

SiC의 승화 성장시 성장 계면에서의 step 성장과 결함 생성

강승민

한서대학교 재료공학과, 서산, 356-820
(1999년 9월 10일 접수)

Step growth and defects formation on growth interface for SiC sublimation growth

Seung Min Kang

Department of Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea
(Received September 10, 1999)

요약 승화 성장법을 적용하여 성장된 6H-SiC 결정에 대하여, KSV 이론과 성장 계면에서의 미사면(vicinal plane)상의 step 성장 양상을 근거로 하여, 성장 계면에서의 물질 흡착의 거동과 결함의 생성간의 상호 관계를 고찰하고, micropipes와 내부 결함의 생성 원인을 논하였다. micropipe와 면결함등의 결함들은 ledge 혹은 kink에 침입된 불순물에 의하여 step 성장의 진행이 방해받는 부분에 형성되었다. 따라서, SiC 결정에서 이들 결함의 생성은 SiC 결정 성장 계면에 형성되는 결정학적 step 성장면과 분자 또는 원자들의 격자 이동에 관련이 있음을 알 수 있었다.

Abstract For 6H-SiC crystals which was obtained by sublimation growth, the formation of micropipes and internal planar defects was discussed in consideration of the inter-relationship between mass adsorption behavior and the defects origin on the growth interface on the basis of KSV theory and the the step growth pattern on the vicinal plane. Micropipes and planar defects was formed in the region which the step could not be grown by impurities impinging. It was realized that the internal defects formation was related to the crystallographic step planes formed on the growth interface and the migration of the molecules adsorbed on it.

1. 서 론

SiC는 $\text{Si}(E_g = 1.1 \text{ eV})$ 보다 band gap 에너지가 크고 (6H-SiC $E_g = 3.0 \text{ eV}$, 3C-SiC $E_g = 2.8 \text{ eV}$), 열전도도 ($4.4 \sim 4.9 \times 10^{-10} / ^\circ\text{C}$)가 구리의 5배 정도로 커서, 고온, 고전력, 고주파수 등의 극한 환경에서 신뢰성이 높게 동작하는 반도체 소자용 wafer 재료로 알려져 있다[1]. 그러나, SiC를 응용하기 위해서는 승화 결정 성장의 조건의 확립과 함께, 이를 이용하여 적절한 크기의 웨이퍼 제조가 가능한 대형의 boules을 육성하고, 탄소[2, 3] 등에 의한 격자 침입 및 파괴를 유발하는 micropipe 및 면결함과 같은 내부 결함이 적은 양질의 결정을 제조하여야 한다.

SiC의 성장[4, 5]에 있어서는 닫혀진 계에서의 승화에 의한 결정 성장(sublimation growth)을 적용하며, 이에 대한 개념도는 Fig. 1에 나타내었다[6]. 이 때, 결정 성장 공간

즉, 원료의 표면과 성장하고 있는 결정의 표면과의 사이의 공간 내에 존재하는 물질의 이동 경로 및 거동을 고찰함으로써, 양질의 결정을 얻어낼 수 있는 결정 성장 기구를 규명할 필요가 있다. 이에 승화 성장으로 성장된 SiC 결정에

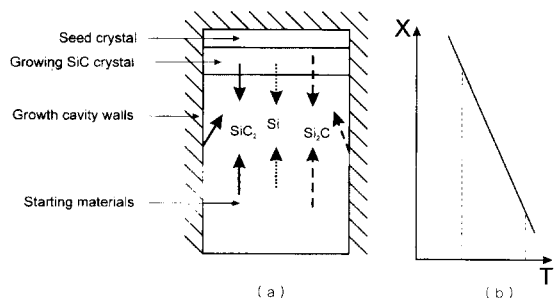


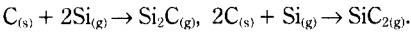
Fig. 1. Schematic diagram of the various fluxes in the crystallization cell.

