

상부종자 용액 성장에 있어 성장결정상 잔류액적의 영향

하민탄¹, 신윤지¹, 배시영¹, 유용재^{1,2}, 정성민¹ 

¹ 한국세라믹기술원 에너지환경본부 에너지효율소재센터

² 부경대학교 신소재시스템공학과

Effect of Residual Droplet on the Solution-Grown SiC Single Crystals

Minh-Tan Ha¹, Yun-Ji Shin¹, Si-Young Bae¹, Yong-Jae Yoo^{1,2}, and Seong-Min Jeong¹

¹ Energy Efficient Materials Center, Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Materials System Engineering, Pukyong National University, Busan, 48547, Korea

(Received September 24, 2019; Accepted October 5, 2019)

Abstract: The top seeded solution growth (TSSG) method is an alternative technique to grow high-quality SiC crystals that has been actively studied for the last two decades. However, the TSSG method has different issues that need to be resolved when compared to the commercial SiC crystal growing method, i.e., physical vapor transport (PVT). A particular issue of the TSSG method of results from the presence of liquid droplets on the grown crystal that can remain even after crystal growth; this induces residual stress on the crystal surface. Hence, the residual droplet causes several unwanted effects on the crystal such as the initiation of micro-cracks, micro-pipes, and polytype inclusions. Therefore, this study investigated the formation of the residual droplet through multiphysics simulations and lead to the development of a liquid droplet removal method. As a result, we found that although residual liquid droplets significantly apply residual stress on the grown crystal, these could be vaporized by adopting thermal annealing processes after the relevant crystal growing steps.

Keywords: SiC, Single crystal growth, Solution growth, Liquid droplet

1. 서론

탄화규소(silicon carbide, SiC)는 전력 변환 효율을 극대화할 수 있는 차세대 고효율·고성능 전력소자용 단결정기판으로 최근 상용화되고 있다. SiC 기판은 물리적 기상수송법(physical vapor transport, PVT법)을 [1,2] 비롯하여 고온화학기상증착법(high temperature chemical vapor deposition, HTCVD법) [3,4], 상부종

자 용액 성장법(top seeded solution growth, TSSG법) [5-7] 등 여러 가지 방법이 제안되어 있다. 그중 현재 까지 대량생산공정으로 상용화된 유일한 공정인 PVT 법의 경우 기판에 존재하는 결함을 줄이는 데 장기간에 걸친 품질 향상과 연구 개발에 대한 노력이 필요하므로 SiC 기판의 대중화와 시장 적용에는 큰 어려움이 존재한다. 이러한 PVT법의 어려움을 극복하는 차원에서 HTCVD법과 TSSG법 등의 신개념 SiC 성장공정이 제안되었다. 그중 특히 TSSG법은 Si이나 사파이어에서 널리 사용되는 액상성장법과 유사한 방법으로 C을 용융시킨 Si 용액상부에 배치한 SiC 종자결정상에 단결정 SiC를 성장시키는 방법으로서 낮은 전위밀도를 갖는 고품질 단결정을 성장시키기 용이하여 최근 높은

✉ Seong-Min Jeong; smjeong@kicet.re.kr

관심을 끌고 있다 [5-7].

고체와 기체의 계면상에서 단결정이 성장하는 PVT 법과 비교하여 TSSG법의 경우에는 고체와 액체의 계면상에서 단결정이 성장되며, 결정 성장 후에 성장된 결정을 용액으로부터 끌어올리는 동적 공정이 추가되는 차이점이 있다.

