

## 실리콘 웨이퍼에서의 산소석출 거동 해석

이보영, 황돈하, 유학도, 권오종\*

LG 실트론 연구소, 구미, 730-350

\*경북대학교 금속공학과, 대구, 702-701

(1998년 11월 5일 접수)

## Study on oxygen precipitation behavior in Si wafers

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

(Received November 5, 1998)

**요 약** 결정성장 조건을 달리하여 공공관련 결함들의 발생 영역의 크기가 다르게 형성되도록 성장한 실리콘 결정에서 반경 방향의 산소석출 거동을 고찰하였다. 반경 방향의 산소석출 거동은 결정성장 조건에 따른 공공 영역의 크기에 의존적이다. 반경 방향의 산소석출 거동은 공공우세 영역이 격자간원자 우세영역보다 산소석출이 증가한다. 또한 공공우세 영역과 격자간원자 우세영역 가장자리에서는 비정상적으로 산소석출이 크게 증가한다. 이 두 영역 경계에서는 산소석출이 거의 일어나지 않는다.

**Abstract** The behavior of oxygen precipitation was investigated in radial direction using Si wafers with different vacancy-related defects generation area. The behavior of oxygen precipitation in radial direction is strongly dependent on the size of vacancy rich area which is related with crystal growth condition. Oxygen precipitation rate is more enhanced in vacancy rich area than that of interstitial rich area. And anomalous oxygen precipitation is generated in the marginal bands of vacancy and interstitial areas. In V/I boundary, however, oxygen precipitation is suppressed to nearly perfect.

### 1. 서 론

초크랄스키 법으로 결정성장된 실리콘 웨이퍼에서는 석영 도가니로부터 용해된 산소가 과포화로 고용되어 있다. 실리콘 웨이퍼 내에서 격자간 자리에 과포화로 고용된 산소 원자들은 디바이스 공정중 열처리 공정을 진행하는 동안 산소석출물을 형성시킨다. 이와 같이 실리콘 내부에 형성된 산소석출물 관련된 결함들은 디바이스의 전기적 특성에 치명적인 영향을 미치는 금속불순물에 대한 효과적인 게터링(gettering) 사이트(site)로 작용하는 것으로 밝혀져 1990년 이전까지는 이들 산소석출 결함이 디바이스의 전기적 특성에 유익한 영향을 미치는 것으로 생각되어 왔다[1-6].

그러나 최근 웨이퍼 내부에 생성된 산소석출 관련된 결함(bulk micro-defects, BMD) 들은 웨이퍼의 강도를 저하시키고[7, 8], 디바이스 활성화 영역인 표면 근처에

서 결함을 생성시켜 산화막 내압특성과 접합전류누설(junction leakage) 특성을 열화시키는 것으로[9] 밝혀져 이들 산소석출 결함의 제어에 대한 중요성이 대두되었다. 특히 최근 고집적 메모리 디바이스에서 고에너지 이온 주입(high energy ion implantation) 공정을 도입함에 따라 기존의 1150°C 이상에서 진행되어 온 well drive-in 공정이 1050°C 이하의 온도에서 공정을 진행하고 있다[10]. 이와 같은 낮은 공정에서는 표면 근처 영역에서 산소의 외방확산(out-diffusion)에 의한 디바이스 활성화 영역의 완벽한 무결함층(denuded zone) 형성이 어렵게 되었다. 따라서 디바이스 활성화 영역에서의 결함 억제를 위한 산소석출 관련 결함의 제어에 대한 연구를 많이 진행해 오고 있다.

