

## Study on the crystallization of quartz glass crucibles for preparation of single crystal silicon

Jong Won Lim, Tae Hwei Kim and Kyung Bong Park<sup>†</sup>

School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

(Received March 30, 2018)

(Revised May 8, 2018)

(Accepted May 17, 2018)

**Abstract** In order to avoid un-uniform crystallization on the surface of a quartz glass crucible that is known to affect the production yield of the single crystal silicon, Ba (barium) was selected as a crystallization promotor and the inner surface of the crucible was coated using Ba (barium hydroxide octahydrate)-solution by the spray pyrolysis method. For un-coated crucible, it was found that the crystallization of its surface started at 1350°C, and at 1450°C the surface was uniformly crystallized with  $\beta$ -cristobalite phase. It was found that the crucible coated with Ba began to be crystallized from 1000°C and was uniformly crystallized on the crucible surface at 1300°C. In this case,  $\alpha$ -cristobalite and needle-shaped  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  phase were created and disappeared as a crystal phase, and the  $\beta$ -cristobalite phase was eventually evenly distributed over the Ba-coated crucible surface.

**Key words** Quartz glass crucible, Crystallization, Spray pyrolysis, Cristobalite, Single crystal silicon

## 단결정 실리콘 제조용 석영유리도가니의 결정화에 대한 연구

임종원, 김태희, 박경봉<sup>†</sup>

안동대학교 공과대학 신소재공학부, 안동, 36729

(2018년 3월 30일 접수)

(2018년 5월 8일 심사완료)

(2018년 5월 17일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 단결정 실리콘 제조수율에 영향을 미치는 것으로 알려진 석영도가니 표면의 불균일한 결정화를 피하기 위해, 결정화촉진제로 Ba이 포함된 코팅용액을 제조하여 분무열분해법으로 코팅 후, 열처리에 따른 석영도가니 표면의 결정화를 조사하였고, 다음과 같은 결과를 얻었다. 코팅하지 않은 도가니의 경우 온도가 상승함에 따라 1350°C에서부터 결정화가 진행되는 것을 알 수 있었으며, 1450°C가 되어야 균일하게 결정화가 되는 것을 확인하였으며, 결정상은  $\beta$ -cristobalite로 확인되었다. Ba이 코팅된 도가니는 1000°C부터 결정화가 진행되고 1300°C에서 전체적으로 도가니 표면에 균일하게 결정화가 진행되는 것을 알 수 있었다. Ba이 코팅된 도가니는 결정상으로  $\alpha$ -cristobalite와 침상 결정의  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ 이 생성되었다가 소멸하며,  $\beta$ -cristobalite 상이 최종적으로 균일한 결정상으로 남는 것을 알 수 있다.

### 1. 서론

석영유리(quartz glass)는  $\text{SiO}_2$  단일 성분으로 제조된 비정질 물질로서 내열성이 높고 화학적 내구성이 우수하며, 자외선 및 가시광선영역에서 투과성이 매우 좋다[1].  $\text{SiO}_2$ 는 천연으로는 규사 또는 규석 형태로 산출되며, 이를 용융, 정제하면 석영유리를 제조할 수 있다.

태양전지와 관련된 부분으로는, 단결정 실리콘 태양전

지 제조를 위한 전단계인 단결정 잉곳(ingot)을 만들기 위한 용기로서, 석영유리 도가니를 사용하는 것이다. 단결정제조공정으로 초크랄스키(Czochralski) 공법을 많이 이용하며[2], 이 공법에 의해 실리콘 단결정을 성장시키기 위해서는 원료인 폴리실리콘의 용융을 위해 고순도의 석영유리로 제조된 도가니를 이용한다. 일반적으로 폴리실리콘의 녹는점은 1430°C로서 단결정 성장을 위한 폴리실리콘의 용융공정은 1450~1500°C에서 이루어진다[3].

태양전지용 단결정 석영유리도가니는 주로 보울(bowl) 형태로 고순도 석영을 주원료로 만들어지며, 외부 층과 내부 층으로 나뉘어져 있다. 외부 층과 내부 층의 큰 특

