

# 대구경 연속성장 초크랄스키법에서 고품질 잉곳 생산을 위한 연구

이유리 · 정재학\*

화학공학부, 영남대학교, 경상시, 38541

## Research for High Quality Ingot Production in Large Diameter Continuous Czochralski Method

Yu Ri Lee · Jae Hak Jung\*

Department of Chemical engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, 38541

**ABSTRACT:** Recently industry has voiced a need for optimally designing the production process of low-cost, high-quality ingots by improving productivity and reducing production costs with the Czochralski process. Crystalline defect control is important for the production of high-quality ingots. Also oxygen is one of the most important impurities that influence crystalline defects in single crystals. Oxygen is dissolved into the silicon melt from the silica crucible and incorporated into the crystalline a far larger amount than other additives or impurities. Then it is eluted during the cooling process, there by causing various defect. Excessive quantities of oxygen degrade the quality of silicone. However an appropriate amount of oxygen can be beneficial. because it eliminates metallic impurities within the silicone. Therefore, when growing crystals, an attempt should be made not to eliminate oxygen, but to uniformly maintain its concentration. Thus, the control of oxygen concentration is essential for crystalline growth. At present, the control of oxygen concentration is actively being studied based on the interdependence of various factors such as crystal rotation, crucible rotation, argon flow, pressure, magnet position and magnetic strength. However for methods using a magnetic field, the initial investment and operating costs of the equipment affect the wafer pricing. Hence in this study simulations were performed with the purpose of producing low-cost, high-quality ingots through the development of a process to optimize oxygen concentration without the use of magnets and through the following. a process appropriate to the defect-free range was determined by regulating the pulling rate of the crystals.

**Key words:** Solarcell, Czochralski, Ingot, Large diameter ingot, Continuous czochralski

### 1. 서론

#### 1.1 이론

실리콘 태양전지의 기판으로 사용되는 웨이퍼의 대부분은 초크랄스키 공정법으로 성장시킨 단결정 실리콘으로 만들어진다. 전 세계적인 여러 시장에서 태양전지 경쟁력을 갖추기 위해서는 생산성을 높이고 생산단가를 절감시킴과 동시에 고품질의 잉곳을 생산하는 최적설계가 필요하다. 고품질의 잉곳을 생산하기 위해서는 결정 결함 제어가 중요하다. 단결정 실리콘 잉곳의 결정 결함에 가장 큰 영향을 미치는 요소 중 하나는 산소이다. 결정 성장 시, 산소는 실리카로 만들어진 도가니로 인해 도가니 내 용융 실리콘 안으로 확산된다. 잉곳의 결정 성장 중 용융 실리콘 안으로 유입되는 산소는 침입형 산소(Interstitial Oxygen,  $O_i$ )인 상태로 존재하게 된다. 실리콘 잉곳 결정내에서의 산소의 역

할은 여러 가지가 있다. 산소는 잉곳이 거치는 열의 이력에 따라서 다양한 결함을 유발시킬 수 있다. 과도한 산소 석출은 웨이퍼의 강도를 저하시키고, 디바이스의 활성화 영역인 표면 근처의 산소 석출은 산화막 내압 불균과 P-N 접합 전류의 누설 현상을 발생시킬 수 있다<sup>1-3</sup>). 또한 단결정 실리콘 태양전지의 빛 조사 후에 초기 효율을 유지하지 못하는 광열화현상(Light Induced Degradation, LID)이 발생된다. 광열화현상의 원인은 붕소가 도핑된 P타입의 단결정 실리콘 잉곳에서 반데르발스 힘(Van der Waals Force)으로 결합되어 있던 실리콘과 산소가 광 조사 후 일정시간이 지남에 따라서 붕소와 반응하여 B-O Complex를 형성하게 되고, B-O Complex가 전자-정공 쌍 trap (Electron-Hole Pair trap, EHP trap)으로 작용하여 광상태의 Lifetime을 저하시키면서 광열화현상을 일으키게 된다<sup>4</sup>). 그러나 적절한 산소석출은 실리콘 웨이퍼 표면 및 벌크(bulk)내에 있는 디바이스의 전기적 특성에 유해한 영향을 주는 금속 불순물 등의 게터링(gettering) 사이트(site)로 작용하여 디바이스의 전기적 특성에 유익한 영향을 미친다<sup>5-8</sup>). 그러므로 단결정 실리콘 성장 시 적절한 산소농도

