

Structural defects in the multicrystalline silicon ingot grown with the seed at the bottom of crucible

A-Young Lee and Young-Kwan Kim[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Incheon National University, Incheon 406-772, Korea

(Received August 21, 2014)

(Revised September 19, 2014)

(Accepted September 26, 2014)

Abstract Because of the temperature gradient occurring during the growth of the ingot with directional solidification method, defects are generated and the residual stress is produced in the ingot. Changing the growth and cooling rate during the crystal growth process will be helpful for us to understand the defects and residual stress generation. The defects and residual stress can affect the properties of wafer. Generally, it was found that the size of grains and twin boundaries are smaller at the top area than at the bottom of the ingot regardless of growth and cooling condition. In addition to that, in the top area of silicon ingot, higher density of dislocation is observed to be present than in the bottom area of the silicon ingot. This observation implies that higher stress is imposed to the top area due to the faster cooling of silicon ingot after solidification process. In the ingot with slower growth rate, dislocation density was reduced and the TTV (Total Thickness Variation), saw mark, warp, and bow of wafer became lower. Therefore, optimum growth condition will help us to obtain high quality silicon ingot with low defect density and low residual stress.

Key words Dislocation, Grain boundary, Twin, Multicrystalline silicon

종자결정을 활용한 다결정 규소 잉곳 내의 구조적 결함 규명

이아영, 김영관[†]

인천대학교 신소재공학과, 인천, 406-772

(2014년 8월 21일 접수)

(2014년 9월 19일 심사완료)

(2014년 9월 26일 게재확정)

요약 방향성 응고법으로 잉곳을 성장시킬 때 발생하는 온도 구배에 의해 잉곳 내에 결함이 생성되고 잔류 응력이 남게 된다. 이 결함과 잔류 응력은 잉곳의 성장 조건에 따라 달라지며, 웨이퍼의 특성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 성장 속도의 변화에 상관 없이 대부분의 잉곳에서는 하부 영역에 비해 상부 영역에서 결정립과 쌍정경계의 크기가 작았으며, 결정립 계뿐만 아니라 결정립 내에도 전위 밀도가 높았다. 이것은 상부 영역에서 성장 중에 받는 열 응력이 하부 영역보다 크다는 것을 암시한다. 두 잉곳 간의 차이를 보았을 때에는 성장 속도가 느린 잉곳에서 전위 밀도가 감소하였으며, 웨이퍼의 평탄도, 뒤틀림, 휨, 절단자국이 낮게 측정되었다. 따라서 다결정 성장 공정에서는 냉각 속도가 결함이나 잔류 응력의 발생에 미치는 영향이 크며, 그로 인하여 웨이퍼의 특성이 달라지는 것을 알 수 있었다.

1. 서 론

태양광 산업에서 널리 상용되고 있는 결정질 실리콘 태양전지에는 단결정과 다결정이 있다. 단결정은 다결정보다 효율이 높다. 하지만 단결정은 광열화(Light Induced

Degradation) 현상 문제와 제조 단가가 높다는 문제점이 있다[1, 2]. 따라서 현재 광발전(Photovoltaic) 전지에서 90% 이상의 결정질 실리콘 재료 중 60% 이상이 다결정으로 제조된다. 그러나 다결정도 결정립계, 전위, 적층 결함, 금속 불순물, 개재물 등과 같은 결함에 의해 전지의 효율이 단결정만큼 높지 않다[3]. 이 다결정의 주된 결정 결함 중의 하나는 전위이다. 이 전위가 금속 불순물로써 이들의 중심부가 불포화 결함으로 작용하여 소수 반송자 확산 길이를 감소시킨다. 그리고 잉곳의 하부부

[†]Corresponding author

Tel: +82-10-3375-4050

Fax: +82-32-835-0778

E-mail: youngkim@incheon.ac.kr

터 상부까지 성장한 전위 집단은 분로(shunting path)로써 역할을 한다. 이러한 전위의 발생 원리는 잉곳(ingot)의 하부와 상부의 온도 구배 또는 고액 계면에서의 온도 구배에 의한 응력이고, 이로 인하여 전위 등의 결함들이 발생한다. 이렇게 생성된 결함들은 전지의 효율에 영향을 미친다[4, 5]. 따라서 전지의 효율에 영향을 미치는 문제점들을 없애고, 다결정 웨이퍼의 품질 향상을 위해 많은 연구가 행하여졌다. 이들 노력 중에는 냉각 속도, 결정립 방향, 어닐링 조건 등의 변화가 있다[6-11].

