

탄화규소 단결정 성장시 원료분말 상(Phase)의 영향

김 관 모, 서 수 형, 송 준 석, 오 명 환, 왕 이엔젠*
네오세미테크 (주) 결정성장 사업부 / 원동대학교 (대만)*

Effect of powder phase during SiC single crystal growth

Kwan-Mo KIM, Soo-Hyung SEO, Joon-Suk SONG, Myung-Hwan OH and Yen-Zen Wang*
Crystal Growth Division, NeosemiTech Corp., Rep. of Korea / Far East College, Taiwan, R.O.C*

Abstract

승화법을 이용한 탄화규소(Silicon carbide) 단결정 성장시 사용되는 원료의 상(phase)이 단결정 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 알파형 탄화규소 분말(α -SiC powder)과 베타형 탄화규소 분말(β -SiC powder)을 각각 사용하였다. 알파형 탄화규소 분말을 사용한 경우에 단결정(single-crystal)을 성장할 수 있었으나, 베타형 탄화규소 분말을 사용하였을 때에는 다결정(poly-crystal)이 성장되었다. 다결정 형성요인에 관한 EPMA 분석결과, 베타형 탄화규소 분말의 탄소에 대한 실리콘의 원소조성비($N_{Si}/N_C = 1.57$)가 알파형 탄화규소 분말의 경우보다($N_{Si}/N_C = 0.81$) 높음을 확인하였다. 따라서 흑연도가니(crucible) 내부의 실리콘 원자가 알파형 탄화규소 분말을 사용하는 경우보다 높은 과포화상태가 되어 종자정 표면에 미세한 실리콘 액적(droplet)이 증착되고 이것으로부터 일정하지 않은 방향성(random orientation)을 갖는 탄화규소 다결정(다양한 방향성을 갖는 다형 포함)이 성장한 것으로 실리콘과 탄소 원소에 대한 EPMA 지도(map) 결과를 통해 확인할 수 있었다.

1. 서 론

탄화규소(SiC)는 열적, 화학적 안정성이 우수하며, 다른 반도체 재료인 실리콘(Si)이나 갈륨비소(GaAs)에 비하여 넓은 밴드갭, 높은 열전도율과 항복전압(breakdown voltage)등의 뛰어난 특성을 갖는 재료로 이러한 특성 때문에 고온, 고압, 고전력 소자 등의 다양한 목적에 적용 가능하다[ref]. 그러나 탄화규소는 170 여개의 많은 결정다형(polytype)을 가지고 있으며, 이 결정의 다형마다 각각 다른 밴드갭과, 전기적 특성이 다르다.[1] 따라서 탄화규소 단결정의 연구 중에서 다결정의 생성 원인을 규명하여 균일한 다형으로 구성된 고품질의 탄화규소 단결정(single-crystal)을 성장하는 것이 매우 중요하다.

결정다형이 형성되는 여러가지 원인 중에서 여러 종류의 다형이 혼재된 다결정(poly-crystal)형성이 탄화규소 원료의 영향을 받는다는 보고가 있다.

우선 탄화규소 분말이 승화과정에서 다양한 기체 상(Si, SiC₂, Si₂C)에 포함된 실리콘(silicon)화학종의 양이 부족해서 실리콘이 일정량 첨가되지 않으면 성장초기에 종자정(seed)표면에서 실리콘이 분해-승화되어 종자정 표면에 탄화층이 형성됨으로써 이것이 다결정을 형성하는 핵으로 작용한다는 보고와 다른 하나는 실리콘이 일정량 이상 첨가되면 오히

려 특정 성장온도에서 승화되어진 실리콘 화학종이 실리콘의 증기압을 높여 과포화된 실리콘액적(droplet)이 종자정 표면에서 핵으로 작용하여 탄화규소 다결정이 형성된다는 견해가 있다.[2,3]

