

# 단결정 실리콘 잉곳 결정성장 속도에 따른 고-액 경계면 형성 및 Defect 최적화

전해준<sup>1)</sup> · 박주홍<sup>2)</sup> · 블라디미르 아르테미예프<sup>3)</sup> · 정재학<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>화학공학과, 영남대학교, 경산, 38541

<sup>2)</sup>기술영업팀, 폴텍(주), 서울, 05084

<sup>3)</sup>STR그룹, STR, 상트페테르부르크, 194044

## Melt-Crystal Interface Shape Formation by Crystal Growth Rate and Defect Optimization in Single Crystal Silicon Ingot

Hye Jun Jeon<sup>1)</sup> · Ju Hong Park<sup>2)</sup> · Vladimir Artemyev<sup>3)</sup> · Jae Hak Jung<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>Department of Chemical engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

<sup>2)</sup>Technical Team, Paultec, Seoul 05084, Korea

<sup>3)</sup>STR soft-Group, STR, St.Petersburg 194044, Russia

Received October 7, 2019; Revised February 13, 2020; Accepted February 14, 2020

**ABSTRACT:** It is clear that monocrystalline Silicon (Si) ingots are the key raw material for semiconductors devices. In the present industries markets, most of monocrystalline Silicon (Si) ingots are made by Czochralski Process due to their advantages with low production cost and the big crystal diameters in comparison with other manufacturing process such as Float-Zone technique. However, the disadvantage of Czochralski Process is the presence of impurities such as oxygen or carbon from the quartz and graphite crucible which later will resulted in defects and then lowering the efficiency of Si wafer. The heat transfer plays an important role in the formation of Si ingots. However, the heat transfer generates convection in Si molten state which induces the defects in Si crystal. In this study, a crystal growth simulation software was used to optimize the Si crystal growth process. The furnace and system design were modified. The results showed the melt-crystal interface shape can affect the Si crystal growth rate and defect points. In this study, the defect points and desired interface shape were controlled by specific crystal growth rate condition.

**Key words:** Melt-crystal interface shape, Crystal growth rate, Defect point, Crystal growth simulation, Silicon ingot, Czochralski process

### 1. 서론

오늘날 대부분의 반도체 및 태양전지에 사용되는 기판은 (substrate) 결정질 Si-wafer를 사용하고 있다<sup>1)</sup>. 실리콘은 다결정 실리콘(Poly)과 단결정 실리콘(Mono)로 구분이 되며, 단결정실리콘 잉곳을 생산하는 공정은 대부분 Czochralski 공정을 활용한다. Czochralski 공정은 고온으로부터 고순도의 실리콘을 석영 도가니(SiO<sub>2</sub> Crucible)안에 용융시켜 실리콘 결정 성장을 진행하여 실리콘 기둥 즉 잉곳을 생산한다. 단결정실리콘 잉곳은 다결정 실리콘에 비해 높은 효율성을 도출하며 태양전지 기판으로써 장점을 가지고 있다. 하지만 다결정 실리콘에 비해 높은 생산 비용의 문제점을 나타낸다. 현재 단결정 실리콘 잉곳

의 생산성 증대 및 비용 절감 그리고 효율성 향상에 대한 필요성을 가지며, 단위면적당 효율성 그리고 life-time을 중점인 태양전지 개발연구가 진행되고 있다. 이를 종합하여 공정의 최적화를 필요로 하며, 에너지 절감 및 불순물 감소 그리고 항복응력범위 만족 등을 계산하여 공정의 최적화를 도입한다. Czochralski 공정은 Graphite Heater로부터 용융된 다결정질 실리콘을 실리콘 Seed를 주입함과 동시에 석영 도가니(SiO<sub>2</sub> Crucible)와 Crystal의 역회전과 Seed의 Pulling으로 잉곳을 성장시킨다. Czochralski 공정의 전체 공정은 Dipping, Necking, Shouldering, Body Growth, Tailing 순으로 진행된다. 고품질 실리콘 잉곳을 성장시키기위해 결함 및 불순물 그리고 Von-mises stress를 고려해야하며, 고-액경계면(Melt-Crystal Interface)으로부터 존재하는 무결정결함영역  $V/Gn$  (결정성장속도(V)/실리콘 고-액경계면의 온도구배(G)) 값에 정해진다<sup>2)</sup>. Czochralski 공정은 Si의 용융점(Melting point) 1685K 이상의 온도를 필요 및 유지하

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

여야하기에 1685K의 초 온도로 진행된다. 그러므로 실제 공정 진행 중 변수제어 및 결정성장의 문제점 파악은 챔버 외부에서의 시각적인 관찰로 정확한 예측의 한계점을 가지게 되며 또한, 문제점 파악시 수정 및 보완하여 재생산하기에 비용적, 시간적 손실이 크게 발생하게된다. 이러한 문제점을 개선하고 전체적인 공정의 최적화 구성할 수 있게하며, 결정성장을 목적으로 사용되는 CG-Sim<sup>®</sup> (Crystal Growth Simulation)을 활용하여 실제 공정과 비교 분석으로부터 최적의 결과값을 도출할 수 있다.

CG-Sim (Crystal Growth Simulation)은 하나의 결정성장-Data로 실제 공정에서의 데이터들을 수집하여 하나의 소프트웨어로 결합시킨 Package로 실제 공정의 전력10%, 온도차이 3%내의 분석차이로 실제 공정과의 비교하여 공정의 효율성을 향상시킬 수 있다. 따라서 시뮬레이션 CG-Sim (Crystal Growth Simulation)을 활용하여 최적화된 공정 및 변수제어 그리고 결함 (Vacancy, Interstitial, etc)<sup>3)</sup> 및 불순물(Oxygen, Carbon, etc)<sup>4)</sup> 제어의 대한 연구가 가능하다. Czochralski 공정은 고-액 경계면 (Melt-Crystal Interface)의 형태로부터 실리콘 잉곳의 결함 형성을 예측할 수 있으며, 용융된 실리콘 속 불순물의 유동 및 기체의 흐름 방향 또한 예측할 수 있다. 또한, 열 전달 및 용융된 Si의 대류양상 그리고 결함의 발생은 고-액 경계면의 온도구배(G)에 영향을 받는다<sup>5)</sup>. 그만큼 고-액 경계면에서 발생하는 결함들을 제어하기위해 결정성장속도를 활용하여 고-액 경계면을 제어한다<sup>6)</sup>. 고-액 경계면의 형태에 따라 도핑제의 균일성을 향상시킬 수 있으며, 잉곳으로 성장된 Necking, Shoulder 부분의 냉각 시스템 도입으로 결정성장속도를 증가 및 공정의 개선으로부터 최적화를 도출한다. 실리콘 잉곳은 결함들로부터 방해받는 N-type, P-type 도핑의 불균일성 및 광열화반응 그리고 Life-time 감소 등 효율성을 감소시키는 문제점들을 고려하여 이를 개선하고자 결정성장속도의 향상을 위한 추가적인 설계 도입 및 고-액 경계면의 형태 조정을 위해 시뮬레이션을 진행하였다.