산소석출에 대한 이론은 산소의 과포화에 기초를 둔 균일핵생성 모델이 널리 사용되어 왔다[11, 12]. 그러나 동일한 산소 농도를 가지는 결정이 디바이스의 열처리

공정 후 항상 동일한 산소 석출량을 나타내지는 않는다. 따라서 산소석출을 설명하는데 균일핵생성만으로는 설명할 수 없는 이상산소석출(anomalous oxygen precipitation, AOP)이라는 불균일 핵생성 모델이 제시되었다. 실리콘 결정에서 이상산소석출에 영향을 미치는 인자는 결정의 냉각이력[12-15], 탄소[16, 17], 도우펀트(dopant)[18] 같은 불순물들, 공공이나 격자간 실리콘 등의 점결합[19, 20] 등이 제시되었다. 특히 Harada 등[21]과 Hourai 등[22]은 결정성장중 결정을 실리콘 용융 계면에서 갑자기 들어올려서 결정의 급냉부위에서 과포화된 공공결합에 의한 이상산소석출 현상을 보고하였다. 또한 최근에는 산소석출에 미치는 공공의 영향에 관한 연구에 의하면 원형의 산화적층결합을 가지는 웨이퍼를 열처리할 때 산화적층결합 바로 안쪽과 바깥쪽에 관찰된 산소석출물도 공공과의 관련성을 보고 한 바 있고, 이러한 산화적층결합 주위에서의 이상산소석출 현상을 보고하고 있다[23].

본 실험에서는 공공관련 결합들의 생성영역의 크기가 다르게 형성되도록 결정성장 속도를 변화시켜 성장된 결정을 이용하여 공공 우세영역, 격자간원자 우세영역 및 공공과 격자간원자 우세영역의 경계에서의 산소석출 거동을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 웨이퍼는 공공관련 결합 생성영역의 크기가 다르게 형성되도록 성장된 200 mm diameter, 10 ohm-cm, B-doped, Si(100) 결정에서 sampling 하였으며, 산소석출이 일어나는 양상을 자세히 관찰하기 위해 산소석출에 가장 큰 영향을 미치는 인자인 초기 산소농도는 13~14 ppma(ASTM F121-83) 정도로 일정하게 하였다. Sampling된 웨이퍼는 경면 연마 후 실험에 사용하였으며, 열처리 전후의 산소농도는 FT-IR spectrometer(QS-500, Bio-rad)를 이용하여 측정하였다.

산소석출을 위한 열처리는 메모리 디바이스에서 사용되는 열처리 중에서 중요한 열처리 공정을 선택하여 1차로 4-step 열처리를 하였으며 Fig. 1에 열처리 사이클을 나타내었다. 4-step 사이클은 반도체 디바이스 제조시 이용되는 열처리 사이클 중에서 산소석출물의 핵생성에 영향을 미치는 낮은 온도 CVD 열처리 단계, 표면 근처에서의 산소 외방확산(out-diffusion)과 작은 석출물 결합의 용해에 영향을 주는 높은 온도의 웰확산(well drive-in) 열처리 단계 및 산소석출물의 성장에 영향을 미치는 중간정도 온도의 산화막 성장공정을 디

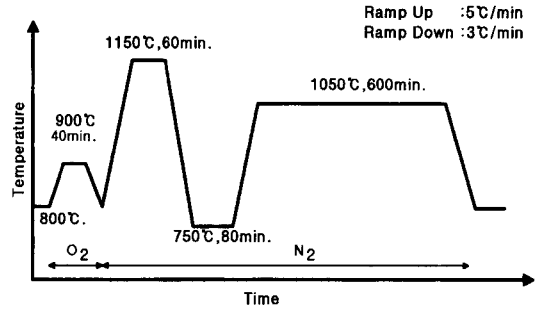


Fig. 1. 4-step heat treatment cycle for oxygen precipitation study.

