

승화결정성장로의 감압속도가 탄화규소 단결정 성장에 미치는 영향

김 종 표 · 김 영 진 · 김 형 준

서울대학교 무기재료공학과
(1992. 6. 9 접수, 1992. 6.22 채택)

Effects of Pressure-reduction Rate in a Sublimation Crystal Growth Furnace on the Growth of SiC Single Crystals

Jong Pyo Kim, Young Jin Kim and Hyeong Joon Kim

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National Univ.
(Received June 9, 1992, Accepted June 22, 1992)*

요 약

단결정 α -SiC 성장시 결정성장로의 감압속도가 결정 성장 속도, 결정성, 성장방향에 미치는 영향을 고찰해 보기 위해서 승화법으로 (001)면 α -SiC 단결정 종자정위에 단결정 α -SiC를 성장시켰다. 결정성장 초기에는 성장로의 빠른 감압 속도에 따라 결정성장 속도가 빨라지고 3C-SiC 다결정이 종자정 위에 성장하였고, 감압속도를 느리게 한 경우에는 결정성장 속도가 느려지고 6H-SiC 단결정이 성장하였다. 초기에 단결정층이 성장하는 조건하에서 2시간 성장후의 단면 성장 양상을 보면, 종자정 하단에서 발생하는 얇은 종자정의 연속적인 승화 때문에 종자정과 초기의 단결정층이 소멸되고, 종자정이 놓여있던 흑연 도가니의 바닥으로부터 연속적으로 다결정층이 성장된 것이 관찰되었다. 그러나, 이러한 종자정의 승화 소멸은 초기 성장 후 냉각과정을 거치고 다시 승온시키는 두 단계 공정을 사용함으로써 효과적으로 억제시킬

수 있었다. 이와같은 방법으로 장시간 성장시킨 결정은 6H-SiC 단결정이었으며, (001) 방향으로 성장하였다.

Abstract

α -SiC crystals were grown on the (001) plane of α -SiC seed crystals by sublimation method to find effects of pressure-reduction rate of the crystal growth furnace on the growth rate and orientation of grown SiC crystals. Pressure-reduction rate at the initial growth stage affected the crystallinity of grown SiC crystals. In case of high pressure-reduction rate, growth rate was high and 3C-SiC polycrystalline was grown on the seed. On the other hand, low pressure-reduction rate caused the growth rate to be slow and 6H-SiC single crystal was grown on the seed. However, even after growing SiC for 2 hours under the condition in which

6H-SiC single crystal could be initially grown on the seed, decomposition and disappearance of both the seed and the grown SiC crystal often occurred in case of the thin-thickness seed and thus only poly-crystalline 3C-SiC was grown on the bottom of the graphite crucible. But such a decomposition and disappearance of the seed could be effectively restricted by adopting a two-step heating process and thus 6H-SiC single crystal was grown on the seed crystal with (001) orientation normal to the seed surface.

1. 서 론

탄화 규소(SiC)는 Si-C 계에서 고체 상태로만 존재하는 화합물이다. 탄화 규소가 가지는 재료로서의 대표적인 특징은 어떠한 조건하에서도 화합물로서의 안정성을 유지한다는 것이다. 내열성 면에서는 극한 고온 즉, 2800°C 이상에서도 Si과잉의 기상과 탄소로 분해하기까지는 안정하며 동시에 내약품성, 기계적 강도에서도 뛰어난 우수성을 보인다. 탄화 규소가 가지고 있는 또 하나의 특징은 반도체로서의 특성이다. 따라서 최근에는 고온, 고출력, 고주파 영역에서 작동되는 전자 소자의 재료로서 크게 각광을 받고 있으며, 특히 SiC의 많은 동질다형 중에서 6H-SiC는 약 3.0eV의 큰 밴드 에너지를 갖고 있어 청색 발광소자로서의 응용이 활발히 모색되고 있다. 6H-SiC는 간접 밴드 갭(indirect band gap)을 갖고 있으므로 GaN, ZnS, ZnSe 등의 직접 밴드 갭(direct band gap) 재료에 비해 발광 효율이 상대적으로 낮지만 다이오드 제작에 적합한 P형 반도체 제작이 용이하므로 가장 촉망 받는 청색 발광소자로 알려져 있다¹⁾. SiC를 청색 발광소자의 재료로 사용하기 위해서는 단결정을 성장시켜야 하는데 동질다형간의 전이가 쉽게 일어나고 고융점을 갖고 있으므로 단결정 성장에 많은 어려움이 있다. 따라서, 탄화규소 단결정 성장에 관한 많은 연구가 진행되었는데 단결정 육성에는 에치슨법과 승화법²⁻⁵⁾이 있고, 단결정 박막 성장법에는 액상법¹⁾, 화학기상증착법⁶⁾이 주로 이용되며, MBE법⁷⁾, 스퍼터링법⁸⁾ 등도 연구되

