

## 실리콘 단결정에서 산화적층결함의 핵생성에 미치는 냉각속도의 영향

하태석, 김병국, 김영관\*, 윤종규

서울대학교 금속공학과, 서울, 151-742

\* 인천대학교 재료공학과, 인천, 402-749

## The effect of cooling rate on the nuclei of OISF formation in Si single crystals

Tae-Seok Ha, B.K. Kim, Y.K. Kim\* and J.K. Yoon

*Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

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

요 약 실리콘 단결정에서 존재하는 산화적층결함(OISF)은 실리콘 웨이퍼의 전기적 성질에 많은 영향을 미치게 되는데 이 산화적층결함의 핵(nuclei)은 결정성장 과정에서 형성되며, 그 주요 원인으로는 초기 산소 농도, dopant의 종류 및 농도, 냉각속도 등이 있다. 본 연구에서는 냉각 속도에 따른 실리콘 단결정 내의 산화적층결함에 관하여 조사하였다. 수평관상로를 이용하여 실리콘 단결정피를 Ar 분위기에서 1400°C까지 승온후 각기 다른 냉각속도로 냉각하였다. 이후 1150°C에서 산화처리를 한 후 실리콘 단결정 내의 산화적층결함의 농도를 조사하였으며, FTIR을 이용하여 산화석출물이 산화적층결함의 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 실리콘 단결정 내에서 산화적층결함이 가장 많이 형성되는 중간 단계의 냉각속도 범위가 있음을 확인하였으며 실리콘 단결정 내의 산소가 석출물의 형태로 존재할 때 산화적층결함이 많이 형성됨을 알 수 있었다.

Abstract The OISF (Oxidation Induced Stacking Fault) is expected to affect the electrical properties in Si single crystals, and the nuclei of OISF are believed to be formed during the crystal growing process. Initial oxygen concentration, dopant type and its density, and cooling rate are regarded as major factors on OISF formation. In this study, the variations of OISF

density under various cooling rate were investigated. Si single crystal was heated to 1400°C in Ar ambient and cooled down to room temperature at different cooling rate, using horizontal tube furnace. After that, they were oxidized at 1150°C, and then, OISF was observed with optical microscope. The relation between oxide precipitates and OISF nucleation was investigated by FTIR analysis. As a result, it was found that there exists the intermediate cooling rate range in which OISF nucleation is highly enhanced. And also, it was found that OISF nucleation is closely related with silicon oxide precipitation in Si single crystals.

## 1. 서 론

실리콘은 현재 반도체 산업에서 가장 많이 사용되고 있는 재료로서 대량생산과 대구경화가 가능하다는 장점 때문에 대부분이 CZ법으로 생산되고 있으며, 반도체 산업이 발전할수록 소자는 더욱 고집적화되고 이에 따른 고품질화가 요구되고 있는 실정이다.

실리콘 단결정을 제조하는 과정에서 실리콘 내부에는 여러 가지 형태의 결함들이 존재하고 있는데, 이는 주로 CZ법을 이용하여 실리콘 단결정을 성장시킬 때 석영 도가니로부터 실리콘 melt로 용입되는 산소 원자의 존재에 기인한다. 이로 인하여 실리콘의 전자 물성에 크게 영향을 미치는 각종 결함들이 존재하게 된다. 이들 결함들은 크기나 모양 등에 따라 여러 가지로 분류되는데 이중 실리콘의 전기전도도나 각종 전기적 성질에 큰 영향을 미치는 것으로 산화적층결합(Oxidation induced stacking fault)과 D-defect가 있으며 이들에 관해서는 최근 들어 활발한 연구가 진행되고 있다.

여러 연구자들에 따르면 실리콘에서의 산화적층결합이 형성되는 요인으로 많은 인자들을 들고 있으나, 그 중 중요한 것으로는 초기 산소농도, 열 이력 및 냉각속도, 실리콘 단결정 생산시 첨가하는 dopant 농도 및 type, 실리콘 단결정의 방향 등이 그 주요한

인자로 예상되고 있다[1-5].

