

High quality SiC single crystal growth by using NbC-coated crucible

Jeong-Hui Kim, Woo-Yeon Kim, Mi-Seon Park, Yeon-Suk Jang and Won-Jae Lee[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

(Received April 1, 2021)

(Revised April 9, 2021)

(Accepted April 14, 2021)

Abstract This study was focused to investigate the effect of NbC-coated crucible on the quality of the SiC crystals. Then, the different properties between SiC crystals grown in a conventional graphite crucible and NbC-coated crucible were systematically compared. SiC crystals were grown using the Physical Vapor Transport (PVT) method at a temperature of 2300°C and a pressure of 5 Torr in Ar atmosphere. After grinding and polishing, the polytype of the grown SiC crystal was analyzed using Raman spectroscopy, and crystallinity was confirmed by HR-XRD. Furthermore, the defect density and the concentration of impurities were analyzed by an optical microscope and a SIMS, respectively.

Key words Silicon carbide, NbC coated crucible, Physical vapor transport, Crystal quality, Single crystal growth

NbC 코팅된 도가니를 사용한 고품질의 SiC 단결정 성장

김정희, 김우연, 박미선, 장연숙, 이원재[†]

동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340

(2021년 4월 1일 접수)

(2021년 4월 9일 심사완료)

(2021년 4월 14일 게재확정)

요약 본 연구에서는 NbC 코팅된 도가니가 SiC 단결정 품질에 미치는 영향을 조사하였다. 실험은 흑연 도가니와 NbC 코팅된 도가니를 사용하였으며, 두 실험의 결과를 체계적으로 비교 분석하였다. SiC 결정 성장은 Ar 분위기에서 2300°C 이상의 온도와 5 Torr의 압력조건에서 PVT 법을 사용하여 진행하였다. 성장된 SiC 결정은 양면 그라인딩과 연마 가공 후 Raman 분석을 통해 결정상 분석, HR-XRD 분석으로 결정성을 분석하였다. 또한 KOH 에칭 후 광학현미경 분석과 SIMS 분석으로 결함 밀도 및 불순물 농도를 분석하여 두 웨이퍼의 품질을 비교하였다.

1. 서론

4차 산업 혁명 진입에 따라 고효율 및 고성능 전력변환 장치의 수요가 늘어나면서 에너지의 효율성을 높이고 신재생 에너지를 보급하기 위한 기능 안정화와 신뢰성이 우수한 새로운 소자의 개발이 요구되고 있다. 경량화, 소형화 및 고효율이 가능한 차세대 반도체 소자로서 SiC가 주목받고 있다[1,2]. SiC는 기존에 널리 사용되고 있는 Si 기반의 소자에 비해 에너지 밴드 갭, 파괴 전압 및 열전도도가 높고 전자 포화 속도가 빠르기 때문에 고온, 고전압에서의 소자 안정성이 뛰어나고 고주파에서의 동작이 가능하다[3].

SiC 성장은 성장 압력 및 성장 온도 등의 다양한 변수를 제어하여 높은 재현성과 낮은 결함도를 유지하는 것은 중요하다. Micropipes Dislocation(MPD), Basal Plane Dislocation(BPD), Threading Screw Dislocation(TSD), Threading Edge Dislocation(TED), Carbon Inclusion 등의 결함들이 SiC 단결정 품질에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[4,5]. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 SiC 성장에서 내화물 금속인 W, Ta 등으로 코팅된 도가니를 사용함으로써 불순물 침입을 방지하여 품질을 향상시킨 연구가 있다[6-9]. 그 중 NbC 코팅은 TaC 코팅과 내화학적, 내열성 및 내마모성이 유사하고 비용은 더 저렴하지만 적용 및 연구 사례는 없다. 따라서 본 연구에서는 PVT 법을 이용한 SiC 단결정 성장 시 흑연 도가니와 NbC 코팅된 도가니를 사용하여 결정 품질에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다.

