

CCCC법에 의한 태양전지용 다결정 실리콘 잉고트의 제조

신제식*, 이동섭, 이상목, 문병문

Fabrication of poly-crystalline silicon ingot for solar cells by CCCC method

J. S. Shin, D. S. Lee, S. M. Lee, B. M. Moon

Key words : poly-crystalline silicon(다결정 실리콘) CCCC method(CCCC법), non-contact melting and casting(무접촉 용해주조), Joule effect(주울효과), pinch effect(핀치효과)

Abstract : For the fabrication of poly-crystalline silicon ingot, CCCC (Cold Crucible Continuous Casting) method under a high frequency alternating magnetic field, was utilized in order to prevent crucible consumption and ingot contamination and to increase production rate. In order to effectively and continuously melt and cast silicon, which has a high radiation heat loss due to the high melting temperature and a low induction heating efficiency due to a low electric conductivity, Joule and pinch effects were optimized. Throughout the present investigation, poly-crystalline Si ingot was successfully produced at the casting speed of above 1.5 mm/min under a non-contact condition.

1. 서론

최근 들어 cold crucible을 이용하여 전자기연속주조하는 CCCC법(Cold Crucible Continuous Casting)의 해 태양전지 기관용 다결정 실리콘 주괴를 제조하려는 연구가 집중적으로 이루어지고 있다⁽¹⁻³⁾. 세계 태양전지 시장을 살펴보면, 1990년대 중반 이후 연 35% 이상의 초고속 성장세를 지속 연간 생산량이 GW 시대로 접어든 가운데 (2004년 연간 태양전지 생산량 1,256 MW), 변환효율과 신뢰성이 우수한 결정질 실리콘 태양전지가 약 94%를 차지 주종을 이루고 있다⁽⁴⁾. 특히, 1990년대 중반까지는 단결정 태양전지가 주종을 이루어 오던 것이 (단결정 60%, 다결정 25%), 최근에는 제조단가 저감 및 변환효율 향상에 대한 기술 개발의 노력으로 다결정 태양전지가 대량 생산되고 있어 (단결정 36%, 다결정 55%)⁽⁴⁾, 주력 연구개발 방향이 바뀌어 가고 있는 실정이다. 태양광발전이 대체 에너지로서 널리 보급 실용화되기 위해서는 변환효율이 크게 향상되고 생산원가가 획기적으로 절감되어야 하는데, 그 중에서도 특히 전체 태양전지 모듈 원가의 60% 이상을 차지하는 실리콘 기관^(4,7)을 저렴하게 제조할 수 있는 기술이 우선적으로 개발되어야 한다.

지금까지는 태양전지용 다결정 실리콘 기관을 제조하기 위해서는 흑연도가니 안이나 또는 흑연도가

니 내부에 위치시킨 석영도가니 안에서 실리콘을 용해한 후 수냉되는 주형 바닥으로부터 서서히 방향성 응고시켜 주괴를 제조하는 HEM법(Heat Exchange Method)이 가장 널리 사용되어 왔다. 그러나 최근에는 대폭적으로 생산성을 향상시키고 그에 따라 제조 단가를 저감시키기 위한 일환으로 일본, 프랑스 등을 중심으로 CCCC법에 의한 제조기술을 중점적으로 개발하여 파일럿생산을 개시한 것으로 보고 되고 있으나 기술 공개 및 이전을 꺼리고 있는 상황이다⁽⁴⁾. CCCC법은 Table 1에서 볼 수 있듯이 용탕과 도가니와의 접촉 경감 효과에 의하여 실리콘 주괴의 오염이 억제되며 동시에 주형이 소모·교체되지 않아 설비 비용이 줄어들고 연속적인 조업이 가능하여 생산성이 크게 향상되는 이점이 있다 (동일 시간당 생산성 HEM법의 약 5배, Czochralski법의 7~15배)^(1-3,8,9).

