

SiC 단결정내의 결함 억제

김화목, 오근호

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

Defects control in the SiC single crystals

Hwa Mok Kim and Keun Ho Auh

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 고품질의 6H-SiC 단결정을 성장하기 위하여 기판, 원료 및 성장에 사용되는 도가니에 대한 고순도 처리공정을 통하여 고순도화하여 결정성장을 시행하였다. 특히, 원료에 대해서는 순화처리전후의 XRD 분석을 행하여 고순도화된 원료의 상태를 확인하였다. 성장된 6H-SiC 단결정의 크기는 직경이 33 mm, 길이가 11 mm이었고, 기판으로의 사용 및 내부결함에 대한 관찰을 위하여 결정을 절단 및 연마하여 직경 33 mm, 두께 0.5 mm인 wafer를 제작하였으며, 광학현미경 및 Raman 분석을 이용하여 순화공정을 통해 제작된 wafer의 내부결함밀도 및 결정성을 측정하였다. 분석결과, micropipe 및 planar defect의 밀도는 각각 100개/cm², 30개/cm²으로 순화처리를 통한 내부결함의 감소로 인해 고품질의 6H-SiC 단결정의 성장이 가능하였다.

Abstract Substrates, SiC raw materials and graphite crucibles were purified for growing the high quality 6H-SiC single crystal ingot. Especially, XRD data of raw materials were analyzed before and after purification. We have grown 6H-SiC single crystal ingot up to 33 mm in diameter and 11 mm in length and SiC wafer for using the substrate and observing the internal defects was about 33 mm in diameter and 0.5 mm in thickness. Utilizing optical microscope and Raman spectroscopy, internal defects density and crystallinity of the SiC wafer obtained by purification processes before crystal growth were measured. As a result, micropipe density and planar defect density were 100/cm² and 30/cm² respectively. Therefore, high quality 6H-SiC single crystal could be grown because internal defects density of 6H-SiC single crystal ingot was decreased by the purification processes before crystal growth.

1. 서 론

최근, 소자화에 적당한 고품질의 SiC 개발 및 SiC 반도체 분야에서 결정에 생기는 결함을 인식하고, 보다 고품질의 재료를 개발하는 것이 중요하게 되었다. 이러한 SiC의 제조방법에는 실리카, 카본 등의 혼합물을 탄소봉으로 통전가열하여 2000℃이상에서 화학반응시켜 만드는 Acheson[1]법과 이러한 방법으로 얻은 결정을 다시 2000℃이상에서 승화시켜, 재결정화하는 Lely법 등이 있다 [2]. 그러나, 이러한 방법들은 큰 면적의 웨이퍼를 제작할 수 없고, 다형(polytype)의 제어가 가능하지 않는 등 많은 문제점들이 발생하게 되어, modified Lely법, 일반적으로 승화법이라고 부르는 성장방법이 착안되게 되었다[3]. 이것은 Acheson법에서 얻어진 결정을 종자기판으로 사용하여 원료 SiC 분말을 2000℃이상으로 가열해서 승화시키고 종자기판위에서 재결정화 시키는 방법이다. 이러한 방법으로 종자기판보다 큰 면적의 고순도 웨이퍼를 얻어내는 것이 가능하게 되어, 현재 6H-SiC, 4H-SiC 웨이퍼는 시판되고 있고, 한층 더 큰 면적으로의 연구가 진행되고 있지만, 아직 면결함(planar defect)과 micropipe 등의 많은 결함들이 존재하고 있어, 소자 제작에 있어서 열화의 원인이 되기 때문에 이러한 결함들을 감소시키고, 보다 고품질의 웨이퍼를 제작할 필요성이 증가하게 되었다.

본 연구에서는 wafer내에 존재하는 내부결함 즉, micropipe와 planar defect의 생성을 억제하기 위하여 결정성장에 사용되는 도가니, 원료 및 기타소모품에 대한 순화처리를 해줌으로써 wafer내에서의 결함의 생성을 억제하여 고품질의 6H-SiC wafer를 제작하는 것을 목적으로 한다.

