

ZnSe 단결정내에서의 전위거동

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

Dislocation behavior in the ZnSe crystal

S.K. Lee, S.S. Park, J.H. Kim, J.Y. Han and S.H. Lee
Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon 440-600, Korea

요 약 Seeded vapor transport법에 의해 성장된 ZnSe 결정내에서 전위거동을 살펴보았다. (111)과 (100) ZnSe wafer의 etch pit 형상을 관찰하였고 성장된 결정이 높은 전위밀도를 가지면 전위들이 lineage와 cellular 두 가지 형태로 배열됨을 알았다. Seed로부터 측방성장된 부위에서 전위밀도의 변화는 없었으나 수직 성장방향으로는 전위밀도가 감소하였고, 같은 wafer내에서 전위밀도는 wafer center 지역의 전위밀도가 edge부위의 전위밀도 보다 낮았다. 성장된 결정의 평균 전위밀도는 $4 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 이었다.

Abstract Dislocation behavior in the ZnSe crystal grown by seeded vapor transport was investigated. Etch pit shape with the ZnSe plane and dislocation arrangement were shown. Also the variation of the dislocation density in the crystal was disclosed. The dislocation density along the lateral growth direction was not changed but the dislocation density along the vertical growth direction was reduced as the crystal grew. The average dislocation density of the grown crystal was $4 \times 10^4 / \text{cm}^2$.

1. 서 론

광전자 및 전자소자에 사용되는 반도체 물질의 결함 평가에서 전위의 존재는 중요하다. 이는 LED나 LD 소자 제조 시 기판에

존재하는 전위가 활성층에까지 전달되어져 소자의 성능을 저하시키는 요인으로 작용하기 때문이다. 이에 낮은 전위밀도를 가지는 단결정 기판이 소자 제조에 요구된다. ZnSe LD에서는 대개 $10^3 / \text{cm}^2$ 정도의 전위밀도를

가지는 기판이 요구되어 지고 있다.

단결정내에 존재하는 전위를 관찰하는 방법에는 chemical etching, TEM, decoration 등이 있으나 etching이 비교적 손쉽게 사용되는 방법이다. 이 etching에 의한 전위밀도의 산정은 보통 wet etching 후 단결정 표면에 나타나는 etch pit의 형상을 광학현미경으로 관찰하여 산출되나 적절한 wet etchant가 개발되어 있지 않으면 투과전자현미경으로 관찰하여 산정하기도 한다. ZnSe 단결정의 경우에는 일부 wet etchant가 개발되어 있으나 II원자 면인 Zn 면과 VI원자 면인 Se 면이 다른 etch 양상을 나타내고 방향에 따라 다른 etchant가 요구되어지므로 etching 조건이나 공정이 연구자마다 약간의 차이가 있다[1-4].

본 연구에서는 wet etching 후 ZnSe 단결정에 나타나는 전위의 모습과 배열 형태 그리고 결정성장과정에서 이루어지는 전위의 거동에 대해 살펴보았다. 특히, seed로부터 측방 성장된 부분과 수직방향으로 성장된 부분에서의 전위밀도의 변화에 대해 논의하였다.

2. 실험

전위가 있는 지역은 다른 지역보다 더 빨리 etching되어 pit를 남긴다. 이 pit들은 결정표면과 교차하여 나타나고 pit 형태는 etchant와 결정방향의 함수로 결정구조를 반영한다[5]. 이 pit들을 보기위한 etching에는 etchant의 조성, etching 온도, 결정표면의 cleanliness등 여러 조건들이 요구되고 이러한 조건들이 잘 합치되어야 정확한 pit를 볼 수가 있다. 지금까지 ZnSe 단결정의 wet etching에 사용된 대표적인 etchant는 NaOH와 BrMeOH이다.

Etch pit 관찰에 사용된 결정은 seeded vapor transport법에 의해 성장된 것으로 etch pit 관찰을 위해 etching전 두 가지 방법으로 결정이 가공되어 졌다. 하나는 성장된 ZnSe 단결정을 cutting M/C으로 wafer 형태로 자른 후 전통적 방법인 lapping과 mechanical polishing으로 결정시료를 가공하였고 다른 하나는 mechanical polishing 대신 chemical polishing으로 결정시료를 준비하였다. Chemical polishing에 사용된 시약은 CrO₃와 HCl의 혼합용액으로 ZnSe 단결정에 대해서는 비 선택적 etching액이다. 본 실험에서 두 방법 공히 실시해 경면을 얻었으며 polishing된 면의 현미경 관찰을 통해 mechanical polishing과 chemical polishing 사이에 특이한 차이를 발견할 수 없었다.

