

# 태양電池 原材料로 使用하기 위한 폴리실리콘 微細粉末의 無粘結劑 成形<sup>†</sup>

✽申帝植\* · 金大石\*\* · 金基永\*\* · 孫仁縉\*\*\* · 文炳聞\*

\*韓國生產技術研究院 生産基盤技術研究本部, \*\*韓國技術教育大學校 新素材工學科,  
\*\*\*全北大學校 新素材工學部 工業技術研究센터

## Binderless Consolidation of Fine Poly-Si Powders for the Application as Photovoltaic Feedstock<sup>†</sup>

✽Jesik Shin\*, Daesuk Kim\*\*, Kiyoung Kim\*\*, Injin Shon\*\*\* and Byungmoon Moon\*

\*Production Technology R/D Div., Korea Institute of Industrial Technology

\*\*Dept. of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education

\*\*\*Div. of Advanced Materials Engineering, the Research Center of Industrial Technology, Cheonbuk National University

### 요 약

본 고에서는 현행 고순도 폴리실리콘 제조공정에서 부산물로 발생하고 있는 실리콘 미세분말을 경제적인 가격에 태양전지용 원료로 재이용하고자 실리콘 미세분말의 무점결체 성형공정에 대한 연구를 수행하였다. 폴리실리콘 미세분말의 평균 크기는 7.8 μm였으며, 주요 불순물은 표면 산화물과 수분이었다. 표면 산화물을 제거하기 위한 HF수용액-에탄올 혼합용액을 이용한 전처리공정을 행함으로써 폴리실리콘 분말의 성형성 그리고 성형체의 밀도 및 강도를 향상시킬 수 있었다. 진공 중에서 성형하는 경우 성형체 회수율이 20% 증가하였다. 폴리실리콘 미세 분말은 공정 부산물 상태에서는 태양전지용 원료로 사용되기에 적합한 순도가 아니었지만, 건식 열처리를 행함으로써 태양전지용 이상의 순도를 확보할 수 있었다.

주제어 : 폴리실리콘, 미세분말, 성형, 용해, 밀도비, 강도, 전기비저항

### Abstract

In this study, binderless consolidation processes of ultra fine Si powder, by-products of making high purity poly-Si in the current method, were systematically investigated for use as economical solar-grade feedstock. The average diameter of the silicon powder was 7.8 μm. The main contaminants of the fine silicon powder were SiO<sub>2</sub> type oxide and humidity. The chemical pre-treatment using the HF solution was observed to be effective for the improvement of the compactability of the silicon powder and the density ratio and the strength of the silicon powder compacts. The yield of the binder-free consolidation process increased by 20% under a vacuum condition. In as-received state, the silicon powder were not pure enough to be used as solar grade feedstock material. After the dry chemical treatments, a sufficiently high purity above solar-grade was able to be achieved.

**Key words :** poly-Si, fine powders, consolidation, melting, density ratio, strength, electrical resistivity

### 1. 서 론

90년대 후반 이후 연 평균 40% 이상의 고속 성장세를 지속해 오고 있는 세계 태양전지 시장을 자세히 살펴보면 재질에 있어서는 실리콘계 태양전지가 주종을

이루고 있다(>97%).<sup>1)</sup> 태양광발전 산업이 비약적인 성장을 이루기 전까지는 태양전지의 핵심 소재인 고순도 실리콘 원료는 반도체 웨이퍼용 단결정 실리콘의 스크랩이나 오프스펙의 폴리실리콘으로 충당해 왔으나, 태양광 시장이 90년대 중반 이래 폭발적 성장세를 지속하여 산업화 단계에 접어들면서 수요 증가에 공급이 미치지 못하게 되어 최근 공급 부족 상황에 이르게 되었

<sup>†</sup> 2008년 9월 12일 접수, 2008년 12월 5일 수리

\* E-mail: jsshin@kitech.re.kr

다. 고유가 등 에너지환경 문제에 맞물려 앞으로도 세계 태양광 시장은 지속적인 성장을 이어갈 것이므로 그에 따라 폴리실리콘의 수요도 지속적으로 증가할 것으로 예상된다. 반면에 폴리실리콘을 생산하기 위해서는 대형설비 투자가 요구되는 관계로 전세계적인 폴리실리콘 부족현상 및 그로 인한 스팟시장에서의 가격왜곡 현상은 당분간 지속될 것으로 전망되고 있다. 따라서 폴리실리콘 수급방안의 다변화 및 원가절감에 대한 노력이 필요한 상황이라 할 수 있다.

