

## 연속성장법에 의한 silicon 단결정 연속 성장

한중원, 이상훈, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

### Silicon single crystal growth by continuous growth method

J.W. Han, S.H. Lee and Keun Ho Orr

*Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 Crystal growth chamber 상부에 있는 reservoir에서 polycrystalline silicon powder를 연속적으로 feeding하면서 도가니 하부에 용융대를 형성시키고 seed를 melt에 dipping하여 회전시키면서 하부로 끌어내려 단결정을 성장시키는 연속성장법의 기본 원리를 확립하였고, 직접 고안 설계 제작한 연속성장 장치로 silicon 단결정을 성장시켰다. 본 연속성장법은 melt에 미치는 중력, 진동, melt의 표면장력, melt와 solid의 계면 장력, seed의 회전에 따른 원심력 등의 힘들이 서로 상쇄되고 power, feeding양과 성장속도가 비례하여 적당한 조합을 이룰 때 안정한 연속 성장을 할 수 있다.

**Abstract** Silicon single crystals were continuously grown by a modified process. Polycrystalline silicon powder was fed from the top reservoir to the growth chamber. Silicon single crystals were grown from the bottom of the growth chamber. The balance between the gravitational force of melt and the centrifugal force originated from the rotation of seed was the one of the main factors to control the diameter of crystals grown and quality, etc.

#### 1. 서 론

오늘날 각종 전자 산업에서 가장 널리 쓰이는 기본적인 반도체 재료인 silicon 단결정

은 컴퓨터, 각종 diode, transistor, solar cell, IC, LSI, VLSI 등에 광범위하게 쓰이고 있다[1]. 이러한 용도의 silicon 단결정은 주로 Czochralski법(CZ법)과 Floating-Zone법(FZ법)으

로 생산하고 있다. FZ법의 silicon 단결정은 CZ법의 단결정보다 도가니를 쓰지 않기 때문에 품질은 우수하나 대형 단결정을 육성할 수 없는 반면 CZ법의 silicon 단결정은 대형의 단결정을 생산할 수 있으나 품질이 FZ법으로 성장시킨 silicon 단결정 보다 떨어지는 단점이 있다. 또한 기존의 단결정 성장법들은 그 공정이 단속적이어서 경제성에 한계에 부딪

쳤고 이를 극복하기 위해 다양한 방법의 연속성장법이 연구되어지고 있으며 이 방법들은 대체로 보조 용융로를 이용하여 원료를 용융시켜 성장로로 이동시켜 연속성장이 이루어지게 하는 방법과 성장로를 두 부분으로 만들어 성장된 결정을 성장시키는 Multiple Czochralski법이 있다[2-11]

본 연구에서는 기존의 연속성장법들이 주로 CZ법을 응용하여 복잡한 구조의 장치를 필요로 하는 것과는 다르게 CZ법에서 성장시킬 수 있는 대형 단결정을 성장시키면서 FZ법의 zone-refining 효과를 얻을 수 있도록 간단한 장치를 고안하여 결정성장을 시도하였다.

Silicon은 결정형인 것은 경도가 7이며 짙은 청회색 판상으로 일그러진 정8면체이고, 무정형의 것은 갈색의 분말로 되어 있고 결정 구조는 diamond structure를 갖는다. Silicon은 [100]과 [111]방향의 결정 성장이 용이하며 종자 결정의 방향과 같은 방향으로 성장하며 각각의 방향에 따라 특유의 성질을 나타내며 성장한다. Table 1에 silicon의 물성을 나타내었다[12].

