Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 25, No. 3 (2015) 85-92
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2015.25.3.085

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

# A study on SiC crystal growth by sublimation process using resistance heating method

Seung Min Kang†

*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea*

(Received June 1, 2015)
(Revised June 10, 2015)
(Accepted June 12, 2015)

**Abstract** SiC crystals are well known for their true potential as high power devices and their crystal growth activity is actively carried out in domestic as well as in abroad. Until now the process to grow this crystal has been done by sublimation technique using radio frequency induction heating method. However in order to get better quality of SiC crystals, the stability of temperature is needed because SiC crystal tends to transform to other polytypes. So, the possibility of SiC crytals growth was evaluated by different heating method. This study aimed to observe whether the resistant heating method would show stable growth and better quality of SiC single crystal than that of RF induction heating. As a result, polycrystalline SiC crystals were grown by the growth rate of 0.02~0.5 mm/hr under the condition of 2100~2300°C at the bottom side of the crucible and 10~760 torr. The polycrystalline SiC crystals with 0.25 and 0.5 mm in thickness were grown successfully without seed and characterized by optical stereo microscopic observation.

**Key words** Resistant heating method, SiC, Crystal, Growth

# 저항가열 방식을 적용한 승화법에 의한 SiC 결정 성장에 대한 연구

강승민†

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-706

(2015년 6월 1일 접수)
(2015년 6월 10일 심사완료)
(2015년 6월 12일 게재확정)

**요 약** SiC 결정은 전력반도체 소자용 소재로서 지금까지 외국은 물론 국내에서도 많은 연구가 이루어지고 있으며, 지금까지 고주파 유도가열 방식을 이용한 승화법으로 성장되어 왔다. 그러나, SiC 단결정은 결정 성장 계면에서의 온도 안정성에 따라 쉽게 다른 다형으로 성장하기 때문에, 고품질의 결정을 얻기 위해서는 결정성장 계면에서의 안정적인 온도 구배가 필요하다. 본 논문에서는 저항가열 방식을 이용한 승화법 성장 장치를 이용하여 종자결정을 사용하지 않은 상태에서 SIC 다결정상을 성장하여 보고, 성장 양상에 대하여 고찰하고자 하였다. SiC 다결정상은 성장속도 0.02~0.5 mm/hr로 성장되었으며, 성장된 SiC 다결정상의 두께는 0.25 mm~0.5 mm이고, 이 때 도가니 하부의 온도는 2100~2300°C, 성장 압력은 10~760 torr의 범위에서 조절되었다. 성장된 다결정상 결정은 광학현미경으로 관찰하여, 성장 거동을 고찰하였다.

## 1. 서 론

SiC 단결정은 지금까지 승화법(Sublimation process)을 적용[1-4]하여 고품질 단결정화 및 대구경화에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있고[5, 6], 차세대 반도체용 기판 소재로서 잠재성이 매우 큰 것으로 알려져 있으며, 최근 흑연 도가니에서 Si-Sc를 용융시켜 SiC 단결정을 성장시키는 공법을 적용하여 고품질 단결정을 얻어내는 연구가 시도되고 있다[7].

결정질 SiC는 규소(Si)와 탄소(C)가 1대 1로 공유결합되어 있는 결정상으로서 결정구조 내에서 배열할 때 Si-C 결합층의 반복성과 주기성에 따라 다양한 다형(polytype)이 존재하며, 대형의 단결정 기판으로 주로 성장되고 있는 결정상은 6H와 4H인데, 성장 중에 계면에서의 열적 불균일성에 따른 다른 다형의 혼재 가능성이 있어 보다 안정적인 열적 분포가 요구되고 있다[8, 9].

†Corresponding author
Tel: +82-41-660-1446
Fax: +82-41-571-9967
E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

www.kci.go.kr

SiC 반도체는 기존의 Si 반도체 디바이스보다 높은 전압(내압 약 1000 V)에서 전력을 저손실로 제어하기 위한 대금제대역(wide band gap) 반도체 소자 재료로 응용되며, 열전도가 Si의 3배 이상, 300°C 이상의 고온에서도 전기적 특성이 안정하기 때문에 고온 디바이스(high temperature device)로 제작할 경우 전력 손실이 Si 반도체의 절반 이하로 감소되는 장점이 있다.

따라서, SiC 단결정 웨이퍼의 고내전압, 저전압손실 특성, 고열전도도 특성을 이용하여 에너지절약이 요구되는 가전제품, 전기자동차용 등 파워 디바이스용, 고온 및 고주파 디바이스에 응용될 수 있어 향후 에너지 절약 기술에 있어서 핵심 재료로 기대되고 있다.