현재 고순도 폴리실리콘은 고순도로 정제된 실란가스를 수소가스와 혼합하여 고온의 석출영역으로 유입시킨 후 고순도의 치밀한 다결정으로 석출시켜 제조하고 있는데, 이 때 공정의 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 판단되어 상업화로 이어지지 않았다.<sup>2)</sup> 지금까지는 주로 태양전지용 다결정 잉곳을 생산하는 HEM(Heat Exchange Method) 공정의 장입재로서 고순도 원료와 혼합하여 사용되고 있는 수준인데 순도 및 낮은 용적을 문제로 인해 이용에 한계가 있는 상황이었다. 최근에는 폴리실리콘 분말에 결합제 등 화학적 첨가제를 넣어 성형체를 제조하거나,<sup>3,4)</sup> 용해 공정을 통해 성형체를 제조하는 방법<sup>5)</sup>들이 해외에서 특허로 제안된 바 있다. 하지만 이러한 방법들 역시 화학적 첨가제의 잔류나 용융과정을 거치게 됨에 따른 오염이 문제가 되어 상업화에 한계가 있는 것으로 판단되고 있다.

따라서 본 연구에서는 현행 고순도 폴리실리콘 제조 공정 상에서 다량 발생하고 있는 미세 폴리실리콘 분말을 태양전지급 품질의 제어 가능한 형태의 원료로 고부가가치화하는 기술적 가능성을 모색해보고자, 현행 고순도 폴리실리콘 생산 공정에서 발생하고 있는 폴리실리콘 미세 분말을 확보하여 입형, 입도, 불순물 등 분말 특성을 분석한 후, 무점결체 분말성형공정을 이용하여 폴리실리콘 분말 성형체를 제조하여 보았다. 제조한 폴리실리콘 성형체가 효율적인 장입 및 용해작업이 가능할 수 있는지를 조사하기 위해서는 성형체의 밀도비와 강도를 평가하였다. 또한 폴리실리콘 성형체를 전자기주조법에 의하여 용해하여 제조한 잉곳 시편의 전기비저항을 측정함으로써 태양전지급의 순도를 확보하고 있는지 여부를 평가하였다.

## 2. 실험방법

주사전자현미경(SEM)과 입도분석기(Beckman Coulter사, 모델 LS-230)를 이용하여 폴리실리콘 미세분말의 입형과 입도분포를 분석하였다. 불순물 제거 등 분말 성형 공정 전의 적절한 전처리 방안을 마련하기 위하여 FT-IR 분석을 수행 분말의 표면 오염 상태를 조사하였다.

산화물 등 분말의 표면 불순물을 제거하기 위하여 HF 계 용액에서 폴리실리콘 분말을 산세하였다. 이 때 산세 용액으로는 분말과의 접촉성을 향상시키기 위하여 40% HF 수용액과 에탄올을 반반씩 섞어 사용하였다. 산세용액에 폴리실리콘 분말을 투입하고 교반한 후 10분간 유지하였다. 산세가 끝난 분말은 진공 여과기에서 증류수를 사용하여 2회 세정하고 다시 알코올로 1회 세정한 후, 60°C의 진공오븐에서 8시간 건조하였다. 세정 및 건조한 폴리실리콘 분말 1.6~1.8 g을 SKD11 재질의 내경 15 mm의 다이에 넣고 3 torr까지 진공을 뽑은 후 300 MPa까지 압력을 가하며 상온에서 일축 가압성형을 하였다.