\*Corresponding author: jhjung@ynu.ac.kr

Received August 23, 2016; Revised September 5, 2016;

Accepted September 6, 2016

를 제어하는 것은 매우 중요하다. 실리콘 웨이퍼에 긍정적인 영향을 미치는 산소농도는  $5 \times 10^{17} \sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 로 알려져 있다<sup>9)</sup>. 잉곳의 성장 시 melt의 산소 농도는 통상적으로 13.5 ppma 미만으로 11~13 ppma 수준이면 바람직하다. 단결정 성장과정에서 산소농도를 제어하는 방법으로 Electromagnetic Czochralski (EMCZ) 방법을 이용하여 용융액의 유동과 산소농도를 제어하는 연구가 많이 이루어지고 있다<sup>10-13)</sup>. 그러나 EMCZ 방법을 이용할 경우 공정의 장치 초기 투자비용 및 운영비용이 웨이퍼의 가격책정에 영향을 미치게 된다.

이에 본 연구에서는 마그네틱 없이 산업에서 요하는 최적 산소농도를 갖는 공정 개발을 통해 저가, 고품질의 잉곳 생산을 목표로 인출속도 별 산소농도의 분포를 확인하고 최적 산소농도를 갖는 공정조건을 찾고자 한다.

## 1.2 이론적 계산

### 1.2.1 지배방정식

다음의 식들은 열의 이동에서 기체 흐름효과와 초크랄스키 실리콘 성장에서 도가니 내 유동의 대류를 연구한 방정식이다<sup>6)</sup>. 전산모사를 계산하기 위해서는 속도와 온도에 관한 지배 방정식을 세우고 해를 구해야 한다. 초크랄스키 성장계의 기하학적 인 모양은 축 대칭이지만 성장하는 결정의 성질이 등방적(isotropic)이지 않다. 실제 성장로를 만드는 과정에서는 세계의 중심축을 일치시키기가 어렵기 때문에 완전한 축대칭이라고는 할 수 없다. 그러나 회전으로 인해서 비대칭적인 양상을 많이 줄여 줄 수 있기 때문에 본 연구에서는 축대칭으로 가정하였다. 이에 따라 초크랄스키 성장 모사는 2차원 원통형 좌표계(2 Dimensional cylindrical coordinate)를 사용할 수 있다<sup>7)</sup>.

초크랄스키계의 온도 분포를 알고자하기 때문에 해결해야 할 미분 방정식은 연속방정식, 각 속도 성분에 대한 운동량 방정식 그리고 에너지 방정식이 있다. 비압축성 유체를 가정하고 이들을 데카르트 좌표계(cartesian coordinate)의 텐서형으로 표현하면 다음과 같다.

[연속방정식]

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

[운동량방정식]

$$\rho \left[ \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right] = \rho f_i - \frac{\partial P}{\partial \zeta} + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[ \frac{\partial u_i}{\partial \zeta} + \frac{\partial u_i}{\partial \zeta} \right] + p g_i \quad (2)$$

[에너지방정식]

$$\rho \left[ \frac{\partial T}{\partial t} + u_j \frac{\partial T}{\partial x_j} \right] = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right] + S_T \quad (3)$$

### 1.2.2 무차원수

초크랄스키 성장계는 도가니 중심축, 결정 중심축 그리고 공정 내 온도의 중심축 등 세 개의 대칭축을 가지고 있고 이 세 개가 일치할 때에만 성장하는 결정의 성질이 축 대칭이 성질을 가지게 된다. 그러나 세 축을 완전하게 일치시키는 것은 불가능하기 때문에 일정한 비대칭성이 나타나게 되고 이러한 문제를 해결하기 위해서 결정과 도가니를 회전시켜준다. 이러한 회전은 유동을 크게 만드는 측면도 있기 때문에 실제 결정 성장 과정에서는 온도요동이 나타나게 된다. 그리고 이 온도요동 때문에 성장된 결정에는 띠무늬(striation)모양의 주기적인 성장 결함이 나타난다. 초크랄스키법에 의해서 성장하는 동안 결정의 바깥 부분에는 아무런 제한이 없기 때문에 결정은 외부에서 응력을 받지 않는다. 그러나 임계 전단 응력 분력(Critical Resolved Shear Stress, CRSS)이 작은 재료들은 결정 자체의 온도 차이에 의한 열응력 때문에 많은 결함(특히 전위)들이 나타나고 있으며, 응고 후 겪게 되는 열 이력도 결정 결함에 많은 영향을 미친다. 결국, 초크랄스키법에서 일어나는 결함은 주로 용융액 내 유동에 의해서 일어나는 계면 근처의 온도 변화, 결정 내 온도 분포 그리고 성장하는 결정의 열 이력 등에 의해서 많은 영향을 받기 때문에 내의 열전달 양상과 온도 분포를 알게 되면 성장 시 발생하는 결함을 해석하고, 해결하는데 많은 도움이 될 것이다.

