



## 차세대 SiC 단결정 성장기술

글 \_ 정성민, 이명현, 서원선  
한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

### 1. 서론

최근의 석유, 석탄 등의 화석에너지 고갈과 원자력에너지의 위험성에 대한 인식확대는 필연적으로 에너지 고효율화에 대한 큰 수요를 야기하고 있다. 에너지는 대부분 궁극적으로 전기에너지의 형태로 변환되어 현대 산업사회에서 다양한 분야에 활용된다. 파워트랜지스터, 다이오드, 사이리스터 (Thyristor) 등의 전력반도체 소자 (Power Device)는 전력시스템, 전자기기, 자동차, 가전기기 등 전기에너지를 사용하는 모든 시스템에 필수 불가결한 핵심소자이며, 전기에너지의 활용에 있어서 전력의 변환 또는 제어가 필요한 부분에 널리 사용되고 있다. 전력반도체 소자는 일반 반도체소자에 비해 변환효율을 높일 목적으로 고내압화, 대전류화, 고주파수화되어 있는 것이 특징이다.<sup>1)</sup> 현재까지는 단결정 실리콘이 전력반도체용 소재로 널리 활용되어 왔으나 최근에는 전력변환시 전력손실을 대폭 줄일 수 있는 차세대 반도체소재로서 SiC, GaN 등의 와이드밴드갭 단결정이 주목되고 있다. 특히 SiC 단결정은 최근 경쟁적인 연구개발이 진행되고 연구역량이 집중되고 있어 급속한 발전이 이뤄지고 있으며, 이를 적용한 차세대 전력반도체 소자가 이미 일부 실용화되어 전력반도체의 세대교체가 진전되고 있다.

SiC는 일반적으로 성장속도가 느리고 결함이 많아 웨이퍼상의 단결정을 얻기가 매우 어려운 소재로서 인식되어 왔다. 2000년에 처음 상용화된 SiC 웨이퍼는 직경 2인치에 불과하였지만 2013년 현재 Cree, II-VI, Dow Corning,

신일철주금 (NSSMC), SiCrystal (ROHM) 등 5개사가 6인치급의 SiC 단결정 웨이퍼 양산기술을 확보하는 등 최근의 SiC 개발속도는 과거 실리콘의 발전과정에 비해 훨씬 빠르게 진행되는 양상을 보이고 있다. 반도체용 단결정웨이퍼는 단가 절감과 수율향상을 위하여 대구경화가 필수적인데, 실리콘의 경우 6인치, 8인치, 12인치의 순으로 웨이퍼의 대구경화가 진행된 바 있다. 대구경화가 진전됨에 따라 실리콘 웨이퍼용 6인치 및 8인치급 공정장비는 유휴장비로 남게 되었는데, 상대적으로 늦게 대구경화가 진행되고 있는 SiC 단결정에서는 실리콘 단결정의 유휴장비를 재활용할 수 있으며, 이것은 제조시설에 대한 막대한 시설 및 장비 투자비를 절감할 수 있어 향후 전망이 매우 밝다.

현재 SiC 단결정의 제조에는 실리콘이나 사파이어 단결정과 달리 분말로부터 승화된 기상종을 종자결정상에서 재결정화시키는 방법으로 결정을 성장시키는 물리적기상수송법 (Physical Vapor Transport, PVT법)이 상용화되어 적용되고 있다. PVT법은 수십 년간 많은 기술축적이 이루어져 상용화된 기술이지만 태생적으로 많은 문제점을 내포하고 있어 최근에는 차세대 SiC 성장기술에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 따라서 본 글에서는 차세대 SiC 성장기술에 대한 특징을 살펴보고 최근의 기술개발 동향을 살펴보기로 한다.

### 2. SiC 벌크 단결정의 각종 결정성장법



SiC는 포정반응 (Peritectic reaction)형의 상태를 보이며 2830°C에서 카본과 탄소를 약 19%를 함유한 Si 용액으로 분해된다.<sup>2)</sup> 따라서 용액과 고체의 화학양론비가 일치하는 용액성장 (congruent melt growth)은 이론적으로 불가능하여, 승화-재결정기에 기반한 PVT법이 개발되어 현재 상용화기술로 적용되고 있다. 차세대 SiC 단결정성장법으로는 PVT법의 밀폐 구조로 인한 문제점을 개선하여 고품질의 단결정을 얻는 방법으로서 연속적인 원료공급을 특징으로 하는 기상성장법과, 이미 기술 기반이 잘 확립되어 있는 실리콘/사파이어 단결정 성장 기술을 활용할 수 있는 용액성장법이 제안되고 있다. 아래에서 다양한 기상성장법과 용액성장법의 특징을 논하도록 한다.

### 2.1. 기상성장법

기상성장법은 SiC의 승화현상을 이용하여 SiC 단결정 종자결정 (Seed)에 고온에서 기상으로 결정을 성장시키는 방법으로서, 상용화된 기술인 PVT법외에도 화학기상 증착법 (CVD) 기술을 적용하여 분말을 사용하지 않고 기상의 전구체 (Precursor)를 사용하는 고온화학기상증착법 (High Temperature Chemical Vapor Deposition, HTCVD), 할로겐화물 화학기상증착법 (Halide Chemical Vapor Deposition, HCVD), 원료연속공급식 물리적기상수송법 (Continuous Feed Physical Vapor Transport, CF-PVT), 개량형 물리적기상수송법 (Modified Physical Vapor Transport, M-PVT) 등의 여러가지 차세대 성장 기술이 개발되어 있다.

#### 2.1.1. 물리적기상수송법 (PVT)

본 원고는 차세대 SiC 단결정 성장기술의 면면을 살펴보는 것이 목적이지만 차세대 SiC 단결정 성장기술은 현재의 상용기술 (PVT법)의 단점을 극복하고자 제안된 기술이므로 다른 글과의 중복을 무릅쓰고 먼저 PVT법의 특징을 설명하도록 한다. 개량렐리법 (Modified Lely method)이라고도 불리는 PVT법은 1978년 Tairov등이 제안하고<sup>3)</sup> 미국의 Cree사가 기술개발을 견인하여 현재 전세계 수십개 기업에서 SiC 단결정성장기술로 활용하고

있다. PVT법에서는 원료로 고순도 SiC 분말을 사용하며 통상 전자기유도가열방식에 의하여 SiC 분말을 승화시킨 후 이를 종자결정위에 단결정으로 증착시킨다. Fig. 1에 PVT 장치의 모식도를 나타내었다. 원료분말과 종자결정의 거리는 통상 20 mm 전후이다.<sup>4)</sup> PVT법에서는 온도제어가 정밀하게 요구되는데 반하여 시스템은 밀폐되어 있어 온도측정은 도가니 밀바닥과 도가니 뚜껑 (Lid) 상부의 온도만 측정가능하며, 계의 온도는 대략 1800°C에서 2600°C 사이로 유지된다. 원료와 서셉터간 온도구배는 1.0-2.5 °C/mm로 알려져 있다. 도가니 밀바닥과 시드 표면온도의 온도 차이는 200°C 정도로 알려졌다.<sup>5)</sup> PVT법으로는 결정성장속도가 0.2에서 2 mm/h인 것으로 보고되고 있다.<sup>6)</sup>

