Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 13, No. 4 (2003) 182-186

Growth and characterization of 240 kg multicrystalline silicon ingots grown by directional solidification

Jung Min Kim and Young Kwan Kim†

Department of Material Science & Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

(Received March 27, 2003)
(Accepted June 3, 2003)

Abstract The photovoltaic industry has been forced to lower the production cost in many ways. Ingot preparation technology is growing rapidly toward large-scale production. Multicrystalline silicon ingot of 69 cm square cross section, 240 kg has been produced with fully automated equipment. During solidification, heat has been extracted from the bottom of the crucible through the graphite pedestal moving downward. The characteristics of the large ingot grown in this method are found to be uniform structurally and electrically.

Key words Directional solidification, HEM, Soalr cell

방향성 응고법으로 성장된 대형(240 kg) 다결정 규소 잉곳의 성장 및 특성평가

김정민, 김영관†

인천대학교 신소재공학과, 인천, 402-749

(2003년 3월 27일 접수)
(2003년 6월 3일 심사완료)

요 약 태양전지의 제조가격의 저가화를 위한 노력이 다각적으로 진행되고 있다. 이중에 하나가 규소 잉곳의 대형화이다. 가로 세로 69 cm 무게 240 kg의 초대형 규소 잉곳을 자동화된 결정성장로를 이용하여 제조하였다. 이 방법은 규소 용체의 열을 하부 흑연 기판을 아래로 이동하면서 축출함으로써 방향성 응고를 유도하고 있다. 이 방법으로 제조된 규소 잉곳을 평가하여 본 결과 전기적, 구조적으로 매우 균일하고 태양전지의 제조에 적합한 것으로 판명되었다.

1. 서 론

현재 대부분의 태양전지는 규소 결정을 기본 재료로 하고 있고 이 경향은 향후에도 당분간 계속 이어질 전망이다[1]. 태양전지용 규소의 원료는 제조 가격을 낮추기 위하여 대개가 반도체용 규소생산에서 부산물로 나오는 규소를 사용하고 있다[2]. 하지만 최근에 태양전지의 수요가 늘어남에 따라서 이들 원료의 수급이 원할치 않을 것으로 예상되고 있다[3]. 이외에도 태양전지의 가격을 낮추고자하는 노력은 여러 각도로 시도되고 있다. 이중에 한가지가 잉곳의 대형화이다[4]. 반도체용 규소 잉곳의 제조방법인 Czochralski는 결정성이 우수한 단결정이 성장되지만 제조 비용이 높고 또한 수율을 향상시키는데 어려움이 있다. 본 연구에서는 기존의 HEM(Heat Exchange Method)용으로 준비된 결정성장로를 이용하여 용체의 하부로부터 응고가 시작되는 방향성 응고법으로 240 kg의 대형 잉곳을 제조하여 태양전지용으로의 사용 가능성을 확인하고자한다. 이때 확인코자하는 사항은 결정성장후의 crack의 유무, 결정의 부위별 입도 균일도, 전기저항치 균일도, 입도 형상의 균일도 등이며 그 후 잉곳을 slicing을 통해서 규소기판으로 만들고 이를 이용한 다결정 태양전지 제조를 한 후에 변환효율 측정을 통하여 전기적 특성을 알아보았다.

†Corresponding author
Tel: +81-32-770-8272
Fax: +81-32-761-6658
E-mail: youngkim@incheon.ac.kr

2. 실험 방법

2.1. 잉곳 성장

본 연구에서 사용되는 결정성장 장치는 미국의 GT solar 사에서 제조된 규소 다결정 성장 장치인 GT-MX225를 사용하였다. 규소 원료는 원료 생산공정에서 부산물로

나오는 scrap 240 kg 준비하였고 dopant는 잉곳의 비저항치가 1 Ωcm가 되도록 계산을 하여 순수 boron을 27 mg을 준비하였다. 응고시에 crucible과 규소 잉곳의 열팽창 차이와 접합으로 인한 잉곳의 crack 발생을 피하고자 4각형 silica crucible의 내부에 silicon nitride분말 slurry을 분사 한 후에 건조로에서 건조시킨 것을 사용하였다. 응고를 위한 냉각은 하부의 graphite pedestal을 이용하여 균일하게 열이 분출되도록 하였다. 응고가 진행될 때 잉곳의 위치는 점차로 낮아져서 heater의 중심부로부터 점차로 멀어진다. 이로 인하여 응고되는 고체 내에서는 온도의 구배가 생긴다. 이 온도의 구배가 응고가 계속 진행되도록 촉진하는 역할을 한다.

