

|||||||
論 文
|||||||

다결정 Si 기판의 진공주조법에 관한 연구

이근희 · 이진형

A Study on the Vacuum Casting of Poly-Si Wafer

Geun-Hee Lee and Zin-Hyoung Lee

Abstract

A vacuum casting was proposed as a new fabrication method of Si wafer for solar cell substrate. It was tried to fabricate a Si plate with good properties and to reduce the production cost by direct vacuum casting. By 5~10 cmHg of pressure difference Si plate with $50 \times 46 \times 1.5 \text{ mm}^3$ was fabricated. For the preventing of the reaction between graphite mold and Si melt, BN powder coating or BN insert were used. The Si wafer was poly crystalline with $100 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ order of grain size. And there were some twins and dislocations in the grains. (Received April 18, 2000)

1. 서 론

전자산업의 핵심적인 재료로서 실리콘(Si)은 반도체 소자뿐만 아니라 태양전지(Solar cell)[1-5]용으로 각광을 받고 있다. 태양전지용으로서 Si이 가지고 있는 장점으로서는 지구 지각의 약 27.7%(무게비)로 그 양이 풍부하고, Si 가공이나 기타 제조 기반 기술이 확립되어 있으며, 태양전지로서 적절한 전기적 성질을 지니고 있고, 인체에 무해하다는 것이다. 또한 산소에 대하여 산화 특성이 고르며, 비교적 우수한 에너지 변환 효율을 가진 것으로 알려져 있다[6]. 현재는 태양전지로서의 더 나은 효율과 원가절감을 위한 연구가 활발히 진행 중이다.

본 연구에서는 이러한 태양전지 기판 제조의 저가화를 위하여 비교적 간단한 공정으로 다결정 실리콘을 직접 기판 형태로 주조하는 기술을 개발하고자 하였다. Si박판을 진공 주조(Vacuum casting)하여 직접 제조할 수 있는 새로운 방법으로서, 판 형태의 제품을 직접 생산할 수 있는 주형에 Si 용탕을 주입하여 주조함으로써 사각형의 Si 기판을 제조한다. 이러한 공정에서는 주형 재료나 주형 코팅 재료 및 Si 용탕과의 반응성, 진공 및 가압 조건, 온도 조건, 용해 및 주조 시간 등이 최종적으로 생산되는 Si 기판의 구조결합, 물리적,

화학적 성질에 중요한 영향을 미치게 된다.

이 방법의 장점은 도가니에서 용해된 Si 용탕을 적절한 압력차에 의해 판상의 주형에 주입하여 Si 박판을 제조함으로써 특별한 가공단계를 거치지 않고서도 Si 기판을 얻을 수 있다는 것이다. 직접 Si 기판을 주조함으로써 잉곳 결정의 가공에 포함되는 Sawing이나 연마에 의한 재료의 손실 및 제조 단가를 줄일 수 있고, 판 가공에 따른 생산비를 절감할 수 있으며, 사각형의 기판을 생산함으로써 원형의 기판을 사용하는 경우에 손실되는 재료의 양도 최소화할 수 있다. 또한 기존에 판상 Si을 생산하는 sheet growth 공정보다 비교적 온도제어와 같은 공정제어가 용이하며, 도가니와 주형 내부에서 액상 Si이 유지되는 시간 및 온도를 조절함으로써 도가니나 주형에 의한 오염을 줄일 수 있다.

2. 이론적 배경

여러 가지 Si 기판 제조 방법

Si 결정을 태양전지용으로 사용하기 위해서는 얇은 박판(thin plate)으로의 제조가 필요하다. 이러한 Si 기판을 제조하는 방법에는 첫 번째로 잉곳(ingot)으로 제조한 Si결정을 절단하여 가공하는 방법[7]이 있다. 이

방법은 Czochralski법, Floating zone법, Bridgman법 등에 의해 얻어진 Si결정을 ID saw나 Wire saw를 이용하여 얇은 판으로 절단하는 것이다. 그러나 이 방법으로는 Si 기판의 두께에 한계가 있고, 또한 원하는 두께의 기판을 얻기 위해 여러 단계의 가공과정이 필요하며 이 과정동안 Si의 손실이 크다는 단점이 있다. 일반적으로 ID saw 에 의해 손실되는 실리콘의 양은 전체의 약 30% 정도이며, 이 손실(kerf loss)을 줄이기 위해 고안된 wire saw의 경우도 약 18%정도의 재료 손실이 있다. 두 번째 방법은 용융 Si에서 직접 박판 Si 결정을 성장시키는 방법(Sheet growth)이다. 여기에는 HRG(Horizontal Ribbon Growth)[8], ICC (Interface Controlled Crystallization)[9], RQ(Rapid quenching or roller quenching)[10], DWG(Dendrite Web Growth) [11], EFG(Edge-defined Film-fed Growth)[12,13], IS(Inverted Stepanov method)[14], SCIM(Silicon Coating by Inverted Meniscus method) [15], RAD (Ribbon-Against-Drop)[15]등 매우 다양한 성장 방법들이 있다. 이 방법들은 직접 Si 박판을 생산하기 때문에 재료의 손실 없이 결정질 Si 기판을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 하지만 성장 조건이 까다로와 생산과정에 적용하기는 용이하지 않다.

주형 코팅(coating)재료의 반응 및 선택

Si은 매우 반응성이 강한 재료이므로 용해 및 주입 과정에서 최대한 Si와 도가니 및 주형과의 반응을 억제해야 한다. 특히 고온에서 용해한 Si 용탕을 주형에 주입할 때 주형재료와 Si 용탕과의 반응을 억제하면서 동시에 건전한 Si 기판을 주조하기 위해서는 적절한 주형재료나 주형 코팅 재료를 선택하는 것이 중요하다.

Si ingot growth에 있어서 도가니 재료는 일반적으로 석영(quartz)이나 흑연(graphite)을 사용하고, sheet growth법에서도 역시 석영이나 흑연을 도가니 및 다이(die)재료로 사용한다. 석영 도가니의 경우 산소(O₂), 흑연 도가니의 경우 탄소(C)의 혼입 문제가 있으므로 이러한 혼입을 최대한 억제하는 방법에 관한 연구가 활발히 진행되어져 왔다. 국내 화학연구소[7]에서 수행한 casting 법에 의해 다결정 Si 잉곳을 제조한 연구에서는 도가니를 보호하고 주조 후 도가니와의 분리를 용이하게 하기 위해 Si₃N₄를 도가니 코팅재료로 사용하였다.

Ravishankar[16]는 Bridgman법을 이용하여 다결정

Table 1. Physical properties of Graphite mold and crucible.

Properties	Value
Specific gravity (g/cm ³)	1.85
Specific resistance (μΩm)	11.0
Young's modulus (GPa)	10.8
Flexural strength (MPa)	49.0
Shore hardness	58
C.T.E (×10 ⁻⁶ /°C)	5.5
Thermal conductivity (W/m°K)	116
Max. grain size (μm)	100
Ash content (ppm)	300

Si을 성장시킬 때 액상 Si이 석영도가니와 반응하는 것을 억제하고 조대한 결정립을 형성할 수 있는 코팅재료로 CaCl₂를 이용하였다. Celmer[17]는 반응성이 매우 강한 재료의 용해시 도가니와 반응하지 않는 재료에 관한 보다 광범위한 연구에서 Si의 용해시 도가니와의 반응을 억제할 수 있는 재료로 SrCl₂를 제안하고 있다. 한편 직접 Si 박판을 제조하는 Sheet growth법에서는 주로 다이재료에 관한 연구가 많이 수행되었다. Ciszek 등[13]은 EFG 법에서 판상의 Si을 형성하기 위해 사용하는 다양한 다이재료에 관하여 연구결과를 발표하였다.

본 연구에서는 이러한 연구 결과들을 기초로 하여 액상 Si과 반응하지 않으면서 동시에 웨팅(wetting)하지 않는 것으로 알려진 BN을 주형 또는 흑연주형의 코팅 재료로 선택하였다. 도가니 및 주형은 고밀도 흑연 도가니를 사용하였으며, 사용된 흑연도가니의 물리적 성질은 Table 1과 같다. BN 분말 및 BN 판은 미국 Carborundum사의 S-type과 HP grade를 사용하였다.

가압 조건

용융 Si의 가압은 주형 코팅 재료와의 계면장력, 중력 등이 함께 고려되어야 한다. 액상 Si와 웨팅하지 않는 코팅 재료를 사용하는 경우 계면 장력을 극복할 외부 압력이 필요하다. 코팅 재료에 대한 계면 장력을 고려하여 주어진 Si양에 대한 압력을 계산하고, 실험에서 이 압력을 가함으로써 용융 Si이 건전하게 주형을 채울 수 있도록 하여야 한다. 코팅재료마다 Si과 반응하는 정도가 다르며 동시에 젖음성(wettability)이 다르므로 실제로 가해야 하는 압력 역시 재료에 따라 다르다. 본

연구에서 사용된 BN의 경우 웨팅각(wetting angle)이 약 130°[18]로 거의 웨팅하지 않음을 알 수 있다. 계면 장력에 의해 형성되는 압력차 ΔP 는

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

로 표시되고 이러한 압력차에 의해 액체는 h만큼 올라가게 된다. 즉

$$\Delta P = pgh \quad (2)$$

웨팅각이 ϕ 이고 얇은 평판 사이를 액체가 차 오르는 경우 판의 두께를 s라고 하면, $R_1 = s/2\cos\phi$, $R_2 \rightarrow \infty$ 가 되어 높이 h는

$$h = \frac{2\gamma}{pgs} \cos\phi \quad (3)$$

로 표시된다. 이때 γ 는 액상 Si의 계면장력으로 720 dyne/cm이고, ρ 는 액상 Si의 밀도 2.55g/cm³이다. 흑연의 경우 ϕ 가 30°로 1.5 mm 두께인 판에서 약 13 cm정도가 모세관 현상(capillary effect)에 의해 상승한다. 반면 BN 판을 끼워 넣거나 BN 분말을 코팅한 경우 Si와 BN만의 계면으로 간주하면 웨팅각은 130°이므로 h는 -2.4 cm가 얻어진다. 즉 이 경우 Si 용탕은 모세관 현상에 의해 오히려 주형밖으로 밀려난다. 이러한 역압력을 극복하고 또한 일정 높이까지 Si 용탕을 채울 수 있도록 압력을 가해야 한다. 단순히 모세관 압력을 극복하기 위한 가압력 ΔP 는 약 6000 Pa (5 cmHg)로 얻어진다.

