

폐실리콘의 고에너지 밀링 과정에서 초기 입자 크기가 분말의 미세화에 미치는 효과

송준우 · 김효섭 · 김성신^a · 구자명 · 홍순직*
공주대학교 신소재공학부, ^a실파인

Effect of Initial Silicon Scrap Size on Powder Refining Process During High Energy Ball Milling (HEBM)

Joon-Woo Song, Hyo-Seob Kim, Sung-Shin Kim^a, Jar-Myung Koo, and Soon-Jik Hong*

Division of Advanced Materials Engineering & Institute for Rare Metals,
Kongju National University, 275, Budae-dong, Cheonan, 330-717, Korea

^aSilfine. Co., LTD, 374-2, Shinsuri, Eumbongmyeon, AsanCity, Chungnam, 336-862, Korea

(Received May 7, 2010, Revised May 27, 2010, Accepted June 8, 2010)

Abstract In this research, the optimal manufacturing conditions of fine Si powders from Si scrap were investigated as a function of different initial powder size using the high-energy ball milling equipment, which produces the fine powder by means of an ultra high-energy within a short duration. The morphological change of the powders according to the milling time was observed by Scanning electron microscopy (SEM). With the increasing milling time, the size of Si powder was decreased. In addition, more energy and stress for milling were required with the decreasing initial powder size. The refinement of Si scrap was rapidly carried out at 10min ball milling time. However, the refined powder started to agglomerate at 30 min milling time, while the powder size became uniform at 60 min milling time.

Keywords : Microstructure, High energy milling, Si, Silicon scrap, Refinement

1. 서 론

최근 IT산업이 발달함에 따라 실리콘 웨이퍼는 반도체 및 태양광 산업 등 다양한 분야에 사용되고 있으며, 그 사용량은 매년 급격하게 증가하고 있다[1]. 실리콘 웨이퍼를 제조하기 위해서는 실리콘 잉곳을 절단하는 공정이 필요하며 이 과정에서 다량의 폐실리콘이 발생한다[2]. 폐실리콘은 재가공하여 태양전지 및 광학용 소재 등 다양한 분야에 사용될 수 있으나 이러한 분야에 적용하기 위해서는 평균 10 μm 미만의 미세한 분말로 제조되어야 한다. 하지만, 실리콘 웨이퍼 제조 공정에서 발생하는 폐실리콘은 조대하고 넓은 범위의 크기를 가지므로 이를 재활용하

기 위해서는 경제적이면서 효과적인 미세화 공정이 요구된다. 분말 미세화의 전형적인 방법 중의 하나인 볼 밀링공정은 저비용, 단순 공정의 강점이 있어 산업화에 용이하다[3]. 이러한 강력한 교반을 수반하는 고에너지 볼 밀링 공정은 분말들을 볼 사이에서 연속적으로 분쇄함으로써 균일하고 미세한 분말 제조가 가능하다[4]. 그러나 기존의 저에너지 볼 밀링 공정으로는 강도가 높고 조대한 폐실리콘을 미세화하는데 많은 어려움이 있었다. 하지만, 최근 짧은 시간 동안 매우 높은 에너지를 가하여 초미세 분말화가 가능한 고에너지 볼 밀링장비를 이용하면 분쇄가 어려운 분말이나 조대한 분말의 효과적인 미세화가 가능하다는 연구결과가 지속적으로 보고되고 있다[5-8]. 따라

*Corresponding Author : [Tel : +82-41-521-9387; E-mail : hongsj@kongju.ac.kr]

서 본 연구에서는 이러한 특징을 갖는 고에너지 볼 밀링 공정을 이용하여 페실리콘의 초기 분말 크기에 따른 미세화 거동을 알아보고 최적의 균일화 및 미세화 조건을 확립하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구의 시작 물질로는 순도 99.999%, 평균입도 650~14000 μm 의 크기를 갖는 페실리콘 분말을 사용하였다. 초기 분말 입자 크기에 의한 미세화 거동을 알아보기 위해 체를 이용한 기계적 방법으로 분말을 각각 14000~7000 μm , 7000~650 μm , 650 μm 이하 크기로 분급하였다. 고에너지 볼 밀은 74mm 지름과 60 mm 길이를 갖는 견고한 실린더 모양의 스테인리스스틸 강(stainless steel-STs) 재질의 자(jar)를 사용하였으며 냉각수를 이용하여 자 외부를 냉각시킬 수 있는 구조로 개발되었다. 자의 뚜껑에는 고무계열의 오-링(O-ring)이 있어 자 내부의 압력, 분위기 가스 등을 유지할 수 있다. 볼 밀링은 아르곤 분위기에서 지름 7.5 mm의 스테인리스스틸(STs) 볼을 사용하였으며, 볼 대 분말의 비는 무게 비로 20:1로 하여 수행하였다. 볼 밀링의 회전 속도는 최대 회전속도인 1100 rpm을 유지하였으며, 볼 밀링 시간은 1~60분까지 다양하게 변화시키면서 미세화 공정을 실시하였다. 또한, 미세화 공정의 전 과정에서 높은 회전속도 때문에 발생하는 분말 간의 마찰열에 의한 응착을 방지하고 파쇄를 촉진하기 위하여 냉각수로 순환 냉각하였다. 제조된 분말의 미세조직 관찰은 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하였으며, 기계적 볼 밀링 된 분말의 결정구조는 X선 회절분석기를 이용하여 분석하였다. 또한, 입도분석 및 비표면적 측정이 동시에 가능한 Mastersizer 2000을 이용하여 분말의 입도와 비표면적을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 실리콘 잉곳으로부터 실리콘웨이퍼 제조 후 발생한 페실리콘 분말의 크기 및 형상을 관찰한 것이다. 초기 실리콘 분말의 크기는 약 650~14000 μm 정도로 조대하고, 날카로운 표면과 불규칙한 형상을 나타내고 있다. 일반적으로 볼 밀링의 궁극적인 목적은 분말에 충분한 에너지를 공급하여 미세화하



