

실리콘 原料系統의 概要

1. 序 言

太陽電池와 IC, LSI의 原料로 되어 있는 케 이소는 圖 1에 보는 바와 같이 珪石을 환원하고 金屬실리콘(MG-Si)으로서 이것을 精製시킨 것이다. 따라서 이 各段階에 있어서 電力消費는 크기 때문에(圖 2 參照) 電力料金등이 高騰하면 金屬실리콘은 競爭力을 잃게 된다. 따라서, 太陽電池의 技術 開發로서 새로운 에너지 分野가 各광을 받게 된다. 그러면 珪石, 珪砂, 실리

콘과 尖端産業과의 關聯등을 살피어 大략적인 흐름을 表示하면 圖 1과 같다.

2. 金屬 실리콘

金屬 실리콘은 圖 2에 보는 것과 같이 珪石 SiO₂의 炭素材에 의하여 還元의 工程을 거치게 된다. 操業例를 表 1에 나타낸다. 原料는 Ca, Fe, Al 등의 不純物을 될 수 있는 限적게 할 必要가 있으며 適正한 粒度構成이 反應中의 깨스

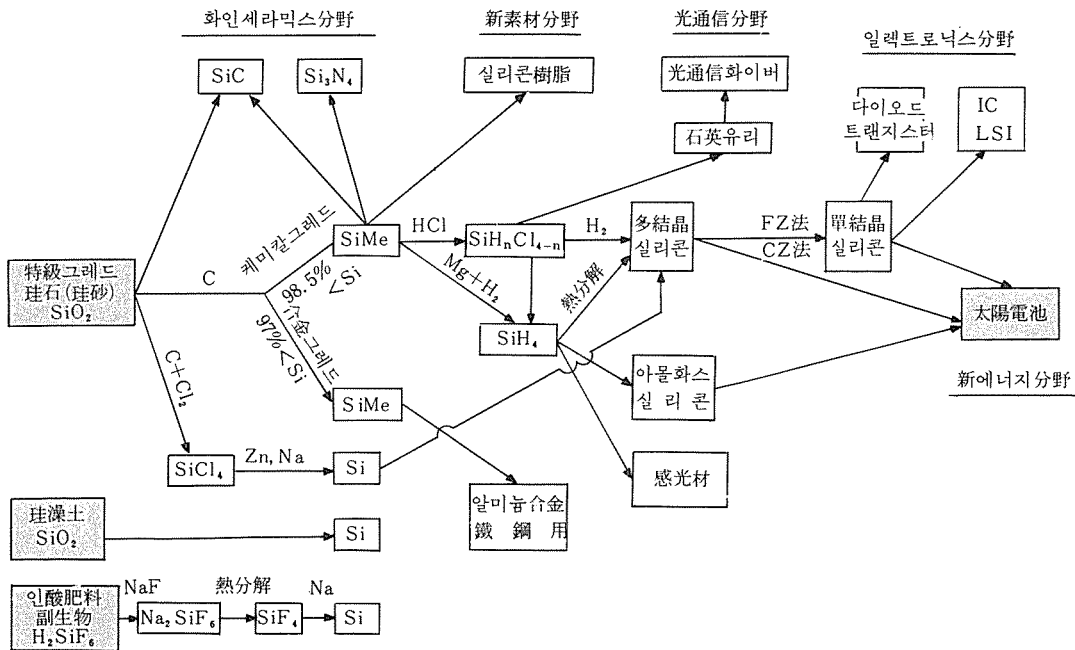


圖 1 珪石, 珪砂, 실리콘과 先端産業과의 關聯

流路를 거칠 필요가 있다. 珪石은 高品位(SiO_2 , 99.5%이상)로서 一定의 粒度(5~200mm)의 것이 要求되며 珉그마타이트石英과 脈石英이 쓰여지고 있다.