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: kbpark@anu.ac.kr

징은 기포의 유무이다. 외부 층은 많은 수의 기포가 포함되어 있는데, 이것은 단결정 실리콘 제조하는 공정 중에 발열체로부터 방사 산란(radiation scattering)을 쉽게 하기 위한 것이다. 내부 층은 최대한 기포가 없는 상태로 만들게 된다. 즉, 실리콘 단결정의 균일한 성장을 위해서는 석영도가니의 기포(bubble) 유무와 내부 표면의 상태가 매우 중요하다. 기포의 유무는 단결정 성장이 장시간 지속됨에 따라 기포가 성장, 배출되면서 도가니의 내부 층을 손상시키고 단결정 잉곳에 영향을 미치게 된다. 또한 내부 표면의 상태는 잉곳 성장 과정에서 손상된 부분이 결정핵으로 작용하여 크리스토팔라이트(cristobalite)의 결정이 내부 표면에 부분적으로 형성된다. 이렇게 형성된 크리스토팔라이트 결정들은 성장 과정 중에 도가니에서 떨어져 나옴, 결국 실리콘 잉곳 내에 전위(dislocation)를 형성하게 된다. 즉 이질적인 결정질이 실리콘 단결정의 성장을 방해하여 결국 단결정성장이 부분적으로 멈추게 되고, 제품 수율이 떨어지게 된다[4].

제품 수율이 떨어지는 것을 막기 위한 임시방편으로는 장시간 단결정 생성 전기로를 냉각 후 재셋팅하여 극복할 수 있으나 시간 및 경제적 손실 발생하게 된다. 이와 같은 이유로 실리콘 잉곳의 제조업체에서는 석영도가니의 부분적 결정화를 방지하기 위해 석영내부의 코팅 등의 방법을 제안하고 있으나, 체계적인 연구나 효과에 대한 보고는 거의 없다. 코팅의 목적은 결정화 또는 결정화를 촉진하기 위함인데, 결정화촉진제(crystallization promoter)로는 대개 Ca, Ba, Mg, Sr, Be 원소로 구성된 알칼리토류 금속 물질이 이용된다[5-7]. 알칼리토류 금속은 여러 가지 형태로 도가니 표면에 부착될 수 있다. 즉 원소(예 Ba), 자유 이온( $Ba^{2+}$ ) 또는 산화물, 수화물, 과산화물, 탄산화합물, 실리콘화합물 등의 음이온과의 이온쌍으로도 존재할 수 있다. 이중 가장 선호되는 결정화촉진제는 산화물이나 수화물이다. 이 때 사용되는 결정화 촉진제가 도가니 표면에 결정화된 결정성 실리카 층을 만들기 위해서는 충분한 양이 투입되어야 한다. 너무 적은 양이 투입되면 결정화되는 속도보다 용액에 의해 용해되는 속도가 더 느리게 된다. 결과적으로 결정화가 이루어지기 전에 보다 높은 온도가 되는 도가니 벽 부분에서 핵(nuclei)이 용융되는 현상이 일어날 수 있다. 그러나 도가니의 내부 면이 코팅되었을 때, 코팅 조성내의 불순물이 용액을 오염하지 않도록 낮은 농도를 가져야한다. 너무 농도가 높으면 소수 캐리어 수명이 감소되고 산소로 야기된 적층결함(stacking faults)이 발생할 수 있다. 또

한 도가니 내부가 코팅되었을 때, 결정화촉진제는 대개  $2.25 \times 10^{-8}$ 보다 작은 석출계수(segregation coefficient)를 가지며 이는 성장되는 결정 내의 불순물의 농도가 0.05 ppt(part per trillion)보다 작아야 함을 의미한다[8, 9]. 가장 적합한 결정화 촉진원소는 바륨(Ba)이며, Ba은 실리콘 용액 내에 상당한 양이 포함되어도, 성장하는 결정 내부는 쉽게 혼입되지 않는다. 반면에 칼슘(Ca)은 불안정한 결정화 촉진제로서 동일한 용액에 같은 농도로 포함되어도 훨씬 많이 결정 내로 침투하게 되어 결국 결정 내에 결함을 만들게 된다.

본 논문에서는 Ba에 의한 결정화현상을 연구하기 위해, Ba-수화물을 원료로 하여 코팅용액을 제조하고 분무 열분해의 방법으로 코팅 처리하여 석영도가니의 결정화가 어떻게 진행되는지를 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 석영도가니 코팅시편 제조

석영도가니의 원료는  $SiO_2$ 의 함량이 99.99% 이상의 초고순도로 이루어진 미국 Unimin Co.의 IOTA-CG 고순도 석영을 사용하였으며, Table 1과 같은 불순물을 가지고 있다.

이 분말을 원료로, 아크(arc) 용융법을 이용하여 제조된 석영유리도가니를 (주)보람케메탈(예천, 한국)로부터 제공받아 사용하였다.