우선, 냉각 속도의 증가는 길고 가느다란 결정립의 핵 생성률을 증가시키며, 고액 계면 근처에서 미세한 결정립을 생성시킨다. 이렇게 생성된 결정립계에 응력이 주어지면 결함의 발생을 촉진한다[6]. 냉각 속도를 58% 낮추는 시도를 통해 약 38.5%의 잔류 응력의 감소가 확인되었다[7]. 또한, 전위는 하나의 결정립 안에 결정립계에서 발생하여 결정 성장의 진행 방향으로 전파되기도 한다. 이렇게 발생된 전위는 결정학적 방향에 의존한다. 그로 인하여 전위의 불균일 분포를 야기시킨다[8]. 전위 밀도가 낮은 잉곳은 전위 밀도가 높은 잉곳과 비교하여 (110)과 (211)에 근접한 방향이 우세하다고 밝혀졌다. 전위 밀도가 낮은 잉곳은 쌍정 영역의 발생이 높고, 특히 [110] 방향에서 쌍정경계의 발생이 높다. 쌍정경계가 있는 영역은 소수전하 운반체 수명(Minority Carrier Life Time)이 감소되지 않는다. 즉, 쌍정경계는 전위처럼 금속속으로 인한 장식은 이루어지지 않는다고 보고되고 있다[9]. 그리고 (101) 결정립 내에 형성된 전위 집단은 (101) 결정립과 이웃하는 (111) 결정립으로 이동시킴으로써 사라지게 할 수 있다고 보고된다[10]. 이것은 어닐링을 통해 이루어질 수 있다. 높은 온도에서 어닐링을 할수록 미세한 결정립들이 합쳐져 결정립이 성장하거나 재결정화가 되어 소각입계가 감소하거나 사라질 수 있기 때문이다. 또한 전위 밀도를 감소시켜 잉곳의 품질을 증진시킬 수 있으며, 이로 인해 전지의 효율을 증가시킬 수 있다[11].

최근 지속적인 개발을 통해 제조되고 있는 유사다결정 잉곳은 여러 개의 종자결정(seed)을 사용하여 성장시키고 있다. 여러 개의 종자결정이 사용됨에 따라 종자결정 간의 간격이 발생하게 되고, 이 틈새에서 핵생성, 전위의 생성, 불순물 석출 등이 발생하게 된다[12]. 이 경우에는 종자결정 간의 간격에서 발생한 결함들이 성장 조건에 따른 결함들에 대한 발생의 결과 해석에 혼란을 야기할 수 있다. 그리하여 본 논문에서는 하나의 대형 원뿔모양의 종자결정을 도가니 바닥에 놓음으로써, 종자결정 간의 간격으로 인한 핵생성, 전위의 생성, 불순물 석출과 같은 문제점들의 발생을 줄여보고자 한다. 또한 잉곳 성장 시에 발생하는 잔류 응력은 결함의 발생 정도에 영향을 미치며, 그에 따라 웨이퍼의 품질을 변화시킬 수 있

다. 따라서 냉각 속도와 어닐링 조건의 변화에 따라 전위의 밀도와 분포, 쌍정경계의 밀도와 분포에 대해 알아보고자 한다. 또한 두 잉곳을 다이아몬드로 코팅된 와이어로 자름으로써 위의 결함들이 웨이퍼의 평탄도(TTV), 뒤틀림(warp), 휨(bow), 절단자국(saw mark)에 미친 영향을 파악하여 웨이퍼의 품질에 대해 평가해보고자 한다.

2. 실험방법

Si_3N_4 로 코팅되어 있는 외측 220*220*250 mm 크기의 도가니 바닥의 중앙에 Fig. 1과 같이 단결정 잉곳의 상부 부분을 종자결정으로 놓고, Hemlock Co.으로부터 구입한 폴리 실리콘으로 나머지 공간을 채웠다. 그 후에 109 ppma의 농도를 가지는 P 타입의 보론(Boron) 합금을 8.91 g 넣었다.