하지만 이와 같은 CCCC법에서는 실리콘처럼 용융점이 높고 전기전도도가 낮은 재료를 고 순도의 주괴로 제조하기 위해서 cold crucible 내에서 용해 및 주조 공정이 이루어져야 하는 경우에 cold crucible이 수냉 구조로 되어있기 때문에 문제점이 발생하게 된다. 따라서 본 연구에서는 cold crucible을 이용하여 실리콘을 무접촉 상태에서 연속적으로 용해하며 주조할

* 한국생산기술연구원 신소재본부
E-mail : jsshin@kitech.re.kr
Tel : (032)850-0441 Fax : (032)850-0440

Table 1 Comparison of the major silicon crystal growth techniques used for solar cells^(1-3,8,9)

Method	Electric power consumption (kWh/kg)	Production rate (kg/h)	Impurity level		Typical efficiency (%)
			O (cm ⁻³)	C (cm ⁻³)	
Czochralski	18-40	200-400	<10×10 ¹⁷	<2×10 ¹⁷	15
HEM	22-28	600	<8×10 ¹⁷	<10×10 ¹⁷	14
CCCC	12-20	3,000	<0.2×10 ¹⁷	<3.4×10 ¹⁷	14

수 있는 CCCC 공정을 확립하고자 코일전류 및 도가니 구조 등이 Joule 가열 효과 및 pinch 효과에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 CCCC장치

고주파 전원을 이용하는 실리콘 주괴 제조용 CCCC 공정의 개념도를 Fig. 1a에 도시하였다. 철강이나 알루미늄의 전자기 연속주조에서는 고 온도를 요하지 않기 때문에 원료를 미리 용해하는 용해공정이 별도로 존재하고 cold crucible에서는 단지 주조공정만이 이루어지는 반면, 태양전지 기판용 실리콘 주괴와 같이 고 온도를 요하는 경우에는 cold crucible 내에서 용해공정과 주조공정이 함께 연속적으로 이루어져야 한다. 코일에 교류 전류를 인가하면 cold crucible의 세그먼트에는 인가 코일의 전류와 반대 방향인 유도전류가 생기고, 세그먼트의 유도전류에 의한 자기장과 슬릿을 통해 들어온 자기장의 변화에 의해 용탕에 유도전류가 발생하게 된다. 이렇게 용탕에 유도된 전류는 자기장과 작용 전자기력을 유발 cold crucible 벽면과의 무접촉 상태를 유지시키고 장입되는 원료를 용해시킨다. 한편 실리콘은 고체 상태에서는 반도체 재료로서 전기전도도가 낮고 용해하면서 전도전자 밀도가 금속과 같은 상태가 되는 재료이기 때문에⁽⁹⁾, 용융점이 높은 비금속 소재이면서도 전기전도도가 우수한 흑연으로 더미바나 예열체를 만들어 cold crucible 내에 위치시켜 초기 용탕을 형성시킨다.

본 연구에 사용된 cold crucible은 하부가 개방된 형태의 수직 연속주조형으로서 높은 전기전도도와 열전도도를 갖고 가스 방출이 적은 무산소용 재료로 제작되었다. 규격은 내경 50 mm, 외경 80 mm, 높이 200 mm로서 0.3 mm의 슬릿들에 의해 12개의 세그먼트로 분할되어 있으며 각 세그먼트 내부로 냉각수가 흘러 수냉되는 구조로 되어 있다. 인가 코일은 10 mm 직경의 동관을 사용하여 내경 100 mm, 높이 54 mm인 5턴의 솔레노이드로 cold crucible 외부에 설치하였다. 전원장치의 최대출력은 50 kW이며 주파수는 용탕면의 안정성을 확보하기 위하여 20 kHz의 고주파를 선택하였다.

실리콘의 경우에는 수냉되는 cold crucible 내에서 용해공정이 이루어져야 함에도 불구하고 전기전도도가 낮아 Joule 발열량은 적은 반면 용융점이 높아 복사열 방출이 크기 때문에 소재를 효율적으로 연속 용해하는 데에 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 Joule 가열효과를 극대화시키기 위해 cold crucible의 상부에 cold crucible과 동일한 방법으로 0.3 mm의 슬릿들에 의해 12개의 세그먼트로 분할된 높이 3 cm 흑

연 도가니를 설치하였다. 본 연구에서 제작한 CCCC 장치를 사용하여 실리콘 원료를 공급하며 연속적으로 용해주조하는 모습을 Fig. 1b에 나타내었다.