따라서 TSSG법에 의한 SiC의 단결정 성장은 PVT 법에 의한 성장과는 매우 다른 양상을 나타내며 여러 가지 다양한 공정상의 문제점을 보이므로 이에 대한 연구개발이 필요하다. 그림 1에 TSSG법에 의한 SiC 용액 성장과정과 성장 후의 결정표면을 도시하였다. 그림 1(a)에서 나타낸 바와 같이 TSSG법에서 성장시킨 결정은 결정 성장 후 결정표면에 액적이 잔류할 수 있으며, 이러한 액적은 냉각과정에서 그대로 고화되어 그림 1(b)에 나타낸 바와 같은 성장표면상에 잔류하게 된다. 그림 1(b)에 나타낸 바와 같이 이러한 잔류액적은 기계적·화학적 제거된다 해도 결정표면에 잔류응력을 야기하여 가공 시에 균열 등을 야기할 수 있다. Yu 등은 TSSG법에 의한 SiC 단결정 성장에 있어 결정 성장 후 고액계면에 잔류하는 잔류액적의 영향에 대해 고찰하고 결정 표면에 인가되는 잔류응력에 대해 고찰한 바 있다 [8]. 본 연구에서는 Yu 등의 연구에 대한 후속 연구로서 결정표면에 생성되는 잔류액적의 생성과정을 Phase Field법을 이용하여 모델링하고 그에 따른 응력분포를 분석하고, 잔류액적을 공정중 제거하는 열처리 방법에 대해 고찰하였다.

2. 연구 방법

2.1 액적 모델링

TSSG법에 의한 SiC의 단결정 성장시에 문제가 되는 결정 성장후 액적의 잔류현상을 해석하기 위해 유한요소법 기반의 다중물리해석기법을 적용하였다. 기본적으로는 저자 등의 과거 시뮬레이션 모델에 기반하여 [7,9], Phase Field 계산을 이용한 액적의 형성과 열응력해석을 이용한 고화에 따른 잔류응력 형성에 대하여 Comsol Multiphysics 패키지를 이용한 일련의 계산을 수행하였다. 이 때 해석조건은 실험결과 및 과거 계산 결과를 적용하였다. 계산비용을 줄이기 위해 흑연막대 및 그에 부착된 SiC 단결정, Si 용액에 대한 해석만을 수행하였다. 그림 2(a), 2(b), 2(c)에 해석에 사용된 모델형상 및 요소망 모델을 도시하고 과거 해석 결과 [9]로부터 얻은 Si의 용융점 근방에서의 흑연막대 주변의 온도 분포를 도시하였다.

액적의 형상을 모델링하기 위해서 임의의 초기 형상을 적용한 후 서로 다른 상간의 경계에 대한 해석이 가능한 Phase Field법 [10]을 이용하여 시간에 따른 액적의 형상변화를 계산하였다 [11,12]. 이를 위해 다음에 제시한 지배방정식들을 따르는 Navier-Stokes 방정식 [13]과 Cahn-Hilliard 방정식 [14,15]에 기반한 Phase Field 시뮬레이션을 수행하였다.

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u \right) = \nabla \cdot [-p + \tau] + F \quad (1)$$

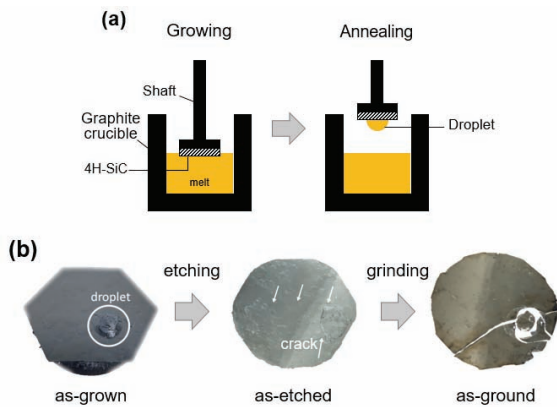


Fig. 1. (a) The schematic of a TSSG for SiC single crystal. The droplet remains on the crystal surface after growth. (b) The residual droplet on the surface of the grown crystal. The droplet results in stress on the surface of the crystal and initiates cracks on the grown crystal.

