

단일 온도대역 수평 Bridgman(1-T HB) 법에 의한 GaAs 단결정 성장

오명환, 주승기*

LG 전선 연구소

* 서울대학교 재료공학부

Single Crystal Growth of GaAs by Single Temperature Zone horizontal Bridgman(1-T HB) Method

Myung Hwan Oh and Seung Ki Joo*

R & D Center, LG Cable and Machinery, Anyang 430-080

*Division of Materials Science and Engineering, Seoul National Univ., Seoul 151-742

초 록

단일 온도대역 수평 Bridgman(1-T HB) 법에 의해 2 인치 직경의 GaAs 단결정을 성장시키기 위하여 그 장치를 설계·제작하였고, undoped, Si-doped 및 Zn-doped 단결정을 성장하였다. 단결정성의 측면에서 성장확률 비로 0.73의 단결정성을 보였고, 격자결함 밀도(etch pit density)는 n-type의 경우 평균 5,000/cm², p-type의 경우 10,000/cm², 그리고 undoped의 경우 20,000/cm² 정도를 보였다. 한편, undoped GaAs 단결정의 경우, Hall 측정에 의한 carrier 농도가 $\sim 1 \times 10^{16}$ /cm³인 것으로 나타나 기존의 이중 온도대역(2-T : double temperature zone) 또는 삼중 온도대역(3-T : three temperature zone) 수평 Bridgman 방식에 비하여 Si 유입량이 절반 수준인 것으로 측정되었다. 따라서 1-T HB 방식에 의하여 2-T나 3-T HB 방법보다 나은 수율을 갖고 더 순도가 높은 GaAs 단결정을 성장시킬 수 있었다.

ABSTRACT

The single crystal growth has been carried out with the newly designed 1-T HB(single temperature zone horizontal Bridgman) system for GaAs crystals of 2 inch diameter doped with Si, Zn or undoped. With this method, incidence probability of single crystallinity was shown to be 0.73. Lattice defects evaluated from EPD(etch pit density) measurement were in the range of 5,000~20,000/cm², dependent upon the doping condition. For the undoped GaAs crystals, carrier concentrations from the Hall measurement were $\sim 1 \times 10^{16}$ /cm³ at the seed part, which were less than half the concentrations of double or triple

temperature zone(2-T, 3-T) HB grown crystals. By the 1-T HB method, therefore, GaAs crystals can be grown successfully with better yield and higher purity.

1. 서 론

수평 Bridgman 법에 의한 GaAs 단결정 성장시 증기압 제어부의 온도 정밀도는 근본적으로 GaAs의 단결정성 및 특성에 직접적인 영향을 미친다.^{1~5)} 따라서 일반적으로 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 이내의 정밀도 범위에서 제어되고 있다.

GaAs melt가 성장되는 고온부 또한 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 이내의 온도 정밀제어가 요구되므로, 동일한 밀폐계를 이루는 반응관을 고온부와 저온부에서 동시에 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 이내의 온도제어를 결정 성장 완료시까지 유지하는 것이 필수불가결하나 그만큼 성장 장치적인 어려움이 수반된다. 이러한 온도 정밀도 외에 As 증기상의 낮은 기화계수(10^{-4} 수준)에 의한 평형도달의 어려움 때문에⁶⁾, 성장 장치가 이동되는 구간 이상으로 저온부의 평탄부(flat zone)를 두어야 하는 필요성도 있다.^{7~10)}

본 연구에서는 저온부를 없애고 melt 형성부인 고온부만으로써 GaAs 단결정을 성장시킬 수 있는¹¹⁾ 단일 온도대역 수평 Bridgman(1-T HB)법 장치를 설계·제작하여 GaAs 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정의 격자결합, 및 Hall 측정을 통해 성장 조건이 단결정의 결정학적 및

