

초크랄스키 실리콘 단결정에서 성장 쌍정과 결정 외형의 관계

박 봉 모

LG실트론, 단결정기술팀

Relation Between the Growth Twin and the Morphology of a Czochralski Silicon Single Crystal

Bong Mo Park

LG Siltron Inc., 283, Imsoo-dong, Kumi, Kyungbuk, 730-350, Korea

요 약

초크랄스키 실리콘 단결정 성장에서 성장 쌍정의 발생과 결정 외형 변화의 관계를 해석하였다. 성장 쌍정 핵이 생성되는 곳은 {111} 면의 페이스(facet)의 발달 확률이 가장 높은 성장 리지 부분이다. <100> 성장 실리콘에서 {111} 성장 쌍정이 발생되면, 쌍정 핵생성 지점의 성장 리지는 연속되며, 이와 90° 위치에 있던 두 성장 리지는 33° 변위된 지점에서 페이스로 변형되고, 반대 편에 있던 성장 리지는 소멸되면서 다소의 언덕을 형성하게 된다. 이러한 성장 리지는 {111} 면의 궤적을 따라 형성되므로 스테레오투영에서 쌍정 형성에 의한 {111} 면의 궤적 변화를 추적함으로써 정확하게 예측할 수 있다.

Abstract

In a Czochralski silicon single crystal, the relation between the growth twin and the crystal morphology was investigated. The growth twin is nucleated on the {111} facet planes near the growth ridges. When a {111} growth twin is formed in the <100> silicon crystal, the growth ridge where twin is nucleated will continuous through the twin plane. Other two ridges at the 90° apart will be displaced about 33° and be deformed to facets. The ridge on the opposite side of twin nucleation will disappear by forming a slight hill. Because the growth ridges of silicon is due to the {111} planes, the variation in the growth ridge formation can be predicted clearly by considering the change of the {111} plane traces in the stereographic projection after twinning.

1. 서 론

자연의 단결정이나 합성된 단결정에서 쌍정(twin)이라는 결함은 비교적 흔하게 관찰된다. 따라서, 쌍정은 결정 화학이나 물리 그리고 결정 성장학 등의 분야에서 전위(dislocation)와 더불어 언제나 중요한 결정 결함 중의 하나로 연구되어 왔다.

결정 결함은 차원적인 분류에 의하여, 점결함(point defect), 선결함(line defect), 면결함(plane defect), 체결함(volume defect) 등으로 나누어지는데, 여기서

쌍정은 적층결함(stacking fault)과 함께 대표적인 면결함이라 할 수 있다. 많은 재료에서 쌍정이 발견되기는 하지만,¹⁻⁵⁾ 그 발생 빈도가 크게 높은 편은 아니다. 그러나, 단결정 재료의 응용에 있어서 쌍정의 제어는 필수적이라 할 수 있다.

초기의 용액 성장 법에서 자발핵생성(spontaneous nucleation)을 이용한 결정 성장 시 쌍정 생성의 빈도는 비교적 높은 편이었으며, 결정 성장 조건의 조절이나 불순물의 첨가 등을 통하여 쌍정 생성을 제어하려는 노력이 많이 이루어졌다. 그러나, 대형 단결

정을 성장시키기 위하여 종자정(seed crystal)을 이용하는 경우 쌍정 생성 자체가 거의 억제될 수 있으므로, 초크랄스키 법과 같이 종자 결정을 이용한 결정 성장 시 쌍정의 생성은 그렇게 심각하지 않은 편이다.

실리콘에서는 {111} 성장 쌍정이 발생될 수 있으며,^{6,7)} [100]이나 [111] 방향으로 성장하는 초크랄스키 실리콘 단결정에서도 그 성장 조건에 따라 {111} 성장 쌍정의 형성이 발견되기도 한다. 그러나 발생 빈도가 많지 않으므로 초크랄스키 실리콘의 쌍정 형성에 관한 연구 보고는 거의 없는 실정이다. 비록 그 발생 빈도가 적다고 하더라도, 쌍정에 대한 체계적 이해는 결정 성장 시 여러 가지 현상과 결정의 결합 평가 등에 많은 도움이 된다. 특히, 초크랄스키 실리콘의 경우 결정 외형 관찰은 대형 단결정 성장 공정 관리 시 많은 유용한 정보를 주는데, 성장 쌍정 형성 시의 외형 변화에 대해 아직 정확하게 설명된 바가 없다. 따라서, 본 연구에서는, 초크랄스키 실리콘에서 {111} 성장 쌍정의 형성과 결정 외형 변화의 관계에 대하여 해석하였다.