용융액 내에서 일어나는 유동 중에서 열전달에 영향을 미치는 것은 축 방향 성분과 반경 방향 성분이다. 이 두 속도 성분에 대한 발생원은 용융액 내 밀도 차, 표면 장력 차, 도가니 및 결정의 회전 그리고 결정의 인상(pulling) 등이 있다. 일반적으로 결정의 인상 속도는 값이 작기 때문에 큰 영향을 주지 못한다. 그리고 용융상의 밀도는 온도가 증가함에 따라서 감소하기 때문에 용융액 내에서 밀도차가 생긴다. 초크랄스키법은 용융에서 가장 낮은 온도를 갖는 부분이 중앙 상단에 있기 때문에 이 부근의 밀도가 가장 무겁게 되어 중력방향으로 내려오려는 구동력을 갖게 되어 자연 대류(natural convection)가 불가피하게 발생한다.

#### 1) Prandtl number

유동에 의한 열전달이 존재하는 계에서 열확산계수(thermal diffusivity)와 열전달이 존재하는 계에서 열확산계수와 동점성계수가 각각  $a, \nu$  일 때, 운동량 전달과 전도에 의한 열전달의 비를 나타내는 무차원 수가 Prandtl 수( $Pr$ )이다.

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\text{viscous diffusion rate}}{\text{thermal diffusion rate}} = \frac{C_H \mu}{k} \quad (4)$$

#### 2) Rayleigh number

온도에 대한 밀도변화 비율이 이고 계의 특정 길이(characteristic length)가  $h$ , 계의 온도 차이를  $\Delta T$ 라 하고 중력 가속도를  $g$ 라 하면 온도차에 의해서 발생하는 자연 대류영향의 크기를

알려주는 값이 아래와 같이 정의되는 Rayleigh 수( $Ra$ )이다.

$$Ra = \frac{g\beta\Delta TR^3}{\alpha\nu} = \frac{\text{Buoyancy force}}{\text{Viscous force}} \quad (5)$$

**3) Grashof number**

값이  $\frac{Ra}{Pr}$  인 Grashof 수( $Gr$ ) 역시 자연 대류의 크기를 말해주는 무차원수이다. Grashof 수는 자연대류에서의 유체 유동이 층류인지 난류인지 결정하는 기준을 제공한다.

$$Gr = \frac{g\beta\Delta TR^3}{\nu^2} \quad (6)$$

**4) Reynolds number**

표면장력에 의한 유동은 표면 장력이 작은 고온부에서 저온부 방향으로 발생한다. 즉 도가니 벽에서 계면 방향으로 유동이 발생한다. 따라서 밀도 차에 의한 유동과 표면 장력 차이에 의한 유동의 방향이 서로 같기 때문에 두 개가 서로 상승 작용을 해서 전체적인 유동이 표면부에서는 도가니에서 계면 방향으로 흐르고 중심부에서는 계면에서 바닥 방향으로 내려가는 유동이 생긴다. 도가니 및 결정의 회전은 일차적으로 원주 방향 유동을 일으킨다. 이러한 회전의 영향을 말해줄 수 있는 무차원수가 회전에 대한 Reynolds 수( $Re$ )이다. 결정과 도가니의 회전속도를 각각  $\Omega_x, \Omega_c$ 라고 하면 회전에 대한 Reynolds 수는 아래와 같이 정의된다.

