

## Growth of ring-shaped SiC single crystal via physical vapor transport method

Woo-Yeon Kim, Tae-Wan Je, Jun-Hyuck Na, Su-Min Choi, Ha-Lin Lee, Hui-Yeon Jang, Mi-Seon Park, Yeon-Suk Jang, Eun-Jin Jung\*, Jin-Ki Kang\*\*, and Won-Jae Lee†

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

\*KXT, Jinju 52851, Korea

\*\*AXEL, Jinju 52818, Korea

(Received January 21, 2022)

(Revised February 3, 2022)

(Accepted February 7, 2022)

**Abstract** In this research, a ring-shaped silicon carbide (SiC) single crystal manufactured using the PVT (Physical Vapor Transport) method was proposed to be applied to a SiC focus ring in semiconductor etching equipment. A cylindrical graphite structure was placed inside the graphite crucible to grow a ring-shaped SiC single crystal by the PVT method. SiC single crystal ring without crack was successfully obtained in case of using SiC single crystal wafer as a seed. A plasma etching process was performed to compare plasma resistance between the CVD-SiC focus ring and the PVT-SiC focus ring. The etch rate of ring materials in PVT-single crystal SiC focus ring was definitely lower than that of CVD-SiC focus ring, indicating better plasma resistance of PVT-SiC focus ring.

**Key words** Silicon carbide, Single crystal growth, Focus ring, PVT

## PVT 방법에 의한 링 모양의 SiC 단결정 성장

김우연, 제태완, 나준혁, 최수민, 이하린, 장희연, 박미선, 장연숙, 정은진\*, 강진기\*\*, 이원재†

동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340

\*(주)KXT, 진주, 52851

\*\* (주)AXEL, 진주, 52818

(2022년 1월 21일 접수)

(2022년 2월 3일 심사완료)

(2022년 2월 7일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 PVT(Physical Vapor Transport) 방법을 이용하여 반도체 식각 공정용 소재로 사용되는 링 모양의 SiC(Silicon carbide) 단결정을 제조하였다. 흑연 도가니 내부에 원기둥 형태의 흑연 구조물을 배치하여 PVT법에 의한 링 모양의 SiC 단결정을 성장시켰다. 단결정 기판을 시드로 사용하여 성장한 경우 크랙이 없는 우수한 특성의 포커스링을 얻을 수 있었다. 단결정 포커스링과 CVD 포커스링의 에칭 특성을 살펴본 결과 단결정 포커스링의 에칭속도가 줄어들었고, 단결정 포커스링이 우수한 내플라즈마성을 보여준다고 할 수 있다.

### 1. 서론

반도체 공정에서 식각공정은 포토공정에서 반도체 기판 위에 형성시킨 포토레지스트 부분을 제외한 부분을 Etchant를 이용하여 제거해 반도체 회로 패턴을 제작하는 공정이다. 진공 챔버에 주입된 식각용 가스가 전기에너지를 공급받아 플라즈마 상태로 해리되어 포토레지스트가 덮혀져 있지 않은 부분을 선택적으로 제거하여 패

턴을 제작한다. 식각공정에서 사용되는 포커스링은 플라즈마 챔버 안에서 웨이퍼를 잡아주고 플라즈마를 집속시켜 고르게 분포되는 역할을 한다[1-4]. 반도체 식각공정의 경우  $CF_4$ , 불소, 염소와 같은 반응성 가스가 포함된 가스를 사용하므로 주변부품의 부식이 불가피하며 웨이퍼와 가장 근접한 포커스링은 침식 속도가 가장 빨라 교체 주기가 짧아 우수한 내플라즈마성이 요구된다. 현재 포커스링은 CVD(Chemical Vapor deposition) 방법으로 비교적 낮은 온도인 1000~1500°C에서 단결정 SiC로 제조된다[5-7].

