초임계 암모니아를 이용한 질화물 단결정 소재 성장 기술

글 _ 이영국
한국화학연구원

1. 서론

초임계 유체를 이용하여 여러 가지 무기소재를 합성하거나 단결정 성장에 적용한 연구는 60년 정도로 비교적 짧은 역사를 가지고 있지만 자연계에서 산출되는 광물의 대부분이 초임계 유체에서 생성되었다는 사실은 19세기 초 지질학자들이 광물의 형성이 마그마 내에 모인 초임계 H_2O (고온/고압)에서 이루어졌다는 지질학적 현상을 규명한 이후이므로 200년 이상의 긴 역사를 가지고 있다고 할 수 있다. 그러나 19세기에는 고온/고압의 초임계 유체를 생성할 수 있는 고압장비 기술의 부재로 초임계 유체를 이용하여 광물의 단결정을 인공적으로 합성하려는 시도는 없었다. 20세기 들어 고압반응용기 장비 기술이 비약적으로 발전한 이후 여러 가지 단결정을 초임계 유체를 이용하여 성장하려는 시도가 계속되어 왔고 최초로 초임계 유체를 이용하여 단결정을 성장한 사례는 1950년대 초반 초임계 H_2O를 이용하여 수정 (quartz, SiO_2) 단결정을 성장한 것이다.

수정은 573℃에서 알파상에서 베타상으로 파괴적 상전이가 일어나므로 이 온도 이상에서 성장하면 냉각과정에서 상전이온도를 거치면서 균열이 발생하므로 균열이 없는 단결정은 용융재결정법 (melt-solidification)으로는 성장이 불가능하고 수열법 (hydrothermal)과 같이 저온용해 재결정법으로만 성장이 가능하다. 또한 1980년대에는 초임계 CO_2를 이용하여 여러 가지 탄소화합물을 합성하거나 처리하는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 여기서 흥미로운 사실은 초임계 유체 분자의 음이온과 합성 또는 단결정을 성장하고자 하는 재료의 음이온이 같다는 사실이다. 산화물의 경우 H_2O에 용해가 잘 일어나고 탄소화합물의 경우 CO_2에 잘 용해가 일어난다는 점이다. 이러한 현상에 착안하여 연구자들은 합성에 고온고압이 요구되었던 질화물 소재를 초임계 NH_3를 이용하여 합성하려는 시도를 해왔다.

알려진 바와 같이 질화물 소재는 자연계에서 거의 산출되지 않으며 이는 지구상에서 질화물 소재를 합성하기가 매우 어렵다는 것을 반증한다. 실제로 1980년대 이후 고온 내화물 재료 또는 고온 기계소재에 널리 이용되었던 Si_3N_4의 경우 1500℃ 이상의 고온과 수백 기압의 고압에서 치밀 소결이 이루어지므로 재료 합성용 장비 제작이 매우 어려웠다. Si_3N_4 이후 산업에 응용되는 질화물 소재는 많지 않았으나 2000년대 들어 질화물 소재가 전자 산업 및 광산업에 많이 사용되기 시작하면서 질화물 소재를 고품위의 단결정 형태로 제작하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔으며 대표적인 응용 분야는 LED와 전력소자 분야이다. LED가 조명 및 TV의 BLU (back light unit)에 사용되기 시작하면서 급증하기 시작한 청색 LED의 수요는 가정용 조명산업에 본격적으로 사용될 때 전성기를 이룰 것으로 전망된다. LCD TV의 BLU, 자동차 및 일반 조명에 사용되는 LED는 모두 GaN 기반의 청색 LED에 황색 형광체를 도포하여 백색을 구현하고 있는 방식이지만 미래에는 UV 기반의 자외선 LED에 RGB 형광체를 도포한 방식으로 전환 될 것이다. 또한 앞으로 운

송수단이 화석연료를 이용한 자동차에서 전기 자동차로 패러다임이 전환됨에 따라 전력반도체의 수요가 급증할 것으로 예측되어 질화물 단결정 소재의 수요 또한 급증할 것으로 예상된다.

상용화된 청색 LED는 사파이어 또는 탄화규소 단결정 기판 위에 제조되고 있는데 현재 양산되는 LED는 module 기준으로 휘도가 60-100 lm/W 수준이며 2015년까지 120-150 lm/W 정도로 효율이 개선될 것으로 예상되고 있지만 사파이어를 기반으로 하는 청색 LED는 GaN과의 격자 부정합 (lattice mismatch)이 16 % 이상으로 매우 커서 효율개선에 한계가 있다. 또한 사파이어는 전기적으로 절연체이므로 수직형 칩을 제조하기 위해서는 에피 공정이 끝난 칩에서 사파이어를 제거해야 하지만 AlN, GaN, 또는 SiC 기판을 사용할 경우에는 기판에 적정량의 활성 이온을 주입함으로써 전도성을 갖게 할 수 있으므로 수직형 칩을 제조하는데 유리하다.

그런데 AlN 및 GaN 소재의 경우 재료를 가열하면 1기압 하에서 용융하지 않고 승화하기 때문에 용융법으로 단결정을 성장할 수 없다. 용융법으로 성장할 수 없는 단결정 소재는 용액법으로 (solution growth) 성장이 가능한데 보통의 무기 화합물은 물과 같은 매체에 용해도가 낮아 용해도를 높이기 위해 고온/고압을 가하여 수열법 (hydrothermal technique)이나 암열법 (ammonothermal technique)으로 단결정을 성장하고 있다.

