

Vanadium-doped semi-insulating SiC single crystal growth by using porous graphite

Dong-Hun Lee, Hwang-Ju Kim, Young-Gon Kim, Su-Hun Choi, Mi-Seon Park, Yeon-Suk Jang, Won-Jae Lee[†], Kwang-Hee Jung*, Tae-Hee Kim* and Yi-Sik Choi*

Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

*Sapphire Technology, Hwaseong 18623, Korea

(Received October 6, 2016)

(Revised October 24, 2016)

(Accepted November 4, 2016)

Abstract Vanadium-doped SiC crystals have been grown by using a porous graphite inner crucible filled with vanadium carbide (VC) and by using a porous graphite plate and SiC + VC powders, respectively. Semi-insulating SiC crystals were grown onto the 6H-SiC seed crystals by PVT (Physical Vapor Transport) method. The grown crystals were indicated to be 6H-SiC polytype by XRD. As result of SIMS analysis, vanadium-rich precipitates were observed when the vanadium concentration was relatively higher than the maximum solubility of vanadium ($3-5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) in vanadium-doped SiC crystals, which resulted in degradation of crystal quality.

Key words Silicon carbide, SiC, PVT, Semi-insulating, Vanadium, Porous graphite

다공성 흑연 소재를 이용한 바나듐 도핑된 반절연 SiC 단결정 성장의 특성 연구

이동훈, 김황주, 김영곤, 최수훈, 박미선, 장연숙, 이원재[†], 정광희*, 김태희*, 최이식*

동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340

*사파이어테크놀로지, 화성, 18623

(2016년 10월 6일 접수)

(2016년 10월 24일 심사완료)

(2016년 11월 4일 게재확정)

요약 본 연구에서는 다공성 흑연 캡슐에 Vanadium carbide(VC) 분말을 채워 성장시킨 방법과 SiC 분말과 VC 분말을 혼합하여 다공성 흑연판을 그 위에 덮은 후 성장시키는 방법으로 진행하였으며, 성장된 결정들은 여러 분석방법을 사용하여 각각의 특성들을 관찰하였다. 반절연 SiC 성장은 6H-SiC 종자 결정을 사용하여 PVT(Physical Vapor Transport)법으로 성장을 진행하였다. 반절연으로 성장된 SiC 결정은 XRD를 이용하여 6H-SiC인 것을 확인하였으며, SIMS 분석결과 바나듐 도핑 농도가 바나듐 용해의 한계값 보다 높을 경우 석출물이 발생되며, 결정 품질 저하의 원인이 됨을 확인할 수 있었다.

1. 서론

현재 실리콘 기반 디바이스의 성능한계로 인해 다양한 와이드 밴드갭 재료들이 개발되고 있다. 그 중에서 반절연성 탄화규소(Semi Insulating-Silicon carbide, SI-SiC) 단결정은 높은 에너지 밴드갭, 전기적특성, 열특성이 우수하며, 이러한 특성으로 인해 GaN 기반 고온, 고출력, 고주파 등의 디바이스 제작용 기관으로 매력적인 소재이다. 반절연 SiC 단결정을 얻기 위해서는 SiC 단결정에

바나듐(Vanadium, V) 도핑 또는 잔류 불순물 및 고유 결함을 최소화하여 고저항(High purity semi-insulating, HPSI)의 전기적 특성을 얻을 수 있다[1-3]. 바나듐을 도핑할 경우 SiC 결정 내에서 바나듐은 중성 원자로 존재하며, 어떠한 Shallow 불순물이 백그라운드에서 지배적 인지에 따라 전기적 보상을 위해 바나듐은 deep donor 또는 deep acceptor로 작용할 수 있다[4]. 바나듐을 도핑한 반절연 SiC 결정의 경우 여전히 품질 개선 및 균일한 바나듐 도핑 제어기술을 필요로 한다. SiC 단결정 성장 시 다공성 흑연 재료를 사용하여 품질 개선을 위해 연구된 바 있다[5]. 따라서 본 연구에서는 PVT법을 이용한 바나듐 도핑 반절연 SiC 결정 성장 시 다공성 흑

[†]Corresponding author

E-mail: leewj@deu.ac.kr

연 구조물이 결정성장에 어떠한 영향을 미치는지 알아보 고자 한다.

