

β-SiC 분말 제조 및 이를 이용한 단결정 성장 기술 현황

글 _ 김영희, 김수룡, 권우택, 이윤주, 정은진
한국세라믹기술원 에너지소재센터

1. β-SiC 분말을 이용한 SiC 단결정 성장 개요

SiC 반도체는 큰 밴드갭(~3.2 eV)을 가지고 높은 절연 파괴에 의한 반도체 크기감소, 낮은 전력 손실, 고온안정성을 가지므로 Si 소자의 최대 동작온도인 250°C 보다도 훨씬 높은 온도인 300°C-500°C까지에서도 사용이 가능한 소자를 실현시킬 수 있어 Si 반도체 특성의 한계에 따른 해결책으로 기대되어 미국, 일본을 중심으로 SiC 단결정 기판이 주목되고 SiC 기판을 사용한 제품시장이 확대되고 있는 추세이다.

따라서 기존의 Si 소자의 경우, 예를 들면 자동차 엔진 부근에 적용할 때, 매우 큰 냉각시스템이 요구되나 SiC 소자의 경우 그럴 필요가 없어지게 된다. 또한 전력소자의 발열에 따른 냉각 시스템을 간단히 할 수 있어서 전체적인 시스템의 소형, 경량화 및 고효율화를 이룰 수 있다. 이것은 전력 시스템, 항공기, 하이브리드 자동차, 태양전지, 위성 시스템, 통신 및 레이다 등의 성능향상에 매우

유리한 점이 된다.

전체 소비 에너지의 30~35%에 달하는 전기에너지 분야에서의 효율화 및 절약기술의 개발이 필수로 되고 있으며 이 분야에서 SiC-반도체를 이용한 전력반도체소자(power semiconductor devices)의 개발 실용화는 현재 실리콘 wafer 반도체 변환손실 12% 수준을 3% 수준으로 낮추어 줄 것으로 예상된다.

또한 LED 산업에서 초고순도 SiC 단결정 재료는 LED 기판으로 현재 10% 정도 사용되고 있으며, 또한 GaN 성장을 위한 기판 소재로도 사용되고 있다. LED 기술 개발에 의한 시장 확대와 함께 대량생산에 의한 사파이어 기판에 대한 어느 정도의 가격 경쟁력만 확보되면 초고순도 SiC 단결정 수요는 급격히 증가될 것으로 예상되고 있다. 2020년 SiC 단결정 시장은 2조원 정도로 예상되어 미국의 Cree社, Si Crystal社, 일본의 Bridgestone社가 독점하고 있어 국내 개발이 시급하다고 하겠다.

상용화된 SiC 단결정은 2200°C 이상에서 seed를 사용

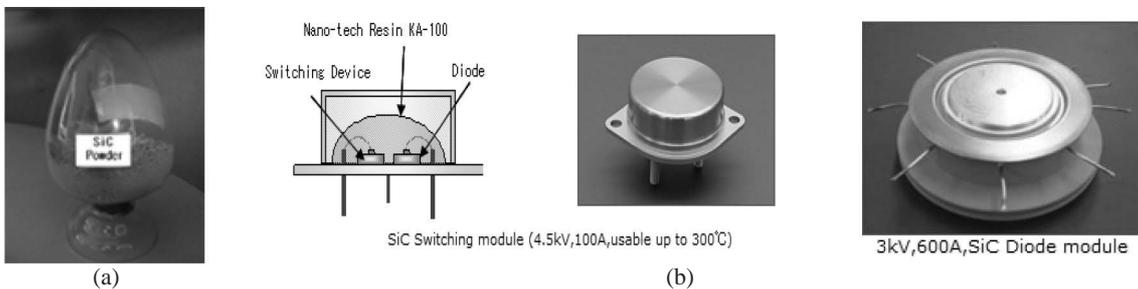


Fig. 1. (a) β-SiC powder (b) SiC Semiconductors.