잉곳 성장에는 Fig. 2와 같이 Insolteq Inc.으로부터 제작한 다결정 성장로를 사용하였다. 그리고 방향성 응

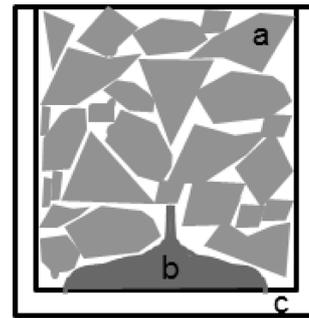


Fig. 1. Crucible schematization; (a) virgin poly-silicon, (b) top part of single crystal ingot, (c) crucible with silicon nitride coating.

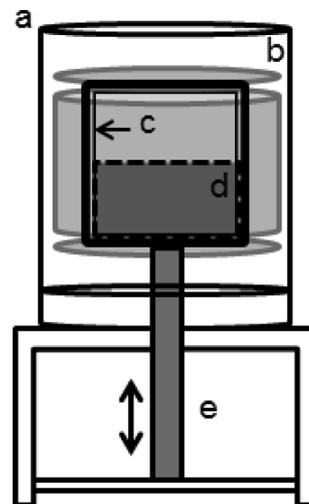


Fig. 2. Furnace for multi-crystalline silicon ingot growth; (a) low vacuum chamber, (b) graphite heater, (c) crucible with silicon nitride coating, (d) silicon melt, (e) lowering device.

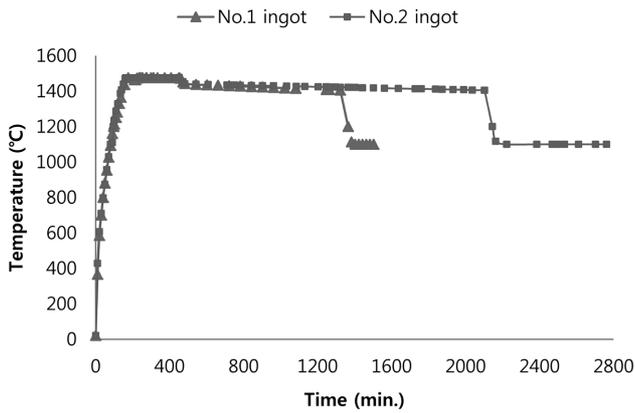


Fig. 3. Silicon crystal growth condition; No. 1 ingot: standard solidification, No. 2 ingot: slower solidification.

고(Directional Solidification)법을 이용하여 180*180*150 mm 크기의 12 kg 잉곳 2개를 성장시켰다. 첫 번째로 성장시킨 No. 1 잉곳은 자체 실험을 통하여 도출한 표준 조건으로 성장시킨 잉곳이다. 17.4 ± 0.5 Torr의 압력 하에서 Fig. 3과 같이 7시간 30분 동안의 용융과 14시간 동안의 결정화, 그리고 2시간 동안의 어닐링(annealing)으로 구성되었다. 이때 도가니 하강속도는 0.2 mm/min으로 하여 최종적으로 도가니를 195 mm 하강시켰다. 이와 비교하기 위해 No. 2 잉곳은 표준 조건에서 결정화 시간을 27 hr으로 하고, 10 hr 동안 어닐링을 하였다.

신재생에너지 연구기관인 NewREC(전북 부안군, 한국)에서 브릭(brick) 공정을 거친 잉곳을 다이아몬드 와이어 쏘잉(sawing) 장비를 사용하여 $185 \pm 5 \mu\text{m}$ 두께의 웨이퍼로 만들었다. 이 잉곳에서 상부, 중부, 하부 영역으로 나누고, 각각의 영역에서 모든 웨이퍼의 평탄도, 뒤틀림, 휨, 절단자국을 측정하였다. 또한 결정립계와 전위, 쌍정 경계를 관찰하기 위해 광학현미경을 사용하였다. 현미경 관찰 전, 웨이퍼를 8분 동안 불산, 질산, 초산을 1:2:1의 비율로 섞은 용액으로 식각 공정을 하였다. 이후 잉곳 성장 조건에 따른 결함의 밀도와 분포에 대해 분석하였으며, 이들의 분석 결과가 웨이퍼의 평탄도, 뒤틀림, 휨, 절단자국에 미치는 영향에 대해 분석하였다.

