

## The study on the formation of growth steps in the sublimation growth of SiC single crystals

Seung-Min Kang

Department of Materials Science and Engineering, Institute Advanced Materials, Hanyang University, Seosan 356-820, Korea

(Received December 5, 2000)

**Abstract** SiC single crystals were grown in the various condition of growth pressure and temperature in the sublimation growth. We observed the growth step morphology and the shapes on the surface of as-grown crystals using an optical microscope, and characterized the co-relations among the growth parameters by adapting the Burton, Carbera and Frank theory (BCF theory) for nucleation and crystal growth.

### 승화법에 의한 SiC 단결정 성장에서 성장 step의 형성에 관한 연구

강승민

한서대학교 재료공학과 신소재연구소, 서산, 356-820

(2000년 12월 5일 접수)

**요 약** 승화법에 의하여, 여러 조건의 성장압력과 성장온도에서 SiC 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정을 광학현미경으로 관찰하여 성장 step의 형태와 양상을 관찰하였으며, 성장 step의 morphology와 결정 성장 인자와의 상호 연관성에 대하여, 핵 생성과 결정 성장에 관한 BCF 이론을 적용시켜 고찰하였다.

#### 1. 서 론

SiC 단결정은 성장시 나선형의 성장 step이 관찰된다고 보고되어 있다[1]. 이러한 나선형 성장 특성에 의하여 SiC 결정에서 형성되는 결함은 나선형 결함(screw dislocation)이 주로 형성되어 진다. 이로 인하여 성장 계면에서 불순물의 혼입 또는 vacancy의 형성에 의하여 완전한 결정 성장의 결함에 참여하지 않는 부분에서는 계속적으로 결정성장이 이루어지지 않고 이 부분에서는 micro-pipe가 생성될 수 있는 중요한 원인으로 되고 있다[2, 3].

성장 step은 결정이 성장하는 특성을 그대로 반영하는 특성 인자의 하나로서, 불순물의 층이 하나의 전기적인 층을 형성하여 서로 반대되는 층을 주기적으로 반복하여 형성하기도 하며, 국부적인 온도 구배의 변화 또는 성장 속도의 변화에 의하여 형성되기도 한다. 또한 성장 step은 성장 계면에 형성된 등온선 형태로서, 결정 성장계에 있어서 외부에서 설정된 온도구배의 형상을 반영하여 결정 성장시 성장계면의 양상을 확인할 수 있으며, 이를 통하여 성장된 결정이 겪는 온도이력과 계면의 형상에 따른 국부적인 결함 생성의 요인도 알아낼 수 있는 정보를 제공한다.

따라서, 본 연구에서는 성장온도 및 압력의 성장조건에 따른 성장 step의 존재와 형성 원인에 대하여 고찰함으로써 결함의 생성과 상호 연관성을 확인할 수 있을 뿐 아니라, 양질의 SiC 단결정을 성장할 수 있는 최적의 성장 조건을 구할 수 있을 것으로 사료되며, 성장된 결정에 대하여, 성장 속도 인자와 형성된 성장 step의 양상과의 관련성을 BCF 이론을 적용하여 고찰하여 보았다.

#### 2. 실험 방법

RF 유도 가열에 의한 승화법을 이용하여 종자 결정의 성장온도가 2000°C와 2100°C일 때, 성장압력을 400~500 torr와 500~600 torr의 조건에서 성장 속도의 변화 및 성장 양상을 관찰하였다. 성장속도는 최저 0.1 mm/hr에서 최대 1.2 mm/hr로 뒀을 성장된 결정의 길이와 성장 시간으로 계산하여 얻어낼 수 있었다[4, 5]. Fig. 1에 승화법에 의한 결정 성장 장치의 모식도를 보였다.

Acheson 공법에 의해서 성장된 결정을 seed로 사용하였다. Seed로 사용한 결정의 (0001)면에서는 성장 step의

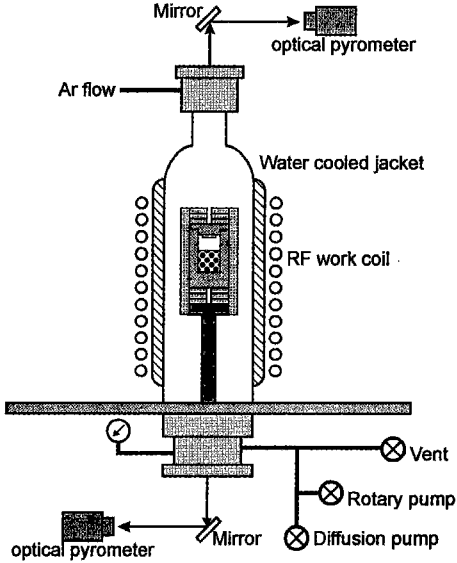


Fig. 1. Schematic diagram of sublimation process facility for SiC single crystal growth.



