

## Process design for solution growth of SiC single crystal based on multiphysics modeling

Ji-Young Yoon<sup>\*,\*\*</sup>, Myung-Hyun Lee<sup>\*</sup>, Won-Seon Seo<sup>\*</sup>, Yong-Gun Shul<sup>\*\*</sup> and Seong-Min Jeong<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Energy and Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

(Received November 20, 2015)

(Revised November 30, 2015)

(Accepted December 7, 2015)

**Abstract** A top-seeded solution growth (TSSG) is a method of growing SiC single crystal from the Si melt dissolved the carbon. In this study, multiphysics modeling was conducted using COMSOL Multiphysics, a commercialized finite element analysis package, to get analytic results about electromagnetic analysis, heat transfer and fluid flow in the Si melt. Experimental results showed good agreements with simulation data, which supports the validity of the simulation model. Based on the understanding about solution growth of SiC and our set-up, crystal growth was conducted on off-axis 4H-SiC seed crystal in the temperature range of 1600~1800°C. The grown layer showed good crystal quality confirmed with optical microscopy and high resolution X-ray diffraction, which also demonstrates the effectiveness of the multiphysics model to find a process condition of solution growth of SiC single crystal.

**Key words** SiC, Crystal growth, Top seeded solution growth, Multiphysics modeling, Finite element analysis

## 다중물리 유한요소해석에 의한 SiC 단결정의 용액성장 공정 설계

윤지영<sup>\*,\*\*</sup>, 이명현<sup>\*</sup>, 서원선<sup>\*</sup>, 설용건<sup>\*\*</sup>, 정성민<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원 에너지환경소재본부, 진주, 52851

<sup>\*\*</sup>연세대학교 화공생명공학과, 서울, 03722

(2015년 11월 20일 접수)

(2015년 11월 30일 심사완료)

(2015년 12월 7일 게재확정)

**요약** 용액성장법에 의한 SiC 단결정 성장은 Si 또는 Si-금속합금의 용액으로부터 SiC를 성장시키는 방법으로서, 통상의 상부종자 용액성장법(Top Seeded Solution Growth)에서는 Si 용액을 담은 흑연도가니로부터 C가 Si 용액에 용해되고 용해된 C가 상부에 위치한 종자결정으로 이동하여 종자결정상에 SiC 형태로 재결정화하는 단계를 거쳐 SiC의 단결정을 성장시키는 과정을 거치게 된다. SiC 용액 성장에 있어서는 SiC의 단결정 성장을 위하여 흑연도가니의 형상, 크기, 재질 및 상대적 위치 배열 등 온도제어와 유체흐름 제어를 위해 다양한 공정변수를 선정해야 한다. 본 연구에서는 용액성장공정의 설계를 위해 상용의 유한요소해석 패키지인 COMSOL Multiphysics를 이용하여 전자기장해석, 열전달해석, 유체해석에 대한 다중물리해석모형을 구축하고 이 모형을 이용하여 결정성장공정을 설계하였다. 해석결과에 기초하여 2 inch off-axis 4H-SiC 단결정을 종자결정으로 적용하여 1700°C에서 상부종자 용액성장법에 의하여 SiC 단결정을 성장시켰다. 광학현미경 및 고분해능 X선회절분석을 통해 결정성을 분석한 결과 해당 성장조건에서 양호한 품질의 단결정이 성장함을 확인하였다. 이로써 본 연구에서 구축된 다중물리해석모형이 SiC의 용액성장 공정설계에 유효함을 확인하였다.

### 1. 서론

실리콘(Si)과 탄소(C)의 화합물인 SiC는 Si가 C와 공

유결합하고 있는 재료로서, 특히 강한 공유결합에 따라 기계적 물성이 매우 우수하여 연마재, 자동차 브레이크 및 클러치, 방탄 조끼 등 높은 내구성이 요구되는 구조 재료로서 널리 사용되어왔다[1]. SiC는 구조재료 외에도 발광다이오드(LED), 라디오 검출기 등의 전자 분야에도 사용 가능하여 특히 고온이나 고전압이 요구되는 반도체 전자 분야에 활용될 수 있다[2].