2.2 CCCC공정 평가

인가코일에 흐르는 전류는 고주파의 고전류로서 통상적으로 쓰이는 교류전류계로는 측정할 수 없다. 따라서 인가코일 근처에서의 자장 변화에 의해 솔레노이드 센서코일에 발생하게 되는 유도기전력을 측정 후 패러데이 유도법칙을 이용하여 계산하는 방

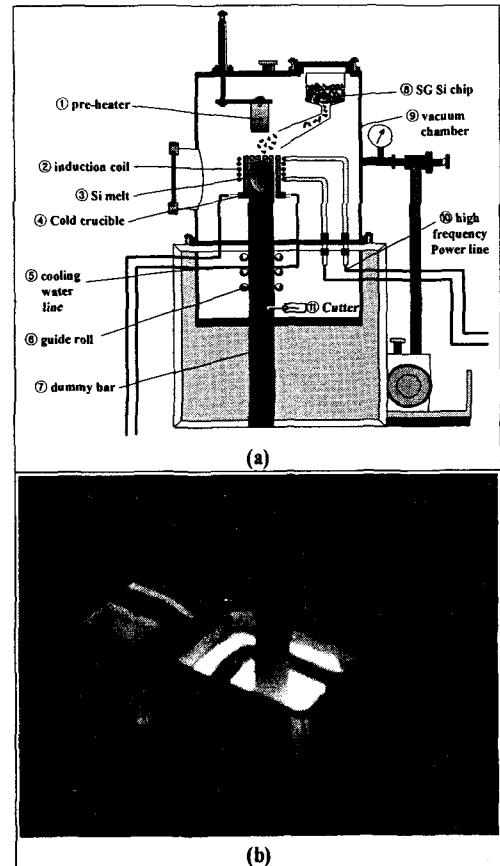


Fig. 1 (a) Schematic diagram of CCCC method and (b) a scene showing continuous melting and casting process using CCCC equipment developed in this investigation.

식을 취하였다^(11,12). 센서코일은 0.2 mm의 에나멜 동

선을 직경 3.0 mm의 유리막대에 10회 감아서 코일 전체 길이를 6.0 mm가 되도록 하였으며, 센서코일과 오실로스코프 사이를 연결하는 도선을 균일하게 꼬아서 센서코일 이외 부분의 면적을 통과하는 자속의 영향은 차폐하였다. 위의 방법으로 전류를 측정할 결과 본 실험에서 사용한 전원장치에 의해 인가코일에 흐르는 전류는 최대출력 50 kW에서 1,230 A였다.

Cold crucible이 동 소재로 제작되어 용탕을 측면에서 관찰할 수 없으므로 용탕이 cold crucible 벽면과 접촉하는 것을 감지하기 위해서는 cold crucible의 슬릿에 높이 방향으로 여러 개의 열전대를 삽입한 후 온도 변화를 측정하는 방식⁽⁵⁾을 취하였다. 이 때 자유표면의 모양을 측정하기 위해서는 용해 도중에 MgO 분말(100 mm)을 용탕과 cold crucible의 틈에 들어가게 한 후 전력을 차단 응고시킨 후 절단면을 관찰하는 방법⁽¹²⁾을 사용하였다. 실리콘의 무접촉 용해조건을 효과적으로 도출하기 위해서는 용융점이 비교적 낮으면서도 실리콘과 비중이 비슷하여 정수압 및 전자기압 관계를 모사할 수 있는 알루미늄을 사용한 기초실험을 수행하였다.

