

## Vertical Bridgman-Stockbarger 法에 의한 Silicon 單結晶 成長

심 광 보·오 근 호  
 한양대학교 무기재료공학과  
 (1985년 1월 24일 접수)

### Silicon Single Crystal Growth by Vertical Bridgman-Stockbarger Method

K. B. Shim and K. K. Orr

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

(Received 24 Jan., 1985)

#### ABSTRACT

Silicon single crystals were grown by non-seeded vertical Bridgman-Stockbarger technique. Optimum growth rate appeared 5mm/hr in the system. It was identified that the preferential orientation using by the optical microscope resulted in  $\langle 100 \rangle$  direction.

#### 1. 서 론

Silicon 단결정은 IC(Integrated Circuit), LSI(Large Scaled Integrated Circuit),  $\mu$ -processor, solar cell 등과 같은 전자장치에 사용되는 중요한 반도체소재로서, 모든 전자장치의 약 95% 정도가 이 silicon 소재에 기본을 두고 있다<sup>1)</sup>.

silicon 단결정은 산업적으로 Czochralski 법에 의해서 주로 제조되고 있는 데<sup>2,3)</sup>, Czochralski 법에 의한 silicon 단결정성장은 고가의 장치가 요구되는 데 비해 Bridgman 단결정성장법은 경제성이 좋기 때문에, 본 연구에서는 Bridgman 법에 의한 silicon 단결정 성장을 시도하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2-1. Vertical Bridgman-Stockbarger 장치

##### 2-1-1. Heating 장치

Fig. 1에서 보여주는 것처럼 로의 내용적은 로내 온도 분포의 균일성을 위하여 원통형으로 만들었으며, 발열체로서 Siliconit 봉 6개가 rotating control이 되도록 하였다. 로의 중앙에는 직경 2cm인 quartz tube를 세워 놓음으로써 좀 더 균일한 온도분위기를 조성하고

