

결정 성장 공정 시뮬레이션

글 _ 왕중희, 최의석 || 요업(세라믹)기술원
jhwang@kicet.re.kr

1. 서론

1.1 결정성장의 역사

결정성장이 상업적으로 중요하게 된 것은 1950년대 이후이지만 결정성장의 역사는 소금을 결정화하여 정제 시킨 고대로까지 거슬러 올라간다. 결정성장에 관한 체계적인 연구가 시작된 것은 근대과학이 발달하기 시작한 16세기 이후가 될 것이다. 특히 공업적으로 이용된 것은 1900년경 스위스에서 인조루비를 손목시계와 시계 베어링용으로 성장시킨 것이 처음이었고, 이후 인조보석의 성장이 각광 받게 되었으며 여러 가지 결정성장방법과 성장이론이 많이 연구되었다. 이차세계대전 중에는 음파 또는 초음파를 이용하여 잠수함의 위치를 탐지하기 위한 Sonar와 더불어 압전재료, 무선통신 공진소자, 다이오드 재료, 적외선 응용기기 등으로 인하여 전자, 광학, 음향기기 등을 위한 결정성장이 시작되었으며, 1948년에 트랜지스터의 발명으로 반도체 결정 및 박막결정에 대한 성장방법이 현재에 이르기까지 많은 발전이 이루어졌다. 특히 고진공기술, 측정기술, 자동제어기술등이 발달되어 이를 이용한 결정성장기술로 직경 12인치의 실리콘 단결정을 결함없이 생산하기에 이르렀다. 결정성장의 역사를 중요사항을 중심으로 Table 1에 나타내었다.

1.2 결정 성장 방법

공업적으로 생산되는 결정은 수백 가지에 이르고, 실험실적으로 제조되는 결정은 수천 가지 이상일 것이다. 이렇게 다양한 결정을 성장시키기 위한 방법들을 분류해 보면 크게 결정이 어떠한 상(phase)으로부터 성장되어지는가에 따라 액상성장(melt growth), 용액성장(solution

growth), 기상성장(vapor growth) 그리고 고상성장(solid growth)으로 분류되어지며 Fig. 1에 결정성장방법을 분류하였다. 액상성장은 성장시킬 결정재료만을 녹인 후 단결정을 얻는 방법이고, 용액성장은 성장시킬 결정재료를 용매에 녹인 후 용질을 단결정으로 성장시키는 방법이다. 결정성장 방법을 결정하기 위해서는 사용가능한 방법과 성장시키고자 하는 물질의 특성 그리고 성장된 결정의 용도 등에 대한 정보가 필요하다.

1.3 결정의 생산량 및 용도

다양한 결정중에서 전세계적으로 산업적으로 생산되는 결정은 대략 12,000톤 정도이며, 가장 많이 사용되는

Table 1. History of Crystal Growth

2500 B. C.	Salt Purification by crystallization
1600 A. D.	Growth from aqueous solution
1800	High temperature solution growth
1850	Melt growth and Vapor growth
1900	Verneuil described flame fusion method (Verneuil process) first synthetic rubies (Geneva Rubies) for jewelry, precise bearing
1905~1908	Spezia laid the foundations of hydrothermal growth
1912~1918	Sauver & Pintsch developed the methods for growth from the solid phase
1918	Czochralski grew metal crystals by crystal pulling method
1925	Bridgman & Stöber developed melt growth in crucibles
1936	Stockbarger improved this method
World War II	many practical applications of crystals piezo-electric transducers for Sonar, resonant devices to control RF, point contact diodes for radar, beginning of IR-detector
1948	Invention of the transistor and the beginning of semiconductor age
1950	Teal & Little Czochralski growth of Ge
1952	Pfann invented zone refining Theurer invented floating zone refining
since 1950's	Development of the methods to grow thin crystal layers CVD, epitaxial growth, vacuum evaporation, MBE, sputtering etc.
1955	High pressure synthesis of diamond
1966	ICCG-I in Boston
1967	Starting of <i>Journal of Crystal Growth</i>

