

Study on the characteristics of transition metals for TSSG process of SiC single crystal

Seung-June Lee^{*,**}, Yong-Jae Yoo^{*}, Seong-Min Jeong^{*}, Si-Young Bae^{*}, Won-Jae Lee^{**} and Yun-Ji Shin^{*,†}

^{*}Semiconductor Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

^{**}Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

(Received April 6, 2022)

(Revised April 11, 2022)

(Accepted April 11, 2022)

Abstract In this study, a heat treatment experiment was conducted to select a new melt composition that can easily control the unintentionally doped nitrogen (N-UID) without degrading the SiC single crystal quality during TSSG process. The experiment was carried out for about 2 hours at a temperature of 1900°C under Ar atmosphere. The used melt composition is based on either Si-Ti 10 at% or Si-Cr 30 at%, and also Co or Sc transition metals, which are effective for carbon solubility, were added at 3 at%, respectively. After the experiment, the crucible was cross-sectionally cut, and evaluated the Si-C reaction layer on the crucible-melt interface. As a result, with Sc addition, Si-C reaction layers uniformly occurred with a Si-infiltrated layer (~550 μm) and a SiC interlayer (~23 μm). This result represented that the addition of Sc is an effective transition metal with high carbon solubility and can feed carbon sources into the melt homogeneously. In addition, Sc is well known to have low reactivity energy with nitrogen compared to other transition metals. Therefore, we expect that both growth rate and Nitrogen UID can be controlled by Si-Sc based melt in the TSSG process.

Key words Silicon Carbide, TSSG, Transition metal, Nitrogen doping, C solubility, Si-C reaction

SiC 단결정의 TSSG 공정을 위한 전이금속 특성 연구

이승준^{*,**}, 유용재^{*}, 정성민^{*}, 배시영^{*}, 이원재^{**}, 신윤지^{*,†}

^{*}한국세라믹기술원 반도체소재센터, 진주, 52851

^{**}동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340

(2022년 4월 6일 접수)

(2022년 4월 11일 심사완료)

(2022년 4월 11일 게재확정)

요약 본 연구에서는 SiC 단결정의 TSSG 공정중 결정 품질을 저하시키지 않으면서도 의도하지 않은 질소 도핑(N-UID)을 쉽게 제어하기 위해 지금까지 Co 또는 Sc 전이금속을 첨가한 신규 용융조성을 제안한다. Co 또는 Sc의 특성을 파악하기 위해 Ar 분위기에서 1900°C 온도에서 약 2시간 동안 열처리 실험을 수행했다. 용융조성은 Si-Ti 10 at% 또는 Si-Cr 30 at%를 비롯하여, 탄소 용해도에 효과적이라고 알려진 Co 또는 Sc을 각각 3 at% 첨가하였다. 열처리 후 도가니 단면을 가공하여 도가니-용융물 계면에서 발생한 Si-C 반응층을 관찰하고, 탄소화분석을 통해 조성에 따른 탄소 용해도를 간접적으로 분석하였다. 그 결과, Si-Sc 기반 용융조성이 TSSG 공정에 적합한 특성을 갖는 Si-C반응층을 형성하고 있었다. 또한 탄소화분석 결과에서도 Cr 다음으로 높은 탄소량이 갖는 것으로 분석되었다. Sc는 Cr에 비해 질소와의 반응성이 낮은 이점을 가지므로 TSSG 공정에 Si-Sc 용융조성을 적용하면, 본 연구에서 의도한 대로 SiC 단결정 성장속도와 질소 UID를 모두 제어할 수 있는 것으로 고려된다.