## 2. 수학적 모델링 & 이론

Czochralski 공정 중 열의 이동에서 기체 흐름을 잉곳 성장과정 도가니 내에 유동의 대류를 연구한 방정식을 나타낸다<sup>7)</sup>. Czochralski 성장계의 기하학적 모양은 축 대칭이지만 성장하는 결정의 성질이 동방적(isotropic)이지 않다. 실제 성장로는 성장 과정에서 세계의 중심축을 일치시키기 어렵기에 완전한 축 대칭으로는 어렵다. 그러므로 회전을 이용한 비대칭적 양상을 줄임으로써, 본 연구는 축 대칭으로 가정한다. Czochralski 성장모사는 2차원 원통형 좌표계(2 Dimensional cylindrical coordinate)를 활용한다<sup>8)</sup>. Czochralski 공정은 Reynolds 수(Re), Grashof 수(Gr), Prantle 수(Pr) 등의 전산적 모델의 해석 연구가 과거부터 진행 중이며, Czochralski계 공정의 온도 분포와 유체의 흐름을 해석하고자 미분방정식의 연속방정식(Eq. 1), 각 속

도의 성분에 대한 운동량방정식(Eq. 2)과 에너지 방정식(Eq. 3)이 있다. 비압축성 유체를 가정하고 이들을 데카르트 좌표계 (Cartesian coordinate)의 텐서 형으로 표현하면 그 설명은 다음과 같다<sup>9)</sup>.

[연속방정식]

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

[운동량방정식]

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

[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 전반적인 열의 이동에서 기체 흐름 효과와 Czochralski 잉곳 성장에서 석영 도가니 내에 유동 대류를 연구한 논문을 인용하였다<sup>10)</sup>.

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

$u_n$ 은 Melt/crystal 경계면에서의 부분적 결정화 평균 속도,  $\Delta H$ 는  $1.8 \times 10^6$  (J/kg)의 결정화열,  $\rho_{crystal}$ 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.

$$v = \frac{1}{s} \int u_v ds \quad (5)$$

#### 2.1.1 Reynolds 수

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 일

으킨다. 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.

$$Re_x = \frac{\omega m_x h^2}{\nu} \tag{6}$$

$$Re_c = \frac{\omega m_c h^2}{\nu} \tag{7}$$

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

### 2.1.2 Grashof 수

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

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

여기서  $g$ 는 중력가속도,  $\beta$ 는 체적팽창계수,  $\nu$ 는 유체의 동점성 계수를 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.

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\text{viscous diffusion rate}}{\text{thermal diffusion rate}} = \frac{C_p \mu}{k} \tag{9}$$

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

## 2.2 Von-mises stress

영국의 과학자 폰 미세스(Von-mises, 1883~1953)의 이름을 따서 불리게 된 특수한 유형의 응력으로 등가응력(effective or equivalent stress)라고도 불린다. 물체는 외부로부터 힘이나 모멘트를 받게 되면 어느 정도까지는 견디지만 얼마 이상의 크기가 되면 외력을 지탱하지 못하고 파괴된다. Fig. 1에서 나타내듯이 이러한 파괴를 예측하는 기준이 되는 조건을 항복조건(Yield

$$\sigma_{vm} = \sqrt{\frac{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 + \sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_z + \sigma_z\sigma_x}{3} + (\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)} \tag{10}$$

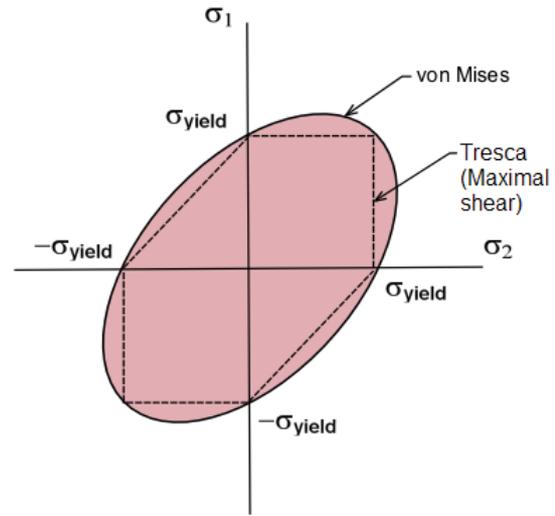


Fig. 1. Von Mises yield criterion in 2D (planar) loading conditions

criterion)이라고 부르며, 항복조건에 사용되는 응력으로 하중을 받고 있는 물체 각 지점에서의 비틀림에너지(Maximum distortion energy)를 나타내는 값이며, 항복 발생 여부는 여러 가지 파손 이론이 있으나 가장 정확하다고 알려진 최대 뒤틀림에너지이론은 폰 미세스 등가 응력을 사용한다. 구조 해석 계산된 등가 응력 값이 결정의 항복강도보다 크면 소성이 발생한 것으로 보고 항복강도보다 낮게 나타나면 발생하지 않는 것으로 판단한다<sup>11)</sup>. Czochralski 공정의 Simulation Package에서는  $Re, Gr, Pr$  수를 기반으로 응력에 대해 판단하고 있으며, 현재까지 실제 현장의 Date 결과로는 결정성장에서는 30 MPA 이하의 조건은 응력에 대한 결함이 발생하지 않는 것으로 알려지고 있다.

## 3. Melt – Crystal interface

CG-Sim Czochralski 결정 성장에 있어 고-액 경계면은 결정의 품질을 결정한다. 고-액 경계면에서는 결정 성장 속도( $V$ )와 온도구배( $G$ )비로 나타내는 무결정결함영역( $V/G$ )를 확인할 수 있다.