전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

Fig. 1과 같은 형상의 석영 반응관에 다결정 GaAs와 As 초과 유입량, dopant, 종자(seed) 결정($\langle 111 \rangle$ 방위) 등을 세척후 넣는다. 세척시 etching 용액은 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:1$ 용액을 사용하였으며, 잔류 산기를 없애기 위하여 DI(deionized) water로 충분히 세척한 후 진공 상태 하에서 가열·배기시켜 표면의 불순물을 제거시켰다. 한편 반응용기(boat) 및 반응관(ampoule)과 같은 석영 부품들은 처리 용액을 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:10:10$ 으로 바꾸었을 뿐 동일한 과정을 거쳐 처리하였다. 특히 GaAs 단결정 성장이 일어나는 석영 반응용기(quartz boat)는 sandblasting 한 후 유기물을 용해시키기 위하여 왕수처리하였다. 이렇게 준비된 각종 부품들은 환원로(baking furnace) 내에서 10^{-6} torr. 의 진공을 유지하면서 가열·환원시켜 준비과정시 유입되거나 잔존할 수 있는 각종 불순물을 최종 제거하였다. 이때 초과 장입된 As 량이 휘발되지 않도록 주의하였다. 이후 환원로에 부착된 gas torch를 이용하여 반응관을 밀봉

