

論 文
35~1~1

水平 Bridgman法에 의한 GaAs 單結晶 成長 및 Wetting에 관한 研究

Growth of GaAs Single Crystal by Horizontal Bridgman Method and Wetting

姜 鎭文* · 洪鳳植** · 韓秉誠*** · 溫東萬****

(Ki-Moon Kang · Bong-Sik Hong · Byoung-Sung Han · Dong-Man On)

Abstract

The GaAs bulk single crystals are grown by the Horizontal Bridgman method. During the growth, one of the problems in Bridgman method is the boat wetting between GaAs molten and silica boat. This boat wetting may result in another nucleation to form twin crystals. In this study, We find that the optimal size for sand blasting is 320 mesh. Backfilling the ampoule with argon gas during the vacuum bake-out decreases the boat wetting. The reaction mechanism of Ga with quartz to produce suboxide, Ga₂O, and sillion is discussed.

1. 緒 論

GaAs는 III-V族 化合物 半導體의 一種으로 zinc blended 結晶 構造를 가지고 있다. Ga과 As간의 結合은 共有結合으로 元素 半導體보다 더 큰 結合力을 갖는다.¹⁾ 이와 같은 큰 結合力으로 인해 GaAs는 格子振動이 元素半導體보다 적어 큰 電子 移動度를 나타낸다. 또한 GaAs, InP, GaSb, InAs, InSb등의 半導體는 直接遷移의 band 構造를 가지므로 빛의 吸收나 放出로 인한 遷移나 再結合 過程이 運動量의 變化없이 일어나는 特性을 가지므로 LED나 레이저다이오드와 같은 光電素子에 應用되고 있다.²⁾

이와 같은 特性으로 인해 GaAs單結晶 成長 技術은 1970년대 이래 상당한 進前을 가져왔다. GaAs를 成長시키는 方法에는 化合物의 stoichiometry 調節과 boat와의 反應性의 問題때문에 HB法, LEC法

이 주로 實用化되고 있다. HB³⁾⁻⁵⁾法은 水平 反應爐를 利用하여 boat내에서 結晶을 成長시키는 方法이다.

이 方法에서는 結晶化 潛熱이 結晶이나 反應容器를 통해 제거되며 solid-liquid간 interface가 部分的으로 反應容器와 接觸하게 되며 反應容器와 結晶-熔融液간의 接觸으로 인해 界面의 一部에 wetting이 일어나 結晶에 strain이 가해지므로 轉位密度가 커지고 脫結晶이 誘發된다는 短點이 있다.

Boat wetting을 防止하기 위해서 PBN(pyrolytic boron nitride)⁶⁾, AN(alumium nitride)⁷⁾, sand blasted silica boat등이 使用되기도 한다.

本 實驗에서는 GaAs melt와 sand blasted silica boat간의 wetting의 原因을 調査하고 다양한 sand의 粒子크기에 따른 wetting과 baking 및 結晶成長過程에서의 變數들이 wetting에 미치는 影響에 대해서 調査하였다.

2. 實驗 方法

2.1 原料 材料 및 準備過程

* 正 會 員 : 全 北 大 工 大 電 氣 工 學 科 教 授 · 工 博

** 正 會 員 : 忠 南 大 工 大 電 子 工 學 科 教 授 · 工 博

*** 正 會 員 : 全 北 大 工 大 電 氣 工 學 科 助 教 授

**** 正 會 員 : 全 北 大 大 學 院 電 氣 工 學 科 碩 士 課 程

接受日字: 1985年 9月 2日

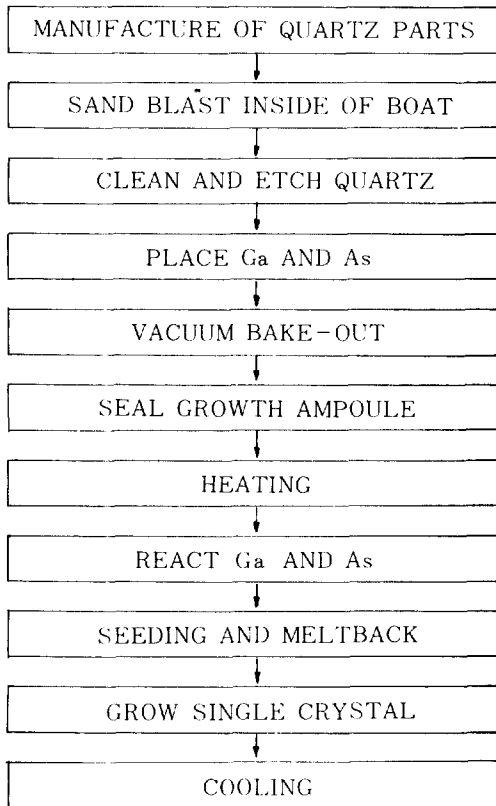


그림 1. GaAs 단결정 성장 과정

Fig. 1. Flow chart of bulk GaAs growth process.

