

VGF법을 사용한 GaAs 단결정 성장시 계의 구성요소가 고액계면의 형상에 미치는 영향

한승호, 정형태, 김용규*, 윤종규

서울대학교 금속공학과, 서울, 151-742

*홍익대학교 금속공학과, 서울, 121-791

The effect of the system factors on the shape of the S/L interface in GaAs single crystal grown by VGF method

Seung-Ho Hahn, Hyung-Tae Chung, Young-Kyu Kim* and Jong-Kyu Yoon

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**Department of Metallurgical Engineering, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea*

요 약 단결정 성장과정에서 고액계면의 위치와 형상이 결정의 품질에 영향을 준다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 따라서 이를 결정해 주는 노내 온도분포의 파악은 매우 중요하다. 본 연구에서는 VGF 단결정 성장법을 대상으로 발열체의 온도만을 이용하여 노내 온도분포를 구할 수 있는 프로그램을 개발하였으며, 이를 사용하여 지지봉 및 도가니의 재질과 크기가 고액계면의 형상에 미치는 영향을 검토해 보았다. 지지봉의 반경이 클수록, 열전도도가 작을수록 평활한 고액계면이 나타났다. 열전도도가 등방성을 가진 도가니의 경우, 열확산계수의 증가에 따라 고액계면이 더 오목해지는 경향을 보였다. PBN과 석영 도가니의 계산 결과 비교를 통하여 도가니 열전도도의 이방성이 고액계면에 미치는 영향을 고찰해 본 결과, 계면의 위치에 따라서 다른 양상을 보인다는 것을 알았다.

Abstract It is well known that the position and the shape of the S/L interface affect the qualities of the single crystal in the growth process. Thus the information of the temperature profile in the growth system is very important. In this study, we developed the program to predict the temperature profile from the setting values of the heating blocks in VGF (vertical gradient freezing) single crystal growth system. With this program, we studied the effects of the materials and the sizes of support rod, the materials of the crucible on the S/L interface shape. The larger radius and/or smaller thermal diffusivity the support rod was, the flatter the S/L interface was. When the thermal conductivity of crucible was isotropic, the S/L interface was more concave downward to the solid phase in

proportional to the increase of thermal diffusivity of the crucible. By the comparison of the S/L interface shape between PBN crucible and quartz crucible for the same condition, the effect of anisotropy of thermal conductivity of crucible showed different trends with respect to the position of the S/L interface.

1. 서 론

일반적으로 휘발 증기압이 높은 VI, V족 원소가 포함된 화합물 반도체의 단결정 성장에는 LEC법, VB법, VGF법 등이 사용된다. VB법과 VGF법은 계의 밀폐가 용이하고, 고액계면 근처에서의 온도구배가 비교적 적으며, 대류를 억제하는 방향으로 온도가 분포되어 있어 LEC법에 비해 고품질의 단결정을 얻는데 유리한 것으로 알려져 있다. VGF법은 VB법과 유사한 형태의 계로 구성되어 있으나 성장의 진행이 온도분포의 변화에 의해 이루어진다는 면에서 차이를 보인다. VGF법은 정밀한 온도 조절이 필요하며 이 점은 결과적으로 이 방법이 비교적 온도분포의 선택이 자유롭다는 잇점으로 작용한다[1]. 고품질의 단결정을 얻기 위해서는 성장과정에서의 적절한 고액계면의 위치와 형상의 제어, 결정에 가해지는 열응력의 조절 등이 반드시 필요하다. 따라서 조업변수 즉, 노의 지정온도, 성장속도 뿐만 아니라 계의 구성요소들도 결정의 품질에 영향을 줄 수 있다. 계의 설계와 최적 조업 조건의 선택은 위와 같은 사항을 모두 고려해야 하므로 계 전체에 대한 온도분포를 알 필요가 있다. 그러나 일반적으로 외부와 차단된 장치 내부의 온도를 측정한다는 것은 매우 곤란하며, 높은 온도에서의 발열체와 장입물간의 열전달은 전도보다는 형상의 지배를 받는 복사에 의해 이루어지기 때문에 작업 전 노내 온도 측정만으로는 전체 계의 온도분포를 파악하는 것은 많은 문제점이 있다. 따라서 수치해석을 통한 문제 해결을 시도하는 노력이 계속 되어 왔으며 이를 크게 분류하면 세가지로 나눌 수 있다. 먼저, 국부적인

