

## Dendritic web으로 성장된 규소 결정속의 결함 규명

김영관

시립 인천대학교 재료공학과, 인천, 402-749

### Characterization of the structural defects in the dendritic web-grown silicon ribbon

Young Kwan Kim

Department of Materials Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

요 약 Dendritic-web 방법으로 성장된 규소의 결정속에 존재하는 여러 결함을 화학적 etching 방법으로 규명하였다. Twin plane상에 존재하는 전위의 loop이 관찰되었고 이들은 규소의 self-interstitial이 condensation되어서 형성된 것으로 판단된다. 이들 규소의 self-interstitial은 응고 온도로부터의 급냉에 의하여 혹은 oxide precipitation에 의하여 생성된 것으로 여겨진다.

**Abstract** The dislocation configuration in web-grown silicon ribbon was investigated using chemical etching techniques. The presence of dislocation loops on twin planes is observed and accounted for by self-interstitial condensation. The interstitials were either quenched in, due to the rapid cooling of the ribbon from the solidification temperature, or produced by oxide precipitation on the twin plane. Very large faulted loops of mm size were also observed.

#### 1. 서 론

규소의 용체로부터 성장되는 sheet내에서 가장 많이 존재하는 결함은 전위, swirls 그리고 쌍정이다. 이중 특히 전위는 태양전지의 효율을 떨어뜨리므로 태양전지로 사용되 고자 하는 규소 판막은 최소한의 전위농도를

갖는 것이 바람직하다. Dendritic web 성장법 은 약 100 micron 두께의 규소 ribbon을 생산 하는데 이 ribbon은 die에 의하여 모습이 형성되기 보다는 표면장력과 평면의 결정성에 의하여 그 모습과 내부의 twin이 형성된다. 이 web 공정에서의 안정된 결정 성장을 위하여서는 최소한 3개 이상의 쌍정면이 필요

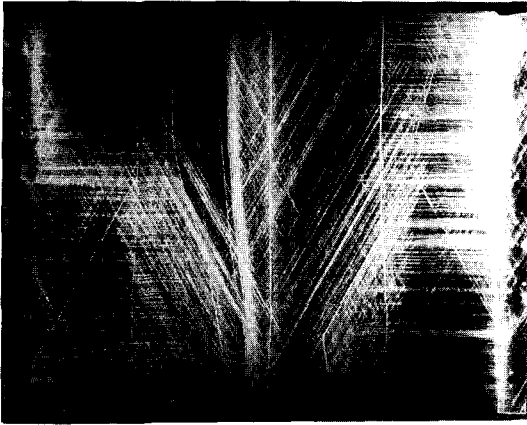


Fig. 1. Full width X-ray topograph of 3.5 cm wide Westinghouse web silicon ribbon taken with  $g=[220]$ . Courtesy of Westinghouse Electric Corporation.

한 것으로 알려져있다[1, 2]. 이 web 공정으로 현재 까지 6cm 너비의 ribbon이 성장되었다. 이 연구의 주요 목적은 dendritic web 방법으로 성장된 규소의 결정속의 결함들을 화학적 etching 방법을 사용하여 규명하는 것이다. 이미 Fig. 1에서 보듯이 X-ray를 이용한 topograph로 web내의 결함 구조는 밝혀졌다. 여기서는 보다 깊이 있는 규명을 위하여 ribbon의 평면과 성장 방향에 수직 및 평행 방향의 단면을 관찰하였다. 관찰은 광학 현미경과 SEM을 사용하였다. 이러한 방법을 사용하여 ribbon의 성장 방향에 따른 결함의 존재 상태, 쌍정과 전위간의 관계 또한 두께 변화에 따른 결함의 변화양태를 관찰 규명하였다.

## 2. 실험

본 연구를 위한 시편은 Westing House Electric Corp.[3]에서 제조된 규소 web이다.

Dendritic web 성장 장치의 모습은 Fig. 2에 있다. 두개의 2.5cm 너비의 ribbon으로 부터 시편이 채취되었다. 두 개의 ribbon은 1.16~1.76cm/min의 속도로 성장되었다. 두께는 0.094~0.11mm이다.