폴리실리콘 성형체의 성형강도는 Fig. 1에서와 같이 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 방법(Fig. 1a)과, 성형체를 50 cm 높이에서 SUS 304 금속판에 낙하시켜 발생하는 파편수를 비교하는 방법(Fig. 1b)을 병행하여 평가하였다. 순도 등 태양전지 웨이퍼용 원료로서의 이용 가능성을 평가해보기 위해서는 도핑원소가 들어가지 않은 FZ 실리콘(Floating Zone법으로 제조한 실리콘)으로 제조한 디스크 위에 폴리실리콘 분말 성형체를 올려 놓고 전자기연속주조기<sup>6)</sup>를 이용 Ar 분위기 하에서 3분 이내에 신속히 용해하여 시편을 제작하였다. 제작한 실리콘

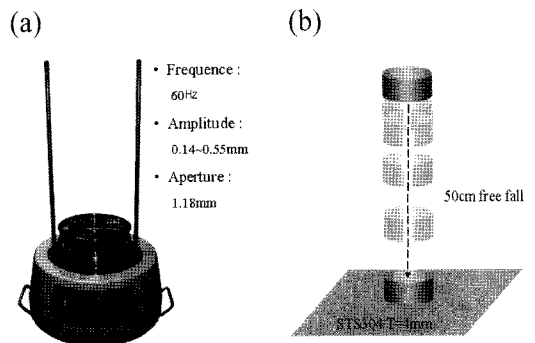


Fig. 1. Strength evaluation methods of poly-Si powder compacts; (a) falling and (b) vibrating test.

결정의 순도는 Hall 측정기와 4-point 프롭 방식을 병행하여 전기비저항을 측정함으로써 간접적인 방법으로 순도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

주사전자현미경과 입도분석기를 이용하여 현행 고순도 폴리실리콘 제조과정 상에서 발생하고 있는 미세분말을 샘플링하여 조사해본 결과, Fig. 2에서 볼 수 있듯이 형상은 구형에 가깝고 평균 크기는 7.8  $\mu\text{m}$ , 최빈값은 10.3  $\mu\text{m}$ 인 매우 미세한 분말임을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 불순물 제거 등 분말 성형과정 전의 적절한 전처리 방안을 마련하기 위하여 분말의 표면 상태 파악을 위해 수행한 FT-IR 분석결과를 도시하였다. 폴리실리콘 미세분말의 불순물은 주로  $\text{SiO}_2$  타입의 산화물과 수분이었다. 분말의 넓은 표면적으로 인하여 산화물의 생성과 흡습이 용이하게 이루어졌을 것으로 생각된다.

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 한다. 따라서 본 고에서는 점결제를 사용하지 않아 태양전지급의 고순도를 얻기에 유리할 것으로 사료되는 무점결제 분말성형공정의 적용 가능성을 검토하여 보았다.

Fig. 4에는 실리콘 표면은 공격하지 않으면서  $\text{SiO}_2$  산화물을 효과적으로 제거하는 것으로 보고되고 있는 고농도의 HF 용액<sup>7)</sup>으로 폴리실리콘 분말을 산세하고, 진공 여과기에서 증류수와 알코올을 이용하여 차례로 세정하고 진공오븐에서 건조한 후, 상온에서 300 MPa의 압력을 가하며 성형한 폴리실리콘 미분 성형체를 도시하였다. 고순도의 용해원재료로 사용하기 위하여 분말 성형체 제조시 윤활제를 사용하지 않은 이유로 인하여 성형체를 탈형하는 공정에서 다이와의 마찰로 균열이 발생하는 현상이 자주 관찰되었다. 따라서 성형압력 및 성형 분위기에 따라 균열 발생 없이 성형체를 얻을 수 있었던 회수율을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 성형압력이 증가할수록 회수율은 다소 감소하는 경향을 보였다. 이는 성형압력이 증가할수록 내부 잔류응력 분포가 불균일해진 성형체가 탈형되는 과정 중 다이와 큰 마찰력이 작용함에 따라 균열 발생

