

단결정 성장을 위한 수직형 LPE 장치의 제작

The Development of Vertical Type
LPE System for Single Crystal Growth

오 중 환*, 조 호 성, 홍 창 희
한국해양대학 전자통신공학과

Jong Hwan Oh, Ho Sung Cho, Tchang-Hee Hong
The Department of Electronic Communication,
Korea Maritime University

Abstract

In this study, the vertical type LPE system has been developed by fully hand-made. The temperature fluctuation and minimum cooling rate of this LPE system are within $\pm 0.05^\circ\text{C}$ and $0.15^\circ\text{C}/\text{min}$, respectively. It is considered that these properties are enough to grow III-V semiconductor compounds single crystals by liquid phase epitaxy method.

Furthermore in this study, $1.3\mu\text{m}$ GaInAsP/InP single crystal growing has been carried out by this system. It has been obtained that the growing rate was about $0.72\mu\text{m}/\text{min}$ for InP binary layer and $0.36\mu\text{m}/\text{min}$ for GaInAsP quaternary layer under $0.6^\circ\text{C}/\text{min}$ cooling rate condition.

1. 서론

LPE 장치에는 일반적으로 수평형과 수직형으로 구분될 수 있다. 수평형은 석영반응관과 흑연 Boat 를 수평으로 두고 기판 Holder 를 수평으로 당겨 기판과 용액을 접촉시켜 결정을 성장시킨다. 이 때문에 전기로의 수평방향 온도균일성은 매우 중요한 요소가 되며 일반적으로 20cm 이상의 길이 에 걸쳐 온도 균일성이 유지되어야 한다. 이를 위해서는 전기로의 구조는 일반적으로 3개의 대 약으로 설계되어 중앙과 좌우측 전기로를 각각 독립적으로 가동하여 최적의 조건을 찾아 장치를 운전해야 한다.⁽¹⁾ 그러므로 장치는 크게 되고 유지비가 비교적 많이 든다. 반면, 수직형은 석영반응관을 수직으로 두고 흑연 Boat 를 원형으로 가공하여 일정각도 만큼 용액 Holder 를 돌려 주므로써 용액을 기판과 접촉시켜 결정성장이 되게 한다. 따라서 구조적으로 분 배 넓은 온도균일 영역을 유지 시킬 필요가 없으므로 전기로는 단 인대역으로 설계하여도 된다. 그러므로 수직형은 수평형보다 장치가 더욱 간단하고 소형이며 제작 길이와 유지비가 적게 소요된다.

이러한 이유로 본 연구에서는 수직형으로 LPE 장치를 설계·제작하였다. 그 결과 III V 화합물반 도체의 액상성장 에 필요한 온도영역 ($\sim 1,000^\circ\text{C}$) 에서 양호한 동작 특성을 얻을 수 있었으며, 장 시간 운전하여도 장치에 전혀 문제가 없음을 알 수 있었다. 또한 각 부분 설계의 주요점을 계승하므로써 동형의 LPE 장치 제작시에 필요한 참고자료들을 얻을 수가 있었다. 주된 동작특성 은 결정성장 에 특히 중요한 조건이 되는 전기로 의 온도변화 (Fluctuation)가 670°C 에서 $\pm 0.05^\circ\text{C}$

이내이고, 냉각속도 (Cooling rate) 는 최대 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 최소 $0.15^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다.

본 장치를 이용하여 파장 $1.3\mu\text{m}$ 의 GaInAsP/InP 단결정 성장을 행한 결과 $0.6^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속 도에서 2원화합물 (InP)의 경우 약 $0.72\mu\text{m}/\text{min}$, 4원화합물 (GaInAsP) 에서는 약 $0.36\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속 도로 성장됨을 알 수 있었다.