$$Re_x = \frac{\Omega_x h^2}{\nu} \quad (7)$$

$$Re_c = \frac{\Omega_c h^2}{\nu} \quad (8)$$

**5) Marangoni number**

표면 장력의 차이에 의해서도 유동이 발생한다. 순수한 물질을 성장시키는 초크랄스키 계에서는 표면장력이 온도만의 함수

로 주어지게 된다. 따라서 온도차이가 생기면 유동이 발생하게 되며, 이러한 유동을 열모세관운동이라고 부른다. 표면 장력에 의해 발생하는 유동의 크기를 말해줄 수 있는 무차원수가 Marangoni 수( $Ma$ )다. 액상의 표면 장력을  $\sigma$ 라고 하면 Marangoni 수는 아래 식과 같이 표현된다.

$$Ma = \frac{-(\partial\sigma/\partial t)\Delta Th}{\alpha\nu} \quad (9)$$

**6) Peclet number**

순수한 재료를 성장시키는 초크랄스키 성장 계의 유동 특성은 위에서 정의한 5개의 무차원 수로 나타낼 수 있다. 그리고 이러한 유동에 의해서 나타나는 대류에 의한 열전달과 용융상이 가지고 있는 열전도도에 의한 열전달의 비를 나타내주는 온도에 대한 Peclet 수( $Pe_T$ )도 액상 내열 전달 기구를 해석하기 위해서 필요하다. 계 내의 평균 속도를  $U_0$ 라고 했을 때 Peclet 수는 아래와 같이 정의할 수 있다.

$$Pe_T = \frac{U_0 h}{\alpha} \quad (10)$$

**2. 실험 및 결과**

초크랄스키 공정에서 성장 중 결정의 온도분포 및 용융된 실리콘의 유동대류는 결정 내부의 결함유무와 더불어 생산성을 결정하는 중요한 인자이다.

하지만 공정의 내부 핫존(Hotzone)은 열차폐막으로 둘러싸여 있기 때문에 이를 직접 관찰하거나 측정하는 것은 거의 불가능하다. 또한 공정에 따른 많은 변수와 가동 시간 등 비용의 소모를 최소화 시켜 공정을 해석하고 최적화하기 위해 시뮬레이션을 통하여 연구를 효과적으로 수행하고자 한다.

이 실험은 품질을 향상하면서 동시에 원가를 절감하려는 목적을 가지고 있다. 기존의 초크랄스키 공정은 도가니 내에 용융되어 있던 실리콘만이 모두 잉곳으로 결정화 되면 공정이 끝난다. 하지만 연속성장법 초크랄스키 공정은 우선 이중도가니를 사용하고 있으며 내부 도가니와 외부 도가니 사이에 용융 되어

**Table 1.** Material properties for heat transfer

Materials	Heat capacity ( $J/kg$ )	Heat conductivity ( $W/m$ )	Emissivity
Si (crystal)	1000	$1.40E+002-2.93E-001T+3.39E-004T^2-2.05E-007T^3+5.97$	0.9016-0.11126208T
Si (melt)	915	66.5	0.3
Graphite	500	$146.89-0.18T+0.0001T^2-4.69E-0008T^3+6.67E-012T^4$	0.8
Graphite (felt)	100	$4.93-0.0066T+4.27E-06T^2-1.41E-09T^3+1.85E-13T^4$	0.9
Ar	521	0.01+2.5E-005T	-
Quartz crucible	900	4	0.85
Non-corrosive steel	438	15	0.45

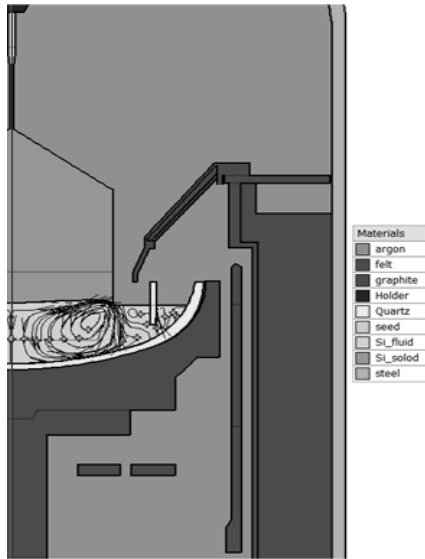


Fig. 1. Continuous Czochralski process design

있는 실리콘을 피더(feeder)로부터 연속적으로 실리콘이 주입되는 구조로 되어있다. 따라서 도가니 내에는 100 kg의 일정한 장입량의 실리콘이 유지되고 있다. 또한 더 넓은 도가니를 사용하기 때문에 기존 8 inch의 잉곳보다 넓은 12 inch의 잉곳이 1500 mm로 생성된다. 더 넓고 긴 잉곳으로 인해서 훨씬 더 많은 생산성을 기대 할 수 있다(Fig. 1).

