

A study on the brownish ring of quartz glass crucible for silicon single crystal ingot

YoonSung Jung^{*,**}, Jae Ho Choi^{*,**}, Kyung Won Min^{*,**}, Young Min Byun^{*,**}, Won Bin Im^{*},
Sung-Hun Noh^{***}, Nam-Hun Kang^{***} and Hyeong-Jun Kim^{***,†}

^{*}Division of Materials Science and Engineering Hanyang University, Seoul 04763, Korea

^{**}Engineering Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

^{***}SGC Energy Co., Ltd., Iksan 54588, Korea

(Received June 2, 2022)

(Revised June 8, 2022)

(Accepted June 10, 2022)

Abstract A brown ring (hereinafter referred to as BR) on the inner surface of a quartz glass crucible used in the manufacturing process of a silicon ingot for semiconductor wafers was studied. BR is 20~30 μm in size and has an asymmetric brown ring shape. The size and distribution of BR were different depending on the crucible location, and the size and distribution of BR were the largest and most abundant in the round part with the highest crucible temperature during Si ingot growth. BR contains cristobalite, which has a higher coefficient of thermal expansion than quartz glass, so it is considered that surface cracks appear. The color development of BR and pin holes are presumed to be due to oxygen vacancies.

Key words Quartz crucible, Brownish ring, Quartz glass, Color centered, Cristobalite

실리콘 단결정 잉곳용 석영유리 도가니의 brownish ring에 대한 연구

정윤성^{*,**}, 최재호^{*,**}, 민경원^{*,**}, 변영민^{*,**}, 임원빈^{*}, 노성훈^{***}, 강남훈^{***}, 김형준^{***,†}

^{*}한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

^{**}한국세라믹기술원 엔지니어링소재센터, 이천, 17303

^{***}SGC 에너지, 익산, 54588

(2022년 6월 2일 접수)

(2022년 6월 8일 심사완료)

(2022년 6월 10일 게재확정)

요약 반도체 웨이퍼용 실리콘 잉곳 제조과정에서 사용되는 석영유리 도가니 내측표면의 brownish ring (BR)에 대해 연구하였다. BR의 크기는 20~30 μm 이고 비대칭 갈색 고리형태이다. 도가니 위치에 따라 BR의 크기와 분포가 상이하며, Si 잉곳 성장시 도가니 온도가 가장 높은 round 부가 가장 크고 많았다. BR은 석영유리보다 열팽창계수가 큰 cristobalite를 함유하고 있어 표면 crack이 나타나는 것으로 판단된다. BR의 발색 현상과 pin hole은 산소 결손에 의한 것으로 생각된다.

1. 서론

석영유리 도가니는 초크랄스키법을 이용하여 반도체/태양전지의 기초가 되는 Si wafer용 단결정 잉곳을 제조하는데 필수 부품이다. 이것은 고순도의 투명층과 다공성의 버블층으로 2중 구조를 갖는다. 버블층은 외부의 열을 투명층으로 고루 방사해주는 역할을 하며, 투명층은 고온에서 용융된 실리콘과 직접 닿기 때문에

고순도를 요구한다[1].

반도체 생산성 향상을 위해 실리콘 웨이퍼와 잉곳의 크기가 커졌고 석영유리 도가니도 30인치대로 커지고 있다. 석영유리 도가니는 잉곳의 대형화와 다회 성장 등으로 1450~1500°C의 고온에서 노출되는 시간이 증가하였다[1]. 이러한 이유로 도가니의 강도 저하, 잉곳의 오염, 산소유입 등의 문제가 지속적인 공정상의 문제가 된다[2-4]. 특히, 실리콘과 석영유리 도가니 간에 반응으로 생성되는 BR은 실리콘 오염과 실리콘 단결정의 전위 발생의 원인으로 추정하고 있다[5-7].

