

SIMULATED THERMAL CYCLE로 열처리된
규소 단결정내의 산소 거동

서 동석⁰, 권 봉수*, 김 영규*
*0 럭키소재 주식회사

최 병호**, 박 재우**
** 금오공과대학

OXYGEN BEHAVIOR IN SILICON CRYSTAL ANNEALED
THROUGH THE SIMULATED THERMAL CYCLE

Suh Dong-Suk, Kwon Bong-Soo, Kim Young-Gyu
LUCKY ADVANCED MATERIALS INCORPORATION

Choi Byung-Ho, Park Jae-Woo
KUM-OH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

ABSTRACT

Oxygen behaviors in CZ-silicon wafer, grown by the Lucky Advanced Materials Inc. that is a pioneer of silicon material industries in Korea, were investigated to simulate effects on the device performance of oxygen, neglecting the effect of other impurity content, defects and thermal history. Silicon wafers were annealed through simulated 16K SRAM thermal cycle.

As initial oxygen concentration increased up to 16.7 ppm_a the amount of oxygen precipitation increased up to 10.6 ppm_a and the bulk microdefect density increased up to $10.3 \times 10^3 / \text{cm}^2$, but the depth of the denuded zone decreased to 5.0 μm .

1. Introduction

Czochralski (CZ) 방법으로 성장시킨 silicon 단결정의 주 impurity인 oxygen은 결정 결함의 형성에 영향을 미치게 된다. Oxygen은 온도 상승에 따라 oxygen precipitate를 형성하며 이들은 internal gettering site 제공이라는 긍정적인 면과, oxidation induced stacking faults와 dislocation loop를 형성시키는 부정적인 면이 동시에 발생하므로 silicon 내에서의 oxygen control은 매우 중요하며 그동안 많은 관심이 집중 되어 왔었다(1-5). Oxygen precipitate의 형성에 미치는 주 factor는 어느 일정 가열 온도에서의 supersaturated oxygen량이며, 부 factor들은 단결정내의 불순물 농도, 결정 결함과 단결정의 thermal history등이다(6).

Precipitate로 된 oxygen의 양, morphology 그리고 분포는 결정 결함의 형성(7-14), internal gettering 효과(9-11, 15) 기계적 강도(16-18), 원의 방지(17)와 thermal donor 문제(19) 등에 큰 영향을 미친다.

본 실험에서는 국내 단결정 silicon 산업의 선두주자인 럭

키소재(주)에서 Czochralski 법으로 성장시킨 단결정 silicon ingot내에 존재하는 oxygen농도에 따라 반도체 공정중 형성되는 결정학적 결함의 생성 및 분포등을 규명하였다.

2. Experimental

Silicon ingot는 crystal grower (model : cybeq AG660)를 사용하여 표1과 같은 결정 성장 조건으로 성장시켰다. 단결정 성장시 <100> 방향의 seed crystal을 사용 <100> 방향으로 성장시켰으며, dopant로는 phosphorus를 사용 저항치 범위가 1-6 $\Omega\text{-cm}$ 정도 되도록 하였다. Silicon ingot의 직경은 127 $\pm 1\text{mm}$, 길이는 84 cm, oxygen 농도 범위는 13-18 ppm_a 였으며 carbon 농도는 0.5 ppm_a 미만이었다. 성장된 silicon ingot는 그림1과 같은 wafering process를 통해 최종적으로 한면만 연마된 5" polished silicon wafer를 제조 하였다. 시료의 선택은 oxygen 농도가 서로 다른 seed end, 중심부 및 tail end 영역에서 15장의 polished wafer를 각각 취하였다. 선택된 시료들은 16K SRAM 제조공정중 oxygen precipitate의 형성에 영향을 미칠수 있는 800° c 이상의 열처리 공정만 선택한 그림 2와 같은 simulated thermal cycle로 열처리를 행 하였다. Simulated thermal cycle을 거친 sample wafer 들은 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Model : QS - 100)을 이용하여 oxygen 양을 측정 하였으며 angle lapping, wright etching 후 현미경 측정으로 denuded zone의 길이, bulk 쪽의 microdefect의 밀도 등을 측정하였으며 열처리 전후 oxygen양의 변화에 의해 oxygen precipitation 양을 계산 하였다.