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-55-792-2570

Fax: +82-55-792-2580

E-mail: smjeong@kicet.re.kr

통상 에너지 밴드갭이 3 eV 이상인 소재를 광대역반도체(Wide Bandgap Semiconductor)로 지칭하며 GaN, AlN, ZnO, SiC 등이 해당되는데, 그 중 SiC는 대표적인 광대역반도체 소재로서 최근 직경 6 inch 단결정 웨이퍼가 상용화되어 기존의 Si 단결정 기판을 대체할 수 있는 가장 유력한 차세대 전력반도체 기판으로 대두되고 있다. SiC 단결정은 전력변환장치의 고효율화, 극한환경 사용성 등의 측면에서 종래 사용되어 왔던 Si 단결정 대비 우수한 성능을 나타내므로 특히 고성능 전력반도체의 경우 수년내에 SiC 기판으로 전환될 것으로 전망되고 있다[3].

SiC 단결정을 제조하는 방법은 이미 상용화된 방법으로 널리 사용되고 있는 물리적기상수송법(Physical vapor transport)을 비롯하여 차세대 성장 기술인 고온화학기상증착법, 용액성장법 등 여러 가지 방법이 제안되어 있다 [4]. 앞서 밝힌 바와 같이 6인치급까지 상용화된 물리적 기상수송법은 SiC 분말을 출발물질로 사용하는 방법으로서 1978년 소개된 이후 가장 장기간 개발된 기술이며 구성이 간단하고 기술력이 축적되어 있어 SiC 단결정의 초기 개발을 견인해왔다. 일본을 중심으로 활발히 연구 개발되고 있는 용액성장법은 Si이나 사파이어에서 널리 사용되는 Czochralski법(CZ법)과 유사한 방법으로 SiC를 성장시킬 수 있어 기존의 단결정 성장 Know-How를 활용할 수 있고 고품질의 단결정성장이 가능한 것으로 알려져 차세대 SiC 단결정성장법으로 유력하다[5]. 그러나 SiC는 액상과 고상의 조성이 동일한 Si이나 사파이어와는 달리 액상과 고상의 조성이 다르기 때문에, SiC의 용액성장법에서는 CZ법과는 달리 고상과 조성이 다른 용액(Incongruent melt)에서 SiC 단결정이 성장되며, 이때 Si 용액에 용해되는 C의 농도가 통상 매우 낮기 때문에 C의 용해도가 결정의 성장속도를 지배하는 경우가 많다. 통상 SiC 용액성장법에서 C는 발열체이자 Si 용액의 용기 역할을 하는 흑연도가니 그 자체에서 공급되며, 이때 흑연도가니의 형상, 크기, 재질 및 상대적 위치 배열 등 온도제어와 유체흐름 제어를 위해 다양한 실

험변수를 선정해야 하지만 실제 성장실험에서는 다수의 실험변수를 모두 평가하는 것은 매우 어렵다[6]. 따라서 본 연구에서는 용액성장법을 통한 SiC의 단결정성장에 있어 흑연도가니의 영향과 유체의 흐름에 따른 SiC 단결정 성장거동을 파악하고자 온도구배 및 유체흐름에 대한 다중물리 모델링을 수행하고 실험에 적용하여 SiC 단결정을 성장시키고 이를 분석하였다.

## 2. 모델링 및 실험 방법

본 연구에서는 상용의 유한요소해석 패키지인 COMSOL Multiphysics 4.3a를 사용하여 유도가열에 의한 도가니 및 유체내의 온도 해석과 유체의 흐름을 해석하였다[7]. Fig. 1에 본 해석에 사용된 모델의 도면과 유한요소모델을 도시하였다. 해석시간을 고려하여 2차원 축대칭 모델을 사용하였다. 전체 해석모델은 Mercier 등이 보고한 바와 같이 구리 코일에 흐르는 전류의 전자기유도현상에 의한 흑연도가니내의 2차전류에 따라 발생하는 유도가열의 발열과 고체물질의 전도 및 복사에 따른 열전달을 해