Table 1

Properties of silicon at 300° K

Quantity	Silicon
Atomic weight	28.09
Atoms, total	$4.995 \times 10^{22}$
Crystal structure	Diamond
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.33(Solid) 2.53(Liquid, 1421°C)
Dielectric constant	11.8
Energy gap (eV)	1.12
Index of refraction	3.42
Lattice constant (Å)	5.43
Intrinsic resistivity ( $\Omega \cdot \text{Cm}$ )	$2.3 \times 10^5$
Intrinsic Debye length( $\mu\text{m}$ )	24
Intrinsic carrier concentration (cm <sup>-3</sup> )	$1.38 \times 10^{10}$
Melting point	1421
Thermal conductivity (W/cm $\cdot$ °C)	
Solid	1.5
Liquid	4.3
Youngs modulus (kg/mm <sup>2</sup> )	10,890
Specific Heat (J/g $\cdot$ °C)	0.7

## 2. 실험 방법

### 2.1. 결정성장 원리

Graphite susceptor를 radio frequency generator로 유도 가열하여 원료 공급 장치에서 연속적으로 공급되는 polycrystalline powder를 도가니에서 용융시켜 도가니 하부에 용융대를 형성시키고 종자 결정을 melt에 dipping하여 종자 결정의 끝부분을 용융시킨 후 회전과 동시에 아래로 끌어내려 necking과 broadening을 거쳐 회전과 동시에 하강시켜 결정을

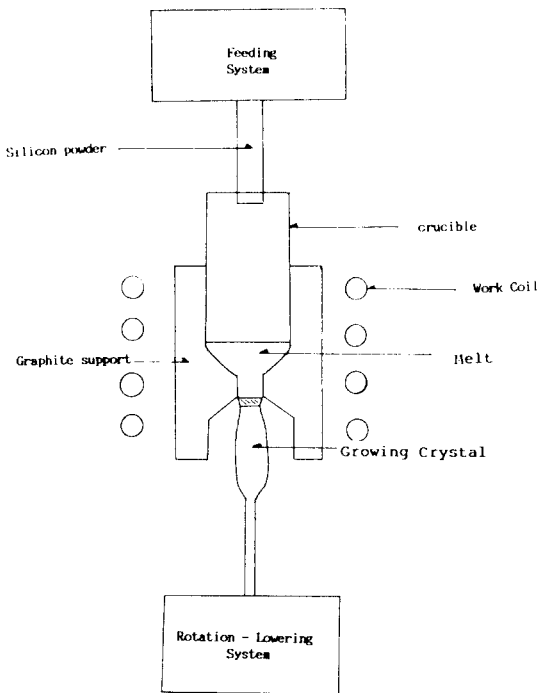


Fig. 1. Principle of continuous single crystal growth process.

성장시키면서 다른 한편으로는 성장 속도에 비례하는 원료를 연속적으로 공급하여 성장이 연속적으로 일어나게 하는 것을 기본 원리로 하고 있다.

Fig. 1에서 보는 것과 같이 용융대가 안정하게 유지되려면 용융물에 작용하는 중력, 종자 결정의 회전에 의한 원심력과 용융물의 표면장력 등이 서로 상쇄되어 용융대가 안정하게 유지되어야 하며 또한 graphite susceptor의 형태 및 두께와 work coil의 위치, 최적의 원료 공급 속도, 성장속도, 회전속도, power의 조절과 용융대에서의 대류의 조절이 연속성장을 가능하게 하는 중요한 요소이다. Fig. 1에 본 성장법의 기본 원리를 나타내었다.

2.2. 결정성장 장치

연속성장 장치는 feeding system, growth chamber, control system, rotation-lowering system, vacuum and gas supply system, cooling system과 radio frequency generator로 구성되어 있으며 Fig. 2는 실제 모습이다. Growth chamber는 Fig. 3에서 보이는 것과 같이 cylinder형으로 유도가열에 강한 stainless steel로 제작하였고 그 중앙에 도가니와 graphite susceptor가 있으며 thermal shielding용 mullite tube가 둘러싸고 있으며 그 주위에 work coil이 위치하고 있다. Growth chamber 하부에 시창을 만들어 연마한 stainless steel에 반사되는 도가니 하부의 용융대를 관찰할 수 있게 하였고 feeding system과 growth chamber 사이의 연결 pipe에 시창을 만들어 역시 연마한

