

論文98-35D-10-5

## CZ 방법에 의해 성장된 실리콘에서 산소 석출물의 성장/감소에 관한 모델 및 해석

### (Modeling and Analysis for the Growth/Dissolution of Oxygen Precipitation in CZ-grown Silicon)

高奉均\*, 郭桂達\*

(Bong-Gyun Ko and Kae-Dal Kwack)

#### 요 약

본 논문에서는 CZ 방법으로 성장된 실리콘에서 임의의 열처리 과정 또는 VLSI 공정중에 발생하는 산소 석출물(oxygen precipitates)의 성장 및 감소에 대한 모델을 유도하고 수치해석법으로 시뮬레이션을 수행하여 모델에 대한 타당성을 검증하였다. 확산제한 성장법칙(diffusion-limited growth law)과 DBET (detailed balance equilibrium theory)를 이용하여 산소 석출물의 성장률과 감소율을 유도하고 이를 CREs(chemical rate equations)와 PFE (Fokker-Planck equation)이 결합된 식에 적용하여 수치해석법으로 풀었다. 또한 어닐링 분위기에 따라 표면에서 일어나는 현상을 달리 고려해야 하는데, 특히 O<sub>2</sub> 가스 분위기에서는 산화막이 성장되는 조건을 고려해야 하므로 산화막 성장 모델과 산소 용해도 증가등의 영향을 고려하였다. 이 방법으로 기존의 결과보다 더 정확하게 깊이에 따른 산소 농도의 분포와 산소 석출물의 밀도 분포 함수를 계산할 수 있었다.

#### Abstract

In this paper, we have induced a model for the growth and dissolution of oxygen precipitates which is generated during arbitrary thermal treatments or VLSI processes in CZ-grown silicon. Based on diffusion-limited growth law and detailed balance equilibrium theory, growth and dissolution rates are induced and inserted into a set of chemical rate equations and a Fokker-Planck equation. Then this is solved by numerical analysis. And because phenomenon at the silicon surface must be considered differently in various annealing conditions, in particular in O<sub>2</sub> ambient we have considered the growth model of SiO<sub>2</sub> at the surface of silicon wafer and the enhancement of oxygen solubility. By this method, oxygen depth profile and density distribution of oxygen precipitates are calculated more accurately than the other simulation results.

#### I. 서론

석영 로(silica crucible)에서 CZ 방법으로 성장된 실리콘 결정에는 산소 원자가 상당히 많이( $10^{17} \sim 10^{18}$

$1/\text{cm}^3$ ) 존재하고 있으며 공정에 있어 중요한 여러 가지 역할을 하게 된다. 이때의 산소 농도는 일반적인 VLSI/ULSI 공정시 인가되는 온도에서의 용해도보다도 훨씬 높게 되어 과포화 상태로 존재하게 된다. 이 산소 원자들은 일반적으로 interstitial로 존재하게 되며 용질 핀 효과(solute pinning effect)에 의해 고온에서의 실리콘 결정의 기계적 강도를 높혀준다. 또한 산소의 과포화상태는 여러 가지 형태의 실리콘산화물

\* 正會員, 漢陽大學校 電子工學科

(Dept. of Electronic Engineering, Hanyang University)

接受日字:1998年4月21日, 수정완료일:1998年8月24日

(SiO<sub>x</sub>)을 유발하게 되는데 이를 산소 석출물(oxygen precipitates)이라고 한다. 이러한 산소 석출물들은 내부 게터링 위치(gettering site)로 작용하여 원치 않는 금속 불순물들을 없애주지만 소자가 형성되는 영역, 즉 표면 부근에서 산소 석출물들은 결합으로 작용하여 소자의 성능을 저하시키거나 마비시킨다. 또한 벌크내에 산소 석출물이 너무 많이 생성되면, 이로 인해 산소 농도가 너무 감소하게 되어 실리콘 결정의 강도를 약하게 한다. 따라서 수율(yield)의 관점에서 본다면 산소 농도와 산소 석출물의 밀도가 최적의 조건으로 조절되어야만 하며, 이를 위해서는 산소 석출물의 생성 기구를 정확히 이해하고 전체 공정중의 열처리 공정의 세심한 설계가 필요하다.

지금까지 산소 석출물의 생성에 대한 시뮬레이션을 위해 여러 가지 모델이 제시되었는데 이를 크게 네 부류로 나눌 수 있다. 첫 번째로 정상상태 핵 형성 이론(steady-state nucleation theory)에 의한 방법<sup>[1],[2]</sup>이다. 산소 석출물의 작은 핵이 생성되는 핵 생성율을 계산하고 이 생성율을 전체 시간동안 적분하여 생성된 산소 석출물의 밀도를 계산하는 방법이다. 하지만 이 방법으로는 남아있는 산소 농도를 계산하지 못하는 단점을 갖고 있다. 두 번째 방법으로 결정적 성장 모델(deterministic growth model)이 있는데 이 방법은 산소 석출물의 크기가 일정하고 그 개수가 항상 일정하다는 가정을 전제로 하여 풀게 된다.<sup>[3]</sup> 하지만 이와 같은 가정은 실제 상황과 매우 다르므로 실험 값과 계산 결과가 일치한다 하더라도 신뢰성이 없다. 세 번째로 핵 형성 모델과 성장 모델을 결합한 형태가 있는데, 이 모델에서는 산소 석출물의 임계 반경을 기준으로 하여 두 모델을 결합하였다.<sup>[4]</sup> 임계 반경의 의미는 이 반경보다 작은 석출물은 감소하고 큰 석출물은 성장하게 되는 경계값이며 석출물 크기에 따른 깁스 자유 에너지(Gibbs' free energy)의 증분이 0이 되는 점을 계산하여 적용한다. 그러나 이 모델에서는 실제 상황과 직접적으로 비교할 수 있는 가장 확실한 양인 석출물의 크기 분포를 구할 수가 없다. 마지막으로, 네 번째로는 Fokker-Planck 방정식과 CREs(chemical rate equations)를 결합한 식으로 산소 석출물의 성장 및 감소를 모델링하는 방법이다.<sup>[5],[6]</sup> 이 방법으로 산소 석출물의 밀도 분포와 석출물 생성에 의한 산소 농도의 감소를 계산해 낼 수 있다. 이 방법에서는 일반적으로 성장률(growth rate)과