### 3.1 무결정결함영역

결정 성장의 증가율( $V$ )과 축(axial)의 온도구배( $G$ )의 비율인 무결정결함영역( $V/G$ )은 COP (Crystal Originated Pit), O.I.S.F-ring (oxidation-induced stacking fault rings) 그리고 Dislocation 와 같은 결함이 없는 영역을 말한다. 따라서, Czochralski Si-결정 성장 공정과 CG-Sim 상 핵심적인 영역이며 결정의 품질을 결정한다. Si-결정 성장 조건은 Vacancy-type 영역에서 Interstitial-type 영역이 변환되는 동일한 낮은 농도를 갖는 임계( $V/G$ ) 영역

을  $0.0012\text{--}0.002\text{ cm}^2\text{min}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로 규정되고 있으며, Vacancy 영역과 Interstitial 영역이 변환되는 경계에서  $V/G$ 를 임계  $V/G$  [ $(V/G)^*_{(V/D)}$ ]로 정의한다<sup>12)</sup>. Vacancy와 Interstitial의 응집 현상은 결정에 품질을 결정할 수 있는 결함들이 발생한다. Vacancy로부터 Void를 형성하고,  $(V/G)^*_{(V/D)}$ 보다 큰  $V/G$ 값을 가지며  $(V/G)^*_{(COP)}$  이상 값에서 형성하게 된다. Interstitial로부터 Large dislocation loop를 형성하는데  $(V/G)^*_{(V/D)}$ 보다 작은  $V/G$ 값을 가지게 되며, B-band는  $(V/G)^*_{(L/D)}$  이하의 값부터 존재하게 된다. 불균일한 핵 생성으로 만들어지는 O.I.S.F-ring (P-band)의 경우에는  $(V/G)^*_{(V/D)}$  보다 큰 값을 가지는  $(V/G)^*_{(O.I.S.F)}$ 와  $(V/G)^*_{(COP)}$  사이에서 형성되게 된다.  $P_I$  (Pure Silicon in the interstitial영역)와  $P_V$  (Pure Silicon in the interstitial영역)은  $(V/G)^*_{(V/D)}$  값으로부터 매우 낮은 Vacancy 및 Interstitial 농도로 존재하므로, Void와 Large dislocation loop의 결함이 형성하지 않는다. 그러므로 무결정결합영역 ( $V/G$ )이 형성된다( $0.00213\text{ cm}^2\text{min}^{-1}\text{K}^{-1} < V/G < 0.00219\text{ cm}^2\text{min}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) (Fig. 2)<sup>13-15)</sup>.

현재 무결정결합영역  $V/G$ 은 결정성장속도(V)와 축의 온도구배(G)를 나타내는 것이며, 고체와 액체의 수직적(Vertical)인 표현이다. 또한,  $V/Gn$  (Interface correction)은 결정성장속도(V)와 고체와 액체의 경계면 전체의 온도구배(Gn)는 수평적인(Horizontal)비를 나타낸다.

본 CG-Sim 및 Czochralski 결정성장에서  $V/Gn_{critical}$  조건 범위는  $1.5 \times 10^{-3}\text{ cm}^2\text{min}^{-1}\text{K}^{-1}$ 이며 기준점에 근사한 최적의 조건을 도출한다. Interstitial과 Vacancy의 형성을 다음과 같은 식에 나타내었다.

$$\frac{V \rightarrow \text{Pulling Speed}}{Gn \rightarrow \text{Temperature Gradient}}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{V}{Gn}\right)_{critical} = 1.5 \times 10^{-3}\text{ mm}^2\text{min}^{-1}\text{K}^{-1}$$

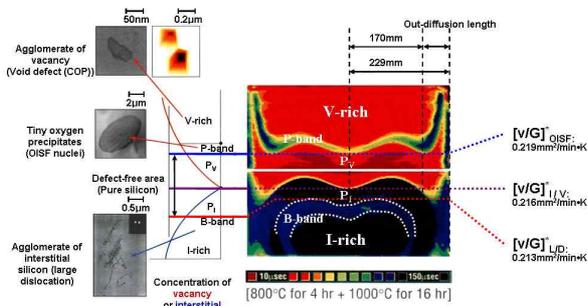


Fig. 2. Concentration of Vacancy and Interstitial-rich in Crystalization

$$\Rightarrow \left(\frac{V}{Gn}\right) > \left(\frac{V}{Gn}\right)_{critical} \Rightarrow \left(\frac{V}{Gn}\right)_{vacancy} \quad (11)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{V}{Gn}\right) < \left(\frac{V}{Gn}\right)_{critical} \Rightarrow \left(\frac{V}{Gn}\right)_{interstitial} \quad (12)$$

$V/Gn$  값과  $V/Gn_{critical}$  값의 비교분석을 통해 Vacancy와 Interstitial의 결함의 예측을 할 수 있으며, 본 연구는 이를 통해 결정성장속도에 영향을 미치는 고-액 경계면의 형태 조정을 고려하여 결함의 최적화 연구를 진행하였다.

#### 4. Improve of the czochralski process by Crystal Growth – Simulation

##### 4.1 Additional introduction

Czochralski 공정내의 결정 성장에 있어 높은 온도에 따른 결정화 및 결정성장속도의 한계치를 가지게 된다. 결정 상부의 온도에 따라 결정성장속도 및 결정의 Defect 그리고 시간적 단축이 고려된다. 결정성장속도로부터 고-액 경계면의 개선이 가능하며, 고-액 경계면으로부터 결정의 품질을 예측할 수 있다. Fig. 3은 기본적인 Geometry로부터 Cooling System 도입으로 인한 결정 상부의 냉각으로부터 결정성장시 고-액 경계면의 온도구배 및 결정성장 속도에 미치는 영향을 확인하기 위해 설계하였다.

Cooling system의 도입으로부터 공정내의 결정 상부 온도 흐름차를 Fig. 4에서 예측할 수 있으며, 결정 Necking 부분의 경계면으로부터의 온도차이를 Fig. 5에서 확인할 수 있다.

Cooling system 도입으로 인해 나타나는 온도 흐름차는 약 100T (K)차이 결과를 확인하였다(Table 1).