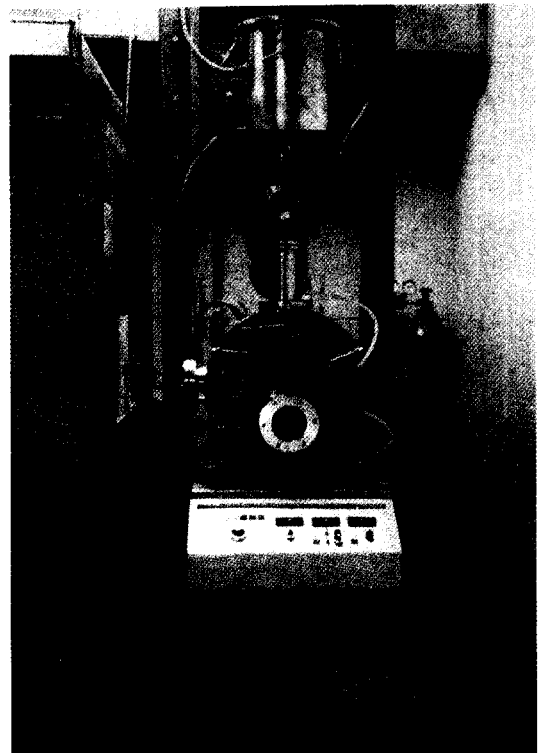


Fig. 2. Photograph of apparatus.

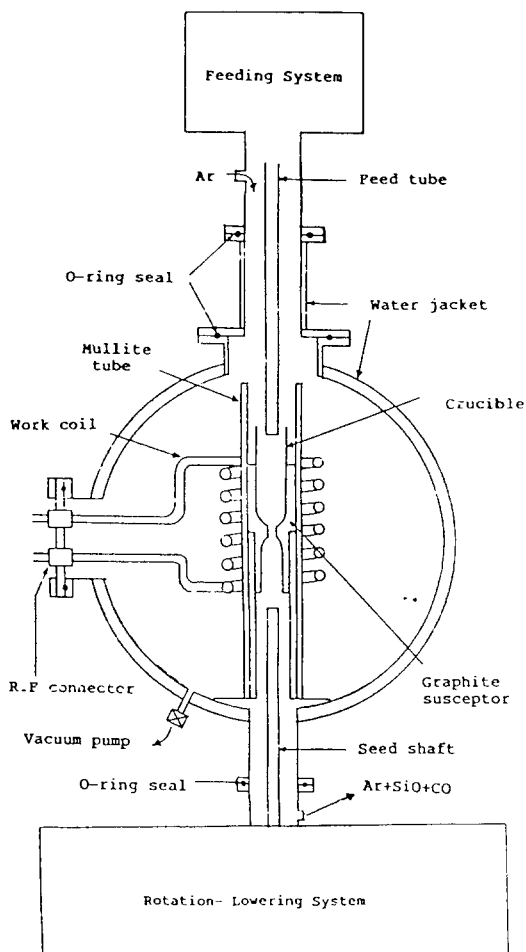


Fig. 3. Schematic diagram of continuous growth system.

stainless steel을 사용하여 원료가 도가니 내부로 공급되는 현상을 관찰할 수 있게 하였다.

Feeding system은 tapping보다 정밀하게 조절할 수 있는 vibrator와 conveyer belt를 이용하여 구형의 silicon 원료를 보다 미세하게 조절할 수 있게 제작하였다. Power supply는 진공관 발진형으로 주파수 500kHz로 유도 가열하는 출력 50kW의 R.F. Generator를 사용하였다. Puller는 회전과 하강이 동시에 조절될 수 있도록 제작하여 성장 속도와 회전수를

자유롭게 조절할 수 있게 하였다. 모든 장치는 냉각 탱크에서  $4\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 일정한 압력으로 순환되는 냉각수에 의해서 냉각된다.

