

# ZnSe 박막 성장을 위한 Molecular Beam Epitaxy 성장 조건의 결정

정명훈\*, 박승환, 김광희, 정미나, 양민, 안형수, 장지호, 김홍승

한국해양대학교

송준석

Neosemitech Corporation

Takafumi Yao

Institute for Materials Research, Tohoku University

E-mail : jungmh@bada.hhu.ac.kr

## 요 약

II-VI족 화합물 반도체를 성장하기 위한 MBE 성장 조건으로서 성장 온도, flux 율, 성장률에 대해 연구하였다. 성장 온도, flux 율, 성장률은 각각 290 °C, 2, 0.6  $\mu\text{m/hr}$ 로 조절되었다. 위와 같이 설정된 성장 조건에서 단결정 성장을 확인하기 위하여 ZnSe 박막을 성장하였다. 성장된 박막의 AFM 측정 결과, 박막의 표면은 비교적 거칠었으며 (RMS ~ 2.9 nm) 이는 낮은 성장 온도, 빠른 성장률로 인한 것임을 알 수 있었다. 그리고 XRD 측정 결과는 박막의 두께가 임계 두께를 넘어서 격자 정수의 부정합이 완화되었음을 보여주었다. XRD를 이용한 비파괴 방법으로 전위 밀도를 구하기 위해 (002), (004), (115), (006) 면에 대해 XRD를 측정하여 박막 내 전위밀도를 구하였다. XRD 측정 결과를 이용하여 계산한 결과 전위 밀도는  $8.30 \times 10^8 \text{ dis/cm}^2$ 로 종래의 연구와 비슷한 수준의 박막이 구현되었음을 알 수 있었다.

## ABSTRACT

MBE growth conditions such as growth temperature, flux ratio and growth rate for II-VI compound semiconductor growth has been studied. The growth temperature, flux ratio and growth rate were tentatively controlled to 290 °C, 2, and 0.6  $\mu\text{m/h}$ , respectively. From AFM result, relatively rough surface (RMS ~ 2.9 nm) was observed. It was regarded as an indication of low growth temperature and high growth rate. XRD measurement shows that the film is relaxed, also the series of XRD measurements of different diffraction planes such as (002), (004), (115), (006) diffractions were performed to calculate the dislocation density in the film. The calculated dislocation density was found to be  $8.30 \times 10^8 \text{ dis/cm}^2$  which is compatible to the previous results.

## 키워드

ZnSe, MBE, growth, XRD

## 1. 서 론

화합물 반도체 소자는 다층의 박막으로 이루어지며 이러한 박막의 결정 성장은 저결함, 고품질을 요구한다. 이와 같은 높은 결정성을 가지는 박막을 성장하기 위해서는 성장 온도, 원료 공급 조건, 성장 속도 등 여러 가지 변수를 최적화하여 성장 조건을 결정해야 한다.

ZnSe는 Zinc blende 구조를 가지고 있으며 상온에서 약 2.7 eV의 비교적 넓은 직접 천이형에

너지 띠 간격을 가지고 있어 고속 광변환기, 백색 발광 다이오드 등의 광전소자 제작에 유망한 물질로 주목받고 있다. GaAs 기판에 ZnSe를 성장할 경우 격자 정수의 부정합에 의해, 이중계면을 따라 이축성 응력 (biaxial compressive stress)이 발생되어 격자 구조의 변형 (strain) 및 결함을 발생시키는 원인이 된다. 물론 박막이 임계 두께 이하일 경우 탄성 변형을 일으키며 전위 (dislocation)를 줄일 수 있으나 대부분의 응용을

위해서는 입계 두께 이상의 박막 성장이 필요하므로 적절한 성장 기법을 도입하여 결함을 최소화 하려는 노력이 필요하다.

