

실리콘 단결정내의 grown-in 결함 분포에 관한 고찰

이보영, 황돈하, 유학도, 권오중*

LG 실트론 연구소, 구미, 730-350

*경북대학교 금속공학과, 대구, 702-701

Investigation of grown-in defects distribution in Si single crystal

Bo-Young Lee, Don-Ha Hwang, Hak-Do Yoo and Oh-Jong Kwon*

R&D Center, LG Siltron Inc, Kumi 730-350, Korea

*Department of Metallurgical Engineering, Kyungbuk National University, Taegu 702-701, Korea

요 약 초크랄스키로 성장한 Si 단결정에서 결정 성장 속도를 달리한 sample을 이용하여 COP, FPD 및 LSTD 등의 grown-in 결함 밀도와 한 웨이퍼 내에서의 분포를 정확하게 측정하여 이들 결함들간의 상호 관계를 고찰하였다. 이들 결함의 밀도와 한 웨이퍼 내에 발생하는 영역의 크기는 결정 성장 속도가 빠를 수록 증가하였다. 또한 한 웨이퍼 내에서 이들 결함의 발생 영역이 일치하는 것으로 보아 이들 결함은 동일한 origin에 의해 생성된 것으로 판단된다.

Abstract The relationship of grown-in defects such as crystal originated particles (COP), flow pattern defects (FPD), laser scattering tomography defects (LSTD) was investigated in Cz-Si single crystals which had different pulling speed during crystal growing. It is concluded that the density and radial distribution of grown-in defects is strongly dependent on the pulling speed. And as the generation areas of these grown-in defects in a wafer are identical in radial position, they can be generated from same origin during crystal growing.

1. 서 론

최근 고집적 반도체 device에서 design rule은 0.25 μm 이하로 작아지고 gate 산화막의 두께는 100 \AA 이하로 얇아지고 있다. 이러한 반도체 device에서는 device가 작동되는 표면 근처 영역에 결정 성장시 도입되는 미세한 grown-in 결함과 열처리시 도입되는 작은 석출 결함의 완벽한 제어가 요구되고 있다. 특히 COP, FPD, LSTD 등의 grown-in 결함은 GOI(gate oxide integrity) 특성을 저하시키는 것으로 밝혀져 이들 결함의 생성 mechanism, 이들 결함의 상호관계 및 제어 방법에 대한 많은 연구가 최근까지 진행되고 있다[1-3].

Czochralski(CZ) 법으로 성장된 Si 단결정에서 grown-in 결함은 여러 가지 방법으로 분석이 가능하며, 분석 방법에 따라 각기 다르게 불려지고 있다. SC1 (standard cleaning 1) 세정 후 Laser Particle Counter에 의해 측정하는 COP, Secco Etchant에 의한 선택 에칭 방법으로 분석하는 FPD, 그리고 Laser Scattering Tomography 방법으로 분석하는 LSTD로 크게 나눌 수 있다.

Grown-in 결함의 생성은 단결정 성장 조건에 많은 영향을 받는 것으로 나타나고 있으며[4-5], 이들 결함들에 대한 근본적인 origin에 대해서는 dislocation clusters and loops(FPD)[6], imperfect silicon(COP)[7] 그리고 최근에는 Cu-decoration 법 및 TEM 관찰을 통하여 이들 grown-in 결함들의 origin이 octahedral void(COP, = LSTD, = FPD + SEPD)[8-11]라는 보고들이 지배적이나 아직 명확하게 밝혀지지 않고 있다.

따라서 본 실험에서는 단결정 성장 조건을 달리하여 Cz법에 의해 성장한 단결정들에 대하여 COP, FPD, LSTD의 결함 밀도 및 분포를 조사함으로써 이들 grown-in 결함들의 특성 및 상호 관계를 고찰 하고자 한다.

