

Study on the growth of 4H-SiC single crystal with high purity SiC fine powder

Dong-Geun Shin[†], Byung-Sook Kim^{*}, Hae-Rok Son^{*} and Moo-Seong Kim^{*}

Convergence Technology Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

^{*}CTO Device Materials Development Team, LG Innotek Co., Ltd., Ansan 15588, Korea

(Received November 12, 2019)

(Revised December 11, 2019)

(Accepted December 16, 2019)

Abstract High purity SiC fine powder with metal impurity contents of less than 1 ppm was synthesized by improved carbo-thermal reduction process, and the synthesized powder was used for SiC single crystal growth in RF heating PVT device at temperature above 2,100°C. In-situ x-ray image analyzer was used to observe the sublimation of the powder and single crystal growth behavior during the growth process. SiC powder was used as a source of single crystal growth, exhausted from the outside of the graphite crucible at the growth temperature and left graphite residues. During the growth, the flow of raw materials was concentrated in the middle and influenced the growth behavior of SiC single crystals. This is due to the difference in temperature distribution inside the crucible due to the fine powder. After the single crystal growth was completed, the single crystal ingot was cut into a 1 mm thick single crystal substrate and finely polished using a diamond abrasive slurry. A dark yellow 4H-SiC was observed overall of single crystal substrate, and the polycrystals generated in the outer part may be caused by the incorporation of impurities such as the bubble layer mixed in the process of attaching the seed crystal to the seed holder.

Key words SiC, Silicon carbide single crystal, SiC powder, High purity, Impurity, PVT, Carbothermal reduction

고순도 SiC 미분말을 적용한 4H-SiC 단결정 성장에 관한 연구

신동근[†], 김병숙^{*}, 손해록^{*}, 김무성^{*}

융합기술사업단, 한국세라믹기술원, 진주, 52851

^{*}CTO 소재개발실, 엘지이노텍, 안산, 15588

(2019년 11월 12일 접수)

(2019년 12월 11일 심사완료)

(2019년 12월 16일 게재확정)

요약 개선된 열탄소환원법으로 합성된 금속불순물함량 1 ppm 이하의 고순도 SiC 미립 분말을 이용하여 2,100°C 이상 고온의 RF 가열 PVT 장치에서 SiC 단결정을 성장시켰으며, In-situ x-ray 이미지 분석을 통해 성장과정 중 분말의 승화거동 및 단결정 성장거동을 관찰하였다. SiC 분말은 단결정 성장의 공급원으로 온도가 높은 외곽 부분부터 소진되고 graphite 잔여물이 남았다. 성장 중 원료의 흐름은 가운데 부분으로 집중되었으며 SiC 단결정의 성장거동에도 영향을 미쳤는데, 이는 미립 분말로 인한 도가니 내부 온도분포 차이가 원인으로 예상되었다. 단결정 성장이 완료된 후, 단결정 잉곳을 1 mm 두께의 단결정 기판으로 절단하고 또한, 잉곳에서 얻어진 단결정 기판은 전반적으로 짙은 황색의 4H-SiC가 관찰되었으며, 외곽에 일부 발생한 다결정은 시드결정을 시드홀더에 부착하는 과정에서 혼입된 기포층과 같은 불순물 혼입이 원인으로 사료된다.

1. 서론

실리콘 카바이드(SiC) 단결정 기판은 실리콘과 같은 종래의 기판 재료에 비해 우수한 열적 및 전기적 특성을 갖고 있어 고전력 및 고주파 전자 장치를 위한 우수한

기판 재료로서 주목을 받고있다. 본 연구는 EV, HEV 시스템에 적용되는 고전력 와이드밴드갭 반도체 기판, 특히 고품질의 4H-SiC 기판 제조공정기술에 중점을 두고 진행하였다[1-3].

