

## 실리콘 용융 공정에서 방향성 응고에 관한 특성 분석

조현섭<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>청운대학교 공과대학 전자공학과

### Analysis with Directional Solidification in Silicon Melting Process

Hyun-Seob Cho<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Electronics Engineering Chungwoon University

**요 약** 본 논문은 실리콘 원료의 용융과 방향성 응고에 의해 결정성이 양호한 방향성 응고에 대한 연구이다. 방사화 분석 결과 총 10가지 금속 불순물이 검출 되었지만, 농도 분포는 같은 위치에서 위와 아래의 차이는 크게 나지 않고, 어떤 특정한 위치에서 한쪽으로 집중되거나 어떤 경향성 없이 전체의 샘플의 모든 부분에서 농도가 거의 일정하게 분포를 나타냈다. 열 해석 시뮬레이션에 의한 결과, 용융은 유지 시간이 80분일 때 실리콘이 전체적으로 고르게 용융 온도에 도달하였고 냉각은 상부 냉각 온도가 1,400℃와 60분 냉각 시 가장 좋은 결과 값을 나타내었다. 제작된 웨이퍼가 기존의 상용 웨이퍼보다 결정립계에서의 에칭이 훨씬 적게 이루어졌다.

**Abstract** This paper is the study for the directional solidification of the ingot through the thermal analysis simulation and structural change of casting furnace. The activation analysis of metal impurities were also detected the total number of 10 different metals, but the concentration distribution showed no significant positional deviations in the same position from the top to the bottom. With the results of thermal analysis simulation, the silicon as a whole has reached the melting temperature as the retention time 80 min. The best cooling conditions showed at the upper cooling temperature 1,400℃ and cooling time 60min. The fabricated wafers showed the superior etching result at the grain boundary than that of existing commercial wafers.

**Key Words** : Uni-directional Solidification, Refinement, Multicrystalline Silicon, Solar Grade Silicon, Solidification Rate, Thermal Gradient, Stober process

### 1. 서 론

실리콘 태양전지는 크게 단결정, 다결정과 비정질 실리콘 태양전지로 나눌 수 있다. 단결정 실리콘 태양전지는 순도가 높고 결정 결함이 적어 고효율의 태양전지를 제조할 수 있으나 비용이 높고, 다결정 실리콘 태양전지는 상대적으로 낮은 변환효율을 갖지만 저비용으로 생산이 가능하다. 비정질 실리콘 태양전지는 박막형으로 가격이 낮은 장점이 있지만, 변환효율이 낮고 빛 조사에 의한 광 열화 현상이 발생하는 문제점을 나타내고 있다[1]. 응고의 진행 방식에 방향성을 갖게 하는 일. 정상 응고라고도 한다. 주물의 응고에 있어서 제품에 응고 수축으로 생

기는 기공, 기타의 결함을 파생시키지 않도록 하려면, 제품부를 먼저 응고시키고, 압탕 등을 뒤에 응고시키도록 하면 된다. 최근에는, 결정의 방향을 1방향으로 정렬시켜서 결정의 생성 과정을 연구하거나 새로운 재료의 개발이 시도되거나 한다. 이것은, 일방향성 응고라고 일컫는 것이 정당하겠지만, 일종의 방향성 응고이기도 하다. 태양 전지에 사용되는 실리콘의 전자기 유도 용융 기술은 주위의 성장 및 금속 정련 등의 핵심 공정인 실리콘 용융에서 사용되는 중요한 기술이다. 하지만, 유도 용융에 사용되는 흑연 도가니에 의한 실리콘의 오염은 실리콘의 순도저하에 요인으로 작용한다. 고유가시대 친환경 대체 에너지로 급속히 성장하고 있는 태양전지의 핵심소재인

본 논문은 청운대학교 2013년도 대학발전학술연구구성비 지원에 의해 수행되었음.

\*Corresponding Author : Hyun-Seob Cho(Chungwoon University)

Tel : +82-32-770-8224 e-mail: chohs@chungwoon.ac.kr

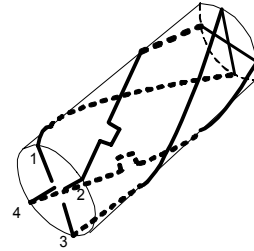
Received January 16, 2014 Revised February 13, 2014 Accepted March 6, 2014

다결정 실리콘 용융에 대해 큰 관심을 가져 왔으며, 선진국들의 집중적인 투자와 보급으로 전 세계적으로 태양전지 시장이 21세기 들어 매년 최소 30% 이상의 급신장세로 매우 빠르게 성장되고 있다[2]. 본 연구에서는, 보조 열원 없이 세그먼트(segment)된 흑연 도가니를 이용한 실리콘 용융 연구를 진행하였다.

