



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0088776  
(43) 공개일자 2015년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C30B 11/00 (2006.01) C01B 33/021 (2006.01)  
C30B 29/06 (2006.01) H01L 31/04 (2014.01)

(52) CPC특허분류  
C30B 11/00 (2013.01)  
C01B 33/021 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0101825(분할)  
(22) 출원일자 2015년07월17일  
심사청구일자 2015년07월17일

(62) 원출원 특허 10-2012-0126116  
원출원일자 2012년11월08일  
심사청구일자 2012년11월08일

(30) 우선권주장  
100143484 2011년11월28일 대만(TW)  
101208779 2012년05월10일 대만(TW)

(71) 출원인  
시노-아메리칸 실리콘 프로덕츠 인코포레이티드.  
대만 신쥬 사이언스-베이스드 인터스트리얼 파크,  
인터스트리얼 이스트 로드 2, 넘버 8

(72) 발명자  
유, 웬-화이  
대만, 신쥬, 사이언스-베이스드 인터스트리얼 파크,  
인터스트리얼 이스트 로드 2, 넘버 8  
양, 쉹-주이  
대만, 신쥬, 사이언스-베이스드 인터스트리얼 파크,  
인터스트리얼 이스트 로드 2, 넘버 8  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인이지

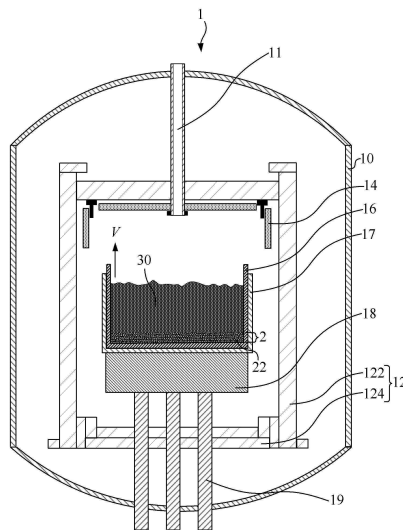
전체 청구항 수 : 총 63 항

(54) 발명의 명칭 폴리결정질 실리콘 잉곳, 이에 의해 제조된 실리콘 웨이퍼 및 폴리결정질 실리콘 잉곳의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 결정질 실리콘 잉곳 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 다수의 실리콘 그레인 이 실리콘 용융액으로부터 핵형성 촉진층 상에 핵 형성 및 수직방향으로 성장을 촉진하기 위해 실리콘 용융액이 완전히 고체화되어 결정질 실리콘 잉곳이 얻어질 때까지 핵형성 촉진층을 사용한다.

대표도 - 도2a



(52) CPC특허분류

**C30B 29/06** (2013.01)

**H01L 31/04** (2013.01)

(72) 발명자

**양, 유-민**

대만, 신쥬, 사이언스-베이스드 인더스트리얼  
파크, 인더스트리얼 이스트 로드 2, 넘버 8

**파이, 카이-유안**

대만, 신쥬, 사이언스-베이스드 인더스트리얼  
파크, 인더스트리얼 이스트 로드 2, 넘버 8

**란, 웬-치에**

대만, 신쥬, 사이언스-베이스드 인더스트리얼  
파크, 인더스트리얼 이스트 로드 2, 넘버 8

**치양, 유-칭**

대만, 신쥬, 사이언스-베이스드 인더스트리얼  
파크, 인더스트리얼 이스트 로드 2, 넘버 8

**수, 성-린**

대만, 신쥬, 사이언스-베이스드 인더스트리얼  
파크, 인더스트리얼 이스트 로드 2, 넘버 8

**수, 웬-칭**

대만, 신쥬, 사이언스-베이스드 인더스트리얼  
파크, 인더스트리얼 이스트 로드 2, 넘버 8

**란, 칭-웬**

대만, 신쥬, 사이언스-베이스드 인더스트리얼  
파크, 인더스트리얼 이스트 로드 2, 넘버 8

**초, 형-셴**

대만, 신쥬, 사이언스-베이스드 인더스트리얼  
파크, 인더스트리얼 이스트 로드 2, 넘버 8

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

수직방향으로 성장된 다수의 실리콘 그레인으로, 상기 다수의 실리콘 그레인은 적어도 3개의 결정 방향을 가짐; 및

하부 상에 핵형성 촉진층을 포함하며,

상기 다수의 실리콘 그레인의 평균 그레인 크기가 핵형성 촉진층의 상면으로부터 수직방향으로 계속해서 증가하는, 하부를 가지며 수직 방향으로 규정된 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

수직방향의 다수의 실리콘 그레인의 최종 평균 그레인 크기가 성장된 초기 평균 그레인 크기의 2 내지 3배인 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리결정질 실리콘 잉곳은 하부로부터 50-100mm의 높이에서 7.4mm 내지 13mm의 실리콘 그레인의 평균 그레인 크기를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리결정질 실리콘 잉곳은 하부로부터 100-200mm의 높이에서 13mm 내지 17.6mm의 실리콘 그레인의 평균 그레인 크기를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리결정질 실리콘 잉곳은 하부로부터 200-250mm의 높이에서 17.6mm 내지 18.4mm의 실리콘 그레인의 평균 그레인 크기를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 핵형성 촉진층에 바로 옆에 인접한 상기 다수의 실리콘 그레인은 10mm 이하의 평균 그레인 크기를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴리결정질 실리콘 잉곳은 하부로부터 150-250mm의 높이에서 15% 이하의 결함빈도를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 폴리결정질 실리콘 잉곳은 하부로부터 100mm 이하의 높이에서 5% 이하의 결함빈도를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 폴리결정질 실리콘 잉곳은 하부로부터 150mm 이하의 높이에서 10% 이하의 결함빈도를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 폴리결정질 실리콘 잉곳은 하부로부터 250mm 이하의 높이에서 15% 이하의 결함빈도를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

(112)-방향의 실리콘 그레인은 25% 내지 30%의 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 12**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 3개의 결정 방향은 (112), (113) 및 (115)를 포함하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 (112)-방향의 실리콘 그레인은 (113)- 또는 (115)-방향의 실리콘 그레인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 14**

제12항에 있어서,

상기 (115)-방향의 실리콘 그레인은 (113)-방향의 실리콘 그레인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 15**

제12항에 있어서,

상기 (112)-, (113)- 및 (115)-방향의 실리콘 그레이인은 45% 이상의 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 16**

제12항에 있어서,

상기 적어도 3개의 결정 방향은 (001), 및 (111)를 더 포함하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 (111)-방향의 실리콘 그레이인은 (113)-방향의 실리콘 그레이인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 18**

제16항에 있어서,

상기 (112)-, (113)-, (115)-, (111)-, 및 (001)-방향의 실리콘 그레이인은 50% 이상의 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 19**

제16항에 있어서,

상기 (112)-, (113)-, (115)-, (111)-, 및 (001)-방향의 실리콘 그레이인은 70% 이상의 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 20**

제16항에 있어서,

상기 (112)-방향의 실리콘 그레이인은 (113)-, (115)-, (111)-, 및 (001)-방향의 실리콘 그레이인 중 어느 하나 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 21**

제16항에 있어서,

상기 (115)-방향의 실리콘 그레이인은 (111)-방향의 실리콘 그레이인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 22**

제16항에 있어서,

상기 (001)-방향의 실리콘 그레인 (112), (113)-, (115)-, 및 (111)-방향의 실리콘 그레인 중 어느 하나 보다 낮은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 23

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 핵형성 촉진층은 다수의 결정 입자로 이루어지며, 결정입자 각각은 50 nm 이하의 입자 크기를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 24

제23항에 있어서,

상기 다수의 결정 입자는 폴리-Si-입자, 모노-Si 입자, 및 단일 결정 실리콘 카바이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나를 포함하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 25

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 핵형성 촉진층은 폴리-Si 또는 모노-Si 칩 또는 청크(chunks)로 이루어지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 26

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 핵형성 촉진층은 1400°C 보다 높은 용융점을 가지는 물질로 구성되는 판이고, 다양한 핵형성 부분을 갖는 다수의 실리콘 그레인을 제공하기 위하여 실리콘 용융액에 접촉한 상기 판의 표면은 300  $\mu\text{m}$  내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 조도를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 27

수직방향으로 성장된 다수의 실리콘 그레인으로, 상기 다수의 실리콘 그레인은 적어도 3개의 결정 방향을 가짐; 및

하부 상에 핵형성 촉진층을 포함하며,

상기 폴리결정질 실리콘 잉곳은 하부로부터 150-250mm의 높이에서 15% 이하의 결함 빈도를 가지는, 하부를 가지며 수직방향으로 규정된 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 28

제27항에 있어서,

상기 폴리결정질 실리콘 잉곳은 하부로부터 100mm의 높이에서 5% 이하의 결함 빈도를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

#### 청구항 29

제27항에 있어서,

상기 폴리결정질 실리콘 잉곳은 하부로부터 150mm의 높이에서 10% 이하의 결함 빈도를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 30**

