Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 30, No. 5 (2020) 163-167
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2020.30.5.163

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

Crystal growth of ring-shaped SiC polycrystal via physical vapor transport method

Jin-Yong Park, Jeong-Hui Kim, Woo-Yeon Kim, Mi-Seon Park, Yeon-Suk Jang, Eun-Jin Jung*, Jin-Ki Kang** and Won-Jae Lee†

Dong-Eui University, Department of Advanced Materials Engineering, Busan 47340, Korea
**KXT, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea*
***AXEL, Jinju 52818, Korea*

(Received July 20, 2020)
(Revised August 26, 2020)
(Accepted August 26, 2020)

Abstract Ring-shaped SiC (Silicon carbide) polycrystals used as an inner material in semiconductor etching equipment was manufactured using the PVT (Physical Vapor Transport) method. A graphite cylinder structure was placed inside the graphite crucible to grow a ring-shaped SiC polycrystal by the PVT method. The crystal polytype of grown crystal were analyzed using a Raman and an UVF (Ultra Violet Fluorescence) analysis. And the microstructure and components of SiC crystal were identified by a SEM (Scanning Electron Microscope) and EDS (Energy Disruptive Spectroscopy) analyses. The grain size and growth rate of SiC polycrystals fabricated by this method was varied with temperature variation in the initial stage of growth process.

Key words Silicon carbide, Polycrystal, Ring, PVT, Growth rate

PVT 방법에 의한 링 모양의 SiC 다결정 성장

박진용, 김정희, 김우연, 박미선, 장연숙, 정은진*, 강진기, 이원재†**

동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340
*(주)KXT 한국세라믹기술원 창업보육센터, 진주, 52851
**(주)AXEL, 진주, 52818

(2020년 7월 20일 접수)
(2020년 8월 26일 심사완료)
(2020년 8월 26일 게재확정)

요 약 본 연구에서는 PVT(Physical Vapor Transport) 방법을 이용하여 반도체 식각 공정용 소재로 사용되는 링 모양의 SiC(Silicon carbide) 다결정을 제조하였다. 흑연 도가니 내부에 원기둥 모양의 흑연 구조물을 배치하여 PVT법에 의한 링 모양의 SiC 다결정을 성장시켰다. 성장된 결정은 Raman 및 UVF(Ultra Violet Fluorescence) 분석을 이용하여 결정의 상분석을 하였고, SEM(Scanning Electron Microscope), EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 통해 미세조직 및 성분을 확인하였다. PVT 성장 초기의 온도변화를 통하여 SiC 다결정의 결정립 크기와 성장 속도를 조절할 수 있었다.

1. 서 론

최근 반도체 공정의 높은 집적도로 인한 고전력 플라즈마가 필요하게 되면서 이에 따른 에칭 공정의 관련부품 또한 내플라즈마 특성이 우수한 부품이 필요하게 되었다. 기존공정에 주로 사용되었던 Si을 대체하는 물질로 SiC 소재의 부품 비율이 증가하는 추세이다[1-3]. SiC는 Si과 C가 강한 공유결합을 이루고 있는 재료로써 Si보다 물리적, 화학적 특성이 뛰어나 고온, 고전압, 부식 환경에서의 소자 안정성이 우수하여 열전도율과 경도가 높고 내산화성, 내마모성, 내부식성 등이 우수하다. 이런 우수한 특성을 바탕으로 반도체 공정 중에 입자의 발생이 줄어들게 되어 반도체 공정용 소재로 활용할 수 있다. 반도체 공정단계 중 식각 공정에서 사용되는 SiC 포커스링은 플라즈마 챔버 내에서 웨이퍼를 고정시켜주고 플라즈마를 모아주어 고르게 분포되는 역할을 한다.

†Corresponding author
E-mail: leewj@deu.ac.kr

www.kci.go.kr

반도체 분야에서 SiC를 성장시키는 방법은 여러 가지가 있으나 현재 SiC 포커스링은 일반적으로 CVD(Chemical Vapor deposition) 법으로 제조된다[4,5]. CVD 법으로는 비교적 낮은 1000°C에서 초고순도의 SiC를 제조할 수 있지만 장비가 상당히 고가이며 성장률이 낮은 단점을 가지고 있다.

