

경제적인 Si 잉곳 생산을 위한 poly-Si 미세분말의 성형과 용해주조기술

문 병문¹⁾, 김 봉환²⁾, 신 제식³⁾, 이 상목⁴⁾, 박 기성⁵⁾, 김 대석⁶⁾, 김 기영⁷⁾

Consolidation and casting technology of fine poly-Si powders for economical production of Si ingot

Byungmoon Moon, Bonghwan Kim, Jesik Shin, Sangmok Lee, Daesuk Kim, Kiyong Kim

Key words : Poly-Si(폴리실리콘), 미세분말(Fine powders), 성형(Consolidation), 잉곳(Ingot), 용해(Casting), 밀도비(Density ratio), 전기비저항(Electrical resistivity)

Abstract : In this study, the consolidation and casting processes of fine Si powders, by-products of making high purity poly-Si rods in the current method, were systematically investigated for use as economical solar-grade feedstock. Morphology, size, and contamination type of the poly-Si fine powders were inspected by combined analysis of SEM, particle size analyzer, and FT-IR. Poly-Si powder compacts were tried to fabricate by a consolidation process without a binding agent and then their density ratio and strength were evaluated. Finally, the electrical resistivity of the specimens prepared by an electromagnetic casting method was examined for purity assessment.

1. 서 론

세계 태양전지 시장은 1990년대 중반 이후 연평균 35% 이상의 고속성장세를 지속해 오고 있는데 재질별로는 실리콘계 태양전지가 주종을 이루며 (>97%) 시장 성장을 주도하고 있다⁽¹⁾. 그동안 태양전지의 핵심 소재인 고순도 실리콘 원료는 반도체 웨이퍼용 단결정 실리콘의 스크랩이나 오프스펙의 폴리실리콘으로 충당해 왔으나, 세계 태양광시장이 90년대 중반 이래 폭발적 성장세를 지속 산업화 단계에 접어들면서 수요증가에 공급이 미치지 못하게 되어 2004년부터는 심각한 공급부족 상황에 이르게 되었다. 폴리실리콘을 생산하기 위해서는 대형설비 투자가 요구되는 관계로 전세계적 실리콘 원료 품귀현상은 당분간 지속될 것으로 전망되고 있어, 특히 소요량의 거의 전량을 수입에 의존하고 있는 우리나라로서는 국내 태양전지 산업의 육성 및 국제경쟁력 확보 차원에서 동양제철이 2006년부터 3,000톤급 규모의 공장 설립을 추진하고 있는 등 현재 자구책 마련을 위한 노력을 경주하고 있는 상황이다⁽²⁾.

현재 전세계 고순도 폴리실리콘은 생산량의 90% 이상이 삼염화규소(TCS)법이라 불리며 독일의 Siemens사에 의하여 개발된 공정에 의하여 생산되고 있다. Siemens 공정에서는 고순도로 정

류된 삼염화규소를 회수율을 높이기 위하여 수소가스와 혼합하여 1,000~1,100℃의 석출영역으로 유입시킨 후 고순도의 치밀한 다결정으로 석출시켜 제조하고 있는데, 이 때 폴리실리콘 봉으로 석출되는 평형전환율은 약 50% 이하 수준으로 현

- 1) 한국생산기술연구원 신소재공정팀
E-mail : bmmoon@kitech.re.kr
Tel : (032)850-0435 Fax : (032)850-0440
- 2) 한국생산기술연구원 신소재공정팀
E-mail : bonghk75@kitech.re.kr
Tel : (032)850-0496 Fax : (032)850-0440
- 3) 한국생산기술연구원 신소재공정팀
E-mail : jsshin@kitech.re.kr
Tel : (032)850-0441 Fax : (032)850-0440
- 4) 한국생산기술연구원 신소재공정팀
E-mail : smlee@kitech.re.kr
Tel : (032)850-0442 Fax : (032)850-0440
- 5) 아르케솔라(주)
E-mail : hatchet@kut.ac.kr
Tel : (031)795-7941 Fax : (031)795-7940
- 6) 한국기술교육대학교 신소재공학과
E-mail : manguth@kut.ac.kr
Tel : (041)560-1323 Fax : (041)560-1360
- 7) 한국기술교육대학교 신소재공학과
E-mail : simha@kut.ac.kr
Tel : (041)560-1323 Fax : (041)560-1360