코일전류 및 도가니의 구조가 Joule 발열량과 전자기압에 미치는 효과를 정량적으로 관찰하기 위해서는 Vector Fields Ltd., Co.에서 개발한 유한요소 프로그램인 OPERA-3D를 사용하여 전자기장 수치해석을 수행하였다. 도체에 유도전류가 유기되는 경우에는 Biot-Savart법칙의 적용이 불가능하므로 자기장 벡터 포텐셜을 도입하였으며, 요소는 유도전류의 발생을 수치해석적으로 정확히 모사하기 위해서 cold crucible은 표면으로부터 표피두께 (skin depth)의 2배 되는 지점까지 5분할하였으며 용탕은 표피두께 길이 안에서 5분할하여 형성하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미늄을 사용한 기초실험으로부터 도출된 무접촉 용해 조건인 970 A의 코일전류를 인가해 실리콘을 용해하여 보았다. 실리콘은 고체 상태에서는 전기전도도가 낮아 유도용해가 불가능하므로 흑연 소재의 가열체를 cold crucible 내에 위치시켜 초기 용탕을 형성시켰다. 용탕이 형성된 후에는 전기전도도가 증가하여 금속과 같은 특성을 보이기 때문에 Joule 가열이 가능하여 용융 상태가 유지될 것으로 기대하였으나, 알루미늄에 비하여 전기전도도는 낮고 용융점은 높아 가열체를 제거한 후에는 용융 상태를 오래 유지할 수 없었다. 코일전류를 1,230 A로 증가시킨 경우에는 용융상태를 유지할 수 있었으며 cold crucible과의 무접촉 상태도 가능하였으나, 연속주조를 위하여 2.8~10 mm 크기로 파쇄된 실리콘 원료를 7.4 g/min의 속도 (1.5 mm/min의 연속속도에 해당)로 장입하는 경우에는 용탕의 상부면에 응고 스케일이 형성되는 문제점이 발생하였다.

실리콘은 밀도가 작아 무접촉 용해를 위한 전자기압 효과는 뛰어나나 전기전도도가 낮아 Joule 발열량 인한 가열효과는 작은 반면 용융점이 높아 복사열 방출로 인한 냉각효과는 커 소재를 효율적으로 연속 용해하는 데에 어려움이 있다. 따라서 현재는 수백 kW에 이르는 대용량의 전원장치를 사용하거나⁽¹³⁾ 별도의 2차 가열원으로서 플라즈마 가열을 병용하고 있다⁽¹⁴⁾. 본 연구에서는 일정 전력 투입 조건 하에서 전력효율을 향상시키며 Joule 가열 효과와 전자기압

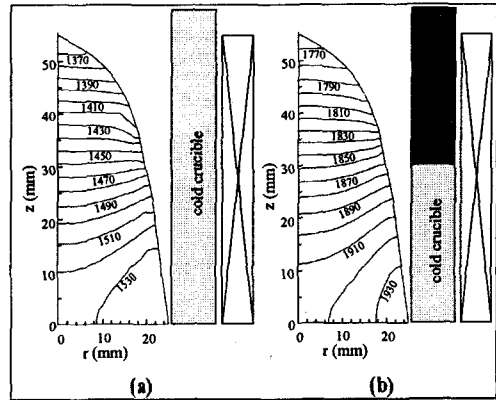


Fig. 2 The temperature distribution of Si melt with (a) in Cu cold crucible and (b) in Cu cold crucible + graphite crucible.

과를 최적화하기 위하여, Fig. 2b와 같이 cold crucible의 상부에 cold crucible과 동일한 방법으로 증방향 슬릿들에 의해 분할된 높이 3 cm의 흑연 도가니를 설치하고 세라믹 울로 단열 처리한 후 1,230 A의 코일전류를 인가해중으로써 실리콘을 7.4 g/min의 속도로 연속 용해주조할 수 있었다.