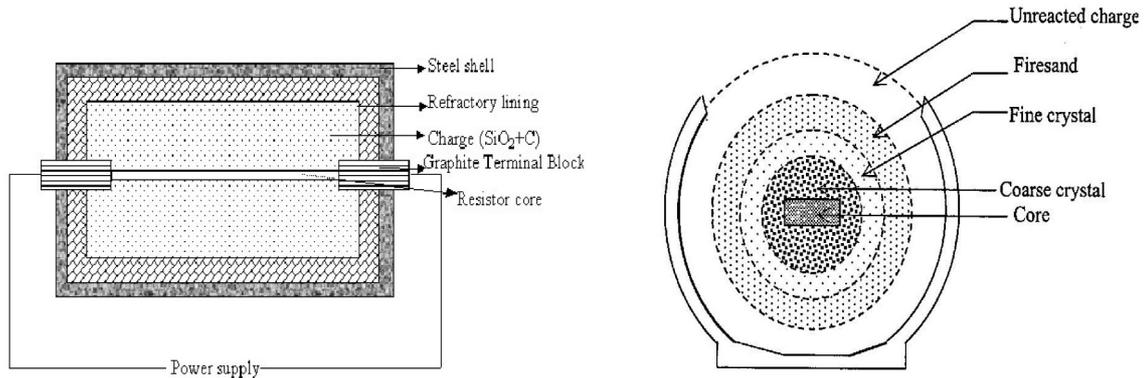


Fig. 2. Acheson process (a) furnace (b) furnace of cross sectional view.

하여 Sublimation 방법으로 성장시키며 원료 분말의 순도, 결정상, 입도 등은 고 품위 단결정을 성장시키기 위한 매우 중요한 요소이며 현재까지는 에치슨(Acheson) 공정에 의하여 2200°C~2400°C의 고온에서 제조된 고순도 α-SiC 분말을 주로 사용하였다. 하지만 최근에 일본의 Bridgestone사에서 자체 개발한 β-SiC 분말을 사용하여 4 inch 크기 SiC 단결정 성장을 발표한 이후에 새로운 단결정 성장 원료로 β-SiC 분말이 주목 받게 되었다. 이 같은 이유는 β-SiC 분말이 α-SiC 분말보다 Al, B, Ca, Fe 등의 metallic impurities 함유량이 적어 고품위 단결정 성장에 적합하기 때문이다. 본고에서는 상용화된 β-SiC 분말제조 공정과 β-SiC 분말을 사용하여 성장시킨 단결정현황에 대하여 알아 보고자 한다.

Table 1. Results of Comparative Metal Impurity Analysis of SiC Samples Measured using Wet Procedure with ICP-AES (ref: J. of Analytical Chemistry, 342, p113, 1992)

Sample Impurity(ppm)	I	II	III	IV
Al	267	347	461	193
B	<4	4.5	13.4	920
Ca	140	21.0	362	15.4
Cd	<3	<3	<3	-
Cr	<3	15.8	<3	-
Cu	-	8.6	<5	-
Fe	256	656	17	134
Mg	33.6	12.6	5.0	1.8
Mn	7.0	3.8	<0.8	-
Ni	<100	<40	<40	-
Ti	102	82.4	64.8	40
V	35.6	26.1	27.8	9.5
Zn	<2	<2	<2	-

2. β-SiC 분말 제조 방법

SiC 원료의 제조법으로서 카보린덤사가 에치슨(Acheson)법을 사용하여 개발한 실리카와 코크스를 2200°C~2400°C의 고온에서 열탄소환원하여 α-SiC 합

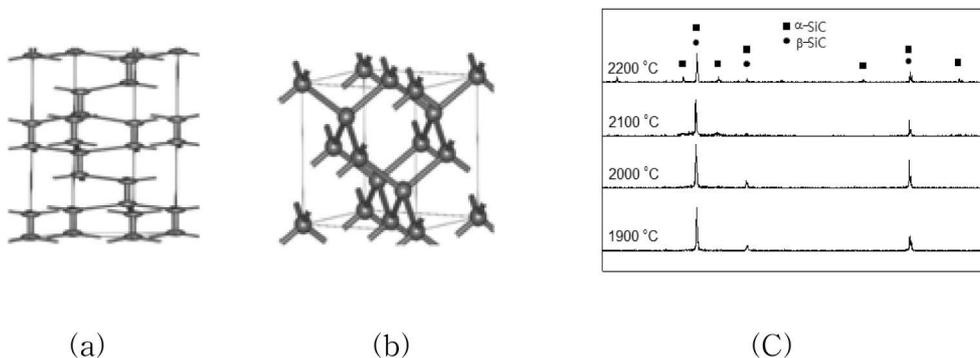


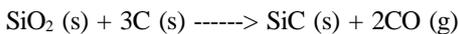
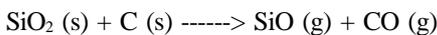
Fig. 3. Structures of (a) α-SiC (b) β-SiC and (C) phase transition β→α.