Fig. 2. Growth steps in the Acheson seed crystals proceeds to the crystal end having similar ledge spacing.

양상이 파도형으로 넓게 나타나고 있었으며, 이를 Fig. 2에 나타내어 보았다.

성장된 결정에 대하여 성장 step의 양상을 광학현미경을 통하여 관찰하였으며, 이를 이론적으로 고찰하여 보았다. 또한 웨이퍼로 제조한 시편에 대하여 투과광을 이용한 관찰에 의해서도 성장 step을 관찰할 수 있었으며, 성장 속도가 빠를 때와 느릴 때의 성장 step의 형상을 관찰할 수 있었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 이론적 고찰

SiC 단결정 성장과 같이 spiral growth가 지배적으로

성장의 거동을 일으키는 성장에서는 나선형 전위의 형성에 의한 ledge의 형성이 연속적으로 원자나 분자들을 trap하면서 성장하게 되어, 성장 계면 또는 표면에서의 핵생성이 형성되지 않아도 결정의 성장이 일어난다. 나선 전위로부터 생겨나는 연속적인 ledge의 간격( $y_0$ )을 다음과 같다고 하면,

$$y_0 = 4\pi r_c \quad (1)$$

과 같이 되며, 여기에 전위의 elastic strain energy ( $\gamma$ )를 도입하면 eq. (1)은 과포화도  $S$ 에 관한 식으로 표현될 수 있다. 핵생성은 일어나지 않으나 trap된 원자 또는 분자들은 핵의 성장 거동을 나타내므로, 핵의 성장이 최대될 때의 임계 핵의 크기( $r_c$ )와 ledge의 성장과는 유사한 거동을 보이므로, eq. (2)를 eq. (1)에 대입하면,

$$r_c = -\frac{\gamma}{\Delta G_v} = -\frac{\gamma\Omega}{kT \ln S} \quad (2)$$

eq. (3)을 얻을 수 있으며, ledge의 간격은 과포화도와 온도의 함수로 된다. 여기에서  $\Omega$ 는 분자 부피이다.

$$y_0 = 19r_c = 19\gamma\Omega/(kT \ln S) \quad (3)$$

한편, BCF 이론에 의한 표면 확산에 의하여 linear step의 성장 속도는 eq. (4)와 같이 표현되어진다.

$$v_{\infty} = (\Omega/k\lambda_s)2D_s c_0 \sigma \beta \Lambda \tanh(y_0/2\lambda_s) \quad (4)$$

여기에서,  $\beta$ 는 직선형 step에 대한 지연 factor,  $\lambda_s$ 는 내부확산 거리,  $\Lambda$ 는 kink의 지연 factor,  $D_s$ 는 표면에서의 용질의 확산 계수,  $\sigma(=S-1)$ 는 상대 과포화도를 나타낸다. 성장면에 대하여 수직 방향의 성장 속도( $R$ )는

$$\begin{aligned} R &= v_{\infty} h / y_0 = (2D_s c_0 k T \sigma^2 \beta \Lambda / 19\lambda_s \gamma) \tanh(19\gamma\Omega/2kT\lambda_s \sigma) \\ &= (\Omega\lambda_s \beta \Lambda c_0 \sigma^2 / \lambda_s^2 \sigma_1) \tanh(\sigma_1/\sigma) \\ &= [\Omega v \beta \Lambda c_0 \sigma^2 \exp(-\Delta G_{des}/kT) / \sigma_1] \tanh(\sigma_1/\sigma) \\ &= C(\sigma^2/\sigma_1) \tanh(\sigma_1/\sigma) \end{aligned} \quad (5)$$

로 되며, 여기에서,  $\sigma_1$ 는 과포화도를 나타내며,  $C$ 는 특정 상수 값을 갖는데, 2차원 핵생성에서는 65의 값을 갖는다.