일반적으로 SiC 단결정 성장방법은 승화법(PVT, physical vapor transport)과 고온화학기상법(HTCVD, high temperature chemical vapor deposition), 용액성장법(LPE, liquid phase epitaxy) 등이 있으며, 이중 PVT 공정이 상업

[†]Corresponding author
E-mail: dgshin73@kicet.re.kr

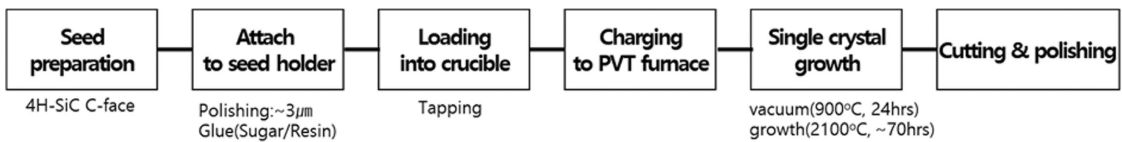
화에 성공한 대표적인 방법이다. PVT 공정은 2000°C 이상 고온에서 원료물질인 SiC 분말이 승화된 후 시드 결정(seed crystal) 표면에서 응축 및 성장하는 방법으로 SiC 단결정의 핵심 기술인 결함 밀도, 결정 크기 및 성장 속도 등이 성장공정 환경 및 원료물질 제어와 깊은 관계가 있다[4-6]. 특히, 결정 성장이 진행되는 동안 원료물질인 SiC 분말로부터 불순물이 혼입되어 결함이 발생할 수 있으므로 분말의 순도를 정밀하게 제어 할 필요가 있다[4-6]. 그러나, SiC 분말의 불순물 거동 및 결정 성장 동안 단결정 기판의 품질에 미치는 영향에 대한 심층적인 연구는 많이 보고되지 않았다[7,8]. 본 연구에서는 고품질 SiC 단결정 기판을 제조하기 위해 초고순도 SiC 분말을 합성하였으며 이를 이용하여 SiC 단결정 성장을 시도하였다. 이때, 일부 공정이 개선된 열탄소환원법(carbo-thermal reduction)을 적용하여 불순물 함량 및 입자 크기가 다른 SiC 분말을 합성하고 이 과정에서 불순물의 혼입거동 등을 연구하였다. 특히, 입성장 제어 전 단계인 고순도 SiC 미분말을 적용하여 SiC 단결정 성장을 시도하고 이때 분말의 특성이 성장거동에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험 과정

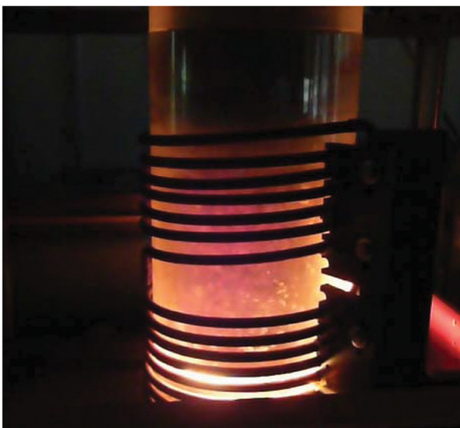
먼저, 고순도의 SiC 분말을 합성하기 위해 출발 물질

로 고순도 SiO₂ (> 99.9995, 석경에이티) 및 폐놀 수지 (~100 cP, 강남화성)를 혼합기(super mixer)에서 1700 rpm으로 3시간 동안 균질하게 혼합한 후 900°C의 아르곤 분위기에서 2시간 동안 탈지하며 폐놀 수지를 완전히 제거하였다. 탈지가 완료된 후 다시 1650°C 까지 5°C/min으로 승온하여 해당 온도에서 1~5시간 동안 합성을 진행하였다[7].