2. 실험 방법

실험은 결정 성장 속도등 결정 성장 조건을 달리하여 Cz법으로 성장된 200 mm diameter, 10 ohm-cm, B-doped, Si(100)을 사용하였으며, 단결정 내의 산소 농도

는 12~14 ppma(NEW ASTM) 정도이다. 성장된 단결정의 성장 방향으로 동일한 위치에서 sampling하여 polished 웨이퍼로 가공하여 실험에 사용하였다. COP 형상은 AFM(SEIKO)을 이용하여 관찰하였으며, 밀도 및 분포는 SC1($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:2:40$)세정을 거친 웨이퍼를 Laser Particle Counter(Tencor-SP1)를 사용하여 0.08~0.30 μm 크기를 0.02 크기 간격으로 측정하였다. 웨이퍼에서 COP rich 영역의 diameter는 Tencor-SP1의 mapping data를 이용하여 5 mm 간격으로 측정하였다. FPD는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{HF}(49\%):\text{D.I water}$ 를 44 g:2 l:1 l로 혼합 후 상온에서 non-agitation 방법으로 30분간 에칭 하였으며 이 때의 에칭 rate는 약 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 정도이다. Secco 에칭된 sample을 광학 현미경을 이용하여 웨이퍼의 반경 방향으로 scan 하면서 counting 하여 밀도 및 FPD가 나타나는 영역의 diameter를 측정했다. LSTD의 밀도 및 diameter는 polished 웨이퍼를 BMD analyzer(Mitsui, MO-511)를 이용하여 FPD와 같이 웨이퍼의 반경 방향으로 10 mm 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 COP의 AFM image이다. COP는 single-type(a), 또는 2개의 COP가 서로 붙어 있는 형태의 dual-type(b)으로 나타나고 있으며 크기는 각각 0.121~0.276 μm , 깊이 0.12~0.15 μm 이다. (c), (d)는 (a)의 단면 image로 COP의 두 면 사이의 각은 약 70.5°이므로 {111}면을 따라 pyramidal 형태를 보이고 있다.

Fig. 2는 SC1 세정을 거친 polished 웨이퍼를 Tencor-SP1을 이용하여 측정한 COP의 mapping data로 (a)는 0.08~0.10 μm , (b)는 0.10~0.14 μm , (c)는 0.14~0.30 μm 크기의 COP를 측정하였다. (a)-(c)에서 COP는 웨이퍼의 반경 방향으로 일정한 diameter 내에 분포하고 있으며 0.08~0.10 μm 크기와 0.10~0.14 μm 크기의 COP가 분포하는 영역의 diameter는 서로 비슷한 수준을 보이고 있으나 0.14~0.30 μm 크기의 COP가 분포하는 영역의 diameter는 작은 0.08~0.14 μm 크기의 COP가 분포하는 영역의 diameter 보다 작은 것을 알 수 있다. 따라서 결함 발생 영역에서의 grown-in 결함의 반경