Table 2. Characteristics of β -SiC Powders Obtained from Different Processes (ref: Pure & Appli. Chem., 69 (6) p 1305 1997)

1. Morphology data	Superior graphite /USA	Ibiden /Japan	H.C. Stark /Germany	Showa Denko /Japan	Experimental powder from gas phase
BET (m ² /g)	15.8	18.1	16.8	18.3	10-20
Green density (g/cm ³)	2.0	1.8	2.0	2.0	
2. Constitution					
β -SiC (%)	99	97	99	99	mainly β -SiC
α -SiC (%)	1	3	1	1	
3. Chemical Composition					
C total (%)	30.4	29.9	30.6	30.1	0.1-0.6
O total (%)	0.8	0.9	1.0	1.3	
N (%)	0.2	0.3	0.2	0.3	
Σ Fe, Al, Ca (%)	0.08	0.18	0.08	0.09	
Process	Carbothermal Reduction of SiO ₂		Carbonization of Si		Alcoa/USA Nippon Steel/Japan Standard Oil/USA

성법이 상용화되었으나 고순도의 원료를 얻을 수 없는데 이유는 고상원료의 혼합공정에 기인하여 모든 실리카 성분이 환원되지 않아 미반응 실리카와 카본이 잔류한다. Table 1에 상용화된 α -SiC 분말의 metallic impurities를 ICP-AES 방법으로 분석하여 나타내었다. Table 1에서 보는바와 같이 Al, Fe, Ca, Ti, Ni 등의 metallic impurities가 다량 존재하며 이들은 단결정 성장과정에서 micropipe, planar defet, dislocation, carbon inclusion 등 결정의 주요 결함을 유발하기 때문에 이 방법으로 제조시 metallic impurities 제거 및 HF를 이용한 실리카 제거와 산화에 의한 탄소 제거과정이 반드시 필요하다.

에치슨(Acheson)법:

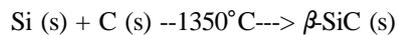


α -SiC는 Fig. 3에서 보는바와 같이 hexagonal 구조를 가지며 β -SiC는 cubic 구조를 가지는데 2100°C 이상의 고온에서는 β -SiC는 고온에서 안정한 α -SiC로 전환이 이

루어진다. 상용화된 β -SiC 제조방법에는 직접탄화법, sol-gel 공정을 이용한 탄소환원법(carbothermal reduction method), 기상반응을 이용한 합성법 등이 잘 알려져 있으며 Table 2에 각 회사별 β -SiC 분말 제품의 특성을 나타내었다.

2.1. 직접탄화법

직접탄화법(direct carbonization method)은 가장 경제적이고 간단하게 β -SiC를 제조할 수 있는 방법이다. 하지만 Si의 melting point (1412°C) 보다 낮은 온도에서 반응이 진행되기 때문에 최종 product에 다량의 미반응 Si metal을 함유하고 있다는 단점이 있다.

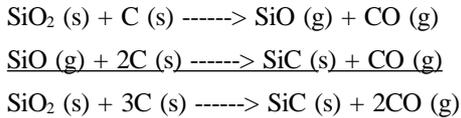


Si 분말과 C 분말간의 반응은 발열반응이지만 self-sustained 연소 반응을 일으키기는 부족하므로 Si 분말과 C 분말에 activated additive로서 (C₂F₄)_n을 섞어 exothermic self propagating reaction을 유도시키는 연구가 많이 진행되고 있다.



2.2. 열탄소환원법

에치슨(Acheson)법과 같은 원리로 낮은 반응온도에서 β-SiC 분말을 합성하는 것으로 이 방법의 핵심은 SiO₂와 C를 미세하고 균일하게 섞는 기술과 반응에 참여하지 못하고 날아가는 SiO gas의 양을 줄이는 부분이다.



