

대정제법에 의한 전자재료용 Indium정제에 관한 연구

논문

7-2-6

A Study on the Indium Purification for Electronic Materials by Zone Refining

김 백 년*, 김 선 태**, 송 복 식***, 문 동 찬***
(Baek-yun Kim, Seon-tai Kim, Bok-sik Song, Dong-chan Moon)

Abstract

Indium, element of group III, was refined by using zone refining for high purity refinement. We have found the impurities of Tl, Zn, Fe, Cd, Pb, Ni, Cu, Sn in the refined Indium with ICP-AES, so that 3.9 weight ppm of Tl was reduced to less than 1 ppm, 1.0 weight ppm of Zn was reduced to 0.7 ppm, 2.8 weight ppm of Cd was reduced to 2.5 ppm and 14.0 weight ppm of Sn was reduced to 6.7 ppm with 5 melten zone passes only. 3.9 weight ppm of Tl was reduced to less than 1 ppm, 1.0 weight ppm of Zn was reduced to 0.3 ppm, 2.8 weight ppm of Cd was reduced to less than 1.0 ppm and 14.0 weight ppm of Sn was reduced to 0.4 ppm after vacuum baking with 5 melten zone passes. The surface morphology of metal Indium thin film in each conditions showed that porosities were reduced in the front of sampled ingot after vacuum baking with 5 zone melten zone passes. The average electrical resistivity of Indium thin film was reduced from $1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ in Indium origin ingot to $7.9 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ after zone refined with 5 melten zone passes.

Key Words(중요용어) : High Purity Refinement(고순도 정련), Zone Refining(대역정제), Vacuum Baking(진공용해), ICP-AES(유도결합 플라즈마 원자 분광기), Resistivity(비저항).

1. 서 론

최근 광통신과 우주항공산업등의 첨단산업에 대한 중요성이 대두되고 있는 가운데 III-V족 화합물반도체 재료가 광전소자제작에 매우 필요한 소재로서 각광을 받고 있다. 이중 고순도 Indium화합물인 InP는 광통신용 발광다이오드 및 레이저 다이오드인 InGaAsP/InP 소자 제작에 필요한 기판으로 이용되며, InAs와 InSb는 근원적외선 검출기로 각광을 받고 있다. 이와같은 화합물 반도체의 재료가 되는 Indium은 주기율표상에 III족 원소이며, 은백색의 연한 금속으로서 그 존재량은 희소하며, 섬아연광내에 미량으로 존재한다.¹⁾

Indium에 포함되어 있는 주된 불순물은 Cu, Fe,

Pb, Sn, Zn, Cd, As, Sb등으로써, 이중 Fe은 제거시키기 힘든 원소중의 하나이다. 이의 제거를 위해 산성용액에 Chloride를 혼합하여 그 혼합액에 KCNS를 첨가시켜 ether와 함께 Fe(CNS)₃를 추출시키고 Chloride 혼합액에 alcoholic pyridine 용액을 첨가해 InCl₃·3C₆H₅N형태로 침강시켜 CO₂를 흘려줌으로써 InBr₃의 승화로 잔유물속에 FeBr₂를 남게 하여 Indium내의 Fe를 분산시키는 방법이 보고된 바 있다.²⁾ Hunt³⁾등은 Pb용융공정중 잔유물순물을 처리하여 Indium정제에 대한 상업성을 기술하였다. 위와 같은 전해질법에 의한 Indium정제 외에도 Indium의 정제방법은 진공용해법(vacuum baking)⁴⁾, 진공증류법(vacuum distillation)⁵⁾ 그리고 대정제법(zone refining)등이 있다. 이러한 방법중에 진공용해법은 Indium내에 포함되어 있는 휘발성 불순물을 분산시킬때 사용하는 방법으로써, 압력을 감소시켜주면서 Indium을 진공중에서 가열시켜줌으로써 이들 불순물들을 제거시키는 방법이다. 이 방법은 Zn나 Cd과 같이 Indium보다 비교적 증기압이 높은 불순물의 분산에 유용한 방법이나, 그 외에 S, Se, Te과 같은 불순물들은 Indium과의

