

## (100) ZnSe 결정에서 결함의 성장 속도에 대한 의존성

박성수, 이성국, 김준홍, 한재용, 이상학  
삼성종합기술원, 수원, 440 - 600

### Dependence of defects on growth rate in (100) ZnSe crystal

S.S. Park, S.K. Lee, J.H. Kim, J.Y. Han and S.H. Lee

*Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon 440-600, Korea*

요 약 기상 결정 성장법을 이용하여 twin, grain free인 (100) ZnSe 결정을 성장하였다. (100) ZnSe 결정내의 결함은 X-ray Rocking Curve에 의해 분석하였으며, seed의 질과 성장 속도가 ZnSe 결정의 결함에 가장 큰 영향을 미쳤다. 성장된 (100) ZnSe 결정의 형태는 seed의 모양과 로내의 등온 곡선 및 면들의 성장 속도에 의존하였다.

Abstract (100) ZnSe crystals with twin and grain free were grown by vapor transport method. The defect in (100) ZnSe crystals was investigated by FWHM of X-ray Rocking Curve. The growth rate and seed quality are the main parameters of the growth process to obtain the high quality ZnSe crystals. The geometric shape of the grown (100) ZnSe crystal is dependent on the shape of seed, isothermal line in furnace and the growth rate of each surface in crystal.

#### 1. 서 론

Valence band에서 conduction band로 직접 천이(direct transition)를 하는 II-VI족 화합물 반도체인 ZnSe는 bandgap이 2.72 eV로 청

/녹색 발광 소자용 기관으로 주목 받고 있는 물질이다[1].

ZnSe를 기본으로 한 양자 우물 구조(based quantum well structure)를 갖는 청/녹색 발광 소자는 GaAs 기관 상에 hetero-

epitaxy 성장에 의해 제조하고 있다. GaAs 기판 상에 제조되는 ZnSe 청/녹색 발광 소자는 기판과 활성층간의 큰 열팽창 계수 ( $\text{GaAs}: 5.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ,  $\text{ZnSe}: 7.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) 및 격자상수의 차(0.28%) [2], 계면에서의  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  화합물 형성 [3] 등에 의해 소자의 성능이 저하되는 문제점이 존재한다. 따라서 ZnSe 기판 상에 homoepitaxy에 의해 발광 소자의 제조가 요구되고 있다.

ZnSe 결정은 융점( $1520^\circ\text{C}$ ) [4]이 높고, 고온에서 Zn와 Se의 분압이 높아 용융 법에 의해 저결함/대형 결정 성장이 곤란하므로 ZnSe 결정은 기상 성장 방법에 의해 성장한다 [5-7].

기상 성장 방법에 의해 ZnSe 결정을 성장할 경우  $\langle 100 \rangle$ 이  $\langle 111 \rangle$  방향 성장에 비하여 결정 성장이 어렵다.  $(111)$  ZnSe 성장의 경우 Zn-Se-Zn-Se와 같은 layer 구조가 형성되는데 반해,  $(100)$  ZnSe 성장은 Zn 원자 층에서 Se 원자가 2개씩 상하로 배열된 구조 [8]를 이루고 있을 뿐만 아니라, surface activity가  $(111)$ 에 비해  $(100)$ 이 더 크므로 twin, grain 등과 같은 결함 발생 확률이 높다. 그러나  $(111)$  ZnSe 결정으로부터 얻어진  $(100)$  ZnSe 기판은 소자 제조를 위해 충분한 크기를 갖지 못하므로, 응용을 위해서는  $\langle 100 \rangle$  방향으로 ZnSe 결정이 성장되어야 한다.

본 논문에서는 기상 결정 성장법을 이용하여 twin, grain free인  $(100)$  ZnSe 결정의 성장 및 결정 내에 존재하는 결함의 seed의 품질 및 결정 성장 속도에 대한 의존성을 연구하였다.

## 2. 실험

기상 결정 성장 방법에 의한 ZnSe 결정은

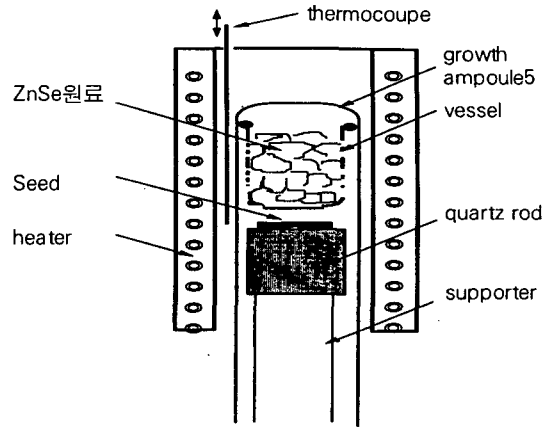


Fig. 1. Structure of hot zone of PVT system.

