

태양전지용 다결정 규소 박판의 제조 —캐스팅 변수들에 따른 규소 박판의 물성 변화—

소원욱 · 윤경구 · 김희영 · 문상진

한국화학연구소 화학공학연구부
(1991년 2월 19일 접수, 1991년 6월 27일 채택)

Manufacturing of Solar-grade Polycrystalline Silicon Wafer —Variation of Physical Properties of Silicon Wafer with the Casting Variables—

Won-Wook So, Kyung-Koo Yoon, Hee-Young Kim and Sang-Jin Moon

Div. of Chem. Eng., Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea
(Received 19 February 1991; accepted 27 June 1991)

요 약

캐스팅법에 의한 태양전지용 다결정 규소 박판의 제조시, 도가니 냉각속도, 도가니 회전/이동, 도가니 두께, 피복물질, 원료규소의 종류 변화와 같은 주요 캐스팅 변수들에 대한 영향을 고찰하였다. 냉각속도는 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 근방에서 낮을수록, 도가니는 회전(1.5 rpm)과 동시에 하부 이동(3.5 cm/hr)시켜 온도구배를 키울수록 양질의 주상결정구조를 얻을 수 있었다. 또한 CaCl_2 나 Si_3N_4 와 같은 피복물질의 종류, off-grade 규소와 같은 원료규소의 종류에 상관없이 허용 불순물 농도는 모두 한계치 이하 값을 나타내었다. 주어진 변수들의 적절한 범위 안에서 본 캐스팅법의 방향성 응고에 의한 편석현상과 주상구조의 결정성장으로, 고효율 태양전지용 다결정 규소 박판을 제조하는 것이 기술적으로 용이하였다.

Abstract—Effects of major casting variables such as the crucible cooling rate, rotation/translation of the crucible, wall thickness of the crucible, the coating material, and the class of feed silicon on the electro-physical properties of solar-grade polycrystalline silicon wafers were examined. The crystalline structures showed better columnar structures as the cooling rate was gradually reduced around the level of $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, and as proper rotation(1.5 rpm) and translation(3.5 cm/hr) of the crucible were performed at the same time. Impurity concentrations of cast wafers were on much lower levels than the limit values allowed for the high efficiency(i.e. above 10%) solar cells, irrespective of the kinds of feed silicons and coating materials. Within the proper ranges of above casting variables, it was feasible technically to manufacture the polycrystalline silicon wafers for the high efficiency solar cells using the impurity segregation effect and growth of the columnar structure due to the directional solidification phenomena of the present casting method.

1. 서 론

장차 가장 유망한 대체에너지원의 하나가 될 것이

확실한 규소형 태양전지는 주 재료가 되는 규소 박판의 높은 가격으로 인해 아직 충분한 경쟁력을 갖추지 못하고 있다. 캐스팅법은 원리상 낮은 장치비와 기술의

용이성, 높은 생산성 등으로 인해 기존의 단결정 규소 박판 제조법을 대신하여 태양전지의 경쟁력을 크게 높일 수 있을 것으로 기대되고 있다. 그러나 캐스팅법에 의해 제조된 다결정 규소 박판은 그 결정구조나 불순물 함량 등의 품질 여하에 따라 최종 태양전지 효율이 크게 영향을 받으므로 제조 과정에서 많은 최적화가 요구되고 있다.

본 연구와 관련하여 앞서 수행된 가열방식에 따른 캐스팅 시스템의 선정 연구[1]에 있어서는, 고주파 유도 가열과 석영도가니 대신 열효율과 온도조절이 용이한 저항가열 방식과 흑연도가니를 채택함으로써 태양전지용으로 적합한 물성의 다결정 규소 ingot을 얻을 수 있음을 보였다. 또한 캐스팅법의 열적 모델링 연구[2]에서는 적절한 수치모사 결과, 흑연도가니 옆면의 두께가 두꺼울수록 밀면은 얇아질수록 주상구조의 결정성장에 유리하고, 냉각속도는 캐스팅이 진행됨에 따라 점차 낮추는 것이 바람직한 것으로 나타났다.

본 연구에서는 이들 모델링에 의한 예측과 선정된 캐스팅 시스템을 기초로 캐스팅기술의 제반 주요 변수들 즉, 도가니 냉각속도, 도가니 회전/이동, 도가니 두께, 피복물질의 종류, 원료규소의 종류 변화 등에 따른 영향을 제조된 다결정 규소 박판의 물성변화와 관련하여 실험적으로 고찰하였다. 이러한 시도는 본 기술의 scale-up과 관련하여 기초적인 공정자료를 제공할 수 있을 것으로 기대되었다.

2. 실험

2-1. 캐스팅 장치

캐스팅 실험을 위한 장치는 다음 Fig. 1에 나타나 있다. 장치 중앙의 도가니를 중심으로 도가니 지지 및 회전축, 규소의 용융을 위한 저항 가열기, 냉각자켓 및 냉각수 공급부, 아르곤 가스 공급부, 그리고 도가니 이동/회전 조절부 등으로 구성되어 있다. 또한 도가니 내부의 온도 조절을 위한 R-type 열전대와 제어용 소형 컴퓨터가 연결되어 있다. 다음 Table 1은 이들 주요 구성부의 개략적인 사양을 보여주고 있다.

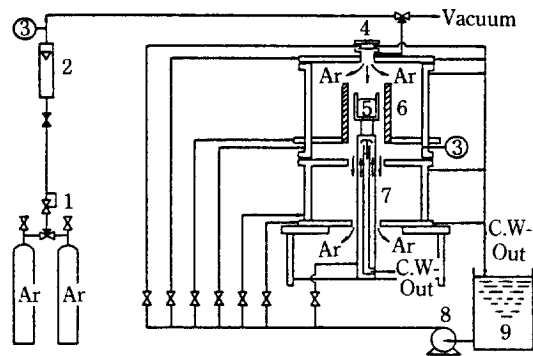


Fig. 1. Schematic diagram of casting apparatus.

1. Gas regulator
2. Rotameter
3. Pressure gauge
4. Sight glass
5. Graphite crucible
6. Graphite heater
7. Shaft
8. Cooling water circulation pump
9. Cooling water reservoir

2-2. 캐스팅 실험방법

흑연 또는 석영도가니를 초순수로 세척, 건조한 후 도가니 및 ingot의 보호를 위해 Si_3N_4 분말(Rare Metallic사, 99.99%)을 도가니의 내벽에 약 300 μm 두께로 피복하였다. Si_3N_4 대신 CaCl_2 (Rare Metallic사, 99.99%)를 사용하기도 하였다. 피복된 도가니 속에 적정량의 다결정 규소(미국 Ethyl사의 반도체급 혹은 태양전지급 규소, 럭키소재(주)의 단결정 인상 후 off-grade 규소)와 doping용 Si-B 합금을 채운 후 도가니 지지축위에 설치하고 장치를 조립하였다. 장치내부의 공기를 제거한 후 아르곤 가스를 3 l/min로 흘리고, 동시에 장치 각 부분의 냉각 자켓 속으로는 냉각수를 흘리면서 가열기에 전원을 공급하였다. 도가니 하부의 온도가 1450°C에 도달하여 내부의 규소가 완전히 용융되면 컴퓨터 프로그램에 의한 자동냉각을 시작하였다. 온도 측정은 도가니 벽 내부의 hole속에 박힌 R-type 열전대를 이용하였으며, 냉각속도를 0.5-8°C/min로 변화시키며 이 때 조작 변수에 따라 도가니의 상하 이동 및 회전이 동시에 수반되었다. 도가니 상부의 온도가 1000°C 이하에 이

