

# A study on the growth behavior of AlN single crystal according to the change of N<sub>2</sub> in HVPE process

Kyung-Pil Yin and Seung-Min Kang<sup>\*,†</sup>

Ceracomb Co. Ltd., Asan 31532, Korea

<sup>\*</sup>Dept. of Design and Engineering Convergence, Hansoo University, Seosan 31962, Korea

(Received April 4, 2024)

(Revised April 15, 2024)

(Accepted April 16, 2024)

**Abstract** HVPE (Hydride vapor phase epitaxy) is a method of manufacturing thin films or single crystals using gaseous raw materials. This is a method that applies the principles of chemical vapor deposition to grow a single crystal of a material with low meltability or high melting point, and is one of the methods that can obtain a gallium nitride (GaN) single crystal. Recently, much research has been conducted to grow aluminum nitride (AlN) single crystals using this method, but good results have not yet been obtained. In this study, we attempted to grow AlN single crystals using the HVPE method. Nitrogen was used as a carrier gas in the growth process, and the growth results according to changes in the amount of nitrogen (N<sub>2</sub>) were examined. Changes in growth crystals as the amount of nitrogen increased were confirmed. The shape of the grown AlN single crystal was observed using an optical microscope, and the rocking curve was measured using double crystal X-ray diffractometry (DCXRD) to confirm the creation of the AlN crystal. The crystallinity of single crystals was also investigated.

**Key words** HVPE, AlN, Single crystal, Growth, Behavior

## HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy) 법을 적용한 N<sub>2</sub> 양의 변화에 따른 AlN 단결정의 성장 거동에 관한 연구

인경필, 강승민<sup>\*,†</sup>

(주)세라콤, 아산, 31532

<sup>\*</sup>한서대학교 디자인공학융합학과, 서산, 31962

(2024년 4월 4일 접수)

(2024년 4월 15일 심사완료)

(2024년 4월 16일 게재확정)

**요약** HVPE(Hydride vapor phase epitaxy) 공법은 기체상의 원료를 사용하여 박막 또는 단결정을 제조하는 공법이다. 화학적 기상증착법의 원리를 적용하여 난용융성 또는 고융점의 물질의 단결정을 성장할 수 있는 공법으로서, 질화갈륨(GaN) 단결정을 얻을 수 있는 공법 중 하나이다. 최근 동 공법을 이용하여 질화알루미늄(AlN) 단결정을 성장하고자 하는 연구가 많이 수행되어져 왔으나, 아직은 좋은 결과를 얻지 못하고 있다. 본 연구에서는 AlN 단결정을 HVPE 공법으로 성장하고자 하였다. 성장 공정에서 질소를 운송가스(Carrier gas)로 사용하였으며, 질소(N<sub>2</sub>)의 양의 변화에 따른 성장 결과를 고찰하여 보았다. 질소의 양이 증가함에 따른 성장 결정의 변화 양상을 확인할 수 있었다. 성장된 AlN 단결정의 형상을 광학 현미경을 사용하여 관찰하였고, 이중결정 X선 회절 분석(DCXRD, Double crystal X-ray diffractometry)을 이용하여, AlN 결정의 생성을 확인함과 동시에 성장된 단결정의 결정성도 알아보았다.

### 1. 서론

최근 탄화규소(SiC)와 질화갈륨(GaN) 등과 같은 광대역 밴드갭(Wide bandgap)을 갖는 소재들의 단결정과 이

를 이용한 반도체용 웨이퍼 소재에 대한 연구들이 활발하게 전개되고 있다. 이와 관련하여 더 넓은 밴드갭을 갖는 질화알루미늄(AlN) 또는 다이아몬드(C) 단결정에 대한 반도체용 기판을 제조할 수 있는 단결정의 성장에 대한 연구도 꾸준히 진행되고 있다. 본 연구의 질화알루미늄 단결정은 6.2 eV의 밴드갭 에너지로 인하여 고전력,

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: topazksm@naver.com

고전류용 전력반도체의 제조가 가능하다고 알려지고 있다[1-4].

