

Estimation of the impurity segregation in the multi-crystalline silicon ingot grown with UMG (Upgraded Metallurgical Grade) silicon

Kwang-Pil Jeong and Young-Kwan Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

(Received August 29, 2008)

(Accepted September 25, 2008)

Abstract Production of the silicon feedstock for the semiconductor industry cannot meet the requirement for the solar cell industry because the production volume is too small and production cost is too high. This situation stimulates the solar cell industry to try the lower grade silicon feedstock like UMG (Upgraded Metallurgical Grade) silicon of 5~6 N in purity. However, this material contains around 1 ppm of dopant atoms like boron or phosphorous. Calculation of the composition profile of these impurities using segregation coefficient during crystal growth makes us expect the change of the type from p to n : boron rich area in the early solidified part and phosphorous rich area in the later solidified part of the silicon ingot. It was expected that the change of the growth speed during the silicon crystal growth is effective in controlling the amount of the metal impurities but not effective in reducing the amount of dopants.

Key words UMG (Upgraded Metallurgical Grade) silicon, Segregation coefficient, Multi-crystalline silicon, Type change, Solidification rate

UMG(Upgraded Metallurgical Grade) 규소 이용한 다결정 잉곳의 불순물 편석 예측

정광필, 김영관[†]

인천대학교 신소재공학과, 인천, 402-749

(2008년 8월 29일 접수)

(2008년 9월 25일 심사완료)

요 약 반도체용 규소 원료는 11 N급의 고순도이나 가격이 고가이고 또한 생산이 제한되어서 폭발적인 태양전지의 수요를 따르지 못하고 있어 저급(5~6 N)의 UMG(Upgraded Metallurgical Grade)를 사용하고자 하는 노력이 진행 중이다. 이 5~6 N급에서는 dopant 원소인 붕소(B)와 인(P)의 농도가 1 ppm 이상 존재한다. 이들 원료를 사용하여 결정 성장을 하였을 경우에 존재하는 여러 불순물들의 편석계수(segregation coefficient)를 활용하여 화학적, 전기적 성질을 예상 하여본 결과 결정성장 초기에는 붕소(B)의 농도가 인(P) 보다 높아 p영역이 발생하고 후반부에는 인의 농도가 붕소 보다 높아 n형 기판이 생성됨을 보였다. 또한 응고속도를 조절하여 여러 불순물을 제거하고자 하는 노력은 편석계수가 적은 금속 원소들의 제거에는 효과적이거나 편석계수가 큰 붕소와 인의 제거에는 효과가 크지 않음을 예상 할 수 있다.

1. 서 론

수년 전부터 전 세계는 신 재생에너지에 대해 높은 관심을 보이고 있다. 이러한 신 재생에너지 중에서도 태양 전지 분야는 청정에너지로서 가장 큰 관심을 받고 있으며, 이미 국내뿐 아니라 전 세계적으로 관련 산업이 빠른 속도로 성장하고 있다. 현재 태양전지 시장은 단결정,

다결정 규소를 기반으로 한 결정질 규소 웨이퍼가 전체 시장의 90% 이상을 차지하고 있으며, 관련 기술 또한 규소 웨이퍼를 기반으로 하고 있다[1]. 하지만 이러한 높은 관심에 따른 수요에 비해 태양전지용 규소의 원료 공급은 수요를 따라가지 못하고 있다. 태양전지 산업에서 사용할 수 있는 원료가 이미 규소를 주원료로 사용하고 있는 반도체 산업으로 인해 공급이 제한적이기 때문이다. 따라서 전 세계적으로 규소의 품귀 현상이 발생하고 있다. 태양전지용 규소 수요는 앞으로도 급격하게 성장 할 것으로 예측되고 있으며, 이와 함께 안정적으로 규소를 공급하기 위한 다양한 방법이 연구되고 있다[2].

[†]Corresponding author
Tel: +82-32-770-8272
Fax: +82-32-761-6658
E-mail: youngkim@incheon.ac.kr