본 고찰에서는 LED용 단결정 성장 기술의 원리, 발전과정, 초임계 암모니아 (ammonothermal)의 기본 원리, 이를 이용한 AlN 및 GaN 단결정의 성장원리에 대하여 논하고 장단점을 비교하고자 한다.

2. 전력소자 및 LED용 단결정 성장기술 발전과정

단결정 성장 기술은 성장 방법에 따라 크게 3 가지로 분류할 수 있다. 첫째는 성장하고자 하는 재료를 직접 용융한 후 고화시키는 응고법 (direct freezing technique)이며, 둘째는 용해법 (solvothermal technique), 셋째는 기상법 (vapor phase epitaxy technique)이다. 결정 성장방법은 재료의 특성에 의해 결정되며 재료의 용융점 (melting point), 휘발문제 등을 고려하여 결정한다. LED용 기판으로 쓰이는 단결정 재료는 LED의 파장에 따라 GaAs, InP, Al_2O_3, SiC, ZnO, AlN, GaN 등이 있으며 재료의 특성에 따라 여러 가지 방법으로 성장 된다. 단결정을 성장할 때 성장 방법을 결정하는 방법은 그 재료가 1기압 하에서 물에 녹는 것을 확인하여 만일 물에 녹는다면 용해도 차를 이용한 재결정법으로 단결정을 성장하는 것이 비용과 시간적인 측면에서 가장 유리하다. 그러나 물에 잘 녹는 재료들은 소자로 가공할 경우 대기 중의 수분과 반응하기 때문에 실제로 산업적인 응용이 많지는 않다. 물에 녹지 않는 단결정의 경우에는 용액이 단일 조성으로 녹는지를 확인한 후, 녹는다면 응고법으로 단결정을 성장한다. 만일 용액이 단일 조성으로 녹지 않는다면 고온/고압 하의 어떤 액체에 녹는지를 확인하고 적당한 용해도를 갖는 액체를 찾아 용액법 (solvothermal technique)으로 성장하며 응고법과 용해법으로 성장할 수 없는 단결정의 경우 기상법으로 단결정을 성장한다.

2.1. 응고법

성장하고자 하는 재료를 용융점 이상으로 가열하여 용액 (melt)으로 만든 후 서서히 냉각하여 단결정을 성장하는 방법으로 단결정을 성장하는데 가장 널리 쓰이는 방법이다. 대표적으로 반도체 및 태양광 산업에 가장 널리 쓰이고 있는 Si가 이 방법으로 성장되며 GaN 기반 LED를 성장하는 사파이어 또한 이 방법으로 성장된다. 대표적인 응고법으로 초크랄스키, Kyropoulus 및 VHGF (Vertical Horizontal Gradient Freezing)법 등을 들 수 있다. 이 방법들의 기본 원리는 모두 유사한데, 성장하고자 하는 재료에 열을 가하여 용액으로 만든 후 종자결정 (seed crystal)과 접촉을 시키고 융점 (melting point) 이하로 서서히 냉각시키거나 종자결정과 용액 사이에 온도 구배를 형성하여 재료를 고화 (solidification) 시킴으로써 단결정을 성장한다. 이 방법의 핵심은 온도 제어로, 용액의 온도 분포가 균일하지 않을 경우 다결정 (poly crystal)이 형성되거나 균열 (crack)이 발생하여 단결정을 성장할 수 없게 된다. 각 제조회사마다 온도 구배 제어 기

술과 장비는 철저히 노하우 (know-how)에 의하여 운용되며 대외적으로 공개를 하지 않기 때문에 회사별 성장 기술은 거의 알려진 것이 없다.

2.2. 용해법 (solvothermal technique)

용해법은 자연 현상을 응용하여 개발된 단결정 성장법이다. 알려진 바와 같이 산업에 응용되는 단결정은 대부분 천연 광산에서 발견되며 이미 19세기의 지질학자들에 의해 각종 산화물 단결정이 마그마 속에서 성장되는 원리가 밝혀진 후, 20세기 들어 고온/고압 기술의 발전에 힘입어 고압용 autoclave의 제작이 가능함에 따라 현실화된 기술이다. 용해법으로 성장하는 단결정은 주로 응고법으로 성장할 수 없는 재료들이다. 재료를 용융하였을 때 비공융 용융 (incongruent melting)하거나 분해되는 재료 또는 승화하는 재료들이다. LED 및 전력소자용 기판 재료로 응용되는 AlN, GaN, SiC 등은 상압에서 용융되지 않기 때문에 모두 용해법이나 기상법으로 성장한다.

2.3. 기상법 (vapor phase epitaxy)

응고법으로 성장할 수 없는 단결정을 기상으로 성장하는 방법이 기상법이다. 고휘도 청색 LED 제조에 널리 사용되는 SiC 기판 소재는 1기압 하에서 재료를 가열하면 승화하는 특성이 있기 때문에 응고법으로 단결정을 성장할 수 없다. 또한 청색 레이저 다이오드 제조용 기판에 사용되는 GaN 소재 역시 승화하는 특성이 있어 응고법으로 단결정 성장이 불가능하다. 이러한 소재의 단결정을 성장하는 방법이 기상법이며, 이 방법은 에피 박막을 성장하는 MOCVD (metal organic chemical vapor deposition)법과 유사하지만 MOCVD법에 비해 성장 속도가 매우 큰 특징이 있다. SiC 단결정을 성장하는 Modified Lely법과 GaN 단결정을 성장하는 HVPE (hydride vapor phase epitaxy)법이 기상법의 예이다. 두 장비의 공통점은 단결정 성장 원료를 기화하여 종자 결정으로 이송하고 종자 결정 위에서 화학 반응을 유도한 후 결정이 성장되는 원리이다.