$$\sigma_1 = 19\gamma\Omega/2kT\lambda_s \quad (6)$$

$$C = \Omega v \beta \Lambda c_0 \exp(-\Delta G_{des}/kT) \quad (7)$$

Eq. (7)에서 해리의 활성화 에너지( $\Delta G_{des}$ )와 frequency factor( $v$ )의 함수로서,  $D_s$ 와  $\lambda_s^2$ 과는 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$D_s/\lambda_s^2 = v \exp(-\Delta G_{des}/kT) \quad (7)$$

따라서,  $\sigma \gg \sigma_1$  때에는  $R = C\sigma$ 의 관계가 되어 선형 의존도를 나타내며,  $\sigma \ll \sigma_1$  때에는  $R = C\sigma^2/\sigma_1$ 의 관계가

되어 포물선형 의존도를 보이게 됨을 나타낸다. 즉, Burton, Cabrera and Frank(BCF) 이론에서는 과포화도가 낮을 때에는 나선형의 성장 step을 형성하며 성장되는 거동을 보이지만, 반대로 과포화도가 높아지면 나선형의 거동에서 선형의 성장 거동을 보이며 성장하게 된다[6, 7].

또한, 나선형 성장(spiral growth)에서는 형성된 하나의 ledge가 singular plane에서 형성된 나선 전위에 의하여 비교적 낮은 과포화도 상태 하에서라도 연속적인 ledge를 형성하며 나선형으로 성장한다. 따라서 나선형 성장에 있어서는 표면에서의 핵생성이 없이도 결정이 성장될 수 있는 것이다. 이에 대하여, BCF 이론은 평균 이동 거리와 ledge의 간격에 대하여 아래의 eq. (8)과 같은 관계식을 제안하였다.

$$v = \sqrt{2} \cdot X \cdot \frac{P}{P_e} \cdot v \cdot e^{-\frac{\Delta H_{des}^*}{kT}} \cdot \tanh\left(\frac{\lambda}{\sqrt{2}X}\right) \quad (8)$$

Eq. (8)은 ledge의 속도가 ledge의 간격의 함수로 표현된다는 것인데, X는 mean free path, P/P<sub>e</sub>는 과포화도, v는 frequency factor, -ΔH<sub>des</sub><sup>\*</sup>는 재증발 에너지, λ는 ledge의 간격을 나타낸다.

이 관계식에 의해서 SiC의 결정성장 특성인 나선형 성장을 설명하기 위해 Fig. 3에 mean free path, X와 ledge의 간격에 따른 표면에서의 확산에 대하여 모식적으로 설명하였다. 결정이 성장될 때 형성되는 ledge의 속도는 처음에는 ledge의 간격에 의존하며, ledge의 속도가 최대로 될 때의 간격이 형성되는데, eq. (8)에 의해서 ledge의 간격이 mean free path 보다 2배로 되었을 때 형성된다(Fig. 3의 (b)). ledge의 간격이 작을 때에는 분자들의 trap 영역이 서로 겹치게됨으로서 trap되는 성장 계면부가 줄어든다(Fig. 3(a)). 반대로 ledge 간격이 클 때에는 trap 영역에서는 분자들이 더 이상 trap되지 않고, 표면에 흡착되는

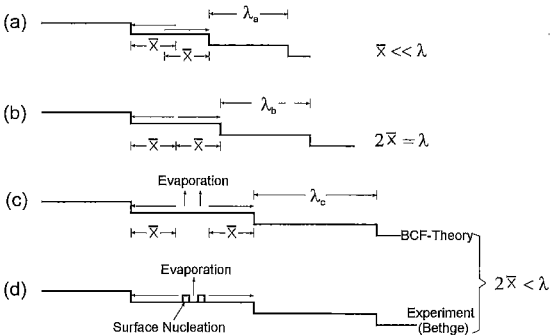


Fig. 3. Schematic illustration of the surface diffusion near the ledges at various values of the ledge spacing and constant mean free path X. the figure shows ledge profiles of a hypothetical crystal surface.

분자들은 재증발하게 되기도 한다(Fig. 3(c)). 그러나, Fig. 3(d)에서와 같이 모든 흡착된 분자들이 재증발하지 않고, trap 영역과 ledge에 남아서 표면에서의 핵생성을 야기하는 경우도 있게 되는데, 이는 기상의 과포화도가 흡착된 분자들의 과포화도와 같게되는 경우에 한하며, 표면에서의 과포화도가 증가하게 되면, ledge의 속도가 증가하게 되어, 재증발이 일어나 Fig. 3(c)와 같게 된다.