2. 수직형 LPE 장치의 제작

2.1 주요구성

LPE 장치는 기본적으로 전기로 및 온도제어장치 , 진공장치, 가스장치, 흑연 Boat 및 제어장치, 석영반 응관 및 질소상자 등으로 구성되어 있다. 본 수직형 LPE 장치의 상부의 질소상자와 하부의 일반 장치로 이루어져 있다. 하부의 프레임 Frame에 전 기로와 기타의 장치를 설치하고, 온도 제어장치와 각종 밸브는 장치의 전면 에 부착하여 조작하기 편리하도록 하였다. 본체 외에 질소와 질소개스 의 분배, 개스의 압력과 유량조절장치, 진공펌프, Stepping Motor 구동용 Computer, 온도 Monitoring 장치 등이 있다. 한편, 제작된 장치 전체의 규 격은 길이 : 1.1m , 폭 : 0.5m , 높이 : 2.05m (N₂ Box 제외 : 1.05m)이고 그림 (1) 은 본 연구에서 제작한 LPE 장치를 나타내고 있다.

2.2 전기로 및 온도제어장치


본 전기로의 Heating element 로는 $8.4\text{mm}\phi$ 의 Kantal선 을 1cm 간격의 코일형태로 감고 코일 외 부는 보온, 단열재로 처리하고 내부는 석고로 파 무리 하였다. 그리고 전기로의 하부를 막아 대 류로 인한 열유동을 차단 하였다. Lifting Gear 를 이용하여 전기로 전체를 상하로 움직일 수 있게 하여 석영반응관이나 흑연 Boat 를 Baking할 경우 또는 성장 직후에 굽기, 급냉이 가능하게 하였다. Heating element 의 최대 허용전력은 5KVA 이고 동작 운전시에는 2 ~ 3KVA 정도가 소요된다. 전기로의 중앙부위에 Chromel-Alumel Thermocouple 을 장치하고 이 곳에서 측정 한 온도를써 전기로 전 체의 온도를 제어하였다.

전기로의 구동장치는 SCR 을 일 변위로 구성하 였고 ON-OFF 주기의 주기임정제어 방식을 택하여 Heating Element 를 구동하였다. 온도 제어장치의 접점 출력을 일정한 간격으로 나오도록 하고 그 접점 출력을 이용하여 Trigger 회로를 동작 (신제 는 매 20초 간격으로 출력이 나오도록 Program 하였음) 시킨다. 그리고 Trigger Pulse 출력을 Zero Volt Switching 방법으로 설계하였다. 이것은 SCR

에 순방향 전압이 급격하게 상승 (dV/dt) 되었을 때 차단점합면에 흐르는 변위전류 ($I_c = C_j dV/dt$) 에 의하여 SCR 의 오동작과 과도한 돌입전류 (Surge Current) 를 억제하는 데 매우 효과적인 방법이 된다. 실제로 장시간 시운전해 본 결과 SCR 의 오동작은 전혀 없었으며 돌입전류는 정격 전류의 100%~150% 이내로 억제됨을 확인할 수 있었다. SCR 은 정격전압 800V, 정격전류 160A인 것을 사용하여 신뢰성에 중점을 두었다.

한편, 온도제어기는 PKC사 제품 REX-P100 Type 을 사용하였고 이 제어기의 Program Pattern은 6개이며 각 Pattern 마다 16개의 Segment 로 이루어져 있다.

2.2 흑연 Boat 및 제어장치

흑연 Boat 는 상부의 용액 Holder 와 하부의 기판 Holder 로 구성되어 있다. 본 연구에서는 상하부 Boat구조를  형태로 가공하여 회전시 중심 이탈을 막고 원활한 회전이 되도록 하였다. 하부 기판 Holder 에 가로 8 mm, 세로 8 mm, 길이 0.4 mm 의 기판자리를 내고 그 전방 45° 위치에 가상 기판자리 (Dummy Substrate Holder) 를 같은 크기로 가공하였다. 그리고 기판자리의 배면에 Thermocouple용 Hole을 만들어 기판과 가장 근접한 위치에서 온도측정이 가능하도록 하였다. 상부의 용액 Holder 는 45° 와 90° 각격으로 6개의 용액 Hole 을 내고 각 Hole 의 두께를 만들어 성장용액의 상호 오염을 줄일 수 있도록 하였다. 그리고 기판위치 바로 위에 Cover Crystal 자리를 마련하여 결정성장시 기판의 염손상과 P성분의 증발을 억제하도록 하였다.

