

SiC 단결정 성장

글 _ 강승민 || 한서대학교 신소재공학과
smkang@hanseo.ac.kr

1. 서 언

SiC 결정은 1891년 T. Edison의 조수였던 Edward G. Acheson이 탄소와 점토를 이용하여 다이아몬드를 합성하는 과정 중 발견되어 Carborundum이라고 칭하여졌고¹⁾, 또, 천연상으로는 H. Moissan이 아리조나에 떨어진 철운석 성분중 SiC를 규명함에 따라 이후 Moissanite라 불리기도 하였으며²⁾, 이후 반도체 물성으로 인하여, 1990년대에는 SiC 청색 LED용 소재로 전망이 있었으나, 휘도 차이가 약 1,000배 정도나 되는 GaN계 청색 LED의 상용화로 인해 LED용 소재 분야는 축소되어, 전력 및 고온, 고주파 소자로서의 응용성이 급부상하여 이에 대한 소자 개발이 가속화되어 실현을 눈앞에 두고 있는 차세대 반도체 소재이다.

Table 1에서와 같이 밴드갭이 실리콘보다 2~3배 이상 크고, 동작 한계 온도는 650°C 정도로 크기 때문에 SiC 기판의 응용 분야는 초대전류, 고내압 소자 및 고속화, 저손실화, 소형화가 요구되는 고온, 고전력용 반도체 분야에서 Si 반도체를 대체할 수 있는 잠재성있는 반도체 소자용 기판 소재로서 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히, 미국의 CREE사에서는 super bright GaN blue LED용 기판으로 상용화 하였고, 일본의 신일본제철사에서는 1990년대 이후로 지속적으로 연구 개발하여 최근 4인치의 고품질 웨이퍼의 개발에 성공하였다고 발표한 바 있다.

또한, 최근에는 백색 LED 및 LD의 수요가 폭발적으로 증대되고, 고전력용 반도체의 기판용 소재의 필요성이 대두됨에 따라 wide bandgap을 갖는 소재(질화물계(GaN, AlN) 및 ZnO, SiC)에 관심이 집중되고 있는 가운데, 이들 중 대형(4인치 이상) 기판이 가능한 단계의 단결정 소재는 현재까지는 SiC가 가장 가능성 있는 소재가

Table 1. Physical Properties of Si and SiC Polytypes (at 25°C)

	Si	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC
Band gap energy (eV)	1.12	2.20	2.86	3.26(at 4K)
Thermal conductivity (W/cm · K)	1.51	0.049	0.049	0.049
Electron mobility (cm ² /V · sec)	1500	1000	460	700
Hole mobility (cm ² /V · sec)	450	70	10	100
Breakdown voltage (10 ⁶ V/cm)	0.3	2.10	2.5	2.20

될 수 있음에 주목하여, 본 글에서는 승화법(Sublimation process)에 의한 SiC의 bulk 단결정 성장에 있어 요소 기술적 변수와 결함과의 관계에 대하여 서술하고자 한다.

물론, SiC와 같은 기상성장법을 이용하여야 하는 결정의 성장에 있어서는 매우 복잡한 메커니즘과 kinetics를 살펴보아야 하지만, 물리적인 변수의 제어에 대한 결정의 성장 양상에 대하여 간단히 서술하고자 한다.

2. SiC 단결정 성장

SiC 결정은 약 250여종의 많은 다형이 알려져 있으며,³⁾ 안정상으로 많이 나타나는 상은 3C(cubic), 4H, 6H(hexagonal), 15R(rhombohedral)이지만, 그 중에서 Table 1에 보인 3C, 4H, 6H의 3종이 응용성에 있어 가장 유력하다. 그러나, 3C-SiC는 고온에서 준안정 상으로 존재하기 때문에, 6H로의 변환이 매우 용이하며, 별도의 공법을 적용하여 성장하여야 한다. 따라서, 본 글에서는 6H의 결정 성장을 예로 들어 서술한다.

SiC는 Si-C계의 상평형도를 참고하면 약 2830 ± 40°C 정도에서 분해하기 때문에, 기상으로부터 응축되는 결정 성장법(Physical vapor transport)이 유일한 공법이 된다. Acheson법은¹⁾ Si과 cokes를 원료로 고압하에서 소결하는 과정에서 부산물로 육각 판상 결정이 얻어지는 공법을 말하며, Lely법은⁴⁾ 적절한 도가니를 준비하고, 내부

측면에 원료를 충전하고 안쪽 공간에서 결정을 얻어내는 공법을 말하며, 또 다른 공법은 1980년경에 개발된 수정 Lely법으로⁵⁾ 현재 상용화되고 있는 성장 공법으로서, seed 결정을 도가니의 저온부에 위치시키고, 고온부에 원료를 충전하여 결정을 얻는 공법으로 대량 생산이 가능한 공법이라 할 수 있다.