3. Results and Discussion

Ingot의 다른 부위로부터 3 group의 sample을 취하였으며 각 group은 서로 다른 thermal history를 가지고 있으며, interstitial oxygen농도도 서로 다르고, bulk micro-

defect 형성이나 denuded zone 형성에 미치는 영향은 서로 다를 것으로 예상된다. Ingot의 3계 부위로 부터 취해진 sample wafer들은 그림 2의 simulated thermal cycle로 열처리 후 precipitate의 분포, 크기, 밀도, denuded zone의 깊이 등을 관찰하였으며, 그 결과 요약된 material parameter의 data는 표 2와 같다. 표 2의 data를 이용하여 초기 산소 농도, precipitation 양, bulk microdefect 밀도 및 denuded zone의 깊이 사이의 관계를 설명하기 위해 그래프를 이용하였다. 그림 3은 초기 산소 농도가 증가할수록 precipitation 양은 10.6 ppma까지 포물선형의 증가 현상을 보여주며, 또한 bulk microdefect 밀도는 $2 \times 10^3/\text{mm}^2$ 에서 $10.3 \times 10^3/\text{mm}^2$ 로 증가하는 반면, denuded zone의 깊이는 $12\mu\text{m}$ 에서 $5\mu\text{m}$ 까지 줄어드는 상관 관계를 그림 4에서 볼수 있다. 그림 5는 oxygen precipitation 양이 많으면 많을수록 bulk microdefect 밀도는 증가하는 반면, denuded zone의 깊이는 알아지는 것을 보여주고 있다. 이와 같이 단결정 silicon ingot 성장시 내재되는 초기 산소 농도가 증가할 수록 precipitation양이 급격히 증가하며, 그 결과 bulk microdefect 밀도가 지수 함수적으로 증가함을 볼수 있었다. 또한 bulk microdefect 밀도가 커지면 denuded zone의 깊이는 알아짐을 알수 있었다.

본 실험에서 crystal 성장후 cooling 공정을 살펴보면, cooling rate는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로써 이론적인 평형 냉각 속도보다 급격히 이루어지므로 결과적으로 대부분 supersaturated interstitial oxygen들이 결정 내에서 precipitate를 형성하지 못하고 supersaturated 상태나 혹은 metastable 상태로 남아 있게 된다. 이러한 oxygen들은 그림 2와 같은 thermal process를 거치므로 oxygen precipitation이 형성된 것으로 추정된다.

그림 6은 angle apping, wright etching한 wafer의 표면을 관찰한 것이다. Oxygen precipitation 형성시 체적 변화에 의한 free energy, strain energy, 표면 형성에 의한 표면 energy등이 생성되며, 이때 precipitate 형성시 total free energy change ΔG 는 아래식으로 표시된다(21).

$$\Delta G = -V \cdot \Delta G_v + A \gamma + (V \epsilon + R \epsilon)$$

여기서, V 는 precipitate의 체적, ΔG_v 는 precipitate 형성에 필요한 체적당 free energy의 변화, A 는 precipitates의 표면적, γ 는 단위당 표면 energy, $V \epsilon$ 는 체적당 strain energy, $R \epsilon$ 는 strain relaxation이다. Precipitate를 형성시키는 주된 driving force는 위식에서 volume free energy인 ΔG_v 이므로, 핵생성된 precipitate가 성장하기 위해선 위식 첫항의 절대치가 다른 항들의 합보다 커야만 한다.

만약 본 실험에서 택한 simulated thermal cycle를 1200°C 라 가정하고 핵생성 및 성장이 구형으로 된다고 가정하면

ΔG_v 는 supercooling 양 ($T_e - 1200^\circ\text{C}$)에 비례한다(21). 여기서의 T_e 는 평형온도이며 high oxygen의 경우 1315°C , medium oxygen의 경우 1285°C , low oxygen의 경우 1270°C 정도로 볼수 있다. Si-O partial phase diagram (22)에서 solubility 곡선을 살펴보면 supersaturation 양은 supercooling에 비례하며 초기 산소 농도에서 평형 solubility 한계를 뺀 값이다. 본실험의 열처리 공정에서 평형상태가 도달되었다는 가정하에 Si-O partial phase diagram을 이용하여 계산하면, supersaturation 양은 high oxygen에서 8 ppma, medium oxygen에서 6 ppma, low oxygen에서 5 ppma이다. 이러한 이론적 결과를 표 2의 측정 결과와 비교하면 약간의 차이가 있었다. 그러나 high oxygen의 sample wafer에서는 ΔG_v 는 커지므로 ΔG 가 감소하게되고 그 결과, high oxygen wafer에서는 smaller critical size의 precipitate가 핵생성 성장하게 된다. 그림 6에서 보듯이 oxygen 농도가 증가 하면 precipitate의 핵생성 critical 반경이 작아져 많은 핵이 형성되고, 성장하게 되므로 precipitate 반경은 작고 밀도는 높게 되어, denuded zone의 깊이는 알아지는 것을 볼수 있다.