그러나, SiC 단결정의 성장에서 해결해야 하는 점이 있는데, 성장 중 결정의 성장 방향을 따라 미소한 구멍이 형성되어 결정의 표면까지 관통되는 마이크로 파이프(micro-pipe) 결함이 발생하여 대전압이 걸리는 전력 반도체에서는 통전이 되지 않는 문제가 발생하므로 해결되어야 하는 점이며, 또한, 결정구조에 의해 많은 다형 중 성장 중에 다른 구조가 형성되는 것이다. 이러한 결함이 발생하는 것을 억제하기 위해서는 온도구배의 안정성과 열적 안정성이 있도록 성장 공정을 제어하여야 할 필요가 있다[10, 11].

또한, SiC 단결정 뿐 아니라 AlN 단결정과 같은 2000°C 이상의 고온에서 승화법에 의한 단결정 성장에서는 고주파 발진기를 이용한 유도가열법이 통상적으로 적용되고 있다는 점[12, 13]에 주목하여, 본 연구에서는 승화법으로 SiC 단결정을 성장할 때, 가열 열원 공급법으로 사용되고 있는 고주파 발진기를 이용한 유도가열법과는 달리 흑연 발열체를 이용한 저항가열 방식이 적용된 성장로를 이용하여 SiC 단결정을 성장하였다. 저항가열 방식을 사용하여 상부와 하부를 따로 가열 및 제어할 수 있는 구조를 가지기 때문에, 성장 온도에 따른 온도 구배와 온도 분포의 제어가 균일하게 유지할 수 있는 장점이 있어 SiC 단결정 성장에 적용하여 종자 결정을 사용하지 않고 다결정상으로 성장한 결과에 대하여 고찰해보고자 하였다.

## 2. 실 험

본 연구에서 사용된 저항가열식 승화성장용 성장로를 Fig. 1에 보였다. 성장로의 내부 구조는 Fig. 2와 같이 중앙부의 격벽을 이용하여 상부와 하부의 흑연 발열체가 독립적으로 배치되어 있고, 상부와 하부 발열체의 온도를 각각 제어할 수 있다.

SiC 단결정을 성장하기 위한 도가니는 Fig. 3과 같으며, 도가니의 높이는 170~200 mm, 직경은 약 70 mm

Fig. 1. Growth system of Resistant heating method for SiC single crystal using graphite heating element.

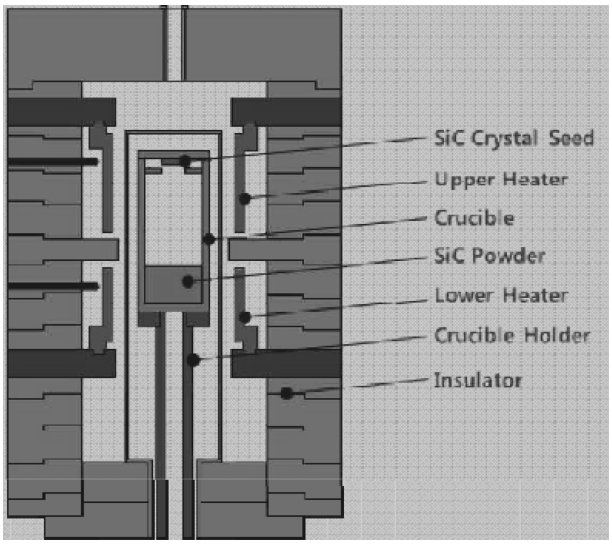


Fig. 2. The schematic diagram of hot zone part which was separated by 2-zone heating with separator plate between upper and lower heater.

정도의 크기였다. 결정 성장용 원료는 SiC 연마재용 분말로서 순도는 95 % 이상, 평균 입경 44 μm이고, α상을 사용하였다.

도가니에 충진된 원료의 표면은 증착되는 상부와 70~100 mm 정도의 갭을 두었으며, 이는 가열부의 격벽(separator, ref. in Fig. 2)의 위치를 고려하여 세팅한 것이다. 초기 성장 실험을 위해 성장 압력을 50 torr로 고정하여 성장 온도를 탐색하였으며, 이는 성장 압력에 따라 결정의 성장 온도가 변화하기 때문에 압력 조건을 고정하여 성장 온도 범위를 설정하여 성장을 진행하였다.

가열 및 승온은 1000°C까지는 10°C/min, 성장 온도 도달까지는 5°C/min의 속도로 승온 공정을 진행하였다.

www.kci.go.kr

Fig. 3. A photograph of graphite crucibles which was used in polycrystalline SiC crystal growth designed differently.