또한, 산화적층결합의 형성 과정에 대해서도 여러 가지 학설이 제시되고 있으나 아직까지 명확한 형성 과정을 찾아내지 못한 상태이다.

본 연구에서는 분위기 조절을 할 수 있는 수평관상로를 사용하여 초기 산소농도가 다른 n, p형 실리콘 단결정을 각각 1400°C까지 승온하여 결정성장 과정에서 발생한 이전의 열 이력을 모두 제거하였다. 승온한 시편을 각각 다른 속도로 냉각한 후에 실리콘 단결정 내의 산화적층결합의 농도 및 크기를 분석하였다. 위와 같은 실험을 통하여 냉각속도 및 실리콘 단결정의 초기 산소 농도가 산화적층결합 형성에 미치는 영향을 조사함으로써 실리콘 단결정 내에서 산화적층결합의 형성 원인을 규명하였다. 또한, 실리콘 내에 산화석출물이 산화적층결합 형성에 미치는 영향을 규명하여 현재 반도체 산업에서 많이 이용되는 실리콘 웨이퍼의 집적도 및 기타 전자기적 성질 향상을 가능하게 하기 위해 산화적층결합을 최소화할 수 있는 방법을 제시하였다.

## 2. 실험 방법

개략적인 실험 과정은 Fig. 1과 같으며 단

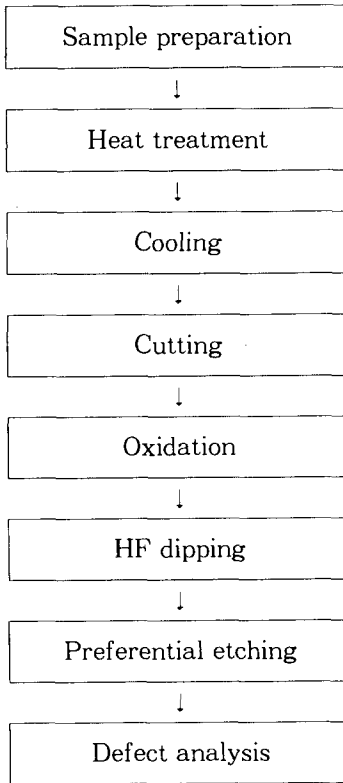


Fig. 1. Flowsheet of experimental procedure.

계별 주요 내용은 다음과 같다.

### 2.1. 시편의 준비

시편은 n형과 p형의 6인치 및 8인치의 실리콘 단결정으로 하였으며 초기 산소 농도의 효과를 알아보기 위하여 초기 산소농도가 서로 다른 seed 부분의 단결정과 tail 부분의 단결정을 사용하였으며, 기존에 많은 연구자들이 수행했던 웨이퍼 실험과 달리 시편을 가로 3 cm, 세로 3 cm, 높이 2 cm의 bulk 시편에서의 거동을 관찰하는 연구를 수행하였다. Bulk 시편에서 실험을 한 이유는 웨이퍼로 할 경우 점결함들이 쉽게 확산되어 밖으로 빠져나가 실제 결정성장에서의 bulk 내

의 확산과는 다를 것으로 예상되기 때문이다.

### 2.2. 열처리

실험 장치는 수평 관상로의 형태이며 분위기를 조절할 수 있도록 제작하였으며, 그 개략적인 그림은 Fig. 2와 같다. 실험 장치로는 크게 온도 및 냉각속도를 제어하는 부분과 진공 및 분위기를 제어하는 부분으로 구성되어 있으며 온도를 제어하는 부분은 온도 조절기, 발열체(SiC 발열체), 2개의 열전대(R-type)로 구성되어 있다.

