

논문 19-7-13

도가니 구조 변경을 통한 6H-SiC 단결정의 직경 확장에 관한 연구

Diameter Expansion of 6H-SiC Single Crystals by the Modification of Crucible Structure Design

김정규<sup>1</sup>, 견명옥<sup>1</sup>, 서정두<sup>2</sup>, 안준호<sup>2</sup>, 김정곤<sup>2</sup>, 구갑렬<sup>3</sup>, 이원재<sup>1,a</sup>, 김일수<sup>1</sup>, 신병철<sup>1</sup>  
(Jung-Gyu Kim<sup>1</sup>, Myung-Ok Kyun<sup>1</sup>, Jung-Doo Seo<sup>2</sup>, Joon-Ho An<sup>2</sup>, Jung-Gon Kim<sup>2</sup>, Kap-Ryeol Ku<sup>3</sup>,  
Won-Jae Lee<sup>1,a</sup>, Il-Soo Kim<sup>1</sup>, and Byoung-Chul Shin<sup>1</sup>)

Abstract

A sublimation method using the SiC seed crystal and SiC powder as the source material is commonly adopted to grow SiC bulk single crystal. However, it has proved to be difficult to achieve the high quality crystal and the process reliability because SiC single crystal should be grown at very high temperature in closed system. In this study, SiC crystal boules were prepared with different angles in trapezoid-shaped graphite seed holders using sublimation physical vapor transport technique (PVT) and then their crystal quality was systematically investigated. The temperature distribution in the growth system and the crystal shape were varied with angles in trapezoid-shaped graphite seed holders, which was successfully simulated using "Virtual Reactor". The SiC polytype proved to be the n-type 6H-SiC from the typical absorption spectrum of SiC crystal. The micropipe densities of SiC wafers in this study were measured to be < 100 /cm<sup>2</sup>. Consequently, SiC single crystal with large diameter was successfully achieved with changing angle in trapezoid-shaped graphite seed holders.

Key Words : SiC, Sublimation, MPD(Micropipe density), Graphite crucible, SiC diameter expansion

1. 서론

실리콘 카바이드는 1892년 Acheson에 의해 합성법이 고안된 이래 현재까지 연마재 및 기타 ceramic 제품의 원료로 사용되고 있다. 이후 1905년에 Moissan에 의해 자연 상태로 존재하는 암석이 발견되어 Moissanite로 불리기도 한 실리콘 카바이드는 1955년 Lely에 의해 고순도의 합성법이 발표된 이후 반도체로서 주목받기 시작했지만, 그 크기가 너무 작아 산업적 이용이 제한되었다. 1978년 러시아의 Dr. Y. Tairov에 의해 제안된 seeded

sublimation method(modified Lely 법)로 기판 형태의 단결정을 얻은 이후[1] 1990년대 미국의 Cree 社를 시작으로 현재 여러 회사들이 실리콘 카바이드 단결정 기판을 상용화하여 판매하고 있다. 최근 실리콘 카바이드는 결정 성장 기술의 발달로 인하여, HB-Blue/White LED를 비롯하여 high-temperature device, high power device 등의 기판 재료로 응용성이 높아지고 있으나[2] 그 동안 문제점으로 지적되어온 MPD (micropipe density) 감소 및 직경 확대가 절실한 실정이다.

현재 실리콘 카바이드 단결정을 성장시키는 방법으로 seed crystal을 사용하여 실리콘 카바이드 분말을 원료로 사용하는 승화법 (sublimation method)이 널리 이용되고 있다. 이 방법은 단결정 잉곳의 성장률이 다른 방법에 비해 상대적으로 높으며, 도가니와 단결재 구조에 의해 다양한 결과의 잉곳을 얻을 수 있는 유연한 방법이다. 본 연구에서는 도가니의 구조를 변경하여 실리콘 카바이드

1. 동의대학교 전자세라믹스센터 (부산시 부산진구 엄광로 995)  
2. 동의대학교 신소재공학과  
3. Crysband(Home Page : www.crysband.com)  
a. Corresponding Author : leewj@deu.ac.kr  
접수일자 : 2006. 5. 11  
1차 심사 : 2006. 5. 18  
심사완료 : 2006. 5. 30

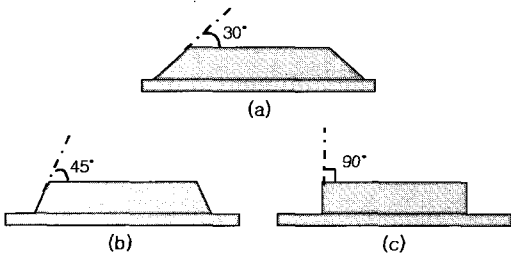


그림 1. 다양한 각도로 구성되어 있는 trapezoid 형상의 seed holder.