제27항에 있어서,

상기 폴리결정질 실리콘 잉곳은 하부로부터 250mm의 높이에서 15% 이하의 결함 빈도를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 31**

제27항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

(112)-방향의 실리콘 그레이인은 25% 내지 30%의 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 32**

제27항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 3개의 결정 방향은 (112), (113) 및 (115)를 포함하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 33**

제32항에 있어서,

상기 (112)-방향의 실리콘 그레이인은 (113)- 또는 (115)-방향의 실리콘 그레이인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 34**

제32항에 있어서,

상기 (115)-방향의 실리콘 그레이인은 (113)-방향의 실리콘 그레이인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 35**

제32항에 있어서,

상기 (112)-, (113)-, 및 (115)-방향의 실리콘 그레이인은 45% 이상의 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 36**

제32항에 있어서,

상기 적어도 3개의 결정 방향은 (001), 및 (111)를 더 포함하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 37**

제36항에 있어서,

상기 (112)-, (113)-, (115)-, (111)- 및 (001)-방향의 실리콘 그레이인은 50% 이상의 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 38**

제36항에 있어서,

상기 (112)-, (113)-, (115)-, (111)- 및 (001)-방향의 실리콘 그레이인은 70% 이상의 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 39**

제36항에 있어서,

상기 (112)-방향의 실리콘 그레이인은 (113)-, (115)-, (111)- 및 (001)-방향의 실리콘 그레이인 중 어느 하나 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 40**

제36항에 있어서,

상기 (115)-방향의 실리콘 그레이인은 (111)-방향의 실리콘 그레이인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 41**

제36항에 있어서,

상기 (111)-방향의 실리콘 그레이인은 (113)-방향의 실리콘 그레이인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 42**

제36항에 있어서,

상기 (001)-방향의 실리콘 그레이인은 (112)-, (113)-, (115)-, 및 (111)-방향의 실리콘 그레이인 중 어느 하나 보다 낮은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 43**

제27항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 핵형성 촉진층은 다수의 결정 입자로 이루어지며, 결정입자 각각은 50 nm 이하의 입자 크기를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 44**



제43항에 있어서,

상기 다수의 결정 입자는 폴리-Si-입자, 모노-Si 입자, 및 단일 결정 실리콘 카바이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나를 포함하는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 45**

제27항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 핵형성 촉진층은 폴리-Si 또는 모노-Si 칩 또는 청크(chunks)로 이루어지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 46**

제27항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 핵형성 촉진층은 1400℃ 보다 높은 용융점을 가지는 물질로 구성되는 판이고, 다양한 핵형성 부분을 갖는 다수의 실리콘 그레인을 제공하기 위하여 실리콘 용융액에 접촉한 상기 판의 표면은 300 μm 내지 1000 μm의 조도를 가지는 폴리결정질 실리콘 잉곳.

**청구항 47**

(113) 및 (115)을 포함하는 적어도 3개의 결정 방향을 가지며,

상기 (113) 및 (115)-방향의 실리콘 그레인은 20% 내지 35%의 부피 퍼센트를 차지하는 다수의 실리콘 그레인을 포함하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 48**

제47항에 있어서,

상기 (115)-방향의 실리콘 그레인은 (113)-방향의 실리콘 그레인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 49**

제47항에 있어서,

다수의 실리콘 그레인은 25% 내지 30%의 부피 퍼센트를 차지하는 (112)의 결정 방향을 더 포함하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 50**

제47항에 있어서,

상기 다수의 실리콘 그레인은 (112)의 결정 방향을 더 포함하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 51**

제49항 또는 제50항에 있어서,

상기 (112)-, (113)-, 및 (115)-방향의 실리콘 그레인은 45% 이상의 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘

웨이퍼.

**청구항 52**

제49항 또는 제50항에 있어서,

상기 (112)-방향의 실리콘 그레인은 (113)- 또는 (115)-방향의 실리콘 그레인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 53**

제49항 또는 제50항에 있어서,

상기 다수의 실리콘 그레인은 (001) 및 (111)의 결정 방향을 더 포함하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 54**

제53항에 있어서,

상기 (111)-방향의 실리콘 그레인은 (113)-방향의 실리콘 그레인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 55**

제53항에 있어서,

상기 (112)-, (113)-, (115)-, (111)- 및 (001)-방향의 실리콘 그레인은 50% 이상의 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 56**

제53항에 있어서,

상기 (112)-, (113)-, (115)-, (111)- 및 (001)-방향의 실리콘 그레인은 70% 이상의 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 57**

제53항에 있어서,

상기 (112)-방향의 실리콘 그레인은 (113)-, (115)-, (001)- 및 (111)-방향의 실리콘 그레인 중 어느 하나 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 58**

제53항에 있어서,

상기 (115)-방향의 실리콘 그레인은 (111)-방향의 실리콘 그레인 보다 높은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 59**

제53항에 있어서,

상기 (001)-방향의 실리콘 그레이인은 (112)-, (113)-, (115)-, 및 (111)-방향의 실리콘 그레이인 중 어느 하나 보다 낮은 부피 퍼센트를 차지하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 60**

제47항에 있어서,

상기 다수의 실리콘 그레이인은 10mm 이하의 평균 그레이인 크기를 가지는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 61**

제47항에 있어서,

상기 다수의 실리콘 그레이인은 7.4 내지 18.4mm의 평균 그레이인 크기를 가지는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 62**

제47항에 있어서,

상기 다수의 실리콘 그레이인은 15% 이하의 결함빈도를 가지는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**청구항 63**

제1항 내지 제46항 중 어느 한 항에 따른 폴리결정질 실리콘 잉곳으로부터 유래된 것을 특징으로 하는 폴리결정질 실리콘 웨이퍼.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리결정질 실리콘 잉곳, 이에 의해 제조된 실리콘 웨이퍼 및 폴리결정질 실리콘 잉곳의 제조방법에 관한 것이며, 특히 이의 하부에 핵형성 촉진층을 사용함으로써 저벌크 결함빈도 및 작은-크기의 실리콘 그레이인을 가지는 결정질 실리콘 잉곳 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 대부분의 태양전지는 태양광을 흡수할 때 광기전(PV) 효과를 생산한다. 최근, 실리콘은 대부분의 부품에 있어서 전 세계에서 두 번째로 가장 풍부하고 접근이 쉬운 성분이기 때문에, 태양전지는 실리콘계 물질로 제조된다. 또한, 실리콘은 비용 효율이 높고, 독성이 없으며, 화학적으로 안정하고, 반도체 어플리케이션에 널리 사용된다.

[0003] 태양전지 제조를 위한 실리콘계 물질에는 세 가지 종류, 예를 들어, 단결정 실리콘(모노-Si), 폴리실리콘(폴리-Si), 및 비정질 실리콘(a-Si)이 있다. 초크랄스키 방법(Czochralski method, CZ 방법) 또는 플로팅 존 방법(floating zone method, FZ 방법)으로 제조할 경우 폴리-Si는 모노-Si에 비해 훨씬 비용이 저렴하므로, 통상적으로 경제적 문제로 인해 태양전지의 원자재로 사용된다.

[0004] 종래에는, 태양전지용 폴리-Si는 일반적인 주조법에 의해 제조되었다. 즉, 종래 기술은 태양전지용 폴리-Si를 주조법으로 생산하였다. 간단히 말해서, 상기 폴리-Si 태양전지는 석영도가니와 같은 몰드 내에서 고순도 실리콘으로 용융된 후, 폴리-Si 잉곳을 형성하기 위해 제어된 고체화로 냉각시킨 뒤, 다른 어플리케이션용 PV 셀에 꼭 맞는 웨이퍼로 절단되는 것에 의해 제조된다. 상기 공정에 의해 형성된 잉곳은 사실상 랜덤 결정 방향을 가지는 실리콘 결정의 응집 형태이다.

[0005] 그레인의 랜덤 결정 방향으로 인해 폴리-Si 칩의 표면을 텍스처링(거칠게) 하는 것은 어렵다. 표면 텍스처링은 빛 반사를 감소시키고 이로 인해 셀의 표면 상에 태양 에너지 흡수를 증가시키므로써 PV 셀의 효율을 증진시킬 수 있다. 게다가, 종래의 다결정질 실리콘의 그레인 사이의 경계에 형성되는 "킹크(kinks)"는 전위(dislocation)의 클러스터 또는 라인 형상의 구조적 결함으로 핵을 형성하는 경향이 있다. 상기 전위, 및 전위에 의해 끌어 들여지는 경향이 있는 불순물은 태양전지의 전력 산출량을 감소시키는 종래의 다결정질 실리콘으로부터 제조된 광전지 내의 전기 전하 캐리어의 빠른 재결합을 야기하는 것으로 간주된다. 따라서, 상기 폴리-Si PV 셀은 대개 동량의 모노-Si PV 셀보다 낮은 효율을 가지고, 결함의 지름분포는 현재 기술에 의해 제조된 후자에 존재한다. 그러나, 폴리-Si 태양전지의 상대적으로 단순한 제조공정 및 낮은 비용과 태양전지 공정에서 효율적인 결함 패시베이션 단계로 인해, 폴리-Si는 여전히 PV 셀의 실리콘 소스로서 널리 사용된다.