지금까지 AlN 단결정은 물리기상이동법(Physical vapor transport method)으로 성장하는 것이 보고되어 있고 2 인치급 벌크 단결정 잉곳의 성장 결과는 보고되어 있지만[5,6], 아직은 상용화되어 있는 기관에 대한 보고는 아직은 없다.

따라서, 최근 GaN 단결정 성장 공정으로 채택되고 있는 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy) 공법을 적용하여, AlN 단결정을 기체상으로부터 직접 결정 성장하기 위한 연구가 이루어지고 있으며, 이에 대한 결과도 보고되고 있다. 하지만, AlN 단결정을 성장의 경우 공정 온도 즉, 성장 온도가 GaN 단결정의 온도보다 높기 때문에, AlN 단결정을 성장하기 위한 HVPE 공정 장비의 제조 및 성장 공정을 개발하여 적용해야 하는 난점이 있다고 보고되고 있다[7-10].

본 연구에서는 자체 설계 및 제작한 HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy) 법 성장로를 이용하여 성장된 AlN 단결정에 대하여 성장 조건의 하나인 질소의 공급량에 따른 성장 거동을 알아보고자 하였으며, 성장로의 전체 분위기 가스로 공급되는 질소의 양에 따른 결정을 광학현미경으로 관찰한 결과를 중심으로 고찰하여 보고자 한다.

## 2. 실험 방법

Figure 1에 본 연구에서 적용한 HVPE 성장로의 구조를 모식적으로 보였다. 국내에서 자체 제작된 성장로였으며, 수직형의 구조를 갖는 성장로를 구성하였다. 단결정의 성장 분위기는 대기압하에서 진행하였으며, 성장 전 장비 내부의 분위기 조절을 위하여 진공분위기로 전처리하였다.

상부측에 위치한 저항발열식 발열 장치는 Al 금속 원료를 가열하기 위한 가열장치로서 500°C로 유지하였으며, Al 금속 원료와 공급되는 염산(HCl) 가스와 반응으로 AlCl<sub>3</sub>를 생성하여 하부의 성장 영역으로 공급되도록 하였다. 석영(Quartz)으로 만들어진 반응관 내의 분위기 가스는 질소(N<sub>2</sub>)를 공급하여 성장시 분위기 압을 유지하도록 하였다. 성장용 기관으로는 사파이어 기관을 사용하였고, (0001)면 상에 성장하도록 선택하였으며, 흑연에 SiC를 코팅한 지지대와 지지판 상에 위치하도록 하였다. 열원으로 고주파 유도 가열 장치(Radio frequency induction heating facility)를 이용한 유도 가열 방식을 적용하여 유도가열용 코일 내에 흑연체의 발열체를 위치하도록 하여 가열하였다.

AlN 단결정을 성장하기 위하여 활성가스(Active gas)

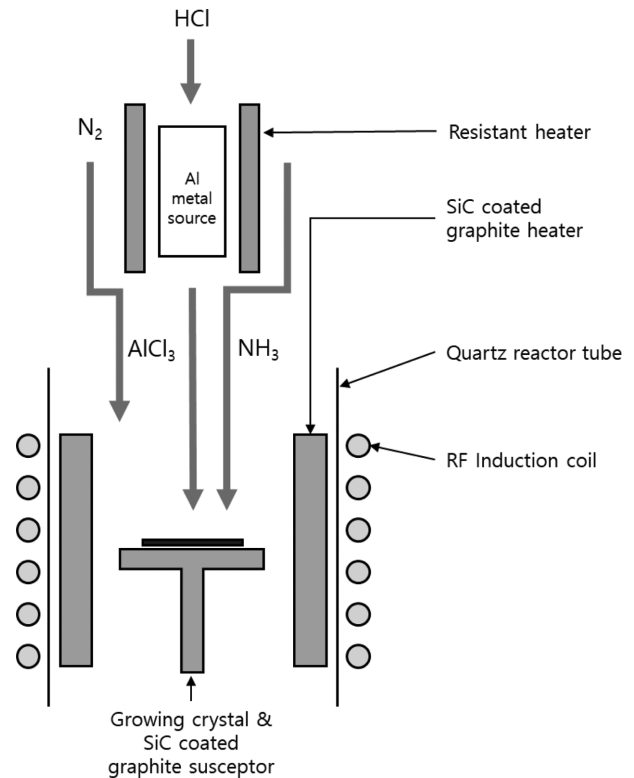


Fig. 1. Schematic structure diagram of HVPE (Hydride vapor phase epitaxy) facility.