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

1. 서 론

실리콘 카바이드(Silicon Carbide; SiC)는 실리콘(Si) 대비 높은 열전도도, 고내열, 고내전압 특성을 갖는 소재로써, 우수한 에너지 효율의 안정성 및 신뢰성 특성을 요구하는 전력반도체에 매우 적합한 소재로 주목받고 있다[1]. SiC 단결정 기판은 다양한 방법으로 성장할 수 있는데, 그중에서 물리적기상증착법(PVT)은 SiC 웨이퍼의 상용화 기술로서 먼저 자리매김하면서 SiC 산업 및 관련 연구 분야 전반에 걸쳐 큰 영향을 미치게 되었다. 그로 인해 액상에서의 SiC 단결정 성장법 연구의 맥이 거의 끊기다시피 하였으나, 최근에 일본 나고야 대학의 Ujihara 연구팀에서 열역학적으로 안정화된 조건에서 SiC 단결정을 성장하는 과정에서 관통전위(Threading Dislocation)가 기저면전위(Basal Dislocation)로 전환되는 현상을 발견하면서 전위 결함 변환 기술을 통해 성장 잉곳내의 전위 결함 밀도를 비약적으로 감소시킬 수 있다고 알려져 용액 성장기법의 일종인 TSSG(Top Seeded Solution Growth)를 통한 고품질의 SiC 잉곳 성장 연구가 탄력을 받기 시작했다. 관통전위는 전력반도체용 기판 소재에서 최대한 배제되어야 하는 치명적인 결함 중 하나로써, 종자결정으로부터 비롯되어 최종 성장 잉곳의 표면까지 수직방향으로 직진성을 가지며 전파되는 특성이 있어서 상용 SiC 기판을 생산하는 PVT로도 아직 완전히 제어하지 못하고 있는 결함이다. 그에 반면, TSSG는 공정 과정에서 관통전위를 수직방향이 아닌 수평방향, 즉 기저면에서만 존재하는 특성을 갖는 결함으로 변환하여, 결과적으로 성장 잉곳의 상단부내 잔류하는 총 전위결함 밀도를 비약적으로 낮추는 효과가 있는 것으로 알려지면서 TSSG 연구의 중요성이 대두되었다[2-5].

TSSG 법은 실리콘 기판 성장법으로 널리 알려진 Czochralski 방법과 매우 유사하다. 우선, 종자결정을 흑연봉에 접합하고, 도가니를 가열하여 원료를 용융시킨 뒤에 흑연봉을 수직으로 하강하여 용융액에 충분히 침전시키거나 또는 Meniscus를 형성하는 등 용융액 최표면부근에서 성장계면(growth interface)을 형성하여 단결정 잉곳을 성장한다[6,7]. 용융액을 담은 도가니의 상부가 흑연봉의 직경보다 약 10~20% 이상 열려있어야 하므로 장시간 동안 성장계면을 열역학적 평형상태로 유지하며 공정변수를 제어하는 것이 매우 까다롭다. 성장로 내부 단열재 및 도가니는 모두 고순도 흑연소재를 사용하지만, 도가니 상부가 열려있는 구조로 인하여 결정 품질과 전기적 특성을 저해하는 불순물 혼입이 의도치 않게 발생하기 쉬운 단점이 있다. 예를 들어, SiC 단결정 TSSG 공정은 최소 1700°C 이상 온도에서 진행되고, 그 과정에서 도가니 및 단열재로부터 기인하는 질소가 의도치 않게 용융액으로 용해되어 단결정 잉곳으로 혼입되는

경우가 빈번히 발생하는데, 이와 같이 의도치 않게 도핑된 질소(unintentionally doped Nitrogen; N-UID) 농도는 약 $10^{18} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ 수준인 것으로 보고된 바 있다[8,9]. 이는 통상 상용 SiC 기판소재의 질소 농도보다 높은 수준이다[10,11]. 문제는 SiC 단결정 내 질소 UID 수치가 일정 수준 이상 높아지면, 적층결함이나 결정다형(polytype)이 발생할 확률이 높아지고, 결정질이 급격히 저하되는 문제가 발생하므로 TSSG 공정 중 과도한 UID 현상을 제어하는 것이 필요하다[10,12], 이러한 공정 부분 외에도 성장 결정 표면 형상에 따라 질소 혼입량을 제어할 수 있는데, 예를 들어, SiC 성장 중 표면에서 발생하는 스텝형상의 높이가 높아지고 비균질할수록 표면 에너지가 증가하여 질소 혼입량이 증가한다는 보고가 있다[13]. 그러므로 N-UID를 억제하고자 한다면 성장표면 스텝형상이 비교적 매끄럽게 형성되는 조성군을 활용하여 TSSG 공정을 진행하는 것이 바람직 하다. 일반적으로 SiC 단결정 TSSG 공정에 주로 이용되는 용융물은 Si 기반의 다양한 전이금속을 약 10~40 at% 첨가한 조성을 사용한다. 전이금속은 Si 용융액의 낮은 C 용해도를 개선하여 SiC 성장속도를 높이기 위한 역할이며, Ti과 Cr을 주로 사용한다[12,14-16]. 다만, Cr을 첨가하면 C 용해도가 급격히 증가하여 성장속도 및 성장표면 형상 제어가 어렵고, Ti은 질소 친화도가 높아서 용융액 내 질소 용해도를 증가시키는 요인으로 작용하므로 질소 과도핑을 유발하기 쉽다.