이 기술은 자연계에 존재하지 않는 재료의 단결정을 성장하는 기술로 고품위의 모종자 결정 (mother seed)을 확보하는 것이 매우 중요하다. 모종자 결정은 성장하는 연구자가 직접 생산하거나 외부로부터 구입하는 방법이 있는데 SiC및 GaN 고품위 종자결정의 경우 외부로부터의 구입이 거의 불가능하기 때문에 연구자가 직접 생산할 수 밖에 없으며 모종자결정 확보에 긴 시간이 소모된다.

3. Ammonothermal법의 이론적인 고찰

3.1. 물리화학적 고찰과 ammonothermal 역학

포화용액의 결정화과정 중 용질화합물의 몰 수 변화에 따른 자유에너지의 차는 아래와 같이 주어진다.

$$G = f(T,P,n_1,n_2,\cdots n_i) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2\text{-}1)$$

$$dG = (\delta G/\delta T)_{P,n}dT+(\delta G/\delta P)_{T,n}dP+(\delta G/\delta n_1)_{P,T,n}dn_1+(\delta G/\delta n_2)_{P,T,n}dn_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2\text{-}2)$$

여기서 n_i는 전체 성분의 mole 수이고 n_j는 하나의 성분을 제외한 몰 수이다.

자유에너지의 변화는 아래의 식으로 표시될 수 있다.

$$(\delta G/\delta n_i)_{P,T,n}=\mu_i \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2\text{-}3)$$

이 때 온도와 압력이 일정하다면 식 (2-2)는 다음과 같이 주어지고,

$$dG_{P,T}=\mu_1 dn_1+\mu_2 dn_2+\cdots, \text{ 또는 } dG_{P,T}=(\Sigma\mu_i dn_i)_{P,T} \quad \cdots \quad (2\text{-}4)$$

이 식을 다시 적분하면 다음과 같이 주어진다.

$$G_{P,T}=\Sigma\mu_i n_i \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2\text{-}5)$$

(2-5)식을 미분하면 다음의 식으로 주어지고,

$$dG_{T,P}=n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \cdots + n_i d\mu_i + \mu_1 dn_1+\mu_2 dn_2+\cdots + \mu_i dn_i = \Sigma n_i d\mu_i + \Sigma\mu_i dn_i \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2\text{-}6)$$

(2-4)식과 (2-6)을 풀면 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\Sigma n_i d\mu_i = 0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2\text{-}7)$$

식 (2-7)은 온도와 압력이 일정한 상태에서 몰 수가 변화하는 모든 계에서 적용되는 식이다. 여기서 고체 A를 n_A몰 만큼 포함하고 n_{1A}만큼 부분 용해가 가능한 n_B몰의 용매 B를 가정하면 이 계의 자유에너지는 다음과 같이 표현된다.

$$G = n_A\mu_A + n_{1A}\mu_{1A} + n_B\mu_B \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2\text{-}8)$$

만일 용질 A의 용해과정이 계속되면 자유에너지는 아래의 식으로 표현되고

$$G + dG = (n_A\text{-}dn)\mu_A + (n_{1A}+dn)\mu_{1A} + n_B\mu_B \quad \cdots \quad (2\text{-}9)$$

상온상압 하에서 위의 식과 관련된 자유에너지의 차는 다음과 같다.

$dG = (\mu_{iA}-\mu_A)dn$ ····· (2-10)

$\mu_{iA}<\mu_A$이면 dG/dn은 음의 부호를 갖게 되어 용해과정은 자발적으로 일어나게 될 것이다. $\mu_{iA}>\mu_A$이면 용질 A의 석출이 일어나서 화학 퍼텐셜 (chemical potential)은 감소하게 되고, $\mu_{iA}=\mu_A$이면 계는 평형상태에 다다르게 된다.

결과적으로 용질의 성분은 화학 퍼텐셜이 높은 상에서 화학 퍼텐셜이 낮은 상으로 상전이를 하게 되며 상전이는 두 상의 화학 퍼텐셜이 같아지게 될 때까지 계속된다. 위의 상전이와 관련된 과정은 비평형 과정의 경우 dG가 용액 내 다른 성분의 화학 퍼텐셜과 농도에 무관할 때만 가능하다. 그런데 대부분의 단결정 성장 연구는 온도 구배가 있는 상태에서 진행되며 종자결정 위에서 단결정이 성장되는 공정은 다음의 두 가지 종류가 있다.

1) 용액으로의 용해와 종자결정으로의 대류에 의한 물질이동 등을 포함한 고체 물질의 재결정화.
2) 성장영역으로의 대류에 의한 물질이동의 영향에 의한 원료 혼합물의 분해와 용해된 각 성분의 종자결정 위에서의 상호작용.

종자결정 위에서의 결정성장 방법은 용액과 결정표면 사이의 계면에서 일어나는 거시적 과정과 미시적 과정을 동시에 해석함으로써 가능해 진다. 용액의 조성과 농도, 온도와 압력, 수열역학조건과 상들 사이의 접촉 표면 조건 등은 원료의 용해속도, 물질이동 및 새로운 상의 형성 가능성 등을 결정하는 중요한 물리, 화학적 변수가 된다.

등온화학반응은 아래의 van't Hoff 식으로 주어진다.