결정의 성장 온도는 도가니 하부온도 2100~2300°C의 범위에서 정하였으며, 이 때 상부의 온도는 1900~2200°C의 범위에서 조절되었고, 성장 압력 50 torr로 결정을 성장하였다. 성장된 결정은 광학현미경(Zeiss사, optical stereo microscope)을 이용하여 관찰하였으며, 성장된 결정의 표면 관찰을 통하여 결함의 존재 가능성과 성장 양상을 고찰하였다.

또한 승화법과 같은 기상결정성장법에서는 도가니의 상부와 하부, 즉 원료부와 결정성장부와 일정하고 균일한 온도차를 주어야 하고 이로 인한 균일한 온도 분포의 설정이 중요한 변수가 된다. 즉, 결정이 성장되는 상부의 성장부의 온도를 증발 온도보다 낮게 유지하여 줌으로서 증발된 기체가 응축되어 성장되는데, 증발 온도와 응축 온도와의 차이 ΔT에 따라 결정의 성장속도 제어가 되며, 이때 성장 계면에서의 온도 변화가 적어야 균일한 결정의 성장이 이루어지기 때문에 결정 성장시 도가니에서의 온도 분포가 중요한 변수가 되므로, 이를 알아보기 위해 도가니 내부의 온도분포를 측정하였다. Fig. 4에 도가니 내부의 온도 분포를 측정한 결과를 보였다. 열전대(c-

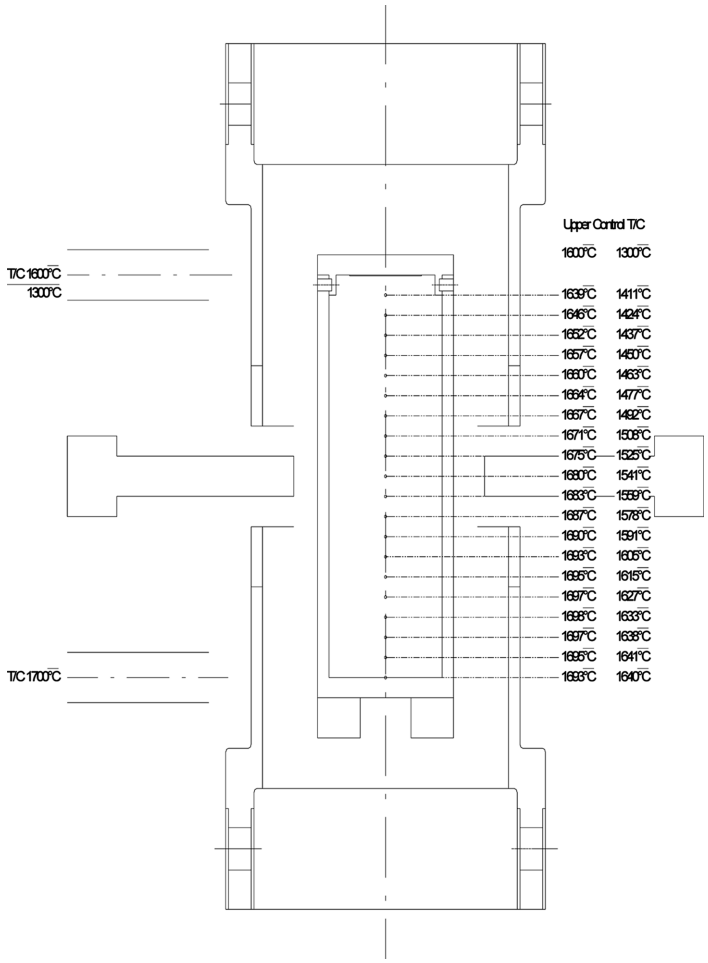


Fig. 4. Temperature profiles measured by thermocouples inside of the graphite crucible according to the location of the heater at the lower position temperature of 1700°C and upper position temperatures of 1600°C and 1300°C respectively.

