

## 수평 Bridgman 법에 의한 GaAs 단결정 성장시 석영 보트(boat)로부터의 Si 유입에 대한 분석

오명환, 주승기\*

LG 전선 연구소

\* 서울대학교 재료공학부

## Analysis of silicon incorporation into the GaAs melt from the quartz boat during the single crystal growing with horizontal Bridgman 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

### 요 약

석영 boat를 반응용기로 쓰는 수평 Bridgman 법에서, GaAs 단결정에 유입되는 Si 농도를 Ga-As 계의 상평형에 근거한 열역학적 평형을 가정하여 성장방법 별로 계산하였고, Hall 측정에 의한 전자 농도 측정치와 비교하였다. 단일 온도대역 수평 Bridgman(1-T HB) 법의 경우 Si 농도의 계산치가  $5.3 \times 10^{15}$  (atoms/cm<sup>3</sup>)인데 비해 실험치는  $9.8 \times 10^{15}$  (/cm<sup>3</sup>) 이었고, 이중 온도대역 수평 Bridgman(2-T HB) 법에서는 계산치가  $1.1 \times 10^{16}$ (atoms/cm<sup>3</sup>), 측정치가  $1.5 \times 10^{16}$ (/cm<sup>3</sup>) 인 것으로 각각 나타났다. 한편 1-T나 2-T HB 법에 비하여 성장시간이 절반 정도인 VGF(vertical gradient freeze) 방법의 경우 이론치와 실험치가 비교적 일치 하였고 그 값은  $(6 \sim 8) \times 10^{15}$  (atoms/cm<sup>3</sup>)인 것으로 나타났다.

### ABSTRACT

The mechanism of silicon incorporation has been analyzed for the boat-grown GaAs crystals on the basis of phase equilibrium in the Ga and As system. Comparison was made between silicon concentrations calculated from the thermodynamics of incorporation reaction and carrier concentrations measured from van der Pauw method. For the 1-T HB(single temperature zone horizontal Bridgman) crystals, calculated concentrations were  $5.3 \times 10^{15}$  (atoms/cm<sup>3</sup>), measured as  $9.8 \times 10^{15}$  (/cm<sup>3</sup>) at the seed part. They were calculated to be  $1.1 \times 10^{16}$  (atoms/cm<sup>3</sup>) and measured as  $1.5 \times 10^{16}$  (/cm<sup>3</sup>) for the 2-T(double tem-

perature zone) HB crystals. On the other hand, it was found to be closer between the calculated and measured silicon concentrations for the VGF(vertical gradient freeze) crystals, which were grown within half the run time compared with 1-T or 2-T HB method.

## 1. 서 론

수평 Bridgman 법에 의한 GaAs의 단결정 성장 시, 일반적으로 반응용기로 사용하는 석영 용기(boat)와 GaAs melt 간의 고온 용착(wetting) 반응에 의하여 Si 원소가 자연유입되기 때문에 doping을 하지 않아도 n-type으로 성장된다<sup>1)</sup>. 따라서 반절연(semi-insulating) 특성을 갖는 고유(intrinsic) GaAs 단결정을 수평 Bridgman 법으로 성장시키기 위해서는, Cr이나 O<sub>2</sub> 등을 doping하여 석영 반응용기로부터 유입되는 Si를 보상시키는 방법을 쓰고 있다. 그러나 이러한 원소들의 첨가에 의해 성장한 GaAs 단결정은, 첫째 단결정 수율이 낮다는 측면 외에, 둘째 이 기판을 이용한 소자 제조시 열적 불안정성을 가져오기 때문에<sup>2~4)</sup>, 가능한 한 doping 농도를 낮추거나 또는 LEC(liquid encapsulated Czochralski) 법처럼 undoped 상태에서 반절연 특성의 고유GaAs 성장을 하는 것이 바람직하다. 따라서 현재 HB 법이 LEC 법에 비하여 상대적으로 불리함을 갖는, 이러한 불순물 제어 상의 한계를 극복하기 위하여 다각적인 공정 개선이 시도되고 있고<sup>5~6)</sup>, 나아가 성장방법 자체를 수직 Bridgman(vertical Bridgman)이나 또는 수직 온도구배법(vertical gradient freeze) 등으로 바꾸어 석영 용기를 쓰면서도 유입되는 Si 농도를 10<sup>15</sup>(atoms/cm<sup>3</sup>) 이하로 낮추어 LEC처럼 반절연 특성의 GaAs 단결정 성장이 가능하다는 연구보고가 있다<sup>7~13)</sup>.