1981년에 日本에서 사용된 原料珪石은 約 3萬 4,000톤 가운데 5,000톤 정도가 日本 國內 充當이고 나머지는 海外輸入에 의존하고 있다. 金屬 실리콘의 用途別 需要는 化學用(실리콘 樹脂原料)이 增加하고 있다. 世界 全體의 1981년에 있어서 金屬 실리콘 生産能力은 約 73萬톤이나 生産量은 約 51萬톤으로 추정된다. 稼動率은 70%로서 最近에는 中共, 브라질 등의 生産力이 強하여지고 있으며 市場에 參加하고 있다.

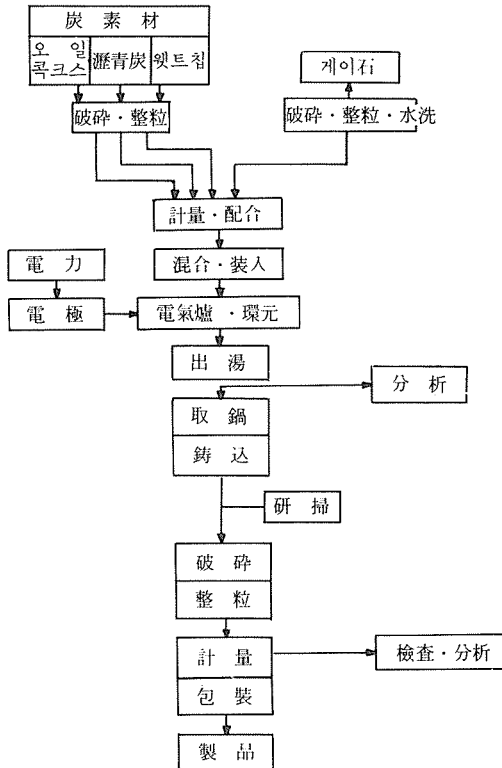


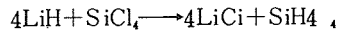
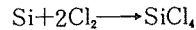
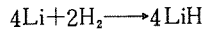
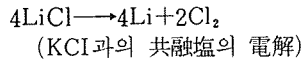
圖 2 電氣爐에 의한 金屬실리콘 製造工程

表 1 金屬실리콘 製造의 操業例

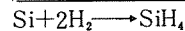
原 料	原 單 位 kg/톤		
	例 1	例 2	例 3
게 이 石	2.785	2.660	2.510
木 炭	621	-	570
石 炭	670	921	385
오일코크스	-	262	150
윳 트 칩	240	158	500
電 極	145	164	170
電 力	12.850kWH	12.250kWH	12.900kWH

3. 모노시란(SiH_4)

모노시란은 半導體用 高純度실리콘(SEG-Si)의 中間材料로서 디바이스 제조공정으로 에피택살成膜과 CVD用으로 그리고 아몰화스 太陽電池用 成膜材料로서 需要가 증대하고 있다. 工業적으로는 마그네슘과 게이素的의 水素零圀氣로서도 反應하기 때문에 마그네슘 시리사이드를 만들며 이것과 염화암모니움과 암모니아어를 反應시켜 11N의 모노시란을 제조하는 방법과 水素화리치늄과 四塩化게이素(Si-Cl_4 , TET)와의 溶融塩中の 反應에 의한 방법이 쓰여지고 있다. 또한 선사업計劃으로 개발중의 溶融塩電解를 이용하는 방법과 유니온 카바이트社가 開發中인 不均化 反應法이 있다. 前者는 다음의 反應으로 부생물없이 省資源, 省에너지 低公害型의 製法이 있다. 後者는 四塩化게이素와 게이素的의 高溫高壓 反應으로 토리크로로시란(SiHCl_3)을 만들어 아니온 交換樹脂를 통과시켜 不均化 反應으로 지크로로시안(SiH_2Cl_2)를 分離 採取하고 다시 같은 樹脂에 의한 不均化 反應으로 모노시란을 얻게 하는 것이다. 日本에서는 小松電子金屬(株)이 第一의 方法으로 年間 約150톤의 生産 能力을 갖고 있으며 그 태반을 SEG-Si의 生産에 써서 몇%를 개스로서 外販하고 있다. 現在 年間 約10톤이 日本 國內에 유통되고 있으며 아몰화스太陽電池用 만으로 約50%가 추정된다. 半導體디바이스用도 수요가 늘어날 것으로 추정되며 電子複寫棧用 感光體에 사용을 포함하여 日本에서 85년에 約31톤, 90년에 約240톤의 需要를 추정하고 있다.