로는 염화수소(HCl)와 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 사용하였고, Al 금속을 구형으로 제작하여 3족 원료로 사용하였다. 기관으로 사용되는 c면 (0001) 사파이어 기관은 암모니아(NH<sub>3</sub>) 가스를 이용하여 5~10분간 기관의 표면을 질화(Nitridation) 처리한 후 생성된 AlCl<sub>3</sub> 가스를 질소(N<sub>2</sub>) 가스와 함께 성장영역으로 이동시켜 NH<sub>3</sub> 가스와 혼합된 후 기관상에서 AlN 상이 합성되어 성장될 수 있도록 공정을 시도하였다.

본 연구에서는 분위기를 형성하여 주는 질소 가스의 양을 변화함에 따라 성장 되는 결정의 상의 변화 거동을 알아보고자 한 것으로, 3족/5족의 비를 1.3으로 고정하여 성장된 결과를 비교 고찰하였으며, 결정의 성장 온도는 1250°C에서 성장하였고, 성장시간은 일정하게 20분간 성장하여 각각의 결과를 성장 두께를 측정하고, 성장 결과를 비교하였다.

공급되는 질소는 반응관 내로 공급되는 채널의 질소의 양을 변화하였다. 공급되는 질소의 모든 양을 고정하고, Fig. 1에 나타난 질소 채널의 유량을 각각 8, 12, 15, 20 slm으로 변화시켜 공급하여 주며, 단결정을 성장하였다.

성장된 단결정 시편은 광학현미경(x800)으로 관찰하여 상의 형상과 다결정의 결정립 생성 거동을 분석하였으며, AlN 단결정의 합성과 결정의 결정성을 함께 확인하기 위하여 DCXRD(Double Crystal X Ray Diffractometer,

expert pro mrd(PANalytical 사)) 를 사용하여, AlN의 0002 특성 X선 회절 피크가 발생되는 각도에 고정하여 측정된 FWHM(Full width of Half Maximum) 값으로 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 3족/5족의 가스량의 비는 1.3으로 고정하여 결정성장을 진행하였고, 챔버내로 공급되는 질소의 유량의 변화에 따른 상을 고찰하고자 하였다.

성장 결과를 광학현미경으로 배율 800배 하에서 관찰한 사진을 Fig. 2에 보였으며, Fig. 2에서와 같이 질소의 양이 증가함에 따라 생성되는 결정의 상이 변화됨을 알 수 있었다. Figure 2(a)에서 (d)까지의 상의 변화는 질소의 양이 증가함에 따라 생성되는 다결정상의 크기와 생성량이 감소되는 거동을 보이며 성장하였다. 공급되는 질소 채널의 공급량은 모두 일정하게 고정되어 있어, 챔버내로 공급되는 질소의 양 변화에 따른 결정상의 변화 거동이라고 할 수 있다고 사료된다. 이는 챔버내로 공급되는 질소로 인하여 기체의 유동성이 균일하게 유지될 수 있기 때문이라고 생각되며, 챔버내의 질소의 양이 적을 경우 3족과 5족의 원료 기체상들의 혼합영역의 변화가 있을 것으로 보이며, AlN 분자들이 기판상에서 흡착되기 전에 이미 크기가 큰 핵으로 성장하고 기판상에 증착되어 성장하기 때문이라고 생각될 수 있다. 이러한 이유로 Fig. 2(a)에서 보인 바와 같이 시편의 중심부의 모습 사진으로 일정 두께의 결정 층이 성장되면서 동시에 다결정상도 성장하는 거동으로 성장되었기 때문에, 다결정상의 크기가 매우 크고 서로 응집되어져 성장되어 있는 형상이 나타남을 알 수 있으며, 성장속도도 빠른 양상을 보임을 알 수 있다. Figure 2(e)는 Fig. 2(a)와 같은 조건의 질소 양일 때 가장자리 영역을 관찰한 것으로 중심 부분과의 다결정상의 분포가 현저하게 차이가 남을 알 수 있었다. 성장된 결정층의 두께는 중심영역이 14  $\mu\text{m}$ , 가장자리 영역은 9  $\mu\text{m}$ 로 측정되었으나, 이는 다결정상의 생성으로 두껍게 측정되어진 것으로 사료된다. 질소의 양이 12 slm으로 증가하게 되면 Fig. 2(b)와 (f)에서 처럼 다결정상의 생성은 현저히 많이 감소되는 형상을 보였다. 이는 질소의 양이 증가함에 따라 성장 영역에서의 기체상이 안정적인 유동성을 보이기 때문이라고 볼 수 있으며, 다결정상의 크기가 매우 작아진 결과를 얻어 내었을 뿐 아니라, 증착된 결정층도 양호한 배열로 성장되었음을 알 수 있었다. 성장된 결정층의 두께는 중심영역이 14  $\mu\text{m}$ , 가장자리 영역이 6  $\mu\text{m}$ 로서 중심영역에서는 결정층의 두께가 증가하고 다결정상의 크기가 작아짐에 따라 Fig. 2(a)와 유사한 두께를 가지는 성장 양상을 보

