

A study on the AlN crystal growth using its thin films grown on SiC substrate

Gyong-Phil Yin and Seung-Min Kang^{*,†}

Ceracomb Co., Ltd., Asan 31532, Korea

^{*}International Design Convergence Graduate School, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

(Received July 24, 2018)

(Revised August 6, 2018)

(Accepted August 14, 2018)

Abstract AlN crystal is been developing in global site for many years and 1 inch diameter wafer was already developed but it is demanding the efforts for the better quality. On the other hand, also the 2-inch size is developing recently to reduce the unit cost for manufacturing and to use to fabrication of the UV LED chips. In this study, we tried to evaluate the possibility of bulk AlN crystals on his thin films by PVT method. The AlN thin film was grown on SiC single crystal 2" wafer by HVPE method. We successfully grew AlN bulk crystal of a thickness of 7 mm using its thin film of a thickness of 10 μm as a seed crystal. The resultants of AlN crystals were identified by metallurgical microscope, optical stereographic microscope and DCXRD measurement.

Key words AlN, AlN crystal, Crystal growth, PVT method, 2 inch crystal

SiC 기판상에 성장된 AlN 박막을 이용한 AlN 결정 성장에 관한 연구

인경필, 강승민^{*,†}

(주)세라콤, 아산, 31532

^{*}한서대학교 국제디자인융합전문대학원, 서산, 31962

(2018년 7월 24일 접수)

(2018년 8월 6일 심사완료)

(2018년 8월 14일 게재확정)

요 약 AlN 결정은 직경 1인치 크기의 기판이 개발되었고 계속 품질의 향상을 위해 연구되고 있다. 한편 2인치급 기판은 UV LED 칩 제조와 원가 감소를 위해 개발이 필요한 실정이다. 본 연구에서는 PVT 법으로 2인치의 AlN 결정을 SiC 기판상에 성장된 AlN 박막을 종자로 사용하여 성장의 가능성을 보고자 하였다. 10 μm 두께의 AlN 박막 결정을 종자결정으로 사용하여 두께 7 mm의 AlN 결정을 성장하였다. 성장된 결정은 금속현미경과 실체현미경, DCXRD를 사용하여 분석하였다.

1. 서 론

AlN 단결정은 밴드갭이 6.2 eV로서 200 nm 근방의 단파장 자외선을 방출할 수 있는 LED(Light Emitting Diode)를 제조하여, 살균, 정화 시스템에 적용할 수 있는 응용성이 있는 화합물 반도체 소재로 관심이 많다. 이러한 응용 분야에서 밴드갭이 넓은 재료가 요구되어져 왔으며, GaN, SiC, ZnO, AlN, Ga₂O₃ 등이 적합한 재료로서 개발되어져 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 반응기 내에서의 온도 분포 등에 대한 것들이 선행되어졌을 뿐 2인치 크기의 단결정 성장에 대해서는 아직 연구 보고는 없다[7].

본 연구에서는 직경 2인치급의 AlN 결정을 성장하기 위해 성장 조건을 탐색하고자, SiC 기판상에 성장된 AlN 박막을 종자로 하여 결정을 성장하였으며, 결정 성장 양상과 결과에 대하여 보고하고자 한다.

2. 실험

PVT(Physical Vapor Transport)법을 적용한 고온 진공로에서 고주파 유도 가열방법을 사용하였고, 그라파이

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

트 재질의 도가니를 이용하였으며, 해당 도가니 내부의 하부에 AlN 분말을 충전하여 고온에서 증발되도록 하였고 상부에서 결정으로 응축되어 성장되도록 진행하였다. 도가니의 상부에 AlN 박막이 성장된 종자결정을 위치하였다.