Table 1. Specification of casting apparatus

Parts	Size/Feature	Material
Crucible	ID 6.5 cm, OD 8.5 cm, H 10 cm	graphite(Ibiden Co., ET-10)
	ID 5.2 cm, OD 5.8 cm, H 7.5 cm	quartz(GE Co.)
Heater	ID 11 cm, OD 13 cm, H 20 cm, capacity 7.8 KW	graphite(Ibiden Co., ET-10)
Supporting shaft	OD 2.5 cm, H 75 cm, cooling water 190 lit/hr	S. S. 316
Crucible translation/rotation part	max. translation vel. 13 cm/hr,	S. S. 316
	max. rotation vel. 18 rpm	
Temperature control	16 bit PC, R-type sensor	Pt-Pt/Rh

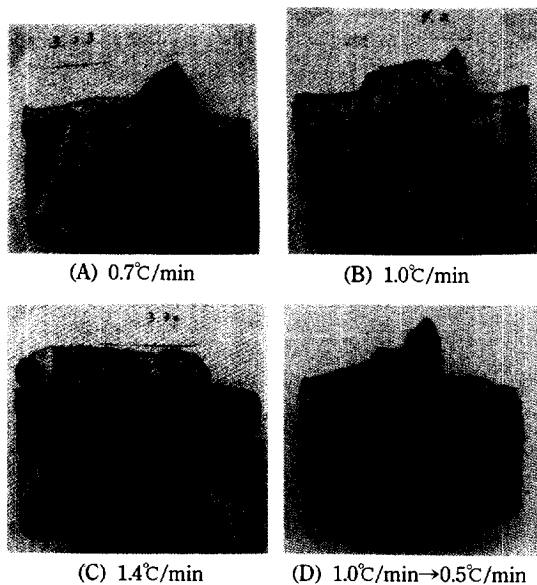


Fig. 2. Effect of change in the crucible cooling rates on crystalline structures of the ingots.

르면 전원 공급을 중단하고 실험을 완료하였다.

2-3. 박판 제조 및 물성 측정

태양전지용 다결정 규소 박판의 품질을 좌우하는 물성으로는 결정구조, 결정입자 크기, 결정결함 농도 및 불순물 농도 등이 있다. Ingot의 절단은 OD(Outer Diameter) saw를 이용하였으며, 결정구조 및 크기의 관찰은 광학현미경을, 불순물 농도의 측정은 NAA(Neutron Activation Analysis)와 FTIR 등을 이용하였다. 박판 제조 및 물성 측정에 관한 자세한 사항은 참고문헌[1]에 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 냉각속도의 영향

다음 Fig. 2(A)-(C)는 규소 ingot 성장시 도가니 냉각속도에 대한 영향을 알아보기 위해 냉각속도를 흑연 도가니의 하부 온도를 기준으로 0.7, 1.0, 1.4°C/min로 각각 변화시키면서 캐스팅 실험을 수행한 결과이다. 냉각속도가 커짐에 따라 결정구조의 단절(breakdown)이 발생하는 것을 볼 수 있었으며, 단절면도 ingot 하부쪽으로부터 일찍 발생하는 것을 볼 수 있었다. 또한 냉각속도가 커지게 되면 주상구조(columnar structure)보다는 벽면구조(edge structure)가 ingot 상부 쪽에서 더욱 확산되었다. 결정입자 크기는 냉각속도가 커짐에 따라 작아지는 경향을 보였으나 상기 냉각속도 0.7-1.4

°C/min(결정성장 속도, 0.42-1.00 mm/min) 범위에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 일반적인 결정성장시 냉각속도는 결정구조에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데, 보통 다음의 두 가지 사실에 근거하여 정성적으로 설명되고 있다. 하나는 결정성장시 발생하는 결정화 잠열의 제거속도 문제이다. 이것은 본 연구의 온도 분포에 대한 수치모사 결과에서도 제안되었듯이[2], 냉각속도가 너무 커 발생하는 잠열을 효과적으로 제거해 주지 못하면 고액 계면에서의 온도 분포가 불안정하여 성장면의 단절(breakdown), 미세한 결정구조, 열응력으로 인한 결정 결함 등이 유발된다는 사실이다. 다른 하나는 이른바 “조성적 과냉 현상(constitutional supercooling)”으로서, 고액 계면에서 불순물의 편석(segregation)효과로 인해 평형 응고 온도가 낮아져 고액 계면의 불안정성이 야기되는 문제이다[3]. 전자는 ingot 축 방향을 따라 고상 내에서의 열전달 속도(즉, 온도구배)를 잠열 발생속도보다 충분히 크게 함으로써, 그리고 후자는 고액 계면을 따라 액상 내의 축방향 온도구배를 평형 응고 온도 구배보다 높게 유지함으로써 안정적인 고액 계면을 유지할 수가 있다. 그러나 이 두 가지 문제는 근본적으로 별개의 문제가 아니라 상호 연관되어 있으며, 캐스팅 시스템의 가열기 구조나 냉각구조, 도가니 크기, 결정화 물질의 종류 등에 의해 축방향 온도구배가 미리 제한되어 버리기 때문에 주어진 시스템의 여건하에서 허용되는 최대의 냉각속도를 결정할 필요가 있게 된다.

이러한 배경하에 본 실험의 냉각속도 변화에 대한 영향을 살펴볼 때, 1°C/min[Fig. 2(B)와 (C)] 이상의 냉각속도에서는 주상구조의 발달이 ingot 상부까지 진행되지 못하여 바람직하지 못한 것으로 나타나고 있다. 특히, 1.4°C/min속도에서는 ingot 중반부터 계면의 단절과 함께 미세구조와 벽면구조의 발달이 두드러졌다. Fig. 2(D)는 (A)-(C)와는 다르게 냉각속도를 초기의 1°C/min에서 최종 0.5°C/min까지 점차로 줄여나간 경우의 결과이다. 이는 캐스팅이 진행됨에 따라 냉각속도를 감소시킴으로써, ingot 상부로 갈수록 불순물의 농축 심화와 계면에서의 온도구배 저하에 따른 계면의 불안정성 증가[2]를 상쇄시키고자 한 의도에서 시도되었으며, 결과에서 보듯이 (A)-(D)중 가장 나은 결정구조를 나타내었다.