지금까지 성장온도, Zn와 Se의 beam equivalent pressure (BEP) 비율, 성장속도 등 성장 조건 변화에 따라 박막에 미치는 영향에 대한 많은 연구가 있었다. 문헌에 따르면 ZnSe의 성장온도는 240 ~ 420 °C이고 VI/II flux 비는 2, 성장속도는 약 0.1 ~ 0.5 μm/hr일 때 좋은 결정성을 보였다 [1,2]. 본 연구에서는 molecular beam epitaxy (MBE)를 이용하여 ZnSe를 성장하기 위해 성장 조건을 결정하는 과정과 성장된 박막의 특성에 대해 알아보았다. MBE는 임의의 성장 온도의 기판과 초고진공에서 분자선 (molecular beam) 형태로 공급되는 소스 사이에서 일어나는 반응에 의해 단결정 박막이 성장된다. 열역학적 평형상태에서 성장이 제어되는 LPE (Liquid Phase Epitaxy), VPE (Vapor Phase Epitaxy) 등 다른 성장기술과는 달리 기판에 증착하는 분자선과 기판의 표면 사이에서의 반응에 의한 표면 역학 (surface kinetics)에 의해 성장이 제어된다. 이 같은 성장 기구로 인하여 MBE 성장법은 초고진공에서 고순도 박막을 성장할 수 있으며, 느린 성장속도로 급준한 계면 제어가 가능하여 초격자 (superlattice), 양자 우물 (quantum well)과 같은 정교한 구조를 갖는 소자의 제작이 가능하다. 그리고 미세한 온도를 조절함으로써 분자선의 양을 조절하고 낮은 기판 온도에서 결정을 성장시키 온도에 의한 확산의 영향을 줄일 수 있다. 따라서 성장 중 합금의 조성과 불순물의 농도를 정교하게 조절할 수 있으며 서터의 조절로 성장을 단위자층 단위로 제어할 수 있어 매우 평탄한 표면을 얻을 수 있다.

## II. 실험

본 연구에서 MBE 성장법으로 GaAs 기판 위에 ZnSe 박막을 성장하였다. GaAs (001) 기판의 유기물을 제거하기 위하여 아세톤, 메탄올 순으로 10분씩 유기 세척하였다. 그리고 기판 표면의 산화막을 제거하기 위하여 NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O (1 : 2 : 50) 용액에 약 2 분 동안 에칭하였다. 세척 후 홀더에 In으로 기판을 부착하였다. 성장 개시 전 VI/II flux 비를 결정하기 위해 이온 게이지로 각 셀의 BEP를 측정하였다. GaAs 기판의 표면 산화막을 제거하기 위하여 행하는 열세척 (heat cleaning)은 10 분 가량 진행하였으며, 열처리 후 Se으로 인해 Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 등의 화합물이 형성되어 박막 내에 많은 적층결함이나 여타의 투과전위 등이 생기지 않도록 Zn 셀의 서터를 열었다. 성장 온도인 290 °C까지 기판 온도를 내리고 Zn 셀의 온도는 260 °C, Se 셀의 온도는 160 °C로 조절하여 1×10<sup>-8</sup> torr에서 1 시간 성장하였다. 성장한 박막은 AFM으로 표면 형상을 관찰하였고,

XRD ω-2θ rocking curve를 측정하여 결정성과 전위 밀도를 알아보았다.

## III. 결과 및 토의

ZnSe의 성장 온도는 기판에 도달한 소스 분자들이 물리적인 흡착 (physisorption), 흡착된 분자의 표면 이동 (migration), 기판 혹은 성장된 에피층에 화학적 흡착 (chemisorption), 재증발 (revaporation)의 과정을 거쳐 에피층으로 성장되는 과정을 보장하여야 하며 일반적으로 240 ~ 420 °C의 범위에서 설정된다 [3].

본 실험에서는 정확한 성장 온도의 설정을 위하여 가장 먼저 성장 온도를 보정하였다. 기판 홀더와 히터 사이에 설치된 열전대의 온도를 보정하기 위해 기판에 In (녹는점 : 156 °C)을 증착하여 녹는점을 확인하였다. 그리고 In 보다 더 높은 온도에서 녹는 Al (녹는점 : 660 °C)을 증착하여 녹는점을 확인하였고, 두 물질이 녹는 온도와 thermocouple에 의해 표시된 온도를 비교하는 방법으로 보정하였다.