$\triangle G_{P,T}=RT\ln\pi a'-RT\ln K_{ai}$ ····· (2-11)

여기서 $\pi a'$은 $\pi'(a'_i,\gamma_i)$로 주어지는 활동도의 함수이고, K_a는 열역학적 평형상수, γ_i는 활동도계수, a'_i는 용액에 녹은 원료의 초기 비평형 활동도 (initial non-equilibrium activity), a_i는 용액에 녹은 원료의 평형 활동도이다. (2-11)의 식으로부터 $\triangle G$는 $\pi a'$과 K_a에 영향을 받으며 다음과 같은 관계가 있다.

$\pi a'<K_a;\triangle G<0$ ····· (2-12)

$\pi a'=K_a;\triangle G=0$ ····· (2-13)

$\pi a'>K_a;\triangle G>0$ ····· (2-14)

(2-12)의 경우 반응은 비가역적이고 (2-13)의 경우 평형상태에 다다르며 (2-14)의 경우 반응은 가역적이 된다. 결과적으로 (2-11)의 식은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$\triangle G = RT\ln(a_i/a'_i)$ ····· (2-15)

여기서 a_i/a'_i는 상대과포화도의 개념이다.

만일 활동도계수가 1에 가까운 값을 갖거나 주어진 영역에서 활동도계수가 농도와 무관하다면 (2-11)식의 활동도계수는 몰 비로 대신할 수 있고 (2-15)는 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$\triangle G = RT\ln(S_i/S'_i)$ ····· (2-16)

여기서 S_i는 과포화 용액의 불포화 평형농도 (undersaturated solubility equilibrium concentration of the supersaturated solution)이다. S_i/S'_i는 상대 과포화 (relative supersaturation) 또는 과포화도 (degree of supersaturation)로 알려져 있다.

3.2. 용해도와 결정화 동력학

열역학에서 초임계 용액은 이상적인 액체로 간주된다. 그러나 실제로는 용질과 용액 사이에 강한 상호작용이 존재하며, 따라서 Raoult의 법칙을 완벽하게 적용할 수는 없다. 실제 초임계 용액은 이상적인 액체와는 다르며 이러한 사실을 이해하기 위해서는 용제가 다양한 화합물의 용해나 결정화과정에 미치는 영향에 대한 정확한 이해가 필요하다. 광화제의 종류와 농도는 초임계 반응의 종류와 제 특성, 예를 들면, 출발물질의 용해도, 상들의 양, 상들의 조성 및 생성된 상의 양 및 성장기구 등을 결정하는 요소이다. 평형상태에 도달했을 때 변화된 Gibbs 자유에너지 값들은 광화제가 다른 상으로 전이함에 따라 변화하며 그 반응식은 아래와 같다.

$\triangle G = \triangle H - T\triangle S = RT\ln K$ ····· (2-17)

위의 식은 엔탈피, 엔트로피가 평형상수에 미치는 영향을 나타내며 온도와 압력이 일정한 경우 용해도의 엔탈피와 엔트로피는 용제의 종류에 따라 변화함을 표시한다. 그런데 실제용액에 있어서 용해도를 설명할 수 있는 이론은 아직까지 정립되지 않았다. 유전상수가 높고 용질의 화학결합과 유사한 결합을 하는 용제의 용해도가 높다고 알려진 실험적 고찰이 잘 적용되는 경우가 많다.

이러한 실험법칙은 용질과 용매사이에 특별한 상호작용이 존재할 때에는 잘 적용되지 않는다. 물질의 합성과 재결정 또는 종자결정위에서의 성장은 대부분 다른 용제에서 이루어진다. 다음의 조건들은 가장 적합한 용제를 찾기 위하여 반드시 고려해야 하는 원칙들이다.

1) 성장하고자 하는 물질이 congruent 용해를 할 것.
2) 온도와 압력의 변화에 따라 용해도의 차이가 클 것
3) 성장하고자 하는 물질의 절대 용해도가 클 것.
4) 용액 내에서 이동이 자유로운 착화합물을 쉽게 형성할 것.
5) 용질의 원자가가 원하는 상태로 유지되도록 적당한 산화-환원 퍼텐셜을 가질 것.

용질과 용제 사이에 상호작용하는 현상을 solvation이라 한다. 용제의 분자가 용해된 용질분자 혹은 이온과 연결되어 이루어진 복합물의 형태가 solvate이다. 반응물의 종류에 따라서 결합력이 다른 여러 가지 solvation 과정이 관찰되며 생성되는 solvate 또한 여러 가지가 있다. 그러므로 solvation 과정을 명확하게 표현할 수 있는 유일한 물리적 변수를 정의하는 것은 불가능하다. 단원자로 구성된 이온 간에도 각각의 전자의 구조, 이온가 및 이온 반경의 차이가 있고 여러 가지 화합물로 구성된 용제 분자에서는 이러한 차이가 더욱 크게 된다. 그러므로 solvated된 이온들은 그들과 연결된 용제분자의 수, 결합력 그리고 이러한 차이로 유도되는 점도, pH 및 전도도 등의 차이로 인해 그 종류가 매우 많게 된다. Solvation 과정의 본질은 용제-용질간에 형성되는 착화합물에 의해 결정된다. 균질수용액의 solvation 과정은 활성화된 착화합물 이론 (activated complex theory)으로 설명이 가능하다. $A + B \leftrightarrow X^{\neq}$의 반응에서 생성물 ($X^{\neq}$는 활성화된 착화합물임.)과 속도상수 ξ 간의 관계는 다음식으로 표시된다.

