

## 수평자장 하에서 성장된 CZ 실리콘 단결정의 산소 분포 및 석출거동

김경민 · 최광수\* · P. Smetana · T. H. Strudwick · 이문희\*

IBM East Fishkill, USA

\*수원대학교 전자재료공학과

### Oxygen Profiles and Precipitation Behavior in CZ Silicon Crystals Grown in A Transverse Magnetic Field

K. M. Kim, K. S. Choe\*, P. Smetana, T. H. Strudwick and M. H. Lee\*

IBM East Fishkill

Hopewell Junction, NY 12533, USA

\*Dept. of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon P. O. Box 77, Suwon, Korea

초 록 수평자장을 건 Czochralski(HMCZ) 방법으로 자장강도(B)와 도가니 회전속도(C)가 실리콘 단결정의 산소편석에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. B=2, 3, 4kG와 C=4-15rpm에서 <100> 방향으로 성장시킨 57mm 직경의 단결정들 내의 산소분포는 대체로 축을 따라서 불균일하였고 톱니 모양을 나타내었다. 종래의 CZ 방법과 비교할 때, 이러한 산소분포의 불균일성은 위 강도의 수평자장이 결정성장계면으로의 산소전달에 불안정한 요소로 작용했음을 나타낸다고 볼 수 있다. 반면에 C의 증가는 산소분포의 불균일성의 약화와 산소농도의 전반적인 증가를 유도하였다. 이 결과를 토대로 B=2kG에서 27-36ppma인 산소분포를 가진 단결정이 프로그램된 C에 의해서 얻어졌다. 소자제조공정을 모의한 열처리 과정에서 HMCZ 실리콘의 산소석출은 종래의 CZ 실리콘의 산소석출에 비해서 상대적으로 불균일하였고, as-grown 상태에서의 고르지 못한 HMCZ 실리콘의 산소분포가 주요 원인이 밝혀졌다.

**Abstract** Oxygen segregation in horizontal-magnetic-field-applied Czochralski (HMCZ) silicon crystals has been studied as a function of magnetic field strength (B) and crucible rotation rate (C). Along the axis of 57mm dia. <100> crystals grown under B=2, 3, 4 kG and C=4-15rpm, the oxygen distribution was usually saw-tooth shaped and fluctuated unevenly. Compared to the conventional CZ method, this result seems to indicate that the horizontal magnetic field, at levels used in the present experiment, had a destabilizing influence on oxygen transport to the growth interface. On the other hand, as C increased, the oxygen fluctuation lessened, and [O] increased overall. At B=2 kG, an oxygen profile in a level of 27-36 ppma was achieved by a programmed ramp of C. Oxygen precipitation behavior of the HMCZ silicon during a simulated device manufacturing process was compared and found to be inferior to that of typical CZ silicon. The uneven oxygen profile in the as-grown state was identified as the major source of poor precipitation uniformity in the HMCZ silicon.

### 1. 서 론

VLSI와 ULSI 소자제작에 쓰이는 CZ 실리콘 단결정내의 산소는 두가지 이유로 매우 중요하다. 첫째는 소수캐리어의 수명을 줄이는 금속불순물의 internal gettering 효과이며<sup>(1,2)</sup>, 두번째는 웨이퍼의 기계적 강도를 증가시켜

고온공정 사이클에서 웨이퍼의 워플링(warp-age)을 방지하는 것이다<sup>(3)</sup>. CZ 방법에 의한 결정성장 과정에서 실리콘 단결정으로의 산소 유입은 산소의 용해, 전달, 손실 및 편석에 영향을 미치는 유체의 온도 및 유동에 의하여 좌우되며, 결정성장중에 일어나는 불안정한 열대류 및 유체유동은 여러 연구자들에 의해

서 수직자장<sup>(4-10)</sup> 또는 수평자장<sup>(11-18)</sup>을 걸어줌으로써 효과적으로 줄일 수 있음이 입증되었다.