Ribbon은 매우 brittle하고 얇기 때문에 현미경 관찰을 위한 시편 준비에 매우 세심한 주의가 필요하다. 우선 diamond sciber로 시편이 절단되었다. Web의 끝부위와 dendrite 사이 지역은 가장 얇은 부위이므로 쉽게 절단되었다. 가장 두꺼운 부위인 dendrite 지역은 여러번의 scratch가 필요하였다. Scratch 후에 web 전체를 접착 테이프로 붙인 후에 절단하는 것이 전체가 깨지는 위험을 막는데 크게 도움이 되었다.

시료의 결정은 Fig. 2에서 보이듯이 표면이 (111)이고, 성장 방향은  $[2\bar{1}\bar{1}]$ 이다. 성장 방향에 평행인 단면은 (011)이다. 이들 단면에 존재하는 결함을 관찰하면 결정 성장에 관련된 전위등의 형성등을 확인할 수 있다. 관찰하고자 하는 면은 연마된 후에 dash 용액에 1~1.5분 동안 etching되었다.

본 실험중의 일부는 planar etching을 하여 표면으로 부터 일정한 두께를 제거하여 두께에 따른 결함들의 변화를 관찰하였고 특히 쌍정부위의 결함의 존재 형태를 조사하였다. 산화 적층 결함의 핵 존재 형태를 관찰하기 위하여 700°C와 1100°C의 두 온도에서 22시간과 9시간의 열처리를 Argon 가스 분위기 내에서 실시하였다.

이 연구에서는 brittle한 시편을 mount로부터 분리, 다시 부착등의 조심스러운 작업이 필요하였다. 시편이 brittle하고 또한 강한 etchant에 견디어야 하는 문제로 인하여 mounting 재료의 선택에 세심한 주의가 필요하였다. 용점이 낮은 wax는 시편을 mounting으로부터 깨짐이 없이 분리하는데 적합하였

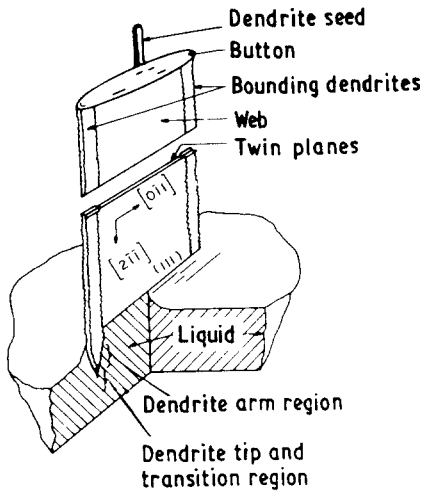


Fig. 2. The web dendritic growth process and the crystallography of the ribbon.

다. Black wax는 강한 Sirtl 용액에 insoluble 한 것으로 판명되었다. 그러나 black wax로부터 시편을 분리하는 데는 큰 어려움이 있어서 paraffin wax를 사용하였다. 그러나 이 paraffin wax는 너무 연하여 시편을 연마 공정중에 확실히 지탱하지 못하고 또한 연마중에 녹아 나와 규소 시편 표면에 오염되는 문제가 발견되었다. 이들 어려움을 극복하기 위하여 paraffin과 epoxy를 동시에 이중으로 사용하는 기술을 Fig. 3에서와 같이 개발하여 적용하였다. 이 mounting 기술은 paraffin이 연마면과의 접촉 부위를 줄여 연마면을 보호하게 되었다.