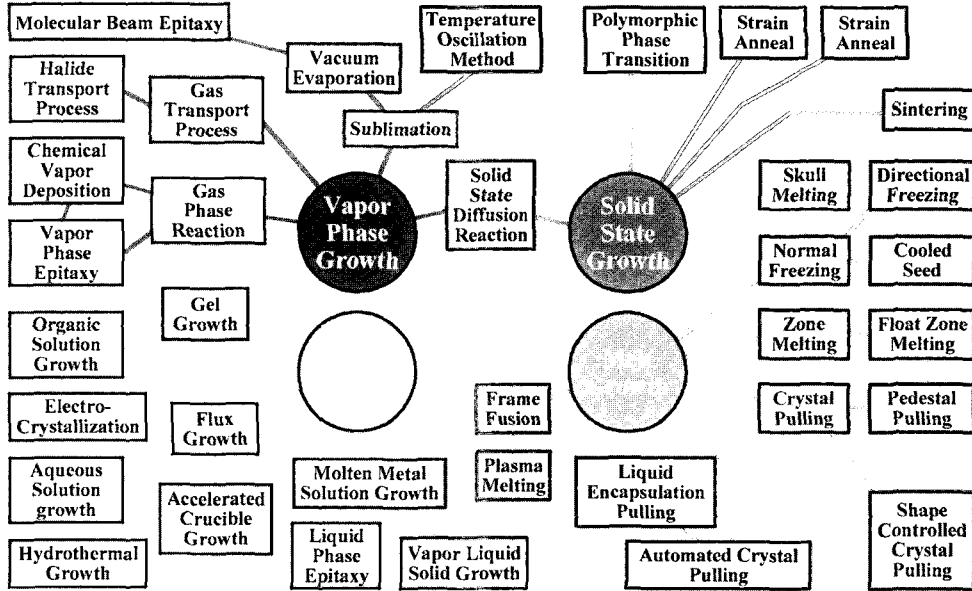


Fig. 1. 결정 성장 방법.

분야는 전자분야(electronics industry)이다. 결정의 용도와 결정이 사용되어지는 장치 그리고 결정의 종류에 대한 몇 가지 예를 Table 2에 나타내었다. 대부분의 응용에 있어서 단결정을 사용하는 가장 큰 이유는 산란효과가 없다는 것이다. 년 간 생산되는 결정이 질량에 따라 성장 공정을 순차적으로 살펴보면, Czochralski 공정이 대략 40%로 가장 많으며, 나머지 액상성장법에 의해 (대부분

Bridgman) 35% 정도가 생산되어진다. 고상성장법에 대해 약 12% 정도 생산되며, 나머지는 다른 용액성장법에 의해 생산되어지며 약 1% 정도가 기상성장법으로부터 생산된다. 박막형태로 성장되어지는 결정은 질량에 있어서는 많은 부분을 차지하지 못하나, 가격면에 있어서는 중요한 부분을 점유하게 된다.

Table 2. Some Uses of Crystals

Property exploited	Device	Crystals used
Spatial repetition	X-ray prisms neutron collimators	lithium fluoride metals
Absence of short-range disorder (giving strength)	turbine blades gramophone styli bearings tape heads wire drawing dies abrasives	metals sapphire ruby ferrites diamonds diamonds, sapphire
Uniformity (eliminating scatter of electro-magnetic waves)	lenses, prisms and optical windows lasers microwave filters	alkali and alkaline earth halides yttrium aluminum garnet yttrium iron garnet
Uniformity (eliminating scatter of charge carriers)	transistor, diodes, thyristors and integrated circuits	silicon, germanium, gallium, arsenide
Anisotropy (allowing exploitation of vector and tensor properties)	resonant filters, delay lines Nicol prisms ultrasonic transducers gramophone pickups	quartz, lithium, niobate, zinc oxide, fluorite Rochelle salt lithium sulfate

2. Czochralski 결정 성장 공정

오늘날 반도체 산업에 이용되는 핵심 반도체 재료는 실리콘으로서 전체 반도체 산업의 95% 이상이 실리콘 재료를 기본소재로 하여 반도체 제품이 생산되고 있다. 실리콘 반도체 재료는 일반적으로 규석을 출발물질로 하여 금속 실리콘 — 실리콘 염화물 — 다결정 실리콘 — 단결정 실리콘 — 실리콘 웨이퍼 등의 과정을 거쳐 제조되고 있는데, 이러한 공정에는 초고순도(9N-11N) 재료 정제기술, 단결정 성장 기술, 초정밀 결정 가공 기술 및 재료평가 기술 등을 필요로 하고 있다.