원료로는 SiC의 분말 원료, 분말 원료에 Si 또는 C을 다소 첨가시킨 것(결합의 제어를 위해) 그리고, SiC의 파결정을 이용한다. 원료부와 성장되는 계면 간의 거리 또한 중요한 변수로 작용하며, 거리의 대소에 따라 도가니 내의 온도 구배가 달라지며, 또한, 결정의 성장 속도도 영향을 받기 때문에 최적의 조건을 얻어내는 것이 기술이 된다.

6H와 4H-SiC bulk 단결정의 개략적인 성장 변수 조건은 SiC source 온도가 2100-2400°C (Barrett et al. 1992), 성장 압력은 20 Torr 이하, 그리고 원료와 종자 결정간의 온도 구배는 약 20~35°C/cm로서 이때 적용되는 성장 속도는 약 0.5~5 mm/h 정도로 알려져 있다.

Fig. 1은 성장된 6H-SiC의 결정과 이를 wafer 형태로 제조한 것에 대한 결과이다.⁶⁾ 약 30mm 정도 직경의 결정으로서 2차상 다형과 혼입물 그리고, 다량의 micropipe가 관찰되는 연구적 가치가 큰 결과로서, 이를 기초로 대형화를 위한 최적 조건을 설정할 수 있었다.

3. SiC 결정의 결함

그 동안 보고된 많은 SiC 결정에 나타나는 결함들 중 가장 문제가 되는 결함은 micropipe의 존재임은 널리 알려진 사실이다. 불순물(B, Al, Fe 등)의 존재는 원료의 전처리 과정에서 다소 제거할 수 있는 문제이지만, Micropipe는 전자소자의 동작 영역을 가로지를 경우엔 소자를 파괴시키는 “Killer” 결함이라 불리기도 할 정도로 심각한 결함이다.⁷⁾

또한, 다형의 혼합 성장과 탄소의 혼입 등이 문제가 되는데, Fig. 1을 보면, Fig. 1(a)에는 다형의 혼입이 관찰되며, Fig. 1(b)에는 불순물들의 혼입과 매우 커다란 pipe 형태가 관찰되고 있으며, 또한 내부의 면결합 또한 관찰

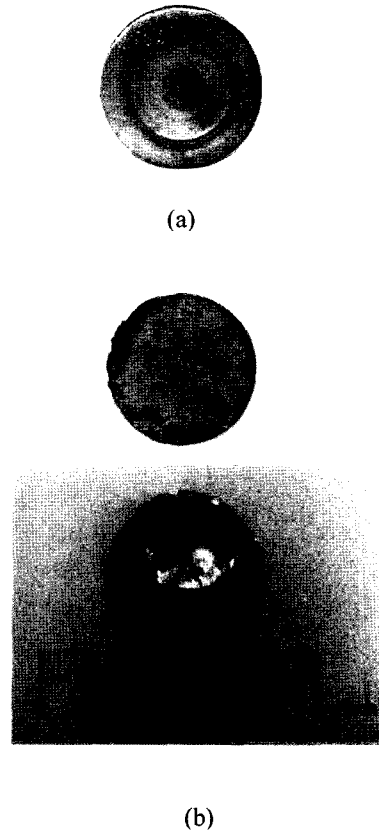


Fig. 1. 6H-SiC bulk crystal and sliced wafers grown in 1995;(a) diameter of 30mm and (b) 1 inch.