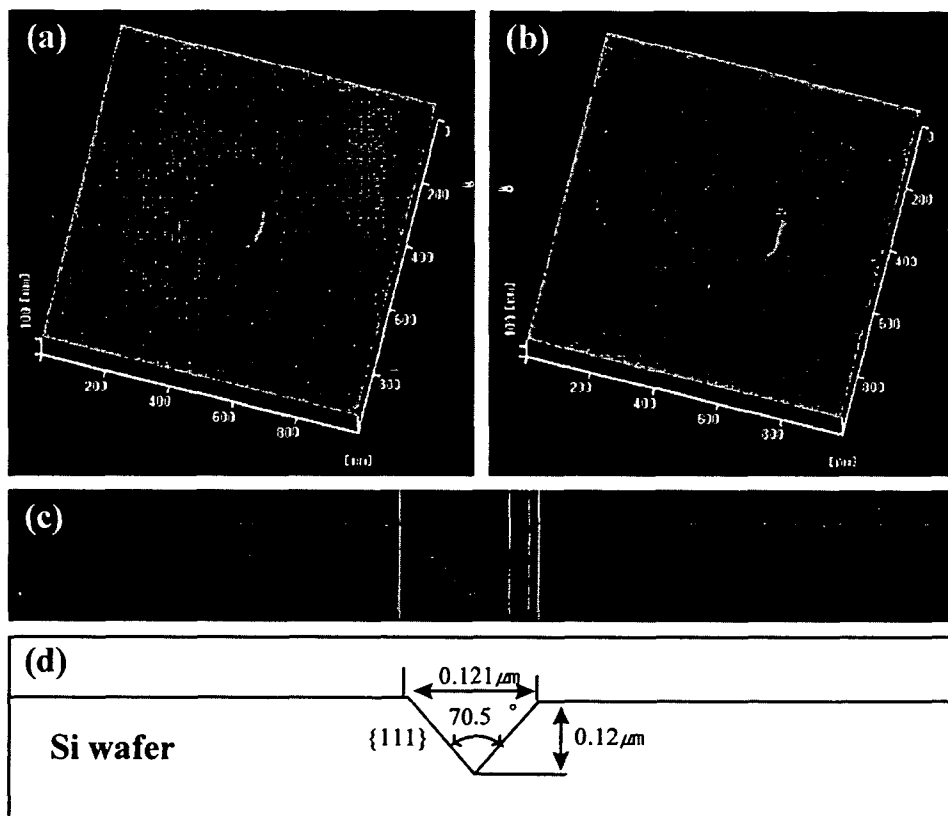


Fig. 1. COP images measured on polished wafer by atomic force microscope (AFM); (a) single-type, (b) dual-type, (c) cross-section image of (a), and (d) schematic illustration of (c).

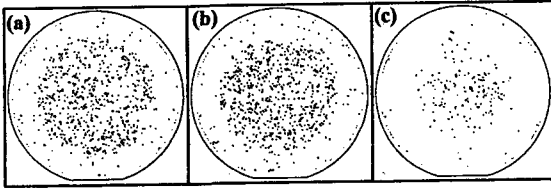


Fig. 2. COP mapping data measured by particle counter (SP1) after wafer cleaning; (a) 0.08~0.10 μm size, (b) 0.01~0.14 μm size, and (c) 0.14~0.30 μm size.

방향의 분포는 결함 발생 영역의 안 쪽에는 크기가 큰 것과 작은 결함들이 혼재하고 있으나, 결함 발생 영역의 바깥 쪽에는 크기가 작은 결함이 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 COP와 FPD의 분석 방법이 다를 뿐 origin이 같다고 본다면, 웨이퍼의 edge 영역에서 발생하는 FPD의 크기가 center 영역에서 발생하는 FPD의 크기보다 작다는 연구 결과[11]와 일치하고 있다. 이와 같이 결함 발생 영역에서 반경 방향에 따른 결함 크기의 차이는 결정의 냉각 과정에서 반경 방향의 냉각 속도 차이로 인해 이들 결함들이 성장 할 수 있는 온도 영역의 통과 시간이 결정의 반경 방향에 따라 차이가 있기 때문으로 해석 된다.

Fig. 3은 Fig. 2의 mapping 된 웨이퍼의 COP 크기에 따른 반경 방향의 분포를 나타낸 그림으로 0.08~0.10 μm 및 0.10~0.14 μm 크기의 COP는 웨이퍼 center에서 65 mm 까지 약 3~5 ea/cm²의 밀도를 가지고 있으며, 반경 방향으로 65 mm 이후 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 상대적으로 크기가 큰 0.14~0.30 μm 크기의 COP는 웨이퍼 center에서 45 mm 까지 약 1~2 ea/cm²의 밀도를 가지고 있으며, 크기가 작은 COP가 감소하는 위치보다 안쪽인 45 mm 이후 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 단결정 내의 반경 방향에 따른 grown-in 결

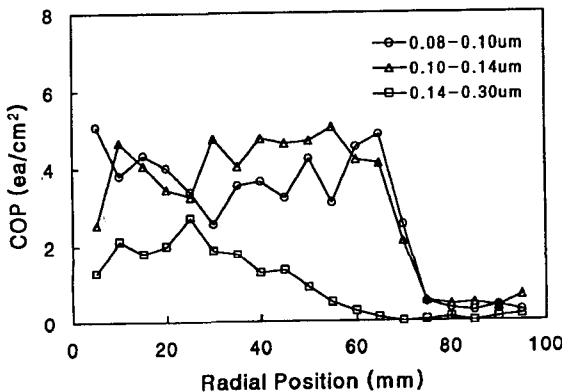


Fig. 3. Radial density profile of COP in a wafer calculated from COP mapping data.