3. 결 과

3.1. 잉곳 성장 조건과 전위 및 결정립의 상관관계

잉곳을 성장시킬 때에 용융, 결정화, 냉각, 어닐링 등의 실험 조건 변화에 따라 잉곳 내부에 생성되는 결함, 균열, 잔류 응력 등이 달라지게 된다. 결정화 속도와 어닐링 시간을 변화시킨 두 잉곳의 하부, 중부, 상부 영역에서 관찰된 결함은 Fig. 4와 같다. 잉곳의 하부 영역은

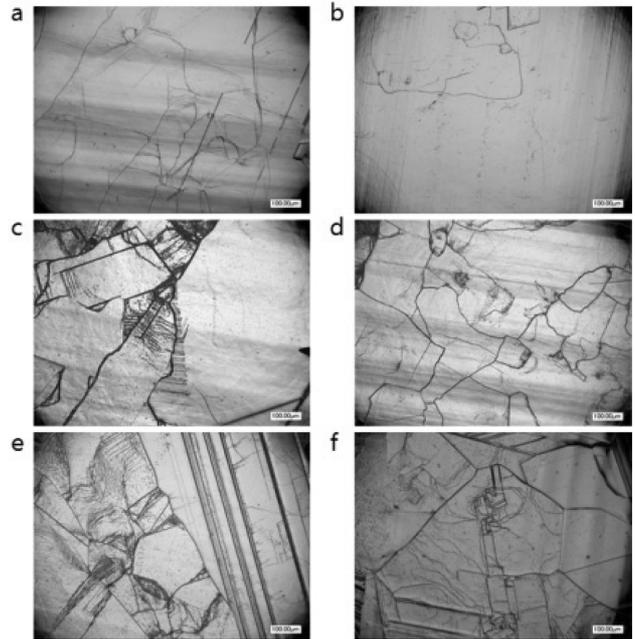


Fig. 4. Defects photograph by optical microscopy ($\times 100$); (a) bottom in No. 1 ingot, (b) bottom in No. 2 ingot, (c) middle in No. 1 ingot, (d) middle in No. 2 ingot, (e) top in No. 1 ingot, (f) top in No. 2 ingot.

Fig. 4a와 b같이 결정립의 크기가 크며 전위 밀도가 낮다. 그러나 상부 영역으로 갈수록 Fig. 4e와 f같이 결정립의 크기가 작아지고 결정립 전체에 상당히 높은 밀도의 전위가 보여진다. 중부 영역에도 Fig. 4c와 d같이 결정립 내에도 전위가 존재하지만 결정립계 근처에 밀집되어 있어 상부 영역과 다른 분포를 보여주고 있다. 이는 상부 영역으로 갈수록 냉각 속도가 빨라짐에 따라 결정립의 크기가 감소하며, 잔류 응력과 전위의 밀도가 높아진 것으로 판단된다.

잉곳 성장 조건에 따른 결함의 차이를 관찰해보면, 하부와 상부 영역에서 많은 차이가 발생하는 것을 볼 수 있다. 우선 하부 영역에서는 No. 2 잉곳에서 결정립의 크기가 더 크고, 그에 따라 결정립계가 많이 감소한 것을 볼 수 있다. 이는 도가니 하부에 놓여졌던 종자결정이 응고 속도가 느려지면서 No. 1 잉곳보다 용융이 더 진행되고 재결정화가 되어, 종자결정의 성장에 따라 결정립의 크기가 커지게 된 것으로 판단된다. 이로 인하여 결정립계가 감소하면서 결정립계 주변에 존재하는 전위도 감소한 것으로 여겨진다. 또한 상부 영역에서는 결정립 내와 결정립계에 존재하는 전위의 밀도와 분포가 No. 1 잉곳보다 낮아진 것을 확인할 수 있다. 이는 냉각 속도의 감소에 따라 잔류 응력과 전위의 형성이 감소되고, 결정립 내의 전위가 움직이며 에너지가 높은 결정립계 또는 그 근처로 모여들어 결정립 내의 분포가 줄어든 것으로 판단된다.