진공 펌프는 Rotary 펌프를 사용하였으며 실리콘이 고온에서 산소와 반응하여 시편의 산소 농도가 높아지고 표면에 산화막이 생기는 것을 방지하기 위해 초기에 진공펌프를 이용하여 노내를 진공으로 유지한 후 그 안에 Ar 가스를 불어넣어 Ar 가스 분위기를 유지하였다. 또한 승온시 노내의 온도가 올라가 기체 팽창에 의해 노 내의 압력이 증가하여 관이 파손되는 것을 방지하기 위하여 버블러를 사용하여 팽창된 공기가 파라핀 오일을 통해 밖으로 빠져나오도록 제작하였다. 초기 진공도는  $10^{-3}$  torr 범위의 진공상태를 유지하였다.

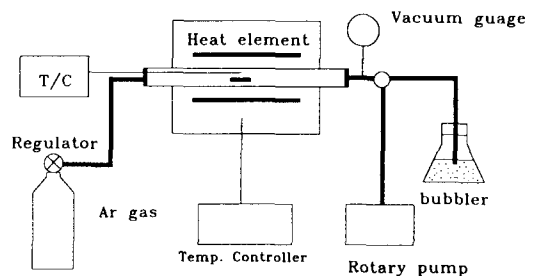


Fig. 2. Schematic diagram of experimental system.

먼저 수평 관상로의 중앙부에 시편을 장입한 후 노내 산소 제거를 위하여 Ar 가스를 불어넣어 준 후에 진공펌프로 가스를 뽑아내었다. 이런 작동을 2~3회 반복하여 노내 산소를 제거한 후 Ar 분위기 하에서 승온을 실시하였다. 모든 시편의 열처리에서 승온과정은 동일하게 유지하였으며 1400°C에서 2시간 동안 유지하여 단결정 성장시에 생겼던 이전의 열응력을 모두 제거하였다. 결정의 냉각속도는 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min으로 유지하여 1400°C부터 600°C까지 냉각하였으며 이하의 온도에서는 전위나 공공 등의 결함이 더 이상 형성되거나 이동하는 것이 불가능하므로 노냉을 하였다 [6].

### 2.3. 산화처리

상온에서 시편을 노내에 장입한 후 산소를 노내로 불어넣어 주면서 700°C까지 승온하여 1시간 정도 annealing한 후 분당 5°C로 온도를 올려 1100°C까지 승온한 후 3시간 동안 유지하였다. 그런 후에 다시 분당 5°C로 온도를 내려 700°C에서 1시간 유지한 후 노냉을 실시하였다 [7,8].

상온까지 시편을 냉각한 후에 시편을 꺼내면 산화처리의 결과로 시편의 표면에 산화물이 생기게 되는데 이를 HF로 에칭하여 표면의 산화물과 기타 불순물을 제거한 후, 시편 표면의 산화적충결합 관찰을 위하여 preferential etching을 실시하였다.

### 2.4. Preferential etching

산화처리된 시편에 형성된 산화적충결합을 광학 현미경으로 관찰하였으며 관찰을 용이하게 하기 위하여 시편을 에칭한 후에 결함

을 관찰하였다. 본 연구에서는 (100) 방향의 실리콘 단결정을 사용하였으므로 산화처리된 시편의 에칭 용액으로 Secco 에칭 용액을 사용하였다. Secco 에칭용액으로는 HF와  $K_2Cr_2O_7$ 을 2:1의 부피비로 혼합하여 사용하였다 [9].

### 2.5. 결함의 관찰 및 전기저항 측정

결함의 관찰은 광학현미경을 사용하였으며 배율은 100배, 200배, 400배로 관찰하였다. 산화적충결합의 농도 측정시에 시편 한 부분에 불순물에 의한 오염이나 기계적 충격에 의하여 국부적으로 산화적충결합의 농도가 높은 부분이 존재하므로 시편의 여러 부분의 산화적충결합농도를 측정하여 평균을 구하는 방법으로 각 시편의 단위 면적당 산화적충결합의 농도를 구하였으며 산화적충결합의 핵으로 작용하는 것으로 알려진 산화석출물의 상대적인 양을 조사하기 위해 FTIR(Furior transformation infrared spectrophotometer) [10]을 이용하여 조사하였다. 또한 산화적충결합의 농도에 따른 실리콘 단결정의 전기저항은 Four point probe method [11]를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 초기 산소 농도에 따른 산화적충결합 농도