2. 실험 방법

고저항의 바나듐이 도핑된 SiC 결정을 얻기 위해 VC (Vanadium carbide) 분말을 사용하여 성장시켰다. 이를 위해 사용된 다공성 흑연 캡슐 및 흑연판의 재질은 Morgan Korea사의 PG-45(Porosity 50%)이며, 다공성 흑연 캡슐은 직경 30 mm, 높이는 25 mm이며, 다공성 흑연판은 직경 65 mm, 두께 4 mm로 제작되었다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 도가니 내부의 모식도이다. 방법 A의 경우 VC 분말을 다공성 흑연 캡슐 내부에 채워 도가니 하부에 놓아두었고, 방법 B의 경우는 SiC 분말과 VC 분말을 서로 혼합하여 다공성 흑연판을 혼합된 분말 위에 덮은 후 성장을 진행하였다. 2인치의 6H-SiC(Si-face)를 종자정으로 사용하였으며, 도가니와 SiC 분말 내부의 질소 농도를 줄이기 위해 1850°C에서 10 h 동안 소결 공정 후 성장을 진행하였다. 2200°C 이상의 성장 온도와 40 mbar의 성장 압력으로, 반응로 내부는 아르곤(Ar) 분위기에서 60 h 동안 성장되었다. 성장된 잉곳은 Multi-wire sawing 장비로 wafer화 되었으며, 분석을 위해 양면 그라인딩 가공 및 Diamond slurry를 이용한 Mechanical polishing을 실시하였다. 그리고 Single wire sawing 장비를 사용하여 분석을 위한 10 × 10 mm 시편을 제작하였다. 이 샘플들은 High resolution X-ray로 X-ray 회절 패턴과 결정성을 확인하였으며, 흡수스펙트럼을 확인하기 위해 UV-Vis-NIR 스펙트럼을 분석하였다. 결함 및 표면 관찰을 위해 광학현미경을 사용하였고, SEM (Scanning electron microscope)/EDS(Energy dispersive spectrometer)와 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) 분석을 통해 바나듐 및 불순물 농도를 측정하였다. 또한,

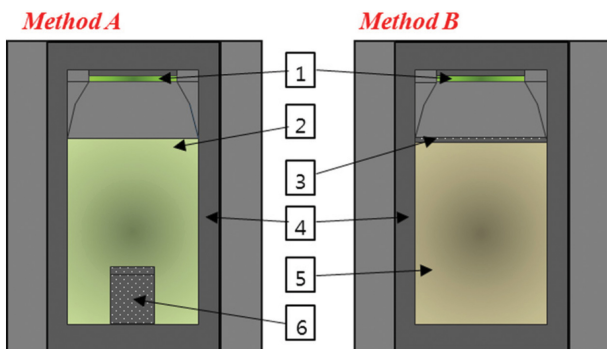


Fig. 1. Schematic diagram of growth cell used in this study: 1; SiC Seed, 2; SiC powder, 3; porous graphite plate, 4; graphite crucible, 5; SiC + VC powder, 6; porous graphite inner crucible for VC.

Hall Effect measurement 측정을 통해 저항값을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 PVT법으로 성장된 잉곳의 사진과, 방법 A 및 방법 B로 성장된 각각의 잉곳 윗부분에서 얻은 wafer 사진이다. 바나듐을 도핑한 두 wafer의 경우 투명하고 노란빛이 관찰되었다. Fig. 3은 성장된 두 웨이퍼의 결