본 연구는 PVT 방법을 이용하여 링 모양의 SiC 다결정을 성장시킴으로써 기존의 CVD 성장방법에 비해 성장률을 높이고 높은 온도에서 성장하는 만큼 결정립 크기를 증가시켜 최종적으로 부품의 수명을 증가시키기 위한 목적으로 진행하였다.

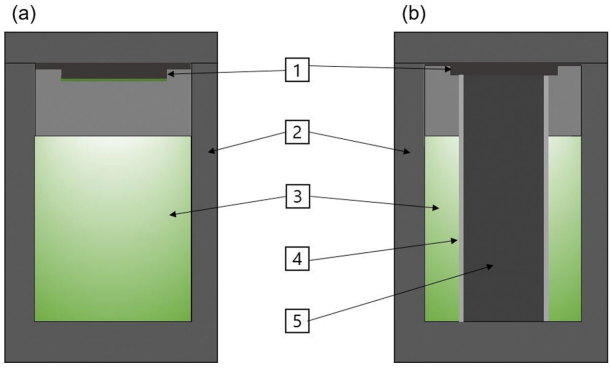


Fig. 1. Schematic diagram of growth cell used in this study; (a) Conventional SiC polycrystal grown by PVT method, (b) New modified SiC polycrystal grown by PVT method.1; graphite seed holder, 2; graphite crucible, 3; SiC powder, 4; graphite foil, 5; cylinder crucible.

2. 실험 방법

링 모양의 SiC 다결정을 얻기 위해 기존의 도가니 구조에 원기둥의 흑연 구조물을 추가하여 성장시켰다. 사용된 흑연 구조물의 재질은 Dongyang Carbon사의 EX-55이며, 직경 37.8 mm, 높이는 95 mm로 제작되었다. Figure 1은 본 실험에 사용된 도가니 내부의 모식도이다. Figure 1(a) 경우 기존의 PVT 방법으로 SiC 파우더를 승화시켜 벌크 결정을 성장시키는 방법이며, Fig. 1(b) 경우 도가니 내부에 원기둥 모양의 흑연 구조물을 삽입하여 링 모양의 다결정을 성장하는 방법을 나타낸다. 다결정의 벌크 결정을 성장시키기 위해 종자정을 사용하지 않았으며, 도가니와 SiC 분말 내부의 불순물을 줄이기 위해 1750°C에서 10 h 동안 소결 공정을 한 후에 성장을 진행하였다. 아르곤(Ar) 분위기의 반응로 내부에서 2200°C 이상의 성장 온도와 25 mbar의 성장 압력으로 60 h 동안 성장을 진행하였다. 성장 변수로는 원기둥 모양의 흑연 구조물 주변을 감싸는 흑연 호일의 사용 유무와 초기 성장온도의 변화를 사용하였다. Figure 2에는 기존의 PVT 공정과는[6] 다르게 결정 성장 단계에서 온도 변화를 주어 낮은 압력을 유지한 채 1시간 동안 낮은 온도로 성장시킨 후 온도를 높여 60 h 동안 유지하여 성장을 진행한 방법을 보여준다. 성장된 벌크 결정은 single wire sawing 장비로 웨이퍼를 제작하였으며, 분석을 위해 양면 연마 및 다이아몬드 슬러리를 사용한 표면 연마 가공을 실시하였다. 이 샘플들은 UVF를 통하여 결정상을 확인하였으며, SEM/EDS 분석을 통해 미세조직 및 성분을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흑연 호일의 영향

Figure 3(a)는 흑연 호일을 감싸지 않은 채로 성장한 잉곳이며 가운데 원기둥 구조물을 따라 결정이 붙으면서 볼록한 모양으로 성장되었다. 종자정을 붙이지 않은 흑연판 위에서 결정이 성장할 때, 낮은 온도의 흑연 기판과 수평방향으로 생성되는 온도구배로 인하여 과포화도가 달라지기 때문에 벌크 결정에서의 영역별 성장 차이