또 다른 보고에 의하면 다결정의 형성이 탄화규소 분말의 크기(size)에 영향을 받는다는 것으로 탄화규소 분말의 크기가 작아짐에 따라 도가니 안에 들어있는 대표적 화학종의 탄소에 대한 실리콘 원소조성비(N_{Si}/N_C ratio)가 증가하여 결국 종자정에 얇은 실리콘 막(film)을 형성시켜 다결정이 형성된다는 내용을 포함하고 있다.[4] 그러나 아직까지 탄화규소 분말 원료의 상(phase)이 다결정 형성에 영향을 미치는 것에 관한 연구는 보고 되지 않은바, 본 연구에서는 탄화규소 분말 원료의 대표적인 두 가지 상(알파형과 베타형)으로 구성된 각각의 원료를 사용하여 단결정 성장에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

탄화규소 단결정을 성장하기 위하여 승화법(sublimation method)을 사용하였으며 그림1 과 같이 크게 3가지로 가열부와 열의 손실을 막는 단열부 그리고 결정이 성장되는 도가니로 구분되어 있다. 탄화규소 결정의 성장영역인 도가니 안에는 종

자정(seed)과 원료(source)를 함께 넣어 구성하였다. 가열방식은 고주파 유도 가열법을 사용하였으며, 단결정의 성장온도를 정밀 제어하기 위하여 단일재의 상하부에 구멍을 뚫고 광 온도계(optical pyrometer)로 내부에 장착된 도가니(crucible)의 상하부 온도를 측정하였다.

본 연구에서는 성장온도를 2200℃로 고정하였으며, 실험에 사용한 원료인 탄화규소 분말은 염산(HCl)과 순수(H₂O)를 1대 1의 비율로 만든 용액 속에 24시간 이상 화학적 에칭(etching)하여 금속 불순물을 제거하여 사용하였고, 베타형 탄화규소 분말은 상업적으로 판매되는 고순도(4N5) 원료를 사용하였다.

탄화규소 다결정체가 성장하는 원인을 규명하기 위해서 종자정과 결정의 계면에서 원소의 성분분포를 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer, Shimadzu AT-760)을

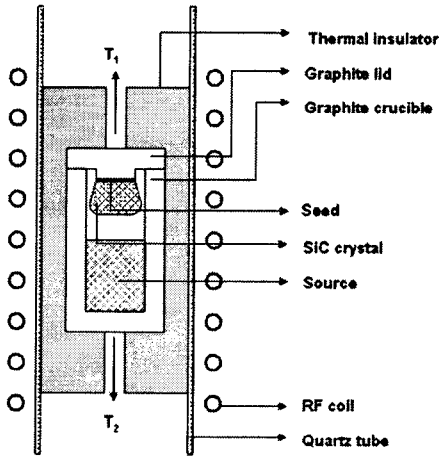


그림1. 탄화규소(SiC) 단결정 성장을 위한 승화장비 개략도

이용하여 분석과 함께 원소별 지도(mapping)로 나타내었다. 또한 같은 분석 장비로 탄화규소 분말의 실리콘과 탄소의 원소비율을 분석하였다. 그리고 RAMAN(Renishaw, S1000)으로 결정 다형(polytype)을 XRD (Rigaku, D/Max 2200 + ultima)로 결정구조와 상을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

탄화규소 단결정 성장에 사용되는 분말 원료의 상이 단결정 성장에 어떤 영향을 주는지 알아보기 위해 알파형 탄화규소 분말(α -SiC powder)과 베타형 탄화규소 분말(β -SiC powder)을 각각 사용하여 표 1과 같은 조건에서 성장하였다.

표1. 탄화규소 소스 상(phase)에 따른 결정성장의 영향을 보기 위한 공정 조건

sample name	substrate temperature T_1 (°C)	source (addition volume %)
SiCPH01	2200	β -SiC
SiCPH02	2200	β -SiC + 25% α -SiC
SiCPH03	2200	β -SiC + 50% α -SiC
SiCPH04	2200	α -SiC
SiCPH05	2200	β -SiC + 25% carbon

우선 본 연구에 사용한 각각의 알파형 탄화규소 분말과 베타형 탄화규소 분말을 X-ray 회절 분석으로 결정구조와 상의 구성을 분석하였다.

