

## 부상응고법에 의한 실리콘 응고에 관한 연구

이근희, 이진형

한국과학기술원 재료공학과, 대전, 305-701

(1999년 9월 6일 접수)

### A study on solidification of silicon by floating technique

Geun-Hee Lee and Zin-Hyoung Lee

Department Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon 305-701, Korea

(Received September 6, 1999)

**요 약** 부상응고법은 액상 받침 재료 위에 용융 재료를 띄워서 응고시키는 방법으로 판유리 제조가 대표적이며, 이러한 방법을 이용하여 Si 판재를 얻기 위한 실험을 하였다. 본 연구에서는 액상받침재료에 요구되는 물리 화학적인 성질을 고려하여 3원계 산화물 상태를 조사한 후, 적절한 액상받침재료로 50 wt% SiO<sub>2</sub> - 21 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 29 wt% MnO를 이용하였다. 실험결과 본 연구에서 이용한 받침재료는 온도와 밀도, Si와의 반응성 면에서 적절한 성질을 나타내었으나, 유동도 및 계면 장력면에서 문제점을 나타내었다.

**Abstract** A floating solidification technique is a process applied extensively to the production of glass plates. We used the technique for fabrication of Si plate. We used the proper liquid substrate material of 50 wt% SiO<sub>2</sub> - 21 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 29 wt% MnO, after studying ternary phase diagram of various oxides systems. The liquid substrate material has proper properties in the aspects of temperature, density and reactivity. But results showed some problems in fluidity and surface tension of the liquid substrate material.

### 1. 서 론

전자산업의 핵심적인 재료로서 실리콘(Si)은 반도체소자뿐만 아니라 태양전지 기판[1-5], 마이크로 구동소자[1, 2] 등 다양한 용도로 쓰인다. Si 결정은 여러 가지 결정성장 방법을 통해 대량생산되고 있으며, 각각의 생산 공정에 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다. 다결정 Si의 경우 태양전지(Solar cell)의 기판재료로 각광을 받고 있다. 생산량과 경제적인 면에서 Si 태양전지는 여러 가지 장점이 있으며, 현재 기판재료로서의 더 나은 효율과 원가절감을 위한 연구가 활발히 진행 중이다. Si결정을 태양전지용 기판으로 사용하기 위해서는 얇은 박판(thin plate)으로의 제조가 필요하다. 이러한 Si 박판을 얻기 위해 현재까지 크게 두 가지 방법이 수행되고 있다. 첫 번째는 bulk로 얻어진 Si 결정을 절단하여 가공하는 방법[2]이다. 이 방법은 다양한 결정성장방법에 의해 얻어진 Si 결정을 얇은 판으로 절단하는 것인데, 이 방법에 의해서 얻을 수 있는 Si 박판의 두께에 한계가 있고, 또한 원하는 두께의 박판을 얻기 위해 여러

단계의 가공과정이 필요하며, 이 과정동안 Si의 손실이 크기 때문에 경제적인 면에서의 손실을 무시할 수 없다. 두 번째 방법은 용융 Si에서 직접 박판 Si 결정을 성장시키는 방법이다. 여기에는 DWG(Dendrite Web Growth)[6], HRG(Horizontal Ribbon Growth)[7, 8], Rapid quenching(roller quenching)[9], EFG(Edge-defined Film-fed Growth)[6, 10], ICC(Interface Controlled Crystallization)[11], IS(Inverted Stepanov method)[11], SCIM(Silicon Coating by Inverted Meniscus method)[11], RAD(Ribbon-Against-Drop)[11] 등 매우 다양한 성장방법들이 있다. 이러한 방법들은 직접 Si 박판을 생산하기 때문에 재료의 손실 없이 Si 박판을 얻을 수 있는 장점이 있다. 하지만 성장 조건이 까다롭고 그 결과 생산비가 매우 고가이므로 쉽게 대량 생산에 적용하기에는 어려움이 있다. 본 연구에서는 Si 박판을 직접 제조할 수 있는 새로운 방법으로 부상응고법(Float solidification)에 관하여 연구하였다. 부상응고법으로 Si 박판을 제조하기 위하여 우선 용융 Si과 혼합되지 않는 적절한 용융 받침 재료를 선택하