2. 내부결함 형성모델

2.1. Micropipe 형성모델

Micropipe의 형성모델을 다음과 같이 생각하였다. Fig. 1에 검은 inclusion 주변에서의 step의 성장을 c축방향으로부터 관찰한 그림이고, Fig. 2는 Fig. 1의 각단계에 해당하는 c축에 수직한 방향으로부터 관찰한 그림을 나타내었다. Fig. 1 및 Fig. 2를 이용해서 micropipe의 형성양상을 설명한다. step위에 불순물이 있는 것은 과잉 카본과 실리콘등(앞으로는, 이것들을 inclusion이라 부른다)이 날아오르기 때문이다(a). 그 inclusion 상부의 step이 전진해 온다(b). 그래서 inclusion은 pinning되고 전진해 왔던 step은 inclusion을 감싸 돌며 전진한다(c). inclusion은 pinning되었던 대로, 전진해 왔던 step은 inclusion을 수중에 넣는 형태로 전진한다(d). 여기서, inclusion 상부의 step은 완전하게 inclusion을 수중에 넣게된다(e). inclusion을 수중에 넣은 step은 좌우의 약간의 단계의 어긋남의 차이(나선전위를 동반하는 spiral 성장의 경우)로부터 inclusion을 밀어 올린 형태로 전진하고, inclusion은 상부층으로 밀려 올라간다(f). 나선전위를 동반하는 spiral 성장에서 inclusion을 수중에 넣은

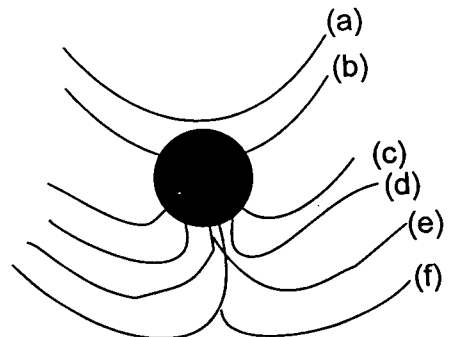


Fig. 1. Formation model of micropipe 1.

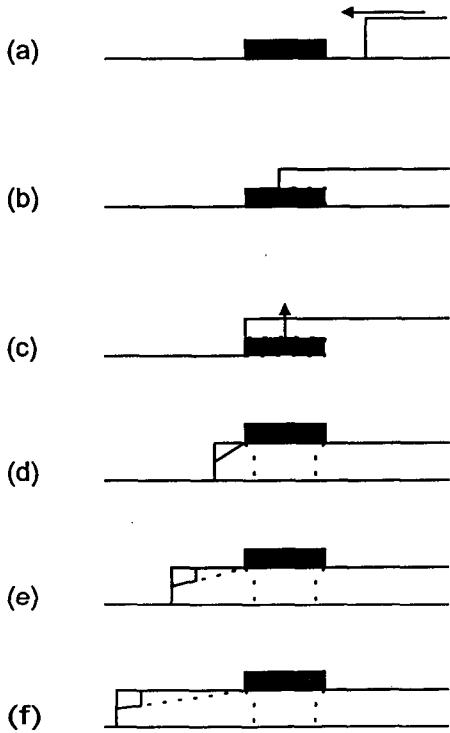


Fig. 2. Formation model of micropipe II.

step이 inclusion 좌우로 단계의 여긋남이 없는 경우에는 Fig. 1(e) 및 Fig. 2(e)의 단계로 감싸 돌아가는 step에 좌우로부터 힘을 받아서 inclusion은 상부층으로 밀려 올라간다. 이와 같이 해서 밀어 올려진 inclusion의 하부에는 빈공간이 생겨난다. 이러한 반복적인 작용에 의해서 micropipe이 형성되었다고 생각된다.

2.2. Planar defect 생성모델

Planar defect의 형성에 대하여 생각해 보자. Fig. 3에 planar defect의 형성모델의 그림을 나타내었다. 그림은 c축에 수직인 방향에서 관찰한 것이다. 점선으로 표시된 것은 planar defect의 하부에 micropipe가 있는 경우이다. Planar defect도 micropipe의 경우

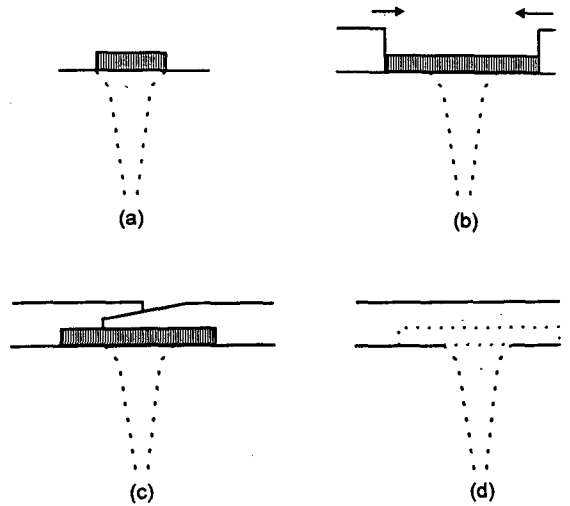


Fig. 3. Formation model of planar defect.

