

박막구조 단결정성장을 위한 수직형 LPE 장치의 제작에 관한 연구

A Study on the Development of Vertical Type LPE System
for a Thin Layer Single Crystal Growth



Abstract

1. 서론
2. III-V 반도체의 제작

 - 2.1 III-V 반도체의 주요 특성
 - 2.2 제작 과정
 - 2.2.1 Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}InP: 반도체의 Bandgap
 - 2.2.2 분위기 Doping

3. 수직형 LPE 장치의 제작

 - 3.1 주제구조 확립물리학적 고찰
 - 3.2 수직형 LPE 장치의 제작

 - 3.2.1 슬로우보트
 - 3.2.2 속도: Boat 제작
 - 3.2.3 높은 품질

 4. 수직형 LPE 장치에 대한 디자인
 5. 결론

- 4.1 소재 Cleaning
- 4.2 GaInAsP-InP 혼합 처리
- 4.2.1 Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}InP: 청탁형 조밀화
- 4.2.2 혼합의 Cleaning
- 4.3 InP: 주광선, 접촉선, 청탁화
- Melt Back: ①
- 4.3.1 InP 기판의 접촉선 제작
- 4.3.2 InP 기판의 Melt Back: ②
- ③
- 4.4 주광선 형성
- 4.4.1 청탁화 ④
- 4.4.2 청탁 형성
5. 결론
6. 결론

Abstract

In general, there are several method for a thin layer crystal growth of III-V semiconductor compounds, such as LPE (Liquid Phase Epitaxy), VPE (Vapor Phase Epitaxy), MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), MBE (Molecular Beam Epitaxy) etc. Among them LPE techniques have been commonly used because it is relatively simple and inexpensive.

LPE system is to be classified into horizontal and vertical type. Horizontal type has quartz reaction tube horizontally on the ground while vertical type has it vertically. In the case of vertical type, the length of temperature flat zone is required not so long as horizontal type, therefore, the electric furnace design is simple and the whole system can be built up smaller and cheaper than the horizontal one.

In this study, the vertical type LPE system has been developed by fully hand-made. The temperature fluctuation and minimum cooling rate of this LPE system are within $\pm 0.05^\circ\text{C}$ and $0.15^\circ\text{C}/\text{min}$, respectively. It is considered that these properties are enough to grow III-V semiconductor compounds single crystals by liquid phase epitaxy method.

It has been shown that, above 600°C , a cover crystal is essential for protecting InP substrate from severe gas etching during soaking procedure and that the melt back rate of substrate crystal in In solvent is about $0.90 \mu\text{m/sec}$ at 635°C , $0.57 \mu\text{m/sec}$ at 615°C and $0.37 \mu\text{m/sec}$ at 595°C by using this system if the solution is far below saturation state.

Furthermore in this study, $1.3 \mu\text{m}$ GaInAsP/InP single crystal growing has been carried out by this system. It has been obtained that the growing rate was about $0.72 \mu\text{m/min}$ for InP binary layer and $0.36 \mu\text{m/min}$ for GaInAsP quaternary layer under $0.6^\circ\text{C}/\text{min}$ cooling rate condition, and lattice mismatching ($\Delta a/a$) between GaInAsP and InP was less than 0.016%.

1. 서론

1970년대에 들어서면서 저손실 광섬유(Low loss optical fiber)가 개발되었고, 또한 반도체 LASER의 신온 연속동작이 성공되어 광통신의 실용화가 가능하게 되었다.⁽¹⁾ 1970년대에는 주로 $0.8 \mu\text{m} \sim 0.9 \mu\text{m}$ 의 단파장대에서 발진하는 AlGaAs/GaAs 재 LASER의 연구가 급속히 진행되었고, 70년대 후반에 접어 들어면서 LASER의 주정수명이 10만 시간 이상의 고신뢰성과 고효율성이 확보되었다.^{(2), (3)} 1980년대에 들어 $1.3 \mu\text{m} \sim 1.6 \mu\text{m}$ 의 파장대에서 최저 손실을 보이는 실리카계 광섬유가 개발됨에 따라⁽⁴⁾ 이 파장대의 빛을 낼 수 있는 GaInAsP/InP 재의 LASER 연구가 활발히 이루어지고 있다. 또한 고속장거리 통신이 가능한 단일모드 LASER의 개발에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 이러한 반도체 LASER는 고효율, 고속직접변조 가능, 소형, 대량생산성, 모노리티광진집적회로(Monolithic Opto-Electronic Integrated Circuit:OEIC)의 구성가능성 등이 장점 때문에 광전자 산업의 핵심소자로서 대단히 주목을 받고 있다.

1983년에 들어와 일본의 국제전신진학연구소(KDD)에서는 DFB(Distributed Feed Back) LASER로 445.8M bit/s, BER(Bit Error Rate) 10^{-9} , 무중계전송거리 134.23km이 전송실험에 성공하였고, 미국의 Bell Lab. 연구진들은 C³ (Cleaved Coupled Cavity) LASER로 420M bit/s, BER 5×10^{-9} , 1km이상의 무중계전송실험에 성공하였다.⁽⁵⁾

우리나라의 경우에는 1977년말 한국과학기술원(KAIST) 연구부에서 광섬유의 개발이 시작되었고, 1978년에는 전자통신연구소(ETRI)에서 광통신시스템 개발에着手하여 6.3M b/s, 45M b/s, 90M b/s의 상용화에 이어 1988년말 560M b/s 광통신시스템의 상용화시험을 마쳤고, 이어 G b/s 대역에 대한 연구도 행하고 있다. 따라서 광섬유와 광통신시스템 기술의 국내도입 및 개발은 짧은 기간에도 불구하고 비교적 빠른 흘이라고 볼 수 있다. 그러나 광통신시스템의 핵심부품이 되는 밸류소자와 수광소자의 개발은 기술의 미확립, 시장상의 불투명성이 이유로 상당히 늦어졌다. 반도체 LASER 개발에 대한 본격적인 연구는 1983년에 KAIST 학사부와 ETRI에서 시작되었으며, ^{(6), (7)} 1986년에는 LASER의 신온 연속동작이 성공되어 국내에서도 국제수준의 LASER를 개발해 나갈 수 있는 기술준적이 어느 정도 이루어지게 되었다. 그리고 1986년에 KAIST 학사부에서 $0.8 \mu\text{m}$ 파장대의 AlGaAs/GaAs DFB LASER 제작에 관한 기초연구를 시작하였고 동년 ETRI에서는 $1.5 \mu\text{m}$ 파장대의 GaInAsP/InP DFB LASER 개발에 관한 연구를 시작하여 현재 상당한 성과를 거두고 있다.⁽⁸⁾

GaAs, GaP, AlAs, InP, InAs 등과 이들의 합금으로 된 III-V족 화합물반도체는 발광소자 뿐만 아니라 수광소자, 고성능 FET 등 광 및 전자소자의 재료로서 다음과 같은 이상적인 특성을 가지고 있다. (8, 9)

첫째, 대부분 직접전이 Bandgap 을 가지며 합금의 경우 재료의 조성비에 따라 Bandgap 과 결절율을 연속적으로 변화시킬 수 있다.

둘째, 전자이동도 (Electron Mobility)가 실리콘에서 보다 대단히 크다.

세째, 새로운 Epitaxial 결정성장 기술의 개발로 재료의 조성비를 바꿔가며 10^{-9} A 이하의 박막을 다층 성장시킬 수 있고, 두께와 조성비의 오차를 수% 이내로 균일하게 성장시킬 수 있다.

이러한 특성을 이용하여 각종 반도체 LASER나 PIN Diode, APD (Avalanche Photo Diode) 와 같은 수광소자 및 MESFET (Metal Semiconductor FET) 나 HEMT(High Electron Mobility Transistor) 등의 고속 스위칭소자들도 제조되고 있다. 화합물반도체로 이와같은 소자를 제작할 때에는 GaAs나 InP 등의 단결정위에 양질의 Epitaxial layer 를 성장시켜야 한다. 이 Epitaxial layer 의 성장기술로는 Liquid Phase Epitaxy (LPE), Vapor Phase Epitaxy (VPE), Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), Molecular Beam Epitaxy (MBE) 등의 방법이 있다. 이중에서 VPE 와 MOCVD 법은 경제면 구조의 선명성이나 두께제어의 측면에서 LPE 방법보다 우수한 특성을 가지고 있으나 장치가 복잡하고 유지비용이 많이 들며 매우 위험한 유독가스의 처리문제 등에 난점이 있고, MBE는 특성면에서 가장 우수하지만 장치가 매우 고가이고 유지관리가 힘들다는 단점을 가지고 있다. 한편, 국내에서도 LPE, MOCVD, MBE 장치들은 약간 보유하고 있는데 이를 장치는 일부 소수의 연구기관이나 대학에 편중되어 있는 실정이다. 특히 MBE 나 MOCVD 장치의 경우는 극히 제한된 숫자만을 보유하고 있으며 그 중 현재 일부 가동되고 있거나 장치의 Set-up 중에 있는 것도 있다. 국내 장치산업의 경우 기술의 미확립, 비약한 시장성 등으로 인하여 제조회사가 전무한 상태이다. 그리므로 상기의 국내보유 결정성장 장치는 전량 수입된 것으로서 상당히 고가이다. 본 연구에서는 이를 방법중 현재까지 기술축적이 가장 많이 되어 있고 장치가 비교적 간단하며 값이 싸 LPE방식을 선택·제작하여 국내개발의 가능성 여부를 탐진하였다.

LPE 장치에는 일반적으로 수평형과 수직형으로 구분될 수 있다. 수평형은 석영반응관과 흑연 Boat 를 수평으로 두고 기판 Holder 를 수평으로 당겨 기판과 용액을 접촉시켜 결정을 성장시킨다. 이 때문에 전기로의 수평방향 온도

관찰은 매우 중요한 요소가 되며 일반적으로 20cm 이상의 길이에 걸쳐 온도 관찰성이 유지되어야 한다. 이를 위하여 전기로의 구조는 일반적으로 3개의 대역으로 설계하여 중앙과 좌우로 전기로를 각각 복리자로로 가동하여 각자의 조건을 찾아 장치를 운전해야 한다. 그러므로 장치는 크게 되고 유지비가 비교적 많이 든다. 반면, 주자형은 산업만용판을 주자로 두고 흑연 Boat를 침형으로 사용하여 인장각도 만큼 올해 Holder를 봄과 주므로써 올해를 기반과 접촉하기가 간접정장을하게 된다. 그러므로 구조적으로 넓은 온도 대역을 갖자 시킬 필요가 있으나 전기로 단일대역으로 설계하여도 된다. 따라서 주자형은 주행형보다 장치가 더욱 간단하고 소형이며 제작경비와 유지비가 크게 줄요된다.

여러한 이유로 본 연구에서는 주자형으로 LPE장치를 설계·제작하였다. 그 결과 III-V화합물반도체의 핵심정장에 필요한 온도영역 ($\sim 1,000^{\circ}\text{C}$)에서 양호한 통과 특성을 얻을 수 있었으며, 장시간 운전하여도 장치에 전혀 문제를 일으킬 수가 없었다. 또한 각 부문 설계의 주요점을 계획하여 통합된 LPE장치 제작의 필요한 참고자료를 얻을 수 있었다. 주변 통자특성으로서 결정정장에 특히 중요한 조건이 되는 전기로의 온도변화 (Fluctuation)는 0.70°C 에서 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 이내이고, 냉각속도 (Cooling rate)는 최대 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 최소 $0.15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 설정되었다.

그리고 본 장치는 이용하여 InP 기반의 양子阱 상태에 대한 실험을 수행한 결과 600°C 이상에서는 InP 타겟팅 Cover Crystat을 받은 경우와 면적 같은 것과의 차이가 현저하게 나타남을 알 수 있었다. 그리고 각 온도에서 InP 기반의 Melt Back 특성을 조사하였다. 20초 이하로 Melt Back 하는 경우 635°C 에서 약 $0.46 \mu\text{m/sec}$, 615°C 에서 약 $0.57 \mu\text{m/sec}$, 595°C 에서 약 $0.37 \mu\text{m/sec}$ 의 속도로 Melt Back 를 하는 것을 알 수 있다. 이상의 결과를 이용하여 화장 $1.3 \mu\text{m}$ 의 GaInAsP/InP 단결정정장을 행한 결과 $0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속도에서 2원화합물 (InP)의 경우 약 $0.72 \mu\text{m}/\text{min}$, 4원화합물 (GaInAsP)의 경우 약 $0.36 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 성장률을 얻 수 있었다.

이하 2장에서는 화합물반도체의 물성과 반마상장에 따른 이론적 배경을 기술하고 3장에서는 반마구조 단결정정장의 제작방법 및 본 연구에서 제작한 LPE 장치의 주요구성과 통자특성 등에 대해서 상세히 언급하며, 4장에서는 GaInAsP/InP 결정정장을 위한 준비과정, 재료의 처리 그리고 기판의 양子阱과 Melt Back 특성, 성장과정, 결과 등에 대하여 기술하고자 한다.

2. III-V 화합물반도체

2.1 III-V 화합물반도체의 주요물성

(1) Bandgap, 격자상수, 녹결온도^(8, 9, 10)

화합물반도체의 기본적인 형태는 GaAs, InP 등과 같은 2원화합물이다. 표 2-1은 기본적인 2원화합물의 Bandgap (E_g) 과 격자상수 (a_0) 등을 나타낸 것이다.

화합물	a_0 (Å)	T_m (°C)	E_g (eV)	λ (μm)
AlP	5.463	2000	2.45	0.51
AlAs	5.661	1740	2.16	0.57
AlSb	6.138	1050	1.65	0.75
GaP	5.449	1467	2.26	0.55
GaAs	5.653	1238	1.42	0.87
GaSb	6.095	706	0.72	1.85
InP	5.868	1058	1.35	0.92
InAs	6.058	942	0.36	3.44
InSb	6.479	530	0.17	7.30

a_0 : Lattice Constant at 300 °K

T_m : Melting Point

E_g : Bandgap at 300 °K

λ : Wavelength corresponding to E_g

표 2-1 III-V 2원화합물의 기본특성

이러한 화합물반도체는 대부분 직접형이 Bandgap 을 가지기 때문에 높은 발광효율을 가진 광소자를 만들 수 있다.

한편, 화합물반도체의 Bandgap E_g 와 발광파장의 중심 λ 는 다음과 같은 관계를 가지고 있다.

$$\begin{aligned} \lambda (\mu\text{m}) &= hc/\text{Bandgap} \\ &= 1.2398/E_g (\text{eV}) \end{aligned} \quad (2-1)$$

여기서 h : Planck constant, c : 광속

식 (2-1)에서 보는 것처럼 발광파장 λ 는 Bandgap E_g 의 크기에 따라 결정된다. 상기 표 2-1에서 보는 바와 같이 2원화합물인 경우 Bandgap 이 고정되어 있기 때문에 발광파장도 일정하게 되지만 3원 또는 4원화합물에서는 재료의 조성비에 따라 Bandgap 이 변하므로 재료의 조성을 변화시켜 원하는 파장의 빛을 얻어 낼 수 있다.

그림 (2-1)은 Ga, In, As, P의 4종의 원소로 구성된 2원계 III-V화합물반도체의 격자상수와 Bandgap, 반광파장과의 관계를 나타낸다.

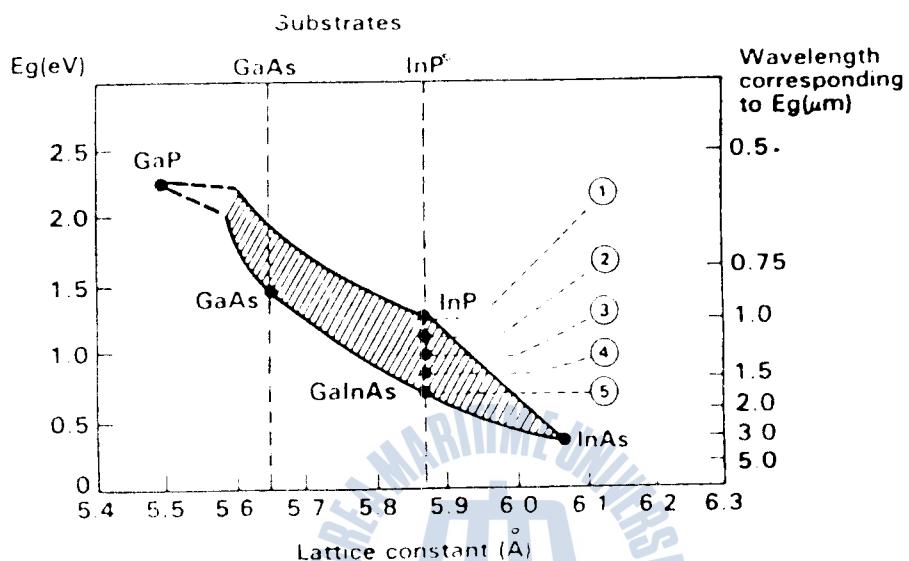


그림 2-1 III-V화합물반도체의 격자상수, Bandgap, 반광파장과의 관계⁽¹¹⁾

그림에서 각 점들은 2원화합물을 나타낸 것이다. 이 점들을 이용 신선은 2개의 2원화합물로 구성된 3원화합물을 나타낸 것이다. 빛흡침 부분은 GaInAsP의 Bandgap과 격자상수의 가법법칙을 표시한 것이다. 이 그림에서 보면 Bandgap이 가시광 영역에서 근적외선 영역까지 변화가 가능하다는 것을 알 수 있다. 빛흡침 부분의 왼쪽으로 수평선을 그으면 동일한 Bandgap 조성을 알 수 있다. 즉, Bandgap은 고정 시킨채로 격자상수를 변화시킬 수 있다. 수직선은 동일한 격자상수 조성으로서, 격자상수를 고정시키면서 Bandgap을 변화시킬 수 있다. 그림에서 InP 점을 지나는 수직선은 InP 기판과 동일한 격자상수를 가지고 있고 $1.1 \mu m \sim 1.7 \mu m$ 의 화장대역을 포함하고 있으므로 광선유의 최저주파 대역에 해당하는 반광파장을 가진 반도체 LASER를 만들 수 있다. 또한 InP 기판과 이루적으로 완전한 격자정합을 이루 수 있으므로 반도체 LASER의 효율과 신뢰성을 높일 수 있다.

