

論 文

Bridgman법에 의한 금속급 다결정 Si의 결정성장 및 특성평가에 관한 연구

이창원, 김계수, 홍준표

Crystal Growth and Characterization of Metallurgical-grade Polycrystalline Silicon by the Bridgman Method

Chang-Won Lee, Kye-Soo Kim and Chun-Pyo Hong

Abstract

Metallurgical-grade polycrystalline silicon was directionally solidified at growth rates of 0.2~1.0mm/min by using split type, reusable graphite molds which were coated with Si₃N₄ powder. The resultant grain sizes of the silicon ingots and the shapes of the solid/liquid(S/L) interfaces were investigated. X-ray diffraction was used to determine the preferred orientation in each of the silicon ingots. The impurity content of the silicon was analyzed and the resistivities of the ingots were measured. During the growth of an ingot, the shape of the S/L interface was concave to the silicon melt, and the resistivity decreased. The presence of Al which can be acting as a carrier, is thought to be the main factor causing such a decrease in resistivity. When a growth rate of 0.2mm/min was used, the preferred orientation was found to be (111). (Received January 26, 1994)

1. 서 론

최근 주요 대체에너지원으로서 비소모성, 무공해 에너지원인 태양광발전은 실용화 추진과 함께 상업적 발전의 수준까지 이르고 있다. 그러나 기존의 상용전력시스템과 경쟁할 수 있기 위해서는 저가격화 및 고효율화가 절실히 요구되고 있다. 현재까지 Si 태양전지는 고순도의 반도체급 Si (semiconductor-grade Si)을 사용하여 제조되어 왔으나, 재료비가 태양전지 가격의 절반 이상을 차지하므로 저가격 태양전지의 제조에는 어려움이 따르고 있다.

금속급 Si(metallurgical-grade Si)은 반도체급 Si에 비해 가격면에서 매우 저렴하고 생산량도 100배 이상 많으며, 태양전지로 사용되는 Si의 불순물 허용농도는 반도체급 Si의 불순물 농도보

다 높다[1]. 그러므로 공정이 간단하고 비용이 저렴한 정련기술만 개발된다면 금속급 Si은 바람직한 출발재료가 될 수 있다. 금속급 Si의 부분정련법으로서 비활성기체처리법, 산침출법(acid leaching) 등이 연구되고 있으며[2], 부분정련된 금속급 Si을 모재로 사용한 박막형 다결정 태양전지는 4~8%의 광전변환효율을 보이고 있다[3,4].

Czochralski 인상법, 부유대용융법 및 일방향응고법 등에 대한 태양전지용 Si 잉코트의 제조법이 개발되어 왔으나, Czochralski 인상법 및 부유대용융법에 의한 단결정 Si 박판은 고효율에도 불구하고 생산성이 낮으며 제조기술이 어렵고 복잡하여 제조원가가 상승되는 문제가 발생하고 있다. 이에 반해 일방향응고법은 제조기술이 간단하고 장치비가 저렴하며 생산성이 높은 동시에

연세대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University)

태양전지의 부착효율을 높힐 수 있는 4각 Si 잉고트의 제조가 가능하여 다결정 Si 태양전지 제조법중의 하나로서 크게 각광받고 있다[5]. 광전 변환효율면에서 일방향응고법에 의한 다결정 Si 태양전지는 단결정 Si 태양전지에 비해 약간 저하되지만, 태양광발전의 실용화라는 측면에서 저가격화 및 대량생산이 가능한 다결정 Si 태양전지가 앞으로의 태양전지산업을 주도할 것으로 전망된다[6,7].

본 연구에서는 다결정 Si 태양전지 제작을 위한 기초연구로서 일방향응고법에 의해 Si₃N₄를 도포한 분리형 흑연주형을 반복사용하여 건전한 금속급 다결정 Si 잉고트를 제조하였으며 고/액 계면의 형상, 결정립의 크기, 결정성장속도 및 응고분율에 따른 불순물농도의 변화와 X-선 회절분석 및 비저항 특성을 평가함으로써 바람직한 주상정조직의 다결정 Si 잉고트 제조조건 확립 및 제조단가의 절감을 연구의 목적으로 하였다.

2. 실험방법

2.1 결정성장

금속급 다결정 Si(98wt.% 이상)을 원소재로 사용하여 결정성장하였으며, Si에 포함된 불순물 원소와 농도를 Table 1에 나타내었다. 주형으로부터 불순물 혼입을 배제하는 동시에 결정성장후 주형과 잉고트의 용이한 분리를 위해 주형 내벽에 99.9% 순도의 Si₃N₄분말을 피복하였다. 용해용 고순도 흑연도가니에 Si를 장입하고 유도용해로에서 용해한 후, 용융된 Si용액을 1500°C로 유지하고 있는 응고로 내의 분리형 흑연주형에 주입하고 주형을 일정속도로 하강하여 일방향응고를 실시하였다.

주형의 하단형상에 따라 평면형, 사각추형 주형을 각각 사용하였으며, 태양전지의 부착효율을 증가시킬 수 있는 4각 Si 잉고트(3cm×3cm×10cm height)를 제조하였다. 이때 액상의 온도구

Table 1. Impurity concentration of metallurgical-grade Si, measured by ICPMS.

Impurity	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti
Concentration (ppmw)	3309	9.8	20	3277	13	76	646

배는 $G_L=20^\circ\text{C}/\text{cm}$ 이며 결정성장속도는 0.2~1.0mm/min으로 변화시키면서 건전한 다결정 Si 잉고트의 제조조건을 결정하였다.