고 효과적인 박판 용고공정을 설계하는 것이 필요하다. 용융 Si 내에 혼합되지 않으면서 받침재료로서의 다양한 요구 조건을 만족하는 용융 받침 재료를 선택하기 위하여 여러 가지 산화물의 3원계 상태를 분석하였으며, 각각의 용융 받침 재료에 대한 특성을 조사하였다. 또한 이러한 용융 받침 재료와 Si와의 반응성에 관련한 연구를 수행하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. Si의 물리적 성질

Si의 물리적 성질을 정리하면 Table 1과 같다[11]. 이러한 물리적 성질 중 본 연구에서 고려되어야 할 중요한 성질들에는 녹는점, 끓는점, 밀도, 온도에 따른 밀도 변화, 계면 장력 등이 있으며, 실제로 태양전지로 제조되는 과정에 있어서는 전자나 정공의 mobility나 투자율 등이 중요한 성질이다. Si의 물리적 성질에서 특징적인 것은 Si이 용고하면서 부피가 약 9% 정도 팽창한다는 것이다. 이러한 성질로 인하여 Si이 용고할 때 주위가 도가니 등으로 제한되어 있으면 응력을 받게 되며 이로 말미암아 고체 Si 내에 결함이 발생할 가능성이 높아진다. 실제 실험에서는 이것을 고려한 장치를 고안해야 한다.

### 2.2. 용융 받침 재료가 갖추어야 할 조건[2]

용융 받침 재료가 가져야 할 기본적인 조건으로는 우선 Si 보다 낮은 용점을 가지고 있어야 한다. 용융 Si를 용융 받침 재료 위에 띄워서 먼저 Si를 용고시킨 뒤 나중에 액상으로 남아 있는 받침재료를 제거하여 판 상의 Si를 얻으려 하는 것이기 때문이다. 마찬가지로 같은 원리에 의하여 받침재료는 용융 Si 보다 높은 밀도를 가져야 한다. 밀도

차가 클수록 실험에 있어서는 더욱 효과적일 것이다. 한편 두 상이 모두 액상이기 때문에 일반적으로 쉽게 반응할 수 있게 되는데, 이러한 반응에 의해서 Si이 오염이 될 가능성이 많다. 그러므로 받침재료는 가능한 Si과 반응하지 않는 재료를 선택해야 한다.

Si은 일반적으로 산화가 매우 잘 되는 물질이기 때문에 Ar 분위기 중에서 용해하고 또한 용고시킨다. 만약 받침재료가 Si 보다 더욱 산화가 잘 되는 물질이라면 Si의 산화를 오히려 억제하는 역할을 할 수도 있으므로 이러한 관점에서 받침재료를 찾아주는 것도 필요하다.

우선 받침 용액을 선택하기 위해서 Si과 반응을 적게 하며, 용고시 Si 내에 가능한 적게 혼입이 되는 물질을 선택하여야 한다. 이러한 점을 고려하여 Si 내에 용해되는 각각의 물질의 용해도를 조사하였다[2]. Fe나 Mn과 같은 원소들이  $10^{16} \sim 10^{17}/\text{cm}^3$  ( $10^{-4} \sim 10^{-3}\%$ )의 order로 용해도가 비교적 작음을 알 수 있었다. 그러나 이러한 순금속을 받침재료로 사용하기에는 용점이 Si 보다 높기 때문에, 산화물의 혼합물 중에서 이러한 받침재료의 성질을 만족하는 재료를 조사하였다. 또한 산화물 자체로는 그 용점이 매우 높기 때문에 받침재료로 적합하지 않지만 이러한 산화물을 적절한 조성으로 배합하여 혼합물을 만들면 원하는 온도까지 용점을 낮출 수 있고, 산화물의 원소가 Si와 거의 반응하지 않으며, 받침재료로서 좋은 성질을 나타내는 것들이 있는지 조사하였다.

