

승화법에 의한 6H-SiC 단결정 성장

신 동 욱, 김 형 준

서울대학교 무기재료공학과

Growth of 6H-SiC Single Crystals by Sublimation Method

Dong Wook Shin and Hyeong Joon Kim

Department of Inorganic Materials Engineering

College of Engineering

Seoul National University

Seoul 151-742, Korea

(Received 15 January 1990, accepted 2 February 1990)

요 약

Abstract

단결정 6H-SiC는 에너지갭이 3.0eV인 반도체로서 청색발광소자 및 고온반도체소자로 응용이 기대되는 재료이다. 본 연구에서는 청색발광소자 제작을 위해 6H-SiC 단결정을 승화법으로 성장시켰다. 승화법으로 성장시 성장도가니내의 온도구배를 44°C/cm, 성장온도는 1800-1990°C, 압력은 50-1000 mTorr이었다. 사용한 종자정은 에치슨법으로 성장시킨 SiC 단결정을 사용하였다. 성장된 6H-SiC 결정은 종자정위에 epitaxial growth를 하였음을 편광현미경과 Back reflection X-ray Laue 법으로 확인하였다. 성장조건을 변화시켰을 때 생성되는 결정상의 변화를 XRD로 조사하였다. 성장온도가 1840°C 이상일 경우에는 α -SiC이 성장되었으며, 그 이하에서는 3C-SiC가 성장되었다. 또한 3C-SiC는 저온 저과포화도 성장조건에서 성장되는 상임을 확인하였다. van der Pauw 측정법에 의한 전기적 특성을 조사하였는데, 전도형은 p형이고 hole 농도와 이동도는 $7.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 와 $19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 였다.

6H-SiC is a promising material ($E_g = 3.0\text{eV}$) for blue light-emitting diode and high-temperature semiconducting device. In the experiment, single crystals of α -SiC have been grown by the sublimation method to fabricate blue light-emitting diode. During the growth of α -SiC single crystals, a temperature gradient, growth temperature and pressure ranges were kept 44 °C/cm, 1800-1990 °C and 50-1000 mTorr, respectively. Single crystals obtained in Acheson furnace were used as seed crystals. Polarizing microscopy and back-reflection X-ray Laue diffraction showed that the α -SiC crystal was epitaxially grown on the seed crystal. It was found by XRD analysis that when other growth conditions were the same, α -SiC was grown at the temperature above 1840 °C and 3C-SiC was grown at lower temperature or under low supersaturation of vapor. The carrier type, concentration and mobility were measured to be hole(p-type),

$7.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and $19 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$, respectively, by van der Pauw method.

서 론

탄화규소(SiC)는 높은 경도 우수한 열적, 화학적 안정성, 내산화성 그리고 고온강도 때문에 연마제나 고온 구조재료로서 주로 응용되어 왔으나, SiC가 가지고 있는 반도체성 때문에 반도체 소자 재료로서 새로이 각광 받고 있다. SiC가 가지는 반도체적 특성은 일찍부터 알려져 1960년대에 연구가 활발히 진행되었으나 순수한 단결정을 얻기 힘들기 때문에, 최근까지는 결정내에 불순물을 포함해도 큰 영향을 받지 않는 thyristor의 재료로 사용되어 질 뿐 반도체 소자재료로서의 응용이 한정되어 왔다. 그러나 최근에 SiC 단결정 성장에 성공한 사례가 보고되면서 반도체 재료로서 SiC에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

SiC의 polytype들은 구조가 각기 다르기 때문에 반도체 특성이 서로 다를 뿐 아니라 반도체 소자재료로의 응용도 다르다. 3C-SiC는 에너지갭이 2.2 eV인 광역에너지갭 반도체 재료로, 열전도도($\sigma_T = 3.9 \text{ W/cm}^\circ\text{C}$), 파괴전압($E_b = 2.5 \times 10^6 \text{ V/cm}$), 포화이동속도($v_{sat} = 2 \times 10^7 \text{ m/sec}$) 등의 성질이 우수하여 고집적, 고효율, 고주파, 고온용 반도체 소자 재료로의 응용이 활발히 모색되고 있다. 6H-SiC는 3C-SiC보다 더 큰 에너지갭($E_g = 3.0 \text{ eV}$)을 가지고 있어 청색 발광소자(blue light-emitting diode; blue LED) 재료로서 연구되고 있다.

청색 발광소자의 재료로서 사용될 수 있는 반도체로는 6H-SiC 외에도 GaN($E_g = 3.4 \text{ eV}$), ZnS($E_g = 3.7 \text{ eV}$), ZnSe($E_g = 2.6 \text{ eV}$), diamond($E_g = 5.5 \text{ eV}$) 등이 있다. 이 중에서 GaN, ZnS, ZnSe는 direct band gap 반도체로서 발광 효율이 큰 LED를 제조할 수 있다는 잇점이 있으나, p형 반도체 형성이 용이하지 못하여 diode를 제작하는데 어려움이 있다. 반면 6H-SiC는 indirect band gap 반도체로 발광효율이 상대적으로 낮지만 p형 반도체의 제작이 용이하여 가장 촉망받는 청색 발광소자로 주목 받고 있다.