[0006] 최근에, 모노-Si 시드층을 사용하여 제조되고 방향성 고체화를 바탕으로 하는 결정질 실리콘 잉곳이 개발되고 있으며, 큰-크기를 가지고, (100)-방향된 모노-Si 큐빅은 일반적으로 시드로서 사용된다. 불행스럽게도, (100)-방향된 그레인과 랜덤 핵형성 그레인의 경쟁에서는, 후자가 우세하다. 잉곳 내에서 시드된 결정질 부피를 최대화하기 위해, 현재 기술은 (100)-방향된 실리콘 시드에 의해 점워된 지역의 주변의 (111)-방향된 실리콘 내 경계를 사용함으로써 성공적으로 다른 방향을 가지는 결정의 성장을 지연시킨다. 이러한 방법으로, 모노-Si 또는 바이-결정 실리콘 블록의 고품질 잉곳이 얻어질 수 있으며, 고성능 태양전지를 제조하기 위해 사용한 생성된 웨이퍼에서 소수 전하 캐리어(minority charge carriers)의 수명은 최대화된다. 여기서, 용어 "단결정 실리콘(모노-Si)"는 벌크 전체에 하나의 일정한 결정 방향을 가지는 모노-Si의 벌크를 나타내고, 상기 용어 "바이-결정 실리콘(bi-crystal silicon)"은 50% 내로 또는 그 이상으로 하나의 일정한 결정 방향을 가지고 벌크의 나머지 부피로 다른 일정한 결정 방향을 가지는 실리콘 벌크를 나타낸다. 예를 들어, 상기 바이-결정 실리콘은 하나의 결정 방향을 가지는 단결정 실리콘의 몸체 옆에 결정질 실리콘의 부피 균형을 만드는 다른 결정 방향을 가지는 단결정 실리콘의 또 다른 몸체를 포함한다. 게다가, 종래의 다결정질 실리콘은 실리콘의 몸체 내에 위치한 다중의 랜덤으로 방향된 결정을 가지는 cm-스케일 그레인 크기 분포를 가지는 결정질 실리콘을 나타낸다. 그러나, 고가의 모노-Si를 시드로서 사용하는 상기 기재된 최근의 기술로 제조되는 상기 결정질 실리콘 잉곳은 상당히 고가이다.

[0007] 시드로서 값비싼 모노-Si를 사용하지 않는 다른 기술이 존재한다. 좌우로 성장된 결정은 우선 국부 과냉각에 의해 도가니의 하부에 뿌려진 뒤, 원주형의 결정이 위쪽으로 성장된다. 이렇게 얻어진 잉곳의 큰-크기의 실리콘 그레인은 저벌크 결함빈도를 가진다. 그러므로, 상기 기술에 의해 제조된 결정질 실리콘 잉곳으로부터 절단된 실리콘 웨이퍼로 제조된 태양전지는 보다 높은 광전변환효율을 가진다.

[0008] 그러나, 폴리-Si를 사용하는 현재 기술은 실험실에서는 성공적으로 입증되었으나, 산업적 대량 생산에서는 국부 과냉각을 사용하는 도가니의 하부에 뿌려지기 위한 텐드라이트의 성장을 제어하는 것에 의해 폴리-Si 주조를 수행하는 것은 대개 매우 어렵다.

[0009] 산업적-스케일의 다결정질 실리콘 주조는 도가니의 균일한 가열 및 초기 과냉각 제어의 변화를 증가시키는 전체에 영향을 받는다. 그러므로, 상기 도가니 하부의 폴리-Si는 큰-크기의 그레인으로 성장하는 경향이 있고, 상기 면적의 결함빈도는 상승될 것이다. 상기 결함빈도는 큰-크기의 그레인의 성장이 진행됨에 따라 급격하게 증가되어 전반적인 결정질 실리콘 잉곳의 품질이 저하되고 광전변환효율이 감소된 태양전지가 얻어진다.

[0010] 게다가, 도 1을 참조하면, 결정 기하학의 극선도(polar diagram)에서 결정 방향 (001), (111) 및 (101)로 구성된 삼각형에 투영된 커런트 폴리-Si 잉곳의 결정 방향의 감지결과를 개략적으로 나타낸다. 도 1은 커런트 폴리-Si 잉곳의 주방향은 (112)와 (315) 사이 및/또는 (313)와 (111) 사이임을 나타낸다. 여기서, 상기 용어 "주방향(dominant orientation)"은 실리콘 잉곳에서 50% 이상의 부피 퍼센트로 존재하는 결정 방향의 그룹을 나타낸다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0011] 상기 문제점들을 고려하여, 본 발명의 일 범위는 저벌크 결함빈도 및 하부에 작은-크기의 실리콘 그레인을 가지는 결정질 실리콘 잉곳 및 결정질 실리콘 잉곳의 제조방법을 제공하는 것이고, 여기서 핵형성 촉진층은 실리콘 그레인의 핵형성을 용이하게 하기 위하여 사용된다.

[0012] 더불어, 본 발명의 다른 범위는 종래의 결정질 실리콘 잉곳과는 구별되는 결정질 특성을 가지는 결정질 실리콘 잉곳의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 본 발명의 일 측면에 있어서, 상기 결정질 실리콘 잉곳의 제조방법은 하기 단계를 포함한다. 첫 번째 단계로, 수직방향으로 규정된 몰드의 하부에 핵형성 촉진층을 도입한다. 다음, 실리콘 소스가 몰드의 핵형성 촉진층 상에 제공되고 이어서 상기 몰드를 실리콘 소스가 실리콘 용융액으로 완전히 용융될 때까지 가열한다. 이후, 상기 실리콘 용융액으로부터 다수의 실리콘 그레이인이 핵형성 촉진층 상에 핵을 형성하고 수직방향으로 성장할 수 있도록 실리콘 용융액에 대한 적어도 하나의 열제어 파라미터를 제어한다. 마지막 단계로, 결정질 실리콘 잉곳을 얻기 위해 실리콘 용융액 전체가 고체화될때까지 다수의 실리콘 그레이인이 수직방향으로 성장할 수 있도록 상기 적어도 하나의 열 제어 파라미터를 제어한다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층은 성장과정 동안에 다수의 실리콘 그레이인의 결함빈도 증가를 저해하는 기능을 한다. 수직방향의 얻어진 실리콘 결정질 잉곳의 결함빈도의 증가 속도는 0.01%/mm 내지 10%/mm의 범위이다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층 바로 옆에 인접한 상기 실리콘 그레이인은 약 10 mm 이하의 평균 그레이인 크기를 가진다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층은 불규칙한 형상을 가지는 다수의 결정 입자로 이루어진다. 상기 결정 입자 각각은 약 50 mm 이하의 입자 크기를 가진다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 다수의 결정 입자는 1400℃보다 높은 용융점을 가지고 핵형성을 가능하게 하는 폴리-Si-입자, 모노-Si 입자, 단일 결정 실리콘 카바이드 또는 다른 결정 입자이다.
- [0018] 다른 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층은 1400℃보다 높은 용융점을 가지는 물질로 구성되는 판이다. 다수의 핵형성 부분을 갖는 다수의 실리콘 그레이인을 제공하기 위하여 실리콘 용융액에 접촉한 상기 판의 표면은 300 μm 내지 1000 μm의 조도를 가진다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 본 발명의 방법에 의해 제조된 실리콘 그레이인의 주결정 방향은 (001) 및 (111) 사이이고, 상기 주결정 방향을 가지는 실리콘 그레이인의 부피 퍼센트는 약 50% 이상이다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 가열기는 몰드의 상부에 위치되고, 방향성 고체화 블록은 몰드의 하부에 위치된다. 상기 적어도 하나의 열제어 파라미터는 가열기에서 상기 몰드까지의 제1 온도 기울기, 상기 실리콘 용융액의 하부에서 상기 방향성 고체화 블록의 상부까지의 제2 온도 기울기, 열전도 플럭스 등을 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 측면에 있어서, 상기 결정질 실리콘 잉곳의 제조방법은 하기 단계를 포함한다. 첫 번째 단계로, 핵형성 촉진층을 몰드의 하부 상에 도입하고, 여기서 핵형성 촉진층은 불규칙한 형상을 가지는 다수의 결정질 입자와 결합되어 형성되고 몰드 자체는 수직방향으로 규정된다. 다음, 실리콘 소스를 상기 몰드의 핵형성 촉진층 상에 제공하고, 이어서 상기 몰드를 실리콘 소스가 실리콘 용융액으로 완전히 용융될 때까지 가열한다. 이후, 상기 실리콘 용융액으로부터 다수의 실리콘 그레이인이 핵형성 촉진층 상에 핵을 형성하고 수직방향으로 성장할 수 있도록 실리콘 용융액에 대한 적어도 하나의 열제어 파라미터를 제어한다. 마지막 단계로, 결정질 실리콘 잉곳을 얻기 위해 실리콘 용융액 전체가 고체화될 때까지 다수의 실리콘 그레이인이 수직방향으로 성장할 수 있도록 상기 적어도 하나의 열 제어 파라미터를 제어한다.
- [0022] 상기 본 발명의 특성, 실현 및 기능은 바람직한 실시예 및 수반되는 도면을 참조하여 하기 명세서에 기재하였다.