그림 (2-2)는 그림 (2-1)의 각 점 ①~⑤에 대응하는 화합물반도체의 화장에 따른 물질을 변화를 나타낸 것이다. GaInAsP/InP의 경우 주어진 화장에서 Bandgap이 작은 물질이 큰물을 크다는 것을 알 수 있다. 예를 들어 화

장 $1.3 \mu\text{m}$ 에 해당하는 GaInAsP는 $n = 3.52$ 정도이고 이보다 Bandgap이 큰 InP는 $n = 3.21$ 정도이다. 이것은 반도체 LASER에서 활성층 (GaInAsP)의 굴절율이 Clad층 (InP)보다 크므로 밝진하는 광을 굴절율차로써 활성층내에 가두는 광도파로의 역할을 하게된다.

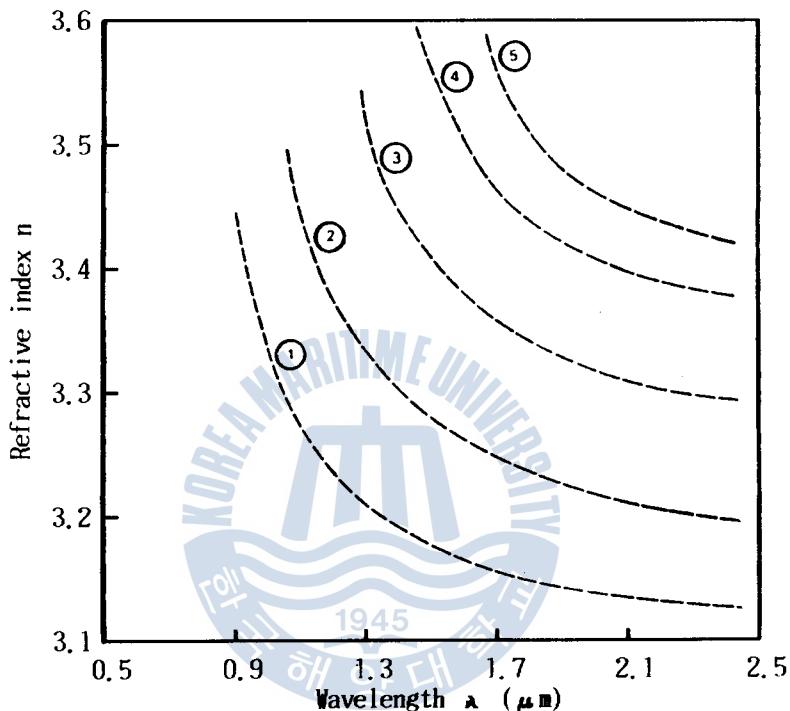


그림 2-2 GaInAsP 화합물의 파장에 따른 굴절율 변화⁽¹¹⁾

(2) 전자이동도 (Electron mobility)

전자의 이동도가 높으면 트랜지스터에 있어서 이득대역폭 (Gain band width)이 커지고 전파지연시간 (Propagation delay time)은 작아진다. 이득대역폭이 커지면 전송대역이 높아져 전송용량이 증가하므로 고밀도의 다중화가 가능하게 되고 전파지연시간이 작아짐에 따라 고속 스위칭 트랜지스터를 만들 수 있다.

그림 (2-3)은 300 °K 와 77 °K 에서 GaAs의 전자이동도를 나타낸 것이다.⁽¹²⁾ 이 그림에서 보면 GaAs의 경우 Si에서보다 전자이동도가 거의 5배정도 크다는 것을 알 수 있다. 그리고 온도와 Carrier의 농도가 증가함에 따라 전자이동도는 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 결정내에서 전자들과 이온들 사이에 상호작용이 증가하기 때문으로 알려져 있다. 낮은 온도에서는 전자와 이온사이의 Coulomb력에 의한 산란 (Impurity scattering)이 지배적이며

온도가 높을 경우에는 전자들과 위자들의 진동에 의한 음향 양자산란(Phonon scattering)이 주 요인이 된다. 따라서 이런 Scattering Mechanism들이 합하여 전자 이동도를 결정하게 된다.

이런 높은 전자 이동도를 이용하여 신개한 소자로 MODFET (Modulation Doped FET, HEMT)를 할 수 있다. 이 소자는 Channel에 불순물 Doping을 하지 않아 Carrier의 농도를 낮추므로써 높은 전자 이동도를 가지 Channel을 형성하여 주파수 증폭장을 확장하게 한다. 실제로 상온에서 진파자연시간을 12.2ps 정도까지 줄일 수가 보고된 바 있다.⁽¹³⁾

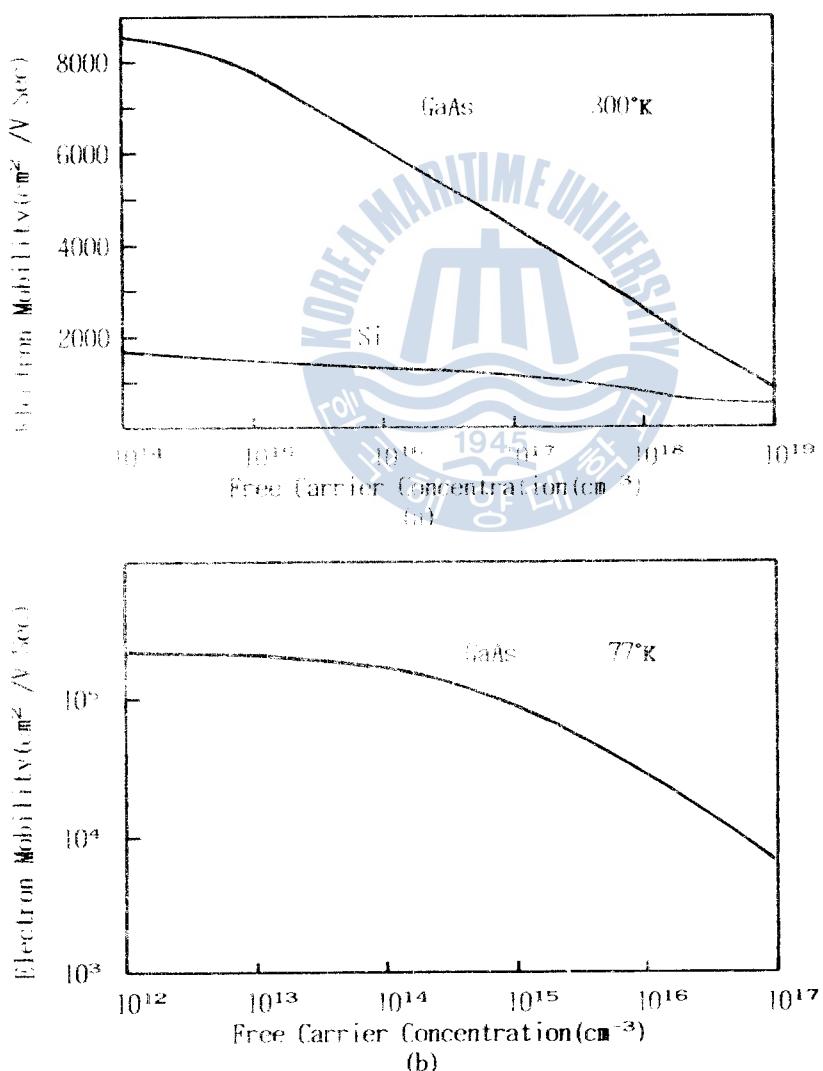


그림 2-3 GaAs의 Carrier 농도에 따른 전자 이동도⁽¹²⁾

2.2 이론적 배경

III-V 화합물반도체로 만들 수 있는 대표적인 소자로는 LASER Diode, 광검출기, 트랜지스터 등이다. 이들 중 광통신용 LASER나 광검출 소자는 광섬유의 특성과 재료의 양자효율에 크게 의존한다.

그림 (2-4)는 현재 개발되고 있는 Silica계 광섬유의 파장에 따른 손실특성곡선이다. (4) 그림에서 보면 파장 $1.5\mu\text{m}$ 근처에 광섬유의 최저손실영역이 있다는 것을 알 수 있다. 이 파장대역에

알맞는 광원재료로는 표 2-2에 의하면 AlGaAsSb/GaSb과 GaInAsP/InP 계가 사용될 수 있다. 이 두 재료를 비교하면 GaInAsP의 성장기판으로 사용되는 InP는 표에서 보는 바와 같이 융점이 높아 결정성장시 Melt back 될 염려가 없고 경도가 높아 Cleaving이 용이하므로 소자화에 유리한 반면 AlGaAsSb의 GaSb은 융점과 경도가 낮은 단점이 있고 특히, AlGaAsSb은 Al성분을 포함하고 있

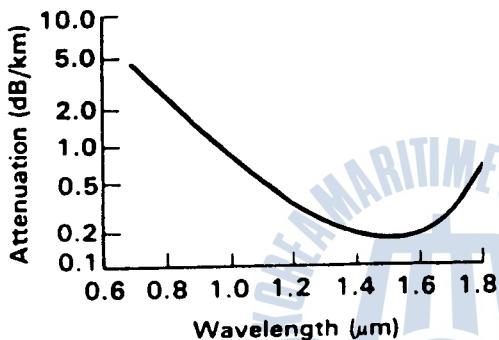


그림 2-4 광섬유의 파장에 따른

손실특성곡선 (4)

문제점이 있다. 따라서 III-V 화합물을 이용한 장파장용 반도체 LASER의 재료로는 GaAsInP/InP 계가 좋다는 것이 널리 알려져 있다. 국제적으로 80년대 들어 GaInAsP/InP 계로 제작된 다양한 모델의 LASER가 보고되고 있으며 국내에서도 활발히 연구가 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서도 GaInAsP/InP 계를 사용하였다.

LASER 재료	기판			파장 (μm)						
	결정	융점 (°C)	경도	0.8	1.0	1.2	1.4	2.0	3.0	4.0
GaInAsP	InP GaAs	1070 1238	535 750	—	—	—	—	—	—	—
GaInSbP	InP GaSb	1070 712	535 450	—	—	—	—	—	—	—
GaInAsSb	InAs GaSb	943 712	381 450	—	—	—	—	—	—	—
AlGaAsSb	GaSb	712	450	—	—	—	—	—	—	—
InAsSbP	InAs	943	381	—	—	—	—	—	—	—
AlGaAs	GaAs	1238	750	—	—	—	—	—	—	—

표 2-2 파장별 III-V 화합물반도체 재료 (4)

2.2.1 $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{As}_y \text{P}_{1-y}/\text{InP}$ 의 격자상수 및 Bandgap

$\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{As}_y \text{P}_{1-y}$ 와 같은 4원화합물 반도체에서는 조성 X, Y 의 값에 따라 격자상수와 Bandgap 에너지의 크기가 결정된다. 성장기판인 InP와 격자상수는 이루기 위해서는 4원증 GaInAsP의 격자상수 a (GaInAsP)가 InP의 격자상수 a (InP) 와 같아야 하므로 X 와 Y 가 일정한 관계를 만족시켜야 한다.

Vegard가 경험적으로 발견한 법칙이 의하면 대부분의 고용체에 있어서 단위 격자의 길이는 구성성분의 분자화세트에 비례하여 거의 선형적으로 변하게 된다. 이 Vegard의 법칙이 GaInAsP 화합물에도 적용되는 것으로 보면 $a(X, Y)$ 는 다음과 같이 주어진다. (15, 16)

$$a(X, Y) = XY a(\text{GaAs}) + X(1-Y) a(\text{GaP}) + (1-X)Y a(\text{InAs}) + (1-X)(1-Y)a(\text{InP}) \quad (2-2)$$

이기자 $a(\text{GaP})$, $a(\text{GaAs})$, $a(\text{InP})$, $a(\text{InAs})$ 는 각각 GaP, GaAs, InP, InAs의 격자상수이고 Nahory¹⁵⁾의 주장에 의하면 그 값은 다음과 같다. (16)

$$\begin{aligned} a(\text{GaP}) &= 5.4512 \text{ \AA}, & a(\text{GaAs}) &= 5.6536 \text{ \AA}, \\ a(\text{InP}) &= 5.8696 \text{ \AA}, & a(\text{InAs}) &= 6.0590 \text{ \AA} \end{aligned}$$

따라서 식 (2-2)에 상기의 값을 대입하면 다음과 같다.

$$a(X, Y) = 5.8696 - 0.4184X + 0.1894Y + 0.0130XY \quad (2-3)$$

식 (2-3)의 $a(X, Y)$ 는 기판 InP의 격자상수와 같아야 하므로 X 와 Y 는 다음과 같은 관계를 만족시켜야 한다.

$$0.1894Y - 0.4184X + 0.0130XY = 0 \quad (2-4)$$

한편, Nahory¹⁶⁾의 이후에 따르면 X, Y 의 조성을 갖는 $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{As}_y \text{P}_{1-y}$ 의 Bandgap 에너지 $Eg(X, Y)$ 는 다음과 같다. (16)

$$\begin{aligned} Eg(X, Y) &= 1.35 + 0.672X + 1.091Y + 0.758X^2 + 0.101Y^2 + 0.111XY - 0.580YX^2 \\ &\quad - 0.159XY^2 + 0.286 X^2 Y^2 \end{aligned} \quad (2-5)$$

그런데 이 식은 Nahory등이 실험적으로 얻어낸 다음의 식과 거의 같은 값을 가진다.

$$Eg(Y) = 1.35 - 0.72Y + 0.12Y^2 \quad \dots \quad (2-6)$$

상기 식 (2-4)와 (2-6)을 연립하면 X 와 Y 를 구할 수 있다. 이 결과를 이용하여 $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ /InP의 등격자상수선과 등 Bandgap선을 $X-Y$ 좌표상에 나타내면 그림 (2-5)와 같다. 그림에서 $(X, Y) = (0, 0)$ 의 InP에 해당하는 점에서 시작하는 점선은 InP의 격자상수 ($a_0 = 5.8696 \text{ \AA}$)와 일치하는 등격자상수선이다. 이 점선을 따라 조성비를 변화시키면 Bandgap은 $1.35\text{eV} \sim 0.75\text{eV}$ 사이, 파장으로는 $0.92 \mu\text{m} \sim 1.7 \mu\text{m}$ 의 범위에서 완전한 격자정합을 이루는 결정성장을 할 수 있다. 본 연구에서는 $1.3 \mu\text{m}$ 파장에 해당하는 조성 ($X \approx 0.28$, $Y \approx 0.61$)으로 결정성장실험을 행하였다.

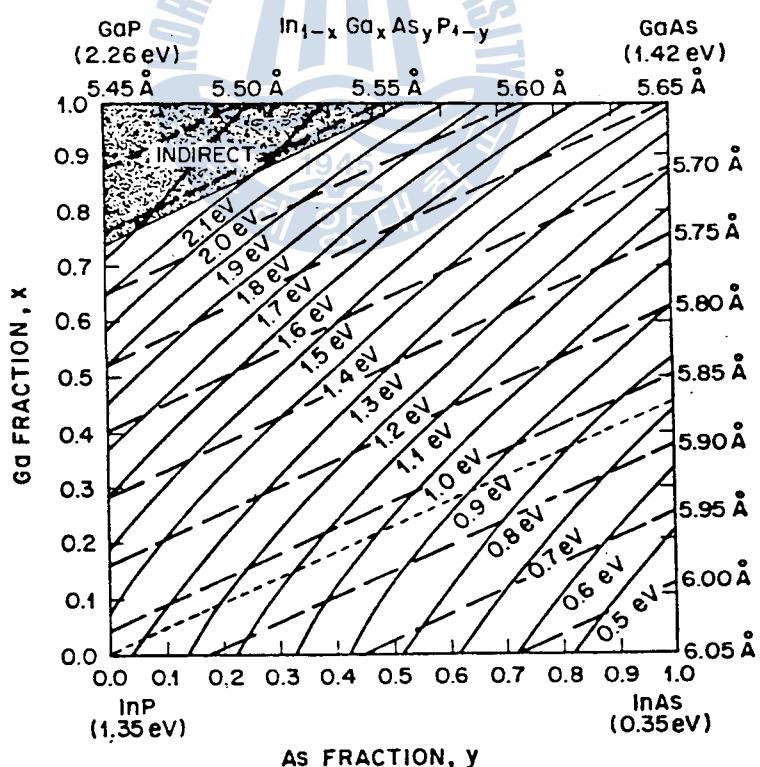


그림 2-5 4원화합물 결정의 격자상수와 Bandgap ⁽¹⁵⁾

2.2.2 물질분 Doping

III-V화합물반도체는 물질분을 p형과 n형으로 Doping함으로써 Carrier의 농도 ($\sim 10^{14} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 깊도까지 만들 수 있다. Doping을 전혀 하지 않은 경우 n-Back Ground Carrier 농도가 보통 $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 정도 된다. 이와 같은 Back Ground Carrier 농도는 결정성 강장자 또는 상장재료의 물질분로부터 기인한다. (17) 전형적인 n형 Dopant로는 IV족원소인 Te, Se, S 등이고 p형 Dopant로는 II족원소인 Zn, Cd, Mg, Be 등이다. Si, Ge, Sn과 같은 IV족원소는 III, V족의 전자원자 솔루션에 대처되느냐에 따라 각각 n형 또는 p형 Dopant로 사용된다. (17)

p형 Dopant인 Cd은 상장온도가 낮은 경우 n형 Dopant로 사용한 가능성이 있고 Mg은 쉽게 산화되는 경질이 있으나 Be는 특성이 있다. 따라서 p형의 Dopant로는 주로 Zn을 사용하고 있다. (18) Zn은 사용함에 있어서 주의할 것은 Zn이 쉽게 오염되므로 재료의 Cleaning과 부토의 Etching 과정을 차차야 한다. 또한 순수 Zn의 경우 확진 미량 ($100 \mu\text{g}$ 정도)이 주요원으로 정량이 대부분이 어렵다. 따라서 주로 In과 합금하여 사용한다. 본 연구에서는 Zn/In 0.2 wt%의 합금을 p형 Dopant로 이용하였다.

n형 Dopant로는 In과 Sn을 주로 이용하는 있다. 일반적으로 같은 질도의 Carrier 농도를 얻기 위해 In은 Sn의 경우 45~100 배 이상의 밸류를 주어야 한다. 따라서 고농도의 n형 InP 결정을 얻기 위해선 Te를 사용하고 저농도의 n형 InP 결정을 얻는 데는 주로 Sn을 이용하고 있다. (17) 또한 Sn은 전극과의 Ohmic contact가 좋고 정량이 쉬운 장점이 있다. 본 연구에서는 Sn은 n형 Dopant로 이용하였다.

그림 (2-6)은 In용액중의 물질분 첨가량과 결정된 InP 결정내의 Carrier 농도와의 관계를 나타낸 것이다.