$$\xi = (kTK^{\neq}/h)(V_AV_B/V^{\neq}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2\text{-}18)$$

또한 활성화된 착화합물 X의 농도는 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$[X^{\neq}] = K^{\neq}(C_A)(C_B)V_AV_B/V^{\neq} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2\text{-}19)$$

여기서 h는 플랑크 상수이며 $K^{\neq}$는 활성화 된 착화합물의 평형상수, C_A와 C_B는 각각 조성 A, B의 농도, V_A, V_B, $V^{\neq}$는 각각 A, B 및 활성착화합물의 활동도계수이다. 용제가 균질하지 않은 non-specific solvation에서, 즉 용제와 용질간의 상호작용이 균질하지 않고 연속적이지도 않을 때의 상호작용은 이온결합 화합물의 경우에 중요한 역할을 한다. 또한 전자기적 연결 (electrostatical link)에서의 ξ는 다음과 같이 주어진다.

$$\ln\xi = \ln\xi_o + e^2/2\epsilon kT \cdot [Z_A^2/r_A + Z_A^2/r_B - (Z^A+Z_B)/r_{\neq}] + 3/4 \cdot \epsilon kT(\mu_A^2/r_A^3 + \mu_B^2/r_B^3 - \mu_{\neq}^2/r_{\neq}^3) \quad \cdots (2\text{-}20)$$

여기서 r_i는 입자들의 반경, μ_i는 입자들의 쌍극자모멘트, Z는 하전수, k는 볼쯔만 상수, T는 온도, e는 전자의 하전량이다. 위의 식으로부터 속도상수의 대수값은 유전상수의 역수에 비례함을 알 수 있다.

이제 초임계 성장에서의 역할에 대하여 고찰해 보기로 하자. 초임계 실험에 사용되는 모든 용제는 용질을 녹이고, 재결정하는 힘과 용액과 전해질의 연결에 관련된 힘을 고려하면 각각의 성질은 아주 다르다. 특히 각 용액의 특성은 순수한 용액의 구조와 물리화학적 특성에 큰 영향을 받으며 전해질 수용액 내에서 착이온의 형성은 용액의 구조적인 특성, 즉 방향성 수소결합을 가진 구조수 (structural water)가 존재하기 때문에 가능하다. 결국 용액의 초임계 특성을 이해하기 전에 순수한 용액의 특성을 고찰하는 것이 중요하다.

3.3. 용해도의 열역학적 고찰

용해도는 잘 알려진 다음의 식으로부터 고찰한다.

$$\triangle G^{o}sol = \triangle H^{o}sol - T\triangle S^{o}sol \quad \cdots\cdots\cdots (2\text{-}21)$$

$\triangle G^{o}sol<0$이면 용해과정이 일어나고 $\triangle G^{o}sol=0$이면 계는 평형상태를 유지하게 되며 $\triangle G^{o}sol>0$이면 재결정화가 열역학적으로 가능해 진다. 엔탈피의 변화는 아래의 세 가지 경우를 고려할 수 있다.

1) 전체 온도범위에서 $\triangle H^{o}sol<0$
2) 저온영역 (성장영역)에서는 $\triangle H^{o}sol>0$, 고온영역 (용해영역)에서는 $\triangle H^{o}sol>0$
3) 전체 온도범위에서 $\triangle H^{o}sol<0$

또한 (2-21) 식에서 엔트로피를 고려하면 $\triangle H^{o}sol$의 경우와 같이 온도가 증가함에 따라 $\triangle S^{o}sol$ 또한 아래의 세 가지 유형으로 변화한다.

1) 전체 온도범위에서 $T\triangle S^{o}sol<0$

2) 저온영역 (성장영역)에서는 $T\triangle S^{o}sol>0$, 고온영역 (용해영역)에서는 $T\triangle S^{o}sol>0$

3) 전체 온도범위에서 $T\triangle S^{o}sol<0$

첫 번째의 경우 엔트로피는 용해를 증가시키며 두 번째의 경우 용해를 증가시키거나 감소시키며 세 번째의 경우 엔트로피는 용해를 감소시키는 작용을 한다. 대부분의 경우 액상에 존재하는 고체물질의 용해도는 제한된다. 용해도는 용해과정을 결정하는 중요한 물리화학적 변수로 용해의 반응속도를 결정한다. 용해도는 물질의 본질, 응집상태, 온도와 압력 등에 영향을 받으며 용해도와 이러한 요소들 간의 정량적인 관계식은 다음과 같다.

$$(\delta \ln S/\delta T)_P=(Q_2/RT^2)(\delta \ln a_2/\delta \ln S_{P,T}) \quad \cdots\cdots (2\text{-}22)$$

여기서 S는 고체물질의 용해도, a_2는 고체물질의 활동도, Q_2는 포화용액에서 용질의 1몰당 용해열, R은 가스상수이다.