본 연구에서는 Ba의 source로 Barium hydroxide octahydrate( $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ )[Ba-O](sigma-aldrich 98%)를 사용하고 용매로는 증류수를 사용하였다. 1시간 동안 교반하여 코팅용액을 얻었으며, 코팅 용액의 농도는 예비 실험을 통해 결정화효과를 잘 관찰할 수 있었던 0.05 M로 정하였다. 먼저 석영도가니를 적당한 크기로 잘라낸 후, acetone, ethanol, 2차 증류수에서 각각 5분씩 초음파 세척을 하고 마지막으로 질소를 이용하여 남은 용액을 날린 후 건조하였다. 건조된 시편은 200°C의 건조기에서 30분간 열처리하였다.

분무 코팅 장치를 간단하게 Fig. 1에 나타내었으며, 이 때 핫플레이트의 온도는 200°C를 유지하였다. 코팅 후 열처리 온도에 따른 석영유리의 결정화 현상을 관찰하기 위해 1000°C~1500°C의 범위에서 열처리하였고, 열처리 시간은 2시간으로 고정하였다.

Table 1  
Impurity analysis of raw material (ppm)

Type	Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Na	Ni	P	Ti	OH	$SiO_2$
IOTA-CG	14	<0.1	0.5	<0.05	<0.05	0.2	0.7	0.6	<0.1	1.0	<0.05	<0.1	1.1	22	99.998%

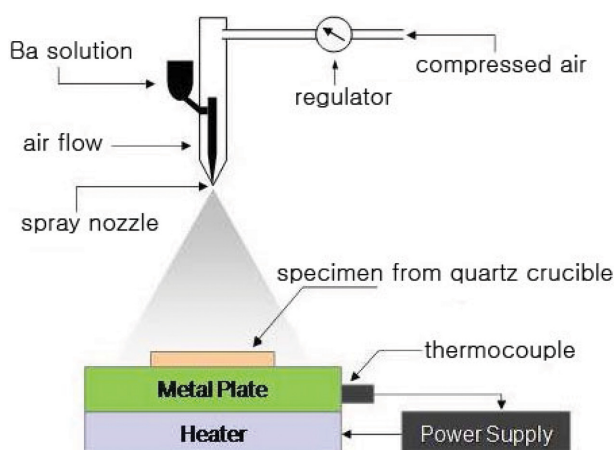


Fig. 1. Experimental apparatus for spray coating.