대하여, 출발 원료로부터 생성되는 기상의 원자 및 분자들의 거동과 성장 계면에서의 물질 이동에 의한 SiC의 결정 성장 거동과 결합 생성의 관계에 대하여 논하고자 한다.

2. 실험

SiC 결정의 성장에는 alpha사의 순도 99.9%, α -SiC 분말을 사용하였으며, graphite 도가니와 graphite 단열 및 보온재를 사용하여 승화 성장용 closed system을 구성하였다. Fig. 1에서와 같이 도가니 내부의 성장 공간 내에서는 원료로부터 나온 기체 상들은 Fig. 2에 보인 여러 가지의 준 안정상태의 분자들로 형성되는 growth simulation에 따른 자료에 의거하였다[7].

그러나, SiC 결정이 성장할 때에는 다양한 준안정상의 기상 원자 및 분자 상태의 물질들은 다음의 반응식에 따라서 낮은 에너지 상태의 기상 화합물을 형성하게 된다.



성장계에서의 Si는 탄소를 운반하는 운반자 역할을 하는데, 결국은 결정에 결합되는 물질의 flux를 형성해주는 주된 역할을 하고 있다. Fig. 2에 나타난 대부분의 물질들은 분해와 결합을 반복하며, 위에 보인 화합물들로 변화하게 된다.

이와 같이 형성된 물질들은 Fig. 1에서와 같이 설정된 온도 구배에 의하여 Fig. 2의 증기압과 설정 압력과의 차에 의한 구동력을 가지고 이동하게 되는데, 결정을 성장할 때에는 형성된 물질들이 결정의 계면에서 안정된 흡착을 일으킬 수 있도록, 대기압 이하의 압력을 유지하여 주었다.

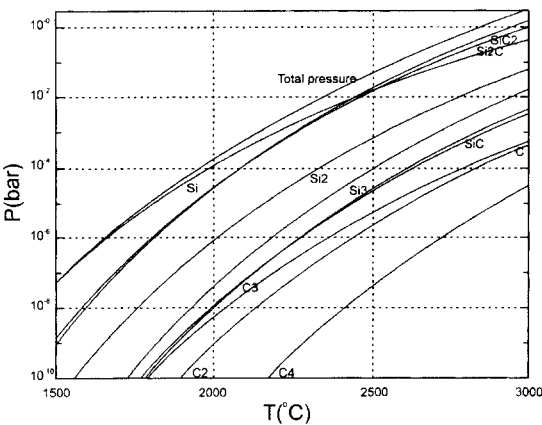


Fig. 2. Equilibrium partial pressures of various species in Si-C system. Partial pressures are defined by minimizing the Gibbs free energy using a stoichiometric formulation and Newton-Raphson method with an adaptive step size control. SiC and C were assumed to be the solid species.

본 연구에서는 결정의 성장 속도가 0.2~0.5 mm/hr가 될 수 있도록 온도 구배를 형성하였다. 또한 성장된 결정에 대하여 현미경 관찰을 통하여 성장 결정의 성장 습성과 양상을 관찰하여, 고찰하였으며, 이를 통하여 Si 결정의 step growth 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

실험에서 주어지는 압력과 온도에 대한 결정 성장의 거동에 있어서 Si-C의 2원자 분자는 성장 계면에 존재하는 dangling bond와 결합을 하면서 안정한 에너지 상태로 되어 결정으로 결합되게 된다. 이 때 성장 계면 에너지의 평형이 국소적으로 불안정하게 되면, Si와 C 원자들과 모결정과의 결합이 일어나기 전에, Si 또는 C로 이루어진 준안정 상태의 분자들(Si_2C 및 SiC_2 분자)이 생성되어서, 다시 기상 증으로 재증발이 일어나게 되고, 고체-기체의 성장 계면에서의 자유에너지 변화량은 커지게 되어 결정의 성장률과 균일성이 저하하는 상태로 된다. 이는 재증발의 빈도수에 대한 증착되는 빈도수의 비율, R(식(1))이 큰 값을 가지게 되는 경우이며, 성장 온도가 높을 때에는 성장 계면에서 성장에 부합되는 평형온도가

$$R \approx \exp \frac{\Delta E}{kT} \quad (1)$$

증가하게 됨에 따라서, 성장 계면에 증착되어 결정의 성장에 참여하는 분자의 갯수보다 재증발되어 계면으로부터 이탈되는 Si_2C 및 SiC_2 분자의 수가 증가되어 성장이 일어날 수 있는 계면의 면적은 점차로 줄어들고, 역으로 결정으로 부터의 증발로 인하여 결정의 성장이 곤란하게 됨을 알 수 있었다.