온도측정과 이 측정값을 이용한 온도 계산을 들 수 있다[2]. 이 방법은 측정값을 기초로 한 계산이라는 점에서 신뢰도가 높고, 비교적 계산이 간편한 점은 있으나 계의 구성에 제한이 있다는 단점이 있다. 다른 방법으로는 특정 계에 대한 열전달계수를 측정하고 이 값을 적용하므로써 복사에 의한 열전달 관계를 해결하는 방법[3]으로 비교적 계산결과도 측정결과와 잘 일치하는 편이며 계산과정도 간단하지만 측정대상과 적용 대상이 다른 경우, 오류를 유발할 위험을 내포하고 있다. 또 다른 방법으로는 복사이론에 기초하여 이론적 계산을 통한 포괄적인 해석방법을 들 수 있다[4]. 이 방법은 다양하고 복잡한 구조에 대한 해석이 가능하여 적용범위가 넓다는 장점을 가진 반면, 계의 구성물질에 대한 충분한 자료를 알아야만 계산이 가능하다는 제한성을 가지고 있다.

본 연구에서는 계의 구성물질 중에서 도가니와 지지봉을 대상으로 각각 다른 재질과 형상이 고액계면에 미치는 영향을 검토해 보았으며, 이를 수행하는 방법으로는 앞에서 소개한 포괄적인 해석방법을 사용하였다.

2. 계산 방법

2.1. 계산에 사용한 가정 및 물성치

계산 대상인 단순화된 계의 형태는 Fig. 1과 같으며 대상 물질은 GaAs이다. 일반적으로 GaAs 단결정 육성의 경우, 노하부에 하부 발열부를 두어 As 증기압을 조절하는데 이 영역은 계산영역에서 제외하였으며, 결정의 성장에

거의 영향을 미치지 않는 지지봉 하부는 앰플 바닥으로부터 1cm 아래 까지만 고려했다. 그리고 앰플과 지지봉 외부에 존재하는 튜브의 영향은 무시하였다. 발열체와 도가니, 지지봉, 액상 등과의 열교환은 복사에 의해서만 이루어지는 것으로 가정했다. 전체적인 계의 형태가 2차원 축대칭 구조를 띠기 때문에 실제 열전달 방정식을 기초로한 온도계산은 Fig. 2의 (a)와 같은 반단면에 대해 수행되었으며 복사에 의한 열량이동은 경계조건으로 계산에 적용되었다. Fig. 2의 (a)에 표시한 conical angle 을 일반적인 값인 45°로 택하였으며, 복사 계산에 고려된 모든 면은 난반사회색(diffuse-gray)면으로 가정하였다. 액상, 고상, 도가니, 지지봉 간의 열전달은 전도를 통해서만 일어나는 것으로 가정하였으며 PBN을 제외한 모든 구성물질은 등방성의 물성치를 가지는 것으로 보았다. PBN의 경우는 길이방향과 폭방향으로 각기 다른 열전도도 값을 계산에 적용하였다. 수치 해석 방법으로는 검사체적법[5]을 사용하였으며 그리드의 구성은 Fig. 2의 (b)와 같다. 계산에 사용한 자료는 Table 1, 2, 3에 나타내었다.

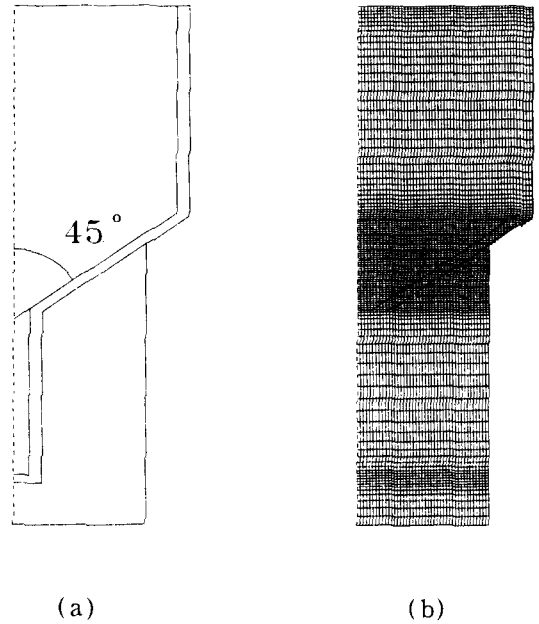


Fig. 2. Schematic diagrams of the calculation domain and the grid system.

