

종자정 부착 시 생성되는 마이크로 기공이 PVT법에 의하여 성장시킨 6H-SiC 결정질에 미치는 영향

The Micro Bubble Effect in the Seed Adhesion on the Crystal Quality of 6H-SiC grown by a Physical Vapor Transport (PVT) Process

김정곤¹, 김정규², 손창현³, 최정우³, 황현희³, 이원재^{3,a}, 김일수³, 신병철³
(Jung-Gon Kim¹, Jung-Gyu Kim², Chang-Hyun Son³, Jung-Woo Choi³, Hyun-Hee Hwang³, Won-Jae Lee^{3,a},
Il-Soo Kim³, and Byoung-Chul Shin³)

Abstract

With different seed adhesion methods, we obtained two different aspects with or without micro-bubble in the interface between a seed and a dense graphite seed holder. To improve the quality of SiC wafer, we introduced a sucrose caramelizing step at the seed adhesion using the sucrose. The n-type 2 inch single crystal exhibiting the polytype of 6H-SiC were successfully fabricated and carrier concentration levels of about $10^{16}/\text{cm}^3$ was determined from Hall measurements. As compared to the characteristics of SiC crystal grown with micro-bubble in the interface between the seed and the dense graphite seed holder, the SiC crystal grown without micro-bubble definitely exhibited lower resistivity, lower micropipe density and higher mobility relatively.

Key Words : SiC, Sublimation, PVT, Micro-bubble, Seed adhesion, Sucrose

1. 서론

최근 2인치와 3인치 SiC 웨이퍼의 상용화가 가능한 상태이지만, SiC 기판을 이용한 상업적 소자는 SiC 웨이퍼의 높은 수율을 위한 유효크기의 제한성과 SiC 웨이퍼의 결정질로 인한 큰 한계에 다르다. SiC 소자의 효율적인 응용을 위해 대구경의 결정 내에서 결정 결함의 감소가 요구되고 있으며[1], 많은 SiC 연구소 및 그룹들이 SiC 벌크 성장이나 새로운 재료의 접목을 통해 고품질의 SiC 결정질을 개선하는데 초점을 맞추고 있다 [2,3]. SiC 결정의 초기 성장단계에서 SiC 종자정 표면 및 SiC 종자정 접합 시 SiC종자정과 고밀도

흑연 종자정 홀더 계면으로부터 많은 결함들이 생성될 수 있기 때문에, 최종적으로 SiC 결정질의 품질 저하가 수반된다.

이에 결정질을 결정하는 가장 중요한 공정 중의 하나로 SiC 종자정 접착이 기본적으로 고려될 수 있다. 결정 성장 시 전위의 생성은 성장 도가니 내의 불균일한 온도장(Temperature field)으로 기인한 열탄성 응력에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로, SiC 결정 내부의 열탄성 응력의 상승은 도가니 내부의 온도 구배, 결정의 모양, 고밀도 흑연 종자정 홀더와 SiC 종자정 접착방법 및 접착 계면의 양상, 도가니 벽 내부로의 SiC 결정 증착과 도가니 내부구조 및 내부 구조물의 위치 등에 영향을 받는다[4]. 특히 SiC 종자정과 고밀도 흑연 종자정 홀더 사이의 기공 존재로 인한 SiC 종자정 부착으로부터 기인하는 온도장의 불균일함은 도가니 내의 온도구배에서 큰 차이를 유발할 가능성이 있다. 또한 SiC 종자정의 내부 열손실에 의한 온도 구배의 변화도 발생 할 수 있다. 또한,

1. 동의대학교 신소재·나노공학과
(부산시 부산진구 가야3동)
2. 동의대학교 전자세라믹스센터
3. 동의대학교 나노공학과
a. Corresponding Author : leewj@deu.ac.kr
접수일자 : 2007. 10. 10
심사완료 : 2008. 2. 19

SiC 종자정의 back surface deposition은 열적으로 증착되는 기공들을 발생시키기도 한다. 이 기공들은 SiC 벌크 단결정 내부로 관통할 수 있으며, 마이크로파이프(micropipe) 생성의 원인이 될 수 있다[5].