## 2.2. 측정 및 관찰

Ba 코팅에 의한 석영유리의 결정화현상을 관찰하기 위해 X선 회절 분석(D/MAX-2000, Rigaku Co, Japan)을

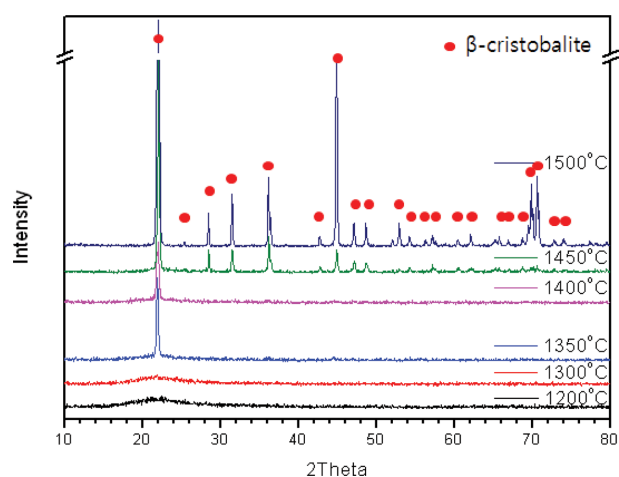
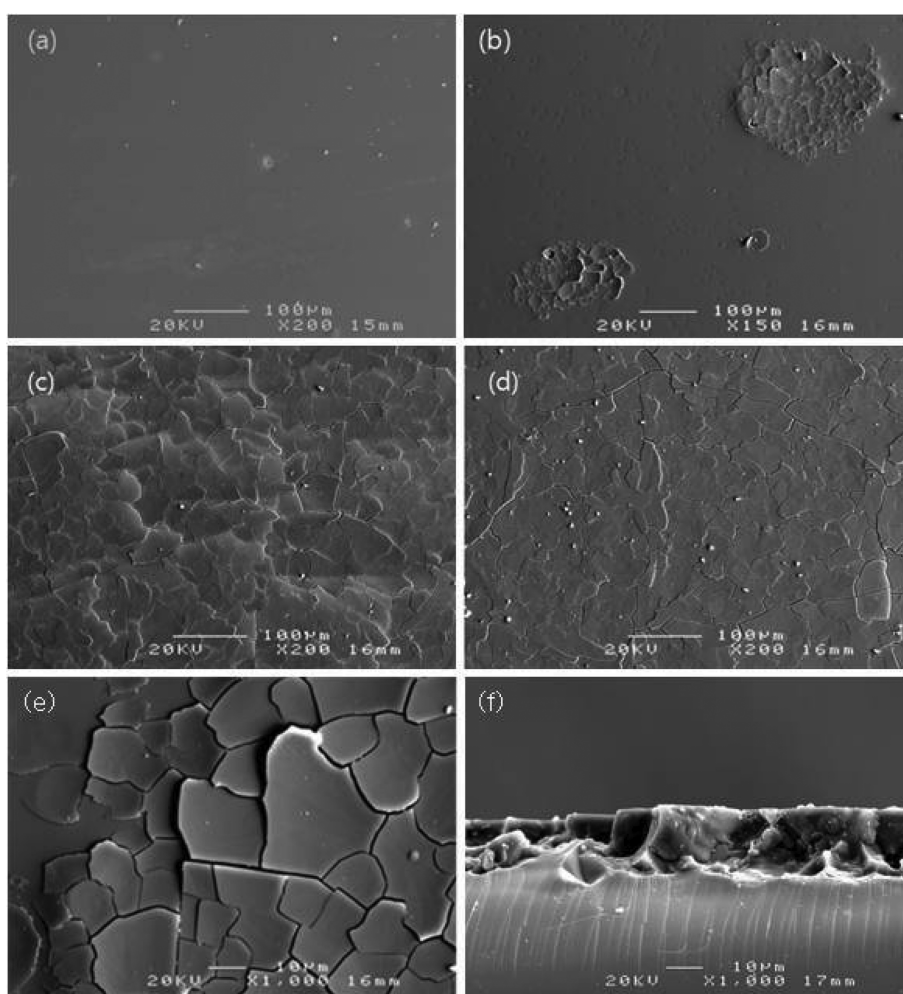


Fig. 2. Result of X-ray diffraction measurement of the surface of un-coated quartz crucibles.

통한 상분석을 실시하였으며, 특히 부분적인 결정화현상을 확인하기 위해 마이크로 빔 X선 회절장치(D/MAX PAPID-S, Rigaku Co, Japan)를 이용하여, 광학현미경을

Fig. 3. SEM image of the surface of un-coated quartz crucibles; a) 1350°C, b) 1400°C, c) 1450°C, d) 1500°C ( $\times 200$ ), e) 1450°C ( $\times 1,000$ ), and f) 1450°C (cross section).

보며 특정부분의 상분석을 실시하였다.

또한 결정화에 의한 새로운 상의 형상 및 조성을 알기 위해, 전계 방출형 주사전자현미경(MYRA 3 XMH, Tescan, Czech)을 이용하여 석영도가니 시편의 표면을 관찰하였으며, EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 정성분석 및 EPMA(Electron Probe Microanalyzer, EPMA-1600, Shimadzu, Japan)에 의한 정량분석을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 코팅하지 않은 석영유리도가니

Fig. 2는 코팅하지 않은 석영유리도가니 시편의 열처리 온도에 따른 X선 회절 분석 결과이다. 회절 패턴을 보면, 1300°C까지는 결정상의 peak는 나타나지 않았고, 전형적인 halo 형태의 비정질 회절도형을 볼 수 있었다. 1350°C부터  $2\theta = 22^\circ$  부근에서 결정질 peak가 나타났으며, 1450°C에서는  $\beta$ -cristobalite 상의 회절도형이 확인이

되며, 온도가 더욱 상승함에 따라 전형적인  $\beta$ -cristobalite 상의 회절도형이 나타났다. 결정질 peak가 관찰된 1350°C 이상에서 열처리된 시편의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 1350°C에서는 일부 핀홀만 보이지만, 1400°C부터 표면에 결정화에 따른 이질적인 부분이 나타나며 열처리 온도 증가에 따라 보다 넓게 분포하며, 전체적으로 균열이 발생한 것을 확인할 수 있다. 특히 1450°C의 단면사진을 통해 이 균열이 발생한 부분이 이탈하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3의 전자현미경 사진을 통해 확인한 이질적 부분이 결정질의 생성에 의한 것인지를 확인하기 위해 마이크로 빔 X선 회절 분석을 시행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 시편의 전체 표면을 X선 회절 분석한 결과에서는  $2\theta = 22^\circ$ 에서만 결정질의 peak만이 관찰되지만, 이질적인 부분 즉 균열이 발생한 부분에서는 전형적인  $\beta$ -cristobalite의 peak가 관찰되었으며, 균열이 일어나지 않은 부분에서는 단지 비정질 상의 형태만 관찰할 수 있었다. 즉 이질적인 부분이  $\beta$ -cristobalite 상인 것으로 확인할 수 있었다.