이러한 한계점을 해결하고자 본 연구에서는 Ti, Cr 외 다른 전이금속을 이용하여 이들과 같이 높은 성장률(= 높은 C 용해도)을 가지면서도 결정질 저하가 발생하지 않고, 더불어 N-UID 억제 효과가 있는 신규 용융조성을 선별하고자 한다. 다만, 용융물 내 질소량을 실측하는 것은 사실상 불가능에 가깝고, 또한 모든 조성군을 TSSG 단결정 실험에 직접 적용하기 어려우므로, 본 연구에서는 열처리 실험을 통해 용융액 조성에 따른 C 용해량의 차이를 Si-C 반응층을 관측하여 간접적으로 분석하였다. 또한 Si-C 반응층을 관측하여 유추한 결과를 탄소화분석(C/분석)으로 검증하였다. 이를 통해 Ti 또는 Cr을 대체할 수 있는 신규 전이금속을 선별하고, 향후 SiC 단결정 TSSG 공정에 적용할 수 있는 신규 조성군을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

열처리 실험은 조성에 상관없이 순도 99.999% Ar 분위기에서 1900°C 온도로 약 2시간 동안 진행되었다. 통상 SiC 단결정 TSSG 공정에서 널리 쓰이는 Ti과 Cr 전이금속을 포함하여 다음과 같은 2가지 그룹의 조성

대한 열처리 실험을 수행하였다.

- i) A그룹: Si 기반 조성(Si, Si-Co, Si-Sc, Si-Ti)
- ii) B그룹: Si-Ti 기반 조성(Si-Ti-Co, Si-Ti-Sc)
- iii) C그룹: Si-Cr 기반 조성(Si-Cr-Co, Si-Cr-Sc)

Cr은 C 용해도 증가에 가장 효과적이라고 알려져 있으며, 대개 30~40 at% 비율로 첨가하는 경우가 많으므로 본 연구에서는 30 at% 비율로 사용하였다. Ti 역시 C 용해도 증가에 효과가 있는 것으로 알려져 있는데, 과도하게 사용하면 이차상 물질이 발생할 확률이 높아지므로 10 at% 비율로 사용하였다. Sc와 Co는 아직까지 SiC 단결정 TSSG 공정에 활용된 사례가 거의 없으나, 일부 문헌에 따르면 용융물 비중에서 소량 첨가시 C 용해도 증가에 효과가 있다고 보고된 바 있으므로, 이를 참고하여 3 at% 비율로 첨가하였다[9]. 매 실험 열처리로를 가열하기 전 챔버 진공-피징 과정을 최소 2회 이상 반복하여 내부 분위기가 최대한 동일한 조건에서 실험이 진행될 수 있도록 하였다. 열처리 후 용융물이 응고된 도가니는 단면을 관찰하여 열처리 동안 용융액-도가니 계면에서 발생한 Si-C 상호작용에 따른 거동에 대해 분석하였다. 그리고 탄소화분석을 통해 각 조성별 용융물 내부로 용해된 C 농도 차이를 비교분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

TSSG 공정에서 사용하는 흑연도가니는 원료를 담은 역할과 탄소 원료를 공급하는 역할을 동시에 수행한다. Si 기반 용융물을 고온에서 장시간 유지하면 도가니로부터 탄소가 용융물 내부로 확산되는데, 용해되는 탄소량은 SiC 단결정 성장속도에 직접적인 영향을 미친다. 도가니로부터 탄소가 용해될 때 용융물과 도가니 사이 계면에서 Si-C 반응층(reaction layer)이 형성되는데, 반응층 종류별 두께를 분석하면 용융액 조성에 따른 C 용해도를 유추할 수 있다[17,18].