Polishing이 끝나고 etching은 (111)과 (100) 두 ZnSe 결정면에서 행해졌다. (111) ZnSe에서는 방향에 따른 극성 때문에 Zn 원자 면인 (111)_A면과 Se 원자 면인 (111)_B면이 Fig. 1과 같이 etching 후 다른 etch 양상을 나타내어 두면을 구별할 수가 있다. Zn 원자 면에서의 etch pit은 전형적인 삼각형 모양을 갖추고 있고, Se 원자 면에서는 크기가 Zn 원자면의 etch pit보다 크고 넓게 분포된 형태를 하고 있으나 정확한 형태의 etch pit라 할 수 없어 Se 원자 면에서 전위밀도를 산정하기에는 어렵다. 따라서 전위밀도의 산정은 이상적인 etch pit 형상을 보이는 (111)_A면을 기준으로 산정하였다. (100) ZnSe면은 Fig. 2와 같이 (111) ZnSe면에서 나타나는 면의 극성이 없어 양면이 같은 etch pit 형상을 나타낸다.

전위밀도 산정시 중요한 다른 요소는 etch pit 크기이다. 보통 전위밀도를 산정할 때 편리하게 사용되어지는 etch pit 크기는 30~40 μm 이다. 이 크기를 맞추기 위해서는 각

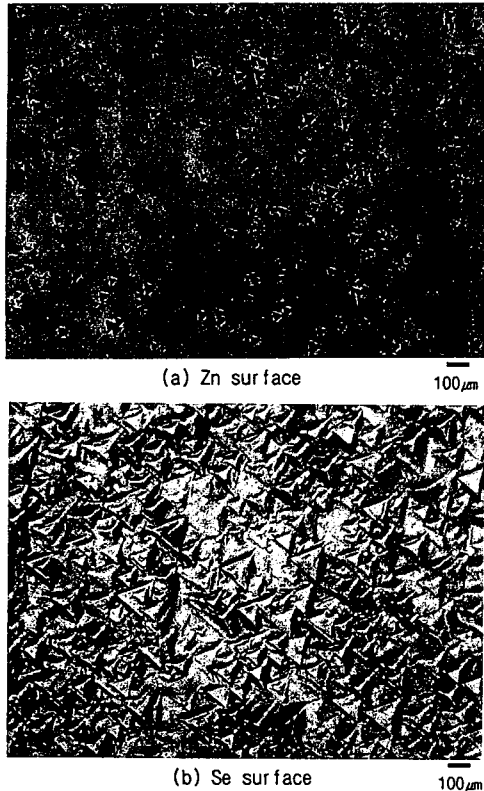


Fig. 1 Etch pit patterns of (111) ZnSe crystal.

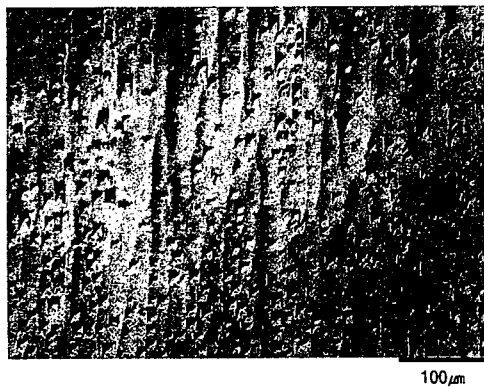


Fig. 2. Etch pit pattern of (100) ZnSe crystal.

각의 etchant에 대한 물질의 etching rate를 아는 것이 필요하다. Etching rate는 같은 단결정이라도 etchant의 종류와 조성, etching 온도 등에 따라 크게 변한다. 본 실험에서

사용한 etchant는 (111)에는 NaOH, (100)에는 NaOH와 BrMeOH를 etchant로 사용하였다.