3.2. 실험 결과 및 고찰

승화법에 의하여 SiC 단결정을 성장하였다. seed 결정으로는 Acheson법으로 성장된 육각형의 모양으로 (0001)면의 basal plane을 성장 면이 되도록 하였다. 실험에서 성장온도가 높을수록, 성장압력이 낮을수록 성장속도가 빨라짐을 알 수 있었다. Table 1에 성장실험 조건과 성장 결과에 따른 성장 속도를 나타내었다. 성장 도가니 내에서 중심부와 가장자리의 온도구배에 의하여 중앙이 볼록한 형태의 결정이 성장되었다. Fig. 4에 성장된 SiC 단결정을 보였다. 성장 속도 조건은 성장온도 2000°C에서 성장 속도 0.3~0.5 mm/hr로 성장된 것이다.

Fig. 4에 보인 결정의 표면을 관찰한 성장 step을 Fig.

Table 1  
The variation of growth rate depends on the growth conditions (mm/hr)

Pressure (torr)	400~500	500~600
Growth temp. (°C)		
2000(at the seed side)	0.3~0.5	0.1~0.2
2100(at the seed side)	0.7~1.2	0.5~0.7

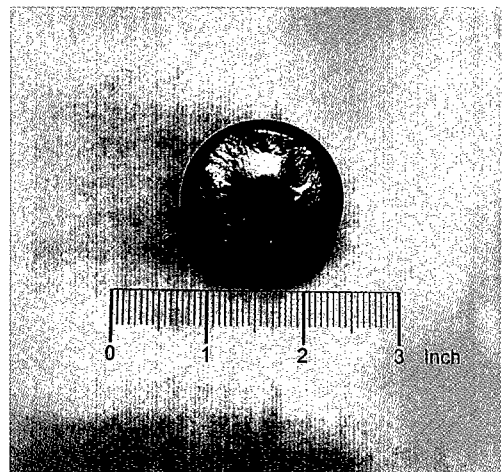


Fig. 4. SiC boule was grown on the graphite crucible lid from the sublimed vapour phase.

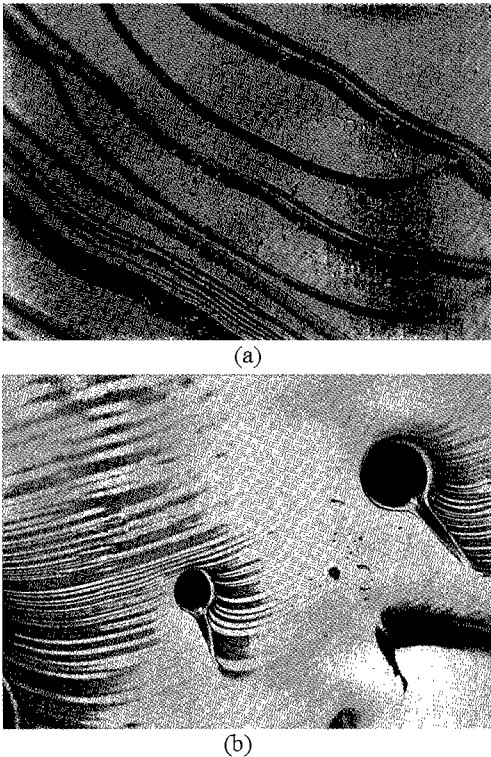


Fig. 5. Growth steps were observed by optical microscope on the surface of the as-grown boule (a) in the central region and (b) in the peripheral region.

5에 보였다. Fig. 5(a)는 micropipe가 형성되어 있지 않은 부분으로 성장 step이 안정적으로 형성되어진 양상을 보인다. 이는 Fig. 3(b)에서와 같이 성장속도의 수직성분과 ledge의 전파속도가 평행상태에 있음을 알 수 있었다. 성장 step의 간격이 넓은 쪽이 성장 결정의 중앙부로서, 나선형의 step이 서로 연결되면서 직선형으로 형성이 되었지만, 전체적으로는 원형의 step을 형성하였다. Fig. 5(b)는 가장자리 부근을 관찰한 것으로, 불순물의 혼입에 의해 형성된 micropipe의 부근에서는 step의 진행이 이루어지지 않고 불연속적으로 형성되어 있다. Fig. 5(a)의 step 간격보다 조밀하게 형성되어 있으며, 이는 결정이 성장될 때, 결정의 가장자리 부근에서 형성된 성장 계면에서의 온도구배가 중앙부보다 커서 성장면에 수직인 방향으로의 성장속도가 횡방향의 step의 전파속도보다 크기 때문에 형성된 것임을 알 수 있었다.

