

4H-SiC bulk single crystal growth using recycled powder

Im Gyu Yeo[†], Jae Yoon Lee and Myong Chuel Chun

Industrial Materials Research Group, Research Institute of Industrial Science & Technology (RIST), Pohang 37673, Korea

(Received August 16, 2022)

(Revised September 26, 2022)

(Accepted September 26, 2022)

Abstract This study is to verify the feasibility of SiC single crystal growth using recycled SiC powder. The fundamental physical properties such as particle size, shape, composition and impurities of the recycled powder were analyzed, and the sublimation behavior occurring inside the reactor were predicted using the basic data. As a result of comprehensive judgment, the physical properties of the recycled powder were suitable for single crystal growth, and single crystal growth experiments were conducted using this. 100 mm 4H-SiC single crystal ingot with a height of 25 mm was grown without polytype inclusion. In the case of micro-pipe density was 0.02 ea/cm² and resistivity characteristics was 0.015~0.020 ohm·cm², commercial level quality was obtained, but additional analysis related to dislocation density and stacking faults is required for device application.

Key words Silicon carbide, Single crystal, Sublimation, Recycled powder, Substrate

재생 분말을 활용한 4H-SiC 벌크 단결정 성장

여임규[†], 이재윤, 전명철

산업소재연구그룹, (재)포항산업과학연구원, 포항, 37673

(2022년 8월 16일 접수)

(2022년 9월 26일 심사완료)

(2022년 9월 26일 게재확정)

요약 본 연구는 재생된 SiC 분말을 이용하여 단결정 성장 가능성을 검증하는 것을 목적으로 한다. 재활용 분말의 입도, 형상, 조성, 불순물 등의 기초적인 물성을 분석하고, 이를 활용하여 반응기 내부에서 일어날 수 있는 승화 거동을 예측하였다. 종합적인 판단 결과, 재생 분말의 물성은 단결정 성장에 적합하였고, 이를 이용하여 단결정 성장 실험을 진행하였다. 높이 25 mm, 직경 100 mm 4H-SiC 단결정 잉곳을 다른 다형혼입 없이 성장시켰다. 동공 결함 밀도는 0.02 ea/cm², 비저항은 0.015~0.020 ohm·cm² 측정되어 상용 수준의 품질을 얻었으나, 실제 소자 적용을 위해서는 전위 결함, 적층 결함과 관련된 추가 분석이 필요하다고 판단된다.

1. 서론

최근 전기차 시장의 개화로 고효율, 고성능 전력변환 장치에 수요가 증가함에 따라, SiC는 포스트 실리콘으로 주목받는 4차 산업혁명 관련 소재로 부상하고 있다. SiC 단결정 소재는 열적, 전기적 특성이 우수하여 전기전자 응용분야에 잠재력을 가지고 있는 매력적인 소재 중 하나이다. 이러한 SiC 단결정 소재 제조 방법 중에서 승화법(Physical Vapor Transport)은 큰 직경과 높은 성장률을 얻을 수 있는 장점이 있어 경제적으로 가장 유용한 성장방법으로 알려져 있다[1,2].

승화법은 2000°C 이상 고온 분위기에서 고체 상태의 SiC 원료분말의 승화, 이송, 응축 및 재결정화 단계를 순차적으로 거치면서 잉곳으로 제조되는데, 단계별로 단결정의 품질에 영향을 미치는 핵심 요소들의 제어가 필수적이다[3-5]. 그 중에서도 SiC 분말의 경우 단결정 품질에 직접적인 영향을 미치는 요소 중 하나이지만, 국내에 양산 가능한 업체가 없었기 때문에 분말 및 이를 활용하는 단결정 성장 연구는 일부만 보고되고 있다[6-8].