3. 측정 결과 및 고찰

단결정 wafer 제조시 전위는 거의 모든 공정에서 발생한다. 결정성장 초기에 전위는 seed에서 전파되어 발생하며 성장중에는 불규칙한 온도변화에 따른 성장속도 변화와 불순물의 도입으로 발생하고, 성장 후 냉각 시에는 열수축에 따른 thermal stress에 의해 전위가 발생한다. 결정성장 후 가공공정에서 전위는 대부분 mechanical stress에 의해 생기는데 cutting, lapping, polishing 동안에 외부에서 가해진 힘 등에 의한 것이다[6].

성장된 ZnSe 결정내에서 전위는 결정이 낮은 전위밀도를 가지면 개별적으로 산재하여 분포되나 결정이 $10^4/\text{cm}^2$ 이상의 높은 전위밀도를 가지면 Fig. 3과 같이 전위들이 일렬로 polygonized된 lineage와 mosaic 구조형태인 cellular 두 가지로 배열된다. 이러한 morphology는 발생된 전위들이 냉각 중에 결정내의 strain energy를 감소시키기 위하여 climb과 glide에 의해 전위가 이동하면서 생성되는 것으로 알려져 있다. 두 형태의 전위배열이 나타나면 전위밀도는 평균적으로 lineage 형태일 때가 $10^4/\text{cm}^2$ 이상, cellular 형태일 때가 약 $10^6/\text{cm}^2$ 이상으로 산정된다. Lineage 형태의 전위배열이 나타날 때가 cellular 형태의 전위배열이 나타날 때보다 전위 밀도가 더 낮게 나타남을 알 수가 있다. Cellular 형태의 전위구조 내부에는 전위가 거의 존재하지 않았으며 cell의 직경은 전위밀도가 증가하면 감소하였는데 전위밀도가 $10^6/\text{cm}^2$ 정도이었을 때 직경이 약 $100\ \mu\text{m}$ 이었다.

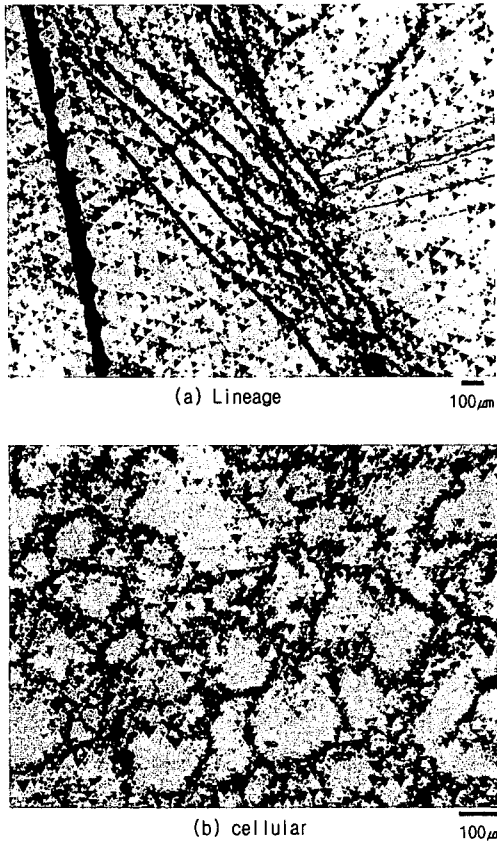


Fig. 3. Both type of dislocation arrangement in the (111) ZnSe crystal.

일반적으로 성장된 결정의 전위밀도는 사용된 seed의 영향이 큰 것으로 알려져 있다. Fig. 4를 보면 boundary를 중심으로 안쪽이 seed 부위이고 바깥쪽이 이 seed에서 측방성장된 부위인데 양쪽의 전위밀도의 변화가 거의 없음을 볼 수 있다. 이는 seed를 지지하고 있는 quartz에서 측방성장된 결정에 가해지는 stress에 의한 전위발생과 결정 성장에 따른 전위소멸과의 합치에 의해 변화가 없는 것인지 아니면 이 보다는 seed의 전위가 측방성장지역에 그대로 전파되는 영향이 커 전위밀도의 변화가 없는지는 더 연구되어야 할 부분이다.