그러나, 반대로 성장 온도를 낮게 설정해 주거나, 성장 계면상에서 온도 구배의 형성에 따라 낮은 온도 상태의 계면이 형성되면, 핵생성이 임의적으로 일어나기 때문에 입계가 형성되고 균일한 step의 성장이 일어나지 않았다. 이는 결정의 성장 계면에서의 국부적인 온도 변화가 내부 결합과 2차상 또는 입계의 형성을 야기 시키며, 6H-SiC 결정의 성장 결과 3C, 15R 등의 polytype이 형성되어 공존하고 있는 현상이 나타나기도 하였다.

또한, Hertz-Knudsen 이 주장한 기체상의 운동론[8]에 있어서, 응축계수 a_c (또는 증발계수 a_v)는 결정의 성장 속도를 알 수 있는데, 다음과 같이 응축 속도, J_c 로 나타내어 진다.

$$J_c = \frac{a_c \cdot P}{\sqrt{2\pi m k T}} \text{ molecules/cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \quad (2)$$

이 식은 진공상태에서 최대응축에 부합되는 이상적인 결정 성장 속도를 기체상의 flux(J)로 나타낸 것인데, k 는 볼츠만 상수이고, m 은 기체상의 분자량을 나타내고 있다. 이 식으로부터 결정의 성장 속도를 온도와 압력의 함수로 나타낼 수 있으며, 진공 상태에서의 성장 공간 내에서의 기체상의 총 증기압과 결정 성장 압력과의 차이를 설정할 수 있는 근거가 된다.

따라서, 결정의 성장 속도의 압력 조건과 온도 조건은 식(2)에서 정해질 수 있으며, 또한 결정 표면의 불순물의 농도와 성장 기구에 따라 응축계수가 민감한 반응을 보이기 때문에, 응축계수, a_c 가 1이 되어야만, 이상적인 결정 성장 속도를 얻어낼 수 있다. 그러므로, 응축계수, a_c 는 온도구배와 분위기 압력을 조절함으로써 제어 가능하다는 사실로부터 1에 근사하는 값을 갖는 조건이 되는 성장 온도 2230 K, 압력 100~200 torr의 범위내에서 결정을 성장하였을 때, 기상 성분들의 flux, 즉 응축 및 증발 속도를 지배하는 요소가 되는 온도와 압력 조건이 안정되었고, 양질의 결정을 얻을 수 있었다.

한편, SiC 결정은 나선형의 step 성장 띠를 형성하는 성장 습성을 보이므로, 결정 성장에 사용한 종자결정의 성장면을 (0001)면이 되도록 하여 주어 (0001) 면이 넓게 발달하는 성장양상이 나타났으며, Fig. 3과 같은 growth step의 발달에 의한 vicinal plane이 생성되면서 성장되는 양상을 보였다. Fig. 3에서 커다란 구멍은 micropipe가 증식된 것이며 step의 성장이 지속되어 질수록 불순물의 침입에 의한 step 성장이 방해받아서 물결모양의 성장 양상을 보이고 있다.