+))



4. 多結晶 실리콘

(1) 製造法

① 모노시란 系統

前述의 모노시란 개스를 分解爐中에서 $800^\circ\sim$

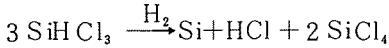
1000°C에 通電加熱한 실리콘芯線上에 分解析出시켜 棒狀多結晶실리콘을 얻는다. SEG-Si 1 kg 제조하는데 필요한 精製모노시란은 1.2kg, 다시 이를 위한 金屬실리콘 粉末은 1.9kg으로 되어 있으며 收率은 約50%이다.

現行의 토리크로로시란으로는 金屬게이素 3.7 kg을 필요로 하며 收率 27%로 되어 있으므로 이것 보다 높다. 별도로 모노시란의 流動床熱分解로서 收率 99%의 SOG-Si를 얻는 方法이 유니온 카바이트社에 의하여 提案되었다.

② 크로로시란 系統

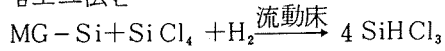
토리크로로시란(TCS)을 水素還元할 시멘스法과 지크로로시란(DCS)를 水素還元할 험로그法이 있어 兩者를 組合한 形의 NEDO法이 연구되고 있다. 水素還元은 호우素하로겐化合物을 分解하면 高純度의 것이 얻어진다. 시멘스法은 11N의 SEG-Si의 生産에 사용됨에 따라 현재 半導體工業은 이 方法에 의지하고 있다.

反應은 다음과 같다.



이상에서 말한 것과 같이 MG-Si 3.7톤으로부터 SEG-Si 1톤이 얻어지며 그 電力原單位는 約300KWh/kg으로 되어 있다. 高品質의 MG-Si가 얻어 지려면 電力原單位는 約1/10로 되며 低コスト化가 분명하다.

험로그法은

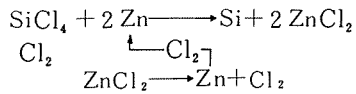


에 의하여 얻어진 DCS의 改良型 시멘스法中的 CVD로서 SOG-Si를 얻는 方法이 있다. TET가 값싸기 때문에 電力原單位는 시멘스法の 約半分이 있으나 경제성과 生産성의 개선에 일정한 한계가 있다고 생각한다. NEDO法은 圖에 보는 바와 같이 生産성과 效率의 점에 우수하다. 시멘스法の 1/10의 에너지 消費로서 顆粒狀의 SOG-Si가 얻어진다. 현재 日本에서는 大阪치다니움과 信越化學이 委託받아 開發中에 있다.

③ 四塩化게이素 系統

TET를 亜鉛還元할 BCL프로세서와 나토리움還元할 Westinghouse社 프로세스가 있다.

