, 박미선, 장연숙, 이원재[†], 김정곤*, 정성민**, 이명현**, 서원선**

동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340

*대구경북과학기술원, 대구, 42988

**한국세라믹기술원, 진주, 52851

(2015년 12월 7일 접수)

(2015년 12월 23일 심사완료)

(2016년 1월 4일 게재확정)

요약 본 연구에서는 AlN 결정 성장시 중요한 공정변수 중의 하나인 성장 압력과 온도 조건에 따라 다르게 성장되는 AlN 결정상의 결과에 대하여 고찰하였다. AlN 결정 성장은 6H-SiC 종자 결정을 사용하여 PVT(Physical Vapor Transport) 법을 적용하여 성장시켰다. 성장 압력과 온도에 따라 AlN 결정의 특성이 변화하였고, Raman 분석을 통해 다양한 방향을 갖는 AlN 결정이 SiC 종자 결정 위에 성장되는 것을 확인하였다.

1. 서론

질화알루미늄(AlN, Aluminum nitride) 단결정은 단파장 발광소자와 고온/고출력/고속 전자소자의 기관소재로 사용이 가능한 새로운 반도체 재료로 주목받고 있다. 대부분의 기존 반도체 소재보다 높은 에너지 밴드갭, 열전도도와 고온 안정성 때문에 LD/LED와 같은 광전소자와 고온, 고출력 전자소자 구현이 가능하다. 상온에서

6.2 eV의 밴드갭 에너지를 가지며 뛰어난 물리적 특성을 갖는 직접 천이형 화합물 반도체로 GaN 및 InN와 고용체를 형성하여 UV 영역부터 IR까지 넓은 범위의 발광소자 제조에 적용되고 있다[1, 2]. AlN 단결정 성장시 AlN의 높은 융점 때문에 PVT 법을 이용하는 것이 효과적으로 알려져 많은 연구가 이루어지고 있다[3-5]. 현재까지 PVT 방법을 이용해서 AlN 단결정을 성장시키는 경우, 1) 종자 결정을 이용하지 않는 자발적인 핵성장 방법과 2) SiC, AlN 등의 wafer를 종자 결정으로 이용하는 방법이 연구되어왔다. 그중 SiC 종자 결정의 사용은 AlN과 SiC의 격자 부정교합이 작고(6H-SiC와 0.96%이며 4H-SiC와 1.2%) SiC의 기관 생산이 용이하며, 넓은

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-890-1720

Fax: +82-505-182-6896

E-mail: leewj@deu.ac.kr

대구경의 확장 가능으로 이미 많은 연구자들에 의해 연구되고 있다[6, 7]. 본 연구에서도 6H-SiC 단결정을 종자 결정으로 사용하여 AlN 결정 성장시 공정 변수에 따른 결과를 보고자 한다. 성장된 후 AlN 결정은 SEM (Scanning electron microscope)/EDS(Energy dispersive spectrometer), Raman spectroscopy 분석을 통해 성장 결과를 확인하였다.

2. 실험 방법

AlN 결정 성장에 필요한 이중 도가니(외부: 흑연 도가니, 내부: TaC 도가니)를 사용하였으며, 내부의 TaC 도가니는 먼저 Ta 도가니의 탄화 공정을 거친 후 사용되었다. PVT 단결정 성장은 도가니에서의 온도 분포가 중요한 변수가 되므로, 이를 알아보기 위해 성장 전 Virtual Reactor의 시뮬레이션 프로그램(version 7.3 of STR

Group, Ltd.)을 사용하여 TaC 도가니 내부의 온도 분포를 확인하였다(Fig. 1). AlN 결정 성장시 2000°C 이상의 온도에서는 Al과 N₂의 높은 증기압으로 인해 온도구배를 5~20 K/cm로 유지시키는 것이 결정 향상에 중요하다고 보고되었다[8]. 따라서 시뮬레이션 결과 도가니 상부로 갈수록 작아지는 온도구배로 결정성 향상에 영향을 미칠 것으로 여겨진다. 도가니 상부에는 6H-SiC(Si-face)의 on-axis 종자 결정을 부착하였으며, 하부에는 성장 원료인 일본 Tokuyama 사에서 제조된 AlN 분말(순도 99.95%, D₅₀ = 1.0 μm)을 장입하였다. AlN 분말은 상온에서도 오랜 시간이 경과하면 산화가 일어나게 되고 표면에 산화막이 형성되기 때문에 AlN 분말을 1900°C에서 5 h 동안 소결 공정 후 산소 불순물 함량을 최소화하여 사용하였다. AlN 단결정 성장은 질소(N₂) 분위기를 유지하였으며 성장챔버 내부 압력 300~700 mbar와 성장 온도 1950~2200°C에 따른 결정상에 대하여 비교 분석하였다.

