

Polytype stabilization and crystal quality improvement in SiC crystal growth through graphite insulation optimization and nitrogen doping

Na-Kyeong Kim, Gyeong-Jun Song, Dae-Uk Kim, Chan-ho Park, Mi-Seon Park, Kwang-Hee Jung, Jung-Gon Kim[†] and Won-Jae Lee[†]

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

(Received September 1, 2025)

(Revised September 6, 2025)

(Accepted September 12, 2025)

Abstract The optimization of growth conditions, hot zone design, and insulation structure is crucial for high-quality SiC single crystal growth using Physical Vapor Transport (PVT) techniques. Inadequate growth design can lead to polytype inclusions, crack formation, and increased defect density within the crystal, ultimately deteriorating the quality of the final SiC single crystal. In this study, a new insulation design was developed to enhance the axial and radial temperature gradients at the top of the crucible compared to the conventional graphite insulation structure. Additionally, nitrogen gas was employed during the growth process to ensure polytype stability. Simulations using VR reactor software were conducted to analyze the internal temperature distribution within the crucible and the migration pathways of SiC source chemical species resulting from the enhanced upper insulation. Ingots grown using each design achieved growth rates in the mid-100 $\mu\text{m/hr}$ range. In crystals grown with the conventional Design A, polytype inclusions and cracking were observed throughout the ingot. In contrast, crystals grown with Designs B and C showed significant suppression of polycrystalline formation at the ingot periphery and markedly improved crystallinity. Notably, the application of Design C, which featured enhanced upper crucible insulation and nitrogen gas employed during the growth process, resulted in high-quality 4H-SiC crystals.

Key words SiC, Polytype, Physical vapor transport, Graphite insulation, Nitrogen doping, Crystal quality

흑연 단열재 최적화 및 질소 도핑을 통한 SiC 단결정성장에서의 폴리타입 안정화와 결정성 향상

김나경, 송경준, 김대욱, 박찬호, 박미선, 정광희, 김정곤[†], 이원재[†]

동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340

(2025년 9월 1일 접수)

(2025년 9월 6일 심사완료)

(2025년 9월 12일 게재확정)

요약 물리적 기상 수송법(Physical Vapor Transport, PVT)을 이용한 SiC 단결정 성장에서 최적화된 성장조건, 핫존 및 단열재의 설계가 중요하다. 불완전한 성장 설계로 인한 단결정 내부의 폴리타입(Polytype) 혼입, 균열(Crack) 발생, 결함밀도 증가는 최종 SiC 단결정의 품질을 저하시킨다. 본 연구에서는 기존 흑연 단열재 구조 대비 도가니 상부의 축 방향(Axial direction)과 반경 방향(Radial direction) 온도구배를 높일 수 있는 새로운 단열재 디자인을 구성하고 폴리타입 안정성 확보를 위해 성장 공정에 질소가스를 주입하는 단계를 적용하였다. 상부 단열 보강에 의한 도가니 내부 온도 분포, SiC 원료 화학종의 이동경로를 확인하기 위해 VR reactor 소프트웨어를 통한 시뮬레이션을 진행하였다. 각 디자인을 적용하여 성장된 잉곳은 $\sim 100 \mu\text{m/hr}$ 초중반의 성장률이 달성되었다. 기존 구조인 Design A를 이용한 결정의 경우, 잉곳 전체로 폴리타입의 혼입과 균열이 발생하였으나, Design B와 Design C를 이용한 결정에서는 잉곳 외곽부의 다결정 발생 상대적으로 억제되었으며 결정성이 대폭 향상된 것을 알 수 있었다. 특히, 도가니 상부측 단열을 강화하고 성장 공정동안 질소 가스 주입한 Design C를 적용한 결정의 경우 고품질 4H-SiC 결정이 얻어졌다.