본 연구는 PVT(Physical Vapor Transport) 방법을 이

†Corresponding author

E-mail: leewj@deu.ac.kr

용하여 링 모양의 SiC 단결정을 성장시킴으로써 기존의 CVD 방법에 비해 결정입계가 없어 비교적 내부식성이 우수한 단결정으로 성장시켜 포커스링의 수명을 증가시키기 위한 목적으로 진행하였다.

## 2. 실험 방법

링 모양의 SiC 단결정을 제작하기 위하여 흑연 도가니 내부에 원기둥 형태의 흑연 구조물을 배치하여 PVT 법으로 SiC 단결정 성장을 진행하였다. 사용된 도가니의 재질은 Dongyang Carbon사의 EX-55이며, 직경 99 mm, 높이 123.5 mm로 제작되었다. Figure 1은 본 실험에 사용된 도가니의 모식도를 나타내었다. Figure 1(a)는 기존의 PVT 방법에 사용되는 도가니이며, Fig. 1(b)는 이전

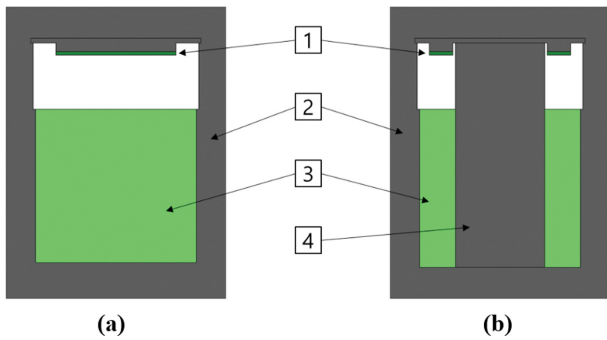


Fig. 1. Schematic diagram of graphite crucible; (a) Conventional SiC single crystal grown by PVT method, (b) Ring-shaped SiC single crystal grown by PVT method; 1-seed, 2-graphite crucible, 3-SiC powder, 4-cylinder graphite.

의 링 모양의 SiC 다결정 성장 도가니에 종자정을 부착하여 링 모양의 SiC 단결정을 성장하는 방법이다[8]. 실험을 진행함에 있어 Fig. 2과 같이 방법 1에서 성장된 링 모양의 SiC 단결정과 흑연 구조물이 서로 달라붙는 문제가 발생하여 방법 2에서 흑연 구조물의 길이 변화를 통해 흑연 구조물의 분리가 용이하도록 하였으며, 방법 3에서는 2인치 4H-SiC를 종자정으로 사용하여 성장된 결정의 품질이 향상되도록 하였다. SiC 단결정 성장을 위해 도가니의 하부에 SiC 분말을 채워 넣었고 상부에 성장면이 C-face가 되도록 SiC 종자정을 위치시켰다. 실험에 사용한 종자정을 Fig. 3에 나타내었으며, Fig. 3(a)는 방법 1에 사용한 종자정으로 4인치 SiC 웨이퍼를 single wire sawing으로 절단하여 링 모양으로 배치하였으며 Fig. 3(b)는 방법 2에 사용한 종자정으로 방법 1에서 성장한 웨이퍼를 종자정으로 사용하였고 방법 3은 Fig. 3(c)에 나타낸 2인치 4H-SiC 웨이퍼를 종자정으로 사용하였다. 도가니와 SiC 분말 내부의 불순물을 감소시키기 위해 1850°C에서 10시간 동안 소결 공정 후 Ar 분위기에서 2200°C 이상의 온도와 25 mbar 압력으로 60시간 동안 성장을 진행하였다. 성장된 링 모양의 SiC 단결정 잉곳은 single wire sawing 장비를 이용하여 웨이퍼 형태로 제작하였으며, 분석을 위해 양면 그라인딩 및 폴리싱을 진행하였다. UVF 분석과 흡수도 측정을 통해 결정상을 확인하였으며, Rockig Curve 분석으로 결정성을 확인하였다. CVD-SiC 포커스링과 본 실험에서 성장한 PVT-SiC 포커스링의 내플라즈마성을 비교하기 위해 ICP(Inductively Coupled Plasma) Dry Etcher로 식각을 진행하였다.