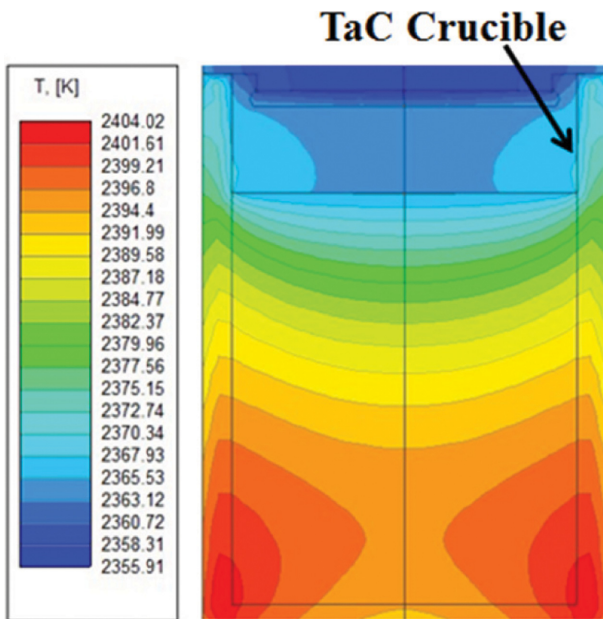


Fig. 1. Schematic diagram of temperature gradient for AlN growth cell in TaC crucible from the simulation results of "Virtual Reactor".

3. 결과 및 고찰

PVT 단결정 성장시 기상으로부터 결정이 성장할 때 압력 변화는 성장 결정이 생성되는 온도와 증발 온도 모두 동시에 영향을 주기 때문에 중요한 공정 변수이다[9]. SiC 종자 결정을 이용한 이중종자 성장법을 적용하여 AlN 결정을 성장시킬 경우 SiC 종자 결정의 분압을 고려하여 일반적으로 성장 온도 1850~2020°C가 적합하다고 보고되었다[8]. 따라서, 압력 변화에 따른 AlN 결정 성장 실험에는 1950°C에서 성장 온도를 유지하고 각각의 다른 압력으로 성장을 진행하였다. Fig. 2는 성장 온도 1950°C에 압력이 다른 조건에서 성장된 잉곳의 모습이며, 400 mbar일 때 표면이 매끄럽고 전체적으로 고르게 성장이 진행된 모습이다. Fig. 3은 SEM의 분석 결과로 성장된 결정 상이 압력에 따라 다르게 보임을 확인할 수 있었다. 666 mbar에서 성장된 결정의 경우 육각형의 형태로 성장되었으나, 종자 결정 위에 전체적으로 생성되지 않았으며, 300 mbar에서 성장된 결정은 표면이

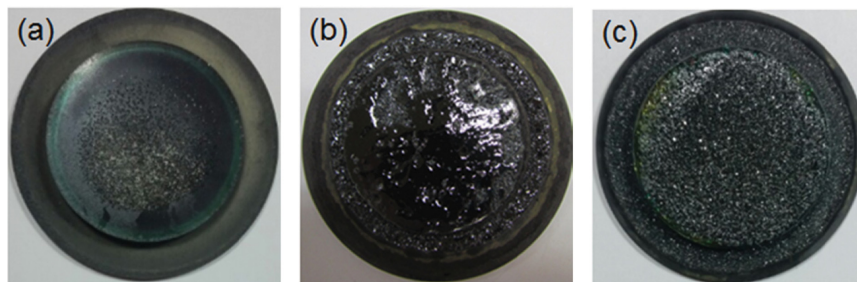


Fig. 2. Photographs of AlN crystal ingots grown at different pressure. (a) 600 mbar, (b) 400 mbar and (c) 300 mbar.