[†]Corresponding author

E-mail: kimjg@deu.ac.kr, leewj@deu.ac.kr

1. 서 론

전력반도체는 교류/직류변환, 전압 및 주파수 변환을 제어하는 기능을 부여하여 전기에너지의 효율적 활용을 위해 다양한 분야에서 널리 사용되고 있으며, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전력반도체 소재로는 현재 까지 여전히 Si 단결정이 이 시장의 절반이상을 점유하고 있으나, 높은 전력변환 효율성과 높은 성능을 요구하는 소자 응용을 위해 새로운 소재의 연구 및 개발이 활발히 이루어지고 있다. 현재, Si 기반 전력반도체 소자분야의 대체를 위한 차세대 기판소재로 SiC(Silicon Carbide), GaN(Gallium Nitride) 그리고 Ga₂O₃(Gallium Oxide) 등의 와이드 밴드갭 반도체 기판소재가 상용화되고 있다. 와이드 밴드갭 소재는 Si에 비해 넓은 밴드갭, 높은 열전도율, 우수한 전기적 내성을 지녀 고전압·고온·고주파 성능이 필요한 환경에서 안정적인 동작이 가능하다. SiC는 Si와 C 원자가 강한 공유결합을 이루는 화합물 반도체로, 기본 단위 셀은 Si-C 사면체(Tetrahedral) 구조이다. 성장 방향에 따른 Si-C 사면체 단위 셀의 적층 순서에 의해 결정 구조가 달라지며, 동일한 화학 조성을 가지면서도 서로 다른 결정 구조를 나타내는 결정다형(polymorphism)을 형성한다. 대표적인 결정다형으로는 입방정 구조의 β-SiC인 3C-SiC와 육방정 구조의 α-SiC인 4H-SiC와 6H-SiC가 있다. 현재 상업적으로 활용되는 결정다형은 4H-SiC로, 타 결정다형에 비해 높은 전자 이동도(~800 cm²/Vs)와 정공 이동도(~200 cm²/Vs)를 가지며 결정성장면에서도 비교적 높은 안정성을 가지기 때문이다[1,2].

SiC 단결정 성장법은 물리적 기상 수송법(Physical Vapor

Transport, PVT)과 고온 기상 증착법(High Temperature Chemical Vapor Transport, HTCVD), 용액성장법(Top-seeded Solution Growth, TSSG)이 있으나, 이 중 PVT 법이 타 성장법에 대비 상대적으로 저렴한 운용 및 유지 비용, 간단한 성장시스템 구성, 높은 성장속도 및 대구경화의 이점을 가지므로 현재 상용화 기술로 안착되었다. 그럼에도 불구하고, Fig. 1에서 나타낸 것처럼 PVT 법을 이용한 SiC 단결정은 다양한 성장 매개변수에 의해 결정 품질이 크게 좌우된다. 부적절한 성장조건, 핫존 및 단열재 설계 적용 시 단결정 내 폴리타입 혼입, 응력 및 균열 발생, 결함밀도 상승으로 인해 SiC 단결정 품질이 크게 저하된다. 본 연구에서는 기존 흑연 단열재 구조(Design A) 대비 도가니 상부의 축 방향(Axial direction) 및 반경 방향(Radial direction)의 온도구배를 높여 성장을 향상, 다결정 혼입 방지, 내부 균열 방지를 통한 고품질 단결정 성장을 목적으로 새로운 단열재 디자인을 구성(Design B: 도가니 상부 및 측면 영역 단열재 보강, Design C: 상부 단열재 보강)하여 적용하였고, Design C의 경우 폴리타입 안정화를 위해 성장 시 의도적으로 질소(N₂) 가스를 주입하여 결정 성장하였다.