**발명의 효과**

- [0023] 도가니의 하부 상에 실리콘 그레이인을 형성하기 위해 값비싼 모노-Si 시드 및 국부 과냉각을 사용하는 종래의 기술과 대조적으로, 본 발명은 낮은 비용이 드는 핵형성 촉진층을 사용함으로써 밀집된 핵형성 부위를 가지는 실리콘 용융액을 제공한다. 고밀도 그레이인 분포는 특정 급성장 방향(certain fast-grown orientations)의 생성을 저해시킴으로써, 큰-크기의 실리콘 그레이인의 분포비를 크게 감소시킨다. 상기 경쟁은 성장과정 동안에 작은-크기의 그레이인 사이에는 훨씬 덜 발생되고, 작은-크기의 그레이인은 일반적으로 그레이인 집단의 고밀집으로 인해 위로 성장하는 경향이 있으므로, 큰-크기의 그레이인에 의해 작은-크기의 그레이인이 압도되는 상황은 효과적으로 감소되어 주상결정이 완전히 성장된다. 게다가, 결정의 성장 동안에, 응력장(stress field)에 의한 본 발명의 잉곳 내 밀집적으로 분포된 상기 그레이인 경계는 열 응력을 방출하기 위해 상기 그레이인 경계 상에 응집 또는 슬립되는 결함을 발생시킨다. 따라서, 전위와 같은 결함의 증가를 효과적으로 저해함으로써 결정질 실리콘 잉곳의

우수한 품질과 이로부터 제조된 태양전지의 높은 광전변환효율을 유도한다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 상기 결정질 실리콘 잉곳은 현재의 결정질 실리콘 잉곳의 특성과는 구별되는 결정질 특성을 가진다.

**도면의 간단한 설명**

- [0024] 상기 및 다른 특징과 여기에 기재된 다양한 실시예의 장점은 하기 상세한 설명 및 도면을 통해 보다 이해될 것이며, 참조번호는 전반에 걸쳐 동일한 부분을 나타낸다:  
 도 1은 결정 기하학의 극선도(polar diagram)에서 결정 방향 (001), (111) 및 (101)로 구성된 삼각형에 투영된 커런트 폴리-Si 잉곳의 결정 방향의 감지결과를 나타내는 개략적인 도표이다;  
 도 2A-2D는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 결정질 실리콘 잉곳의 제조방법의 개략적인 단면도이다;  
 도 3은 몰드의 하부 상에 도입된 핵형성 촉진층이 판인 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 DDS 결정 성장로의 단면도이다;  
 도 4는 본 발명의 방법에 의해 제조된 결정질 실리콘 잉곳의 다양한 결정 방향의 비를 나타내는 도표이다;  
 도 5는 본 발명 및 종래의 방법의 바람직한 일 실시예에 따라 제조된 결정질 실리콘 잉곳의 실리콘 그레인 크기를 비교한 도표이다;  
 도 6은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 의해 제조된 결정질 실리콘 잉곳의 결함빈도와 종래의 방법에 의해 제조된 결정질 실리콘 잉곳의 결함빈도 간의 비교를 나타내는 도표이다;  
 도 7은 바람직한 일 실시예의 결정질 실리콘 잉곳의 하부, 중부 및 상부에서 그레인 크기에 대한 메탈로그래프이다;  
 도 8은 종래의 결정질 실리콘 잉곳의 하부, 중부, 및 상부에서 그레인 크기에 대한 메탈로그래프이다;  
 도 9는 잉곳 A(바람직한 일 실시예의)와 B(종래의)의 하부, 중부, 및 상부(하부로부터 약 250 mm 수직적으로 떨어진)로부터 제조된 태양전지의 광전변환효율을 비교하여 나타낸 막대그래프이다;  
 도 10은 본 발명의 방법 및 핵형성 촉진층으로서 다양한 입자 크기를 가지는 모노-Si 청크(chunks)의 사용에 의해 제조된 결정질 실리콘 잉곳의 높이에 따른 다양한 결함빈도를 나타내는 도표이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0025] 다목적의 본 출원은 2011년 11월 28일자로 출원된 타이완 출원 일련번호 100143484, 및 2012년 5월 10일자로 출원된 타이완 출원 일련번호 101208779의 우선권을 주장하며, 이는 여기에 참조로 포함되었다.
- [0026] 도 2a-2d는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 결정질 실리콘 잉곳의 제조방법의 개략적인 단면도이다.
- [0027] 도 2에 나타난 바와 같이, 실질적으로 DDS (방향성 교체화 시스템) (이후에서 "DDS 노(DDS furnace)"로 나타냄)에 따른 결정 성장로 1은 본 발명의 제조를 수행하기 위해 사용되었다. 상기 DDS 노 1은 몸체 10, 상부 절연 커버 122 및 하부 절연판 124를 포함하는 열절연 케이징 12, 상기 열절연 케이징 12 내의 방향성 교체화 블록 18, 상기 방향성 교체화 블록 18을 지지하는 적어도 하나의 지지 컬럼 19, 방향성 교체화 블록 18 상의 베이스 17, 상기 베이스 17 내의 몰드 16, 상기 몰드 16 상부의 가열기 14 및 상기 몸체 10과 열절연 케이징 12를 통과하는 비활성 기체관 11을 포함한다.
- [0028] 실제로, 상기 몰드 16은 석영 도가니일 수 있다. 상기 방향성 교체화 블록 18은 흑연으로 이루어질 수 있다. 상기 베이스 17은 흑연으로 이루어질 수 있다. 상기 비활성 기체관 11은 열절연 케이징 12로 아르곤 (Ar) 기체를 유입시키도록 형성되었다.
- [0029] 도 2a에 나타난 바와 같이, 본 발명의 방법은 수직방향 I로 규정되는 몰드 16의 하부 상에 핵형성 촉진층 2를 도입하는 단계, 이어서 상기 몰드 16의 핵형성 촉진층 2 상에 실리콘 소스를 공급하는 단계로 개시된다. 상기 핵형성 촉진층 2 및 실리콘 소스 30을 포함하는 상기 몰드 16을 베이스 17 내에 위치시킨다.
- [0030] 이후, 도 2b에 나타난 바와 같이, 상기 몰드 16을 실리콘 소스 30이 실리콘 용융액 32로 완전히 용융될 때까지 가열시킨다.
- [0031] 다음으로, 도 2c에 나타난 바와 같이, 상기 실리콘 용융액 32로부터 다수의 실리콘 그레인 34가 핵형성 촉진층 2 상에 핵을 형성하고 수직방향 I로 성장할 수 있도록 실리콘 용융액 32에 대한 적어도 하나의 열제어 파라미터

를 제어한다. 일 실시예에 있어서, 상기 실리콘 그레이인 34는 상기 핵형성 촉진층 2 상에 상기 실리콘 용융액 32로부터 핵을 형성하고 두 배 내지 세 배 큰 평균 그레이인 크기를 가지는 성장은 수직 방향 I로 성장된다. 실리콘 그레이인의 다수의 평균 그레이인 크기의 성장은 하기 식에 의해 계산된다:

[0032]  $S_f/S_i$  ; 여기서  $S_i$  는 핵 형성된 실리콘 그레이인 34의 평균 그레이인 크기를 나타내고,  $S_f$  는 핵이 형성된 이후에 성장한 실리콘 그레이인 34의 평균 그레이인 크기를 나타낸다.

[0033] 상기 적어도 하나의 열제어 파라미터는 열전도 플럭스(heat transfer flux)를 포함한다. 도 2c에 나타낸 바와 같이, 결정성장 과정 동안에, 상기 DDS 노 1에서, 상기 상부 절연커버 122는 천천히 위로 이동하기 때문에, 초기에 열절연 케이지 12에 의해 확보된 밀폐 공간에 갭이 형성된다. 상기 열전도 플럭스는 상기 갭이 열절연 케이지 12의 내부와 외부 간에 열교환 매체이기 때문에 발생할 것이다

[0034] 도 2d에 나타낸 바와 같이 마지막 단계에서, 상기 적어도 하나의 열 제어 파라미터를 실리콘 용융액 32 전체가 교체될 때까지 수직방향 I로 다수의 실리콘 그레이인 34의 성장이 연속적으로 제어되도록 진행시킨다. 결국 실리콘 결정질 잉곳 3이 얻어진다.