BR은 Fig. 1에 나타나듯 도가니 투명층에 생성되며,

[†]Corresponding author

E-mail: goldbud@kicet.re.kr

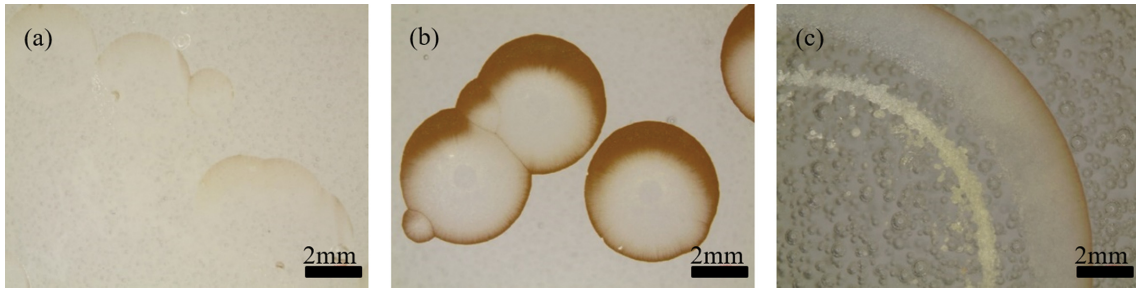


Fig. 1. Optical micrographs of brownish rings on the inner surface according to the position of quartz glass crucible after reaction with silicon melt; (a) wall, (b) bottom, (c) round.

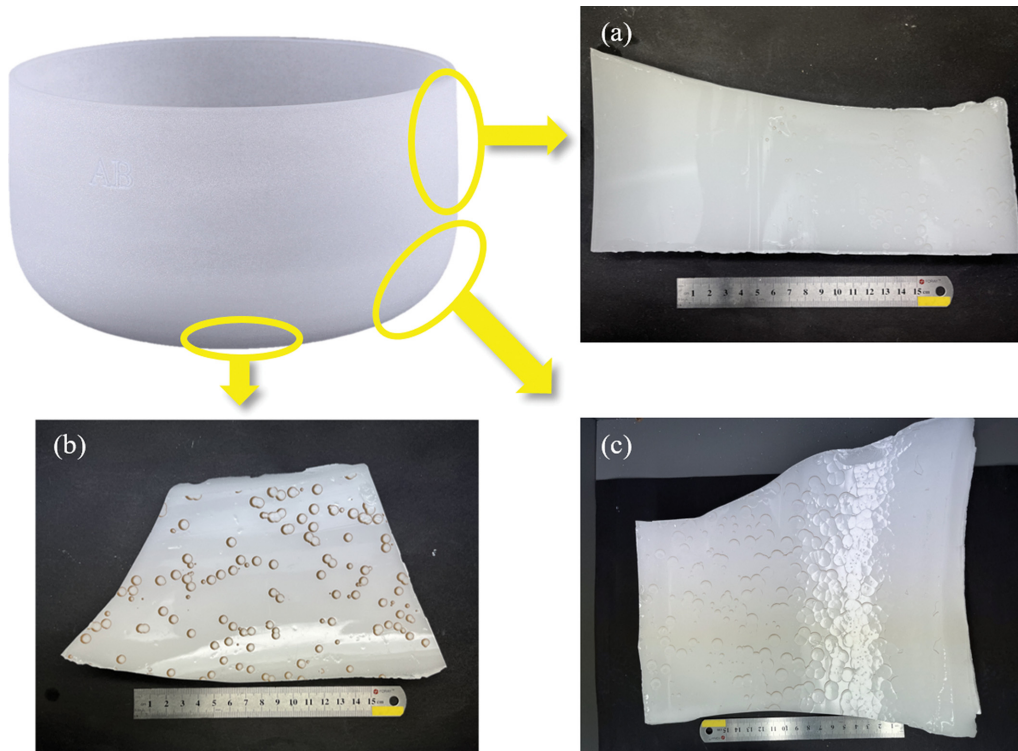


Fig. 2. Photo images of each parts of the quartz crucible for analysis; (a) wall, (b) bottom, (c) round.

둥근 고리 형태로 갈색을 띠며 그 색은 비대칭이다. BR에 대한 선행 연구로써, Hiroshi 등은 BR의 핵생성, 결정성장 기구를 설명하였고 미세구조 형상에 있어 균열생성 등에 대해 연구하였다[8]. Liu 등은 용융 실리콘과 석영 유리의 계면에서의 결정화 메커니즘에 대해 자세히 논의하였고, 생성되는 결정은 cristobalite라고 해석하였으나 근거가 매우 부족하였다[9]. 그러나 이들 연구는 다음의 몇 가지 사실에 대해 구체적으로 설명하지 못하였다; (1) 도가니 내 부위별 BR의 분포와 크기 차이, (2) 원형 BR이 비대칭 색을 나타내는 원인, (3) BR이 갈색인 이유.