PVT법에서 SiC 단결정의 성장은 많은 인자가 관여하며 복잡한 양상을 나타내지만 고품질의 단결정을 성장시키기 위해서는 다양한 성장 파라미터의 정밀한 제어가 필수적이다. 온도와 압력은 그 중 가장 중요한 성장 파라미터이며, Fig. 2에 압력과 온도에 대한 공정제어 프로파일의 일례를 도시하였다. 초기에 원료분말은 1800°C까지 예열하고, Ar 분위기의 반응기 내부압력을 600 torr 정도로 제어하면서 3C-SiC 등의 저온상이 생성되지 않도록 2200°C까지 성장온도를 올린다. 성장온도에 도달하면 반응기 압력을 50 torr 이하로 낮추어 결정성장을 시작하도록 한다. 결정성장을 멈추기 위해서는 반응기 압력을 600 torr로 올린 후에 온도를 낮춘다.

PVT법에서는 반응기와 성장된 결정의 온도 프로파일

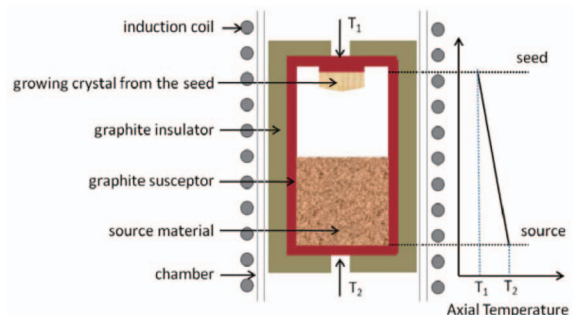


Fig. 1. 일반적인 PVT 성장로의 개략도와 온도분포.<sup>5)</sup>

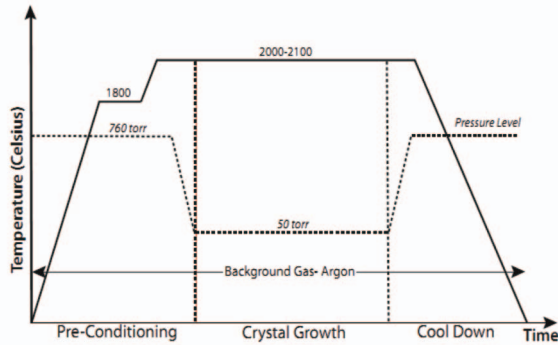


Fig. 2. PVT 성장공정의 온도와 압력 프로파일.<sup>5)</sup>

에 따라서 핵생성, 결정성장 및 결합생성의 양상이 다르게 나타나며, 온도 프로파일의 약간의 변화로도 원하지 않는 Polytype이 생성되거나 탄성변형에 의한 결합이 생성될 수 있다. 또한 SiC에서는 종자결정의 표면결합이 성장되는 결정의 결합으로 전파되는 특성이 있어, 고품질 SiC 기판의 생산을 위해서는 고품질 종자결정의 사용이 필수적이다.

PVT법으로는 현재 6인치급의 SiC 단결정 웨이퍼가 상용화되어 있지만 장치내부의 설계, 구성 및 공정조건 등이 연구개발의 핵심 Know-How로서 기업 및 연구그룹에서 보호기술로서 관리되고 있다. 상용화에 도달하긴 했지만 PVT법에서는 본질적으로 분말의 승화와 결정 성장에 따른 공정상태의 연속적 변화로 인하여 근본적으로 고품질화에 한계가 존재하므로 이를 극복하기 위하여 차세대 SiC 단결정 성장법이 연구 개발되고 있다.

## 212 고온 화학기상 증착법 (HTCVD)과 할로겐화 기상 증착법 (HCVD)

1978년 소개된 PVT법에 비해 상대적으로 늦게 개발된 고온화학기상증착법 (High Temperature Chemical Vapor Deposition, HTCVD법)은 1996년 처음 소개되었지만<sup>7)</sup> 낮은 출발에 비해 상당히 기술개발이 진행되어 상용화기술로까지 발전하였다. Fig. 3에서 HTCVD 장치의 대략적인 구성과 온도구배 및 그에 따른 화학종 상태를 도시하고 있다. HTCVD법은 기본적으로 Hot Wall type의 수직반응기 (Vertical reactor)를 이용하는 CVD법의 일종이며, 고속의 유체와 대기압에 가까운 높은 압력조건을 적용한다. 원료는 고순도가스를 사용할 수 있는데 스웨덴의 Norstel사와 일본의 Denso사에서는 실리콘 소스는 SiH<sub>4</sub>을 사용하며 카본소스는 메탄(CH<sub>4</sub>), 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) 등의 탄화수소 (Hydrocarbon)를 사용하는 것으로 알려졌다. PVT법에서는 원료는 SiC 분말이며 따라서 원료의 Si/C 비율은 초기상태에는 1로 고정되지만 고온에서 실리콘의 승화가 더 빨리 일어나며 흑연 도가니도 카본소스로 작용하기 때문에 장시간 결정 성장시 카본의 비율이 계속 증가하게 되지만, Si/C 비율을 직접적으로 제어할 수 있는 마땅한 방법이 없다. 반면, HTCVD법은 실리콘소스와 카본소스를 별도로 공급할 수 있기 때문에 Si/C 비율을 공정 중에 직접적으로 제어할 수 있다. SiH<sub>4</sub>의 열분해에 따라서 생성된 실리콘 라디칼은 균일핵생성 기구에 따라서 쉽게 액상의 실리콘 클러스터로 응축되는데, 이 현상은 에피택시의 경우 결정 성장과 박막의 품질에 해로운 것으로 알려져 있으나, 별

