

연속성장법에 의한 Silicon 단결정 연속성장

인서관, 최성철

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

Silicon Single Crystal Growth by Continuous Crystal Growth Method

Seo Hwan In and Sung Churl Choi

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, KOREA

요 약

연속성장법은 crystal growth chamber의 상부에 있는 reservoir에서 원료 분말을 연속적으로 공급 하면서 도가니 하부에 용융대를 형성시킨 후, 종자결정을 용융대에 dipping하여 회전시키면서 아래로 끌어내려 단결정을 성장시키는 방법이다.

본 연구에서는 연속 성장법을 이용하여 silicon 단결정을 육성시켰으며 연속성장에 영향을 미치는 인자인 critical melt level, 원료공급속도, 성장속도, graphite crucible과 graphite susceptor의 형태, work coil의 위치에 따른 graphite susceptor의 수직온도구배, 중력과 종자결정의 회전에 의한 원심력이 용융대의 안정화에 미치는 영향과 용융액 표면에서 일어나는 소결현상에 관해 고찰하였다.

ABSTRACTS

It was found that the basic principle of continuous crystal growth method was following as ; the powder supplied from the feeding system is molten in the graphite crucible under the ambient gas. After forming the molten zone in the lower part of the crucible, the seed crystal is deeped into the melt and pulled down with the rotation so that the melt crystallized from the seed. When the lowering rate, rotation rate, feeding rate and temperature are correct, the single crystal can grow.

The critical melt level, the feeding rate, the growth rate, the change of the shape of molten zone by the graphite susceptor and crucible, the position of work coil, the balance between the gravitational force of melt and the centrifugal force originated from the rotation of seed which are the variables of the crystal growth and the sintering phenomenon of melt surface were researched.

1. 서 론

1.1. Silicon의 성질 및 결정구조

Silicon의 원자번호는 14이며 원자량은 28.1인 주기율표 제 4족에 속하는 비금속 원소이다 [1]. Silicon은 지각의 주요성분이고 지구상의 매장량이 산소 다음으로 가장 많은 원소이며, 암석 중에 산화물 특히 규산염으로서 많이 산출된다.

Silicon은 결정성인 것은 경도가 7이며 무르고 짙은 청회색 판상으로 일그러진 정8면체이고, 무정형인 것은 갈색의 분말로 되어 있다. 모두 결정구조는 격자상수가 4.4031Å인 diamond structure이다(Fig.1). 결정성장시 [100], [111]방향의 결정성장이 용이하고 각각의 방향에 따라 특유의 성질을 나타내며 성장한다 [2].

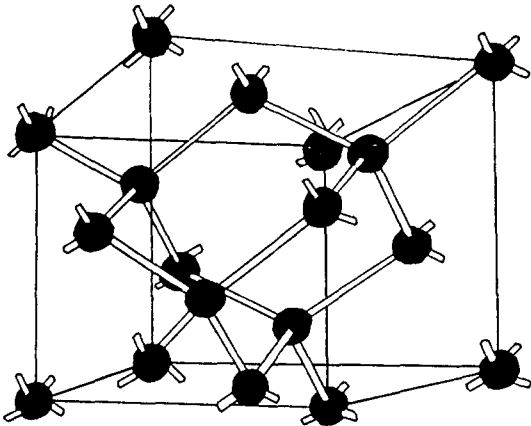


Fig. 1. Diamond structure.

Silicon의 전기적 특성을 보면, 에너지 간격 E_g 의 값은 절대온도 0도에서 1.15 eV, 실온에 해당하는 절대온도 300도에서 1.11 eV이며, 실온에서의 고유 저항은 $-3 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ 로 상당히 크다. 그러나 녹는점이 높고 정제가 어려우므로 실제로 얻을 수 있는 고유저항치는 이보다 작다. Silicon 진성반도체의 비저항은 실온

에서 230 $k\Omega\text{cm}$ 이며, 3가나 5가의 불순물 원자를 첨가시 전도대 아래나 가전자대 위에 40mV~70mV에 준위를 만들어 p형내지는 n형의 전도성을 나타낸다[3].

Silicon은 우수한 전기적, 물리적 성질과 풍부한 자원량으로 인해 각종 diode, transistor, solar cell, IC, LSI, VLSI, logic control and power device 등의 전자재료로써 전자산업에서 가장 광범위하게 사용되는 재료이다[4, 5].