### 2.3. 실험 방법

본 연속성장법의 실험 방법은 먼저 seed crystal을 도가니 하부의 puller에 고정시켜 놓고 reservoir에 polycrystalline silicon powder를 충전시킨다. 그 후 rotary vacuum pump( $10^{-2}$  torr)로 성장 장치를 진공으로 만든 후 Ar gas를 흘려준 뒤 원료 공급 장치에서 초기 용융에 필요한 적당량의 polycrystalline silicon powder를 도가니에 공급한다.

R.F. Generator의 출력을 일정하게 올려 주면 도가니의 온도가 상승하고 따라서 원료가 용융된다. 원료가 용융된 후 계속 R.F. Power를 올려 주면 용융물이 도가니 하부에 용융대를 형성한다. 이때 seed crystal을 melt에 접촉시킨 후 회전과 동시에 적당한 속도로 하강시키면서 silicon 단결정을 성장시킨다. 동시에 성장속도와 비례해서 polycrystalline silicon powder를 연속적으로 공급하여 연속성장이 이루어지게 한다. 성장이 종료되면 원료의 공급을 중단해서 자연적으로 tailing되게 한 후 서서히 냉각한다. Fig. 4에 본 실험의 공정도를 나타내었다.

### 2.4. 원료

본 연속성장 실험에서는 미국 Ethyl사의 평균입경 0.6mm인 순도 3-N인 polycrystalline silicon powder를 출발 원료로 사용하였다.

### 2.5. 결정 분석

성장시킨 단결정을 low speed cutter로 성장

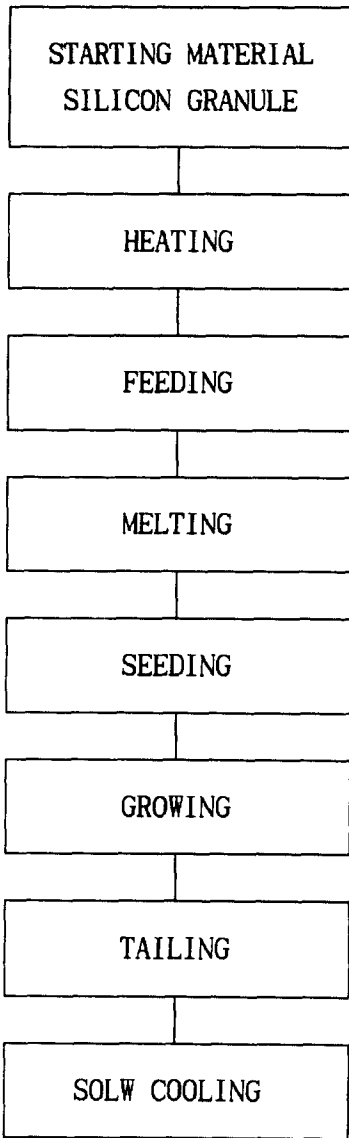


Fig. 4. Experimental procedure.

방향에 수직하게 절단하여 두께 2mm의 slice로 만든 후 laue back reflection pattern을 분석하여 성장 방향을 구하였다. 성장된 단결정의 표면을 광학현미경으로 관찰한 결과 결정 표면에 mullite, graphite 등의 불순물이 증착되어 있음을 알 수 있었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 결정성장 조건 및 범위

결정 성장이 가능한 최적 조건은 feeding rate 1~3g/min, growth rate 1~3mm/min, rotation rate 20~25rpm, R.F. Generator power 18~21 kW였으며 성장 과정을 Fig. 5에 나타내었다. 성장된 여러 가지 결정을 Fig. 6에 나타내었다. [111]방향의 seed를 사용하여 성장된 결정을 성장 방향에 수직하게 절단하여 찍은 laue back reflection pattern을 분석해 본 결과 Fig. 7과 같이 [111]방향으로 성장되었음을 확인할 수 있었다.

