

캐스팅법에 의한 태양전지용 다결정 규소박판의 제조(II) —저항가열 및 유도가열 방식에 의한 실험적 고찰—

소원욱 · 윤경구 · 문상진 · 윤 풍

한국화학연구소 화학공학부
(1989년 6월 12일 접수, 1989년 9월 5일 채택)

The Casting Method for Producing Solar-Grade Polycrystalline Silicon Wafer(II) — An Experimental Study by the Resistance Heating Method and the R.F. Heating Method —

Won-Wook So, Kyung-Koo Yoon, Sang-Jin Moon, and Poong Yoon

Div. of Chem. Eng., Korea Research Institute of Chemical Technology, Dae-Jeon 302-343, Korea
(Received 12 June 1989; accepted 5 September 1989)

요 약

도가니 물질로 흑연 및 석영을 사용하고 저항가열 및 고주파 유도가열 방식을 채택하여 캐스팅 장치를 설계 제작하였다. 또한 도가니 보호물질로 Si_3N_4 분말을 피복하여 이들에 대한 영향을 고찰하였다.

태양전지 효율을 결정하는 규소박판의 물성으로서 각각 제조된 규소박판의 순도, 결정구조, grain size, 결함농도 등 4가지 요소를 고찰한 결과 본 캐스팅법을 이용하여 고효율 태양전지용 다결정 규소박판을 제조하는 것이 기술적으로 용이하다고 판명되었다.

Abstract—Two separate casting apparatuses were designed and fabricated using the resistance heating method and the RF heating method, respectively. Graphite and fused quartz were used as crucibles for the method, respectively. Their inner surfaces were coated with Si_3N_4 layer for the protection of the crucibles and the ingots.

The impurity level, structure, grain size, and dislocation concentration of the polycrystalline silicon wafers which affect the efficiency of the solar cell were measured for each method and compared with the reference values published for high efficiency solar cells.

The present casting method provided satisfactory results regardless of some difference in the physical properties depending on the methods adopted above.

I. 서 론

태양전지는 1954년 미국의 Bell 연구소에서 처음 발명된 이래 지금까지 30년 이상의 역사를 갖고 있다. 60년대 중반까지는 우주용 전원 등의 원격지용 독립전원에 주로 사용되었고 현재는 지상용 전원으로도 이용 가

능하게 되었다.

현재 태양광 발전에 이용되는 태양전지는 주로 Czochralski 인상법에 의해서 제조된 단결정 규소박판을 이용하여 제조하고 있으나 박판값이 고가인 관계로 전력 생산비를 더 낮추는데는 한계가 있는 것으로 지적되고 있다. 캐스팅법은 단결정 인상법을 대신하여 개

발된 것으로 도가니에서 용융규소를 냉각 고화시켜 다결정 규소박판을 얻는 방법이다. 태양전지 효율면에서는 단결정 박판에 비해 조금 떨어지나, 다량생산 및 생산기술의 용이성으로 인해 그 제조원가가 단결정 박판의 반 이하로 떨어질 것으로 예상되며, 90년대 중반에 이르면 다결정 규소 태양전지가 전력용 태양전지 시장의 대부분을 차지할 것으로 기대되고 있다.

현재 독일의 Wacker 사, 미국의 Crystal System 사 등이 다결정 박판의 시판을 개시하였으며, 그 cell 효율은 12%, module 효율은 10% 정도에 이르고 있는 데[1, 2], 장치 및 cell 제조공정의 개선 등을 통해 박판의 효율을 증대시키고 제조원가를 더 낮추려는 노력들이 시도되고 있다.

본 연구에서는 도가니 물질로 흑연과 석영을 사용하고, heating 방식으로 저항가열 및 고주파 유도가열을 이용하여 캐스팅법에 의해 다결정 규소박판을 제조하였다. 가열방식과 운전조건 등에 따른 결정 구조나 크기의 변화, 그리고 도가니 물질과 도가니 보호물질인 Si_3N_4 등의 접촉에 따른 불순물 혼입, 결함 발생 등 박판 제조변수에 따른 박판의 주요 물성 등을 비교적으로 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 캐스팅 장치

캐스팅 실험은 가열방식에 따라 저항가열 및 고주파 유도가열 방식을 채택한 2기의 별도의 장치에서 행해졌다[Fig. 1(A), (B)]. 본 장치들의 특성상 저항가열 방식은 유도가열 방식에 비해 단열 및 온도조절이 용이하여 결정의 성장에 유리한 반면, 도가니 물질로서 흑연을 사용하여 단열재와 도가니 자체로부터의 불순물 혼입 가능성이 상대적으로 컸다. 유도가열 방식에서는 도가니 물질로서 석영이 사용되었다. 각 장치의 본체는 도가니, 도가니 지지대, heater 및 온도 감지부, cooler 그리고 냉각 자켓 등으로 구성되어 있으며, 이들의 각 부분별 사양은 아래 Table 1과 같다.

2-2. 캐스팅 실험방법

흑연 및 석영 도가니를 순수로 세척 건조한 다음 도가니의 반복 사용을 위해 Si_3N_4 powder(Rare Metallic 사, 99.99%)를 도가니의 내벽에 두께 약 $300\mu\text{m}$ 으로 피복하였다. 피복된 도가니속에 적정량의 다결정 규소(Dynamit Nobel 사, 4-8 mesh)와 Si-B alloy(p-

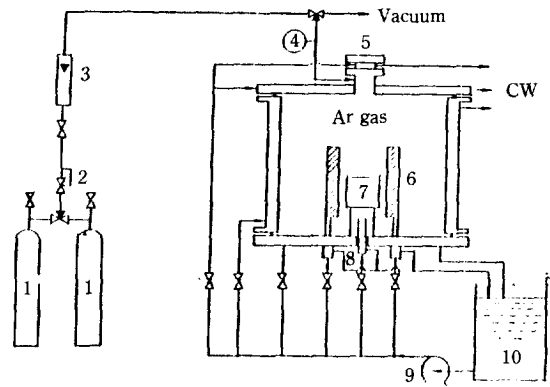


Fig. 1. (A) Schematic diagram of casting apparatus using resistance heating method.