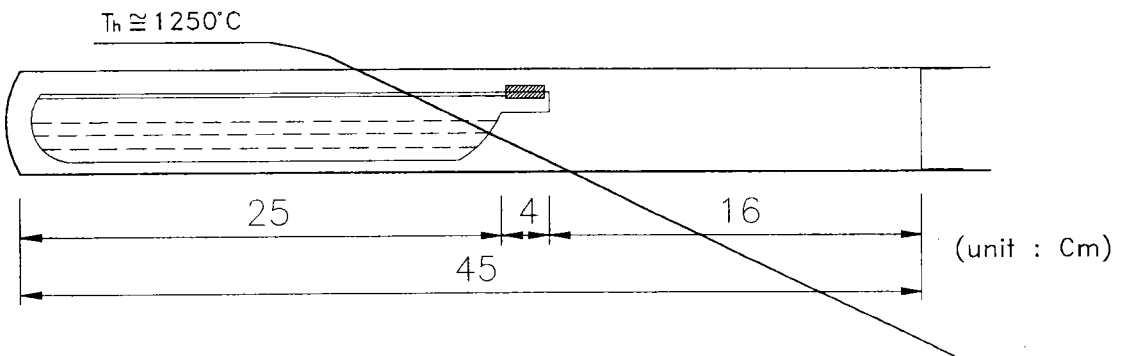


Fig. 1 Cross-section view of quartz ampoule for 1-T HB process

단일 온도대역 수평 Bridgman(1-T HB) 법에 의한 GaAs 단결정 성장

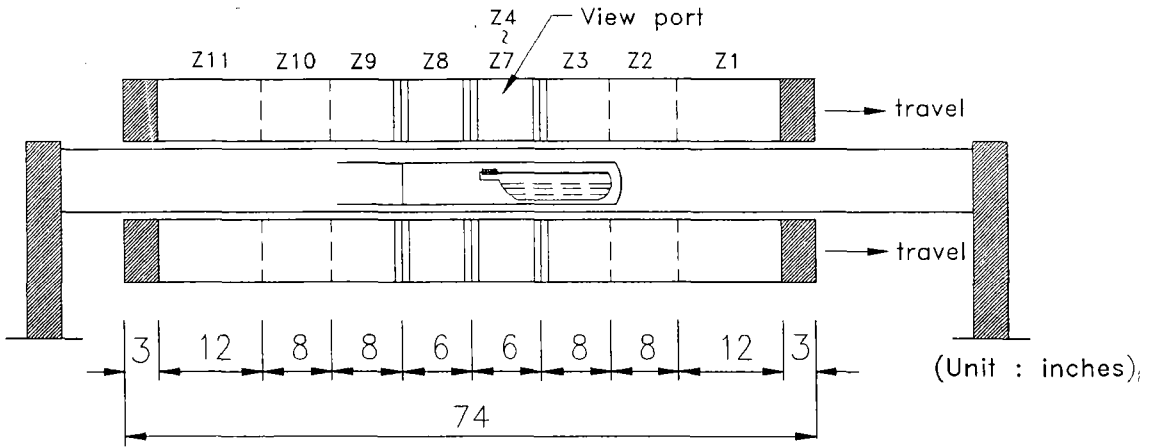


Fig. 2 Cross-section view of 1-T HB growth system

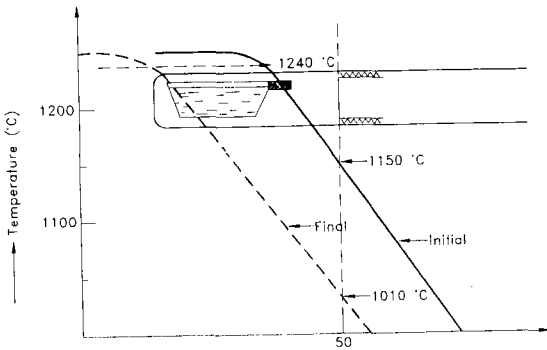


Fig. 3 Relationship between temperature and ampoule position for 1-T HB furnace

(sealing) 하였다.

준비된 반응관을 Fig. 2와 같이 설계·제작된 1-T HB furnace 내에 장입하여 P/C의 program으로 승온·성장·냉각시켰다. Zn-doped의 경우는 Zn의 휘발성이 크므로 승온시 GaAs melt가 생성되기 전에 밀봉부의 온도가 1000 °C를 넘지 않도록 하였다.

2-T 또는 3-T 방식과 같은 증기압 제어 방식에서 저온부가 1°C 변화했을 때 가지는 증기압의 변화는 1-T 방식에서 28.5°C의 온도변화에 대응되는 반응관의 압력 변화에 해당하므로¹¹⁾ 성

장 완료시까지 Fig. 3에서 보듯이 밀봉부에서 $\pm 70^\circ\text{C}$ 이내의 범위에서 온도제어가 되게 하였다. 대개 증기압 제어 방식의 경우 $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 이내로 저온부 온도를 제어하기 때문이다. 따라서 성장 장치의 이동에 따른 온도구배의 이동에 의하여 성장 초기에 밀봉부 온도가 1150°C가 되게 한후, 성장이 완료 되었을때 1010°C 이하가 되지 않도록 제어함으로써, As 초과 유입량에 의해 생성된¹¹⁾ 반응관 내부의 압력에 큰 변화를 야기시키지 않고 GaAs 단결정을 성장시킬 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

(1) As 초과 유입량의 효과

Fig. 3과 같은 모양을 갖는 반응관의 경우, 필요한 As 초과 유입량은 약 2.14g인 것으로 계산된다.¹¹⁾ 이에 따라 GaAs의 장입량이 1Kg 정도 이므로 $\pm 2 \times 10^3$ 무게비만큼의 편차가 주어진다. 즉, 만일 이 초과 유입량을 넣지 않는다면 GaAs melt 조성이 0.498이 되어 Ga-rich melt가 된다. 이 경우 이 melt의 평형 해리압은 0.9918 기압 정도이므로 ampoule 내의 평형기압인 1.04 기압과는 차이가 거의 없으나, melt의 속성이 Ga-rich가 되어 twinning 등의 발생이

쉬워진다.¹²⁾

실험적으로 As 초과 유입량을 넣지 않은 경우, 성장 완료후에 반응관이 외관상 약간 수축되어 나타난 반면 2g 정도를 넣었을 때는 61mm 외경의 반응관이 2~3mm 만큼 부푼 것으로 보아 As 초과 유입량의 효과는 반응관 내부의 압력 변화에 중요하게 작용하는 것으로 보인다.