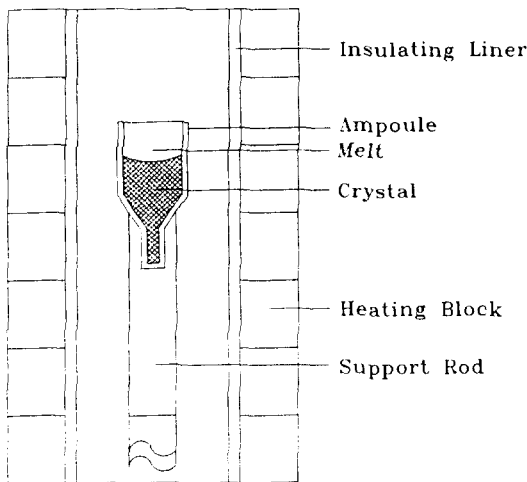


Fig. 1. Diagram of the model for VGF furnace.

Table 1
Design parameter for VGF furnace

Parameter	Value(unit : cm)
Crystal length	5.0 (body part)
	2.3 (conical part)
Seed length	4.0
Crystal radius	2.54
Seed radius	0.25
Crucible thickness	0.2
Support rod radius	0.685
	1.37
	2.055
	2.54
Furnace radius	6.0
Furnace length	60.96

Table 2
Thermophysical properties of gallium arsenide

Quantity	Symbol(unit)	Value
Thermal conductivity of the melt	$K_m(W/^\circ C \cdot cm)$	0.18
Thermal conductivity of the solid	$K_s(W/^\circ C \cdot cm)$	0.071
Density of the melt	$\rho_m(g/cm^3)$	5.7
Density of the solid	$\rho_s(g/cm^3)$	5.2
Specific heat of the melt	$Cp_m(J/^\circ C \cdot g)$	0.44
Specific heat of the solid	$Cp_s(J/^\circ C \cdot g)$	0.42
Melting temperature	$T_m(^\circ C)$	1238
Latent heat of solidification	$\Delta H(J/g)$	726
Emissivity	ϵ	0.36

2.2. 응고처리

본 연구에서는 응고현상을 준안정상상태로 가정하여 식(1)을 이용하여 고액계면에서 응고잠열을 처리해 주어 성장속도의 영향을 계산에 적용하였다. 계산에 적용한 성장속도는 2mm/hr이다.

$$-ks \frac{\partial T_s}{\partial ns} + k_l \frac{\partial T_l}{\partial nl} = -\rho_s \Delta H V_n \quad (1)$$

여기서, T_s : 고상의 온도
 T_l : 액상의 온도
 V_n : 성장속도
 ΔH : 응고잠열
 ρ_s : 고상의 밀도

2.3. 복사열의 계산

각각의 온도가 T_k 인 N 개의 난반사회색

Table 3
Thermophysical properties of crucible and support rod

Quantity	Symbol(unit)	Value
Thermal conductivity of quartz	$K(W/^\circ C \cdot cm)$	0.028
Density of quartz	$\rho(g/cm^3)$	2.2
Specific heat of quartz	$Cp(J/^\circ C \cdot g)$	0.9
Emissivity of quartz	ϵ	0.59
Thermal conductivity of BN	$K(W/^\circ C \cdot cm)$	0.26
Density of BN	$\rho(g/cm^3)$	2.0
Specific heat of BN	$Cp(J/^\circ C \cdot g)$	1.9
Emissivity of BN	ϵ	0.5
Thermal conductivity of PBN	$K(W/^\circ C \cdot cm)$	0.8 ^{a)} 0.0245 ^{b)}
Density of PBN	$\rho(g/cm^3)$	2.15
Specific heat of PBN	$Cp(J/^\circ C \cdot g)$	1.004
Emissivity of PBN	ϵ	0.5
Thermal conductivity of graphite	$K(W/^\circ C \cdot cm)$	3.26
Density of graphite	$\rho(g/cm^3)$	1.5
Specific heat of graphite	$Cp(J/^\circ C \cdot g)$	2.0
Emissivity of graphite	ϵ	0.81