최근, 반도체 공정에서 사용되는 SiC 포커스 링(focus ring)의 경우 사용 후 오염 문제로 재활용 되지 못하고 전량 폐기되고 있는데, 이러한 부산물 재활용 시 초고순도 특성을 유지하면서도 경제성 확보가 가능한 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 재생 분말 분석을 통해 SiC 단결정 성장 적합성을 확인하고, 성장된 잉곳을 분석을

[†]Corresponding author
E-mail: igyeo@rist.re.kr

통해 재생 분말이 단결정 품질에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 CVD 공정으로 제조된 SiC 포커스 링을 반도체 공정 후 폐기 시 분쇄하여 제조한(K-TECH사) 재생 분말을 SiC 단결정 원료로 적용하였다. 폐기된 부산물은 어트리션 밀(Attrition Mill)을 활용하여 단계별 분쇄를 진행 하였고, 로탭 체 진동기(Ro-Tap Sieve Shaker) 작업을 통해 입도 1~3 mm 크기로 분급 하였으며, 최종적으로 농도 30 % 이상의 염산(hydrochloric acid)을 활용하여 표면의 금속 불순물이 제거된 SiC 분말로 재생되었다. Figure 1은 시작 원료 및 단계별 분쇄과정을 거친 분말의 사진으로, 외관상 검은색과 노란색이 혼재되어 있는 형태로 관찰된다.

제공받은 SiC 재생 분말은 단결정 성장용으로 활용 가능여부를 판단하기 위해 성장로에 장입한 후 PVT 법으로 4H-SiC 단결정 성장을 진행하였다. 종자정은 자체적으로 보유하고 있는 4° off-axis, 100 mm n-type 4H-SiC 사용하였고, 성장 조건으로는 온도 2,100~2,200°C, 압력은 0.1~5 kPa, 아르곤(Argon), 질소(Nitrogen) 혼합 가스 분위기에서 100시간 수행하였다. 성장된 단결정 잉곳은 연삭, 절단, 연마 등의 순차적인 가공 공정을 통해 기관으로 제작 하였고, 측정 장비들을 활용하여 기관의 품질 및 전기적 물성을 측정하였다.

SiC 재생 분말의 입도, 형상, 불순물 등 전반적인 기초 물성 데이터 확보를 위해 SEM/EDS(Gemini 500, Zeiss), GDMS(ElementGD, Thermo Scientific) 분석을 진행하였고, 단결정 성장에 있어서 관리되어야 되는 중요한 원소들을 정리한 후 최종적으로 순도를 계산하였다. 성장된 단결정 잉곳은 자외선 형광(UV Fluorescence) 분석을 통해 결정다형(polytype) 판별하였다. 동공결함 밀도 측정을 위해 광을 이용하여 표면 결함을 분석하는 표면 분석 장비(SICA61, Lasertech)를 활용하였으며, 기관의 전기적 특성 측정을 위해 와전류 측정 방식의 비저항 측

정기(NC-80MAP, Napson)로 기관 전체의 비저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 SiC 재생 분말의 경우 판매되는 분말이 아니기 때문에 최적화된 사양이 없었다. 따라서 단결정 성장용으로 활용 가능여부를 판단하기 위해서 전반적인 분말의 기초 물성 데이터 확보가 필요하였다. 분말의 입도 및 형상의 경우 충전 밀도와 관련 있으며, 이는 단결정 성장 시 반응기 내부 열전달, 물질 전달에 영향을 주는 중요한 요소이다. Figure 2는 재생 분말의 SEM/EDS 분석결과로 입도, 형상 및 조성을 분석하였다. SEM 분석 결과 입도는 약 2000 μm 수준이며, 형상의 경우 대부분은 판상형이나 일부에서 각형이 관찰되었다. 이러한 형상은 분말 충전 시에 분말과 분말 사이 공간(void)이 많이 존재하기 때문에 물질 전달에 있어서 장점으로 작용할 수 있다. 즉, 단결정 성장 시 높은 성장률이 확보 가능할 것으로 예측된다. EDS 분석 결과 실리콘과 탄소 외 다른 조성들은 검출되지 않았다. 이런 결과가 나온 이유는 부산물 자체가 반도체 공정용 소재로서 높은 순도로 제작되었기 때문이다. Figure 1에서 재생 분말 색상은 육안으로 검은색과 노란색이 혼재되어 있는 것으로 관찰되었는데, 분석결과를 참조하면 이는 오염물질이 아니고 결정 반사에 의한 굴절율의 차이로 판단된다.