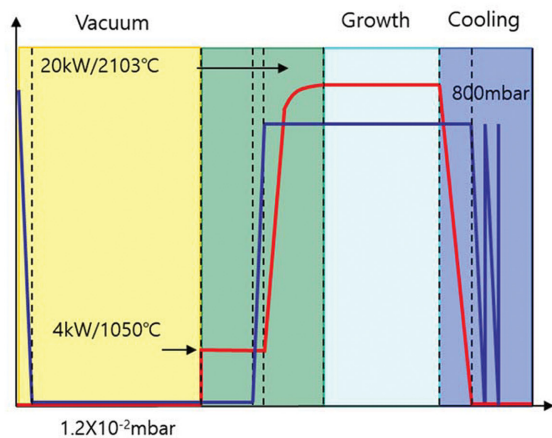
제조된 고순도 SiC 분말을 이용하여 단결정 성장용 PVT 유도가열로에서 4H-SiC 단결정 성장을 진행하였다. Figure 1(a)에 단결정 성장공정 흐름을 나타내었다. 이때 PVT 장비는 RF 가열 코일 및 고밀도 흑연 단열부재, 그리고 균일한 가열을 위해 수냉식 석영 반응기가 외부에 배치되도록 구성된 자체 제작장비를 사용하였다(Fig. 1(b)). 성장용 시드 결정은 100 mm 크기의 4H-SiC(C-face) 기판을 사용하였으며, 3 μm 수준으로 폴리싱된 경면의 시드홀더에 설탕을 균일하게 도포한 후 시드결정을 엮고 전면에 균일한 압력을 가하며 서서히 가열하여 부착하였다. 충전된 SiC 분말 표면에 다공성 탄소판을 설치하여 도가니의 상부에 위치한 시드 사이의 거리를 15~20 mm로 고정하였다. 이 조건에서의 냉각 채널 설계를 변경하며 성장온도에서의 도가니내 온도구배를 조절하였으며 시뮬레이션을 통해 확인한 후 성장실험을 진행하였다. 단결정 성장 스케줄은 Fig. 1(c)에 나타내었으며 (1) 초기 진공 단계, (2) 성장 단계 및 (3) 냉각 단계의 세 단계로 진행하였다. 성장과정에서 온도와 압력을 각각



(a) Summaries of 4H-SiC single crystal growth process



(b) PVT growing machine



(c) 4H-SiC single crystal growth schedule (growing time was controlled at "Growth" step)

Fig. 1. Experiments of 4H-SiC single crystal growth.

2100°C 및 5 mbar로 유지하였다. 성장 및 냉각이 완료된 후 도가니에서 SiC 잉곳을 꺼내어 외부 다결정을 제거하고 Slicing, Lapping, CMP 등 정밀 가공공정을 거쳐 4H-SiC 기판을 제조하였다.

순도(금속 불순물 함량)는 글로우 방전 질량분석법(GDMS, VG9000, Thermo-fisher)을 사용하여 분석하였다. 분말의 결정상은 x-ray 회절분석(XRD, D8 discover, Bruker) 분석을 통해 확인하였으며, 미세 구조 및 형상은 SEM(S-2150, Hitachi)으로 관찰하였다. 또한, 분말의 평균 입자 크기 및 분포는 입자 크기 분석기(PSA, Hydro 2000, Malvern)를 사용하여 분석되었다. 단결정 성장거동을 in-situ로 관찰하기 위해 자체 제작한 x-ray 이미지 분석기(Erangen University, Germany)를 이용하였다. 최종 가공까지 완료된 단결정 기판의 다형은 라만 분석(NRS-3100, JASCO)으로 확인하였으며, interferometer를 이용하여 기판 표면의 조도를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

단결정 성장에서 원료인 SiC 분말에 존재하는 불순물의 거동은 선행 연구를 통해 확인한 바 있으며 Al, B, Ti 등 주요 불순물이 성장초기 단결정으로 옮겨짐을 알 수 있었다[7]. 따라서, 본 연구에서는 주요 불순물 함량이 1 ppm 이하로 제어된 SiC 분말을 합성하고 이를 원료로 하여 4H-SiC 단결정 성장을 진행하였다. Figure 2(a)는 합성된 SiC 분말을 보여주고 있는데, 노란색의 미분으로

주요 불순물은 탄소 단열재와 같은 열처리 공정부재로부터 혼입되는 Al, B와 합성공정 과정중 혼입되는 Ca, Ti, Fe 등이 GDMS 분석을 통해 확인되었으며 이들을 포함한 전체 불순물의 함량은 1 ppm 수준이었다. 또한, Fig. 2(b)의 입도분석 결과를 보면 SiC 분말이 평균입도(D_{50})가 1.7 μm 수준인 β 상 미분말임을 알 수 있었다.

