

## 갈륨·비소 (GaAs) 화합물 반도체의 단결정 성장에 관한 최신 기술동향

閔 碩 基\*, 朴 承 徹\*\*

韓國科學技術院 半導體材料研究室 室長\*, 研究院\*\*

### I. 서 론

GaAs는 고속 동작 및 발광·수광 특성과 반결연성이 가능하다는 잇점 등에 의해 통신 및 정보분야, 군수용의 특수용도 소자로 큰 관심을 끌어왔으며, 최근 결정 성장 및 소자제조의 기술적인 어려움이 극복되어 가면서 그 이용범위가 점점 확대되고 있다. GaAs 소자는 기판 웨이퍼 위에 epitaxy 기술로 필요한 박막층을 성장시키거나, diffusion 또는 ion implantation 등으로 웨이퍼를 직접 이용하여 제작되며 어느 경우에도 bulk GaAs의 특성이 매우 중요하다. 즉, micro 소자의 경우 불순물 doping의 정밀제어, LED나 laser의 경우 저결함 밀도, 그리고 IC 제조의 경우 웨이퍼의 균질성이 특히 요구되며 따라서 소자 제조에 적합한 특성을 갖는 양질의 결정을 성장시켜야 한다.

GaAs 단결정을 melt로부터 성장시키는 데에는 다음과 같은 어려움이 있다.

첫째, GaAs의 용융점인 1,238°C에서 Ga의 해리압은  $6.9 \times 10^{-5}$  기압 정도로 거의 무시할 수 있는 정도인 반면 As의 해리압은 약 1 기압의 큰 값을 갖는다. 따라서 GaAs melt의 stoichiometry를 유지하기 위하여 적당한 방법으로 As가 melt로부터 해리되는 것을 막아 주어야 한다.

둘째, GaAs melt는 결정성장 온도에서 화학적 반응성이 매우 크므로 반응 용기의 재료 선택에 제한이 따르며, 용기와 melt와의 반응으로 인한 불순물의 유입이 성장된 GaAs 단결정의 물성에 영향을 미친다.

셋째, GaAs는 zinc blende 결정 구조를 갖기 때문에 응고시 부피 팽창을 일으켜 용기의 벽면으로부터 기계적 응력을 받게 된다.

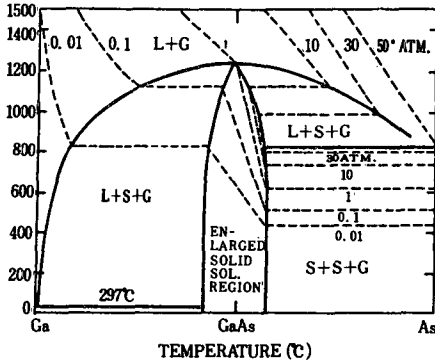
GaAs 단결정을 성장시키는 방법으로는 밀폐된 반응 관내에 일정한 As 압력을 유지시키고 수평 boat를 사용하는 boat 성장법과, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용막으로 GaAs melt를

덮고 그 위에 inert gas를 높은 압력으로 유지시키며 결정을 수직으로 인상하는 LEC (liquid encapsulated Czochralski) 성장법이 있으며 이외에 이들 방법을 조금씩 변형시킨 여러 방법들이 사용되고 있다.

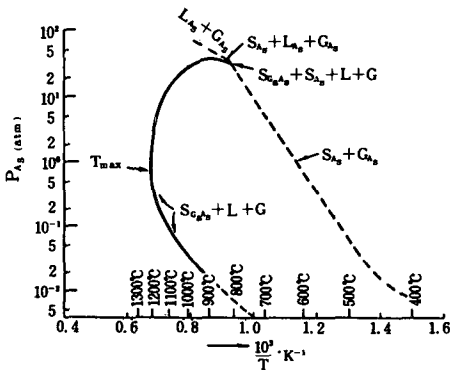
GaAs 단결정 성장을 하기 위해서는 먼저 Ga-As계의 상태도 및 온도-압력 곡선에 관한 이해가 필요하다. 그림1(a)는 성분 원소인 Ga과 As의 조성비에 따른 GaAs의 여러 상태를 나타낸 것으로<sup>[1]</sup> 50:50의 조성비를 갖는 GaAs는 1,238°C의 용융점을 가지며 이 GaAs의 좌측과 우측에 존재하는 액상은 각각 Ga-rich, As-rich liquid를 나타내고 있다. 그림1(b)는 GaAs liquidus line에서의 온도-압력 곡선으로<sup>[2]</sup> 점선은 elemental As의 온도에 따른 증기압의 변화를 나타낸 것이며 실선은 Ga-As계의 liquidus line과 평형을 이루고 있는 As 해리압을 나타내어 T<sub>max</sub>(1,238°C) 이상은 As-rich liquidus curve이며, T<sub>max</sub> 이하는 Ga-rich 영역이다. 그림에서 볼 수 있듯이 T<sub>max</sub>인 1,238°C에서의 As 해리압은 약 1 기압이며 이를 유지시켜 주기 위한 As reservoir의 온도는 약 610-620°C 근방임을 알 수 있다. 또한 As reservoir의 온도가 변화하면 As 증기압이 증가하거나 감소하여 이에 대응하는 liquidus curve에 따라 melt의 stoichiometry가 Ga-rich 또는 As-rich로 변하게 되며 결국 GaAs 결정의 결정성, 전기적 특성, deep level 등에 큰 영향을 미치게 된다. As 압력에 따른 stoichiometry의 변화는 GaAs 결정성장 뿐만 아니라 epitaxy, annealing 등의 다른 모든 process에서도 중요하며 Logan 등에 의하면 stoichiometry가 10<sup>-4</sup> 정도만 벗어나도 vacancy 농도가 약 10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> 이상이 된다.<sup>[3]</sup>

### II. Boat 성장법

Boat 성장법은 수평 boat 내의 GaAs melt를 한쪽



(a) Ga-As계의 상태도



(b) GaAs에서 As의 해리압

그림1

끝에서부터 순차적으로 응고시켜 단결정을 얻는 방법으로 앞서 논한 바와 같이 melt와의 반응성이 낮으며 wetting이 되지 않는 boat를 사용해야 하고, 반응관내의 As 압력을 약 1 기압 정도로 유지시켜야 한다. Boat 성장법에서는 boat의 모양에 따라 반원형 또는 사각형의 단면을 갖는 결정을 만들 수 있고 비교적 낮은 온도 기울기를 사용하기 때문에 전위 밀도가 작은 단결정층(1-5×10<sup>3</sup>cm<sup>-2</sup>) 성장시킬 수 있으며 휘발성이 높은 As의 성분 제어를 용이하게 할 수 있는 장점이 있다. Melt로부터의 결정 성장의 구동력은 온도의 감소로 인한 free energy change로서 이러한 구동력을 얻는 방법에 따라 3 가지로 나뉘어 진다.