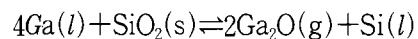
일반적으로 수평 Bridgman 법에 의한 단결정 성장시, Si 유입량은 초기 농도를 기준하여 (2~3)×10<sup>16</sup>(atoms/cm<sup>3</sup>) 정도인 것으로 알려져 있는데<sup>14~16)</sup>, 본 연구에서는 기존의 보편적인 이종

온도대역 수평 Bridgman(2-T HB)과 그 개선 방법인 단일 온도대역 수평 Bridgman(1-T HB) 방식 및 수직 온도구배법(VGF)에 의한 GaAs 단결정 성장의 경우에 열화학 반응을 고려하여 각각의 Si 유입농도를 계산하였고, 아울러 각 방법으로 성장된 undoped GaAs 단결정에서 Si 유입농도를 측정하여 계산치와 비교·분석을 시도하였다.

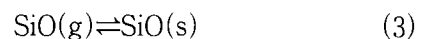
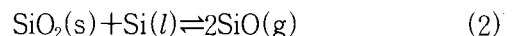
특히 1-T HB 법에서는, 저온 증기압 제어부가 없기 때문에 석영 반응관 내의 여백 부피(free volume)가 2-T HB 법에 비해 절반 이하이고, 1200℃ 이상의 고온부 만으로 성장이 이루어지므로 반응관 내 열화학 제반 반응의 정성적 및 정량적 해석이 필요하다. 따라서 이미 제시된 GaAs 계에 대한 상평형의 연구결과에 근거하여<sup>18)</sup>, 결정 성장시 반응용기인 석영 boat로부터 유입되는 Si 유입농도를 계산하였으며, 실험결과와 비교하여 궁극적으로 수평 Bridgman 법에 의한 GaAs 단결정 성장시 제어해야 할 중요한 불순물인 Si의 유입 기구(mechanism)를 밝히고자 한다.

## 2. Si 유입의 열역학적 분석

Fig. 1에서 보듯이 GaAs melt와 석영 boat와의 반응은 크게 아래 4가지가 있다<sup>19,20)</sup>.



$$\Delta G_T = -RT(P_{\text{Ga}_2\text{O}}^2 \cdot a_{\text{Si}}/a_{\text{Ga}}^4) \quad (1)$$



수평 Bridgman 법에 의한 GaAs 단결정 성장시  
석영 보트(boat)로부터의 Si 유입에 대한 분석

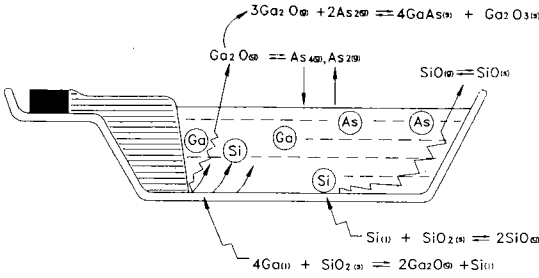


Fig. 1 Schematic diagram of the reaction between quartz boat and GaAs melt

(1) 반응에 의한 생성물인 Ga<sub>2</sub>O(g)와 Si(l)가 (2),(3),(4) 반응에 의해 소모되는데, 이들이 열역학적 평형상태를 유지한다고 했을 때 GaAs melt에 유입되는 Si의 농도를 다음 가정 하에서 계산할 수 있다.

첫째, 모든 기체상들이 이상기체 거동을 한다는 것이고,

둘째, 위 반응 외에 다른 반응은 발생하지 않는다는 것이다.

(1) 반응에 의해 Ga<sub>2</sub>O(g) 증기상이 생성되어 반응관 내에서 평형을 이루고 있다면, 위 가정에 의해 다음과 같이 이상기체 상태 방정식을 적용할 수 있다.

$$P_{Ga_2O} \cdot V_{Ga_2O} = n_{Ga_2O} \cdot RT = 2n_{Si} \cdot RT$$

$$= 2 W_{Si} \cdot \rho_{GaAs} \cdot V_{melt} \cdot RT / M_{Si} \quad (5)$$

- n : 몰(mole) 수
- V<sub>Ga<sub>2</sub>O</sub> : Ga<sub>2</sub>O 기체에 의해 채워지는 반응관 부피
- V<sub>melt</sub> : GaAs melt 부피
- ρ<sub>GaAs</sub> : GaAs melt 비중
- M<sub>Si</sub> : Si의 원자량
- W<sub>Si</sub> : GaAs melt내 Si의 무게비율
- R : 기체 상수
- T : 반응 온도(K)