(a) = 30°, (b) = 45°, (c) = 90°

Fig. 1. The seed holder in trapezoid shape with different angles.

(a) = 30°, (b) = 45°, (c) = 90°

잉곳의 직경 확장과 고품질의 결정을 얻기 위한 실험을 실시하였다.

## 2. 실험

우선 시뮬레이션 기법을 이용하여 최적 성장 조건을 확보하였다. 사용 프로그램명은 Sublimation Bulk Crystal Growth Simulator Virtual Reactor 4.9 (Semiconductor Technology Research, Inc.)이다. Boundary condition은 도가니 내벽/gas interface를 HetChem\_SiC, Carbon(Surface type)으로 하였고, powder/gas interface는 Noncrystallitic이다. Seed crystal/gas interface는 HetChem\_SiC, SiC(Surface type)으로 하여 실시하였고 Fitting은 off로 했다. 여기에서는 seed crystal을 30°, 45°, 90°로 가공된 trapezoid 형상의 graphite seed holder에 부착하여 도가니에 장착하고(그림 1), guide tube를 사용하여 실리콘 카바이드 분말에서 승화된 source gas가 seed crystal쪽으로 집속되도록 하였다(그림 2). 성장 시간은 30시간으로 하였고, 성장 압력은 30~60 mbar 그리고 성장 온도는 상부 도가니 2100~2300 °C, 하부 2200~2400 °C로 적용하여 시뮬레이션을 진행하였고, 그 결과가 그림 3에 나타나있다.

그림 3의 (a)는 seed crystal part의 온도 편차( $\Delta T$ )가 2.96 °C이고 internal gas part의 온도 편차가 13.96 °C이며, 잉곳은 concave한 형상으로 성장되었다. (b)는 seed crystal part의 온도 편차( $\Delta T$ )가 7.91 °C이고 internal gas part의 온도 편차가 15.39 °C이며, ingot은 flat한 형상으로 성장되었다. 또한

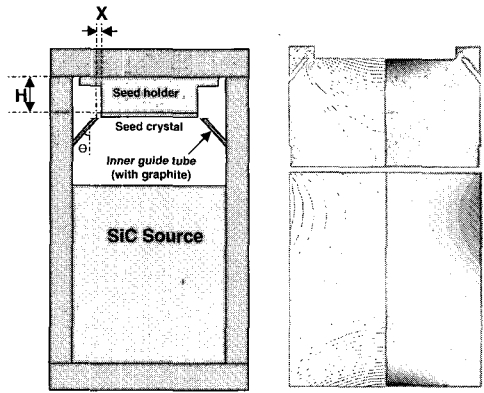


그림 2. 실리콘 카바이드 성장에 사용하는 전형적인 도가니 구조와 시뮬레이션을 통하여 얻은 온도분포.

Fig. 2. Typical crucible design for SiC growth and temperature pattern resulted from simulation.

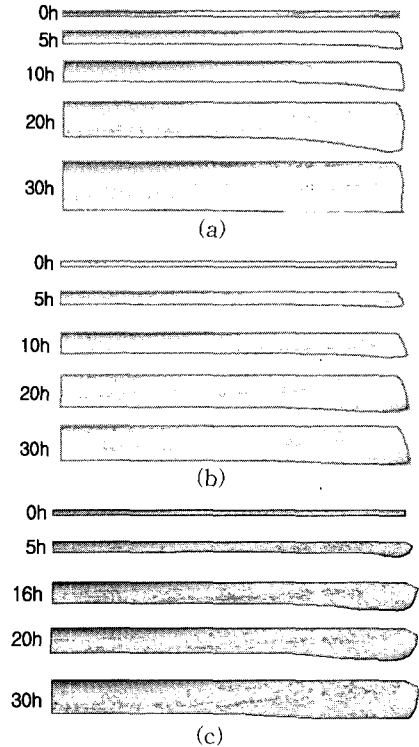


그림 3. 다양한 각도로 구성되어 있는 trapezoid 형상의 seed holder에 대한 시뮬레이션 결과.