^{a)} direction of length and ^{b)} direction of width

(diffuse-gray)면으로 구성된 계에서 k 면에서 방출되는 열량은 식(2)와 같다[6].

$$g_{o,k} = \epsilon_k \sigma T^4 + (1 - \epsilon_k) \sum_{j=1}^n q_{o,j} F_{k-j} \quad (2)$$

$$Q_k = \frac{\epsilon_k}{1 - \epsilon_k} (\sigma T_k^4 - q_{o,k}) A_k \quad (3)$$

여기서,

$q_{o,k}$: k 면에서 방출하는 방사량

F_{k-j} : k 면에서 바라본 j 면의 겹보기 요소

- σ : Stefan-Boltzman 상수
- T_k : k 면에의 온도
- Q_k : k 면에서의 방출 열량
- A_k : k 면의 면적
- ϵ_k : k 면의 방사율

식(2)를 이용하여 각각의 면으로부터 방출되는 방사량을 계산하기 위한 $N \times N$ 행렬을 얻을 수 있으며, 이 행렬의 계산을 통해 구한 해와 식(3)을 사용하여 각 면에서의 방출 열량 Q_k 를 구할 수 있다. 식(2)에서 알 수 있듯이 복사에 의한 열전달의 계산에서는 겉보기 요소 (view factor)를 구하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서 사용한 방법을 간단히 설명하면 다음과 같다[7].

Fig. 3과 같은 면요소 1, 2 간의 겉보기 요소를 F_{d1-d2} 라고 하면, 면 1에 대한 면 2의 겉보기

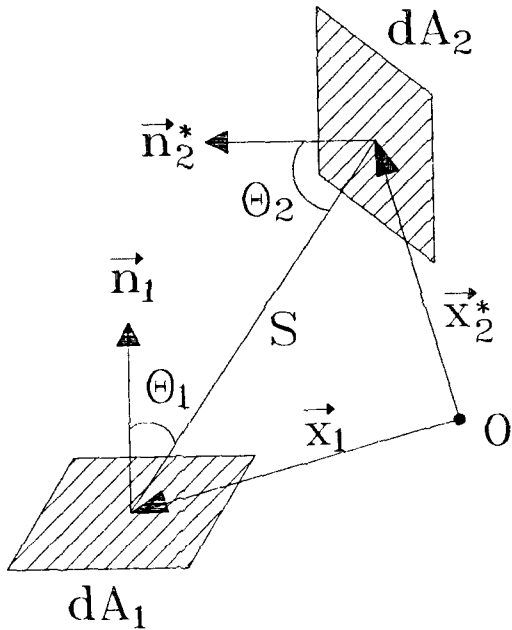


Fig. 3. Surface view factors between infinitesimal area.

요소 F_{1-2} 는 식(4)와 같은 관계를 갖는다.

$$F_{1-2} = \frac{1}{A_1} \int_{A_1} \int_{A_2} F_{d1-d2} dA_2 dA_1 \quad (4)$$

F_{d1-d2} 를 계산영역과 연결해 고려해 보면 Fig. 4의 임의의 점 P_1, P_2 간의 겉보기 요소로 생각할 수 있으며 도가니, 지지봉 등은 노의 임의의 위치에서 볼 때, 일종의 장애물로 작용하게 된다. 점 P_1 과 P_2 의 원점으로부터의 벡터를 적용, 3차원 공간상의 좌표를 이용하여 이를 정리하면 F_{d1-d2} 는 아래와 같이 계수 a, b, a', b' 등으로 나타낼 수 있다.

$$F_{d1-d2} = - \frac{1}{\pi} \frac{(a' + b' \cos\theta^*)}{(a + b \cos\theta^*)^2} \times (a'' + b'' \cos\theta^*) \quad (5)$$

- 여기서, $a' = (z_2 - z_1) \sin\phi_1 - r_1 \cos\phi_1$
- $b' = r_2 \cos\phi_1$
- $a'' = r_2 \cos\phi_2 + (z_2 - z_1) \sin\phi_2$
- $b'' = -r_1 \cos\phi_2$
- $a = r_1^2 + r_2^2 + z_1^2 + z_2^2 - 2z_1 z_2$
- $b = -2r_1 r_2$