본 연구에서는 실제 실리콘 잉곳 양산공정에 사용된 석영유리 도가니에서 BR에 대한 위의 3가지 의문점을 기기분석을 통해 재해석하고자 하였다.

2. 실험 방법

Figure 2은 본 연구에 사용된 석영유리 도가니 시료는 실제 단결정 silicon 생산 후 다수의 BR이 생긴 도가니 편들이다. 분석을 위해 5개 이상의 도가니를 비교 평가하였고 가장 대표성을 띄는 도가니에서 시험편을 선택하였다. 시험편은 도가니 위치에 따라 상단부로부터 10 cm 아래인 실리콘 접촉면 까지를 wall부, 굴곡지며 투명층이 가장 두꺼운 round부, 그리고 하단 중앙부인 bottom부로 구분하였다. 또한 BR에서 가장자리의 갈색 고리 부분을 brown part, 안쪽 하얀 부분을 white part로 구분하였다.

도가니 위치별 BR의 형상과 개수, 크기는 실체현미경(SMZ18, Nikon, Japan)으로 평가하였다. $6 \times 6 \text{ cm}^2$

넓이의 투명 film을 이용하여 단위면적당 BR의 개수를 10회 관측하여 직경과 밀도의 평균값과 표준편차를 구하였다. BR의 표면과 단면 미세구조 분석은 SEM(JSM-6701F, JEOL, Japan)을 이용하였다. Figure 1의 BR의 고리와 내측부 분자 구조 해석을 위해 Raman spectroscopy (Invia, Renishaw, Japan)를 100~4000 cm^{-1} 범위에서 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 도가니 내 부위별 BR의 분포와 크기의 차이

BR은 Fig. 2에서 보여지는 바와 같이 도가니 내 부위별로 형상이 다르다. Wall부의 BR은 형태가 흐릿하며 크기가 작으며, Round 부의 BR도 형태가 흐릿하지만 크기가 크다. 반면에 bottom 부는 그 형태가 뚜렷하며 크기가 다소 작다. Figure 3(a)은 실제 현미경으로 관

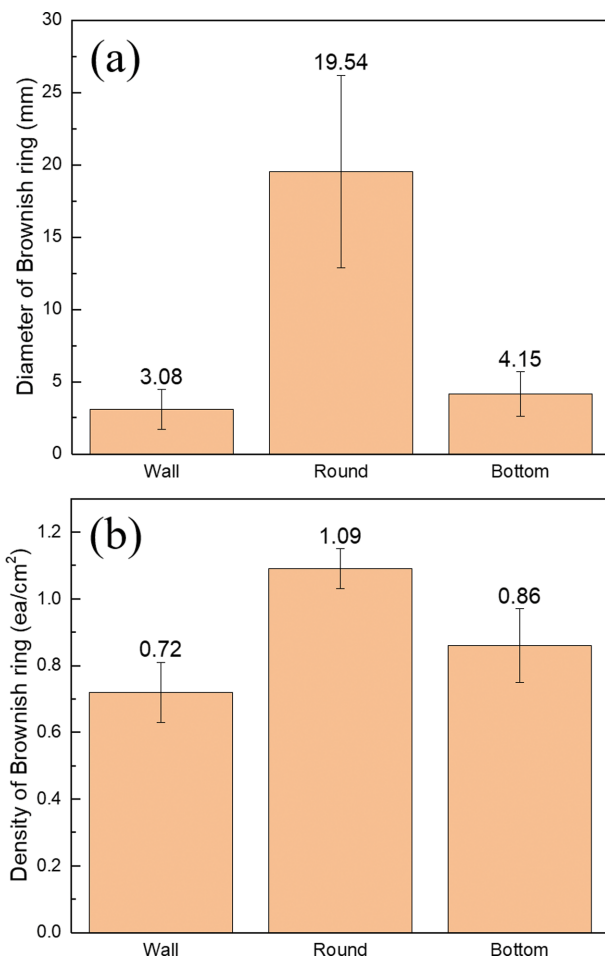


Fig. 3. (a) The average of diameter of brownish rings according to part of quartz crucible (b) The number per unit area of brownish rings according to part of quartz crucible.