고 있다. 승화법은 에치슨법에 비해 큰 면적과 비교적 양질의 6H-SiC 단결정을 얻을 수 있는 잇점을 가지는데, 결정성장로의 바닥에 둔 종자정의 분해소멸이 양질의 결정성장에서 큰 문제점으로 되어있다⁹⁾. 본 실험에서는 결정성장로의 초기 감압속도가 성장한 6H-SiC 단결정의 결정성, 결정성장속도, 결정방향에 미치는 영향을 관찰하여 종자정의 분해소멸이 방지될 수 있는 두단계 가열공정을 시도하여 보았다. 두단계 가열 공정은 종자정의 분해소멸을 효과적으로 방지할 수 있을 뿐만 아니라 6H-SiC 단결정을 (001) 방향으로 성장시킬 수 있음을 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 장치는 Fig. 1과 같으며, 종자정 부위의 온도는 1980°C ± 10°C로 원료 분말의 온도는 2100°C-2150°C로 각각 유지하였다. 따라서, 온도 구배에 의한 파괴화도 차이로 인해서 고온 부위의 원료로부터 승화된 증기들이 기공을 50%의 다공질 흑연을 통해 저온 부위의 종자정 위에 응축된다. 원료 분말은 에치슨법에 의해 제조된 연마재용으로 평균 입경 250µm의 4H와 6H-SiC로 이루어진 분말을 사용하였다. 입자 크기가 너무 작을 경우는 분말 사이의 공간이 좁아 증기가 충분히 빠져 나오지 못해 종자정 위에 이르는 증기의 양이 감소되며 입자 크기가 큰 경우는 표면적이 작아져 발생하는 증기의 양이 감소되므로 성장속도를 가장 빠르게 하는 250µm 크기의 입자 분말을 실험에 사용하였다. 종자정은 에치슨법에 의해 성장된 결정의 (001)면을 성장에 이용하였으며 표면의 불순물과 산화층을 제거하기 위해 HF로 에칭한 후 증류수/아세톤/증류수 순으로 초음파 세척한 후 사용하였다. 온도의 측정은 광학 온도계(optical pyrometer)로 하였고, 이 때의 측정 오차는 ±10°C였다. 온도의 조절은 종자정의 온도를 기준으로 1000°C까지는 50°C/min으로, 1000°C에서 성장온도까지는 21-24°C/min으로 승온하였다. 압력의 조절은 먼저 초기 진공을 30mtorr까지 잠은 다음 성장로 내의 잔류 산소를 제거하기 위해 Ar 가스를 20 LPM(liter per min-

ute)으로 2회에 걸쳐 3분간 퍼징(purging)한 다음 승온과 함께 Ar 가스를 다시 10LPM으로 흘려 약 13-14torr로 유지시키며 챔버 내의 수분이나 유기물을 제거하였다. 종자정의 온도가 약 1000 °C 이상에서 성장온도까지 상승하는 도중에 원료 분말과 종자정에서 반응이 일어나는 것을 막기 위해 챔버 내의 압력을 다시 Ar 가스를 사용하여 1기압으로 증가시켰다. 성장온도에 이른 후에 1기압에서 100torr까지는 1분간에 걸쳐 급격히 감압하고 100torr 부터 1torr까지는 감압 속도를 각각 달리하여 실험하였다. 성장결정의 단면은 편광 현미경으로 관찰하였으며, 성장 결정의 표면은 광학 현미경으로 관찰하였다. 성장 결정의 상분석은 X선 회절 분석(XRD)와 Raman spectroscopy로 행하였다. SiC의 상분석시 Raman spectroscopy는 α 상과 β (3C)상의 구별은 용이하지만 α 상내에서의 동질다형간의 상분석은 어렵다. 반면 XRD는 α 상내에서 6H와 15R, 4H, 8H등의 동질다형은 구별이 가능하지만 3C의 포함여부는 알 수 없다. 따라서 Raman spectroscopy를 이용하여 α 상과 β 상의 상분석을 한 뒤, α 상내에서의 상분석은 XRD를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