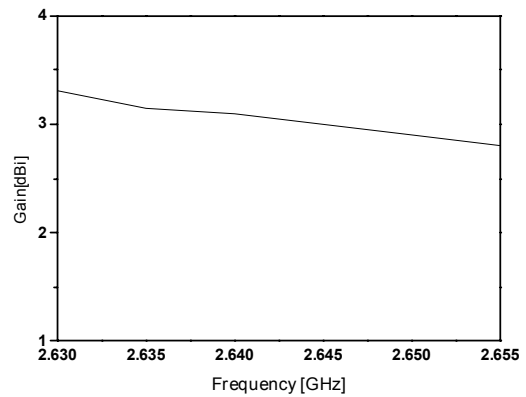
## 2. 실험 방법

경제적인 면에서 이점이 많은 다결정 실리콘 태양전지가 현재 상용화 되고 있는 실리콘 태양전지의 60% 이상을 이루고 있다[3,4]. 최근 들어 웨이퍼의 두께가 점점 얇아짐에 따라 공정 진행 중 결정립계를 따라서 깨짐 현상이 발생하고 있다. 이러한 실리콘 웨이퍼의 품질 저해 주요 원인 중 하나로 작용하는 결정 결함의 발생을 최소화 하면서 생산이 저비용이면서, 변환효율을 높이고, 대량의 용융의 제작을 위하여 방향성 응고에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[5,6]. 본 논문에서는 현재 사용되고 있는 방향성 응고법의 문제점을 보완하기 위하여 내부 열전달 및 유동 특성에 대한 열 해석을 통하여 용기 측면부가 용융 시에는 열에 노출되고, 응고 시에는 열이 차단되어 방향성 응고가 될 수 있는 독립적인 구조를 제작하여 시험 생산된 주괴의 분석을 통하여 방향성 응고에 대한 새로운 방향을 제시하고자 한다. 다결정 용융의 방향성 응고 기술은 응고 과정에서 생긴 많은 결정들에 의한 grain boundary의 형성으로 인해서 전기적, 기계적으로 효율 저하를 야기하기 때문에 이를 해결하기 위하여 결정의 방향이 도가니 바닥으로부터 위쪽으로 수직하게 자란 주상정 특성을 갖는 주괴를 필요로 한다. 실리콘 결정이 형성될 때 고액 계면에 따라 다양한 형태의 결정들이 형성된다. 이 방식은 폴리 실리콘을 용융시킨 후, 냉각 시는 로 바닥과 용기가 동시에 하강하면서 실리콘을 응고시키는 방식이다. 응고방식은 지향성 응고이지만 용기가 하강하므로 로 바닥만이 아니라 용기 측면부도 냉각이 이루어지게 되어 Fig. 1과 같이 로바닥 주변의 개방부로 열이 누설되면서 밀면과 주위 측면부 높이 방향으로 온도구배가 발생하게 된다. 이 방식은 폴리 실리콘을 용융시킨 후, 냉각 시는 로 바닥과 용기가 동시에 하강하면서 실리콘을 응고시키는 방식이다. 응고방식은 지향성 응고이지만 용기가 하강하므로 로 바닥만이 아니라 용기 측면부도 냉각이 이루어지게 되어 로바닥 주변의 개방부로 열이 누설되면서 밀면과 주위 측면부 높이 방향으로 온도구배가 발생하게 된다. 이때 발생하는 온도차로 인해 고상에서 액상으로 배출하는 불순물 농도에 차이가 발생하고,

결정의 방향성에도 문제가 발생할 수 있다.

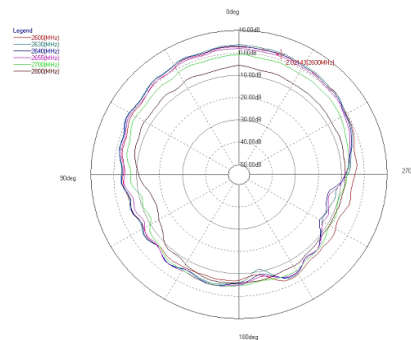


[Fig. 1] Domestic General casting furnace schematic

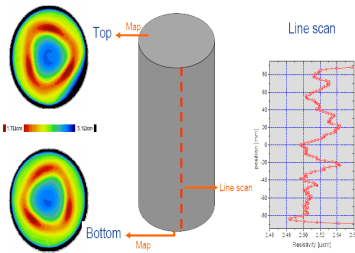


[Fig. 2] At the height of the base and propaganda aspects of wealth occurs in the direction of the temperature gradient

문제점을 살펴보면 Fig. 4에서와 같이 용융 내 저항차이의 구배가 발생하고, 이러한 이유로 저항차이에 따른 carrier life time 감소로 인하여 용융 수율이 저하되는 현상을 초래할 수 있다.