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| 1. Ar cylinder | 2. Gas regulator |
| 3. Rotameter | 4. Pressure indicator |
| 5. Sight glass | 6. Graphite heater |
| 7. Graphite crucible | 8. Cooling water tube |
| 9. Cooling water circulation pump | 10. Cooling water reservoir |

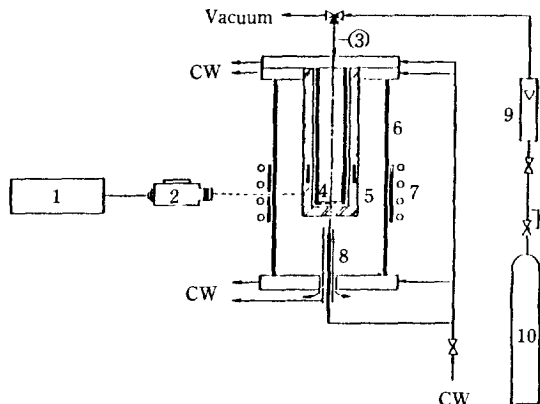


Fig. 1. (B) Schematic diagram of casting apparatus using RF heating method.

- | | |
|----------------------------------|-----------------------|
| 1. Temperature indicator | 3. Pressure indicator |
| 2. Pyrometer | 4. Quartz crucible |
| 5. Graphite susceptor | 6. Quartz tube |
| 7. Al_2O_3 paper | 8. Cooling water tube |
| 9. Rotameter | 10. Ar cylinder |

type 규소 ingot 제조용)를 채운 후 도가니 지지 tube 위에 설치하고 장치를 조립하였다. 장치 내부에 Ar gas를 유입시켜 불활성 분위기로 유지시킨 후 각 벽면의 냉각 자켓 속으로는 냉각수를 유입시키면서 heater에 전원을 공급하였다. 도가니의 온도 측정은 저항가열에서는 R-type(Pt-Pt. Rd) thermocouple 로,

Table 1. Specification of casting apparatus

	저항가열	고주파 유도 가열
도가니	흑연 (Ibiden사, ET-10) 원통형 (내경 5.5cm, 외경 7.9cm, 높이 7cm)	석영 (GE사, fused) 원통형 (2.7cm, 외경 3cm, 높이 4.8cm)
Heater	흑연 (Ibiden사, ET-10) (내경 11cm, 외경 13cm, 높이 20cm, 용량 7.8 kW)	R. F. heater (용량: 10kW) 흑연 Susceptor (Ibiden사, ET-10)
도가니 지지대	Al ₂ O ₃ tube (내경 5.2cm, 외경 5.8cm, 높이 13cm)	흑연 tube (내경 3.1cm, 외경 4.2cm, 높이 25cm)
Cooler	(1/2)" S.S. 316 tube 온도측정 R-type thermocouple	(3/8)" S.S. 316 tube Pyrometer

유도가열에서는 pyrometer(Chino model IR-P1C)를 이용하였다. 도가니 중의 규소가 완전히 용융되면 도가니 하부의 cooler를 가동시키면서 heater의 공급전원을 점차 낮추어 방향성 응고를 시작하였다. 냉각속도는 규소의 응고점인 1420°C 근처까지는 서서히 행하며(저항가열: 0.5-1°C/min, 유도가열: 3°C/min) 이후 4-8°C/min 까지 점차로 증대시켜 도가니 온도가 1000°C 이하가 되면 전원 공급을 중단하였다.

2-3. 물성 측정

2-3-1. 박판 제조 및 표면처리

캐스팅에 의해 제조된 규소 ingot은 태양전지 및 물성측정 시편용 박판 제조를 위해 Outer Diameter (OD) saw를 이용하여 절단하였다. 사용 목적에 따라 캐스팅 방향에 수직 및 수평한 면으로 절단하였으며, 두께는 400 μ m 정도였다. 절단된 박판의 표면 damage는 20-50 μ m 정도였고, 이의 제거를 위해 연마지 및 polishing machine을 이용한 mechanical polishing, 그리고 NaOH, HF 용액 등을 이용한 화학적 polishing 등의 방법이 이용되었다.

2-3-2. 불순물 농도 및 비저항 측정

Fe, Cu, Cr 등과 같은 금속 불순물은 NAA(Neutron Activation Analysis; 동력자원연구소)를 이용하여 분석하였으며, C, O 과 같은 비금속 불순물은 FTIR(Digilab model 80)을 이용하여 ASTM 법[3]에 의해 측정하였다. 또한 박판의 비저항 값은 반도체 분야에서 일반적으로 이용되는 Four Point Probe 법

을 이용하여 측정하였다.

2-3-3. 결정구조 및 grain size 측정

박판의 결정구조는 표면을 etching 처리한 후 육안 및 광학현미경(Olympus model BH-2)을 이용하여 관찰하였다. Grain size는 Saito[4] 등에 의한 D (cm) = $2/\sqrt{\pi N_1 N_2}$ 식을 이용하여 계산하였다. 여기서 N_1, N_2 는 각각 수직한 두 단위 길이 안에 존재하는 grain boundary의 수이다.