SiC를 청색 발광소자의 재료로 사용하기 위해서는 단결정을 성장시켜야 하는데, 전술한 바와 같이

polytype 간의 전이가 매우 쉽게 일어나기 때문에 단일 polytype의 결정을 성장시키기 어렵다. 또한 SiC는 고융점($T_m = 2830^\circ\text{C}$; 35 atm) 재료일 뿐 아니라 액상으로부터 고상의 석출이 peritectic reaction에 의하여 이루어지므로 용융법에 의한 결정 성장법은 부적당하며 승화법, 용제법, 화학증착법이 결정 성장에 주로 이용되고 있다. 용제법^{3,4,5}은 고온(1600 $^\circ\text{C}$ 정도)에서 Cr이나 Fe의 용탕에 Si와 C를 용해시킨후 용탕의 온도를 서서히 낮추면서 용해도를 감소시켜 단결정을 성장시키는 방법이다. 이 방법은 크기가 아주 작은 결정의 성장이나 단결정 박판형의 성장에 이용되어 성공한 연구결과가 있다. 화학 증착법은 Si source gas(SiH_4 , SiCl_4)와 C source gas(CH_4 , C_2H_4)를 열분해하여 SiC 단결정 박막을 성장시키는 방법^{6,7,8}이다. 그러나 이 방법은 수 10 μm 정도의 박막은 성장시킬 수 있으나 bulk형의 큰 6H결정을 성장시키기 어렵다.

승화법은 SiC 분말이나 다공성 소결체를 고온에서 승화시켜 저온에 위치한 종자정 위에서 옹출하게 하여 결정 성장을 이루는 방법으로 큰 결정을 성장시킬 수 있다는 잇점이 있다^{9,10,11}. 따라서 본 연구에서는 승화법을 이용하여 청색 발광소자용 6H-SiC 단결정을 성장시키고 성장된 단결정에 대하여 결정구조적, 화학적, 전기적 특성 분석을 하였다.

실험 방법

본 연구에서는 흑연 가열 진공로를 이용하여 탄화규소 단결정을 성장시키는데 필요한 1800 $^\circ\text{C}$ 이상의 고온을 얻었다. 고순도 흑연 발열체는 전체 저항이 0.030-0.035 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이며 높이 15cm, 내경 5.5cm의 원통형으로, Fig. 1은 발열체가 형성하는 온도구배를 표시하고 있다. 발열체 하단으로부터 높이 9cm 가량에서 가장 고온인 영역이 형성되며 위 아래로 각각 23 $^\circ\text{C/cm}$, 44 $^\circ\text{C/cm}$ 의 온도구배를 가진다. 증기 원료 분말과 종자정이 배치된 도가니는 내부에 놓이는데 높이 조정이 가능한 받침대에 놓여져 도가니에 가해지는 온도구배를 조정할 수 있다. 온도는 진공로 벽면에 설치된 관찰 구멍을 통해 도가니의 윗면, 아랫면, 측면의 세곳을 광학 고온계(optical pyrometer; 오차 $\pm 10^\circ\text{C}$)로 측정하였다. 진공로는

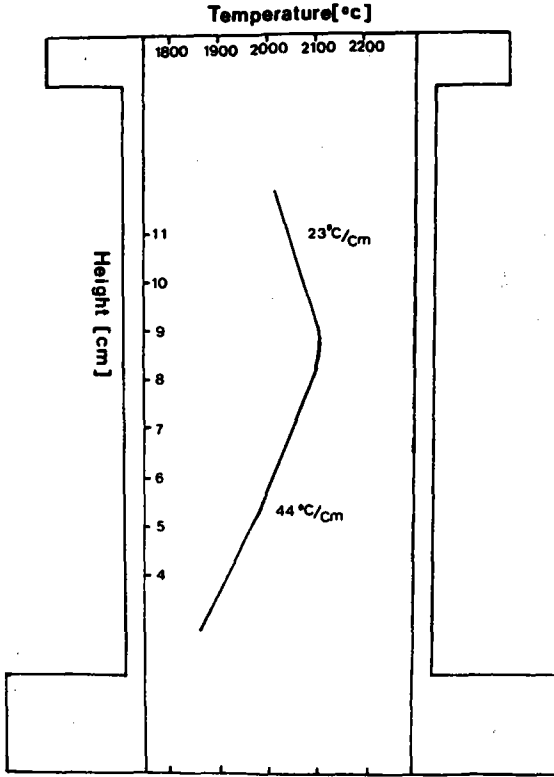


Fig. 1. Vertical temperature gradient curve in heating element.

최저압력 30 mTorr에서 상압까지 알곤 가스로 압력을 조절하였다. Fig. 2는 단결정 성장시 압력 및 온도조절 순서를 나타낸 것이다. 상온에서 30 mTorr 인 로내의 잔류 산소를 제거하기 위하여 알곤 purging 을 3회 반복한 후 1000 sccm 의 알곤을 주입하면서 1300°C까지 승온시켜 로내의 불순 유기물을 배출시켰다. 종자정의 승화를 방지하고 실험

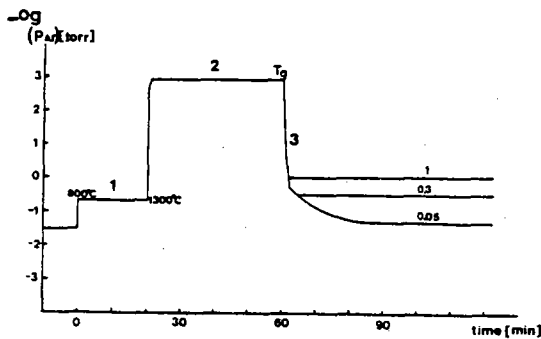


Fig. 2. Pressure and temperature control schedule during SiC single crystal growth. Tg: growth temperature.

