

A study on the growth morphology of AlN crystals grown by a sublimation process

Seung-Min Kang[†]

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

(Received September 29, 2009)

(Revised October 7, 2009)

(Accepted October 12, 2009)

Abstract AlN crystals were grown by a sublimation process without seed crystals and the growth morphology of them was characterized. The grown AlN crystals were a polycrystalline phase, which had a diameter of 60–200 μm and were grown with a growth rate of 0.2–0.5 $\mu\text{m}/\text{hr}$. It was observed that the as-grown crystals had a hexagonal crystal structure and revealed that these crystals were grown with a morphology of columnar morphology in the initial stage of the growth before they were enlarged in a way of a lateral growth behavior in the final stage. On the surface, a lot of pinholes were observed on the surface of crystals grown. The evolution of a growth morphology was characterized by optical and scanning electron microscopic observation.

Key words AlN crystals, Growth morphology, Columnar crystal growth, Nucleation layer, Sublimation

승화법으로 성장된 AlN 결정의 성장 양상에 관한 연구

강승민[†]

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-820

(2009년 9월 29일 접수)

(2009년 10월 7일 심사완료)

(2009년 10월 12일 게재확정)

요 약 종자결정을 사용하지 않고 AlN 결정을 승화법으로 성장하였으며, 결정이 성장되는 양상을 고찰하였다. AlN 결정으로 성장된 상은 다결정 상이었으며, 약 60~160 μm 의 크기를 가졌으며, 0.2~0.5 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 의 성장 속도로 성장되었다. 성장된 결정구조는 AlN 결정의 결정 구조가 반영된 육방정계의 결정상으로 성장되었음을 관찰하였으며, 주상 구조(columnar structure)로 성장된 후 횡적 성장(lateral growth)하는 양상을 보이면서 대형화됨을 알 수 있었다. 성장된 결정의 표면에서는 다량의 pinhole이 관찰되었으며, 광학현미경과 SEM을 이용하여 성장 morphology의 변화과정을 고찰하였다.

1. 서 론

질화 알루미늄(AlN)은 GaAs, GaN, InP 등과 같은 III-V족의 화합물 반도체 소재로서, 응용 특성면에서 내열, 내식성, 전기 절연성, 압전성, 고열전도성, 광투과성 등이 우수하다. 그러나 이러한 응용 분야 중에서 고열전도성을 응용한 IC용 기판 재료로만 실용화되었다. 개발된 AlN 기판은 알루미늄(Al_2O_3) 기판에 비해 5~15배의 높은 열전도특성을 가지는데, 이는 GaN 광 반도체 분야

에 있어서 주된 해결 과제인 방열의 문제를 해결할 수 있는 대안을 제시할 수 있다는 점에서 AlN의 광전자 소재용 기판으로의 응용성이 크게 기대되고 있다[1, 2]. 또한, GaN 에피 박막층의 결함 밀도를 현저히 낮출 수 있는 가능성이 매우 크기 때문에 현재의 LED의 성능 및 수명을 개선할 수 있는 장점도 있다[3, 4]. 그러나 1970년 대경부터 시작된 AlN 결정에 대한 연구는 최근까지 이렇다 할 결과는 보이지는 않았으나, 광전자 소재용으로 응용가능성을 제시하기에는 충분한 연구들이 많이 보고되었다[5-8].

본 연구에서는 승화법으로 대형의 AlN 결정을 성장시키기 위한 조건을 탐색하기 위하여 AlN 결정의 성장 과정을 관찰 분석하면서, 결정의 성장 양상을 고찰하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-660-1446

Fax: +82-41-688-1343

E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

2. 실험방법

흑연 도가니에 AlN 원료(Aldrich사, >98%)를 충전하고, 흑연 펠트형 단열재를 감싸서 단열 및 보온이 되도록 한 후, 진공상태를 유지할 수 있는 chamber에 장착하여 RF 유도가열(사용 주파수; 20 KHz, MOSFET type) 방식에 의해 성장온도까지 가열하였다. 성장 온도를 측정하기 위하여 상부에 2-ray 광고온계를 설치하였으며, 원료가 위치한 하부와 결정이 증착할 수 있는 상부와의 온도구배를 조절하여 온도구배가 20~30°C/cm가 되도록 설정하였다.