잉곳 성장동안의 온도의 변화 및 power의 변화는 Fig. 1에 보여진다. 그림에서 보듯이 용해는 총 10시간에 걸쳐서 완료되었으며 응고는 총 36시간에 걸쳐서 이루어졌다. 따라서 응고는 평균 111 g/min의 속도로 진행되었다.

특성 평가는 우선 육안으로 잉곳 외부의 이상유무를 확인하였고, 잉곳의 세부분 bottom, middle, top에 대해서 각 부분당 5개의 시편을 채취하여 현미경을 이용하여 grain morphology, grain size를 조사하였고 4-point probe를 이용하여 비저항치를 측정하였다.

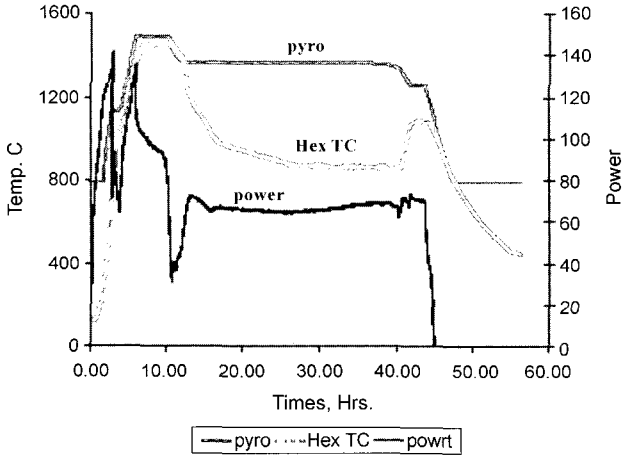

Fig. 1. Process parameter data for a 69 cm square cross section muliticrystalline silicon ingot.

Fig. 2. 69cm square cross section muliticrystalline silicon ingot.

2.2. 태양전지 제조

본 연구에서 성장된 다결정 잉곳이 태양전지용으로 적합한가를 알아보기 위해서 slicing 공정이 끝난 기판을 100× 100 mm의 크기로 만든 후 아래순서의 방법으로 다결정 태양전지를 제조하여 보았다. 먼저 다결정 기판을(HF : HNO_3 : Acetic Acid = 3 : 5 : 3)의 etchant를