규소 태양전지의 원료는 다음과 같은 공정을 거쳐 얻어진다. 우선 금속 규소를 HCl(hydrogen chloride)을 이용하여 실란 기체(silane gas)를 만들고, 이를 다시 수차례에 걸쳐 정제하여 금속 불순물이나 phosphorous, boron 등을 제거한다. 이후에 화학 증착(Chemical Vapor Deposition, CVD)공정을 사용하여 규소 피를 제조한다. 이 공정은 일명 Siemens법으로 불리는데, 이 공정으로 제조된 규소의 경우, 가격이 높은 편이며, 불순물의 농도가 ppb급으로 매우 고순도이다[3]. 하지만 태양전지용 규소는 이와 같은 고순도가 필요하지 않다. 따라서 최근에는 금속 규소를 저렴한 공정을 거쳐 5 N(99.999 %) 정도의 순도를 갖는 UMG(Upgraded Metallurgical Grade) 규소를 제조하여 태양전지 원료로 사용하고자 하는 노력이 시작되었다. UMG 규소를 이용할 경우, 결정질 규소 태양전지 제조비용의 30 %를 차지하는 원료의 비율을 절반으로 줄일 수 있는 장점이 예상된다[4].

하지만 UMG 규소에는 dopant로 사용되는 boron과 phosphorous의 농도가 태양전지로 사용되기 위한 기관의 요구사항보다 높다. 따라서 태양전지용 기관을 제조하기 위하여 결정 성장을 하게 되면, 성장된 잉곳의 최후 응고 부위에서는 금속 불순물들과 함께 dopant 원소인 boron과 phosphorous의 농도가 매우 높아, 이 부위는 태양전지로 사용되기 힘들다. 또한 UMG 규소를 결정성장 시켰을 경우, 성장된 잉곳의 type 자체가 p-type에서 n-type으로 바뀔 수도 있다.

본 연구에서는 현재 사용되는 UMG 규소의 순도를 가정하여, 이것을 결정 성장 하였을 때 발생하는 type change와 결정 성장 속도가 성장된 잉곳의 불순물의 순도에 미치는 영향에 대하여 예측하고자 한다.

2. 이론적 계산

본 연구에서는 다음의 식(1), (2), (3)을 이용하여 결정 성장된 잉곳의 불순물 농도를 계산하였다[5].

$$[C]_s = k_0[C]_0((1 - g) ^ (k_0 - 1)) \tag{1}$$

$$[C]_s = k_{eff}[C]_0((1 - g) ^ (k_{eff} - 1)) \tag{2}$$

$$k_{eff} = k_0/[k_0 + (1 - k_0)\exp(- G_s\delta/D)] \tag{3}$$

여기서 $[C]_s$ 는 고용화가 진행된 고체 내 불순물 농도, k_0 는 성장속도를 무시할 수 있을 정도로 작은 경우의 분배 계수(distribution coefficient), $[C]_0$ 는 불순물의 초기 농도, g 는 고용화된 비율(fraction solidified), k_{eff} 는 실제 경우의 분배 계수, G_s 는 성장속도(soliquidification rate), δ 는 확산경계층의 두께(thickness of diffusion boundary layer), D 는 액체상 내에서 불순물의 확산 계수(diffusion

coefficient of the impurity in the liquid phase)이다.

3. UMG의 불순물 편석

3.1. Type change 지점 예측

UMG 규소는 5 N 정도의 순도를 갖고 있으며, 이중에 dopant로 사용되는 boron과 phosphorous의 농도는 태양 전지로 사용되기 위한 기관의 요구사항보다 높다. 따라서 결정성장을 하게 되면, 최후 응고 부위에서는 금속 불순물 이외에 dopant 원소인 boron과 phosphorous의 농도가 매우 높게 나타난다. 성장된 잉곳에서 부분적으로 boron과 phosphorous의 상대적인 농도차이에 의해 p-type에서 n-type으로 바뀌는 type change 현상이 있을 수 있다.

Fig. 1은 식 (1) 을 통해 예측된 type change 지점을 그래프로 나타낸 것이다. 식(1)에 boron과 phosphorous의 k_0 값을 각각 대입하여($k_0(B) = 0.8$, $k_0(P) = 0.35$), g (fraction solidified) 에 따른 고체 내 불순물 농도 $[C]_s$ 값을 계산하였다. phosphorous의 초기농도 1 ppm_a을 기준으로 boron의 초기농도를 각각 0.3/0.5/0.7/1.0 ppm_a 다르게 대입하였다. Boron의 초기 농도가 0.3 ppm_a일 경우, 낮은 초기농도에 의해 p-type 잉곳이 생성되지 못해 생성된 잉곳 전체가 n-type으로 형성된다. 즉, type change 가 없음을 알 수 있었다. 추가적인 계산을 통해 phosphorous 1 ppm_a 기준에서 type change가 발생하기 위해서는 boron의 초기농도가 0.4 ppm_a 이상이어야 함을 확인했다. 그리고, 예를 들어, phosphorous 1 ppm_a와 boron 0.7 ppm_a가 포함된 UMG의 경우, 고용화된 비율이 0.65 전까지는 boron의 농도가 phosphorous의 농도보다 높기 때문에 p-type의 잉곳이 생성되지만, 고용화된 비율이