2.2 특성분석

2.2.1 조직관찰 및 결정립 크기 측정

결정성장된 다결정 Si 잉고트의 종단면 및 횡단면을 KOH용액으로 부식하여 마크로조직을 관찰하였다. 일방향응고시 응고분율에 따른 결정립 크기의 변화를 조사하기 위해 Smith와 Guttman이 제안한 방법을 이용하여 횡단면 시편 위에 시험선을 긋고 시험선의 단위길이당 통과하는 결정입계의 평균수를 측정함으로써 평균 결정립 직경을 계산하였다.

2.2.2 X-선 회절분석 및 고/액 계면형성 추적

결정성장속도 및 응고분율에 따른 우선성장방향 분석을 위해 X-선 회절분석법에 의해 결정성장방향을 조사하였다. 더불어 결정성장시 고/액 계면형상을 조사하기 위해 EDS 분석을 통하여 Si 박판내의 대표적 불순물인 Fe의 농도분포를 비교함으로써 고/액 계면형상을 추적하였다.

2.2.3 불순물 농도 및 비저항 측정

Si태양전지의 재결합 중심으로서 작용하는 Fe, Cu, Ti등의 금속불순물을 ICPMS를 이용하여 정량분석하였다. 또한 결정의 전기적 성질을 평가하기 위해 비저항을 측정하였으며, four-point probe법으로 3회 이상 측정하여 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주형재료

Si의 일방향응고시 열팽창계수는 주형 및 도가니의 선택에 있어서 중요한 요소이다. Si용액은 대부분의 주형재료와 반응하여 주형으로부터 불순물이 혼입되며 Si잉고트가 주형에 부착되어 냉각되므로 온도에 따른 Si과 주형의 열팽창계수 차이에 의해 Si잉고트 또는 주형에 균열이 발생하게 된다. 따라서 주형재료는 Si용액과의 반응성이 적은 동시에 Si과 열팽창계수가 비슷하여야 한다.

Ciszek[9,10]과 Bickler[11]는 각각 주형재료로서 Si과 열팽창계수가 비슷한 CMB흑연 및 Si

용액과 비접촉인 BN을 사용함으로써 건전한 Si 잉고트 제조에는 성공하였으나, 흑연주형으로부터의 탄소혼입에 의한 오염 및 흑연주형의 1회 이상 반복사용이 불가능한 점과 B이 과도하게 혼입되는 현상 등의 문제가 발생하였다. 이에 흑연주형 내벽에 고순도 CaCl₂[12,13]와 Si₃N₄[14, 15]를 피복하여 균열이 없는 Si 잉고트를 제조하고, 주형재료로부터 불순물이 혼입되는 것을 배제하려는 연구들이 수행되어 왔다. 그러나 CaCl₂를 피복재료로서 사용하는 경우, 불균일 핵생성의 억제와 균열방지에는 효과적이지만 액상의 온도구배를 크게 하기가 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 분리형 흑연주형 내벽에 피복재료로서 Si₃N₄분말을 도포하여 기공과 균열이 없는 건전한 다결정 Si 잉고트를 제조하였다. 또한 흑연주형을 분리형으로 제작한 후 Si₃N₄를 피복해서 Si 잉고트를 흑연주형으로부터 용이하게 분리할 수 있었으며, 흑연주형은 10회 이상 반복사용이 가능하였다.

결정성장 후 흑연주형으로부터 분리한 Si 잉고트의 외관형상을 Fig. 1에 나타내었다. 잉고트의 표면은 흑연주형에 피복된 Si₃N₄ 분말과의 접촉으로 인해 비교적 거칠었으며, 피복물질로서 Si₃