[0035] 일 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층 2는 또한 성장 과정 동안 다수의 실리콘 그레이인 34의 결함빈도의 증가를 저해하는 기능을 한다. 수직방향 I의 얻어진 실리콘 결정질 잉곳 3의 상기 결함빈도의 증가 속도는 하기 식으로 결정된 0.01%/mm 내지 10%/mm의 범위이다.

[0036]  $(D_{x2}-D_{x1})/(x2-x1)$

[0037] 여기서  $x1$  및  $x2$ 는 각각 상기 잉곳의 수직 방향의 두 개의 다른 레벨을 나타내고,  $D_{x1}$  및  $D_{x2}$ 는 각각 레벨  $x1$  및  $x2$ 에서 취해진 접평면(tangent planes)에서 잉곳의 결함빈도를 나타낸다.

[0038] 작은-크기의 실리콘 그레이인도 증가 속도를 효율적으로 저해할 수 있다. 본 발명의 상기 잉곳 3에서, 단지 소수의 작은-크기의 실리콘 그레이인이 잉곳의 하부의 측면 또는 모서리 주변에 나타나는 반면, 작은-크기의 실리콘 그레이인(<10 mm)은 잉곳의 하부의 중앙에 나타날 가능성이 높다. 수직 방향 I에 따른 접평면에서 작은-크기의 실리콘 그레이인이 차지하는 면적비는 성장 속도 및 상기 그레이인의 결함빈도의 증가속도에 영향을 미치는 것을 발견하였다.

[0039] 일 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층 바로 옆에 인접한 상기 실리콘 그레이인 34는 약 10 mm 이하의 평균 그레이인 크기를 가진다.

[0040] 일 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층 2는 불규칙한 형상을 가지는 다수의 결정 입자 22로 이루어지며, 결정 입자 각각은 약 50 mm 이하의 입자 크기를 가진다.

[0041] 일 실시예에 있어서, 상기 다수의 결정 입자 22는 폴리-Si-입자, 모노-Si 입자, 단일 결정 실리콘 카바이드 또는 1400°C보다 높은 용융점을 가지고 핵형성을 가능하게 할 수 있는 다른 결정입자일 수 있다. 실시예에 있어서, 상기 다수의 결정입자 22는 모노-Si 시드보다 가격이 현저히 낮은 상용화된 폴리-Si 또는 모노-Si 칩 또는 청크일 수 있다. 이후, 상기 폴리-Si 또는 모노-Si 칩 또는 청크는 도 2a에 나타낸 바와 같이 핵형성 촉진층 2를 형성하기 위해 상기 몰드 16의 하부 상에 뿌려진다. 도 2b에 나타낸 바와 같이, 상기 실리콘 소스 30이 핵형성 촉진층 2로 채워진 폴리-Si 또는 모노-Si 칩과 함께 완전히 실리콘 용융액 32로 용해되는 공정 동안, 상기 폴리-Si 또는 모노-Si 칩 또는 청크의 일부는 용융되고 나머지는 용융되지 않는다. 상기 폴리-Si 또는 모노-Si 칩 또는 청크가 모두 용융되는 것을 방지하기 위해, 개구부를 도 2에 나타낸 바와 같이 상부 절연커버 122와 하부 절연판 124 사이에 유지시켜 상기 몰드 16의 아랫부분의 열 소산을 가능하게 한다.

[0042] 다른 바람직한 실시예에 있어서, 도 3에 나타낸 바와 같이, 상기 핵형성 촉진층 2는 고순도 흑연, 실리콘 또는 알루미늄옥사이드, 실리콘 카바이드, 실리콘 나이트라이드, 알루미늄 나이트라이드와 같은 세라믹 물질과 같은 약 1400°C 보다 높은 용융점을 가지는 물질로 이루어진 판 24일 수 있다. 다수의 핵형성 부위를 상기 다수의 실리콘 그레이인 34에 제공하기 위해 실리콘 용융물 32와 접촉하는 상기 판 24의 표면은 300 μm 내지 1000 μm의 조도를 가진다. 특히, 도 3에 나타낸 참조번호는 실질적으로 동일한 구조 및 기능을 가지는 도 2c에서 유사한 부분을 나타낸다.

[0043] 다시 도 2a-2d를 참조하면, 상기 가열기 14는 상기 몰드 16 상부에 위치되고, 상기 방향성 고체화 블록 18은 몰드 16의 하부에 몰드 16과 간접적으로 접촉하여 위치된다. 상기 열 제어 파라미터는 예를 들어, 상기 가열기 14에서 상기 몰드 16까지의 제 1 온도 기울기, 실리콘 용융액 20의 하부에서 방향성 고체화 블록 18의 상부까지의

제 2 온도 기울기, 또는 열전도 플럭스일 수 있다. 실제로, 상기 제 1 온도 기울기는  $0.4^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  이하로 제어되어야 하며, 이는 예를 들어 상기 가열기 14에서 상기 몰드 16까지의 거리를 증가시키거나 상기 가열기 14를  $1410^{\circ}\text{C}$  이하의 설정 지점에서 제어하는 것에 의해 달성될 수 있다. 상기 제 2 온도 기울기는  $17^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  이상으로 제어되어야 하며, 이는 예를 들어 방향성 고체화 블록 18의 두께를 증가시키는 것에 의해 달성될 수 있다. 또한, 상기 열전도 플럭스는 예를 들어, 상부 절연커버 122의 상승속도를  $3\text{ cm/hr}$  또는 그 이상으로 조절하는 것에 의해  $37000\text{ W/m}^2$ 보다 크게 제어되어야 한다.

- [0044] 다른 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 결정질 실리콘 잉곳의 제조방법은 하기에 기재된 것이다. 우선, 핵형성 촉진층 2는 몰드 16의 하부에 도입된다. 상기 핵형성 촉진층 2는 불규칙한 형상을 가지는 다수의 결정 입자 22의 결합에 의해 형성된다. 상기 몰드 자체는 수직방향 I로 규정된다. 실제로, 상기 핵형성 촉진층 2는 본 발명의 방법으로 제조된 다른 결정질 실리콘 잉곳의 하부를 절단하여 얻어진다. 이 방법으로, 상기 핵형성 촉진층 2는 연속 사용을 위해 회수될 수 있다.
- [0045] 다음, 실리콘 소스 30이 몰드 16으로 공급되고 핵형성 촉진층 2 상에 위치된다.
- [0046] 이후, 상기 몰드 16을 실리콘 소스 30이 실리콘 용융액 32로 완전히 용해될 때까지 가열한다. 이어서, 다수의 실리콘 그레이인 34가 상기 핵형성 촉진층 2 상에 실리콘 용융액 32로부터 핵을 형성하고 수직 방향 I로 성장하기 위해 실리콘 용융액 32에 대한 적어도 하나의 열 제어 파라미터를 제어한다. 일 실시예에 있어서, 상기 실리콘 그레이인 34는 상기 핵형성 촉진층 2 상에 실리콘 용융액 32로부터 핵을 형성하고, 두 배 내지 세 배 큰 평균 그레이인 크기를 가지는 성장은 수직방향 I로 성장된다.
- [0047] 마지막으로, 상기 적어도 하나의 열 제어 파라미터를 실리콘 용융액 32 전체가 고체화될 때까지 수직방향 I로 다수의 실리콘 그레이인 34의 성장이 제어되도록 진행시킨다. 결국 실리콘 결정질 잉곳 3이 얻어진다.
- [0048] 일 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층 2는 성장 과정 동안 다수의 실리콘 그레이인 34의 결합빈도의 증가를 저해하는 기능을 한다. 수직방향 I의 얻어진 실리콘 결정질 잉곳의 상기 결합빈도의 증가 속도는  $0.01\%/mm$  내지  $10\%/mm$ 의 범위이다.
- [0049] 일 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층 바로 옆에 인접한 실리콘 그레이인 34는 약  $10\text{ mm}$  이하의 평균 그레이인 크기를 가진다.
- [0050] 일 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층 2는 불규칙한 형상을 가지는 다수의 결정 입자로 이루어지며, 결정입자 각각은 약  $50\text{ mm}$  이하의 입자 크기를 가진다.
- [0051] 본 발명의 방법에 의해 제조된 실리콘 그레이인의 주결정 방향은 (001)와 (111) 사이이고, 상기 주결정 방향을 가지는 실리콘 그레이인의 부피 퍼센트는 약 50% 이상이다.
- [0052] 본 발명의 상기 결정질 실리콘 잉곳은 하부를 가지고 수직방향으로 규정된다. 본 발명의 상기 결정질 실리콘 잉곳은 수직방향으로 성장하는 다수의 실리콘 그레이인 및 상기 하부 상에 핵형성 촉진층을 포함한다. 또한, 상기 잉곳에 있어서, 핵형성 촉진층 바로 옆에 인접한 실리콘 그레이인은 약  $10\text{ mm}$  이하의 평균 그레이인 크기를 가진다. 더불어, 수직방향의 얻어진 실리콘 결정질 잉곳의 상기 결합빈도의 증가 속도는  $0.01\%/mm$  내지  $10\%/mm$ 의 범위이다.
- [0053] 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층은 랜덤 기하학적 구조를 가지는 다수의 결정 입자로 이루어지며, 결정입자 각각은 약  $50\text{ mm}$  이하의 그레이인 크기를 가진다.
- [0054] 다른 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 다수의 결정 입자는 폴리-Si-입자, 모노-Si 입자, 단일 결정 실리콘 카바이드 또는  $1400^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 용융점을 가지는 다른 결정 입자일 수 있고, 핵형성을 가능하게 할 수 있다.
- [0055] 또 다른 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 핵형성 촉진층은 고순도 흑연, 실리콘, 또는 알루미늄옥사이드, 실리콘 카바이드, 실리콘 니트라이드, 알루미늄 니트라이드와 같은 세라믹 물질과 같은 약  $1400^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 용융점을 가지는 물질로 이루어질 수 있다. 다수의 핵형성 부분을 갖는 다수의 실리콘 그레이인을 제공하기 위하여 상기 판과 실리콘 용융물간의 경계는  $300\text{ }\mu\text{m}$  내지  $1000\text{ }\mu\text{m}$ 의 조도를 가진다.
- [0056] 도 4를 참조하면, 본 발명의 방법에 의해 제조된 상기 결정질 실리콘 잉곳의 결정질 기하학적 분석은 EBSD (전자 후방 산란 회절) 방법으로 수행되고, 상기 결정질 실리콘 잉곳의 실리콘 그레이인의 다양한 결정 방향비를 도 4에 나타내었다.
- [0057] 도 4는 본 발명의 방법의 바람직한 실시예에 따라 제조된 실리콘 그레이인의 주결정 방향은 (001)와 (111) 사이이