2. 실험 방법

Figure 2에 본 연구에서 적용한 흑연 도가니 상부의 흑연 단열재 구조를 나타냈다. Figure 2(a)는 기존 도가니 구조(Design A)로 상부에 추가적인 단열재의 보강이 없는 구조이다. Figure 2(b)의 Design B의 경우, 흑연 도가니 상부에 Rigid-type 흑연재질의 링 형상의 단열재 추가하

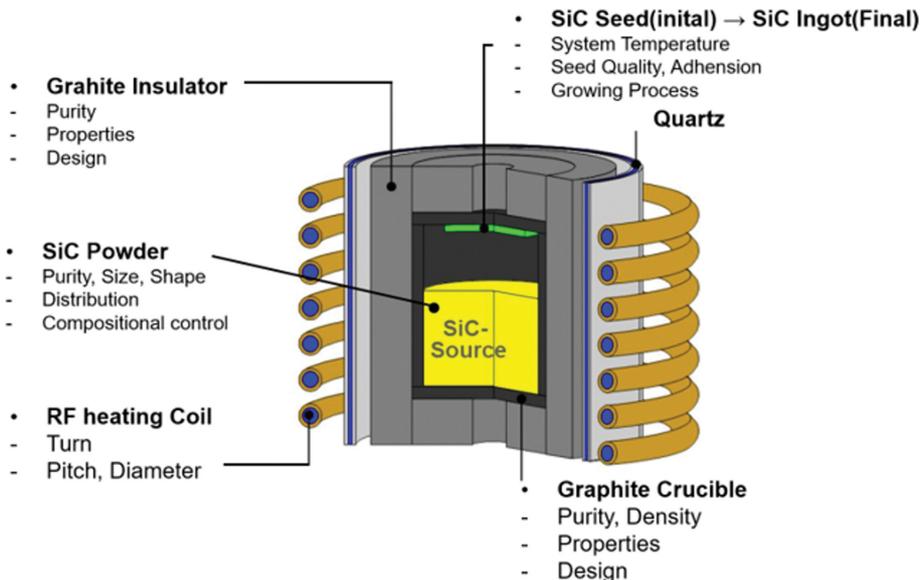


Fig. 1. Parameters that influence the quality of crystals grown through the PVT method.

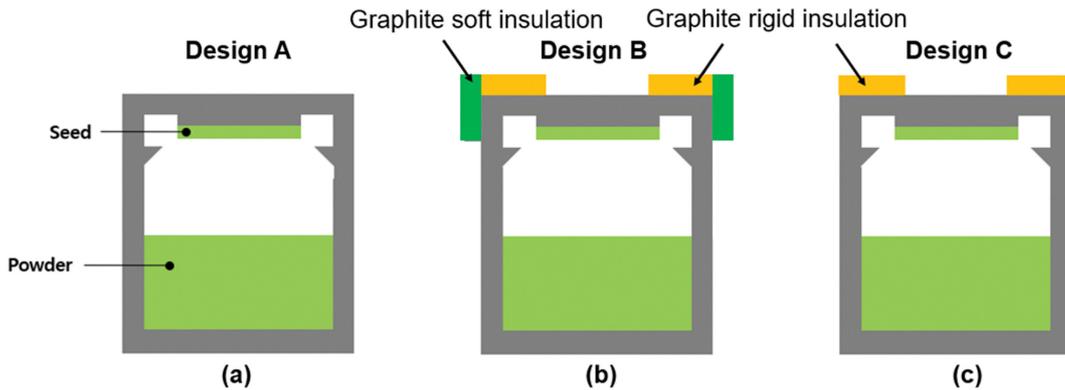


Fig. 2. Schematic diagrams of graphite insulation configurations on the exterior of graphite crucibles. (a) Design A: Conventional design, (b) Design B: Insulation applied to both the upper (rigid type) and the sidewall region (soft type), and (c) Design C: Insulation applied only to the upper region (rigid type) of the crucible.

였고 측면 영역의 단열을 추가적으로 보강하기 위한 Soft-type 단열재가 적용된 구조(Design C)이다. Figure 2(c)의 Design C는 Fig. 2(b)의 Design B에서 측면 단열재를 제거한 상부에 Rigid-type 링 형태의 단열재만이 적용된 구조이다. Design C의 경우 성장 과정에서 질소를 주입하였다. 기존 구조(Design A)와 더불어 새롭게 디자인된 단열재 구조(Design B와 Design C)를 적용한 SiC 단결정 성장은 4인치 4°-off (000-1) C면의 종자정을 사용하여 성장온도 2,200~2,300°C, 성장 압력 5 Torr, 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 50시간의 성장을 실시하였다. 앞서 언급한 Design C의 경우는 성장 전공정에 도펀트 가스인 질소를 주입하였다.