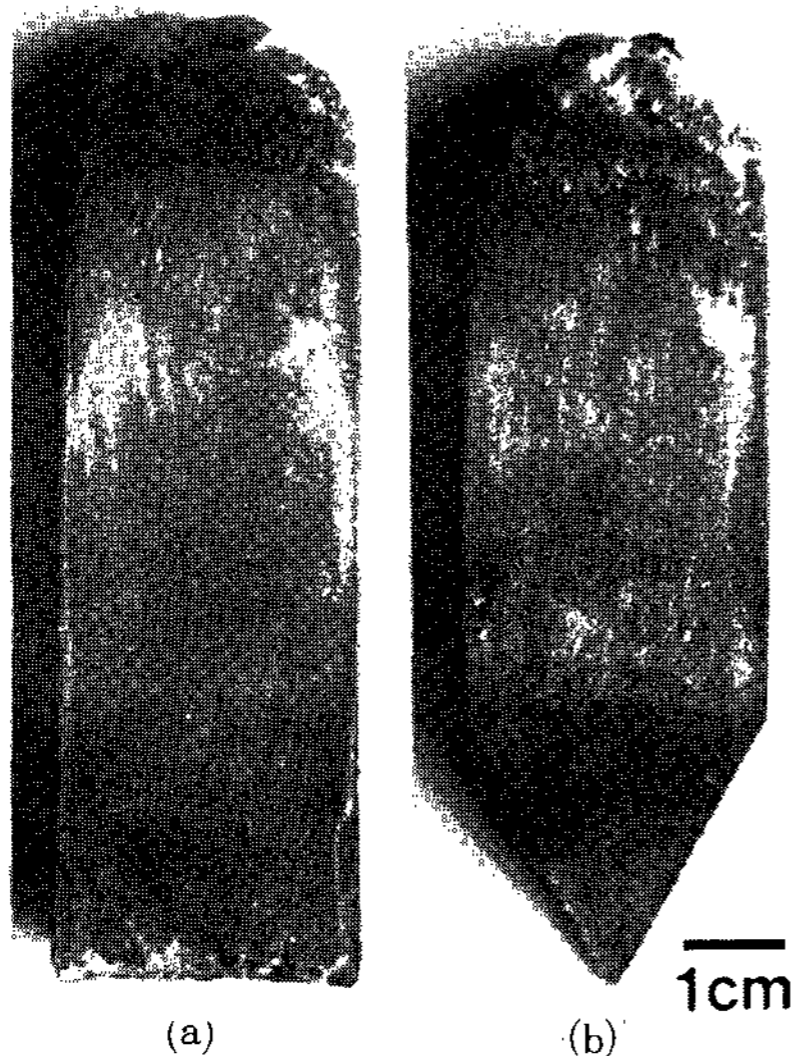


Fig. 1. Silicon ingots(3cm × 3cm × 10cm height) grown by directional solidification : (a) flat type and (b) conical type.

N₄를 사용시 흑연주형과 Si 잉고트의 분리가 용이한 것은 흑연주형 위에 피복된 Si₃N₄층이 Si에 부착되지 않으며 접촉각이 51°로서 비교적 크기 때문으로 사료된다.

3.2 조직 관찰 및 결정립 크기 측정

KOH 용액으로 부식한 후 마이크로조직을 관찰하였다. 결정성장속도 R=0.5mm/min인 경우, 평면형, 사각추형 다결정 Si 잉고트의 종단면 조직을 Fig. 2에 나타내었으며, 균열이나 기공이 없는 건전한 주상정 조직이 성장한 것을 알 수 있었다.

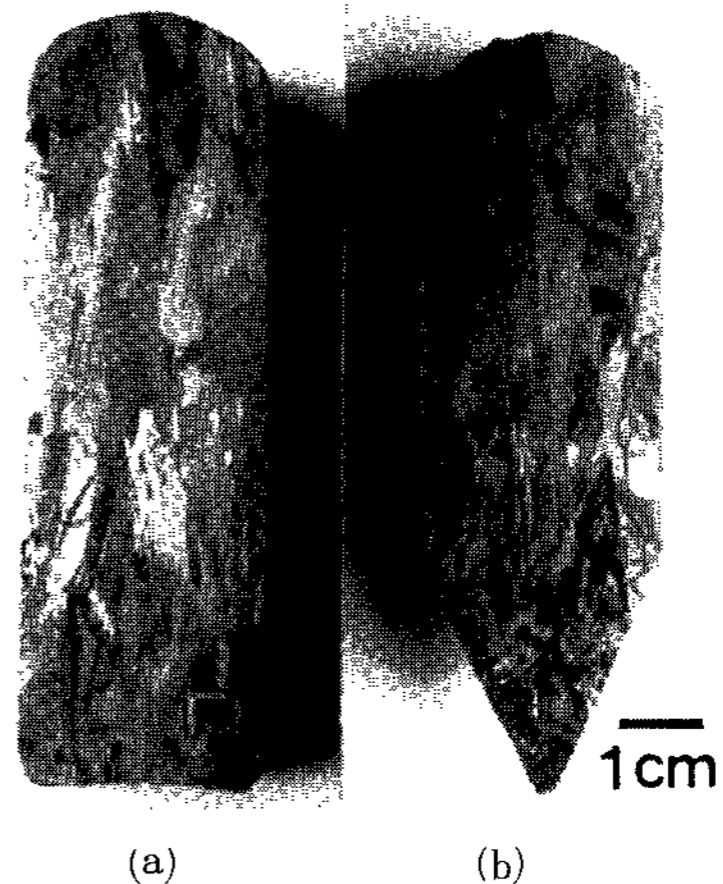


Fig. 2. Macro-etched vertical sections of silicon ingot grown at a rate of R=0.5mm/min : (a) flat type and (b) conical type.

결정성장속도 R=0.5mm/min인 경우, 응고분율에 따른 다결정 Si 잉고트의 횡단면 조직을 Fig. 3에 나타내었으며, 여기서 응고분율은 초기 Si 용액 대 성장된 결정의 길이비로서 정의된다. 결정립 크기측정은 Fig. 3에 보인 횡단면 시편의 중심에서부터 가장자리까지 3mm의 간격으로 10mm길이의 시험선을 사용하여 40회 이상 실시하였다. 이때 결정립의 평균직경은 다음의 관계식으로 주어진다[8].