#### 3.2. Heating system

본 실험에서는 graphite susceptor의 수직 온도 구배가 결정 성장에 중대한 영향을 미친다. 수직 온도 구배에 따라 silicon melt의 대류와 용융 상태가 변하며 따라서 결정 성장에 중대한 영향을 끼친다. Graphite susceptor의 수직 온도 구배는 graphite의 형태 및, 두께와 work coil 속에서의 위치, work coil의 제작 방법 그리고 도가니의 형태에 의해서 큰 영향을 받는다. Graphite susceptor의 형태는 R.F. heating을 감안하여 induction이 유리하게 skin depth를 고려하여 두께 및 형태를 결정하여 몇가지 model을 만들어 work coil에서 위치를 변경시켜 실험한 결과를 검토하여 연속 성장이 가능한 조건을 확립하였다.

#### 3.3. Melt의 안정성

안정한 온도 구배하에서 melt를 안정하게 유지하기 위해서는 일정한 양의 melt가 도가니 내부에 존재하여야 한다. 이 melt의 양은

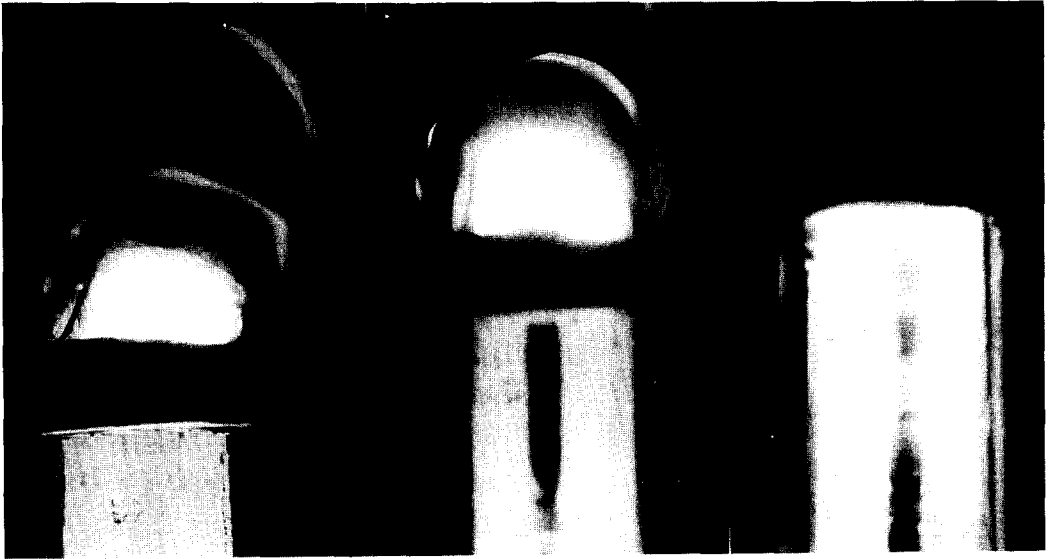


Fig. 5. Photograph of growing.

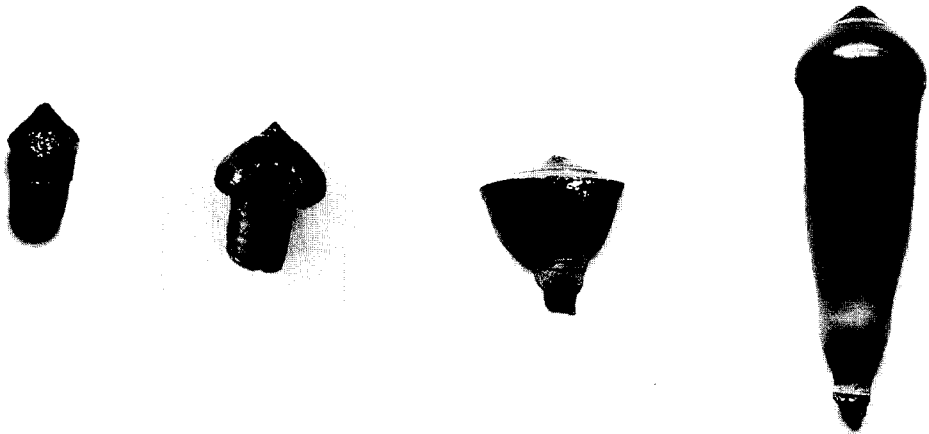


Fig. 6. Grown silicon single crystal.