되었다.^{8,9)} 이는 결정 성장에 있어 성장 초기에 성장 계면에서의 원자들의 이동과 에너지 교환에 원인이 있는데, Fig. 2에 나타낸 성장 계면의 상태와 같이 수평적 step이 형성되고 발달하도록 유도하여 성장시켜야 하지만, 국부적으로 불순물의 bunching 또는 성장면과는 방향이 다른 성장면이 형성됨에 따라 성장 방향이 변경된 이상 성장을 일으키게 되기 때문이다.¹⁰⁾

특히, micropipe의 형성에 있어서는 나선형 전위의 형성에 의한 전위 중심에서의 stress에 영향으로 인해 형성되는 경우와 수평 step이 형성되었지만, 국부적으로 형성된 공극(vacancy)을 근원으로 하여 형성되는 경우가 있다. 따라서, 초기 성장시 성장 계면의 성장을 성장 방향에 수직인 방향으로 넓은 step을 형성시키고, step의 높이도 매우 적게 유지시켜야만 micropipe 결함 밀도가 매우 적은 결정을 얻어낼 수 있으며,¹¹⁾ 이러한 견해와 부합된 결과

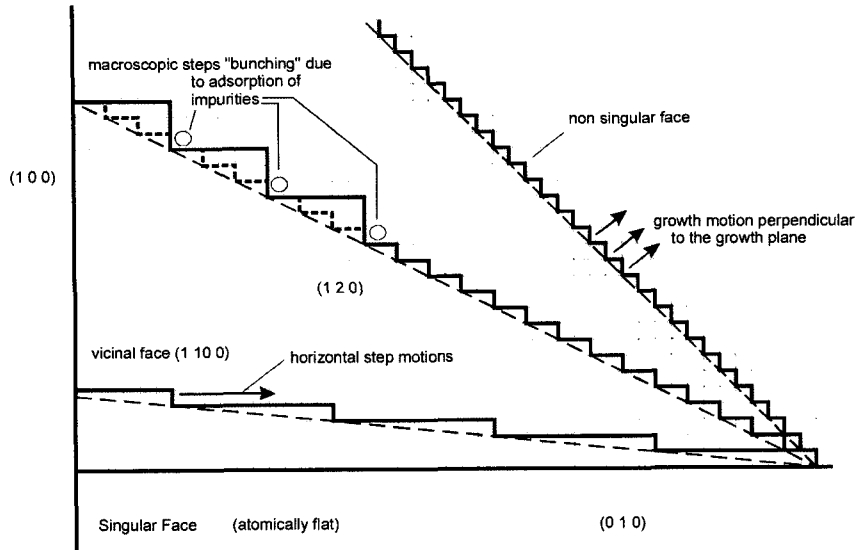


Fig. 2. Schematic illustration of the step profiles of faces with various orientation in a simple cubic lattice.

가 보고된 바 있다.¹²⁾

1990년도 초부터는 2인치의 단결정 성장을 목표로 하여 이에 대한 연구가 많이 진행되었고, 1995년도 이후에는 micropipe의 수를 감소시키려는 노력이 급격히 진행되었는데, Cree Research 는 0.7 cm^{-2} ,¹³⁾ Nippon Steel은 R&D 수준의 1인치 SiC에서 1000 cm^{-2} 를 2 cm^{-2} 로 격감시켰고,¹⁴⁾ 이후 2인치 wafer에 대하여 1 cm^{-2} 목표를 두기도 하였다.¹⁵⁾ Northrop Grumman사는 35mm wafer에서 2 cm^{-2} 를, 1998년에는 TDI사에서 micropipe filling technology를 이용하여 41mm 웨이퍼에서 0.5 cm^{-2} 를 달성하였다.^{16,17)} 이를 Table 2에 정리하여 보았다.

또한, 다형의 혼재는 성장시 계면에서의 열적 평형이 깨지는 경우에 형성이 되는데, 기상에 존재하는 열역학적으로 비평형 상태에 놓인 원자들이 Si-C의 결합상으로 변화되는 과정에서 수반되는 자유에너지의 감소폭만큼 성장 계면에서는 이를 재결합에너지로 사용하여야 하기 때문에 국부적으로 자유에너지의 평형 상태가 유지되지 않게 되며, 원자들이 이동하여 격자 site에 결합될 수 있는 충분한 시간이 주어지지 않음으로 인한 격자간 이상 결합이 야기된다. 이는 주어진 온도 구배에 의해 직접적인 영향을 받게 되며, 성장 압력과 성장 계면의 온도에 간접적인 영향을 받게 된다.

즉 성장 속도의 제어에 있어, 주어진 성장 계면에서의 온도에서 온도 구배를 주된 변수로 할 것인지, 성장 압력을 주된 변수로 할 것인지에 따라 성장 결과가 다르게 나오게 된다. 다시 말해서, 성장 압력을 조절 변수로 할 경우에는 기상의 원자들이 계면에 이르게 되는 속도를 제어하게 되고, 물질 이동의 구동력이 되는 온도 구배를 조절 변수로 할 경우에는 성장 계면에 도달하는 원자들의 양을 제어하게 됨으로서, 핵생성 및 성장에 필요한 계면에서의 포화도를 조절하게 되어 안정된 핵생성과 결정 성장을 유도할 수 있다.

