

일방향 응고법에 의한 다결정 Si의 결정성장에 관한 연구

김계수, 이창원, 홍준표
연세대학교 금속공학과, 서울, 120-749

Crystal Growth of Polycrystalline Silicon by Directional Solidification

K. S. Kim, C. W. Lee and C. P. Hong
Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University,
Seoul, 120-749, KOREA

요약

Si과 흑연 주형사이에 release layer로서 CaCl_2 를 사용하여 void와 crack이 없는 건전한 다결정 Si ingot를 제조하였다. 원소재로서 metallurgical-grade Si를 사용하였으며, 결정성장속도와 응고분율에 따른 불순물농도변화, X-선 회절분석, 비저항측정등을 행하였다. X-선 회절분석 결과 $R=0.5\text{mm}/\text{min}$ 으로 성장된 다결정 Si의 우선성장방향은 (220)면이고, $R=0.2\text{mm}/\text{min}$ 인 경우 우선성장방향은 (111)면임을 확인하였다. 또한 결정성장속도 및 응고분율의 증가에 따라 비저항값은 감소하는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT

Polycrystalline silicon was produced from metallurgical-grade Si by unidirectional solidification. Variations of impurity concentration and resistivity in the ingots have been investigated. X-ray diffraction analysis has also been performed to examine the crystal orientation. According to the X-ray diffraction analysis on the polycrystalline silicon, preferential orientation was changed from (220) into (111) with decreasing growth rate. Also, with increasing growth rate and fraction solidified, the resistivity tends to decrease.

1. 서 론

현재 인류가 사용하고 있는 주 에너지원인

석유, 석탄 등의 화석연료는 그 매장량의 절대적인 한계와 함께 심각한 환경오염의 주범으로 작용하고 있어 이에 대한 대체에너지의 대두는

펄연적인 것으로 인식되고 있다. 여러 대체에너지원 중 태양광 발전은 고갈되지 않는 영구자원이라는 측면에서 가장 먼저 실용화가 추진되고 있는 분야이며, 태양광 에너지를 광기전력 효과 (Photovoltaic effect)에 의해 전기에너지원으로 변환시키는 반도체 변환소자인 태양전지와 주변시스템을 구성하여 전기를 공급하는 미래의 에너지원이다. 1954년 미국 Bell 연구소의 Chapin, Fuller와 Pearson등[1]이 최초의 Si 태양전지를 개발한 이후 초기연구는 인공위성용 태양전지의 고성능화를 추구하였으나, 1970년대의 석유위기를 계기로 연구개발의 주류가 상용전력시스템과 경쟁할 수 있는 저가격화로 전환하게 되었다[2].

종래의 Czochralski 인상법에 의한 단결정 Si wafer는 고효율에도 불구하고 낮은 생산성 및 제조기술의 난이성으로 인해 제조원가가 높아, 앞으로 지속적인 대규모 용량화를 위해서는 Si wafer의 생산성을 높이고 가격도 더욱 낮춰야 할 필요가 있다. 이와 같은 목적에 부합되는 신기술 중 일방향 응고법은 Czochralski 인상법에 비해 제조기술이 간단하고, 장치비가 저렴하며, 생산성이 높다는 장점으로 인해 향후 가장 주목받는 Si wafer 제조법 중의 하나로서 인식되고 있다. 일방향 응고법에 의해 제조된 단결정 Si 태양전지의 광변환효율은 단결정 Si 태양전지에 비해 약간 떨어지지만, 대용량화가 최대 변수인 상업적 태양광 발전에 있어서는 대량생산 및 생산기술의 용이성으로 인해 제조원가가 낮은 단결정 Si wafer가 전력용 태양전지 시장의 대부분을 차지할 것으로 예상된다[3-5].