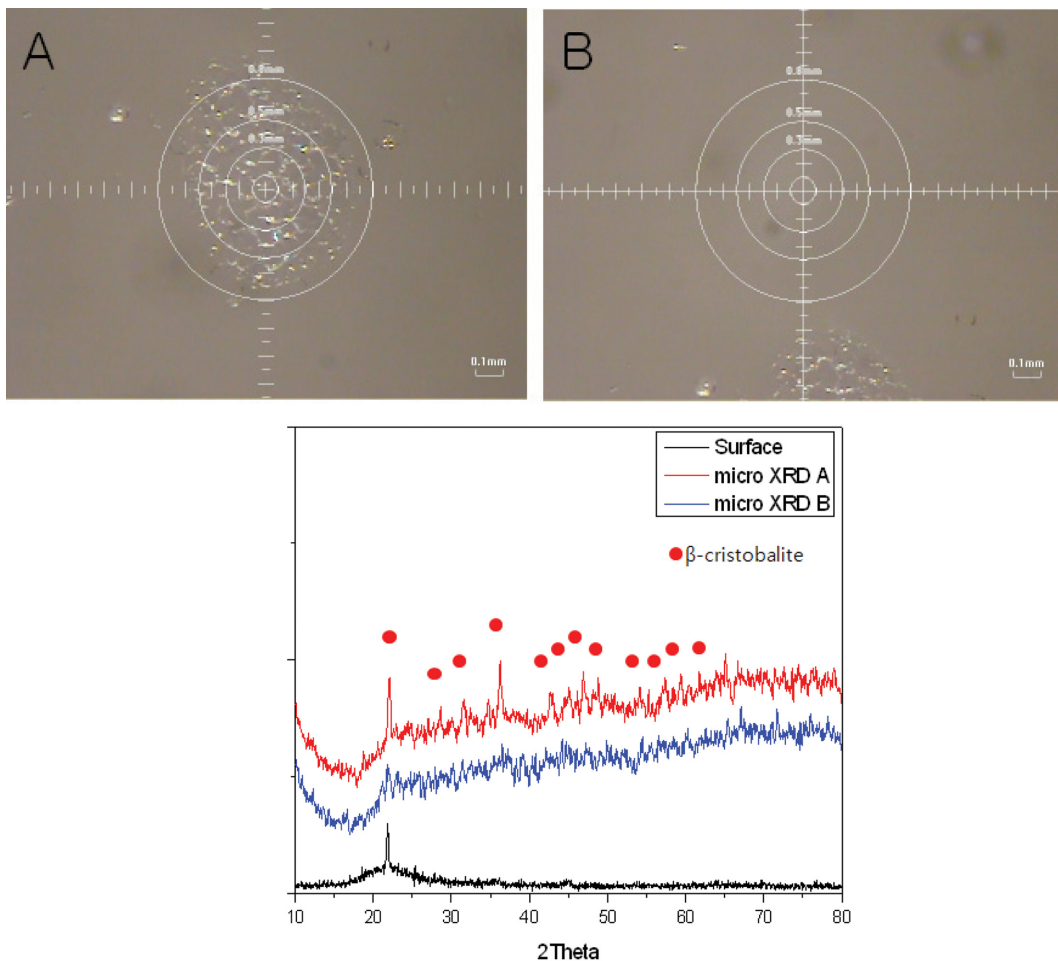


Fig. 4. Result of micro beam X-ray diffraction measurement of the surface of un-coated quartz crucibles heat-treated at 1400°C.

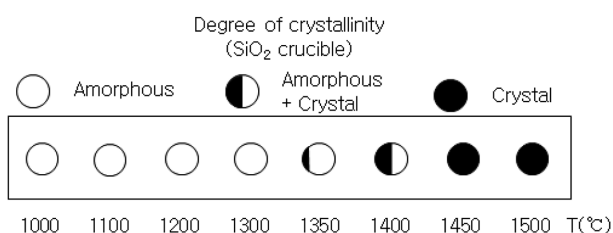
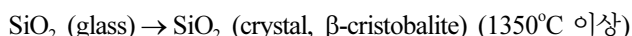


Fig. 5. Degree of crystallinity of the surface of un-coated quartz crucibles.