2-3-4. 결정 defect 농도 측정

박판에 존재하는 grain boundary, twin boundary, dislocation 등의 defect는 상기에서와 같이 표면을 etching 처리한 후 광학현미경을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흑연 및 석영 도가니의 반복 사용 실험

도가니로 사용되는 물질은 1500°C 이상의 고온에서 안정하여 불순물의 혼입 가능성을 최소화해야 하고, 열팽창 계수에 있어 규소와 큰 차이가 없어야 하며, 또한 규소와의 반응성이 아주 적어야 한다. 불순물 혼입면에서는 석영이, 열팽창 계수에 있어서는 흑연이, 그리고 고화 규소와의 분리면에서는 boron nitride가 유망한 것으로 알려져 있으며[5, 6], 최근 이들 도가니의 내벽에 Si₃N₄, CaCl₂와 같은 고순도 보호물질층을 피복하여 도가니 및 규소 ingot을 thermal stress로 인한 crack과 불순물로부터 보호하려는 노력들이 시도되었다[4, 7]. 본 연구에서는 흑연과 석영 도가니의 내벽에 Si₃N₄ powder를 피복하여 도가니의 반복 사용성 여부를 실험하였다. 다음 Fig.2(A), (B)는 각각 캐스팅 실험 후의 흑연 도가니 및 석영 도가니의 형태와 그로부터 분리된 규소 ingot을 보여준다. 두 경우 모두 ingot 자체에는 crack이 발생하지 않았으며, 흑연 도가니는 최소 7회 이상의 반복 사용이 가능하였다. 그러나 석영 도가니는 1500°C 정도의 고온 조작시 softening point를 넘어선 관계로 현미경 관찰결과 표면에 수많은 미세 crack이 발생하여 1회 이상의 반복 사용이 불가능하였다. Fig.2(B)의 불투명한 석영 도가니는 crack으로 인한 것임을 알 수 있다. 보호물질 사용시 도가니와 규소 ingot 간의 용이한 분리는 용융규소가 표면 장력에 의해 도가니와 용융규소 사이의 Si₃N₄층을 통과하지 못하고 Si₃N₄층 위에서 고화됨에 기인한다고 생각된다[4].



Fig. 2. (A) A graphite crucible and an ingot produced.

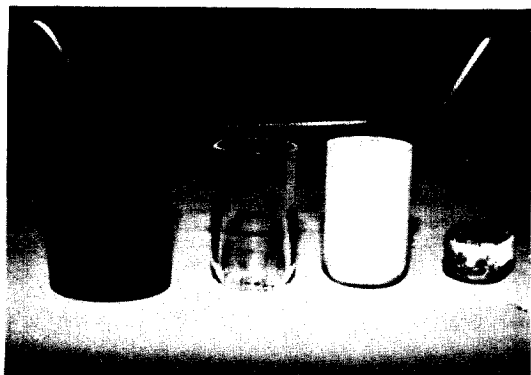


Fig. 2. (B) A fused quartz crucible and an ingot produced (From left, a graphite susceptor for R.F. heating, the crucible before use, the crucible after use, and an ingot).

3-2. 규소 ingot 중에 혼입된 불순물 농도

규소 ingot 중에 혼입 가능한 불순물은 Fe, Cu 등의 금속 불순물과 C, O 등의 비금속 불순물을 들 수 있다. C, O의 혼입농도는 FTIR 분석 peak로부터 구해졌으며, Fig. 3(A), (B)는 본 실험에서 제조된 규소박판 중의 C, O 혼입농도를 구하기 위한 FTIR 스펙트럼이다. 파장 1105 cm^{-1} 부근의 peak가 oxygen peak이고, 607 cm^{-1} 부근이 carbon peak인데, carbon은 605 cm^{-1} 부근의 silicon peak와 겹치고 있다. Oxygen은 interstitial 형태, carbon은 substitutional 형태로 존재함이 알려져 있다[3]. ASTM standard에 의한 계산결과 석영 도가니로부터 제조된 규소박판 중의 oxygen 혼입농도는 $4.5 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ 였으며, carbon은 거의 감지되지 않았다. 흑연 도가니로부터 제조된 규소박판 중의 C, O 혼입농도는 각각

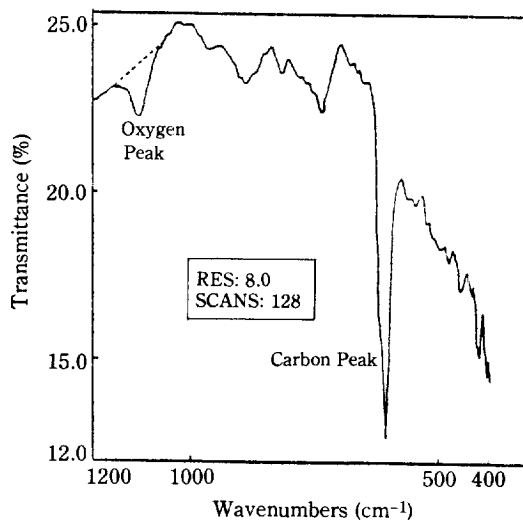


Fig. 3. (A) A FTIR spectrum of the silicon wafer produced in a fused quartz crucible for analysis of oxygen and carbon.

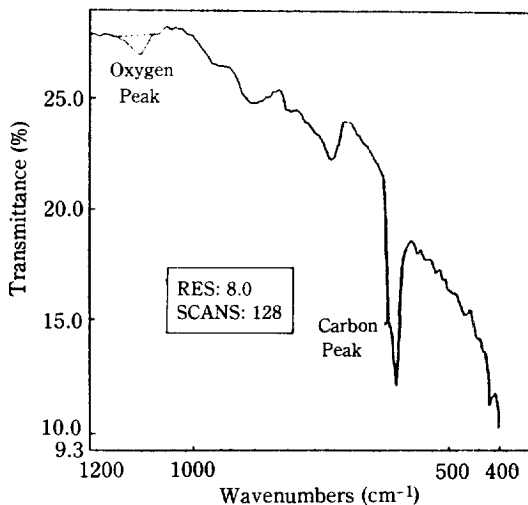


Fig. 3. (B) A FTIR spectrum of the silicon wafer produced in a graphite crucible for analysis of oxygen and carbon.