흑연 Boat 의 용액 Holder 를 일정 각도로 회전시키기 위하여 4상, 영구자석형 (Permanent Magnet

Type) 의 Stepping Motor를 이용하였다. Stepping Motor 의 여자방식으로는 2상여자를 채택하였다. 이 방식은 출력 토크 (Torque) 가 크고 댐핑 (Damping) 효과가 커서 회전시 진동이 작고 회전각의 정밀도가 양호한 장점이 있다. ⁽²⁾ 한편, 본 연구에서는 Stepping Motor 를 정확하게 구동하고 결정성장을 효율적으로 하기 위하여 Personal Computer SPC-1000을 이용하였다.

본 Program 의 제어 Mode 는 Manual, Time, End, Repeat 등이다.

“Manual” 은 반드시 Key board 를 조작하므로써 Motor 를 회전시킬 수 있는 방법으로 이 Mode 는 Time, Repeat 등의 Mode로 제어 도중이라 하더라도 예기치 못한 이상현상에 능동적으로 대처할 수 있도록 Manual Key 를 조작하므로써 바로 다음 구간으로 넘어갈 수 있게 하였다.

“Time” 은 분과 초로 입력된다. 예를 들어 “5:20” 을 입력하면 “5 분 20초” 로 수용되고 5 분 20초를 Count Down하여 그 시간이 경과되면 Boat는 회전하고 다음 구간으로 넘어간다. 결정성장시에는 주로 이 Mode를 쓰게 되며 결정성장시 정확한 성장시간의 제어가 가능하게 된다.

“Repeat” 는 동일한 두 구간을 반복하여 왕복할 수 있는 Mode이다. 이 기능을 이용하면 반복해서 2가지 성장용액을 교대로 성장시킬 수 있다. 이것은 다중 박막구조 결정성장을 연구할 때 유용하며 향후 Quantum Well LASER 등의 응용하리라 본다. 이 반복회수는 제한없이 할 수 있다.

“End” 는 Program 뒤 구간의 끝을 나타내며 이 구간에 이르르면 제 1구간으로 자동적으로 되돌아간다.

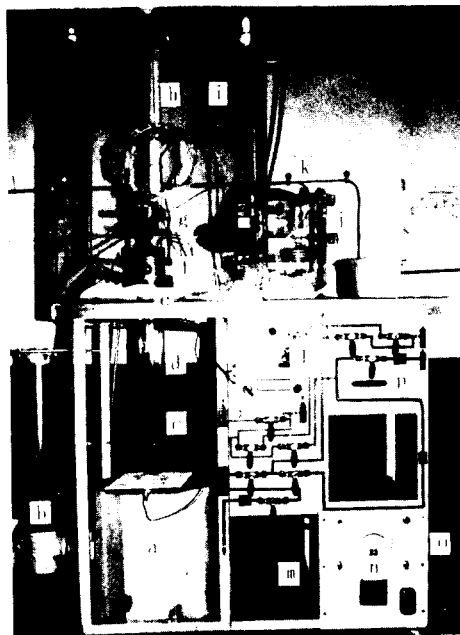


그림 1 제작된 수직형 LPE 장치

- a. Electric Furnace
- b. Lifting Gear for Furnace
- c. Graphite Boat
- d. Quartz Reaction Tube
- e. Cooling Water Line
- f. Flange
- g. Stepping Motor
- h. Lifting Gear for G.B.
- i. N₂ Gas Box
- j. Pass Box
- k. N₂, H₂ Gas Feed Line
- l. Temp. Controller
- m. Bubbler
- n. SCR Driving Unit
- o. Liquid N₂ Cold Trap
- p. Geissler Tube

