

## Pulling rate, rotation speed 및 melt charge level 최적화에 의한 초크랄스키 공정 실리콘 단결정의 O<sub>2</sub> 불순물 최소화 설계

전혜준\* · 박주홍\*\* · 블라디미르 아르테미예프\*\*\* · 황선희\* · 송수진\* · 김나영\* · 정재학\*†

\*영남대학교 화학공학부  
38541 경상북도 경산시 대학로 280  
\*\*폴텍(주) 기술영업팀  
05084 서울특별시 광진구 능동로 3길 54  
\*\*\*STR그룹, STR,  
194044 64 볼쇼이 샘프소니예프스키 pr, 빌드. "E", 러시아 상트페테르부르크  
(2020년 3월 4일 접수, 2020년 3월 24일 수정본 접수, 2020년 4월 7일 채택)

## A Czochralski Process Design for Si-single Crystal O<sub>2</sub> Impurity Minimization with Pulling Rate, Rotation Speed and Melt Charge Level Optimization

Hye Jun Jeon\*, Ju Hong Park\*\*, Vladimir Artemyev\*\*\*, Seon Hee Hwang\*, Su Jin Song\*,  
Na Yeong Kim\* and Jae Hak Jung\*†

\*Department of Chemical engineering, Yeungnam University, 280, Daehak-ro, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do, 38541, Korea  
\*\*T Paultec echnical Team, 54, Neungdong-ro 3-gil, Gwangjin-gu, Seoul, 05084, Korea  
\*\*\*STR soft-Group, 194044 Inc., 64 Bolshoi Sampsonievskii pr., Build. "E", Office 605, St. Petersburg, Russia  
(Received 4 March 2020; Received in revised form 24 March 2020; accepted 7 April 2020)

### 요 약

대부분의 단결정 실리콘 잉곳은 초크랄스키(Czochralski(Cz)) 공정으로 제조된다. 그러나 단결정 실리콘 잉곳을 제 품화 및 태양 전지 기관으로 가공하였을 때 산소 불순물이 있는 경우 낮은 효율성을 나타내는 경향이 있다. 단결정 Si-잉곳의 생산을 위해서는 용융 Si를 녹인 다음 단결정 Si의 시드(Seed)로 결정화하는 초크랄스키(Cz) 공정을 도입한다. 용융된 다결정 Si-덩어리를 단결정 Si-잉곳으로 결정성장 될 때, 열 전달은 Cz-공정의 구조에서 중요한 역할을 한다. 본 연구에서 고품질 단결정 실리콘 잉곳을 얻기 위해 Cz-공정의 최적화된 설계를 구성하였다. 결정 성장 시뮬레이션로부터 결정성장을 위한 Pulling rate 및 Rotation speed에 최적의 변수값을 형성하기 위해 사용되었으며, 변형된 Cz-공정에 대한 연구 및 해당 결과가 논의되며 결정 성장 시뮬레이션을 사용하여 Cz-공정의 Pulling rate, Rotation speed 및 Melt charge level의 최적화된 설계로 인한 결정성장시 단결정 실리콘으로 유입되는 산소 농도 최소화를 설계하였다.

**Abstract** – Most mono-crystalline silicon ingots are manufactured by the Czochralski (Cz) process. But If there are oxygen impurities, These Si-ingot tends to show low-efficiency when it is processed to be solar cell substrate. For making single-crystal Si- ingot, We need Czochralski (Cz) process which melts molten Si and then crystallizing it with seed of single-crystal Si. For melts poly Si-chunk and forming of single-crystalline Si-ingot, the heat transfer plays a main role in the structure of Cz-process. In this study to obtain high-quality Si ingot, the Cz-process was modified with the process design. The crystal growth simulation was employed with pulling rate and rotation speed optimization. Studies for modified Cz-process and the corresponding results have been discussed. The results revealed that using crystal growth simulation, we optimized the oxygen concentration of single crystal silicon by the optimal design of the pulling rate, rotation speed and melt charge level of Cz-process.

Key words: Czochralski process, Crystal growth simulation, Oxygen, Si-Ingot, Melt charge level, Optimization

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhjung@ynu.ac.kr

‡이 논문은 POSTECH 이인범 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. Introduction

결정질 실리콘에서 단결정 실리콘(Si) 공정의 대부분은 초코랄스키(Czochralski) 공정에 의해 성장된다. 이 공정은 도가니 회전(Crucible rotation)과 Pulling 시스템을 통해 실리콘 용융 상태에서 실리콘 시드 결정(Seed(Crystal) rotation)과 접촉하여 단결정 실리콘을 제조하는데 사용되어지고 있다[1].

그리고 현재 세계 산업 시장에서 경쟁력을 유지하기 위해 저비용 및 고품질웨이퍼 생산을 위한 최적의 Cz 공정 설계 개발이 추구하고 있다. 고순도의 단결정 실리콘의 결정성장을 이루기위해 연구가 현재 진행되고 있으며 결함(Vacancy, Interstitial, etc), 불순물(Oxygen, Carbon, Nitrogen, etc)로부터 고품질 초고순도 단결정 실리콘을 필요로한다[2-3]. 단결정 실리콘으로 생산되는 웨이퍼는 결정성장 진행 도중 결정과 용융된 실리콘 사이(Melt-Crystal interface)영역에 존재하는 무결정결합영역(V/G(Ratio of growth rate to vertical T gradient))의 표면결정결합(COP), 전위 결함(dislocation), 산화유도적층결합(OISF-Ring)등 결함이 거의 존재하지 않는 영역을 중점으로 품질의 방향성이 좌우된다[4-6]. Cz 공정은 초고온을 유지하면서 결정을 성장시키기에 다소 공정 진행 도중 문제점 파악 및 개선이 어렵다. 결정성장은 주어진 Hot zone에서 Pulling하면서 성장되기에 결정의 뒤틀림 현상으로부터 제한을 갖게된다[7-8]. 또한 뒤틀림 현상과 함께 결정 내부에 Vacancy와 Interstitial사이에 불순물 중 가장 대표적인 산소가 들어가 인공 성장 후 웨이퍼 가공 및 도핑시 웨이퍼의 효율성을 떨어뜨린다. 결정 결함에 영향을 미치는 산소와 같은 불순물을 효과적으로 제어해야된다. 산소는 결정 성장 동안 초고온상태의 실리카(SiO<sub>2</sub>)로 구성된 석영도가니로부터 가열 발산되어 산소가 실리콘(Si)용융액으로 흘러 결정내부로 침입하게 된다. 산소는 웨이퍼의 강도와 산소 침전으로 인한 산화막 파괴, P-N 전류의 누설을 유발하며, 태양전지용 단결정 실리콘 웨이퍼는 초기 효율을 유지하지 못하는 광열화 현상을 초래하는 원인이기도하다. 그러므로, 적절한 산소 농도 제어는 전체적 공정의 효율을 향상시키는데 반드시 필요로한다[9-11].

공정에서 석영도가니로부터 가열되어 발생되는 Si-molten의 대류 양상은 결정 내부로 유입되는 산소농도에 큰 영향을 미친다. 산소 농도의 변화에는 Melt level의 차이에도 적용이 되며, 즉 Melt charge의 변화량으로도 Melt 부분의 대류 양상이 바뀌므로 산소 농도의 변화량을 가져온다. 또한, Molten state에서 seed (crystal)와 Crucible의 Rotation speed에 따라 대류양상에 영향을 주게되며, Crucible로부터 발생하는 산소의 확산 방향에도 영향을 미치게 된다[12-13]. 뿐만 아니라, 결정을 성장시키는 주요 공정 기술인 Pulling rate제어에 따라 산소 농도 변화에 관여한다. 본 연구는 Czochralski 공정으로부터 결정성장되는 단결정 실리콘 불순물 중 대표적 결함을 유도하는 산소를 중점으로 불순물 농도의 최소화를 목표로 두며 전산적 기법을 사용하였다. Czochralski 공정을 기반으로 형성되었으며 결정성장관련 Data를 수집하여 하나의 Package로 결합시킨 소프트웨어인 CG-sim<sup>®</sup> (Crystal Growth Simulation)을 활용하였다. CG-sim<sup>®</sup>은 실제 공정과의 비교에서 전력 오차범위는 5~10%, 온도 오차범위는 3%이내 등 매우 실제 공정과 유사한 결과를 도출하는 S/W (Software)로 평가되고 있다. 그래서 Cz 공정 Simulation에 효과적으로 사용되고 있는 S/W이다. 이를 통해 단결정 실리콘 결정성장에 있어 최적화 기법을 활용하여 특정 변수 제어(Seed(Crystal)/

Crucible rotation speed, Pulling rate) 및 Si-melt charge level을 변수로하여 산소 농도 최소화를 목적 함수로하는 시뮬레이션 연구를 진행하였다.

## 2. Mathematical Model

Czochralski 공정의 결정성장은 기하학적 구조가 축 대칭이며, 성장하는 결정의 특성은 등방성이다. 본 연구는 완전 축 대칭으로 가정하여 전개한다. CG-Sim<sup>®</sup>은 2차원 원통형 좌표(two-dimensional cylindrical coordinate)를 적용하며, 열과 기체의 흐름 그리고 Crucible 내부에 발생하는 유동 현상에 대한 설명을 방정식들로 나타낸다.

