

# 半導體 실리콘의 製造 (I)

朱 雄 吉

〈韓國科學院 材料工學科 副教授 · 工博〉

高 慶 信

〈中央大 工大 物理大 化學科 副教授 · 理博〉

## 1. 개 론

반도체가 전자분야에 응용되기 시작하던 초창기에는 germanium의 응용도가 높았었다. 그 이유는 germanium의 용접이 낮고 순도를 높이기가 silicon보다 쉬웠던 때문이다. 그러나 1952년경 부터는 점차 silicon의 중요성이 높아져서 1977년에 germanium device는 년 500,000불 정도의 판매고를 올린데 비하여 silicon device의 판매고는 같은 해에 50억내지 60억불 이었다<sup>1)</sup>.

이렇게 silicon이 반도체를 대표하게 된 것은 band gap이 germanium 보다 커서 최대 작동 온도가 250°C 이고 germanium은 75°C라는 점과 고온에서 생성된 silicon의 산화물이 안정한 화합물이란 사실과 반도체가 전자에 응용되기 시작한 1950년대 초반부터 계속적인 연구 결과 minority carrier life time이 짧은 결점과 charge carrier가 작은 단점을 보완할 수 있었다는 점이다. 또 하나의 silicon의 장점은 silicon이 지상에서 가장 풍부한 원소로 쉽게 원료를 얻을 수 있다는 점이다. Silicon-oxide system이 안정된 화합물이란 특성은 silicon device 기술분야에 있어서 다음과 같은 중요한 역할을 하고 있다. 첫째, IC등의 device를 만드는 데 있어서 diffusion mask로 사용된다. 둘째, silicon oxide는 junction 부근에서 부식 방지막 역할을 한다. 셋째, silicon oxide는 metallization pattern의 절연체 역할을 한다<sup>2)</sup>.

전자용 Silicon은 device 분야에서 보다 많은 active element를 작은 space에 packing 할 수 있도록 기술이 발전되었다. 또한 73년 석유 파동을 계기로 silicon을 써서 태양에너지를 전기에너지로 값싸게 제조하는 방법이 본격적으로 모색되어 왔고 연구가 계속되고 있다.

Silicon solar cell 제조는 앞으로 전자용 silicon

보다 더 많은 량의 silicon이 사용될 것으로 예상된다. 따라서 전자용 silicon materials제조 방법과 solar cell silicon 제조방법의 최근 동향은 차후 동시에 고찰하여 보도록 하겠다. Solar cell을 제조하는때는 소재가 결합이 없는 완전한 성능을 얻는 것이 목적이 아니라 태양광 에너지를 전기 에너지로 변환시킬때 전기 에너지의 단위 watt당 가격을 낮추는 데 목적이 있다. 반면에 device용 silicon 반도체는 chip의 단위 면적당의 집적도가 증가하고 있기 때문에 bulk의 결합이 없을 뿐 아니라 표면의 결합도 없어야 하기 때문에 이에 대한 연구 개발이 진행되어 왔다. 전자용 반도체의 가격도 집적도의 증가로 결과적으로 단위 기능상의 가격은 점차 감소되어 왔다.

화학적 방법에 의해 제조된 고순도 silicon 수요는 solar cell의 응용도가 증가하면 기하급수적으로 증가할 것으로 예측되기 때문에 solar cell을 값싸게 만드는 방법이 모색된다면 고순도 silicon제조 산업은 이때 가서는 더욱 각광을 받을 것으로 믿어진다.

Silicon으로 device와 solar cell을 만들기까지는 실제로 다음과 같은 세가지 제조과정을 거친다.

1) 화학적인 방법으로 SiCl<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiI<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>등의 화합물등을 선별 증류법 및 흡착법에 의하여 순도를 높인 다음 이들 화합물을 환원시켜 고순도 silicon 금속을 얻는 과정.

2) 위와같은 방법으로 얻은 순수한 silicon을 용해한 후 단결정 silicon 또는 solar cell 소자를 얻는 과정.

3) 단결정 silicon에서 device 또는 solar cell을 만드는 과정.

Silicon semiconductor 전자소자의 제조공정의 flow chart는 Fig. 1과 같다.

본 稿에서는 첫째 과정인 화학적 방법에 의한 고순도 silicon을 얻는 방법을 중점적으로 다루기로 하고 silicon 단결정을 만드는 과정들과 silicon process

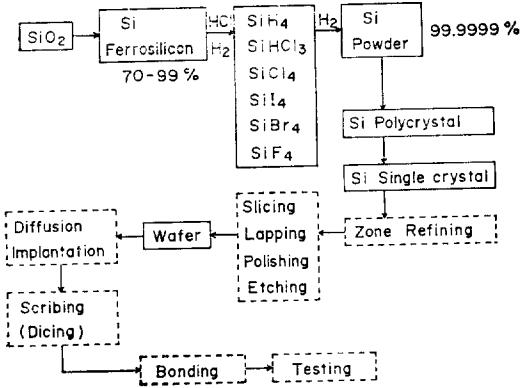


Fig. 1. Process flow chart for manufacturing semiconductor electronic elements.

technology에 대한 방법들에 대해서는 측면에 실기르 한다.