온도까지 반응이 일어나지 않도록 로내의 압력을 상압으로 유지하면서 승온하고, 성장온도 Tg에 도달했을 때 원하는 압력으로 낮추어 결정성장을 시작한다. 단결정 성장여부를 결정하는 가장 중요한 실험적 기술중의 하나가 도가니의 구조로, 본 연구에서는 수많은 시행착오를 거쳐 안정된 구조의 도가니를 얻었다 (Fig. 3). 도가니 설계의 주요점은 증기원료 분말 (2)로부터 발생하는 증기의 양과 압력 및 분위기 조절용 구멍을 통해 유출되는 증기의 양 사이의 비율을 조절하여 도가니 바닥에 위치한 종자정 주위에 적절한 과포화도를 형성시키는 것이다. 이러한 이유로 증기원료의 양과 입도, 증기원료와 종자정 사이의 온도차, 압력 조절용 구멍의 크기 및 위치 등이 도가니의 설계에 있어서 중요하게 고려되어야 할 요소이다. 도가니 내부에 34-37개/cm² 정도의 세공을 뚫어 놓은 흑연 실린더를 끼우고 종자정은 도가니 바닥 중심에 놓으며 증기원료 분말을 흑연 실린더 바깥쪽에 배치하였다. 증기 원료 분말로 부터 생성된 반응증기중 일부를 압력 조절용 구멍을 통해 도가니 외부로 유출되고 일부는 흑연 실린더를 통과하여 온도가 낮은 종자정으로 이

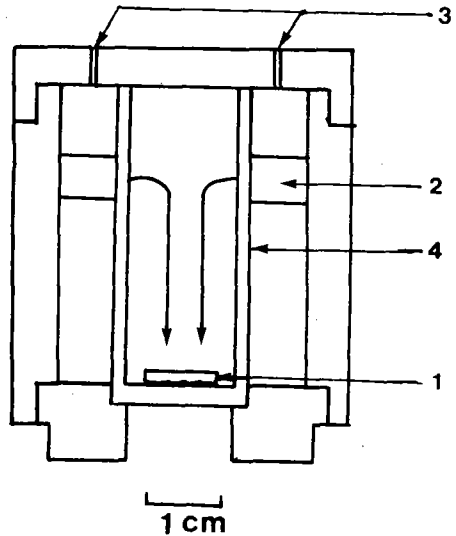


Fig. 3. Schematic cross-sectional view of crucible: 1. seed, 2. vapor source powder, 3. pressure and atmosphere control hole, 4. graphite cylinder. The arrows show the flow of the sublimed vapor.

동해 간다.

기상 반응물의 발생원인 증기원료 분말은 연마제로 쓰이는 SiC(Carborundum)로 X-선 회절 분석 결과, 6H, 3C, 4H, 2H-SiC가 혼합된 상태이며 순도 98%, 평균입자 크기는 2.5mm였다. 종자정은 에치슨 법에 의해 성장된 6H-SiC 결정으로 결정면이 잘 발달된 {0001} 면을 결정성장에 이용하였다. 성장된 단결정의 결정상과 성장 방향을 결정하기 위하여 X-선 회절 분석, back reflection X-ray Laue 법과 편광현미경을 이용하였다. 또한 성장된 결정의 불순물을 분석하기 위하여 SIMS를 이용하였다.

전기적 특성분석을 위하여 Four point probe법과 Van der Pauw법을 이용하였다.

결과 및 고찰

Fig. 4는 결정성장 후 도가니 내부의 반응 양상을 도시한 것이다. 도가니 바닥의 중앙에 놓여 있는 종자정 위에 결정이 성장하였으며, 그 주위에는 흑연 표면으로부터 성장한 다결정들이 밀집되어 있었다. 흑연 표면에서 자란 작은 결정들은 성장이 진행되어 흑연 표면으로부터 멀어질수록 6H-SiC 보다 3C-SiC의 비율이 높아짐을 관찰할 수 있었다. 종자정 위에서 성장된 결정에서는 성장온도 1840°C 이상에서 β -SiC이 관찰되지 않으나 다결정이 성장한 부분에서는 높은 온도에까지 β -SiC이 성장되었다 (Table 1). 즉 동일한 조건하에서 성장한 경우에도 종자정위와 흑연 위에서 성장된 결정들이 상이 서

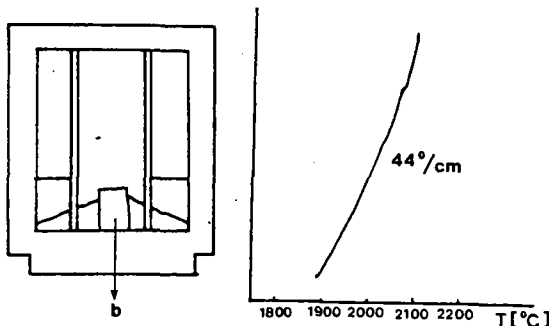


Fig. 4. Cross-sectional view of crucible after the reaction and temperature profile of crucible. b:graphite pedestal for seed crystal.

Table 1. Polytypes of epitaxial layer and crystallite aggregate grown at the various temperature.

T _g	single crystal	crystalline aggregate
1990	α	α
1940	α	β
1890	α	β
1840	α	β
1800	$\alpha + \beta$ in mixed type	β
	$\alpha + \beta$ in heterostructure	β