그림 2의 (a)는 알파형 탄화규소 분말의 X-ray 회절 패턴 결과이다. 알파형 탄화규소 분말은 주로 6H로 구성되어 있으며 4H, 5H와 15R의 다형이 소량 혼재되어 있음을 확인할 수 있었다. 그 외에 나타난 C(222) 피크는 베타형 탄화규소로 전체 피크 면적에 대하여 차지하는 비율이 3.51%에 불과했다. 그림 2의 (b)는 베타형 탄화규소 분말의 X-ray 회절 패턴 결과이다. 베타형 탄화규소 분말과 관련

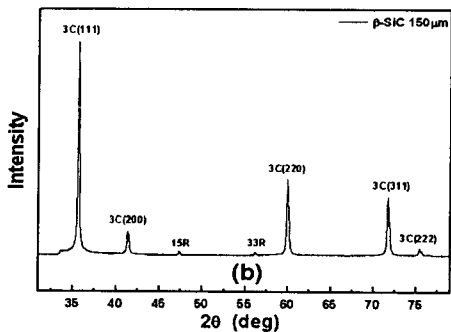
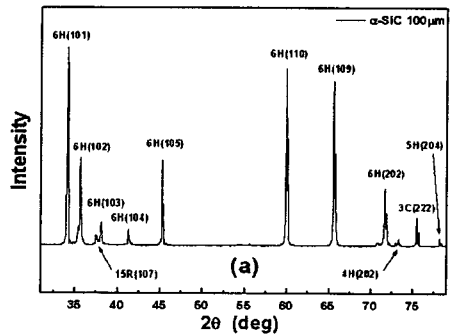


그림2. (a) α -SiC powder와 (b) β -SiC powder의 X-ray 회절 패턴

되는 피크를 주로 확인할 수 있었으며, 그 외에 분

석된 15R과 33R 피크는 전체 피크면적에 대하여 차지하는 비율이 1.93%로 매우 낮은 혼입량을 보여 주었다.

먼저 베타형 탄화규소 분말만을 원료로 사용하여 탄화규소 단결정을 성장하였다. 그림 3의 (a)는 베타형 탄화규소 분말을 원료로 사용하여 성장한 탄화규소 결정의 표면사진으로 직경 2인치 종자정을 사용하여 결정을 성장하였음에도 불구하고 결정의 전 영역에 걸쳐서 다결정이 성장한 것을 관측할 수 있었으며, 이 결과는 몇 회의 반복적인 성장에서도 탄화규소 다양한 다형을 포함한 다결정으로 성장하는 재현성을 확인하였다.

베타형 탄화규소 분말을 사용한 실험에서 다결정이 성장하는 원인을 확인하고 또 다른 상인 알파형 탄화규소 분말이 탄화규소 단결정 성장에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 베타형 탄화규소 분말에 25 vol% 및 50 vol%의 알파형 탄화규소 분말을 각각 혼합한 후 직경 1인치 종자정 위에 단결정을 성장하였다.

우선 베타형 탄화규소 분말에 25 vol%의 알파형 탄화규소 분말을 첨가한 원료를 사용하여 성장한 탄화규소 단결정에서는 그림 3의 (b)에서 제시한 단면사진과 같이 종자정 성장방향을 따라 약 1인치의 폭을 갖는 단결정(4H-SiC)이 성장된 결과를 얻을 수 있었다.

그림 3의 (c)는 베타형 탄화규소 분말에 50 vol%의 알파형 탄화규소 분말을 혼합한 원료를 사용하여 성장한 결정의 사진이다. 직경 30mm 정도의 단결정을 얻을 수 있었고, 그림 3의 (b) 알파형 탄화규소 분말이 25 vol% 첨가된 결정보다 단결정 특성이 향상된 것을 단면 사진을 통해 관찰할 수 있었다.