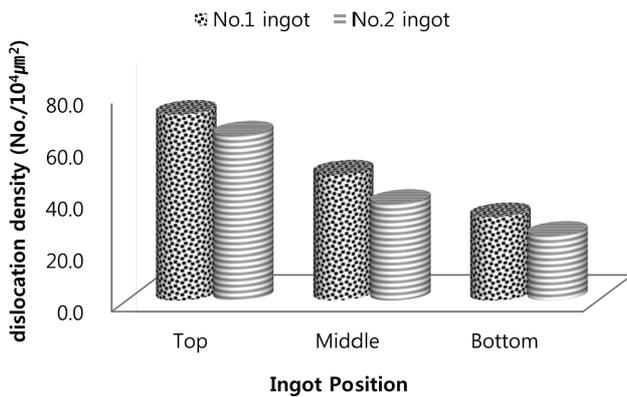


Fig. 5. Dislocation density of two ingots.

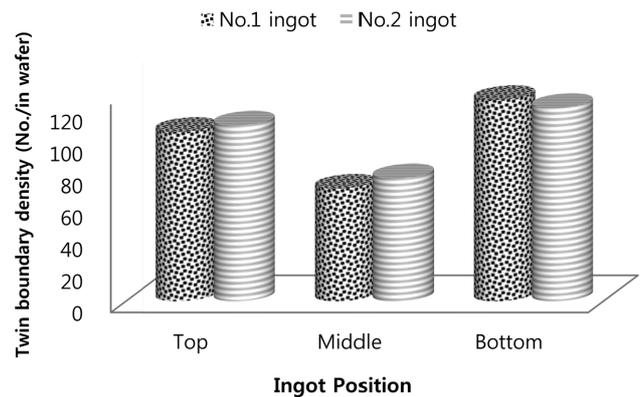


Fig. 7. Twin boundary density of two ingots.

잉곳의 각 영역에서의 전위 밀도에 대해 Fig. 5에서 수치화하여 위에서 언급된 결과에 대해 확인해 보았다. 전위 밀도가 상부 영역에서 가장 크게, 하부 영역에서는 가장 작게 나타났다. 또한 No. 1 잉곳보다 응고와 냉각 속도를 감소시킨 No. 2 잉곳에서 미세한 차이지만 전위 밀도가 낮은 것을 볼 수 있다. 이로써 응고와 냉각 속도의 감소를 통해 결정립 크기의 증가뿐만 아니라 전위의 밀도도 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

3.2. 잉곳 성장 조건과 쌍정경계의 상관관계

잉곳의 성장 조건에 따른 전위 밀도의 변화와 같이 쌍정경계도 변화한다. 두 잉곳의 상부, 중부, 하부 영역에서 쌍정경계의 변화는 Fig. 6과 같다. 하부 영역의 쌍정경계는 Fig. 6a와 같이 크기가 크고 주변에 전위 밀도가 낮다. 이는 응고 속도가 잉곳의 다른 위치에 비해 상대적으로 느려 결정립의 크기가 커짐에 따라 쌍정경계의 크기가 큰 것으로 판단된다. 또한 느린 냉각 속도로 인하여 발생하는 잔류 응력과 전위의 밀도가 작은 것으로 여겨진다. 중부 영역은 쌍정경계의 크기가 큰 편이지만, Fig. 6b와 같이 주변에서의 전위 밀도가 증가하고 쌍정경계 위에도 전위가 존재한다. 그러나 상부 영역에서는 Fig. 6c와 같이 쌍정경계의 크기가 작아지면서 전위 밀도가 중부 영역에 비해 더 증가하였다. 이는 전위의 생성 원인과 마찬가지로 상부 영역으로 갈수록 냉

각 속도가 빠르며, 결정립의 크기가 미세해짐에 따라 쌍정경계의 크기가 작아지고 주변의 전위 밀도가 증가하는 것이라 판단된다. 또한 쌍정경계와 전위 밀도의 분포를 비교해 보면, 쌍정경계의 크기가 클수록 결정립 내에 존재하게 되는 전위의 밀도가 감소하게 된다. 이 쌍정경계는 전기적으로 비활성적인 특징을 지니고 있어 전지의 전기적 특성에 영향을 덜 미친다고 알려져 있지만 [13] 결정립계의 한 종류로 볼 수 있다. 이에 따라 쌍정경계에 걸쳐있는 전위들은 결정립 내에 존재하는 전위들에 비해 웨이퍼의 품질에 영향을 덜 미칠 것으로 판단된다.