감소율(dissolution rate)을 계산해 내기 위하여 실리콘 매트릭스(matrix)와 산소 석출물의 경계면에서의 농도를 이용하게 된다. 이러한 접근 방법은 한 위치에서 여러 크기의 석출물에 대해 따로 계산하여야 하는 복잡성 등의 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 따라서 본 논문에서는 DBET를 기초로 하여 실리콘 매트릭스의 농도만의 함수로 성장률과 감소율을 유도하고 이를 FPE와 CREs의 결합식에 적용하였다. 또한 어닐링 분위기에 따라 경계 조건으로써 표면에서 일어나는 현상을 달리 고려해야 하는데, 특히 O<sub>2</sub> 가스 분위기에서는 산화막이 성장되는 조건을 고려해야 하므로 산화막 성장 모델과 산소 용해도 증가등의 영향을 고려하였다. 이 방법으로 기존의 계산 결과보다 더 정확하게 값에 따른 산소 농도의 분포와 산소 석출물의 밀도 분포 함수를 계산할 수 있었다.

## II. 산소 석출물의 성장 및 감소에 대한 방정식<sup>[7]</sup>

(*n*)개의 산소 원자를 포함하고 있는 하나의 산소 석출물의 성장과 감소는 그림 1과 같이 생각될 수 있다. 이 때 모든 성장과 감소는 기존의 석출물과 한 개의 산소 원자와의 상호 작용으로 가정한다. 그리고 성장률  $g(n, x, t)$ 과 감소율  $d(n, x, t)$ 은 크기 (*n*), 위치 (*x*), 시간 (*t*)의 함수이다.

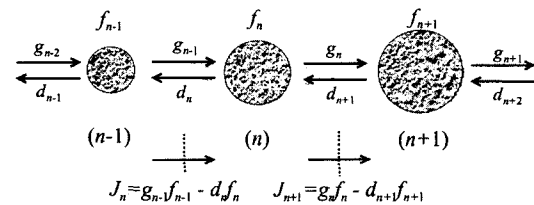


그림 1. 산소 석출물의 성장과 감소에 대한 개략도  
Fig. 1. Schematics for the growth and dissolution of oxygen precipitates.

그림 1로부터 다음과 같은 일련의 방정식을 세울 수 있다.

$$\frac{\partial f(n, x, t)}{\partial t} = J(n, x, t) - J(n+1, x, t) \quad (n=2, 3, 4, \dots), \quad (1)$$

$$J(n, x, t) = g(n-1, x, t) \cdot f(n-1, x, t) - g(n, x, t) \cdot f(n, x, t) \quad (2)$$

이때 분포 함수  $f(n, x, t)$ 는 크기 *n*을 갖는 석출물의

농도이다.  $n=1$ 인 경우, 주어진 체적내의 석출물 입자들의 보존 법칙에 의해 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial f(1, x, t)}{\partial t} = -I(2, x, t) - \sum_{n=2}^{N_{max}} I(n, x, t) \quad (3)$$

이때  $N_{max}$ 는 한 개의 석출물 입자가 포함할 수 있는 최대 산소원자 갯수를 나타낸다. (1)-(3)식을 CREs (chemical rate equations)라고 한다. 여기서 주목할 것은 실험적으로  $N_{max}$ 이 약  $10^{11}$ 까지 관찰되므로 식이 엄청나게 커지게 되어 수식을 풀기가 거의 불가능해진다. 그러나 크기  $n$ 이 연속적인 변수로 취급 가능하고 성장률  $g(n, x, t)$ 과 감소율  $d(n, x, t)$ 가  $n$ 에 대해 급격히 변하지 않는다면 위의 불연속적인 CREs를 연속 함수로 변환 할 수 있다. (2)식의 우변을 Taylor 급수로 전개하고 (1)식에 대입하여 하나의 편미분 방정식으로 유도하면 다음과 같은 Fokker-Planck 방정식 형태를 가지게 된다.

$$\frac{\partial f(n, x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial I(n, x, t)}{\partial n} \quad (4)$$

$$I(n, x, t) = -B \cdot \frac{\partial f(n, x, t)}{\partial n} + A \cdot f(n, x, t) \quad (5)$$

$$B(n, x, t) = \frac{g(n, x, t) + d(n, x, t)}{2} \quad (6)$$

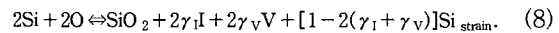
$$A(n, x, t) = g(n, x, t) - d(n, x, t) - \frac{\partial B(n, x, t)}{\partial n} \quad (7)$$

위 식은 크기  $n$ 에 대한 분포 함수  $f(n, x, t)$ 의 표동-확산(drift-diffusion) 방정식의 형태를 가지고 있다. (5)식의 우변 첫 번째 항은 확산계수  $B$ 에 의한 확산을 나타내고 있으며, 두 번째 항은 에너지에 의한 표동항이라고 볼 수 있다. 위의 FPE를  $n$ 에 대해 해를 구함으로써 분포함수  $f(n, x, t)$ 를 구할 수 있다. 하지만 크기가 작은 입자에 대해서는 위와 같은 연속 함수로의 확장이 유효하지가 않으므로 작은 크기를 갖는 입자에 대해서는 CREs를 적용하여야 한다. 본 논문에서는  $n$ 이 20보다 적은 영역에서는 CREs를 적용하고 20보다 큰 영역에서는 FPE를 적용하였다.

### III. 성장률과 감소율의 모델링

산소 석출물의 성장률  $g_n$ 과 감소율  $d_n$ 을 유도하기 위하여 한 개의 산소 석출물을  $n$ 개의 산소 원자를 가지는 구 모양의 입자이고 원자들의 구성비는 1:2

(SiO<sub>2</sub>)로 가정하였다. 또한 한 개의 SiO<sub>2</sub>를 형성하기 위하여 실리콘 매트릭스내의 단 한 개의 Si 원자가 필요하므로 약 125%의 체적이 부족하다. 이러한 체적 부족 때문에 석출물 주위의 매트릭스에 국부적인 변형(strain)이 발생하게 된다. 이러한 변형이 커지면 더 이상 석출물의 성장은 하지 못한다. 하지만 실제적으로는 이러한 변형이 일정한 메커니즘을 통해 감소되며 성장을 계속하게 된다. 이러한 변형의 감소는 실리콘 interstitial의 방출, vacancy의 흡수, 전위(dislocation)의 발생등을 통해 이루어진다고 알려져 있다. 본 논문에서는 변형의 감소가 실리콘 interstitial의 방출과 vacancy의 흡수를 통해 이루어진다고 가정하였다. 따라서 석출물과 실리콘 매트릭스의 경계면에서의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서  $\gamma_I, \gamma_V$ 는 산소 원자 한 개당 방출되는 실리콘 interstitial의 수, 흡수되는 vacancy의 수를 나타내고 (8)식의 마지막 항은 남은 장력을 나타낸다.