SiC 분말을 가열하여 발생된 SiC 증기는 Si, Si₂C, SiC₂로 구성되어 있으며, 각각의 증기압은 온도에 따라서 각기 다른 값을 갖고 있다¹⁰⁾. 또한 Tairov⁵⁾에 의하면, SiC로부터 발생된 증기는 총 증기압 측면에서 C가 부족한 상태이므로 SiC 결정이 성장하기 위해서는 C가 보충되어야 하는데, 흑연 도가니가 일부 보충적인 C의 공급처로 작용한다고 보고하고 있다. 그러므로 발생하는 증기는 Si과잉 상태이고, 이로 인해 SiC 분말 원료의 표면에 고상의 C층이 잔류하기 때문에, 승화가 진행되기 위해서는 이전의 승화에 의해 잔류한 C층을 통해 Si 원자가 확산되어 표면으로 나와야 하므로 성장 초기의 증기량은 시간이 지남에 따라 초기에는 지수적으로 급격히 감소하다가, 어느 정도 시간이 지난 후에는 증기량의 변화가 거의 없는 것으로 보고 되고있다¹¹⁾. 따라서 초기에 발생하는 큰 증기량은 결정 성장에 큰 영향을 줄 것이며, 원료 분말에서 발생하는 이 증기량은 주변의 압력에 크게 좌우될 것이다. 한편 성장로 내의 압력은 진공 펌프와 연결된 밸브를 조정함으로써 다음과 같은 식에 의거하여 조절될 수 있다¹²⁾.

$$P = P_i \times \exp(-t/\tau)$$

여기서 P는 펌핑후 압력, P_i는 초기 압력(100torr), t는 펌핑 시간, τ 는 시정수(time constant)이다. 그리고 시정수는 결정 성장로의 압력을 초기압력(100torr)의 e⁻¹(=0.367)까지 떨어뜨리는데 걸리는 시간을 의미하므로, 이 값과 펌핑 속도는 반비례한다. 즉, 시정수가 크다는 것은 펌핑 속도가 느린 것을 의미하며, 다시말해서 감압속도가 느린것을 의미한다. 이 경우에는 원료 분말에서 발생하는 시간당 증기량은 감소하게 된다.

Fig.2는 1torr까지 감압시 시정수를 0.45, 1.5, 5.0 분으로 변화시켰을때, 결정성장 초기의 표면 사진이며, Fig.3은 각각의 경우에 해당되는 Raman spectroscopy분석 결과이다. 초기의 감압 속도를 시정수 0.45분과 1.5분으로 하였을 경우에 Fig.2 (a)와 (b)의 표면 사진을 보면 입자와 입계가 관

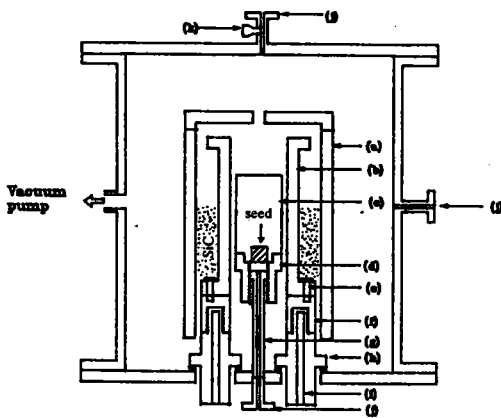


Fig.1. Schematic Illustration of graphite furnace: a) graphite shield, b) heating element, c) crucible, d) crucible susceptor, e) graphite bolt, f) electrode cap, g) supporting rod, h) electrode, i) cooling water inlet, j) temp. measuring port and k) vacuum gauge.