이상의 결과로 코팅하지 않은 석영도가니 시편의 온도에 따른 결정화도를 간단하게 그려보면 Fig. 5와 같다. 즉 열처리 온도가 1300°C까지는 X선 회절 분석 및 주사전자현미경 관찰에서 결정을 확인할 수 없었으며, 1350°C부터 부분적으로 결정질이 생성되기 시작해, 1450°C에서부터 β-cristobalite 결정상이 전체적으로 분포하며 생성되었다.



3.2. Ba를 코팅한 석영유리도가니

Fig. 6은 0.05M의 Ba 용액을 표면에 코팅한 석영유리도가니 시편의 열처리 온도에 따른 X선 회절 분석 결과이다. 1000°C에서 열처리한 경우에는 뚜렷하지는 않지만 작은 결정질 peak가 관찰되지 않았으며, 1100°C 이상의 열처리 온도에서 분명한 결정질 peak가 나타나기 시작하였는데, 3.1절의 코팅하지 않은 시편에서 나타난 결정질의 peak와는 다른 각에서 결정질 peak가 나타났다. 이 peak는 분석결과 α-cristobalite peak인 것으로 확인되었으며, α-cristobalite peak는 열처리 온도가 상승됨에 따라 소멸되었다. 1100°C에서 새롭게 나타난 peak

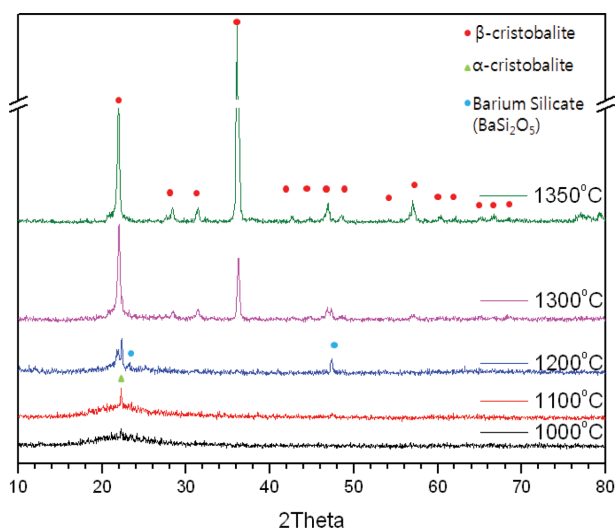


Fig. 6. Result of X-ray diffraction measurement of the surface of Ba-coated quartz crucibles.

는 1200°C에서 보다 분명하게 관찰되며, 2θ = 23°, 47°에서 관찰된 이 결정 peak는 BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(barium silicate) 상으로 확인되었으며, 1300°C 이상의 온도에서 BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 소멸되며, 전형적인 β-cristobalite 상의 peak가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 즉 결정화촉진제인 Ba를 코팅한 경우, 코팅하지 않은 경우보다 200°C 이상 낮은 1000°C부터 결정상이 형성되며, 이 과정에 BaO와 SiO<sub>2</sub>의 화합물인 BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 큰 역할을 하는 것을 알 수 있다. 이상의 결정상의 생성기구(mechanism)를 정리하면 다음과 같다.

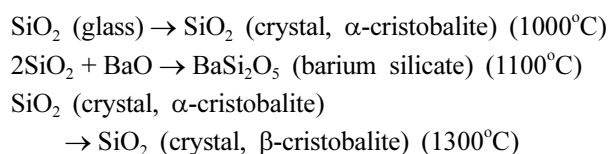


Fig. 7은 Ba가 코팅된 석영도가니 시편을 여러 온도에서 열처리한 후 그 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 1100°C부터 미세조직을 관찰하였으며, 침상결정의 새로운 상이 관찰되었다. 이 후 침상결정이 성장하며, 온

