

## The role of porous graphite plate for high quality SiC crystal growth by PVT method

Hee-Jun Lee, Hee-Tae Lee, Hee-Won Shin, Mi-Seon Park, Yeon-Suk Jang, Won-Jae Lee<sup>†</sup>, Im-Gyu Yeo\*, Tai-Hee Eun\*, Jang-Yul Kim\*, Myoung-Chul Chun\*\*, Si-Hyun Lee\*\*\* and Jung-Gon Kim\*\*\*\*

*Department of Material & Components Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea*

*\*RIST, Pohang 790-600, Korea*

*\*\*POSCO Center, Seoul 135-777, Korea*

*\*\*\*Morgan, Seongnam 462-819, Korea*

*\*\*\*\*DGIST, Daegu 711-873, Korea*

(Received March 13, 2015)

(Revised April 7, 2015)

(Accepted April 10, 2015)

**Abstract** The present research is focused on the effect of porous graphite what is influenced on the 4H-SiC crystal growth by PVT method. We expect that it produces more C-rich and a change of temperature gradient for polytype stability of 4H-SiC crystal as adding the porous graphite in the growth cell. The SiC seeds and high purity SiC source materials were placed on opposite side in a sealed graphite crucible which was surrounded by graphite insulator. The growth temperature was around 2100~2300°C and the growth pressure was 10~30 Torr of an argon pressure with 5~15 % nitrogen. 2 inch 4° off-axis 4H-SiC with C-face (000-1) was used as a seed material. The porous graphite plate was inserted on SiC powder source to produce a more C-rich for polytype stability of 4H-SiC crystal and uniform radial temperature gradient. While in case of the conventional crucible, various polytypes such as 6H-, 15R-SiC were observed on SiC wafers, only 4H-SiC polytype was observed on SiC wafers prepared in porous graphite inserted crucible. The defect level such as MP and EP density of SiC crystal grown in the conventional crucible was observed to be higher than that of porous graphite inserted crucible. The better crystal quality of SiC grown using porous graphite plate was also confirmed by rocking curve measurement and Raman spectra analysis.

**Key words** PVT, 4H-SiC, Porous graphite, Crystal quality, Polytype stabilization

## 고품질 4H-SiC 단결정 성장을 위한 다공성 흑연 판의 역할

이희준, 이희태, 신희원, 박미선, 장연숙, 이원재<sup>†</sup>, 여임규\*, 은태희\*, 김장열\*, 전명철\*\*, 이시현\*\*\*, 김정곤\*\*\*\*

동의대학교 융합부품공학과, 부산, 614-714

\*포항산업과학연구원, 포항, 790-600

\*\*POSCO, 서울, 135-777

\*\*\*Morgan, 성남, 462-819

\*\*\*\*대구경북과학기술원, 대구, 711-873

(2015년 3월 13일 접수)

(2015년 4월 7일 심사완료)

(2015년 4월 10일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 PVT법으로 4H-SiC 단결정 성장 시 다공성 흑연판을 사용하여 Si/C 비율이나 온도구배, 물질전달의 향상시킴으로써 고품질의 SiC 단결정 기관 제작을 목적으로 연구를 진행하였다. 연구에 사용된 SiC 소스 물질은 흑연 도가니에 넣어 흑연 단열재로 쌓인 구조로 실험을 하였다. 성장온도는 2100~2300°C, 그리고 성장압력은 10~30 Torr의 압력으로 아르곤과 질소 분위기에서 성장시켰다. 종자정은 2인치의 4° off-axis 4H-SiC의 C면 (000-1)을 사용하였고 다공성 흑연판은 SiC 소스 물질 위에 삽입하였다. 4H-SiC 결정다형 안정화를 위한 C-rich 조건이나 균일한 온도구배를 만들어주기 위

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-51-890-1720

Fax: +82-505-182-6896

E-mail: leewj@deu.ac.kr

해 다공성 흑연판을 삽입하여 실험을 진행하였다. 일반적인 도가니의 경우, 성장된 wafer에서 6H-, 15R-SiC와 같은 다양한 결정다형이 관찰된 반면에 다공성 흑연판을 삽입한 도가니에서는 4H-SiC만 관찰되었다. 또한 다공성 흑연판을 삽입한 도가니에서 성장된 결정에서 MP나 EP의 낮은 결함밀도를 보였으며 결정성 또한 향상된 것을 확인하였다.

