

Accelerated testing for evaluating bubble quality within quartz glass crucibles used for manufacturing silicon single crystal ingots

Gyu Bin Lee^{*,****}, Seung Min Kang^{**}, Jae Ho Choi^{****,*****}, Young Min Byeon^{****,*****} and Hyeong-Jun Kim^{****,†}

^{*}Division of Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

^{**}Department of Convergence of Design and Engineering, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

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

^{****}Engineering Material Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 17303, Korea

(Received June 13, 2023)

(Revised June 21, 2023)

(Accepted June 22, 2023)

Abstract To verify the quality of bubbles during the use of quartz glass crucibles (QC), an appropriate accelerated testing method was proposed. The bubble state of discarded waste crucibles obtained from actual Czochralski (Cz) processes was analyzed, and optimal heat treatment conditions were suggested by varying temperature, pressure, and time using the QC test piece. By subjecting the samples to heat treatment at 1450°C, 0.4 Torr, and 40 hours, it was possible to control the bubble size and density to a similar level as those generated in the actual Cz process. In particular, by selecting a relatively lower pressure of 0.4 Torr compared to the typical range of 10~20 Torr applied in the Cz process, the time required for accelerated bubble formation testing could be reduced. However, it was determined that increasing the heat treatment temperature to 1550°C led to the phenomenon of Ostwald ripening, resulting in larger bubbles and a rapid decrease in density. Therefore, it was concluded that it was not a suitable condition for the desired bake test.

Key words Quartz glass crucible, Bubble, Silicon ingot, Czochralski process, Accelerated test

실리콘 단결정 잉곳 제조용 석영유리 도가니 내 기포 품질평가를 위한 가속시험

이규빈^{*,****}, 강승민^{**}, 최재호^{****,*****}, 변영민^{****,*****}, 김형준^{****,†}

^{*}한서대학교 신소재공학과, 서산, 31962

^{**}한서대학교 국제디자인융합전문대학원, 서산, 31962

^{***}한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

^{****}한국세라믹기술원 엔지니어링소재센터, 이천, 17303

(2023년 6월 13일 접수)

(2023년 6월 21일 심사완료)

(2023년 6월 22일 게재확정)

요약 석영유리 도가니(QC)의 사용 중 기포 품질을 검증하기 위하여 적절한 가속 시험 방법을 제안하였다. 실제 Czochralski(Cz) 공정에서 얻어진 폐기물 도가니의 기포 상태를 분석하고 QC 시험편을 이용하여 온도, 압력, 시간을 변화시켜 최적의 열처리 조건을 제시하였다. Cz 공정에서 생성되는 유사한 기포 크기와 밀도로 제어하기 위해서는 1450°C, 0.4 Torr 및 40시간의 열처리 조건이 적절하였다. 특히 Cz 공정에서 적용하는 압력인 10~20 Torr보다 상대적으로 낮은 압력인 0.4 Torr를 선택함으로써 기포 형성 가속시험의 시간을 단축시킬 수 있었다. 열처리 온도를 1550°C 높일 경우, Ostwald ripening 현상으로 인하여 기포가 커지고 밀도가 급격히 낮아지며, 결정화 발생으로 적절한 가속시험 조건은 아닌 것으로 판단하였다.