제 공정 특성상 부산물로 미세분말이 다량 발생하고 있어 이를 태양전지용 원료로 이용할 수 있는 필요성이 제기되고 있다. 과거 80년대 독일의 Siemens사와 Freiburg에서는 제조공정과 재료손실을 줄이기 위하여 폴리실리콘 분말로부터 소결법을 이용하여 곧바로 웨이퍼를 만들려는 연구가 이루어진 사례가 있으나 상용공정 대비 장점이 없다고 판단 상업화로 이어지지 않았고⁽³⁾, 현재는 HEM 공정의 장입재로서 고순도 원료와 혼합하여 사용되고 있는 수준인데 순도 및 낮은 용적을 문제로 인해 이용에 한계가 있는 상황이며, 이외에는 폴리실리콘 분말을 태양전지용 원료로 제조 상업화한 사례는 아직까지 문헌상에 보고되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 현행 고순도 폴리실리콘 제조공정 상에서 다량 발생하고 있는 미세 분말을 태양전지용 품질의 제어 가능한 형태의 원료로 고부가가치화하는 기술적 가능성을 모색해보고자, 현행 고순도 폴리실리콘 봉 생산 공정에서 발생한 폴리실리콘 미세 분말을 확보 입형, 입도, 불순물 등 분말 특성을 분석하고, 무점결체 분말성형공정을 이용하여 성형체를 제조 성형밀도와 강도를 평가하였으며, 성형체를 용해한 후 다결정 실리콘 잉곳의 순도를 평가해 보았다.

2. 실험방법

주사전자현미경 (SEM)과 입도분석기 Beckman Coulter LS-230을 이용하여 폴리실리콘 미세분말의 입형과 입도분포를 각각 분석하였다. 불순물 제거 등 분말 성형공정 전의 적절한 전처리 방안을 마련하기 위하여 분말의 표면 오염 상태 파악을 위한 FT-IR 분석을 수행하였다.

산화물 등 분말의 표면 불순물을 제거하기 위하여 폴리실리콘 분말을 HF계 에천트로 산세 후 증류수와 알코올로 린싱하였다. 에천트는 분말과의 흡착성을 향상시키기 위하여 40% HF 수용액과 에탄올을 반반씩 섞어 사용하였으며, 분말을 투여하고 교반시킨 후 10분간 유지하였다. 에칭한 분말은 진공 여과기에서 증류수를 사용하여 2회 린싱하고 다시 알코올로 1회 린싱한 후, 60°C의 진공오븐에서 8시간 건조하였다.

세정 및 건조한 1.6~1.8 g의 분말을 SKD11 재질로 가공한 다이에 넣고 3 torr까지 진공을 뽑은 후 만능인장시험기 UTM Shimadzu를 이용 700 kgf/cm²까지 압력을 가하며 진공에서 상온가압성형하였다. 진공을 제거하고 탈형한 성형체는 성형밀도와 성형강도를 평가하였다. 성형강도는 성형체를 주파수 60 Hz, 진폭 0.14~0.55 mm로 진동하는 16번 체 (aperture 크기 1.18 mm)에서 30분간 유지 후 무게 변화량을 측정하는 방법과 성형체를 50 cm 높이에서 SUS 304 금속판에 낙하시켜 발생하는 파편수를 비교하는 방법을 병행하여 평가하여 보았다.

순도 등 태양전지 웨이퍼용 원료로서의 이용 가능성을 평가해보기 위해서는 FZ 실리콘으로 제조한 디스크 위에 폴리실리콘 분말성형체를 올려 놓고 전자기연속주조기⁽⁴⁾를 이용 Ar 분위기 하에서 3분 이내에 신속용해하여 시편을 제작하였다. 제작한 용해시편은 와이어 절단 후 단면적을 관

찰 가스정출 상태를 조사하였으며, Hall 측정기와 4-point 프로브 방식을 병행하여 전기비저항을 측정 용해 후 순도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질 폴리실리콘 미세분말 성상

주사전자현미경과 입도분석기를 이용하여 폴리실리콘 분말을 샘플링 해 조사해본 결과, Fig. 1에서 볼 수 있듯이 형상은 구형에 가깝고 평균 크기는 7.8 μm , 최빈값은 10.3 μm 인 매우 미세한 분말임을 알 수 있었다.