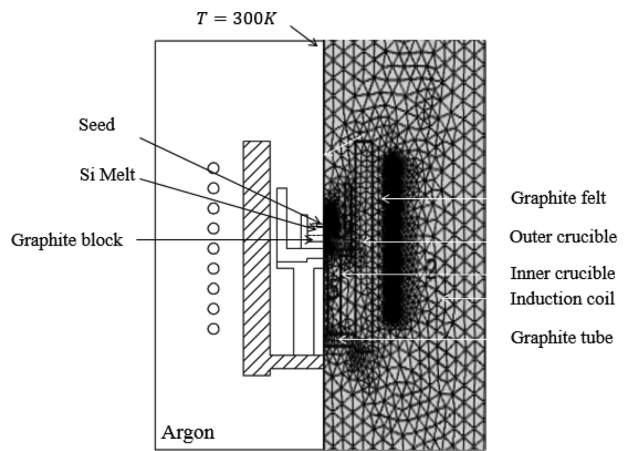


Fig. 1. Modeling of TSSG system with a meshed model for finite element analysis.

Table 1  
Materials properties used in the simulations

Parameter	Copper	Graphite	Graphite felt	Quartz	Si melt
Heat capacity [Cp, J/(kg*K)]	385	750	200	480	$1.0 \times 10^3$
Density [ $\rho$ , kg/m <sup>3</sup> ]	8700	3500	120	2200	2550
Thermal conductivity [k, W/(m*K)]	400	$175 \cdot (300 [K]/T)$	0.4	1.1	65
Electric conductivity [ $\delta$ , S/m]	$5.998 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^3$	100	$1 \cdot 10^{-14}$	$1.2 \times 10^6$
Permittivity [ $\kappa$ , m <sup>2</sup> ]	1	1	1	4.2	-
Emissivity	0.5	1	1	0.7	0.3
Porosity	1	1	0.884	1	1
Marangoni coefficient, $d\gamma/dK$	-	-	-	-	$2.5 \times 10^{-4}$
Volume expansion rate, $\alpha$	-	-	-	-	$1.4 \times 10^{-4}$
Dynamic viscosity, $\eta$	-	-	-	-	$8 \times 10^{-4}$

Table 2  
Process parameters used in the simulations

Parameter	Value
Crucible diameter, $R_0$ [mm]	10
Crystal diameter, $r_0$ [mm]	10
Crystal rotation, $\omega_{\text{crystal}}$ [rpm]	10
EM field frequency, $f$ [KHz]	5~10
Thermal gradient in liquid (high thermal gradient configuration), $dT/dz$ [ $\text{K m}^{-1}$ ]	$2.5 \times 10^3$
Maximum induction field in liquid, $B$ [T]	$20 \times 10^{-3}$

석하는 물리모델과 Si 용액의 움직임을 해석하는 물리모델로 구성되며 이 두 해석결과는 커플링하여 상호해석결과가 각 해석결과에 반영되도록 해석하였다[8]. Table 1에 해석에 적용한 재료의 물성을 나타내었다. 흑연도가니 및 단열재 등의 물성은 실험 시 사용한 물성을 이용하였으며, 순수한 Si 물성치의 경우 문헌 값을 참고하였다. 종자결정의 회전속도와 코일의 주파수 등의 실험변수 데이터는 Table 2에 나타내었다. 용액은 순수한 Si 용액을 가정하였으며 Mercier의 연구결과를 참고하여 본 공정조건에서 층류의 유체흐름을 발생시킬 수 있도록 Si 용액의 양을 산정하여 유체높이를 13 mm로 적용하였다. 흑연도가니 흑연도가니의 열전달 해석 및 유체 해석을 위한 Si 용액 및 도가니의 경계조건을 Fig. 2에 도시하였다. 종자결정과 Si 용액의 계면은 종자결정의 회전을 고려하여 sliding wall로 설정하였으며 도가니내벽과 Si의 계면은 no slip condition으로 지정하였다. 또한 흑연도가니와 Si 용액의 반응을 고려하여 온도에 따른 C의 용융속도를 흑연도가니-Si 용액의 계면에 적용하였다(본 해석모델에 적용된 물리모델의 세부사항은 참고문헌[9]