한편 seed의 수직방향으로 성장되는 결정 내에서 전위가 어떻게 거동하는 가를 알아보기 위하여 Fig. 5처럼 성장방향에 수직하게 wafer를 잘라 각각의 결정 wafer 내의 전위 분포를 알아 보았다. Fig. 5에서 왼쪽은 성장된 결정모습이고 오른쪽은 측정에 사용하기 위하여 잘라진 wafer의 도식적 분포이다. 각 숫자는 wafer를 구별하기 위한 표시로 102보다 105가, 105보다 108이 나중에 성장된 부위로 각 wafer의 etching 결과를 Fig.

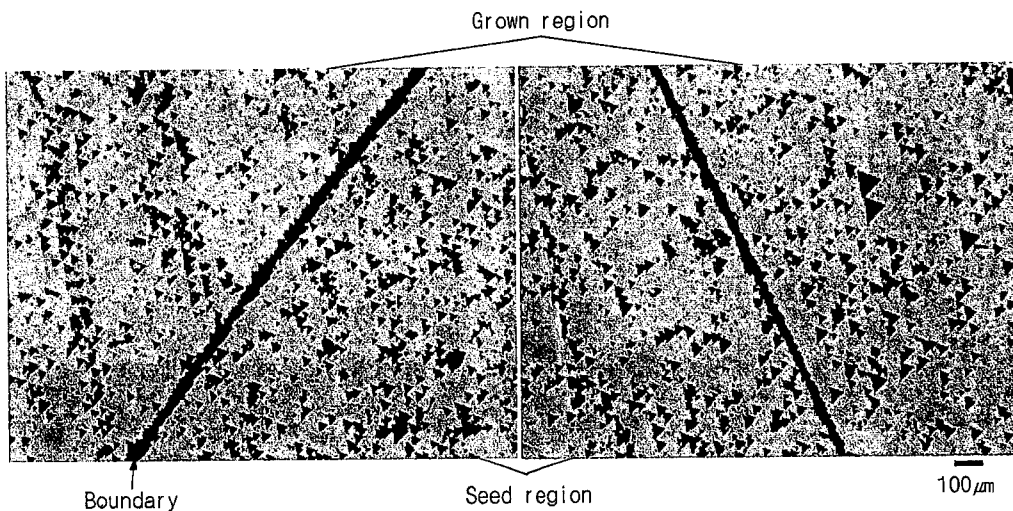


Fig. 4. Dislocation distribution in the region laterally grown from the seed.

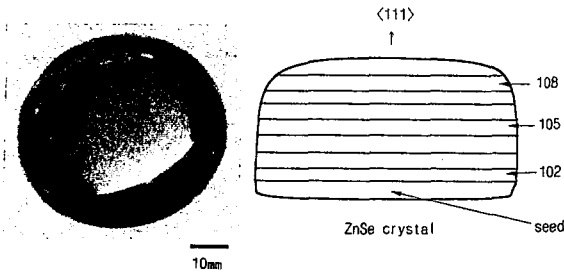


Fig. 5. The ZnSe crystal and figured wafer for EPD measurement.

6에 나타냈다. 각 wafer내 전위밀도를 산정한 부위의 선택은 그림의 좌상에 도식적으로 나타낸 것처럼 각 wafer의 반쪽 부분에서만 행해졌고 각각의 wafer내에 네모 칸이 측정 부위를 나타내고 이들은 수평 수직으로 7 mm의 간격을 두고 있다. 아래는 측정 부위 내 분포된 전위의 모습이고 옆에 숫자로 각 측정 부위에서의 전위밀도를 표시해 놓았다. 또한 lineage 거동을 보기 위하여 lineage가 나타난 부위의 성장 방향에 따른 거동도 살펴보았다.

Fig. 6과 같이 초기 성장된 102 wafer(Fig.

6(a))의 평균 전위밀도가 $5 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 로 나중에 성장된 105 wafer(Fig. 6(b))의 $3.8 \times 10^4 / \text{cm}^2$, 108 wafer(Fig. 6(c))의 전위밀도인 $3.5 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 보다 높음을 알 수 있다. 이는 seed에서 멀어질수록 즉 성장이 진행될수록 전위밀도가 감소함을 의미한다. 같은 wafer내에서 전위밀도의 분포를 보면 wafer edge 지역이 center 지역보다 나중에 성장된 부위임에도 불구하고 전위밀도가 높다. 이는 center 지역에서의 온도구배가 edge부위보다 낮아 thermal stress의 영향이 작았기 때문이라 판단된다.