용해원료로 사용시의 순도 확보를 위한 불순물 제거 등 분말 성형공정 전의 적절한 전처리 방안을 마련하기 위하여 분말의 표면 상태 파악을 위한 FT-IR 분석을 수행하였다 (Fig. 2). 그 결과 폴리실리콘 미세분말의 불순물은 주로 분말 표면에 형성되어 있을 것으로 생각되는 SiO₂ 타입의 산화물과 넓은 표면적으로 인하여 다량 함유하고 있을 수분임을 확인할 수 있었다.

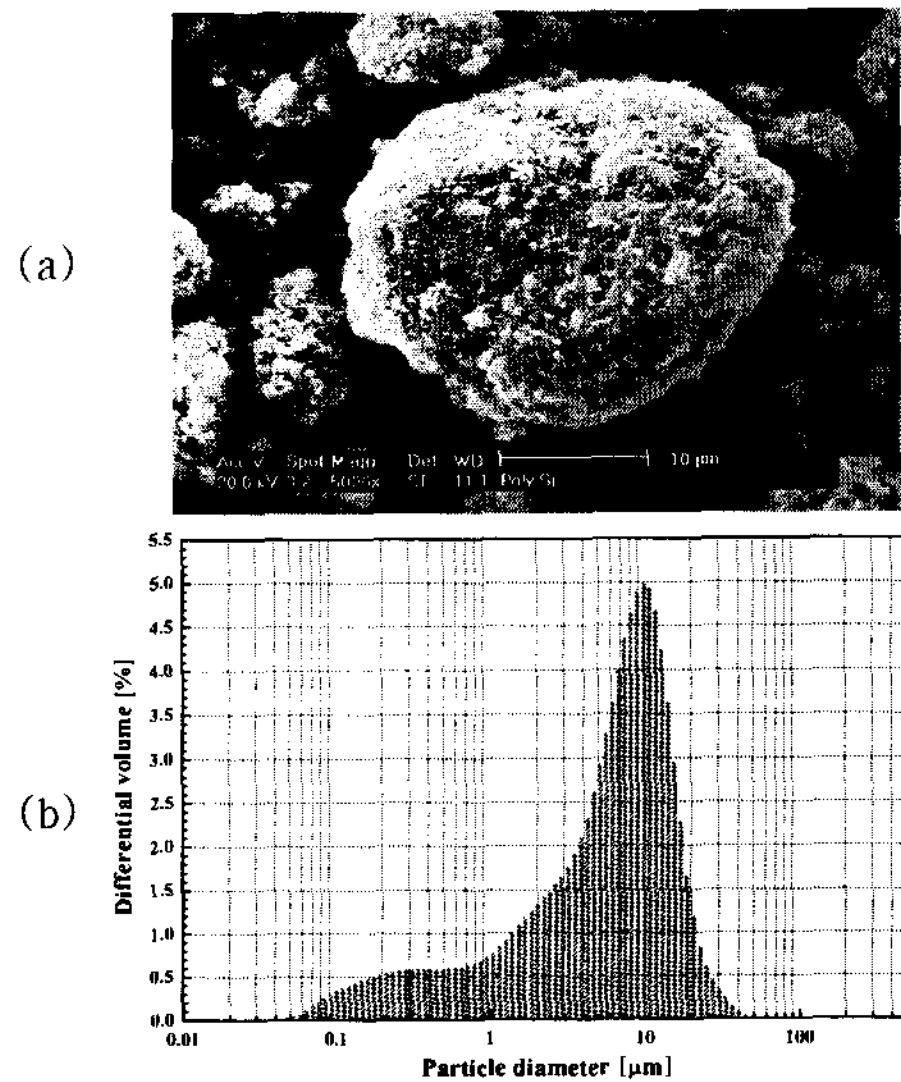


Fig. 1 Characteristics of poly-Si powders produced in Siemens process; (a) SEM morphology and (b) powder diameter distribution.