그리고 $\delta \ln a_2/\delta \ln S_{P,T}=1$이면 (2-22)식은 다음과 같다.

$$(\delta \ln S/\delta T)_P=\lambda_{melting}/RT^2 \quad \cdots\cdots (2\text{-}23)$$

이 경우 식의 오른쪽이 0보다 큰 값을 가지면, 즉 성장온도가 증가하게 되면 이상적인 액체 내에 녹은 고체물질의 이상적인 용해도는 증가하게 된다. 모든 고체물질의 용해도의 용액 및 압력의존성은 다음의 식으로 표시된다.

$$(\delta \ln S/\delta T)_P=(V^{o}_{solid}-V^{o}_{liquid})/RT^2(\delta \ln a_2/\delta \ln S_{P,T}) \quad \cdots (2\text{-}24)$$

여기서 V^{o}_{liquid}는 용액내 용해가 가능한 물질의 부분 몰랄부피이고 V^{o}_{solid}는 그 물질의 고체상일때의 몰랄 부피이다. 이상적인 용액의 경우 $\delta \ln a_2/\delta \ln S_{P,T}=1$이므로 (2-25)식은 다음과 같이 주어진다.

$$(\delta \ln S/\delta T)/T = (V^{o}_{solid}-V^{o}_{liquid})/RT \quad \cdots\cdots (2\text{-}25)$$

위의 관계식에 의하여 이상적인 용액에서, 만일 용해가능한 물질의 몰랄 부피가 용융중에 증가한다면, 용해도는 압력이 증가함에 따라 감소한다. 유사하게 만일 $V^{o}_{solid}>V^{o}_{liquid}$이면 용해도는 압력이 증가함에 따라 증가하게 될 것이다 (이것은 액체의 부분부피가 용융염의 부피와 같을 때이다).

최근 들어 초임계 분야에서 이러한 이론을 검증하는 여러 가지 실험 자료가 보고되고 있지만 초임계 용액의 완전한 물리화학적 해석은 이루어지지 않고 있다. 그러나 초임계 유체법으로 단결정을 성장할 때 위의 이론에 대한 정확한 이해와 수열매체의 육성요소 측정 없이는 양질의 단결정을 성장하는 것이 불가능하다. 실험으로 측정되는 요소는 점도, 유전상수, 압축율 및 팽창계수가 있다. 확산은 점도에 반비례하므로 점도가 낮은 초임계 성장에서는 확산과정이 빠르며 이러한 이유로 초임계법에서는 결정면이 잘 발달한 단결정이 성장된다. 또한 성장속도가 크고, 성장계면의 확산층이 좁으며, 조성적 과냉과 수지상 성장이 잘 일어나지 않는다. 유전상수도 용액의 중요한 특성중의 하나이다. Hasted[1]는 전해질 용액의 유전상수는 1-2 M 정도까지는 몰랄 농도에 직선적인 함수관계가 있음을 보고하였다. 일정한 압력에서 온도 증가에 따른, 또한 일정한 온도에서 압력 감소에 따른 물의 유전상수의 급격한 감소로 인해 저온저압에서 완전히 해리된 전해질은 임계지역에서 다시 강하게 결합하게 된다. Landolt-Börnstein[2]은 PTV 곡선으로부터 물의 압축율을 구하였다. 유체의 온도가 높고 밀도가 낮을수록 압축율이 커지는 현상이 발견되었다.

열팽창계수 또한 변형이 적은 단결정을 성장하기 위해서 반드시 고려해야 하는 특성으로 PTV 곡선으로부터 구할 수 있다. 용액의 열팽창계수는 초임계 상태 하에서 급격하게 증가하는 경향을 보인다.

4. Ammonothermal법에 의한 GaN 단결정 성장기술

4.1. 기초 이론

Ammonothermal 공정은 근본적으로 용해도 차를 이용하여 단결정을 성장하는 것이다. 이는 물에서 소금 단결정을 성장하는 원리와 유사하다. 비커에 물을 넣고 70 ℃정도로 가열한 후 소금을 조금씩 넣고 계속 저어 주면서 포화 용해 상태를 만들어 준 후 이 소금물을 상온 (25 ℃) 까지 냉각하면 비커 바닥에 소금 단결정이 석출되는 것을 관찰 할 수 있다. 즉, 소금 단결정이 성장된 것이다. 이것을 과학적으로 설명하면, 70℃에서 물에 대한 소금의 용해도는 25℃에서의 용해도 보다 높기 때문에 용해도 차이 만큼 고체 소금 결정으로 석출되는 것이다.

이러한 원리를 이용하면 임의의 액체 (또는 초임계 유체)에 녹는 모든 재료의 단결정으로 성장할 수 있다. 대표적인 예가 수정 (quartz, SiO_2) 단결정으로 수정은 물 (H_2O)을 용매로 하여 단결정을 성장하는 것이다. 그런데 여기서 문제가 되는 것이 용해도이다. 상온 상압에서 물에 대한 수정의 용해도는 ppm 단위이다. 따라서 단기간에 단결정을 성장할 수 있는 충분한 용해도 (적어도 1 wt% 이상)를 갖지 못하기 때문에 이론적으로는 단결정 성장이 가능할지 몰라도 현실적으로는 불가능하다고 볼 수 있다. 그런데 물을 밀폐계에서 가열하면 100℃ 이상에서도 액상으로 존재하며 임계온도 (374.2℃)를 넘게 되면 물은 액체와 기체의 성질을 동시에 갖는 초임계 상태로 전이된다. 이 초임계 상태의 물은 수정에 대한 용해도가 수백~수천 ppm으로 상온에 비해 매우 크며 단결정을 성장할 수 있는 용해도를 가진다. Fig. 1은 물질의 상태도로 기체와 액체의 경계선이 끝나는 지점의 임계점 이후에서는 물질이 액체와 기체의 성질을 동시에 갖는 초임계 지역이 존재하며, 이 초임계 지역의 유체는 단결정 성장 가능한 용해도와 확산계수를 갖게 된다.