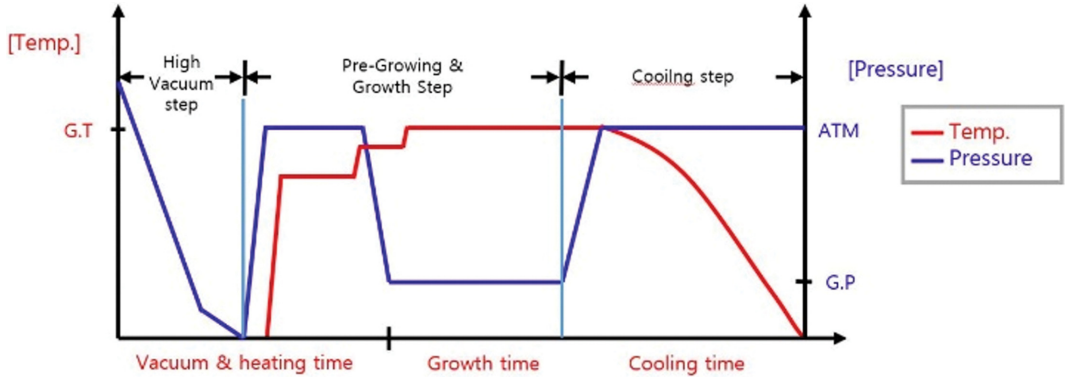


Fig. 2. Temperature variation during crystal growth of SiC process condition for PVT.

www.kci.go.kr

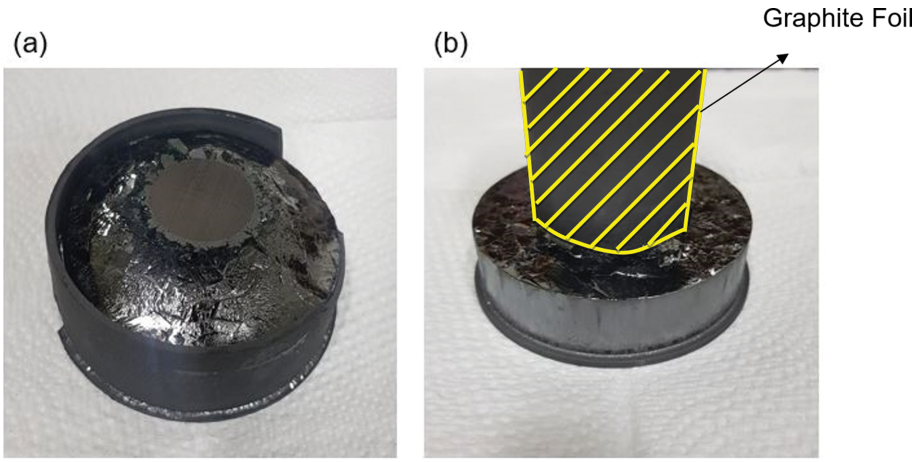


Fig. 3. Grown ingot by adding a graphite cylinder structure; (a) without graphite foil, (b) with graphite foil.

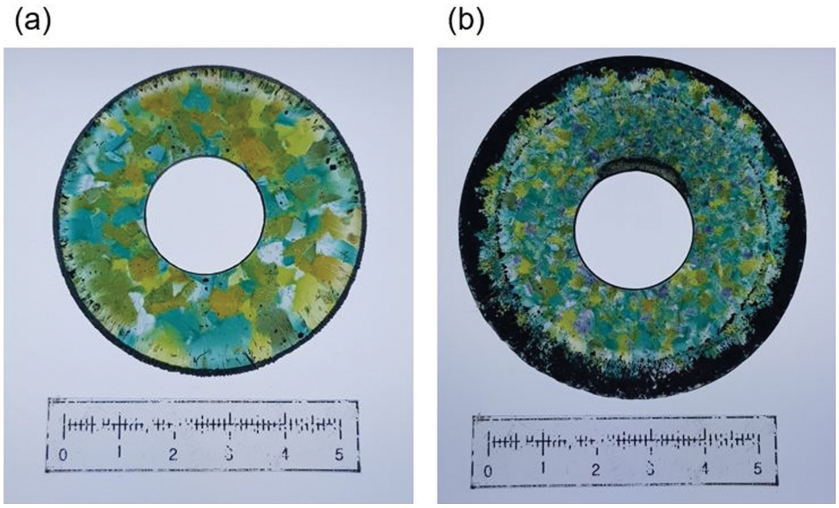


Fig. 4. Wafer after double-sided processing; (a) without temperature variation during the growth (b) with temperature variation during the growth.