www.kci.go.kr

type, W-Rh)를 이용하였고, 측정 온도는 하부 온도를 1700°C로 하고 상부 온도를 1600°C와 1300°C로 조절하여 두 가지의 경우 온도 구배(ΔT/cm)를 측정하고자 하였다. 측정 결과 상부와 하부 온도차($\Delta T_{upper-lower}$)가 100°C 일 때에는 격벽을 중심으로 도가니 하부에서 격벽까지의 온도 차이는 약 10°C, 격벽에서 도가니 상부까지는 약 40°C의 차이가 있었으며, 상부와 하부 온도차가 300°C 일 때에는 격벽을 중심으로 도가니 하부에서 격벽까지의 온도 차이는 약 100°C, 격벽에서 도가니 상부까지는 약 130°C의 차이가 있음을 알 수 있었다. 이를 통하여 원료 표면과 성장 계면까지의 온도 분포 또는 온도 구배는 $\Delta T_{upper-lower}$가 100°C 일 때에는 약 4°C/cm 정도였으며, $\Delta T_{upper-lower}$가 300°C 일 때에는 약 13°C/cm 정도가 됨을 알았다. 따라서, 본 연구에서는 하부 온도/상부 온도를 각각 2000°C/1800°C, 2100°C/2000°C, 2300°C/2200°C로 하여 온도 구배에 따른 결정 성장 양상 결과를 관찰하고자 하였으며, 성장 결정의 관찰 및 고찰을 통하여 성장 압력과 성장 온도 변수를 설정할 수 있었다.

## 3. 결과 및 고찰

그라파이트 도가니를 이용하여 원료를 충진하고 종자 결정을 사용하지 않은 상태에서 다결정상이 증착될 수 있는 조건을 알아보기 위해 실험한 결과 Fig. 5~7과 같은 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 5는 도가니 하부 온도가 2000°C, 상부온도 1800°C 일 때이며, 증발량도 적을 뿐 아니라, 증착되는 결정도 크기가 매우 작은 결정이 성장되었다. 성장 시간은 100시간을 하였다. Fig. 5의 (a)는 성장 후 원료의 표면을 보인 것으로 증발이 진행되었으나 대부분의 증기상들이 도가니의 측면에 성장되어진 상태를 보이고 있다. 이는 온도 차이가 약 20°C/cm이었기 때문에 성장온도가 낮은 상태로 성장되기는 했지만, 상부의 성장부로의 기상의 이동이 이루어지고 있음을 알 수 있었다. Fig. 6의 성장에서도 100시간 동안 수행되었고, 하부 온도와 상부온도 차이는 100°C, 온도 구배는 약 10°C/cm으로 설정된 조건에서 성장된 결과이다. Fig. 5와는 매우 다른 결정의 성장이 확인되고 있으나, 성장된 결정상의 구조는 6각형보다는 사각형 결정의 모습이 관찰되고 있다. 이것은 Fig. 8의 (b)와 (c)에서 확인될 수 있다. Fig. 7의 결과는 하부 온도가 2300°C, 상부온도 2200°C 일 때, 20시간 성장이 진행된 것이다. 성장후 원료의 표면에 Fig. 6에서처럼 6각형의 결정이 성장되어있음을 알 수 있었다. 또한 성장 시간이 적은 관계로 Fig. 6보다는 크기가 적은 결정이 생성되었으며, 결정의 생성 온도는 보다 높은 온도에서 설정하거나, 상부와 하부의 온도 차이를 좀 더 크게 하여 결정이 성장되는 위치를 상부 쪽으로 이동시켜줄 필요가 있음을 알 수 있었다.