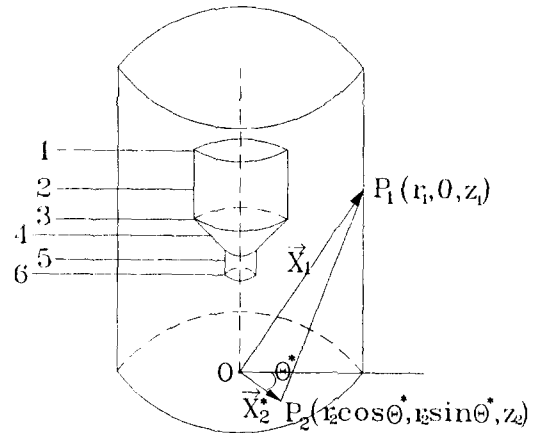


Fig. 4. Schematic geometry for calculating domain (3-D).

식(5)로부터 알 수 있듯이 계수 a, b 등은 모두 θ 와 무관하므로 Fig. 5와 같이 3차원 공간의 θ 가 0인 면에 대한 2차원 축대칭으로의 투영을 통하여 그 값을 쉽게 구할 수 있다.

F_{1-2} 를 구하기 위해서는 먼저, 면적 A_2 에 대한 면적분을 행해야 하는데 이를 좀 더 쉽게 하기 위해서 θ 에 대한 적분을 독립적으로 수행한 후 나머지 성분에 대한 적분을 한다. 이는 F_{d1-d2} 자체가 이미 θ 만의 함수로 되어 있기 때문에 본래의 면적분과 동일한 값을 얻게 된다. θ 에 대한 적분은 전체 구조가 대칭성을 가진 점을 고려하여 0부터 π 까지의 적분값에 2를 곱한 것과 같다. 따라서 3차원 공간에서 면요소 1을 θ 가 0인 점에 고정시키고 면요소 2의 θ 값을 증가시켜 0과 π 사이에서 두 요소 간에 서로 볼 수 있는 최대각 θ_{max} 까지 적분한 후 얻어진 값에 2를 곱하면 된다. 최소각과 최대각의 선정은 다음과 같다. Fig. 5와 같이 2차원 투영상에서 중간에 장애물 없이 두 점을 연결 가능하다면 두점이 서로 마주볼 수 있다

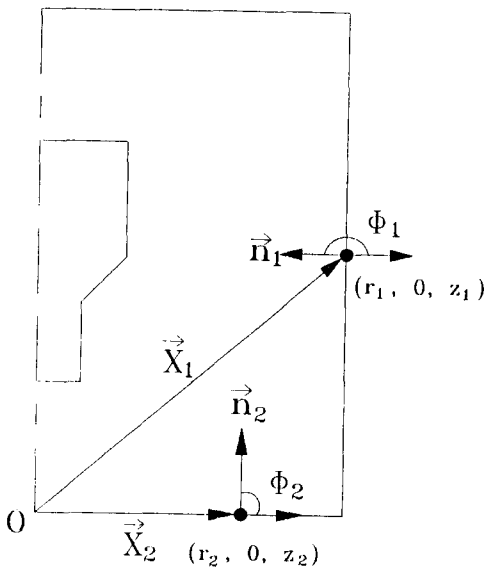


Fig. 5. Schematic geometry for calculating domain (2-D).

는 것을 의미하므로 최소각은 0이며, 장애물이 있는 경우는 F_{d1-d2} 가 0이 된다. 최대각은 Fig. 4에 나타난 6가지의 공간도형과 두 점을 잇는 3차원 직선과의 교점을 통하여 얻을 수 있으며 장애물이 없는 경우는 π 이다. 본 연구에서는 10개의 가중점을 이용한 Gaussian quadrature를 사용하여 모든 적분을 행하였다.

3. 계산 및 고찰

Fig. 6은 본 연구에서 사용한 온도 지정값으로 (a)는 노의 구조가 고온부와 저온부로 구성된 형태이며 지정온도가 서로 110°C의 차가 나는 경우이다. (b)와 (c)는 노의 발열부가 12개의 발열블록(heating block)으로 구성된 경우로서 (b)는 10°C의 등간격으로, (c)는 응고온도인 1238°C를 기준으로 고온부는 10°C 간격, 저온부는 20°C의 간격으로 온도가 지정된 형태이다.