결정 성장에 앞서, 도가니 상부의 단열재 보강에 따른 도가니 내부의 온도 분포와 SiC 원료 화학종(Si, Si₂C, SiC₂)의 이동경로를 확인하기 위해 VR(Virtual Reactor) 소프트웨어를 통한 시뮬레이션을 진행하였다. 성장된 SiC 잉곳은 UVF(Ultra-Violet Fluorescence)를 통해 결정 다형을 분석하였고, 외경 연삭 후 multi wire saw를 이용

하여 웨이퍼 형태로 절단하였다. 이후 기계적 연삭으로 표면 단차를 제거하고, MP(Mechanical Polishing)를 통해 최종적으로 4인치 웨이퍼를 제작하였다. 추가적으로 라만산란법(RamMics M532, Enspectr, Inc.)을 통한 광학 포논모드 분석과 XRD(X'Pert PRO MRD, Panalytical)의 θ -2 θ 분석을 통해 결정의 결정다형을 확인하였다. 라만산란법의 경우, 웨이퍼 표면에 조사된 입사광은 x50 배율의 N.A(Numerical Aperture)가 0.75인 대물렌즈를 사용하였으며, 계산된 파수 분해능은 0.5 cm⁻¹이다. 성장된 결정의 결정성 확인을 위해 HR-XRD 장비를 통해 Rocking curve의 FWHM(Full width at half maximum) 취득하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 3은 Fig. 2에서 나타낸 Design A, B, C의 구조(모식도 (a), (b), (c))를 적용한 15시간 성장의 시뮬레이션

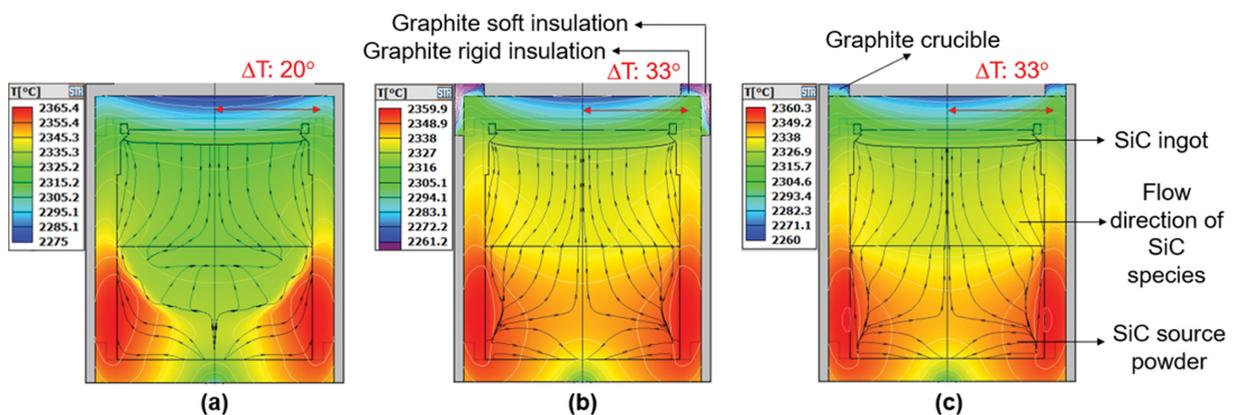


Fig. 3. Temperature distribution within crucible for each graphite insulation configuration. The arrows indicate the flow directions of SiC vapor species (e.g., Si, Si₂C, SiC₂). (a) Design A: Conventional design, (b) Design B: Graphite insulation applied to both the upper region (rigid type) and the side wall region (soft type), and (c) Design C: Graphite insulation applied only to the upper region (rigid type) of the crucible.

