

A study on the growth morphology of AlN single crystal according to the change in temperature using HVPE method

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

Dept. of Design and Engineering Convergence, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

*Ceracomb Co. Ltd., Asan 31532, Korea

(Received February 6, 2024)

(Revised February 16, 2024)

(Accepted February 16, 2024)

Abstract As interest in power semiconductors is growing recently, research on device design and application using light energy gap materials such as SiC and GaN is being actively conducted. Because AlN single crystals have a larger energy gap than the above mentioned materials, research on high-power devices is also in progress, but commercialized wafers have not yet been reported, so research is needed. In this study, we applied the HVPE (Hydride vapor phase epitaxy) method to produce AlN single crystals and attempted to obtain bulk single crystals using our own manufacturing equipment. To this end, we would like to report the results of securing the growth conditions for single crystals. we would like to report on the change in the shape of the grown crystal according to the change in temperature.

Key words HVPE, AlN, Single crystal, Growth, Temperature change

HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy) 법을 적용한 온도 변화에 따른 AlN 단결정의 성장 형상에 관한 연구

강승민[†], 인경필^{*}

한서대학교 디자인공학융합학과, 서산, 31962

*(주)세라콤, 아산, 31532

(2024년 2월 6일 접수)

(2024년 2월 16일 심사완료)

(2024년 2월 16일 게재확정)

요약 최근 전력반도체에 대한 관심이 확대되고 있는 가운데, SiC와 GaN 등의 광에너지갭 소재에 의한 소자화 및 응용에 대한 연구가 수행되고 있다. AlN 단결정은 이들 보다 더 큰 에너지갭을 갖기 때문에 대전력 소자화에 대한 연구도 진행중에 있으나, 상용화된 웨이퍼는 아직 보고되고 있지 않아 이에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 AlN 단결정을 제조하기 위하여 HVPE(Hydride vapor phase epitaxy) 법을 적용하였고, 자체 제작 설비를 이용하여, 벌크 단결정을 얻어내고자 하였으며, 이를 위해 단결정의 성장 조건을 확보하고자 한 결과를 보고하고자 하며, 온도의 변화에 따라 성장된 결정의 형상의 변화에 대하여 보고하고자 한다.

1. 서론

AlN 단결정은 6.2 eV의 큰 밴드갭 에너지를 갖고 있어 자외선 LED로서의 응용성이 매우 크며, 차세대 전력 반도체 기판소재로 잠재성을 갖고 연구가 많이 진행되고 있다. AlN 단결정은 PVT(Physical Vapor Transport) 법을 적용하여 성장되고 있으나[1-3], 아직 대형화를 위한

직경 증대화 기술이 필요한 상태이고, 또한 고품질의 단파장 영역(300 nm 이하 파장 대역)에서의 광투과도가 낮은 것이 문제가 되고 있어 이를 해결하기 위한 연구가 필요하다[4-7].

HVPE 공법을 적용하여 AlN 에피층을 사파이어 기판 위에 성장시키는 방법을 이용하고, AlCl₃와 NH₃를 원료로 사용하여 사파이어 기판 위에 AlN 에피층을 후막으로 성장하여 AlN 단결정을 성장할 수 있는 가능성이 있으며, 이를 위해서는 1200°C 이상의 고온이 필요하다[8-10].

따라서, 본 연구에서는 HVPE(Hydride Vapor Phase

[†]Corresponding author

E-mail: topazksm@naver.com

Epitaxy) 장치를 자체 설계 및 제작하여 AlN 단결정 기판을 제조하고자 하였으며, 성장 온도의 변화에 의한 성장 결정의 형상 변화에 대하여 광학현미경을 통하여 관찰한 결과를 통하여 고찰하고자 하였다. 또한, 암모니아의 양을 변화하여 결정성이 양호한 결과를 얻어내었음을 보고하고자 한다.

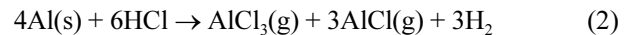
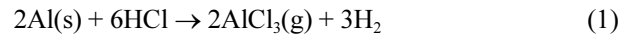
2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 성장로의 구조는 Fig. 1과 같다. AlN 단결정은 국내에서 자체 설계 제작된 수직형 HVPE 성장로를 사용하여 성장하였으며, 상업성장하에서 진행하였다. 장비의 상부에 저항발열식 발열기구를 장착하여 Al 금속 원료를 가열하는 열원으로 하였고, 성장영역에는 SiC를 코팅한 흑연 발열체를 장착하여 고주파 가열을 적용한 가열 방식을 채택하였다.