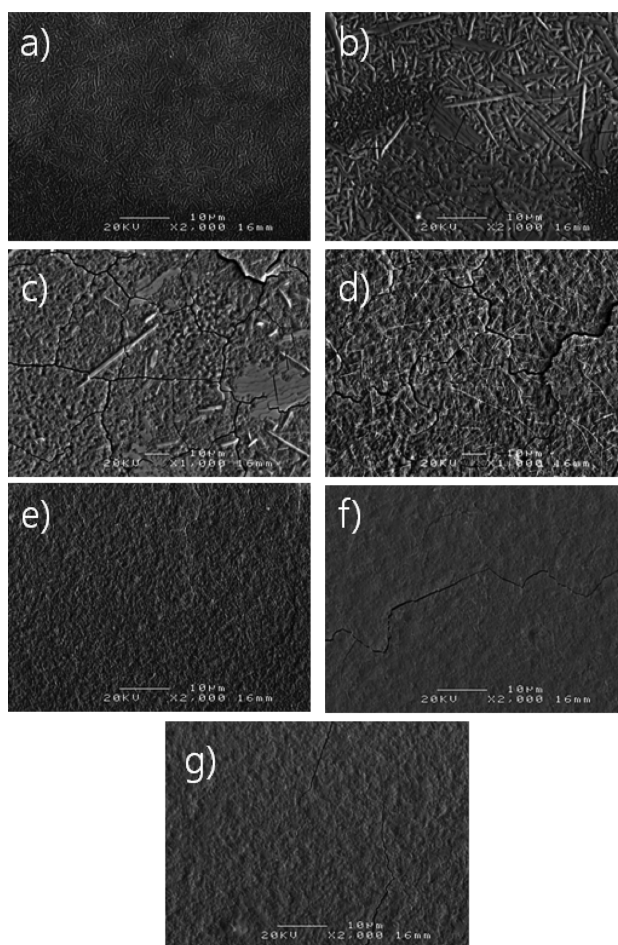


Fig. 7. SEM image of the surface of Ba-coated quartz crucibles; a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C, d) 1350°C, e) 1400°C, f) 1450°C and g) 1500°C.

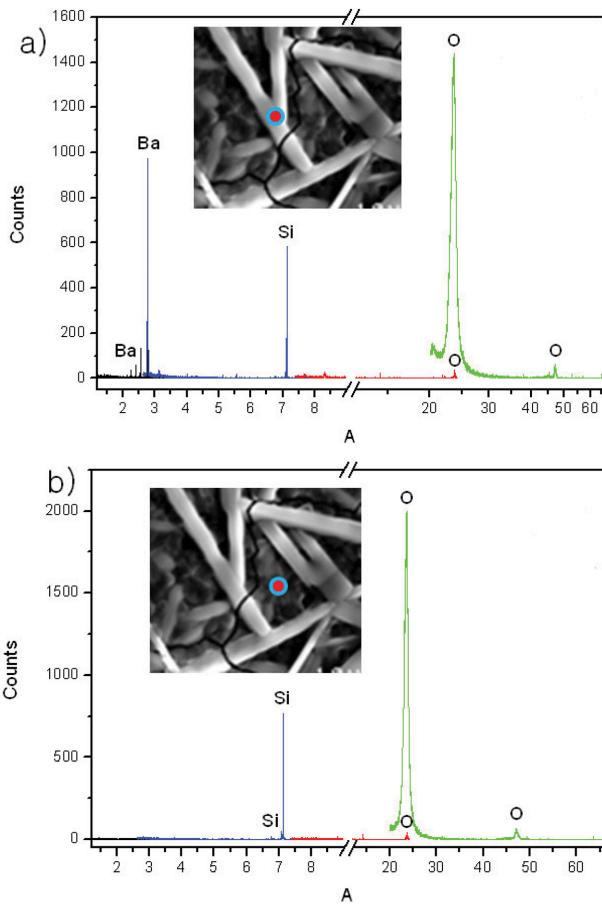


Fig. 8. Result of EPMA measurement of the surface of Ba-coated quartz crucible; a) needle-like phase, and b) matrix phase.

도 상승에 따라 소멸하는 것을 확인할 수 있었다. 이 침상결정의 성분을 알기 위해 EPMA를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 침상의 성분은 Ba, Si, O로 분석되었으며, Fig. 6의 X선 회절 분석결과와 같이  $BaSi_2O_5$  상으로 확인되었다. 열처리 온도가 상승함에 따라 X선 회절 분석결과와 같이, 침상의  $BaSi_2O_5$  상은 점차 사라지고, 전체적으로 균일한 미세조직을 나타내게 된다. Fig. 9에 Ba가 코팅된 도가니의 결정화도를 나타내었는데, 결정화촉진제인 Ba를 코팅한 결과 코팅되지 않은 시편에 비해 250°C 낮은 1000°C부터 결정화가 나타나며, 점차 결정화가 더욱 진행되고, 1300°C 이상에서 전체적으로 도가니표면이 균일하게 결정화가 된 것을 확인할 수 있었다.