Reynolds 수(Re), Grashof 수(Gr), Prantle 수(Pr) 등의 전산적인 모델로부터 해석 및 연구가 진행되고 있으며 온도 분포와 유체의 흐름을 해석하기 위해 미분방정식의 연속방정식(식 (1)), 각 속도의 성분에 대한 운동량방정식(식 (2))과 에너지 방정식(식 (3))을 지배 방정식으로 사용한다. 비압축성 유체를 가정하고 이들을 데카르트 좌표계(Cartesian coordinate)의 텐서 형으로 표현하였으며 그 설명은 Reference에 나타내었다[14-17].

[연속방정식]

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

[운동량방정식]

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

[에너지방정식]

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

여기서  $\rho$ 는 밀도,  $C_p$ 는 비열,  $k$ 는 열전도도,  $f_i$ 는 방향으로 가해지는 힘,  $S_T$ 는 열원을 나타낸다.

### 2-1. 무차원수

다음의 식들은 열의 이동에서 기체 흐름 효과와 Czochralski 인공 성장 석영 도가니 내의 유동 대류를 나타낸다[18].

$$\rho_{crystal} \Delta H u_n = \left( \lambda \frac{dT}{dn} \right)_{melt} - \left( \lambda \frac{dT}{dn} \right)_{crystal} \quad (4)$$

$u_n$ 은 Melt/crystal 경계면에서의 부분적 결정화 평균 속도,  $\Delta H$ 는  $1.8 \times 10^6$ (J/kg)의 결정화 열,  $\rho_{crystal}$ 는 녹는점 온도에서의 고체 실리콘 열 전도성으로써 66.5(W/km)이다. 평균 결정화 속도  $V$ 는 공간  $S$ 와 함께 Melt/Crystal 계면을 따르는 부분적 결정화 속도  $u_n$ 에 수직적인 요소  $u_n$ 를 통합하여 계산된다.

$$v = \frac{1}{S} \int u_n ds \quad (5)$$

#### 2-1-1. Reynolds 수

표면장력에 의한 유동은 표면 장력이 작은 고온부에서 저온부 방

향으로 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.

$$Re_x = \frac{\Omega_x h^2}{\nu} \quad (6)$$

$$Re_c = \frac{\Omega_c h^2}{\nu} \quad (7)$$

여기서  $\Omega_x, \Omega_c$ 는 각각 결정과 도가니의 회전속도를 나타낸다.

### 2-1-2. Grashof 수

값이  $Ra/Pr$ 인 Grashof 수( $Gr$ ) 역시 자연 대류의 크기를 말해주는 무차원수이다. 강제대류에서의 유동의 형태는 Reynolds수에 좌우되는 것처럼 자연대류에서의 유동의 형태는 유체에 작용하는 점성력에 대한 부력의 비를 나타내는 Grashof 수에 좌우된다.

$$Gr = \frac{g\beta\Delta TR^3}{\nu^2} \quad (8)$$

여기서  $g$ 는 중력가속도,  $\beta$ 는 체적팽창계수,  $\nu$ 는 유체의 동점성계수를 나타낸다.

### 2-1-3. Prantle 수

Prantle 수는 층 흐름 내에서 운동량의 확산 상수가 열의 확산 상수의 몇 배인가 하는 것을 의미한다. Prantle 수가 1보다 매우 작으면 열의 확산이 주로 일어나며, 1보다 크면 운동량의 확산이 지배적으로 일어나게 된다.

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\text{viscous diffusion rate}}{\text{thermal diffusion rate}} = \frac{C_p \mu}{k} \quad (9)$$

여기서  $\nu$ 는 동점성,  $\alpha$ 는 열확산계수,  $\mu$ 는 점성,  $k$ 는 열전도율,  $C_p$ 는 비열을 나타낸다.

## 3. Experiment

CGSim<sup>®</sup>은 러시아 상트페테르부르크의 STR 소프트웨어 회사 측에서 Cz 공정을 대상으로 실 공정 Data를 수집 및 업데이트하여 개발한 Cz 공정 전용 S/W이다. CGSim<sup>®</sup> 결정의 Melt로부터 단결정 및 다결정을 성장시키는 공정에 대한 시뮬레이션 소프트웨어이다. CGSim<sup>®</sup> 열전달을 통한 온도 분석 및 Gas와 Melt 대류 분석, 결정 결함 및 응력 계산 등을 통해 최적의 도가니 디자인과 공정조건 및 결정 품질 향상을 구현해 내는데 사용되므로 이를 활용하여 Melt charge level과 최적의 Seed (Crystal)/Crucible rotation speed와 Pulling speed 조절로 인한 산소농도 변화량을 연구하는 것을 목적으로 하였다.

아래의 Fig. 1은 Czochralski 공정의 2D구조이며, 부품별 구성

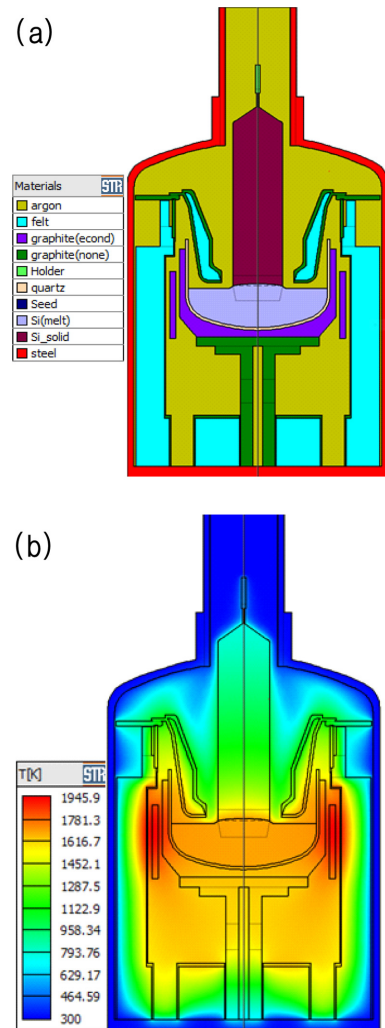


Fig. 1. (a) The structure and materials of the Czochralski and (b) Temperature of Chamber.

물질들을 나타내고 있다. 초고순화 Carbon felt는 단열체로 사용되며, Graphite는 방사율이 높고 열팽창이 낮아 열로부터 결정화된 잉곳을 보호하기 위한 Shield로도 사용되는 반면, 초고온의 Graphite heater로도 사용된다. 그리고 본 연구의 중심인 산소는 Quartz (silica)로부터 발생되어 단결정 실리콘 Molten state로 유입되어 대류양상에 따라 결정내부로 유입된다. 그 이유는 Quartz가 SiO<sub>2</sub>로 구성되어 있기 때문이다.

Fig. 1은 Czochralski 공정의 디자인과 구성 물질들로부터 공정이 진행되는 동안 결정성장시 공정 내부의 온도를 나타내고 있다.

Graphite heater 부분은 초고온으로 열 공급 부품이며, Crucible 내부의 Chunk 실리콘을 용융시키는 역할을 한다. 용융 되는 과정에서 Crucible을 구성하는 SiO<sub>2</sub>가 초고온으로부터 결합이 분해되어 산소가 생성되어 잉곳으로 전달된다(식 (10)).



Fig. 2는 Heater로부터 열이 가해지면 산소가 Crucible로 내부로 확산되는 것을 나타내고 있다. 즉, 산소의 확산은 방향성을 갖고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 유체의 흐름과 변수 제어시 결정 내부로 유입되는 산소 농도 변화량 분석을 위해 시뮬레이션을

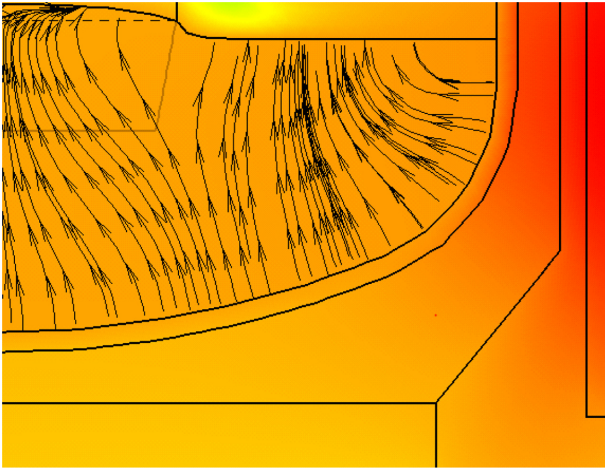


Fig. 2. Diffusion of Oxygen from Crucible (Silica).