고려대상이 된 산화 혼합물은  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{FeO-MnO-SiO}_2$ ,  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ,  $\text{MnO-Mn}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  등이다.

$\text{FeO}$ 나  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  등은 용해도 측면에서 Si 내에 거의 용해되지 않는 원소이기 때문에 선택하였다. 이러한 산화물들은 Si에 비하여 그 밀도가 상당히 높기 때문에 밀도면에서도 받침재료로서의 성질을 잘 만족한다. Table 2는 각각의 산화물의 밀도를 나타낸 것이다. 각 산화물들의 밀도가 Si 보다 훨씬 높으므로 이러한 산화물들을 혼합한 재료의 밀도도 Si 보다 높은 것으로 예상하였다.

또한 비교적 밀도는 낮지만 Al은 Si에 비해 산소친화력이 훨씬 좋기 때문에[12]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 받침재료의 한 구성물질

Table 1  
Properties of Si

Properties	Value
Density at 20°C	2.33 g/cm <sup>3</sup>
Melt density at melting point	2.55 g/cm <sup>3</sup>
Melting point	1420°C
Boiling point	2630°C
Specific heat 80~120°C	0.754 J/g°C
Melt specific heat	1.222 J/g°C
Coefficient of linear thermal expansion	$2.33 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
Heat conductivity at 20°C	1.256 J/(cm s °C)
Latent heat of fusion	1402 J/g
Surface tension at 1420°C	$720 \times 10^{-5}$ N/cm

Table 2  
Density of various oxides

Oxide	Density g/cm <sup>3</sup>
MnO	5.45
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.50
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.97
SiO <sub>2</sub>	2.60

Table 3  
Eutectic temperature of each ternary system

Ternary system	Eutectic temperature (°C)
FeO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	1083
SiO <sub>2</sub> -MnO-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1220
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO	1140
SiO <sub>2</sub> -FeO-MnO	1185
SiO <sub>2</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1205

로 사용한다면 Si의 산화반응을 억제해주는 효과를 가져오리라 기대하여 선택하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합함으로써 공정온도를 낮춰주는 효과도 있다.

이러한 관점에서 각각의 계에 대한 상태도를 분석하였다. Table 3에서 요약한 바와 같이 FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 계의 경우 최종 용고점이 공정점에서 1083°C이다. 이 온도는 Si의 녹는점보다 약 300°C 정도 낮은 온도로서 본 연구에서 요구하는 조건을 만족한다. 밀도도 Fe와 Al, Si의 혼합물로 순수한 Si 보다 높을 것을 예상할 수 있으며 각 산화물의 녹는점은 Si의 용점보다 훨씬 높으므로 또한 적합한 조건을 가진다. SiO<sub>2</sub>-MnO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계에서는 Mn의 산화물 밀도가 매우 크기 때문에 받침재료의 밀도 측면에서 매우 좋은 성질을 가지고 있다. Mn은 앞에서 언급한 바와 같이 Si에 대한 용해도가 낮기 때문에 반응성 면에서도 좋은 성질을 기대하였다. 이 계의 경우 공정점이 1220°C로서 Si보다 약 200°C 정도 낮은 용점을 나타내고 있으므로 온도 측면에서도 좋은 성질을 나타낸다. Fig. 1에서 볼 때 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO계는 공정점이 1140°C, 밀도는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 약 21% 정도, MnO가 약 29% 정도이므로 받침재료로서의 적절한 밀도를 가질 것으로 예측하였다. SiO<sub>2</sub>-FeO-MnO

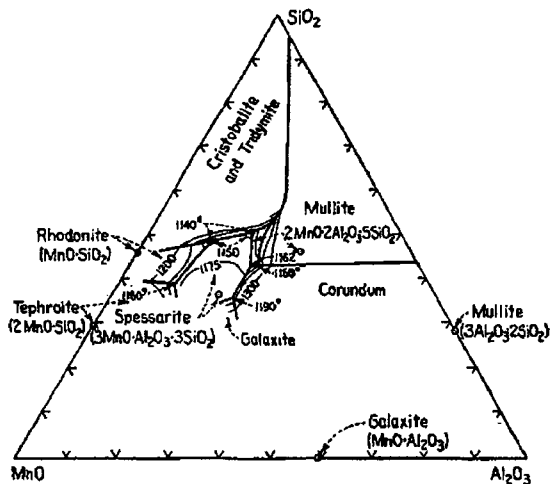


Fig. 1. Ternary phase diagram of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO system.