Fig. 7, 8은 등방성 물성치를 가지는 도가니를 대상으로 한 것으로 (a), (b), (c)는 각각 지정온도 type I, II, III의 온도 지정값에 대한 결과이다. BN 도가니는 석영 도가니보다 약 5배 큰 열확산계수를 가지고 있으며 모든 결과가 계면의 위치에 상관없이 석영 도가니를 사용한 경우에 더 평활한 계면이 형성된 것을 볼 수 있다. 도가니 재료에 무관하게 응고위치가 거의 일치한다고 볼때, 도가니의 열확산계수 감소는 응고계면근처에서 도가니 벽쪽에서의 단열효과를 증가시킨다. 응고잠열, 액상으로부터의 전도량은 거의 일정하다고 가정하면 고상측으로 열전도량과 벽을 통한 열방출량의 비가 증가하게 되어 더 평활한 계면이 얻어진다고 볼 수 있다.

Fig. 9는 이방성의 열전도도를 가지는 PBN 도가니를 대상으로 계면의 위치가 몸통부(body part), 콘부(conical part)에 위치한 경우의 계산결과이다. 석영 도가니의 경우와 비교

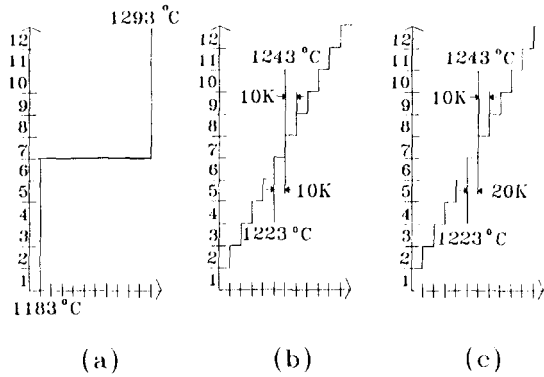


Fig. 6. Temperature setting values for the furnace. (a) type I, (b) type II and (c) type III.

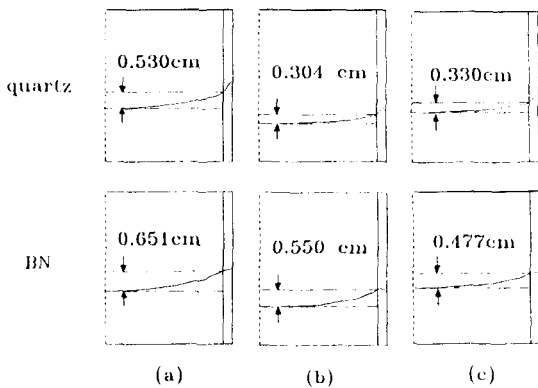


Fig. 7. The effect of the materials of crucible on the S/L interface shape. (a) type I, (b) type II and (c) type III.

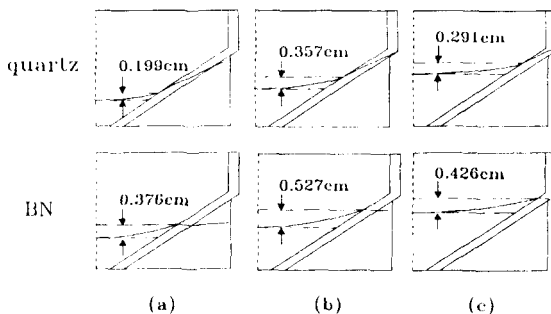


Fig. 8. The effect of the materials of crucible on the S/L interface shape. (a) type I, (b) type II and (c) type III.

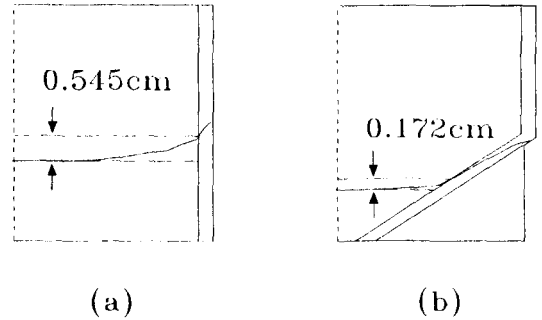


Fig. 9. The effect of PBN crucible on the S/L interface shape.