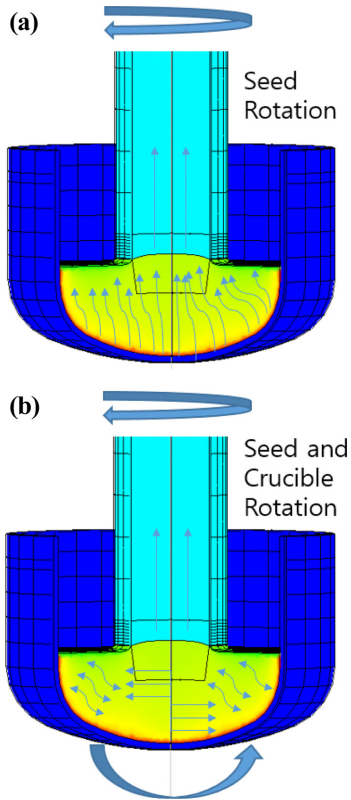


Fig. 3. Among the convection directions produced from the quartz crucible, (a) is Non-crucible rotation and (b) the seed rotation and reverse rotation of the crucible.

진행할 수 있다.

석영도가니(Quartz)가 회전하지 않으면 석영도가니로부터 발생 되는 산소가 그 Seed 및 단결정 잉곳 성장(수직) 방향으로 유입된다(Fig. 3(a)). 하지만 석영도가니의 회전이 동시에 진행되면 Fig. 3(b)와 같이 대류 양상이 변화하므로 산소의 확산 방향이 변화하게 된다. 결과적으로 Crucible의 회전속도와 방향, Seed의 회전속도와 Pulling rate, 그리고 Crucible의 Si-melt charge level은 모두 산소 불순물의 잉곳 도달에 영향을 준다. 위 3가지 변수는 서로 영향을 주겠지만 Crucible의 Si-melt charge level은 나머지 두 변수와는 비

교적 그 상호 영향이 작다. 또 Melt charge level은 1회 생산 Batch의 양을 최우하므로 생산성에 직접적 영향을 끼치는 인자로 그 자유도가 실제 공정 생산으로부터 한계점을 가질 가능성이 많아 실제 공정에서의 상,하 한계를 따라야만 하는 제약이 존재한다. 이에 본 연구는 Crucible diameter 24inch 및 Pull charge (85 kg)을 장입 공정을 대상으로 진행하였다. 우선 Melt charge level은 85 k로, Pulling rate 1 mm/min (태양전지 Cell용 단결정 Si 잉곳의 현장에서의 평균 생산속도)로 고정된 후 Crucible rotation과 Seed rotation의 최적 비율 및 속도를 얻어내고, 이 값을 고정된 후 Pulling rate의 실제 공정 현장에서 사용허가범위 및 단결정 결함회피 범위를 제약 조건으로 최적화 하였다. 이들 최적 변수를 고정된 후 마지막으로 Melt charge level을 최적화 하였다. 그러므로 최적화 기법을 활용하여 적절한 속도로부터 산소의 변화량을 측정 및 비교 분석하였다. 본 연구를 진행하기 위해 유체의 대류 양상과 관련된 특정 변수제어의 기준값을 Pulling rate 1(mm/min), Seed(Crystal)/Crucible Rotation speed 10/-8(rpm)로 하였고, 기준값으로부터 최적의 Seed rotation/crucible rotation speed, Pulling rate 및 Melt charge level을 도출하여 산소농도 최소화 연구를 진행하였다[19].

#### 4. Result and Discussion

##### 4-1. Rotation speed별 산소농도 분석

산소농도는 Fig. 4에서 atoms/cm<sup>3</sup>으로 나타내고 있다. 하지만 atoms/cm<sup>3</sup>단위로는 상당히 높은 약 10<sup>17</sup>~10<sup>18</sup>으로 표현되기에 이를 개선하고자 산소농도의 단위를 ppma(part per million atoms)으로 변환하였다(식 (11)-(13)).

$$1 \text{ ppma} = \frac{1(\text{Oxygen})}{1000000(\text{Silicon})} \tag{11}$$

$$\text{ppmw}(\text{weight}) \times \frac{28}{16} \times 10^6 = \text{ppma} \tag{12}$$

$$\frac{\text{Oxygen Concentration atoms/cm}^3}{5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3} = \text{Oi}(\text{Oxygen}) \text{ ppma} \tag{13}$$

Fig. 4에서 Seed rotation speed 10 rpm을 기준으로 Crucible rotation speed별 실리콘 Molten state의 대류 양상을 나타낸 결과이다. Crucible rotation speed는 속도가 낮아짐에 따라 원심펌프효과(Centrifugal pumping)가 감소되어 안정적인 유체의 유동이 생기는데 Rotation speed가 Seed rotation의 역방향으로 증가할수록 대류 양상이 분산되는 것을 확인할 수 있다. 높은 속도일수록 대류들의 분산이 일어나고 유체의 흔들림이 높아진다는 것을 판단하였다. 이에 따른 Crucible rotation speed별 산소의 확산과 농도의 변화량을 비교 분석하였다.

Fig. 6(a)는 고체와 액체의 경계면으로부터 경계면 중심축에서 Triple point까지의 산소 농도를 측정된 결과이다. Rotation별 산소 농도를 분석한 결과를 Fig. 6(b),(c)에서 나타내었다. Rotation speed가 감소할수록 결정으로 유입되는 산소 농도의 분포가 감소됨을 보였고 산소를 포함한 유체의 유동이 Rotation speed에 영향을 받는다는 것을 알 수 있으며, 속도가 높을수록 단결정 실리콘 결정 방향으로 흐름을 유도된다고 판단하였다. 하지만 적절한 속도가 존재한다는 것을 Fig.(c)에서 알 수 있다. Rotation speed가 10/-3에서 10/-8까지는 약 2%이상 산소 농도가 감소함을 보이지만 그 이후

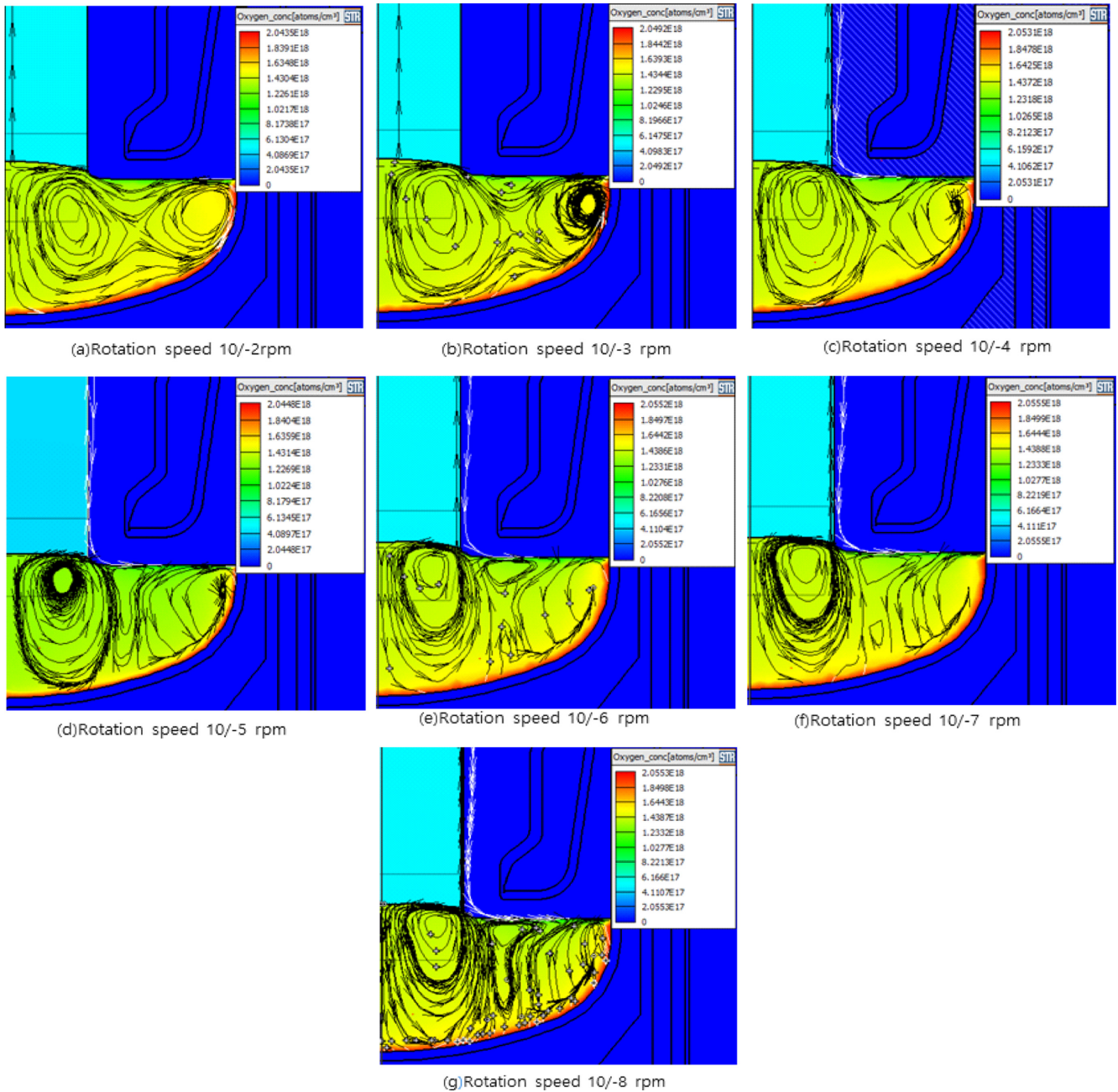


Fig. 4. Convection direction of Si-molten state by Crucible rotation speed based on Pulling speed 1 mm/min & Seed (crystal) speed 10 (a) 10/-2, (b) 10/-3, (c) 10/-4, (d) 10/-5, (e) 10/-6, (f) 10/-7, (g) 10/-8