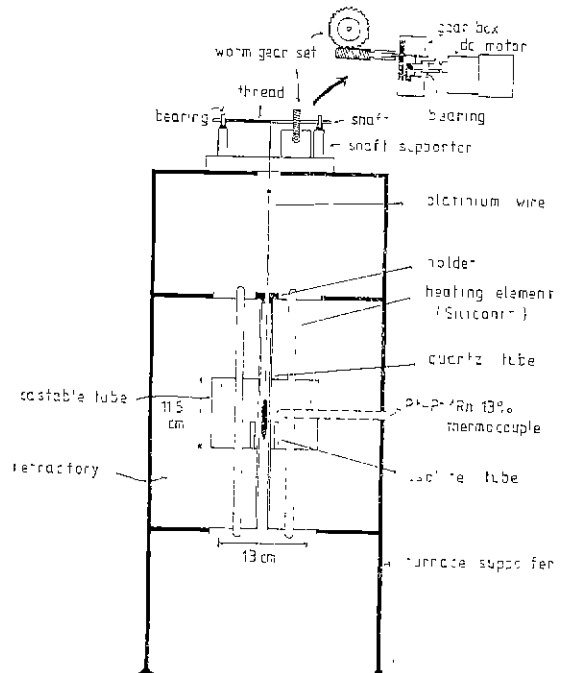


Fig. 1. Vertical Bridgman-Stockbarger furnace structure and puller system

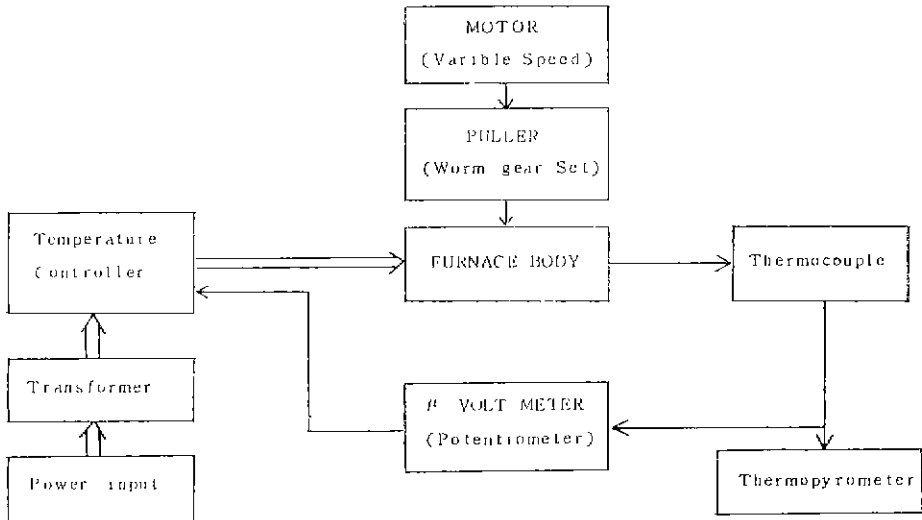


Fig. 2. Block diagram

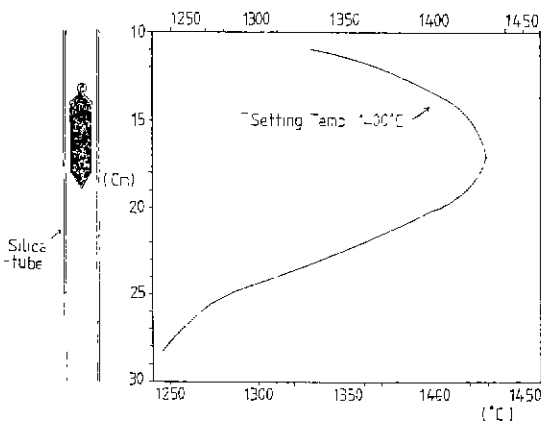


Fig. 3. Temperature profile through the height of Vertical Bridgman furnace.

vacuum sealed ampoule 을 인도하도록 하였다.

로의 구조는 윗부분에 vacuum sealed ampoule 을 매달고 있는 백금선의 흔들림을 방지하기 위하여 alumina holder 로 고정하고, 로내응적의 hot zone 에서 수직하방으로의 온도구배가 가파라지도록 isolite tube 를 놓음으로써 발열체로부터의 열을 차단시켰다.

온도측정 및 조절은 Fig. 2 에서 보여주는 것처럼 Pt-Pt/Rh 13% 열전대를 sensor 로 하여  $\mu$ -전압계로 온도를 측정하고  $\mu$ -전압계의 출력전압을 controller 에 보내어 온도조절을 행하였다.

로내의 수직거리에 따른 온도분포는 Fig. 3 과 같다.

### 2-1-2. Pulling 장치

Fig. 1 의 윗부분에서는 pulling 장치를 보여 주는 데, 속도변환이 가능한 DC-motor (3rpm~60rpm)에 worm gear set 을 연결하여 shaft 에 회전력을 주도록 하였다. shaft 가 회전하게 되면, 그 회전방향에 따라 shaft 에 가진 실이 감기거나 풀리게 되고, 이에 연결된 vacuum sealed ampoule 은 로내의 석영관을 따라서 수직상하운 등을 하게 된다.

### 2-1-3. Specimen 의 준비

Fig. 4 에서 보여주는 것처럼 내경 7mm, 외경 9mm 인 석영관을 산소-프로판 혼합기체불꽃으로 가열하여 날카로운 tip 을 가진 ampoule 을 가공하였다. 가공된 ampoule 내부를 acetone 으로 완전히 세척한 후, silicon 분말(Junsei Chemical Co., Ltd., 99.5% pure)를 넣고 충전시켰다. 충분히 충전된 sample ampoule 에 진공펌프( $10^{-4}$ mmHg)를 연결하여 내부를 진공상태로 유지시킨 후, 완전히 봉하였다. Fig. 4 의 아래쪽 원뿔그림은 가공된 ampoule 의 모습을 나타내고, 오른쪽그림은 실험을 행한 후의 ampoule 의 모습을 나타내고 있다.