한편 다음 Fig. 3(A)와 (B)는 각각 상기의 결과들 중 주상구조가 잘 발달된 결정면 및 미세구조가 형성된 면의 결정 결함 농도를 보인 것으로, 고액 계면의 불안정 등으로 미세한 결정구조가 형성되기 시작하면 단결정 입자 내부의 결정 결함 농도도 비례적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 주상구조가 잘 발달된 면의 결정

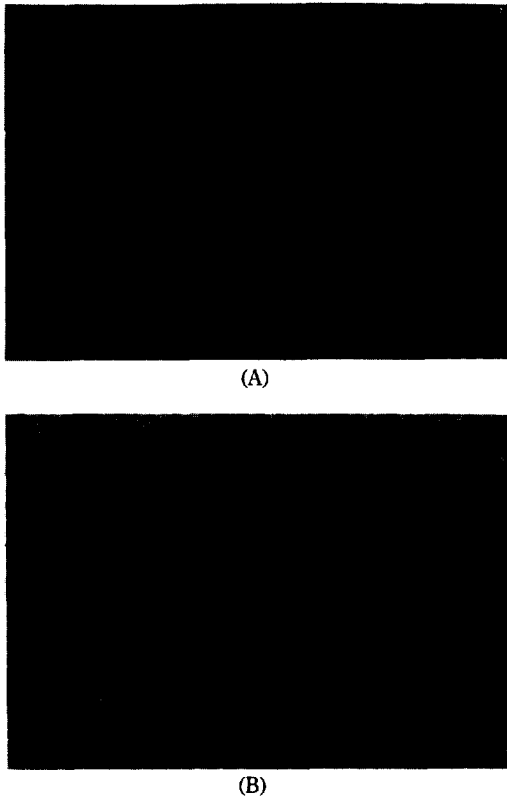


Fig. 3. Optical photographs showing low(A) and high(B) densities(Marker represents 20 μ m).

결합 농도는 평균 2.5×10^4 eaEA/cm² 수준으로 태양전지의 물성에 영향을 미치는 수준인 10^5 ea/cm² 이하로 존재하였다.

결국 도가니 냉각속도 즉, 결정성장 속도는 가급적이면 느리게 유지하는 것이 결정구조나 결정크기 등에는 유리하지만, 공정의 생산성을 고려할 때 태양전지의 물성을 저하시키지 않는 범위내에서 최대한 유지하여

주는 것이 바람직하다고 할 것이다.

따라서 본 시스템의 경우 냉각속도에 대한 영향은 Fig. 2(D)에서와 같이 1°C/min를 전후로 점차 감소시켜 나가는 방법이 제안되었는데, 이 값은 ingot 상하부의 전체 온도구배를 고려할 때 0.7 mm/min 정도의 평균 결정성장 속도를 나타내었다.

3-2. 도가니 이동/회전 영향

캐스팅법에 있어 방향성 응고의 기본 개념은 도가니의 축방향을 따라 하부로부터 균일하게 그 결정화 잠열을 제거하는 것이다. 잠열을 제거하는 방법에는 도가니를 가열기 내부에 고정시키고 도가니 하부의 냉각기와 가열기에 공급되는 전력을 조절하여 행하는 방법과, 도가니를 가열기 하부로 이동시키면서 도가니 하부로부터 직접 제거하는 방법이 있다. 따라서 어떠한 방법을 적용하든지 간에 그 기본방향은 도가니의 축방향을 따라 상하부의 온도구배가 충분히 형성되도록 설정하는데 있다. 제면에서의 상하 온도구배는 결정성장의 원동력으로서 정성적으로 볼 때 너무 커서 과도한 열 응력이 야기될 정도가 아니면 클수록 유리하다고 할 수 있다[2].

다음 Fig. 4는 도가니 하부 온도를 기준으로 일정 냉각속도(0.7°C/min)하에서의 각각 고정상 도가니의 경우, 이동속도를 2.5 cm/hr로 한 경우 및 5.0 cm/hr로 한 경우의 성장결과를 보여주고 있다. 이 각각의 경우에 대하여 도가니 상하부의 평균적인 온도구배를 응고 진행시간에 따라 도식한 것이 Fig. 5이다. 도가니를 이동시킴으로써 보다 큰 상하 온도구배를 주는 것이 가능한데, 이에 따라 결정 형태도 차이를 보임을 알 수 있었다. 고정상의 경우 규소 ingot 상부와 벽면 주위를 제외한 영역이 주상구조를 이루고, 결정크기는 수 mm 정도의 범위안에 있었다. 이동속도를 2.5 cm/hr로 한 경우, 일부분의 구조 단절을 제외하면 전 영역이 주상구조를 이루며, 상부 쪽에서도 벽면 구조가 거의 발달되지 않음을 볼 수 있

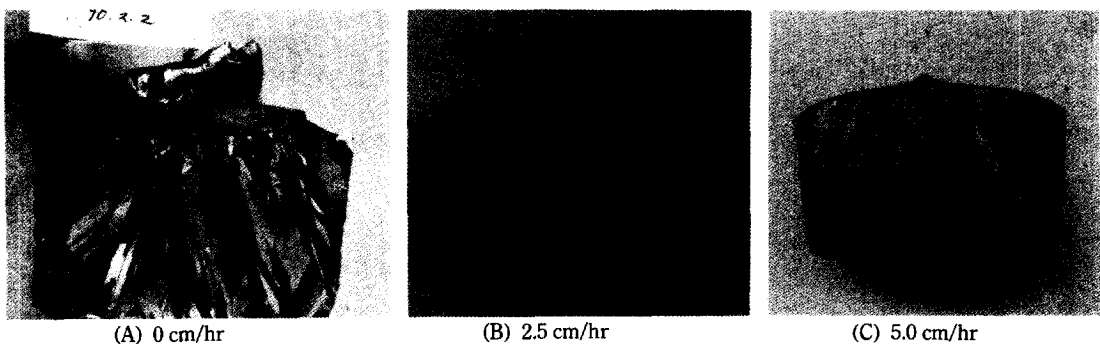


Fig. 4. Effect of change in the crucible translation rates on crystalline structures of the ingots.

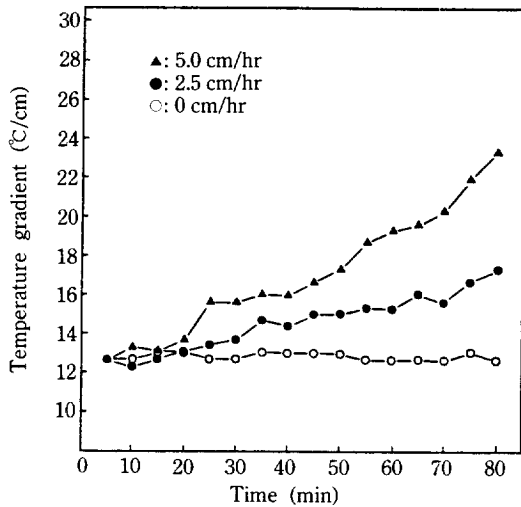
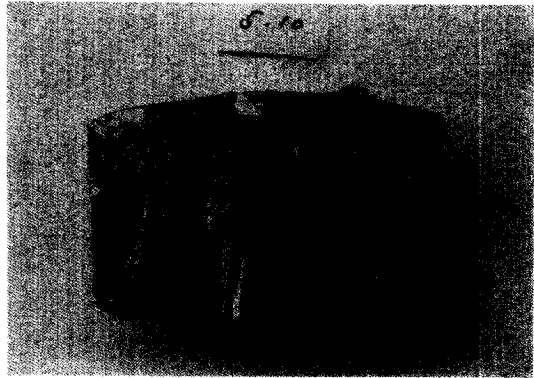