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

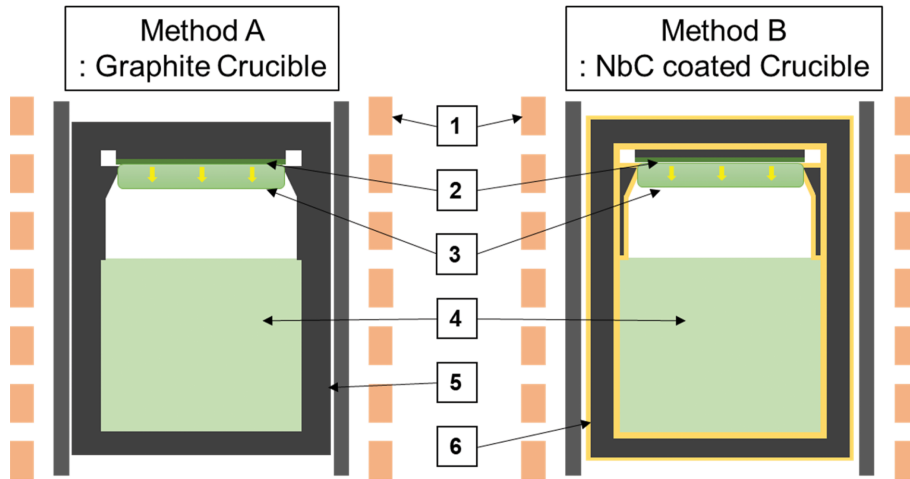


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up for SiC single crystal growth; 1-coil, 2-seed, 3-growing ingot, 4-SiC powder, 5-Graphite crucible, 6-NbC coated crucible.

2. 실험 방법

본 실험에서는 NbC가 코팅된 도가니가 결정 품질에 미치는 영향을 알아보기 위해 고주파 유도 가열 방식의 PVT(Physical Vapor Transport) 법을 사용하여 SiC 단결정 성장 실험을 진행하였다. 이를 위해 사용된 도가니의 재질은 KOMEX Carbon사의 ET-15를 사용하였으며 직경 93 mm, 높이 123.5 mm으로 제작되었다. Figure 1은 실험에 사용된 도가니의 모식도를 나타냈으며, 방법 A는 흑연 도가니(Graphite crucible), 방법 B는 NbC 코팅된 도가니(NbC-coated crucible)를 사용하였다. 방법 B에 사용된 도가니는 흑연 도가니에 Fig. 2와 같이 50 μm 두께로 CVD 공정으로 코팅되었으며, *Momentive performance materials Inc.*에서 제작하였다. Figure 2에서 나타난 것처럼 NbC 코팅층이 흑연 도가니 표면에 안정적으로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. SiC 단결정 성장 실험을 위해 두 도가니의 하단에 SiC 파우더를 충전 후 상단에 성장면이 Si-face가 되도록 2인치 정도의 SiC 종자정을 위치시켰다. 도가니와 SiC 분말 내부의 질소 농도를 감소시키기 위해 1850°C에서 소결 공정 후 Ar 분위기에서 2300°C 이상의 온도 및 5 Torr 압력

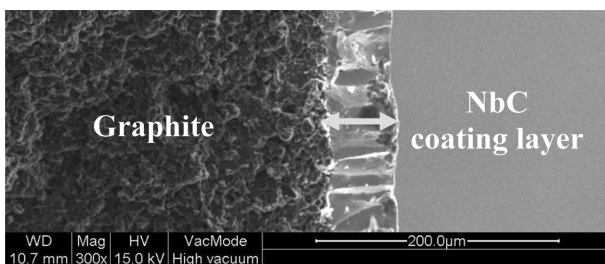


Fig. 2. SEM image of NbC coating layer.

으로 SiC 단결정 성장을 진행하였다. 성장된 SiC 단결정 잉곳은 Multi wire sawing 장비를 이용하여 웨이퍼 형태로 가공 후, 분석을 위해 양면 그라인딩 및 폴리싱 가공을 실시하였다. 방법 A와 방법 B에 따른 SiC 단결정의 상분석을 위해 Raman Spectroscopy(Nicolet Almega XR)를 사용하였으며 결정성 분석을 위해 High resolution X-ray(X'Pert PRO MRD) 분석을 진행하였다. 표면에 존재하는 산화막과 결합에 의하여 결합이 약해진 부분이 부식되어 결합이 나타나는 것을 관찰하기 위해 KOH와 Na₂O₂ 용액을 50:3으로 혼합하여 550°C에서 7분간 Wet etching을 진행 후 광학현미경을 사용하여 관찰하였다[10]. B (Boron), Al(Aluminum), N(Nitrogen) 및 Nb(Niobium) 농도를 측정하기 위해 한국기초과학연구원(부산센터)에서 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry, IMS-7f auto Magnetic Sector SIMS) 장비를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 3은 방법 A와 방법 B를 사용하여 성장된 잉곳을 가공하여 얻은 웨이퍼를 보여주고 있다. 방법 A로 성장된 SiC 웨이퍼는 초록색과 노란색 영역이 관찰되기 때문에 폴리 타입이 혼입된 것으로 판단되며, 방법 B로 성장된 SiC 웨이퍼는 초록색 영역만 관찰되기 때문에 단결정의 6H-SiC로 예상된다. 따라서 결정구조의 차이를 분석하기 위하여 Raman 분석을 진행하였다.