- (1) 반응관이 고정된 상태에서 성장로의 이동(HB법)
- (2) 성장로가 고정된 상태에서 반응관의 이동(TM법)
- (3) 반응관과 성장로가 고정된 상태에서 melt zone의 온도 감소(GF법)

HB(horizontal Bridgman)법은 반응관을 고정시키기

위해 SiC, Alumina 등의 liner가 필요하며 성장로가 0.1-1.5cm/h의 속도로 이동된다. 성장로가 이동됨에 따라 As zone의 온도가 서서히 변화하기 때문에 이를 보상해 주어야 한다. TM(travelling melt)법은 vertical Bridgman 법에서 많이 사용되는 방법으로 HB법과 효과면에서는 동일하나 반응관에 충격 및 진동을 유발할 요소를 안고 있다. GF(gradient freeze)법은 Ga zone의 온도를 0.5-10°C/h의 비율로 감소시켜 결정 성장을 시키는 것으로 정밀한 자동 온도 제어장치가 필요하나 As zone 온도의 변화가 없다는 장점이 있다.

### 1. HB 성장법

HB 성장법은 장치가 비교적 간단하고 결정의 질이 우수하기 때문에 현재 사용되는 연구용 및 산업용 GaAs 웨이퍼의 대부분이 이 방법에 의해 제조되고 있다. 그림 2는 HB 성장로의 개요도와 온도 구배로서<sup>(1)</sup> 성장로는 GaAs의 합성과 결정성장이 이루어지는 고온부 Ga zone과 As 증기압을 조절하는 저온부 As zone의 두 부분으로 구성된다. 석영부품의 제조부터 냉각까지의 결정성장 전 과정은 그림 3의 flow chart와 같다. Sandblast 처리한 boat 및 반응관, 반응용기의 세척은 유기물 제거, chemical etching, DI water의 순으로 하고 건조시킨 후 seed 결정 및 Ga, As을 장입한다. HB법에서 seed 결정은 facet growth인 <111>방향을 주로 사용하며 <211>나 <110>방향을 사용하기도 한다.

반응관에 이들 재료를 장입하고 나면 10<sup>-6</sup>Torr 이하로 진공 배기하면서 Ga는 600-700°C에서, As는 250-300°C에서 baking하여 재료에 함유되어 있는 산화물을 제거하고 반응관을 봉합한다. 이렇게 준비과정의 끝나면 boat의 neck 부분과 봉합 plug의 끝부분에 thermocouple을 부착하여 성장로의 liner에 boat의 수평을 유지하면서 그림 2와 같이 성장 온도 기울기에 맞는 위치로 밀어 넣는다. Ga zone과 As zone을 정해진 온도인 1,238°C와 617°C의 근방으로 가열하는 방법은 Ga-As 계온도-압력 곡선에 따라 seed 결정이 녹지 않고 As 해리압에 해당하는 As 증기압을 반응관내에 유지하도록 하여 서서히 올리고, 온도가 다 올라가면 합성이 끝나고 melt가 안정되기를 기다린 다음 melt와 seed 결정을 접촉시켜 액상-고상 계면을 형성시킨다. 이때 seed 결정과 melt가 접촉하는 부분에서는 매우 큰 열용력을 받기 때문에 성장로를 seed 쪽으로 이동시키거나 Ga zone의 온도를 조절하여 seed 결정의 일부를 녹이고 이 위치에서 계면이 안정되도록 한다. 성장 계면이 안정되면 성장로를 melt 쪽으로 일정

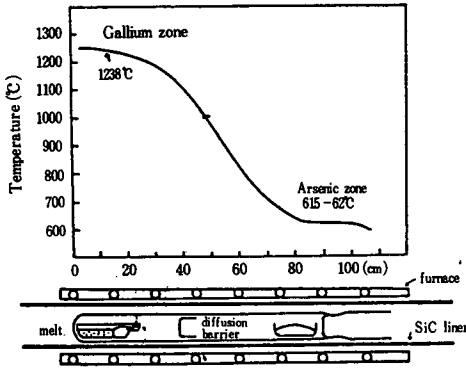


그림 2. 수평 Bridgman 성장장치의 개요도 및 온도 구배

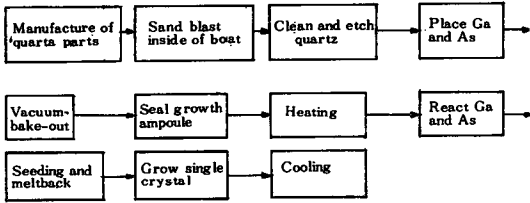


그림 3. GaAs 단결정의 성장과정

한 속도로 진행시켜 GaAs 단결정을 성장시킨다. 결정 성장 속도는 계면에서 성장축 방향의 온도 기울기에 비례하며 다음의 식으로 표현된다.

$$f = \left( K_s \frac{dT_s}{dx} - K_L \frac{dT_L}{dx} \right) / H_L \quad (1)$$

$H_L$ 는 GaAs가 응고될 때의 잠열이며  $K_s$ 와  $K_L$ ,  $dT_s/dx$ 와  $dT_L/dx$ 는 각각 고상과 액상에서의 열전도율과 온도 기울기이다. GaAs의 경우에  $K_s$ 는  $0.062 \text{ W/cm} \cdot \text{deg}$ ,  $K_L$ 는  $(0.5 \pm 0.2)K_s$ ,  $H_L$ 는  $3.87 \text{ kJ/cm}^3$  이므로<sup>(5)</sup> 이 값을 식(1)에 대입하고  $dT_s/dx \approx dT_L/dx$  가 가정하면  $5 \text{ }^\circ\text{C/cm}$ 의 온도 기울기에서 성장속도는 약  $1.5 \text{ mm/h}$ 가 되며, 실제의 경우에는 이보다 약 3-7배 정도 빠르게 성장시키고 있다.<sup>(4)</sup>

결정성장이 진행되는 동안 As zone의 온도를  $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  이내로 일정하게 유지시켜야 하므로 heat pipe를 사용하여 flat zone을 만들거나 보조 heater를 사용하기도 한다. 이렇게 하여 결정성장이 끝나면 약  $2 \sim 3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 느린 속도로 반응관을 냉각시킨다.