결정을 성장하기 전에 승온 과정에서 원료를 전처리하기 위한 baking 공정을 수행하였으며, 성장온도까지 대기압을 유지하면서 승온하였고, 대기압 상태로 수 분 정도 유지된 상태에서 승화된 증기를 과포화 상태로 만들어 준 다음, 성장 압력까지 진공 배기하여 300~400 torr의 압력 범위 내에서 결정 성장을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

성장된 결정에 대하여 XRD 분석을 행하고, 그 결과를 Fig. 1에 보였다. AlN peak만이 측정되었으며, 2차상에 의한 피크는 관찰되지 않았다.

Fig. 2은 실체현미경으로 관찰한 AlN이 성장된 흑연 도가니의 윗면이다. 성장된 결정은 밝은 녹색의 투명성이 있는 미세한 결정들이었으며, AlN 결정이 성장된 표면은 평평한 외관을 갖고 있는데, 이는 흑연도가니의 중심부와 가장자리와의 온도 편차가 크지 않았다는 것을 의미한다.

Fig. 3는 광학현미경으로 성장된 AlN 결정의 표면에서 미소 crystallite를 관찰한 것이다. 성장된 결정립의 크기는 40~200 μm였다. Fig. 3(a)에 화살표로 표시한 것과 같은 작은 핀홀 들이 관찰되었으며, 이는 성장 중에

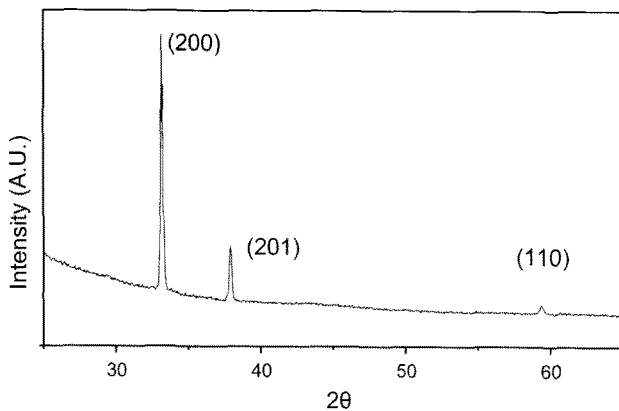


Fig. 1. XRD pattern of the as-grown AlN crystals.

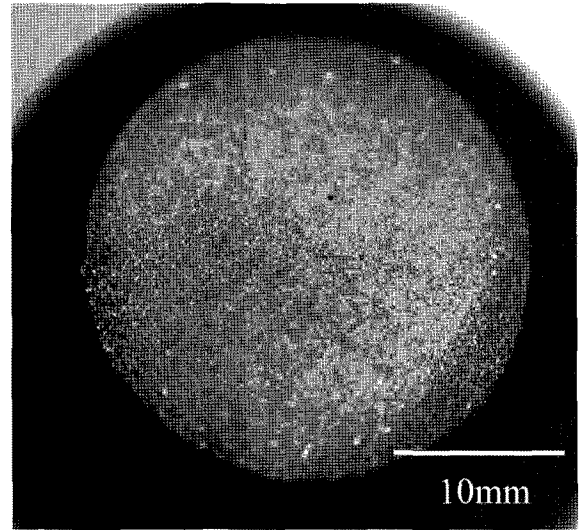
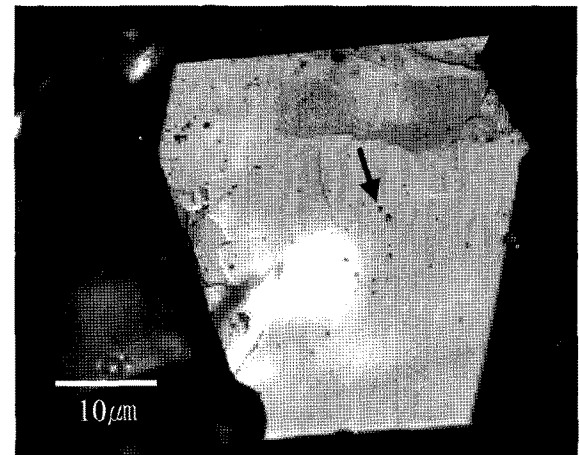
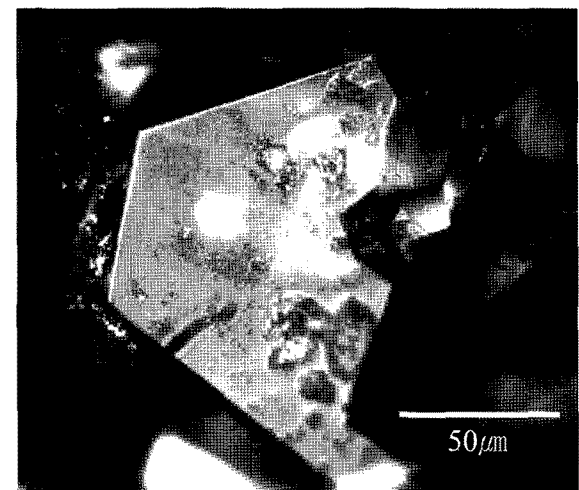