본 연구에서는 일방향 응고법에 의해 전전한 단결정 Si ingot를 제조하여, 결정성장속도 및 응고분율에 따른 불순물농도의 변화와 X-선 회절분석 및 비저항 특성을 평가하면서 단결정 Si의 결정성장을 위한 기초조건 확립을 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 소재 및 결정성장

원소재로서 98% 이상 순도를 가지는 metallurgical-grade Si을 사용하였으며, Si에 포함된 불순물의 종류와 농도는 Table 1과 같다. Si을 고순도 흑연 도가니에 장입하고, 전기용량 15kW의 고주파가열방식으로 용해하였다. 용해하기 전에 초기진공을 5×10^{-4} Torr 까지 유지한 후, Si ingot 표면상태의 개선을 위해서[6] 고순도 아르곤 가스를 0.5atm 까지 주입하였다. 용융된 용액을 전기용량 10kW의 저항가열방식 응고로내에 위치한 분리형 흑연 주형에 주입하고 40분간 유지한 후, 흑연 주형을 하강하면서 결정성장을 행하였다. 이때 액상의 온도구배 $G_L = 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 이며, 성장속도를 0.2mm/min~2.0mm/min으로 변화시키면서 전전한 단결정 Si ingot 제조를 위한 기초조건을 결정하였다.

본 연구에서는 Si 태양전지의 부착효율(Coverage efficiency)을 높이기 위해 사각 Si ingot (3cm×3cm×10cm height)를 제조하였다.

Table 1. Impurity concentration of metallurgical-grade silicon

	Impurity Concentration (ppm)								
	Al	Cu	Mg	Fe	Cr	Mn	Ti	Zn	Zr
MG-Si	2910	135	17	3150	206	100	540	70	160

2.2. 박판제조 및 물성측정

2.2.1. 박판제조

일방향 응고법에 의해 제조된 Si ingot는 조직관찰 및 물성측정을 위해 Outer Diameter (OD) Saw를 이용하여 절단하였다. 결정의 성장방향에 수직 및 수평한 면으로 절단하였으며 두께는 $1000\mu\text{m}$ 정도였다. 절단된 Si wafer의 표면 damage는 $20\sim50\mu\text{m}$ 이며, 이의 제거를

위해 mechanical polishing과 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 용액을 이용한 chemical polishing을 행하였다.

2.2.2. 조직관찰 및 XRD 분석

결정방위에 따라서 etch-rate가 서로 다른 anisotropic etchant인 KOH 용액으로 etching한 후 결정성장 morphology를 관찰하였으며, 성장된 결정의 XRD 분석에 의하여 성장속도와 응고분율에 따른 결정성장 방향을 조사하였다.

2.2.3. 불순물 농도 및 비저항 측정

Si 태양전지의 life time killer로서 작용하는 midgap level 불순물인 Fe, Cu, Ti, Zr 등을 포함한 금속불순물을 Inductively Coupled Plasma를 이용하여 분석하였으며, Si wafer의 비저항값은 일반적으로 반도체 분야에서 폭넓게 사용하는 Hall-measurement법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흑연주형의 반복사용 실험

Si은 융점이 1420°C 이고 반응성이 높기 때문에, 도가니와 주형으로 사용되는 재료는 1500°C 이상의 고온에서 안정하여 불순물의 혼입 가능성을 최소화하고, 열팽창계수에 있어 Si과 큰 차이가 없어야 하며 더불어 Si과의 반응성이 적어야 한다.

Ciszek은 도가니와 주형재료로서 Si과 열팽창계수가 비슷한 CMB 흑연을 사용하여 균열이 없는 Si ingot 제조에는 성공하였으나 흑연 주형으로부터의 탄소 혼입에 의한 오염문제가 발생하였으며, 흑연 주형을 1회 이상 반복사용하는 것은 불가능하였다[7, 8]. 또한 Bickler는 융점이 3000°C 로 높고 접촉각이 122.5° 로서 Si과 nonwetting 재료인, BN을 사용하여 Si ingot를 제조하였으나 $\text{B} \approx 10^{19}/\text{cm}^3$ 이상으로 overdoping되는 현상때문에 주형재료로서 사용하는 것은 부적합하였다[9]. 따라서 최근 흑연 주형 내벽에 고순도 Si_3N_4 [10, 11] CaCl_2 [12, 13] 피복하여 균열이 없는 Si ingot를 제조하고, 도가니와 주형재료로부터 불순물 혼입

을 배제하려는 연구들이 시도되었다.