이 중에서 가장 핵심이 되는 기술은 단결정 성장기술로서 지난 30여 년 간 실리콘 단결정의 직경증가를 살펴보면 1960년대 초에 1인치 직경이던 것이 1970년대에

2~4인치로 증가하였고, 1980년대 말에는 5~6인치로 증가하였다. 현재에는 반도체 양산체계에 8~10인치 실리콘 웨이퍼가 사용되고 있다. 이렇듯 반도체 소자제조를 위한 면적의 증가와 제조원가의 감소를 위해 실리콘 웨이퍼 크기의 증가가 요구되어지며, 반도체 소자의 최소 선폭의 크기가 더욱 작아짐에 따라 실리콘 단결정의 고순도화, 결정성의 무결합화, 첨가불순물의 균일화 그리고 잔류불순물(산소, 탄소등)과 미세결정결합의 정밀제어 등이 요구되어지고 있어 실리콘 단결정 성장기술에 대한 연구·개발이 필요하다. 실리콘 반도체의 90% 이상이 초크랄스키법에 의해 제조되고 있으므로 실리콘 벌크 단결정 기술은 바로 초크랄스키 단결정 제조 기술이라 해도 무방할 것으로 생각된다.

3. Czochralski 공정 개선

초크랄스키 공정은 용융액으로부터 단결정을 성장시키는 액상성장이기 때문에 필연적으로 고온 분위기 아래에서 행해지게 된다. 이러한 고온 분위기 아래에서 성장되는 반도체 단결정의 품질은 상호 영향을 미치는 결정성장 시스템의 열전달, 물질전달, 용융액의 유체흐름에 많은 영향을 받는다.

최근 20년간에 초크랄스키 공정에서 조업조건과 최종 단결정의 품질사이에 인과관계를 이론적으로 규명하는데 많은 연구가 수행되었으며 이들은 결정성장시스템에 열전달, 물질전달, 유체흐름 등의 이동현상이론들을 적용한 것이다. 바꾸어 말하면, 단결정 성장에서 이동현상을 이해함에 의해 성장된 단결정의 품질에 미치는 공정변수의 영향을 이해하고 공정변수의 변화에 따른 단결정의 품질변화에 대한 예측을 가능하게 함으로서 기존의 초크랄스키 공정을 개선할 수 있다. 보존법칙으로부터 출발하여 결정성장 시스템에서의 이동현상 해석을 위한 물질전달, 열전달, 유체흐름의 기본적인 이론을 소개¹⁾하고자 한다.

3.1 보존법칙

보존 방정식(conservation equation)은 보존되는 물리량의 변화율(rate of change)을 나타내는 것이다. 보존되는 물리량의 예는 다음과 같다.

- 질량 (mass)
- 에너지 (energy)
- 운동량 (momentum)
- 종 (chemical species)
- 전하 (electric charge)

구성방정식은 이동현상의 현상학적 기술(phenomenological description)이며, 그 예는 다음과 같다.

- Newton의 점성법칙
- Fourier의 열전도법칙
- Fick의 확산법칙

질량보존 (conservation of mass)

질량보전을 나타내는 연속방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0$$

금속 또는 반도체 용융액을 포함하여 대부분의 액체와 압력변화가 작은 시스템에서의 기체는 비압축성을 가진다고 보며 이때, 질량보존식은 다음과 같다.

$$\nabla \cdot u = 0$$

운동량보존 (conservation of momentum)

비압축성 유체에 대한 운동량 보존식은 다음과 같다.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \cdot \nabla u + \nabla \cdot \sigma - F_B = 0$$

유체에서 가해지는 외부 힘(external body force)이 중력뿐일 경우, 비압축성 Newton 유체에 대한 운동량 보존식은 Navier-Stokes 식이라 하며 다음과 같다.

$$\rho \left[\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u \right] = -\nabla P + \mu \nabla^2 u + \rho g$$

1) 각 보존식의 유도는 이동현상(transport phenomena)에 관한 여러 교재에 상술되어 있다.