이후에는 paraffin의 규소 연마면에서의 오염을 더욱 줄이기 위한 기술이 필요하였다. 먼저 규소면을 convex하게 만들기 위하여 매우 연하고 섬유가 긴 polishing cloth에 1차 연마를 시행하였다. 이때 주로 시편과 epoxy 사이에 있는 paraffin이 제거된다. 이후에 MINIMAT auto-polisher에 2차 연마를 시행하였다. 최종연마는 Syton 40 연마제를 사용

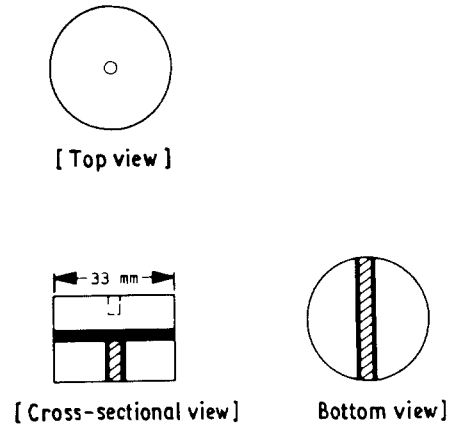


Fig. 3. The metallographic mounting technique employing two waxes. (□), epoxy, (dark), paraffin and (hatched), silicon specimen.

하여 약 30분간 시행하여 완전히 깨끗한 표면을 갖는 시편을 획득하게 되었다. 이후 저융점의 paraffin은 손쉽게 제거되었다.

### 3. 결과 및 고찰

(211)면에서 관찰된 전위는 대개가 중심부에 있는 쌍정과 관련이 된 것으로 보였다 (Fig. 4). 또한 보다 빠르게 성장된 ribbon 내에 보다 많은 전위가 존재함도 관찰되었다 (Fig. 4b). 이들 쌍정면에 존재하는 전위들간의 간격도 역시 성장 속도의 영향을 받아서 보다 빠르게 성장된 web에서의 전위들간의 간격은 약 2 micron이고 보다 서서히 성장된 web에서의 전위들간의 간격은 4에서 13 micron 사이에 있음이 관찰되었다.

보다 더욱 자세히 전위를 관찰하기 위하여 SEM이 사용되었고 그 결과는 Fig. 5에 있다. 두가지의 전위가 관찰되었다. 하나는 loop 형태로 쌍정면에 존재하는 전위, 또하나