Figure 4는 성장된 결정의 가공 후 얻은 웨이퍼의 폴리 타입을 나타내는 Raman spectra 분석 결과이며 분석 위치인 #1, #2, #3, #4는 Fig. 3에 나타내었다. 방법 A로 성장시킨 웨이퍼의 #1, #2 영역에서 Raman peaks가 175 cm^{-1} (TA), 787 cm^{-1} (TO), 969 cm^{-1} (LO)로 15R-SiC

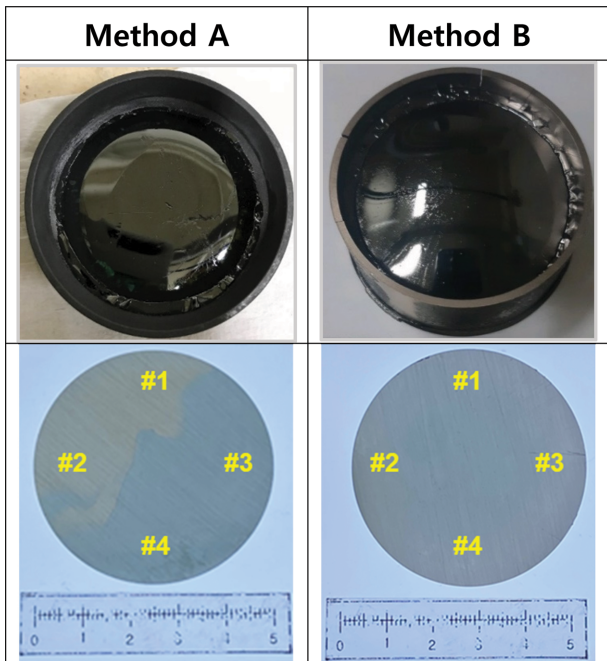


Fig. 3. Photographs of SiC ingots grown by PVT method.

이며, #3, #4 영역의 Raman peaks가 152 cm^{-1} (TA), 771 cm^{-1} (TO), 790 cm^{-1} (TO), 969 cm^{-1} (LO)로 6H-SiC이기 때문에 폴리 타입이 혼입되었음을 알 수 있다[11]. 방법 B로 성장시킨 웨이퍼의 모든 영역에서 Raman peaks가 152 cm^{-1} (TA), 771 cm^{-1} (TO), 790 cm^{-1} (TO), 967 cm^{-1} (LO)로 다른 폴리 타입의 혼입이 없는 6H-SiC로 확인되었다.

각각의 도가니를 사용하여 성장된 SiC 웨이퍼의 결정성 분석을 위해 HR-XRD 상분석을 이용하였으며, 측정된 Rocking Curve 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 방법 A로 성장된 SiC 웨이퍼의 반치폭(FWHM) 값은 105 arcsec 로 측정되었고, 방법 B로 성장된 SiC 웨이퍼의 반치폭(FWHM) 값은 79 arcsec 로 측정되었다. 따라서 결정성 분석 결과 방법 B로 성장된 SiC 웨이퍼의 결정성이 방법 A로 성장된 SiC 웨이퍼의 결정성보다 더 우수한 것을 확인하였다.