고, 상기 주결정 방향을 가지는 실리콘 그레이인의 부피 퍼센트는 약 70% 이상이다.

[0058] 도 5와 6은 각각 바람직한 일 실시예의 결정질 실리콘 잉곳 A와 종래의 방법에 의해 제조된 결정질 실리콘 잉곳 B사이의 잉곳 레벨에 대하여 평균 그레이인 크기와 결함빈도(결함 면적비, %)의 관계를 나타내는 도표이다. 도 5에서 잉곳 A의 데이터로부터, 초기 단계 동안 평균 그레이인 크기는 약 7.4 mm이고, 최종 단계 동안 평균 그레이인 크기는 약 18.4 mm인 것이 주목된다. 그러므로 상기 최종 평균 그레이인 크기는 초기 평균 그레이인 크기의 2배와 3배 사이인 2.49 (=18.4/7.4)배이다. 도 6은 특히 상기 잉곳 A와 B의 모서리, 측벽, 및 중앙 주변의 결함 면적비를 나타낸다.

[0059] 도 7은 하부, 바람직한 일 실시예의 잉곳 A의 중부 및 상부(하부로부터 약 250 mm 수직적으로 떨어진)에서 그레이인 크기의 메탈로그래프이고, 도 8은 잉곳 B의 중부 및 상부(하부로부터 약 250 mm 수직적으로 떨어진)에서 그레이인 크기의 메탈로그래프이다. 이 경우, 상기 잉곳 A 및 B는 250 mm의 높이를 가진다.

[0060] 도 9는 잉곳 A와 B의 하부, 중부, 및 상부(하부로부터 약 150 mm 수직적으로 떨어진)로부터 제조된 태양전지의 광전변환효율을 비교하여 나타낸 막대그래프이다. 도 9에서 나타낸 바와 같이, 17.41%-17.56%의 범위를 가지는 잉곳 A로부터 제조된 태양전지의 광전변환효율은 16.70%-17.10%의 범위를 가지는 잉곳 B로 제조된 태양전지보다 약 0.6% 높다. 게다가, 잉곳의 하부, 중부, 및 상부로부터 제조된 태양전지는 비교적 근사치의 광전변환효율을 가지며, 이는 상기 전지 제조에 우수한 상업적 가치 및 장점이다.

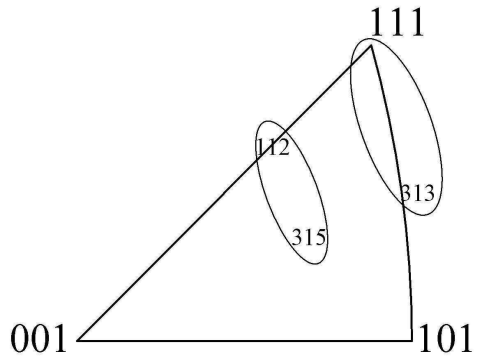
[0061] 도 5-9로부터 잉곳 B는, 실리콘 그레이인이 더 크고, 도가니의 하부에서 낮은 결함빈도를 가지는 반면, 상기 결함빈도는 실리콘 그레이인의 성장이 진행됨에 따라 급격하게 증가하는 것은 자명하다. 그러므로, 얻어진 결정질 실리콘 잉곳은 전체적으로 낮은 품질을 가지고, 이로부터 제조된 태양전지의 광전변환효율은 당연히 낮아진다. 대조적으로, 잉곳 A의 제조에서, 상기 핵형성 촉진층은 큰-크기의 실리콘 그레이인의 분포비를 현저히 감소시키기 위해 실리콘 용융액의 효과적이고 밀집한 핵형성 부위로 도입된다. 상기 경쟁은 성장과정 동안에 작은-크기의 그레이인 사이에는 훨씬 덜 발생되고, 작은-크기의 그레이인은 일반적으로 그레이인 집단에서 고밀집으로 인해 위로 성장하는 경향이 있으므로, 큰-크기의 그레이인에 의해 작은-크기의 그레이인이 압도되는 상황은 효과적으로 감소되어 주상결정이 완전히 성장된다. 게다가, 결정의 성장 동안, 상기 잉곳 A에 밀집하게 분포된 그레이인 경계는 응력장에 의한 결함에 집중하도록 기여하거나, 상기 결함은 열 응력을 방출시키기 위해 상기 그레이인 경계 상에 슬립될 수 있다. 따라서, 전위와 같은 결함의 증가가 효율적으로 저해되어, 결정질 실리콘 잉곳 전체의 우수한 품질 및 이로 제조된 태양전지의 높은 광전변환효율을 가능케 한다.

[0062] 도 10을 참조하면, 본 발명의 방법 및 핵형성 촉진층으로서 다양한 입자 크기를 가지는 모노-Si 청크를 사용하여 제조된 결정질 실리콘 잉곳의 높이에 따른 결함빈도 변화를 나타내었다. 사용된 모노-Si 청크는 10 mm 이하의 모노-Si 청크, 7 ~ 20 mm의 모노-Si 청크, 및 10 ~40 mm의 모노-Si 청크를 포함한다. 유사하게, 도 10에서 결함빈도는 결함면적으로 나타내었다. 도 10에서, 결함빈도는 본 발명에 따라 상기 모노-Si 청크를 사용하여 제조된 결정질 실리콘 잉곳에서 모두 낮음은 명백하다.

[0063] 본 발명의 상기 기재로부터, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 발명의 개념을 시행하기 위해 다양한 기술이 사용될 수 있음은 명백하다. 또한, 본 발명은 특정한 실시예를 참조하여 구체적으로 기술되었으나, 해당 기술분야의 당업자는 본 발명의 목적 및 범위를 벗어나지 않는 형태 및 세부사항으로 변화가 가능할 수 있음을 인지할 것이다. 상기 기재된 실시예는 구체적으로 모든 측면이 고려된 것이나 이에 제한되지 않는다. 이는 본 발명의 범위가 수반된 청구항에 의해 정의되는 것을 의미한다.