최근 일본의 Bridgestone사에서는 SiO₂와 C를 미세하고 균일하게 섞기 위하여 규소원으로 고순도 알콕시드 화합물 용액을 탄소원으로 고순도 페놀리레진을 출발 물질로 이용하는 신규 precursor법에 의해 탄화규소를 합성하였으며 규소원 액체와 탄소원 액체를 균일하게 혼합하고 경화시킨후 열탄소 환원함으로써 탄화규소 분말을 얻을 수 있으며 이 방법에 의해 각 금속 불순물의 함유량

은 ppm 이하의 레벨로 pure β-SiC 분말을 상용화 하였으나 내부용으로만 사용하고 외부 판매는 하고 있지 않는 실정이다.

2.3. 기상반응을 이용한 합성법

기상반응을 이용한 합성법(chemical vapor deposition method)은 SiCl₄ 가스와 C source로 heavy oil을 사용하는 방법 또는 신에츠사에서는 다양한 silane gas를 plasma로 열분해하여 SiC 나노 분말을 제조하는 연구가 진행되고 있으나 아직 상용화되지 않고 있다.



3. β-SiC 분말을 사용한 SiC 단결정 성장 현황

Table 3. 4H n-type SiC Wafer Obtained from Pure β-SiC Powder
(ref:http://www.bridgestone.com/products/diversified/sic/purebeta/wafe_specifications.html)

3 inch	
Diameter	76.2 ± 0.25 mm
Polytype	4H
Conductivity	Conducting, n-Type
Face Orientation	4.0° toward <11-20> ± 0.5°
Thickness	350 ± 25µm
Primary Flat Length	22.0 ± 2.0 mm
Secondary Flat Length	11.0 ± 1.5 mm
Primary Flat Orientation	<11-20> ± 2°
Secondary Flat Orientation	90° CW from Primary Flat ± 5°
Edge Treatment	Conforming to SEMI Std.
Front Surface Finish	Epi-Ready (CMP)
Back Surface Finish	Optical Polish
Laser Mark Location	Carbon Face, Conforming to SEMI Std.
Warp	<40µm
Resistivity	<0.03Ω·cm
Edge Exclusion	2mm
Micropipe Density	[<5cm ² / <30cm ² / <30cm ²]
Poly-type Area	[<5% / <5% / <20%]
Packaging	Single Wafer Container

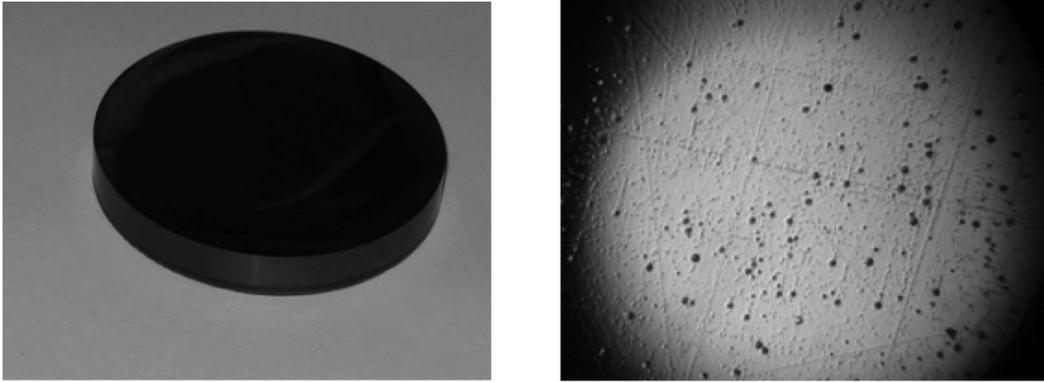


Fig. 3. 2 inch 4H-SiC single crystal produced from β -SiC powder (a) ingot and (b) wafer after KOH etching.