가 발생한다[7]. 또한 PVT 방법에서 결정이 성장하는 동안 중요한 매개 변수인 온도구배는 성장시간에 따라 변화되기 때문에 결정의 성장속도가 다르다는 문제가 있다[8,9]. 이에 대하여 Fig. 3(b)와 같이 흑연 호일을 감싼 형태의 도가니에서 결정성장은 성장하는 동안 변화되는 온도구배가 줄어들기 때문에 평평한 모양의 벌크 결정을 얻을 수 있었다.

3.2. 결정 성장 초기단계에서의 온도 변화에 대한 영향

식각 공정에 사용되는 소모품인 포커스링은 플라즈마를 균일하게 분포하고 정전척을 보호하기 위해 내플라즈마 특성과 적절한 저항률을 가져야 한다. 하지만 단결정 SiC와는 달리 다결정은 결정립 내에 존재하는 결함과 결정립계의 영향으로 저항률이 균일하지 않으며, 플라즈마에 식각될 때 식각 속도가 빠른 결정립계로 인해 입자가 발생하는 문제가 있다[10]. Figure 4(a)는 기존 PVT 방법으로 결정 성장 단계에서 일정한 온도를 유지하여 성장시킨 후의 웨이퍼이며 Fig. 4(b)는 결정이 성장하는 동안 온도 변화를 준 경우로 초기에 1시간 동안 낮은 온도에서 성장시킨 후 온도를 높여 성장시킨 웨이퍼 사진이며, 둘 다 Single wire sawing으로 자른 후, 양면 그라인딩 및 표면 연마 가공을 진행하였다. Figure 4에서와 같이 (a)보다 (b)의 결정립 크기가 작으며 결정립계

Table 1
Growth rate and Growth height; (a) without temperature variation during the growth, (b) with temperature variation during the growth

Sample	Growth height (mm)	Growth rate (μm/h)
(a)	18.85	314
(b)	22.81	380

www.kci.go.kr

가 많은 것을 확인할 수 있다. 또한, Table 1은 두 가지 방법에 대한 성장률 및 성장 두께를 나타낸 결과로 온도 변화를 적용한 공정에서 더 높은 성장률 및 성장 두께를 나타내었다. 이를 통하여 성장시간 동안 온도 변화를 적절히 이용하여 성장된 다결정의 결정립 크기와 결정립계 및 잉곳의 성장률을 제어할 수 있다는 것을 확인하였다.

3.3. 웨이퍼 분석

Figure 5는 PVT 방법으로 성장시킨 링 모양의 SiC 잉곳을 Single wire sawing 장비로 자른 뒤 UVF 및 Raman 분석을 이용하여 SiC 웨이퍼의 상을 확인하였다. Figure 5(a)는 성장한 SiC 웨이퍼를 UVF 분석법을 이용하여 나타낸 이미지이다. 이 때 웨이퍼에서는 여러가지 색이 나타나는데, 각각의 색깔별로 나타나는 웨이퍼를 Raman을 통해 분석한 결과 Fig. 5(b)에서와 같이 웨이퍼의 각 영역(#1, #2, #3, #4)에서 노란색 영역은 6H-SiC, 초록색은 4H-SiC, 갈색은 3C-SiC 그리고 오렌지색은 15R-SiC로 측정되었다[11]. 이로써 종자정을 붙이지 않은 채 파우더를 승화시켜 성장시킨 결과로 링 모양으