4. Conclusions

Czochralski 방법으로 성장시킨 silicon ingot를 wafering process를 통해 silicon wafer를 제조하며 이들을 16K SRAM 제조 공정과 유사한 simulated thermal cycle로 annealing 시켜 silicon 내의 oxygen 농도에 의한 결정 결함의 생성 및 분포등을 분석한 결과

- (1) 초기 산소 농도가 16.7 ppma로 증가함에 따라 oxygen precipitation 양은 10.6 ppma까지 증가하였다.
- (2) 초기 산소 농도가 16.7 ppma로 증가하면 bulk microdefect 농도는 $10.2 \times 10^3/\text{mm}^2$ 로 증가하는 반면, denuded zone의 깊이는 $5.0\mu\text{m}$ 로 감소하였다.
- (3) oxygen precipitation 양이 증가하면, bulk microdefect 밀도는 증가되고 denuded zone의 깊이는 알아졌다.
- (4) Czochralski법으로 성장된 silicon 단결정 내의 optimal oxygen range는 대략 15 ppma 부근이었다. 이 부근의 oxygen 농도는 precipitated된 oxygen들이 internal gettering site로 작용하게 되므로 좋은 device performance를 가져 올 것으로 추측된다.

참고문헌

1. D. C. Gupta, Eds., Silicon Processing, ASTM Special Technical Publication vol. 804, 1983, p 309.
2. Stanley Wolf and Richard N. Tauber, Silicon Processing, Lattice Press, Volume 1, 1986, p 5.
3. Fumio Shimura, Semiconductor Silicon Crystal Technology,

Academic Press Inc., 1989, p 114.

4. H. D. Chiou and L. W. Shive, Test method for oxygen precipitation in silicon, VLSI Science and Technology /1985, p 429, 1985.
5. S. Kishino et al., Carbon and oxygen role for Thermally induced microdefect formation in silicon crystal, Appl. Phys. Lett., Vol.35, No. 3, p 213, 1979.
6. H.D. Chiou, Oxygen precipitation Behavior and control in silicon crystal, solid state Technology, p 77, March 1987.
7. S. Mahajan, G. A. Rozgonyi, and D. Brasen, A Model for the Formation of Stacking Faults in Si, Appl.Phys.Lett., vol. 30, p 73, 1977.
8. S.M.Hu, Oxygen Precipitation In Silicon, Mats.Res.Soc., Symp. Proc., vol. 59, MRS, p 249, 1986.
9. T.Y.Tan, E.E. Gardner, and W.K.Tice, Intrinsic Gettering by Oxide Precipitate Induced Dislocations in CZ Si, Appl. Phys. Lett., vol. 30, p 175, 1977.
10. F.Shimura, Behavior and Role of Oxygen in Silicon wafers for VLSI, VLSI Science and Technology / 1982, p 17, 1982.
11. F. Shimura, H. Tsuya and T. Kawamura, Thermally induced defect behavior and effective intrinsic gettering sink in silicon wafers, J. Electrochem. Soc., vol. 128, p 1579, 1981.
12. F.Shimura, H. Tsuya, and T. Kawamura, Surface and inner microdefects in the annealed silicon wafer containing oxygen, J. Appl. Phys. 51, p 269, 1980.
13. H.J.Ruiz and G.P.Pollack, High-temperature annealing behavior of oxygen in silicon, J.Electrochem. Soc., vol. 125, p 128, 1978.
14. F.R.N. Nabarro, Theory of Crystal Dislocations, Oxford Univ.Press, London and New York, 1967.
15. H. R. Huff, et al., Some Observations on Oxygen Precipitation / Gettering in Device Processed CZ Silicon, J. Electrochem. Soc., vol.130, p 1551, 1983.
16. S.M. Hu, and W.J. Patrick, Effect of Oxygen on Dislocation Movement in Silicon, J. Appl. Phys., vol. 46, p 1869, 1975.
17. B. Leroy, C. Plougouven, Warpage of Silicon Wafers, J. Electrochem. Soc., vol. 127, p 961, 1980.
18. H.D. Chiou, J.Moody, R.Sandfort, and F.Shimura, Effects of Oxygen and Nitrogen on Slip in CZ Silicon Wafers, VLSI Science and Technologies/1984, p 59,1984.
19. J. H. Matlock, Material Defect Factors Affecting MOS Device Performance, Silicon Processing, p 332, 1983.
20. K.Yasutake, M.Ueno, and H.Kawabe, Oxygen Precipitation and Microdefects in CZ-Grown Silicon Crystals, Phys. Stat. Sol.(a), vol. 83, p 207, 1984.