HB方法에 의한 GaAs單結晶 成長過程을 그림 1에 나타내었다. 本實驗에서 使用한 석영 boat, tube, As reservoir 및 diffusion barrier 등의 材料는 General Electric type 204이며, 각각의 모양과 規格은 그림 2와 같다.

석영 boat는 GaAs melt와 boat간의 wetting의原因을 파악하기 위해 60, 120, 240, 320mesh의 sic powder로 각각의 準備된 boat를 均一하게 sand blasting한뒤 超音波 세척을 하였다. 석영 反應管은 Alconox와 같은 detergent로 석영관을 洗淨한 후, D. I. water로 3회에 걸쳐 행구고 HNO₃ : HCl : H₂O(2 : 4 : 3) 溶液에 50分동안 담근다음 다시 D. I. water로 충분히 행구고 나서 窒素gas로 乾燥시켜서 使用하였다.

Ga 및 GaAs는 각각 diamond structure와 zinc blend結晶 構造를 가지고 있어서 Ga과 As의 反應時약 2.4배의 부피 팽창을 하므로 이를 감안하여 boat의 Ga장입량을 決定하였다. 이때 As량은 stoich-

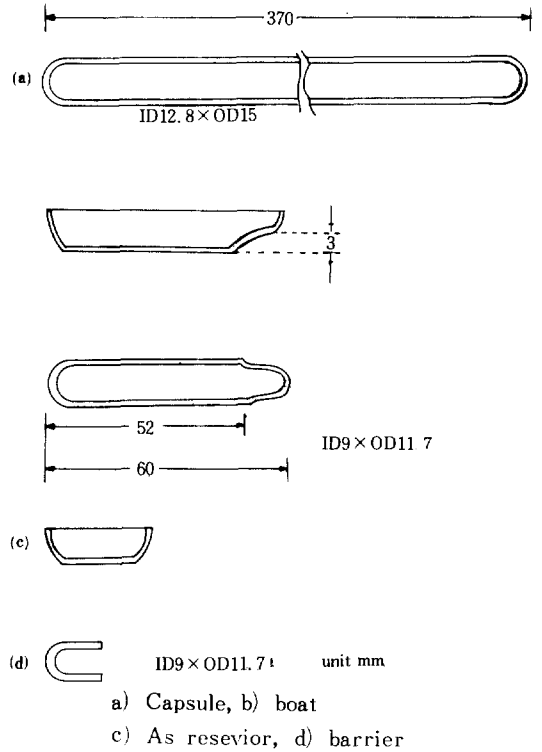


그림 2. 석영반응관

Fig. 2. Quartz crucibles.

ometry를 이루기 위한 坩과 1atm의 氣壓形成에 필요한 量, sealing시 As損失量등을 計하여 裝입하였다. 여기에서 使用된 Ga과 As은 6N semiconductor grade로 眞空ampoule에 保管 되었던 製品이다. 本實驗에 使用한 ID: 0.9cm, 길이 6cm의 boat의 70%을 채운 경우 Ga 5g과 As 7.5g을 裝입하였으며 [111] 方向의 Seed를 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O(3 : 1 : 1)로 etching한 다음 使用하였다.

2.2 眞空 baking

眞空 baking은 Ga과 As의 酸化物을 除去하기 위한 것으로 Ga과 As의 酸化物으로는 table 1과 같은 것이 있다.

Baking에 앞서 Ga과 As를 裝입한 뒤 10⁻⁶torr의 眞空으로 뽑고 argon gas로 3 - 4회 backfill 하였다. 다음 Ga의 酸化物을 除去하기 위하여 Ga의 溫度를 675°C까지 가열하고 gallium oxide의 sublimation temperature인 465°C를 seal할 部分의 오른쪽에 位置하도록 하여 3時間동안 baking을 한다. 그 뒤 Ga zone의 溫度를 그대로 유지시키고 As zone

표 1. Ga와 As의 산화물

Table 1. Oxides of gallium and arsenic.