분말의 불순물 함량을 정량화하고 보다 세부적인 분류를 위해 GDMS 분석을 진행하였고, 단결정 성장에 있어서 관리되어야 되는 중요한 원소들을 선정한 후 전체 순도를 계산하여 Table 1에 나타내었다. 도핑에 영향을 주는 알루미늄(Al), 붕소(B), 인(P) 함량은 시판되는 상용 분말과 유사한 수준으로 측정되었으며, 결함 밀도를 증가시킬 수 있는 철(Fe), 텅스텐(W)과 같은 금속 불순물은 일부 검출 되었다. 이는 분쇄 혹은 분급 과정에 혼입될 수 있다. 전체적인 분말의 순도는 99.999 % 수준으로 단결정 품질 확보에 있어서 분말 내 불순물 영향은 적을 것으로 판단된다. 추 후 성장된 기관을 분석하고,



Fig. 1. SiC recycled powder: (a) focus ring, (b) granulated powder, (c) fine powder.

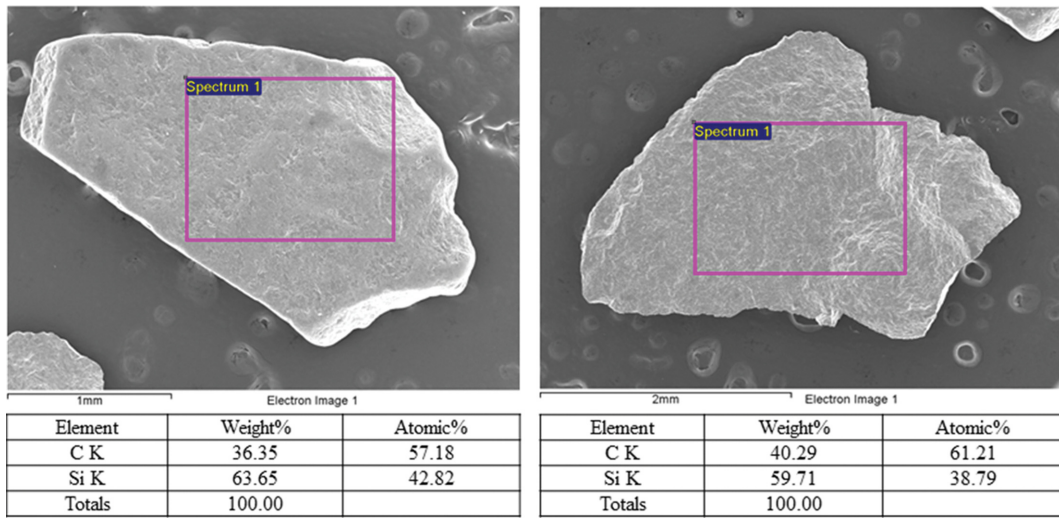


Fig. 2. Surface of SiC recycled powder SEM/EDS measurement.

Table 1
Analysis of GDMS measurement

Elements	Powder (ppm)	Substrate (ppm)
Al	0.3	0.61
B	1.1	0.04
Ca	0.1	< 0.5
Co	< 0.01	< 0.01
Cr	< 0.5	< 0.5
Cu	< 0.05	< 0.05
Fe	1.5	< 0.1
K	< 0.1	< 0.1
Mg	< 0.05	< 0.05
Na	0.05	0.03
Ni	1.1	< 0.05
P	0.19	< 0.05
Ti	< 0.05	< 0.05
W	0.3	< 0.05
V	< 0.01	< 0.01
S	2.0	0.09
Total	6.64	0.82
Purity (%)	99.999336	99.999923