GaAs melt 내 함유된 Si의 mole 비를 X<sub>Si</sub>라 하면,

$$X_{Si} = M_{GaAs} / M_{Si} \cdot W_{Si} = 5.15 W_{Si} \quad (6)$$

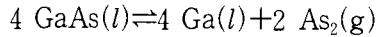
- X<sub>Si</sub> : GaAs melt내 Si의 몰 분율
- M<sub>Si</sub> : Si의 원자량

(6) 식을 (5) 식에 대입하면 다음과 같다.

$$P_{Ga_2O} = 9897.654 X_{Si} / V \quad (7)$$

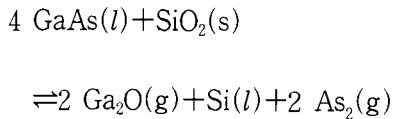
$$[V = V_{Ga_2O} / V_{melt} : \text{부피비}]$$

Ga-As 계의 상평형 관계를 이용하여<sup>18)</sup> (1) 반응과 아래 (8) 반응을 고려하면 다음과 같다.



$$\Delta G_T = -RT \ln [a_{Ga}^4 P_{As_2}^2] \quad (8)$$

Ga-As 계의 상평형으로부터, a<sub>Ga</sub>=0.255, P<sub>As<sub>2</sub></sub>=0.57(기압)이므로 (8) 식에 대입하여 ΔG<sub>T</sub>를 구한 뒤, (1) 반응과 합하면 (9) 반응이 된다.



$$\Delta G_T = -RT \ln [P_{Ga_2O}^2 \cdot a_{Si} \cdot P_{As_2}^2] \quad (9)$$

Cochran · Foster에 의한<sup>19,20)</sup> (1) 반응의 ΔG=57374 (cal)을 대입하고 P<sub>As<sub>2</sub></sub>=0.57 (기압)을 대입하여 정리하면, (10) 식이 유도된다.

$$\log a_{Si} + 2 \log P_{Ga_2O} = -10.6066 \quad (10)$$

따라서, (7) 식과 연립하되 GaAs melt 내에

서  $\gamma_{Si}=1$  이라 하면<sup>20)</sup> (11) 식이 유도된다.

$$\log X_{Si} = -6.202 + 2/3 \log V \quad (11)$$

(11) 식에 Si의 분포계수 ( $K_{Si} \approx 0.14$ )를 곱해 주면 결정성장시 GaAs 결정에 유입되는 Si 농도를 V에 따라 구할 수 있고, V=4일 때  $4.91 \times 10^{15} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ , V=10일 때  $9.04 \times 10^{15} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ 인 것으로 계산된다. 따라서 1-T HB 법의 경우처럼 V를 4 이하로 할 수 있는 경우 Si 유입량을 2-T HB 경우보다 절반 가까이 줄일 수 있음을 계산 상으로 보여 준다.

Akai의<sup>16)</sup>  $1.24 \times 10^{16} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ , Leitner · Moravec의<sup>17)</sup>  $1.39 \times 10^{16} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$  계산치와 차이가 나는 것은, 첫째 (1) 반응만 고려한 이들의 방법에 비하여 본 연구는 (9) 반응까지를 고려하였고, 둘째 이들은  $a_{Ga}$ 의 값이 각각 0.358, 0.377이라고 대입하였으나 본 연구에서는 Ga-As 계의 상평형에 근거하여<sup>18)</sup>  $a_{Ga}$ 을 0.255로 대입한 차이가 있다. 그리고 마지막으로,  $\gamma_{Si}$ 의 값을 앞의 저자들이 2.62라고 대입하였지만 본 계산에서는 Cochran · Foster의 의견대로<sup>20)</sup> 1로 대입하였다.

### 3. 실험치와의 비교 및 고찰

1-T HB 법과 2-T HB 법에 의해 성장된 50 mm 직경의 undoped GaAs 단결정과 VGF 법으로 성장된 undoped 단결정의 초기부( $g=0.1$  이하)를 Hall 측정하였을 때 Fig. 2와 같은 전자농도(carrier concentration)를 보였다. 따라서, GaAs 결정에서 Si 농도는  $\sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  이하에서는 이 전자농도와 일치된다고 볼 수 있으므로<sup>21~23)</sup> 이와같이 성장 초기부의  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  농도 수준에서는 Si 농도를 곧 전자농도의 측정치로부터 용이하게 구할 수 있다.