이 논문에서, 우리는 수크로오스(sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$)를 이용한 두 가지의 서로 다른 SiC 종자정 접착 방법을 비교하여, SiC 종자정과 고밀도(1.92 g/cm^3)의 흑연 종자정 홀더 계면의 기공을 제어할 수 있는 개선된 SiC 종자정 접착을 고찰하였다.

2. 실험

SiC 종자정 접착법의 결과를 얻기 위해, SiC 종자정과 고밀도(1.92 g/cm^3)의 흑연 종자정 홀더의 접착용 접착제인 수크로오스를 $140^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 온도 범위(DTA-TGA 곡선 측정결과)의 대기 분위기에서 가열하였다. 그리고 SiC 종자정과 고밀도 흑연 종자정 홀더 계면의 마이크로 기공을 없애기 위해 SiC 종자정 접착 전 수크로오스에 카라멜화 공정을 적용시켰다. 그림 1은 SiC 종자정 접착 공정의 모식도로, 카라멜화 공정을 적용하지 않은 종자정 접착법(a)과, 카라멜화 공정을 적용한 종자정 접착법(b)으로 각각 나뉘었다.

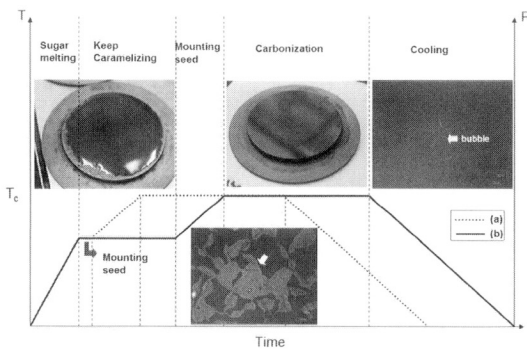


그림 1. SiC 접착 공정 모식도.
Fig. 1. Schematic diagram of the procedure for SiC adhesion process.

본 실험에서는 두 가지 서로 다른 SiC 종자정 접착 공정이 적용되었다. 카라멜화 공정을 적용하지 않은 종자정 접착법은 Hot plate를 이용하여 200°C 의 온도에서 고밀도 흑연 종자정 홀더 표면에 수크로오스를 용융시켰으며, 용융된 수크로오스 위에 SiC 종자정이 올려졌다. 용융된 수크로오스와

종자정 계면을 탄화시키기 위해 약간의 하중을 가한 후, SiC 종자정 접착기를 사용하여 보다 큰 하중을 SiC 종자정과 고밀도 흑연 종자정 홀더에 가하면서 300°C 이상의 온도로 수크로오스를 탄화시켰다. SiC 종자정 접착 공정 결과 SiC 종자정과 고밀도 흑연 종자정 홀더의 계면에 단단한 결합이 형성된 것을 확인 할 수 있었으며, 두 계면에 존재하는 수크로오스의 완전탄화와 out-gassing을 위해 PVT시스템을 이용하여 7.5×10^{-6} Torr 이하의 압력과 약 1000°C 의 온도를 적용하여 탄화시켰다 [5]. 이와 더불어, 카라멜화 공정을 적용한 종자정 접착법에서 용융된 수크로오스 내부의 잔여 기공을 제거하기 위해 200°C 의 온도를 가하는 단계에서 약 2시간 정도 유지시켰다. 이 단계에서 용융된 수크로오스 내부의 다수의 잔여 기공들이 감소할 것이라 가정하였다. 수크로오스에 포함된 휘발성의 유기 단분자 화합물(H_2O 및 CH_3OH)등이 이 온도 영역에서 먼저 휘발하면서 기공을 발생 시키므로 용융된 수크로오스를 일정시간 유지한다면 내부에 잔존하는 기공의 탈포 효과를 거둘 수 있다. 이 단계에서 유지시간을 길게 줌으로써 수크로오스 내부의 기공을 최대한 제거하였다. 하지만 과도한 유지시간은 수크로오스의 탄화 및 산화(CO , CO_2)를 유발하여 접착력을 약화시키는 요인으로 작용할 수 있다. 일반적으로, 수크로오스는 다수의 단분자 폴리머를 포함하는 사슬형구조의 폴리머이다. 용융된 수크로오스를 일정 온도에서 장시간 유지하게 되면 휘발성 유기 화합물(H_2O 및 CH_3OH)등이 먼저 방출되게 되는데, 만약 카라멜화 공정의 유지시간이 지연된다면 SiC 종자정과 고밀도 흑연 종자정 홀더사이의 수크로오스의 접착력이 상실될 가능성이 크다.