Fig. 3은 각기 다른 냉각속도를 가진 실리콘 단결정의 광학현미경 사진이며, Fig. 4, 5는 단위 면적당 산화적충결합의 수를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 n, p type 모두에서 초기 산소농도가 높은 시편일수록 산화적충결합이 많이 형성됨을 확인하였다. 그 이유

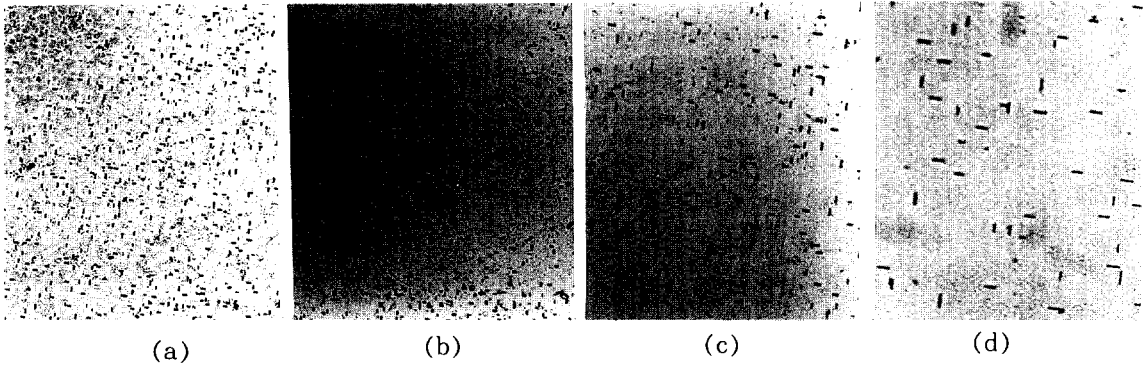


Fig. 3. Photograph of OSF in Si single crystals with variation of cooling rate (a) 2°C/min, (b) 5°C/min, (c) 10°C/min and (d) 15°C/min.

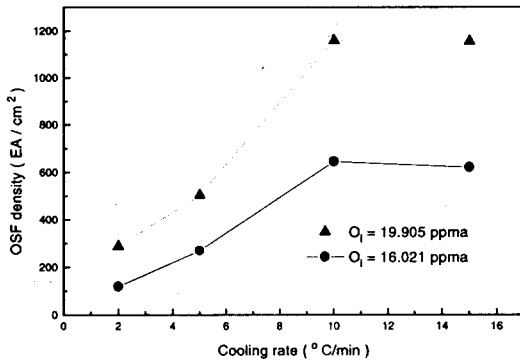


Fig. 4. OSF density vs. cooling rate in n-type Si single crystals.

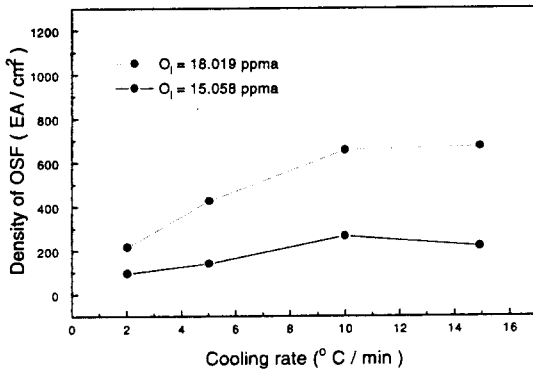


Fig. 5. OSF density vs. cooling rate in p-type Si single crystals.