20. K.Yasutake, M.Ueno, and H.Kawabe, Oxygen Precipitation and Microdefects in CZ-Grown Silicon Crystals, Phys. Stat. Sol.(a), vol. 83, p 207, 1984.
21. C.R.Barrett, W.D.Nix and A.S.Tetelman, The principles of Engineering Materials, Prentice-Hall, Inc., 1973, p162.
22. R. A Craven, Oxygen Precipitation in CZ Silicon, Semiconductor Silicon 1981, p 254, 1981.

표 1. The conditions of crystal growing

Parameter	Condition
Crucible diameter	14 inch
Melt charge weight	30 Kg
Seed rotation rate	25 ~ 27 rpm (CCW)
Crucible rotation rate	5 ~ 15 rpm (CW)
Pulling rate	3 ~ 8 cm/hour
Crucible ramping rate	1.5 ~ 2.5 cm/hour
Furnace pressure	10 ⁻⁷ 15 torr
Argon flow rate	25 ~ 35 liter/min

표 2. Simulated thermal cycle로 열처리된 wafer의 material parameters

Sample 인식 #	Wafer 위치 (cm)	Oxygen 농도 ppm	ΔO _i ppm	BMD ^{#1} 10 ³ /mm ²	INZ ^{#2} 깊이 μm
510-04	0.5	16.7	10.6	-	-
511-20-1	2.0	16.4	10.1	8.3	5.4
510-20-2	2.0	16.5	10.0	10.3	6.2
510-20-3	2.0	16.3	10.1	7.8	5.0
510-35	4.0	16.1	9.0	-	-
510-05	24.5	14.5	2.2	-	-
510-29-1	27.5	14.2	3.6	1.6	7.2
510-29-2	27.5	14.4	2.1	0.8	12.2
510-29-3	27.5	14.1	4.8	1.5	7.2
510-35	28.0	14.3	1.6	-	-
510-04	58.5	15.1	5.8	-	-
510-20-1	60.0	15.0	6.5	2.5	6.6
510-20-2	60.0	15.1	5.1	2.2	8.2
510-20-3	60.0	15.0	6.8	2.8	7.2
510-32	61.0	14.9	4.6	-	-