[†]Corresponding author

E-mail: goldbud@kicet.re.kr

1. 서 론

초크랄스키(Czochralski 이하 Cz로 표시함) 방법은 반도체에 사용되는 실리콘 웨이퍼용 단결정 잉곳 제조 기술이다. SiO₂ 도가니(Quartz Crucible, 이하 QC로 표시함)는 Cz 공법에서 실리콘을 녹이고 성장시키기 위한 일종의 내화물 용기이다[1]. QC은 2개의 층으로 구성되며, 기포를 포함한 불투명 외각 층(bubble-containing, 이하 BC로 표시함)과 기포를 함유하지 않고 투명한 층(bubble-free, 이하 BF로 표시함)으로 구별된다[2]. BF 층은 실리콘 용융물과 직접적으로 닿는 부분으로 반도체용 도가니의 경우, 6 N 이상의 고순도 합성 실리카를 이용해 만들어지고, BC 층은 5 N 이상의 고순도의 정제된 천연 규사 분체를 사용한다. QC은 Cz 공정 동안에 공정 시간 동안 1450°C 높은 온도와 진공 압력 환경을 견뎌야 한다. 특히 BF 층은 실리콘 용융물과 직접적인 접촉으로 인해 약 10 μm/h의 속도로 빠르게 용해되고 결정화되며 박리되어 SiO₂ 입자가 용융물에 침입하기도 한다[3,4]. 또한 BF 층에서 기포가 성장하여 잉곳 성장 중 터지는 경우 도가니로부터의 실리콘 용액으로 SiO₂ 파편이 침입할 수 있다. 이러한 불순물들은 결정 성장 동안 전위의 형성으로 이어지고, 결정수율에 손실을 일으킨다고 알려져 있다[5]. 실제 Cz 공정에서 발생하는 QC의 결정화와 관련된 brown ring 문제에 대해서는 다수의 연구가 있으나, BF 층 내에서의 기포에 관한 연구는 제한적이다[6]. 최근 태양광 산업에서는 한 도가니 내에서 여러 개의 단결정을 성장시키기 위해 더 긴 공정 시간을 요구하고 있으므로 도가니 내 기포 성장의 거동을 파악하고 그에 따른 매개변수를 이해하는 것이 매우 중요하다[7]. 특히 QC의 원료를 변경하거나 공정을 변경하였을 경우 새롭게 제조된 도가니의 사용 중 품질 평가는 중요하다. 이러한 품질 평가 실험을 도가니 제조사에는 Baked Test(이하 BT로 표시함)라 하지만, QC 제조사마다의 노하우 기술로 공개하지 않고 있다.

본 연구에서는 제조된 QC의 기포 생성과 관련된 사용 중 품질 평가를 위해 실제 공정 후 발생하는 도가니의 상태를 기준으로 BT 시험을 위한 최적의 조건을 제안하고자 하였다.

Table 1
The experimental conditions for baked test

Experimental conditions	1	2	3	4	5
Temperature (°C)	1450	1550	1450	1450	1450
Pressure (Torr)	0.4	0.4	0.4	0.4	720
Time (h)	10	10	20	40	10

2. 실험 방법

BT 실험의 개념은 미사용 도가니 시편의 BC층과 BF 층의 기포 성장을 시켜 실제 Cz 공정 후의 제품의 BC 및 BF 층의 기포 상태와 비교하여 가장 근접한 시험 조건을 찾는 것이다. Table 1은 BT 실험 후 평가지표(y's)로서 기포 크기와 단위 면적당 기포 밀도(ρ_B)로 하였으며, 온도, 압력, 시간 3가지의 매개변수(x's)로 하여 실험을 진행하였다.

2.1. Quartz glass crucible and sampling

QC는 SGC 에너지에서 제조한 24인치 QC 제품을 선정하였다. 24인치 QC의 내경은 610 mm 높이는 380 mm 이다. 샘플은 도가니에서 가장 많이 열을 받는 바닥과 벽 사이의 round 부를 선택하였다. 시료의 크기는 20 × 30 × 5 mm³였으며, BF 및 BC 층 내의 기포 크기 및 기포 밀도를 측정하기 위해 절단된 단면은 BF와 BC 층이 잘 보이도록 경면 연마를 진행했다. 도가니 내부 및 외부 표면에 Cristobalite 형성과 실투를 억제하기 위해 모든 샘플을 33 % HF에서 20분 동안 표면 에칭을 진행하고 흐르는 증류수로 1분 이상 세척한 후 80°C 30분 이상 건조했다.

2.2. Baked Test

BT는 압력 조절을 위해 진공과 대기압을 모두 적용할 수 있는 전기로에서 진행되었다. Figure 1은 BT 실험에 적용된 시료와 개략도 이다. 세척된 시료를 보호하기 위해 흑연 몰드 안에 있는 퀴즈 튜브에 고순도 SiO₂ 과립(Sibelco사 IOTA6, D50 = 100 μm)를 1 cm 정도 부어 시료를 그 위에 고정시킨 후 Tube 덮개를 덮었다. 정확한 온도 조건을 구현하기 위해 그라파이트

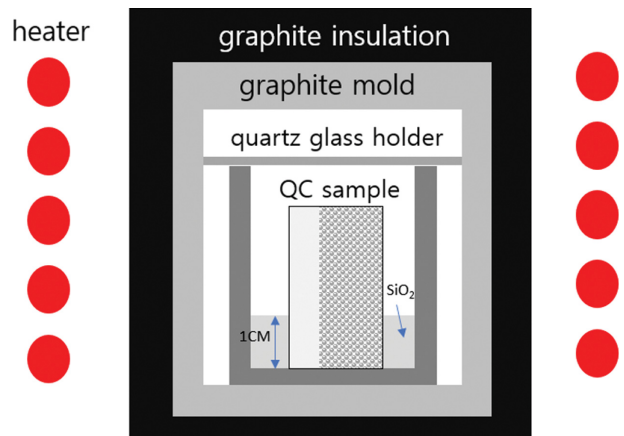


Fig. 1. A schematic diagram of a baked test.

