

## 대구경 규소 Czochralski 단결정 속의 결정 결함 규명

이보영\*, 김영관

\*(주)SILTRON, 구미, 730-350

인천대학교 재료공학과, 인천, 402-749

## Characterization of the grown-in defects in the large diameter silicon crystal grown by Czochralski method

Bo Young Lee\* and Young K. Kim

\*Siltron, Kumi 730-530, Korea

Department of Materials Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

요 약 Czochralski법으로 성장된 대구경(8인치 이상) 규소 단결정속에 존재하는 결정 결함을 규명하였다. Ring형 산화 적층 결함(Oxidation Induced Stacking Faults, 일명 OISF)의 발생 형태를 조사하였다. Minority life time을 mapping하여 본 결과, ring형 OISF의 존재는 재료의 전기적 성질에 영향을 미칠 가능성이 높은 것으로 확인되었다. OISF의 핵 생성에 미치는 냉각 속도의 영향을 조사한 결과 homogeneous적 핵 생성 및 성장 현상을 확인할 수 있었다. 또한 COP(Crystal Originated Particle)의 주원인인 FPD(Flow Pattern Defects)의 발생은 용체의 응고 속도에 크게 좌우됨을 발견하였다. 이들 결함의 상반된 발생 현상의 제어를 위하여는 인상 속도는 느리게, 또한 950°C 근처에서의 냉각속도는 빠르게 하는 것이 바람직한 것으로 결함 발생 제어 모델이 제시되었다.

Abstract Grown-in defects like OISF and FPD in the large diameter (> 8 inch) of silicon crystal are characterized. It was revealed that the presence of the ring-patterned OISF would deteriorate the minority life time of the silicon crystal. Through the cooling experiment from the 1250°C, the nucleation of the OISF was confirmed to follow the homogeneous nucleation and growth process. In addition to OISF nucleus, crystal originated particle, which was known to be closely related with FPD (Flow Pattern Defects), was found to depend on the pulling rate of the crystal. Combination of the lower rate of the pulling and the faster cooling near the 950°C is

proposed to be effective method in reducing the generation of these grown-in defects.

## 1. 서 론

반도체 생산의 경제성 제고와 집적도 향상을 위하여 규소 웨이퍼는 점차 대구경화 하고 또한 더욱 엄격한 품질이 요구되고 있다 [1]. 외형적인 요구사항의 엄격함과 더불어 결정의 내부 결함등의 내면적인 요구사항도 점차 까다로워지고 있다. 결정의 직경이 커질수록 결정의 내적인 성질도 변화할 것으로 예견된다. 이것은 비단 결정의 인상 속도의 변화에서만 기인되는 것이 아니고, 용체의 크기, crucible의 aspect ratio의 변화, 결정의 냉각 속도의 변화 등이 결정의 열이력의 변화를 변화시켜 줄 것으로 예상되기 때문이다 [2].

결정 성장중에 생성되는 핵에 기인된 OISF (Oxidation-Induced Stacking Faults, 산화적층 결함)는 ring 형태로 존재하는 것은 이미 잘 알려져왔다 [3]. 6인치 이하의 소형 규소 결정 중에는 Fig. 1에서 보듯이 결정의 표면에서 대개 4 cm 이내로 떨어져서 분포하고 있는 것이 대표적인 예이다. 이 OISF의 TEM 관찰은 산화 석출물이 OISF 성장



Fig. 1. X-ray topograph of the CZ-silicon wafer containing ring-patterned OISF (440 reflection, Mo, heat treated at 1100°C).

의 주요인인 것을 확인하여 준다 [3].

최근에 이 OISF의 핵 생성에 미치는 온도의 영향에 대한 연구가 진행되어 그 결과 950°C와 1,050°C에서 가장 핵 생성이 활발한 것이 확인되었다 [4]. 또한 시편이 채취된 결정의 위치가 영향을 미치는 것으로 확인되었고 이는 곧 이 OISF의 핵 생성이 homogeneous적 성질과 heterogeneous적 성질을 동시에 갖고 있음을 유추하게 한다.