MBE 성장 조건의 또 다른 중요한 인자로서 VI/II 비의 적합한 설정이 필요하다. VI족 소스의 증기압은 II족 소스보다 높아 다원자 형태로 기판에 도달하게 된다. 이 다원자는 큰 운동량을 가져 기판에서 흡착되지 못하고 재증발할 확률이 크다. 그에 반해 II족 소스는 셀에서 단위자 형태로 나와 기판이나 에피층과 쉽게 결합하게 된다. 즉 Se이 증착할 확률은 Zn에 비해 낮기 때문에 화학량론적인 결합을 하기 위해 Zn의 flux보다 같거나 그보다 커야 한다. 종래 실험에서 flux 비가 1 ~ 2일 때 결합이 적은 박막을 얻을 수 있었고 [4], Zn의 flux 비가 클 경우 결합 밀도가 급격히 커졌다 [5]. 소스로부터의 분자선 flux를 측정하기 위한 방법으로 기판에 소스를 증착하여 증착된 박막의 두께 (h)를 측정하여 소스 원자량 (m), 밀도 (ρ)를 이용하여 시간 (t) 당 셀에서 나오는 flux 율 (J)을 계산하는 방법이 있다. 이 방법은 증착된 박막의 두께로 부터 정확한 flux를 각각 계측하여 VI/II족 flux 비를 조절할 수 있지만 flux를 계측하기 위하여 매번 증착된 시료를 제작해야 하는 단점이 있다.

$$J = \frac{h\rho}{mt} \times 6.02 \times 10^{23} \quad (1)$$

한 기판의 위치에 이온 게이지를 위치시켜 도달하는 소스의 BEP를 측정하여 상대적인 비율로 결정할 수 있다. 그러나 측정값은 이온 게이지의 위치와 각 소스에 따른 민감도에 따라 변할 수 있다. 예를 들어 Zn, Se, ZnS를 소스로 사용할 경우 이온 게이지에서 측정되는 압력비와 flux 간의 비율은 P<sub>Zn</sub>/J<sub>Zn</sub> : P<sub>Se</sub>/J<sub>Se</sub> : P<sub>ZnS</sub>/J<sub>ZnS</sub> = 1 : 2.4 : 2.3인 것으로 보고되어 있다 [6]. 이 방법으로 BEP (p)를 측정하면 오리피스 면적 (A), 오리피스와 기판의 거리 (ℓ), 원자량 (M)을 이용하여 온도 (T)에 따른 flux 율로 환산할 수 있다 [7].

$$J = 1.12 \times 10^{22} \frac{pA}{\ell^2(MT)^{1/2}} \quad (2)$$

이러한 flux가 계산 가능하면 중요한 성장 조건 중의 하나인 성장 속도의 예측이 가능하다. 성장 속도는 일반적으로 0.1 ~ 1 μm/hr이고 성장 온도에 따라 각 소스의 흡착률이 달라진다. 그러나 가장 일반적인 성장 온도 범위인 280 ~ 340 °C에서는 거의 변하지 않는다. 다음 식에서 나타낸 것처럼 각 소스의 flux 율 (J)과 흡착률 (k)에 의해 조절될 수 있으며 VI/II족 flux 비가 1 이하일 경우 Zn의 flux 율에 지대한 영향을 받는다 [8,9].

$$G = \{ (k_{Zn}J_{Zn})^{-1} + k_{Se}J_{Se} \}^{-1} \quad (3)$$

본 연구에서는 성장 속도를 알아보기 위해 단차계로 박막의 성장 두께를 측정하고, 성장 속도는 0.6 μm/hr 였다. 박막의 두께를 측정하는 방법에는 이리 기계적 측정 방법과 기판 외에 박막의 간섭, 회절을 이용한 광학적 방법, 그리고 전기적 방법 등도 사용 가능하다.