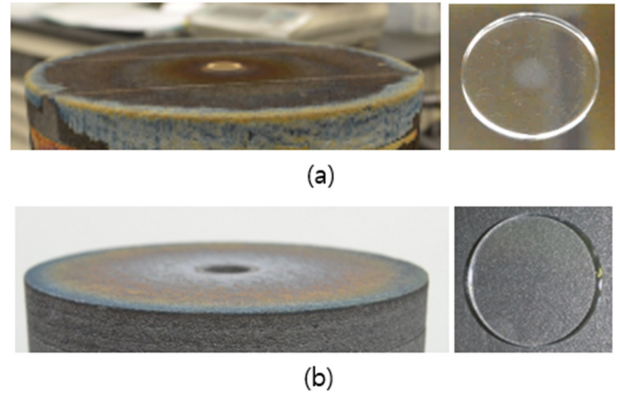


Fig. 3. Insulation and view port photos of after high temperature treatment: (a) Si deposited, (b) No Si deposited.

분말과 기판의 전이율(transfer rate)을 계산하면 정확한 평가가 가능하다.

SiC는 다양한 결정다형(polytype)이 존재하는데, 그 중에 4H는 열역학적으로 안정한 온도 영역이 협소하여 제어 어려운 부분이 존재한다. 결정다형 제어 변수 중에 분말에서는 C/Si ratio가 중요하다. 일반적으로 4H는 C-rich 상태를 선호하기 때문에 분말에 free 실리콘이 포함되어 있으면 다형 안정화에 문제가 될 수 있다. 단결정 성장에 있어서 실리콘과 탄소 외에 원소들은 모두 불순물이 될 수 있기 때문에 성장 전 제어를 하게 된다. 따라서 분말을 장입하고 고온에서 열처리를 진행하면 분말의 free 실리콘 포함여부를 육안으로도 쉽게 관찰 할 수 있

다. 고온에서 free 실리콘 성분은 승화되어 가스 형태로 존재하며, 반응기 외부로 이동 또는 확산되어 밀도가 상대적으로 낮은 단열재에 증착된다. 또한 장치 내부 온도 측정을 위해 파이로미터(pyrometer)가 존재하고, 색 온도를 읽기 위해 석영재질의 투명한 시창(view port)이 위치한다. 시창의 경우 외부와 연결되는 통로로 상대적으로 온도가 낮기 때문에 단결정 성장 중 오염물질들이 증착되기 쉬운 부분이기도 하다. Figure 3(a)는 free 실리콘이 검출된 사진으로 단열재 외각과 시창 중심부에 흰색의 띠가 관찰된다. Figure 3(b)는 재생 분말을 장입한 후 고온 열처리한 사진이다. 육안으로 관찰한 결과 실리콘 성분은 극소량 검출된 것으로 보이나, 이는 단결정 성장에 영향을 미치지 않는 미비한 수준으로 판단된다. 단열재 중심부 근처에서 실리콘 성분인 흰색 띠가 육안으로 관찰되었는데, 이는 free 실리콘 또는 SiC 분말에서 분해되어 나온 실리콘 성분일 수도 있다. 중간영역에서는 노란띠가 관찰되는데 이는 황(sulfur) 성분으로

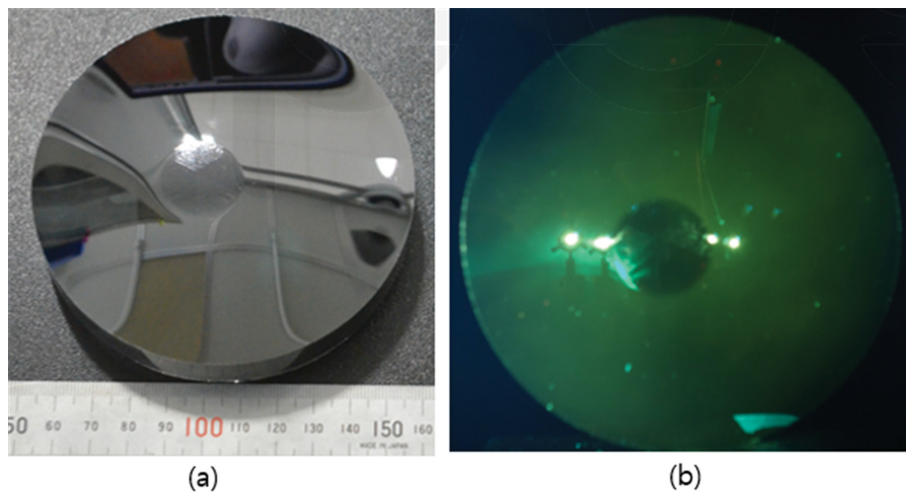


Fig. 4. 100 mm 4H-SiC single crystal ingot: (a) visual photo, (b) UVF photo.