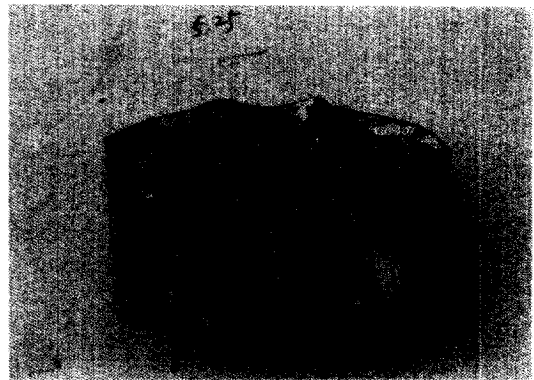
Fig. 5. Variation of average temperature gradient with time in the case of the crucible translation.

었다. 결정입자 크기도 ingot 중앙부로부터 상부에 이르기까지 균일하게 수 mm 이상을 나타내었다. 이동속도를 5 cm/hr로 한 경우, 상부 미세 구조를 제외하고는 주상구조의 형성에 큰 문제점이 없었으나 ingot에 약간의 균열이 발생하였다. 전반적으로 도가니의 이동은 고정상에 비해 큰 온도구배를 형성시키는 것이 용이하여 결정구조상 바람직한 결과를 보여 주었다. 그러나 평균 온도구배가 1.5°C/mm 정도를 넘을 경우 과도한 열 응력에 의해 ingot의 균열같은 부정적인 결과를 나타내었다.

다음 Fig. 6은 도가니를 가열기 내부에 고정시키고 회전만을 시킬 때의 영향을 나타낸 것이다. (A)는 회전속도를 1.5 rpm으로 한 경우의 결과로서 ingot 중앙 부분까지는 주상구조가 형성되지만 그 이후에는 미세 구조를 갖는 것을 볼 수 있었다. 회전속도를 4 rpm으로 증가시키면 주상구조를 갖는 영역은 더욱 낮아져서 ingot 하부에만 국한되며 대부분이 미세 구조를 나타내었다. 일반적으로 도가니 회전의 영향은 유소 액상 내부에서의 열전달 효과를 촉진시켜 액상 내부의 온도구배를 감소시키며, 동시에 물질전달 효과를 촉진시켜 응고시 편석 현상에 의해 제거된 각종 불순물들과 dopant의 농도구배를 감소시키는 것으로 알려져 있다[5, 6]. 따라서 이 액상 내부에서의 온도구배 감소는 조성적 과냉 현상을 야기시키는 방향으로, 농도구배 감소는 증가시키는 방향으로 서로 상반되게 작용할 것으로 생각되는데, 시스템의 여건에 따라 이 현상이 야기되지 않으면서 양호한 결정 결합이나 불순물의 제거 촉진 등 긍정적인 효과가 두드러질 수 있는 최적의 조건이 존



(A) 1.5 rpm



(B) 4.0 rpm

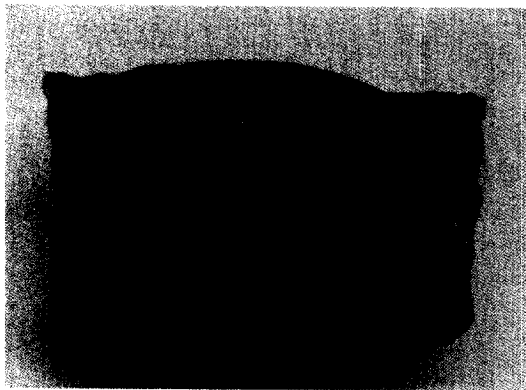
Fig. 6. Effect of change in the crucible rotation rates on crystalline structures of the ingots.

재할 것으로 예측된다. 본 시스템의 경우 1.5 rpm 이상의 도가니 회전만의 영향은 상기의 긍정적인 여건에서 벗어나 오히려 계면의 안정성을 저해하는 조건에 있었던 것이 아닌가 추측된다.

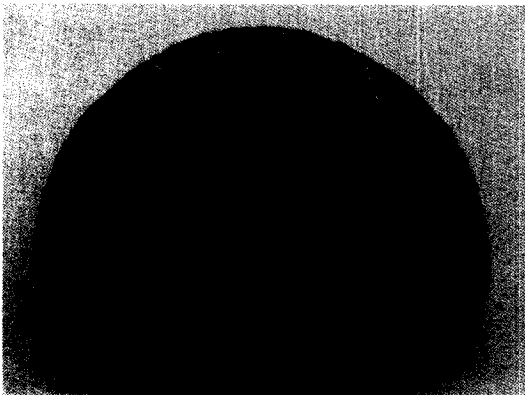
다음 Fig. 7은 도가니를 회전(1.5 rpm)과 동시에 가열기 하부로 이동(3.5 cm/hr)시킨 결과를 보여주고 있다. 결정구조도 전 영역에 걸쳐 주상구조를 보이고 있으며, 입자크기도 수 mm 정도로 양호한 결과를 보여 주었다. 또한 결정입자를 관찰한 결과 twin 구조 등 결정 결함도 고정상태 및 회전없이 이동만 한 경우에 비해 훨씬 줄어 들었음을 볼 수 있었다. 이같은 고무적인 결과는 성장속도의 증대에 의한 잠열 누적을 이동시 형성된 높은 온도구배로 제거하는 한편, 회전에 의해 고액 계면의 균질성과 안정성을 증대시켜 상호보완적으로 최적의 여건을 조성한 것이 아닌가 생각된다.

3-3. 도가니 두께 및 도가니 종류의 영향

캐스팅 실험에 있어 결정성장에 영향을 미치는 요소



(A) vertical section



(B) horizontal section

Fig. 7. Effect of crucible translation and rotation on crystalline structure of the ingot.

translation rate: 3.5 cm/hr

rotation rate: 1.5 rpm

로는 앞절의 냉각속도, 도가니 이동 등과 같은 열적 변수 이외에도 도가니의 벽 바닥 두께, 도가니의 종류, 도가니 하부 냉각면적의 크기 등과 같은 기하학적 변수들이 있음을 앞서의 열적 모델링 연구 결과에서 지적한 바

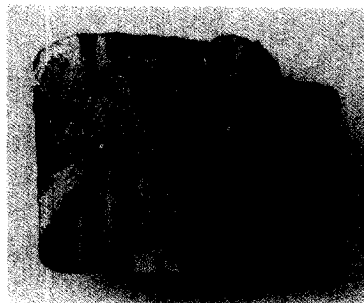
있다[2].