실리콘 웨이퍼의 적정 산소농도와 그 균일성은 소자제작에서 최적의 효과를 위해서 매우 중요하다. Internal gettering 효과를 활용하고자 할 경우에 대체적으로 가장 적합하다고 인정되는 산소농도와 반경방향으로의 균일성은 ASTM F121-78을 채택하였을 때 각각 약 30ppma와 1-2ppma이다. 이 기준을 토대로 하여 수평자장을 건 Czochralski(HMCZ) 방법에 의한 산소의 조절이 이 연구의 목적이다.

HMCZ 실리콘 단결정성장에서는 도가니 회전속도(C)에 의해서 산소농도가 크게 영향을 받는다고 보고되어왔다<sup>(16,18)</sup>. 따라서 본 연구진은 2, 3 및 4kG의 자장강도에서 4-15rpm 범위의 도가니 회전속도에 따라 산소의 편석 거동을 조사한 결과 약 20-50ppma의 산소농도가 측정되었다. 이 논문에서는 산소편석 결과와 특정한 소자제조공정을 모의한 열처리애 따른 산소석출 결과가 비슷한 산소농도를 가진 종래의 CZ 실리콘의 경우와 비교되어 논의될 것이다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 단결정성장

3.5kg의 용융액이 든 직경 152mm의 도가니를 사용하여, B=2, 3, 4kG와 C=4, 6, 8, 10, 15rpm에서 boron이 도핑된 직경 57mm, 저항 15ohm-cm의 p-type <100> 실리콘 단결정이 성장되었다. 단결정은 도가니의 반대 방향으로 회전되었으며, 회전속도(X)는 50rpm으로 고정되었다. 단결정 성장 초기에 도가니의 위치는 매회 같게 하였다. 단결정 성장속도의 변화가 불순물의 편석에 미치는 영향을 줄이기 위하여 당김속도(pull rate)는 5.7cm/h로 일정하게 유지되었다. 단결정의 직경은 57mm를 기준하여 히터에 전류 공급을 제어하여 조절하였다.

자장은 펜케이크형의 똑같은 3개의 전자석 2조를 종래의 CZ puller의 양쪽면에 수직으로 위치하게 하여 수평방향으로 걸었다. 철심을 자석조립부 내부에 넣어서 실리콘 용융액이 있는 부분에서 보다 균일한 자속을 얻을 수 있도록 하였으며, 용융액 내에서 약 10%의 균일도를 갖는 최고 5kG의 자장을 얻었다.

(여기서 사용된 펜케이크형의 전자석은 이미 발표된 VMCZ 실리콘 단결정 성장에 관한 연구 (5)에서도 사용되었던 것이다.)

성장이 끝난 후에 실리콘 단결정 잉곳을 길이방향으로 1inch마다 잘라 웨이퍼를 만들었다. FTIR(Digilab Qualimatic S-100)을 사용하여 웨이퍼의 직경을 가로 질러 다섯 군데가 측정되었다.

### 2.2. 산소석출

산소가 석출하는 과정에서 앞에서 언급한 산소의 이로운 점의 하나인 금속 불순물의 internal gettering이 일어난다. Internal gettering의 효과를 결정하는 산소석출의 양과 속도는 as-grown 상태에서의 침입형 산소의 농도 및 어닐링 사이클의 온도와 시간에 의해 주로 지배된다고 알려져있다. 따라서 성장된 단결정의 산소 균일도와 소자제조공정중의 산소석출 거동은 HMCZ 기술을 평가하는 중요한 인자로 쓰일 수 있다.

본 실험에서는 B=0, 1.5, 1.9, 3.5, 5.4kG에서 2.5kg의 용융액으로부터 성장된 직경이 57mm인 <100> 실리콘 단결정들이 사용되었다. 결정 및 도가니 회전속도의 변화에 의한 영향을 줄이기 위하여 모든 단결정의 성장과정에서 회전속도는 각각 30과 -7.5rpm에 고정되었다. 잉곳을 잘라 만들어진 웨이퍼는 특정한 소자제조공정을 모의하여 1,150°C/1hr, 650°C/1hr, 1,000°C/11hr 순으로 열처리되었다. 열처리하기 전과 열처리한 후에 FTIR를 사용하여 각 웨이퍼의 산소농도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 단결정성장