측한 각 부위별 BR의 크기에 대한 그래프이다. Round 부의 경우 BR의 크기가 평균 19.54 mm(± 6.65)으로 가장 컸다. 이에 반해 wall 부와 bottom 부는 BR이 각각 평균 3.08 mm(± 1.37), 4.15 mm(± 1.54)로 크기가 작았고 위치 별 크기차는 통계적으로 유의한 수준이다. Figure 3(b)는 단위 면적 1 cm^2 당 BR의 개수를 나타낸다. Round 부가 1.09개/ cm^2 가 가장 많았으며, wall 부가 0.72개/ cm^2 로 단위면적당 BR의 개수가 가장 적었다.

위치별로 BR의 개수와 형상의 차이는 잉곳 생산 과정 중 석영유리 도가니에 가해지는 열이 부위별로 상이하기 때문으로 판단된다. 위치 별 개수의 차이는 발생 핵 수의 차이로 해석할 수 있고, 크기는 결정성장 속도의 차이로 판단할 수 있다. 뒤에 BR 갈색원인 해석에서 설명하겠지만, 산소 결손과 에너지 공급 등과 연관된 것으로 생각된다.

부위별 크기 차이는 성장에 필요한 에너지 공급에 영향을 받는 것으로 생각된다. Jeon 등은 도가니가 잉곳 인발 간에 heater와 가장 가깝게 오랜 시간 유지되어 온도가 가장 높다고 하였고[11], 실제 제조현장에 확인하였다. 한편 wall 부는 잉곳 생산 간에 용융 실리콘과의 접촉이 가장 짧고, 온도가 가장 빠르게 식기 때문에 상대적으로 BR 형상은 흐리고 개수도 적은 것으로 판단된다. 바닥의 BR의 크기가 작은 것은 결정성장 온도가 비교적 낮은 것으로 판단하며 색이 짙어지는 현상은 뒤에 설명한다.

3.2. BR의 비대칭 컬러를 나타내는 이유

Figure 1과 Fig. 2에 확인되는 BR의 특징 중 하나는 진원에 가까운 모양이지만, brown part의 폭이 고르지 않고 한쪽 방향으로 모두 같은 모양을 한다. 이는 잉곳

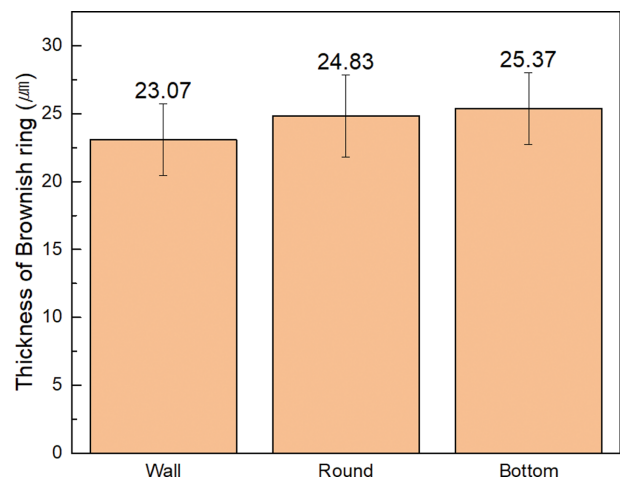


Fig. 4. The average thickness of brownish ring according to part of quartz crucible.

생산 시 잉곳 seed와 석영유리 도가니가 회전하기 때문인 것으로 생각된다[12,13]. 잉곳과 석영유리의 회전에 의한 Si 용융물은 일정한 방향을 갖고 유동하게 되며[12,13], BR도 silicon 유체 흐름에 따라 방향성을 나타내게 되는 것으로 판단된다.

3.3. BR 미세구조

BR의 표면 미세구조를 Fig. 5에 나타냈다. Brown 부위(외부)와 white 부위(내부) 모두 crack과 함께 pin hole이 관찰되었다. 이러한 현상은 이전 연구들[8-10]은 BR 결정상이 초기 열처리 동안 용융 실리콘과 석영유리 도가니의 계면에 수직 방향으로 일정 수준 성장한 후, 계면 평행 방향으로 동그랗게 형성된 것으로 설명하고 있다[8]. 이렇게 성장한 BR은 Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 생성된 crack을 따라 박리현상이 일어나, 유동중인 용융 실리콘에 혼입되어 문제를 일으킬 수 있다고 알려져 있다[1]. 이러한 crack과 박리현상(spalling)은 결정상이 도가니 재질 대비 열팽창 계수가 크다는 것을 의미한다.