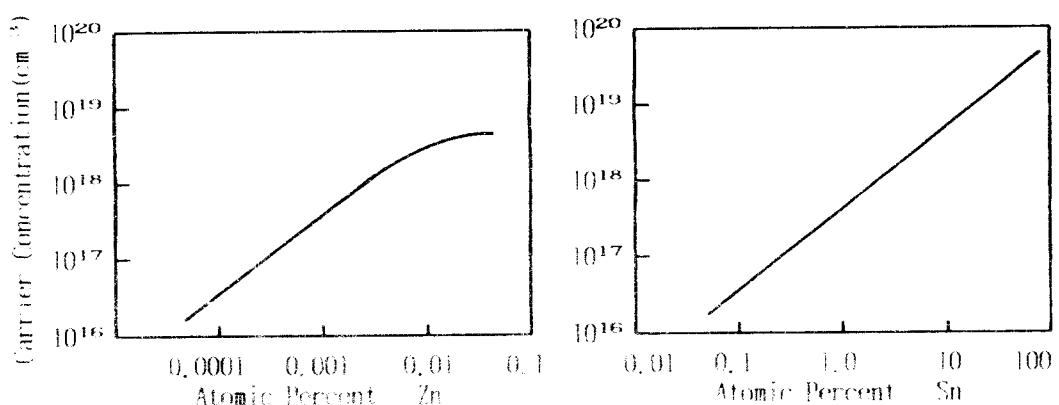


그림 2-6 물질분 첨가량과 Carrier 농도와의 관계 (17)

3. 수직형 L.P.E 장치의 제작

3.1 박막구조 화합물반도체 단결정 성장방식

본 절에서는 현재 통상적으로 사용되고 있는 각 Epitaxial 결정성장 기술들을 간략하게 논의하고 각 방식의 특징들을 비교 분석한다.

LPE (Liquid Phase Epitaxy) 방식은 1963년 미국 RCA사의 Nelson이 처음으로 제시한⁽¹⁹⁾ 이후 III-V화합물반도체의 결정성장에 가장 널리 사용되고 있다. GaInAsP/InP의 경우, 각 성장층마다 순수한 In용매에 Ga, In, As, P 등의 결정재료와 n형 또는 p형의 Doping재료를 혼합 준비한다. 이것을 흑연Boat의 각 Hole에 넣고 산소와 접촉하지 않도록 석영관에 넣어 고순도의 수소를 흘리면서 전기로의 온도를 올려 녹인다. 재료들이 충분히 녹아 포화가 되면 온도를 서서히 낮추면서 Inp 기판위에 차례로 성장시킬 용액을 접촉시켜 결정을 성장한다. 현재 이와 같은 LPE 성장방법에 의해 양질의 Wafer가 제조되고 있다. 표 3-1에서 보는 것처럼 이 LPE 방식은 성장속도가 상당히 빠르다. 그러나 이것은 Wafer 전체를 규일하게 성장시키는 데는 오히려 불리하게 되어 큰 Wafer를 규일하고 재현성있게 결정성장을 하는 것이 다소 어렵다. 그리고 성장층의 정밀한 두께제어, 경계면의 선명성 등이 결여되는 단점이 있다. 그러나 반도체 LASER, 광검출기 등과 같이 Wafer의 작은 부분만을 사용해도 되는 소자의 제작에는 별 문제가 되지 않는 것으로 알려져 있다. 그리고 장치가 간단하고 가격이 비교적 싸며 유지비용도 적게 소요되는 장점이 있다. 그러므로 대학의 연구용으로 적합하다고 할 수 있다.

표 3-1은 각 성장방식의 제한 성능 비교표이다.

성장방식	Growth Rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Doping Range (cm^{-3})	Thickness Control	Interfacial Sharpness (nm)
LPE	~1.0	~ 10^{14} ~ 10^{19}	Poorest	~10
VPE	~0.1	~ 10^{14} ~ 10^{19}	Good	~2
MOCVD	~0.1	~ 10^{15} ~ 10^{19}	Good	~2
MBE	~0.01	~ 10^{14} ~ 10^{19}	Best	~1

표 3-1 각 결정성장방식의 비교

그림 (3-1)은 전형적인 수평형 LPE 장치의 개념도이다. 그림에서 보는 바와 같이 전기로와 석영반응관, 그리고 흑연 Boat 가 수평으로 위치하고 있다. 흑연 Boat 상부의 용액 Holder는 고정되어 있고 하부의 기판 Holder가 움직이게 되는데, 이 기판 Holder를 수평방향으로 당겨 기판을 용액과 차례로 접촉시켜 결정을 성장한다. 이와 같은 수평형에서는 재료나 기판을 흑연 Boat에 넣거나

나 들어내는 것이 편리하고 Boat 전체의 위넓이 쇠우며 기판의 크기를 비교적 크게 할 수 있는 장점이 있다. 그러나 흑연 Boat 가 수평방향으로 길게 (~20cm)되어 있어 배분에 전기로의 중집부에서 온도를 균일하게 유지 하여야 한 영역은 대단히 넓어지게 된다. 일반적으로 온도 균일영역 내에서 온도는 ±0.5 °C 이내로 유지 되어야 경정성장에 문제가 없는 것으로 알려져 있다. 따라서 전기로의 선체가 대단히 어려우며 대체로 3개 대역으로 구성되어 있다. 그리고 각 대역마다 면도의 온도제어기로 신자하여 각 대역을 따로 가동하게 된다. 그러므로 죄영반응관과 전기로가 크게 되며 장치의 가격도 비싸게 된다.

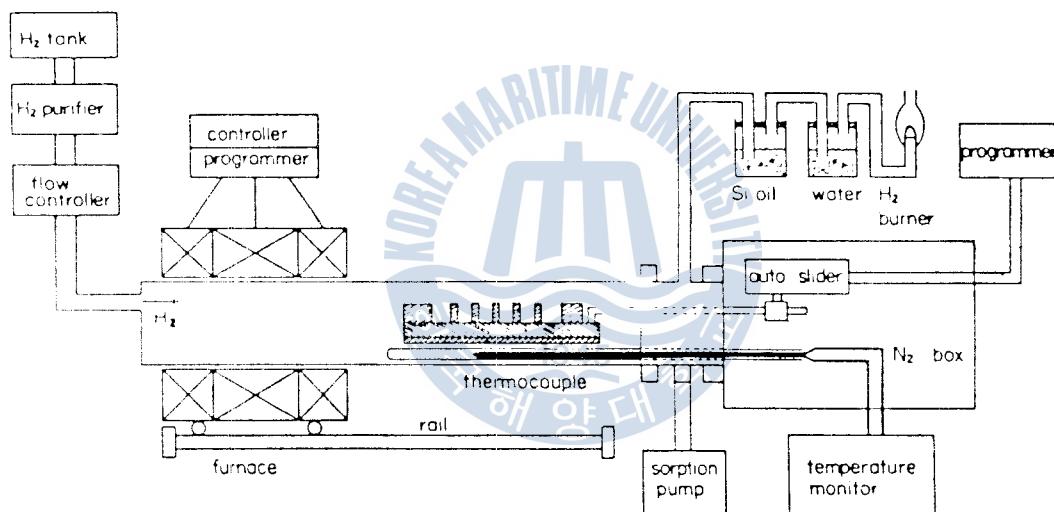


그림 3-1 수평형 LPE 장치의 개념도

그림 (3-2)는 본 연구에서 제작한 수직형 LPE 장치의 개념도이다. 그림에서 보듯 마와 같이 전기로와 죄영반응관이 수직으로 위치하고 있다. 흑연Boat는 상부의 용액 Holder 와 하부의 기판 Holder 로 구성되어 있다. 상부의 용액 Holder에는 원주방향으로 용액 Hole 을 내고 하부에는 기판을 놓는다. 경정성장 시에는 상부의 용액 Holder 를 돌려서 성장용액과 기판을 접촉시키 경정성장을 한다. 이와 같은 수직형에서는 전기로를 단일 대역으로 구성하여도 충분하다. 따라서 전체 장치의 크기가 아주 작고 제작비가 저렴하며 유지관리가 편리한 장점이 있다. 이러한 점을 고려하여 본 연구에서는 수직형으로 LPE 장치를 설계·제작하였다.

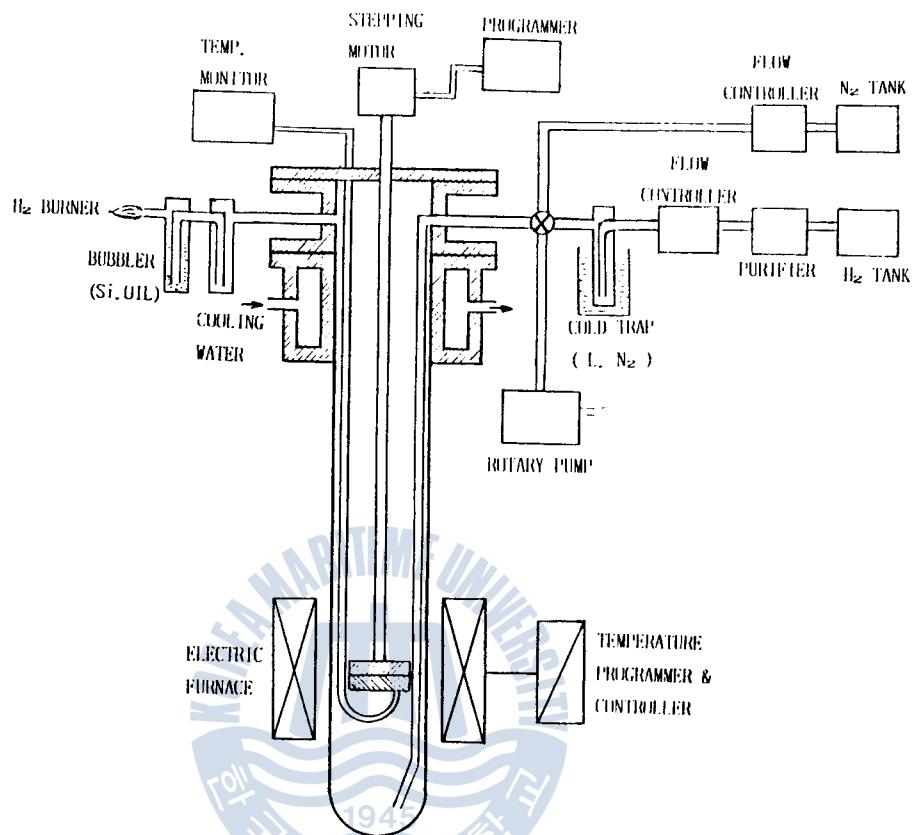


그림 3-2 수직형 LPE 장치의 개념도

LPE 방식을 제외한 기타 방식에 대한 특성들은 다음과 같다.

VPE (Vapor Phase Epitaxy) 는 HCl 가스가 고온의 In 또는 Ga 위를 지나면서 InCl이나 GaCl과 같은 Metal chloride를 생성하고, 이것이 Arsine (AsH₃) 또는 Phosphine (PH₃) 과 결합하여 결정을 석출하는 방법이다. 이것은 두께 및 재료조성 제어능력이 우수하나 장치가 크고 복잡하며 유독성 가스에 대한 안전성을 유지하기 위하여 특별한 설비가 필요하게 된다.

MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 방식은 Trimethyl gallium { Ga(CH₃)₃ } 또는 Trimethyl indium { In(CH₃)₃ } 과 같은 금속 유기물과 Arsine(AsH₃) 사이에서 일어나는 화학반응을 이용하여 GaAs 또는 InAs 와 같은 합금을 생성한다. VPE 에 비하여 동일한 성장특성을 보이고 있으나 근본적으로 장치가 간단하기 때문에 양산과정에 많이 쓰일 것으로 전망하고 있다.

MBE (Molecular Beam Epitaxy)방식은 10⁻¹⁰ Torr 이하의 초고진공속에서 각 성분의 재료를 가열 증발시켜 기판위에서 성장되도록 하는 방법이다. 성장층 두께 제어능력은 10~20 nm 정도이고 경계면 선명성도 대단히 양호하여 가장 우수한 성장특성을 나타내지만 장비가 매우 고가이고 초고진공을 유지해야 하므로 유지보수가 어려운 단점이 있다.

3.2 수직형 LPE 장치의 제작

3.2.1 주요구성

LPE 장치는 기본적으로 전기로 및 온도제어장치, 진공장치, 개스장치, 흑연Boat 및 제어장치, 석영반응관 및 질소상자 등으로 구성되어 있다.

그림 (3-3)은 본 연구과정에서 제작한 LPE 장치의 사진이다. 이 사진에서 보는 것처럼 상부의 질소상자와 하부의 일반장치로 이루어져 있다. 하부의 철재 Frame에 전기로와 기타의 장치를 설치하고, 온도제어장치와 각종 밸브는 장치의 전면에 부착하여 조작하기 편리하도록 하였다. 사진에 나타낸 것 외에 수소와 질소개스의 봄배, 개스의 압력과 유량조절장치, 진공펌프, Stepping Motor 구동용 Computer, 온도 Monitoring 장치 등이 있다. 석영반응관 내부에 있는 흑연 Boat 를 사진의 h 로 표시되어 있는 Lifting gear를 이용하여 위로 끌어 올려 질소상자 내부로 들어낸다. 이 흑연 Boat 에 성장기판과 성장재료를 넣

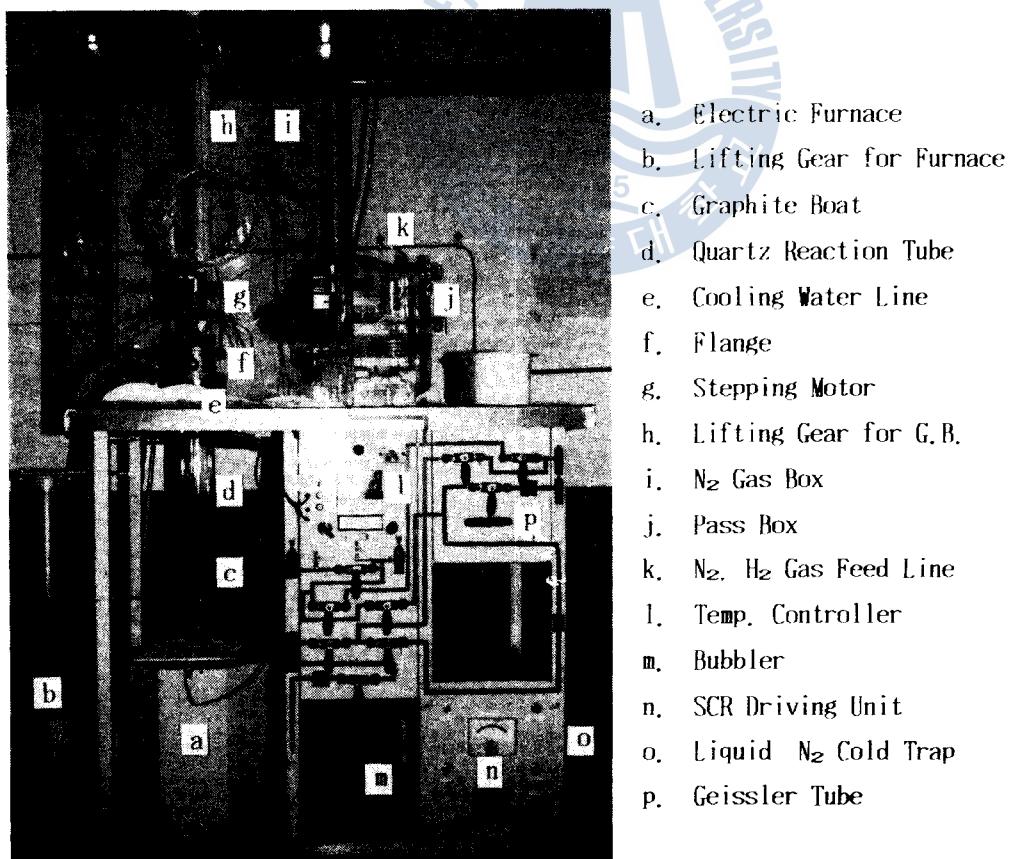


그림 3-3 수직형 LPE장치의 사진

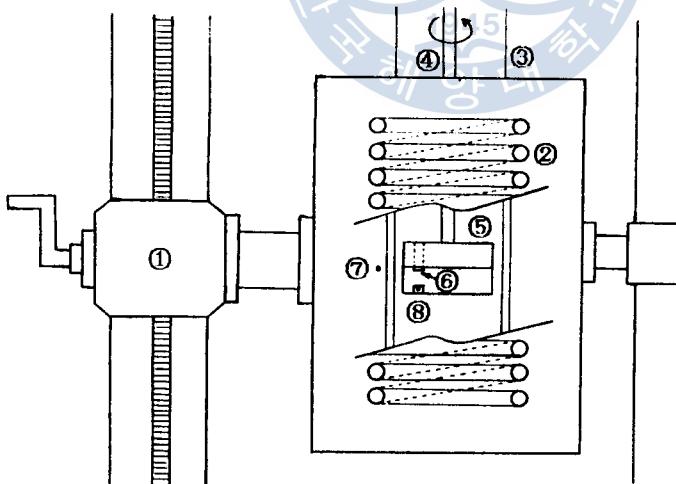
은 다음 흑연 Boat 를 다시 Lifting gear를 이용하여 완전히 내린 후 사진의 f로 나타낸 Flange의 나사를 조아 기밀을 유지시킨다. 그리고 전기로를 위로 올려 온도를 성장온도 Program 대로 제어한다. 성장온도에 이르면 사진의 g로 표시한 Stepping motor를 이용하여 흑연 Boat 의 상부 용액 Holder 를 회전시켜 용액과 기판을 차례대로 접촉시켜 가면서 결정성장을 한다.

한편, 제작된 장치 전체의 규격은 다음과 같다.