도가니는 등방성 그래파이트 재질을 사용하였으며, 사용된 원료로는 Tokuyama 사(일본)의 AlN 고체 분말(순도 99.95%, D50 < 1.0 μm)을 이용하였다. 성장이 진행되는 과정에서 결정 생성 온도를 제어하기 위해 도가니 상부와 하단부를 비접촉식 적외선 광온계를 이용하여 온도를 감지하고 제어하였고, 성장 온도는 1750~2100°C 이내에서 성장하였으며, 성장 중 온도 편차는 ±1°C가 되도록 하였다. 성장 시의 성장로 내부 전체 압력은 720~1 Torr 사이에서 유지되도록 진행하여 일정한 성장 압력

하에 성장을 하였다. 성장 전 승온 과정에서 일정 구간 유지하도록 하여 열적 안정성을 주도록 하여 성장 프로그램(Fig. 1)을 구성하여 진행하였다. Table 1과 같은 성장조건으로 성장시간 6시간 단위로 진행하였다.

성장에 사용된 종자 결정인 AlN 박막의 두께는 각각 2 μm, 20 μm였으며, 1500°C 부근에서 일정시간 열처리 후 성장 온도에서 성장을 시도하였다. 성장된 결정은 금속현미경(Metallurgical Microscope, Infinity Plan Metallurgical Microscope, AmScope Optic, 미국)과 실체현미경(Stereo Microscope, Stereo Discovery V8, Zeiss, 독일)으로 관찰하여 분석하였다. 결정의 결정성을 평가하기 위해 이중결정 회절분석(DCXRD, Double Crystal X-Ray Diffractometry, X'pert Pro, PANalytical, 네덜란드) 출력 3 kW, X선은 CuKα를 사용하였으며, 분석 조건은 ω 축을 기준으로 1.001°의 범위를 0.1초당 0.001° 간격으로 측정하였다.

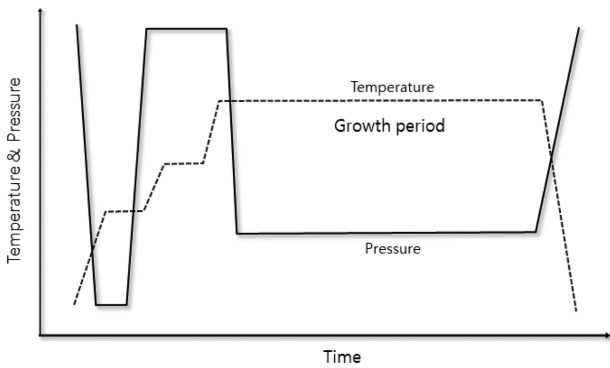


Fig. 1. Growth program for AlN single crystal in the variables of temperature and pressure vs time.

Table 1
AlN crystal growth variables and each conditions

Variables	Growth conditions
Heating system	Induction heating
Crucible material	Graphite
Temperature (°C)	1750~2100
Ambient pressure (torr)	1~720
Growth time (hrs/run)	6~96

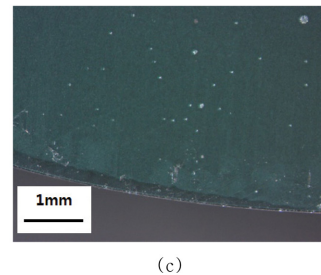
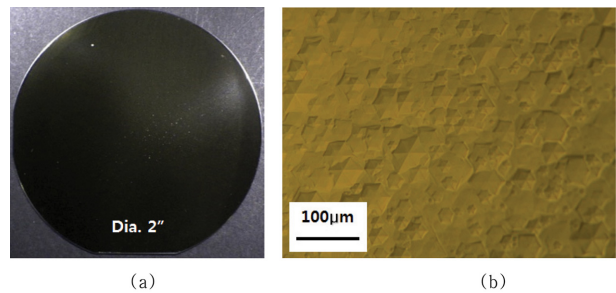


Fig. 2. Photographs of AlN thin film of the thickness of 2 μm used for seed to grow AlN crystal. (a) 2-inch AlN thin film on SiC wafer and (b), (c) magnified surface image of (a).