한편 lineage는 Fig. 6의 (a)~(c)에서 보듯이 각 wafer의 같은 부위에서 형태만 약간 달라질뿐 연속적으로 존재하는 것으로 보아 lineage도 결정이 성장될수록 계속 전파되어지며 전위밀도만 감소됨을 알 수 있다. 이들 lineage가 발생된 영역은 전위밀도를 산정할 수 없을 정도로 전위가 밀집해 있어 소자 제조에 사용하기에는 어렵다. 따라서 이들 lineage의 제거를 위해서는 낮은 전위 밀도를 가지는 seed의 사용과 함께 lineage

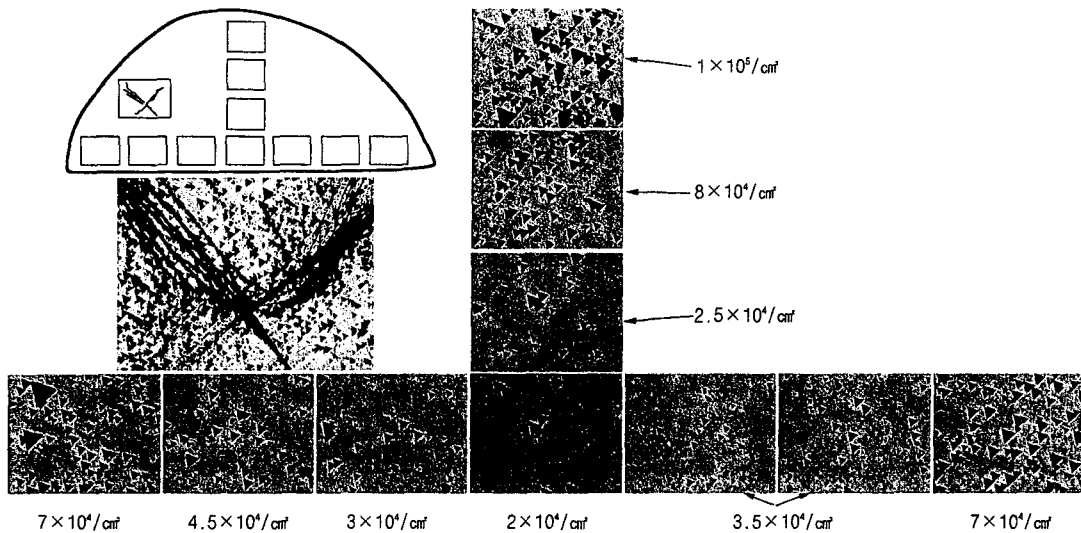


Fig. 6(a). Dislocation distribution in the 102 ZnSe wafer.

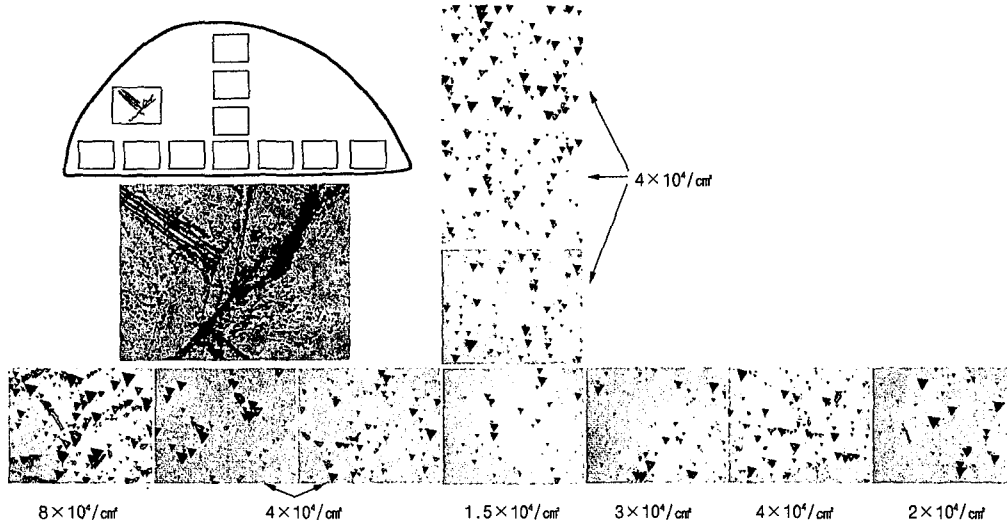


Fig. 6(b). Dislocation distribution in the 105 ZnSe Wafer.

