Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 26, No. 2 (2016) 84-88
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2016.26.2.084

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

# Dependance of hot-zone position on AlN single crystal growth by PVT method

Gyong-Phil Yin and Seung-Min Kang*,†

*Ceracomb Co., Ltd., Asan 31532, Korea*
**International Design Convergence Graduate School, Hanseo University, Seosan 31962, Korea*

(Received March 28, 2016)
(Revised April 18, 2016)
(Accepted April 20, 2016)

**Abstract** AlN single crystals were grown by the PVT (Physical vapor transport) method with position-changable induction coil. And the graphite crucible dimensioned Φ90xH120 was used on processing. The temperature was 1950~2050°C and ambient pressure was 150~1 Torr. And the hot-zone was changed according to times on growing for result comparison. When hot-zone by coil is located below far enough (> 40 mm) from AlN crystal concentration position, the as-grown crystals physical size is better (300 μm/hr) than another condition, but the condition-reproducibility was very poor. However the closer the distance between hot-zone and AlN growing posion, the smaller the size of as-grown crystal and the rarer the generation of the crystal nuclear, but the crystal growing condition is stable for quality. The best condition for both growth rate and quality is gained when the starting position of hot-zone coil is about 20 mm distance from growing position. For the best growth condition, the position of hot-zone is very sensitive factor and the further more the condition of speed of coil shift also must control.

**Key words** AlN, Single crystal, Hot zone, PVT, Physical vapor transport method, Crystal size

# PVT법에 의한 AlN 단결정 성장에서 Hot-Zone 의존성

**인경필, 강승민***,†

(주)세라컴, 아산, 31532
*한서대학교 국제디자인융합전문대학원, 서산, 31962

(2016년 3월 28일 접수)
(2016년 4월 18일 심사완료)
(2016년 4월 20일 게재확정)

**요 약** PVT(Physical vapor transport)법을 이용하여 AlN 단결정을 성장시켰으며 유도 코일의 위치를 변화시켜가면서 핫존의 위치가 달라짐에 따라 변화하는 결과를 비교하였다. 그라파이트 도가니가 사용되었으며 그 규격은 Φ90xH120이었다. 온도는 1950~2050°C이며 챔버 압력은 150에서 1 Torr까지 사용되었다. 또한 핫존은 실험 회차에 따라 변화를 주었으며 이 결과가 비교되었다. 핫존의 위치가 AlN 단결정 응축 위치에서부터 충분히 아래쪽(> 40 mm)인 경우 성장된 결정 사이즈는 다른 조건들에 비해 양호했지만(~300 μm/hr), 조건 재현성은 상당히 떨어졌다. 반대로 핫존과 AlN 성장 위치간의 거리가 가까워질수록 성장된 결정의 크기는 작아지고 결정의 핵이 생성되는 빈도는 낮아지면서 성장된 결정의 질의 안정성은 증가했다. 성장 속도와 품질 두 가지 면에서 초기 핫존 코일의 위치가 결정 성장 위치로부터 20 mm 정도일 때가 가장 우수했다. 핫존의 위치는 매우 민감한 결과를 주었고 이것에서 더 나아가 코일의 이동 속도 또한 최적으로 컨트롤 되어야만 최적의 성장 조건이 설정될 수 있다.

## 1. 서 론

AlN 단결정은 오래전부터 흥미있는 관심거리였다. Si과 같은 반도체 재료는 이미 개발되어 사용되어지지만 부속 시스템들 간의 연결에서 열 발생 문제, 절연 특성 등에 있어서 상당히 제한적이며 이러한 특성들로 인해 초고밀도로 집적하는데 방해를 받아왔다. 이러한 사유로 인해 좀 더 밴드갭이 넓은 재료가 요구되어 졌으며 GaN, SiC, ZnO, AlN 등이 그에 적합한 재료로서 개발되어져

†Corresponding author
E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

www.kci.go.kr

왔고 AlN은 그중에서도 가장 우수한 특성을 나타낸다.