2. 초크랄스키 실리콘의 결정 외형

실리콘은 다이아몬드와 같은 결정구조를 가지며 공간군(space group) $Fd\bar{3}m$ (No. 227)에 속하고, 일반적으로 {111} 면이 저 에너지 면으로 비교적 잘 발달되는 특성을 갖고 있다. 보통 실리콘 단결정 성장 시, <100> 방향으로 성장속도가 빠르고 <111> 방향으로는 성장속도가 가장 느리므로,⁸⁾ 결과적으로 {111} 면이 발달되려는 경향이 강하다 할 수 있다.

초크랄스키 법에 의한 단결정 성장에서는 균질한 결정을 얻기 위하여, 성장되는 결정과 도가니를 적절하게 회전시킴으로써 용액의 대류를 효과적으로 제어하고 있다. 이러한 회전 효과에 의하여 성장 속도의 이방성(anisotropy)이 제거되므로 초크랄스키 법에서는 원주형 결정이 성장된다. 일반적으로 초크랄스키 법에서는 성장 속도의 이방성에 의하여 잘 발달되려고 하는 특성의 결정면이 회전 효과에 의하여 발달되지 못하고 가는 줄의 형태로 흔적만 남기게 되는데, 이를 성장 리지(ridge)라 한다. 이러한 성장 리지는 결정의 성장 방향에 따라 다른 대칭성을 나타낸다.⁹⁾

초크랄스키 실리콘 단결정에서 성장 리지의 형성은 {111} 면의 발달 억체에 기인하므로 {111} 면의 궤적을 따라 형성된다. 따라서, 성장 방향을 $[100]$ 으로 정의하면 성장 리지는 $[011]$, $[0\bar{1}1]$, $[01\bar{1}]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$ 의 네 방향으로 형성된다. 즉 <100> 방향으로 성장된 초크랄스키 실리콘 단결정 표면에는 네 개의 성장 리지가 90° 간격을 이루면서 형성된다.

3. 초크랄스키 실리콘의 성장 쌍정

쌍정은 이차원적 결정 결합의 하나로서 결합면이 생성됨으로써 그 계(system)의 에너지가 높아진다. 그러나, 쌍정이 흔히 발생하는 계의 경우, 그 에너지 증가가 별로 크지 않고 결합 생성에 의한 엔트로피(entropy) 증가 효과도 있으므로 쌍정 생성이 비교적 용이한 경우가 할 수 있다. 결정내의 응력 분포가 원인이 되는 경우가 많으나, 결정 성장 시 생성되는 경우 그 원인은 분명하지 않고 원자 배열 시의 우연한 사고 현상으로 이해되는 경우도 많다.¹⁾ 그렇다 하더라도, 결정의 종류에 따라 쌍정의 발생이 특별히 높은 경향성을 나타내는 경우가 많은 편이다.

초크랄스키 법으로 성장시킨 단결정의 경우, LiNbO_3 단결정에서처럼 성장 계면에서의 기계적 응력에 기인한 슬립(slip) 발생에 의한 기계적쌍정(mechanical twin)은 흔히 발생되기도 한다.^{4,10)} 그러나, 일반적으로 단결정의 종자결정을 사용하는 초크랄스키 법에서는 성장 쌍정이 잘 발견되지는 않는다. 실리콘의 경우, 광전도 셀(cell) 등에 응용되고 있는 리본-실리콘-결정(ribbon-growth silicon)에서 <211> 방향에 평행하고 {110}면에 수직인 쌍정 생성이 보고된 바 있다.^{6,7)} 초크랄스키 실리콘의 경우는 현실적으로 큰 문제는 되지 않지만, 부적당한 조건이 되면 성장 쌍정이 발생될 수도 있는 것으로 알려져 있다. 실리콘에서 {111} 면이 또한 슬립면에 해당되며 성장 계면에서의 응력이 과다할 경우 슬립이 비교적 쉽게 발생될 수 있으므로, 슬립과 쌍정의 발생을 혼동할 수 있으나, 이는 결정 외형적 변화에 의하여 분명하게 구분될 수 있다.