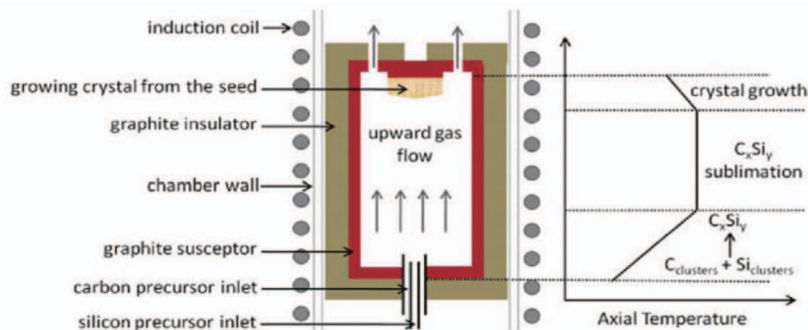


Fig. 3. HTCVD 장치의 구성과 온도구배에 따른 화학적 단계.<sup>5)</sup>



크 단결정성장의 경우에는 균일 핵생성을 이용하면 가스 도입부 (Inlet)가 막히는 문제를 방지하고 Si와 C 전구체를 효율적으로 이용할 수 있다. 즉, SiH<sub>4</sub>는 불균일 핵생성 (Heterogeneous nucleation) 기구에 의해서 반응기 벽에서 반응이 일어나 가스도입부에 실리콘으로 증착될 우려가 있으므로 최대한 균일 핵생성을 유도하도록 중심축을 따라 반응기로 흘러 들어가야 한다. SiH<sub>4</sub>용 가스입구와 동축 (Coaxial)으로 배치된 바깥쪽 가스입구로 인입되는 탄화수소는 액상의 실리콘 클러스터와 반응하여 안정한 SiC shell (Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 클러스터)을 생성한다. 이 반응은 기상의 Si 라디칼과 C 라디칼을 소모하며 SiC 클러스터의 승화 재결정에 의해서만 증착이 일어날 수 있도록 한다. SiC 클러스터는 캐리어가스에 의해서 승화될 수 있는 고온영역까지 운반되어 종자결정 표면에 도달하기 전에 기상중으로 승화된다. 종자결정 표면은 성장속도를 높이기 위해 최대의 과포화도를 갖도록 낮은 온도로 제어된다. 따라서 HTCVD법은 원료가 기상 전구체로부터 공정 중에 in-situ로 합성되는 가스공급식 승화 재결정법 (Gas Fed Sublimation)의 일종이라고 할 수 있다. 클러스터의 승화는 온도상승에 따라 지수적으로 증가하며, 그 증가율인 활성화 에너지는 시스템 구조, 캐리어가스의 흐름, 공정압력 등에 따라 결정된다. 결정성장은 대기압 하에서도 가능하지만 대기압보다 다소 낮은 압력에서 클러스터의 승화가 보다 더 효율적이며 Background 질소 도핑 수준을 낮출 수 있어 유리하다. 결정성장속도는 순수한 헬륨 캐리어가스를 사용했을 때 0.1에서 0.7 mm/h로 보고 되었으며, 헬륨-수소 혼합가스를 사용했을 때는 카본 기상중의 용해도 증가로 인하여 1 mm/h로 성장속도가 증가한 것으로 보고되었다.<sup>8)</sup>

HTCVD법에서는 반응성이 높은 원료가스를 어떻게 유효하게 결정성장존에 도입할 수 있을지가 큰 과제라고 되고 있다. 또한 기상반응에 의하여 더스트 (Dust)가 발생하기 쉽다는 문제가 지적되고 있다. 전자의 경우 원료가스가 가스도입부 또는 배출부에서 분해함에 의하여 폐쇄를 야기하여 장시간 안정성장을 저해한다. 이 문제에 대해서는 가스도입부, 가스배출부 (Outlet)를 포함한 전체적인 핫존 설계상의 해결방법이 제시되어 30-40 mm

정도의 두꺼운 결정성장도 가능하게 되었다.<sup>2)</sup> 후자의 문제에 대해서는 박막 CVD 성장에서 적용되고 있는 Cl<sub>2</sub> 가스를 첨가한 할로겐화물 화학기상증착법 (Halide CVD)을 적용하면 문제가 완화된다고 한다. 또한 두꺼운 잉곳을 성장시키는 경우에는 성장면 (Growth front)에서의 일정한 조건을 유지시키기 위해서는 잉곳에서의 온도 프로파일을 적절하게 유지시켜야 한다.

HTCVD법에서도 다른 결정성장법과 마찬가지로 동공결함 (Micropipe)과 전위밀도 (dislocation density) 등의 구조적인 결함의 제어 측면에서 초기 성장단계가 매우 중요하다. HTCVD법은 종자결정에 존재하는 동공결함을 줄이면서 성장시킬 수 있으므로 그 효율성이 매우 우수하다. Fig. 4에 도시한 바와 같이 종자결정과 성장초기 결정에서는 동공결함이 결정을 관통하고 있으나 어느 정도 HTCVD법으로 성장시킨 후에는 종자결정에 존재하던 동공결함이 core screw dislocation으로 바뀐 것을 알 수 있다. 또한 종자결정보다 개선된 전위밀도와 결정성을 갖는 결정을 성장시킬 수 있다고 보고되고 있다.<sup>8)</sup>

HTCVD법에서는 수송되는 기체의 조성구와 서셉터의 높이를 성장에 따라 제어할 수도 있다는 점이 PVT법과 가장 큰 차이이며, 온도구배 또한 PVT법과는 상이하다. HTCVD법은 고순도 가스를 원료로 사용할 수 있기 때문에 PVT법 대비 고순도 단결정을 얻을 수 있는 것으로

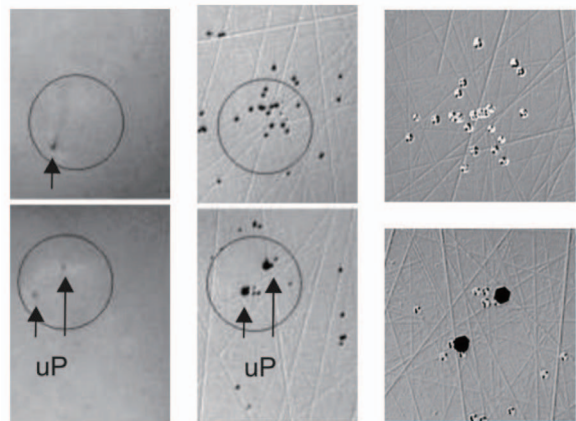


Fig. 4. (왼쪽) 종자결정에 존재하는 동공결함 (기운데) HTCVD 성장초기에 존재하는 동공결함 (오른쪽) HTCVD법에 의해 종자결정에 존재하던 동공결함 (아래)에서 전환된 core screw dislocation(위).<sup>8)</sup>



알려져 있으며, 한 연구결과에 따르면 HTCVD 결정의 불순물농도는 도너, 억셉터 원소인 질소, 붕소, 알루미늄이  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$  정도, 기타 금속불순물이 SIMS 검출한계이하로서 승화재결정법에서 제조된 것에 비하여 약 10배내지 100배의 고순도화가 달성되고 있다.<sup>2)</sup>