1.2. Silicon 단결정 성장법

Silicon 단결정의 성장방법으로는 Czochralski 법과 Floating zone 법이 대표적인 방법이다.

Czochralski 법은 도가니내의 용융액으로부터 결정을 성장시키는 방법으로서 1916년 Czochralski에 의해 결정화 속도가 이론적으로 확립되었다[6-8]. 현재 silicon 단결정의 전체 생산량의 80% 정도를 이 공정으로 생산하고 있다. 그러나 결정성장 후 도가니를 상온으로 냉각시켜야 하므로 잔류 silicon이 남아 도가니를 재사용할 수가 없으며 도가니를 다시 가열해야 하는 등 경제성에서 해결되지 않은 문제점들이 남아 있다.

Floating zone 공정은 1952년 W. G. Pfann에 의해 제안된 zone melting의 원리를 적용한 방법으로서[9], 결정화와 purification이 동시에 일어난다는 특징이 있다[10,11].

이외에 sheet 형태로 성장시키는 방법, Bridgman법, Pedant drop growth 법 등이 있다[12-14]. 연속성장법으로는 보조용융로를 이용한 연속성장법[15], multiple Czochralski 성장법[16]이 대표적이다.

1.3. 연속성장법의 원리

본 연속성장법의 원리는 Fig. 2에서 나타낸 것처럼 radio frequency generator로 graphite를 유도가열하여 도가니 내의 silicon 분말을 용융시킴으로써 도가니 하부에 용융대를 형성시킨 후 그와 동시에 종자결정을 삽입하여 회전시키

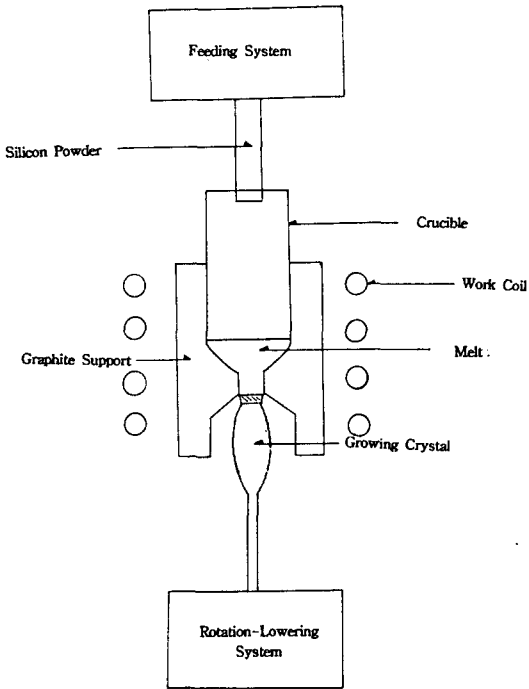


Fig. 2. Principle of continuous crystal growth method.

면서 아래로 끌어내려 silicon 단결정을 성장시키는 방법이다.

공정 중에 외부에서 지속적으로 일정량의 silicon 분말을 공급하여 도가니 내에 항상 일정 수준의 melting level을 유지하게 함으로써 silicon 단결정을 연속성장시킬 수 있다. 이 때 graphite susceptor와 crucible의 형태 및 두께, work coil의 감는 수와 위치, 최적의 원료공급 속도와 결정성장속도, 중력과 중자결정의 회전에 의한 원심력을 서로 상쇄시켜 용융대를 안정하게 유지하는 것 등이 공정을 좌우하는 인자들이다.

이 방법을 이용하면 하나의 도가니에서 silicon 단결정을 연속적으로 생산하고, 재가열을 함으로써 손실되는 전력의 낭비를 막으므로 경제적인 이점을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

2. 실험방법

2.1. 연속성장장치의 개요

Fig. 3은 본 연속성장 장치의 모식도이며 feeding system, growth chamber, control system, rotation-lowering system, vacuum and gas supply system, cooling system, radio frequency generator, supporting die로 구성되어 있다. Fig. 4는 본 연속성장 장치의 외관을 찍은 사진이다.