$5.7 \times 10^{16}\text{ atoms/cm}^3$, $2.2 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ 로 석영 도가니의 경우에는 oxygen이 상대적으로 다량 존재하며 흑연 도가니의 경우에는 carbon이 다량 존재함을 알 수 있었다.

금속 불순물의 혼입농도는 NAA를 이용하여 분석하였다. Table 2는 태양전지의 효율을 저하시키지 않는 최대 허용 불순물 농도[8]와 본 실험에서 원료로 사용한 DNS사 다결정 규소 및 도가니 보호물질인 Si_3N_4

Table 2. Impurity concentration

	Degradation threshold concentration [8]		DNS Polycrystalline silicon	99.99% Si_3N_4	Cast silicon ingot*
	Limit for J_{sc} > 25 mA/cm ²	Limit for V_{oc} > 550 mV			
Al				5.2E17	
Cu	1.9E16	1E16	1.3E13		1.2E15
Fe	2.6E15	2.8E15	6.2E13	1.2E17	8 E14
Na				6E17	
K				3.6E17	
Ta			1.9E10		2.2E10
Zr	1.5E15	5E15	3.3E12		5.7E12
Ca				3.5E17	
Mo	2.8E13	3.2E13	5 E12		2.4E13
W			8.3E10		8.3E10
Ag			1.5E11		1.9E11
Co			3.6E12		4.8E12
Cr	1E15	1E15	7.3E13		1.7E14
Sn			6.3E13		3.3E14
C	6E17	6.9E17			7.6E16
O	8.4E17	1.2E18			2.8E17

*: non-doped resistivity: 60 Ω -cm

중의 불순물 농도, 그리고 흑연 도가니를 사용하여 제조한 규소박판 중의 혼입 불순물 농도를 비교적으로 나타낸 것으로, 본 실험에서 제조된 규소박판 중의 혼입 불순물 농도는 태양전지 효율을 저하시키지 않는 최대 허용 불순물 농도치보다 그 이하로 존재함을 알 수 있었다. 그러나 반도체급의 다결정 규소(8-9 N)를 원료로 사용하여 얻은 실험 후의 순도가 6-7 N 정도로 저하된 것은 도가니 보호물질인 Si_3N_4 로부터 금속 불순물이 다량 혼입된 때문이라고 생각되었다.

NAA, FTIR 에 의한 직접적인 불순물 농도 측정방법 외에 규소박판의 비저항을 측정함으로써 간접적으로 총체적인 불순물 농도를 측정할 수 있다. Fig. 4, 5는 각각 흑연 도가니 및 석영 도가니에서 제조된 non-doped 규소박판의 위치별 비저항 분포를 도시한 것으로 흑연 도가니로부터 제조된 규소 ingot의 비저항은 90-6 Ω -cm였고 석영 도가니로부터 제조된 규소박판의 비저항은 150-50 Ω -cm였다. 이로부터 석영 도가니를 이용하여 제조된 규소박판의 불순물 혼입농도가 흑연 도가니로부터 제조된 규소박판의 불순물 혼입농도보다 적음을 알 수 있었다. 사용 도가니에 따라 차이가 나는 것은 앞에서 언급된 것처럼 도가니 자체로부터의 오염은 물론 장치 내부에 사용된 단열재에 의한 영향도 크

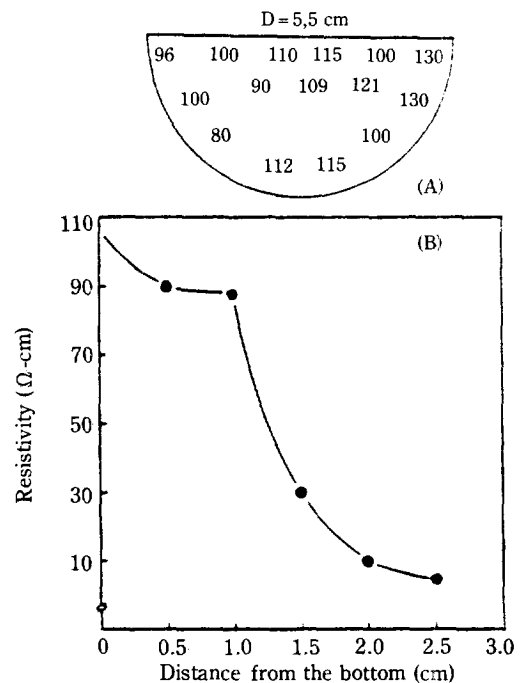


Fig. 4. Distribution of specific resistivities in a non-doped cast ingot produced from the graphite crucible.

(A) A parallel plane with the crystal growth
(B) A vertical plane with the crystal growth

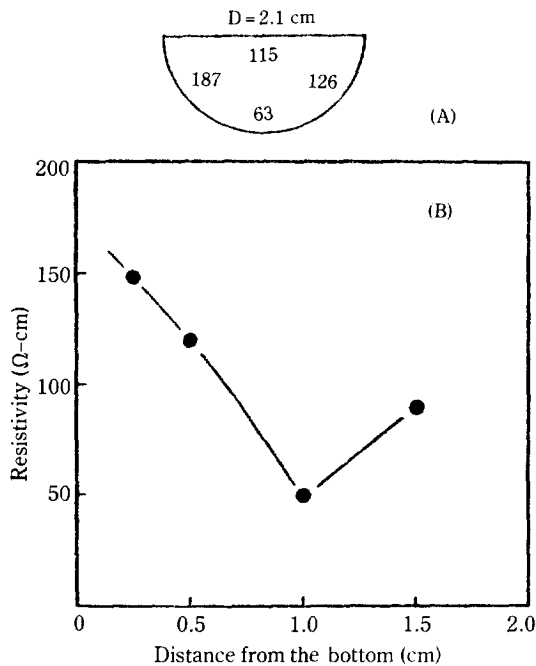


Fig. 5. Distribution of specific resistivities in a non-doped cast ingot produced from the quartz crucible.