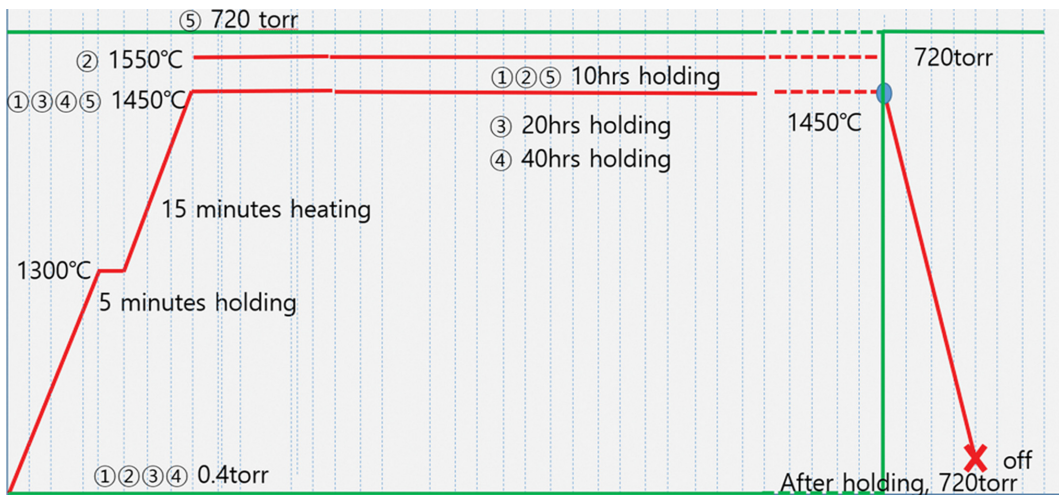


Fig. 2. The schematic diagram of BT conditions.

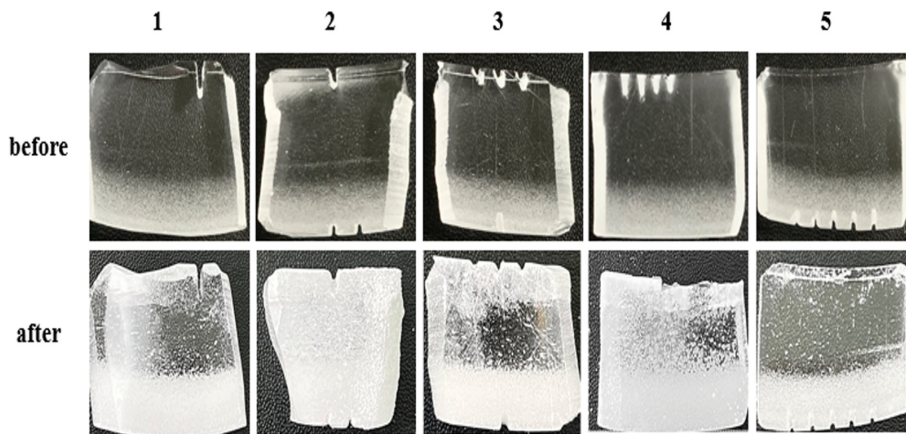
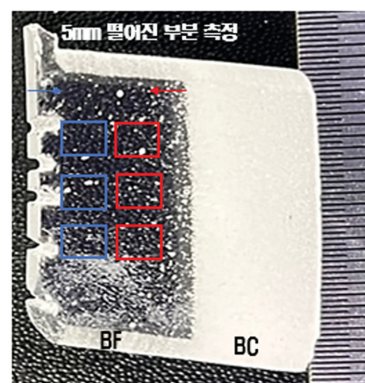


Fig. 3. photographs of samples before and after baked test.