찰되는 것으로 부터 모두 다결정의 형상임을 알 수 있고, Fig.3의 Raman Spectra 결과로 부터 이것이 3C의 다결정상임을 확인 할 수 있었다. 그리고 이들 Raman Spectra의 FWHM을 비교해 보면 시정수 1.5분(b) 경우가 시정수 0.45분(a)인 경우 보다 결정성이 다소 향상 되었음을 볼 수 있다. 그리고, 감압 속도를 시정수 5.0분으로 하였을 경우는 Fig.2(c) 사진에서 볼 수 있듯이 단결정 성장의

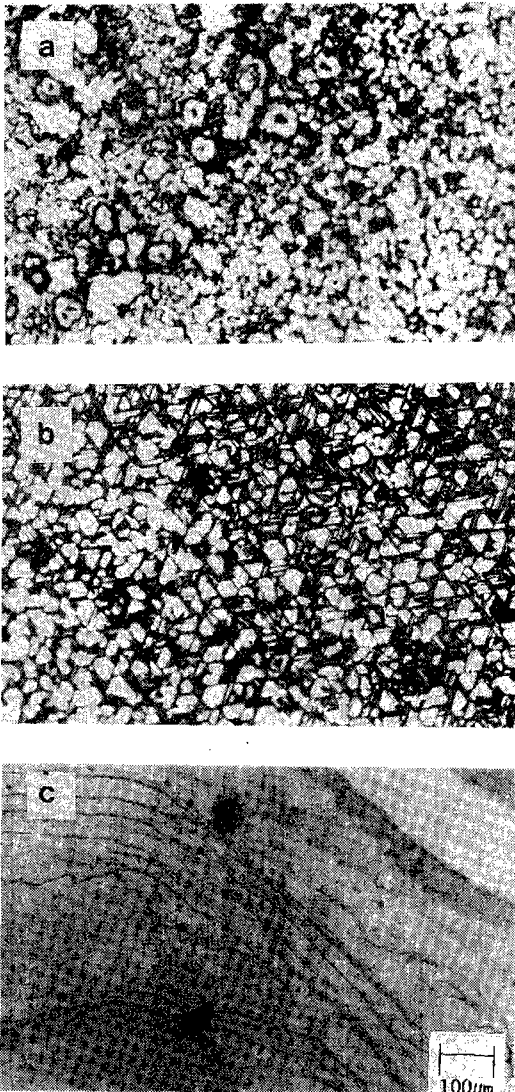


Fig.2. Optical micrographs of SiC crystals grown of the (001) SiC single crystal seed at the initial grwth stage with the time constant of a) 0.45, b) 1.5 and c) 5.0.

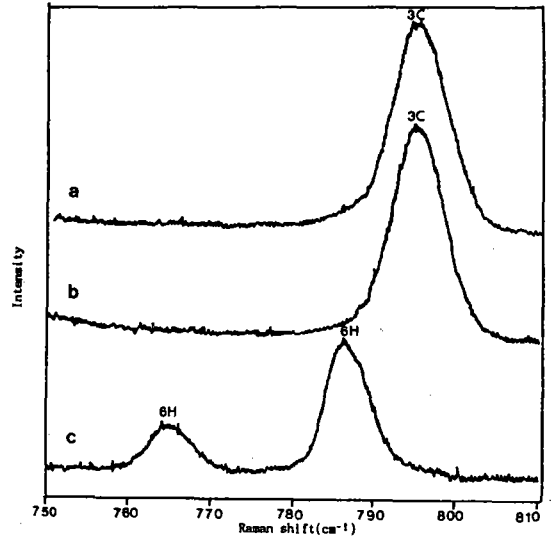


Fig.3. Raman spectra of SiC crystals grown on the (001) SiC single-crystal seed at the initial growth stage with the time constant of a) 0.45, b) 1.5 and c) 5.0.

전형적인 특징인 성장계단(growth step)이 잘 형성된 단결정층이 성장했으며, Fig.3(c)에서 형성된 상(phase)은 α 상으로서 후에 XRD 결과에 의하면 6H-SiC 단결정 상임을 확인할 수 있었다. Table.1은 시정수에 따른 1torr에 이르는 데 걸리는 시간, 성장 두께, 평균 성장속도, 결정성을 나타낸 것이다. 이로 부터 감압속도가 늦어질 경우

Table 1. Variation of Pressure reduction time, thickness, growth rate and crystallinity as a function of time constant at the initial growth stage.