본 연구에서는 분리형 흑연 주형내벽에 피복 재료로서 CaCl_2 를 사용하여 균열이 없는 전전한 다결정 Si ingot 제조에 성공하였으며, 흑연 주형은 5회 이상 반복사용이 가능하였다. Fig. 1에 결정성장후 흑연 주형으로부터 분리한 Si ingot의 외관형상을 나타내었다. 피복물질로서 CaCl_2 를 사용시 흑연 주형과 Si ingot 간의 분리가 용이한 것은 CaCl_2 의 융점이 782°C 이므로 Si ingot가 stress-free 조건아래에서 냉각됨에 기인한다고 사료된다.

3.2. 조직관찰 및 X-선 회절분석

결정성장 방위에 따라서 부식속도가 서로 다른 anisotropic etchant인 KOH 용액으로 texture etching 한 후[14] macrostructure를 관찰하였다.

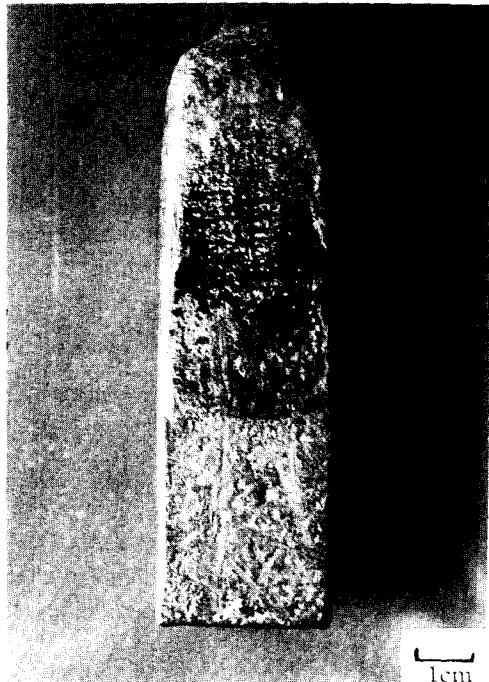


Fig. 1. Silicon ingot($3\text{cm} \times 3\text{cm} \times 10\text{cm}$ height) grown by directional solidification.



Fig. 2. Macro-etched vertical section of silicon ingot grown at a rate of 0.2mm/min.

결정성장속도 $R=0.2\text{mm}/\text{min}$ 인 경우 다결정 Si ingot의 종단면 조직을 Fig. 2에 나타내었으며, 균열이나 void가 없는 주상정 조직이 잘 발달한 것을 알 수 있다.

결정성장속도 $R=0.5\text{mm}/\text{min}$ 인 경우 응고분율에 따른 다결정 Si ingot의 횡단면 조직변화를 Fig. 3에 나타내었으며, 여기서 응고분율은 초기 Si용액에 대한 성장된 결정의 길이의 비를 나타낸다. 응고분율이 증가함에 따라서 결정립의 크기가 점차 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 일방향 응고시 경쟁성장에 의해 열류방향에 최근접한 결정학적 방위를 갖는 결정들이 빨리 성장하면서 느리게 성장하는 방위의 결정들을 잠식시킨 결과라고 사료된다.