길이 : 1.1m , 폭 : 0.5m , 높이 : 2.05m (N₂ Box 깊이 : 1.05m)

(1) 전기로 및 온도제어장치

그림 (3-4)는 전기로의 개념도이다. Heating element 로는 8.4mm ϕ 의 KANTAL 선을 그림과 같이 1cm 간격의 코일 형태로 감고 코일 외부는 보온, 단열재로 처리하고 내벽은 석고로 마무리 하였다. 그리고 전기로의 하부를 막아 대류로 인한 열유동을 차단하였다. Lifting Gear를 이용하여 전기로 전체를 상하로 움직일 수 있게 하여 석영반응관이나 흑연 Boat 를 Baking할 경우 또는 성장 전후에 금열, 금냉이 가능하게 하였다. Heating element 의 최대 허용전력은 5KVA이고 통상 운전시에는 2 ~ 3KVA 정도가 소요된다. 그림 (3-4)의 ⑦에 표시된 바와 같이 전기로의 중앙부위에 Cromel-Alumel Thermocouple을 설치



① : Lifting Gear

② : Heating Coil

③ : Quartz Reaction Tube

④ : 회전봉

⑤ : Graphite Boat

⑥ : Substrate

⑦ : 온도측정점 (전기로) ⑧ : 온도측정점 (내부)

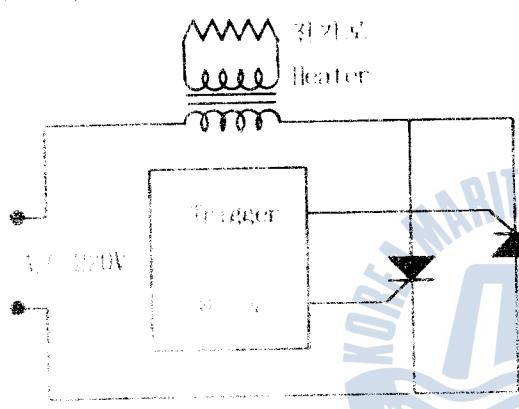
그림 3-4 전기로의 개념도

하고 이 곳에서 측정한 온도로써 전기로 전체의 온도를 제어한다. 이렇게 하여 최대 1000°C까지 온도를 올려 그 온도에서 온도제어를 할 수 있었다. 그리고 850°C로 8 시간 이상 가동하여도 전기로 본체의 외부 표면온도는 약 60°C를 넘지 않을 정도로 단열효과가 우수하여 장시간 운전하여도 전기로나 외부 장치에 무리가 없음을 알 수 있었다. 특히 LPE 방식의 결정성장 온도인 600 °C ~ 750°C에서 시운전을 행한 결과 아주 우수한 동작

특성을 인용할 수 있었다. 차세한 동작특성은 다음과에서 보인다.

수직형 LPE 장치에서는 그림 (3-4)에서 보듯이 전기로의 Heating element가 후연 Boat 주위에 원주 방향으로 위치하고 있어서 구조적으로 후연 Boat의 원주 방향의 온도 평균성이 좋게 된다. 따라서 수평형보다 전기로의 설계가 간단하고 소형으로 제작할 수 있는 장점이 있다. 본 장치의 전기로 크기는 1m × 60cm × 40cm이다.

아울러 전기로의 Heating element의 구동은 SCR을 이용하는 형식으로 구성하고 ON OFF 제어를 통하여 행하였다. 그림 (3-5)은 그 제동도이다. 일반적으로



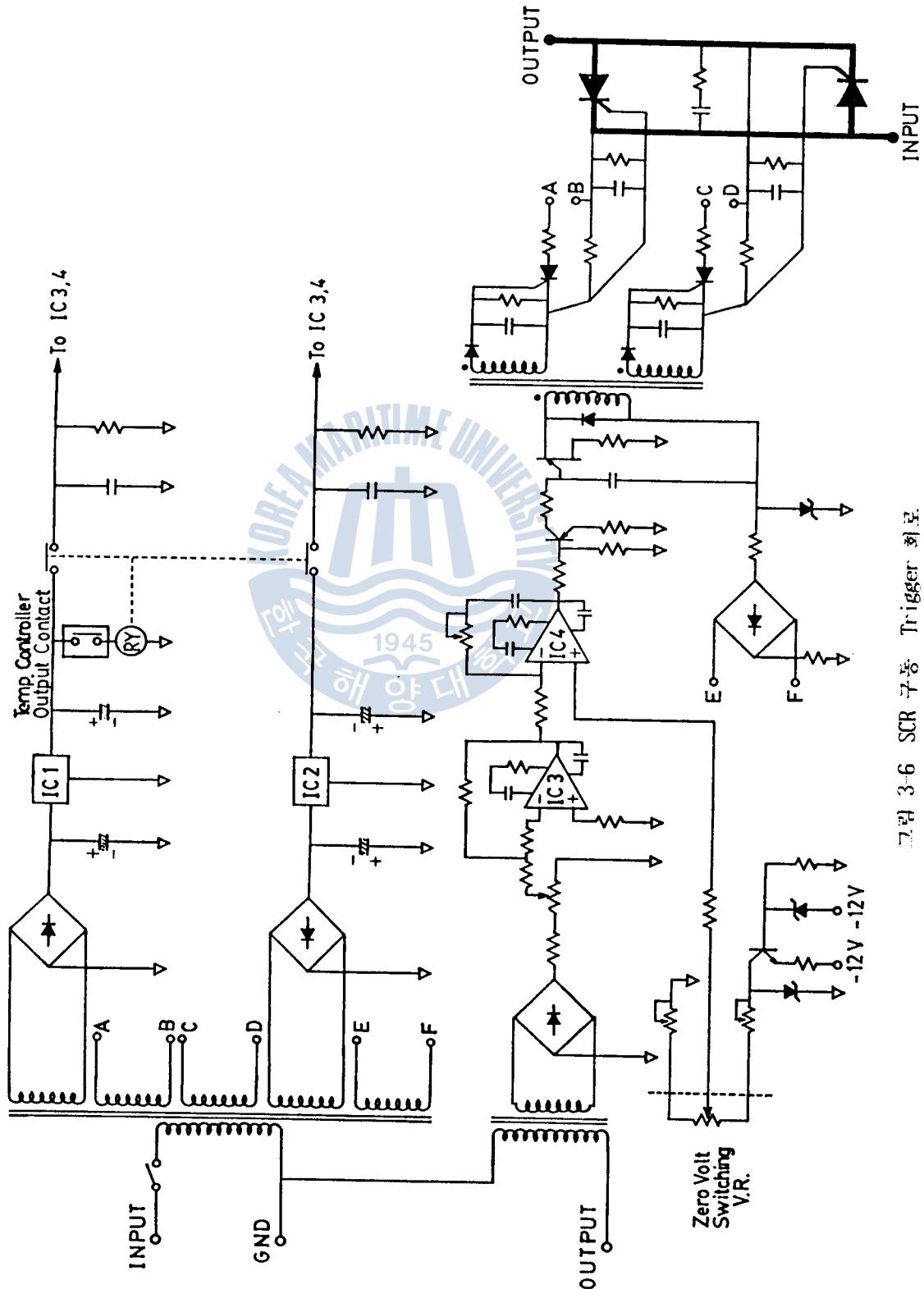
일반적으로 트리거회로나 조명회로 등에 의해 일시점수가 대단히 크기 때문에 배수마다 일상제어를 행하기 하지 않는다. 따라서 적당한 주기에서 부하를 단속하는 ON-OFF 제어가 필요로 사용된다. ON-OFF 제어는 ON-OFF 주기의 주기상과 Trigger 주기상에 따라 다른 몇 가지 방법으로 부른다. 우선 ON-OFF 주기상에 따른 몇 가지 방법에 대해서 살펴보자.

- ① 일상제어 : 주기(t) ON상태(t-on) OFF상태(t-off)의 때 주기 T는 일정하고 t-on/T를 변화시켜 온도조정
- ② 주기제어 : t-on은 일정하게 하고 t-off를 변화하여 온도조정
- ③ 주기상 제어 : 온도의 범위를 정하고 정해진 온도의 한계값에 도달하였을 때 ON-OFF하여 온도조정

그리고 Trigger Pulse의 종류방법에 대해서는

- ① 비동기 ON-OFF제어 : ON되는 Trigger 신호의 위상이 진위의 위상에 관계없이 종려되는 방식
 - ② Zero Volt Switching : ON되는 Trigger 신호가 항상 Zero위상 즉, Zero 진압 부근에서 종려되는 방식
- 등이 있다.

본 전기로의 구동장치에서는 ON-OFF 주기의 주기 일상제어 방식을 채택하였다. 온도제어장치의 접점출력을 일정한 간격으로 나오도록 하고 그 접점출력을 이용하여 Trigger 회로를 동작 (설계는 때 20초 간격으로 종려이 나오도록



Program 하였음) 시킨다. 그리고 Trigger Pulse 출력방법은 Zero Volt Switching 방법으로 설계하였다. 이것은 SCR에 순방향 전압이 급격하게 상승(dV/dt) 되었을 때 SCR내의 차단접합면에 흐르는 변위전류 ($I_C = C_J dV/dt$)에 의하여 SCR이 오동작하는 것을 막을 수 있다. 그리고 본 연구에서와 같이 SCR을 역 병렬로 구성하고, 부하가 유도성일 때 발생할 수 있는 SCR의 비대칭동작과 과도한 돌입전류(Surge Current)를 억제하는 데 매우 효과적인 방법이 된다. 실제로 장시간 서운전해 본 결과 SCR의 오동작은 전혀 없었으며 돌입전류는 정격전류의 100%~150%이내로 억제됨을 알 수 있었다. 한편, SCR은 정격전압 800V, 정격전류 160A인 것을 사용하였다. 이것은 전원으로 220V를 사용하므로 SCR의 내압($V_{RMS} \times 3$ 배) 보다 얼마간 여유를 두고 전류도 유도성 부하를 고려하여 부하전류의 5배 정도로 높여 신뢰성에 중점을 두었다.

그림 (3-6)은 Trigger 회로의 상세한 도면이다. 온도제어기의 ON-OFF 출력점들을 이용하여 소형 Relay를 구동시키고 이 Relay의 출력점으로 IC₃과 IC₄의 진위를 공급 또는 차단하여 Trigger 신호를 발생시킨다. 그리고 Zero Volt Switching V_R을 조정하여 Switching 위상을 제어할 수 있도록 하였다.

그림 (3-7)은 자기로 구동용 Trigger 회로를 제작한 사진 모습이다.

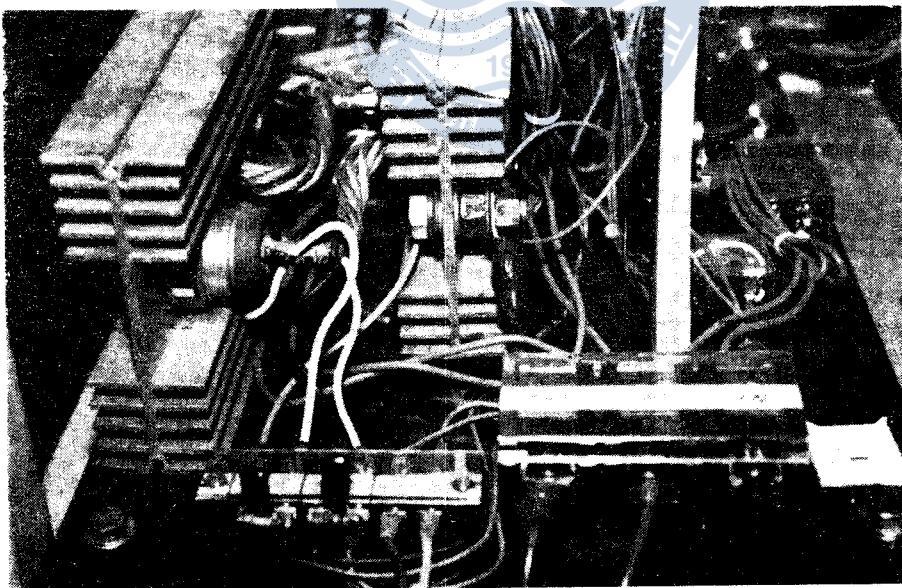


그림 3-7 자기로 구동장치의 사진

한편, 온도제어기는 PKC사 제품 REX-P100 Type이다. 크기가 가로 11.5cm, 세로 11.5cm, 높이 16.8cm로 아주 작고 장치에 부착할 수 있는 형이다. Program Pattern은 6개이며 각 Pattern마다 16개의 Segment로 이루어져 있다. 그리

ON-OFF 주기를 일정하게 제어하고 그 주기는 전기로의 특성에 따라 변경할 수 있다. 그리고 지정된 주기 동안에 t_{on} 시간을 조절하여 전기로의 온도를 올리거나 일정하게 유지 시키며 반대로 일정 속도로 냉각도 하게 된다. 특히 각 Segment마다 PID Parameter를 다르게 입력시킬 수 있어서 결정성장시 온도 Program 상 Soaking 시간, Cooling 시간 등에 따라 온도제어 특성을 조절할 수 있다. 이 PID Parameter는 제작된 전기로의 특성에 따라 최적치를 찾아 Program 하여야 한다. 본 장치에서는 Cooling Segment에서 $P=1\%$, $I=160$ sec, $D=120$ sec로 조정한 결과 아주 양호한 온도 특성을 얻을 수 있었다.

(2) 흑연 Boat

결정성장재료와 성장기판을 흑연 Boat에 담아 결정성장을 하게 되므로 성장 시 이 흑연 Boat의 불순물이 성장재료와 섞이게 되면 양호한 Wafer를 얻을 수가 없다. 따라서 흑연은 5-Niue이상의 순도를 가진 것을 주로 사용한다. 그리고 흑연 Boat의 구조는 성장특성이나 성장방법 등에 상당한 영향을 미치게 된다. 그러므로 흑연 Boat는 전기로와 함께 LPE 장치의 가장 핵심적인 부분이 된다.

일반적으로 흑연 Boat는 상부의 용액 Holder와 하부의 기판 Holder로 구성된다. 수직형에서는 기판 Holder가 석영 Tray에 고정되고 용액 Holder는 회전한다. 본 연구에서는 상하부 Boat구조를  형태로 가공하여 회전시 중심 이탈을 막고 원활한 회전이 되도록 하였다. 하부 기판 Holder는 가로 8mm, 세로 8mm, 깊이 0.4mm의 기판위치를 내고 그 전방 45° 위치에 가상기판자리 (Dummy Substrate Holder)를 같은 크기로 가공하였다. 그리고 기판자리의 배면에 Thermocouple용 Hole을 만들어 기판과 가장 근접한 위치에서 온도 측정이 가능하도록 하였다. 상부의 용액 Holder는 45°와 90° 간격으로 6개의 용액 Hole을 내고 각 Hole의 두께를 만들어 성장용액의 상호 오염을 줄일 수 있도록 하였다. 그리고 기판위치 바로 위에 Cover Crystal 자리를 마련하여 결정성장시 기판의 열손상과 P성분의 증발을 억제하도록 하였다. 그리고 흑연은 고순도이므로 가공할 때 오염되지 않도록 특히 주의해야 한다. Milling이나 Drill의 날끝은 Benzene이나 Asetone으로 유기물질과 기타 이물질을 완전히 제거한 다음 사용하였다.

제작된 흑연 Boat의 치수는 다음과 같다. 여기서 기판 Holder의 크기가 가로 8mm, 세로 8mm이므로 최대 가로 7.5mm, 세로 7.5mm 정도의 Wafer를 한번에 성장시킬 수 있다.

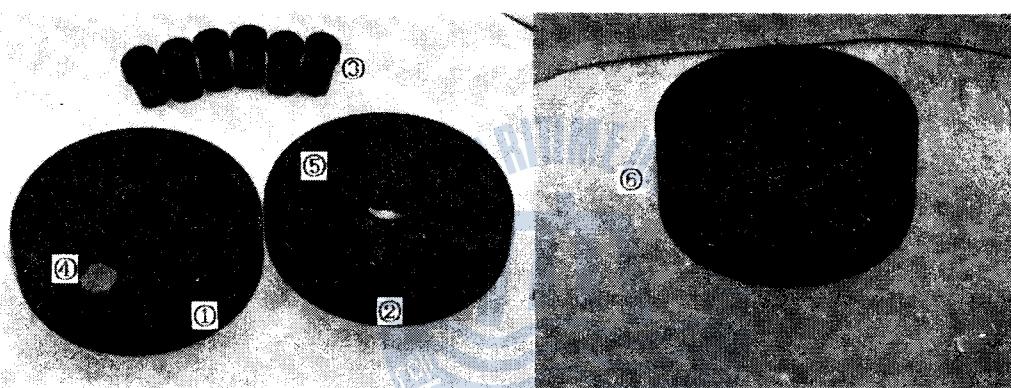
외경 : 60mm ϕ , 두께 : 24mm, Melt Hole : 8 mm ϕ

Substrate Holder : 가로 8 mm, 세로 8 mm

Cover Crystal Holder : 가로 12mm, 세로 12mm

만약, 석영반응관의 크기를 100mm ϕ 정도로 설계 한다면 흑연 Boat 의 외경을 80mm ϕ 까지 할 수 있으므로 흑연 Boat 의 구조를 본 연구와 같이 하는 경우에 기판 Holder 의 크기를 최대 가로 13mm, 세로 13mm 정도까지도 할 수 있으리라 생각된다.

그림 (3-8)은 제작된 흑연 Boat 의 사진이다.



① : 기판 Holder ② : 용액 Holder ③ : 두껑
 ④ : Substrate ⑤ : Melt Hole ⑥ : 조립된 모습

그림 3-8 흑연 Boat

(3) 케스장치, 진공장치 및 기타 부속물

케스 Line 은 수소캐스 (H₂ Gas) Line, 질소캐스 (N₂ Gas) Line, 공기배출(Air Discharging) Line 으로 구성되어 있다. 케스 Line 의 재료로는 6.5mm ϕ 국산 Copper Tube로 하였다. 그리고 각부의 연결용 특수 Nipple 은 손수 제작하였고 정지밸브(Stop Valve), 감압밸브 (Reducing Valve), 유량계 (Flow Meter)와 제어밸브 (Control Valve)등은 시중 국산 제품을 이용하였다.

그림 (3-9)는 각종 케스 Line 배선도이다. 케스 Line 중 특히 수소와 질소캐스 Line 은 Copper Tube 내의 Cu성분의 누출로 인한 석영반응관 내의 오염을 줄이기 위해 SUS 재질로 구성하도록 설계 하였으나 장치에 알맞는 제품을 구하기가 어려워 Copper재질로 바꿨는 데 시운전 결과 결정성장에는 문제가 없었으며 차후 정밀한 소자의 제작이나 결정성장 등 고준도가 요구되면 교환할 수 있도록 하였다.