HTCVD법은 여러 가지 장점과 초기의 성공적인 상용화 기술개발 성과에도 불구하고, 이 기술을 적용한 상용화 실적은 상대적으로 미미한 수준에 머무르고 있다. 초기 연구개발은 스웨덴의 Linköping 대학에서 ABB사, Okmetic사 등과 협력하여 진행하였지만 관련 인원 및 기술은 벤처기업인 스웨덴의 Norstel사로 이관되었다. Norstel사는 Linköping 대학의 기술력을 바탕으로 벤처창업한 회사로서 세계 최초로 HTCVD 단결정 웨이퍼를 상용화하였으며 2013년 현재 4인치 Semi-insulating 웨이퍼 상용화기술을 보유하고 있다. 그러나 시장에서 이 제품은 본격적으로 유통되고 있지는 않으며 연구용으로 소량만 유통되는 것으로 추정된다. 일본의 Toyota 자동차그룹 부품소재계열사인 Denso사에서는 HTCVD법 및 HCVD법을 이용한 단결정성장공정을 개발하고 있는데, 최근 상당한 수준의 기술진보를 이끌어 내고 있다. 2013년 ICSCRM 국제학회에서 발표한 Denso사의 HTCVD 단결정은 최대 결정성장속도 2.4 mm/h라고 보고되어 PVT법의 성장속도를 크게 상회하고 있다. Denso사는 53-93kPa의 압력조건에서 1700-2300°C에서 실리콘소스로  $\text{SiH}_4$ , 카본소스로  $\text{C}_3\text{H}_8$ 을 사용하여 수소분위기에서 성장을 시키고 있으며 HCl의 첨가도 함께 연구를 진행하고 있다. Fig. 5에 Denso사의 직경 3인치, 두께 30 mm인 4H-SiC 단결정을 도시하였다.<sup>9)</sup> Cl의 첨가는 Si 클러스터의 생성을 막아주기 때문에 저온에서도 높은 성장률을 얻을 수 있으며,<sup>10)</sup> 성장속도를 보다 높은 수준까지 향상시킬 수 있을 것으로 보고하고 있다. 실제로 2200°C에서 8.6 m/s의 고속으로 다량의  $\text{SiH}_4$ 를 공급한 경우 3.4 mm/h의 성장속도로 다결정 SiC를 얻었으며 2300°C에서 HCl 첨가 없이 2 mm/h의 성장속도를 얻었다고 보고하고 있다.

HTCVD법은 소모품과 성장로의 단가가 PVT법과 비교할 때 높은 편으로, 이것이 느린 상용화의 원인이 되고 있다. 그러나 이러한 단점은 대구경화가 진행될수록 완

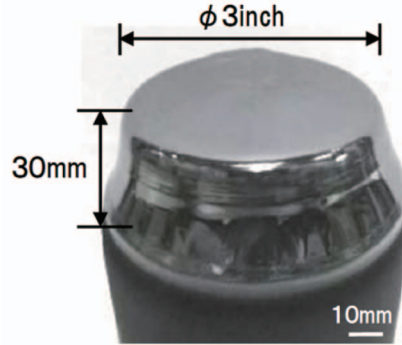


Fig. 5. Denso사에서 발표한 HTCVD로 얻은 SiC 단결정<sup>9)</sup>

화될 것으로 예측되고 있으며, 단결정 웨이퍼의 양산성과 수율이 중요해지는 단계에는 HTCVD법이 더욱 경쟁력을 확보할 수 있을 것이라고 기대되고 있다.<sup>7)</sup> HTCVD법의 특징점 (원료제어성, 고순도 등)을 살리고 생산성 (성장속도, 프로세스 안정성 등)을 얼마나 향상시킬 수 있을지가 실용화의 핵심 포인트라고 할 수 있다. HTCVD법의 공정상의 어려운 점은 가스배출부의 막힘 문제를 들 수 있다. 가스배출부에 원치 않는 다결정이 증착되면 유체의 흐름이 막히기 때문에 공정조건이 변화하며, 가스배출부 막힘의 영향을 최소화하기 위해서는 도가니나 성장로의 내부 구조가 잘 설계되어야 한다.

앞서 HTCVD법에서 더스트를 경감할 수 있도록 Cl를 첨가하는 할로젠화물 화학기상증착법 (HCVD법)에 대해 언급하였는데, 이 방법은 2003년에 Pennsylvania 주립대학 연구팀에서 제안한 방법으로서 최근 고순도 SiC 단결정을 제조할 수 있는 매우 유력한 기술로 주목받고 있다.<sup>10)</sup> HCVD법으로는 Al과 B 등의 불순물 농도를 매우 낮출 수 있다고 보고되어 있다. 기본적으로는 HTCVD법과 동일한 구조의 반응기를 사용하는 반면  $\text{SiCl}_4$  등을 원료로 사용하기 때문에 HTCVD법의 일종이 아닌 별개의 성장기술로 간주되기도 한다. HCl이 첨가되면 HCVD로 분류되고 HCl을 첨가하지 않으면 HTCVD로 분류되므로 Denso사에서는 HTCVD와 HCVD를 두루 칭하여 고온기상법 (High Temperature Vapor Phase Method)이라고 총칭하고 있다. 초기에는 Si와 Cl의 원료로 TCS (Tetrachlorosilane,  $\text{SiCl}_4$ ), 카본원료로 프로판 ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )을



이용한 공정이 시도되었으나 최근 일본의 Denso사에서 Si 원료로는 SiH<sub>4</sub>, Cl 원료로는 HCl, 카본원료로 프로판 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)을 이용하는 공정을 연구하고 있으며 n-doped 4H-SiC, 6H-SiC 단결정으로 3인치급, 5 mm급의 것까지 보고되고 있다. Cl를 첨가하는 공정에서는 SiCl<sub>2</sub>가 출발 물질과 무관하게 가장 중요한 Si 화학종이며, 이는 HTCVD에서 주요한 화학종인 SiH<sub>2</sub>과 달라서 저온에서도 높은 성장속도를 낼 수 있다고 알려져 있다. SiCl<sub>2</sub>는 매우 안정적이기 때문에 효율적인 공정을 디자인하는데 적용될 수 있다. Cl은 캐리어가스인 수소와 반응하여 HCl을 생성하는데 이에 의한 SiC 표면의 에칭과 배관의 부식 문제도 중요한 연구주제이다.