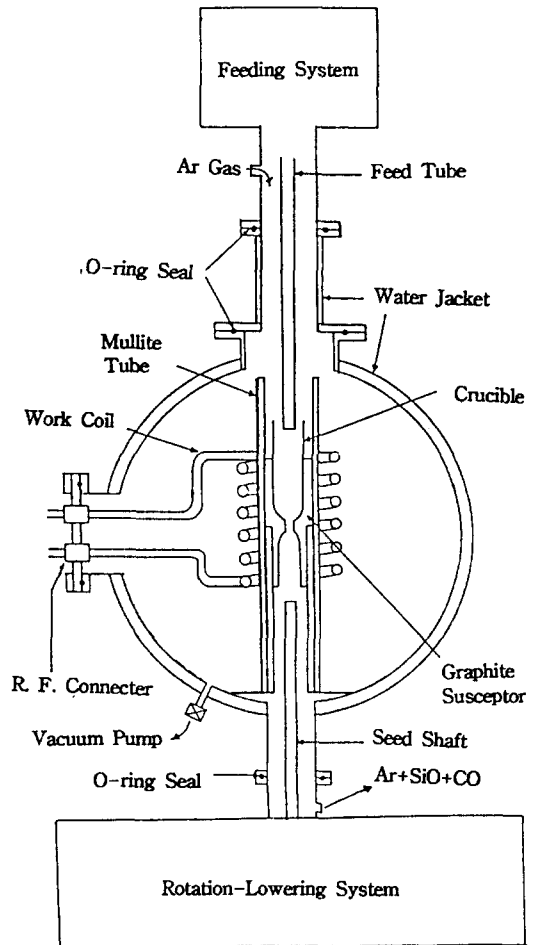


Fig. 3. Schematic drawing of continuous crystal growth system.

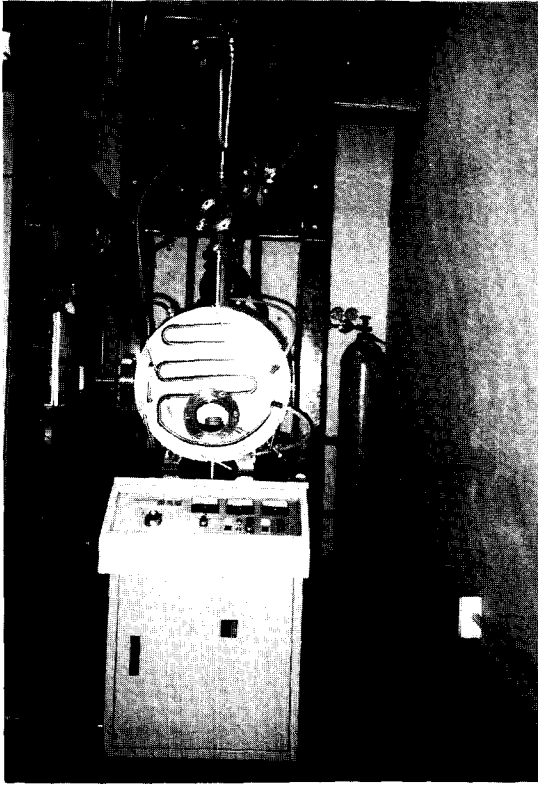


Fig. 4. Photograph of continuous growth device.

Feeding system은 feeding chamber, reservoir, conveyer belt로 구성되어 있으며, silicon 원료를 연속적으로 일정하게 공급하는 장치이다. Feeding chamber는 growth chamber와 연결되어 있고 진공으로 유지되도록 하였으며 연결부위에 시창을 만들어 원료가 도가니로 공급되는 것을 관찰할 수 있도록 제작하였다. Silicon 원료는 소형 conveyer belt를 이용하여 일정하게 공급되도록 제작하였다.

Growth chamber의 재료는 radio frequency induction에 강하고 강도가 우수한 스테인레스 스틸을 재료로 사용하였다. 전체적으로 cylinder의 형태이며, 중앙에는 도가니와 graphite susceptor가 위치하고 있다. 열절연용 mullite tube가 그 주위를 둘러싸고 있고 그 바깥벽에

work coil이 위치하고 있다.

Growth chamber의 상부는 원료공급장치와 연결되어 있고 하부는 회전 및 하강장치와 연결되어 있으며 하부에 시창을 내어 용융액의 거동을 관찰할 수 있도록 하였다. 내부엔 진공관 발전형의 R.F. generator가 장착되어 있으며 발열부의 고온이 chamber를 손상시키는 것을 막기위해 외부에 water jacket을 씌어 냉각하였다.