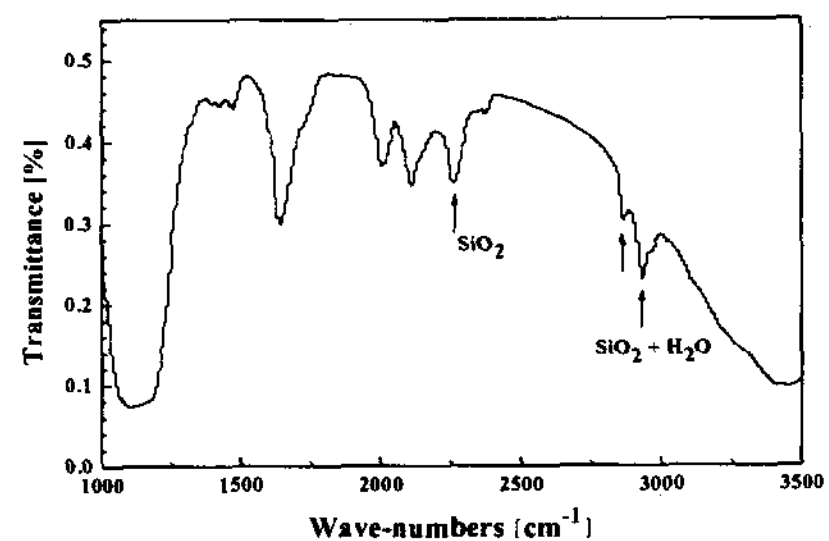


Fig. 2 FT-IR spectrum of poly-Si powders in virgin state.

3.2 절 폴리실리콘 미세분말의 성형성

폴리실리콘 분말이 태양전지용 원료로 사용되기 위해서는 우선 태양전지급 이상의 순도를 확보하여야 하며, 그리고 효율적인 장입 및 용해작업을 할 수 있도록 높은 밀도와 일정한 형상을 유지할 수 있어야 할 것이다. 특히 이번 절에서는 점결체를 사용하지 않아 태양전지급의 고순도를 얻기에 유리할 것으로 사료되는 무점결체 분말성형공정의 적용 가능성을 검토하여 보았다.

Fig. 3에는 실리콘 표면은 공격하지 않으면서 SiO₂ 산화물을 효과적으로 에칭시키는 것으로 보고되고 있는 고농도의 HF 용액⁽⁵⁾으로 폴리실리콘 분말을 10분간 에칭한 후 진공 여과기에서 증류수와 알코올로 각각 2회, 1회 린싱하고, 60°C의 진공오븐에서 8시간 건조하여 700 kgf/cm²까지 압력을 가하며 진공에서 상온가압성형한 직경 15 mm의 폴리실리콘 미분 성형체를 도시하였다.

분말성형 전 전처리 조건에 따라 밀도를 측정 상온에서의 실리콘의 이론밀도 2.33 g/cm³을 기준으로 밀도비를 계산하여 비교해본 결과 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 밀도비는 분말상태에서는 약 47%이던 것이 HF 용액으로 세정한 후에는 59%까지 증가함을 알 수 있었다. HF 용액으로 세정 처리를 하지 않고 성형을 한 경우에도 미분에 함유된 수분이 극성을 띠므로 성형은 가능하였으나 밀도비는 57%로 낮은 값을 보였다. 또한 다양한 방법으로 성형체의 강도를 평가해본 결과 Fig. 5에서와 같이 HF 용액으로 세정한 경우 그렇지 않은 경우보다 뛰어난 성형강도를 보였다. 폴리실리콘 분말 표면에 형성된 Si-H 결합이 가압성형 후의 성형체 강도에 어떤 영향을 끼치는 것으로 최근 보고된 연구결과⁽⁶⁾와 일치하는 결과이다. HF 용액으로 성형 전 전처리를 수행한 성형체는 50 cm 높이에서 SUS 304 금속판에 낙하시키는 경우에도 파손되지 않고 형상을 유지할 수 있었다.