로 다르다. 이러한 현상의 이유로는 내용상 서로 상충되는 연구보고^{12,15}가 있으나, SiC의 동질다상에 대한 상전이 관계가 밝혀지지 않은 상황이므로 정확히 설명할 수 없는 실정이다. 성장된 α -SiC는 옅은 청록색이거나 반투명의 무색 결정이며, 3C-SiC의 경우 예외없이 밝은 노란색을 띄었다. SiC 결정의 색상은 불순물의 종류에 따라 달라지지만, 본 실험의 결정성장 조건중에서 불순물 유입 조건이 달라지지 않으므로, 각 색상의 결정에 대한 상이 규정되면 다른 시편에 대하여 그 결과를 적용할 수 있을 것이다. Fig. 5와 Fig. 6은 노란색의 결정과 청록색을 띠는 결정을 분리 채취하여 분말로 만들어 X-선 회절 패턴을 얻은 것으로, 이들 패턴의 피크 지수는 computer simulation으로 피크 위치 및 강도를 계산한 연구보고¹⁶의 결과 ASTM 표준 peak pattern을 이용하였다. 3C-SiC의 경우 (Fig. 6) 피크강도나 위치에 있어서 전형적인 양상을 보이나, α -SiC의 경우에는 (Fig. 5) 2H-SiC와 겹쳐진 패턴을 얻기 때문에 순수한 6H-SiC라 단정할 수 없다. 또한 3C-SiC의 패턴도 6H-SiC와 중복 패턴되므로 α -SiC의 결정속에 3C-SiC의 결정이 포함되어 있을 가능성도 배제할 수 없다. 그러나 이와 같은 가능성은 편광현미경 하에서 소광 현상을 관찰함으로써 배제할 수 있었다. 소광 현상은 광학적 이방축(광축)을 가지는 결정에 편광 현미경의 직교 니콜하에서 광축에 수평한 결정면에 수직으로 평면 편광이 투사되는 경우에 관찰할 수 있는데, 3C-SiC는 입방정구조이며 대칭 요소로서 나사축을 지니고 있으므로 항상 소광이

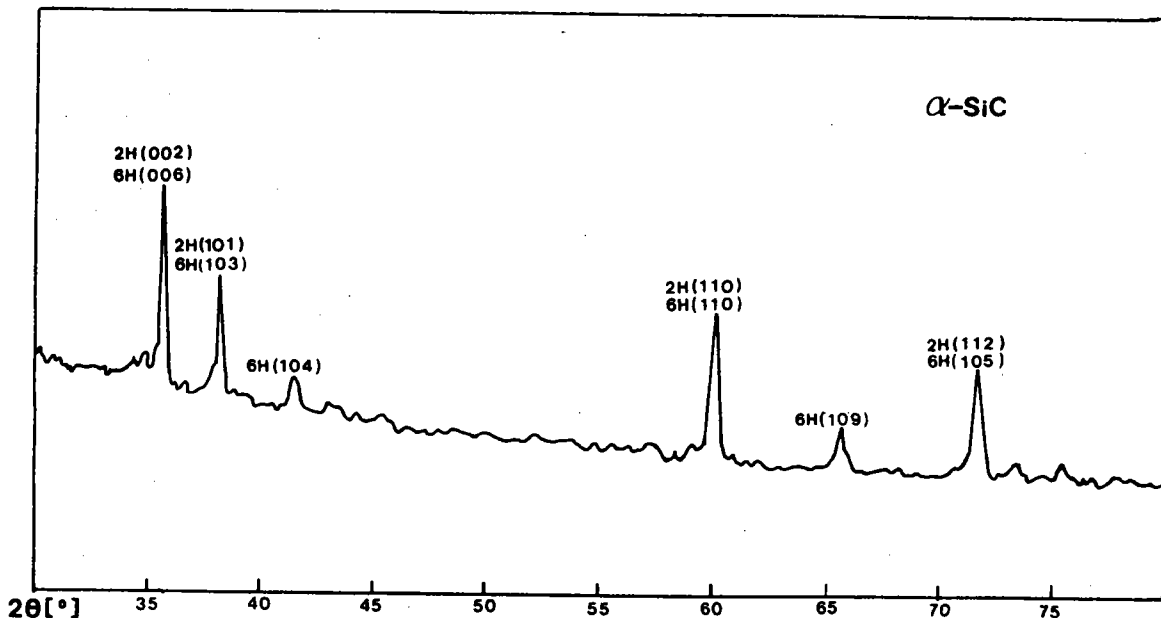


Fig. 5. XRD pattern of grown blue greenish crystal, 6H-SiC.

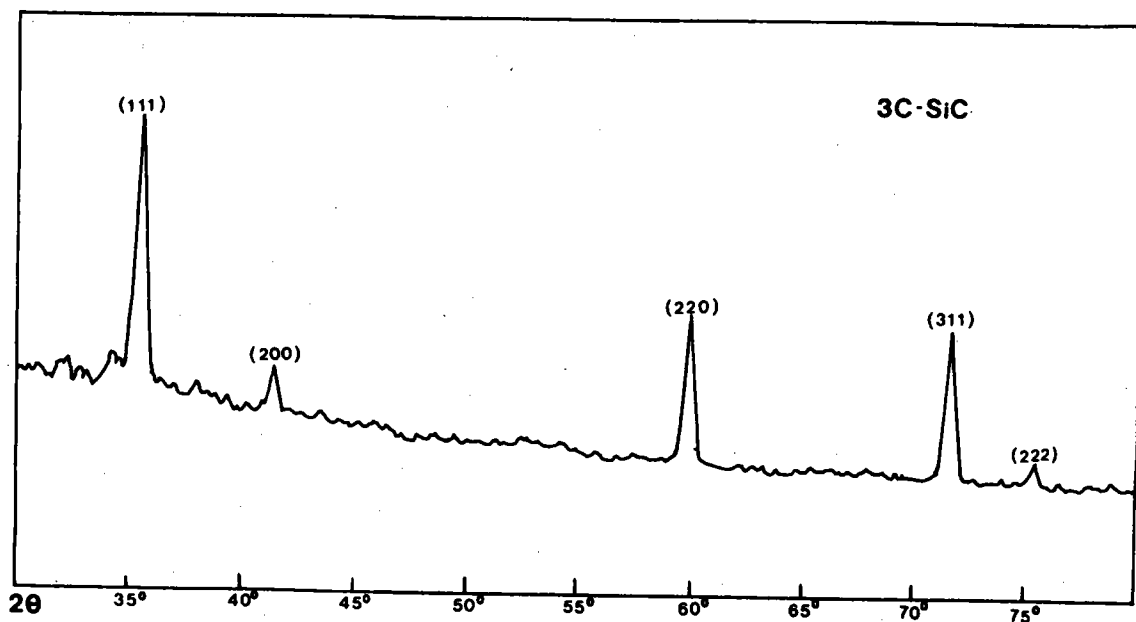


Fig. 6. XRD pattern of yellowish polycrystallines, 3C-SiC

일어나지 않으며, 예를 들어 hexagonal unit cell 을 가진 6H-SiC에서는 광축(c 축)이 존재하므로 α-SiC에서는 소광 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 원리를 이용하여 6H-SiC의 결정속에서 3C-SiC의 동질다상이 존재하지 않음을 확인하였다(Fig.8). 옅은 청록색을 띠는