이 쌍정경계의 밀도를 수치화하여 나타낸 것이 Fig. 7이다. 잉곳 성장 조건에 따른 쌍정경계의 밀도는 비슷한 경향을 보이고 있지만 영역에 따라서는 많은 차이를 보이고 있다. 특히 중부 영역에서 쌍정경계 밀도가 가장 작은 것을 볼 수 있다. 하부 영역에서는 큰 크기의 결정립이 많이 존재함에 따라 쌍정경계의 밀도가 작게 나올 것이라 예측하였다. 그러나 국부적인 영역에 Fig. 6c와 같이 크기가 작은 쌍정경계가 존재하여 밀도가 증가한 것으로 판단된다. 상부 영역에서도 크기가 작은 쌍정경계가 많이 존재하였다. 반면 중부 영역에서는 Fig. 6b와 같이 대부분 큰 크기의 쌍정경계가 집단을 이루어 형성되어 있었다. 따라서 하부 영역이 쌍정경계의 밀도가 높을 뿐만 아니라 전위의 밀도도 낮으므로, 다른 영역에 비해 전지의 효율이 높을 것이라 예측된다[13].

Fig. 6. Twin boundary photograph by optical microscopy ($\times 100$); (a) bottom, (b) middle, (c) top.

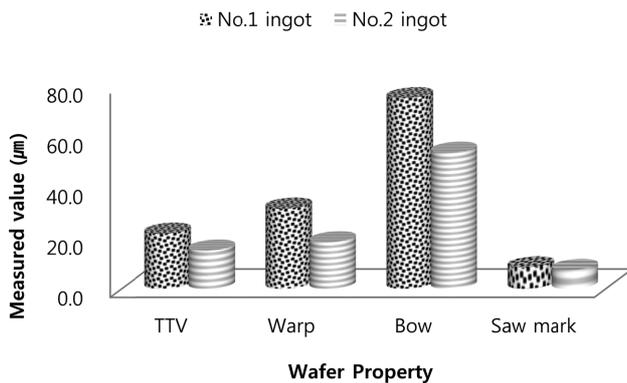


Fig. 8. Measured value of TTV (Total Thickness Variation), warpage, bow, and saw mark in two ingots.

3.3. 잉곳 성장 조건과 웨이퍼의 평탄도, 뒤틀림, 휨, 절단자국 간의 상관관계

웨이퍼의 품질에 대해 평가할 때에 미시적으로는 위에서 언급된 전위, 쌍정경계, 결정립계 등과 같은 결함에 대해 평가하고, 거시적으로는 웨이퍼의 두께, 평탄도, 뒤틀림, 휨, 절단자국 등을 측정하여 평가할 수 있다. 잉곳 성장 시에 발생하는 잔류 응력은 전위와 같은 결함을 형성시킬 수도 있지만, 웨이퍼 공정 중에 웨이퍼의 평탄도, 뒤틀림, 휨, 절단자국에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 이와 같은 웨이퍼의 특성을 측정해 봄으로써, 잉곳에 영향을 미친 잔류 응력의 정도를 예측해 볼 수 있다.

잉곳 성장 조건에 따른 평탄도, 뒤틀림, 휨, 절단자국에 대한 측정값이 Fig. 8과 같다. 잉곳의 위치에 따른 측정값의 평균을 나타내어 두 잉곳 간의 차이를 분석해 보았다. 모든 측정값이 No. 1 잉곳에서 높은 것을 볼 수 있다. 이는 No. 2 잉곳을 성장시킬 때에 응고 속도를 감소시켰으로써 결정립계를 줄이고, 냉각 속도를 감소시켰으로써 전위와 잔류 응력을 줄였기 때문이라 판단된다. 그러므로 결함과 잔류 응력이 감소하여 웨이퍼의 평탄도, 뒤틀림, 휨, 절단자국의 값이 감소함에 따라 No. 2 잉곳이 No. 1 잉곳의 품질보다 향상되었다고 여겨진다.

4. 결 론

방향성 응고를 통해 냉각과 응고의 시간을 달리하여 성장시킨 두 잉곳에서 잉곳의 위치에 따른 전위, 쌍정경계, 웨이퍼의 특성에 대해 비교하였다.