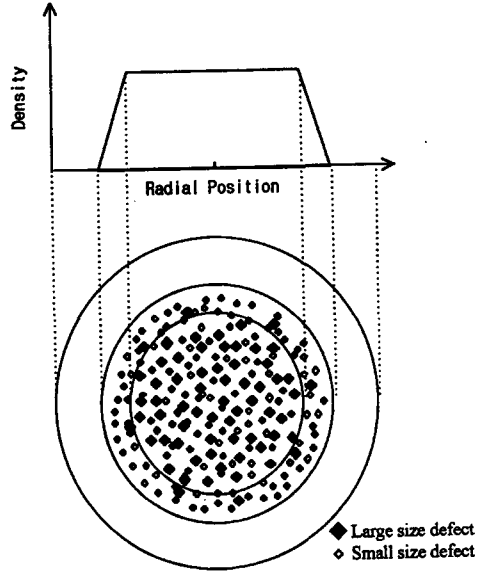


Fig. 4. Schematic radial distribution of grown-in defects in a wafer.

함 분포의 개략도로 Figs. 2, 3에서 알 수 있듯이 결함들은 일정한 영역 내에서 존재하고 있다. 결함 발생 영역은 결함 밀도가 높은 영역과 그 바깥 쪽에 결함 밀도가 감소하는 영역으로 나누어지며, 결함 밀도가 높은 영역은 크기가 큰 결함과 작은 결함들이 혼재하며 결함 밀도가 감소하는 영역에서는 상대적으로 크기가 작은 결함들의 밀도가 높을 것으로 추정된다.

Fig. 5는 동일한 단결정 성장로 구조에서 결정 성장 속도를 달리하여 성장한 Si 단결정에서 COP의 크기 별 분포를 나타낸 그림으로 성장 속도가 빠를수록 COP의 밀도가 높게 나타남을 보여주고 있다. 특히 그림에서 알 수 있듯이 크기가 0.14 μm 이상인 큰 COP는 결정 성장

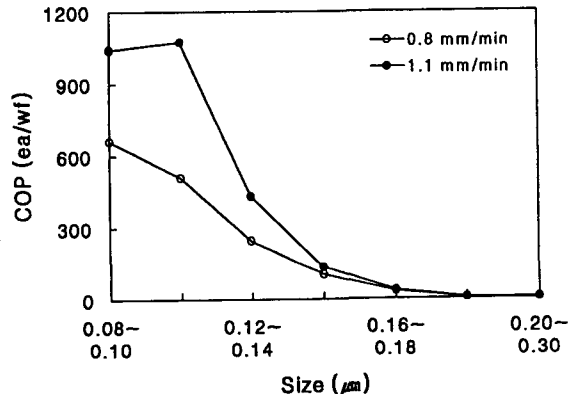


Fig. 5. COP size distribution measured on the wafers grown under different pulling speed.

속도에 따라 큰 차이를 나타내지 않으나 0.14 μm 이하인 작은 COP는 결정 성장 속도에 따라 큰 차이를 나타낸다. 이와 같은 결과는 동일 구조의 성장로에서 단결정이 성장될 때 결정 성장 조건 중에서 결정 성장 속도가 COP의 크기 별 분포에 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다. 특히 COP 등의 grown-in 결함의 경우 octahedral void로서 단결정 성장 후 단결정이 냉각하는 과정에서 1150°C~1080°C 온도 구간에서 vacancy agglomeration에 의해 성장하는 것으로 알려져 있다[12]. 따라서 Fig. 5와 같이 결정 성장 속도가 빠른 경우 void가 생성되는 이들 온도 구간을 통과하는 시간이 상대적으로 짧아짐에 따라 COP 등이 충분히 성장하지 못했기 때문에 작은 크기의 COP가 높은 밀도로 관찰되는 것으로 해석된다.

Fig. 6은 동일한 성장로 구조에서 결정 성장 속도를 달리한 Si 단결정의 COP(a), FPD(b) 및 LSTD(c)의 밀도 및 반경 방향의 분포를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 COP, FPD 및 LSTD의 grown-in 결함들이 나타나는 영역의 반경 방향의 분포가 비슷한 경향을 보이고 있으며, 성장 속도가 빠른 Si 단결정에서의 grown-in 결함이 나타나는 영역의 diameter가 성장 속도가 상대적으로 낮은 Si 단결정에서의 grown-in 결함