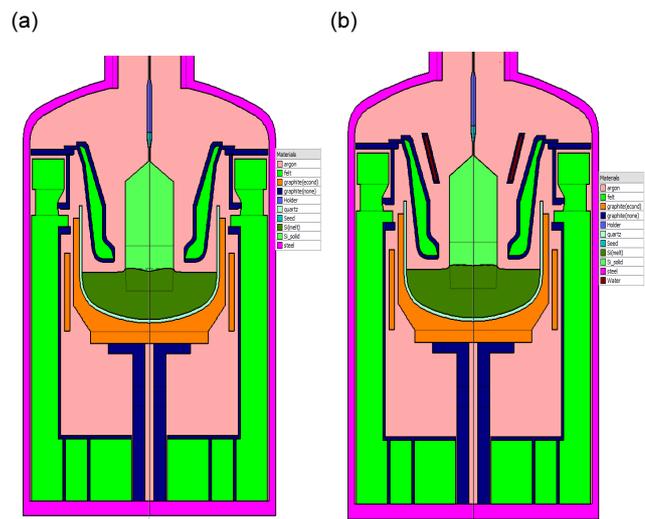
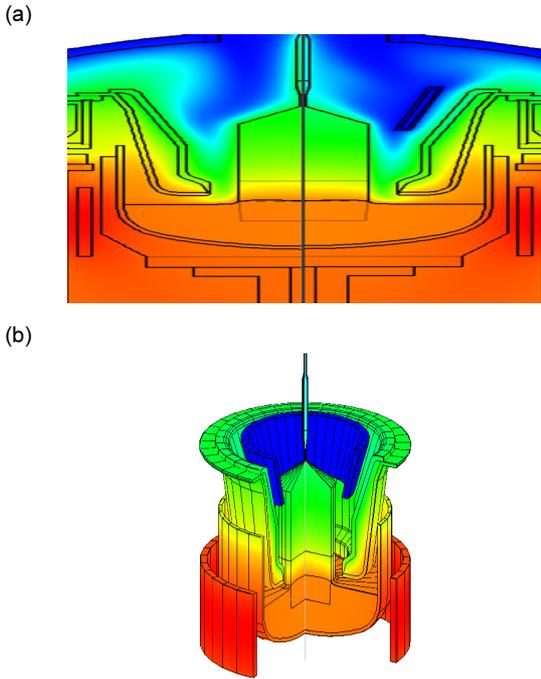
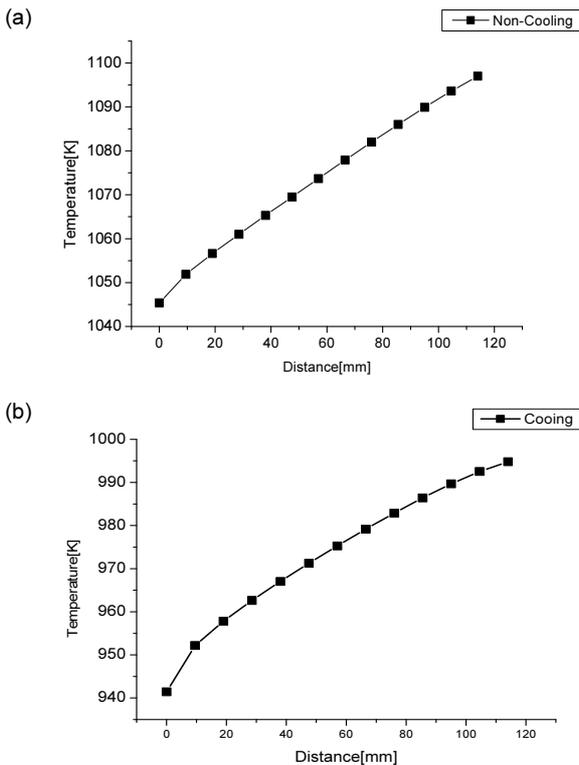


Fig. 3. (a) No Cooling system in Geometry, (b) Cooling system in Geometry



**Fig. 4.** (a) Comparison of Temperature flow (b) Cooling system 3D



**Fig. 5.** Temperature of (a) Non-Cooling system, (b) Cooling system

**Table 1.** Deference of T (K)

T (K)	Non-Cooling	Cooling
Maximum	1097	941
Minimum	1045	994
Average	1073	973

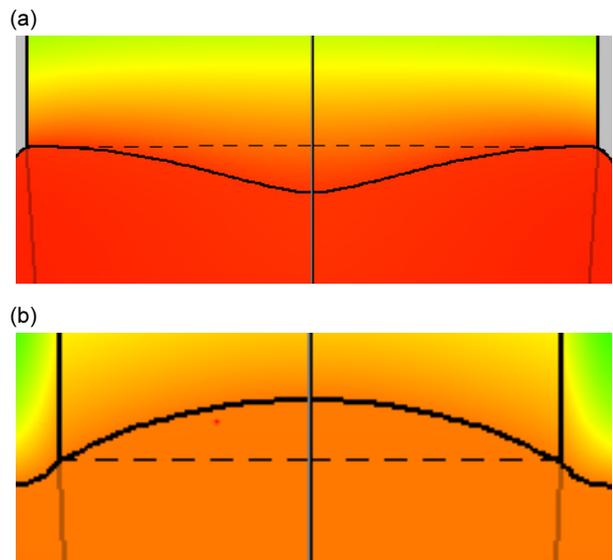
## 4.2 Melt – Crystal interface shape by Growth rate

### 4.2.1 Concave – Convex interface shape

결정 성장에 있어 고-액 경계면의 형태로부터 Defect 예측이 가능하며, 그 형태의 따라 결정의 품질이 정해진다. 고-액 경계면의 형태는 Convex, Concave, Plate shape으로 구분하며 Convex, Concave 경계면의 형태는 Fig. 6와 같다.

고-액 경계면의 형태는 Growth rate에 의존하며 동일한 조건 하에 Table 2와같이 결정성장속도를 나타낸다. Convex 형태는 Interstitial defect를 높게 나타내며, Concave 형태는 Vacancy defect를 높게 나타낸다.

Interstitial은 규칙적인 배열로 이루어진 단결정 실리콘 잉곳에 원자가 하나 더 배열되어있는 형태를 말하며, Vacancy는 하나의 원자가 공백을 이루며 Void가 형성된다. 이러한 결함들이 응집되어 Cluster를 형성하게 되며 이를 Microdefect라고한다. 현재 산업에서 두 개의 결함이 없는 무결정결함영역(V/G(n))을 고려하여 성장된 결정을 선호하지만, 실질적인 공정 변수들로부터 어려움을 겪고 있다. 하지만 현재 Convex 형태보다 Concave 형태가 실리콘 웨이퍼 기관으로 품질적으로 높게 판단됨을 알려지고 있으며, 그 이유는 Interstitial이 함량이 높아질수록 결정 내부에 Dislocation loops 즉, 규칙적인 단결정 Si 배열사이 원자가 추가적으로 결합되며, 격자가 발생하게 된다. 이는 전도도 및 전기적 성질 측면에서 효율성 및 품질 저하의 원인 중 하나이다.



**Fig. 6.** (a) Convex shape & (b) Concave shape

**Table 2.** Growth Rate

Shape	Growth rate (mm/min)
Convex	0.3
Concave	1.5

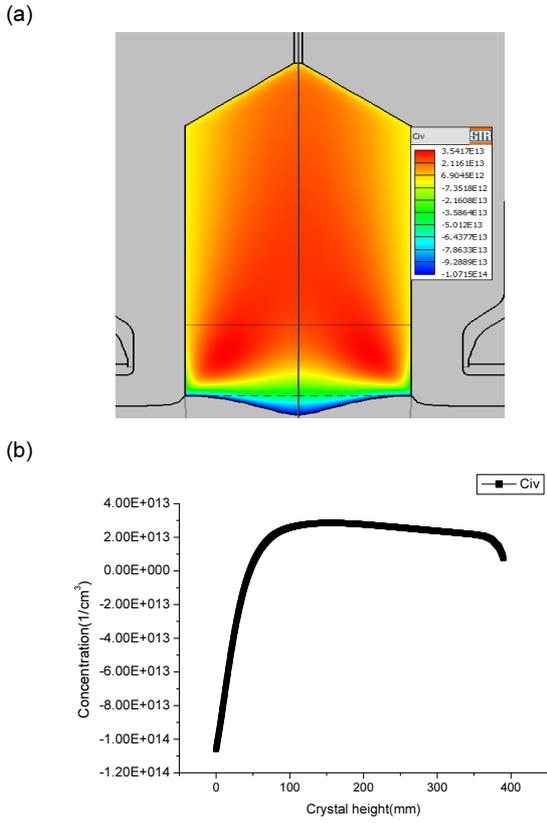


Fig. 7. (a,b) Concentration of Ci-Cv in Crystal (0.3 mm/min Growth rate)