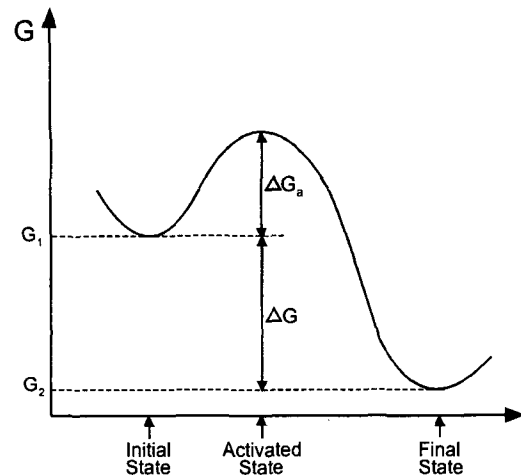


그림 2. 깁스 자유에너지에 따른 석출물의 상태도  
Fig. 2. State diagram of precipitates for the function of Gibbs' free energy.

그림 2에 나타낸 것과 같이 산소 석출물의 성장은 최초의 (n)상태에서 보다 낮은 자유에너지(free energy) (n+1)상태로의 상변환(phase transformation)으로 볼 수 있으며 감소는 이와 반대로 볼 수 있다.<sup>[8]</sup> 역학 이론에 의하면 한 원자가 활성 상태(activated state)에 도달할 확률은  $\exp(-\Delta G_a/kT)$

로 주어진다. 여기서  $\Delta G_a$ 는 활성화 자유에너지 장벽 (activation free energy barrier),  $\Delta G$ 는 (n+1)과 (n)상태의 자유에너지의 차,  $k$ 는 볼츠만 상수(Boltzmann constant),  $T$ 는 절대온도이다. 따라서 성장률은  $\exp(-\Delta G_a/kT)$ 에 비례하고 감소율은  $\exp[-(\Delta G_a - \Delta G)/kT]$ 에 비례한다고 할 수 있다. 여기서 우리는 상태 차  $\Delta G$ 의 두가지 경우, 즉  $\Delta G_a < \Delta G$ 인 경우와  $\Delta G_a > \Delta G$ 인 경우에 대해 고려하였다.  $\Delta G_a < \Delta G$ 인 경우는,

$$g_n \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right), \quad (9)$$

$$d_{n+1} \propto \exp(0) \quad (10)$$

이 되고  $\Delta G_a > \Delta G$ 인 경우는,

$$g_n \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right), \quad (11)$$

$$d_{n+1} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_a - \Delta G}{kT}\right) \quad (12)$$

이 된다.

한 개의 석출물에 대한 깃스 자유에너지  $G_n$ 은 다음과 같이 산소의 체적 에너지  $G_o$ , 석출물과 실리콘 매트릭스사이의 계면에너지  $G_{if}$ , 변형에 의한 에너지  $G_s$ , 과잉 실리콘 interstitial와 vacancy에 의한 에너지  $G_i$ ,  $G_v$ 의 합으로 나타낼 수 있다.<sup>[5]</sup>

$$G_n = G_o + G_{if} + G_s + G_i + G_v, \quad (13)$$

$$G_o = -nkT \ln(C_o/C_o^*), \quad (14)$$

$$G_{if} = 4\pi r^2 a, \quad (15)$$

$$G_s = \frac{4}{3} \pi r^3 \gamma \mu_s e^{\epsilon} e^{\epsilon T}, \quad (16)$$

$$G_i = \gamma_i nkT \ln(C_i/C_i^*), \quad (17)$$

$$G_v = -\gamma_v nkT \ln(C_v/C_v^*), \quad (18)$$

위 식에서  $\mu_s$ 는 실리콘의 강성률(shear modulus),  $a$ 는 석출물 표면의 단위 면적당 계면 에너지,  $C_o$ ,  $C_i$ ,  $C_v$ 는 각각 산소, 실리콘 interstitial, vacancy의 농도를 나타내며,  $C_o^*$ ,  $C_i^*$ ,  $C_v^*$ 는 각각에 대한 열적 평형 상태의 농도를 나타낸다. 또한  $e_c$ 는 속박 석출물(constrained precipitate)의 여분의 변형이고

$e_T$ 는 선형 부정합(linear misfit)이며 둘간의 관계는 다음과 같다.

$$e_T = e_c \left(1 + \frac{4\mu_{Si}}{3K_{SiO_2}}\right). \quad (19)$$

여기서  $K_{SiO_2}$ 는  $SiO_2$ 의 체적탄성률(bulk modulus)이다.  $e_T$ 는 반경  $r_p$ (또는 체적  $V_p$ )를 갖는 한 개의 석출물을 실리콘 반경  $r_m$ 에 해당하는 틀에 맞추는데서 오는 부정합이며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$e_T = \frac{r_p}{r_m} - 1. \quad (20)$$

매트릭스내에서 석출물이 필요한 체적보다 모자라므로 석출물은 압축되어 최종적으로 속박 반경(constrained radius)  $r_j$ 를 갖게 된다.

$$r_j = r_p \frac{1+e_c}{1+e_T}. \quad (21)$$

따라서 실제로 석출물 반경과 포함하고 있는 산소 원자 개수의 관계식은 다음과 같다.

$$n = \frac{4\pi r_j^3}{3(V_{SiO_2}/2)} \left(\frac{1+e_T}{1+e_c}\right)^3. \quad (22)$$

실리콘 interstitial의 방출 및 vacancy의 흡수에 의하여 변형은 감소하게 되는데, 이때 경감되고 남은 변형은 근사적으로 다음 식과 같이 주어진다.

