

# LEC법 GaAs 단결정의 종단쌍정 발생

강진기·유학도·박종목

삼성종합기술원, 소재부품 연구2실

## Generation of Longitudinal Twin of GaAs Single Crystal by LEC Method

Jin Ki Kang, Hak Do Yoo, and Jong Mok Park

*Materials Devices Research Center 2nd Lab.  
Samsung Advanced Institute of Technology*

### 요 약

GaAs 단결정을 LEC법으로 성장시킬 때 종단쌍정이 자주 발생하여 문제가 된다. 종단쌍정이 발생하면  $\langle 100 \rangle$  방향의 성장축이  $\langle 221 \rangle$ 로 바뀐다. 본 실험에서는  $\langle 100 \rangle$  방향의 성장축으로 직경 3 inch의 GaAs 단결정을 LEC법에 의해 성장시키고, SPW photo-etching법에 의해 GaAs 단결정성장에서 생성된 striation과 edge facet를 관찰하여 상호관계를 연구하였다. 이들의 불안정한 생성이 종단쌍정 발생의 원인이었다.

Striation의 형태는 결정직경, 용액량등의 성장조건에 따라 변화하였다. 결정주변부에서는 미시적인 striation 형태의 변화가 있었는데, 이는 용액대류의 불안정에 기인한 것이었다.  $\{111\}$  면으로 구성된 edge facet은 결정주변부에서 striation의 형태가 볼록해질 때 잘 생성되었다. 이것은 striation과  $\{111\}$  edge facet이 이루는 각도가 작아지기 때문이었다.

종단쌍정은 결정축에 수직인  $\langle 110 \rangle$  방향의 결정표면에서 발생하였다. 이들은 불안정한 용액대류에 의해 생성되어 결정이 성장함에 따라 결정속으로 전파되었다. 종단쌍정은  $\{111\}$  edge facet의 재용융 후 재성장의 성장속도가 매우 빠를 때 발생하였다.

따라서 이러한 종단쌍정의 발생을 억제하기 위해서는 고액계면에서의 급격한 용액대류의 변화가 생기지 않도록 하여야 한다.

### Abstract

When GaAs single crystals are grown by LEC method, a serious problem is that longitudinal twins are often generated. The growth axis is changed from  $\langle 100 \rangle$  to  $\langle 221 \rangle$  direction by longitudinal twin. In this experiment, 3 inch GaAs single crystals, having  $\langle 100 \rangle$  growth axis, were grown by LEC method. Striations and edge facets generated during crystal growth, were observed by SPW photo-etching. Relationship between striations and edge facets was studied. Instability of their generation was the cause of generation of longitudinal twins.

The shape of striations was changed with the growth conditions such as crystal diameter and melt volume. In the region of crystal edge, there was the microscopic fluctuation by the instability of melt convection. Edge facets consisting of  $\{111\}$  plane developed well in the region which striation were convex to the melt. Because the angle between striation and

{111} edge facet decreased in that region.

Longitudinal twins were generated on the crystal surface at the <110> direction which is perpendicular to the growth axis. These were generated by unstable melt convection and propagated in the crystal as crystal grew. Longitudinal twins were generated when regrowth rate was very fast after {111} edge facets were remelted. So, in order to suppress the generation of longitudinal twin, abrupt change of melt convection must be prohibited.

## 서 론

GaAs 단결정은 III-V족 화합물 반도체로서, Light Emitting Diode(LED), Laser Diode(LD) 같은 발광소자와 Field Effect Transistor(FET) 같은 고주파소자에 주로 사용되어 왔다. 이들 소자의 기판으로 사용되는 GaAs 단결정은 주로 Horizontal Bridgman(HB)법으로 제조되어 왔다.

한편 GaAs는 Silicon에 비해 전이동도가 5배 이상 크기 때문에 고속으로 동작하는 전자회로의 실현이 가능하므로, 최근에는 Integrated Circuit (IC), Optoelectronic IC의 개발이 진행되어 차세대 고속 IC의 재료로서 각광받고 있다. 이들 IC용 단결정 기판은 고순도, 고저항, 저결함 그리고 대구경등이 요구되고 있다. 이러한 요구를 달성할 수 있는 단결정 성장법이 Liquid Encapsulated Czochralski(LEC) 법이다. 이 LEC법 GaAs 단결정 성장기술의 진보에 따라 3 inch 이상의 고품질 단결정이 제조되고 있다.

LEC법은 Czochralski 법의 변형으로서, GaAs의 As와 같이 증기압이 높은 원소로 구성된 물질의 용액조성을 유지하면서 단결정을 성장시키기 위한 방법이다.<sup>1)</sup> 도가니속의 원료용액을 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 봉지체(encapsulant)로 덮고, 고압으로 가압하면서 종자결정을 용액과 접촉시킨후, 도가니와 결정을 회전시키면서 인상하여 단결정을 성장시키는 것이다.

LEC법에 의한 GaAs 단결정 성장기술은 1980년대 이후 많은 진보가 있어서, 최근에는 직경 5 inch까지의 대구경과 저전위 및 균일한 특성을 가진 우수한 품질의 GaAs 단결정 성장기술이 보고되고 있다. 그러나 각종의 점결함과 전위와 같은 미시적 결함의 제어기술이 확립되지 못하였고, striation과 e-

dge facet 같은 거시적 결함도 많이 발생하는 등의 문제가 남아 있으며, 체계적인 연구도 부족한 상태이다.

GaAs 단결정 웨이퍼는 소자제작을 위해 (100)면을 필요로 하며, 이러한 (100) 단결정기판을 만들기 위해, LEC법에 의해 <100>의 성장축으로 GaAs 단결정을 성장시킨다. 이 때 성장축을 바꾸어 기판으로의 사용을 불가능하게 하는 종단쌍정(Longitudinal Twin)이 자주 발생하여 문제가 된다. 이러한 LEC법 GaAs의 종단쌍정의 발생원인에 관하여는 연구된 것이 거의 없고, 단순히 확실적인 문제로 취급되었으나,<sup>2)</sup> 다음의 성장조건에서 종단쌍정 발생의 빈도가 적어진다는 것은 경험으로 보고되어 있다.<sup>3)</sup>

- (1) 용액 조성이 stoichiometry로부터 Ga 과잉일수록 종단쌍정의 발생빈도가 높아져 As 과잉조성이 종단쌍정의 발생을 억제 하는데 유리하다.
- (2) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 수분함량이 많으면 종단쌍정의 발생빈도가 높아지므로 1000ppm 이하의 수분함량을 가진 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하는 것이 좋다.
- (3) 결정의 직경이 50mm이상으로 클 경우는 원하는 직경까지의 shouldering 과정에서 종단쌍정이 자주 발생하며, shoulder의 각도가 작을수록 그 빈도가 낮다.
- (4) 고액계면에 불순물이나 이물질이 닿으면 종단쌍정이 발생할 수 있으므로, 원료의 순도가 높은 것이 좋다.