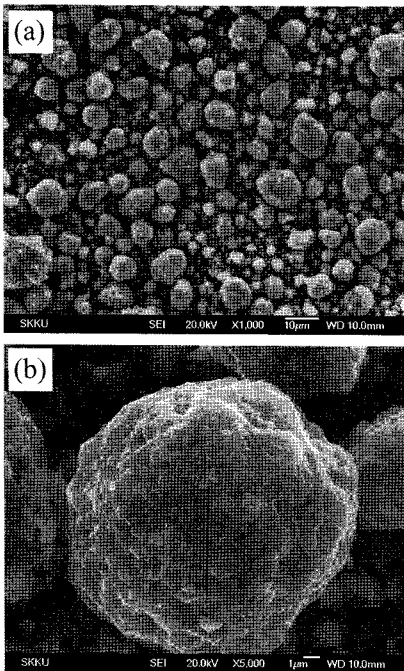


Fig. 2. SEM morphology of poly-Si powders generated as by-product during the decomposition process of silane gases in the current production method of high purity poly-Si; (a) low and (b) high magnification.

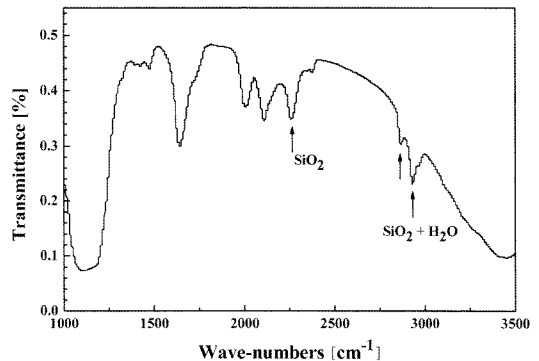


Fig. 3. FT-IR spectrum of poly-Si powders in virgin state.

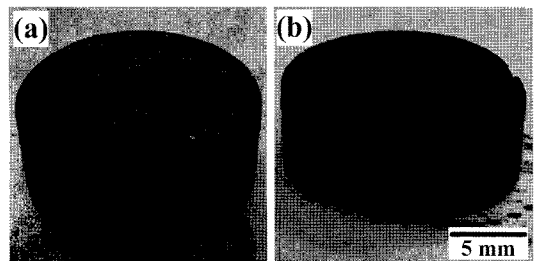


Fig. 4. Photograph of poly-Si powders compacts (a) without and (b) with cracks.

으로 이어졌기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 상부의 편차를 이용하여 성형하는 특성 상 성형체의 상부와 하부 분말이 높이 방향으로 변위량 차이가 발생하고 또한 다이 내경과 편차 외경 사이의 공차로 인하여 성형체의 반경 반경으로도 불균일한 변위량 차이가 발생한다. 따라서 이러한 실험결과로부터 높은 성형밀도를 얻기 위해서 성형압력을 무조건 높일 수만은 없음을 알 수 있었다. 또한 진공 중에서 성형하는 경우 대기 중에서 성형하는 경우에 비교하여 동일 성형 압력 하에서 회수율이 20% 가까이 증가하는 결과를 보였다.

분말성형 전 전처리 조건, 성형압력, 성형 분위기에 따라 밀도를 측정하고 상온에서의 실리콘의 이론밀도 (2.33 g/cm<sup>3</sup>)를 기준으로 밀도비를 계산하여 Fig. 6에 도시하였다. 밀도비는 분말상태에서는 약 47%이던 것이 HF 용액으로 세정 후 진공에서 300 MPa의 압력으로 성형하는 경우 70%까지 증가하였다. HF 용액으로 세정 처리를 하지 않고 성형을 한 경우에도 미분해 함유된 수분이 극성을 띠므로 성형이 가능하였으나 용해 산소 및 수소의 오염원으로 작용할 것이므로 성형공정으로는 적절치 않은 것으로 사료된다.