* : 한국통신 전자교환운용 연구단

** : 대전산업대학교 재료공학과

*** : 광운대학교 전자재료공학과

접수일자 : 1993년 8월 4일

심사완료 : 1993년 12월 20일

친화력이 커서 진공 용해법으로는 제거가 어렵다. 이와 같은 불순물들을 제거시키기 위해서 대정제법을 사용한다.⁶⁾

대정제법의 이론은 1952년에 Pfann⁷⁾에 의해 용융대의 이동에 따라 캐리어 농도가 높은 불순물들 한 곳으로 모아 놓아 고순도로 정제된 결정을 얻을 수 있다고 발표된 후에, Pfann과 Olsen⁸⁾등은 Ge을 정제하였으며, Kaiser⁹⁾등은 Si을 고순도로 정제하였다. 또한, 최근에는 Burger¹⁰⁾등은 Se을 대정제법으로 정제시켰다. Hulme¹¹⁾는 대정제된 Indium으로 InSb를 성장시켜 최종불순물을 비교하였고, Harada와Strauss¹²⁾는 InAs를 정제된 Indium을 사용하여 성장시켰는데 진공용융법과 대정제법을 병행하여 정제시켰다. Harman¹³⁾은 Indium에서의 Fe불순물이 대정제법에 의해서 효과적으로 제거되었음을 보고한 바 있으며, Weisberg¹⁴⁾등은 대정제법에 의한 Indium정제의 시도와 Indium단결정의 성장을 보고하였다.

본 연구에서는 대정제를 하기 위하여 작점 설계 제작한 대정제장치를 이용하여 저순도의 Indium을 용융대 통과 횡수와 진공용융의 유무를 실험조건으로하여 최적의 정제조건을 알아보기 위해 정제하기 전의 시료와 정제후의 시료의 불순물들을 유도결합프라즈마 원자분광기(ICP-AES : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)를 사용하여 미량불순물을 분석하였고, SEM사진을 분석하여 표면의 상태와 순도와의 관계를 조사하였다. 또한, Van der Pauw법으로 Indium박막의 전기비저항 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1 실험 장치 및 시편 제작

본 실험에 사용하기 위하여 제작된 실험 장치의 개략도 및 사진은 그림 1과 같다. 대정제를 위하여 설계한 히이터의 발열체 부분은 Ni-Cr 선 (Spiral Dia 1.5 mm)를 사용하였으며, 그 외부에 내화벽들로 발열체 부분은 감싸주어 열손실을 최소화하였으며, Al판으로 외벽을 형성하였다. 이렇게 제작한 히이터는 내경이 25mm, 외경이 110mm 였고, 폭은 40mm, 용융대의 폭은 7mm로 하였다. 또한 발열체 바로 옆에 온도 감지를 위한 CA 열전대를 부착하였고, 히이터의 중심온도는 약 170℃를 유지하였다. 4개의 히이터를 100mm간격으로 구성하였으며, 히이터의 이동을 위해 두개의 레일위에서 움직일 수 있도록 pulling system에 장착하여 동작하게 하였고, 온도 조절은 CA type 온도 조절기로 제어하였다. 히이터가 장착된 pulling system 동작

은 직류 모터에서 나오는 동력을 기어 박스에서 감속하여 사용하였으며 그 속력은 직류모터에 인가하는 전압을 변화시킴으로써 히이터의 이동속도를 조절할 수 있도록 하였다. 또한 pulling system의 속도를 균일하게 유지하기 위하여 pulling system 하부에 약 2kg의 추를 달았다. pulling system의 기울기를 주기 위하여 본체에 각도 조절기를 장치하였으며, 시료를 히이터내에 위치시키기 위하여 내경 12mm, 외경 14mm의 석영관을 설치하기 위한 석영관 지지대를 제작하였다.

본 실험에 사용된 Indium 시료는 페루산이며, 저순도의 ingot형태의 Indium을 사용하였다. ingot 형태의 Indium을 약 5×5×5mm³의 크기로 잘게 썰어 약 30g정도로 평량한 후, 정중류수, 삼염화에틸렌, 아세톤, 메탄올 순으로 초음파 세척하였으며,