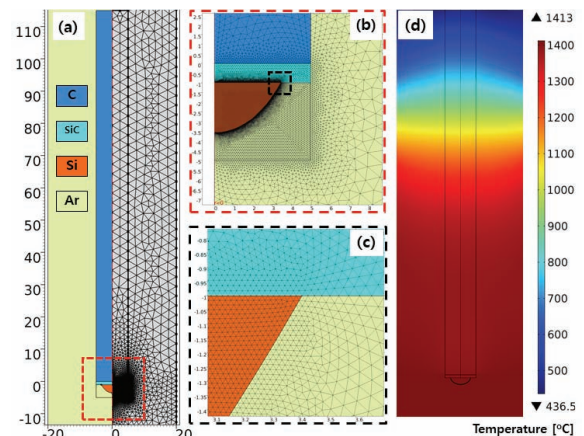


Fig. 2. (a) Model geometry and mesh (b) and (c) high quality meshes in the droplet and the crystal domains, and (d) initial temperature profile.

$$\nabla u = 0 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & F(\Phi, \nabla\Phi, T) \\ &= \int \left(\frac{1}{2} \epsilon^2 |\nabla\Phi|^2 + f(\Phi, T) \right) dV \\ &= \int f_{tot} dV \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\delta\Phi}{\delta t} + (u \cdot \nabla)\Phi \\ &= \nabla \cdot \gamma \nabla \left(\frac{\delta f_{tot}}{\delta\Phi} - \nabla \cdot \frac{\delta f_{tot}}{\delta \nabla\Phi} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

$$f_{tot}(\Phi, \nabla\Phi) = \frac{1}{2} \lambda |\nabla\Phi|^2 + \frac{\lambda}{4\epsilon^2} (\Phi^2 - 1)^2 \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{\lambda}{\epsilon} \quad (6)$$

표 1에 식 (1)~(6)에 사용한 변수를 정리하였다. 식 (1)은 유체의 운동을 계산하는 Navier-Stokes 방정식이며 식 (2)는 질량보존에 대한 관계식으로 본 연구에서는 Si와 Ar 유체의 운동이 연어졌다. 식 (3)~(6)은 Phase Field 계산을 위한 Cahn-Hilliard 방정식들로 액상의 Si ($\Phi = 1$)과 기상의 Ar ($\Phi = -1$) 간 경계($\Phi = 0$)의 변화를 계산하였다. Si와 Ar 간의 표면장력계수 σ 는 0.84 N/m [16], 접촉각은 40° [17]로 적용하였다.

Si의 용융점(=응고점)은 1,414°C [18]로 알려져 있

다. 따라서 SiC 결정상에 잔류하는 액적은 Si의 용융점 이하에서는 응고되며, SiC와 Si 고체 간의 열팽창 계수의 차이로 인하여 두 물질의 계면에는 열응력이 잔존하게 된다. 이에 대한 해석을 위해 열전달 해석을 통하여 Si의 용융점 근방에서의 Si 액적의 온도 구배를 검토하였다. 모델의 간략화를 위해 전도 및 복사에 대한 열전달만을 계산하였다. 열액적의 형상은 Phase Field 계산 결과의 최종형상을 따랐으며 기존 연구 결과 [9]를 참고하여 초기 온도 1,420°C, 모델 경계의 온도 1,350°C일 때의 액적의 온도 분포를 해석하였다.

2.2 결정 성장 실험

성장 완료 후 잔류액적이 남지 않도록 성장 후의 온도 제어를 달리하는 두 가지 공정을 실험적으로 비교하였다. 이를 위하여 SiC 종자결정을 흑연 막대(ET-15, Ibsiden)에 부착시켜 흑연도가니에 담긴 Si 용액에 접촉시켜 SiC 단결정을 성장시켰다. 종자결정은 PVT법으로 성장시킨 on-axis의 지름 10 mm의 4H-SiC 결정을 사용하였으며 Si면 방향으로 1,900°C에서 1시간 동안 흑연막대의 회전속도를 30 rpm으로 회전하며 단결정을 성장시켰다.