승화법으로 성장된 SiC 결정에서 나타나는 결정 결함의 또 다른 형태로는 균열, 결정학적 domain의 형성, 불순물 문제와 전위 등을 들 수 있다. 웨이퍼로서 이용되기까지는 아직 해결해야 할 문제들이 많기 때문에 Si 웨이퍼의 품질과 크기, 가공 기술 등을 비교하면, 아직 더 많은 시간이 필요한 상태에 있으며, 특히 doping된 웨이퍼의 개발과 상용화는 또 다른 과제로 남아있다.

4. SiC bulk 단결정 현황

현재 SiC 결정은 반도체 소재와 관련있는 업체들이 향후 개발 item으로 주목하고 있는 소재임에는 틀림없다.

2006년 Cree reserch사와 KEPCO(Kansai Electric Power)는 SiC로 제조한 110kVA 3상 인버터를 성공적으로 시연하였는데, 2004년 12kVA급보다 12배 출력 전력이 크다. 이는 SiC 소자의 가능성이 실현된 하나의 예에 불과하며, 이외에도 MOSFET, MESFET 등 반도체 소자의 개발이 속속 진행되고 있는 실정에 있기 때문이다.

질화물의 경우도 밴드갭 에너지가 커서 잠재력있는 전력 소자용 기판이 될 수 있다. 그러나, 1990년대에 광혁명을 일으킨 GaN은 현재는 필수불가결한 소재임에도 불구하고 아직까지 상용화할만한 결정이 개발되지는 않았고, 상용화 시점에 대하여도 매우 불투명한 상태에 있고, AlN도 매우 가능성있는 소재로 인식되어 초기 단계의 연구 개발이 진행되고 있다.

1990년도 초부터는 2인치의 단결정 성장을 목표로 하여 이에 대한 연구가 많이 진행되었고, 1995년도 이후에는 micropipe의 수를 감소시키려는 노력이 급격히 진행되었는데, Cree Research 는 0.7 cm^{-2} ¹³⁾, Nippon Steel은 R&D 수준의 1인치 SiC에서 1000 cm^{-2} 를 2 cm^{-2} 로 격감시켰고¹⁴⁾, 이후 2인치 wafer에 대하여 1 cm^{-2} 목표를 두기도 하였다¹⁵⁾. Northrop Grumman사는 35 mm wafer에서 2 cm^{-2} 를, 1998년에는 TDI사에서 micropipe filling technology를 이용하여 41 mm 웨이퍼에서 0.5 cm^{-2} 를 달성하였다¹⁶⁾, 이를 Table 2에 정리하여 보았다.

Table 2. Micropipe Density in SiC Wafers (cm^{-2})

	Commercial wafers		Best R&D wafers	
	Standard Grade	Select Grade	Diam. < 2-inch	Diam. 2-inch
Cree Research	>101~200	31~101*	0.7	26
ATMI	~100	-	12	-
Northrop Grumman	NA	-	2	-
TDI (epi wafers)	<20	-	<0.5	5
Nippon Steel	-	-	2	50

SiC 결정의 생산에 있어서 국내에서는 네오세미텍에서 약 4인치 크기의 결정을 개발 중에 있고, 미국과 일본에서는 앞선 기술력으로 품질면에서 매우 향상된 결과를 얻어내고 있다. 신일본제철사에서 올해 발표한 micropipe density가 4인치 웨이퍼에서 $1 \text{ 개}/\text{cm}^2$ 정도에 도달하였다는 것은 매우 실현 가능성을 시사한다고 말할 수 있다.¹⁷⁾

SiC 결정은 현재 생산되는 90%가 GaN-LED용 기판

으로 사용되고 있다. 이는 CREE, 오스람사, 스미토모사에서 제조되는 HB-LED 때문이며, 2005년 청/백색 LED에 사용되는 2인치 웨이퍼(사파이어와 SiC)의 시장은 약 2.8M\$인데, 이중 약 12%정도(0.3M\$)가 SiC에 해당된다.