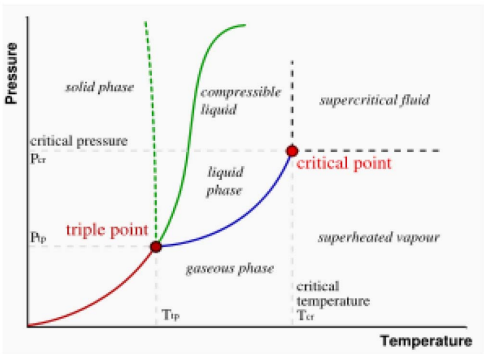

Fig. 1. 물질의 상태도.

4.2. Ammonothermal법 단결정 성장의 3요소

Ammonothermal법으로 단결정을 성장할 경우 1)용해, 2)이송, 3)성장 3가지 요소를 고찰해야 하며 Fig. 2에 모식도를 나타내었다.

4.2.1. 용해 (Dissolution)

Ammonothermal법으로 단결정 성장이 이루어지기 위

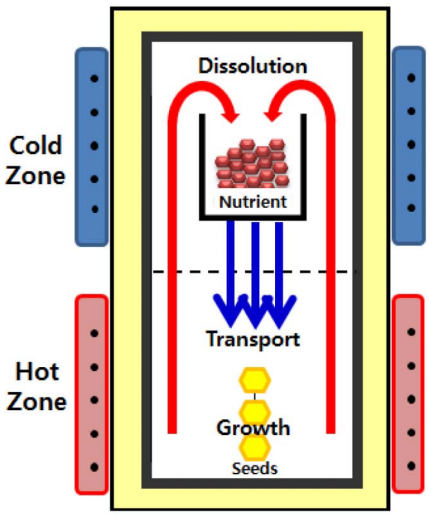

Fig. 2. Ammonothermal 장비 및 성장 모식도.

해서는 가장 먼저 성장하고자 하는 재료의 충분한 용해가 필요하다(Fig. 2에서 "Dissolution 영역" 참조). 앞에서 언급한 바와 같이 질화물 재료를 용해 (solvation)할 수 있는 액체는 거의 없는 것으로 알려져 있다. 하지만 액체 암모니아 (liquid NH_3)를 밀폐에서 가열하여 임계온도 (132.5℃) 이상으로 가열하면 액체 암모니아는 초임계 암모니아로 전이되어 AlN이나 GaN 같은 질화물 재료에 대한 용해도가 상온에 비해 수백 배 이상 증가하지만 여전히 용해도법으로 단결정을 성장하기에는 다소 낮은 용해도이다. 그러나 순수 암모니아에 광화제 (mineralizer, $NaNH_2$, NaN_3, KN_2, KN_3 등)를 첨가하게 되면 용해도는 더욱 증가하여 약 1 wt% 가까운 용해도를 갖게 된다. 즉 단결정을 성장 할 수 있을 정도의 충분한 용해도를 갖게 되는 것이다. 특이한 점은 온도에 따른 용해도의 거동이다. AlN이나 GaN은 암모니아에 대한 용해도는 온도 증가에 따라 감소하는 음의 용해도 (negative solubility) 특성을 갖는다. 이는 일반적인 무기재료에서는 매우 드문 현상으로 대류를 위해 아래쪽의 온도를 더 높게 해야 하므로 일반적인 단결정 성장 장비와는 달리 종자결정이 하단부에 위치하게 된다 (참고로 수정의 경우에는 원료 용해 영역이 하단부에 위치함).

그런데 용해도를 충분히 갖는 조건에서 초임계 암모니

아는 500℃ 이상의 온도와 2,000 기압 이상의 압력이 필요하게 된다. 그리고 암모니아는 자체로도 부식성이 강하지만 광화제로 첨가한 $NaNH_2$, NaN_3, KN_2, KN_3 등에 의해 부식성이 더욱 강해져서 특별한 압력 용기의 제작 기술이 필요하다. 보통은 Ni와 Ti가 많이 함유된 특수강을 사용하며 부식에 견디는 lining 재료를 선택하여 liner가 부착된 이중 구조의 압력 용기를 많이 사용한다.

4.2.2. 이송 (Transport)

원료용해 영역 (Fig. 2에서 "Dissolution" 영역)에서 충분히 용해된 AlN complex 또는 GaN complex는 대류현상을 통해 하단의 결정성장 영역으로 이동하여야 한다. 일반적으로 용해도 차를 형성하는 방법은 두 가지가 있으며 하나는 '시간적 용해도 구배' 와 또 다른 하나는 '공간적 용해도 구배' 이다. 시간적 용해도 구배 기법은 장치가 간단하여 쉽게 실험할 수 있는 장점이 있지만 1 회 실험으로 성장할 수 있는 단결정의 크기 또는 두께가 제한되어 있어 상용화에 제약이 있다. 반면 공간적 용해도 구배는 Fig. 2 와 같이 autoclave를 두 개의 영역으로 나누어 하나는 원료 용해 영역으로 하고 다른 하나는 결정 성장 영역으로 하는 방식이다. 이 방식은 장기간 결정 성장이 가능하여 대형 단결정을 성장하기 유리하나 이송을 원활하게 하는 기술이 매우 어려워 많은 시행착오를 필요로 한다. 공간적 용해도 구배기법에서 원료 용해 영역과 결정 성장 영역을 공간적으로 분리하는 얇은 막을 baffle이라 한다 (Fig. 3).

그림에 나타난 바와 같이 baffle는 개공도가 3~30 %인 원판 (disc) 모양을 하고 있으며 개공도와 구멍의 크기 및 위치에 따라 온도 구배가 결정되므로 일반적으로 많은 시행착오를 거쳐 최적화되고 있다.