결정이 3C-SiC 이 아님을 확인할 수 있었던 또 하나의 결과는 back reflection Laue pattern 으로 성장 방향에 수직하게 절단한 면에 X-선을 수직하게 투사하여 얻은 패턴(Fig. 7)이 종자정으로부터 얻은 패턴과 일치 할 뿐 아니라, Straughan 등¹⁷⁾이 구한

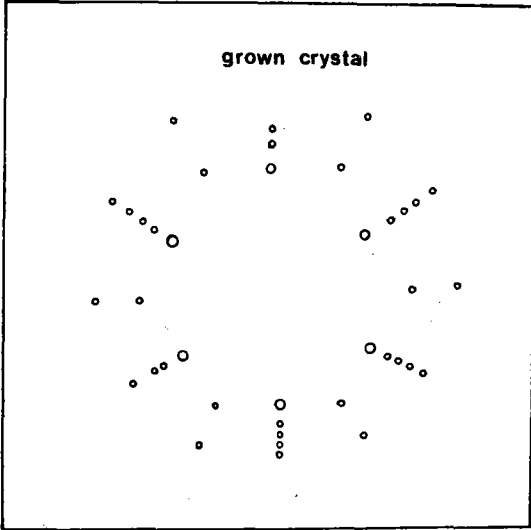


Fig. 7. Back reflection X-ray Laue pattern for grown α single crystal, of which c-axis is parallel to the direction of incident X-ray beam

결과와 일치한다. 이 결과로부터 결정성장 방향이 c 축과 동일하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 성장된 단결정층을 편광 현미경으로 촬영한 사진이다. 직교 니콜하에서 종자정과 성장된 6 H-SiC는 90° 회전할 때마다 소광 현상을 일으키고 있는 반면, 역삼각형의 3 C-SiC는 소광을 일으키지 않고 있다 따라서 종자정과 성장된 상의 경우 광축이 그림에 표시된 바와 같이 성장 방향과 수평하게 존재함을 알 수 있다. 광축(c 축)과 성장방향은 일치하므로, 성장방향은 α 결정의 basal plane(최밀층면)에 수직인 방향이라 결론 내릴 수 있다.

Fig. 9와 10은 단결정층의 사진으로 α -SiC의 단일층으로 성장하거나 혹은 온도가 낮은 경우

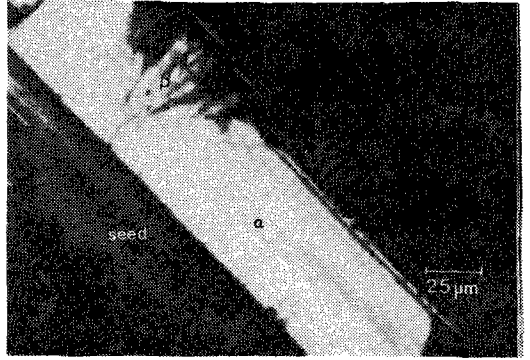
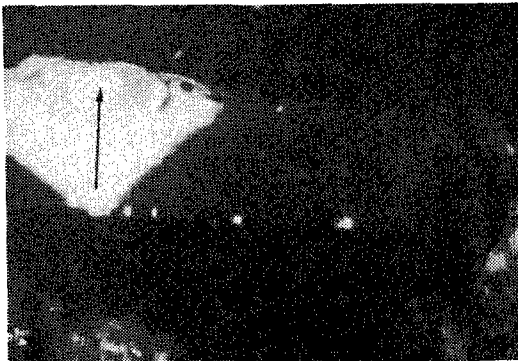
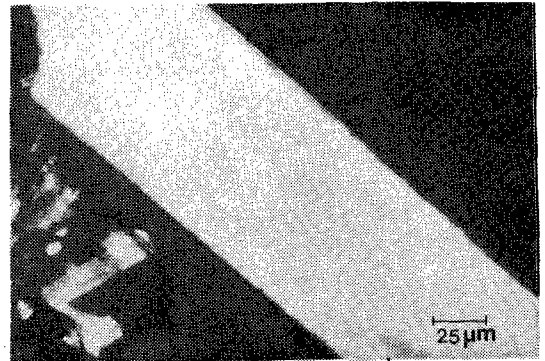


Fig. 8. Polarized light microscope photograph of epitaxial layer showing extinction (face parallel to growth direction).

Inverted-triangle shaped inclusion is β phase.