## 2. 국내 Silicon 산업의 현황

1975년 정부의 전자공업 육성계획을 보면 1981년 단결정 및 다결정 silicon의 국내 생산목표를 160톤으로 잡고 1,400만불을 단결정 및 다결정 silicon 제조공장 건설에 투자할 계획이었다<sup>2)</sup>. 정부의 전자공업 육성계획에 보조를 같이하여 삼성반도체가 이미 transistor와 일부 integrated circuit를 제조하고 있고 금성사, 대한전선등의 회사들은 1980년 초에 반도체 device 생산을 할 수 있도록 기계를 발주, 공장 건설을 진행중에 있다. 반면에 ferrosilicon등 기초 원자재로부터 화학적 방법에 의하여 고순도 다결정을 얻고 이 다결정 silicon에서 시작한 단결정 silicon 제조에 국내업체의 본격적인 참여는 아직껏 없는 것으로 판단되는 데 그 이유는 화학적 방법에 의하여 silicon을 정제하는 산업은 전자산업이라기 보다 중화학산업의 범주에 속하며 또한 설비투자에 막대한 자금을 요하며 제조과정 중의 중간 생성물이 인체에 유해하기 때문으로 판단된다.

앞서 말한 바와 같이 silicon은 지각에 산화물의 형태로 풍부하게 매장되어 있는데 우리나라에도 silicon 산화물의 매장량은 충분히 있다. 석영맥 광상(순도 99.4~99.6%)이 3,950,700%, pegmatite 광상(순도 99.4~99.6%)이 1,118,600%, 규암층 광상(순도 96~99%)이 233,428,200%으로 우리나라 규석 총매장량이 238,497,500%으로 규석광의 자급자족은 충분하다고 볼 수 있겠다<sup>3)</sup>. 우리나라의 산업이 원료를 수입하여 가공하는 형태가 대부분인데 반하여 고순도 silicon 제조에 필요한 자원을 가지고도 이 분야의 산업이 아직

껏 서지 못한 이유는 중간 생성물인 SiCl<sub>4</sub>가 다른 화합물 제조시 부산물로 다량 생성되기 때문에 일부 외국 회사들은 이런 규소염화물을 직접 타 회사들로부터 얻가로 매입하여 정제 환원시켜 다결정 silicon을 제조할 수 있기 때문이다. 따라서 고순도 silicon 제조회사들이 SiO<sub>2</sub>에서 시작하여 SiCl<sub>4</sub>등의 염화물을 반드시 제조할 필요는 없는 것이다.

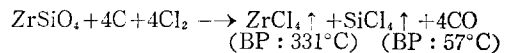
우리나라에서도 규소합금철(ferrosilicon)제조 업체로 삼척산업, 한국합금철등의 우수 업체가 있다. 규석을 탄소의 환원제로 사용하여 고온에서 환원시켜 얻는 ferrosilicon은 철강제조시 탈산제 등으로 사용되고 있다. 고순도 silicon 생산시 ferrosilicon에서 시작하여 규소염화물을 얻는 공정을 설치할 필요성은 SiCl<sub>4</sub>를 어떻게, 어떤 가격으로 얻을 수 있는가에 크게 달려있다. 그러나 우리나라에는 SiCl<sub>4</sub>를 부산물로 생산하는 업체는 없는 실정이다.

## 3. 화학적 방법에 의한 고순도 Silicon의 제조

화학적 방법에 의한 고순도 polycrystalline silicon 제조법에 대한 연구가 지난 30여년간 활발히 진전되어 왔지만, 대부분이 특허로 발표되어 세부적인 기술이나 이론은 잘 공개되지 않고 있는 실정이다. 현재 single crystal 원료로 쓰이는 polycrystalline silicon은 고순도를 가져야 할 뿐 아니라 zone refining 방법으로 잘 제거되지 않는 boron과 phosphorus 등의 불순물이 없어야 한다.

고순도 silicon을 염화물로 얻는 과정에 가장 흔히 쓰이는 화합물은 SiCl<sub>4</sub>와 SiHCl<sub>3</sub>이다. 이 두 화합물중 어느 염화물을 주원료로 써야 할 것인가에 대하여서는 경제성과 공정상의 이점등이 고려되어야 할 것이다. 규소염화물을 사용하여 silicon의 순도를 높이는 과정을 언급하기 전에 우선 원료가격 면에서 볼때 SiCl<sub>4</sub>를 사용하는 것이 유리하다고 판단된다. 그 이유는 다음에 설명하는 바와 같이 타 화합물을 제조할 때 SiCl<sub>4</sub>를 다량 얻을 수 있기 때문이다.