실리콘의 성장 쌍정은 쌍정법칙(twin law)이 {111}인 반사쌍정(reflection twin)에 해당된다. 결정 성장 시 생성되는 구조쌍정(structural twin)이며, 구성면

(composition plane)이 {111} 면인 접촉쌍정(contact twin)에 해당된다. 입방정 구조를 갖는 결정의 경우 3중-회전 대칭을 갖는 <111> 방향에 수직한 거울면(mirror) 대칭이 결여되어 있으므로 {111} 쌍정의 형성이 가능한데,¹⁾ 실리콘과 같은 구조를 갖는 다이아몬드와 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 $BaTiO_3$ ^{2,3)} 등의 결정에서 {111} 쌍정 형성을 그 예로 들 수 있다.

슬립의 경우, 주로 성장 계면의 응력에 기인하여 발생되며, 계면에서 생성되기 시작한 슬립이 {111} 면을 따라 성장된 결정 내로 진행되다가 구동력이 소멸되면 그대로 정지한 채로 남아있게 된다. 이러한 슬립은 성장된 결정의 표면에 약한 슬립선만을 남기며 결정 외형에 대한 큰 변화를 야기시키지는 못한다. 반면에, 성장 쌍정의 경우, {111} 면상에 핵형성되며, 일단 생성된 쌍정은 다른 부분보다 성장이 촉진되므로 성장되는 결정 속으로 계속 진행된다.¹¹⁾ 즉, 성장 계면에서 생성된 후 전파되는 방향이 슬립과는 반대라고 할 수 있다. 초크랄스키 실리콘 성장시 성장 계면은 보통 결정 쪽으로 볼록한 양상을 가지므로, 쌍정 핵이 생성되기 위한 {111} 면의 패시(facet)이 발달될 확률이 가장 높은 곳은 성장 리지가 있는 모서리 부분에 해당된다. Fig. 1(a)에서 "A" 부분에 나타난 것처럼, 성장 리지가 있는 한 끝점에서 쌍정이 핵생성되면 쌍정면 요각 성장(twin plane re-entrant growth) 기구에 의하여 반대편 끝까지 완전하게 진행된다.¹¹⁾ 쌍정면으로 분리된 각 결정 부분을 쌍정분역(twin domain)이라 하는데, 쌍정분역(I)과 쌍정분역(II)는 쌍정 법칙에 의한 대칭적 배향(orientation)을 갖게된다. 따라서, 이와 같이 성장 쌍정이 일단 형성되면, 쌍정 생성점 이하의 결정 영역은 일부 또는 전체의 결정 방향이 성장 축 방향에서 벗어나게 되어 정상적으로 사용할 수 없게 된다.

4. 성장 쌍정에 의한 결정 외형의 변화

Fig. 1은 초크랄스키 실리콘 단결정에서 성장 쌍정이 생성되었을 때의 결정 외형 변화를 관찰한 것이다. "A" 표시 영역의 성장 리지에서 쌍정이 핵생성되었을 때 쌍정면은 단결정 봉 전체를 가로질러 형성된다. 이때 결정표면에는 슬립선처럼 약한 선의 흔