또한 결정성장속도와 응고분율에 따른 결정성장 방향을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 행하였다. Fig. 4는 결정성장속도 $R=0.5\text{mm}/\text{min}$ 로 성장된 다결정 Si의 X-선 회절분석 결과로서, 일방향 응고 초기부분의 주된 결정성장 방향은 (111), (220), (311)이었으나 응고분율이 증가함에 따라서 (220)방향이 열류방향에 따른 경쟁성장에 의한 우선성장 방향임을 확인하였다.

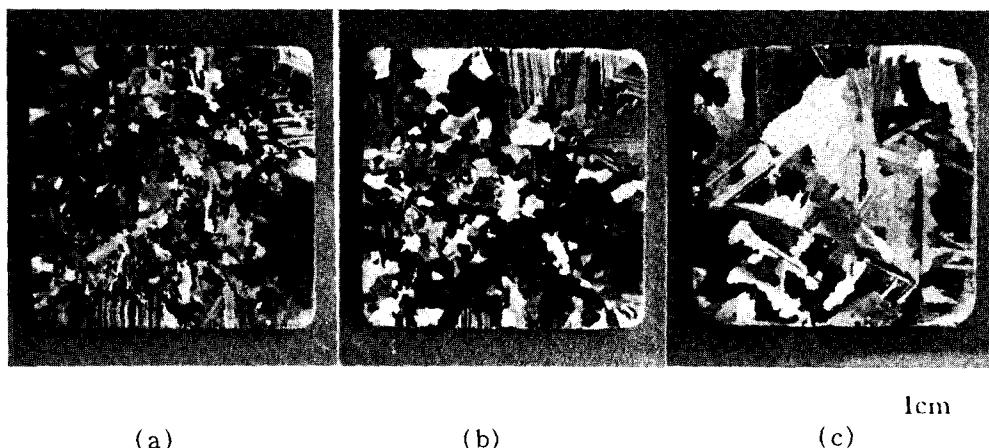


Fig. 3. Macro-etched horizontal cross sections of silicon ingot grown at a rate of 0.5mm/min.
(a) $f_s=0.15$, (b) $f_s=0.40$ and (c) $f_s=0.65$.