방법 A와 방법 B로 성장된 SiC 웨이퍼의 표면 결함 분석을 위해 KOH 에칭 후 광학 현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 방법 A로 성장된 SiC 웨이퍼는 Carbon Inclusion과 Etch pit이 관찰되었으며, 방법

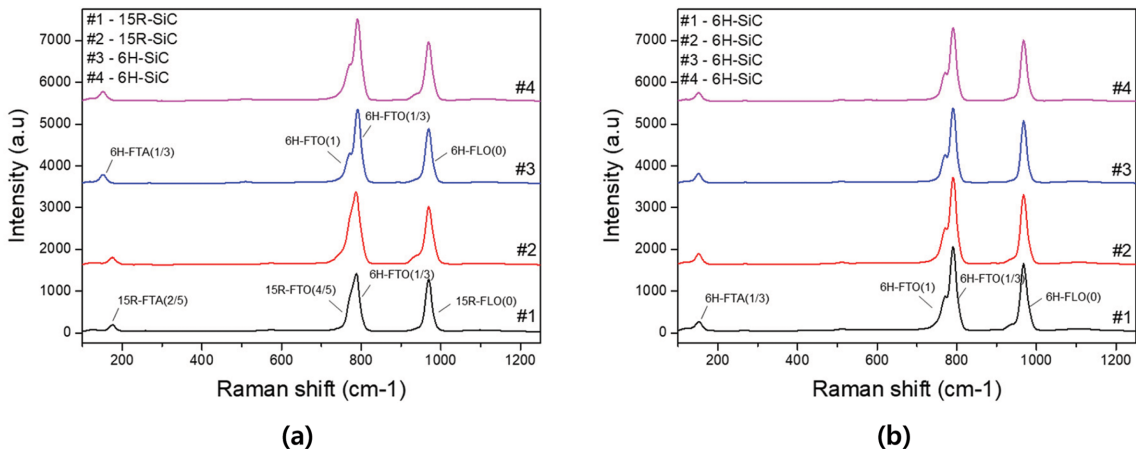


Fig. 4. Raman spectra for SiC wafers #1, #2, #3, #4.

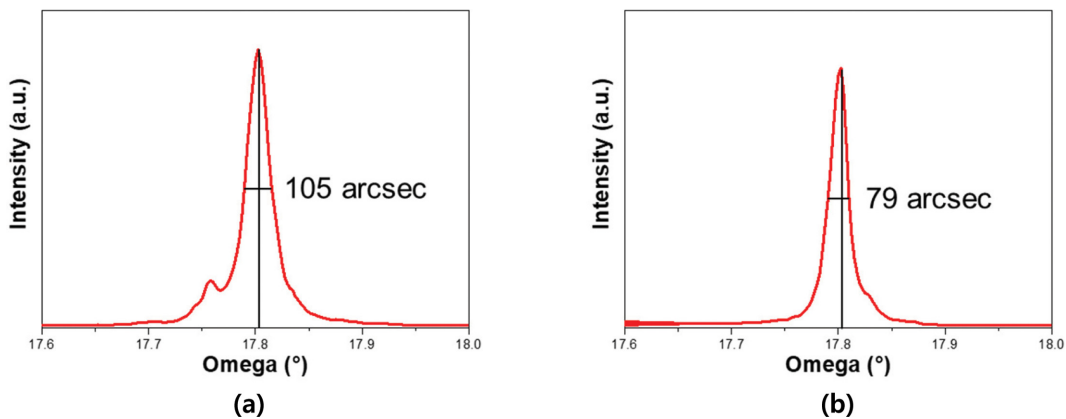


Fig. 5. Comparison of the rocking curve (FWHM) for SiC crystals grown by (a) Method A and (b) Method B.