열적 변수에 비해 기하학적 변수들은 장치 설계시 미리 설정되기 때문에 사전의 충분한 배려가 필요하지만, 주어진 도가니 재료의 여건하에서 크기를 크게 바꿀 수가 없었기 때문에 제한된 범위에서만 고찰이 가능하였으며, 그 영향 또한 크게 나타나지 않았다. 다음 Fig. 8 (A)는 흑연 도가니의 벽면 두께가 10 mm, 바닥 두께가 10 mm인 기준 조건하의 결과이며, (B)는 바닥 두께는 동일하고 벽면 두께를 17 mm로 키운 경우이며, (C)는 벽면두께 10 mm, 바닥 두께를 14 mm로 키운 경우의 결과이다. 모두 고정상태하에서, 1°C/min 정도로 똑같이 냉각시키며 얻은 결과이다. 열적 모델링 연구결과, 벽면의 두께는 두꺼울수록 온도구배도 커지고 굴곡율도 낮아져 유리한 반면, 바닥의 두께는 얇을수록 온도구배가 커져 유리한 것으로 나타났다. 본 실험의 경우, 도가니 두께 차이도 크지 않고 또한 도가니 외형이 아닌 ingot 자체의 크기가 변하여 결정구조 사이의 차이는 두드러지지 않았으나, (A)에 비해 (B)는 ingot 중상부에서 미세구조가 형성되기 전까지 결정입자의 크기 면에서 조금 우수한 것으로 나타났다. (A)에 비해 (C)는 미세구조의 초기 발달이나 균열 면에서 좋지 않은 결과를 보였다.

한편 흑연도가니 대신에 석영도가니를 사용한 결과가 Fig. 9에 나타나 있는데, 석영도가니의 경우는 장치의 여건상 흑연 지지대 내부에 설치하여야 했기 때문에 ingot의 크기가 흑연도가니의 경우보다 상대적으로 작아졌다. 그러나 결정구조는 석영도가니의 경우가 결정입자 크기 면에서 훨씬 우수하여 도가니 하부에서부터 평균적으로 2배 이상의 크기를 나타내었다. 이같은 결과는 두 가지 면에서 고려해 볼 수가 있는데, 하나는 위에서와 같이 도가니 전체 두께의 증대에 따른 기하학적 효과이고, 다른 하나는(중간에 Si_3N_4 층의 존재에도 불구하고) 석영벽면과 규소와의 상호작용 가능성에 의한 국부적 핵성장 방지 효과이다. 도가니의 벽면 두



(A) wall 10 mm, bottom 10 mm

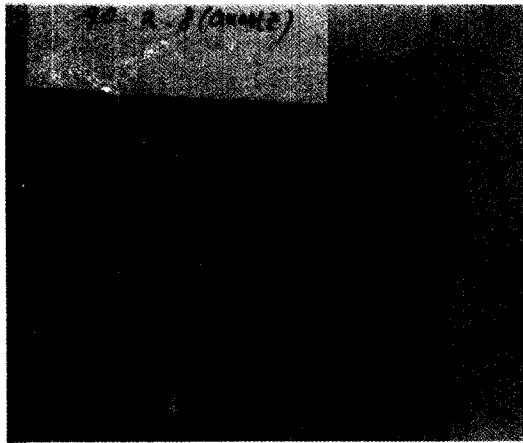


(B) wall 17 mm, bottom 10 mm



(C) wall 10 mm, bottom 14 mm

Fig. 8. Effect of change in the crucible wall and bottom thicknesses on crystalline structures of the ingots.



(A) vertical section



(B) horizontal section

Fig. 9. Effect of crucible material on crystalline structure of the ingot.

계와 바닥 두께가 동시에 두꺼워질 때 특히 두드러지게 예상되는 효과로는 결정성장 초기시 도가니 밑면 중심으로부터의 고액 계면의 굴곡율이 낮을 때에 비해 현저하게 편평해 지는데, 이같은 결과는 도가니 바닥에서의 핵성장을 감소시켜 결정입자의 크기를 크게 하는 것이 아닌가 생각된다. 또 하나의 가능성인 석영 벽면과 규소와의 상호작용은 중간의 Si_3N_4 층 때문에 가능성이 크지 않지만, 일반적으로 Si_3N_4 층의 존재에도 불구하고 도가니로부터 탄소, 산소와 같은 불순물이 혼입된다는 점에서 전혀 배제할 수는 없다고 생각된다. 이는 마치고온용제(flux)를 써서 단결정을 성장시킬 때 용제의 종류에 따라 핵성장이 지연되거나 그렇지 않은 이치와 유사한 결과로서, 흑연도가니로부터 혼입 가능한 탄소 불순물에 비해, 석영도가니로부터의 산소불순물이 규

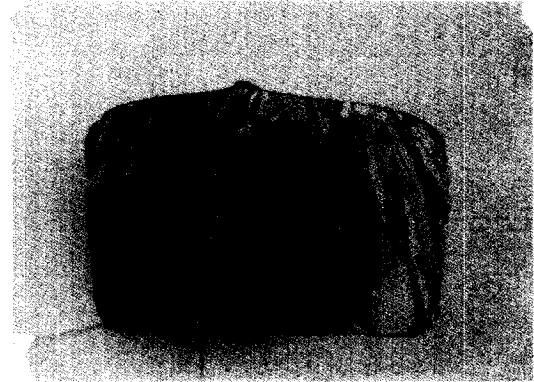
(A) Si_3N_4 (B) $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CaCl}_2$

Fig. 10. Effect of coating material on crystalline structure of the ingot.

소의 핵성장을 더디게 한 것이 아닌가 추측된다.

3-4. 피복물질의 영향

캐스팅 공정에서 도가니 내벽에 피복하는 피복물질의 역할은 용융규소의 응고시 고화규소와 도가니의 직접적인 밀착을 방지하는데 있다. 열팽창 계수 차이에 의한 도가니와 규소 ingot의 균열을 방지하고, 캐스팅 완료 후 분리를 용이하게 하여 도가니의 재사용을 가능케 한다. 본 실험에서는 이 목적을 위해 Si_3N_4 를 사용하였다. Si_3N_4 는 용융점이 1600°C 이상으로서 1500°C 정도의 최대 캐스팅 온도에서도 안정하고, 또한 시약 자체의 불순물 오염도 크지 않아 적절한 물질로 고려되었다. 그런데 상기 목적의 피복물질 역할 외에도, 어떤 특정한 피복물질을 사용할 경우 결정성장 자체에 큰 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 최근 문헌에 의하면 피복물질로 고순도 CaCl_2 를 사용하여 결정입자가 매우 크고 결정성장이 양호한 규소 ingot를 얻었다는 보고가 있다[7]. 본 실험에서도 이같은 특성을 확인해 보기