BCL프로세스의 反應은



$2 \text{C} \text{Cl}_2 + \text{SiO}_2 + 2 \text{C} \longrightarrow \text{SiCl}_4 + 2 \text{CO}$ 로 되어 있어 亜鉛이 SOG-Si中에 含有되고 있는 加熱에 따라 除去되며 Web法에 의하여 太陽電池를 試作하던가 그 效率은 13%로 된다. 電力原單位 約57KWh/kg, 生産コスト 約15달러 /

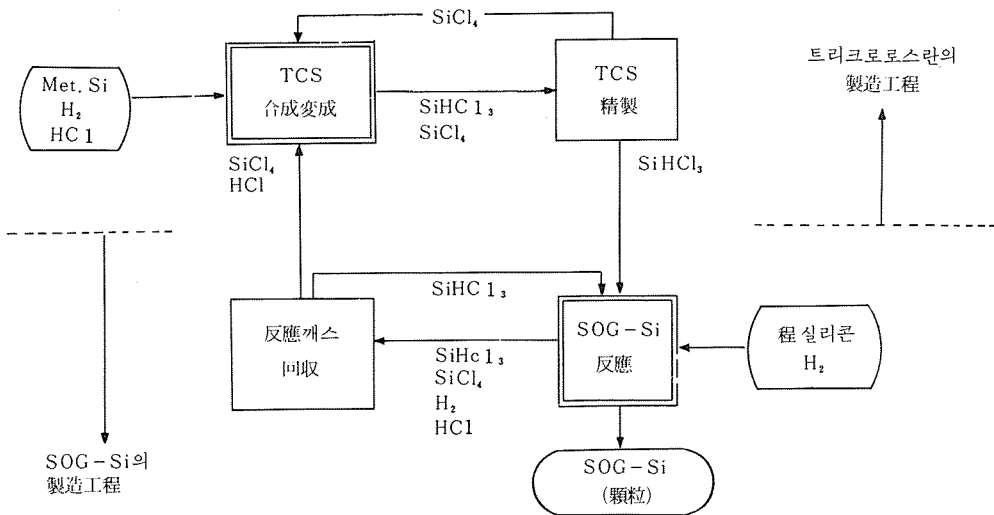


圖3 NEDO法の의 工程圖

kg로 견적된다. Westinghouse社 프로세스는 TET의 나트륨증기에 의하여 환원된다.

副産物 NaCl은 電解에 의하여 Na과 Cl₂로 환원되어 再利用함과 함께 Cl₂는 原料製造에 사용된다. 高温反應을 위한 耐熱構造와 材質이 問題가 있으나 Si가운데 NaCl分離도 問題가 된다. 電力原單位는 約66KWh/kg, 生産코스트는 約19달러/kg으로 견적된다.

④ 푸스화게이素系統

인酸肥料의 副産物이다. H₂SiF₆을 NaF에 덧 붙인 나트륨鹽으로서 이 650°C 熱分解로서 얻어진다. SiF₄를 나트륨으로서 還元시켜 粒狀의 게이素를 얻는 方法이 委託되어 SRI International에서 研究되었으나 現在委託은 中止되었다.

⑤ 溶 融 法

石英粒을 알미늄으로 溶融환원하는 方法과 게이푸스화알카리를 알미늄으로서 환원하는 方法이 있다. 또한 알카리金屬푸스化物的 共融鹽에 K₂SiF₆를 溶融해 電氣分解하는 方法, 또는 同様の 溶融鹽을 쓴MG-Si表面을 Cu₃Si層으로서 被覆한 것을 陽極으로 電氣分解하는 方法이 提案되고 있다.

⑥ 金屬게이素의 精製

金屬게이素를 粉碎하여 불순물을 酸과 알카리로서 리칭하는 方法이 있다. 또한 鹽素와 그 酸素와의 混合개스에 따라 不純物을 除去하는 方法, 알카리土類酸化物和 SiO₂의 스테그에 의해 不純物을 抽出하는 方法, 合金으로서 抽出하는 方法, 揮發性 不純物을 진공증발시키는 方法, 不純物을 融液으로부터 偏析시키는 方法이 있다. 또한 이러한 것을 組合시키는 方法도 시험되고 있다.