장입량, 반응관 치수 등의 성장 조건을 통하여 계산된 부피비(volume ratio :  $V = V_{Ga2O} / V_{melt}$ ) 값은, 1-T HB 법의 경우는 4.5였고, 2-T HB는

13.5, 그리고 VGF는 5.3이었다. 이 경우, 1-T HB 법의 Si 농도의 계산치는  $5.3 \times 10^{15} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ 인데 비해 실험치는  $9.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  이었고, 2-T HB는 계산치가  $1.1 \times 10^{16} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$ 인데 비해 측정치는  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  이었다. 그리고 VGF 법에 의해 성장된 GaAs 단결정의 경우, 계산치가  $6 \times 10^{15} (\text{atoms}/\text{cm}^3)$  였는데 측정치는  $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 이어서 가장 근접한 일치를 보였다.

이 결과로부터, 1-T HB 법은 계산치보다 측정치가 약 2 배 높은 농도를 보였으나, 2-T HB는 1.5 배, VGF의 경우는 1.3 배 정도 높은 것으로 나타났음을 알 수 있다. 따라서, 1-T HB 공중에 의하여 반응관 부피를 2-T HB의 1/3 수준으로 낮춘 효과로 인하여 Si 유입농도가 2-T HB 경우보다 40% 가량 줄어들지만, 1-T HB 반응관은 고온부만의 단일계이므로 반응관 내부 반응이 더 격렬하여 열화학적 평형치보다 2 배 이상 큰 Si 유입농도를 보이는 것으로 판단된다. 반면 2-T HB 법의 경우는, 저온부가 공존하기 때문에 고온 부에서 생성된 반응물들의 침적부 역할을 할 수 있는 측면이 있고, VGF의

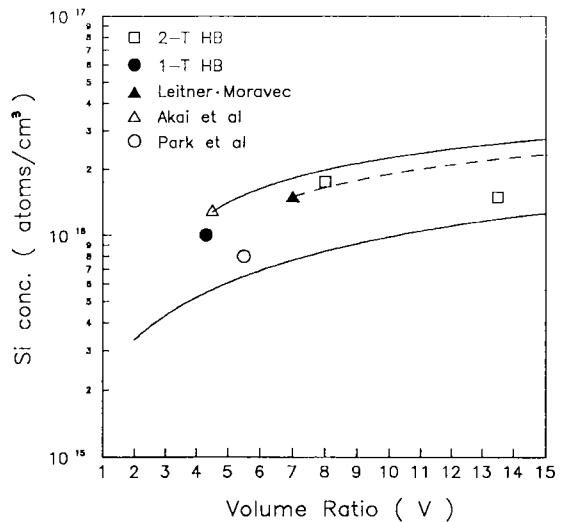


Fig. 2 Relationship between Si concentrations incorporated into GaAs melt from quartz boat and volume ratio(V)

수평 Bridgman 법에 의한 GaAs 단결정 성장시 석영 보트(boat)로부터의 Si 유입에 대한 분석

경우는 성장 완료시간이 70시간 정도로 HB 법의 150 시간에 비해 절반이하로 짧아 1-T나 2-T HB 법보다 계산치와의 편차가 상대적으로 적은 것으로 보여진다.

이러한 현상에 비추어 보건대 반응관 내 석영 용기와 GaAs melt와의 반응은, 앞서 논한 고온 용착 반응의 평형상태 도달이 실제로는 매우 어렵고 성장 시간에 비례하여 지속적으로 (9) 반응이 발생하는 비평형 반응인 것으로 사료된다. 이러한 사실은, undoped 성장시 종자결정(seed crystal) 부위에서 p-type 또는 간혹 반절연 특성이 나타나기도 하는 현상들에 의해 그 가능성이 더욱 크게 뒷받침된다고 볼 수 있다. 다시말해, 성장 초기인만큼 반응시간이 짧아 (9) 반응에 의한 Si의 유입이 덜 일어났으므로 대개  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  농도로 잔류하는<sup>24,25)</sup> C, O<sub>2</sub> 등의 shallow acceptor 원소들에 의해 보상(compensation)될 수 있기 때문에 결국은 고유 GaAs 특성을 보이는 것이다.