반응을 위한 활성가스(Active gas)로는 염화수소(HCl)와 암모니아(NH₃)를 사용하였고, Al 금속을 구형으로 제작된 3족원료로 사용하였다. 기판으로는 c면 (0001) 사파이어를 사용하였고, 암모니아(NH₃)로 5~10분간 질화 처리한 후 성장공정을 시도하였다.

상부에 위치한 Al 금속원료는 일정량을 석영관내에 장입하고 원료가 장입된 석영관은 500°C로 가열하여 공급되는 HCl 가스와 반응하도록 하였으며, 이 반응을 통해 염화알루미늄(AlCl₃) 가스를 형성시켜 성장부내로 유입되도록 하였다. 이때 질소(N₂)를 캐리어 가스로 사용하였다.

Al 금속의 HCl 가스와의 반응은 다음과 같은 반응이 일어날 것으로 예상된다.



위의 반응식은 소스 영역의 온도가 790°C를 초과할 경우 (2)의 반응식과 같이 AlCl이 생성되어 석영관과 매우 활발한 반응을 하여 부식이 있어나기 때문에 원료부와 성장되는 기판 사이의 영역이 이 온도를 넘지 않도록 조절하여야 되는 제약이 있다[5].

생성된 AlCl₃ 가스는 캐리어 가스인 질소(N₂)에 의해 성장영역으로 이동되며, 사파이어 기판의 표면 질화 처리와 성장을 위해 공급되는 NH₃ 가스와 혼합되어 성장영역에서 AlN이 합성된다.

성장영역에서는 합성된 AlN 분자들이 사파이어의 표면에 증착이 일어나고, 화학적 기상증착 공정(CVD, Chemical vapor deposition)의 반응 공정을 통하여 단결정상으로 증착되고, 온도와 증착조건이 분자들이 응결하여 핵생성과 핵성장 공정의 거동을 보이면서 단결정상으로 성장할 수 있는 조건을 얻어낼 수 있다.

성장 실험은 성장온도 1200~1400°C까지 50°C씩 변화시켜 결정성장을 수행하였고, 3족/5족의 비를 1.5로 고정하여 비교하였으며, 성장시간 20분으로 수행하여 각각의 결과를 성장 두께를 측정하고, 성장결과를 비교하였다.

성장된 결과물로 얻어진 단결정 시편은 광학현미경으로 관찰하여 상의 형상을 분석하였으며, 단결정의 결정성을 알아보기 위하여 FWHM(Full width of Half Maximum) 값을 DCXRD(Double Crystal X Ray Diffractometer, expert pro mrd(PANalytical 사)) 를 사용하여 측정하였다. 단파장에서의 광투과도를 알아보기 위하여 Cary 5000 (Varian 사) 을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 적용한 3족/5족 비는 1.5로 고정하여 결정 성장을 진행하였으며, 단순히 성장 온도의 변화를 고찰하고자 하였고, 성장 조건의 최적화를 위한 연구는 이후 연구에서 진행할 계획이다. 따라서 본 연구에서는 온도의 변화에 따른 결정상의 변화양상과 온도변화에 의해 얻어진 결과를 바탕으로 암모니아의 양을 변화하여 결정성이 양호한 결정을 얻을 수 있었고 이를 논의하고자 한다.

결정의 성장 결과를 Fig. 2에 1200°C에서 1400°C까지 50°C씩 온도를 변화한 상태에서 사진으로 보였다. 광학현미경을 사용하여 800배의 배율로 관찰하였다. 성장 결과는 온도가 올라갈수록 성장 두께는 감소하였고, 이는 다결정의 생성상태에 의존되어 다결정의 성장이 적을수록 성장 결정의 두께는 감소하였다.