통상적으로 종단쌍정의 발생원인을 제거하기 위해서, 위의 (1)~(4)의 성장조건에서 GaAs를 성장함으로써 종단쌍정의 빈도를 억제하고 있으며, 본 연구에서도 이들 조건에서 단결정을 성장하였으나 종단쌍정의 발생이 완전히 억제되지 않았다. 따라서 LEC법에 의해 대구경의 GaAs 단결정을 성장할 때 발생하는 종단쌍정의 발생 기구를 규명하여, 그 억제방법을 제시하려 한다.

## 실험 방법

### 결정 성장

Fig. 1(a)는 본 실험에 사용한 LEC 단결정 성장로(MR-Semicon사 제품, CI-354)이며 Fig. 1(b)는

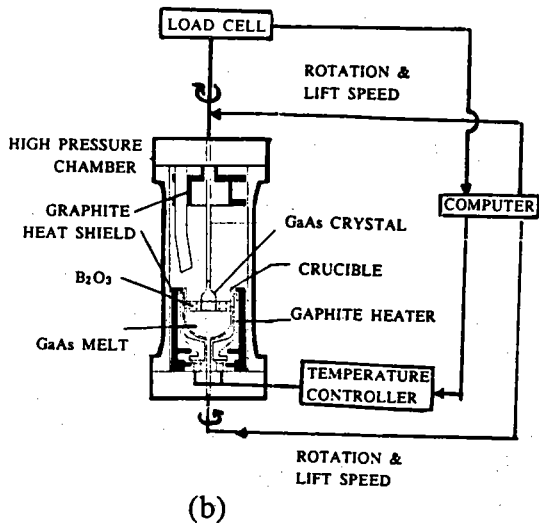
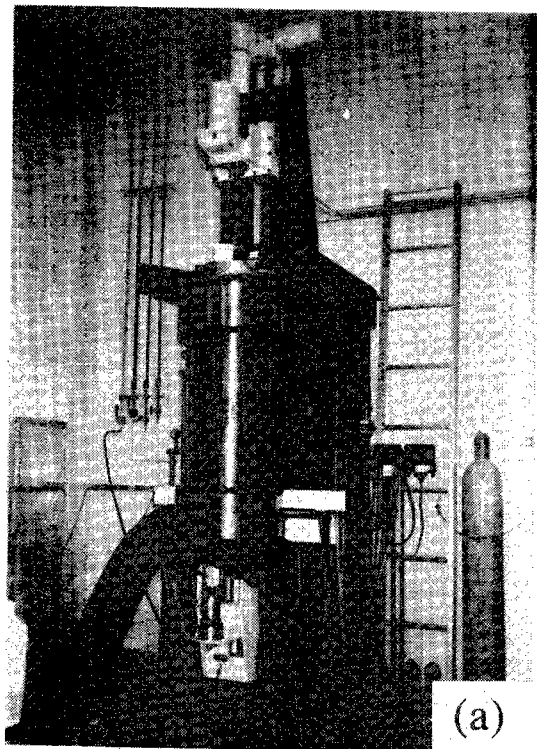


Fig. 1. (a) Photograph and (b) schematic diagram of high pressure LEC Puller.

성장로와 그 주변장치의 개략도이다. 본 실험에서는 직경 6 inch의 도가니에서 <100> 방향의 undoped와 Si-doped GaAs 단결정을 3 inch(80mm)의 직경으로 성장시켰다. 원료로서 Ga과 As(순도 6N이상)을 4kg, 봉지제로서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도 5N이상, 수분함량

1000ppm이하)를 600g을 사용하였다. 단결정내에 불순물의 농도가 높은 경우에 거시적 결함의 관찰이 용이하므로, Si-doped 결정은 결정내의 Si농도가  $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이 되도록 용액내에 Si를 첨가하였다. 또 GaAs 원료의 조성  $[As / (As + Ga)]$ 은 단결정 ingot 전체의 조성을 균일하도록 하는 congruent 조성이며, 종단쌍정 발생의 억제에 유효하다고 알려진 약간 As 과잉의 조성인 0.502~0.503으로 하였다.

Undoped 단결정은 PBN(Pyrolytic Boron Nitride), Si-doped 결정은 quartz 도가니를 사용하여, 분위기 가스로서 불활성인 Ar(순도 5N이상)을 35 기압으로 가압한 후, 약 700°C에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 녹였다. 약 850°C의 60 기압에서 Ga과 As를 합성시켜 GaAs 다결정을 만들고, 약 1300°C에서 녹여 GaAs 용액을 만들었다.

그후 온도를 용융점(1238°C) 근방으로 내린 후, 분위기 가스의 압력을 20 기압으로 하고 <100> 방향의  $6 \times 6 \text{ mm}^2$ 의 종자결정을 용액에 접촉시켰다. 단결정 성장중에는 도가니를 20rpm의 반시계방향, 결정을 6rpm의 시계방향으로 회전시키면서, 9mm/hr의 속도로 단결정을 인상하였다. 단결정의 성장에 따른 용액의 하강을 보상하기 위해, 도가니를 2.4mm/hr로 올려 고액면의 위치를 일정하게 유지하였다. 결정의 직경제어는 Fig.1(b)에 도시한 바와 같이 종자결정에 연결된 중량감지기(load cell)에 의해 성장결정의 중량변화를 감지하여, 컴퓨터에 지정한 직경을 맞추도록 히터의 온도를 증감하여 용액의 온도를 변화시키는 자동직경제어(automatic diameter control) 방식을 사용하였다.

본 실험에서 성장시킨 단결정의 전형적인 형태는 Fig.2와 같고, 이 단결정들의 무게는 3.3~3.8kg이었다. 단결정의 형태는 재현성이 우수하였고, seeding에서 직경 80mm가 될때까지의 shoulder 길이는 65mm로 완만하게 성장시켰고, 결정의 body는 140~180mm의 길이로 성장시켰다. 그후 20~30mm의 tail을 형성하여 성장된 단결정을 용액과 분리한 후, 100°C/hr로 냉각하였다.