실리콘 단결정에 함유된 산소 및 탄소의 기준값으로 하기위해 자장을 가하지 않은 종래의 CZ 방법으로 실리콘 단결정을 성장시켰다. 자장강도(B)와 도가니 회전속도(C)의 값을 제외한 당김속도 및 도가니의 초기위치등의 모든 결정성장 조건은 HMCZ의 경우와 같게 하였다. 이 조건하에서 성장된 단결정의 산소 및 탄소의 분포는 그림 1에서 보는 바와 같다. 길이가 13inch인 단결정의 축방향 산소농도([O])는 단결정의 머리부분에서 40ppma 정도이며 길이를 따라 선형으로 감소

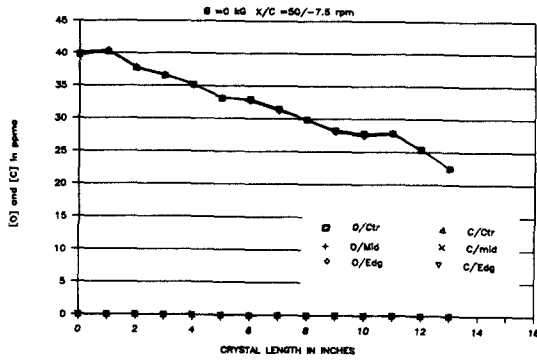


Fig. 1. Axial and radial profiles of oxygen and carbon in a reference CZ silicon crystal vs. crystal length.

하였으며 고체화한 용융액의 비율이 0.56에 해당되는 끝부분에서는 23ppma 정도이다. 반경방향의 산소의 균일성은 1ppma 이내였다. 탄소농도 ([C])는 단결정 전체에 걸쳐서 0.2ppma 이내였다.

앞에서 언급된 B=2, 3, 4 kG와 C=4, 6, 8, 10, 15rpm의 매트릭스에 의한 실리콘 단결정 성장 실험의 결과는 그림 2에서 보는 바와 같다. HMCZ 단결정의 탄소농도는 B=2 kG/C=10rpm 및 B=4kG/C=4.5rpm의 조건 하에서 성장된 2개의 단결정을 제외하고는 CZ 단결정의 경우와 같이 모두 0.2ppma 이내였다. 반면에 산소의 분포에 관해서는 다음과 같은 몇가지 특징이 나타났다:

- 축방향의 산소분포는 톱니 모양을 나타내었다. 이 현상은 그림 1의 경우와 비교할 때 수평자장의 영향임을 알 수 있다.
- 본 실험에서 사용된 자장강도의 범위(2kG ≤ B ≤ 4kG) 내에서는 산소의 분포가 일반적으로 불균일하였고, 수평자장이 실리콘 단결정으로의 산소유입에 불안정한 요소로 작용했음을 알 수 있다.
- 도가니 회전속도(C)의 증가는 대체로 산소의 분포를 고르게 만들었고 산소농도의 증가를 유도하였다.
- 반경방향의 산소의 균일성은 대체로 5ppma 이내였으며, CZ 실리콘에 비해서 열등하였다.

도가니의 회전은 Taylor-Proudman 법칙에 의거하여 표면장력 구배에 의한 용융액의 축

면유동과 결정체 회전에 의한 대류를 억제하며<sup>(11)</sup>, 이로 인하여 용융액의 온도구배를 증가시키고, 도가니 벽으로부터의 산소용해를 촉진하여, 결과적으로 단결정의 산소농도 증가를 유발한다. 따라서 위 결과중에서 C의 증가에 의한 [O]의 증가는 이러한 알려진 사실과 부합된다고 볼 수 있다. 반면에 자장은 열대류를 포함한 용융액의 유동을 억제하며, 이에 대해서 Hoshi et al.<sup>(16,18)</sup>과 Suzuki et al.<sup>(17)</sup>은 4.5kg의 용융액이 든 직경 200mm의 도가니의 경우에 B ≥ 1.5kG이면 열대류는 완전히 억제되고 결정체의 산소농도는 최저값을 기록함을 입증하였다. 따라서 이보다 적은 양의 용융액과 작은 크기의 도가니를 사용하고 2kG ≤ B ≤ 4kG에서 행해진 본 실험에서 나타난 산소분포의 심한 불균일현상은 특이하다고 하겠다. 이러한 현상은 아마도 유동의 억제에 의한 온도 및 표면장력의 구배가 심화되어, 이로 인한 Marangoni 유동이 간헐적으로 일어나, 결정성장 계면으로의 산소전달이 불균일하기 때문인 것으로 해석된다. Hoshi et al.<sup>(18)</sup>도 수평자장하에서 간헐적 파동이 용융액 표면에 일어나는 것을 관측하였다고 언급한 바 있다. 본 실험에서 나타난 C의 증가에 따른 이러한 불균일현상의 약화는 앞에서 설명한 C의 역할을 감안할 때 위 해석의 신빙성을 더해준다고 하겠다.