와 같이 inclusion의 pinning이 일어난다(a). pinning된 inclusion의 위치는 빨아들여짐으로 인해 큰 inclusion이 형성된다(b). planar defect의 경우는 여기에서 step이 성장함으로써 inclusion이 성장부위로 올라가는 것이 아니라 상부성장층에 덮힌다(c). 이와 같이 하여 덮혀진 것들이 planar defect로 된다고 생각한다. inclusion이 과잉 Si에 의한 경우에는 성장중에 이 과잉 Si이 빠져 벌크중에 void로써 남게 된다는 것이 보고되었다[4].

3. 실험 방법

3.1. 결정성장

성장에 사용된 기판은 승화법에 의해 얻어진 SiC 벌크 단결정을 (0001)c면으로 절단한 웨이퍼이었다. 이 기판은 승화법으로 성장된 Ingot을 절단해서 웨이퍼형태로 만들었다. 웨이퍼의 두께는 약 1.0 mm정도로 조정하였다. 또한, Ingot 절단부의 윤활 및 고온

의 절단부의 냉각을 위하여 절단중 항상 냉각수를 다이아몬드 blade에 뿌려주었다. 절단한 웨이퍼는 유리 홀더에 electric wax로 부착하여 lapping, polishing, 경면연마의 순으로 나누어 연마하였다. c면 기판에는 (0001)Si면과 (000 $\bar{1}$)C면의 두 가지 종류가 있다. 이 두면은 화학적인 성질이 다르기 때문에 사용하는 종자기판의 면특성은 결정성장의 중요한 파라미터가 된다. 면판정은 실리콘(Si)면과 카본(C)면의 산화속도의 차이를 조사함으로써 알 수 있다. 교토대의 마즈나미[5,6]는 SiC의 산화속도는 Si면과 C면이 크게 다르고, C면이 Si면에 비해서 빠르다고 보고하였다. 이러한 결과를 바탕으로 하여, 공기중에서 1000℃, 10~15시간정도 열산화를 실행하였다. 한쪽면은 산화막(SiO₂막)이 형성되어 간섭색(무지개색)을 볼 수 있었고,

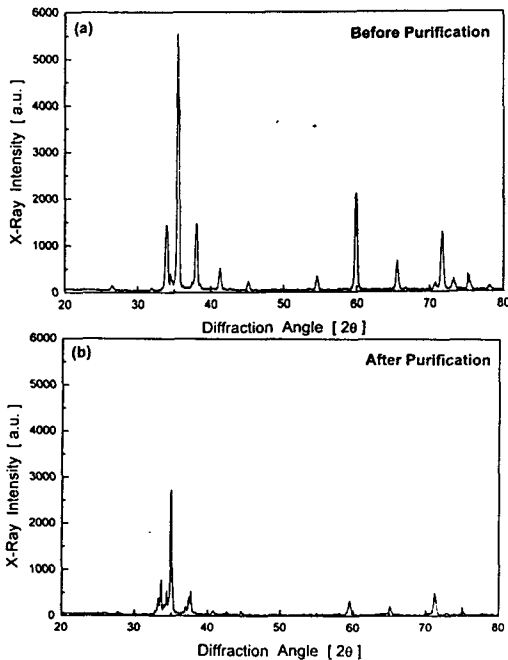


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of a SiC powder. (a) before purification process and (b) after purification process.