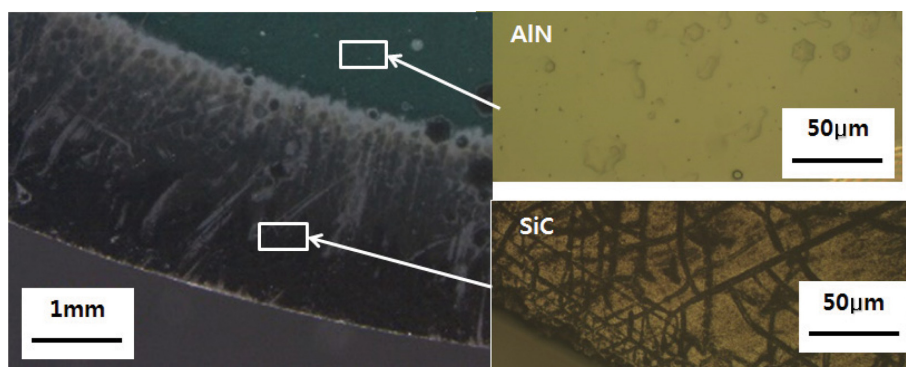


Fig. 3. Photographs of AlN crystal on AlN thin film of the thickness of 2 μm.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 종자결정으로 사용된 2 μm 두께로 성장된 AlN 박막의 사진을 나타내었다. Fig. 2의 (b)와 같이 고른 표면 상태를 가지면서 성장된 모습을 보이고 있으며, Fig. 2의 (c)와 같이 투명하게 성장된 모습을 보이고 있다. Fig. 3에 성장 후 결과를 광학현미경을 사용하여 관찰된 사진을 나타내었다. AlN 결정층이 성장되었으나, AlN 박막의 가장자리 부분은 증발되어 SiC 박막 결정층이 관찰되었다. 이 원인은 결정의 성장 결과에 영향을 미치고 있는데, 이에 대한 연구는 추후 보고하도록 할 예정이다.

Fig. 4는 SiC 기판상에 두께 20 μm 로 성장된 AlN 박막을 나타내었으며, Fig. 4의 (b)에서와 같이 AlN 결정층이 나선형 성장을 하면서 성장되는 양상을 보이고 있다. Fig. 4의 (c)에서와 같이 흰색의 반점들은 성장된 박막의 표면에서의 빛의 반사 사진으로 성장된 표면이 마치 부식된 듯한 양상으로 성장된 모습을 보이고 있다.

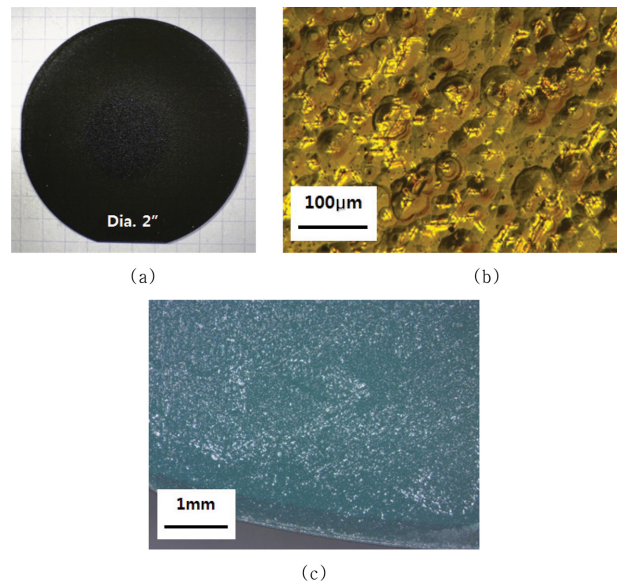


Fig. 4. Photographs of AlN thin film of the thickness of 20 μm used for seed to grow AlN crystal. (a) 2-inch AlN thin film on SiC wafer and (b), (c) magnified surface image of (a).