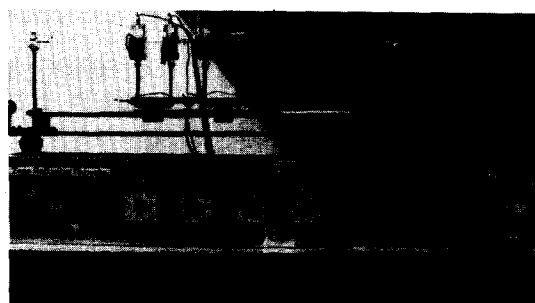
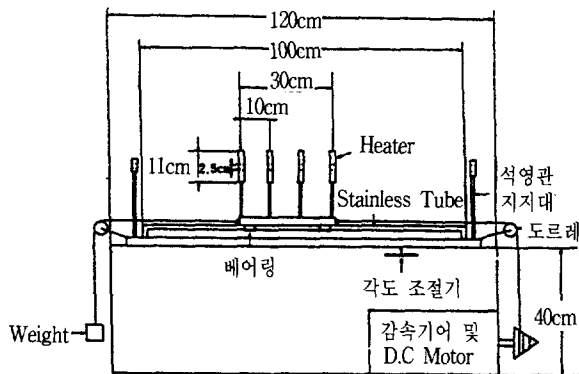


그림 1 대정제 장치의 개략도 및 사진

Fig. 1 Schematic diagram and photograph for the zone refining equipment.

HNO₃에 약 60초간 부식시켰다. 부식시킨 시료를 미리 준비된 내경이 8mm 외경이 10mm인 석영관에 넣고 약 10⁻⁵ Torr 정도로 진공배기 시킨 다음 봉입하였다. 봉입된 석영관내에 놓인 Indium을 다시 수평 전기로에서 길이가 약 180mm인 막대 형태로 성형한 다음 대정제 장치에 시료를 일정한 위치에 놓고 정제를 시켰다. 다른 한편 부식이 끝

난 Indium시료는 900℃에서 약 3시간 동안 진공 배기하면서 진공용융한 또 다른 시료를 준비하였다.

2.2 측 정

pulling system의 이동 속도는 약 2mm/min 이고, 기울기는 1° 로 고정시켜 대정제를 하였다. 실험은 4개의 히이터가 시료를 완전히 한번 통과하는 것을 1 주기로 하여 각각 1, 2, 5 pass 하였으며, 900℃에서 3시간동안 10⁻⁵Torr 진공 배기시키면서 진공용융한 시료 역시 1, 2, 5 pass하였다.

대정제가 끝난 후 진공용융을 하지 않은 각각의 시료를 균일하게 5등분으로 나누어 준비하였으며, 진공용융을 한 시료는 앞의 두 부분만 채취하였으며, 표 1은 측정에서 사용된 시료의 측정 위치를 나타내고 있다.

표 1 Indium 막내에 따른 시료 채취 위치표
Table 1 Sampling position along Indium rods for impurities analysis.

Zoning condition		Distance from start of zone(cm)					Total zone refined(cm)
		Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E	
Number of zone passes at 2mm/min	1	1	4.5	9	13.5	16	17
	2	1	5.2	9.4	13.6	16	17.2
	5	1	4.6	9.2	13.8	17	18
		Sample I	Sample II				
Number of zone passes at 2mm/min (After vacuum baking)	1	1	5				14
	2	1	5				14
	5	1	5				14

정제가 끝난 Indium ingot의 각 부위별, pass별, 조건별로 불순물을 측정하기 위하여 ICP-AES 장치를 사용하였는데, 이는 고온 유도 결합 플라즈마(10,000 K) 불꽃 속으로 시료를 분무하여 시료 중의 각종 원소들이 여기되어 특성 파장을 방출하게 된다. 이러한 방법으로 Indium내에 함유된 불순물의 함량을 분석하였으며, 정제된 시료의 표면 상태를 알아보기 위하여 1×10⁻⁶Torr의 진공도에서 유리 기판위에 Indium을 진공증착 후 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy)을 사용하였다. 전기적 비저항은 Van der Pauw방법에 의한 홀-효과¹⁵⁾를 측정하여 조사하였다. 홀-효과를 측정하

기 위하여 클로버형태의 마스크 패턴을 사용하여 유리기판(76×26×1.3mm³:Gluei Co)위에 두께가 약 2300Å으로 진공증착하여 비저항을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

대정제는 온도에 따른 용해도 차이를 이용하여 물질을 정제시키는 방법으로서 Indium ingot의 일부분에는 측방향에 따라 짧은 폭의 용융대가 형성되고, 이 용융대가 측 방향에 따라 이동하면서 불순물도 함께 이동한다. 즉 용융대가 진행함에 따라 뒷쪽으로 갈수록 불순물의 농도가 높게 고형화되므로 처음의 앞쪽은 원래의 불순물 농도보다 적은 농도로 고형화되어 고속도로 정제된다. 이와 같은 원리로 정제하여 얻은 Indium ingot의 모양은 그림 2에 나타내었으며, 용융대가 통과한 부위에는 회백색 광택이 나는 깨끗한 Indium을 얻을 수 있었으며, 불순물이 모이는 끝부분은 무광택이었다.