단열재와 단일 펠트를 사용했고, BT 조건을 Fig. 2와 Table 1에 나타냈었다. Table 1과 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 BT를 위한 온도, 압력 및 시간 조건에 따라 시료는 1~5번으로 구분 지었다. 온도의 영향은 1과 2, 시간의 영향은 1, 3, 4이고 압력에 대한 비교 시험은 1과 5 조건이다. 실제 사용 후 폐기된 도가니의 경우 Cz로 표기하였다. 로의 온도는 지정된 질소(N₂) 압력에서 10°C/min씩 증가했고, 유지 시간을 보낸 후 실험 조건에 따라 수행되었다. BT 전후의 시료의 실제 사진은 Fig. 3와 같다.

2.3. 기포 분석

기포의 형성, BT 전후의 기포 크기 변화와 기포 밀도를 측정하기 위해 광학 입체 현미경(OM, Nikon SMZ18, Japan)을 사용하여 샘플을 분석했다. 모든 샘플들은 40 배로 관찰했으며 기포 크기와 기포 밀도를 측정했다. 기포가 너무 많이 존재하면 기포의 겹침이 발생해 기포 밀



- A** The area 5 mm away from the BC layer → near
- B** The area 5mm away from surface of BF → far

Fig. 4. Measurement of bubble density and bubble size in VBT test.

도와 크기를 정확히 알 수 없으므로 BT 실험을 위한 모든 샘플은 단위 면적당 부피에서 측정하는 것이 아닌 단

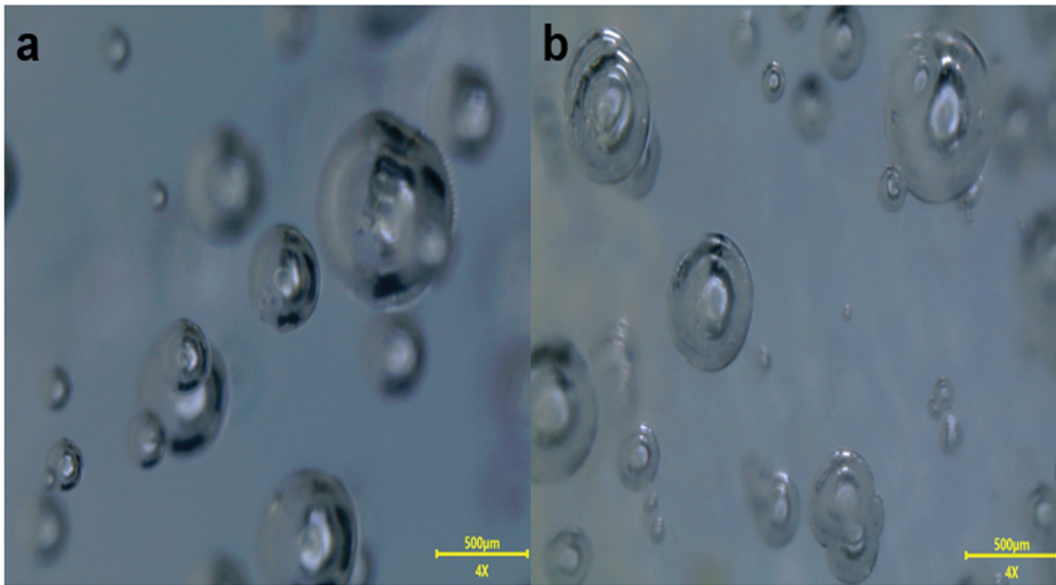


Fig. 5. The state of bubbles observed by optical stereomicroscopy: (a) 1450°C, 40 hours, 0.4 Torr bake test, (b) QC discarded after use.

면에서 측정을 했다. 기포 크기는 단위 면적에서 기포 10개를 측정했다. 기포 밀도의 측정을 위해 Fig. 4과 같이 BC와 BF 층 계면에서 5 mm 떨어진 부분(near)과 BF 층 표면에서 5 mm 떨어진 부분(far) 두 구역을 각 3곳, 즉 총 6곳을 측정하였다. 여기서 단위 면적당 기포 밀도 (ρ_B)는 총 개수/(6.68 × 6)[개/mm²]이다. 참고로 BT 시험 전 BF 층의 기포 크기는 평균 70 µm, 기포밀도(ρ_B)는 0.4개/mm²이었다.