ZnSe 원료를 quartz ampoule내에 넣고  $1150^\circ\text{C}$  이상의 온도로 가열하여 ZnSe 증기를 발생시키고, 이 온도보다 낮은 영역에 seed를 놓아 ZnSe 증기가 seed 위에 응축되어 결정이 성장되도록 한다.

ZnSe 결정 성장에는 Fig. 1과 같은 2 zone 성장로를 사용하였다.

ZnSe 결정 성장에는 sublimation과 annealing에 의해 정제된 원료를 사용하였다. sublimation은 ZnSe 원료를  $5 \times 10^{-5}$  torr의 진공도를 갖는 quartz tube내에 넣고,  $1050^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 실시하였으며, annealing은 sublimated ZnSe 원료를 수소 분위기하에서  $1000^\circ\text{C}$ , 약 10시간 동안 실시하였다. 수소 분위기에서의 annealing은 sublimation 공정 후 원료 내에 존재하는 excess Zn나 Se이 수소분위기에서  $\text{H}_2\text{Se}$ 나  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 와 같은 화합물을 만들어 온도가 낮은 영역에서 증착되게 함으로써 ZnSe 원료를 정제하고, stoichiometry 조성을 유지케 한다.

$(100)$  ZnSe 결정 성장을 위하여 sublimation과 annealing이 완료된 150~250 g의 다결정 ZnSe 원료(source)를 Fig. 1의 vessel에 장착하였다. quartz로 제작된 vessel은 성장

온도에서 발생된 ZnSe 증기가 이동할 수 있도록 측면에 작은 구멍을 내었다. 결정 성장에는 (100) wafer에서 ZnSe 결정의 벽계면인 (110)으로 절단된 직사각형태의 seed를 사용하였으며, 상온에서 HCl 용액에 3분 동안 etching한 후 Zn면에 성장이 되도록 경면 연마된 quartz rod 위에 올려 놓았다. 성장을 위한 setup이 완료되면 quartz ampoule내에 존재하는 불순물 제거를 위해 ampoule내의 압력을  $10^{-5}$  torr로 유지한 상태에서  $1000^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 유지하였다. 이후 수소나 헬륨 gas를 quartz ampoule내에 다시 장입한 후 성장 온도까지 승온시켰다. 성장온도에서 quartz ampoule 내부의 압력은 1기압이 되도록 조절하였다. 성장은 수 일 동안 진행하였으며 성장이 끝나면  $30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 로 상온까지 냉각하였다. 한편 성장로 내의 온도는 Fig. 1에서 heater와 growth ampoule 사이에 위치한 thermocouple에 의해 측정하였다.

성장된 ZnSe 결정의 X-ray Rocking curve의 반치폭(Full Width at Half Maximum:FWHM) 측정은 X-ray source가  $\text{CuK}\alpha$  radiation인 Double crystal X-ray diffractometer를 사용하였고, spectrum width를 줄이기 위한 filter로 (011) Si 결정을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

기상 성장법에 의한 ZnSe내의 결함은 성장 속도 및 seed내의 결함 등에 영향을 받는다. ZnSe 결정 성장 속도는 source와 seed부의 온도, quartz ampoule내의 온도 기울기 및 압력, 사용된 gas의 종류, vessel과 seed까지의 거리 등 여러 가지 요소에

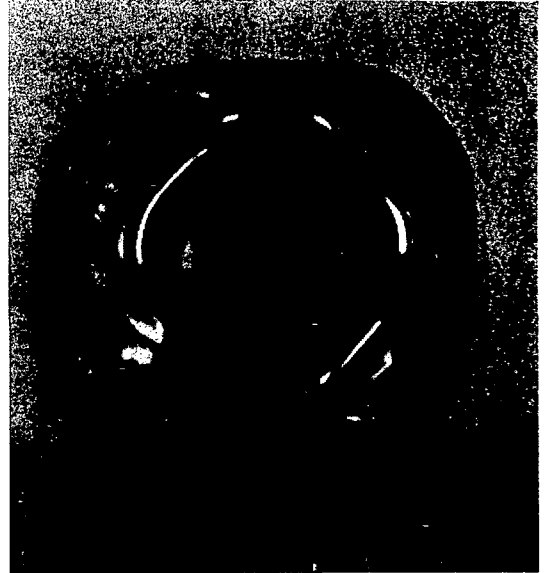


Fig. 2. The shape of (100) ZnSe crystal grown in  $\langle 100 \rangle$  direction.