Figure 1은 Si 원료를 열처리한 후 용융물과 도가니 계면을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. Si-C 반응층은 크게 3가지 영역으로 나뉘는데, (1) 모세관 현상으로 Si 용융액이 흑연도가니 내벽 안쪽으로 침투한 영역, (2) 흑연도가니 안쪽으로 확산된 Si에 의해 미세하게 분산된 SiC-Si 또는 SiC-C 혼합물로 이루어진 Si-infiltrated layer, 그리고 (3) 열대류에 의해 SiC-Si 또는 SiC-C 혼합물에서 다시 용해된 C이 용융물 내부로 확산되는 과정에서 형성된 SiC interlayer 영역으로 구분된다. 본 연구팀의 선행 연구 결과, C의 확산은 두 번째와 세 번째 영역에 크게 영향을 받는데, 특히 Si-infiltrated layer 영

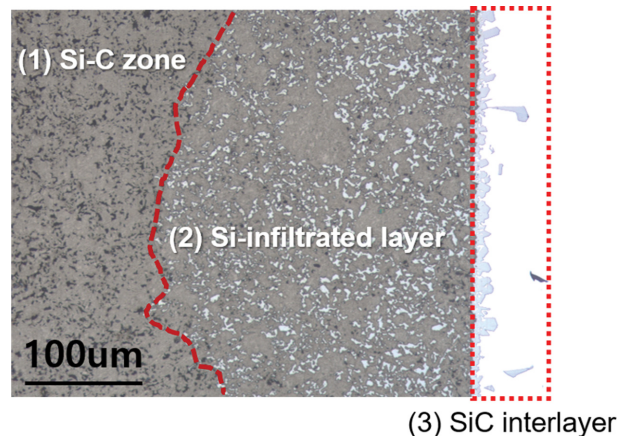


Fig. 1. Cross-sectional optical microscopy image of a graphite crucible inner wall reacted with Si melt at 1900°C for 2 h.

역 두께가 얇을수록, 그리고 SiC interlayer 두께가 두꺼울수록 용융액 내 탄소 용해도가 증가하는 경향을 보인다[17].

Figure 2는 A그룹 조성 열처리 후 도가니 벽의 단면을 관찰한 이미지이다. Si 기반 용융물에 각 Co, Sc, Ti를 첨가하였을 때, Si-infiltrated layer 두께는 Si-Sc < Si-Ti < Si-Co 순서로 증가했고, 이때 조성별 Si-infiltrated layer 두께는 각각 550, 790, 920, 그리고 1,300 µm로 확인된다. 반면, SiC interlayer 두께는 Si < Si-Ti < Si-Co < Si-Sc 순서로 증가했는데, 각 15, 17, 18, 그리고 23 µm로 나타났다. 결과적으로, A그룹 조성 중에서 Si-Sc 용융물에 의해 형성된 Si-infiltrated layer 두께가 가장 얇고, SiC interlayer 두께는 가장 두꺼운 것으로 나타났다. 즉, Sc 첨가가 탄소와 반응성이 가장 좋아서 용융물 내 탄소 용해도를 제어하는데 효율적인 것으로 고려된다. 반면, Sc과 유사한 성질을 가질 것으로 예측했던 Co는 오히려 탄소와의 반응성이 Sc 또는 Ti 보다 낮았다. 그룹 B 및 그룹 C 조성의 열처리 결과는 Fig. 3에서 그래프로 정리하였다. Figure 3(a)는 그룹 B와 C 조성의 Si-infiltrated layer 두께를 비교한 것이다. 그 결과, Si-Ti-Co 조성이 Si-Ti-Sc 조성보다 Si-infiltrated layer가 더 두껍게 형성되었고, Si-Cr-Co 및 Si-Cr-Sc과 같이 Cr이 첨가된 조성은 도가니 벽 표면 부근에서만 Si-infiltrated layer를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과를 이해하는데 두가지 가설이 있을 수 있는데, 첫번째는 Cr이 Ti보다 유체의 점성이 더 높기 때문이고, 두번째는 Cr과 C의 높은 반응성으로 인하여, 도가니 벽면에 침투한 Si이 C와 결합하여 이차 화합물을 형성하는 것보다 용융물 내부로 확산하는 비율이 더 높기 때문으로 추측된다.