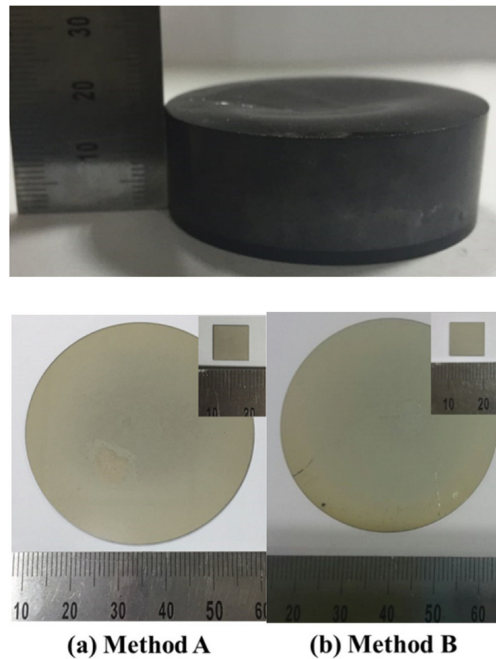


Fig. 2. Photograph of 2-inch vanadium-doped SiC crystal ingot grown by the PVT method. (a) SiC crystal grown by using porous graphite inner crucible filled with vanadium carbide (VC), (b) SiC crystal grown by using porous graphite plate and SiC + VC powders.

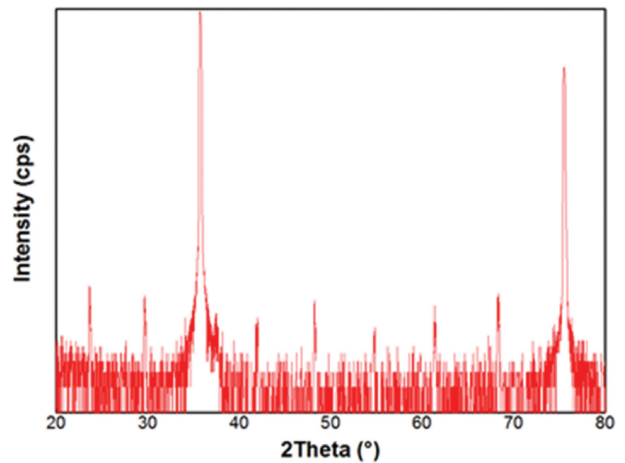


Fig. 3. XRD pattern of vanadium doped SiC crystals.

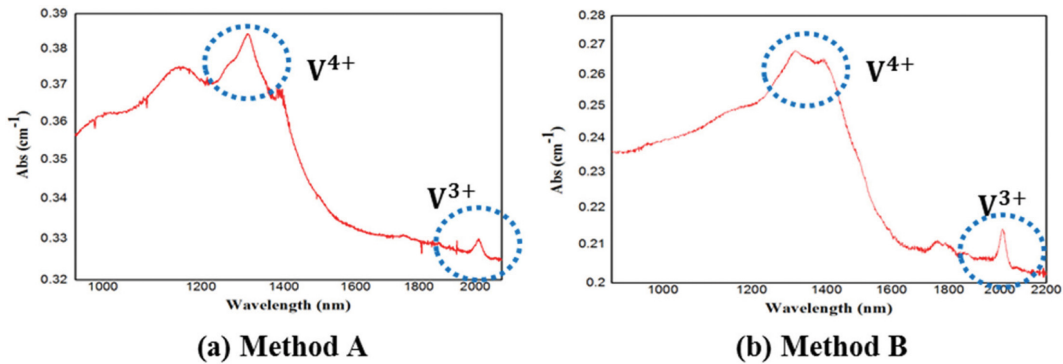


Fig. 4. A near-IR range optical absorption spectrum measured at room temperature for vanadium-doped SiC crystals grown by using (a) Method A, (b) Method B.