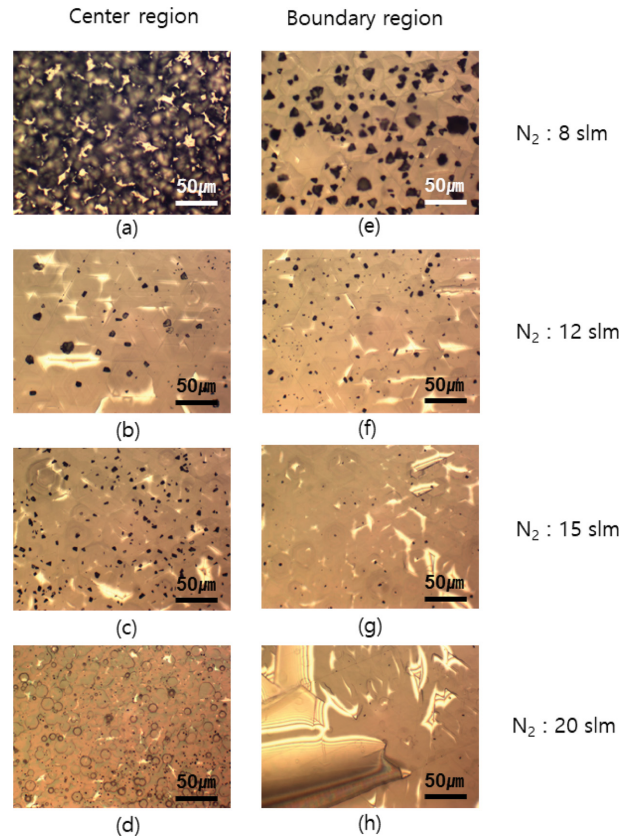


Fig. 2. The photographs of grown AlN crystals which were grown with the increase of N<sub>2</sub> gas flow rate from the upper side to downwards, obtained from the optical microscope observation by magnification of 800. All the black colored dots regarded as polycrystals of AlN and the bright (or white) ones represent the parts of cracked crystals.