Figure 3(b)는 그룹 B 조성의 SiC interlayer 두께를 비교한 그래프이다(그룹 C는 용융물 내에 잔류 SiC 입

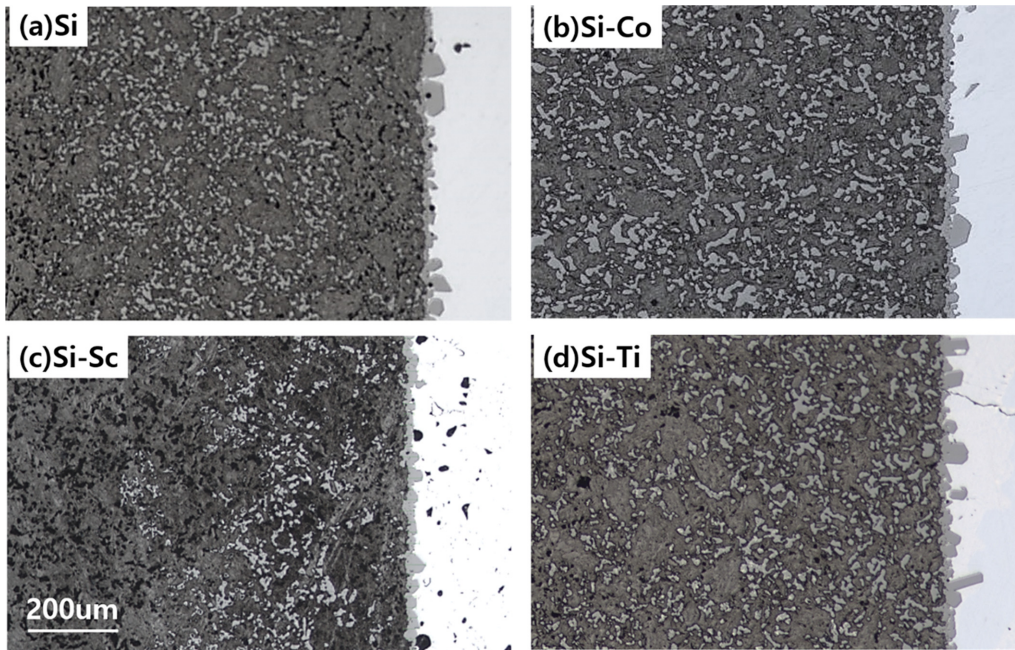


Fig. 2. Cross-sectional optical microscopy images of Si-C reaction zone in crucible inner wall depending on the melt compositions, (a) Si, (b) Si-Co, (c) Si-Sc, and (d) Si-Ti.