계의 경우 1185°C의 공정점이 존재하고 밀도는 Si 보다 무거운 Fe와 Mn의 산화물로 구성되어 있으므로 적절한 성질을 나타낼 것으로 예측하였다. 그러나 이 경우 FeO가 상온에서 존재하지 않고 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 온도가 상승함에 따라 분해되어 형성되는 물질이므로 처음부터 FeO로 실험할 수가 없다. 그러므로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 FeO로 변환되는 것을 고려하여 조성비를 조절해 주어야 한다. SiO<sub>2</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 두 곳의 공정점이 존재한다. 공정온도는 1205°C로서 받침 재료로서의 좋은 성질을 나타내고 있으며 밀도 면에서도 Si 보다 무거운 Fe와 Mn이 들어가므로 적절한 성질을 나타낼 것으로 예측한다. 본 연구에서는 위의 여러 혼합물 중 우선적으로 50 wt% SiO<sub>2</sub>-21 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-29 wt% MnO를 가지고 받침 용액 재료를 제조하여 실험에 적용하였다.

### 3. 실험 방법

Si 박판을 성장시키기 전에 먼저 받침재료를 제조하였다. 선택한 받침재료는 50 wt% SiO<sub>2</sub>-21 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-29 wt% MnO(공정조성)이고, 각각의 재료를 분말형태로 만들고 기계적인 혼합과정을 거친 후 1500°C의 고온에서 용해하였다. 상태에서 예상한 공정온도는 1140°C이다. 정확한 용고점을 얻기 위해 냉각곡선을 조사하였다. 일반적인 냉각곡선이라면 1140°C 근처에서 용고점이 나타날 것으로 기대했으나 1500°C에서 900°C까지 냉각하는 과정 중에서 이러한 용고점이 나타나지 않았다. 그러나 가시적인 관측에서는 1500°C에서는 열전대가 들어갈 수 있는 액상이었고 900°C 이후에는 응고하여 열전대가 빠지지 않는 상태였다. 이러한 결과를 통해서 볼 때 본 연구에서 선택한 받침재료는 냉각시 결정화되지 않고 유리질(glassy)로 응고함을 알 수 있다. 정확한 용점을 구할 수는 없었지만 유동도를 가지고 있는 받침재료가 Si의 녹는점보다는 아래의 온도에서 액상을 유지하고 있기 때문에 본 연구의 부상용고법에 적용하는 데에는 영향을 미치지 않을 것으로 사료되었다. 이때 얻어진 받침재료의 밀도는 2.88 g/cm<sup>3</sup>였다.

받침재료의 용해에 관한 기초자료를 확보한 뒤 실제적으로 장치를 설계, 제작하여 Si 용해 실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용한 실험장치를 Fig. 2에 개략적으로 도시하였다. Si와 받침재료의 용해는 유도 용해를 통해 이루어진다. 상부도가니(upper crucible) 및 하부주형(bottom mold)은 모두 흑연으로서, 이것은 도가니로서 뿐만 아니라 발열체로서 작용한다. 유도코일 안에 상부도가니와 하부주형을 위치시키고 최대 1520°C까지 가열한다. 상부도가니에서는 Si를 용해하고 동시에 하부 주형에서는 받침재료를 용해한다. 상부에 있는 Si 용액은 마개를 열면서 하부주형에 흘러내리고 일정시간이 지나면 밀도차에 의해 하부주형에 있는 받침 용

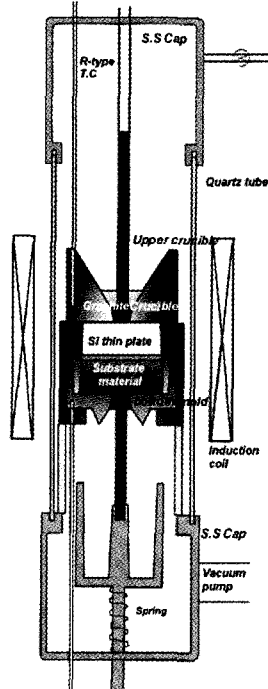


Fig. 2. Induction Melting and floating solidification equipment for Si plate.