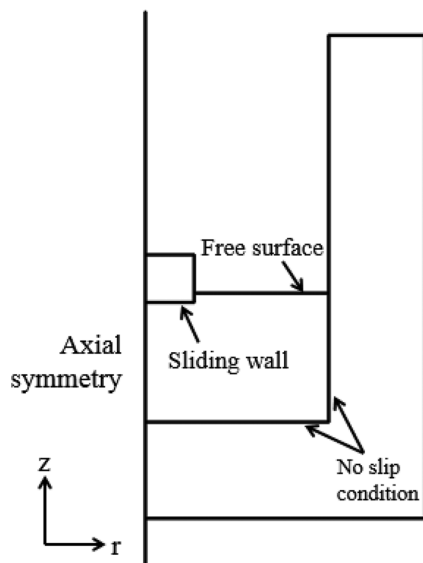


Fig. 2. Boundary conditions for flow modeling with axial symmetry.

참조).

해석결과를 근거로 한 용액성장실험은 종자결정(Seed crystal)을 흑연 막대(Seed shaft)에 부착시켜 Si 용액상부에 위치시키고 C이 용해된 Si 용액으로부터 SiC를 성장시키는 상부종자용액성장법(TSSG법)을 사용하였다. 성장실험중 도가니의 파손에 의한 고온의 Si 용액의 유실을 고려하여 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 이중구조의 흑연도가니를 사용하였다. 시뮬레이션에서 제시된 도가니 배치위치가 될 수 있도록 코일위치와 도가니위치를 설정하고 다결정 실리콘 원료를 타겟온도에서 용융시 유체높이 13 mm가 되도록 칭량하여 내부 도가니에 채우고 Ar 분위기에서 715 torr의 Ar 분위기, 표면온도 1700°C 조건에서 1시간 동안 성장시켰다. 승온시 온도제어는 입력전력량으로 제어하였으며 비접촉식 Pyrometer로 Si 용액표면의 온도와 도가니 하부의 온도차이를 모니터링하였다. 성장시 종자결정의 회전속도는 10 rpm으로 유지하였다. 성장실험 종료후 종자결정에 성장된 결정분석을 위하여 HF-HNO<sub>3</sub> 혼합용액을 이용하여 표면의 Si 잔류물을 에칭하여 제거하고 광학현미경 분석 및 고분해능 X-ray 회절분석(High resolution X-ray diffraction, HRXRD)을 진행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 전자기 유도가열 및 열전달 해석에 의해 얻은 용액성장 시스템의 전체적인 온도분포를 나타내었다. 해석결과 유도가열에 의해 흑연도가니에서 온도가 가장 높고 그라파이트 펠트로 단열된 부분에서 크게 온도가

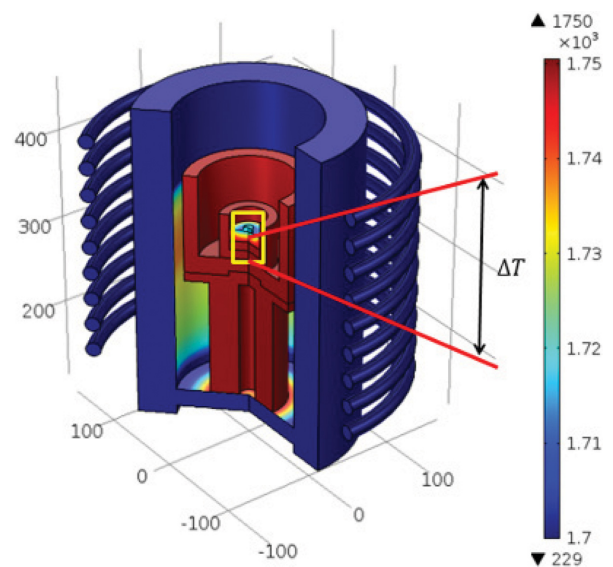


Fig. 3. Multiphysics simulation results showing entire temperature distribution of the TSSG reactor.