Table 2. Variation of concentration of carbon and oxygen impurities

Feed silicon	Crucible	Interstitial oxygen		Substitutional carbon	
		ppm	atoms/cm ³	ppm	atoms/cm ³
Semiconductor-grade	Quartz	3.7	1.9×10^{17}	-	-
	Graphite	-	-	-	-
	Graphite*	4.6	2.3×10^{17}	1.1	5.3×10^{16}
	Graphite with Si ₃ N ₄ +CaCl ₂ coating	12.9	6.4×10^{17}	-	-
Solar-grade	Quartz	22.3	1.1×10^{18}	-	-
	Graphite	2.1	1.1×10^{17}	-	-
Off-grade	Quartz	16.4	8.2×10^{17}	-	-
	Graphite	6.4	3.2×10^{17}	-	-

-: not detected

*: the result of Ref.[1]

위해 피복물질로 Si₃N₄를 바르고 그 위에 CaCl₂를 덧씌워 캐스팅 실험을 수행하였다. 다음 Fig. 10(A)는 피복물질로 Si₃N₄만을 사용한 경우이며, (B)는 CaCl₂를 같이 사용하여 얻은 결과이다. 그림에 보듯이 CaCl₂를 사용한 경우는 그렇지 않은 경우에 비해 아주 우수한 결정구조 및 결정입자 크기를 보여 주었다. 전자의 경우 최적 조건에서 실험을 행하면 결정구조는 ingot의 거의 상부까지 주상구조를 갖도록 할 수 있다. 그러나 상부 쪽으로 갈수록 주상구조 뿐만 아니라 벽면구조도 같이 발달하게 되며 결정입자 크기도 밀면에서는 작고, 위로 갈수록 점차 커지게 된다. 그러나 CaCl₂를 사용하게 되면 ingot 밀면으로부터 최상부에 이르기까지 완벽한 주상구조를 갖고 결정입자 크기 역시 밀면으로부터 최상부에 이르기까지 큰 차이가 없이 일정한 크기로 계속 성장 가능하였다. 즉, 결정성장이 진행됨에 따라 벽면에서의 핵성장에 의한 벽면구조의 발달이 전혀 탐지되지 않았으며, 초기에 생성된 결정이 끝까지 성장하였다. 이같은 결과는 앞절, 도가니 종류 차이에 의한 결정입자 크기에서도 잠깐 언급되었던 것처럼 CaCl₂가 결정의 핵성장을 방해하는 일종의 고온용제(flux)로서의 역할을 하여, 벽면에서의 핵성장을 방지하고 또한 하부에서 생성된 결정이 ingot 상부까지 완전히 자라나도록 작용한 것이 아닌가 생각된다. 뒤의 Table 3에 이 경우의 금속 불순물 농도를 측정한 결과가 실려 있는데, CaCl₂의 사용에도 불구하고 규소 박판의 순도는 크게 저하되지 않았음을 보여주고 있다. 따라서 소량의 CaCl₂ 첨가가 완벽한 결정구조를 갖게 하고, 순도 또한 문제가 없다면, 제조된 규소 ingot의 손실없이 거의 전 영역을 태양전지제조에 이용할 수 있어 큰 잇점이 있으리라 생각된다. 다른 가능성이 있는 피복물질의 종류 등 이에 대한 것은 계속적인 보완 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3-5. 원료규소의 종류

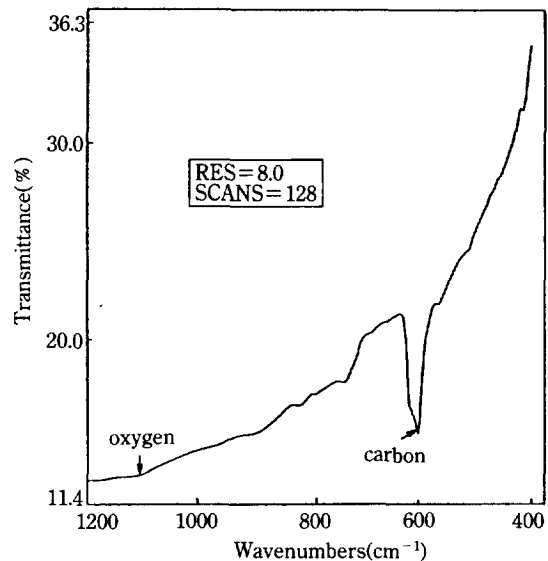


Fig. 11. Representative FTIR spectrum for analysis of oxygen and carbon impurities.

carbon 607 cm⁻¹, oxygen 1105 cm⁻¹(crucible: graphite, feed silicon: solar grade)

본 캐스팅 시스템을 이용하여 태양전지용 규소 박판을 제조할 때, 사용 가능한 원료규소의 순도 한계를 설정기 위해 미국 Ethyl 사의 반도체급 규소, 태양전지급 규소, 그리고 (주)럭시소재에서 단결정 인상 후 부산물로 생성되는 off-grade 규소 등 세 가지를 원료규소로서 사용하였다.

각각의 원료규소를 사용하여 제조한 규소 ingot은 서로 다른 불순물 농도를 갖게 되는데 이와 같은 불순물 농도는 다결정 규소 박판의 물성을 좌우하는 가장 중요한 요소가 된다. 규소 박판 중의 주요 불순물로는 탄소, 산소, 철, 알루미늄, 구리 등의 금속불순물이 있

는데, 탄소, 산소는 FTIR에 의해서, 그리고 금속불순물은 NAA에 의해서 농도를 측정하였다. 비교 목적상 각각의 경우에 대한 농도 측정은 ingot 중앙의 동일한 위치에서 얻어진 박판을 이용하였다.

3-5-1. 탄소, 산소 불순물 농도

본 실험에서는 흑연 도가니와 석영도가니를 각각 사용하여 실험을 행하였다. 다음 Fig. 11은 대표적인 FTIR 스펙트럼으로서 태양전지급 원료규소를 흑연도가니에 충전하고 캐스팅 실험을 행하여 제조한 경우의 결과이다. 파장 1105 cm^{-1} 부근의 피크는 침입형 산소(Si_2O 형태)의 비대칭 진동에 기인하는 피크이다. 607 cm^{-1} 부근의 피크는 치환형 탄소 원자의 국부진동에 기인하는 피크로서 605 cm^{-1} 부근의 강한 실리콘 피크와 겹치고 있다. 그러나 탄소 농도가 상당량이 되면 실리콘 피크의 좌측에 shoulder로서 측정이 가능한데 그림에서 보듯이 산소 피크는 1105 cm^{-1} 부근에서 약간 검출이 가능하나 607 cm^{-1} 부근의 탄소 피크는 식별이 어려웠다. 원료 규소 및 도가니의 종류 변화에 따른 이같은 결과는 다음 Table 2에 정리되어 있는데, 각 수치는 ASTM 계산식을 이용하여 얻은 값이다[8].

