

A study on the change of N/Al ratio in the growth of thick AlN single crystal layer using HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) method

Seung-min Kang[†]

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

(Received September 8, 2025)

(Revised September 10, 2025)

(Accepted September 12, 2025)

Abstract In order to grow AlN single crystals, HVPE (hydride vapor phase epitaxy) method was used and the sapphire substrates were adapted to the seed for the growth of single crystal AlN. The nitrogen gas, the carrier gas, was used to supply the HCl gas and NH₃ and to keep the flow in the reactor. This research was carried out in order to evaluate the growth behavior of AlN crystal growth due to the change of the V/III gas ratio. By fixing the amount of nitrogen carrier gas, which is supplied during growth, there was a change in the grown crystal phase depending on the change in the supply ratio of nitrogen (N) and aluminum (Al). The grown AlN thick films had the variation result along the change of the V/III gas ratio. The growth behavior of AlN crystal was characterized by observation using an optical microscope and SEM, and the results are discussed and reported.

Key words AlN, Single crystal growth, Thick layer, HVPE, N/Al ratio

HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy) 법을 적용한 AlN 단결정 막층의 N/Al 비의 변화에 따른 성장 거동에 관한 연구

강승민[†]

한서대학교 디자인공학융합학과, 서산, 31962

(2025년 9월 8일 접수)

(2025년 9월 10일 심사완료)

(2025년 9월 12일 게재확정)

요약 AlN 단결정을 성장하기 위하여 HVPE(hydride vapor phase epitaxy) 공법을 이용하였다. 성장중 공급되는 캐리어 가스인 질소량을 고정하여, 질소(N)와 알루미늄(Al)의 공급 비율의 변화에 따라 성장된 결정상의 변화가 있었다. 성장된 AlN 후막 결정상을 광학현미경과 SEM으로 관찰하였고, 그 결과를 고찰하여 보고하고자 한다.

1. 서론

HVPE(Hydride Vapor Phase Epitaxy) 공법은 GaN 단결정의 성장에 이용되는 기상-고상 결정성장법으로서, 석영 소재로 이루어진 반응관 내에서 반응에 참여하는 가스 성분들을 일정량 공급하여 일정한 온도로 유지되는 성장 영역내에 위치한 단결정 기판 상에 목적으로 하는 단결정을 성장시키는 공법으로서, 박막 뿐 아니라 후막 단결정 성장 공법으로 적용되고 있다[1-5].

AlN 단결정은 광대역 밴드갭(Wide bandgap)을 갖는

소재들중 하나로 전력반도체용 기판 소재와 심자외선 발광다이오드용 기판 소재로의 응용성이 있어 이에 대한 연구가 수행되고 있으며, 고전력 회로용 반도체 또는 탄화규소(SiC)와 질화갈륨(GaN) 전력 반도체를 보조하는 반도체로서 이용가치가 있다고 알려져 있다[6-8].

그러나, AlN 단결정을 성장하기 위해서는 GaN의 성장 온도보다 높은 온도를 요구하고 있어 성장 설비의 제조와 공정 조건의 설정에 난점이 있다, 따라서, 전력반도체용 기판 소재 및 심자의 LED 소자용 기판소재로서 상용화할 수 있는 기술의 개발이 매우 장기적으로 전망되어지고 있어, AlN 단결정의 성장에 난점이 있다고 보고되고 있다[9].

본 연구에서는 자체 제작한 HVPE(Hydride Vapor Phase

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

Epitaxy) 법 성장로를 이용하였으며, 성장 공정 변수를 모두 고정하여, 질소(N)와 알루미늄(Al)의 공급 비율의 변화에 따라 성장된 AlN 후막 단결정의 결정상을 고찰하여 보고자 한다.

2. 실험 방법

Figure 1에 본 연구에서 적용한 HVPE 성장로의 구조를 모식적으로 보였다. 성장로의 상부에 저항발열식 발열 장치를 위치시켜 500°C로 유지하도록 하여 알루미늄(Al, 3족) 금속 원료와 활성가스(Active gas)인 염산(HCl) 가스가 반응하도록 하였고, 반응 후 생성된 염화알루미늄(AlCl_3) 가스가 캐리어 가스와 함께 성장 기관 쪽으로 이동되도록 하였다. 염화알루미늄 가스의 공급과 함께 암모니아(NH_3) 가스를 공급하여 성장 기관상에서 알루미늄과 질소(N, 5족)가 결합되어 AlN 단결정이 합성되도록하여 결정을 성장할 수 있도록 하였다. 결정성장에 사용된 알루미늄(Al)은 구형의 형태를 가진 금속을 원료로 사용하였고, 9~9.2 g을 유지하였다.