성형체의 강도를 평가해본 결과 Fig. 7에서와 같이 HF 용액으로 세정한 경우가 그렇지 않은 경우보다 뛰어난 성형강도를 보였다. 또한 진공 중에서 성형한 시편이 대기 중에서 성형한 시편보다 우수한 강도 특성을 보였다. 이러한 성형체의 강도 및 Fig. 5에서의 회수율 변화 거동은 HF용액에서의 전처리 시 폴리실리콘 분말 표면에 형성된 Si-H 결합이 높은 압력이 가해지는 경우 대기 중에서 폭발성을 보이는 실란가스가 발생하는 연구결과<sup>8)</sup>와 밀접히 관련되어 있을 것으로 생각된다. 즉,

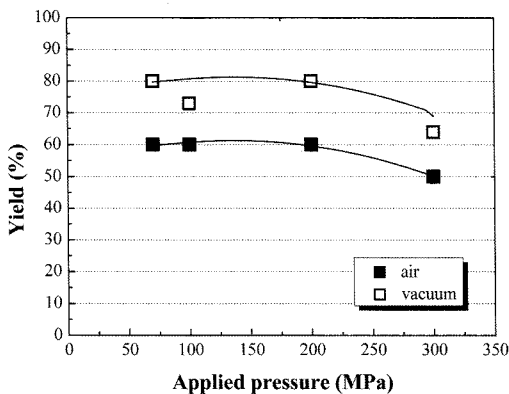


Fig. 5. Yield of poly-Si powder compacts as functions of applied pressure and consolidation atmosphere.

진공 분위기에서 성형이 이루어지면 성형 도중 발생하는 실란가스가 효과적으로 제거되지만, 반면에 대기 중

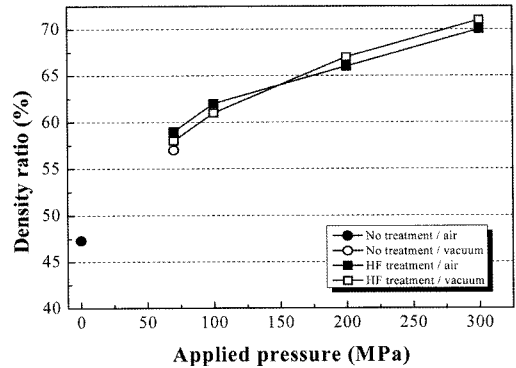


Fig. 6. Density ratio of poly-Si powders compacts as functions of applied pressure and consolidation atmosphere.

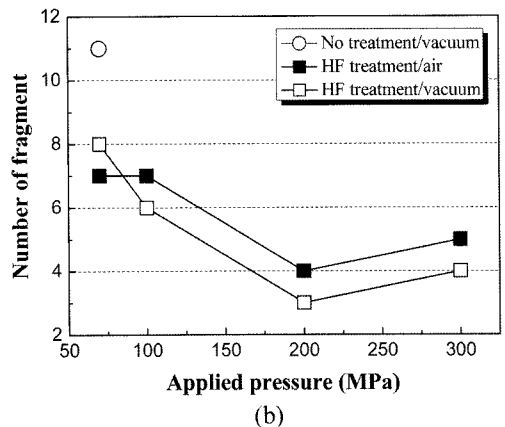
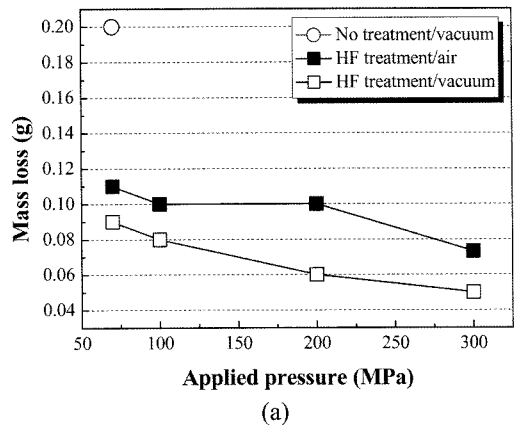


Fig. 7. Results of strength evaluation of poly-Si powders compacts; (a) mass loss and (b) number of fragment after vibrating and falling test, respectively.