반응기 및 단열재에 ppm 단위로 존재하는 불순물이다. 가장자리에 파란색 띠는 고온영역에서 열화 된 단열재 상태로 불순물과는 상관없는 인자이다. 시창 표면의 경우 어떤 성분도 검출되지 않은 깨끗한 형태로 관찰되었다. 결론적으로, 단열재 중심부에 실리콘 성분이 일부 관찰되었으나 미비한 수준의 오염이고, 상대적으로 온도가 낮은 시창이 오염되지 않았다는 것은 SiC 재생 분말에 free 실리콘 성분이 거의 없다고 판단할 수 있다. 재생 분말의 전반적인 물성을 종합해보면 일반적으로 많이 사용되는 α 상의 분말과 비교해 보아도 단결정 성장 및 품질에 있어서는 큰 문제가 되지 않을 것으로 판단되어 성장로에 장입 한 후에 단결정 성장 실험을 진행하였다.

Figure 4(a)는 성장된 SiC 단결정 잉곳을 외경 연삭을 통해 직경 100 mm로 가공한 사진이다. 높이 약 25 mm이며, 성장률은 $245 \mu\text{m/h}$, 곡률반경(Curvature, K/100)은 0.2391로 다소 볼록한 잉곳 형태로 측정되었다. 육안으로 관찰 시 다형 혼입 흔적은 없었고, 표면에 나타나는 면(facet)의 경우 상대적으로 가로방향의 온도구배가 지배적인 상태로 성장된 것으로 관찰된다. 이는 인위적으로 hot-zone을 조절한 것으로, 성장 전 분말의 입도와 형상을 통해 충전 밀도를 파악하고 이를 반영한 결과이다. Figure 4(b)는 결정다형(polytype) 판별을 위해 자외선 형광(UV Fluorescence)분석 결과를 나타낸 사진으로, 잉곳에 자외선을 조사하게 되면 각각의 다형이 가지는 밴드갭 에너지에 따라 고유한 빛이 나오게 된다. 일반적으로 4H 녹색, 6H는 갈색, 15R은 노란색으로 알려져 있고[9], 성장된 잉곳의 경우 전체가 녹색으로 4H 다형이 성장되었음을 확인할 수 있었다.

육안 분석이 끝난 단결정 잉곳은 연삭, 절단, 연마 등의 순차적인 가공 공정을 통해 기판으로 제작 하였고, 측정 장비들을 활용하여 기판의 품질 및 전기적 물성을 측정하였다.

단결정 기판 품질에 있어서 도핑 원소 및 금속 원소들은 결합 생성의 원인이 되기 때문에 GDMS 분석을 통해 재생 분말의 불순물을 측정하였었다. 성장된 기판에서도 동일 원소들의 함량을 비교하고 전체 순도를 계산하여 Table 1에 나타내었다. 전체적인 순도는 99.9999% 수준이며, 불순물의 함량의 경우 4.64 ppm에서 0.82 ppm으로 6배 정도 감소하였다. 도핑 원소인 붕소, 인 성분은 현저히 감소하였으나 알루미늄의 경우 2배 증가하였다. 이는 단결정 성장 시 흑연 반응기(Graphite Crucible)에서 혼입된 것으로 판단되며 0.61 ppm 수준은 단결정 전체 품질에 있어서 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 만약 더 낮은 수준의 농도가 요구된다면 성장 전 흑연 반응기를 고순화 처리 후 사용하는 것이 대안이 될 수 있다. 철(Fe), 텅스텐(W)과 같은 금속 불순물들은 검출한도 이하로 측정되었다. 이는 분말에 금속 불순물 함량이 미량인 경우 단결정 성장 시 잉곳으로 전이가 되지 않는 것으로 판단할 수 있다.