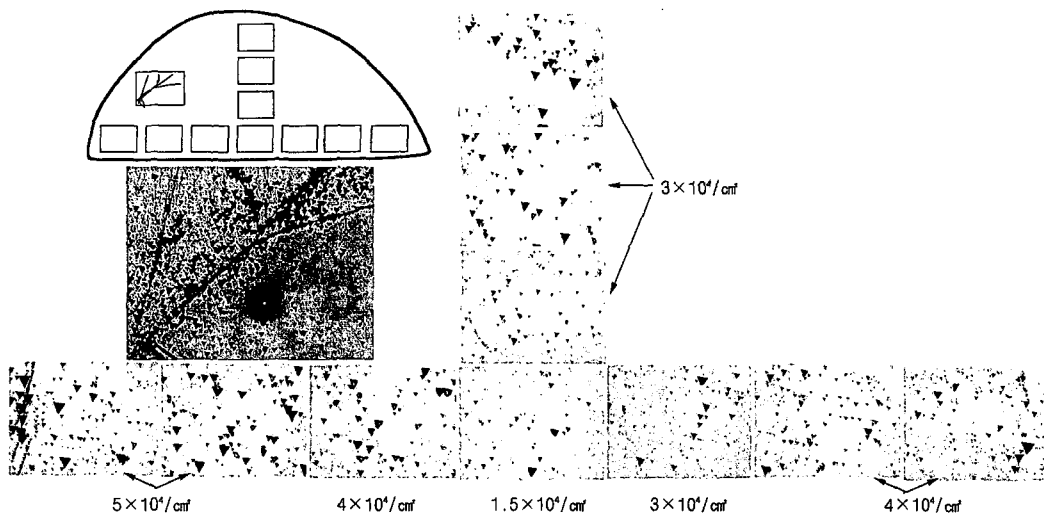


Fig. 6(c). Dislocation distribution in the 108 ZnSe wafer.

의 발생을 억제하는 수단이 강구되어야 할 것이다.

4. 결 론

이상의 연구를 통해 NaOH와 BrMeOH를 etchant로 사용하여 (111)과 (100) ZnSe wafer의 etch pit 형상을 관찰하였고 성장된 결정이 $10^4/cm^2$ 이상의 전위밀도를 가지면 전위들이 lineage와 cellular 두 가지 형태로 배열됨을 알았다. Seed로부터 수평 수직방향

으로 성장된 결정내의 전위밀도의 측정 결과 측방성장된 부위에서 전위밀도의 변화는 없었으나 수직 성장방향으로는 전위밀도가 감소하였고, 같은 wafer내에서 전위밀도는 wafer center 지역의 전위밀도가 edge부위의 전위밀도보다 낮았다. 성장된 결정의 평균 전위밀도는 $4 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 이었다.

참 고 문 헌

- [1] K.F. Burr and J. Woods, J. Cryst Growth 9 (1971) 183.
- [2] T. Koyama, T. Yodo, H. Oka, K. Yamashita and T. Yamasaki, J. Cryst Growth 91 (1988) 639.
- [3] Gene Cantwell, W.C. Harsch, H.L. Cotal, B.G. Markey, S.W.S. Mckeever and J.E. Thomas, J. Appl. Phys. 71 (1992) 2931.
- [4] H. Iqanaga and N. Shibata, J. Cryst Growth 67 (1984) 97.
- [5] F.L. Vogel, W.G. Pfann, H.E. Corey and E.E. Thomas, Phys. Rev. 90 (1953) 489.
- [6] W.C. Dash, J. Appl. Phys. 29 (1958) 228.