3.1. Bridgestone사

일본 브릿지스톤사에서 알콕사이드와 페놀리레진 출발물질을 이용하여 고순도 β -SiC 분말의 제조방법에 관한 원천 특허 (US 4,702,900)를 출원하였다. 이 방법에 따르면 금속 불순물이 거의없는 액상의 실리콘소스와 액상의 카본 소스를 섞어 균일하게 혼합시킨 후 경화하여 열처리하기 때문에 미반응 실리카, 유리탄소, 금속 불순물 함량이 ppm 이하인 고순도 β -SiC 분말을 제조 하는 것이 가능하다.

위에서 제조한 β -SiC 분말을 단결정 원료로 최적화 하기 위한 특허를 제출 (US 5,863,325)하였으며 이 특허에서는 1800°C에서 β -SiC 분말제조 후 1900°C~2100°C로 3~6회 thermocycle 처리를 하여 제조한 β -SiC 분말의 입도를 100~200 μ m로 성장시켜 단결정 제조에 사용하였다. 이 경우에는 온도를 2100°C로 올렸음에도 불구하고 단시간 머무르기 때문에 상전이가 일어나지 않고 beta상을 유지하면서 입도를 키울 수 있는 장점이 있다.

또한 특허 US 6,627,169에서는 β -SiC 분말 제조 공정 중 burning 공정을 추가하는 것 인데 이때 발생하는 CO gas양을 측정하여 열처리 공정을 제어 β -SiC 분말의 순도와 입성장을 조절한다. 이러한 방법으로 금속 불순물 함량이 0.01ppm 이하인 초고순도 β -SiC 분말을 제조 하는 것이 가능하다.

Table 3에 브릿지스톤사에서 β -SiC 분말을 단결정 원

료로 사용하여 성장시킨 4H n-type SiC wafer의 분석 결과를 나타내었다.

3.2. Nitride Crystals

Nitride Crystal사는 승화법에 의한 SiC 단결정 성장 원천기술을 보유한 러시아 Ioffe Physical Technical Institute 출신 연구원들이 상업화를 목적으로 설립한 회사로 3 inch SiC wafer 생산 기술을 보유하고 있다. 2010년부터 한국세라믹기술원과 β -SiC 분말을 사용한 4H-SiC 단결정 성장 공동 연구를 수행하고 있다. 현재까지 결과로는 β -SiC 분말을 사용하여 micropipe density <0.2/cm², dislocation density (0.8-4)×10³/cm²를 갖는 2 inch 크기의 4H type SiC 단결정을 얻었다. (Fig. 3).

4. 결론

전력반도체, LED 기판 등으로 SiC 단결정 기판이 주목 받고 SiC 기판을 사용한 제품시장이 확대되고 있는 추세에 맞추어 초고순도 SiC 분말 시장도 급격히 증가 할 것으로 기대된다. 현재 SiC 분말은 전량 수입에 의존하고 있는데 부가가치가 높은 고순도 SiC 개발은 국내 소재 산업의 활성화뿐만 아니라 미래 경쟁력 제고 및 세계시장 선점 측면에서 중요하다고 할 것이다.