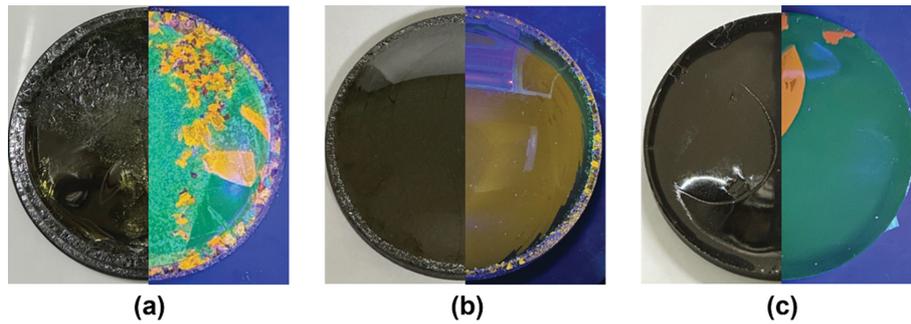


Fig. 4. Optical images (left half of the image) and UV fluorescence (UVF) images (right half of the image) of crystals grown in three different designs: (a) Design A, (b) Design B, and (c) Design C.

결과를 나타냈다. 기존 구조인 Design A(Fig. 3(a))와 비교하여, Design B(Fig. 3(b))와 Design C(Fig. 3(c))의 도가니 상부에 단열재가 추가됨으로써 도가니 상부 영역의 축 방향 및 반경 방향의 온도구배가 크게 증가하였고, Design A 대비 하부 SiC 원료영역으로 상대적으로 고온의 온도분포 및 SiC 화학종의 이동경로가 반경 방향으로 넓게 확장된 것을 알 수 있다. 특히, 도가니 상부의 측면부 온도가 상승함으로써 반경 방향의 온도구배가 증가하였음을 알 수 있는데, 이는 하부의 SiC 원료 화학종의 이동경로를 도가니 중심부로 집중됨으로써 성장률 향상 및 상대적인 도가니 측면부위 다결정 성장 억제 효과를 기대할 수 있다. Figure 3 상부에 표시한 것처럼, 도가니 중심으로부터 외곽부의 온도구배(ΔT)는 Design A, B, C에 각각 20° , 33° , 33° 로 Design A 대비 Design B와 C에서 반경 방향 온도구배가 크게 상승한 것을 알 수 있다.

Figure 4에 Design A, B, C를 이용해 성장시킨 잉곳 이미지(이미지 왼쪽 절반)와 UVF 이미지(이미지 오른쪽 절반)를 동시에 나타냈다. 기존 구조인 Design A에서는 잉곳 표면으로 상당량의 다결정이 혼입 되었으며 잉곳 외곽영역으로 조밀하게 분포한 다결정영역이 존재한다. Design A로 성장시킨 잉곳의 중앙부와 가장자리의 높이는 각각 5.6 mm와 8.5 mm로 비교적 오목한 형상을 보였으며 성장률은 $126.8 \mu\text{m/h}$ 였다. 육안관찰 결과, 잉곳 내부에는 다수의 균열이 관찰되었다. 이는 핫존 내부의 열적 불균일로 인해 단결정 성장 안정성이 저해되어 결과적으로 폴리타입 혼입이 발생한 것을 의미한다. Design B로 성장된 잉곳의 내부 균열은 관찰되지 않았으나, 잉곳 가장자리에 다결정 영역이 다소 존재하는데 이는 측면 단열재 추가로 인한 가장자리 영역의 온도상승으로 결정 성장 초기 종자정 가장자리 소모로 형성된 것으로 판단된다. 육안 관찰로는 결정다형의 혼입이 명확하게 확인되지는 않았으나, UVF 분석 결과 6H-SiC 결정이 주로 성장하였고, 가장자리 영역에 4H-SiC 결정이 성장된 것을 확인할 수 있었다. 잉곳의 중앙부와 가장자리의