5. 太陽電池用 실리콘

실리콘太陽電池와 素材로서는 오래전부터 쓰여지고 있는 것이 單結晶이외에 低價格化를 목적으로 하는 잉고트多結晶, 리본結晶 및 아몰 화스실리콘이 사용되기 시작하였다. 各素材別로 製造技術의 현상과 연구개발의 방향, 원료에 관련된 기술과제등을 알아 보면 다음과 같다.

(1) 單結晶

종래의 製造法 CZ(CZOCHEWALSKI) 법을

改良시켜 大口徑(~15cm)의 잉고트를 高速으로 引上하는 方向과 鑄造法(HEM: Heat Exchange Method)으로 面積效率이 좋은 角形의 大型잉고트를 만드는 方向에서 開發이 行하여지고 있다. 또한 웨이퍼에의 切斷速度의 向上과 잘려 떨어지는 것을 減少할 것을 목적으로 한 슬라이스장치의 개량도 이루어지고 있다. 이러한 改良技術에 따라 多結晶 실리콘으로부터 單結晶을 높이어 슬라이스한 웨이퍼로 하는 工程의 에너지 消費量을 종래법의 1/2 이상으로 低下하는 것을 목표로 하고 있다.

(2) 잉고트 多結晶

잉고트 太陽電池의 코스트를 低減하는 第一의 方法은 코스트의 50% 이상을 點하는 單結晶 실리콘 웨이퍼의 제조로부터 에너지 消費가 큰 單結晶 引上의 省略하는 것이 있다. 美, 日, 西獨 등에 있어서는 캐스트法에 따라 柱狀의 結晶構造를 갖는 多結晶品을 만들어 그것을 太陽電池의 素材로 하는 연구가 행하여지고 있다. 社內 各社의 잉고트 多結晶의 製法을 表 2에 정리하여 보았다. 30×30×30cm(62.9kg)의 잉고트를 멀티와이어로서 웨이퍼를 잘라 내는 경우 실리콘原料利用率은 77%에 달하며 所要電力量도 約76Kwh/kg과 單結晶의 경우(約100~110Kwh/kg)에 比하여 25~30% 改善되었다. 太陽電池 基材로서 多結晶 실리콘에 要求되는 品質은 아직 명확하지 않으나 各種 不純物 限界值를 圖示하면 圖 4와 같다. SEG-Si를 原料로 하여 製造한 잉고트 多結晶을 잘라 내어 94mm角의 웨이퍼에 現在의 單結晶 太陽電池 製造의 公정을 적용한 보필로서 $I_{sc}=25.4mA/cm^2$, $V_{oc}=0.555V$, $P_{max}=10.1mW/cm^2$, $n=10.1\%$ (AM1.5)가 얻게 된다. MG-Si과 솔러 MG-Si 등의 低品位 Si를 多結晶化한 웨이퍼로서도 效率 7~12%의 太陽電池가 제조될 수 있다는 報告가 있다. 不純物濃도와 太陽電池의 變換效率과의 定量的인 관계는 충분히 밝혀지지 않고 있다.

6. 리본 結晶

上記의 多結晶 잉고트슬라이스에 의한 方法으로 하는 웨이퍼 코스트의 比率를 30% 이하로 낮추

기는 곤란하기 때문에 리본結晶으로 86년에는 21%로 낮추게 될 것으로 상정하고 있다. 리본結晶은 太陽電池를 구성할 때 웨이퍼의 슬라이스工程을 필요로하므로 面積效率도 높다. 融體로부터 프르트方式, EFG法, Gompertzspitepanov法, WEB法, 基板위에 浸漬鍍金方式 등 이외에 레이저加熱리본-리본育成, 溶液과 氣相으로부터 성장도 포함하여 高速, 大面積化的 가능성을 가진 여러 종류의 제법이 있으며 리본結晶을 太陽電池 材料로서 실용화 하려면 反應性이 풍부한 Si融液의 不活性 雰囲気化, 루포와 다이로부터 불순물 혼입의 방지가 크나큰 문제로 되어 있어 耐熱, 耐食材料의 開發이 중요하다.