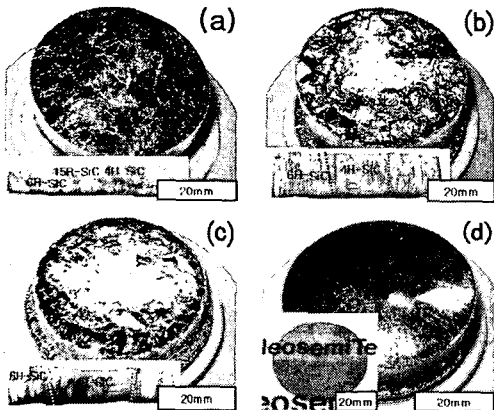


그림3. 분말원료의 상 및 각각의 혼합비율에 따라 성장된 탄화규소 단결정 사진과 결정의 단면사진.

(a)β-SiC (100 vol%), (b)β-SiC (75 vol%) + α-SiC (25

vol%)

(c)β-SiC (50 vol%) + α-SiC (50 vol%), (d) α-SiC (100 vol%)

상기 결과를 기본으로 100 vol%의 알파형 탄화규소 분말을 원료로 사용하여 탄화규소 결정을 성장하였는데, 그림 3의 (d)와 같이 전 영역에서 단결정(6H-SiC)으로 성장한 것을 관찰할 수 있었고, 본 단결정을 웨이퍼(wafer)로 제조한 결과, 전체 면적의 80% 정도가 6H의 다형으로 형성되었고, 20%가 15R 다형으로 구성됨을 관찰할 수 있었다.

다결정 형성에 관한 원인규명을 위해 알파형 탄화규소 분말과 베타형 탄화규소 분말을 각각 EPMA를 이용하여 탄소에 대한 실리콘의 조성비율(N_{Si}/N_C ratio)을 측정된 결과 0.81 과 1.57 로 베타형 탄화규소 분말이 알파형 탄화규소 분말에 비하여 실리콘 함유율이 높음을 확인하였다.

일반적으로 탄화규소의 성장온도영역인 2000℃ - 2300℃ 에서 닫힌계(close-system)인 도가니(crucible)안에서는 실리콘 증기압이 다른 탄화규소 화합물(Si, Si₂C, SiC₂)에 비하여 높은 상태이어서 실리콘의 양이 원료 내에 과잉으로 존재하는 경우에는 과포화된 실리콘 증기의 양이 보다 증가하게 되고 이로 인해 종자정 표면에 실리콘이 액적(droplet)또는 막(film)이 형성되어 일정하지 않은 방향성(random orientation)을 갖는 핵으로 형성됨으로써 결국 탄화규소 다결정이 성장되는 원인을 제공한 것으로 판단된다. 이를 검증하기 위해 EPMA 조성분포 지도 분석을 수행하였으며 이를 그림 4에 제시하였다.

그림 4의 (a)와 (b)는 베타형 탄화규소 분말 원료만으로 성장한 결정(SiC-PH01)의 단면을 EPMA를 이용하여 실리콘과 탄소 원소농도 분포를 지도(map)로 나타낸 것이다. 종자정과 단결정의 경계면에서 실리콘의 함유량이 단결정의 다른 부분보다 높게 나타났는데, 이는 초기 성장단계에서 앞서 관찰한 바와 같이 실리콘액적 또는 막이 형성됨을 보여주고 있으며, 이러한 결과는 종자정 표면에 일정하지 않은 방향성의 실리콘 핵이 형성될 가능성이 높음을 보여 주고 있다.