한편 하부 온도가 2100°C 이상이 되면 Fig. 6과 7은

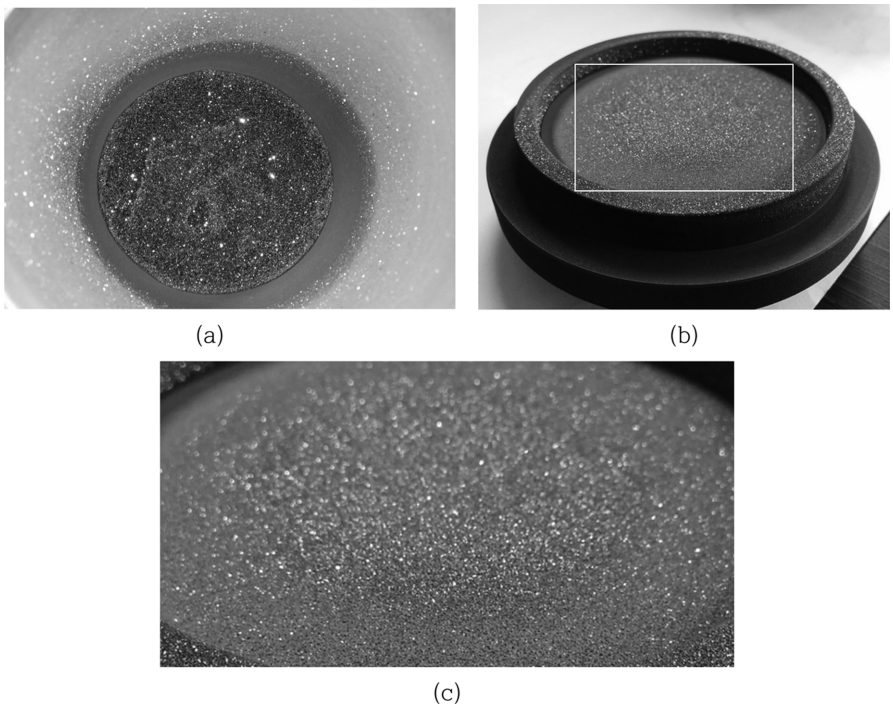


Fig. 5. A resultant photographs of polycrystalline SiC crystals grown at the temperature of lower 2000°C and upper 1800°C for 100 hours and at the pressure of 50 torr. (a) a source materials surface after growth, (b) a deposited SiC polycrystalline grains on the graphite and (c) a magnified photo for marked part of (b).

www.kci.go.kr

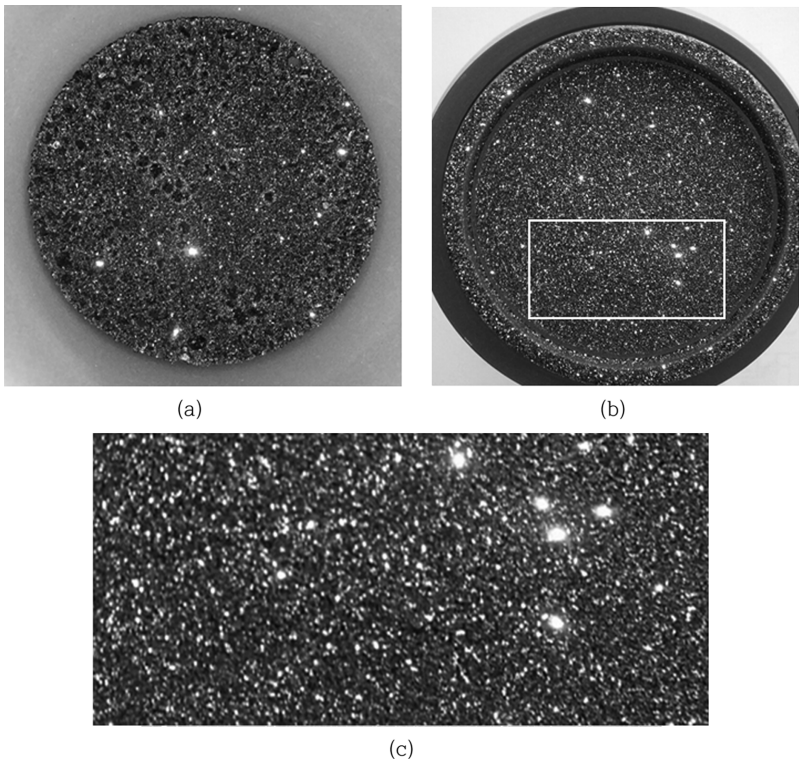


Fig. 6. A resultant photographs of SiC polycrystalline grown at the temperature of lower 2100°C and upper 2000°C for 100 hours and at the pressure of 50 torr. (a) a source materials surface after growth, (b) a deposited SiC polycrystalline on the graphite and (c) a magnified photo for marked part of (b).