성장 완료 후에는 흑연 막대는 용액으로부터 끌어올리고 성장로의 온도를 상온으로 하강시켰다. 성장된 결정표면에 잔류응력이 인가되지 않도록 성장공정 후 열처리 조건을 고려하였다. 이를 실험적으로 분석하기 위해 그림 5(a)에 도시한 바와 같이 온도 하강을 제어하지 않고 성장 종료 후 RF 전원을 끈 경우(급냉)와 온도를 상대적으로 천천히 제어하면서 상온까지 서냉시킨 두 가지 열처리 방법을 통해 성장 후 잔류액적의 양상을 분석하였다. 성장로가 성장온도(1,900°C)에서 상온까지 떨어지는 데 급냉 시 약 30분, 서냉 시 4시간 정도가 소요되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 모델링 해석 결과

그림 3에 Phase Field 모델링으로 얻은 Si 액적의 시간에 따른 형상변화를 도시하였다. 완전한 반구형의 Si 액적을 초깃값으로 부여하고 시간에 따른 형상 변화를 모니터링하였다. Si 용액의 표면장력, SiC 기판과의 접촉에 따른 계면에너지와 중력의 영향에 의하여

Table 1. List of symbols for variables.

Symbol	Unit	Description
∇	-	Convergence operator
ρ	kg/m ³	Density
u	m/s	Velocity
t	s	Time
p	Pa	Pressure
τ	N/m ²	Viscous stress/shear stress
F	N/m ³	Volume force density
Φ	1	Phase variable
T	K	Temperature
ϵ	m	Capillary width
f	N	Force
λ	N	Mixing energy density
σ	N/m	Surface tension coefficient
γ	m ²	Interface thickness function $\gamma=f(\epsilon)$

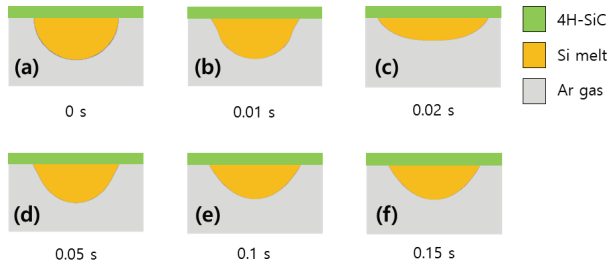


Fig. 3. Shape evolution of the liquid droplet on the grown crystal as time.

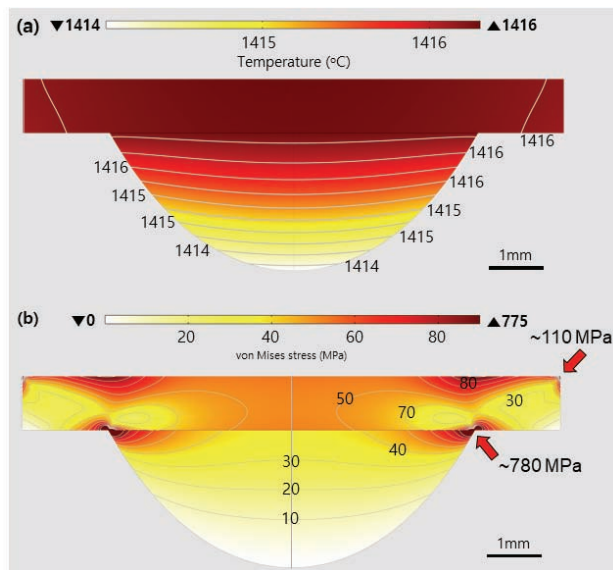


Fig. 4. (a) Temperature distribution in the liquid droplet during solidification and (b) stress distribution in the droplet at room temperature.

액적은 시간에 따라 형상이 변화하지만 약 0.1s 이후 부터는 안정한 형상을 갖추는 것으로 나타났다. Si 용액의 형상을 좌우하는 인자는 주로 SiC-Si 용액 간의 계면에너지와 Si 용액의 표면장력에 크게 의존하는 것으로 보이며 상대적으로 중력의 영향은 미미한 것으로 보인다.