또한 단결정성의 면으로 볼 때 As 초과 유입량이 없는 상태에서 3회의 성장시험을 한 결과 모두 twinning이 발생하여 앞서 논했던 대로 Ga-rich melt상태 하에서 성장된 것임을 보여주고 있다. 왜냐하면 Ga-rich 상태에서 twinning 발생 가능성이 기하급수적으로 커진다고¹²⁾ 보고되기 때문이다. 반면 As 초과 유입량을 반응관 치수와 온도구배에 맞게 계산하여¹¹⁾ 넣은 상태에서 11회의 성장시험을 한 결과 8개의 단결정이 얻어져 0.73의 단결정율을 보였고 3개는 twinning 결정이었다. 이는 Fig. 4에 나타나 있고, Photo. 1에 대표적으로 undoped, 2종류의 Si-doped(doping 농도 : 5×10^{17} 및 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$) 그리고 Zn-doped 단결정을 보여주고 있다.

(2) EPD (etch pit density)변화

성장된 단결정의 (111) Ga면을 etching하여 Image Analyzer System에서 mapping하였을

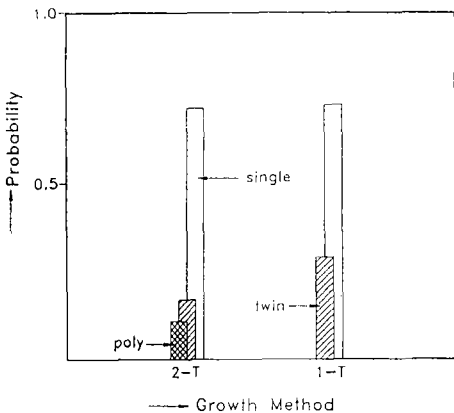


Fig. 4. Comparison of incidence probability between 1-T and 2-T HB method

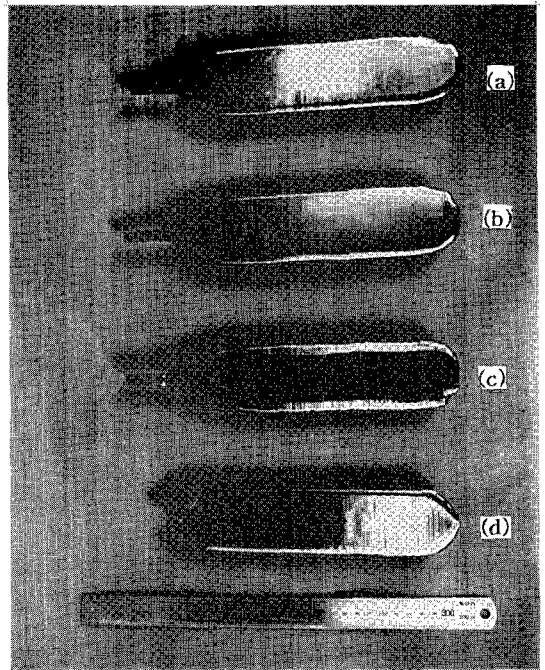


Photo. 1. GaAs single crystals of 2 inch diameter grown by 1-T HB method : (a) undoped, (b) Si-doped with $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and (c) Si-doped with $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, (d) Zn-doped with $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ concentrations

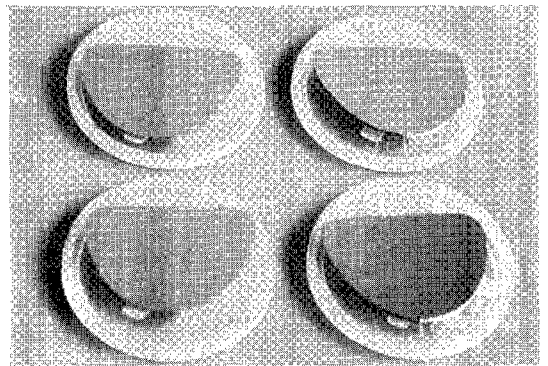


Photo. 2. (100) wafers sliced from GaAs single crystals of Photo. 1.