Fig. 2. Photograph of the as-grown AlN crystals.



(a)



(b)

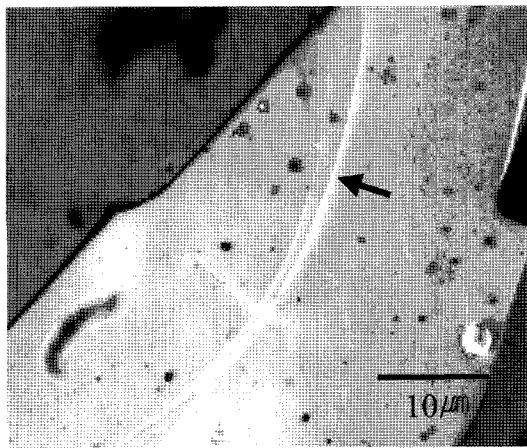
Fig. 3. Optical micrographs of a crystallite on the surface of the as-grown boule. Micro pinholes (indicated by an arrow) are shown on the surface of the crystallite in (a) and the hexagonal morphology of the crystal is shown in (b).

결정 내부로 혼입된 탄소입자로 인한 것으로 판단된다. 기상으로부터 결정을 성장하는 경우, 고체-기체의 성장 계면 상에 탄소입자와 같은 불순물이 혼입되면, 성장면과 평행한 방향으로 진행하고 있는 성장 step이 방해받게 되며, 불순물의 자리는 성장이 이루어지지 않고, 점차 주변이 성장됨에 따라 핀홀이 형성된다. 이러한 현상은 SiC 결정의 성장에 있어서도 유사하게 나타나고 있다고 보고되고 있다[10, 11]. 성장된 결정의 결정립들은 Fig. 3(b)와 같이 육각형의 형태를 가지려는 경향을 보였다. 즉, 완전한 육각형의 형상은 관찰되지 않았으나, 결정학적 구조를 취하면서 성장하고 있는 양상을 관찰할 수 있었다.

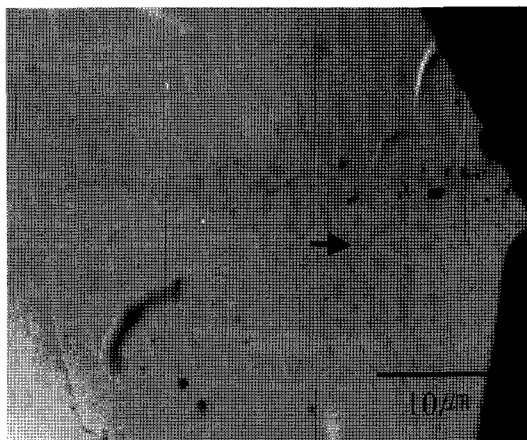
앞에서 언급한 성장 step이 형성된 것을 통하여 결정의 성장이 평형상태에서 이루어지고 있었음을 알 수 있으며, Fig. 4에서 보듯이, 매우 넓은 폭의 성장 step이 형성되고 있어서 육각형의 결정 구조를 갖는 AlN의 결

정 구조에서 a와 b축 방향으로의 성장이 c축으로의 성장보다는 우선적으로 빠르게 진행되었음을 알 수 있다. Fig. 4(a)와 같은 성장 step들은 매우 완만하며, Fig. 4(b)에서는 급격한 변화 거동을 보이는 성장 step이 형성되었는데, 그 이유는 성장 step이 형성될 때, 결정 성장 중 물질 이동이 동일한 조건으로 이루어지는 상태에서 형성되기 때문이며, 성장 step의 존재로부터 결정 성장 과정이 평형을 이루면서 진행되었음을 알 수 있었다.