3. 실험방법

진공주조법을 통해 Si 기판을 제조하기 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 제작하였다. 유도 가열기를 통해 흑연 도가니를 가열함으로써 Si를 용해한다. Si는 녹는점이 1420°C으로 본 실험에서는 1450°C로 가열하여 Si이 충분히 녹을 수 있도록 하였다. 주형 및 도가니는 적절한 압력차를 가할 수 있도록 여러 가지 형태로 설계, 제작하여 실험했다.

주형 및 도가니 모두 흑연으로 제작하였으나 Si와의 반응 및 웨팅을 억제하기 위해 BN판을 끼워 넣거나 BN분말 코팅하였다. 기판은 50×46×0.8(~1.5)mm³의 크기로 하였다.

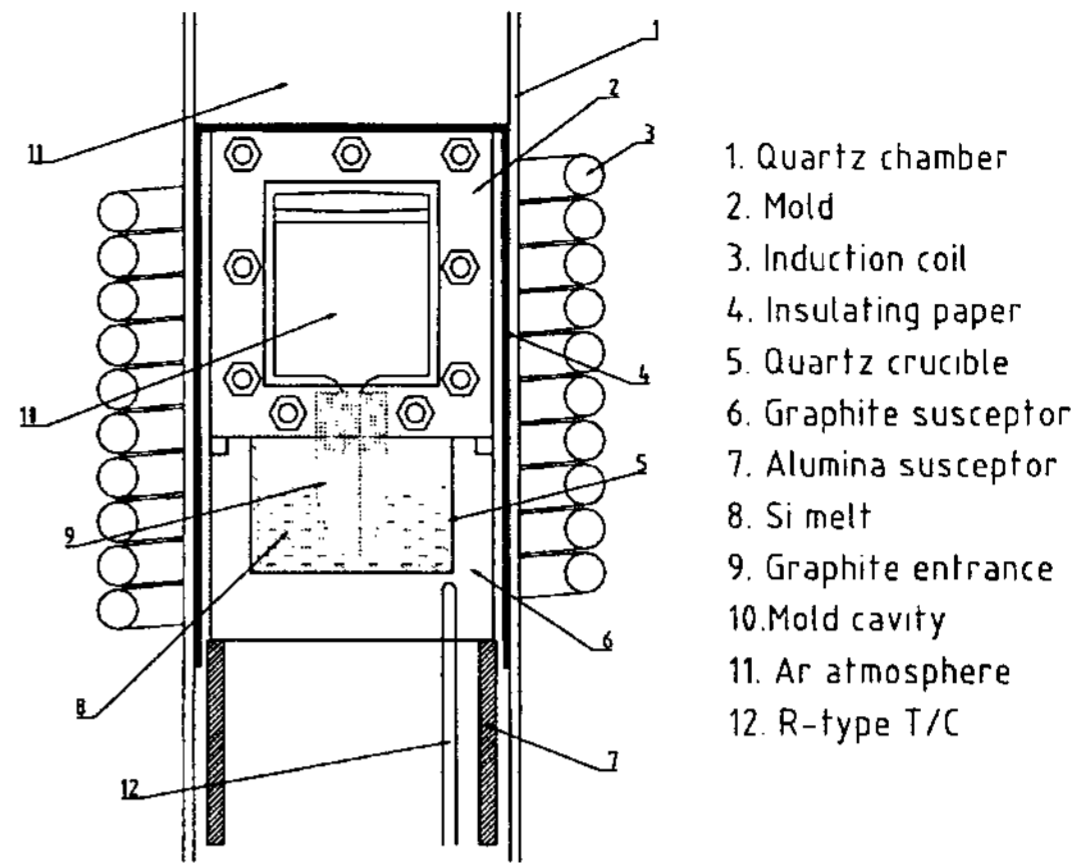


Fig. 1. Graphite crucible and mold system for pressurizing experiment. Si melt was poured from the bottom crucible to the upper mold.

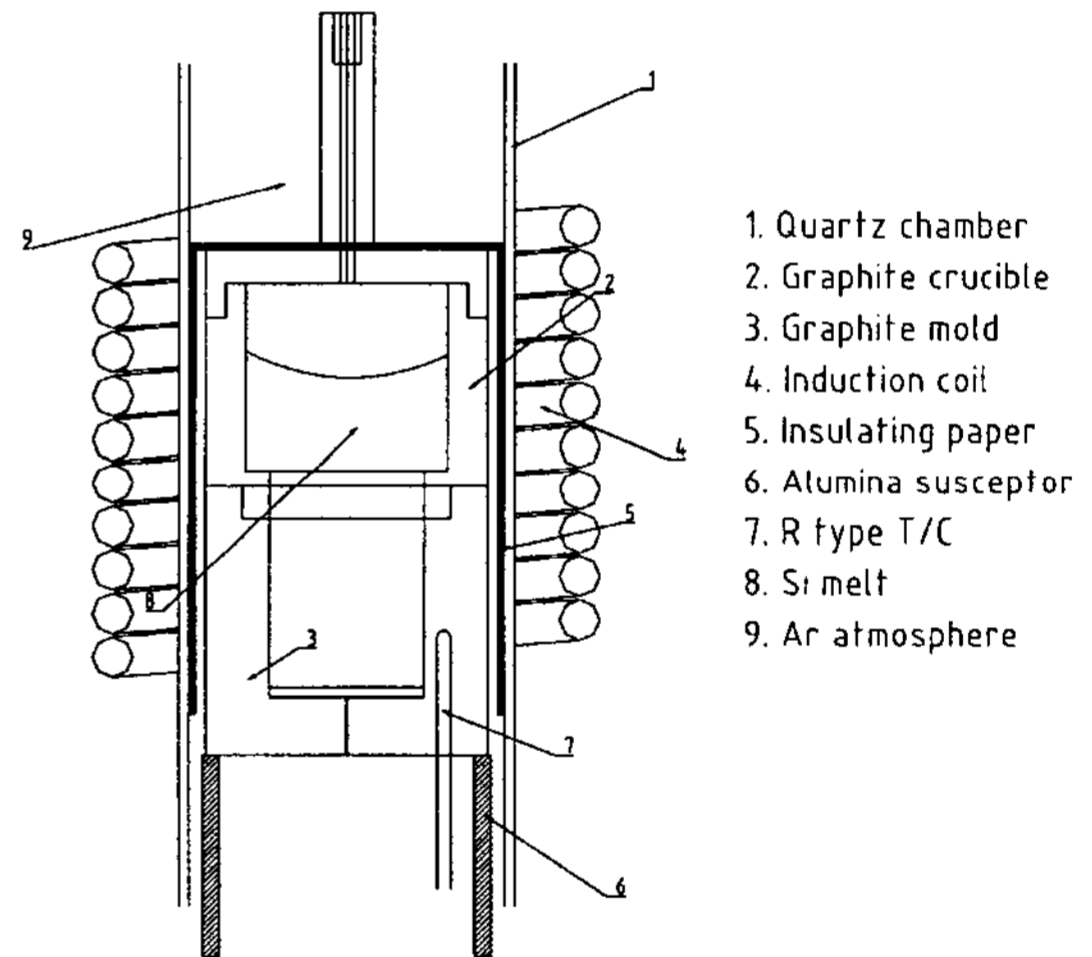


Fig. 2. Modified mold and crucible. Si melt was poured from the upper crucible to the bottom mold.

Fig. 2는 Si 용탕에 효과적으로 기체압이 걸릴 수 있도록 설계한 것이다. 상부의 도가니에 가스 주입 덮개를 씌워서 가압시 공급하는 가스가 상부 도가니에만 작용하도록 제작하였다. 주입 가스가 상부 도가니에만 작용하므로 주형에서 발생하는 leakage는 고려할 필요가 없다. Si 용탕은 상부에서 용해하고 중력 및 기체압으로 하부 주형에 주입된다. 주입구의 모양을 판 형태(46×1.5 mm²)로 하여 전체 공간(cavity)에 고르게 들어갈 수 있도록 시도하였다.

본 연구에서는 진공주조법으로 Si 기판을 제조하기 위하여 공정을 설계하는 과정에 중점을 두었으므로 대

부분의 용해는 금속급(99.7%)의 저가 다결정 Si를 이용하였다. 선처리가 끝난 Si 덩어리 150 g을 흑연 도가니에 장입한다. Si 덩어리의 장입 전에 흑연 도가니와 주형은 내부의 습기 등을 제거하고 표면을 BN 분말로 코팅했다. Ar 분위기에서 1450°C까지 가열하고 20~30분 유지한 후 Si 용탕을 주입했다. 주입 후로 냉하였다.