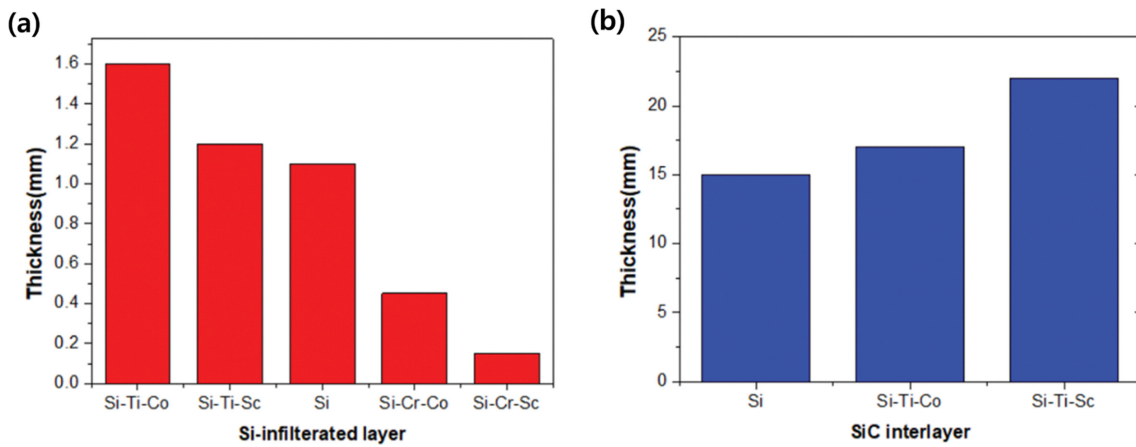


Fig. 3. The measured thickness of (a) Si-infiltrated layer in the composition groups B and C, and (b) SiC interlayer in the composition group B.

자 밀도가 높아 가공이 불가하여 SiC interlayer를 분석에서 제외함). Si-Ti-Co 조성보다 Si-Ti-Sc 조성에서 형성된 SiC interlayer 영역이 약 20%가량 더 두꺼운 것으로 나타났다. 이는 Fig. 1에서 나타난 결과와 유사한 경향으로 보이는데, Sc과 Co의 차이를 좀 더 자세히 알기 위해 Fig. 4와 같이 Sc이 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우(Si-Ti-Co) 도가니-용융물 계면을 비교분석하였다. 그 결과, Sc이 첨가된 경우, 도가니 내부 벽면을 따라 SiC interlayer의 두께가 비교적 균일하게 형성되었으나, 반대로 Sc이 첨가되지 않는 경우, SiC interlayer 두께가 도가니 내부 위치에 따라 달랐으며, 또한 SiC 입자

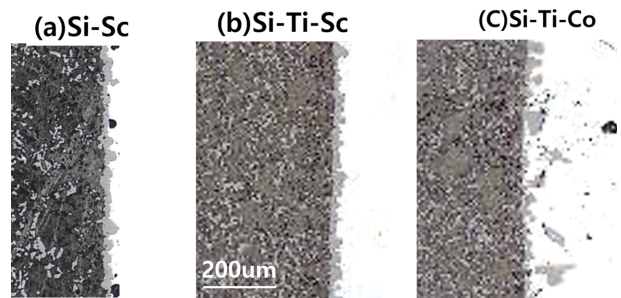


Fig. 4. Cross-sectional optical microscopy images of SiC interlayers above crucible inner wall after reaction with (a) Si-Sc, (b) Si-Ti-Sc, and (c) Si-Ti-Co melt compositions.

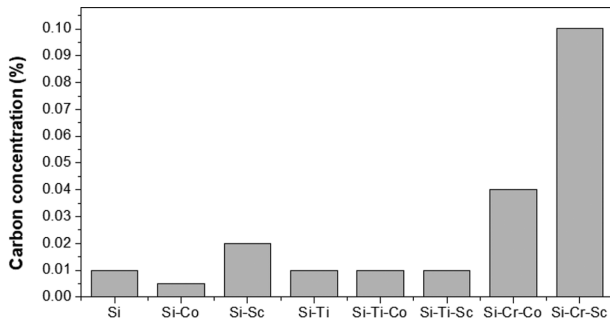


Fig. 5. Distribution of carbon concentration dissolved by various melt compositions.

가 비균일하게 분포하고 있는 것을 확인했다. 이를 통해 Sc 이 Si-C 반응층을 균질하게 형성하여 용융액 내 탄소 공급을 더 안정적으로 유지할 수 있을 것으로 예측된다. 지금까지 논의한 실험 결과를 종합하자면, SiC 단결정 TSSG 공정에서 용융액에 다량의 Cr 대신 Sc을 최소 3 at% 이상 첨가하는 것이 C 용해도 및 분포도를 제어하기가 더 쉽고, 더 나아가 질소 도핑 효과를 억제할 수 있으므로 고품질 SiC 단결정 성장에 효과적인 것으로 예상된다.