Figure 2의 (a)에서 성장된 결정상은 미소 결정들이 매

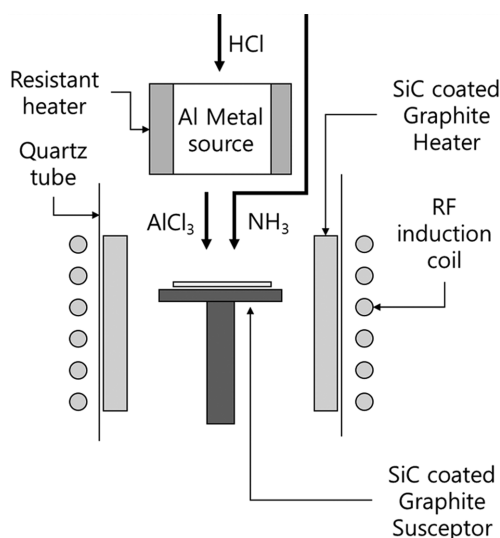


Fig. 1. Schematic diagram of HVPE (Hydride vapor phase epitaxy) facility structure.

우 규칙적으로 생성되어진 모습으로 결정립 하나하나의 모양은 AlN 결정의 전형적인 결정상의 모양을 형성하고 있음을 알 수 있었다. Figure 2의 (b)에서의 결정상은 검은 색을 띄고 있는 미소 결정립들이 (a)의 사진에서 보다 현저히 감소되어 성장된 모습을 보이고 있으며, 이는 성장온도의 상승으로 인한 결정 표면에서의 결정화 에너지 차이의 감소에 의한 것으로서, 다결정상의 이외의 부분에서 보이는 2차원 성장 구조의 결정상의 존재 함으로부터 확인할 수 있었다. 즉, 박막의 성장이 진행되고 있지만, 미소 결정립들이 3차원 성장구조 형상으로 공존하면서 성장되는 양상을 보이고 있음을 알 수 있다. 성장 온도를 더욱 상승시킨 경우에는 Fig. 2의 (c)에서와 같이 미소 결정립들의 성장이 더욱 감소하고 있고, 결정의 성장 양상이 다결정상의 형성보다는 2차원적 면이 발달하는 박막의 성장이 주도되어 성장한 결과라고 고찰할 수 있었다. 즉, 본 연구에서 적용한 성장장치의 성장영역(hot zone)에서의 결정성장 구조는 1300°C 부근에서 부터 박막의 성장이 나타나기 시작한다는 것을 알 수 있었으며, 이를 통하여 AlN 단결정의 성장 가능

성을 확인할 수 있었다. Figure 2의 (d)에서 보이는 검은색의 미소 결정립은 더욱 생성된 양이 감소되었음을 알 수 있었으며, 성장되는 박막의 결정상도 육방정계 구조의 AlN 결정의 기저면인 (0001)면의 육각형의 구조로 성장되었음을 알 수 있었다. 다소 밝은 색상을 띄고 있는 부분은 사파이어기판을 사용한 이중기판 성장에서 나타나는 전형적인 균열이 나타난 것으로서, 성장된 결정 박막의 결정성 또한 다소 양호한 결과가 나타날 것으로 판단할 수 있었다. Figure 2의 (e)에서 보듯이 성장 온도를 더욱 상승시켜 성장된 결정 박막은 2차원적인 성장 구조가 확연하게 나타나면서 성장되어짐을 알 수 있었으나, 균열이 더욱 많이 나타났다, 미소 결정립은 크기가 작아진 양상으로 성장하였으며, 완전히 사라지는 않고, 공존하는 양상을 보이고 있음을 알 수 있었다.

이와 같이 성장 온도를 50°C 단위로 상승시켜 가면서 성장되는 AlN 결정상의 변화 모습을 관찰한 결과 성장 온도가 높을수록 성장된 박막의 결정상은 결정성이 좋아지는 양상을 보이고 있으며, 다결정상과 미소결정립의 형성도 감소되는 결과가 나타남을 알 수 있었다.