2.4 가스장치, 진공장치 및 기타 부속물

가스 Line 은 수소 (H₂ Gas) Line, 질소 (N₂ Gas) Line, 공기배출 (Air Discharging) Line 으로 구성되어 있다. 가스 Line 의 재료로는 6.5mm φ 국산 Copper Tube 로 하였다. 그리고 각부의 연결용 특수 Nipple 은 손수 제작하였고 정지밸브 (Stop Valve), 감압밸브 (Reducing Valve), 유량계 (Flow Meter) 와 제어밸브 (Control Valve) 등은 시중 국산 제품을 이용하였다. 가스 Line 중 특히 수소와 질소개스 Line 은 Copper Tube 내의 Cu성분의 누출로 인한 석영반응관 내의 오염을 줄이기 위해 SUS 재질로 구성하도록 설계 하였으나 장치에 알맞는 제품을 구하기가 어려워 Copper 재질로 바꿨는데 시운전 결과 결정성장에는 큰 문제가 없었으나 차후 정밀한 소자의 제작이나 결정성장 등 고순도가 요구되면 교차하여야 할 것으로 생각된다.

진공장치는 Mechanical Rotary 펌프를 이용하여 10⁻³Torr 정도의 진공도를 얻고 있다. 그리고 진공도 확인을 위하여 Geissler Tube 를 장착하였다.

그리고 본연구에서는 석영반응관의 크기를 직경 80 mm φ, 길이 600 mm, 두께 3mm 로 하였다. 석영반응관 내부에는 흑연 Boat Tray, Thermocouple관, 흑연 Boat 회전봉, 수소개스 공급관 등이 있으며 이들과 장치와의 기밀은 O-ring으로 처리하였다. 특히 석영반응관과 플랜지와의 연결부에는 결정성장시 온도가 상당히 높게 전달 될 것을 고려하여 300°C까지 견딜 수 있는 특수 재질의 O-ring을 주문 제작하여 사용하였다. 또한 과도한 온도상승을 막기 위하여 냉각수를 공급할 수 있도록 플랜지를 설계하였다. 그러나 실제 운전해 본 결과 과도한 온도상승은 거의 없었고 다만 고온 (750°C ~ 850 °C) 으로 장시간 Baking 을 할 경우 소량의 냉각수를 흘려 주어 냉각하였다.

3. 동작특성

3.1 온도측정

전기로의 온도측정은 Chromel Alumel Thermocouple 을 이용하였다. 온도측정 위치는 전기로의 중앙부위와 석영반응관 내부의 흑연 Boat 에서 측정하였다. 특히 흑연 Boat 의 온도측정은 기판위치 바로 밑을 가공하여 가급적 기판과 가까운 곳에서 결정성장 온도를 측정하도록 하였다. 두 곳에 공히 같은 규격의 Thermocouple 을 사용하여 특성차에 의한 오차를 줄였다. 그리고 전기로에서 측정할 온도를 온도제어기에 연결하여 전기로를 운전하였다.

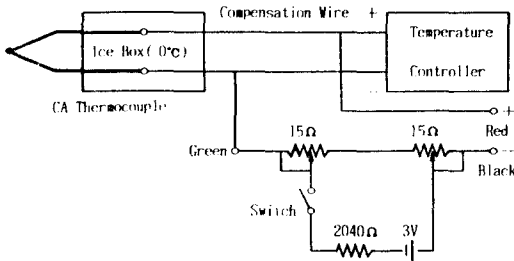


그림 2 온도측정회로와 Bias Eliminator

그림 (2) 는 온도측정회로와 Bias Eliminator 를 나타낸다. 그림에서와 같이 정확한 온도측정을 위하여 얼음상자를 두고 기준온도를 항상 0°C로 유지하였다. 그리고 통상 사용온도 (600°C ~ 750 °C) 영역에서 미세한 온도 변화분을 정확히 측정하기 위해 Bias Eliminator 를 그림의 회로와 같이 구성하였다. 이 회로를 이용하여 열전대 출력의 직류성분을 제거한 다음 열기전력의 변화분을 μV-meter 와 Recorder로 측정하여 흑연 Boat 의 온도변화 (Fluctuation) 를 확인하였다. 2개의 15Ω 가변저항을 조정하면 약 40mV정도의 직류성분을 제거할 수 있고 CA Thermocouple 의 온도-기전력 특성을 감안하면 670°C에서 ±0.05°C 정도의 분해능을 얻을 수가 있었다.