주조된 Si 기판을 광학현미경과 SEM으로 미세조직 관찰했고, NaOH(50%)-H₂O 용액으로 에칭한 후 Si 표면결합을 분석하였다. SEM, XRD, WDS등으로 주형 코팅 재료에 의한 Si 기판의 표면 오염이나 반응을 조사했다. 또한 비저항(resistivity)를 측정함으로써 전기적 성질 및 오염도를 분석했다.

4. 결과 및 고찰

주형의 충전

Fig. 3(a)는 코팅하지 않은 흑연주형에 Si 용탕을 주입한 결과이다. 하부에서 용해된 Si은 압력이 가해지지 않아도 모세관현상에 의해 얇은 주형을 채우지만 주형의 분리선(parting line)과 만나면서 곡률에 의한 모세관 압력이 더욱 증가하여 신속히 틈새에 스며들었다. 이러한 현상을 억제하기 위해 BN분말을 흑연 주형 벽에 얇게 코팅하거나 두께 5 mm의 BN 판을 이용하여 직접 주형벽을 만들었다. BN 코팅 후 이러한 웨팅 현상은 나타나지 않았다. 한편 BN 코팅 후 압력을 가하여 하부 도가니에서 용해한 Si을 상부 주형으로 주입하는 방법은 주형 분리선 틈새의 leakage때문에 주입할 수 없었다. 반면 주형과 도가니의 위치를 바꾸어 상부에 도가니를, 하부에 주형을 위치시켜 주입한 결과가 Fig. 3(b)와 (c)이다. 이 경우 Si 용탕을 밀어 넣는 압력차는 하부에서 주입하는 경우보다 중력에 의해 줄어들 수 있다. (b)의 경우 흑연 주형에 BN분말을 코팅한 것이고, (c)는 BN insert를 끼워 넣은 것이다. 중력의 효과가 첨가되어 두 경우 모두 약간의 Si 용탕이 주형에 채워져서 하부 쪽에 판을 형성하고 있는 것으로 나타난다. 하지만 이 경우 역시 주형의 틈새로 가스가 스며들어와 Si 용탕이 완전히 채워지지 않은 상태에서 응고가 완료되었다. 따라서 가스압으로 Si 용탕을 주입하기 위해서는 Si 용탕에만 효과적으로 압력이 가해져야 한다. 이것을 위해 Fig. 2와 같은 도가니와 주형을 제작, 이용하였다. 상부 도가니에 마개를 하

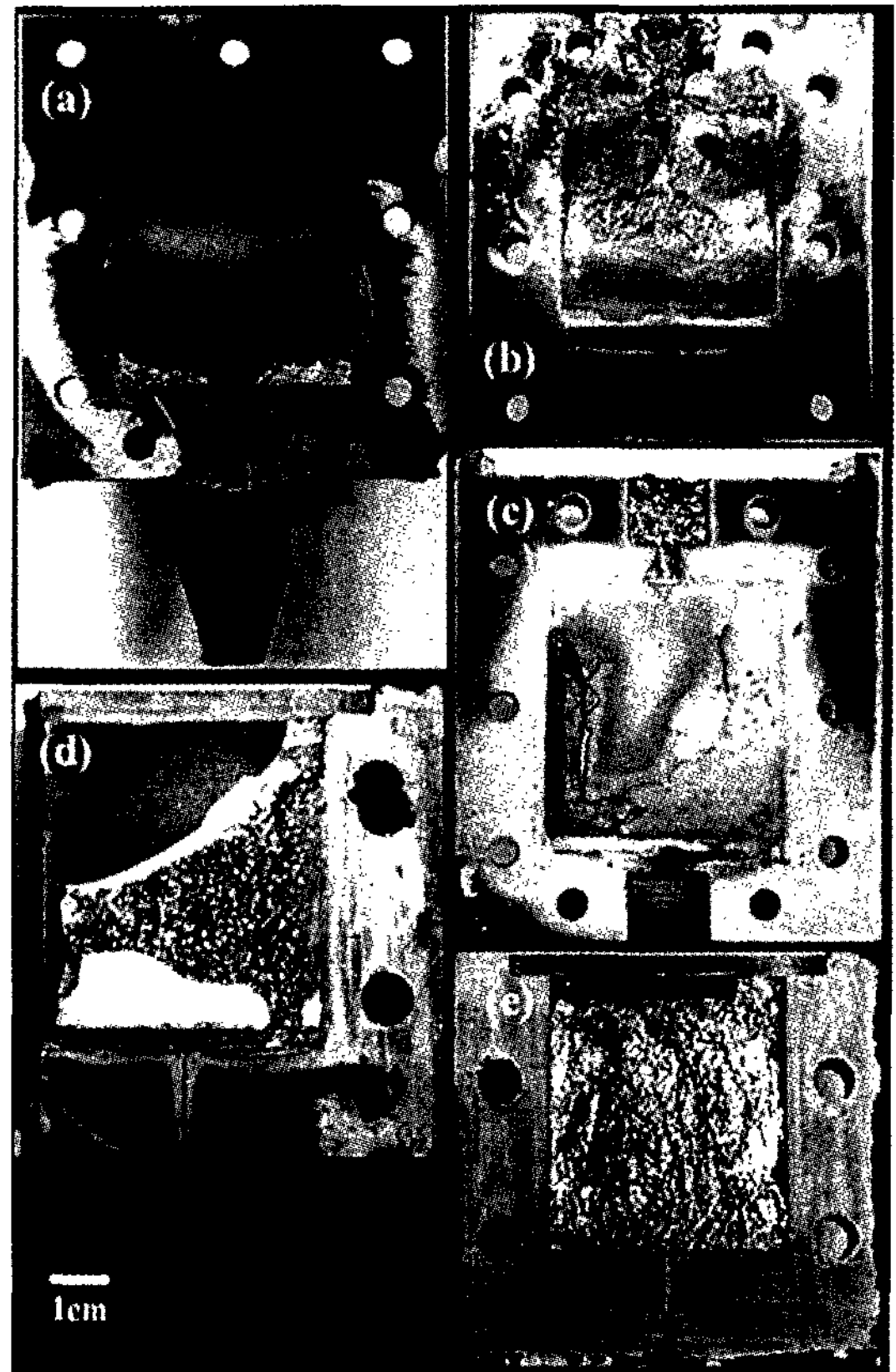


Fig. 3. Mold filling configuration of each experimental condition. : (a) bottom to top (No coating), (b) top to bottom (BN coating), (c) top to bottom (BN insert), (d) top to bottom (modified crucible, BN insert) and (e) top to bottom (modified crucible, BN coating)

고 Ar을 주입함으로써 도가니에만 압력이 걸린다. 이 방법으로 Si 용탕을 주입한 결과가 Fig. 3(d)와 (e)이다. Fig. 3(d)는 BN insert를, (e)는 BN 분말 코팅을 한 것으로 두 경우 완전하게 Si 용탕을 흑연 주형에 채웠다. 그러나 이 경우 Si이 주형 벽과 심하게 반응하여 주형에서 분리할 수 없었다. S.C.Hardy[18]등은 액상 Si의 계면장력을 측정하는 실험에서 BN 컵을 이용하였는데 BN 컵과 Si는 전혀 반응하지 않았다고 보고하였다. 그러나 본 실험에서는 BN판과 Si가 매우 강하게 반응하므로 분리가 불가능했다. 이것은 주형이 유도가열에 의해 1420°C이상의 고온으로 유지되고 있기 때문이었다. Si 용탕을 주형에 주입하자마자 유도로의 전원을 차단하고 냉각을 하였음에도 불구하고 Si과 주형이 고온에서 반응하여 강하게 결합된 것으로 보인다. 이러한 현상은 BN insert를 사용한 경우(Fig. 3(d))나 BN

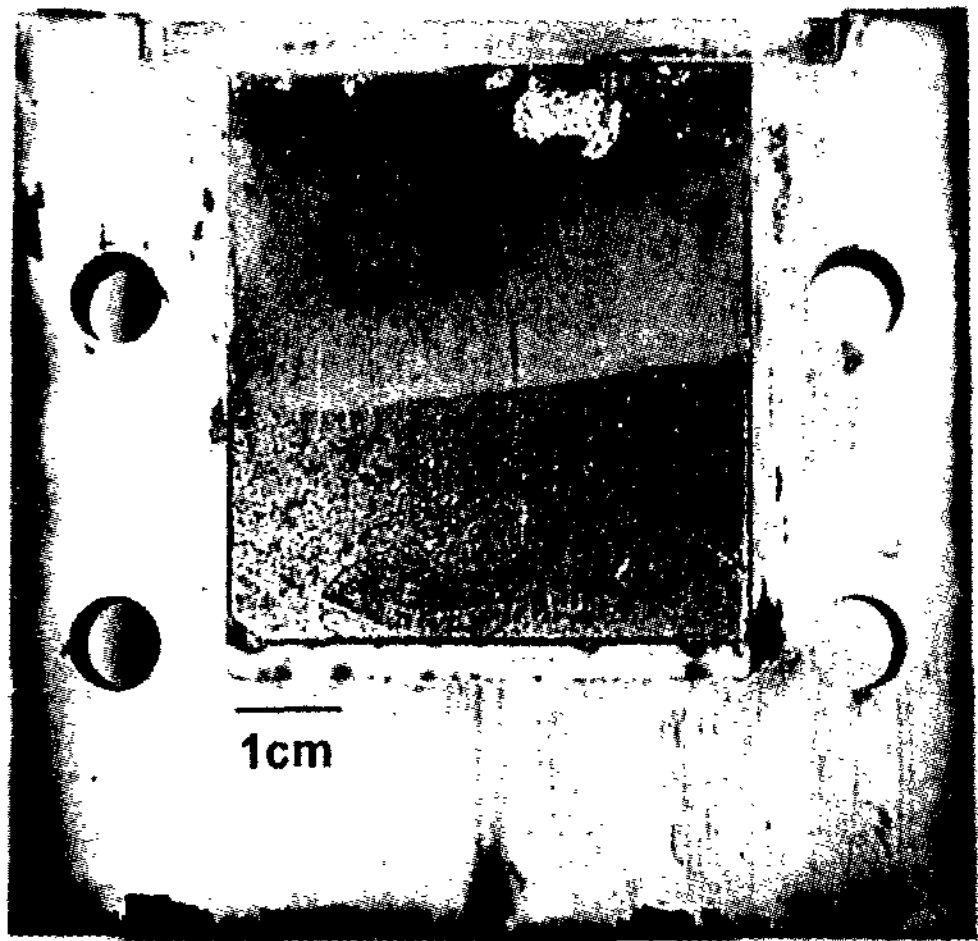


Fig. 4. Sound casting of Si plate in the graphite mold with temperature gradient (BN coating).