때, undoped의 경우 평균적으로 $2 \times 10^4 \text{cm}^2$, Zn-doped의 경우 $\sim 1 \times 10^4 \text{cm}^2$, Si-doped의 경우 $\sim 5 \times 10^3 \text{cm}^2$ 의 농도를 보였다. 세 경우 모두 응고분율(solidified fraction) $g=0.1$ 부위까지 종자 결정(seed)의 EPD 농도보다 10배 가까이 증가하다가 $g=0.3$ 을 지나면서 급감하는 현상을 보였다. 이것은 GaAs melt 형성후 seeding시 열충격에 의해 종자결정과 melt의 접촉부에서 단결정성의 손상이 생기며 전위가 급증하였다가, 결정 성장이 진행됨에 따라 성장방위인 $\langle 111 \rangle$ 면과 평행하지 않은 전위들은 표면 등으로 외연되어 간 것 때문이라 보여진다^{2,13,14}.

Akai 등에 의하면¹⁵, seeding후 melt-back을 통하여 열충격부를 녹여낸뒤 고-액 계면의 형상 제어를 통하여 seeding 부위에서 10^6cm^2 수준에서 10^4cm^2 수준으로 낮출 수 있다고 보고하였다. 이러한 열적 조건의 적합화와 고-액 계면의 평탄제어에 의해¹⁶ Si-doped 결정의 경우 $(2 \sim 3) \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 의 doping 농도시 EPD가 100cm^2 미만인 무결함 영역의 성장이 가능함을 보고하고 있다.

본 연구에 의한 결정 성장의 경우, 국부적으로는 EPD가 200cm^2 이하의 무결함 성장이 가능했지만 일반적으로 적용하는 보장영역(guaranteed area) 조건에는 미치지 못하였다¹⁶. 이것이 가능하기 위해서는 고-액 계면의 인위적 제어와, 냉각공정의 적합화 등이 정립되어야 할 것이다. 실험적으로 고-액 계면의 직경과 굽어진 정도의 비와 냉각속도는 EPD와 정비례하므로⁸, 이에 입각한 결합제어 원리는 또 다른 차원의 중요함 문제이다.

(3) 전기적 성질의 변화

성장 단결정의 Hall 측정 결과, undoped 및 Si-doped의 경우 Walukiewicz의 계산결과와 비교하여¹⁷ 보상율(compensation ratio)이 Fig. 7에 보듯이 $R=0.6$ 상에 놓여있는 것으로 나타났다. 일반적으로 보고된^{4,7,10,23,24} $R=0.4 \sim 0.5$ 인 것과 비교하여 약간 더 크게 나타난 것은 기합성

된 GaAs 다결정을 원료로 쓰는 간접(indirect) 성장 법에 의한 것이라 보여진다. 따라서 Ga과 As 원소를 원료로 사용하는 직접(direct) 성장 법과 비교하여 shallow acceptor로 작용하는 O_2 , Al, Zn 등의 잔류 불순물이 더 함유된 단결정인 것으로 나타났다¹⁸.