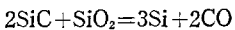
SiCl<sub>4</sub>는 titanium과 zirconium을 생산하는 과정에서 다량 생산된다. Ti과 Zr금속은 1950년대 이후로는 소위 Kroll process에 의하여 제조하고 있는바 이 공정에 의하여 Zr금속을 제조할 때 원료로 zircon sand를 사용하고 있다. Kroll process에서 일어나는 중요한 화학반응은 다음과 같다<sup>4)</sup>.



이렇게 얻은 ZrCl<sub>4</sub>와 SiCl<sub>4</sub>의 비점이 다른점을 이용하여 이 두 화합물을 분리시키고 분리된 ZrCl<sub>4</sub>를 정제과

정을 거쳐 magnesium으로 환원시켜 금속 zirconium을 만들고 있다. Titanium을 만드는 과정도 zirconium을 만드는 과정과 유사하며 이 과정에서 대량으로  $\text{SiCl}_4$ 가 부산물로 나오게 된다. Zr이나 Ti금속 제조업자들은 물론 주 생산물에서 이윤을 주로 얻지만 부산물인  $\text{SiCl}_4$ 를 어떻게 처분하느냐에도 기업이윤에 많은 영향을 끼치고 있을 뿐만 아니라  $\text{SiCl}_4$ 는 인체에 유해한 물질이므로 쉽사리 폐기처분할 수도 없는 것이다. 따라서  $\text{SiCl}_4$ 는  $\text{SiO}_2$ 에서 직접 생산할 시설투자 없이 다른 화합물 제조과정의 부산물로 얻가로 얻을 수 있는 것이다.

$\text{SiHCl}_3$ 와  $\text{SiCl}_4$ 는 둘 다 공기중에서 산소와 반응하면서  $\text{SiO}_2$ 로 된다.  $\text{SiHCl}_3$ 의 비점은  $31.5^\circ\text{C}$ 로 상온부근에서 증류할 수 있는 장점이 있고,  $\text{SiCl}_4$ 는  $\text{SiHCl}_3$ 보다 약간 높은  $57^\circ\text{C}$ 의 비점을 가지고 있다. 고순도 silicon을 silicon화합물로부터 얻는 중요한 방법들은  $\text{SiCl}_4$ 와  $\text{SiHCl}_3$ 를 수소 분위기하에서 환원하는 법과  $\text{SiH}_4$ 의 열분해 법이다.  $\text{SiH}_4$ 는 공기와 접촉하면 폭발하면서 산화된다. Silica나 silicate를 탄소와 같이 전기로 내에서 고온에서 반응시키면 흡열반응을 일으키면서 다음과 같은 반응식에 의하여 silicon으로 환원된다<sup>5)</sup>.



이렇게 얻은 silicon의 순도는 98%가 최대에서 반도체용으로 사용되지 못하고 휘발성이 강한 염화물 또는 silane을 만들어 더 정제한 후 환원 또는 열분해하여 고순도 silicon을 얻는다. 이렇게 얻은 silicon의 순도는 주로 중간 화합물의 순도에 따르고, 규소 염화물이 화학반응을 쉽사리 일으킴으로 화학반응로 및 공정계통의 장치가 쉽사리 산화내지는 다른 화학반응을 일으키지 않는 재료를 사용해야 한다.

저순도 Silicon에서 고순도 silicon을 얻는 방법에 관한 연구논문과 특허가 이미 많이 발표되었다. 이 중 대부분의 방법은 대량생산에 이용되지 않고 있으나 참고로 역사적인 면에서 몇가지 방법에 대하여 검토하여 보도록 하겠다.  $\text{SiO}_2$ 를 탄소로 환원시키는 과정에서 반응을 적절히 조절함으로써  $\text{SiO}$ 를 얻고, 고온에서 기체 상태의  $\text{SiO}$ 를 정제하여 순도를 높인 후<sup>6)</sup>  $\text{SiO}$ 를 환원시켜 고순도 silicon을 얻는 특허들이 출원되어 있다. 저순도 silicon을 염산과 질산 수용액에 2~3 시간 담구었다가 leaching 시키고  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -HF 용액으로 세척한 후 다시 HF 수용액에서 etching하고 세척하면 높은 순도를 얻을 수 있다는 특허도 있다<sup>7)</sup>. 이외에도  $\text{SiO}_2$ 를 aluminum으로 환원시켜 silicon을 얻은 후 염