2. GF 성장법

GF법을 이용한 GaAs 단결정 성장 과정은 HB 법과 동일하며 성장로가 이동하는 대신 성장로의 온도 구배

를 변화시켜 성장 계면을 이동시킨다는 점이 다르다. 이 경우에는, 2~3개의 zone으로 이루어진 Ga zone의 온도 변화를 시키려면 계획된 program에 따라 각 zone을 자동 조절해야 하므로 보다 정교한 온도 조절기와 programmer 장치가 필요하지만 성장온도 기울기 및 성장속도를 다양하게 변화시킬 수 있고 성장로의 이동 장치 및 이동 공간이 필요없어서 장치가 간단해진다. 또한 As zone의 위치가 고정되어 있으므로 온도조절이 용이하나 Ga zone에서는 성장이 진행됨에 따라 온도 기울기가 달라지므로 온도 감소율을 이에 맞춰 변화시켜야 한다.

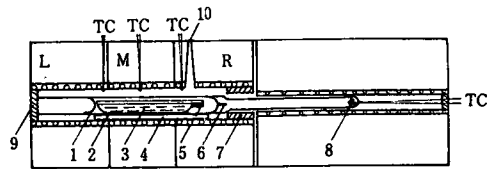


그림 4. Gradient Freeze (GF) 성장 장치의 개요도

그림 4는 전형적인 GF 성장 장치의 개요도이다.<sup>(6)</sup> Ga zone이 3개의 zone으로 구성되어 있으며 온도를 올려 GaAs의 합성이 끝나고 결정 성장을 시작하게 되면 programmer를 사용하여 Middle과 Right의 2zone의 온도를 일정한 감소율로 내리는 동시에 left zone을 같은 비율로 증가시켜 결정의 반경도가 성장되면 그림 5와 같이 a에서 b의 온도 기울기로 변한다. 이어서 3개의 zone을 모두 같은 비율로 감소시켜 나머지 반을 성장시킨다. 성장 속도는 온도 기울기  $2 \sim 3 \text{ }^\circ\text{C/cm}$ 에서  $0.3 \sim 0.5 \text{ cm/h}$ 로 서서히 성장시키며 melt 내의 최고온

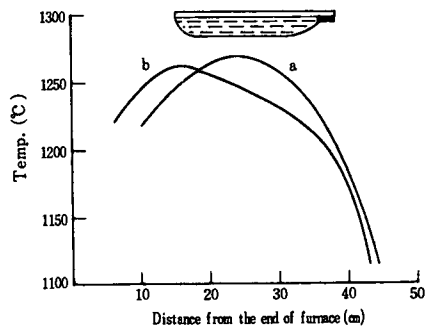


그림 5. GF 성장 장치의 온도 구배  
(a) 성장 초기  
(b) 성장 중반

부의 온도가 1280°C 정도까지 올라가는 것이 단점이다.

### 3. 성장 변수

Boat 성장법의 문제점인 wetting은 GaAs melt와 silica boat가 서로 들어 붙는 현상으로 이러한 wetting은 결정 성장중 새로운 핵생성의 자리로서 작용할 뿐만 아니라 boat와 결정간의 열팽창 계수 차이에 의해 냉각시 응력을 유발시키며 심한 경우에는 결정내에 crack을 일으킨다. Wetting을 방지하는 방법으로는 silica boat의 내벽에 sandblast를 하거나 carbon coating 또는 quartz cloth를 깔아 사용하는데 sandblast 처리가 가장 널리 이용되고 있다. Sandblast 처리에 의해 GaAs melt와 silica boat간의 wetting이 방지되는 정확한 원리는 아직까지 밝혀지지 않았으나 현상적인 면에서는  $\alpha$ -cristobalite라는 물질의 생성에 의해 설명되고 있다. Yamaguchi 등에 의하면<sup>(7)</sup> sandblast 처리된 boat를 사용하고 melt의 free surface에서 boat 바닥 쪽으로 성장이 진행되도록 성장 계면이 약간 melt쪽으로 기울어지게 하여 결정성장을 하면 wetting이 일어나지 않으며 결정을 들어 내고 melt와 boat가 접촉했던 면을 살펴보면 구형의 흰색 분말을 발견할 수 있다. 이 물질을 electron diffraction으로 분석한 결과  $\text{SiO}_2$ 의 한 phase인  $\alpha$ -cristobalite로 밝혀졌으며 이러한 상변화는 sandblast된 boat의 열처리로 만든 일어난지 않고 Ga 또는 GaAs melt가 이 반응을 촉진하는 것으로 보인다. 한편 Mo Peigen 등은<sup>(8)</sup> sandblast 처리된 silica boat를 Ga bath에 넣어 Ar 분위기에서 1,100 - 1,150°C로 20시간 soaking한 결과 wetting 현상을 방지할 수 있었다고 밝혔으며 Cho 등은<sup>(4)</sup> boat의 sandblast 처리 및 baking시 Ar-backfill을 하여 wetting을 제어하였다.

Wetting이 일어나지 않는 상태에서의 결정 성장의 가장 중요한 성장 변수는 액상-고상 계면의 모양과 안정성에 있다. 성장 계면의 모양은 그림 6 (a)에서 보이는 바와 같이 고상에서 액상쪽으로 볼록해야 계면과 boat의 접촉 부위에서 발생하는 stray nuclei의 영향을 배제할 수 있다. 한편 그림 6 (b)와 같이 오목한 경우에는 새로운 핵의 생성에 의해 다결정이 생성되거나 (111)면으로 twinning이 일어난다.

결정성장의 진행과정은 온도 기울기에 따라 melt 쪽에 supercooling된 층이 형성되고 성장로가 움직임에 따라 용융열이 방출되면서 단결정이 성장 진행된다. 이때 방출되는 용융열은 이미 성장된 결정쪽으로 전달되

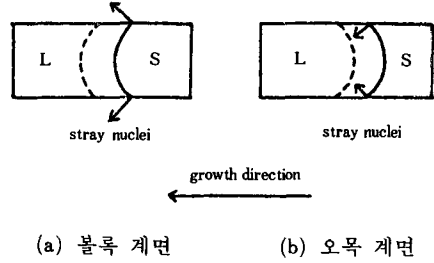


그림 6. 액상-고상 계면 형상

며 또 일부분은 melt에 흡수되어 외부에서 형성시킨 계면 위치의 온도 기울기를 변화시켜 결국 계면의 모양과 안정성에 영향을 미치게 된다. 따라서 온도 기울기에 의한 열전도에 비해 성장속도가 너무 빠르면 계면이 매우 불안정한 상태가 되며, 이외에 불순물이 많이 첨가된 경우의 constitutional supercooling이나 As zone 온도의 불안정으로 인한 melt stoichiometry의 변동도 계면 불안정의 요인이 되어 twinning이나 다결정을 생성시킨다. 계면의 이상적인 모양이나 높은 안정성을 유지하기 위한 방법으로는 관측을 위한 view port 사용 대신 thermocouple만을 사용하여 seed-melt의 접촉을 시키도록해서 성장로의 수직 온도 분포를 보다 균일하게 하거나,<sup>(9)</sup> Ga zone의 heating element 구조를 개선하는 방법,<sup>(9)</sup> As zone에 heat pipe를 넣어 flat하고 안정한 온도 조절을 시키는 방법 등이 사용되고 있다.