축방향의 산소분포를 보다 균일하게 하기 위하여 B=2, 3, 4kG에서, C를 4.5rpm에서 8rpm으로 단결정 길이에 따라 증가시켜 보았다. 결과는 그림 3에서 보는 바와 같다. 산소농도는 앞에서 언급한 바와 같이 톱니 모양의 분포를 보였고 대체로 30ppma 이상이였다. 그러나 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 B=2 kG에서 C를 단결정 길이가 0-4inches, 4-8inches, 8inches-끝부분까지 일 때 각각 4.5, 6, 8rpm으로 조절함으로써 산소농도를 축방향으로 27-36ppma로 제한하는 데 성공하였다. 이는 단편적이거나 HMCZ 기술이 중간값의 산소농도를 갖는 실리콘 단결정 성장에 있어서 필요에 따라 종래의 CZ 기술을 대체할 수 있는 가능성을 시사한다고 볼 수 있다.

### 3.2. 산소석출

지금까지의 실험결과에 의하면 HMCZ 실리콘 단결정의 주요 특성중에 하나는 산소농도

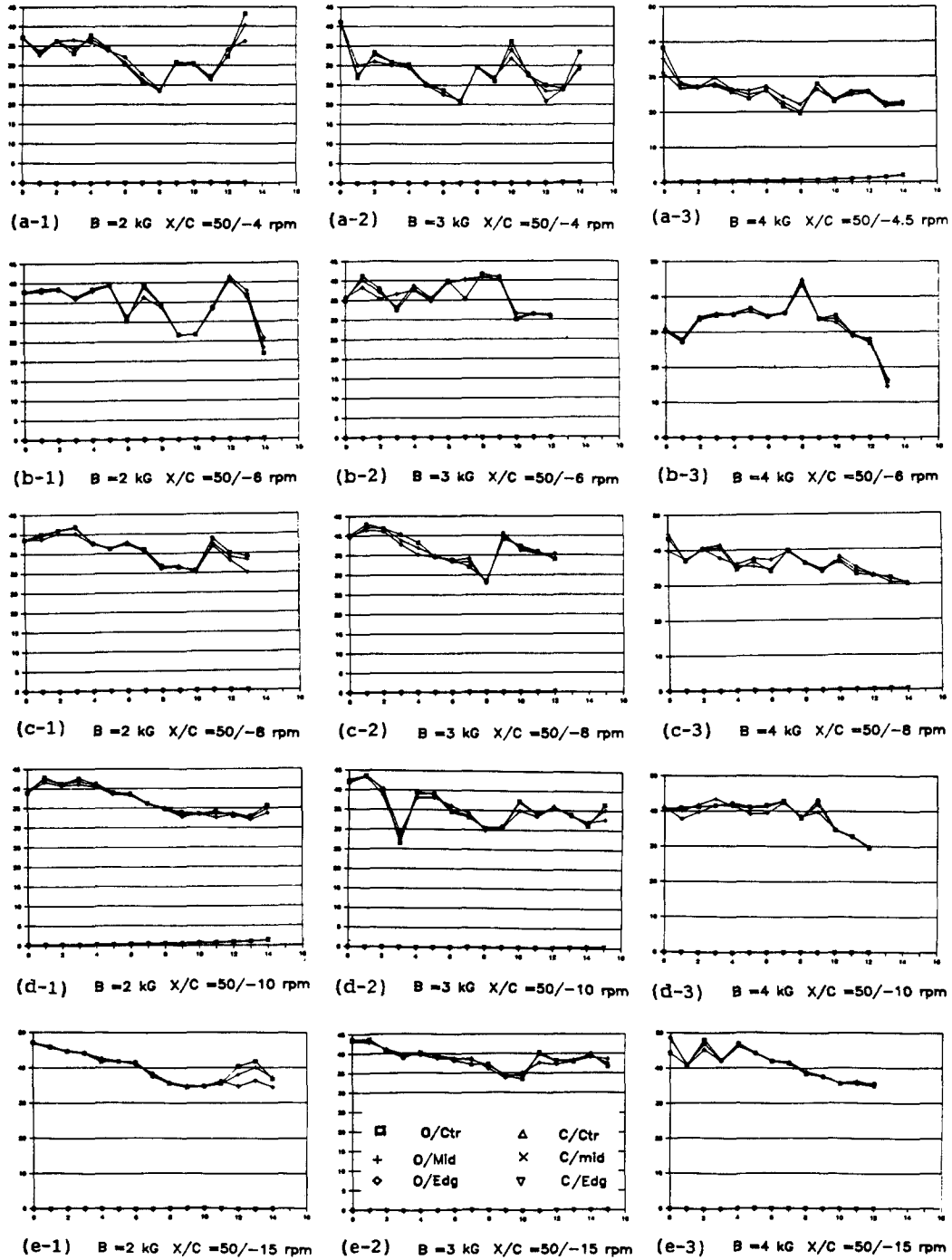