10/-2에서는 다시 산소 농도가 증가함을 보였다. 즉, Crucible rotation speed가 감소할수록 산소농도가 최소화되지만 제한된 속도가 되면 Seed (crystal) Rotation speed와 Pulling rate로부터 영향을 받는다는 것을 알 수 있으며, 적절한 속도가 필요함을 결과로부터 판단할 수 있었다. 또한, Rotation speed의 변수가 주어질 때마다 공정 내부에 필요한 에너지 출력값이 달라진다는 것을 결과로부터 확인하였다. 속도가 감소할수록 에너지 소비량이 미미하게 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 하지만 산소 농도의 절감 대비 에너지 소비량을 대조하였을 때 10/-3이 10/-4보다 에너지 소비량이 높으나 그 차이는 산소 농도의 최소화를 중점으로 두었을 때 0.19%의 미미한 차이로 10/-3 Rotation speed를 최적의 산소농도 결과 값으로

선정하였으며, Crucible rotation뿐만 아닌 Seed rotation speed에 변수를 주어 산소 농도의 변화량을 비교 분석하였다.

Seed rotation speed에 변화를 주어 시뮬레이션을 한 결과 Crucible speed의 결과와 마찬가지로 속도가 감소할수록 산소 농도가 감소됨을 나타내었다. 에너지소비량은 전체적 72 kW내의 범위를 벗어나지 않기에 에너지소비량의 차이는 미미하다. 일정한 결정 성장을 위한 Rotation간 유지 비율을 rpm 2~3의 간격으로 설정하였기에 Seed rotation speed의 감소는 6 rpm까지 제한하였으며, 6/-3의 Rotation값을 최적의 산소 농도 최소화를 위한 수치 값으로 판단하였다. 실험 결과 중 Rotation speed 10/-3보다 약 3%이상 차이가 나는 것을 결과로부터 확인할 수 있었다.

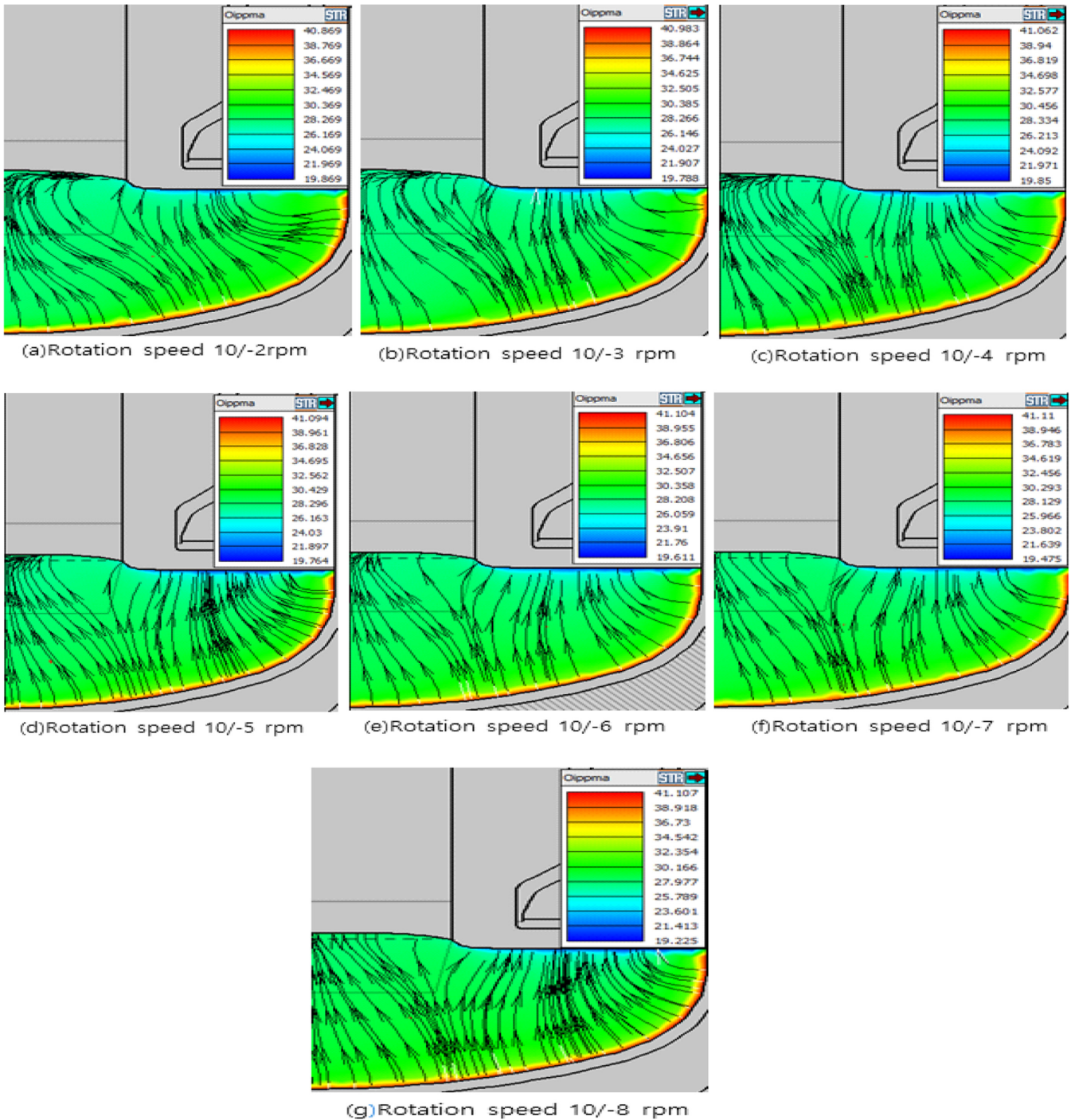


Fig. 5. Oxygen diffusion from oxygen concentration ppm by rotation speed(a)-(g).

즉, Rotation speed가 감소할수록 전체적인 산소 농도가 감소 됨을 결과로부터 나타낼 수 있었고, 제한된 값에 도달했을 때 다시금 산소 농도가 증가함을 보였다. 선정된 최적의 Rotation speed를 적용하여 최적의 Pulling rate 선정과 산소농도 최소화를 위한 실험을 진행하였다.

4-2. Pulling rate별 산소농도 분석

Fig. 10(a)는 Pulling rate에 따른 용융된 실리콘의 대류양상을 나타내었다. 하지만 Pulling rate로 인한 Molten state의 대류양상은

다소 차이가 없음을 확인할 수 있다. 그리고 Fig. 10(b)에서 나타내듯이 다른 변수들과는 달리 결정과 용융된 실리콘의 경계면인 고-액 경계면(Melt-Crystal interface)에서의 형성이 큰 차이를 보임을 확인할 수 있었다. Pulling rate가 증가할수록 경계면의 모습은 결정 부분으로 올라가며 이에 따른 산소농도의 변화량이 존재함을 예측할 수 있다. 그리고 단결정 실리콘 결정성장에 있어 결정적 부분과 이를 수치화로 나타내는  $V/G_{(n)}$  (Ratio of growth rate to Vertical (horizontal) T gradient)의 값은 고-액 경계면(Melt-Crystal interface)를 중심으로 좌우하게 되는데 G는 수직적 온도구배를 나타내며,  $G_n$ 은