3.2 온도특성

LPE 에 있어서 특히 중요한 온도특성으로는 온도변화 (Fluctuation), 온도안정도 (Stability), 냉각속도 (Cooling Rate) 등이다. 일반적으로 온도변화는 1 °C 이내로 유지되어야 결정 성장에 지장이 없는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 전기로의 온도를 670°C로 유지시키면서 온도변화를 측정하였다. 그림 (2) 와 같은 Bias Eliminator 를 이용하여 흑연 Boat 의 온도 변화를 측정할 결과 ±0.05°C 이내로 유지되는 것을 알 수 있었다.

그림 (3) 는 온도변화를 Recorder로 측정할 예이다.

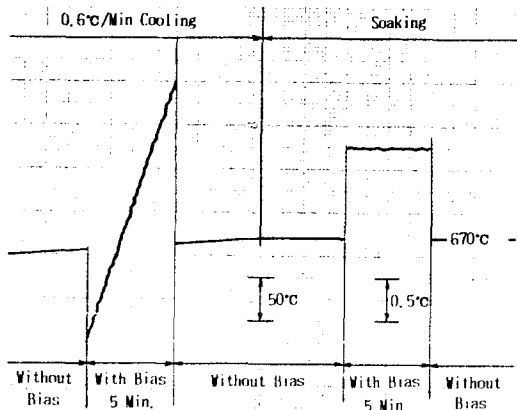


그림 3 온도변화 (Fluctuation) 특성

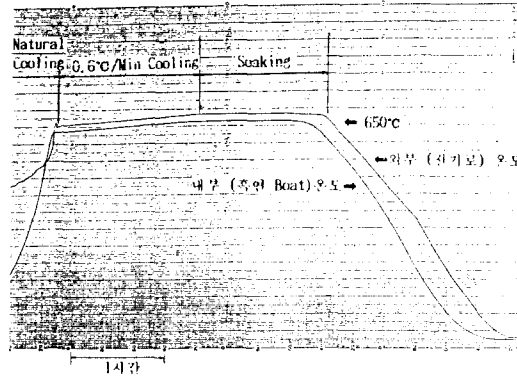


그림 4 전기로의 온도특성

그림 (4) 는 결정성장시 실제로 사용한 온도 Program 으로 얻은 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 Soaking 시의 온도안정도가 대단히 양호함을 알 수가 있다. 본 장치에 있어서 진기로의 온도와 흑연 Boat 의 온도차는 약 12°C 정도였다.

LPE 성장에서 특히 중요한 것이 냉각속도이다. 냉각속도를 확실하게 조절할 수 있어야 결정성장층의 두께제어가 가능하게 되며 그 재현성도 보장될 수 있다. 본 장치에서는 온도제어장치의 PID Parameter 를 특히 이 Cooling Step에서 P=1%, I=160sec, D=120sec로 조정 한 결과 그림 (3) 에서와 같이 아주 양호한 특성을 얻을 수 있었다. 결과적으로 최소냉각속도는 0.15°C/min, 최대냉각속도는 5°C/min로 측정되었으며 온도변화는 670°C에서 ±0.05°C 이내로 유지되었다.

4. GaInAsP/InP 단결정 성장

4.1 성장과정

진공상자 내부를 진공개스로 치환하기 위하여 진공펌프로 공기를 뽑아내고 진공개스를 5분이상 흘려준다. 그리고 Cleaning한 재료들을 각 성장층별로 꺼내 적외선 Lamp로 건조시킨다. 완전히 건조가 되고나면 흑연 Boat 에 성장기판과 Cover Crystal 을 제위치에 넣고 성장재료를 각 Hole에 넣은 다음 Hole의 두께를 댄다. 그리고 흑연 Boat를 석영반응관 안으로 넣고 석영반응관 두께를 닦아 기밀을 한다. 진공펌프로 석영반응관내의 진공개스를 진공배기하고 수소를 흘려준다. 수소개스가 석영반응관 내에 주입된 정도를 지시용 Balloon 과 압력계로 확인한 다음 다시 진공펌프로 반응관내부의 개스를 뽑아낸다. 이렇게 반복해서 3회정도 치환한 다음 수소개스를 약 30분 이상 흘려 주어 석영반응관 내의 잔류가스(산소, 질소 등) 들이 충분히 제거될 수 있도록 한다. 그리고 수소개스를 0.6kg/cm² 의 압력으로 흘리면서 진기도를 가동시켜 성장된 Program 을 수행한다. 수소개스를 대기로 방출시킬 때에는 수소Line 끝단의 Heating 코일에 불을 붙여 수소개스를 완전히 연소시킨다.