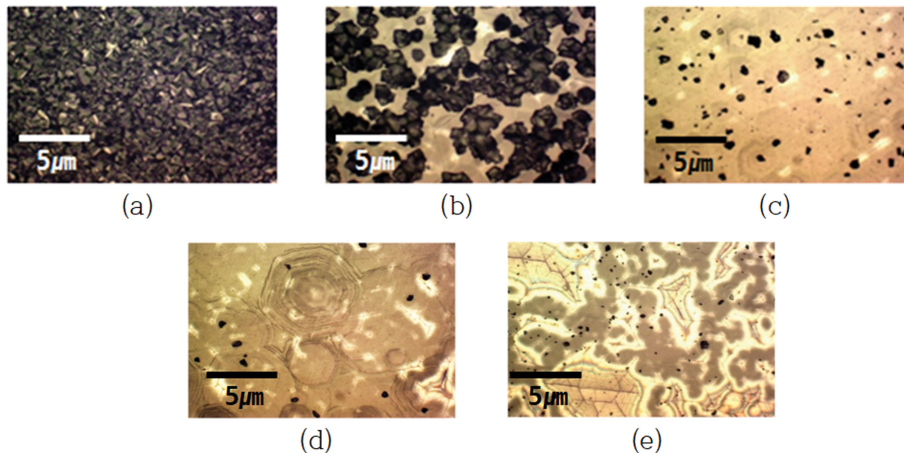


Fig. 2. Photographs of as grown AlN crystals observed by optical microscope in magnification of 800 according to the change at 50°C intervals in temperature from 1200°C to 1400°C.

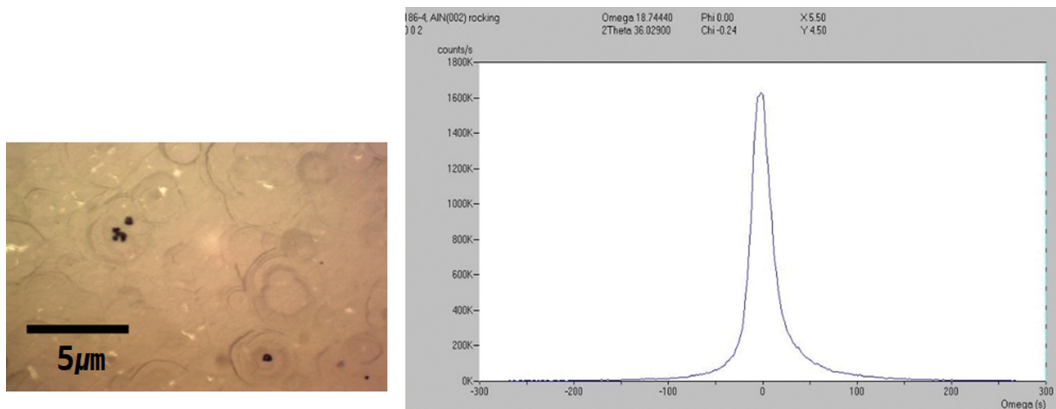


Fig. 3. Photograph of FWHM rocking curve from the result of Fig. 2 (C) at the NH_3 carrier gas (N_2) of less than 30 %.

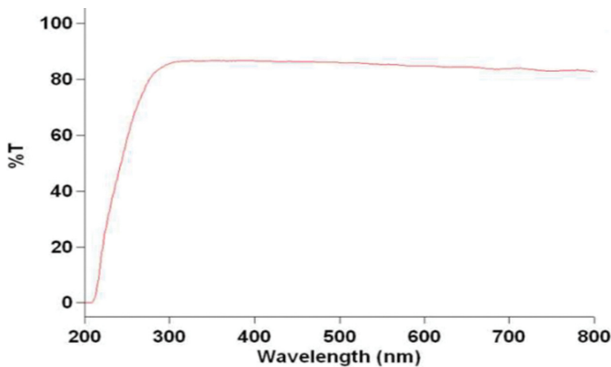


Fig. 4. Optical transmittance result for as grown AlN single crystal obtained by CARY 5000.

또한, 결정상의 결정성의 변화를 알아보기 위하여 공급되는 가스의 양을 바꾸어 결정성장을 시도하였다. 온도의 변화를 통하여 다결정상의 형성을 억제할 수 있다는 결과로부터 암모니아의 운반 가스량을 조절하여 보았다. 그 결과 Fig. 2의 실험 조건보다 적게 공급한 경우 결정성이 양호한 결과를 얻어내었으며, 이를 Fig. 3에 보였다. 성장 온도는 1350°C에서 수행하였으며, 30% 적은 양의 질소를 운반 가스로 공급하여 주었다. FWHM 값은 24.2 arcsec였다.

암모니아 가스의 운반 가스의 양을 적게 변화시킴으로써 성장되는 후막 단결정의 결정성이 양호해짐을 알 수 있었으며, 이는 암모니아 가스의 공급량이 감소되어 사파이어 기판의 표면에서 암모니아 가스의 유동성이 감소하게 됨으로서, AlN 분자들 또는 Al과 N과의 결합이 암모니아 가스가 많을 때 보다 계면으로의 흡착 및 결정화가 안정적으로 형성되었기 때문으로 사료된다.