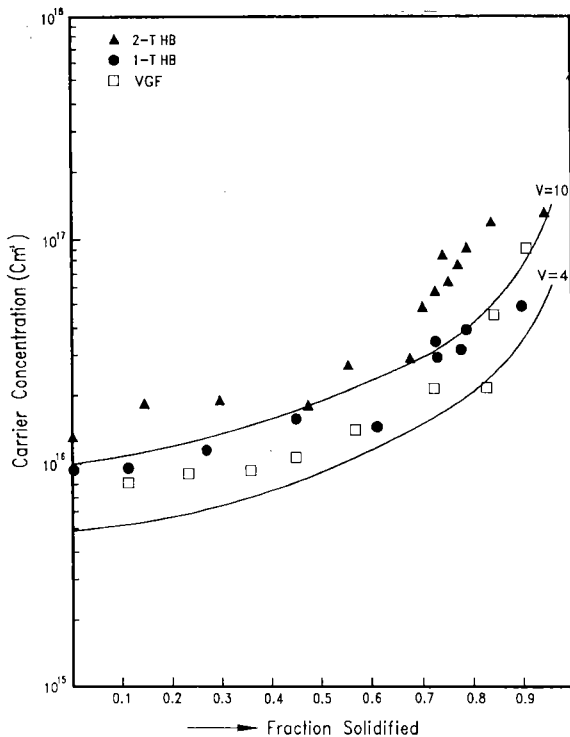


Fig. 3 Relationship between Si concentrations and solidified fraction for undoped GaAs crystals grown by 1-T, 2-T HB and VGF method (Solid lines : calculated,  $V = V_{\text{Ga}_2\text{O}_3} / V_{\text{melt}}$  : volume ratio)

Table 1. SIMS data for GaAs crystals grown by HB method(Charles Evans & Associates, USA)

Elements		Oxygen Ion Bombardment Concentrations (atoms/cm <sup>3</sup> )								Cesium Ion Bombardment Concentrations (atoms/cm <sup>3</sup> )		
		Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Si	Cu
Undoped	HB-Un 5	≤3E14	≤7E13	≤1E16	≤1E14	≤2E14	≤4E13	≤6E14	≤5E14	≤3E16	≤5E15	≤2E15
	HB-Si 7	5E15	3E15	4E16	2E15	2E16	6E13	≤8E14	3E16	≤3E16	1E18	≤2E15
	HB-Si 8	8E14	6E14	3E16	≤2E14	≤2E14	≤5E13	≤5E14	≤3E14	≤3E16	1E18	≤1E15
Si-doped	HB-Si 13	1E15	9E14	≤1E16	4E14	≤3E14	≤4E13	≤7E14	2E15	≤3E16	2E18	≤2E15
	HB-Si 15	≤5E14	5E14	≤2E16	3E14	≤2E14	≤4E13	≤1E15	≤5E14	≤3E16	2E18	≤2E15
	HB-Si 20	9E14	1E15	≤9E15	3E14	≤3E14	≤5E13	≤6E14	≤6E14	≤2E16	3E18	≤1E15
	HB-Si 22	7E14	2E15	≤1E16	3E14	≤4E14	≤6E13	≤6E14	≤8E14	≤3E16	4E18	5E15
	HB-Si 29	1E15	2E15	≤8E15	5E14	≤2E14	≤8E13	≤1E15	≤7E14	≤3E16	6E18	≤2E15
Zn-doped	HB-Si 35	≤6E14	1E16	3E16	≤2E14	≤3E14	1E14	2E15	2E15	≤2E16	2E19	≤2E15
	HB-Zn 21	≤6E14	5E14	≤9E15	≤2E14	≤2E14	≤4E13	≤6E14	≤3E14	8E18	3E16	≤3E15
	HB-Zn 33	9E14	2E15	≤9E15	4E14	≤3E14	≤5E13	≤7E14	≤6E14	1E19	≤5E15	4E15

Table 1의 SIMS 측정에서도 이러한 사실은 뒷받침된다. Undoped 경우에, Si 농도가  $5 \times 10^{15}$  (atoms/cm<sup>3</sup>) 이하의 농도를 보이는데 이것은 위와 마찬가지로 성장 초기의 Si 유입이 덜 일어난 상태를 보여주는 것으로 이러한 비평형 특성을 단적으로 예시하고 있으며, GaAs melt 형성 후 결정성장이 진행되는 소요시간에 따라 Si의 유입량이 비례 증가하는 특징을 보인다. Fig. 3에는 각각의 성장법에 의한 GaAs 단결정에서의 응고분율(solidified fraction)에 따른 Si 유입농도를 보여준다.