위에서 살펴본 성장 조건과 그 결정 방법 등을 고려하여, 본 실험에서는 기판의 열처리 온도 ~ 660 °C 성장온도는 290 °C, VI/II 비 ~ 2, 성장률 ~ 0.6 μm/hr의 조건에서 결정 성장을 하였다. 그러나 이러한 조건은 최적화된 것이 아니며 MBE 장비의 설치 후 단결정 성장 조건에 대한 확인의 의미에서 설정된 조건임을 밝혀둔다.

상기의 조건에서 성장된 시료의 표면을 AFM 을 이용하여 관찰한 결과를 그림 1에 나타냈다. 측정된 박막의 RMS (root mean square) 값은 2.9 nm였다. 이는 0.6 μm/hr의 비교적 빠른 성장 속도와 낮은 성장 온도로 인해 Zn와 Se의 원자나 분자들이 충분한 표면 이동을 하지 못하고 표면 원자들과 결합하여 비교적 큰 RMS 값을 보인 것으로 생각된다. 시료 표면의 거칠기는 성장 온도가 증가할수록 원자들의 표면 이동이 증가하므로 감소하게 되고, 마찬가지로 이유포에 의해 성장 속도가 느려질수록 감소하게 된다. 따라서 표면의 거칠기를 개선하기 위해서는 성장 속도나 성장 온도의 재설정이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

그림 2는 ZnSe (004) 면의 XRD ω-2θ scan 결과이다. 격자 상수를 계산한 결과 5.670 Å이었고 반치폭은 396 arcsec 였다. 두께에 따른 격자 상수 값에 대한 종래 연구와 비교하여 비슷한 격자 상수 값을 가졌고, 임계 두께 보다 두꺼워 ZnSe 박막의 탄성 변위는 완화되었음을 확인할 수 있었다 [10].

XRD의 반치폭은 박막의 결정성을 단적으로 나타낸다. GaAs 기판 상의 ZnSe 성장 조건을 최적화한 경우, 100 nm 정도 두께의 박막에서 100 arcsec 이하의 반치폭을 갖는 고품질 결정이 구현되었다는 보고가 있다 [11]. 본 실험의 경우 결정성의 향상을 위해서 성장 온도를 높이는 방법을 통하여 향후 결정성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

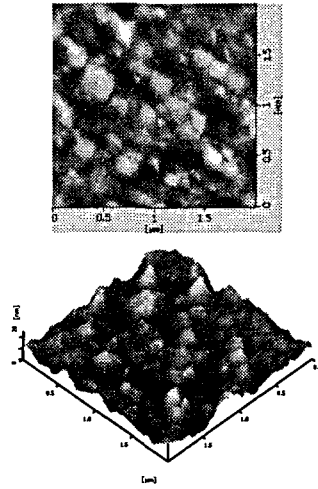


그림 1. ZnSe 박막의 AFM 이미지

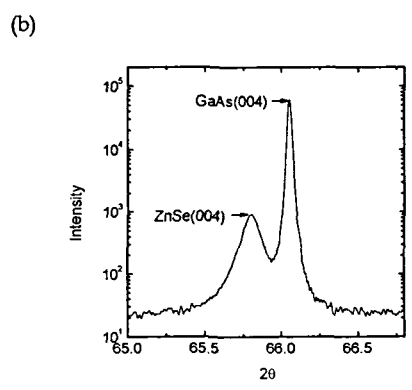
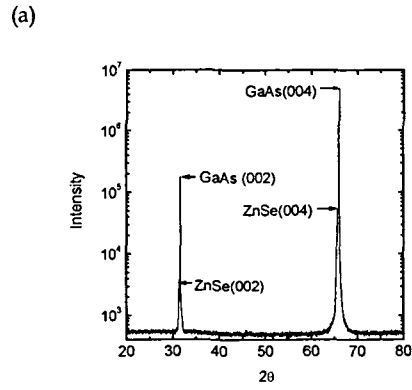