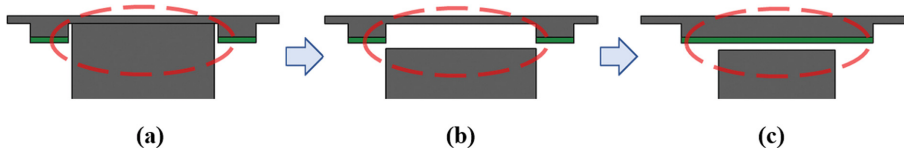


Fig. 2. Modified crucible structure; (a) method 1, (b) method 2, (c) method 3.

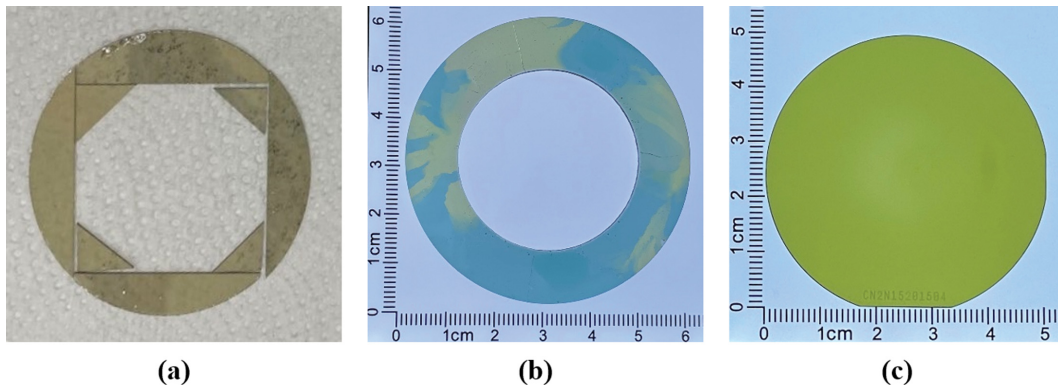


Fig. 3. Photograph of SiC seed for PVT method; (a) method 1, (b) method 2, (c) method 3.

### 3. 결과 및 고찰

PVT 방법으로 흑연 도가니 내부에 원기둥 형태의 흑연 구조물을 배치하여 링 모양의 SiC 단결정을 성장하였다. Figure 4는 성장한 잉곳을 나타내었으며, Fig. 4(a)는 방법 1로 성장한 잉곳이며 가운데 흑연 구조물을 따라 결정이 붙으면서 성장되어 링모양의 SiC 잉곳을 얻기 위해 추가적인 가공이 필요하였다. 성장한 잉곳과 흑연 구조물이 붙는 문제를 해결하기 위해 흑연 구조물의 길이를 줄여

흑연 구조물과 성장한 잉곳이 분리되도록 하였으며, 이로부터 Fig. 4(b), (c)와 같이 흑연 구조물과 성장한 잉곳의 분리를 이루었다. 성장한 잉곳을 웨이퍼로 가공한 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Figure 5(a)는 방법 1로 성장한 SiC 웨이퍼로 대부분 초록색에 노란색 영역이 혼입되어있고 다수의 크랙으로 인하여 분석을 위해 양면가공시 파손되었다. Figure 5(b)는 방법 2로 성장한 SiC 웨이퍼로 초록색과 노란색 영역이 관찰되고 하나의 크랙이 관찰되었다. Figure 5(c)는 방법 3으로 성장한 SiC 웨이퍼로 대부분