### 2-2. 결정화방법

Puller shaft 와 백금선으로 연결된 vacuum sealed ampoule 의 윗부분이 Fig. 3 에서 보여준 온도 profile 결과로 로내에서 가장 hot zone 이 되는 위치에 놓여지도록 장전하였다.

이 상태에서 로내의 온도를 상승시켜 로내 hot zone 의 온도가 silicon 분말의 용융온도보다  $10^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$  정도 높은  $1430^{\circ}\text{C}$  에 이르렀을 때 온도를 고정하고, DC-

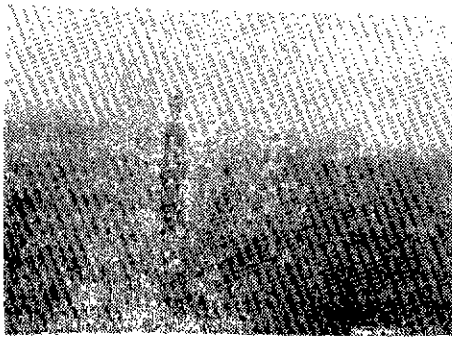
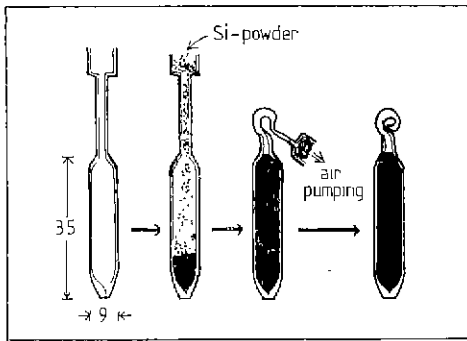


Fig. 4. Vacuum-sealed ampoule

motor를 작동시키어 vacuum sealed ampoule의 tip이 hot zone의 위치에 올때까지 상승시켰다. 이 상태에서 다시 임의의 falling down 속도로 내리기 시작하면, 로내의 수직온도구배에 따라 ampoule tip부분의 silicon melts가 던져 고화되기 시작하고, 고화된 때 그 tip부분에는 결정핵이 형성되어 재속 falling down을 진행함에 따라 그 결정핵을 중심으로 결정이 성장하게 된다(3,4).

성장된 silicon 단결정을 성장방향에 평행하게 절단하여 에폭시수지경화제로 sample mounting을 한 후, SiC 분말 #1000, #2000, #4000의 순서로 lapping하였다. 계속하여 alumina 분말(Hexagonal, 1 $\mu$ )로 polishing, alumina 분말(Cubic, 0.05 $\mu$ )로 finish-polishing을 행하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 최적성장조건

본 Bridgman 단결정성장제에서 silicon 단결정의 최적성장조건을 얻기 위하여 Table 1에서 보여준듯이 조건을 변화시켰다.

Setting 온도는 vacuum sealed ampoule 내에 있는 silicon 분말의 완전 용융을 위해서 silicon의 용융온도

Table 1. Experimental Data

Experi Number	Setting Temp	Ampoule Sealing	Pulling	Annealing	Falling-Down Velocity	Cooling Velocity	Results
1	1460 °C	in air	down	1200 °C	16,531mm/hr	furnace cooling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 나선 모양의 구멍</li> <li>• 관계 부거짐</li> </ul>
2	1430 °C	in air	down	1200 C 2 hrs	16,531mm/hr	water cooling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 층간이 찌그러짐</li> <li>• cracking</li> </ul>
3	1430 °C	in air	up-down	1200 C	49,6 mm/hr	6,53mm/hr	<ul style="list-style-type: none"> <li>• polycrystal</li> </ul>
4	1430 °C	in air	up-down	1100 °C	16,534mm/hr	furnace cooling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• cracking</li> </ul>
5	1430 °C	in air	up-down	1200 °C 2 hrs	5,6 mm/hr	furnace cooling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• seeding at ampoule tip</li> <li>• step cleavage plane</li> </ul>
6	1430 °C	vacuum	up-down	1300 °C 2 hrs	5,6 mm/hr	furnace cooling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• twinned crystal</li> </ul>
** 7	1430 °C	vacuum	up-down	1200 °C 2 hrs	4,9 mm/hr	furnace cooling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• single crystal</li> </ul>
8	1430 °C	vacuum	up-down	1200 °C 2 hrs	6,53mm/hr	-2.5V/hr	<ul style="list-style-type: none"> <li>• twinned crystal</li> </ul>
9	1430 °C	vacuum	up-down	1300 °C 2 hrs	2,45mm/hr	furnace cooling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• polycrystal</li> </ul>
10	1430 °C	vacuum	up-down	1200 °C 2 hrs	3,3 mm/hr	-3,9V/hr	<ul style="list-style-type: none"> <li>• polycrystal</li> </ul>