### 2.1.3. 개량형 PVT 기술 (CF-PVT / M-PVT)

다음으로 PVT법에 CVD법을 연계한 방법인 개량형 PVT법 (Modified Physical Vapor Transport, M-PVT법)과 연속공급식 PVT법 (Continuous Feeding Physical Vapor Transport, CF-PVT법)에 대하여 소개한다. Fig. 6에 M-PVT 장치와 CF-PVT 장치의 모식도를 도시하였다. 독일의 Erlangen-Nürnberg 대학 연구진에 의해 제안된 M-PVT법은 크게 PVT법을 기본으로 하지만 SiC 결정의 화학양론성과 도펀트 농도를 제어하도록 가스도입부를 배치한 방법이다.<sup>11)</sup> PVT법에서는 기상의 조성은 열처리 방법과 도가니 설계에 따라 정해지는 온도구배에 의하여 결정되므로, 공정조건은 원료의 형상변화에서 제기되는 기상중의 조성변화와 결정의 성장에 따라 계속 변화하게 된다. M-PVT법에서는 기상조성의 변화를 최소화하도록 Si와 C 원료가스를 제어할 수 있어 이론적으로 보다 균일한 SiC 결정을 얻을 수 있다. Si와 C 원료가스 외에도 도펀트 가스를 공급함으로써 균일한 도핑레벨을 갖는 단결정도 얻을 수 있다. PVT법에서는 질소가 n-type 도핑에 사용되는데 질소는 흑연도가니와 반응하므로 도가니 표면의 기공은 공정이 진행됨에 따라 증가하게 된다. p-type 도핑은 알루미늄을 SiC 원료분말에 직접 섞는 방법으로 사용하는데 이때 알루미늄의 증기압이 Si나 C보다 훨씬 높기 때문에 기상수송이 매우 어렵다. M-PVT법은 알루미늄 가스나 알루미늄 전구체를 바로 공급

할 수 있으므로 저저항 p-type SiC 웨이퍼의 제작에 효과적이다. 또한 n-type 도핑에서 질소 대신 인(P)을 적용하면 질소보다 도펀트 농도를 10배 증가시킬 수 있다고 보고되고 있어 M-PVT법을 이용하여 P 가스의 연속공급을 통한 고농도 n-type 단결정의 개발도 연구되고 있다.

Fig. 6에 함께 나타낸 연속공급식 물리적기상수송법 (CF-PVT)은 프랑스의 Grenoble 공과대학에서 개발한 방법으로, 원료로 Si와 C를 함유하고 있는 Tetramethylsilane(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, TMS)나 Methyltrichlorosilane(CH<sub>3</sub>)SiCl<sub>3</sub>, MTS) 등을 사용한다.<sup>12)</sup> 저온영역에서 TMS는 HTCVD법에서와 유사한 과정을 통하여 고품질 SiC 다결정을 생성하게 되며, 이 다결정 SiC 원료가 다공성 흑연 (Graphite Foam)을 거쳐 고온승화영역으로 이동하여 PVT법에서와 유사하게 과포화된 SiC가 증착되는 과정을 통해 SiC 단결정 성장이 일어나게 된다. 결정성장속도는 1900°C에서 100 μm/h 정도로 보고되고 있다. CF-PVT법의 장점은 연속적인 원료공급이 가능하기 때문에 이론적으로 SiC 단결정을 더 길게 성장시킬 수 있다는 점이다. PVT법에서는 중자결정표면 근처의 과포화는 단순히 압력과 온도에 의하여 제어되는데 반해 CF-PVT법에서는 Precursor 농도라는 파라미터가 더 추가된다. 즉, CF-PVT법에서는

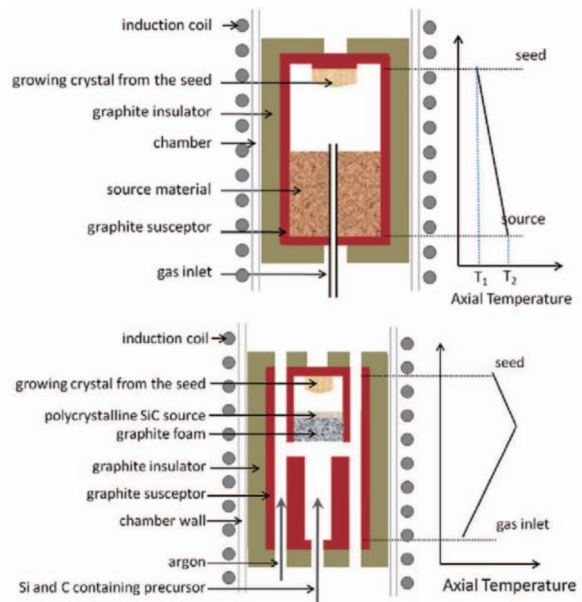


Fig. 6. (위) M-PVT와 (아래) CF-PVT 장치의 구성과 온도구배.<sup>5)</sup>



공급가스의 유체속도를 통하여 원료물질의 생성을 제어할 수 있으며, 종자결정 근처의 과포화 및 폴리타입의 생성을 정밀하게 제어할 수 있다. 그러나 M-PVT법과 CF-PVT법은 최근 제안된 기술로서 아직까지는 대학실험실에서의 연구단계에 머무르고 있으며 아직 기업에서 상용화기술로 연구되고 있지는 않다.

### 2.2. 용액성장법

앞서 밝힌 바와 같이, SiC에서는 액상과 고상의 화학양론비가 일치하는 Congruent Melt Growth는 이론적으로 불가능하다. 그러나 실리콘 용액에 카본이 용해되어 있는 상태의 비화학양론적 용액으로부터 SiC를 성장시키는 방법에 대한 연구는 많이 진행되고 있다. SiC의 용액성장법은 1961년 처음 제안되었으나<sup>13)</sup> 2000년까지도 PVT법의 성공적인 발전으로 이에 대한 연구는 많이 진행되지 않았었다. 그러나 2000년 전후를 기점으로 상대적으로 낮은 공정온도(종자결정상 온도 1500-1700°C)에서 낮은 전위밀도를 갖는 고품질 단결정을 얻을 수 있는 용액성장법의 장점이 주목받기 시작하였으며, 이후 일본을 중심으로 많은 연구가 진행되고 있다.

용액성장법은 열평형에 가까운 조건에서 결정성장이 가능하기 때문에 Polytype의 생성을 더욱 잘 제어할 수 있어서 고품위 단결정의 육성이 가능한 것으로 알려져 있다. 용액성장법의 낮은 성장온도 또한 3C-SiC까지 제조할 수 있다는 점에서 장점이다. 3C-SiC는 4H, 6H-SiC보다 상대적으로 낮은 온도에서 합성되므로 기상성장법보다는 용액성장법이 더욱 적합하다.

실리콘 용액의 카본 용해도는 매우 낮으며, 따라서 SiC 시스템의 용액성장에서는 결정성장속도가 극히 느리기 때문에 용액성장법은 기상법기반의 다른 SiC 성장법에 비하여 결정성장속도가 느려 Epitaxy 박막 성장공정에 주로 쓰이던 방법이었다. 따라서 용액성장법을 이용하여 벌크 단결정을 성장시키기 위해서는 실리콘 용액내의 카본 용해도를 증가시켜야 하며, 이에 따라 고온, 고압을 인가하거나 적당한 용제(Flux)를 사용하여 C의 용해도를 향상시키는 등의 연구가 진행되어 왔다. 고온에서는 실리콘 용액의 증발이 격심하기 때문에 성장을 계속하는

것이 어려워지는 문제가 발생하며, 고압의 경우 장비의 구조가 복잡해지는 문제가 있어 최근에는 전이금속을 용제로 첨가하여 카본의 용해도를 증가시키는 연구가 많이 진행되고 있다.