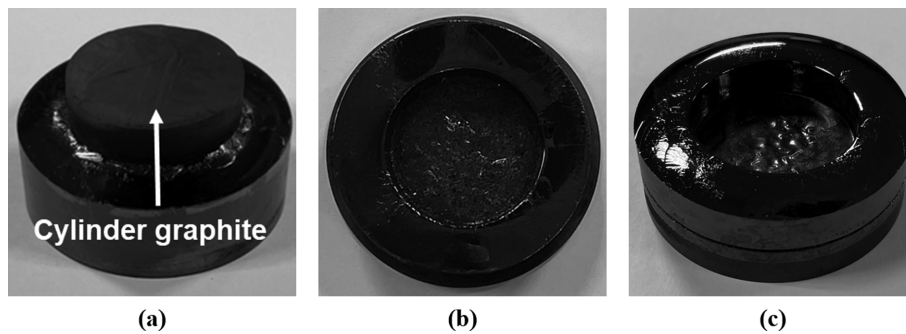


Fig. 4. Grown Ring-shaped SiC ingot; (a) method 1, (b) method 2, (c) method 3.

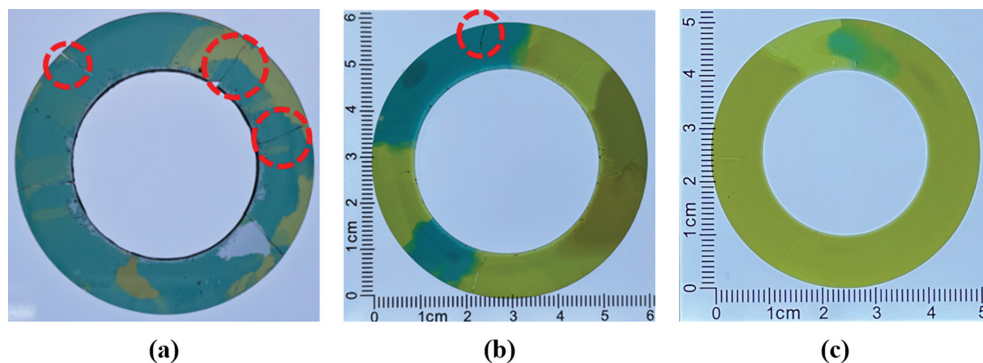


Fig. 5. Grown Ring-shaped SiC wafer; (a) method 1, (b) method 2, (c) method 3 (red dashed circles: crack).

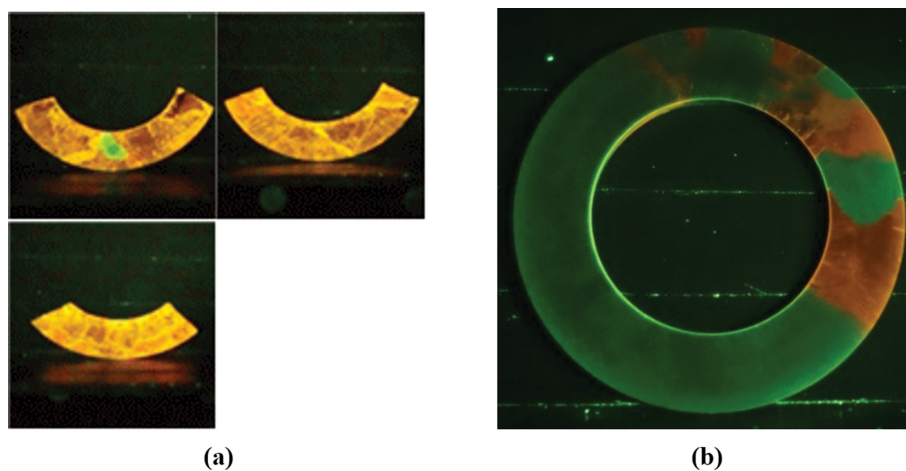


Fig. 6. UVF image of ring-shaped SiC wafer; (a) method 1, (b) method 3.

노란색 영역이 관찰되고 크랙은 관찰되지 않았다.