#1 BMD : Bulk microdefet density
#2 INZ : Denuded zone

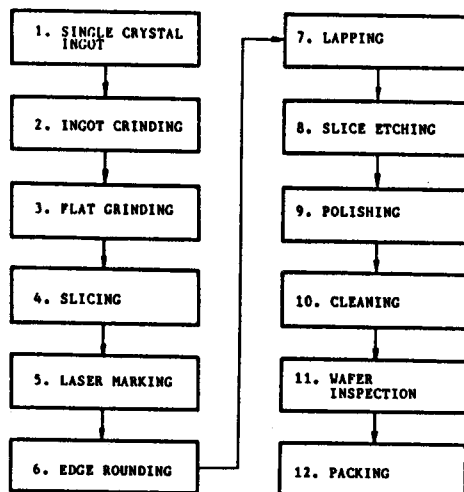


그림1. Wafering process

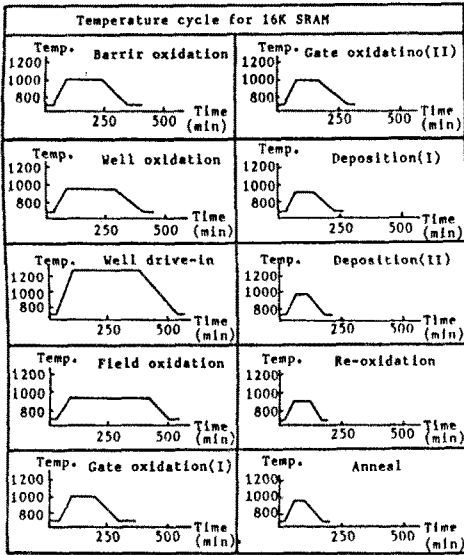


그림2. Simulated thermal cycle.

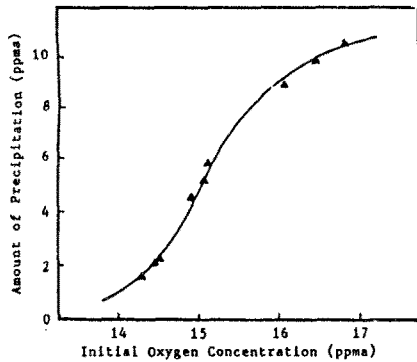


그림3. 초기 산소 농도에 따른 precipitation 양의 변화

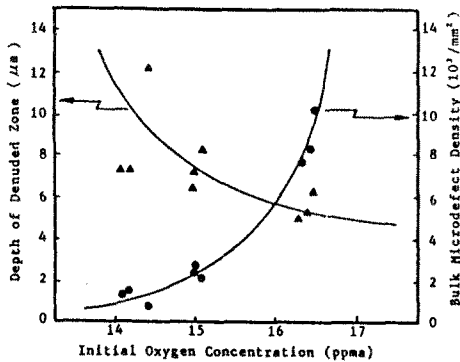


그림4. 초기 산소 농도에 따른 denuded zone의 깊이와 bulk microdefect 밀도의 변화

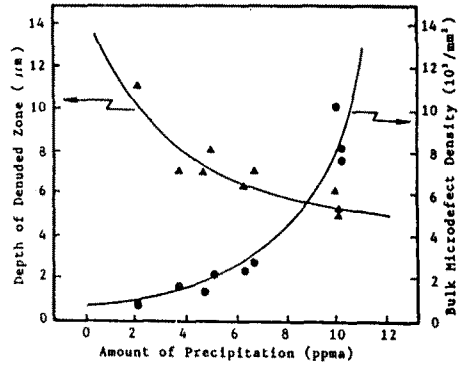
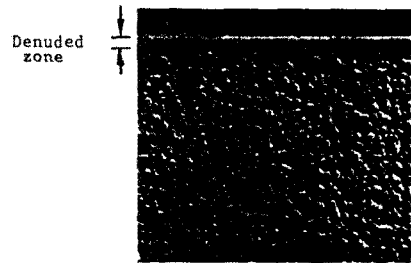
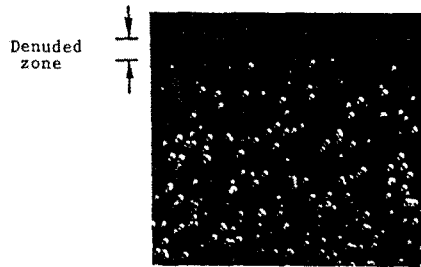


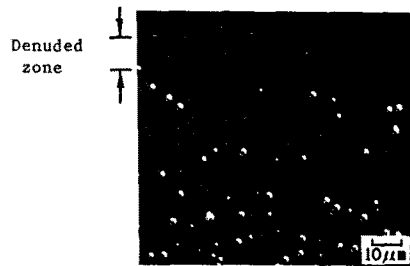
그림5. Precipitation 양에 따른 denuded zone의 깊이와 bulk microdefect 밀도의 변화



a) high oxygen content (16.4 ppma)



b) medium oxygen content (15.1 ppma)



c) low oxygen content (14.4 ppma)

그림 6. Simulated thermal cycle를 통해 얻은 bulk oxygen precipitates와 denuded zone. Normal skil photomicrograph of the angle lapped (11° 32') and wraight etched (2 min) at center of the wafer: a) high (sample #: 5H0-20), b) medium (sample #: 5H0-20, and c) low (sample #: 5L0-29) oxygen content.