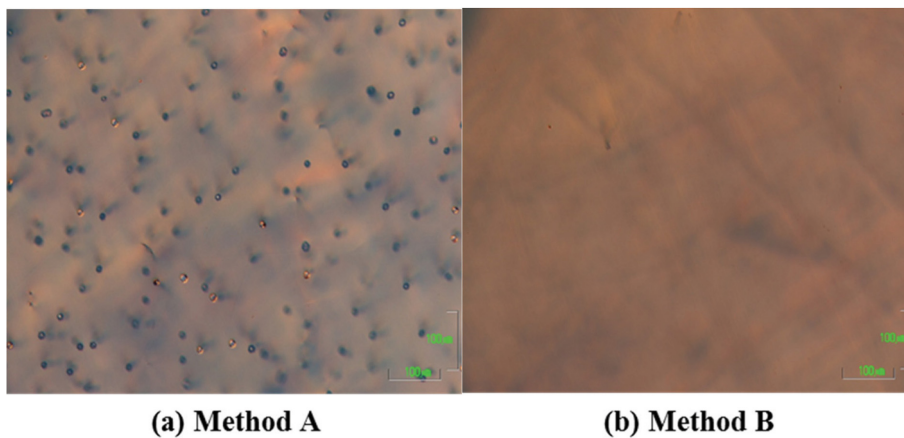


Fig. 5. The optical microscope images for vanadium-doped SiC crystal grown by (a) Method A, (b) Method B.

정다형을 나타낸 XRD 패턴을 보여준다. 두 개의 주 peak 사이에 이중회절효과(Double diffraction effect)와 관련되는 작은 주기적인 peak수는 SiC의 결정다형을 나타낸다[5]. 두 wafer의 분석 결과 (006)과 (0012) 회절면에서 나타나는 두 주요 peak 사이의 5개의 작은 peak로 확인되었으며, 이로써 6H-SiC의 polytype임을 알 수 있다.

Fig. 4는 두 성장 방법에서 얻은 바나듐이 도핑된 SiC wafer를 근적외선 흡수 스펙트럼으로 측정된 결과이다. Shallow donor가 지배적인 경우, 즉, $N_D > N_A$ 인 경우, 바나듐은 shallow donor로부터 자신의 비어있는 $3d^2$ 궤도상으로 전자들을 캡처하고($V^{4+} + e^- \rightarrow V^{3+}$), 이에 따라 deep acceptor로 기능한다. 페르미 레벨은 conduction band 아래의 약 0.8 eV에서 바나듐 deep acceptor의 레벨과 일치한다. 그러므로 V^{4+} 과 V^{3+} 의 peak를 각각 1300 nm~1400 nm와 1980 nm~2080 nm 범위에서 확인할 수 있다[6].

바나듐 도핑으로 성장된 반절연 SiC wafer를 광학현미경 Nomarski mode로 관찰한 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 방법 A로 성장된 SiC wafer의 경우 많은 검은점이 표면에 존재하는 것을 확인하였으나, 방법 B의 wafer

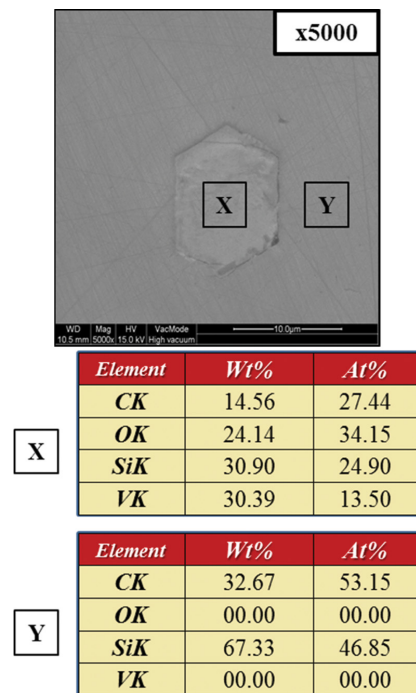


Fig. 6. SEM & EDX image of the vanadium-doped SiC crystal grown by Method A. The region X denotes black dot region and region Y is on other crystal surface.

Table 1
The SIMS analysis results for vanadium-doped SiC crystal grown by (a) Method A, (b) Method B

Sample	Concentration (atoms/cc)		
	B	Al	V
(a) Method A	2.13×10^{17}	1.41×10^{17}	7.34×10^{17}
(b) Method B	2.13×10^{17}	5.08×10^{17}	4.26×10^{17}

에는 깨끗하고 균일한 표면을 가지는 것을 볼 수 있었다. Fig. 6은 광학현미경으로 확인한 검은점들(표면에 존재하는 검은점들을 영역 X, 다른 결정 영역을 Y로 설정) SEM/EDS를 이용하여 더욱 자세한 분석을 위해 확인한 결과, 영역 X의 경우 바나듐 농도와 탄소의 농도가 높게 확인되었으며, 영역 Y에서는 바나듐의 존재가 확인되지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과로, 표면에 존재하는 검은점들은 바나듐 석출물로 SiC 결정내에 바나듐의 농도가 용해 한계값 $3 \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 보다 높아 석출됨을 추측할 수 있다[7]. 자세한 바나듐 농도 및 다른 불순물의 함량을 알아보기 위해 SIMS 분석을 실시하였다. Table 1은 성장된 SiC 결정의 SIMS 분석 결과이다.