7. 아몰화스 실리콘

모노시란 SiH₄의 크로-放電分解 라는 一段의 反應으로 薄膜이 작성되며 p-n接合의 形成도 容易한 아몰화스 실리콘(a-Si)을 쓰는 태양전지는 單結晶과 多結晶의 셀에 비하여 제조 프로세스가 뚜렷하게 簡單化된다. 셀中の Si量도 다른 타입의 셀보다도 퍼면 적어지기 때문에 태양전지용 실리콘 원료를 생각할 때는 a-Si太陽電池의 기술동향에 많은 觀心을 가질 필요가

있다. 결정실리콘을 쓰는 태양전지의 제조기술이 거의 확립되어 가고 있는데 대하여 a-Si太陽電池 開發은 日進月步 상태에 있어 變換效率向上을 위한 여러종류의 工夫(예를 들면 P型的 a-SiC 窓材, n層의 微結晶化, a-SiGe를 취하는 단층構造 등)가 필요하다. 小面積(≤ 1cm²)의 셀로서 10%의 變換效率에 도달하고 多層構造와 集積型 모듈구조 등 아몰화스 실리콘 特有의 高效率化 技術의 開發이 進行되고 있다.

8. 光 화이버

실리콘 材料로서 화이버 本體가 되는 SiCl₄, 화이버를 被覆할 劑인 素樹脂, MCVD 法으로서 크라트部를 形成할 天然石英, 母材를 溶融할 石英루스포 등이 있으나 前2 者는 MG-Si가 原料로 되어 있다.

(1) 종류와 용도

光傳送路로 되어있는 코어 크라트 材料는 合成石英이 主體가 되어 있으며 長波長光用의 金屬하로겐化合物과 칼코나이트유리 短距離用의 프라스틱 화이버도 開發되고 있다.

(2) 製造法

MCVD(Modified CVD)法, OVD(Outside Vapor Deposition), VAD(Vapor-phase Axial De-

表 2 各社 캐스트法의 比較

메이커명	Wacker社(西獨)	Crystal Systems社(美國)	I B M(美國)	N E D O
概念圖	실리콘融液 鑄型 (黑鉛製) 600℃	多結晶 잉고트 산산조각난 石英루스포	特殊한 카본 루스포 웨이퍼 모양으로 되어 있는 것	Si ₃ N ₄ 粉末 多結晶잉고트 石英루스포
Crackfree 하기 위한 工夫	저온으로 유지된 鑄型에 용액 실리콘을 넣고 急冷 하는 것으로 多結晶잉고트 와 鑄型의 反應을 極力 抑 制함	graded crucible이라는 特 殊한 石英루스포를 써서 冷却時에 루스포의 것이 산산조각이 나도록 한다.	열팽창계수가 Si 결정과 거의 같은 특수한 카본 루스포를 쓴다.	石英루스포내에 Si ₃ N ₄ 분 말을 도포해 이것을 離型 劑를 써서 된 것으로 多 結晶잉고트와 루스포 등이 반응하지 않게 한다.
缺 點	急冷하기 위한 結晶粒子的 徑이 적다. 歪有	特殊한 石英루스포 1회를 써서 떨어버리면 고가의 것이 된다. 歪大	특수한 카본 루스포 1회 를 써서 떨어버리면 고가 의 것이 된다. 歪有	Si ₃ N ₄ 분말이 Si 결정중에 녹으므로 특정상 문제가 생기는 결점이 없지않다.
利 點	結晶成長速度가 커짐 鑄型의 再使用이 可能	結晶粒徑이 커짐	結晶粒徑이 커짐	歪 小 結晶粒徑이 커짐 루스포 再使用 可能

position)法이 高純度母材(合成石英)의 代表的 製法으로 되어있으며 어떠한 것도 SiCl_4 를 主原料로 하고 있다.