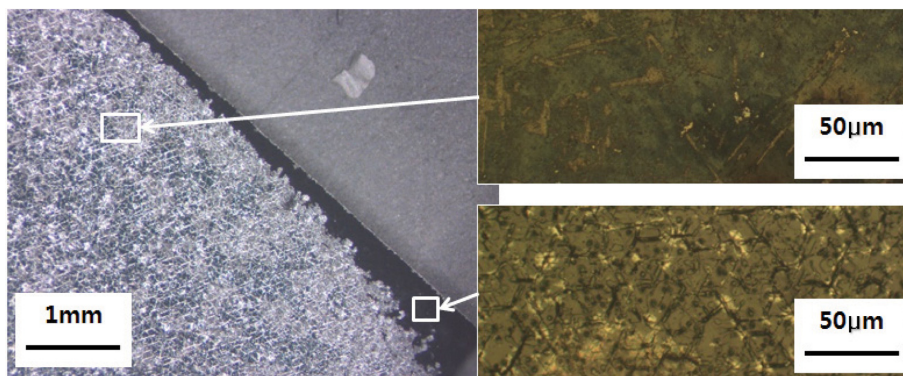


Fig. 5. Photographs of AlN crystal on AlN thin film of the thickness of 20 μm . the upper image on right side is as grown AlN crystal on the AlN thin film and the below one is on the SiC substrate.

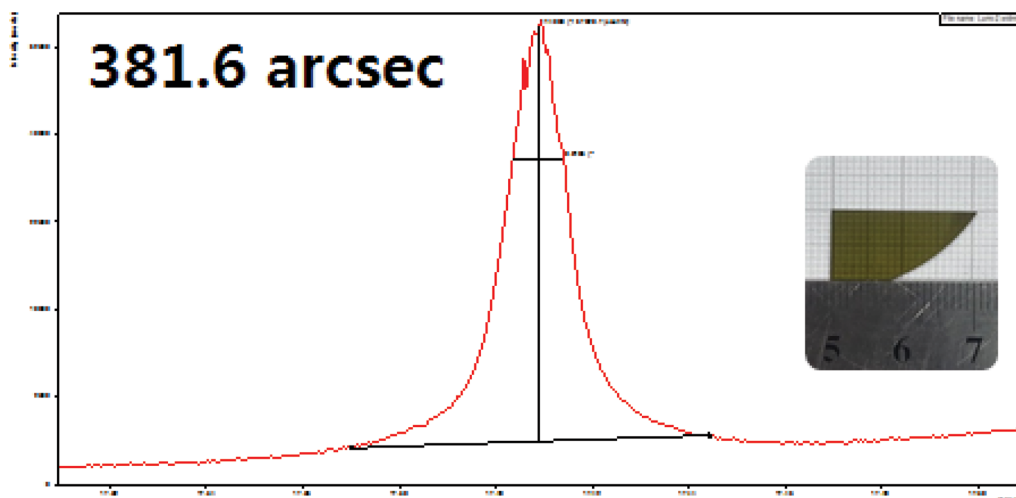


Fig. 6. The graphs of DCXRD characteristics for AlN crystals on AlN films of 2 μm thickness. The seed substrate for growth was in the photograph.