#### 4. 결 론

Ga-As 계의 상평형에 근거하여 수평 Bridgman(HB) 방법 및 수직 온도구배법(VGF)에 의한 GaAs 단결정 성장시 석영 boat로부터 자연 반응·유입되는 Si 농도를 계산하였다. 그리고, 이 결과를 각 방법으로 성장된 undoped GaAs 단결정의 Hall 측정에 의한 전자농도를 구하여 비교·분석하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1-T HB 법의 경우 Si 유입량은  $4.9 \times 10^{15}$  (atoms/cm<sup>3</sup>) 정도로 계산되었으나 Hall 측정시  $\sim 1 \times 10^{16}$  cm<sup>3</sup>인 것으로 나타나 계산치보다 2 배 이상 높게 측정되었고, 2-T HB 법은 계산치보다 1.5 배, VGF 법은 1.3 배의 높은 값을 보였다. 이것은, 반응관 내에서 GaAs melt와 석영 반응용기 간의 고온 용착 반응이 성장시간에 비례하여 비평형 상태로 진행됨에 따른 것이다.

2. Undoped GaAs 단결정을 성장했을때, 1-T HB 법은 2-T HB 법보다 Si 유입량이 절반 가량을 보였고, 3-T HB 법의 70% 수준이었다. 이것은 주로 반응관 부피를 줄인 효과라 할 수 있다. 따라서 향후 HB 법에 의한 반절연 특성의 GaAs 단결정 성장시 1-T HB 법이 다른 방법보다 유리한 방법이라 할 수 있다.

#### References

1. C. Kolm *et al.*, Phys. Rev., 108(1957), 965
2. P. Petroff and R. L. Hartman, Appl. Phys. Lett., 23(1973), 469
3. R. H. Zschauer, Solid State Commun., 7(1969), 335
4. F. Hasegawa and H. Ito, J. Appl. Phys., 45(1974), 1937
5. 千川圭吾, 半導體研究 XXXV, p. 3
6. 岡部良宏 等, 日本結晶成長學會誌 vol. 18, No. 4(1991), 89
7. R.E.Kremer *et al.*, Presented at the 1989 Colorado Microelectronic Conference 31, March 1989
8. J.P.Garandet *et al.*, J. Cryst. Growth 96(1989), 888
9. W. A. Gault *et al.*, *ibid*, 74(1986), 491
10. E. M. Monberg *et al.*, *ibid*, 83(1987), 174
11. C. R. Abernathy *et al.*, *ibid*, 85(1987), 106
12. E. M. Swiggard, *ibid*, 94(1989), 556
13. K. Hoshikawa *et al.*, *ibid*, 94(1989), 6439.
14. K. Fujii *et al.*, *ibid*, 121(1992), 255
15. T. Suzuki *et al.*, Sumitomo Electric Tech. Rev., No. 18(1978), 105
16. S. Akai *et al.*, Proc. 9th Int. Symp. on GaAs and Related Compounds, Oiso, 1981, Inst. Phys. Conf. Ser. 63, Eds. : T. Sugano (Inst. Phys., London-Bristol, 1982) p. 13
17. J. Leitner and F. Moravec, J. Cryst. Growth, 83(1987), 376
18. 오명환·주승기 (한국결정학회 투고중 : 1-THB 법에 의한 GaAs 단결정 성장시 As

수평 Bridgman 법에 의한 GaAs 단결정 성장시  
석영 보트(boat)로부터의 Si 유입에 대한 분석

원소의 초과 유입량 계산)

(1973), 912

19. C. N. Cochran and L. M. Foster, J. Electrochem. Soc., 109(1962), 144
20. C. N. Cochran and L. M. Foster, *ibid*, 109(1962), 149
21. J. S. Harris *et al.*, J. Appl. Phys., 40 (1969), 4575
- 22 J. K. Kung and W. G. Spitzer, *ibid*, 44
23. Ikoma H. and Wang S. S., J. Phys. Soc. Japan, 27(1969), 512
24. C. S. Fuller and Wolfstirn K. B., J. Appl. Phys., 34(1963), 228
25. D. J. Ashen *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, 36(1975), 1041