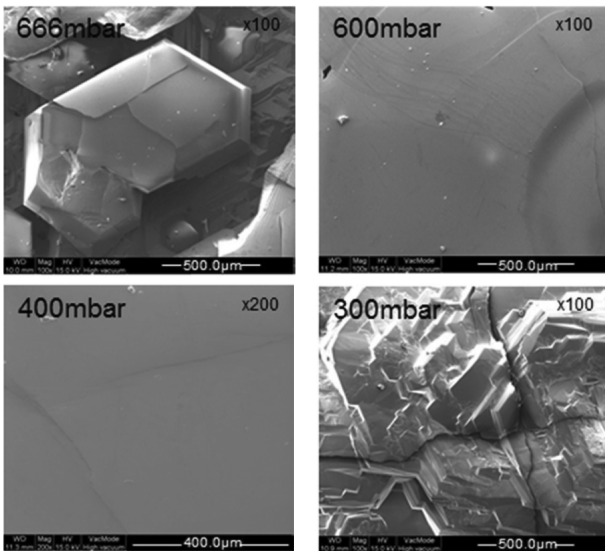


Fig. 3. FE-SEM images of AlN crystals grown at various pressure condition.

매우 거친 형태로 관찰되었다. 그 외의 경우에는 상대적으로 양호한 결정이 생성되었으나 600 mbar의 경우에는 결정 내부에 crack이 관찰되었으며, 400 mbar에서 성장된 결정이 비교적 우수한 결과를 나타냈다. Fig. 4에서 XRD 분석 결과 (b)의 400 mbar에서 성장된 잉곳에서 c-plane의 (002)와 (004)면의 peak가 관찰되었고 나머지 300 mbar, 600 mbar 압력에서 성장된 잉곳은 다양한 면의 peak가 관찰된 것을 볼 수 있었다. 위의 실험을 통하여, 본 연구에 사용된 성장 장비에서의 최적의 압력 조건을 확보할 수 있었다. 이와 같이 압력에 따른 실험 결과를 바탕으로 가장 양호한 결정이 성장된 400 mbar로 성장 압력을 유지하였으며 성장 온도를 변경하여 추가 실험을 진행한 결과를 보여주었다. Fig. 5는 성장 압력을 400 mbar로 유지시키고 2200°C의 온도에서 성장한 직경 25 mm의 AlN 잉곳 사진이다. 아랫부분의 파란색과 윗부분의 옅은 노란색이 혼합된 종자 결정 위에 전체적으로 균일하게 성장된 결정을 볼 수 있으며, 높은 성장 온도의 영향으로 약 140 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 성장 속도를 확인하였다. 보통 SiC 이종종자를 이용한 성장법에서 낮은 온도로 성장시킬 때의 성장률 50~100 $\mu\text{m}/\text{h}$ 보다 높은 성장률을 보였다[8]. 단면 분석을 위해 sawing 장비를 사용하여 AlN 결정의 c-axis와 평행하게 절단하였으며, 절단된 시편은 기계적 연마 공정을 진행하였다. Fig. 6의 (a) 결정의 단면 시편 사진(#1-7)과 (b) 라만 분석 결과로, 가장 아래쪽 6H-SiC 종자 결정 영역부터 위쪽 결정 표면 영역까지를 비교하기 위해 세로 방향으로 스펙트럼을 배열하였다. 종자 결정 영역(#1)에서 6H-SiC에 기인한 단면 후방 피크들이 관측되며 결정 표면으로 갈수록 서서히 AlN 관련된 피크들이 보였다. c면 후방산란 배