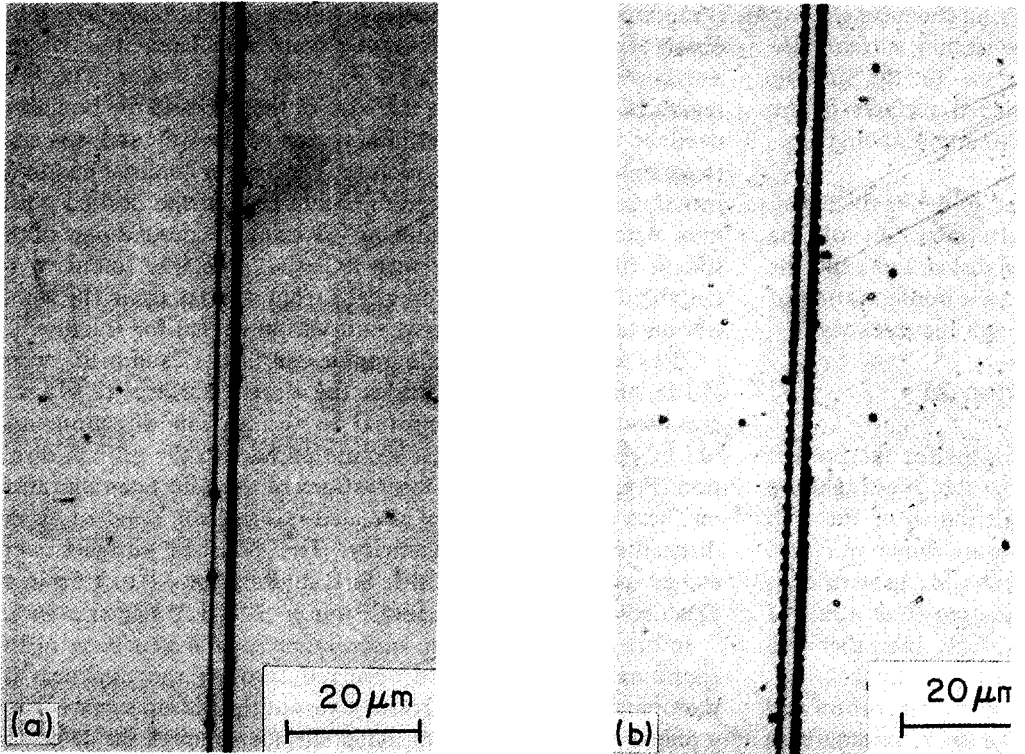


Fig. 4. Optical micrograph of the  $(2\bar{1}\bar{1})$  cross-section of silicon ribbons grown at : (a) 1.16 cm/min and (b) 1.76 cm/min. Sirtl solution 1.5 min.

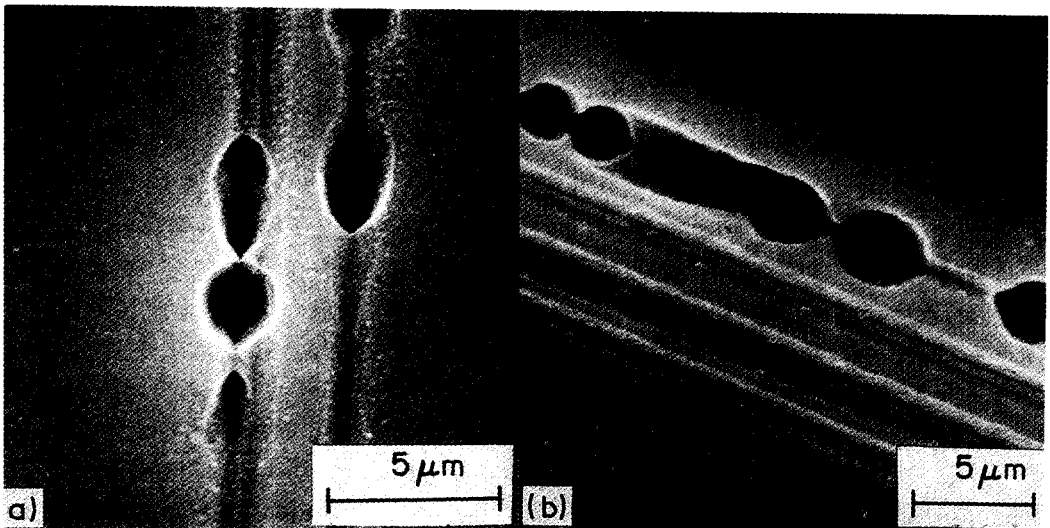


Fig. 5. Scanning electron micrograph of dislocation etch pits on the  $(2\bar{1}\bar{1})$  plane of silicon ribbon : (a) The geometry of the etch pits and (b) the relationship of the etch pits and the twin plane. Sirtl solution 1.5 min.

pure edge 형태로 쌍정면에 존재하는 전위이다. 전위들과 쌍정면과의 매우 친밀한 관계가 Fig. 4b에 보여지고 있다. 이 관찰에서 보면 전위들이 실제로 쌍정면에 걸치고 있음을 알수있다.

이들 전위와 쌍정면과의 관계를 보다 자세히 관찰하기 위하여 (111)면에 따른 평면 etching을 시도하였다. 이들 쌍정면상에 존재하는 전위들은 고농도의 전위 loop형태로 존재함이 관찰되었다(Fig. 6). 이들 loop들의 평균 직경은 약 5 micon이다. 이 크기는 Fig. 5에서 관찰된 전위들간의 간격과 일치한다. 이들 loop들은 쌍정면상에서 농축되어진 interstitial로 이루어진 것으로 판단된다. 이것으로 미루어 쌍정면이 이들 interstitial들의 효과적인 sink이며 이 web-grown 규소 결정의 quality에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