(A) A parallel plane with the crystal growth
(B) A vertical plane with the crystal growth

다고 생각되었다. 일반적으로 non-doped 상태에서 비저항 값이 5-10 Ω -cm 이상이면 태양전지 제조가 가능하다고 알려져 있는데[9], Table 2의 각각의 원소들에 대한 결과와 상기의 비저항 값들을 종합해 볼 때 본 연구에서 흑연 및 석영 도가니를 이용하여 제조한 규소 박판들은 다소간의 질적 차이에도 불구하고 고효율 태양전지의 제조에 사용 가능하다고 생각되었다. 한편 반복 사용된 흑연 도가니로부터 얻어진 규소 ingot도 최초의 ingot와 비슷한 비저항 값을 보여주어 (Fig. 6), 보호물질 피복에 의한 흑연 도가니의 재사용은 공정상 매우 경제적인 이점을 제공한다고 생각되었다.

3-3. Boron doping 후의 비저항 분포

Si-B alloy를 이용하여 boron doping을 행한 결과를 Fig. 7에 도시하였다. Doping 농도가 2×10^{16} atoms/cm³ 이상이면 위치에 관계없이 거의 일정한 비저항 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 즉 boron doping이 규소 ingot 전 영역에 걸쳐 거의 균일하게 이루어짐을 알 수 있다. 그러나 doping 농도가 0.6×10^{16} atoms/cm³로 낮은 경우 그 비저항 값은 3-5 Ω -cm로 위치에

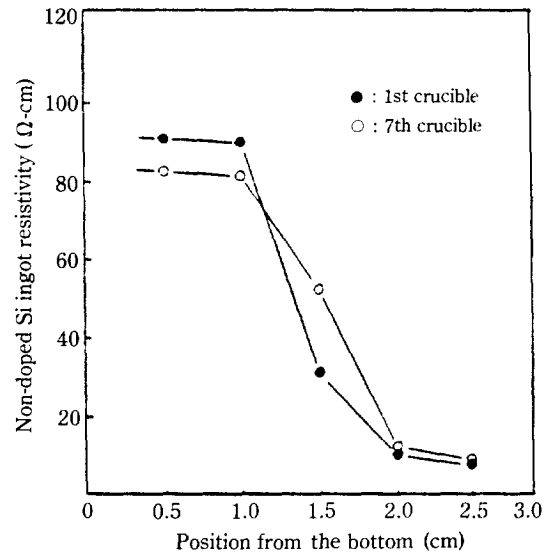


Fig. 6. Distribution of specific resistivities in a non-doped cast ingot produced from a reusable graphite crucible.

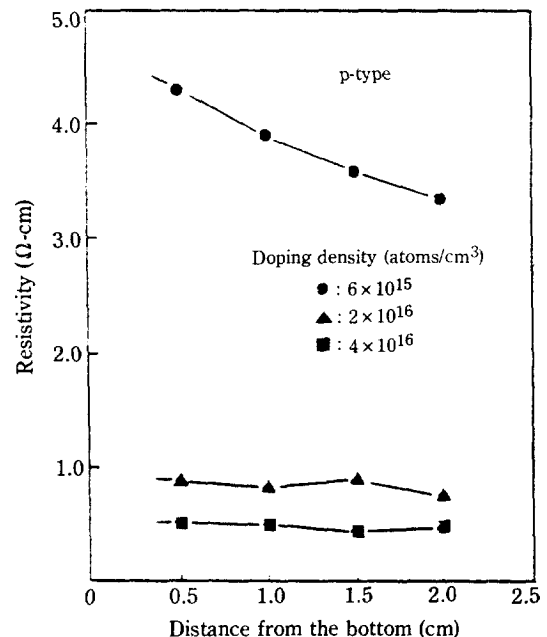


Fig. 7. Distribution of specific resistivities in a boron-doped cast ingot (the graphite crucible).

따라 다소 불균일한 값을 보여주는데, 이는 규소의 용융 상태에서 충분한 시간을 유지하지 못하여 균일한 boron 확산이 이루어지지 못했거나, 낮은 doping 농

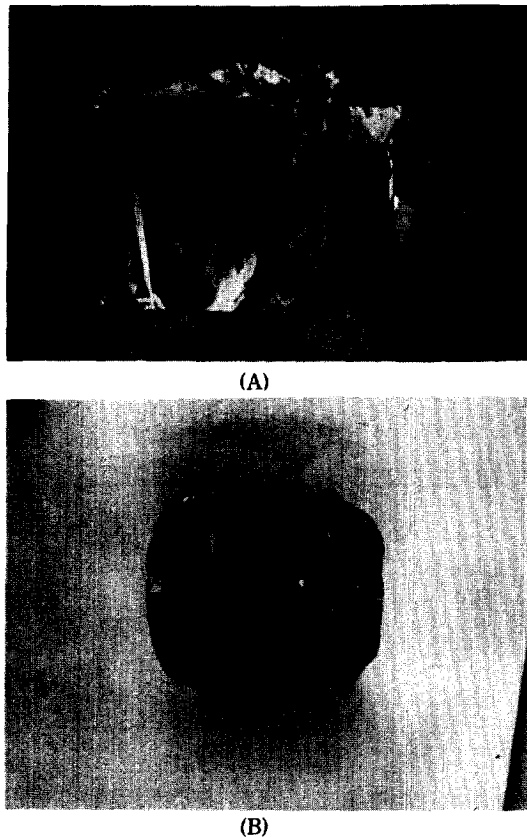


Fig. 8. Crystalline structures of the ingots produced by (A) the resistance heating and (B) the R.F. heating. Marker represents 1.0 cm.