코팅을 한 경우(Fig. 3(e)) 동일했다. Si 용탕을 주형에 완전히 채우기 위해서는 위에서 고안한 도가니와 주형을 이용하여 적절한 압력 조건에서 주입하면 되었지만 주형 벽과 Si의 반응을 억제하여 최종적으로 Si 기판을 주형에서 쉽게 분리할 수 있는 조건이 필요하였다. 주형이 고온에서 유지되고 있기 때문에 주입된 Si과 쉽게 반응한 것으로 판단되므로 주형의 온도를 낮춘 상태에서 Si의 주입을 시도했다. 하부 주형의 위치를 조절하여 가열한 결과 하부 주형은 최대 1345°C, 상부 도가니는 최대 1460°C가 되게 하였다. 이러한 온도구배 조건에서 약 20분을 유지한 뒤 Si 용탕을 주형에 주입했다. 그 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 Si 용탕은 완벽하게 BN분말을 코팅한 흑연주형을 채웠고 냉각 후 주형에서 쉽게 분리할 수 있었다. 주형의 온도를 약 100°C가량 낮춤으로 Si 용탕과 주형과의 반응을 효과적으로 억제할 수 있었다.

표면 조직 및 생성물

Fig. 5는 BN 코팅한 주형에서 얻은 Si 기판을 절단하여 단면을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 표면에 Si와 반응한 화합물이 형성되어 있다. 이러한 화합물은 완전히 제거되지 않은 산소(O)와의 화합물일 수 있고, 한편 주형의 구성원소인 탄소(C)나 코팅제인 질소(N), 붕소(B)에 의해 형성된 물질일 수 있다. Fig. 6은 Si 박판을 XRD로 분석한 결과이다. Si 박판의 표면에는 SiC와 BN이 존재하였다.

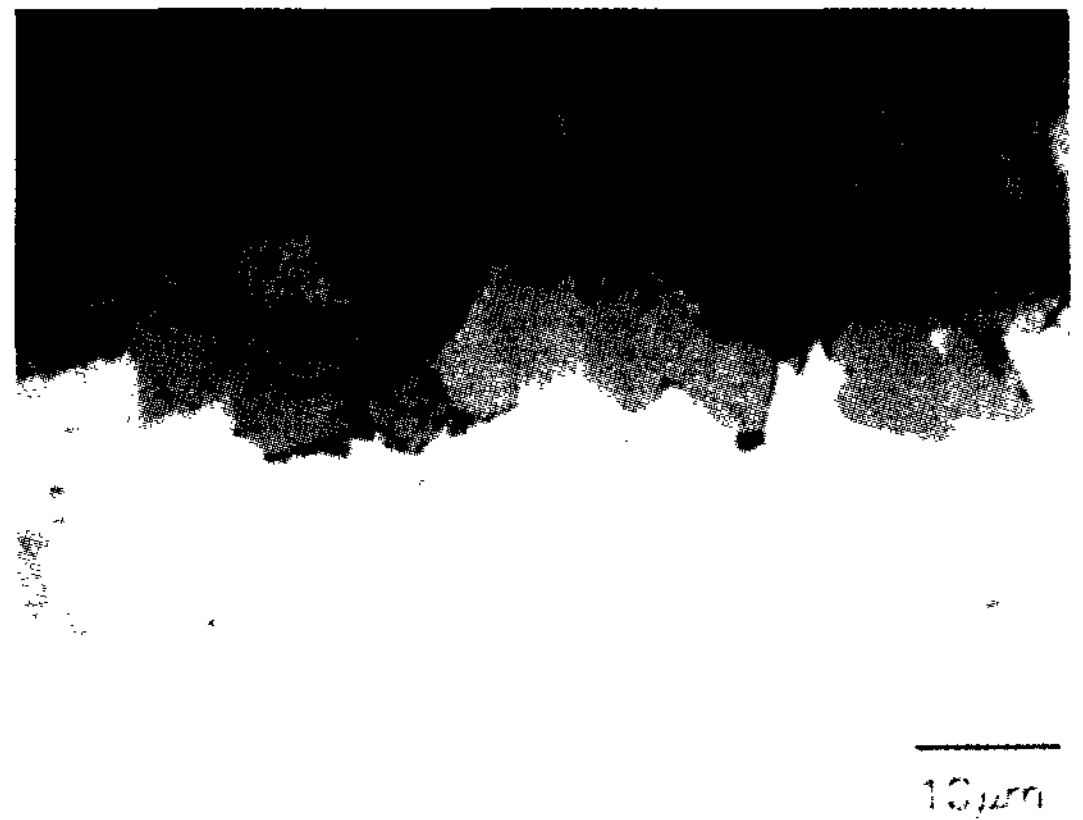


Fig. 5. Optical microscopic image of cross section of as-cast Si plate.

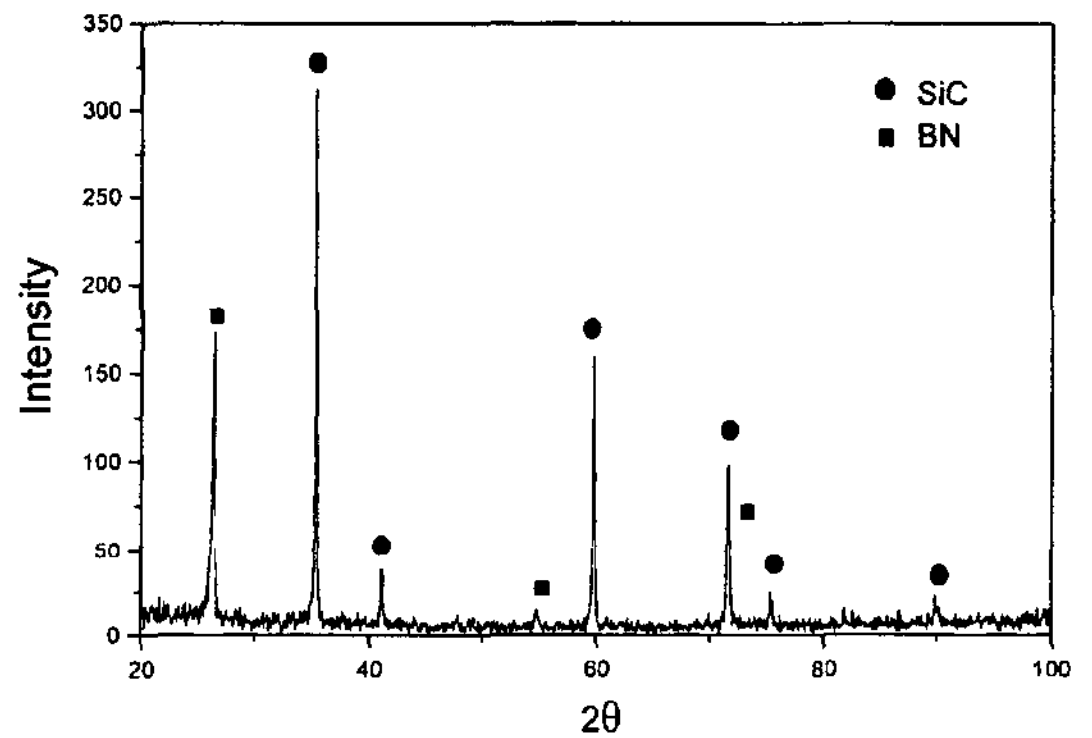


Fig. 6. XRD pattern of as-cast Si plate.