Name	Formula	Characteristics
Gallium oxide, sub	Ga_2O	brown-black powder, subl. 500°C
Gallium oxide, sesqui (α)	Ga_2O_3	white
Gallium oxide, sesqui (β)	Ga_2O_3	white
Gallium oxide, sesqui	$Ga_2O_3 \cdot H_2O$	white
Arsenic oxide, tri	As_2O_3 or As_4O_6	colorless, cubic or fibrous, subl. 193°C
Arsenic oxide, tri	As_2O_3 or As_4O_6	monoclinic colorless subl. 193°C
Arsenic oxide, tri	As_2O_3	amorphous or vitreous mp 312.3°C
Arsenic oxide, penta	As_2O_5	amorphous or white, decompose at 315°C

의 溫度를 310°C까지 내린 뒤 As reservoir를 원래의 位置에 놓는다. 다음 As의 baking을 3時間동안 하고 난 다음 酸素와 아세틸렌 混氣 불꽃으로 反應管을 封하였다.

2.3 Growing

單結晶 成長을 위하여 Ga zone의 온도는 GaAs

의 熔融點인 1238°C로 하고 seed 結晶 상태가 固狀에서 液狀으로 되기 위해서는 over heating이 필요하기 때문에 1238°C보다 1~2°C높게 하여 seeding을 하였고, As zone의 溫度는 615~620°C 근방으로 溫度가 調節되도록 thermocouple을 seed 結晶과 As zone에 각각 넣어 精確한 溫度를 維持시켜 주었다. Ga와 As이 反應하여 GaAs로 되는 Compounding과 seeding時間은 各各 2時間 以上 所要되었다.

本 實驗에서는 GaAs melt에서의 溫度 기울기는 약 2~3°C/cm로 이에 精確한 growth speed는 0.6~1cm/hr이었으며 GaAs成長中 melt-crystal 界面에서 melt쪽으로 As이 放出되므로 反應爐의 移動速度가 0.6~1cm/hr보다 너무 빠른 경우에는 As이 melt밖으로 放出되지 못하고 結晶內에 trap되어 있다가 미세한 bubble로 存在하거나 crack initiation site로 作用한다.

GaAs melt가 전부 凝固된 후 冷却過程에서 생기는 열응력을 감소시키기 위해 약 3°C/min의 冷却速度로 cooling한 뒤 反應管을 꺼내었다 結晶成長에 使用한 爐의 溫度 勾配는 그림3과 같다.

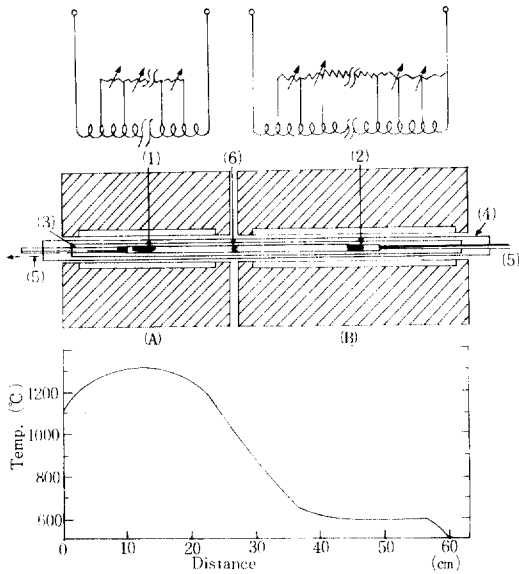


그림 3. GaAs 단결정 성장용 노와 온도 구배

Fig. 3. Diagram of furnace used for GaAs single crystal growth and temperature profile of that furnace.

1;GaAs polycrystal, 2;As source, 3;supporting quartz tube, 4;Alumina tube, 5; thermocouple, 6;barrier.

3. 實驗 結果 및 論議

HB法에 의한 GaAs 結晶 成長에서는 固體-液體間의 界面과 反應容器가 接觸을 하게 되므로 反應容器는 sand-blasted silica를 使用한다.