카라멜화 공정을 적용하지 않은 접착법과 적용한 종자정 접착법을 이용한 두 개의 종자정으로 PVT법에 의해 6H-SiC 단결정이 성장되었다. 흑연도가니에 SiC 종자정과 SiC 소스 분말(5N)을 각각 도가니 상·하부에 장입 하여 뚜껑으로 봉한 후 도가니의 단열을 위한 흑연 단열재로 둘러싸인 water-cooled 고주파 유도 가열로 내부에 장착하였다. SiC 결정성장을 위해 $2300^\circ\text{C} \sim 2500^\circ\text{C}$ 의 성장 온도에서, 50mbar의 성장압력으로 알곤가스(6N)를 이용한 불활성 분위기에서 약70시간의 공정을 진행하였다. 성장 동안 SiC 결정을 가로 지르는 축 방향의 온도 구배는 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{cm}$ 로 측정 되었다. 선행 실험을 통해 질소도핑에 의해 N-타입의 SiC 단결정을 제조할 수 있는 종래의 SiC 소스분말을 사용하여 SiC 결정을 성장 시켰다.

실험을 위한 시간의 절약과 결과예측을 위해 "Virtual Reactor"를 이용한 SiC 결정성장 시뮬레이션 소프트웨어가 사용되었다[6-8]. PVT법으로 성장된 6H-SiC 단결정 잉곳은 웨이퍼 형태의 가공을 위해 기저면(결정의 C축)을 따라 절삭하였으며, 광학 현미경을 통한 웨이퍼 표면을 조사하기 위해 다양한 입자크기의 다이아몬드 슬러리를 이용한 폴리싱 공정이 실시되었다. 또한 웨이퍼 표면의 결함 관찰을 위해 KOH용융염을 이용하여 480℃에서 5분간 화학적 에칭을 실시한 후, 광학현미경의 Nomarski 모드로 관찰하였다.

결정 내부에 생성된 전위 등의 응력분포를 조사하기 위해 편광필름을 이용한 편광이미지가 촬영되었으며, 전기적 특성을 측정하기 위해 van der Pauw geometry를 이용한 Hall 효과 측정이 실시되었다.

3. 결과 및 고찰

PVT 성장 동안 성장면의 모양은 서로 다른 SiC 결정 크기와 결정질을 산출하기 때문에, 이는 최종적으로 성장되는 SiC 결정의 면을 조절하는데 중요한 고려사항 중 하나이다. 이에 본 연구에서 최상의 결과를 도출하기 위해 Automatic geometry modification을 기반으로 하는 특화된 소프트웨어인 "Virtual Reactor"를 사용하여 공정 조건을 찾았다.

그림 2는 결정 성장 시뮬레이션 프로그램인 "Virtual Reactor"로 산출된 성장 시스템 내부의 온도 분포 및 최종 결정 형상을 나타내고 있다.

SiC 단결정 성장 후 카라멜화 공정을 적용하지 않은 종자정 접착법으로 얻어진 결정과 카라멜화 공정을 적용한 종자정 접착법으로 얻어진 결정을 이용하여 2인치 SiC 웨이퍼로 제작하여, wafering 공정이 완료된 SiC 웨이퍼의 Cross-polarizing 이미지를 촬영하였으며, Hall 측정으로 전기적 특성이 분석되었다. KOH용융염을 이용하여 화학적 에칭을 실시한 후 웨이퍼 표면의 광학이미지를 촬영하였다. Hall 분석 후 얻어진 다양한 웨이퍼의 특성들을 표 1에 나타내었다.