$$D = \frac{2}{\pi N_L}$$

D : 결정립의 직경

N_L : 시험선의 단위길이당 통과하는 결정입계의 평균수

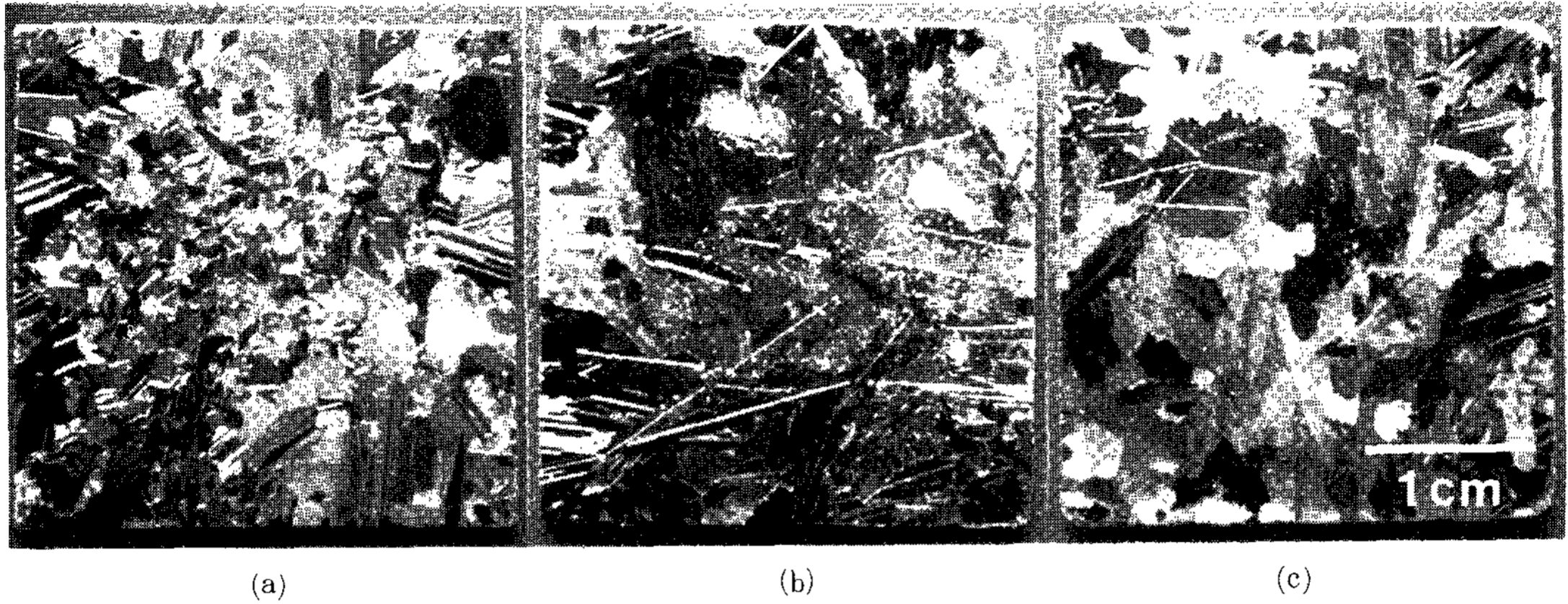


Fig. 3. Macro-etched horizontal cross sections of silicon ingot grown at a rate of $R=0.5\text{mm}/\text{min}$: (a) $f_s=0.1$, (b) $f_s=0.4$ and (c) $f_s=0.7$.

결정립의 직경은 응고분율 0.1에서 0.45mm, 응고분율 0.4에서 0.76mm, 응고분율 0.8에서 0.89mm로서 응고분율이 증가함에 따라서 결정립의 크기가 점차 증가하였다. 이는 결정성장시 가장 안정한 성장면인 최조밀면이 우선성장하여 결정방위가 다른 결정들을 잠식하기 때문인 것으로 생각된다.