다른 한면은 간섭색을 볼 수 없었다. 여기서, 간섭색을 볼 수 있었던 면을 C면으로 판별하였다. 열산화된 기판은 성장전 불산에 담궈 산화막을 제거하고, 그후 4단계 세척, TCE→아세톤→에탄올→D.I. water의 순으로 세척하였다. 이렇게 해서 준비한 기판은 도가니 뚜껑에 장착하여 성장실험을 준비하였다. 또한, 도가니를 baking하는 것은 도가니에 존재하는 불순물과 상온에서 남아있는 도가니의 가스 및 도가니 내벽의 결합등으로 인한 불안정한 카본을 없애기 위함이다. 도

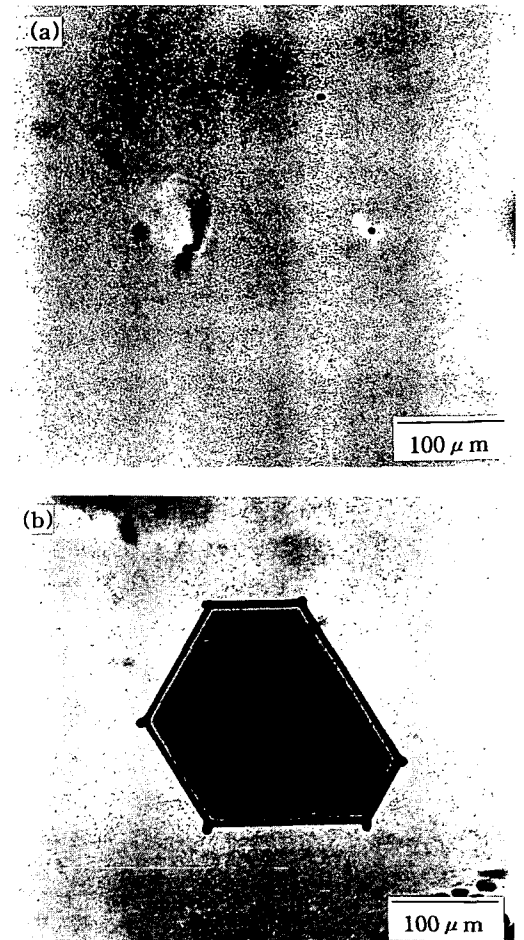


Fig. 5. Internal defects in 6H-SiC wafer obtained by purification process. (a) Micropipes (b) Planar defects.

가니는 독일산 Ringsdorff사제 도가니를 사용하였다. 단열 시킨 도가니만을 반응관 안에 넣고 3회 baking 시켰다. 그후 도가니 밑부분의 온도를 약 2000°C까지 올리고, 반응관 안을 약 10^{-3} torr의 진공상태로 만들었다. 이 상태에서 1시간동안 도가니를 baking 하였다. 또한, 원료의 전처리는 결정성장시킨 SiC 단결정의 순도와 결정성을 향상시키는데 있어서 아주 중요한 요소이다. 원료로 연마재용 SiC 파우더(#100, 평균입경 125 μ m)를 사용한 경우에 원료의 고순도화 과정을 시행하였다. 연마재용 SiC 파우더는 Acheson법에 의해서 얻어진 Acheson ingot을 금속망치로 미세하게 분쇄하여 파우더 상태로 만든 것이다. 이러한 이유로 원료에는 많은 금속불순물이 함유되어 있다고 생각할 수 있다. 순화는 원료중 불순물을 없애는 것을 목적으로 한다. 원료의 전처리를 위하여 진공중에서 열처리한후 전처리전후의 원료에 대한 정보를 얻기 위하여 XRD 분석을 행하였다.

이러한 준비과정을 거친후 성장실험을 진행하여 얻어진 최적의 성장조건으로 6H-SiC 단결정 ingot을 성장하여 성장면 ingot을 diamond cutter로 성장면에 평행하게 1 mm 두께로 절단하였다. 절단된 결정의 표면을 고르게 하기 위해 30 μ m diamond 그대로를 이용하여 단면연마기에서 황삭(lapping)을 한후, diamond paste 30 μ m \rightarrow 5 μ m \rightarrow 3 μ m의 순서로 연마하였다. 최종 연마제인 0.5 μ m diamond paste로 경면연마된 직경 33 mm, 두께 0.5 mm인 6H-SiC 단결정 wafer를 제작할 수 있었다.