GaAs 熔融液의 boat wetting은 表面의 水分이나 OH에 기인한다고 알려져 있다⁵⁾. 이와 같은 GaAs 熔融液의 反應容器와의 接觸으로 인한 問題點을 없애기 위해 kurata⁸⁾는 反應容器로 平板 試管을 使用하여 轉位密度가 적은 GaAs를 成長시켰으며 Champion과 Davy⁹⁾에 의하면 wetting이 되지 않는

液體의 最大 두께는 $2(\gamma/\rho g)^{1/2}$ 이다. 여기서 γ 는 表面장력, ρ 는 密度, g 는 重力場이다. GaAs의 경우 $\gamma=600\text{dyne/cm}^2$ $\rho=6$ 이므로 最大 두께는 6mm程度이다.

HB成長에서 boat는 Ga또는 GaAs와의 wetting을 防止하기 위하여 석영 boat의 内面을 sand blast하는 것이 一般的으로 알려져 있다. GaAs結晶과 석영 boat間의 wetting은 結晶成長 도중에는 또 하나의 새로운 nucleation site로 作用할 뿐 아니라 cooling過程에서 필연적으로 일어나는 GaAs結晶과 석영과의 熱膨脹係數 차이에서 오는 열응력(thermal stress)에 의해 GaAs 結晶의 균열이 boat의 crack등을 誘發시킨다. wetting의 程度에 따라 나타나는 現象은 table2와 같다.

따라서 boat wetting의 除去는 單結晶 成長時에 꼭 필요한 條件이다.

Weisberg³에 따르면 HF에 etching한 boat에서 成長한 GaAs는 wetting이 일어나 結晶性이 나빠져

표 2. 웨팅의 정도에 따른 현상

Table 2. Phenomena according to the degree of boat wetting.

1) Wetting이 극 심한 경우	GaAs 결정의 표면에서부터 바닥까지 crack이 존재하며, boat와 결정이 닿은 면에서 미세한 hair crack이 있으며 결정이 boat에서 떼어지지 않음.
2) Wetting이 부분적으로 일어난 경우	Wetting이 일어난 부분에서 부터 crack이 전파되어 미세한 crack를 결정내에 유발시킴.
3) Wetting이 일어나지 않은 경우	결정이 완전한 형태로 boat에서 분리되며 boat와 결정간의 contact angle이 적다.

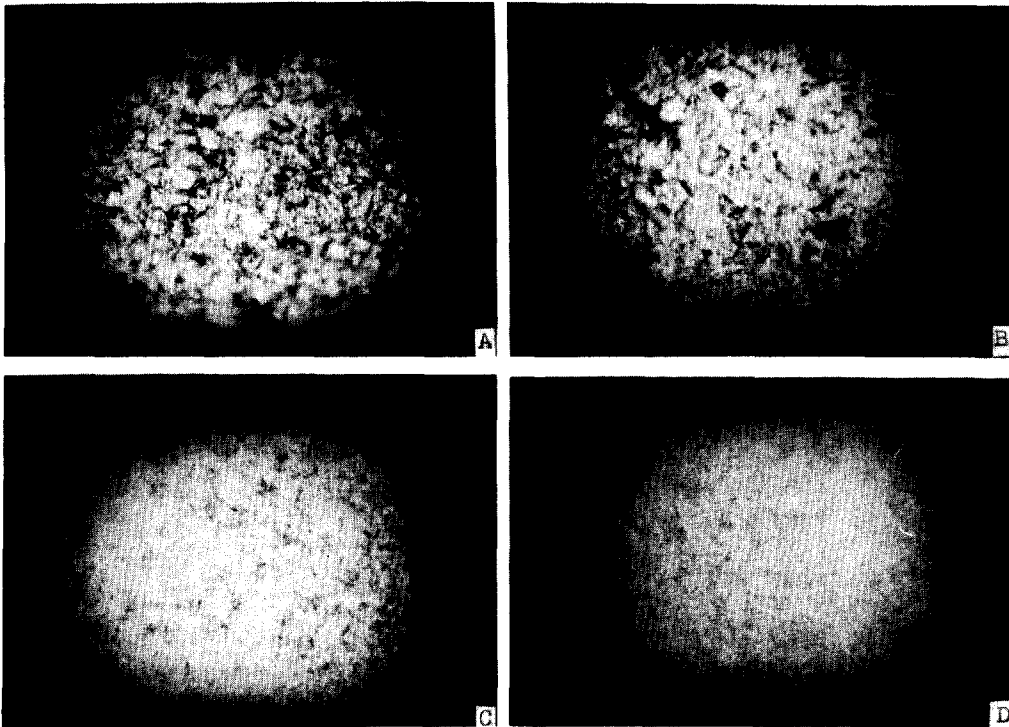


그림 4. 샌드 블라스팅 후의 quartz 보트의 표면 (x400)

Fig. 4. Surface of sand blasted quartz boat.