다음 두 가지 이유로 인해 단면에서 기포 크기와 밀도 분포를 평가하기 위한 기준을 설정할 필요가 있었다. 첫째, 일반적으로 기포는 중심을 정확히 통과하여 측정 되지 않는다. 이런 이유로 기포 단면의 직경은 실제 기포 직경보다 작다. 둘째, 기포가 작을수록 OM에서 측정이 되지 않을 가능성이 때문에 미세한 기포는 단면에서 무시하였다. 이러한 이유로 OM에서는 기포의 겹침을

해결할 수 없으므로 기포를 새는데 기준이 필요하였다. 따라서 기포 분석에서 부피가 아닌 단면에서 30 µm 이상의 기포들을 측정했다. 실제 기포 분석을 위한 OM 사진은 Fig. 5와 같으며, BT 시료와 실제 공정에서 사용 후 폐기된 도가니에서 관찰된 기포의 상태를 촬영한 것이다.

3. 결 과

도가니 round 부에서 얻은 모든 샘플은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 BF 층과 BC 층을 쉽게 구별할 수 있다. BF 층은 BC 층보다 기포가 적지만 BT 후 훨씬 더 큰 기포를 포함한다. 기포 밀도에 있어서 BC 층과 경계에 가까운 부분이 모든 조건에 있어서 기포 밀도가 높다.

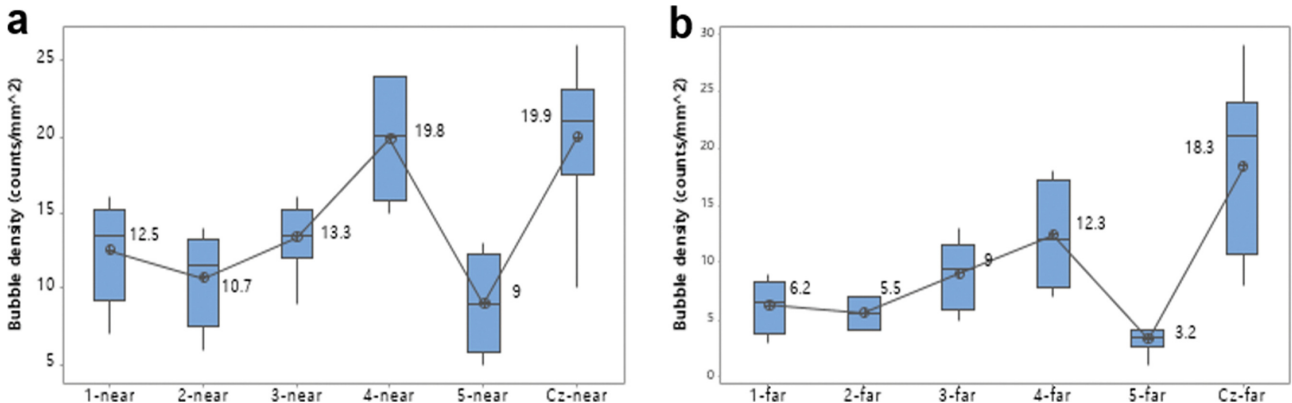


Fig. 6. The change of bubble densities according to baked condition (a) near the BC layer (b) far from the BC layer.

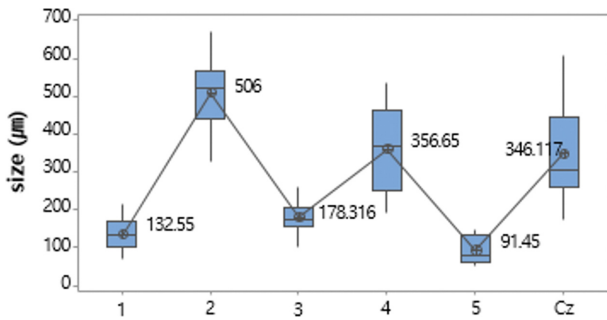


Fig. 7. The change of bubble size according to baked test condition.

이는 다량의 기포를 함유한 BC에 가깝기 때문이었을 것으로 예상할 수 있다.

Figure 6와 7에서 1과 2 시료는 동일한 시간과 압력 조건(10시간, 0.4 Torr) 에서 두가지 1450°C와 1550°C에서 기포 밀도와 기포 크기의 변화를 보여준다. 기포 밀도(ρ_B)는 1450°C에서 1550°C로 온도가 증가함에 따라 약간 감소하는 것을 볼 수 있고 기포 크기는 온도의 증가로 2배 이상 커졌다. 1550°C, 10시간, 0.4 Torr 열처리 시료는 실제 폐기 도가니의 기포 크기에 있어서는 비슷한 값을 보여주고 있으나, 기포밀도와 비교하여서는 상당한 차이가 있다. 그리고 1550°C로 열처리되었을 경우 Fig. 5과 같이 표면에 약한 결정화 현상이 나타나 기포 관찰에 제약이 따랐다. 따라서 1550°C는 BT 조건으로 제안하기 곤란하다고 생각한다.