Table 2
The hall measurement data for vanadium-doped SiC crystal grown by (a) Method A, (b) Method B

Sample	Mobility [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$]	Resistivity [$\Omega \cdot \text{cm}$]
(a) Method A	-	$10^{10}\uparrow$
(b) Method B	1.63×10^3	4.83×10^8

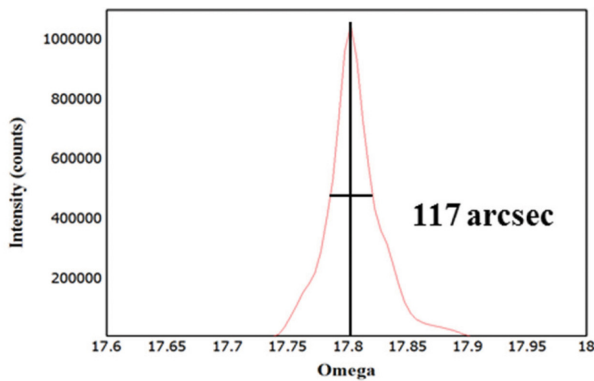
SIMS 분석을 통해 B과 Al, V의 농도를 확인하였다. B나 Al의 경우 일반적으로 원료 분말이나 흑연 도가니에 포함된 불순물로 잘 알려져 있다. 결정내의 바나듐 농도는 방법 A의 경우 $7.34 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 로 검출되었으며, 방법 B의 경우 $4.26 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 로 나타나 방법 A로 성장된 결정에서 상대적으로 바나듐 농도가 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 방법 A의 경우 바나듐 용해 한계값을 초과하였으며, 이로 인하여 바나듐 석출물이 발생하게 됨을 확인할 수 있다. 그리고 이러한 결과는 고온에서 결정 성장시 SiC 소스와 바나듐이 종자정으로 승화될 때, 다공성 흑연판이 filter와 같은 역할을 하며 균일하게 바나듐 도핑을 제어한 것으로 예상할 수 있다[8].

Fig. 7은 반절연 SiC 결정의 성장 방법에 따른 결정 품질 차이를 알아보기 위해 성장된 결정을 측정된 rocking curve 값이다. 방법 A와 B에서 성장된 SiC 결정의 품질은 각각 117 arcsec와 79 arcsec로 측정되었다. 결정 품질 차이는 SiC 결정 내부에 존재하는 바나듐 석출물에 의한 것으로 볼 수 있으며, 이러한 결과 다공성 흑연판이 다공성 흑연 캡슐보다 결정 품질 향상에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

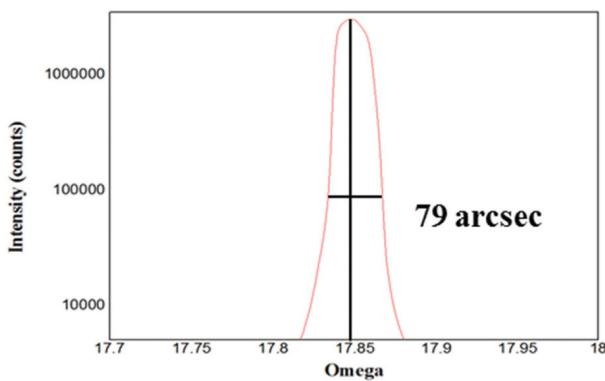
Table 2는 성장된 SiC 결정의 저항값을 측정된 결과이다. 방법 A의 경우 장비의 측정 한계값($10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$)을 초과하였기 때문에 측정이 불가능하였으며, $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 저항값을 가지는 것으로 예상할 수 있다. 이는 바나듐의 과도핑으로 인해 저항값이 매우 높은 것으로 예상된다. 방법 B의 경우 $4.83 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 저항값과 $1.63 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 의 캐리어 이동도가 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 다공성 흑연 캡슐(방법 A)의 이용과 다공성 흑연판(방법 B)을 이용하여 바나듐이 도핑된 반절연 특성을 갖는 SiC의 결정성장 후의 특성들을 관찰하였다. 두 방법으로 성장된 결정들은 6H-SiC polytype으로 성장되었으며, 방법 A의 경우 바나듐 농도가 바나듐 최대 용해도보다 높아 많은 양의 바나듐 석출물이 관찰되었고, 이러한 석출물로 인하여 결정의 품질에 영향을 미침을 rocking curve 값을 통해 확인할 수 있었다. 다공성 흑연판을 사용하여 성장된 방법 B의 경우에는,