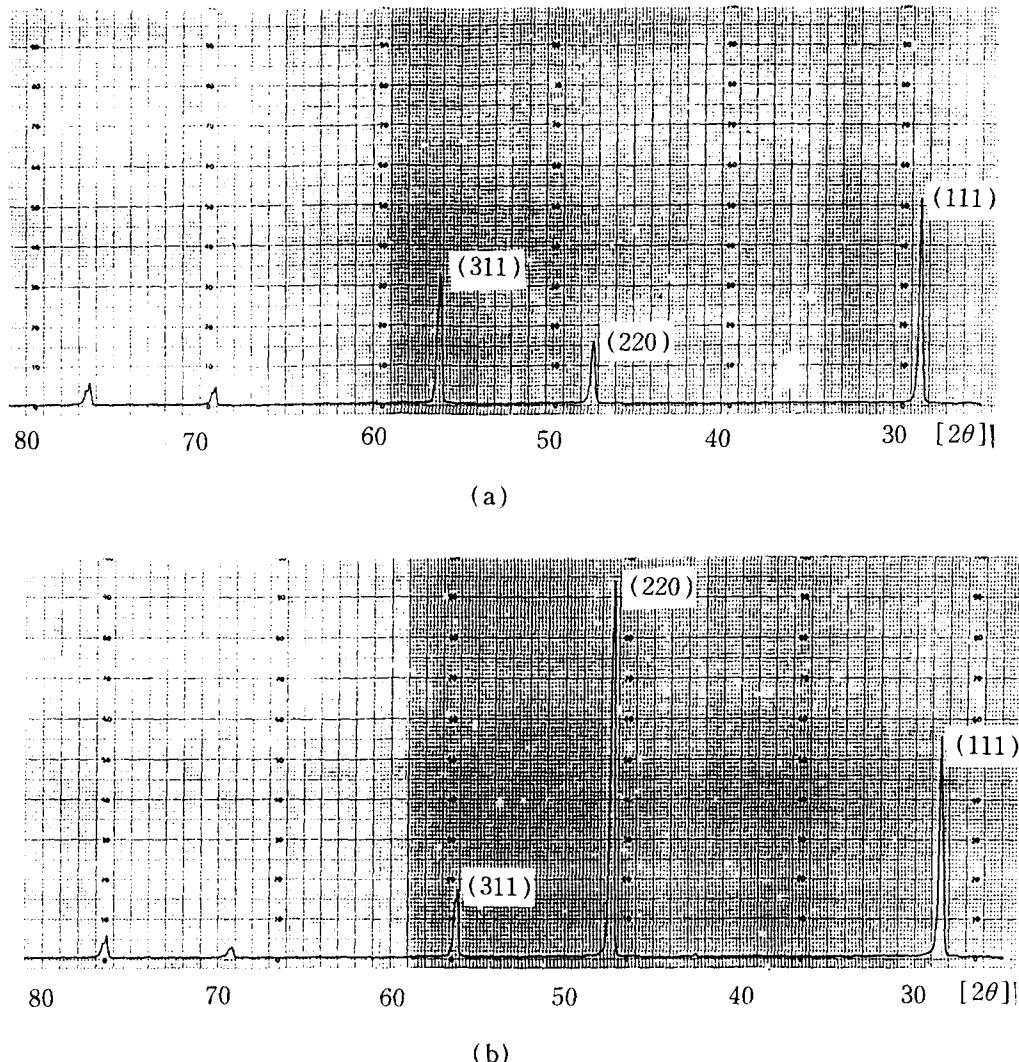


Fig. 4. X-Ray diffraction patterns of polycrystalline Si grown at a rate of 0.5mm/min.
(a) $f_s=0.10$ and (b) $f_s=0.65$.

Fig. 5는 결정성장속도 $R=0.2\text{mm}/\text{min}$ 로 성장된 다결정 Si의 X-선 회절분석 결과이다. 일방향 응고 초기부분의 주된 결정성장 방향은 $R=0.5\text{mm}/\text{min}$ 으로 성장된 경우와 일치하나, (111)방향이 응고 후반부까지 우선성장 방향을 유지하였다. 이는 (111)면이 surface free bond의 밀도가 가장 높은, 즉 표면에너지가 가장

낮은 최조밀면이므로 결정성장속도가 느릴 수록 misaligned atom이 액상으로 되돌아가서 다시 정확하게 부착됨에 기인한 것으로 사료된다.