또한, Fig. 6(a)에 seed로 사용한 결정에 대하여 (0001)면을 관찰한 step의 양상을 보인 것으로 Acheson법으로 성장한 것이며, seed를 사용하지 않고 형성된 단결정이다. 로의 벽에 다발적으로 형성된 핵으로부터 성장되어 온 step의 결정 배향이 같기 때문에, 하나의 커다란 step으로

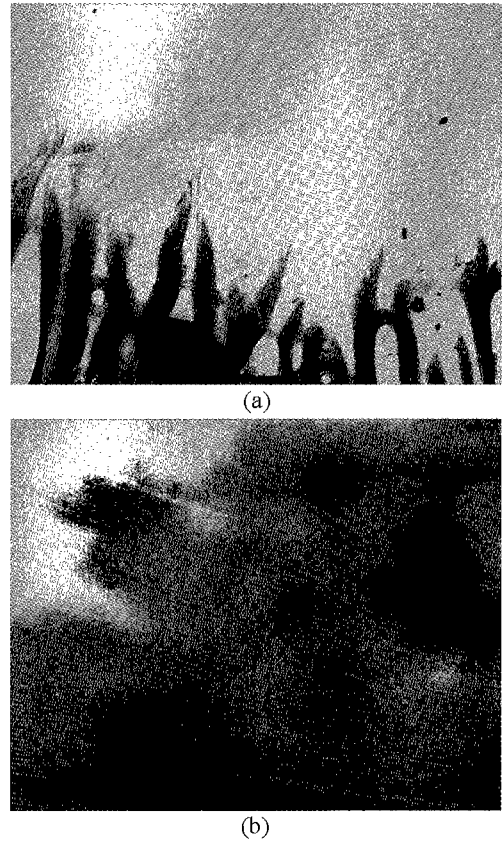
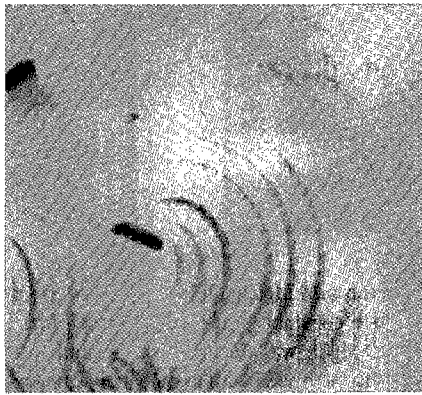


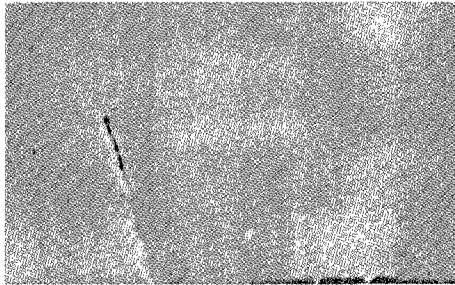
Fig. 6. Growth steps (a) on the seed crystal and (b) on the crystal surface in the growth condition of growth pressure of 500~600 torr and growth temperature at the seed side of 2000°C.

연결되면서 성장한 것을 알 수 있다. 또한 step의 간격이 균일하게 형성되어 있음을 알 수 있는데, 이는 성장 계면에서의 기상의 과포화도가 균일함을 나타내며, 또한 (0001)면을 기저면으로 하여 2차원적으로 넓게 퍼지는 성장 양상을 알 수 있었다. 이에 대하여 Fig. 6(b)는 성장 결정의 표면부를 slice하고, 단면 연마하여 표면에 대하여 투과광으로 관찰한 사진을 보인 것이다. 가늘고 희게 나타난 완만한 선이 성장 step으로 step의 높이가 다소 크게 형성된 step이 관찰된 것으로, 균일하게 형성된 step의 양상임을 알 수 있었으며, 성장압력은 500~600 torr, 성장온도는 2000°C의 조건에서 성장된 결정으로 결정의 성장 속도가 느리게 이루어진 경우에 형성된 것이었다.