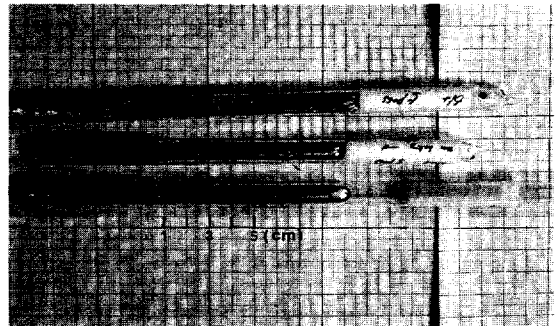


그림 2 대정제법에 의해 정제된 Indium ingot.
Fig. 2 Indium ingot refined by zone refining method.(passing speed : 2mm/min)

실험시 용융대 4개가 시료를 완전히 한번 통과했을때를 1 pass로 하였으며, 진공용융을 하지 않은 시료를 각각 1, 2, 5 pass하여 각 시료통과 횟수에 대하여 길이 방향으로 5등분하여 TI, Zn, Fe, Ni, Cu, Sn, Pb, Cd등의 불순물 함량을 고온유도결합 플라즈마(ICP-AES)로 조사하였다.

대정제법으로 Indium을 정제시키기에 앞서 본 실험에서 사용한 Indium원광을 분석한 결과 Indium보다 비교적 휘발성이 강한 Cd, Zn와 같은 불순물의 함유량은 평균 2.8ppm, 1.0ppm으로 매우 적게 함유되어 있었으며 상대적으로 Pb와 Ni은 각각 25.8ppm, 17.0 ppm으로 많은 양이 Indium내에 함유되어 있었다. 표 2은 대정제하기 전의 Indium 원광 내에 함유되어 있는 불순물과 1, 2, 5 pass후 불순물 분석 결과를 나타내었다.

표 2 용융대통과 수에 따른 Indium내 불순물 분석도

Table 2 Metallic impurities in Indium zone refin as a function of the number of zone passes.

Element No. of zone passes		Origin. Conc (ppm)	Conc. at relative position on zoned length					Mean Conc (ppm)
			Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E	
Ti	1/25	3.9	3.8	<1	<1	<1	<1	<1.56
			>1	>1	1.3	>1	1.3	
Fe	1/25	3.0	<1	2.3	1.2	1.7	2.5	<1.5
			4.0	2.6	2.5	2.5	2.3	
Zn	1/25	1.0	0.8	0.4	0.4	0.4	0.6	0.52
			0.6	0.5	0.4	0.2	0.4	
Cd	1/25	2.8	2.1	2.2	2.1	2.5	2.6	2.3
			3.6	1.9	2.6	2.5	2.4	
Pb	1/25	25.8	33.0	21.3	20.4	24.6	24.0	24.6
			33.0	20.7	24.6	23.1	24.0	
Sn	1/25	14.0	24.9	21.0	27.9	25.8	26.4	25.2
			5.8	9.7	4.3	16.2	7.0	
Ni	1/25	17.0	15.9	15.6	15.9	16.8	18.2	16.5
			16.0	14.9	16.9	15.3	15.5	
Cu	1/25	12.0	14.5	15.0	16.5	15.2	16.4	15.5
			11.7	10.1	11.8	11.5	10.7	
Zn	1/25	1.0	11.0	11.4	11.4	11.4	10.9	11.2
			12.0	11.2	11.5	10.9	11.9	
Sn	1/25	14.0	7.5	2.0	4.4	12.0	8.8	8.6
			6.6	8.2	6.9	5.3	6.6	