시 정 수 (분)	100torr에서 1torr까지 감압 시간(분)	성장 두께 (μm)	평균 성장속도 ($\mu\text{m}/\text{분}$)	결정성
0.45	2	70	35	poly 3C
1.5	7	150	21	poly 3C
5.0	23	250	11	single 6H

에 시간당 발생하는 증기량이 감소하여 평균 성장 속도가 감소했음을 확인할 수 있었다. Tairov⁵⁾의 보고에 따르면 결정 성장 초기에 임계핵이 생성되기 위한 에너지가 6H상일 경우에는 3C상일 때 보다 2배 정도 크므로 6H상이 안정한 열역학적 조건에서도 3C상의 임계핵이 먼저 생성되어 6H상으로 상전이를 일으킨다고 보고하고 있다. 따라서, 초기 감압 속도가 빠를 경우에는 성장 속도가 빨라져 먼저 생성되는 3C상의 임계핵이 미처 6H상으로 상전이를 일으킬 충분한 시간을 갖지 못하므로 다결정질의 3C상이 성장하게 된 것이다.

그러나 성장 시간이 길어짐에 따라서 원료 분말의 승화뿐만 아니라, 종자정 하단에서의 분해도 고려되어야 하므로 결정성장은 초기와 다른 양상을 갖게 된다. 종자정 하단에서의 분해라는 것은, 종자정이 일종의 원료 분말 역할이 되고 종자정을 받치고 있는 흑연 도가니가 종자정의 역할이 되어, 오히려 원래의 단결정 종자정이 승화되어 흑연도가니 위에서 다결정질 SiC로 성장 된것을 의미한다⁹⁾. 이는 원료 분말과 종자정 사이의 간격이 아주 좁은 샌드위치법¹³⁾에 의한 성장과 유사하며 이러한 상황에서 승화 및 응축은 일반적인 승화 현상과는 달리 Si의 확산을 방해하는 카본층이 형성되지 않아 승화가 시간에 무관하게 빠른 속도로 진행되는 것을 의미한다.

Fig.4는 2시간 성장 후의 단면 성장 양상이다. (a)는 초기 감압 속도를 시정수 0.45분으로 하였을 경우로서 종자정이 잔존하고 그 위로 다결정층이 성장했으며, (b)의 경우는 초기 감압 속도를 시정수 5.0분으로 하였을 경우로서 종자정이 분해되어 없어지고 도가니 바닥으로부터 연속적으로 다결정층이 성장하였다. (a)의 경우는 종자정 위에서 성장하는 SiC 다결정의 성장속도도 빠를 뿐만 아니라, 종자정 주위의 도가니 바닥으로부터 성장하는 다결정의 성장 속도도 빨라서 성장된 다결정이 종자정을 바닥과 측면을 감싸는 형상을 이루며 종자정이 승화되어 나갈 통로를 폐쇄하게 되는데, 이와 같은 현상은 종자정의 분해를 억제해 주는 결과를 낳았다. 반면에 (b)의 경우는 앞서 기술한 바와 같이 성장 초기에는 비록 6H 단결정층이 성장하였으나 2시간 성장 후에는 종자정과 그

위에 성장된 결정상의 계면 흔적이 보이지 않고 다결정층이 성장된 것이 관찰되어지며, 이것으로 보아 종자정 하단으로부터의 분해 속도가 종자정 위의 6H 단결정 성장속도에 비해 빨라 결과적으로 이미 성장된 6H 단결정까지 분해되어 다결정으로 재성장했음을 알 수 있다. b)의 경우는 a)에 비해 초기 성장 속도가 느림으로 인해서 종자정