그림 4(a)에 그림 2(b)의 온도분포시의 액적의 온도 분포를 확대하여 나타내었다. 본 해석에서 적용한 해석 조건하에서는 SiC 성장결정의 온도가 Si 액적보다 상대적으로 높았으며 따라서 Si 액적의 온도는 SiC와의 접촉면이 최대 ~2°C 높은 것으로 나타났다. Si 액적 내의 온도편차가 크지 않으므로 실제 응고는 SiC, Si 용액, Ar 기체 등 3가지 물질이 접하는 액적의 가장자리에서 시작될 것으로 기대된다.

그림 4(b)에서는 용융점에서 상온까지 온도를 낮출 때 서로 접한 두 고체물질에서의 열응력 해석 결과를 도시하였다. 열응력은 열팽창계수와 온도차 ΔT , 탄성계수로부터 얻어진다. 열팽창계수는 흑연, SiC, Si에서 각각 $3.00E-6$ [19], $3.23E-6$ [20], and $2.57E-6$ [21] [1/K]였으며, 탄성계수는 흑연, SiC, Si에서 각각 15 GPa [22], 700 GPa [23], and 160 GPa [24]를 적용하였다.

그림 4(b)에 도시한 바와 같이, 흑연과 SiC의 계면에서는 최대 110 MPa의 응력이 걸리는 반면 액적과 흑연 간의 계면에서는 최대 780 MPa의 응력 작용하는 것으로 나타났다. 따라서 SiC의 잔류응력은 흑연과의 경계면에서보다 Si 액적과의 경계면에서 더 큰 것으로 나타났다.

3.2 열처리에 의한 액적 제거

상기 해석 결과에 따라 Si 잔류액적은 SiC 성장결정 상에 큰 잔류응력을 남기는 것으로 나타났다. 이러한 잔류액적은 그림 1(b)에 나타난 바와 같이 기계적 또는 화학적 공정으로 제거하더라도 잔류응력을 남기므로, 결국 후속 가공공정상에서 파괴원으로 작용할 수 있다.

그림 5(b)에 TSSG법으로 결정을 성장시킨 후 급냉 및 서냉으로 얻은 두 가지의 성장결정을 비교하여 도시하였다. 서냉하여 얻은 결정상에는 사진에서 보는 바와 같이 잔류액적이 존재하지 않았다. Si 액적이 성장 온도에서 바로 상온까지 냉각된 경우 액적이 잔류하지만 액적이 용융점 이상에서 충분히 증발될 수 있도록 성장온도에서 용융점까지 천천히 냉각시킨 경우에는 액적이 모두 증발되는 것이 실험적으로 확인되었다.

PVT법으로 얻은 SiC 단결정은 통상 Si 면에서 압축 응력상태로서, SiC 결정의 배면에 열팽창계수가 작은 흑연샤프트가 부착되어 있는 경우 압축응력은 다소 완화된다 [5]. 실험적으로 얻은 단결정에 대하여 HRXRD (Smartlab®, Rigaku Co.Ltd., Japan)를 이용하여 응력을 분석한 결과를 그림 6(a)와 6(b)에 도시하였다. 배면의 흑연샤프트보다 열팽창계수가 큰 SiC 결정은 냉각과정에서 굽힘에 의한 압축 스트레인이 작용하며, 따라서 성장면은 압축응력상태에 놓이게 된다. 이때 Si의 잔류액적이 존재한다면 Si의 열팽창계수는 SiC보다 작으므로 Si의 잔류액적이 존재하는 영역에서는 압축 스트레인이 감소하지만 전체적인 스트레인은 동일해야 하므로 액적 바깥의 SiC 결정면은 오히려 압축 스트레