A:60 mesh, B:120 mesh, C:240 mesh, D:320 mesh

多結晶이 생성되는 반면 HF etching을 하지 않고 sand blasted을 한 boat을 HCl : HNO₃ (1 : 1) 溶液에 etching한 경우 melt와의 wetting이 적어지며 boat表面을 受動狀態로 만들어 良質의 結晶性을 가진 GaAs를 얻었다고 한다.

따라서 本 研究에서는 boat wetting原因을 boat를 sand blast할 때의 sand의 입자 크기등과 같은 boat treatment에 의한 影響과 baking 또는 單結晶成長過程에서의 影響으로 나누어 생각하였다.

그림 4는 60, 120, 240, 320mesh sic powder로 석영 boat內面 全體를 끌고루 sand blasting한 boat의 표면 사진이다. sand blasting 시 壓縮空氣 속에 있는 기름이 表面에 묻어 있을 가능성이 있어 boat表面의 不純物 및 油膜이 이루어진 表面사이에 끼어 있는 sand particle를 除去하기 위해 超音波 세척을 하고 Trichloroethylene과 Alcohol로 세척한후 D.I. water로 충분히 헹구고 나서 眞空 oven에 乾燥시켰었다.

그림5는 60, 120, 240, 360mesh로 sand blasting 한

boat를 使用하여 結晶成長을 시킨 후의 boat內部的 表面사진이다. 그림에서 a), b)는 심한 wetting이 일어났음을 알 수 있으며 c)의 그림에서는 약간의 wetting이 일어났으나 a), b)의 wetting보다는 현저하게 줄었음을 알 수 있다. 한편 d)의 경우 wetting이 전혀 일어나지 않은 경우로 전혀 다른 樣相을 보이고 있다.

그림 6에서 60, 120mesh로 sand blasting한 석영 boat에 結晶을 成長시킨후 結晶表面을 觀察해본 結果 심한 crack이 誘發되었으며 240mesh의 boat에서는 結晶에 部分的으로 crack이 發生된 것을 알 수 있었다. 그러나 320mesh의 boat사용시 結晶에 전혀 wetting이 일어나지 않았고 結晶成長후 GaAs結晶을 boat原形 그대로 얻을 수 있었으며 boat와 結晶間의 自然分離가 可能하였다.

眞空 baking時 Ga(liquid)와 석영boat간의 wetting의 原서으로는 Ga表面에 存在하는 氧化物 즉, 反應管內에 build-up된 As의 蒸氣壓에 의해 GaAs表面에 solid skin이 생성되어 이 solid-skin이 液狀Ga