## 1. 서론

탄화규소(SiC)는 우수한 물리적 특성과 큰 잠재력을 가진 물질로 유망한 와이드 밴드갭 반도체 물질 중 하나이다. 특히 4H-SiC는 다른 결정다형에 비해 높은 밴드갭, 캐리어 이동성과 높은 절연파괴전압으로 인해 고전압, 고온, 고주파수가 요구되는 파워소자 제조에 선호되는 결정다형이다. 이러한 SiC 결정을 성장시키기 위한 방법 중 대표적인 방법으로는 대구경화와 높은 성장률을 가진 물리적 기상 수송법(PVT: Physical Vapor Transport)이 많이 사용되고 있다[1, 2]. 그러나 결정 성장 동안 압력, 온도 및 여러 가지 변수들로 인해 재현성의 구현이 어려우며 4H-SiC의 경우, 6H-SiC와 비슷한 온도대의 고온 안정성을 가지고 있으며 안정적인 성장조건의 범위가 좁아 4H-SiC 결정 다형의 제어가 힘들다. 이러한 다형의 혼입은 적층결함이나 저각입계, 전위 등을 유발하는 원인이 될 수 있다. 그러므로 온도구배, 성장 온도, 압력 그리고 Si/C 비율과 같은 성장 조건들을 조절하여 결함들을 제어해야 한다[3-5]. 많은 논문이나 자료에서 4H-SiC 성장 시 Si/C 비율의 효과나 C-rich 조건의 영향에 대해서 보고되고 있다. 성장 분위기에서 Si/C 비율의 변화는 성장된 SiC의 결정다형에 영향을 주며 이러한 결정다형의 형성은 열적인 조건보다는 환경적인 조건에 더 영향을 받는다[6, 7].

본 연구에서는 PVT법으로 4H-SiC 단결정 성장 시 다공성 흑연판을 사용하여 Si/C 비율이나 온도구배, 물질 전달을 향상시킴으로써 고품질의 SiC 단결정 기관 제작을 목적으로 연구를 진행하였다[8].

## 2. 실험방법

방사상의 균일한 온도구배와 4H-SiC 결정다형의 안정화를 위해 Fig. 1과 같이 소스 분말 위에 다공성 흑연판을 사용하였다. 연구에 사용된 SiC 종자정과 소스 물질은 흑연 도가니에 넣어 흑연 단결재로 쌓인 구조로 실험을 하였다. 성장온도 2100~2300°C, 그리고 성장압력은 10~30 Torr의 압력으로 아르곤과 질소 분위기에서 성장시켰다. 종자정은 2인치 4° off-axis 4H-SiC의 C면 (000-1)을 사용하였다. PVT법으로 성장된 잉곳은 성장면에 평행하게 잘라 wafer로 만들고 다이아몬드 슬러리를 이용하여 폴리싱 공정을 진행한 후 광학현미경으로 표면을

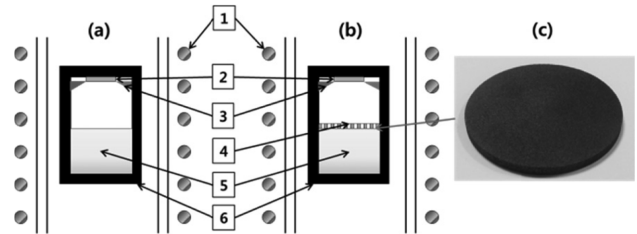


Fig. 1. Schematic diagram of the growth cell with the (a) conventional crucible, (b) porous graphite inserted crucible; 1-induction coil, 2-SiC seed, 3-graphite ring, 4-porous graphite plate, 5-SiC powder, 6-crucible and (c) porous graphite plate.