Fig. 1. Photograph size and shape of initial Si scrap.

는 것이며, 특히 이러한 조대한 분말을 볼 밀링 공정을 통하여 미세 분말로 제조하기 위해서는 분말크기와 이에 따라 요구되는 에너지의 관계를 고려해야 한다. 볼 밀링 공정을 이용하여 원하는 크기의 분말을 제조하기 위해 요구되는 에너지는 Charles 식에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다[9-10].

$$E = g \left(\frac{1}{D_f^a} - \frac{1}{D_i^a} \right) \quad (1)$$

여기서, D_i 는 초기 입자 크기, E 는 가해진 에너지, D_f 는 최종입자 크기를 나타내며, g 는 재료와 볼, 밀의 구조, 볼 밀링 조건과 관계된 상수이며, 지수 a 는 보통 1~2의 값을 갖는다.

(1) 식에 의하면, 분말을 미세화하는 데 필요한 에너지는 초기 분말과 입도 변화의 변수에 의존함을 알 수 있다. 이러한 에너지는 볼 밀링의 여러 가지 인자 중 회전속도와 가장 관련이 깊으며, 볼 밀링기의 단위 시간당 회전속도 N 은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[11].

$$t = C \frac{d^2}{N^{1/2}} \quad (2)$$

여기서 d 는 볼 밀링 볼의 지름이며, C 는 공정에 따라 변하는 경험적 상수이다.

(2)의 식에서 알 수 있는 바와 같이, 회전속도에 따라 최종 입자 크기에 도달하기까지의 시간이 결정된다. 조대한 실리콘 분말을 기존의 저에너지 볼 밀링 공정을 이용하면 충분히 미세화하기 위해서는 수십 시간 이상의 극단적으로 긴 볼 밀링 시간이 요구될 것이다. 하지만, 본 연구에 사용된 고에너지 볼 밀 장치의 높은 회전속도는 순간적으로 매우 큰 에