3.2. 내부결함관찰

SiC 단결정 웨이퍼의 내부결함 관찰에는

Nomarski 미분간섭현미경(니콘사제, model ME series)을 사용하였다. Nomarski 미분간섭현미경은 위상차가 있는 광파를 사용하는 것으로 물체의 깊은 방향의 요철부분의 한쪽의 경사와 다른 한쪽의 경사부분에서 명암이 반전된다. 이 효과에 의해서 아주 입체적인 관찰이 가능하다. 그러나 오목하고 볼록함이 구별 가능하지 않다는 결점이 있다. 여기에서는 핀트를 상하로 조정하여서 오목함과 볼록함을 판정하였다. 성장시킨 벌크에서 절단한 웨이퍼는 투명도가 좋아서 투과모드에서 관찰함으로써 웨이퍼의 내부의 결함양상을 관찰할 수 있었다. 더욱이, Nomarski 미분간섭현미경에는 현미경용 사진촬영장치(니콘사제, MICRO-FLEX AFX-IIA)를 장착하여 사진촬영을 하는 것이 가능하였다.

3.3. Raman 산란 분광

시료에 여기광에 의한 photon이 입사하면, 시료중의 phonon에 의해 비탄성 산란을 받는다. 이 산란광 중에는 여러 가지 주파수 성분이 포함되어 있다. 이중에서 입사 photon의 에너지 일부만큼의 주파수를 지닌 성분이 라만 산란광이다. SiC는 다형에 따라 c축 방향의 기본 단위포내에 존재하는 SiC 분자의 수가 다르다. 이러한 이유로, 라만 산란을 측정함에 있어서 다형의 주기에 대응하는 반전모드가 관측 가능하다. 이 반전모드는 여러 종류의 SiC 다형에 관하여 측정되고, 라만 peak로부터 다형의 구조를 설정하는 것이 가능하다. 라만 스펙트럼 중에서 700~800 cm^{-1} 의 범위는 최고로 신호가 강하고, 어느 다형에서도 나타나는 TO 모드의 개수 및 위치를 조사하는 것으로 다형의 분류, shift로 인한 격자의 비틀어짐, 반치폭으로부터의 결정성 등으로 그 영역이 나누어진다.

발생확률이 비교적 큰 3C, 4H, 6H, 15R 등의 다형에 관해서는 라만 주파수와 스펙트럼을 알고 있기 때문에 간단한 다형의 판정이 비파괴로 이루어 질 수 있다. 또한, 고주파측에 LO phonon과 플라즈몬(전자의 집단운동)이 결합했던 플라즈몬-LO 모드를 볼 수 있다. 이 결합모드로부터 자유캐리어의 농도, 이동도를 결정할 수 있다[7].

4. 결과 및 고찰

내부결합의 개수가 감소된 고품질의 6H-SiC 단결정을 성장하기 위해 실시한 원료의 전처리과정에서 처리전과 처리후의 원료에 대한 XRD 데이터가 Fig. 4에 나타나 있다. 원료의 전처리공정은 원료를 진공중 1800~2000°C에서 3시간 열처리하는 것을 의미한다. Fig. 4(a)는 열처리전의 원료의 XRD 데이터이고, Fig. 4(b)는 열처리후의 원료의 XRD 데이터이다. 데이터로부터 알 수 있듯이 열처리후 원료의 상태가 열처리전 원료의 상태에 비해서 불순물이 거의 없어진 순수한 SiC 원료가 된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도가니와 흑연 단열재도 고진공(10^5 torr)중 성장온도인 2200°C 이상에서 열처리하여 성

장실험에 사용하였다. 성장전 고순도 처리공정을 통해 성장된 6H-SiC 단결정으로부터 얻어진 웨이퍼 내부에 존재하는 결함들의 양상 및 결함밀도를 확인하기 위하여 광학현미경을 사용하여 관찰하였으며, Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 성장전 초기상태에서 고순도처리가 진행된 후 성장된 SiC 웨이퍼내의 micropipe 양상을 나타낸 것으로써 고순도처리가 되지 않은 상태에서 성장된 SiC 웨이퍼내의 micropipe의 결함밀도(=1000개/cm²)[8]에 비해 현격히 감소한 것을 확인할 수 있었고, micropipe의 밀도는 100개/cm²였다. Fig. 5(b)는 성장전 고순도 처리과정이 진행된 후 성장된 SiC 웨이퍼내의 planar defect의 양상을 나타낸 것으로써 micropipe의 경우와 마찬가지로 고순도 처리가 되지 않은 상태에서 성장된 웨이퍼내의 planar defect density(=100개/cm²)[8]에 비해 현격히 감소한 것을 확인할 수 있었고, 그 밀도는 30개/cm²였다. 고순도 처리과정을 통하여 성장된 SiC 웨이퍼에 대한 결정성을 분석하기 위하여 Raman 산란 분광법을 이용하여 분석하였으며, 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 측정에는 Ar⁺ 이온 레이저의 487.987 nm 휘선을 이용하였다. Raman spectrum의 TO 모드를 관찰한 결과, Raman shift가 각각 964.1, 786.4 그리고 765.4 cm⁻¹로 6H-SiC의 spectrum과 동일함을 확인할 수 있었다. 또한, 786.4 cm⁻¹에서의 반폭치는 3 cm⁻¹로 이전 실험[9]에서의 반폭치인 5.8 cm⁻¹보다 나아진 결과를 얻을 수 있었다. 이상의 결과로 성장전 기관, 원료 및 도가니의 고순도 처리공정을 시행함으로써 고순도 처리공정을 거치지 않고 성장시킨 SiC 단결정 웨이퍼의 상태보다 훨씬 더 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