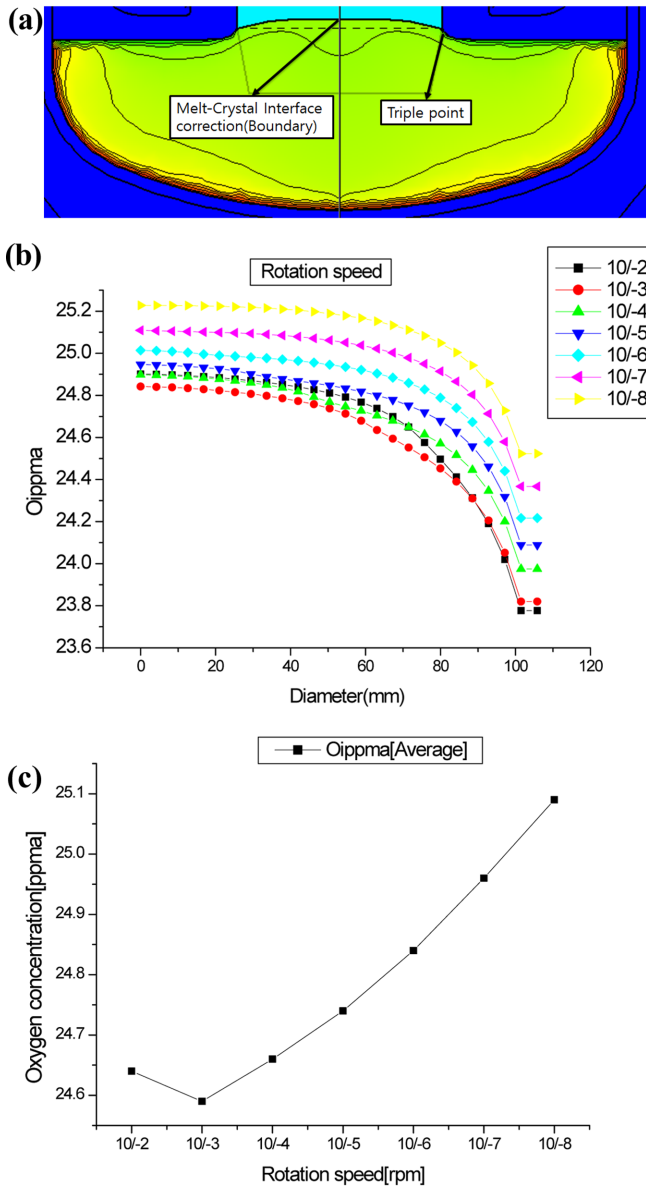


Fig. 6. Base on the pulling speed 1 mm/min (a) The determination of oxygen concentration is analyzed from the melt-crystal interface. (b) Analysis results of oxygen concentration (ppma) by rotation, (c) Average oxygen concentration by rotation.

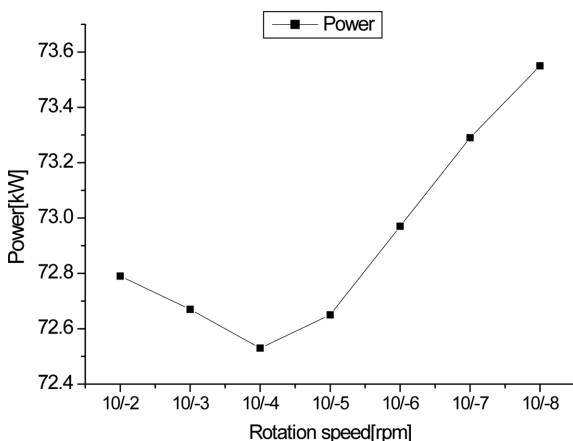


Fig. 7. Consumption of power by Crucible rotation speed.

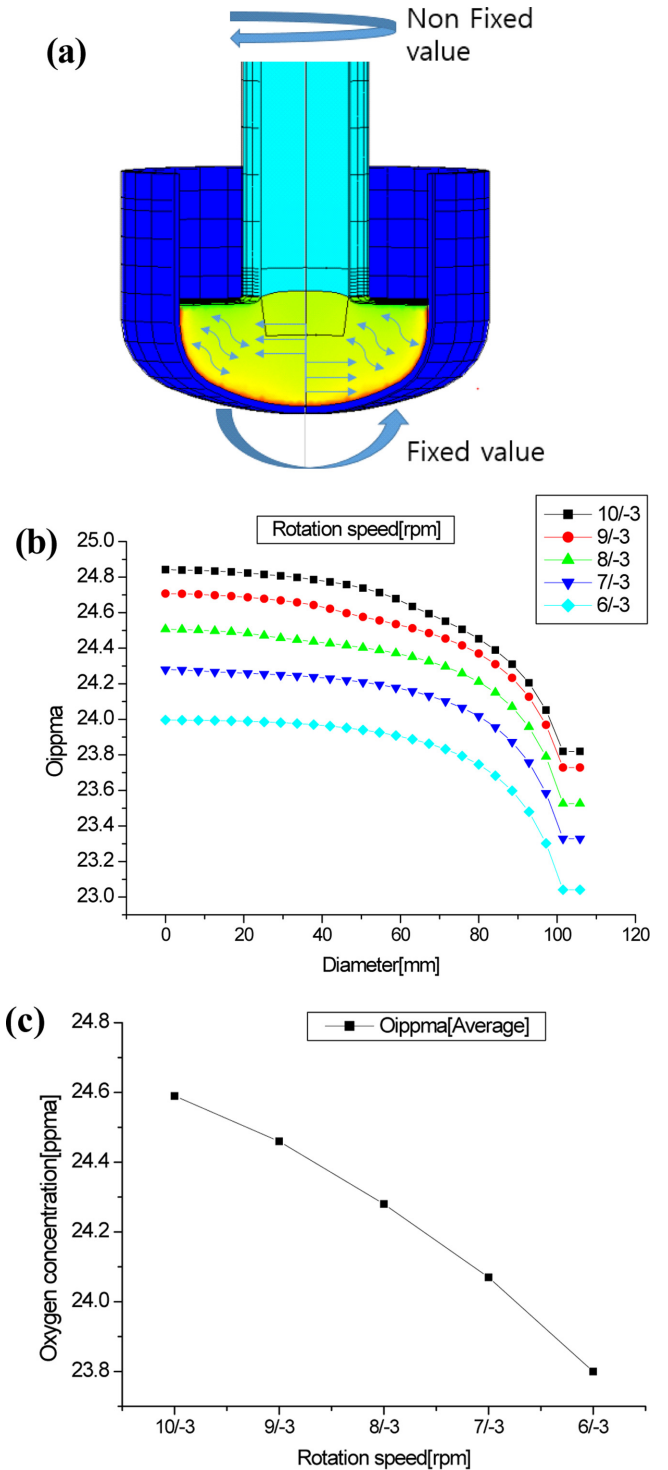


Fig. 8. (a) Description of Non-fixed seed rotation, (b) Analysis results of oxygen concentration (ppma), (c) average oxygen concentration by seed rotation.

수평적인 수치를 나타낸다. V/Gn값 0.0015 cm<sup>2</sup>/min/k, V/G의 값은 0.00213~0.00219 cm<sup>2</sup>/min/k의 값에 근접할수록 무결정결합영역 범위에 만족하면서 결정의 경계면이 평행한(Plate)형태를 이룬다고 한다. 전기적 특성(≤Vacancy) 및 Dopant의 균일성 등 전체적으로 초고순도 단결정 실리콘 잉곳의 결정성장을 이루어낼 수 있다고 연구 결과로 알려지고 있다(식 14).

**Table 1. Analysis result of Oxygen concentration and Power by Crucible rotation speed**

Rotation speed [rpm]	10/-2	10/-3	10/-4	10/-5	10/-6	10/-7	10/-8
Oippma (Average)	24.64	24.59	24.66	24.74	24.84	24.96	25.09
Power [kW]	72.79	72.67	72.53	72.65	72.97	73.29	73.55

$$\frac{V \rightarrow \text{Pulling Speed}}{G(n) \rightarrow \text{Temperature Gradient}} \quad (14)$$

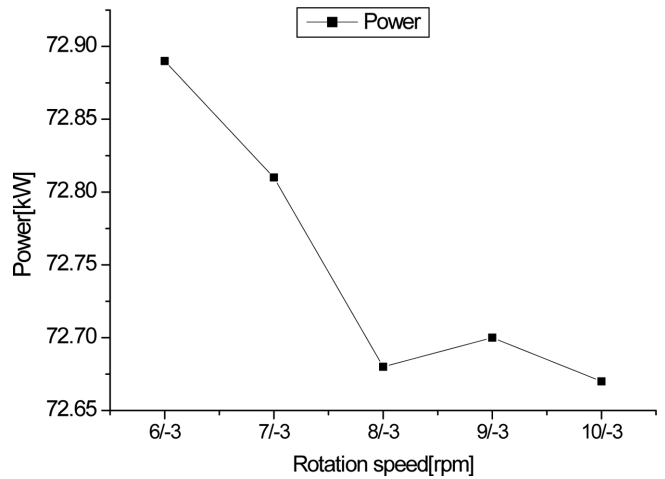
$$\Rightarrow \left(\frac{V}{G}\right)_{critical} = 0.00213 - 0.00219 \text{ mm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{V}{Gn}\right)_{critical} = 0.0015 \text{ mm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{V}{G(n)}\right) > \left(\frac{V}{Gn}\right)_{critical} \Rightarrow \left(\frac{V}{Gn}\right)_{vacanc}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{V}{G(n)}\right) < \left(\frac{V}{Gn}\right)_{critical} \Rightarrow \left(\frac{V}{Gn}\right)_{interstitial}$$