(1800°C) α -SiC 이 성장하다가 β -SiC 이 성장하는 경우도 있었다. Table 1에 정리된 결과를 보면, α -SiC가 관찰되는 조건을 1840°C 이상의 온도이며 1800°C에서는 α -SiC와 β -SiC가 혼합되어 있음을 알 수 있다. 승화법에 의한 결정성장에 있어서 주요한 실험변수는 성장온도, 성장압력(본



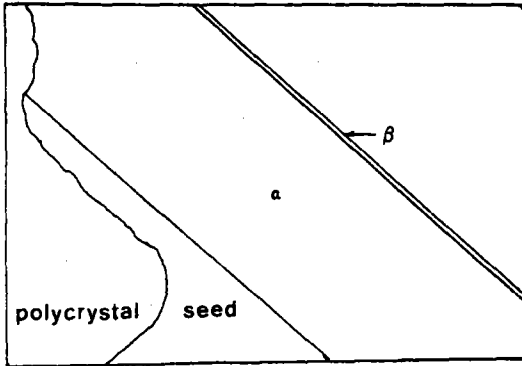


Fig. 9. Polarized light microscope photograph of grown 6H-SiC layer. (growth temperature 1990°C)

실험의 경우 알곤 압력) 그리고 과포화도 (증기 원료 분말의 온도, 양, 입도 그리고 도가니의 압력 조절용 구멍의 크기)로써 조절할 수 있다)인데 결정성장 온도와 과포화도를 실험변수로서 분리시키기 위해서는 종자정과 증기 원료가 독립적으로 가열되어야 하나, 본 연구에서는 장치와 제약상 두 변수를 분리할 수 없었다. 따라서 Table 1의 결과는 엄밀하게 말해서 성장온도 뿐만 아니라 과포화도에 의한 영향도 함께 포함되어 있다. 결론적으로 본 연구에 있어서 3C-SiC는 저온에서 성장되는 상이며 6H-SiC는 성장온도와 과포화도가 높은 조건에서 성장된다고 할 수 있다.

Tairov 등¹⁰은 샌드위치법에 의한 단결정층 성장에 관한 연구를 통해 온도와 과포화가 높은 상태에서 3C-SiC가 생성된다고 보고한 바 있는데, 이러한 결과는 본 실험의 결과와 일치하지 않는다. 본 실험에 의하면 과포화가 낮은 상태에서 3C-SiC가 형성된다는 사실을 증명하는 두 가지 실험 결과를 얻었다.

첫째, Fig. 10에서 볼 수 있듯이 성장층이 초기에는 α-SiC 이었다가 β-SiC로 변화하는 것을 볼 수 있다. SiC가 승화하여 발생하는 증기는 Si(g)가 주요상이며 SiC₂나 Si₂C가 그 다음으로 많다 (Si/SiC₂=20). 발생하는 증기가 Si 과잉 상태인 반면 증기원료의 표면에는 탄소층이 잔류하게 되는데, 승화가 진행되기 위해서는 초기의 승화에 의해 잔류한 탄소층을 통해 Si 원자가 표면으로 확산되어 나와야 하므로 시간에 따라 발생하는 증기의 양이 급격히 줄어드는 것으로 보고 되어 있다¹⁰. 결정 성

장시 시간이 지남에 따라 증기 원료로부터 발생하는 증기의 양이 감소하므로 과포화도는 시간이 지남에 따라 낮은 값을 가지게 될 것이다. 따라서 일정 시간이 지난 후 3C-SiC 층이 성장한 현상은 3C-SiC이 생성되는 과포화도가 6H-SiC이 생성되는 과포화도 보다 낮은 것을 증명해 준다. 둘째, 성장된 단

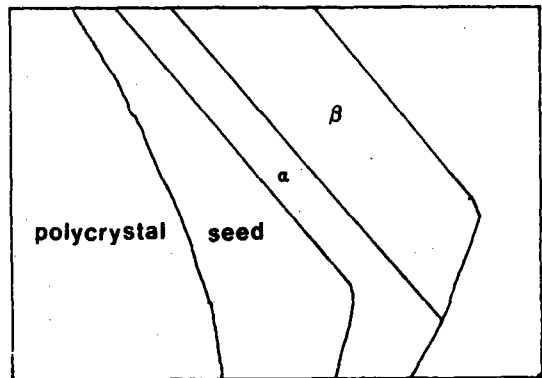
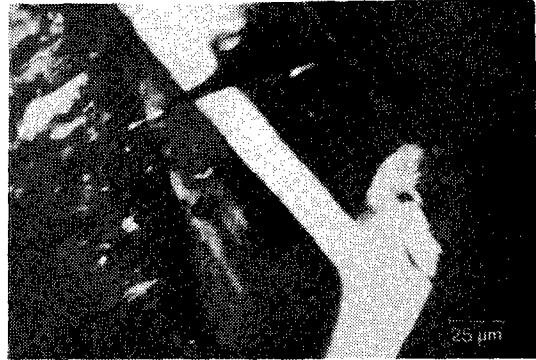


Fig. 10. Polarized light microscope photograph showing heterostructure in grown crystal layer. (growth temperature 1800°C)

결정층의 맨 윗층에는 성장조건에 상관없이 항상 3C-SiC 층이 관찰되는데, 이는 실험이 완료된 후 로빙을 시킬 때 생성된 층이며, 로빙시는 온도가 급격히 낮아지면서 과포화도도 함께 사라지므로 3C-SiC는 저과포화도 조건에서 성장한다는 사실을 시사해 준다.