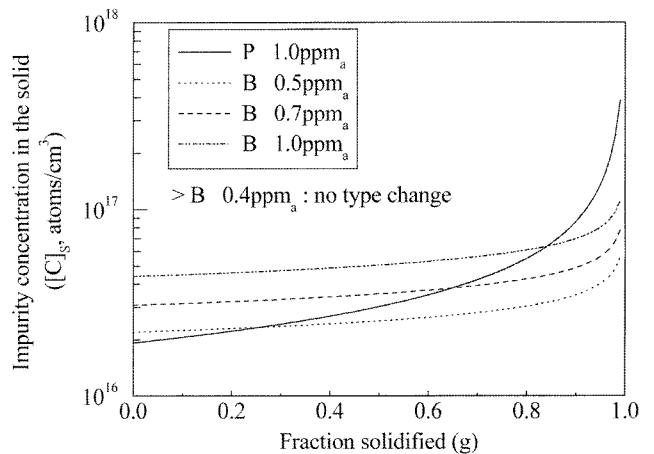


Fig. 1. Impurity concentration changes with different boron initial impurity concentrations.

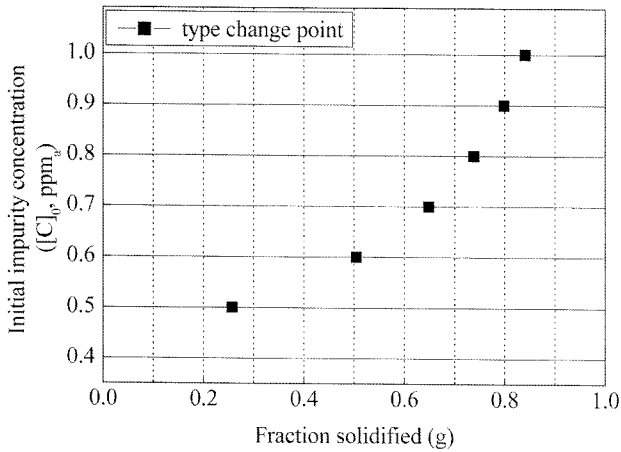


Fig. 2. Type change points of several boron initial impurity concentrations.

0.65를 넘어서면서 phosphorous의 농도가 boron의 농도보다 높아져 이때부터는 n-type의 잉곳이 생성된다. 이러한 type change 현상은 boron의 초기농도가 낮을수록, 결정 성장 과정에서 일찍 발생한다.

Fig. 2는 phosphorous 초기농도는 1 ppm_a이고, boron의 초기농도가 0.5~1.0 ppm_a 일 때의 type change 지점을 예측한 것이다. 그림에서 보듯이 p-type 영역을 높이려면 상대적으로 boron의 초기농도가 높아야 한다. 그러나 이렇게 될 경우 응고 초기 부위에서는 phosphorous보다 boron의 농도가 너무 높아 p 영역이 될 것으로 유추된다.

3.2. 비저항 예측

Fig. 3은 phosphorous 초기농도 1 ppm_a, boron 초기농도 0.3/0.5/1.0 ppm_a로 했을 때, 비저항 변화를 나타낸 것이다(PC1D 시뮬레이션). 시뮬레이션은 상온(300 K)의

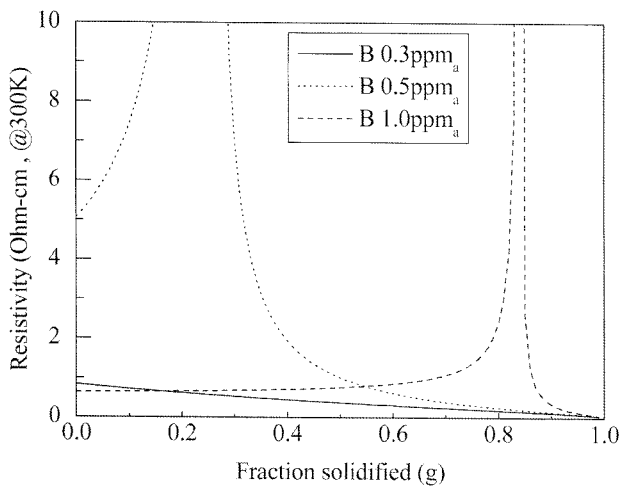


Fig. 3. Resistivity variations in the type change point.