최근에 Float Zone법으로 키운 규소 단결정에서 발견되는 D-defects와 유사한 결함이 Czochralski법으로 키운 규소 단결정에서도 발견되어 FPD (Flow Pattern Defects 혹은 COP, Crystal Originated Defects)라 명명되었다 [5]. 이 결함은 GOI를 떨어뜨리는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다 [6]. 이 결함의 생성이 Float Zone으로 키워진 규소 단결정의 D-defects와 발생이 유사하다면 점 결함인 vacancy의 agglomeration에 의하여 형성되고 이 결함은 용체의 응고 속도에 크게 좌우될 것이다.

본 연구에서는 직경이 8인치 이상인 대구경 규소 단결정에서의 OISF와 FPD의 발생 현상을 관찰하고 이들의 핵 생성에 미치는 냉각 속도와 인상 속도의 영향에 대하여 조사하고자 한다. 이미 항온에서 OISF의 핵 생성에 대한 연구는 보고되었다 [4]. 본 연구에서는 연속 냉각 속도가 결정 결함의 핵 생성에 미치는 영향을 조사하고자 한다. 이는 항온 열처리보다도 실제로 결정 성장 공정중에 결정이 겪게 되는 열 이력과 유사할 것이다. 이 결과로 이들 핵 생성의 기구를 유추할 수 있고 결정 성장시에 이들 결함의 발생의 억제할 수 있는 방향이 제시될 수 있을 것이

다.

## 2. 실험

우선 실제로 대구경 규소 단결정 성장 장치를 이용하여 결정을 성장시켰다. 8인치 결정을 성장시키기 위하여 100 kg의 용체와 22인치 hot zone을 사용하였다. 이때 사용된 장비는 Ferrofluidics사의 장비이다. 결정 성장후엔 slicing을 하여 wafer로 만들었으며 결정의 관심 부위에 일정 간격(약 3.5 cm)으로 sampling을 하였다. 채취된 wafer는 polishing을 하였고 OISF의 관찰을 위하여는 1,150°C에서 100분간 산화 열처리를 실시하였다. 산화 공정에 사용된 공정 조건은 승온 속도 ; 5 C/min, 하강 속도 ; 5 C/min, 분위기는 steam O<sub>2</sub>를 분당 6 liter씩 주입하였다. 이후엔 산화막을 제거하기 위하여 HF에 5분간 담근후 DI water로 세척하였다. 결함 관찰을 위하여는 Wright 부식액을 사용하였다. OISF를 관찰하기 위하여는 광학 현미경을 사용하였고 ring형 OISF와 minority life time의 관계를 보기 위하여는 Semilab사 장비를 사용하여 life time mapping을 하였다.

결정의 열이력이 산화 적층 결함의 핵 생성에 미치는 영향을 조사하기 위하여는 1,250°C에서 1시간 열처리 한 후에 N<sub>2</sub> gas를 분당 7 liter씩 주입하면서 냉각을 실시하였다. 이때 사용된 냉각 속도는 2°C/min, 5°C/min, 20°C/min이었다. 이후엔 결함의 관찰을 위하여 HF를 사용하여 형성된 nitride를 제거하였고, Bright etching 용액을 이용하여 denuded zone을 2.5 μm 제거하였다. OISF의 핵 형성을 조사하기 위하여는 1,150°C에서 100분간 산화 열처리하였고 이후는 상기에 기술된 절차와 같다.

COP를 관찰하기 위하여는 polished wafer를 particle counter를 사용하여 입자 분석을 하였다. 이때 사용된 결정 성장 조건은 평균 인상 속도가 0.7 mm/min과 0.5 mm/min의 두가지였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2에서는 8인치 결정의 seed쪽 결정 속에 존재하는 OISF ring의 축 방향 변화를 보여준다. 이 결정 성장에 사용된 용체의 크기는 100 kg이며, hot zone의 크기는 22인치였다. Fig. 1에서 보듯이 6인치 이하의 결정에서 존재하는 OISF ring은 결정의 표면에서 4 cm 이하에 존재하는 것이 대부분이다. 그러나 Fig. 2에서 보듯이 8인치의 경우에는 결정의 표면에서 10 cm 정도까지 중심부로 들어와 존재하는 것이 대표적이다. 이것은 8인치의 경우 6인치 이하의 소형 결정보다 인상 속도가 평균적으로 2 mm/min 정도 낮고