5. 결 언

최근 들어 백색 LED의 필요성과 발전이 급격하게 이루어지면서 LD(Laser Diode)의 필요성과 LED의 효율성을 해결하기 위해서 기존의 사파이어 기판이 아닌 SiC 또는 질화물 기판을 대안으로 생각하게 되는 가운데 SiC 결정이 전자 전력용 반도체 기판용으로 응용성이 대두됨과 동시에 LED용 기판으로서도 현재 생산량의 90%가 상용화 되는 실정에 이르고 있다.

SiC는 아직 해결해야 할 문제가 공정상 그리고, 웨이퍼 제조상 많이 남아있는 상태임에도 불구하고 분명 차세대 반도체용 소재임에는 틀림없다. 그러나, 과거 실리콘 웨이퍼의 발전상을 참조하면 매우 급격한 발전을 이루고 있기 때문에, 비교적 개발의 성숙 단계에 들어와 있는 SiC 결정이 기업에서는 잠재력이 있다고 판단할 수 있으며, 아울러 세계적인 추세는 질화물계 기판 소재 GaN의 필수불가결 수요와 이를 대체할 수 있는 소재로서 AlN의 필요성도 재인식되어 가고 있고 일부 연구가 진행되고 있다.

참고문헌

1. A. G. Acheson, Engl. Pat. 17911, (1892).
2. H. Moissan, "Micrographic study of the Canon Diabolo meteorite," *Comp. Rend.* **140** 405-506 (1905).
3. H. Baumhauer, "Über die kristalle des carborundums," *Z. Krist.* **50** 33-9 (1912).
4. J. A. Lely, "Darstellung von Einkristallen von Siliciumcarbid und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen," *Ber. Deut. Keram. Ges.* **32** 229-31 (1955).
5. Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, "Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals," *J. Cryst. Growth*, **43** 209-12 (1978).
6. S. M. Kang and K. K. Orr, "6H-SiC single crystal growth by sublimation process(in Korean)," **5**(1) 50-

- 9 (1995).
7. P. G. Neudeck, W. Huang, and M. Dudley. "Break-down degradation associated with elementary screw dislocations in 4H-SiC p+n junction rectifiers," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **483** 285 (1998).
 8. H. M. Kim, S. M. Kang, K. Joo, K. B. Shim and K. K. Orr, "6H-SiC single crystal growth by sublimation method:(I) the formation mechanism of growth defects(in Korean)," *7(2)* 185-90 (1997).
 9. H. M. Kim, S. M. Kang, K. Joo, K. B. Shim and K. K. Orr, "6H-SiC single crystal growth by sublimation method:(II) the analysis of internal defects(in Korean)," *7(2)* 191-6 (1997).
 10. S. M. Kang, "Step growth and defects formation on growth interface for SiC sublimation growth(in Korean)," *9(6)* 558-62 (1999).
 11. S. M. Kang, "The study on the formation of growth steps in the sublimation growth of SiC single crystals(in Korean)," *11(1)* 1-5 (2001).
 12. A. S. Bakin and S. I. Dorozhkin, Invited Talk "State-of-the-art in defect control of bulk SiC," at the Engineering Foundation Conference on High-Temperature Electronic Materials, Devices and Sensors, 2-13 (1998). (IEEE Catalog Number 98EX132).
 13. V. F. Tsvetkov, S. T. Allen, H. S. Kong, and C. H. Carter Jr. "Silicon Carbide and Related Material," pp.1722-56 in *Inst. Phys. Conf. Ser.*, vol.142, Ed. by S. Nakashima, H. Matsunami, S. Yosida, and H. Harima, IOP Publishing Ltd., Bristol, 1996.
 14. J. Takahashi, N. Ohtani and M. Kanaya, "Structural defects in α -SiC single crystals grown by the modified-Lely method," *J. Cryst. Growth*, **167** 596-06 (1996).
 15. N. Ohtani, M. Katsuno, J. Takahashi, H. Yashiro, and M. Kanaya, "Impurity incorporation kinetics during modified-Lely growth of SiC," *J. Appl. Phys.*, **83** 4487-90 (1998).
 16. S. Rendakova, N. Kuznetsov, N. Savkina, M. Rastegaeva, A. Andreev, M. Minbaeva, A. Morozov, and V. Dmitriev, "Silicon carbide epitaxial layers grown on SiC wafers with reduced micropipe density," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **512** 131 (1998).
 17. <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20070607/133810>

●● 강승민



- * 1988 한양대학교 무기재료공학사
- * 1995 한양대학교 무기재료공학박사
- * 1998 한서대학교 재료공학과 전임강사
- * 현재. 한서대학교 신소재공학과 부교수