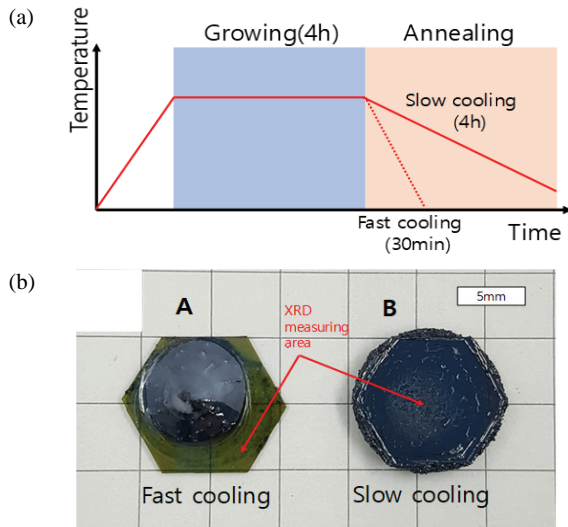


Fig. 5. (a) Temperature control of crystal growth with fast cooling and slow cooling steps and (b) top-view of the grown crystals.

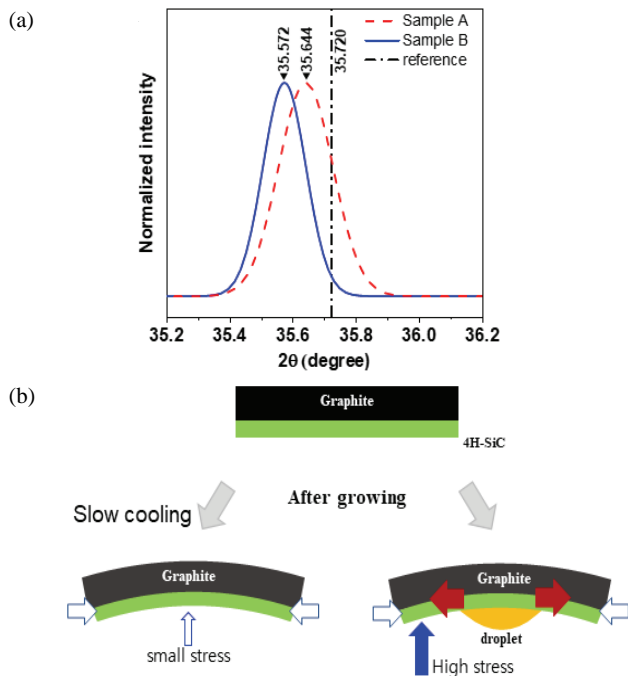


Fig. 6. (a) The XRD patterns of measured at free surface of sample A and B. The dash line is reference peak of a stress free 4H-SiC crystal [25,26]. (b) Schematic of stress distribution on the grown SiC crystal with and without the residual droplet.

인이 크게 작용하게 되며, 따라서 잔류액적이 존재하는 경우 액적 바깥쪽에서는 압축응력이 커지는 현상이 나

타나게 된다.

따라서 잔류액적의 존재 시 성장결정은 부가적인 응력상태에 놓이게 됨을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 TSSG법으로 성장시킨 SiC 단결정에 있어서 표면의 잔류응력을 야기하는 잔류액적의 형성과 영향에 대한 시뮬레이션을 수행하고, 이러한 잔류액적을 제거하는 열처리 방법에 대한 실험적 연구를 진행하였다. 본 연구를 통하여 잔류액적의 형성과 생성원인에 대하여 이해하고, 잔류액적을 결정 성장 후 성장로의 냉각속도를 제어하는 것만으로 제거할 수 있음을 밝혔다. 잔류응력에 대한 평가 결과, 잔류액적의 유무에 따라 성장결정상에 액적 외부에도 큰 응력이 부가되고 있음을 확인하였다.