$$e_c = \frac{kT}{4\mu_{Si} V_{Si}} \ln\left(\frac{C_i}{C_i^*}\right) + \frac{a}{4\mu_{Si} r_p} \left(1 - \frac{3K_{SiO_2}}{3K_{SiO_2} + 4\mu_{Si}}\right). \quad (23)$$

한 개의 산소 원자당 방출되는 실리콘 interstitial의 수는 다음과 같이 주어 질 수 있다.

$$\gamma_i = \frac{1}{2} \left[ \frac{V_{SiO_2}}{V_{Si}} (1+e_T)^{-3} - 1 \right] \quad (24)$$

식(9)-(12)의 성장률과 감소율에 관한 수식을 유도하기 위하여 확산제한 성장법칙과 DBET를 이용하였다. 먼저 한 개의 석출물의 외부에 대해 구좌표계로 확산 방정식을 풀면

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{D_o}{r} (C_o - C_o^*), \quad (25)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial r} \frac{V_{SiO_2}}{2} \frac{D_o}{r} (C_o - C_o^*) = 4\pi r \left(\frac{1+e_T}{1+e_c}\right)^3 D_o (C_o - C_o^*) \quad (26)$$

이 된다. 여기서  $C_o^*$ 는 석출물과 매트릭스의 경계면에

서의 산소 농도이고  $D_0$ 는 실리콘에서의 산소의 확산 계수이다. (26)식에 활성 확률  $W$  을 곱하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 4\pi r \left( \frac{1+e_T}{1+e_c} \right)^3 D_0 (C_0 - C_0^i) W = g_n - d_{n+1} \quad (27)$$

따라서 성장률  $g_n$ 은 다음과 같이 주어진다.

$$g_n = 4\pi r \left( \frac{1+e_T}{1+e_c} \right)^3 D_0 C_0 \exp \left( -\frac{\Delta G_a}{kT} \right) \quad (28)$$

감소율을 유도하기 위하여, 열적 평형 상태에서의 detailed balance의 원리<sup>[9]</sup>를 적용하였다. 이 원리에 의해서 성장률과 감소율을 관련시킬 수 있다. 열적 평형 상태에서는 석출물의 크기 분포가 시간에 대해서 변화가 0이 되어야 하는데, 이것은 오로지 다음과 같은 조건에서만 충족될 수 있으며 이것은 그림 2에서도 추정할 수 있다.

$$\frac{g_n}{d_{n+1}} = \exp(-\Delta G/kT) \quad (29)$$

따라서 감소율  $d_{n+1}$ 은 일단 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$d_{n+1} = 4\pi r \left( \frac{1+e_T}{1+e_c} \right)^3 D_0 C_0^* \exp \left( -\frac{\Delta G_a - \Delta G}{kT} \right) \quad (30)$$

하지만 위 식은 엄밀하게 detailed balance 조건이 모두 고려되지 않았다. 조건이 엄밀하게 고려되기 위해서는  $C_0^*$ 가 detailed balance 조건이 고려된 유효 값  $C_{0eff}^*$ 로 바뀌어야 한다.  $C_{0eff}^*$ 는  $\partial G/\partial r=0$ 에서  $C_0$  값을 구함으로써 구한다.

$$C_{0eff}^* = C_0^* \left( \frac{C_I}{C_I^*} \right)^{\gamma_I} \left( \frac{C_V}{C_V^*} \right)^{\gamma_V} \exp \left[ V_0 (2a/r + 6\mu_{seTe}) / kT \left( \frac{1+e_T}{1+e_c} \right)^3 \right] \quad (31)$$

위 식에서  $C_0 = C_0^*$ ,  $C_I = C_I^*$ ,  $C_V = C_V^*$ ,  $\alpha=0$ ,  $e_c=0$ 인 경우, detailed balance 조건이 만족된다. 결국, 감소율은 최종적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$d_{n+1} = 4\pi r \left( \frac{1+e_T}{1+e_c} \right)^3 D_0 C_{0eff}^* \exp \left( -\frac{\Delta G_a - \Delta G}{kT} \right) \quad (32)$$

#### IV. 연속 방정식과 경계 조건

산소, 실리콘 interstitial, vacancy에 대한 연속 방

정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} - R_I \quad (33)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} + R_E - R_B \quad (34)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} - R_B \quad (35)$$

여기서, 석출물 생성에 의한  $R_B$ , interstitial 방출율  $R_E$ , 벌크 재결합률  $R_B$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$R_B = \frac{\partial C_{O,pre}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_2^\infty n f(n, x, t) dn \right) \quad (36)$$

$$R_E = \frac{\partial (\gamma_I C_{O,pre})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_2^\infty n \gamma_I f(n, x, t) dn \right) \quad (37)$$

$$R_B = K_B (C_I C_V - C_I^* C_V^*) \quad (38)$$

(38)식에서 점결합(interstitial과 vacancy)의 재결합률  $K_B$ 은 다음과 같이 주어진다.<sup>[10]</sup>

$$K_B = 4\pi a_{IV} (D_I + D_V) \exp \left( -\frac{\Delta H_{rec}}{kT} \right) \quad (39)$$

위 연속 방정식을 풀기 위한 경계조건은 실리콘 표면의 조건과 어닐링 분위기에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로 열처리 전 단계로 실리콘 표면을 보호하기 위하여 산화막을 입히게 된다. 따라서 대부분의 열처리 공정에서 연속 방정식의 경계조건은 SiO<sub>2</sub>/Si의 경계면을 고려하여 정해져야 한다. 여기서 표면에서의 산소농도는 항상 열적 평형 농도를 유지한다고 가정하였다. 하지만 O<sub>2</sub> 분위기에서는 계면에서의 산소의 용해도가 열적 평형 농도보다 산화막의 성장속도에 따라 약 3-4배 증가하기 때문에 이를 고려해 주어야 한다.