Fig. 10의 단결정층의 성장 양상을 관찰해 볼 때, 단결정층의 아래층에는 종자정(seed)과 함께 다결정(polycrystal) 층이 관찰되는데, 이 층은 종자정이 승화, 분해되어 흑연 표면에서 새로이 성장된 층이다. 이와 같은 현상이 진행되는 과정을 Fig. 11에 나타내었다. 본 실험에서 사용된 판상의 종자정은

에치슨법으로 성장되었기 때문에 한 면은 잘 발달된 결정면을 가지고 있으나 반대편면은 표면상태가 아주 불규칙하다. 표면상태가 불규칙한 면이 흑연 도가니 바닥에 접촉되도록 놓았기 때문에, 종자정과 도가니 바닥 사이에 빈 공간이 형성된다(a). 이 빈 공간에서는 온도 구배를 따라 종자정으로부터 도가니 바닥으로 물질이동이 일어나므로, 종자정의 결정면 상에서 단결정층이 일어나는 동시에 종자정의 밑바닥에서는 다결정층이 성장한다(b). 종자정의 밑면 상태에 따라 종자정이 분해되는 속도는 다를 것으로 예상되며 단결정층의 성장 속도보다 종자정 분해 속도가 더 큰 경우 일정시간이 경과된 후에는 종자정의 결정면과 단결정층의 경계면까지 분

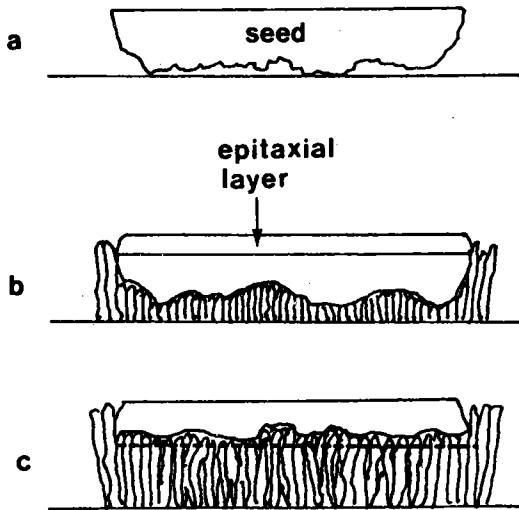
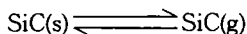


Fig. 11. Schematic illustration of growth steps, which shows the decomposition at the back side of seed.

해가 진행된다. 종자정 밑면에서 이루어지는 승화 및 응축 현상은 증기원료가 종자정 사이의 간격이 아주 작은 (약 0.5mm 이하) 샌드위치법에 의한 단결정 성장 상황과 유사하며, Vodakov 등²⁰⁾은 이와 같은 상황에서는 일반적인 승화 현상과는 달리 Si의 확산을 방해하는 탄소층이 형성되지 않으며, 다음과 같은 반응에 의해 승화 및 응축이 발생한다고 보고하였다.



샌드위치법에 의한 단결정성장 상황에서 증기원료로 사용되는 결정에서 Si의 확산을 방해하는 탄소층이 형성되는 않는다는 사실은 Tairov 등¹⁸⁾에 의해서도 확인된 바 있다. Si의 확산을 방해하는 탄소층이 형성되지 않을 경우, SiC가 승화되는 속도는 탄소층이 형성되는 경우에 비하여 훨씬 빠르다. 이와 같은 이유로 종자정이 승화 분해된 후에도 성장된 단결정층까지 승화될 수 있으므로 결정성장이 장시간 동안 이루어질 경우 오히려 단결정을 얻을 수 없게 된다.

Fig. 12는 온도에 따른 성장속도의 변화를 나타낸 도표로 온도가 높아짐에 따라 성장 속도가 커지며 성장속도 v 와 성장온도간의 관계는 $(\log v)/(1/T)$ plot에서 직선적인 관계로 나타났다. 본 실험에서 행한 결정 성장 실험은 증기원료 분말과 종자정 사이의 온도차 ΔT 와 간격을 변수로 설정하며, 성장온도에 따른 성장속도의 변화는 성장온도 자체와 파포화도 변화의 두가지 요인에 의해 결정된다. 이

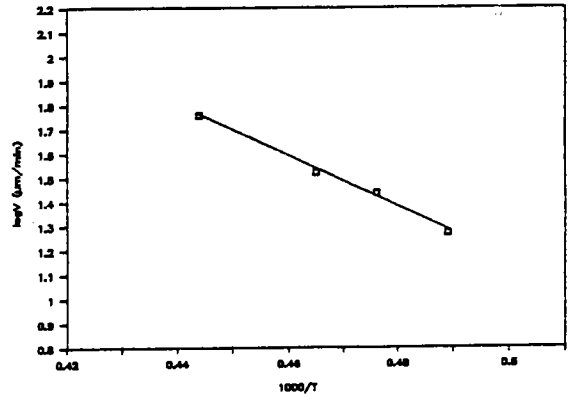


Fig. 12 Temperature dependence of growth rate of SiC epitaxial layer at the growth pressure of 100 mTorr.

와 같은 효과를 다음과 같이 정성적인 설명을 할 수 있다. 평형 증기압 P 는

$$P = \alpha \exp(-Q_{\text{sub}}/RT)$$

α : sublimation coefficient

Q_{sub} : sublimation heat

로 표시되며 증기분자가 종자정 표면에 입사되는 flux는 다음식으로 표현한다.

$$J = \alpha_i \Delta P / 2\pi mkT$$

α_i : sticking coefficient

따라서 단결정층의 성장속도 v 는

$$v = J \times \alpha_c \cdot \exp(-Q_c / RT_{seed})$$

α_c : codensation coefficient

Q_c : apparent activation energy of condensation

$$= A \{ \exp(-Q_{sub}/R(T_{seed} + \Delta T)) \cdot \exp(-Q_{sub}/RT_{seed}) \} / 2\pi mkT_{seed} \times \exp(-Q_c / RT_{seed})$$

로 표현된다.