(약 1410°C) 보다 10°C~20°C 높은 온도로 유지하였다.

Pulling 방식에 있어서는 초기에 vacuum sealing 을 하지않은 ampoule 을 사용하여 ampoule tip 을 hot zone 의 위치에 놓고, falling down 을 행함으로써 melting-solidification 과정이 진행하도록 하였을 때, ampoule 내부에 있는 공기(O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 등)와 silicon 이 반응하여 silicon 산화물이나 silicon 질화물 등이 생성되면서<sup>8)</sup>, softening point 이상의 온도하에 있는 적영 ampoule 이 외부압력 (1atm)과 외부압력의 차에 의해서 찌그러지는 현상을 보였다. 그래서 ampoule 의 윗부분을 르네의 hot zone 에 놓고 온도를 올림으로써 그 윗부분을 던져 찌그러지게 한 후, ampoule tip 부분이 hot zone 에 올 때까지 pulling-up 을 행한 다음, 다시 falling down 을 행하여 melting-solidification→melting→solidification 과정으로 진행시킴으로써 ampoule tip 및 ampoule 의 중간부분을 안정시킬 수 있었다.

그러나, sample ampoule 을 vacuum sealing 하였을 경우에는 ampoule 의 어느 부분도 찌그러지지 않았고, 이 경우에도 pulling-up 그리고 falling down 을 연속적으로 행함으로써 ampoule tip 부분에서 melts 의 충전성을 좋게 하였다.

성장속도, 즉 falling down 속도는 단결정성장시 가

장 중요한 변수로서 고액계면 (solid-liquid interface)의 수직은도구면에 의존하여 최적조건을 갖는다. 임의의 온도구배하에서, falling down 속도가 최적조건보다 빨라지면 ampoule 내벽으로부터 새로운 핵이 형성되면서 성장하여 다결정화 및 cracking 의 우려가 있고, 또한 falling down 속도가 느려지면 결정의 질은 좋아지지만 지나치게 느려지면 성장과정 중 고체와 액체사이의 계면이 ampoule 부근에서 concave 한 양상을 보이게 되어<sup>9)</sup> 단결정화하기가 어렵다.

본 Bridgman 단결정성장계에서 최적성장조건은 Table. 1에서 보는 것과 같이 실험 No. 7이었는데, 최적 성장속도는 약 5 mm/hr 이고 그 때의 온도는 1430°C 이다.

### 3-2. 성장 Orientation

Silicon 의 결정구조는 diamond 격자구조로서 {111} 면에는 closed packing layer 를 이루고, {111} 면과 {111} 면사이에는 비교적 약한 결합을 하고 있다. 따라서 {111}면이 cleavage 면이 되고 preferential etching 을 하면 {111}면이 노출된다.

Silicon 단결정을 [111]방향에 수직으로 절단하여 preferential etching 을 하면 ( $\bar{1}11$ ), (11 $\bar{1}$ ), (1 $\bar{1}\bar{1}$ ) 등 3면들이 절단면과 120° 방향으로 교차하여 정삼각형의 etch-pits 가 나타나고, [100]방향에 수직하게 절단