온도조건에서 boron과 phosphorous의 농도에 따라 계산된 값이다. Boron의 초기농도가 0.3 ppm_a인 경우, type change의 발생이 없기 때문에 성장된 잉곳은 전체가 n-type이 된다. 그리고 성장된 잉곳의 비저항은 phosphorous 농도에서 boron 농도만큼을 뺀 불순물 농도에 의해 결정된다. 따라서 성장된 잉곳은 고용화된 비율이 증가함에 따라 phosphorous 농도가 증가하게 되고, 결과적으로 비저항이 감소하게 된다.

반면 boron의 초기농도가 0.4 ppm_a 이상인 경우는 이와는 다른 비저항 변화를 나타낸다. Boron의 초기농도가 0.4 ppm_a 이상인 경우는 Fig. 2에서 나타낸 type change 지점과 동일한 고용화된 비율에서 급격한 비저항의 증가가 나타남을 알 수 있다. Boron의 초기농도가 0.7 ppm_a인 경우를 예로 들면, type change 지점(고용화된 비율이 0.65)을 기준으로 boron의 농도가 높은 p-type 영역과 phosphorous의 농도가 높은 n-type 영역이 존재한다. 이러한 경우의 비저항은 boron의 농도가 높은 p-type 영역에서는 규소 내 boron 농도에서 phosphorous 농도만큼을 뺀 불순물 농도만이 비저항에 영향을 미친다. 반대로 phosphorous의 농도가 높은 n-type 영역에서는 phosphorous 농도에서 boron 농도를 뺀 농도만이 비저항 변화에 영향을 미친다. 또한 type change 지점에서는 boron과 phosphorous의 농도가 거의 동일하게 되고, 높은 비저항을 나타내게 된다. Type change 지점에서 비저항이 높게 나타난 것은 각각의 원소가 나타내는 전기적 특성이 상쇄되기 때문으로 여겨진다. 이러한 type change 지점에서의 비저항 예측결과를 통해, 실제 UMG 규소를 이용한 다결정 잉곳에서 비저항 측정을 통해 type change 지점을 확인 할 수 있다.

3.3. 고용화 속도가 불순물 편석에 미치는 영향

식(1)의 k₀는 고용화 속도를 무시할 수 있을 정도로 작은 경우에 활용할 수 있는 값으로 실제의 경우는 k_{eff}를 적용해야 한다. k_{eff}에 영향을 미치는 변수로는 G_s, δ, D가 있다. 식(3)에서 exp(-G_sδ/D)값이 1인 경우, k_{eff}=k₀가 된다. exp(-G_sδ/D)>0인 경우는 δ>0, D>0이므로 G_s<0이 된다. G_s 값은 음수가 될 수 없으므로 exp(-G_sδ/D)<1이 되어야 한다. 따라서 exp(-G_sδ/D)<1인 경우 중, exp(-G_sδ/D) 값이 0.1일 경우를 가정하여, G_s 변화에 따른 불순물의 농도변화를 알아보았다. 그리고 G_s 변화에 따른 영향만을 알아보기 위해 δ와 D는 상수 취급하였다(Table 1).

계산을 통해 얻어진 k_{eff}값을 식(2)에 적용하고, phosphorous, boron, aluminum, iron에 대해 초기농도를 1 ppm_a으로 하였다(Fig. 4, 5). Fig. 4에서 보듯이 phosphorous의 경우, 성장속도를 2배 이상 빨리 하게 되면,

Table 1
 k_{eff} values change of variation G_s

$\exp(-G_s\delta/D) = 0.1$				
G_s	$k_{eff}(B)$	$k_{eff}(P)$	$k_{eff}(Fe)$	$k_{eff}(Al)$
	0.9756	0.8434	0.00008	0.01964
0.1 G_s	0.8343	0.4040	0.00001	0.00251
0.25 G_s	0.8767	0.4892	0.00001	0.00355
0.5 G_s	0.9267	0.6300	0.00002	0.00629
2 G_s	0.9975	0.9818	0.00079	0.16694
4 G_s	0.9999	0.9998	0.07407	0.95247
10 G_s	1.0000	1.0000	0.99998	0.99999