Fig. 3. Simulation results with different angles in trapezoid shape of seed holder.

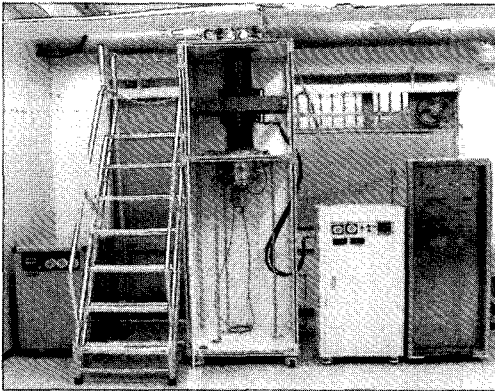


그림 4. 실리콘 카바이드 성장용 수직로.  
 Fig. 4. A vertical furnace for the silicon carbide growth.

(c)는 seed crystal part의 온도 편차( $\Delta T$ )가 2.02  $^{\circ}C$ 이고 internal gas part의 온도 편차가 9.98  $^{\circ}C$ 로 가장 안정한 thermal profile을 보이고 있지만 성장 후반부로 갈수록 가장자리가 둥근 형상을 보이면서 다결정이 도가니 내벽에서 혼입될 수 있는 공간을 제공하고 있다. Graphite holder의 각도가 증가할수록 잉곳은 concave한 형상에서 flat한 형상으로 변화했다. 하지만 각도가 일정 이상( $\geq 90^{\circ}$ ) 증가하게 되면 다시 concave한 형상이 된다는 것을 알 수 있었다. 상기 결과에서 graphite seed holder 각도에 따라 온도 편차의 차이가 발생하고, 이와 함께 guide tube와 상호 작용을 하여 잉곳의 양상변화가 일어났다.

이에 본 연구에서는 시뮬레이션 해석 결과로 얻어진 최적 조건을 바탕으로 수직 구조의 승화성장로에서 6H-SiC(0001) 기판(Crysband社)을 seed crystal로 사용하여, 단결정 잉곳을 성장시켰다. 본 실험에서 사용한 승화성장로의 구조는 그림 4에 나타냈으며, seed crystal은 30 $^{\circ}$ , 45 $^{\circ}$ , 90 $^{\circ}$ 로 가공된 graphite holder에 부착하여 도가니 상부에 장착하였다. 원료 분말은 순도 99.98%의 실리콘 카바이드 분말로서 6H, 4H, 3C, 15R의 결정 다형이 혼재된 것으로 입자 사이즈는 9~250  $\mu m$ 이다.

단결정 성장 공정은 그림 5와 같고 공정 조건은 시뮬레이션을 통해 얻어진 성장 압력 30~60 mbar 그리고 상부 도가니 온도 2100~2300  $^{\circ}C$ , 하부 2200~2400  $^{\circ}C$ 로 적용하였다. 하지만 성장 시간은 50시간으로 변경하여 웨이퍼 획득 수율이 높은 단결정 잉곳이 성장되도록 하였다. 그리고 성장 전

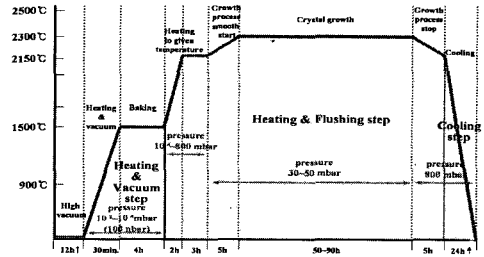


그림 5. 실리콘 카바이드 단결정의 공정 조건.  
 Fig. 5. The process condition for SiC single crystal growth.

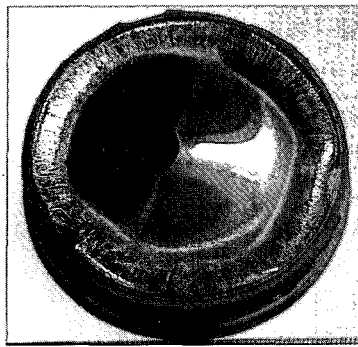
1500  $^{\circ}C$ 에서 baking 공정을 실시하여 실리콘 카바이드 분말 및 도가니, 단열재 등에 포함되어 있던 불순물을 제거한 후 성장을 실시하였다.