높이는 각각 8.0 mm와 1.0 mm로 비교적 볼록한 형상을 보였으며, 성장률은 $154.8 \mu\text{m/h}$ 로 VR 시뮬레이션 결과와 거의 일치하였으며, 세 조건 중 가장 높은 성장률을 보였다. Design C로 성장된 잉곳은 가장자리 영역에 다결정영역이 거의 존재하지 않았으나 중심부에 6H-SiC 폴리타입 혼입이 있는 4H-SiC 결정이 형성되었다. 잉곳의 중앙부와 가장자리의 높이는 각각 5.0 mm와 4.0 mm로 편평한 형상을 보였으며, 성장률은 $104.6 \mu\text{m/h}$ 였다. Design C의 경우, 폴리타입 안정성 확보를 위해 성장 전공정 동안 질소 가스를 주입하였다. 질소 가스의 주입은 결정다형 안정성을 위한 것으로 결정성장의 원동력이 되는 적층 에너지 차이를 증가시켜 4H-SiC 다형이 우선적으로 핵생성을 유도하게 한다. 또한, 질소 도핑을 통한 C/Si 비율 조정, 카본 소스의 수송개선, 결정 테라스 면 폭 감소를 통해 결정다형 안정성을 확보할 수 있다[3-5]. 한편, 질소가스의 도입은 결정 성장률과는 무관하다[4].

Figure 5에 Design B와 C 웨이퍼 샘플 중심부로부터 얻은 라만 스펙트럼을 나타낸다. 폴리타입에 따른 각 광학 포논 피크의 위치는 이전 보고된 SiC 라만 문헌을 참고

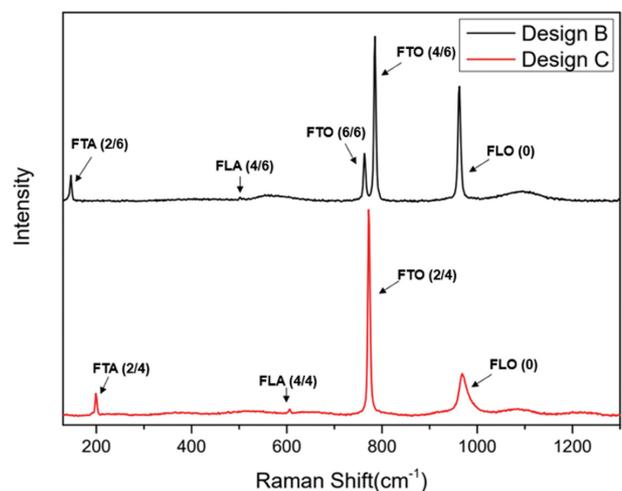


Fig. 5. Raman spectra measured from SiC samples prepared using Design B and Design C.

하였다[6]. UVF에 의한 폴리타입 분석결과와 동일하게 Design B 샘플의 경우 6H-SiC 고유의 밴드들이 관찰되었으며, Design C의 경우 4H-SiC 고유의 밴드들이 관찰되었다[6]. 육방정 α -SiC 단결정의 경우, FTA, FLA, FTO, FLO 모드가 관측되는데, FLO 모드의 경우 *n*-type 도펀트가 도핑된 결정 내부에 존재하는 전자들의 집단 여기에 의한 플라즈몬과 결합하는 LOPC(Longitudinal-Optical-phonon-plasmon coupling) 모드가 관측된다[7]. 이 LOPC모드의 해석으로부터 플라즈몬의 특성과 포논의 특성의 추적이 가능하게 된다. 플라즈몬의 경우, 전자의 도핑농도(*n*)와 전자의 유효질량(*m_e*)의 함수로 표현할 수 있으므로 LOPC모드를 분석함으로써 캐리어 농도와 유효질량의 분석이 가능하다[7]. LOPC모드의 경우, 도핑 농도가 증가할수록 순수한 포논의 특성을 가진 FLO 피크 위치에서 고파수 대역(플라즈마 주파수측)으로 시프트하며 자유전자의 광 흡수 증가와 집단적 거동 강화로 인한 플라즈몬 감쇠의 발생으로 피크 강도 감소, 피크 폭 증가를 보이게 된다. Design C 샘플의 FLO 모드가 Design B 샘플의 FLO 모드 대비 피크 강도 감소, 피크 폭 증가, 고파수 영역으로의 시프트가 확인되며, LOPC 모드의 이론 피팅(Theoretical line-shape fitting) 해석에 의해 캐리어 농도는 mid 10^{18} cm^{-3} 로 구해졌다[8].