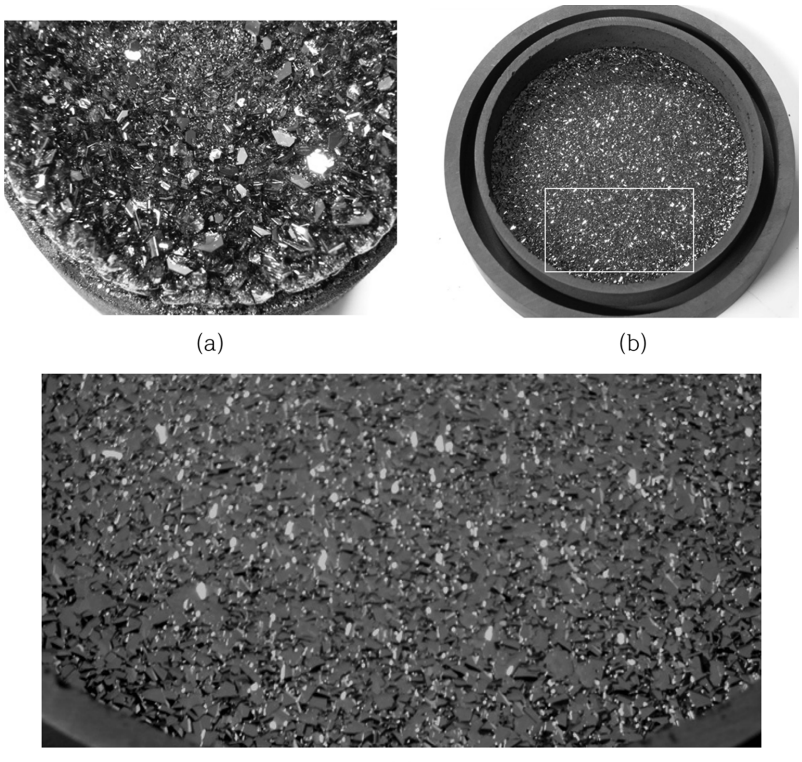


Fig. 7. A resultant photographs of SiC polycrystalline grown at the temperature of lower 2300°C and upper 2200°C for 20 hours and at the pressure of 50 torr. (a) a source materials surface after growth, (b) a deposited SiC polycrystalline on the graphite and (c) a magnified photo for marked part of (b).

www.kci.go.kr

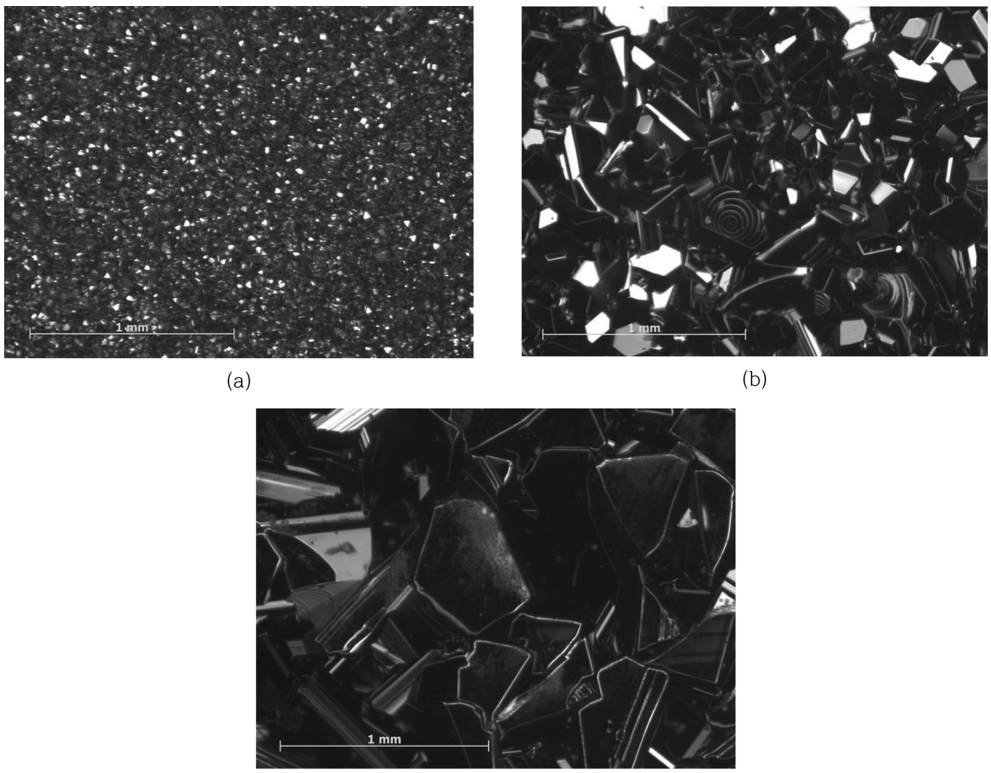


Fig. 8. Optical microscopic photographs of SiC polycrystalline grown at (a) the lower temperature of 2000°C and upper temperature of 1800°C and at (b) and (c) the lower temperature of 2100°C and upper temperature of 2000°C.

같이 원료의 표면에서도 임의 핵생성에 의해 6각 판상형 SiC 단결정의 성장이 관찰되었다. 이는 증발된 원료 증기가 충분히 상부의 결정 성장부 쪽으로 이동하지 못하고 원료상부에서 성장이 이루어진 것으로 분석할 수 있으며, 이 결과는 온도 차이를 더 크게 하여 주면 감소될 수 있을 것이라고 사료된다. 또한 결정이 성장되었을 경우 Fig. 6과 Fig. 7에서처럼 매우 양호한 상태의 결정이 성장되었음을 알 수 있었다. 그 이유는 적은 온도구배에서 성장이 진행되어 결정의 성장속도가 종적 속도보다는 횡적으로 성장하는 속도가 빠르기 때문에 결정의 크기가 비교적 큰 결과를 얻었다.