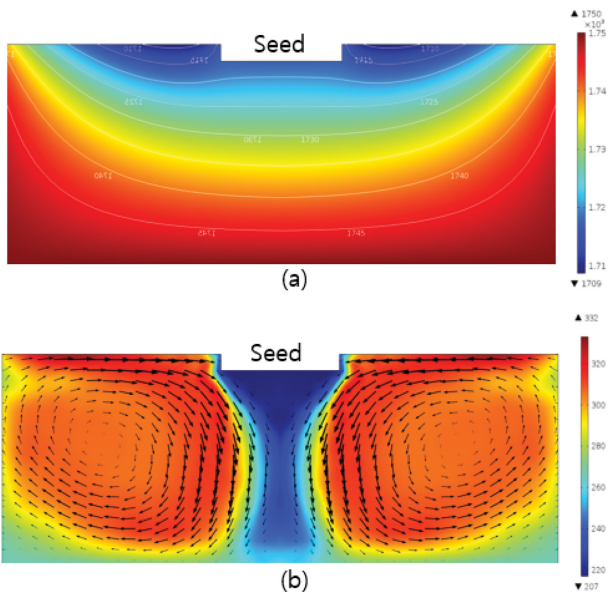


Fig. 4. Multiphysics simulation results showing (a) temperature distribution and (b) fluid flow in the HTCVD reactor.

떨어지고 있음을 알 수 있다. 용액표면과 도가니 하부의 온도구배는 용액표면온도 1600~1800°C에서 50~100°C 정도로 계산되었으며 Pyrometer 실측치와 일치하였다.

Fig. 4(a), 4(b)에 용액 표면온도 1700°C 일 때의 Si 용액내의 온도분포와 유체흐름을 나타내었다. Fig. 4(a)에 나타낸 바와 같이 Fig. 1에 도시한 도가니 배치에서 Si 용액은 아래쪽 및 도가니와의 계면부분에서 뜨겁고 윗쪽 및 종자결정이 위치하는 부분에서 차가운 온도분포를 나타냈으며, 이 때 용액 내의 상하부 온도차는 약 50°C였으며 온도구배는 약 1°C/cm로 계산되었다. Fig. 5에 도시한 Si-C의 상태도에서 보이는 바와 같이[10], C의 용해도는 온도에 따라 증가하기 때문에 C의 공급이 일어나는 흑연도가니-Si 용액의 계면은 고온으로 유지하고 용해된 C이 SiC 단결정으로 석출되는 종자결정상에서는 저온으로 유지하는 것이 결정성장속도를 극대화할

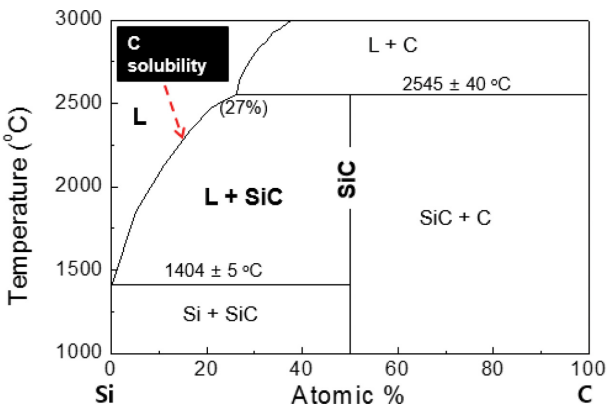


Fig. 5. Phase diagram of Si-C binary system [8].

수 있는 Si 용액내의 온도분포라고 할 수 있다. 따라서 Fig. 4(a)에 도시한 온도구배 조건은 흑연도가니에서 Si 용액으로 C의 용해가 잘 일어날 수 있는 조건으로 판단 된다[11]. Fig. 4(b)에 Si 용액내의 유체의 흐름과 Si 용액내의 C의 농도를 각각 화살표와 색상으로 구분하여 도시하였다. Fig. 4(b)에 화살표로 나타낸 유체의 흐름은 1개의 폐곡선이 발달하는 형태로 양호한 것으로 나타났으며 종자결정이 위치하는 용체상부에서 볼 때 외주부로부터 중심부로 움직이는 것으로 나타났다. 본 계산에서는 용액성장에서의 대류에 영향을 미치는 전자기장, 부력, 마랑고니 효과(Marangoni effect), 종자결정의 흑연막대 회전으로 인한 강제대류를 고려하였기 때문에 유체의 흐름은 온도분포와 정확히 일치하지는 않았다. 유체 해석에서 층류(Laminar flow)로 가정한 모델의 검증을 위해 Reynolds 수를 계산하였다.