온도 측정은 단열재 내부에 hole을 뚫은 후 pyrometer를 수직로 상·하부에 장착하여 측정하였고, 99.999%의 Ar gas 분위기를 조성하여 단결정 잉곳을 얻었다. 성장된 단결정 잉곳은 diamond wire saw를 이용하여 slicing하였고, diamond slurry를 사용하여 양면 polishing을 하였다. 양면 polishing이 끝난 wafer는 광학현미경의 노말스키(normarski)모드와 UV-Visible Spectroscopy, hall measurement, polarized film을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 6은 30 $^{\circ}$ , 45 $^{\circ}$ , 90 $^{\circ}$ 로 가공된 graphite seed holder에서 성장된 실리콘 카바이드 단결정 ingot이다. (a)의 경우 중앙은 convex하고 가장 자리는 concave한 복합적인 형상이고, 직경은 71.2 mm(중앙의 convex한 부분의 직경은 52.3 mm)이다. 성장률은 0.23~0.26 mm/hr.으로 나타났다.

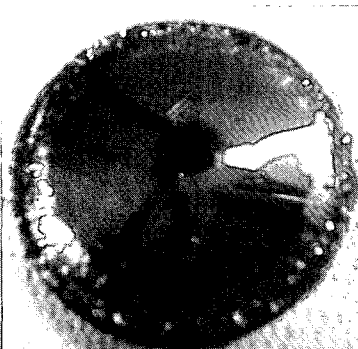
가장 자리가 concave한 형상을 띄는 것은 시뮬레이션 결과와 비슷하나 중앙이 convex한 것은 guide tube가 승화된 source gas를 seed crystal쪽으로 집속시키는 기능이 예상보다 큰 것으로 판단된다. 육안으로는 다결정의 혼입을 찾을 수 없었다. 단, seed가 위치하지 않은 graphite seed holder에서 다결정 생성이 관찰되었다. (b)는 전체적으로 볼록한 모양(convex)으로 성장하였다. 직경은 71.2 mm로 (a)와 같은 크기인데 이것은 도가니 내경 사이즈와 거의 유사하다. 성장률은 0.16~0.18



(a)



(b)



(c)

그림 6. Seed holder의 각도에 따라 PVT법으로 성장된 실리콘 카바이드 단결정 ingot.

(a) = 30°, (b) = 45°, (c) = 90°

Fig. 6. Silicon carbide single crystal ingot grown by PVT method with different angles of seed holder.

(a) = 30°, (b) = 45°, (c) = 90°

mm/hr.로 성장률은 낮았다. (b)의 graphite seed holder 부분에 성장된 다결정의 두께가 약 3.2 mm 더 컸다. 일반적으로 성장 초기에 단결정 영역이 guide tube와 접점을 이루어 다결정 영역으로 이

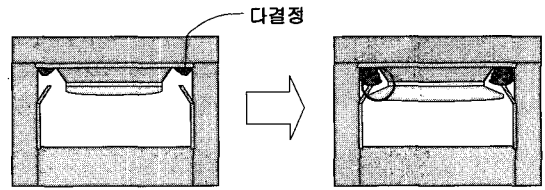


그림 7. 다결정 실리콘 카바이드의 성장 양상.

Fig. 7. The formation of polycrystalline region in SiC growth process.

동하는 source gas의 공급을 차단하여 다결정의 성장을 억제한다. 하지만 상기의 경우는 단결정의 성장률이 낮아 일정 시간 동안 다결정 영역으로 source gas의 공급이 진행되어 (a)보다 다결정의 성장 두께가 큰 것으로 판단된다(그림 7).

그리고 (c)는 전반적으로 convex한 형상을 가지고 있는데, 가장자리에는 다결정이 존재하였다. 전체 직경 71.2 mm에서 단결정 영역의 직경은 60.20 mm이고, 성장률은 0.18~0.27 mm/hr.이다. 시뮬레이션 결과와 마찬가지로 성장 후반부로 갈수록 가장자리가 둥근 형상을 보이면서 단결정 영역과 guide tube 사이 공간에 다결정이 혼입된 것으로 판단된다. 다결정 혼입은 seed에서 약 3 mm 위에서부터 혼입된 것을 확인하였다. 그리고 초기 성장 시 graphite seed holder의 바닥 부분과 seed crystal이 부착되는 지점 사이에는 그림 8의 (b)와 같이 실리콘 카바이드가 부착되지 않는 것이 관찰되었다. 이것은 graphite seed holder 각도가 작을수록 source gas가 부착되는 면적이 줄어들어 다결정의 성장을 억제하는 역할을 한다. 그 결과 다결정이 단결정 영역으로 혼입되는 것을 방지 하는 걸로 판단된다. 일반적으로 다결정의 성장률이 단결정 보다 높아서 어느 정도의 단차를 준다고 해도 다결정의 성장률 때문에 단결정을 덮어 실리콘 카바이드 단결정의 영역이 결과적으로 줄어드는 경향이 있다.