액 재료 위로 부상한다. 온도를 낮추면서 Si 박판은 응고하고 받침재료는 액상으로 남아있는 범위[1150~1420°C]에서 하부 마개를 열면 응고한 Si은 하부에 남고 받침재료는 가장 아래쪽의 스테인레스 받침에 흘러가 응고한다.

온도는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 흑연 도가니에 석영관(quartz tube)으로 보호한 R-type 열전대를 꽂아 측정하였다. 외부 석영관의 상부와 하부 덮개는 스테인레스 강으로 만들었으며 내부의 가열에 의해 온도가 상승하는 것을 억제하도록 주위에 냉각수를 흘렸다. 하부 흑연 주형은 여러 개의 흑연 실린더를 조합하여 제작했는데 특별히 가장 안쪽의 실린더는 아래로 갈수록 그 직경이 커진다. 이것은 Si이 응고한 후 아래로 내려가면서 좀 더 넓은 영역으로 이동하므로 응력을 받지 않도록 하기 위해 고안된 것이다.

각각의 도가니와 용해 재료를 석영 챔버 안에 넣고 진공을 만들었다.  $10^{-3}$  torr의 진공을 만든 뒤 유도로를 이용하여 가열하고, 도가니의 온도가 1250°C가 되었을 때 Ar gas를 채워 0.2기압이 되게 하였다. 1520°C까지 가열하여 충분히 Si가 녹을 수 있도록 약 30분을 유지한 후 상부의 마개를 열어 Si 용탕이 받침재료 위로 흘러가게 하였다. 그 후 다시 Si이 충분히 부상하여 퍼질 수 있도록 약 20분을 유지한 뒤 서서히 온도를 강하시켰다. 온도가 1250°C가 되면 하부 마개를 열어 아래의 받침 용액 재료가 흘러가게 한

뒤 상온까지 서서히 로냉시켰다. 그후 남아 있는 Si의 거시적 형상과 받침용액 재료와의 반응에 대하여 분석하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

Si과 받침 용액 재료를 완전히 용해한 후 상부 도가니의 마개를 열면 용해된 Si이 받침 용액 위로 떨어지면서 중력에 의하여 받침 용액 내부로 들어갔다 중력과 부력의 평형에 의하여 일정한 속도로 떠오르게 된다. 이때 떠오르는 속도는 Stokes 식을 통하여 구할 수 있다. 힘의 평형관계는 식(1)과 같이 표현된다[13].

Buoyant force exerted by the liquid ( $F_b$ ) = Drag force( $F_k$ ) + weight of sphere ( $F_w$ )

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \rho g = 6\pi\eta R V_t + \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_s g \quad (1)$$

식(1)에서 최종 부상속도( $V_t$ )를 구하면

$$V_t = \frac{2}{9} R^2 \frac{g}{\eta} (\rho - \rho_s) \quad (2)$$

로 표현된다. 이때  $\sigma$ 는 받침 용액 재료의 밀도,  $g$ 는 중력 가속도,  $\rho_s$ 는 액상 Si의 밀도를 나타낸다.

이 식에서 우선 떠오르는 구의 반경  $R$ 을 5 mm로 가정하고 중력가속도와 근사적인 점성값(viscosity  $\eta$ ,  $10^2$  poise) [13]을 대입하여 계산할 때 약 2 mm/s의 최종 부상속도를 얻는다. 본 연구에서 직접 선택한 유리질의 받침재료는 viscosity가 비교적 높은 편이므로 보다 천천히 Si이 부상할 것으로 예측한다. Si을 받침재료 위에 떨어뜨려 준 뒤 충분한 시간을 유지하면 받침 용액 재료 위에 완전히 부상하여 응고할 것으로 기대하였다.