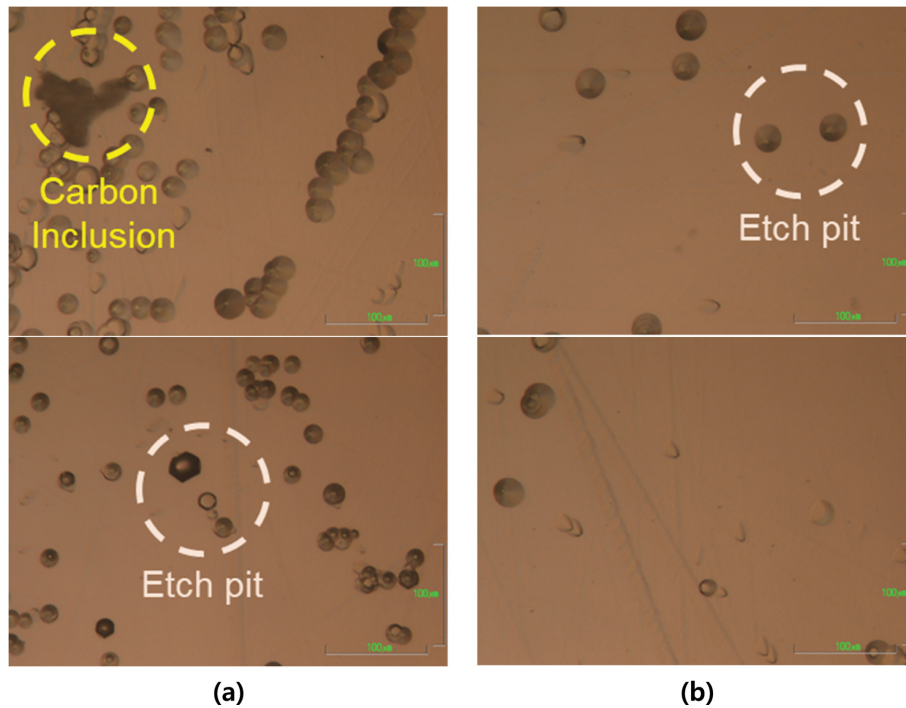


Fig. 6. Nomarski optical microscopic images of the surface after molten KOH etching at 550°C for 7 min; (a) Method A (b) Method B.

Table 1
Dislocation density in two SiC single crystals

| Sample | EPD (ea/cm ²) | | Average |
|----------|---------------------------|------|---------|
| | 1 | 2 | |
| Method A | 8705 | 8350 | 8528 |
| Method B | 1244 | 2309 | 1777 |

B로 성장된 SiC 웨이퍼는 Etch pit만 관찰되었다. 방법 A의 경우 Si, Si₂C, SiC₂ 등의 기체상이 흑연 도가니의 내벽과 반응하여 흑연화를 발생시키기 때문에 SiC 잉곳에 Carbon Inclusion으로 혼입될 가능성이 높지만, 방법 B의 경우 Si vapor가 NbC 코팅된 도가니의 벽과 반응을 일으키지 않기 때문에 흑연화가 일어나지 않아 SiC 잉곳에 Carbon Inclusion이 혼입되지 않은 것으로 판단된다[12,13]. 성장된 SiC 웨이퍼에 존재하는 EPD(Etch Pit Density) 수는 Table 1에 보여주고 있는데, 방법 A의 EPD 수는 8528 ea/cm², 방법 B의 EPD 수는 1777 ea/cm²로 측정되었다. 이러한 결과는 방법 B로 성장된 SiC 웨이퍼의 EPD 수는 방법 A로 성장된 SiC 웨이퍼의 EPD 수에 비해 감소한 것을 알 수 있다. 방법 A가 방법 B에 비해 EPD 수가 높은 이유는 Carbon Inclusion으로 인하여 Micropipe나 Dislocation 등의 결함이 발생할 확률이 높기 때문인 것으로 판단된다.

방법 A와 방법 B에 따른 SiC 결정의 불순물 농도를 측정하기 위해 SIMS를 이용하여 B, Al, N 및 Nb 원소 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 방법 A로 성장된 SiC

웨이퍼의 불순물 측정 농도 B는 2.99×10^{17} atoms/cc, Al은 1.14×10^{17} atoms/cc, N은 1.83×10^{18} atoms/cc로 각각 측정되었고, 방법 B로 성장된 SiC 웨이퍼의 불순물 측정 농도 B는 3.58×10^{17} atoms/cc, Al은 4.62×10^{16} atoms/cc, N은 1.07×10^{18} atoms/cc이다. 방법 B로 성장된 SiC 웨이퍼의 불순물 농도는 방법 A에 비해 Al, N의 농도가 감소하였고, B의 농도는 증가하였다. Al, N 원소는 외부로부터 혼입되는 불순물로, 방법 B의 NbC 코팅이 Al, N의 침입을 방지하기 때문에 방법 B의 Al, N 원소 농도가 방법 A의 Al, N 원소 농도에 비해 낮은 것으로 판단된다. B 원소는 일반적으로 SiC 파우더에 함유되어 있으며, 방법 B의 경우 NbC 코팅으로 인해 내부의 B 원소가 외부로 빠져나가지 못하기 때문에 SiC 결정에 혼입되어 방법 B의 B(Boron) 농도가 방법 A의 B(Boron) 농도에 비해 높은 것으로 판단된다. Nb 원소의 경우 방법 A와 B로 성장된 SiC 웨이퍼에서 10 cp 이하로 검출되었으며, SiC 웨이퍼 품질에 영향을 미치지 않는다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 NbC 코팅된 도가니를 사용하여 결정 품질에 미치는 영향 분석을 위해 흑연 도가니와 NbC 코팅된 도가니를 사용하여 SiC 단결정에 미치는 영향을 비교 분석하였다. HR-XRD를 이용한 결정성 분석 결과,