MPD(Micro-Pipe Density)를 측정하기 위해 노말스키 모드로 3가지 타입으로 성장된 실리콘 카바이드 단결정을 관찰하였다. 표 1은 각각의 MPD를 나타낸다.

Seed holder의 trapezoid 각도가 90°인 것이 가장 적은 MPD를 나타내는데 이것은 seed holder의 각도 차이와 함께 존재하는 부가적인 요인이 있을

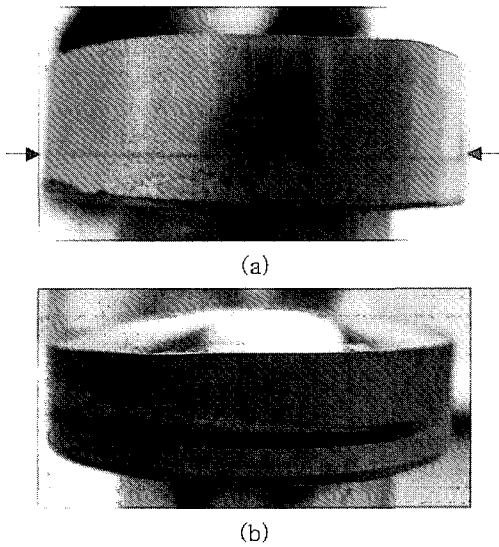


그림 8. 원통 가공된 실리콘 카바이드 잉곳.  
 (a) 단결정과 다결정의 접점  
 (b) Seed holder 부분과 seed 결정 사이의 실리콘 카바이드가 성장되지 않은 부분  
 Fig. 8. External grinded SiC ingot.  
 (a) The interface between single crystal and polycrystalline region  
 (b) The void region without grown crystal between the seed holder and seed crystal

표 1. Seed holder 각도에 따른 MPD.  
 Table 1. MPD properties with the angle of seed holder.

Seed holder 각도	MPD (ea/cm <sup>2</sup> )
30 °	< 100
45 °	< 100
90 °	< 30

수 있다. 첫 번째는 seed crystal이 접착제를 사용하여 seed holder에 부착될 때 기공이나 들뜸이 없이 잘 부착되었는가의 부착성 문제이다. 두 번째는 seed crystal의 결합 밀도와 surface roughness, 표면의 damage layer 영향으로 초기 성장 시 생성되는 island들의 방향이 불균일하게 분포된 상태로 진행되는 경우, 성장 속도가 빠른 방향으로 성장이 진행됨으로서 3차원적인 성장이 일어나게 되므로

표 2. Seed holder의 각도에 따라 성장된 실리콘 카바이드 단결정의 Hall measurement 결과.

Table 2. Hall measurement data of SiC single crystal grown with the angle of seed holder.

Sample	a	b	c
Type	n형	n형	n형
Carrier Concentration [cm <sup>-3</sup> ]	-1.0298×10 <sup>18</sup>	-1.0976×10 <sup>17</sup>	-1.4129×10 <sup>17</sup>
Resistivity [Ωcm]	0.14116	0.13983	0.23020
Mobility [cm <sup>2</sup> /Vs]	41.11827	40.06461	191.90011

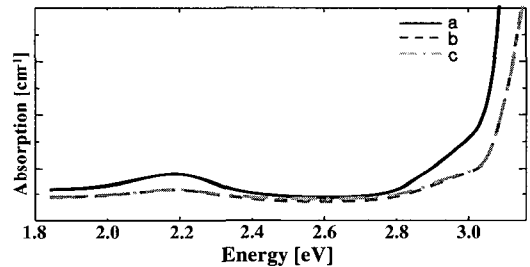


그림 9. Seed holder의 각도에 따라 성장된 실리콘 카바이드 단결정의 UV-Visible Spectroscopy 특성.

Fig. 9. UV-Visible Spectroscopy characteristics of SiC single crystal grown with the angle of seed holder.

성장된 표면이 거칠어짐과 동시에 결합 밀도가 커지는 것으로 판단된다[3].