### 4. 저결함, 반결연성 결정 성장

결정결함은 보통 전위밀도를 측정하여 평가되는데 boat 성장법으로 성장시킨 GaAs 결정은 대개  $1-5 \times 10^3 \text{cm}^{-2}$ 의 비교적 낮은 전위 밀도를 나타내며,  $10^3 \text{cm}^{-2}$  미만의 저결함 단결정을 성장시키기 위한 연구가 활발히 진행중이다. 결정 성장시 전위 생성을 유발시키는 요인으로는 성장과정중 온도의 불균일에 의한 열응력, 액상에서 고상으로 바뀔 때 부피 팽창으로 인한 boat와의 기계적응력, 불순물이나 stoichiometry의 변화에 의한 조성변화 등이 있다. Fujita 등은<sup>(10)</sup> 결정 성장시의 열응력을 최소화하기 위해 3T-HB법을 사용하여  $10^3 \text{cm}^{-2}$  이하의 전위를 갖는 결정을 성장시켰다. 그림 7은 3T-HB 성장로의 온도 특성을 나타낸 것으로 기존의 HB 방법에서 Ga zone과 As zone 사이에 약 1,200°C의 flat 한 zone을 첨가하여 성장된 결정이 일정한 온도범위에 존재하게 하여 열응력에 의한 전위생성을 억제하고 있다. 또한 Parsey Jr. 등은<sup>(11)</sup> GF 법

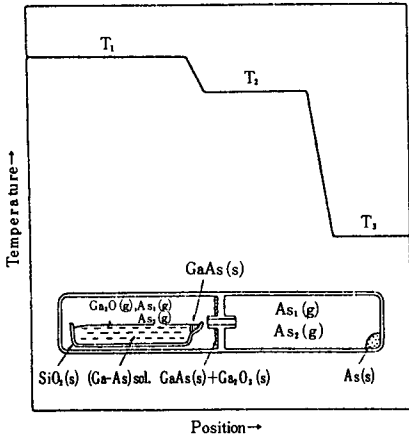


그림 7. 3T-HB 성장 장치의 온도 구배

을 개선하여 Ga zone을 0.5inch 폭을 갖는 24개의 EDG (electrodynamic gradient) heater로 구성하여 그림 8 과 같은 온도 변화를 통해 결정을 성장시켰으며 이것은 3T-HB 법의 성장 진행과 동일한 온도 모양이 된다. 한편, Gatos 등은 melt의 stoichiometry에 의한 전위 변화를 관찰하여 결정성장시 As zone의 온도를 변화시켜 본 결과 그림 9 과 같이 617°C에서 ~500cm<sup>-2</sup>의 가장 낮은 전위 밀도를 갖는 것을 보였다. 전위 결함은 또한 불순물의 doping에 의해 억제될 수 있는데 그림 10에 열응력과 nonstoichiometry에 의한 전위들의 불순물 농도에 따른 변화를 나타내었다.<sup>112)</sup> 열응력에 의한 glide dislocation은 불순물의 impurity hardening 효과에 의해서 확산이 방지되므로 일반적으로 Si을 2 × 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>의 농도로 doping하여 10<sup>2</sup>cm<sup>-2</sup> 이하의 전위밀도를 가진 결정을 성장시키고 있으며,<sup>16,9)</sup> 최근에는 iso-electronic dopant인 In을 10<sup>19</sup>-10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>의 농도로 첨가한 무결함 단결정 성장에 관한 연구가 진행되고 있다.<sup>113, 14)</sup> In이 전위를 제어하는 원리는 아직 명확하지

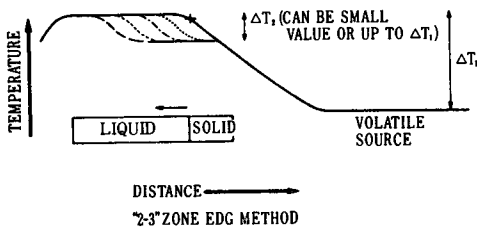


그림 8. EDG Heater로 구성된 GF 성장로의 온도 변화과정

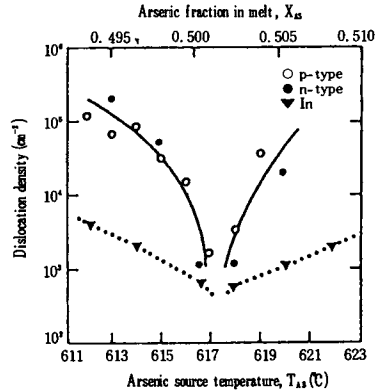


그림 9. As zone 온도에 따른 전위 밀도 변화

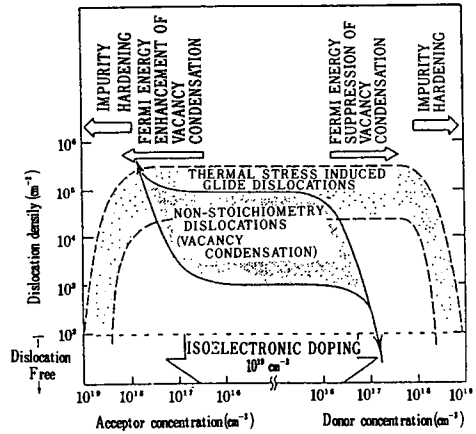


그림 10. 불순물 농도에 따른 전위 생성의 변화

않으나 impurity hardening 보다는 native defect의 감소 효과와 관련이 있다고 추정되고 있다.

GaAs 단결정의 전기적 특성은 결정의 불순물 함유에 의해 결정되는데 boat 성장법의 경우에는 silica boat에서 melt로의 Si 유입이 문제가 되고 있으며, 이를 방지하기 위해 diffusion barrier를 사용하거나 반응관의 free volume을 줄이는 방법들이 보고되어 있다.<sup>115)</sup> Boat 성장 GaAs는 일반적으로 10<sup>15</sup>-10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>의 Si이 함유되어 있기 때문에 반결연 특성의 결정을 얻기 위해서는 Cr이나 Oxygen. 등의 불순물을 첨가해야 하며 초기에는 oxygen doping에 의한 연구가 많았으나 결정의 homogeneity가 나빠서 Cr이 주로 이용되고 있다. 그러나 Cr의 유효 분배 계수는 5.7 × 10<sup>-4</sup>으로 매우 작기 때문에 결정성장이 어려워지므로 Fujita 등은<sup>101)</sup> Cr과 oxygen의 이중 doping에 의해 반결연 특성을 갖는

양질의 GaAs 단결정을 성장시켰으며, 한편 Lifang 등은<sup>(16)</sup> Si의 유입을 막도록 특별히 처리된 silica boat를 사용하여 undoped 반절연성 GaAs 결정을 성장시켰다고 보고하였다.