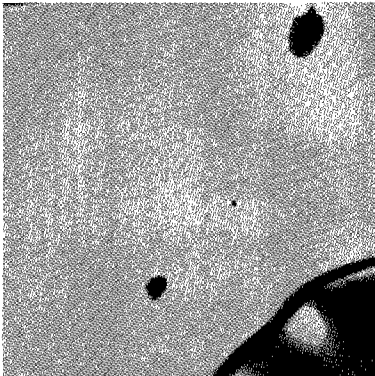
또한, 나선형 성장 step을 형성하고 있는 중심에는 micropipe이 관찰되었다. Fig. 7의 (a)에 micropipe를 중심으로 하여 형성된 전형적인 나선형 전위와 이로 인하여 형성된 성장 step의 양상을 보였다. Fig. 7(a)와 (b)는 과포화도가 낮을 때 형성되는 전형적인 나선형 전위에 의해 형



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Typical growth spiral steps (a) and (b). In (c), the micropipe is formed at the start point of the spiral growth steps and is related to the screw dislocation.

성된 나선형 성장 step으로 성장 step의 출발점에 micropipe이 형성되어 있음을 알 수 있다. 한편, Fig. 7(c)에서와 같이 성장시 형성된 micropipe를 중심으로 나선형의 step이 형성되어 있는 것으로 보아 micropipe의 형성 근원은 나선형 성장을 일으키는 나선형 전위와 관계가 있다고 사료된다.

3. 1절에서 논한 것과 같이 나선형 전위의 형성으로 인한 나선형 성장에서는 표면에서의 핵생성이 없이 ledge의 성장 및 연결로서 결정 성장이 이루어지는데, BCF 이론에

의하여, 과포화도가 낮을 때, 형성되어진 곡률이 작은 나선형 성장 step이라고 사료된다. 나선형 성장에 있어서 성장 step은 성장 계면에서의 원자들의 확산에 의하여 이루어지는데, 이 때 형성되는 나선형 ledge의 곡률은 Gibbs-Thomson의 관계식, eq. (9)에 의하여 결정되는데, 과포화상태에서 평형을 이루고 있는 기상의 Si, Si<sub>2</sub>C, SiC<sub>2</sub>, C, SiC 등의 성분들의 과포화도에 기인하게 된다.

$$r_c = -\gamma/\Delta G_v = -\gamma\Omega/kT\ln S \quad (9)$$

또한 Fig. 3(d)에서의와 같이 핵생성과 재증발이 일어나면서 함께 불순물의 혼입은 나선형 전위의 근원으로 작용하게 되어 나선형 전위가 형성된다고 사료된다.

#### 4. 결 론

승화법(modified Lely법)을 이용하여 직경 1인치의 SiC 단결정을 성장하였으며, 성장된 결정의 표면을 관찰하여 성장 step의 양상을 관찰하였다. 기상에서의 과포화도가 낮을 때 형성되는 나선형 step은 중심에 micropipe와 같은 결함을 형성하며, 균일한 크기의 ledge 간격을 유지하면서 나선형 성장 step을 형성하였다. 또한, 안정된 성장 step이 형성되어 있는 부분은 성장 결정의 중심부였고, 또한 micropipe의 개수도 작았다. 이로부터 성장 결정의 가장자리 부근에는 중심부보다 큰 온도구배가 형성되었음을 알 수 있었으며, 이로 인하여 성장면에 수직방향의 성장속도 성분이 횡방향의 성장 step의 전파 속도보다 빠르게 되어 조밀한 성장 step을 형성하였음을 알 수 있었다. 또한, 불순물의 혼입 및 성장 step을 형성하는 ledge가 제공하는 격자의 site에 trap되는 불순물의 혼입도가 커짐으로 인하여 micropipe의 수도 많이 관찰되고 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] I. Sunagawa, Morphology of Crystals, I. Sunagawa, Ed. (Terra Scientific, Tokyo, 1987) p. 321.
- [2] I.N. Frantsevich and V.A. Kravets, Silicon Carbide (Consultants Bureau, New York, 1970), p. 13
- [3] H. Matsunami, S. Nishino, M. Okada and T. Tanaka, J. of Crystal Growth 31 (1975) 72.
- [4] 강승민, 오근호, 한국결정성장학회지 5 (1995) 44.
- [5] 강승민, 오근호, 한국결정성장학회지 5 (1995) 50.
- [6] K. Sangwal, Etching of Crystals, vol. 15 (Elsevier, New York, 1987) 87.
- [7] C.H.L. Goodman, Crystal Growth, C.H.L. Goodman, Ed., vol. 1, (Plenum, New York, 1974), p. 122