Fig. 2. Axial and radial profiles of oxygen and carbon in crystals grown at various combinations of B and C: a. C=4 rpm, b. C=6 rpm, c. C=8 rpm, d. C=10 rpm, e. C=15 rpm; 1. B=2 kG, 2. BB=3 kG, 3. B=4 kG.

가 축방향으로 툽니처럼 불균일하다는 것이다. 이러한 as-grown 상태에서의 산소의 불

균일성이 산소석출에 어떠한 영향을 미치는가를 앞에서 설명한 모의 열처리를 통하여 알아

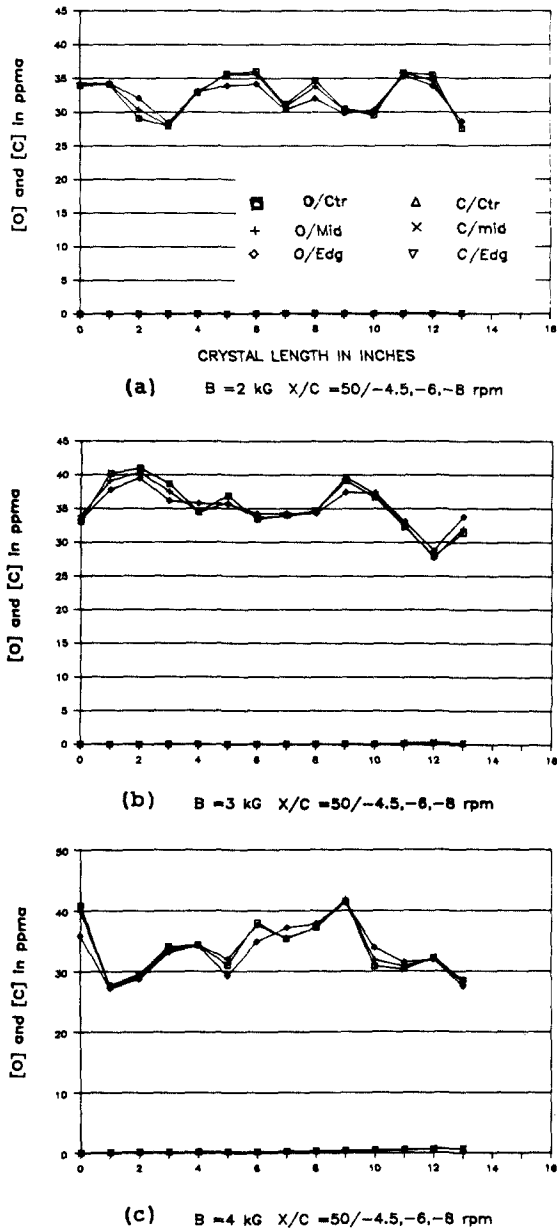


Fig. 3. Axial and radial profiles of oxygen and carbon in three HMCZ crystals grown by programming C as a function of the crystal length: (a) B = 2 kG, (b) B = 3 kG, (c) B = 4 kG.