III. LEC 성장법

LEC 성장법은 Metz 등이<sup>(17)</sup> PbTe 단결정의 성장에 Si 등의 결정 성장 방법인 Czochralski 인상법을 이용하면서 melt로부터 휘발성 원소가 새어나가는 것을 방지하기 위해 melt 표면에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용막이 덮이도록 하여 처음 시도하였으며, Mullin 등이<sup>(18)</sup> InAs와 GaAs 단결정 성장에 이 방법을 이용하였다. 즉, 그림11과 같이 GaAs melt 위에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용막이 덮이도록하고 성장장치 내부에 Ar, N<sub>2</sub> 등의 inert gas를 채워 melt에서의 As 해리압 보다 더 큰 압력을 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용막에 가한 상태에서 seed 결정을 하강시켜 용막을 뚫고 melt와 접촉시킨 다음 서서히 회전시키면서 끌어올리는 방법으로 3 inch 이상의 대직경, 길이 40~50cm 이상의 큰 단결정을 성장시킬 수 있다.

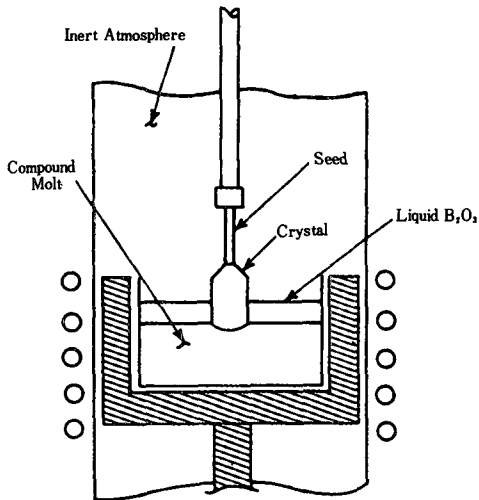


그림11. LEC 성장 장치의 개요도

1. 성장 방법

초기의 LEC 성장법에서는 별도의 수평 반응관에서 합성시킨 GaAs 다결정을 LEC 성장로에 옮겨 넣어 다시 용융시킨 다음 결정을 성장시켰으므로 boat 성장법에서 보다 불순물 유입의 가능성이 더 크기 때문에 이를 해결하기 위해 합성과 성장을 같은 성장로에서

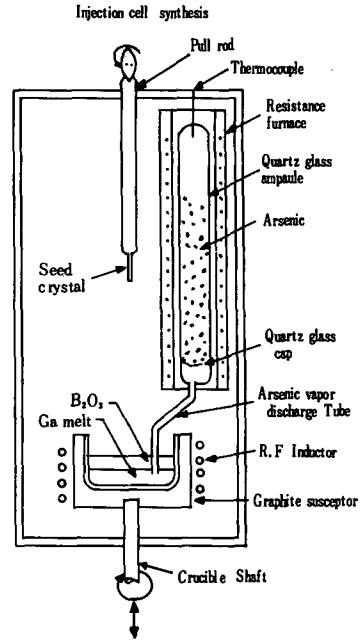


그림12. Injection-cell을 사용한 LP-LEC 성장장치의 개요도

행할 수 있는 방법이 요구되었다. 이러한 직접 합성의 방법에 따라 LP (low pressure) - LEC와 HP (high pressure) - LEC로 나누어진다.

LP-LEC법에서는 그림12에서와 같이 injection cell을 사용하여 boat 성장법과 같은 원리로 As를 공급 제어하며 결정을 성장시키므로 inert gas의 압력을 1-5 기압만 유지하면 되기 때문에 위험도가 덜하고 vacuum tight seal을 사용하는 인상 및 회전 장치의 제작이 간단하고 melt의 stoichiometry 조절이 용이한 잇점이 있다. 한편 HP- LEC법은 GaAs 용융온도인 1,238 ℃에서의 As 압력인 60기압 보다 더 큰 압력으로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용막 표면을 눌러주고 GaAs의 합성을 시킨 다음 다시 1-5기압으로 압력을 내리서 결정을 성장시킨다. HP- LEC 법에서는 성장 장치가 약 100기압까지 견딜 수 있도록 해야 하므로 위험도가 크기 때문에 관측용 window 대신 CCTV를 사용하여 성장실 밖에서 원격조정을 한다. 따라서 성장장치 및 성장제어의 측면에서 볼 때 LP-LEC법이 더 유리한 것으로 보이나 이제까지 발표된 결과로는 HP-LEC법이 결정성장의 성공율이 높아 주로 이용되고 있다. HP-LEC법을 이용한 결정 성장과정은 다음과 같다.

(1) Crucible을 세척하고 성장로에 장착하여 진공 건조시킨 다음 6N 이상의 고순도 Ga 및 As, 별도의 baking 과정으로 수분을 제거시킨 고순도의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 장입한다.

(2) Chamber를 닫고 10<sup>-5</sup> Torr 이하로 진공 배기한 후 온도를 325℃까지 서서히 올린다. 이때 상당량의 As가 Ga과 반응하지 않고 기화되어 버린다.

(3) 온도가 325℃가 되면 질소 가스를 유입시켜 약 3기압이 되도록 한 다음 450℃로 올린다. 이 과정에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 용융되어 반응 초기상태인 Ga과 As에 용막으로 덮인다.

(4) 용막이 완전히 형성되면 온도를 GaAs의 용융점인 1,238℃ 이상으로 증가시키는데 약 700℃ 근방에서부터 Ga과 As의 반응이 급속히 일어나기 시작하여 1,238℃에서 stoichiometric GaAs 용융액이 형성된다. 이때 As 증기압은 부분적으로 약 60기압 정도가 되므로 온도를 올리기 시작할 때 질소 압력을 미리 이 값에 맞춰 놓아야 한다.

(5) 합성이 끝나고 온도가 충분히 안정되면 질소 압력을 1-5기압중 적당한 값으로 유지시킨 후 seed 결정을 deeping하고 결정의 회전 속도는 약 5rpm, crucible은 약 15rpm으로 회전시키면서 1-2cm/h의 인상 속도로 결정을 성장시킨다.