Fig. 4에는 원자 또는 분자들이 이동되어 결합할 수 있는 성장계면에서의 결정의 방향에 따른 면을 도시하였다. 성장 계면에서는 원자 또는 분자들이 결합할 수 있는 무수

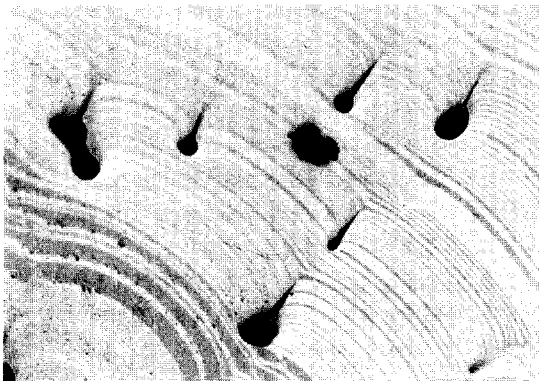


Fig. 3. Optical micrograph of the illustration for hindrance of step growth and propagation by the existence of micropipes due to the impurities adsorption on the growth interface ($\times 500$).

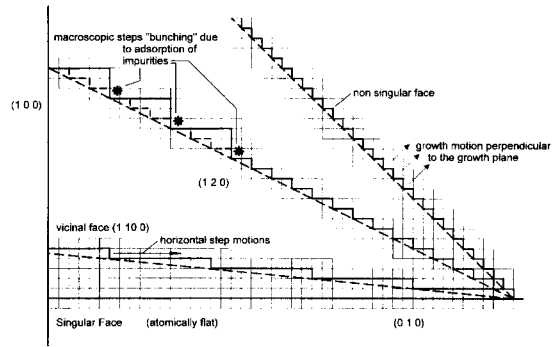


Fig. 4. Schematic illustration of the step profiles of faces with various orientation in a simple cubic lattice.

히 많은 경우의 자리가 존재하는데, 이러한 자리들은 미시적으로는 규칙적인 배열을 가지고 있으며, 결정학적으로 특정한 면이 발달하게 되는데, 본 연구와 같은 SiC의 경우는 seed 결정으로 사용한 결정의 최초 성장 계면이 (0001)면이 되므로, 이 면을 근간으로 원자 또는 분자들의 흡착이 일어나게 된다.

이러한 면의 상태는 CVD 및 PVD에 의한 thin film epitaxy 성장에 있어서는 결함이 없는 결정 또는 박막을 제조하는데 있어서 결정적인 조건이 된다.

한편, 성장 계면의 step의 변화하는 형상에 따라 결함이 생성될 수 있다고 할 수 있는데, 그 원인은 다음과 같이 논할 수 있다. 미사면(vicinal plane)은 비교적 높은 표면 에너지를 가지고 있지만, 그 표면에너지는 불순물이 끼어 들어갈 수 있는 step이 형성함에 따른 표면적 증가에 의하여 singular 면에 비해 작은 표면에너지를 갖는다. 따라서 불순물의 유입 및 흡착이 singular plane에서 보다는 용이하게 일어날 수 없으며, 표면의 활성화 에너지가 결합에너지로 참여하는 singular plane 상에서 vacancy 또는 불순물의 침입에 의한 micropipe의 생성, 그리고 면 결합 등의 결합의 생성이 용이해 진다. 따라서, 성장된 6H-SiC 결정은 물리적 증착에 따른 미사면에서의 성장 거동을 보이게 되기 때문에 Fig. 3과 같은 step 성장의 양상을 보였다. 미사면이 발달하고 있는 면은 SiC의 결정 구조를 고려하면, seed 결정의 표면인 (0001)면이었으며, 프리즘 면인 (10 $\bar{1}$ 1)면에서 또는(210)면 등[9과 같이 step의 밀도가 높은 면에서는 높은 표면 에너지 때문에 불순물의 유입에 의한 결합의 생성과 전위의 slip이 일어나기 쉬워 결함이 생성되는 원인이 된다고 할 수 있다.