<sup>[11]</sup> 또한 실리콘 interstitial와 vacancy의 표면에서의 경계 조건은 생성과 재결합을 고려해야 하는데 다음과 같다. O<sub>2</sub> 가스 분위기에서는 SiO<sub>2</sub>/Si의 경계면에서 산화가 불완전하게 일어나므로 실리콘 interstitial이 발생하고 있다.<sup>[12]</sup> 이때 interstitial의 주입율(injection rate)은 산화막의 성장 속도와 비례하므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G = \theta C_{Si} v_{ox} \left( \frac{v_{ox}}{v_{ini}} \right)^{g_{pou}} \quad (40)$$

여기서  $\theta$ 와  $g_{pou}$ 는 경험적 상수이고,  $C_{Si}$ 는 실리콘

결정의 원자 밀도,  $v_{ox}$ 는 산화막의 성장 속도,  $v_{in}$ 는 얇은 영역의 산화막 성장 속도이다.  $v_{ox}$ 와  $v_{in}$ 는 Deal-Grove 모델에 의해 구할 수 있다. 그리고 표면에서의 재결합율은 과잉 interstitial의 양에 비례한다고 볼 수 있으므로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R_{gr}^I = c_1(C_I - C_I^*) \quad (41)$$

여기서  $c_1$ 은 interstitial의 표면 재결합 계수이며 다음과 같이 주어진다.

$$c_1 = K_{surf} \left[ K_{rat} \left( \frac{v_{ox}}{v_{in}} \right)^{K_{pov}} + 1 \right] \quad (42)$$

위에서  $K_{surf}$ ,  $K_{rat}$ ,  $K_{pov}$ 는 경험적 상수이다. 위의 산화막 성장 모델은 SUPREM-IV에도 쓰이고 있다. vacancy에 대해서는 식(41)과 비슷한 경향을 보인다고 가정하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{gr}^V = c_2(C_V - C_V^*) \quad (43)$$

여기서  $c_2$ 는 vacancy의 표면 재결합 계수이며,  $c_2$ 는 산화막의 성장 속도에 영향을 받지 않는다고 가정하였다. 결과적으로, SiO<sub>2</sub>/Si 계면에서의 점 결함들의 경계조건은 다음과 같이 법선 방향의 flux로 나타낼 수 있다.

$$J_I \cdot n = c_1(C_I - C_I^*) - G \quad (44)$$

$$J_V \cdot n = c_2(C_V - C_V^*) \quad (45)$$

## V. 시뮬레이션 및 결과 고찰

앞 절에서 유도한 모델에 대해 깊이 방향에 대해 1차원으로 해석한다. 결정 성장동안에도 산소 석출물이 생성된다고 여겨지며 이는 간접적이긴 하지만 실험적으로 나타나고 있다. 이를 고려하기 위하여 결정 성장은 1400°C에서 450°C까지의 5시간동안 온도가 지수함수적으로 감소하는 공정으로 근사하여 시뮬레이션을 행하였다.<sup>[16]</sup> 따라서 초기조건은  $f(t=0)=0$ 이고,  $C_I(t=0)$ ,  $C_V(t=0)$ 은 1400°C에서의 평형상태 농도이며,  $C_O(t=0)$ 은 웨이퍼의 주어진 초기조건으로 가정한다. 표면에서의 경계조건  $C_O(x=0)$ ,  $C_I(x=0)$ ,  $C_V(x=0)$ 은 앞 절에서 언급한 경계조건을 적용한다.

또한 시뮬레이션에 사용된 변수들의 값은 표 1에 나타내었다.

표 1. 시뮬레이션에 사용된 변수 값

Table 1. The values of the parameters used in this simulation.

기호	의미	변수 값
$C_O$	산소의 열적 평형 상태 농도	$9.0 \times 10^{24} \exp(-1.52 \text{ eV} / kT) \text{ cm}^{-3}$
$D_O$	산소의 확산 계수	$0.13 \exp(-2.53 \text{ eV} / kT) \text{ cm}^2/\text{s}$
$C_I$	Interstitial의 열적 평형 상태 농도	$1.94 \times 10^{17} \exp(-3.885 \text{ eV} / kT) \text{ cm}^{-3}$
$D_I$	Interstitial의 확산 계수	$2.58 \times 10^{-2} \exp(-0.965 \text{ eV} / kT) \text{ cm}^2/\text{s}$
$C_V$	Vacancy의 열적 평형 상태 농도	$1.83 \times 10^{16} \exp(-1.162 \text{ eV} / kT) \text{ cm}^{-3}$
$D_V$	Vacancy의 확산 계수	$1.09 \times 10^3 \exp(-2.838 \text{ eV} / kT) \text{ cm}^2/\text{s}$
$\mu_{Si}$	Si의 강성계수(shear modulus)	$4.4 \times 10^{11} \text{ eV} / \text{cm}^3$
$K_{SiO_2}$	SiO <sub>2</sub> 의 체적탄성률(bulk modulus)	$2.3 \times 10^{12} \text{ eV} / \text{cm}^3$
$V_{SiO_2}$	한 개의 SiO <sub>2</sub> 의 체적	$4.5 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$
$V_{Si}$	한 개의 Si의 체적	$2.25 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$
$c_1$	Interstitial의 표면 재결합 계수	$1.76 \times 10^{-4} \exp(-0.06 \text{ eV} / kT) \text{ cm/s}$
$c_2$	Vacancy의 표면 재결합 계수	$7.0 \times 10^7 \exp(-4.08 \text{ eV} / kT) \text{ cm/s}$
$\Delta H_{nc}$	점결합의 재결합 에너지 장벽	0.7 eV
$a$	단위면적 당 석출물 계면 에너지	Fitting

본 논문의 모델을 검증하기 위하여 첫 번째로 DZ(denuded zone)형성에 일반적으로 사용되는 HI-LO-HI 열처리 공정에 대하여 시뮬레이션을 수행하였다. 이때의 열처리 조건은 실험결과와 비교하기 위하여 참고 논문 [13]을 인용하였다. 두 번째로 열처리 조건, N<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub> 환경에서 시뮬레이션을 행하여 조건에 따른 결과를 실험 결과와 비교하여 보았다. 먼저 HI-LO-HI 열처리 공정에 사용된 웨이퍼의 초기 산소 농도는  $9.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이며 1100°C(16시간, N<sub>2</sub>)+650°C(16시간, N<sub>2</sub>)+1000°C(16시간, O<sub>2</sub>)조건에서 실험이 행해졌다. 이때 사용된 시료는 n-type (001)방향의 CZ 웨이퍼이며 비저항은 9~12 Ωcm, 직경은 75mm, 두께는 400 μm이다. 이 실험에서 각 단계의 목적은, 첫 번째 높은 온도에서 표면 근처의 산소를 outdiffusion시키고 공정 이전에 이미 존재하고 있는 석출물을 없애는데 있으며, 두 번째 온도에서 작은 크기의 석출물을 많이 생성(nucleation)시키기 위함이며, 세 번째 높은 온도에서는 생겨난 작은 크기의 석출물들을 성장시키기 위함이다. 초기 산소 농도에 대해 어닐링 전에 생성된, 즉 결정 성장 기간 동안 생겨난 산소 석출물의 웨이퍼 깊이와 크기에 따른 밀도 분포의 시뮬레이션 결과를 그림 3에 나타냈다.