(6) 성장이 끝나면 결정에 심한 열응력이 가해지지 않도록 충분한 시간을 두고 서서히 냉각시킨다.

LEC 성장법에서는 결정이 crucible과 접촉하지 않고 melt 표면으로부터 공간으로 끌어 올려 성장되므로 임의의 직경으로 만들 수 있어서 3inch 이상의 대직경 결정 성장이 가능하다. 결정의 직경을 일정하게 조절하기 위한 방법으로는 X-ray shadow graph를 이용하여 계면 부위를 관측하거나,<sup>120)</sup> laser beam을 이용하여 reflection angle을 측정,<sup>121)</sup> 또는 성장중인 결정의 무게를 측정하여<sup>122)</sup> 직경의 변화에 따라 온도와 인상 속도를 조정하는 방법과 원하는 직경의 구멍이 뚫린 압축 silicon nitride "coracle"을 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용막 위에 띄우는 방법 등이<sup>123)</sup> 사용된다.

## 2. 성장 변수

LEC 성장법에서도 boat 성장법과 마찬가지로 성장 계면의 안정과 melt의 stoichiometry가 결정 성장에 가장 중요한 조건이다. LEC법에서는 성장 계면의 온도 기울기가 매우 크며 melt의 대류 현상 때문에 계면에서의 온도가 불안정하므로 균일한 직경조절이 쉽지 않고 결정결합이 많이 나타난다. 계면의 온도 기울기가 큰 이유는 결정 성장이 melt의 표면에서 이루어지기

때문이며 이를 줄이기 위해서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양을 충분히 많이 넣어 성장된 결정이 여전히 용막내에 있도록 하는 fully encapsulation 방법이나 crucible 윗 부분에 thermal baffle을 넣는 방법이 이용되기도 한다. 또 melt 대류 등에 의한 온도 진동을 감소시키기 위해 약 1K Gauss의 magnetic field를 걸어주는 방법이 이용된다.

한편 LEC 법에서 GaAs의 합성은 boat 성장법과 달리 As 조성이 외부적으로 조절되지 않기 때문에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 용융되기 전인 450℃ 이하까지의 가열 과정에서 손실되는 As의 양을 정확히 고려한 Ga 및 As의 초기 장입량이 melt의 stoichiometry를 결정하게 되므로 반복된 성장 실험을 통해 성장로 및 과정에 따른 장입량의 최적 조건을 찾아야 한다. Chen 등은<sup>124)</sup> melt stoichiometry가 결정에 미치는 영향을 조사한 결과 Ga-rich melt에서 성장된 결정은 twinning이 일어나는 확률이 높은 것으로 나타났으며 따라서 As-rich melt에서 결정 성장을 하는 것이 유리하다.

LEC법에서 결정 성장 방향은 <111> 및 <100> 등 모든 주요 방향에 대해 가능하므로 원하는 방향의 seed 결정을 사용하여 결정 성장을 한다.

## 3. 저결함, 반절연성 결정성장

LEC 성장법에서는 crucible 재료로 silica나 PBN을 사용하며 그중 melt로의 불순물 유입이 거의 없는 PBN을 주로 사용한다. 이 방법에서는 melt의 표면을 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용막이 덮고 있어서 boat 성장법에서 처럼 melt가 crucible과 직접 접촉하지 않으나 silica crucible을 사용할 경우에는 Si이, 또 graphite heater로부터 carbon이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용막을 통과하여 melt에 소량이나마 유입되는 것으로 나타나며, 이들 불순물의 유입은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 수분이 함유되어 있을 경우에 더욱 촉진되므로 재료의 장입전에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 약 1,100℃에서 고진공으로 배기하며 baking하여 수분을 완전히 제거시키고 사용해야 한다. 한편 용막인 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 PBN crucible로부터 유입되는 불순물은 가장 큰 boron의 양도 10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup> 이하로 작기 때문에 고순도의 재료를 사용하고 준비나 성장과정에서 불순물의 유입을 배제하면 Cr이나 oxygen 등을 첨가하지 않고도 undoped 반절연성 GaAs를 성장시킬 수 있다.

Holmes 등은<sup>125)</sup> melt stoichiometry에 따른 결정 특성의 변화를 조사해 본 결과 Ga-rich melt에서는 p-type, As-rich melt에서는 반절연성의 결정이 성장되며, type-conversion이 일어나는 조성은 1:1이 아니라 As이 47.5%일때 임을 밝혔으며 반절연성이 되는 이유는 결정내에 deep level인 EL2가 존재하여 주요

잔류 불순물인 carbon과 compensation 효과를 일으키기 때문이다. EL2의 물리적 본질에 대해서는 여러가지 model이 제시되었으나 아직까지 명확히 규명되지 않고 있으며 따라서 melt stoichiometry에 의한 EL2 농도의 조절이 쉽지 않으므로 Cr을 소량 첨가하여 확실한 반절연 특성을 갖도록 하는 경우도 있다.

한편 LEC법으로 성장된 결정의 전위 결함은 앞서 boat 성장법에서 논한 바와 마찬가지로 성장 온도 기울기와 안정성, melt stoichiometry, 불순물 농도 등에 의해 제어되며 성장 온도 기울기가 크기 때문에 대개  $10^4-10^5\text{cm}^{-2}$  이상의 높은 전위 밀도를 가지며 2-3 inch 이상의 대직경 결정을 성장시킬 경우에는 계면에서 중심부와 바깥의 온도차가 커지므로 전위의 제어가 더욱 어려워진다. Kobayashi 등은<sup>26)</sup> fully-encapsulation 방법과 magnetic field를 병용하여 그림13과 같은 VM-FEC (vertical magnetic field-fully encapsulated Czochralski) 법을 사용하여 성장 계면 온도를 효과적으로 제어하였고 In을 첨가한 무결함 반절연성 GaAs 단결정을 얻었다고 보고하였다. 또 불순물에 의한 전위 제어로는 isoelectronic dopant인 In이 많이 이용되고 있다.

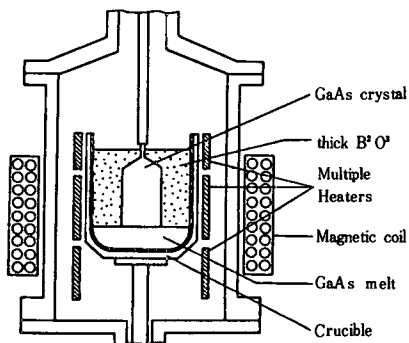


그림13. VM-FEC 성장장치의 개요도

IV. 기타 성장방법

그밖의 GaAs 단결정을 성장시키는 방법으로는 boat 성장법과 동일한 원리를 수직 구조에 적용시킨 VGF (vertical gradient freeze) 법과 HEM (heat exchanger method) 등이 있다. Boat 성장법은 Ga zone의 비교적 낮은 온도 기울기와 As zone의 온도 제어를 통한 stoichiometry의 조절이 장점이나 길이 방향에 걸쳐 온도 기울기를 가진 melt의 표면에서 As 증기상의 교

환이 지속적으로 이루어지기 때문에 이러한 동적 평형 상태를 일정하게 유지하는 것이 어려우며, cylinder 모양의 수직한 반응 용기를 사용하게 되면 As 증기상의 교환이 이루어지는 melt의 표면이 좁아지므로 평형상태 유지가 개선되고, 원형의 단결정을 성장시킬 수 있다.