### SPW photo-etching

Striation, edge facet등 LEC법 GaAs의 결함 관찰을 위해서 화학적 etching을 하였다. 이를 위한 시

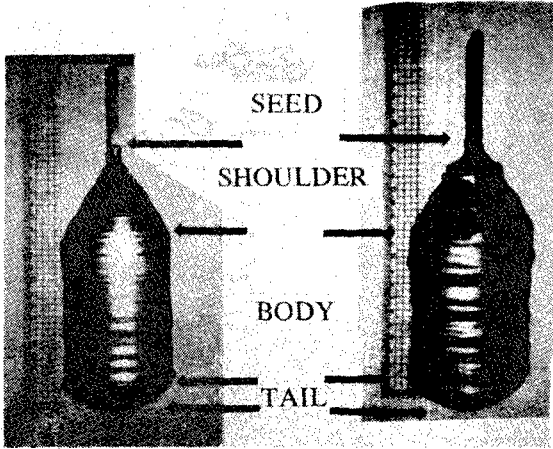


Fig. 2. Photographs of 3 inch  $\langle 100 \rangle$  GaAs crystals pulled by LEC method.

편은 GaAs 단결정의  $\langle 100 \rangle$  성장축에 대한 평행한  $\{110\}$ 의 수직단면으로 절단한 후, NaOCl에  $Al_2O_3$ 를 현탁시킨 용액으로 기계-화학적 연마를 하고, 표면의 기계적 손상의 제거를 위해 4:1:1의 SPW ( $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ ) etchant로  $70^\circ C$ 에서 30초간 etching하여 준비하였다.

본 실험에서는 결함관찰을 위한 etching 방법으로 SPW photo-etching을 사용하였다.<sup>4)</sup> 이 etching 방법은 GaAs 단결정의 striation 관찰을 위해 사용되고 있으나, 본 연구를 위한 edge facet과 종단쌍정의 관찰에도 우수한 방법이었다. Etching은 시편을  $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 10 : 1 : 1$ 의 조성의 etchant 표면으로부터 1cm 아래에 두고, 150W의 할로젠 램프를 사용한 5000lux의 조명하에서,  $25^\circ C$ 에서 10분간 photo-etching 하였다. SPW photo-etching된 시편은 Nomarski 현미경으로 관찰하였다. 이때 SPW photo-etching에서  $H_2SO_4$ 의 양이 더 많으면 etching 속도가 느리고, 적으면 결함의 관찰상이 선명하지 않았다.

### 결과 및 고찰

#### 종단쌍정 구조

본 연구를 위한 LEC법 GaAs 단결정 성장에서, 30회의 성장실험에서 종단쌍정이 8회 발생하였다. Fig.3는 전형적인 종단쌍정의 사진으로서, 결정이 성장함에 따라 쌍정면이  $\langle 100 \rangle$ 의 성장축과  $54.7^\circ$ 의

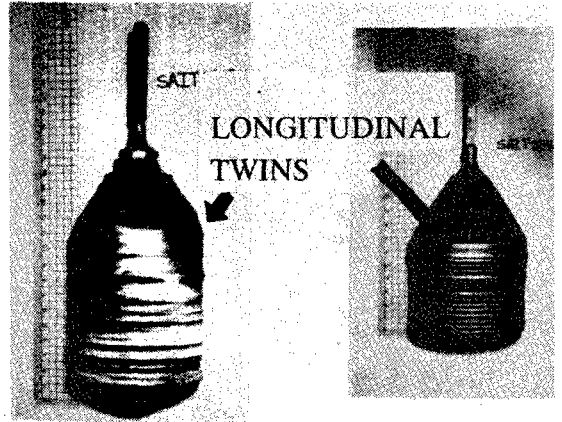


Fig. 3. Photograph showing the longitudinal twins in  $\langle 100 \rangle$  GaAs crystal.

각도를 가지는  $\{111\}$ 의 면방향으로, 결정의 아래쪽으로 비스듬히 전파되었다. 종단쌍정의 발생점은  $\langle 100 \rangle$  성장축에 수직한  $\langle 110 \rangle$ 의 네 방향이었으며, 쌍정이 한번 생성되면 Fig.3과 같이 그 이후의 성장 결정은 쌍정면을 경계로 두개의 결정방향을 가지면서 계속 성장하여 쌍정면도 넓어졌다. 또한 종단쌍정은 body에서는 거의 발생하지 않고, 대부분 직경이 커지는 shoulder에서 발생하였다. 종단쌍정은 As edge facet에서만 발생한다는 보고도 있으나,<sup>5)</sup> 본 실험에서는 Ga edge facet와 As edge facet 모두에서 동일한 빈도로 발생하였다.

GaAs의 결정구조는 Fig.4와 같다. 즉 Fig. 4(a)와 같이 Ga 혹은 As을 sublattice로 가지는 FCC의 일종인 zincblende 구조이다. 이 구조에서는 Fig. 4(b)는 가장 조밀한 면인  $\{111\}$  면들의  $\langle 111 \rangle$  방향으로의 원자결합상태를 나타낸 것으로, Ga과 As의 두

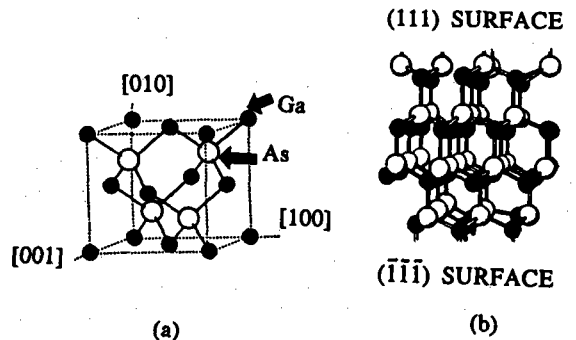


Fig. 4. (a) Crystal structure and (b) atomic configuration of GaAs crystal.

면을 하나의 층으로 보면 'A-B-C-A-B-C'의 층들이 교대로 적층되어 있다.

Zincblende 구조의 쌍정은 이론적으로 회전쌍정(rotation twin)과 반사쌍정(reflection twin)의 두 종류가 가능하지만, GaAs 단결정의 종단쌍정은  $\{111\}$  면에서 'A-B-C-A-B-C'의 적층으로부터 'A-B-C-B-A-C'와 같이 적층된 구조의 회전쌍정이라고 알려져 있다.<sup>6)</sup>

종단쌍정이 발생한  $\langle 100 \rangle$  GaAs 단결정을 Fig.5와 같이 성장축에 수평과 수직으로 절단한 후 X-선 회절과 GaAs의  $\{110\}$  벽개면의 관찰을 통하여 결정방향성을 확인하였다. 즉  $\langle 100 \rangle$  결정성장축에서 결정에 종단쌍정이 발생되면, 성장축의 방향이  $\langle 221 \rangle$ 로 바뀌었다.