바이스 공정 순서에 맞게 적절히 조합한 열처리 사이클이다. 결정성장 조건에 따른 웨이퍼내에서의 산소석출 정도를 명확히 파악하기 위해 4-step 열처리 후 1050°C에서 16 hr, 32 hr 동안 열처리가 더 진행되었다. 이때 N<sub>2</sub> 분위기에서 1050°C 열처리하기 전에 웨이퍼 표면의 보호를 위해 초기에 dry 방법으로 950°C에서 40 min 동안 산화막을 성장시켰다. 또한 열처리에 의해 생성된 웨이퍼 내부의 결합밀도 차이에 의한 μ-PCD(micro-photoconductivity decay) lifetime 변화를 측정하기 위해 웨이퍼를 불산(HF) 용액에 담그어 웨이퍼 표면에 형성된 산화막을 제거한 후 lifetime tester(WT-85X, Semilab)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 웨이퍼 반경방향으로의 산소석출 정도를 알기 위해 4-step 열처리 전후에 FT-IR로 측정한 격자간 자리에 위치한 산소원자의 농도를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 초기 산소농도는 웨이퍼 중심부에서 가장 자리까지 상당히 균일하다. 4-step 열처리를 진행함에 따라 측정된 산소농도는 초기 산소농도 보다 감소하였고, 반경방향으로 감소한 정도가 불균일하다. 이와 같이 열처리 전후에 측정된 산소농도의 변화를 delta [O]라고 표시하며, 열처리하는 동안 웨이퍼 내부에 생성되는 산소석출 정도로 정의한다. 본 실험에 사용된 웨이퍼는 (a)부터 (c)까지 결정성장 조건 변화에 의한 공공우세영역의 크기가 순서대로 증가한다. (a)에서는 4-step 열처리 후 측정된 산소농도가 웨이퍼 중심부부터 가장자리까지 일정하게 감소하였다. 그러나 (b), (c) 웨이퍼에서는 반경방향의 특정 한 영역에서 열처리 후 측정된 산소농도가 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 이와 같이 반경방향의 특정 영역에서 산소농도가 낮게 측정된 것은 이들 영역에서 상대적으로 산소석출이 많이 일어났음을

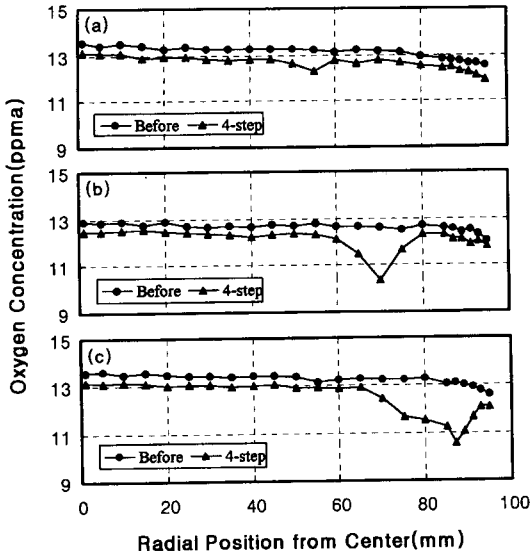


Fig. 2. Profile of [Oi] concentration before and after 4-step heat treatment measured by FT-IR. The diameters of vacancy rich areas increase in the order of (a), (b) and (c).

의미한다. 특히 각 웨이퍼의 반경방향 초기 산소농도가 균일함에도 불구하고 산소석출이 증가한 것은 불균일핵 생성에 의한 산소석출로 해석된다. 그림에서 보여주는 바와 같이 공공우세 영역의 크기가 증가함에 따라 산소석출이 증가한 특정 영역은 웨이퍼 가장자리로 확대된다. 따라서 이들 산소석출의 불균일성이 결정성장 조건 변화에 따른 한 웨이퍼내 공공영역의 크기와 관계를 가짐을 알 수 있다.