Figure 6은 BR의 분자 해석을 위한 Raman 분석결과이다. 분석된 glass부는 silicon과의 접촉이 없었던 최상단 림 부이며, 전형적인 quartz glass의 spectrum을 보였다[14-16]. BR은 brown 부위와 white 부위가 뚜렷한 차이를 나타내었다. Brown 부위는 silicon과 같은 스펙트럼을 보였으며, white 부위는 silicon과 cristobalite의 spectrum이 동시에 확인되었다. 이러한 결과는 Deschaines 등의 결과와 일치하며[17,18], 기존 XRD 연구로 분명하지 않았던 cristobalite의 존재를 확인할 수 있었다. Cristobalite의 열팽창계수는 α -상이 $54 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이고 β -상이 $10.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이며, 석영유리($0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 보다 매우 크기 때문에 BR에 균열과 박리현상이 관찰되는 것으로 판단할 수 있다[19,20]. β -Cristobalite는 $1,000^{\circ}\text{C}$ 이상에서 수축하는 것으로 알려진 바 있어, BR의 결정상은 α -cristobalite로 추측된다[21]. Figure 7은 BR 주변 투명층의 잔류응력 프로파일이다. 그래프에서 볼 수

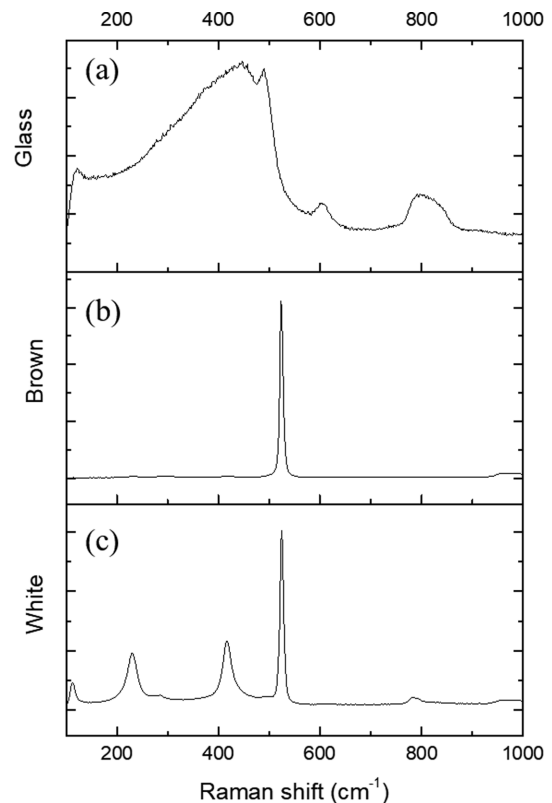


Fig. 6. Raman spectrum of (a) quartz glass, (b) brown, and (c) white parts of brownish ring.

있듯 투명층에는 매우 얇은 압축응력 층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

각 부위별 BR의 성장 경향을 명확히 확인하기 위해 결정상의 두께를 SEM으로 확인하였다(Fig. 4). Wall, round, 그리고 bottom부의 BR의 두께는 각각 평균 $23.07 (\pm 2.66)$, $24.83 (\pm 3.03)$, $25.37 (\pm 2.64) \mu\text{m}$ 로 통계적 유의 차이가 없었다(ANOVA 분석 시 P-value = 0.55).

Figure 8은 BR의 단면 미세구조이다. 도가니 표면으로부터 BR은 낮은 위치에 있으며, 침식된 것처럼 관찰된다. Brown과 white 부분의 두께에 있어서 차이가 있는 것으로 관찰된다. 갈색이 넓은 부위는 다른 부위와 달리 유리 내부로 더욱 두꺼운 것을 확인하였으나 두