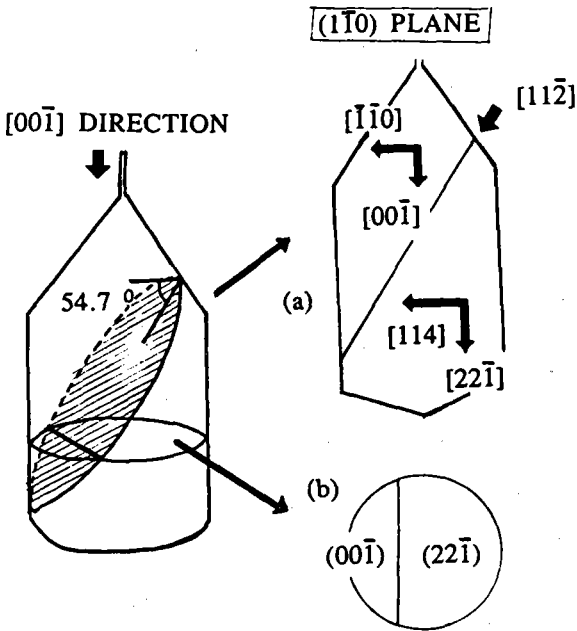


Fig. 5. Crystallographic directions of the longitudinal twin of  $\langle 100 \rangle$  GaAs crystal in (a) parallel plane and (b) vertical plane to growth direction.

### Striation과 edge facet의 생성

GaAs 단결정을 성장시킬 때 종단쌍정이 자주 발생하는 이유는 GaAs의 적층결함 에너지(stacking fault energy)가  $48 \text{ ergs/cm}^2$ 로 silicon( $70 \text{ ergs/cm}^2$ ) 등에 비해 낮기 때문이다. 즉 쌍정은  $\{111\}$  면의 적층이 바뀌어 발생하므로, 결정성장시 고액계면이

불안정한 경우 적층결함 에너지가 낮을수록 발생하기 쉽다. 따라서 LEC법 GaAs 단결정의 성장시 고액계면의 형상 변화를 연구하기 위해서 striation 형태와 성장조건과의 관계를 규명하였다. 한편 종단쌍정은 항상 edge facet가 생성되어 있는  $\langle 110 \rangle$  방향에서 발생하였고, 이 edge facet의 면방향이 종단쌍정과 동일한  $\{111\}$  면이므로 edge facet의 생성도 종단쌍정의 발생 기구를 밝히는 단서로 고려되었다.

#### 1) Striation의 생성

단결정 성장에 있어서 고액계면은 용융점의 등온선(isotherm)으로서, 그 형태는 단결정이 성장되는 때의 성장조건을 반영하고 있다. LEC법 GaAs 단결정 성장에 있어서 결정과 도가니의 회전에 따른 용액대류의 변동에 의한 고액계면의 이동속도, 즉 단결정의 성장속도가 계속 변하면서 단결정이 성장한다. 그러므로 결정성장축에 수직한 striation이 생성되고, 이 striation의 형태로부터 단결정 성장의 이력을 알 수 있다.

LEC법 GaAs 단결정에서 SPW photo-etching에 의해 나타난 결정전체의 striation은 Fig.6(a)와 같이 관찰되었으며, 이를 현미경으로 관찰하면 Fig.6(b)와 같이 나타났다. 규칙적인 striation간의 간격은 평균  $25 \mu\text{m}$ 이며, 이는 결정이 1회전할때 성장된 결정의 길이를 나타내며, 성장속도가 빠른(느린) 경우는 간격이 넓어(좁아)진다.

본 실험에서 성장시킨 모든 단결정들의 수직단면의 striation들은 Fig.6(a)와 같이 성장축에 정확한 대칭임을 보여 주었다. 즉 단결정 성장장치의 기계축(mechanical axis)이 결정과 용액의 열축(thermal

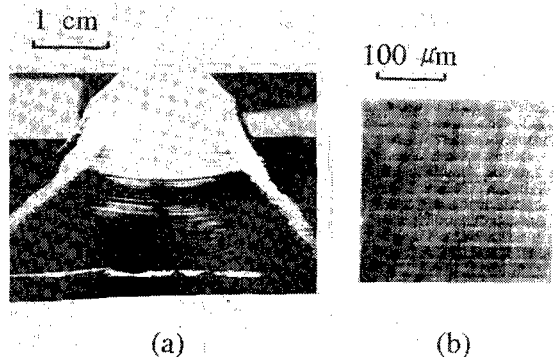


Fig. 6. (a) Photograph and (b) optical micrograph of striations observed in the longitudinal section cut from  $\langle 100 \rangle$  GaAs crystal.

axis)과 잘 일치하므로, 본 실험의 조건이 결정성장을 위해 기본적으로 안정한 결정성장조건 범위에 있음을 알 수 있었다.

Striation은 단결정 성장시 고액계면에서의 성장속도의 변동에 의해 생기는 조성(혹은 불순물농도)의 변동에 의해 생성된다. 성장속도의 변동은 고액계면에서의 온도변동 때문이며, 온도변동은 용액대류 형태가 시간에 따라 불규칙하게 변하기 때문에 생긴다. Fig.7은 용액내의 주된 3가지 대류의 형태이다.<sup>7)</sup> 즉,

- (1) 히터에 의해 뜨거운 도가니 벽에서의 자연대류(natural convection)
- (2) 결정회전에 의한 강제대류(forced convection)
- (3) 도가니회전에 의한 강제대류

의 3가지 대류의 세기가 결정성장 조건에 의해 변한다. 결정의 직경, 용액량 및 히터의 온도변동에 따라 각 대류의 세기가 계속 변하면서 결정이 성장되므로 striation의 형태가 변화된다.

본 실험에서의 단결정 성장조건에서는 주로 (2)와 (3)의 강제대류가 고액계면의 형상에 영향을 주며, 결정회전을 크게 하면 오목해지고 도가니회전을 크게 하면 볼록해지는 경향이 있으며, 전체적인

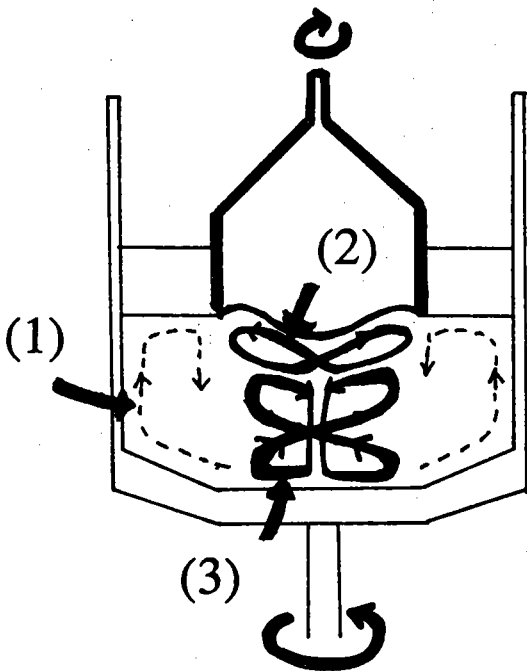


Fig. 7. Convections in LEC GaAs melt system.