이 나타나는 영역의 diameter 보다 크다. 결정 성장시 생성되는 결함은 vacancy type과 interstitial type이 존재하며, 이들 결함의 type은 결정 성장 속도(V)와 고액체면 영역에서의 axial 방향의 온도 구배(G) 비에 의해 결정되는 것으로 알려지고 있다[13]. 만약 V/G 값이 어떤 critical 값(ξ_c) 보다 크면, 즉 $V/G > \xi_c$ 이면 vacancy type의 결함이 우세하고 $V/G < \xi_c$ 이면 interstitial type의 결함이 우세하게 된다. 대구경 단결정 성장시 G 값은 center와 edge에서 서로 차이를 나타낸다. 즉 결정 성장로의 내부 hot-zone 구조에 따라 차이를 나타내지만 일반적으로 결정의 center 영역에서는 G 값이 작고 edge 영역에서는 G 값이 크다. 따라서 Voronkov 등[13]은 결정의 반경 방향으로 $V/G = \xi_c$ 인 경계 영역(R)이 존재하며, 이 경계 영역을 중심으로 결정의 center 영역은 vacancy 농도(C_v)가 높아져 결정 냉각 과정에서 vacancy type의 COP 등이 도입됨을 설명하였고, 결정의 edge 영역은 interstitial 농도(C_i)가 높아져 interstitial type의 dislocation loop등이 도입될 가능성이 있음을 나타내었다. 따라서 Fig. 6에서 COP, FPD 및 LSTD 등의 grown-in 결함은 Voronkov의 해석과 같이 상대적으로 vacancy 농도가 높은 웨이퍼의 center 영역에서 관찰되

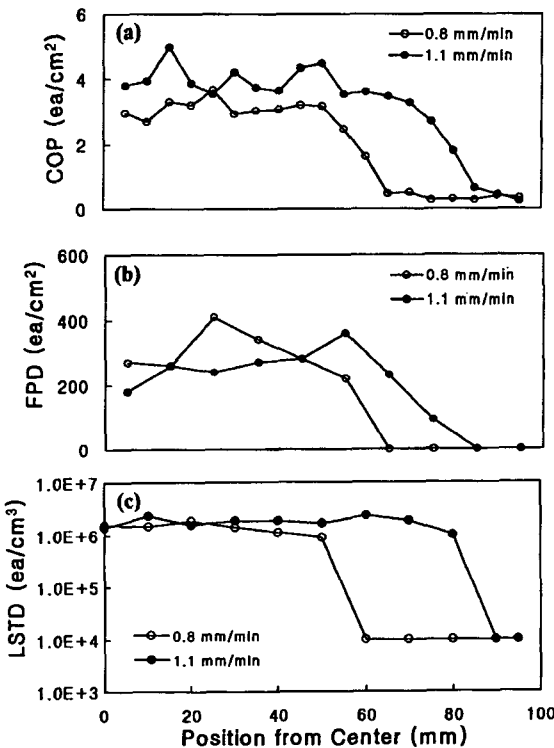


Fig. 6. Radial distribution of grown-in defects density in wafers grown under different pulling speed; (a) COP, (b) FPD, and (c) LSTD.

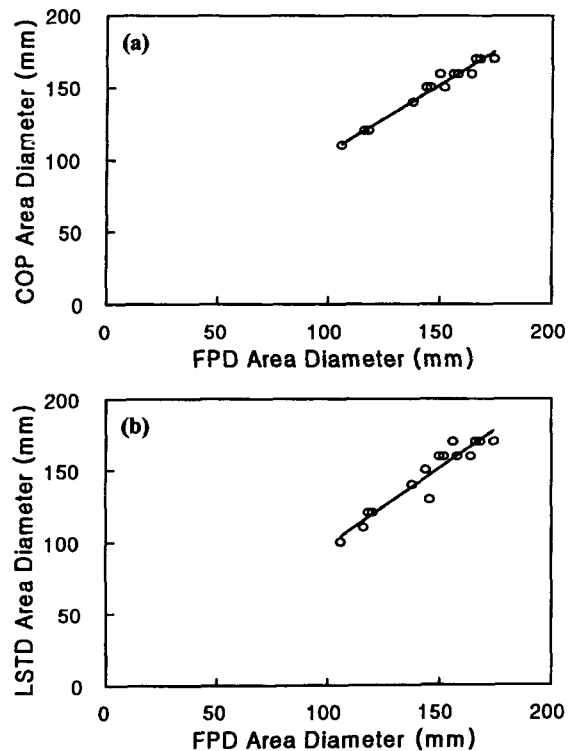


Fig. 7. Correlation of the diameter of defects generation area in a radial position; (a) FPD and COP, and (b) FPD and LSTD.