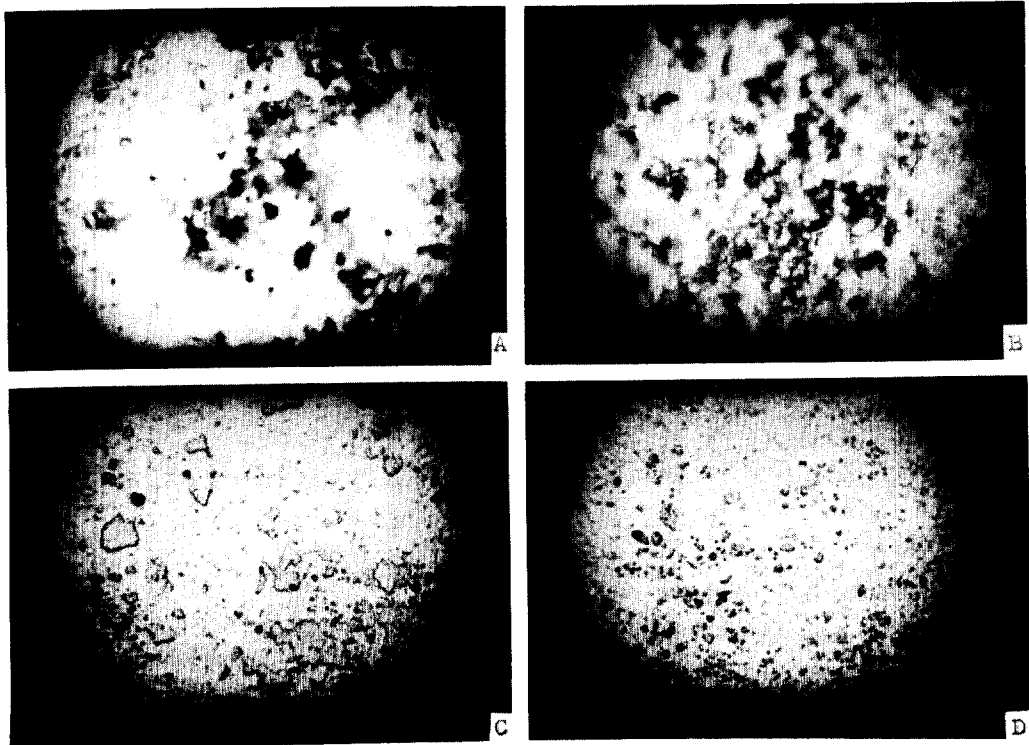


그림 5. 보트의 웨팅 상태 (x400)

Fig. 5. Wetting of boat.

A:60 mesh, B:120 mesh, C:240 mesh, D:320 mesh

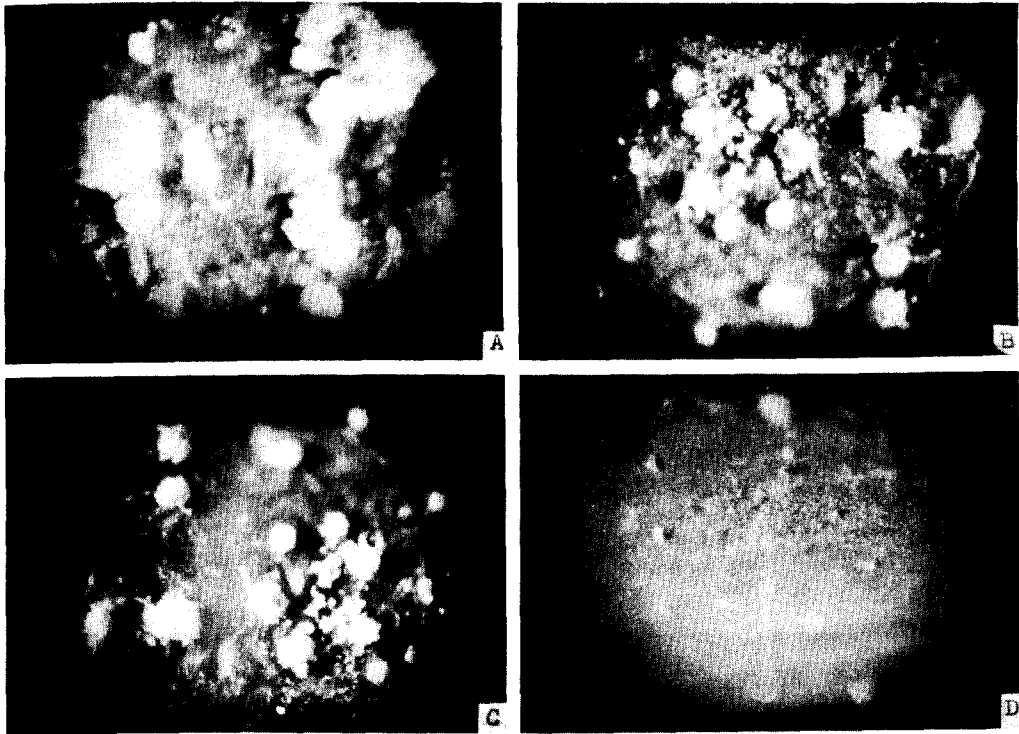


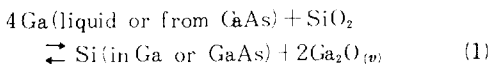
그림 6. 결정 표면의 웨팅 (x400)

Fig. 6. Wetting of crystal surface.

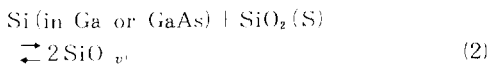
A:60 mesh, B:120 mesh, C:240 mesh, D:320 mesh

과 boat間的 wetting의 原因으로 作用한다. 그러나 液狀 Ga表面위에 존재하는 酸化物이나 solid skin 등의 物質들은 結晶成長 溫度에서는 모두 氣狀 또는 液狀으로 存在하게 되므로 GaAs melt와 boat間의 wetting의 주된 原因으로 보이지는 않는다.