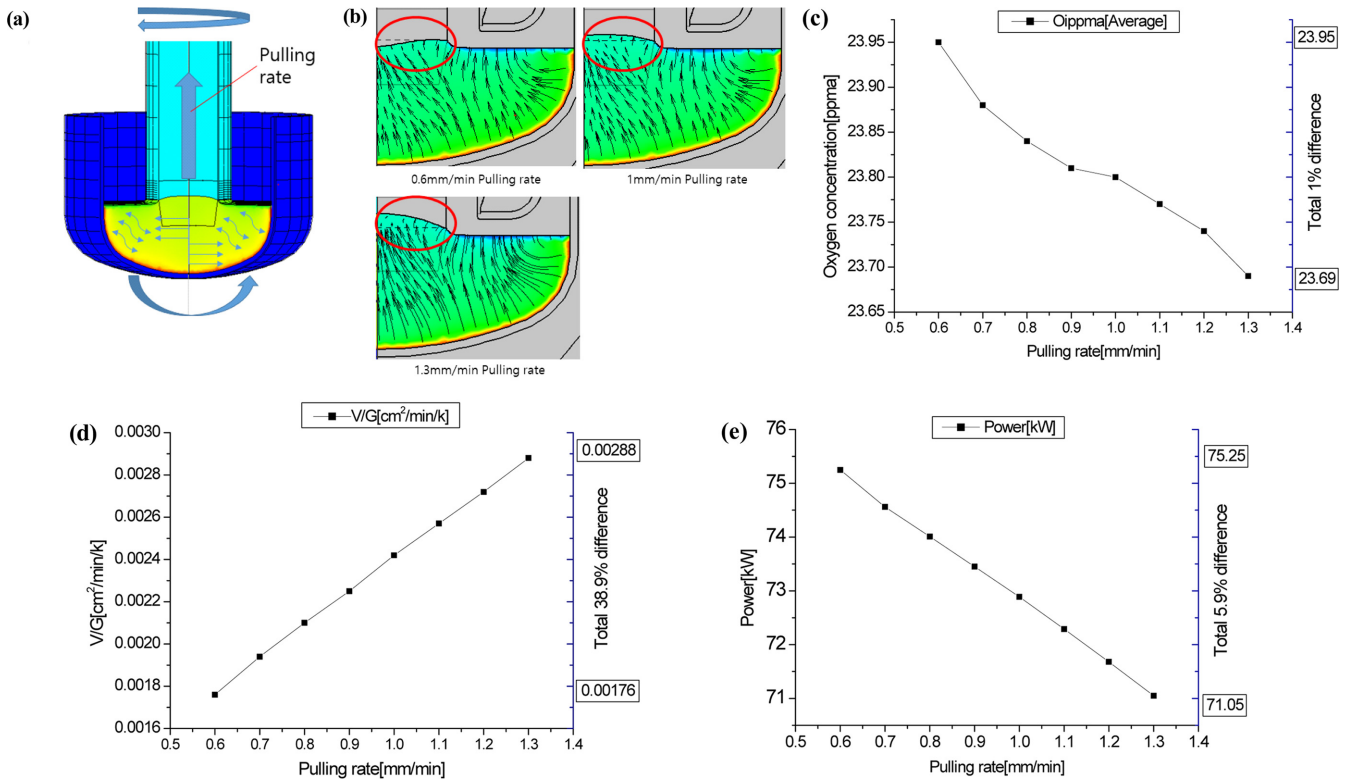
하지만 Fig. 10(d)에서 나타내는 V/G<sub>(m)</sub>값은 결정의 직경으로부터 평균값을 나타내고 있으며, 보다 정확한 수치해석 및 판단을 위해 수직적인 값을 나타내는 V/G값으로부터 최적의 결과를 선정한다. 무결정결합영역 민족 범위에서 근사치한 값을 판단하여 최적의 결과로 선정하였다. Fig. 10(c)는 산소 농도를 나타내며, 산소 농도는 Pulling rate가 증가할수록 농도가 줄어드는 결과를 얻었다. 하지만 0.6-1.3



**Fig. 9. Consumption of power by Seed rotation speed.**

**Table 2. Analysis result of Oxygen concentration and Power by Seed rotation speed**

Rotation speed	10/-3	9/-3	8/-3	7/-3	6/-3
Oippma (Average)	24.59	24.46	24.28	24.07	23.8
Power [kW]	72.89	72.81	72.68	72.69	72.67



**Fig. 10. (a) Description of pulling rate (b) The appearance of Melt-crystal interface is changed according to pulling speed. (c) Average oxygen concentration (ppma), (d) Average V/G value (cm<sup>2</sup>/min/k), (e) Power (kW) by Pulling speed.**

**Table 3. Analysis result of Oxygen concentration, V/G(Free-defect area) and Power by Pulling speed**

Pulling speed [mm/min]	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.3
Oippma [Average]	23.95	23.88	23.84	23.81	23.8	23.77	23.74	23.69
V/G [cm <sup>2</sup> /min/K]	0.00176	0.00194	0.0021	0.00225	0.00242	0.00257	0.00272	0.00288
Power [kW]	75.25	74.56	74.01	73.45	72.89	72.29	71.68	71.05

[mm/min]까지 약 1%차이로 큰 영향이 없다는 것을 판단하였고 Fig. 10(d)는 Pulling rate가 증가할수록 V/G<sub>(m)</sub>도 증가함을 보이고 있다. V/G<sub>(m)</sub>는 0.6-1.3 [mm/min]까지 38.8%차이를 보였다. 또한, 에너지 소비량을 확인하였을 때 Pulling speed가 증가할수록 에너지소비량은 감소함을 보였고 전체적으로 5.99%차이를 나타내었다. 본 연구는 불순물을 최소화하는 것이 목표이며, 산소의 농도차가 미미하므로 결정의 품질성을 나타내는 V/G<sub>(m)</sub>값을 고려하였으며, 전력소비 차이가 V/G<sub>(m)</sub>대비 낮은 비율을 나타내므로 0.8 [mm/min]을 최적의 Pulling rate로 선정하였다. 선정된 최적의 변수들로부터 Melt charge level의 따른 최적의 설계를 도출 및 최종적인 산소 농도 변화량 분석과 최소화 시뮬레이션을 진행하였다.

#### 4-3. Melt charge level별 산소농도 분석

다음 Fig. 11는 Si-Crystal과 Melt의 무게를 나타내었다. 여기서 Crucible의 크기가 (a)-(e)방향으로 점차 줄어든다. Crystal의 무게는 고정된 상태이며, Melt부분의 무게만 감소된다. Melt charge의 변화를 준다는 것은 Crucible과 고-액 경계면(Melt-Crystal interface)

과의 거리가 점차 근접해지면서 그 만큼 유체의 유동거리가 짧아진다는 의미를 갖게 된다. 이로 인해 Crucible 내부 표면에서 Si-crystal 내부에 유입까지의 거리 및 유체의 흐름과 역 방향으로 진행되는 Rotation간의 유동 마찰을 고려하여 Melt charge level에 따른 유동의 변화를 확인하였고, 산소 농도 최소화를 위한 시뮬레이션을 진행하였다.

Fig. 12는 Melt charge level별 유체의 흐름과 산소 확산에 대한 결과를 나타내었다. Fig. 9(a)의 Melt charge level 100% (162.8 kg)에서 유체의 대류 양상을 확인하였을 때 크게 두 개의 구간으로 대류 양상이 진행됨을 확인할 수 있으며, 고-액 경계면(Melt-Crystal interface)방향 쪽에 큰 대류 양상이 이루어지고 있음을 확인할 수 있다. 결정 방향으로 대류 양상이 크게 이루어진다는 것은 산소 확산의 방향성이 결정방향으로 더 유도됨을 판단할 수 있으며, (a)에서(e)로 갈수록 크게 분리된 두개의 대류양상이 하나의 유동체로 결합 되어가는 모습을 확인할 수 있다. 산소 확산의 방향성을 보았을 때, 산소의 확산 방향이 점차 결정부분이 아닌 유체의 표면 방향으로(Melt free interface)흘러가는 것을 시뮬레이션을 통해 확인하