단결정 성장에 앞서 원료분말이 성장공정에 미치는 영향을 알아보기 위해 진공단계를 거쳐 성장 초기단계, 즉 2100°C에서 3시간 유지 후 냉각시킨 다음 도가니를 회수하여 열처리 전후 분말의 변화를 비교하였다. Figure 2(c)와 (d)에서 보는 바와 같이 열처리 후 SiC 분말은 노란색/녹색의 bi-modal 분포를 갖고 있었으며 현미경 관찰을 통해 20~50 μm , 100~300 μm 로 성장하였음을 알 수 있었다. 또한, 장입분말의 높이가 열처리 전과 비교하여 10 mm 정도 감소하였는데, 초기 원료분말 장입시 균일한 Tapping을 통해 면밀히 packing 해놓은 점을 고려하면 SiC 미분말을 적용할 경우 초기 단결정 성장단계에서 분말의 입성장에 따른 부피수축이 발생함을 알 수 있었다. 이러한 부피수축으로 인한 시드결정 및 분말 표면간 거리 즉 승화거리가 변함에 따라 단결정 성장거동에도 영향이 있을 것으로 예상이 되었으며, 이를 확인하기 위해 성장 중간단계, 즉 2100°C에서 48시간이 경과한 상태에서 in-situ x-ray 이미지 분석을 통해 성장로 내부를 관찰하였다. Figure 3(a)는 상기 단결정 성장 단계에서 x-ray 이미지 분석 후 명암반전을 하여 얻은 흑연 도가니 내부의 이미지로 흑연 도가니와 SiC 분말, SiC 단결정 잉곳 등이 명암으로 구분되어 관찰되었다. 이는 재