Fig. 3은 산소석출을 명확히 관찰하기 위해 Fig. 2(a) 웨이퍼를 추가로 1050°C에서 16 hr, 32 hr 열처리를 진행한 결과이다. 열처리를 단계적으로 진행함에 따라 웨이퍼

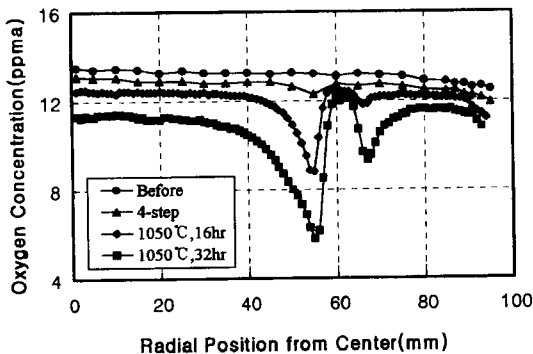


Fig. 3. Profile of [Oi] concentration before and after 4-step, 1050°C, 16 hr and 1050°C, 32 hr heat treatment measured by FT-IR.

의 산소석출 정도는 크게 증가한다. 또한 반경방향의 산소석출이 불균일하게 증가하는 양상이 1050°C, 32 hr까지 열처리를 진행한 웨이퍼의 산소석출 정도가 4-step 사이클이나 1050°C, 16 hr까지 열처리를 진행한 웨이퍼보다 더욱 명확히 관찰된다. 이와 같은 결과는 열처리를 단계적으로 진행함에 따른 산소석출물의 성장에 기인된 결과로 해석된다.

Fig. 4는 Fig. 2(a) 웨이퍼의 열처리 전 및 1050°C, 32 hr까지 열처리를 진행한 후의 lifetime mapping 결과이다. 열처리 후 웨이퍼 내 반경방향으로의 산소석출의 불균일성으로 인해  $\mu$ -PCD 방법에 의한 lifetime 측정시 lifetime 값의 변화가 나타나고 있다. 이와 같이 열처리 후 산소석출 정도 차이에 의해 발생하는 원형 형태의 산소석출 띠는 간단하게 산소석출의 불균일성을 측정할 수 있을 뿐만 아니라 결정결함 생성기구를 해석하는데 도움을 주기 때문에 최근 많이 이용되고 있다. (a)는 열처리하기 전에 산화막을 형성시키지 않은 경면면마 웨이퍼에서 측정된 lifetime mapping 결과로 lifetime은 가장자리를 제외한 웨이퍼내 전 영역이 18~19  $\mu$ s 정도로 균일하며 특정한 원형의 패턴을 보이지 않는다. 웨이퍼 가장자리의 경우 결정성장시 결정성장로 내부에 있는 hot zone으로부터의 인고트 표면 오염에 의해 lifetime 값이 대체로 낮다. (b)는 1050°C, 32 hr까지 열처리를 진행한 후 산화막을 제거하고 측정한 lifetime mapping 결과로서 산소석출 정도 차이에 의한 lifetime이 주위보다 상대적으로 낮거나 높은 원형의 패턴을 확인할 수 있다. Fig. 3의 FT-IR에 의한 산소석출 거동 해석시 산소석출이 거의 일어나지 않은 경계 영역이 lifetime이 높은 선명한 원형의 패턴으로 관찰된다. 이는  $\mu$ -PCD lifetime은 delta [Oi]와 상반된 프로파일을 나타냄을 알 수 있다. 즉 delta [Oi]가 높은 영역에서는 lifetime 값이 감소하고 delta [Oi]가 낮은 영역에서는 lifetime 값이 증가하고 있다.

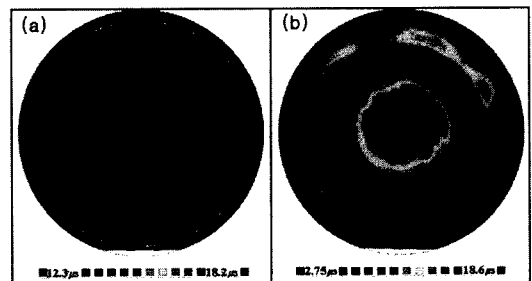


Fig. 4. Lifetime mapping data of polished wafers before and after heat treatment measured by  $\mu$ -PCD method: (a) before heat treatment (b) after 4-step, 1050°C, 16 hr and 1050°C, 32 hr heat treatment.