관찰하였다. 그리고 성장된 SiC의 결정다형을 알아보기 위하여 HR-XRD로 X-ray 회절 패턴과 결정성을 분석해 보았고, Raman spectroscopy로 결정성 및 캐리어 농도, 결정다형을 확인하였다. 그리고 불순물의 농도를 상대적으로 비교하기 위해서 SIMS 분석을 진행하였다. 결함관찰을 위해서 450°C의 KOH 용융액에서 10분간 etching 하여 성장된 결정의 결함을 분석하였고 성장 후 다공성 흑연판과 소스물질을 분석하기 위해서 EDS와 Raman 분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)와 같이 성장된 잉곳을 절단하여 양면 가공 후 분석을 진행하였다. 우선 육안으로 성장 초반, 중반, 후반의 wafer들을 관찰하였다. 일반적인 도가니에서 성장된 wafer들은 여러 가지의 색들이 성장된 반면에 다공성 흑연판을 사용한 도가니에서는 갈색의 wafer만이 관찰되었다. 결정다형을 확인하기 위해서 X-Ray 회절

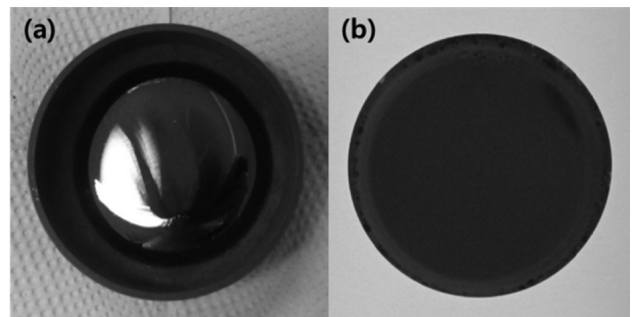


Fig. 2. Optical photographs of grown SiC in porous graphite inserted crucible; (a) ingot and (b) wafer.

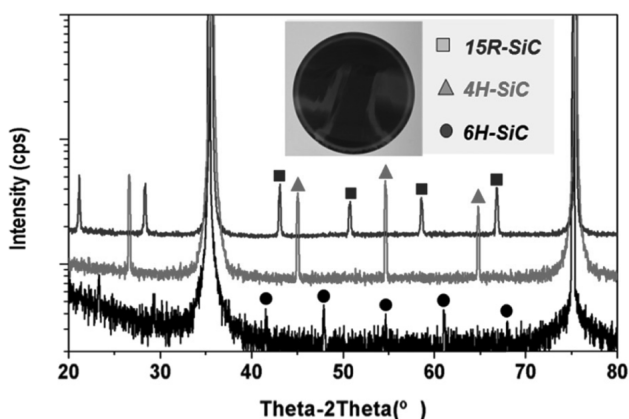


Fig. 3. Polytype of SiC crystals sliced from different positions of the SiC single crystal ingot were analyzed by using XRD patterns.

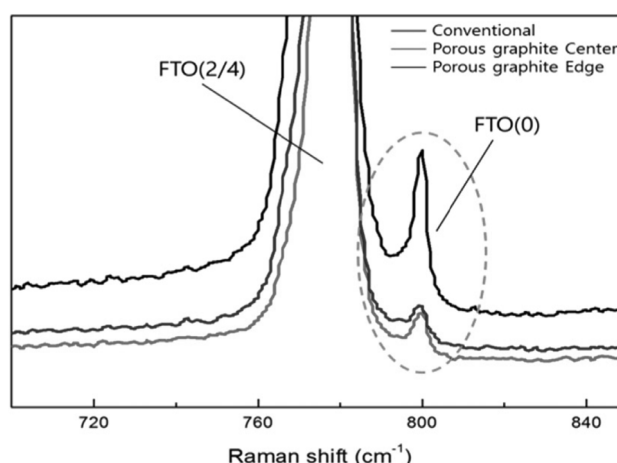


Fig. 4. FTO(0) peak of grown SiC wafers.

패턴 분석하여 어떠한 결정다형이 성장되었는지 확인하였다. 다음과 같이 색에 따른 다형을 관찰할 수 있었다. Main peak 사이의 sub peak들의 수에 따라 결정다형을 확인할 수 있었고 결과적으로 일반적인 도가니에서 성장된 wafer들은 성장 중반부터 6H, 15R-SiC의 결정다형들이 혼입되어 후반으로 갈수록 점점 영역이 증가되는 것을 확인하였다[9]. XRD 분석 외에도 Raman 분석을

진행하여 색에 따른 결정다형들의 peak를 관찰할 수 있었다. 그 결과, XRD 상분석 결과와 일치하는 것을 확인하였다. 이로 인해 다공성 흑연판을 사용하여 성장한 4H-SiC의 결정다형이 안정화된 것을 확인하였다.