AlN 단결정에 대한 좀 더 나은 성장조건을 찾기 위해 많은 연구들이 이루어 졌으며[1-4] 그 연구들 중에는 온도 의존성[5], 산소 농도[6], 도가니 변화에 따른 결과 및 성장 중의 반응조 안에서의 온도 분포 등에 대한 것들이 선행되어졌다. 하지만 PVT법을 이용한 단결정 성장 시스템에서의 유도 코일에 의한 핫존과의 관계에 대해서는 거의 다뤄지지 않았다.

본 연구에서는 핫존의 위치를 변화시켜가면 종자결정이 없이 AlN 단결정을 성장시키고 이를 핫존과 성장 위치간의 거리의 변화에 의한 성장 결과 및 성장 조건의 차이를 고찰하고 이를 보고하고자 한다.

## 2. 실 험

AlN 단결정을 성장시키기 위해 PVT법의 고온 진공 유도 가열로을 사용하였으며, 그라파이트 재질의 도가니를 이용하였고, 해당 도가니 내부의 하반에 AlN 분말을 장입하여 증발되도록 하였고 상부에서 결정으로 응축되도록 그라파이트 재질의 증착판을 설치하여 그곳에 직접적으로 결정의 핵 및 결정이 성장되도록 진행하였다. 실험 중에는 신규로 생성되는 결정만을 평가하기 위해 종자결정은 사용되지 않았다.

사용된 도가니는 G348 계열의 그라파이트 재질(비중 1.92, 비저항 10 μΩm)을 사용하였으며, 도가니는 상하로 구분되어 하부에는 원료 분말을 담을 수 있도록 구성하였는데 사용된 원료로는 Tokuyama 사(일본)의 AlN 분말(순도 99.95 %, $D_{50}$ < 1.0 μm)이 이용되었다. 또한 안쪽의 상부에 원료로부터 일정한 거리에 동일한 그라파이트 재질로 되어져 결정이 재응축될 판을 부착하였는데 이의 탈부착이 용이하도록 구성하여 해당 위치에 증발 가스들이 모여 결정으로 재결정화 될 수 있도록 제작하였다. 그라파이트 재질 도가니의 외부에는 온도의 보온 및 바깥쪽으로의 열전달을 막기 위해 그라파이트 재질의 소프트 펠트와 리지드 펠트가 사용되었다. 성장이 진행되는 동안 결정 생성 온도를 제어하기 위해 도가니 하단에 접촉한 그라파이트 리지드 펠트에 직경 15 mm의 구멍을 뚫어 비접촉식 광고온계를 이용하여 원격으로 온도를 감지하고 제어를 진행하였다. 이는 도가니의 온도를 내부에서 직접 측적하기위해 도가니에 구멍을 뚫어 진행할 경우 도가니 내부의 원료 증발 가스의 분압이 낮아져 원하는 반응 온도 및 반응 압력을 제어하는 것이 불가능하여 도가니 외부의 온도를 간접 측정하는 방법을 이용하였다. 이 광고온계를 이용해 제어된 성장 온도는 1950~2050°C였으며 온도 편차 ± 1°C가 되도록 유지되도록 지속적인 제어를 하였다. 성장 시의 챔버 내부 전체 압력은 시간에 따라 다르지만 150~1 Torr 사이에서 유지되도록 진행하였다. 성장 전 승온 과정 중에는 장입된 원료인 AlN 원료의 불순물이 먼저 증발되고, 하소 및 소결이 되도록 성장 프로그램을 구성하여 진행하였다. 성장 시간은 실험 중 6시간 단위로 진행되었다. 이러한 실험 기본 조건들을 모아 실험 장치의 기본 규격과 함께 다음의 Table 1, Table 2에 정리하였다. 또한 진행과정에서 핫존의 위치에 따른 생성 결정을 평가하기 위해 실험 단위로 유도코일의 위치를 바꾸어 진행하였으며, 이는 Table 3에 나타 내었다.