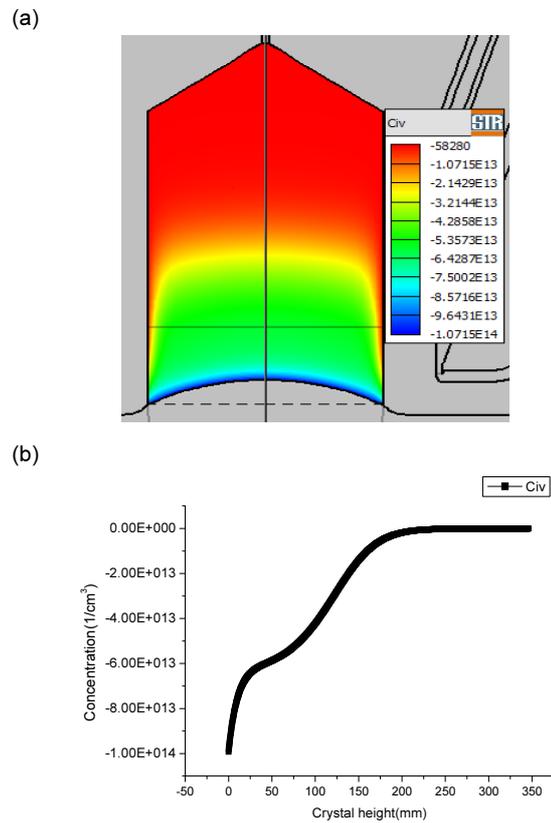


Fig. 9. (a, b) Concentration of Ci-Cv in Crystal (1.5 mm/min Growth rate)

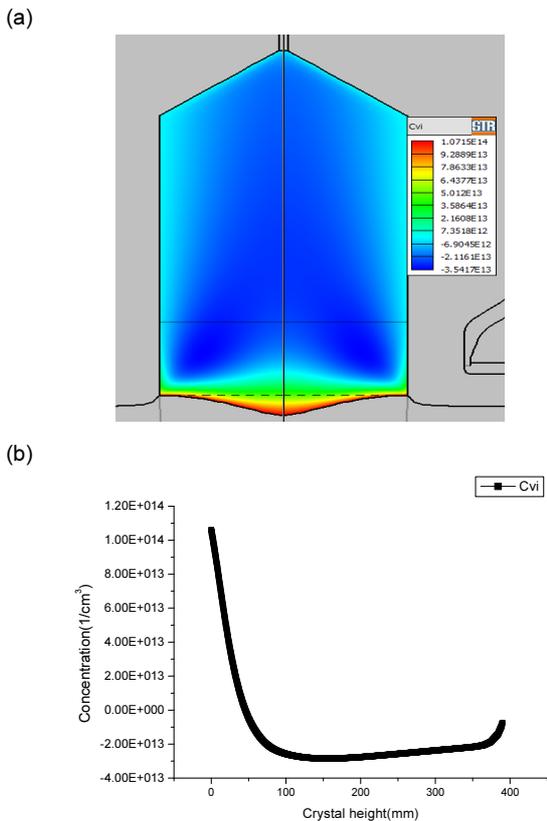


Fig. 8. (a,b) Concentration of Cv-Ci in Crystal (0.3 mm/min Growth rate)

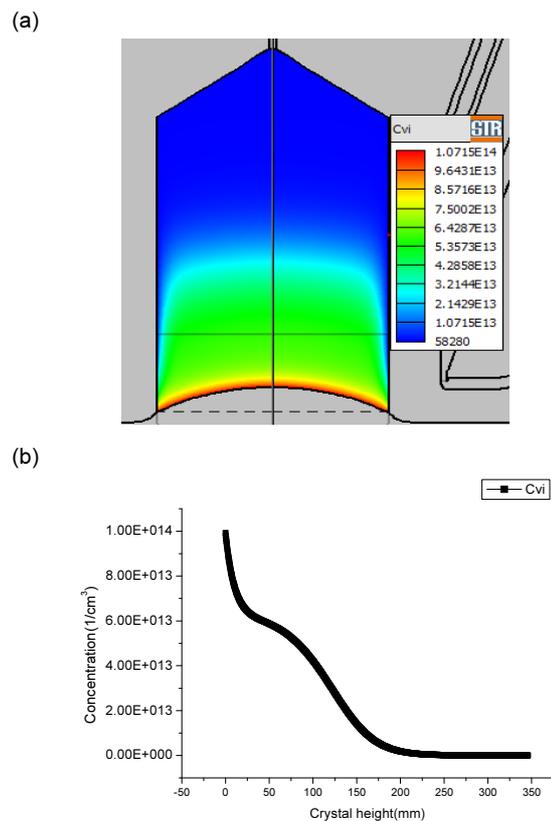


Fig. 10. (a,b) Concentration of Cv-Ci in Crystal (1.5 mm/min Growth rate)

Fig. 7은 Growth rate 0.3 mm/min으로 성장된 결정의 C (Interstitial) - C (Vacancy)농도이다. 즉, 결정 내부의 Interstitial 농도가 높다는 것을 나타낸 결과이며, Fig. 7에서 Interstitial의 농도가 고-액 경계면 부분에 낮은 농도를 보이며, 결정 부분으로 갈수록 농도가 높아짐을 나타낸다.

Fig. 8은 Growth rate 0.3 mm/min으로 성장된 결정의 C (Vacancy) - C (Interstitial)농도이다. Fig. 8에서 고-액 경계면 부분은 높은 농도를 가지며, 결정 부분으로 갈수록 낮아짐을 나타낸다. 결정 내부에 평균적 농도를 Table 4로부터 알 수 있으며, 이로써 Convex shape에는 Interstitial의 농도가 높음을 확인할 수 있었고 즉, Dislocation loop 영역임을 결과로 알 수 있다.

Growth rate를 1.5 mm/min으로 조절하였을 때의 고-액 경계면은 Concave 형태로 도출하였고, C (Interstitial) - C (Vacancy)의 농도를 Fig. 9로 나타내었다. 결정성장속도의 향상으로 인해 Interstitial에 농도가 음의 값을 가지는 것을 확인할 수 있으며, Convex 형태 즉, 낮은 Growth rate로 성장된 결정과의 차이를 Table 4에서 확인할 수 있다.