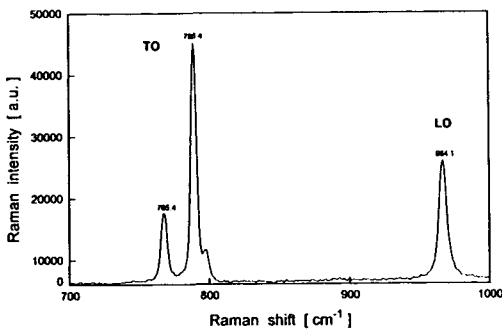


Fig. 6. Raman spectra of the 6H-SiC wafer.

5. 결 론

고품질의 6H-SiC 단결정을 성장하기 위하여 기판, 원료 및 성장에 사용되는 도가니에 대한 순화공정을 통하여 고순도화하여 결정 성장을 시행하였다. 원료에 대한 순화처리전 후의 XRD 분석을 행한 결과, 고순도 처리를 거친 원료가 불순물이 훨씬 감소하였다는 사실을 확인할 수 있었다. 성장전 고순도 처리공정을 거쳐 성장된 6H-SiC 단결정의 크기는 직경이 33 mm, 길이가 11 mm이었고, 기판으로의 사용 및 내부결함에 대한 관찰을 위하여 결정을 절단 및 연마하여 직경 33 mm, 두께 0.5 mm인 wafer를 제작하였으며, 광학현미경 및 Raman 분석을 이용하여 순화공정을 통해 제작된 wafer의 내부결함밀도 및 결정성을 측정하였다. 분석결과, micropipe 및 planar defect의 밀도는 각각 100개/cm², 30개/cm²이었고, Raman 산란 분광법을 이용한 분석에서는 786.4 cm⁻¹에서의 반폭치는 3 cm⁻¹로 이전 실험보다 나아진 결과를 얻을 수 있었다. 따라서, 성장전 고순도 처리공정을 통하여 SiC 웨이퍼의 내부결함이 감소되고 결정성이 향상되어 반도체 소자의 기판재료로 사용가능한 고품질의 wafer의 제작가능성을 가시화할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] A.G. Acheson, Engl. Pat. 17911 (1892).
- [2] J.A. Lely, Bar. Deut. Keram. Ges. 32 (1955) 229.
- [3] Yu.M. Tairov and V.F. Tsvetkov, J. Crystal Growth 52 (1981) 146.
- [4] Yu.M. Tairov and V.F. Tsvetkov, J. Crystal Growth 43 (1981) 209.
- [5] 鈴木 彰, 松波弘之, 田中哲朗, 電子通信學會 SSD78-97 (1978) 47.
- [6] 鈴木 彰, 松波弘之, 電子通信學會 SSD81-64 (1981) 71.
- [7] H. Yugami, S. Nakashima, A. Mitsuishi, A. Uemoto, M. Shigeta, K. Furukawa, A. Suzuki and S. Nakajima : J. Appl. Phys. 61 (1987) 354.
- [8] 김화목, 강승민, 주 경, 심광보, 오근호, 한국결정성장학회지 7 (1997) 191.
- [9] 김화목, 강승민, 주 경, 오근호, Proc. The 12th KACG Tech. Meeting and The 4th Korea-Japan EMG (1997) 261.