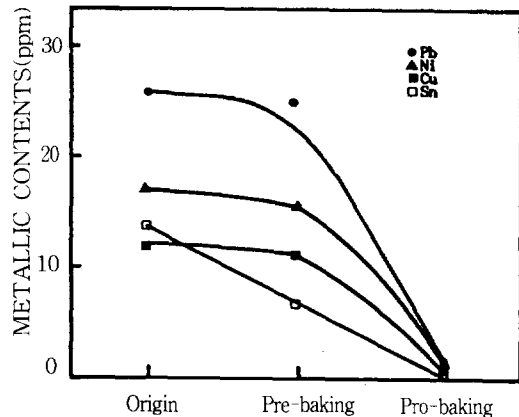
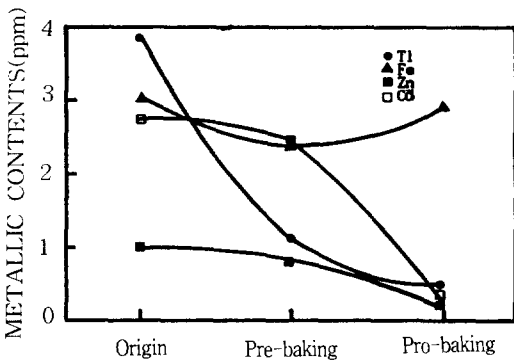


그림 3 진공 용융 전 후 Indium내의 불순물 양

Fig. 3 Impurity contents in pre- and pro-vacuum baked Indium.

모든 불순물들이 Indium막내의 맨 끝부위에 모인 경향을 보이고 있다. 특히 Ti, Zn, Sn과 같은 불순물들은 Indium원광에서 5.9ppm에서 1 ppm이하로, Zn는 1.0 ppm에서 0.7 ppm, Sn은 14.0 ppm에서 6.7 ppm까지 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Harman¹³⁾의 결과에서와 마찬가지로 Zn과

Sn과 같은 물질들은 대역정제법으로 효과적으로 정제시킬 수 있음을 의미한다.

표 3은 900°C에서 3시간 동안 진공용융한 시료를 용융대의 시료통과 횟수를 5회로 한 후, 길이 방향으로 앞 부위를 2등분하여 그 불순물 함량을 조사하여 나타내었다. 이 결과로부터 대부분의 불

표 3 진공용융 후 용융대 통과 수에 따른 Indium내 불순물 분석표

Table 3 Metallic impurities in Indium zone refined as a function of the number of zone passes after vacuum baking.

Element No. of zone passes		Origin. Conc. (ppm)	Conc. at relative position on zoned length		Mean Conc. (ppm)
			Sample I	Sample II	
Tl	1 2 5	3.9	{ 1 1 1}	{ 1 1 1}	{ 1 1 1}
Fe	1 2 5	3.0	1.1 0.94 2.74	0.95 0.89 3.02	1.03 0.92 2.88
Zn	1 2 5	1.0	0.5 0.5 0.4	0.2 0.09 0.2	0.35 0.3 0.3
Cd	1 2 5	2.8	{ 1 1 1}	1.3 { 1 1}	1.15 { 1 1}
Pb	1 2 5	25.8	28.4 16.3 { 1}	24.7 19.8 { 1}	26.6 18.1 { 1}
Ni	1 2 5	17.0	14.0 12.4 { 1}	11.0 12.0 { 1}	12.5 12.2 { 1}
Cu	1 2 5	12.0	11.0 10.1 0.07	7.7 11.5 { 0.01}	9.35 10.8 { 0.05}
Sn	1 2 5	14.0	0.7 { 0.1 0.3}	{ 0.1 0.8 0.4}	{ 0.4 0.5 0.4}

순물들은 진공용융 후 통과 시키면 1 ppm 이하로 정제시킬 수 있음을 알았다. 이러한 불순물의 함량은 일본 반도체용 재료 총람에서 보고된 순도 6N의 Indium에 포함된 불순물과 유사한 양의 불순물이 함유되어 있음을 알았다. 그러나 Fe의 함량은 앞의 두 측정에서 보다 다시 늘어남을 나타내고 있는데 이는 원소 함량 측정시 Fe 불순물이 재오염 되었다고 사료된다. 그림 3은 원광 및 진공용융 전후의 Indium내에 함유된 불순물에 대한 결과를 그림 3에 나타내었다.