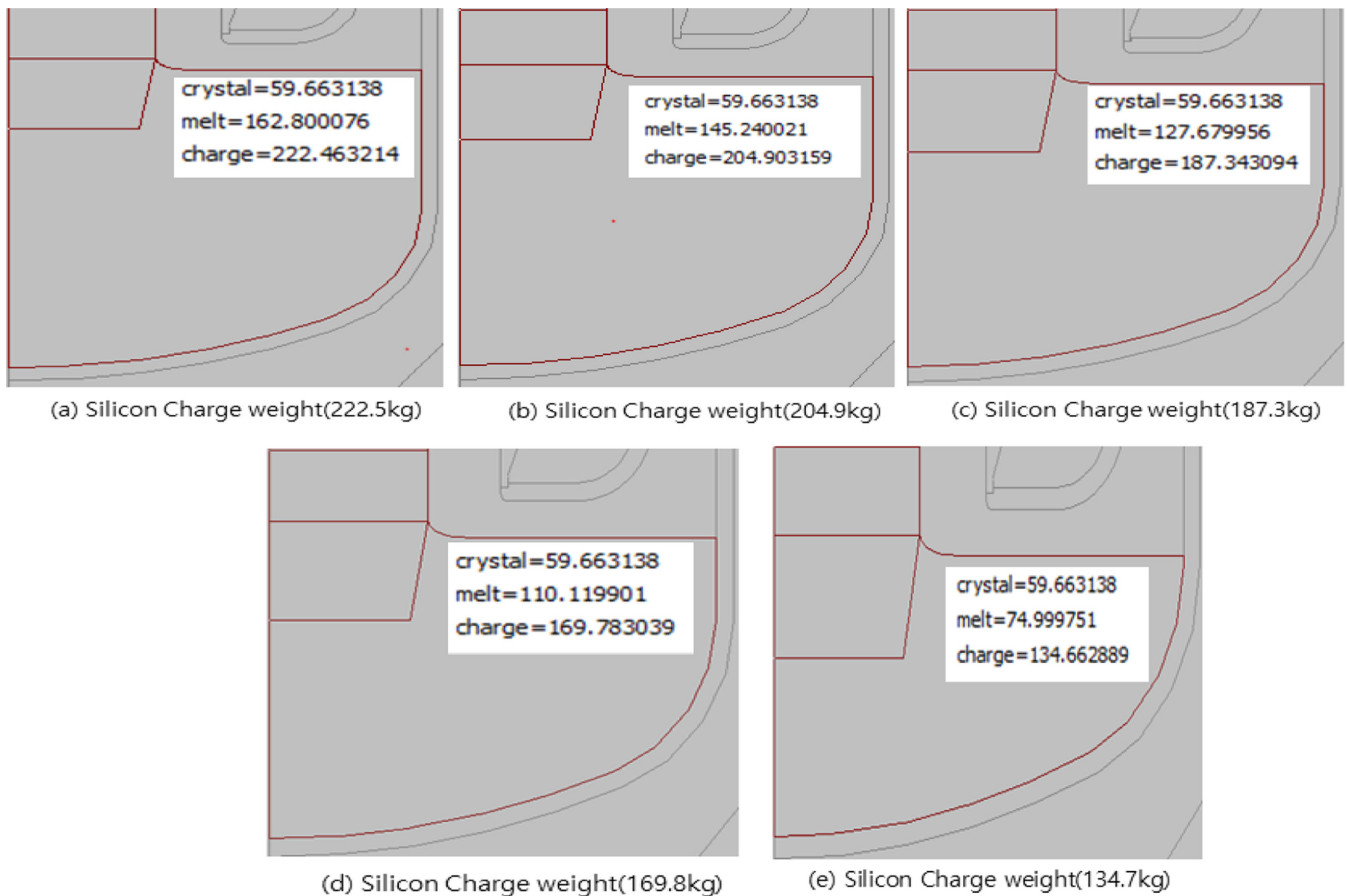


Fig. 11. (a)-(e) are shown for each silicon charge. This figure shows that the amount of charge gradually decreases from (a) to (e) based on 100% charge.

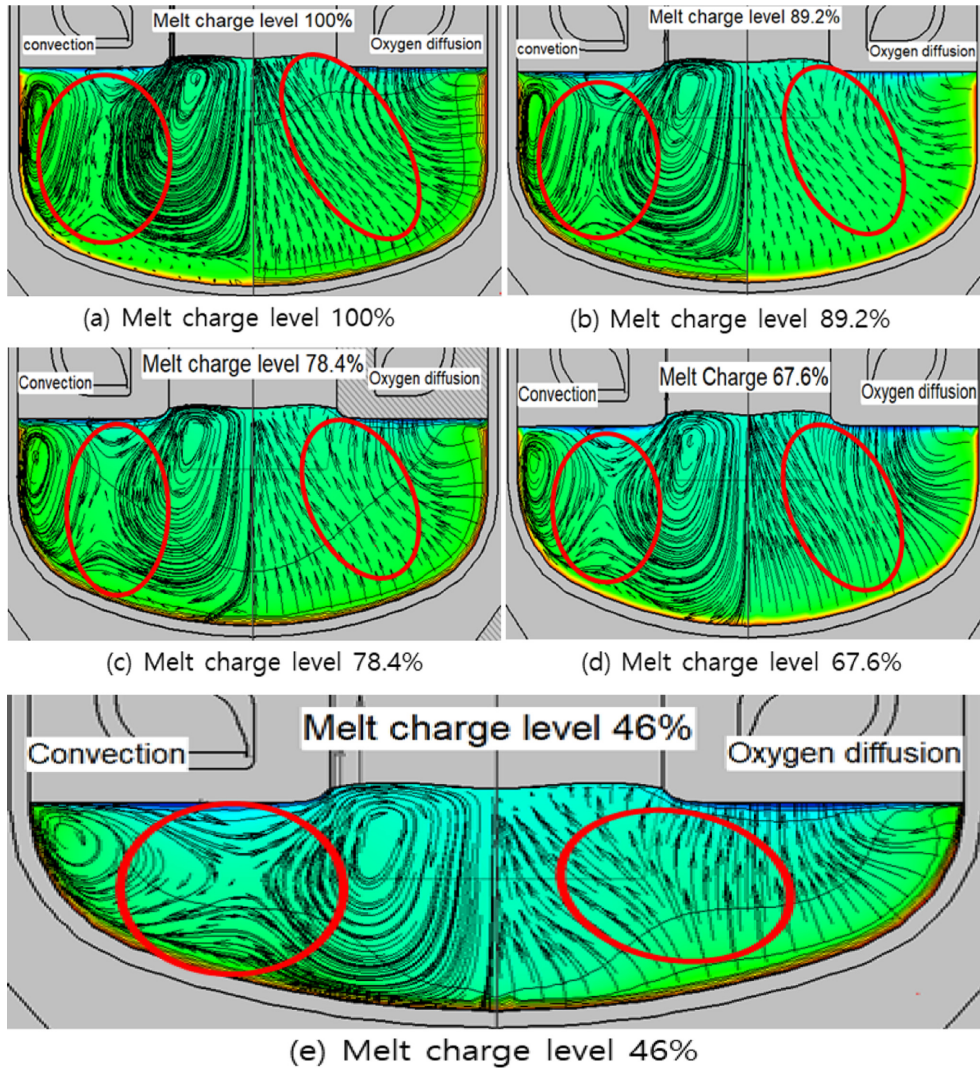


Fig. 12. Convection of melt and oxygen diffusion were shown for each melt charge level. While reducing the size of the crucible from the vertical, charge levels 100%, 89.2%, 78.4%, 67.6% and 46% are expressed as (a)-(e).

였다. 유체의 대류양상이 Melt charge level의 조정으로 점차 흐름의 변환을 보였고, 결정내부로 유입되는 산소 농도에 영향을 미친다는 것을 예측하며 시뮬레이션 결과로부터 비교 분석하였다.

Melt charge level에 따른 산소 농도의 변화량을 분석한 결과 Melt charge level이 감소할수록 산소 농도의 변화량은 비례하는 것을 나타내고 있다(Fig. 13, Table 4). Melt charge level 100% (162.8 kg)에서 결정 내부로 유입되는 산소 농도는 Melt charge level 67.6% (110.1 kg)까지 점차 25~24 ppma 사이의 미미하게 감소함을 보이다가 Melt charge level 46% (75 kg)에서 급격히 산소 농도가 감소함을 보였다.

Table 4에서는 산소 농도와 에너지소비량을 나타내고 있으며, 무결정결함영역을 나타내는 V/G는 만족범위인 0.0021~0.0022 cm<sup>2</sup>/min/k 사이를 유지함을 나타내었기에 생략하였다. 즉, 품질적으로

개선된 결정성장을 이루었으며, Melt charge level의 변화량으로부터 용융된 Si의 대류양상이 변화함을 확인하였기에 불순물의 확산 방향 또한 변화함을 시뮬레이션을 통해 예측할 수 있었다. 산소의 농도 최소화로 Melt charge level 100%의 농도 25.06 ppma에서 Melt charge level 46%의 농도 22.58 ppma로 9.9% 산소 농도 감소시켰다. 하지만 전체 공정의 에너지 소비량은 Melt charge level 100%와 Melt charge level 46%의 차이는 11.28%의 차이를 나타내고 있다. 하지만 산소 농도 감소 대비 에너지소비량은 1:0.9차이로 양호하다고 판단하며, 본 연구는 전체적인 설계를 불순물 최소화 목표에 하였다. Seed/Crucible Rotation speed는 감소할수록 산소 농도가 감소된 결과를 도출하였으며, 시뮬레이션으로부터 약 2~3% 산소 농도 최소화의 결과를 도출하였고, Pulling rate는 불순물의 농도 변화량은 큰 영향력이 없음을 보였지만, 결정의 품질성을

Table 4. Analysis result of Oxygen concentration and Power by Melt Charge level

Rotation speed	ML46%	ML67.6%	ML78.4%	ML89.2%	ML100%
Oippma (Average)	22.58	23.86	24.39	24.74	25.06
Power [kW]	76.48	72.4	70.19	68.9	67.85

### 5. Conclusion

본 연구는 Czochralski 공정에서 성장되는 단결정 실리콘 잉곳의 품질과 이 잉곳으로 만들어진 태양전지의 효율성 향상을 목표로 초고온에서의 석영도가니(Silca)로부터 생성되는 불순물의 대표인 산소 농도를 최소화하여 단결정 실리콘 잉곳의 효율성을 향상시키고자 연구를 진행하였으며, Crystal Growth Simulation을 기반으로 최적의 Seed/Crucible Rotation speed 및 Pulling rate를 선정하여 기존 산소농도로부터 약 2~3% 감소, 무결정결함영역의 수치를 나타내는 V/G값의 개선 그리고 이를 기반으로 산소 농도 최소화를 위한 Melt charge level의 최적화로 약 10% 불순물 감소의 결과를 도출하였다. 산소는 Vacancy와 같은 결함과 함께 결정의 품질 및 최종 제품의 효율성 그리고 Life time을 악화시키는 원인이기에 산소 농도의 약 10% 절감은 매우 획기적인 결과라 할 수 있다. 세 변수는 상호간 영향을 주는 것이 맞으나 현재의 Simulation Software의 수렴 속도 등의 제약으로 세 변수간 상호 영향을 고려한 전체 최적화(Global optimization)는 수행하기 어려웠으며, 차후 후속 연구에서 이 부분을 고려하여 수행하기로 하고, 본 연구에서는 실제 공정에 안전하게 적용될 수 있는 제약 조건하에서의 부분 최적(Local optimization)의 결과를 얻어 내었다. 또한, 이를 기반으로 불순물 최소화 및 품질 향상을 동반한 대량생산기술 확보 연구를 진행할 계획이다.