동공결합의 경우 단결정 내의 killer defect으로, 추후 소자응용 시 불량률의 원인이 되기 때문에 제어가 필수적이다. 동공결합에 영향을 미치는 다수 인자들 중에 반응기 내부의 온도 구배 영향이 가장 크다. 그러나 분말 충전 밀도를 계산하여 초기성장 시 인위적 온도구배 조절을 통해 영향을 최소화 시켰기 때문에[3], 나머지는 종자정이나 분말에서 오는 영향으로 판단할 수 있다. Figure 5는 동공결합 측정 결과로 (a)는 기판상의 결함의 개수와 위치, (b), (c)는 검출된 결함 사진이다. 측정결과 동공결합은 2개, 면적으로 환산 시 0.02 ea/cm^2 수준으로 측정되었다. 따라서 GDMS로 측정된 재생 분말의 불순물 함량은 동공 결함 밀도에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

단결정은 반도체 소재이기 때문에 일정 수준이상의 전기적 물성을 가져야한다. 기판의 전기적 물성은 질소 도핑 농도 또는 비저항(resistivity)으로 나타낼 수 있다.

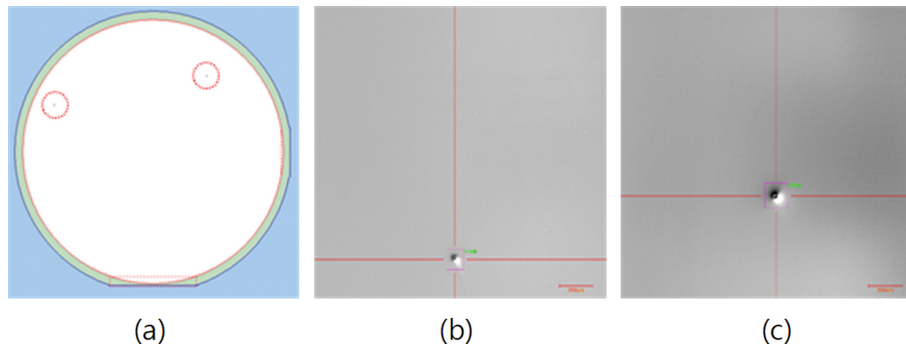


Fig. 5. Classified as a Micro-pipe on substrate by SCIA61 measurement: (a) defect coordinates on the map, (b) and (c) defect images.

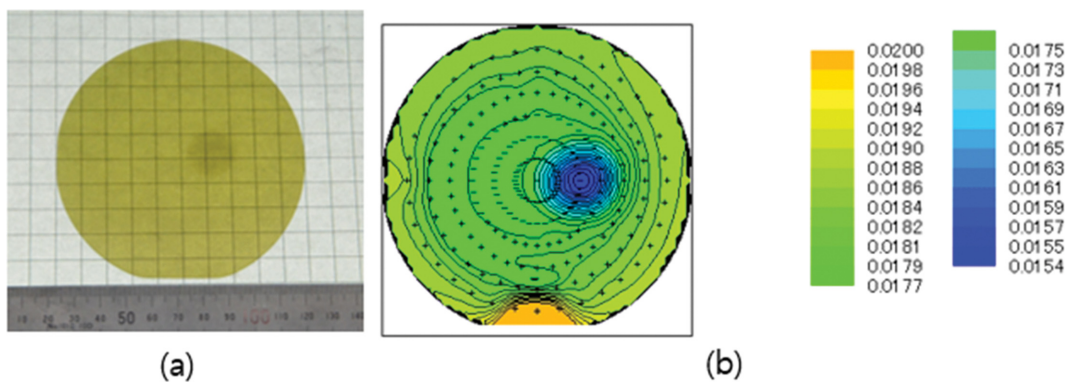


Fig. 6. 100 mm 4H-SiC substrate: (a) visual photo, (b) resistivity measurement.