위와 같은 방식의 정량적인 효과를 조사하기 위하여 전자기장 해석 전용 프로그램인 OPERA-3D를 사용하여 코일전류 값이 1,230 A일 때 55 mm 높이의 실리콘 용탕에 발생하는 Joule 발열량을 도가니의 구조에 따라 계산하여 보았다. 전자기장 수치해석 시 필요한 용탕의 형상은 자속밀도 분포와 서로 영향을 주고받으며 전자기변수가 바깥에 따라 계속 바뀌게 되는데, 이를 수치해석적인 방법으로 예측하여 사용하려면 여러 가지 가정이 필요하고 또한 많은 수의 지배방정식이 커풀링돼 비선형성이 심하기 때문에⁽¹⁵⁾, 본 연구에서는 MgO 분말법⁽¹²⁾으로 측정하여 사용하였다. 수치해석 결과 cold crucible만을 사용하는 경우에는 총 Joule 발열량의 약 67%가 cold crucible에서 발생하여 냉각수로 손실되는데, cold crucible 위에 분할형 흑연 도가니를 얻는 경우에는 50%만 cold crucible에서 발생 손실됨을 알 수 있었다. 전자기장 수치해석으로부터 얻어진 요소별 Joule 발열량을 원천항으로 사용하여 실리콘 용탕에 대해 열전달 수치해석을 수행한 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2a에서 보면 용탕의 상부는 하부에 비하여 비표면적이 커 복사열 방출효과는 큰 반면에, 용탕 높이에 비례하는 정수압이 작아 용탕이 도가니 벽으로부터 멀리 떨어지게 됨에 따라 자기장의 집중효과가 작아 유도발열량이 줄어들게 되어, 용탕의 온도가 용융점 (1,420 °C) 이하로 떨어져 있음을 볼 수 있다. 바깥 및 위아래 면을 단열시킨 분할형 흑연 도가니를 cold crucible 위에 위치시킨 경우에는 흑연 도가니에서 발생한 Joule 발열량이 실리콘 용탕쪽으로 복사됨에 따라 용탕의 전 구간에 걸쳐 용융점 이상으로 온도가 올라가게 된다 (Fig. 2b).

또한 도가니 구조에 따른 실리콘 용탕의 cold crucible 벽면과의 무접촉 상태 유지 여부를 조사하기 위하여, 시간과 공간에 따라 변하는 자속밀도 (B)와 유도전류 (J)로부터 식 (1)을 이용하여 Lorentz 힘 (f)을 계산하고, 이로부터 식 (2)를 이용하여 전자기압 (E.M.P.)을 구한 후 용탕 높이에 의한 정수압 (H.P.)과

비교하였다. Fig. 3에 도시된 전자기압은 Lorentz 힘 중 r방향의 성분(f_r)을 한 주기(T)에 걸쳐 평균을 구한 후 다시 이를 용탕 표면($r = R$)에서 중심 축($r = 0$)까지 적분하여 구하였다.

$$\vec{j} = \vec{j} \times \vec{B} \quad (1)$$

$$E.M.P. = \frac{1}{T} \int_0^R \int_0^T f_r dt dr \quad (2)$$

Fig. 3의 계산 결과를 보면 cold crucible 위에 분할형 흑연 도가니(Gr)를 설치하는 경우 용탕의 상부에서 전자기압이 다소 감소하고 있으나, 이 구간은 정수압 역시 작은 구간이어서 용탕의 전 구간에 걸쳐 전자기압이 정수압보다 커 무접촉 상태를 유지할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에는 지금까지 살펴본 바와 같이 cold crucible의 상부에 종방향 슬릿들에 의해 분할된 높이 3 cm의 흑연 도가니를 설치하고 세라믹 몰로 단열 처리함으로써 개선된 CCCC 장치에 의해 제조된 직경 5 cm의 원형(Fig. 4a) 및 단면적 5×5 cm²(Fig. 4b)의 사각형상 실리콘 주괴의 사진을 도시하였다. 1,230 A의 코일전류를 인가해줌으로써 실리콘을 1.5 mm/min의 속도로 무접촉 조건에서 연속하여 용해주조할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 CCCC법에 의하여 실리콘을 무접촉 조건에서 연속적으로 용해주조하고자 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 실리콘과 밀도가 비슷한 알루미늄을 이용한 모사 실험을 통하여 용탕과 cold crucible 벽면과의 무접촉 용해 조건을 효과적으로 조사할 수 있었다.
- (2) 높은 용점과 낮은 전기전도도로 인하여 많은 전력을 요하는 실리콘을 전자기주조하는 경우 정수압이 낮은 용탕의 상부는 수냉하지 않는 분할형 흑연 도가니 내에 위치하고 정수압이 증가하는 용탕의 하부는 cold crucible 내에 위치하도록 도가니 구조를 설정함으로써, 용탕 전 구간에 걸쳐 전자