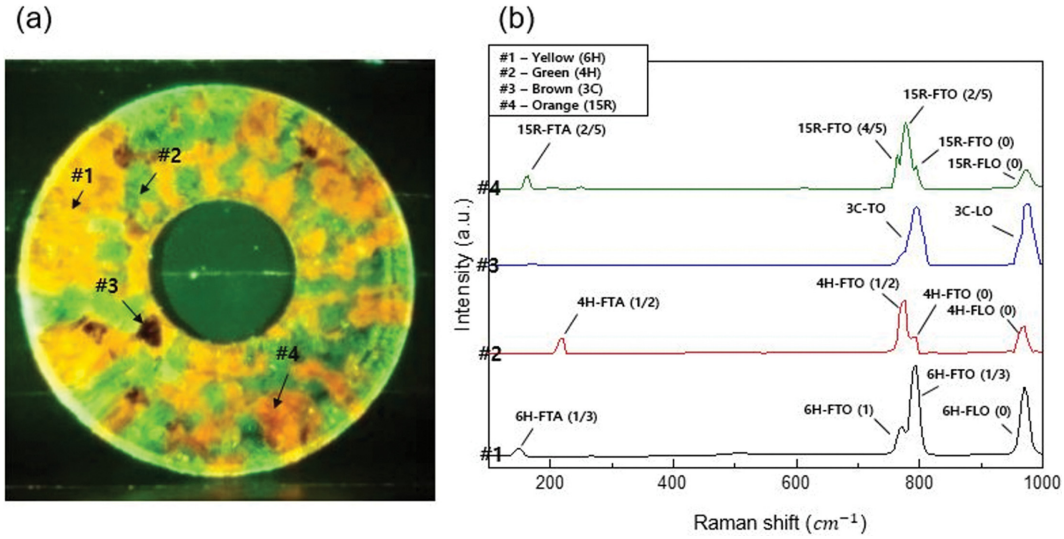
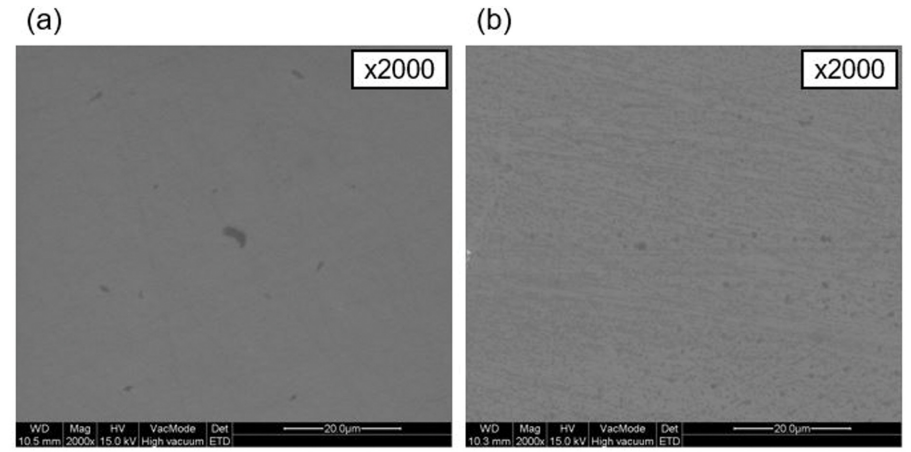


Fig. 5. Raman spectra corresponding to the ultraviolet fluorescence image of grown SiC crystal; (a) UVF image of grown SiC wafer (b) Raman spectra of grown SiC wafer.



Element	Wt%	At%
CK	30.25	50.35
SiK	69.75	49.65
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt%	At%
CK	35.88	56.68
SiK	64.12	43.32
Matrix	Correction	ZAF

Fig. 6. SEM & EDS image of ring shaped SiC polycrystal grown; (a) wafer without temperature variation (b) wafer with temperature variation.

www.kci.go.kr

로 성장한 SiC 잉곳은 다양한 결정다형의 다결정으로 성장하였음을 알 수 있다.