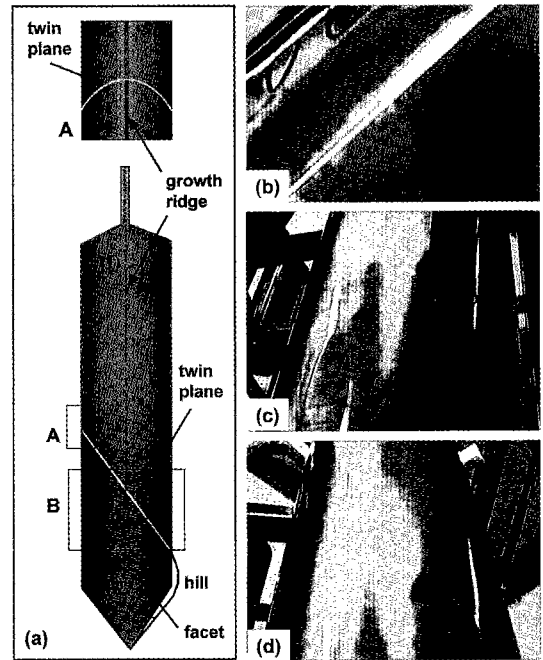


Fig. 1. The {111} growth twin of Czochralski silicon crystal of 200 mm diameter, (a) the schematic diagram of growth twin geometry, (b) the photograph of the region "A", (c) the photograph of the back-side of the region "B", and (d) the photograph of the front-side of the region "B".

적이 남게 된다. 그러나, 쌍정면 아래의 쌍정분역(II)는 쌍정분역(I)과 다른 결정 배향을 갖게 되므로 성장 리지의 위치와 모양이 변하게 된다. 쌍정 생성시점인 Fig. 1의 "A" 영역의 성장 리지에서는 Fig. 1(b)에서처럼 리지의 위치나 형태가 거의 변화 없다. 그러나, "B" 영역의 양쪽 측면 사진인 Fig. 1(c)와 (d)를 보면, 쌍정분역(I)에서 내려오던 성장 리지는 쌍정면과의 교차지점에서 중단되고 그곳으로부터 약 33° 정도 변위된 지점에서 패시 현상이 나타난다. 그리고, "A"의 반대쪽 성장 리지는 사라지면서 쌍정분역(II)에서 솟아 오르는 언덕(hill) 모양으로 변형됨이 관찰된다. 쌍정분역(I)과 쌍정분역(II) 각각에 대한 성장 리지의 배열 관계를 Fig. 2에 도식적으로 나타내었다.

{111} 쌍정 생성에 의하여 초크랄스키 실리콘의 결정 외형이 변하는 것은 전적으로 쌍정분역(II)의 결정 방향 변화에 기인한다. Fig. 3은 Fig. 1(a)의 {111} 쌍정에 대한 입방정 단위포의 배향 관계를 나

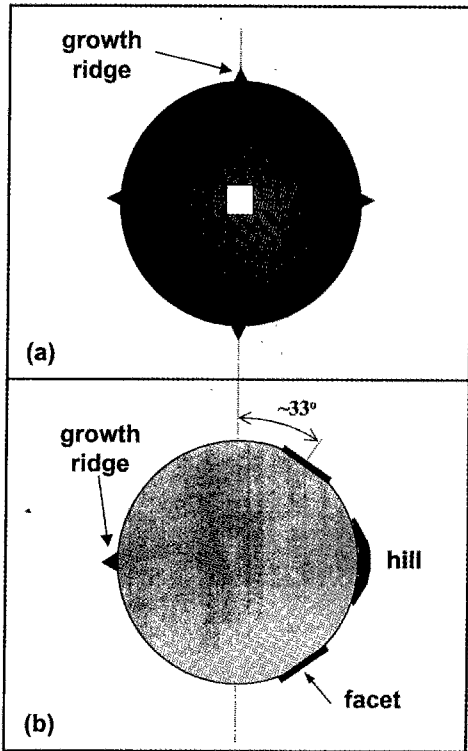


Fig. 2. The geometries of the growth ridges, (a) for the twin domain (I) and (b) for the twin domain (II) in Fig. 1(a).