Hall 측정결과, 카라멜화 공정을 적용한 결정이 카라멜화 공정을 적용하지 않은 결정보다 상대적으로 낮은 $-1.15 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 의 캐리어 농도를 나타내었다. 또한 $0.183 \Omega \cdot \text{Cm}$ 의 낮은 저항값과, $293.9 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 전자 이동도 값을 나타내었다. 이는 카라멜화 공정을 적용하지 않은 종자정 접착법을 이용하여 성장시킨 SiC 결정 내부에 존재하

는 전위 밀도(dislocation density) 및 마이크로파이프 밀도(MPD, micropipe density)가 상대적으로 높기 때문이라고 사료된다[9,10].

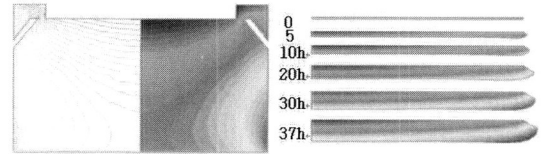


그림 2. "Virtual Reactor"를 이용한 성장시스템 내부 온도 분포 및 최종 결정 형상.

Fig. 2. The temperature distribution in the growth system and final crystal shape resulted from the simulation using "Virtual Reactor".

표 1. 카라멜화 공정을 적용하지 않은 종자정 (a) 공정을 적용한 종자정(b)로 얻어진 SiC 잉곳의 특성분석표.

Table 1. Various characteristics of SiC single crystal grown (a) without caramelizing step (b) with caramelizing step.

	MPD (ea/Cm ²)	N (10 ¹⁶ /Cm ³)	Mobility (Cm ² /Vs)	Resistivity (Ω · Cm)
a	800	-8.0585	243.2	0.31842
b	42	-1.1560	293.9	0.18374

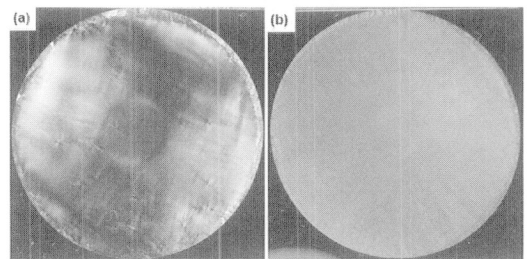


그림 3. Cross-polarizing 이미지. (a)카라멜화 공정 적용하지 않고 성장시킨 2인치 SiC 웨이퍼 (b)카라멜화 공정 적용하여 성장시킨 2인치 SiC 웨이퍼.

Fig. 3. Cross-polarizing photographs of 2"-SiC single crystal wafers grown by PVT method. (a) without caramelizing step (b) with caramelizing step.

PVT법으로 성장시킨 두 잉곳을 wafering 공정을 통해 양면 (Si-face, C-face) polishing하여 경면으로 만든 후 편광필름을 이용하여 Cross-polarizing 이미지를 촬영하였다.

카라멜화 공정을 적용하지 않은 웨이퍼(a)의 편광이미지는 그림 3(b) 보다 응력영역이 넓고 다수의 전위들이 집중되어 있는 것을 알 수 있다.

그림 4는 SiC 웨이퍼 표면을 에칭 한 후 광학현미경의 Nomarski 모드를 이용하여 관찰한 이미지를 나타낸다. 성장된 SiC 결정의 결함 관찰을 위해 480°C의 KOH용융염에서 5분간 유지시켰다. 에칭된 SiC 웨이퍼 표면에 다수의 shell-like & round형상의 etch-pit들이 관찰 되는데, 이는 SiC(0001) 표면과 연관된 기저면 전위 (BPD, basal plane dislocation)로 추측되며, 칼날 전위는 C축에 평행한 특성을 나타내었다.