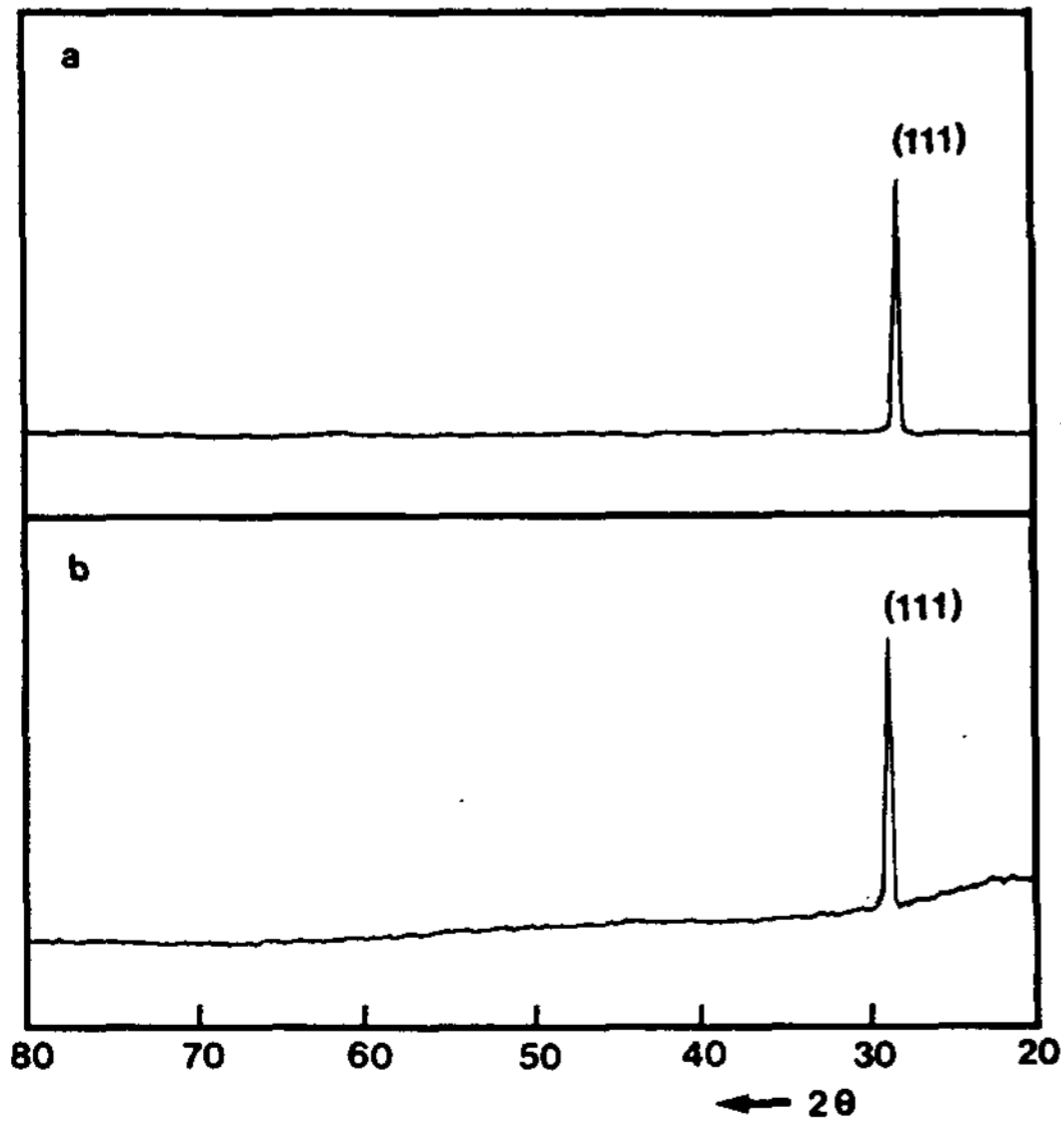


Fig. 4. XRD patterns for silicon ingot grown at a rate of $R=0.2\text{mm}/\text{min}$: (a) $f_s=0.1$ and (b) $f_s=0.8$.

3.3 X-선 회절분석 및 고/액 계면형상

결정성장속도와 응고분율의 변화에 따른 우선성장방향을 조사하기 위해서 X-선 회절분석을 행하였다. 사각추형 다결정 Si 잉고트에서 결정성장속도가 $R=0.2\text{mm}/\text{min}$ 인 경우의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 일방향응고 초기부분에서의 (111)면이 응고 후반부까지 우선성장면을 유지하였으며, 이는 일방향응고시 (111)면이 chemical free bond의 밀도가 가장 높은, 즉 표면 에너지가 가장 낮은 최조밀면이므로 결정성장속도가 느려지게 되면 misaligned atom이 액상으로 되돌아가서 다시 정확하게 부착되어 성장하게 되는 결과로서 사료된다.

일방향응고시 성장 morphology의 안정성은 응고계면의 형상과 밀접한 관계가 있다. 고/액계면의 형상을 알아보기 위해 EDS 분석에 의하여 결정성장속도 $R=0.5\text{mm}/\text{min}$ 으로 성장된 사각추형 Si 잉고트의 응고분율 0.4인 박판에서 가로방향으로 Fe 농도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 시편의 중심부는 6100ppmw (3000ppma), 주변부는 2200~2600ppmw (1100~1300ppma)로서 중심부의 농도가 주변부의 농도보다 높았다. 결정성장시 고/액 계면 전방에 방출된 불순물이 축적됨에 따라 나중에 응고한 부분의 불순물농도가 높으므로 중심부가 나중에 성장한 부분이며, 이로 미루어 볼때 고/액 계면의 형상은 액상쪽으로 concave함을 알 수 있었다.

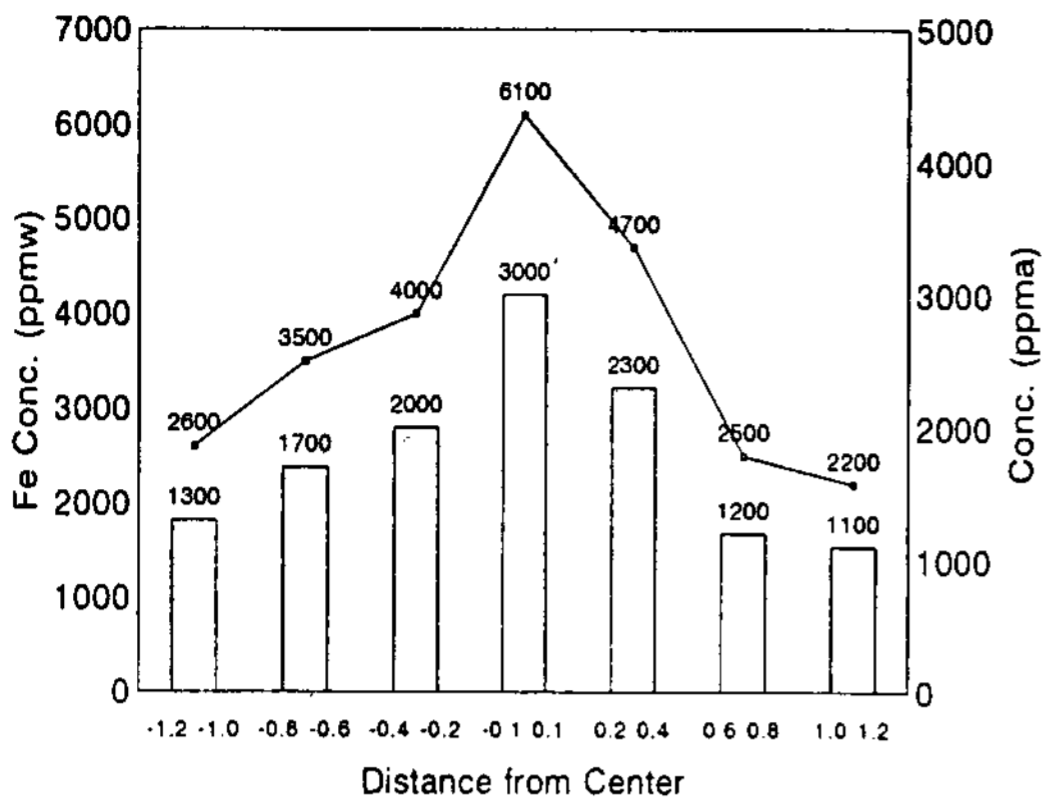


Fig. 5. Fe concentration profile across silicon crystal grown at a rate of R=0.5mm/min.