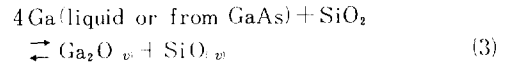
結晶 成長過程에서 GaAs結晶內的 Si contamination은 주로 窒窒 boat와 Ga 또는 GaAs melt와의 反應에 의해 일어나며 反應式은 (1)과 같다.



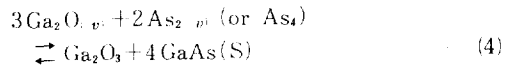
이 反應으로 인해 生成된 free silicon은 $\text{SiO}_2(\text{S})$ 와 다시 反應하여 휘발성의 Silicon monoxide $\text{SiO}_{(v)}$ 를 만든다.



이 反應이 進行되면 Ga는 $\text{SiO}_2(\text{S})$ 와 反應하여 $\text{Ga}_2\text{O}_{(v)}$ 와 $\text{SiO}_{(v)}$ 를 生成시킨다.



反應式에서 生成된 $\text{Ga}_2\text{O}_{(v)}$ 는 As의 vapor와 反應하여 GaAs를 deposit시킨다.



이와 같은 反應에서 反應管의 低溫쪽으로 Ga_2O_3 와 GaAs를 deposit시키는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 따라서 지금까지 研究되어온 silicon contamination을 防止하는 方法으로는 oxygen의 添加,^{11, 12)} Ga_2O_3 의 添加,^{13, 14, 15)} PBN boat와 liner의 使用,¹⁶⁾ diffusion barrier를 사용하거나 free volume을 줄이는 方法들이 報告되고 있다.¹⁰⁾ 結論적으로 GaAs melt와 Si-

lica boat間의 wetting의 原因으로는 sand blasting 시의 sand의 粒子크기등과 같은 boat內面 處理와 밀접한 關係가 있으며 結晶 成長過程中的 GaAs melt와 Silica boat간의 化學反應으로 生인 chemical sticking으로 보여진다.

本 實驗에서는 4 가지 種類의 sic powder로 sand blast를 한 結果 320mesh의 boat가 wetting이 전혀 誘發되지 않아 320mesh의 크기의 sic powder를 使用하였고 眞空 baking 過程에서 壓力을 10^{-8} torr로 維持한 다음 argon gas를 backfill하여 wetting을 效果의으로 防止할 수 있었다. 成長過程에서의 chemical sticking을 防止하기 위해서 diffusion barrier를 넣었고 使用된 석영 部品은 철저한 洗滌後에 眞空 oven에 乾燥시킨 다음 使用하였던바 wetting이 크게 減少하였다.

4. 結 論

水 平 Bridgman法에 의해 직경 0.8cm크기의 GaAs 單結晶을 成長시켰다.

單結晶 成長時에 問題가 된 GaAs와 석영 boat간의 wetting을 除去시키지 위하여 Silica boat를 320 mesh sic powder로 均一하게 sand blast해본 結果 wetting이 誘發되지 않는 單結晶을 얻었다. 이때의 結晶 成長 zone의 溫度 勾配는 $3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 이었으며 結晶成長速度는 $0.6\text{cm}/\text{hr}$ 이었다.

成長된 GaAs單結晶의 特性을 調査해 본 結果 結晶 方向이 [111]이며 undoped GaAs單結晶의 轉位 密度는 $5 \times 10^3 - 46 \times 10^4/\text{cm}^2$, 低抗값은 1.03×10^8 [$\Omega \cdot \text{cm}$]로 그 特性이 優秀했다.

참 고 문 헌

- 1) KITTEL, "Introduction to Solid State physics", John Wiley & Sons, Inc. 1976, pp. 93-95.
- 2) L. Ekstrom and L. R. Weisberg, J. Electrochem, Soc., 109, 321(1962)
- 3) L. R. Weisberg, J. Blanc, and E. J. Stofko, J. Electrochem, Soc., 109, 642(1962)
- 4) J. C. Brice and G. D. king, Nature, 209, 1346 (1966)
- 5) T. S. Plaskett, J. M. Woodall and A. Segmuller, J. Electrochem, Soc., 118, 115(1971)
- 6) E. M. Swiggard, S. H. Lee and F. W. Von Batchelder, Proceeding of the sixth Gallium Arsenide and Related Compounds Conference (St. Louis), England, (1977), p.23
- 7) G. Long and L. M. Foster, J. Electrochem, Soc., 109, 1176(1962)
- 8) K. Kurata, Jap, J. Appl. phys., 2, 64(1963)
- 9) F. C. Champion and N. Dary, Properties of Matter", Blackie, 150, (1952)
- 10) C. O. Cochran and L.M. Foster, J. Electrochem, Soc., 109, 149(1962)
- 11) N. G. Ainslie, U. S. Pat. No. 3353921
- 12) J. F. Woods and N. G. Ainslie, J. Apple. Phys., 34, 1469(1963)
- 13) J. M. Woodall, U. S. pat. No. 3322501
- 14) J. M. Woodall and J. F. Woods, Solid State Commun., 4, 33(1966)
- 15) J. M. Woodall, Trans, of the Metallurgical Soc., of AIME, 239, 378(1967)
- 16) E. M. Swiggard et. al., Proc. 6th GaAs and related Compound Conf., 23(1977)