보았다. 그림 4에서 보는 바와 같이 산소의 분포는 열처리 전이나 후에 모두 자장강도(B)가 증가함에 따라 축방향으로 그 변화가 심화됨을 알 수 있다. 특히 B=1.9kG 또는 그 이상일 때 축방향의 산소분포는 심히 불균

일하였다. 이는 앞에서 언급된 용융액 내의 열대류를 완전히 억제하는 데 요구되는 B의 값인 1.5kG<sup>(16-18)</sup>에 근접하며, 이로 보아 산소의 불균일한 분포는 그 근원이 열대류가 아니고 앞에서 추정된 바와 같이 용융액의 표면장력 구배에 의한 Marangoni 대류 때문인 것으로 생각된다.

반경방향의 산소분포는 그림 5와 같다. 공정한 비교를 위하여 웨이퍼의 산소농도가 대체로 30±2ppma 범위 이내인 것을 골라 열처리하였다. 기준으로 삼은 CZ 웨이퍼(그림 5(a))에 비하여 HMCZ 웨이퍼의 산소분포는 보다 불균일하고, 열처리 후에는 그 불균일성이 심화되었다. 본 산소석출 실험 결과중에서 특히 주목할 점은 다음과 같다:

- HMCZ 실리콘 단결정의 산소농도는 축방향으로 열처리 전이나 후에 모두 톱니모양으로 불균일하다.
- 열처리 전의 산소농도가 약 20ppma 이하이면 열처리 중에 산소가 석출되지 않는다.
- 열처리 후에는 불균일한 산소석출로 인하여 웨이퍼 직경에 대해서 V모양의 산소분포를 흔히 볼 수 있었다. 이런 경우에 산소농도는 25mm 반경에 대해서 크기는 8ppma의 차이를 보였다.
- As-grown 상태에서 산소분포의 불균일성이 큰 웨이퍼의 경우, 열처리에 의한 산소석출은 그에 비례하여 보다 큰 불균일성을 나타내었다.

위 실험 결과에서 나타난 산소석출의 불균일성은 CZ 실리콘의 경우에 대체로 소자제조에 해롭다는 것이 일반적이다. 특히 internal gettering의 효과를 얻고자 할 경우에는 산소석출의 균일성은 보장되어야 한다. 이런 점에서 약 30ppma의 중간값 산소농도를 필요로 하는 특정한 MOS 및 bipolar 소자 제조에는 HMCZ 실리콘이 종래의 CZ 실리콘에 비하여 부적당하다고 볼 수 있다. 그러나 고감도 광다이오드와 같은 고저항소자는 적은 양의 산소(<10ppma)를 필요로하므로 Hoshi et al.<sup>(16,18)</sup>과 Suzuki et al.<sup>(17)</sup>의 주장대로 HMCZ 실리콘을 float-zone(FZ) 실리콘 대신에 사용할 수도 있을 것이다. 끝으로 본 실험 결과만으로는 HMCZ 실리콘이 종래의 CZ 실리콘에 비하여 소자제조에 있어서 총체적으로 어떠한