Ribbon내에 존재하는 excess interstitial은

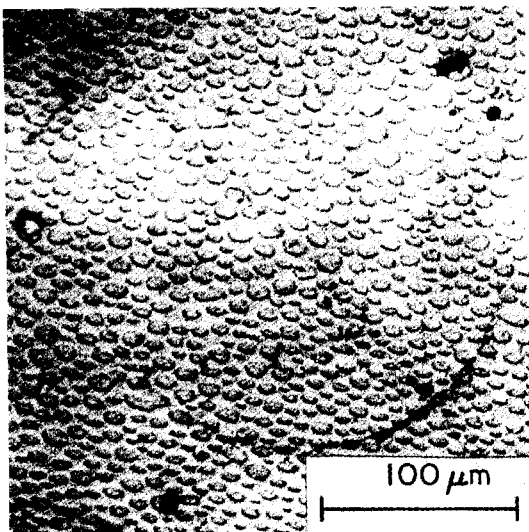


Fig. 6. Optical micrograph of the (111) ribbon surfaces showing the dislocation configuration on the twin plane. Sirtl solution 1.0 min.

결정성장이 빠른 것에 기인하거나 혹은 쌍정면에 존재하는 silica 입자들에 의하여 기인될 수 있다. 쌍정면에 존재하는 SiO<sub>2</sub> precipitates는 Fig. 7의 SEM 사진에서 볼 수 있다. 사진에서 볼 수 있듯이 SiO<sub>2</sub>가 precipitate될 때 발생하는 부피 팽창이 주위의 규소에 fracture를 주기에 충분한 strain을 주고 있다. SiO<sub>2</sub> 입자가 형성될 때 두개의 산소 원자당 한개의 규소 interstitial이 emmission된다는 사실은 이미 알려져 있다[6]. 따라서 이 규소 web 성장에서 SiO<sub>2</sub>가 precipitate됨에 따라 규소의 interstitial이 쌍정면에 condensed되어서 작은 전위의 loops로 되어 가고 있음을 확인할 수 있다[6].

응고 공정중에 쌍정면 끝부위에 있는 re-

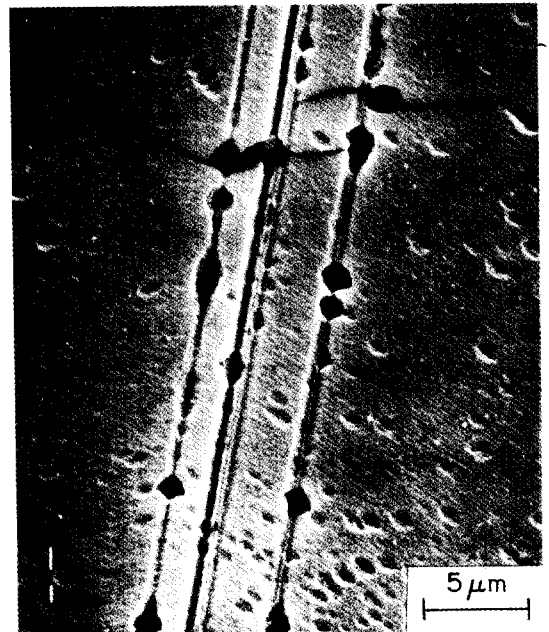


Fig. 7. Scanning electron micrograph of (011) plane showing oxide precipitates and the associated fraction of the material. Sirtl solution 1.0 min.

entrant angles 속에 존재하는 액상 규소중에 산소의 농도가 높을 것으로 예상되고 있다. 그것은 Fig. 8에서 충분히 유추가 가능하다. Fig. 8에서 보면 응고 계면에서는  $141^\circ$ 의 re-entry angle과  $219^\circ$ 의 exterior angle을 갖는 ridge가 서로 교대로 존재함을 볼 수 있다. 이 계면 구조는 solute 농도의 변화와 유관함을 예상할 수 있다.

Web속의 산소의 분포를 확인할 수 있는 실험이 진행되었다. 6개의 시편이 준비되어  $700^\circ\text{C}$ 에서 22시간,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 9시간의 열처리가 행하여졌다. 이 실험의 결과 산소와 관련된 결함(oxidation induced stacking faults)의 농도가 쌍정 근처에 많이 존재함이 발견되었다(Fig. 9 참조). 쌍정의 양쪽에 산소가 적은 지역에서는 적층 결함이 적음이 확인되었다. 최초 응고시에 산소의 농도가 균일하다고 가정하면 이 쌍정면의 존재가 산소원자들을 흡수 확산시키고 있다고 유추할 수가 있다.