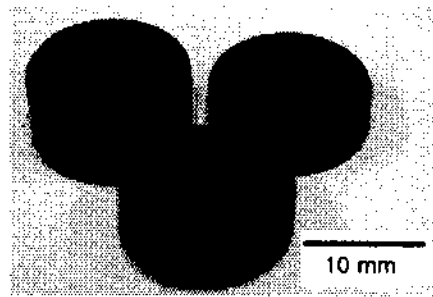


Fig. 3 Photograph of poly-Si powders compacts.

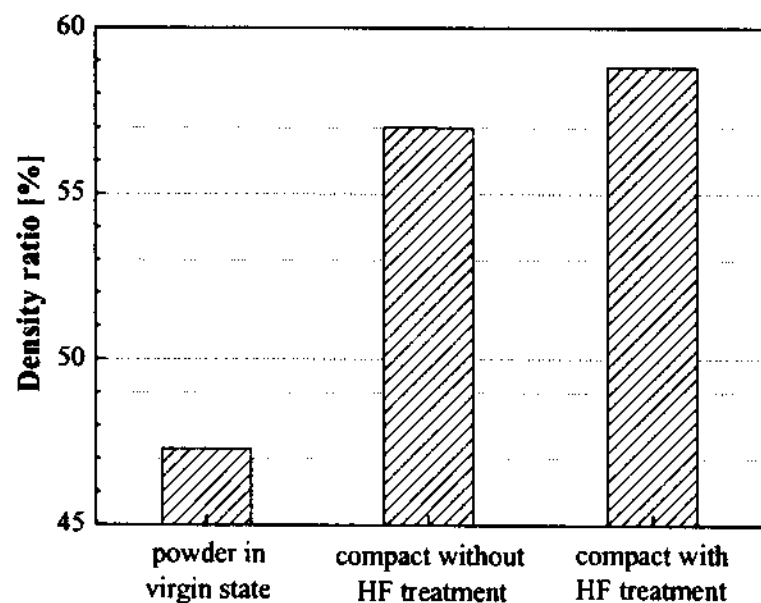


Fig. 4 Density ratio of poly-Si powders compacts as a function of chemical pre-conditioning.

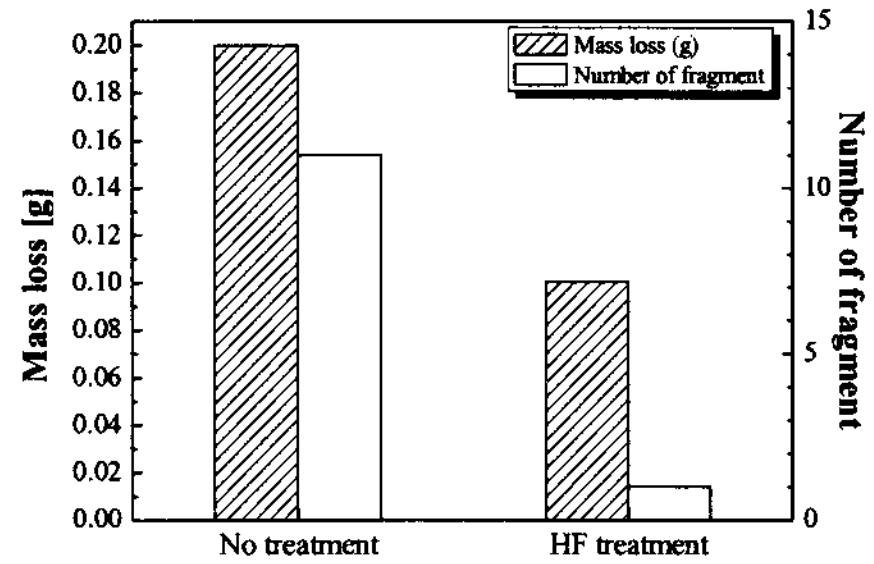


Fig. 5 Results of strength evaluation of poly-Si powders compacts.