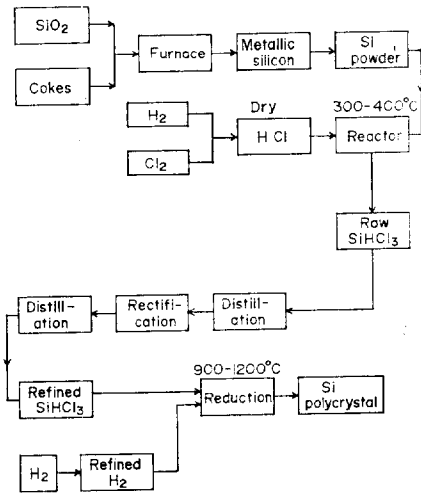


Fig. 2. Process flow chart for manufacturing electronic grade polycrystalline silicon by  $\text{SiHCl}_3$  reduction.

산으로 leaching한 뒤 주석과 함께 silicon을 용해한 후 냉각, 석출시켜 고순도 silicon을 얻는 방법들도 발표되었으나<sup>8)</sup>, 실제 고순도 silicon 대량생산에는 silicon tetrachloride, trichlorosilane, silane들을 정제한 후 고순도 수소가스로 환원하여 silicon을 석출시키는 방법을 쓰고 있다.

Fig. 2는 silica를 환원하여 금속 silicon을 만든 다음 건조한 염화수소와 반응시켜 trichlorosilane을 만들어  $\text{SiHCl}_3$ 를 기초로하여 고순도 silicon을 제조하는 flow chart이다. Silicon과 HCl을 반응시키는 과정에서 반응로의 온도가  $400^\circ\text{C}$  이하로 유지되어야 하는데

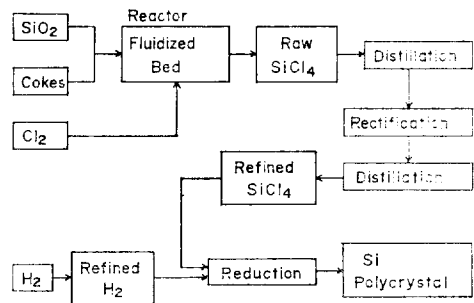
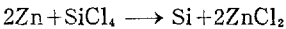


Fig. 3. Process flow sheet for manufacturing electronic grade polycrystalline silicon by  $\text{SiCl}_4$  reduction.

반응온도가 400°C를 넘게되면 SiCl<sub>4</sub>의 비가 더 커져서 증류과정에서 문제점이 발생하게 된다. Fig. 3은 silica를 고온로에서 cokes로 환원하여 SiCl<sub>4</sub>를 만든후 정제하여 고순도 silicon을 제조하는 flow chart이다.

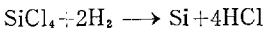
1) Silicon tetrachloride의 환원 방법

Silicon tetrachloride는 magnesium, zinc, aluminum과 같은 금속들에 의하여 환원이 되는데 이중에 zinc에 의하여 환원시키는 것이 가장 널리 알려진 사실로써 Dupont사의 특허로서 그 반응식은 다음과 같다.<sup>10-12)</sup>



이방법은 초기에 반도체 재료의 규소를 제조하는데 가장 널리 이용되었지만, 얻을수 있는 순도는 99.999%가 최대로 근래에 와서는 많이 사용되고 있지 않다. 이 제조 공정에 관한 Du Pont사의 특허는 참조문헌(12)에 설명되어 있다. Silicon의 순도를 높이기 위해서는 환원제로 쓰이는 아연의 순도도 높아야 한다. 아연이 단 금속에 비하여 환원제로 적합한 이유는 silicon과 intermetallic compound를 형성하지 않고, 부식되지 않고, 폭발등의 위험성이 없고 또한 염산에 쉽게 용해되므로 leaching시 용이하게 아연을 silicon으로부터 분리할 수 있어 silicon이 아연에 오염되는 정도가 작기 때문이다.<sup>13)</sup>

SiCl<sub>4</sub>의 수소 환원 반응식은 다음과 같다.

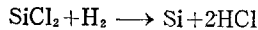
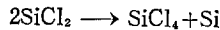
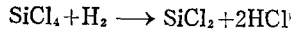