회전 및 하강장치는 종자결정과 성장되는 결정을 회전시키면서 끌어내리는 장치이다. 성장 속도에 비례해서 회전시키면서 하강할 수 있도록 고안하였고, AC motor를 사용하여 속도조절을 가능하게 했다.

Control 장치는 하강 및 회전장치, 원료공급장치, power 조정장치 등을 조절한다.

진공 및 가스주입 장치는 산화와 같은 고온 반응을 막고 불순물의 혼입을 피하기 위해 장착된다. Oil rotary vacuum pump (7×10^{-2} torr)를 사용하여 chamber를 진공으로 만들고 Ar 가스를 주입하여 불활성 분위기를 유지한다.

냉각장치는 냉각수가 섭씨 20도 정도로 일정하게 유지되도록 냉각탑을 거쳐 generator와 연속성장장치를 냉각할 수 있게 하였으며, 냉각수의 흐름압력은 4 Kg/cm²의 일정한 값을 유지하도록 하였다.

2.2. 사용원료

원료 silicon의 순도와 결정도는 매우 중요하므로, 본 실험에서는 미국 Ethyl사의 입경 0.6 mm, 순도 3-N인 다결정 silicon 분말을 출발원료로 결정하였다.

2.3. 실험방법

Fig. 5는 전체 실험공정의 모식도이다. 먼저 silicon 종자결정을 도가니 하부의 puller에 고정시킨 후, reservoir에 다결정 silicon 분말을 충전시킨다. Vacuum pump를 이용하여 성장장치를 진공으로 만들고 고순도 Ar 가스를 흘려

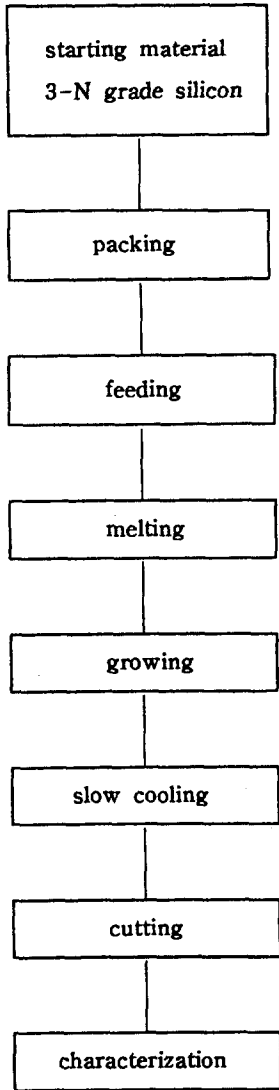


Fig. 5. Process chart of experiment.

주면서 원료공급 장치로부터 초기용융에 필요한 적당량의 silicon 분말을 도가니에 공급한다.

R. F. generator의 출력을 일정한 속도로 서서히 도가니의 온도를 상승시켜 silicon 원료분말을 용융시킨다. 원료가 용융된 후 계속 R. F. power를 올려 주면 용융액은 모세관 부분을 따라 하강하여 도가니 하부에 물방울처럼 맺히기 시작하면서 용융대를 형성한다. 그 순간에

종자결정을 용융액에 접촉시키고 회전과 동시에 하강을 시켜 silicon 단결정을 성장시킨다.

성장과정 중에 도가니 내부에서 일정한 melt level을 유지할 수 있도록 원료를 연속적으로 공급하여 성장을 계속적으로 이루어지게 한다. 이 때 원료는 결정성장속도에 비례하도록 공급량을 일정하게 유지하여야만 용융대를 안정하게 유지할 수 있고 지속적인 결정성장을 이룰 수 있다.