Growth rate 1.5 mm/min일 때, 결정 내부의 C (Vacancy) - C (Interstitial)의 농도를 Fig. 10으로 나타내었다. Vacancy의 농도 차이는 결정성장속도 0.3 mm/min일때와 다르게 양의 값을 가지게 되며, 결정성장속도의 향상으로 인해 Vacancy의 농도가 Interstitial의 농도보다 높은 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. Concave 형태는 높은 Growth rate로 Interstitial의 형성이 감소됨을 확인할 수 있다.

**4.2.2 Plate interface shape**

고-액 경계면은 표준점인 Plate 형태로부터 얼마나 근접한 형태를 갖추는지 고려할 수 있다. 무결정결합영역(V/G(n))을 만족하는 범위 그리고 결정성장된 단결정실리콘 잉곳의 품질 및 효율성을 고려하여 판단하며, 실리콘 웨이퍼의 도핑제인 Boron 및 Phosphorus를 도핑할 때에 Plate한 형태를 유지함으로써 도핑의 균일함을 형성할 수 있다.

Fig. 11은 Table 3에서 나타내듯이 0.95 mm/min 결정성장속도의 고-액 경계면의 형태이다. 결정성장속도로 인한 경계면의

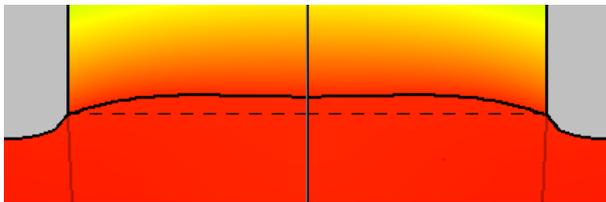
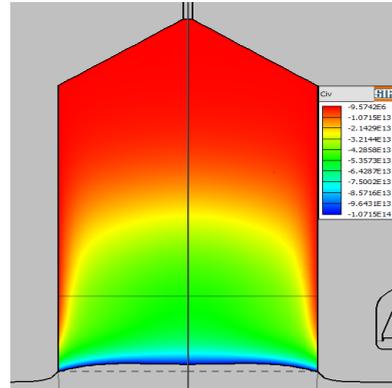


Fig. 11. Approximate Plate Shape

Table 3. Growth Rate

Shape	Growth rate (mm/min)
Plate	0.95

(a)



(b)

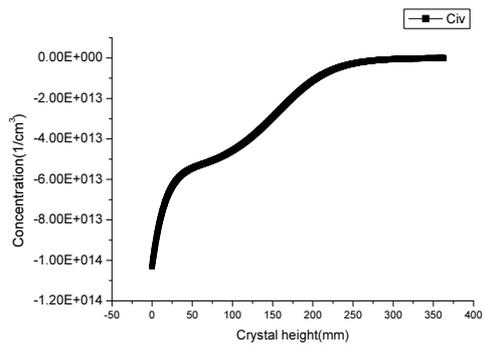
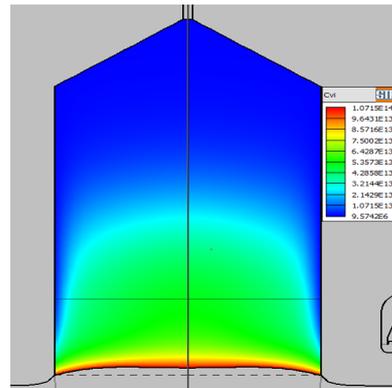


Fig. 12. (a,b) Concentration of Ci-Cv in Crystal (0.95 mm/min Growth rate)

(a)



(b)

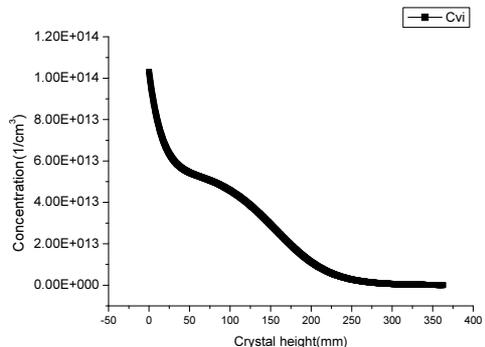


Fig. 13. (a,b) Concentration of Cv-Ci in Crystal (0.95 mm/min Growth rate)

형태를 조정하여 결정의 품질을 예측한다. 완전한 Plate의 형태는 이상적인 형태이므로, 그에 근접한 약간의 Concave 형태를 보이고있는 Fig. 11를 최적의 형태로 선정하였다.

결정성장속도에 따른 고-액 경계면의 개선이 가능하다는 것을 확인하였으며, 0.95 mm/min의 결정성장속도를 설정하여 Fig. 12로부터 도출한 C (Interstitial) - C (Vacancy)의 농도이다. Concave 형태에 근사함으로 Interstitial은 음의 값을 가지되며, Concave와의 Interstitial 농도는 11% 감소한 것을 확인하였다.

C (Vacancy) - C (Interstitial)를 측정된 결과는 Fig. 13로 나타내었다. 결정속도의 0.95 mm/min 조정으로 인한 Vacancy 농도 또한 11% 감소하였다. 이로 인해 Plate 형태에 근사치할수록 결함들의 농도가 감소한다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 공정내부에 추가적인 설계로 공정의 시간 단축도 고려할 수 있음을 시뮬레이션을 통해 결과를 얻었다.

#### 4.2.3 Comparison of cooling system

Cooling system의 도입은 결정성장속도에 어떤 영향을 미치는지 Fig. 14에서 확인할 수 있다.

같은 수치의 결정성장속도지만 고-액 경계면의 형태가 다를 수 있음을 확인할 수 있었고 즉, Cooling system의 도입으로 인해 고-액 경계면의 형태는 기존 0.95 mm/min 결정성장속도와 비교분석한 결과 Defect의 감소는 30% 차이가 있음을 확인할 수 있다.