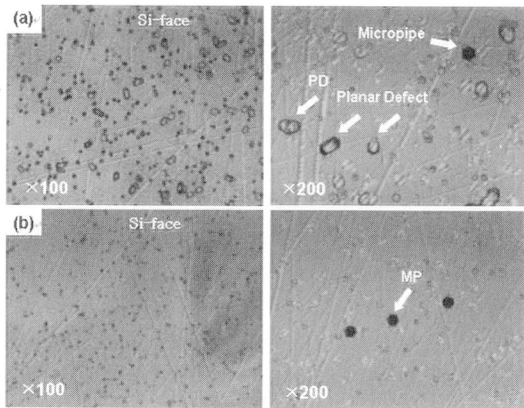


그림 4. 용융 KOH를 이용한 화학적 에칭 후의 광학현미경의 Nomarski 모드를 이용한 결함관찰. 카라멜화 공정을 적용하지 않은 웨이퍼 표면(a)와 공정을 적용한 웨이퍼 표면(b)의 형상.

Fig. 4. Surface morphologies of SiC wafers grown with different process conditions, observed by optical microscope in Nomarski mode. (a) without caramelizing step (b) with caramelizing step. A chemical etch in molten KOH was used for defect observation.

상기의 실험결과 우리는 SiC종자정과 고밀도 흑연 종자정 홀더를 이용한 종자정 접착 시 카라멜

화 공정을 적용하지 않은 접착법을 이용하여 결정을 성장 시킨 경우 이 두 계면에 생성된 기공이 결합으로 진전되어 다수의 면상결함, 마이크로파이프 및 전위 등이 형성된다는 사실을 알 수 있었다. 또한 Hall 측정결과, 이러한 결함들은 결정 내부에서 전자와 홀의 이동을 방해하는 장애물로 작용함으로써 결정 내부의 전자와 홀의 이동도를 낮게 만드는 것으로 사료된다.

이런 현상을 방지하고자 우리는 SiC 종자정과 고밀도 흑연 종자정 홀더의 부착 전 용융된 수크로오스 내부에 잔존 하는 마이크로 기공들을 제거하기 위해 수크로오스의 카라멜화 공정을 적용시켰다.

결론적으로 용융된 수크로오스의 카라멜화 공정 시 적정 가열온도와 유지시간은 이 계면 사이의 기공 제거와 접착력에 상당한 상호관계가 있음을 알 수 있었다. 수크로오스를 이용한 종자정 접착 후의 계면의 잔존 기공으로 인한 back surface deposition을 억제하고 SiC 잉곳의 초기 결합 발생을 제어하기 위한 종자정 접착방법으로, 종자정의 C면(000-1)에 spin coater를 이용한 얇은 glue 코팅층을 형성한 후 탄화하여 C면에 탄화된 barrier를 생성시켜 접착하는 방법, 기계적인 결합을 이용한 SiC 종자정 접착방법 등이 현재 고려되고 있으며, 앞으로 SiC 종자정과 고밀도 흑연 종자정 홀더 계면에서 buffer층으로 사용될 수 있는 새로운 glue재료 및 소재의 선택도 고려되어야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 서로 다른 두 가지 SiC 종자정 접착법으로 SiC 종자정과 고밀도 흑연 종자정 홀더의 접착 시 접착계면에 생성되는 마이크로 기공들이 최종적인 SiC 결정질에 미치는 영향을 연구하였다.

카라멜화 공정이 적용된 SiC 종자정 접착법과 그렇지 않은 SiC 종자정 접착법으로 얻어진 SiC 종자정으로 PVT법을 이용하여 도핑농도 $\sim 10^{16}/\text{cm}^3$ 갖는 N-type 2인치 SiC단결정을 성공적으로 제조하였다.