그림 2. ZnSe 박막의 ω-2θ rocking curve XRD (a) wide-scan (b) ZnSe (004) 면

보다 구체적으로 현재 성장된 박막의 결정성을 평가하기 위하여 XRD를 이용한 전위 밀도를 계산하여 보았다. 전위 밀도를 구하기 위해 ZnSe (002), (004), (115), (006) 면에 대한 XRD 측정을 실시하였다. 전위 밀도의 계산 원리는 다음과 같다.  $\beta_m^2(hkl)$  는 각 면에 따라 측정된 rocking curve의 FWHM에 의해 결정된다 [12].

$$\beta_m^2(hkl) = \beta_o^2(hkl) + \beta_d^2(hkl) + \beta_r^2(hkl) + \beta_L^2(hkl) + \beta_\alpha^2(hkl) + \beta_\epsilon^2(hkl) \quad (4)$$

$\beta_o^2(hkl)$  는 완전한 결정 물질의 고유 rocking curve의 폭이고,  $\beta_d^2(hkl)$  는 장비 해상도에 관한 첫 번째 결정의 고유 rocking curve의 폭으로 약 10 arcsec 정도의 작은 값들을 가진다.

$$\beta_L^2(hkl) = \frac{4\ln 2}{\pi h^2} (\lambda^2 / \cos^2 \theta) \quad (5)$$

$\beta_L^2(hkl)$  는 입사각 ( $\theta$ )와 박막층 두께 ( $h$ ),  $\beta_r^2(hkl)$  는 샘플의 곡면 반지름에 따라 폭이 변하게 된다.  $\beta_L^2(hkl)$ ,  $\beta_r^2(hkl)$  <  $\beta_m^2(hkl)$  으로 이 값들은 무시할 수 있고  $\beta_\alpha^2(hkl)$  는 threading 전위 밀도,  $\beta_\epsilon^2(hkl)$  는 60° 전위 밀도를 나타낸다.

$$\beta_m^2(hkl) - \beta_o^2(hkl) - \beta_d^2(hkl) = \beta_{adj}^2(hkl) \approx K_\alpha + K_t \tan^2 \theta \quad (6)$$

$$K_\alpha = \beta_\alpha^2(hkl) = 2\pi \ln(b^2) D_1 \quad (7)$$

$$D_1 = K_\alpha / 4.36b^2 \quad (8)$$

$$K_\epsilon = \beta_\epsilon^2(hkl) \quad (9)$$

$$= 0.16b^2 D_2 | \ln(2 \times 10^{-7} \sqrt{D_2}) |$$

$$= 0.90b^2 D_3 | \ln(2 \times 10^{-7} \sqrt{D_3}) |$$

$$D_2 = \frac{K_\epsilon}{0.16b^2 | \ln(2 \times 10^{-7} \sqrt{D_2}) |} \quad (10)$$

$$D_3 = \frac{K_\epsilon}{0.90b^2 | \ln(2 \times 10^{-7} \sqrt{D_3}) |} \quad (11)$$

버거스 벡터  $b = a_0 / 2^{1/2}$  이고,  $a_0$ 는 벌크의 격자 상수이다.  $K_\alpha$ 는 전위 부근에서의 결정 격자 변형과 상수 기울어짐과 관련되어 있고,  $K_\epsilon$ 는 전위를 둘러싸는 strain을 받는 영역의 크기와 관련이 있다.

그림 3에서  $\tan^2 \theta$ 에 따른  $\beta_{adj}^2$ 의 함수를 보여 주는 점선은 다음과 같이 나타낼 수 있으며,

$$\beta_{adj}^2 = 5.4 \times 10^{-6} (\text{arcsec})^2 + 1.1 \times 10^{-6} (\text{arcsec})^2 \tan^2 \theta \quad (12)$$

이 식을 이용하여 구한 전위 밀도는  $8.30 \times 10^8 \text{ dis/cm}^2$ 였다. 이는 0.6  $\mu\text{m}$  두께를 가지는 ZnSe 박막의 종래 실험 결과와 비슷한 결과로 [13] 본 연구에서 설정한 결정 성장 조건에서 단결정 성장이 가능하며 그 결정성 또한 종래의 결과에 비교할 만한 정도임을 알 수 있었다.