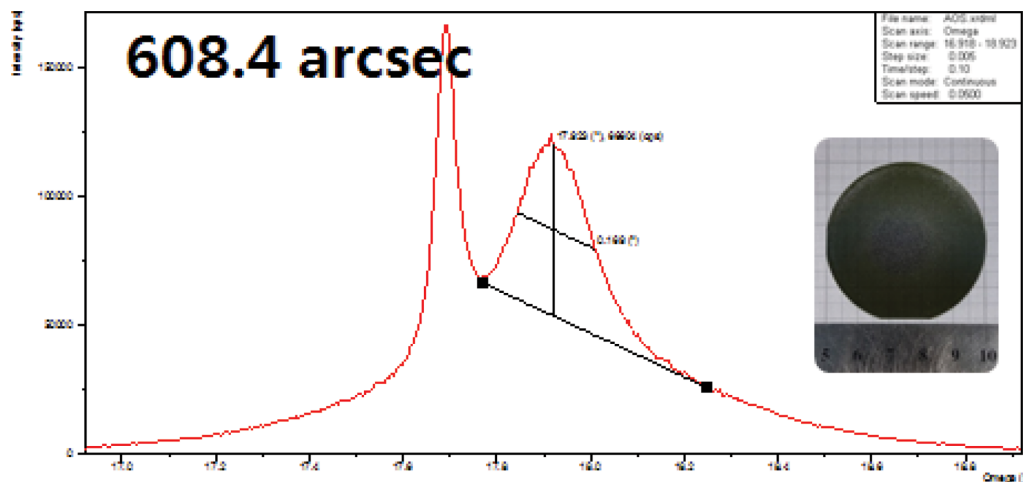


Fig. 7. The graphs of DCXRD characteristics for AlN crystals on AlN films of 20 μm thickness.

Fig. 5는 Fig. 4의 AlN 박막을 사용하여 성장된 AlN 결정의 모습을 나타내고 있다. 오른쪽 위의 사진과 같이 성장된 AlN 결정은 균열(crack)이 생기면서 성장된 모습을 보이고 있으며, 아래의 사진은 가장자리 부분의 AlN 박막층이 증발된 후 SiC 기판의 표면이 부식된 모습을 나타내고 있다. Fig. 5의 좌측 사진에서와 같이 성장된 AlN 결정층은 매우 많은 균열(crack)이 발생하고 있음을 관찰하였다.

성장된 결정에 대하여 DCXRD(Double Crystal X-Ray Diffractometer)를 이용하여 결정성을 분석하고자 하였으며, 측정 결과를 Fig. 6와 Fig. 7에 보였다. Fig. 6와 Fig. 7은 각각 2 μm 두께와 20 μm 두께의 AlN 박막에 성장된 결정의 FWHM(Full Width of Half Maximum) 측정 결과를 보인 것으로, 박막의 두께가 얇은 결정에 성장된 결정의 결정성이 더 좋은 결과를 나타내고 있는데, 이는 SiC 기판과 AlN 박막층과의 격자부정합율[8]에 의한 응력의 분포가 적기 때문에 20 μm의 박막보다 결정성이 좋은 박막이 성장된 것으로 사료된다. 또한 성

장온도는 1750°C에서 성장되었는데, 이는 AlN 종자결정을 사용하였을 때보다 200~300°C 정도 낮은 온도의 성장온도였다. 성장온도를 낮게 유지한 이유는 박막의 재증발되기 때문으로 확인하였다. 20 μm 두께의 박막을 사용하여 성장한 경우에는 박막상에 성장된 결정 층에 균열이 발생하였으며, 이는 앞에서 언급한 잔류응력의 원인으로 해석된다[9].

Fig. 7의 특성 peak에서 좌측의 peak는 AlN 박막을 성장하기 위해 사용된 4H-SiC 기판으로부터 측정된 것으로 보이며, (0004)면으로부터 기인된 것으로 사료된다 [10-12]. Fig. 8에 직경 2인치의 10 μm 두께의 AlN 박막 결정을 종자결정으로 하여 성장 가능성을 알아보기 위하여 성장한 AlN 결정을 보였다. 성장된 결정에는 균열(crack)이 발생되었으며, 전체적으로 단결정상이 성장되었으나 균열(crack)이 발생한 상태에서 성장되어 매우 불균일하게 성장되는 양상을 보이고 있었다. Fig. 8의 좌측의 성장결정의 표면을 관찰한 사진으로부터 성장된 결정상이 다결정상으로 확인되고 있으며, 이는 AlN 박