수소개스는 결정성장에 직접적인 영향을 미치므로 고순도(5-nine)이어야 한다. 이 수소개스는 감압밸브와 제어밸브를 거치면서 적당한 압력과 유량으로 조절된다. 그리고 수소정제기 (H₂ Purifier)에서 정제되고 Cold Trap에서 개스중의 수분과 기타 불순물을 액체 질소로 냉각시켜 제거한 다음 순수한 수소개스만 석영반응관으로 들어가게 한다. 석영반응관에서 5mm φ의 석영관을 통하여 아래쪽으로 내려가 방출되는 테 이것은 개스가 석영반응관내의 온도에 의해 충분히 가열된 상태가 되도록 하여 혹연 Boat의 급격한 온도변화를 막도록 한다. 그리고 석영반응관의 출구즉에 지시용 Balloon과 압력계 (Compound Gauge)를 달았다. 이것은 석영반응관 내부의 압력이나 진공도, 개스치환 여부 등을 확인하는 테 아주 편리하다. 그리고 결정성장시 석영반응관 내부의 수소개스 압력을 적절하게 조절할 수 있다. 석영반응관 밖으로 나온 개스는 Si-Oil Bubbler를 거친다. 이 Bubbler는 석영반응관 내부의 수소개스를 외부 공기와 차단 시킨다. 그리고 Bubble의 양을 확인하여 개스의 유량을 조절할 수 있다. 그림에서와 같은 2개의 초자를 역으로 구성하여 Si-Oil이 역류하여 석영반응관 안으로 유입되는 것을 막도록 하였다. Bubbler를 거친 개스는 미량의 Phosphine (PH₃) 과 Arsine(Ash₃) 이 생성되어 나올 가능성이 있기 때문에 완전히 연소시켜 대기로 방출한다.

질소개스는 석영반응관, 질소상자, Pass Box ,으로 공급된다. 석영반응관에 질소개스를 공급하는 것은 결정성장 전후에 석영반응관 내부에 남아있는 잔류 수소개스를 치환하기 위함이다. 질소상자는 혹연 Boat에 성장재료를 넣거나 성장된 Wafer와 재료를 들어내는 등의 작업공간이 된다. 질소상자에 질소를 충진하여 혹연 Boat 및 각종 성장재료들이 산소에 노출되지 않도록 한다. 작업은 외부에서 질소상자에 부착된 고무장갑을 통하여 하도록 한다. Pass Box 는 평상시 질소개스를 충진하여 각종 성장재료나 기판 등을 순수 질소 분위기에서 보관한다. 그리고 질소상자 내부로 각종 물건을 반출입하는 통로가 된다. 성장재료 및 사용공구를 반출입할 때 이 Pass Box를 거치므로써 질소상자와 외부를 차단하게 한다.

진공장치는 Mechanical Rotary 펌프를 이용하여 10⁻³Torr 정도의 진공도를 얻고 있다. 그리고 진공도 확인을 위하여 Geissler Tube를 장착하였다. 이것은 Line Up 시 기밀상태의 파악이나 장치의 운전중 진공도를 가시적으로 확인 할 수 있어서 상당히 편리하다.

한편, 석영반응관은 혹연 Boat를 외부와 차단하여 오염으로부터 보호한다. 그리고 이 석영반응관의 크기는 혹연 Boat의 크기를 결정하게 되므로 성장기판

GAS CONNECTION LINE FOR LPE SYSTEM

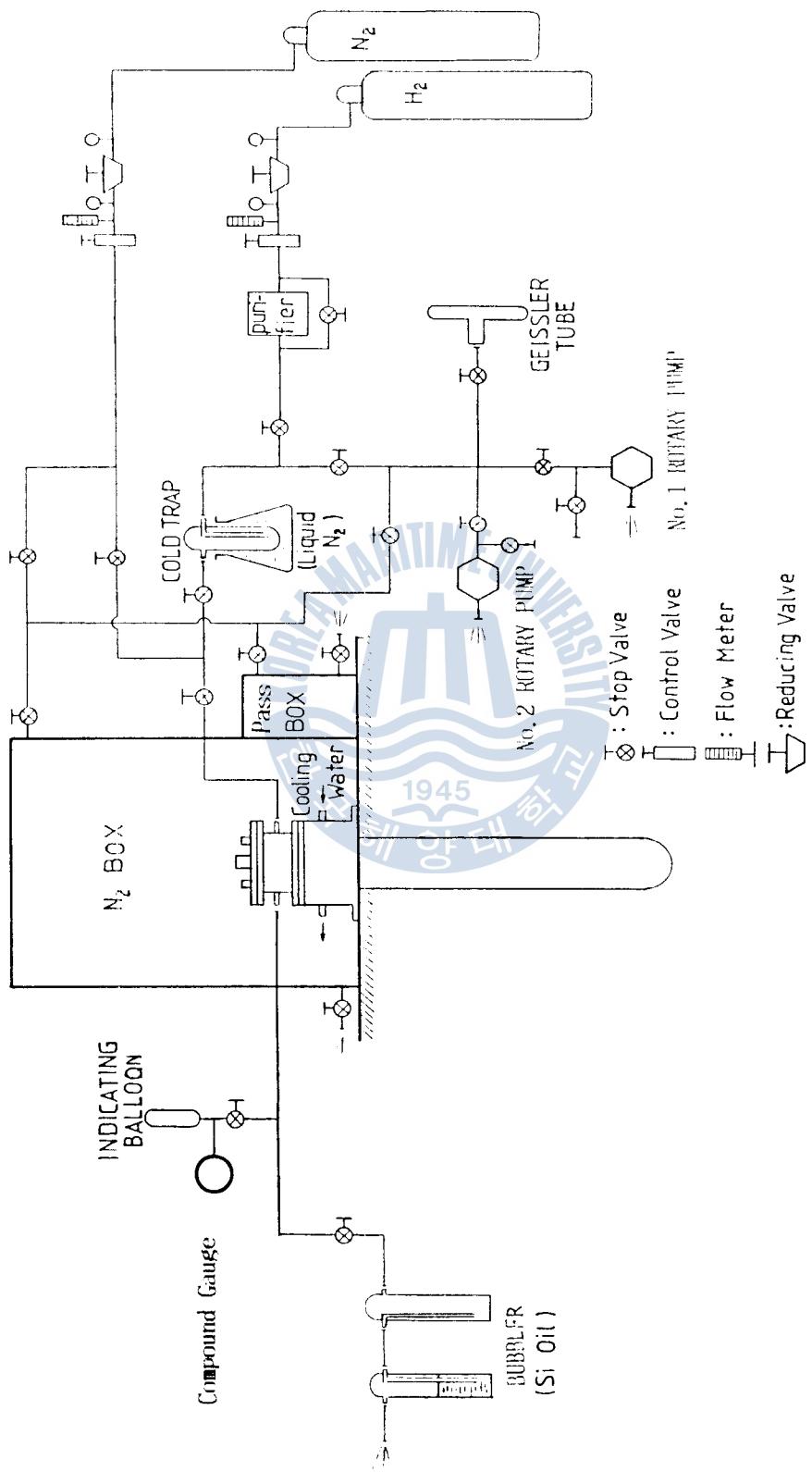


그림 3-9 Gas Line of 배설기

의 크기와 밀접한 관계가 있게 된다. 본 연구에서는 석영반응관의 크기를 직경 80 mm ϕ , 길이 600 mm , 두께 3 mm 로 하였다.

석영반응관 내부에는 흑연 Boat Tray, Thermocouple 관, 흑연 Boat 회전봉, 수소 개스 공급관 등이 있으며 이들과 장치와의 기밀은 O-ring으로 처리하였다. 특히 석영반응관과 플랜지와의 연결부에는 결정성장시 온도가 상당히 높게 전달 될 것을 고려하여 300°C까지 견딜 수 있는 특수 재질의 O-ring을 주문 제작하여 사용하였다. 또한 과도한 온도상승을 막기 위하여 냉각수를 공급할 수 있도록 플랜지를 설계하였다. 그러나 실제 운전해 본 결과 과도한 온도 상승은 거의 없었고 다만 고온 (750°C~850 °C)으로 장시간 Baking을 할 경우 소량의 냉각수를 흘려 주어 냉각하였다.

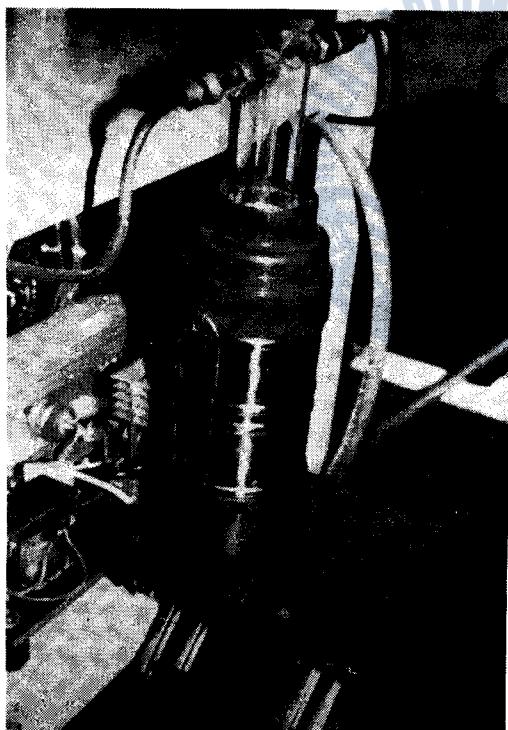


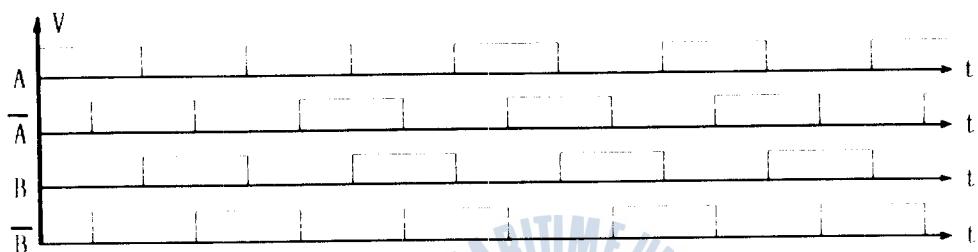
그림 3-10 Cold Trap



그림 3-11 Bubbler

3.2.2 흐르는 Boat 채어

혹여 Boat의 용액 Holder 를 일정 각도로 회전시키기 위하여 4상, 영구자석형 (Permanent Magnet Type)의 Stepping Motor를 이용하였다. 이 Stepping Motor의 어자방식으로는 2상여자를 채택하였다. 이것은 출력 토크 (Torgue) 가 크고 템핑효과가 커서 회전시 진동이 작고 회전각의 정밀도가 양호한 장점이 있기 때문이다. 그림 (3-12) 는 4상 2상여자 방식의 Sequence이다.



교과 3 | 2 | 4 상 2 상이자 방식의 이자 Sequence

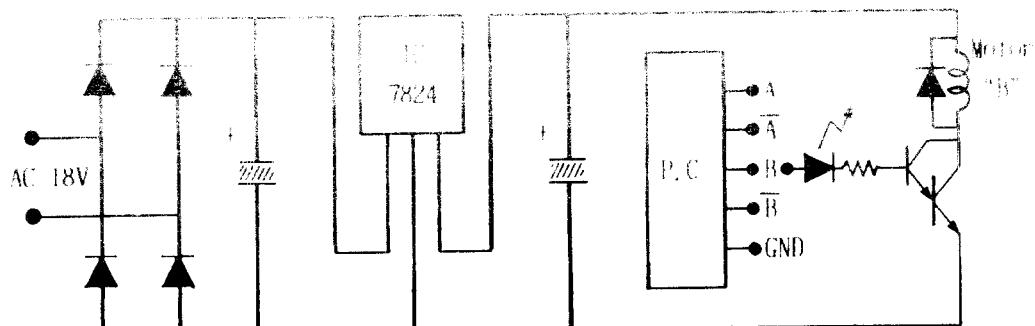


그림 3-13 Stepping Motor 구동회로

한편, 본 연구에서는 Stepping Motor를 정확하게 구동하여 결정성장을 효율적으로 하기 위하여 Personal Computer를 이용하였다. Personal Computer로는 현재 값이 아주 싸고 Hardware적인 안정성을 잘 갖춘 삼성의 SPC-1000을 선택하였다. SPC-1000의 PSG (Programmable Sound Generator)로 쓰이고 있는 AY-3-8910은 두개의 8bit General Purpose I/O Port를 가지고 있다. 이들 2개의 General Purpose I/O Port는 외부 장치들로부터 PSG나 CPU로 8bit 데이터를 주고 받는데, 이중 IO Bo ~ IO B₇이 Printer Data Output Port로 쓰이고 있다. 따라서 이 Port에 Stepping Motor 구동용 Signal이 출력 되도록 Software를 구성해서 제어할 수가 있다. Printer Port의 각부 연결 Pin은 그림 (3-14)와 같다. 여기서 pin 2, 3, 4, 5를 Stepping Motor 구동회로의 A, \overline{A} , B, \overline{B} 입력측에 연결하고 Pin 7은 외부 Pulse의 입력 Check단자에 접속한다. Pin 11은 CPU에 Printer(여기서는 Stepping Motor)의 접속을 알리기 위해 Pin 13에 연결한다.

Pin 13은 Motor구동회로의 GND와 접속하여 Computer내부의 GND 전위와 구동회로의 GND 전위의 Level을 일치시킨다.

회전각도는 Stepping Motor가 1회전하므로 90°의 배수가 아니면 각도의 Error가 발생하게 된다. 그런데 흑연 Boat의 용액Hole은 45° 또는 90°간격으로 되어있어 9°의 배수가 되므로 45° 또는 90°로 입력시키면 되지만 실제 장치내의 오차 (예를들어 석영 Tray의 비틀림, 회전봉 헌지의 헐거움 등)로 인하여 기판과 용액 Hole의 위치가 약간 어긋날 수가 있으므로 주의하여야 한다. 본 Program에서는 원하는 각도를 입력하면 Computer에서 이것을 Pulse 숫자로 환산하여 수용하도록 하였다. 회전속도는 0.01 Sec/Deg로 설계하였는 바 이 회전속도는 필요에 따라 Program을 수정하여 변경할 수 있도록 하였다. 그리고 Cursor의 좌우 이동 Key를 이용하여 각도의 미세조정을 하도록 하였다. 예를들어 →방향 Key를 한번 누르면 Pulse 1개가 출력되게 된다. 그리고 계속 누르고 있으면 연속적으로 Pulse가 출력된다. 이 기능을 이용하여 각 용액Hole의 위치마다 실제 소요각도를 구하고 이 Data를 입력시켜야 한다. 이것은 앞에서 지적한대로 장치내의 오차로 인하여 입력된 각도와 실제 회전한 각도는 약간의 차이가 나기 때문이다. 비교란은 구간이동의 형식을 나타낸다. Manual, Time, Pulse, Repeat, End 등과 같은 문자형 Data로 채워진다.

1	STB
2	D0
3	D1
4	D2
5	D3
6	D4
7	D5
8	D6
9	D7
10	
11	BUSY
12	
13	GND
14	
15	

그림 3-14 Printer port의 연결 Pin

STEPPING MOTOR CONTROL TABLE

구간	각도	비고	구간	각도	비고
1	0	MANUAL	11	0	
2	45	05분20초	12	0	
3	90	02분00초	13	0	
4	0	RPT 3회	14	0	
5	135	03분00초	15	0	
6	180	PULSE	16	0	
7	225	00분05초	17	0	
8	270	MANUAL	18	0	
9	0	END	19	0	
10	0		20	0	

TIME COUNT DOWN : 03

그림 3-15 Program 수행 시 화면의 예

“제작자는 그동안 대비해온 차운에서 제작의 원칙으로 차운을 더해 개선·개량한 차운이 차운이며 차운의 차운이며 Motor 가 차운임에 힘입어 차운이다.”

"Repeat"은 3회의 반복을 말하는 마법단어 왕복률을 주면 Repeat-Mode이다. 예를 들어 구간3에 90° 2분, 구간4에 0° Repeat3회, 구간5에 135° 3분 등으로 알려지기면 구간3에서 2분간 성장하고 구간5에서 3분간, 다시 구간3으로 가서 2분, 또 구간5에서 3분 등으로 반복해서 2가지 성장용법을 교대로 가서 2분, 또 구간5에서 3분 등으로 반복해가며 2가지 성장용법을 교대로 가서 성장시킬 수 있다. 이것은 각종 반마이크로 경장성장을 염두에 두어야 했던 것이다. Quantum Well LASER 등의 연구에 유용하리라 본다. 이 반복회수는 제한없

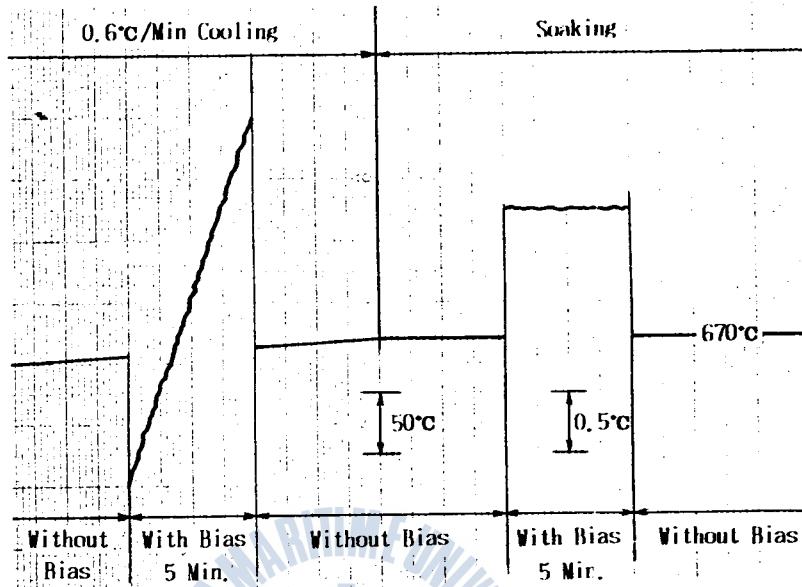


그림 3-17 온도변화 (Fluctuation) 특성

그림 (3-18) 은 850 °C로 장시간 Baking할 경우와 결정성장시 실제로 사용한 온도 Program 으로 얻은 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 장시간 Baking 할 때와 Soaking 시의 온도안정도(Stability)가 대단히 양호함을 알 수가 있다. 본 장치에 있어서 전기로의 온도와 흑연 Boat 의 온도차는 약 12°C 정도였다. 그리고 흑연 Boat 온도는 Soaking 시작에서 끝날 때까지 약 0.059°C/min 로 미세하게 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이것은 재료의 Soaking 에는 전혀 지장을 주지 않는 범위이며 따라서 Program 을 작성할 때 Soaking 끝날 시점의 온도를 670 °C가 되도록 하였다.