Table 1
System spec. and growing conditions of AlN single crystals

| System | PVT method by induction heating |
|---|---|
| PVT system max power (kw) | 30 |
| Induction coil/turn diameter (mm) | 15/360 |
| Induction coil hight (mm) | 230 |
| Induction coil turn times | 10 |
| Crucible | Carbon crucible |
| Temperature (°C) | 1950~2050 |
| Ambient pressure (Torr) | 1~150 |
| Weight of Raw powder (g) | 250 |
| Distance between raw powder and crystal growth position (mm) | 5~40 |
| Growth time (hrs) | 6 |

Table 2
Dimensions of the crucibles

| | Dimension |
|---|---|
| Outside diameter (mm) | 90 |
| Inside diameter (mm) | 60 |
| Height (mm) | 120 |

Table 3
Variation of induction coil position

| Code | Distance between induction coil vertical center and crystal growing position (mm) |
|---|---|
| A15 | 15 |
| A20 | 20 |
| A25 | 25 |

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 핫존의 구성 및 실험 조건 확보

유도가열로에 있어서 실험에서 다루게 될 핫존은 일반적으로 유도코일의 위치를 중심으로 생성되며 유도코일과 유도코일에 의해 발열되는 발열 도가니에 의해 형성된다. 이는 선행 시뮬레이션 등을 통해 논문으로 발표된

www.kci.go.kr

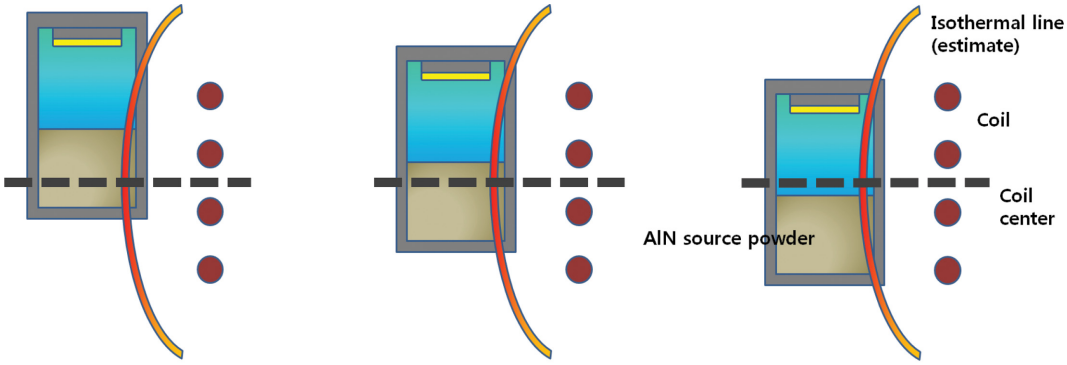


Fig. 1. Hot-zone (dash line) with induction coil against crystal position (upper block).

Table 4
Used condition for experiements

| Code | Distance between induction coil vertical center and crystal growing position (mm) | Crucible bottom temperature used according to hot-zone position variation (°C) |
|---|---|---|
| A15 | 15 | 2010 |
| A20 | 20 | 2005 |
| A25-1 | 25 | 1990 |
| A25-2 | 25 | 1990 |
| A25-3 | 25 | 1990 |

바 있다.

이에 본 실험에서는 유도코일의 기준위치를 정하기 위해 유도코일의 상하를 기준으로 중앙에 가상의 수평선을 설정하여 이를 유도코일의 위치로 표시하였다. 이렇게 표시된 유도코일의 위치가 결정 생성 위치에서 아래로 얼마나 떨어져 있는가를 기준으로 분류하여 평가하였다.