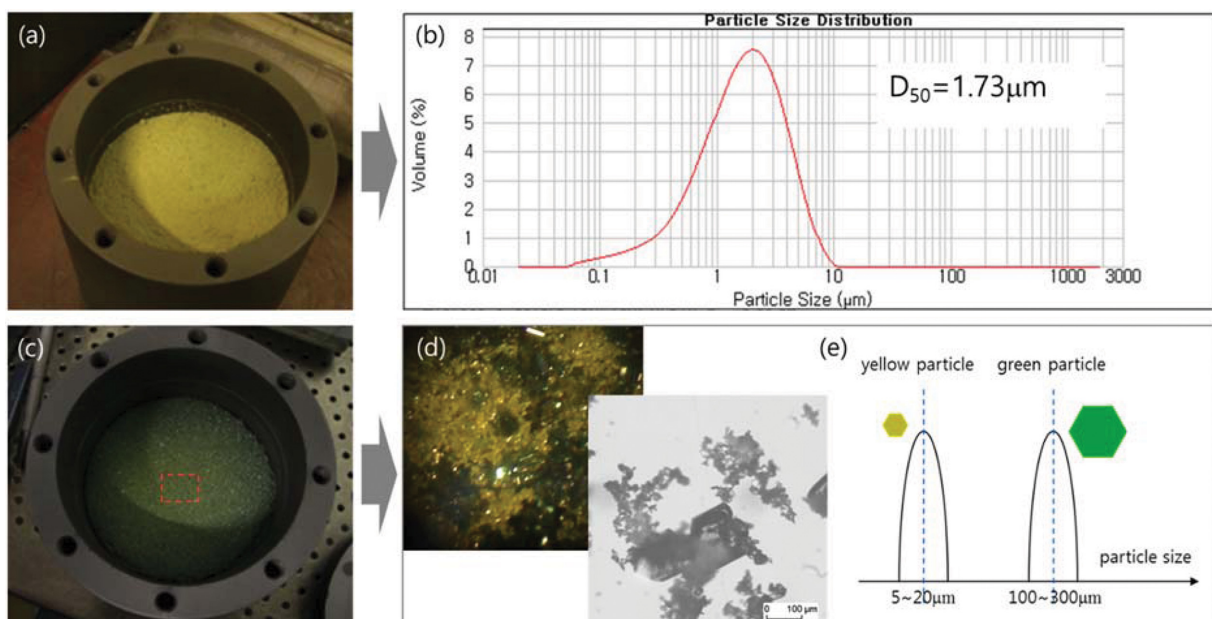


Fig. 2. Analysis of SiC source powder: (a) high purity SiC fine powder as raw material and (b) its particle size distribution (PSA result), (c) SiC powder during initial step of crystal growing in the PVT and its optical images with (e) size distribution.

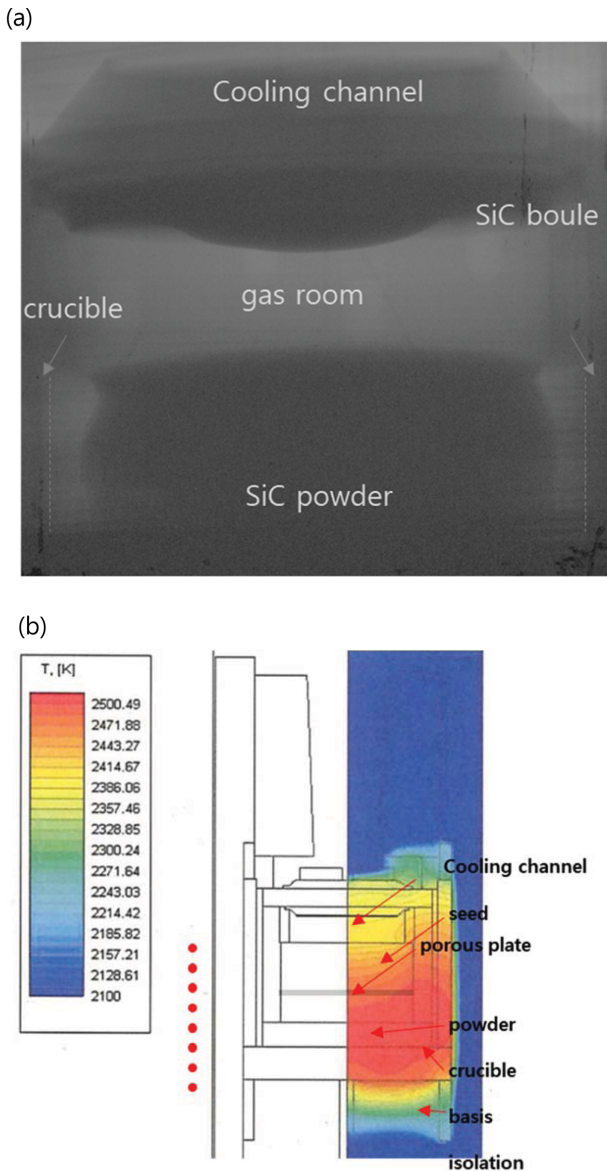


Fig. 3. Observation of SiC single crystal growth using (a) in-situ x-ray image analysis compared to (b) simulation result at crystal growing condition.

료의 밀도에 따라 x-ray 흡수의 차이가 생기고 이로인해 발생하는 명암에 의해 구분이 가능하다. 가스를 하단에는 중심부분의 어두운 영역과 양쪽 도가니 벽사이의 밝은 부분으로 구분되는데, SiC 분말이 단결정 성장의 공급원으로 소진되고 남은 graphite 잔여물이 채워져 있기 때문이다. 이는 성장단계에서 도가니 벽에 가까운 SiC 분말이 먼저 소진됨을 알 수 있는데, 이러한 거동은 Fig. 3(b)와 같이 PVT 로 내 온도분포에 대한 시뮬레이션 결과와 일치함을 알 수 있었다. 반면, 가스를 상단에 불록하게 성장한 SiC 단결정의 명암이 진하게 나타났다. Wellman 등의 연구보고에서 이러한 결과의 예를 확인할 수 있는데[9], 일반적으로 원료분말의 불균일한 투입, 입