Table 2에서 보듯이 흑연 도가니로부터 제조된 다결정 규소 박판의 산소 농도는 $1.1\text{--}6.4 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ 였으며, 석영 도가니로부터 제조된 다결정 규소 박판의 산소 농도는 $1.9 \times 10^{17}\text{--}1.1 \times 10^{18}\text{ atoms/cm}^3$ 이었다. 탄소는 검출이 불가능한 관계로 그 농도를 계산할 수 없었으나 앞서의 결과에서 10^{16} order 정도가 얻어졌던 것을 감안하면 대체로 이 정도 이하의 값으로 존재한다고 생각되었다[1]. 탄소, 산소 불순물이 혼입될 수 있는 경로는 원료규소 자체 외에도 도가니, Si_3N_4 층, 그리고 장치 내부의 분위기 등에 연유한다고 생각되는데, 가장 순수하다고 생각되는 반도체급 규소를 사용한 경우 흑연도가니에서 산소가 $1 \times 10^{17}\text{ order}$ 이하로 존재하는 것을 고려하면 원료규소와 도가니와의 Si_3N_4 층이나 장치 내부의 분위기 등에서 혼입되는 양은 크지 않은 것으로 생각되었다. 도가니에 의한 영향은 산소를 기준할 때 석영도가니가 흑연도가니에 비해 2.5-10배 가량 큰 값을 나타내 도가니의 종류가 탄소, 산소 불순물 농도에 직접적으로 영향을 미침을 볼 수 있었다. 또한 규소의 종류에 따른 영향을 보면, 반도체급 대신에 태양전지급이나 off-grade를 쓰더라도 본 캐스팅법을 써서 규소 박판을 제조할 경우 태양전지의 제조에는 큰 무리가 없을 것으로 생각되었다. 태양전지의 효율에 영향을 안 미치는 최대 허용 탄소, 산소 농도가 각각 $6.9 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$, $8.4 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ 정도인 점을 감안할 때[9] 대체로 본 실험에 의해 제조된 규소 박판의 탄소, 산소 농도는 허용치 이하 값을 나타내었다.

3-5-2. 금속 불순물 농도

탄소, 산소와 마찬가지로 규소 박판 중의 금속불순물 농도도 어느 일정한 한계치 이상으로 존재하게 되면 태양전지의 효율에 영향을 미치게 된다. 이들 금속불순물들 각각에 대한 실험적인 한계치는 원소의 종류에 따라 상당한 차이를 보이며[1], 또한 이들이 동시에 존재하는 경우 상승적인 효과나 상쇄적인 효과를 나타낸다는 보고도 있어 절대적인 기준이라고 보기는 어렵다[10,11]. 그러나 고효율을 나타내는 태양전지중의 금속 불순물 농도들로부터 역으로 추정도 가능하기 때문에 이들 여러 결과들을 상호 비교하여 대략적인 판단의 기준을 잡을 수는 있다. 탄소, 산소와는 달리 금속불순물들은 캐스팅 공정 자체의 방향성 응고시 편석계수 값에 따라 상당한 정제 효과를 보일 수도 있어, 도가니, Si_3N_4 , 캐스팅 분위기들로부터의 혼입 가능성에 따른 규소 박판중의 최종 금속불순물 농도는 원료규소 자체에 존재하는 불순물 양과 큰 차이를 보이지 않을 가능성도 배제할 수 없다. 다음 Table 3(A), (B), (C)는 각각

Table 3(A). Concentration of metallic impurities in semiconductor grade silicon and wafers produced

(unit: ppm)

Impurity	Feed silicon	Graphite crucible	Quartz crucible	Graphite crucible + CaCl_2
Cu	1.2×10^{-4}	2.0×10^{-4}	1.3×10^{-2}	1.4×10^{-3}
Mo	2.8×10^{-4}	5.6×10^{-5}	4.2×10^{-4}	1.7×10^{-4}
Au	4.0×10^{-6}	1.6×10^{-7}	3.9×10^{-7}	1.1×10^{-7}
Na	6.0×10^{-4}	5.1×10^{-4}	4.3×10^{-3}	5.2×10^{-5}
Cr	6.5×10^{-4}	5.4×10^{-6}	8.8×10^{-5}	2.5×10^{-5}
Zr	1.2×10^{-4}	3.5×10^{-4}	1.0×10^{-3}	2.5×10^{-3}
Fe	8.5×10^{-3}	3.1×10^{-4}	1.8×10^{-2}	2.9×10^{-3}
Co	1.7×10^{-5}	8.0×10^{-7}	3.8×10^{-5}	1.5×10^{-5}

Table 3(B). Concentration of metallic impurities in solar grade silicon and wafers produced

(unit: ppm)

Impurity	Feed silicon	Graphite crucible	Quartz crucible
Cu	2.5×10^{-4}	4.1×10^{-3}	2.7×10^{-3}
Mo	1.3×10^{-4}	2.3×10^{-4}	3.3×10^{-4}
Au	1.4×10^{-6}	3.5×10^{-7}	2.7×10^{-4}
Na	7.3×10^{-4}	4.6×10^{-4}	1.1×10^{-4}
Cr	1.7×10^{-3}	1.5×10^{-4}	1.2×10^{-3}
Zr	5.2×10^{-3}	4.8×10^{-3}	5.5×10^{-3}
Fe	2.0×10^{-2}	5.8×10^{-3}	6.2×10^{-3}
Co	8.7×10^{-6}	1.3×10^{-5}	1.7×10^{-5}

Table 3(C). Concentration of metallic impurities in off-grade silicon and wafers produced

Impurity	Feed silicon	Graphite crucible	(unit: ppm)
		Quartz crucible	
Cu	4.4×10^{-5}	1.4×10^{-2}	5.8×10^{-3}
Mo	2.0×10^{-4}	2.4×10^{-4}	9.6×10^{-4}
Au	8.3×10^{-8}	1.8×10^{-6}	1.8×10^{-6}
Na	6.0×10^{-4}	4.5×10^{-4}	4.0×10^{-4}
Cr	9.0×10^{-5}	1.2×10^{-4}	1.4×10^{-3}
Zr	4.4×10^{-3}	1.1×10^{-3}	5.2×10^{-3}
Fe	8.3×10^{-3}	9.9×10^{-3}	2.9×10^{-2}
Co	4.2×10^{-5}	1.1×10^{-5}	4.6×10^{-6}