3.3. 불순물 농도 및 비저항 특성분석

결정성장속도 $R=0.2\text{mm}/\text{min}$ 로 성장된 Si

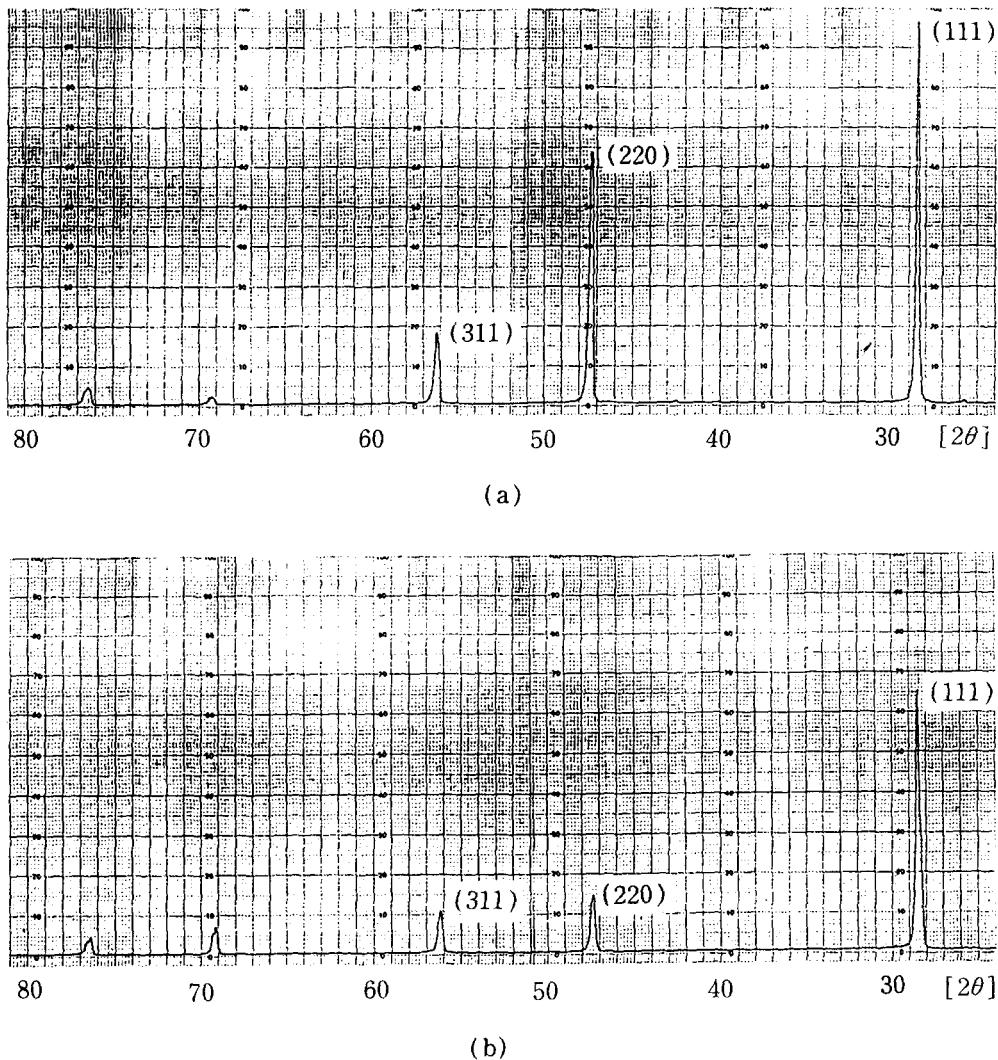


Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of polycrystalline Si grown at a rate of 0.2mm/min.
 (a) $f_s=0.10$ and (b) $f_s=0.65$.

ingot의 불순물 농도변화를 Table 2에 나타내었다. 응고분율이 증가함에 따라서 불순물 농도는 증가하였으며, 특히 응고분율이 0.4 이상에서 불순물 농도가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 일방향 응고가 진행됨에 따라서, 고/액 계면 전방에 불순물 축적으로 인한 조성적 과냉이 발생하여 cellular structure로의 천이가 일어난 결과라고 생각된다.

또한 결정성장속도 $R=0.2\text{mm}/\text{min}$ 의 경우 응고분율에 따른 비저항값의 변화와, 응고분율 0.1 이하에서 결정성장속도에 따른 비저항값의 변화를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 응고분율과 결정성장속도가 증가함에 따라서 비저항값은 감소하였으며, 이는 Al 농도의 증가에 기인한 carrier 농도의 변화때문인 것으로 사료된다.

Table 2. Variation of impurity concentration with fraction solidified

Impurity (ppm)	Fraction Solidified		
	0.10	0.40	0.65
Al	100-50	100-50	500-100
Cu	<10	<10	100-10
Fe	<50	<50	500-100
Cr	<10	<10	50-10
Mn	50-10	50-10	100-50
Ti	<50	<50	100-50

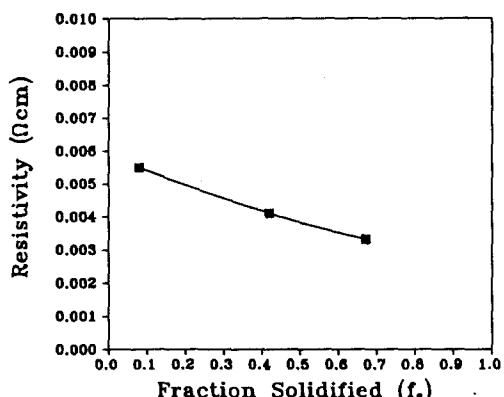


Fig. 6. Variation of resistivity with fraction solidified.