이의 구성 모식도는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 핫존의 위치는 코일의 위치와 같은 것으로 간주하였고, 핫존의 위치에 대하여 도가니의 위치를 변화 시킴에 따라 도가니의 발열 특성에 의해 발생되는 도가니의 발열 부위가 바뀌게 되며 아래 부분의 온도를 제어하게 되면 상부의 온도도 바뀌게 된다. 결과적으로 실험의 목적상 결정 생성 위치에 결정이 생성되어지는 동일한 조건이 이루어지기 위해서는 핫존의 위치별로 하부의 온도를 다르게 컨트롤하여 상부의 온도가 결정이 생성되어지는 같은 온도 조건이 되도록 조절해야만 한다.

이러한 이유로 인해 본 실험을 진행하기 전 수차례의 비교 실험이 진행되었으며 그중에 Table 4와 같이 3가지 위치에서의 조건이 확보되었다.

### 3.2. 성장 결과 분석

여러 예비 실험들의 비교를 통해 결정된 Table 4의 조건에 따라 각 6시간씩 진행된 결과 사진 및 일부 조건에서 성장된 결정을 분쇄하여 측정한 XRD data를 Fig. 2에 나타내었다.

본 결과에서 얻어진 실험간의 결과 수치들을 Table 5에 나타내었다. A25 시리즈에서는 동일한 도가니이고 다른 조건에 비해 낮은 온도를 사용함에도 불구하고 결정 생성량이 가장 많았다. 이는 증발부분과 증착부분의 온도 차가 많아 생성 증발 가스를 이송시키는 이동력으로 작용했다고 보여 진다. 반면 증발량 부분에서는 미세한 차이는 있지만 큰 변화를 나타내지는 못했다. 이러한 결과는 A25 조건에서가 하부 온도는 낮아 증발의 에너지원은 적었지만 상대적인 핫존에 걸쳐진 원료의 부피가 많아 물리적인 증발량에 영향을 주었을 것으로 판단된다.

이와는 반대로 A20과 A15로 결정 생성부분과 핫존이 가까워 질 경우 증발량은 미세하게 줄었지만 미미한 양의 차이였으며, 상대적으로 결정의 양은 Fig. 2에서와 같이 극소하게 적어졌다. 결정의 생성양이 줄어든 이유는 앞서서도 언급된 증발부에서와 생성부에서의 온도차가 적어 생성 가스의 이동성이 현저히 줄었을 것으로 판단된다. 이것은 증발 가스의 흐름이 결정부위 이외의 다른 곳으로 이동하였음을 예상할 수 있으며, 이러한 내용은 바깥쪽 단열재로 사용된 펠트의 실험 전후 질량 변화로 이를 확인할 수 있다. 따라서 핫존의 위치가 높아지면 증발 가스의 이동성은 낮아진다. 하지만 여러 회차의 실험 결과 핫존과 증착부와의 거리가 먼 경우보다 조건 재현성이 높아져 안정된 결정상을 지속적으로 얻을 수 있었다. 성장량은 상대적으로 줄어들며, 성장률이 낮아져,