$$V_{\text{stir}} = \omega_{\text{crystal}} r_0 \tag{1}$$

$$Re = \frac{V_{\text{stir}} L}{\nu} \tag{2}$$

식(1)로부터 종자결정 흑연막대의 회전 선속도  $V_{\text{stir}}$ 은 회전 각속도  $\omega_{\text{crystal}}$ 가 10 rpm일 때와 흑연막대의 반지름  $r_0$ 로부터 0.01 m/s로 계산된다[12]. 식(2)에서 용액의 높이  $L$ , Si 용액의 평균속도  $v$ 로부터 회전하는 유체의 Reynolds 수(Re)를 계산하였다. 유체해석 결과로 얻은 평균속도는 0.57 m/s였으며 이 때의 Re값은 666.7로 계산되어 전형적인 층류인 것으로 나타났다.

Fig. 4(b)에 색상으로 도시한 C의 농도는 정상상태의 대류 확산 방정식을 사용하여 계산된다[10].

$$-D\nabla^2 C = \mathbf{u} \cdot \nabla C = 0 \tag{3}$$

이 때  $D$ 는 Si 용액의 탄소 확산 계수로  $1.7 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 이며,  $\nabla$ 는 유체속도 벡터,  $C$ 는 C의 농도를 나타낸다[13, 14]. C의 공급은 Si 용액과 흑연도가니의 계면에서 이뤄지지만 Si 용액내의 C의 농도는 Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 폐곡선을 이루는 영역에서 높은 것으로 나타났다.

Fig. 6에 Si 용체내의 온도분포, C 용해도, C 농도의 분포에 따라 C의 용해와 SiC 재석출이 예측되는 부분을 모식도로 나타내었다. 상대적으로 Si 용액과 흑연도가니의 계면부분(Zone A)은 온도면에서 Si 용액내에서 가장 높은 부분이지만 C의 농도는 최고인 부분이 아니며, 따라서 Zone A에서 C의 농도는 용해도(포화농도)에 미치지 못하기 때문에 흑연도가니로부터의 원활한 C 공급이 가능할 것으로 해석된다. 반면 상대적으로 저온이면서 C의 농도가 높은 표면부분(Zone B)에서는 C의 농도는 용해도에 근접할 것으로 보여 열역학적인 용해도 차이에 의해 단결정 성장이 가능해 지는 것으로 보인다. 다시

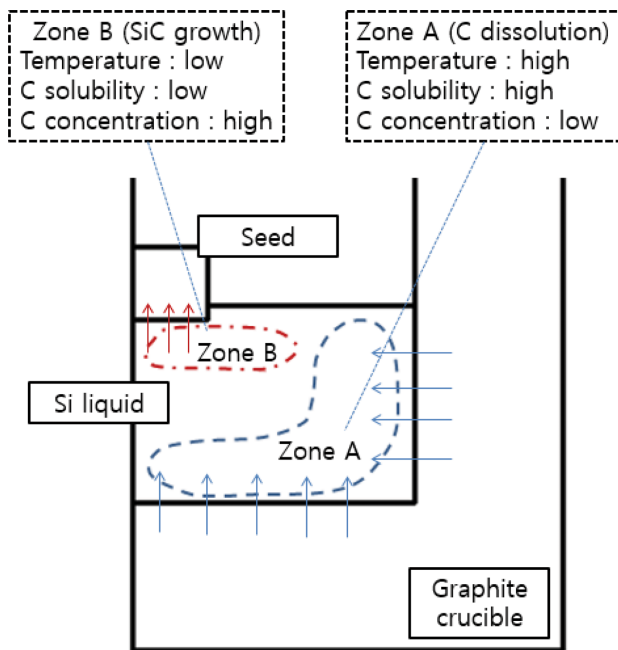


Fig. 6. Schematic of C supply path in TSSG reactor.