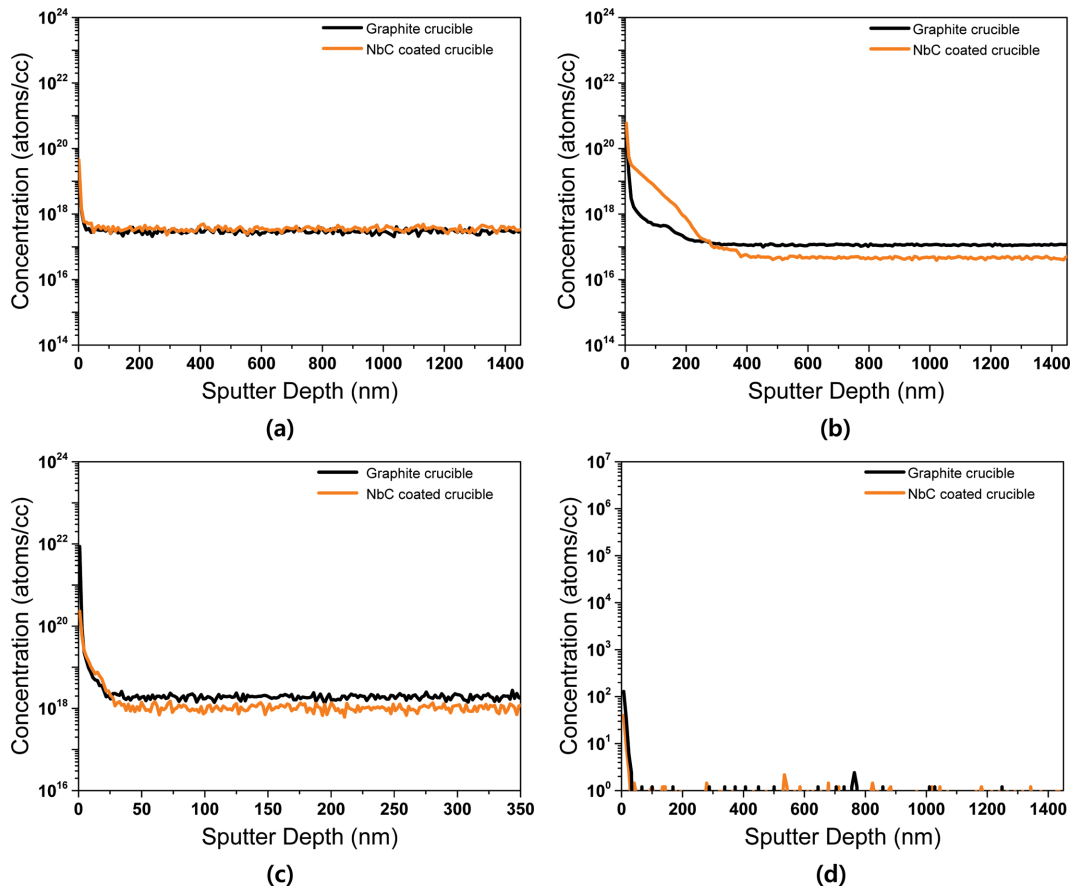


Fig. 7. The SIMS analysis results in two SiC crystals; (a) boron, (b) aluminum, (c) nitrogen, and (d) niobium concentration.