SiC는 흑연 주형을 BN 분말로 코팅하였다 하더라도 치밀하지 못한 BN 틈새로 고온에서 C가 확산하거나 BN분말 틈새로 Si 용탕이 스며들어 주형 벽과 반응한 결과일 수 있는데 Si이 BN과 웨팅하지 않는 성질을 고려한다면 C가 확산하여 반응했을 가능성이 더 크다. 한편 BN은 주형의 표면에 코팅되어 있던 것이 Si 박판의 표면에 묻어 나온 것으로 사료된다. Fig. 7은 주조 직후 얻어진 Si 박판의 표면을 WDS로 매핑(mapping)한 것이다. (a)는 SEM image로서 Si 박판 표면에 둥근 형태의 화합물이 형성되어 있다. (b)에서 보는 바와 같이 이러한 화합물은 주로 탄소가 함유되어 있는 SiC로 관찰되었다. 한편 이러한 화합물의 주변은 전체적으로 BN으로 덮여있다.(Fig. 7(c,d)) 이러한 Si 박판을 초음파로 세척하여 표면에 묻어있는 BN 분말을 제거하고자 했다. 약 1시간동안 초음파로 세척한 후에 Si 박판을 관찰한 것이 Fig. 8이다. Fig. 8의

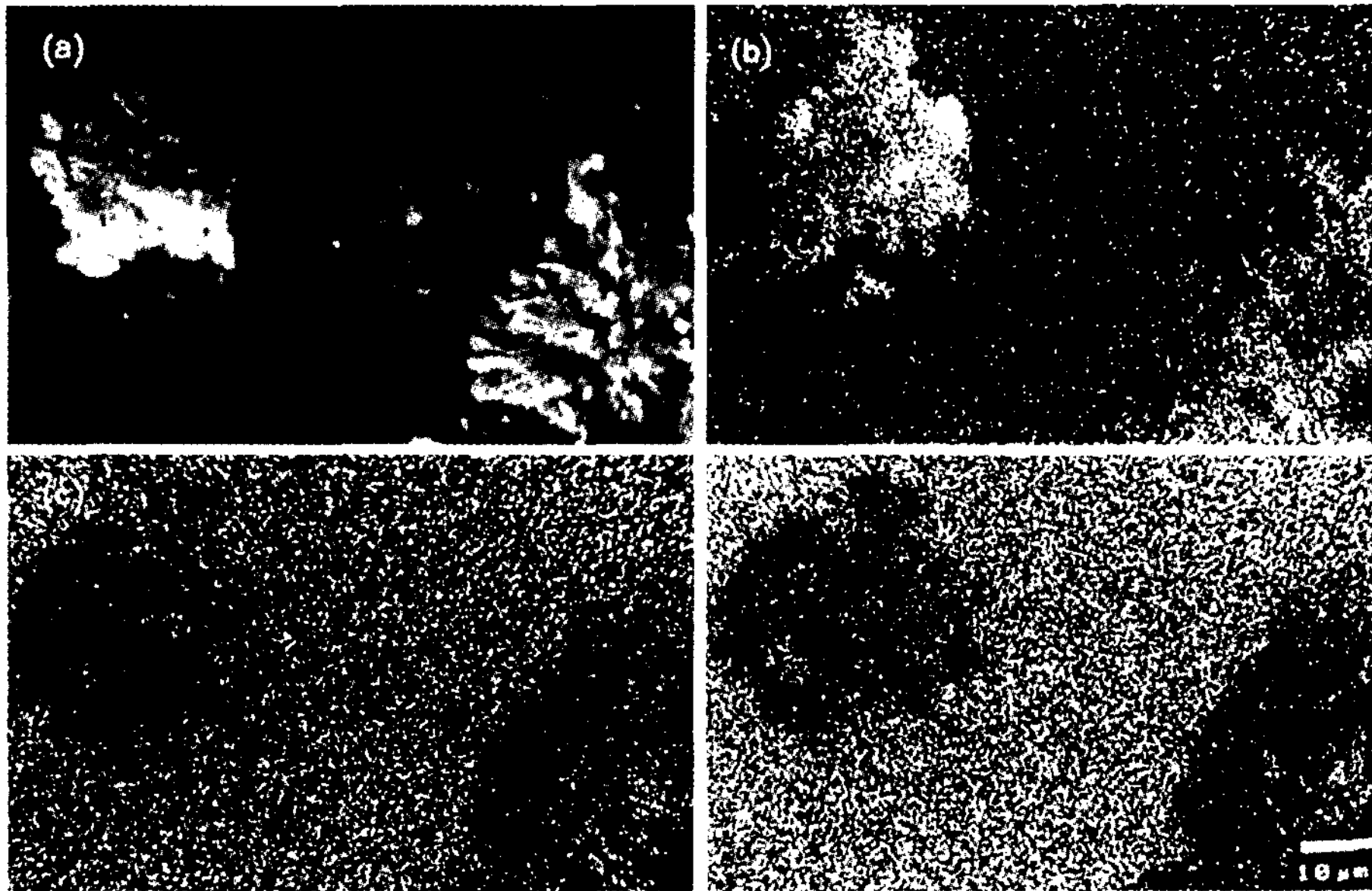


Fig. 7. SEM and WDS mapping image of as-cast Si plate : (a) SEM image, (b) C mapping, (c) N mapping and (d) B mapping. 0.1 mm

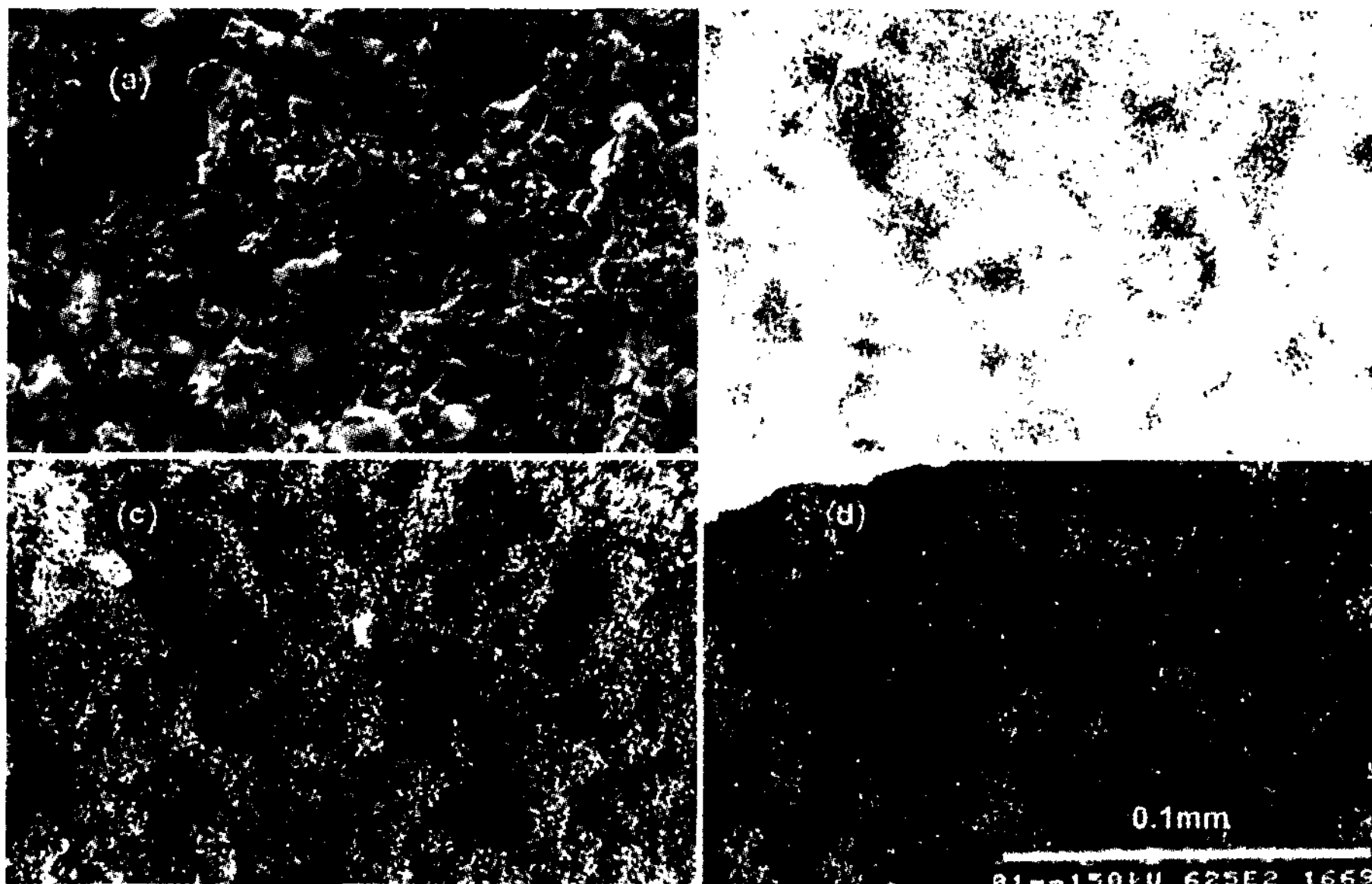


Fig. 8. SEM and WDS mapping image of ultra-sonic cleaned Si plate : (a) SEM image, (b) Si mapping, (c) C mapping and (d) B mapping.

(a)는 세척 후의 표면을 SEM으로 관찰한 이미지이며 (b), (c), (d)는 각각 Si, C, B에 대하여 WDS로 매핑한 것이다. 60분간의 초음파 세척에 의해 표면을 덮고 있었던 BN이 어느정도 제거되고 실제로 표면에 형성되었던 SiC가 대부분의 표면을 형성하고 있음을 알 수

있다. 즉 BN은 Si와 거의 반응하지 않고 표면에만 약하게 결합되어있던 것으로 사료된다. 이렇게 표면을 세척한 후 XRD로 분석한 결과가 Fig. 9이다. XRD의 결과 역시 대부분의 BN이 제거가 되고 표면이 SiC와 Si로 구성되어 있음을 나타내었다.