도에서 segregation effect 등으로 인해 비저항 값이 민감하게 영향을 받은 것으로 생각된다. 태양전지의 효율에 바람직한 규소박판의 비저항 값이 $1\text{--}10\ \Omega\text{-cm}$ 범위를 고려할 때[10], $1 \times 10^{16}\ \text{atoms/cm}^3$ 이하의 낮은 doping 농도에서 보여주는 $3\text{--}5\ \Omega\text{-cm}$ 의 비저항 값은 다소의 불균일성에도 불구하고 태양전지 제조에 적합하다고 생각되었다.

3-4. 결정구조

다결정 규소박판에서 요구되는 결정구조는 결정들이 축 방향으로 일정하게 성장한 이른바 주상구조(columnar structure)이다. 이를 위해서는 다결정의 캐스팅시 가능한 한 온도구배가 한 방향으로 형성되도록 조작되어야 한다[11]. 본 연구에서도 도가니의 밑부분에 cooler를 설치하여 위에서 아래방향으로 온도구배가 형성되도록 하였다. 다음 Fig. 8(A), (B)는 각각

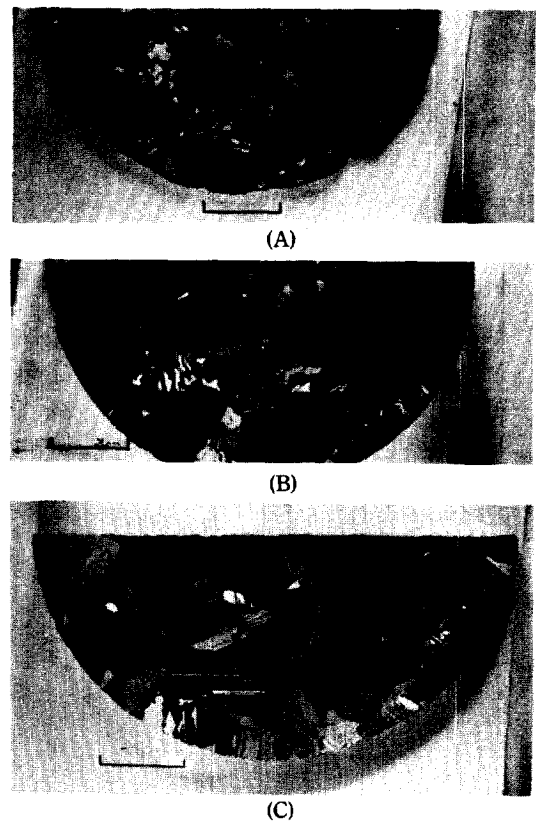


Fig. 9. Crystalline structures with the control of the crucible wall temperature (the graphite crucible). (A) fine structure, (B) columnar and random structure, and (C) columnar structure. Marker represents 1.0 cm.

흑연 도가니(저항가열 장치)와 석영 도가니(유도가열 장치 이용)로부터 제조된 규소 ingot의 결정성장면을 나타낸 것으로, 두 경우에 있어 모두 주상구조가 그대로 잘 발달되고 있음을 볼 수 있다. 그러나 그림의 상·중부에 각각 결정성장이 단절된 접합면(structure breakdown)을 보여주는데, 이는 냉각도중에 상부 단열의 미비에 의해 도가니 하부로부터 뿐만 아니라 상부로부터도 동시에 응고가 진행되어 breakdown 면에서 응고가 완료된 때문이다. 유도가열의 경우에 이 현상이 현저한 것은 상부 단열을 제대로 할 수가 없어 도가니 중앙에 비해 상부의 온도가 훨씬 낮았던 때문으로 생각된다. 이것은 규소 캐스팅의 thermal 모델링[12]시에도 예측되었던 바이며, 도가니 상부에 보조 heater의 설치나 철저한 상부 단열, 혹은 도가니의 하부 이동 등으로 도가니 상부가 최대 온도를 유지하면서

냉각되도록 운전되어야 할 것이다. 다음 Fig. 9는 저항 가열의 경우 도가니의 벽면 최고 온도조건을 바꿔가며 형성한 박판의 결정형태를 보여주고 있다. (A)는 최고 온도 1460°C에서 5분 동안 유지시킨 뒤 냉각속도 0.5-1°C/min로 응고시킨 ingot의 하부 평면을 보여주며, (B)는 최고온도 1500°C에서 5분 유지 후 (A)와 동일한 속도로 냉각시킨 경우이며, (C)는 최고온도 1500°C에서 20분 유지 후 (A), (B)와 동일한 속도로 냉각시킨 경우이다. (A)의 경우 도가니 밑면의 규모들이 미처 용융되지 않은 상태에서 응고가 시작되어 이들을 핵으로 fine 구조가 생성된 것으로 생각된다. (B)에서는 주상구조 및 random 구조가 혼재되어 발달된 것을 볼 수 있었는데, 이는 온도구배가 미처 평형에 도달하지 못한 상태에서 응고가 시작되어 규모 고-액 계면의 굴곡율이 크고 복잡한 형태를 띤 때문으로 생각되었다. 반면 (C)의 경우에는 적절한 계면의 발달로 주상구조가 잘 형성된 것을 볼 수 있었다.

3-5. Grain size

다결정의 grain boundary는 불순물이 편재되기 쉽고 전자, 전공쌍의 sink로 작용하여 태양전지의 효율을 떨어뜨리는 직접적인 계기가 되므로 그 grain size는 클수록 바람직하다. 일반적으로 태양전지 효율과 grain size 사이에는 비례적인 상관관계가 존재하며, 효율 10% 이상의 고효율 태양전지 제조를 위해선 grain size가 100 μm 이상이 되어야 한다는 것이 알려져 있다[10]. 다음 Fig. 10(A), (B)는 각각 흑연 도가니 및 석영 도가니를 이용하여 제조한 규모 ingot의 위치별 성장 단면의 grain size를 도시한 것으로 도가니 하부로부터 결정이 성장함에 따라 그 크기가 커지는 것을 볼 수 있으며, 평균하여 볼 때 전자는 2-2.5mm, 후자는 1.7-2.3mm 정도의 크기를 보여준다. 두 경우 모두 grain size 면에 있어서는 큰 문제가 있어 보이나, 흑연 도가니의 경우에 좀 더 큰 size를 보이는 것은 더 낮은 냉각속도 및 더 나은 단열조건 등으로 인해 계면의 형태가 단순하고 온도구배가 유리하게 형성되었기 때문으로 생각된다.