도차 등의 문제나 도가니의 밀도차, RF 코일 위치의 오류, 냉각채널의 비대칭 등으로 인한 내부 온도분포의 불균일이 발생을 하면 SiC 가스 발생도 위치별로 불균일해지고 이로인해 성장하는 SiC 단결정이 비대칭을 갖게 된다. 따라서, Fig. 3(a)의 x-ray 이미지로부터 단결정이 좌우 대칭으로 균일하게 성장하고 있으며, 이로부터 단결정 성장 공정환경이 안정적으로 제어되었음을 알 수 있었다. Figure 4는 성장단계에서 실험을 종료한 후 도가니내 남아 있는 SiC 분말을 도가니 위치별로 회수하여 분석한 결과로 전체적으로 α 상의 SiC로 전환되었으며 상부로 갈수록 분말 사이즈가 조립화되었다. P. Wellman 그룹은 insitu x-ray 분석을 통해 성장중 SiC 분말이 도가니 벽쪽에서부터 소진되어 중심부쪽으로 이동함을 확인한 바 있다[9]. 이러한 현상은 공정 중 내부에서 발생하는 SiC 가스의 물질흐름과 관계가 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 도가니 벽쪽과 내부의 온도차가 다소 큰 데에서 기인한다고 보여지며 이는 초기 SiC 분말이 2 μm 이하의 미립분말이기 때문으로 사료된다.

Figure 5는 고순도 SiC 분말을 사용하여 단결정 성장 실험 후 얻어진 SiC 잉곳의 사진을 보여주고 있다. SiC 잉곳의 표면은 불록하고 외곽쪽의 다결정을 제외한 단결정 부분의 사이즈는 100 mm였으며 표면에 스텝이 일부 관찰되었다. Facet 부분은 잉곳의 중심부에서 관찰되어 성장이 안정적으로 진행되었음을 알 수 있었다. Figure 6은 성장이 완료된 후 도가니 내부에 남아 있는 SiC 분말의 승화 잔여물의 사진을 보여주고 있다. 성장이 진행되며 SiC 분말은 지속적으로 소진이 되고 성장 완료시점에서 분말의 소진도 완료가 되었다. 사진의 흑색 잔여물은 분말의 실리콘 소스가 빠지고 남은 탄소잔여물로 성장과정에서 중심에 있는 SiC 분말이 조립화됨에 따라 중심에 있는 탄소 잔여물 역시 조립분말의 형상으로 남았다.

잉곳은 간단한 표면 에칭공정을 거친 후 외곽쪽 다결정 테두리를 제거한 후 와이어쏘를 이용하여 1 mm 두께의 기판으로 절단하였다. 표면은 다이아몬드 슬러리를 사용하여 Lapping과 CMP 공정을 거쳐 미세하게 연마하였다. 총 10개의 기판을 얻을 수 있었는데, Fig. 7(a)는 연마가 완료된 단결정 기판 중 하나를 보여주었다. 기판은 전반적으로 약간 짙은 황색이며 일부 외곽 쪽에 다결정이 침투한 부분이 관찰되었다. 기판내 다결정의 형성은 시드결정 자체에 존재하는 디펙트 또는 시드홀더 부착과정에서 접착제의 불균일 도포 또는 부착압력 불균일 등으로 인해 홀더와 시드결정 사이에 기포 등이 혼입되어 일어날 수 있다. 진은 황색부분 (A)에 대해 라만 분광법으로 다형을 분석한 결과 라만 시프트에서 약 780 cm⁻¹에서 FTO 모드가 관찰되었으며 이로부터 4H-SiC가 안정적으로 성장하였음을 확인되었다(Fig. 7(b)).