말하여 시뮬레이션으로 얻은 Si 용액의 온도구배는 흑연 도가니 → Si 용액 → SiC 결정성장으로 연결되는 C의 공급경로가 원활하게 작용하는 구조로 용액성장시스템이 구성되어 있어 바람직한 온도 및 유체흐름을 갖는 모델이라고 할 수 있다.

시뮬레이션 해석결과에 기초하여 도가니의 상대적 배치와 공정조건을 설정하여 2 inch off-axis SiC 단결정 종자결정을 이용하여 TSSG법으로 1700°C에서 1시간 성장시켰다. Fig. 7(a), 7(b)에 성장 결정에 대한 표면 광학이미지 및 단면 광학이미지를 도시하였다. Fig. 7(a)에 나타난 바와 같이 성장층의 Step 폭은 3.75~6.25  $\mu\text{m}$ 로서 상대적으로 폭이 좁고 균일하게 나타났다. Fig. 7(b)의 단면이미지에서 성장층은 종자결정과 확연히 구분할 수 있었으며 1시간 동안 성장시킨 성장층의 두께는 약 15  $\mu\text{m}$ 로 1시간 동안의 성장율은 약 15  $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 나타났다. 광학현미경으로 관찰한 성장한 종자결정 시편을 정밀하게 가공한 후 HRXRD를 이용하여  $\theta/2\theta$  모드로 분석하였다. Fig. 7(c)에서 나타난 바와 같이 HRXRD 분석결과 결정상은 4H-SiC인 것으로 확인되었다. (004) Peak에 대한 Rocking curve 분석결과 반치폭(Full width at half maximum; FWHM)은 27 arcsec로 나타나 성장층의 결정성이 상당히 양호한 수준인 것으로 나타났다. 이에 따라 다중물리모델로 제안한 실험조건에서 양호한 결정성장조건이 얻어지는 것으로 확인할 수 있었으며 이를 통하여 SiC 용액성장 다중물리모델의 유효성을 확인할 수 있었다. 본 연구로 얻어진 용액성장 모델은 향후 도가니 구조의 최적화 및 공정조건 제어등에 폭넓게 활