ORCID

Seong-Min Jeong

<https://orcid.org/0000-0002-1558-1456>

REFERENCES

- [1] Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, *J. Cryst. Growth*, **43**, 209 (1978). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(78\)90169-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(78)90169-0)]
- [2] E. Jung, Y. Kim, Y. J. Kwon, C. Y. Lee, M. H. Lee, W. J. Lee, D. J. Choi, and S. M. Jeong, *Ceram. Int.*, **44**, 22632 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.039>]
- [3] O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A. S. Bakin, I. G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Touminen, A. Vehanen, and E. Jánzén, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1456 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.117613>]
- [4] D. H. Nam, B. G. Kim, J. Y. Yoon, M. H. Lee, W. S. Seo, S. M. Jeong, C. W. Yang, and W. J. Lee, *Cryst. Growth Des.*, **14**, 5569 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cg5008186>]
- [5] D. H. Hofmann and M. H. Müller, *Mater. Sci. Eng., B*, **61**, 29 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00440-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00440-1)]
- [6] T. Ujihara, R. Maekawa, R. Tanaka, K. Sasaki, K. Kuroda, and Y. Takeda, *J. Cryst. Growth*, **310**, 1438 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.210>]
- [7] M. T. Ha, Y. J. Yu, Y. J. Shin, S. Y. Bae, M. H. Lee, C. J. Kim, and S. M. Jeong, *RSC Adv.*, **9**, 26327 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA04930D>]
- [8] Y. J. Yu, D. S. Byeon, Y. J. Shin, S. H. Choi, M. H. Lee, W. J. Lee, and S. M. Jeong, *Cryst. Eng. Comm.*, **19**, 6731

- (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CE01641G>]
- [9] M. T. Ha, Y. J. Shin, M. H. Lee, C. J. Kim, and S. M. Jeong, *Phys. Status Solidi A*, **215**, 1701017 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201701017>]
- [10] P. Yue, C. Zhou, J. J. Feng, C. F. Ollivier-Gooch, and H. H. Hu, *J. Comput. Phys.*, **219**, 47 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2006.03.016>]
- [11] A. Novick-Cohen and L. A. Segel, *Phys. D*, **10**, 277 (1984). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(84\)90180-5](https://doi.org/10.1016/0167-2789(84)90180-5)]
- [12] A. Cartalade, A. Younsi, É. Régnier, and S. Schuller, *Procedia Mater. Sci.*, **7**, 72 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.010>]
- [13] P. G. Drazin and N. Riley, *The Navier-Stokes Equations: A Classification of Flows and Exact Solutions* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006). p. 45.
- [14] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1744102>]
- [15] C. M. Elliott and Z. Songmu, *Arch. Ration. Mech. Anal.*, **96**, 339 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00251803>]
- [16] F. Millot, V. Sarou-Kanian, J. C. Rifflet, and B. Vinet, *Mater. Sci. Eng., A*, **495**, 8 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.10.108>]
- [17] T. J. Whalen and A. T. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 396 (1975). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb19006.x>]
- [18] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data* (CRC Press, Boca Raton; London; New York, 2014) p. 132.
- [19] D.K.L. Tsang, B. J. Marsden, S. L. Fok, and G. Hall, *Carbon*, **43**, 2902 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.009>]
- [20] Z. Li and R. C. Bradt, *J. Appl. Phys.*, **60**, 612 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.337456>]
- [21] Y. Okada and Y. Tokumaru, *J. Appl. Phys.*, **56**, 314 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.333965>]
- [22] I. B. Mason and R. H. Knibbs, *Carbon*, **5**, 493 (1967). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(67\)90026-7](https://doi.org/10.1016/0008-6223(67)90026-7)]
- [23] K. E. Petersen, *Proc. IEEE*, **70**, 420 (1982). [DOI: <https://doi.org/10.1109/PROC.1982.12331>]
- [24] P. Hess, *Appl. Surf. Sci.*, **106**, 429 (1996). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00369-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00369-8)]
- [25] C. L. Burdick and E. A. Owen, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1749 (1918). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02245a001>]
- [26] P. E. Tomaszewski, *Phase Transit.*, **38**, 127 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1080/01411599208222899>]