www.kci.go.kr

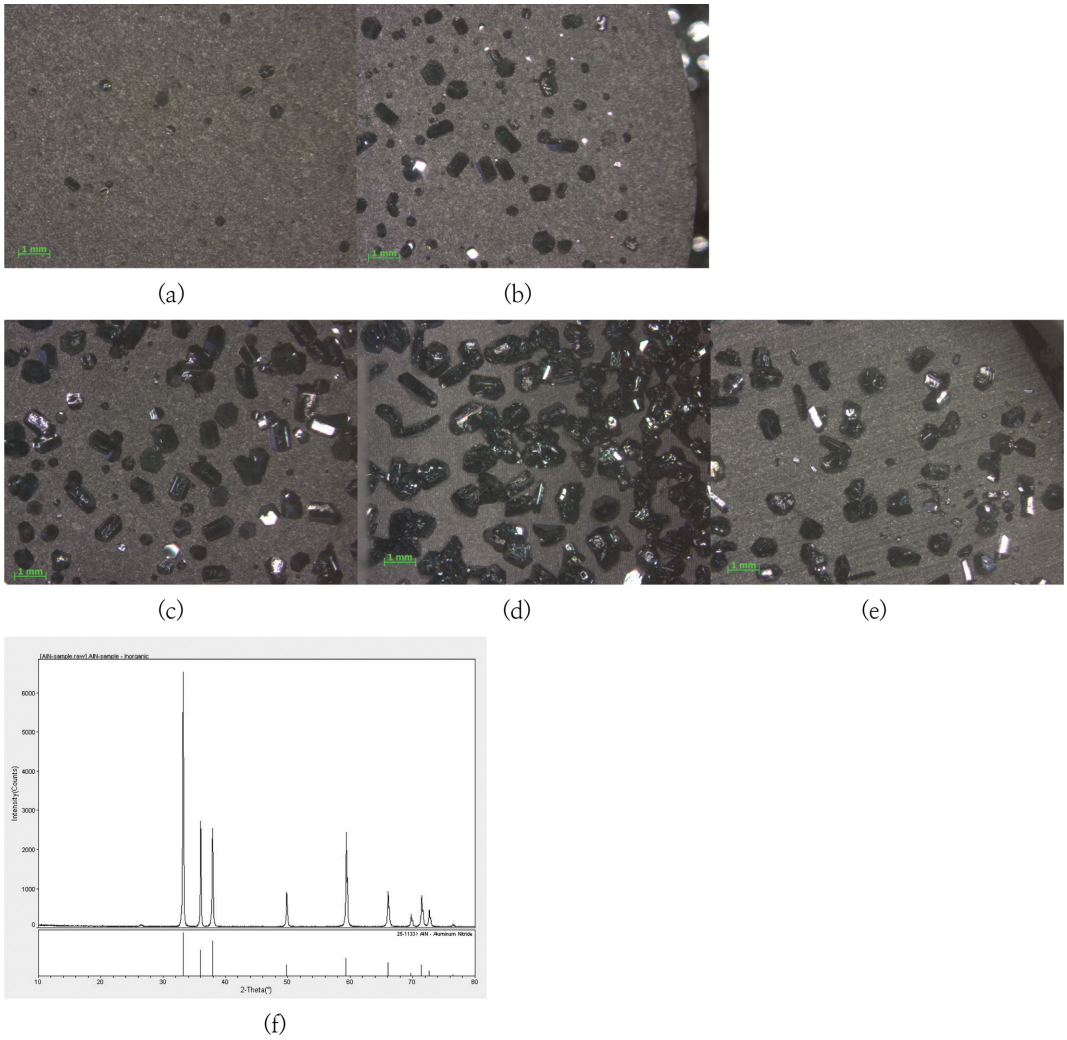


Fig. 2. As-grown AlN crystals according to various hot-zone position. (a) A15, (b) A20, (c) A25-1, (d) A25-2, (e) A25-3, (f) XRD data of A20 crystal (fine grinded): all AlN peak.

Table 5
Physical data as experimental code

| Code | Mass change of raw powder (g/6 hrs) | As-grown crystal diameter (mm) | Crystal distribution | Condition reproducibility | Mass change of soft-felt (g/6 hrs) |
|---|---|---|---|---|---|
| A15 | –6.2 | ~0.2 | few | - | +5.5 |
| A20 | –6.4 | ~0.7 | middle | good | +5.0 |
| A25-1 | –6.5 | 0.7~0.9 | many | poor | +4.0 |
| A25-2 | –7.0 | 0.7~0.9 | many | poor | +3.9 |
| A25-3 | –6.5 | 0.9~1.8 | many | poor | +4.1 |

증발 가스의 많은 양은 도가니 바깥으로의 유출 되는 등, 소비된 원료 대비 생성 결정량의 효율은 떨어진다.