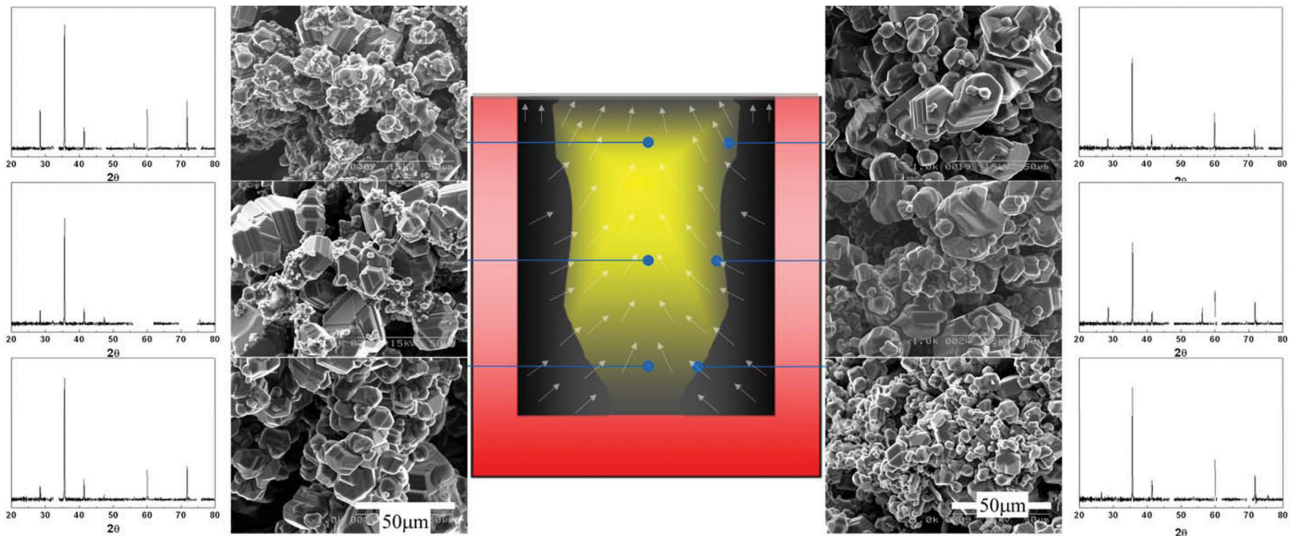


Fig. 4. Characteristics of SiC powder at various position in the crucible during crystal growth step (SEM images and XRD results).

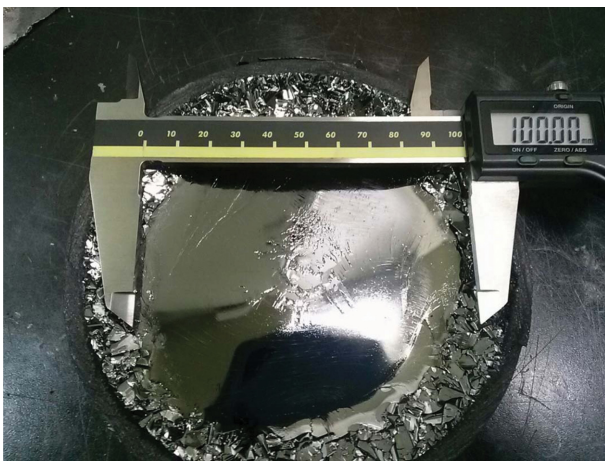


Fig. 5. SiC ingot obtained.



Fig. 6. Residue of SiC powder after crystal growth.

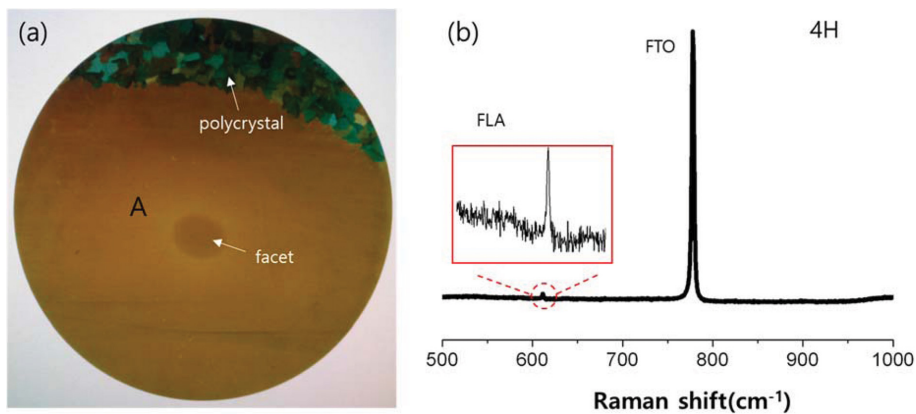


Fig. 7. (a) 4H-SiC wafer obtained from SiC ingot and (b) raman spectrum at the position A.