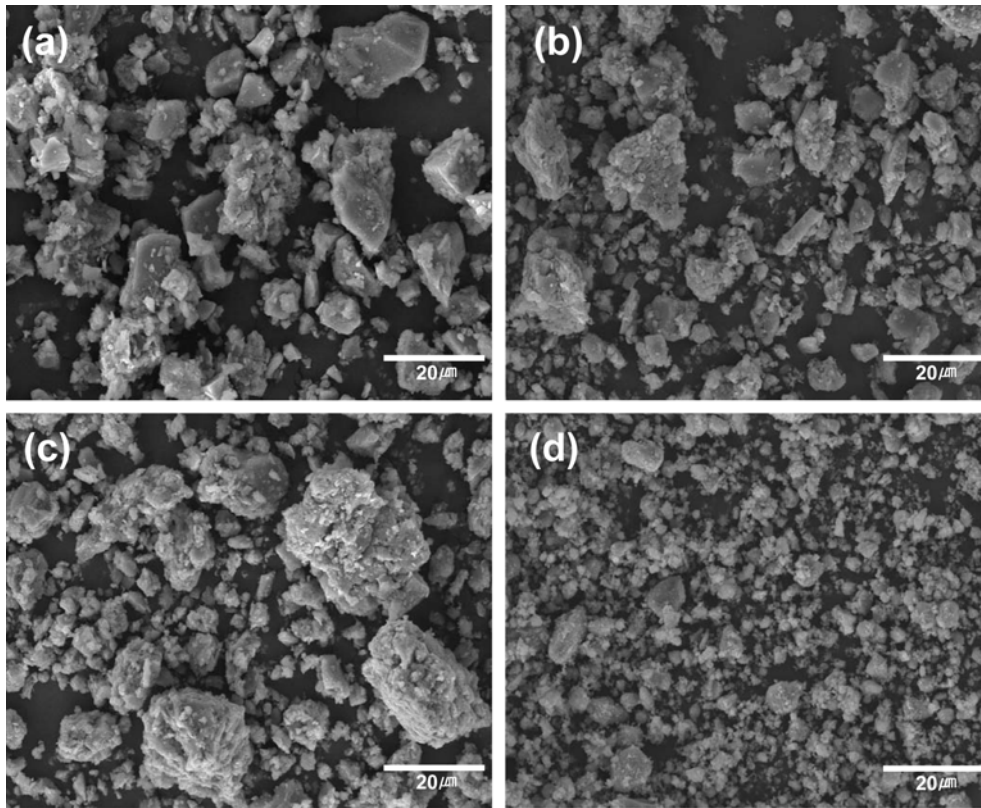


Fig. 2. Low magnification SEM micrograph of Si powders produced by HEBM with different milling time (a) 1 min, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) 60 min.

너지를 전이할 수 있으므로 일반 상용화 볼 밀링 장치와 비교하여 같은 조건에서 조대 분말이나 난 분쇄 분말을 짧은 시간에 효과적으로 미세화 할 수 있을 것으로 기대된다.

또한, (1)의 식으로부터 가해진 에너지가 같다면 초기 입자의 크기에 따라 최종 입자의 크기가 달라질 것이라는 것을 예측할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 초기 입자 크기에 따른 미세화 거동을 알아보고 최적 조건을 확립하기 위해 분말크기를 각각 14000~7000 μm , 7000~650 μm , 650 μm 이하 크기의 범위로 다르게 하여 실험을 진행하였다.

그림 2는 14000~7000 μm 크기의 실리콘 분말을 고에너지 볼 밀링 장치를 이용하여 각각 1, 10, 30, 60분 동안 볼 밀링한 분말의 주사전자현미경 사진을 나타내고 있다. 1분 간(그림 2a) 볼 밀링한 분말의 크기는 초기 분말(14000 μm) 크기에 비해 현저히 감소하여 5~40 μm 에 이르렀으며, 작은 입자들이 큰 입

자 주위로 응집된 분말도 일부 관찰되었다. 분말의 크기는 전체적으로 감소하였지만, 대부분 초기의 실리콘 분말과 같이 불규칙하고 날카로운 형상을 유지하고 있었다. 10분 간 볼 밀링한 분말(그림 2b)을 1분 간 볼 밀링한 분말에 비해 5 μm 미만의 미세한 분말의 양이 크게 증가하였으며, 이러한 작은 분말입자들의 응집 현상이 발생하여 10 μm 크기의 큰 분말입자를 형성한 것도 일부 관찰되었다. 하지만, 여전히 10 μm 크기의 초기의 벌크 형태 실리콘 분말들이 관찰되었다. 30분 간(그림 2c) 볼 밀링한 분말에서는 10분 간 볼 밀링한 분말에서 관찰되었던 초기의 벌크형태 실리콘분말은 관찰되지 않았지만, 미세 분말간의 응집이 더욱 증가하여 약 5~20 μm 크기의 응집분말들이 다수 관찰되었다. 하지만, 이후 60분(그림 2d) 간 볼 밀링된 분말에서는 전체적으로 균일화되어 10 μm 이하의 미세한 응집분말들만이 관찰되었다.