저차 이산시간 공정모형방법 및 제어알고리즘

A Low-order Discrete-time Process Modeling and Control Algorithm

李 光 遠*·洪 錫 教**·元 鍾 男***
 (Kwang-Won Lee · Suck-Kyo Hong · Chong-Nam Won)

Abstract

For digital process control, a low order discrete time modeling method is suggested and a direct digital control algorithm has been developed. The modeling method maintains process order of 3, while the sampling rate is doubled for fast response. With easy calculation it is possible to compute the model parameters and the controller gains. Controller tuning is possible on the spot. Simulation results show that this method has better performance than the deadbeat control algorithm.

1. 서 론

마이크로프로세서 기술의 발달로 공정제어에서도 애널로그 제어방식이 점차 디지털 제어방식으로 바뀌고 있으며 그 동안 연구된 여러가지 디지털 제어 알고리즘¹⁾⁻³⁾의 응용이 가능하게 되었다. 공정제어를 위한 디지털 제어 알고리즘으로는 PID 알고리즘, 무진동 알고리즘, Dahlin 알고리즘⁴⁾, 최소분산 알고리즘 등을 들 수 있는데, 공정의 모형이 주어지지 않고 입출력 특성만을 알고 있는 경우에는 공정의 모형화를 함께 생각하여야 한다.

공정의 입출력 특성만을 알고 있을때의 디지털 제어 알고리즘으로는 공정의 수식적 모형이 필요 없고 공정 매개변수 변화에도 둔감한 PID 알고리즘이 실용적으로 널리 이용되지만, Takahashi⁵⁾는 간단한 공정모형을 사용하고 디지털제어의 특징인 유한시간 정정을 이용하여 제어특성을 좀 더 개선한 방법을 제시하였다. 그러나 이 알고리즘은 응답속도를 빠르게 하기 위하여 샘플링 주기를 줄이

면 공정모형의 차수가 올라가서 알고리즘의 수행시간이 길어지는 단점이 있다. 공정모형의 차수가 올라가는 것은 대부분의 경우 비실용적이기 때문에 모형의 저차화에 대한 연구⁶⁾⁻⁸⁾도 많이 이루어지고 있으나 이산시간 모형의 경우 알고리즘이 복잡한 편이다.⁹⁾

이 논문에서는 샘플링 주기가 짧을 때에도 공정의 특성을 잘 나타낼 수 있는 저차의 공정모형을 공정의 계단응답 곡선에서 직접 구하는 방법을 연구하였으며, 이 모형에 맞는 새로운 DDC 알고리즘을 수립하였다. 공정모형의 차수는 대부분의 단일 입출력 공정제어에서 충분할 것으로 보이는 3차로 하였다. 알고리즘의 시뮬레이션 결과 좋은 특성을 확인할 수 있었다.

2. 공정 모형

단위계단 응답이 그림 1과 같이 S자 모양을 갖고 직류이득이 1로 정규화된(normalized) 단일 입출력, 시불변, 최소위상 공정만을 생각한다. 공정모형의 차수는 공정내의 모든 변수를 고려한다면 무척 높아지겠지만, 대부분의 단일 입출력 공정제어에서 2차 또는 3차의 모형이면 큰 지장은 없으므로 3차의 근사모형을 만드는 법을 연구한다.

* 正 會 員 : 亞 洲 大 工 大 電 子 工 學 科 助 教 授
 ** 正 會 員 : 亞 洲 大 工 大 電 子 工 學 科 副 教 授 · 工 博
 *** 正 會 員 : 亞 洲 大 工 大 電 子 工 學 科 碩 士 課 程
 接 受 日 字 : 1985 年 9 月 5 日