결정성 분석을 위해 일반적인 도가니에서 성장된 결정과 다공성 흑연판을 사용한 도가니에서 성장된 결정을 XRD - Rocking curve 분석하였다. 각각의 도가니에서

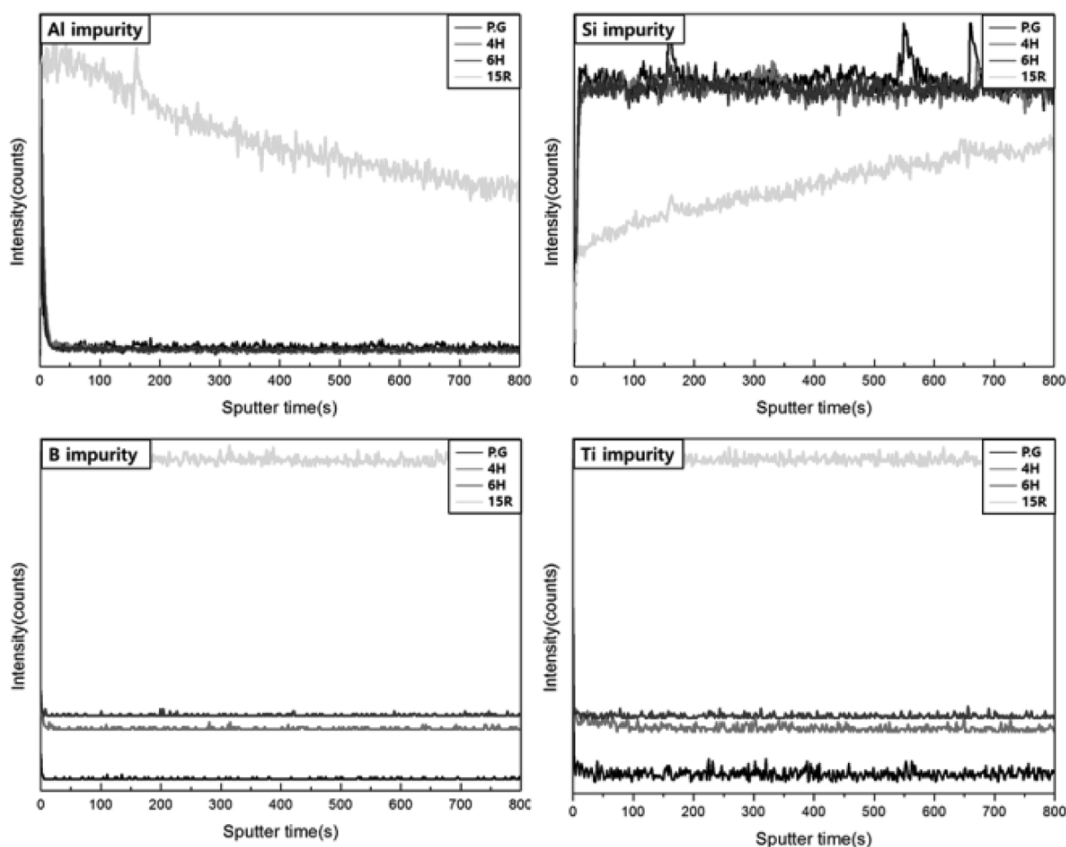


Fig. 5. SIMS analysis of grown SiC wafers.

성장된 wafer들은 65arcsec와 23arcsec의 반치폭 값을 얻었다. 이후 wafer를 mapping하여 반치폭의 균일성을 확인하였고 그 결과, 다공성 흑연판을 사용하여 성장한 wafer가 일반적인 도가니에 비해 높은 결정질과 상대적으로 균일한 반치폭 값을 얻었다.

성장된 결정의 결함을 분석하기 위해 SiC wafer들을 450°C에서 8~10분간 etching 후 OM 분석을 진행하였다. Etching 후 일반적인 도가니에서 성장한 wafer를 확인하였을 때, 표면에서 많은 etch pit들이 관찰되었고 Micropipe도 6~7 ea/cm<sup>2</sup>로 관찰되었다. 다공성 흑연판을 사용하여 성장한 wafer의 경우는 etch pit들이 거의 관찰되지 않았으며 Micropipe 또한 0~1 ea/cm<sup>2</sup>로 상대적으로 적은 값을 보였다. 또한 다공성 흑연판에 의한 Carbon 불순물 혼입은 발견되지 않았다.