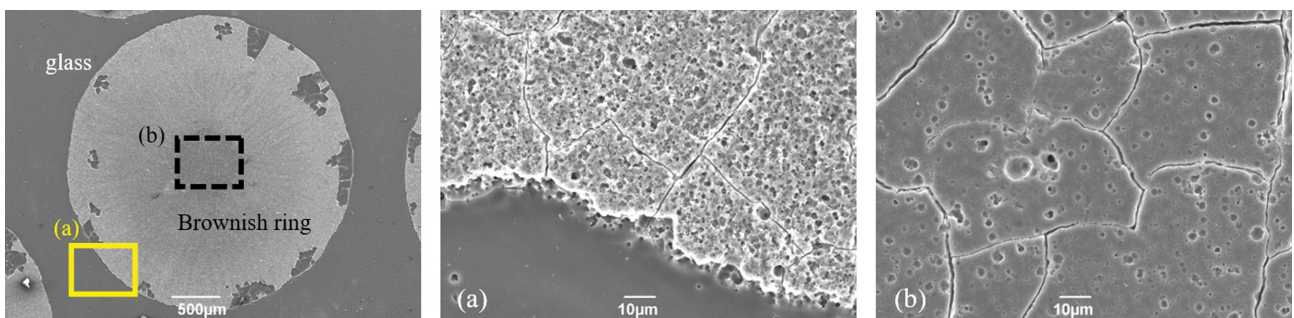


Fig. 5. Surface microstructure of brownish ring; (a) brown part (yellow square point), (b) white part (black square point).

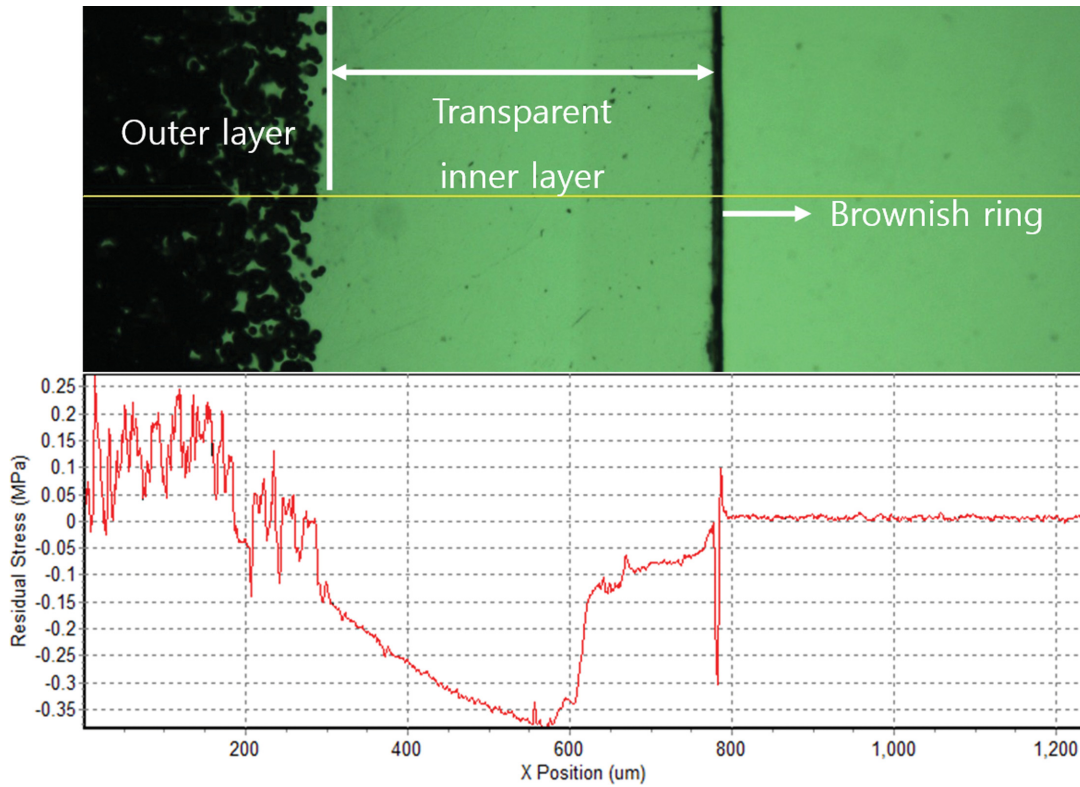


Fig. 7. Residual stress profile of brownish ring surround transparent inner layer.