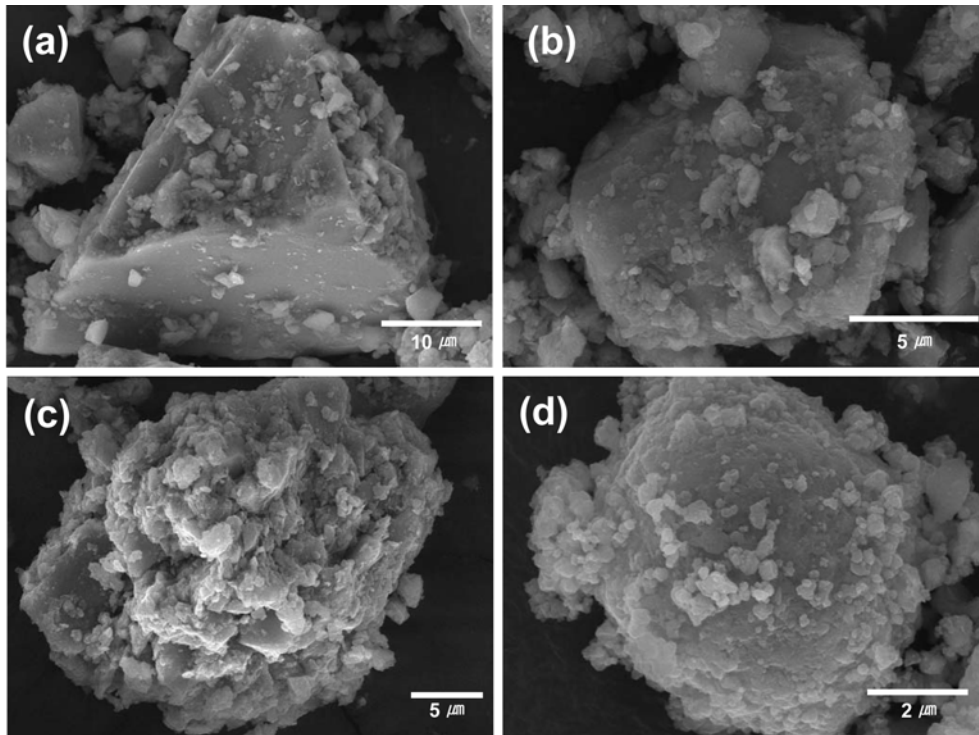


Fig. 3. High magnification SEM micrograph of Si powders produced by HEBM with different milling time (a) 1 min (b) 10 min (c) 30 min and (d) 60 min.

볼 밀링 과정 동안 발생하는 이러한 미세화 과정은 충격응력의 변화를 이용하여 설명할 수 있다. 볼 밀링을 이용하여 취성재료를 파쇄할 때 요구되는 충격응력은 재료의 균열 전파 민감도와 결함 구조에 영향을 주며, 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[12].

$$\sigma = \left(\frac{2Er}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

여기서 E 는 탄성계수, r 은 결함 혹은 균열 선단부의 크기, D 는 입자크기 이다.

입도가 조대한 분말을 제조할 때는 상대적으로 작은 파쇄 응력이 요구되며, 볼 밀링 중 입자크기가 작아질수록 파쇄하는데 필요한 응력은 점차 증가하게 된다. 따라서 볼 밀링 동안 같은 에너지를 준다면 시간이 지날수록 입자가 미세해짐에 따라 필요 응력은 점차 증가하게 되고 미세화 속도는 감소하다가 입자크기가 임의 값에 도달하게 되면, 아무리 볼 밀링 시간을 증가시켜도 미세화가 진행되지 않고 입도의 균일화 진행된다[12]. 따라서, 14000~7000 μm 크기의

분말에서는 볼 밀링 시간에 따라 미세화가 진행되다가 60분에서 이미 임계 입자 크기에 도달하여 균일화되었으므로, 이후 볼 밀링이 계속된다 하더라도 분말의 미세화는 더 이상 진행되지 않을 것이라곤 할 수 있다.

기계적 볼 밀링 동안 발생한 분말의 미세조직 전개를 이해하기 위해서는, 볼 밀링 된 분말들을 더욱 자세히 관찰할 필요가 있다. 따라서, 그림 3에서는 시간 별로 볼 밀링 된 분말을 확대하여 볼 밀링 시간에 따른 분말 미세조직의 변화를 관찰하였다. 1분(그림 3a) 간 볼 밀링한 시료는 40 μm 내외의 조대한 초기 벌크 형태의 실리콘 분말이 관찰되며, 파쇄 후에는 취성 재료 특유의 날카롭고 각진 형상을 나타내고 있다. 하지만, 10분(그림 3b) 간 볼 밀링한 시료의 분말은 더욱 미세화됨과 함께 실리콘 분말의 각진 부분들이 대부분 구형화 되었음을 보여 준다. 이후 30분(그림 3c) 간 볼 밀링한 경우에는 3 μm 미만의 작은 분말들이 응집되어 커다란 하나의 분말을 형성하고 있으며, 최종적으로 60분(그림 3d)간