**Table 1.** Specimen preparation conditions for melting and electrical resistivity measuring experiment using poly-Si powders

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

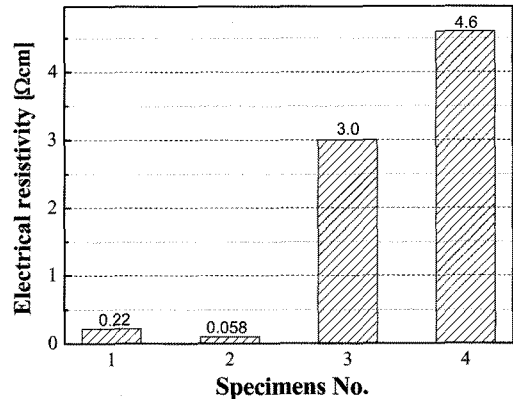
\*etching, rinsing, and drying treatments

에서 성형이 이루어지는 경우에는 발생한 실란 가스가 성형체 내부에 존재하게 되며 산소와 접촉하면서 폭발을 일으켜 성형체에 미세균열을 발생시켜 성형체의 강도 및 회수율을 감소시켰던 것으로 판단된다.

제조한 폴리실리콘 분말 성형체가 태양전지용 원료로 사용될 수 있는 순도를 확보할 수 있는지를 알아보기 위해서는 Ar 분위기 하에서 FZ 실리콘으로 제조한 디스크 위에 성형체를 올려 놓고 전자기주조법에 의하여 도가니 벽과 무접촉 조건 하에서 용해하여 시편을 제작하고 전기비저항을 분석하였다. 용해실험에 사용된 폴리실리콘 분말 및 성형체의 준비 조건을 Table 1에 정리하였다. Wet chemical treatment란 전 장의 실험방법에서 설명된 HF 용액에서의 산세, 세척, 건조로 이어지는 분말 세정공정을 의미한다.

Hall 측정기와 4-point 프로브 방식을 병행하여 측정된 전기비저항 값을 Fig. 8에 정리하였다. 아무 처리도 행하지 않은 경우에 전기비저항 값이 0.22 Ωcm로 일반적으로 태양전지용 웨이퍼에 요구되는 전기비저항 0.5 Ωcm에 미치지 못하고 있다. 불순물이 많이 포함되는 경우에는 전기비저항이 감소하고 반대로 순도가 높아지는 경우에는 전기비저항이 감소하게 된다. 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 있었다. 한편 우수한 성형성을 보였던 세정 후 무점결체 가업성형한 시편에서는 오히려 전기비저항 값이 분말 상태에서보다 감소하였다. 이는 습식 세정공정에서 발생한 부산물 및 세정액 자체에 함유되어 있던 불순물이 산세 및 세정 공정 후 완벽하게 분말로부터 제거되지 못하였기 때문인 것으로 사료된다.

불순물 혼입 문제를 억제하고자 이번에는 진공에서 건조처리만 행한 분말과 1,200~1,300°C의 10%H<sub>2</sub>-Ar의



**Fig. 8.** Variation of electrical resistivity of Si ingot as a function of powder processing condition.

환원성 분위기에서 1시간 동안 건식열처리를 추가로 행한 분말을 준비하여 용해하여 보았다. 이 때 10%H<sub>2</sub>-Ar 분위기 가스 중의 산소, 질소, 수분 등의 불순물을 제거하기 위하여 수분 필터 및 게터링로를 차례로 거친 후 열처리 챔버 내로 유입시켰다. 실험 결과 분말로부터 수분을 제거함으로써 용해시편의 전기비저항을 3 Ωcm까지 증가시킬 수 있었으며, 건식 환원열처리를 행한 경우에 전기비저항은 4.6 Ωcm로 증가하여 산화물의 환원이 비교적 효과적으로 이루어져 태양전지용 원료로 쓰일 수 있는 순도를 보이고 있음을 알 수 있었다.