의해 조절되며, 이들 중에서 온도 기울기가 가장 중요한 인자이다.

본 실험에서는 source와 seed까지의 거리를  $20\sim 30$  mm로 하였고, 수소나 헬륨 gas를 사용하여 quartz ampoule내의 압력을 1기압으로 유지하였으므로, ZnSe 성장 속도는 주로 source와 seed부의 온도 기울기에 의해 조절하였다. source와 seed부의 온도 기울기는 furnace의 upper zone과 lower zone의 온도와 furnace 상부 단열 및 source와 seed와의 거리에 의해 조절하였다. 앞에서 기술한 바와 같이 (100) ZnSe 성장은 (111) ZnSe 단결정보다 twin, grain 등과 같은 결함 발생 확률이 높기 때문에 초기 결정 성장 조건을 주의 깊게 제어하였다. 특히 (100) ZnSe 성장은 (111) ZnSe 성장[9]에 비해 완만한 온도기울기를 유지하고, 성장속도도 느리게 해야 twin, grain 등의 결함이 발생하지 않았다.

Fig. 2는 source부 즉 원료의 온도( $T_s$ )가

1175°C, seed의 온도( $T_{seed}$ )가 1170°C로  $\Delta T$  ( $T_s - T_{seed}$ )/ $\Delta Z$ 는 2°C/cm의 조건에서 성장된 결정 사진이다. 성장된 결정은 twin이나 grain이 존재하지 않았으며, 결정 크기는 직경 30~35 mm, 높이 10~12 mm이었다.

Fig. 2는 변의 면 방위가 (110)인 직사각형 seed를 사용하여 성장된 결정으로 facet이 잘 발달된 22면 체의 형태임을 알 수 있다. (100) ZnSe 결정에서 facet의 형성 과정은 다음과 같이 이루어진다. 직사각형의 seed 표면에 존재하는 작은 입자나 불순물을 제거하기 위한 성장 초기 thermal etching 과정에서, seed 형태는 로내 직경 방향의 등온곡선이 동심원 형태를 이루기 때문에 직사각형에서 모서리가 둥글게 변화한다. 즉 직경 방향의 중심으로 갈수록 온도가 낮아지므로 온도가 높은 부분부터 결정이 승화되어 둥근 모서리를 갖게 된다. 결정 성장이 진행되면 둥근 모서리 부분이 직선 형태로 변화하여 8각형을 이룬다. 이는 seed의 변이 (110)과 일치하고 모서리 방향은  $\langle 100 \rangle$ 이므로 성장속도가 빠른 (100)이 빠르게 형성되기 때문이다. 8각형 형태의 초기 결정성장은 주로 수직방향으로 성장이 진행되다가 점차적으로 직경방향과 수직방향으로 부피 성장이 이루어진다.

성장된 ZnSe 결정의 성장 속도에 대한 X-ray Rocking curve의 반치폭에 대한 신뢰성 확보를 위해 먼저 반치폭의 damage layer 의존성을 조사하였다. 사용된 시편은 동일한 (100) ZnSe 결정에서 절단된 것으로 1) ingot으로부터 saw에 의해 절단된 시편, 2) 절단된 시편으로부터 Polyurethane pad와 Compol solution으로 polishing한 시편, 3) 절단된 시편을 polishing없이 상온에서  $CrO_2(40 g) + HCl(60 ml)$  혼합 용액

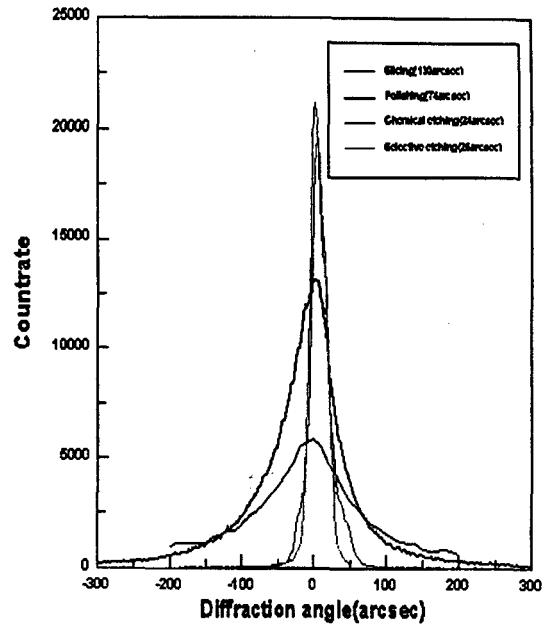


Fig. 3. The variations of FWHM of X-ray Rocking curve with damage layer or surface morphology.