용액성장법 범주에서는 Travelling Zone Method, Slow Cooling Technique, Top Seeded Solution Growth (TSSG법) 등 다양한 방법이 제안되어 있지만, 실리콘이나 사파이어 단결정 성장에 널리 활용되고 있는 Czochralski법과 유사한 방법인 TSSG법<sup>14)</sup>이 SiC 용액성장법으로 가장 널리 연구되고 있다. Fig. 7에 TSSG법 결정성장로의 모식도를 나타내었다. 종자결정은 흑연 로드에서 장착되어 성장로에 장입된다. 종자결정과 도가니는 같은 방향 또는 반대방향으로 회전할 수 있으며, 종자결정만 10-20 rpm의 속도로 회전시키는 방법이 가장 일반적이다. TSSG법은 기본적으로 실리콘이나 사파이어 성장과 유사한 방법으로 결정을 성장시키므로 이러한 재료개발에 축적된 기술이 비교적 용이하게 적용될 수 있다는 점이 매력적이다. TSSG법에서도 도가니 가속회전(Accelerated Crucible Rotation Technique, ACRT)등을 적용하여 성장속도를 증진시키는 방법이 제안되어 있는데, 이 방법은 종자결정과 도가니의 회전속도와 회전방향을 따로 제어함으로써 실리콘 용액 내에 난류를 발생시켜 높은 성장속도를 얻는 방법이다. 종자결정은 실리콘 용액 상부의 상대적으로 낮은 온도영역에 위치하며 통상 종자결정과 도가니 바닥과의 온도구배는 2.0 °C/mm 정도라고 보고되고 있다.

앞서 밝힌 바와 같이 금속을 첨가하면 결정성장속도는 증가할 수 있지만 SiC 성장층에 금속 포함물(Metal incor-

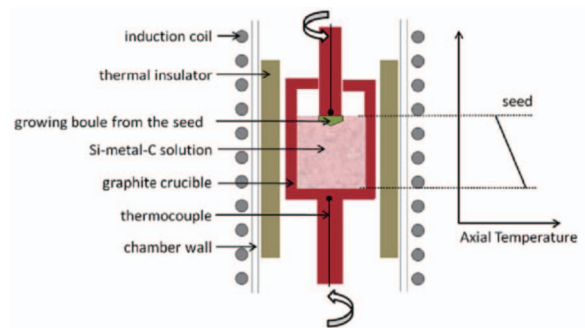


Fig. 7. TSSG 성장로의 구성과 온도구배.<sup>5)</sup>



poration)도 발생할 수 있으며, 금속용체에 의한 결정위의 웨팅(Wetting) 현상, 낮은 증기압, 낮은 용융점, 도가니의 수명단축 등의 문제를 야기할 수 있기 때문에 적절한 금속용체의 선택과 적절한 공정조건의 개발이 요구되고 있다. 이에 따라 현재까지 소수의 금속용체만이 성공적으로 개발되어 용액성장법의 비약적인 발전을 이끌어내고 있다. 1999년 Hoffmann 등<sup>14)</sup>이 1.4 inch 급의 높은 수준의 결정성을 갖는 6H-SiC 단결정을 보고하였는데, 이 때의 성장속도는 0.05-0.2 mm/h였다. 2000년 초반 Ge 및 Al이 금속용체로 시도되었으며 이 경우 성장속도는 10 μm/h 이하로 보고되었다. 이후 Ti, Cr, Fe 등이 용체로 적용되어 100 μm/h 이상의 성장속도를 나타냈으며, 특히 Si-Cr계에서 최대 2 mm/h의 결정성장속도가 보고된 바 있다. 용액성장법에서는 여러 가지 방법에 의하여 성장속도를 향상시키는 것이 가능하지만 고액체면의 불안정성과 거친 성장면 등의 문제가 지적되고 있다. 최근에는 이러한 요구사항을 모두 만족시키기 위해 2종이상의 금속용체를 첨가하기도 한다.

TSSG법으로 얻은 SiC 단결정은 전위결함밀도가 적다고 알려져 있으며, 이와 더불어 소자특성에 악영향을 미치는 Threading Screw Dislocation (TSD), Threading Edge Dislocation (TED) 등의 결함들을 Basal Plane Dislocation (BPD)등으로 변환시켜 결정품질을 개선할 수 있다고 보고되고 있다. Si면과 C면에서 이러한 전위의 변환거동은 차이가 있으며 거친면에서 변환이 더 용이하다는 보고가 있으며 TSD는 extended defect로, TED는 BPD로 변환될 수 있다고 보고되고 있다. 거친면에서는 macrostep의 횡방향 성장이 잘 일어나며 이에 따라서 전위의 변환이 일어나는 것으로 해석된다.

일본에서는 TSSG법에 대한 연구가 NSSMC, Toyota 자동차 등의 대기업을 중심으로 산업기술총합연구소(AIST), Nagoya 대학, Kwansei Gakuin 대학, Tokyo 대학, Kyushu 대학 등의 연구소/대학에서 다양한 방법의 용액성장법이 연구되고 있다. NSSMC사의 전신인 Sumitomo 금속은 일본 NEDO 지원과제로 2000년부터 개발에 착수하여 2009년 Si-Ti-C 3성분계 용액을 이용하여 직경 2 inch, 두께 5 mm의 6H-SiC 단결정을 공개하였으며,<sup>15)</sup>

전위밀도가  $10^4 \text{cm}^{-2}$  이하인 6H, 4H, 3C SiC의 개발을 진행하고 있다고 알려져 있다. 용액성장법의 상용화를 위해서는 도판트 농도와 균일성의 제어, 금속용체의 포함물 제어 등의 과제가 남아 있다. 실리콘 용액은 도가니를 침식시키기 때문에 적절한 도가니 재질의 선정도 중요하다. 용액성장법에서는 기상성장법과는 다른 방법으로 결함이 전파하는 것으로 보고되고 있으며 향후 얼마나 고품질화가 가능한지, 또한 결정성장의 생산성을 얼마나 향상시킬 수 있을지가 기술개발에 있어 핵심요소라고 할 수 있다.