LPE 성장에서 특히 중요한 것이 냉각속도 (Cooling rate)이다. 냉각속도를 확실하게 조절할 수 있어야 결정성장층의 두께제어가 가능하게 되며 그 재현성도 보장될 수 있다. 본 장치에서는 온도제어장치의 PID Parameter 를 특히 이 Cooling Step에서 P=1%, I=160sec, D=120sec로 조정한 결과 그림 (3-17)에서 같이 아주 양호한 특성을 얻을 수 있었다. 결과적으로 최소냉각속도는 0.15°C/min, 최대냉각속도는 5°C/min로 측정되었다. 그리고 온도변화는 670°C에서 ±0.05°C이내로 유지되었다. 그리고 전기로의 열시정수는 약 10 분 정도로 측정되었다. 이상과 같이 전기로의 계반온도 특성을 얻음으로써 ■—V화합물 반도체의 예상 성장에서 요구되는 온도조건을 갖출 수가 있었다.



(a) Baking of 경우

4.2 GaInAsP/InP 재료처리

4.2.1 $Gax In_{1-x} As_y P_{1-y}$ / InP 상평형 조성제어

$Gax In_{1-x} As_y P_{1-y}$ / InP의 성장층에서 원하는 밝진파장을 얻기위한 X, Y의 값을 구하는 것에 대해서는 2.2.1에서 언급하였다. 여기서 구한 X, Y의 값에 따라 액상성장시 주입하여야 하는 각 성분의 양에 대하여 검토한다.

결정성장 온도가 주어지면 문헌(20,21)로부터 파포화용액에 대한 전용액중의 성분 A의 원자분율 X_A^f 을 구할 수가 있다. 그리고 이것을 이용하면 주어진 온도에서 In 1 gram에 대한 InP, InAs, GaAs의 양은 각각 다음과 같이 계산할 수 있다.

P 성분의 Mole 수 :

$$a/ M_{InP} = X_P^f (2a/M_{InP} + 2b/M_{InAs} + 2c/M_{GaAs} + 1/M_{In}) \quad (4-1)$$

As성분의 Mole 수 :

$$b/ M_{InAs} + c/M_{GaAs} = X_{As}^f (2a/M_{InP} + 2b/M_{InAs} + 2c/M_{GaAs} + 1/M_{In}) \quad (4-2)$$

Ga성분의 Mole 수 :

$$c/ M_{GaAs} = X_{Ga}^f (2a/M_{InP} + 2b/M_{InAs} + 2c/M_{GaAs} + 1/M_{In}) \quad (4-3)$$

여기서 a, b, c는 각각 In 1g에 대한 InP, InAs, GaAs의 양

M_{AB} : 2원화합물 AB의 분자량

X_A^f : 전용액중 A성분의 원자분율(Atomic Fraction)

식 (4-1), (4-2), (4-3) 을 풀어서 각각 a, b, c 를 구하면 다음과 같다.

$$W_{InP}, \quad a = X_P^f M_{InP} / (1 - 2X_P^f - 2X_{As}^f) M_{In} \quad (4-4)$$

$$W_{InAs}, \quad b = (X_{As}^f - X_{Ge}^f) M_{InAs} / (1 - 2X_P^f - 2X_{As}^f) M_{In} \quad (4-5)$$

$$W_{GaAs}, \quad c = X_{Ge}^f M_{GaAs} / (1 - 2X_P^f - 2X_{As}^f) M_{In} \quad (4-6)$$

여기서 W_{AB} : 2원화합물 AB의 무게

식 (4-4), (4-5), (4-6)으로부터 결정재료 InP, GaAs, InAs의 양을 구하고 이를 $Gax In_{1-x} As_y P_{1-y}$ 의 조성 Y와의 관계를 성장온도에 따라 도시하면 그림 (4-1), (4-2), (4-3)과 같다.

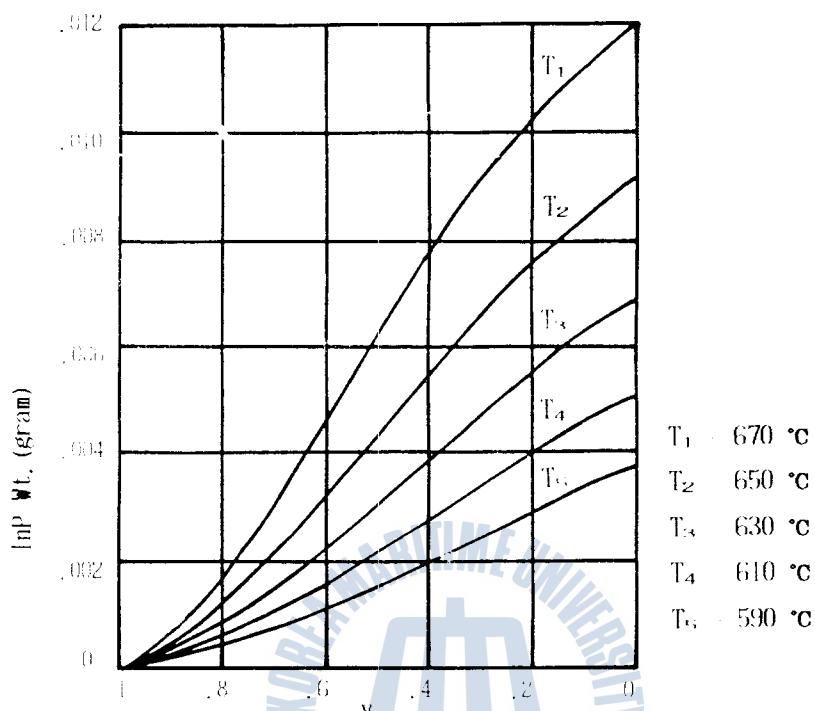


그림 4-1 GaInAsP 성장층의 조성 Y와 용액 중의 InP 함량과의 관계

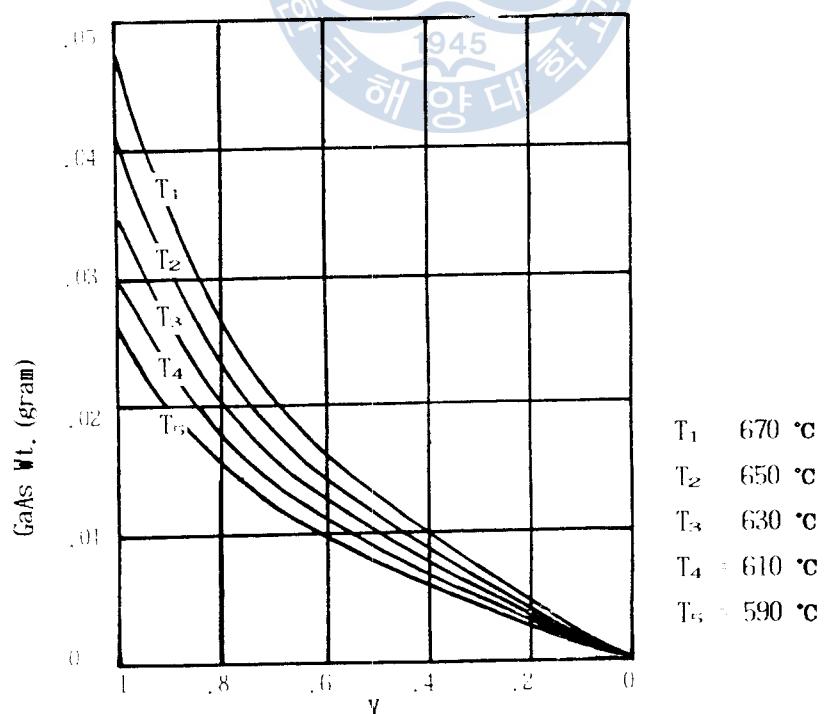


그림 4-2 GaInAsP 성장층의 조성 Y와 용액 중의 GaAs 함량과의 관계

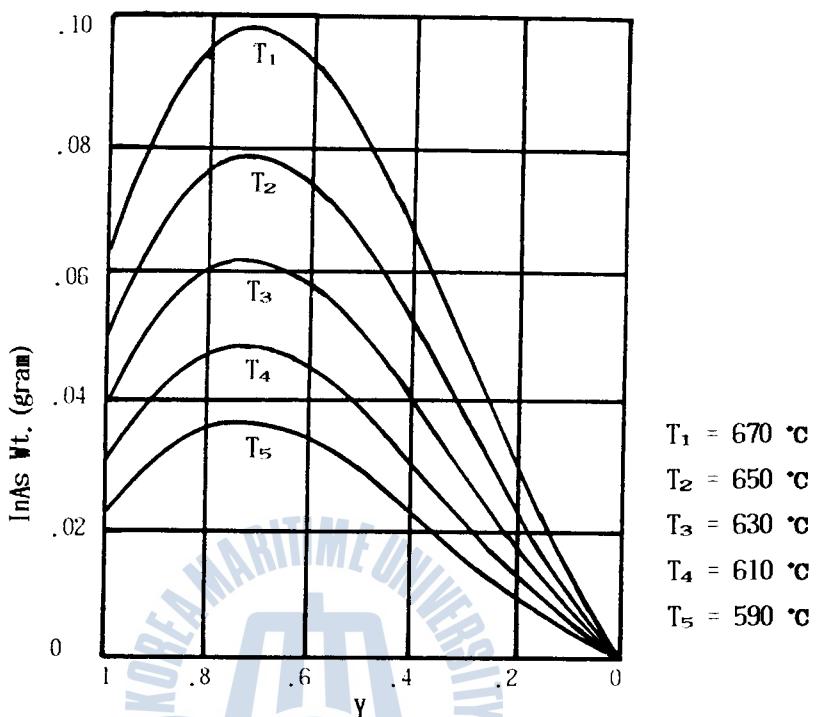


그림 4-3 GaInAsP 성장층의 조성 γ 와 용액중의 InAs함량과의 관계

한편, LPE 성장방법에는 결정성장시 용액의 상태에 따라 포화용액법과 2상용액법 (Two Phase Solution Method)이 있다. 포화용액법은 성장재료가 전부 용액 중에 녹아 있는 상태로부터 포화상태까지 온도를 낮춰 기판을 용액에 접촉시켜 결정을 석출시키는 것으로 AlGaAs/GaAs의 결정성장에는 이 방법이 널리 쓰이고 있다. AlGaAs/GaAs의 액상성장시에는 성장재료가 GaAs와 Al뿐이므로 이들 중 어느 하나의 양을 고정시키고 다른 하나를 변수로 하면 주어진 성장 온도에서 최적의 결정성장 조건을 구할 수 있다.

그러나 GaInAsP/InP의 4원화합물 결정성장에 있어서는 성장온도를 고정시킬 경우 격자정합 조건을 결정하는 변수는 In용액중의 각 원소성분인 Ga, As, P 등의 원자분율 (Atomic Fraction)이다. 따라서 변수가 3개가 되므로 이 3개의 변수를 조절하여 최적의 조건을 구한다는 것은 대단히 어렵게 된다. 그러므로 이들 변수 중 하나를 줄여주기 위한 방법으로, 성장 재료중 InP의 양을 포화 한계치 이상 넣어 결정성장중 P성분의 원자분율을 항상 일정하게 한다. 이 방법을 2상용액법 (Two Phase Solution Method)이라 하는데⁽¹⁴⁾ 현재, 4원화합물의 성장방법으로서 널리 사용되고 있다.

본 연구에서 2상용액법을 이용하여 결정성장을 수행하였다. 표 4는 본 연구에서 사용한 1.3 μm 하장의 $\text{Gd}_{0.28}\text{In}_{0.72}\text{As}_{0.61}\text{P}_{0.39}/\text{InP}$ 4원화합물 단결정 성장을 위한 재료의 양을 나타낸 것이다.

증강재료	O	I	II	III
[n] (g)	-	1	1	1
[nFe] (mg)		10	10	10
[nAl ₂] (mg)			12.0	
[nAl ₃] (mg)			58.0	
[nCu] (mg)		Mn	Zn/n	Zn/n
(Zn/n : 0.2%)		50	10	10

卷之三

한국 대학교육 기관인 국립현대미술관은 2010년 7월 7일부터 2011년 1월 2일까지 양현석 개인전을 개최합니다. 이번 전시는 양현석 선생의 최근 작품과 함께 그의 예술 경력을全面적으로 살펴보는 기회입니다.

在於此，我們可以說，這就是「中國化」的「新儒學」。

卷之三

한국에서 제작된 작품은 예술 작품으로서 예술가의 표현과 창작의 자유를 존중하는 입장에서 그 작품을 평가하는 시각이다.

수소분위기 속에서 700 °C로 8~10시간정도 Prebaking 을 한다. 그리고 다음과 같은 방법과 순서로 세척한다.

- ① 60% 의 질산으로 2분간 Etching 한다.
- ② 증류수로 3회이상 세척한다.
- ③ 순도 95%이상의 1급 Methanol로 4회이상 세척한다.
- ④ 순도 98%이상의 특급 Methanol로 4회이상 세척한다.
- ⑤ 특급 Methanol에 보관한다.

◎ InP 기판, Source Crystal (InP, GaAs, InAs)

- ① Methanol (5분) → Trichloro-ethylene (10 분) → Methanol (5 분) 순으로 초음파 세척한다.

② 용적비 0.3%의 Bromo-Methanol로 상온에서 2분간 Etching 한다.
이 때 InP 기판에 대하여는 H₂O : H₂O₂ : H₂SO₄ 을 1:1:3 으로 섞어 온도가 약 80°C정도가 되었을 때 기판을 넣어 약 30초~1 분 정도 Etching 하는 방법도 있다.

- ③ 1급 Methanol로 5회이상 세척한다.
- ④ 특급 Methanol로 5회이상 세척한다.
- ⑤ Source Crystal 은 특급 Methanol에, InP기판은 Iso-propyl Alcohol 에 각각 보관한다.

◎ Dopant (Sn, Zn)

- ① 15% 염산으로 10초간 또는 30% 질산으로 30초간 Etching 한다.
- ② 증류수로 3회이상 세척한다.
- ③ 1급 Methanol로 4회이상 세척한다.
- ④ 특급 Methanol로 10분간 초음파 세척한다.
- ⑤ 특급 Methanol에 보관한다.

4.3 InP 기판의 열손상 상태와 Melt Back 특성

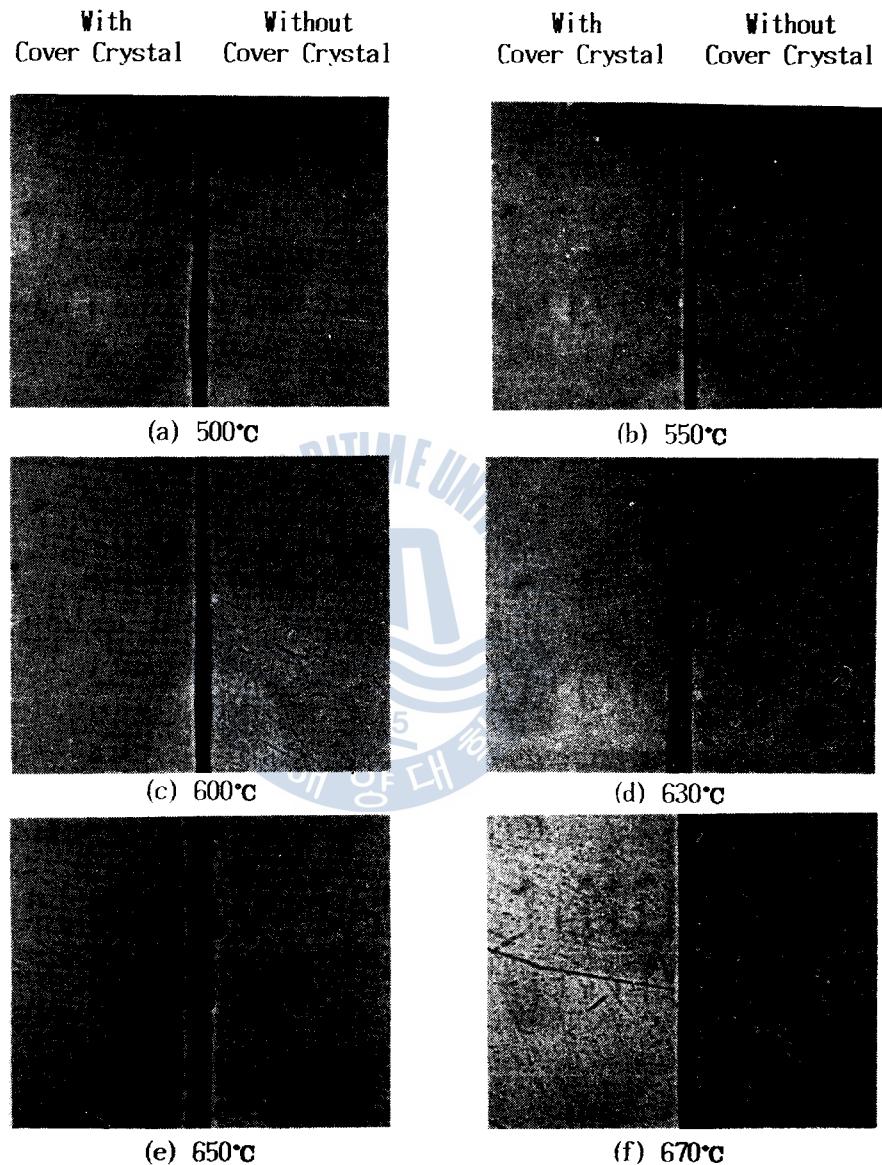
일반적으로 AlGaAs/GaAs 계의 GaAs기판은 Gas Etch에 의한 표면의 손상을 거의 없으나 GaInAsP/InP 계의 InP 기판은 In성분에 비해 P 성분의 증기압이 훨씬 크기 때문에 고온 중에서는 성분의 증발에 의해 InP 기판 표면에 손상이 생기게 된다. 따라서 이러한 기판의 손상을 줄이기 위하여 InP 기판 위에 Cover Crystal을 덮고 Soaking을 한다. 그러나 Cover Crystal을 하더라도 온도가 높아짐에 따라 기판의 열손상을 회피할 수가 없게 된다.

본 연구에서는 수직형 LPE 장치를 이용하여 LPE 방식에서 주로 사용하는 온도범위 ($500^{\circ}\text{C} \sim 670^{\circ}\text{C}$)에서 InP 기판의 열손상 상태를 보다 확실하게 파악하고 아울러 손상된 기판 표면의 재거를 위한 기판의 Melt Back 상태와 그 조건을 통하여 결정성장을 위한 기초자료를 구하고자 하였다.

4.3.1 InP 기판의 열손상 상태

InP Wafer를 가로 7 mm, 세로 7 mm로 자르고 Cleaning을 한다. 그리고 후 인Boat의 기판자리 (Substrate Holder)와 가상기판자리 (Dummy Substrate Holder)에 각각 준비된 기판을 넣고 한 쪽에는 In+Li 다결정 Cover Crystal을 덮고 다른 쪽에는 덮지 않는다. 이것을 결정성장시와 동일한 조건의 수소분위기에서 500°C , 550°C , 600°C , 630°C , 650°C , 670°C 의 온도에 실제 Soaking 시간인 40분 동안 둔다.