AlN 단결정을 성장하기 위해 사용된 기관은 사파이어 기관으로 (0001)면을 이용하였다. 사파이어 기관은 10 × 20 mm 크기의 기관을 사용하였으며, 암모니아(NH_3) 가스를

를 이용하여 5~10분간 기관의 표면을 질화(Nitridation) 처리하였고, 성장용 기관이 놓이는 부분은 고주파유도가열법을 이용하여 성장온도를 1,150~1,160°C로 유지하였다.

성장된 단결정 시편은 광학현미경(x800)으로 관찰하여 상의 형상과 다결정의 결정립 생성 거동을 분석하였으며, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 성장된 결정상을 관찰하여 보았다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 5족/3족 원소의 가스량의 비(V/III 비)를 각각 0.1, 0.4, 0.8, 1.25, 2.0으로 변화하여 그 결과를 결정상의 성장 거동의 변화과정에서 고찰하여 보았다.

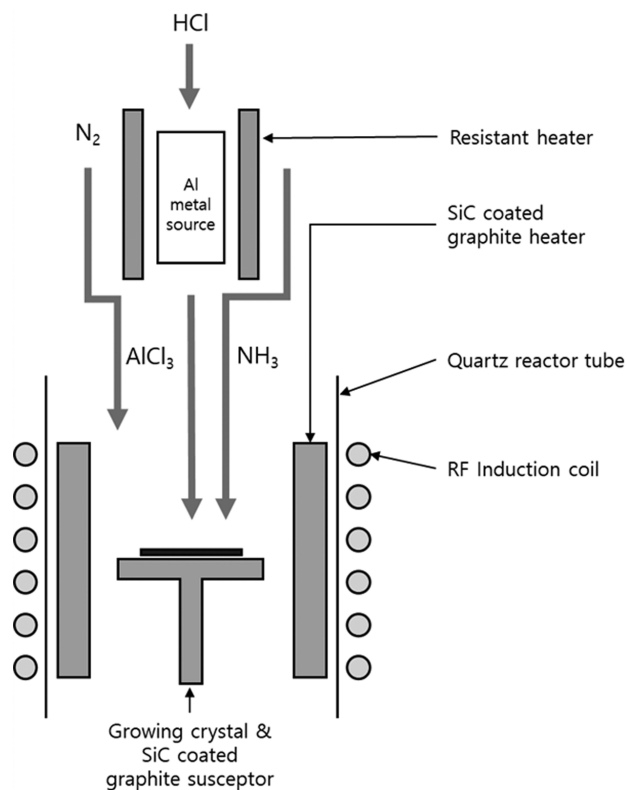


Fig. 1. Schematic structure diagram of HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) facility [7].