실험과정에서 중요하게 고려해야할 사항은 부상한 Si이 받침재료 위에서 얼마나 고르게 퍼질 수 있을지의 여부다. 본 연구에서는 평평하게 퍼진 Si 판을 원하고 있으나, 계면 장력이 존재하므로 판 상의 Si가 언어질 수 있을지는 예측하기 어려웠다. 특히 직접 받침 용액 재료를 제조하였기 때문에 이 재료에 관한 계면 장력 값은 알 수 없는 상태였다. 부상하는 재료의 양이 충분하고, 계면장력에 의해 평평하게 퍼지지 않고 렌즈 모양을 이룰 때 최대 높이( $t_m$ )를 표현하는 것이 식(3)이다[14].

$$t_m^2 = \frac{2S\rho_{ism}}{g\rho_{si}\Delta\rho} \quad (3)$$

식(3)에서  $S$ 는 interface에서의 계면 장력에 의해 결정되는 퍼짐계수(spreading coefficient) [14]이고,  $g$ 는 중력

가속도,  $\rho_{LSM}$ ,  $\rho_{Si}$ ,  $\Delta\rho$ 는 각각 받침 용액 재료와 액상 Si의 밀도, 그리고 액상 Si와 받침 용액 재료의 밀도차이다. 받침 용액 재료의 계면장력을 정확히 알 수 없지만 근사적으로 산화물의 계면장력 값[15]을 참조하여 계산한 결과 최대 높이는 약 1 cm 정도였다. 실제 실험결과 이러한 계면장력 때문에 Si가 완전히 퍼지지 않았음이 관찰되었다. 받침재료의 선택에 따라 이러한 두께 및 퍼지는 정도는 조절이 가능하리라 생각하지만 실질적으로 본 연구에서 제조하는 받침재료들은 기존에 존재하는 재료들을 이용하는 것이 아니라 본 연구의 목적에 맞게 합성하기 때문에 계면 장력에 관련한 데이터들을 얻는 것이 용이하지 않다. 이러한 부분까지 완벽히 다루기 위해서는 더 많은 연구가 필요하리라고 사료된다.

Fig. 3는 받침재료 위에 완전히 퍼지지 않은 상태로 응고한 Si의 모양이다. Fig. 3에서 볼 때 처음 기대와 달리 받침재료의 점성이 높아 유동도가 매우 낮았음을 알 수 있다. 우선 Si은 받침 용액 재료 위에 응고되어 있었다. 그러나 하부 주형의 마개를 열었을 때 점성이 큰 받침 용액 재료가 완전히 빠져 나오지 않아 Si과 받침재료가 함께 하부 주형에 남아 있었다. 이 결과물을 세로방향으로 절단하여 관찰한 것이 Fig. 4이다. 이 경우 Si은 받침재료와의 계면 장력에 의해 완전히 퍼지지 못하고 렌즈형태를 보인다. 이러한 형상에서 거시적으로 측정된 계면에서의 각도관계를 나타낸 것이 Fig. 5이다. Si과 Ar 분위기와와의 계면장력 값을 720 dyne/cm (Table 1)으로 보았을 때, Fig. 5에 나타난 각도 관계에 의해 계산된 받침 용액 재료의 Ar과의 계면장력은 419 dyne/cm로 일반적인 비정질 재료 화합물인 MnO-SiO<sub>2</sub> 화합물의 계면장력 400 dyne/cm[15]과 거의 유사함을 알 수 있다. 같은 원리로 Si과 받침용액 재료사이의 계면장력은 388 dyne/cm로 계산되었다.