그리고 hall 측정 결과 30°, 45°, 90°의 graphite seed holder에서 성장된 단결정은 표 2와 같이 n type이고, carrier concentration은 (b)와 (c)가 비슷하지만, mobility는 (a)와 (b)가 유사한 것으로 나타났다. 성장된 실리콘 카바이드 단결정의 polytype과 dopant type을 재검증하기 위해 UV-Visible Spectroscopy 측정을 하였다(그림 9). energy band-gap은 원래의 3.02 eV 보다 조금 못 미치는 값이 나왔으나(표 3), 이것은 성장된 실리콘 카바이드 자체의 결합에 의한 것으로 판단되고, UV-Visible Spectroscopy profile은 n-type의 6H-SiC가 확실한 것으로 나타났다[4,5].

표 3. Seed holder의 각도에 따라 성장된 실리콘 카바이드 단결정의 UV-Visible Spectroscopy 분석결과.

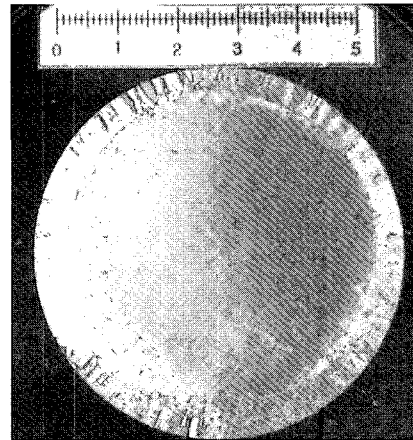
Table 3. UV-Visible Spectroscopy data of SiC single crystal grown with the angle of seed holder.

Sample	a	b	c
Energy[eV]	2.98	3.01	3.01
Dopant	n-type	n-type	n-type
Polytype	6H-SiC	6H-SiC	6H-SiC

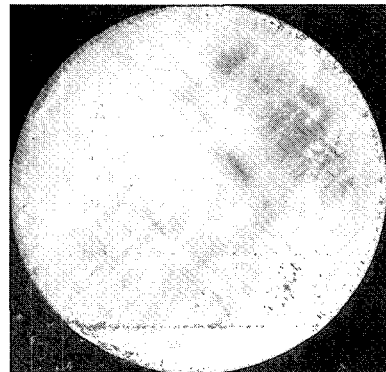
마지막으로 편광 필름을 이용하여 양면 polishing된 결정의 dislocation 및 다결정의 분포를 관찰하였다. 그림 10(a)의 경우 우측하단에 다결정이 혼입된 것을 알 수 있었고, 그 외 부분은 단결정으로 판별이 되었다. 특이점은 seed crystal이 부착되어 있던 위치에서 벗어나면 한 방향으로 배열된 dislocation들이 관찰되는데, 이것은 wafer 가공 공정 중 하나인 edge grinding 시 가장자리 부분을 rounding 처리하여 seed가 성장 면인 (0001) 방향과는 다른 방향으로 가공되었기 때문이다. 이로 인해 초기 성장 중 가장자리 쪽은 실리콘 카바이드 생성이 시작되는 island들의 방향이 성장 방향과는 다른 쪽으로 진행되어 측면으로 배열된 dislocation이 관찰되었다.

(b)는 전반적으로 균일한 방향으로 성장이 일어났는데, 다른 2개의 단결정 잉곳 보다 flat하게 성장하여 성장 초기에 가장자리에서 생성되는 island들이 독립적으로 작용하는 것을 억제한 것으로 판단된다. 하지만, (a)와 (c)보다 응력을 많이 받아 dislocation의 밀도가 가장 높았다. 그리고 (c)는 (a)와 유사하게 가장자리 부분이 측면으로 배열된 dislocation과 다수의 실리콘 카바이드 다결정이 관찰되었고, 중앙 부분에는 뚜렷하게 원 형태로 구분이 되어져 있는데, 이 부분은 그림 11에 나타난 것처럼 성장점이다. 이는 다른 부분보다 먼저 성장이 일어나는데, 편광필름을 이용한 단결정 관찰 시 도핑 농도가 다른 지점과 틀려서 나타나는 현상이다.