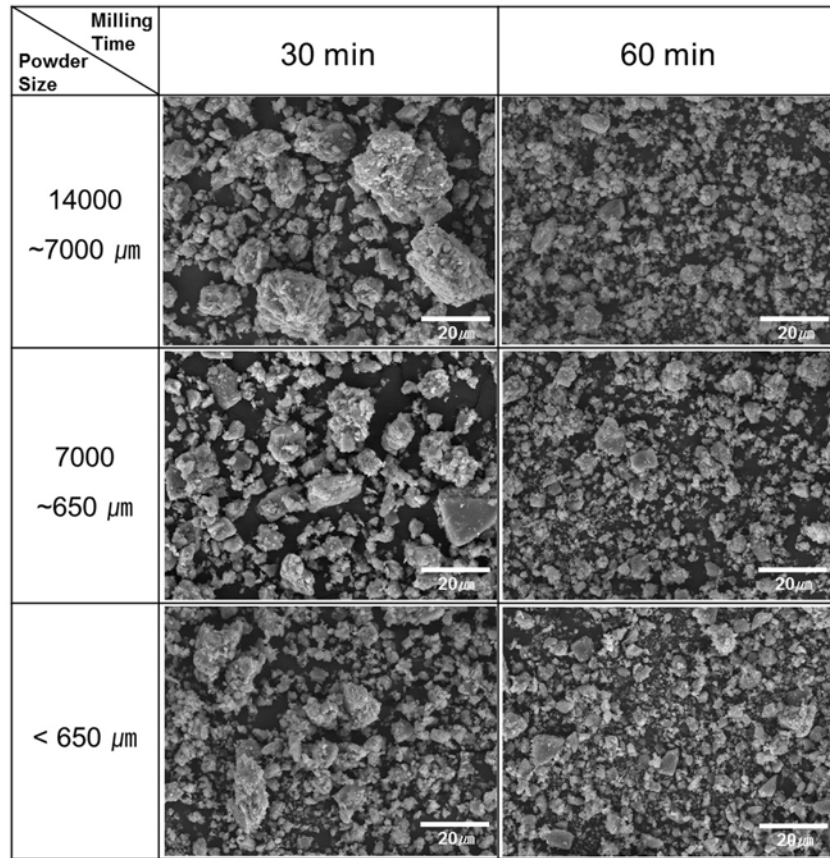


Fig. 4. Low magnification SEM micrograph of agglomerated Si powders produced by HEBM at 30 min and 60 min depending on various initial scrap size.

볼 밀링한 시료에서는 나노 크기의 미세분말들이 응집되어 10 μm 이하의 균일한 구형 분말을 형성하였다.

또한, 초기 분말 입자의 크기에 의한 미세화 효과를 알아보기 위해 장입되는 초기 실리콘 분말의 크기를 각각 7000~650 μm 와 650 μm 이하로 조건을 다르게 하여 실험을 진행하였다.

그림 4에서 보이는 바와 같이 장입된 초기 분말의 크기에 따라 볼 밀링된 분말의 크기는 다소 차이가 있었으나, 볼 밀링 과정이 진행됨에 따라 분말 크기가 미세화되는 경향은 같았다. 또한, 60분에서는 세 조건 모두에서 초기 분말의 입자 크기에 상관없이 15 μm 이하의 일정한 분말 크기를 나타내었다. 이러한 결과는 초기 입자 크기가 큰 분말이 작은 경우보다 미세화되는 속도가 더욱 빠르다는 것을 의미한다. (1)과 (3)의 식으로부터 초기 분말의 입자 크기가 클수록 더 적은 양의 에너지와 응력이 요구되므로 미

세화 속도가 증가할 것이라는 것을 예측할 수 있으며, 이는 본 실험의 결과와 정확히 일치함을 알 수 있다.

그림 5는 초기 분말 크기에 따라 30분, 60분 볼 밀링 후 형성된 분말의 확대사진이다. 볼 밀링이 진행됨에 따라 분말이 임계크기에 이르면 작은 입자들 간의 응집이 발생하며, 최종적으로 이러한 응집분말들이 미세화되고 균일화되어 최종입자를 형성하는 것을 알 수 있었다. 분말의 미세화 과정에서 발생하는 이러한 응집현상은 볼 밀링이 진행되면서 분말의 비표면적 증가에 따른 표면에너지의 증가로 분말 입자 간의 강한 반데르발스(Van der Waals)인력이 작용하였기 때문이다[5].

그림 6은 본 실험에서 연구된 고에너지 볼 밀링 과정 동안 실리콘 분말의 미세화 과정을 설명하고 있다. 조대한 실리콘 분말이 볼에 의한 충격에 의해 균