그림 (4-4)는 실험결과를 현미경으로 본 사진이다. 실험의 결과에서 보면 600°C 미만에서는 전체적으로 기판의 손상은 그렇게 많지 않으며 또한 InP Cover Crystal을 덮은 경우와 덮지 않았을 때의 기판 열손상의 차이가 그렇게 크지 않다는 것을 알 수 있다. 그러나 온도가 높아짐에 따라 상당히 심하게 손상을 입고 있으며 Cover Crystal의 사용 여부에 따라 그 차이가 두드러지게 나타나는 것을 볼 수 있다. 특히, 650°C 이상에서는 현저하게 차이가 나타난다. 따라서 이러한 열손상을 줄이는 데는 Cover Crystal의 역할이 대단히 중요하다는 것을 알 수 있다. 그리고 Soaking 온도의 선택 또한 큰 영향을 미치게 된다. 결정성장시 650°C 이상에서 Soaking 하는 경우도 있으나 상기 실험결과로부터 보면 670°C 에서는 Cover Crystal을 덮어도 기판의 열손상이 상당히 심하게 일어나므로 이런 열손상을 조금이라도 줄이기 위해서는 Soaking 온도를 650°C 이하로 하는 것이 좋다는 것을 알 수 있다.



* 각 사진의 왼쪽은 InP 다결정 Cover Crystal 을 덮은 경우
이고 오른쪽은 덮지 않은 경우이다.

그림 4-4 InP 기판의 열손상 상태 (100X)

4.3.2 InP 기판의 Melt Back 특성

본 연구에서는 InP 기판의 표면 손상부위를 제거하기 위한 Melt Back 조건을 구하기 위하여 Melt Back 시간에 따른 기판 표면 재자율의 이분해석을 하고 각각 595°C , 615°C , 635°C 에서 1 gram의 In 용액으로 10 s, 20 s, 30 s, 1 분 동안 Melt Back 을 행하였다. 그 결과를 이용하여 각 온도에서 Melt Back 상수(Melt Back Constant : K)와 Melt back Rate를 구하였다.

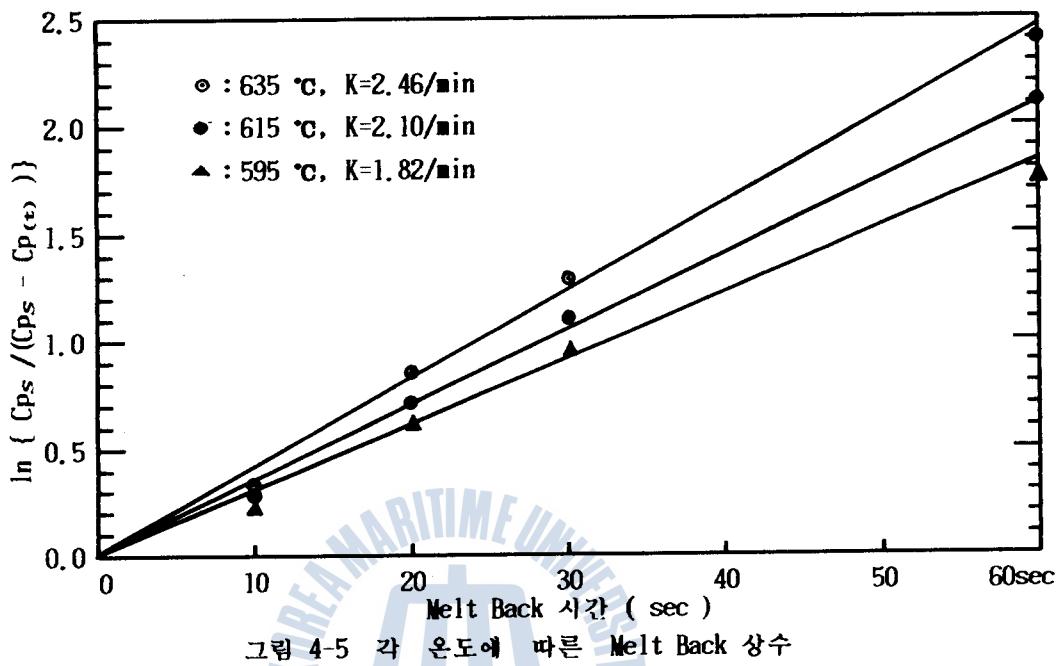


여기서 C_H_2 는 원자수를 더해 Black box에 넣어 그 결과로 흰 box에 넣고, 그리고 소화함을 $\text{C}_\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 로 만든 다음과 같이 양해해 준다.

635°C: Cps = 0.60 % 615°C: Cps = 0.43 % 595°C: Cps = 0.32 %
이 값을 식 (4-9)에 대입하여 그래프로 나타내면 그림 (4-5)와 같다. 이 그림으로부터 각각의 Melt Back 온도에 따른 Melt Back 상수 (K)는 다음과 같이 구할 수 있다.

635°C : 2.46/min 615°C : 2.10/min 595°C : 1.82/min

위의 결과로부터 Melt Back 온도가 높을 수록 시간당 Melt Back 되는 양은 증가하고 Melt Back 상수도 커진다는 것을 알 수 있다.



위의 과정을 통하여 얻어진 $C_{p(t)}$, C_{ps} , K 값을 식 (4-8)에 대입하여 그레프를 그리고 그 위에 본 실험의 결과를 표시하면 그림 (4-6)과 같이 된다.

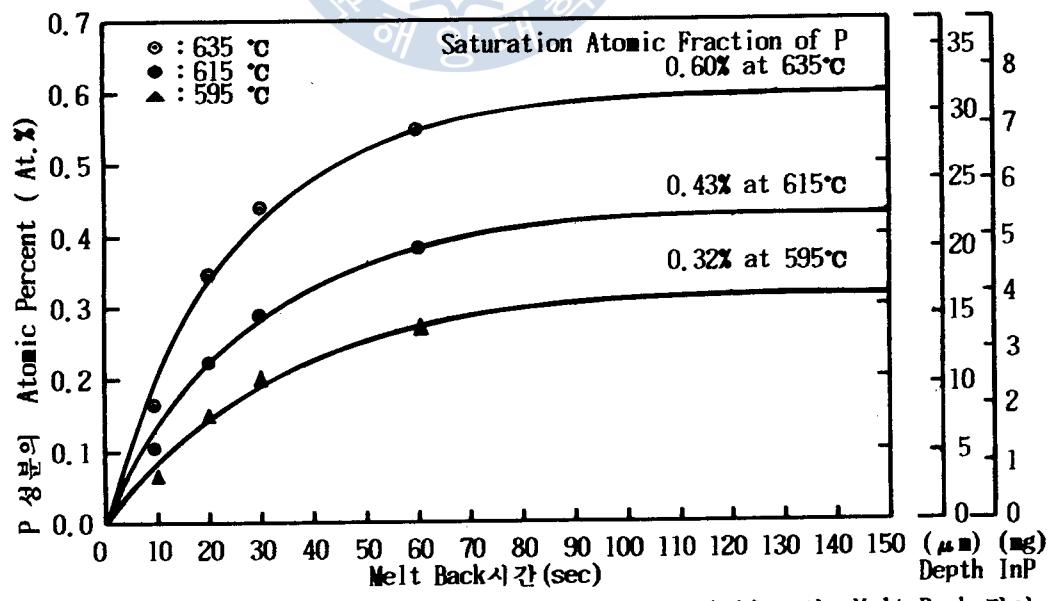


그림 4-6 Melt Back 시간에 대한 In용액중의 p 성분농도와 Melt Back 깊이, InP 무게와의 관계

그림 (4-6)은 Melt Back 시간에 대한 In용액 중의 p-정분의 농도 (ppm) 와 Melt Back 시간, InP 부재와의 관계를 나타낸다. 본 실험에서 사용한 흑연Boat의 Melt Hole은 직경이 8mm^φ인 것으로 기관과 In용액이 접촉되어 Melt Back 되는 부위는 기관표면에서 직경 8mm^φ의 구역으로 대략 가로 5mm, 깊이 2mm의 Melt Back 공간으로부터 부재물의 농도 (ppm) 와 InP의 부재를 고려해 그림의 Melt Back 시간으로부터 부재물의 농도 (ppm) 와 InP의 부재를 고려해 그림의 Melt Back 시간을 나타내었다. 그림 (4-6)에서 보듯 Melt Back 시간은 20초 이하로 하는 경우에 따라 Melt Back 속도는 차이가 있음을 알 수 있다. 그리고 Melt Back 속도가 증가하면 온도를 높여야 한다. 그리고 Melt Back 속도가 높을 수록 빠리 고화온도에 이를게 되는데 635°C의 경우 약 3분 이상되면 저의 고화가 된다. 여기서 Melt Back 시간은 20초 이하로 하는 경우에 있어서의 Melt Back Rate를 구하면 635°C에서는 약 0.90 μm/sec, 615°C에서는 약 0.57 μm/sec, 595°C에서는 약 0.37 μm/sec로 되고 이것을 그림으로 나타내면 그림 (4-7)과 같이 된다.

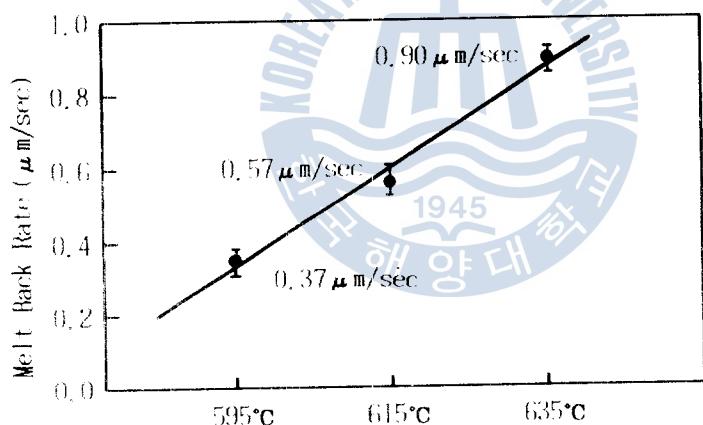


그림 4-7 온도에 따른 Melt Back Rate

그림 (4-7)에서 Melt Back 온도가 증가함에 따라 Melt Back Rate가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러므로 고온에서 Melt Back 하는 경우 저온에 비하여 Melt Back Rate가 크기 때문에 시간을 짧게 하여도 양호한 기판표면을 얻을 수 있다. 일반적으로 Melt Back 시간이 길어지면 기판표면이 불균일하게 Melt Back되므로 재현성있는 경정성장을 하기가 어렵게 된다. 본 실험에서는 20초 이상 Melt Back 한 경우에는 기판의 물리적인 손상부위나 Gas Etch된 곳이 깨끗하게 제거 되기는 하지만 기판표면이 상당히 불균일하게 된다는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 Melt Back 시간은 20초 이하로 하는 것이 바람직한 것으로 생각된다.

4.4 단결정성장

4.4.1 성장과정

결정성장 재료와 성장기판은 공기중에 노출될 경우 공기중의 수분, 산소 등과 접촉하여 산화할 우려가 있다. 그러므로 질소상자 내부를 질소로 치환한 다음 질소상자에 부착된 고무장갑을 이용하여 질소상자 내부에서 가급적이면 신속하게 작업을 하는 것이 좋다. 질소상자 내부를 질소개스로 치환하기 위하여 진공펌프로 공기를 뽑아내고 질소개스를 5분이상 흘려준다. 그리고 앞서 Cleaning한 재료들을 각 성장충별로 꺼내 적외선 Lamp로 검조시킨다. 완전히 검조가 되고나면 혹여 Boat에 성장기판과 Cover Crystal을 제위치에 넣고 성장재료를 각 Hole에 넣은 다음 Hole의 두껑을 덮는다. 그리고 혹여 Boat를 석영반응관 안으로 넣고 석영반응관 두껑을 닫아 기밀을 한다. 진공펌프로 석영반응관 내의 질소개스를 진공배기하고 수소를 흘려준다. 수소개스가 석영반응관 내에 주입된 정도를 지시용 Balloon과 압력계로 확인한 다음 다시 진공펌프로 반응관내부의 개스를 뽑아낸다. 이렇게 반복해서 3회정도 치환한 다음 수소개스를 약 30분 이상 흘려 주어 석영반응관 내의 잔류개스(산소, 질소 등)들이 충분히 제거될 수 있도록 한다. 그리고 수소개스를 $0.6\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 흘리면서 전기로를 가동시켜 설정된 Program을 수행한다. 수소개스를 대기로 방출시킬 때에는 수소 Line 끝단의 Heating 코일에 불을 붙여 수소개스를 완전히 연소시킨다.

그림 (4-8)은 GaInAsP/InP 박막구조 단결정 성장에 사용한 온도 Program의 하에 이다.

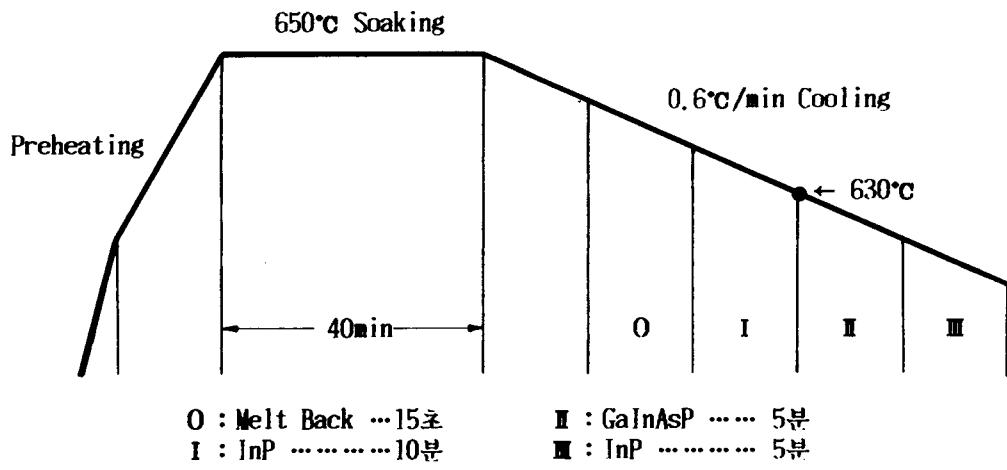


그림 4-8 결정성장 온도 Program의 예

성장재료가 충분히 녹아 균일하게 섞이도록 650°C 에서 40분간 Soaking 시킨다. 이것은 양 진에서 상파 보았듯이 InP 기판의 열손상 상태는 670°C 의 Soaking 온도에서 Cover Crystal을 덩더라도 상당히 심하게 된다. 따라서 본 연구에서는 기판의 손상을 가급적 줄이기 위하여 650°C 로 Soaking 을 하였다. Soaking 이 끝나고 나면 $0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 냉각한다. 그리고 용액의 온도가 635°C 에 이르면 InP 기판은 In용액으로 약 15초 동안 Melt back 시킨다. 20초 이상 Melt Back 시키면 손상된 기판 표면은 깨끗하게 제거되지만 기판의 표면이 불균일하게 되기 때문에 양호한 Wafer 를 얻기가 어렵게 된다. 따라서 본 연구에서는 15초 동안 Melt Back 하였다. 이와 같이 Melt back 에 의해 손상된 InP 기판 표면을 제거한 다음 제거된 부분을 보상해 주기 위하여 Sn이 Doping된 InP 결정을 약 10분 정도 성장시킨다.

온도가 환상층 성장온도인 630°C 에 도달하면 Zn이 Doping된 GaInAsP 의 4 위층을 성장시킨다. GaInAsP/InP DH LASER 에서는 환상층의 두께가 $0.2 \mu\text{m}$ 정도인 때 밤진개사 진류밀도가 최저가 되는 것으로 알려져 있다. (22) 따라서 이 환상층의 두께제어는 LPE 성장에서 대단히 중요하다. 실제로 소자제작에 는 아주 깊게하여 대단히 얕게 성장 시키야 하지만 본 연구에서는 박막성장에 필요한 기초자료를 조사한 목적으로 성장 온도~5분, 냉각속도를 $0.3 \sim 0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 변화시켜 가면서 실험을 행하였다.

성장이 끝나고 나면 전기로를 쇠영반응관 밑으로 완전히 내리 자연냉각을 시킨다. 흑연 Boat 의 온도가 충분히 냉각되고 나면 수소개스를 차단한다. 그리고 진공펌프로 쇠영반응관 내부의 잔류 수소개스를 뽑아내고 질소개스로 차단한 뒤 흑연 Boat 를 올려 성장된 Wafer 를 들어낸다. Wafer를 들어내고 난 다음 흑연 Boat 를 다시 쇠영반응관 안으로 넣고 진공으로 뽑아 질소개스를 제거하고 수소개스를 흘려 주어 수소분위기 속에 보관한다.

4.4.2 성장결과

앞서 기술한 과정을 거쳐 성장시킨 Wafer의 성장상태, 성장층 두께, 격자무정합도, 광여기 발광특성 등에 대하여 조사하고 그결과를 검토한다.

(1) 성장상태와 성장층 두께

그림 (4.9)는 성장된 Wafer의 표면사진이다. 사진에서 보듯이 성장된 Wafer의 표면이 비교적 깨끗해 결정성이 정상적으로 되었다는 것을 알 수 있다. 따라서 제작된 LPE장치의 제반상태(청결도, 온도조건 등)가 결정성장에는 거

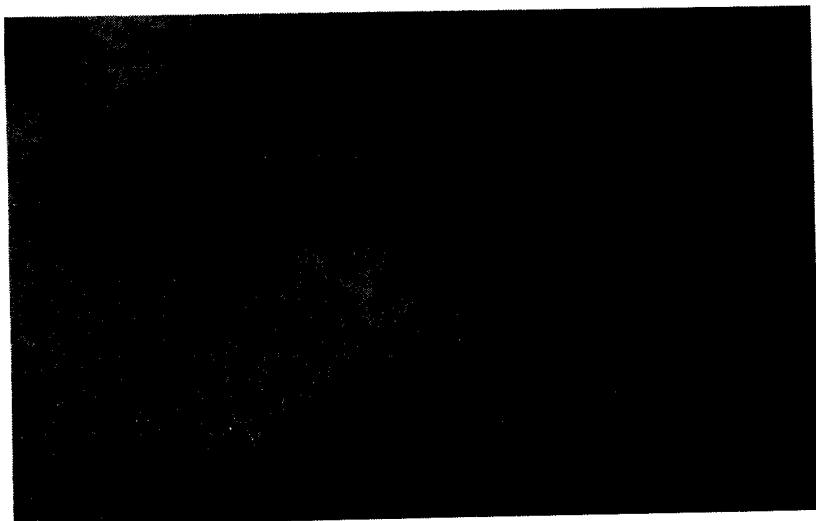


그림 4-9 630 °C에서 성장시킨 Wafer 표면 (100X)

의 문제가 없다는 것을 알 수 있다. 사지의 오른쪽 밑부분에 이상성장이 되어 있는 부분은 기판이 오염되었거나 기판의 표면이 물리적인 손상을 입었을 때 일어나는 현상이다. 그러므로 이 결과는 결정성장 재료준비시 기판의 선택이나 세척 및 Etching 과정에서 각별한 주의를 기울여야 된다는 것을 암시하고 있다.