결정이 성장된 두께는 Fig. 7의 경우 중앙 부분이 약 1.5 mm이고 가장자리 부분이 약 2.5 mm 정도로 측정되었으며, 성장 속도는 중앙부분이 0.75 mm/hr, 가장자리 부분이 약 1.25 mm/hr로 추정할 수 있었다. 중앙부의 성장 속도가 느린 이유는 중심부보다 가장자기 부분이 증기상의 포화도가 높게 형성되었기 때문으로 사료된다.

광학현미경을 이용하여 성장된 결정상을 관찰한 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 보였다. Fig. 8의 (a)와 같이 성장온도가 하부 2000°C, 상부 1800°C에서 성장되었을 때에는 미소한 핵생성은 되었으나, 성장이 되지 않을 정도의 에너지 상태에 있기 때문에 핵생성이 성장보다 많이 일어나는 양상을 보이고 있었다. 결정의 색상은 원료의 색과 같은 녹색을 띄고 있었으며, 매우 크기가 작은 결정으로 성장되었다. Fig. 8의 (b)와 (c)는 각각 하부 온도 2100°C, 상부온도 2000°C 일 때의 결과에 대한 중앙부와 가장자리 부분의 광학현미경 사진이다. 하부 온도 2000°C 일 때보다는 결정의 성장이 이루어지는 양상을 보이고 있다. 원료의 증발온도가 Fig. 8(a)보다는 높았기 때문에 결정의 성장 양상이 다른 양상을 보이고 있다. Fig. 9는 하부 온도 2300°C, 상부온도 2200°C 일 때 성장된 결정상에 대한 광학현미경 사진을 보였다. Fig. 9(b)에서와 같이 SiC 결정의 주된 결함인 micropipe가 형성되어 있음을 알 수 있다. micropipe의 주된 형성원인이 되는 불순물의 혼입에 의한 결정배열의 결손으로 해석될 수 있다, 본 연구에서 사용된 원료는 순도 99.5 %인 연마재급의 원료이기 때문에 성장 공정이 확립되었다 할지라도 원료의 불순물이 다량 혼입되는 현상이 있으므로 micropipe의 생성이 매우 많이 관찰되고 있다. Fig. 9의 (d)는 5 mm 정도 크기의 SiC 단결정이 성장되었음을 보인 것으로 주위의 작은 결정보다는 성장 속도가 빠르게 성장되어진 결정으로, 결정의 성장 방향과 계면에서의 과포화도 및 열적 안정성에 따라 이러한 결정의 성장이 될 수 있고 또한, 이러한 결정의 종자결정을 사용하여 지속적으로 성장시킬 경우 매우 양질의 결정을 얻을 수 있다고 사료된다.