Raman 분석을 통해 FTO(0) peak를 분석하였을 때, peak의 높이에 따라 stacking faults 밀도 차이가 발생하며 Fig. 4과 같이 일반적인 도가니에서 성장된 결정이 높은 stacking faults 밀도를 가지는 것을 분석하였다 [10].

성장된 SiC wafer의 불순물의 농도를 상대적으로 비교하기 위해서 각각의 wafer들의 SIMS분석을 진행하였다. Carbon을 기준으로 calibration을 하였고 그 결과 전체적으로 불순물의 농도는 일반적인 도가니에서 성장된 SiC 결정들이 더 높게 측정이 되었으며 특히 Al, Si, B,

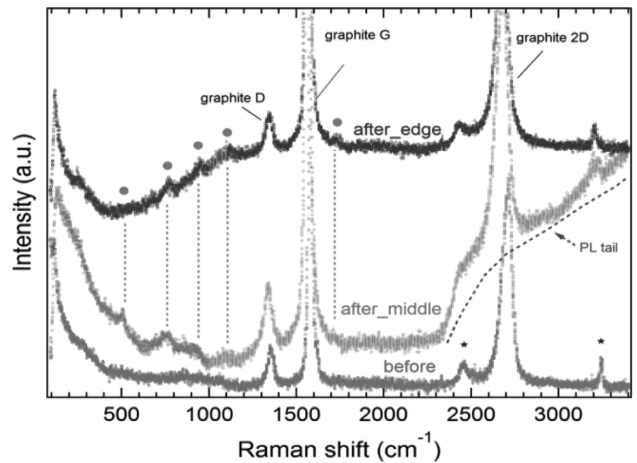


Fig. 7. Raman spectra of porous graphite.

Ti)에서 큰 차이를 보이고 있다(Fig. 5). 이로 인해 성장 공정 도중 불순물들이 다공성 흑연판에 의해서 filtering이 됨으로써 다공성 흑연판을 사용하여 성장시킨 SiC 결정의 불순물들이 감소된 것이라 판단된다. 이러한 판단을 확실하기 위해서 성장 후 분말들의 분석을 진행하였다.

SiC 소스 분말의 단면도를 보면 (b)의 소스분말이 (a)의 소스 분말보다 더 조밀하게 되어 있으며 (a)의 표면이 울퉁불퉁한 형상을 지니는 반면 (b)는 평평한 표면을 보여주고 있다. 이로 인해 (b)의 물질전달이 향상되었으며 파우더 구간의 온도구배가 더 균일하게 되었다고 판단된다. 성장 후 다공성 흑연판을 관찰하였을 때, 흑연판의 형태가 크게 변형되지 않았고 EDS 분석 시, C-rich 조건이 크게 변형되지 않았다. 자세한 분석을 위해 Raman 분석을 진행하였다.

성장 전과는 다르게 다른 peak들이 관찰되었고 다공성 흑연판의 중심에서는 발광에 의한 background가 떠있는 모습을 관찰할 수 있었다. 이것은 성장 중에 다공성 흑연판에서 다른 불순물과의 결합이나 결정화에 의해 peak가 다르게 나타내진 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 다공성 흑연판을 사용하여 결정다형의 안정화와 결정 품질을 향상하였고 다공성 흑연판이 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보았다. 다공성 흑연판을 사용하였을 때 성장 도중 다른 결정다형의 혼입 없이 4H-SiC 결정다형만 성장이 되었다. 결정질의 경우, 26arcsec로 일반적인 도가니(65arcsec)에 비해 낮은 반치폭 값을 보여주었고 FTO(0) peak를 통해서 상대적으로 낮은 stacking faults 밀도를 확인하였다. 표면 결함들은