Figure 5은 탄소함분석 결과를 각 조성 그룹별로 정리한 그래프이다. Si-Co 또는 Si-Ti 조성은 모두 C 농도가 약 0.01 % 정도 수준이었고, Si-Sc은 이보다 4배 더 높은 약 0.04 %로 나타났으며, Si-Cr-Sc 용융물에 포함된 C 농도가 0.07 %로 가장 높은 수치를 보였다. 특이하게도, Si-Ti-Sc 조성에서 Sc이 첨가되어있음에도 불구하고 C 농도가 약 0.01 % 수준으로 나타났다. 그 이유는 Si-Ti-Sc 조성에서 Si-infiltated layer와 SiC interlayer 두께가 각각 1,400 μm 및 21 μm 수준으로 상당히 두꺼운 것으로 보아, Sc으로 인해 C 용해도는 증가했으나 용해된 탄소가 정상적으로 용융액 내 고루 분포하지 못하고 도가니-용융액 계면에서 Si-C 화합물 및 SiC interlayer 형성에 소진되었음을 유추할 수 있다. 탄소함분석 결과, Cr이 Sc 보다 탄소 용해율이 약 20 % 더 높았다. 다만, 앞서 언급한 바와 같이 Cr 첨가로 인해 C 용해도가 급격히 증가하여 SiC 성장률이 지나치게 높아지는 점과 N-UID가 Cr이 첨가된 조성에서는 매우 높게 나타난다는 점을 고려하였을 때, 상대적으로 질소와 반응성이 낮은 Sc이 고품질 SiC TSSG 공정에 더 적합할 것으로 예측된다.

4. 결 론

본 연구에서는, SiC 단결정 TSSG 공정중 성장 결정 품질 저하 없이, 의도치 않은 질소 도핑 농도를 제어하기

용이한 신규 조성을 선별하는 열처리 실험을 실시했다. 실험은 순도 99.999 % Ar 분위기에서 1900°C 온도로 약 2시간 동안 진행됐다. 용융액 조성은 Si-Ti 10 at% 또는 Si-Cr 30 at%을 기본으로 하며, 탄소 용해도에 효과적이면서도 질소와 반응성이 낮은 Co 또는 Sc 전이금속을 선택하여 각각 3 at% 첨가했다. 열처리 후, 도가니를 단면 가공하여 도가니-용융물 계면에서의 Si-C 반응층을 관찰하고 비교 분석하였다. 그 결과, Sc을 첨가했을 때 가장 높은 탄소 용해도와 균질한 Si-C 반응층이 형성된 것을 관찰하였다. 탄소함분석 결과를 통해서도 Si-Sc 조성이 Cr 다음으로 가장 높은 탄소 용해도를 갖는 것으로 나타났다. 특히 Si-Sc 조성에서 형성된 Si-C 반응층 계면이 전반적으로 고르게 분포하는 것으로 보아 탄소 공급이 균질하게 이뤄진 것으로 보인다. 또한 Sc은 Cr 또는 Ti 대비 질소와 반응성이 낮으므로 TSSG 공정 과정에서 발생하는 의도치 않은 질소 도핑농도를 억제하여, 결과적으로 Cr보다 더 고품질 SiC 단결정 고속 성장에 유리할 것으로 예측된다. 본 연구를 토대로 향후 Sc을 첨가한 조성을 사용하여 SiC 단결정 TSSG 공정을 실시하고, 그에 따른 결과를 추가적으로 보고할 계획이다.