에 의해 약 10분 동안 etching한 chemical etched 시편, 4) chemical etched 시편을 125°C, 12.5 N NaOH 용액에서 7분 동안 selective etched 시편, 즉 4개의 시편을 사용하였다. 4개의 시편 중 polished sample의 표면 상태가 가장 양호하였으며, 표면 거칠기는 as sliced wafer가 가장 컸다. etch pit 들은 selective etched 시편 4)가 가장 잘 발달되어 있었다.

이들 시편에 대한 X-ray Rocking curve의 반치폭 변화는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 시편 1), 2), 3), 4)의 반치폭은 각각 130 arcsec, 74 arcsec, 24 arcsec, 26 arcsec이었다. 이 결과는 sliced wafer 및 polished wafer에 damage layer가 존재함을 의미하며, sliced wafer에서 polishing 공정없이 chemical etching에 의해서도 damage layer

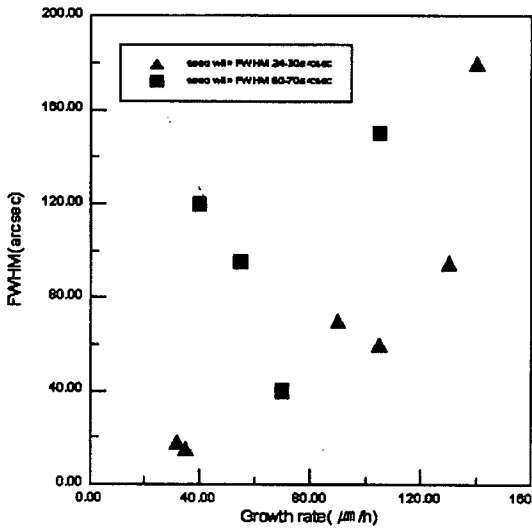


Fig. 4. Dependence of (100) ZnSe crystal X-ray rocking curve FWHM on growth rate.

가 완전히 제거된다는 것을 의미한다. 한편  $\text{CrO}_2$  (40 g) +  $\text{HCl}$  (60 ml) solution의 etch rate가 약  $3 \mu\text{m}/\text{min}$ 이므로 sliced wafer의 damage layer는  $30 \mu\text{m}$ 이내임을 알 수 있었다. 따라서 X-ray Rocking Curve 반치폭 측정 시에는 반듯이 ZnSe 시편을  $\text{CrO}_2$ 와  $\text{HCl}$  혼합 용액에서 etching해야함을 알 수 있다.

Fig. 4에 (100) ZnSe 결정의 성장 속도에 대한 X-ray Rocking curve의 반치폭 변화를 나타내었다. Fig. 4로부터 결정의 성장 속도가 감소할수록 X-ray Rocking curve의 반치폭이 감소한다 것을 알 수 있다. Fig. 4에서 삼각형은 X-ray Rocking curve의 반치폭이 24~30 arcsec인 동일 결정으로부터 절단된 seed를 가지고 성장된 결정의 X-ray Rocking curve의 반치폭들에 대응된다. 마찬가지로 정사각형도 X-ray Rocking curve의 반치폭이 60~70 arcsec인 동일 결정으로부터 절단된 seed를 사용하여 성장된 결정의 X

Table 1

The optimal growth conditions for ZnSe crystal growth in the  $\langle 100 \rangle$  direction

Source temperature, $^{\circ}\text{C}$	1160~1175
Undercooling, $\Delta T$ , $^{\circ}\text{C}$	3~6
Temperature gradient in the growth zone, $\Delta T/\Delta z$ , $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$	$\leq 1.5$
FWHM of seed, arcsec	$\leq 30$
Distance between source and seed, mm	20~30
Growth rate, $\mu\text{m}/\text{h}$	$\leq 40$
Cooling rate, $^{\circ}\text{C}/\text{h}$	20~30

-ray Rocking curve의 반치폭에 대응된다.