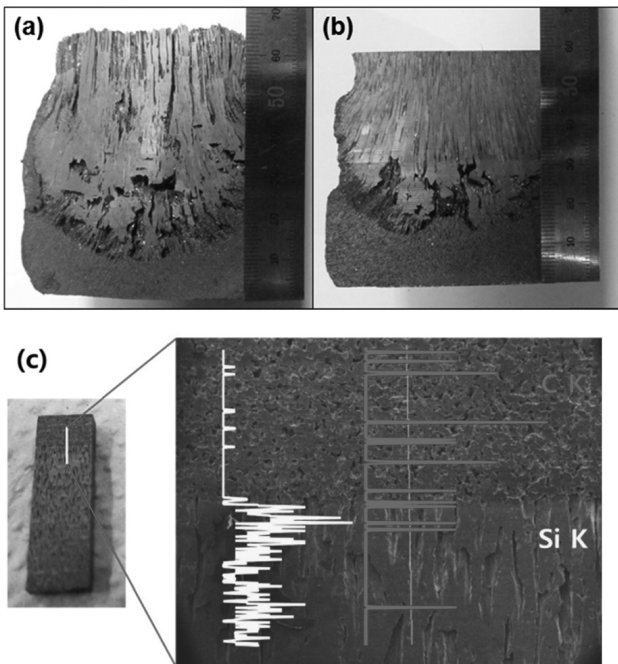


Fig. 6. Cross-sectional views of remained powder after growth process; (a) conventional crucible, (b) porous graphite inserted crucible (c) compositional analysis by EDS line mapping at the interface between porous graphite plate and SiC source of (b) (red line for carbon and yellow line for silicon concentration).

etching을 통하여 낮은 결함밀도를 갖는 것을 확인하였고 SIMS의 경우, 일반적인 도가니에서 상대적으로 높은 불순물 농도를 관찰하였다.

소스 분말 및 다공성 흑연판을 분석하였을 때, 일반적인 도가니의 잔류 분말은 표면이 울퉁불퉁한 형태를 가지는 반면에 다공성 흑연판을 사용한 도가니의 잔류 분말은 평평한 표면을 가지며 분말이 올라가는 부분이 더 조밀하게 형성됨을 관찰할 수 있었다. 성장 후 다공성 흑연판을 EDS 분석하였으나 C-rich 조건이 크게 변화하지 않았으며 형상 또한 크게 변화하지 않았다. Raman 분석의 경우, 성장 전후의 Raman peak이 다르게 나타난 것을 확인하였고 중심부에서는 발광에 의해 spectra가 올라간 형상을 관찰하였으나 성장 후 나타난 peak에 대해서는 좀더 연구가 진행되어야 할 것이다.

## References

- [ 1 ] Yu. M. Tairov and V.F. Tsvetkov, "General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytypes", *J. Crystal Growth* 52 (1981) 146.
- [ 2 ] E. Schmitt, T. Straubinger, M. Rasp and A.D. Weber, "Defect reduction in sublimation grown SiC bulk crystals", *J. Superlattices and Microstructure* 40 (2006) 320.
- [ 3 ] M. Kanaya, J. Takahashi, Y. Fujiwara and A. Moritani, "Controlled sublimation growth of single crystalline 4H-SiC and 6H-SiC and identification of polytypes by x-ray diffraction", *Applied Physics Letters* 58 (1991) 56.
- [ 4 ] A.-Y. Lee and Y.-K. Kim, "The relationship between minority carrier life time and structural defects in silicon ingot grown with single seed", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 25 (2015) 13.
- [ 5 ] A.-Y. Lee and Y.-K. Kim, "Structural defects in the multicrystalline silicon ingot grown with the seed at the bottom of crucible", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 190.
- [ 6 ] Yu. M. Tairov and V.F. Tsvetkov, "Progress in controlling the growth of polytypic crystals", *J. Crystal Growth* 7 (1983) 111.
- [ 7 ] A. Fissel, "Thermodynamic considerations of the epitaxial growth of SiC polytypes", *J. Crystal Growth* 212 (2000) 438.
- [ 8 ] J.-Y. Yan, Q.-S. Chen, Y.-N. Jiang and H. Zhang, "Improvement of the thermal design in the SiC PVT growth process", *J. Crystal Growth* 385 (2014) 34.
- [ 9 ] 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.
- [10] S. Nakashima, Y. Nakatake, H. Harima, M. Katsuno and N. Ohtanim, "Detection of stacking faults in 6H-SiC by Raman scattering", *Applied Physics Letters* 3612 (2000) 77.