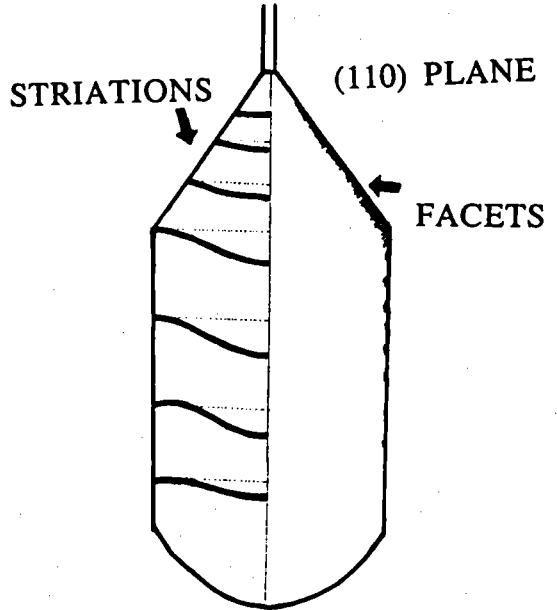


Fig. 8. Schematic shape of striations and edge facets of  $\langle 100 \rangle$  GaAs crystal.

고액계면의 형상은 이 두가지 대류의 결합에 의해 결정된다. 전형적인 striation 형태의 변화를 Fig.8에 나타내었는데 shoulder에서는 결정의 직경이 커짐에 따라 점점 볼록해졌다. 따라서 고액계면의 형상에 미치는 영향이 결정직경이 작을때는 (2)의 대류가 우세하지만, 결정직경이 커짐에 따라 (3)이 점점 우세해지는 것으로 고려된다. 한편 결정의 직경이 일정한 body에서는 결정이 길어짐에 따라 볼록하던 경향이 점점 줄어들었다. 이는 용액량이 감소함에 따라 (2)의 대류의 영향이 상대적으로 우세해지기 때문으로 고려된다.

### 2) Edge facet의 생성

LEC법 GaAs 단결정의 고액계면은 곡면을 이루어서 광범위한 표면방향성을 가지지만, 정확한 방향성을 갖는 성장면이 facet로 발달할 수 있다. 일반적으로 비계면 자유에너지 (specific interfacial free energy)가 감소하는 면으로 선택적인 계면흡착(interfacial adsorption)이 일어날 수 있으면 facet가 발달한다. Facet가 생성될 수 있는 방향은 Wulff plot에서 cusp에 해당하는 low index의 방향이고, 이 방향은 성장속도도 가장 느려서 "hill-and-valley"의 계면보다 "flat"한 계면이 된다.

Fig.4에서와 같이 GaAs는 FCC(zincblende) 구조

이므로  $\{111\}$  면이 가장 조밀한 원자면이고, LEC법 GaAs에서는 이 면들로 facet이 생성될 수 있다. 즉 striation이 용융점의 등온선에 의해 형성되고,  $\langle 111 \rangle$  방향에서 계면흡착이 일어날 수 있다면 facet가 그 방향으로 발달할 수 있다.

Si<sup>8)</sup>, Ge<sup>9)</sup>, InSb<sup>10)</sup>와 같은 반도체 단결정 성장시 facet 생성현상은 많이 연구되어 왔다. GaAs 단결정에서는  $\langle 111 \rangle$  성장축의 LEC법 GaAs<sup>11)</sup>와 HB법 GaAs<sup>12)</sup>의 경우는 보고된 바 있지만  $\langle 100 \rangle$  성장축의 facet 현상에 대한 연구는 보고된 것이 거의 없다.

GaAs 단결정을  $\langle 100 \rangle$  방향으로 성장시키는 경우는 결정주변부에서 성장축과 54.7°를 이루면서 facet(edge facet)가 생성되었다. SPW photo-etching에 의해 관찰된 edge facet의 양상은 Fig.8과 같았다. 즉 shoulder의 초기에 생성되기 시작하여, 최대 3mm 정도까지 길어졌다가, 일정한 직경의 body에서는 간헐적으로 생겨 있었다. Edge facet의  $\{111\}$  면은  $\langle 100 \rangle$ 과 54.7°를 이루고 있기 때문에 고액계면이 결정주변부에서 불룩한 경향을 가져  $\{111\}$  면과의 각도가 작아질 때 edge facet가 생성됨을 알 수 있다. 그러므로 edge facet는 고액계면이 불룩한 경향을 가지는 shoulder에서 잘 발달된다.

Fig.9(a)는 striation과 edge facet의 상호관계를 보여주는 것이다. 성장축에 54.7°를 이루면서 결정주변부에 직선으로 뻗어있는 것이 edge facet이고, 과도같이 곡선으로 이루어진 것이 striation이며, 점으로 etching된 pit가 전위 pit이다. Edge facet가 없던 부위에서 edge facet가 생성될 때는, 과냉각이 가장 큰 부분인 결정표면으로부터 처음 생성되어, 이 facet들이 고액계면까지 보다 더 길게 빠른 속도로 생성된다. 이는 edge facet위의 striation이 휘어 있는 것으로 알 수 있으며, edge facet이 생성된 후, 그 위로 고액계면이 진행되었음을 의미한다. 결정주변부에서 같이 고액계면이 오목하다가 불룩해지면서 edge facet가 생성하므로, 고액계면과  $\{111\}$  edge facet사이의 각도가 작아지는 경우 edge facet가 잘 발달함을 알 수 있다.

고액계면과 edge facet의 관계를 도식한 Fig.9(b)의 모델로부터 edge facet이 생성될 수 있는 조건을 설명할 수 있다. 고액계면이 형성되어 edge facet가 발달한 경우 다음의 식이 성립한다.