Fig. 6은 Si과 받침 용액 재료와의 계면에서 생성된 반

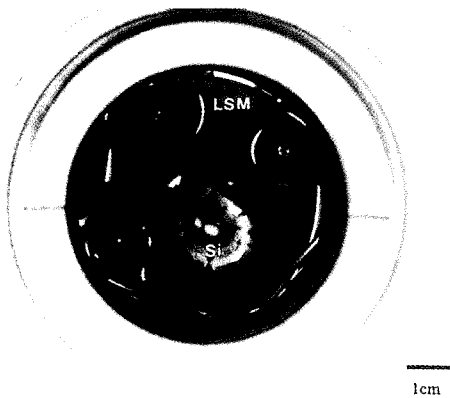


Fig. 3. Solid Si floated on the liquid substrate material.

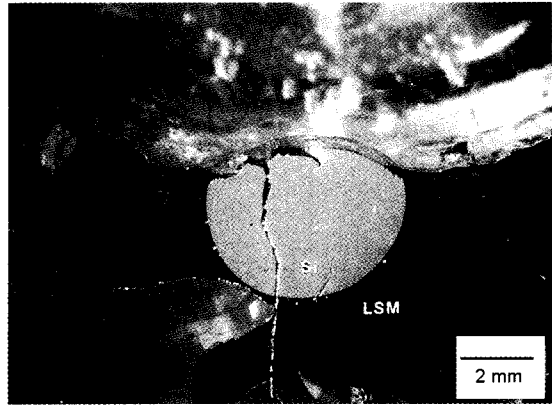


Fig. 4. Cross section of Si and liquid substrate material.

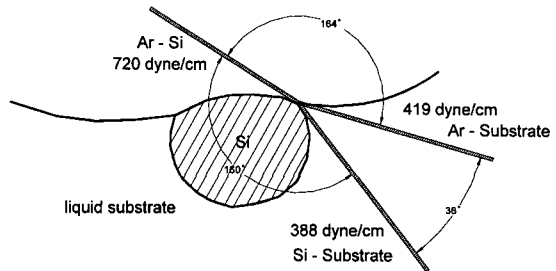


Fig. 5. Angle relation of the surface tension at the interface.

응물을 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 EDS의 분석결과 계면에서 생성된 물질은 SiO<sub>2</sub>였다. 계면을 자세히 관찰해 보면 이러한 생성물이 상부의 Si쪽으로는 생성되지 않고 하부의 받침 용액 재료 쪽으로 생성되었음을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 볼 때 받침 용

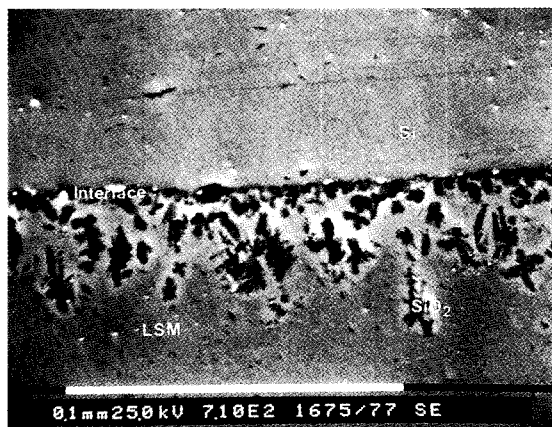


Fig. 6. SEM image of the interface between the Si and liquid substrate material.

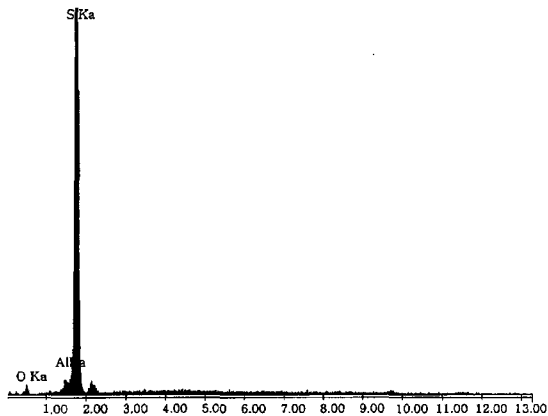


Fig. 7. EDS analysis of the phase in the liquid substrate material.