Figure 6에 Design B와 Design C 샘플의 HR-XRD

θ -2 θ 스캔결과를 (a)와 (b)에 Rocking curve를 (c)와 (d)에 각각 나타냈다. Design B 샘플에서는 (0006), (00012) peak 사이에 5개의 sub-피크 관측되므로 6H-SiC 결정임이 확인되었고, Design C에서는 (0004), (0008) peak 사이에 3개의 sub-피크가 관측되므로 4H-SiC 결정임을 확인할 수 있다[9]. Design B와 Design C 샘플의 HR-XRD Rocking Curve(ω scan)를 통해 얻어진 FWHM은 각각 69 arcsec와 23 arcsec로 도가니 상부측 단열재를 보강하고 성장 공정동안 질소 가스를 주입한 Design C의 샘플에서 눈에 띄는 결정성 개선이 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존 흑연 단열재 구조(Design A)의 한계를 보완하기 위해 도가니 상부의 축 방향(Axial direction)과 반경 방향(Radial direction) 온도구배를 높여 성장을 향상/폴리타입 혼입 방지/내부 균열 방지를 목적으로 새로운 단열재 디자인을 구성(Design B: 도가니 상부 및 측면 영역 단열재 보강, Design C: 상부 단열재 보강)하여 적용하였고, Design C의 경우 폴리타입 안정화를 위해 성장 전공정에 의도적으로 질소 가스를 주입하여 단결정을 성장하였다. 기존의 단열재 구조와