본 연구의 목표는 무결점 결함 잉곳 제조를 위해 결정성장 과정에서 V/G (ratio of the growth rate to vertical temperature gradient)를 최적화 할 수 있는 조건을 찾는 것이다. 결정성장 인출속도(Growth rate)조절을 통해 V/G값의 최적화 조건을 찾고자 한다. Hotzone의 설계 구조와 재질은 공정분위기를 변화시켜 결정 결함에 영향을 주지만 공정의 특성상 결정성장 시마다 구조를 변화시킬 수 없으므로 Hotzone에 의한 온도 구배 조건은 거의 변화될 수 없다고 볼 수 있다.

그러므로 결정성장 인출속도의 변화를 통해 계면의 모양이 결정되고, 결정결함의 품질 특성을 제어 하는 방법이 사용되고 있다. 용융-결정 계면의 모양은 결정의 품질에 직접적으로 관련되는 중요한 요소이다. 온도 구배와 성장속도의 적절한 조건에서 계면의 모양과 결정 결함의 영역이 결정된다. 본 시뮬레이션 연구를 통해 얻은 성장속도에 따른 계면 모양은 Fig. 2에 나타내었다. 실험 결과와 같이 인출속도가 빨라질수록 계면모양이 용융액 쪽으로 오목해지면서 계면의 기울기가 완만한 형상을 띄고 인출속도가 느려질수록 Crystal pulling에 의한 강제 대류가 작아지므로 용융-결정 계면의 잉곳 중앙부분이 아래로 처져 계면의 기울기가 커지는 형상을 띄게 된다. 그러므로 계면 모양의 기울기는 인출속도가 빨라질수록 완만해 지는 것을 확인 할 수 있다(Fig. 2).