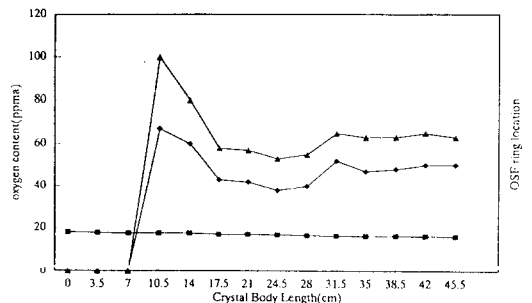


Fig. 2. Axial variation of oxygen and OISF ring along the length of crystal. The charge size is 100 Kg. ■ represents oxygen concentration, ◆ represents distance of the OISF outer ring from the surface of the crystal (mm) and ▲ represents the distance of the OISF inner ring from the crystal surface (mm).

이에 따라서 응고시 생성된 점 결함 특히 vacancy가 표면으로 out diffusion되는 시간이 충분하기 때문으로 추정된다. 이 경우에 남은 여분의 interstitial은 결정의 온도가 내려갈수록 서로 응축되어 stacking fault로 남을 것이다. 이후 결정의 온도가 더욱 내려갈수록 과포화된 산소 농도가 침전될 때 이 stacking fault에 heterogeneous적으로 핵 생성이 될 것이다.

Fig. 3는 ring형 OISF가 존재하는 규소 wafer와 존재하지 않는 규소 wafer상의 minority life time을 Semilab사의 장비를 사용하여 mapping한 결과이다. 그림에서 보듯이 ring형 OISF가 존재하는 규소 wafer에는 minority life time의 평균치가  $107.3 \mu\text{S}$ 로서 ring형 OISF가 없는 wafer의 경우인  $176.4 \mu\text{S}$ 보다 훨씬 적음을 알 수 있다. 이것은 바로 결정 결함의 존재가 GOI를 저해한다는 발견을 뒷받침하는 결과로 볼 수 있다. 즉 OISF핵의 존재는 향후의 반도체 공정 과정에서 minority life time을 저해하는

metal impurity등이 모일 수 있는 가능성을 높인다고 볼 수 있다.

Fig. 4는 polished wafer상에 존재하는 particle을 측정된 결과이다. 실제로 존재하는 particle과 일명 COP(Crystal Originated Particle)라 불리우는 결정 결함에 의하여 particle로 보이는 결함을 구분할 수는 없다. 다만 Fig. 4와 5에서 보듯이 결정의 인상 속도에 따라서 particle의 밀도가 차이나는 것으로 보아 대부분이 단순 particle이 아닌 COP에 기인된 것으로 유추할 수 있다. 이 경우에 이들 COP의 발생은 FZ 결정 속에 존재하는 D-defects와 그 발생 기구가 유사함이 유추된다. 즉 상기의 OISF와는 다르게 규소 결정이 응고되면서 과포화된 vacancy가 서로 모여서 agglomerate되어 발생된 것으로 예상된다. 즉 결정의 인상 속도가 늦을 경우엔 vacancy등이 고액 계면으로 uphill diffusion되거나 평형 농도를 유지할 시간적인 여유가 있어 과포화된 vacancy의 농도는 줄어들 것이다. 반대로 인상 속도가 빠르면