PVT 방법으로 성장시킨 링모양의 SiC 웨이퍼의 결정 상 분석을 위해 UVF 분석을 진행하였다. UVF 분석은 결정 내부의 Donor-Acceptor Pair(DAP)를 이용하는 방법으로 자외선을 웨이퍼의 표면에 입사시키면 SiC 단결정의 결정다형에 따라 밴드갭이 다르기 때문에 밴드갭 내부의 DAP 상호 작용으로 인해 가시광선 영역에서 각기 다른 형광을 나타내게 된다[9]. Figure 6에 UVF 분석 결과를 나타내었으며, 방법 1에서 성장된 SiC 웨이퍼는 대부분 노란색으로 형광 하였고 이는 6H-SiC를 의미

한다. 또한, 방법 3으로 성장한 SiC 웨이퍼는 4H-SiC를 나타내는 초록색으로 대부분 형광하였으며 6H-SiC 혼입이 관찰되었다. 추가적인 결정상 분석을 위해 UV/Vis/NIR 분광광도계를 이용한 흡수도 측정 또한 진행하였다. 밴드갭 보다 큰 에너지를 가지는 빛이 입사되면 가전자대에 존재하던 전자가 빛을 흡수하여 전도대로 천이하게 되어 밴드갭 이상의 영역에서는 큰 흡수도를 보이게 된다. Figure 7에 흡수도 측정 결과를 나타내었으며, Fig. 7(a)는 방법 1로 성장한 SiC 웨이퍼의 초록색 영역의 흡수도로 흡수에너지가 3.0 eV로 6H-SiC의 밴드갭과 일치

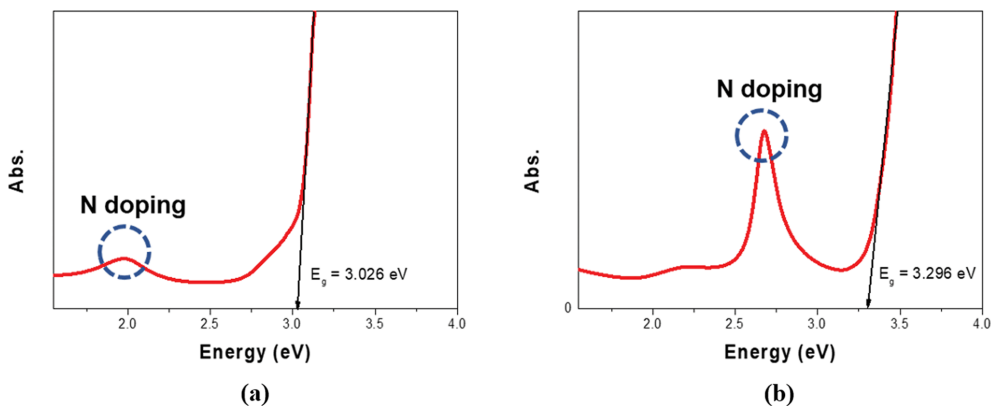


Fig. 7. Absorption of ring-shaped SiC wafer: (a) method 1, (b) method 3.