Figure 6과 7의 1, 3, 4 BT 조건에서는 각각 동일한 온도와 압력, 1450°C와 0.4 Torr 각 10, 20, 40시간의 실험 조건을 가진다. 일반적으로 BF 층의 기포밀도(ρ_B)는 시간이 증가함에 따라 2배 정도 증가하는 모습을 보여주고 기포 크기 또한 시간이 증가함에 따라 약 2배 이상 증가하는 모습을 보여주었다. 10시간과 20시간 간의 기포 밀도와 크기의 변화는 약간 있으나, 40시간 정도는 되어야 실제 폐기 도가니의 기포 밀도와 크기에 근접하다. 이 경우, 실제 폐기 도가니의 기포 크기, 밀도에서 통계적 유의차 분석을 할 필요 없을 정도로 매우 유사한 각각의 평균값을 나타내고 있다.

Figure 6과 7에서 1과 5는 동일한 온도와 시간조건 (1450°C와 10 h)에서 2가지 압력 차에 따른 비교 실험이다. 0.4 Torr는 진공에 가까운 값이고 720 Torr는 상압에 준하는 값이다. 즉 이 실험은 기포 성장이 온도에 의한 점도 저하만으로 얼마나 기포가 성장할 수 있는가를 확인해 보는 실험이다. 기포 밀도에 있어서 BT 전의 값인 0.4보다는 높은 3~9개/mm²의 값을 나타냈지만, 크기에 있어서는 약 63 μm 정도로 크기의 변화가 미미하다. 이 조건은 폐기물 도가니의 것과 매우 큰 차이를 보이고 있어 적절한 BT 시험 조건은 아닌 것으로 생각된다.

4. 토 의

기포 성장에 영향을 미치는 변수는 다음과 같다; 1) SiO₂ 유리 중 가스의 용해도, 2) 유리의 점도, 3) 기포와 대기압 간의 압력 차이이다. 일반적으로 액체 중의 가스 용해도는 일정 압력에서 온도가 증가함에 따라 감소한다 [8]. 유리도 전이온도를 넘어서면 일반 액체로 생각할 수 있으며, 용해도 한계를 초과하면 가스 분자는 더 이상 SiO₂ 내에서 화학적으로 결합되지 않고 기존 가스 기포로 확산될 수 있다. 이러한 현상은 기포가 커지는 원인이 된다. 한편 두개의 기포가 접촉하거나 가까워지면 Ostwald ripening이 시작된다[9]. 서로 다른 기포 크기에서 Laplace 압력으로 인해 가스 분자는 더 작은 기포에서 더 큰 기포로 확산된다. 따라서 더 작은 기포는 더 작아질 수 있고 더 큰 기포는 커질 수 있다. 이러한 메커니즘으로 일정한 조건에서 기포 성장을 한 단면을 OM으로 분석해보았을 때 BT 전에 존재하던 미세한 기포가 BT 후에 거의 보이지 않거나 사라지고 큰 기포들이 더 커지는 이유이다. 따라서 기포는 온도가 증가하고 압력이 감소할 뿐만 아니라 시간이 증가함에 따라 성장이 가능하다[10].

유리 속의 기포 크기와 압력 간의 관계를 나타내는 Stoke's 식은 다음과 같다;

$$\gamma = \frac{2\gamma}{\Delta P} \quad (1)$$

여기서, r은 기포의 반지름, γ 는 유리와 기포 사이의 표면 장력, P는 기포와 주변(대기) 간의 압력차이다.

Stoke's 식은 유리 속의 기포 크기와 기포 주위의 압력 사이의 역관계를 나타낸다. 압력이 낮아질수록 기포의 크기가 커지게 된다. 이는 압력이 기포를 압축하는 힘을 줄이고, 기포 분자들이 팽창하는 것을 의미한다[11]. 한편 석영유리는 전이온도가 약 1000~1100°C 사이에 있는 걸로 널리 알려져 있으며, 이는 석영유리 제법에 관계없이 유사한 값을 갖는다[12]. 따라서 도가니 온도가 올라가게 되면 유리 점도의 하강이 발생하게 되고 용해도와 기포 간 가스 이동 등으로 기포 내부의 압력을 견디기 어려워진다.