이런 결과를 보아 핫존이 결성생성 위치에서 멀수록 결정의 성장 속도가 증가함을 알 수 있는데 A25 시리즈의 경우 단속적이기는 하지만 최대 300 μm/hr의 속도까지 나타났다. 속도 증가가 이루어지려면 급격한 온도 구배와 많은 증발량을 통한 소스의 공급이 필수적이라고 판단된다.

또한 A25-1~3까지의 시리즈 결과를 보면 결정의 크기나 결정의 표면이 시리즈간 편차가 큰 것을 확인할 수 있다. 가열부분인 핫존에서 결성생성 부분에 이르는 온도 구배가 상대적으로 멀어 조건의 불안정성을 가져와 실험 횟수에 따른 조건의 재현성이 떨어지게 되는 것으로 보인다. 이로 인해 핫존과의 거리를 클수록 성장률이 높아지는 잇점에도 불구하고 그 거리를 일정량 이상으로 크게 하는 것은 실험 장비의 구조적인 문제들을 고려할

www.kci.go.kr

때 안정성을 확보할 수는 없었으며 실험조건 내에서는 20 mm의 거리인 A20의 조건에서 가장 합리적인 결과가 도출되었다.

이는 반복 실험의 재현성을 통해 얻어진 결과로 반복성을 요하는 결성 성장성에 있어서 아주 중요한 요소가 될 것이다.

## 4. 결 론

PVT법을 이용한 AlN 단결정 성장에 있어서 결정의 성장률과 결정의 품질을 좌우하는 요소로서 온도와 반응챔버 내의 압력 등 여러 가지가 있지만 이런 요소 외에도 실제로 주목해야할 요소로서 핫존과 결정이 생성되는 거리 등의 요소 또한 매우 중요하다고 보여진다. 본 실험을 통해 이 거리를 변화시켜 가면서 생성된 결정의 양과 조건의 안정성들을 평가해본 결과 핫존의 위치가 결정 생성부에 가까울수록 안정된 조건에 의해 작지만 반복성있는 결정을 얻을 수 있었다. 거리가 멀어질수록 결정의 성장률이 증가하게 되지만 실험 구조상 조건의 불안정이 증가하는 것으로 나타났다.

이러한 요소는 현재 사용 중인 도가니 시스템, 단열성, 발열특성 및 장비의 구조 등과 직접적으로 연관되며 특히 PVT 시스템에서 안정적인 장기 성장을 이루기 위해서는 열적인 특성 및 핫존의 합리적 이동 등이 복합적인 요소로 작용될 것으로 보여져 필수적으로 고려되어져야 한다. 따라서 PVT 시스템에서의 도가니의 구조와 발열에 관한 연구는 앞으로도 지속적으로 진행되어져야 할 것으로 사료된다.

## 감사의 글

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

## References

[ 1 ] R. Schlesser, R. Dalmaum and Z. Sitar, “Seeded frowth of AlN bulk single crystals by sublimation”, J. Cryst. Growth 241 (2002) 416.
[ 2 ] S.M. Kang, “Growth of AlN crystals by the sublimation process”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 18 (2008) 68.
[ 3 ] S.M. Kang, “A study on the growth morphology of AlN crystals grown by a sublimation precess”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 19 (2009) 242.
[ 4 ] Z.G. Herro, D. Zhuang, R. Schlesser and Z. Sitar, “Growth of AlN single crystalline boules”, J. Cryst. Growth 312 (2010) 2515.
[ 5 ] V. Noveski, R. Schlesser, S. Mahajan, S. Beaudoin and Z. Sitar, “Mass transfer in AlN crystal growth at high temperature”, J. Cryst. Growth 264 (2004) 369.
[ 6 ] M. Bickermann, B.M. Epelbaum and A. Winnacker, “Characterization of bulk AlN with low oxygen content”, J. Cryst. Growth 269 (2003) 432.
[ 7 ] 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.

www.kci.go.kr