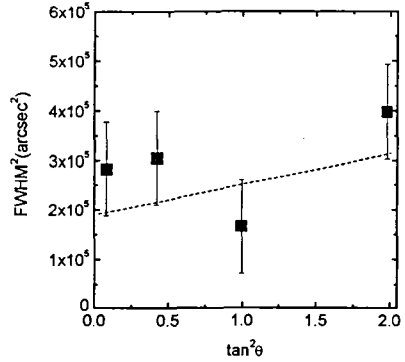


그림 3. 전위로 인한  $\tan^2 \theta$ 에 따른 XRD 반치폭

#### IV. 결과 및 토의

MBE 법으로 양질의 단결정 박막 성장 조건과 결정 과정을 알아보았다. 성장 온도, flux 율, 성장률은 각각 290 °C, 2, 0.6  $\mu\text{m/hr}$ 의 조건으로 성장하였다. XRD 측정 결과에서 단결정 ZnSe 박막층이 (004) 면에 따라 성장되었음을 확인할 수 있었으며, AFM 측정 결과로부터 비교적 빠른 결정 성장 속도와 낮은 성장 온도로 인해 2.9 nm 정도의 표면 거칠기를 보였다. 그리고 (002), (004), (115), (006) 면에 대한 회절 패턴을  $\omega$ -2 $\theta$  rocking curve로 측정하여 그 반치폭의 변화로부터 계산한 결과  $8.30 \times 10^8 \text{ dis/cm}^2$ 의 전위 밀도를 가지고 있음을 알 수 있었다. 이 결과들로부터 설정된 성장 조건을 검토한 결과 소스의 flux 비는 적당하나 성장 온도를 높여야 하고, flux 율을 낮춰 성장 속도를 낮추는 방향으로 재설정해야 한다는 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] T. Yao, M. Ogura, S. Matsuoka, T. Morishita Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L144
- [2] S. Miwa, L. H. Kuo, K. Kimura, A. Ohtake, T. Yasuda, C. G. Jin, T. Yao J. Crystal Growth 184/185 (1998) 41 - 45
- [3] T. Yao, S. Maekawz J. Crystal Growth 53 (1981) 423
- [4] D. Wolfframm, D. A. Evans, D. I. Westwood, J. Riley J. Crystal Growth 216 (2000) 119 - 126
- [5] S. Miwa, L. H. Kuo, K. Kimura, A. Ohtake, T. Yasuda, C. G. Jin, T. Yao J. Crystal Growth 184/185 41 - 45

- [6] N. Matsumura, M. Tsubokura, J. Saraie, Y. Yodokawa, J. Crystal Growth 86 (1988) 311
- [7] A. Y. Cho, J. R. Arthur, in Process in Solid-State Chemistry eds. G. Somorjai, J. McCaldin (Pergamon, New York, 1975), Col. 10, pp157 - 191
- [8] K. W. Koh, M. W. Cho, Z. Zhu, T. Hanada, K. H. Yoo, M. Isshiki, T. Yao J. Crystal Growth 186 (1998) 528 - 534
- [9] J. Riley, D. Wolfframm , D. Westwood, A. Evans J. Crystal Growth 160 (1996) 193 - 200
- [10] S. Fujita, T. Yodo, A. Sasaki J. Crystal Growth 68 (1984) 231
- [11] T. W. Kim, M. J. Kim, H. S. Lee, J. Y. Lee, K. H. Yoo, M. D. Kim J. Materials Science 39 (2004) 323 - 327
- [12] J. E. Ayers J. Crystal Growth 135 (1994) 71 - 77
- [13] M. E. Constantino, M. A. Vidal, B. Salazar-Hernández, H. Navarro-Contreras, M. López-López, M. Meléndez, I. Hernández-Calderon J. Crystal Growth 194 (1998) 301 - 308