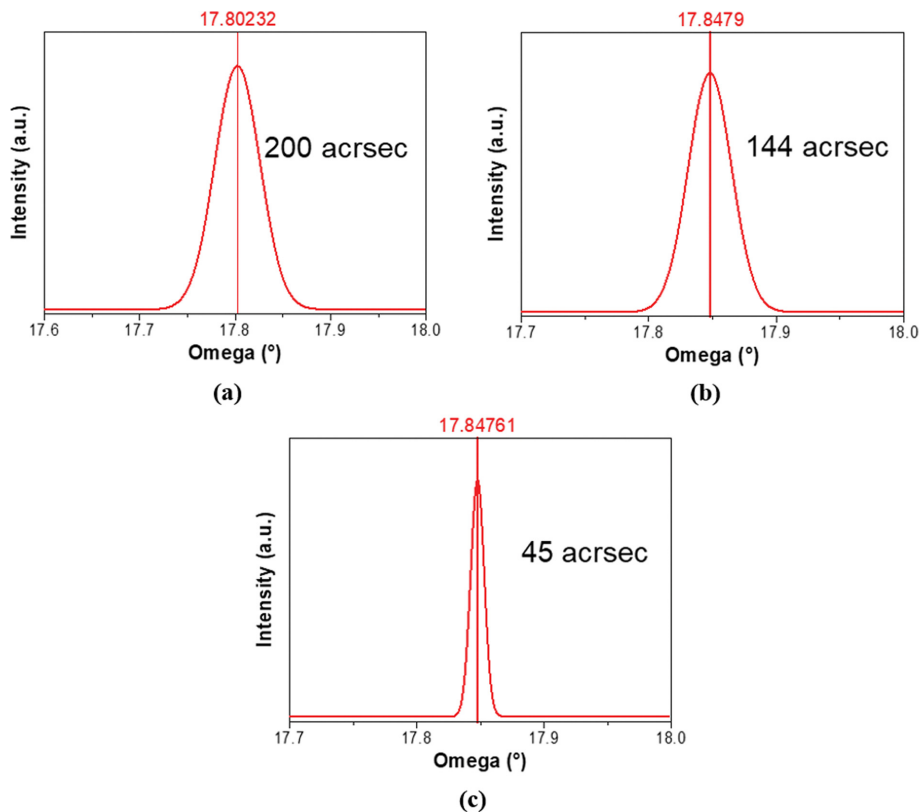


Fig. 8. Rocking curve (FWHM) of ring-shaped SiC wafer; (a) method 1, (b) method 2, (c) method 3.

Table 1  
Plasma resistance in CVD-SiC focus ring and PVT-SiC focus ring

| Sample     | Etch depth ( $\mu\text{m}$ ) | Etch rate (nm/min) | Etch rate ratio |
|------------|------------------------------|--------------------|-----------------|
| CVD-SiC #1 | 15.41                        | 256.85             | 1.00            |
| CVD-SiC #2 | 14.83                        | 247.16             | 0.96            |
| PVT-SiC #1 | 12.73                        | 212.24             | 0.82            |
| PVT-SiC #2 | 12.70                        | 211.66             | 0.82            |

하였고 Fig. 7(b)는 방법 3으로 성장한 SiC 웨이퍼의 노란색 영역으로 흡수에너지가 3.3 eV로 4H-SiC와 일치하였다[10]. 또한 질소의 흡수준위도 관찰되었고 각각 2.0 eV와 2.67 eV로 일반적인 6H-SiC와 4H-SiC의 질소의 흡수준위와 비슷한 것을 확인할 수 있었다[10].

PVT 방법으로 성장시킨 링 모양의 SiC 웨이퍼의 결정성을 확인하기 위해 Rocking Curve 분석을 진행하였으며, 측정된 반치폭(FWHM) 값을 Fig. 8에 나타내었다. Figure 8(a)는 방법 1로 성장된 SiC 웨이퍼의 (006) 회절면의 Rocking Curve 측정값으로 반치폭(FWHM) 값은 각각 200 arcsec로 측정되었으며, 방법 1에서는 조각난 종자정을 사용하여 결정성이 좋지 않은 것으로 판단된다. Figure 8(b)는 방법 2로 성장된 SiC 웨이퍼의 (004) 회절면의 Rocking Curve 측정값으로 반치폭(FWHM) 값은 144 arcsec로 측정되었으며, 방법 1에서 성장한 웨이퍼를 종자정으로 사용하여 결정성이 좋지 않은 것으로 판단된다. Figure 8(c)은 방법 3으로 성장한 SiC 웨이퍼의 (004) 회절면의 Rocking Curve 측정값으로 반치폭(FWHM) 값이 45 arcsec로 측정되었으며, 2인치 4H-SiC 웨이퍼를 종자정으로 사용하여 방법 1, 2에서 보다 결정성이 향상된 것으로 판단된다. 결과적으로 방법 1, 2로 성장한 SiC 웨이퍼 보다 방법 3으로 성장한 SiC 웨이퍼의 결정성이 가장 우수하였다. CVD-SiC 포커스링과 PVT-SiC 포커스링의 내플라즈마성을 비교하기 위해 ICP(Inductively Coupled Plasma) Dry Etcher로 식각을 진행하였다. 식각공정 조건은  $\text{CF}_4 : \text{Ar} : \text{O}_2 = 30 : 10 : 5$  (sccm)의 가스 분위기에서 10 mTorr 압력으로 Top power는 600 W Bias power는 150 W의 전력으로 설정하여 식각을 진행하였다. Table 1은 식각을 진행한 결과로 CVD-SiC는 식각 깊이가 15.41  $\mu\text{m}$ , 14.83  $\mu\text{m}$ 로 식각율은 256.85 nm/min, 247.16 nm/min으로 측정되었으며 PVT-SiC는 식각 깊이가 12.73  $\mu\text{m}$ , 12.70  $\mu\text{m}$ 로 식각율은 212.24 nm/min, 211.66 nm/min으로 측정되어 PVT-SiC의 내플라즈마성이 21.3 % 더 우수하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PVT 방법으로 흑연 도가니 내부에 원