이지만, 가장자리 영역에서는 다결정상의 크기가 감소함에 따라 결정층의 성장 두께도 감소하였다고 생각된다. Figure 2(c)와 (g)는 질소의 양을 더 증가한 것으로 다결정상의 크기가 매우 작아졌으나, 생성되는 개수의 변화는 크게 변화하지 않았음을 알 수 있었다. 하지만, 가장자리 영역에서는 다결정상의 양도 매우 감소하였고, 크기도 감소하고 있음을 알 수 있었고, 동시에 성장된 결정층의 두께도 중심영역이 6  $\mu\text{m}$ , 가장자리 영역이 3  $\mu\text{m}$ 로 적게 성장된 결과를 보였다. 이는 공급되는 질소의 양이 증가함에 따라 기판상에 형성된 핵들이 확산하는 거동이 증가됨에 따라 수직적 성장 기구 즉, 3차원적 성장 양상이 감소하였다고 사료된다. Figure 2(d)와 (f)에서와 같이 질소의 양이 더 증가하게 됨에 따라 성장된 결정층에는 다결정상의 생성이 더욱 감소하였음을 알 수 있었다. 성장된 결정층의 두께는 중심영역이 약 2  $\mu\text{m}$  가장자리 영역이 약 1  $\mu\text{m}$ 로 측정된 것으로 보아 결정층에 많은 균열을 수반하면서, 두께는 매우 얇은 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다.

결론적으로 질소의 양이 증가함에 따라 챔버내의 전체

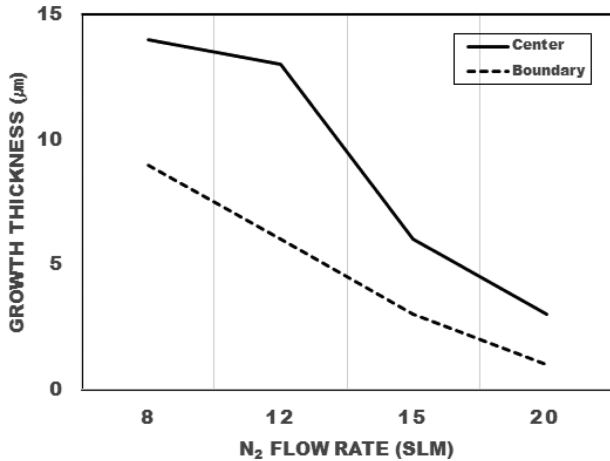


Fig. 3. Thickness variations of grown AlN crystal according to the increase of N<sub>2</sub> flow rate.

기체의 유동성이 안정화됨으로 인하여, 기관상에 증착되는 AlN 상의 결정성장 기구는 3차원적 성장 보다는 2차원적 성장의 거동을 보이고, 기관에 수직인 방향의 성장 거동 보다는 기관과 평행한 방향의 성장 양상이 나타나게 되기 때문이라고 사료된다.

Figure 3에 질소 양의 증가에 따른 성장된 AlN 결정층의 두께 변화를 도식화하였다. 질소의 공급량이 증가할수록 성장 결정의 두께는 감소하는 추세를 보이는 것을 알았다. 또한, 질소의 양이 증가함에 따라 중앙영역과 가장자리 영역의 두께 균일성이 향상되는 거동을 보이는 것으로서, 이는 크기가 큰 다결정상의 생성량이 감소함으로 인한 결과라고 사료된다.

Figure 2(d) 시편에 대하여 DCXRD(Double Crystal X-Ray Diffractometer, expert pro xrd(PANalytical 사))를 사용하여, AlN의 0002 특성 X선 회절 피크가 발생되는 각도( $2\theta = 36.02^\circ$ )에 고정하여 측정된 FWHM(Full width of Half Maximum) 값으로 확인하였다. 이를 Fig. 4에 보였다.

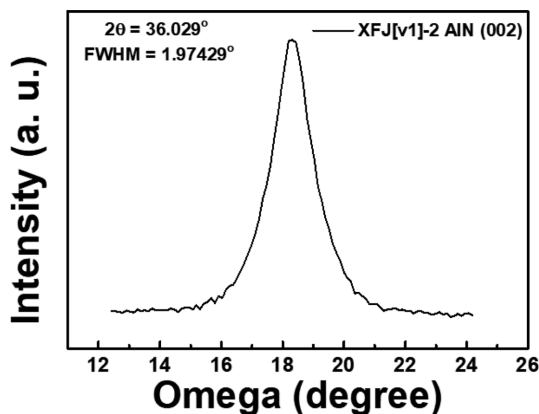


Fig. 4. The result of FWHM (Full width of half maximum) graph for the as grown AlN crystal of Fig. 2(d).