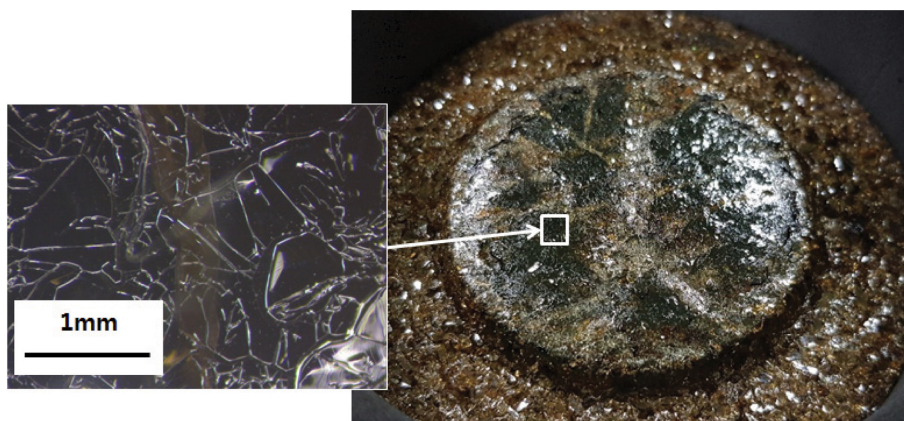


Fig. 8. The image of as grown crystal of AlN on the AlN thin film of 10 μm thickness which was grown for 192 hrs by several growth run.

막의 결정성으로부터 기인된 것으로 사료된다.

4. 결 론

PVT 공정으로 AlN 결정을 성장할 때, SiC 결정 상에 성장된 AlN 박막 결정을 종자결정으로 하여 결정성장을 시도하였으며, 결정성장의 가능성을 평가하였다. 성장 초기에 AlN 박막의 재증발 현상을 관찰하였으며, 박막의 재증발이 일어나지 않도록 초기 성장 조건의 설정이 필요함을 알았다.

10 μm 두께의 AlN 박막 결정을 사용하여 성장한 결과 두께 7 mm의 AlN 결정을 성장하였으며, 결정은 많은 균열(crack)이 발생한 상태로 성장되었다.

References

- [1] R. Schlessler, R. Dalmaum and Z. Sitar, "Seeded growth 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 process", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 19 (2009) 242.
- [4] Z.G. Herro, D. Zhuang, R. Schlessler and Z. Sitar, "Growth of AlN single crystalline boules", *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 2515.
- [5] V. Noveski, R. Schlessler, 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. Miyayaga, 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.
- [8] F.A. Ponce, C.G. Walle and J.E. Northrup, "Atomic arrangement at the AlN/SiC interface", *Physical Review B* 53 (1996) 7473.
- [9] H. Kamata, K. Naoe, K. Sanada and N. Ichinose, "Single-crystal growth of aluminum nitride on 6H-SiC substrates by an open-system sublimation method", *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 1291.
- [10] X. Gan, Z. Wang, W. Wang, T. Wang, H. Wu and C. Liu, "Growth and characterization of In_{0.17}Al_{0.83}N thin films on lattice-matched GaN by molecular beam epitaxy", *Mat. Sci. Semi. Processing* 27 (2014) 665.
- [11] T. Tahtamouni, J. Li, J. Lin and H. Jiang, "Surfactant effects of gallium on quality of AlN epilayers grown via metal-organic chemical-vapour deposition on SiC substrates", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 285103.
- [12] A. Dahiya, C. Opoku, D. Alquier, G. Vittrant, F. Cayrel, O. Graton, L. Hue and N. Camara, "Controlled growth of 1D and 2D ZnO nanostructures on 4H-SiC using Au catalyst", *Nanoscale Res. Lett.* 49 (2014) 379.