기둥 형태의 흑연 구조물을 배치하여 링 모양의 SiC 단결정을 제작하였다. 흑연 구조물의 길이 변화를 통해 성장한 SiC 잉곳과 흑연 구조물이 붙는 문제를 해결하였으며 2인치 4H-SiC 웨이퍼를 종자정으로 사용하여 성장한 결정의 품질을 향상시켰다. Rocking Curve로 결정성 분석결과 방법 1과 방법 2에서는 반치폭(FWHM) 값이 각각 200 arcsec, 144 arcsec로 측정되었고 방법 3에서는 반치폭(FWHM) 값이 45 arcsec로 측정되어 2인치 4H-SiC를 종자정으로 사용한 경우 결정성이 가장 우수하였다. 내플라즈마성 분석에서는 CVD-SiC보다 PVT-SiC의 내플라즈마성이 21 % 이상 더 우수하였다. 본 연구를 통해 PVT 방법이 단결정 SiC 포커스링 제조의 방법이 될 수 있음을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 연구는 2021년 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터의 지원(No. 2019R1A6C1010045)과 2021년 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구입니다(P0012451, 2021년 산업혁신인재성장지원사업).

#### References

- [1] T. Panagopoulos, D. Kim, V. Midha and D.J. Economou, "Three-dimensional simulation of an inductively coupled plasma reactor", *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2687.
- [2] T. Matsumoto, J. Kataoka, R. Saito and T. Homma, "Recycling SiC focus ring for reactive ion etching equipment by insertless diffusion bonding using hot isotatic pressing", *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 9 (2020) 124006.
- [3] T. Goto, M. Miyahara, M. Sasaki and S. Sugawa, "Corrosion resistance of sintered SiC against fluorinated plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A* 36 (2018) 0614014.
- [4] E. Hammond, J.O. Clevenger and M.J. Buie, "Plasma and flow modeling of photomask etch chambers", *Proc. SPIE* 5256, 23rd Annual BACUS Symposium on Photomask Technology (2003).
- [5] J.S. Goela, M. A. Pickering and L. E. Burns, "Chemical vapor deposited SiC for high heat flux applications", *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 2855 (1996) 2.
- [6] J.I. Kim, "Application of CVD SiC materials", *The Korean Ceramic Society* 19 (2016) 14.
- [7] Y.M. Lu and I.C. Leu, "Microstructural study of residual stress in chemically vapor deposited  $\beta$ -SiC", *Surf. Coat. Tech.* 124 (2000) 262.
- [8] 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 polycrystal via physical vapor transport method", *J. Korea Cryst. Growth Cryst. Technol.* 30

(2020) 163.

[ 9 ] J.Y. Yoon, S.M. Jeong, M.H. Lee, H.M. Lim and H.S. Choi, "Ultraviolet fluorescence test for analyzing poly-type of SiC crystal", The Korean Reliability Society

(2015) 145.

[10] P.J. Wellmann and R. Weingartner, "Determination of doping levels and their distribution in SiC by optical techniques", Mater. Sci. Eng. B 102 (2003) 262.