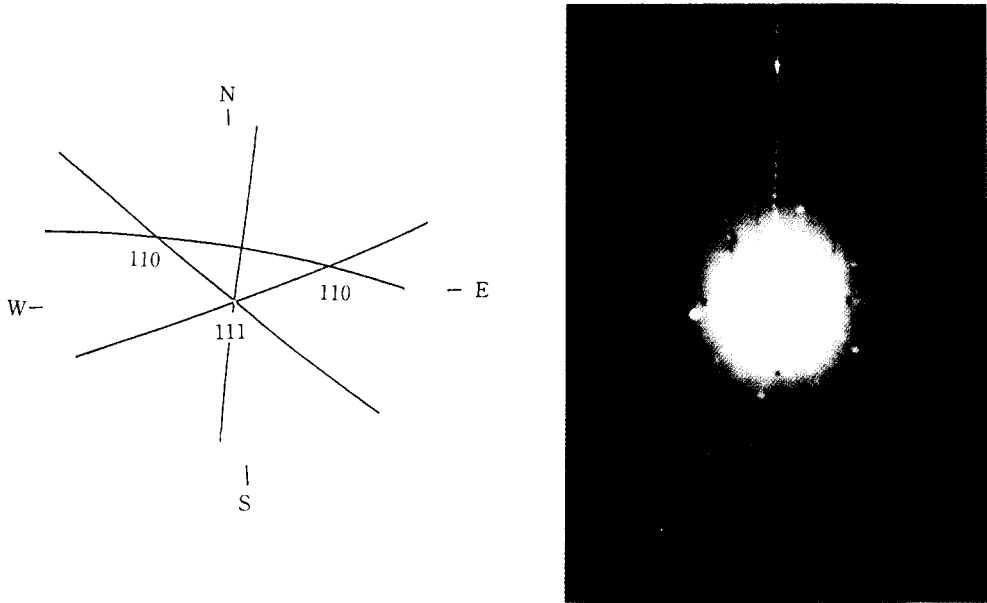


Fig. 7. Laue back reflection pattern.

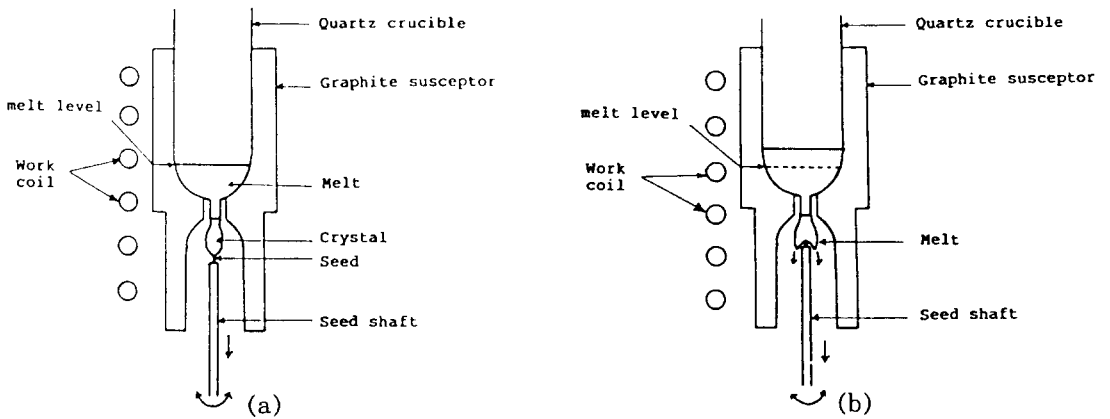


Fig. 8. Relation between melt level.

입력 power, graphite의 온도구배, 성장속도, 원료공급속도, 회전속도 등과 상호 연관을 가지고 계속 변화한다.