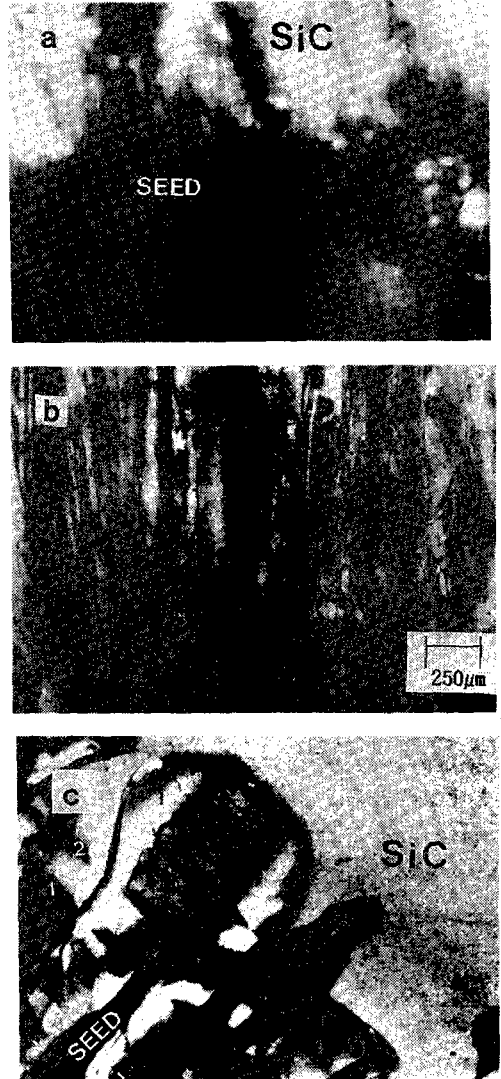


Fig.4. Cross-sectional optical micrographs of SiC crystals grown for 2 hours on the (001) SiC single crystal seed with the time constant of a) 0.45, b) 5.0 and c) 5.0 by adopting two-step heating process. 주위의 도가니 바닥으로부터 성장하는 다결정의

성장 속도가 느려서 미쳐 종자정의 측면을 감싸지 못해서 종자정이 측면으로도 많은 양이 승화되어 종자정의 분해를 충분히 억제해 주지 못했기 때문이다.

따라서 이와같은 종자정의 분해를 억제하기 위한 두단계 공정을 도입하였는데, 이는 초기 성장 후에 50-100°C/분으로 상온까지 냉각한 다음 다시 승온하는 것이다. 이 때의 단면 양상은 Fig.4 (c)와 같으며 종자정의 분해가 억제되어 종자정 위로 단결정이 성장한 것을 볼 수 있다. 여기서 '1'은 초기의 종자정과 성장된 SiC 결정 사이의 계면이며, '2'는 냉각후 다시 초기의 성장 결정위에 다시 성장된 SiC 결정과의 계면이다. Fig.4의 (c)와 동일한 조건하에서 초기 성장후 종자정을 원래 위치의 도가니 바닥으로부터 분리한 다음, 도가니 바닥과 밀착되지 않게 다시 놓은후 재 결정 성장을 행한 경우에는 Fig.4의 (b)와 같이 종자정이 소멸하고 다결정층이 성장하였다. 이로부터 종자정과 도가니 바닥으로부터 성장한 다결정층의 계면 사이에 승화된 증기가 통과될 수 있는 공간(sublimation path)이 존재할 때 종자정의 분해가 생기고, 반면에 냉각을 할 경우에는 고온, 감압하에서 발생한 증기가 종자정 하단과 도가니 밀바닥으로부터 성장한 다결정층의 계면에 급격히 응축되어 다결정층과 종자정 사이의 공간(sublimation path)을 막음으로써 더이상의 분해를 억제하는 것을 알 수 있었다.

Fig.4(a)와 (c)에서 관찰한 결정의 Raman spectroscopy와 XRD 결과를 Fig.5와 Fig.6에 각각 나타내었다. Raman spectroscopy와 XRD 결과를 보면 다결정이 성장했을 경우에는 3C+6H의 혼합상이 성장하였는데, 이는 성장속도가 빠를 경우 앞서 기술한 바와 같이 초기에 성장한 3C의 다결정핵이 6H 단결정상으로 완전하게 전이되지 못했기 때문이다. 또한 단결정이 성장할 경우에는 6H의 단일상이 성장했으며, 이를 Fig.7과 같이 Laue 회절 분석을 한 결과 6축 대칭축이 관찰된 것으로 보아 (001) 방향으로 성장되었음을 알 수 있었다.