위의 반응에 의하여 SiCl<sub>4</sub>를 환원시켜 고순도 silicon을 얻기전에 SiCl<sub>4</sub>를 정화시켜야 한다. SiCl<sub>4</sub>를 직접 증류하여 정화시키는 방법도 있고, 증류전 다른 화합물을 첨가하여 정화시키기도 한다. Theuer는 SiCl<sub>4</sub>를 titanium oxide, calcium oxide, calcium carbonate, silicagel을 흡착제로 써서 boron과 phosphorous 화합물을 제거하는 방법을 제시하였다.<sup>14)</sup> Boron과 phosphorous 등은 zone refining 방법으로도 쉽사리 제거되지 않기 때문에 고순도 silicon을 얻는데 항상 문제의 대상이 되어왔다. 흡착방법 이외에도 불순물인 IIIA족과 VA족 할로젠 화합물을 제거하기 위하여 complexing agent를 첨가하기도 한다. p-oxyazobenzol, propionitrile, benzol-azonaphthol과 같이 휘발성이 작고 증기압이 낮은 화합물을 첨가한후 SiCl<sub>4</sub>를 증류하면 이들 유기물들과 chemical complex를 이룬 불순물들은 상대적으로 SiCl<sub>4</sub>보다 비점이 낮아져서 증류과정에서 분리되어 불순물이 제거된다는 방법도 특허 로출원되어 있다.<sup>15)</sup>

일단 정화단계가 끝나면 SiCl<sub>4</sub>를 고순도 수소가스 분위기하에서 환원 석출 시킴으로써 고순도 silicon을 얻

게 된다. 이때 수소의 순도가 최종으로 얻는 silicon순도에 많은 영향을 주게된다. 뿐만아니라 수소분위기하에서 SiCl<sub>4</sub>를 환원시킬 때에는 heating element가 end product인 silicon을 오염시켜 순도를 낮추는 역할을 하게된다. Heating element로 tantalum과 tungsten wire를 쓰거나 고순도 silicon bar를 heating element로 쓰는 것이 상례로 되어있다. Silicon을 heating element로 써서 silicon이 석출될 때 불순물 오염이 더 작다.

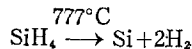
SiCl<sub>4</sub>를 환원시키는 과정에서의 수율은 H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>의 mole비가 중요시 된다. 환원 과정에서 일어나는 환원반응은 복합적으로 다음과 같이 진행된다.



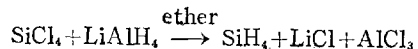
마지막 반응은 특히 H<sub>2</sub>의 양이 많아야 일어나며 따라서 H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>의 몰비가 수율에 결정적 역할을 하게된다. H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> 몰비가 300보다 클 때, 1100°C에서 수율이 66%이였으며, 1200°C에서 86%라고 보고되고 있다.<sup>16)</sup> 수소의 순도가 최종제품의 순도에 큰 영향을 미치므로 수소속의 산화성 기체나 수증기를 10ppm 이하까지 정화시켜야 됨으로 수소도 또한 여러단계의 정화과정을 거쳐야 한다.<sup>17)</sup>

2) Silane의 열분해에 의한 제조

Silane(SiH<sub>4</sub>)은 불안정한 화합물로서 대기와 접촉하면 폭발하면서 산화를 일으키고, SiCl<sub>4</sub>나 SiCl<sub>3</sub>H를 환원시켜 고순도 silicon을 제조할 때와 달리 직접 열분해하여 다음과 같은 반응에 의하여 silicon을 얻는다.<sup>18)</sup>



이 방법은 silane이 제조하기 힘들고, 불안정한 화합물이기 때문에 널리 쓰이지 않는다고 보고되었으나, 이 방법이 silicon의 순도를 높일 수 있는 가장 좋은 화학적 방법이다. silane합성, 정제 및 환원에 의한 silicon 제조에 관한 대표적인 공정도는 Fig. 4와 같다.<sup>19)</sup> Silane의 생성 반응식은 다음과 같다.



위의 식에서 보는 바와 같이 규소화합물이 ether속에서 LiAlH<sub>4</sub>를 분해시키고 그 용액을 통해서 silane이 생성되어 나온다. 정제과정에서 SiH<sub>4</sub>는 먼저 다른 화합물과 반응시켜 불순물을 제거하게 된다. Bush는 SiH<sub>4</sub>를 0.1~1%증기를 가한 후 가열하여 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>를 제거하였고<sup>20)</sup> Wilson등은 얇은 판상으로 된 구리조각사이로 SiCl<sub>4</sub>를 통과시켜 arsenic 성분을 미리 제거하-

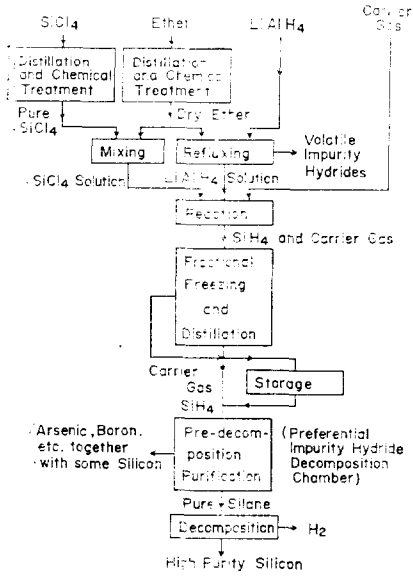


Fig. 4. Integrated process scheme for silane preparation, purification and decomposition to elemental silicon (19)

였다<sup>19)</sup>. 위와 같이 불순물들을 흡착법 또는 화학적 방법으로 제거한 다음 증류법의 의하여 나머지 불순물들을 제거하게 된다.