진공 증착기로 증착된 Indium박막의 표면상태가 실험 조건에 따라 어떻게 변화하였는가를 알아보기 위하여 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy)을 사용하였다. 그림 4의 (a)는 정제를 하지않은 원광 시료의 표면 사진이고, 그림 4의 (b)는 진공용융을 하지 않고 시료통과 횟수가 5회인 시료의 앞부위의 표면 사진이고, 그림 4의 (c)는 진공용융을 하고 시료 통과 횟수를 5회로 한 시료의 앞부위의 표면 사진이다. 표면 사진에서 알 수 있듯이 정제가 잘 된 부위 일수록 기공이 확연

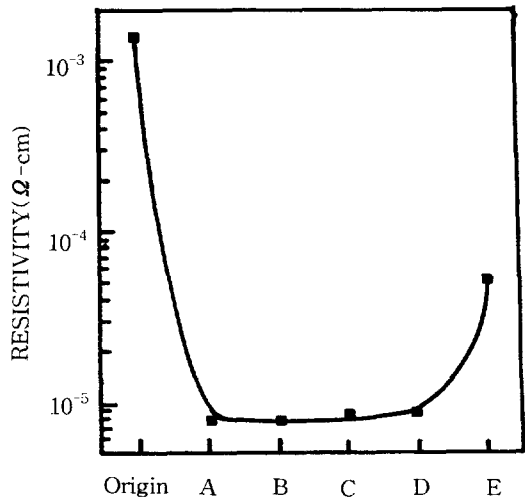


그림 5 정제된 Indium 박막의 부위별 비저항
Fig. 5 The resistivity of zone refined Indium along sampling positions.
(zone passes : 5, no vacuum baking)

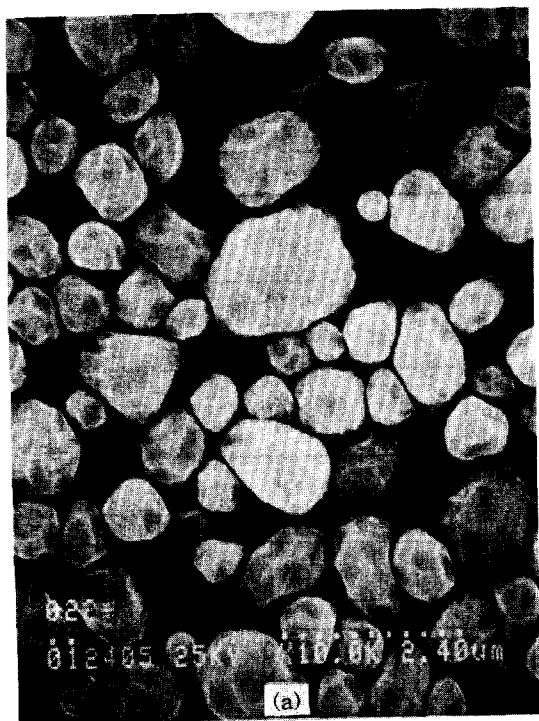


그림 4 증착된 Indium 박막의 표면

- (a) Indium 원광 (b) 정제 후의 Indium
- (c) 진공용융후 대정제한 Indium

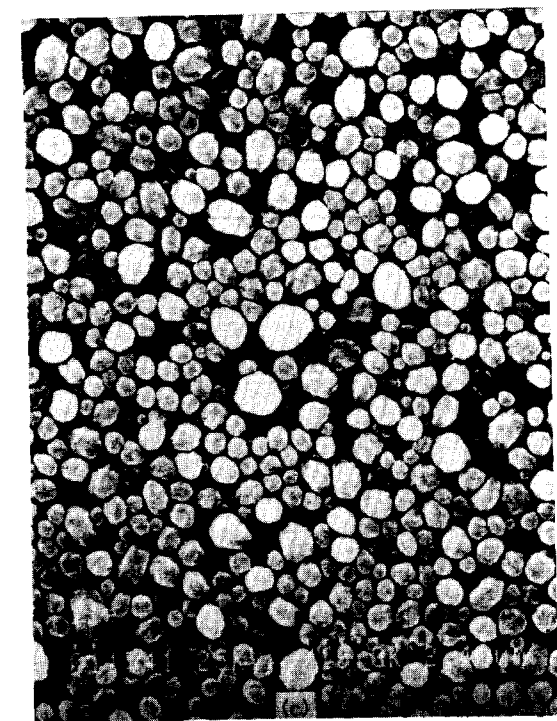
Fig. 4 Evaporated indium thin film surface.
 (a) Origin indium (b) After zone refining
 (c) Zone refining after vacuum baking.

는 것으로 사료되며, Indium내에 함유된 불순물 분석결과와 잘 비교된다.