SiC 결정에 있어서 micropipe의 생성에 대해서 step 성장의 모델을 이용하여 고찰하였고, 원자의 흡착과 이동에 대하여 논하기 위해 Fig. 5에 KSV 모델에 따른 입방정에서의 이상적인 성장 면을 나타내었다[10]. (100)면에서는 single face가 나타나서 2차원적인 성장 거동을 보이며,

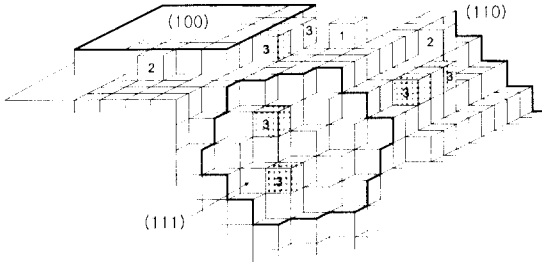


Fig. 5. Growth of ideal faces of a single cubic lattice according to the KSV model. (1) adsorbed atom, (2) at a ledge and (3) at a kink of a ledge (repeatable step).

(111)면은 nonsingular face로서 (111)면 자체에 대하여 수직인 방향으로 성장하게 된다.

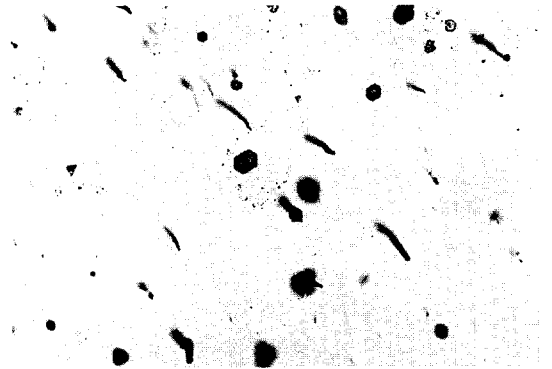
식 (3)에 에너지의 비의 함수로 표현할 수 있는 재증발 속도(J_{rev})를 나타내었다.

$$J_{rev} = v_0 \exp \frac{-\Delta E_{ads} + \Delta E_{max}}{kT} \quad (3)$$

이는 단순히 흡착 에너지가 재증발 에너지 보다 작을 때 재증발이 일어나게 됨을 나타내며, v_0 는 격자 진동수에 대한 함수로 표시되고, ΔE_{max} 는 표면에서 이웃한 자리들 간의 포텐셜 장벽을 넘기 위해 필요한 에너지이고, ΔE_{ads} 은 흡착 에너지이다. 이는 표면에서 원자들은 흡착 에너지와 포텐셜 장벽을 넘기 위한 에너지의 차이가 작을수록 용이하게 이동해 갈 수 있음을 나타낸다.

따라서, Fig. 4에 보인 입방정에서 불순물의 유입이 용이한 (120)면 또는 (111)면에 해당하는 SiC의 결정 구조인 육방정에서의 (10 $\bar{1}$ 1)면에서 또는(1210)면에 유입된 응집체 불순물은 성장 계면에서 ΔE_{max} 를 증가시키게 되며. 결정의 성장 step의 진행을 방해하는 현상을 일으킨다. 이때부터는 불순물의 위 부분에 결합되는 원자들은 매우 약한 결합력을 가지기 때문에 불순물이 자리한 곳은 원자의 이동이나 흡착이 이루어질 수 없게 되며. 또한, step의 측면에 원자가 흡착되었다더라도 주변 격자의 원자들의 배열 환경에 따라 ΔE_{ads} 이 작아지면 다시 재증발되어 이탈하기 때문에 미사면에서의 성장은 지속되지 않고, 성장 층이 여러 번 겹치면서 성장하기 때문에 step 밀도는 증가하게 되어 다시 불순물의 유입이 일어나는 현상이 반복적으로 나타난다(Fig. 3 참조).

이는 Knudsen에 의하여 식(2)에 보고된 응축계수, a_c (condensation coefficient)의 지하와의 관계로 설명될 수 있다. 즉, 기체 상태의 원자들이 결정의 표면에 도달하여 그 자리에서 결정과 결합되지 않고, 결합에너지 준위가 높은 격자 자리, 즉 ledge(Fig. 5에서 2의 자리) 또는 kink (Fig. 5에서 1의 3의 자리)에서 안정된 결합이 일어난다.