실제 반도체용 실리콘 잉곳 제조를 위한 Cz 공정은 Ar 분위기에서 수행되고 10~20 Torr의 압력 조건에서 대략 1420~1460°C의 온도에서 70~100시간 정도로 작업을 한다고 알려져 있다[13]. 따라서 본 연구에서 0.4 Torr의 상대적으로 낮은 압력을 적용한 것이 기포 성장과 밀도 변화를 빠르게 유도할 수 있었다고 생각한다.

5. 결 론

석영유리 도가니(QC)의 사용 중 품질을 확인하기 위

해서는 실리콘 잉곳을 직접 성장시켜 QC의 품질을 입증하는 것이 가장 좋은 방법이나 QC 시료 조각을 이용하여 그 비용이나 시간을 절감할 수 있는 적절한 가속 시험 방법이 제안될 필요가 있었다. 실제 Cz 공정과 가장 유사한 기포 형성과 성장을 탐색하기 위한 온도, 압력, 공정 시간을 제안하고자 하였다.

Cz 공정에서 생성되는 유사한 기포 크기와 밀도로 제어하기 위해서는 1450°C, 0.4 Torr 및 40시간의 열처리 조건이 적절하였다. 특히 Cz 공정에서 적용하는 압력인 10~20 Torr보다 상대적으로 낮은 압력인 0.4 Torr를 선택함으로써 기포 형성 가속시험의 시간 단축 효과를 볼 수 있었다. 온도를 1550°C 높일 경우, Ostwald ripening 현상이 과도하게 일어나 기포 밀도가 급격히 낮아지는 현상과 결정화 발생으로 적절한 BT 시험 조건은 아닌 것으로 판단하였다.

감사의 글

본 연구는 2023년도 산업통상자원부 소재부품기술개발사업(과제고유번호 1415169523, 6N급 초고순도 합성 퀴즈 과립 분말 제조기술 개발)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

- [1] W. Zulehner, "Czochralski growth of silicon", *J. Cryst. Growth* 65 (1983) 189.
- [2] R. Brüning and F. Habegger, "Method of making quartz glass crucibles, and apparatus carrying out the method", US Patent US44116680A, 22.11.1983.
- [3] R.E. Chaney and C.J. Varker, "The erosion of materials in molten silicon", *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 846.
- [4] Y.S. Jung, J.H. Choi, K.W. Min, Y.M. Byun, W.B. Im, S. Noh and H.-J. Kim, "A study on the brownish ring of quartz glass crucible for silicon single crystal ingot", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 32 (2022) 115.
- [5] W. von Ammon, J. Friedrich and G. Müller, "Czochralski growth of silicon crystals", in: T. Nishinaga, P. Rudolph, T. Kuech Eds., *Hand. Cryst. Growth*, 2nd ed., Elsevier (2014) 45.
- [6] O. Paulsen, S. Rørvik, A.M.F. Muggerud and M. Juel, "Bubble distribution in fused quartz crucibles studied by micro X-Ray computational tomography. comparing 2D and 3D analysis", *J. Cryst. Growth* 520 (2019) 96.
- [7] A. Staudt, Verfahren für die Herstellung eines Quarzglasstieglings mit transparenterInnenbeschichtung aus synthetisch erzeugtem Quarzglas. Germany PatentDE102010045934B4, 5.4. 2012.
- [8] S.S. Zumdahl and S.A. Zumdahl, "Chemistry", 7th ed, Houghton, New York (2011) 482.
- [9] P.W. Voorhees, "The theory of Ostwald ripening", *J. Stat. Physics* 38 (1985) 231.
- [10] A.D. Le Claire, "Diffusion in solids, liquids, gases", Academic Press Inc., Publishers, New York (1952) 558.
- [11] W. Bernhard, "Regulation of surfactant-associated phospholipid synthesis and secretion", *Fetal and Neonatal Physiology*, 5 ed., vol 1 (2017) 813.
- [12] J.W. Lim, T.H. Kim and K.B. Park, "Study on the devitrification of quartz crucible for the preparation of single crystal silicon ingot", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 28 (2018) 99.
- [13] A. Hirsch and M. Trempa, "Investigation of gas bubble growth in fused silica crucibles for silicon Czochralski crystal growth", *J. Cryst. Growth* 553 (2020) 125.