산업에서 요하는 최적의 산소농도를 가지며 무결점 결함 영역에 부합하는 V/G값을 갖는 조건을 찾기 위해 이에 따른 결정

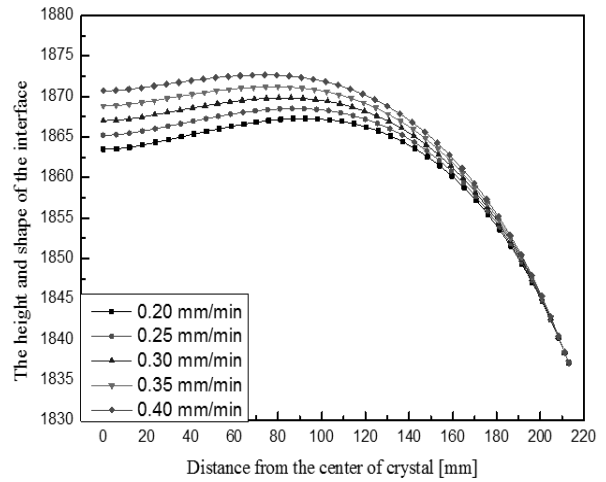


Fig. 2. The height and shape of the interface

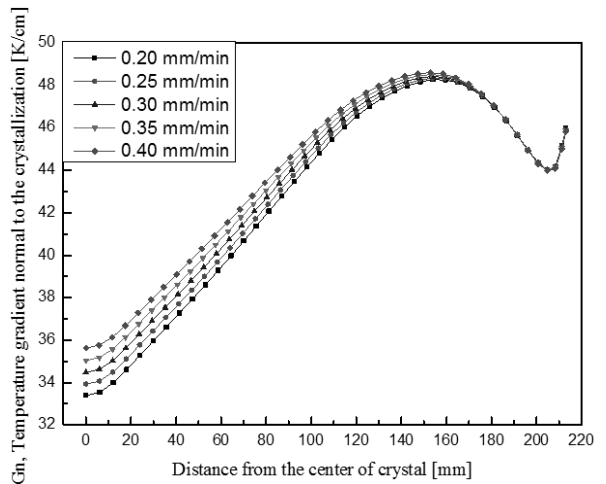


Fig. 3. Temperature gradient to the crystalline at each growth rate

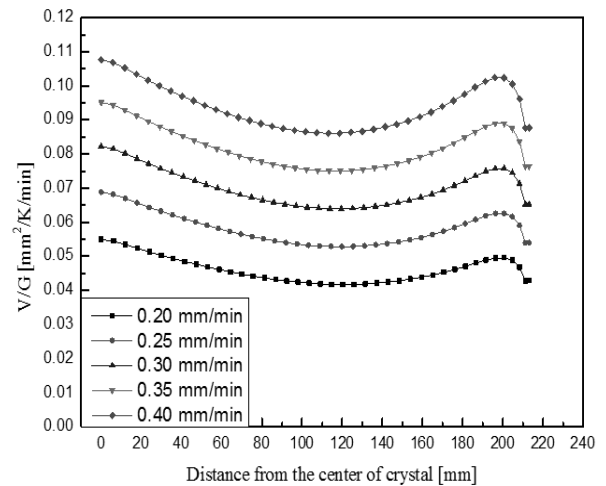


Fig. 4. Ratio of the growth rate to vertical temperature gradient

화 속도를 고려하여 0.2 mm/min 부터 0.05 mm/min 간격으로 0.4 mm/min까지 5가지 성장속도에서 실험을 통하여 잉곳의 중

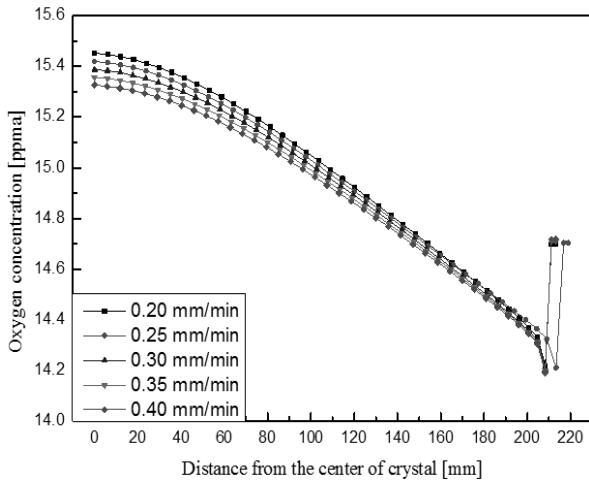


Fig. 5. Oxygen concentration

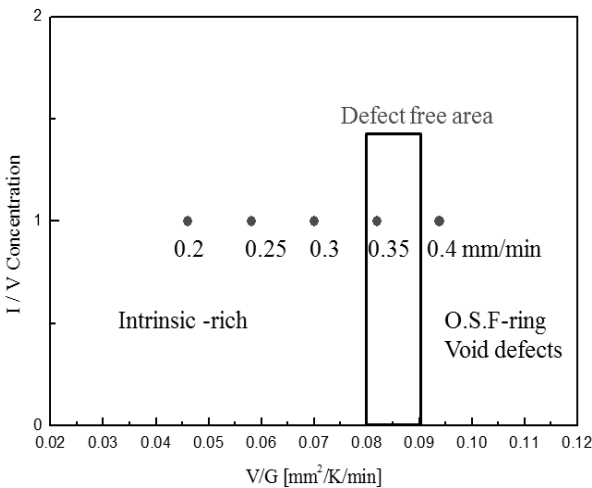


Fig. 6. Defect free area at 0.35 mm/min

심에서 수평방향의 온도차인  $G_n$  값을 계산하였다. 그 결과 성장 속도가 빨라질수록  $G_n$  값이 증가하는 것을 알 수 있었다.  $G_n$  (Temperature gradient normal to the crystallization,  $G_n$ ) 값은 결정-용융의 온도구배를 나타내므로 용융액 내부의 온도변화가 작으면 값이 작아지고 온도변화가 크면 값이 커짐을 알 수 있다. 그러므로  $G_n$  값이 높을수록 잉곳의 결정화를 보다 가속화할 수 있고 보다 높은 생산성을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다 (Fig. 3, 4).