(3) 材料와 價格

光通信用 光화이버는 電氣方式의 同軸케이블에 비하여 直徑, 重量에 있어서는 우수하나 코스트적으로는 그렇지 않은 狀況에 있다. 光화이버의 需要豫測에는 1980년에 있어서 日本의 光화이버 總延長이 11,350km/年이었으나 85년에는 60萬km/年, 95년에는 100萬km/年으로 증대할 것이다. 石英화이버徑을 $125\mu\text{m}$ 로 하여 1km當의 重量은 27g에 지나지 않는다. 100萬km에는 石英 27톤이 되며 VAD法에서 필요로 하는 SiCl_4 에는 約 75톤, 金屬실리콘으로는 100~200톤에 상당한다. 현재 MG-Si의 國內總 수요 8萬톤에 비하면 적으나 現在 SEG-Si의 原料로서 사용하는 2,100톤에 비하면 그 5~10%에 상당한다.

○ 게이素 樹脂(실리콘)

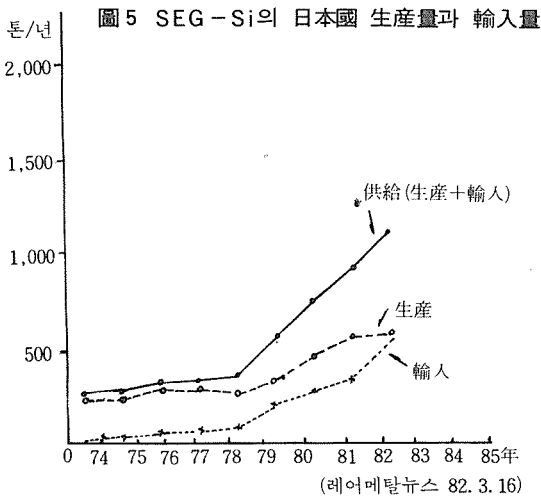
主原料는 MG-Si와 鹽化메틸이다.

(1) 실리콘의 종류와 用途

오일, 고무, 레진의 3種으로 大別한다면 美國은 오일系, 日本은 고무系の 수요가 크다.

(2) 製造法

다음 圖 6 과 같다



(3) 需給狀況과 原單位

크로로시란 제조원료로 되어 있는 MG-Si의 使用량을 다른 용도와 비교한다면 化學用的 90%가 시로키잔, 나머지 10%가 半導體用 多結

晶의 製造에 使用된다.

1981년에는 日本 國內에서 1萬2,000, 세계로는 10萬톤, 즉 MG-Si 生産량의 1/4이 실리콘의 製造에 使用된다. Al合金用 다음으로 소비량이 많은 化學用 실리콘의 需要는 今後 다시 늘어날 것으로 豫想된다.

(4) 技術開發 動向

총래 제품의 개량, 新용도(에너지, 醫療用 등) 개발, 新素材(SiC 原料 등) 技術에의 應用을 지향한 연구가 활발히 行하여 지고 있다.

9. 실리콘系 뉴 세라믹스

(1) 種類와 用途

窒化珪素(Si_3N_4)과 炭火珪素(SiC)가 엔지니어링 세라믹스로서 발전이 기대되고 있다. 高純度 실리콘이 原料로 되고 있다.

(2) 製造法

Si_3N_4 粉末은 ① 直接窒化法 ② 실리카 環元法 ③ 氣相合成(CVD)法 ④ 이미트熱分解法에 따라 工業적으로 製造된다.