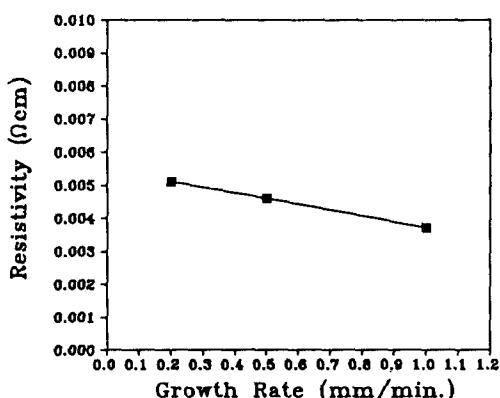


Fig. 7. Variation of resistivity with growth rate.

4. 결 론

일방향 응고법에 의한 태양전지용 다결정 Si의 결정성장시 결정성장속도 및 응고분율에 따른 macrostructure, 결정방위, 전기적 성질에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Si과 흑연 주형사이에 release layer로서 CaCl_2 를 사용하여 void와 crack이 없는 건전한 다결정 Si ingot를 제조하였으며, 흑연 주형은 최소 5회 이상 반복사용이 가능하였다.
- 2) Texture etching에 의해 응고분율이 증가함에 따라서 결정립의 크기가 점차 증가하는 것을 확인하였다. $R=0.5\text{mm/min}$ 로 성장된 다결정 Si의 우선성장 방향은 (220)면이고 $R=0.2\text{mm/min}$ 으로 성장된 경우 우선성장 방향은 (111)면이었다.
- 3) 결정성장속도 및 응고분율이 증가함에 따라서 비저항값은 감소하였다. 이는 불순물 축적에 따른 조성적 과냉에 의한 carrier 농도의 증가에 기인한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, J. Appl. Phys., 25 (1954) 676
- [2] 金子恭二郎, 増田淳也, 田端一喜, 日本金属學會會報, 28 (1989) 664
- [3] A. Shimura and S. Ichigawa, Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., (1981) 576
- [4] J. Fally and C. Guenel, Proc. 3rd E. C. Photovoltaic Solar Energy Conf., (1981) 598
- [5] B. Authier, Adv. Solid State Phys., 18 (1978) 1
- [6] H. J. Fenzl, W. Erdmann, A. Mühlbauer and J. M. Welter, J. Crystal Growth, 68

- (1984) 771
- [7] T. F. Ciszek, Mater. Res. Bull., 7 (1972) 731
- [8] T. F. Ciszek, G. H. Schwuttke and K. H. Yang, J. Crystal Growth, 46 (1979) 527
- [9] D. B. Bickler, L. E. Sanchez and W. J. Samson, Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., (1980) 63
- [10] Y. Maeda, T. Yokoyama, I. Hide, T. Matsuyama and K. Sawaya, J. Electrochemical Society, 133 (1986) 440
- [11] I. Hide, T. Yokoyama, T. Matsuyama, K. Sawaya, M. Suzuki, M. Sasaki and Y. Maeda, J. Crystal Growth, 79 (1986) 583
- [12] O. Minster, J. Granier, C. Potard and N. Eustathopoulos, J. Crystal Growth, 82 (1987) 155
- [13] P. S. Ravishankar, J. Crystal Growth, 94 (1989) 62
- [14] K. E. Bean, IEEE Trans. Electron Devices, 25 (1978) 1185