그리고 용해된 AlN 또는 GaN 원료가 이송하는 구동력 (driving force)은 대류이다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 autoclave의 가열 장치에서 하단부의 온도를 상단부의 온도보다 높게 하면 내부에 밀도차가 발생 (아래가 뜨거우므로 밀도가 낮음)하여 위의 원료 용해 영역에서 녹은 원료가 아래의 결정 성장 영역으로 이송되어 결정이 성장하는 것이다. 그런데 성장 장비의 내부에 위치한 원

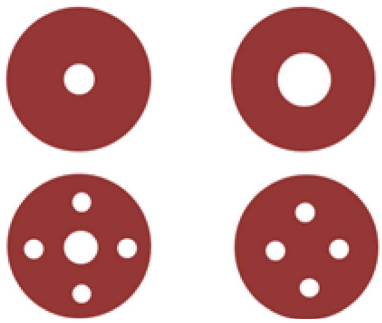

Fig. 3. Baffle의 모식도.

료 basket이나 종자결정 rack에 의해 원활한 대류 제한을 받는 경우가 많이 발생하여 대류가 최대한 원활하게 일어나도록 내부 구조물을 설계해야 한다. Fig. 4는 실제로 autoclave 내부-외부 온도 차를 측정・보정한 데이터로 원활한 대류 조건을 형성하기 위해 필요하다.

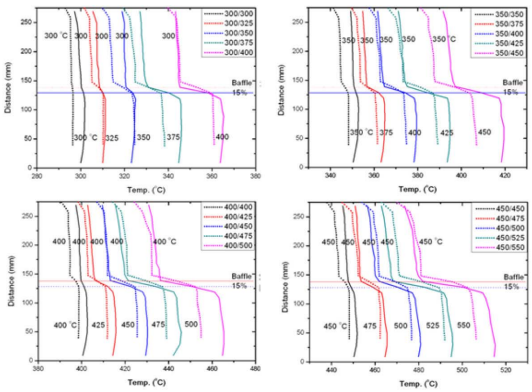

Fig. 4. 내외부 온도 보정 데이터.

4.2.3. 결정 성장 (Growth)

상단의 원료 용해 영역에서 충분히 녹은 원료가 원활한 대류를 거쳐 결정 성장 영역으로 이송되었다 하더라도 종자결정 위에서 성장과 관련된 화학 반응이 일어나지 않는다면 결정이 성장되지 않는다. Ammonothermal에서 결정 성장을 방해하는 가장 큰 요인은 불순물의 혼입이다. 액체 암모니아, 원료 및 종자결정을 장착 (loading)하는 과정에서 물이나, 산소, 기타 금속 화합물 등이 혼입 될 경우 이 원소들은 초임계 암모니아에 용해되어

soluble species를 형성하는데 방해하거나 종자결정 표면에 흡착되어 단결정 성장을 방해하는 요인으로 작용한다. Fig. 5에 ammonothermal법으로 성장한 질화물 단결정 사진을 도시하였다.

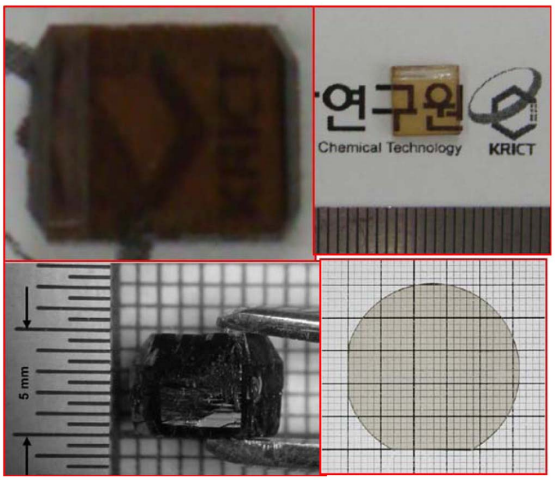

Fig. 5. Ammonothermal법으로 성장한 질화물 단결정.

5. 맺음말

상기와 같이 Ammonothermal법을 이용하여 AlN 또는 GaN 단결정을 성장하는 방법에 대해 고찰하여 보았다. ammonothermal법은 기본적으로 자연계에서 일어나는 현상을 응용한 방법으로 환경친화적이고 공정비용이 적은 장점을 가지고 있어 이 방법으로 AlN 및 GaN 단결정을 성장할 경우 여러 가지 장점이 있다. 그러나 알려진 바와 같이 질화물은 자연계에 존재하는 물질이 아니기 때문에 성장 조건을 형성해 주기 어렵다. 하지만 ammonothermal법의 경우 고온/고압 장비 기술과 내부식 기술을 잘 응용하면 단결정 성장 장비의 제작이 가능하며 기상법으로 성장한 단결정이 가지는 문제점인 결함 등을 획기적으로 줄일 수 있는 장점이 있어 향후 이 분야의 응용이 기대된다.

참고문헌

1. J. B. Hasted, D. M. Ritson and C. H. Collie, *J. Chem. Phys*, **16** 1 (1948).
2. Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships, Gr. IV, Vol. 4, p.91, High Pressure Properties of Matter, Eds. by G. Beggerow and K.L. Schafer, Springer, Berlin, 1980.

이 영 국

- 1985년 서울대학교 무기재료공학과 학사
- 1987년 서울대학교 무기재료공학과 석사
- 1997년 서울대학교 무기재료공학과 박사
- 1989년 한국화학연구원 화학소재연구본부 정보전자소재연구센터 센터장/책임연구원