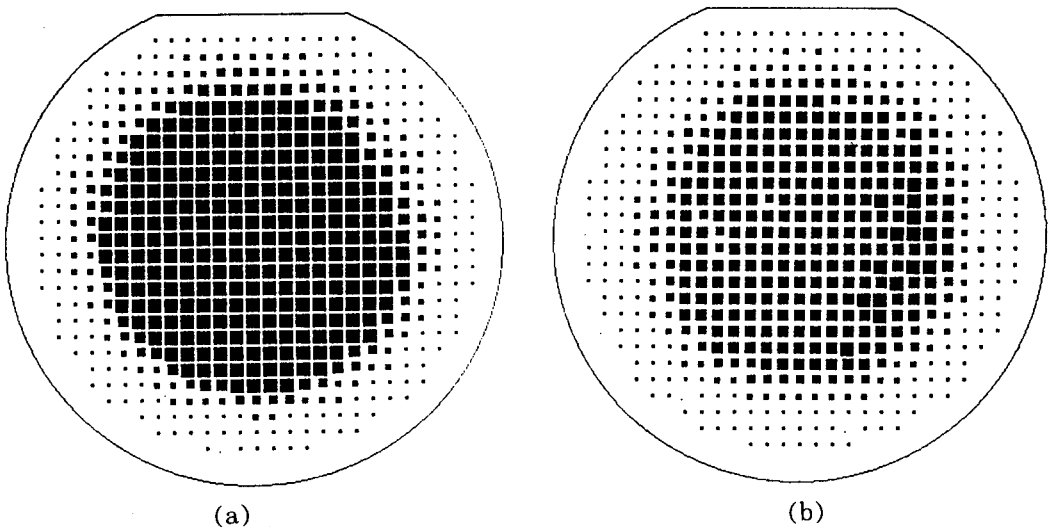


Fig. 3. Life time mapping of silicon wafers. (A) is the mapping of the silicon wafer without OISF ring, (B) is the mapping of the silicon wafer with OISF ring.

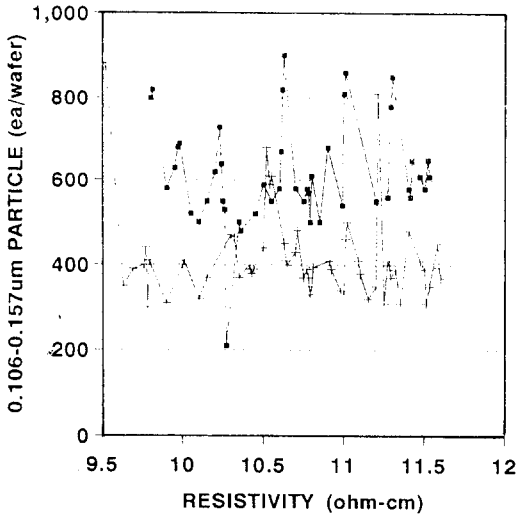


Fig. 4. Axial distribution of the particle in the size range of 0.106 ~ 0.157  $\mu\text{m}$  counted on the polished silicon wafer. Resistivity of 9.5 ohm-cm represents the tail of the crystal and 12 ohm-cm represents the head of the crystal. ■ represents the number of particle in the crystal which was pulled with 0.7 mm/min. + represents the number of particle in the crystal which was pulled with 0.6 mm/min.

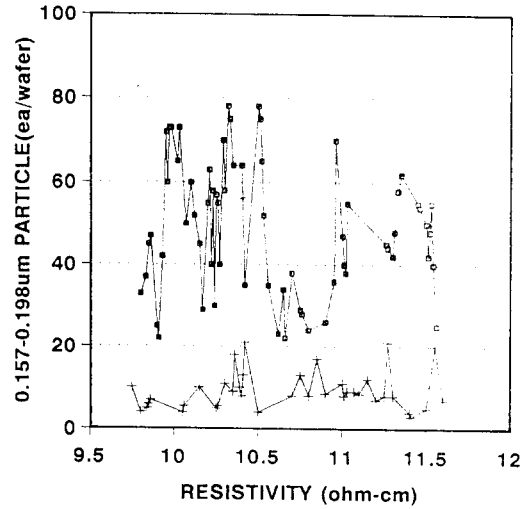


Fig. 5. Axial distribution of the particle in the size range of 0.157 ~ 0.198  $\mu\text{m}$  counted on the polished silicon wafer. Resistivity of 9.5 ohm-cm represents the tail of the crystal and 12 ohm-cm represents the head of the crystal. ■ represents the number of particle in the crystal which was pulled with 0.7 mm/min. + represents the number of particle in the crystal which was pulled with 0.6 mm/min.

고액 계면에서의 vacancy의 평형 농도가 그대로 고체내로 존재하게 되어 과포화 상태를 유지하며 더욱이 고액 계면으로의 역 방향으로의 uphill diffusion은 불가능하게 될 것이다. 이는 결정의 평균 인상 속도에도 좌우되지만 순간 인상 속도에도 크게 좌우됨을 예상할 수 있는데 이것은 Fig. 4와 5에서 보듯이 순간적인 COP의 농도의 커다란 변화가 이 예상을 입증하고 있다.