감사의 글

이 연구는 산업통상자원부(MOTIE) 세라믹전략연구사업(KPP20001)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] T. Kimoto, "Material science and device physics in SiC technology for high-voltage power devices", *Jpn. J. Appl. Phys* 54 (2015) 040103.
- [2] M.-T. Ha, Y.-J. Shin, S.-Y. Bae, S.-Y. Park and S.-M. Jeong, "Effect of hot-zone aperture on the growth behavior of SiC single crystal produced via top-seeded solution growth method", *J. Korean Ceram. Soc.* 56 (2019) 589.
- [3] K. Murayama, T. Hori, S. Harada, S. Xiao, M. Tagawa and T. Ujihara, "Two-step SiC solution growth for dislocation reduction", *J. Cryst. Growth* 468 (2017) 874.
- [4] S. Harada, Y. Yamamoto, S. Xiao, D. Koike, T. Mutoh, K. Murayama, K. Aoyagi, T. Sakai, M. Tagawa and T. Ujihara, "Dislocation conversion during SiC solution growth for high-quality crystals", *Mater. Sci. Forum* 821-823 (2015) 3.
- [5] S. Harada, Y. Yamamoto, K. Seki, A. Horio, T. Mitsuhashi, M. Tagawa and T. Ujihara, "Evolution of threading screw dislocation conversion during solution growth of 4H-SiC", *APL Materials* 1 (2013) 022109.
- [6] K. Kusunoki, K. Kamei, N. Okada, K. Moriguchi, H. Kaido, H. Daikoku, M. Kado, K. Danno, H. Sakamoto,

- T. Bessho and T. Ujihara, "Top-seeded solution growth of 3 inch diameter 4H-SiC bulk crystal using metal solvents", *Mater. Sci. Forum.* 778-780 (2014) 79.
- [7] K. Kusunoki, K. Seki, Y. Kishida, K. Moriguchi, H. Kaido, N. Okada and K. Kamei, "Development of high quality 4H-SiC single crystal wafers grown by solution growth technique", *Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report* 117 (2017) 49.
- [8] 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.
- [9] K. Kusunoki, K. Seki, Y. Kishida, H. Kaido, K. Moriguchi, H. Daikoku, M. Kado, T. Shirai, M. Akita and H. Saito, "Development of solvent inclusion free 4H-SiC off-axis wafer grown by the top-seeded solution growth technique", *Mater. Sci. Forum* 924 (2018) 31.
- [10] K. Kusunoki, K. Kusunoki, K. Kamei, K. Seki, S. Harada and T. Ujihara, "Nitrogen doping of 4H-SiC by the top-seeded solution growth technique using Si-Ti solvent", *J. Cryst. Growth* 392 (2014) 60.
- [11] <https://www.wolfspeed.com/>.
- [12] N. Komatsu, T. Mitani, Y. Hayashi, T. Kato and H. Okumura, "Influence of additives on surface smoothness and polytype stability in solution growth of n-type 4H-SiC", *Mater. Sci. Forum* 924 (2018) 55.
- [13] H. Daikoku, M. Kado, H. Sakamoto, Hiroshi Suzuki, T. Bessho, K. Kusunoki, N. Yashiro, N. Okada, K. Moriguchi and K. Kamei, "Top-seeded solution growth of 4H-SiC bulk crystal using Si-Cr based melt", *Mater. Sci. Forum* 717-720 (2128) 61.
- [14] M. Kado, H. Daikoku, H. Sakamoto, H. Suzuki, T. Bessho, N. Yashiro, K. Kusunoki, N. Okada, K. Moriguchi and K. Kamei, "High-speed growth of 4H-SiC single crystal using Si-Cr based melt", *Mater. Sci. Forum* 740-742 (2013) 73.
- [15] S. Harada, G. Hatasa, K. Murayama, T. Kato, M. Tagawa and T. Ujihara, "Solvent design for high-purity SiC solution growth", *Mater. Sci. Forum* 897 (2017) 32.
- [16] J.-E. Lee, B.-G. Kim, J.-Y. Yoon, M.-T. Ha, M.-H. Lee, Y.-H. Kim, W.-S. Seo, H.-J. Choi, W.-J. Lee and S.-M. Jeong, "The role of an SiC interlayer at a graphite-silicon liquid interface in the solution growth of SiC crystals", *Ceram. Int.* 42 (2016) 11611.
- [17] K.-J. Hwang, S.-Y. Bae, K.-H. Kim, Y.-C. Lee, J.-T. Hwang, H.-S. Lee, S.-M. Jeong and M.-H. Lee, "Controlled infiltration profile of SiC coating layer on graphite by Si vapor deposition reaction", *J. Ceram. Process. Res.* 20 (2019) 169.