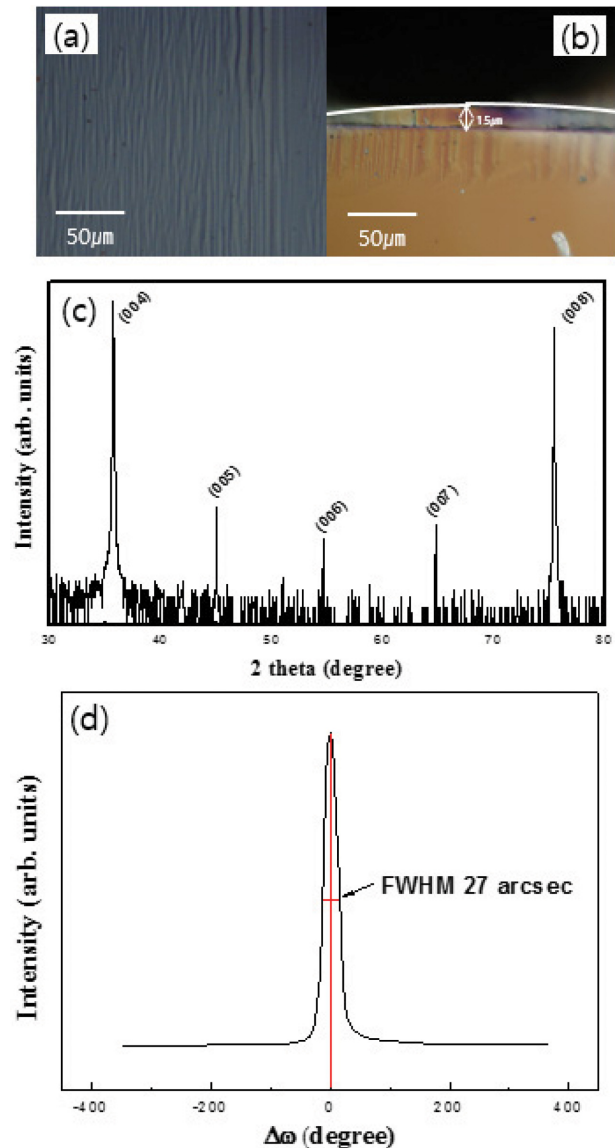


Fig. 7. Experimental results after solution growth on 2 inch off-axis SiC seed crystal at 1700°C for 1 hour. (a) Plan view of grown layer (b) Crosssectional view of grown layer (c) Poly-type characterization using HRXRD (d) Crystallinity analysis with FWHM of HRXRD.

용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 유도가열방식 SiC 용액성장시스템에 다중물리 유한요소모델을 구축하고 이에 대하여 실험적으로 유효성을 확인하였다. 본 연구에서 구축된 다중물리모델은 비용 및 시간적 측면에서 SiC 용액성장연구에 유리할 것으로 전망되며 향후 다양한 내부 구조 및 성장조건 최적화에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 에너지국제공동연구사업 (No. 2012100100744)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 시뮬레이션 모델링에 도움을 주신 프랑스 Grenoble INP의 J.M. Deddulle 교수님과 K. Ariyawong 박사님께 감사드리며, HRXRD 분석에 도움을 주신 동의대학교 이원재 교수님과 박미선 연구원께 감사를 드립니다.

## References

- [ 1 ] Yole Development, "SiC2012", Silicon carbide market analysis, Yole development, France (2012).
- [ 2 ] A.A. Lebedev and V.E. Chelnokov, "Wide-gap semiconductors for high-power electronics", *Semiconductors* 33 (1999) 999.
- [ 3 ] Y.M. Tairov and V.F. Tsvetkov, "Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals", *J. Cryst. Growth* 43 (1978) 209.
- [ 4 ] V.E. Chelnokov, A.L. Syrkin and V.A. Dmitriev, "Overview of SiC power electronics", *Diam. Relat. Mater.* 6 (1997) 1480.
- [ 5 ] 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 (2009) 855.
- [ 6 ] H.-Y. Shin, J.-H. Im and J.-I. Im, "Numerical analysis of sapphire crystal growth process using Ky and CZ method", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 59.
- [ 7 ] COMSOL:<<http://www.comsol.com>> (accessed 15. 07. 01).
- [ 8 ] J.H. Kim, Y.H. Park and Y.C. Lee, "Analysis of melt flows and remelting phenomena through numerical simulations during the kyropoulos sapphire single crystal growth", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 129.
- [ 9 ] F. Mercier, J.-M. Deddulle, D. Chaussende and M. Pons, "Coupled heat transfer and fluid dynamics modeling of high-temperature SiC solution growth", *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 155.
- [ 10 ] ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams Version 3.2.1 CD-ROM Database, NIST Standard Reference Database 31; <http://ceramics.org/publications-and-resources/phase-equilibria-diagrams> (accessed 15.07.01).
- [ 11 ] F. Mercier and S.Nishizawa, "Solution growth of SiC from silicon melts: Influence of the alternative magnetic field on fluid dynamics", *J. Cryst. Growth* 318 (2011) 385.
- [ 12 ] J. Lefebure, J.-M. Deddulle, T. Ouisse and D. Chaussende, "Modeling of the growth rate during top seeded solution growth of SiC using pure silicon as a solvent", *Cryst. Growth Des.* 12 (2011) 909.
- [ 13 ] F. Mercier and S. Nishizawa, "Numerical investigation of the growth rate enhancement of SiC crystal growth from silicon melts", *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 5603.
- [ 14 ] K. Danno, H. Saitoh, A. Seki, H. Daikoku, Y. Fujiwara, T. Ishii, H. Sakamoto and Y. Kawaii, "High-speed growth of high-quality 4H-SiC bulk by solution growth using Si-Cr based melt", *Mater. Sci. Forum* 645 (2010) 13.