Fig. 5는 Fig. 2의 (a)~(c) wafer를 1050°C, 32 hr까지 열처리를 진행한 후 측정된 산소농도와 초기산소 농도로부터 계산된 반경방향의 delta [Oi] 를 나타낸다. 공공 우세영역이나 격자간원자 우세영역은 결정성장시 V/G 값에 따라 달라지고[24], lifetime 및 delta [Oi]를 측정함에 의해 이들 영역을 대략적으로 알 수 있다. Fig. 5는 이와 같이 lifetime mapping 결과와 반경방향의 delta [Oi] 양상으로부터 결정성장시 도입된 점결함 관점에서 공공이나 격자간원자가 우세한 영역을 구분한 결과를 나타낸다. (a)는 결정성장시 공공 우세영역의 크기를 작게 한 웨이퍼로서 공공 우세영역이 작아짐에 따라 웨이퍼 가장자리 영역에 격자간원자 우세영역이 생성되었다. 또한 공공 우세영역과 격자간원자 우세영역 중간의 V/I 경계영역이 생성되어 있다. 공공 우세영역인 웨이퍼의 중심부에서는 산소석출이 2 ppma 정도 유지되다가 공공 우세영역 끝부분(vacancy marginal band, V-M)에서 산소석출이 증가한다. 한편 격자간원자 우세영역인 웨이퍼 가장자리에서는 산소석출이 공공 우세영역 보다 작게 일어난다. 그러나 공공 우세영역과

가까운 격자간원자 우세영역 끝부분(interstitial marginal band, I-M)에서는 산소석출이 증가한다. 공공 우세영역과 격자간원자 우세영역 중간인 V/I 경계영역은 산소석출 가장 적게 일어나는 영역으로 perfect 영역으로 판단된다. (b)는 공공우세 영역의 크기가 증가함에 따라 웨이퍼 가장자리에 존재하는 격자간원자 우세영역은 사라지고 한 웨이퍼 내에 공공 우세영역과 V/I 경계 혹은 perfect 영역이 존재하는 경우로서 산소석출의 양상은 (a)에서의 결과와 동일하다. (c)는 한 웨이퍼내에 공공 우세영역만 존재하는 경우로 웨이퍼 중심부에서는 산소석출 정도가 동일하지만 웨이퍼 가장자리로 갈수록 산소석출이 증가한다. 특히 웨이퍼 가장자리의 특정 영역에서 산소석출이 감소하는 영역인 p-band[24]가 관찰된다. 본 실험에서 산소석출을 충분히 성장시키기 위해 1050°C에서 장시간 열처리 했음에도 불구하고 공공우세 영역의 가장자리에 이와같이 산소석출이 감소하는 영역이 발생하는 것은 주위와는 다른 mechanism에 의해 산소석출의 핵생성과 성장이 일어남을 의미한다. 이와 같은 현상에 대해 Harada 등[21]은 결정성장 중에 결정을 여러 온도에서 어닐링하는 실험을 통해 결정냉각 과정에서 고온에서 안정한 산소석출물이 도입되어 추가 열처리시 산소석출이 억제될 가능성을 제시하였으나 아직 명확하게 밝혀지지는 않았다.

Fig. 6은 1050°C, 32 hr까지 열처리 된 Fig. 5의 (a)~(c) 웨이퍼의 각 영역에서 측정된 delta [Oi]를 정량적으로 나타낸 결과로서 각 영역별로 산소석출 양상이 틀림을 명확히 알 수 있다. 공공 우세영역 중의 V 영역은 delta [Oi]가 1~2.5 ppma, V-M 영역은 1.5~8.2 ppma, V/I 경계영역은 0.8~1.3 ppma, 격자간원자 우세영역 중의 I 영역은 1.2~1.8 ppma, I-M 영역은 1.5~3.9 ppma 정도 된다. 따라서 각 영역별 산소석출 정도는 V/I 경계