액 재료와 Si이 반응하여  $\text{SiO}_2$ 가 생성되기는 하지만 이 생성물이 실제로 만들어지게 될 Si 결정에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다. 본 연구에서 고찰되어진 받침 재료의 성질에 더하여, 밀도 차이를 크게 한 받침 용액 재료의 유동도를 높이고 Si과 분위기 가스와의 계면장력을 낮출 수 있는 연구가 진행되어진다면 고순도의 Si 박판을 이러한 방법으로 직접 생산할 수 있으리라고 기대한다.

## 5. 결 론

부상응고법으로 Si 박판을 제조하기 위하여 실험 장치를 설계, 제작하였다. 장치 제작에 있어서 온도 측정, Si와 받침재료의 특성, 제작 과정들을 우선 고찰하였다.

부상응고법에 있어 받침 용액 재료의 선택 및 활용이 가장 중요한 요소이다. 받침재료에 요구되는 기본적인 특성으로 용점이 Si의 용점( $1420^\circ\text{C}$ ) 보다 충분히 낮아야 하고, 반면 끓는점은 Si의 녹는점보다 훨씬 높아야 한다. 밀도는 Si 액상을 띄워야 하므로 클수록 부상응고의 조건을 만족할 수 있다. 상태도 조사를 통하여 50 wt%  $\text{SiO}_2$ -21 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -29 wt% MnO 계를 선택하였다. 공정 온도는  $1140^\circ\text{C}$ 이며 밀도는  $2.88 \text{ g/cm}^3$ 으로 받침재료의 조건을 만족한다. 이 재료는 비정질 재료의 특성을 나타내고 있기 때문에 냉각곡선으로는 정확한 응고점을 발견할 수 없었다. 한편 계면 장력의 문제로 인하여 Si를 완전한 판상으로 만들 수 없었다. Ar과 받침 용액 재료와의 계면장력은  $419 \text{ dyne/}$

cm, 액상 Si과 받침 용액 재료사이에서의 계면 장력은  $388 \text{ dyne/cm}$ 로 계산되었다. 받침 용액 재료는 계면에서 Si와 반응하여 산화물을 생성하지만 이러한 산화물이 받침 재료 방향으로 생성되므로 실제 Si 결정성장에 있어서는 문제가 되지 않을 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비 (ISRC 97-E-1025)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] O'Mara, Herring, Hunt, Handbook of Semiconductor Silicon Technology (Noyes publication, Park Rkdge, 1990).
- [ 2 ] W.R. Runyan, Silicon Semiconductor Technology (McGraw-Hill, New York, 1965) pp.21-22, 218, 266.
- [ 3 ] K. TaKahashi, Amorphous Silicon Solar Cell (John Wiley and Sons, New York, 1986).
- [ 4 ] 성대진, 비정질 규소 태양전지의 제작과 특성 연구, 한국과학기술원 석사논문 (1985).
- [ 5 ] S.I. Park, A Study on the Fabrication of Silicon Solar Cell, 한국과학기술원 석사논문 (1975).
- [ 6 ] J.C. Brice, Crystal Growth Processes (John Wiley and Sons, New York, 1986) pp. 142-143.
- [ 7 ] B. Kudo, J. Crystal Growth 50 (1980) 247.
- [ 8 ] B. Kudo, 11th conf. on Solid State Device, Tokyo 1979, Tech.papers 157.
- [ 9 ] N. Tsuya, J. Electron. Mater. 9 (1980) 111.
- [ 10 ] K.V. Ravi, J. Crystal Growth 39 (1977) 1.
- [ 11 ] J. Grabmaier, Silicon (Springer-Verlag, New York, 1981) pp. 43.
- [ 12 ] R. David, Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics (McGraw - Hill, New York, 1981) p. 287.
- [ 13 ] Geiger, Poirier, Transport phenomena in metallurgy (Addison-Wesley, Philippines, 1973) p. 68.
- [ 14 ] Arthur W. Adamson, Physical chemistry of surfaces, fifth edition (John Wiley & Sons, New York, 1990) p. 106.
- [ 15 ] Kingery, Bowen, Uhlmann, Introduction to Ceramics (Wiley, New York, 1976) p. 207.