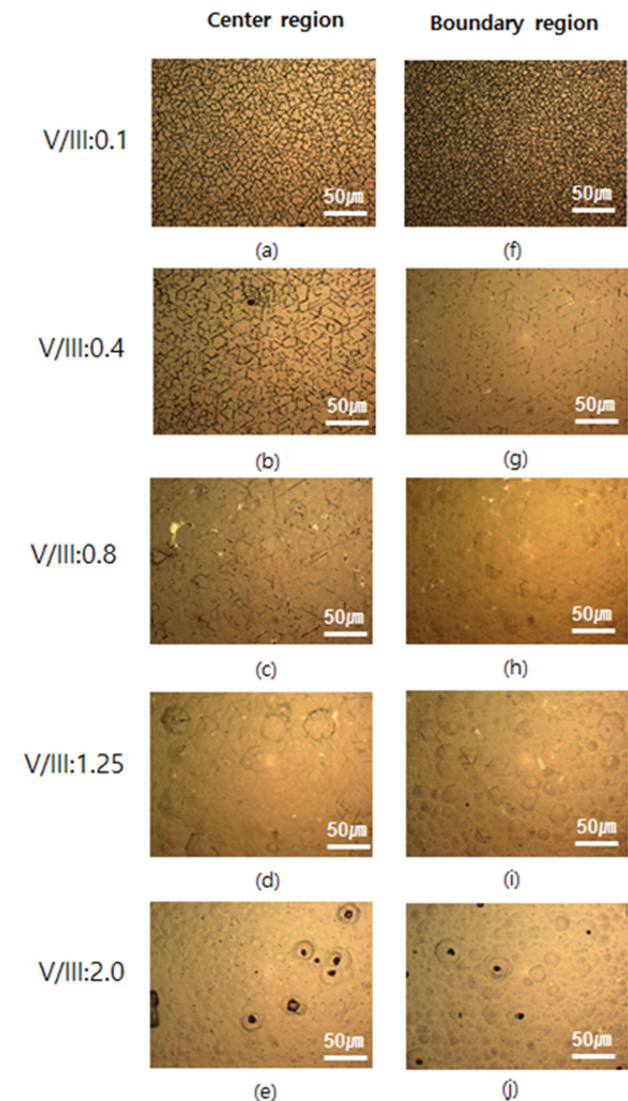


Fig. 2. The photographs of grown AlN crystals which were grown with the increase of V/III ratio, obtained from the optical microscope observation by magnification of 800. The black colored dots were regarded as polycrystals in (e) and (j).