3.4 결정의 불순물 농도분포 및 비저항 특성

사각추형 Si잉고트에서 응고속도를 변화시켰을 때, 일방향응고 초기부분인 응고분율 0.1 이하에서 측정된 불순물 농도와 Scheil식으로부터 계산된 농도를 Table 2에 나타내었다. 응고속도가 0.2mm/min에서 0.5, 1.0mm/min으로 증가함에 따라 불순물 농도는 증가하였으며, 평형분배계수를 사용하여 계산된 농도와 실측된 농도와는 큰 차이가 있었다. 이는 결정성장속도가 커짐에 따라 유효분배계수가 증가하기 때문으로 판단된다.

Table 2. Effect of growth rate on impurity concentration in the Si ingot.

Growth Rate (mm/min)	Impurity Concentration(ppmw)			
	Al	Cu	Fe	Ti
0.2	73	0.25	63	8
0.5	239	1.6	193	10
1.0	340	17	490	29
Scheil's eq.	7.4	0.009	0.03	—

결정성장속도 R=0.2mm/min으로 성장된 사각추형 Si잉고트의 응고분율 증가에 따른 불순물 농도 변화를 Table 3에 나타내었으며, 응고분율이 증가함에 따라서 불순물농도는 증가하였다. Scheil식에 의해 계산된 농도와 실측된 Al과 Fe 농도를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었으며, 실측치로부터 얻은 유효분배계수 k_{eff} 는 평형분배계수 k_0 [16]보다 10~1000배 큰 것으로 나타났다. 이러한 차이는 고/액 계면 전방에 불순물 축적으로

인해 조성적 과냉이 발생한 결과라고 생각된다.

Al은 금속급 Si내의 대표적 불순물이고 평형 분배계수가 2×10^{-3} [16]으로서 타금속불순물에 비해 10~10000배 크기때문에 Si에의 고용도가 상대적으로 크고 3가 원자이기 때문에 Si내에서

Table 3. Variation of impurity concentration with fraction solidified(R=0.2mm/min)

Impurity (ppmw)	Fraction Solidified			
	0.1	0.4	0.6	0.7
Al	73	181	367	2850
Cu	0.25	5	23	252
Fe	63	130	998	7950
Ti	8	18	66	429

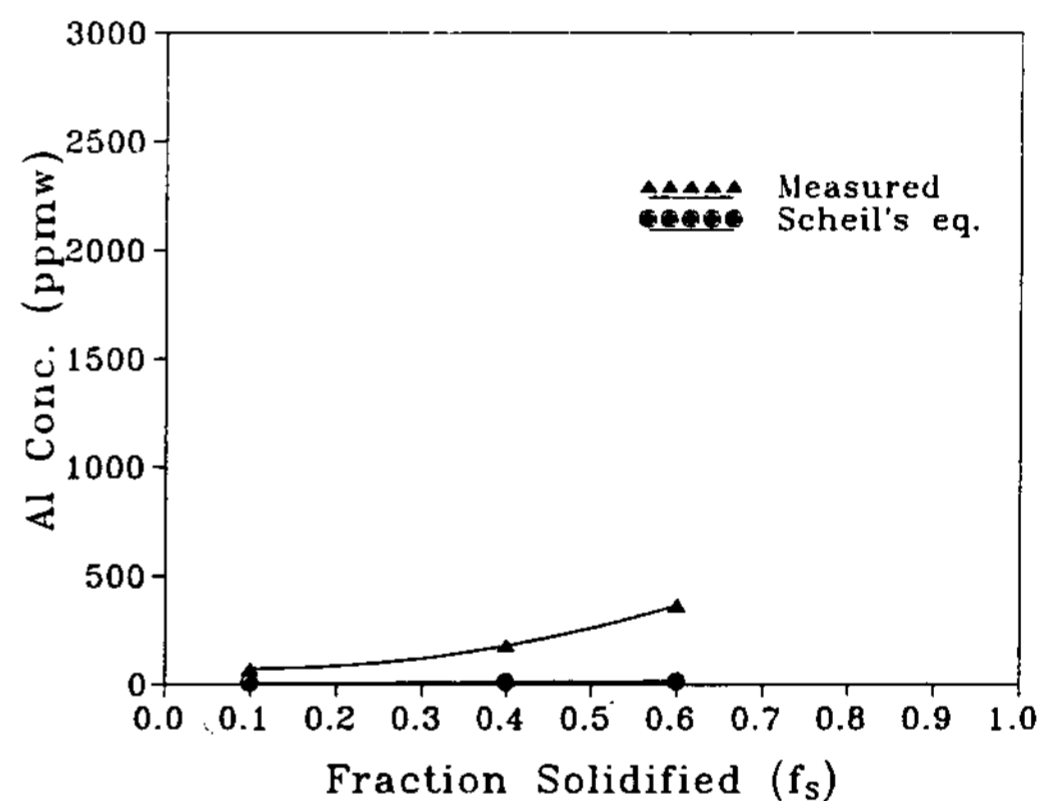


Fig. 6. Variation of Al concentration with fraction solidified(R=0.2mm/min).