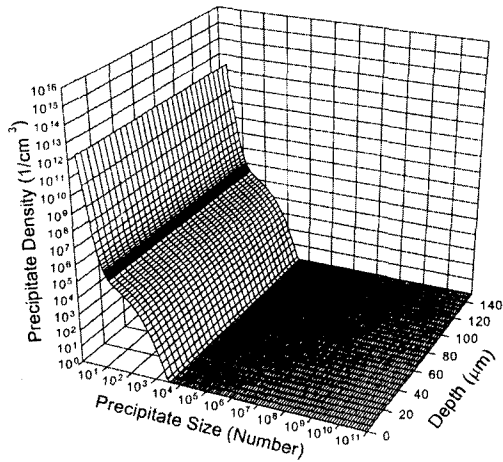


그림 3. 열처리 공정 전에 생성된 산소 석출물의 분포에 대한 시뮬레이션 결과  
 Fig. 3. Simulated result for the distribution of oxygen precipitates generated before thermal treatment.

결정 성장 기간에서는 ingot 상태였으므로 cutting된 웨이퍼의 두께내(~400 μm)에서 농도 편차를 무시할 수 있기 때문에 x방향에 대한 영향은 고려하지 않았다. 따라서 모든 깊이에서 일정한 농도를 갖게 된다고 할 수 있다. 이 결과가 첫 번째 어닐링의 산소 석출물의 초기 조건이 된다.

그리고 각 어닐링 단계별로 석출물의 밀도 분포의 시뮬레이션 결과를 각각 그림 4, 그림 5, 그림 6에 나타내었다. 또 깊이에 따른 산소 농도의 분포를 그림 7에 나타내었다.

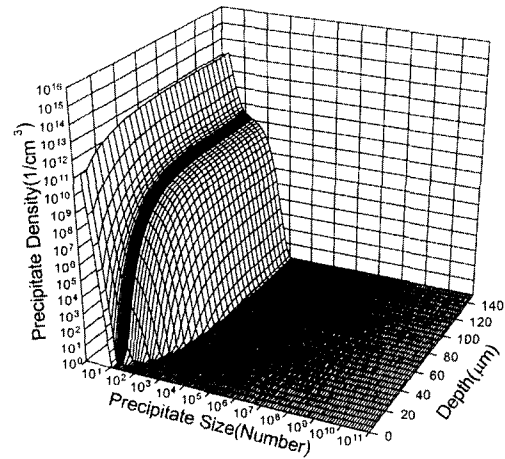


그림 5. 1100°C(16시간,N<sub>2</sub>)+650°C(16시간,N<sub>2</sub>)+1000°C(16시간,O<sub>2</sub>) 열처리 과정 중 두 번째 단계 후의 산소 석출물의 분포에 대한 시뮬레이션 결과  
 Fig. 5. Simulated result for the distribution of oxygen precipitates after second step of thermal treatment 1100°C(16hr,N<sub>2</sub>)+650°C(16hr,N<sub>2</sub>)+1000°C(16hr,O<sub>2</sub>).

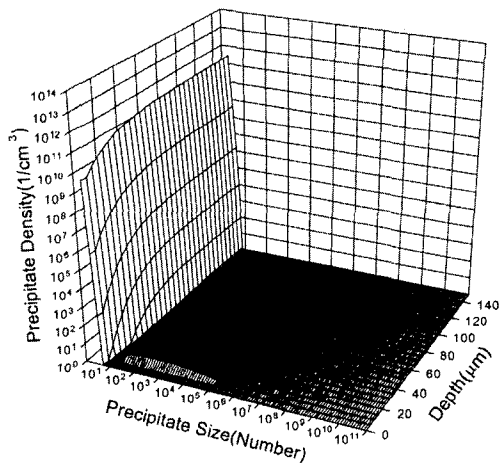


그림 4. 1100°C(16시간,N<sub>2</sub>)+650°C(16시간,N<sub>2</sub>)+1000°C(16시간,O<sub>2</sub>) 열처리 과정 중 첫 번째 단계 후의 산소 석출물의 분포에 대한 시뮬레이션 결과  
 Fig. 4. Simulated result for the distribution of oxygen precipitates after first step of thermal treatment 1100°C(16hr,N<sub>2</sub>)+650°C(16hr,N<sub>2</sub>)+1000°C(16hr,O<sub>2</sub>).

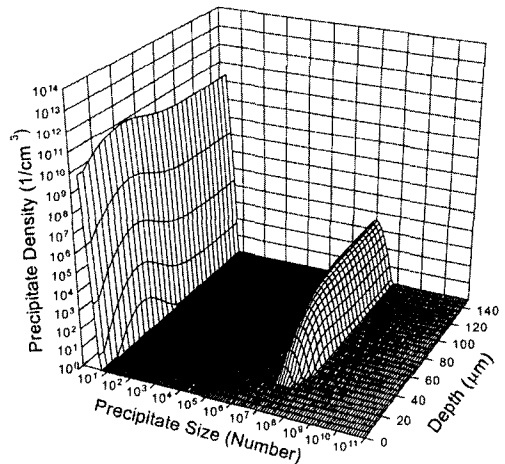


그림 6. 1100°C(16시간,N<sub>2</sub>)+650°C(16시간,N<sub>2</sub>)+1000°C(16시간,O<sub>2</sub>) 열처리 과정 중 세 번째 단계 후의 산소 석출물의 분포에 대한 시뮬레이션 결과  
 Fig. 6. Simulated result for the distribution of oxygen precipitates after third step of thermal treatment 1100°C(16hr,N<sub>2</sub>)+650°C(16hr,N<sub>2</sub>)+1000°C(16hr,O<sub>2</sub>).