종자결정을 지지하는 알루미늄봉의 회전속도와 하강속도를 조절하여, silicon 용융액에 가해지는 중력과 계면장력, 원심력 사이의 평형을

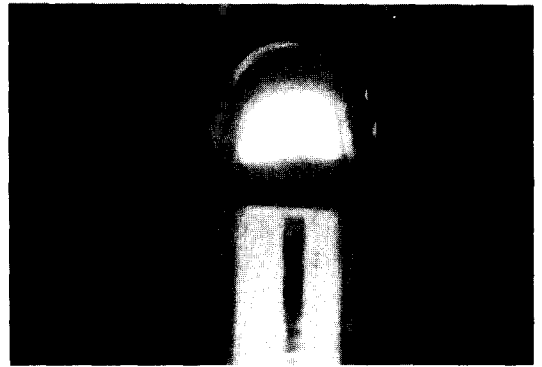


Fig. 6. Photograph of growing silicon single crystal.

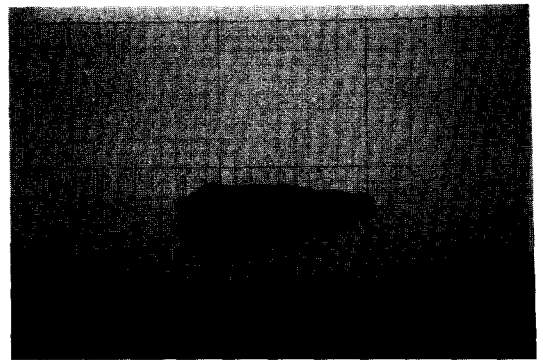


Fig. 7. Photograph of grown silicon single crystal.

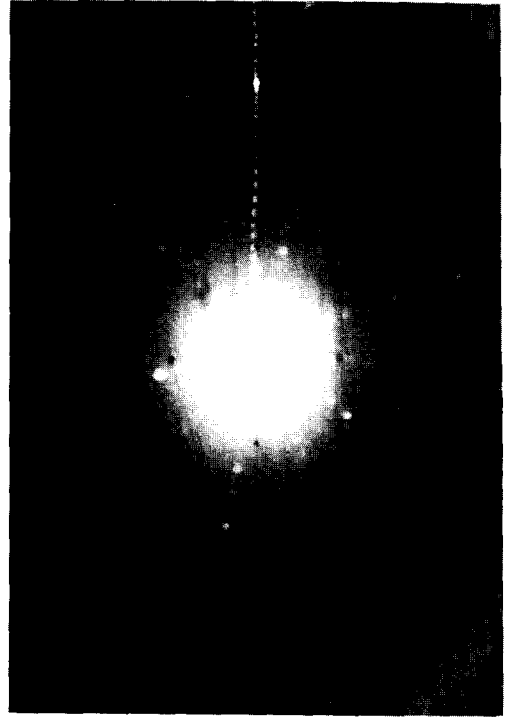
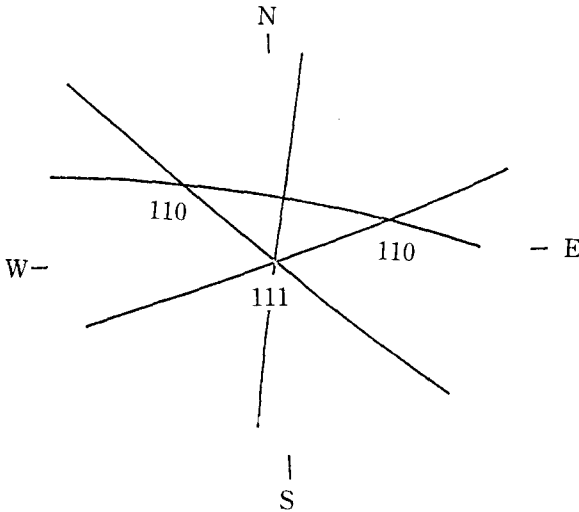


Fig. 8. Laue back reflection pattern of single crystal.

이루는 silicon 단결정 성장의 최적조건을 알아본다. Fig. 6은 silicon 단결정이 성장하는 과정 중에 찍은 사진이고 Fig. 7은 성장된 단결정의 사진이다.

3. 실험결과와 논의

3.1. 단결정 성장조건

Silicon 단결정이 성장될 수 있었던 조건은 원료공급속도 1~3g/min, 성장속도 1~3mm/min, 회전속도 20~25rpm, R. F. generator 출력은 18~21kW일 때였다. 이 때 지름이 약 20mm인 단결정을 성장시킬 수 있었다.