해서 몸통부에서는 석영 도가니가, 콘부에서는 PBN 도가니가 더 평활한 계면을 유도하는 것을 알 수 있다. 이는 PBN 도가니의 이방성에 의한 차이로서, 몸통부의 경우에는 도가니의 외벽이 고정된 온도값의 발열체와 직접 열량을 교환하기 때문에 방사율에 큰 차이가 없으면 도가니 외벽 온도는 거의 고정된 값을 가지게 된다. 따라서 PBN의 길이방향으로의 큰 열전도도는 결정계면의 평활화 면에서 별로 기여하는 바가 없고 도리어 전체적인 열전도량을 증가시켜 폭방향으로의 작은 열확산계수에도 불구하고 도가니벽 쪽으로의 단열효과를 석영도가니보다 적게 하는 악영향을 미치게 된다. 그러나 콘 부위에는 지지봉에 의해 도가니 외벽의 온도의 변화가 비교적 용이하므로 도가니벽의 온도를 크게 감소시키는 영향을 주게 되어 고상측으로의 열방출량을 크게 증가시킨다. 따라서 석영 도가니와 비교하여 PBN의 결정위치에 따른 계면의 평활화 여부는 열전도도의 이방성외에 전체적인 열확산계수의 평균값과도 밀접한 관계가 있다.

Fig. 10은 앞에서 사용한 PBN의 폭방향 열전도도의 값을 10%의 값으로 바꾸어 계산한 결과이다. 가상의 물성치를 사용한 Fig. 10을 통해서 보다 작은 열전도도의 평균값을 가지는 도가니를 계에 적용할 수 있다면 결정의 몸통부에서도 계면형상의 개선효과를 얻을 수 있

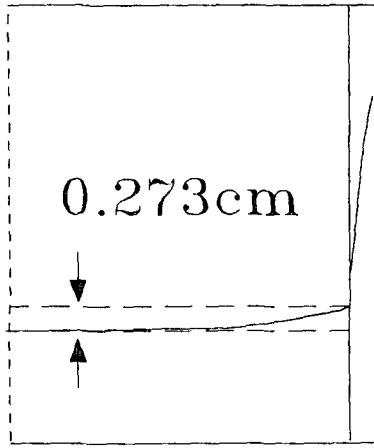


Fig. 10. The effect of anisotropic crucible on the S/L interface shape.

다. 이상의 결과를 통하여 기존에 알려진 바 [2]와는 달리, VGF 혹은 VB 법에서의 PBN 도가니 사용이 항상 응고계면을 평활하게 하는 효과를 주는 것은 아니며, 경우에 따라서는 역으로 악영향을 미칠 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 계의 설계나 개량을 위해서는 전체 계에 대한 사전 연구가 반드시 필요하다고 본다.

Fig. 11은 반경 1인치인 지지봉의 재질이 BN과 흑연인 경우의 고액계면의 변화를 보여주고 있다. 두 경우가 각각 다른 형태의 고액계면이 얻어진 것을 볼 수 있다. 따라서 VGF/VB계에서 지지봉의 역할은 단순히 도가니의 지지뿐만 아니라 일종의 열전달 경로로도 작용한다는 것을 알 수 있다. 특히, 지지봉의 영향은 콘부위에서 크게 나타나며, 단결정 성장시 주로 다결정화가 이 부위에서 일어난다는 점을 고려할 때 지지봉의 적절한 선택 역시 중요하다. 본 연구에서는 열확산 계수가 작은 재질의 지지봉 사용이 다결정화를 억제하는 데 유리하다는 결론을 얻었다. Fig. 12는 지지봉 반경의 변화가 고액계면에 미치는 영향을 살펴본 것으로서 지지봉의 반경이 증가할수록 평활한 계면이 얻어졌다. 이는 지

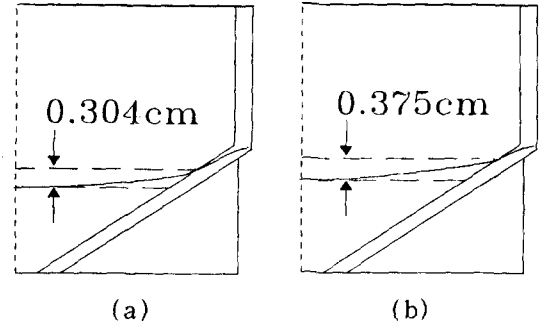


Fig. 11. The effect of materials of support rod on the S/L interface shape. (a) BN rod and (b) graphite rod.