Silane은 비점이  $-112^{\circ}\text{C}$ 임으로 저온에서 증류되어 비점이 높은 다른 화합물과 분리가 용이하게 된다. Silane의 정제과정에 관한 대표적인 공정도는 Fig. 5와 같다<sup>21)</sup>. 또 저온 증류과정에서는 다른 gas의 오염이 작게된다.

Silane이 대기와 접촉하면 폭발하기 때문에 silane 열분해에 의한 silicon 제조방법은 위험한 방법이지만 하나, 이 방법으로 zone refining 방법으로도 잘 제거되

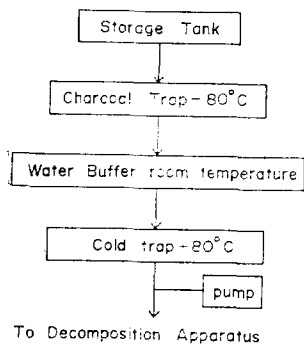


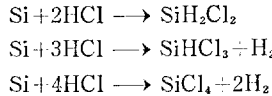
Fig. 5. Equipment sequence for silane purification prior to decomposition to silicon(21)

지 않은 boron 성분을 비교적 쉽게 제거할 수 있다는 잇점이 있으며 저온에서 증류하게 되니 증류도중 오염 당할 염려가 없고 silicon 순도를 높힐 수 있는 가장 좋은 방법이다. SiH<sub>4</sub>를 열분해하여 고순도 silicon을 제조하는 외에도 SiI<sub>4</sub>를 열분해하여 고순도 silicon을 제조할 수 있으나, iodine의 가격이 비싸기 때문에 iodine을 회수하기 위한 장치가 필요하고, 제조과정중에 진공을 유지해야 한다는 점, SiI<sub>4</sub>의 융점이  $124^{\circ}\text{C}$ 로 상온에서는 SiI<sub>4</sub>를 보낼 수 없으므로 장치의 piping을 가열해야 한다는 단점이 있다<sup>13,18)</sup>.

3) Trichlorosilane의 환원에 의한 고순도 silicon의 제조

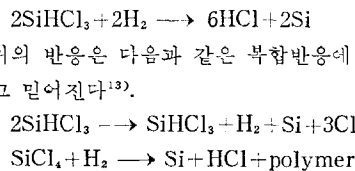
Trichlorosilane은 다소 안정한 화합물이고, 높은 silicon yield를 얻을 수 있으므로 널리 보급된 방법이다. SiHCl<sub>3</sub>는 비점이  $31.5^{\circ}\text{C}$ 로 room temperature 근처에서 증발하기 때문에 증류하기가 용이한 것이 특징이다. SiHCl<sub>3</sub>를 기초원료로 쓴 고순도 silicon제조 공정은 Fig. 2와 같다.

SiHCl<sub>3</sub>는 건조한 HCl과 Si를 반응시켜 얻는다. 그러나 이 반응은 복합적으로 일어난다.



이들 각 화합물들은 비점이 다르기 때문에 분별 증류법에 의하여 쉽게 분리할 수 있다. 생성된 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>의 mole 비는 저온에서 높고, SiHCl<sub>3</sub>의 생성율은  $380^{\circ}\text{C}$  부근에서 높으며  $450^{\circ}\text{C}$  이상에서 반응은 SiCl<sub>4</sub>의 mole 비가 제일 커진다<sup>22,23)</sup>. 위의 반응에 의하여 Si에서 SiHCl<sub>3</sub>를 얻을때 수율은 촉매에 의하여 많은 영향을 받는다. 촉매로는 구리와 니켈들이 쓰이고 있으나 이에 관한 발표 논문은 의의를 찾아보기 어려운데 실철 자체가 힘들기 보다는, Silicon 제조가 직접 영리과 관련되기 때문에 많은 실험 data의 발표가 보류되기 때문으로 짐작된다.

Trichlorosilane에서 규소를 생산하는 데는 열분해 방법과 수소환원 방법이 있다. SiHCl<sub>3</sub>는  $400^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해되기 시작하여  $900^{\circ}\text{C}$ 에서 거의 완전히 열분해된다. 그러나 실제 silicon 제조에는 SiHCl<sub>3</sub>를 수소로 환원하여 석출시켜 제조한다. 전체 반응은 다음과 같다.