는 산화적층결합의 핵은 실리콘 단결정의 성장 및 냉각 과정에서 점결합들의 이동으로 형성되는데, 산화적층결합의 핵생성 후에 결정 내의 산소 원자가 이미 생성된 산화적층결합의 핵으로 이동하면서 산화적층결합이 성장하게 된다. 이 때 상대적으로 초기 산소 농도가 높은 경우에는 산화적층결합의 핵으로 확산할 수 있는 산소의 양이 충분하므로 성장이 용이하게 된다. 그러나 이러한 산화물들의 농도가 상대적으로 낮거나 주위에 산소 농도가 낮은 경우는 산화 처리 과정에서 고온으로 인하여 소멸(retro-growth)[12]하게 되므로 상대적으로 초기 산소 농도가 높은 실리콘 단결정에 많은 산화적층결합이 존재하게 된다.

### 3.2. 냉각속도에 따른 산화적층결합 농도

Fig. 4, 5에서 보듯이 실리콘 단결정에서 초기 산소농도, dopant농도 및 type 등의 다른 변수들이 동일한 경우, 실리콘 단결정 내의 산화적층결합 농도는 냉각속도에 의해 크게 지배되는 것으로 나타났으며, 웨이퍼의 type 및 초기 산소농도, dopant의 농도에 따

라 약간씩은 차이가 있었으나 대략적으로 10°C/min 정도의 냉각 속도 범위에서 가장 많은 산화적충결합이 형성되었다. 이는 앞서서도 언급한 것과 같이 두 가지 원인, 실리콘 단결정 내에서의 산소 원자의 확산도와 초기 산소와 임계핵의 크기 및 개수와 밀접한 연관을 가지고 있는 것으로 판단된다. 냉각속도가 빠른 경우에는 초기에 산화적충결합의 핵은 많은 수가 생성되나 급냉에 의한 효과로 핵의 크기가 작고 또한 주변의 산소 원자가 산화적충결합 안으로 확산해 나갈 시간이 부족하여 산화적충결합 핵의 성장이 둔화되어 상대적으로 작은 비율의 산화적충결합의 핵만이 성장하므로 많은 산화적충결합이 관찰되지 않았고 아주 서냉인 경우(2°C/min)에는 산소원자가 산화적충결합의 핵 부근으로 확산되어갈 시간은 충분하나 서냉으로 충분한 핵생성 장소가 생기지 않아 상대적으로 낮은 산화적충결합 농도를 갖게 된다. 대부분의 경우에는 모두 15°C/min으로 냉각한 경우가 10°C/min으로 냉각한 경우에 비하여 산화적충결합 농도가 낮았으나 n-type seed부근의 결정에서는 예외적으로 15°C/min으로 냉각한 경우가 10°C/min으로 냉각한 경우에 비해 산화적충결합 농도가 높게 나타난 것으로 관찰되었는데 그 이유는 n-type seed 부근의 결정이 다른 결정에 비해 초기 산소농도가 높으므로 빠른 냉각속도로 냉각을 하였다고 하더라도 다른 경우에 비해 핵생성 장소로 확산해갈 산소의 양이 충분하였기 때문일 것으로 생각된다. 그러나 실리콘 단결정 내에서 산화적충결합이 많이 형성되는 정량적인 냉각속도 구배를 얻을 수는 없었다. 이는 실리콘 단결정 내에서 산화적충결합이 생기는 원인이 냉각 속도만의 함수가 아니라 초기 산소농도, 냉각속도, dopant 농도 및 종류, 산화분위기 및 온도 등의 복

합적인 작용 때문인 것으로 판단되므로 이 부분에 대해서는 더 많은 연구가 수행되어야 할 것이다.

### 3.3. 냉각속도에 따른 결함의 크기

Fig. 3에서 보듯이 냉각속도가 10°C/min, 15°C/min인 경우가 냉각속도가 2°C/min이나 5°C/min인 경우에 비해 산화적충결합의 농도는 높은 것으로 관찰되었다. 그러나 산화적충결합의 크기라는 측면에서 보면 냉각속도가 느린 경우에서 산화적충결합의 크기가 더 큰 것으로 관찰되었는데, 이는 냉각속도가 느린 경우에는 비교적 핵이 성장할 시간이 충분하므로 냉각속도가 빠른 경우에 비해 핵의 수는 작지만 핵의 크기는 더 커지게 된다. 또한 고온에서 많은 시간 동안 유지되므로 주변에 있는 산소원자 및 각종 산소 관련 결함들이 산화적충결합의 핵생성 장소로 이동할 시간이 충분하게 되므로 냉각속도가 빠른 시편보다 산화적충결합의 크기가 더 큰 것으로 생각된다.