정제된 Indium의 전기적 특성을 알아보기 위하여 Van der Pauw법으로 전기 비저항을 측정하였다. 그림 5는 진공용융을 하지 않고 용융대의 시료 통과 횟수를 5회로 한 시료의 각 부위별 전기비저항을 나타내었다. 정제를 하지않은 Indium의 전기 비저항은 $1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 인데 반해 대정제가 끝난 시료는 앞의 내부위의 평균 전기비저항이 $7.9 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ 로 개선됨을 나타내고 있다. 이로부터 대정제에 의하여 맨 끝부위를 제외한 Indium내의 불순물들이 상당히 제거됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 직접 설계 제작한 대정제 장치를 이용한 대정제법과 진공용융법으로 고순도의 Indium을 정제하였다. 정제 조건은 pulling system의 이동속도를 2 mm/min로 일정하게 하고, 시료의 수



히 감소되며, 결정립의 크기가 아주 미세하였다. 이러한 결과는 불순물이 많을수록 불균일한 막이 형성되며, 반면 고순도 일수록 균일한 막이 형성되

평 기울기를 1° 로 하였으며, 용융대의 시료 통과 횟수를 1, 2, 5회로 하였으며, 진공용융의 전후, 그리고 시료를 부위별로 채취하여 각각의 불순물 함량을 조사 (Tl, Fe, Zn, Cd, Pd, Ni, Cu, Sn)하고, 진공증착한 금속 Indium 박막의 표면상태 및 전기 비저항을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 진공용융을 하지 않은 Indium시료에서 용융대의 시료통과 횟수가 5회일때 측정된 불순물의 함유량은 Tl이 3.9 ppm에서 1.12 ppm, Zn는 1.0 ppm에서 0.7 ppm으로, Cd은 2.8 ppm에서 2.5ppm, Sn은 14.0ppm에서 6.7ppm으로 감소하였으며, 진공용융 후 용융대의 시료 통과 횟수가 5회인 Indium시료의 앞의 두 부위에서는 각각 1ppm 이하, 0.3ppm, 1ppm이하, 0.4 ppm등 거의 모든 불순물들의 함량이 두드러지게 감소함을 보였다.

2) 표면 상태 분석에 의하여 진공용융 후, 용융대를 5회 통과 시킨 후 기공의 크기가 줄어들었음을 보였다.

3) 진공증착한 Indium박막의 전기비저항은 정제 전의 Indium은 $1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 이었고, 용융대의 시료 통과 횟수가 5회인 시료에서는 약 $7.9 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ 로 감소하였다.

이상의 결과로부터 용융대의 통과 횟수 증가에 따라서, 시료의 앞 부위에서 불순물 함량이 감소함을 보였으며, 특히 900°C에서 3 시간동안 진공용융 시킨 후 용융대를 5회 pass한 시료의 불순물 함유량이 두드러지게 감소함을 보였다. 따라서 진공용융과 대정제의 연관된 정제가 바람직한 조건으로 사료된다.

※ 본 연구는 1991년도 교육부 첨단공학(신소재분야) 학술연구 조성비에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Hand Book Chem. Phys. 70th ed., C.R.C. Press. B-21, (1989)
- B.S. Hopkins., "Chapters in the Chemistry of the Less Familiar Elements." Vol. 1, Chap. 8, p.13, Champaign, Illinois, Stipes Publishing Co, (1939)
- B.G. Hunt, C.E.T White and R.A. King., Can. Met. Bull. (June, 1959)
- D. Bruce, Wedlock & Frank M. Norton, "Ultra-Purification of Semiconductor Materials" 84, The Macmillian Co. (1961)
- Von H. Kronmueller et al. Z. Naturf, 11A, 243(1956)
- Willardson, Goering, "Purification of Indium" Compound Semiconductors Vol. 1, Preparation of III-V Compound (1962)
- W.G. Pfann, "Zone Melting, 2nd ed., Wiley (1966)
- W.G. Pfann, K.M. Olsen, Phys. Rev. 89, 322 (1953)
- W. Kaiser et al, Phys. Rev. 26, p1056 (1956)
- A. Burger. et al, J. Cryst. Growth, 106, pp.34-37 (1990)
- K.F. Hulme, and J.B. Mullin., J. Electronics and Control, 3, pp160-170 (1957)
- R.H. Harada, and A.J. Strauss., J. Appl. Phys., 30, p121 (1959)
- T.C. Harman., J. Electrochem. Soc., 103, pp128-132 (1956)
- Wisberg, H.C. ed., "Properties of compound and elemental semiconductors." New York, Interscience Publishers, Inc., (1960)
- L.T. Van der Pauw, Philips Res. Repts., 13, 1(1958)