결론적으로, 종자정의 분해는 성장 초기에 종자정 주위에서 도가니 바닥으로부터 성장하는 다결

정층의 성장 속도가 빠를수록 억제될 수 있으며, 종자정 표면에서의 단결정 성장은 초기에 성장속도가 느릴수록 유리하다. 따라서 성장 속도가 너무 느리면 비록 종자정 윗면에서는 단결정이 성장하지만 종자정 하단에서는 성장 속도보다 더 빨리 분해가 일어나 결국 종자정과 성장된 단결정이 모두 분해되어 없어져 다결정질 결정으로 재성장하게 되고, 성장 속도가 너무 빠르면 종자정의 분해는 종자정 주위에서 도가니 바닥으로부터 성장한

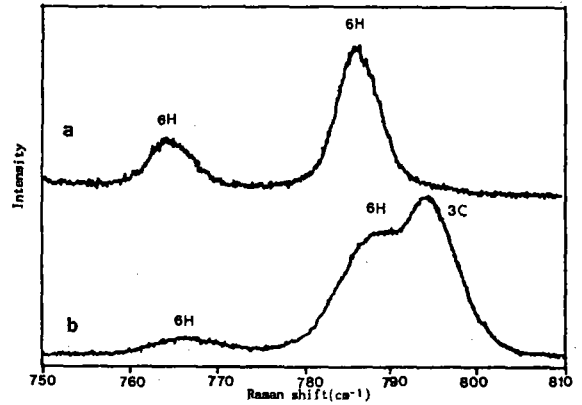


Fig.5. Raman spectra of a) 6H single-crystal SiC and b) polycrystal SiC.

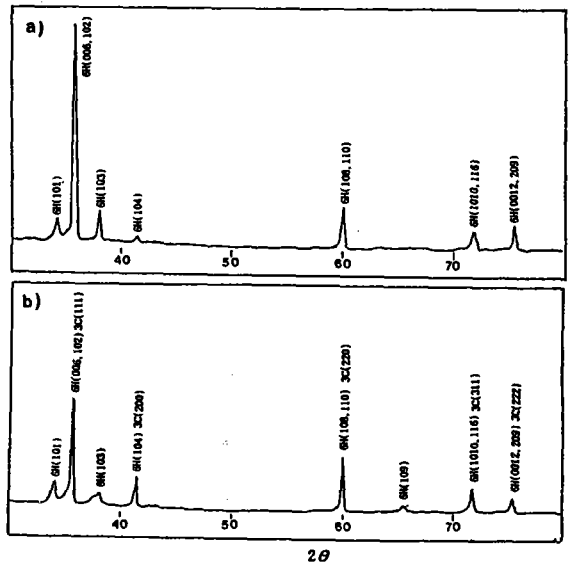


Fig.6. XRD patterns of a) 6H single-crystal SiC and b) polycrystal SiC.

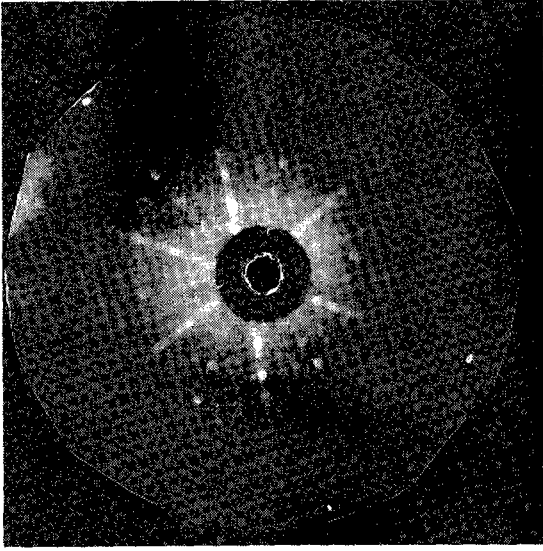


Fig.7. Back-reflection X-ray Laue pattern for grown 6H-SiC single crystal, of which c-axis is parallel to the direction of incident X-ray beam.