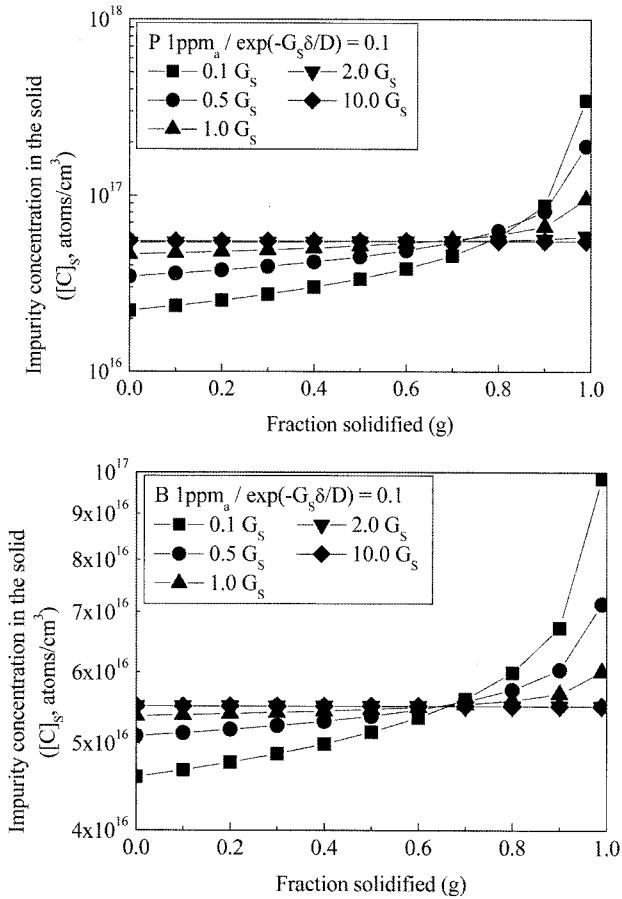


Fig. 4. Phosphorous, boron concentration changes with different solidification rate.

성장된 잉곳 전체에서 균일하고 높은 농도를 나타내었다. 그리고 성장속도를 낮출수록 초기농도는 감소하였다. 성장속도를 1/10로 낮추었을 경우, 초기농도는 1/2로 줄게 되고, 고용화가 진행될수록 농도 값이 큰 쪽으로 증가해 고용화가 끝나는 부위에서는 초기농도의 6배로 증가하였다. Boron의 경우도 phosphorous와 비슷한 농도 변화 곡선을 나타내었다. 성장속도를 2배 이상 빨리 하게 되면, phosphorous와 마찬가지로 잉곳 전체에서 균일하고 높은 농도를 나타내며, 성장속도를 낮출수록 초기농도는

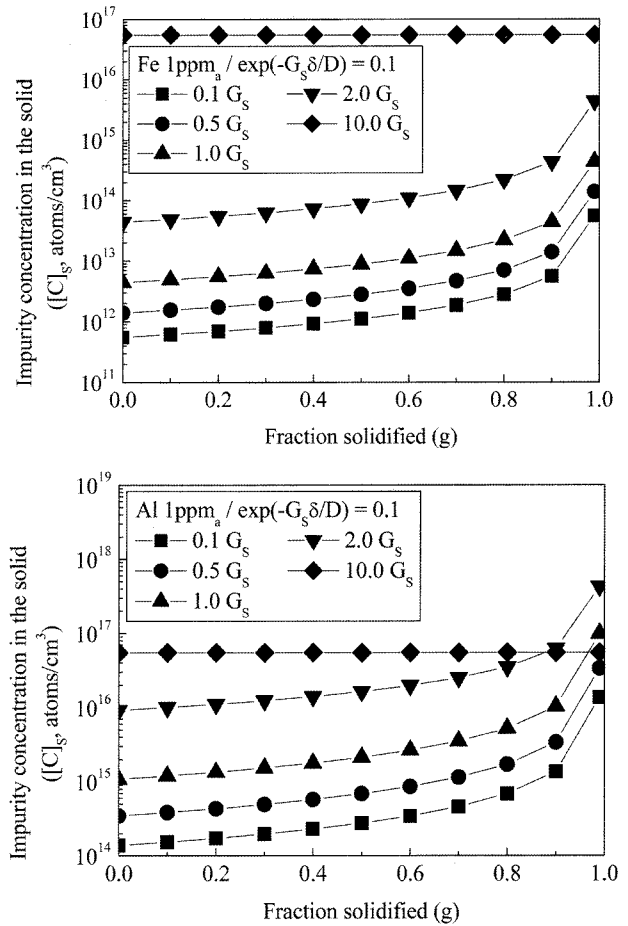


Fig. 5. Aluminum, iron concentration rate changes with different solidification rate.