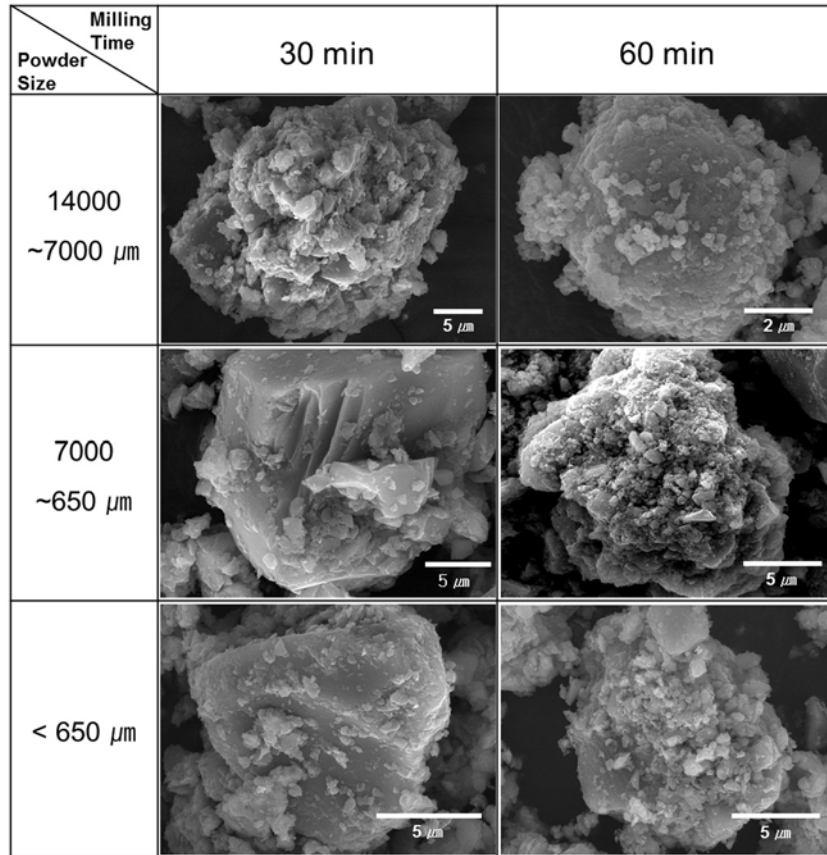


Fig. 5. High magnification SEM micrograph of agglomerated Si powder produced by HEBM at 30 min and 60 min depending on various initial scrap size.

열이 발생하고 파쇄가 일어난다. 이러한 과정이 반복되면서 분말의 미세화가 더욱 진행된다. 이렇게 미세화된 분말이 일정크기에 이르면 분말 간의 인력이 발생하여 응집되고, 계속되는 볼 밀링은 응집된 분말들의 크기를 균일하게 하는 파괴거동을 보임을 알 수 있었다.

그림 7은 고에너지 볼 밀링 공정에서 시간에 따라 얻어진 각 분말의 평균 입자크기 변화를 나타내는 그래프이다. 평균 입자크기는 10분까지는 급격하게 감소하다가 이후 서서히 감소하여 60분에서 최종 입자크기에 도달한 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 연성이 있는 알루미늄이나 니켈과 같은 재료(그림 7b)는 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 파쇄와 압착을 반복하면서 분말의 크기가 증가하다가 최대 분말입자크기에 도달 후 다시 감소하면서 균일화되는 경향을 보인다[13-14]. 이에 비해 취성재료인 페실리콘 분말

의 미세화 과정(그림 7a)은 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 분말크기가 지속적으로 감소하였으며, 분말이 임계크기에 이르면 분말간의 반데르발스 인력에 의해 응집이 발생하고 계속되는 볼 밀링에 의해 응집 분말이 균일화되는 경향을 나타내었다. 초기 분말 입자에 크기에 따라 볼 밀링 30분까지는 650 μm 이하 분말이 더욱 미세해졌으나, 계속적인 볼 밀링으로 60분에서는 14000~7000 μm 분말이 가장 미세해졌다. 이렇게 제조된 분말의 크기분포를 분석한 결과 전체적으로 10 μm 내외의 균일한 크기를 나타냄을 확인할 수 있었다.

이와 같은 결과는 볼 밀링 시간에 따른 비표면적 분석(그림 8)을 통하여 확인할 수 있었다. 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 비표면적은 10분 까지 증가하다가 이후 약간 감소하였으며 이는 본 연구에서 관찰된 미세조직에서 분말 간의 응집이 발생하는 시점과 일치하

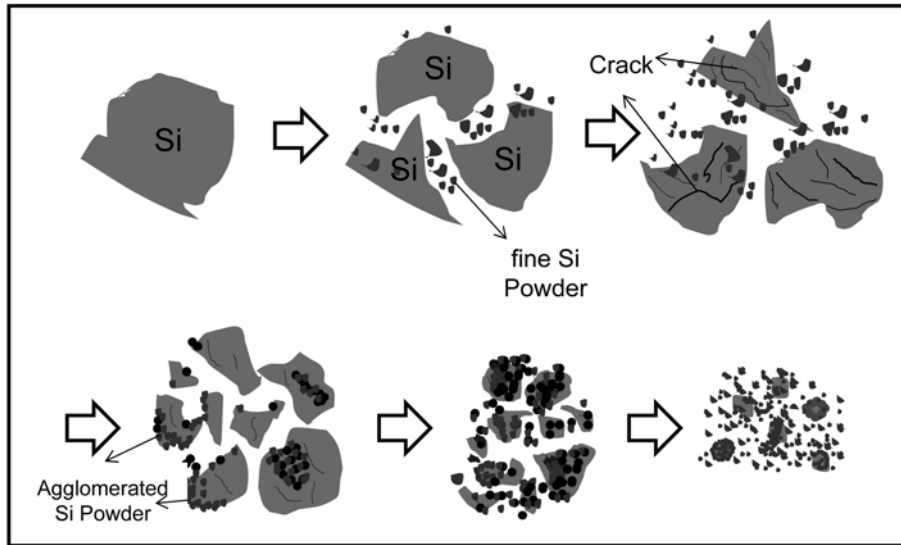


Fig. 6. Schematic diagram showing refining process of the Si powders during mechanical milling.