성장재료가 충분히 녹아 균일하게 섞이도록 650°C에서 40분간 Soaking 시킨다. InP 기판의 연속상 상태는 670°C의 Soaking 온도에서는 Cover

Crystal 을 뒤흔더라도 상당히 심하게 된다. 따라서 본 연구에서는 기판의 손상을 가급적 줄이기 위하여 650°C로 Soaking 을 하였다. Soaking 이 끝나고 나면 0.6°C/min의 속도로 냉각한다. 그리고 용액의 온도가 635°C에 이르면 InP 기판을 In용액으로 약 15초 동안 Melt back시킨다. 20초 이상 Melt Back 시키면 손상된 기판표면은 깨끗하게 제거 되지만 기판의 표면이 불균일하게 되기 때문에 양호한 Wafer 를 얻기가 어렵게 된다. 따라서 본 연구에서는 15초 동안 Melt Back 하였다. 이와 같이 Melt back에 의해 손상된 InP 기판 표면을 제거한 다음 제거된 부분을 보상해 주기 위하여 Sn이 Doping된 InP 결정층을 약 10분 정도 성장시킨다. 온도가 활성층 성장온도인 630°C에 도달하면 Zn이 Doping된 GaInAsP의 4원층을 성장시킨다. GaInAsP/InP DH LASER 에서는 활성층의 두께가 0.2µm 정도일 때 발진계시 전류밀도가 최저가 되는 것으로 알려져 있다. (3) 따라서 이 활성층의 두께제어는 LPE 성장에서 대단히 중요하다. 실제로 소자제작시에는 아주 짧게하여 대단히 얇게 성장 시키야 하지만 본 연구에서는 박막성장엔 필요한 기초자료를 조사할 목적으로 성장시간을 1~5분, 냉각속도를 0.3~0.6°C/min로 변화시켜 가면서 실험을 행하였다.

성장이 끝나고 나면 진기도를 석영반응관 밑으로 완전히 내려 자연냉각을 시킨다. 흑연 Boat 의 온도가 충분히 냉각되고 나면 수소개스를 차단한다. 그리고 진공펌프로 석영반응관 내부의 잔류 수소개스를 뽑아내고 진공개스로 치환한 뒤 흑연 Boat를 올려 성장된 Wafer 를 들어낸다. Wafer를 들어내고 난 다음 흑연 Boat 를 다시 석영반응관 안으로 넣고 진공으로 뽑아 진공개스를 제거하고 수소개스를 흘려서 수소분위기 속에 보관한다.

4.2 성장결과

성장된 Wafer 의 성장층의 두께를 관찰하기 위해서는 Wafer를 Cleaving 하고 이 결정의 단면을 Stain Etching 하여 각 층간의 경계를 구분하여야 한다. Etching 용액은 KOH 500 mg과 K₂Fe(CN)₆ 700mg 을 각각 순수 4 cc에 녹이고 난 다음 서로 혼합한다. 이 용액을 45°C~50°C정도로 데워 결정조각을 넣고 일정시간 Etching 한 후 순수로 세척한다. 그림 (5) 는 이와 같이Etching 한 성

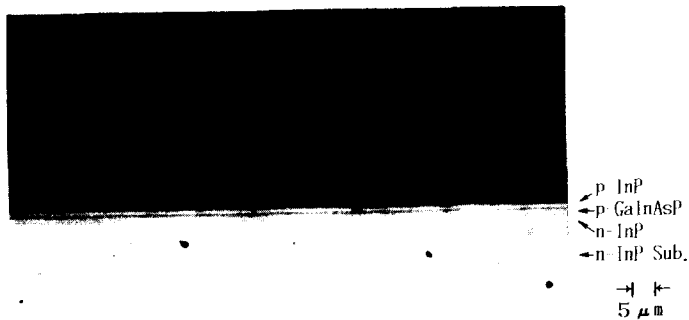


그림5 630°C에서 성장시킨 Wafer 의 단면사진 (400X) 의 예

결정질의 단면을 현미경으로 관찰한 사진의 예이다. 그림으로부터 각 층이 순차적으로 성장되어 있음을 알 수 있다.