3.3 절 폴리실리콘 분말성형체의 용해

앞 절에서와 같은 방법으로 제조한 폴리실리콘 분말 성형체가 태양전지용 원료로 사용될 수 있는 순도를 확보할 수 있는지를 알아보기 위해서는 Ar 분위기 하에서 FZ 실리콘으로 제조한 디스크 위에 분말 처리공정에 따라 폴리실리콘 분말 및 성형체를 올려 놓고 용해하여 시편을 제작 분석하였다. 용해실험에 사용된 시편의 준비 조건은 Table 1에 정리하였다. Wet chemical treatment란 전 장의 실험방법에서 설명된 에칭, 린싱, 건조로 이어지는 분말 세정공정을 의미한다.

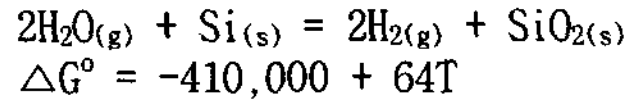
Fig. 6은 Ar 분위기 하에서 용해시간 3분 이내로 신속히 용해 후 응고시킨 시편들의 단면도들이다. 아무 처리도 행하지 않은 경우(1)에는 분말에 함유된 수분 및 산소와 같은 가스 불순물이 용해시 빠져나오지 못하고 정출된 결과 다량의 가스 기공이 발생하였다. 반면 분말을 세정처리한 경우(2, 3)에는 가스 기공의 발생량이 현저히 줄어들음을 확인할 수 있었다. 가압성형공정에 따른 차이점은 관찰되지 않았다.

Fig. 7은 용해시편을 Hall 측정기와 4-point 프로브 방식을 병행하여 전기비저항을 측정하여 정리한 결과이다. 아무 처리도 행하지 않은 경우에 전기비저항 값이 0.22 Ωcm로 일반적으로 태양전지용 웨이퍼에 요구되는 전기비저항 0.5 Ωcm에 미치지 못하였는데, 이로부터 현행 고순도 폴리실리콘 제조 공정 상에서 발생하고 있는 미세분말은 순도 관점에서 바라보면 단독으로는 태양전지 원료로 사용될 수 없고 고순도의 원료와 섞어 사용되어야 함을 알 수 있다.

한편 앞 절에서 우수한 성형성을 보였던 세정, 성형 등 무점결체 분말성형공정을 행한 시편에서는 오히려 전기비저항 값이 감소하였다. 습식 세정공정에서 발생한 부산물 및 세정액 자체에 함유되어 있던 불순물이 완벽히 제거되지 못하였기 때문인 것으로 보인다.

불순물 혼입 문제를 억제하고자 이번에는 진공건조처리만 행한 분말과 1,200~1,300°C의 10%H₂-Ar의 분위기에서 1시간 건식 환원열처리를 추가로 행한 분말을 준비하여 용해하였다. 그 결과 분말로부터 수분을 제거함으로써 용해시편의 전기비저항을 3 Ωcm까지 증가시킬 수 있었으며, 건식 환원열처리를 행한 경우에 전기비저항은 4.6 Ωcm로 증가하여 산화물의 환원이 비교적 효

과적으로 이루어졌음을 알 수 있었다.



환원열처리를 열역학적인 관점에서 고찰해보면 (7), $\Delta G^\circ = -2RT\ln(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}})$ 이므로 열처리 온도를 올릴수록, 분위기 내 수분의 분율은 낮추고 수소의 분율을 높일수록 환원반응이 활발히 일어날 것으로 예측할 수 있다. 조업의 안정성 및 효율성을 감안하여 열처리의 분위기 및 온도가 설계되고 제어된다면 더욱 높은 순도를 확보할 수 있을 것이다. 하지만 이후 분말의 성형공정에 대한 연구가 추가로 이루어져야 할 필요성이 있다.

Table 1 Specimen preparation conditions for melting experiment using poly-Si powders

No.	Drying before cleaning	Wet chemical treatment*	Compaction	Dry chemical treatment
1	×	×	×	×
2	×	○	×	×
3	×	○	○	×
4	○	×	×	×
5	○	×	×	○

* etching, rinsing, and drying treatments



Fig. 6 Photographs showing cross-section as a function of powder processing.