Fig. 6과 7에서는 1,250°C로부터의 냉각 속도가 OISF의 발생에 미치는 영향을 보여준다. 1,250°C에서 1시간 holding을 하면 규소 wafer가 갖는 기존 열이력은 사라진다

[7]. 따라서 이후의 냉각 과정에서의 결함 발생은 homogeneous nucleation에 의한 것으로 예상될 수 있다. Fig. 6과 7에서의 결과를 요약 설명하면 다음과 같다

1) Phosphorus doping된 규소 속의 OISF 핵의 농도가 boron doping된 규소 속의 OISF핵의 농도보다 높다. 이는 점 결함의 거동에 dopant가 영향을 미치고 있음을 확인하는 결과이다. A.J.R. de Kock등[8]은 이들 점 결함과 dopant atom간에 Coulomb force가 작용한다는 보고를 하였다. 즉  $V^+ + B^- = V^+B^-$ 의 반응에 의하여 다량의 vacancy는 boron 원자에 의하여 농도가 줄어들 것이

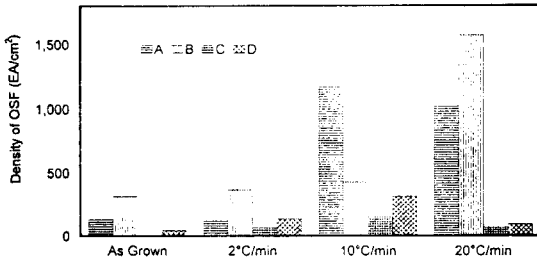


Fig. 6. The OISF density variation with cooling rate from the 1250°C. The silicon wafers are doped with boron. X-axis represents the cooling rate from 1250°C. The oxygen content and the resistivity of the wafers are shown in Table 1.

란 예측이다. 이는 본 실험의 결과 즉 phosphorus doping된 규소 결정내에서 interstitial이 주요인이 된다고 여겨지는 OISF 핵 생성이 boron doping된 규소 결정속에서 보다는 더욱 활발한 결과를 설명키 어려워진다. 여기서 de Kock이 가정한 점 결함의 charge state를 검토할 필요가 있다. 오히려 interstitial이 positive charge로 된 것의 농도가 많다고 가정하면 다음과 같은 결론이 예상된다. 즉

$$V^+ + P^- = V^+P^- \quad (1)$$

$$B^+ + I^- = B^+I^- \quad (2)$$

의 두가지 반응의 예측이다. 이 경우 boron doping된 규소 단결정 속에서는 오히려 interstitial의 농도를 낮추어서 OISF의 핵 생성을 억제할 가능성이 더욱 커질 것이라는 예상이다. 반대로 phosphorus doping된 규소 결정 속에서는 상기의 반응식 (1)에 의하여 vacancy의 농도를 낮추어서 interstitial의 농도를 상대적으로 높인다. 이때 산소 농도가 유사한 경우 Fig. 7의 E와 G에서 보듯이

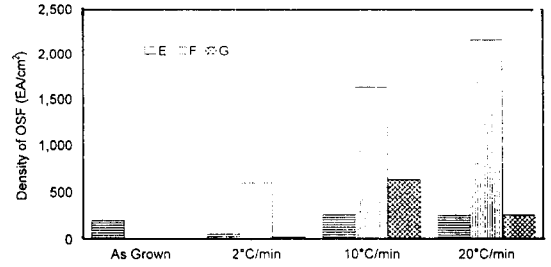


Fig. 7. The OISF density variation with cooling rate from the 1250°C. The silicon wafers are doped with phosphorus. X-axis represents the cooling rate from 1250°C. The oxygen content and the resistivity of the wafers are shown in Table 1.

Table 1

Oi content and resistivity of the samples

Sample	Oi(ppma)	Resistivity (Ω·cm)	Dopant
A	15.7	16.0	boron
B	16.85	5.12	boron
C	12.0	19.0	boron
D	11.9	15.5	boron
E	15.6	15.6	phosphorus
F	18.7	18.25	phosphorus
G	15.45	3.05	phosphorus

dopant의 농도가 높은 규소 결정 속에서는 OISF의 농도가 더욱 높은 것으로부터 확인할 수 있다.