$(01\bar{1})$ 면에서의 관찰은 성장 방향으로 1 혹은 2mm 길이의 거대한 예상치 못한 결함의 존재를 확인하였다. 이들의 일부분은 Fig. 10

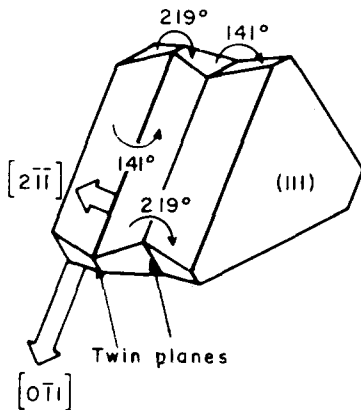


Fig. 8. The crystallography of the solidification front in a crystal containing two twins.

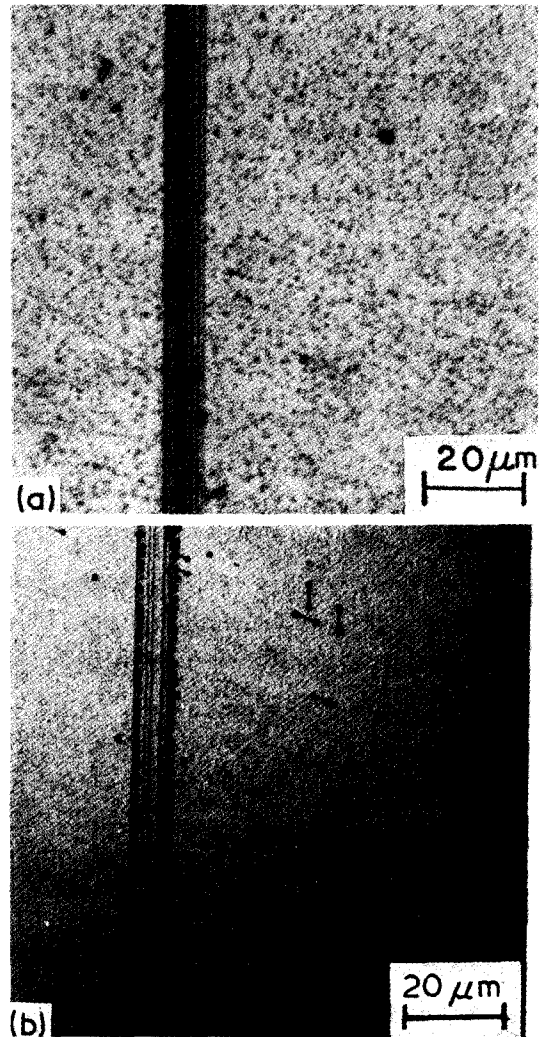


Fig. 9. Optical micrograph of  $(2\bar{1}1)$  plane of silicon ribbon : (a) prior to heat treatment and (b) same specimen as in (a) after 9 h at  $700^\circ\text{C}$  and 9 h at  $1100^\circ\text{C}$ . Sirtl solution 1.5 min.

의 현미경 사진에 나타나 있다. 이 결함은 liquid-solid interface에서 형성된 interstitial loop가 계면 근처의 interstitial point defects를 흡수하면서 성장하고 있음을 유추케 한다. 주목할 사항은 이 거대한 적층 결함면 상에는 작은 전위의 loop이 존재하지 않고 있는



Fig. 10. Optical micrograph of (011) plane showing twin planes, dislocations on the twin plane and portions of two large faulted dislocation loops. Dash solution for 30 min.