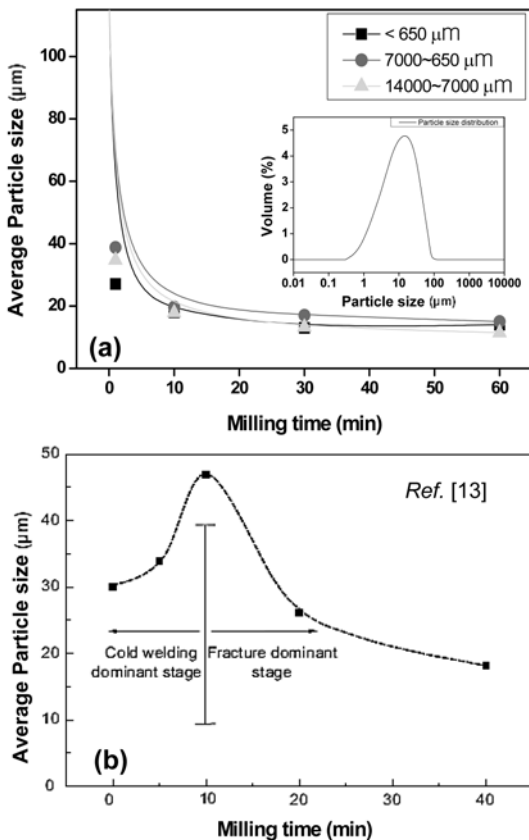


Fig. 7. Variation in the particle size as a function of milling time for (a) different initial scrap size of Si and (b) ductile Ni powder (according to reference [13]).

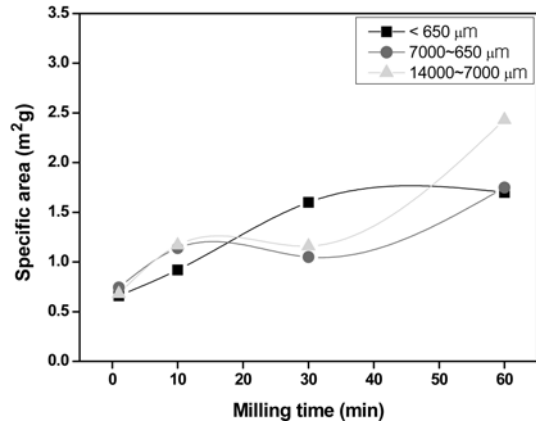


Fig. 8. Variation in the specific surface area as a function of milling time for different initial Si scrap size.

었다. 또한, 30분 이후 비표면적은 다시 증가하여 60분에서 최대값을 나타내었다. 30분 이후 발생하는 이러한 비표면적의 증가는 분말간의 인력에 의해 결합되어 있는 응집분말이 계속되는 기계적인 충격에 의해 전단이 발생하여 미세화되었기 때문으로 판단된다.

일반적으로, 부피당 에너지는 입자 크기에 반비례하므로, 입자 크기가 작을수록 응집을 위한 구동력은 더 증가 된다[10]. 이렇게 응집된 작은 입자들은 입도 분석 시 더 큰 크기의 분말인 것처럼 잘못 측정될 수 있기 때문에 미세한 분말은 입도 분석결과에 대해서 XRD 분석을 통한 재확인 필요하다. 그럼

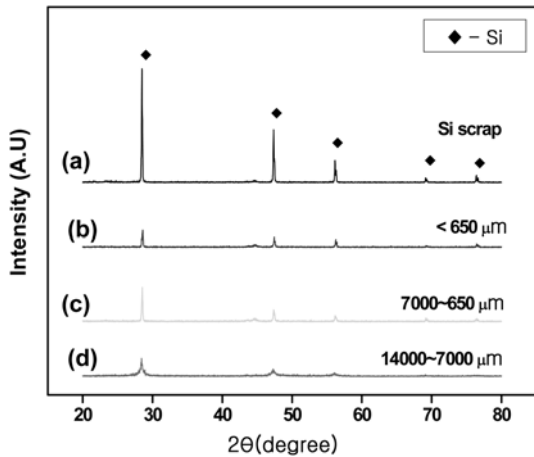


Fig. 9. XRD of (a) raw Si scraps and HEBM-ed powders produced from different initial scrap size of (b) 650 μm (c) 7000 μm and (d) 14000 μm .

9은 초기 분말 크기에 따라 60분까지 볼 밀링한 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 결과에서 보이는 바와 같이 초기 분말의 XRD의 회절피크 강도는 감소하였으며 선 폭은 증가하였다. 이러한 선 폭의 증가는 밀링동안의 입자미세화와 격자변형에 증가에 기인하며, 이는 결과적으로 분말의 미세화로 인한 결과라 할 수 있다[15]. Scherrer 식을 이용하면 XRD 패턴의 최대 피크강도의 중간값을 이용하여 분말크기를 계산할 수 있으며, 결과 값은 앞선 경향들과 일치함을 확인할 수 있었다.