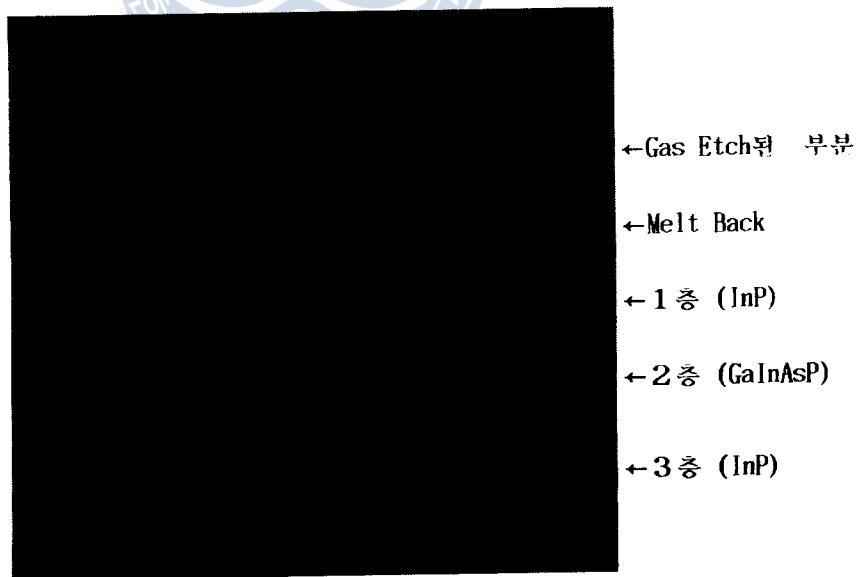


그림 4-10 3층성장의 Edge부분 사진 (100X)

그림 (4-10) 은 성장층 표면의 Edge부분 사진이다. 그림에서 보면 Gas Etch 된부분과 Melt Back, 1층, 2층, 3층의 각 성장층이 구분되어 있다. 따라서 정상적으로 성장이 이루어 졌다는 것을 알 수 있다.

성장된 Wafer의 성장층의 두께를 관찰하기 위해서는 Wafer를 Cleaving하고 이 결정의 단면을 Stain Etching하여 각 층간의 경계를 구분하여야 한다. Etching 용액은 KOH 500 mg과 $K_3Fe(CN)_6$ 700mg을 각각 순수 4 cc에 녹이고 난 다음 서로 혼합한다. 이 용액을 $45^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 정도로 템퍼 결정조각을 넣고 압정시간 Etching한 후 순수로 세척한다. 이 Etching 용액은 GaInAsP를 선택적으로 Etching 하므로 상기 온도에서 약 10초정도 Etching하면 4원층(GaInAsP)을 관찰할 수 있고 30초정도 Etching하면 기판과 2원층(InP)도 구분할 수 있다. 그림 (4-11)은 이와 같이 Etching 한 성장결정의 단면을 현미경으로 관찰한 사진의 예이다. 그림으로부터 각 층이 순차적으로 성장되어 있음을 알 수 있다.

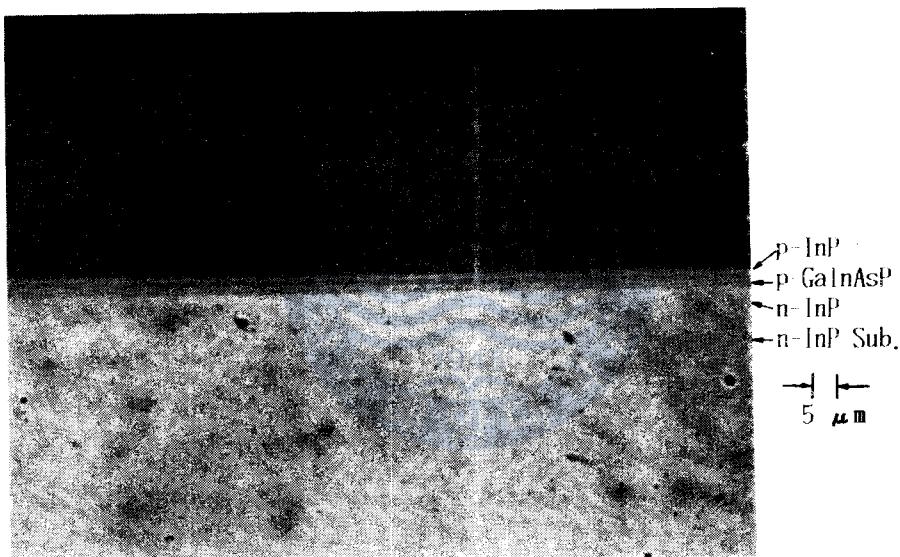


그림 4-11 630°C에서 성장시킨 Wafer의 단면사진 (400X)의 예

그림 (4-12)는 각 층의 성장시간을 1분으로 고정시켰을 경우 각각의 병각 속도에 따른 성장층의 두께를 측정한 예이다. 이 실현으로부터 $0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 Cooling Rate에서 2원층은 약 $0.72 \mu\text{m}/\text{min}$, 4원층은 약 $0.36 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 성장속도를 가지고 있음을 알 수 있었다. 따라서 실제 소자 제작시 필요한 $0.1 \mu\text{m}$ 미만의 성장층 두께제어에는 10초 이하의 성장시간이 필요하게 될 것으로 생각된다. 그리고 본 LPE장치는 각 성장용액의 성장시간 조절을 초단위로 할 수 있고 용액 Holder의 회전속도가 45° 회전당 0.5 초 미만이므로 향후 실제적인 소자의 제작에는 아무런 지장이 없을 것으로 기대된다.

(3) 광여기발광 (Photo Luminesense : PL) 특성

성장된 Wafer의 단면에 여기광 (Pumping source) 을 주사하고 이 Wafer에서 발광되는 빛의 파장을 측정하였다. 여기광으로는 6328 nm 의 He-Ne LASER 를 이용하였고 분광기는 1 nm 미만의 분해능을 가진 본 연구실의 분광기를 사용하였다.

그림 (4-14) 는 측정된 광여기발광 특성이다. 이 특성곡선에서 보면 발진파장의 중심이 $1.3 \mu\text{m}$ 에 있으므로 본 연구에서 계획한 발진파장으로 성장되었음을 알 수 있다.

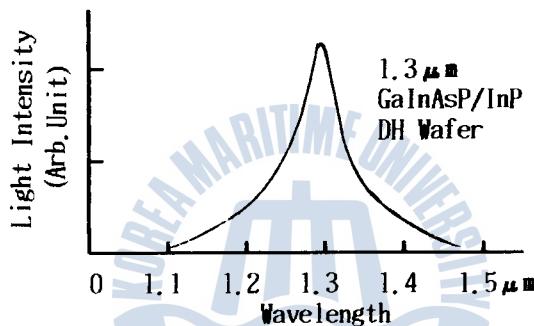


그림 4-14 $1.3 \mu\text{m}$ GaInAsP/InP DH Wafer의 광여기발광특성

5. 결론

본 연구에서는 III-V화합물반도체의 단결정성장을 위하여 수직형 LPE 장치를 설계하고 손수 제작하였다. 그 결과 기존의 LPE 장치의 특성과 비교하여 손색이 없었으며 특히, 현재 널리 사용되고 있는 수평형 LPE 장치보다 작고 저렴하게 제작할 수가 있었다.

본 장치의 주된 동작특성으로서, 전기로의 온도변화(Fluctuation)는 670°C 에서 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 이내이고 최소냉각속도 (Minimum Cooling Rate)는 $0.15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 III-V화합물반도체의 액상성장의 요건에 적합하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Personal Computer를 이용하여 흑연 Boat를 정확하게 제어 (회전각도, 성장시간, 2가지용액의 반복성장 등) 하므로써 다중 박막구조의 결정성장을 가능하게 하였다.

결정성장의 기초자료를 인기 위하여 본 장치를 이용하여 화합물반도체의 액상 성장에서 주로 사용하는 온도범위에서 InP 기판의 열손상 상태를 파악하였다. InP 기판의 열손상을 줄이기 위해서는 Cover Crystal의 역활이 대단히 중요하며 Soaking 온도는 650°C 이하로 하는 것이 좋다는 것을 알 수 있었다. 그리고 InP 기판의 Melt Back 신현을 하거나 온도에서의 Melt Back 상수와 Melt back 속도를 구하였다. 635°C 에서 Melt Back 상수 K는 $2.46/\text{min}$, Melt Back 속도는 약 $0.90 \mu\text{m}/\text{min}$ (20초 이하로 Melt Back 하는 경우)였고, 615°C 에서는 $2.10/\text{min}$, 약 $0.57 \mu\text{m}/\text{min}$, 595°C 에서는 $1.82/\text{min}$, 약 $0.37 \mu\text{m}/\text{min}$ 로 각각 측정되었다. 이러한 기초자료를 바탕으로 하여 화장 $1.3 \mu\text{m}$ 의 GaInAsP/InP 단결정을 성장시킨 결과 양호한 Wafer를 얻을 수 있었다. $0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각 속도에서 InP의 2원화합물 증은 약 $0.72 \mu\text{m}/\text{min}$, GaInAsP의 4원화합물 증은 약 $0.36 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 성장되었고 격자부정합도 ($\Delta a/a$)는 0.016% 이하로 측정되었다.

결과적으로, 수직형 LPE 장치를 설계·제작하여 III-V화합물반도체의 액상성을 위한 기초자료를 구하고 박막구조 단결정성장을 수행하므로써 결정성장의 기초적인 기술을 확립할 수 있었다. 이것을 바탕으로 하여 향후 다중박막초격자구조 (Multi Quantum Well Structure)의 연구 개발이나 발광소자 (LASER Diode), 수광소자 (Photo Detector), 광 스위칭 (Optical Switching) 소자 등

5. 주제

본 연구에서는 III-V화합물반도체의 단결정성장을 위하여 수직형 LPE 장치를 설계하고 솔루션을 제작하였다. 그 결과 기존의 LPE 장치의 특성과 비교하여 솔루션에 없었으며 특히, 현재 널리 사용되고 있는 수평형 LPE 장치보다 작고 저렴하게 제작할 수가 있었다.

본 장치의 주된 동작특성으로서, 진기로의 온도변화(Fluctuation)는 670°C 에서 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 이내이고 최소냉각속도 (Minimum Cooling Rate)는 $0.15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 III-V화합물반도체의 액상성장의 요구에 적합하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Personal Computer를 이용하여 흑연 Boat를 정확하게 제어 (회전각도, 성장시간, 2가지용액의 반복성장 등) 하므로써 다중 박막구조의 결정성장을 가능하게 하였다.

결정성장의 기초자료를 얻기 위하여 본 장치를 이용하여 화합물반도체의 액상 성장에서 주로 사용하는 온도범위에서 InP 기판의 열손상 상태를 파악하였다. InP 기판의 열손상을 줄이기 위해 사용한 Cover Crystal의 역할이 대단히 중요하며 Soaking 온도는 650°C 이하로 하는 것이 좋다는 것을 알 수 있었다. 그리고 InP 기판의 Melt Back 실험을 하니 온도에서의 Melt Back 상수와 Melt back 속도를 구하였다. 635°C 에서 Melt Back 상수 K는 $2.46/\text{min}$, Melt Back 속도는 약 $0.90 \mu\text{m}/\text{min}$ (20s 이하로 Melt Back 하는 경우)였고, 615°C 에서는 $2.10/\text{min}$, 약 $0.57 \mu\text{m}/\text{min}$, 595°C 에서는 $1.82/\text{min}$, 약 $0.37 \mu\text{m}/\text{min}$ 로 각각 조정되었다. 이러한 기초자료를 바탕으로 하여 파장 $1.3 \mu\text{m}$ 의 GaInAsP/InP 단결정을 성장시킨 결과 양호한 Wafer를 얻을 수 있었다. $0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각 속도에서 InP의 2원화합물 층은 약 $0.72 \mu\text{m}/\text{min}$, GaInAsP의 4원화합물 층은 약 $0.36 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 성장되었고 격자부정합도 ($\Delta a/a$)는 0.016% 이하로 측정되었다.

결과적으로, 수직형 LPE 장치를 설계·제작하여 III-V화합물반도체의 액상성을 위한 기초자료를 구하고 박막구조 단결정성장을 수행하므로써 결정성장의 기초적인 기술을 확립할 수 있었다. 이것을 바탕으로 하여 향후 다중박막초격자구조 (Multi Quantum Well Structure)의 연구 개발이나 발광소자 (LASER Diode), 수광소자 (Photo Detector), 광 스위칭 (Optical Switching) 소자 등에 관한 본격적인 연구가 가능하게 될 것으로 보인다. 그리고 AlGaAs나 AlGaInAsP와 같은 신소재 화합물반도체 재료에 관한 연구 및 그 재료의 박막 성장기술 확립에도 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

- (1) I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy and S. Sunski "Junction laser which operate continuously at room temperature" Appl. Phys. Lett., Vol. 17, No3, pp 109-111 Aug. 1970.
- (2) Y. Furukawa, T. Kobayashi, K. Wakida, T. Kawakami, G. Iwane, Y. Horikoshi and Y. Seki, Japan, J. Appl. Phys. 16, p 1495, 1977.
- (3) R. L. Hartman, N. E. Schumaker and R. W. Dixon, Appl. Phys. Lett. 31, pp 756-759, 1977.
- (4) T. Miya, Y. Terunuma "Fabrication of Single mode fiber for $1.5\mu m$ wavelength Region" Trans. IECE, Japan, Vol. E 63, p 514, July 1980.
- (5) 홍창희 "반도체 LASER의 단일모드발진 및 파장가변에 관한 연구" 과학재단 연구보고서, 1987.
- (6) 김영상, 김종세, 전덕재, 서종옥, 권영세 "LPE에의한 Stripe 구조의 GaAlAs / GaAs DH-LD제작" 대한전자공학회 추계학술발표대회 논문집, Vol. 7, No. 2, pp 391-395, 1984.
- (7) 신동혁, 유태환, 김홍구, 박정기, 이용탁, 홍창희, 김용환, 강민호 "LPE에의한 $1.3\mu m$ GaInAsP/InP DH 레이저의 제작 및 발진특성" 전자공학회지, Vol. 22, No. 4, pp 375-378, July 1985.
- (8) H. C. Casey Jr, M. B. Panish "Heterostructure Lasers. Part A : Fundamental Principles. Part B : Materials and Operating Characteristics" Academic Press, 1978.
- (9) G. H. B. Thompson "Physics of Semiconductor Laser Devices" J. Wiley and Sons 1978.
- (10) G. P. Agrawal, N. K. Dutta "Long Wavelength Semiconductor Lasers" Van Nostrand Reinhold co., 1986.
- (11) P. Chandra, L. A. Coldren and K. E. Streg, Elect. Lett., 17, 6, 1981.
- (12) J. V. DiLozenzo and D. D. Khandelwal "GaAs FET Principles and Technology" Artech House Inc., 1982.
- (13) C. P. Lee, D. L. Miller, D. Hou and R. J. Anderson, IEEE Trans. Elect. Dev. ED-30, 1569, 1983.
- (14) 末松安晴 "半導體 レーザと光 集積回路" 1984.
- (15) R. L. Moon, G. A. Antypas, and L. W. James " Bandgap and Lattice Constant of GaInAsP as a Function of Alloy Composition " J. Electron. Mat., Vol. 3, pp 635-644, 1974.

- (16) R.E.Nahory, M.A.Pollack, W.D.Jonstron Jr and R.L.Barns "Bandgap versus Composition and Demonstration of Vegard's Law for $\text{Ga}_x\text{In}_1-x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ Lattice Matched to InP" Appl. Phys. Lett., Vol.33, No.7, pp 659-661, Oct. 1978.
- (17) M.S.Astles, F.G.H.Smith and E.W.Williams "Indium Phosphide, Liquid Epitaxial Growth" J. Electrochem. Soc., Vol.120, pp 1750-1757, 1973.
- (18) A.Rosenthal, Y.Itaya and Y.Suematsu "Measurement of Zn doping level in GaInAsP/InP DH Lasers" Japan. J. Appl. Phys., Vol.17, No.8, pp 1655-1656, 1979.
- (19) H.Nelson, RCA Rev., 24, 603, 1963.
- (20) K.Nakajima, T.Kusunoki, K.Akita, Fujitsu. Soc. Tech. J., 16, 39, 1981.
- (21) 전동혁, 유태환, 이용복, 홍창희 "GaInAsP/InP의 LPE 성장을 위한 Phase Diagram의 계산" 대한전자공학회 주제학술발표대회 논문집, Vol.7, No.2, pp 369-399, 1984.
- (22) J.L.Merz, P.A.Logan, A.M.Sargent, IEEE J. Quantum Electron, QE 15, pp 72-82, 1979.



港内 曳船의 適正規模 決定에 관하여

On Determining the Optimal Amount of Harbour Tugboat

朴 彰 鎬

< 目 次 >	
Abstract	4.1 데이타의 分析
제1장 序 論	4.2 시뮬레이션
제2장 問題의 記述	4.3 曳船의 適正規模 豫測
제3장 曳船規模 決定을 위한 準備	4.4 適正規模 決定 및 問題點 分析
3.1 총톤수(G/T)에 따른 所要 曳 船馬力의 決定	제5장 結 論
3.2 曳船規模 決定方法	參考文獻
제4장 釜山北港에의 適用 例	



(16) R. E. Nahory,

M. A. Pollack,

W. D. Jonstron Jr

and R. L. Barnes

"Bandgap versus

Ga_xIn_{1-x}AsyP_{1-y}

composition and demonstration of

Vegard's law for

the system

and its application to

the growth of

epitaxial layers

of Ga_xIn_{1-x}AsyP_{1-y}

on sapphire substrates

349