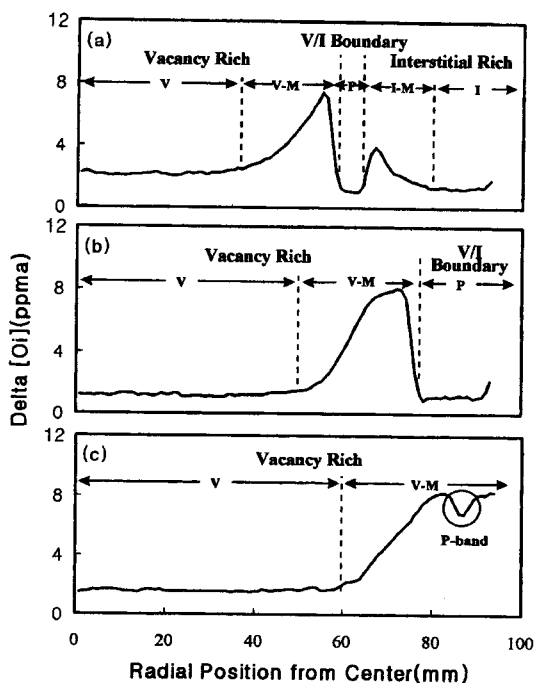


Fig. 5. Radial profile of delta [Oi] after 4-step, 1050°C, 16 hr and 1050°C, 32 hr heat treatment. Regional division is defined according to the degree of oxygen precipitation rate: (a) wafer with vacancy rich, V/I boundary and interstitial rich area, (b) wafer with vacancy rich and V/I boundary area and (c) wafer with vacancy rich area only.

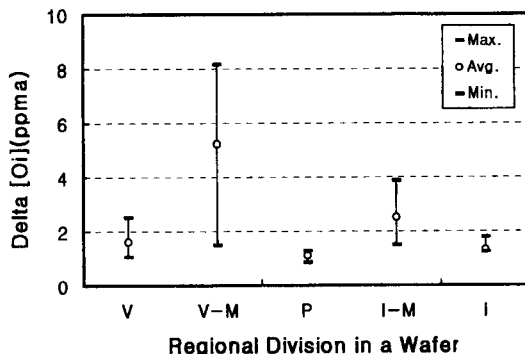


Fig. 6. Precipitated oxygen content in each regional division in a wafer measured after 4-step, 1050°C, 16 hr and 1050°C, 32 hr heat treatment. V, V-M, P, I-M and I are defined in Fig. 5.

$I < V < I-M < V-M$  순으로 증가됨을 알 수 있다.

일반적으로 점결합 중에서 공공은 산소석출을 증가시키는 것으로 격자간원자는 산소석출을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 특히 Harada 등[21]과 Hourai 등[22]은 결정성장 중 결정을 실리콘 용융계면에서 갑자기 들어올릴 때 결정의 급냉부위에서 과포화된 공공결합에 의해 이상산소석출현상(AOP)을 보고한 바 있다. 따라서 V-M 영역에서 산소석출이 증가하는 현상은 Voronkov 등[24]이 연구한 결과와 같이 결정냉각시 COP 등의 공공관련 grown-in 결합으로 성장하지 못한 residual 공공이 열처리시 산소석출을 증가시킨 것으로 사료된다. 또한 I-M 영역에서도 산소석출이 증가하는 현상이 발생하고 있으나 이 영역의 산소석출 증가 원인에 대해서는 아직 명확하게 밝혀지지 않고 있다. 한편 V/I 경계영역에서 산소석출이 억제되는 현상이 본 실험 결과에 관찰되었다. V/I 경계영역은 공공과 격자간원자의 결합에 의해 두 타입의 점결합의 농도가 상대적으로 낮은 영역으로서 공공 우세영역(V)과 격자간원자 우세영역(I)에서의 산소석출의 중간정도의 산소석출을 나타낼 것으로 기대하였으나 이 영역이 가장 낮은 산소석출 정도를 나타내었다. 이와 같은 현상은 이 영역에서는 원래 점결합의 농도가 낮을 뿐만 아니라 이 영역에 인접한 V-M 영역과 I-M 영역에서 냉각시 도입된 산소석출 핵에서 산소석출이 더욱 가속화되면서 이 영역에 남아 있던 점결합과 산소가 인접한 영역으로 확산됨에 따라 이 영역은 점결합과 산소농도가 매우 낮아졌기 때문인 것으로 해석된다.