방법 A로 성장된 SiC 웨이퍼의 반치폭(FWHM) 값은 105 arcsec, 방법 B로 성장된 SiC 웨이퍼의 반치폭(FWHM) 값은 79 arcsec로 방법 B가 방법 A에 비해 결정성이 더 우수하였다. 성장된 SiC 웨이퍼의 표면 결함 분석 결과, 방법 B는 SiC 잉곳에 흑연화가 발생하지 않기 때문에 Carbon Inclusion이 혼입되지 않았으며, 방법 A에 비해 EPD가 낮은 이유는 Carbon Inclusion으로 인한 Micropipe 나 Dislocation의 발생이 없기 때문인 것으로 판단된다. SIMS를 이용한 불순물 분석 결과, 방법 B로 성장된 SiC 결정의 불순물 농도는 방법 A에 비해 Al, N의 농도는 감소하였다. 이는 NbC 코팅이 외부 불순물인 Al, N의 침입을 방지하는 것으로 판단된다. SiC 단결정 성장 시 흑연 도가니에 비해 NbC 코팅된 도가니를 사용한 경우 결함 및 불순물의 농도가 감소하였으며, 결론적으로 NbC 코팅된 도가니를 사용 시 SiC 결정의 품질이 더 우수한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2021년 정부(산업통상자원부)의 재원으로

한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구입니다. (P0012451, 2021년 산업혁신인재성장지원사업) 또한 본 연구는 2021년도 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2019R1A6C1010045).

References

- [1] S. Ji, Z. Zhang and F. Wang, "Overview of high voltage SiC power semiconductor devices: Development and application", IEEE Xplore. 1 (2017) 254.
- [2] J. Millan, P. Godignon, X. Perpina, A. Perez-Tomas and J. Rebollo, "A survey of wide bandgap power semiconductor devices", IEEE Xplore. 29 (2013) 2155.
- [3] J. Biela, M. Schweizer, S. Waffler and J.W. Kolar, "SiC versus Si—Evaluation of potentials for performance improvement of inverter and DC–DC converter systems by SiC power semiconductors", IEEE Xplore. 58 (2010) 2872.
- [4] Y.J. Shin, W.J. Kim, J.H. Moon and W. Bahng, "Characterization of dislocations in 4H-SiC epitaxy using molten-KOH etching", J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. 24 (2011) 779.
- [5] P.G. Neudeck, "Electrical impact of SiC structural crys-

- tal defects on high electric field devices”, *Mat. Sci. Forum* 338 (2000) 1161.
- [6] W. Fan, H. Qu, S.I. Chang, B. Kozak, G. Shaffer, A. Galyukov and W.J. Lee, “Impacts of TaC coating on SiC PVT process control and crystal quality”, *Mat. Sci. Forum* 963 (2019) 22.
- [7] J.M. Choi, C.Y. Lee, D.S. Kim, M.S. Park, Y.S. Jang, W.J. Lee and X.G. Xu, “New materials for semi-insulating SiC single crystal growth by PVT method”, *Mat. Sci. Forum* 963 (2019) 46.
- [8] H.I. Helava, E.N. Mokhov, O.A. Avdeev, M.G. Ramm, D.P. Litvin, A.V. Vasiliev and Y.N. Makarov, “Growth of low-defect SiC and AlN crystals in refractory metal crucibles”, *Mat. Sci. Forum* 740 (2013) 85.
- [9] B. Liu, J.H. Edgar, Z. Gu, D. Zhuang, B. Raghouthamachar, M. Dudley and H.M. Meyer III, “The durability of various crucible materials for aluminum nitride crystal growth by sublimation”, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 9 (2004) 6.
- [10] Y.Z. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, H. Saitoh, K. Danno, H. Suzuki and N. Shibata, “Molten KOH etching with Na₂O₂ additive for dislocation revelation in 4H-SiC epilayers and substrates”, *Japanese J. Appl. Phys.* 50 (2011) 075502.
- [11] S.I. Nakashima and H. Harima, “Raman investigation of SiC polytypes”, *Physica Status Solidi (a)* 162 (1997) 39.
- [12] S.Y. Karpov, Y.N. Makarov and M.S. Ramm, “Simulation of sublimation growth of SiC single crystals”, *Physica Status Solidi (b)* 202 (1997) 201.
- [13] D. Hofmann, M. Bickermann, R. Eckstein, M. Kolbl, S. Müller, E. Schmitt and A. Winnacker, “Sublimation growth of silicon carbide bulk crystals: experimental and theoretical studies on defect formation and growth rate augmentation”, *J. Cryst. Growth.* 198-199 (1999) 1005.