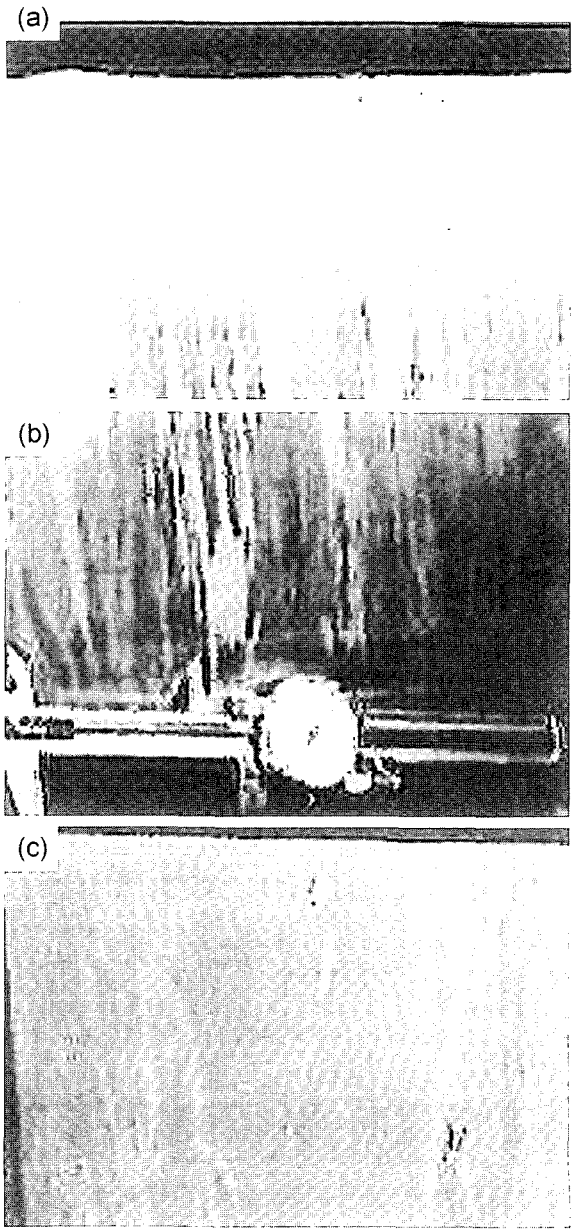

Fig. 3. Vertical cross section of 64 cm multicrystalline silicon ingot (a) bottom part (b) top part (c) side part.

이용하여 saw damage를 제거하기 위한 etching을 실시하였으며, 그 후 $POCl_3$을 이용하여 emitter 층을 형성 시켰다. 확산 공정이 끝난 기판은 etchant를 이용하여 edge isolation을 시켰다. 또한 확산 후 잔존하는 PSG(Phosphorus Silicate Glass)를 제거하기 위한 목적으로 BHF (Buffered Hydrofluoric Acid)를 이용 이를 제거하였으며 PECVD를 이용해서 SiN막을 반사방지막으로 형성하였다. 태양전지 전극 형성을 위해서는 상업용 태양전지용 전극형성에 많이 이용되는 screen printing 방법을 이용 전극을 형성하였으며, 건조 후 co-firing을 통한 전극형성을 마쳤다.

본 연구에서 제조된 다결정 태양전지의 전기적 특성을 알아보기 위해서 New Sun사의 태양전지 simulator을 이용 태양광원과 유사한 AM1.5에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다결정 잉곳 분석

Fig. 2에서 보듯이 잉곳은 가로 세로 69 cm 높이 29 cm의 사각형을 이루며 외부에 crack은 전혀 없었다. 외부의 형상 및 crucible과 유착된 흔적이 없는 것으로 보아 silicon nitride 분말을 silica crucible에 도포한 방법이 240 kg의 대형 잉곳 성장에도 유효함을 확인하였다. 또한 crucible은 잉곳의 냉각이 완료되면 자연히 파손되어 분리상 어려움이 전혀 없었다. 최종 응고 부위인 잉곳의 상부의 형상이 약간의 convex 형상을 유지하고 있고 또한 상부 구석부에 최종 응고된 결정 혹의 크기가 작은 것으로 보아 응고가 일 방향으로 매우 순조롭게 진행되었음을 알 수 있다. 이로부터 본 연구에서 사용된 열 축출 방법이 한 방향으로의 방향성 응고를 유지시키고 있음을 보여준다. 이것은 Czochralski의 경우처럼 열의 전달이 성장되는 잉곳을 통하여 3차원적인 경우 고액 계면의 형상이 평면이 아니라 심한 convex형태를 보여주는것과 대조적이다.

Fig. 3는 잉곳의 세로 절단면을 보여준다. 사진에서 보듯이 grain의 형상이 수직상으로 발달이 되어서 비록 다결정이지만 태양전지로 제조시에 효율의 저하가 최소화되는 바람직한 결과이다. 이 결과는 상기 Fig. 2에서 본 잉곳의 상부가 평탄한 결과와 일치한다. 이로서 crucible 하부의 graphite pedestal을 이용한 냉각 방법이 수직상의 결정성장을 유도함을 확인하였다. 또한 grain의 크기가 상·하부에 별 차이가 없음을 보인다. 이 결과는 태양전지로 사용하기에 매우 바람직한 결과로서 균일한 전지 효율을 기대 할 수 있다. 사진에서 보면 잉곳의 하부보다는 상부가 넓게 형성되고 있음을 볼 수 있다. 이것은 비록 crucible은 상하가 같은 너비이지만 응고가 진행됨에 따라서 점차로 crucible의 상부가 변형되고있음을 유추케 한다. 이 현상은 규소가 응고되면서 점차로 실리카 도가니의 변형이 진행되고 또한 규소 용체보다는 고체의 비중이 낮아 응고되면서 부피의 팽창이 이루어져 야기된 것으로 보인다. 또한 비록 잉곳의 대부분에서 일방향의 응고가 진행되었으나 측면에서도 응고가 약간 진행되어 일 방향성 응고를 약간 훼손하고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 이 부위는 태양전지용으로 사각형 괴의 가공시에는 제거되는 부위임을 알 수 있다.