Undoped GaAs 단결정의 경우, Fig. 6에서 보듯이 Si의 유입에 의한 초기 전자농도 값은 평균 $\sim 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 이어서, 다른 연구결과에 비하여^{7,19,20} 절반 정도의 수준을 보였다. 이는 열역학적으로 예측되기도 하지만¹⁸, 1240°C 이상의 온도에서 석영 boat와 GaAs melt간의 반응은 비평형·비가역 과정이므로 계산치 보다는 2배 가량 많은 Si의 유입이 되어진 것으로 나타났다. 따라서 Weiner 등이²¹ 시도했듯이, 결정성장이 진행되는 동안 반응관 내부의 화학반응은 속도론

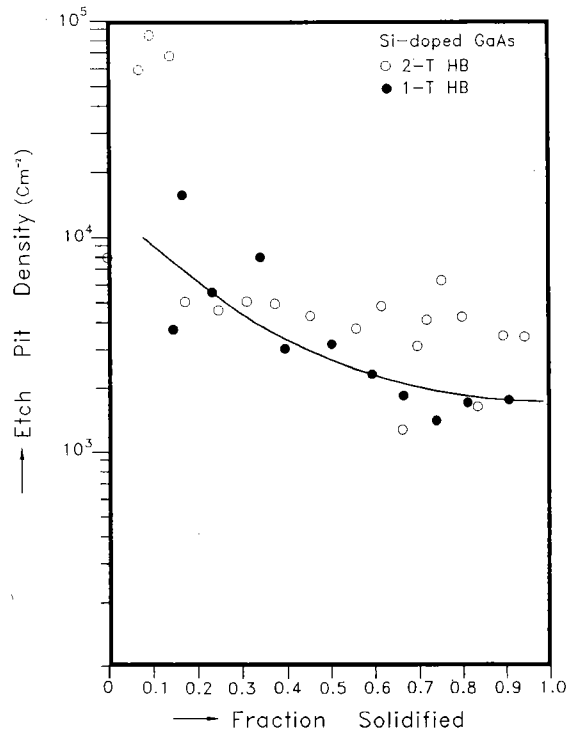


Fig. 5. EPD(etch pit density) vs. g(solidified fraction) for a Si-doped GaAs single crystal of 2 inch diameter grown by 1-T and 2-T HB method

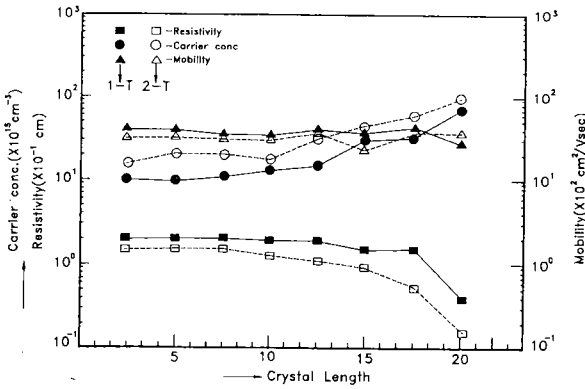


Fig. 6. Comparison of electrical properties of undoped GaAs crystals grown by 1-T and 2-T HB method, respectively

(kinetics)에 의한 해석이 뒷받침 되어야 하리라 보여진다.

반절연 GaAs 단결정을 수평 Bridgman 법으로 성장시키기 위해서 현재 Cr, In, O₂ 등의 doping^{8,9,22} 등이 시도되나, 전기적 성질의 안정성을 위해서는 undoped 또는 가능한 한 적은 doping 상태가 바람직하므로 Si 유입량을 ~1×10¹⁶cm⁻³ 수준으로 낮춘 본 1-T HB 방법이나 또는 약간의 보완에 의해 현재 반절연 GaAs 단결정 성장법의 주류인 LEC(liquid encapsulated Czochralski) 법을^{23,24} 대체할만한 방식이 되리라 예상한다. 왜냐하면, HB 법은 근본적으로 LEC 법에 비하여 저결함이 가능하여 IC 등의 기관활용에 더 유리한데다, 석영 반응관을 사용함에 따라 불가피하게 유입되는 잔류 불순물 농도를 ~10¹⁵ cm⁻³ 범위대로 낮출 수만 있다면 공정 단순화 등의 측면에서 생산성이 유리하기 때