Chang 등은<sup>27)</sup> 그림 4 와 거의 동일한 구조를 수직하게 배열한 VGF법으로 GaAs 단결정을 성장시켰으나 결정의 반 이상이 twin이나 다결정으로 나타났다. 이것은 GaAs melt에서 결정으로 응고시 부피 팽창을 하므로 결정이 수직 용기의 벽면으로부터 제한을 받고 결정보다 밀도가 큰 melt가 위에 놓여지는 불안정성에 기인한다. 한편 Gault 등은<sup>28)</sup> 그림14와 같이 고압 chamber 내에 VGF 성장 장치를 만들고 graphite로 된 heater 및 반응관의 구조를 다양하게 변화시켜 직경 2 inch의 원형 단결정을 성장시켰다. 성장된 결정의 전위밀도는  $500\text{cm}^{-2}$  이하로 매우 우수하였으며 이는 결국 성장 계면의 정밀한 온도 제어가 GaAs 단결정 성장의 가장 중요한 요인임을 입증하는 것이다.

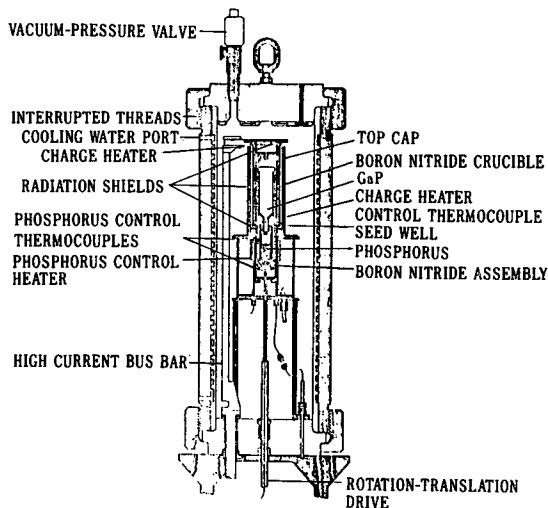


그림14. 고압 VGF 성장장치의 개요도

Sapphire 결정 성장에 이용되어온 HEM법은 성장로의 온도 기울기를 이용하여 결정을 성장하는 다른 방법들과 달리 그림15에 나타난 구조와 같이 crucible 바닥의 seed에 접촉되어 있는 heat exchanger를 사용한다. 주 heater는 GaAs를 용융시킬 수 있는 온도로 가열하는데만 사용되고 seed 쪽에 부착된 tungsten tube에 He gas를 흘려주어 melt를 결정화시키는데 필요한



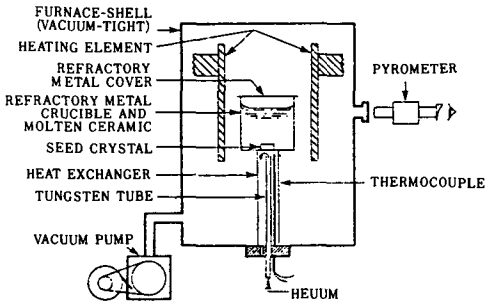


그림15. HEM 성장장치의 개요도

구동력을 준다. Khattak 등은<sup>[20]</sup> 이 방법을 사용하여 undoped의 반절연성 GaAs 결정을 성장시켰으며 직경 5cm의 결정에서 EL2 농도 등 전기적 특성의 homogeneity가 매우 좋고 2.5cm 직경 이내의 중심부에서는  $500\text{cm}^{-2}$  이하의 낮은 전위 밀도를 얻을 수 있었다고 보고하였다.

## V. 결 론

GaAs 단결정 성장 기술은 현재 계속 발전중에 있으며 아직 Si 단결정의 경우와 비교할 수는 없지만 결정의 특성이나 size 등에 있어서 많은 진전을 가져 왔다. Boat 성장법에 의한 저결함 결정성장인가 아니면 LEC 성장법에 의한 대구경의 undoped 반절연성 결정성장인가 또는 기타 변형된 방법에 의한 결정이 보다 나올 것인가 하는 것은 각 방법이 가진 결함제어 및 생산성 등에서의 유리한 점과 또 소자 제조시 요구되는 용도에 맞게 적용되겠지만 아직까지는 가장 양질의 결정성장 및 재현도가 좋은 HB 방법이 주로 이용되어 오고 있으며, 앞으로는 점차 stoichiometry, defect 등의 문제가 해결되어 가고 있는 대직경 단결정 성장 방법인 LEC 성장법이 확산될 전망이다.

한편, 이제까지 결정성장 및 그 특성에 관한 많은 연구 결과가 발표되어 왔으나 성장 방법 자체의 기술적인 내용에 대해서는 자세한 언급이 거의 없다는 점도 주목할 만한 것으로 GaAs 결정 성장의 어려움을 단적으로 나타낸다고 볼 수 있다.

국내에서 1970년대에 일부 대학연구실에서 화합물 반도체에 관한 기초연구가 있었으나 매우 미미한 상태였고, 1980년대에 들어서면서 KAIST 반도체 재료연구실에서 HB 방법에 의한 GaAs 단결정 성장기술의 본격적인 연구가 국가특정연구 사업으로 착수되면서 본격화 되었다<sup>[20,21,22]</sup>. 그림16은 KAIST에서 최근에 성장시킨 직경 2 인치 길이 15cm의 undoped HB-GaAs 단결정과

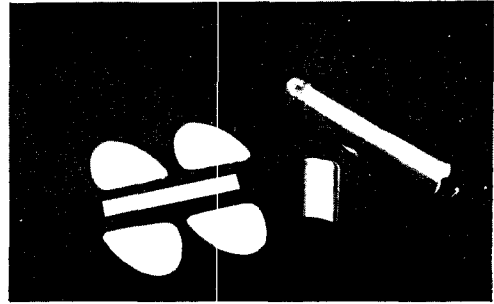


그림16. KAIST에서 성장시킨 직경 2 인치 GaAs 단결정 및 웨이퍼

이 단결정을 (100)면으로 절단한 D-형 웨이퍼이며 그 특성도 상당히 양호하게 나타났다. 현재 KAIST에서는 n-형 및 반절연성 GaAs 단결정 성장의 재현도를 더 높이고, 전위밀도가 아주 낮은 저결함 결정을 얻기 위한 연구를 계속하고 있고, 이밖에 대학연구실로는 전북대와 연세대에서 각각 HB와 HEM 방법으로 GaAs 단결정 성장의 기초학술 연구를 하고 있으며, 산업계에서도 최근 이 분야의 관심이 급증함에 따라 G사에서는 이미 개발연구 사업을 진행중이고 이어서 상업생산을 위한 투자를 추진중에 있으며 이외에 S사등의 업체에서도 곧 개발연구 및 상업생산에 참여할 움직임을 보이고 있다.