4. 결론

본 연구에서는 고순도의 SiC 미분말을 합성하고 이를 원료로 4H-SiC 단결정 성장을 진행하였으며, 이때 단결정 성장 과정 중 SiC 분말의 승화거동을 관찰하였다. 성장 초기 SiC 미분말은 전체적으로 조립화, 고밀도화 되

었으며 성장이 진행되면서 SiC 기체가 외곽쪽에서 내부로의 이동하였으며 이러한 거동을 통해 대칭형의 불룩한 SiC 잉곳이 안정적으로 형성되었다. 다만, 조립분말과 미립분말이 단결정 성장거동에 미치는 영향을 좀더 면밀히 관찰할 필요가 있으며 다음 연구에서는 SiC 분말 입도 및 불순물 함량에 따른 단결정 성장거동과 품질에 대한 면밀한 추가 연구를 진행할 계획이다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부에서 지원한 WPM 사업 및 한국 세라믹기술원의 정책연구사업(KPP 18006-2)의 지원을 받아 수행되었기에 이에 감사드립니다. 또한, 독일 Erlangen 대학교의 P. Wellman 그룹의 협조를 받아 진행하였으며 이에 감사드립니다.

References

- [1] R. Madar, E. Pernot, M. Anikin and M. Pons, "Defects in sublimation-grown SiC bulk crystals", *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 13009.
- [2] S. Mahajan, M.V. Rokade, S.T. Ali, K.S. Rao, N.R. Munirathnam, T.L. Prakash and D.P. Amalnerkar, "Investigation of micropipe and defects in molten KOH etching of 6H n-silicon carbide (SiC) single crystal", *Materials Letter* 101 (2013)72.
- [3] St.G. Muller, E.K. Sanchez, D.M. Hansen, R.D. Drachev, G. Chung, B. Thomas, M.J. Loboda, M. Dudley, H. Wang, F. Wub, S. Byrappa, B. Raghathamachar, G. Choi and J. Zhang, "Volume production of high quality SiC substrates and epitaxial layers: Defect trends and device applications", *J. Crystal Growth* 352 (2012) 39.
- [4] G.-M. Kim, G.-S. Cho and S.-W. Park, "Effects of β -SiC particle seeds on morphology and size of high purity β -SiC powder synthesized using sol-gel process", *J. Kor. Ceram. Soc.* 46 (2009) 528.
- [5] E.J. Jung, Y.J. Lee, S.R. Kim, W.T. Kwon and Y.H. Kim, "Preparation and characterization of high purity β -SiC powder", *Key Eng. Mater.* 512 (2012) 3.
- [6] G. Augustine, V. Balakrishna and C. D. Brandt, "Growth and characterization of high-purity SiC single crystals", *J. Cryst. Growth* 211 (2000) 339.
- [7] D.G. Shin, H.R. Son, S. Heo, B.S. Kim, J.E. Han, K.S. Min and D.H. Lee, "Impurity behavior of high purity SiC powder during SiC crystal growth", *Mater. Sci. Forum* 778 (2014) 22.
- [8] J.G. Kim, E.J. Jung, Y. Kim, Y. Makarov and D.J. Choi, "Quality improvement of single crystal 4H SiC grown with a purified β -SiC powder source", *Ceram. Int.* 40 (2014) 3953.
- [9] P. Wellmann, M. Bickermann, D. Hofmann, L. Kadinski, M. Selder, T.L. Straubinger and A. Winnacker, "In situ visualization and analysis of silicon carbide physical vapor transport growth using digital X-ray imaging", *J. Crystal Growth* 216 (2000) 263.