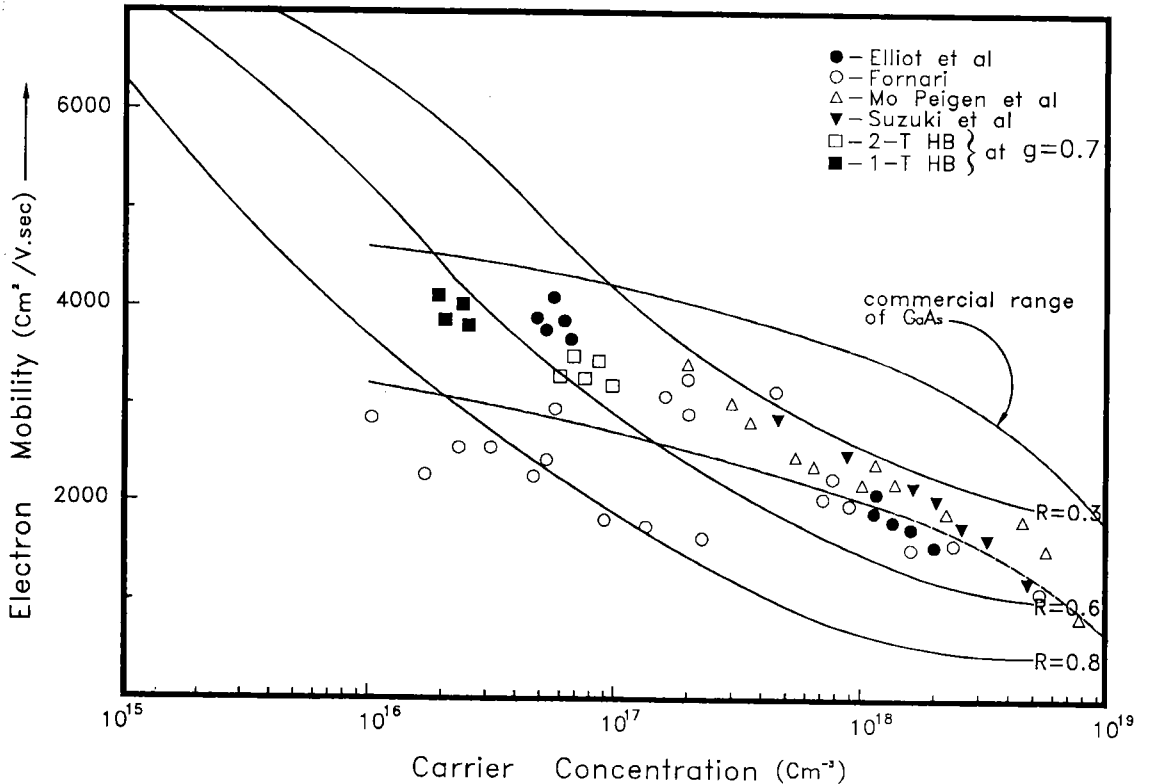


Fig. 7. Relationship between electron mobility and carrier concentrations for GaAs crystals

문이다. 이에 대한 제 3의 대안으로서 현재 VB(vertical Bridgman)나 VGF(vertical gradient freeze) 방법 등이 시도되나^{25,28)} 성장할 수 있는 단결정 길이의 한계로 인하여 근본적인 문제를 가지므로 보편적인 방법으로 정립되기는 어려워 보인다.

4. 결 론

반응관 내의 압력을 As 초과 유입량에 의하여 제어해주는 단일 온도대역 수평 Bridgman(1-T HB) 법에 의해 undoped, Zn-doped 및 Si-doped GaAs 단결정을 2 인치 크기로 성장시켜 결정성을 분석하고, EPD(etch pit density), Hall 측정을 하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 1-T HB의 반응관 내에 As 초과 유입량을 넣어주는 것은, 내부의 상평형 유지와 단결성을 위하여 필요한 것이고 이때의 단결정율은 0.73이었다. 그렇지 않은 경우, 모두 twinning이 발생하여 As 초과 유입량이 melt 조성비에 직접적인 영향을 주는 것으로 나타났다.