3-6. 결함농도

일반적으로 다결정 규소박판의 결함이라 하면 grain boundary, twin boundary, dislocation 등을 들 수 있다. Twin boundary는 grain boundary 내에 존재하는 평행한 선들로서 태양전지 물성에는 큰 영향이 없는 것으로 알려져 있으므로[13] 여기서는 dislocation

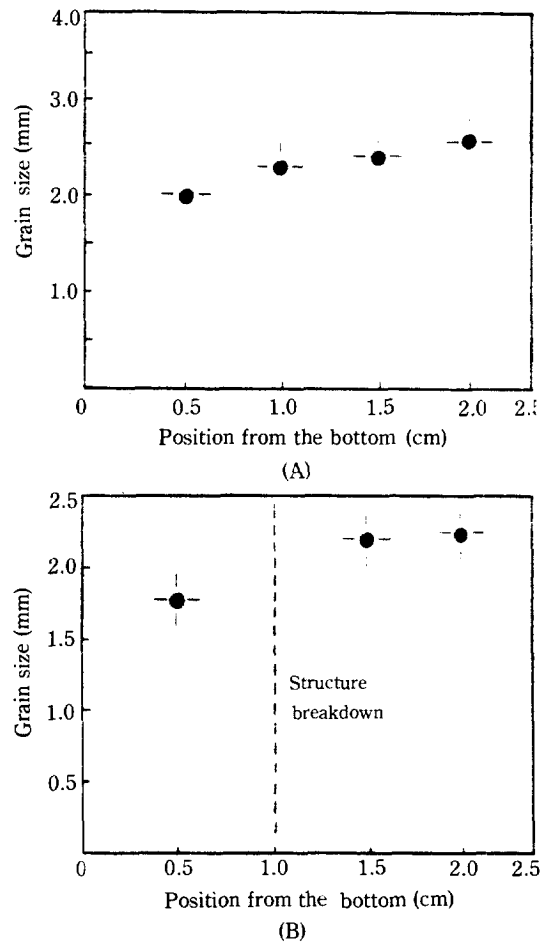


Fig. 10. Grain size distribution in the ingots produced by (A) the resistance heating and (B) the R.F. heating.

농도만이 고려되었다. Dislocation은 다음 Fig. 12에서 보듯이 각 grain 내부에 점으로 표시된 이른바 선결함으로, 불순물의 존재와 결정성장시 thermal stress 등으로 인해 발생하는 것으로 알려져 있다[14, 15]. 본 실험의 흑연 도가니[Fig. 11(A)] 및 석영 도가니[Fig. 11(B), (C)]로부터 제조된 규소박판들의 평균 dislocation 농도는 각각 $2.9 \times 10^4/\text{cm}^2$, $4.5 \times 10^4/\text{cm}^2$ 로 태양전지의 물성에 영향을 끼치는 범위인 $10^5/\text{cm}^2$ 이하로 존재함을 볼 수 있었다. 한편 석영 도가니로부터 제조된 박판의 경우, 그 dislocation은 grain size가 작은 부분에 집중적으로 존재하는 것을 발견할 수가 있었는데[Fig. 11(B)], 이는 이 박판의 dislocation이 대부분 과도한 thermal stress로 인한 것임을 추정케 하였다. 다음 Fig. 12는 박판에 혼입된 불순물 중

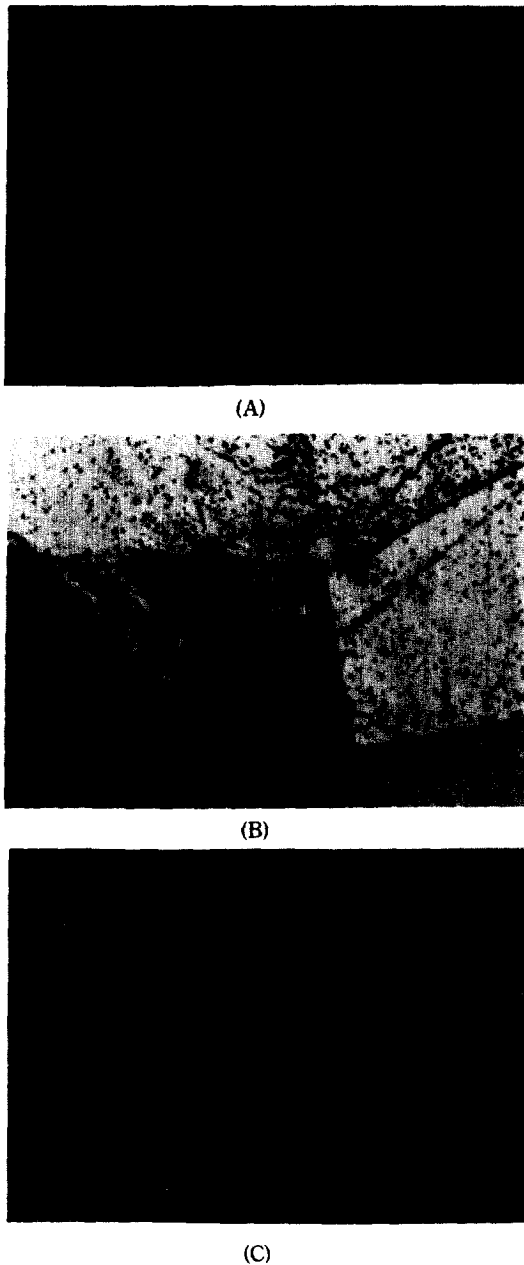


Fig. 11. Dislocation density of the wafers produced by (A) the resistance heating and (B), (C) the R.F. heating.