흑연 주형에 BN을 코팅하여 사용하는 경우 이러한 C의 확산으로 인해 표면에 약 10~15 μm 두께의 SiC가 형성되는 것으로 보인다. 표면에 형성된 SiC는 태양전지로서의 성능을 저하시키므로 기계적인 연마 등을 통해 제거하여야 한다. 표면의 이러한 탄소화합물이 형성되지 않도록 하기 위하여 BN 코팅 대신 BN insert를 이용한 결과 앞에서 언급한 바와 같이 BN판과 Si 용탕이 반응하는 결과가 나왔다. Fig. 10은 BN insert

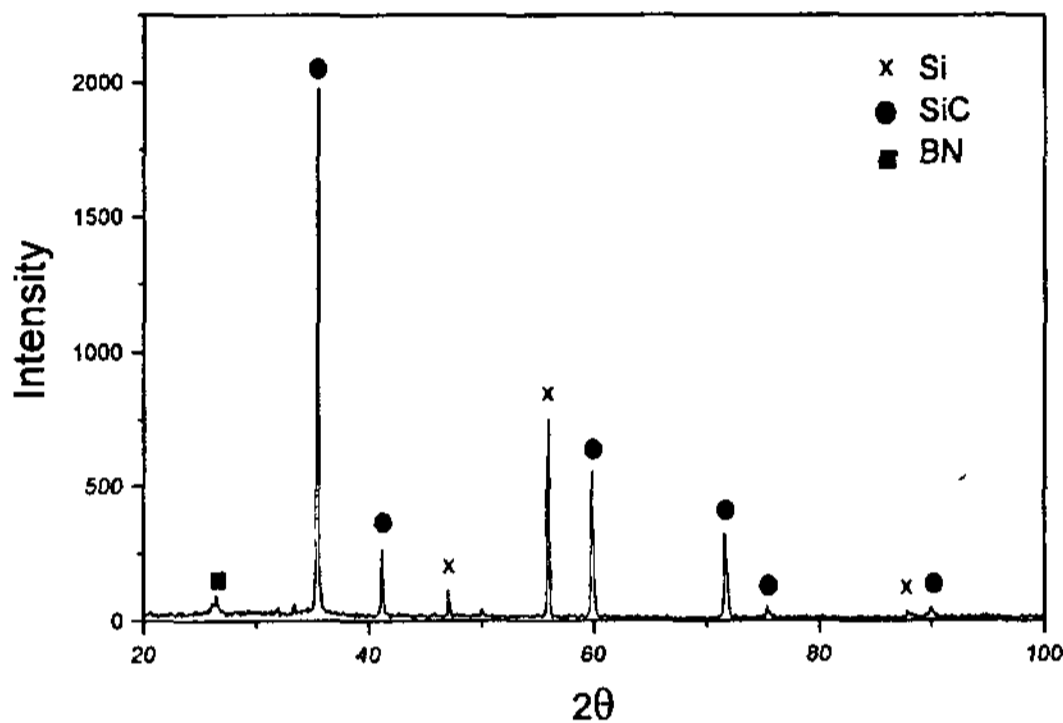


Fig. 9. XRD pattern of ultra-sonic cleaned Si plate.

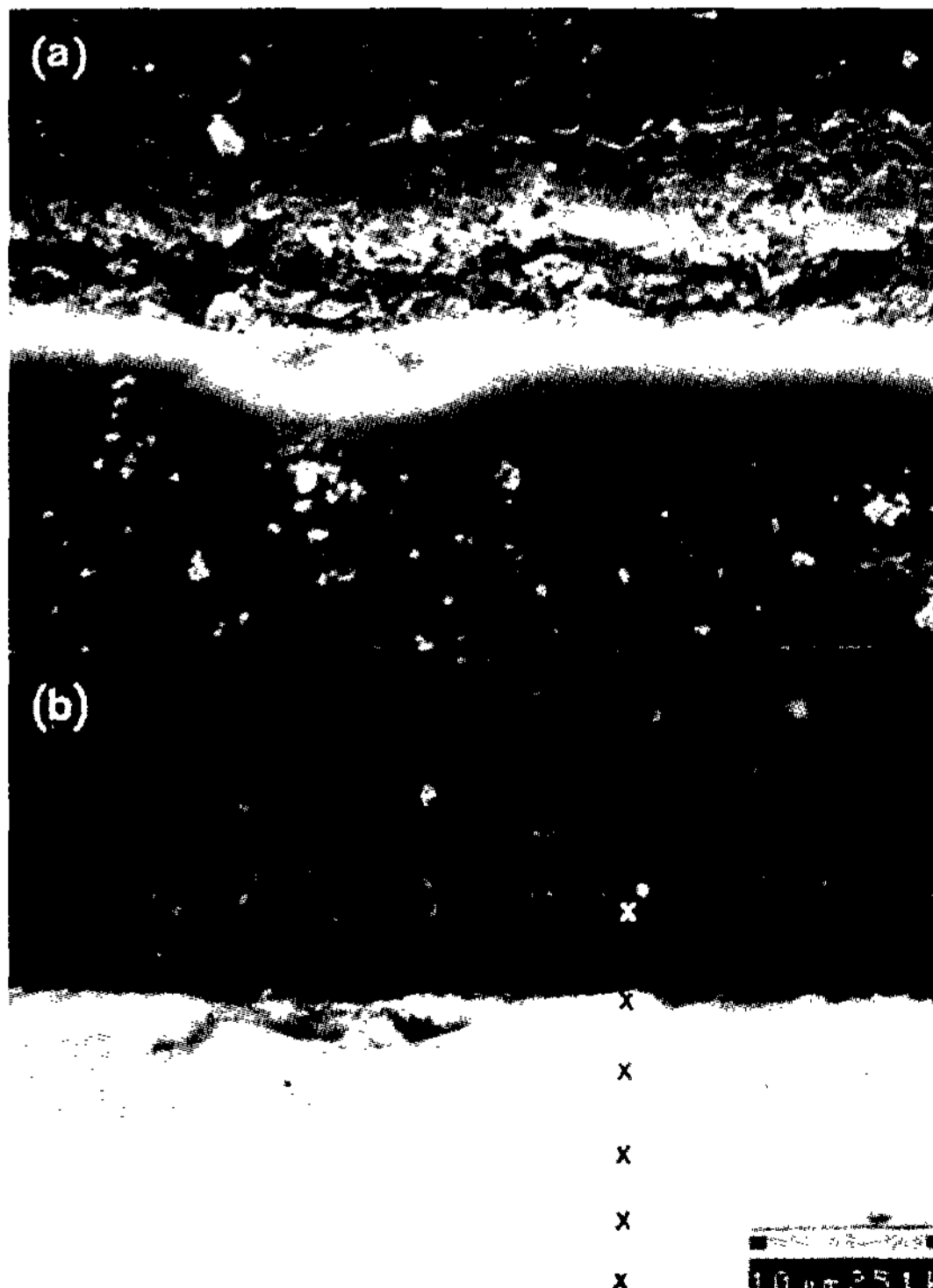


Fig. 10. SEM image of interface between BN insert and Si plate. Si reacted with BN insert at the interface.

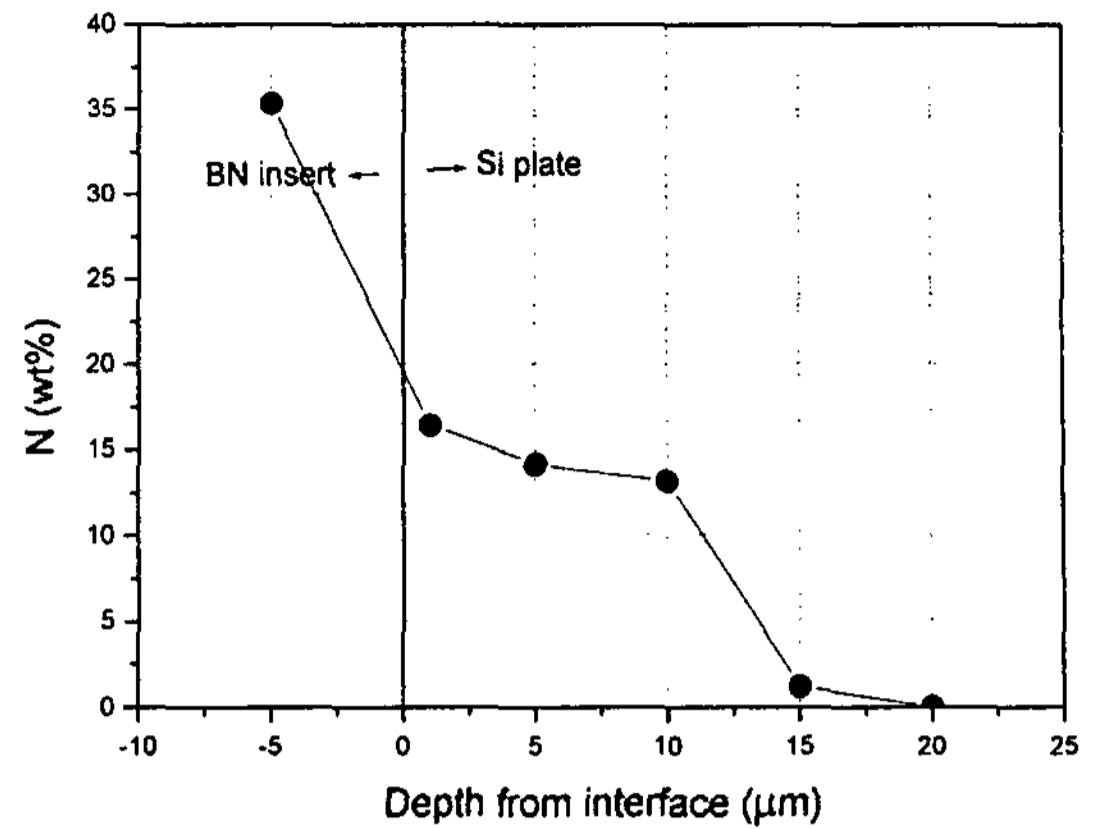


Fig. 11. Nitrogen diffusion to Si. The diffusion depth was about 10 μm.