에너지보존 (conservation of energy)

점성소산(viscous dissipation)을 무시하고, ρ 가 일정한 경우에 Fourier의 열전도법칙을 적용한 에너지 보존식은 다음과 같다.

$$\rho C_p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + u \cdot \nabla T \right] = \kappa \nabla^2 T$$

열전도도(k)가 일정한 경우에는 다음과 같다.

종의 보존 (conservation of species)

ρ 가 일정한 경우에 Fick의 확산법칙을 적용하면, 이성분계에서 종의 보존식은 대류-확산식(convection-diffusion equation)이 되며 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + u \cdot \nabla C_A = D_{AB} \nabla^2 C_A$$

결정성장시에 결정과 용융액간의 고-액 계면에서는 주변의 온도변화에 따라 결정성장이 진행되며 이는 운동량 수지식, 에너지 수지식, 물질 수지식에 대한 경계조건을 제공한다.

4. 공정 모델링 (Modeling)

초크랄스키 공정에 대한 공정 모델링을 통해 이동현상을 이해함에 의해 초크랄스키 공정을 이해하고, 개선하기 위한 많은 노력이 있었으며, 현재 산업체에서도 큰 관심을 가지고 있다. 현재 초크랄스키 공정에 대한 많은 모델식들이 제안되어 있으며 이에 대한 연구가 진행중이다.

초크랄스키 공정에 의해 성장되어진 실리콘 단결정의 온도이력(thermal history)은 미세 결정결합의 형성에 큰 영향을 주게 된다. 따라서 결정내의 온도분포를 포함하여 초크랄스키 노(furnace)내의 온도분포를 아는 것이 중요하다. Fig. 2에 thermocouple을 장착한 실험장비를 보여주고 있다. 이를 통해 노내의 온도분포를 실험적으로 구해내고, 서로 다른 세 가지 수치모사 code를 이용해 얻은 결과를 비교해서 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 Model 1은 Erlangen 대학의 Muller와 공동연구자들에 의해 개발된 것이며, Model 2는 Catholique de Louvain 대학의 Dupret과 그 연구자들에 의해 개발된 것이고, Model 3는

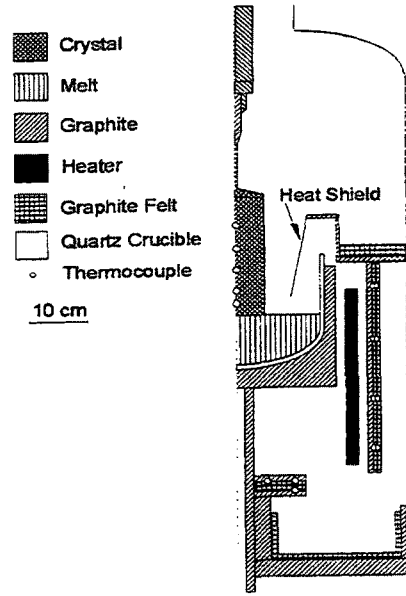


Fig. 2. Schematic drawing of a CZ silicon furnace with heat shield. Thermocouples are installed in a prepulled 100 mm diameter crystal and in the lateral and bottom insulation.

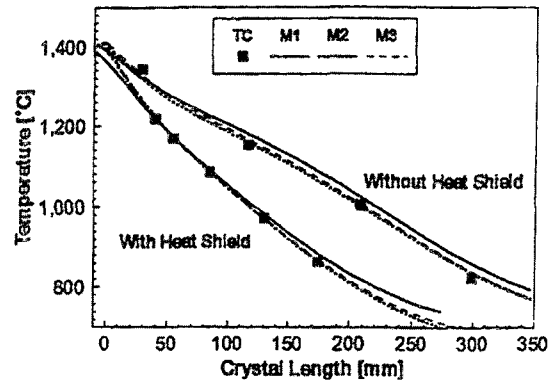


Fig. 3. Computed (M1, M2, M3) and measured (TC) temperature in one crystal with and one crystal without heat shield.