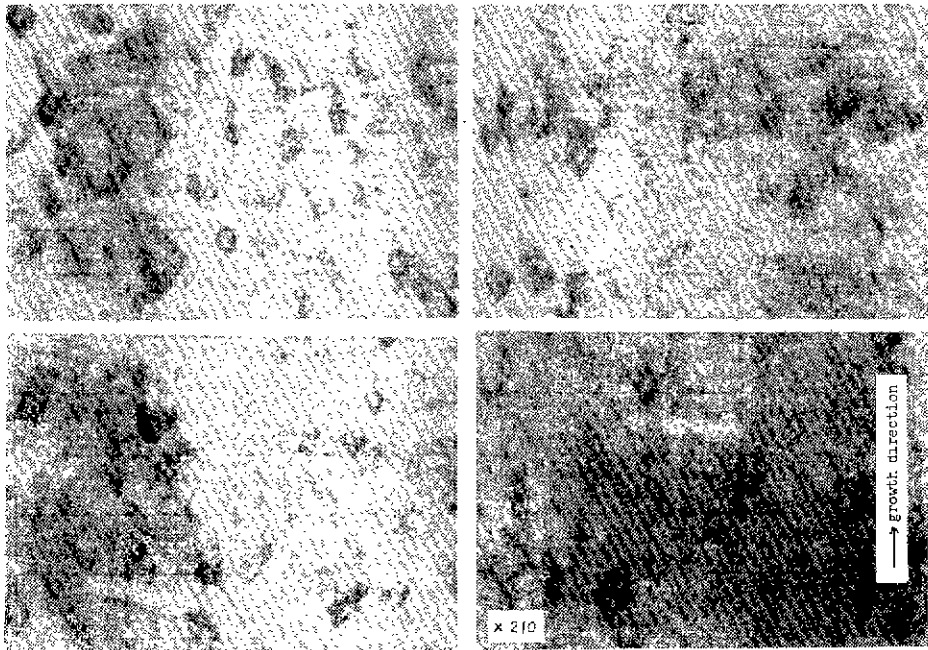


Fig. 5. Etch pits produced on a silicon crystal.

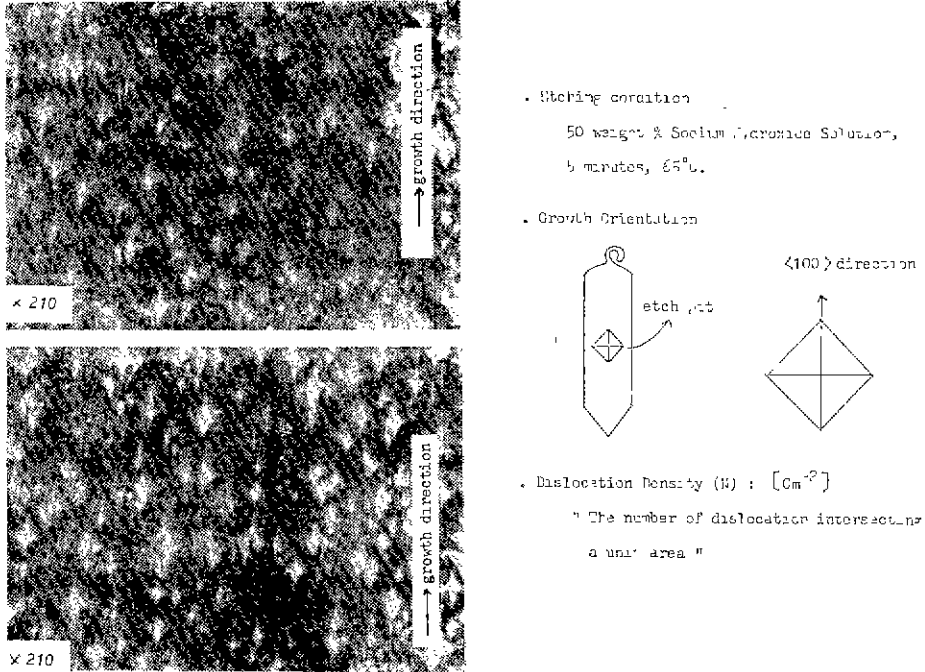


Fig. 6. Etch pits produced on a silicon crystal.