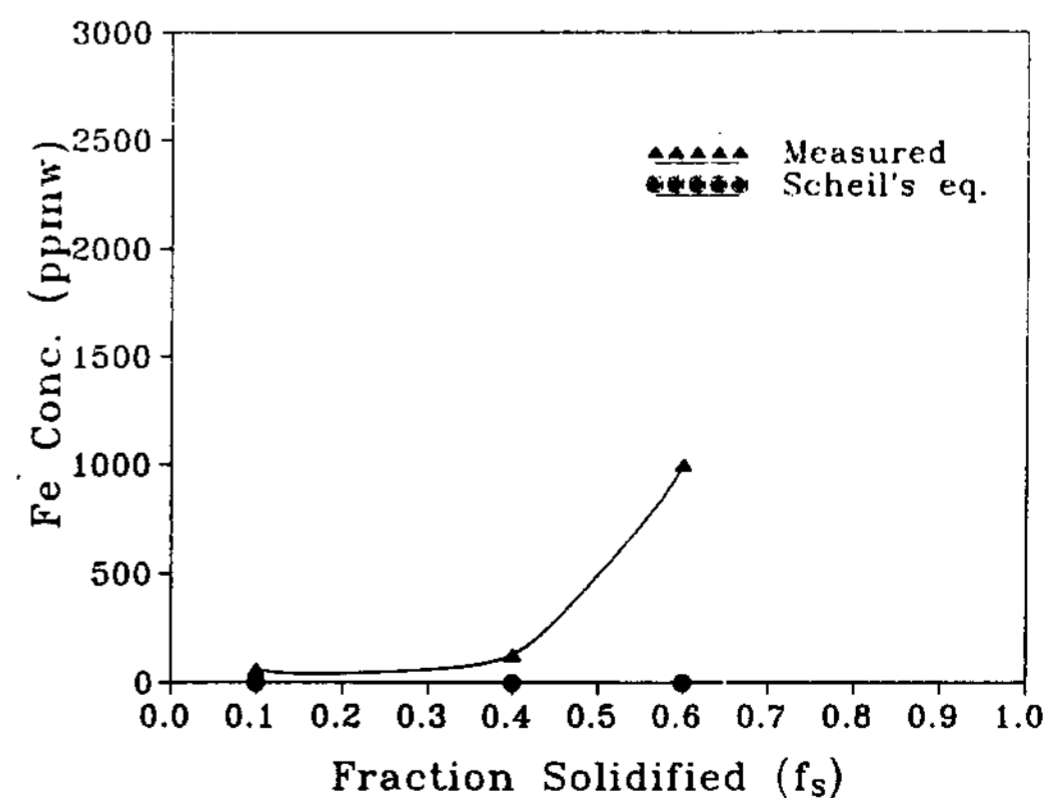


Fig. 7. Variation of Fe concentration with fraction solidified(R=0.2mm/min).

B과 같이 전공(hole)을 발생하는 acceptor로서 작용하여, 인위적으로 dopant를 첨가하지 않은 금속급 Si은 p형 반도체가 된다. p형 반도체에서 비저항은 carrier 이동도와 carrier농도가 증가할수록 감소하게 된다. 이동도는 이온화된 불순물 원자들에 의해 산란됨에 따라 영향을 받게되며 이온화된 불순물농도의 증가에 의해 감소하게 된다. 그러나 금속급 Si에서는 이동도 감소의 정도가 carrier 농도증가폭에 비해 미약하기 때문에 carrier농도의 증가가 비저항 감소에 가장 큰 영향을 미치게 된다.

사각추형 Si잉고트의 결정성장속도 및 응고분율에 따른 비저항의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 응고분율이 증가함에 따라서 비저항은 감소하였으며, 이는 응고분율이 증가함에 따라 carrier로서 작용할 수 있는 불순물농도가 증가했기 때문으로 생각된다. 또한 결정성장속도가 0.2mm/min에서 0.5mm/min으로 증가함에 따라 비저항이 전반적으로 감소하였다. 이것은 응고속도가 0.5mm/min로 증가되면서 동일 응고분율일 때 carrier로서 작용할 수 있는 불순물의 농도가 0.2mm/min으로 성장된 경우보다 더 높기 때문이다. 응고분율 및 결정성장속도의 증가에 따라 비저항은 감소하였으며, 이의 주된 인자로는 carrier로서 작용할 수 있는 Al농도의 증가라고 판단된다.