본 연구 결과, Ba를 코팅하지 않은 석영도가니의 경우, 1350°C 이상에서 불균일하게 결정화가 진행되고, 단결정 실리콘 제조의 원료인 폴리실리콘의 녹는 온도인 1413°C 부근에서 불균일하게 분포된 결정질 상이 떨어져 나가게 되어 단결정 실리콘 성장에 방해요인으로 작용하여 단결정 실리콘 잉곳의 품질을 떨어뜨리는 요

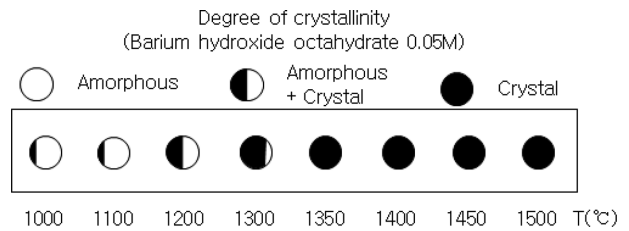


Fig. 9. Degree of crystallinity of the surface of Ba-coated quartz crucibles.

인으로 작용한다고 생각된다. 반면에, Ba를 코팅한 경우에는 Ba에 의한 결정핵 생성으로, 1000°C부터 이미 결정화가 진행되어 폴리실리콘의 용융이 시작되기 전인 1300°C에서 표면 전체가 균일하게 결정질화 되어, 폴리실리콘의 용융 온도에서 도가니 표면의 이탈 없이 결합이 없는 단결정 실리콘 잉곳의 제조가 가능하게 된다고 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 단결정 실리콘 제조수율에 영향을 미치는 것으로 알려진 석영도가니 표면의 불균일한 결정화를 피하기 위해, 결정화촉진제로 Ba이 포함된 코팅용액을 제조하여 분무열분해법으로 코팅 후, 열처리에 따른 석영도가니 표면의 결정화를 조사하였고, 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 코팅하지 않은 도가니의 경우 온도가 상승함에 따라 1350°C에서부터 결정화가 진행되는 것을 알 수 있었으며, 1450°C가 되어야 균일하게 결정화가 되는 것을 확인하였으며, 결정상은  $\beta$ -cristobalite로 확인되었다.
- 2) Ba이 코팅된 도가니는 1000°C부터 결정화가 진행되고 1300°C에서 전체적으로 도가니 표면에 균일하게 결정화가 진행되는 것을 알 수 있었다. Ba이 코팅된 도가니는 결정상으로  $\alpha$ -cristobalite와 침상의  $BaSi_2O_5$ 이 생성되고 소멸하며,  $\beta$ -cristobalite 상이 최종적으로 균일한 결정상으로 남는 것을 알 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 2014학년도 안동대학교 학술연구구성비에 의하여 연구되었음.

#### References

- [1] R.L. Hansen, T.P. Kircher and N. Devanathan, "Quartz

- glass crucible and method for treating surface of quartz glass crucible”, US patent 9139932B2 (2015).
- [ 2 ] T. Sudo, T. Sato, K. Kitahara and E. Kitahara, “Vitreous silica crucible and method of manufacturing the same”, US patent 20120167821A1 (2012).
- [ 3 ] K. Kemmochi and Y. Ohama, “Silica glass crucible with barium-doped inner wall”, US patent 7427327B2 (2008).
- [ 4 ] A.V. Hariharan, M. Chandra, M. Costantini and Y. Wan, “Protective layer for quartz crucibles used for silicon crystallization”, US Patent, 6479108B2 (2002).
- [ 5 ] X. Huang, S. Koh, K. Wu, M. Chen, T. Hoshikawa, K. Hoshikawa and S. Uda, “Reaction at the interface between Si melt and a Ba-doped silica crucible”, J. Cryst. Growth 277 (2005) 154.
- [ 6 ] S. Maeda, K. Takeuchi, M. Kato, K. Abe, H. Nakaniishi, K. Hoshikawa and K. Terashima, “Morphology variations on inner surface of silica crucibles depending on oxygen concentration in silicon melts”, J. Cryst. Growth 194 (1998) 70.
- [ 7 ] X. Huang, T. Hoshikawa and S. Uda, “Analysis of the reaction at the interface between Si melt and Ba-doped silica glass”, J. Cryst. Growth 306 (2007) 422.
- [ 8 ] Y. Yoshiyuki, “Process for surface modifying a quartz glass crucible”, European patent 1348782B1 (2010).
- [ 9 ] Z. Liu and T. Carlberg, “Reaction between liquid silicon and vitreous silica”, J. Mater. Res. 7 (1992) 352.