SEM/EDS 분석을 이용하여 Fig. 6(a)와 같이 온도 변화를 적용하지 않은 웨이퍼와 (b)에서의 온도 변화를 적용한 웨이퍼의 미세조직 및 성분을 확인해본 결과, 다결정의 SiC 표면이 매끄러웠으며, Si과 C의 원소만이 검출된 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통해 SiC 파우더를 승화시켜 다결정을 성장시키는 동안 불순물 및 석출이 일어나지 않았음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 PVT 방법으로 원기둥 모양의 흑연 구조물을 이용하여 링 모양의 SiC 다결정을 제작하였으며 흑연 호일과 성장 조건에서 온도 변화 영향에 대하여 알아보았다. 종자정을 부착하지 않은 채 흑연 구조물을 사용하여 SiC 파우더를 승화시킨 결과 링 모양의 SiC 다결정이 성공적으로 성장하였고, SEM/EDS 분석을 통하여 기타 불순물 및 석출이 일어나지 않았음을 확인하였다. 실험을 진행하면서 성장 변수로 원기둥의 흑연 구조물에 흑연 호일을 사용함으로써 성장하는 동안 도가니 내부의 수평방향으로 생성되는 온도구배를 줄여주게 되어 평평한 모양의 결정이 성장되었다. 또한 성장 시간 동안 공정온도를 변화시켜 결정립 크기를 변화시킬 수 있었으며 성장률의 변화도 확인하였다. 본 연구를 통해 PVT 방법이 다결정의 SiC 포커스링 제조의 대안이 될 수 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2019년도 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구 시설장비진흥센터의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2019R1A6C1010045).

References

[1] M.R. Jang, Y.K. Peak and S.M. Lee, “Plasma resistance and etch mechanism of high purity SiC under fluorocarbon plasma”, J. Kor. Ceram. Soc. 49 (2012) 328.

[2] T.E.F.M. Standaert, C. Hedlund, E.A. Joseph and G.S. Oehrlein, “Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide”, J. Vac. Sci. Technol A. 22 (2003) 53.

[3] M. Schaepkens, T.E.F.M. Standaert, N.R. Rueger, P.G. M. Sebel and G.S. Oehrlein, “Study of the SiO_2-to-Si_3N_4 etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO_2-to-Si mechanism”, J. Vac. Sci. Technol A. 17 (1998) 26.

[4] J.S. Goela, M.A. Pickering and L.E. Burns, “Chemical vapor deposited SiC for high heat flux applications”, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 2855 (1996) 2.

[5] J.S. Goela, N.E. Brese, L.E. Bums and M.A. Pickering, “CVD-SiC for RTP chamber components”, IEEE Xplore. (2001) 217.

[6] C.Y. Lee, J.M. Choi, D.S. Kim, M.S. Park, Y.S. Jang, W.J. Lee, I.S. Yang, T.H. Kim, X. Chen and X. Xu, “Semi-Insulating SiC single crystals grown with purity levels in SiC source materials”, J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. 32 (2019) 100.

[7] M. Kaiser, S. Schimmel, V. Jokubavicius, M.K. Linnarsson, H. Ou, M. Syväjärvi and P. Wellmann, “Nucleation and growth of polycrystalline SiC”, IOP Conf. Ser. Mater. Sci Eng. 56 (2014) 2.

[8] M.S. Ramm, E.N. Mokhov, S.E. Demina, M.G. Ramm, A.D. Roenkov, Yu. A. Vodakov, A.S. Segal, A.N. Vorob’ev, S. Yu. Karpov, A.V. Kulik and Yu. N. Makarov, “Optimization of sublimation growth of SiC bulk crystals using modeling”, J. Mater. Sci Eng B 61 (1999) 107.

[9] M. Selder, L. Kadinski, Yu. Makarov, F. Durst, P. Wellmann, T. Straubinger, D. Hofmann, S. Karpov and M. Ramm, “Global numerical simulation of heat and mass transfer for SiC bulk crystal growth by PVT”, J. Cryst. Growth. 211 (2000) 333.

[10] J.I. Kim, “Application of CVD SiC materials”, The Korean Ceramic Society 19 (2016) 14.

[11] M. Bechelany, A. Brioude, D. Cornu, G. Ferro and P. Miele, “A raman spectroscopy study of individual SiC nanowires”, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 939.

www.kci.go.kr