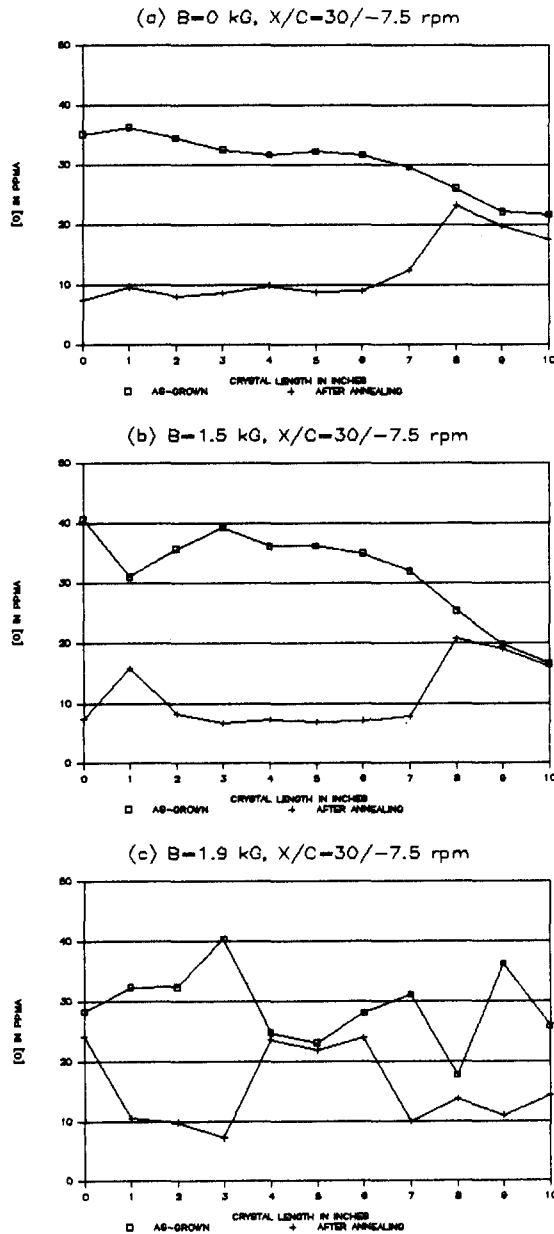


Fig. 4. Axial profiles of oxygen prior to and after the oxygen precipitation annealing of crystals grown at: (a)  $B=0$  kG, (b)  $B=1.5$  kG, (c)  $B=1.9$  kG. The X/C combination was kept constant at  $30/-7.5$  rpm.

특성을 가져다 줄 지는 확실치 않다는 점을 말해두고자 한다. 이를 위해서는 앞으로 특정 소자에 관한 HMCZ 실리콘의 전기적 특성에 대한 연구가 행해져야 될 것이다.

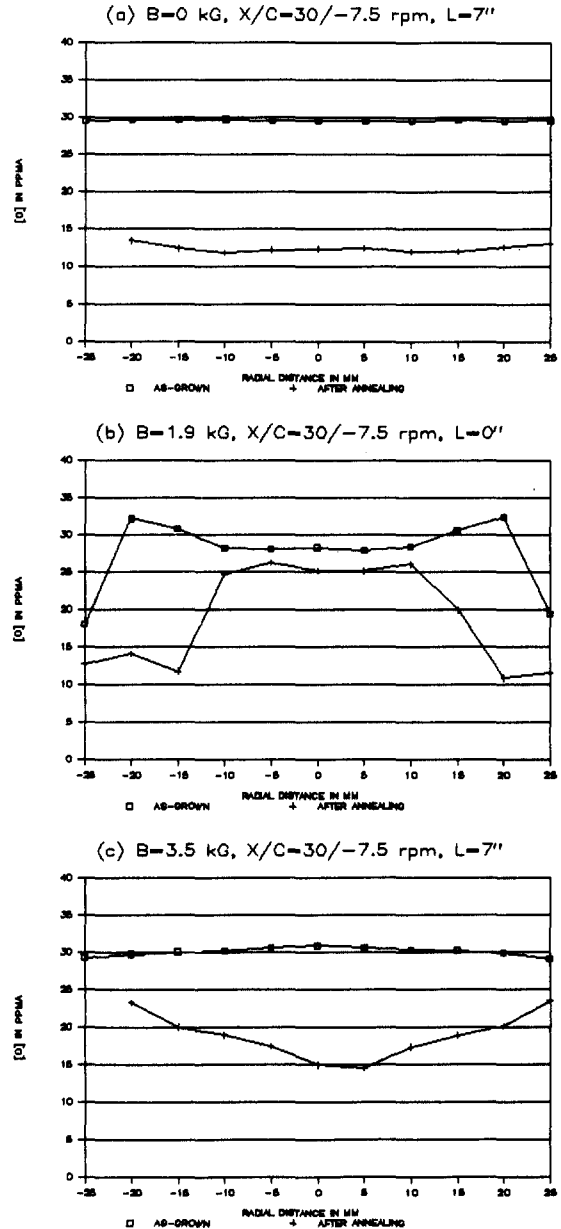


Fig. 5. Radial profiles of oxygen prior to and after the oxygen precipitation annealing of crystals grown at: (a)  $B=0$  kG, (b)  $B=1.9$  kG, (c)  $B=3.5$  kG. The X/C combination was kept constant at  $30/-7.5$  rpm.