[Fig. 3] Temperature range due to the impurities content of margin is the difference between the ingot caused my resistance



[Fig. 4] Resistance due to the differences in carrier life time due to reduced degradation of ingot yield

### 3. 용융 진행 모델

현재 국내에서 많이 이용되어지고 있는 미국에서 들어 온 모델의 보완점을 살펴보면 용기 측면부가 용융 입열에만 노출되고 응고 시에는 입열 및 냉각에 독립되는 구조를 가져야 하며, 상부 입열 및 하부 방열의 1차원 열전달 해석을 담보할 수 있는 구조여야 한다. 냉각 속도의 제고가 용기 전체에 온도 경사를 주지 않아야 하며, 온도 제어 및 열관리가 간편해야 한다. 정확한 내부 열전달 및 유동 특성에 대한 해석의 선형으로 시행착오를 최소화하여 고도의 온도 균일성 확보를 통한 최상의 공정조건 탐색이 요구되어진다. 실리콘의 주조응고 현상에 대한 이론적 이해 및 거동 해석에 충실하게 기반하여 실리콘 용융 속도와 히터의 입열량과의 관계, 상부 히터 입열량과 하부 방열량이 냉각 속도에 미치는 영향, 냉각 속도, 주괴의 고상, 액상 경계면과의 관계와 불순물과의 상관관계 등을 고려하여 casting furnace 설계를 해야 한다. 액상의 내부 에너지( $E_L$ )은 고상의 내부 에너지( $E_S$ )보다 크기 때문에, 액상이 고상으로 변태하는 데에는  $E = E_L - E_S$ 의 내부 에너지 변화가 필요하기 때문에 그 만큼의 열을 빼앗아 가지 않으면 응고가 시작되지 않으므로 냉각속도는 다음 식으로 표현된다.

냉각 속도

$$R = \frac{Q_T - Q_B}{\rho_s \times H_s} \times 60,000 [mm/min]$$

$\rho_s$  : 실리콘의 밀도 [kg/m<sup>3</sup>]

$H_s$  : 실리콘의 용해잠열 [J/kg]

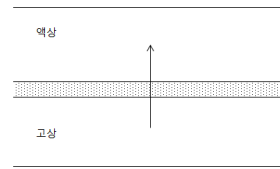
관류열량

$$Q_B = \frac{T_m - T_0}{\frac{s}{\lambda_s} + \frac{l_c}{\lambda_c} + \frac{1}{h}} W/m^2$$

$h$  : 복사 및 대류열전달율 [W/m<sup>2</sup>K]

### 4. 용융 해석모델

고상액상 경계면을 평평하게 유지하면서 지향성 응고를 진행해갈 때, 정상 경계 영역이 생성되기까지를 초기 천이라고 부르는데 어느 정도의 길이가 필요하다. 이 길이는 성장 속도가 늦어지면 크게 된다. 초기 천이 영역 내에서는 계면에서의 액상의 농도는 처음의  $C_0$ 로 시작하여 정상 응고에 달했을 때의 값인  $C_0/k$ 까지 증가한다. 국소적으로 평형이 이루어진다고 가정하여 상태도에서 볼 때, 처음에 응고하는 고상의 조성은  $kC_0$ 이고, 정상상태에서의 조성은  $C_0$ 가 된다. 계면 온도는  $C_0$  조성에 대응하여  $T_s$ 로 한다. 정상상태에서는 계면의 진행에 따른 고상과 액상의 용해도 차이에 의한 용질의 플럭스는 고상 액상 경계면에서의 농도 경사에 의한 확산의 플럭스와 동일하다. 이 경우의 농도는 지수관계수로 표현된다. Fig. 5는 응고 진행 모델을 도식화한 것이다. 평형응고에 있어서 결정화한 고상의 용질 농도는 고상라인에 따라 변화하지만, 고상 내부에서는 일정하다. 단, 실제의 응고에서는 농도차이가 발생한다.



[Fig. 5] Progress in the solidification model

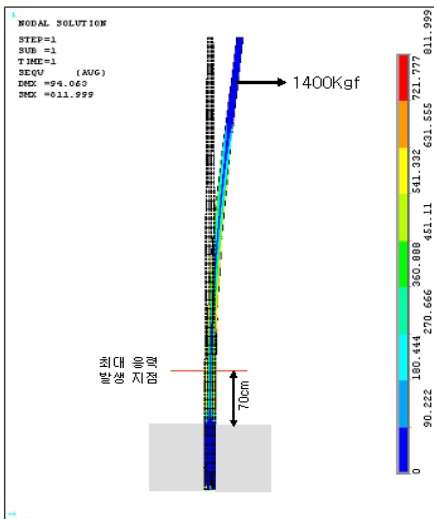
최종단계에서 확산경계층의 두께가 잔류액상 영역의 길이와 동일하게 되면 액상 중으로의 확산은 용기 벽의 존재로 인해 방해 받는다. 이와 같이 고상 액상 경계면에서의 액상의 농도는 증가하기 시작하여  $C_0/k$  보다도 큰 값으로 된다. 이에 따라 고상의 농도는  $C_0$  보다도 크게 되기 시작하여 최종 천이가 생성된다.