(a)



(b)

Fig. 6. Optical micrograph of (a) the micropipes (the shape of larva) and (b) planar defects inside of the polished SiC wafer. ($\times 500$).

따라서, 흡착 후 이동중에 원자들의 재증발이 일어나게 되고, 응축계수는 감소한다. 이러한 현상은 성장 계면에서의 결합의 형성 확률이 증가할 수 있음을 나타내며, micropipe의 생성 원인이 될 수 있다고 사료된다.

결정의 내부에 존재하는 2차상의 배열인 면결함(planar defects)의 경우도, ledge나 kink에 결합된 원자가 국부적인 에너지 변화와 불안정한 에너지 상태로 인하여 결합 방향과 결합 길이에 변화로 인하여 생성된다고 사료된다. 준안정 상태에서 형성된 면은 matrix 결정의 구조와는 다른 구조로 배열할 수 있지만, 성장 중인 결정의 배열과 조화를 이루면서 결정과 같이 성장한다. 그러나 에너지 준위는 모결정의 구조에 비하여 낮기 때문에 일정한 크기가 되면, 다시 모결정의 구조로 다시 환원되는 배열을 보이게 된다. 이것은 준안정 상태의 배열이 주변 원자들과 결합이 이루어짐에 따라서 면결함이 생성된 구조 영역의 에너지가 감소하였기 때문으로 해석할 수 있으며, Fig. 6에 보인 것과 같은 면결함이 생성될 수 있다.

따라서, 미사면에서의 결정성장을 유도하고 유지하기 위

해서는 미사면의 결정 성장 계면을 형성하여 주어 불순물의 침입을 방지하면서, 결정의 성장 속도를 일정 속도로 유지하여, 원자가 표면상에서 움직여서 자리에 들어가기 전에 재증발이 일어나지 않는 조건을 설정하도록 하여야 한다고 사료된다.

4. 결 론

SiC의 결정 성장에 있어서의 성장 거동을 고찰함으로써 결함의 생성에 대한 계면에서의 양상과 형성의 원인을 미사면 성장에 의한 step의 성장과 계면에서의 원자들의 거동에 대한 이론적인 해석을 하고자 하였다. 미사면에서의 성장이 일어날 수 있는 성장 조건에서는 micropipe 또는 planar defect와 같은 결함의 형성이 일어나지 않았고, 이와 같은 결함들은 non-singular plane에 형성되는 ledge 또는 kink에 침입하는 불순물의 영향으로 인하여, 성장하고 있는 step의 성장이 더 이상 일어나지 않아 계속 하나의 연결된 vacancy를 형성하여 micropipe는 소멸되지 않고, 성장 결정의 표면까지 이어지게 되며, 면결함(planar defects)의 존재는 극부적인 에너지의 변화에 의하여 형성된 준안정 결정배열상이 일정 크기로 배열함에 따라서 형성된

것임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] R.F. Davis, Proc. of Silicon Carbide and Related Materials (1993) 1.
- [2] H. Marsh, Introduction to Carbon Science (Butterworths, 1989).
- [3] P.K. Ackerman, Official Pub. of AFCEA (1992).
- [4] R.J. Trew, J.B. Yan and P.M. Mock, Proc. of the IEEE 79 (1991) 598.
- [5] Yu. M. Tairov and V.F. Tsvetkov, J. Cryst., Growth 52 (1981) 146.
- [6] S. Nishimo, H. Matsunaami and T. Tanaka, J. of Cryst., Growth 45 (1986) 144.
- [7] P. Raback1, R. Nieminen1, R. Yakimova, M. Tuominen and E. Janzen, Matls. Sci. Forum 264-268 (1998) 65.
- [8] C.H.L. Goodman, Crystal Growth, Theory and Techniques, 1 (Plenum Press, 1980).
- [9] D. Hull and D.J. Bacon, Introduction to Dislocations, 3rd ed. (Pergamon Press, 1984).
- [10] J.W. Mullin, Crystallization, 3rd ed. (Butterworth-Heinemann ltd. 1993).