Fig. 4에서 결정 성장 속도가 저 결함의 ZnSe 결정을 얻기 위한 결정 성장 공정에서 중요한 매개 변수임을 알 수 있다. 실험에 의하면 (100) ZnSe 결정에서 X-ray Rocking curve의 반치폭이 100~200 arcsec, 60 arcsec, 35~40 arcsec, 20 arcsec, 10~15 arcsec일 때 결함 밀도(etch pit density:EPD)는 각각  $\geq 10^5 / \text{cm}^2$ ,  $10^5 / \text{cm}^2$ ,  $10^4 / \text{cm}^2$ ,  $10^3 \sim 5 \times 10^3 \text{arcsec} / \text{cm}^2$ 에 대응된다. 따라서 결함 밀도가  $10^4 / \text{cm}^2$ 이하의 (100) ZnSe 결정을 얻기 위해서는 결정 성장 속도는  $40 \mu\text{m}/\text{h}$ 보다 적어야함을 알 수 있다. Fig. 4로부터 seed의 질 또한 성장된 ZnSe 결정내의 결함 밀도에 영향을 미치기 때문에 고품질의 (100) ZnSe 결정을 얻기 위해서는 저결함 seed를 사용해야 하며, 결정 성장 속도를 감소시켜야 한다. 그러나 결정 성장 속도를 줄이기 위해 온도 기울기가 너무 완만하게 되면 cell structure와 같은 결정 결함이 증가하므로 적절한 온도 기울기의 선택이 필요하다.

Table 1에  $\langle 100 \rangle$  ZnSe 결정에 대한 최

적조건을 나타내었다.

#### 4. 결 론

이상의 실험 결과로부터

1) twin과 grain free인 (100) ZnSe 결정 성장조건은 수소 또는 헬륨 분위기에서 source 부의 온도  $T_s$ : 1160~1175°C, under-cooling 3~6°C, source부와 seed 사이의 온도 gradient  $\leq 1.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ , 결정의 성장속도는  $\leq 40 \mu\text{m}/\text{hr}$ 이다.

2) 초기 사용된 seed의 질과 성장 속도가 ZnSe 결정 quality에 가장 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 특히 성장 속도가 커지면 X-ray Rocking curve의 반치폭은 증가하였다.

3) source와 seed사이의 온도 기울기를 낮게하여 성장속도를 감소시킬 때 저 결함의 ZnSe 결정을 얻을 수 있었으나, 너무 완만한 온도기울기는 cell structure와 같은 결정 결함을 증가시켰다.

4) 변의 면 방위가 (110)인 사각형 seed를 사용하여 성장된 (100) ZnSe 결정의 형태는 로내의 등온곡선 및 (100) 면의 빠른 성장 속도에 의해 결정되었다.

5) X-ray Rocking Curve 반치폭 측정 시 ZnSe 시편을  $\text{CrO}_2$ 와 HCl 혼합 용액에서

etching하여 damage layer를 제거해야 한다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] R.L. Gunshor and A.V. Nurmikko, Laser Focus World. (1995) 97.
- [ 2 ] T. Matsumoto, 日本結晶成長學會誌, Vol. 22, No. 1 (1995) 31.
- [ 3 ] J.O. Williams, A.C. Wright and H.M. Yates, Proc. 5th Intl. Conf. II-VI Semiconductors, Okayama, Japan, Sept. (1991) pp. 8-13.
- [ 4 ] M.P. Kulakov, V.D. Kulakovskii, I.B. Savchenko and A.V. Fadeev, Sov. Phys. Solid State, Vol. 18, No. 3 (1976) 526.
- [ 5 ] M. Isshiki, 日本結晶成長學會誌, Vol. 22, No. 1 (1995) 25.
- [ 6 ] G. Cantwell et al. J. Appl. Phys Vol. 71, No. 6 (1992) 2931.
- [ 7 ] Y.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov and P.V. Shapkin, J. of Crystal Growth 161 (1996) 51.
- [ 8 ] H.D. Megaw, Crystal Structures: A Working Approach, (W.B. Saunders Company, 1973) p. 87.
- [ 9 ] S.K. Lee, S.S. Park, J.H. Kim, J.Y. Han and S.H. Lee, J. Kor. Asso. Cryst. Growth Vol. 7, No. 1 (1997) 76.