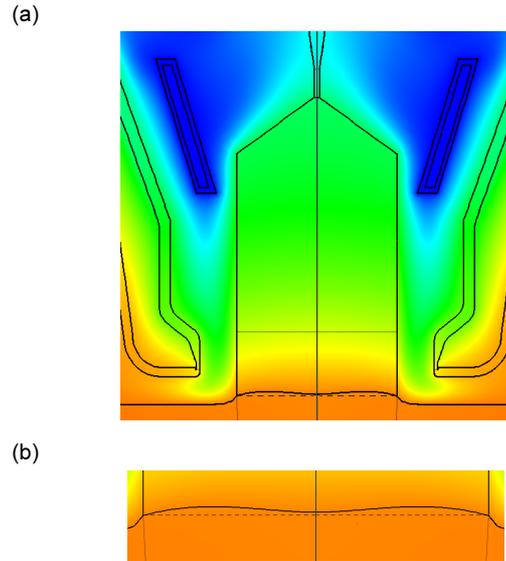
Fig. 15는 Cooling system으로 인한 온도의 차이를 나타내며, 고-액 경계면은 Plate를 기준점으로하여 근사치한 Concave 형태를 가진다. 하지만 각각의 결정성장속도는 10.5% 차이를 가지며 Cooling system을 도입한 공정의 결정성장속도는 10.5% 향상될 수 있다. 그러므로 동일한 경계면을 형성하면서 Cooling system으로 인한 결정성장속도의 향상과 시간적 단축이 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

실험을 통해 Czochralski 공정을 통한 Si 잉곳 결정성장은 결정성장속도로부터 고-액 경계면이 Concave와 Convex 형태로 조정이 가능하다는 결과를 도출하였으며, 이에 결정성장속도 및 Cooling system으로부터 성장된 결정의 품질에 대해 고려해야 하기에 무결정결함영역(V/G(n)), Von-mises stress(Mpa) 그리고 공정에 소비된 에너지(kW)에 대한 비교분석을 하였다 (Figs. 16, 17).

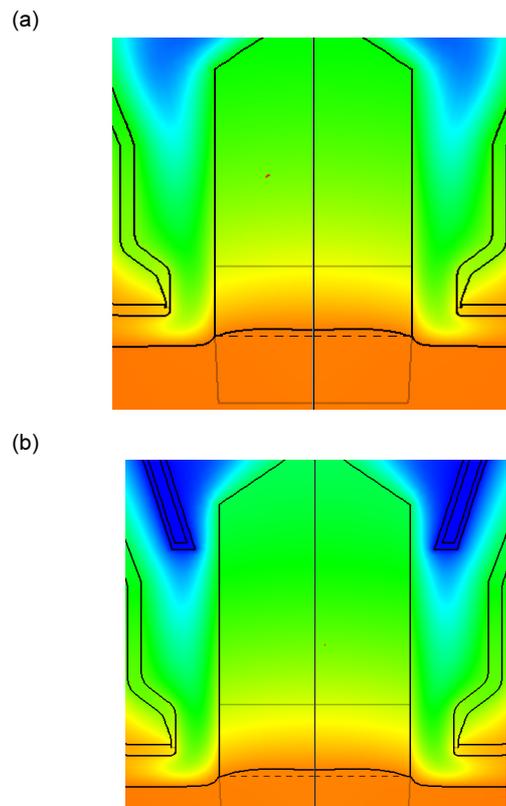
무결정결함영역(V/G)  $0.00213 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1} \sim 0.00219 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$  범위는 현재 산업에서는 만족하는 조건이다. Fig. 17에서는  $0.00219 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 의 범위를 벗어난 GR1.05 (cooling)와 GR1.5(non-Cooling)은 무결정결함영역에 만족할 수 없는 결과를 도출하였다. Von-mises stress는 30 Mpa 이상의 값은 결정이 응력에 의해 파괴 우려가 있으므로 30 Mpa 이하의 값을 만족한다. Fig. 17에는 GR1.5 (non-Cooling) 외의 결정 모두 응력(Von-mises stress) 만족범위에 포함되는 영역이다. Total Power에서는 50kW 이하의 전력을 소비한 결과를 확인할

수 있으며, GR1.5 (non-Cooling) 공정은 최적의 전력소비에 대한 결과를 Fig. 17에서 도출하였지만, 무결정결함영역과 Von-mises stress의 조건에 해당되지 않아 최적의 공정에서 제외된다.

Defect Point는 Fig. 16와 같이 대체로 결정성장속도가 증가



**Fig. 14.** (a) crystal in Cooling system (b) Melt-Crystal Interface shape in Cooling system (0.95 mm/min Growth rate) \*The Color represents Temperature



**Fig. 15.** Melt-Crystal Interface shape in (a) 1.05 mm/min Growth rate of Cooling system (b) 0.95 mm/min Growth rate of Non-Cooling system \*The Color represents Temperature

할수록 Vacancy의 농도는 증가, Interstitial의 농도는 감소되는 것을 확인할 수 있으며, Cooling system을 도입함으로써, Vacancy와 Interstitial의 두 개의 결합 모두의 농도가 감소됨을 결과로 도출하였다(Table 4).

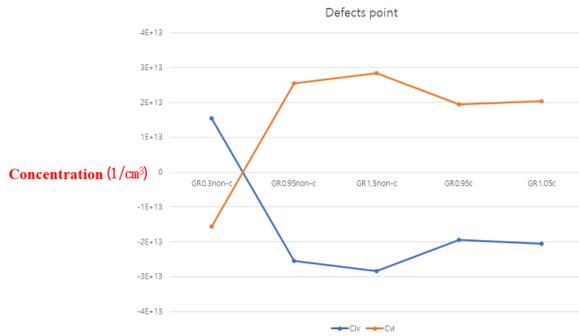


Fig. 16. Defect Concentration (1/cm<sup>3</sup>)

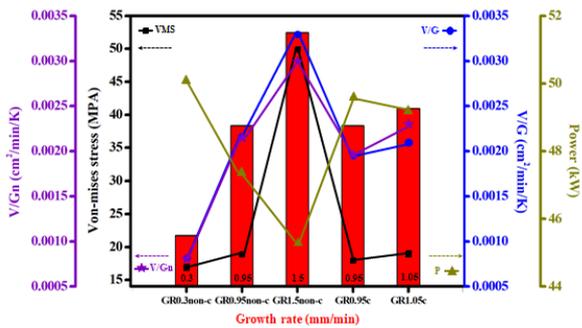


Fig. 17. Amorphous defect area (V/G(n) cm<sup>2</sup>min<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), Von-mises stress (MPa), Consumption of Power (kW)

Table 4. Concentration of Defects By Growth Rate

Defects	Growth Rate (mm/min)	Concentration (1/cm <sup>3</sup> )
Ci-Cv	0.3	1.55E13
	1.5	-2.83E13
	0.95	-2.54E13
Ci-Cv (Cooling)	0.95	-1.95E13
Cv-Ci	0.3	-1.55E13
	1.5	2.83E13
	0.95	2.54E13
Cv-Ci (Cooling)	0.95	1.95E13

Table 5. Result of experimental

	Growth rate (mm/min)	Von-mises stress (Mpa)	V/G (cm <sup>2</sup> /min/K)	V/Gn (cm <sup>2</sup> /min/K)	Power (Kw)	Civ	Cvi
GR0.3non-c	0.3	17	0.0008	0.000805	50.1	1.55011E+13	-1.55011E+13
GR0.95non-c	0.95	19	0.0022	0.00215	47.4	-2.54487E+13	2.54487E+13
GR1.5non-c	1.5	50	0.0033	0.003	45.3	-2.83814E+13	2.83814E+13
GR0.95cooling	0.95	18	0.0019	0.00196	49.6	-1.94674E+13	1.94674E+13
GR1.05cooling	1.05	19	0.0021	0.0023	49.2	-2.0464E+13	2.0464E+13