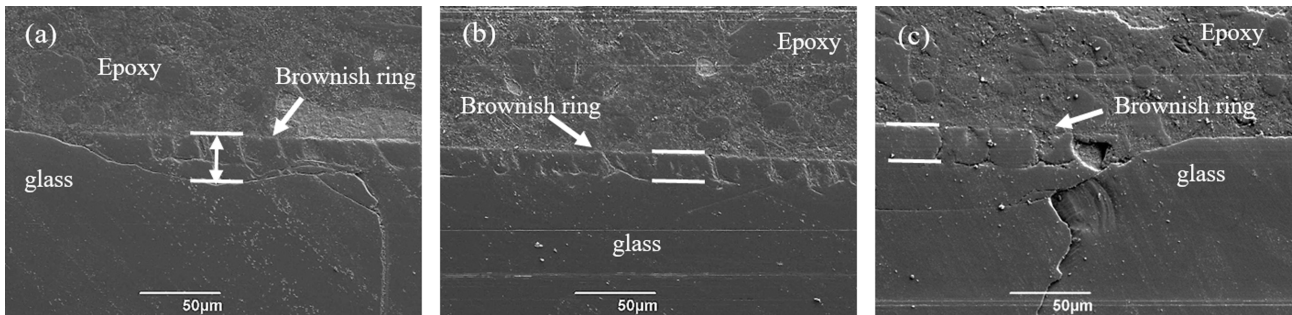


Fig. 8. Section view images of brownish ring. (a) thick brown part, (b) white part, (c) thin brown part.

계 증가 원인에 대한 구체적 이유는 추가적인 연구가 필요하다.

3.4. BR 이 갈색인 이유

한편 Fig. 1에 나타난 BR의 또다른 특징으로는 brown part, white part로 색이 나뉜다는 점이다. 본 연구팀은 석영유리가 냉각 중에 결정화되는 경우, 일반적으로 cristobalite가 생성되며 보통 하얀색을 가지는 것을 확인한 바 있다. 따라서 cristobalite가 색을 나타내는 것에 대한 이해가 필요하였다. Kim 등의 연구에서, SiO₂ 분체 합성 중 산소결손이 심해질수록 갈색의 분체가 합성되었고 과도한 산소결손이 발생할 때, 매우 짙은

갈색의 것이 얻어 짐을 확인한 바 있다. 즉 SiO_x로 표현 시 x가 0에 가까워지면(silicon이 되면, 환원이 되면) 갈색이 된다[22,23]. BR의 brown 부위와 white 부위 간의 색의 차이는 SiO_x분자의 산소 결손에 따른 color centered 현상으로 추측할 수 있다. 한편, Hiroshi는 cristobalite 생성시, glass와 결정상간 산소 용해도 차이에 의해 산소가 결손된다고 하였다[8].

Figure 6에 나타난 Raman 분석결과에서도 동일한 경향을 확인할 수 있었다. Brown 부위에서만 단일 silicon peak가 발견됨에 따라 산소 결손이 발생한 것으로 추측된다. 따라서 BR은 단순한 spalling 현상의 원인일 뿐 아니라 silicon 잉곳 생산 시 산소유입의 한 경로가 될 수 있다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 실제 실리콘 용융에 사용된 석영유리 도가니의 BR과 그에 대해 3가지 의문점 1) 도가니 내부위별 BR의 형상의 차이 2) BR의 한쪽이 두꺼운 이유 3) BR이 갈색인 이유에 대해 분석 및 해석하였다. Round부 BR의 크기가 wall, bottom부보다 컸으며, 이는 잉곳 생산간 round부의 온도가 가장 높기 때문에 추측된다. 또한 BR의 형상은 원형이며, brown part이 방향성을 가졌다. 이는 투명층 표면에 생성된 결정핵을 중심으로 Si과의 계면과 평행한 방향으로 성장한 결정상이 용융 실리콘의 대류현상에 영향을 받은 것으로 추측된다. Raman spectrum 분석결과에 의하면 BR의 가장자리 brown part는 silicon상, 중앙 white part는 silicon과 cristobalite상이 공존한다. 이에 따라 BR의 발색은 SiO_x의 산소결손에 기인한 것으로 추측된다.

BR은 실리콘 잉곳의 산소 오염 source일수도 있으며 spalling에 의한 결함의 중요한 원인을 확인할 수 있었다.

감사의글

이 연구는 산업통상자원부, 소재부품 기술개발사업에서 지원되었다(세부과제번호 20012959).