그림 (6) 은 각 층의 성장시간을 1분으로 고정시켰을 경우 각각의 냉각속도에 따른 성장층의 두께를 측정할 예이다. 이 실험으로부터 0.6 °C/min의 Cooling Rate 에서 2원층은 약 0.72 μm/min, 4원층은 약 0.36 μm/min 의 성장속도를 가지고 있음을 알 수 있었다. 따라서 실제 소자 제작시 필요한 0.1 μm 미만의 성장층 두께 제어에는 10초 이하의 성장시간이 필요하게 될 것으로 생각된다. 그리고 본 LPE장치는 각 성장용액의 성장시간 조절을 배 초단위로 할 수 있고 용액 Holder의 회전속도가 45° 회전당 0.5 초 미만이므로 향후 실제적인 소자의 제작에는 큰 지장이 없을 것으로 기대된다.

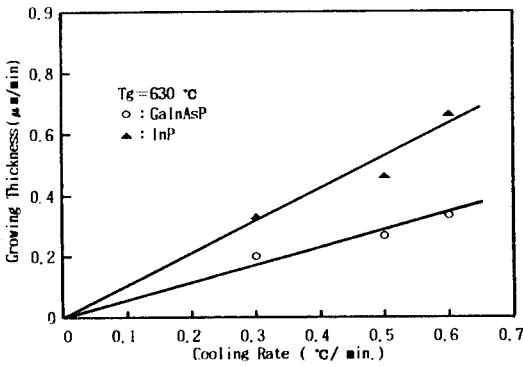


그림 6 냉각속도(Cooling Rate)에 따른 결정성장층의 예

5. 결론

본 연구에서는 III-V 화합물반도체의 단결정성장을 위하여 수직형 LPE 장치를 설계하고 손수 제작하였다. 그 결과 기존의 LPE 장치의 특성과 비교하여 손색이 없었으며 특히, 현재 널리 사용되고 있는 수평형 LPE 장치보다 작고 저렴하게 제작할 수가 있었다. 본 장치의 주된 동작특성으로서, 전기로의 온도변화(Fluctuation)는 670°C 에서 ± 0.05 °C 이내이고 최소냉각속도 (Minimum Cooling Rate) 는 0.15°C/min로 III-V 화합물반도체의 액상성장의 요건에 적합하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Micro Processor 를 이용하여 혹은 Boat 를 정확하게 제어 (회전각도, 성장시간, 2 가지 용액의 반복성장 등) 하므로써 다중박막구조의 결정성장을 가능하게 하였다.

본 장치를 이용하여 파장 1.3 μm 의 GaInAsP/InP 단결정을 성장시킨 결과 다중 박막의 결정성장이 가능함을 알 수 있었다. 0.6°C/min의 냉각속도에서 InP 의 2원화합물 층은 약 0.72 μm/min , GaInAsP 의 4원화합물 층은 약 0.36 μm/min 의 속도로 성장되었다.

Acknowledgement

본 연구는 한국과학재단으로부터 연구비 지원을 받았으며, 한국전자통신연구소 광전자실, 한국해양대 학 기계공자실, 동인내화학주식회사, 한국QEM사, 서영정밀주식회사, 부산기계 등의 기술협조를 얻었기

에 지면을 통하여 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

- (1). ○: H. C. Casey, JR, M. B. Panish " Heterostructure Laser " New York Academic Press Inc. pp. 109 ~132, 1978.
○: 末松安晴 "半導體 レーザと 光集積回路" pp. 391~420, 1984.
- (2). 工藤, 山田, "制御理論とシステムへの應用" 學獻社.
- (3). Henry Kressel, J. K. Butler, " Semiconductor Lasers and Heterojunction Led s " New York Academic Press. pp. 249 ~285, 1977.