(a) Method A



(b) Method B

Fig. 7. The full width at half maximum (FWHM) value of vanadium-doped SiC crystal was measured in (a) 117 arcsec and (b) 79 arcsec, respectively.

이전 연구 결과와 같이 다공성 흑연판이 바나듐과 SiC의 파우더를 균일하게 승화시키며 filter와 같은 역할을 통해 결정 품질에 도움을 주는 역할을 함을 보여주는 결과라 할 수 있다. 이를 증명하기 위해서 앞으로 더 많은 연구를 진행할 계획이다.

감사의글

이 논문은 산업통상자원부 전략적 핵심소재 개발사업(과제번호; 10050661) 및 2016학년도 동의대학교 교내 연구비(과제번호; 201601100001)에 의해 연구되었음.

References

- [1] N. Ohtani, T. Fujimoto, M. Katsuno, T. Aigo and H. Yashiro, "Growth of large high-quality SiC single crystals", *J. Cryst. Growth* 237-239 (2002) 1180.
- [2] A. Gupta, P. Wu, V. Rengarajan, X. Xu, M. Yogananathan, E. Emorhokpor, A. Souzis, I. Zwieback and T. Anderson, "Status of large diameter SiC single crystals", *Mater. Sci. Forum* 717-720 (2012) 3.
- [3] St. G. Muller, M.F. Brady, W.H. Brixius, G. Fechko, R.C. Glass, D. Henshall, H. McD. Hobgood, J.R. Jenny, R. Leonard, D. Malta, A. Powell, V.F. Tsvetkov, S. Allen, J. Palmour and C. H. Carter Jr., "High Quality SiC Substrates for Semiconductor Devices: From Research to Industrial Production", *Mat. Sci. Forum* 389-393 (2002) 23.
- [4] M. Bickermann, D. Hofmann, T.L. Straubinger, R. Weingarthner and A. Winnacker, "On the preparation of vanadium-doped semi-insulating SiC bulk crystals", *Mater. Sci. Forum* 389-393 (2002) 139.
- [5] S. Nishino, Y. Kojima and J. Saraie, "Amorphous and crystalline silicon carbide III", G.L. Harris, M.G. Spencer, C. Yang, Vol. 56 (Springer-Verlag, New York, 1992) p. 15.
- [6] M. Bickermann, R. Weingartner and A. Winnacker, "On the preparation of vanadium doped PVT grown SiC boules with high semi-insulating yield", *J. Cryst. Growth* 254 (2003) 390.
- [7] M. Bickermann, B.M. Epelbaum, D. Hofmann, T.L. Straubinger, R. Weingartner and A. Winnacker, "Incorporation of boron and vanadium during PVT growth of 6H-SiC crystals", *J. Cryst. Growth* 233 (2001) 211.
- [8] H.J. Lee, H.T. Lee, H.W. Shin, M.S. Park, Y.S. Jang, W.J. Lee, I.G. Yeo, T.H. Eun, J.Y. Kim, M.C. Chun, S.H. Lee and J.G. Kim, "Effect of porous graphite for high quality SiC crystal growth by PVT method", *Mater. Sci. Forum* 821-823 (2015) 43.