References

- [1] S. Noh, N. Kang, H. Yun and H.-J. Kim, "Status of quartz glass crucible", *Ceramist* 22 (2019) 452.
- [2] R.L. Hansen, L.E. Drafall, R.M. McCutchan, J.D. Holder, L.A. Allen and R.D. Shelley, "Surface-treated crucibles for improved zero dislocation performance", U.S. Patent No 5,976 (1999) 247.
- [3] H. Jebsen-Marwedel and R. Brückner, "Glastechnische Fabrikationsfehler. "Pathologische" Ausnahmestände " des Werkstoffes Glas und ihre Behebung; eine Brücke zwischen Wissenschaft, Technologie und Praxis", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2011) 205.
- [4] J. Friedrich, W. von Ammon and G. Müller, "Czochralski growth of silicon crystals", *Handbook of Crystal Growth*. Elsevier (2015) 45.
- [5] K. Watanabe, K. Tanaka and M. Hasebe, "The ESR investigation of brownish ring at the surface of quartz crucible used for Cz-Si crystal growth", *Chem. Lett.* 25 (1996) 627.
- [6] K. Yamahara, X. Huang, S. Sakai, A. Utsunomiya, Y. Tsurita and K. Hoshikawa. "Surface of silica glass reacting with silicon melt: effect of raw materials for silica crucibles", *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 1178.
- [7] A. Ikari, S. Matsuo, K.T. Kazutaka Terashima and S.K. Shigeyuki Kimura, "In situ observation of etching processes of silica glasses by silicon melts", *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 3547
- [8] H. Imai and H. Hirashima, "Evolution of cristobalite clusters on silica glass surfaces in molten silicon", *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1182.
- [9] Z. Liu and T. Carlberg, "Reactions between liquid silicon and vitreous silica", *J. Mater. Res.* 7 (1992) 352.
- [10] A. Hirsch, M. Schulze, F. Sturm, M. Trempa, C. Reimann and J. Friedrich, "Factors influencing the gas bubble evolution and the cristobalite formation in quartz glass Cz crucibles for Czochralski growth of silicon crystals", *J. Cryst. Growth* 570 (2021) 126231.
- [11] H.J. Jeon, H. Park, G. Koyyada, S. Alhammad and J.H. Jung, "Optimal cooling system design for increasing the crystal growth rate of single-crystal silicon ingots in the czochralski process using the crystal growth simulation", *Processes* 8 (2020) 1077.
- [12] J. Yu, L. Zhang, T. Shen, L. Zhang and Y.-H. Li, "Numerical simulation of thermal-solutal capillary-buoyancy flow of Ge_{1-x}Si_x single crystals driven by surface-tension and rotation in a czochralski configuration", *Crystals* 9 (2019) 217.
- [13] C. Wu, B. Yuan and Y. Li, "Flow instabilities of coupled rotation and thermal-solutal capillary convection of binary mixture in Czochralski configuration", *Crystals* 9 (2019) 72.
- [14] S. Agnello, D. Di Francesca, A. Alessi, G. Iovino, M. Cannas, S. Girard, A. Boukenter and Y. Ouerdane, "Interstitial O₂ distribution in amorphous SiO₂ nanoparticles determined by Raman and photoluminescence spectroscopy", *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 104305.
- [15] G.S. Henderson, D.R. Neuville, B. Cochain and L. Cormier, "The structure of GeO₂-SiO₂ glasses and melts: A Raman spectroscopy study", *J. Non. Cryst. Solids* 335 (2009) 468.
- [16] M. Heili, B. Poumellec, E. Burov, C. Gonnet, C.L. Losq, D.R. Neuville and M. Lancry, "The dependence of Raman defect bands in silica glasses on densification revisited", *J. Mater.* (2016) 1659.
- [17] T. Deschaines, J. Hodkiewicz and P. Henson, "Characterization of amorphous and microcrystalline silicon using Raman spectroscopy", *Advanstar Communications Inc.* (2009).
- [18] A.N. Trukhin, K. Smits, J. Jansons and A. Kuzmin, "Luminescence of polymorphous SiO₂", *Radiat Meas* 90 (2016) 6.
- [19] F. Auento, "Stability, lattice parameters, and thermal expansion of β-cristobalite", *Am. Min.* 51 (1966) 1167.
- [20] G. Wypych, "Handbook of Fillers", 4th ed. (Elsevier, Amsterdam, 2016) 107.
- [21] I.P. Swalson and M.T. Dove, "On the thermal expansion of β-cristobalite", *Phys. Chem. Miner.* 22 (1995) 61.
- [22] M.K. Kim, B.Y. Jang, J.S. Lee, J.S. Kim and S. Nahm, "Microstructures and electrochemical performances of nano-sized SiO_x (1.18 ≤ x ≤ 1.83) as an anode material for a lithium (Li)-ion battery", *J. Power Sources* 244 (2013) 115.
- [23] U Ekhult and T. Carlberg, "Oxygen solubility in liquid silicon in equilibrium with SiO and SiO₂", *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 551.