를 사용한 실험에서 Si와 BN이 반응한 경계면을 관찰한 것이다. Fig. 10(a)는 SEM image이고 (b)는 BS image로서 상부가 BN insert이다. Fig. 10(b)에 x로 표시한 부분을 따라 점분석으로 성분을 분석한 결과 질소(N)가 Fig. 11과 같은 분포를 가지면서 존재하였다. 분석 결과 약 10 μm 정도까지 질소가 확산되어 있음을 알 수 있다. BN insert로부터 분해된 N이 Si 쪽으로 확산하여 질소화합물이 형성되었다고 사료된다. 고온에서 BN에 Si가 접촉하여 반응하게 되는 경우 BN이 분해되면서 Si₃N₄를 형성할 수 있게 되고 그 결과 앞에서 언급한 바와 같이 이러한 반응에 의해 화합물이 형성되면서 BN판과 Si가 강하게 접착된 것으로 보여진다.

한편 Si에 C, N, O, B 등이 확산되는 속도를 비교하기 위하여 확산계수를 조사해 보면, 아래의 식으로 표현된다.[19]

$$D_C = 0.33 \exp\left(-\frac{3.17eV}{kT}\right) \quad (4)$$

$$D_N = 0.87 \exp\left(-\frac{3.29eV}{kT}\right) \quad (700-1200^\circ\text{C}) \quad (5)$$

$$D_O = 0.13 \exp\left(-\frac{2.53eV}{kT}\right) \quad (350-1250^\circ\text{C}) \quad (6)$$

$$D_B = 10.0 \exp\left(-\frac{3.70eV}{kT}\right) \quad (840-1250^\circ\text{C}) \quad (7)$$

이 식들을 가지고 확산 속도를 비교할 수 있도록 도시한 것이 Fig. 12이다. Fig. 12에서 보면 산소의 경우가 Si에 가장 빨리 확산되고, 질소나 탄소는 그 확

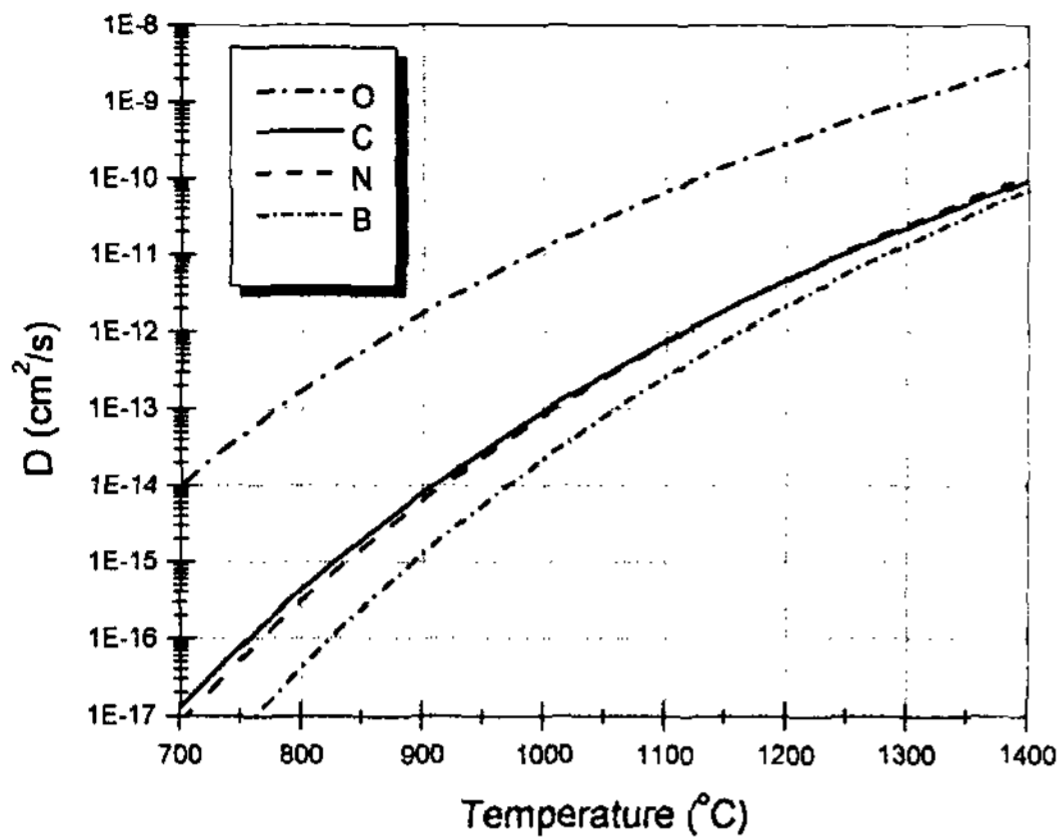


Fig. 12. Diffusivity curve of various element (O, C, N, B) in Si.

산 속도가 거의 비슷함을 알 수 있다. 반면 붕소의 경우 다른 원소에 비하여 확산속도가 느리다. 흑연 주형에 BN 분말을 코팅한 경우 N이나 C가 비슷한 속도로 확산하여 들어갈 수 있지만 상대적으로 안정한 상을 이루고 있는 BN보다 순수한 탄소가 Si와 반응하기 쉬우므로 SiC가 많이 형성되는 것으로 사료된다. 반면 BN insert를 사용하면 고온에서 BN이 분해되고 상대적으로 확산속도가 빠른 N이 확산하여 Si와 반응하므로 질소화합물을 형성한다고 사료된다. 물론 이러한 확산 및 반응은 시간 및 온도에 관련한 함수로 판단되지만 현재까지의 연구에서는 정량적인 관계를 제시하지 못하였다. 또한 위의 식들은 순수하게 존재하는 원소들이 Si와 반응, 확산하는 경우를 표현한 것이지만 이러한 원소들이 공존하는 경우 실제 반응하는 양상은 달라질 수 있다. 따라서 이 부분에 대해서 보다 정량적인 연구가 필요하다.

Si 박판의 특성 분석

얻어진 박판의 결함과 특성을 간단히 분석하였다. Fig. 13은 본 실험에서 얻은 Si 박판을 F-type($0.1 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$)까지 연마한 후 85°C 의 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ (50%)용액 [10]에서 약 15초 동안 에칭한 후 관찰한 모양이다. 주로 (100), (111)방위의 dislocation etchpit이 관찰되었다. Fig. 14에서 보는바와 같이 본 연구에서 주조한 Si 기판은 약 $100 \mu\text{m}$ 이상의 조대한 결정립을 이루며, 그 안에 쌍정(twin)과 전위들이 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 다결정 Si 기판의 경우 결정립이 커질수록 단결정에 가까운 성질을 갖게 되므로 유리하며 태양전지용의 경우 그 포화값이 약 $100 \mu\text{m}$ 정도로 알려