며, 한개의 면 결함으로 보이면서도 D-defect로 보이는 point defects cluster의 etch pit 방향이 면의 좌우에 변하지 않고 있음이다. Interstitial 적층 결함은 Aa Bb Cc A/a Cc B/b Cc Aa Bb (여기서 / 는 쌍정면을 가리킴)로 표시될 수 있는 microtwin과 구조상 동일하다[7]. 이 결함은 기존 쌍정면상에서 형성

되면 소멸하게 된다. 이 과정은 기존 쌍정의 양면 성장을 가져올 수 있다.

이 거대한 결함은 실제로 용체를 닿아서 성장하였다고 볼 수는 없다. 왜냐하면 web의 인상 속도가 빠르고 또한 이 결함은 bounding 전위가 존재하기 때문이다. 만약에 이 결함이 용체의 계면에 닿아서 성장이 되면 무한정 성장되므로 bounding 전위는 존재할 수가 없다. 또한 고체와 용체의 계면에는 compressive 응력이 가장 크게 작용되고 있기 때문에 interstitial 농도를 최소화 하므로 loop이 계면으로 성장하는 것을 막을 것이다[8].

이 적층 결함의 크기는 Wada et al. [4]이 CZ-grown 규소 결정에서 two-dimensional 적층 결함의 연구에서 사용된 toroidal approximation 방법으로 유추될 수 있다. 이 방법에 의하면 액-고상 계면에서 3cm 떨어진 지점에서 0.25cm 크기의 적층 결함이 생성될 수 있다고 예측할 수 있다. 실제로 측정된 전위의 직경은 0.038~2.3mm의 범위에 있다. 이 거대한 적층 결함은 늘 쌍정 근처에서만 존재한다는 사실로부터 역시 쌍정면에 존재하고 있는 silicon dioxide cluster로부터 emission되는 interstitial에 의하여 성장되고 있다고 유추된다.

마지막으로 최근에 CZ-grown 규소 단결정 중에서 많이 발견되고 있는 D-defect에 대한 고찰이다. 이 D-defect는 이 실험에서는 Fig. 7과 Fig. 10에서 보여지고 있다. 이 결함의 특징은 우선 산화 열처리된 규소의 결정중에는 발견되지 않고 As-grown 상태의 web 규소에만 발견되고 있다는 사실이다. 이는 이들 결함이 vacancy cluster의 가능성을 충분히 유추할 수 있게 한다. 또한 이들의 etch pit의 방향으로 부터 안정된 성장을 위한 쌍정의 수가 홀수임을 다시 확인할 수 있다. 더우기 이들 etch pit의 방향으로 부터 단면에

발견되는 면 결함이 결정 성장시에 형성되는 쌍정인지 아니면 결정 성장 후의 냉각 단계에서 형성되는 적층 결함인지를 가름할 수 있게 한다.

#### 감사의 글

본 연구는 서울대의 신소재 박막 가공 및 결정성장 연구 센터의 '94년도 지원 계획으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] D.R. Hamilton and R.G. Seidensticker, J. Appl. Phys. 31 (1960) 1165.
- [ 2 ] E. Billig, Proc. R. Soc. A229 (1955) 346.
- [ 3 ] R.G. Seidensticker and R.H. Hopkins, J. Crystal Growth 50 (1980) 221.
- [ 4 ] K. Wada, N. Inoue and J. Osaka, Precipitation of oxygen and Mechanism of Stacking fault Formation in Czochralski silicon Bulk Crystals, Defects in Semiconductor II (Elsevier, New York, 1983) pp. 125-139.
- [ 5 ] A. Bourret, Oxygen Aggregation in Silicon, Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors (Metallurgical Society of AIME, 1984) pp. 120-146.
- [ 6 ] W. Patrick, E. Hearn and W. Westdrop, J. Appl. Phys. 50 (1979) 7156.
- [ 7 ] O.L. Krivanet and D.M. Maher, Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 451.
- [ 8 ] O.W. Dillon, Jr., C.T. Tsai and R.J. De Angelis, J. Appl. Phys. 60 (1986) 1784.
- [ 9 ] B. Leroy, *ibid*, 53 (1982) 4779.
- [ 10 ] H. Foll, V. Goesele and B.O. Kolbesen, J. Crystal Growth 40 (1977) 90.