#### 4. 결 론

공공 우세영역의 크기가 각기 다르게 형성되도록 결정성장 조건을 변화시켜 성장된 단결정에서 샘플된 웨이퍼를 단계적 열처리를 거친 후 FR-IR, 및  $\mu$ -PCD lifetime 방법을 이용하여 한 웨이퍼내 반경방향의 산소석출 거동을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반경방향의 산소석출 거동은 결정성장 조건에 따른 공공 영역의 크기에 상당히 의존적으로 변한다. 산소석출이 가장 증가하는 영역은 공공 우세영역이며, 특히 공공 우세영역 끝부분(V-M)은 산소석출이 비정상적으로 크게 증가한다.

2) 격자간원자 우세영역의 경우 산소석출 정도는 공공 우세영역에 비해 낮지만 공공 우세영역에 인접한 격자간원자 끝부분(I-M)에서는 산소석출이 증가한다.

3) V/I 경계영역의 경우 산소석출이 거의 일어나지 않는다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] G.A. Rozgonyi, R.P. Deysher and C.W. Pearce, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1910.
- [ 2 ] L.E. Katz and D.W. Hill, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1151.
- [ 3 ] W. Shockley and W.T. Read, Phys. Rev. 87 (1952) 835.
- [ 4 ] G.H. Plantinga, IEEE Trans. Electron Devices 16 (1969) 394.
- [ 5 ] A.C.M. Wand and S. Kakihara, IEEE Trans. Electron Devices 21 (1974) 667.
- [ 6 ] D.V. McCaughan and B.C. Wonsiewicz, J. Appl. Phys. 45 (1974) 4982.
- [ 7 ] I. Yonenaga and K. Sumino, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 47.
- [ 8 ] H. Shimizu, M. Fujita, T. Aoshima and Y. Sugino, Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 68.
- [ 9 ] 寶來正隆, シリコンの科學, UCS 半導體基盤技術研究會編 (1996) 204.
- [10] H. Tsuya, Si Wafers for Next Generation ULSI, 20th Symposium on ULSI Ultra Clean Technology, UCS Proceedings Series (1993) 91.
- [11] P.E. Freeland, K.A. Jackson, C.W. Lowe and J.R. Patel, Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 31.
- [12] N. Inoue, J. Osaka and K. Wada, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 2780.
- [13] Y. Shimanuki, H. Furuya, I. Suzuki and K. Murai, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 1594.
- [14] H. Furuya, I. Suzuki and Y. Shimanuki, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 677.
- [15] G. Fraundorf, P. Fraundorf, R.A. Craven, R.A. Frederick, J.W. Moody and R.W. Shaw, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1701.
- [16] A.R. Bean and R.C. Newman, J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 1211.
- [17] S. Kishino, M. Kanamori, N. Yoshihiro, M. Tajima and T. Iizuka, J. Appl. Phys. 50 (1979) 8240.
- [18] H. Tsuya, Y. Kondo and M. Kananori, Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L16.
- [19] S.M. Hu, J. Appl. Phys. 52 (1981) 3944.
- [20] U. Gossel and T.Y. Tan, Appl. Phys. A28 (1982) 79.
- [21] H. Harada, T. Abe and J. Chikawa, Semiconductor Silicon 1986, ed. H.R. Huff, Kolbesen and T. Abe, Electrochem. Soc. Pennington (1986) 76.
- [22] M. Hourai, J. Nagashima, E. Kajita, S. Miki and T. Shigematsu, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 193.
- [23] B.Y. Lee, D.H. Hwang and O.J. Kwon, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L902.
- [24] 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.