$$\sigma \cos \theta_c = \sigma_f \dots \dots \dots (1)$$

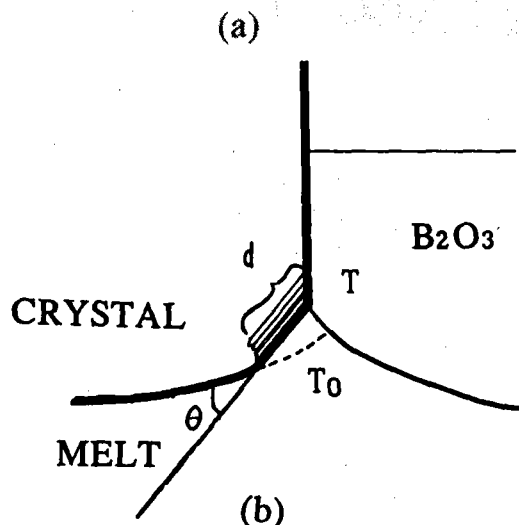
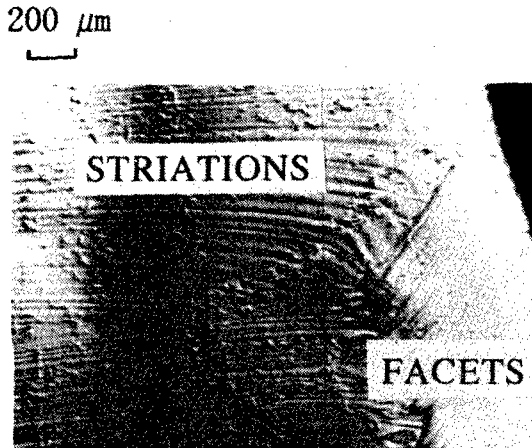


Fig. 9. (a) Optical micrograph and (b) model of generation of edge facets from  $\langle 100 \rangle$  GaAs crystal.

여기서  $\theta_c$ 는 edge facet가 생성되는 고액계면과 edge facet 사이의 임계각도,  $\sigma$ 는 고액계면의 비계면 자유에너지,  $\sigma_f$ 는 edge facet의 비계면 자유에너지이다. 즉 고액계면과 edge facet와의 각도가 임계각도보다 작은 경우( $\theta < \theta_c$ )

$$\sigma \cos \theta > \sigma_f \dots \dots \dots (2)$$

이므로 edge facet가 생성될 수 있다. 한편 고액계면이 임계각도 보다 크면 edge facet가 생성되지 못한다.

Edge facet가 일단 안정하게 생성된 후에 edge facet는 고액계면의 등온선과 교차하는 데까지 발달하는 것으로 고려된다. 따라서 결정주변부에서 고

액계면에 볼록할수록 edge facet도 길게 발달할 수 있다. 즉 edge facet의 크기는 striation에 해당하는 등온선의 형태에 따라 변화한다. Facet의 크기(길이)에 대한 Givargizov의 근사식<sup>13)</sup>을 적용하면 edge facet의 길이는 다음과 같이 주어진다.

$$d = \Delta T_m / (G \cos \theta) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 d는 edge facet의 길이,  $\Delta T_m$ 는 결정표면에

서의 과냉각도, G는 고액계면에서의 온도구배이다.

한편 HB법 GaAs 단결정에서는 불순물이 첨가되는 경우 facet가 더 길어진다는 보고가 있으나,<sup>12)</sup> 본 실험의 LEC법 GaAs 단결정에서는 Si를 첨가한 결과 edge facet의 길이는 거의 동일하였다. 즉 LEC법 GaAs에서는 불순물 응축(segregation)이 edge facet 크기에 별로 영향을 주지 못하였다.

Fig.10(a)은 edge facet에 의해 결정표면에  $\{111\}$  Ga face와  $\{111\}$  As face가 발달된 shoulder를 보여주는 사진이다. 원형의 ingot에  $\langle 110 \rangle$ 의 내방향으로 각각 2개의 Ga face와 As face가 발생하였으며, 이들은  $\langle 100 \rangle$  성장축에 수직인  $\langle 110 \rangle$  방향을 따라서 각각  $\{111\}$  As와  $\{111\}$  Ga edge facet면이 결정주변부에 생겼음을 반영하고 있다. Fig.10(b)는 Ga face에서 존재하는 edge facet가  $\{111\}$  As면으로 구성됨을 보여준다. 이와 마찬가지로 As face는  $\{111\}$  Ga edge facet에 의해 형성된다.

### 종단쌍정의 생성

Fig.11은 결정의 직경의 변화에 따른 결정주변부에서 striation 형태의 변화를 보여주는 것이다. Fig.11(a)와 Fig.11(b)는 각각 결정직경이 80mm와 60mm일 때의 양상인데, striation 형태가 변화하는 양상이 80mm의 경우는, 결정주변부에서의 striation의 직경이 커지는 부분에서 볼록해지고, 직경이 줄어드는 부분에서는 오목해졌지만, 60mm의 경우는 반대의 경향을 보였다. 결정직경에 따라 달라지는 이러한 양상을 정확히 설명하기 위해서는, 직경제어를 위해 히터의 온도를 변화시킬때 용액대류의 형태가 어떻게 변하는지에 대한 보다 상세한 연구가 필요하다.

직경의 변화에 따라 성장되었던 부분이 재용융(re-melting)되고 새로이 형성된 고액계면의 형태로 재성장 regrowth 이 일어났다. 그러나 결정중앙부는 이러한 현상을 거의 보이지 않았다. 이는 성장결정과 용액의 고액계면에서 결정중앙부보다 결정주변부에서 불규칙적인 대류가 심하고, 따라서 온도변동이 심하다는 것을 의미한다. 따라서 도가니회전에 의한 강제대류는 결정직경에 의한 영향이 작아 안정하지만, 결정회전에 의한 강제대류는 결정직경에 따라 크게 변하는 것으로 고려된다. 그러므로 직

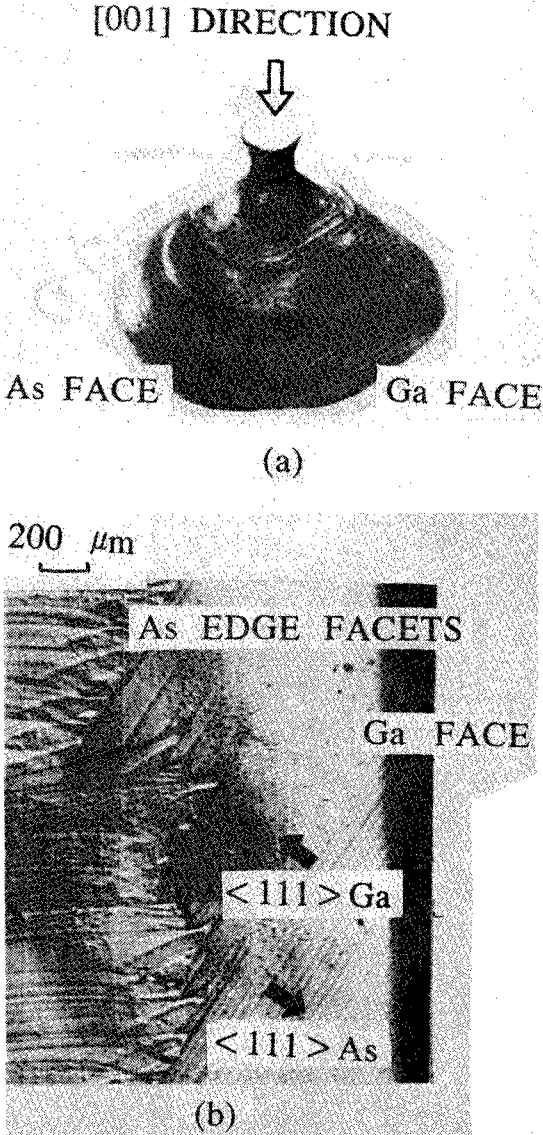
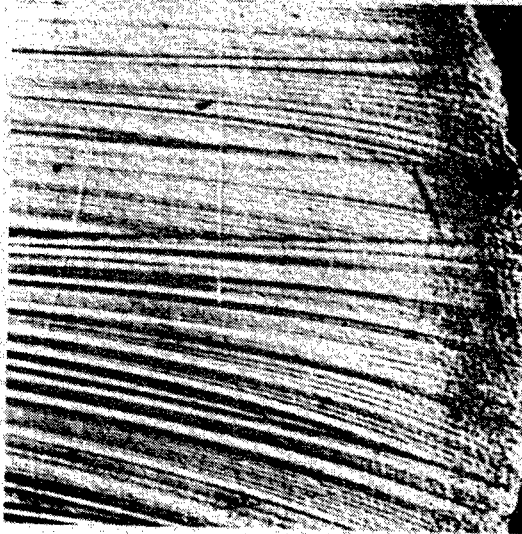