용액성장법에서는 기상성장법과는 달리 축방향성장속도가 느린 반면 방사방향의 성장은 용이하기 때문에 대구경화가 상대적으로 용이하다고 알려져 있지만 PVT법과 동일하게 밀폐형 시스템을 사용하기 때문에 축방향으로 긴 단결정의 성장에는 한계가 존재한다. 2013년 NSSMC사는 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 Si-Cr 용액으로부터 직경 3.75인치, 두께 14 mm의 4H-SiC 단결정을 성장시켰다고 보고하였으며<sup>16)</sup> 내부적으로는 6인치급의 SiC 단결정을 개발하고 있다고 전해진다. 일본에서는 최근 용액성장법의 상용화연구가 많이 진전되고 있어 이미 n-type 및 p-type 단결정을 구현하는 연구도 최근 많이 이루어지고 있다. 특히 용액성장법으로는 Al등을 금속용체로 사용하면 기존의 p-type 단결정과 대비하여 1/20 수준의 낮은 비저항을 나타내는 고품질의 p-type 단결정을 제조할 수 있는데, 이것은 n 채널 IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor)등의 전력반도체소자등에 응용될 수 있다. n-type 단결정을 얻기 위해서는 질소 또는 인(P)이 첨가되며, 질소는 기상으로 인은 실리콘 용액에 첨가하



Fig. 8. 용액성장법으로 얻은 NSSMC사의 직경 3.75인치급 4H-SiC 단결정.<sup>16)</sup>





는 연구가 진행되고 있다. 용액성장법으로는 앞서 밝힌 대로 3C-SiC의 성장도 가능하며 이에 대한 연구도 진행되고 있다.

### 3. 국내 연구동향

HTCVD법의 경우 국내에서는 2010년 하반기부터 착수된 World Premiere Material (WPM) 사업의 일환으로 한국세라믹기술원에서 연구를 수행하고 있다. 한국세라믹기술원에서는 저온 SiC 합성용으로 사용되어온 TMS를 Si와 C의 원료로 사용하여 고농도 수소분위기에서 SiC 단결정을 성장시킨 바 있다. TMS를 사용하는 시스템은 SiH<sub>4</sub>나 SiCl<sub>4</sub>와 비교할 때 폭발성이 거의 없고 유독 가스를 발생시키지 않는 장점이 있다. Fig. 9에 한국세라믹기술원에서 보유한 HTCVD 장치와 이 장치로 얻은 2인치급 6H-SiC 단결정 웨이퍼를 나타내었다. TMS는 그 자체적으로 실리콘보다 카본을 4배나 많이 함유하므로 성장로 내부에서 카본의 증착을 적절하게 제어하는 것이 매우 중요한데, 세라믹기술원에서는 열역학과 유체역학 등의 해석기법을 적용하는 이론적인 접근방법을 통해서 실험의 시행착오를 많이 경감할 수 있었다.<sup>17,18)</sup>

용액성장법은 실리콘이나 사파이어 성장법과 유사하며 국내에서는 실리콘과 사파이어 성장은 많은 기술력이 확보되어 있어 단시간에 빠른 성장이 가능할 것으로 전망되지만 현재까지는 기업내부에서 자체적인 연구를 진행한 기업은 있는 것으로 파악되나 국가연구과제로 수행된 사례는 별로 없다. 한국세라믹기술원은 2012년 말부터 한국에너지기술평가원의 국제공동연구프로그램을 통

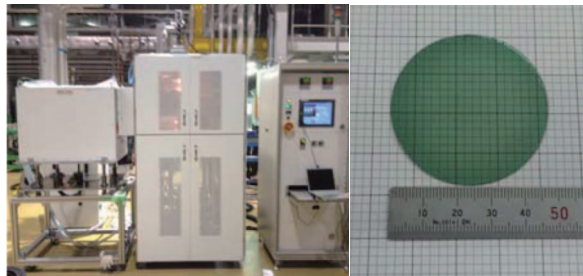


Fig. 9. 한국세라믹기술원의 HTCVD 장치 및 2인치급 6H-SiC 단결정 웨이퍼.

하여 Grenoble 공과대학과 공동으로 용액성장연구를 착수하였는데, 이러한 선진해외기관과의 협력은 초기의 많은 시행착오를 경감할 수 있어 국내에서도 용액성장기술의 급속한 발전이 이루어질 것으로 기대되고 있다.

### 4. 결론

앞서 살펴본 여러 가지 SiC 단결정성장법중 PVT법 이외에 HTCVD법과 TSSG법이 차세대 SiC 성장기술로 자리매김하고 있으며 이를 Table 1에 요약하였다. SiC 단결정성장과 관련된 국외동향으로 특기할 사항으로 용액성장법에서 가장 상용화에 근접한 것으로 평가되는 Sumitomo 금속이 6인치급 PVT SiC 성장기술을 보유하고 있는 신일본제철 (NSC)과 2012년 합병되어 신일철주금 (Nippon steel & Sumitomo metal, NSSMC)이라는 합병법인이 탄생하였는데 이는 PVT법과 용액성장법 등 두 분야에서 세계 최고수준을 갖는 기업이 새로 나타났다는데 큰 의미가 있다. 따라서 향후 이 두 기술의 경쟁 또는 융합이 어떤 식으로 이 회사에서 구현될지 주목되

Table 1. SiC 단결정 성장방법의 비교

	PVT법	HTCVD법	TSSG법
원료	SiC 분말	SiH <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub> , TMS, MTS, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , ...	Si 용액 및 급속 용제(Flux)
특징	Closed System / 1978년 개발	Open System / 1996년 개발	Closed system / 1999년 개발
단결정크기	6인치(150mm) 상용화 완료	4인치(100mm) 상용화 완료	3.75인치(94mm) 단결정 시연
성장속도	통상 200 - 400 μm/h 최대 2 mm/h	통상 0.6 - 1.2mm/h 최대 2.4 mm/h	통상 0.4 - 1.0 mm/h 최대 2 mm/h
성장온도	2000 - 2500°C	1700 - 2300°C	1500 - 2200°C
주요기업	Cree(미국), II-VI(미국), Dow Corning(미국), Nitride Crystal(러시아-미국), NSSMC(일본), Denso(일본), SiCrystal(독일-일본), Tankeblue(중국), TianYue(중국), SICC(중국), POSCO(한국), SKK(한국)	Norstel(스웨덴), Denso(일본)	NSSMC(일본), Toyota(일본)