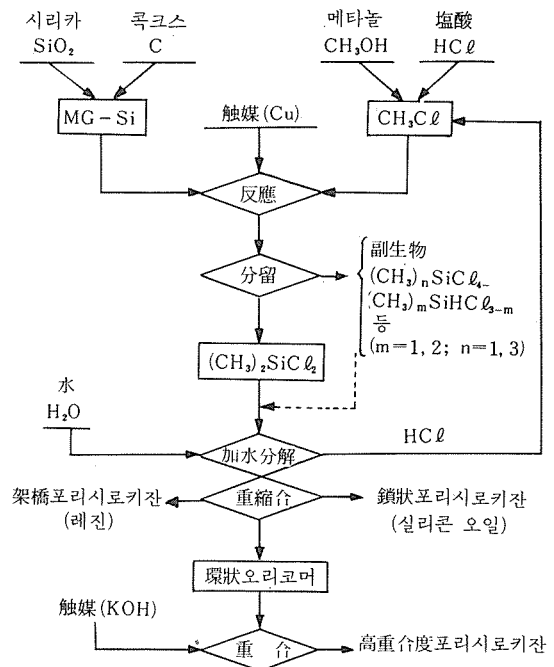
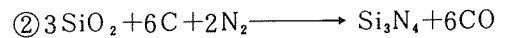
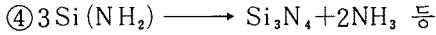


圖 6 메틸실리콘의 製造工程의 概要



SiC는 아치슨法(SiO₂의 炭素還元) CVD, 有機 게이素化合物의 熱分解 등 방법이 合成된다.

(3) 原料品質과 生産量(表 3)

① 珪石 및 실리콘 中間原料의 需給豫測

② 실리콘 製造프로세스의 化學工學的 評價

③ 新原料 利用의 可能性

④ 海外資源 및 内外技術動向(實地調査)

⑤ 太陽電池의 技術動向

表 3 Si₃N₄, SiC 粉末의 合成法과 品質의 比較

	合成法	純度	粒徑	α 化率	生産量	主要 메이커
Si ₃ N ₄	直接窒化法	93~97wt%	325mesh ~10μ	50~90%	數拾톤/年	電氣化學工業, 日本電工, 西獨조달크
	실리카環元法	金屬不純物 <0.1wt%	0.5~1μ	>95%		東芝, 東芝세라믹스
	氣相合成法	>99%	0.5~2μ	60~80%		旭硝子, GTE실바니어
	이미트熱分解法	>99%	0.1~1μ	>90%	>100톤/月	宇部興産, 東洋曹達工業
SiC	아치슨法	97~99wt%	0.45~6μ	α 型		昭和電工, 太平洋金屬, 로시아, 케네코트
	其他의 方法	>98wt%	~0.3μ	β 型	>10톤/月	揖斐川電工, 西獨조달크

(出處: 日經메카니칼)

(4) 將來 展望

세라믹엔진, 더핑프레트 등 에너지 新材料로서의 응용을 中心으로 급속한 需要增大가 展望되고 있다.

10. 今後的 調査·檢討課題

昨年度는 珪石資源·珪石으로부터 太陽電池에 이르기까지 프로세스技術의 現狀과 新技術의 開發狀況 및 Si原料面에서 競争할 可能性이 있는 新素材의 상황에 關하여 中점적으로 조사하였다. 今年度는 이하 5個項目에 걸쳐 조사하고 太陽電池用 실리콘의 需要增加에 對處하여 Si原料를 安定的으로 確保하기 위한 提言을 行할 豫定이다.

11. 結 言

게이素는 산소 다음으로 資源量이 풍부한 元素이다. 그러나 太陽電池 등의 실리콘系 新機能材料의 원료로 되어 있는 現狀技術에 한하여 高品位的의 塊狀珪石으로 되어 있어 이것에는 量的으로 한계가 있다. 新機能材料에의 실리콘의 수요가 急增하는 추세에 있는 현재 실리콘 原料의 賦存狀態를 정확히 파악함과 함께 高純度 실리콘製造技術의 개량 및 新技術의 開發狀況을 찾고 다시 未利用(低品位) 실리콘 原料를 有効하게 이용할 기술개발의 가능성을 높이어 産業의 쌀로서 실리콘 原料를 확보할 전략을 생각할 필요가 있다.