Figure 6은 기판 비저항을 측정된 결과로 $0.015\sim 0.020\text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 수준으로 측정되었다. 가운데를 중심으로 방사형의 등고선을 나타내는데, 이는 단결정 성장 시 반응기 내부의 온도구배에 의한 영향이다. 특징적으로 기판 중심 오른쪽으로 면(facet)이 위치한 자리에서 가장 낮았고, Primary flat 근처에서 가장 높게 측정되었다. 재생 분말에 함유된 알루미늄, 붕소, 인과 같은 도핑 원소들은 전기적 물성 측정에도 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 다만, 전도성 기판의 경우 도핑 원소들 중에 질소가 가장 지배적이기 때문에 재생 분말 내 포함된 다른 도핑 원소들의 영향이 상대적으로 적었을 수도 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 반도체 공정 사용 후 부산물로 재생된 SiC 분말의 활용 가능성을 확인하기 위해 전반적으로 기초 물성들을 분석하고, 이를 활용하여 실제로 4H-SiC 단결정 성장 실험을 진행하였다. 재생 분말의 입도, 형상, 조성, 순도 등 승화 거동에 영향을 주는 인자들을 분석하였고, 이를 토대로 승화 특성을 예측하여 반응기 내부(hot-zone)를 설계 하였다. 성장된 잉곳은 직경 100 mm, 높이 25 mm, 성장률 $245\text{ }\mu\text{m/h}$, 다형 혼입이 없는 4H-

SiC 단결정 잉곳으로 성장되었다. 재생 분말에 포함된 불순물 함량의 경우 기판의 동공 결함 밀도 및 비저항 특성에 영향에 큰 영향이 없는 것으로 확인되었다. 따라서 분말의 순도 99.999%, 불순물 함량 6 ppm 수준이면 단결정 성장용 분말로 적용 하는데 있어서 결함 관련 이슈는 보고되지 않을 것으로 판단된다. 다만, 실제로 소자로 적용하기 위해서는 전위결함, 적층결함과 같은 심층적인 분석이 추가로 필요 하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 청정생산기반 산업공생 기술개발사업(R&D) - 클린팩토리 기술개발(20014405)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

- [1] Yu.M. Tairov and V.F. Tsvetkov, "General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytypes", J. Crystal Growth 52 (1981) 146.
- [2] Yu.M. Tairov and V.F. Tsvetkov, "Progress in controlling the growth of polytypic crystals", Progress in Crystal

- Growth and Characterization of Materials 7 (1983) 111.
- [3] I.G. Yeo, T.H. Eun, J.Y. Kim, S.S. Lee, H.S. Seo and M.C. Chun, "Study on dislocation behaviors during PVT growth of 4H-SiC", *Mater. Sci. Forum* 963 (2019) 64.
- [4] E.Y. Tupitsyn, A. Arulchakkaravarthi, R.V. Drachev and T.S. Sudarshan, "Controllable 6H-SiC to 4H-SiC polytype transformation during PVT method", *J. Cryst. Growth* 299 (2007) 70.
- [5] G. Augustine, V. Balakrishna and C.D. Brandt, "Growth and characterization of high-purity SiC single crystals", *J. Cryst. Growth* 211 (2000) 339.
- [6] I.G. Yeo, T.W. Lee, W.J. Lee, B.C. Shin, J.W. Choi, K.R. Ku and Y.H. Kim, "The quality investigation of 6H-SiC crystal grown by a conventional PVT method with various SiC powders", *Trans. Electr. Electron. Mater.* 11 (2010) 61.
- [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] J.Y. Park, J.H. Kim, W.Y. Kim, M.S. Park, Y.S. Jang, E.J. Jung, J.K. Kang and W.J. Lee, "Crystal growth of ring-shaped SiC polycrystal via physical vapor transport method", *J. Korea Cryst. Growth Cryst. Technol.* 30 (2020) 163.