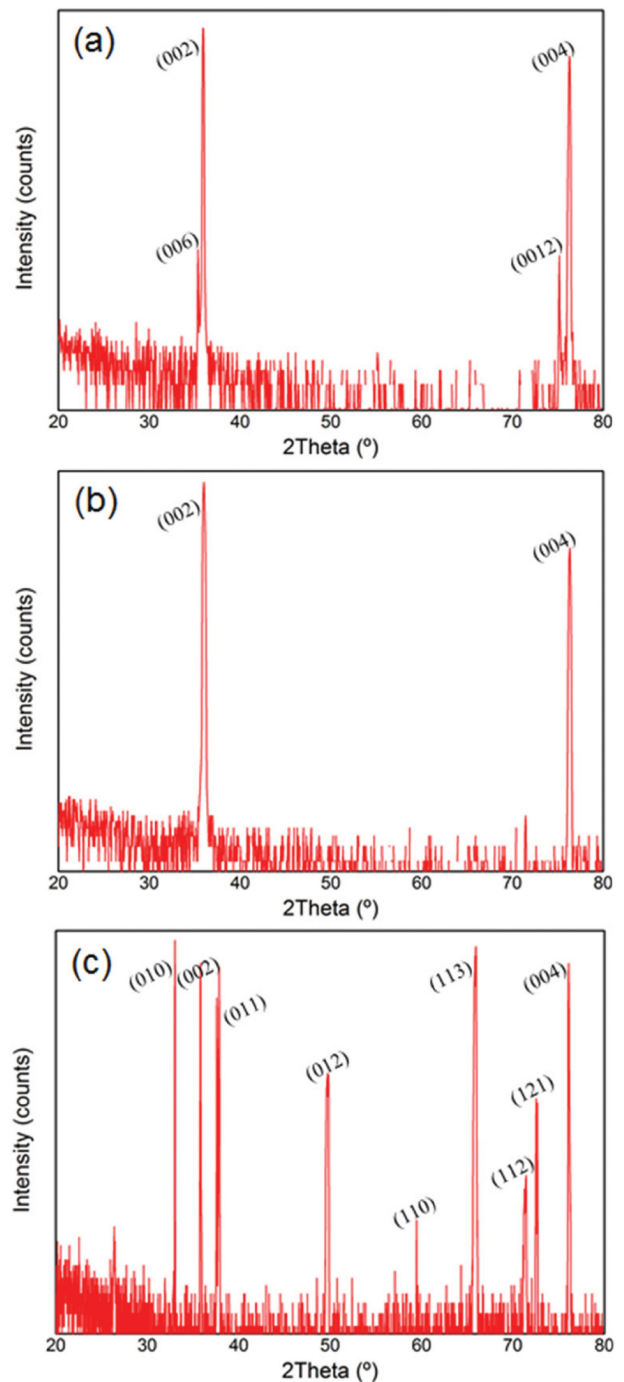


Fig. 4. XRD pattern of AlN crystal grown at different pressure. (a) 600 mbar, (b) 400 mbar and (c) 300 mbar.

치에서 관측되는 $E_2(\text{low})$, $E_2(\text{high})$, $A_1(\text{LO})$ 가 관측됨과 동시에 단면 후방 산란 배치에서 관측되는 $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ 피크 또한 관측되므로 측정된 결정면은 c-plane 과 m-plane 혹은 a-plane이 혼재되어 있는 다결정임을 나타내었다. 이 결과는 AlN 결정성장시 비록 소결 과정을 거쳤으나 소결 전 산소 함유량이 5.3 wt%에서 소결 후에 1.59 wt%의 EDS 분석 결과를 나타냄으로써 여전히 소스 파우더 안에 남아있는 산소의 영향으로 초래되

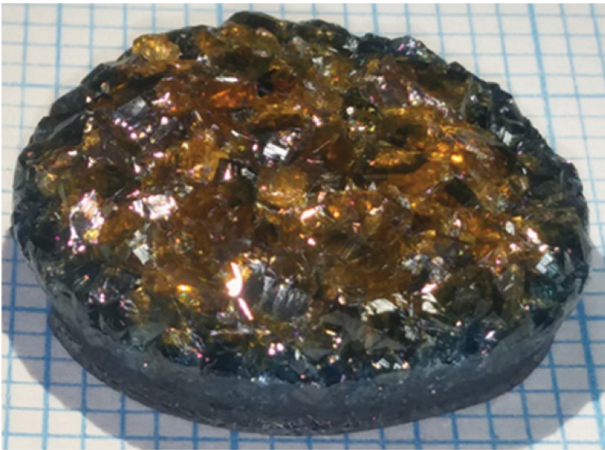


Fig. 5. Photographs of AlN crystals grown at the growth temperature of 2200°C and in growth pressure of 400 mbar.