반도체급 원료규소, 태양전지급 원료규소, off-grade 원료규소중에 존재하는 금속불순물 농도와 이들로부터 흑연도가니 및 석영도가니를 사용하여 제조한 규소 박판중의 금속불순물 농도를 나타낸 것이다. 원료규소의 원소별 순도는 대체로 9N-12N 범위에 있으며, 태양전지급은 철, 크롬 등에서 반도체급에 비해 조금 떨어지는 편이나, off-grade 규소는 반도체급에 비해 오히려 떨어지지 않는 것으로 나타났다. 이들 원료규소를 각 도가니를 써서 캐스팅한 결과는 원소에 따라 다소 차이는 보이나 대체로 8N-13N 범위로, 원료규소중에 많이 들어있던 원소는 그 값이 상대적으로 떨어지기도 하고, 적게 들어있던 원소는 커지기도 하는 등 대체로 일관된 경향을 나타내지는 않았다. 흑연도가니에 비해 충전량이 적었던 석영도가니에 조금 더 높은 불순물 농도를 나타내기도 하였다. 피복물질로 사용된 Si_3N_4 에는 철 성분이 상대적으로 많이 들어 있어 5N(50-60 ppm) 정도의 순도를 나타내었으나 원료규소에 비해 규소 박판의 철 농도는 크게 증가되지 않는 경향을 볼 수 있었다. 규소중 철의 편석계수(k)는 6.4×10^{-6} 정도로서 매우 작아 설사 Si_3N_4 로부터 액상규소로 녹아 들어 가더라도 캐스팅 공정시 상부쪽으로 편석되기 때문으로 생각되었다. 다른 금속 원소들도 대체로 k 값이 매우 작기 때문에 비슷한 경향을 나타낼 것으로 예측되었으며, 결국 본 캐스팅 공정 자체에 의한 금속불순물 혼입 가능성은 크게 염려할 수준이 아니라고 판단되었다. 프랑스의 Polysar에서 제시한 고효율 태양전지 제조시 요구되는 한계 불순물 농도[1]와 Table 3의 모든 결과들을 비교하면, 탄소, 산소를 비롯하여 모든 금속불순물의 농도가 허용 한계치 이하에 들어가는 것을 알 수 있었다. 따라서 불순물 농도의 절대값에 있어서도, 상기 원료규소들을 사용할 경우 모두 고효율 태양전지의 제조에는 별 어려움이 없을 것으로 생각되었다.

3-5-3. 비저항 값

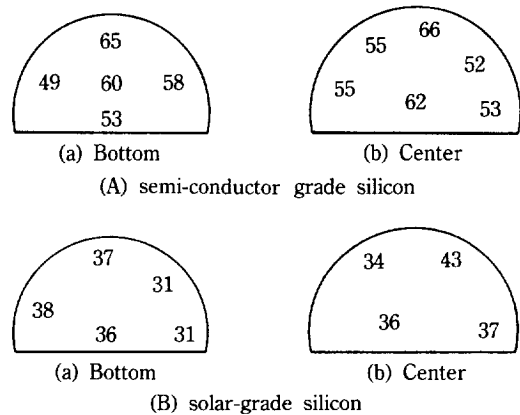


Fig. 12. Distribution of specific resistivities in non-doped cast ingots produced with (A) semi-conductor grade silicon and (B) solar-grade silicon (unit: $\Omega \cdot \text{cm}$).

규소 박판의 총체적인 불순물 농도는 비저항 값의 측정에 의해 예측할 수 있다. 이들 모든 불순물들은 그 농도에 비례하여 전기 전도도를 증가시키기 때문에, 역으로 그 비저항 값은 순수 규소 물질의 비저항 값으로부터 점차 감소하게 된다. 일반적으로 반도체급 이상의 고순도 규소는 수백 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 비저항 값을 보이며, 앞서의 태양전지급 원료규소도 200 $\Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 값을 나타내었다. 따라서 NAA 같은 값비싼 분석 방법을 쓰지 않고도 총체적인 비저항 값을 측정함으로써 규소 박판의 개략적인 순도나 물성을 예측할 수 있다. 다결정 규소 ingot의 비저항 측정은 비접촉식에 의한 방법이 있으나 본 실험에서는 4-point probe법에 의해서 단결정 입계내에서의 비저항을 측정하였다. Dopant(boron) doping 전의 비저항 측정결과를 Fig. 12(A), (B)에 나타내었다. 반도체급 및 태양전지급 원료규소로 만들어진 ingot의 비저항은 위치에 따라 각각 49-66 $\Omega \cdot \text{cm}$, 31-43 $\Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 앞질의 개별적인 불순물 농도를 고려하지 않더라도 이 비저항 값에 의거할 때 전체적으로 태양전지급 원료규소는 반도체급 원료규소에 비해 다소의 순도는 떨어지나 본 캐스팅 공정을 이용하여 태양전지용 규소 박판을 만드는 데는 큰 문제가 없을 것으로 생각되었다. 문헌 등에 의하면, doping되지 않은 규소 박판의 비저항 분포가 20-50 $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 경우에서 10% 이상의 고효율 태양전지 제조가 가능한 것으로 보고되어 있다[12].

4. 결 론

이상으로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) 캐스팅 온도의 자동제어에 의해 신뢰성 있는 실험 조건의 확립과 재현성 있는 결정구조의 규소 ingot을 얻을 수 있었다.

(2) 도가니 냉각속도는 가급적이면 낮게 유지하는 것이 주상구조의 결정구조에 바람직하며, 1°C/min를 전후로 점차 감소시켜 나가는 것이 유리하였다.

(3) 1.5 rpm, 3.5 cm/hr 정도의 적절한 속도로 도가니를 회전과 동시에 이동할 경우 결정구조, 결정결함, 입자 크기 등 결정 전반에 걸쳐 양호한 결과를 나타내었다.

(4) 도가니 피복물질로 Si₃N₄만을 사용한 경우보다, CaCl₂를 같이 사용한 경우가 주상구조의 발달, 결정입자 크기 등에 유리한 결과를 나타내었다.

(5) 본 캐스팅 실험에서 제조된 다결정 입자들의 크기는 수 mm-10 mm 이내이며, 결정결함(dislocation)농도는 10⁶ea/cm² 이하로서, 결정 자체의 성질로는 모두 태양전지 제조에 적합함을 나타내었다.

(6) 원료규소로서 반도체급, 태양전지급, off-grade 규소를 사용하여 제조한 규소 ingot중의 불순물 농도는 산소가 10¹⁷atoms/cm³ order, 탄소가 10¹⁶atoms/cm³ order 이하, 그리고 여러 금속불순물이 10¹¹-10¹⁴atoms/cm³ 범위로서 모두 제안되는 한계치 이하로 존재하였다.

REFERENCES

1. 소원옥, 윤경구, 문상진, 윤 풍: 화학공학, 27(6), 823(1989).
2. 문상진, 소원옥, 윤 풍: 화학공학, 27(5), 689(1989).
3. Brice, J. C.: "The Growth of Crystals from Liquids", North Holland Publishing Co., Amsterdam (1973).
4. Hyland, S., Iles, P., Leung, D., Schwuttke, G. H. and Engelbrecht, J. A. A.: Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 68(1982).
5. Daud, T., Dumas, K. A., Schwuttke, G. H., Smetana, P. and Kim, K. M.: Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 63(1982).
6. Ravishankar, P. S. and Dismukes, J. P.: *J. Crystal Growth*, 71, 579(1985).
7. Ravishankar, P. S.: *J. Crystal Growth*, 94, 62(1989).
8. ASTM Standards: F121-83, 234(1984).
9. Fally, J., Guignot, C. and Goeffon, L.: Proc. 7th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conf., 961(1985).
10. Gasparini, M., Calligarich, C., Rava, P., Sardi, L., Alessandri, L., Redaelli, F. and Pizzini, S.: Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 74(1982).
11. Cullk, J. S.: Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1170(1984).
12. Saito, T., Shimura, A. and Ichikawa, S.: Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 576(1981).

1. 소원옥, 윤경구, 문상진, 윤 풍: 화학공학, 27(6),