성장된 결정의 단면을 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 5에, 표면을 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 결정의 단면을 관찰하기 위하여 diamond saw를 이용하여 AlN이 성장된 흑연 도가니를 절단하여 연마하였다. Fig. 5(a)는 저배율 사진으로, 흑연 위에 3층으로 구성된 거의 일정한 두께의 막이 형성된 것을 관찰할 수 있다. Fig. 5(b)는 Fig. 5(a)의 사각으로 줄친 부분을 확대한 사진이다. 흑연 표면에 있는 기공이 많은 층은 성장 초

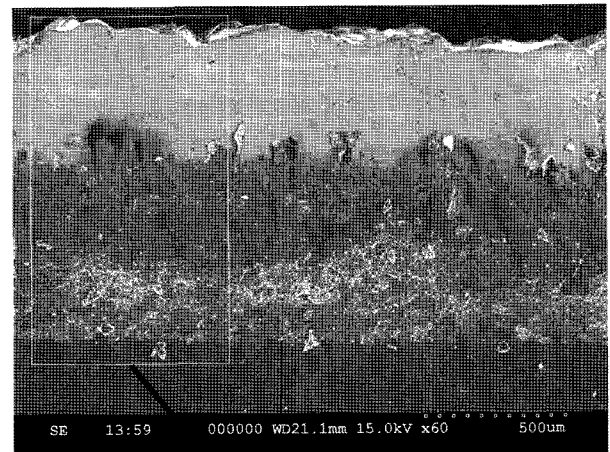


(a)

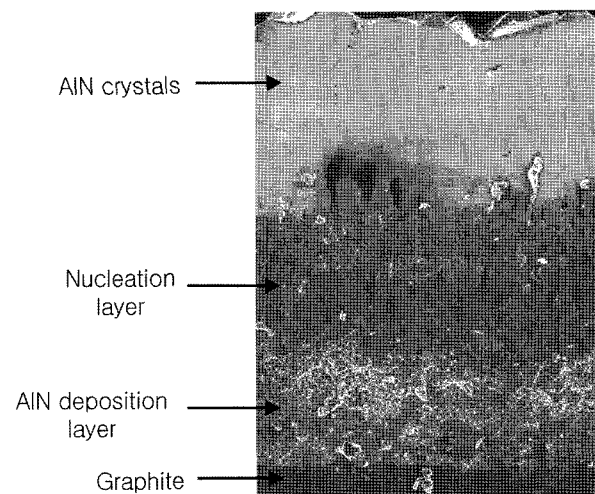


(b)

Fig. 4. Optical micrographs of a crystallite on the surface of the as-grown boule. The growth steps (the smooth lines indicated by an arrow) are easily shown on it in (a) and (b). The crystallites were grown along the lateral direction to the surface keeping the large terrace shape interfaces.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM micrographs of the cross-sectional plane of the as-grown AlN bulk, (a) and magnified image of its partial section, (b).

기의 증기상으로 부터의 증착 속도가 빠른 AlN의 증착에 의한 것으로, 물리적인 증착이 이루어진 것이다. 기공이 많은 AlN 층 위에 형성된 층은 핵이 생성되는 nucleation layer로 최초의 물리적 증착층보다 치밀하며 결정상으로 성장할 수 있는 핵이 형성되면서, 이 층으로부터 결정상이 성장하기 시작하여 점차로 육각형의 모양을 갖는 결정상으로 성장되고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6(a)는 AlN 결정상의 표면사진으로 결정상이 치밀하게 성장된 표면을 보여주고 있다. 한편 Fig. 6(b)는 핵성장층의 표면을 관찰한 것으로, 두께가 약 300 μm 정도인 비대칭적 요소가 발달한 6면체의 미세 결정들이 생성된 결정층으로서, 주상(columnar) 결정체 또는 육각 기둥형태의 미세 결정들이 난립하여 성장되고 있는 것을 관찰할 수 있다. 특히, 주상으로 성장하고 있는 결정들은 성장하는 동안에 서로 합쳐지게 되며, 하나의 작은 미소 결정들이 서로 warming 성장하는 양상으로 성장하는 경향을 보이고 있다. 이러한 주상 결정들은 횡적 성장이 발달하게 되는 양상을 보이면서, Fig. 3과 4에 보인 것