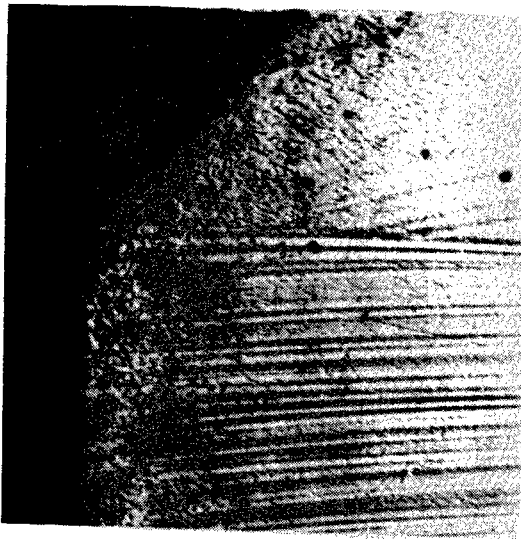
Fig. 10. (a) Photograph showing Ga face and As face at shoulder, and (b) optical micrograph showing As edge facets near Ga face.



200  $\mu\text{m}$



(a)



(b)

Fig. 11. Optical micrographs showing the fluctuation of striations near the edge of (100) GaAs crystal ; (a) in case of 80mm diameter and (b) 60mm diameter.

경제어의 불안정은 결정주변부의 striation의 불안정과 관계되므로, 결정의 안정된 성장을 위해서는 직경제어가 매우 중요함을 알 수 있다.

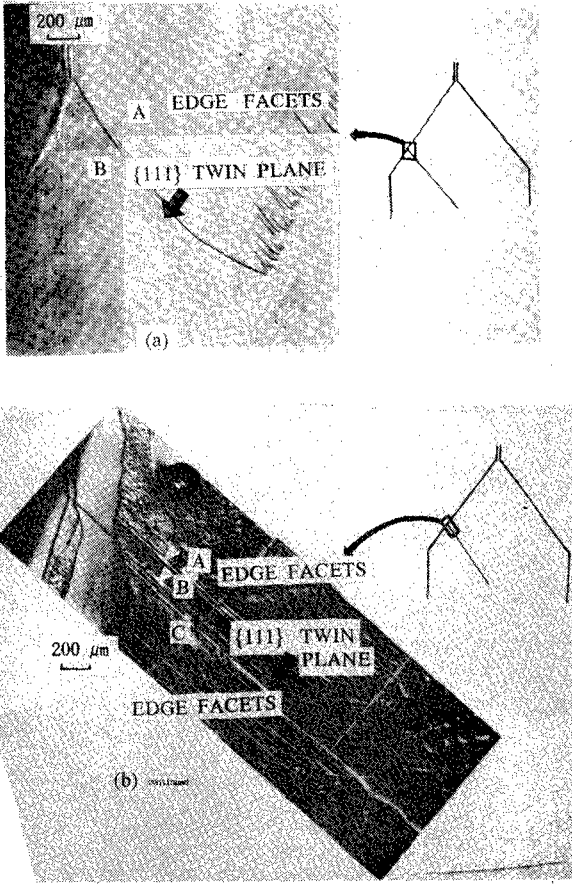
본 실험에서 용액에 열전대를 담구어 온도변동을

측정한 결과,  $5^\circ$  이상으로 상당히 컸다. 또한 중량검출기에 의해 성장되는 결정의 순간적인 결정중량의 증가량을 감지하여, 이에 따라 히터의 온도를 조절하여 용액의 온도를 변화시킬 때는 용액의 온도변동이 심해질 것이다. LEC법에서는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 부력과 고압분위기 때문에 중량검출의 오차가 생기고, 히터 온도변화에 따른 결정직경의 응답성도 느리기 때문에 Fig.2와 Fig.3과 같은  $\pm 3\text{mm}$  정도의 직경의 불균일은 불가피하였다. 따라서 GaAs 단결정을 성장시킴에 있어서는, LEC법의 특징인 직경제어의 불안정이 용액대류의 급작스런 변화를 일으켜 쌍정 발생의 주된 원인인 것으로 고려된다.

결정주변부의 striation 형태의 불안정과 마찬가지로, edge facet의 불안정한 생성도 용액대류의 불안정에 기인함을 Fig.10(b)에서 알 수 있다. 즉 edge facet의 안쪽끝이 심하게 변동되어 있는 것을 볼 수 있는데, edge facet의 안쪽끝에서는 고액계면의 형상에 따라 '성장-재용융-재성장'을 반복하여 edge facet 길이의 불균일이 나타났다. 즉 (3)식에서의 온도구배(G) 및 edge facet와 고액계면의 각도( $\theta$ )가 용액대류의 불안정에 의해 edge facet의 길이가 변동된다. 이러한 edge facet 생성의 불안정이 종단쌍정을 발생시켰다. 따라서 Fig.8에서 보이듯이 결정전체에서 shoulder가 끝나는 부위에서 결정주변부의 고액계면이 가장 볼록하므로, edge facet의 길이가 가장 길다. 따라서 이 부분에서 종단쌍정의 발생확률이 가장 높다.