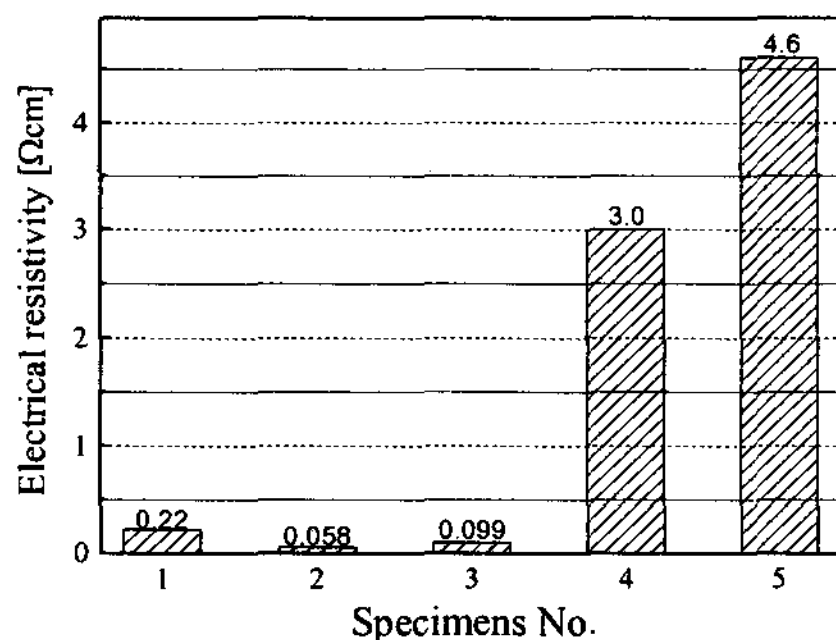


Fig. 7 Variation of electrical resistivity as a function of powder processing.

4. 결론

현행 고순도 폴리실리콘 제조공정 상에서 다량 발생하고 있는 미세 분말을 태양전지용 원료로 고부가가치화하는 기술적 가능성을 모색해보고자 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 현행 폴리실리콘 봉 생산 공정시 부산물로 발생하고 있는 분말은 평균 크기 7.8 μm의 구형 미세분말로서, 불순물은 주로 표면 산화물과 수분이었다.

2) HF수용액-에탄올 혼합용액을 이용한 에칭, 증류수 및 에탄올을 이용한 린싱, 건조 등으로 이어지는 세정 공정을 통하여 점결제를 사용하지 않고 폴리실리콘 미세분말의 성형성과 성형체의 밀도비를 향상시킬 수 있었다.

3) HHF수용액-에탄올 혼합용액을 이용한 에칭, 증류수 및 에탄올을 이용한 린싱, 건조 등으로 이어지는 세정 공정을 통하여 용해구조시 발생하는 가스기공의 생성을 효과적으로 방지할 수 있었다.

4) 폴리실리콘 미세 분말은 공정 부산물 상태에서는 용해 후 태양전지급 순도를 확보하기 어렵지만, 건조 및 환원 등 적절한 열처리를 행함으로써 태양전지급 이상의 충분한 순도를 확보할 수 있었다.

References

- [1] M. Schmela, 2007, Photon International, March, p.148.
- [2] H.J. Lim, K.S. Yoon, H.B. Jang and D.H. Kim, 2007, New & Renewable Energy, Vol. 3, No. 1, p.5.
- [3] www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/index.html.
- [4] B.M. Moon, B.H. Kim, J.S. Shin and S.M. Lee, 2005, New & Renewable Energy, Vol. 1, No. 4, p.6.
- [5] G.F. Cerofolini and L. Meda, 1995, Applied Surface Science, Vol. 89, p.351.
- [6] K.G. Barraclough, A. Loni, E. Caffull and L.T. Canham, 2007, Materials Letters, Vol. 61, p.485.
- [7] D. Gaskell, 1981, "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", Hemisphere Publishing Corporation, p.586.