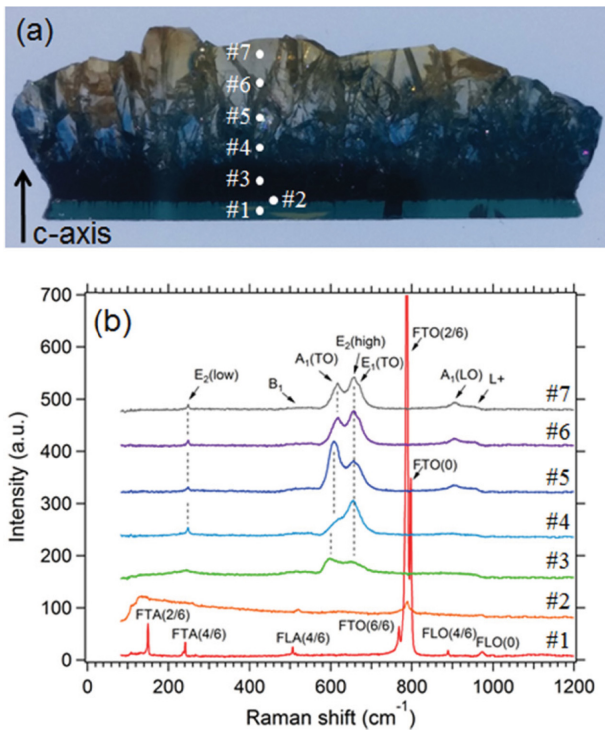


Fig. 6. (a) Photograph of the vertically sliced AlN crystal, (b) Raman spectra of AlN crystals obtained from different position (position #1~#7).

는 결과로 예상된다[10].

4. 결 론

6H-SiC 종자 결정을 사용하여 성장 압력 조건에 따라

생성된 AlN 결정의 상이한 결과를 통해 AlN 성장에 적합한 압력 조건을 설정할 수 있었다. 추가로 온도 변화에 따라 성장된 AlN 결정상의 큰 차이를 확인하였다. Raman spectroscopy 분석을 통한 단면 분석 결과 성장된 AlN 결정은 다결정임을 확인하였다. 성장된 결정을 통해 압력, 온도 조건에 따라 AlN 결정상의 차이를 확인하였으며, 본 성장에 사용된 성장 장비에 필요한 온도, 압력 조건을 확보할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 전략적 핵심소재 개발사업(과제번호; 10043791) 및 2015학년도 동의대학교 교내 연구비(과제번호; 2015AA132)에 의해 이루어졌습니다.

References

- [1] M. Miyanaga, N. Mizuhara, S. Fujiwara, M. Shimazu, H. Nakahata and T. Kawase, "Evaluation of AlN single-crystal grown by sublimation method", *J. Cryst. Growth* 300 (2007) 45.
- [2] Y. Taniyasu and M. Kasu, "Improved emission efficiency of 210 nm deep-ultraviolet aluminum nitride light-emitting diode", *NTT Tech. Rev* 8 (2010) 1.
- [3] G.A. Slack and T.F. McNelly, "Growth of high purity AlN crystals", *J. Cryst. Growth* 34 (1976) 263.
- [4] G.A. Slack and T.F. McNelly, "AlN single crystals", *J. Cryst. Growth* 42 (1977) 560.
- [5] M. Bickermann, B.M. Epelbaum and A. Winnacker, "Characterization of bulk AlN with low oxygen content", *J. Cryst. Growth* 269 (2004) 432.
- [6] L. Liu and J.H. Edgar, "Substrates for gallium nitride epitaxy", *Mater. Sci. Eng.* 37 (2002) 61.
- [7] R. Dalmau, R. Schlessler, B.J. Rodriguez, R.J. Nemanich and Z. Sitar, "AlN bulk crystals grown on SiC seeds", *J. Cryst. Growth* 281 (2005) 68.
- [8] C. Hartmann, A. Dittmar, J. Wollweber and M. Bickermann, "Bulk AlN growth by physical vapor transport", *Semicond. Sci. Technol.* 29 (2014) 084002.
- [9] S.M. Kang, "A study on the crystalline phases of AlN single crystals grown by PVT method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 54.
- [10] C. Hartmann, M. Albrecht, J. Wollweber, J. Schuppang, U. Juda and C. Guguschev, "SiC seed polarity-dependent bulk AlN growth under the influence of residual oxygen", *J. Cryst. Growth* 344 (2012) 19.