편광이미지 촬영결과 수크로오스에 카라멜화 공정을 적용하지 않은 SiC 종자정으로 성장 시킨 SiC결정이 카라멜화 공정을 적용한 SiC 종자정으로 성장 시킨 SiC 결정보다 내부의 응력분포 영역이 넓고 다수의 전위들이 결정전반에 분포된 것을 알 수 있었다. 또한 전기적 특성 평가에서는, 수크

로오스에 카라멜화 공정을 적용하여 성장시킨 SiC 결정이 상대적으로 낮은 $0.183\Omega\cdot\text{cm}$ 의 저항값과 $42\text{ea}/\text{Cm}^2$ 의 마이크로파이프 밀도(MPD) 및 $293.9\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 전자 이동도를 나타내었다.

따라서, 수크로오스에 카라멜화 공정을 적용하면 내부에 잔존하는 휘발성 유기 단분자 화합물 (H_2O 및 CH_3OH)등이 종자정 접착 전에 방출되어 기공 발생이 억제되므로 결과적으로 SiC 결정 내부의 결함 발생 및 응력을 줄여 결정질에 긍정적인 효과를 줄 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2007학년도 동의대학교 교내 연구비에 의하여 수행되었습니다(2007AA231).

참고 문헌

- [1] J. C. Zolper and M. Skowronski, "Advances in silicon carbide electronics", MRS Bulletin, Vol. 30, p. 273, 2005.
- [2] Z. Herro, M. Bickermann, B. M. Epelbaum, P. Masri, and A. Winnacker, "Effective increase of single-crystalline yield during PVT growth of SiC by tailoring of radial temperature gradient", Mater. Sci. Forum, Vol. 433-436, p. 67, 2003.
- [3] Y. Kitou, W. Bahng, T. Kato, S. Nishizawa, and K. Arai, "Flux-controlled sublimation growth by an inner guide-tube", Mater. Sci. Forum, Vol. 389-393, p. 83, 2002.
- [4] I. A. Zhmakin, A. V. Kulik, S. Yu. Karpov, S. E. Demina, M. S. Ramm, and Yu. N. Makarov, "Evolution of thermoelastic strain and dislocation density during sublimation growth of silicon carbide", Diamond and Related Materials, Vol. 9, p. 446, 2000.
- [5] E. K. Sanchez, T. Kuhr, D. Heydemann, W. Snyder, S. Rohrer, and M. Skowronski, "Formation of thermal decomposition cavities in physical vapor transport of silicon carbide", J. Electronic Materials, Vol. 29, p. 347, 2000.
- [6] M. V. Bogdanov, A. O. Galyukov, S. Yu. Karpov, A. V. Kulik, S. K. Kochuguev, D. Kh. Ofengeim, A. V. Tsiryulnikov, M. S. Ramm, A. I. Zhmakin, and Yu. N. Makarov, "Virtual reactor as a new tool for modeling and optimization of SiC bulk crystal growth", J. Cryst. Growth, Vol. 225, p. 307, 2001.
- [7] J. G. Kim, K. R. Ku, D. J. Kim, S. P. Kim, W. J. Lee, B. C. Shin, G. H. Lee, and I. S. Kim, "SiC crystal growth by sublimation method with modification of crucible and insulation felt design", Mater. Sci. Forum, Vols. 483-485, p. 47, 2005.
- [8] K. R. Ku, J. G. Kim, J. D. Seo, J. Y. Lee, M. O. Kyun, W. J. Lee, G. H. Lee, I. S. Kim, and By P. C. Shin, "High quality SiC crystal grown physical vapor transport method with new crucible design", Mater. Sci. Forum, Vol. 527-529, p. 83, 2006.
- [9] X. Ma, "A method to determine superscrew dislocation structure in silicon carbide", Mater Sci and Eng B, Vol. 129, p. 216, 2006.
- [10] E. Janzen, I. G. Ivanov, N. T. Son, B. Magnusson, Z. Zolnai, A. Henry, J. P. Bergman, L. Storasta, and F. Carlsson, "Defects in SiC", Physica B, Vols. 340 - 342, p. 15, 2003.