하여 preferential etching 을 하면  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$ ,  $(11\bar{1})$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 면들이  $90^\circ$  사이로 교차하게 되어 4-fold symmetry 를 갖는 정사각형의 etch pits 가 나타난다<sup>7)</sup>.

Fig. 5 와 Fig. 6 은 실험 No. 7 sample 표면을 NaOH 50% 수용액을 etchant 로 하여 조건을 변화시켜가면서 etching 한 후, 광학현미경 (OLYMPUS INVERTED Metallurgical Microscope/PME) 으로 관찰한 사진이다. 여기에 나타난 4 각형의 etch pits 는 polishing 된 면이  $\{100\}$  면임을 보여주고, Fig. 6 의 오른쪽 그림에 보면 4 각형의 etch pits 의 꼭지점과 꼭지점을 연결한 방향은  $\langle 100 \rangle$  group direction 중의 한 방향이다. 결국 성장된 silicon 단결정은  $\langle 100 \rangle$  group direction 중의 한 방향으로 성장하였음을 알 수 있다.

Non-seeded vertical Bridgman 단결정성장기에서 melts 가 falling down 하면서 ampoule tip 부분이 먼저 고화할 때, ampoule tip 부분에는 결정핵이 자발적으로 생성되어, 계속하여 falling down 을 행하면 그 핵들을 중심으로 결정이 성장하게 된다. 결정이 성장하는 과정에서는 solid 와 liquid 의 interface 가 있게 되고, 결정이 성장한다는 것은 이 interface 가 liquid zone 으로 이동한다는 것을 의미한다.

즉, perfect-sharp singular interface 일 때, 그 interface 가 liquid zone 으로 이동되기 위해서는 liquid zone

에 있는 계개의 원자들이 solid lattice 에 따라 배열되기 보다는, interface 근처의 liquid zone 에서 과냉각되어 형성된 cluster 가 solid lattice 에 따라 배열되는 것이 열역학적으로 안정하다. 이런 cluster 내에 있는 원자의 결합상태에서 결합의 남은 solid lattice 의 원자와 그리고 나머지 남은 cluster 내의 다른 원자와 결합하고 있을 때, cluster 가 안정해진다<sup>8)</sup>.

Brice (8) 의 결정성장이론을 diamond lattice 에 적용하여 보면, diamond lattice 에서 critical cluster 을 이루기 위해 필요한 원자의 갯수는  $\{111\}$  면에서 3개,  $\{110\}$  면에서는 2개,  $\{100\}$  면에서는 한개가 필요하다. 따라서, surface nucleation 이 일어나기 쉬운 정도는  $\{100\} > \{110\} > \{111\}$  의 순서가 된다.

일단 cluster 가 형성되어 각 plane 의 interface 가 같은 안정도를 갖기 위해서는  $\{100\}$  면에서는 한개의 원자가 첨가되어도 layer 가 완전해지고,  $\{110\}$  면에서는 row 를 완전히 이루기 위해서는 원자쌍(2개의 원자)이 필요하며,  $\{111\}$  면에서는 하나의 원자 그리고 원자쌍의 혼합체가 첨가되어야 안정해진다.

즉, 임의의 supercooling 하에서 각 plane 에 따른 성장속도의 순서는  $\{100\} \gg \{110\} > \{111\}$  순서가 된다<sup>9)</sup>.

결국, seed 를 사용하지 않은 vertical Bridgman-Stockbarger 법에 의한 silicon 단결정성장에서 preferen-

tial orientation 은  $\langle 100 \rangle$  방향이었고, ampoule tip 에서 이 방향과 성장방향이 일치하는 결정핵으로부터의 성장이 다른 핵으로부터의 성장에 비해 우세하게 진행되어 단결정으로 성장하였다.

3-3. 단결정도의 결함(defects)

성장된 silicon 단결정의 단결정도는 dislocation density 로서 알 수 있다<sup>10)</sup>.

dislocation density 는 단위면적당 dislocation etch pits 의 갯수 :  $(\text{cm})^{-2}$  로서 나타내는 데, ASTM(F-47-70)<sup>11)</sup>법에 준하여 측정할 실험 No. 7 sample 의 dislocation density 는 약  $6 \times 10^4/\text{cm}$  이었다.