### 5. 시뮬레이션 및 Pilot plant 실험

실리콘 원료의 용융과 냉각시간을 최적화하고 용융된 실리콘의 냉각에 따른 온도의 경사가 수평방향으로는 발생하지 않고 수직방향으로만 일정하게 유지되도록 하여 일정한 결정 성장 방향과 결정 내 불순물 농도 분포를 균일하게 하기 위하여 시뮬레이션을 실시하였다. 상부 히터의 영향을 받는 부분은 quartz crucible과 graphite wall로 설정하고, 하부히터의 영향을 받는 부분은 cooling plate를 설정하였으며 hot zone의 내부 구조도는 Fig. 6에 나타내었다.

[Table 1] Basic specification of Pilot plant

| classification            | Specifications                   |
|---------------------------|----------------------------------|
| Use temperature           | Max. 1,600℃                      |
| Silicon refining capacity | 150kg                            |
| Carbon Mould              | 580×400H mm                      |
| Atmosphere                | Ar                               |
| Vacuum chamber            | 2 of water-cooled wall structure |
| Heating element           | Carbon Rod Heater(150kW)         |



[Fig. 6] The interior structure of hot zone

시뮬레이션 결과를 토대로 하여 제작된 Pilot plant의 기본 사양은 Table 1과 같이 제작되었다. 최대 사용온도가 1,600℃이면, 단열재 외벽온도를 300℃미만으로 볼 때, 단열재의 두께는 60mm로 설계하였다. 히터의 용량은 전체 주조로 재료의 열량과 방산열량을 고려하여 설계하였다.

## 6. 결 론

본 연구에서는 고순도 실리콘을 경제적으로 제조하기 위하여 대역 정제에 의한 일방향성 응고법을 이용한 정련 연구를 진행하였으며, 응고 속도와 고 액상의 온도 구배가 정련도에 미치는 영향을 분석 하였다. 현재 사용하고 있는 방향성 응고법의 문제점을 보완하기 위하여 내부 열전달 및 유동 특성에 대한 열 해석을 통해 용융은 유지 시간이 80분일 때의 온도 분포에서 Max. 1,416℃,

Min. 1,414℃에서 2℃의 온도 편차를 보이고, 실리콘이 전체적으로 고르게 용융 온도에 도달하였으며 냉각은 상부 냉각 온도가 1,400℃와 60분 냉각 시 가장 좋은 결과 값을 나타내었다. 고 액상의 온도 구배의 조절을 통한 공정 시간 대비 정련도의 향상을 통해 결정형 태양전지의 생산성의 증가를 통한 저가화를 이룰 수 있을 것이다.

## References

- [1] H.Hartwig and J. S. Koupsidis, J. Vac. Sci. Technol., 11, 1154 (1974)
- [2] J. M. Lafferty ed., Foundation of Vacuum Science and Technology, JHON WIERY & SONS,1998,.
- [3] D. M. Hoffman et.al ed., Handbook of Vacuum Science and Technology, ACADEMIC PRESS,1998
- [4] Gerhard Lewin, "An Elementary introduction to vacuum technique", AVS Monograph Series published by the Education Committee of the American Vacuum Society.
- [5] Studt, R&D Magazine, October 1991, p. 104: Design Away Those Tough Vacuum System Riddles:
- [6] S.G. Lee and J. G. Bak, "A vacuum chamber with a radial rotating port", Rev. Sci. Instr.70 (1999)4437
- [7] M. H. Hablanian, "The Hybrid High Vacuum Turbopump", Vacuum Technology and Coating, Sept 2000, p. 40.

## 조 현 섭(Hyun-Seob Cho)

[종신회원]



- 1992년 2월 : 원광대학교 대학원 전기공학과(공학석사)
- 1996년 2월 : 원광대학교 대학원 전기공학과(공학박사)
- 1996년 1월 ~ 1997년 1월 : Department of Electrical and Computer Engineering, University of California Irvine(UCI) 연구원
- 1998년 1월 ~ 현재 : 한국전력기술인협회 고급감리원 (전력감리)
- 1998년 10월 ~ 현재 : 중소기업청 기술경쟁력 평가위원
- 1997년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 교수

<관심분야>

전기공학, 공장자동화, 응용전자