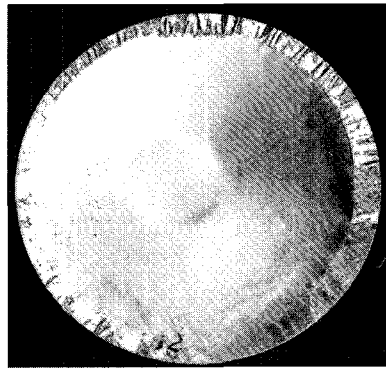
상기와 같이 graphite seed holder의 구조만 바꾸어도 실리콘 카바이드 단결정의 직경 확장과 고품질의 결정을 얻을 수 있었으며, 이를 실리콘 카바이드 단결정 양산화에 적용시킬 수 있을 것으로 판단된다.



(a)



(b)



(c)

그림 10. Seed holder의 각도에 따라 성장된 실리콘 카바이드 단결정의 편광 사진.

Fig. 10. Cross-polarizing images of SiC single crystal grown with the angle of seed holder.

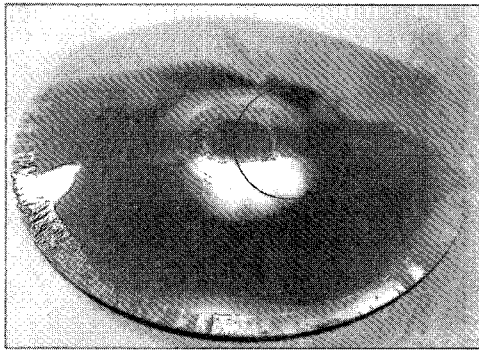


그림 11. 단결정 잉곳의 성장점의 현미경 사진.  
Fig. 11. Microscope images of the growth point of single crystal ingot.

#### 4. 결론

Seed holder의 각도를 조절함으로써 직경 확대를 이루었는데, 각도가 높을수록 실리콘 카바이드 단결정 ingot의 형상이 convex해지고, 낮아질수록 convex한 것과 concave한 것이 동시에 출현하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 guide tube의 역할 뿐만 아니라 seed holder의 trapezoid의 면적에 의해 발열 양상이 틀러지기 때문인 것으로 판단된다. 또한 성장률은 30°에서 가장 높았고, 다음으로 90°, 45°순으로 성장률의 차이를 보였는데, 다결정이 생성되는 공간의 크기와 승화된 source gas가 guide tube에 의해 집속되어 성장할 때 단결정 영역이 guide tube와 만나서 접점을 이루어 다결정의 성장을 얼마큼 억제하느냐에 따라 달라짐을 알 수 있었다. MPD의 경우에는 도가니의 구조 변경에 의한 영향 보다는 seed의 부착 정도나 표면 damage layer에 더 큰 영향을 받는다는 것을 추론할 수 있었다. 다결정의 혼입은 낮은 각도로 갈수록

줄어드는 경향을 보였으나 너무 낮은 각도에서는 다시 다결정이 생성되는 것을 관찰 하였다. 바탕직한 seed holder의 각도는 45° 전·후인 것으로 판단된다.

따라서, 도가니의 구조를 변경하여 실리콘 카바이드 단결정의 직경 확장 및 고품질 결정을 획득할 수 있었다. 상기한 기술을 바탕으로 여러 가지 응용 연구가 시도되길 기대한다.

#### 감사의 글

이 결과물은 산업자원부 지정 지역혁신센터(RIC)인 동의대학교 전자세라믹스센터의 지원을 받았습니다.

#### 참고 문헌

- [1] 방 욱, 김은동, “SiC 단결정 성장 기술”, 전기전자재료학회지, 15권, 6호, p. 3, 2002.
- [2] 강승민, 오근호, “6H-SiC bulk 단결정 성장 양상과 micropipe에 관한 연구”, 한국결정성장학회지, 5권, 1호, p. 44, 1995.
- [3] 삼성전기, “정보·전자·에너지·첨단소재 기술개발(청색 LD 광원용 GaN 후막단결정 기판 개발 및 산업화 기술)”, 선도기술개발사업보고서, 2002.
- [4] R. Weingartner, P. J. Wellmann, M. Bickermann, D. Hofmann, T. L. Straubinger, and A. Winnacker, “Determination of charge carrier concentration in n- and p-doped SiC based on optical absorption measurements”, Appl. Phys. Lett., Vol. 80, Iss. 1, p. 70, 2002.
- [5] P. J. Wellmann and R. Weingärtner, “Determination of doping levels and their distribution in SiC by optical techniques”, Materials Science and Engineering: B, Vol. 102, Iss. 1-3, p. 262, 2003.