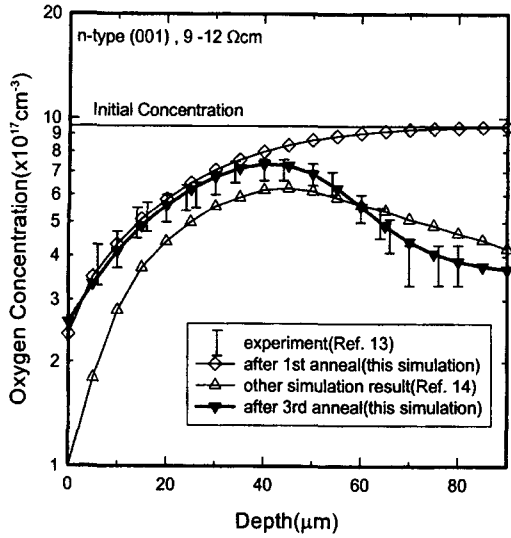
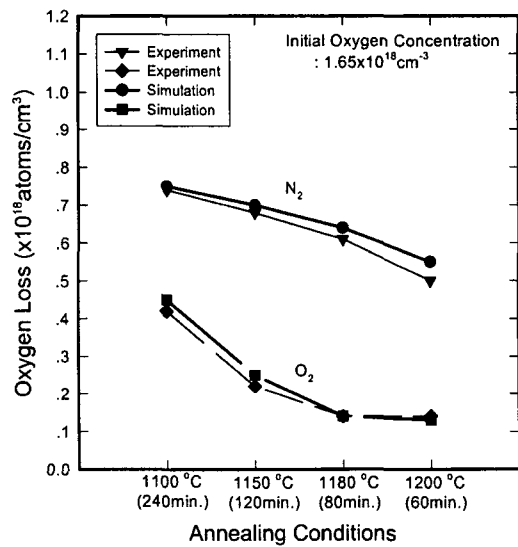


그림 7. 1100°C(16시간,N<sub>2</sub>)+650°C(16시간,N<sub>2</sub>)+1000°C(16시간,O<sub>2</sub>) 열처리 과정에서 깊이에 따른 산소 농도 분포의 실험 및 시뮬레이션 결과 비교

Fig. 7. Comparison of the experimental and simulation results of oxygen depth profiles in thermal treatment 1100°C(16hr,N<sub>2</sub>)+650°C(16hr,N<sub>2</sub>)+1000°C(16hr,O<sub>2</sub>).

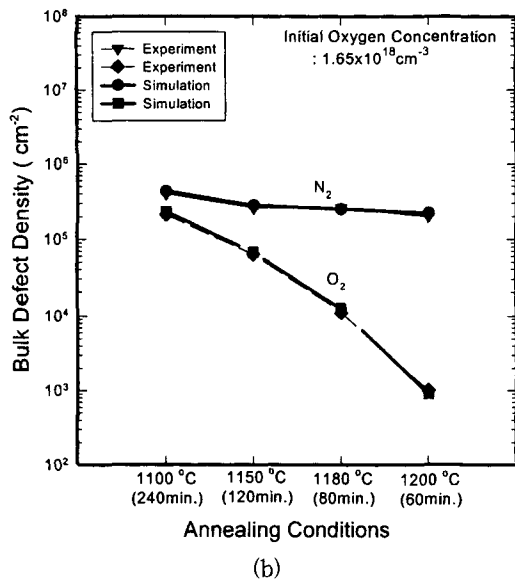
그림 4에서 보는 바와 같이 열처리 공정 전에 존재했던 대부분의 석출물들이 감소하여 없어졌음을 볼 수 있다. 또한 그림 7에서 첫 번째 공정 후 표면 근처의 산소가 outdiffusion 되었음을 보여 주고 있다. 그림 5에서 표면 근처에서는 outdiffusion에 의해 감소된 산소 농도 때문에 nucleation이 덜 되었으며 내부에서는 많은 nucleation이 되었음을 보여 주고 있다. 그림 6에서는 임계 반경보다 큰 석출물들이 성장하여 10<sup>7</sup>~10<sup>8</sup>개 정도의 크기를 갖는 석출물로 성장하였음을 볼 수 있다. 석출물의 크기에 따른 밀도 분포는 참고 문헌 [13]의 실험에서 측정하지 못하였기 때문에 시뮬레이션 결과와 직접적으로 비교하지 못한다. 하지만 깊이에 따른 산소 농도의 분포는 측정 결과가 존재하므로 이에 대하여 비교 가능하며, 산소 석출물 생성에 의해 남겨진 산소 농도를 통해 석출물 생성의 정확성을 간접 확인할 수가 있다. 그림 7에서 보는 바와 같이 시뮬레이션 결과와 거의 일치하고 있으며, 그림 7에 나타낸 최근의 다른 시뮬레이션 결과는 [14] 표면 근처에서 실험 결과와 상이한데 이는 O<sub>2</sub> 조건에서 표면의 산소의 용해도(solubility)가 증가하는 영향을 고려하지 않고 일반적인 값을 사용했기 때문이다. 산소

에 대한 연속 방정식의 해를 구하기 위해서는 경계 조건으로 실리콘 표면에서의 산소 농도가 항상 용해도와 같다고 놓게 된다. 물론 이것은 물리적으로도 타당하다. 따라서 모든 시뮬레이션 시간동안 표면에서의 산소 농도는 항상 이 농도를 유지하게 된다. 결국, 그림 7에서의 x=0에서의 농도는 이 조건을 반영하고 있다. 따라서 참고 문헌 [14]에서는 용해도 증가를 고려하지 않았다는 것이 된다. 본 논문에서는 산화막 성장 조건에서의 용해도의 항상 정도(1000°C에서 3.2배 증가)를 고려하여 표면 근처뿐만 아니라 벌크 내에서도 실험 결과와 일치하고 있다. 또 다른 비교로써 N<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub> 가스 분위기에서 산소 석출물의 생성 실험<sup>[15]</sup>이다. 이 실험에서는 boron이 도핑된 p-type (100) CZ 웨이퍼를 사용하였으며 비저항은 10Ωcm이다. 1100°C에서 1200°C까지 어닐링 분위기에 따라 생성된 석출물 밀도를(크기에 상관없이) secco 에칭을 한 후 100배의 광학 현미경으로 관찰하였다. N<sub>2</sub> 가스 분위기와는 달리 O<sub>2</sub> 가스 분위기에서는 표면에서 산화막이 계속 성장되므로, 이에 따라 실리콘 interstitial이 발생되어 웨이퍼 깊이 방향으로 주입된다. 주입된 interstitial들은 석출물 생성을 방해하므로 석출물 밀도가 감소하게 되는데, 이는 이미 널리 알려진 사실이며 (17)식에 의해서도 interstitial이 증가하면 Gibbs' 자유 에너지가 증가하여 석출물 생성이 억제된다는 것을 쉽게 알 수 있다. 또한 산화막의 성장 속도가 클수록 영향이 더 커진다.