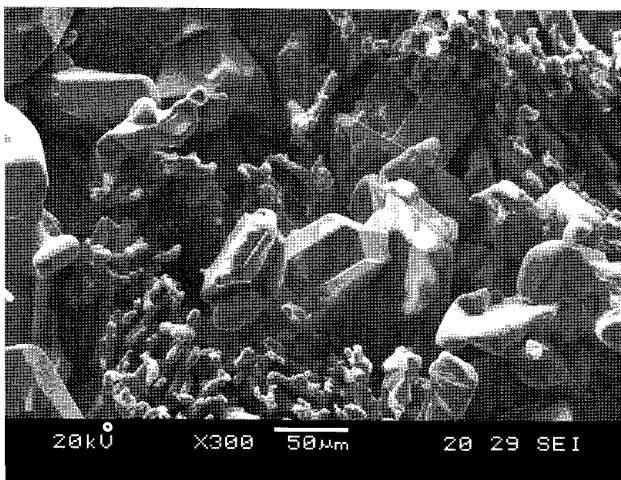
과 같은 결정립을 형성하게 되는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

흑연판 위에 최대 200 μm 크기의 AlN 결정을 승화법을 이용하여 성장시킬 수 있었다. 성장시킨 결정의 외관상 색상은 녹색이었으며, 결정의 표면에는 결정성장중에 혼입된 탄소 불순물에 의하여 생성된 것으로 생각되는 핀홀이 다수 존재하였다. 치밀한 AlN 결정상이 성장되기 전에 기공이 많은 AlN 증착층이 흑연 위에 형성되었고, 그 위에 핵이 생성되는 핵성장층이 있었다. 핵성장층의 표면은 판상형 결정상으로 성장하기 전 단계의 기둥형의 결정이 성장하고 있었으며, 이후 판상의 결정상으로 성장되는 것을 알았다. 이는 승화법으로 AlN 결정을 성장시킬 경우, AlN 결정의 결정학적 구조를 반영한 육각 기둥형이 성장한 후, 판상형으로 형태가 바뀌어 지면서 결정이 성장되었음을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 6. SEM micrographs of a surface of the as-grown AlN crystallites, (a) and the growth morphology at the initial growth stage, (b). (b) is represented to the nucleation layer in Fig. 6(b).

참 고 문 헌

- [1] L.M. Levinson, "Electronic ceramics properties, Devices and Applications", Marcel Dekker Inc. (1988) 45.
- [2] A.J. Moulson and J.M. Herbert, "Electroceramics-material, properties, application" (1991) 223.
- [3] G.A. Slack and T.F. McNelly, "Growth of high purity AlN crystals", J. of Crystal Growth 34 (1976) 263.
- [4] G.A. Slack and T.F. McNelly, "AlN single crystals", J. of Crystal Growth 42 (1977) 560.
- [5] Y. Shi, B. Liu, L. Liu, J.H. Edgar, E.A. Payzant, J.M. Hayes and M. Kuball, "New technique for sublimation growth of AlN single crystals", MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 6 (2001) 5.
- [6] M. Bickermann, B.M. Epelbaum and A. Winnacker, "PVT growth of bulk AlN crystals with low oxygen contamination", Phys. Stat. Sol. (c) 0 (2003) 1993.
- [7] M. Bickermann, B.M. Epelbaum and A. Winnacker, "Characterization of bulk AlN with low oxygen content", J. of Crystal Growth 269 (2004) 432.
- [8] B.M. Epelbaum, C. Seitz, A. Magerl, M. Bickermann and A. Winnacker, "Characterization of bulk AlN with low oxygen content", J. of Crystal Growth 265 (2004) 577.
- [9] S.M. Kang, "Growth of AlN crystals by the sublimation process", J. of Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech., 18 (2008) 68.
- [10] S.M. Kang, "Step growth and defects formation on growth interface for SiC sublimation growth", J. of Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech. 9 (1999) 558.
- [11] S.M. Kang, "The study on the formation of growth steps in the sublimation growth of SiC single crystals", J. of Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech. 11 (2001) 1.