따라서 본 연구결과 높은 밀도 및 강도와 함께 고순도를 확보하는 폴리실리콘 성형체를 제조하기 위해서는 습식세정공정을 거치지 않고 건식 열처리만 행한 후 점결체를 사용하지 않고 성형체를 제조할 수 있는 성형공정에 대한 연구가 이루어져야 할 필요성이 새로이 제기되었다.

#### 4. 결 론

태양전지용 폴리실리콘 수급방안의 다변화 및 태양전지 원가절감에 대한 노력의 일환으로 현행 고순도 폴리실리콘 제조공정 상에서 다량 발생하고 있는 미세 분말을 태양전지용 원료로 이용할 수 있는 기술적 가능성을 모색해보고자 연구를 수행하였으며 다음과 같은 연구결과를 얻었다.

1. 현행 실란가스를 이용하는 폴리실리콘 생산 공정에서 부산물로 발생하고 있는 미세분말은 형상은 구형이고 평균 크기는 7.8 μm였으며 불순물은 주로 표면산화물과 수분이었다.

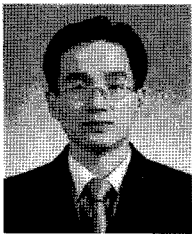
2. 폴리실리콘 분말 표면의 산화물을 제거하기 위한 HF수용액-에탄올 혼합용액에서의 산세, 증류수 및 에탄올을 이용한 린싱, 건조 등으로 이어지는 분말 세정 공정을 통하여 점결제를 사용하지 않고 폴리실리콘 미세 분말의 성형성, 성형체의 밀도비 그리고 성형체 강도를 향상시킬 수 있었다. 하지만 세정액 및 세정 공정 부산물을 폴리실리콘 분말로부터 완벽히 제거하지 못하여 또 다른 오염원으로 작용하였다.

3. HF수용액-에탄올 혼합용액에서 전처리한 분말로 제조한 성형체의 강도 회수율은 진공 중에서 성형하는 경우 크게 개선되었다.

4. 폴리실리콘 미세 분말은 공정 부산물 상태에서는 태양전지용 원료로 사용되기에 적합한 순도를 확보하기 어려웠지만, 건조 및 환원 등 적절한 건식 열처리를 행함으로써 태양전지급 이상의 높은 순도로 끌어 올릴 수 있음을 확인하였다.

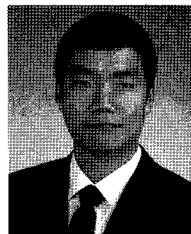
**참고문헌**

1. M. Schmela, 2007 : *Market survey on cell and module production 2006*, Photon International, March, p. 148.
2. www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi\_en/index.html.
3. US Patent No. 005126203A.
4. US Patent No. 20070014682A1.
5. US Patent No. 4354987.
6. B.M. Moon *et al.*, 2005 : *Design and utilization of non-contact type crucible for high productive multicrystalline Si ingot growth process for the fabrication of solar cell wafer*, New & Renewable Energy, **1**(4), pp. 6-11.
7. G. F. Cerofolini, and L. Meda, 1995 : *Chemistry at silicon crystalline surfaces*, Applied Surface Science, **89**, pp. 351-360.
8. K. G. Barraclough, *et al.*, 2007 : *Cold compaction of silicon powders without a binding agent*, Materials Letters, **61**, pp. 485-487.



**申 帝 植**

- KAIST 재료공학과 공학박사
- 한국생산기술연구원 생산기반기술연구본부 선임연구원



**金 大 石**

- 한국기술교육대학교 신소재공학과 학사
- 한국기술교육대학교 신소재공학과 석사과정



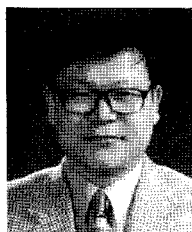
**金 基 永**

- 동경대학교 금속공학과 공학박사
- 한국기술교육대학교 신소재공학과 교수



**孫 仁 縉**

- 연세대학교 금속공학과 공학박사
- 전북대학교 신소재공학부 교수



**文 炳 聞**

- 연세대학교 금속공학과 공학박사
- 한국생산기술연구원 생산기반기술연구본부 수석연구원