2) Dopant type에 관계없이 공통적으로 산소 농도가 높은 규소속의 OISF 핵의 농도가 높다. 즉 산소 농도가 12 ppma 이하인 경우에는 OISF 농도가 cm²당 300개 이하로 여타 규소 결정보다 낮다. 이는 OISF 핵 생성에 산소의 거동이 깊게 관계함을 보여준다. 이에 대한 예측은 이미 Hasebe등[3]이

촬영한 TEM 사진으로도 확인이 되고 있다.

3) Dopant type에 관계없이 공통적으로 산소 농도가 12~15 ppma 사이에서는 냉각 속도가 20°C/min 이하에서 핵 생성이 최고이며 이 이상에서는 핵 생성이 저하됨을 볼 수 있다. 이는 바로 본 실험에서 발생하는 OISF의 핵 생성이 homogeneous적 핵 생성과 성장과정을 거치고 있음을 확인하게 하여 준다. 즉 냉각 속도가 20°C/min 경우엔 생성된 핵의 크기가 어떤 임계 크기보다 작을 확률이 높아지므로 OISF로 성장되는 핵의 수는 오히려 줄어들 것으로 예상된다.

4) 산소 농도가 16 ppma 이상인 규소 결정 속에서는 냉각 속도가 증가할수록 OISF 핵의 수는 증가하고 있다. 이는 역시 20°C/min 이상의 냉각 속도가 적용되어야만 OISF로 성장될 수 있는 크기의 핵의 수가 줄어들 것으로 예상된다.

이상의 결과를 바탕으로 결정 성장 중에 발생하는 결함의 생성 기구를 Fig. 8과 같이 예측할 수 있다. 즉 규소 용체가 응고된 후에 과포화된 점 결함은 결정이 인상됨에 따라서 농도가 증가된다. 이때 과포화된 점 결함의 대부분은 고액 계면방향으로 확산되어 (일명 uphill diffusion) 소실된다. 따라서 인상 속도가 빠르면 이 uphill diffusion으로 소

실되는 점 결함의 양은 줄어든다. 이 결과 결정의 인상 속도가 높으면 결정중에 존재하게 되는 점 결함의 농도는 높아진다. 이에 따라 이들 점 결함들이 모여서 이루는 stacking fault나 3차원적인 cluster 등의 농도 또한 비례하여 높아질 것으로 예상된다. 이것은 바로 Fig. 4에서 관찰한 바와 같이 vacancy cluster로 여겨지고 있는 COP의 농도가 결정의 인상 속도에 따라 증가한다는 사실을 설명하여 줄 수 있다.

다음에 ring 형으로 발생하는 OISF의 핵 생성에 대하여 검토하여 본다. 최근에 이들 점 결함의 농도와 확산계수에 대한 보고에 의하면  $D_v \approx 10 D_i$ 이고  $C_v^{eq}(T_m) > C_i^{eq}(T_m)$ 로 예측되고 있다[9]. Fig. 8에서 예측되듯이 응고된 규소는 인상 과정을 따라서 냉각된다. 이때 vacancy와 interstitial 등의 점 결함들은 서로 상쇄되어 소멸하거나 결정의 표면으로 확산될 것이다. 특히 vacancy는 interstitial에 비하여 확산 계수가 빠르므로 결정의 표면 근처에서의 농도는 더욱 줄어들 것이다. 따라서 결정의 표면 근처에서는 잔여 interstitial의 농도가 결정의 인상에 따라 증가되며 또한 collapse되어 extrinsic 형태의 stacking faults로 될 것이다. 이후엔 이들 stacking fault들이 과포화된 산소들의 heterogeneous적 precipitation site 역할을 할 것이다.

따라서 Czochralski 단결정 성장에서는 결정의 인상 속도는 느리게 하여 점 결함의 과포화를 줄이며 950°C 근처에서의 냉각 속도는 빠르게 진행시켜야 stacking faults에 precipitation된 oxide의 크기가 OISF로 성장되는데 필요한 임계 크기 이하로 될 것이다. 물론 결정 속에 존재하는 산소의 농도는 낮을수록 OISF의 핵 생성은 줄어들 것이다.