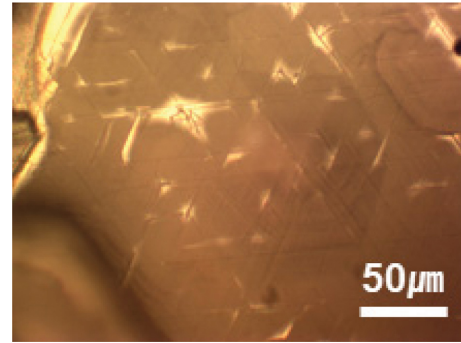


Fig. 5. A photograph of the result after controlling the total amount of 20 slm N<sub>2</sub> supplied by 2 channels.

또한, 질소의 양을 중심으로 조건을 달리하여 얻어 낸 결과를 Fig. 5에 보였다. 질소의 양이 증가함에 따라 성장된 결정은 다결정상의 양이 줄어들지만, 공급 채널의 질소의 배분에 따른 양의 변화에 따라 다른 결과가 나타남을 알았으며, Fig. 5의 결과는 공급되는 2개 채널의 질소 양을 20 slm으로 하였을 때 나타난 결과이다. Figure 2의 (h)의 사진에서와 같이 다결정상의 양이 감소한 결과와 같이 다결정상의 양이 거의 없는 결정을 얻어낼 수 있었다.

#### 4. 결 론

자체 제작된 HVPE 공법의 성장 장치를 사용하여 AlN 단결정을 성장하였다. 성장 조건에서 반응관 내로 공급되는 질소 양의 변화에 따른 결정 성장의 거동과 형상의 변화에 대하여 고찰하였다.

질소의 공급량이 증가할수록 중앙영역과 가장자리간의 균일성이 향상되는 결과를 얻었다. 성장된 결정층의 두께는 질소양의 증가에 따라 감소한다는 것을 알았으며, 15 slm 이상의 경우에는 성장 결정층의 두께 감소폭이 증가할 수 있다는 결과를 얻었다.

#### 감사의 글

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

#### References

- [ 1 ] A. Nikolaev, I. Nikitina, A. Zubrilov, M. Mynbaeva, Y. Melnik and V. Dmitriev, "AlN wafers fabricated by hydride vapor phase epitaxy", MRS Internet J. of

- Nitride Semiconductor Res. 5 (2000) 432.
- [ 2 ] 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.
- [ 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 ] S.M. Kang and G.P. Yin, "A study on the growth morphology of AlN single crystal according to the change in temperature using HVPE method", J. Korean Cryst. Growth and Cryst. Technol. 34 (2024) 36.
- [ 5 ] S.M. Kang, "A study on the crystallite growth behavior in AlN crystal grown by PVT (Physical Vapor Transport) method", J. Korean Cryst. Growth and Cryst. Technol. 26 (2016) 135.
- [ 6 ] D. Fu, Q. Wang, G. Zhang, Z. Li, J. Huang, J. Wang and L. Wu, "Influences of powder source porosity on mass transport during aln crystal growth using physical vapor transport method", Crystals 11 (2021) 1436.
- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] P.V. Seregin, Sh. Sh. Sharofidinov, D.L. Goloshchapov, Y.A. Peshkov, S.A. Ivkov, N.S. Buylov, K.A. Ereemeev and S.A. Kukushkin, "Nanoscale raman mapping of elastic stresses in multilayer heterostructure based on multi-period GaN/AlN superlattices grown using HVPE technology on hybrid SiC/Si substrate", Optical Mat. 150 (2024) 150.
- [ 9 ] T.H. Kang, "Effect of high temperature AlN buffer layer thickness on the properties of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N epilayers grown by HVPE", J. of Cer. Proc. Res. 13 (2012) 820.
- [10] J. Wu, K. Okuura, K. Fujita, K. Okumura, H. Miyake and K. Hiramatsu, "Influence of off-cut angle of r-plane sapphire on the crystal quality of nonpolar a-plane AlN by LP-HVPE", J. of Cryst. Growth 311 (2009) 4473.