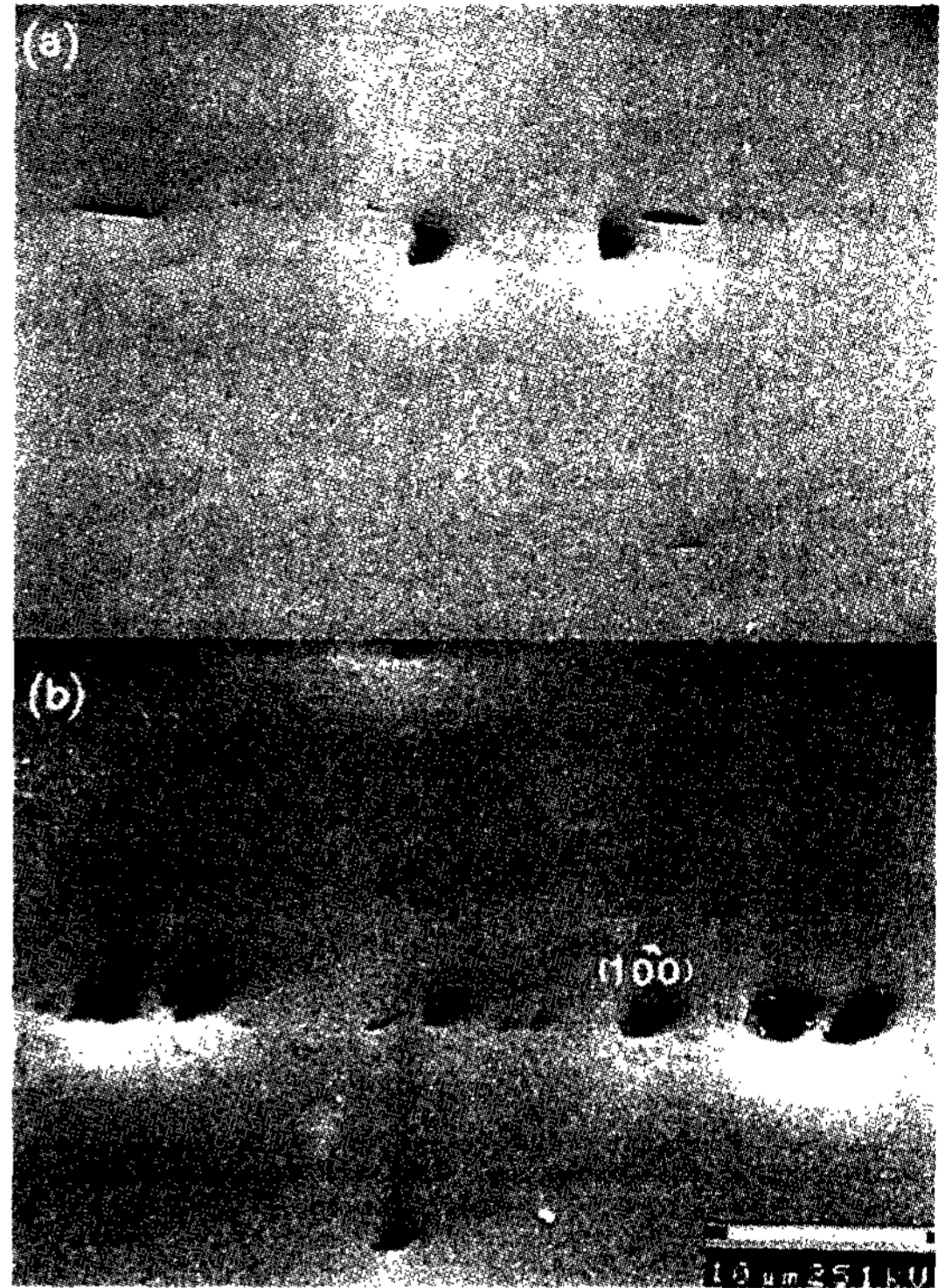


Fig. 13. Etchpit of Si wafer fabricated by vacuum casting. It showed some (100) and (111) etchpits.

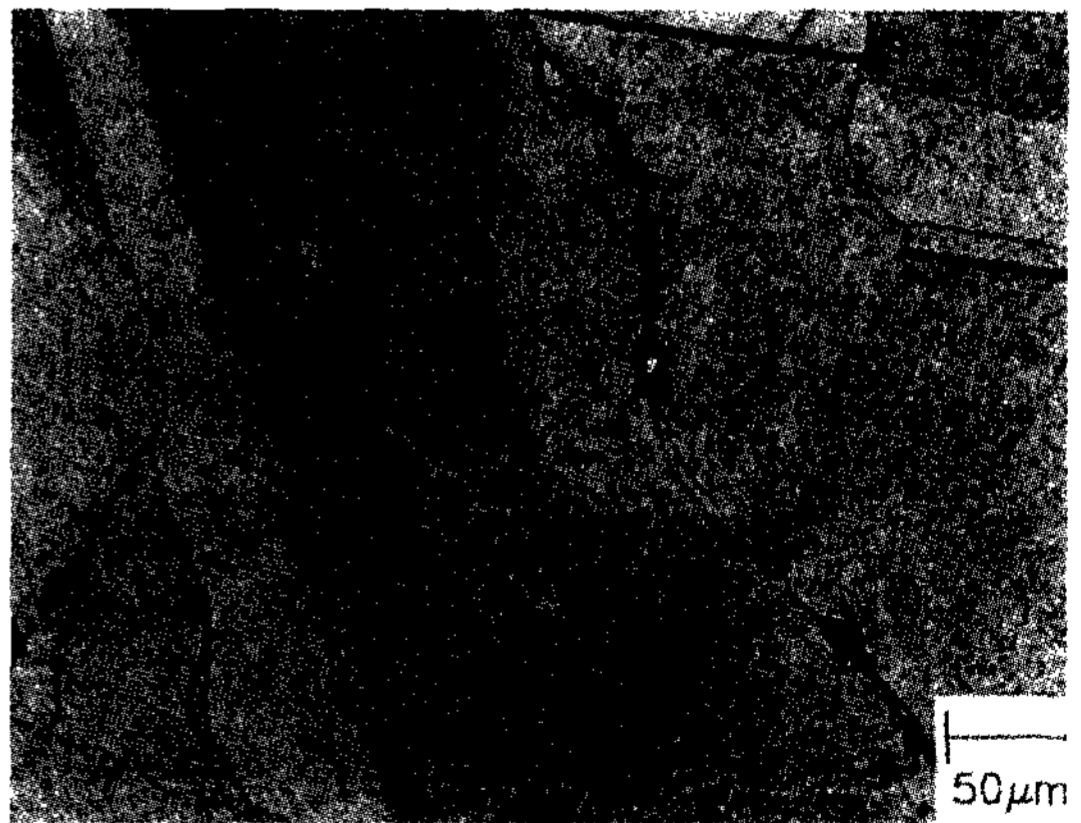


Fig. 14. Microstructure of poly Si wafer fabricated by vacuum casting. The grain size is much larger than $100 \mu\text{m}$.

져 있다.[7] 즉 결정립이 $100 \mu\text{m}$ 이상인 다결정 Si에서는 결정립이 더욱 커져도 효율 증가에는 더 이상 기여하지 못하는 것으로 발표되고 있다. 한편 4 point probe법으로 비저항을 측정된 결과 약 $10^{18} \sim 10^{19} / (\text{cm}^3)$ 의 높은 carrier 농도가 얻어졌다. 이것은 현재의 연구 과정에서 금속급(99.7%) Si를 사용하였기 때문에 매우

높게 나온 것으로 사료된다.

5. 결 론

태양전지용으로 사용할 수 있는 다결정 Si 기판을 제조할 수 있는 새로운 방법으로 진공주조법을 제안하였다. 비교적 간단한 방법으로 Si 기판을 제조하여 제조 단가를 절감하면서도 품질이 좋은 Si 기판을 직접 주조하고자 하였다. 진공주조법에 의한 Si 기판 주조 연구에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Si 용탕을 완전하게 주형에 주입하기 위해서는 주형의 특성상 존재하는 분리선을 통하여 발생하는 가스 leakage를 억제하는 것이 매우 중요하다. 이에 따라 Si 용탕만을 직접 가압할 수 있도록 도가니 및 주형을 설계, 제작하고 Si를 주입하여 5~10 cmHg의 압력차로 50×46×1.5 mm³의 Si 기판을 제조하였다.

2. 주입된 Si과 주형간의 반응을 억제하기 위하여 흑연 주형의 내부에 BN 분말을 코팅하거나 BN판을 insert로 끼워 넣어 실험한 결과 흑연 주형에 BN 분말을 코팅한 경우 주형에 채워진 Si와 BN 코팅 사이로 확산한 탄소가 반응하여 표면에 약 10 μm 두께의 SiC가 불규칙적으로 형성되었다. 한편 BN 판을 끼워 넣은 경우 BN과 Si의 경계면에서 BN이 분해되고 확산 속도가 빠른 N이 우선 확산하여 질소 화합물(Si₃N₄)을 형성하였다.

3. 주형과 도가니가 함께 고온으로 가열되고 이에 의해 Si 용탕과 심하게 반응하여 주형에서 Si 기판을 분리할 수 없었다. 주형의 온도를 Si의 융점에서 약 100°C 낮추어 온도구배를 형성한 후 주조실험을 한 결과 Si 용탕은 완벽하게 주형을 채웠고, 주형과의 반응을 효과적으로 억제하므로 쉽게 분리할 수 있었다.

4. 주조된 Si 기판은 다결정으로써 약 100 μm에서 수 mm 크기의 결정 크기를 갖으며 내부에는 주로 (100), (111) 방위의 전위와 쌍정이 존재했다.

후 기

본 연구는 1999년도 한국과학재단 특정기초연구사업비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] O'Mara, Herring, Hunt : Handbook of Semiconductor Silicon Technology, Noyes publication, Park Ridge (1990)
- [2] W. R. Runyan : Silicon Semiconductor Technology, McGraw-Hill, New York (1965) p.21, 218, 266
- [3] K. Takahashi : Amorphous Silicon Solar Cell, John Wiley and Sons, New York (1986)
- [4] D. J. Seong : Fabrication and characterization of hydrogenated amorphous silicon solar cells, M. S. thesis, KAIST (1985)
- [5] S. I. Park : A Study on the Fabrication of Silicon Solar Cell, M. S. thesis, KAIST(1975)
- [6] T. F. Cizek : Chapter 15. Silicon for solar cells in the book of Crystal growth of electronic materials, edited by E. Kaldis (1985) p.185
- [7] P. Yoon and S. J. Moon : The casting method for producing polycrystalline solar grade silicon ingot, KRICT(1990)
- [8] B. Kudo, J.Crystal Growth 50(1980) p.247
- [9] German patent (DOS) No.2903061
- [10] N. Tsuya, J.Electron.Mater. 9(1980) p.111
- [11] J. C. Brice : Crystal Growth Processes, John Wiley and Sons, New York (1986)
- [12] K. V. Ravi, J.Crystal Growth 39(1977) p.1
- [13] T. F. Cizek : The capillary action shaping technique and its application, Springer-Verlag, New York (1981) p.109
- [14] K. M. Kim, Final Rep.DOE/JPL 954465(1977)
- [15] W. Dietze : Crystals ; Growth, Properties and Applications vol.5 Silicon, Springe-Verlag, Berlin Heidelberg (1981)
- [16] P. S. Ravishankar, J.Crystal Growth 94 (1989) p.62
- [17] Philip R.Celmer, Robert V.Jensen and Trenton N. J. : US patent 2,872,299(1959)
- [18] S. C. Hardy, J.Crystal Growth 69(1984) p.456
- [19] Inspec : Properties of silicon (1988) p.855