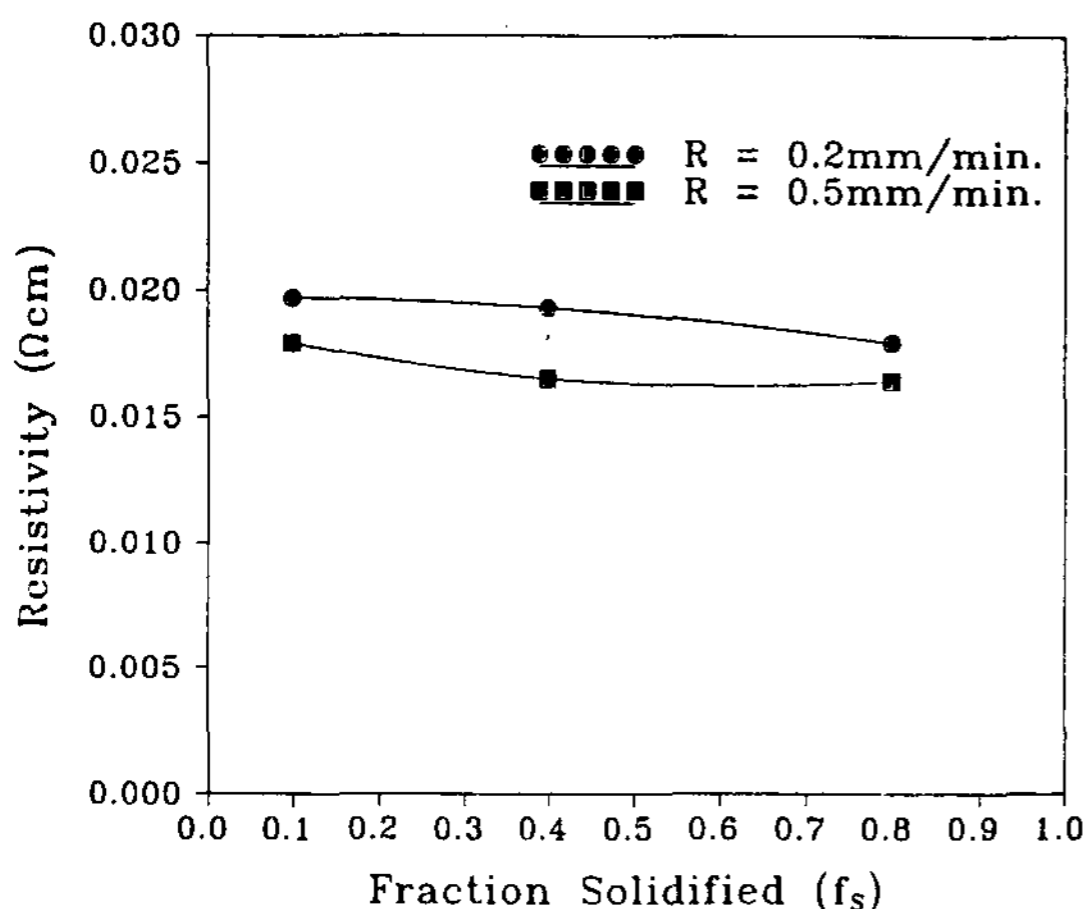


Fig. 8. Variation of resistivity with fraction solidified and growth rate.

4. 결 론

다결정 Si태양전지 제작을 위한 기초연구로서 일방향응고법에 의해 다결정 Si잉고트 제조조건을 확립하였으며 일방향응고시 결정성장속도와 응고분율에 따른 마크로조직, 결정방위, 불순물농도분석, 비저항측정 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 흑연주형 내벽에 Si_3N_4 분말을 도포하여 기공과 균열이 없는 건전한 다결정 Si잉고트를 제조하였으며, 흑연주형은 10회 이상 반복사용이 가능하였다.

2) 결정성장속도가 $R=0.2\text{mm/min}$ 로 성장된 다결정 Si의 경우 응고분율이 증가함에 따라서 (111)면이 우선성장면이었다. 결정성장속도가 $R=0.5\text{mm/min}$ 인 다결정 Si의 일방향응고시 고/액 계면의 형상은 액상쪽으로 concave하였으며, 응고분율이 증가함에 따라서 결정립의 크기는 증가함을 알 수 있었다.

3) 결정성장속도 및 응고분율이 증가함에 따라서 비저항은 감소하였다. 이는 고/액 계면전방에 불순물이 축적되어, carrier로서 작용하는 Al농도가 증가하기 때문으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] R. H. Hopkins and J. R. McCormick : J. Crystal Growth, 42 (1977) 493
- [2] T. L. Chu, G. A. van der Leeden and H. I. Yoo : J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 661
- [3] T. L. Chu, S. S. Chu, R. W. Keln, Jr. and G. W. Wakefield : J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 595
- [4] H. Ito, T. Saitoh, N. Nakamura, S. Matsubara, T. Warabisako and T. Tokuyama : J. Crystal Growth, 45 (1978) 446
- [5] T. F. Ciszek : J. Crystal Growth, 66 (1984) 655
- [6] A. Shimura and S. Ichigawa : Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., (1981), 576

- [7] B. Authier : Adv. Solid State Phys., 18 (1978) 1
- [8] C. S. Smith and L. Guttman : Trans. AIME., 197 (1953) 81
- [9] T. F. Ciszek : Mater. Res. Bull., 7 (1972) 731
- [10] T. F. Ciszek, G. H. Schwuttke and K. H. Yang : J. Crystal Growth, 46 (1979) 527
- [11] D. B. Bickler, L. E. Sanchez and W. J. Samson : Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., (1980) 63
- [12] P. S. Ravishankar : J. Crystal Growth, 94 (1989) 62
- [13] 김계수, 이창원, 홍준표 : 한국결정성장학회지, 3 (2) (1993) 149
- [14] Y. Maeda, T. Yokoyama, I. Hide, T. Matsuyama and K. Sawaya : J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 440
- [15] I. Hide, T. Yokoyama, T. Matsuyama, K. Sawaya, M. Suzuki, M. Sasaki and Y. Maeda : J. Crystal Growth, 79 (1986) 583
- [16] J. Grabmaier : (Ed.), 5 Crystals Silicon, Springer-Verlag, (1981) 21