#### 4. 결 론

HMCZ 기술이 중간값 산소농도를 갖는 실리콘 단결정을 성장시키는 데 있어서 종래의

CZ 기술을 대체할 수 있는 지가 시험되었다. 자장강도와 도가니 회전속도를 적절히 배합함으로써 약 27-36ppma 범위의 중간값 산소를 함유한 실리콘 단결정이 얻어졌다. 그러나 산소의 축방향 분포는 톱니모양의 불균일성을 나타내었다. 이는 자장에 의한 열대류의 억제로 용융액의 온도 및 표면장력 구배가 간헐적으로 한계점 이상으로 증가할 때에, 이로 인한 Marangoni 유동으로 결정성장계면으로의 산소전달이 불규칙하게 되기 때문으로 해석된다. HMCZ 방법으로 얻어진 실리콘의 산소석출거동은 as-grown 상태에서의 산소의 불균일성 때문에 종래의 CZ 방법으로 얻어진 실리콘의 경우에 비해서 일반적으로 열등하였다.

### 감사의 글

본 저자들은 HMCZ 실리콘 단결정성장 실험을 도와준 Mr. J. F. Selig, 산소석출 실험을 도와준 Mr. B. K. Bischoff 및 Dr. T. M. Parrill, 그리고 본 논문에 조언을 준 Mr. J. L. Hurd에게 감사드리며, 본 연구를 지원한 IBM East Fishkill에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. K. H. Yang, H. F. Kappert and G. H. Schwuttke, Phys. Status Solidi A, 50, 221 (1978).
2. T. Y. Tan and W. K. Tice, Phil. Mag., 34, 615 (1976).
3. L. Jastrzebski, R. Soydan, B. Goldsmith and T. M. McGinn, J. Electrochem. Soc., 131, 2945 (1984).
4. K. M. Kim, G. H. Schwuttke and P. Smetana, IBM Techn. Discl. Bull., 24, 3376 (1981).
5. K. M. Kim and P. Smetana, J. Appl. Phys., 58, 2731 (1985).
6. K. Hoshikawa, Jpn. J. Appl. Phys., 21,

- L545 (1982).
7. K. M. Kim and W. E. Langlois, J. Electrochem. Soc., 133, 2586 (1986).
8. K. M. Kim and W. E. Langlois, J. Electrochem. Soc., 136, 1137 (1989).
9. K. M. Kim and W. E. Langlois, J. Electrochem. Soc., 138, 1850 (1991).
10. T. T. Braggins and R. N. Thomas, Abstract No. 243, P. 354, The Electrochem. Soc. Extended Abstracts, Boston, May 11-16 (1986).
11. S. Chandrasekhar, "Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability," Oxford Univ. Press, London (1961).
12. H. P. Utech and M. C. Fleming, J. Appl. Phys., 37, 2021 (1966); H. P. Utech and M. C. Fleming in "Crystal Growth," H. S. Peiser, Ed., p. 651, Pergamon Press, London (1961).
13. K. Jirlow, Tellus, 8, 252 (1956).
14. A. F. Witt, C. J. Herman and H. C. Gatos, J. Mater. Sci., 5, 822 (1970).
15. K. M. Kim, J. Electrochem. Soc., 129, 427 (1982).
16. K. Hoshi, T. Suzuki, Y. Okubo and N. Isawa, Abstract No. 324, p. 811, The Electrochem. Soc. Extended Abstracts, Vol. 80-1, St. Louis, Missouri, May 11-16, 1980.
17. T. Suzuki, N. Isawa, Y. Okubo and K. Hoshi, in "Semiconductor Silicon 1981," H. R. Huff, R. J. Kriegler and Y. Takeishi, Editors, p. 90, The Electrochem. Soc. Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1981).
18. K. Hoshi, N. Isawa, T. Suzuki and Y. Okubo, J. Electrochem. Soc., 132, 693 (1985).