3.2. 결정분석

성장된 단결정을 low speed cutter를 사용하여 성장방향에 수직하게 잘라 두께 2mm의 얇은

박편으로 가공한 후 Laue back reflection pattern을 구하였다. 이 Laue pattern을 분석하여 성장방위를 구했더니 Fig. 8에서 나타난 것처럼 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 성장하였음을 알 수 있었다. 이는 $\langle 111 \rangle$ 결정방위를 가진 종자결정을 사용한 결과로서 silicon 단결정의 성장이 종자결정으로부터 시작되었음을 확인할 수 있었다.

3.3. Work Coil과 Graphite Susceptor의 모양과 위치에 따른 성장의 변화

본 실험에서는 graphite susceptor의 수직은 도구배에 따라 silicon의 용융 및 용융액의 균질성, 용융액의 거동에 상당한 영향을 주므로, 용융대가 형성되는 부분의 온도분포가 일정해야 단결정의 성장이 이루어진다.

Fig. 9는 graphite susceptor의 발열정도와

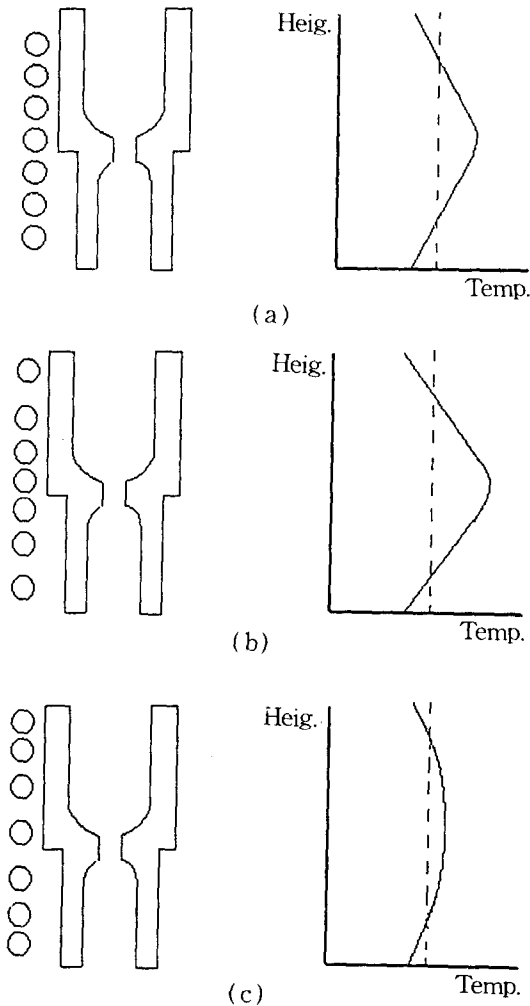


Fig. 9. Temperature gradient of graphite crucible.

quartz crucible의 결정화도를 근거로 하여 graphite의 온도구배를 나타낸 그림이다. (a)와 같은 coil 형태일 때는 중심부에서 제일 고온이고 중심부에서 벗어날수록 온도가 떨어지고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 중심부에서의 graphite의 두께가 두껍기 때문으로 생각된다. (b)와 같은 형태에서는 더욱 심한 온도편차를 나타내고 있다. (c)와 같은 형태에서는 중심부로 갈수록 work coil의 간격을 넓게 배치한 것

으로서 균질한 온도구배를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Work coil의 위치에 따라서도 melt의 성장거동은 다르게 나타났다. Work coil이 도가니 하부로 너무 내려가면 하부가 과발열되어 안정한 결정성장이 어려웠으며, work coil이 결정이 성장하는 입구의 바로 하단부까지 위치했을 때 가장 안정한 성장을 이룰 수가 있었다.

3.4. 용융액의 안정성

도가니 하부에서의 결정성장에 있어서 용융액의 입계량을 결정하는 것이 제일 중요하였다. 용융액과 고체사이의 계면장력, 용융액 자체의 표면장력이 중력에 의한 용융액의 하강 및 회전에 의한 원심력을 서로 상쇄시켜 도가니 하부의 용융대를 안정하게 유지시킬 수 있을 때의 도가니 내부의 용융액의 양을 입계량이라 한다. 용융액의 양이 입계량 이상일 때는 중력이 커지므로 용융액이 바깥으로 흘러 버리고, 입계량 이하일 때는 용융대가 형성되지 않으므로 용융액은 도가니 내부에서만 존재하게 된다.