MIT의 Brown과 공동연구자들에 의해 개발된 것이다. Model 1은 FVM(Finite Volume Method)을 이용한 것이고 Model 2와 Model 3는 FEM(Finite Element Method) code를 사용하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 세 가지 모델 전부 실험결과와 잘 일치함을 볼 수 있다. Fig. 4에 Model 2를 사용해 얻은 전체계에서의 온도분포를 나타내었다.

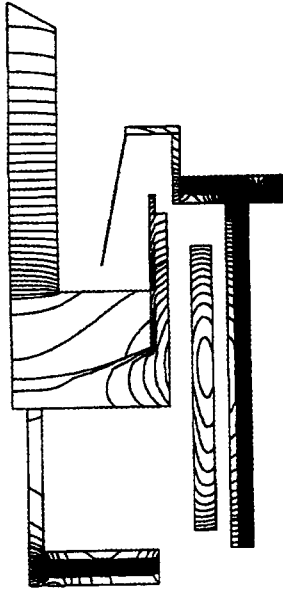


Fig. 4. Temperature distribution of a 4 inch crystal growth furnace computed with simulation model M2. The isotherms are spaced in steps of 25°C.

현재 상업화된 소프트웨어를 사용하여 벌크 결정 성장공정을 이해하고 제어하기 위한 노력도 병행되고 있다. 벌크 결정 성장공정을 모사할 수 있는 상업화된 code로는 FIDAP™ (FluId Dynamic Analysis Package)과 MARC™, Fluent™ 등이 있다. 상업화된 소프트웨어를 사용하는 데에는 몇 가지 장점이 있다. 다른 소프트웨어와 연계하여 사용할 수 있다는 장점과 code를 작성하는데 시간을 절약할 수 있다는 장점과 함께 일반적인 문제

를 해석하는데 용이하다는 장점등이 있다. 그러나 결정 성장공정만을 모사할 수 있는 상업적 소프트웨어가 없으므로 해서, transient 문제에서 고-액 계면의 정확한 모델링을 할 수 없으며, 하드 웨어의 한계 때문에 현재는 준정상상태, 축 대칭 문제만을 해석할 수 있다는 단점이 있다. 앞으로 초크랄스키 공정에 대한 정확한 이해를 위해 이에 대한 연구가 필요하리라고 사료된다.

최근 메모리 칩의 집적도가 급격히 상승함에 따라 8인치 이상의 대구경 실리콘 웨이퍼에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 따라서 최근의 연구는 고품위 대구경 단결정을 성공적으로 생산해내는 방법에 주요 관심이 주어지고 있다. 실리콘 단결정의 품질은 실리콘 vacancy나 interstitial와 같은 점결함에 의해 형성되거나 산소 같은 불순물 등에 의해 형성되는 미세결함(microdefect)의 분포에 의해 크게 좌우되고 있다. OiSF-ring(Oxidation induced Stacking Faults ring)은 실리콘 단결정의 결함으로 일반적으로 OiSF-ring 안쪽으로는 과잉 농도의 vacancy가 존재하고 바깥쪽으로는 과잉 농도의 interstitial이 존재한다. 최근 연구는 초크랄스키법으로 성장시키는 실리콘 단결정의 점결함 분포를 동적 거동과 정적 거동해석으로 시뮬레이션을 수행하고 실리콘 단결정내에 존재하는 OiSF-ring을 조절하기 위해 공정변수 최적화와 열적 환경을 변화시키는 연구를 진행하고 있다. 최근 연구결과들은 컴퓨터 시뮬레이션과 결정성장 실험 결과가 상당히 근접해 있음을 보고하고 있다.

●● 왕중희



- * 1993년 한양대학교 화학공학과 학사
- * 1995년 한국과학기술원 화학공학과 석사
- * 1999년 한국과학기술원 화학공학과 박사
- * 1997년-2003년 LG실트론 결정성장연구팀 선임연구원
- * 2003년~현재 요업(세라믹)기술원 시뮬레이션센터 선임연구원
- * 2005년~현재 한국산업기술대학교 신소재공학과 겸임교수

●● 최의석



- * 1973년 한양대학교 요업공학과 학사
- * 1982년 한양대학교 무기재료공학과 석사
- * 1993년 경희대학교 화학공학과 박사
- * 2000년~현재 요업(세라믹)기술원 수석연구원/이천분원사업단장