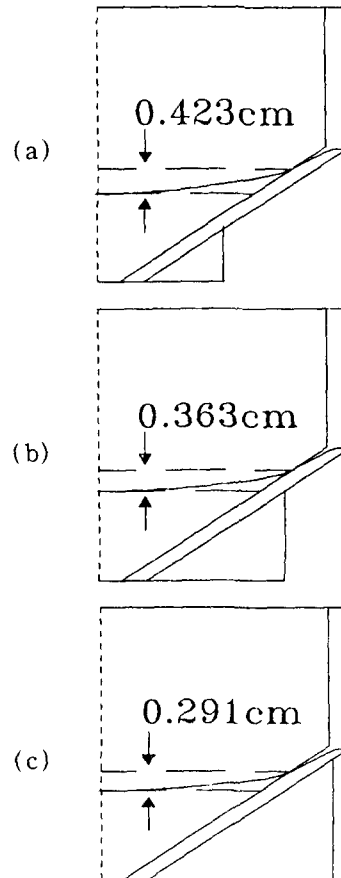


Fig. 12. The effect of the radius for support rod on the S/L interface shape. (a) $R=1.37$ cm, (b) $R=2.055$ cm and (c) $R=2.54$ cm.

지붕에 의한 도가니벽 방향의 단열효과 증가에 따른 변화로 도가니의 두께가 증가하는 경우에도 비슷한 경향이 나타날 것으로 본다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) VGF 단결정 성장 장치내의 온도 분포를 노의 초기 지정 온도만으로 파악할 수 있는 프로그램을 작성하였다.

2) 단결정 육성과정에 미치는 도가니의 영향은 매우 크며, 일반적으로 등방성의 열전도도를 가지는 재료의 경우는 열전도성이 작은 재료일수록 고액계면이 단결정 성장에 유리한 평활한 형태를 유도할 수 있다.

3) PBN과 같이 이방성의 물성치를 가지는 도가니를 사용할 경우는 결정의 부위에 따라 등방성 재료인 도가니와는 다른 경향을 나타내며, 석영 도가니와 비교하여 콘부위에서는 더 평활하고 body 부에는 더 오목한 형태의 계면이 나타났다.

4) PBN 도가니는 이방성이 클수록 계면형태 개선효과가 크며 이방성이 상당히 큰 경우는 석영 도가니와 비교하여, body 부에서도 계면형태를 평활한 쪽으로 유도할 수 있다.

5) 지지붕의 반경이 클수록 열확산계수가 작을수록 평활한 계면이 얻어진다.

6) 일반적으로 성장계의 온도분포는 노의 구

조에 의해 일정한 범위내에서 변화가 가능하다. 그러나 원하는 온도분포가 변화가능한 범위를 벗어난 경우에도 계의 구성 재료의 적절한 선택을 통해서 이를 일부 만족시킬 수 있다는 것을 알았다.

참고문헌

- [1] D. Hofmann, T. Jung and G. Muller, J. Cryst. Growth 128 (1993) 213.
- [2] T. Suzuki, Y. Okano, K. Hoshikawa and T. Fukuda, J. Cryst. Growth 128 (1993) 435.
- [3] J.P. Holman, Heat Transfer, (McGraw-Hill, New York, 1986).
- [4] M.J. Crochet, F. Dupret, Y. Ryckmans, F. T. Geyling and E.M. Monberg, J. Cryst. Growth 97 (1989) 173.
- [5] S.V. Patankar, Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [6] R. Siegel and J. R. Howell, Thermal Radiation Heat Transfer (McGraw-Hill, New York, 1972).
- [7] F. Dupret, P. Nicodeme, Y. Ryckmans, P. Wouters and M.J. Crochet, Int. J. Heat Mass Transfer 33 (1990) 1849.