Fig.12는 종단쌍정이 발생한 결정을 (110) 면으로 자른 수직단면에서 종단쌍정의 발생점을 SPW photo-etching한 것이다. 용액대류의 불안정에 의해 edge facet이 '성장-재용융-재성장'하는 과정에서 순간적으로 과도한 재용융이 결정표면까지 일어나는 경우 종단쌍정이 발생할 수 있었다. 따라서 종단쌍정은 edge facet의 소멸 혹은 생성의 과정을 매개로 발생하므로, edge facet의 생성이 쉬운 shoulder에서 종단쌍정이 잘 발생한다.

종단쌍정의 발생과정은 종단쌍정의 발생점을 S-PW photo-etching한 Fig.12에서 규명할 수 있다. Fig.12(a)는 edge facet가 계속 생성(A)되다가 뜨거운 용액이 순간적으로 결정주변부에 접촉하여 재용융이 결정의 표면까지 일어난 후, 재성장하는 과정(B)에서 발생하였다. 재성장할 때는 striation에서



**Fig. 12.** Optical micrographs showing the generation of twins. Longitudinal twin was generated (a) by regrowth without facets after remelting, and (b) by facet generation after regrowth.

알 수 있듯이 정상적인 성장속도보다 10배 정도의 빠른 성장이 결정주변부에서 일어난다. 이 때는 결정주변부의 고액계면이 매우 오목해지므로 edge facet은 생성되지 못한다. 그리고 빠른 성장속도 때문에  $\{111\}$  edge facet 면에서 적층의 변화가 생겨서 종단쌍정이 발생하는 것으로 고려된다. Fig.12(b)는 (a)와 동일한 과정을 거치는 동안 쌍정이 생성되지는 않았지만, 순간적으로 edge facet가 소멸된 후, 다시 edge facet 생성(C)되면서 edge facet의 방향성이 재용융되기 전의 edge facet(A)과는 달라진 것으로 고려된다.

즉, 급작스러운 용액대류의 변동에 의해 다음의 과정이 일어나고,

- (1) 고액계면이 볼록한 성장조건에서 edge facet

생성

- (2) 용액대류 급작스런 변동에 의해 edge facet이 결정표면까지 재용융
- (3) 재용융된 결정표면에서 빠른 속도로 edge facet의 생성없이 재성장
- (4) edge facet의 재생성

이중에 (3) 혹은 (4)의 과정에서 종단쌍정이  $\{111\}$ 면의 적층의 변화에 의해 발생하였다.

이러한 종단쌍정의 생성을 막기 위해서는 edge facet의 생성을 억제하는 방법이 있다. Edge facet은 (2)식에 알 수 있듯이 결정주변부의 고액계면이 볼록할 때 잘 발달하므로, 결정주변부의 고액계면을 오목하게 하면 된다. 그러나 고액계면을 오목하게 하기위해, 도가니의 회전속도를 줄이는 경우, 결정주변부에서의 전위의 집적에 의한 결정립계(grain boundary)의 발생에 의해 다결정화하기 쉬워 문제가 되었다.<sup>2)</sup> 또한 (3)에서 알 수 있듯이 온도구배를 증가시키는 것을 고려할 수 있지만, 이 방법은 LEC법 GaAs의 중요한 특성인 전위밀도의 증가를 초래하므로<sup>14)</sup> 또한 문제가 된다. 따라서 edge facet의 생성은 불가피하다고 생각되므로, edge facet의 안정한 생성과 소멸에 의한 종단쌍정의 발생 억제를 위해서는 용액대류를 안정화하고, 결정의 직경 제어를 위한 히터의 온도변화를 안정하게 하여야 한다.

## 결론

LEC법에 의해  $\langle 100 \rangle$  방향의 성장축으로 GaAs 단결정을 성장시킬 때, 종단쌍정이 발생하면 성장축이  $\langle 221 \rangle$ 로 바뀌었다. 또한 종단쌍정은 edge facet의 생성이 쉬운 shoulder에서 주로 발생하며,  $\langle 100 \rangle$  성장축과  $54.7^\circ$ 를 이루며 비스듬히 전과되었다. 종단쌍정의 발생 기구를 연구하기 위해 SPW photo-etching에 의해 striation과 edge facet 생성원인을 규명하였다. 종단쌍정의 발생원인은 용액대류의 불안정에 따른 striation과 edge facet의 불안정한 생성이었다.

본 실험에서 성장한 GaAs 단결정의 striation은 shoulder에서는 점점 볼록해졌다가, body에서는 점점 오목해졌다. 또 결정직경의 변화에 따라 결정주변부에서 ‘성장-재용융-재성장’ striation 형태의

변화가 있었다. Edge facet는 결정주변부에서 striation의 형태와 관계되어 결정이 커지는 shoulder에서 striation이 블록해져서, striation과  $\{111\}$  edge facet 각도가 작아지기 때문에 edge facet가 잘 발달하였다.

LEC법에서 직경제어를 위해 히터 온도의 조절때문에 생기는 용액대류의 불안정이 종단쌍정의 발생원인이며, 종단쌍정은 채용용된 결정표면에서 빠른 속도로 edge facet의 생성없이 재성장되거나, edge facet가 재생성되는 과정에서 발생하였다.

따라서 종단쌍정의 발생을 억제하기 위해서는, edge facet의 안정된 생성과 소멸이 요구되며, 이를 위해서는 용액대류를 안정화하여야 한다.

### 참고 문헌

- 1) T.R.AuCoin et al., *Solid State Technol.*, **22**, 59(1979)
- 2) 松本 和久 et al., "化合物半導體の結晶成長と評價 その3" (西澤潤一 編), **1**, p.1(1988)工業調査會
- 3) C.G.Kirkpatrick et al., "Semiconductor and Semimetal"(R.K.Willardson ed.), **20**, p.157 Academic Press. Inc.(1984)
- 4) T.Katsumata, T, Fukuda, *Semiconductor World* **6**, 75(1985)
- 5) R.N.Thomas et al., "Semiconductor and Semimetal"(R.K.Willardson ed.), **20**, p.1, Academic Press. Inc.(1984)
- 6) B.T.Lee et al., *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 346(1990)
- 7) J.R.Carruthers and A.F.Witt. "Crystal Growth and Characterization"(R.Ueda ed.), p.107 North Holland Publ(1975)
- 8) T.Abe, *J. Crystal Growth*, **24 / 25**, 462(1974)
- 9) A.F.Witt et al., *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 787(1974)
- 10) K.Morizana et al., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 292(1966)
- 11) C.Z.Lemay, *J. Appl. Phys.*, **34**, 439(1963)
- 12) T.P.Chen et al., *J. Crystal Growth*, **103**, 243(1990)
- 13) E.I.Givargizov et al., "Modern Crystallography III : Crystal Growth"(A.A.Chernov ed.), p.208 (1984) Springer.
- 14) A.S.Jordan et al., *The Bell System Tech.J.*, 593(1980)