### Acknowledgment

This work was supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP), Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE) of Republic of Korea (No. 20173030018990). This research was supported by X-mind Corps program of National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science, ICT (No. 2019H1D8A110563011). This work used the software CGSim v.20 software of STR company (www.str-soft.com) to obtain a result. Moreover, Vladimir Artemyev from STR Group Inc. (<http://str-soft.com>) has supported software training.

### References

1. Wang, C., "A Continuous Czochralski Silicon Crystal Growth System," *Journal of Crystal Growth*, **250**(4), 209-214(2003).
2. Kulkarni, M. S., Holzer, J. C. and Ferry, L. W., "The Agglomeration Dynamics of Self-interstitials in Growing Czochralski Silicon Crystals," *Journal of Crystal Growth*, **284**(3), 35-368(2005).
3. Vorob'ev, A., Sid'ko, A. and Kalaev, V., "Advanced Chemical Model for Analysis of cz and ds si-crystal Growth," *Journal of Crystal Growth*, **386**(2), 226-234(2014).
4. Voronkov, V. V. and Flaster, R., "Intrinsic Point Defects and Impurities in Silicon Crystal Growth," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(3), 167(2002).
5. Ammon, W., Dornberger, E., Oelkrug, H. and Weidner, H., "The Dependence of Bulk Defects on the Axial Temperature Gradient of Silicon Crystals During Czochralski Growth," *Journal of Crystal Growth*, **151**, 273(1995).

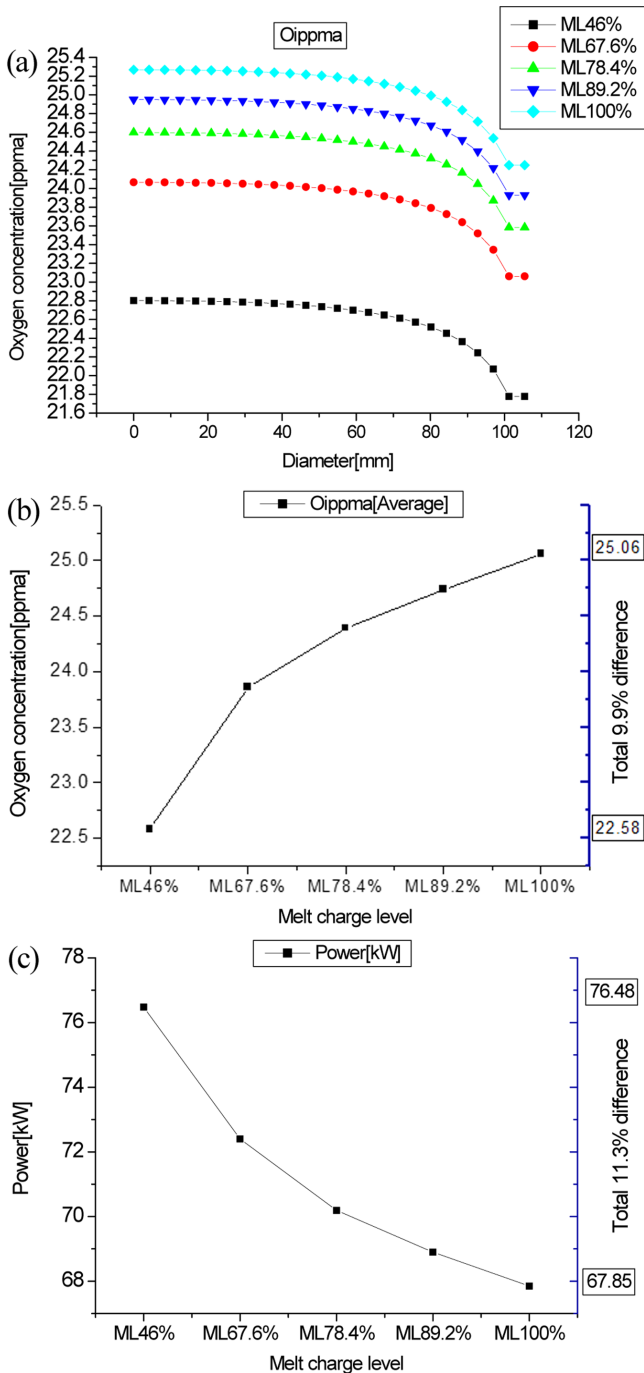


Fig. 13. Indicated (a) Analysis results of oxygen concentration (ppma) by melt charge level, (b) Average oxygen concentration by melt charge level. (c) Consumption of power by melt charge level.

나타내는 무결정결함영역의 차이와 이로 인해 개선이 가능하다는 것을 확인하였다. 이를 기반으로 Seed/Crucible rotation, Pulling rate, Melt charge level의 최적화 및 산소 농도의 최소화 기법을 확보로 Si-ingot의 효율성 개선을 위한 도약, 공정 변수제어(Seed(crystal)-Crucible rotation speed, Pulling rate) 및 Melt charge level의 최적화된 설계로부터 약 10%의 산소 농도 감소 및 최소화된 결과를 도출하였다.

6. Kim, J. H., "A Study on Dynamic Heat Flux for 450 mm Single Crystal Silicon Growth under Magnetic Fields;" Hanyang University Master's Thesis(2007).
7. von Ammon, W., Friedrich, J., Müller, G., "Czochralski Growth of Silicon Crystals;" T. Nishinaga, P. Rudolph, T. Kuech (Eds.), Handbook of Crystal Growth (second ed.), Elsevier, 45-104(2014).
8. Ammon, W. V., Gelfgat, Y., Gorbunov, L., Muehlbauer, A., Muiznieks, A., Makarov, Y., Virbulis, J. and Müller, G., "Proceedings of 6th PAMIR International Conference on Fundamental and Applied MHD;" 41(2005).
9. Hwang, D. H., "Oxygen Precipitation Behavior Related on Point Defects in CZ Si Single Crystal;" Doctor's Thesis, Dept. Material Eng., Chungnam National Univ., Daejeon, Korea(2002).
10. Kim, J. H., "Study of Oxygen Behavior on Single Silicon Crystal Growth in Czochralski Method;" Master's Thesis, Dept. Material Eng., Sungkunkwan Univ., Seoul, Korea(2007).
11. Lee, J. S. and Kim, K. H., Solar Cell Engineering, Seoul, Korea: Book Publication in GREEN Energy(2007).
12. Sim, B. C., Kim, W. S. and Zebib, A., "Thermocapillary Convection in Liquid Bridges with Undeformable Curved Surfaces;" *Journal of Thermophys Heat Transfer*, **16**, 553-561(2002).
13. Sim, B. C., Kim, W. S. and Zebib, A., "Axisymmetric Thermocapillary Convection in Cylindrical Liquid Bridges and Annuli CR Mecanique;" *Journal of Heat Mass Transfer*, **332**, 473-486(2004).
14. Rozgonyi, G. A., Deysher, R. P. and Pearce, C. W., "Silicon Materials Science and Technology;" *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1910 (1976).
15. Shockley, W., Read, W. T. Jr., "Statistics of the Recombination of Holes and Electrons;" *Phys. Rev.*, **87**, 835-843(1952).
16. Lee, Y. R. and Jung, J. H., "Research for High Quality Ingot Production in Large Diameter Continuous Czochralski Method;" *Photovoltaic Research*, **4**(3), 124-129(2016).
17. Shockley, W. and Read, Jr. W. T., "Statistics of the Recombination of Holes and Electrons;" *Physical Review Journals*, **87**, 835-843(1952).
18. Kalaev, V. V. et al. "Calculation of Bulk Defects in CZ Si Growth: Impact of Melt Turbulent Fluctuations;" *Journal of Crystal Growth*, **250**(2), 203-208(2003).
19. Kakimoto, K., Eguchi, M., Watanabe, H. and Hibiya, T., "Ordered structure in Non-axisymmetric Flow of Silicon Melt Convection;" *Journal of Crystal Growth*, **126**, 435-440(1993).