2. EPD 측정결과, undoped 경우 $\sim 2 \times 10^4$ cm², Zn-doped 경우 $\sim 1 \times 10^4$ cm², Si-doped 경우 $\sim 5 \times 10^3$ cm² 수준의 농도를 보였다. 따라서 보편적인 이중 또는 삼중 온도대역(2-T, 3-T) HB 법과 비슷한 격자결함을 갖는 단결정이 1-T HB 법에 의해 성장가능 하였다.

3. Undoped GaAs의 경우, Hall 측정에 의하면 전자농도가 $\sim 1 \times 10^{16}$ cm⁻³ 정도로 나타나 2-T 또는 3-T HB 방법에 비하여 (50~70)%의 수준을 보였고, 전자이동도 (electron mobility)는 $\sim 4,000$ cm²/V·sec, 비저항(resistivity) 값은 $\sim 0.2\Omega \cdot \text{cm}$ 를 보여 더 높은 순도를 가진 것으로 나타났다.

References

1. L. R. Weisberg *et al.*, J. Electrochem. Soc., 109(1962), 642
2. T. S. Plaskett *et al.*, *ibid*, 118(1971), 115
3. V. F. S. Yip and W. R. Wilcox, J. Cryst. Growth, 36(1976), 29
4. P. D. Greene, *ibid*, 50(1980), 612
5. J. M. Parsey *et al.*, J. Electrochem. Soc. 129(1982), 388
6. B. Paul, J. Amer. Rocket Soc., 32 (1962), 1321
7. T. Suzuki *et al.*, Sumitomo Electric Tech. Rev., No. 18(1978), 105
8. 井上哲也 等, 日本結晶成長學會誌, Vo. 18, No. 4(1991), 494
9. S. Mizuniwa *et al.*, Hitachi Cable review, No. 7(1988), 51
10. Mo Peigen *et al.*, J. Cryst. Growth 65 (1983), 243
11. 오명환·주승기 (한국결정학회 투고 중 : 1-T HB 법에 의한 GaAs 단결정 성장시 As 원소의 초과 유입량 계산)
12. A. Steinermann and V. Zimmerli, Solid State Electron. 6(1963), 597
13. W. C. Dash, J. Appl. Phys., 29(1958), 736
14. W. C. Dash, *ibid*, 30(1959), 459
15. S. Akai *et al.*, Proc. 9th Intern. Symp. on GaAs and Related Compounds, Oiso, 1981, Inst. Phys. Conf. Ser. 63, Eds : T. Sugano(Inst. Phys., London- Bristol, 1982) p. 13
16. K. Fujita *et al.*, Sumitomo Electric Tech. Rev., No. 26(1987), 185
17. W. Walukiewicz *et al.*, J. Appl. Phys. 50(1979), 899
18. 오명환·주승기 (한국결정학회 투고 중:HB 법에 의한 GaAs 단결정 성장시 석영 boat로부터의 Si 유입에 대한 분석)
19. J. Leitner and F. Moravec, J. Cryst.

- Growth, 83(1987), 376
20. K. Fujii *et al.*, *ibid* 121(1992), 255
21. M. E. Weiner, J. Electrochem. Soc. 119(1972), 496
22. S. Mizuniwa *et al.*, Hitachi Cable Rev., No. 18(1989), 61
23. R. Fornari, J. Cryst. Growth, 94(1989), 433
24. A. G. Elliot *et al.*, *ibid*, 121(1992), 349
25. W. A. Gault *et al.*, *ibid*, 74(1986), 491
26. E. M. Monberg *et al.*, *ibid*, 83(1987), 174
27. C. R. Abernathy *et al.*, *ibid*, 85(1987), 106
28. K. Hoshikawa *et al.*, *ibid*, 94(1989), 6439.