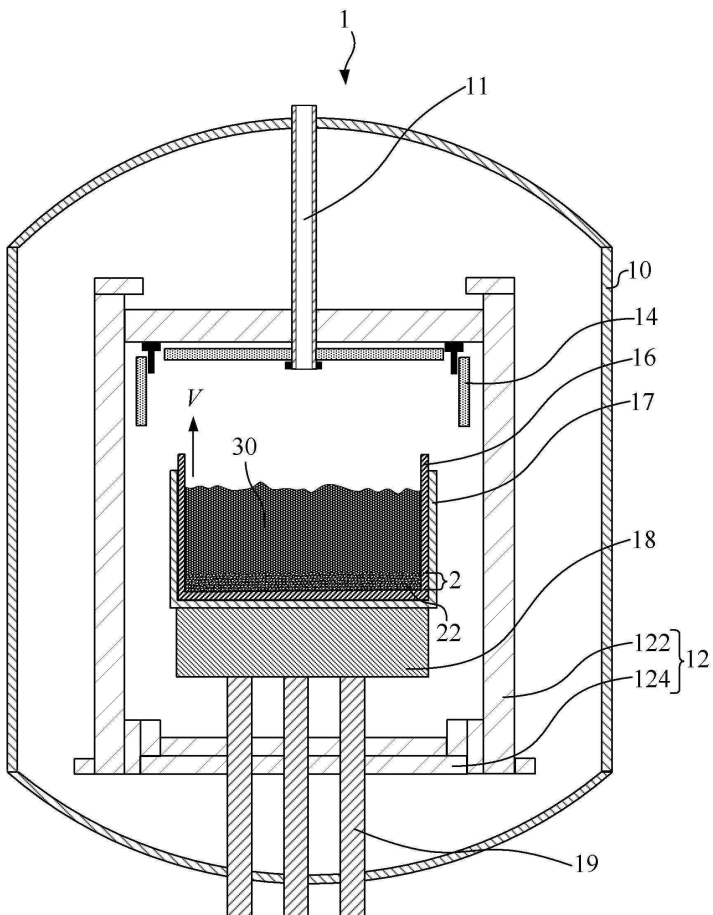
도면

도면1

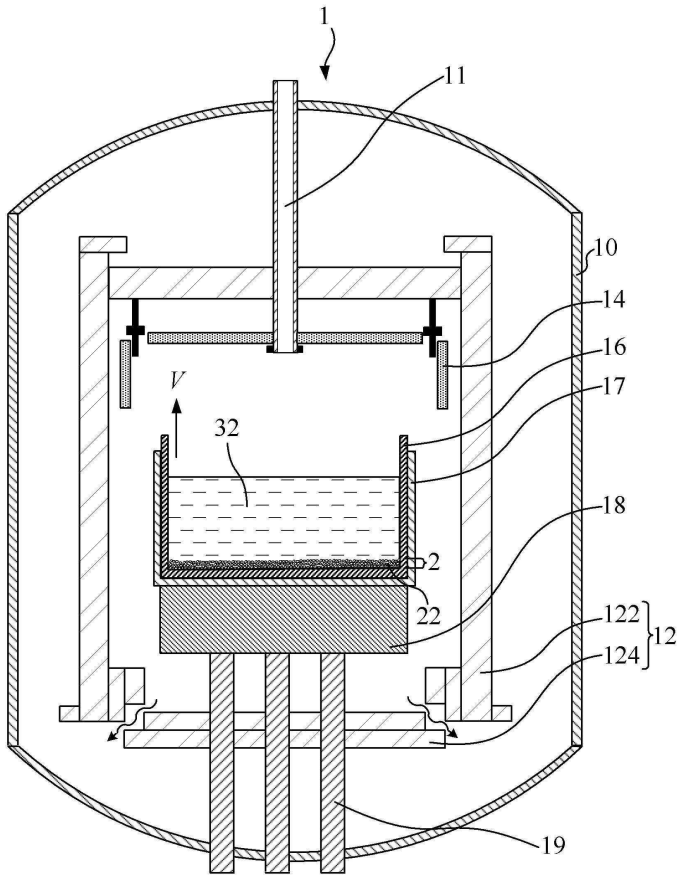


증래기술

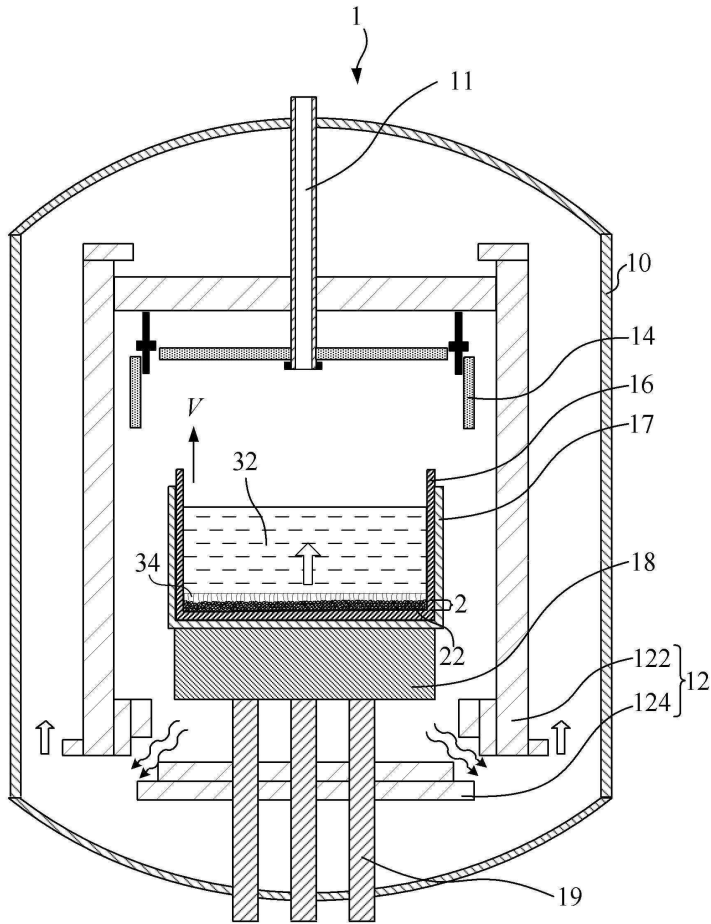
도면2a



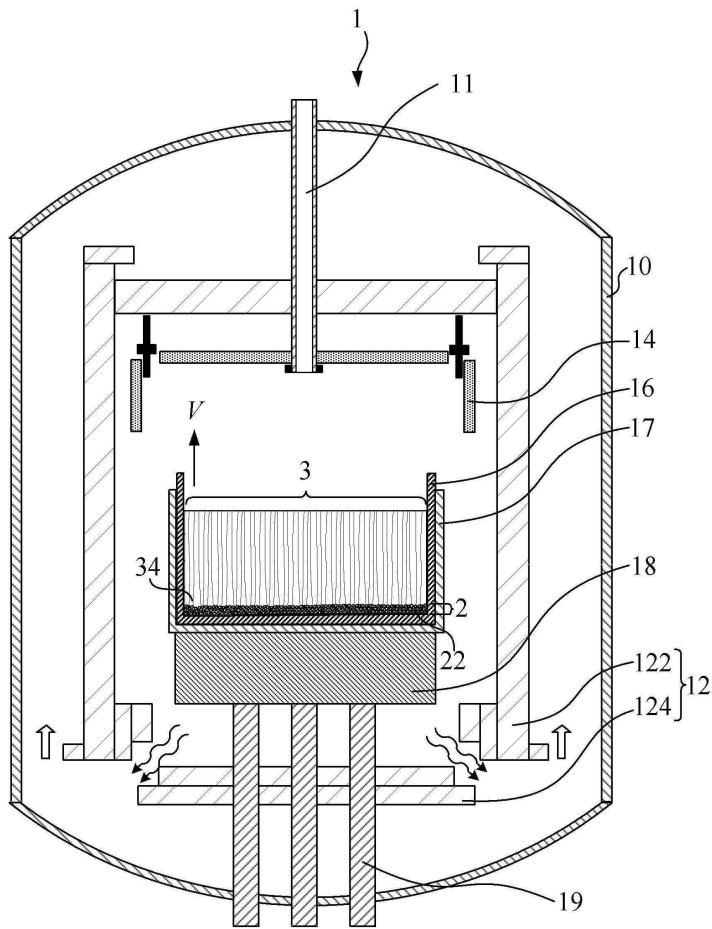
도면2b



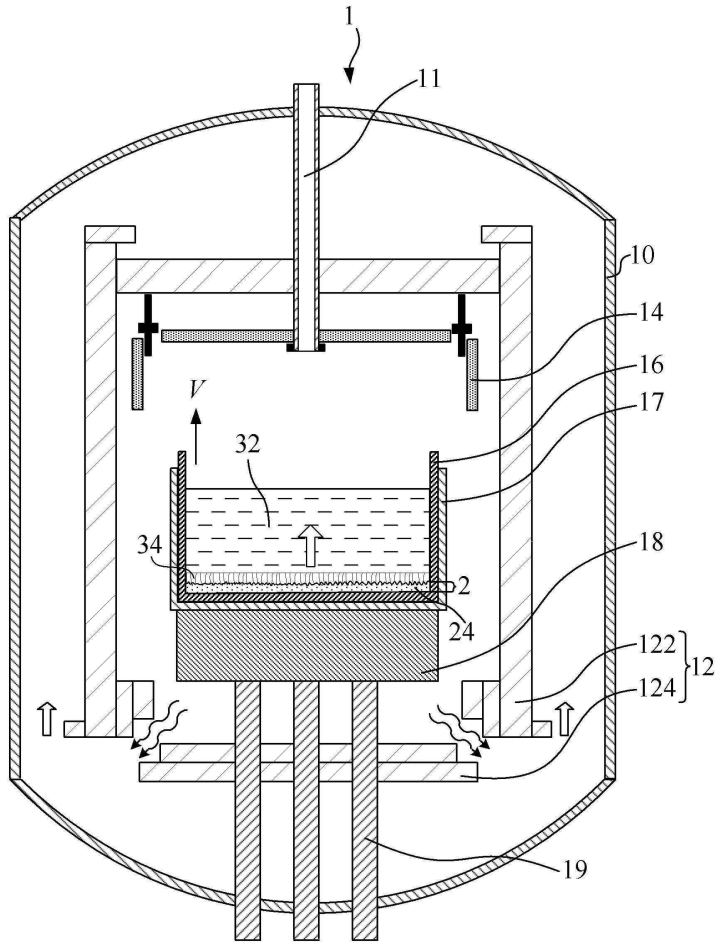
도면2c



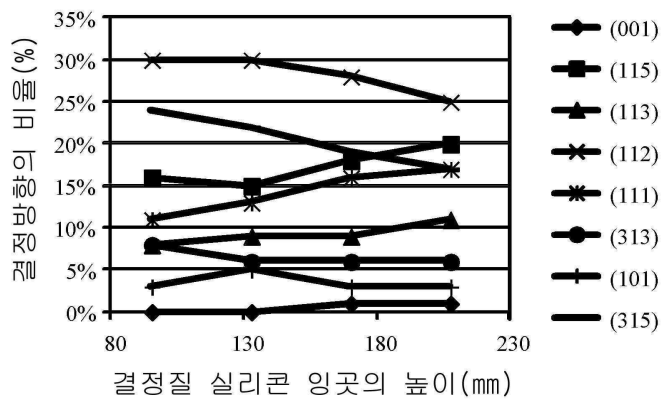
도면2d



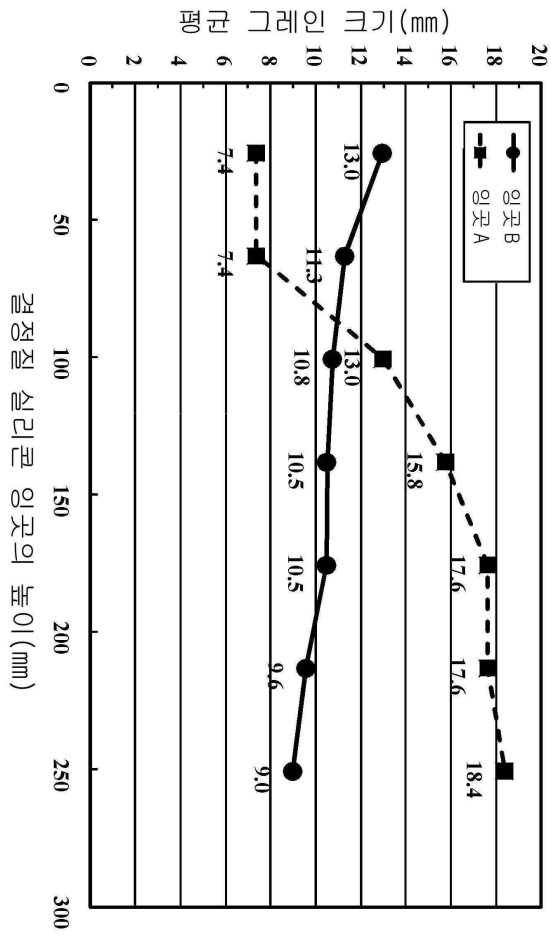