Figure 4에 Fig. 3의 시편에 대하여 자외선 광투과도 측정을 행한 사진을 보였다. 250 nm까지의 영역에서 50% 이상의 투과도가 얻어짐을 알 수 있었다. 광투과도는 성장시 생성된 미세한 다결정상들에 의한 광의 산란 현상으로 인한 투과도 감소 결과로 나타났으며, 다결정상의 생성이 없는 고품질의 단결정을 생성한다면 높은 광투과도의 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

AlN 단결정을 성장하기 위하여 자체 제작된 HVPE 공법의 성장 장치를 사용하였으며, 성장 온도의 변화를 통하여 양질의 AlN 단결정 박막을 성장하였다. 1350°C에서 결정성이 양호한 결정상을 얻어내었으며, 5족 원소의 공급을 위한 캐리어 가스의 양을 조절함으로써 결정성이 양호한 AlN 단결정을 성장하였다.

본 연구를 통하여 자외선 영역에서 높은 광투과도를

갖는 AlN 단결정의 성장이 가능함을 알았고, 또한 결정성이 양호한 단결정의 성장도 가능함을 알 수 있었다. 특히, 암모니아의 양을 변화하여 결정성이 향상되는 결과를 얻어내었고, AlN 단결정의 HVPE 공정 성장에 있어 성장온도를 1300°C 이상으로 유지되어야 함을 알 수 있었으며, 이러한 성장 조건을 달성하기 위해서는 성장 장비의 안정성도 고려해야 함을 간접적으로 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 실시하는 우수기업연구소육성사업(ATC+)으로 진행되었으며 이에 감사드립니다 (과제번호: 20018017).

References

- [1] Yu. N. Makarov, D.P. Litvin, A.V. Vasiliev, A.S. Sega, S.S. Nagalyuk, H. Helava, M.I. Voronova and K.D. Scherbachov, "3" 6H SiC wafers production for III-N epitaxy", Proc. 7th Conf. Nitrides of Gallium, Indium and Aluminum (2010) 23.
- [2] B.T. Tran, N. Maeda, M. Jo, D. Inoue, T. Kikitsu and H. Hirayama, "Performance improvement of AlN crystal quality grown on patterned Si(111) substrate for deep UV-LED applications", Sci. Rep. 6 (2016) 35681.
- [3] S.M. Kang, "A study on the growth of 3 inch grade AlN crystal", J. Korean Cryst. Growth and Cryst. Technol. 29 (2019) 140.
- [4] M. Sun, J. Li, J. Zhang and W. Sun, "The fabrication of AlN by hydride vapor phase epitaxy", J. of Semiconductors 40 (2019) 121803.
- [5] A. Nikolaev, I. Nikitina, A. Zubrilov, M. Mynbaeva, Y. Melnik and V. Dmitriev, "AlN wafers fabricated by hydride vapor phase epitaxy", MIJ-NSR 5 (2000) 432.
- [6] X. Gong, K. Xu, J. Huang, T. Liu, G. Ren, J. Wang and J. Zhang, "Evolution of the surface morphology of AlN epitaxial film by HVPE", J. of Cryst. Growth 409 (2015) 100.
- [7] T. Baker, A. Mayo, Z. Veisi, P. Lu and J. Schemitt, "High temperature HVPE of AlN on sapphire templates", Physica Status Solidi 11 (2014) 373.
- [8] T. Liu, Q. Zhang, X. Li, M. Chen, C. Du, M. Sun, J. Wang, S. Tan and J. Zhang, "Fabrication of a freestanding AlN substrate via HVPE homoepitaxy on a PVT-AlN substrate", Semi. Sci. and Tech. 39 (2024) 5.
- [9] H. Son, T.Y. Lim, M.J. Lee, J.H. Kim, Y.H. Kim, J.H. Hwang, H.K. Oh, Y.J. Choi, H.Y. Lee and H. S. Kim, "Effect of V/III ratio variation on the properties of AlN epilayers in HVPE", Korean J. Mater. Res. 23 (2013) 732.
- [10] Y. Kumagai, Y. Enatsu, M. Ishizuki, Y. Kubota, J. Tajima, T. Nagashima, H. Murakami, K. Takada and A. Koukitu, "Investigation of void formation beneath thin AlN layers by decomposition of sapphire substrates for self-separation of thick AlN layers grown by HVPE", J. Cryst. Growth 312 (2010) 2530.