Figs. 4, 5는 잉곳의 각부위로부터 시편을 채취하여 grain의 크기 및 형상을 관찰한 결과이다. 그림에서 보듯이 각 부위별로 grain의 형상이 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있다. 또한 Fig. 5에서 보듯이 잉곳의 각 부위의 grain의 크기가 거의 차이가 없음을 보이고 있고 또한 grain의 크기가 거의 1 cm 정도의 크기를 보이고 있음을 보았다. 이는 seed를 사용하지 않은 결정성장에서

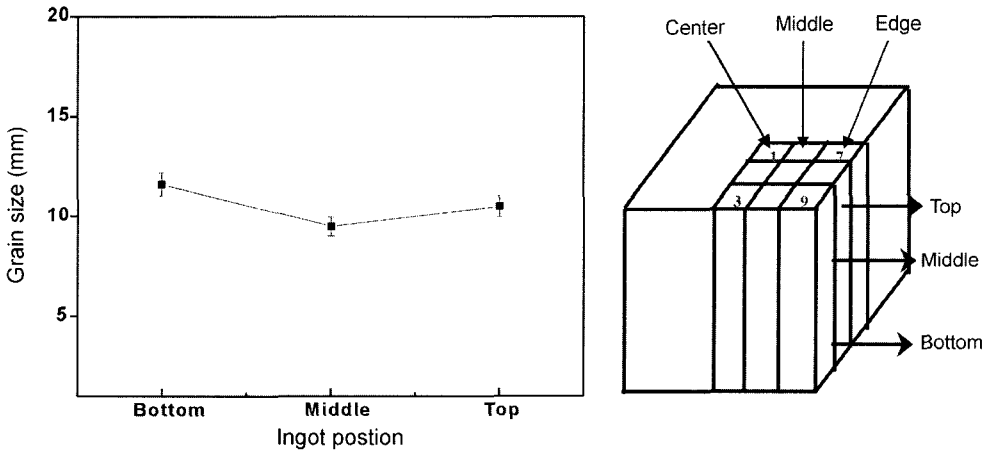

Fig. 4. Grain size of each ingot position.

Fig. 5. Grain shape of 64 cm multicrystalline silicon ingot.

거의 찾아보기 힘들 정도의 커다란 입도이다. 결정의 입도가 이처럼 커다란 경우 결정결함의 집합체인 입계의 영역이 줄어들어 태양전지로 사용될 때 효율의 저하가 최소화 될 수 있음을 예상 할 수 있다. 이 결과는 이 결정성장 방법이 일방향의 방향성이 매우 강하게 유지되는 성장 방법이며, 또한 용체와 고체의 계면이 매우 안정되게 평면으로 유지되고 있음을 유추할 수가 있다. 즉 열의 전달이 고체를 통하고 이것은 다시 crucible과 하부 고체(graphite pedestal)의 한 방향으로만 전달되므로 Czochralski의 경우처럼 응고된 고체가 argon 가스에 노출되어 냉각속도가 매우 높게 되는 것과는 차이가 있다.

만약에 Czochralski의 방법으로 결정성장을 하여 다결정을 생산할 경우엔 단결정의 ingot에서 발견되듯이 계면이 위로 convex 해지므로 결정의 방향도 본 연구에서처럼 일방성이 유지되기가 어렵고 또한 입도의 크기도 이처럼 커질 수가 없을 것으로 유추된다. Fig. 6는 잉곳의 각 부위에서 채취된 시편을 이용한 비저항치의 측정결과이다. 또한 이론적으로 normal freezing이 되었다고 가정 할 때의 저항치의 예상치를 동시에 보여 주고 있다. 이 normal freezing의 계산 결과는 아래의 식(1)을 이용