윗식에 의하면 종자정과 증기원료 사이의 온도차 ΔT 가 커질때 과포화도는 높아지며, 따라서 성장속도는 증가함을 알 수 있다. 문헌상(18,21)에 보고된 결정 성장 속도의 온도 의존성에 비해 본 실험의 온도 의존성이 훨씬 낮은 결과를 보이는데, 이는 샌드위치법에 의한 단결정층 성장은 증기 원료에 잔류 탄소층이 생성되지 않아 초기의 평형 승화속도가 유지되는 상황인데 반해, 본 실험의 경우 승화 증기의 발생량이 시간에 따라 급격하게 감소하는 비평형적인 상황에서 결정 성장이 일어나기 때문이다. 즉 증기 원료의 온도가 높아질수록 시간에 따른 증기 발생량의 감소 속도는 증가하므로 종자정 위의 과포화도는 성장이 고온에서 일어날수록 빠른 시간내에 감소한다. 따라서 평형 반응에 의해 진행되는 실험의 결과에 비해 낮은 온도 의존성을 보인다.

Fig. 13은 알곤압력에 따른 단결정층의 성장속도를 나타낸 그림으로 알곤압력이 높아질수록 성장속도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 압력이 높아질수록 승화 증기 분자의 평균자유 행로가 짧아지므로 기상 확산에 의한 물질 전달이 결정 성장 속도를 좌우하게 되며, 알곤 압력이 충분히 낮은 경우 승화 증기 분자의 평균자유행로가 충분히 길어지므로 물질 전달은 결정 성장 속도에 거의 무관하게 된다. 이러한 두 가지 율속 단계가 전이하는 압력은 승화 증기 분자가 종자정 위에서 응축하기 위하여 이동해야 하는 거리, 즉 종자정과 증기 원료사이의 거리에 의해 결정된다. 본 연구의 결과는 성장속도가 압력에 대한

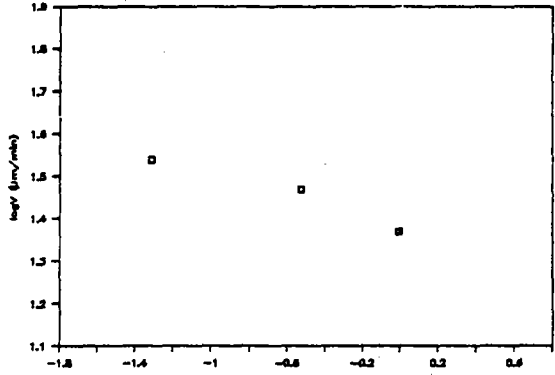


Fig. 13. Pressure dependence of growth rate of SiC epitaxial layer at the growth temperature of 1840°C.

의존성을 보이는 점으로 보아 실험압력 영역에서는 기상확산에 의한 물질전달 지배 영역이라 짐작된다.

성장된 단결정과 종자정에 대한 SIMS 분석한 결과를 보면 종자정에는 N, Al이 불순물로 함유되어 있으나, 성장된 단결정 내에는 이러한 불순물이 거의 없어지거나 대폭 감소되었음을 알 수 있다. 분석결과에 나타난 SiO, O peak는 결정 표면에 산화층에 의한 것으로 생각되며 H, H₂ peak는 결정 표면에 화학 흡착된 수분에 의한 것으로 생각된다. 또 종자정에 나타난 Na, Ti, Mo는 장비 자체에서 발생하는 불순물이다.

성장된 단결정을 van der Pauw 법으로 전기적 특성을 측정해 본 결과 전기전도형은 P형이며 정공의 농도는 $7.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 정공의 이동도는 $19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 이었다.

결 론

승화법을 이용하여 6H-SiC 단결정을 종자정 위에 epitaxial layer로 성장시켰다. 단결정 성장 조건은 온도구배 44°C/cm에서 성장온도 1800-1990°C, Ar 압력 50-1000 m Torr의 범위에서 이루어졌다. Epitaxial growth는 종자정의 결정면상에서 일어났으며 종자정의 결정면 뒷면이 불규칙하여 종자정의 소멸도 동시에 발생하였다. 결정성장속도는 1.1mm/h-3.5mm/h였으며 성장 방향은 종자정과 같은 SiC의 basal plane에 수직인 방향이었다. 성장온도 1990-1840°C 범위에 성장된 결정은 6H와 2H가 섞인 α 상이었으며, 성장온도 1800°C에

서 성장된 결정된 3C-SiC 이었다. 성장된 단결정은 수 ppm 보다 낮은 불순물을 함유하고 있음을 SIMS 분석을 통하여 알 수 있었다. 성장된 단결정은 van der Pauw 법으로 전기적 특성을 측정해 본 결과, 전기전도형은 p 형이며 정공의 농도는 $7.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 정공의 이동도는 $19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 1986, 1987년도 반도체 공동연구소 연구비 지원으로 이루어진 것임을 알려드리고, 이에 감사를 드립니다.

References

1. W.von Munch and W. Kurzinger, *Solid State Electronics*, **21**, 1129 (1978).
2. A.Suzuki, N.Nagao, H.Matsunami and T.Tanaka, *J. Appl. Phys.* **47**, 4546 (1976).
3. R.W. Bartlett, Nelson, F.A. Halden, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 1149 (1967).
4. W.E. Nelson, F.A. Halden and A. Rosengreen, *J. Appl. Phys.* **37**, 333 (1966).
5. R.C. Marshall, *Mater. Res. Bull.*, **4**, 73 (1969).
6. J.J. Rohan and J.L. Sampson, *Proc. Int. Cryst. Growth*, **523**, (1966).
7. S. Nishino, Y. Hazuki, H. Matsunami and T. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2674 (1980).
8. P.H. Liaw and R.F. Davis, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 642 (1985).
9. A. Lely, *Ber. deut. Keram. Ges.* **32**, 229 (1955).
10. Yu. M. Tairov and V.F. Tsvetkovk, *J. Cryst. Growth* **52**, 146 (1981).
11. G. Zigler, German Patent P-32-30-727.6 (1984).
12. H.N. Baumann, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 109-114 (1952).
13. R.I. Scace and G.A. Slack, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1551-1556 (1959).
14. F.J. Tone, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 232-242 (1938).