www.kci.go.kr

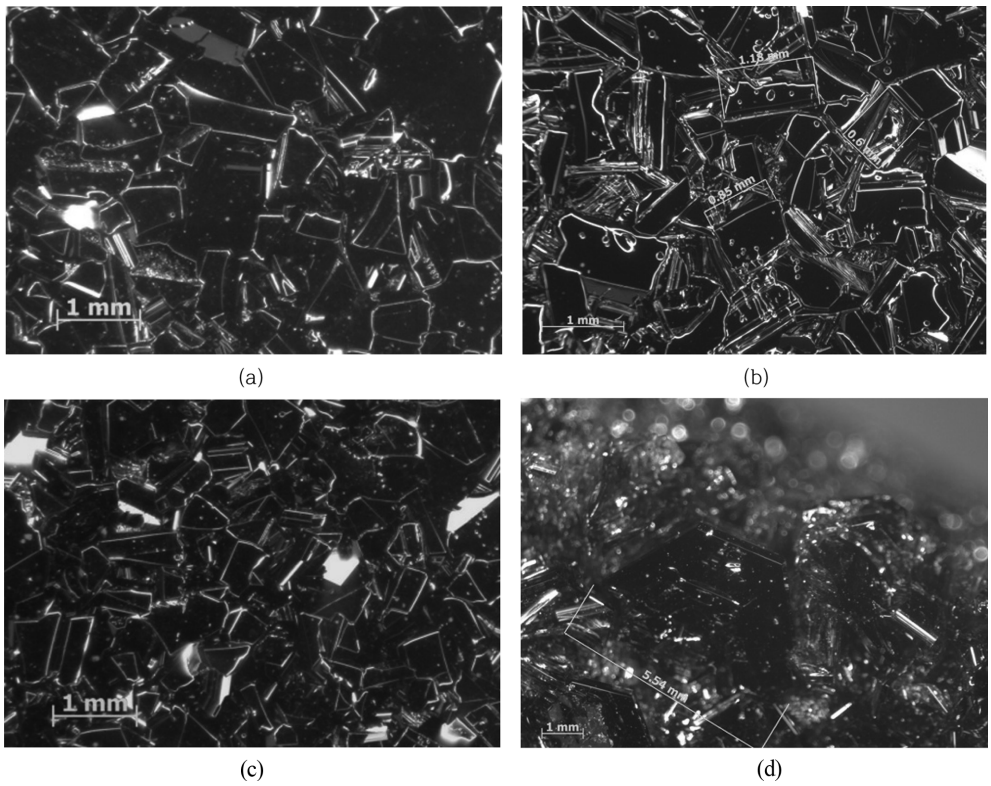


Fig. 9. Optical microscopic photographs of SiC polycrystalline grown at the lower temperature of 2300°C in (a), (b) center and (c), (d) peripheral part of the crucible lid.

## 4. 결 론

가열부가 2-zone으로 나뉘어진 저항가열식 승화성장장치를 이용하여 종자결정을 사용하지 않고 SiC 결정상을 성장하였다. 온도 구배의 제어를 통하여 온도 구배를 설정할 수 있었으며, 하부 온도 2300°C, 상부 온도 2200°C, 성장압력 50 torr, 성장시간 약 100시간 정도의 조건에서 양호한 결정을 성장할 수 있는 조건을 확립하였다.

## 감사의 글

본 논문은 2014년도 중소기업청 기술혁신개발사업(과제번호: S2163962)의 지원으로 수행된 것입니다.

## References

[ 1 ] W.S. Yoo, S. Nishino and H. Matsunami, “Single crystal growth of hexagonal SiC on cubic SiC by intentional polytype control”, J. Crystal Growth 99 (1990) 278.
[ 2 ] S.M. Kang, “Step growth and defects formation on growth interface for SiC sublimation growth”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 9 (1999) 558.
[ 3 ] S.M. Kang, “The study on the formation of growth steps in the sublimation growth of SiC single crystals”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 11 (2001) 1.
[ 4 ] P.Y. Dai, Y.G. Shi, J.F. Yang, J.K. Cheng and H.J. Wang, “Restraint of nucleation of SiC polycrystals surrounding the seed during SiC single crystal growth”, J. Mater. Sci. 46 (2011) 4618.
[ 5 ] A.O. Klein and P. Philip, “Transient numerical investigation of induction heating during sublimation growth of silicon carbide single crystals”, J. Crystal Growth 247 (2003) 219.
[ 6 ] H. Li, X.L. Chen, D.Q. Ni and X. Wu, “Factors affecting the graphitization behavior of the powder source during seeded sublimation growth of SiC bulk crystal”, J. Crystal Growth 258 (2003) 100.
[ 7 ] K. Seki, Alexander, S. Kozawa, T. Ujihara, P. Chaudouët, D. Chaussende and Y. Takeda, “Formation process of 3C-SiC on 6H-SiC (0001) by low-temperature solution growth in Si-Sc-C system”, J. Crystal Growth 335 (2011) 94.
[ 8 ] K. Kakimoto, B. Gao, T. Shiramomo, S. Nakano and S. Nishizawa, “Thermodynamic analysis of SiC polytype growth by physical vapor transport method”, J. Crystal Growth 324 (2011) 78.
[ 9 ] J. Su, X. Chen and Y. Li, “Numerical design of induction heating in the PVT growth of SiC crystal”, J. Crystal Growth 401 (2014) 128.
[10] R.A. Stein and P. Lanig, “Control of polytype formation by surface energy effects during the growth of SiC monocrystals by the sublimation method”, J. Crystal

www.kci.go.kr

Growth 131 (1993) 71.
[11] B. Gao and K. Kakimoto, “Optimization of power control in the reduction of basal plane dislocations during PVT growth of 4H-SiC single crystals”, J. Crystal Growth 392 (2014) 92.
[12] G.P. Yin and S.M. Kang, “A study on the dependance of crucible dimension on AlN single crystal growth”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 25 (2015) 1.
[13] S.M. Kang, “A study on the crystalline phases of AlN single crystals grown by PVT method”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 24 (2015) 54.

www.kci.go.kr