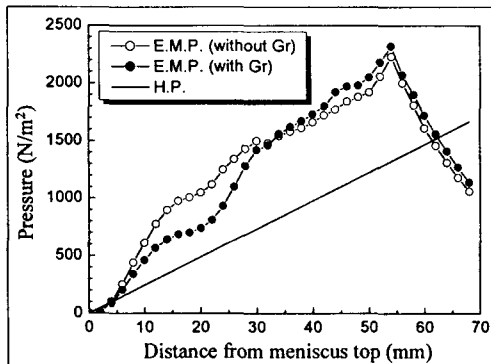


Fig. 3 Relation between the electromagnetic pressure under the induction coil current of 1,230 A and the hydrostatic pressure with crucible configuration.

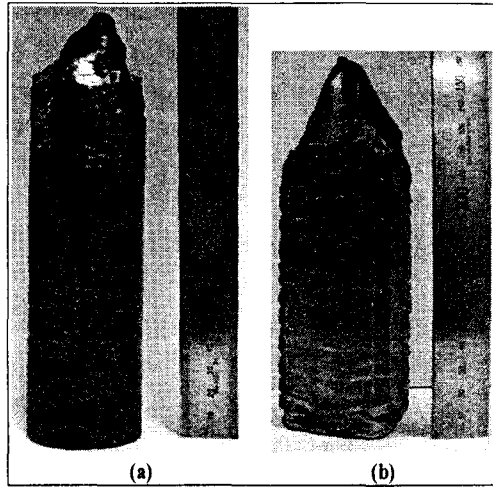


Fig. 4 Poly-crystal silicon ingots produced by CCCC method; (a) 5 cm circular and (b) square ingots.

기압을 정수압보다 크게 유지시키면서도 용탕의 가열 효과를 크게 향상시켜, 무접촉 조건에서 직경 5 cm의 실리콘 주괴를 1.5 mm/min의 속도로 제조할 수 있었다.

References

- [1] I. Perichaud, S. Martinuzzi and F. Durand, *Solar Energy & Solar Cells* 72 (2002) 101.
- [2] E. Ehret, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 53 (1998) 313.
- [3] 第1回 エネルギー使用合理化シリコン製造プロセス開發(事後評価) 分科會 資料 6-1.
- [4] M. Schmela, *Photon International* April (2004) 34.
- [5] G. Dour, E. Ehret, A. Laugier, D. Sarti, M. Garnier and F. Durand, *J. of Crystal Growth* 193 (1998) 230.
- [6] M. Schmela, *Photon International* March (2005) 66.
- [7] M. Schmela, *Photon International* September (2004) 52.
- [8] H.J. Scheel and T. Fukuda, in "Crystal Growth Technology" (Wiley, 2003) p. 286.
- [9] T. Markvart and L. Castañer, in "Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications" (Elsevier, 2003) p. 140.
- [10] V.M. Glazov, S.N. Chizhevskaya and N.N. Glagoleva, in "Liquid semiconductors" (Plenum press, 1969) p. 55.
- [11] M.J. Ha and Z.H. Lee, *J. Kor. Foundrymen's Soc.* 14 (1994) 159.
- [12] M.J. Ha, in "Effect of Inductor Coil Shape on the Free Surface Shape of Molten Tin" (KAIST M.S. thesis, 1994) p. 30.
- [13] European Patent No. 1-254-861-A1.
- [14] Japanese Patent No. 2001-19594.
- [15] F. Negrini, M. Fabbri, M. Zuccarini, E. Takeuchi and M. Tani, *Energy Conversion & Management* 41 (2000) 1687.