### 3.4. 냉각속도에 따른 산화석출물의 변화

본 연구에서는 실리콘 단결정 내에서 산화적충결합의 핵생성 장소의 역할을 하는 것으로 알려져 있는 산화석출물의 양이 냉각속도에 따라 어떻게 변화하는가를 조사하였다. FTIR을 이용하여 SiO<sub>2</sub> 석출물과 격자간 원자의 상대적인 양을 분석하였는데, FTIR을 이용한 측정에서는 Fig. 6, 7에서 보듯이 1106 cm<sup>-1</sup>와 1225 cm<sup>-1</sup>의 파수(wave number)를 갖는 부분에서 두개의 peak를 나타내는데 이는 각각 실리콘 단결정 내에서의 산화석출물과 격자간 원자(interstitial)에 위치한 산소원자의 peak로 알려져 있다.

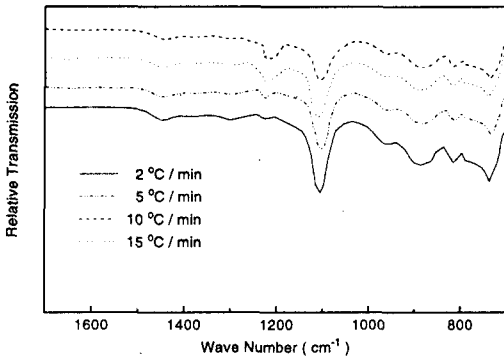


Fig. 6. FTIR spectra for n-type Si crystals.

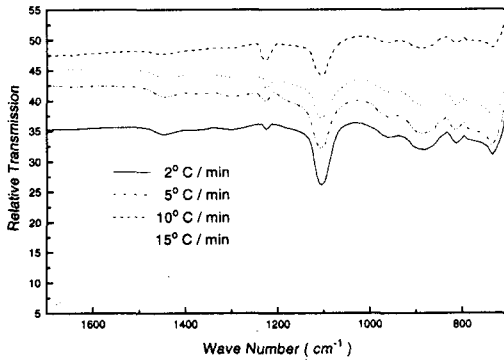


Fig. 7. FTIR spectra for p-type Si crystals.

각 시편들의 냉각속도에 따른 석출물과 격자간 원자 사이의 관계를 보면 산화적층결함이 많이 형성된 냉각속도 구배를 가진 시편의 FTIR spectra에서 격자간 원자에 위치한 산소원자의 양에 비해 상대적으로 많은 산화석출물이 존재하였다. 이는 격자간 원자에 비해 산소석출물이 결정내에서 산화적층결함 형성에 더 많이 기여한다는 사실을 알 수 있다.

이러한 SiO<sub>2</sub>의 석출물이 산화적층결함의 농도가 많은 시편일수록 많은 양을 보이는 것은 실리콘 단결정 내에서 산소의 석출물이 산화적층결함의 핵생성 장소로서의 역할을 하는 것으로 생각된다. 따라서 실리콘 단결

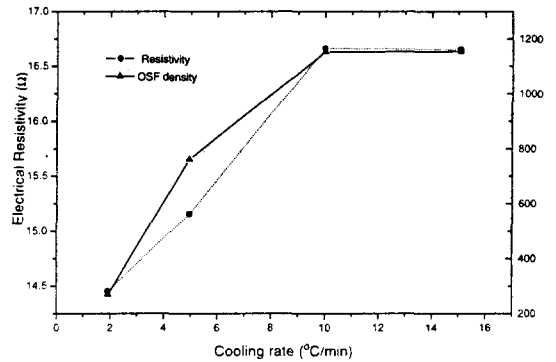


Fig. 8. Electrical resistivity vs. cooling rate and OSF density.