Fig. 7. Grainboundary at silicon surface.

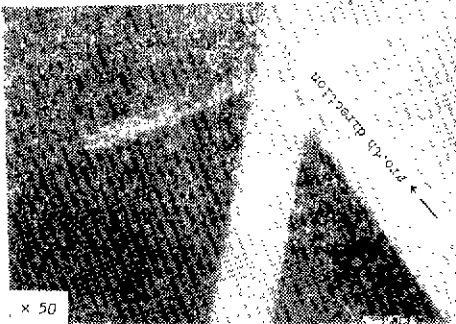


Fig. 8 Cracking between twins.

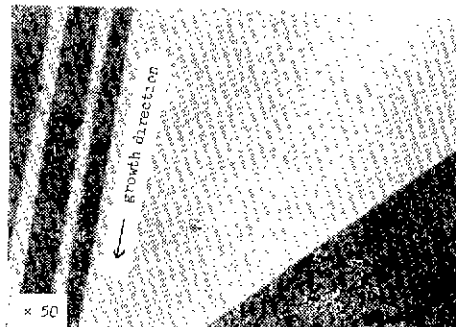


Fig. 9. Twinning along the growth direction.

실험방법(2-2)에 의해 준비된 시편을 다른 조건하에서 etching 하여 광학현미경으로 관찰하였다. Fig. 7 은 초기 나쁜 성장조건하에서 성장된 silicon 단결정의 grainboundary 를 보여주고 있다. Fig. 8 은 성장과정중에 성장방향에 따라 형성된 twins 사이에서 일어나는 cracking 현상이다. 이 twinning 현상은 외부 stress 에 의한 deformation twinning 현상이 아니고, diamond lattice 를 갖는 silicon 단결정이 성장될 때,  $\{111\}$ 면에서 생기는 stacking faults 에 기인한 annealing twinning 현상이다. Fig. 9 는 twin boundary 주위에 twin lamella

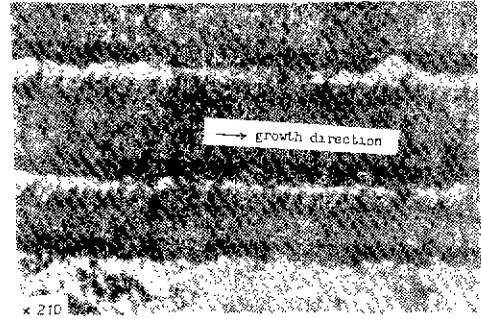


Fig. 10. Twin lamella along the growth direction.

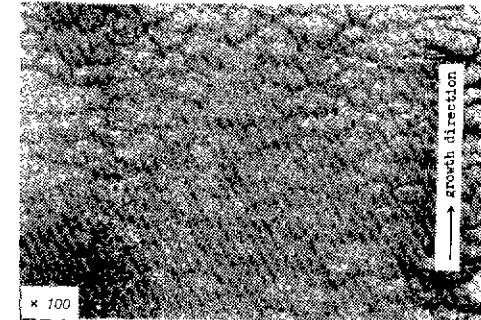


Fig. 11. Steps by parallel dislocations after chemical etching.



Fig. 12. Etch pits produced on  $\{111\}$  plane of silicon crystal.

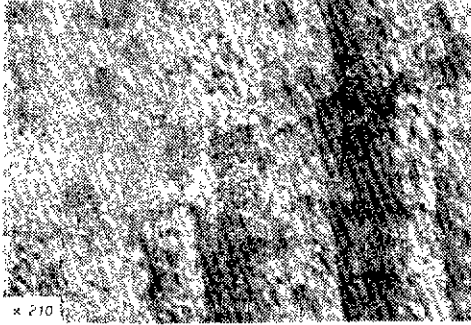


Fig. 13. Steps by slip band on (111) plane.