위와 같은 반응 기구는 반응속도를 결정하고, 각 단계마다 중간 생성물을 포함하나 정확한 반응기구는 알려지지 않고 있다<sup>24)</sup>. SiHCl<sub>3</sub>는 석출속도가 SiCl<sub>4</sub>보다 빠르고, phosphorous와 boron 화합물을 제거하기가 더 용이하며 수율이 높고, 석출된 규소의 순도도 쉽게 향상시킬 수 있다. silicon을 얻을 수 있는 수율은 H<sub>2</sub>/SiHCl<sub>3</sub>의 몰비의 함수이고 이 값이 약 200~250에서 70~80%의 수율을 얻을 수 있다<sup>17)</sup>. SiHCl<sub>3</sub>를 열분해하여 silicon을 얻기보다는 수소로 SiHCl<sub>3</sub>를 환원하여 silicon을 얻는 이유는 후자의 방법이 수율이 더 좋기 때문이다.

Silicon을 석출시키는 과정에서 반응장치의 온도는 950°C에서 1200°C 사이로 유지된다. 수소를 액체 SiHCl<sub>3</sub>에 통과시키면 SiHCl<sub>3</sub>가 실온에서 같이 증발하게 된다. 이렇게 하여 얻은 수소와 SiHCl<sub>3</sub>와의 혼합물은 석출장치 내에서 반응을 일으킬 때 heating element에 의하여 오염을 받게된다. 석출방법들을 간추려 보면 다음과 같다. 첫째, 석영관을 1000°C~1100°C로 가열하여 silicon을 석출시킨다. 둘째, 석출로 내에서 tantalum wire를 가열하여 silicon을 석출시킨다. 셋째, 석출로 내에서 긴 고순도 silicon rod를 가열하여 silicon을 석출시킨다. 이중에 셋째 석출방법이 가장 작은 오염을 준다<sup>13)</sup>.

SiHCl<sub>3</sub>를 환원시키기 전에 먼저 정제과정을 거치게 된다. 정제과정은 흡착과정, complexing compound 첨가과정, 증류과정으로 구분된다. 정제과정에 관한 설명은 별도로 아래에 요약하고자 한다.

#### 4. Silicon 할로겐 화합물의 정제

Halogenated silicon 화합물을 먼저 만들어 정제한다. 다음 silicon을 석출시키는 방법이 현재 고순도 silicon을 제조하는 가장 중요한 방법이 된 이유는 다르미 아니라 halogenated silicon 화합물을 중간 생성물로 사용하여 불순물을 정제하여 제거시킬 수 있기 때문이다. Silicon 화합물 정제법을 요약하면 다음과 같다.

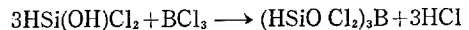
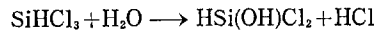
##### 1) 흡착법에 의한 정제

흡착 물질로서는 silica gel, activated alumina, coconut charcoal, 및 molecular sieve 등이 효과가 있다<sup>14)</sup>. 그런데 흡착물질을 흡착관내에 채우기 전에 활성화시키는 것이 상례이다. 또 흡착제에 Cl<sub>2</sub>를 첨가시키면 phosphorous가 PCl<sub>5</sub>나 PCl<sub>3</sub>같은 염화물로 되며, AlCl<sub>3</sub>를 첨가하면 PCl<sub>5</sub>·AlCl<sub>3</sub>가 생겨 phosphorous 성분을 감소시켜 준다. 또 Cl<sub>2</sub>나 AlCl<sub>3</sub>를 첨가시키면 boron의 흡착이 용이하도록 해 주어 boron 불순물이 제거된다<sup>14)</sup>.

Halogenated silicon을 얇은 구리파편 조각들 사이로 통과시키면 함유된 유황성분이 CuS를 형성하여 제거된다. 이 흡착방법에 의하여 heavy metals, copper, iron, manganese, 및 magnesium 같은 불순물을 제거시킬 수 있는 장점이 있다. 또 polyacrylonitrile이나 polymethacrylonitrile 같은 흡착물질은 aluminum, boron 같은 불순물을 제거시킬 수 있다<sup>25)</sup>.

##### 2) 화학적 방법에 의한 정제

(a) Taylor는 소량의 물을 첨가한 후 SiHCl<sub>3</sub>를 증류함으로써 아래의 화학 반응에 의하여 boron 불순물을 제거하였다<sup>25,26)</sup>.



위의 식에서 볼 수 있는 바와 같이 SiHCl<sub>3</sub>가 가수분해되어 나온 생성물과 BCl<sub>3</sub>가 반응하여 비점이 높은 물질이 되어 쉽게 boron 화합물의 불순물을 SiHCl<sub>3</sub>로부터 제거할 수 있다.

(b) Bush는 상당한 정도로 정제된 silane gas에 소량의 수분을 첨가함으로써 일부 silane이 휘발성 높은 SiO가 됨과 동시에 born 염화물은 휘발성이 큰 boron 산화물이 되도록 하였다. SiO와 boron 산화물은 저온에서 진공펌프로 제거시킴으로써 silane의 순도를 증가시켰다<sup>21)</sup>.