현재 GaAs 화합물 반도체 분야의 국내기술 수준이 미·일 등의 선진반도체 산업국에는 크게 미치지 못하고 있지만, 최근 정부나 학계 및 산업계가 그 기술의 중요성을 인식하여 뒷받침해 나마 연구개발 및 상업생산에 참여하게 됨에 따라 앞으로 크게 발전할 것이 예상되고 있다.

## 參 考 文 獻

- [1] J.J. Gilman, *The Art and Science of Growing Crystals*, p. 383, Wiley, N.Y. (1963).
- [2] V.D. Boomgaard J. and Schol K., *Phillips Res. Rep.* 12, 127 (1957)
- [3] R.M. Logan and D.T.J. Hurle, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 1739 (1971).
- [4] 조재신, 박승철, 김무성, 민석기, *새물리* 24, 156 (1984).
- [5] J.C. Brice, *The Growth of Crystals from Liquids*, p. 207 (1973).
- [6] Mo Peigen, Y. Jinhua, L. Shouchun, J. Daiwei, and Z. Huifang, *J. Crystal Growth* 65, 243 (1983).

- [7] M. Yamaguchi, Y. Mizushima, S. Hirota, and H. Noake, *J. Electro-chem. Soc.* 113, 294 (1966).
- [8] J.M. Parsey, Y. Nanishi, J. Lagowski, and H.C. Gatos, *J. Electro-chem. Soc.* 129, 388 (1982)
- [9] P.D. Greene, *J. Crystal Growth* 50, 612 (1983).
- [10] K. Fujita, Y. Nishida, N. Kito, N. Kohe, S. Akai, T. Suzuki, and A. Matsumura, *Sumitomo Elect. Tech. Rev.* 19, 97 (1980).
- [11] J.M. Parsey, Jr. and F.A. Thiel, *J. Crystal Growth* 73, 211 (1985).
- [12] J. Lagowski, et al., 13th Int'l Conf. on Defects in Semicond. (1984).
- [13] M. Matsui and T. Yukoyama, *Proc. of Conf. on GaAs and related Compounds 1985*, p.13
- [14] T. Aoyama, J. Lagowski, D.G. Lin, K.Y. Ko, and O. Ueda, *Proc. of Conf. on GaAs and related Compounds 1985*, p.19
- [15] C.N. Cochran and L.M. Foster, *J. Electro-chem. Soc.* 109, 149 (1962).
- [16] T. Lifang, L. Liying, T. Weizu, L. Qitung, Z. Yuanxi, *Proc. of Conf. on Semi-Insulating III-V Materials 1982*, p.248
- [17] E.P.A. Metz, R.C. Miller, and R. Mazelski, *J. Appl. Phys.* 33, 2016 (1962).
- [18] J.B. Mullin, B.W. Straughan, W.S. Brickell, *J. Phys. Chem. Sol.* 26, 782 (1965).
- [19] T.R. AuCoin, R.L. Ross, M.J. Wade, and R.O. Savage, *Solid State Tech.*, 1979 Jan., p.59
- [20] H.J.A. van Dijk, J. Goorissen, U. Gross, A. Kersten, and J. Pistorius, *Acta Electronica* 17, no. (1974) 45.
- [21] V. Gross and A. Kersten, *J. Crystal Growth* 15, 85 (1972).
- [22] W. Bardsley, D.T.J. Hurle, and G.C. Joice, *J. Crystal Growth* 40, 13 (1977).
- [23] H.M. Hobgood, G.W. Eldridge, D.L. and R.N. Thomas, *IEEE Trans. ED-28*, 140 (1981).
- [24] R.T. Chen and D.E. Holmes, *J. Electro-chem. Soc.* 129, 2382 (1982).
- [25] D.E. Holmes, R.T. Chen, K. Elliott, C.G. Kirkpatrick, and P.W. Yu, *IEEE Trans. ED-29*, 1045 (1982).
- [26] T. Kobayashi, H. Kohda, H. Nakanishi, F. Hyuga, and K. Hoshikawa, *Proc. of Conf. on Semi-Insulating III-V Materials 1986*, p.17
- [27] C.E. Chang, V.F.S. Yip, and W.R. Wilcox, *J. Crystal Growth* 22, 247 (1974).
- [28] W.A. Gault, E.M. Monberg, and J.E. Clemans, *J. Crystal Growth* 74, 491 (1986).
- [29] C.P. Khattak, J. Lagowski, J.H. Wohlgemuth, S. Mil'shtein, V.E. White, and F. Schmid, *Proc. of Conf. on GaAs and related Compounds 1985*, p.31
- [30] Suk-Ki Min, et al. *KAIST Res. Report to MOST N67(2)-2238-1* (1985).
- [31] Suk-Ki Min, et al., *KAIST Res. Report BS I 1052-2328-1* (1982).
- [32] Suk-Ki Min, et al., *KAIST Res. Report BS I 1105-2601-1* (1986).\*

◆ 用語解説 ◆

몬테 카를로법 (Monte Carlo Method)

난수를 사용하여 수치계산 문제의 근사해(近似解)를 구하는 방법

조셉슨 소자 (Josephson Device)

2 개의 초전도체(超導體) 사이의 거리를 수 nm( $1\text{nm}=10^{-6}\text{mm}$ ) 정도로 접근하면 초전도체끼리 접촉되어 있지 않더라도 그 사이에 전류가 흐르며 전압을 전혀 발생하지 않는 것, 전압 발생없이도 흐르는 전류에는 상한이 있고 그 값은 자계로 변화하는 것, 상한값을 넘어서 전류를 흘려 넣으면 전압이 발생하여 발생 전압에 비례한 주파수의 고주파 전류가 생기는 것이 발견되었다. 이것을 발견자의 이름을 따서 조셉슨 효과라 하고, 이 현상이 일어나도록 접근시킨 초전도체 구조의 소자를 조셉슨 소자라 한다