이상의 연구결과들로부터 취성이 강한 고강도 실리콘분말의 미세화 거동과 초기 분말 입자 크기에 따른 최적 볼 밀링 조건을 확립할 수 있었다. 실리콘 분말은 볼 밀링 과정 동안 크기가 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 초기 분말의 입자 크기에 따라서는 14000~7000 μm 의 조대한 분말이 가장 우수한 미세화 거동을 나타내었다. 결론적으로 본 연구를 통하여 고에너지 볼 밀링으로 조대한 폐실리콘 분말을 짧은 시간에 균일한 크기의 미세분말로 제조할 수 있는 기초자료를 확보하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 고에너지 볼 밀링 장치를 이용하여 폐실리콘 분말의 초기 크기에 따른 분말 입자의 미세화와 미세조직 변화에 대한 연구를 수행하여 다음

과 같은 결론을 얻었다.

볼 밀링 시간에 따른 분말의 미세조직 전개를 통하여 미세화 과정을 확인할 수 있었으며, 제조된 분말의 크기는 초기 입자 크기에 따라 다소 차이가 있었지만 볼 밀링 과정동안 분말 크기가 지속적으로 감소함을 확인할 수 있었다. 또한, 초기 분말 크기가 작을수록 분말 파쇄에 필요한 에너지와 응력이 증가하여 미세화 속도는 감소하였으며, 이로써 14000~7000 μm 분말의 미세화가 가장 빠르게 진행되었다. 이러한, 분말의 미세화는 볼 밀링 시간 10분까지 급격하게 진행되었으나 이후부터는 서서히 느리게 진행되었고, 30분 이후부터는 10~15 μm 로 거의 일정한 크기를 나타내었다. 볼 밀링이 진행됨에 따라 연성이 있는 재료는 압접에 의해 분말 크기가 커져 최대크기에 도달하였다가 미세화되면서 균일화되는데 비해, 취성재료인 실리콘 분말은 볼 밀링 과정 동안 입자 크기가 지속적으로 미세화되다가 임계크기에 이르러서는 분말 간의 응집이 발생해 지속되는 볼 밀링에 의해 균일화되는 경향을 나타내었다.

결과적으로 취성이 강한 고강도 실리콘 분말의 미세화는 초기 분말 크기가 큰 분말(14000~7000 μm)에서 가장 우수한 미세화 거동을 나타내었으며, 볼 밀링 시간이 60분에서 산업화에 적용 가능한 10 μm 의 균일하고 미세한 분말을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(2009-1189).

참고문헌

- [1] D. Sarti and R. Einhaus: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **72** (2002) 27-40.
- [2] Lifeng Zhang and Arjan Ciftja: Sol. Energy Mater. & Sol. Cells, **92** (2008) 1450.
- [3] J. H. Ahn and Y. M. Choi: J. Kor. Powder Metall. Inst., **9** (2002) 83 (Korean).
- [4] K. M. Lee, J. C. Kim, J. S. Lee and Y. L. Kim: J. Kor. Powder Metall. Inst., **11** (2004) 89 (Korean).
- [5] Y. R. Uhm, J. W. Kim, J. W. Jung and C. K. Rhee: J. Kor. Powder Metall. Inst., **16** (2009) 110 (Korean).
- [6] B. Ghosh and S.K. Pradhan: J. Alloys Compd., **486**

- (2009) 480.
- [7] Ismail Ozdemir, Sasha Ahrens, Silke Mucklich and Bernhard Wielage: *J. Mater. Process. Technol.*, **205** (2008) 111.
- [8] B. Ghosh and S. K. Pradhan: *J. Alloys Compd.*, **477** (2009) 127.
- [9] R. J. Charles: *Trans. AIME*, **203** (1957) 80.
- [10] Mingwei Gao and Eric Forssberg: *Powder Technol.*, **84** (1995) 101.
- [11] Randall M. German: *Powder Metallurgy & particulate Materials Processing*, Metal Powder Industries Federation, NJ, 2005.
- [12] H. H. Hausner and M. K. Mal: *Hand book of Powder Metallurgy*, second edition, Chemical Publishing, New York, NY, 1982.
- [13] S. J. Hong, Y. S. Lee and B. S. Chun: *J. Kor. Inst. Met & Mater.*, **41** (2003) 661.
- [14] Xiangyu Zhao, Yi Ding, Liqun Ma, Xiaodong Shen and Suyuan Xu: *Inter. J. hydro. energy.*, **33** (2008) 6351.
- [15] V. V. Dabhade, T. R. Rama Mohan and P. Ramakrishnan: *Powder Technol.*, **171** (2007) 177.