는 것으로 보아 결정 성장시 도입된 과포화된 vacancy가 결정 냉각 과정에서 특정 온도 구간에서 agglomeration에 의해 생성되는 동일한 결함인 것으로 판단된다. 또한 Fig. 6에서 결정 성장 속도가 상대적으로 빠른 단결정의 결함 발생 영역의 diameter가 큰 이유는 결정 성장 속도가 증가하면 V/G 값이 증가하여 $V/G = \xi$ 인 경계 영역(R)이 결정의 edge 쪽으로 확장되기 때문인 것으로 해석된다.

Fig. 7은 결정 성장 속도를 0.6, 0.8, 1.1 mm/min로 달리 성장한 Si 단결정들에서 grown-in 결함 발생 영역의 반경 방향으로의 diameter를 비교한 그림으로 (a), (b)에서 FPD가 나타나는 영역의 diameter 증가할수록 COP 및 LSTD가 나타나는 영역의 diameter도 증가하고 있으며, FPD가 나타나는 영역의 diameter는 COP 및 LSTD가 나타나는 영역의 diameter와 거의 같다. 따라서 이들 COP, FPD 및 LSTD의 grown-in 결함들은 그 발생 origin이 같은 것으로 판단된다.

4. 결 론

결정 성장 조건을 달리하여 성장한 Si 단결정에서 COP, FPD 및 LSTD의 밀도 및 분포를 조사함으로써 이들 grown-in 결함들의 특성 및 상호 관계를 고찰한 결과, grown-in 결함들의 밀도와 분포는 결정 성장 속도에 크게 의존한다. 반경 방향의 결함 분포는 일정한 직경을 가진 결함 밀도가 높은 영역과 그 바깥 쪽의 밀도가 감소하는 영역으로 나누어지며 밀도가 높은 영역에서는 크기가 큰 결함과 작은 결함이 혼재해 있으며, 밀도가 감소하는 영역에는 상대적으로 크기가 작은 결함의 밀도가 높다. Grown-in 결함들이 발생하는 영역의 반경 방향의 diameter는 COP FPD LSTD로 나타나고 있어 이들 COP, FPD 및 LSTD의 grown-in 결함들의 origin은 같다고 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] J.G. Park, J.K. Jung, K.C. Cho and G.A. Rozgonyi, *Material Science Forum* 196-201 (1995) 1697.
- [2] M. Miyazaki, S. Miyazaki, T. Kitamura, Y. Yanase, T. Ochiai and H. Tsuya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6187.
- [3] H. Deal, T. Iwasaki, Y. Ikematsu, K. Kawakami, H. Harada and A. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1997) L1476.
- [4] T. Iwasaki, Y. Tsumori, K. Nakai and H. Haga, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3383.
- [5] K. Takano, M. Iida, E. Iino, M. Kimura and H. Yamagishi, *J. Crystal Growth* 180 (1997) 363.
- [6] H. Takeno, S. Ushio and T. Takenaka, *Defect Engineering in Semiconductor Growth, Processing and Technology*, ed., S.Ashok, Y. Chevallier, K. Kusimo and E. Weber (MRS, Pittsburgh, PA, (1992) 51.
- [7] S. Oka and M. Katayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 1995.
- [8] Y. Yanase, T. Ono, T. Kitamura, H. Horie, T. Ochiai, S. Okamoto and H. Tsuya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6200.
- [9] M. Kato, T. Yoshida, Y. Ikeda and Y. Kitagawara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 5597.
- [10] S. Umeno, M. Okui, M. Hourai, M. Sano and H. Tsuya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L591.
- [11] J.G. Park, J.M. Park, K.C. Cho, G.S. Lee and H. K. Chung, *Proc. 2nd Int. Symp. Advanced Science and Technology of Silicon Materials*, ed., M. Umeno, Hawaii, Nov. 25-29 (1996) 519.
- [12] K. Harada, H. Furura and M. Kida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 3366.
- [13] V.V. Voronkov, R. Falster and J.C. Holzer, *Proc. Symp. Crystalline Defects and Contamination: Their Impact and Control in Device Manufacturing II*, ed., B.O. Kolbesen, P. Stallhofer, C. Claeys and F. Tardiff, ESC PV 97-22, (1997) 3.