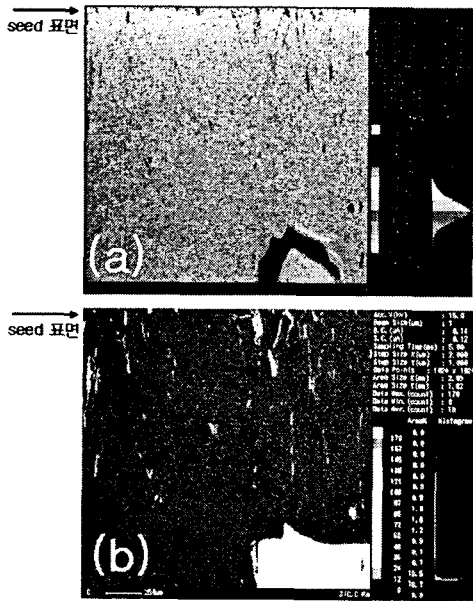


그림4 EPMA를 이용하여 분석한 (a) 실리콘 원소농도와 (b) 탄소 원소농도의 지도 사진.

따라서 실리콘의 과포화 되는 것을 조절하여 다결정이 성장되는 것을 억제하는 실험적 검증을 위해 베타형 탄화규소 분말에 25 vol%의 탄소 분말을 혼합한 원료를 사용하였는데, 그림 5와 같이 탄화규소 단결정을 성장할 수 있었다.

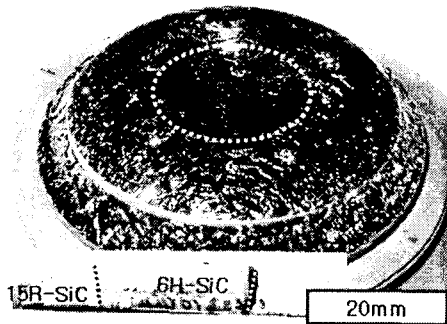


그림5. β -SiC 분말에 25 vol%의 carbon 분말을 혼합하여 성장한 결정과 단면사진

4. 결론

알파형 탄화규소 분말과 베타형 탄화규소 분말을 사용하여 탄화규소의 상에 따른 결정성장의 영향을 알아보았다. 알파형 탄화규소 분말을 사용하여 성장한 경우 단결정을 얻을 수 있었으나, 베타형 탄화규소 분말을 사용한 경우에는 탄화규소 다결정이 형성되었다. 그 원인을 규명하기 위해 우선, 알파

형 탄화규소 분말과 베타형 탄화규소 분말을 EPMA를 이용하여 각각의 탄소에 대한 실리콘 원소조성비(N_{Si}/N_C)를 분석한 결과 0.81 과 1.57 로 베타형 탄화규소 분말이 알파형 탄화규소 분말에 비하여 실리콘 함유율이 높음을 확인하였다. 이는 알파형 탄화규소 분말을 사용할 때보다 베타형 탄화규소 분말을 사용한 경우에 실리콘 화학종이 보다 많이 과포화가 되어 종자정에 액적 또는 막 형태의 실리콘 핵이 형성되고 이것이 결국 다결정으로 성장되는 원인이 됨을 보여주고 있다. 실험적 검증을 위해 실리콘 화학종의 과포화를 억제하기 위해 베타형 탄화규소 분말에 25 vol%의 탄소 분말을 혼합하여 단결정을 성장한 결과, 예상대로 1인치 종자정 영역에서 탄화규소 단결정을 얻을 수 있었다.

감사의글

“본 연구는 산업자원부 중기거점/차세대 신기술개발 사업의 SiC 소자개발 프로그램(SiC Device Development Program, SiCDDP)의 지원으로 수행되었음“

참고문헌

- [1] Van Opdrop. C. and J. Vrakking, J. Appl. Phys., 40, P.2320, 1969
- [2] N. Schlze, D. L. Barrett, G. Pensl, S. Rohmfeld, M. Hundhausen "Near-thermal equilibrium growth of SiC by physical vapour transport" Mater. Sci. and Engineering, B61-62, P.44-47, 1999
- [3] I. Garcon, A.Rouault, M. Anikin, C. Jaussaud, R. Madar, "Study of SiC single-crystal sublimation growth conditions" Mater. Sci. and Engineering, B29, P.90-93, 1995
- [4] Yu. M. Tairov, "Growth of bulk SiC" Mater. Sci. and Engineering, B29, P.83-89, 1995