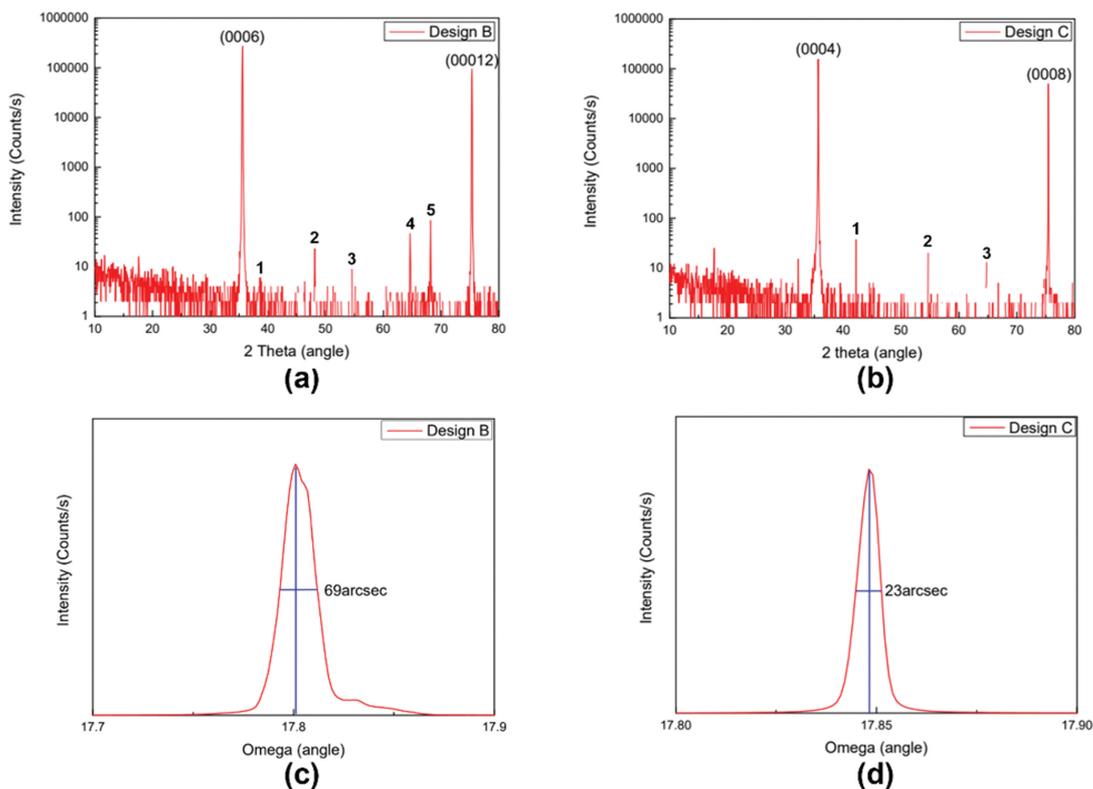


Fig. 6. HR-XRD θ -2 θ scans ((a) and (b)) and FWHM obtained from rocking curve (ω) scans ((c) and (d)) for SiC crystals prepared using Design B (upper row) and Design C (bottom row).

비교하여 상부측 단열재를 보강한 Design B와 Design C를 적용한 경우, 상부측 단열재 보강에 의한 도가니 상부의 축 방향(Axial direction)과 반경 방향(Radial direction) 온도구배를 증가시켜 잉곳 외곽부의 다결정 성장을 억제시키며 고품질의 단결정 성장이 가능함을 시사한다. 나아가, 성장 공정 중 적절한 양의 질소 가스주입은 폴리타입 안정화를 유도하므로 보다 높은 결정품질 달성이 가능함을 확인하였다. 본 연구 결과를 토대로, 향후에는 Design C를 기반으로 폴리타입 혼입을 한층 더 억제할 수 있는 개선된 핫존 설계를 적용할 계획이다.

감사의 글

This work was supported by Technology Innovation Program (Project Number: 1415185945, Project Name: Development of next-generation power semiconductor based on Si-on-SiC structure), funded by the Ministry of Trade, Industry and Energy and Korea Basic Science Institute (National research Facilities and Equipment Center) grant funded by the Ministry of Education (grant No. RS-2025-02317773).

References

- [1] H. Matsunami, "Fundamental research on semiconductor SiC and its applications to power electronics", Proc. Jpn. Acad., Ser. B 96 (2020) 235.
- [2] P.J Wellmann, "Review of SiC crystal growth technology", Semicond. Sci. Technol. 33 (2018) 103001.
- [3] K.Yokomoto, M. Yabu, T. Hashiguchi and N. Ohtani, "Correlation between the step-terrace structure and the nitrogen doping variation observed on the (000-1) facet of 4H-SiC crystals", J.Appl.Phys. 128 (2020) 135701.
- [4] L. Xuan, X. Xie, B. Xu, S. Lu, A. Wang, L. Xu, X. Pi, D. Yang and X. Han, "Analysis of axial resistivity during SiC crystal growth by the PVT method", CrystEngComm 27 (2025) 2333.
- [5] H.-J. Rost, J. Doerschel, K. Irmischer, M. Roberg, D. Schulz and D. Siche, "Polytype stability in nitrogen-doped PVT-grown 2"-4H-SiC crystals", J. Cryst. Growth 275 (2005) e451.
- [6] S. Nakashima and H. Harima, "Raman investigation of SiC polytype", Phys. Stat. Sol. 162 (1997) 39.
- [7] J.G. Kim, A. Kimura, Y. Kamei, N. Hasuike, H. Harima, K. Kisoda, Y. Shimahara, H. Miyake and K. Hiramatsu, "Observation of longitudinal-optic-phonon-plasmon-coupled mode in n-type AlGaIn alloy films", Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 25194.
- [8] J.G. Kim, Y. Kamei, N. Hasuike, H. Harima, K. Kisoda, K. Sasamoto and A. Yamamoto, "Effective mass of InN estimated by Raman scattering", Phys. Status Solidi C 7 (2010) 1887.
- [9] A. Arora, A. Pandey, A. Patel, S. Dalal, B.S. Yadav, A. Goyal, R. Raman, O.P. Thakur and R. Tyagi, "Polytype switching identification in 4H-SiC single crystal grown by PVT", J. Mater. Sci.-Mater. Electron. 31 (2020) 16343.