정 내의 산화적층결함 형성을 억제하기 위해서는 산화 석출물을 억제하는 것이 중요할 것이다.

### 3.5. 산화적층결함 농도에 따른 전기저항의 변화

실리콘 웨이퍼에서 산화적층결함은 웨이퍼의 전자기적 성질에 크게 영향을 미치게 된다. 따라서 본 실험에서는 산화적층결함의 농도에 따라 전기저항이 어떻게 변화하는지를 조사하였다. 그 결과 Fig. 8에서 보듯이 전기저항이 산화적층결함의 농도가 증가함에 따라 같이 증가함을 알 수 있다. 그러나 직선적으로 비례하여 증가하지 않는 것은 냉각속도가 느린 경우에는 실리콘 단결정 내의 산화적층결함의 농도는 비록 작으나 냉각속도가 큰 경우에 비해 산화적층결함의 크기는 더 크므로 단위 개수당 실리콘의 전기 저항에 미치는 영향은 크다고 볼 수 있기 때문이다. 다른 형태로 존재하는 산소의 양이 일정함에도 불구하고 시편의 전기전도도가 산화적층결함의 농도에 영향을 받는 것은 결정내부의 결함이 적층결함의 형태로 존재하는 것이 시편의 전기전도도에 좋지 않은 영향을

미침을 의미한다. 이론적으로 산화적충결함은 실리콘 내에서 전하나르개(charge carrier)의 scattering 장소로 알려져 있으므로 전기 저항적인 측면에서 본다면 실리콘 내의 산화적충결함의 수를 최소화하는 것이 유리할 것이다.

따라서 같은 농도의 산소 결함이 존재한다고 하더라도 이것을 적충결함의 형태가 아닌 점결함의 형태로 변화시킬 수 있다면 실리콘 단결정의 전기저항을 줄일 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

실리콘 단결정에서 냉각속도 및 초기 산소 농도를 변화시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 실리콘 단결정 내의 초기 산소 농도가 높을수록 실리콘 단결정 내부에 많은 산화적충결함이 형성되었다.
- 2) 실리콘 단결정에는 산화적충결함이 가장 많이 형성되는 어떤 중간 단계의 냉각속도가 존재하였다.
- 3) 냉각속도가 느린 경우 실리콘 단결정 내의 산화적충결함의 크기는 냉각속도가 빠른 경우에 비해 더 큰 것으로 관찰되었다.
- 4) 실리콘 단결정을 FTIR로 측정한 결과 산소의 격자간 원자보다는 산화석출물이 산화적충결함 형성에 더 많은 영향을 미치는 것으로 관찰되었다.
- 5) 초기 산소농도가 같은 경우에도 결정 내에 산화적충결함이 많을수록 실리콘 단결정의 전기저항은 증가하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 (주)LG실트론의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] G.R. Booker and W.J. Tunstall, Philos. Mag. (8) 13 (1966) 71.
- [ 2 ] J.E. Lawrence, J. Applied Physics 40 (1) (1969) 360.
- [ 3 ] I.R. Sanders and P.S. Dopson, Philos. Mag. (8)20 (1969) 881.
- [ 4 ] Ravi, J. Electrochem. Soc. 121(8) (1974) 1090.
- [ 5 ] S.M. Hu, J. Applied Physics 45 (1974) 1591.
- [ 6 ] A.W. Vere, Crystal Growth (Plenum Press, 1987).
- [ 7 ] F. Shimura, Semiconductor Si Crystal Technology (Academic Press, 1989) p. 279.
- [ 8 ] Cze, VLSI Technology, McGrawHill 2nd ed.
- [ 9 ] F. Shimura, Semiconductor Si Crystal Technology (Academic Press, 1989) p. 246.
- [10] MIT Lab. Techniques Manual (1979).
- [11] F. Shimura, Semiconductor Si Crystal Technology (Academic Press, 1989) p. 217.
- [12] S.M. Hu, Applied Physics Lett. 27 (1975) 165.