Fig. 8의 (a)와 같이 melt level이 유지되었을 때는 도가니 하부에 용융대가 안정하게 유지되어 연속 성장이 가능하나 (b)와 같이 melt의 양이 너무 많으면 중력이 다른 힘들보

다 더 크게 작용하여 melt가 아래로 흘러 성장이 불가능하고 반대로 melt의 양이 너무 적으면 용융대가 도가니 하부에 형성되지 않고 melt는 도가니 내부에만 존재하게 된다. 따라서 성장은 불가능해진다.

### 3.4. 용융대의 안정성

용융대에 형성과 유지에 영향을 미치는 힘들은 liquid-solid 계면장력, 표면장력, 중력, 종자 결정의 회전에 의한 원심력, 회전에 의한 진동, density gradient, surface tension gradient, electrodynamic force 등이 작용한다[13]. 이들 인자가 서로 균형을 이룰 때 안정한 성장이 가능해진다. 연속성장법에서는 도가니 내의 용융물과 성장 결정 사이에 용융대가 형성되어 성장의 형태도 도가니 바닥이 편평한 경우 성장 계면의 형태가 종자 결정에서 볼 때 불룩하게 형성되며 결정이 성장한다. 반면에 도가니 바닥을 오목하게 만들면 성장 계면이 거의 평행하게 이루어졌다. 원료 공급 속도, 성장속도, 회전속도, 공급되는 power를 적당하게 조합하여 작용하는 힘들이 균형을 이루도록 해야 용융대는 안정하게 유지될 수 있다.

#### 4. 결 론

1. Polycrystalline silicon powder를 연속적으로 feeding하면서 도가니 하부에 용융대를 형성시키고 silicon 단결정을 성장시키는 연속성장법의 기본 원리를 확립하였다.

2. 고안한 연속성장법에 의한 silicon 단결정 연속성장의 최적 조건은 feeding rate 1~3g/min, growth rate 1~3mm/min, rotation rate 20~25 rpm, R.F. Generator power 18~21 kW로 나타났다.

3. 본 연속성장법에서 중요한 인자는 growth rate, feeding rate, rotation rate, power 등의 적당한 조합에 의한 melt의 안정성과 graphite susceptor의 수직 온도구배이다.

4. 용융대의 안정화는 중력과 seed의 회전에 의한 centrifugal force의 상쇄에 좌우된다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] W.C. O'Mara, R.B. Herring and L.P. Hunt Handbook of Semiconductor Technology, (Noyes Pub., 1990) pp. 94-97, 347-410.
- [ 2 ] A. Herlet, Solid State Electron 8 (1965) 655.
- [ 3 ] K.G. Barraclough, J. of Crystal Growth 99 (1990) 654.
- [ 4 ] W. Dietze, W. Keller and Mühlbauer, Crystals Growth Properties and Applications, Vol. 8 (Springer Verla, Berlin, 1981) p. 3.
- [ 5 ] W. Dietze, W. Keller and Mühlbauer, Crystals Growth Properties and Applications, Vol. 8 (Springer Verla, Berlin, 1981) pp. 99-102.
- [ 6 ] W.R. Runyan, W.R. John and L.F. Janes, U.S. Patent 3,093,456, June 11, (1963).
- [ 7 ] G.W. Rusler, U.S. Patent 2,892,732, June 30, (1959).
- [ 8 ] R.L. Lane and A.H. Kachare, J. of Crystal Growth 50 (1980) 437.
- [ 9 ] R.E. Lorenzini, A. Iwata and K. Lorenz, U. S. Patent 4,036,595, July 19, (1977).
- [ 10 ] S.J. Kan, M. Sakamoto, Y. Okano, K. Hoshikawa and T. Fukuda, J. of Crystal Growth 119 (1992) 215.
- [ 11 ] S. Wolf and R.N. Tauber, Silicon Processing for the VLSI Era, Vol. 1 (Lattice Press, 1986) p. 5.
- [ 12 ] S. Wolf and R.N. Tauber, Silicon Processing for the VLSI Era, Vol. 1 (Lattice Press, 1986) p. 647.
- [ 13 ] G.K. Teal and J.B. Little, Phys. Rev. 77 (1950) 809.