## 5. Result and discussion

Czochralski 공정의 단결정 실리콘 잉곳의 결정성장속도에 따른 고-액 경계면 형성 및 최적의 Defects 농도 실험을 하였다. 결정성장속도로부터 고-액 경계면의 형태를 조정 및 개선이 가능하며 현재 산업에 사용되는 실리콘 웨이퍼 기판으로 전기적 성질이 우수한 Concave형태의 구현이 가능하다는 결과를 도출하였다. 이에 따른 결정성장시 품질을 결정하는 무결정결합영역(V/G(n) cm<sup>2</sup>min<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), Von-mises stress (Mpa) 비교 분석하였을 때, 결정성장속도와 Cooling system 도입 공정 실험 결과를 Table 5에 도출하였으며, Growth rate 0.3 (non-Cooling)와 1.5는 무결정결합영역(V/G(n)) 0.00213cm<sup>2</sup>min<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>~0.00219cm<sup>2</sup>min<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> 조건 범위에 만족하지 못하며 마찬가지로 GR1.5 (non-Cooling)도 Von-mises stress 조건 범위에 만족하지 못한다.

non-Cooling system의 GR 0.95 (non-cooling)가 최적의 결정 성장속도임을 확인하였으며, 같은 조건하에 Cooling system의 도입으로 인한 GR0.95에서는 기존의 GR0.95 (non-cooling)에 보다 Defects concentration 30% 감소, 고-액 경계면 전체의 수평적인 무결정결합영역 조건(V/Gn) 1.5 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>min<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>에서 근사치한 범위로 기존대비 9% 개선하였으며, Von-mises stress는 조건 범위에 만족한 결과를 도출하였다.

Fig. 15에서 GR1.05 (cooling)과 GR0.95 (non-cooling)비교 분석하였을 때 같은 고-액 경계면의 형태를 형성하지만 Defect concentration 24% 감소하였으며, 무결정결합영역(V/G(n)), Von-mises stress도 조건 범위에 만족한다. 또한, GR1.05는 GR0.95 (non-cooling)보다 결정성장속도 10.5% 향상된 실험 결과를 도출하였다.

## 6. Conclusion

본 연구는 Crystal Growth - Simultaion을 활용한 Czochralski 공정의 단결정 실리콘 결정성장속도에 따른 Defect의 최적화 및 고-액 경계면의 개선을 연구하였으며, Cooling system으로 인한 0.95 (mm/min) 결정성장속도 기존대비 10.5% 향상 및 시간적 단축, Defect 20~40% 감소, 무결정결합영역(V/G(n))개선, Von-mises stress 조건 범위 만족의 결과를 도출하였다. 이 결과

로부터 현재 산업에 이용되고 있는 단결정 실리콘 잉곳 성장에 Dislocation loops 형성의 최적화, 전기적 성질의 효율성을 높이며, 추가적인 설계로 인한 공정의 시간적 단축 및 Defect가 최적화된 공정을 도출하였으며, 이를 기반으로 고품질화 및 높은 결정성장속도 구현으로 인한 공정의 효율성 향상을 위한 연구를 진행할 계획이다.

## Acknowledgments

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) and S-Tech Company Limited ( S-Tech Co., Ltd.) from Korea (No. 20174030201760).

This work used the software CGSim v.20 software of STR company ([www.str-soft.com](http://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. Fraunhofer ise: Photovoltaics report, available online: [www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/photovoltaics-report.pdf](http://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/photovoltaics-report.pdf), 2018.
2. Dornberger, E., Ammon, W. V., "Silicon materials science and technology," J. Electrochem. Soc., Vol. 143, p. 1636, 1996.
3. Kulkarni, M. S., Holzer, J. C., Ferry, L. W., "The agglomeration dynamics of self-interstitials in growing czochralski silicon crystals," J. Cryst. Growth, Vol. 284, No. 3, pp. 35-368, 2005.
4. Vorob'ev, A., Sid'ko, A., Kalaev, V., "Advanced chemical model for analysis of cz and ds si-crystal growth," J. Cryst. Growth, Vol. 386, pp. 226-234, 2014.
5. Kalaev, V. V., Evstratov, Y., Smirnov, E. M., Zhmakin, A. I., Makarov, Y. N., "Numerical modeling of czochralski silicon crystal growth", ECCOMAS, Vol. 1, 2000.
6. Pohl, J., Müller, M., Seidl, A., Albe, K., "Formation of parallel (1 1 1) twin boundaries in silicon growth from the melt explained by molecular dynamics simulations," J. Cryst. Growth, Vol. 312, No. 8, pp. 411-1415, 2010.
7. Rozgonyi, G. A., Deysher, R. P., Pearce, C. W., "Silicon Materials Science and Technology," J. Electrochem. Soc., Vol. 123, p. 1910, 1976.
8. Shockley, W. Read, W.T. Jr., "Statistics of the Recombination of Holes and Electrons," Phys. Rev., Vol. 87, pp. 835-843, 1952.
9. Lee, Y. R., Jung, J. H., "Research for High Quality Ingot Production in Large Diameter Continuous Czochralski Method," Photovoltaic Research, Vol. 4, No. 3, pp. 124-129, 2016.
10. Kalaev, V. V., Lukanin, D. P., Zabelin, V. A., Makarov, Y. N., Virbulis, J., Dornberger, E., von Ammon, W., "Calculation of Bulk Defects in CZ Si Growth : Impact of Melt Turbulent Fluctuations," J. Cryst. Growth, Vol. 250, No. 12, pp. 203-208, 2003.
11. "Von Mises Criterion (Maximum Distortion Energy Criterion)," Engineer's edge. Retrieved 8 February, 2018.
12. Voronkova, V. V. Falsterb, R., "Intrinsic Point Defects and Impurities in Silicon Crystal Growth," J. Electrochem. Soc., Vol. 149, No.3, pp. 1-2, 2002.
13. Voronkov, V. V. Flaster, R., "Intrinsic Point Defects and Impurities in Silicon Crystal Growth," J. Electrochem. Soc., Vol. 149, No. 3, p. 167, 2002.
14. Ammon, W., Dornberger, E., Oelkrug, H., Weidner, H., "The dependence of bulk defects on the axial temperature gradient of silicon crystals during Czochralski growth," J. Crystal Growth, Vol. 151, p. 273, 1995.
15. Kim, H., "A Study on Dynamic Heat Flux for 450mm Single Crystal Silicon Growth under Ma`gnetic Fields," Hanyang University Master's Thesis.