감소하였다. 하지만 phosphorous에서와는 달리 초기농도 감소폭이 크지 않았다. 또한 고용화가 끝나는 부위에서의 농도도 초기농도의 2배 정도만 증가하였다. 이를 통해 boron의 경우가 phosphorous보다 성장속도에 따른 농도 변화폭이 적음을 알 수 있다.

Fig. 5은 금속 불순물인 iron과 aluminum에 대한 성장속도의 영향을 나타낸 것이다. Iron과 aluminum의 경우는 앞서 Fig. 4와는 또 다른 농도 변화를 보였다. 우선 두 금속 불순물 모두 성장속도를 10배 빨리 했을 경우, 고용화에 따른 농도 변화는 없었다. 그리고 성장속도를 낮출수록 분명한 초기농도의 차이가 있게 되고, 농도 변화 곡선이 전체적으로 아래로 이동하였다. Phosphorous, boron의 경우는 성장속도를 2배 빨리 해주어도 농도의 변화가 거의 없었던 반면, iron과 aluminum의 경우는 2배 빠른 성장속도에서도 분명한 초기농도의 차이와 고용화된 비율에 따른 농도 변화가 나타났다. k_0 값이 상대적으로 큰 phosphorous, boron의 경우는 성장속도변화에 따른 k_{eff} 값 변화가 적은 반면, k_0 값이 작은 aluminum, iron의 경우는 성장속도에 따라 k_{eff} 값이 큰 폭으로 변화한다. 이러한 이유 때문에 금속 불순물의 농도변화와

phosphorous, boron의 농도변화에 차이가 발생한 것으로 여겨진다.

성장속도 변화에 따른 불순물 농도 변화 예측 결과를 정리하면, k_{eff} 값이 큰 phosphorous, boron의 경우는 성장속도가 2, 10배로 증가하면 초기농도의 변화 없이 전체적으로 균일한 농도를 나타내고, 성장속도가 1/2, 1/10로 감소하면 농도 곡선의 기울기가 급격히 증가하였다. 그리고 phosphorous, boron 중 성장속도에 더 큰 영향을 받는 원소는 phosphorous임을 알 수 있다. k_{eff} 값이 작은 aluminum, iron의 경우는 성장속도에 더 큰 영향을 받는데, 성장속도가 낮아져도 농도 곡선의 기울기의 변화는 거의 없이 농도 곡선 전체가 아래로 이동하게 된다. 즉 aluminum, iron의 경우는 성장속도가 농도 변화의 폭은 변화시키지 않고, 초기 농도 값에 영향을 더 많이 주는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

5 N 정도의 순도를 갖는 UMG 규소를 이용하여 잉곳을 제조할 경우에는 다음과 같은 결과가 예상된다.

- 1) 일정한 phosphorous의 농도 하에서는 boron의 양이 증가할수록 type change point가 늦게 나타난다.
- 2) Boron의 양이 많으면 p-type 영역이 늘어나지만, 초기 응고 부위에서 boron의 양이 많아져 resistivity는 감소하게 된다.
- 3) 응고속도를 조절하여 불순물을 제거하는 것은 k_0 가 작은 원소들에는 매우 효과적이다. 하지만 phosphorous,

boron과 같은 k_0 가 큰 원소들에는 매우 비효과적이다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 인천대학교 자체연구 지원으로 수행되었기에, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Müller, M. Ghosh, R. Sonnenschein and P. Woditsch, "Silicon for photovoltaic applications", *Materials Science and Engineering B* 134 (2006) 257.
- [2] D. Sarti and R. Einhaus, "Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 72 (2002) 27.
- [3] R. Einhaus, D. Sarti, C. Hässler, C. Trassy, Y. Delannoy, S., De Wolf, F. Ferrazza, S. Martinuzzi and W. Warta, "Purification of low quality silicon", *IEEE 28th Photovoltaic Specialists Conference* (2000).
- [4] PHOTON International, June (2008) 144.
- [5] F. Shimura, "Semiconductor silicon crystal technology", Academic Press. Inc. (1989) 146.
- [6] W.G.J.H.M. van Sark, G.W. Brandsen, M. Fleuster and M.P. Hekkert, "Analysis of the silicon market: Will thin films profit?", *Energy Policy* 35 (2007) 3121.
- [7] J. Degoulange, I. Périchaud, C. Trassy and S. Martinuzzi, "Multicrystalline silicon wafers prepared from upgraded metallurgical feedstock", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1269.
- [8] "Solar Power 2006, San José, CA", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 440.