1) 두 잉곳 공통적으로 하부 영역에서 결정립의 크기가 증가하여 쌍정경계와 전위의 밀도가 낮지만, 상부 영역으로 갈수록 결정립이 미세하여 쌍정경계와 전위의 밀도가 높아짐을 확인하였다. 이는 상부 영역으로 갈수록 냉각 속도가 증가함에 따라 쌍정경계와 전위의 발생이

증가된 것으로 판단된다.

2) 두 잉곳에서 전위의 밀도를 비교해보면, 응고와 냉각 속도가 감소하여 성장 속도가 느린 잉곳에서 전위 밀도가 감소하였다. 이는 냉각 속도가 낮아지면서 잔류 응력과 전위의 밀도를 감소시켰으며, 결정립 내에 분포되어 있던 전위들이 이동을 하면서 결정립계 또는 쌍정경계에 모임으로써 전위가 분포한 영역을 감소시켰기 때문이라 판단된다.

3) 이 잔류 응력과 전위의 밀도가 감소함에 따라 성장 속도가 느린 잉곳에서 웨이퍼의 평탄도, 뒤틀림, 휨, 절단자국의 값이 더 작게 나타났다. 이것 역시 냉각 속도가 느려진 것에 기인된 것으로 판단된다.

따라서 결정화 속도를 감소시키고 어닐링 시간을 증가시킨, 즉 응고와 냉각 속도가 느린 잉곳에서 잔류 응력과 전위의 발생이 크게 줄어들었음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 인천대학교 2013년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었기에, 이에 감사 드립니다.

References

- [1] B. Gao, X.J. Chen, S. Nakano and K. Kakimoto, "Crystal growth of high-purity multicrystalline silicon using a unidirectional solidification furnace for solar cells", *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 1572.
- [2] A.Y. Lee, D.G. Lee and Y.K. Kim, "The current status in the silicon crystal growth technology for solar cells", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 24 (2014) 47.
- [3] H.J. Moller, C. Funke, M. Rinio and S. Scholz, "Multicrystalline silicon for solar cells", *Thin Solid Films* 487 (2005) 179.
- [4] N. Chen, S. Qiu, B. Liu, G. Du, G. Liu and W. Sun, "An optical microscopy study of dislocations in multicrystalline silicon grown by directional solidification method", *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) 276.
- [5] J.W. Shur, J.H. Hwang, Y.J. Kim, S.J. Moon, W.W. So and D.H. Yoon, "Simulation by heat transfer of ADS process for large sized polycrystalline silicon ingot growth", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 18 (2008) 45.
- [6] H.J. Su, J. Zhang, L. Liu and H.Z. Fu, "Preparation, microstructure and dislocation of solar-grade multicrystalline silicon by directional solidification from metallurgical-grade silicon", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22 (2012) 2548.
- [7] K. Jiptner, M. Fukuzawa, Y. Miyamura, H. Harada, K. Kakimoto and T. Sekiguchi, "Evaluation of residual strain in directional solidified mono-Si ingots", *Phys.*

- Status Solidi 10 (2013) 141.
- [8] I. Takahashi, N. Usami, K. Kutsukake, G. Stokkan, K. Morishita and K. Nakajima, "Generation mechanism of dislocations during directional solidification of multicrystalline silicon using artificially designed seed", *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 897.
- [9] G. Stokkan, "Relationship between dislocation density and nucleation of multicrystalline silicon", *Acta Materialia* 58 (2010) 3223.
- [10] D. Kohler, A. Zuschlag and G. Hahn, "On the origin and formation of large defect clusters in multicrystalline silicon solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 120 (2014) 275.
- [11] H.J. Wu, W.H. Ma, X.H. Chen, Y. Jiang, X.Y. Mei, C. Zhang and X.H. Wu, "Effect of thermal annealing on defects of upgraded metallurgical grade silicon", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21 (2011) 1340.
- [12] M.G. Tsoutsouva, V.A. Oliveira, D. Camel, T.N. Tran Thi, J. Baruchel, B. Marie and T.A. Lafford, "Segregation, precipitation and dislocation generation between seeds in directionally solidified mono-like silicon for photovoltaic applications", *Journal of Crystal Growth* 401 (2014) 397.
- [13] X. Tang, Laurent A. Fancis, L. Gong, F. Wang, J.R. Raskin, D. Flandre, S. Zhang, D. You, L. Wu and B. Dai, "Characterization of high-efficiency multi-crystalline silicon in industrial production", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 117 (2013) 225.