타낸 것이다. 쌍정분역(II)의 단위포는 {111} 면을 중심으로 쌍정분역(I)의 단위포와 거울면 대칭을 이루므로, 쌍정분역(II)는 쌍정분역(I)로부터 [100] 방향을 70.52° 기울인 방향으로 성장됨을 의미한다. 쌍정분역(I)의 성장 방향을 $\bar{1}[00]$ 이라 할 때 이에 해당하는 스테레오 투영도(stereographic projection)는 Fig. 4(a)와 같이 나타내어진다. 여기서, 성장 리지는 {111} 면의 궤적을 따라 형성되므로, 결정 표면에 [011], $[0\bar{1}1]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$ 의 네 방향을 따라 리지가 만들어진다. 쌍정분역(II)의 스테레오 투영도는 Fig. 4(b)와 같이 나타내어지는 데, 이는 (a)의 투영도에서 $\bar{1}[00]$ 방향을 [011] 쪽으로 70.52° 기울인 경우에 해당된다. 이렇게 되면, (a)에서 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 면극점(plane pole)과 같은 위치에 (b)의 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 면극점이 나타나므로 이쪽으로는 성장 리지가 변화없이 형성될 수 있다. 그러나 (a)에서 나머지 기존의 세 리지 방향에는 큰 변화가 생기게 된다. $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 면은 성장 계면에 더

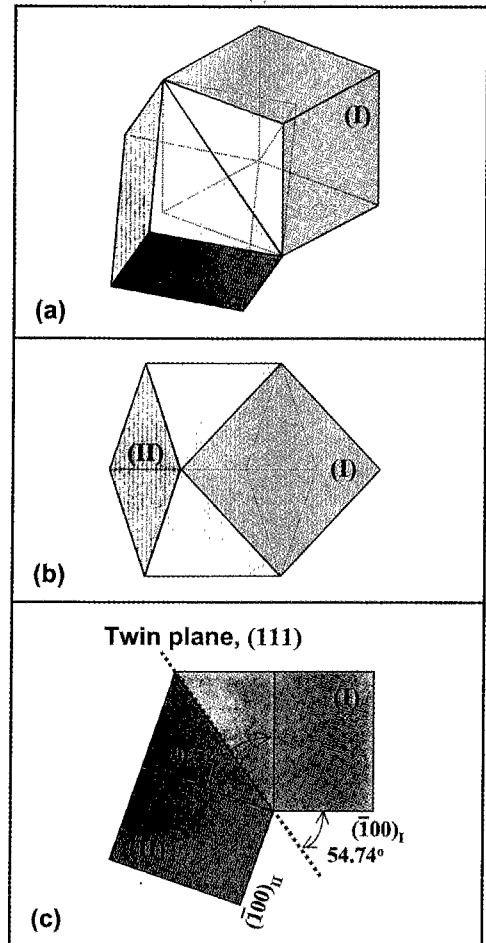


Fig. 3. The configuration of cubic unit cells in the {111} twin, (a) overview, (b) top-view, and (c) side-view.

평행한 형태로 배열되기 때문에 성장 리지 형성에 기여하지 못하게 되고, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 면과 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 면은 성장 계면에 조금 더 수직인 형태로 배열되기 때문에 성장 리지보다는 패시를 형성하는 경향이 강해진다. 결과적으로, [100] 방향으로 성장되던 초크랄스키 실리콘에서 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 면에 성장 쌍정이 형성되면, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 에 의한 성장 리지는 연속되는 반면, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 과 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 에 의한 성장 리지는 중단 되면서 약 33° 변위된 곳에서 패시의 형태로 나타나게 된다. $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 면극점은 성장 계면 쪽을 향하지 않게 되어 더 이상 성장 리지 형성에 크게 기여하지 못하는 대신 결정의 일부분이 약간 융기 되듯이 언덕을 형성하게 만든다.