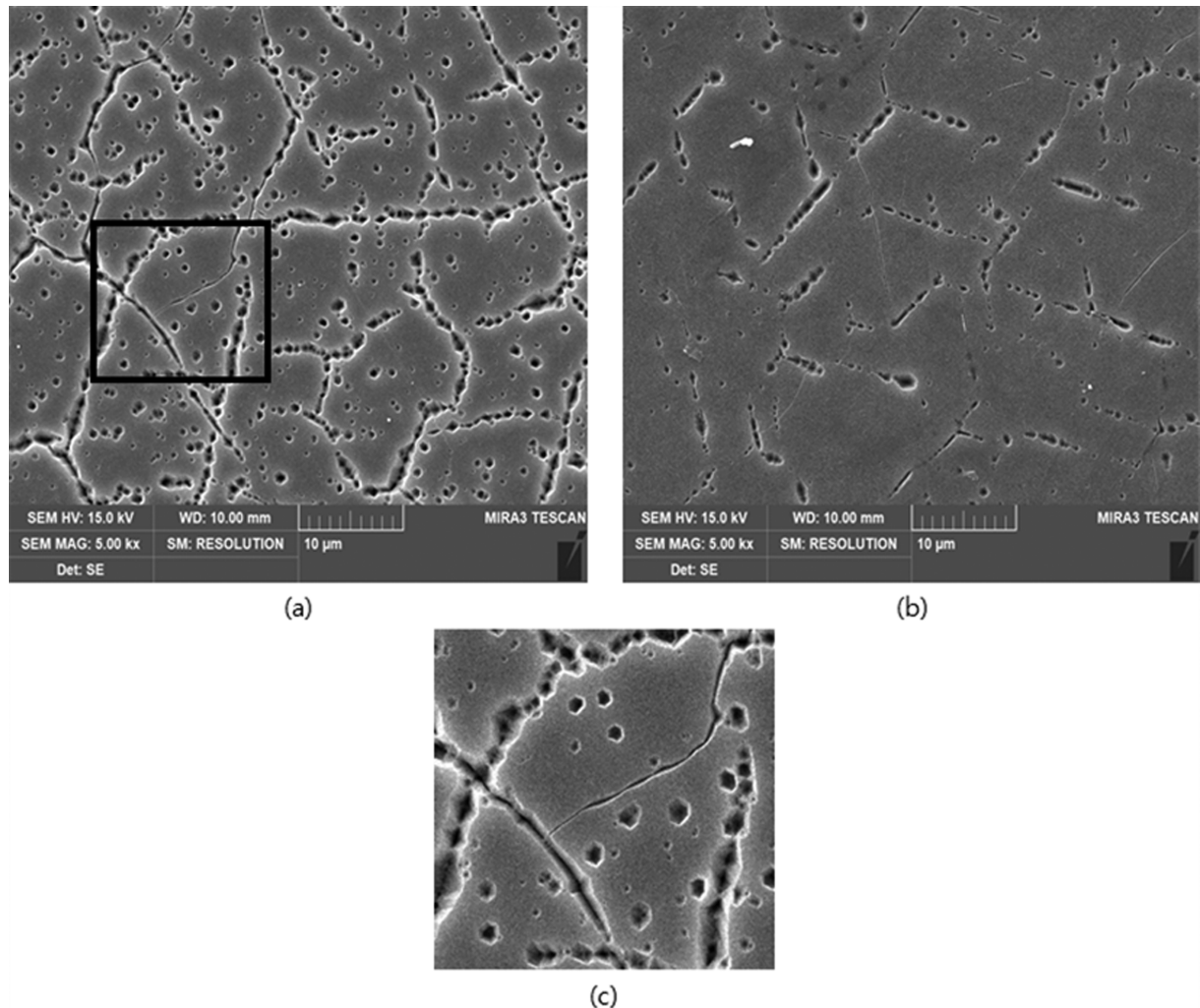


Fig. 3. SEM plan-view images of AlN crystals grown with V/III ratios of (a) 0.1 and (b) 0.4. A magnified view of the selected region indicated by a rectangular box from image (a) is shown in (c).

광학현미경하에서 배율 800배로 관찰한 성장된 AlN 결정의 상의 사진을 Fig. 2에 보였으며, V/III 비의 변화에 따라 성장된 결정의 상이 급격하게 변화하고 있음을 알 수 있었다. Figure 2(a), (b), (f)에서 보이는 상의 관찰을 위해 전자현미경(SEM)으로 관찰하여 보았으며, 이를 Fig. 3에 보였다. 전자현미경 관찰 결과로부터 검은색의 점형태로 보이는 부분이 성장 중에 형성된 pit이라는 것을 알 수 있다. Figure 3의 (b)에서와 같이 검은색의 점형태로 보이는 형태들은 Fig. 3(c)에서와 같이 육각형의 형태로 형성되어 있음을 알 수 있었고, 이들은 결정학적인 육각 결정의 기저면 (0001)면의 대칭성을 반영하면서 배열되어 있는 것으로 관찰되었다. 따라서, 이들은 성장중에 형성된 결함으로 인하여 형성되었으며, 결함이 형성된 미끄러짐 면(slip plane)을 따라 배열되어진 것으로서 결정 성장 과정에서 표면에 생성된 성장 pit임을 알 수 있었다. Figure 3의 (a)에서는 Fig. 3의 (b)보다 V/III 비의 비율이 작은 조건에서 성장되어진 결

과로서, 보다 많은 pit들이 형성되어 육각형의 대칭성이 있다고 판단할 수는 없으나, V/III 비의 비율에 따라 다른 결과가 얻어진 것임을 알 수 있었다.

본 연구의 결과로부터 Fig. 2에서와 같이 V/III 비가 작을 때에는 성장 pit의 형성이 일어날 수 있으며, 점차 비율이 커질수록 즉, V족의 양이 증가할수록 성장 pit들은 형성되지 않고 단결정이 성장되는 2차원적 성장 거동을 보임을 알 수 있었다. Figure 2(e)와 (j)는 V/III 비율이 크기 때문에 이로 인한 다결정 상이 성장되었음을 알 수 있다. 또한 Fig. 2(d)와 (i)의 성장 조건이 최적의 성장 조건이 될 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

HVPE 공정을 적용하여 AlN 단결정을 성장하고자 하였다. 성장 조건에서 5족과 3족의 비율을 변화하여 최적

성장조건을 찾고자 하였으며, 본 연구에서는 V/III 비율의 변화에 따라 성장된 결정의 상의 변화가 있었으며, 이를 고찰하여 보았다. V/III 비율이 0.8과 1.25일 때 양호한 형태의 AlN 성장 거동을 확인하였고, V/III 비율이 작을 때는 음이온의 부족으로 인한 점결함의 형성으로 인하여, 성장 pit 들이 형성됨을 알 수 있었다.

감사의 글

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

References

- [1] S.M. Kang, "A study on the growth behavior of AlN single crystal growth by hydride vapor phase epitaxy", J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech. 34 (2024) 139.
- [2] 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.
- [3] 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", Kor. J. Mater. Res. 23 (2013) 732.
- [4] P.V. Seredin, 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 Materials 150 (2024) 115184.
- [5] 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.
- [6] 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. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech. 34 (2024) 36.
- [7] S.M. Kang, "A study on the crystallite growth behavior in AlN crystal grown by PVT (Physical Vapor Transport) method", J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech. 26 (2016) 135.
- [8] T.H. Kang, "Effect of high temperature AlN buffer layer thickness on the properties of Al_xGa_{1-x}N epilayers grown by HVPE", J. of Cer. Proc. Res. 13 (2012) 820.
- [9] 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.