또한 인출속도별 계면에서의 산소농도를 비교 해보면 인출 속도가 빠를수록 산소농도가 상대적으로 적어지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 도가니의 끝부분에서는 실리콘이 연속 주입되고 있기 때문에 산소농도가 조금 더 높아지고 있다 (Fig. 5).

본 연구결과 0.4~0.7 mm/min 조건에서 성장속도가 빨라질수록  $G_n$  값이 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 그러나 무조건 높은  $G_n$  값을 찾는 것이 아니라 성장속도와의 계산을 통하여 무결점 결합 영역에 해당하는 적절한 값을 찾는 것이 중요하다. 적절한 값을 찾기 위하여  $G_n$ ,  $V/G$  (Fig. 3, 4) 값을 계산하였다. 그 결

과 Fig. 6과 같이 결정성장 인출속도가 0.35 mm/min 조건에서 무결점결합  $V/G$  영역조건에 부합하는 결과를 얻을 수 있었다 (Fig. 6).

### 3. 결론

본 연구는 초크랄스키 공정에서 낮은 가격, 높은 품질의 단결정 실리콘 잉곳을 생산하기 위해 전자기장 없이도 산업에서 요구하는 최적의 산소 농도를 가지는 공정 개발을 통하여 저가, 고품질의 잉곳 생산을 목표로 하였다. 반응기 내부의 실리콘 용융-잉곳 결정면 사이의 형상과 결정화 방향으로의 온도구배인  $G_n$  값, 수평방향의 온도구배 성장률의 비인  $V/G$  값을 종합해 보았을 때 결정성장의 인출속도가 0.35 mm/min의 조건에서 산업에서 요구하는 산소농도와 무결점 결합영역에 만족하는 공정 파라미터 조건을 찾을 수 있었다.

이 결과를 통해 최적파라미터를 구했으며 자기장 공정에 들어가는 유지비용 없이 산업에서 요구하고 있는 산소농도에 부합하고 무결점결합 조건을 만족하는 공정을 찾음으로써 고품질 실리콘 잉곳의 가격 경쟁력 확보가 가능할 것이다.

### 후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2013 3010011760).

This work was supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) and the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE) of the Republic of Korea (No. 20133010011760).

### References

1. H. Deai, T. Iwasaki, Y. Ikematsu, K. Kawakami, H. Harada and A. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, pp. L1476, 1996.
2. S.Oka and M. Katayama, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 1995, 1997.
3. J. G. Park and T. A. rozgonyi, Solid State Phenomena, Vol. 47-48, pp. 372, 1996.
4. H.K. Jeon, Impurity effect analysis and optimum condition study for improving light, Yeungnam university graduate school, 2013.
5. J. Schmidt, A.G. Aberle, and R. Hezel, Investigation of carrier lifetime instabilities in Cz-grown silicon, Proc.26th IEEE PVSC (Anaheim, California, USA), pp. 13-18, 1997.
6. G. A. Rozgonyi, R. P. Deysher, and C. W. Pearce, J. Electrochem.

- Soc, 123, pp. 1910, 1976.
7. W. Shockley and W.T. Read, Jr., Statistics of the Recombination of Holes and Electrons, *Phys. Rev.*, 87, pp. 835-843, 1952.
  8. McCaughan, D.V., and B.C. Wonsiewicz, Effects of dislocations on the properties of metal SiO<sub>2</sub> silicon capacitors, *J. Appl. Phys.* 45, pp. 4982, 1974.
  9. Muhe A., Backofen R., Fainberg J., Muller G., Dornberger E., Tomzig E., and von Ammon W., Oxygen distribution in silicon melt during a standard Czochralski process studied by sensor measurements and comparison to numerical simulation, *J. Cryst. Growth*, 198/199, pp. 409-413, 1999.
  10. B.C. Sim, I. K. Lee, K. H. Kim, H. W. Lee, Oxygen concentration in the Czochralski-grown crystals with cusp-magnetic field, *J. Cryst. Growth*, 275, pp. 455-459, 2005.
  11. Y.J. Jung, Study of Oxygen Concentration and Interface Optimization in Czochral, Yeungnam university graduate school, 2014.
  12. V. Savolainen, J. Heikonena, J. Ruokolainen, O. Anttila, M. Laaksob, and Paloheimob, Simulation of large-scale silicon melt flow in magnetic Czochralski growth, *J. Cryst. Growth*, 243, pp. 243-260, 2002.