입계용융액의 양을 조절하는 인자들을 원료 공급속도, power, 결정성장속도, 회전속도 등이 있다. 이 인자들을 적당하게 조합하여 작용하는 힘들이 균형을 이루도록 해야 연속성장이 가능하다. 예를 들어 원료공급 속도가 높을 때에는 power를 적당히 증가시키고 결정성장 속도를 높여야 입계용융액의 양이 안정하게 유지되어 단결정 성장이 가능하다.

3.5. 용융액 표면의 Freezing과 소결현상

연속적으로 공급되는 분말이 과다하거나 용융액의 온도가 충분히 높지 않을 때, 공급되는 분말은 용융액 표면에서 freezing되고 그 위에 계속적으로 공급된 분말이 쌓이면서 소결되는 현상이 발생한다. 이러한 현상은 결정성장속도와 원료공급속도를 유기적으로 조절하고 용융액의 온도를 적정하게 유지하여 방지할 수 있

다.

4. 결 론

본 연속성장방법에 영향을 미치는 공정상의 인자들은 도가니의 형태 및 work coil 내에서의 위치, 도가니 내에서의 용융액의 양, 원료공급 속도 및 결정성장속도, pulling rate, rotation rate, power 등이었으며, 물성에 관련된 인자들은 고체-액체간 계면장력, 용융액의 계면장력, 용융액에 가해지는 중력 등이었다. 이 인자들간의 상호평형이 이루어졌을 때 안정된 결정성장을 이룰 수가 있었다.

단결정 연속성장법의 최적조건은 원료공급속도는 1~3g/min, 성장속도는 1~3mm/min, 회전속도는 20~25rpm, R. F. generator 출력은 18~21kW였다.

성장된 단결정의 laue back reflection pattern 을 분석하여 성장방위를 구했더니 <111> 방향으로 성장하였음을 알 수 있었다. 이는 <111> 결정방위를 가진 종자결정을 사용한 결과로서, 종자결정으로부터 silicon 단결정의 성장이 시작되었음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] B. Bever, Michael, etal. Encyclopedia of Materials Science and Engineering, vol. 7, (Pegamon Press LTD, 1986), P.4434
- [2] William C., W. C. O' Mara, Robert B. Herring and Lee P. Hart, Handbook of Semiconductor Silicon Technology, (Noyes Pub., 1990), p.94-97, 347-410
- [3] W. E. Spenke, in Semiconductor Silicon, R. R. Haberecht and E. L. Kern, eds, (The Electrochemical Society, Princeton, 1969)
- [4] Stanley Wolf and Richard N. Tauber, Silicon Processing for the VLSI Era, (Lattice Press, 1986)
- [5] Peter. M. Dryburg, Brian, Cockayne and Keith G. Barraclough ed. by Advanced Crystal Growth, (Prentice Hall, 1987)
- [6] J. Czochralski, Z. Phys. Chemie., 92 (1977), 219
- [7] G. K. Teal and J. B. Little, Phys. Rev., 77 (1950), 809
- [8] G. K. Teal and J. B. Little, phys. 78 Rev., (1950), 649
- [9] W. Keller and A. Muhlbauer, Floating Zone Silicon, (Marcel Dekker, New York, 1981)
- [10] W. G. Pfann, Zone Melting, (Williey, New York, 1966)
- [11] J. Grabmaier ed. Silicon in Crystal Growth Properties and Applications, vol. 5, (Springer-Verlag, Berlin, 1981)
- [12] M. Suzuki, I. Hide, T. Yokoyama, T. Matsuyama, Y. Hatanaka and Y. Maeda, J. of Crystal Growth 104 (1990), 102
- [13] J. C. Brice, The Growth of Crystal from Liquids, (North-Holland Publishing company, 1973)
- [14] J. Richard, Preparation De Cristax Preforms Par La Methode De La Goutte Dedante Application Au Silicium, Proc. 1st E. C. Potovolitaic Solar Energy Conf., (1978)
- [15] R. E. Lorenzini, Akiyosi Iwata and Karl Lorenz, Continuous Crystal Growing Furnace, U.S. Patent 4,036,595 July 19, (1977)
- [16] R. L. Laue and A. H. Kachare, J. of Cryst. Growth, 50 (1980), 437