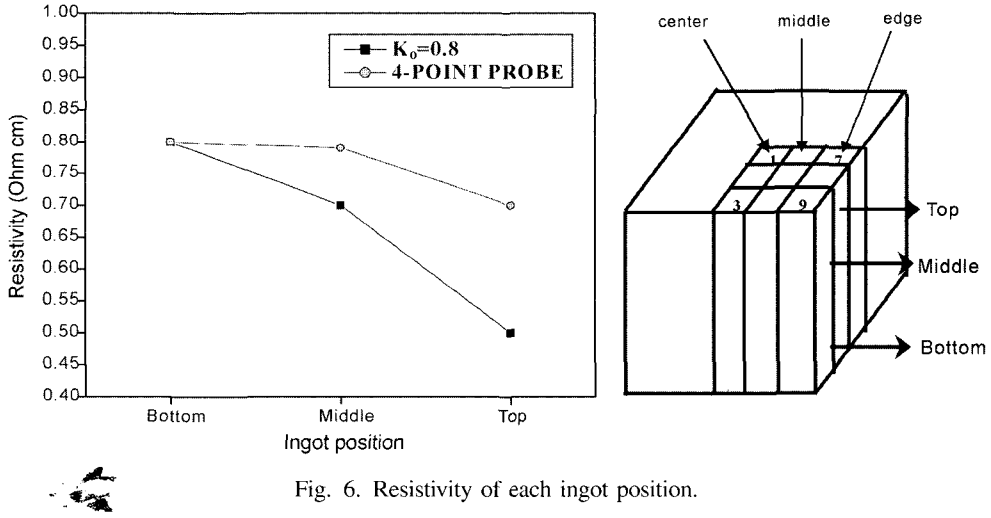

Fig. 6. Resistivity of each ingot position.

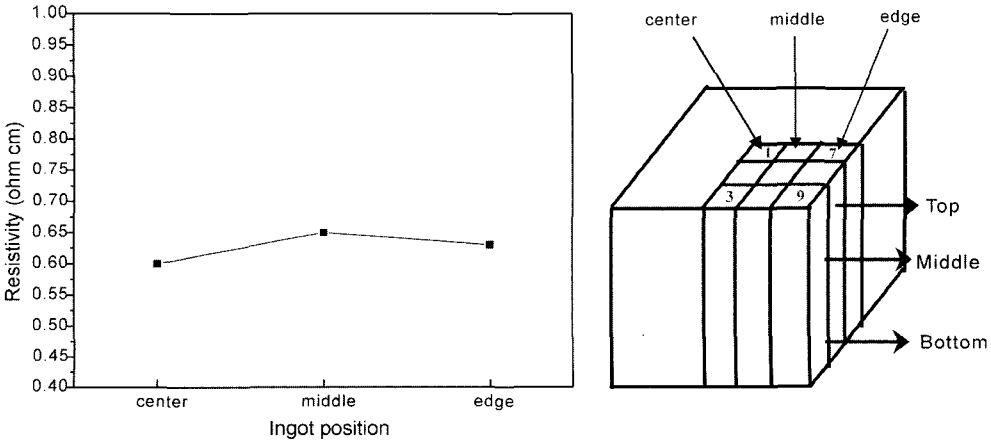

Fig. 7. Resistivity of ingot position with similar solidified time.

Table 1
Electrical output parameter of conventional monocrystalline silicon solar cell vs multicrystalline solar cell

Cell	Voc (V)	Isc (A)	FF (%)	Efficiency	Cell area
Mono crystalline	0.539	3.359	73.60	13.96	103×103 mm
Multi crystalline	0.610	2.831	74	12.96	100×100 mm

$$C_s = K_o C_o (1-g)^{Ko-1} \quad (1)$$

실측치를 이용하여 segregation coefficient를 역산하여 본 결과 0.82로서 이론치(K_o = 0.8) 보다 크게 다르지 않음을 알 수 있다. 이것은 본 방향성 응고가 단순 normal freezing과 유사한 응고 현상으로 진행됨을 유추할 수 있다. 즉 비록 Czochralski의 경우처럼 용체와 잉곳의 상대 이동이 없지만 응고속도가 충분히 느려서 고체로 못 들어간 dopant 원자들이 용액 경계면에서 충분히 멀리 확산되고 있음을 알 수 있다. Fig. 7는 잉곳의 같은 부위에서 응고 시간이 유사한 부위의 비저항을 측정한 결과이다. 확인 할 수 있는 것은 응고시간이 유사한 부위의 비저항치의 편차가 크지 않음이다. 이것은 응고시에 용액 계면이 평탄하게 진행되고있음을 유추케한다.