(a)





(b)

그림 8. 다른 열처리 분위기(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)에서 생성된 산소 석출물의 실험 및 시뮬레이션 결과 (a) 석출물 생성에 따른 산소의 감소 (b) 생성된 석출물 밀도

Fig. 8. Experimental and simulation results of the oxygen precipitates generated in different thermal ambient(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). (a) oxygen loss because of precipitation generation. (b) generated precipitates density.

이에 대한 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가할수록 O<sub>2</sub> 분위기에서는 산화막의 성장 속도가 증가하므로 N<sub>2</sub> 분위기에서의 결과와 차이가 더욱 커지고 있다.

### VI. 결 론

본 논문에서는 CZ 방법으로 성장된 실리콘에서 열처리 공정에서 생성되는 산소 석출물의 성장 및 감소에 대한 현상을 물리적으로 모델링하고 이를 수치해석 방법을 이용하여 시뮬레이션을 행하였다. 먼저 확산제한 성장 법칙과 DBET를 이용하여 새롭게 성장률과 감소율을 유도하였고, 유도한 수식을 CREs와 FPE이 결합된 식에 적용하였다. 또한 좀 더 정확한 해석을 위하여 표면에서의 조건, 즉 분위기 가스의 영향을 고려할 수 있도록 산소 분위기에서는 산화막 성장 모델과 산소의 용해도 증가의 영향을 도입하였다. 시뮬레이션을 통하여 실험결과와 비교함으로써 본 모델의 타당성 및 유용함을 입증하였다. 현재 상용 공정

시뮬레이터에서는 산소 석출물에 대해서 전혀 고려하고 있지 않다. 하지만 결함의 생성에 의해 누설 전류의 영향, 다른 불순물들의 비정상적인 확산 현상, 산소 석출물뿐만 아니라 매우 높게 도핑된 불순물의 석출물 생성등을 규명하기 위해서는 좀더 이 분야에 대한 깊은 연구와 공정 시뮬레이터에 포함되어야 한다고 생각된다.

### 참 고 문 헌

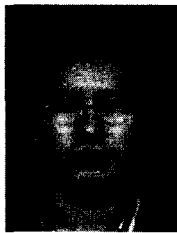
- [1] M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, vol. 119, p. 277. 1926.
- [2] R. Becker and W. Doring, *Ann. Phys. (Leipzig)*, vol. 24, p. 719. 1935.
- [3] K. Wada and N. Inoue, "Growth Kinetics of Oxide Precipitates in Czochralski Silicon" *J. Cryst. Growth*, vol. 71, p. 111. 1985.
- [4] S. Isomae, "Computer-Aided Simulation for Oxygen Precipitation in Silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 8, pp. 4217-4223, Oct. 1991.
- [5] M. Schrems, *Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals*, edited by F. Shimura, vol. 42, Academic Press, New York, 1994.
- [6] S. Senkader, J. Easfandyari, and G. Hobler, "A Model for Oxygen Precipitation in Silicon including Bulk Stacking Fault Growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 11, pp. 6469-6476, Dec. 1995.
- [7] M. Schrems, et al., *Semiconductor Silicon*, The Electrochem. Soc. Inc., 1990.
- [8] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformation in Metals and Alloys*, 2nd ed., Chap. 1, Chapman&Hall, London, 1992.
- [9] C. Kittel and H. Kroemer, *Thermal Physics*, 2nd ed., p. 407, W. H. Freeman and Company, New York, 1980.
- [10] T. R. Waite, "Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion Limited Reactions," *Phys. Rev.*, vol. 107, p. 463, 1957.
- [11] J. C. Mikkelson, Jr., "Excess Solubility of Oxygen in Silicon during Steam Oxi-

- ation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, no. 9, pp. 871-873, Nov. 1982.
- [12] S. T. Dunham, "Interactions of Silicon Point Defects with SiO<sub>2</sub> Films," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 2, pp. 685-696, Jan. 1992.
- [13] S. Isomae, S. Aoki, and K. Watanabe, "Depth Profiles of Interstitial Oxygen Concentrations in Silicon Subjected to Three-Step Annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 4, pp. 817-824, Feb. 1984.
- [14] J. Easfandiary, et al., "Computer Simulation of Oxygen Precipitation in Czochralski-Grown Silicon during HI-LO -HI Anneals," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 3, pp. 995-1001, March 1996.
- [15] H. Abe, I. Suzuki, and H. Koya, "The Effect of Hydrogen Annealing on Oxygen Precipitation Behavior and Gate Oxide Integrity in Czochralski Si Wafers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 1, pp. 306-312, Jan. 1997.
- [16] A. Virzi and M. Porrini, "Computer Simulation of Czochralski Silicon Thermal History and Its Effect on Bulk Stacking Fault Nuclei Generation," *Material Science and Engineering*, vol. 17, pp. 196-201, 1993.

---

 저 자 소 개
 

---



高奉均(正會員)

1966년 7월 11일생. 1992년 2월 한양대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1994년 2월 한양대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1994년 3월 ~ 현재 한양대학교 대학원 전자공학과 박사과정 재학. 주관심분야는 반

도체 소자 및 공정, diffusion 모델링, 결함 생성 모델링, 공정 simulation 등임

郭桂達(正會員) 第35卷 第2號 D編 參照

현재 한양대학교 전자공학과 교수