다결정층에 의해 억제될 수 있지만 종자정 윗면에서는 다결정층이 성장하게 된다. 이러한 이유로 초기의 감압 속도를 적절히 조절하여 종자정 하단으로부터 분해 속도보다는 빠르나 종자정 위면에서의 단결정 성장에 적합한 성장 속도를 유지시켜야 한다. 그러나 본 실험에서는 초기 성장 후 감온 후 재가열하는 두 단계 가열공정을 채택함으로써 종자정의 분해를 억제하여 6H-SiC 단결정을 성장시킬 수 있었다.

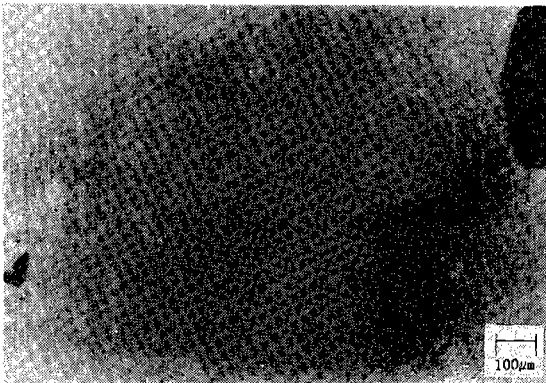


Fig.8. Spiral morphology resulting from spiral growth around a single screw dislocation.

성장된 단결정의 표면은 Fig.8에서와 같이 나선형 성장(spiral growth)을 하고 있다. 이는 전형적인 나선 전위(screw dislocation)에 의한 성장 기구로서, 일반적인 경우 수평성장 속도의 이방성으로 인해서 다각형 형태로 자라지만, 본 실험결과에서는 거의 이론적인 형태의 나선형 성장을 하였다¹⁴⁾.

4. 결 론

일정한 성장 온도하에서 감압 속도에 따른 초기 성장 양상을 살펴 보면, 초기 감압 속도를 빠르게 할 경우는 3C의 다결정층이 성장하고, 반면에 느리게 감압할 경우는 성장 스텝이 잘 형성된 6H의 단결정층이 형성되었다. 그러나 성장 초기에 6H의 단결정층이 성장되는 조건하에서도 2시간 성장 후의 성장 양상을 보면, 종자정 하단으로부터 발생하는 종자정의 연속적인 분해 때문에 종자정과 단결정층이 소멸되고 도가니 바닥으로부터 연속적으로 다결정층이 성장하였다. 그러나 성장 초기에 감압 속도를 조절하여 성장 속도를 감소시키고, 초기 성장 후 냉각의 단계를 거침으로써 종자정의 분해를 억제하여 (001) 방향으로 성장한 6H 단일상의 SiC 단결정을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

1. A. Suzuki, N. Ikeda, N. Nagao, H. Matsunami and T. Tanaka, J. Appl. Phys., 47, 10, 4546-4550(1976)
2. A. Lely, Ber. deut. Keram. Ges. 32, 229 (1955)
3. R. M. Hergenrother, Silicon Carbide as a High Temperature Semiconductor, Eds. J. R. O'Corner and J. Smiltens(Pergamon, Oxford), 1960, P60-66
4. Knippenberg et al., U. S. Patent 3962406
5. Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, Journal of Crystal Growth 52, 146-150(1981)
6. H. J. Kim and R. F. Davis, J. Appl. Phys. 60, (8) 2897(1986)
7. S. Kaneda, Y. Sakamoto, C. Nishino, M,

- Kanaya and S. Hannai, Japan. J. Appl. Phys., 25, 9, 1307-1311(1986)
8. K. Wasa, T. Nagai and S. Hayakawa, Thin Solid Film, 31, 235(1976)
9. D. W. Shin and H. J. Kim, Korea J. Cryst., 1 (1) 19(1990)
10. W. F. Knippenberg, Philips Res. Rept., vol. 18, 161-274(1963)
11. R. G. Behrens and G. H. Rinehart, National Bureau of Standards Special Publication 561, Proceedings of the 10th Materials Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases, September, 18-22(1978)
12. A. Roth, Vacuum Technology, chap. 3, 3rd Ed (1990)
13. Yu. A. Vodakov, E. N. Mokhov, M. G. Ramm and A. D. Roenkov, Kristall. und Technik., 14, 6, 729-740(1979)
14. A. R. Verma and P. Krishina, Polymorphysm and Polytypism in Crystals, chap 7, John Wiley & Sons, Inc. (1966)