3.2. 태양전지 변환효율 측정

본 연구에서 제조된 다결정 태양전지를 이용 태양전지를 제조해본 결과 Table 1과, Fig. 8에서 보듯이 개방전압이 0.610 V, 단락전류가 2.831 A, 충실도가 74 %, 변환효율이 최고 약 13 %의 결과를 나타내었다. 측정된 결과를 상업적으로 제작되는 단결정 태양전지와 비교해 보았을 때 개방전압, 충실도의 수치는 비슷한 범위의 값이 측정되었으나 전류값은 단결정 태양전지에 비해서 비교적 적은 값을 나타내었다.

이것은 기본적으로 다결정에 존재하는 결정입계가 누설전류의 증가의 주 원인인 것으로 판단된다. 하지만 본 연구에서 주목할 것은 240 kg의 대형 규소 잉곳의 각 부위의 구조적, 전기적 특성에 차이가 별로 없다는 사실이다. 이는 본 하부 graphite pedestal을 이용한 결정 성장법이 매우 안정된 계면을 유지하고 방향성이 우수한 결정 성장법이라는 것이 확인 되었다.

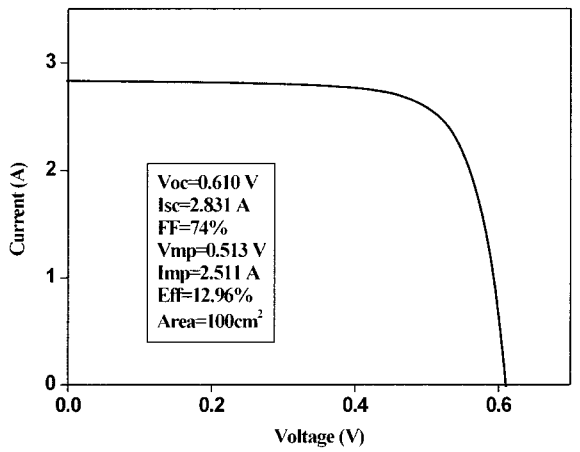

Fig. 8. Lighted I-V data of sample multicrystalline solar cell.

4. 결론 및 고찰

1) 하부 graphite pedestal의 이동을 이용한 결정성장 방법은 태양전지로 사용되는 규소의 대형화 제조에 적합한 구조적, 전기적 균일성을 나타내었다.

2) 태양전지로 제조시에 단결정에 비하여 약 1 %의 효율 저하를 나타내는데 이는 주로 전류값의 저하에서 비롯되고 이것은 또한 다결정의 입계의 존재 때문으로 예상된다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 에너지관리공단의 학술진흥사업 지원에 의하여 연구되었으며(2001-N-PV03-P-02) 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] Chandra P. Khattak and Schmid, "Growth and characterization of 200 kg multicrysstalline silicon ingots by HEM", 26th IEEE Photovoltatic Specialists Conference (1997) 111.

[2] Johan F. Nijs, Senior Member, IEEE, Jozef Szlufcik, Member, IEEE, Jozef Poortmans, Member, IEEE, S Sivothhtaman, Senior Member, IEEE, and Robett P. Mertens, Fellow, IEEE, "Advanced manufacturing concepts for crystalline silicon solar cells", IEEE Transaction on Devices 46 (1999) 1948.

[3] J. Nijs, S Sivoththaman, J. Szlufcik, K De Clercq, F. Duerinckx, E, Van Kerschaever, R. Einhaus, Tom Vermeulen, R. Mertens, "Overview of solar cell technologies and results on high efficiency multicrystalline silicon substrates", Solar Energy Materials and Solar Cell 48 (1997) 199.

[4] K.A. Duman, C.P. Khattak and F. Schmid, "Characterization of HEM silicon for solar cell", Fifteen IEEE PVSC (1981) 954.

[5] F. Shimura, "Semiconductor silicon crystal technology" (Academic Press, 1989) p. 148.