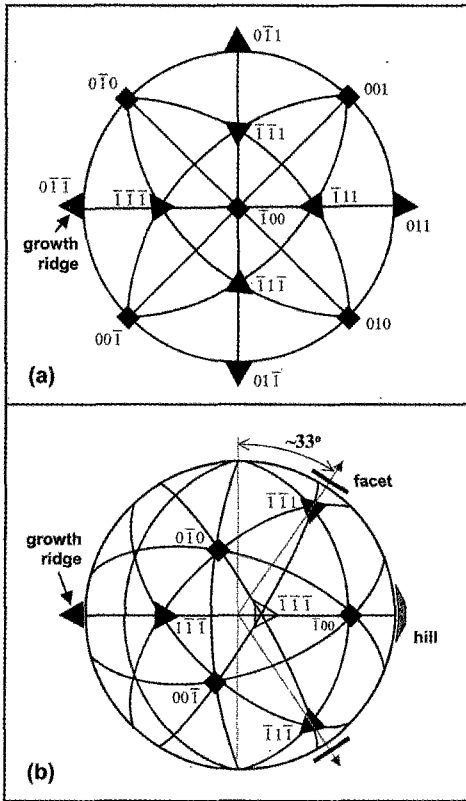


Fig. 4. The stereographic projections, (a) for the twin domain (I) and (b) for the twin domain (II) in Fig. 1(a) and Fig. 3. The traces of the {111} planes reveal the positions of the growth ridges.

4. 결 론

[100] 방향으로 성장된 초크랄스키 실리콘에서 {111} 성장 쌍정의 형성과 결정 외형 변화의 관계에 대하여 해석하였다.

초크랄스키 실리콘의 성장 쌍정의 경우, 쌍정 핵이 생성되는 곳은 {111} 면의 패짓(facet)의 발달 확률이 가장 높은 성장 리지 부분이며, 성장 리지가 있는 한 끝점에서 쌍정이 핵생성되면 쌍정면 요각 성장(twin plane reentrant growth) 기구에 의하여 반대편 끝까지 완전하게 진행된다. 이때 결정표면에는 슬립 선처럼 약한 선의 흔적이 남게 되고, 쌍정면 아래의 쌍정분역은 원래와 다른 결정 배향을 갖게 되므로

성장 리지의 위치와 모양이 변하게 된다. <100> 성장 실리콘에서 {111} 성장 쌍정이 발생하면, 쌍정 핵생성 지점의 성장 리지는 연속되며, 이와 90° 위치에 있던 두 성장 리지는 33° 변위된 지점에서 패짓으로 변형되고, 반대편에 있던 성장 리지는 소멸되면서 다소의 언덕을 형성하게 된다. 이러한 성장 리지는 {111} 면의 궤적을 따라 형성되므로 스테레오투영에서 쌍정 형성에 의한 {111} 면의 궤적 변화를 추적함으로써 정확하게 예측할 수 있다.

초크랄스키 실리콘에서 성장 리지의 기하적 배열이나 모양 등은 정상적 결정 성장 여부의 일차적 판단 기준이 되고 있으므로, 이상과 같은 현상을 이해하는 것은 이러한 측면에서 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

참고문헌

- 1) Bloss, F. D., *Crystallography and Crystal Chemistry*, p. 325, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York (1971).
- 2) Park, B. M. and Chung, S. J., *Korean J. Cryst.*, **3**(2), 120 (1992).
- 3) Park, B. M. and Chung, S. J., *Integrated Ferroelectrics*, **12**, 275 (1996).
- 4) Park, B. M., Kitamura, K., Terabe, K., Furukawa, Y., Ji, Y. and Suzuki, E., *J. Cryst. Growth*, **180**, 101 (1997).
- 5) Lee, Y. S., Park, Y. H., Lee, T. K. and Chung, S. J., *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(12), 926 (1992).
- 6) Ravi, K. V., *J. Cryst. Growth*, **39**, 1 (1977).
- 7) Gleichman, R., Cunningham, B. and Ast, D. G., *J. Appl. Phys.*, **58**, 223 (1985).
- 8) Cizek, T. F., *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 422 (1985).
- 9) Nassau, K., Levinstein, H. J. and Loiacono, G. M., *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 983 (1966).
- 10) Park, B. M., Kitamura, K., Terabe, K., Furukawa, Y. and Suzuki, E., *Phil. Mag. Lett.*, **77**(1), 17 (1998).
- 11) Elwell, D. and Scheel, H. J., *Crystal Growth from High temperature Solutions*, p. 222, Academic Press, New York (1975).