carbon 및 oxygen 농도와 dislocation 농도 사이의 관계를 도식한 것인데, 흑연 도가니로부터 제조된 박판의 경우 carbon 혼입농도와 dislocation 농도 사이에 비례관계가 존재함을 볼 수 있다. 석영 도가니의

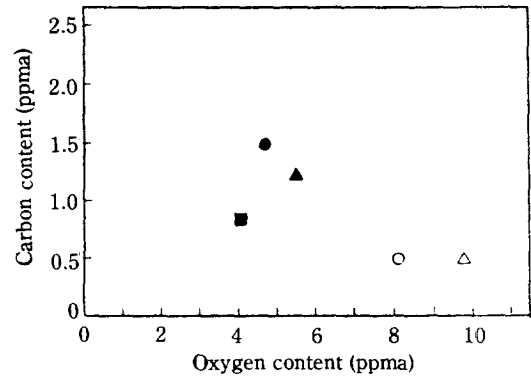


Fig. 12. Variation of dislocation density with the concentration of carbon and oxygen.

● $-3.5 \times 10^4/\text{cm}^2$ ○ $-4.4 \times 10^4/\text{cm}^2$
 ▲ $-2.2 \times 10^4/\text{cm}^2$ △ $-4.1 \times 10^4/\text{cm}^2$
 ■ $-8.8 \times 10^3/\text{cm}^2$

Closed graphite crucible, Open-quartz crucible

oxygen 농도는 dislocation에 그리 큰 영향을 미치지 않음을 볼 수 있다. Carbon 함량과 dislocation 농도 사이의 상관성은 Chemelli[15] 등에 의해서도 보고된 바가 있는데, carbon이 SiC 형태로 존재할 때 규소와 SiC 간의 열팽창계수 차이에 의한 thermal stress, 그리고 SiC 계면의 불순물 확산 이동이 dislocation을 유발시킨다고 알려져 있다. 앞에서 석영 도가니로부터 제조된 박판에는 carbon 불순물이 매우 소량으로, oxygen은 과량으로 존재하는 것을 알 수 있었으며, 흑연 도가니에 비해 상대적으로 온도 조절면에서 유리하지 못했음을 고려할 때 이 박판의 dislocation은 대부분 thermal stress에 기인했다고 생각된다. 반면 흑연 도가니의 경우는 thermal stress 외에도 carbon의 편재에 의해 많은 dislocation이 유발된 것으로 생각된다.

5. 결 론

얻어진 결론은 다음과 같다.

1. Si_3N_4 powder를 도가니에 보호물질로 피복할 경우 흑연 도가니는 최소 7회의 반복 사용이, 그리고 석영 도가니는 1회 사용이 가능하였다.
2. 제조된 박판들 중의 혼입 불순물 농도는 고효율 태양전지 제조에 필요한 허용치 이하로 존재하였다. 흑연 도가니를 사용한 경우는 도가니 자체 및 단열재에 의한 영향으로 더 높은 불순물 농도를 보여주었다.
3. Non-doped 상태에서 흑연 도가니와 석영 도가

니로부터 제조된 규소박판의 비저항은 각각 90-6 Ω -cm, 150-50 Ω -cm 로 고효율 태양전지 제조에 적합한 수준을 나타내었다.

4. 제조된 규소 ingot 의 결정구조는 주상구조였으나, 보다 완전한 주상구조의 발달을 위해서는 도가니 상부의 고온 유지 및 낮은 냉각속도 등이 요구되었다.

5. 흑연 도가니와 석영 도가니로부터 제조된 규소박판의 grain size 는 각각 2 mm, 1.7 mm 이상으로 고효율 태양전지 제조에 적합하였다.

6. Dislocation density 는 허용치 $10^5/\text{cm}^2$ 이하였으며, 석영 도가니의 경우는 과도한 thermal stress 에 의해서, 흑연 도가니의 경우는 carbon 불순물의 영향이 큰 것으로 추정되었다.

REFERENCES

1. 浜川圭弘 : 化學工學, **49**(8), 616(1985).
2. Wacker Technical Information (1986).
3. ASTM Standards, F121-83, 234 (1984).
4. Saito, T., Shimura, A., and Ichikawa, S.: Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., p. 576 (1981).
5. Maeda, Y., Yokoyama, T., Hide, I., Matsuyama, T., and Sawaya, K.: *J. Electrochemical Society*, **133**(2), 440 (1986).
6. Revel, G., Pastol, J.L., Hania, D., and Nguyen, H.: Dinh, Proc. 5th E.D. Photovoltaic Solar Energy Conf., p. 1037 (1983).
7. Ravishanka, P.S.: *J. Crystal Growth*, **94**, 62 (1989).
8. Fally, J., Guignot, C., and Goeffon, L.: Proc. 7th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., p. 961 (1985).
9. Lin, A.Z., Fan, Z.Q., Shen, H.Y., and Tang, L.: Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., p. 1375 (1984).
10. Gessert, C., Helmreich, D., and Peterat, M.: Proc. 7th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., p. 891 (1985).
11. 齊藤毅 : 電子材料, **8**, 56 (1980).
12. 문상진, 소원옥, 윤 풍 : 화학공학, **27**(5), (1989).
13. Lin, A.Z., Fan, Z.Q., Sheng, H.Y., and Zhao, X.W.: Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., p. 40 (1982).
14. Hyland, S., Iles, P., Leung, D., Schwuttke, G., and Engelbrecht, J.A.A.: Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., p. 68 (1982).
15. Chemelli, C., Beghi, M., Fossati, S., Rota, F., Pizzini, S., and Bigoni, L.: Proc. 7th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., p. 1036 (1985).