참고문헌

1. Houyem Abderrazak et al., Silicon Carbide: Synthesis and Properties.
2. G. Schwier, I. Teusel, M. H. Lewis, Characterization of SiC Powders and the Influence of Powder Properties on Sintering, *Pure & Appl. Chem.*, **69** [96] 1305-16 (1997).
3. Lebedev AA, Chelnokov VE, "Wide-gap Semiconductors for High-power Electronics Semiconductor," **33** [9] 999-1001(1999).
4. 전동일, "초고순도 탄화규소 개발 동향," *세라미스트*, **13** [6] 13-25 (2010).
5. B. Docekal et al., "Determination of Impurities in Silicon Carbide Powders," *J. Anal. Chem.*, **342** 113-17 (1992).
6. F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, and J. Furthmüller, "Polytypism and Properties of Silicon Carbide," *Phys. Stat. Sol. (b)*, **202** [1] 35-62 (1997).
7. C. H. Park, B. H. Cheong, K. H. Lee, and K. J. Chang, "Structural and Electronic Properties of Cubic, 2H, 4H, and 6H SiC," *Phys. Rev.*, **B 49** 4485-93 (1994).
8. O' Connor J. R., Smiltens J., Eds, *Silicon Carbide, a High Temperature Semiconductor*, Pergamon, Oxford, 1960.
9. Kaur M., Kumar S., Sengupta P. R., Raman V., Bhatia G., "Oxidation Behavior of Green Coke-based Carbon-ceramic Composites Incorporating Micro-and Nano-silicon Carbide," *J. Mater. Sci.*, **44** 2128-36 (2009).
10. Y. amada Osamu, "Combustion Synthesis of Silicon Carbide in Nitrogen Atmosphere," *J. Ame. Ceram. Soc.*, **2** [9] 1735-38 (1989).
11. G. Liu, K. Yang, "Combustion Synthesis of Nano-sized β -SiC Powder on a Large Sscale," *J. Phys. Chem. C.*, **112** 6285-92 (2008).
12. Gadzira M., Gnesin G., Mykhaylyk O., Andreyev O., "Synthesis and Structural Peculiarities of Nonstoichiometric β -SiC," *Diamond and Related Materials.*, **7** 1466-70 (1998).
13. Acheson, G. "Production of Artificial Crystalline Carbonaceous Material," U.S. Patent 492, 767, (1893).
14. Qiu R.-P., Cai Q.-K., Zhang N., "Effect of Sol-gel Process on Morphology of Powdered Silicon Carbide," *J. Northeastern University* (2008).
15. Mabery, Charles F. "Notes, On Carborundum". *J. Am. Chem. Soc.*, **XXII**, 706-707 (1900).
16. I. S. Seog, C. H. Kim, "Preparation of Monodispersed Spherical Silicon Carbide by the Sol-gel Method," *J. Mater. Sci.*, **28** 3277-82 (1993).
17. J. Gao, H. Xiao, H. Du, "Sol-gel Synthesis and Pressureless Sintering of Nanophase Silicon Carbide," *J. Mater. Sci. Lett.*, **21** [23] 1835-1837.
18. H. Fumio, K. Shuzo, "Synthesis of Monodispersed Spherical β -silicon Carbide Powder by a Sol-gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [7] 2107-10 (1990).
19. Taylor P.R., Pirzada S.A., "An Investigation of Silicon Carbide Synthesis in a Nontransferred Arc Thermal Plasma Reactor," *Metallurgical and Materials Transactions B.*, **23** [4] 443-451
20. NP Rao, N Tymiak, J Blum, A Neuman, "Hypersonic Plasma Particle Deposition of Nanostructured Silicon and Silicon Carbide," *J. Aerosol Sci.*, **29** [1] 707-20 (1998).
21. Patrick R. Taylor and Shahid A. Pirzada, "Thermal Plasma Processing of Materials: A," *Advanced Performance Materials*, **1** [1] 35-50
22. Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, "Investigation of Growth Processes of Ingots of Silicon Carbide Single Crystals," *J. Cryst. Growth*, **43** [209] (1978).
23. YM Tairov, VF Tsvetkov, "Growth of Silicon Carbide Crystals by vapour-liquid-solid (VLS) Mechanism in the Sublimation Method," *J. Cryst. Growth*, **20** [2] 155-57 (1973).
24. Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, "General Principles of Growing Large-size Single Crystals of Various Silicon Carbide Polytypes," *J. Cryst. Growth*, **52** [1] 146-50 (1981).

●● 김영희



- 고려대학교 화학과(학사, 석사)
- Polytechnic University of New York (박사)
- 현재 한국세라믹기술원 에너지소재센터 수석연구원

●● 김수룡



- 한양대학교 요업공학과 (학사)
- 서울대학교 무기재료공학과 (석사, 박사)
- 현재 한국세라믹기술원 에너지소재센터 수석연구원

●● 권우택



- 아주대학교 화학공학과 (학사)
- 한양대학교 화학공학과 (석사)
- 현재 한국세라믹기술원 에너지소재센터 책임연구원

●● 이윤주



- 덕성여자대학교 화학과 (학사)
- 연세대학교 화학과 (석사)
- 현재 한국세라믹기술원 에너지소재센터 학생연구원

●● 정은진



- 동덕여자대학교 응용화학과 (학사)
- 연세대학교 신소재공학과 (석사)
- 한국세라믹기술원 학생연구원