들이 성장방향에 따라서 적절적으로 배열된 것을 보이고 있다. Fig. 10 은 이 twin lamella 를 확대하여 찍은 사진이다. 여기서 보던 twin lamella 를 경계로 하여 결정조직이 다른 것을 확인할 수 있는데, 이것은 twin lamella 들의 결정 Orientation 이 서로 다르므로 etchant 에 etching 되는 정도가 틀려지기 때문에 생겨난 것이다. Fig. 11 은 silicon 결정에서 dislocation 에 의해 형성된 steps 의 모습을 보여주는 데, 성장방향에 parallel 한 면을 포함하는 방향으로 edge dislocation 이 우세할 때, chemical etching 을 하면 나타나는 dislocation-steps 이다. Fig. 12 는 Silicon 결정의 {111} 면에서의 etch-pattern 으로 삼각형의 etch-pits 들이 나타난 것을 알 수 있다.

Fig. 13 은 silicon 결정의 {111} 면에서의 slip bands 에 의한 steps 을 보여준다. plane 위에는 삼각형의 etch-pits 들이 있는 것을 알 수 있는데, 이런 slip 현상은 cutting 혹은 polishing 과정에서 mechanical damage 에 의해서 {111} <110> slip system 을 따라 진행한 것이다.

#### 4. 결 론

1) 본 Bridgman 단결정성장장치에서 silicon 단결정성장의 최적성장속도는 5mm/hr 이었고, 이 최적성장속도는 로대 수직거리에 따른 온도구배에 의존하여 실험적으로 구해질 수 있다.

2) Bridgman 법에 의한 silicon 단결정성장에서 preferential orientation 은 <100> 방향이었다. 즉, non-seeded Bridgman 단결정 성장에 있어서 ampoule tip 에서 생성된 결정핵 중에서 <100> 방향이 성장방향과 일치하는 핵으로부터의 성장이 다른 핵으로부터의 성장보다 우선하게 진행되어 단결정화가 되었다.

3) 성장된 단결정의 dislocation density 는 약  $6 \times 10^4 / \text{cm}^2$  이었다.

4) 성장된 silicon 결정의 결함중, 많은 경우에 있어서 twinning 현상이 관찰되었는데, 이는 diamond 격자 구조 (fcc) 를 갖는 silicon 결정에 있어서 성장드층 {111} 면에서의 stacking faults 에 의한 annealing twinning 이다.

#### Reference

- 1) Harry C. Gatos, "Semiconductor-Assessment and Trends", The International Seminar on High Technology, in Seoul, Korea, June 21-22, 1984.
- 2) S.E. Bradshaw and J. Gooissen, "Silicon for Electronic Devices", *J. Crystal Growth*, **48**, 514-529 (1980).
- 3) H.E. Buckley, "Crystal Growth," p.71-82, John Wiley & Sons, Inc., 1951, New York.
- 4) A.U. Seybolt and J.E. Burke, "Experimental Metallurgy", p.312-315, Chap. 12: Preparation of Metal Single Crystals, John Wiley & Sons, Inc., 1953, New York.
- 5) M. H. Leipold, T. P. O'Donnell and M. A. Hagan, "Materials of Construction for Silicon Single Crystal Growth", *J. Crystal Growth*, **50**, 366-377 (1980).
- 6) W.D. Lawson and S. Nielson, "Preparation of Single Crystals", p.13-18. Academic Press Inc., 1958, New York.
- 7) "Standard Method for Determining the Orientation of a Semiconductive Single Crystal", ANSI/ASTM F26-76.
- 8) J.C. Brice, "The Growth of Crystals from Liquids", p.103, North-Holland Publishing Company, 1973, Amsterdam.
- 9) J.C. Brice "The Growth of Crystals from the Melt". p.47-48, p 125-128, North-Holland Publishing Company, 1965, Amsterdam.
- 10) "Standard Test Method for Crystallographic Perfection of Epitaxial Deposits of Silicon by Etching Techniques", ANSI/ASTM F 80-74 (Reapproved 1980)
- 11) "Standard Test Method for Crystallographic Perfection of Silicon by Preferential Etch Techniques", ANSI/ASTM F47-70.