도면3



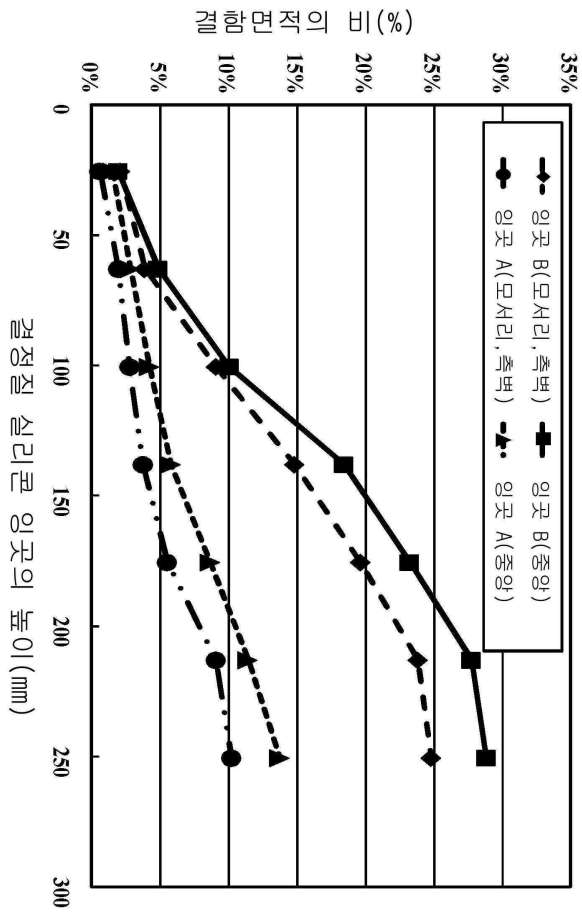
도면4



도면5

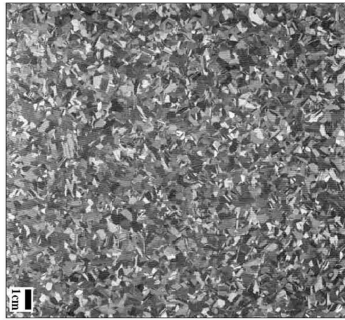


도면6

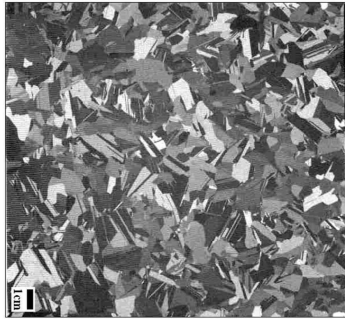




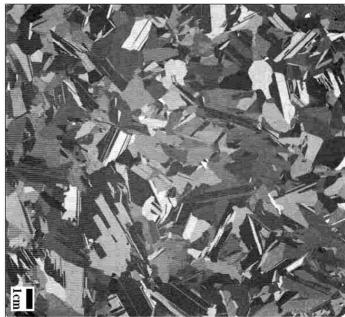
도면7



원상  
표면

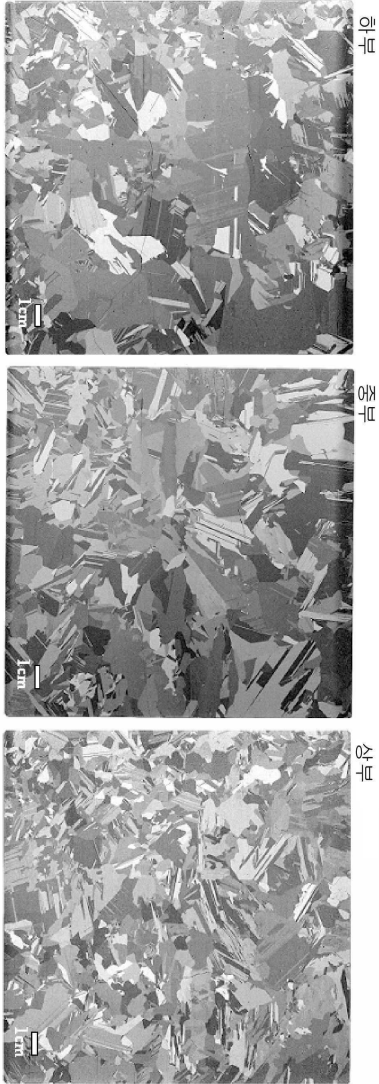


원상  
표면

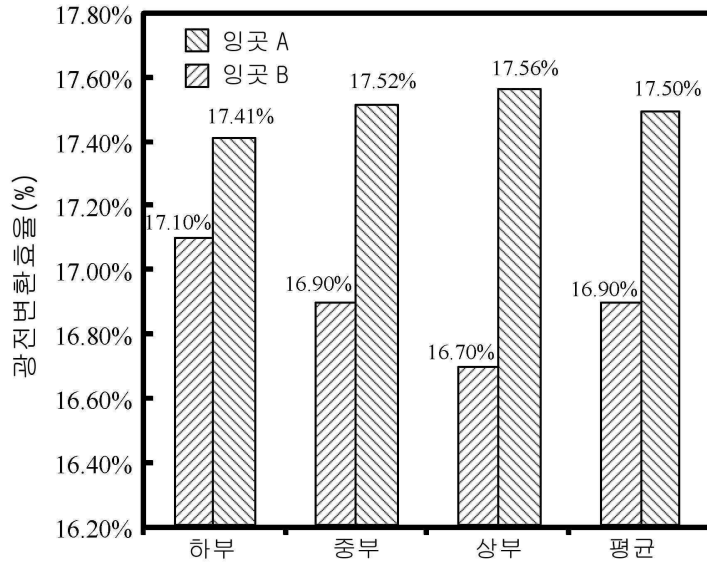


원상  
표면

도면8



도면9



도면10