고 있다. 2009년 설립된 일본의 차세대전력반도체 공동 개발을 위한 기업간 협력연구기구 (R&D partnership for Future Power Electronics Technology, FUPET)의 사례에서 보이듯이 차세대 성장기술등의 SiC 단결정 연구테마는 최근 산학연간의 기술협력과 공동연구를 통하여 가속화되고 있다. 국내에서는 2010년부터 WPM 사업으로 POSCO가 SiC 단결정 웨이퍼의 상용화연구를 추진하고 있으며, 이 외에 SKC가 내년 상용화를 선언하는 등 PVT 법을 중심으로 국내업체의 발걸음이 바빠지고 있으나 아직까지는 세계수준과는 다소 거리가 있는 상황이다. SiC 단결정성장은 타 연구 분야 대비 장시간의 연구와 많은 Know-How가 응집되어야 하며, 실험장비와 재료비가 많이 소모되는 인력, 지식, 노동집약적 연구 분야로서 진입장벽이 매우 높아 과거의 Fast-Follower식의 선진국 따라잡기 전략으로는 단시간에 성과를 내기 어려운 분야이나, 에너지 효율화와 같은 세계적인 이슈에 부응하는 필수소재로 전 세계적으로 주목받고 있다. 최근 우리나라에서도 WPM 사업과 같은 장기연구사업의 추진을 통하여 이러한 장기연구과제에 대한 인적, 지적기반이 확보되고 있는 것은 매우 고무적인 상황으로서, 우리나라의 경제규모와 산업특성을 감안할 때 전력반도체용 SiC 단결정의 개발은 현재 시점에서 최적기라고 판단된다.

향후 산학연을 아우르는 많은 연구자들의 참여, 지속적인 국가의 후원 및 기업의 전략적인 상용화기술개발을 통하여 세계적인 수준의 SiC 단결정 성장기술을 시급히 확보하는 것이 현 단계의 당면과제라고 할 수 있다.

## 참고문헌

1. 조성선, 전력반도체 소자의 시장동향 및 전망, 월간전자기술, 6 2-7 (2011).
2. N. Ohtani, "Present Status and Prospect of Large High-quality SiC Single Crystals (in Japanese)," *Mater. Integr.*, **23** [3] (2010).
3. Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, "Investigations and Growth Processes of Ingots of Silicon Carbide Single Crystals," *J. Cryst. Growth*, **43** [2] 209-12 (1978).
4. A. Itoh and H. Matsunami, "Single Crystal Growth of SiC and Electronic Devices," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **22** [2] 111-97 (1997).
5. M. B. J. Wijesundara and R. Azevedo, Silicon Carbide Microsystems for Harsh Environments; in MEMS Reference Shelf Springer, Vol. 22, Science+Business Media, LLC, Springer, 2011.
6. R. C. Glass, G. Henshall, V. F. Tsvetkov, and C. H. Carter Jr., "SiC Seeded Crystal Growth," *Phys. Status Solidi B*, **202** 149-62 (1997).
7. O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A. S. Bakin, I. G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Tuominen, A. Vehanen, and E. Janzen, "High Temperature Chemical Vapor Deposition of SiC," *Appl. Phys. Lett.*, **69** [10] 1456-58 (1996).
8. A. Ellison, B. Magnusson, B. Sundqvist, G. Pozina, J. P. Bergman, E. Janzen, and A. Vehanen, "SiC Crystal Growth by HTCVD," *Mater. Sci. Forum*, **457-60** 9-14 (2004).
9. Y. Tokuda, J. Kojima, K. Hara, H. Tsuchida, and S. Onda, "4H-SiC Bulk Growth Using High-Temperature Gas Source Method," p.24, Proceeding of International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2013 (ICSCRM 2013).
10. M. Fanton, M. Skowronski, D. Snyder, H. J. Chung, S. Nigam, B. Weiland, and S. W. Huh, "Growth of bulk SiC by Halide Chemical Vapor Deposition," *Mater. Sci. Forum*, **457-60** 87-90 (2004).
11. P. Wellmann, P. Desperrier, R. Muller, T. Strasubinger, A. Winncker, F. Baillet, E. Blanquet, J. M. Duddule, and M. Pons, "SiC Single Crystal Growth by a Modified Physical Vapor Transport Technique," *J. Cryst. Growth* **275** [1-2] 555-60 (2005).
12. D. Chaussende, F. Baillet, L. Charpentier, E. Pernot, M. Pons, and R. Madar, "Continuous Feed Physical Vapor Transport Toward High Purity and Long Boule Growth of SiC," *J. Electrochem. Soc.*, **150** [10] G653-57 (2003).
13. F. Halden, W. P. Meuli, and W. J. Fredericks, Growth of SiC Single Crystals, Final Technical Report, Contract. No. NObsr-72772, Bureau of Ships, 1961.
14. D. Hofmann, E. Schmitt, M. Bickermann, M. Kolbl, P. J. Wellmann, and A. Winnacker, "Prospects of the Use of Liquid Phase Techniques for the Growth of Bulk Silicon Carbide Crystals," *Mater. Sci. Eng.*, **B6162** 2939 (1999).
15. K. Kamei, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, T. Tanaka, and A. Yauchi, "Solution Growth of Single Crystalline 6H, 4H-SiC Using Si-Ti-C Melt," *J. Cryst. Growth*, **311** [3] 855-58 (2009).



16. K. Kusunoki, K. Kamei, K. Moriguchi, N. Okada, H. Kaido, H. Daikoku, M. Kado, K. Danno, H. Sakamoto, and T. Bessho, "Top-seeded Solution Growth of 4H-SiC Bulk Crystal Using Metal Solvents," pp.173, Proceeding of International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2013 (ICSCRM 2013).
17. S.-M. Jeong, K.-H. Kim, Y.-J. Yoon, M.-H Lee, and W.-S. Seo, "Thermodynamic Approach to the Synthesis of Silicon Carbide Using Tetramethylsilane as the Precursor at High Temperature," *J. Cryst.Growth*, **357** 48-52 (2012).
18. S.-M. Jeong, D.-H. Nam, B.-G. Kim, J.-Y. Yoon, M.-H. Lee, K.-H. Kim, Y.-J. Yoon, and W.-S. Seo, "Synthesis of Alpha-SiC from Tetramethylsilane by Chemical Vapor Deposition at High Temperature," *Appl. Phys. Express*, to be published.

## ●● 정성민



- 2003년 City Univ. of Hong Kong - Research Associate
- 2005년 연세대학교 세라믹공학과 공학박사
- 2005-2007년 Kyoto Univ. JSPS Postdoctoral researcher
- 2007년-현재 한국세라믹기술원 에너지환경소재본부 에너지변환소재팀 선임연구원

## ●● 서원선



- 1992년 Univ. of Tokyo 공학박사
- 1992년 - 2000년 Nagoya Univ. 부교수
- 2000년 - 현재 한국세라믹기술원 에너지환경소재본부장/수석연구원
- 2012년 현재 한국세라믹학회 이사

## ●● 이명현



- 1998년 연세대학교 세라믹공학과 공학박사
- 2010년 Oak Ridge Nat'l Lab.- Visiting Scientist
- 2000년 - 현재 한국세라믹기술원 에너지환경소재본부 에너지변환소재팀장/책임연구원