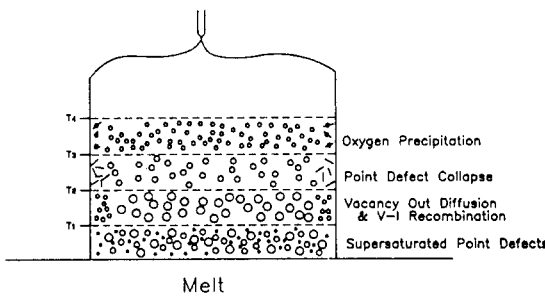


Fig. 8. The model of defects formation in the silicon crystal during pulling from the melt.

#### 4. 결 론

1) 규소 단결정 속에 존재하는 OISF 핵은 minority life time을 줄이는 역할을 한다. 이는 이 OISF 핵의 존재가 향후 규소 wafer상에 성장된 gate oxide의 quality를 떨어뜨리는데 기여할 수 있음을 간접적으로 확인시켜 준다.

2) Crystal originated particle의 농도는 결정의 성장 속도에 크게 좌우되며 성장 속도가 빠를수록 그 농도는 높아진다. 이는 이 COP가 FZ 결정의 D-defects와 형성 과정이 유사함을 예측하게 한다. 즉 결정이 용체로부터 응고되면서 발생된 과포화된 vacancy가 3차원적으로 agglomeration되어서 발생된 것으로 예상된다.

3) OISF 핵 생성은 heterogeneous적 성질과 homogeneous적 성질을 동시에 갖고 있다. 즉 용체로부터 응고되는 직후에 포화된 점 결함은 차후 1,050°C ~ 900°C 사이의 냉각 조건에서 과포화된 산화물이 석출되는 자리를 제공한다. 따라서 결정의 성장 속도를 늦추어서 점 결함의 과포화 농도를 줄이고 1,050°C ~ 900°C 사이의 온도에서 냉각 속도를 높이며 산소 농도는 14 ppma 이하로 제어하는 것이 OISF의 핵 생성을 줄이는 방향으로 제시된다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] The National Technology Roadmap for Semiconductors, edited by Semiconductor Industry Association (1994).
- [ 2 ] W. Zulehner and D. Huber, Czochralski-grown Silicon in Crystal 8 : Silicon, Chemical Etching, Ed. J. Grabmaier (Spring-Verlag, Berlin and New York, 1982) pp. 1-143.
- [ 3 ] M. Hasebe et al., in Defects Control in Semiconductors, K. Sumino edited (Elsevier Science Publisher, B.V., North-Holland, 1990) pp. 157-163.
- [ 4 ] M. Porrini, G. Borionetti and G. Ferrero, in Crystalline Defects and Contamination : Their Impact and Control in Device Manufacturing, Eds. B. Kolbesen, P. Stallohofer, C. Clayes and T. Tardif (Princeton, NJ : The Electrochem. Soc., 1993) pp. 16-25.
- [ 5 ] T. Abe and H. Takeno, in Defect Engineering in Semiconductor Growth, Processing and Device Technology, Eds. S. Ashok, J. Chevallier, K. Sumino and E. Weber (Pittsburg, PA ; Materials Research Society, 1992) p. 3.
- [ 6 ] M. Sano, M. Hourai, S. Sumita and T. Shigematsu, in Crystalline Defects and Contamination : Their Impact and Control in Device Manufacturing, Eds. B. Kolbesen, P. Stallohofer, C. Clayes and T. Tardif (Princeton, NJ : The Electrochem. Soc., 1993) p. 3.
- [ 7 ] Y. Sugita, H. Shimizu, A. Yoshnaka and T. Aoshima : I. Vac. Sci. Sci. Technol 14 (1977) pp. 44 ~ 46.
- [ 8 ] A.J.R. de Kock and W.M. vande Wijert ; J. of Crystal Growth 49 (1980) 718.
- [ 9 ] T. Abe and M. Kimura : Semiconductro Silicon 1990, Proc. 6th Int. Symp. Silicon Materials and Technology, eds. H.R. Huff, K.G. Barraclough and J. Chikawa (Electrochemical Society, Pennington, 1990) p. 45.