(c) Heterocyclic compound를 SiHCl<sub>3</sub>에 첨가시키면 boron 화합물은 휘발성이 작은 화합물이 되어 증류시 제거된다. SiHCl<sub>3</sub> 정제에 사용되는 heterocyclic compound로는 ethyl thiocyanate(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS), 2-5-dimethylthiazole(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NS) 등이 있다<sup>27)</sup>. 또 born 화합물과는 쉽사리 complex compound를 이루나 silicon 화합물과는 잘 반응하지 않는 p-hydroxyazobenzene 같은 complexing agent를 첨가시켜 휘발성이 작은 boron compound를 생성되게하여 증류시 born 불순물을 제거하기도 한다<sup>28)</sup>.

(d) SiHCl<sub>3</sub>를 정제하는 방법으로 CHCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>를 첨가시킨후 증류시켜 phosphorous 불순물을 제거시키는 방법도 제시 되었<sup>29)</sup>, nitrobenzene과 FeCl<sub>3</sub> 혹은 MgBr<sub>2</sub>를 첨가한 후 SiHCl<sub>3</sub>를 증류하여 PCl<sub>5</sub>를 제거시키기도 한다<sup>30)</sup>.

#### 5. 결 론

Trichlorosilane을 환원하여 고순도 silicon을 얻는 방법은 silicon 석출속도가 빠르고 불순물 제거가 용이한 잇점이 있다. 반면에 SiCl<sub>4</sub>를 환원하여 고순도 silicon을 얻는 방법은 전자의 경우보다 정제과정에 힘든 점이 있으나 원료 구득이 상대적으로 용이하고 가격이

저렴한 것임이 있다. Silane을 열분해하여 silicon을 얻으면 그 순도가 가장 높은 것을 얻을 수 있으나 전체 제조공정이 SiH<sub>4</sub>의 불안정성 때문에 위험하고 또 제조공정이 복잡한 단점이 있다.

참 고 문 헌

1. B. Deal and J. Early, J. of Electrochem. Soc. **126**, 1, 20C (1979).
2. 무역통신 7971호(1975. 10. 31)
3. 박병철, 이광우, “자원조사 연구보고(규석편)”, 국립광업연구소(1970).
4. S.M. Shelton, ed., Zirconium Production Methods in the Metallurgy of Zirconium, McGraw-Hill(1955)
5. R. Franchot, Producing Silicon and Alloys, US Pat. 2,261,516(1941)
6. S. Terasawa, Jap. Pat. 15,006(1962)
7. R. Aries, US Pat. 3,010,797(1961)
8. W. Voos, US Pat. 2,972, 521(1961)
9. H. Sterling et. al., US Pat. 2,993,762(1962)
10. R. Secord, US Pat. 3,010,793(1961)
11. C. Olson, US Pat. 2,805, 133(1957)
12. I. Krchma and C. Olson, US Pat. 2,883,269
13. K. Singh and L. Pandey, J. Scient. Ind. Res. **27**, Oct.(1968)
14. H. Theuerer, J. Electrochem. Soc. **108**, 649 (1961)
15. K. Kniekamp and G. Rosenberger, US Pat. 3,063,811(1962)
16. M. Nakagawa, J. Soc. Chem. Ind., Japan **65**, 466(1962)
17. 이종화, Trichlorosilane의 수소 환원에 의한 고순도 규소제조에 대한 연구, 한국과학원 석사 논문(1976)
18. W. Runyan, Silicon Semiconductor Technology, McGraw-Hill,(1965)
19. J. Wilson, J. Radley and E.D. Kahn, US Pat. 3,130,013(1964)
20. E. Bush, US Pat. 2,987,139(1961)
21. E. Bush, US Pat. 3,029,135(1962)
22. J. Meller, Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. 4, Longmanns, Green Co., N.Y.(1947)
23. 이인열, CuCl<sub>2</sub> 촉매하에서 규소와 염화수소의 반응에 의한 Trichlorosilane의 생성, 한국과학원 석사학위 논문(1975)
24. J. Fish, US Pat. 1,263,972(1972)
25. R. Glang and E. Waja, Proc. AIME Conf., “Semiconductor Materials”,(1961)
26. P. Taylor, Britsh Pat. 1,263,972(1972)
27. D. Aktian, Britsh Pat. 1,241,108(1971)
28. Siemens and Halske Atiengesellschaft, British Pat. 898, 342(1962)
29. 波本一郎, Jap. Pat. 47-15395(1972)
30. 大草忠雄, Jap. Pat. 46-22731(1971)



과학하는 마음으로 능률있게 일하고  
한 가지씩 기술익혀 복된 나라 이루자.